

## 气相色谱法测定水产品中残留的呋喃丹

王 淼<sup>1,2</sup>, 李 荣<sup>2</sup>, 邹世平<sup>2</sup>

(1. 华中农业大学水产学院, 湖北 武汉 430070; 2. 中国水产科学研究院长江水产研究所, 湖北 荆州 434000)

**摘要** :以草鱼(*Ctenopharyngodon idellus*)、南美白对虾(*Penaens vannamei*)为实验材料,建立了水产品中呋喃丹残留量的气相色谱测定方法。样品经乙腈提取,正己烷去脂肪,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>柱净化后进样分析。本方法线性范围为0.1~10.0 mg/L,相关系数 $r \geq 0.9995$ ;当呋喃丹的加标水平在0.02~1.0 mg/kg时,其回收率为78%~90%,相对标准偏差为2.49%~9.59%;方法的检出限为0.02 mg/kg。

**关键词** :气相色谱;呋喃丹;残留量;水产品

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2008)06-0775-03 栏目类别 :技术与应用

## Determination of carbofuran residue in aquatic products by gas chromatography

WANG Miao<sup>1,2</sup>, LI Rong<sup>2</sup>, ZOU Shiping<sup>2</sup>

(1. College of Fisheries, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2. Yangtze River Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Jingzhou 434000, China)

**Abstract** : A capillary gas chromatographic (GC) method was developed for the determination of carbofuran residue in aquatic products (*Ctenopharyngodon idellus* and *Penaens vannamei*). The sample was extracted with acetonitrile, defatted by hexane, re-extracted by acetoacetate and cleaned up with a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> column, and then determined by GC. The standard curve was linear in the investigated range of 0.1 - 10.0 mg/L. The correlation coefficients were more than 0.9995, the recoveries were 78% - 90% with the relative standard deviations of 2.49% - 9.59% at the spiking levels of 0.02 - 10.0 mg/kg. The detection limit of carbofuran was 0.02 mg/kg.

**Key words** : gas chromatography (GC); carbofuran; residue; aquatic products

呋喃丹(furadan)又名克百威(carbofuran),属氨基甲酸酯类广谱性杀虫剂和杀线虫剂,具有胃毒、触杀和内吸等杀虫作用<sup>[1]</sup>。20世纪70年代以来,由于有机氯农药受到禁用或限用,以及抗有机磷杀虫剂的昆虫种类日益增多,呋喃丹等氨基甲酸酯类农药在水稻、棉花等农作物病虫害防治中的用量逐年增加<sup>[2]</sup>,导致呋喃丹残留通过地表径流、农田灌溉等途径进入养殖水体,进而造成呋喃丹在水产品中残留。

目前呋喃丹已被列为高毒性农药,属于规定不得使用 and 限制使用的农药品种<sup>[3]</sup>,我国农业部第235号公告规定动物性食品中不得检出呋喃丹<sup>[4]</sup>。目前我国还没有水产品中呋喃丹残留测定的标准方法。因此,建立水产品中快速、准确、灵敏度高的呋喃丹残留检测方法十分必要。

国内外文献报道呋喃丹的检测主要采用气相色谱法(GC)<sup>[5]</sup>、气相色谱-质谱联用法<sup>[1,3,6-9]</sup>和高效液相色谱法<sup>[10-13]</sup>。这些报道主要涉及水、植物性食品中呋喃丹的残留分析,而有关动物性食品特别是水产品中呋喃丹残留检测方法的报道较少。呋喃丹的检测还可采用农药残留快速测定法(酶抑制法),但检出限高达20 mg/kg左右,且不能定性和精确定量<sup>[14]</sup>。我国动物性食品中氨基甲酸酯类农药多组分残留测定采用高效液相色谱法<sup>[15]</sup>,其样品前处理采用凝胶净化柱,样品前处理过程繁琐,有机溶剂用量大。本文采用气相色谱法检测水产品中的呋喃丹残留量,并建立气相色谱检测标准方法。本文以草鱼(*Ctenopharyngodon idellus*)、南美白对虾(*Penaens vannamei*)为检测对象,建立了水产品中呋喃丹残留的气相色谱-氮磷检测法,为完善我国

水产品的质量保证金体系提供了基础资料。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

美国 VARIAN CP-3800 气相色谱仪,配氮磷检测器(瓦里安公司),SIGMA 3 K15 高速冷冻离心机(SIGMA 公司),Mettler-TOLEDO AE-240 型精密电子天平(梅特勒-托利多公司),高速匀浆机(飞利浦公司),调速混匀器(上海康华生化仪器制造厂),BüCHI Rotavapor R200 型旋转蒸发仪,HGC-12 型氮吹仪(HENGAO T&D 公司);中性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 柱(Varian 公司)。

乙腈、乙酸乙酯、正己烷、甲醇、苯等均为色谱纯(Fisher ChemAlert 公司);氯化钠为分析纯(上海五四化学试剂有限公司);呋喃丹标准品纯度为 99%(Chemservice 公司)。

