

气相色谱法测定茶叶中多种有机磷农药残留量

张莹, 黄志强, 李拥军

(湖南出入境检验检疫局, 湖南长沙 410007)

摘要:采用微量化学法和全自动固相萃取技术,建立了气相色谱法同时测定茶叶中14种有机磷农药残留量的方法,并对样品的前处理作了一定的探讨。结果表明,采用程序升温,所测定的14种有机磷农药在SPB™-1701石英毛细管柱上得到了很好的分离,且方法快速、灵敏,完全符合实际应用需要。

关键词:气相色谱法;微量化学法;固相萃取;有机磷农药残留;茶叶

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2001)03-0273-03

1 前言

茶叶是我国传统经济作物和出口商品,年出口量一直保持在20万t左右,年创汇约3亿美元。随着人们生活质量的提高和我国对外贸易的扩大,茶叶的安全卫生越来越受到人们的重视,已成为国际贸易中的技术焦点。许多国家制定了茶叶中农药残留限量标准,要求日趋严格,项目不断增多。欧盟即将实行新的农残限量标准,项目达91项;啶硫磷等的最大允许残留限量(MRL)降低至0.1 mg/kg,有些农药的MRL降得更低。因此,建立茶叶中多种农药残留量的分析方法是当前亟待解决的问题。关于气相色谱法测定有机磷农药残留量的方法已有报道^[1-4],但同时分析茶叶中多种有机磷农药残留量的文献甚少。本文根据欧盟新的农残限量标准和我国茶园使用有机磷农药的情况,采用微量化学法和全自动固相萃取技术,建立了同时测定茶叶中甲胺磷、啶硫磷等14种有机磷农药残留量的方法,实际应用效果良好。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

日本Shimadzu 9AM气相色谱仪,配备火焰光度检测器(FPD)和C-R2A数据处理机;JZ7114粉碎机(上海微型电机厂);CNM-01多功能微量化学样品处理仪(长沙中迅电子工程研究所);GILSON(ASPEC XL型)全自动固相萃取仪;离心机(3000 r/min)快速混匀器(KMS1)。

乙酸乙酯、正己烷、无水硫酸钠均为分析纯;水为蒸馏水;3 mL活性炭柱(SUPELCO);14种有机磷农药(敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲拌磷、氧化乐果、乙拌磷、乐果、马拉硫磷、杀螟硫磷、啶硫磷、杀扑磷、乙硫磷、久效磷和亚胺硫磷)标准品(北京陆析

技术有限责任公司);14种有机磷农药标准溶液:用V(正己烷):V(乙酸乙酯)=1:1的溶液将14种有机磷农药分别配成0.1 g/L的标准储备液,然后根据需要用V(正己烷):V(乙酸乙酯)=1:1的溶液稀释成标准工作液。

2.2 色谱操作条件

色谱柱:SPB™-1701石英毛细管柱,30 m × 0.53 mm i. d. × 1.0 μm(膜厚);色温柱温度:150 ℃(1 min) $\xrightarrow{20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 220 ℃(1 min) $\xrightarrow{5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 240 ℃(1 min) $\xrightarrow{20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 270 ℃(4 min);检测器温度:300 ℃;进样口温度:280 ℃;辅助炉温度:280 ℃;载气:99.99%高纯氮气,流速10 mL/min;空气:40 mL/min;氢气:50 mL/min;尾吹气:30 mL/min;进样量:2 μL;定量方法:峰面积外标法定量。

2.3 测定步骤

称取1.0 g(准确至0.001 g)粉碎茶样于20 mL试管中,加入2 mL~3 mL蒸馏水和无水硫酸钠(过量),在混匀器上混匀1 min,再加入2 mL乙酸乙酯,在混匀器上充分混匀2 min,以3000 r/min的速率离心3 min,取出上清液。残渣再用2 mL乙酸乙酯提取一次,用2 mL的V(正己烷):V(乙酸乙酯)=1:1的混合液提取一次。合并3次提取液,于多功能微量化学样品处理仪上在40 ℃条件下浓缩至1.0 mL,取0.4 mL在GILSON全自动固相萃取仪上过活性炭柱。先用2 mL乙酸乙酯淋洗,再用2 mL的V(正己烷):V(乙酸乙酯)=1:1的混合液淋洗。收集全部洗脱液,于多功能微量化学样品处理仪上在40 ℃条件下浓缩至0.4 mL,供气相色谱分析,色谱图见图1。

