

# 气相色谱法快速测定水产品中硫丹和溴氰菊酯残留量

张 金 虎

(福建福清出入境检验检疫局,福建 福清 350300)

**摘 要:** 建立了气相色谱法快速检测水产品中硫丹和溴氰菊酯残留量的分析方法。样品用乙腈水提取,正己烷除脂,提取液经液液萃取和反萃取,电子捕获检测器检测,外标法定量。通过优化前处理和上机条件,硫丹的检出限为 0.004 mg/kg,溴氰菊酯的检出限为 0.01 mg/kg。2 种农药在检出限 1、2、5 倍加标水平下,回收率 64.6%~88.9%,相对标准偏差 4.1%~9.5%。此方法操作简便快速、重现性好且成本低,可以达到日本肯定列表中对 2 种农药的检测低限,满足水产品进出口检测要求。

**关键词:** 气相色谱;水产品;硫丹;溴氰菊酯

**中图分类号:** O657.7

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1003-1111(2009)11-0687-04

硫丹(Endosulfan),化学名:1,2,3,4,7,7-六氯双环(2,2,1)庚-2-烯-5,6-双羟甲基亚硫酸酯,是一种高效广谱杀虫剂曾经被广泛使用,具有触杀和胃毒作用,有效期长,对鱼类危害性较大。溴氰菊酯(Deltamethrin),化学名:-氰基苯氧基苄基(1R,3R)-3-(2,2-二溴乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯,是一种拟除虫菊酯类杀虫剂,以触杀、胃毒为主,土壤对其有强吸附作用,所以硫丹和溴氰菊酯不能在鱼塘、河流等处使用,以免对养殖对象产生毒害。但个别养殖户在进行养殖的过程中使用了这两种农药,硫丹、溴氰菊酯残留问题日益突出。

日本“食品中残留农业化学品肯定列表制度”,是当今世界上最严格的农业化学品残留标准。近年,日本厚生劳动省根据食品卫生法,规定了水产品中硫丹的最高允许残留限量为 0.004 mg/kg,溴氰菊酯为 0.01 mg/kg。为了打破绿色贸易壁垒,满足出口的限量要求,研究一种快速、简单、低成本的残留分析方法尤其重要。

目前,有关硫丹等农业化学品的残留分析主要是气相色谱法<sup>[1-3]</sup>和气相色谱质谱法<sup>[4-6]</sup>,主要是通过弗罗里硅土柱、中性氧化铝柱、活性炭柱、凝胶层析柱等方式净化,去除水产品中的油脂和杂质,操作过程繁琐且价格昂贵,不适宜推广。笔者采用乙腈水提取法,经过液液萃取、反萃取等方法去除脂溶性和水溶性的杂质,提取液经吸附净化,电子捕

获检测器检测,前处理方法快速、操作简便、成本低,能达到日本肯定列表要求的检测低限,满足水产品进出口检测的要求。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器

气相色谱仪 Agilent 6890N, HP-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, Max 325);离心机(上海安亭) TDL-40B;旋涡混合器(上海精科) XW-80A;高速分散器(德国 IKA) T-18;旋转蒸发仪(上海申生) R 系列;分析天平(感量 0.0001 g, SARTORIUS) BP211D;天平(感量 0.01 g, 上海英展) BH-600。

### 1.2 试剂药品和标准品

#### 1.2.1 试剂药品

乙腈水(体积比为 2:1),用等体积的乙腈与正己烷混合振摇静置分层,上层为乙腈饱和正己烷,下层为正己烷饱和乙腈。乙腈、正己烷、二氯甲烷均为分析纯,定容用正己烷为色谱纯。试验用水为去离子水。氯化钠(120, 4 h)、无水硫酸钠(650, 4 h)均为分析纯。中性氧化铝为 100~200 目(国药试剂, AR)。

#### 1.2.2 标准物质

-硫丹标准品(德国 Dr 公司),纯度 99.4%。  
-硫丹标准品(德国 Dr 公司),纯度 99.6%。溴氰菊酯标准品(德国 Dr 公司),纯度 99.0%。

收稿日期: 2009-07-14; 修回日期: 2008-11-03.

作者简介: 张金虎(1981-),男,助理工程师,硕士研究生,研究方向:农药兽药残留检测分析;E-mail: huzi\_23\_81@163.com.

