

GC-ECD 法测定水产品中氯霉素残留量

GC-041

摘要：建立了气相色谱法测定水产品中氯霉素的残留量，对行业标准进行了部分改进，降低了方法检出限，同时简化了样品前处理。在 1~100 ng 浓度范围内，氯霉素衍生物的峰面积与浓度呈良好的线性关系，相关系数大于 0.999。对 50 ng 的氯霉素标样衍生物重复进样 6 次，峰面积重复性小于 4.0%，样品的添加量在 1.5 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，其加标回收率在 70~100% 之间；氯霉素的最低检出限为 0.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 0.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，完全满足日常检测对氯霉素的要求。

关键词：GC ECD 水产品 氯霉素

氯霉素(Chloramphenicol, CAP)是一种广谱抗生素，虽然是国家规定的食品动物禁用药品，但由于其具有疗效好、价格低廉等优点，目前仍有小部分人不顾国家规定，将其应用于各类家禽、家畜及水产品的各种传染性疾病的治疗中。氯霉素有其严重的副作用，它会抑制人体骨骼的造血功能，从而引起再生障碍性贫血和粒细胞缺乏症。因此，世界各国特别是欧盟、美国等发达国家对动物性食品中氯霉素残留的检测要求日趋严格，分析方法的检测限不得超过 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

对于水产品中氯霉素的检测，主要有 GC 法、LC 法、NCI-GCMS 法、LC-MS/MS 法、微生物法、酶联免疫法等。气相色谱法是氯霉素定量测定较为经典的方法，也是国际上公认的氯霉素定量方法。本文参照 SC/T 3018-2004 标准，简化了样品前处理过程，建立了水产品中氯霉素残留的测定方法，其方法检出限可以达到 0.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，完全满足日常检测对氯霉素残留量的要求。

实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪：GC-2014C

1.2 分析条件

GC 条件

色谱柱：AC-5, 30 m \times 0.53 mm \times 0.1 μm

进样口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：150 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)–(15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)–260 $^{\circ}\text{C}$

(10 min)–(30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)–275 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

