

# 气相色谱法测定大米中 7 种有机磷农药

何攀<sup>1\*</sup>, 陈渠玲<sup>1</sup>, 李枣枣<sup>2</sup>, 闫东阁<sup>2</sup>, 鲁思琴<sup>2</sup>

(1. 湖南粮食集团有限责任公司, 长沙 410000; 2. 中南粮油食品科学研究院有限公司, 长沙 410000)

**摘要:** **目的** 建立了一种气相色谱快速检测大米中 7 种有机磷农药残留的分析方法。**方法** 试样用乙腈和水提取, 提取液经净化处理去除杂质, 使用带火焰光度检测器的气相色谱仪检测, 根据色谱峰的保留时间定性, 外标法定量。**结果** 在 26 min 内完成大米中 7 种有机磷农药残留的测定, 7 种有机磷农药在 0.2、0.5 和 1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  添加水平的回收率为 81.6%~111.5%, 相对标准偏差为 1.27%~3.22% ( $n=6$ ), 方法检测限为 0.015~0.050  $\text{mg}/\text{kg}$ 。**结论** 该方法与国标方法相比样品处理更加简捷, 且结果具有良好的稳定性、准确度和灵敏度, 适合于大米中有机磷类药物残留的监控和筛查工作。

**关键词:** 有机磷农药残留; 气相色谱法; 大米

## Determination of 7 organophosphorus pesticides in rice by gas chromatography

HE Pan<sup>1\*</sup>, CHEN Qu-Ling<sup>1</sup>, LI Zao-Zao<sup>2</sup>, YAN Dong-Ge<sup>2</sup>, LU Si-Qin<sup>2</sup>

(1. Hunan Grain Refco Group Ltd, Changsha 410000, China; 2. Zhongnan Grain and Oil Food Science Research Institute Co Ltd, Changsha 410000, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for rapid determination of 7 organophosphorus pesticide residues in rice by gas chromatography. **Methods** The samples were extracted by acetonitrile and water, and the extract was purified to remove impurities, and detected by gas chromatograph with flame photometric detector detector. **Results** The determination of 7 organophosphorus pesticide residues in rice was completed within 26 min. The recovery rate of 7 organophosphorus pesticides at 0.2, 0.5 and 1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  were 81.6%~111.5%, the relative standard deviation were 1.27%~3.22% ( $n=6$ ), and the limit of detection were 0.015~0.050  $\text{mg}/\text{kg}$ . **Conclusion** Compared with the national standard method, this method is simpler, more stable, more accurate and more sensitive. It is suitable for the monitoring and screening of organophosphorus residues in rice.

**KEY WORDS:** organophosphorus pesticide residues; gas chromatography; rice

## 1 引言

稻谷的种植过程中不可避免地会使用到农药来杀虫

或调节植物生长, 有机磷农药是一类含有磷元素的能用于防治病虫害的有机化合物<sup>[1,2]</sup>。其分子式一般含有 C-O-P、C-S-P、C-P 或者 C-N-P 键, 多为磷酸酯类或硫代磷脂类。利

基金项目: 2019 年“优质粮食工程”专项(湘财建一指(2019)63 号), 湖南创新型省份建设专项经费资助(2019NK2121), 长株潭国家自主创新示范区专项(2018XK2007)

**Fund:** Supported by the In 2019, “High Quality Grain Project” (Xiangcai Jianyi Zhi (2019) No.63), Hunan Innovation Province Construction Special Fund (2019NK2121), Changzhutan National Independent Innovation Demonstration Zone Special Project (2018XK2007)

\*通讯作者: 何攀, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 674794506@qq.com

\*Corresponding author: HE Pan, Engineer, Zhongnan Grain and Oil Food Science Research Institute Co Ltd, No.189, Furong Road, Kaifu District, Changsha 410000, China. E-mail: 674794506@qq.com

用该特点, 使用气相色谱硫磷检测器检测该类化合物灵敏度较高。该类化合物品种多、杀虫效果好、用途广、易分解, 在生物体内不积累, 对生态系统的伤害小, 在世界各地粮食种植过程中广泛使用<sup>[2-5]</sup>。

虽然有机磷农药效果好, 但有不少品种对人、畜的急性毒性很强<sup>[6-8]</sup>, 某些品种具有迟发性神经毒性问题<sup>[9-11]</sup>, 在使用时特别要注意安全。过量或者施用时期不当是造成有机磷农药污染食品的主要原因<sup>[12-15]</sup>, 因此对于大米中有机磷农药的筛查和监测显得十分必要。

