

顶空气相色谱法测定食品中溴甲烷的残留量

吴玉銮¹, 杜志峰¹, 郭新东¹, 黄金凤¹, 罗海英¹, 洗燕萍¹, 王永华²

(1. 广州市产品质量监督检验所 国家加工食品质量监督检验中心(广州), 广东 广州 510110)

(2. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510641)

摘要: 建立了以顶空气相色谱测定食品中溴甲烷残留量的方法。把样品置于密封顶空瓶中, 恒温后以顶空方式进样, 配有 μ ECD 检测器的气相色谱测定, 外标法定量。方法线性范围为 10~100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 检出限为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。添加回收率为 95.9%~102.0%, 变异系数为 3.7%~6.5%。结果表明, 该方法简单、灵敏、准确, 适合食品中溴甲烷残留量的分析。

关键词: 溴甲烷; 顶空气相色谱; 测定

中图分类号: TS201.6; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2007)08-0077-03

Determination of Bromomethane Residues in Food by Headspace Gas

Chromatography

WU Yu-luan¹, DU Zhi-feng¹, GUO Xin-dong¹, HUANG Jin-feng¹, LUO Hai-ying¹,
XIAN Yan-ping¹, WANG Yong-hua²

(1. National Centre for Quality Supervision and Testing of Processed Food (Guangzhou), Guangzhou Product Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 510110, China)(2. College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A method for the determination of bromomethane residues in food by headspace gas chromatography was developed. Samples in sealed bottles were determined by headspace gas chromatography with a μ ECD detector at constant temperature. Linear plots were obtained in range of 10~100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with the limit of detection (LOD) being of 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Besides, Recoveries ranged from 95.9% to 102.0% at fortification and the coefficients of variation were between 3.7% and 6.5%. This method was shown to be simple, sensitive and precise.

Keywords: bromomethane; gas chromatography; residue; headspace

溴甲烷 (CH_3Br), 又名甲基溴, 常温常压下为无色无味气体, 高浓度时有甜味, 微溶于水, 易溶于乙醇、乙醚、氯仿、苯、四氯化碳、二硫化碳, 加热分解生成溴化物。溴甲烷可用来杀灭线虫、杂草、昆虫、细菌、真菌和啮齿动物已有 60 多年的历史, 它具有渗透性强、杀虫效率高等特点, 已使其成为全球范围内一种非常重要而有价值的熏蒸剂^[1], 被广泛地应用于粮食贮存、运输、食品加工、蔬果消毒保存等。但由于溴甲烷对人体毒害极大, 各国规定了食品中溴甲烷残留最高限量。因此, 检测食品中的溴甲烷对保障食品安全具有积极的意义。

目前用于食品中溴甲烷残留量的检测方法多为气相色谱法^[2], 一般采用 ECD 检测器。近年来, μ ECD 检测器出现, 其检测灵敏度比 ECD 监测器要高。本文采用带 μ ECD 检测器的气相色谱仪, 结合顶空气相

色谱法测定食品中溴甲烷残留量, 对气相色谱检测条件进行了讨论分析, 寻找到了最优检测条件。此法具有处理简单, 灵敏度高, 结果准确等优点。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪 (配有 μ ECD 检测器); SHIMADZU AUW120D 电子天平; IKA RET controlv-isc 水浴恒温磁力搅拌器; Agilent 20 mL 顶空瓶, 配压口瓶盖; 1 mL 玻璃注射器。

