

【论著】

气相色谱法测定植物纤维食品包装材料中有机氯农药残留

张连波^{1,2}, 荣会¹, 于晓礼², 胡秀丽^{2*}

(1. 吉林出入境检验检疫局, 长春 130062; 2. 吉林大学药学院, 长春 130021)

摘要 目的: 建立植物纤维食品包装材料中有机氯农药残留的气相色谱分析方法。方法: 样品中的有机氯农药采用丙酮: 正己烷(1:1, v/v) 混合溶液经超声提取, 提取液以弗洛里硅土固相萃取柱净化, DB-1701 毛细管柱分离, 电子捕获检测器检测 13 种有机氯农药残留量, 标准曲线法定量。结果: 各农药的最低检出限范围为 0.002 mg/kg ~ 0.020 mg/kg, 回收率范围为 75.4% ~ 110.0%, 相对标准偏差为 0.42% ~ 2.98% (n=10)。结论: 该方法操作简单、灵敏、快速、准确、重现性好, 可以作为植物纤维食品包装中有机氯农药残留的检验方法。

关键词 气相色谱法; 植物纤维食品包装材料; 超声萃取; 有机氯农药残留

中图分类号 O657.7+1

文献标识码 A

文章编号 1004-8685(2011)11-2598-04

Determination of organochlorine pesticides in plant fiber food packaging by gas chromatography

ZHANG Lian-bo^{1,2}, RONG Hui¹, YU Xiao-li², HU Xiu-li^{2*}

(1. Jilin Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Changchun 130062, China; 2. School of Pharmaceutical Sciences, Jilin University, Changchun 130021, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method for the simultaneous determination of 13 organochlorine pesticide residues in plant fiber food packaging by gas chromatography (GC). **Methods:** The organochlorine pesticide in sample was extracted by ultrasonic extraction, using the mixture solution of acetone and n-hexane(1:1). After ultrasonic extraction, extract was purified with Florisil SPE, and then separated with a DB-1701 capillary column, detected with ECD and finally quantified by standard curve. **Results:** The detection limit of this method were 0.002 mg/kg ~ 0.020 mg/kg (S/N=3). The recovery rates were 75.4% ~ 110.0%, with a relative standard deviation(RSD) of 0.42% ~ 2.98%. **Conclusion:** The method is rapid, convenient, sensitive and accurate, which is suitable for the simultaneous determination of pesticide residues.

[Key words] Gas chromatography; Packaging materials for plant fiber food; Ultrasonic extraction; Organochlorine pesticide residue

有机氯农药(Organochlorine Pesticides, OCP) 是一种生物富集性强、高毒性和高残留的脂溶性农药。其结构稳定, 难被氧化, 不易降解, 可长期存在大气、土壤和农作物中, 易通过食物链在人体内蓄积, 因而具有慢性和潜在的毒性作用^[1,2]。目前, 人们采用玉米淀粉等制成可降解的环保餐具、牙签、纸杯等食品包装, 这将对环保大有益处, 但这些可降解的植物纤维食品包装材料的原料木材、玉米秸秆等, 若其中含有残留的有机氯农药, 可以通过包装迁移污染到食品中, 从而威胁人类健康。目前, 食品包装材料的卫生安全已成为国内外关注的重要问题, 因此建立食品包装材料中有机氯农药残留的检测方法十分必要。

现在, 国家标准已制定了六六六-滴滴涕残留量的测定方法^[3-5], 而建立食品接触材料中的有机氯农药残留的检测

方法还很少。近年来, 由于超声萃取法提取时间短, 有机溶剂消耗少, 操作简单, 重复性好而受到广泛使用^[6]。本实验以两种有机溶剂混合, 采用超声萃取法对有机氯农药进行提取, 毛细管气相色谱法对食品包装材料中有机氯农药的残留量进行了分析研究。

