

## 试验技术与方法

## 茶叶中4种菊酯类农药的气相色谱分析方法

王英健

(辽宁石化职业技术学院, 辽宁 锦州 121001)

**摘要:**目的 建立了茶叶中菊酯类农药残留量的气相色谱分析方法。方法 采用丙酮:石油醚=1:1(V/V)作为提取剂,石英毛细管柱、电子捕获检测器、外标法定量,分析茶叶中甲氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯农药的残留量。结果 甲氰菊酯的回收率为82.7%~101.3%,RSD为2.19%~5.46%;氯氰菊酯的回收率为81.7%~102.5%,RSD为2.11%~5.63%;氰戊菊酯的回收率为85.3%~103.6%,RSD为2.04%~4.29%;溴氰菊酯的回收率为86.1%~102.3%,RSD为1.98%~5.25%。结论 气相色谱分析方法准确可靠,适用于市售各种茶叶中菊酯类农药残留量的分析。

**关键词:**气相色谱法;茶叶;菊酯类农药;残留量

中图分类号:S571.1;S482.35 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2013)01-0029-03

## The analytical method of four pesticide residues in the tea samples by gas chromatography

Wang Yingjian

(Liaoning Petrochemical College of Technology, Jinzhou Liaoning 121001, China)

**Abstract: Objective** A method for determining pyrethroid pesticide residue in the tea samples by gas chromatography was established. **Methods** Benzene-acetone 1:1 (V/V) was used as the extractant. The quartz capillary vessel column and electron capture detector were used, and an external standard was used for quantification. We analyzed pyrethroid pesticide residues of armor cyanogen chrysanthemum ester, chlorine cyanogen chrysanthemum ester, cyanogen fifth heavenly stem chrysanthemum ester and bromine cyanogen chrysanthemum in tea samples. **Results** The result indicated that the recoveries of armor cyanogen chrysanthemum ester ranged from 82.7% - 101.3% with a RSD of 2.19% - 5.46%; the recoveries of chlorine cyanogen chrysanthemum ester ranged from 81.7% - 102.5%, with a RSD of 2.11% - 5.63%; the recoveries of cyanogen fifth heavenly stem chrysanthemum ester ranged from 85.3% - 103.6% with a RSD of 2.04% - 4.29%; the recoveries of bromine cyanogen chrysanthemum ester ranged from 86.1% - 102.3%, with a RSD of 1.98% - 5.25%. **Conclusion** The method is accurate and reliable, and suitable to analyze all kinds of pyrethroid pesticide residues in tea from the market.

**Key words:** Gas phase gas chromatography; tea; pyrethroid pesticide; residue

茶叶是世界三大饮料之一,我国是世界茶叶产量第一大国,茶叶出口第二大国<sup>[1]</sup>,我国茶文化历史悠久。菊酯类农药具有高效、低毒、低残留等特点<sup>[2]</sup>,是一类广谱性杀虫剂,在茶叶生产过程中普遍施用菊酯类农药<sup>[3]</sup>。如何快速、准确地检测出茶叶中农药残留量,对正确使用农药,提高茶叶品位,扩大贸易起着关键性的作用。本文介绍了检测茶叶中甲氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯农药残留量的气相色谱分析法<sup>[4-5]</sup>,该法灵敏度高、准确性好,可满足茶叶中农药残留量的快速分析。

## 1 材料与方法

## 1.1 仪器和试剂

## 1.1.1 仪器

气相色谱仪(Agilent 7890A型);氮吹仪(SE812型);HY-5调速多用振荡器;Florisil柱(在玻璃层析柱20 cm×1.5 cm底部用少量脱脂棉塞住,从下往上依次装入2 cm无水硫酸钠,3~5 g氟罗里硅土,2 cm无水硫酸钠);活性炭层析柱(在玻璃层析柱20 cm×1.5 cm底部用少量脱脂棉塞住,从下往上依次装入2 cm无水硫酸钠,3~5 g活性炭,2 cm无水硫酸钠);10 μl微量注射器。

## 1.1.2 试剂

丙酮、石油醚、氯化钠(140℃烘烤4h)、无水硫酸钠(550℃灼烧4h),均为分析纯。氟罗里硅土(Florisil),马弗炉中450℃灼烧4h。提取剂:丙酮:

