

气相色谱法同时测定干制鱼肉中的有机氯和多氯联苯的研究

刘冬豪, 张辉

(广州市食品工业卫生检测所, 广东 广州 510410)

摘要: 建立同时测定干制鱼肉中有机氯和多氯联苯的气相色谱分析方法。干制鱼肉中的有机氯和多氯联苯经快速索氏提取, 经氟罗里硅土净化后用气相色谱仪测定, 采用 DB-1701 和 SPB-1 双色谱柱进行定性, 以灭蚁灵为内标进行定量, 扣除了加标回收率的不确定分量影响。结果表明: 16 种有机氯和多氯联苯分离效果较好, 在 0.02~0.50 mg/kg 范围内, 其重复性变异系数为 0.44%~8.73%, 重现性相对标准偏差为 0.15%~7.90%, 最低检出限为 0.03~0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

关键词: 气相色谱法; 有机氯; 多氯联苯

中图分类号: TS207.5; **文献标识码:** A; **文章编号:** 1673-9078(2008)05-0487-04

Determination of Organochlorine Compounds and Polychlorinated Biphenyls in Dry Fish by GC

LIU Dong-hao, ZHANG Hui

(Guangzhou Institute of Food Industry and Hygiene Inspection, Guangzhou 510410, China)

Abstract: A method for determination of organochlorine compounds (OCLs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in dry fish by GC was established. OCLs and PCBs were extracted by automaticity soxhlet extraction, purified by Florsil PR solid phase extraction (SPE) and analyzed by GC-ECD using Mirex as the internal standard on DB-1701 and SPB-1 columns. The results showed that 16 kinds of OCLs and PCBs were separated by GC. Within the linear range of 0.02 mg/kg~0.50 mg/kg, the coefficient of variation for repeatability, relative standard deviation for reproducibility and the detection limit of the method were 0.44%~8.73%, 0.15%~7.90% and 0.03~0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively.

Key words: gas chromatography; organochlorine compounds; polychlorinated biphenyls

有机氯杀虫剂 (OCLs) 和多氯联苯 (PCBs) 具有较高的化学稳定性和极低的水溶性, 在正常的环境中不易分解, 有很强的亲脂性, 易通过食物链在生物体脂肪中富集和积累。OCLs 进入血循环发生去氯链式反应, 产生不稳定的含氧化合物, 引起严重的病理变化, 主要表现在侵犯神经和实质性器官。而 PCBs 对免疫系统、生殖系统、神经系统和内分泌系统均会产生不良影响, 并且是导致与之接触过的人群发生癌症的一个可疑因素。除职业暴露外, 食物摄入是人类接触 OCLs 和 PCBs 的主要途径, 而动物性食品是其主要来源, 因此监测动物性食品中 OCLs 和 PCBs 对于控制其危害十分重要^[1]。目前, 我国测试动物性食品中相同检验原理的 OCLs 和指示性 PCBs 分别采用不同的方法标准^[2-3], 不利于目标化合物的定性和检验资源利用的最大化。因此, 本文以干制鱼肉为研究对

象, 建立一种准确、经济的检测方法, 以满足同时对 OCLs 和 PCBs 进行日常监测的需要。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

自动脂肪检测仪: 2050 型, 福斯特卡托公司 (FOSS); 气相色谱: GC-17A, 配有电子捕获检测器 ECD, 日本岛津制作所; 固相萃取装置和 Florsil PR 氟罗里硅土净化柱: BESEP, Supelco Company。

1.2 实验试剂

六六六 (包括 α -666、 γ -666、 β -666、 δ -666)、滴滴涕 (包括 p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT)、六氯苯、多氯联苯 (包括 PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、PCB180) 和灭蚁灵均为有证标准溶液, 国家标准物质研究中心; 30-60 石油醚 (AR); 正己烷 (AR); 无水硫酸钠 (AR): 550 $^{\circ}\text{C}$ 烘 4 h, 放入干燥器内冷却后密封保存备用。

收稿日期: 2008-02-01

作者简介: 刘冬豪 (1981-), 男, 检验部部长, 从事食品标准与检验工作

1.3 标准溶液的配制

分别将六六六、滴滴涕、六氯苯和灭蚁灵的有证标准溶液稀释 10 倍, 根据其实际量值用石油醚配制成浓度一致的混合标准溶液, 再与 PCBs 混合标准溶液按需要配制成 17 种 OCLs 和 PCBs 混合标准溶液。

1.4 仪器条件

1.4.1 索氏提取条件

分别向提取杯加石油醚 80 mL, 设定浸提时间 15 min, 淋洗时间 55 min、温度 140 °C, 回收时间 15 min, 预干燥时间 0 min。

1.4.2 色谱条件

色谱条件 1: 色谱柱 DB-1701(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样口 260 °C, 检测器 260 °C, 柱温 100 °C→15 °C/min→180 °C(6 min)→10 °C/min→210 °C(9 min)→10 °C/min→250 °C(7 min); 氮气(99.999%), 柱压 140 kPa, 不分流进样。