呋喃丹标准工作液的配制:用乙酸乙酯将呋喃丹配制成 1 000 mg/L 标准储备液,再根据检测要求用乙酸乙酯稀释成相应浓度的工作液。

#### 1.2 色谱条件

色谱柱:CP Sil 8CB (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)程序升温 起始柱温 80 °C 维持 0.5 min 后以 25 °C/min 速率升至 280 °C 维持 5 min 至样品中的组分全部流出;检测器温度 300 °C;色谱进样口温度 230 °C;进样方式:不分流进样;进样量:1 μL;载气 99.999% 的高纯氮气,流量 2.0 mL/min;燃烧气 99.999% 的高纯氢气,流量 4.5 mL/min;助燃气:干燥空气 流量 175 mL/min。

#### 1.3 样品前处理

样品制备 将鱼、虾肌肉组织置于高速匀浆机中,搅拌成糜状后放入小塑料袋中,置于 -18 °C 冰箱中保存,备用。

提取 将样品解冻至室温,称取试样 5 g(精确到 0.01 g),置于 50 mL 具塞离心瓶中,依次加入 2.0 g 无水氯化钠和 15 mL 乙腈,置于漩涡混合器上振荡 5 min,于 4 000 r/min 速率下离心 10 min。取出上清液,残留物中再加入 15 mL 乙腈,重复提取一次。合并上清液于 150 mL 梨形瓶中,置于 40 °C 旋转蒸发仪上浓缩至 10 mL 左右。

去脂和净化 将上述浓缩液转移至 50 mL 具塞离心瓶中,加入 20 mL 正己烷,置于漩涡混合器上振荡 5 min,于 4 000 r/min 速率下离心 10 min。吸除上层的正己烷相,将下层乙腈提取液置于 50 °C 氮吹仪上吹干。残留物中加入 1 mL 甲醇溶解,然后依次加入 10 mL 水和 10 mL 乙酸乙酯,振荡 5 min 后于 4 000 r/min 速率下离心 10 min。将上

层乙酸乙酯相过 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 柱(预先用 3 mL 苯活化),收集滤液于小试管中,置于氮吹仪上吹至近干,残留物中准确加入 1 mL 乙酸乙酯溶解,供 GC 测定。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 净化条件的选择

提取、去脂过程中,为最大程度地净化样品,本文比较了采用甲醇和正己烷、丙酮和正己烷、乙腈和正己烷提取、去脂的效果,结果表明,当用甲醇或丙酮提取、正己烷去脂时,提取液和正己烷中均含有呋喃丹,弃掉正己烷提取液会影响呋喃丹的回收率。而采用乙腈提取、正己烷去脂时,正己烷相中没有呋喃丹,呋喃丹回收率稳定,故本实验采用乙腈提取、正己烷去脂的方法处理样品。

在样品净化过程中,如果直接将甲醇水溶液过 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 柱后进样分析,色谱图中有较多的杂质峰。为了提高样品的净化效果,本文采用乙酸乙酯反萃取甲醇水溶液中的呋喃丹的方法。实验结果表明,乙酸乙酯的反萃取能有效地去除甲醇水溶液中的水溶性杂质,从而有效地减少了色谱图中的杂质峰。

#### 2.2 方法的评价

##### 2.2.1 方法的回收率

分别以草鱼和南美白对虾为实验材料进行加标回收率和相对标准偏差(RSD)测定。在空白肌肉样品中分别添加 4 个浓度水平(1.0, 0.5, 0.1, 0.02 mg/kg)的呋喃丹标准工作液,每个浓度水平做 5 个平行样,其中一个样品为空白对照。按样品前处理过程处理后测定回收率,结果见表 1。

表 1 不同水产品中呋喃丹的添加回收率和相对标准偏差(n=4)

样品	加标水平/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%
南美白对虾	1.0	103.04	5.67
	0.5	88.19	7.50
	0.1	81.84	8.00
	0.02	79.63	9.59
草鱼	1.0	95.37	6.32
	0.5	89.83	6.99
	0.1	82.61	7.52
	0.02	78.22	9.58

##### 2.2.2 精密度的测定

在草鱼空白肌肉样品中按 1.0, 0.5, 0.1, 0.02 mg/kg 水平分别添加呋喃丹标准溶液,在 1 d 内重复测定 5 次,在 1 周内重复 5 次测定,计算日内及日间精密度,结果见表 2。

表 2 草鱼空白样中添加呋喃丹的测定精密度

添加水平/(mg/kg)	日内精密度(n=5)		日间精密度(n=5)	
	平均值 ± SD/ (mg/kg)	RSD/ %	平均值 ± SD/ (mg/kg)	RSD/ %
1.0	0.92 ± 0.032	3.48	0.87 ± 0.046	5.29
0.5	0.42 ± 0.012	2.86	0.40 ± 0.031	7.75
0.1	0.081 ± 0.002	2.47	0.079 ± 0.005	6.33
0.02	0.015 ± 0.074	4.96	0.014 ± 0.135	9.63

