

农华 101 玉米熏蒸后磷化物含量的跟踪检测

刘轩竹¹, 贾有青¹, 贾楚翘¹, 黄海燕², 王琳琳¹

(1. 沈阳师范大学, 辽宁 沈阳 110034 2. 海城市八里中学, 辽宁 沈阳 114200)

摘要:玉米熏蒸后磷化氢含量可能超标,引起食品安全问题。实验对不同储存期玉米的磷化物进行了跟踪检测,通过钼蓝比色法对加热时间、酸度和温度的不同水平的预处理方法进行单因素实验和正交优化实验,得到优化的检测条件为:水浴温度 40 ℃,加热时间 30 min,硫酸与水配比 V(硫酸):V(水)为 1:4。测定结果表明经熏蒸 3 个月后玉米磷化物含量降至食用安全值以内,可以安全食用。

关键词:钼蓝法;熏蒸;正交实验;磷化物

中图分类号:TS 207.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2017)04-0056-04

Tracking detection of phosphide content in corn after fumigation

LIU Xuan-zhu¹, JIA You-qing¹, JIA Chu-qiao¹, HUANG Hai-yan², WANG Lin-lin¹

(1. Shenyang Normal University, Shenyang Liaoning 110034;

2. Haicheng Bali Middle School, Shenyang Liaoning 114200)

Abstract:The content of phosphine in maize could exceed the standard after maize being fumigated, which caused foods safety problem. Phosphides in maize in different storage period were tracking detected, the pretreatment methods on different level of heating time, acidity and temperature were tested by single factor experiment and orthogonal test with molybdenum blue colorimetric method, the test conditions were optimized: the water bath temperature 40 ℃, heating time 30 min, the ratio of sulfuric acid to water 1:4. The changes of phosphide content in maize after fumigation showed that after three months the phosphide content in corn was safety.

Key words:molybdenum blue method; fumigation; orthogonal test; phosphide

磷化物是目前我国粮食储藏熏蒸方法中使用较广、价格低廉的杀虫熏蒸剂,主要包括磷化铝、磷化锌、磷化钙等。原粮熏蒸后由于水解而产生磷化氢会残留在玉米中,GB/T 5009—2003 规定磷化物在原粮中的残留限量在 ≤ 0.05 mg/kg^[1]。本实验主要研究钼蓝比色法测定磷化物的残留,通过控制水浴温度、加热时间、酸度等影响因素,找出较优的检测条件;并对粮仓熏蒸后的农华 101 玉米样品,进行磷化物的跟踪检测,找出熏蒸后磷化物含量变化的规律^[2]。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

1.1.1 仪器

UV-1200S 型紫外可见分光光度计:上海翱艺仪器有限公司;YP2002 型电子分析天平:上海佑科仪器仪表有限公司;JOYN-H1C1 微波炉:上海乔月电子有限公司;DHG-9146A 型电热恒温鼓风干燥箱:上海精宏实验设备有限公司;HH-6 电子恒温水浴锅:常州国华电器有限公司。

1.1.2 试剂

玉米样品:中粮沈阳虎石台储备库提供;高锰酸钾、硫酸溶液、亚硫酸钠、钼酸铵、氯化亚锡、碱性焦性没食子酸均为分析纯;无水磷酸二氢钾为 GR。

收稿日期:2016-11-15

基金项目:沈阳师范大学 2016 年大学生创新项目(2016C9516)

作者简介:刘轩竹,1996 年出生,女,本科生。

通讯作者:贾有青,1963 年出生,男,副教授。

1.2 方法

1.2.1 样品预处理

将玉米放入 60 °C 烘箱中烘至恒重。用电子天平称取 50.0 g 玉米样品。干燥避光密封保存,备用^[3]。

1.2.2 试剂配制

高锰酸钾使用液(3.3 g/L) 将高锰酸钾溶液预备液(16.5 g/L)稀释 5 倍。

硫酸准备液 取 28 mL 硫酸缓缓加入 400 mL 水中,冷却后加水至 500 mL。

硫酸使用液 取 83.3 mL 硫酸缓缓加入 400 mL 水中,冷却后加水至 500 mL。

氯化亚锡溶液 取 0.1 g 氯化亚锡,溶于 5 mL 盐酸中,氯化亚锡要临时再配制。

碱性焦性没食子酸溶液 碱性没食子酸溶于 15 mL 水,48 g 氢氧化钾溶于 32 mL 水中,然后将 2 种液体混合。

1.2.3 磷化物标准曲线的绘制

磷化物标准溶液 准确称取 0.040 0 g 经 105 °C 干燥过的无水磷酸二氢钾,溶于水,移入 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度(可加 1 滴三氯甲烷以增加保存时间),此溶液每 mL 相当于 0.1 mg 磷化氢^[3]。

