

气相色谱法测定鳗鱼中残留的硫丹

谢建军, 陈捷, 焦红, 朱柳明

(广东检验检疫技术中心, 广东广州 510623)

摘要: 建立了气相色谱检测鳗鱼中残留的硫丹(包括 α -硫丹和 β -硫丹)的方法。鳗鱼样品经过提取、净化, 采用气相色谱-电子捕获检测法进行硫丹含量的测定。 α -硫丹和 β -硫丹的检测下限均为 $1 \mu\text{g}/\text{kg}$; α -硫丹和 β -硫丹在 $2 \sim 50 \mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内其含量与峰面积呈现良好的线性关系, 相关系数均为 0.999 ; α -硫丹和 β -硫丹在添加水平为 $1.0, 2.0, 5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 回收率分别为 $74\% \sim 89\%$ 和 $89\% \sim 98\%$, 相对标准偏差为 $3.7\% \sim 7.2\%$ 和 $4.7\% \sim 8.7\%$ 。表明方法的重现性和准确性都非常好。

关键词: 气相色谱(GC); 硫丹(endosulfan); 鳗鱼(eel)

中图分类号: O658 文献标识码: B 文章编号: 1000-8713(2007)06-0951-02 栏目类别: 技术与应用

硫丹是一种广谱杀虫剂, 广泛用于防治棉花、谷物、咖啡、果树、蔬菜、茶树等多种作物的害虫, 具有很好的效果。硫丹属于有机氯类杀虫剂, 毒性高, 性质稳定, 不易分解, 残效期长, 能在水域、土壤和生物体内富集并长期储存, 从而导致严重的污染^[1, 2]。最近的研究表明, 硫丹具有雌激素作用, 是一种内分泌干扰物^[3-5]。日本从2006年5月开始实施《日本肯定列表》制度以来, 在同年的7月份从我国出口的活鳗鱼和活泥鳅鱼中检出9例硫丹残留超标, 严重影响了我国鳗鱼的出口^[6, 7]。《日本肯定列表》中规定水产品中硫丹的残留限量为 $4 \mu\text{g}/\text{kg}$, 国家质检总局通过国质检函[2006]549号文件发布了硫丹残留问题的警示通报。因此, 研究和建立水产品中硫丹残留的快速、灵敏的检测方法刻不容缓, 其意义和影响深远。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

乙酸乙酯、正己烷、乙腈、丙酮均为分析纯, 定容用正己烷为色谱纯。无水硫酸钠为分析纯, 于 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧4 h后贮存于干燥器中备用。 α -硫丹标准品的纯度为 99.4% , 购自德国的 Dr. Ehrenstorfer-Schäfers 公司; β -硫丹标准品的纯度为 99.6% , 购自美国 Sigma-Aldrich 公司。

用乙酸乙酯将农药标准品配成质量浓度为 $1.0 \text{ g}/\text{L}$ 的标准储备液, 置于 $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中, 保存期为半年。根据需要再将其配成适当浓度的标准工作溶液。

净化中使用中性氧化铝固相萃取(SPE)柱和氟里罗硅土固相萃取柱均为自制, 为手工填装, 其中

中性氧化铝柱的规格为 $2500 \text{ mg}/6 \text{ mL}$, 填料为 $150 \sim 200$ 目(购自德国的 Macherrer-Nagel 公司); 氟里罗硅土柱的规格为 $1000 \text{ mg}/3 \text{ mL}$, 填料为 $150 \sim 200$ 目(购自美国 Pestanal)。

1.2 仪器与条件

Aglient 6890气相色谱仪, 配电子捕获检测器(ECD)。高速低温冷冻离心机(德国 Eppendorf 公司); 均质器(美国 Ultra Turrax 公司); 涡旋振荡器(德国 IFA 公司); Yamato8210型超声波振荡器(Branson 公司); 氮气吹干浓缩仪(美国 Zymark 公司); 固相萃取装置(Supelco 公司, 美国)。