1 材料与方法

1.1 仪器

Agilent7890 气相色谱仪(GC/ECD), DB-1701 毛细管色谱柱(30 m × 0.250 mm × 0.15 μm) 美国 Agilent 公司; N-1000 旋转蒸发器, 日本 Tokyo Rikakikai Co., Ltd.; AS20500A 超声波清洗器, 中国天 AUTO Science 公司; Milli-Q 水净化系统。

1.2 材料与试剂

纸杯、玉米淀粉盒、纸浆快餐具、一次性餐盒、玉米淀粉牙签、飞机餐盒、汉堡包装、奶包装均购自当地超市、批发市场或所购买食品的包装。

正己烷、丙酮(色谱级), 美国 Tedia 公司; 有机氯标准品为: 四氯硝基苯(>99.9%)、六氯苯(>99.9%)、五氯硝基苯

基金项目 国家质检总局科研项目(2009IK117)

作者简介 张连波(1985-), 女, 硕士, 主要从事有毒、有害残留物质的检测及研究工作。

* 通讯联系人, E-mail: Huxl@jlu.edu.cn

(>99.9%)、艾氏剂(>99.9%)、异狄试剂(>99.9%)、六六六(>99.9%) 和滴滴涕(>99.9%) 均购自国家标准物质中心。

1.3 仪器条件

色谱柱: DB - 1701 毛细管柱(30 m × 0.250 mm × 0.15 μm),载气: 高纯氮气(99.999%);流速: 1.0 ml/min;进样方式: 分流进样,分流比为 50:1;进样量: 1 μl;进样口温度: 270℃;检测器温度: 280℃。

柱升温程序: 初始温度 50℃,保持 2 min,以 20℃/min 的速度升至 180℃后保持 1 min,再以 3℃/min 的速度升到 260℃保持 1 min,最后以 30℃/min 的速度升到 270℃保持 4 min。对 13 种有机氯农药经气相色谱 - 质谱定性。

1.4 样品前处理

1.4.1 提取 将各种食品包装样品剪碎至 0.5 cm × 0.5 cm 以下的小碎片,混匀。精密称取试样 1.0 g 于 50 ml 离心管中,加入 30 ml 丙酮: 正己烷(1:1,v/v) 的混合溶液,超声提取 15 min,涡旋震荡 3 min,过滤至 150 ml 心形瓶中,试样再用 20 ml 丙酮: 正己烷(1:1,v/v) 的混合溶液充分提取并过滤至心形瓶中,于 35℃水浴中旋转浓缩近干,用 5 ml 正己烷溶解,待净化用。

1.4.2 净化 弗洛里硅土固相萃取柱使用前用 5 ml 正己烷活化,弃去流出液。将上述样品提取液倾入柱中并收集于 150 ml 心形瓶中,用 25 ml 正己烷进行洗脱,收集全部洗脱液于 35℃浓缩近干。再用 15 ml 丙酮: 正己烷(1:5,v/v) 混合溶液进行第二次洗脱并收集于另一 150 ml 心形瓶中,于 35℃浓缩近干。两心形瓶分别用正己烷溶解并定容至 1.0 ml,供气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 提取方法的选择

