

# 气相色谱法测定咸鱼中的敌百虫和敌敌畏

张卫锋, 洪振涛, 李嘉静

(广州市农业标准与监测中心, 广东广州 510308)

[收稿日期] 2006-11-13 [文献标识码] A [文章编号] 1002-1280(2007)06-0014-03 [中图分类号] S859.84

**[摘要]** 建立了咸鱼中敌百虫、敌敌畏农药残留的气相色谱分析方法。样品采用乙腈-水(1+1)溶液提取,加乙酸锌净化,用乙酸乙酯进行液液分配,最后采用DB-1701P或DB-5毛细管柱分离,使用气相色谱-火焰光度检测器分析。在4个添加水平的敌百虫、敌敌畏平均回收率( $n=6$ )分别为91%~95%、90%~94.5%,相对标准偏差分别为3.82%~5.80%和3.57%~4.62%;方法的检出限为:敌百虫0.005 mg/kg,敌敌畏0.005 mg/kg。该方法可用于市场上咸鱼样品中敌百虫、敌敌畏的测定。

**[关键词]** 气相色谱法;敌百虫;敌敌畏;咸鱼

## Determination of Trichlorfon and Dichlorvos Pesticide Residues in Salt Fish by Gas Chromatography

ZHANG Wei-feng, HONG Zhen-tao, LI Jia-jing

(Guangzhou Agricultural Standard and Supervisory Center, Guangzhou, Guangdong, 510308; China)

**Abstract:** Gas chromatography is set up to analyze the vestigial trichlorfon and dichlorvos in salted fish. Samples were extracted with acetonitrile and water(1:1), were purified by zinc acetate, and were distributed by liquid-liquid partition system of vinegar naphtha, then they were separated with DB-1701P or DB-5 by capillary column, and were detected by GC-FPD. The average recoveries are 91%~95% and 90%~94.5%, relatively deviations are 3.82%~5.80 and 3.57%~4.62%. The detection limit of this method is 0.005mg/kg for trichlorfon and 0.005 mg/kg for dichlorvos. It is satisfied that the method was applied to detect trichlorfon and dichlorvos in salt fish in the market.

**Key words:** GC; trichlorfon; dichlorvos; salt fish

咸鱼是人们喜爱的一种食品,但为了防腐,一些无证企业在腌制或销售时在咸鱼上喷洒了敌百虫、敌敌畏,以防苍蝇叮咬。近年来,广东各地多次查出生产、加工有毒咸鱼等危害人民群众生命健康的事件,如台山市广海咸鱼生产过程中添加“敌敌畏”被央视国际网站《生活》栏目曝光,《中国质量报》报道廉江市质量技监局查出含有高浓度敌百虫

的咸鱼近1200 kg等。敌百虫、敌敌畏都属于有机磷类农药,敌百虫虽然是低毒农药,但其分解的第一个产物就是高毒的敌敌畏,这两种农药都被广泛地应用于防治卫生害虫蚊、蝇等<sup>[1]</sup>。咸鱼中少量敌百虫、敌敌畏虽不至于一吃就有生命危险,但对人的身体造成慢性危害,如果含量过高还会出现急性食物中毒、胸闷、心悸、呕吐和腹痛等。敌百虫、敌

作者简介:张卫锋(1979年-),男,助理农艺师,从事食品中农药残留的检测研究工作。Tel: 020-84288203; E-mail: zhwfzhzw@163.com

敌畏作为一种杀虫剂,在咸鱼的生产加工过程中是禁止使用的。在农业部标准无公害食品咸鱼的安全指标都规定敌百虫、敌敌畏为不得检出<sup>[2]</sup>(方法检出限 0.01 mg/kg)。因此测定咸鱼中的敌百虫、敌敌畏是食品安全检测的一大任务,本方法中采用乙腈水溶液提取、乙酸锌净化、气相色谱 FPD 检测器同时测定咸鱼中的敌百虫、敌敌畏,效果良好,能够满足标准方法的判定要求。

## 1 试验材料与方法

1.1 仪器与试剂 气相色谱仪 Agilent6890N,配 FPD 检测器和 7683N 自动进样器,美国 Agilent 公司;自动振荡器 WSZ-100A,上海一恒科技有限公司;组织捣碎机 HR2864,珠海经济特区飞利浦家庭电器有限公司;高速冷冻离心机 5804R,德国 Eppendorf 公司;自动吹氮浓缩仪 N-EVAP1116,美国 Organomation Associates 公司;旋涡混合器 XW-80A,上海医大仪器厂;6 mL 固相萃取柱(无填料,使用时填充约 3 cm 高无水硫酸钠来脱水);50 mL 离心管、60 mL 分液漏斗、50 mL 针筒、底部带有刻度的鸡心瓶、0.20 μm 的有机相针头滤膜。