气相色谱条件: 色谱柱为 PAS-1701 柱($0.32 \text{ mm} \times 25 \text{ m} \times 0.25 \mu\text{m}$); 进样口温度为 $260 \text{ }^\circ\text{C}$; 检测器温度为 $320 \text{ }^\circ\text{C}$; 载气为高纯氮气(99.999%); 流速为 $2.7 \text{ mL}/\text{min}$; 尾吹气流速为 $60.0 \text{ mL}/\text{min}$; 进样模式为不分流进样; 升温程序为 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 min)
 $\xrightarrow{15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ $200 \text{ }^\circ\text{C}$ $\xrightarrow{5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ $260 \text{ }^\circ\text{C}$ (10 min); 进样量为 $1.0 \mu\text{L}$ 。

1.3 样品处理

取鳗鱼可食用部分, 将其粉碎混合。准确称取 5.0 g (准确至 0.01 g)试样于 50 mL 离心管中, 加 10 g 无水硫酸钠和 15 mL 乙腈-乙酸乙酯(体积比为 $4:1$), 匀质提取 1 min ; 再用 10 mL 上述乙腈-乙酸乙酯溶液清洗刀头, 合并。冰浴下超声 10 min , 于 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $6000 \text{ r}/\text{min}$ 下离心 5 min , 移取 10 mL 上层清液于 20 mL 试管中, 作为待净化溶液。

安装固相萃取装置, 在中性氧化铝小柱中填装 1.0 g 无水硫酸钠。用 4 mL 上述乙腈-乙酸乙酯活化小柱。将 10 mL 待净化溶液过柱后, 再用 2 mL

上述乙腈-乙酸乙酯洗脱,控制流速为 1 mL/min,收集洗脱液于玻璃试管中,于 40 °C 下减压浓缩至近干,加入约 1.0 mL 正己烷-丙酮(体积比为 4:1),振荡,过填充 0.5 无水硫酸钠的氟罗里硅土小柱,用 5.0 mL 正己烷-丙酮(体积比为 4:1)淋洗。将淋洗液在 40 °C 下氮吹至近干,用正己烷定容至 1.0 mL,待测。

2 结果

2.1 硫丹中两种异构体的分离

在“1.2”节色谱条件下, α -硫丹的保留时间为 12.6 min, β -硫丹的保留时间为 15.9 min,标准品的色谱图见图 1-a。样品中硫丹两个异构体能够很好的分开,其色谱图见图 1-b。

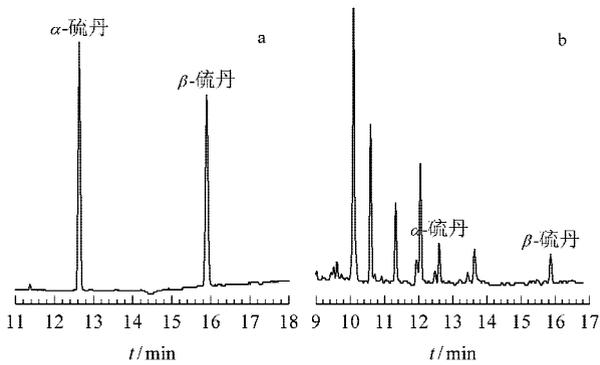


图 1 (a) α -硫丹、 β -硫丹标准品和(b)样品的气相色谱图

2.2 方法的线性范围、回收率、精密度及检测下限

在本实验条件下经 5 点做标准曲线, α -硫丹在 2~50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 内含量(X)与其峰面积(Y)呈现良好的线性关系,线性方程为 $Y = 471.58X + 192.90$,相关系数为 0.999, β -硫丹在 2~50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 内含量(X)也与峰面积(Y)呈现很好的线性关系,线性方程为 $Y = 414.62X + 114.01$,相关系数为 0.999。 α -硫丹和 β -硫丹的检测下限均为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

