

气相色谱-氮磷检测法测定贝类产品中残留的三唑磷

黄冬梅, 钱蓓蕾, 于慧娟

(中国水产科学研究院东海水产研究所 农业部水产品质量监督检验测试中心, 上海 200090)

摘要:建立了气相色谱-氮磷检测器测定贝类产品中三唑磷残留量的方法。采用 HP-5 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)分离。采用二氯甲烷提取、正己烷去脂和反萃取的方法处理样品。方法的线性范围为 0.05 ~ 10 μg/L,检测限为 10 μg/kg,回收率高于 80%,相对标准偏差低于 10%。

关键词:气相色谱(GC);三唑磷(triazophos);贝类产品(shellfish)

中图分类号:O658 文献标识码:B 文章编号:1000-8713(2007)06-0953-02 栏目类别:技术与应用

三唑磷(triazophos)是一种有机磷杀虫剂,具有强烈的触杀和胃毒作用,主要用于防治多种害虫,是国内目前应用较为普遍的有机磷农药。三唑磷毒害作用较大,对滩涂生态环境和自然环境破坏较严重,因此我国已明令禁止在滩涂养殖中使用三唑磷。目前三唑磷在水产行业主要用作清涂和清塘,以确保贝类在养殖过程中的健康生长。由于三唑磷的不规范使用,常常会使贝类中三唑磷含量超标,给贝类的食用安全性带来危害。为加强食品的安全管理,世界各国均对三唑磷在食品中的最大残留量(MRLs)进行了规定,欧盟将三唑磷的最大残留限量规定为 20 μg/kg。目前报道的生物体中三唑磷残留的检测方法有气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[1,2]和气相色谱法^[3-5]。这些方法各有利弊。徐继林等^[1]建立了 GC-MS 测定贝类中三唑磷残留量的方法。该方法灵敏度虽很高,但样品前处理方法复杂,测定周期长,测定一个样品需要 3 d 的时间,不适合三唑磷的监控分析。徐莹^[3]用气相色谱法测定生物体中的三唑磷的残留量。该方法样品处理简单,样品经二氯甲烷提取后未经净化、浓缩,直接进样分析。但提取液颜色深,易污染色谱柱,且本底干扰大。本文针对贝类产品含水量高、贝肉带有颜色等特点建立了适合于贝类产品中微量三唑磷的测定方法。该方法灵敏度高,重现性好,可满足国内外贝类产品中三唑磷残留量检测的要求。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Agilent 6890 气相色谱仪,配有氮磷检测器和自动进样器。

乙腈、甲醇、二氯甲烷、正己烷均为色谱纯,三唑磷标准品的纯度不低于 98%(上海农药鉴定所)。

1.2 样品制备

用刀将贝壳打开,将贝肉收集于烧杯中,用均质机均质后冰冻保存。

1.3 样品的提取和净化

称取样品 10 g(精确到 0.01 g),置于 50 mL 离心管中,加入 30 mL 二氯甲烷,均质机中均质 1 min 后于 4 000 r/min 下离心 5 min。将二氯甲烷层转移至 100 mL 梨形瓶中,再用 20 mL 二氯甲烷重复提取两次,合并二氯甲烷提取液于梨形瓶中,于 35 ℃ 水浴中减压蒸发至近干。

向梨形瓶中加入 10 mL 水-甲醇(体积比为 20:80)溶解残留物并将此液倒入 50 mL 离心管中,向离心管中加 10 mL 正己烷,振荡混合 1 min 后,于 4 000 r/min 下离心 5 min。去除正己烷层,再向离心管中加 10 mL 正己烷,重复去脂一次。将下层溶液转移至梨形瓶中,于 45 ℃ 水浴中减压蒸发至无馏出液。

向梨形瓶中加入 15 mL 5% 氯化钠水溶液溶解残渣,并转移至 50 mL 离心管中,向离心管中加入 20 mL 正己烷,振荡 5 min,于 4 000 r/min 下离心 5 min。吸取正己烷层至梨形瓶中,再向离心管中加入 20 mL 正己烷,重复提取两次。合并正己烷层,于 35 ℃ 水浴中减压蒸发至干,用 1 mL 正己烷溶解残渣,供气相色谱分析。

1.4 色谱分析条件

色谱柱为 HP-5(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),进样口温度为 280 ℃,氮磷检测器温度为 300 ℃,以氮气为载气,载气流速为 1.3 mL/min,氢气流速为 3.0 mL/min,空气流速为 60 mL/min,尾吹气流速为 5.0 mL/min。H₂ 时间程序 0 min 关,3 min 开。校正补偿 50 pA。程序升温:初始温度为 150 ℃,保持 3 min 后以 10 ℃/min 速率升至 280 ℃,保持 3

min。不分流进样,进样量 1 μL。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法的选择

2.1.1 提取剂

贝类样品除水分含量高外,其贝肉还带有颜色,且品种不同颜色也不同。这些都给三唑磷的提取和分析测定带来了麻烦。为了能够将残留在贝类产品中微量的三唑磷高效率地提取出来,采用乙腈、二氯甲烷、丙酮等溶剂作提取剂进行提取效率对比。结果发现用乙腈作提取试剂时,本底干扰较大。而由于基质的影响,实际样品中的三唑磷的保留时间比其标准溶液滞后 0.2~0.3 min,因而基质效应影响了三唑磷的定性分析。丙酮提取三唑磷的效率不如二氯甲烷;二氯甲烷的提取效率最高,因此本文选择二氯甲烷作为三唑磷的提取剂。

