

气相色谱测定普洱茶中 17种有机磷农药残留

刘小文¹, 高 熹¹, 肖 春¹, 吴文锐¹, 陶 玫¹, 李正跃¹, 吴国星^{1,*}, 周红杰²

(1 云南农业大学植物保护学院, 云南昆明 650201;

2 云南农业大学龙润普洱茶学院, 云南昆明 650201)

摘 要: 利用气相色谱 (GC) 建立了普洱茶中 17 种有机磷农药残留的测定方法。样品中农药残留 2 次用乙腈提取; 弗罗里硅土层析柱净化中依次用 30mL 三氯甲烷-乙酸乙酯 (9:1, V/V)、30mL 乙酸乙酯-甲醇 (1:1, V/V) 作为洗脱剂, 毛细管柱 DB-17 分离, 火焰光度检测器 FPD 测定。结果表明, 17 种有机磷农药 3 个添加水平的平均回收率为 67.23% ~ 108.6%, 相对标准偏差 2.22% ~ 9.86%。检出限为 0.006~0.015mg/kg。该方法具有测定有机磷农药种类多、净化效果好、准确度和精密度高等优点, 符合茶叶农药残留国内外检测标准。

关键词: 普洱茶, 有机磷农药, 多残留, 气相色谱法, 测定

Determination of 17 organophosphorus pesticide residues in puer tea by gas chromatography

LIU Xiao-wen¹, GAO Xi¹, XIAO Chun¹, WU Wen-rui¹, TAO Mei¹,
LI Zheng-yue¹, WU Guo-xing^{1,*}, ZHOU Hong-jie²

(1. College of Plant Protection, Yunnan Agriculture University, Kunming 650201, China;

2. College of Long Run Pu'er Tea Science, Yunnan Agriculture University, Kunming 650201, China)

Abstract: The method for determination of 17 organophosphorus pesticide residues in puer tea was developed. The sample was extracted by acetonitrile with a homogenizer. The 17 organophosphorus pesticide residues in puer tea were separated from each other through dual capillary columns DB-17 and determined with dual flame photometric detectors (FPD). Under above conditions, the average recoveries of 17 organophosphorus pesticides at spiked levels of 0.05~0.5mg/kg ranged from 67.23% to 108.6%, and the relative standard deviations (RSD) were 2.22%~9.86%. The minimum detection limits were 0.006~0.015mg/kg. This method has the merits of good purifying effects, high accuracy and precision. It is accorded with pesticide residues testing standards in tea at home and abroad.

Key words: puer tea; organophosphorus pesticide; residues; gas chromatography; determination

中图分类号: TS207.5⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2009)10-0321-03

随着人们生活水平的日益提高,对食品安全问题越来越重视。而茶叶中的农残一直是关注的焦点问题,各国都制定了相关的农残限量标准。目前,我国茶叶中农药残留现状不容乐观,尤其是有机磷类农药,这也成为我国茶叶出口的一个重要瓶颈。普洱茶由于其汤色红亮,滋味浓醇,具有降脂、减肥、降压、抗动脉硬化、养胃、护胃、抗衰老等有不同程度的作用^[1],素来深得国内外消费者的喜爱。近年来,日、德、美等国的消费者对纯天然、高质量、无污染的普洱茶的需求日益迫切。为了保证普洱茶质量并出口

创汇,控制高毒农药喷施,加强普洱茶中农药残留监测力度是必要的手段。但茶叶中多种有机磷的测定方法还没有标准,且普洱茶是一种比较特殊的经过发酵后的农产品,它的香气成分、茶碱、磷脂、茶色素等组分都比较复杂,所以必须建立普洱茶专项检验标准,以便我国的普洱茶质检有法可依。本实验根据出口茶叶农残限量标准及我国茶园使用有机磷农药情况,应用气相色谱 (GC) 建立了同时测定普洱茶中常见的敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、乐果、甲基对硫磷、杀螟硫磷、甲拌磷、毒死蜱、倍硫磷、对硫磷、水胺硫磷、丙溴磷、三唑硫磷、亚胺硫磷、伏杀硫磷、久效磷等 17 种有机磷农药残留的分析方法。该法具有杂质干扰少、操作简便、测定结果可靠、灵敏度高等优点,可满足实际检验工作的需要。

