

武中平, 卢 剑. GC- FPD 测定茄子、西红柿、辣椒中甲基毒死蜱残留量[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(4): 260-262.

GC- FPD 测定茄子、西红柿、辣椒中甲基毒死蜱残留量

武中平, 卢 剑

(江苏省产品质量监督检验研究院, 江苏南京 210007)

摘要:采用气相色谱-火焰光度法测定了茄子、番茄、辣椒中甲基毒死蜱残留量。测定取得满意的结果, 该方法平均加标回收率为 81.8%~98.1%, 相对标准偏差为 3.2%~8.3%, 检出限为 0.01 mg/kg。

关键词:茄果类蔬菜; 甲基毒死蜱; 残留量; 气相色谱-火焰光度检测法

中图分类号: S481+.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)04-0260-02

甲基毒死蜱是一种硫代磷酸酯类杀虫剂, 具有触杀、胃毒和熏蒸作用, 主要用于防治各种叶类作物上和贮藏谷物中的害虫, 也可用于防治蚊、蝇等卫生害虫, 应用较为广泛。

甲基毒死蜱主要是通过抑制昆虫体内乙酰胆碱酯酶的活性而导致神经信号传导阻滞, 进一步引起昆虫死亡。有研究表明, 甲基毒死蜱对人红细胞膜乙酰胆碱酯酶也有明显抑制作用^[1-2]。鉴于此, 不少国家和组织, 如中国、日本、欧盟都制定了部分农产品中甲基毒死蜱的最大残留限量, 中国规定甲基毒死蜱残留量大白菜 ≤ 0.1 mg/kg、结球甘蓝 ≤ 0.1 mg/kg、韭菜和其他叶菜类蔬菜 ≤ 0.5 mg/kg; 日本规定大白菜 ≤ 0.1 mg/kg、番茄 ≤ 0.5 mg/kg; 欧盟规定大米 ≤ 0.01 mg/kg、蔬菜、甜菜 ≤ 0.03 mg/kg。另外, 欧盟经过严格的安全评价, 准备将茄子上甲基毒死蜱的允许残留量定为 1.0 mg/kg^[3]。

目前, 已有不少研究者对水体、土壤、粮食作物、甘蓝、茶叶、果汁、水果等基质中甲基毒死蜱残留量的测定进行了研究, 建立了高效液相色谱^[4]、超高效液相色谱串联质谱^[5]、气相色谱-电子捕获^[6-7]、气相色谱-火焰光度^[8-11]、气相色谱质谱^[12-14]等测定方法。但茄子、番茄、辣椒等茄果类蔬菜中甲基毒死蜱残留量的测定还鲜有报道^[15]。本试验重点研究样品前处理方法和色谱操作条件, 为建立茄果类蔬菜中甲基毒死蜱残留检测方法与标准提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料与试剂

茄子、番茄、辣椒购于超市。乙腈, 色谱纯; 丙酮, 分析纯, 使用前重蒸; 氯化钠, 优级纯; 无水硫酸钠, 分析纯, 在 650℃灼烧 4 h, 贮于干燥器中, 冷却后备用; 磷酸三苯酯, 分析纯; 甲基毒死蜱标准物质, 纯度 $\geq 99\%$, 由中国计量科学研究院提供。甲基毒死蜱标准溶液: 称取甲基毒死蜱标准物质 0.025 g (精确至 0.000 2 g) 于 25 mL 容量瓶中, 加丙酮超声振荡溶解, 并定容至刻度, 摇匀, 配制成标准溶液。磷酸三苯酯丙酮

溶液: 称取磷酸三苯酯 0.025 g (精确至 0.000 2 g) 于 25 mL 容量瓶中, 加丙酮超声振荡溶解, 并定容至刻度, 摇匀, 配制成磷酸三苯酯丙酮储备溶液。根据需要磷酸三苯酯丙酮储备溶液稀释成磷酸三苯酯丙酮溶液。

1.2 仪器与设备

6890N 气相色谱仪配火焰光度检测器 (FPD)、化学工作站 (美国 Agilent 公司); 氮吹仪 (美国 Organomation Associates 公司); 分析天平: 感量为 0.000 1 g 和 0.01 g; 超声波清洗器; 组织捣碎机。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备、提取 取擦干净 (不可水洗) 的茄子、番茄、辣椒的可食部分, 将其切成约 2 cm×2 cm 的小块, 取小块样品 500 g, 用组织捣碎机捣碎并混合均匀, 装入洁净的容器内作为试样, 密封并标记。将试样置于 -18℃ 避光保存。称取 25 g 试样 (精确至 0.02 g) 于 100 mL 锥形瓶 I 中, 向锥形瓶 I 中加入 50 mL 乙腈, 置于超声波清洗器中超声提取 20 min, 过滤, 将滤液转移到 100 mL 具塞量筒中 (预装 5 g 氯化钠), 剧烈振荡 3 min, 静置 30 min。准确移取 10 mL 上层清液, 使之通过装有 2 cm 厚的无水硫酸钠层的滤纸进入 100 mL 锥形瓶 II, 用 5 mL 乙腈洗涤无水硫酸钠层, 收集、合并乙腈于锥形瓶 II, 于 65℃ 水浴中氮气吹干, 用 1 mL 磷酸三苯酯丙酮溶液溶解残渣, 超声 1 min, 用有机滤膜过滤, 供气相色谱测定。

