

毛细管气相色谱法测定绿茶中八氯二丙醚残留量

黄琦¹,刘宣淦¹,王金贤²

(1.浙江科技学院 生物与化学工程学院,杭州 310023;2.浙江省茶叶进出口有限公司,杭州 310041)

摘要:建立了用毛细管柱气相色谱法测定绿茶中八氯二丙醚(S-421)残留量的方法。绿茶样品用正己烷提取,经硅藻土545(1 g)-浓硫酸(0.4 mL)净化,以正己烷洗脱;经毛细管气相色谱柱DB-1701(30 m×0.32 mm×0.25 μm)分离,电子捕获检测器测定,外标法定量。试验结果表明:八氯二丙醚在0.010~0.100 mg/L质量浓度范围内线性关系良好($r=0.9994$),方法的定量限为0.01 mg/kg;添标水平为0.02,0.04,0.08 mg/kg时,平均回收率在92.9%~97.2%之间,相对标准偏差不大于3.6%。该法操作简单,实验结果准确可靠,可用于绿茶中八氯二丙醚残留量的测定。

关键词:毛细管气相色谱法;八氯二丙醚;残留;绿茶

中图分类号:O657.71

文献标识码:A

文章编号:1671-8798(2010)03-0174-04

Determination of octachlorodipropyl ether residue in green tea by capillary gas chromatography

HUANG Qi¹, LIU Xuan-gan¹, WANG Jin-xian²

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Zhejiang Tea Import & Export Company Limited, Hangzhou 310041, China)

Abstract: A gas chromatographic method was developed for the determination of octachlorodipropyl ether (S-421) residue in green tea. Octachlorodipropyl ether was extracted from green tea samples by using n-hexane, purified with celite 545 (1 g)-sulfuric acid (0.4 mL) by using hexane as an eluent, and then analyzed by gas chromatography by using DB-1701 capillary column (30 m×0.32 mm×0.25 μm) for separation and electron capture detector (ECD) for detection. The method of external standards was used in determination. A good linear correlation for octachlorodipropyl ether is obtained over the range of 0.010—0.100 mg/L ($r=0.9994$) with the limit of quantitation (LOQ) of 0.01 mg/kg. Average recoveries of octachlorodipropyl ether from green tea spike at three concentration levels of 0.02, 0.04 and 0.08 mg/kg ranged from

收稿日期:2009-10-25

基金项目:浙江省分析测试科技计划资助项目(2008F70055)

作者简介:黄琦(1980—),女,河南开封人,讲师,硕士,主要从事食品分析和药物分析研究。

92.9% to 97.2% with relative standard deviation not more than 3.6%. The proposed method is easily operative and accurate for precise determination of octachlorodipropyl ether residue in green tea with satisfactory results.

Key words: capillary gas chromatography; octachlorodipropyl ether; residue; green tea

八氯二丙醚(octachlorodipropyl ether,又名 S-421,结构式见图 1)常用作农药增效剂,对拟除虫菊酯、氨基甲酸酯、有机磷类、有机氯类农药均具有不同程度的增效作用。此外,八氯二丙醚大量用于蚊香和气雾杀虫剂。八氯二丙醚的残留期和安全期目前尚不明确,但是研究表明,八氯二丙醚是一种体外致突变物,对人体有一定的致癌、致畸作用^[1-3]。世界各国特别是欧盟各国对茶叶中要求检测的项目逐年增加,并且检出限量要求也更加严格,其中多数限量就是仪器的检出限^[4-5]。自 2002 年起,欧盟已将八氯二丙醚列入农药最大残留量标准(MRL)名单,标准定为 0.01 mg/kg^[6]。浙江省是中国的绿茶出口大省,近几年在出口的绿茶中已部分检测到八氯二丙醚,而且有逐年上升的趋势^[7]。2006 年起,农业部根据《农药管理条例》有关规定,进一步加强对含有八氯二丙醚农药产品的管理,但是八氯二丙醚在绿茶中的残留问题依然存在并严重影响了中国绿茶的出口。因此,快速准确地测定绿茶中的八氯二丙醚残留量成为迫切需要解决的问题。本试验采用毛细管气相色谱法测定绿茶中八氯二丙醚的残留量,并对 280 份绿茶样品进行了测定。

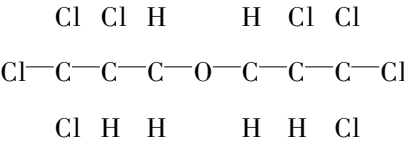


图 1 八氯二丙醚分子结构式

Fig.1 Molecular structure of octachlorodipropyl ether

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

岛津 GC-14C 型气相色谱仪,配电子捕获检测器(ECD),浙江大学 N3000 色谱工作站。绿茶样品从市场购得;八氯二丙醚(S-421)标准品购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司(纯度 96.5%);正己烷为色谱纯(Merck 公司);浓硫酸、硅藻土 545 及其他试剂均为分析纯。