国标检测这 7 种有机磷农药主要参考了 GB/T 5009.20、GB/T 5009.145、GB 23200.9、GB/T 20770 等方法, 使用到了气相色谱仪、气相色谱质谱联用仪和液相色谱质谱联用仪等设备, 其中 GB/T 5009.20、GB/T 5009.145 所用的样品前处理方法, 均采用二氯甲烷液液萃取, 使用了大量溶剂, 又需要旋转蒸发浓缩, 过程繁杂、对实验人员操作要求高、样品处理时间长、回收率低。而 GB 23200.9、GB/T 20770 使用了质谱仪, 样品处理使用到了快速溶剂萃取仪或者凝胶渗透色谱仪, 这些设备的使用虽然效果很好但是成本昂贵, 对于企业来说成本太高, 本研究建立的气相色谱法测定大米中 7 种有机磷农药残留, 操作十分简单, 能大大节省样品前处理的时间, 经方法验证结果准确可靠, 为大米中农药残留的检测分析提供科学参考。

## 2 材料与amp;方法

### 2.1 仪器与试剂

配有硫磷检测器的 7890B 型气相色谱仪(美国安捷伦公司); TGL16G 离心机(上海菲恰尔分析仪器有限公司); HY-2 调速多用振荡器(金坛市恒丰仪器制造有限公司); ZWM-LSI-20 型超纯水机(湖南中沃水务环保科技有限公司); FA1104N 型电子天平(上海菁海仪器有限公司)。

7 种有机磷对照品: 丙酮介质、浓度 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 全部采购于农业部。

乙腈、丙酮、醋酸(色谱纯, 国药集团); 氯化钠(分析纯, 国药集团); 0.22  $\mu\text{m}$  有机相滤膜(天津博纳艾杰尔科技有限公司); 实验室用超纯水。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 溶液配制

有机磷农药标准溶液配制: 分别取 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的甲基毒死蜱、甲基嘧啶磷、马拉硫磷、杀螟硫磷、啶硫磷、稻丰散、敌瘟磷标准储备液 0.10 mL, 用丙酮混合定容至 10 mL 容量瓶中, 配制成浓度为 1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的有机磷农药混合标准溶液, 将混合标准溶液用丙酮稀释成质量浓度为 0.05、0.10、0.20、0.50、1.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的系列标准溶液。

醋酸-乙腈提取液: 取 99 mL 乙腈, 加入醋酸 1.0 mL 混匀。

#### 2.2.2 样品前处理

##### (1) 采样和试样制备

取大米样品 500 g, 粉碎后使其全部可通过 425  $\mu\text{m}$  的标准网筛, 放入聚乙烯瓶或袋中备用。

##### (2) 提取与净化

称取 7 g 试样(精确到 0.001 g)于 50 mL 离心管, 加入 10 mL 水浸润 30 min, 再加入 25 mL 乙腈, 在振荡器上 200 r/min 振荡 30 min 后 5000 r/min 离心 5 min, 取全部上清液过滤至装有 7 g 氯化钠的 50 mL 离心管中, 盖上塞子, 剧烈振荡 1 min 后 5000 r/min 离心 5 min。准确吸取 10 mL 上清液于 10 mL 玻璃试管, 80  $^{\circ}\text{C}$  氮吹蒸发近干, 加入 2.0 mL 丙酮, 旋涡混匀 1 min, 静置 5 min 析出沉淀, 将上清液转移至另外一根 10 mL 玻璃试管中, 再用 2 mL 丙酮冲洗试管 2 次, 每次旋涡 1 min, 合并溶液于试管中, 50  $^{\circ}\text{C}$  氮吹蒸发近干, 准确加入 2.00 mL 丙酮, 涡旋 1 min, 过微孔滤膜, 待测。

#### 2.2.3 气相色谱条件

安捷伦 DB-1701 色谱柱(30 mm $\times$ 0.32 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ), 检测器: 硫磷检测器(配磷滤光片); 检测器温度: 250  $^{\circ}\text{C}$ ; 气体流速载气: 氮气 50 mL/min, 氢气 110 mL/min, 空气 110 mL/min; 尾吹: 80 mL/min; 进样口温度: 250  $^{\circ}\text{C}$ ; 流速: 1 mL/min; 进样量: 1  $\mu\text{L}$ ; 进样方式: 不分流进样, 程序升温条件: 初始温度 40  $^{\circ}\text{C}$  保持 1 min, 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 230  $^{\circ}\text{C}$ , 再以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 250  $^{\circ}\text{C}$  保持 12 min。

## 3 结果与分析

### 3.1 标准曲线及线性范围

对有机磷农药混合标准系类进样测试, 以所得峰面积( $Y$ )为纵坐标, 进样标准溶液浓度( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )为横坐标( $X$ )绘制标准曲线, 结果如下表 1 所示, 从表中结果可以看出, 7 种有机磷农药在 0.05~1.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的浓度范围内标准曲线相关系数在 0.99836~0.99998, 相关系数好, 线性宽度足够农药残留筛查需求。

