茶叶中23种农药残留的多检出分析技术

罗逢健　　刘光明　　陈宗懋

（中国农业科学院茶叶研究所　杭州　310008）

摘　要　针对欧盟对茶叶中农药残留的检测要求提出了一种多检出技术。采用正己烷与丙酮按22:3和乙酸乙酯分别两次提取，酸性硅藻土柱、弗罗里硅土柱和Celite 545＋Darco G 60活性碳三根柱纯化以及正己烷、石油醚＋丙酮(49:1)和乙酸乙酯淋洗，用ECD，FPD或NPD-GC进行茶叶中23种有机氯、拟除虫菊酯和有机磷农药的多残留分析，添加回收率在77.7%～106.2%，最小检出浓度在0.002～0.05 mg/kg.

关键词　茶叶；农药；残留分析；多检出技术

中图分类号　O658

Multi-residue Determination of 23 Pesticides in Tea by Gas Chromatography

Luo Fengjian, Liu Guangming, Chen Zongmao

(Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China)

Abstract　According to the polarity of various pesticides, a tea sample was extracted by two solvent systems (hexane-acetone 22:3 and ethyl acetate), cleaned up by three columns (acidic diatomite column, Florisil column and Celite545＋Darco G 60 carbon column) and eluted by hexane, petroleum ether-acetone and ethyl acetate separately. The multi-residue analysis of 23 kinds of pesticides was carried out with the ECD-GC (organochloride pesticides, 1.6% OV17＋6.4%OV210/Chromosorb W HP 3mm×2m; pyrethroid pesticides and some organophosphate pesticides, OV1701 column, 0.53mm×30m) and FPD-GC or NPD-GC (organophosphate pesticides, OV1701 column, 0.38×30m). The recovery of 23 pesticides in tea fortified in 0.1～1.0 mg/kg ranged in 77.7%～106.2% and the limits of detection were 0.002-0.05 mg/kg.

Key words　Tea; pesticide; residue analysis; multi-determination

入世来，由于技术壁垒的干扰，我国农产品中，特别是茶叶中的农药残留问题成为商品出口贸易的一项障碍，要求有一项快速的残留多检出技术。有关应用气相色谱法检测食品中农药残留的文献[1～4]很多，但分析茶叶中农药残留的文献不多，特别是包含多类农药的更为少见。本研究针对欧盟对茶叶中农药残留的检测要求提出了一种多检出技术。

1　检测范围

有机氯农药：α-六六六，β-六六六，γ-六六六，δ-六六六，P，P'-DDT，O，P'-DDT，P，P'-DDE，P，P'-DDD，三氯杀螨醇，α-硫丹，β-硫丹，硫丹硫酸酯。

拟除虫菊酯类农药：甲氰菊酯、溴氰菊酯、三氟氯氰菊酯(功夫菊酯)、氯菊酯、联苯菊酯、氰戊菊酯、氯氰菊酯。

有机磷农药：敌敌畏、甲胺磷、乐果、甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、喹硫磷、乙硫磷、三唑磷、杀螟硫磷。

其它农药：噻嗪酮。

2　原理

茶叶样品中有机氯、拟除虫菊酯类和有机磷农药按极性大小，分别用不同极性的正己烷与丙酮按24:1和乙酸乙酯两种溶剂进行提取，经层析柱纯化除去干扰物质，分别用气相色谱仪的电子捕获检定器(ECD)和火焰光度检定器(FPD)或氮磷检定器(NPD)检测，

收稿日期：2002－12－03

基金资助：国家科学技术部中央级科研院所社会公益研究专项资金资助项目中的一部分。

作者简介：罗逢健，1971年生，助理研究员，长期从事茶叶中农药残留研究。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

根据色谱峰的保留时间定性，外标法定量。

3 提取

3.1 样品制备

3.1.1 有机氯类农药、拟除虫菊酯类农药和杀螟硫磷、对硫磷、噻嗪酮

准确秤取5g经磨碎并过40筛目的茶样，放入100mL具塞三角瓶中，加入25mL提取溶剂(24mL石油醚或正已烷，1mL丙酮)，在振荡器上振摇1h后浸泡过夜，通过无水硫酸钠层后，残渣再用25mL混合溶剂浸泡1h，合并滤液，在旋转蒸发器仪上浓缩到小于5mL。

3.1.2 有机磷类农药

除溶剂改用乙酸乙酯外，余同3.1.1.

