

文章编号: 1005-8893 (2005) 02-0020-03

超声波萃取法测定茶叶中有机磷类的农药残留方法^{*}

杜晓刚¹, 杨 扬¹, 金凤明¹, 蒋红亮², 庄 伟²

(1. 江苏工业学院 测试中心, 江苏 常州 213016)

摘要: 将超声提取技术用于检测茶叶中的农药残留, 建立了火焰光度检测器气相色谱法定量测定茶叶中有机磷农药残留的分析方法。实验表明: 3 个不同水平的标准添加, 其回收率范围甲胺磷为 75.2%~95.3%、乐果为 86.7%~110.2%; 相对标准偏差为 4.8%和 3.5%; 检出限为 0.01 mg/kg 和 0.02 mg/kg。该方法具有速度快、灵敏度高、重现性好等特点。

关键词: 超声波; 气相色谱; 茶叶; 农药残留

中图分类号: O 657 文献标识码: A

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 亿美元以上。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, 已经成为国际贸易中的技术焦点。但是我国茶叶农药残留超标问题严重, 欧盟已将我国列入农药残留量或潜在水平较高的国家之一, 并加大了从我国进口茶叶的监控^[1,2]。通过调查发现, 由于暖冬时常发生, 虫害加大, 一些农民更愿意使用高毒高残留的农药, 这样一方面可以降低农药的购买成本, 另一方面也降低了施药的频度, 节约了劳动力。在我国加入世界贸易组织后, 除了采取必要的农业措施, 降低茶树、土壤和灌溉水中的农药残留量, 还需发展茶叶中农药残留的快速检测方法, 特别是一些禁止使用在茶叶中的高毒高残留的农药, 来适应世界贸易市场和我国人民的需要。茶叶中农药残留量测定的文献不是很多, 黄雅俊等人用浸渍的方法提取测定了茶叶中的农药残留^[3], 丁惠瑛等人研究了利用均质器提取测定茶叶中农药残留的方法^[4], 易军等人研究了利用震荡提取测定茶叶中农药残留的分析方法^[5]。超声波提取茶叶中农药残留检测的方法未见报道。本文根据农药残留检测快速准确

的要求, 结合茶场实际调研的情况, 对茶农经常使用的两种有机磷农药建立了快速测定的方法。在萃取过程中, 超声波产生的冲击波对茶叶直接反复高频冲击, 能破坏茶叶和农药的表面吸附, 且超声波产生的冲击力能起到一定的搅拌作用, 使茶叶表面能不断与新鲜的溶剂接触, 加速农药在提取液中的溶解, 同时使用一定的温度, 更是加快了茶叶中残留农药的扩散速度。经过实际茶叶样品的分析, 该方法实际使用效果良好, 大大缩短了分析测试的时间, 加快了分析的速度。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

美国 HP6890 气相色谱仪, 配备火焰光度检测器 (FPD、525 nm 的滤光片); 和 HP RAV. A. 05. 02 气相色谱工作站; KQ2200E 超声波清洗器; 旋转蒸发器。

甲胺磷标准品 ($\geq 99.0\%$)、乐果标准品 ($\geq 99.0\%$) 国家农药质检中心 (沈阳) 提供。

丙酮、二氯甲烷、无水硫酸钠均为分析纯, 氟罗里硅土 (进口分装)。

* 收稿日期: 2005-03-31

基金项目: 常州市科技局项目资助 (2003019)

作者简介: 杜晓刚 (1974-), 男, 浙江东阳人, 实验师, 主要从事仪器分析教学与研究工作; 2- 本院 2004 年化工系毕业生。

1.2 色谱操作条件

色谱柱: DB-5 弹性石英毛细管柱, 30 m×0.32 mm×0.25 μm (膜厚); 柱温: 初始为 200 °C (保持 3.5 min) 然后以 25 °C/min 升温速度升到 240 °C (保持 5 min); 检测器温度: 250 °C; 汽化室温度: 250 °C; 载气: 高纯氮气 (99.999%), 流速 1.5 mL/min; 空气 70 mL/min; 氢气 80 mL/min; 尾吹: 50 mL/min; 进样量: 1 μL; 定量方法: 峰面积外标法定量。

