

## 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<sup>[1-4]</sup>,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(3 000 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 3 000 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。

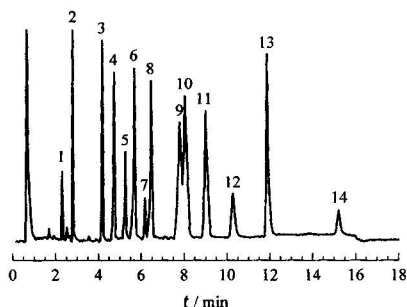


图 1 14 种有机磷农药的气相色谱图

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 <sup>1)</sup>	Correlation coefficient	LOD <sup>2)</sup> (mg/kg)	EU MRL <sup>3)</sup> (mg/kg)
Dichlorvos	$Y = 9.214 \times 10^5 X + 3.295 \times 10^{-2}$	0.992 7	0.02	0.1
Methamidophos	$Y = 9.134 \times 10^6 X + 3.343 \times 10^{-2}$	0.998 2	0.01	0.1
Acephate	$Y = 3.506 \times 10^5 X + 2.696 \times 10^{-2}$	0.988 9	0.01	0.1
Phorate	$Y = 2.924 \times 10^5 X + 3.344 \times 10^{-2}$	0.996 6	0.01	0.1
Omethoate	$Y = 5.447 \times 10^5 X + 2.915 \times 10^{-2}$	0.996 9	0.02	0.1
Disulfoton	$Y = 2.321 \times 10^5 X + 3.307 \times 10^{-2}$	0.996 6	0.01	0.05
Monocrotophos	$Y = 5.230 \times 10^4 X + 8.095 \times 10^{-2}$	0.971 8	0.05	0.1
Dimethoate	$Y = 2.560 \times 10^5 X + 3.482 \times 10^{-2}$	0.993 9	0.02	0.1
Malathion	$Y = 2.461 \times 10^5 X + 2.907 \times 10^{-2}$	0.995 8	0.02	0.1
Fenitrothion	$Y = 2.091 \times 10^5 X + 3.383 \times 10^{-2}$	0.998 9	0.01	0.5
Quinalphos	$Y = 2.178 \times 10^5 X + 3.261 \times 10^{-2}$	0.997 3	0.02	0.1
Methidathion	$Y = 4.869 \times 10^5 X + 3.768 \times 10^{-2}$	0.999 3	0.02	0.1
Ethion	$Y = 1.676 \times 10^5 X + 3.079 \times 10^{-2}$	0.995 6	0.02	2.0
Phosmet	$Y = 2.228 \times 10^4 X + 9.016 \times 10^{-2}$	0.986 3	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<sup>[5]</sup>,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 (SPELCO)。

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 ℃ 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 $\pm$ SD (mg/kg)	RSD (%)	mean $\pm$ SD (mg/kg)	RSD (%)	mean $\pm$ SD (mg/kg)	RSD (%)	
Dichlorvos	0.078 4 $\pm$ 0.005 7	7.2	0.396 $\pm$ 0.025	6.4	1.11 $\pm$ 0.064	5.8	72.7-117
Methamidophos	0.075 2 $\pm$ 0.004 4	5.8	0.427 $\pm$ 0.021	4.8	0.922 $\pm$ 0.033	3.6	70.8-95.5
Acephate	0.073 4 $\pm$ 0.002 2	3.0	0.477 $\pm$ 0.013	2.8	0.991 $\pm$ 0.027	2.7	71.2-102
Phorate	0.084 7 $\pm$ 0.002 4	2.8	0.445 $\pm$ 0.014	3.1	1.16 $\pm$ 0.033	2.9	82.3-119
Omethoate	0.092 9 $\pm$ 0.005 2	5.6	0.476 $\pm$ 0.031	6.5	0.974 $\pm$ 0.044	4.5	87.7-102
Disulfoton	0.093 7 $\pm$ 0.003 1	3.3	0.453 $\pm$ 0.009	2.0	1.06 $\pm$ 0.039	3.7	90.6-109
Monocrotophos	0.083 5 $\pm$ 0.003 4	4.1	0.421 $\pm$ 0.016	3.9	1.10 $\pm$ 0.045	4.1	80.1-115
Dimethoate	0.097 6 $\pm$ 0.003 4	3.5	0.471 $\pm$ 0.013	2.8	1.12 $\pm$ 0.048	4.3	94.2-116
Malathion	0.077 4 $\pm$ 0.002 0	2.6	0.438 $\pm$ 0.011	2.4	1.15 $\pm$ 0.037	3.2	75.4-119
Fenitrothion	0.080 5 $\pm$ 0.003 2	4.0	0.458 $\pm$ 0.021	4.5	1.10 $\pm$ 0.043	3.9	77.3-114
Quinalphos	0.096 6 $\pm$ 0.003 4	3.5	0.491 $\pm$ 0.018	3.2	1.14 $\pm$ 0.032	2.8	93.2-117
Methidathion	0.085 6 $\pm$ 0.003 1	3.6	0.413 $\pm$ 0.013	3.1	1.05 $\pm$ 0.046	4.4	82.5-109
Ethion	0.091 2 $\pm$ 0.003 8	4.2	0.487 $\pm$ 0.025	5.2	1.10 $\pm$ 0.062	5.6	87.5-116
Phosmet	0.082 9 $\pm$ 0.004 1	5.0	0.407 $\pm$ 0.014	3.4	0.857 $\pm$ 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 SPB<sup>TM</sup>-1701 capillary column(30 m  $\times$  0.53 mm i.d.  $\times$  1.0  $\mu$ m) 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