### 1.2.3 标准溶液的配制

分别准确称取“1.2.2”项中 $\alpha$ -硫丹、 $\beta$ -硫丹、溴氰菊酯各10.0 mg于100 ml容量瓶内,用色谱纯正己烷溶解定容,得100 mg/ml的标准贮备液(该溶液可在冰箱中 $-18^{\circ}\text{C}$ 保存12个月)。根据实际需要再将其配成适当浓度的标准工作溶液。

### 1.3 气相色谱仪测定条件

#### 1.3.1 气相色谱条件

色谱柱:HP-5毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ,Max 325)。检测器温度300,进样口温度250。载气:高纯氮(99.999%),流速

为2.0 ml/min;尾吹气流速为60 ml/min。进样方式:不分流进样;进样量:1.0  $\mu\text{l}$ 。色谱柱温度:炉温100保持2 min,以25 /min速率升至200,再以5 /min升至270,保留10 min。

#### 1.3.2 定性定量条件

在上述色谱条件下对系列标准溶液进样测定,保留时间分别为 $\alpha$ -硫丹15.057 min, $\beta$ -硫丹16.959 min,溴氰菊酯27.890 min。以农药的保留时间定性,峰面积外标法定量(硫丹为2种单体的响应面积之和)。标准品色谱图和样品加标图见图1(1倍加标水平)。

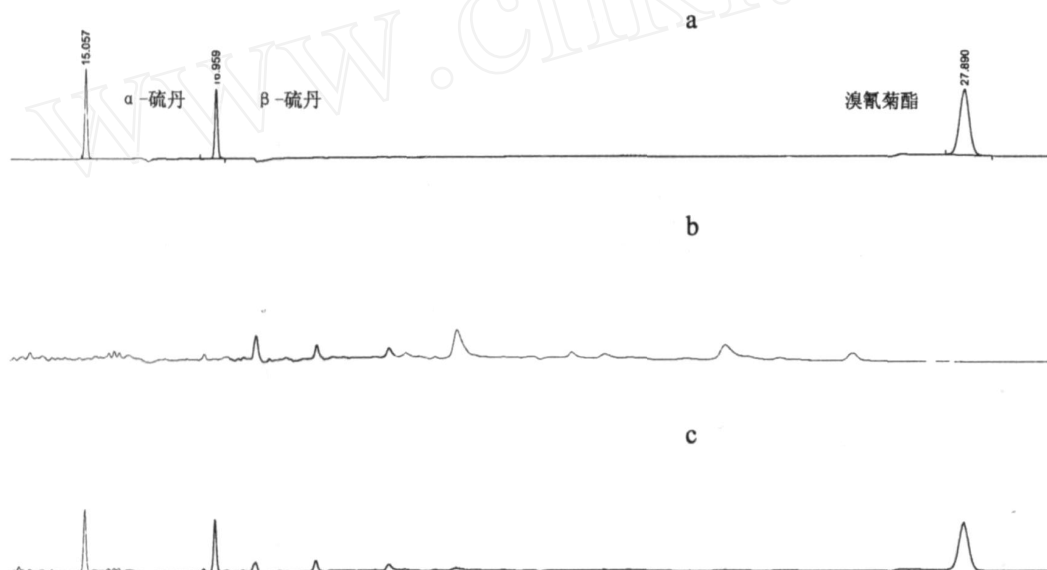


图1 (a) 硫丹、溴氰菊酯标准溶液,(b) 鳊样品空白,(c) 鳊鱼样品加标气相色谱

### 1.4 试样制备

从抽取的鳊鱼样品中取可食部分,放入高速组织捣碎机中捣碎均匀。将捣碎的样品充分混匀,分出约500 g,作为试样,装入清洁容器中,标明标记。将试样于 $-18^{\circ}\text{C}$ 以下冷冻保存。

### 1.5 提取与净化

准确称取鱼糜样品5.0 g于50 ml的离心管中,加入20 ml乙腈水(体积比,2:1)均质分散3 min,再用20 ml乙腈水清洗均质分散器,合并分散液于离心管中3500 r/min离心5 min,将上清液转移至125 ml分液漏斗中。向分液漏斗中加入5 g氯化钠,20 ml乙腈饱和正己烷,振摇3 min静置清亮。弃去下层水相,将乙腈相过装有无水硫酸钠滤纸的漏斗于梨形瓶中,保留上层正己烷相。再向分液漏斗中添加20 ml正己烷饱和乙腈振摇静置分层,将下层乙腈相合并于梨形瓶中于40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴减

压浓缩近干,在梨形瓶中加入1.0 g中性氧化铝,用8 ml二氯甲烷分3次涡旋清洗残渣,合并清洗液于10 ml刻度离心管中,于40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴氮吹至近干,用正己烷定容1.0 ml,3000 r/min离心3 min,过滤膜,供GC测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取溶剂的选择