本文采用了匀浆法、震荡法、超声法、快速溶剂萃取法对纸杯中 13 种有机氯农药进行提取,四种提取方法的测定结果如表 1 所示。

表 1 匀浆法、震荡法、超声提取法和快速溶剂萃取法回收率(%) 的比较

目标物	匀浆	震荡	超声	快速溶剂萃取
四氯硝基苯	68.9 ~ 73.2	70.1 ~ 72.3	75.6 ~ 77.8	77.4 ~ 80.0
六氯苯	85.2 ~ 99.3	95.6 ~ 100.1	100.8 ~ 106.0	102.8 ~ 105.2
α - 六六六	80.3 ~ 96.0	85.3 ~ 87.2	89.1 ~ 98.0	90.2 ~ 93.0
五氯硝基苯	90.5 ~ 98.0	88.9 ~ 95.1	94.2 ~ 98.0	90.8 ~ 101.2
γ - 六六六	89.9 ~ 92.6	90.2 ~ 96.3	96.9 ~ 102.0	103.8 ~ 106.7
艾氏剂	95.2 ~ 100.6	90.6 ~ 95.6	96.3 ~ 103.9	98.0 ~ 102.9
β - 六六六	76.9 ~ 95.9	70.2 ~ 79.6	76.2 ~ 91.5	80.2 ~ 86.0
δ - 六六六	98.7 ~ 99.9	80.6 ~ 90.5	100.6 ~ 107.0	96.3 ~ 101.8
op' - 滴滴伊	89.7 ~ 95.1	75.3 ~ 82.1	88.9 ~ 105.7	85.6 ~ 90.5
异狄氏剂	96.4 ~ 110.9	90.6 ~ 100.2	102.5 ~ 106.7	100.0 ~ 105.3
pp' - 滴滴伊	82.3 ~ 98.0	89.7 ~ 93.4	96.6 ~ 107.1	102.8 ~ 104.8
op' - 滴滴滴	95.7 ~ 105.9	91.0 ~ 96.3	99.4 ~ 103.7	95.6 ~ 105.3
pp' - 滴滴滴	90.4 ~ 108.9	90.8 ~ 97.5	99.3 ~ 107.6	105.4 ~ 110.5

由表 1 可见,超声提取法对每种目标物的回收率结果均高于匀浆提取法和震荡提取法,且匀浆法和震荡法部分目标物未达到回收率要求的范围,快速溶剂萃取和超声提取效率

高,但因超声提取法具有操作简单、速度快、灵敏度高、重现性好等优点,故本研究选用超声提取法对样品中有机氯农药进行提取。

2.2 提取溶剂的选择

有机氯属于弱极性的农药,选用非极性的正己烷作为提取溶剂,但为了提高提取效率,提取剂中加入丙酮,其渗透能力强,并减少非极性成分的提取,其提取完全,减少干扰杂质。故选择这两种混合溶剂丙酮: 正己烷(1:1,v/v) 进行提取,回收率好,结果较为理想。

2.3 提取溶剂量的选择

在提取时,提取剂使用量的不同可能会使结果有一定的差异。提取剂使用过少,会使提取不完全,若使用过多,则较多杂质将被洗脱下来,同时浪费溶剂,也会对环境造成污染。故本研究对提取剂的使用量进行优化。结果表明,20 ml 提取剂的回收率为 69.2% ~ 90.4%,部分目标物不能达到回收率要求,30 ml 和 40 ml 提取剂均能达到样品分析要求,提取效率分别为 75.6% ~ 107.6% 和 76.0% ~ 109.4%。为了节省试剂,最少杂质被洗脱下来,故本研究选择 30 ml 的提取剂。

2.4 超声时间的选择

在超声提取时,提取时间会对目标物扩散到溶剂中的量有影响。若时间太短,则会扩散不完全;若时间太长,会造成时间和资源的浪费,也可能带来损失,故需对超声提取时间进行优化选择。该实验选择 30 ml 提取溶剂,超声 10 min,15 min,25 min,35 min 进行比较。实验结果表明,超声 10 min 的部分成分回收率较低,提取效率为 70.6% ~ 90.1%,而超声时间 15 min 以上时,所有提取率均可达 75.0% 以上,达到方法学要求,且其回收率范围相差不多,为了节省时间,选择 15 min 为超声时间。

2.5 洗脱液及其用量的选择

样品进行净化时,选择丙酮洗脱,目标物与杂质同时被洗下来,选择正己烷洗脱时,δ - 六六六和异狄氏剂洗脱不下来,故对 13 种有机氯农药采用两次洗脱,先用正己烷洗脱下来 11 种有机氯农药,再用丙酮和正己烷的混合液洗脱吸附在柱上的 δ - 六六六和异狄氏剂。

