

高效液相色谱法测定水产品中呋喃唑酮的残留量

于慧娟, 蔡友琼, 毕士川, 黄冬梅

(农业部水产品质量监督检验测试中心, 上海 200090)

关键词: 高效液相色谱法; 呋喃唑酮; 残留量; 水产品

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2005)01-0114-01

呋喃唑酮(furazolidone, FZD)是一种广谱抗菌药,常被用来防治水生生物的细菌性疾病。FZD具有诱变致癌作用^[1],已成为国内外水产行业的禁药,在水产品中不准有残留。目前已有的检测方法^[1~5]因操作复杂、灵敏度低而不适合于水产品中微量FZD的检测。本文建立了水产品(鱼、虾、蟹)中微量FZD残留量的检测方法,样品前处理简单,不需要复杂的净化步骤,灵敏度高,检测限为1.0 μg/kg,能满足国内外水产品中微量FZD测定的要求。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Agilent 1100液相色谱仪(配有紫外检测器), TDL-60B离心机, RE-52A旋转蒸发仪, XHF-1均质机, THZ-82恒温振荡器。无水硫酸钠柱 200 mm × 24 mm i. d. (内装50~100 mm高的无水硫酸钠)。二氯甲烷和乙腈(均为色谱纯), 正己烷(分析纯, 用乙腈饱和), 水(一级水), 无水硫酸钠(分析纯, 在650℃下灼烧4 h), 磷酸(分析纯)。FZD标准品: 纯度不小于99.5%(美国Sigma公司)。FZD标准溶液配制: 用乙腈将FZD配制成1 g/L的标准储备液, 再根据检测要求用流动相稀释成相应的标准工作液。

1.2 样品的制备

取鱼、虾、蟹等水产品可食部分, 分别切成不大于5 mm × 5 mm × 5 mm小块, 经高速组织捣碎机捣碎, 充分混匀。

称取10.0 g均质后的样品于锥形瓶中, 加25 mL二氯甲烷, 搅拌分散均匀后浸泡15 min, 振荡5 min, 提取液经无水硫酸钠柱滤入蒸发烧瓶中, 残渣用25 mL二氯甲烷重复提取一次。用15 mL二氯甲烷冲洗无水硫酸钠柱, 并用吸耳球吹出柱中液体, 滤液均滤入同一蒸发烧瓶中, 于40℃减压蒸发至干。用1 mL流动相和1 mL正己烷溶解残渣, 混匀2 min, 转移至离心管中, 离心(3 500 r/min)5 min, 去除正己烷层, 再向离心管中加入1 mL正己烷, 混匀2 min, 离心, 去除正己烷层, 下层清液经0.45 μm滤膜过滤后进样分析。

1.3 色谱条件

色谱柱: ZORBAX C₁₈柱(250 mm × 4.6 mm i. d., 5 μm); 流动相: 乙腈-水-磷酸(体积比为40:60:0.1), 流速0.8 mL/min; 检测波长: 365 nm; 进样体积: 20 μL; 柱温: 20℃; 外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法的选择

通常, 样品前处理方法有两种: 一是先用有机溶剂提取,

再用固相萃取柱净化。该法操作复杂, 成本高, 重现性不好。二是用有机溶剂提取, 经减压蒸发、正己烷净化后分析。该法简单, 可操作性强, 但所用的溶剂和提取方式欠佳; 方法的灵敏度较低, 检出限高于10 μg/kg。我们对第二种方法进行了研究, 用二氯甲烷作提取剂, 通过两次浸泡、两次振荡的提取方式, 可以高效率地提取水产品中残留的FZD。本法的检出限为1.0 μg/kg, 可满足水产品药残检测的要求。

2.2 流动相的选择

分别用乙腈-水、甲醇-水、乙腈-水-磷酸3种流动相对阴性生物样品和FZD标准溶液进行分离试验发现, 以乙腈-水-磷酸作流动相为最佳; 对乙腈、水、磷酸的配比做了进一步考察表明, 乙腈、水、磷酸的最佳体积比为40:60:0.1时, FZD峰形对称, 灵敏度高, 重现性好, 且与生物样品的本底有良好的分离, 无干扰。

2.3 线性关系、检出限和回收率

用流动相配制0.01~0.2 mg/L FZD标准溶液进行分析, 以FZD的峰高Y为纵坐标, FZD的质量浓度X(mg/L)为横坐标进行线性回归, 回归方程为 $Y = 10.75X + 0.00868$, 相关系数为0.9997。分别在黄鳝、鲫鱼、蟹、虾等样品中以5 μg/kg的水平添加FZD, 按“1.2”节和“1.3”节方法对样品进行处理和分析, 回收率和相对标准偏差(RSD)见表1。该方法的检出限($S/N = 2$)为1.0 μg/kg。

表1 呋喃唑酮的加标回收率及精密度(n=5)

样品	添加量/(μg/kg)	回收率/%	RSD/%
黄鳝	5	87.5	6.50
鲫鱼	5	83.2	5.84
蟹	5	87.5	3.05
虾	5	89.7	3.95

2.4 样品测定

从上海水产品市场购买4种鲜活水产品(南美白对虾、河蟹、黄鳝、鲫鱼), 分别按上述方法进行处理和分析, 测定结果令人满意, 4种水产品中均未检测出呋喃唑酮。

参考文献:

- [1] Long A R, Hsieh L S, Malbrough M S, Short C R, Barker S A. J Agric Food Chem, 1990, 38(2): 430
- [2] Kao Ya-Min, Chang Mei-Hua, Cheng Chiew-Chen, Chou Shin-Shou. J Food and Drug Anal, 2001, 9(2): 84
- [3] 农业部畜牧兽医局. 中国兽药杂志, 2002, 36(2): 13
- [4] SN 0530-1996
- [5] 葛宝坤, 王云凤, 贺信. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(6): 661