3 结果与讨论

3.1 线性与检测限

分别取适量的14种有机磷农药标准储备液于

100 mL 容量瓶中,用 V(正己烷):V(乙酸乙酯)=1:1 的溶液稀释至刻度,配成敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲拌磷、氧化乐果、乙拌磷、乐果、马拉硫磷、杀螟硫磷、啶硫磷、杀扑磷和乙硫磷的质量浓度分别为 1.0 mg/L,久效磷和亚胺硫磷的质量浓度分别为 2.0 mg/L 的标准工作溶液。再分别取上述标准工作溶液 0.5 mL,1.0 mL,5.0 mL 和 10 mL 于 10 mL 容量瓶中,用 V(正己烷):V(乙酸乙酯)=1:1 的溶液稀释至刻度,得 4 个浓度水平的混合标样,用气相色谱进行分析,以峰面积对质量浓度作线性回归分析,结果见表 1。最低检测浓度是根据 3 倍信噪比确定的。

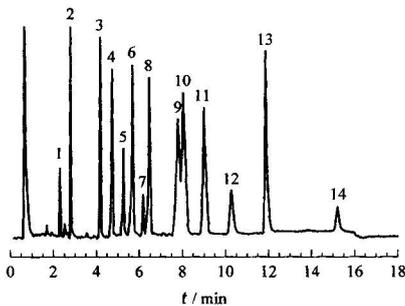


图 1 14 种有机磷农药的气相色谱图

Fig.1 Chromatogram of the 14 organophosphorus pesticides

1. dichlorvos; 2. methamidophos; 3. acephate; 4. phorate; 5. omethoate; 6. disulfoton; 7. monocrotophos; 8. dimethoate; 9. malathion; 10. fenitrothion; 11. quinalphos; 12. methidathion; 13. ethion; 14. phosmet.

表 1 线性测定结果

Table 1 The results of linearity

Pesticide	Regression equation ¹⁾	Correlation coefficient	LOD ²⁾ (mg/kg)	EU MRL ³⁾ (mg/kg)
Dichlorvos	$Y=9.214 \times 10^5 X + 3.295 \times 10^{-2}$	0.9927	0.02	0.1
Methamidophos	$Y=9.134 \times 10^6 X + 3.343 \times 10^{-2}$	0.9982	0.01	0.1
Acephate	$Y=3.506 \times 10^5 X + 2.696 \times 10^{-2}$	0.9889	0.01	0.1
Phorate	$Y=2.924 \times 10^5 X + 3.344 \times 10^{-2}$	0.9966	0.01	0.1
Omethoate	$Y=5.447 \times 10^5 X + 2.915 \times 10^{-2}$	0.9969	0.02	0.1
Disulfoton	$Y=2.321 \times 10^5 X + 3.307 \times 10^{-2}$	0.9966	0.01	0.05
Monocrotophos	$Y=5.230 \times 10^4 X + 8.095 \times 10^{-2}$	0.9718	0.05	0.1
Dimethoate	$Y=2.560 \times 10^5 X + 3.482 \times 10^{-2}$	0.9939	0.02	0.1
Malathion	$Y=2.461 \times 10^5 X + 2.907 \times 10^{-2}$	0.9958	0.02	0.1
Fenitrothion	$Y=2.091 \times 10^5 X + 3.383 \times 10^{-2}$	0.9989	0.01	0.5
Quinalphos	$Y=2.178 \times 10^5 X + 3.261 \times 10^{-2}$	0.9973	0.02	0.1
Methidathion	$Y=4.869 \times 10^5 X + 3.768 \times 10^{-2}$	0.9993	0.02	0.1
Ethion	$Y=1.676 \times 10^5 X + 3.079 \times 10^{-2}$	0.9956	0.02	2.0
Phosmet	$Y=2.228 \times 10^4 X + 9.016 \times 10^{-2}$	0.9863	0.08	0.1

1) Y: peak area; X: mass concentration(mg/L).

