

实验技术与方法

食品中甲胺磷残留量的固相萃取气相色谱法测定与分析研究

张金虎 林 荆 林谷园 吴文凡 赵建晖 陈 辉

(福清出入境检验检疫局,福建 福清 350300)

摘 要:目的 建立 GC/FPD/固相萃取法测定食品中的甲胺磷残留量。方法 样品经乙酸乙酯或乙腈均质提取,硅胶柱净化,GC/FPD 进行测定,以保留时间定性,外标法定量。结果 甲胺磷的峰面积与其浓度有着良好的线性关系,相关系数为0.999 0,最低检测限为 0.01 mg/kg($S/N \geq 10$),样品回收率在 75.5%~99.6%之间,相对标准偏差 $RSD \leq 7.9\%$ 。结论 该方法操作简便快速、重现性好、净化效果好且成本低,能够满足食品中甲胺磷检测的要求。

关键词:色谱法;气相;固相萃取;甲胺磷;有机磷化合物;食品

Determination of Methamidophos Residues in Foods by GC/FPD/SPE

ZHANG Jin-hu, LIN Jing, LIN Gu-yuan, WU Wen-fan, ZHAO Jian-hui, CHEN Hui

(Fuqing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Fujian Fuqing 350300, China)

Abstract : Objective To establish a GC/FPD/SPE analytical method for the determination of methamidophos residues in foods.

Method Samples were homogenized and extracted by ethyl acetate or acetonitrile, purified by LC-Si SPE, detected by GC/FPD, qualitation by retention time and quantitation by external standard. **Results** There was a good linearity between the peak area of methamidophos and its concentration, and the correlation coefficient was good ($r = 0.999\ 0$). The limit of detection was 0.01 mg/kg ($S/N \geq 10$), the recoveries of standard addition were generally in the range of 75.5%~99.6% and $RSD \leq 7.9\%$.

Conclusion GC/FPD/SPE method is effective, fast, accurate, low cost and could meet the requirements for the determination of methamidophos residues in foods.

Key words: Chromatography; Gas; Solid Phase Extraction; Methamidophos; Organophosphorus Compounds; Food

随着科学技术的发展,农药化学品的种类越来越多,随之而来的农药残留现象也日益突出。欧盟、美国、日本、加拿大等发达国家或地区出于维护本国经济利益和保护人民身体健康的需要,对进出口食品中农药残留的限量越来越低,要求越来越严格,限制我国食品出口的贸易技术壁垒逐渐形成。自2008年“毒饺子”事件以来,有机磷农药的检测成为重点,其代表农药甲胺磷(methamidophos)的检测首当其冲^[1]。

甲胺磷是一种有机磷杀虫剂,水溶性极强,所以如何消除样品中水份的影响以及色素和油脂的干扰是甲胺磷检测中的难点。根据文献报道^[2-4],甲胺磷的检测主要靠无水硫酸钠去除水分,活性炭吸附色素,但这种方法操作复杂,溶剂消耗大,且不能消除豆类蔬菜及肉制样品中的油脂基质影响。

为了严把检验检疫关,提高通关效率,更好地为我国食品出口提供技术支持,维护“中国品牌”形象,需要建立一种快速且净化效果好的检测食品中甲胺磷残留的方法。

本文建立的测定食品中甲胺磷残留量的方法,采用固相萃取柱净化,气相色谱/火焰光度检测器(GC/FPD)检测,能够有效去除色素、油脂等杂质,大大消除基质干扰,效果良好。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪 Agilent 7890A/FPD, Agilent 7683B series 自动进样器;离心机 TDL-40B(上海安亭);漩涡混合器 XW-80A(上海精科);高速分散器(德国 IKA) T-18;旋转蒸发仪 R 系列(上海申生);分析天平,感量 0.0001g (SARTORIUS) BP211D;天平 BH-600,感量 0.01 g (上海英展)。

乙酸乙酯、乙腈均为分析纯(国药集团)。丙酮为色谱纯(德国 MERCK 公司)。无水硫酸钠为分析纯,于650℃下灼烧4小时后贮存于干燥器中备用。LC-Si SPE 小柱(0.5 g/6 ml,美国 SEPULCO 公司)。甲胺磷(methamidophos)标准品,纯度为 96.5%(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。色谱柱:HP-1(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm,美国 Agilent 公司)。