### 3.2 回收率与精密度

取 3 个有机磷农药残留均为阴性的大米样品, 加入有机磷标准溶液, 使各有机磷农药浓度水平分别为 0.2、0.5 和 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 按照 2.2.2 进行样品处理并上机测试, 其加标回收率结果见表 1, 重复测定加标水平为 0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的样品 6 次, 计算峰面积和保留时间的标准偏差(relative standard deviation, RSD)值, 结果见表 1, 从表中结果可以看出, 该方法回收率在 81.6%~111.5%之间, 回收率效果好, 准确度高, 响应值和保留时间的重复性标准偏差分别为 1.27%~3.22%和 0.25%~0.34%, 说明该方法稳定高, 重复性好。

表 1 方法验证结果  
Table 1 Method validation results

序号	简称	相关系数 ( $r^2$ )	斜率	截距	添加浓度 /( $\mu\text{g/mL}$ )	准确度/%	精密度/%	检出限 /( $\text{mg/kg}$ )	定量限 /( $\text{mg/kg}$ )	
1	甲基毒死蜱	0.99943	2808.910	21.236	0.20	104.7	保留时间	0.28	0.025	0.082
					0.50	101.3	响应值	1.27		
					1.00	98.6				
2	甲基嘧啶磷	0.99995	3890.271	17.252	0.20	111.5	保留时间	0.26	0.020	0.062
					0.50	102.5	响应值	2.17		
					1.00	97.5				
3	马拉硫磷	0.99998	4195.365	18.227	0.20	104.6	保留时间	0.25	0.020	0.063
					0.50	98.7	响应值	3.12		
					1.00	94.9				
4	杀螟硫磷	0.99994	3072.398	35.156	0.20	105.0	保留时间	0.32	0.025	0.083
					0.50	101.7	响应值	2.27		
					1.00	99.3				
5	啶硫磷	0.99985	5872.293	23.922	0.20	105.0	保留时间	0.31	0.015	0.050
					0.50	101.9	响应值	1.98		
					1.00	81.6				
6	稻丰散	0.99995	3117.763	8.690	0.20	101.4	保留时间	0.32	0.032	0.100
					0.50	97.9	响应值	1.78		
					1.00	94.7				
7	敌瘟磷	0.99836	3025.031	-5.137	0.20	102.8	保留时间	0.34	0.050	0.150
					0.50	98.8	响应值	3.22		
					1.00	92.8				

### 3.3 检出限与定量限

用大米空白基质溶液稀释有机磷农药的标准溶液, 上机测试, 稀释至 3 倍信噪比为检出限, 10 倍信噪比为定量限, 结果见表 1, 从标准结果看出其检出限和定量限范围分别为 0.015~0.050 mg/kg 和 0.05~0.15 mg/kg, 各农药的检出限均低于标准 GB 2760 对于该 7 种有机磷农药的最低限值, 能满足测定要求。

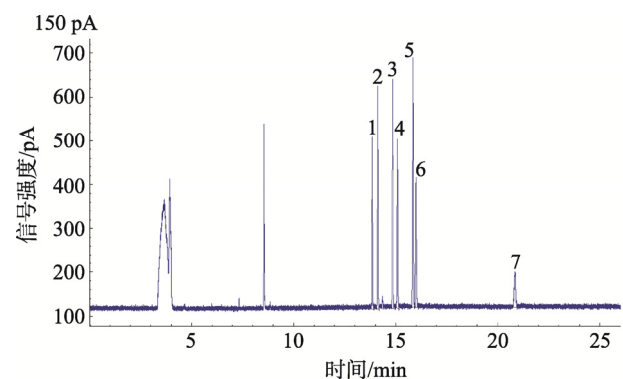
### 3.4 加标样品测试色谱图

从图 1 可以看出使用该方法检测大米中 7 种有机磷农药残留, 该 7 种化合物均能完全分离, 色谱度好, 利用硫磷检测器的特异性杂质干扰小。

## 4 结论与讨论

本方法简化了使用国标方法检测大米中 7 种有机磷农药残留的样品前处理方法, 节省了样品处理时间, 且操作简单, 对实验者的操作要求不高, 适合大批量的样品预处理, 利用该方法进行方法验证, 其线性范围、检出限、定量限、重复性、准确度均符合方法验证的要求, 该方法的推广使用对于大米中有机磷农药残留的筛查具有一定生

产实践的意义。



注: 1 甲基毒死蜱; 2 甲基嘧啶磷; 3 马拉硫磷; 4 杀螟硫磷;  
5 啶硫磷; 6 稻丰散; 7 敌瘟磷。

图 1 加标样品测试谱图

Fig.1 Characteristics of adding standard sample

### 参考文献

- [1] 黄双根, 吴燕, 胡建平, 等. 有机磷类农药的密度泛函理论计算及拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(1): 135-140.  
Huang SG, Wu Y, Hu JP, et al. Density functional theory calculation and