2)LOD: limit of detection.

3)EU MRL: European Union maximum residue level.

由表 1 可见,该方法灵敏度高,线性良好,完全能满足欧盟限量标准的检测需要。

3.2 提取与净化效果

本方法采用了微量化学法技术^[5],取样量小,有机溶剂用量小,提取效率高,劳动强度小,有益于健康与环保。由于茶叶比一般的植物性产品成分复杂,因而若净化不好,易产生干扰,污染色谱柱,影响分离效果及检测灵敏度。为了解决这个问题,必须得到更好的净化效果。我们采用的是在 GILSON 全自动固相萃取仪上用过活性炭柱进行净化的方法。经过反复试验,选择了最佳实验条件为:GILSON (ASPEC XL 型)全自动固相萃取仪;3 mL 活性炭柱 (SUPELCO)。

操作步骤:1)用 4 mL 乙酸乙酯预淋洗活性炭小柱;2)取 0.4 mL 浓缩样上样;3)用 2 mL 乙酸乙酯洗脱;4)用 2 mL 的 V(乙酸乙酯):V(正己烷)=1:1 的溶液洗脱。上样速率和洗脱速率均为 1.5 mL/min。收集全部洗脱液,于多功能微量样品处理仪上在 40 °C 条件下浓缩至 0.4 mL,供气相色谱分析。将过柱后的标准溶液上气相色谱仪分析,并将结果与未过柱的标准溶液的结果相比较,得洗脱效果见表 2。

表 2 洗脱效果

Table 2 Effect of elution

Pesticide	Recovery of elution	Pesticide	Recovery of elution
Dichlorvos	94.4	Dimethoate	98.2
Methamidophos	96.8	Malathion	90.1
Acephate	97.4	Fenitrothion	92.9
Phorate	90.4	Quinalphos	100
Omethoate	95.2	Methidathion	92.1
Disulfoton	96.5	Ethion	106
Monocrotophos	93.2	Phosmet	88.6

3.3 回收率及精密度试验

在粉碎茶样(已测得此茶样的有机磷农残本底值为空白)中加入标准工作液,添加水平分别为 0.100 mg/kg,0.500 mg/kg,1.00 mg/kg,充分混匀后按“2.3”节的操作步骤测定 5 次,结果见表 3。

在做回收率试验时我们发现,若将溶剂浓缩至干后再定容,则回收率明显偏低,这可能是溶剂蒸干后有机磷农药蒸发了的缘故,所以在浓缩时注意不要将溶剂完全蒸干。从表 3 可知,当添加水平为 0.100 mg/kg~1.00 mg/kg 时,本方法的样品回收率为 70.8%~120%,相对标准偏差为 2%~7%,完全满足农药残留分析的要求。

表3 回收率测定结果* (n=5)
Table 3 The results of recovery* (n=5)