1.2 标准溶液制备

作者简介:张金虎 男 助理工程师 硕士生

准确称取甲胺磷标准品 10.0 mg 于 50 ml 烧杯中,用少量丙酮溶解并定容到 100 ml 容量瓶中,混匀,浓度为 100 $\mu\text{g/ml}$ (该溶液可在冰箱中 - 18 $^{\circ}\text{C}$ 保存 12 个月)。根据实际需要再将其配成适当浓度的标准工作溶液。

1.3 仪器条件

色谱柱:HP-1(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm ,Max

325 $^{\circ}\text{C}$),进样口温度 220 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度:250 $^{\circ}\text{C}$ 。升温程序:炉温 100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 180 $^{\circ}\text{C}$,再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。色谱图见图 1。载气:高纯氮气 60 ml/min;助燃气:高纯氢气 75 ml/min、高纯空气 100 ml/min。进样方式:不分流进样;进样量:2.0 μl ;柱流量:2.0 ml/min。

1.4 试验方法

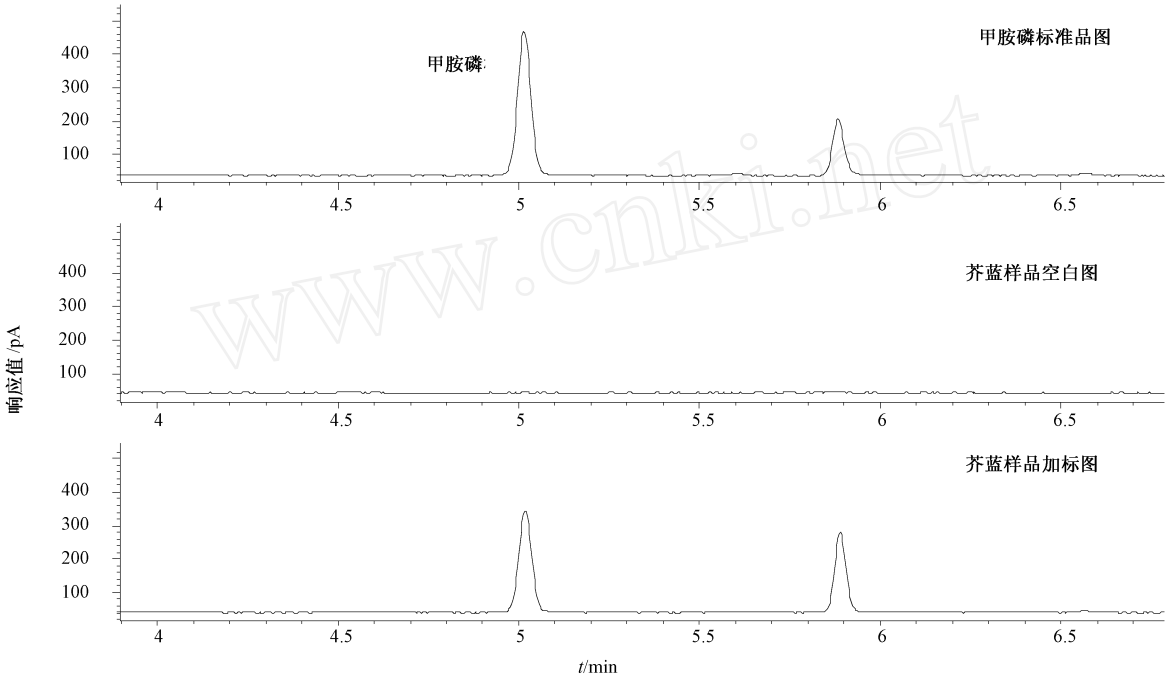


图 1 甲胺磷标准品、芥蓝样品空白和芥蓝样品加标色谱图

芥蓝 称取样品 5.0 g 于 50 ml 塑料离心管中,先加入 20 ml 乙酸乙酯,再加入 10 g 无水硫酸钠,分散提取 1 min,再用 10 ml 乙酸乙酯清洗均质头,合并提取液,3 500 r/min 离心 5 min,上清液转入鸡心瓶中,残渣再用 20 ml 乙酸乙酯漩涡振荡器洗涤,3 500 r/min 离心 5 min,上清液并入鸡心瓶中,40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴浓缩至近干,然后用乙酸乙酯 2.5 ml $\times$ 2 次漩涡振荡器洗涤。过经 5 ml 乙酸乙酯活化过的硅胶柱(LC-Si 0.5 g/6 ml),待洗涤液流完接近硅胶柱填料顶端时,再用乙酸乙酯洗涤,弃去前 10 ml 洗液,继续用乙酸乙酯淋洗并收集 13 ml 于 15 ml 刻度玻璃离心管中,40 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹近干,乙酸乙酯定容至 1.0 ml,上机测试。

大豆 称取粉碎样品 3.0 g 于 50 ml 塑料离心管中,加入 20 ml 乙腈,分散提取 1 min,再用 10 ml 乙腈清洗均质头,合并提取液,3 500 r/min 离心 5 min,上清液转入鸡心瓶中,40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴浓缩至近干,然后用乙酸乙酯 2.5 ml $\times$ 2 次漩涡振荡器洗涤。过柱操作步骤同“芥蓝方法中过柱步骤”。

