

实验技术与方法

茶叶等农产品中二硫代氨基甲酸酯类农药
残留快速检测方法的研究

王家颖¹ 王丹红² 卢声宇² 蔡春平²

(1. 福建农林大学食品科学学院,福建 福州 350002; 2. 福建出入境检验检疫局,福建 福州 350001)

摘要:目的 研制快速检测茶叶等农产品中二硫代氨基甲酸酯类农药残留的装置及检测方法。方法 试样中的二硫代氨基甲酸酯类农药被分解成易挥发的二硫化碳后,通入氮气将二硫化碳从基体中带出,导入吸收-显色液中,进行显色测定。结果 平均回收率范围为83.5%~115.5%,相对标准偏差在4.00%~7.70%之间,当称取干样为5.0 g时,定量检出限为0.6 μg/g;当称取湿样为20.0 g时,定量检出限为0.15 μg/g。结论 该比色测定方法简便、低成本,适用于农产品中二硫代氨基甲酸酯类农药残留的快速检测。在此基础上研制的比色卡,可用于农产品中二硫代氨基甲酸酯类农药残留的快速、简便测定。

关键词:农产品;二硫代氨基甲酸酯;农药残留量;快速检测

Rapid Detection of Dithiocarbamate Pesticide Residues in Teas and Other Agricultural Products

WANG Jia-ying, WANG Dan-hong, LU Sheng-yu, CAI Chun-ping

(College of Food Science of Fujian Agriculture and Forestry University, Fujian Fuzhou 350002, China)

Abstract: **Objective** To develop a rapid detection device and test method to detect dithiocarbamate pesticide residues in teas and other agricultural products. **Method** The carbon disulfide decomposed from dithiocarbamate pesticides in the sample was carried by nitrogen to absorbing-color developing solution and detected by UV spectrometer. **Results** The recoveries were 83.5%~115.5% and the variation coefficients was 4.00%~7.70%. The detection limit was 0.15 μg/g, when the wet samples were weight; The detection limit was 0.6 μg/g when the dry samples were weight. **Conclusion** This method is simple and low-cost for detecting dithiocarbamate residues in teas and other agricultural products. A kind of colorimetric card based on spectrophotometric method is also developed for rapid and easy determination.

Key words: Agricultural Products; Dithiocarbamate; Pesticide Residues; Rapid Detection

二硫代氨基甲酸酯类化合物是应用十分广泛的一类杀菌剂,可用于防治70余种作物的400多种病原体。现有研究表明,二硫代氨基甲酸酯的代谢物具有致癌和致畸作用^[1]。许多国家和国际组织对二硫代氨基甲酸酯类农药在农产品中的最高残留量进行限定,如欧盟规定其在豆类中的最高残留限量为1 mg/kg(以二硫化碳计),马来西亚规定其在苹果中的最高残留限量为3 mg/kg(以二硫化碳计)。我国出口的食用菌等农产品因二硫代氨基甲酸酯类农药残留超标而被多次退回。因此,对农产品中二硫代氨基甲酸酯残留量进行检测十分必要。

二硫代氨基甲酸酯类农药主要有硫代氨基甲酸酯类(如福美双、福美锌等)和乙烯基双二硫代氨基甲酸酯类(如代森类代森锌、代森锰、代森锰锌等)两类,它们含有共同的—CS₂结构,此结构易在还原剂

的作用下分解产生二硫化碳。目前,国内外通行的限量标准均以二硫化碳代表二硫代氨基甲酸酯类农药残留的总量,对农产品中该类农药残留的测定,也是通过对试样还原处理后测定二硫化碳的含量。对二硫代氨基甲酸酯农药残留的检测,试样经还原处理后,多数采用气相色谱-顶空法测定^[2-4],少数经较复杂的前处理后,采用分光光度法^[5]测定。适用于农产品中二硫代氨基甲酸酯类农药残留快速测定的方法尚未见报道。

本研究以二硫化碳的高灵敏度显色反应为基础,研制检测装置并建立检测方法。通过还原反应将试样中的二硫代氨基甲酸酯转化为二硫化碳,并通入氮气将二硫化碳传送到显色液中进行显色,显色后用比色法进行测定,实现对二硫代氨基甲酸酯残留的简便、快速、低成本检测。

