

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 200225031

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

茶叶、蔬菜农药残留分析
快速样品前处理技术的研究

Study On Fast Sample Preparation Techniques for
Pesticide Residue Analysis in Teas and Vegetables

袁 宁

指导教师姓名: 陈 曦 教 授

专 业 名 称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2006 年 6 月

论文答辩时间: 2006 年 6 月

学位授予日期: 2006 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

2006 年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期：2006年6月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
第一章 前言	1
1 农药残留概述	1
1.1 农药的种类.....	1
1.2 农药的毒性.....	1
1.3 农药的作用及危害.....	1
1.4 茶叶中的农药残留问题.....	2
2 食品农药残留分析样品前处理	3
2.1 农残分析经典萃取技术.....	3
2.2 现代萃取新技术.....	4
2.3 农残样品净化(提纯、纯化)技术.....	8
2.4 样品浓缩(富集)方法.....	10
3 固相微萃取技术	11
3.1 介绍.....	11
3.2 固相微萃取的发展历史.....	12
3.3 固相微萃取的原理.....	14
3.4 固相微萃取的应用.....	24
参考文献.....	27
第二章 溶胶-凝胶制备 SPME 涂层及应用	31
1 溶胶-凝胶(sol-gel)技术与固相微萃取涂层	31

1.1 sol-gel 前驱体.....	31
1.2 sol-gel 法基本原理.....	32
1.3 sol-gel 工艺过程及影响因素.....	32
1.4 sol-gel SPME 涂层固定相.....	34
2 实验部分	37
2.1 sol-gel 萃取头的制备与性能表征.....	37
2.2 结果与讨论.....	40
3 结论	46
参考文献.....	47
第三章 溶胶-凝胶固相微萃取涂层表征和性能考察	48
1 溶胶-凝胶(sol-gel)涂层的扫描电镜(SEM)表征.....	48
2 SPME 萃取时间的影响.....	50
3 SPME 萃取温度的选择.....	51
4 离子强度(盐效应)的影响.....	52
5 萃取的搅拌速度的选择.....	54
6 溶液pH值.....	54
7 其他因素的影响.....	54
8 萃取方式的选择.....	54
9 微波辅助萃取的溶剂.....	55
参考文献.....	58
第四章 微波辅助萃取-固相微萃取-气相色谱法检测茶叶样品中的残留农药	59

1 引言	59
2 实验部分	61
2.1 仪器和试剂.....	61
2.2 PMPS 纤维萃取涂层的制备.....	61
2.3 色谱条件.....	62
2.4 样品处理.....	63
2.5 定性、定量方法.....	63
3 结果与讨论	63
3.1 农药分离条件及组分的确定.....	63
3.2 农残提取方法及 SPME 萃取模式的选择.....	64
3.3 工作曲线及方法检测限.....	64
3.4 方法的回收率及精密度.....	65
3.5 样品测定.....	66
4 结论	68
参考文献.....	69
第五章 超声振荡提取-超声波辅助固相微萃取法测定蔬菜中的残留农药	71
1 引言.....	71
2 实验部分.....	71
2.1 仪器和试剂.....	71
2.2 蔬菜中农残的检测.....	72
3. 实验结果和讨论.....	72

3.1 丙酮溶剂量的选择.....	72
3.2 萃取时间的选择.....	73
3.3 溶液稀释倍数的确定.....	73
3.4 包菜、花菜和大白菜类蔬菜的测定.....	73
3.5 油菜、空心菜和小白菜类蔬菜的测定.....	75
4. 结论	77
参考文献.....	78
论文研究工作总结	79
附录 致谢	

