

气相色谱-微池电子捕获检测器分析茶叶中杀螟丹的残留

吴 刚^{1,2}, 虞慧芳³, 鲍晓霞¹, 陈 浩¹, 叶庆富²

(1. 浙江出入境检验检疫局, 浙江省食品安全重点实验室, 浙江 杭州 310012; 2. 浙江大学原子核农业科学研究所, 浙江 杭州 310029; 3. 浙江省农业科学院蔬菜研究所, 浙江 杭州 310021)

摘要: 介绍了一种快速、灵敏、可靠的适用于茶叶样品中杀螟丹残留量的气相色谱分析方法。茶叶样品经过 0.05 mol/L 盐酸溶液提取, 液-液分配净化, 在碱性条件下用正己烷萃取提取液中的杀螟丹, 用毛细管气相色谱法-微池电子捕获检测器(μ -ECD)测定杀螟丹的残留量。结果表明: 样品的添加回收率为 70.2%~92.0%, 相对标准偏差小于 10%, 方法的检测低限为 0.01 mg/kg, 符合农药残留分析的要求。

关键词: 气相色谱(GC); 微池电子捕获检测器(μ -ECD); 杀螟丹(cartap); 茶叶(tea)

中图分类号: O658 文献标识码: B 文章编号: 1000-8713(2007)02-0288-02 栏目类别: 技术与应用

杀螟丹(cartap), 中文商品名为巴丹, 化学名为 1,3-二(氨基甲酰硫)-2-二甲基氨基丙烷。杀螟丹是沙蚕毒素类杀虫剂, 具有内吸胃毒、触杀等多种作用, 效果迅速, 持效期较长, 杀虫谱广, 具有较长的残效期^[1], 使用较广泛^[2]。

欧盟新规定茶叶中杀螟丹的最大残留限量(MRL)值为 0.1 mg/kg, 日本等国也对茶叶中的杀螟丹残留提出了检测要求^[3]。由于该化合物难以气化, 不能直接用气相色谱法(GC)测定, 目前国内关于杀螟丹残留分析方法的报道仅限于样品基质比较简单的土壤、蔬菜等样品, 而对于样品基质较为复杂的茶叶中杀螟丹的残留分析方法较少^[4-8]。笔者^[9]曾利用衍生反应将杀螟丹转化为沙蚕毒素, 采用气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)测定, 但是该方法实验过程较为繁琐, 样品处理周期较长。

杀螟丹盐酸盐在碱性条件下转化成分子状态杀螟丹, 用正己烷提取后, 可以用气相色谱进行测定。基于此, 本研究提出了一种适用于茶叶样品中杀螟丹残留检测的新方法, 即用正己烷对茶叶的水解产物进行萃取, 调节溶液的 pH 值, 在碱性条件下进行液-液分配净化, 最后采用毛细管气相色谱法(配微池电子捕获检测器(μ -ECD))进行分析。该方法能有效地减少样品中杂质的干扰, 操作十分简便、快捷, 灵敏度高, 回收率和检测低限均能满足国内外的检测要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890 N 气相色谱仪(带 μ -ECD, Ni⁶³), DB-1701 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m), 超声波仪, 旋转蒸发仪(Bruchi R205), 离心机, 微型高速试样粉碎机(rvc80, 天津市泰斯特仪器

有限公司), pH 计。

杀螟丹盐酸盐标样(纯度 99.9%)、活性炭、正己烷、HCl、NaCl、NaOH、NaHCO₃、无水 Na₂SO₄(650 °C 烘 4 h, 并保存在干燥器中)等均为分析纯。茶叶样品(皇帝牌龙井茶, 浙江嵊州, 浙江华发出口茶厂)。

1.2 分析方法

1.2.1 提取和净化

准确称取 2.0 g(精确到 ± 0.01 g)茶叶粉末于 50 mL 具塞离心管中, 加入 40 mL 0.05 mol/L 盐酸溶液, 在 80 °C 水浴中超声提取 20 min, 然后在 4 000 r/min 离心 5 min, 将上清液转入另一 50 mL 具塞离心管中, 用 0.05 mol/L 盐酸溶液定容为 40 mL, 取 20 mL 加入 15 mL 正己烷和 0.1 g 活性炭, 涡旋提取 1 min, 于 4 000 r/min 离心 5 min, 将上层有机相用吸管吸弃, 再加入 15 mL 正己烷, 重复一次。将萃取后的溶液过滤到另一具塞离心管中, 然后用 2 mol/L 的 NaOH 调节 pH 值至 8.5~9.0, 加入 5 mL 50 g/L 的 NaHCO₃ 溶液, 再加入 4 mL 正己烷, 涡旋提取 1 min, 于 4 000 r/min 离心 5 min, 将上层有机相用吸管转移到进样瓶中, 供气相色谱测定。

1.2.2 气相色谱检测条件

μ -ECD 温度 280 °C, 进样口温度 250 °C, 柱温程序升温条件: 初始值为 70 °C, 保持 1 min, 然后以 10 °C/min 的速率升至 200 °C, 保持 10 min, Post-run 270 °C(5 min); 载气: 高纯氮(99.999%), 流速 1 mL/min; 尾气 30 mL/min; 进样量: 1.0 μ L。

2 结果

2.1 方法线性关系的确定

用去离子水配制 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 mg/L 的系列杀螟丹标准溶液, 经反应、萃取和气相色谱法

测定,杀螟丹进样浓度的对数值(x)与峰面积响应的对数值(y)之间呈线性相关,线性方程为 $y = 2\,155.9x + 40.1$,相关系数(r^2)为 0.997 2,表明相关性较好。

