

# 气相色谱法测定蛋和蛋制品中的六六六、滴滴涕

郑艳明<sup>1</sup>, 郭新东<sup>1</sup>, 杜志峰<sup>1</sup>, 罗海英<sup>1</sup>, 朱思明<sup>2</sup>, 吴玉奎<sup>1</sup>

(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 510640)

**摘要:** 建立了蛋和蛋制品中六六六、滴滴涕残留量的气相色谱检测方法。样品经正己烷提取、浓硫酸净化, 气相色谱分离后, 电子捕获检测器检测, 外标法定量。在 5 μg/kg~20 μg/kg 添加水平, 回收率在 75.4%~90.3%之间, 变异系数在 2.5%~9.1%之间。以 S/N=3 计算, 方法最低检出限为 5.0 μg/kg。结果表明, 该法简便、灵敏、准确, 适用于鸡蛋中的六六六、滴滴涕残留量的分析。

**关键词:** 六六六; 滴滴涕; 蛋; 蛋制品; 气相色谱法

中图分类号: TS207.5; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2008)04-0384-03

## Determination of BHC and DDT Residues in Eggs and Egg products by Gas Chromatography

ZHEN Yan-ming<sup>1</sup>, GUO Xin-dong<sup>1</sup>, DU Zhi-feng<sup>1</sup>, LUO Hai-ying<sup>1</sup>, ZHU Si-ming<sup>2</sup>, WU Yu-luan<sup>1</sup>

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

**Abstract:** A method was developed for the determination of BHC and DDT residues in eggs and egg products by gas chromatography (GC). Samples were extracted by hexane, purified by concentrated sulfate acid, and then analyzed by GC-ECD. Within the concentration range of 5 μg/kg~20 μg/kg, the recovery rates and variation coefficients were 75.4%~90.3%, and 2.5%~9.1%, respectively. The detection limit was 5.0 μg/kg (S/N=3). This method was simple, sensitive and precise, suitable for the qualitative and quantitative analysis of BHC and DDT residues in eggs and egg products.

**Key words:** BHC; DDT; egg; egg products; GC spectrometry

由于有机氯农药的高残留性和对环境乃至生态系统的潜在危害, 我国、日本及欧美许多国家, 已相继禁止生产和使用, 或规定严密的使用规程, 六六六和滴滴涕的污染源已基本得到控制。但是, 由于这类化合物化学性质稳定, 在环境中难于进行化学和生物降解, 残效期长, 有生物蓄积作用, 在一些禽畜肉类、水产品、蛋类和乳类等动物性食品中六六六和滴滴涕残留水平均要高于植物性食品。目前, 关于六六六、滴滴涕的测定, 样品多为粮食、水产品、茶叶、中药<sup>[1~6]</sup>等, 蛋和蛋制品中六六六滴滴涕残留量的测定方法, 国内未见相关报道。本文采用毛细管气相色谱—电子捕获检测器法测定蛋和蛋制品中的六六六、滴滴涕的含量, 有利于准确评价蛋和蛋制品中六六六、

滴滴涕的残留量, 以保证食用安全。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪(带电子捕获检测器, 美国 Agilent 公司); 振荡器(德国 IKA 公司), 搅拌碎肉机, N-EVAP 112 水浴氮吹仪(美国 OA 公司)。正己烷、乙酸乙酯(农残级, 美国 Fisher 公司), 浓硫酸(优级纯), 硫酸钠(分析纯, 650 °C 灼烧 4 h, 储于干燥器中), α-HCH、γ-HCH、β-HCH、δ-HCH、p,p'-DDE、o,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDT 标准品(≥95%, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 其它试剂均为国产分析纯。

#### 1.2 气相色谱仪参数

色谱柱: DB-5 石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm); 进样口温度: 270 °C; 检测器温度: 300 °C; 柱温: 初始温度为 70 °C, 以 15 °C/min 升至 280 °C, 保

收稿日期: 2008-02-20

作者简介: 郑艳明(1965-), 女, 高级工程师, 研究方向为食品工程及质量检测

通讯作者: 郭新东, 高级工程师

持8 min; 载气为高纯氮气; 恒流: 1.23 mL/min; 不分流进样, 进样量1  $\mu$ L; 进样1 min后开阀, 六六六和滴滴涕标准气相色谱图见图1。