1 材料与方法

收稿日期: 2008-11-28 *通讯联系人

作者简介: 刘小文 (1983-), 男, 在读博士研究生, 研究方向: 食品安全分析。

基金项目: 云南省科技计划项目 (2006NG16)。

1.1 材料与仪器

普洱茶 于 2007 年 11 月采自云南省孟连行健茶叶开发有限公司;乙腈、丙酮、氯化钠 均为分析纯,天津市化学试剂三厂;农药标准品 敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、乐果、甲基对硫磷、杀螟硫磷、甲拌磷、毒死蜱、倍硫磷、对硫磷、水胺硫磷、丙溴磷、三唑硫磷、亚胺硫磷、伏杀硫磷、久效磷等 17 种有机磷农药混合标样,购于中国标准技术开发公司,浓度均为 100 μ g/mL。

美国 Agilent 6890N 型气相色谱仪,火焰光度检测器 FPD,化学工作站,美国 DAX900 型匀浆机,水浴锅。

1.2 提取净化

准确称取粉碎过筛的样品 25.0g 于 250mL 三角烧瓶中,加入 50.0mL 乙腈,加蒸馏水 10mL,在匀浆机中高速匀浆 2min 后用滤纸过滤;滤液收集到装有 10g 氯化钠的 100mL 具塞量筒中,盖上塞子,剧烈振荡 1min,在室温下静置 15min,使乙腈相和水相分层;吸取上层乙腈相 10mL,置于 100mL 烧杯中。取 12mL 下层水相置于 25mL 具塞试管中,加入 12mL 乙腈,旋涡提取 2min,静置 15min 后取上层乙腈相 6mL 并入 100mL 烧杯中。将烧杯置于水浴锅(80 $^{\circ}$)上,向烧杯中通入氮气,吹至乙腈还有 2~3 滴时即取出,使剩余乙腈在室温下自然挥发完全。在烧杯中加入 5mL 三氯甲烷溶解样品后进行下一步净化。

在玻璃层析柱中依次加入 1cm 高无水硫酸钠、6g Florisil 填料、2cm 高无水硫酸钠,敲实,依次用 15mL 乙酸乙酯 甲醇(1:1, V/V)、15mL 三氯甲烷 乙酸乙酯(9:1, V/V)淋洗净化柱,弃淋洗液。将样液转移至柱中,再用少量三氯甲烷洗涤烧杯并转移至柱中,待液面下沉至接近无水硫酸钠层时依次以 30mL 三氯甲烷 乙酸乙酯(9:1, V/V)、30mL 乙酸乙酯 甲醇(1:1, V/V)洗脱,滴干后加压挤出剩余溶剂。用浓缩瓶收集全部洗脱液并在 50 $^{\circ}$ 水浴上用真空旋转蒸发仪浓缩至近干,取出在 80 $^{\circ}$ 水浴上用氮气将剩余溶剂吹干,冷至室温后用丙酮溶解样品并完全转移至玻璃刻度离心管中,用丙酮定容至 5.0mL,旋涡混匀后装入样品瓶中,待气相色谱测定。

1.3 色谱条件

色谱柱:DB-17 柱,30m \times 0.53mm \times 1.0 μ m;检测器:FPD;进样口温度 220 $^{\circ}$,检测器温度 250 $^{\circ}$;柱温:150 $^{\circ}$ (保持 2min)以 8 $^{\circ}$ /min 速度升至 250 $^{\circ}$ 保持 12min;载气:氮气 99.999%,流速为 10mL/min;氢气 99.999%,流速为 75mL/min;空气,流速为 100mL/min;不分流进样,进样量 1 μ L。

2 结果与分析

2.1 线性范围和检出限

气相色谱分析结果以 DB-17 分离获得的峰面积(y)对有机磷浓度(x)进行线性回归,得到线性回归方程和相关系数。在普洱茶样品中添加 17 有机磷农药标准溶液,使样品中 17 有机磷农药的含量为 0.01mg/kg,充分摇匀放置 30min 后按 1.2 条件处理,获得的色谱图按信噪比 3 倍条件计算方法检出

限。17 种有机磷农药线性回归方程、相关系数和检出限测定结果见表 1。

从表 1 可以看出,17 有机磷农药线性较好,相关系数 R 都在 0.9987~0.9997 之间;方法检出限 0.006~0.015mg/kg 之间,能满足欧盟、日本及我国等国家的茶叶农残检测的标准。

