

微波炉萃取鲜、粗、细茶叶中的农残及气相色谱检测

蔡丽桑¹ 陈家嵘² 高清奇³ 林良牧⁴

(^{1,2,3}厦门市利安茶业有限公司 361021; ⁴厦门大学环科中心退休教师)

本文主要介绍用普通家用的变频微波炉萃取鲜茶叶、粗茶叶、细茶叶中的各种有机氯农药残留,采用氟罗里硅土柱层析净化方法,以AN-5毛细管柱、GC-ECD的气相色谱法进行检测分析。此种方法萃取效果快而好,溶剂使用量少、操作简便快速,一个样品在2-2.5h内就可完成,可满足茶叶中多种农药残留检测的需要。其中对“鲜茶叶的农残检测”进行初步实验,是“茶叶的农残从源头控制,快速检测鲜茶叶农残”的难题的一个尝试。

1 实验步骤

1.1 仪器选择

GC-14Q(岛津公司);ECD(电子捕获检测器),应用于有机氯农残的定量分析;AN-5(加拿大)毛细管柱(30m*0.25mm*0.25um),相当DB-5;浙大生产的N-2000双通道色谱工作站。采用程序升温。

微波炉:为普通家用变频微波炉,微波火力为低档,阶段性加热(分5个阶段,每个阶段加热时间为3min,每次加热完后取出稍加摇荡冷却)。

1.2 试剂选择

α -666, β -666, γ -666, δ -666, PP-DDE, PP-DDD, OP-DDT, PP-DDT, 三氯杀螨醇,甲氧菊酯,联苯菊酯,三氟氯菊酯,氯菊酯(2个异构体),氰戊菊酯(2个异构体),氯氰菊酯(4个异构体),溴氰菊酯 16种农药标准液购于农业部环境保护科研监测所,标准样品纯度均高于99%。

丙酮,乙酸乙酯(分析纯,经全玻璃蒸馏装置重蒸馏),正己烷(液相色谱试剂),氟罗里硅土(层析层,650℃灼烧,冷却后储于干燥密闭容器中备用,使用前于130℃活化4h),活性炭(化学线纯,经浓盐酸处理)。

1.3 茶样处理

1) 茶样提取

准确称取2.500g的鲜叶、粗茶叶、细茶叶,分别置于三角烧瓶或微波炉专用器,加入5%的丙酮正己烷10ml,加盖密闭,放入微波炉中低档加热(分5个阶段性加热,每次加热的时间为3min,每次加热后拿出稍加摇荡冷却,以防受热不均及升温太大)。

2) 茶样过净化

用医用注射器层析柱(1.3ml*5ml),器中塞一小层玻璃棉,内装约1g的氟罗里硅土,用5.0ml的正己烷/乙酸乙酯(90:10,V/V)洗脱液预淋柱子,吸取1.0ml依1.2.3.2项操作的样品洗脱液加入层析柱。废去预淋液和上样后流出液,用10.0ml的正己烷/乙酸乙酯/丙酮(90:10,V/V)混合液分两次洗脱,用10ml的试管收集洗脱液,然后用高纯氦气(99.99%)吹扫浓缩近干,加2.0ml的正己烷再吹扫浓缩至1.0ml定容,制成色谱分析用的样品。

1.4 进样检测

在设定好的仪器工作条件下吸取1ul的以上1.2.2步骤茶样进ECD检测。在50min时间内检测完成。

1.5 结果计算

$$m = M \times 10^3 \times 10 / 2.500g$$

式中:m—茶样中农残的含量(mg/kg);

M—测定用茶样中农残的含量(mg);

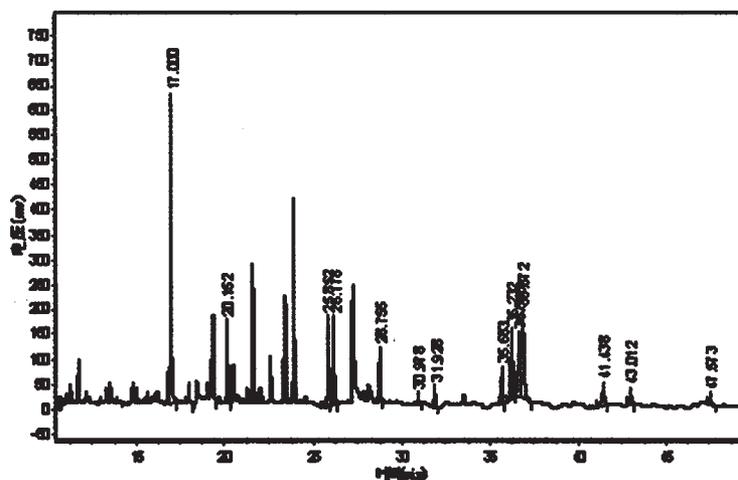
10^3 —吸取1ml茶样中1ul注ECD检测;