第一步用正己烷洗脱 11 种有机氯农药时,洗脱液用量的选择对实验结果影响也较大,洗脱液用量过少,则洗脱不完全,若用量过多,则会造成试剂和时间的浪费,同时杂质也会被洗下来,故在前述提取剂和超声条件下对洗脱液用量进行比较。

比较了 15 ml,25 ml,35 ml 洗脱液的洗脱效果。实验结果表明,15 ml 洗脱液部分成分回收率较低,25 ml 洗脱液回收率高,达到了方法学要求,而 35 ml 洗脱液将大量杂质洗脱下来,杂质对各成分有干扰,故选择 25 ml 洗脱液洗脱效果最佳。

在第二步洗脱 2 种有机氯农药实验中,对丙酮和正己烷不同比例进行优化。当洗脱液为丙酮: 正己烷体积比为 1:7 时,部分成分回收率较低,当丙酮: 正己烷体积比为 1:5 时回收率较高,杂质干扰较少,符合方法学要求,而当丙酮: 正己烷体积比为 1:3 时,异狄氏剂受杂质峰干扰,回收率偏高,故选择丙酮: 正己烷体积比为 1:5 的混合溶液进行洗脱。

比较了 10 ml,15 ml,20 ml 洗脱液的洗脱效果。实验结果表明,10 ml 的洗脱液回收率效果不如 15 ml 的好,20 ml 洗脱液能将较多杂质洗脱下来,故选择 15 ml 的洗脱液洗脱 δ -

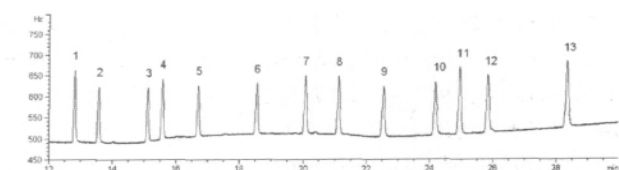
BHC 和异狄氏剂,效果较好。

2.6 净化方法的选择

目前,农药残留测定的净化方法主要有磺化法、吸附柱层析法、凝胶渗透色谱(GPC)法、液-液分配法等。其中磺化法仅适用对酸稳定的农药,而异狄氏剂对酸不稳定,不宜用此方法净化。GPC 法适用于去除分子质量大的油脂、色素等杂质,而本实验样品中几乎不含有分子质量大的油脂、色素等杂质,而且 GPC 法目前也受实验室条件限制,不利于普及推广。本实验选用弗洛里硅固相萃取小柱进行净化,能去除大部分极性较大的杂质,适用于化学成分较复杂的样品分析,同时,弗洛里硅固相萃取小柱的净化溶剂用量少,使用方便,重复性好,且目前已被广泛用于农药残留分析中。

2.7 图谱分析

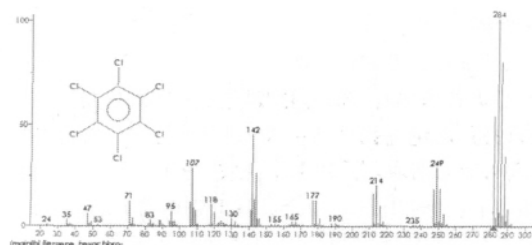
图 1 为 13 种有机氯标准品溶液的气相色谱图,图 2 为样品品质谱图。



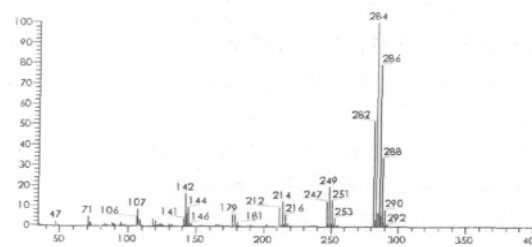
1. 四氯硝基苯; 2. 六氯苯; 3. α -六六六; 4. 五氯硝基苯; 5. γ -六六六;
6. 艾氏剂; 7. β -六六六; 8. δ -六六六; 9. op' -滴滴伊; 10. 异狄氏剂;
11. pp' -滴滴伊; 12. op' -滴滴滴; 13. pp' -滴滴滴