表 1 17 种有机磷农药线性回归方程和相关系数测定结果

农药名称	线性方程	相关系数(R)	检出限(mg/kg)
敌敌畏	$y = 3171.0x - 12.56$	0.9992	0.006
甲胺磷	$y = 2275.6x - 38.39$	0.9994	0.006
乙酰甲胺磷	$y = 1092.0x - 12.97$	0.9995	0.008
氧化乐果	$y = 944.01x - 25.13$	0.9987	0.010
乐果	$y = 2777.1x - 12.16$	0.9991	0.015
甲基对硫磷	$y = 1772.6x - 3.70$	0.9996	0.008
杀螟硫磷	$y = 16206.3x + 390.5$	0.9997	0.008
甲拌磷	$y = 1974.6x - 13.45$	0.9990	0.008
毒死蜱	$y = 1583.1x - 2.13$	0.9997	0.008
倍硫磷	$y = 3633.5x - 13.04$	0.9992	0.008
对硫磷	$y = 1892.9x - 1.68$	0.9995	0.008
水胺硫磷	$y = 3355.23x - 1.13$	0.9990	0.008
丙溴磷	$y = 2471.52x - 0.77$	0.9994	0.008
三唑硫磷	$y = 1924.52x + 0.12$	0.9993	0.008
亚胺硫磷	$y = 1647.93x - 8.01$	0.9995	0.008
伏杀硫磷	$y = 2300.21x + 0.34$	0.9992	0.008
久效磷	$y = 2500.32x + 17.24$	0.9990	0.008

2.2 方法灵敏度和准确度的测定

在普洱茶样品中添加 17 种有机磷农药标准溶液,添加水平分别为 0.05、0.10 和 0.50mg/kg 充分混匀放置 30min 后按 1.2 步骤进行处理,每个添加水平做 3 次重复,准确度和精密度测定结果见表 2。

表 2 普洱茶样品中添加 17 种有机磷农药方法的平均回收率和相对标准偏差测定结果

农药名称	添加水平 0.05mg/kg (n=3)		添加水平 0.10mg/kg (n=3)		添加水平 0.50mg/kg (n=3)	
	回收率 平均值 (%)	RSD (%)	回收率 平均值 (%)	RSD (%)	回收率 平均值 (%)	RSD (%)
敌敌畏	90.13	5.74	96.23	2.97	95.33	5.38
甲胺磷	74.51	6.21	73.43	5.59	75.48	9.30
乙酰甲胺磷	78.10	6.52	69.78	5.61	67.23	8.43
氧化乐果	75.52	3.12	70.32	8.69	71.36	9.01
乐果	108.6	6.32	97.56	5.46	94.21	4.22
甲基对硫磷	97.87	4.27	103.2	4.79	98.74	4.00
杀螟硫磷	96.30	3.21	90.10	5.63	86.30	5.03
甲拌磷	95.56	9.28	93.54	9.15	96.65	5.55
毒死蜱	96.32	6.32	100.2	5.33	97.88	2.22
倍硫磷	96.60	8.83	95.47	9.24	101.8	4.20
对硫磷	94.42	5.91	103.3	4.67	99.10	4.28
水胺硫磷	95.74	8.22	100.2	5.78	97.98	5.23
丙溴磷	85.21	6.23	79.12	4.12	86.45	6.32
三唑硫磷	80.20	3.21	88.25	5.02	90.10	6.75
亚胺硫磷	98.65	8.97	100.5	6.78	106.5	6.16
伏杀硫磷	83.20	4.38	96.21	2.31	80.12	3.12
久效磷	89.22	9.86	82.46	3.71	93.56	6.61

由表 2 可知,17 种有机磷农药在 3 个添加水平

下的平均回收率为 67.23%~108.6%, 相对标准偏差 2.22%~9.86%, 表明该方法精密度高, 重现性好。

2.3 普洱茶本底色谱图

普洱茶原材料茶样品按 1.2 处理后经 DB-17 毛细管柱分离得到的本底色谱图, 基线平稳, 只有两个干扰杂质的色谱峰, 对结果没有影响。图 1 为经 DB-17 毛细管柱分离得到的不含 17 种有机磷农药残留的普洱茶本底色谱图。