分别选用乙腈、丙酮、正己烷作为样品的提取溶剂发现,丙酮对样品本底干扰较大,正己烷对油脂有很大的亲合能力,而乙腈对目标农药有很好的溶解性,且对油脂的溶解性较差,故选择乙腈作为提取溶剂。由于单一使用乙腈均质效果不好,不易将样品粉碎,故采用乙腈水作为提取剂。通过对比得知,当乙腈和水的体积比为2:1时,均质效果良好。此种配比能有效提高肌肉组织中待测物的提

取效率。

2.2 提取方法和净化条件的选择

由于水产品中的油脂过多,用传统的提取方法很难完全去除其中的油脂成分,而凝胶渗透色谱除油脂效果好,但价格昂贵,不易操作<sup>[5]</sup>,所以本研究选择液液萃取+反萃取的方法。经过筛选得出正己烷除油效果理想,所以在萃取过程中提取液里加入了一定量的乙腈饱和正己烷。样品的提取溶剂是乙腈水,乙腈与正己烷微溶,目标农药会微溶于正己烷而损失。为了在萃取过程中尽可能减少目标农药的流失,采用反萃取方法,即在上层正己烷相中加入正己烷饱和乙腈充分振荡,静置分层,收集下层乙腈相。

收集的提取液经过浓缩,用二氯甲烷洗脱梨形瓶壁上的残留物发现,样品中的脂肪不能完全去除,影响试验效果。试验得出,在梨形瓶中加入 1.0 g 的中性氧化铝,用 8 ml 的二氯甲烷分 3 次洗脱残渣,除油脂的效果理想,且回收率稳定。

长期试验发现,在液液萃取静置过程中,如果静置时间不够,导致溶液分层不够清亮透明,这对提取效率有一定的影响。此外,在洗脱残渣时中性氧化铝的加入量可根据基质中脂肪多少适当改变,需要注意的是添加的水平应当一致。通过试验证明,以鳊鱼为例(鳊鱼含油脂较大),当中性氧化铝的添加量为 0.5 g 时,除油脂效果不理想;当添加量为 1.0 g 时可以有效去处残留的油脂,且对试验结果无较大影响;当添加量超过 2.0 g 时,除油脂效果很好,但是对回收率影响较大。故当样品取样量为 5.0 g 时,中性氧化铝的最佳添加量为 1.0 g。

上机定容液离心后需要经 0.45 μm 的滤膜过滤,防止少量的中性氧化铝粉末混入而污染仪器,破坏色谱柱。

本方法中硫丹的回收比较稳定,而溴氰菊酯波动较大。通过多次试验发现,前处理方法去除油脂不彻底,油脂会富集在衬管和石英棉中,与衬管活性点作用,对衬管、石英棉以及色谱柱头造成污染,从而影响溴氰菊酯的回收稳定性。实际工作中应当定期更换衬管、石英棉等,对仪器进行定期维护。

2.3 标准曲线、线性范围及检出限

精确取标准工作溶液(硫丹质量浓度分别为 0.01、0.02、0.05、0.10 mg/kg;溴氰菊酯质量浓度分别为 0.025、0.05、0.125、0.25 mg/kg)进行色谱分析,以峰面积(y)对浓度(x)作线性回归分析,得出-硫丹线性方程为  $y = 90019.71x - 119.07$ ,相关系数为  $R^2 = 0.99906$ , -硫丹线性方程为  $y = 59170.57x - 61.71$ ,相关系数为  $R^2 = 0.99913$ ;溴氰菊酯线性方程为  $y = 55171.42x - 403.48$ ,相关系数为  $R^2 = 0.99842$ 。根据信号 3 倍于噪音时的样品添加质量浓度大小,计算出方法的检出低限,硫丹为 0.004 mg/kg,溴氰菊酯为 0.01 mg/kg。

2.4 方法的回收率与精密度

分别用鳊鱼、烤鳊、虾空白样品做 3 个水平的混合标样添加,进行回收率和精密度试验(n = 10),结果见表 1。由表 1 可见,硫丹方法的回收率为 69.1%~88.9%,相对标准偏差为 4.1%~7.9%;溴氰菊酯的回收率为 64.6%~87.4%,相对标准偏差为 5.4%~9.5%。能够满足农药残留分析测定的要求。