图 1 13 种有机氯标准溶液色谱图

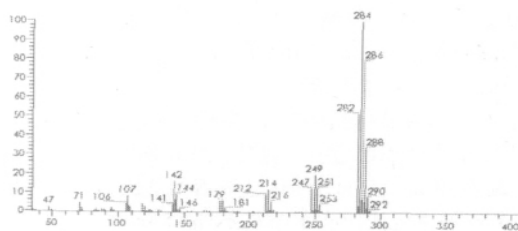
由图 1 可知,部分样品中含有有机氯农药,通过质谱确证,飞机餐盒中含有六氯苯和异狄氏剂,汉堡餐盒中含有艾氏剂,一次性餐盒中含有六氯苯,其样品品质谱图如下:



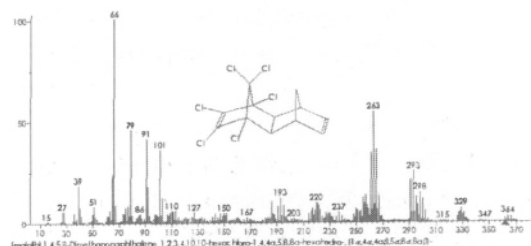
(a) 六氯苯标准品



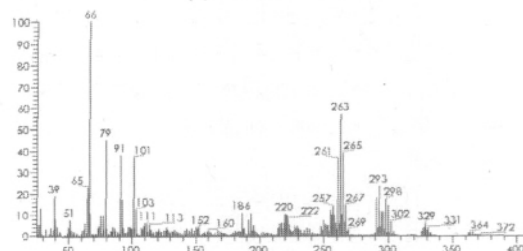
(b) 一次性餐盒中六氯苯



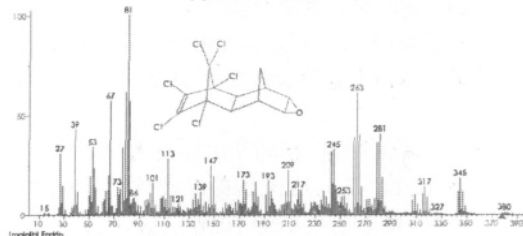
(c) 飞机餐盒中六氯苯



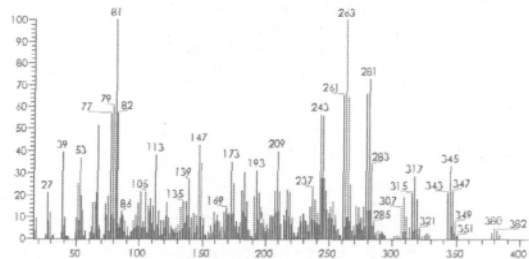
(d) 艾氏剂标准品



(e) 汉堡餐盒中艾氏剂



(f) 异狄氏剂标准品



(g) 飞机餐盒样品中异狄氏剂

图 2 质谱图

2.8 精密度与准确度

根据每种化合物在仪器上的灵敏度不同,配制一系列不同浓度的标准溶液,其浓度范围见表 2。以有机氯标准品浓度为横坐标,相应的峰面积为纵坐标,获得 13 种有机氯农药的标准曲线和相关系数。

