

茶叶中有机氯农药的分析技术研究进展

胡明燕¹, 车明秀¹, 郑芳燕², 张艳¹, 刘伟¹

(1. 山东省产品质量监督检验研究院, 山东济南 250103; 2. 中国食品发酵工业研究院, 北京 100036)

摘要 概述了近年来茶叶中有机氯农药残留分析的前处理技术和测定方法(超声波提取、加速溶剂提取、微波提取、固相萃取、固相微萃取技术及气相色谱、气相色谱-质谱联用技术)的研究进展,并指出了今后的发展方向。

关键词 茶叶;有机氯农药;前处理技术;气相色谱

中图分类号 S571 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2013)24-09962-02

Progresses on the Pretreatment Techniques of Organochlorine Pesticide Residues Analysis in Tea Samples

HU Ming-yan et al (Shandong Supervision and Inspection Institute for Product Quality, Jinan, Shandong 250103)

Abstract The research progress of pretreatment and analytical techniques for organochlorine pesticide residues(ultrasonic extraction, accelerated solvent extraction, microwave extraction, solid phase extraction, and solid-phase micro-extraction and the analytical techniques of gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry) in tea in recent years were reviewed. The development tendency of organochlorine pesticide residue analysis in the future was pointed out.

Key words Tea; Organochlorine pesticide residues; Pretreatment techniques; Gas chromatography

茶叶是我国人民的生活必需品之一,其质量安全与人民健康息息相关。但在茶叶抽检中经常发现部分茶叶被检出含量较高的有机氯、有机磷等农药残留。我国作为茶叶生产、消费大国,为了更有效地对茶叶质量与安全性进行监管,建立一套快速有效的茶叶中农药残留分析方法尤为重要。

茶叶样品组成复杂,在提取有机氯农药残留时,其他干扰组分会被一起提取,造成结果的不准确和试验的不可重现性。因此,茶叶样品前处理技术是分析过程中的重要一步。农药残留分析方法很多,主要以色谱技术为主,常见的色谱方法有气相色谱法、气相色谱-质谱联用法等,低检测限、高分离度又是分析测定技术及方法的选择的目标,也是决定结果准确性的关键因素。为此,笔者针对近几年有机氯测定的发展方向,对茶叶样品中有机氯农药残留的前处理方法及色谱分析测定方法进行了综述,旨在为茶叶安全生产提供参考。

1 茶叶样品中有机氯农药残留的前处理方法

液液萃取是利用溶液中的目标组分在2个互不相溶的液相中分配性质的差异进行分离的一种过程。为强化目标化合物的传递,通常在原液中加入盐析剂或在萃取溶剂中加入络合剂。液液萃取由于设备简单、成本低且在常温或较低温度下即可进行提取的优点被广泛应用。

萃取程序是液液萃取的关键。洪家敏等^[1]采用石油醚浸泡过夜,萃取数次,硫酸磺化方法对茶叶中的有机氯进行净化,回收率为94.8%~108.0%。郝桂明等^[2]用石油醚作萃取剂,浸泡1~2 min,提取1次,回收率为80.1%~103.8%。因此,在一定时间范围内,萃取时间与回收率成正比。

由于液液提取耗时较长,且样品的多次转移增加了人为误差,降低了样品分析整体的精密度与灵敏度。因此,近几年在液液萃取的基础上发展了超声波提取、加速溶剂提取、

微波辅助提取、固相提取、固相微萃取技术。

1.1 超声波提取(SE) SE的原理是利用超声空化作用使茶叶样品基质在溶剂中易分散、乳化,加速溶剂对样品的溶解速度。SE适用范围较广,耗时短,节省溶剂。茶叶样品中存在大分子量的色素和部分脂类物质,为避免基体带来干扰和减低方法的检出限,朱旭军等^[3]采用丙酮-石油醚(1:1, V/V)作溶剂,超声提取,凝胶渗透色谱(GPC)净化,与液液提取相比,缩短了提取时间,且谱图中有机氯与基质共提物得到较好的分离,检测限为0.002~0.060 μg/ml。聂颀^[4]利用超声波的超声空化的优势,以及乙腈穿透力、极性强的特点,测定茶叶中有机氯农药,回收率为85.5%~110.5%。

