

出口鳗鱼中溴氰菊酯残留量的气相色谱分析

(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)

摘要: 建立了出口鳗鱼中溴氰菊酯残留量的气相色谱检测方法。样品经乙腈提取、弗罗里硅土柱净化后, 经气相色谱分离, ECD 检测器检测。样品在 0.002~0.010 mg/kg 范围内添加, 平均回收率在 79.2%~85.9% 之间, 变异系数在 4.2%~5.8% 之间。以 S/N=3 计算, 方法检出限为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。结果表明, 该法简便、灵敏、准确, 适用于出口鳗鱼中溴氰菊酯残留量的分析。

关键词: 溴氰菊酯; 鳗鱼; 气相色谱法

中图分类号: TS207.3; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2008)07-0712-03

Determination of Deltamethrin Residues in Exporting Eel by GC

HUANG Jin-feng, XIAN Yan-ping, GUO Xin-dong, DU Zhi-feng, ZHU Tao-yu, LUO Hai-ying

(Guangzhou Product Quality Supervision and Testing Institute National Centre for Quality Supervision and Testing of Processed Food (Guangzhou), Guangzhou 510110, China)

Abstract: A novel method was developed for the determination of deltamethrin residues in exporting eel by GC. Samples were extracted by acetonitrile, purified by a column filled with Florisil, and analyzed with GC. At the linear range of 0.002~0.010 mg/kg, recoveries ranged from 79.2% to 85.9%, and the coefficients of variation were between 4.2% and 5.8%. The detection limit was 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (S/N=3). This method was simple, sensitive and precise, suitable for the qualitative and quantitative analysis of deltamethrin residues in exporting eel.

Key words: deltamethrin; eel; gas chromatography

溴氰菊酯 (Deltamethrin, DM) 化学名称为(1R)-顺式-2,2-二甲基-3-(2,2-二溴乙烯基)环丙烷羧酸-(S)- α -氰基-3-苯氧基苄酯, 是一种仅含有一个氰基的 II 型拟除虫菊酯类仿生杀虫剂, 有较长的残留期^[1]。该杀虫剂具有高效杀虫特性, 在农业生产尤其是水产养殖中被大量使用, 残留期可达 7~14 d, 导致该药在动物性食品中残留超标现象增加, 影响了我国畜禽产品出口贸易。

目前, 溴氰菊酯的检测方法主要有气相色谱法^[2-5]、高效液相色谱法^[6], 但检测方法基体多为果蔬茶叶, 对于脂肪含量高的样品, 基体远比果蔬茶叶样品基体复杂, 技术难度更大。而且在日本肯定列表名录中, 溴氰菊酯限量要求低于 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。因此, 建立一种适合鳗鱼中溴氰菊酯残留量的检测方法, 对我国的鳗鱼出口需要十分迫切。本研究建立了鳗鱼中溴氰菊酯残留量的气相色谱分析方法。该方法简便、灵敏、准确。方法最低检出限为 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 达到日本肯定列表检测限量检测的要求, 可用于出口鳗鱼中溴氰菊酯残留量的检测。

收稿日期: 2008-02-20

基金项目: 广东省科技计划项目 (No. 2007B080401015, 2007B080401015)

作者简介: 黄金凤 (1979-), 女, 助工, 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

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)。Florisil 固相萃取小柱 (500 mg/6 mL, 美国 Agilent 公司); 溴氰菊酯标准品 ($\geq 99\%$, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 乙腈 (色谱纯); 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 \times 0.32 mm \times 0.25 μm); 进样口温度: 270 $^{\circ}\text{C}$; 柱温: 初始温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 保持 8 min 后, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$, 再以 28 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min, 载气为高纯氮气, 恒压 163 kPa, 不分流进样, 进样量 1 μL ; 检测器温度: 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 标准溶液的配制

称取 0.01 g (准确至 0.0001 g) 溴氰菊酯标准品于 100 mL 容量瓶中, 用乙酸乙酯溶解后定容, 配制成浓度为 100 mg/L 的标准贮备液, 根据需要用丙酮稀释成所需的标准工作溶液。

1.4 样品前处理

提取: 切取鳗鱼肌肉组织于碎肉器中绞碎至肉糜

状,混匀。称取10 g(准确至0.01 g)待测样品于50 mL塑料离心管中,加入2 g无水硫酸钠、5 mL乙腈,涡旋振荡3 min后,于4000 r/min离心5 min,将上清液转移至25 mL吹氮管中。分别用5 mL乙腈重复萃取两次,合并上层清液,于50 °C水浴吹氮仪浓缩至干,加入2 mL正己烷-丙酮混合溶液($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{丙酮}}=8:2$),涡旋振荡2 min以溶解残渣,待净化。