磷化物标准使用液 吸取 10.0 mL 磷化物标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,混匀,此溶液每毫升相当于 10 μg 磷化氢^[4]。

吸取 0.0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mL 磷化物标准使用液(相当于 0、1、2、3、4、5 μg 磷化氢),分别放入 50 mL 比色管中,加 30 mL 水,5.4 mL 硫酸使用液,2.5 mL 钼酸铵溶液(50 g/L)混匀。各加水至 50 mL,混匀,再于波长 680 nm 处测吸光度,绘制标准曲线。吸取磷化物标准使用液时,要用干净的 1 mL 以内的吸量管,首先用磷化物标准使用液润洗吸量管 3 次,再用滤纸将吸量管中的溶液擦去,每次移取磷化物标准使用液都应从最上面的零刻度往下放出所需体积^[5]。

1.2.4 磷化物测定的工作流程

玉米选样→烘干→称重→加酸→加热,控制时间→取吸收液→测吸光度^[6]

1.2.5 玉米磷化物含量测定的单因素实验

通过控制实验的加热时间、水浴温度、硫酸酸度

等 3 个因素来测定玉米中磷化物含量。

称取玉米 50 g,分别通过蒸馏吸收装置加热 10、20、30、40、50 min,水温为 50 °C,反应后,收集气体吸收管中液体后滴加饱和亚硫酸钠溶液使之褪色,于 50 mL 比色管中,气体吸收管用少量水洗涤,洗液并入比色管中,加 4.4 mL 硫酸使用液,2.5 mL 钼酸铵溶液(50 g/L),混匀。用分光光度计于 680 nm 测定吸光度。

称取玉米 50 g,通过在蒸馏吸收装置加热 30 min,水温分别为 30、40、50、60、70 °C,反应后,集中气体吸收管中液体后分别滴加饱和亚硫酸钠溶液使之褪色,合并吸收管中溶液至 50 mL 比色管中,气体吸收管用少量水洗涤,洗液并入比色管中,加 4.4 mL 硫酸使用液,2.5 mL 钼酸铵溶液(50 g/L),混匀。用分光光度计于 680 nm 测定吸光度。

称取玉米 50 g,通过蒸馏吸收装置加热 30 min,水温控制为 50 °C,反应完毕后,集中气体吸收管中液体后分别滴加饱和亚硫酸钠溶液使之褪色,合并吸收管中溶液至 50 mL 比色管中,气体吸收管用少量水洗涤,洗液并入比色管中,加配比分别为 1:3、1:4、1:5、1:6、1:7 的硫酸各 4.4 mL,2.5 mL 钼酸铵溶液(50 g/L)。用分光光度计于 680 nm 测定吸光度。

1.2.6 玉米磷化物含量测定的正交实验

根据单因素实验结果,选用 3 因素 3 水平的正交实验,即 $L_9(3^3)$ ^[6],确定最佳因素水平,得出玉米磷化物最低含量,因素水平表如下表 1。

表 1 玉米中磷化物的因素水平

水平	因素		
	A 水浴温度/°C	B 加热时间/min	C 硫酸与水配比
1	40	20	1:3
2	50	30	1:4
3	60	40	1:5

1.2.7 样品中磷化物含量的计算方法

$$X = \frac{(A1 - A2) \times 1\ 000}{m \times 1\ 000}$$

式^[7]中:X—样品中磷化物的含量(以磷化氢计),mg/kg;A1—测定用样品磷化物的质量,μg;A2—试剂空白中磷化物的质量,μg;m—样品质量,g。

2 结果与分析

2.1 磷化物测定的标准曲线

实验测出磷化物溶液的标准曲线,如图1所示,该标准曲线的相关系数为0.999 3,关系式为 $Y=1.005X+0.003 5$ 。

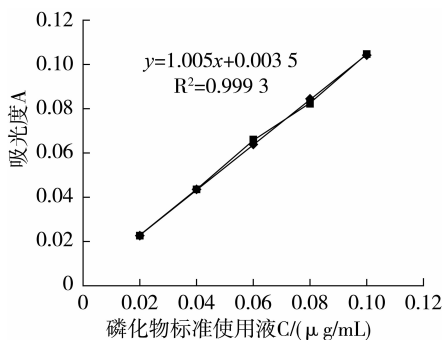


图1 磷酸二氢钾溶液标准曲线

2.2 单因素实验结果

2.2.1 加热时间对玉米中磷化物含量测定的影响

称取玉米50 g,分别在蒸馏吸收装置加热10、20、30、40、50 min,水浴温度控制为50 ℃,反应完毕后,按上述滴加顺序滴加药品,用硫酸使用液控制酸度,测出吸光值,根据标准曲线及上述公式求出玉米中磷化物含量^[8]。

