

## 实验技术与方法

## 加速溶剂萃取-气相色谱测定茶叶中多种农药残留

刘 忠

(福建省南平市疾病预防控制中心,福建 南平 353000)

**摘要:**目的 建立一种加速溶剂萃取(ASE)-气相色谱(GC)同时测定茶叶中三氯杀螨醇(有机氯类)与多种除虫菊酯类农药残留的新方法。方法 样品用环己烷:乙酸乙酯(1:1, V/V)提取,提取液经 florisil 固相萃取柱净化后,采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)进行检测。结果 各农药在 0.01、0.05、0.25 mg/kg 3 个添加水平上的平均回收率都在 90% 以上, RSD 在 0.3% ~ 3.8% 之间。结论 该方法快速、溶剂用量少、重现性好,能够满足茶叶中有机氯与拟除虫菊酯类农药残留的检测要求。

**关键词:**加速溶剂萃取;气相色谱;茶叶;农药残留

中图分类号:TS272.7 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2010)06-0516-03

### Determination of Pesticide Residues in Tea by Accelerated Solvent Extraction-Gas Chromatography

LIU Zhong

(Fujian Nanping Center for Disease Control and Prevention, Fujian Nanping 353000, China)

**Abstract: Objective** To determine multi-residues of organochlorines pesticides (OCPs) and pyrethroid pesticides in tea by accelerated solvent extraction-gas chromatography (ASE-GC) method. **Method** Samples were extracted with thiacyclohexane-ethyl acetate (1:1, V/V). The extracts were purified by solid-phase extraction by using florisil as a adsorbent and were detected by gas chromatography-electron capture detection (GC-ECD). **Results** The recoveries of standard addition at the levels of 0.01, 0.05 and 0.25 mg/kg were more than 90%, the relative standard deviations (RSD) were in the range of 0.3%-3.8%. **Conclusion** The method of ASE-GC is fast, low cost and in good reproducibility, which can be used for the determination of multi-residues of organochlorine and pyrethroid pesticides in tea.

**Key words:** Accelerated Solvent Extraction; Gas Chromatography; Tea; Pesticide Residues

茶叶中三氯杀螨醇(有机氯类)与除虫菊酯类农药残留量是茶叶饮用安全的重要检测项目之一。目前,茶叶中此类农药残留的国家标准方法大都采用传统液液萃取法<sup>[1]</sup>,样品处理操作复杂,耗时长,试剂用量大。加速溶剂萃取(ASE)是近年来发展起来的一种加速溶剂提取<sup>[2]</sup>的新方法,具有溶剂消耗少、萃取效率良好、提取时间短、回收率高的特点。目前茶叶中农药残留的测定少有报道。本文研究用快速溶剂萃取法提取茶叶中的9种农药,经 florisil 固相萃取柱净化后,采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)进行检测。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

氮吹仪;旋转蒸发仪;ASE100(戴安公司);GC2010(岛津公司)配有电子捕获检测器(ECD)。

农药标准品(农业部环境保护科研监测所):三氯杀螨醇,联苯菊酯,甲氰菊酯,氯氟氰菊酯,氯菊酯,氟氯氰菊酯,氯氰菊酯,氰戊菊酯,溴氰菊酯,浓度均为100 μg/ml。环己烷/乙酸乙酯(农残级)。

Florisil 固相萃取柱(1000 mg/6 ml);硅藻土 50 目。

### 1.2 样品前处理

#### 1.2.1 提取

取 1~2 g 粉碎研磨均质的样品,与硅藻土充分混合后,装入萃取池中,提取溶剂环己烷/乙酸乙酯(1:1, V/V) 20 ml,系统压力 10 MPa,温度 100 ℃,预热 5 min,静态提取 5 min,用溶剂快速冲洗样品,氮气吹扫收集全部提取液约 20 ml,用氮吹仪或旋转蒸发仪浓缩至 1 ml。

