

# 茶叶中高氯酸盐的测定

## 1.前言

16年初,各大媒体新闻报道,中国输欧茶叶大范围出现新型污染物,持久性的有毒物质高氯酸盐正在威胁中国的茶叶出口贸易,这个新的污染物如何进入茶叶的,目前还没有科学结论。

欧盟正在酝酿一项针对来自中国茶叶的强制性标准,即规定茶叶中高氯酸盐的含量应在合理限值之下。

高氯酸盐是一种持久性的有毒物质。由于人体的甲状腺会吸收高氯酸盐,并受其影响,减少对碘的吸收,进而扰乱新陈代谢,危害人的健康。欧洲食品安全局(EFSA)评估了长期和短期内暴露于高氯酸盐的风险,结果表明,单次摄入食品和水中的高氯酸盐对健康影响不大,但是长期摄入高氯酸盐,对人体的危害应当引起关注,尤其是孕妇、胚胎、婴儿最容易受到危害。

高氯酸盐污染的主要来源是航空航天、烟火制造、军火工业、橡胶制品、燃料涂料等。但高氯酸盐是如何通过上述源头进入茶叶的,目前还没有科学的结论。

业内专家推测,茶树种植过程中使用的化学肥料、灌溉用水、工业废水或者自来水,食品加工过程中含氯消毒剂的使用以及包装材料的迁移,都可能成为茶叶高氯酸盐的污染源。

欧洲食品安全局(EFSA)生物危害与污染研究部食物污染专题负责人马可·比纳里亚曾表示,EFSA在评估报告中建议茶叶中高氯酸盐含量是0.55—0.58毫克/公斤,拟发布的0.75毫克/公斤的标准较为宽松。

欧盟将在综合考虑各方科学意见后,公布正式适合欧盟全境的检测标准,预计强制性标准将于2016年正式颁布。

离子色谱法可有效去除样品中共存的高浓度常见阴离子对高氯酸盐测定的干扰。方法前处理简单,能够得到较高的回收率和稳定性,并且具有灵敏度高等优点。若选用离子色谱-质谱法或者LC-MS/MS法,可获得更高的检测灵敏度。

## 2.实验

### 2.1 仪器和设备

离子色谱仪(IC1820,上海舜宇恒平科学仪器有限公司);  
万分之一分析天平(AE224,上海舜宇恒平科学仪器有限公司);  
超声波清洗器  
离心机:6000 r/min(5 mL离心管)  
预处理小柱:C18小柱、0.22 um针头过滤器  
常规实验室仪器

### 2.2 试剂

碳酸钠(优级纯)、碳酸氢钠(优级纯)、  
高氯酸盐标准液(1000 ppm)  
超纯水(电阻率 $\geq 18.2$  M $\Omega$ )

### 2.3.离子色谱测定条件

色谱柱：阴离子色谱柱，Shodex IC SI-90 4E  
 流动相：1.8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1.7 mM NaHCO<sub>3</sub> aq.  
 流速：1.0 mL/min  
 检测器：抑制型电导检测器（温度，40 °C）  
 抑制器电流：60 mA  
 柱温：25 °C  
 进样量：200 μL

### 2.4.样品预处理

选取两个一次性纸杯，编号分别为 1 号、2 号。称取 2g（精确到 0.1g）茶叶样品放进 1 号纸杯，分别取 100 mL 烧沸的超纯水加入到 1 号和 2 号纸杯，冷却，待纸杯冷却到室温之后，取 2 号纸杯的超纯水 5 mL，进离子色谱测定，作为空白；取 1 号纸杯的茶水放入 5 mL 离心管，6000 r/min 离心 10 分钟，取上清液依次过 0.22 μm 过滤膜、C18 预处理柱进离子色谱仪检测。