3.2 纯化

3.2.1 有机氯类农药

层析柱内径0.5cm，先加入少量玻璃纤维和1.5cm厚无水硫酸钠层，再装1g酸性硅藻土(酸性硅藻土配制法：10g硅藻土加入4mL浓硫酸，拌匀)，样品浓缩液加入后，用正己烷淋洗至流出10mL定容，供气相层析测定。

3.2.2 拟除虫菊酯类农药和杀螟硫磷、对硫磷

层析柱内径2cm，加入7g加水脱活的弗罗里硅土，先用20mL石油醚或正已烷预淋，弃去淋洗液，样品浓缩液加入后用石油醚或正已烷淋洗到100mL容量瓶中定容，根据浓度进行浓缩后，供气相层析测定。

3.2.3 除杀螟硫磷和对硫磷外的其他有机磷农药

层析柱内径2cm，吸附剂改用2g celite 545和0.5g Darco G 6o活性碳粉，乙酸乙酯预淋后，淋洗定容100mL，余同3.2.2.

茶叶中23种农药的多检出流程图见图1。

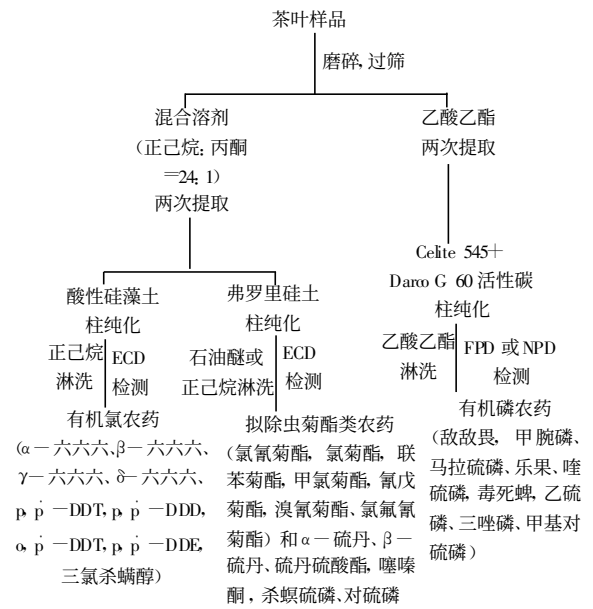


图1 茶叶中23种农药多检出流程图

4 测定

4.1 气相色谱条件

4.1.1 色谱柱及条件

4.1.1.1 DDT、六六六和三氯杀螨醇

ECD检测器：1.6% OV 17＋6.4% OV 21 Chromosorb W HP(80～100目)柱，柱温210℃，检测器温度275℃，汽化室温度250℃，载气(N2)流速90mL/min。

4.1.1.2 拟除虫菊酯类农药、硫丹、杀螟硫磷、对硫磷、噻嗪酮

ECD检测器，毛细管柱，0.53mm×30m，内涂有OV 1701固定液，厚度0.25μm，柱温240℃，检测器温度290℃，汽化室温度260℃，载气(N2)流速12mL/min，不分流进样。

4.1.1.3 除杀螟硫磷和对硫磷外的其他有机磷农药

FPD或NPD检测器，0.38mm×30m毛细管柱，内涂有OV1710固定液，厚度0.25μm，柱温采用程序升温，190℃下恒温4分钟，每分钟5℃升温至210℃，维持4分钟，再以每分钟5℃上升240℃，维持8分钟。检测器温度260℃，汽化室温度250℃，载气(N2)流速5mL/min，至空气100kPa，氢气100kPa。

4.2 色谱分析

将定容的提取液按4.1.1条件进样1～2μL(4.1.1.1，4.1.1.2)，5μL(4.1.1.3)，得峰高，根据仪器灵敏度稀释成5个不同浓度的标准样，依次进样，以峰高为纵坐标，农药含量为横坐标作图，制成标准曲线进行定量。

4.3 计算

$$X=\frac{h_1\times Esi\times V_2\times 100}{hsi\times V_1\times m}$$

X——样品中农药含量，单位为mg/kg；

Esi——进样的标准样品中农药含量(μg)；

h_1——样品中农药峰高或峰面积；

hsi——标准样品中农药峰高或峰面积；

V_1——样品进样体积(mL)；

V_2——最后定容体积(mL)；

m——试样质量(g)。

4.4 色谱图和农药滞留时间

见图2～4。

4.5 精确度、准确度和最小检出限

将4种有机氯农药(11种异构体及代谢物)、7种拟除虫菊酯类农药和11种有机磷农药、1种昆虫生长调节剂的标准样分0.1，0.5，1.0mg/kg三个剂量值加入到茶叶中，按上述方法进行测定，4种有机氯农药