基金项目:福建省自然科学基金资助项目(2008J0224)

作者简介:王家颖 女 硕士生

通讯作者:蔡春平 男 研究员

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器设备 岛津 2550 紫外可见分光光度计,天津泰斯特有限公司的电子可调式电炉, Sartorius LP3200D 电子天平,福州新航工业气体有限公司的纯氮(纯度 $\geq 99.99\%$)。

1.1.2 试剂 氯化亚锡(上海试一化学试剂有限公司,分析纯)、乙酸铅(上海森源精细化工有限公司,分析纯)、乙酸铜(上海振欣试剂厂,分析纯)、三乙醇胺(上海试四赫化工有限公司,分析纯)、二乙胺(广东汕头市西陇化工厂,分析纯)、二硫化碳(美国 TEDIA 公司,纯度 99.9%)、三水合二乙基二硫代氨基甲酸钠(上海三爱思试剂有限公司,分析纯)。试验用水均为蒸馏水。

1.1.3 溶液配制 氯化亚锡溶液:溶解 20.0 g 氯化亚锡于 500 ml 盐酸中,用蒸馏水稀释至 $1\ 000\text{ ml}$ 。

乙酸铅溶液:称取 5.0 g 乙酸铅溶于 100 ml 蒸馏水中,混匀。

吸收液:称取 0.01 g 乙酸铜,用少量无水乙醇溶解后,移入 500 ml 容量瓶内,加入 5 ml 三乙醇胺,充分混合,再加入 2 ml 二乙胺,用无水乙醇稀释至刻度,混匀后 $2\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。

二硫化碳标准溶液:准确称取适量的二硫化碳,用无水乙醇稀释成浓度为 1.0 mg/ml 的标准储备液,使用时根据需要配制成相应浓度的工作溶液。

二乙基二硫代氨基甲酸钠标准溶液:准确称取适量的三水合二乙基二硫代氨基甲酸钠于水中,配制成相当于 10 mg/L 二硫化碳的标准储备液,使用时根据需要配制成相应浓度的工作溶液。

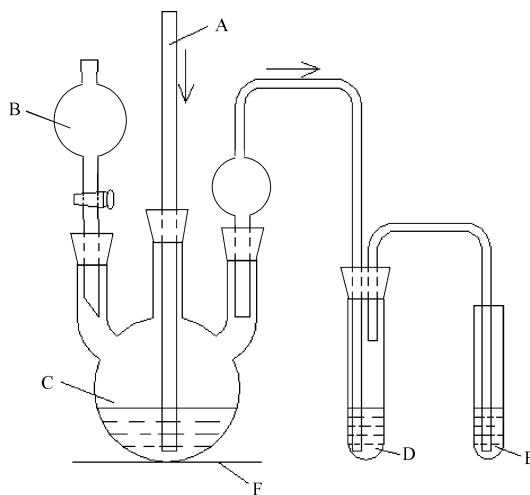
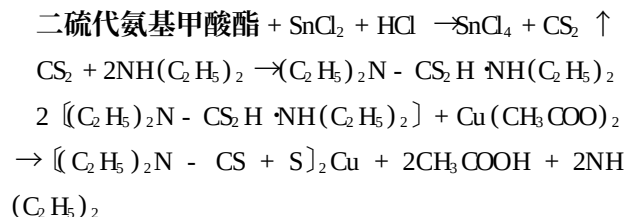
1.2 快速检测装置

本文设计的快速检测装置设计是由气源、加液器、反应器和吸收装置组成。装置图见图 1。

1.3 方法原理

试样中的二硫代氨基甲酸酯类农药在氯化亚锡盐酸溶液中共热后,被分解产生二硫化碳气体,通入氮气将二硫化碳带出,经过乙酸铅溶液除去干扰物后导入吸收液中。在铜盐存在下,二硫化碳与二乙胺作用,生成黄棕色的二乙氨基二硫代甲酸铜^[6],显色后用分光光度计测定。在此基础上,研制了比色卡,可进行定性、半定量的目视比色测定。

化学反应式表示如下:



