

固相微萃取与气相色谱联合法 测定大蒜素熏蒸小麦后残留*

鲁玉杰 仲键峰

(河南工业大学粮油食品学院 450052)

摘 要 利用固相微萃取与气相色谱联合技术研究了植物源农药大蒜素熏蒸小麦后不同时间后在小麦中残留。结果表明在不散气的情况下,熏蒸 1 d 的大蒜素残留量为 6.210 $\mu\text{L} / \text{L}$,而熏蒸 6 d 大蒜素残留量为 1.541 $\mu\text{L} / \text{L}$ 。相同熏蒸时间时,散气时间越长,大蒜素残留量下降的越多。在散气时间达到 16 d 后,无论熏蒸时间的长短,大蒜素的残留量均在 0.05 $\mu\text{L} / \text{L}$ 之下。

关键词 固相微萃取 气相色谱法 小麦 大蒜素

大蒜素是百合科葱属植物蒜的有效成分之一,其化学名为三硫二丙烯,现已人工合成。由于副作用小,临床上广泛用于抗菌杀菌,降血脂,预防肿瘤,抗衰老等^[1]。研究表明大蒜油对几种储粮害虫均有驱避、触杀、种群抑制、熏蒸作用,尤其以熏蒸作用最为明显^[2-4]。大蒜精油能够杀死印度家蝇 *Musca domestica nebulosa* 和谷斑皮蠹 *Trogoderma granaryum*^[5],并能有效地驱避德国小蠊 *Blattella germanica* 的成虫^[6]。大蒜油的有效成分为二烯丙基三硫醚,与大蒜素的化学成分一致。研究表明大蒜素对几种主要的储粮害虫具有明显的熏蒸作用^[7]。可以作为一种新的植物源熏蒸剂而开发。在实际应用时必须考虑到大蒜素在粮食中的穿透作用以及熏蒸后在粮食中的残留和粮食对大蒜素的吸附作用。目前还没有大蒜素熏蒸粮食后残留的报道。本研究利用目前广泛用于农药残留分析的固相微萃取技术结合气相色谱技术分析大蒜素熏蒸小麦后的残留,为开发大蒜素杀虫剂提供理论依据,对于开发绿色储粮和保证粮食安全具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

GC - 2010 气相色谱仪(日本岛津,CLASS GC - 10 工作站);毛细管柱 123 - 5032 DB - 5 (0.32 mm \times 30 m, 0.25 μm , 美国 Agilent 公司);FID 检测器;普莱克斯高纯氮(河南生产);SGK - 2LB 低

噪音空气泵及 SGH - 300 高纯氢发生器(北京生产)。固相微萃取装置(美国 Supelco 公司);萃取头:100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)固相涂层。Parafilm 封口膜(美国 Parafilm 公司)。HJ 数显恒温磁力搅拌器(常州生产),300 mL 熏蒸瓶。纯度 98.5%大蒜素(江苏生产)。

1.2 供试大蒜素

大蒜素购自江苏南生产,其主要成分为二烯丙基三硫醚,经气相色谱鉴定其纯度为 98.5%。

1.3 标准曲线的制作条件

用 300 mL 的点滴瓶作为熏蒸瓶,先将磁子放入熏蒸瓶内,之后将滤纸条(宽 \times 长 = 1 cm \times 9 cm)贴在封口膜上,使滤纸条在瓶内悬挂,用微量进样器向滤纸条上滴加定量大蒜素,用封口膜将瓶口迅速密封。

在滤纸条上滴加不同剂量的大蒜素,使熏蒸浓度分别为 0.01 $\mu\text{L} / \text{L}$ 、0.05 $\mu\text{L} / \text{L}$ 、0.1 $\mu\text{L} / \text{L}$ 、0.2 $\mu\text{L} / \text{L}$ 、0.5 $\mu\text{L} / \text{L}$ 、1 $\mu\text{L} / \text{L}$ 、2 $\mu\text{L} / \text{L}$ 。为了使大蒜素的挥发性充分释放和气体均匀分布在熏蒸瓶中,在室温(25 ~ 30 $^{\circ}\text{C}$)下用磁力搅拌器低速搅拌 1 h。之后进行固相微萃取操作。

1.4 样品的处理方法

在熏蒸瓶内加入约占瓶体积一半的小麦(110 g),其它条件同 1.2(不搅拌)。在前期的模拟实仓熏蒸实验时,发现米象的 LC₉₅在 6 种供试害虫(米

* 通讯地址:郑州嵩山南路 140 号

象 *Sitophilus Motschulsky* Linnaeus、玉米象 *S. zeamais Motschulsky*、谷蠹 *Rhyzopertha donminica* Fabricius、赤拟谷盗 *Tribolium castaneum* Herbst、锯谷盗 *Oryzaephilus surinamensis* Linnaeus 和锈赤扁谷盗 *Cryptolestes ferrugineus* Stephens) 中是最大的, 为 614.96 $\mu\text{L} / \text{L}$, 因此设小麦样品的熏蒸浓度为 615 $\mu\text{L} / \text{L}$ 。分别熏蒸 1 d、2 d、3 d、4 d、5 d、6 d, 将熏蒸瓶置于温度 28 ± 1 、相对湿度 75 % ± 5 % 的全黑暗养虫室内(使其同前期实验条件一致)。熏蒸后即打开瓶塞散气, 并且每天定时进行固相微萃取操作。