2.1.2 净化方法

贝类样品经二氯甲烷提取后需经浓缩、净化才能用气相色谱分析,否则会因杂质含量太高、本底有干扰而影响三唑磷的定性与定量。净化方法大多采用固相柱萃取净化法或液-液萃取净化法。本实验重点研究了液-液萃取净化方法,利用正己烷既溶解被测物三唑磷,又溶解脂肪和杂质的特性,选择不同的介质(见表 1),利用溶解度的差异,采用两次净化方法,达到去除杂质的目的。

表 1 正己烷在不同介质中对三唑磷的提取率($n=4$) * %			
第一次净化介质		第二次净化介质	
甲醇-水 (80:20)	甲醇-水 (50:50)	水溶液	5% 氯化钠溶液
2.9	50.5	92.9	94.2

* 溶液体积为 10 mL,空白样品中三唑磷的加入量为 5 ng。

2.2 方法的评价

2.2.1 加标回收率、精密度

对阴性样品(缢蛭、泥螺、青蛤、牡蛎)进行不同加标水平(10 μg/kg 和 40 μg/kg)试验,以考察方法的准确度和精密度,每个加标水平做 4 个平行样,测定 3 批,加标回收率及批间精密度测定结果见表 2。

2.2.2 线性关系及方法的检出限

用正己烷作溶剂,将三唑磷配制成适当浓度的标准溶液,按上述色谱条件进行分析,三唑磷在 0.05~10 μg/L 范围内,其质量浓度(X)与峰面积(Y)呈线性关系,相关系数为 0.999 7,回归方程为 $Y=0.88+0.49X$ 。

以 3 倍信噪比为基准,经实际加标测得三唑磷在贝类样品中的最低检出限为 10 μg/kg。

表 2 样品中添加三唑磷的回收率和精密度测定结果($n=4$)

样品	添加水平/ (μg/kg)	平均测得值/(μg/kg)			平均回收率/ %	RSD/ %
		第一批	第二批	第三批		
缢蛭	10	8.3	9.2	8.7	87.3	5.2
	40	36.5	37.3	38.5	93.6	2.7
泥螺	10	9.0	8.5	9.5	90.0	5.6
	40	37.8	38.3	36.9	94.2	1.9
青蛤	10	8.3	9.5	8.9	89.0	6.7
	40	34.1	36.7	37.1	89.9	4.5
牡蛎	10	9.3	8.1	8.7	87.0	6.9
	40	35.2	36.7	37.3	91.0	3.0

2.3 样品分析

从浙江某养殖基地取 4 种贝类(缢蛭、泥螺、泥蚶、文蛤),每个品种取 4 个样品,按“ 1.3 ”节、“ 1.4 ”节所述方法进行三唑磷残留量检测,测定结果为缢蛭、泥蚶、文蛤样品均为阴性,4 个泥螺样品中 3 个为阴性,1 个为阳性,三唑磷的含量为 35 μg/kg。泥螺空白样品、泥螺加标样品及泥螺样品谱图见图 1。

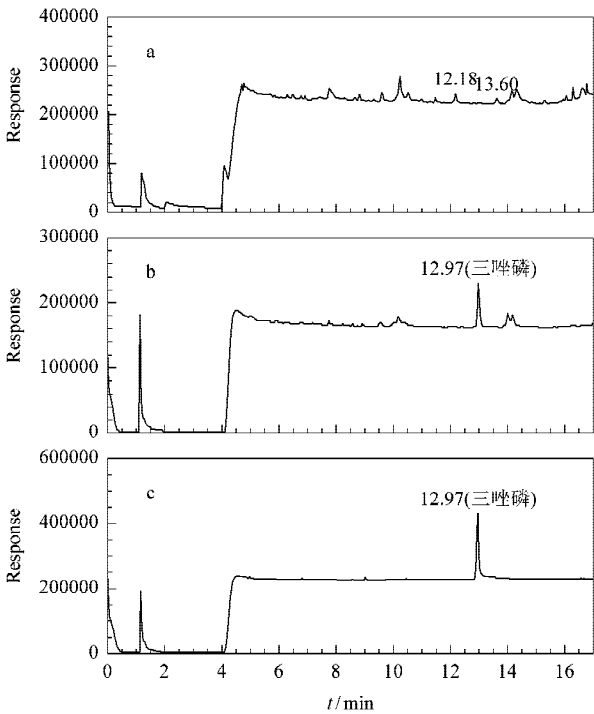


图 1 (a)泥螺空白样品、(b)泥螺加标样品和 (c)泥螺阳性样品谱图

参考文献:

[1] 徐继林,严小军,王国良,薛超波. 海洋环境科学, 2004, 23 (4): 53
[2] 薛超波,刘慧慧,王国良,徐继林. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(5): 522
[3] 徐莹. 中国环境监测, 2003, 19(6): 14
[4] 钟志,刘琴,顾蓓乔,刘士忠,郭远明,陈雪昌. 浙江海洋学院学报:自然科学版, 2006, 25(2): 196
[5] 赵秋香,郑志雯,张峥,冯德雄,胡国昌,周华,陈文锐. 理化检验-化学分册, 2004, 40(3): 150