丙酮、N,N-二甲基甲酰胺均为分析纯 (广州化学试剂厂); 溴甲烷气体 (佛山市科的气体化工有限公司, 纯度 $\geq 99\%$)。

1.2 标准溶液的配制

1.2.1 标准贮备液的配制

加入 10 mL 丙酮于顶空瓶中, 压盖封口, 准确称量顶空瓶质量 m_0 (精确至 0.0001 g)。往顶空瓶内溶

收稿日期: 2007-07-27

作者简介: 吴玉銮 (1965-), 女, 高级工程师

液中通入溴甲烷气体 10 mL, 准确称量通气后顶空瓶质量 m_1 (精确至 0.0001 g)。打开封口盖, 迅速转移溶液于 100 mL 容量瓶中, 以丙酮多次洗涤顶空瓶, 合并洗涤液并定容。此标准储备液浓度为:

$$C \text{ (mg/L)} = \frac{m_1 - m_0}{100} \times 10^6,$$

式中 m_0 、 m_1 单位为 g。

1.2.2 标准使用液的配制

临用时以 N,N-二甲基甲酰胺稀释标准储备液至 1 mg/L、2 mg/L、4 mg/L、6 mg/L、10 mg/L。

1.3 样品的处理

准确称取 5 g 均匀样品 (精确至 0.01 g) 于 20 mL 顶空瓶中, 压盖封口。70 °C 恒温水浴 30 min。准确吸取 1.0 mL 顶空瓶内气体注入气相色谱仪中测定。

1.4 气相色谱检测方法

进样方式为脉冲不分流进样, 脉冲压力为 0.10342 MPa, 时间 0.30 min; 色谱柱为 Agilent DB-17MS (30 m×320 μm×0.25 μm); 载气为高纯氮气, 恒流, 流速为 1.8 mL/min; 进样口温度: 250 °C; 检测器温度: 300 °C。柱温为程序升温, 初温 40 °C, 保持 3 min 后, 以 30 °C/min 的速率升至 280 °C。

1.5 建立标准曲线

准确称取 5 份 5 g 阴性样品 (精确至 0.01 g), 分别加入 1 mg/L、2 mg/L、4 mg/L、6 mg/L、10 mg/L 浓度的标准溶液 50 μL。压盖封口, 摇匀。按 1.4 步骤检测。

2 结果与分析

2.1 不分流进样与脉冲不分流进样的比较

因为所检测的溴甲烷在食品中残留比较微量, 因而只能选择不分流进样才能达到微量检测的要求。不分流进样有两种模式: 不分流进样和脉冲不分流进样。图 1 为不分流进样标准色谱图。图 2 为脉冲不分流进样标准色谱图。

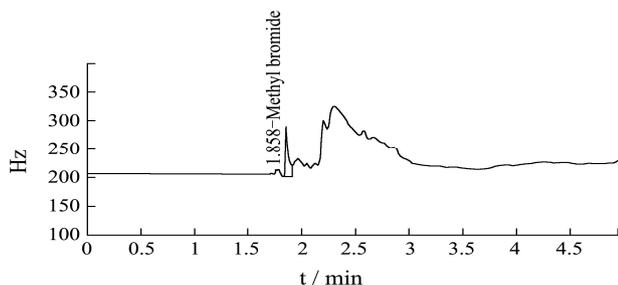


图 1 不分流进样标准色谱图

Fig.1 Chromatogram of splitless injection

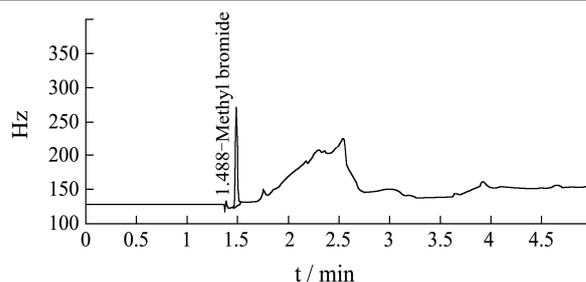


图 2 脉冲不分流进样标准色谱图

Fig.2 Chromatogram of pulsed splitless injection

从图中看出, 脉冲不分流模式进样溴甲烷的保留时间较短, 所得色谱图峰形较优。这是因为脉冲不分流模式在进样的时候, 在进样口衬管里以高压把进样的物质快速压到分析柱里面, 减少分析物质在衬管中的扩散。对于 SPME (固相微萃取) 还可以加快热解析的速度, 从而减少色谱峰拖尾的现象。而且相比于一般不分流进样, 由于脉冲进样时, 进样口压力增加, 载气流量增大, 因而会造成色谱峰前移。综合考虑, 选择脉冲不分流模式进样。