1.3 测定步骤

取磨碎的茶叶样品 5 g 于 250 mL 的碘量瓶中, 加入 50 mL 的丙酮, 接冷凝管超声提取 15 min 后, 布氏漏斗抽滤。在残渣中加入 30 mL 丙酮后再次超声提取 15 min 后用布氏漏斗抽滤, 合并两次滤液, 加入活性炭, 振荡后过滤。用旋转蒸发器于 45 °C 浓缩。

在玻璃层析柱内垫入少量的玻璃石英棉, 加入 20 mm 的氟罗里硅土, 5 mm 的无水硫酸钠, 边装边敲实层析柱。V (二氯甲烷): V (丙酮) = 1:1 预洗净化柱, 然后将上述浓缩液加入层析柱, V (二氯甲烷): V (丙酮) = 1:1 淋洗, 收集淋出液。将装有淋出液的收集瓶在旋转蒸发器上蒸发浓缩, 丙酮定容, 供气相色谱分析, 色谱图见图 1。

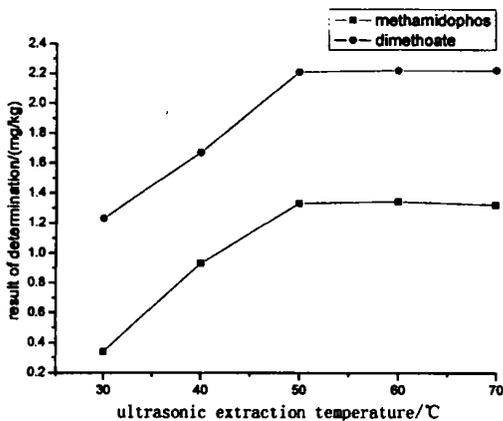


图 1 甲胺磷、乐果的气相色谱图

Fig. 1 Chromatogram of methamidophos and mimethoate

2 结果和讨论

2.1 超声提取温度

不同的超声提取温度会直接影响茶叶中农药的提取效率, 为了确定最佳提取温度, 用丙酮作溶

剂, 选择 30、40、50、60 °C 和 70 °C, 进行提取 20 min, 在 30、40 °C 试验时要经常换水, 防止水温的升高。实验结果如图 2 所示, 实验选择 50 ~ 60 °C 作为超声提取温度。选用再高的温度溶剂的挥发比较严重。

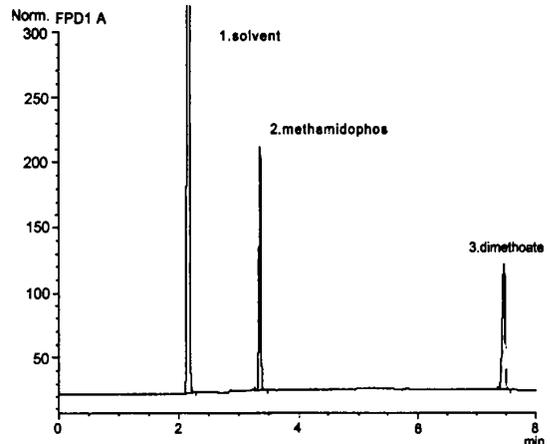


图 2 超声波提取温度对测定结果的影响

Fig. 2 Effect of ultrasonic extraction temperature on determinations results

2.2 超声提取方式的选择

不同的超声提取方式能直接影响溶剂与茶叶表面的接触程度, 从而影响提取效果, 通过实验发现采用二次提取的办法能在较短的时间内得到较好的提取效果。最终确定的方法为二次提取。