恒线速度方式：50.7 cm/sec

进样量：2 μL

进样方式：不分流进样

不分流时间：1 min

检测器：ECD

温度：320 $^{\circ}\text{C}$

电流：1 nA

1.3 样品制备

样品前处理参照 SC/T 3018-2004 进行处理，见下图 1 所示。

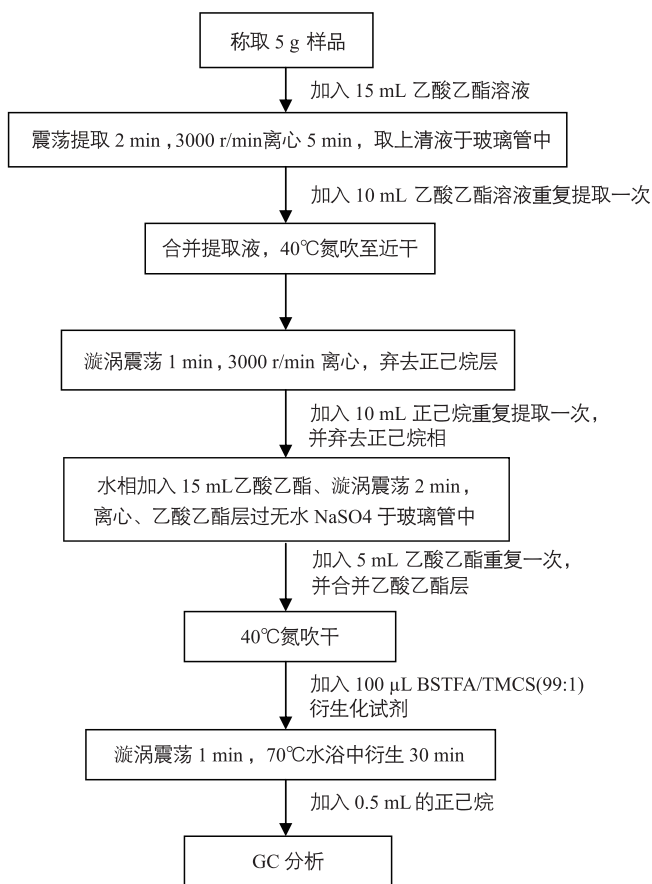


图 1 样品前处理流程图

结果

2.1 标准样品的色谱图

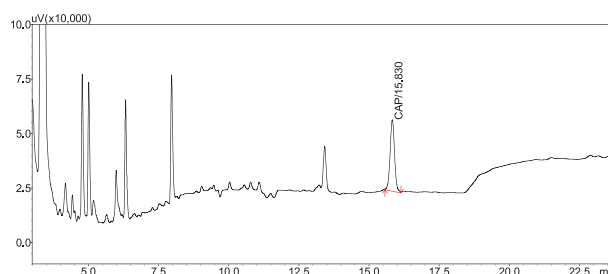


图 2 50 ng 的 CAP 色谱图

2.2 标准曲线

分别吸取 10、50、100、200、500、1000 μL 的 100 $\mu\text{g/L}$ 的氯霉素标准溶液于玻璃管中，即氯霉素的含量为 1、5、10、20、50、100 ng，40 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹至干后，按照样品衍生步骤进行衍生后上 GC 分析。以氯霉素衍生物的峰面积作为横坐标，浓度作为纵坐标，绘制标准曲线如下图 3 所示，相关系数为 0.9996。以三倍噪音计算氯霉素检出限为 0.07 $\mu\text{g/kg}$ ，以十倍噪音计算氯霉素的定量限为 0.20 $\mu\text{g/kg}$ 。

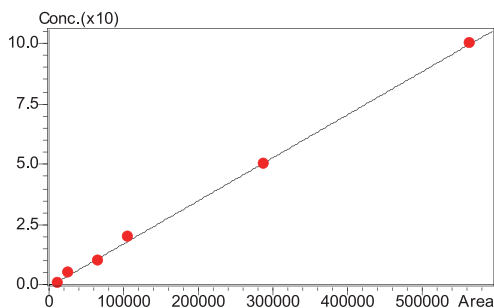


图 3 氯霉素标准工作曲线

2.3 重复性测试

取 500 μL 100 $\mu\text{g/L}$ 的氯霉素使用液，即氯霉素含量为 50 ng，40 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹至干后，按照样品衍生方法进行衍生后，重复进样 6 次，氯霉素衍生物的保留时间及峰面积的重复性结果见表 1。

表 1 氯霉素保留时间及峰面积重复性结果

	1	2	3	4	5	6	RSD%
保留时间	15.813	15.826	15.830	15.838	15.839	15.841	0.07
峰面积	352741	376849	361501	381636	354556	378097	3.49

2.4 回收率测试

在空白的鱼肉中加入一定量的氯霉素标准溶液，添加浓度为 1.5 $\mu\text{g/kg}$ 和 10 $\mu\text{g/kg}$ ，分别平行处理 3 份，氯霉素的加标回收率（3 次平行样平均回收率及 RSD%）结果见表 2。

表 2 氯霉素加标回收率

名称	1.5 $\mu\text{g/kg}$ 回收率%	RSD% (n=3)	10 $\mu\text{g/kg}$ 回收率%	RSD% (n=3)
氯霉素	79.2	7.39	92.1	7.18

结论

本文对氯霉素的实验方法进行了改进，样品衍生后不用氮气吹干，而直接加入定容溶剂的方法，使得实验的精度大大提高。本实验所建立的色谱条件，能使得氯霉素的峰形尖锐、对称，与邻近峰完全分离。该方法的最低检出限为 0.07 $\mu\text{g/kg}$ ，最低定量限为 0.2 $\mu\text{g/kg}$ ，当样品中分别添加 1.5 $\mu\text{g/kg}$ 和 10 $\mu\text{g/kg}$ 的氯霉素时，平均回收率分别为 79.2 % 和 92.1 %，满足标准对氯霉素测定的要求，且本方法简单易行，利于推广，可作为氯霉素日常检测的常规方法。