以 $S/N \geq 3$,并与较低的相近浓度的标样信号值相比较,算得仪器的最低检出限。

标准曲线方程、线性范围、相关系数及最低检出限见表 2。

采用本法,分别对不同农残的样品加入高、中、低三种不同浓度的有机氯标准品进行加标回收试验,每个浓度重复 10 次试验,测定回收率。结果见表 3。

由表 3 可见,方法平均回收率范围为 75.4% ~ 110.0%, RSD 为 0.42% ~ 2.98%。

2.9 实际样品测定

对市场销售的 8 种植物纤维食品包装材料中有机氯农药采用文中方法进行残留量的测定,其检出结果见表 4。

表 2 标准曲线、线性范围、相关性及最低检出限

目标物	线性方程	线性范围 (mg/L)	相关系数 <i>r</i>	检出限 (mg/ L)
四氯硝基苯	$y = 12759.40x + 41.10$	0.007 ~ 0.112	0.9999	0.007
六氯苯	$y = 148581.59x + 31.00$	0.007 ~ 0.112	0.9999	0.007
α - 六六六	$y = 11388.14x + 2.11$	0.002 ~ 0.032	0.9999	0.002
五氯硝基苯	$y = 12284.72x - 1.34$	0.003 ~ 0.048	1.0000	0.003
γ - 六六六	$y = 13185.66x - 49.03$	0.005 ~ 0.080	0.9997	0.005
艾氏剂	$y = 12866.08x - 36.66$	0.003 ~ 0.048	0.9999	0.003
β - 六六六	$y = 6189.40x + 6.73$	0.002 ~ 0.032	0.9999	0.002
δ - 六六六	$y = 11692.19x - 23.46$	0.003 ~ 0.048	0.9999	0.003
op' - 滴滴伊	$y = 14498.77x - 2.97$	0.003 ~ 0.048	1.0000	0.003
异狄氏剂	$y = 10263.01x + 27.88$	0.009 ~ 0.144	0.9999	0.009
pp' - DDE	$y = 20220.08x - 106.32$	0.020 ~ 0.320	0.9997	0.020
op' - DDD	$y = 9995.09x - 26.57$	0.007 ~ 0.112	0.9999	0.007
pp' - DDD	$y = 12832.87x - 17.32$	0.020 ~ 0.320	0.9995	0.020

表 3 方法回收率及精密度

目标物	添加范围 (mg/L)	纸杯		玉米淀粉盒		玉米淀粉牙签	
		回收率范围 (%)	RSD (%)	回收率范围 (%)	RSD (%)	回收率范围 (%)	RSD (%)
四氯硝基苯	0.010 ~ 0.040	75.6 ~ 77.8	1.27	81.1 ~ 92.2	1.93	75.4 ~ 77.7	2.97
六氯苯	0.010 ~ 0.040	100.8 ~ 106.0	0.97	93.3 ~ 108.1	2.19	78.2 ~ 94.3	1.30
α - 六六六	0.005 ~ 0.020	89.1 ~ 98.0	1.51	85.5 ~ 92.7	1.81	75.8 ~ 96.1	1.42
五氯硝基苯	0.005 ~ 0.020	94.2 ~ 98.0	2.15	99.5 ~ 102.7	2.92	81.3 ~ 100.8	1.16
γ - 六六六	0.007 ~ 0.028	96.9 ~ 102.0	1.28	91.5 ~ 99.2	1.79	81.1 ~ 100.2	0.79
艾氏剂	0.005 ~ 0.020	96.3 ~ 103.9	1.40	101.8 ~ 105.6	2.01	85.8 ~ 100.8	1.15
β - 六六六	0.005 ~ 0.020	76.2 ~ 91.5	1.65	90.5 ~ 93.5	2.43	82.5 ~ 110.0	1.05
δ - 六六六	0.005 ~ 0.020	100.6 ~ 107.0	1.07	99.0 ~ 101.3	0.77	88.8 ~ 103.9	0.05
op' - 滴滴伊	0.005 ~ 0.020	88.9 ~ 105.7	2.98	81.5 ~ 99.5	2.62	88.9 ~ 102.7	1.27
异狄氏剂	0.010 ~ 0.040	102.5 ~ 106.7	2.13	98.0 ~ 100.5	1.92	95.6 ~ 102.4	0.80
pp' - 滴滴伊	0.010 ~ 0.040	96.6 ~ 107.1	0.42	95.1 ~ 97.8	0.98	89.4 ~ 106.8	0.67
op' - 滴滴滴	0.010 ~ 0.040	99.4 ~ 103.7	0.94	96.3 ~ 99.4	2.05	89.3 ~ 102.1	1.20
pp' - 滴滴滴	0.020 ~ 0.080	99.3 ~ 107.6	1.06	89.3 ~ 98.1	1.13	87.0 ~ 102.2	1.30