收稿日期:2012-06-27

作者简介:王英健 男 教授 研究方向为分析化学

E-mail:lnwangyingjian@163.com

石油醚 = 1:1 (V/V)。标准品:甲氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯。标准液:准确称取适量的甲氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标准品,用石油醚定容配成 100 mg/L 标准储备液。混合标准液:分别准确吸取甲氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标准液 0.5 ml 于 10 ml 容量瓶中,用石油醚定容,得到 5.0 mg/L 4 种农药混合标准液。标准曲线绘制:取混合标准液 (5.0 mg/L) 0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 ml 于 10 ml 容量瓶中,用石油醚定容,标准曲线浓度为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/L。

### 1.2 气相色谱操作条件

检测器:电子捕获检测器;色谱柱:HP-1701 石英毛细管柱 (25 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气、尾吹气:氮气 (纯度 > 99.999%);载气流速 1.0 ml/min;尾吹气流速:40 ml/min;柱温:60 °C 保持 1 min,以 15 °C/min 的升温速度升温至 280 °C,保持 20 min;进样口温度:280 °C;检测器温度:300 °C;进样方式:不分流进样;进样量:1 μl;定量方法:外标法。

### 1.3 分析方法

准确称取 5.0 g 磨碎的茶叶样品,于 100 ml 烧杯中,加入 50 ml 丙酮:石油醚 = 1:1 (V/V),在振荡器上振荡 10 min。过滤,滤液收集到装有 10 g 氯化钠的分液漏斗中,剧烈摇动 1 min,在室温下静置 10 min。移取上层清液 5.0 ml,放入 100 ml 烧杯中,于 55 °C 水浴中蒸发,浓缩至近干,加入石油醚定容至 5.0 ml。用 5.0 ml 丙酮:石油醚 = 1:1 (V/V) 及 5.0 ml 石油醚淋洗活性炭层析柱,将定容至 5.0 ml 的样品溶液倒入活性炭层析柱中,用 5.0 ml 石油醚:丙酮溶液淋洗 2 次,洗脱液收集于离心管中。将离心管置于氮吹仪上,55 °C 水浴中通入 N<sub>2</sub>,至近干,加入石油醚定容至 5.0 ml。用 5.0 ml 丙酮:石油醚 = 1:1 (V/V) 及 5.0 ml 石油醚淋洗 Florisil 柱,将经活性炭层析柱后定容至 5.0 ml 的样品溶液倒入 Florisil 柱中,用 5.0 ml 石油醚:丙酮溶液淋洗 2 次,洗脱液收集于离心管中。将离心管置于氮吹仪上,55 °C 水浴中通入 N<sub>2</sub>,至近干,加入石油醚定容至 5.0 ml,待测。

## 2 结果

### 2.1 菊酯类农药的提取条件

菊酯类农药的提取剂有正己烷、丙酮、乙醚等,分别试验了单一试剂和混合试剂。结果表明,混合提取剂效果优于单一提取剂,确定丙酮:石油醚混合提取剂。进一步实验确定丙酮:石油醚 = 1:1 (V/V) 提取效果最佳。提取后用活性炭层析柱、无

水 Florisil 柱净化,从图 1 可以色谱看出分离、净化效果较好,排出了色素和杂质,干扰峰也很少。

### 2.2 色谱分析

用微量注射器,取 4 种混合标样 1 μl 注入气相色谱仪中,色谱分离如图 1。在选定色谱操作条件下甲氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯分离效果好,4 种菊酯类农药在本操作条件下能够有效分离。甲氰菊酯的保留时间为 8.734 min;氯氰菊酯的保留时间为 11.258、12.536、13.274、14.212 min;氰戊菊酯的保留时间为 19.316、21.349 min;溴氰菊酯的保留时间为 25.394 min。

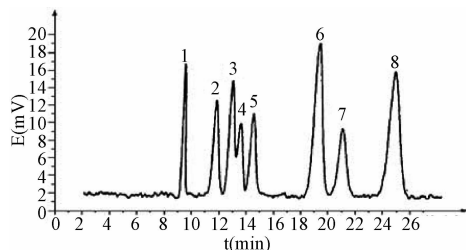


图 1 4 种菊酯类农药的色谱图

Figure 1 4 kinds of chrysanthemum ester agricultural chemicals chromatograph chart

### 2.3 加标回收率和检出限

准确称取茶叶样品 5.0 g,分别添加 0.10、0.50、1.0 mg/L 甲氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯农药进行回收率测定,每种浓度测定 5 次,测定结果见表 1。甲氰菊酯的回收率为 82.7% ~ 101.3%,氯氰菊酯的回收率为 81.7% ~ 102.5%,氰戊菊酯的回收率为 85.3% ~ 103.6%,溴氰菊酯的回收率为 86.1% ~ 102.3%,其准确度、精密密度、灵敏度均能满足农药残留量分析的要求。该方法的最低检出限为 0.01 mg/L。