- raman spectroscopy of organophosphorus pesticides [J]. Spectrosc Spect Anal, 2017, 37(1): 135-140.
- [2] 崔迪, 依桂华. 有机磷农药残留检测的方法[J]. 现代畜牧科技, 2014, (5): 224.  
Cui D, Yi GH. Method for determination of organophosphorus pesticide residues [J]. Mod Anim Sci Technol, 2014, (5): 224.
- [3] 张卫云. 硫代有机磷类杀虫剂对玉米生长的促进作用研究[D]. 广东: 华南农业大学, 2016.  
Zhang WY. Study on the promoting effect of thiophosphorus insecticides on maize growth [D]. Guangdong: South China Agricultural University, 2016.
- [4] 夏松养, 陆海霞, 励建荣. 浙江省部分地区绿茶中有机磷类农药残留量的测定[J]. 中国食品学报, 2008, 8(5): 153-159.  
Xia SY, Lu HX, Li JR. Determination of organophosphorus pesticide residues in green tea in some areas of Zhejiang province [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2008, 8(5): 153-159.
- [5] 于利莉, 王步军. 有机磷和拟除虫菊酯类农药在小麦及其制品中降解与代谢研究进展[J]. 麦类作物学报, 2018, (7): 871-877.  
Yu LL, Wang BJ. Advances in degradation and metabolism of organophosphorus and pyrethroid pesticides in wheat and its products [J]. J Wheat Crop, 2018, (7): 871-877.
- [6] 孙秀兰. 急性有机磷农药中毒的护理体会[J]. 中国实用医药, 2009, 4(13): 172.  
Sun XL. Nursing experience of acute organophosphorus pesticide poisoning [J]. Chin Pract Med, 2009, 4(13): 172.
- [7] 李敏雄, 柯媛媛, 黄永鹏, 等. 血液灌流联合血液滤过治疗对急性重度有机磷农药中毒病人心肌酶学的影响及意义[C]. 全国高血压防治知识推广培训班暨健康血压中国行海南海口会论文综合刊, 2014.  
Li MX, Ke YY, Huang YP, *et al.* The effect and significance of hemoperfusion combined with hemofiltration on myocardial enzymology in patients with acute severe organophosphorus pesticide poisoning [C]. National Training Course on Knowledge Promotion and Prevention of Hypertension and Healthy Blood Pressure, Hainan Haikou Society, 2014.
- [8] Maheshwari M, Chaudhary S. Acute atrial fibrillation complicating organophosphorus poisoning [J]. Heart Views Official J Gulf Heart Assoc, 2017, 18(3): 96-99.
- [9] 曾珉, 李海鹏. 神经节苷脂在有机磷农药中毒后迟发性神经病中的应用[J]. 医学理论与实践, 2019, 32(1): 67-69.  
Zeng M, Li HP. Application of ganglioside in delayed neuropathy after organophosphorus pesticide poisoning [J]. Med Theor Pract, 2019, 32(1): 67-69.
- [10] Abouondia MB, Lapadula DM. Mechanisms of organophosphorus ester-induced delayed neurotoxicity: type I and type II [J]. Annu Rev Pharmacol Toxicol, 1990, 30(1): 405.
- [11] Cherniack MG. Toxicological screening for organophosphorus-induced delayed neurotoxicity: Complications in toxicity testing [J]. Neurotoxicology, 1988, 9(2): 249-71.
- [12] 郝强. 喷雾均匀性自动化检测系统的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.  
Hao Q. Research on automatic spray uniformity testing system [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013.
- [13] 秦传响. 有机磷类农药在水稻生产上的药害及其预防措施[J]. 现代农业科技, 2000, (6): 20-21.  
Qin CX. Pesticide damage of organophosphorus pesticides in rice production and its preventive measures [J]. Mod Agric Sci Technol, 2000, (6): 20-21.
- [14] 李钦云, 赵玲玲. 有机磷农药对食品的污染及防治[J]. 工业卫生与职业病, 2005, 31(4): 260-263.  
Li QY, Zhao LL. Contamination and prevention of organophosphorus pesticides on food [J]. Ind Hyg Occup Dis, 2005, 31 (4): 260-263.
- [15] 丁耀泉, 陈瑞娟. 东莞市市售食品中有机磷农药残留量监测与分析[J]. 卫生职业教育, 2008, 26(23): 90-92.  
Ding YQ, Chen RJ. Monitoring and analysis of organophosphorus pesticide residues in food sold in Dongguan [J]. Health Vocational Edu, 2008, 26 (23): 90-92.

(责任编辑: 于梦娇)

## 作者简介



何 攀, 工程师, 农业推广硕士, 主要研究方向为食品质量安全检测。  
E-mail: 674794506@qq.com