由于SE的选择性不高,且茶叶样品基质复杂,容易存在干扰。因此,在SE提取后,通过层析柱、佛罗里硅土小柱等方法进一步提取有机相^[3-4]已成为SE降低检出限、提高准确度的必需方法,但该过程增加了人为误差及分析时间。

1.2 加速溶剂萃取(ASE) ASE(也称快速溶剂萃取或加压液体萃取),是一种全新的处理固体及半固体样品的前处理方法。该法通过升温和加压来增加物质的溶解度和溶质的扩散效率,根据溶质在不同溶剂中溶解度的差异,利用有机溶剂自动提取的技术进行提取。提取溶剂的选择与索氏提取相同,该法的突出优点是有机溶剂用量少、快速、回收率高,成为样品前处理的最佳方式之一。

何继宝等^[5]利用ASE技术对茶叶和中药材中的有机氯农药残留进行测定,该法有机溶剂用量少,准确度较高,回收率在85.86%~94.32%。胡贝贞等^[6]对超声波提取、均质提取、加速溶剂提取技术进行比较,发现ASE通过升高温度和压力破坏茶叶基质与有机氯之间的作用力,使残留的农药快速进入溶剂,同时ASE较高的自动化程度,使其检测结果及提取效率明显高于其他提取技术。

作为一种全新的处理固体和半固体样品的技术,ASE还有很多有待完善之处,如净化装置。胡贝贞等^[6]在研究中还发现ASE萃取使茶叶中大量的色素、蜡质分子被共提出来,

作者简介 胡明燕(1980-),女,山东无棣人,工程师,硕士,从事食品检测、食品相关标准制定、食品加工、行业状况研究,E-mail: yanyan1207@sina.com。

收稿日期 2013-07-21

造成结果的不一致性及不确定性,而将 ASE 与凝胶渗透色谱联用可有效解决这一问题。由此可见,ASE 与其他净化技术联用是该法得以拓展使用的一大趋势。

1.3 微波辅助萃取(MAE) MAE 是对茶叶样品进行微波加热,利用极性分子可迅速吸收微波能量的特性来加热极性溶剂,从而达到萃取样品中目标化合物的目的。为使待测组分有较强的溶解能力,避免后续测定的干扰,在用苯、正己烷等非极性溶剂萃取时,需加入一定的极性溶剂。微波消解具有全封闭、污染小、选择性加热、溶剂用量少、可进行批量处理的优点,用于挥发性、半挥发性有机物的萃取。

影响 MAE 回收率的参数有萃取溶剂种类、萃取时间、温度等。曾小星等^[7]用 MAE 提取茶叶中有机氯农药时,运用正交设计对萃取条件进行了优化,发现用 10 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶剂(1:2, V/V)在 70 °C 下萃取 8 min 为最佳试验条件。由于茶叶基质复杂,含有色素及其他干扰性杂质,他们将 MAE 分别与中性氧化铝、弗罗里硅土小柱联用,净化效果均较好。

样品基质的复杂性及 MAE 自身的优点也决定了 MAE 与其他净化技术联用是其得以发展的又一方向。

1.4 固相萃取(SPE) SPE 的原理是利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附,与样品的基体和干扰化合物分离,然后再用洗脱液洗脱,从而达到分离和富集目标化合物的目的。SPE 具有耗时短、节省溶剂、操作较简单、环境污染小、费用少、无乳化现象的优点,已成为当今应用最广的液体样品前处理方法之一。而固体样品,特别是茶叶样品含大量色素及其他大分子干扰物,使样品提取后直接进仪器分析将导致非线性效应的出现,有报道在茶叶样品处理中利用 SPE 进一步净化^[4,8-9]。

固相萃取小柱中常用的吸附剂有活性炭、氧化铝、弗罗里硅土、硅胶等,不同的吸附剂吸附待测物及色素等大分子的能力不同,净化效果不同。靳保辉等^[10-11]分别比较了弗罗里硅土、中性氧化铝、活性炭作固相萃取小柱吸附剂的净化效果,结果表明,活性炭萃取小柱回收率较低,弗罗里硅土和中性氧化铝回收率都能达到 80% 以上,而中性氧化铝消耗洗脱剂较多。吴林等^[12]研究发现 Envi-Carb/NH₂ 复合固相萃取柱比弗罗里硅土小柱、C₁₈ 固相萃取柱的净化效果都好。因此,吸附剂的选择是决定 SPE 回收率高低的因素之一。在使用相同吸附剂的情况下,洗脱剂不同,洗脱效果有很大差别;洗脱剂相同,在一定范围内洗脱剂体积越大,洗脱效果越好。吴林等^[12]采用正己烷、不同比例的正己烷-乙酸乙酯作为洗脱液,结果发现正己烷-乙酸乙酯体积比为 10:1、二者体积为 10 ml 时洗脱效果最佳。

