

# 大米中敌稗残留量测定方法的研究

季玉玲<sup>1</sup> 刘运明<sup>1</sup> 张莹<sup>2</sup>

(1. 南京农业大学,江苏 南京 210095;2. 卫生部食品卫生监督检验所,北京 100021)

**摘要:**为贯彻实施敌稗农药最大残留限量国家标准,建立大米中敌稗残留量测定方法,试样用丙酮提取,石油醚萃取和弗罗里硅土净化,乙醚-正己烷(1:1)淋洗。净化液用配有电子捕获检测器的气相色谱仪测定,外标法定量。方法最低检测浓度  $4 \times 10^{-4}$  mg/kg,敌稗浓度在 0.20 ~ 2.00 mg/kg 范围内,平均回收率为 89.7 % ~ 90.7 %,相对标准偏差为 4.46 % ~ 5.21 %,符合农药残留分析的要求。

**关键词:**稻(米);敌稗;农药残留量

**中图分类号:**R15;TQ450.2<sup>+</sup>63;TQ457.2<sup>+</sup>6 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-8456(2002)02-0009-03

敌稗(propanil),又名 DCPA,Stam F-34,化学名称 N(3,4-二氯苯基)丙酰胺,属低毒除草剂,在我国水稻除草使用上获得登记。我国已制定大米中敌稗的残留限量为 2 mg/kg,本研究为敌稗残留限量标准的配套检验方法。

加拿大 Lawrence 报导了玉米中敌稗残留量测定方法,该方法将敌稗烷化衍生后用 GC-CCD (nitrogen mode)测定。<sup>[1]</sup>美国 Sensman 等报导了固相萃取 LC-UV 和 GC-ECD 毛细柱色谱法测定敌稗残留。<sup>[2]</sup>美国 Barcelo 等报导了液-液分配提取,GC-NPD 毛细柱法测定水中敌稗残留量。<sup>[3]</sup>以上报导均为多农药残留测定法。本文提供的方法是敌稗单一组分特异分析方法。本研究建立了用丙酮提取,经液-液分配和弗罗里硅土净化,GC-ECD 填充色谱柱测定的方法。

## 1 材料与方法

**1.1 仪器与试剂** 气相色谱仪(GC-9A,日本岛津出品),配电子捕获检测器和 R-3A 数据处理机。小型粉碎机。电动振荡器。旋转蒸发仪。丙酮。石油醚(沸程 60 ~ 90 ,重蒸馏)。正己烷-乙醚=1:1 混合液。无水硫酸钠。30 g/L 氯化钠溶液。弗罗里硅土。敌稗标准品(纯度 99 % )。

### 1.2 方法

**1.2.1 提取** 称取 10.0 g 经粉碎过 40 目筛的大米试样于 250 mL 具塞三角瓶中,加入 40 mL 丙酮,在振荡器上振荡 40 min,用定性滤纸过滤于 125 mL 分液漏斗中,滤渣用 20 mL 丙酮按上法再提取一次,过滤于上述分液漏斗中。

**1.2.2 净化** 分两次净化,首先液-液分配,在上述分液漏斗中加石油醚 40 mL 和 30 g/L 氯化钠溶液

40 mL,振摇 1 min,静置分层。将下层水相排放至另一只 125 mL 分液漏斗并加入 40 mL 石油醚。振摇 1 min,静置分层,弃水相。将两次液-液分配收集的有机相过无水硫酸钠柱脱水,收集于浓缩瓶中,用旋转蒸发仪浓缩至 3 mL 左右。其次柱层析,在层析柱(玻璃,15 cm × 1.2 cm)中从下至上装填玻璃棉少许、无水硫酸钠 1 cm、弗罗里硅土 4 cm、无水硫酸钠 1 cm,用 15 mL 正己烷-乙醚=1:1 混合液预淋,弃预淋液。将上述浓缩液转移至柱顶,待液面进入柱填料后,用 30 mL 混合液少量多次地进行柱洗脱,收集洗脱液,浓缩。用混合液定容至 2 mL,待测。

**1.2.3 气相色谱工作条件** 色谱柱 2.1 m × 3 mm (i. d)玻璃柱,填充 1.5 %OV-17 + 1.98 %OV-210 涂渍于 Chromasorb. W. AW. DMCS 80 ~ 100 目。色谱柱温度 200 ,气化室温度 250 ,检测器温度 250 ,载气(N<sub>2</sub>,纯度 99.999 %)流速 60 mL/min。

