

气质联用仪法检测茶叶中三氯杀螨醇等多种农药

仲岳桐 陈春晓 康莉

摘要: **目的** 应用气相色谱质谱联用技术检测茶叶中三氯杀螨醇等多种农药。 **方法** 用振荡器和样品浓缩仪优化样品前处理方法,以气质联用仪分析。 **结果** 该方法相对标准偏差在 2.71%~5.01%之间,回收率在 80.3%~94.2%之间,线性相关系数大于 0.9990。 **结论** 本方法准确可靠,可应用于茶叶中三氯杀螨醇等多种农药的测定。

关键词: 气质联用;茶叶;三氯杀螨醇

中图分类号: R384.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-9727(2011)11-1346-02

Determination of kelthane and other pesticides in tea leaf by gas chromatography mass spectrometry. ZHONG Yue-tong, CHEN Chun-xiao, KANG Li. (Shenzhen Municipal Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen 518055, Guangdong, P. R. China)

Abstract Objective To determine the kelthane pesticide in tea leaf by gas chromatography mass spectrometry. **Methods** Kelthane and other pesticides in tea leaf was determined by gas chromatography mass spectrometry. **Results** The relative standard deviations were 2.71%~5.01% and the recoveries were 80.3%~94.2%. The correlation coefficients for the linear equation was 0.9990~0.9997. **Conclusion** The result mentioned above indicated that the method was accurate with high recovery and thus it is suitable for determination of kelthane and other pesticides in tea leaf.

Key words: Gas chromatography mass spectrometry; Tea leaf; Kelthane

三氯杀螨醇又称开乐散^[1],是一种神经性有机氯杀螨剂,具有杀螨谱广、活性高、毒性较低的优点,被广泛应用于茶叶种植中病虫害的防治。由于其使用量的逐年增加,这就使得在茶叶中三氯杀螨醇的残留情况越来越受到关注^[2]。

常规检测三氯杀螨醇残留的方法多用气相色谱-ECD 检测器法^[1-3],但由于茶叶中基质成份复杂,本底干扰较大,单纯用保留时间定性容易产生误判,如果前处理步骤过多又会对回收率有较大影响。我们利用气相色谱质谱联用技术,结合保留时间和特征选择离子判断结果,能有效排除干扰,结果准确可靠,灵敏度高,可以作为于茶叶中三氯杀螨醇等多种农药的确证检测方法。在此实验条件下,还可同时检测其它三种菊酯类农药(氯菊酯、氟氯氰菊酯、氰戊菊酯)^[3]。

1 材料与方法

1.1 材料 气相色谱-质谱联用仪(Agilent 7890-5975C 型)电子天平(AE-200 瑞士梅特勒);小型振荡器(IKA KS130 型,带定时和调频功能);样品浓缩仪(Caliper Turbo VapII 型,带终点感应功能);碘量瓶(100ml);正己烷(色谱纯);氯化钠(分析纯);混合标准溶液(Dr.Ehrenstorfer)

1.2 方法

1.2.1 仪器条件 毛细管柱:DB-5ms,长度 15m,内径 2.1mm,膜厚 5μm;柱温:起始温度 95℃,保持 5min,再以 20℃/min 的速率升温至 290℃,保持 10min

柱内流速:He 1.0mL/min

分流比:10:1

使用 EI 源,检测方式为 SIM 方式,利用保留时间和选择离

子信号比值判断定性结果,并用峰面积定量,具体的 SIM 参数见表 1。

表 1 检测农药的 SIM 参数表

项目名称	英文	CAS#	选择离子
三氯杀螨醇	Kelthane	000115-32-2	250.0, 139.0, 111.0
氯菊酯	Permethrin	052645-53-1	163.0, 183.1
氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	68359-37-5	163.0, 206.0, 226.0
氰戊菊酯	Fenvalerate	51630-58-1	167.0, 225.1, 419.1

1.2.2 标准溶液 当只需进行三氯杀螨醇单一项目的检测时,使用农业部环境保护科研监测所提供的三氯杀螨醇农药标准溶液(GSBG23036-92),标准浓度均为 100.0μg/ml。为了能同时进行多组分检测,另向 Dr.Ehrenstorfer 公司处订制了混合标准溶液,编号为 Pesticide-Mix1348,溶液包括有三氯杀螨醇、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氰戊菊酯等四种农药,浓度均为 100.0μg/ml,使用前稀释为标准使用溶液。