目前,SPE 已较成熟,克服了液液萃取技术的缺点,萃取过程简单、快速,成本低,分离效果好,回收率高,在茶叶农药残留分析中获得广泛应用。

1.5 固相微萃取技术(SPME) SPME 是在 SPE 的基础上发展起来的一种无溶剂的样品处理技术。该法实现了样品的浓缩和解吸、进样于一体,几乎不产生二次污染,携带方

便,且克服了固相萃取吸附剂孔道易堵塞的缺点。SPME 的萃取模式分为直接进入式萃取(DI-SPME)和顶空式萃取(HS-SPME)。DI-SPME 适用于气体、液体样品中挥发性差的有机化合物的分析,不利于复杂基体样品的分析;HS-SPME 主要适用于分析复杂基体的挥发性、半挥发性有机化合物。

与固相提取一样,对于固态样品中的目标化合物,必须先将其提取出来,制成水溶液后进行 DI-SPME 或 HS-SPME。袁宁等^[13]在对茶叶中有机氯和拟除虫菊酯农药进行研究时,先利用微波辅助提取制备样液,然后利用 SPME 进行提取,检出限能达到 ng/L 级,回收率满足痕量级分析的要求。

基于 SPME 优点和特点,SPME 被广泛用于固体和液体样品中有机氯的提取^[14-16],是实现复杂沉积物样品一步提取净化的新思路,而应用于茶叶中有机氯的提取报道非常少。

2 茶叶样品有机氯农药残留的分析技术

2.1 气相色谱法 气相色谱法用于检测气化后不易分解的有机物,具有操作简便、灵敏度高、选择性强等优点。基于有机氯农药的特点,气相色谱法测定时通常采用电子捕获检测器进行检测,前面所述的前处理技术与气相色谱联用的方法,如液液提取-气相色谱法联用技术^[1-2]、超声提取-气相色谱联用技术^[3-4]等。为获得较好的分离度,准确定量有机氯农药,不同毛细管柱及程序升温的选择是分析测定的关键。根据有机氯极性选择毛细管柱,通常用 HP-17、HP-5ms、DB-1701 等分离有机氯农药。程序升温的选择要同时考虑时间效率和分离度^[17],不同的初始柱温其待测物的响应值和峰的拖尾程度不同,柱温越低,响应值越高。尽管气相色谱法在农药残留分析中得到广泛应用,但气相色谱法依靠时间定性,存在一定的不确定性,需利用其他方法进一步确认。

2.2 气相色谱质谱法 气相色谱-质谱联用技术具有气相色谱分离度高的优点,同时具备质谱准确鉴定化合物结构的特点,并克服了气相色谱仅依靠时间定性的弊端,既能进行定量,又能根据保留时间和特征离子的碎片及其丰度比进行定性。该法在农药残留分析中得到广泛应用^[17-18],但在茶叶农药残留分析中的应用国内报道较少。胡贝贞等^[6]利用气相色谱-负化学离子源-质谱定性和定量茶叶样品中 13 种有机氯和 10 种拟除虫菊酯类农药残留,方法的检出限在 0.05 ~ 10.00 μg/kg,农药添加水平在 50.00 μg/kg 时,农药回收率在 45.6% ~ 112.4%,相对标准偏差在 0.57% ~ 10.10%,适用于茶叶农残检测。

3 结语

目前我国茶叶生产中仍有滥用农药的现象,有机氯农药是可致癌物质,严重危害人类健康。色谱作为农残分析的主要技术,为保证人们的食品安全,对有机氯农药残留的前处理及其联用技术提出了更高的要求。针对茶叶中有机氯农药残留分析,建立简便、快速、自动化程度高、尽量避免转移过程中造成损失的联用技术是农药残留分析方法的主攻方向。

