

分光光度法检测茶叶中含氰根菊酯类的农药残留

王丹红¹, 蔡春平¹, 陈祥明¹, 王家颖²

(1.福建出入境检验检疫局技术中心, 福建 福州 350001;

2.福建农林大学食品科学学院, 福建 福州 350002)

摘要: 本文以茶叶中较普遍存在的含氰根的拟除虫菊酯为研究对象, 茶叶中含氰根的拟除虫菊酯农药经碱解后产生氰化物, 加入强酸后生成氢氰酸, 采用通入氮气将氢氰酸导入吸收液中显色, 然后在545nm处用分光光度计测定, 该方法检出限为0.4 μ g/g, RSD小于6%, 回收率为73%~128%。该方法具有简便、快速和低成本, 从而实现基层实验室和产地现场对茶叶中该类农药残留的快速筛查。

关键词: 分光光度法; 茶叶; 含氰根拟除虫菊酯; 残留

中图分类号: O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1009-8143(2010)01-0073-03

Determination of Containing Cyanogen of Pyrethroid Pesticide Residues in Tea by UV Spectrometer

Wang dan-hong¹, Cai chun-ping¹, Chen xiang-ming¹, Wang jia-ying²

(1.Fujian Entry- exit Inspection and Quarantine Bureau, Fuzhou, Fujian 350001, China;

2.College of Food Science of Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract: Containing cyanogen of pyrethroid pesticides residues are the research object of this paper. Containing cyanogen of pyrethroid pesticides in the sample are decomposed to cyanidel by alkali., then adding strong acid to sample creates hydrocyanic acid. Hydrocyanic acid is carried by nitrogen to the absorption color solution. It is detected by colorimetric assay. The detection limit was 0.4 μ g/g, the RSD was not more than 6% and the recovery rate was 73%~128%. The method is credible, simple, rapid and low- cost, and is accepting to rapid detection of containing cyanogen of pyrethroid pesticides residues in tea.

Keywords: Spectrophotometry; tea; containing cyanogen of pyrethroid pesticides; residues

拟除虫菊酯类农药具有杀虫谱广、速效性好、低毒等特点, 早期在恶性害虫治理方面发挥了重要作用。但大量推广使用拟除虫菊酯类农药, 导致发生中毒事件和食品中残留被国外检出的情况越来越多, 其安全性和残留日益引起人们的关注。目前在茶叶生产过程中广泛使用拟除虫菊酯类农药, 由此造成拟除虫菊酯类农药残留, 不但影响茶叶品质, 还影响消费者健康以及茶叶出口贸易。

拟除虫菊酯类在茶叶上的残留多用气相色谱仪检测, 样品的前处理过程较繁琐, 试剂消耗量大, 而且由于需要大型分析仪器, 因此难以在基层实验

室和产地现场开展。有残留限量的拟除虫菊酯类农药绝大多数均为含氰根。本文研制出残留物质快速反应装置, 含氰根的拟除虫菊酯类农药经碱解后分解产生氰化物, 加入强酸后生成氢氰酸, 通入氮气将氢氰酸导入吸收液中显色, 从而实现茶叶中该类农药残留的快速筛查。

1 实验部分

1.1 试验原理

将样品中含氰根的拟除虫菊酯农药残留经碱

收稿日期: 2009-7-24

作者简介: 王丹红(1969~), 女, 高级工程师, 从事商品检验工作。Email: wdh5539@163.com

解后,分解产生氰化物。通过加入酸溶液将 CN⁻ 转化为易挥发的氰氢酸,通入氮气将氰氢酸导入吸收液中,与显色剂发生高灵敏反应。根据比色原理可对茶叶中含氰拟除虫菊酯残留总量(以氯氰菊酯计)进行测定。

1.2 主要仪器与试剂

反应装置见图1、紫外可见分光光度计、水浴锅、氮气、电子天平。

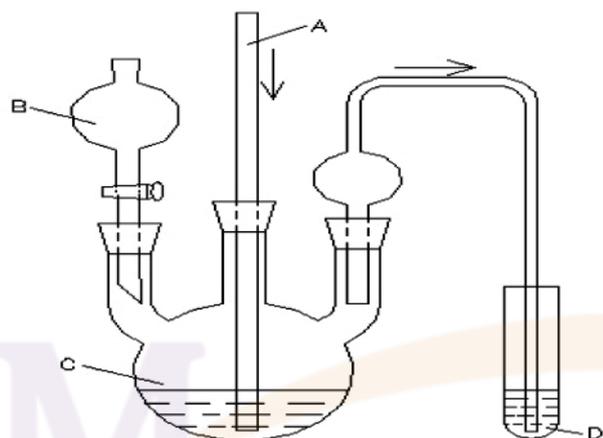


图1 反应装置图

A- 导气管 B- 加液器 C- 反应器 D- 吸收瓶

氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯、甲氰菊酯等标准品。所用试剂均为分析纯,水均为蒸馏水。

