

前 言

阿特拉津又名莠去津,英文通用名 atrazine,化学名称为 2-氯-4-乙氨基-6-异丙氨基-1,3,5-三嗪,系均三氮苯类农药。适用于玉米、甘蔗、高粱、茶园和果园除杂草,是一种选择性内吸传导型苗前、苗后除草剂。本标准参考美国食品药品监督管理局(FDA)农药残留量分析手册中有关阿特拉津的测定方法提出。

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准负责起草单位:华西医科大学公共卫生学院;参加起草单位:四川省卫生防疫站和四川省劳动卫生职业病防治研究所。

本标准主要起草人:黎源倩、牟文萱、孙成均、谢碧俊、张立实。

本标准由卫生部委托技术归口单位卫生部食品卫生监督检验所负责解释。

食品中阿特拉津残留量的测定

Determination of atrazine residue in food

1 范围

本标准规定了粮食中阿特拉津残留量的测定方法。

本标准适用于使用过该除草剂的甘蔗和玉米中阿特拉津残留量的测定。

2 原理

样品中的阿特拉津用甲醇水(1+1)振摇提取,过滤后,滤液用二氯甲烷-石油醚混合溶剂萃取,经石油醚-乙腈液液分配,硅镁吸附剂净化,用乙醚-石油醚淋洗,洗脱液浓缩后用正己烷定容。用气相色谱法,电子捕获检测器(ECD)测定,以保留时间定性,峰高比较法定量。

3 试剂

本方法中,所用试剂为分析纯;试验用水为蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 甲醇:重蒸馏。

3.2 二氯甲烷:重蒸馏。

3.3 石油醚:沸程 60℃~90℃,重蒸馏。

3.4 丙酮:重蒸馏。

3.5 乙腈:重蒸馏。

3.6 石油醚饱和的乙腈:100 mL 乙腈中加入 20 mL 石油醚,振摇 1 min,待静置分层后,取下层乙腈备用。

3.7 正己烷:重蒸馏。

3.8 乙醚。

3.9 无水硫酸钠。

3.10 饱和氯化钠溶液。

3.11 硅镁吸附剂:100目~200目,于 550℃灼烧 5 h,放在干燥器中保存。使用前取 100 g 硅镁吸附剂加 10 mL 蒸馏水减活化,平衡过夜,混匀备用。放置 2 d 以上,用前再于 130℃加热活化 5 h,按上述比例加水减活化后使用。

3.12 阿特拉津标准溶液:准确称取阿特拉津标准品,用丙酮配制成 1 mg/mL 的标准储备液,于冰箱(4℃)中保存,使用时用正己烷稀释成 10 μg/mL 的标准使用液。

4 仪器

4.1 带有电子捕获检测器的气相色谱仪。

4.2 电动振荡器。

4.3 高速组织捣碎机。

- 4.4 恒温水浴箱。
4.5 小型粉碎机。
4.6 全玻减压蒸馏装置或旋转蒸发器。

5 分析步骤

5.1 提取

5.1.1 玉米:称取 50 g 粉碎并通过 20 目筛的样品于 250 mL 具塞锥形瓶中,加入 120 mL 甲醇水(1+1)于电动振荡器上振摇 30 min,上清液用快速定性滤纸抽滤,滤液转入 250 mL 容量瓶中,残渣中再加 80 mL 甲醇水(1+1)振摇 30 min,抽滤,合并滤液,用甲醇水(1+1)定容至 250 mL。

5.1.2 甘蔗:除去叶和浅表层污染物,根据取样规则取具有代表性的甘蔗试样,用不锈钢刀切细后,称取 50 g 于高速组织捣碎机中,加入 100 mL 甲醇水(1+1)匀浆 0.5 min,用铺有 200 目尼龙丝网的布氏漏斗抽滤,蔗渣用 100 mL 甲醇水(1+1)洗涤 3~4 次,抽滤,弃掉残渣。滤液再经快速滤纸过滤后转入 250 mL 容量瓶中,用少量甲醇水(1+1)洗涤漏斗和抽滤瓶,合并滤液和洗液,用甲醇水定容至 250 mL。