1.5 固相微萃取操作

先将萃取头插入气相色谱进样口中, 300 活化并进行空白表面热解吸, 直至无色谱峰出现, 基线稳定。

在室温(25 ~ 30) 下, 待密封的标准品和样品的熏蒸瓶内气体达到动态平衡后, 将萃取针插进熏蒸瓶, 伸出萃取纤维头, 使其暴露于样品的顶部进行萃取。平衡 10 min 后将纤维缩回针管, 迅速将针管完全插入气相色谱的气化室内并推出纤维热解吸 1 min, 同时启动气相色谱仪检测样品待解吸完成后, 缩回纤维头, 并进行色谱分析。

1.6 气相色谱条件

根据国家药品标准含量测定条件进行试验, 具体色谱分析条件如下: 进样口温度 120 ; 载气流速 1.6 mL / min ; 检测器温度 180 ; 柱温: 程序升温, 初温 60 保持 3 min, 然后以 40 / min 升至 140 , 保持 10 min ; 分流进样, 分流比 5 % 。补足气流速 25 mL / min ; 氢气 30 mL / min ; 空气 300 mL / min。

2 结果与分析

2.1 大蒜素的标准曲线

以大蒜素的熏蒸浓度($\mu\text{L} / \text{L}$) 为横坐标 x , 标准品的峰面积为纵坐标 y , 如图 1 所示, 得线性回归方程: $y = 10000000x + 37705$, $R^2 = 0.9981$ 。结果表明: 大蒜素在 0.01 $\mu\text{L} / \text{L}$ ~ 2 $\mu\text{L} / \text{L}$ 范围内, 浓度与峰面积呈良好的线性关系。

2.2 不同熏蒸时间内不散气时大蒜素在小麦中的残留量的变化

大蒜素熏蒸后不散气时大蒜素残留量在随熏蒸时间的延长而降低(图 2)。在不散气的情况下, 熏蒸 1 d 后大蒜素残留量为 6.210 $\mu\text{L} / \text{L}$, 而熏蒸 6 d 大蒜素残留量为 1.541 $\mu\text{L} / \text{L}$, 当熏蒸时大蒜素浓度为 615 $\mu\text{L} / \text{L}$, 密闭熏蒸不同时间后, 大蒜素残留浓

度显著下降, 可见小麦对大蒜素有很强的吸附作用。

2.3 不同熏蒸时间内散气不同时间大蒜素在小麦中的残留量的变化

相同熏蒸时间时, 散气时间越长, 大蒜素残留浓度下降的越多, 结果如图 3 所示。熏蒸 1 d, 散气 4 d, 大蒜素残留量为 0.44 $\mu\text{L} / \text{L}$; 而熏蒸 6 d, 散气 4 d, 大蒜素残留量为 0.13 $\mu\text{L} / \text{L}$ 。熏蒸 1 d, 散气 16 d, 大蒜素残留量为 0.04 $\mu\text{L} / \text{L}$; 而熏蒸 6 d, 散气 16 d, 大蒜素残留量为 0.01 $\mu\text{L} / \text{L}$ 。熏蒸 1 d, 散气 24 d, 大蒜素残留量为 0.01 $\mu\text{L} / \text{L}$; 而熏蒸 6 d, 散气 24 d, 大蒜素残留量为 0.01 $\mu\text{L} / \text{L}$ 。在散气时间达到 16 d 后, 无论熏蒸时间的长短, 大蒜素的残留量均在 0.05 $\mu\text{L} / \text{L}$ 之下。