1.3.2 气相色谱分析条件 色谱柱: DB-35ms 石英毛细管色谱柱, 30 m×0.25 mm×0.25 μm; 柱温: 起始 150℃, 保持 2 min, 以 10℃/min 升温速率升至 250℃, 再以 30℃/min 升温速率升至 280℃, 保持 5 min; 进样口温度: 220℃; 检测器温度: 250℃; 载气: 氮气, 纯度 99.999%, 柱流速 1.2 mL/min; 氢气, 流速 75 mL/min; 空气, 流速 100 mL/min; 进样方式: 不分流进样; 进样量: 1.0 L。在上述条件下, 甲基毒死蜱标准溶液的气相色谱图如图 1 所示。由图 1 可见, 甲基毒死蜱保留时间为 10.71 min, 磷酸三苯酯保留时间为 16.362 min。

1.3.3 标准溶液的配制 甲基毒死蜱标准工作溶液: 准确移取适当体积的标准溶液于 25 mL 容量瓶中, 加磷酸三苯酯丙酮溶液, 定容至刻度, 超声振荡, 配制成浓度分别为 0.16、0.80、8.00、20.00、100.00 mg/L 甲基毒死蜱的标准工作溶液。

收稿日期: 2013-08-13

基金项目: 江苏省地方标准制定项目 (编号: 苏质技监标发[2006]171 号文)。

作者简介: 武中平 (1974—), 男, 湖南常德人, 硕士, 高级工程师, 主要从事食品相关产品检验技术研究。Tel: (025) 84470314; E-mail: jszj_wzp@139.com。

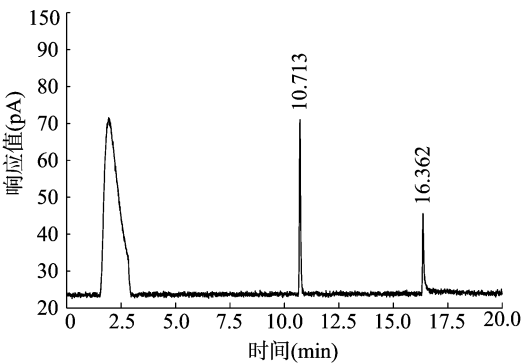


图1 甲基毒死蜱标准溶液的气相色谱图

2 结果与讨论

2.1 样品前处理

对于蔬菜、水果中甲基毒死蜱的提取,一般选用乙腈、甲醇、丙酮等有机溶剂作为提取溶剂。在本试验中,分别用乙腈和甲醇对匀浆后茄果类蔬菜样品进行提取。发现用乙腈提取时,振荡后分层明显,而用甲醇提取时,分层不明显,同时上清液较浑浊。分层效果明显,有利于回收率的提高,上清液透明有利于提取液的后处理。因此,本试验选用乙腈为茄果类蔬菜中甲基毒死蜱的提取溶剂。

从各种基体中提取化学物质时,超声波是常用的辅助手段。本试验在同一茄子空白样品中,加入相同量的甲基毒死蜱标准物质,加入相同体积的乙腈作为提取溶剂,对最佳的超声萃取时间进行试验。试验结果显示,超声萃取时间在 20 min 时,甲基毒死蜱的检出量达到最大,之后增加超声萃取时间,甲基毒死蜱检出量并没有明显增加,结果见表 1。因此,本试验确定对茄果类蔬菜中甲基毒死蜱的超声萃取时间为 20 min。

表 1 超声萃取时间的优化

甲基毒死蜱加入量 (g)	超声萃取时间 (min)	甲基毒死蜱检出量 (g)
0.80	10	0.45
0.80	15	0.61
0.80	20	0.79
0.80	25	0.79
0.80	30	0.79

2.2 色谱条件

用气相色谱对甲基毒死蜱进行分析时,可选用火焰光度检测器、电子捕获检测器和氮磷检测器。在本试验中,选用火焰光度检测器进行测定,原因在于火焰光度检测器对样品前处理的要求较低,能满足样品快速测定的要求,同时火焰光度检测器属于选择性检测器,对有机磷农药的最小检出量达 10^{-11} g。在本试验中,选用 DB-35ms 对茄果类蔬菜中甲基毒死蜱农药进行测定,主要是考虑柱流失较低,同时能承受较高的柱温,减少高沸点物质对色谱柱、检测器的污染。