敌百虫、敌敌畏标准溶液,浓度为 100 μg/mL,农业部环境保护科研监测所配制;乙腈提取液(色谱纯乙腈与去离子水按 1:1 体积比混合摇匀)。乙酸乙酯萃取溶剂(乙酸乙酯用硫酸钠溶液饱和)、无水硫酸钠(在 620 °C 灼烧 4h,贮于干燥器中备用)、20 g/L 硫酸钠溶液、乙酸锌均为分析纯。

1.2 色谱分析条件 FPD 检测器;DB-1701P 色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm);色谱柱程序升温温度:50 ~ 200 (10 °C/min, Hold 5 min);检测器温度 250 °C;进样口温度 180 °C;载气氮纯度大于 99.999%, 2 mL/min;氢气纯度大于 99.99%, 150 mL/min;干燥空气 110 mL/min。进样 2 μL。

1.3 试验方法 将咸鱼的肉样连皮切成小块,在

组织捣碎机中粉碎成匀浆或粉末状均匀样品。称取 20.0 g 匀浆试样(如果是粉末状样品,如三牙咸鱼,体积较大则可称取 10 g 样品)置于 50 mL 离心管中,加 20 mL 乙腈提取溶液和 1.0 g 乙酸锌,在振荡器上振荡 1 h。振荡后将离心管置于高速冷冻离心机中 6 000 r/min 离心 10 min,取出备用。用移液管准确移取 10 mL 离心管中的上清液于盛有 20 mL 硫酸钠溶液的分液漏斗中,用 10 mL 饱和乙酸乙酯萃取两次,合并萃取液。用 50 mL 针筒串联填充约 3 cm 高无水硫酸钠的固相萃取柱,将萃取液全部通过无水硫酸钠过滤入干净干燥的鸡心瓶中,再用一定体积的乙酸乙酯洗涤针筒。55 用吹氮浓缩仪浓缩至近干,使用乙酸乙酯准确加至 2 mL 刻度处,旋涡混匀后通过 0.20 μm 的有机相针头滤膜后直接上机测定。

## 2 结果与讨论

2.1 线性范围 用丙酮将浓度为 100 μg/mL 的敌百虫、敌敌畏标准溶液稀释,配制成 0.0050、0.010、0.10、0.50、1.00、2.00、5.00 mg/L 的标准系列溶液,在 FPD 检测器上按上述条件测定,以峰面积为纵坐标、浓度为横坐标分别进行线性回归,结果表明在该范围内敌百虫、敌敌畏都有良好的线性关系;以 3 倍信噪比作为敌百虫、敌敌畏在仪器上的检出限,仪器的最小检出浓度可达 0.005 mg/L,结果见表 1。

表 1 敌百虫、敌敌畏校正曲线的相关系数、线性范围和检出限

农药	保留时间 /min	相关系数	线性范围		仪器检出限 /(mg·L <sup>-1</sup> )
			/(mg·L <sup>-1</sup> )	/(mg·L <sup>-1</sup> )	
敌百虫	4.60 ± 0.01	0.999 9	0.0050~5.00		0.005
敌敌畏	10.65 ± 0.008	0.999 9	0.0050~5.00		0.005

2.2 方法的精密度及回收率 使用 FPD 检测器,分别对两种农药在阴性样品(马胶咸鱼)中测定了四个添加水平的回收率、精密度,测定结果见表 2。

表 2 回收率及精密度试验结果 (n = 6)

农药	添加量 /(mg·kg <sup>-1</sup> )	测定值/(mg·kg <sup>-1</sup> )						平均回收率		RSD/%
		1	2	3	4	5	6	平均值	/%	
敌百虫	0.0050	0.0042	0.0048	0.0045	0.0046	0.0045	0.0048	0.0046	92	4.93
	0.010	0.0084	0.0089	0.0095	0.0094	0.0086	0.0097	0.0091	91	5.80
	0.10	0.094	0.103	0.093	0.09	0.093	0.094	0.095	95	4.67
	1.00	0.971	0.962	0.987	0.921	0.925	0.892	0.943	94.3	3.82
敌敌畏	0.0050	0.0043	0.0045	0.0046	0.0043	0.0048	0.0046	0.0045	90	4.30
	0.010	0.0085	0.0091	0.0096	0.0091	0.0088	0.0092	0.0091	91	4.12
	0.10	0.095	0.096	0.092	0.09	0.087	0.092	0.092	92	3.57
	1.00	0.982	0.967	0.991	0.901	0.943	0.885	0.945	94.5	4.62