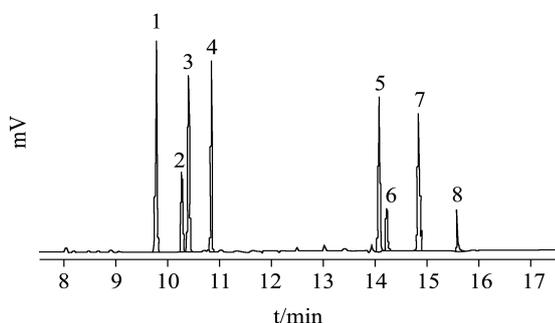


图1 六六六和滴滴涕标准气相色谱图

Fig.1 Gas chromatogram of standard sample of BHC and DDT

注: 1.  $\alpha$ -HCH、2.  $\beta$ -HCH、3.  $\gamma$ -HCH、4.  $\delta$ -HCH、5. p,p'-DDE、

6. p,p'-DDD、7. o,p'-DDT、8. p,p'-DDT

### 1.3 标准溶液的配制

分别称取  $\alpha$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\delta$ -HCH、p,p'-DDE、o,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDT 标准品 0.1 g (准确至 0.0001 g), 以乙酸乙酯溶解并定容至 100 mL, 此单标储备液为 1 000 mg/L。分别吸取适量单标储备液, 以正己烷稀释至 5  $\mu$ g/L、10  $\mu$ g/L、20  $\mu$ g/L、50  $\mu$ g/L、80  $\mu$ g/L、100  $\mu$ g/L。

### 1.4 样品前处理

将蛋黄和蛋清打至均匀或将蛋制品绞碎混匀。称

取 1 g (准确至 0.01 g) 蛋黄和蛋清混合物于 10 mL 玻璃离心管中, 加入 3 mL 正己烷, 涡旋振荡提取 1 min, 3000 r/min 离心 5 min。吸取上层清液置于另一玻璃离心管中。重复提取一次, 合并上层清液。待净化。

于待净化液中加入 1 mL 浓硫酸, 涡旋振荡直至上层清液呈无色。3000 r/min 离心 5 min。吸取上层清液置于 25 mL 玻璃吹氮管中, 加入 10 mL 4% (m/m) 硫酸钠溶液, 涡旋振荡 1 min, 3000 r/min 离心 5 min。吸取上层清液置于 10 mL 玻璃吹氮管中。40  $^{\circ}$ C 水浴吹至刚干, 准确加入 1 mL 正己烷, 涡旋振荡溶解残渣。气相色谱测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品的净化

有机氯农药的检测, 常用的净化手段有液液萃取, 固相萃取 (氨基、氟罗里硅土小柱), 强酸强碱净化等。由于六六六、滴滴涕为非极性物质且对强酸稳定, 用正己烷萃取后加入浓硫酸净化, 脂溶性蛋白质经磺酸化后极性增大, 在正己烷中的溶解度减少, 从而达到净化的目的。用固相萃取小柱净化的效果不及浓硫酸。

### 2.2 标准曲线的线性关系和仪器最低检出限

在上述色谱条件下对 5~100  $\mu$ g/L 的标准溶液进行检测, 出峰面积对标准溶液质量浓度呈线性。线性方程、相关系数、检出限见表 1。

表1 BHC和DDT线性方程、相关系数、检出限

Table 1 Linear equation, correlation coefficient and detection limit of BHC and DDT

名称	线性方程	相关系数	检出限( $\mu$ g/L)
$\alpha$ -HCH	$y=1.81 \times 10^2 x + 1.70 \times 10$	0.9999	5.0
$\beta$ -HCH	$y=7.06 \times 10^2 x - 4.10 \times 10$	0.9998	10
$\gamma$ -HCH	$y=1.50 \times 10^2 x - 6.11 \times 10$	0.9996	5.0
$\delta$ -HCH	$y=1.61 \times 10^2 x - 2.10 \times 10$	0.9998	5.0
p,p'-DDE	$y=1.48 \times 10^2 x + 2.65 \times 10$	0.9996	5.0
p,p'-DDD	$y=2.95 \times 10 x + 3.04$	0.9998	10
o,p'-DDT	$y=1.36 \times 10^2 x - 9.42 \times 10$	0.9999	5.0
p,p'-DDT	$y=3.00 \times 10 x + 2.11 \times 10$	0.9997	10

