

气相色谱法测定茶叶中的噻嗪酮、甲胺磷、 乙酰甲胺磷及三唑磷残留

张水坝², 易军¹, 叶江雷¹, 郑文慧², 蔡学勤², 弓振斌¹

(1. 厦门大学海洋与环境学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门茶叶进出口有限公司, 福建 厦门 361012)

摘要: 建立了同时测定茶叶中噻嗪酮、甲胺磷、乙酰甲胺磷和三唑磷 4 种农药残留量的测定方法。在 45 °C 加温条件下, 用乙酸乙酯-正己烷混合溶剂提取及活性炭色谱柱净化, 用不同配比的乙酸乙酯-正己烷混合液梯度洗脱待测组分, 以 DB-210 毛细管色谱柱分离、氮磷检测器测定。结果表明, 上述 4 种农药在 10 min 内能很好地分离; 样品加标回收率($n = 3$)为 73.4% ~ 96.9%。方法的变异系数为 2.49% ~ 3.35%, 茶叶(干重)中 4 种农药的定量检测下限为 7.0~ 12.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

关键词: 气相色谱法; 噻嗪酮; 甲胺磷; 乙酰甲胺磷; 三唑磷; 茶叶; 农药残留

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2004)02-0154-04

Determination of Buprofezin, Methamidophos, Acephate, and Triazophos Residues in Chinese Tea Samples by Gas Chromatography

ZHANG Shuib², YI Jun¹, YE Jianglei¹, ZHENG Wenhui², CAI Xueqin², GONG Zhenbin¹

(1. College of Oceanography & Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Xiamen Tea Imp. and Exp. Co., Ltd., Xiamen 361012, China)

Abstract A method has been developed for the simultaneous determination of buprofezin, methamidophos, acephate and triazophos residues in Chinese tea samples. The pesticide residues were extracted from tea samples with a mixture of ethyl acetate and *n*-hexane (50:50, v/v) at 45 °C. The extracts were subsequently treated with a column packed with 40 mg of active carbon by gradient elution with ethyl acetate and *n*-hexane. Buprofezin and the three organophosphorus pesticides were analyzed by gas chromatography using a DB-210 capillary column and a nitrogen-phosphorus detector. The recoveries for spiked standards were 73.4% - 96.9%. The relative standard deviations were all within 4.63%. The limits of quantitation (3σ) in the tea samples were about 7.0- 12.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Key words: gas chromatography; buprofezin; methamidophos; acephate; triazophos; Chinese tea; pesticide residues

茶叶中有机氯^[1~3]、拟除虫菊酯^[4~11]、有机磷^[12,13]和噻嗪酮^[14,15]等农药残留测定方法已有报道,但同时测定噻嗪酮和有机磷残留的分析方法报道较少。黄雅俊等^[9]采用 CBPL-M25-025 毛细管柱,用岛津 GCI 4B GC 结合电子俘获检测器(ECD)测定了茶叶中多种有机氯、拟除虫菊酯及噻嗪酮残留量。丁慧瑛等^[14]用丙酮-水提取,正己烷反萃取,氟罗里硅土(Florisil)和少量活性炭柱净化,以 HP-6890 GC 结合氮磷检测器(NPD)测定了茶叶中噻嗪酮的残留量。李拥军等^[15]采用微量化学法和固相

萃取技术,用 HP 5890/5971 GC-MS 测定了茶叶中噻嗪酮的残留量。陈新焕和张莹等^[12,13]用乙酸乙酯振荡提取、活性炭柱净化、气相色谱法测定了茶叶中一种和多种有机磷农药残留量。上述文献都采用微量化学法和固相萃取技术测定茶叶中待测农药残留量,方法具有快速、有机溶剂用量少等特点。

本文报道的同时测定噻嗪酮和有机磷农药残留的方法,采用乙酸乙酯-正己烷(体积比为 50:50)溶剂加热提取,活性炭固相微柱净化,最后用 GC-NPD 同时测定茶叶中噻嗪酮、甲胺磷、乙酰甲胺磷和三唑

收稿日期: 2003-05-27

作者简介: 张水坝,男,研究方向: 茶叶品质管理, Tel: (0592) 5117427, E-mail: zhang5117427@163.com.