数据显示,两种农药的回收率均在 84% ~ 99%,敌百虫相对标准偏差为 3.82% ~ 5.80%,敌敌畏相对标准偏差为 3.57% ~ 4.62%。

2.3 结果的定性与定量 为了增加测定结果的可信度,分别使用弱极性柱子和中极性柱子来分析定性,在 DB-5柱子和 DB-1701P柱子上两种农药都能达到很好的分离。在上述操作条件下,敌百虫、敌敌畏在 DB-5 柱子上的保留时间分别是 (3.01 ± 0.012) min、(8.53 ± 0.01) min,在 DB-1701P 柱子上的保留时间分别是 (4.60 ± 0.010) min、(10.65 ± 0.008) min。因为不同物质在不同极性的柱子上都有相同的保留时间的可能性不大,因此采用两条不同极性的柱子进行定性可提高测定结果的可信度。两条柱子上灵敏度差异不大,如 0.020 mg/L 敌敌畏在 DB-1701P 柱子上响应的峰面积为 169,峰高为 76,信噪比为 58;在 DB-5 柱子上响应的峰面积为 178,峰高为 80,信噪比为 60。

使用 FPD 检测器测定敌百虫、敌敌畏,以峰面积作为定量的依据,由于色谱峰有良好的分离,无论是使用 DB-5 柱子或 DB-1701P 柱子,都可准确进行定量(图 1)。

2.4 方法检出限 使用 FPD 检测器,DB-1701P 毛细管柱,测定敌百虫、敌敌畏的最低检出浓度都为 0.005 mg/L,称样量为 10 g 时,该方法检出限可达到 0.004 mg/kg,添加回收实验表明在样品含量为

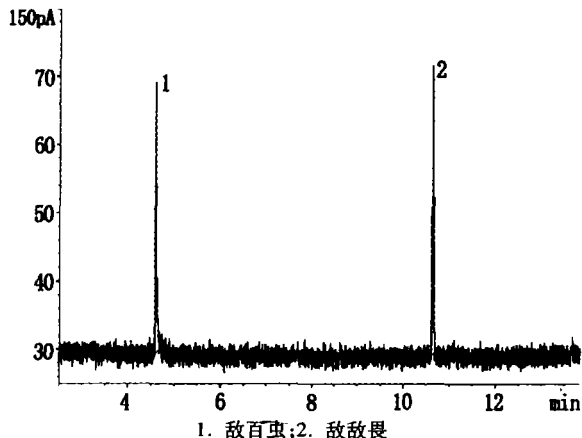


图 1 敌百虫与敌敌畏在 DB - 1701P 毛细管柱上的色谱图

0.005 mg/kg 时,仍有比较满意的回收率,仪器测定的待测液浓度也可满足定量要求(信噪比大于 10),考虑到样品基质的干扰影响,可以按照添加回收实验结果来作为方法检出限,即敌百虫、敌敌畏方法检出限为 0.005 mg/kg,此时该方法也能够满足咸鱼卫生质量检验判定的要求。

2.5 结论 使用该方法检测咸鱼样品中敌百虫、敌敌畏,简单快速,准确度、灵敏度比较高,结果令人满意。

参考文献:

[1] 张一宾,张 悱. 农药 [M]. 北京: 中国物资出版社, 1997: 55 - 60  
 [2] NY 5291-2004 无公害食品—咸鱼 [S].

## 关于新增指定兽药 GMP 洁净室(区)洁净度检测单位 (辽宁省药品检验所)联系方式的通知

根据农医药便函 [2006]330 号关于确定辽宁省药品检验所为兽药 GMP 洁净度指定检测单位的函,该单位出具的检测报告有效,凡需进行兽药 GMP 洁净室(区)检测的单位,可直接与该单位联系。

地 址: 沈阳市铁西区贵和街 46 号 辽宁省药品检验所  
 邮 编: 110023  
 电 话: 024-25422909, 024-25428020  
 传 真: 024-25426189  
 联系人: 胡东芳 王晓黎