5.1.3 取 50 mL 滤液(相当于 10 g 样品)于 250 mL 分液漏斗中,对玉米样品,加入 20 mL 饱和氯化钠溶液和 30 mL 蒸馏水;对于甘蔗样品,加入 50 mL 饱和氯化钠溶液和 50 mL 蒸馏水,用二氯甲烷-石油醚(3.5+6.5)混合溶剂振摇提取 3 次,每次用混合溶剂 20 mL,振摇 1 min,合并上层二氯甲烷-石油醚提取液。若有乳化层,再加入 20 mL 饱和氯化钠溶液振摇,待静置分层后,弃掉下层氯化钠溶液。提取液经盛有 10 g 无水硫酸钠的漏斗,滤入 100 mL 圆底烧瓶中,用少量二氯甲烷分数次洗涤漏斗及其内容物,洗液并入滤液。于 $60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴上减压蒸去大部分溶剂,用 N_2 或净化空气吹干溶剂。

5.2 净化

5.2.1 石油醚/乙腈分配:用 30 mL 石油醚分数次洗涤装有提取物的圆底烧瓶后,转入 125 mL 分液漏斗中,再用 20 mL 石油醚饱和的乙腈洗涤圆底烧瓶 2~3 次后转入该分液漏斗中,振摇提取 1 min,静止分层,将下层乙腈转入另一 100 mL 圆底烧瓶内,再用 20 mL 石油醚饱和的乙腈提取石油醚层 1 次,振摇 1 min,合并乙腈层,于 $60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴上减压蒸去大部分乙腈,用 N_2 或净化空气吹干。用 10 mL 石油醚溶解残留物,供柱层析用。

5.2.2 柱层析净化:于层析柱(内径 1 cm~2 cm)中装入 2 g 无水硫酸钠,称取 10 g~15 g 硅镁吸附剂,用 30 mL 石油醚湿法装柱,柱上端铺 1 cm 厚无水硫酸钠。将样品溶液小心转入层析柱上。当柱内液面降至吸附剂表面时,用 80 mL 乙醚-石油醚(1+2)淋洗,淋洗液分数次洗涤装有残留物的圆底烧瓶后,再转入层析柱中,洗脱速度 0.5 mL/min~1 mL/min。收集洗脱液,于 $60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴上减压蒸去大部分溶剂,用 N_2 或净化空气吹干。加 2 mL 正己烷溶解残留物,供测定用。

5.3 测定

5.3.1 色谱条件:采用 2 m×3 mm 不锈钢色谱柱,内装 3%OV-17,Chromosorb W AW DMCS(80 目~100 目),柱温 195°C ,进样口和检测室温度为 230°C ,氮气流速为 30 mL/min。或 2 m×3 mm 玻璃柱,内装涂渍 3%OV-17 的 Gas Chrom Q(80 目~100 目),柱温 200°C ,进样口和检测室温度为 240°C ,氮气流速为 40 mL/min。

5.3.2 气相色谱分析:配制与样品中阿特拉津浓度相近的标准使用液,取 2 μL 标准使用液和样品溶液分别注入气相色谱仪,各重复测定 3 次,以保留时间定性,以样品的色谱峰高平均值和标准溶液的色谱峰高平均值比较定量。

6 结果

6.1 计算

当样品和标准溶液进样量相同时,按式(1)计算样品中阿特拉津的浓度:

$$X = \frac{c \times h_i \times V_i}{m \times h_s} \dots\dots\dots(1)$$

式中：X——样品中阿特拉津的浓度，mg/kg；

c——阿特拉津标准溶液的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

h_i ——样品的色谱峰高平均值，cm；

h_s ——标准溶液色谱峰高平均值，cm；

V_i ——样品溶液的最终定容体积，mL；

m——用于测定的甲醇水提取液所相当的样品质量，g。

6.2 当进样量为 $2 \mu\text{L}$ 时，方法的最低检出量为 0.3 ng ，对于 10 g 样品，检出浓度为 0.03 mg/kg 。线性范围为 $0 \mu\text{g/mL} \sim 10.0 \mu\text{g/mL}$ ，当加标浓度为 $0.10 \text{ mg/kg} \sim 0.50 \text{ mg/kg}$ 时，甘蔗样品平均加标回收率为 $82.1\% \sim 87.0\%$ ；玉米样品的平均加标回收率为 $88.3\% \sim 93.2\%$ 。相对标准偏差 $6.6\% \sim 10.3\%$ 。