

1556-1562.
[11] CUI X Y, CHU X G, JERRY A Z, et al. Discovering sudan IV in salty eggs with LC-TOF-MS [J]. Chromatographia, 2010, 71: 139-142.

[12] Official Journal of the European Communities. 2002/657/EC Implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results [S].

实验技术与方法

气相色谱法检测茶饮料中 4 种残留农药

傅强, 杨仁斌, 刘双双, 许爽, 谢莉

(湖南农业大学资源环境学院, 湖南 长沙 410128)

摘要:目的 建立利用固相萃取-气相色谱法同时测定茶饮料中乐果、腐霉利、哒螨灵、高效氯氰菊酯 4 种农药的分析方法。方法 考察了提取剂、固相萃取柱对检测的影响。样品采用乙腈提取, 经弗罗里硅土柱净化, 色谱柱采用 Rtx-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。结果 4 种农药的线性良好, 相关系数为 0.999 4 ~ 0.999 9, 加标回收率为 88.76% ~ 102.4%, 相对标准偏差小于 5%, 检测限在 0.001 ~ 0.01 mg/kg 之间。结论 该操作简单, 节约了时间与有机溶剂, 为饮料中多残留分析提供参考。

关键词: 茶饮料; 农药残留; 气相色谱; 食品安全

中图分类号: X384 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2012)05-0435-03

Determination of four kinds of pesticide residues in tea drinks by GC

Fu Qiang, Yang Renbin, Liu Shuangshuang, Xu Shuang, Xie Li

(College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Hunan Changsha 410128, China)

Abstract: Objective A method based on solid phase extraction (SPE) coupled with gas chromatography was established for the determination of four kinds of pesticides, dimethoate, procymidone, pyridaben and beta-cypermethrin in tea drinks. **Methods** The effects of extraction solvent, solid phase extraction on the detection were investigated. The sample was extracted with acetonitrile, purified by Florisil SPE. The column was Rtx-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm). **Results** The results showed that the method provided a good linearity for 4 kinds of pesticides with correlation coefficients of 0.9994-0.9999. The recoveries were in the range of 88.76%-102.4%, the relative standard deviations (RSDs) were less than 5.0% and the detection limits ranging from 0.001 to 0.01 mg/kg. **Conclusion** The method has the advantages of simplicity, fast and less organic solvent consuming. The method could meet the requirements for the determination, and it was a useful method for the multi-residue analysis of trace substances in drink samples.

Key words: Tea drinks; pesticide residue; gas chromatography; food safety

各种各样的饮料,以及形形色色的酒水出现在日常生活中^[1],建立一套快速准确地检测液态食品中的农药残留的分析方法,能提高食品安全质量,也方便一次完成尽可能多的农药残留的监测。关于多残留检测方法的研究主要用的是 GC/MS、

HPLC/MS 或者更高级的仪器设备检测^[2-6]。本实验采样 GC-ECD 检测茶饮料中的农药残留,是适用于大多数实验室的检测条件,选用具有代表性有机磷(乐果)、有机氯(哒螨灵、腐霉利)和拟除虫菊酯类(高效氯氰菊酯)农药作为研究对象,在现有的报道中^[7-16],这 4 种农药是选择不同的仪器、不同的检测器、不同的色谱柱进行检测,同时检测这 4 种农药的分析方法还未见报道。

收稿日期:2012-05-25

基金项目:农业部农药检定所项目(NCR11021)

作者简介:傅强 男 博士 研究方向为环境污染物检测及技术

E-mail: fuqiang0410@163.com

通信作者:杨仁斌 男 教授 研究方向为环境污染治理 E-mail:

yrb4806@ yahoo.com.cn

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

GC-2014 气相色谱仪带电子捕获检测器和 GC

solution 工作站(日本岛津公司);HGC-12A 氮吹仪;SHZ-DⅢ 循环水式真空泵;RE-2000 旋转蒸发器;CCA-20 低温冷却水循环泵。

乙腈、正己烷、丙酮、二氯甲烷均为分析纯。哒螨灵标准品(纯度 98.3%)、腐霉利标准品(纯度 99.0%)、高效氯氰菊酯标准品(纯度 97.3%)、乐果标准品(纯度 98.6%),均购自 AccuStandard, Inc 公司。固相萃取(SPE)柱: Alumina-N、C₁₈、Florisil (Welch Materials, Inc)。

1.2 标准溶液的配制

分别准确称取哒螨灵、腐霉利、高效氯氰菊酯、乐果 0.020 0 g 至不同的 50 ml 棕色容量瓶中,用正己烷配成浓度为 400 mg/L 的单标母液,分别准确移取各单标母液 1 ml 于同一 50 ml 容量瓶中,用正己烷定容,得到 8 mg/L 的混合标准溶液,将混合标准溶液用正己烷稀释成浓度为 0.004、0.008、0.04、0.08、0.4、0.8 mg/L 的标准工作液。用于工作曲线的测定。