表 1 方法的回收率和精密度

农药名称	加标水平 mg·kg <sup>-1</sup>	鳊鱼		烤鳊		凡纳滨对虾	
		平均回收率/ %	RSD/ %	平均回收率/ %	RSD/ %	平均回收率/ %	RSD/ %
硫丹	0.004	69.1~78.5	6.9	72.6~80.5	7.9	70.0~82.6	5.7
	0.008	72.3~84.4	6.2	72.6~86.1	6.2	73.7~85.5	4.6
	0.020	76.1~88.9	5.7	75.9~85.5	5.6	72.1~83.8	4.1
溴氰菊酯	0.01	64.6~83.1	8.0	66.3~81.7	8.7	73.6~85.1	8.9
	0.02	66.0~79.8	7.4	64.9~83.3	7.9	69.8~83.6	6.6
	0.05	65.1~87.4	9.5	67.4~85.6	6.1	70.2~84.8	5.4

3 结论

试验证明,所用方法操作简便快速、重现性好且成本低,回收率和精密度均满足农药残留检测分

析的要求,并可达到日本肯定列表中对 2 种农药的残留检测低限。

参考文献:

[1] 林碧珍,宋培荣,刘刚. SN 0160-92,出口水果中硫丹

- 残留量检测方法[S]. 中华人民共和国进出口商品检验局,1993-05-01.
- [2] XIE J J. Determination of endosulfan pesticide residues in eel by GC[J]. Chinese Journal of chromatography, 2007 (11): 951-952.
- [3] LIU X S. Determination of endosulfan pesticide residues in *Litopenaeus vannamei* by capillary gas chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2007, 25 (3): 392-394.
- [4] 葛宝坤,王云凤,常春艳,等. SN/ T 1873-2007,进出口食品中硫丹残留量的检测方法(气相色谱-质谱法)[S]. 中华人民共和国质检总局,2007-04-06.
- [5] HAN L, Determination of endosulfan and its metabolite in fishery foods using GC-MS with negative ion chemical ionization[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2007, 25 (6): 902-906.
- [6] Baokun G E. Determination of endosulfan in aquatic animal and in seafood by GC-MS[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2007, 26 (6): 911-913.

## Determination of Endosulfan and Deltamethrin Residues in Fishery Foods by Gas Chromatography

ZHANG Jin-hu

(Fuqing Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau in Fujian Province, Fuqing 350300, China)

**Abstract:** The determination method of endosulfan and deltamethrin pesticide residues in fishery products was established by gas chromatography. The sample was extracted by acetonitrile plus water, degreased by n-hexane, and purified by adsorption. The detection limit was 0.004 mg/kg for endosulfan, and 0.01 mg/kg for deltamethrin under the optimal conditions of pretreatment and determination. There were recoveries from 64.6% to 88.9%, and the relative standard deviations from 4.1% to 9.5% for the two pesticides at the level of 1, 2, and 5 times of determination limit, indicating that the method was characterized by accurate, rapid and high efficiency, and low cost within the limit for import and export.

**Key words:** gas chromatography; fishery products; endosulfan; deltamethrin

(责任编辑:小舟)

## 《遗传学报》、《遗传》2010 年征订启事

《遗传学报》、《遗传》杂志是中国遗传学会和中国科学院遗传与发育生物学研究所主办、科学出版社出版的学术期刊,中国精品科技期刊,已被美国化学文摘(CA)、生物学数据库(BIOSIS)、生物学文摘(BA)、医学索引(Medical Index)、俄罗斯文摘杂志(AJ)以及 NCBI、CABI 等 20 多种国内外重要检索系统与数据库收录。刊登内容涉及遗传学、发育生物学、基因组学、细胞生物学以及分子进化等。读者对象为基础医学、农林牧渔、生命科学领域的科研与教学人员、研发人员、研究生、大学生、中学生物学教师等。

《遗传学报》(ISSN 1673-8527, CN11-5450/R)为月刊,全年 12 期,国内邮发代号 2-819,国外发行代号: M63。2010 年每期定价 50.00 元,全年 600.00 元。http://www.jgenetgenomics.org/

《遗传》(ISSN 0253-9772, CN11-1913/R)为月刊,全年 12 期。国内邮发代号 2-819,国外发行代号: M62。2010 年每期定价 50.00 元,全年 600.00 元。http://www.Chinagene.cn

遗传学会会员个人直接向编辑部订阅《遗传学报》和《遗传》,5 折优惠,免收邮寄费。

联系地址:北京市北辰西路 1 号院:中国科学院遗传与发育生物学研究所

主编:薛勇彪 E-mail: ybxue@genetics.ac.cn 主任:李绍武 E-mail: swli@genetics.ac.cn