2.3 线性关系及检出限

配制系列浓度的甲胺磷、乐果混合标样, 分别测定其峰面积, 以各组分的峰面积 (y) 对质量浓度 (x) 绘制标准曲线, 求各自的回归方程。检出限以 3 倍信噪比计算, 结果见表 1。

表 1 线性, 检出限测定结果

Table 1 The results of linearity and limit of detection

Pesticide	Regression equation ¹⁾	Correlation coefficient	$w_{LOD}^{2)}/mg \cdot kg^{-1}$
Methamidophos	$y = 9\ 641\ 361.1x - 3.9$	0.993 1	0.01
Dimethoate	$y = 25\ 027\ 410.0x - 2.4$	0.997. 0	0.02

1) Linear range methamidophos: 0.03 ~ 2 ng, dimethoate: 0.05 ~ 2 ng; 2) LOD; limit of detection.

2.4 加标回收率和准确度

用添加法测定回收率, 选择 0.1、0.5、1 mg·kg⁻¹ 的质量分数进行, 标准液在称取待测茶叶后直接加入, 然后按上述测定方法进行测定, 测得回

收率见表 2。

表 2 回收率测定结果 (n=5) %

Table 2 Recovery rates of the method (n=5) %

Pesticide	Add levels/ mg·kg ⁻¹		
	0.1	0.5	1
Methamidophos	75.2~80.1	79.5~89.3	85.2~95.3
Dimethoate	89.2~100.1	86.7~98.2	91.6~110.2

2.5 精密度实验

在进行精密度实验时,对同一浓度的回收率实验进行了 5 次重复,在上述分析条件下求样品中的农药残留量,甲胺磷、乐果的平均相对偏差分别为 4.8%、3.5%,均未超出农残分析的要求(0.1~1 mg/kg 为 ±20%)^[6]。

2.6 方法的实用性

经过对不同品种,不同产地,不同季节生产的茶叶样品分析测定表明:本方法是一种实用性强的

快速、简便的检测手段,具有灵敏度高,回收率较理想,重复性好的特点。将超声波技术应用到茶叶的农药残留检测中,取得了理想的效果。

参考文献:

[1] 陈石榕. 对欧盟茶叶农药残留新标准的思考 [J]. 农业标准化, 2000, 7: 28-29.
 [2] 杨扬, 金凤明, 杜晓刚 等. 对碱浸法离子选择电极测定茶叶中氟含量方法的改进 [J]. 江苏工业学院学报, 2004, 16 (4): 33-35.
 [3] 黄雅俊, 郑平. 多种菊酯类农药在茶叶中的残留量分析方法研究 [J]. 农药, 2003, 42 (1): 16-17.
 [4] 丁慧瑛, 鲍晓霞, 郑自强. 茶叶中 7 中拟除虫菊酯农药残留量的检测方法 [J]. 分析测试学报, 2000, 19 (6): 31-34.
 [5] 易军, 李云春. 茶叶中多种农药残留的气相色谱法测定 [J]. 厦门大学学报, 2002, 41 (3): 334-339.
 [6] 樊德方. 农药残留量分析与检测 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1982. 138-175.

Research on Determination of Organophosphorous Pesticides Residues in Tea by Ultrasonic Extraction

DU Xiao-gang¹, YANG Yang¹, JIN Feng-ming¹, JIANG Hong-liang², ZHUANG Wei²

(1. Analysis Center, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: Ultrasonic extraction was used in the determination of pesticides residues in tea and a method for determination of organophosphorous pesticides residues in tea sample has been developed with gas chromatography with flame photometric detector (GC-FPD). The recovery range of methamidophos and dimethoate at 3 levels were 75.2% ~ 95.3% and 86.7% ~ 110.2%. The RSDs were 4.8% and 3.5%. The detection limits were 0.01 mg/kg and 0.02 mg/kg. This method was rapid, sensitive and repeatable.

Key words: ultrasonic; gas chromatography; tea; pesticides residues