

火腿中敌敌畏的气相色谱检测

张丛兰 张泽英

(1. 湖北大学知行学院生物工程系 湖北 武汉 430011 2. 武汉生物工程学院 生物工程系 , 湖北 武汉 430415)

摘要 笔者采用气相色谱法对火腿样品中敌敌畏的残留进行分析检测。样品先用丙酮和二氯甲烷提取, 再对提取液进行净化, 利用气相色谱仪的填充柱和氢火焰离子化检测器对样品进行分离和检测。根据色谱峰的保留时间来作定性分析, 且在相同的实验操作条件下, 样品中提取的物质的保留时间与敌敌畏的保留时间一致。结果表明, 该方法操作简便, 分离效果良好, 灵敏度高, 通用性强, 杂质干扰少, 是快速检测脂肪类样品中敌敌畏的有效定性方法。

关键词 气相色谱; 敌敌畏残留; 火腿

中图分类号 :O657.7

文献标志码 :A

文章编号 :1005- 4650(2009)10- 0010- 03

Studies of Dichlorvos in Ham by Gas Chromatography

ZHANG Cong-lan ZHANG Ze-ying

Abstract A gas chromatography method was established to analyse and detect dichlorvos residue in the sample of ham. First, the samples were extracted with acetone and dichloromethane and the extract was decontaminated; secondly, the samples were separated and detected by the column and hydrogen flame ionization detector of gas chromatograph. According to the retention time of chromatographic peaks for doing qualitative analysis. And on the same experimental operating conditions, the retention time of substances which were extracted in samples and the one of DDVP standards was consistent. The results show that it is simple, good efficiency separation, high sensitivity, high universality and less impurity interference. It was an effective qualitative method that detected the dichlorvos in aliphatic samples rapidly.

Key word gas chromatograph; dichlorvos residue; ham

在我国, 因农药残留引起的食物中毒事件时有发生, 而在火腿等腌制卤制食品中人为添加敌敌畏, 用来防腐保鲜、驱赶蚊蝇虫的做法在一些相关食品行业中早已成了公开的秘密。央视《每周质量报告》曾经揭露, 浙江金华火腿在生产过程中毫不注意卫生把关, 居然用剧毒农药敌敌畏浸泡火腿, 为的是防止产品腐烂变质。建立一种灵敏和高效的农药残留分析方法, 对于有效解决由农残超标引起的卫生安全和环境污染等问题具有重要意义。

国内外早已研究和建立了多种分析有机磷农药残留的方法, 其中气相色谱法是目前应用最广泛的方法之一。许多国家制订了常用有机磷农药允许残留量的卫生标准和相应的国家标准分析方法, 我国卫生部也于 1986 年颁布了食品中有机磷农药残留量测定的标准方法, 并制订了食品中部分常用有机磷农药允许残留量的标准或暂行标准。

本文主要目的是以气相色谱法为基础, 建立一种应用氢火焰离子化检测器测定火腿样品中敌敌畏残留量的快速检测方法。

1 试验材料

1.1 样品 新鲜火腿样品(不含敌敌畏)

1.2 试剂

敌敌畏农药 纯度 $\geq 98.5\%$, 湖北沙隆达股份有限公司
丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、氯化钠、无水硫酸钠(600°C 灼烧 3 h)均为分析纯,

凝结液 5 g 氯化铵 +10ml 磷酸 +100ml 蒸馏水, 用前稀释 5 倍。

助滤剂 celite545

1.3 仪器

气相色谱仪 SP- 2100- 03- 048, 氢火焰离子化(FID)检测器、化学工作站软件、 $1\mu\text{L}$ 微量进样器、填充柱(TCD/FID 双填), 北京北分瑞利分析仪器有限责任公司

组织捣碎机 T25- basic, 德国 IKA 公司

旋转蒸发仪 RE- 52AA, 上海亚荣生化仪器厂

分液漏斗, 三角漏斗, 圆底烧瓶, 容量瓶等玻璃仪器

收稿日期 2009-09-14

作者简介 张丛兰(1974-), 女, 硕士

通讯作者 张泽英

2 试验方法

2.1 样品的制备

取新鲜火腿样品(不含敌敌畏)1 kg左右,初步切碎混匀,四分法取样,所取的样品平均分为2份,一份注射少量的敌敌畏(标记为样品甲),另一份作为空白样品对照。

另取从湛江菜市场批发部购买的火腿样品1 kg左右,初步切碎混匀,四分法取样,样品平均分为两份,一份供测定(标记为样品乙),另一份放置于-20℃冰箱中保存,备用。

2.2 提取

称取切碎的火腿空白样品10.00 g于100 mL烧杯中,加入5 g氯化钠和25 mL丙酮,用高速组织匀浆机匀浆2 min左右,加蒸馏水10 L,丙酮25 mL,振摇片刻,提取液经布氏漏斗(铺一层定性滤纸)抽滤,再用2×10 mL丙酮依次洗涤锥形瓶、匀浆机和滤渣,滤液过无水硫酸钠后收集于100 mL圆底烧瓶中,最后用5 mL丙酮洗涤无水硫酸钠,合并滤液。滤液滤入蒸发瓶中,用旋转蒸发器于40℃减压浓缩近干,待净化。同理,按照上述操作分别对样品甲、样品乙进行相同的提取。