(下转第 10011 页)

养价值的动物蛋白,可以用作鱼饵,还可以制成蛋白粉,用于医药行业。成都彭州丰乐乳业有限公司用牛粪养殖蚯蚓 2.0 hm²,奶牛场每天要排出 13 t 牛粪,而蚯蚓可将其转化成 6.5 t 蚯蚓粪,通过出售蚯蚓粪和钓鱼饵料每年可以获得纯利润 88.211 万元^[4]。此外,通过添加微生物菌剂也可以生产有机肥料,能够快速消除恶臭、杀灭病原菌,经过此方法制成有机肥后,价格由以前的 60 元/t 左右提高到 320 元/t^[5]。

3.3 制成固体燃料 用牛粪制成燃料,简单易行、成本低廉。牛粪收集后经自然晒干或者风干进行简单脱水,然后混入少量煤炭或碎秸秆等干物质,搅拌后成型(成型时可使用自制的成型框或成型机),牛粪成型后为燃料产品,此种燃料易燃耐燃,可作为煤炭的替代品,在养殖小区均可操作。

3.4 生产沼气 随着奶牛规模化养殖的发展,沼气池在养殖过程中发挥的作用已越来越重要。经沼气池发酵处理后,以前危害较大的粪污转变为沼气、沼肥、沼液。沼气是一种优质的气体燃料,热量值约为 37.8 kJ/L,可以有效降解化学需氧量,提供再生能源,供养殖场发电、取暖等^[6];沼肥、沼液可以用来灌溉农田或草场。

4 奶牛养殖小区发展的对策与建议

4.1 养殖场选址合理 对于奶牛场的粪污问题,应当采取“预防为主、治理为辅”的方针,许多奶牛养殖小区对于粪污危害的认识不足,在场址选择上只考虑了交通、地势、资源的问题,忽略了场址附近是否有居民区、水源、土地等与环境息息相关的因素。奶牛场不仅要求交通便利、地势高、资源足,还应当远离水源、只能在生活区的下风口处,避免对人类造成危害;一般要求粪污堆放场地距居民区及公共场所不应少于 400 m,大型牧场的积粪场则不应少于 1 000 m^[7]。

4.2 加大投入,引进设备 奶牛场中的粪污含水量极高,对于运输和利用都不方便。无论是生产有机肥还是制作固体

燃料等水分都不能过高,因此对粪污进行固液分离尤为重要。加大投入力度,引进先进的固液分离设备,不仅可以使粪污运输方便,而且分离出的污水经沉淀、过滤后,可以有效降低污水中的有害成分,用作灌溉用水返还农田,节约水资源。

4.3 有关政府加大监管力度 政府在奶牛场粪污处理过程中应当加大监管力度,对各奶牛养殖小区严格要求,强化责任意识,统筹安排粪污治理工作;同时,政府部门还应当组织人员学习科学粪污治理办法,积极动员各养殖小区引进先进设备,将粪污变废为宝,通过提高实际的经济效益来消除养殖小区的抵触情绪。此外,在养殖小区中加强粪污排放监测,对环境污染较重的养殖场立刻叫停并提出整改计划,促进奶牛养殖业的健康发展。

5 小结

现代奶牛养殖不仅要求生产出健康安全的牛奶,而且还要求在养殖过程中不能对人类的生存环境带来危害。青海省奶牛养殖小区应当制定长期发展规划,以“健康化、生态化、科学化”为发展宗旨,正确选择粪污治理方法,走上绿色的奶牛养殖之路。