**1.2.4 气相色谱分析** 准确称取敌稗标准品,用苯配制成 2.00 mg/mL 的标准储备液,用正己烷-乙醚=1:1 混合液稀释成 2.00 ~ 20.00 μg/mL 的标准使用液,再用混合液稀释成 0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 μg/mL 敌稗的标准系列,分别取 1 μL 进样。测量保留时间和峰面积,每个浓度重复 3 次,取峰面积均值。以敌稗含量对峰面积求出直线回归方程式。同时取净化后的样液 1 μL 进样,将峰面积代入回归方程式,求出试样中敌稗相应的含量,在上述色谱条件下,敌稗的保留时间为 8.2 min。

## 2 结果与讨论

**2.1 提取试剂的选择** 敌稗难溶于水,易溶于甲醇、乙醇、丙酮和乙醚,在 100 mL 苯中可溶 7 g。本方法根据敌稗在丙酮中具有较高溶解度的性质,采

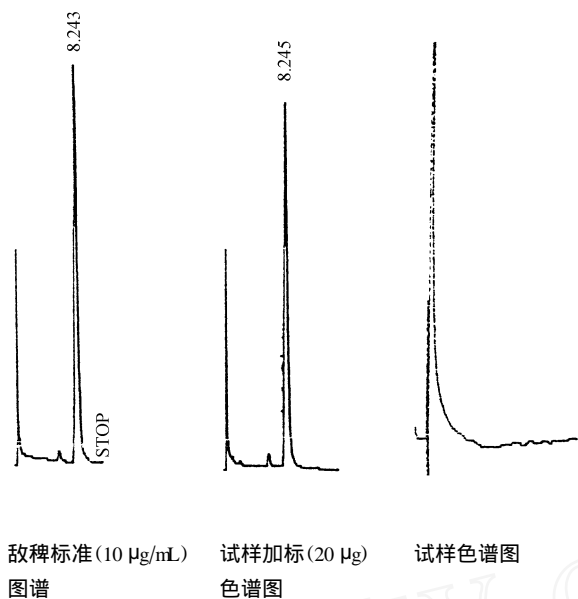


图1 气相色谱图

用丙酮作提取试剂。丙酮可与大米中的水分和脂肪互溶,因而可渗入大米粉内部提取敌稗。此外丙酮毒性低,价格便宜,是比较理想的提取试剂。

2.2 净化 本方法采用液-液分配和弗罗里硅土吸附两步净化法。液-液分配法用以除去水溶性杂质。30 g/L 氯化钠溶液的加入使提取液中的水溶性杂质溶于其中,最后随水相弃去。该溶液的盐析作用有助于有机相和水相的清晰分层和提高敌稗在有机相中的分配系数。分配试剂石油醚 丙酮 30 g/L 氯化钠 = 2 3 2 系通过分配系数试验确定。

表1 液-液分配试验(两次平均值)

分配溶液	敌稗在有机相分配系数	两次液-液分配回收率 %
石油醚 丙酮 NaCl (30 g/L) 2 3 2	0.796	95.8
乙酸乙酯 丙酮 NaCl (30 g/L) 2 3 2	0.580	82.4

液-液分配后将收集的有机相过无水硫酸钠柱除去残留水分以免水分干扰 ECD 检测器。弗罗里硅土层析柱可除去有机杂质,防止这些杂质污染色谱柱和干扰测定。弗罗里硅土的活化处理可提高对杂质的吸附能力。层析柱洗提液采用了美国 Barcelo 使用的正己烷 乙醚 = 1 1 的混合液。洗提液的使用量根据洗提率确定。在弗罗里硅土柱顶加标样 0.02 mg/mL ×1 mL,用 3 ×10 mL 洗提液洗提,用两

表2 洗提液在弗罗里硅土柱上的洗提率试验

洗提次数	洗提液使用量 mL	柱1洗提率 %	柱2洗提率 %
1	10	17.6	18.0
2	10	67.3	67.1
3	10	14.4	14.0
合计	30	99.3	99.1

根柱作平行试验。

2.3 色谱柱的选择 根据敌稗分子含卤素元素(Cl),选用了电子捕获检测器。根据敌稗分子的极性试用了 2 %OV-1 和 1.5 %OV-17 + 1.98 %OV-210 两种固定相。试用结果后者优于前者。

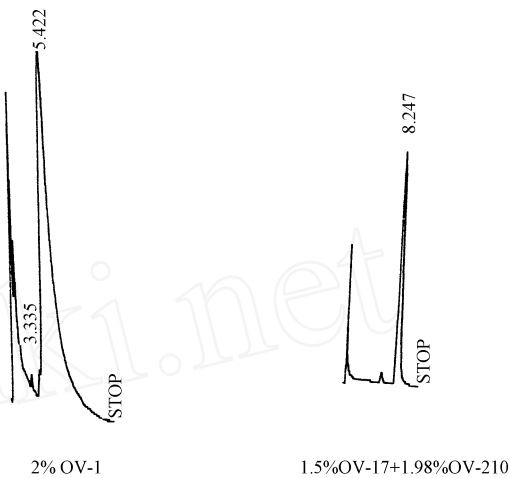


图2 两种色谱柱的比较

2.4 方法的灵敏度 敌稗的最小检出量为 0.002 ng,当取 10 g 大米时,本方法的最低检测浓度为  $4 \times 10^{-4}$  mg/kg。方法的线性范围 0.01 ~ 8.0 ng。