色谱条件 2: 色谱柱 SPB-1(30 m×0.32 mm×1.0 μm); 进样口 270 °C, 检测器 280 °C, 柱温 180 °C→6 °C/min→200 °C(5 min)→15 °C/min→250 °C(4 min)→10 °C/min→260 °C(5 min); 氮气(99.999%), 柱压 100 kPa(9 min)→50 kPa/min→160 kPa(11 min), 不分流进样。

1.5 样品前处理

1.5.1 样品提取

称取试样 1 g (精确至 0.0001 g), 加 2 g 无水硫酸钠混匀, 装入滤纸筒内, 并在样品表面加一层脱脂棉。按设备要求将滤纸筒放入索氏提取器中, 加石油醚, 按条件 1.4.1 运行。

1.5.2 样品净化

将提取液全部移入已淋洗过的 Florsil PR 氟罗里硅土净化柱中, 用 12~15 mL 正己烷洗脱, 收集所有洗脱液浓缩定容至 1 mL, 供气相色谱分析。

1.6 样品测试

采用 DB-1701 柱作为分析柱、SPB-1 柱作为验证柱进行确认。以灭蚁灵为内标物, 采用内标法定量, 即取适量标准添加入样品中, 与样品提取液一起定容至 1 mL。计算方法如下:

$$X = \frac{H \times C_s \times H_{is} \times M_i}{H_s \times H_i \times C_{is} \times M}$$

式中, X -试样中农药残留量, μg/kg; H -样液中农药组分峰面积; H_s -标准工作液中农药组分峰面积; H_i -样液中内标物峰面积; H_{is} -标准工作液中内标物峰面积; C_s -标准工作液中农药组分质量浓度, ng/mL; C_{is} -标准工作液中内标物质量浓度, ng/mL; M_i -样液中加入内标物的量, ng; M -称取样品量, g。

2 结果与讨论

2.1 样品提取

试验比较了快速索氏提取、振荡萃取、超声波萃取和索氏萃取等不同提取方法(表 1)。结果表明: 快速索氏提取法萃取时间短, 不用再经过滤分离有机相, 减少人为操作误差, 且加标回收率高, 能够回收有机溶剂, 减少环境污染, 适合处理批量样品。

2.2 样品净化

测定 OCLs 和 PCBs 残留最常用的净化方法是浓硫酸磺化法, 但浓硫酸磺化法操作危险, 净化效果不理想, 浓硫酸溶解释放出的热能加速有机溶剂挥发, 产生定量误差, 且浓硫酸磺化法不适用艾氏剂、狄氏剂等 OCLs 农药的同时测定^[1]。用氟罗里硅土净化柱可以适应同时测定多种 OCLs 和 PCBs 残留的需求, 减少试剂使用量, 操作安全稳定, 可获得满意的回收率。

表1 不同提取方法的比对试验

方法	快速索氏	振荡	超声波	索氏
萃取时间/h	2	2	<2	>10
是否过滤	否	是	是	否
灭蚁灵回 收率/%	78.1%~ 92.7%	62.5%~ 78.9%	68.2%~ 80.2%	80.4%~ 93.1%

2.3 准确度

由于分析样品的复杂组成和 OCLs、PCBs 相似的化学性质, 在单一的色谱柱内存在共洗脱化合物, 很难做到准确定性、定量, 因此本法采用双色谱柱对 OCLs 和 PCBs 进行测定, 其中以 DB-1701 柱作为分析柱、SPB-1 柱作为验证柱, 以避免其他含氯化物的干扰, 降低检测风险。图 1、图 2 分别为 OCLs、PCBs 在 DB-1701 柱和 SPB-1 柱中的分离色谱图。

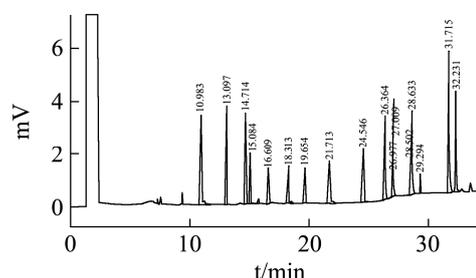


图 1 OCLs 和 PCBs 在 DB-1701 色谱柱中的分离情况

Fig.1 The separation of OCLs and PCBs in DB-1701 column

出峰顺序为: 六氯苯, α-666, γ-666, PCB28, PCB52, β-666, δ-666, PCB101, p,p'-DDE, PCB118, o,p'- DDT, PCB153, p,p'-DDD, PCB138, p,p'-DDT, 灭蚁灵, PCB180。

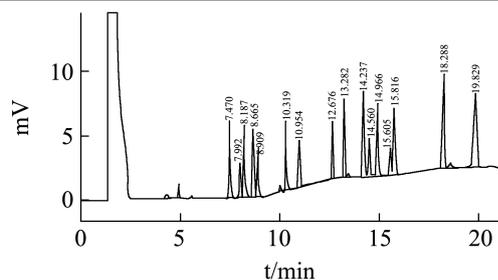


图2 OCLs 和 PCBs 在 SPB-1 色谱柱中的分离情况

Fig.2 The separation of OCLs and PCBs in SPB-1 column

出峰顺序为: α -666, β -666, 六氯苯, γ -666, δ -666, PCB28, PCB52, PCB101, p,p' -DDE, PCB118 和 p,p' -DDD, o,p' - DDT, PCB153, p,p' -DDT, PCB138, PCB180, 灭蚁灵。