参考文献

- [1] 邓良伟. 规模化畜禽养殖废水处理技术现状探析[J]. 中国生态农业学报, 2006, 14(2): 23-26.
- [2] 张晓明. 奶牛养殖业对环境的污染及其控制[J]. 中国畜牧杂志, 2011, 47(8): 38-42.
- [3] 韩学平. 青海省奶牛养殖业污染防治现状、问题及建议[J]. 中国乳业, 2011(10): 12-13.
- [4] 周立新, 吴华, 王兴伟, 等. 奶牛场粪污的无害化处理及综合利用[J]. 四川畜牧兽医, 2006(5): 58-29.
- [5] 刘瑞鑫. 广西奶牛场粪污处理模式浅析[J]. 上海畜牧兽医通讯, 2011(1): 64.
- [6] 严建刚. 规模养殖场粪污治理和综合利用[J]. 中国畜牧业, 2010(17): 36-37.
- [7] 陈伟旭, 马君, 钱晓辉, 等. 黑龙江省奶牛养殖小区的环境问题与治理措施[J]. 中国奶牛, 2010(2): 49-51.
- [8] 洪家敏, 陈俊波, 张兵. 毛细管气相色谱法测定茶叶中有机氯农药残留的方法研究[J]. 安徽预防医学杂志, 2005, 11(5): 290-294.
- [9] 郝桂明, 李欢欢, 赵春杰, 等. 气相色谱法测定茶叶中有机氯类农药残留量[J]. 食品科学, 2001, 22(11): 73-75.
- [10] 朱旭君, 侯如燕, 宛晓春. 凝胶色谱净化-气相色谱法测定茶叶中 9 种残留物的研究[J]. 安徽农业大学学报, 2009, 36(1): 105-109.
- [11] 聂鲲. 茶叶中 28 种有机氯及拟除虫菊酯农药残留 GC-ECD 测定[J]. 食品工业, 2011(12): 93-95.
- [12] 何继宝, 王臻. 气相色谱法测定中药材和茶叶中有机氯残留[J]. 华南预防医学, 2006, 32(5): 49-50.
- [13] 胡贝贞, 沈国军, 邵铁峰, 等. 测定茶叶中有机氯和拟除虫菊酯类农药残留量[J]. 分析实验室, 2009, 28(1): 80-83.
- [14] 曾小星, 万益群, 谢明勇. 微波辅助萃取-气相色谱法测定茶叶中多种有机氯和拟除虫菊酯农药残留[J]. 食品科学, 2008, 29(11): 562-566.
- [15] 蒋定国, 方从容, 杨大进, 等. 测定茶叶中 27 种有机氯和拟除虫菊酯农药多组分残留气相色谱法[J]. 中国食品卫生杂志, 2005, 17(5): 385-389.
- [16] 谢卫东. 气相色谱法测定茶叶中有机氯农药多组分残留[J]. 吉林农业, 2010(8): 63-77.
- [17] 靳保辉, 陈沛金, 谢丽琪, 等. 茶叶中 25 种有机氯农药多残留气相色谱测定方法[J]. 分析测试学报, 2007, 26(1): 104-106.
- [18] 卢剑, 武中平, 高巍, 等. 气相色谱双柱法测定茶叶中多种有机氯和拟除虫菊酯类农药残留量[J]. 食品科学, 2009, 30(24): 401-404.
- [19] 吴林, 吴晓波, 张承聪, 等. 固相萃取-气相色谱法测定茶叶中多氯联苯和有机氯农药残留[J]. 云南化工, 2011, 38(2): 21-24.
- [20] 袁宁, 余彬彬, 张茂升, 等. 微波辅助提取-固相微萃取-气相色谱法同时测定茶叶中有机氯和拟除虫菊酯农药残留[J]. 色谱, 2006, 24(6): 636-640.
- [21] HERNÁNDEZ-ROMERO A H, TOVILLA-HERNÁNDEZ C, MALO E A. Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern Mexico[J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 48(11): 1130-1141.
- [22] CARVALHO P N, RODRIGUES P N R, ALVES F. An expeditious method for the determination of organochlorine pesticides residues in estuarine sediments using microwave assisted pre-extraction and automated head-space solid phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry[J]. Talanta, 2008, 76(5): 1124-1129.
- [23] CARVALHO P N, RODRIGUES P N R, BASTO M C P. Organochlorine pesticides levels in Portuguese coastal areas[J]. Chemosphere, 2009, 75(5): 595-600.
- [24] 车明秀, 邓天龙, 余晓平, 等. 固相微萃取-气相色谱法同时测定海水中有有机氯农药残留分析方法研究[C]//环渤海地区区域演变及可持续发展学术研讨会论文集. 天津, 2010: 232-239.
- [25] HU B Z, SONG W H, XIE L P, et al. Determination of 33 pesticides in tea using accelerated solvent extraction gel permeation chromatography and solid phase extraction/gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2008, 26(1): 22-28.

(上接第 9963 页)

参考文献