2.5 方法的准确度和精密度 用两个加标水平、各 6 个平行样试验得出回收率和相对标准偏差,结果见表 3。

表3 方法的准确度和精密度 %

试样	测定次数	添加浓度 mg/kg	回收率	标准差	RSD
大米	6	2.00	89.7	4.67	5.21
大米	6	0.20	90.7	4.05	4.46

3 小结 本方法用丙酮提取大米中敌稗农药残留,用液-液分配和弗罗里硅土去除提取液中的杂质,用 GC-ECD 和 1.5 %OV-17 + 1.98 %OV-210 填充色谱柱测定敌稗残留量,所得平均回收率为 89.7 % ~ 90.7 %,平行样间相对标准偏差为 4.46 % ~ 5.21 %,最小检出量 0.002 ng,最低检测浓度  $4 \times 10^{-4}$  mg/kg,符合我国农药残留测定技术参数要求,能满足敌稗残留限量标准监督监测的需要。

### 参考文献:

[1] Lawrence. Confirmation of some organonitrogen herbicides and fungicides by chemical derivatization and gas chromatography [J]. J Agri Food Chem, 1976, 24 (6) :1236 —1238.

[2] Sensman Lavy. Monitoring ground water for pesticides at selected mixing/loading sites in Arkansas [J]. J Environmental Science and Technology, 1997, 31 (1) :83 —287.

**Study on the determination of propanil residues in rice//Ji Yuling ,Liu Yunming ,Zhang Ying//Chinese Journal of Food Hygiene. - 2002 ,14 (2) :9 ~ 11**

**Abstract :** The method for determination of propanil residues in rice is established to implement the MRL of it. The samples were extracted with acetone and the extraction were extracted with benzinum and purified again. Then the solution is cleaned up through Florisil column ,rinse with ethyl ether :n-hexane (1 :1) . The purified solution is detected by GC with electron capture detector and the residue content is determined quantitatively by external standard method. The limit of determination of this method is  $4 \times 10^{-4}$  mg/kg ,according to the experimental data ,when the concentration of propanil is in the range of 0.20 ~ 2.00 mg/kg ,the recovery is 89.7 % ~ 90.7 % ,RSD is 4.46 % ~ 5.21 % . The results of test have met the requirement of pesticide residue analysis.

**Author 's address :** Ji Yuling ,Nanjing Agricultural University ,Nanjing 210095 ,Jiangsu province , PRC.

**Key Words :** Rice ; Propanil ; Pesticide Residues

[ 收稿日期 :2001 - 08 - 22 ]

[ 上接本期导读 ]

尤其令人鼓舞的是来自基层的顾建华等同志的“国家食品卫生标准中有关问题的探讨”一文,三位同志来自基层,有着非常丰富的基层经验,并就工作中的问题提出疑问和见解。基层单位就象是食品卫生机构中的细胞,其工作既具体又重要,其提出的问题具有相当的意义和代表性,希望大家关注这篇文章,就提出的问题解疑答惑,也希望有关管理部门的同志或参与管理工作的同志在今后标准修订时考虑到这些问题。

本期又推出了两篇商榷文章,希望大家拓宽争鸣的范围,如方法学的、技术路线方面的、结论方面的等等。我们在稿件的审理过程中,每每会收到专家们很有见地的意见,想必读者中也会有高超的见解。俗话说,理不辩不明。从学术研究的规律看,学问不讨论不深,我们希望通过这样的商榷引起大家学术研究的兴趣,集思广益,拓宽食品卫生工作的眼界,促进食品卫生工作向深度发展,推沙成丘,集腋成裘,食品卫生工作必定会有量变、质变、量变、质变的循环。我们以浓厚的兴趣、完全的自觉性、严谨的学术态度、高度的使命感履行我们的责任,定会其乐无穷的。

请大家关注两个理化工作方面的会讯,因为其中有很多宏观方面的、工作安排方面的内容,掌握这些内容会对我国理化方面的全国性及水平有个侧重的了解。

“青岛市市售葡萄酒卫生调查”一文也很有意思,葡萄酒曾红极一时,不免鱼龙混杂,作者意识到这一点,作了调查工作,证实了掺杂使假,给大家一个很重要的注意点,也提示了一个规律——市场叫好的食品,也是容易出问题的食品。