1.3 样品前处理

准确移取 20 ml 茶饮料于 150 ml 具塞三角瓶中,加入 50 ml 乙腈,高速匀质 1 min,在转移至 100 ml 具塞三角瓶中,再加足够量的 NaCl 固体,必须使得 NaCl 饱和并且有 NaCl 固体剩余,剧烈振荡 1 min 后,静置分层,使得水相和乙腈相完全分开。移取 10 ml 上层乙腈相,转入 10 ml 刻度试管中,装入氮吹仪中(70 ℃)缓慢通入氮气,吹干。

净化: Florisil 柱依次用 5 ml 丙酮 + 正己烷(15 + 85), 5 ml 正己烷预淋洗,当溶剂液面到达柱吸附层表面时,用 2 ml 正己烷溶解浓缩液加到柱顶,收集淋出液,再用 5 ml 丙酮 + 正己烷(15 + 85)洗脱液,合并淋出液,装入氮吹仪中(50 ℃)缓慢通入氮气吹至近干,用正己烷定容至 2 ml,待气相色谱分析。

1.4 色谱条件

色谱柱采用 Rtx-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),进样口温度:280 ℃,柱温:260 ℃,检测器温度:300 ℃,氮气流速:1.0 ml/min;分流比:1:29 进样量:1 μl。

2 结果与讨论

2.1 提取剂的选择

本实验分别考察了丙酮、乙腈、二氯甲烷作为提取试剂时的提取效果,三种试剂对目标物的提取效果见图 1。结果表明,三种提取剂对四种农药的总体提取效果乙腈 > 丙酮 > 二氯甲烷,用丙酮作为提取剂,四种目标物的回收率都高于 80%,但是丙

酮提取后还需二氯甲烷萃取,试剂用量大,并且杂质比较多,干扰分析检测;直接用二氯甲烷作为提取剂,对哒螨灵的提取效果不理想,回收率低于 70%。而用乙腈提取时,回收率均高于 90%,因此本实验选用乙腈作为最佳提取剂。

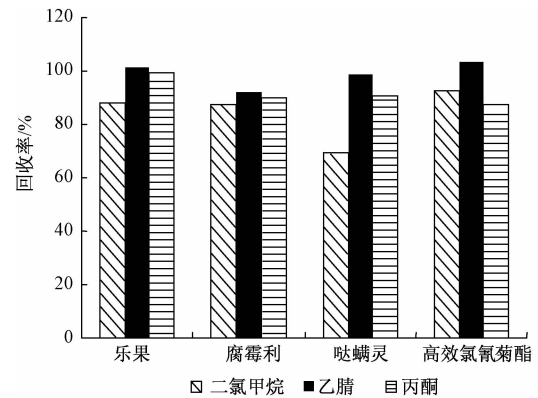


图 1 不同有机溶剂对目标物的提取效率

Figure 1 Effect of organic solvents on the extraction efficiencies

2.2 萃取柱的选择

考察了 3 种商品化固相萃取柱 Alumina-N、C₁₈、Florisil 对目标化合物的萃取效率,C₁₈ 柱对目标化合物的回收率较低,均小于 70%。Alumina-N 柱对哒螨灵的回收率很高(>90%),但对其他目标物的回收率低于 80%。Florisil 柱对目标化合物的回收率均高于 90%,因此以下实验均采用 Florisil 柱进行净化。

2.3 方法的线性范围

本研究采用外标法定量,以各目标化合物的质量浓度为横坐标,相应的峰面积为纵坐标建立标准曲线,回归方程及相关系数见表 1,4 种农药标样在 0.004 ~ 0.8 mg/L 的浓度范围内方法线性良好,相关系数均 > 0.999,4 种标样的色谱图见图 2。

表 1 4 种农药的线性方程及相关系数

Table 1 Linear equations, correlation coefficients(*r*) of four kinds of pesticide

农药	保留时间 (min)	线性方程	相关系数	检出限 (mg/kg)
乐果	2.2	$y = 964596x - 6469.4$	0.9999	0.001
腐霉利	3.2	$y = 490061x + 564.91$	0.9995	0.005
哒螨灵	9.1	$y = 568934x + 3477$	0.9996	0.005
高效氯氰菊酯	11.9	$y = 998993x - 11809$	0.9994	0.01

按上述色谱条件,由实验结果可以得出,本方法对茶饮料中乐果、腐霉利、哒螨灵、高效氯氰菊酯的检出限在 0.001 ~ 0.01 mg/kg 之间。

2.4 加标回收率测定结果

在不含 4 种待测组分的茶饮料样品中分别按 0.02 和 0.2 mg/kg 添加混合标准溶液,按照上述方

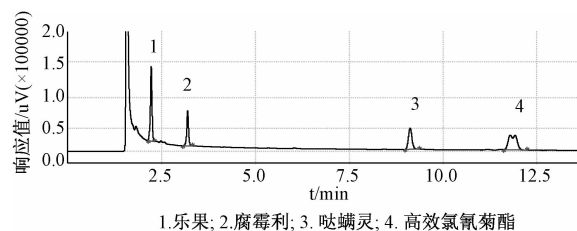


图2 0.04 mg/L混合标样色谱图

Figure 2 Chromatogram of a mixture of 4 organic compounds

表2 4种农药在茶饮料中的添加回收率

Table 2 Recovery rates of four kinds of pesticide in tea drinks fortified with pesticide