2.3 线性范围和方法检出限

在“1.3.2”的条件下对浓度分别为 0.16、0.80、8.00、20.00、100.00 mg/L 的甲基毒死蜱标准工作溶液分别进行测定。以浓度(x) - 峰面积(y)求出线性方程: $y = 238.202687x - 10.36722$,相关系数为 0.99997。

本试验对甲基毒死蜱在茄子、番茄、辣椒中的检测限进行了测定,其中在辣椒中检测限的气相色谱测定谱图见图 2。按 3 倍噪声水平,得到气相色谱检测限为 0.01 mg/kg。

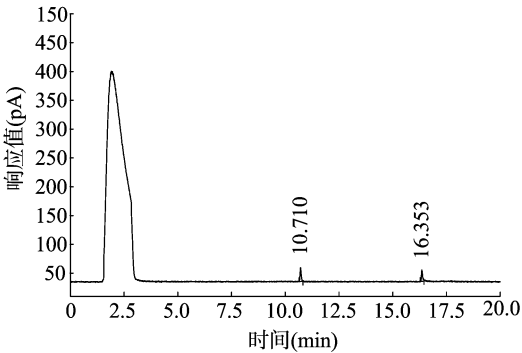


图2 辣椒中检测限测定气相色谱图

2.4 平均回收率及精密度

在空白茄子、番茄、辣椒(25 g 样品)中进行甲基毒死蜱的添加回收率试验。共设 3 个添加水平,分别是 0.01、0.05、0.25 mg/kg,同一添加水平在同样样品上重复 6 次,按照“1.3.1”前处理方法处理之后,在“1.3.2”条件下测定,计算回收率和变异系数,结果见表 2。

表 2 平均添加回收率和相对标准偏差

基体名称	甲基毒死蜱加入量 (mg/kg)	平均测得值 (mg/kg)	平均添加回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
茄子	0.01	0.009 45	94.5	5.9
	0.05	0.040 90	81.8	3.2
	0.25	0.212 25	84.9	8.3
番茄	0.01	0.009 12	91.2	5.3
	0.05	0.047 15	94.3	4.1
	0.25	0.245 25	98.1	6.7
辣椒	0.01	0.008 46	84.6	4.9
	0.05	0.044 00	88.0	5.3
	0.25	0.216 75	86.7	7.8

3 结语

本试验采用气相色谱测定茄果类蔬菜(茄子、番茄、辣椒)中甲基毒死蜱的残留量。该方法简便、快速、可操作性很强,准确度、精密度和灵敏度等指标均令人满意。本测定方法的建立为茄果类蔬菜中甲基毒死蜱残留的标准化检测提供了技术参考。

参考文献:

[1]李 龙,宋瑞琨,刘毓谷.甲基毒死蜱的代谢转化机制研究[J].中国公共卫生,2002,18(10):1185-1186.
[2]朱 砂,邹 俊,罗运达,等.甲基毒死蜱对红细胞膜乙酰胆碱酯酶的抑制作用及其与膜脂相互关系[J].生物化学杂志,1993,9(5):569-573.
[3]EC. No 396/2005 European parliament and of the council to establish Annex I listing the food and feed products to which maximum levels for pesticide residues apply [S/OL]. [2013-07-20]. <http://bbs.instrument.com.cn/shhtml/20110615/3364411/>.
[4]张 超,杨 红.水、土壤和蔬菜中毒死蜱、甲基毒死蜱残留检测前处理方法[J].农药,2010,49(5):367-370.

左银虎,曹明. 浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定大米中的铅[J]. 江苏农业科学,2014,42(4):262-263.

浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定大米中的铅

左银虎,曹明

(常州工程职业技术学院制药系,江苏常州 213164)

摘要:以 Triton X-100 为表面活性剂,二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)为螯合剂,研究 pH 值、DDTC 用量、Triton X-100 用量、浊点温度和萃取时间等因素对浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定大米中铅的影响,建立了浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定大米中铅的新方法,该方法应用于大米样品中铅的测定,其回收率为 107%。

关键词:浊点萃取;火焰原子吸收光谱;大米;铅

中图分类号: O657.31 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)04-0262-02

大米是我国居民餐桌上的主食,我国也是世界上水稻总产量最高的国家。但是近几年随着开矿、冶金、化工等发展,带来了严重的环境问题,导致我国部分省区水稻种植区土壤及水体重金属污染,水稻中的重金属又以直接或间接方式进入动物和人体内,从而对人体健康构成严重威胁。国家标准规定,大米中铅的限量为 $0.2 \text{ mg/kg}^{[1-2]}$,由于含量低,测定大米中的铅通常采用石墨炉原子吸收光谱法、氢化物发生原子荧光光谱法等,火焰原子吸收法由于灵敏度低,无法直接测定,通常采用溶剂萃取后测定^[3]。传统的液-液萃取法存在有机溶剂使用量大、富集倍数低、操作繁琐等缺点。浊点萃取(cloud point extraction, CPE)作为一种新型的环保液-液萃取技术,具有富集倍数高、有机溶剂用量小、操作简便等优点,目前已广泛应用于基质复杂样品的前处理^[4]。本研究以二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)为螯合剂, TritonX-100 表面活性剂浊点萃取,火焰原子吸收法测定大米中铅含量。