### 2.4 线性关系

标准曲线的回归方程分别为甲氰菊酯  $y = 2330.3x + 2.69$ ,  $r = 0.9997$ ;氯氰菊酯  $y = 2970.6x + 5.70$ ,  $r = 0.9922$ ;氰戊菊酯  $y = 2147.1x + 4.86$ ,  $r = 0.9973$ ;溴氰菊酯  $y = 1950.4x + 2.37$ ,  $r = 0.9914$ 。

## 3 讨论

对龙井、碧螺春、毛尖、铁观音、毛峰、水仙市售茶叶中 6 种菊酯类农药残留量进行分析,其气相色谱图如图 2 所示,其结果见表 2。分析结果表明,采用本方法的条件完全符合菊酯类农药在茶叶中残留量的分析要求。

## 4 结论

本方法简便、快捷、可操作性强,测定结果准确

表1 加标回收率  
Table 1 adds in the sign returns-ratio

农药	添加浓度 (mg/L)	回收率(%)					平均回收率 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5		
甲氰菊酯	0.10	95.1	95.1	90.1	82.7	86.3	89.8	5.46
	0.50	98.5	97.6	96.4	97.2	91.2	96.2	2.89
	1.00	99.5	100.5	101.3	98.8	95.6	99.2	2.19
氯氰菊酯	0.10	97.0	81.7	89.4	85.7	89.0	88.6	5.63
	0.50	93.1	93.5	92.9	92.5	97.6	93.9	2.11
	1.00	102.4	100.0	102.5	95.2	95.4	99.1	3.62
氰戊菊酯	0.10	90.5	95.1	91.9	85.3	85.3	89.6	4.29
	0.50	94.0	93.3	97.7	95.6	97.6	95.6	2.04
	1.00	98.4	101.3	97.6	103.6	98.2	99.8	2.53
溴氰菊酯	0.10	88.6	96.4	86.1	96.7	86.6	90.9	5.25
	0.50	94.4	95.1	90.9	95.6	92.3	93.7	1.98
	1.00	100.1	102.3	95.2	97.3	100.3	99.1	2.78

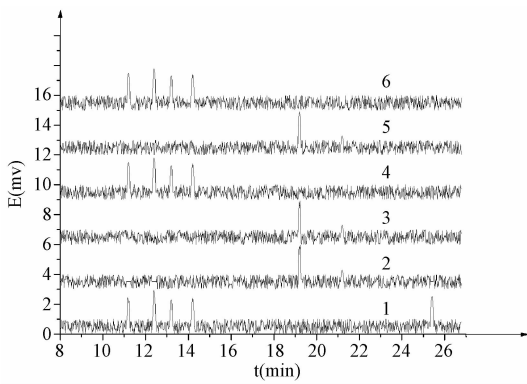


图2 6种茶叶中测定菊酯类农药含量的色谱图

1 - 龙井; 2 - 碧螺春; 3 - 毛尖; 4 - 铁观音;  
5 - 毛峰; 6 - 水仙

Figure 2 6 determining content of pyrethroid pesticides in 6 teas chromatograph chart

1 - Longjing tea; 2 - biluochun tea; 3 - maojian tea;  
4 - tie Guan Yin tea tea; 5 - Mao feng tea; 6 - Shuixian tea

表2 茶叶中菊酯类农药残留量(mg/kg)

Table 2 Teas in chrysanthemum ester pesticide residue quantit(mg/kg)

类别	甲氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
龙井	—	0.011	—	0.011
碧螺春	—	—	0.012	—
毛尖	—	—	0.011	—
铁观音	—	0.011	—	—
毛峰	—	—	0.013	—
水仙	—	0.012	—	—

注：“—”表示未检出。

度高,可同时对茶叶中多种菊酯类农药残留量进行快速分析。

参考文献

[ 1 ] 于萍萍,张进忠,王国民,等. 水培茶叶中多种农药残留量的气相色谱-质谱测定[J]. 农药研究与应用,2008,12(5): 25-28.  
[ 2 ] 张惠兰,周建英,孟淑洁,等. 蔬菜中菊酯类农药残留量情况调查[J]. 辽宁农业科学,2001,(3):15-16.  
[ 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 ] 陈涛,陈菊移,蔡群兴. 气相色谱法测定茶叶中菊酯类农药残留[J]. 安徽科技,2003,(12):52.  
[ 5 ] 申兰芹. 常用菊酯类农药的定量分析[J]. 化工时刊,2007,21(9):28-29.