2.2 顶空进样与固相微萃取 (SPME) 的比较

SUPELCO 公司 SPME 说明书推荐小分子物质使用含碳系列的萃取头。因此, SPME 实验使用了 SUPELCO 公司 CAR/PDMS 75 μm 的萃取头。以相同浓度的标准溶液, 按 1.3 方法处理后进行气相色谱分析。图 3 为玻璃注射器顶空进样 1.0 mL 气体所得溴甲烷标准色谱图。图 4 为 SPME 所得溴甲烷标准色谱图, 热解吸时间 0.30 min。

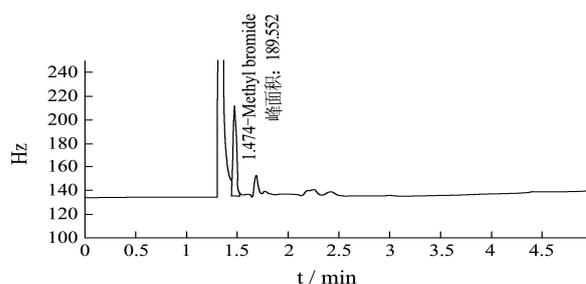


图 3 顶空进样标准色谱图

Fig.3 Chromatogram of Headspace injection

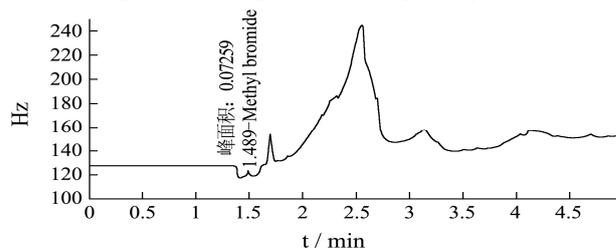


图 4 SPME 标准色谱图

Fig.4 Chromatogram of SPME

对比两张色谱图可得出, 顶空进样的检测结果要

优于 SPME, 因此, 选择顶空进样方法。

2.3 方法的线性与检出限

准确称取 5 份 5 g 阴性样品 (精确至 0.01 g), 分别加入 1 mg/L、2 mg/L、4 mg/L、6 mg/L、10 mg/L 浓度的标准溶液 50 μ L。压盖封口, 摇匀。进行气相色谱分析, 建立标准曲线。以样品含溴甲烷的量 (μ g/kg) 为 X 轴, 仪器响应的峰面值为 Y 轴, 采用线性最小二乘法拟合曲线。线性方程为 $y=1.7405x-0.1499$, 相关系数为 0.9991, 溴甲烷的检测标准曲线见图 5。由于方法中称取 5 g 样品, 因而方法检出限为 10 μ g/kg。