Contents

Chinese contents..... I

English contents..... II

Chapter1 Preface..... 1

1 Pesticide residues overview..... 1

1.1 Category of pesticide..... 1

1.2 Toxicity of pesticide..... 1

1.3 The contribution and side-effect of pesticide..... 1

1.4 Issue of pesticide residues in teas..... 2

2 Sample pre-treatment of pesticide residue analysis for foods..... 3

2.1 Classical extraction techniques in pesticide residue analysis 3

2.2 Modern novel extraction techniques..... 4

2.3 Clean-up techniques of pesticide residue samples..... 8

2.4 Sample concentration(enrichment) methods..... 10

3 Solid-phase microextraction techniques(SPME)..... 11

3.1 Introduction..... 11

3.2 Evolution of SPME..... 12

3.3 Principle of SPME..... 14

3.4 Applications of SPME..... 24

References..... 27

Chapter2 SPME fiber coating prepared by sol-gel technology and its applications 31

1 Sol-gel technology and SPME fiber coating	31
1.1 Sol-gel precursor.....	31
1.2 Sol-gel basic theory.....	31
1.3 Sol-gel process and relevant parameters.....	32
1.4 Sol-gel SPME coating polymer.....	34
2 Experiment	37
2.1 Preparation and characterization of sol-gel fiber.....	37
2.2 Results and discussion.....	40
3 Conclusions	46
References.....	47
Chapter3 Characterization of sol-gel SPME fiber coating and investigation of its extraction capability	48
1 Characterization of sol-gel coating by scanning electron microscope	48
2 Effect of extraction time	50
3 Choice of extraction temperature	51
4 Effect of ionic strength of sample solution	52
5 Choice of stirring speed for extraction	54
6 pH value of sample solution	54
7 Effect of other factors	54
8 Choice of extraction mode	54
9 Extractant of microwave-assisted extraction	55
References.....	58

Chapter4 Determination of pesticide residues in tea samples by MAE-SPME-GC	59
1 Introduction	59
2 Experiment	61
2.1 Instrument and reagents.....	61
2.2 Preparation of PMPS fiber coating.....	61
2.3 Separation conditions.....	62
2.4 Sample preparation.....	63
2.5 Methods for confirmation and quantitation.....	63
3 Results and discussion	63
3.1 Separation conditions for pesticides and confirmation of components.....	63
3.2 Extraction procedure for residue pesticides and SPME extraction mode.....	64
3.3 Calibration curve and method detection limit.....	64
3.4 Recoveries and precision of the method.....	65
3.5 Sample analysis.....	66
4 Conclusions	68
References.....	69
Chapter5 Ultrasonic extraction-ultrasound-aided SPME method for determination of residue pesticides in vegetables	71
1 Introduction	71
2 Experiment	71
2.1 Instrument and reagents.....	71

2.2 Determination of pesticide residues in vegetables.....	72
3 Results and discussion.....	72
3.1 Consumption volume of Acetone in extraction.....	72
3.2 Extraction time.....	73
3.3 Dilution factor.....	73
3.4 Analysis of cabbage,cauliflower and Chinese cabbage.....	73
3.5 Analysis of cole,swamp cabbage and green chinese cabbage.....	75
4 Conclusions.....	77
References.....	78
Summary for our research.....	79
Appendix acknowledgement	

摘要

固相微萃取(Solid-phase Microextraction, SPME)是九十年代兴起并迅速发展的新型的、环境友好的样品前处理技术,无需有机溶剂,操作也很简便。固相微萃取集萃取、浓缩、解吸、进样于一体,该技术以固相萃取为基础,保留了其全部优点,摒弃了需要柱填充物和使用有机溶剂进行解吸的缺陷。SPME是以涂渍在纤维上的高分子涂层或吸附剂为固定相,通过吸附或吸收机理对目标分析物进行萃取和浓缩,并在气相色谱仪进样口中直接热解吸进行分析。到目前为止,固相微萃取主要用于分析气体样品和水样中的有机化合物,而用来分析固体基质中难溶于水的痕量高沸点化合物的报道还很少。能否将SPME的应用扩展到相关领域,决定了SPME技术的发展前景。高选择性、耐溶剂洗脱的涂层的研制,是SPME发展的另一个重要方向。