### 2.2.3 方法的检出限及线性关系

参考国家标准 GB/T 14550-2003<sup>[16]</sup>中最低检出限的确定方法确定呋喃丹的检出限。经实际加标测定,在加标量为 0.02 mg/kg 时,信噪比大于 3,故将 0.02 mg/kg 确定为呋喃丹的检出限。

将呋喃丹标准储备液稀释成 0, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mg/L 的系列标准工作液,以峰高  $Y$  为纵坐标,以其质量浓度  $C$  (mg/L) 为横坐标进行线性回

归分析,呋喃丹在 0.1 ~ 10.0 mg/L 范围内呈线性相关,相关系数为 0.999 5,回归方程为  $Y = 10\,593C - 611.37$ 。

### 2.3 样品分析

实验材料(草鱼和南美白对虾)取自长江水产研究所试验场,按照“1.3”节方法进行处理分析,均未检出呋喃丹。空白样品、空白加标样品的色谱图见图 1。

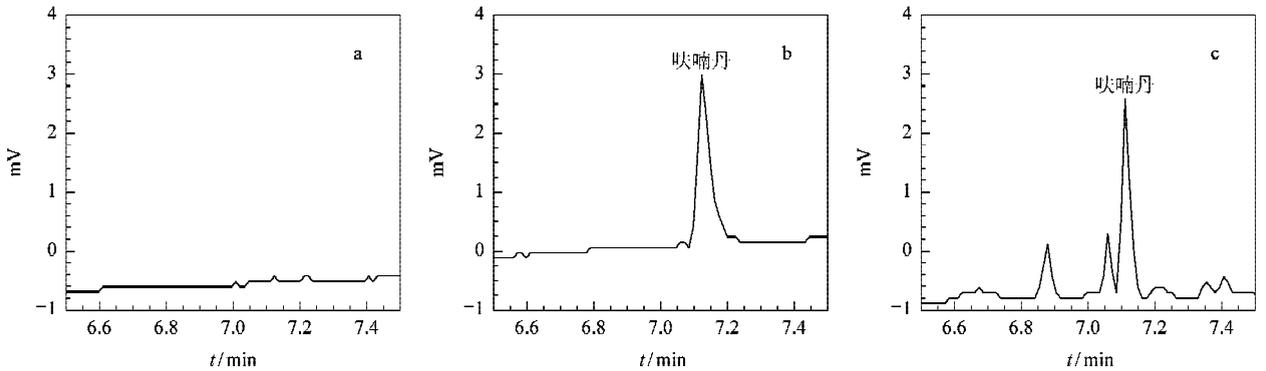


图 1 (a)南美白对虾肌肉空白样品、(b)南美白对虾肌肉加标样品和(c)草鱼肌肉加标样品(加标水平均为 0.02 mg/kg)的色谱图

## 3 结论

通过乙腈提取、正己烷去脂肪、 $Al_2O_3$  柱净化处理可以有效地去除水产品肌肉中的杂质及油脂,样品净化效率高,使色谱柱得到较好的保护。本方法可操作性强,重复性好,适用于水产品中呋喃丹残留量的检测。

### 参考文献:

- [1] 侯志广,王秀梅,范志先,等. 吉林农业大学学报,2004,26(1):70
- [2] 张淑平,经媛元,单联刚. 现代食品科技,2006,22(2):229
- [3] 杨丽莉,胡恩宇,母应峰,等. 现代科学仪器,2006(4):72
- [4] 农业部. 农业部公告第 235 号:动物性食品中兽药最高残留限量. 北京:农业部,2002

- [5] Santos Delgado M J, Rubio Barroso S, Fernandez-Tostado G T, et al. J Chromatogr A, 2001, 921: 287
- [6] 高玲,杨元,王炼,等. 中国卫生检验杂志,2005,15(6):713
- [7] 贾薇,王磊石,赵雷,等. 中国卫生检验杂志,2003,13(2):205
- [8] Maloschik E, Ernst A, Hegedus G, et al. Microchem J, 2007, 85: 88
- [9] Wang G, Hou Z, Sun Y, et al. J Hazard Mater, 2006, 129: 22
- [10] 黎其万,刘宏程. 食品与发酵工业,2005,31(8):91
- [11] 李娟,赵永刚,丁曦宁. 环境监测管理与技术,2006,18(1):27
- [12] 李怡,王绪卿. 卫生研究,1997,26(4):278
- [13] 杨秀敏,王志,王春,等. 色谱,2007,25(3):362
- [14] 石守良,郭永泽,张玉婷,等. 天津农林科技,2001(2):19
- [15] GB/T 5009.163-2003
- [16] GB/T 14550-2003