通讯联系人: 弓振斌, E-mail: zhong@xmu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金重点项目(B0220001)

磷的残留,方法具有灵敏、快速、简便等特点,能满足实际应用的需要。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

水浴恒温振荡器(常州国华电器有限公司), Supelco 固相萃取真空装置(美国 Supelco 公司), HP 6890 气相色谱仪带氮磷检测器(美国惠普公司)。

正己烷、乙酸乙酯和丙酮为色谱纯(美国 Tedia 公司);活性炭为化学纯(120 目),用 3 mol/L 的盐酸浸置过夜,而后用蒸馏水洗涤至中性,烘干备用。

噻嗪酮(99.0%)、三唑磷(99.0%)标准品购于 Chemservice 公司(美国),甲胺磷(99.3%)、乙酰甲胺磷(97.2%)购于 RdH 公司(Laborchemikalien GmbH & Co. KG)。上述农药标准品均用丙酮配制成 2.0 mg/L 的标准混合物,根据需要在使用时再配制成合适的浓度。

1.2 样品预处理

将茶叶样品磨碎,过 20 目筛备用。称取 0.50 g 茶叶样品于 10 mL 具塞试管中,加入 2 mL 乙酸乙酯-正己烷(体积比为 50:50)混合提取液,置于温度为 45 °C 的摇床中振荡 30 min^[6]。取 1 mL 提取液移入已用乙酸乙酯预淋洗的活性炭(约 40 mg)色谱柱中,先用 3 mL 乙酸乙酯(设为淋洗液 C)淋洗,再用 2 mL 乙酸乙酯-正己烷(体积比为 75:25)混合液(设为淋洗液 B)淋洗,最后用 1 mL 乙酸乙酯-正己烷(体积比为 50:50)混合液(设为淋洗液 A)淋洗。收集全部淋洗液,用氮气吹干,再用乙酸乙酯定容至 1 mL,供气相色谱分析。

1.3 色谱条件

DB-210 石英毛细管柱(30 m × 0.32 mm i. d., 0.25 μm);载气为高纯氮气(> 99.999%),柱流速 2.5 mL/min。氢气流速 3 mL/min,空气流速 60 mL/min。进样器温度 230 °C;检测器温度 250 °C。柱前压 55 kPa。柱升温程序:起始温度 60 °C,以 20 °C/min 的速率升温至 180 °C,恒温 0.5 min 后再以 20 °C/min 的速率升温至 230 °C,保持温度至样品组分全部流出。采用无分流进样方式,进样量为 1.0 μL。在上述色谱条件下,标准溶液及茶叶样品的色谱图见图 1。