本论文共分五章。

第一章,文献综述,主要介绍食品农药残留问题、各种常用的色谱样品前处理方法与技术以及SPME基本原理和应用现状。

第二章,介绍了溶胶-凝胶(sol-gel)法,有机硅高分子化学与sol-gel SPME涂层制备技术。通过硅醇盐前驱体与涂层聚合物羟基硅油(OH-TSO)的水解共聚的方法,成功地制备了sol-gel PDMS涂层的SPME萃取头,并以农药的混合标准水溶液为研究对象,用直接-固相微萃取-气相色谱法(DI-SPME-GC)对新涂层的性能进行考察。制成的萃取头具有好的线性范围,高的灵敏度和热稳定性。

第三章,用扫描电镜(SEM)对两种自制涂层:PDMS和聚甲基苯基硅氧烷(PMPS)进行了表征。还考察了萃取时间,温度,样品离子强度,搅拌速度,萃取模式和微波辅助萃取(MAE)溶剂等操作参数对PDMS涂层萃取的影响。

第四章,建立了微波辅助萃取-固相微萃取-气相色谱(MAE-SPME-GC)联用检测茶叶中农药残留量的方法,测定了本地市场上一种绿茶、两种乌龙茶实际样品的农药残留水平。

第五章,提出一种超声波振荡提取-超声辅助固相微萃取-气相色谱法(USE-SPME-GC),用来分析了几种常见蔬菜中的残留农药,并优化了实验参数。

关键词: 气相色谱; 农药残留; 固相微萃取; 茶叶; 蔬菜

Abstract

Solid-phase microextraction (SPME) is a novel environment-friendly sample preparation technology developed in 90's last century and evolving rapidly. The technique needs no organic solvents and the operation is simple and convenient. SPME combines extraction, concentration and sample injection procedures into one single step. SPME was developed from solid-phase extraction (SPE) technique and keeps its all advantages, discards the disadvantages such as column stuffing and needing organic solvent for analytes desorption. In SPME, a macromolecule or sorbent coating on a fused silica fiber as a stationary phase was applied. The target analytes were extracted and concentrated by absorption and adsorption mechanisms on the stationary phase. The last step of the SPME includes a thermal desorption of analytes by which the extracted and concentrated analytes were injected into a port of gas chromatograph. So far, SPME was commonly used to analysis the organic compounds in gaseous and aqueous samples, however, reports on the analysis of trace amount hydrophobic non-volatile compounds in solid matrix remain scarce. It is important to extent the application of the SPME with high selectivity and long employing time.

There are five chapters in this thesis.

In Chapter 1, the introduction was presented, including the issue of pesticide residues in foods, sample preparation method and technology in gas chromatography, the principle of SPME and its applications.

In Chapter 2, sol-gel methods, organosilicon macromolecule chemistry and sol-gel SPME coating preparation techniques were introduced. A homemade sol-gel PDMS SPME fiber was prepared by hydrolysis of alkoxide precursors and subsequent polycondensation with OH-TSO. The property of the new coating was investigated by the analysis of pesticide standard solution mixture in conjunction with gas chromatograph. The homemade SPME fiber had a wide linear range for pesticides aqueous solution, and exhibited high sensitivity and high thermal stability.

In Chapter 3, two sol-gel coating methods as PDMS and

polymethylphenylsiloxane (PMPS) were characterized by scanning electron microscope (SEM). The effect of extraction time, temperature, and ionic strength, stirring speed, extraction mode and microwave-assisted extraction (MAE) were studied.

In Chapter 4, a MAE-SPME-gas chromatography (GC) method for determination of pesticide residues in teas was developed. The proposed method was applied to determine the pesticide residue levels in real samples including one kind of green tea and two kinds of oolong tea.

In Chapter 5, we proposed an ultrasonic extraction-solid-phase microextraction-gas chromatography and analysis the pesticide residues in several common vegetables. The experimental parameters were also optimized for the procedure.