采用实际样品添加回收率来表示本方法的定量准确度, 本法灭蚁灵的平均加标回收率范围在 78.1%~92.7%。而且采用内标法测定, 扣除加标回收率不确定度分量对结果的影响。

2.4 精密度

采用添加了 OCLs 和 PCBs 的金枪鱼样品进行重复性和重现性试验, 按照上述色谱操作条件对部分指标进行测试。结果表明本方法测定鱼肉制品中 OCLs 和 PCBs 多组分残留的重复性变异系数为 0.44%~8.73%, 重现性相对标准偏差为 0.15%~7.90%, 达到分析要求。见表 2。

表2 金枪鱼样品的重复性和重现性试验 单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$

Table 2 The repeatability and reproducibility experiments for tuna sample Unit : $\mu\text{g}/\text{kg}$

组分名称	重现性实验 1					重现性实验 2					重现性相对标准偏差
	1	2	3	4	RSD	1	2	3	4	RSD	
PCB28	11.2	11.78	12.96	12.5	6.42	11.81	11.91	11.79	11.83	0.44	2.30
PCB52	46.63	46.26	54.48	53.53	8.73	50.66	48.28	50.8	49.19	2.44	0.98
PCB101	70.87	71.5	71.8	69.98	1.13	65.35	66.37	67.88	69.19	2.51	5.56
PCB118	77.41	77.27	73.3	73.01	3.22	74.04	75.12	76.68	75.59	1.45	0.15
PCB153	93.24	99.53	99.55	98.3	3.07	94.83	94.48	96.9	96.97	1.38	1.92
PCB138	72.79	72.53	74.18	73.39	1.00	73.81	74.81	76.43	75.31	1.45	2.52
PCB180	17.36	16.97	17.68	17.15	1.76	18.32	19.35	18.41	18.77	2.50	7.90
六氯苯	20.7	22.78	20.15	19.64	6.62	19.75	20.22	18.11	20.33	5.24	6.01
林丹	12.43	13.49	12.72	12.25	4.30	11.35	11.84	12.01	11.87	2.45	7.80
PP'-DDE	84.31	85.36	81.81	88.4	3.21	80.09	87.63	91.06	88.88	5.48	2.26
PP'-DDT	31.8	30.22	32.33	31.29	2.86	32.38	32.92	33.45	33.07	1.35	4.80

2.5 最低检出限

在上述色谱条件下测定 OCLs 和 PCBs 浓度相应值的线性关系。以 α -666 为例 (图 3), 考察线性范围和计算最低检出限。以质量分数 $Y(\mu\text{g}/\text{kg})$ 对峰面积 X 作 α -666 标准曲线, 在 0.02~0.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内, 回归方程为 $Y=2.67 \times 10^{-6} X - 0.0051$, 回归系数为 $R=0.994$ 。 α -666 在取样量 1 g, 最终体积为 1 mL, 进样体积为 1 μL 时, 最低检出限为 0.04 $\mu\text{g}/\text{kg}(S/N=3)$ 。

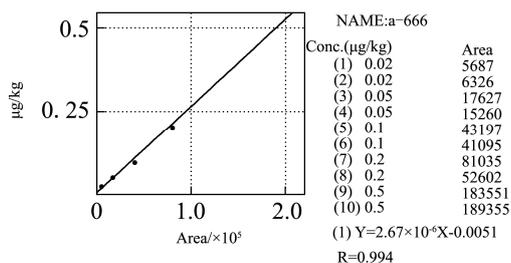


图3 α -666 校正曲线图

Fig.3 The graph of α -666

其他 OCLs 和 PCBs 组分的最低检出限为: β -666、 γ -666、 δ -666 依次是 0.08、0.05、0.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$; P,P-DDE、O,P-DDT、P,P-DDD、P,P-DDT 依次是 0.06、0.08、0.08、0.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 六氯苯是 0.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$; PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、PCB180 依次是 0.07、0.1、0.07、0.05、0.05、0.05、0.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3 结论

建立同时测定干制鱼肉中 OCLs 和 PCBs 的气相色谱分析方法。干制鱼肉中的 OCLs 和 PCBs 经快速索氏提取, 经氟罗里硅土净化后用气相色谱仪测定, 采用 DB-1701 和 DB-5 双色谱柱进行定性, 以灭蚁灵为内标进行定量, 扣除了加标回收率的不确定度分量影响。干制鱼肉中的 16 种 OCLs 和 PCBs 分离效果较好, 在 0.02~0.50 mg/kg 范围内, 其重复性变异系数为 0.44%~8.73%, 重现性相对标准偏差为 0.15%~7.90%, 最

(下转第 486 页)