1 材料与方法

1.1 主要仪器及试剂

仪器:TAS-990 型原子吸收分光光度计,台式离心机,水浴锅,温度计。试剂:1 mg/mL 铅储备液,准确称取称取 1 g

的铅,加入 1+1 硝酸加热溶解,转入 1 000 mL 容量瓶中用蒸馏水定容;二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)溶液(50 g/L),称取 5 g 二乙基二硫代氨基甲酸钠,用水溶解并加水至 100 mL; TritonX-100 溶液(5%),量取 12.50 mL 的 TritonX-100 溶液到小烧杯中,加水溶解转移到 250 mL 的容量瓶中定容待用;1%的硝酸-甲醇溶液,移取 99 mL 的甲醇于烧杯中,再加入 1.00 mL 的硝酸,摇匀待用。

1.2 仪器参数

测定波长:283.3 nm;光谱宽带:0.7 nm;空心阴极灯电流:2 mA;燃烧器高度:5 mm;乙炔流量:1 500 mL/min。

1.3 试验设计

研究不同 pH 值(2、4、6、8、10),不同 DDTC 用量(0.1、0.3、0.5、0.7、1.0 mL),不同 TritonX-100 用量(0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL)以及水浴温度和加热时间对浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定大米中铅的影响。

1.4 测定步骤

称取粉碎的大米样品 5~10 g,置于 50 mL 瓷坩埚中,小火炭化,然后移入马福炉中,500 ℃以下灰化 16 h 后,取出坩埚,放冷后加 2 mL 1+1 盐酸溶解残渣并定量转移至 10 mL 容量瓶中,稀释至刻度,混匀备用。

吸取一定量的上述样品溶液于 10.0 mL 的刻度离心管中,加入 DDTC 溶液、调节溶液的 pH 值,加入 TritonX-100 溶液,用蒸馏水定容至刻度,摇匀后置于恒温水浴中加热后趁热离心分离(3 000 r/min, 5 min),将离心管置冰水浴中冷却 5 min。弃去水相,在胶束相中加入 0.5 mL 0.1 mol/L 的硝

收稿日期:2013-08-20

作者简介:左银虎(1962—),男,河北石家庄人,高级实验师,主要从事食品、化工、药物分析。Tel:(0519)86332095;email:zuoyinhu@126.com。

[5]刘辉,汪霞,何艺梅,等. 水果、蔬菜中 11 种有机磷农药残留的快速测定[J]. 中国卫生检验杂志,2009(10):2314-2316.

[6]孙大利,胡琼波,杨峰,等. 分散固相萃取-气相色谱法测定水果中 9 种农药残留[J]. 华南农业大学学报,2011,32(2):44-47.

[7]张霞,曹艳平,季萍. 水中毒死蜱和甲基毒死蜱的 GC-ECD 测定方法[J]. 中国卫生检验杂志,2010(7):1656-1657,1659.

[8]范志先,朱杰丽,许允成,等. 甲基毒死蜱在甘蓝及土壤上的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报,2003,22(2):235-237.

[9]侯志广,王秀梅,范志先,等. 甲基毒死蜱在甘蓝及土壤上的残留动态研究[J]. 吉林农业大学学报,2005,27(6):654-657.

[10]张敬平,刘文卫,周闰,等. 气相色谱法同时检测生活饮用水

中的 27 种有机磷农药残留[J]. 中国卫生检验杂志,2010(3):527-528.

[11]高巍,卢剑,武中平,等. 气相色谱双柱法测定果汁中多种有机磷类农药残留量[J]. 食品科学,2010,31(4):190-193.

[12]朱杰丽,范志先,沈翠丽,等. 气质联用法测定甲基毒死蜱的水解速率[J]. 青岛科技大学学报:自然科学版,2008,29(3):210-212.

[13]陈红平,刘新,汪庆华,等. 气相色谱-串联质谱法测定茶叶中 88 种农药残留量[J]. 色谱,2011,29(5):409-416.

[14]SN/T 2324—2009 进出口食品中抑草磷、毒死蜱、甲基毒死蜱等 33 种有机磷农药残留量的检测方法[S].

[15]张征,武中平. 番茄、辣椒、茄子中甲基毒死蜱残留量测定[J]. 食品科学,2011,32(22):257-259.