#### 1.2.2 净化

先用 3 ml 环己烷、3 ml 乙酸乙酯淋洗柱子,然

收稿日期:2010-03-10

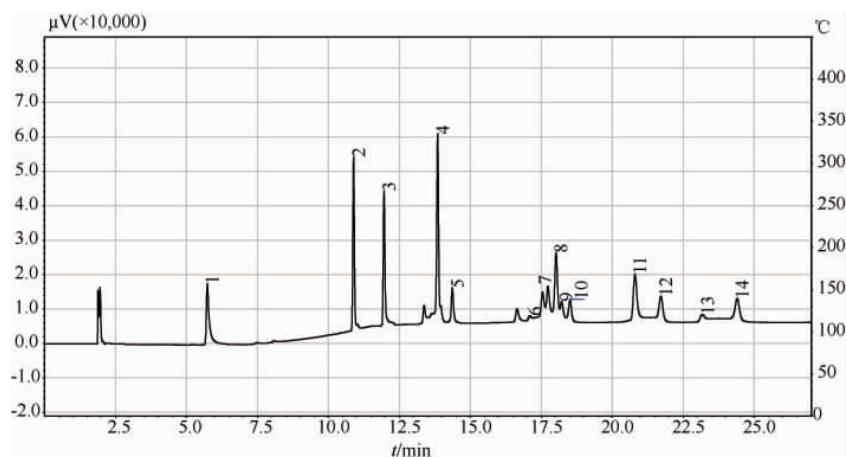
作者简介:刘 忠 男 副主任技师 研究方向为理化检验

E-mail: lznpcdc@163.com

后将1 ml溶液加到柱子上,待提取液通过柱子后,分别加入10 ml环己烷、10 ml乙酸乙酯,洗脱,收集洗脱液,40 ℃旋转蒸发至3 ml,移到10 ml刻度试管中,氮气吹干,加1 ml正己烷溶解,待测。

### 1.3 气相色谱条件

Varian CP-Sil 弹性石英毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度260 ℃;柱温240 ℃保持7 min,以10 ℃/min升到285 ℃,保持18 min,检测器温度300 ℃;分流进样,载气;2.5 ml/min,进样量1 μl。在此条件下的色谱图见图1。



注:1. 三氯杀螨醇;2. 联苯菊酯;3. 甲氰菊酯;4. 氯氟氰菊酯;5. 氯菊酯;6,7. 氟氯氰菊酯;8,9,10. 氯氰菊酯;11,12. 氰戊菊酯;13,14. 溴氰菊酯。

图1 农药标准色谱图

## 2 结果与分析

### 2.1 萃取条件的选择

ASE是在加温与加压环境条件下提取分析物,仪器可选择的温度范围为40~200 ℃,压力范围为10.3~13.8 MPa,通过实验比较,本实验选择温度为100 ℃,压力为10.5 MPa,可循环提取3次,萃取效果更为理想<sup>[3]</sup>。

### 2.2 萃取溶剂消耗量与用时比较

传统的液液萃取法消耗有机溶剂量大,10 g样品大约用90~120 ml溶剂,用时约1 h。ASE提取仅需要约15~25 ml溶剂,操作简单,自动化程度高,用时约15 min。在密闭容器中通过加温与加压,快速高效地提取分析物。

### 2.3 回收率及精密度

各农药品种在0.01、0.05、0.25 mg/kg 3个添加水平上考察茶叶样品的农药加标回收率,ASE提取回收率稳定在92.5%~104.2%之间,回收率高。重现性好,相对标准偏差(RSD)在0.3%~3.8%之间。结果见表1。

### 2.4 检出限及线性范围

将9种农药的混合标准中间液(20 μg/ml)配制成0.001、0.0025、0.005、0.05、0.25、0.5 μg/ml标准工作液,按选定的气相色谱条件进行实验,9种农药在0.001~0.5 μg/ml浓度范围内线性良好,相关系数在0.9988~0.9996之间,各品种的检出限在0.0017~0.094 mg/kg,检出限以色谱仪最低响应值为3倍仪器噪音水平对应检出浓度来计算。结果见表1。

表1 各种农药的检出限、回收率及精密度(n=6)