注:A-导气管;B-加液器;C-反应器;D-第一吸收瓶;
E-第二吸收瓶;F-加热装置

图1 快速检测装置图

二乙基二硫代氨基甲酸钠是与二硫代氨基甲酸酯类农药具有类似结构的化合物,本文参照国标 GB/T 21132—2007^[5],以其为代表进行相关试验。

1.4 测定步骤

检测装置如图 1,接口处用硅胶管连接,使两头玻璃管相接触。

称取适量均匀试样(干样称 5.0 g 、湿样称 20.0 g)于反应器中,第一吸收瓶内加入 100 ml 乙酸铅溶液,第二吸收瓶内加入 5 ml 吸收液。按图 1 连接好装置后,通入氮气(流速约 50 ml/min)将烧瓶中的氧气赶尽后,从加液器中加入 100 ml 氯化亚锡溶液,并与试样充分混合。然后加热反应器至溶液微沸,并保持微沸 20 min 。停止加热,取下第二吸收瓶,关闭氮气。观察第二吸收瓶的溶液,第二吸收瓶中的溶液若呈黄色表明含二硫代氨基甲酸酯类农药,可进一步用分光光度计定量测定或者用比色卡法进行半定量测定。

2 结果

2.1 方法的线性关系

采用含量分别相当于 0.00 、 5.00 、 10.00 、 20.00 、 $50.00\text{ }\mu\text{g}$ 二硫化碳的二乙基二硫代氨基甲酸钠标准溶液考察,按 1.4 测定步骤进行测定,显色后于 430 nm 测定其吸光值,绘制二硫化碳的含量-吸光值标准曲线。线性回归方程为 $y = 0.0091x - 0.0031$,相关系数 > 0.998 ,说明方法线性良好,在试验浓度范围 ($0.00\sim 50.00\text{ }\mu\text{g}$) 可用于二硫代氨基甲酸酯的定量分析。

2.2 方法检测限和回收率

按 1.4 测定步骤,平行测定乌龙茶阴性试样 10

次,本底平均吸光值为 0.006 3,标准偏差为 0.003 057,以 3 倍标准偏差除以线性回归方程的斜率得到的检出限为1.0 μg ;以 10 倍标准偏差除以线性回归方程的斜率为定量限,约3.4 μg 。当称取干样(如茶叶)为5.0 g时,定量检出限为0.6 $\mu\text{g/g}$;当称取湿样(如果蔬类)为 20.0 g 时,定量检出限为 0.15 $\mu\text{g/g}$,能够满足国家标准 GB 2763—2005 对二硫代氨基甲酸酯类农药最大残留限量要求。

2.3 方法精密度及回收率

选取茶叶、水果、蔬菜等农产品的阴性试样,分别添加二乙基二硫代氨基甲酸钠标准溶液(相当于 10.00 μg 二硫化碳)进行回收率试验,按 1.4 测定步骤测定,结果见表 1。9 种不同试样的平均回收率范围为 83.5 %~115.5 %,RSD 在 4.00 %~7.70 % 之间。

表 1 不同试样的回收率和精密度试验结果 (n=3)					
试样	称样量 (g)	添加量 ($\mu\text{g/g}$)	测定量 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)	RSD (%)
毛豆	20.0	0.5	0.45	99.0	6.30
梨	20.0	0.5	0.43	86.0	4.80
柳丁	20.0	0.5	0.42	84.0	5.70
柑	20.0	0.5	0.52	104.0	5.00
火龙果	20.0	0.5	0.46	92.0	4.00
乌龙茶	5.0	2.0	1.92	96.0	7.70
烟小种红茶	5.0	2.0	1.67	83.5	7.00
茉莉花茶	5.0	2.0	1.70	85.0	6.50
脱水蘑菇	5.0	2.0	2.31	115.5	7.20

2.4 方法比较

收集了 5 个阳性试样,分别采用本方法与 SN 0157—1992 气相色谱法进行检测,结果见表 2。从表中可见,本方法的检测结果与用气相色谱法检测的结果较吻合。

表 2 快速检测方法与气相检测方法的比较结果 (n=3)			
试样	称样量 (g)	快速法检测值 ($\mu\text{g/g}$)	气相法检测值 ($\mu\text{g/g}$)
糖渍萝卜	20.0	0.76	0.88
干萝卜丝	10.0	0.81	0.70
脱水香菇	5.0	1.39	1.30
干香菇	5.0	1.84	1.90
菌床香菇	5.0	3.45	3.96