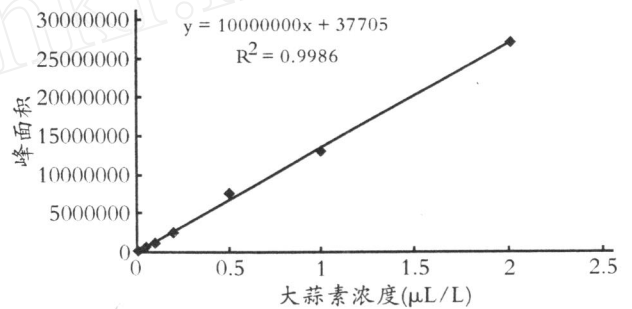


图 1 大蒜素浓度与峰面积之间的关系

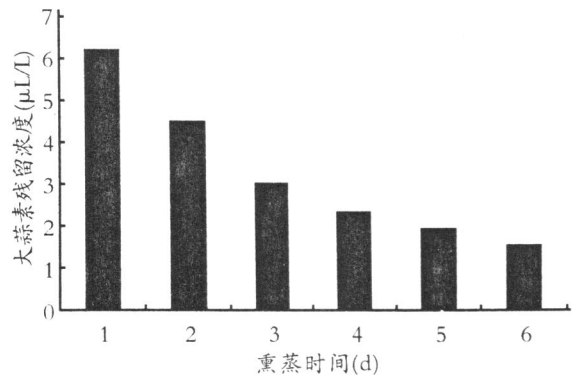


图 2 大蒜素不同熏蒸时间后不散气在小麦中的残留

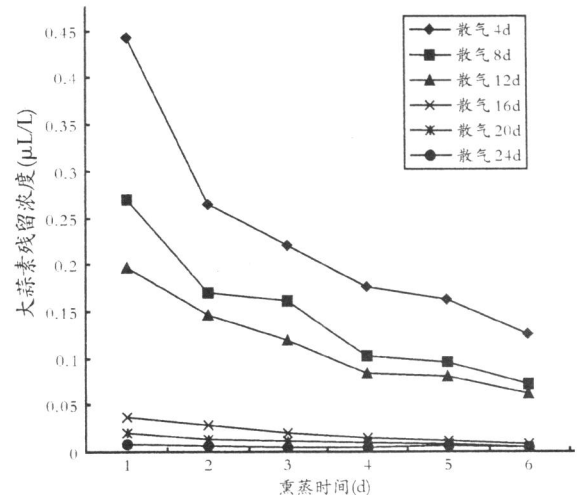


图 3 不同散气时间下熏蒸时间对大蒜素在小麦中残留量的比较

3 讨论

目前原粮农药残留国标中,稻丰散(phenthoate)(GB 16333 - 1996)、乐果(dimethoate)(GB 5127 - 1998)、灭草松(bentazone)(GB 16333 - 1996)最高残留限量(MRL)均为 0.05 mg / kg,在国家列出的 79 种农药中算是最低的^[8]。大蒜素散气到了一定的时间后,其残留量仅为 0.01 mg / kg ($\mu\text{L/L}$),低于以上农药。说明了大蒜素在粮食中的残留较低,可以作为一种潜在的植物源农药开发。大蒜素的开发对于保证我国绿色储粮和粮食的安全具有十分重要的社会意义和实践价值。

大蒜素的熏蒸浓度施用偏高,如果利用缓释技术,将明显降低施药量,延长熏蒸时间。目前在储粮害虫防治中所用的缓释技术大多为物理隔离技术,而化学缓释技术应用不多见。如果利用熏蒸剂本身的活性基团,在不破坏原化学结构条件下,自身缩聚或与天然高分子或合成高分子直接或间接的化学结合,可形成能逐步降解的新的分子农药。化学缓释技术的开发有可能成为延长储粮保护期和降低残留的新手段^[9]。以后在大蒜素熏蒸剂开发中重点研究其有效的缓释技术。

参 考 文 献

1 贾江滨.大蒜化学成分研究进展[J].广东药学,1999,9

(1):1~5

2 Ho S H, Koh L, Ma Y, et al. The oil of garlic, *Allium sativum* L. (Amaryllidaceae), as a potential grain protectant against *Tribolium castaneum* (Herbst) and *Sitophilus zeamais* Motsch [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 1996, 9:41~48

3 鲁玉杰,刘凤杰.利用大蒜和芦荟提取物防治几种储粮害虫的研究[J].*粮食储藏*,2003,32(3):13~17

4 吕建华,等.大蒜挥发油对米象成虫的控制作用[J].*粮食储藏*,2006,35(1):18~21

5 Bhatnagar - Thomas P L, Pal P K. Studies on insecticidal activities of garlic oil, Differential toxicity of the oil to *Musca domestica* nebulosa Fabr and *Trooderma granarium* Everts [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 1974, 11:110~113

6 Schoonhoven L M, Jermy T. A behavioral and electrophysiological analysis of insect feeding deterrents [J]. *The Netherlands*, 1977, 10: 16 - 18

7 仲建峰,鲁玉杰,李兴奎等.大蒜素对储粮害虫的熏蒸作用[J].*河南农业大学学报*,2007 41(4):442~446

8 叶纪明,何艺兵,陶传江.中国农药残留量国家标准情况介绍[J].*农药科学与管理*,2000,21(4):20~23

9 胡刚,徐汉虹,胡林.储粮害虫熏蒸剂和防护剂的研究概况[J].*安徽大学学报(自然科学版)*,2001,25(4):95~100

(收稿日期:2008 12 15)

DETERMINATION OF ALLITRIDUM RESIDUES IN WHEAT AFTER DIFFERENT FUMIGATION TIME BY SOLID PHASE MICROEXTRACTION/ GC

Lu Yujie Zhong Jianfeng

(School of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450052)

Allitridum residues in wheat after fumigation for different time were detected by Solid Phase Microextraction combined with GC. The results showed that allitridum residue was 6.210 $\mu\text{L} / \text{L}$ after fumigation for 1 day and was 1.541 $\mu\text{L} / \text{L}$ after fumigation for 6 days in seal condition. Under the condition that the fumigated bottles were unsealed, the allitridum residues would decrease more sufficiently with the lengthening of diffusing time even if the fumigation time was the same. When the dispersion time was more than 16 days, allitridum residue was less than 0.05 $\mu\text{L} / \text{L}$ no matter how long fumigation time was.

Keywords: solid phase microextraction, GC, wheat, allitridum