Pesticide	a		b		c		Recovery (%)
	mean ± SD (mg/kg)	RSD (%)	mean ± SD (mg/kg)	RSD (%)	mean ± SD (mg/kg)	RSD (%)	
Dichlorvos	0.078 4 ± 0.005 7	7.2	0.396 ± 0.025	6.4	1.11 ± 0.064	5.8	72.7-117
Methamidophos	0.075 2 ± 0.004 4	5.8	0.427 ± 0.021	4.8	0.922 ± 0.033	3.6	70.8-95.5
Acephate	0.073 4 ± 0.002 2	3.0	0.477 ± 0.013	2.8	0.991 ± 0.027	2.7	71.2-102
Phorate	0.084 7 ± 0.002 4	2.8	0.445 ± 0.014	3.1	1.16 ± 0.033	2.9	82.3-119
Omethoate	0.092 9 ± 0.005 2	5.6	0.476 ± 0.031	6.5	0.974 ± 0.044	4.5	87.7-102
Disulfoton	0.093 7 ± 0.003 1	3.3	0.453 ± 0.009	2.0	1.06 ± 0.039	3.7	90.6-109
Monocrotophos	0.083 5 ± 0.003 4	4.1	0.421 ± 0.016	3.9	1.10 ± 0.045	4.1	80.1-115
Dimethoate	0.097 6 ± 0.003 4	3.5	0.471 ± 0.013	2.8	1.12 ± 0.048	4.3	94.2-116
Malathion	0.077 4 ± 0.002 0	2.6	0.438 ± 0.011	2.4	1.15 ± 0.037	3.2	75.4-119
Fenitrothion	0.080 5 ± 0.003 2	4.0	0.458 ± 0.021	4.5	1.10 ± 0.043	3.9	77.3-114
Quinalphos	0.096 6 ± 0.003 4	3.5	0.491 ± 0.018	3.2	1.14 ± 0.032	2.8	93.2-117
Methidathion	0.085 6 ± 0.003 1	3.6	0.413 ± 0.013	3.1	1.05 ± 0.046	4.4	82.5-109
Ethion	0.091 2 ± 0.003 8	4.2	0.487 ± 0.025	5.2	1.10 ± 0.062	5.6	87.5-116
Phosmet	0.082 9 ± 0.004 1	5.0	0.407 ± 0.014	3.4	0.857 ± 0.057	6.7	78.8-91.4

* Added levels: a. 0.100 mg/kg; b. 0.500 mg/kg; c. 1.00 mg/kg.

参考文献:

- [1] Translated and Edited by ZHANG Qiao. Compilation of analytical methods for pesticide residues. Beijing: Chemical Industry Press, 1990
张乔编译. 农药污染物残留分析方法汇编. 北京: 化学工业出版社, 1990
- [2] Editorial group of Country Commodity Inspection Bureau. The comprehensive compilation of analyses for

foodstuffs, Vol. 1. Beijing: High Education Press, 1997

国家商检局编写组. 食品分析大全, 第1卷. 北京: 高等教育出版社, 1997

- [3] Sannino A, Mambriani P, Bandini M. J AOAC, 1995, 78(6):1502
- [4] GB/T5009.20-1996
- [5] NIE Hong-yong, HUANG Zhi-qiang. Bulletin of Analysis and Testing, 1992, 11(6):50-53
聂洪勇, 黄志强. 分析测试通报, 1992, 11(6):50-53

Determination of Organophosphorus Pesticide Multi-residues in Tea by Gas Chromatography

ZHANG Ying, HUANG Zhi-qiang, LI Yong-jun

(Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of the People's Republic of China, Changsha 410007, China)

Abstract: An efficient gas chromatographic method for the determination of 14 organophosphorus pesticide residues in tea by gas chromatography using micro-chemical and solid phase extraction technique has been established. The organophosphorus pesticides were extracted from tea samples with ethyl acetate and mixture of ethyl acetate-hexane(1:1, V/V). The extracts were cleaned up with a column of 3 mL Supelclean Envl-carb by GILSON ASPEC XL. The 14 organophosphorus pesticides were separated from each other through SPBTM-1701 capillary column(30 m × 0.53 mm i. d. × 1.0 μm) and determined by flame photometric detector. The recoveries ranged 70.8%-120% when the added levels were from 0.100 mg/kg to 1.00 mg/kg, the RSD was 2%-7% and the limits of detection were 0.01 mg/kg-0.08 mg/kg. This method is rapid, sensitive and suitable for the analysis of pesticide residues. It can also be applied to the determination of organophosphorus pesticide multi-residues in other plant samples such as vegetables, fruits and so on.

Key words: gas chromatography; micro-chemical method; solid phase extraction; organophosphorus pesticide residues; tea