猪肉 称取粉碎猪肉 3.0 g 于 50 ml 塑料离心管中,先加入 20 ml 正己烷饱和乙腈,再加入 10 g 无

水硫酸钠,分散提取 1 min,再用 10 ml 正己烷饱和乙腈清洗均质头,合并提取液于离心管中,加入 10 ml 乙腈饱和和正己烷涡旋,3 500 r/min 离心 5 min,弃去正己烷层,乙腈层转入鸡心瓶中,40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴浓缩至近干,然后用乙酸乙酯 2.5 ml $\times$ 2 次漩涡振荡器洗涤。过柱操作步骤同“芥蓝方法中过柱步骤”。

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择

甲胺磷在乙腈和乙酸乙酯中均有较好的溶解度。乙酸乙酯和乙腈作为一种提取溶剂在残留检测方面得到广泛应用^[5]。本文选取乙酸乙酯作为芥蓝的提取溶剂,样本含水量较大,采用先加入提取溶剂可以保证样本与试剂充分混合,再加入无水硫酸钠既可以使无水硫酸钠充分吸收样品中的水分,同时可以提高研磨性,还可避免先加入的无水硫酸钠与样品中的水分作用变成固体块状,影响均质提取的操作。而对于大豆等样品,由于样本中含有植物油脂,乙腈对植物油的饱和度较低,利于在提取目标农药的同时,保证后面操作中植物油过多引起的麻烦。对于猪肉等样品,其含有大部分的肌肉不利于研磨,

采用穿透力更强的乙腈提取,再配以无水硫酸钠辅助研磨,可以保证提取的分散性和充分性。

2.2 净化条件的选择

芥蓝样品中的主要杂质为叶绿素、叶黄素和脂肪酸等,传统的净化方法主要是使用 Carb 柱去除色素,氨基柱去除脂肪酸等^[6]。大豆中的主要杂质为植物油脂,猪肉中的主要杂质为动物油脂,主要方法为使用 C₁₈柱等物质除杂。

硅胶柱的保留机理是强极性作用,未键合的活性硅胶具有相当的酸性,适合用来分离结构相似的化合物。在非极性溶剂中的分析物萃取过程中,逐步添加极性改性剂的浓度,渐进提高溶剂的极性,可以得到更加完美的萃取结果和回收率。常用的极性改性剂有四氢呋喃(THF)、乙酸乙酯等。

本文采用固相萃取净化的方法,使用乙酸乙酯作为淋洗剂,既可以使样品中的色素和油脂等杂质随先前收集的废液弃去,最大限度地避免了色素、油脂等基质背景的干扰,提高了净化效果,同时结合硅胶柱的特点,还可以得到理想的萃取效果和回收率。

2.3 收集液体积的确定

经过多次比较试验,在收集的前 10 ml 弃去液中几乎不含有目标农药,当大于 10 ml 时,随着收集液体积的增大,目标农药的含量逐渐增加。而在收集的浓缩液中,发现前 13 ml 收集液中含有大部分目标农药,体积大于 13 ml 以后,收集液中几乎没有目标农药的存在。因此本方法选定弃去液体积为 10 ml,收集液体积为 13 ml。收集液体积和农药回收率关系见图 2。