3 讨论

3.1 还原剂的选择

在其他条件不变的情况下,采用不同的还原剂比较将二硫代氨基甲酸酯分解为二硫化碳的效果。比较了硼氢化钠、抗坏血酸、半胱氨酸、碘化钾、氯化亚锡-盐酸溶液 5 种还原剂,试验结果表明,当用硼氢化钠还原时,反应过于剧烈,且吸收液呈深棕色;用碘化钾还原时,吸收液呈深棕色;用抗坏血酸和半胱氨酸还原时,吸收液颜色无明显变化;采用氯化亚

锡-盐酸溶液反应条件温和,操作简便且副反应少,效果最好。因此,选择氯化亚锡-盐酸溶液作为还原剂。

3.2 氯化亚锡溶液浓度的影响

采用二乙基二硫代氨基甲酸钠标准溶液(相当于 15.00 μg 二硫化碳)考察不同氯化亚锡溶液浓度对二乙基二硫代氨基甲酸酯分解为二硫化碳效果的影响。采用浓度分别为 1.0 %、1.5 %、2.0 %、2.5 %、3.0 %、4.0 %的氯化亚锡溶液,按 1.4 测定步骤进行试验,结果见图 2。从图中可见,氯化亚锡浓度大于 2.0 %以后,吸光值变化不大。因此,氯化亚锡浓度选择 2.0 %。

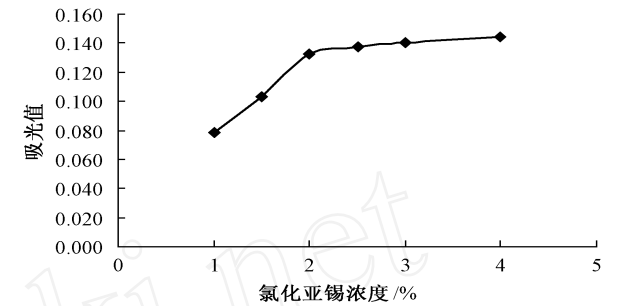


图 2 氯化亚锡溶液浓度的影响

3.3 分解反应时间的影响

采用二乙基二硫代氨基甲酸钠标准溶液(相当于 50.00 μg 二硫化碳)考察分解反应时间对二硫代氨基甲酸酯分解为二硫化碳的影响。溶液煮沸时间分别为 5、10、15、20、30 min,其他按 1.4 测定步骤进行,结果见图 3。可以看出,分解反应在 20 min 内完成,时间过长吸光度下降。因此,分解时溶液煮沸时间选择 20 min。

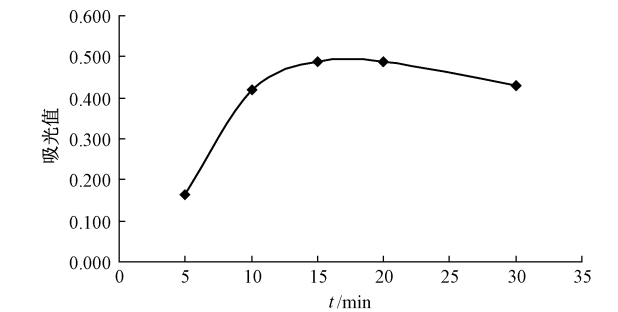


图 3 分解反应时间的影响

3.4 显色温度的影响

采用含有 10.00 μg 二硫化碳的标准溶液与显色液反应考察显色温度对结果的影响,显色温度分别为 10、20、30、40 $^{\circ}\text{C}$ 。试验结果表明,显色温度对吸光度的影响不大。考虑到显色液中有有机溶剂,一般将显色温度控制在 30 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

3.5 显色时间的影响

采用含有10.00 μg 二硫化碳的标准溶液进行考察,将显色后的溶液分别放置2、5、10、20、30、60、120、180 min,测定其吸光值。试验结果表明,2 min后显色体系的吸光值就可达到最大,并在180 min内基本保持不变,故选择显色时间为5 min。

3.6 干扰物的消除

硫化氢等气体会对显色体系产生干扰,为了消除干扰,本研究在反应器和显色吸收体系的装置之间,添加一个装有100 ml 5%乙酸铅溶液的吸收装置(即图1的第一吸收瓶),来吸收干扰物质。