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

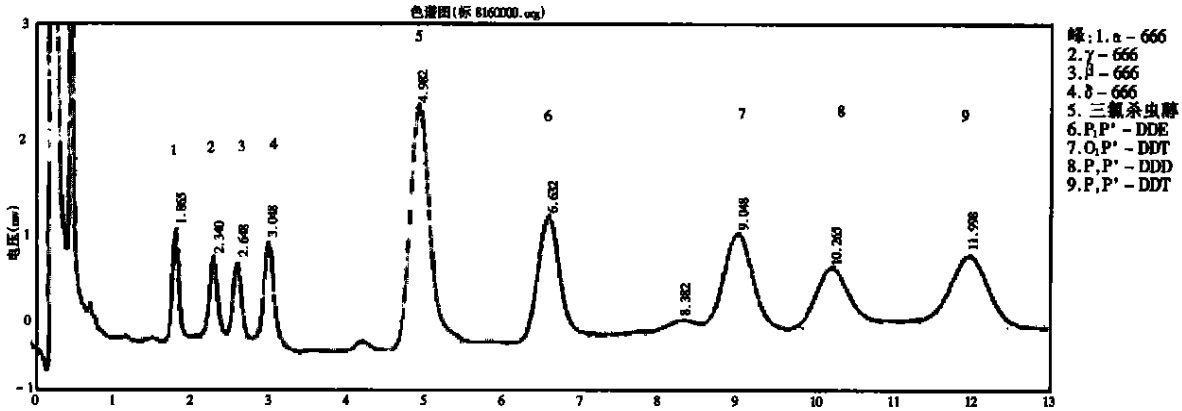
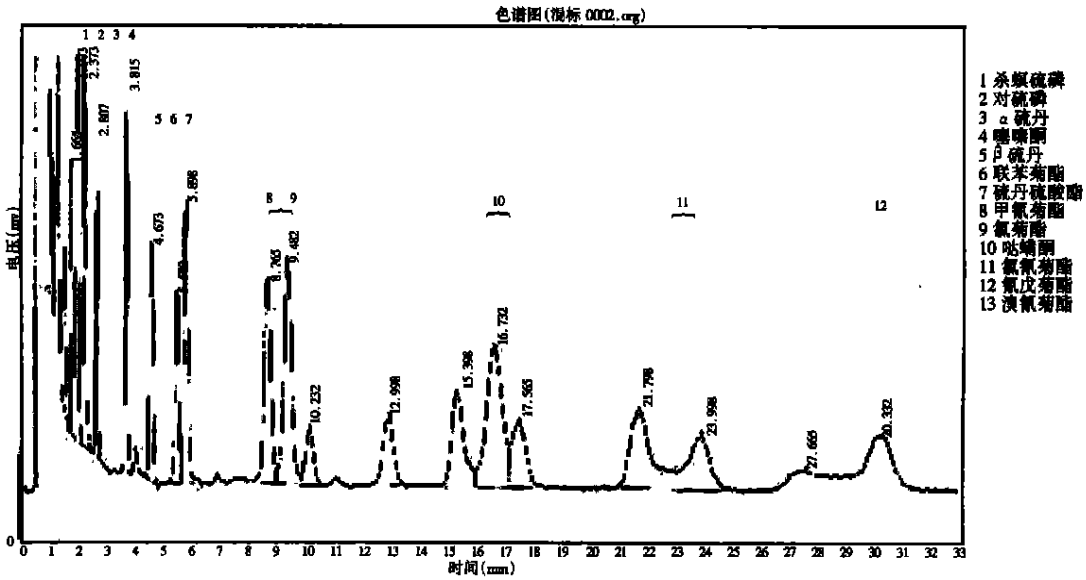