在空白基质中添加 α -硫丹含量为 1.0、2.0 和 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,添加回收率分别是 74%、82% 和 89%,相对标准偏差(RSD)分别为 5.9%、3.7% 和 7.2%。 β -硫丹添加含量为 1.0、2.0 和 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,添加回收率分别是 94%、89% 和 98%,RSD 分别为 4.7%、7.3% 和 8.7%。

3 讨论

吕潇等^[8]建立了 Elisa 快速测定小麦中硫丹及硫丹硫酸酯方法,该方法的最低检测限为 0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。张骏^[9]报道了农产品中硫丹的两种酶联免疫吸附检测法,即板式 Elisa 法和管式 Elisa 法,检

测下限分别为 0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。上述 Elisa 法与气相色谱分析方法相比较而言,Elisa 方法中硫丹抗体的制备和提取相对比较复杂,况且,目前市场上也没有市售的硫丹 Elisa 分析试剂盒。气相色谱方法的样品处理快速、操作简便、成本低,容易推广普及^[10,11]。

鳊鱼的脂肪含量高,在鳊鱼样品中硫丹的提取和净化过程中,如何降低和除去脂肪是非常关键的步骤。选用丙酮作溶剂可以获得很高的提取率,但此时丙酮中溶解了过多的脂肪,在提取液净化的过程中不利于脂肪的去除,干扰样品的分析^[12-15]。本文选用乙腈-乙酸乙酯(体积比为 4:1)作为提取溶剂,既可以获得较高的硫丹提取率,又尽可能地减少了脂肪的提取量,便于样品提取溶液的净化,可满足样品分析的需要。在提取溶液的净化过程中,凝胶色谱(GPC)去除动物源样品提取物中的脂肪等大分子物质效果很好^[2]。但 GPC 法与 SPE 小柱相比,消耗溶剂多,成本高,潜在的环境风险较高^[11,15],特别是目前 GPC 的普及率还不高。本文中 SPE 小柱可以达到很好的净化除脂肪和杂质的效果。本文没有进行 SPE 与 GPC 法相关的比较试验。关于鳊鱼样品提取净化过程中如何尽可能除去脂肪,尽快达到净化效果,得到更好的分析结果,满足当前出入境快速通关的要求,值得进一步深入研究和探讨。

参考文献:

- [1] 沙家骏,王荣弟,周良佳,严士琴,朱铨龄,何怡熙,雷松僧,张一宾,徐振元,宋宝安,郭文松,唐太斌,刘庆芬,吴建文. 化工产品手册-农用化学品. 北京:化学工业出版社,1999
- [2] 曾凡刚. 食品与发酵工业,2006,32(5):117
- [3] Bisson M, Hontela A. Toxicol Appl Pharmacol, 2002, 180: 110
- [4] 杨新玲,蒋雨平,翁建英,王坚. 中国临床神经科学,2004,12(1):5
- [5] 朱心强. [博士学位论文]. 杭州:浙江大学,2001
- [6] 郭少忠. 科学养鱼,2006,10:6
- [7] 亢卫民,肖德雄,郭少忠. 中国检验检疫,2007(5):16
- [8] 吕潇,聂燕,陈子雷,黎秀卿,李慧冬,李瑞菊,张红,万春燕,朱端卫, Lee N A, Shields R, Kennedy I R. 中国粮油学报,2006,21(5):41
- [9] 张骏. [硕士学位论文]. 天津:天津科技大学,2006
- [10] 辛成明. 农药,1995,34(9):23
- [11] 李爱军,周晓,张代辉,荣会,姚天玲. 饲料研究,2007,(6):20
- [12] 余霞奎,童朝明,林启存,余玲雁. 浙江海洋学院学报:自然科学版,2004,23(3):255
- [13] 张卫国,章晓麟. 中国人民公安大学学报:自然科学版,2001(3):9
- [14] 张艳. 甘肃农业科技,2006(9):28
- [15] 刘伊玲,逯忠斌,徐威. 农药科学与管理,2000,21(1):17