农药	添加量 (mg/kg)	回收率(%)					平均	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5		
乐果	0.02	103.60	94.65	93.25	95.78	97.34	96.92	4.15
	0.20	97.77	103.00	100.40	98.56	95.41	99.03	2.88
腐霉利	0.02	94.87	84.95	88.60	87.35	90.24	89.20	4.16
	0.20	93.65	84.28	88.96	86.73	90.16	88.76	3.99
哒螨灵	0.02	103.50	93.66	94.57	91.67	98.35	96.35	4.85
	0.20	107.00	102.20	104.60	98.71	99.49	102.40	3.39
高效氯氰菊酯	0.02	92.43	99.27	100.90	92.64	95.77	96.20	3.98
	0.20	98.46	103.60	101.00	95.73	98.16	99.39	3.02

2.5 方法应用及实际样品的检测

按实验方法对超市买5种茶饮料样品进行了分析测定,未检出腐霉利、哒螨灵和高效氯氰菊酯残留,但在其中2个样品中有检出乐果残留分别为0.002和0.001 mg/kg。

3 结论

此方法在1h内即可完成样品中乐果、腐霉利、哒螨灵和高效氯氰菊酯四种农药的测定。实验结果表明此法具有灵敏度高、操作简单、节约时间、节约有机试剂等特点。鉴于尚未有过这4种农药同时检测的分析方法的报道,因此本法对于样品中这4种农药的检测具有参考作用。

参考文献

- [1] 尹军峰,许勇泉,袁海波,等.国内液态茶饮料产品现状及发展趋势与对策[J].中国茶业,2010,9:8-10.
- [2] LIU F M, BISCHOFF G, PESTEMER W, et al. Multi-residue analysis of some polar pesticides in water samples with SPE and LC-MS/MS[J]. Chromatographia,2006,63:233-237.
- [3] GUAN S X, YU Z G, YU H N, et al. Multi-walled carbon nanotubes as matrix solid-phase dispersion extraction adsorbent for simultaneous analysis of residues of nine organophosphorus pesticides in fruit and vegetables by rapid resolution LC-MS/MS[J]. Chromatographia,2011,73:33-41.
- [4] 张瑞,陆舍铭,丁丽婷,等.超高效液相色谱—串联质谱法同时快速测定卷烟烟丝中的6种生物碱[J].分析测试学报,2011,30(7):760-763.

法进行前处理,每个水平平行测定5次,计算回收率和精密度,结果见表2。乐果、腐霉利、哒螨灵、高效氯氰菊酯在茶饮料中的添加平均回收率分别为96.92%~99.03%、88.76%~89.20%、96.35%~102.4%和96.20%~99.39%,相对标准偏差分别为2.88%~4.15%、3.99%~4.16%、3.39%~4.85%和3.02%~3.98%,符合农药残留分析方法的要求。

- [5] 桑园园,魏朝俊,贾临芳,等.蔬菜、水果中16种有机磷类农药多残留GC-MS分析[J].化学通报,2010,(9):832-836.
- [6] XU X L, LI L, ZHONG W K, et al. Multi-residue analysis of 205 crop pesticides using mini-solid phase extraction-large volume injection-GC-MS[J]. Chromatographia,2009,70:173-183.
- [7] 方祖凯,李俊凯,程玲,等.气相色谱法检测茶饮料中高效氯氰菊酯和哒螨灵的残留量[J].长江大学学报:自然科学版,2011,8(2):254-256.
- [8] 刘光明,黄雅俊,陈宗懋.哒螨灵在茶叶中残留量的研究[J].农药,1997,36(3):27-28.
- [9] 樊晓青,陆贻通,汪传炳.腐霉利在生菜和土壤中的残留动态研究[J].上海交通大学学报:农业科学版,2007,25(6):570-573.
- [10] ZHU X L, QI X Y, WANG J, et al. Determination of procymidone, pentachloroaniline and methyl-pentachlorophenylsulfide residues in wine by MSPD-GC-ECD[J]. Chromatographia,2007,65:625-628.
- [11] 李英菊,陶仙水,宋建军.气相色谱法测定百菌清和腐霉利[J].山西化工,2001,21(1):32-33.
- [12] 夏会龙.茶叶中敌敌畏、乐果的简易检测方法[J].农药,1990,29(2):30.
- [13] 刘新清,翁群芳,刘承兰.乐果在大王椰子中的残留检测与消解动态[J].广东农业科学,2009,11:94-96.
- [14] 李绍鹏,苏少明,韦忠.生物检材中氧乐果及其分解物的GC-MS分析[J].分析测试学报,2007,26(增刊):281-283.
- [15] 殷春杭,钱允辉,王志强.蔬菜中高效氯氰菊酯等农药残留分析方法[J].中国测试技术,2007,33(4):118-120.
- [16] 王红,张莉,朱宽正.气相色谱检测水基剂农药中高效氯氰菊酯含量的方法研究[J].中国卫生检验杂志,2008,18(4):723-724.