1.2.3 样品前处理 准确称取粉碎均匀后的茶叶样品 10.0g 于碘量瓶中,加入 5.0g 氯化钠,再加入 25.0ml 正己烷提取,在振荡器上以每分钟 150 次的速率振荡提取 10min,静置分层后吸出有机相,重复提取两次,合并有机相,取 10.0ml 在样品浓缩仪上浓缩至近干,用正己烷定容至 1.0ml 后进样分析。

2 结果与讨论

2.1 标准色谱图 在上述色谱条件下,这 4 种农药能得到良好的分离,出峰次序为三氯杀螨醇(出峰时间 22.065min)、氯菊酯(两个同分异构体峰,出峰时间 23.636 和 23.828min)、氟氯氰菊酯(出峰时间 24.503min)、氰戊菊酯(两个同分异构体峰,出峰

时间 25.670 和 26.928min) ,详见图 1。

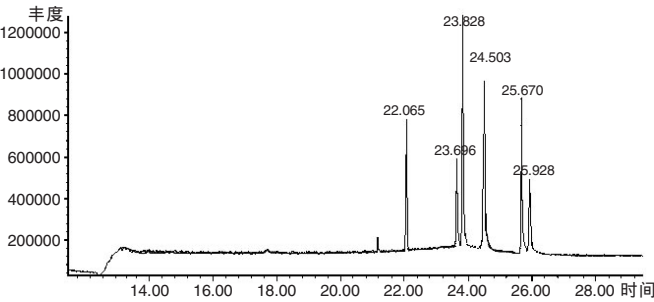


图 1 四种混合农药标准的标准色谱图

2.2 标准曲线实验 实验采用外标法 配制成一系列不同浓度的混合标准溶液(0、1.0、2.0、5.0、10.0、25.0、100.0mg/L) ,在上述色谱条件下进样检测 ,得到这几种农药的浓度与峰面积的线性关系 ,并计算出得回归方程式 ,详见表 2。

表 2 四种农药标准的线性回归方程

项目名称	回归方程	相关系数
三氯杀螨醇	$Y = -6.33 \times 10^5 + 3.09 \times 10^5 x$	$r = 0.9997$
氯菊酯异构体一	$Y = -4.61 \times 10^5 + 1.23 \times 10^5 x$	$r = 0.9992$
氯菊酯异构体二	$Y = -3.49 \times 10^5 + 1.57 \times 10^5 x$	$r = 0.9993$
氟氯氰菊酯	$Y = -4.27 \times 10^5 + 8.82 \times 10^5 x$	$r = 0.9993$
氰戊菊酯异构体一	$Y = -5.27 \times 10^5 + 2.47 \times 10^5 x$	$r = 0.9992$
氰戊菊酯异构体二	$Y = -9.73 \times 10^5 + 3.61 \times 10^5 x$	$r = 0.9990$

2.3 精密度实验上述的色谱检测条件 ,配制浓度分别为 0.50、5.0、20.0mg/L 的混合标准溶液 ,各重复进样测定 6 次 检测结果表明 ,这几种四种农药标准的相对标准偏差在 2.71%~5.01% 之间。

表 3 四种农药的精密度实验结果

项目名称	相对标准偏差 (n=6)		
	0.50mg/L	5.0mg/L	20.0mg/L
三氯杀螨醇	2.71%	3.67%	3.41%
氯菊酯异构体一	4.89%	4.48%	4.37%
氯菊酯异构体二	3.96%	3.38%	3.77%
氟氯氰菊酯	3.64%	3.29%	3.83%
氰戊菊酯异构体一	4.76%	4.53%	4.35%
氰戊菊酯异构体二	5.01%	4.68%	4.81%

2.4 准确度与检出限实验 在检测过的完全无农药残留的茶 叶样品中 ,添加不同浓度的农药标准 ,再进行样品前处理 ,测得 样品的回收率达 80.3%~94.2%之间。

按 3 倍信噪比(S/N)计算最小检出限量 ,其中 ,三氯杀螨醇 的检出限为 0.010mg/kg ,氯菊酯、氟氯氰菊酯、氰戊菊酯的检出 限为 0.005mg/kg。