1.2 气相色谱条件

DB-1701 石英毛细管柱,30 m×0.32 mm×0.25 μm;进样室温度 240 ℃,检测器温度 280 ℃;色谱柱温度初温 80 ℃,保持 1 min,再以 30 ℃/min 升至 260 ℃,保持 2 min;载气为高纯氮气,流量为 1.0 mL/min;进样方式为不分流进样,进样量 1.0 μL;峰面积外标法定量。

1.3 标准储备液的配置

准确称取 S-421 标准品 0.010 0 g(有效成分)于 100 mL 容量瓶内,用正己烷溶解并定容,得质量浓度为 100 mg/L 的标准储备液。

1.4 绿茶样品的提取和净化

准确称取磨碎并已过 40 目筛的绿茶样品 5.0 g 于 100 mL 具塞三角瓶中,加入 20 mL 正己烷,超声波处理 40 min,浸泡过夜,经无水 Na₂SO₄ 层过滤到 25 mL 容量瓶,用少量正己烷多次淋洗滤渣并定容至 25 mL。在玻璃层析柱(22 cm×0.8 cm)两端各加入 2 cm 厚无水 Na₂SO₄,中间用 1 g 硅藻土 545 和 0.4 mL 浓硫酸混匀装柱(现配现用)。用移液管准确吸取 5 mL 提取液加入净化柱内,待液面降至柱表面时,用正己烷淋洗,接收正己烷淋洗液至浓缩瓶中,振荡混匀,在 40 ℃以下水浴减压浓缩至近干,用 N₂ 吹干,正己烷准确定容至 1.0 mL,待气相色谱检测。

2 结果与讨论

2.1 样品提取溶剂的选择

八氯二丙醚极性较弱可以用正己烷、石油醚、乙酸乙酯、苯、乙腈、丙酮等提取^[8-10]。苯毒性太大,一般不选用;乙腈极性大,提取八氯二丙醚回收率太低;丙酮虽然毒性较小,但是共提取的杂质较多;石油醚和乙酸乙酯提取回收率偏低不及正己烷。本项目选择正己烷作为提取溶剂,能达到良好的效果。绿茶样品加入 20 mL 正己烷,超声波处理 40 min 可以使正己烷渗入绿茶样品中,提高提取效率。

2.2 样品净化条件的确定

绿茶中含大量的色素及蜡质,净化的关键是除去色素和蜡质。由于八氯二丙醚对酸十分稳定,而提取液中的其他成分(绿茶中含有的大量的色素及脂质类杂质)则易被浓硫酸氧化,所以采用酸性硅藻土柱磺化法净化,具有操作简便、净化效果明显的优点。因浓硫酸有强吸水性,酸性硅藻土易受潮失效,所以必须现配现用。

2.3 色谱柱的选择

试验中分别对常用于有机氯类农药分离的 3 种色谱柱 DB-1701 色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm), DB-5 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)和 SPB-1 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)进行试验。经试验比较,选择 DB-1701 色谱柱作为分析柱,既能使八氯二丙醚(S-421)与杂质较好地分离,又具有高的灵敏度,可满足 S-421 最大残留限量的检测要求。

2.4 程序升温条件的选择

绿茶样品中的干扰杂质一般在较低的温度条件下出峰,要使杂质峰和主峰能够很好地分离并考虑合适的出峰时间,必须选择适当的升温条件。经试验确定,程序升温的条件为:色谱柱温度初温 80 ℃,保持 1 min,再以 30 ℃/min 升至 260 ℃,保持 2 min;总进样时间为 9 min。八氯二丙醚在所选色谱条件下的保留时间为 7.29 min。

按优化后的色谱条件得到的八氯二丙醚的标准溶液、空白样品和空白样品添加八氯二丙醚后的色谱图见图 2。

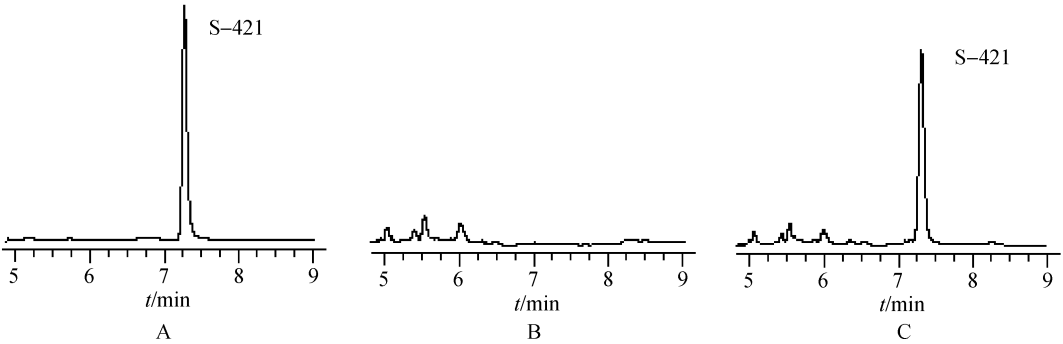


图 2 S-421 标准溶液(A)、空白样品(B)和 S-421 添标样品(C)的色谱图

Fig.2 Gas chromatograms of S-421 standard (A), blank sample (B) and S-421 spiked sample (C)