农药名称	0.01 mg/kg		0.05 mg/kg		0.25 mg/kg		检出限 (mg/kg)
	回收率(%)	RSD(%)	回收率(%)	RSD(%)	回收率(%)	RSD(%)	
三氯杀螨醇	92.5	2.5	95.5	1.4	99.2	0.6	0.0040
联苯菊酯	92.5	2.2	96.2	1.8	104.2	1.2	0.0026
甲氰菊酯	94.6	2.7	95.8	1.5	97.9	0.9	0.0028
氯氟氰菊酯	94.3	3.0	96.3	1.9	102.1	1.0	0.0017
氯菊酯	93.2	1.8	94.2	1.3	99.2	0.8	0.0094
氟氯氰菊酯	94.5	3.1	96.9	2.4	97.3	2.2	0.0088
氯氰菊酯	95.2	3.8	97.3	2.5	100.3	1.0	0.0053
氰戊菊酯	94.1	2.0	96.4	1.1	99.9	0.3	0.0064
溴氰菊酯	95.1	2.6	97.5	1.6	102.1	0.9	0.0078

## 2.5 样品分析

采用本文的方法与 GB/T 5009.146—2008《植物性食品中有机氯和拟除虫菊酯类农药多种残留的测定》的方法分别对政和绿茶、武夷岩茶、正山小

种进行分析,比较2种前处理方法所测的实际样品结果见表2。2种前处理方法测定结果无显著差异,本法较之传统液液萃取法更快速、溶剂消耗少、重现性好且易自动化操作。

表2 液液萃取法和加速溶剂萃取法测定样品的结果比较(mg/kg)

农药名称	肉桂		闽北水仙		正山小种	
	液液萃取	ASE	液液萃取	ASE	液液萃取	ASE
三氯杀螨醇	0.045	0.046	0.025	0.027	ND	ND
联苯菊酯	0.026	0.026	ND	ND	ND	ND
甲氰菊酯	0.018	0.019	ND	ND	ND	ND
氯氟氰菊酯	ND	ND	0.045	0.047	0.030	0.031
氯菊酯	ND	ND	ND	ND	ND	ND
氟氯氰菊酯	ND	ND	ND	ND	0.034	0.035
氯氰菊酯	0.062	0.068	0.036	0.037	ND	ND
氰戊菊酯	ND	ND	ND	ND	ND	ND
溴氰菊酯	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注:ND表示未检出或小于方法的检出限。

## 参考文献

- [1] 卫生部,国家标准化管理委员会. GB/T 5009.146—2008 植物性食品中有机氯和拟除虫菊酯类农药多种残留的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [2] 戴安中国公司培训部. ASE加速溶剂萃取仪培训教材[M]. 北京,2008:6-10.
- [3] 石杰. 微波辅助萃取法测定烟草中有机氯类农药残留量[J]. 分析试验室,2009,28(9):75-78.

## 实验技术与方法

## 气相色谱法检测调味面制食品中的甜蜜素

李红艳

(河南省开封市质量技术监督检验测试中心,河南 开封 475000)

**摘要:**目的 建立检测调味面制食品(方便食品)中甜蜜素的气相色谱分析方法。方法 根据甜蜜素衍生反应机制和反应历程,通过在衍生化反应的不同阶段控制不同的温度,减少了副产物生成;用异辛烷作萃取剂;分别制备6个浓度点工作曲线并优化色谱条件;填充柱氢火焰离子化检测器(FID)检测。结果 方法在0.02~3.0 mg/ml的范围内,衍生物的峰面积与甜蜜素浓度呈良好的线性关系( $R^2 = 0.9993$ ),检出限为2  $\mu\text{g}$ ,峰面积的RSD < 5.0%,加标回收率在90.2%~99.3%范围内。结论 该方法简便易行、无干扰、成本低、实用性强、精密度高、定性定量更准确,适用于大批量调味面制食品中甜蜜素的检测。

**关键词:**气相色谱;甜蜜素;调味面制食品;衍生反应机制;反应历程

中图分类号:O657.7<sup>+</sup>1 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2010)06-0518-06

## Determination of Sodium Cyclamate in Seasoned Flour-made Foods by Gas Chromatography

LI Hong-yan

(Municipal Quality and Technology Supervision, Inspection and Testing Center,  
Henan Kaifeng 475000, China)

**Abstract:** **Objective** To work out an approach of determining sodium cyclamate in seasoned flour-made foods by gas chromatography. **Method** Based on the mechanism and procedure of deriving sodium cyclamate, the byproducts generated was reduced by controlling the temperature in different procedures. Isooctane was used as an extractant. The

收稿日期:2010-04-19

作者简介:李红艳 女 工程师 研究方向为食品、化工产品质量检验及实验室管理 E-mail:lhy6352@126.com