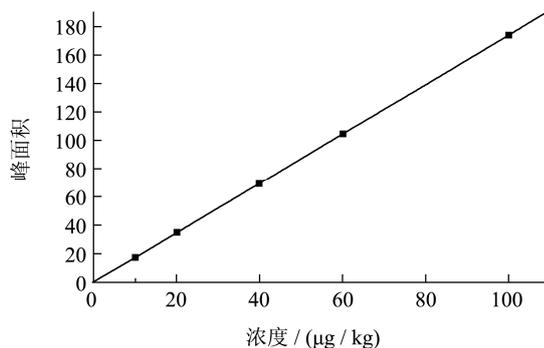


图 5 溴甲烷的检测标准曲线图

Fig.5 Standard Determination Curve of Bromomethan

2.4 方法的添加回收率和变异系数

对可能使用溴甲烷熏蒸的食品做添加回收实验, 结果如表 1。

从表 1 可知, 添加回收率在 95.9%~102.0%之间, 变异系数在 3.7%~6.5%之间。可见, 本方法具有极好的重现性和准确度。

3 讨论

建立快速、准确和灵敏的食品中溴甲烷残留物的检测方法, 对于监控食品安全具有重要意义。

在本研究中, 采用顶空气相色谱法 (μ ECD 监测

器) 测定食品中溴甲烷的残留量, 脉冲不分流进样优于不分流进样, 顶空进样较 SPME 效果好。由于本实验是以顶空进样的方法测定溴甲烷, 顶空进样受外界环境因素影响较为敏感 (如温度, 气体体积, 气体压力, 气液平衡常数等)。以阴性样品添加建立标准曲线测定样品, 使得标准曲线的测定与样品的检测经历相同的条件因素, 从而尽可能地降低或抵消处理过程中各种因素对结果产生的影响。建立标准曲线时仅在 5 g 阴性样品中加入了 50 μ L 的标准溶液, 对标准曲线与样品检测条件造成的差别可以忽略, 保持了条件的一致。结果表明, 此方法线性范围为 10~100 μ g/kg, 检出限为 10 μ g/kg, 添加回收率在 95.9%~102.0%之间, 变异系数在 3.7%~6.5%之间。添加回收率和变异系数均符合残留检测的要求。

表 1 方法回收率和精密度

Table 1 The recovery and precision of the method

样品	添加量 (μ g/kg)	次数						平均 值	变异系 数/%
		1	2	3	4	5	6		
奶粉	20	99.1	100.5	105.9	95.7	93.4	109.2	100.6	6.0
	50	95.3	99.8	108.4	94.1	90.8	93.4	97.0	6.5
	100	91.5	98.7	92.4	100.7	96.7	104.8	97.5	5.2
面粉	20	95.6	106.9	105.7	93.4	99.8	92.4	99.0	6.3
	50	97.5	96.7	107.6	100.1	93.5	95.4	98.5	5.1
	100	95.5	94.3	98.7	91.7	104.4	101.2	97.6	4.8
大米	20	91.4	100.7	95.8	99.9	94.5	92.9	95.9	3.9
	50	102.8	106.8	104.5	100.7	91.2	105.6	102.0	5.6
	100	96.8	99.7	102.9	92.4	95.5	97.6	97.5	3.7

参考文献

- [1] 谌运清, 姜良郎, 苏长流. 溴甲烷在我国的应用现状和前景分析[J]. 中国进出境动植物检, 1997, (4): 38-40
- [2] 王海涛, 张睿, 段宏安, 等. 毛细管气相色谱法检测食品中溴甲烷残留量[J]. 口岸卫生控制, 2004, 9(1): 16-18

《现代食品科技》2008 年征订启事

《现代食品科技》是由国家重点大学、国家“985 工程”和“211 工程”重点建设大学的华南理工大学主办的全国知名的食品科技类中文核心期刊, 1985 创刊, 月刊, 具有较高的知名度。其着重介绍食品科技的新成果、新产品、新技术、新工艺以及国外科技动态等, 主要栏目有研究报告、工艺技术、分析检测、食品安全与质量管理、教学探索、专题与综述等, 刊发食品及相关学科的科技论文。

《现代食品科技》具有很高的征订价值, 采用国际流行开本大 16 开, 每期正文内容达 100 个页码。国际刊号 ISSN1673-9078, 国内刊号 CN44-1620/TS; 邮发代号: 46-349, 全国各地邮局及本编辑部均可订阅。每期定价: 8 元, 全年 96 元 (含邮资)。欢迎来人、来函、来电订阅杂志, 函索即寄。

地址: 广州五山华南理工大学 13 号楼; 邮政编码: 300381。电话/传真: 020-87112373; E-mail: xdspkj@sohu.com