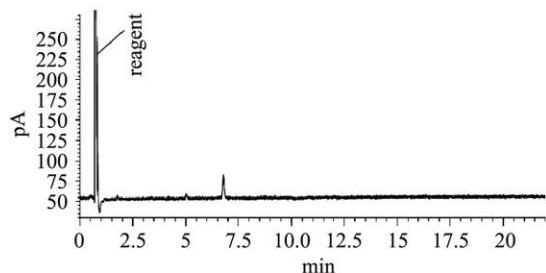


图 1 普洱茶样品的本底色谱图

2.4 17 种有机磷农药标准品色谱图

17 种有机磷农药混合标准品浓度均为 100mg/L, 经 DB-17 毛细管柱分离得标准品色谱图见图 2。

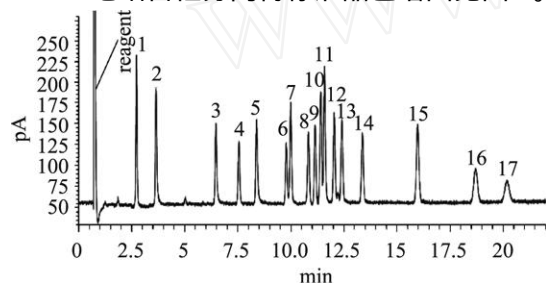


图 2 17 种有机磷农药混合标准品的色谱图

注: 1-敌敌畏; 2-甲胺磷; 3-乙酰甲胺磷; 4-甲拌磷;
5-氧化乐果; 6-久效磷; 7-乐果; 8-毒死蜱;
9-甲基对硫磷; 10-倍硫磷; 11-杀螟硫磷; 12-对硫磷;
13-水胺硫磷; 14-丙溴磷; 15-三唑硫磷;
16-亚胺硫磷; 17-伏杀硫磷, 图 3 同。

2.5 普洱茶样品中添加 17 种有机磷农药标准色谱图

将 17 种有机磷农药混合标准品添加到普洱茶样品中, 使样品中 17 种有机磷农药的含量均为 0.1mg/kg, 然后按 1.2 处理样品, 经 DB-17 柱子分离后的 17 种有机磷农药色谱图见图 3。17 种有机磷农药得到较好的分离, 没有明显的杂质干扰峰, 样品中未检出相关农药。

3 讨论

本实验用乙腈提取普洱茶样品中农药残留, 提取的干扰杂质较少, 制备的样液清澈透明, 避免了以

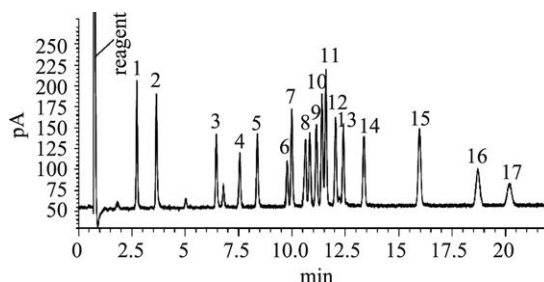


图 3 添加有机磷农药混合标准品普洱茶样品色谱图

往方法中用混合溶剂提取杂质较多的缺点, 提取效率较高。

本实验中普洱茶样品中的有机磷农药残留用乙腈高速匀浆提取。17 种有机磷农药在 3 个添加水平下 67.23%~108.6%, 相对标准偏差 2.22%~9.86%, 方法检出限为 0.006~0.015mg/kg 之间。建立的方法满足测定多种农药残留时对准确度、精密度和灵敏度的要求。该方法具有测定有机磷农药种类多、净化效果好、准确度和精密度高等优点, 能满足普洱茶产、供、销以及出口茶叶中有机磷农药残留的检测。

参考文献

- [1] 林旭 普洱茶的功效 [J] 应用写作, 2007 (6): 22-22.
- [2] 仲维科, 郝戡, 孙梅心 我国食品的农药污染问题 [J] 农药, 2003, 3 (2): 1-4.
- [3] 中国标准出版社 农药残留国家标准汇编 [M] 北京, 中国标准出版社, 2003.
- [4] 李松, 王友海, 高国文, 等 宜昌市茶叶有机磷农药残留现状初探 [J] 湖北植保, 2005 (2).
- [5] 杨基锋, 左惠敏, 何旭元, 等 茶叶中有机磷农药残留量的 GC-MS 测定 [J] 分析实验室, 2006 (7).
- [6] 岳永德 农药残留分析 [M] 北京: 中国农业出版社, 2004: 93-114.
- [7] Cai L S, Xing J, Dong L, et al. Application of polyphenylmethylsiloxane coated fiber for solid-phase microextraction combined with microwave-assisted extraction for the determination of organochlorine pesticides in Chinese teas [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1015 (1-2): 11-21.
- [8] Hu Y Y, Zheng P, He Y z, et al. Response surface optimization for determination of pesticide multiresidues by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1098 (1-2): 188-193.
- [9] 刘长武, 翟广书, 买光熙, 等 蔬菜水果中 27 种有机磷农药残留快速扫描检测方法研究 [J] 农业环境科学学报, 2003, 22 (3): 360-363.
- [10] 汪庆华, 鲁成银 茶叶中多种有机磷农药残留量的测定方法 [J] 质量监督与检验, 2003 (6): 20-22.

欢迎订阅《食品工业科技》

2010 年全年 360 元