2.5 前处理方法的优化 在进行样品提取时 ,如果采用传统的 手工振摇方式 ,将难以在幅度和强度两方面保证均匀 ,因此本 方法在样品前处理中使用了小型振荡机进行提取工作 ,经多次 实验比较 ,最后确定振荡频率设定为每分钟 150 次 ,振荡提取 10min 比较理想。

在对有机相进行浓缩时 ,若采用传统的方法如蒸发皿挥发 或氮吹法 ,容易把样品溶液完全吹干而造成回收率的损失 ,通 过使用带有终点判断功能的 Turbo VapII 样品浓缩仪 ,使样品 液刚好能浓缩至近干时自动停止浓缩进程 ,从而保证了结果的 可靠性。

由于样品处理无法完全排除如叶绿素等杂质的干扰 ,为保 证结果的重复性 ,建议在完成 40 针样品后需要及时更换衬管。

2.6 干扰试验和实际样品检测 由于选用 SIM 模式并结合保 留时间进行检测定性 ,使得抗干扰能力大大增强 ,经检测发现 所用试剂对结果均无干扰。另在茶叶实际样品检测中 (样品来 自在深圳超市中抽取的普洱茶、铁观音、绿茶、乌龙茶等) ,进行 了 45 份样品的检测 ,其中有 3 份样品检出含有三氯杀螨醇 检 出品种为铁观音和乌龙茶 检出率为 6.67% ,含量在 0.26~0.78mg/kg 之间 其它几种项目均未检出。

参考文献 :

[1] 周艳明 ,忻雪 ,胡睿 ,等 . 气相色谱法测定蔬菜水果中三氯杀螨醇 残留量[J] . 食品科学 2010 ,31 (10) :219-222.

[2] SN/T0.48.1~95 出口茶叶中三氯杀螨醇残留量的检测方法气相色 谱法[S] .

[3] 时庆林 ,孙仕萍 ,段江平 ,等 . 蔬菜中三氯杀螨醇和拟除虫菊酯的 气相色谱测定法[J] . 中国卫生检验杂志 2009 ,19(8) :1772-1774.

收稿日期 2011-05-30 编辑 崔宜庆

(上接第 1343 页)

地经济社会快速发展 ,从事橡胶垦植的县内外人员频繁流动 , 而对这类人员的疟疾感染又不能及时发现密切相关。作为一种 机制和防治策略 ,从 1987 年至 2008 年西盟县落实了片区疟疾 联防和分类防治的策略 ,促进了西盟县与周边县(区)间的疟防 协作和经验交流 ,规范了疟区分类防治模式 ,疟疾病人的早期 发现、正规治疗和管理得到加强 ,遏制了疟疾在县际间的扩散 与蔓延 ,达到了在局部区域有效控制疟疾流行、巩固防治成果 的目的。同时 ,自 2003 年实施的全球基金疟疾控制项目 ,部分 缓解了当地疟防经费不足的压力 ,在疟防基础改善、技术能力 提高、增加群众的防疟意识提高等方面发挥了积极作用 ,当地 医疗部门特别是乡(镇)一级卫生院的疟疾诊断和治疗水平明 显增强 ,疟疾监测数量和质量得到加强 ,从而保障了西盟县在

近十年的疟疾流行没有出现大的波动。

参考文献 :

[1] 梁桂亮 ,张再兴 ,孙晓东 . 间日疟的复发及治疗研究现状[J] . 中国 病原生物学杂志 2009 ,4(6) :471-473.

[2] 姜桦 ,陈远银 ,曲淑娜 ,等 . 烟台市 1951-2008 年疟疾流行及防治 效果分析 [J] . 中国病原生物学杂志 2009 年 10 月 4 (10) :784- 786.

[3] 王伟明 ,周华云 ,曹俊 ,等 . 江苏省疟疾监测点 6 年纵向监测分析 [J] . 中国热带医学 2011 ,11(3) :281-282 ,285.

[4] 李志宏 ,龚艳凤 . 江西省 1997-2001 年输入型疟疾发病特点分析 [J] . 中国热带医学 2003 ,3(2) :153-155.

收稿日期 2011-06-07 编辑 崔宜庆