2.2 方法的检测灵敏度

在上述样品处理方法及色谱条件下,本方法杀螟丹的最低检出量为 0.007 ng,测定低限为 0.01 mg/kg,能够满足检测灵敏度的要求。杀螟丹的标准图谱及空白样品与添加样品的色谱图见图 1~3。可以看出,杀螟丹标样的峰形较好,响应值也较高,优于文献[9]中杀螟丹的峰形和响应值^[9]。虽然茶叶样品中含有很多杂质,但由于采用活性炭去除了部分色素等杂质,并通过调节溶液的酸碱度,在色谱分析中运用了程序升温技术,可使杂质峰与样品峰明显分离。

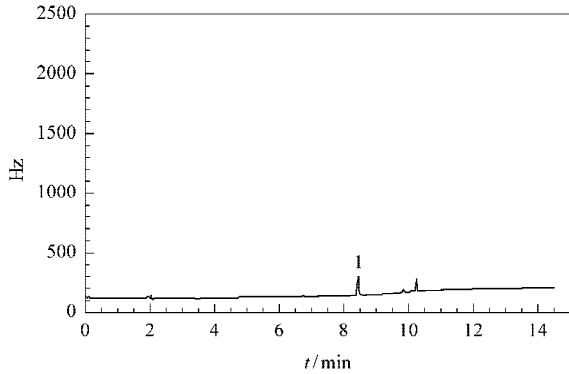


图 1 杀螟丹的标准色谱图
1. 杀螟丹。

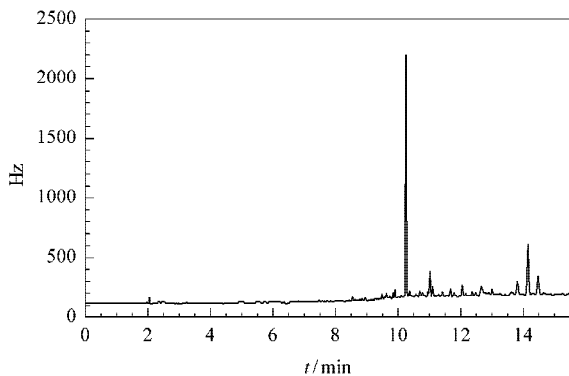


图 2 阴性茶叶样品的色谱图

2.3 添加回收率试验与精密度试验

称取 2.0 g 茶叶阴性样品,分别添加 0.1、0.5 和 1.0 mg/kg 的杀螟丹标准溶液(每个浓度制备 6 个样品),按照上述的提取、净化与色谱条件进行实验,测定茶叶样品中的杀螟丹含量,计算回收率及其相对标准偏差(RSD)(见表 1),结果表明该法满足残留分析的要求。

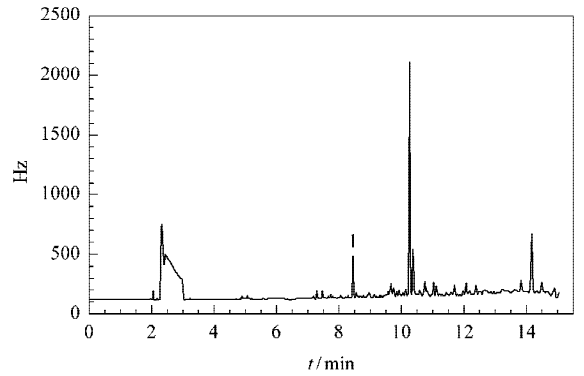


图 3 茶叶中添加 1.0 mg/kg 杀螟丹的色谱图
1. 杀螟丹。

表 1 茶叶样品中杀螟丹的回收率与精密度试验结果

添加浓度/ (mg/kg)	回收率/ %	平均回收率/ %	RSD/% (n=6)
0.1	83.8、74.4、82.4、	83.3	6.1
	84.8、90.1、84.4		
0.5	74.0、88.0、86.0、	83.6	9.6
	88.4、73.2、92.0		
1.0	82.8、83.1、86.4、	81.7	7.8
	79.8、88.1、70.2		

3 讨论

杀螟丹属内吸性的农药,在酸性条件下较稳定,以盐酸盐的离子状态存在,pH 值超过 9 时极易分解。茶叶样品的基质成分较为复杂,为了最大限度地提取出茶叶中的杀螟丹,而尽可能少地引入杂质,采用 0.05 mol/L 盐酸溶液作为提取液,在 80 ℃ 水浴中超声提取,大大提高了提取效率。在样品净化过程中,加入活性炭到提取液中,用正己烷萃取 2 次后,将有机相弃去,然后小心调节溶液 pH 值至 8.5~9.0 后,再用正己烷萃取后直接进样。提取产物与大部分杂质能够较好的分离,有效地降低了本底干扰。整个过程非常简便,方法准确、可靠。

参考文献:

- [1] 王振荣,李布青. 农药商品大全. 北京:中国商业出版社,1996:216
- [2] 朱俊庆. 茶树害虫. 北京:中国农业科技出版社,1999:166
- [3] 林维宣. 各国食品中农药兽药残留限量规定. 大连:大连海事大学出版社,2002:882
- [4] 郑尊涛,吴慧明,施海燕,朱国念. 浙江农业学报,2004,16(2):92
- [5] 徐应明,李军幸,戴晓华,黄永春. 现代科学仪器,2003,3(1):48
- [6] 黄永春,黄土忠. 农业环境科学学报,2003,22(1):113
- [7] Konosho K. Agr Biol Chem, 1970,34(6):935
- [8] 曾晞,牟兰,卢玉振,张长庚. 分析试验室,1999,18(3):58
- [9] 吴刚,虞慧芳,鲍晓霞,陈浩,叶庆富. 中国食品学报,2006,6(5):129