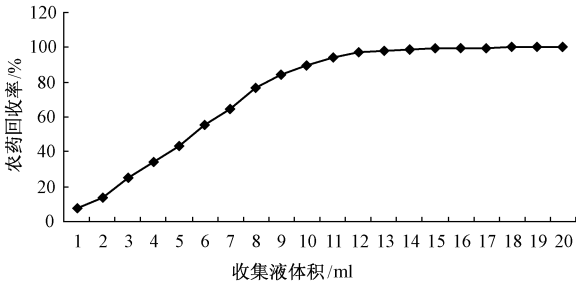


图 2 收集液体积和农药回收率关系

2.4 标准工作曲线

在确定的色谱条件下,标准工作液各浓度梯度分别进样 2.0 μ l,甲胺磷在 0.01 ~ 0.20 mg/kg 内含量与其峰面积呈良好的线性关系,线性方程为 $y = 138x - 15.187$,相关系数为 0.999 0。

2.5 方法检出限

采用空白样品添加试验确定方法的测定低限。以不含甲胺磷的芥蓝、大豆和猪肉作为空白样品添

加甲胺磷标准溶液。当样品中甲胺磷添加浓度为 0.01 mg/kg 时,按照本方法实验室内平行 10 次测定结果,其色谱峰的信噪比(S/N)大于等于 10,因此确定方法测定低限为 0.01 mg/kg,满足食品中甲胺磷检测灵敏度的要求。

2.6 添加回收率和精密度

通过向空白样品中添加甲胺磷标准溶液,采用外标法定量,来验证方法的回收率。每个添加水平重复测定 10 次。在添加浓度 0.01、0.02、0.10 mg/kg 范围内,3 种食品中甲胺磷回收率在 75.5 % ~ 99.6 % 之间,相对标准偏差 $RSD \leq 7.9 \%$,技术指标满足化学分析的要求。添加回收率和精密度见表 1。

表 1 食品中甲胺磷添加回收率和精密度
($n = 10$)

样品名称	添加浓度(mg/kg)	平均回收率(%)	RSD(%)
芥蓝	0.01	75.5 ~ 80.8	6.7
	0.02	81.3 ~ 87.5	5.2
	0.10	84.7 ~ 99.6	5.8
大豆	0.01	80.9 ~ 88.8	5.4
	0.02	80.2 ~ 91.7	5.9
	0.10	83.7 ~ 92.5	4.8
猪肉	0.01	76.2 ~ 89.2	7.9
	0.02	78.9 ~ 85.4	6.0
	0.10	78.4 ~ 85.0	5.6

3 结论

本方法选择了 FPD 检测器,充分发挥了其高选择性的优点;选用固相萃取净化,最大限度地消除杂质背景的干扰,提高了该分析方法的准确性,同时减少了对仪器的污染。该方法操作简便快速、重现性好、净化效果好且成本低,可为我国食品出口和应对国际贸易技术壁垒提供技术支持。

参考文献

[1] 毒饺子事件中日分歧依旧,食品贸易额锐减三成[DB/OL]. [2008 - 4 - 14]. <http://mranz.cnca.gov.cn/caitbbs/topic.jsp?forumID=61&topic=145>.

[2] 廖怀平,肖伦,张鹏,等.毛细管气相色谱法同时检测水果蔬菜中的多种残留有机磷农药[J].中国卫生检验杂志,2006,6(16):682-683.

[3] 柴松贤,唐光传.气相色谱法测定蔬菜中甲胺磷残留量[J].黑龙江环境通报,2005,3(29):32-33.

[4] 贾薇,于晓英,迂君,等.气相色谱-质谱法检测蔬菜中甲胺磷[J].中国卫生检验杂志,2002,12(6):688-688.

[5] JAP-162 乙酰甲胺磷和甲胺磷的检测方法[S].

[6] 宋淑玲,李重九,饶竹.蔬菜农药多残留检测中主要干扰物的研究[J].分析测试学报,2007,9(26):215-217.

[收稿日期:2009 - 03 - 11]

中图分类号:R15;O657.71;IQ453.22

文献标识码:B

文章编号:1004 - 8456(2009)06 - 0508 - 03