Key Words: Gas Chromatography; Pesticide Residues; Solid-phase Microextraction; Tea; Vegetable

第一章 前言

1 农药残留概述

1.1 农药的种类

农药一般可分为化学农药和生物农药,而化学农药又可按化学结构和防治对象两种方法分类。

(1) 按化学结构分类

可分为:有机氯、有机磷、氨基甲酸酯,拟除虫菊酯等。

(2) 按防治对象分类

分为杀虫剂(包括杀虫剂、杀螨剂),杀菌剂,除草剂,植物生长调节剂。

1.2 农药的毒性

(1)农药的急性毒性,指药剂一次进入体内后短时间内引起的中毒现象。

(2)农药的慢性毒性是指药剂长期反复作用于有机体后,引起药剂在体内的蓄积,所造成体内机能损害的累积而引起的中毒现象。

(3)人们比较关心的农药的危害还有致突变性、致畸性、致癌性。

(4)农药的残留毒性

农药使用后,在环境中受阳光、热、土壤中微生物、以及水解等作用,逐渐降解消失毒性。某些农药由于其很强的化学稳定性,施用后不易分解,仍有部分残留在土壤,作物及环境中,污染食品及生活环境,并通过生物富集和食物链进入人体,对人畜发生毒害作用。

1.3 农药的作用及危害

随着时代的进展、科学技术的发达,迄今已有数千种不同品种的有机农药,目前仍在使用的亦达千余种,其中最常用的也有数百种。从而农药与人类生活及生产发生密切关系,对自然环境与人们身体健康产生明显影响。由于农药多非自然存在的物质,且常不易自然降解,残留期较长,对自然生态具有破坏性作用,形成公害,危害机体健康。

任何事物都具有利与弊两面性,农药也不例外。农药的合理使用已成为当前

农业生产上保产与增产的有效措施，并成为卫生保健上除害灭病、维护人类健康的措施之一。但一旦使用不当，则引起中毒事故、污染环境、破坏生态、形成公害等。

据世界各地的资料表明，不施用农药时，农作物病虫害时产量损失 30 %~50 %；反之，合理使用农药时，可使农作物产量约增产 40 %。

在卫生防疫上，由于采用 DDT 等措施，消灭虱子，防止了一次欧洲的斑疹伤寒的流行；扑灭了蚊子，防止疟疾的传播和乙型脑炎的蔓延。印度疟疾病人从 1952 年的 7500 万例，降低到 1964 年的 10 万例，显示了明显的效果。

除上述有利的事例之外，农药对机体有不同程度的危害，对生态环境有一定的破坏作用。例如，有机汞污染水源，在日本引起水俣病的发生，既危害人群健康，破坏生态环境，引起水生生物被污染或死亡，也导致以鱼虾为主食的飞禽走兽中毒死亡，甚至种属濒临灭绝，且农药在食物中的残留量，在长期慢性作用下，诱发婴儿畸形，人群中肿瘤发病率增高，更值得重视。

1.4 茶叶中的农药残留问题

中国是世界产茶大国和茶叶主要消费国，绿茶、乌龙茶和茉莉花茶的产量占茶叶总产量的 80 %以上。2005 年底，国家质检总局抽查了北京、福建等 11 个省市 54 家茶叶企业生产的 70 种产品，产品抽样合格率仅为 68.6 %，其中农药残留和重金属超标较为严重。14 种茶叶产品的色、香、味、形等感官品质不合格，7 种茶叶农药超标。

虽然我国是世界上茶叶出口国中超标率较高的国家之一。但是，据长期从事茶叶残留研究和检测工作的专家、中国茶叶学会的陈宗懋院士说，综合近两年来国内外各机构对大约 1300 个我国茶样的分析结果，可以认为，国产茶叶中虽然存在一定程度的农药残留问题，但其总体水平却并不高。以目前标准，六六六的超标率为零，其他几种主要农药的残留指标也大体控制在 5 %以内。业内专家还说，残留农药的浸出率较低，一般不超过 2 %。现在茶叶中残存的主要是六六六、滴滴涕、三氯杀螨醇和杀灭菊酯，它们在泡茶时的浸出率一般不超过 1 %-2 %。中、高档茶叶中的农药残留率明显低于低档茶叶，对于饮用安全更有保证。

针对目前茶叶中有机氯类和菊酯类农药的高检出率，应对国际上对我国出

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库