### 2.5 样品谱图

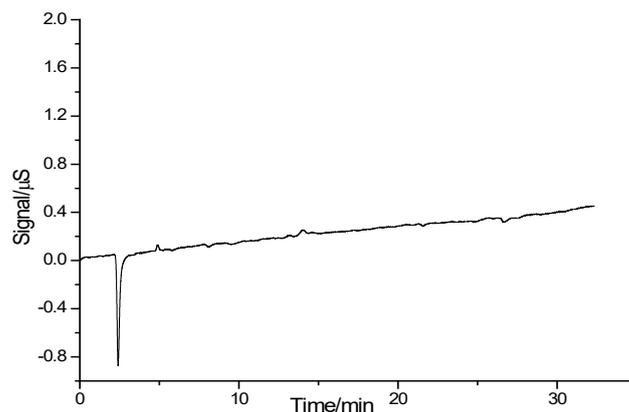


图 1：2 号纸杯空白样谱图

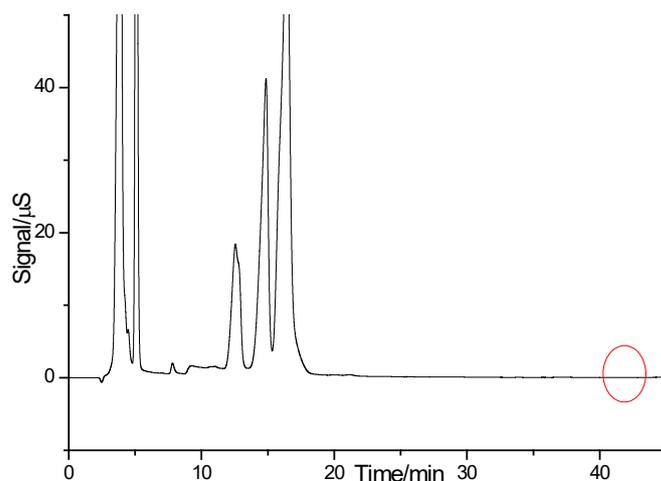


图 2: 某品牌绿茶谱图

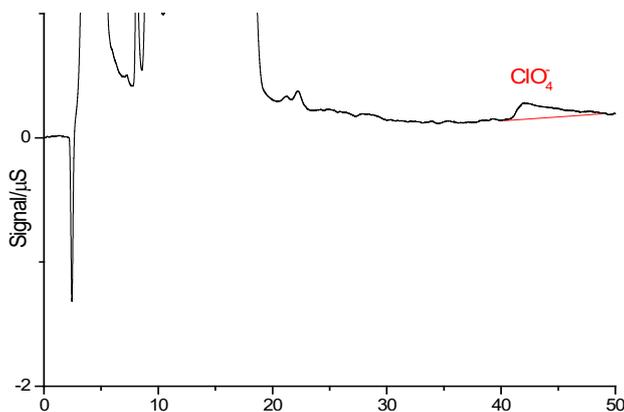


图 3: 绿茶加标 1ppm 谱图

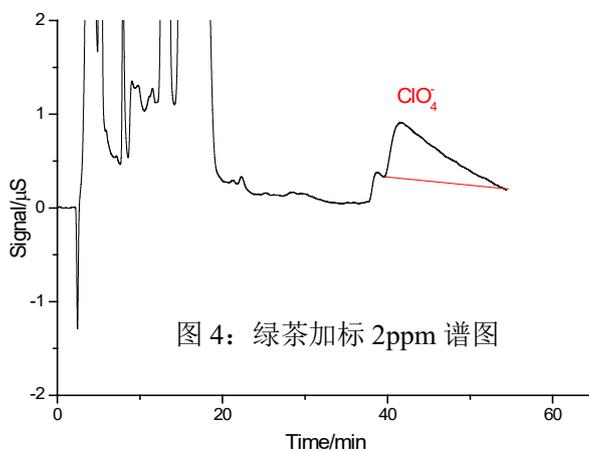


图 4: 绿茶加标 2ppm 谱图

## 2.6 检测方法

以时间定性，峰面积定量，采用外标法，建立高氯酸盐的标准曲线。

## 2.7 加标回收率

分别向绿茶样品中加标 1.0 ppm 和 2.0 ppm 的  $\text{ClO}_4^-$  标准溶液，测得其加标回收率分别为 91.5%、92.1%，加标回收率符合要求。

## 3.总结与讨论

使用 Shodex IC SI-90 4E 色谱柱，检出限为 0.28 mg/Kg，完全可以满足欧盟拟定标准，若选择离子色谱-质谱法可以获得更高的灵敏度。

由于高氯酸疏水性很高，在流动相中添加乙腈可以加快高氯酸的洗脱。

注：Shodex 是株式会社力森诺科的注册商标