2 结果与讨论

2.1 样品预处理条件的选择及优化

在提取过程中曾分别采用丙酮、乙酸乙酯以及乙酸乙酯-正己烷(体积比为 50:50)等溶液作提取

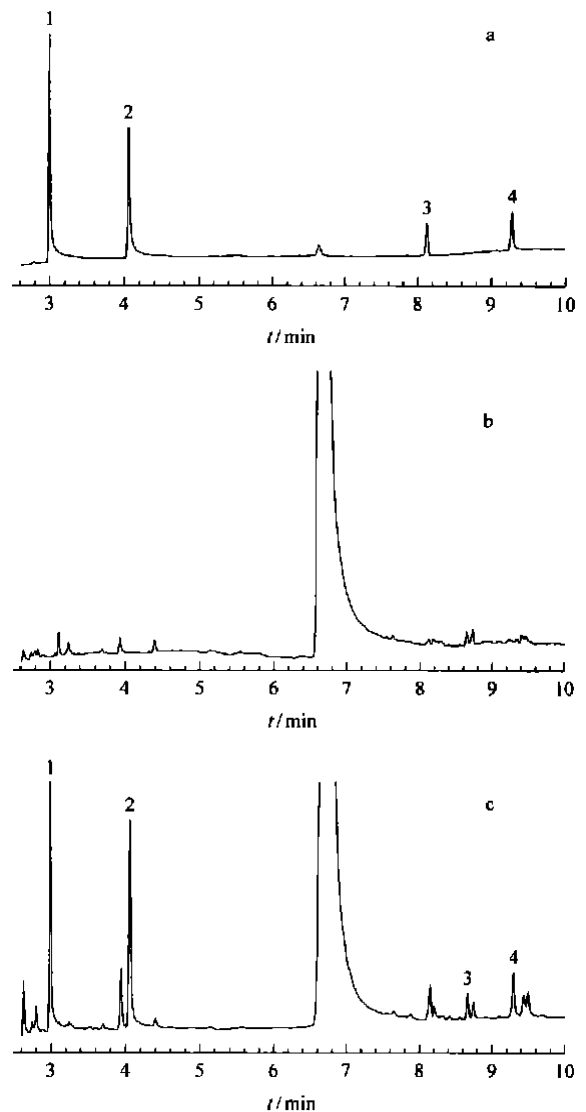


图 1 混合标准品(a)、茶叶样品(b)及添加混合标准的茶叶样品(c)的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of pesticides standards (a), a tea sample (b) and a spiked tea sample (c)

DB-210 capillary column (30 m × 0.32 mm i. d., 0.25 μm). Injector 230 °C, NPD 250 °C. Carrier gas N₂ (> 99.999%), 2.5 mL/min. Programmed temperature for the column from 60 °C to 180 °C at a rate of 20 °C/min, after 0.5 min, continued heating from 180 °C to 230 °C with the same rate. 1.0 μL sample injected.

1. methamidphos; 2. acephate; 3. buprofezin; 4. triazophos.

剂。用丙酮提取时,由于色素提取过多而对后续净化过程影响较大;根据文献[13]的实验结果,我们选用乙酸乙酯-正己烷(体积比为 50:50)混合溶剂为 4 种待测组分的提取剂。

文献[16]比较了常用固相萃取柱填料(如氟罗里硅土、氧化铝、硅胶、活性炭等)对蔬菜中色素杂质的净化效果,其中活性炭对色素的吸附能力最强。实验中我们选用活性炭做净化柱填料,确定了活性炭的用量为 40 mg 左右。针对测定的噻嗪酮和 3 种

有机磷农药残留, 比较了净化过程中乙酸乙酯-正己烷混合淋洗液的不同配比和淋洗顺序以及淋洗液用量等对待测组分回收率的影响, 结果见表 1。

由表 1 的实验可看出: 在柱净化过程中, 淋洗液极性、淋洗顺序、淋洗液用量等对 4 种待测组分的回收率有较大影响。总的来说, 在混合淋洗液的配比及用量相同的条件下, 淋洗液由强极性到弱极性的淋洗顺序有利于提高 4 种农药残留组分的加标回收

率。对于乙酰甲胺磷、噻嗪酮、三唑磷等 3 种组分, 采用较大量(6~ 8 mL)的乙酸乙酯-正己烷混合淋洗液, 基本上可定量洗脱(回收率 > 60%, n = 3); 而对甲胺磷的洗脱受淋洗液极性、淋洗顺序、淋洗液用量的综合影响较大, 当淋洗液以 C、B、A 的顺序分三步淋洗、用量分别为 3, 2, 1 mL 时, 甲胺磷及其他 3 种组分的回收率最高, 为 73.4% ~ 96.9%。实验最终选择上述淋洗顺序和淋洗液用量。

表 1 洗脱条件优化(n = 3)

Table 1 Optimization of eluting procedure (n = 3)

Eluants ¹⁾	Recoveries of added standards ²⁾ in real samples			
	triazophos	methamidophos	acephate	buprofezin
A 2 → B 2 → C 4	94.2	44.3	91.0	70.6
A 2 → B 1 → C 1	26.7	34.6	59.5	76.9
A 2 → B 2 → C 0	15.5	25.8	37.2	58.6
A 1 → B 2 → C 3	70.2	51.8	83.5	57.2
A 1 → B 2 → C 1	53.0	36.6	59.7	47.0
A 0 → B 3 → C 3	74.3	41.5	73.7	53.2
A 0 → B 2 → C 2	81.6	48.1	78.8	71.8
C 4 → B 2 → A 2	100.1	56.2	102.9	80.1
C 3 → B 3 → A 0	79.2	54.4	86.0	59.8
C 3 → B 2 → A 1	96.9	73.4	93.2	87.7
C 2 → B 2 → A 0	74.5	51.2	85.7	72.1
C 1 → B 2 → A 1	72.5	48.7	89.0	84.2

1) A, B, and C are different eluants. A: ethyl acetate and n-hexane(50: 50, v/v); B: ethyl acetate and n-hexane (75: 25, v/v); C: ethyl acetate. The numbers after A, B, and C are eluant volumes in mL.