2.5 线性关系及检测限

将八氯二丙醚标准储备液准确稀释成 0.010,0.020,0.040,0.060,0.080,0.100 mg/L 的标准溶液系列,分别取 1.0 μL 进样测定。以 S-421 的质量浓度为横坐标,峰面积积分值为纵坐标绘制标准曲线,回归方程为:Y=106 336 X-244.47,相关系数 r 为 0.999 4。结果表明,在质量浓度 0.010~0.100 mg/L 范围内,进样浓度(X)与八氯二丙醚的峰面积(Y)线性关系良好,最小检出量 0.01 mg/kg,能满足定量分析的要求。取八氯二丙醚对照品溶液,采用逐步稀释法,以 3 倍基线噪音计算,方法的检测限为 0.002 mg/kg,远低于欧盟规定的最大残留限量 0.01 mg/kg。

2.6 加标回收率试验和方法精密度

取八氯二丙醚空白的绿茶样品,按上述试验方法多次测定,证明其不含有八氯二丙醚残留后,用此绿茶样品作为基质,分别测定 0.02,0.04,0.08 mg/kg 添标水平下八氯二丙醚的加标回收率,并计算相对标准偏差。每个水平测定 6 次,回收率及精密度结果见表 1。试验结果表明,该方法具有较好的准确度和精密度,符合农药残留测定的技术要求。

表 1 方法回收率和精密度 (n=6)

Table 1 Recovery and precision of method (n=6)								
S-421 添标水平 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	回收率/%						平均	RSD/%
	1	2	3	4	5	6		
0.02	97.9	92.1	88.7	90.6	95.3	92.7	92.9	3.6
0.04	89.8	94.3	96.4	98.3	91.7	92.6	93.9	3.3
0.08	96.9	99.2	92.7	98.9	95.4	100.1	97.2	2.9

2.7 样品分析检测

按上述试验方法测定了 280 份绿茶样品,共有 45 份检出八氯二丙醚,检出率为 16.1%,其中有 5 份样品中八氯二丙醚残留超过欧盟规定的 MRL 值(0.01 mg/kg),超标率为 1.8%。

3 结 语

研究并建立了测定绿茶中八氯二丙醚残留量的方法,该方法前处理步骤较为简单、杂质干扰较少;方法实用性强,灵敏度高,重复性好,测定结果准确可靠,检测限能满足相关的限量要求,适用于绿茶中八氯二丙醚残留量检测。本法也适用于各种茶叶、代用茶、中药材、蔬菜干等干制品中的八氯二丙醚的残留量测定。

参考文献:

[1] 林雪芬,梁靖.八氯二丙醚的毒理学研究进展[J].中国茶叶,2004,26(3):7.

[2] KRIEGER R I, DINOFF T M, ZHANG X F. Octachlorodipropyl ether (S-2) mosquito coils are inadequately studied for residential use in Asia and illegal in the United States[J]. Environmental Health Perspectives,2003,111(12):1439-1442.

[3] 唐萌,叶明宪,袁震华,等.八氯二丙醚暴露工人微核及 DNA 损伤程度[J].中国公共卫生,2006,22(9):1082-1083.

[4] 陈宗懋.今年国外茶叶农残标准新动向[J].中国茶叶,2003,25(2):4.

[5] 汤富彬,陈宗懋,罗逢健,等.固相萃取-气相色谱法检测茶叶中的有机磷农药残留量[J].分析试验室,2007,26(2):43-47.

[6] 林维宣.各国食品中农药兽药残留限量规定[M].大连:大连海事大学出版社,2002:881.

[7] 孙威江,叶秋萍,张孔绿,等.茶叶和茉莉花中八氯二丙醚的残留动态及降解[J].福建农林大学学报:自然科学版,2007,36(5):471-475.

[8] 赵玉琪,金瑛,周相娟,等.毛细管气相色谱法测定代用茶中八氯二丙醚残留量研究[J].食品工业科技,2008,29(5):285-287.

[9] 丁慧瑛,谢文,蒋晓英,等.凝胶渗透色谱-固相萃取净化测定茶叶中 16 种菊酯残留量[J].分析试验室,2009,28(S0):14-19.

[10] 曾小星,万益群,谢明勇.气相色谱-电子捕获检测器同时测定茶叶中有机氯及拟除虫菊酯类农药残留[J].分析科学学报,2008,24(6):636-640.