2.3 净化

用2×50 mL二氯甲烷溶解残留物并洗涤圆底烧瓶,洗涤液依次过无水硫酸钠,合并收集于蒸发瓶中,用旋转蒸发器于40℃减压浓缩近干。再加入乙酸乙酯2 mL,浓缩至干,用丙酮洗涤残渣(洗涤时可以在超声波清洗仪中超声清洗),合并洗涤液于5 mL试管中,混匀,4 000转离心5 min,分层清晰后,吸取丙酮溶液0.4 μL进样测定,按照上述操作再分别对样品甲和样品乙进行相同的提取。

2.4 进样

首先吸取敌敌畏农药0.4 μL进样检测,然后在相同的色谱条件下对火腿空白样品、火腿样品甲和火腿样品乙分别进行多次进样,最后根据保留时间作定性分析。

2.5 色谱条件

色谱柱:①填充柱:长3 m、OD2 mm、ID2 mm的不锈钢填充柱,

②固定相SS 液相:DI-GJ

检测器:氢火焰离子化检测器(FID) 载气:氮气(纯度>99.99%)

柱温:75℃ 空气:400 mL/min

进样口温度:250℃ 氢气:40 mL/min

检测器温度:200℃ 氮气:30 mL/min

进样量:0.4 μL

3 试验结果与分析

3.1 试验结果的分析

在本条件下,敌敌畏农药的保留时间为1.575 min,空白样品的保留时间为1.111 min;加入敌敌畏后样品甲的保留时间为a为1.117 min,b为1.595 min;待测火腿样品乙的保留

时间a'为1.129 min,b'为1.593 min。从图上可以看出,火腿样品甲中a的保留时间与空白样品的保留时间相同,b的保留时间与敌敌畏农药的保留时间相同,且空白样品中未滴加敌敌畏,所以可以断定火腿样品甲中b的保留时间即为敌敌畏的保留时间。而待测样品乙中a'的保留时间与火腿样品甲中a的保留时间相同,b'的保留时间与样品甲中b的保留时间相同,且两者的性质、实验过程、操作条件完全相同,所以断定待测样品乙中b'的保留时间即为敌敌畏的保留时间。该谱图显示样品中提取物质的色谱峰与提取剂丙酮的色谱峰分离良好。

3.2 气相色谱图

气相色谱图如图1~4

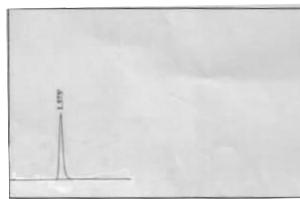


图1 敌敌畏农药的气相色谱图



图2 火腿中空白组织样品的气相色谱图

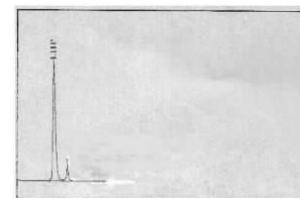


图3 火腿样品甲的气相色谱图

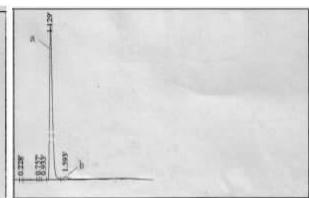


图4 火腿待测样品乙的气相色谱图

3.3 提取溶剂的选择

由于样品的脂肪含量较多,因此应选择一种对敌敌畏溶解度大,且脂溶性较差的溶剂作为提取剂。实验中发现使用丙酮的效果比较好,因此,该实验采用丙酮作为提取剂。

3.4 净化条件的选择

该实验利用相似相溶的原理以及二氯甲烷和丙酮互不相溶的特性,使极性较强的敌敌畏溶解于丙酮相,而使脂肪和其他极性较弱的杂质溶解于二氯甲烷相,从而达到目标检测物与杂质分离的目的。

3.5 检测器的选择

不同类型的检测器对各种组分的选择性和灵敏度都不同。氢火焰离子化检测器(FID)是基于有机化合物在火焰中燃烧产生离子流进行检测的,由于其应用范围广,灵敏度高,基流小,线性范围宽,死体积小,响应迅速,操作稳定,对气体流速、压力和温度不敏感,所以特别适用于检测有机磷这一类农药的残留。出于经济效益的考虑和实验室条件的限制,最后选择FID对样品进行定性分析。

3.6 温度的选择

通过实验发现,将柱温设置为75℃,进样口温度设置为250℃,检测器温度设置为200℃时,色谱峰峰形正常,分离效果好,杂质干扰小。柱温高于80℃时,色(下转第32页)