2) spiked with 0.1 μg for each analyte.

2.2 线性关系和检出限

准确称取 0.50 g 茶叶样品 5 份, 加入适量的混合标准工作液, 添加后样品中标准品的质量浓度分别为 0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.20 mg/L。按上述操作对待测样品进行提取、净化后, 取 1.0 μL 样品注入气相色谱仪进行测定, 结果如表 2 所示。以色谱峰面积对添加标准量作图, 回归后发现二者呈线性关系, 相关系数大于 0.99, 说明在进行实验的农药标准浓度范围内(0.02~ 0.2 mg/L), 待测组分的质量浓度与信号强度呈线性。实验结果表明, 所建立方

法的提取、净化过程对不同浓度的待测组分均有稳定的回收率, 这一点对实际样品中待测组分浓度经常变化的情况尤为适用。

用上述相同的过程平行测定 5 份未加待测组分标准品的茶叶样品, 以该样品作为空白, 以空白样品结果的标准偏差的 3 倍所对应的浓度为所建立方法的定量检测下限。表 2 中列出样品量为 0.50 g 时方法对茶叶样品中农药残留的定量检测下限。欧盟(EU)对茶叶中最大农药残留限量(MRL)标准也一并列入表 2, 以作比较。

表 2 农药残留的回归方程和检出限

Table 2 Regression equations and limits of quantitation (3σ) of 4 pesticides

Pesticide	Regression equation ¹⁾	Coefficient	Limit ²⁾ /(μg/kg)	EU MRL ³⁾ /(mg/kg)
Buprofezin	Y = 4.76 × 10X - 0.14	0.999 8	7.0	0.02
Methamidophos	Y = 2.46 × 10 ² X - 3.35	0.992 2	7.0	0.10
Acephate	Y = 1.65 × 10 ² X - 1.68	0.994 3	12.0	0.10
Triazophos	Y = 6.35 × 10X + 0.20	0.998 4	7.0	0.05

1) Y: peak area; X: mass concentration, mg/L. 2) Sample volume is 0.50 g; limit: limit of quantitation (3σ). 3) EU: Europe Union; MRL: maximum residue limit.

2.3 精密度实验

准确称取 0.50 g 茶叶样品 5 份, 加入混合标准工作液, 添加后样品中各组分的质量浓度为 0.1 mg/L。按前面叙述的步骤进行待测组分的提取、净化、气相色谱测定等操作, 计算方法的相对标准偏

差。结果表明, 噻嗪酮、甲胺磷、乙酰甲胺磷和三唑磷的相对标准偏差分别为 3.35%, 4.47%, 4.63% 和 2.49%, 可以满足农药残留分析的要求。

2.4 样品分析

用所建立的方法对实际样品, 如色种

(Sezhong)、观音(Guanyin)、茉莉花(Jasmine)、水仙(Narcissus)、乌龙(Woolong)等茶叶品种进行分析,结果表明,噻嗪酮、三唑磷的含量在所检测的茶叶样品中均有检出,而甲胺磷、乙酰甲胺磷的含量相对较低,在茶叶样品中的含量低于方法的定量检测下限。

3 结语

建立了同时测定茶叶中噻嗪酮、甲胺磷、乙酰甲胺磷及三唑磷残留量的前处理及气相色谱分析方法。4种农药残留组分在给定的色谱条件下得到了良好的分离;方法对实际样品分析的定量检测下限为 7.0~12.0 μg/kg;方法的回收率为 73.4%~96.9%,相对标准偏差为 2.49%~4.63%。所建立的方法具有灵敏、快速、简便等特点,能满足实际应用的需