净化:用2 mL正己烷-丙酮混合溶液($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{丙酮}}=8:2$)预淋洗Florisil固相萃取小柱,将待净化溶液转入小柱中,让流出液自然滴下,收集于10 mL吹氮管中,再用6 mL正己烷-丙酮混合溶液($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{丙酮}}=8:2$)洗脱。把收集到的流出液置于50 °C水浴中吹氮浓缩至干。用丙酮溶解并定容至1.0 mL,待测。

2 结果与分析

2.1 提取条件的选择

由于鳗鱼样品中含有大量的油脂,处理样品时,需考虑将溴氰菊酯从油脂中尽可能提取出来,又要防止提取物中残留过多的油脂污染检测设备。若以GPC处理,虽然能达到提取及去除油脂净化的目的,但仪器价格昂贵,溶剂使用量较大,处理时间长,不适合日常大量样品的检测。用常用的农药提取剂(正己烷,环己烷、丙酮、乙酸乙酯等)提取时,有大量油脂溶解到提取液中,为进一步的净化带来困难。由于溴氰菊酯极性较大,且含有氰基,因此,选择乙腈作为提取液,既能有效地提取出溴氰菊酯又能大大减少油脂的溶出。由于溴氰菊酯具有分子量较大、沸点高、常温稳定的特点,在浓缩提取液时,可用氮气吹至干的方式。

2.2 净化条件的选择

由于提取液中含有部分脂肪,需作进一步净化处理。净化柱常用填料有Florisil硅土、氧化铝和硅胶、氨基柱等。硅藻土及活性炭吸附性强,对洗脱剂有一定的要求,需进行区段选择收集,内源性干扰物质较多;试验中发现活性炭对溴氰菊酯的回收率影响较大。中性氧化铝活性太大,待测组分无法完全洗脱,降低氧化铝活性时,油脂容易洗脱而无法达到净化目^[3,4],本实验选用Florisil固相萃取小柱作为净化柱。在用Florisil固相萃取小柱作净化柱时,以弱极性的溶剂作洗脱剂,该柱上可以保留油脂,但如果油脂较多,而洗脱剂的极性过大,部分油脂就会被洗脱,本实验采用正己烷-丙酮混合溶液($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{丙酮}}=8:2$)洗脱剂系

统,可达到除油脂脱去部分色素的净化目的。

2.3 标准曲线的线性关系

配制5个不同质量浓度的溴氰菊酯标准溶液,分别为0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L。在上述色谱条件下测定溴氰菊酯标准系列溶液。以溴氰菊酯质量浓度(x , mg/L)为横坐标、峰面积(y)为纵坐标作图,其线性方程和相关系数分别为 $y=1.46 \times 10^5 x + 4.24 \times 10^2$ 和 $R=0.9995$ 。可见,溴氰菊酯浓度在0.02~0.50 mg/L范围内与峰面积具有良好的线性相关性。

2.4 仪器最低检出限与方法最低检出

在上述条件下,以仪器 $S/N=3$ 计算,溴氰菊酯仪器最低检出限为0.02 mg/L。由样品前处理最低的回收率和浓缩倍数关系确定方法的检出限为0.002 mg/kg。

2.5 方法的回收率和变异系数

分别称取10 g(准确至0.01 g)空白鳗鱼样品,加入溴氰菊酯标准工作溶液,使鳗鱼样品的加标量分别为0.002、0.005、0.010 mg/kg。每个加标水平取6个平行样,其回收率与变异系数见表1。从表1中看出,三个添加水平平均回收率在79.2%~85.9%之间,变异系数在4.2%~5.8%之间,说明方法的准确度和精密度均达到残留分析要求。

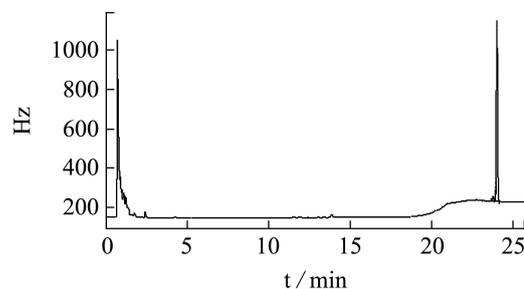


图1 溴氰菊酯的标准溶液色谱图

Fig.1 GC Chromatogram of the standard of deltamethrin

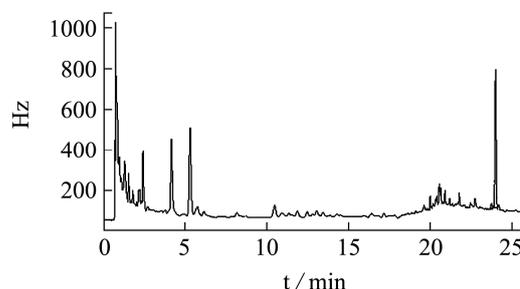


图2 溴氰菊酯的阳性样品色谱图

Fig.2 GC Chromatogram of deltamethrin-containing sample

(下转第703页)