图 2 六六六、滴滴涕和三氯杀螨醇标样色谱



8峰出现2个峰时是氯菊酯,出现1个峰时是氯氰菊酯

图 3 6种拟除虫菊酯类农药、硫丹和杀螟硫磷、对硫磷标准样色谱图

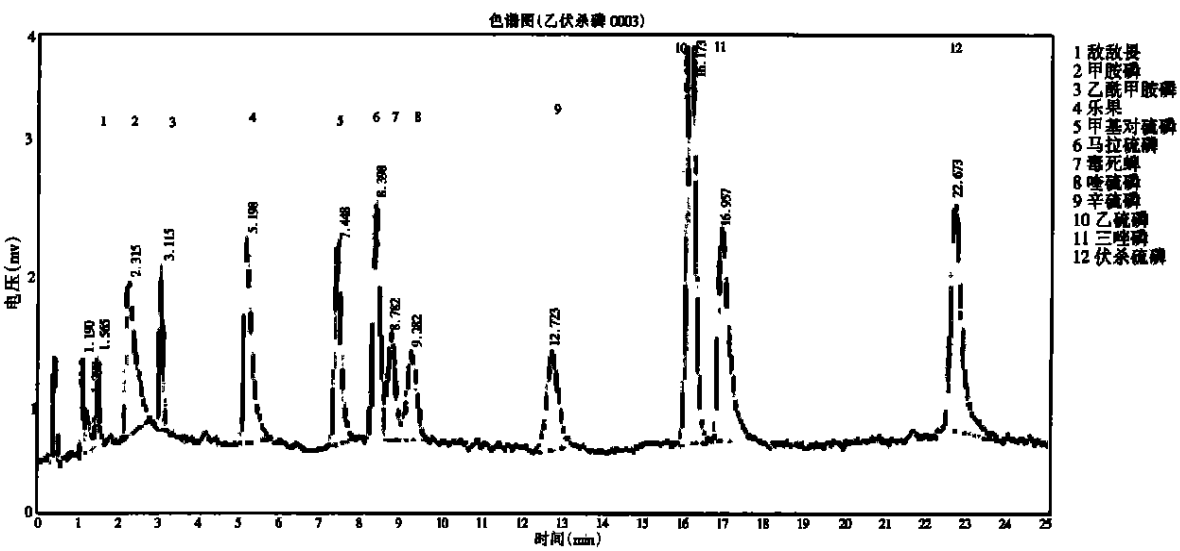


图 4 12种有机磷农药标准样色谱图

添加回收率为82.2%~105.9%,相对标准差在0.8%~13.8%,6种拟除虫菊酯类农药回收率为83.0%~106.2%,相对标准差在1.0%~11.5%;11种有机磷农药回收率为77.7%~105.3%,相对标准差在2.0%

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

~11.6%。本方法的最小检出限除三唑磷为 0.05 mg/kg和三氯杀螨醇、乐果、乙硫磷和噻嗪酮为 0.02mg/kg外,其余 18 种测试农药的最小检出限均为小于等于 0.01mg/kg.

参考文献

[1] 张乔 编译. 农药污染物残留分析方法汇编(第一集), 北京: 化学工业出版社, 1990, 1~521

[2] 张莹, 黄志强, 李拥军. 气相色谱法测定茶叶中多种有机磷农药残留量, 色谱, 2001, 19(3): 273~27

[3] 庄无忌, 周昱. 毛细管气相色谱法测定果蔬中20中有机磷农药残留量, 色谱, 1994, 12(3): 202~203

[4] 梁天锡 等. 多组分农药分析方法研究, II. 稻米中 18 种有机磷、有机氮农药残留量的毛细管气相色谱分析, 中国水稻科学, 4(1): 38~42

科学仪器事业的发展方向和前沿

范世福

(天津大学 精密仪器学院　天津　300072)

摘　要　从科技和产业两个角度,讨论了科学仪器事业的近期发展方向,指出世界科技发展和经济全球化与科学仪器事业发展之间的相互作用;对近期全球科学仪器科技和产业发展的前沿技术作了介绍,希望能引起我国仪器仪表业者重视,加速我国科学仪器事业的发展。

关键词　科学仪器;科技与产业;近期发展;前沿问题

中图分类号　TH7

The Short-Term Developments and Forefronts of Scientific Instrumental Cause

Fan Shifu

(College of Precis Instr, Tianjin Univ, Tianjin 300072, China)

Abstract　From the view points of science-technology, and industry, the short-term developments of scientific instrumental cause are discussed in this paper. The interaction between the development of worldwide science-technology, globularized economy and the development of scientific instrumental casuse is pointed out. The paper introduces some new globuar developments in the fields of scientific instrumental science, technology, industry. It is hopeful, that it will be paid attention to highly, and the development of Chinese instrumental cause can be accelerated.

Key words　Scientific instrumentation; science-technology and industry; short-term development; forefront

近十年来,在科技和产业所有领域迫切的需求和现代科技发展众多成果的支持下,仪器仪表科技和产业也获得了前所未有的大发展,涌现出许多意义重大的新思想、新技术和新产品,其发展势头十分引人注目,预期在近期(5~10 年内)还将更加迅猛地向的前发展。

本文拟粗略归结全球科学仪事业近年来已取得的各方面发展成就,计论在近期内科学仪器科技和产业方面的发展方向,对近期会得到更迅速创新、发展的科学仪器科技、产品和应用领域的前沿问题作重点介绍,以期能引起大家极大重视,并进而促进我国科学仪器事业的深入发展。

1　近期世界科学仪器科技和产业的发展方向

1.1　世界科技持续发展将使科学仪器受到重点关注、得到日新月异的发展

现代科技发展依赖科学仪器事业的发展,这是被整个 20 世纪世界经济和社会发展过程中无数事实所证明的。据统计 20 世纪中有 27 项诺贝尔奖获奖项目直接与科学仪器创新或基于新仪器科技而取得的成果相关。在全部获奖项目中,物理学科的 68.4%,化学学科的 74.6%,生物医学学科的 90%都直接与实验有关或本身就是实验项目成果,而所有的科学实

收稿日期: 2002-12-03

作者简介: 范世福, 男, (1939-), 天津大学精密仪器学院, 教授、博士生导师, 中国光学仪器学会副理事长, 中国农业仪器应用技术学会副理事长。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net