从图2可以看出,加热时间为10~30 min时,随着加热时间的增加,玉米中磷化物含量呈上升趋势,30 min以后,随着加热时间的增加,磷化物含量呈降低趋势,所以加热时间为30 min时玉米中提取的磷化物含量最多。

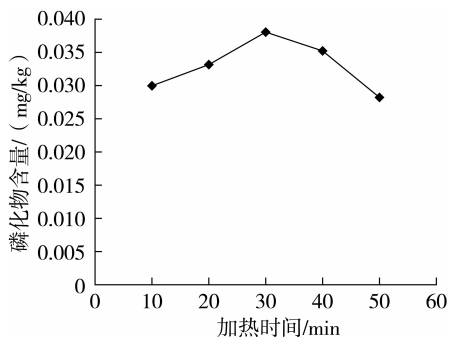


图2 加热时间对玉米中磷化物含量的影响

2.2.2 加热温度对玉米中磷化物含量测定的影响

称取玉米50 g,在蒸馏吸收装置加热30 min,水浴温度分别为30、40、50、60、70 ℃,反应完毕后,重复上述操作,用硫酸使用液控制酸度,测出吸光值,根据标准曲线及上述公式求出玉米中磷化物含量。

从图3可以看出,水浴温度为30~50 ℃时,随

着水浴温度的增加,提取玉米中磷化物含量呈逐渐升高,50 ℃以后,随着水浴温度的增加,磷化物含量呈下降趋势,所以水浴温度为50 ℃时提取玉米中磷化物含量最多。

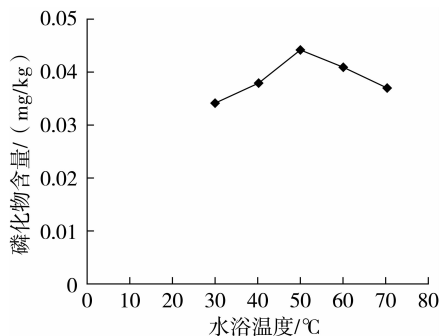


图3 水浴温度对玉米中磷化物含量的影响

2.2.3 硫酸酸度对玉米中磷化物含量的影响

称取玉米50 g,在蒸馏吸收装置加热30 min,水浴温度控制为50 ℃,反应完毕后,3个气体吸收管中分别滴加饱和亚硫酸钠溶液使之褪色^[9],合并吸收管中溶液至50 mL比色管中,气体吸收管用少量水洗涤,洗液并入比色管中,加配比分别为1:3、1:4、1:5、1:6、1:7的硫酸各4.4 mL,加入2.5 mL钼酸铵溶液(50 g/L),混匀。用分光光度计于680 nm测定吸光度^[10],并用公式计算磷化物含量。

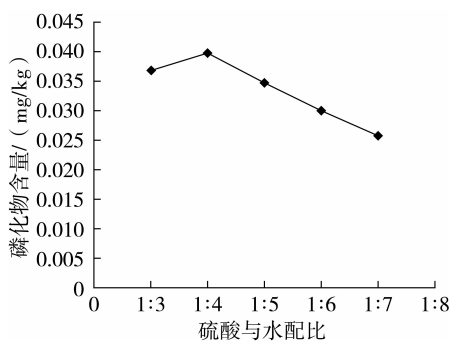


图4 硫酸酸度对玉米中磷化物含量测定的影响

从图4可以看出,硫酸与水配比从1:3到1:4时,提取玉米中磷化物含量升高,硫酸与水配比在1:4以后,磷化物含量就逐渐降低,所以磷化物在硫酸与水配比1:4时,提取玉米中磷化物含量是最多的。

2.3 正交实验优化分析

以单因素实验结果为基础,设计3因素3水平正交实验,最终得出磷化物检测的较佳条件,实验结果见表2。

表2 正交实验结果统计

实验号	A	B	C	磷化物含量/(mg/kg)			
				1	2	3	平均值
1	40	20	(1:3)	0.043	0.044	0.044	0.044
2	40	30	(1:4)	0.049	0.052	0.052	0.051
3	40	40	(1:5)	0.043	0.040	0.043	0.042
4	50	20	(1:4)	0.040	0.037	0.040	0.039
5	50	30	(1:5)	0.049	0.048	0.047	0.048
6	50	40	(1:3)	0.041	0.039	0.043	0.041
7	60	20	(1:5)	0.039	0.036	0.039	0.038
8	60	30	(1:3)	0.043	0.041	0.042	0.042
9	60	40	(1:4)	0.049	0.053	0.054	0.052
K1	0.137	0.121	0.127				
K2	0.128	0.141	0.142				
K3	0.132	0.135	0.128				
k ₁	0.046	0.040	0.042				
k ₂	0.043	0.047	0.047				
k ₃	0.044	0.045	0.043				
R	0.003	0.007	0.005				