2.3 药用蕨类植物资源

林区有药用蕨类植物 7 种。现将其主要植物的种名、种

拉丁名、生物学性状、药用部位和功效等归纳列如(表 3)。

表 3 子午岭林区药用蕨类植物名录^[1-5]

种 名	种 拉 丁 名	生物 学 性 状	药 用 部 位	功 效
华北鳞毛蕨	Dryopteris Laeta	多	根、茎	清热、解毒、抗炎、抑菌、驱虫、止血
北京铁角蕨	Asplenium pekinensis	年 生	全株	化痰止咳、利膈、止血
过山蕨	Camptosorus sibiricus	草	全株	解痉、活血
问荆 **	Equisetum arvense	本	全草	清热、凉血、止咳、利尿

** 表示有毒部分

3 药用植物资源的合理开发利用

子午岭林区的药用植物资源非常丰富 ,但由于乱砍乱伐 ,资源面临枯竭。于此同时 ,化学药物因其毒副作用和抗药性已引起人们的广泛关注 ,天然药物正在成为一种世界性的潮流。所以要坚持 "采、护、育相结合 " 的方针 ,增加资源的再生率和利用率 ,对药用植物资源进行全方位、多层次综合开发 ,提高利用效率。近年来组织培养技术、细胞培养生产次生代谢产物、基因工程^[6]和分子生物学在我国药用植物研究中已取得一定应用进展 ,减少了资源的需求量。当地可在现有开发利用的基础上 ,以科学技术为先导 ,在重点发展国内外有竞争能力的名贵中药材的同时 ,重视一般传统中药材的培育 ,加强新药、民族药的开发 ,并形成一定规模的产业 ,

提高中药材的附加值 ,为当地经济建设服务。

参考文献

- [1] 刘立品.子午岭木本植物志[M].兰州:兰州大学出版社 ,1998.
- [2] 郭小强,金文,孙树林.子午岭植物资源调查研究[J].甘肃高师学报,2002,7(5):42-44.
- [3] 郭小强.甘肃陇东地区野生药用植物资源及开发建议[J].甘肃农业科技,2004,2:49-51.
- [4] 陈西仓.甘肃国家重点保护野生药用植物资源[J].中国林副特产,2007,87(2):73-76.
- [5] 刘富顺,郭小强,王根旺.陇东子午岭天然草地野生有毒植物调查[J].草业科学,2007,24(2):59-61.
- [6] 王敏,黄璐琦,李萌萌.药用植物基因工程研究和应用展望[J].中国中药杂志,2008,33(12):1365-1371.

(上接第 11 页)谱峰的保留时间缩短 ,但色谱柱分离能力下降 ,温度过高易造成固定液流失 ,温度过低出现严重的拖尾现象。

3.7 进样量的选择

实验证明 ,进样量在 0.4 μ L 左右时 ,出峰效果最好。

4 结论

在样品的净化处理过程中 ,使极性较强的农药分配于丙酮相 ,而使脂肪和其它极性较弱的杂质分配于二氯甲烷相 ,从而达到目标检测物与杂质分离的目的 ,取得了良好的净化效果。

采用本方法对大型正规超市和菜市场买来的 10 份具有代表性的火腿样品进行检测 ,发现菜市场买来的火腿中检测出了少量的敌敌畏 ,其中阳性样品的检出率与季节的相关性较大 ,夏季生产的火腿样品中 敌敌畏的检出率较高 ,而在冬季制作的样品中 ,则基本没有农药检出 ,这也说明了火腿的腌制卤制食品在制作过程中 ,添加了农药达到驱虫防蚊蝇的效果。

综上所述 ,本方法具有操作简便 ,省时、省力 ,杂质干扰

少 ,测定结果准确可靠 ,灵敏度高等特点。在敌敌畏的快速定性检测 或在突发性有机磷农药中毒的定性检测中均具有较好的适用性。

参考文献

- [1] 张晶,任一平.火腿、鳗鳘中敌百虫和敌敌畏的气相色谱快速检测[J].中国卫生检验杂志,2006,16(12):1475-1477.
- [2] 郑姗姗,李重九,毕陶桃.鸡肉和鸡肝中有机磷农药残留的检测[J].中国畜牧兽医,2008,35(8):146-149.
- [3] 张卫锋,洪振涛,李嘉静.气相色谱法测定咸鱼中的敌百虫和敌敌畏[J].中国兽药杂志,2007,41(6):14-16.
- [4] 吴通华,田真.气相色谱法快速检测火腿中的敌敌畏[J].实用医技杂志,2004,11(6):1015.
- [5] 滕小沛,吴巧珍,沈小婉.气相色谱法同时测定鱼、肉类 4 种有机磷农药残留量[J].中国公共卫生,1993,9(30):116-117.
- [6] YING QIAN, XIAOCHUAN SHU .Application and Development of Gas Chromatography in the Analysis of Organophosphorous Pesticide Residues[J]. Journal of GuangXi Academy of Sciences, 1997, 13(2):22-27.