### 2.3 回收率和精密度试验

选取鲜鸡蛋和咸鸭蛋两种样品进行加标回收率试验和精密度试验, 两种蛋中  $\alpha$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\delta$ -HCH、p,p'-DDE、o,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDT 的测定值皆小于检出限。每种各称 6 份, 每份约 15 g, 分别加入一定量六六六、滴滴涕的标准溶液, 按样品

前处理步骤提取净化, 并经气相色谱测定, 计算精密度和回收率 (数据见表 2、表 3)。结果表明,  $\alpha$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\delta$ -HCH、p,p'-DDE、o,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDT 的加标平均回收率在 75.4%~90.3% 之间, 回收较好。相对标准偏差 2.5%~9.1%, 精密度符合方法学要求。

表2 鲜鸡蛋的加标回收率和精密度试验结果

Table 2 Results of recovery of standard addition and precision of fresh eggs

农药名称	标准添加量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	测得均值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	回收率范围/%	平均回收率/%	RSD/%
$\alpha$ -HCH	5.0	4.15 $\pm$ 0.19	79.3~87.2	83.0	7.3
$\beta$ -HCH	10.0	8.72 $\pm$ 0.21	82.1~92.5	87.2	3.9
$\gamma$ -HCH	5.0	4.27 $\pm$ 0.092	78.3~88.0	85.4	4.8
$\delta$ -HCH	10.0	9.03 $\pm$ 0.18	82.6~94.7	90.3	2.5
p,p'-DDE	10.0	8.08 $\pm$ 0.22	73.9~83.6	80.8	5.2
p,p'-DDD	20.0	15.70 $\pm$ 0.67	72.0~81.4	78.5	8.4
o,p'-DDT	20.0	16.72 $\pm$ 0.54	77.5~84.0	83.6	5.7
p,p'-DDT	20.0	16.50 $\pm$ 0.53	75.5~88.6	82.5	3.2

表3 咸鸭蛋的加标回收率和精密度试验结果

Table 3 Results of recovery of standard addition and precision of salted eggs

农药名称	标准添加量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	测得均值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	回收率范围/%	平均回收率/%	RSD/%
$\alpha$ -HCH	5.0	4.07 $\pm$ 0.41	75.1~88.3	81.3	5.8
$\beta$ -HCH	10.0	7.84 $\pm$ 0.69	73.1~84.6	78.4	6.1
$\gamma$ -HCH	5.0	3.97 $\pm$ 0.38	74.3~86.6	79.3	9.1
$\delta$ -HCH	10.0	8.32 $\pm$ 0.71	76.1~88.5	83.2	6.8
p,p'-DDE	10.0	7.54 $\pm$ 0.73	69.4~79.6	75.4	7.3
p,p'-DDD	20.0	15.76 $\pm$ 0.81	72.3~83.0	78.8	4.1
o,p'-DDT	20.0	16.62 $\pm$ 0.58	77.8~87.4	83.1	3.6
p,p'-DDT	20.0	16.30 $\pm$ 0.69	76.5~86.1	81.5	3.3

### 3 结论

本文建立了蛋和蛋制品中六六六、滴滴涕的气相色谱测定方法。本法采用磺化法，在样品中加入浓硫酸，利用浓硫酸的磺化作用使干扰定量分析的杂质或溶剂形成溶于水的磺化物，通过水洗除掉干扰，气相色谱检测。该法具有前处理简单，净化效果好，灵敏度高，稳定等优点，适用于蛋和蛋制品中六六六、滴滴涕残留量的分析。

### 参考文献

- [1] 陈砚朦,李月欢,莫曦明,等. 固相萃取气相色谱法测定中药中痕量六六六和滴滴涕[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(12): 1413-1414
- [2] 彭晓俊,邓爱华.毛细管气相色谱法测定清补凉中六六六、DDT的残留量[J]. 化学分析计量,2007,16(5):60-62
- [3] 郝文,张秀芹,唐岩.毛细管气相色谱法测定食品中的六六六、滴滴涕[J]. 预防医学论坛,2006,12(2):193-194
- [4] 冷皓,牡丹.毛细管柱一气相色谱法测定水中六六六和滴滴涕[J]. 理化检验—化学分册,2006,42:492
- [5] 孔祥盈.气相色谱测定水产品中六六六和滴滴涕的残留[J]. 食品研究与开发,2005,26(2):138-140
- [6] 王兴进.气相色谱法测定茶青中有机氯农药残留量[J]. 茶叶科学技术,2006,2:39-40