通过极差分析可看出,R(B) > R(C) > R(A),所以影响玉米中磷化物含量的因素主要大小为:加热时间(B) > 硫酸酸度(C) > 水浴温度(A),即加热时间影响最大,水浴温度影响最小,从正交实验中可以得到降低玉米中磷化物含量的最佳条件为A1B2C2,即水浴温度为40℃,加热时间为30min,硫酸与水的配比为1:4。在此条件下进行验证实验,提取玉米中磷化物的含量为0.056 mg/kg^[11]。

2.4 不同储藏期农华101玉米磷化物含量的跟踪检测

选取农华刚刚进行熏蒸后的农华101玉米,在水浴温度为40℃,加热时间为30min,硫酸与水的配比为1:4的条件下测定磷化物的含量,并在半个月、1个月、3个月、6个月、9个月和一年对磷化物含量进行跟踪检测,所得结果如表3所示。

表3 不同储藏时期农华101磷化物含量变化

时间	A/℃	B/min	C	吸光度	含量/(mg/kg)
半个月	40	30	(1+4)	0.063	0.061
1个月	40	30	(1+4)	0.057	0.055
3个月	40	30	(1+4)	0.050	0.049
6个月	40	30	(1+4)	0.049	0.047
9个月	40	30	(1+4)	0.048	0.046
1年	40	30	(1+4)	0.047	0.045

由表3中可以看出,玉米磷化物在3个月后监

测数据显示基本不再改变,并且含量≤0.056 mg/kg^[12],低于GB 2763—2012的检测上限,可以食用。

3 结论

在单因素实验通过控制加热时间、水浴温度、酸度条件测定玉米中磷化物含量的基础上;又通过正交实验,控制不同因素水平,得到了磷化物检测的较佳条件;即水浴温度40℃,加热时间30min,硫酸与水配比为1:4时,玉米中磷化物的测定条件较为合适。我国《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》GB2763—2012中规定磷化氢在粮食中的最大残留限量为≤0.05 mg/kg,通过对农华101玉米在储藏期内的监测,经熏蒸后玉米磷化物含量在3个月后达到较低,符合食用条件;再延长磷化物基本无明显变化,为玉米出仓投放市场的食用安全性提供了参考。

参考文献:

- [1]彭荣飞,黄聪,于桂兰,等.电感耦合等离子体质谱法测定粮食中磷化物[J].中国卫生检验杂志,2009,19(3):574-575.
- [2]潘振球,陈波,冯家力,等.顶空气相色谱法测定粮食中微量磷化物[J].中华预防医学杂志,1994,28(2):100-101.
- [3]贾有青,何吉.钼蓝法对叶菜不同洗涤方式的农残去除比较[J].食品研究与开发,2015,36(7):82-83.
- [4]王咏梅,刘建保.粮食中磷化物定量测定的探讨[J].粮食与食品工业,2008,15(4):49-50.
- [5]孙建国,马祖玲,李玉亮,等.进境大宗粮食、饲料中磷化铝熏蒸剂残留的监管及处理[J].口岸卫生监控,2003,8(3):35-36.
- [6]陶顺兴,王红勇,高志贤,等.食品中磷化物残留简易检测方法的研究[J].中国城乡企业卫生,1998,68(6):14-16.
- [7]姜开友,王安弘,邓志平.熏蒸后面粉中磷化物残留量的监测分析[J].中国卫生检验杂志,1997,7(5):300.
- [8]袁爱群,陶萍芳,赵凤英,等.磷钼蓝法测定磷酸锌中的磷含量[J].分析检测技术与仪器,2004,10(4):251-253.
- [9]何宇霆,张新申,张一,等.磷酸盐测定方法及研究进展[J].皮革科学与工程,2009,18(2):35-41.
- [10]牛延菲,曹红云,游燕,等.七叶莲药材中磷化物残留测定[J].中国民族民间医药,2016,25(5):3-5.
- [11]A. C. Yobterik, V. R. Timmer, A. M. Gordon. Screening agroforestry tree mulches for corn growth: a combined soil test, pot trial and plant analysis approach [J]. Agroforestry Systems, 1994, 6: 42-46.
- [12]Karen A. Ketchum, Ronald J. Poole. Cytosolic calcium regulates a potassium current in corn (Zea mays) protoplasts [J]. The Journal of Membrane Biology, 1990, 7: 24-29.