

QuEChERS- 气相色谱法测定绿茶中有机磷类农药残留

GC-035

摘要：本文应用 QuEChERS 前处理方法结合气相色谱（配火焰光度检测器）建立了绿茶中 9 种有机磷类农药残留的快速分析方法。5 g 样品用 10 mL 乙酸乙酯 - 正己烷（V:V = 1:1）均质提取后，以石墨化碳与伯仲胺混合型固相分散净化，高速离心后过滤膜，用 GC-FPD 进行检测。在 0.02 ~ 0.10 mg/kg 的添加水平，9 种有机磷农药的平均回收率是 62.29% ~ 123.80%，相对标准偏差（n=5）是 1.25% ~ 9.69%，检出限是 0.0039 ~ 0.0173 mg/kg。本方法简便快速，准确性好，杂质干扰少，适用于绿茶中有机磷类农药残留测定。

关键词：有机磷农药；QuEChERS；气相色谱；绿茶

有机磷类农药是我国使用范围最广、用量最大的一类广谱、高效的农药。当前，茶叶中农药残留超限量已成为我国茶叶出口欧盟、北美和日本等发达地区和国家的主要技术性贸易壁垒。绿茶属于不发酵茶，较多的保留了鲜叶中的嘌呤类生物碱、糖类、色素、维生素和矿物质，基质复杂，对痕量的农药残留检测有严重干扰。目前，国内外研究茶叶中农药残留的前处理方法主要有索氏提取、振荡提取、超声提取、加速溶剂萃取、分散液液微萃取、固相萃取、QuEChERS、凝胶渗透色谱等方法。本实验采用 QuEChERS 方法提取净化绿茶中有机磷类农药，采用气相色谱火焰光度检测器法测定 9 种有机磷类农药。

实验部分

1.1 仪器

岛津 GC-2010Plus 气相色谱仪（配 FPD 检测器）

1.2 分析条件

1.2.1 GC 参数：

进样口温度：250℃

进样方式：不分流

进样体积：1μL

载气：氮气（纯度 99.999%）

色谱柱：Rtx-5ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

柱温：50℃ (1 min) 50℃ / min 100℃ (1 min) 8℃ / min 280℃ (5 min)

FPD 检测器（P 模式）温度：300℃

载气控制模式：恒线速度（21.5 cm/sec）

1.3 样品前处理

粉碎：取茶叶样品 100 g，用粉碎机粉碎，用圆孔筛筛出 ≤ 2.0 mm 颗粒。混匀，装入洁净容器内，密封，冷藏，备用。

提取：5 g 干茶叶粉末，于 50 mL 离心管中加入 10 mL 乙酸乙酯 - 正己烷（V:V = 1:1）提取液，涡旋振荡 6 min 后手动振摇 2 min，于 5000 r/min 离心 5 min。

净化：取一 10 mL 聚丙烯离心管，加入 70 mg GCB、20 mg PSA 吸附剂，转入上述上清提取液 1.5 mL，涡旋混合 3 min，于 12000 r/min 离心 6 min，取出上清液过 0.45 μm 尼龙滤膜后，待 GC 分析。

■ 结果与讨论

2.1 标准样品色谱图

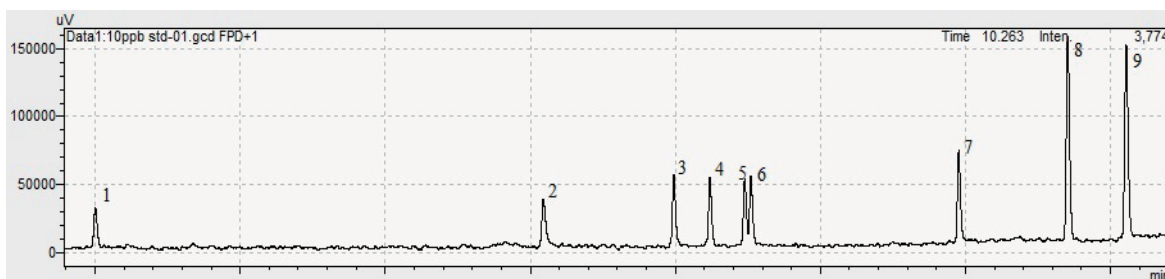


图 1 0.010 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 有机磷农药标准品 GC- FPD 色谱图

2.2 标准曲线

用乙酸乙酯 - 正己烷 (V:V = 1:1) 将 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混标储备液逐级稀释为浓度是 0.250、0.100、0.050、0.020、0.010、0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混标溶液进行测定, 以峰面积对浓度绘制标准曲线, 线性方程及相关系数见表 1。

表 1 线性方程及相关系数

出峰顺序	农药名称	线性回归方程	相关系数
1	敌敌畏	$Y=14854.1x-65440.2$	0.9988
2	乐果	$Y=24974.3x-205908$	0.9964
3	甲基对硫磷	$Y=23230.5x-134022$	0.998
4	杀螟硫磷	$Y=22510.8x-134744$	0.9976
5	对硫磷	$Y=20980.3x-108447$	0.9988
6	水胺硫磷	$Y=23530.7x-143771$	0.9976
7	三唑磷	$Y=29719.0x-172587$	0.9979
8	苯硫磷	$Y=68833.4x-345716$	0.9988
9	伏杀硫磷	$Y=74746.6x-455317$	0.9982

2.3 方法的加标回收和精密度实验

分别以 0.02、0.04、0.10 mg/kg 的添加浓度，按 1.3 的实验方法进行分析，各添加水平下的平均回收率、相对标准偏差与检出限（以 3 倍信噪比计）见表 2。

表 2 9 种有机磷农药添加实验的平均回收率、相对标准偏差与检出限

农药名称	添加浓度 0.02 mg/kg		添加浓度 0.04 mg/kg		添加浓度 0.10 mg/kg		LOD mg/kg
	平均回收率/% (n=5)	RSD/% (n=5)	平均回收率/% (n=5)	RSD/% (n=5)	平均回收率/% (n=5)	RSD/% (n=5)	
敌敌畏	99.73	5.36	99.55	4.48	99.07	3.23	0.0173
乐果	82.65	4.41	84.44	1.83	81.15	3.88	0.0153
甲基对硫磷	66.80	3.53	75.91	5.47	76.78	2.72	0.0141
杀螟硫磷	85.31	4.25	90.68	4.26	90.63	2.46	0.0125
对硫磷	99.11	4.64	99.56	4.83	95.31	3.61	0.0125
水胺硫磷	123.80	5.68	118.03	3.60	106.31	1.25	0.0081
三唑磷	58.75	2.45	83.86	7.19	89.61	2.19	0.0039
苯硫磷	70.65	5.59	79.35	7.89	82.36	2.38	0.0051
伏杀硫磷	62.29	5.21	67.38	9.69	71.88	1.44	0.0064

结论

本实验建立了 QuEChERS-气相色谱检测绿茶中 9 种有机磷类农药残留的方法。方法灵敏度能满足国内外最大残留限量的要求。在 0.02 ~ 0.10 mg/kg 的添加水平，9 种有机磷农药的平均回收率是 62.29% ~ 123.80%，相对标准偏差 (n=5) 是 1.25% ~ 9.69%，检出限是 0.0039 ~ 0.0173 mg/kg。本方法简便快速，准确性好，实用性强，能满足企业对绿茶中常见有机磷类农药的检测要求。