10 —吸取10ml的茶样萃取液中的1ml过柱净化。

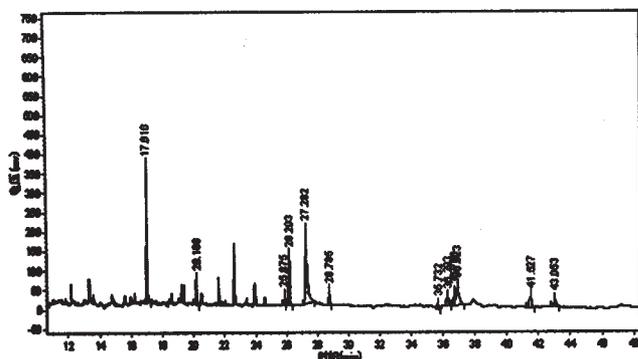
2 结果与结论

2.1 鲜茶叶、粗茶叶、细茶叶的农残色谱对照图(一、二、三)

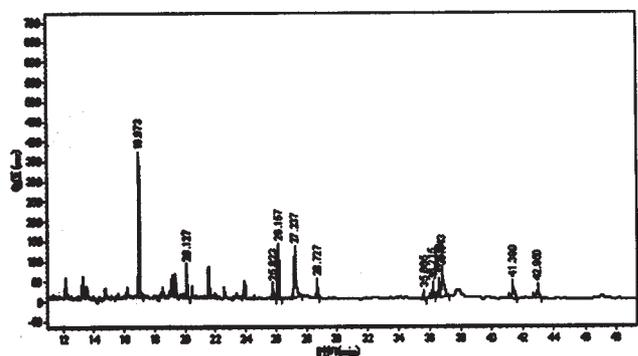
从图(一、二、三)可以看出,鲜茶叶茶样的出峰的杂峰相



图一:同安小坪毛蟹秋季鲜茶叶



图二:安溪铁观音秋季粗茶叶



图三:安溪铁观音茶末

对多而大,可能是鲜茶叶的内含成分多,比较不好净化。农残的含量也较多,尤其是三氯杀螨醇、甲苯菊酯、氯氰菊酯。通过一段时间的实验发现,鲜茶叶制成毛茶、毛茶制成精茶,农残出现渐少的现象。

以上(图一、二、三)中,

组分号	峰名	保留时间	时间窗宽度
1	666-1	12.698	0.167
2	666-2	13.348	0.133
3	666-3	13.565	0.083
4	666-4	14.198	0.133
5	三氯杀螨醇	16.965	0.283
6	PP-DDE	20.132	0.200
7	PP-DDD	21.832	0.133
8	OP-DDT	23.448	0.183
9	PPDDT	23.915	0.117
10	联苯菊酯	25.832	0.200
11	甲氰菊酯	26.165	0.133
12	三氟氯氰菊酯	28.748	0.267
13	氯菊酯-1	31.382	0.133
14	氯菊酯-2	31.898	0.183
15	氯氰菊酯-1	35.648	0.200
16	氯氰菊酯-2	36.198	0.183

17	氯氰菊酯-3	36.632	0.100
18	氯氰菊酯-4	36.848	0.117
19	氰戊菊酯-1	41.382	0.300
20	氰戊菊酯-2	42.932	0.267
21	溴氰菊酯	47.565	0.517

2.2 鲜茶叶、粗茶叶、细茶叶的农残含量对照

鲜茶叶、粗茶叶、细茶叶的农残含量是由以上 2.1 色谱图相应得来的,是以上色谱图的分析结果。

表 1 鲜茶叶、粗茶叶、细茶叶的农残含量对照表 (单位:mg/kg)

农药名称	乌龙鲜茶叶	乌龙粗茶叶	乌龙细茶叶	欧盟农叶农残标准	日本农残标准
666	NO	NO	NO	0.20	0.2
666-3	NO	NO	NO	0.05	/
DDT	0.034	0.016	0.016	0.20	0.2
三氯杀螨醇	0.986	0.572	0.538	0.10	3.0
联苯菊酯	0.346	0.041	0.044	5.00	25
甲氰菊酯	0.319	0.247	0.253	0.02	25.0
三氟氯氰菊酯	0.072	0.024	0.024	/	15
氯菊酯	0.181	ND	ND	0.10	20.0
氯氰菊酯	0.738	0.306	0.335	0.50	20
氰戊菊酯	0.0136	0.302	0.345	0.05	10.0
溴氰菊酯	NO	NO	NO	5.00	10

2.3 微波萃取的优点

- 1) 仪器设备便宜,用普通家用的变频微波炉即可;
- 2) 操作快速简单,萃取效果佳,10—20min 即可萃取完全,回收率达到 90%以上;
- 3) 可以低温控制,从而避免农残较易分解变质,影响分析效果;
- 4) 对萃取物具有高选择性,新鲜青茶叶、粗茶叶、细茶叶都不经搅碎、磨碎就可直接萃取,既省时又省力。
- 5) 用普通家用变频微波炉萃取鲜茶叶、粗茶叶、细茶叶中的各种农残的 GC-ECD 气相色谱法,取得了初步成果,与以往的萃取方法有其自身的优点,但还需进一步探索改进。

参考文献

[1] 易军等,茶叶中多种农药残留的气相色谱法测定,厦门大学学报, 2002,5:41-3;

[2] 茶树栽培农药安全使用手册,2003,4;

[3] 杨宝荣,安溪有机茶生产现状及今后发展思路,福建福建叶经济通讯(三);

[4] 陈荣冰,加强茶叶食品安全管理,突破绿色技术壁垒,厦门茶叶, 2004,4:二七。