1.3 溶液的配制

6mol/L 氢氧化钠溶液 称取 96g 氢氧化钠,加入 400mL 水溶解。

10%磷酸盐缓冲液。称取 100g 磷酸氢二钾,加入 900mL 水,用氢氧化钠溶液调节 pH 值至 10.5 ± 0.1,定容至 1000mL,备用。

20%硫酸溶液:量取 100mL 浓硫酸,倒入

400mL 水中,摇匀。

1%茚三酮溶液:称取 1g 茚三酮,加入 100mL 水,振摇使溶解。

1%邻二硝基苯溶液 称取 0.1g 邻二硝基苯,加入 10mL 乙醇,振摇使溶解。

1.4 操作步骤

称取茶叶粉末 1.0g 于反应器中,加入 10mL 氢氧化钠溶液,碱解 4 min 后,然后连接装有 5mL 吸收液的吸收瓶,通入氮气。从加液器注入 10mL 硫酸溶液,收集时间为 15min。反应结束后,取下吸收瓶,关闭氮气。于吸收瓶中加入 1mL 茚三酮溶液,混匀后加入 1 滴邻二硝基苯溶液,摇匀,置于 50℃水浴 10 min 后,取出,迅速冷却至室温后,比色测定。

1.5 标准溶液校准曲线的绘制

采用氯氰菊酯标准溶液进行校准曲线绘制。氯氰菊酯含量分别为 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 μg, 按 1.4 操作步骤进行,显色后于 545nm 处比色测定其吸收值。图 2 为氯氰菊酯的含量 - 吸收值标准曲线。

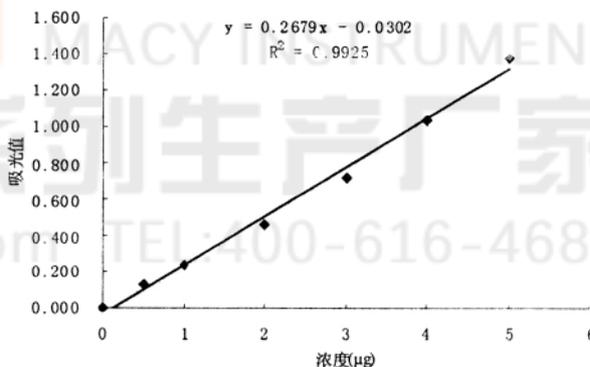


图2 氯氰菊酯的含量-吸收值标准曲线

表1 乌龙茶检出限

次数	λ 545nm 吸收值	平均值	标准偏差
1	0.031		
2	0.033		
3	0.028		
4	0.060		
5	0.089	0.0704	0.0331
6	0.060		
7	0.120		
8	0.089		
9	0.110		
10	0.084		

2 结果与讨论

2.1 显色体系的选择

为获得现场测定的快速简易方法,分别对异烟酸-吡唑酮比色法、吡啶-巴比妥酸比色法和水合茚三酮-邻二硝基苯比色法进行了比较,结果发现水合茚三酮-邻二硝基苯比色法简便、快速且灵敏度高。

2.2 检出限

按 1.4 操作步骤,平行测定空白乌龙茶样品 10 次,结果见表 1。

方法的检出限为 3 倍标准偏差除以标准曲线回归方程的斜率,求得检出限为 $0.37 \mu\text{g}$ 。实际添加 $0.4 \mu\text{g}$ 氯氰菊酯标准溶液于空白乌龙茶样品中可检出。因此,方法的检出限为 $0.4 \mu\text{g}$ 。样品称样量按 1g 计算,则检出限(以氯氰菊酯计)为 0.4mg/kg 。

2.3 精密度

按 1.4 操作步骤对添加 $2 \mu\text{g}$ 氯氰菊酯标准品的乌龙茶样品平行测定 10 次,其 RSD 为 5.9%。结

果见表 2。

表2 精密度试验

次数	含量 $\mu\text{g/g}$
1	3.539
2	3.499
3	3.347
4	3.105
5	3.647
6	3.145
7	3.323
8	3.274
9	3.705
10	3.424
平均值	3.401
RSD%	5.88

2.4 回收率

选取几种茶叶样品,分别添加含 $2 \mu\text{g}$ 氯氰菊酯的标准溶液进行回收率试验,按 1.4 的操作步骤测定,回收率在 73%~128%之间,结果见表 3。

表3 不同茶叶样品的加标回收率

种类	茶叶中氯氰菊酯含量 $\mu\text{g/g}$	加标后氯氰菊酯含量 $\mu\text{g/g}$	回收率%
乌龙茶 1	1.90	3.40	75
绿茶	1.53	3.20	84
乌龙茶 2	1.34	3.90	128
茉莉花茶	0.18	1.65	73

3 结论

该方法将含氰除虫菊酯类农药残留转化成 CN- 进行测定,从而实现茶叶中该类农药残留的快速筛查、简便和低成本检测。该方法的检出限能满足 GB 2763-2005 《食品中农药最大残留限量标准》中规定茶叶中含氰除虫菊酯类的限量指标。

参考文献

- [1] 杨桂云, 张丽红. 应用水合茚三酮反应检验氰化物中毒的体会[J]. 动物毒物学, 1999, 14(1): 14-15.
- [2] 何永斌. 环境中微量氰化物化学检测方法的某些研究进展[J]. 第一军医大学学报, 1983, 3(增刊): 399-403.
- [3] 黄湘源, 王似男, 阮大文, 等. 催化对-硝基苯甲醛与邻-二硝基苯反应光度法测定痕量氰化物[J]. 江西大学学报自然科学版, 1986, 10(2): 51-55.
- [4] GB2763-2005, 食品中农药最大残留限量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.