参考文献:

[1] Hao Guiming, Li Huanxin, Zhao Chunjie, E Yunjuan. Food Science (郝桂明, 李欢欣, 赵春杰, 鄂蕴娟. 食品科学), 2001, 22(11): 73

[2] Yan Sizhong, Wang Jin, Lu Jianmin. China Public Health (阎思忠, 王晋, 吕建民. 中国公共卫生), 2001, 17(8): 762

[3] Lin Guobin, Zhao Dachui, Lin Shengqing, Chen Hongjing. Strait Journal of Preventive Medicine (林国斌, 赵道辉, 林清, 陈宏靖. 海峡预防医学杂志), 2002, 8(1): 52

[4] Zhang Ying, Huang Zhiqiang, Li Yongjun, Xiong Fang. Chinese Journal of Analytical Chemistry (张莹, 黄志强, 李拥军, 熊芳. 分析化学), 2002, 30(3): 377

[5] Li Yongjun, Huang Zhiqiang, Dai Hua, Zhang Ying. Chinese Journal of Analytical Chemistry (李拥军, 黄志强, 戴华, 张莹. 分析化学), 2002, 30(7): 865

[6] Yi Jun, Li Yunchun, Gong Zhenbin, Zhang Shuiba, Zheng Wen-

hui Journal of Xiamen University (Natural Science Edition) (易军, 李云春, 弓振斌, 张水坝, 郑文慧. 厦门大学学报(自然科学版)), 2002, 41(3): 334

[7] Ding Huiying, Bao Xiaoxia, Zheng Ziqiang. Journal of Instrumental Analysis (丁慧瑛, 鲍晓霞, 郑自强. 分析测试学报), 2000, 19(6): 31

[8] Liu Zhong, Xie Kejin, Chen Qixiang, Wang Shenghua. Chinese Journal of Analysis Laboratory (刘忠, 谢克锦, 陈启祥, 王圣华, 分析实验室), 2002, 21(6): 103

[9] Huang Yajun, Liu Guangming, Luo Fengjian, Wang Yunhao, Chen Zongmao. Pesticide Science and Administration (黄雅俊, 刘光明, 罗逢健, 王运浩, 陈宗懋. 农药科学与管理), 2000, 21(2): 18

[10] Liu Zhong. Chinese Journal of Health Laboratory Technology (刘忠. 中国卫生检疫杂志), 2001, 11(6): 684

[11] Li Yunchun, Yi Jun, Gong Zhenbin, Zhang Shuiba, Zheng Wenhui. Journal of Xiamen University (Natural Science Edition) (李云春, 易军, 弓振斌, 张水坝, 郑文慧. 厦门大学学报(自然科学版)), 2003, 42(1): 78

[12] Chen Xinhuan, Huang Zhiqiang. Chinese Journal of Analysis Laboratory (陈新焕, 黄志强. 分析实验室), 2001, 20(1): 99

[13] Zhang Ying, Huang Zhiqiang, Li Yongjun. Chinese Journal of Chromatography (张莹, 黄志强, 李拥军. 色谱), 2001, 19(3): 273

[14] Ding Huiying, Zhu Xiaoyu, Bao Xiaoxia. Journal of Instrumental Analysis (丁慧瑛, 朱晓雨, 鲍晓霞. 分析测试学报), 2001, 20(6): 72

[15] Li Yongjun, Huang Zhiqiang, Dai Hua, Zhang Ying. Journal of Instrumental Analysis (李拥军, 黄志强, 戴华, 张莹. 分析测试学报), 2002, 21(2): 78

[16] Tao Chuanjiang, Zheng Shanshan, Liu Wei, Li Chongjiu. Pesticide Science and Administration (陶传江, 郑姗姗, 刘伟, 李重九. 农药科学与管理), 2001, 22(2): 18

更正声明

《色谱》2003年第6期第627页刊登的《高速逆流色谱分离长瓣金莲花中的黄酮类物质》一文(第一作者:冯顺卿),其中第三作者邱玉明的英文名字在英文目录里由 Qiu Yuming 改为 Khoo Gaikming. 特此声明。

冯顺卿
2004年2月