选择本底较为复杂的茶叶试样作为考察对象,将二乙基二硫代氨基甲酸钠标准溶液(相当于10.00 μg 二硫化碳)添加到茶叶中。按1.4中测定步骤进行测定,试验结果表明醋酸铅溶液基本可以消除干扰,回收率在85.0%以上。在其他条件不变的前提下,还试验了毛豆、干萝卜丝、火龙果等果蔬类试样和香菇试样,结果表明醋酸铅溶液可消除这些试样中的干扰物质。

4 比色卡的制作及应用

在一定的含量范围内,显色液吸光值与二硫代氨基甲酸酯(以二硫化碳计)含量符合比尔定律。本研究中,试样中二硫代氨基甲酸酯含量(以二硫化碳计)在0~50 $\mu\text{g/g}$ 的范围内,显色液吸光值与二硫代氨基甲酸酯含量间存在良好的线性关系。

为了快速测定二硫代氨基甲酸酯的含量(半定量),研制了比色卡。比色卡采用配制一系列不同含量的二乙基二硫代氨基甲酸钠标准溶液(以二硫化碳计),并根据对应的显色液颜色制作。当称取干样(如茶叶)为5.0 g时,对应试样中二硫代氨基甲酸酯的含量(以二硫化碳计)范围为1~10 $\mu\text{g/g}$;当称取湿样(如果蔬类)为20.0 g时,对应试样中二硫代氨基甲酸酯的含量(以二硫化碳计)范围为0.25~2.5 $\mu\text{g/g}$ 。当显色

液的颜色深于比色卡时,可通过稀释后,再与比色卡比较,最后将稀释倍数换算回试样含量。

将比色卡法用于乌龙茶、苹果、马铃薯等试样测试。试验结果,根据是否出现黄棕色可鉴别阴性或阳性试样;将阳性试样的显色液与比色卡比较,可得出试样中二硫代氨基甲酸酯的大致含量,适用于不具备分光光度计情况下的快速初筛检测。

5 结论

这是一种测定农产品中二硫代氨基甲酸酯类农药残留量的快速、简便、低成本方法。采用分光光度法测定,回收率、线性范围和检出限等方法学指标良好,能够满足快速、准确的检测要求;所研制的比色卡,可用于农产品中二硫代氨基甲酸酯类农药残留量的快速筛查。上述方法在基层和种植基地推广应用,将为相关农产品的安全起到积极的保障作用。

参考文献

- [1] 陈鹭平,邹伟,吴敏,等. 气相色谱法测定茶叶中二硫代氨基甲酸酯总残留量[J]. 检验检疫科学. 2004,14(1312):22-25.
- [2] PERZ R C, VAN LISHAUT H, SCHWACK W. CS₂ blinds in brassica crops: false positive results in the dithiocarbamate residue analysis by the acid digestion method[J]. J Agric food Chem, 2000, 48:792-796.
- [3] 中华人民共和国国家进出口商品检验局. SN 0157—1992 出口水果中二硫代氨基甲酸酯残留量检验方法[S]. 北京:中国标准出版社,1992.
- [4] 中华人民共和国国家进出口商品检验局. SN 0139—1992 出口粮谷中二硫代氨基甲酸酯残留量检验方法[S]. 北京:中国标准出版社,1992.
- [5] 国家烟草质量监督检验中心. GB/T 21132—2007 烟草及烟草制品二硫代氨基甲酸酯农药残留量的测定 分子吸收光度法[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [6] 国家环境保护局. GB/T 15504—1995 水质二硫化碳的测定 二胺乙酸铜分光光度法[S]. 北京:中国标准出版社,1995.

[收稿日期:2009-05-26]

中图分类号:TS207.53;TQ457.22;TS272 文献标识码:C 文章编号:1004-8456(2009)06-0501-04

卫生部关于新资源食品管理有关问题的批复

卫监督函〔2009〕280号

浙江省卫生厅:

你厅《关于新资源食品管理有关问题的请示》(浙卫〔2009〕19号)收悉。经研究,批复如下:

一、使用已经卫生部公告批准的新资源食品为原料生产食品,必须按照批准的要求使用新资源原料,其产品上市前无需报卫生部审核批准。

二、2009年6月1日起,使用已经卫生部批准的新资源食品从事生产经营活动的企业,应当按照《中华人民共和国食品安全法》相关规定执行。

此复。

二〇〇九年六月二十六日