表 4 样品中有机氯农药含量(mg/kg)

农残	纸杯	玉米淀粉盘	纸浆快餐具	一次性餐盒	玉米淀粉牙签	飞机餐盒	汉堡包装	奶包装
四氯硝基苯	—	—	—	—	—	—	—	—
六氯苯	—	—	—	0.046	—	0.018	—	—
α - 六六六	—	—	—	—	—	—	—	—
五氯硝基苯	—	—	—	—	—	—	—	—
γ - 六六六	—	—	—	—	—	—	—	—
艾氏剂	—	—	—	—	—	—	0.017	—
β - 六六六	—	—	—	—	—	—	—	—
δ - 六六六	—	—	—	—	—	—	—	—
op' - 滴滴伊	—	—	—	—	—	—	—	—
异狄氏剂	—	—	—	—	—	0.025	—	—
pp' - 滴滴伊	—	—	—	—	—	—	—	—
op' - 滴滴滴	—	—	—	—	—	—	—	—
pp' - 滴滴滴	—	—	—	—	—	—	—	—

注：“—”：未检出

飞机餐盒样品中六氯苯含量为 0.018 mg/kg,异狄氏剂含量为 0.025 mg/kg; 汉堡餐盒样品中艾氏剂含量为 0.017 mg/kg; 一次性餐盒样品中六氯苯含量为 0.046 mg/kg; 其他物质尚未检出。

参考文献

[1] 侯彩霞,全灿,樊丽华. 毛细管气相色谱法测定人参须中有机氯农药残留 [J]. 化学试剂,2010,32(11) :997 - 999.

[2] Moreno DV, Ferrera ZS, Rodriguez JJ. Microwave assisted micellar extraction coupled with solid phase microextraction for the determination of organochlorine pesticides in soil samples [J]. Anal Chim Acta, 2006,571(1) :51 - 57.

[3] GB/T 5009. 19 - 2003. 食品中六六六、滴滴涕残留量的测定 [S].

[4] 陈静,房新宇,沈菊芳. 蔬菜 20 种有机氯类农药残留气相色谱分析方法的研究 [J]. 化学世界,2010,(7) :407 - 411.

[5] 侯圣军,郝向洪. 基质固相萃取 - 气相色谱电子捕获检测器同时测定大米中 12 种有机氯农药残留量 [J]. 分析试验室,2002,5 (5) :115 - 117.

[6] Katerina Mastovska,Steven J Lehotay. Optimization and evaluation of low - pressure gas chromatography - mass spectrometry for the fast analysis of multiple pesticide residues in food commodity [J]. J Chromatogr A, 2001,926(2) :291 - 308.

[7] Inoue T, Sasaki S, Uchikawa S, et al. Journal of the Food Hygienic Society of Japan,2003,44(6) :310 - 315.

[8] 陈红平,刘新,汪庆华. 气相色谱 - 质谱法同时测定茶叶中 72 种农药残留量 [J]. 食品科学,2011,32(6) :159 - 164.

[9] 凌东辉,苏宜香,钟春霞. 茶叶中六六六、滴滴涕残留的超声波震荡提取法 [J]. 化职业与健康,2009,25(19) :2047 - 2048.

(收稿日期:2011 - 08 - 04)