

## 气质联用仪法检测茶叶中联苯菊酯等四种拟除虫菊酯类农药

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多种拟除虫菊酯类农药。 **方法** 用振荡器和样品浓缩仪优化样品前提取方法,以气质联用仪分析菊酯类农药。 **结果** 该方法相对标准偏差在 2.77%~5.35%之间,回收率在 80.4%~93.6%之间,线性相关系数大于 0.9989。 **结论** 本方法准确可靠,可应用于茶叶中多种拟除虫菊酯类农药的测定。

**关键词:** 气质联用;茶叶;拟除虫菊酯类农药

**中图分类号:** R155.5 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-9727(2010)11-1373-02

**Determination of pyrethroid pesticide 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 518020, Guangdong P. R. China)

**Abstract:** **Aim** To determine pyrethroid pesticide in tea leaf by gas chromatography mass spectrometry. **Methods** Gas chromatography mass spectrometry was used for determination of pyrethroid pesticide in tea leaf. **Results** The relative standard deviations were 2.77%~5.35% and the recoveries were 80.4%~93.6%. The correlation coefficients for the linear equation was 0.9989~0.9996. **Conclusion** The results mentioned above indicated that the method was accurate in determination of pyrethroid pesticide in tea leaf.

**Key words:** Gas chromatography mass spectrometry; Tea leaf; Pyrethroid pesticide

拟除虫菊酯类农药具有高效、广谱、低毒、低残留的优点,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,这就使得在茶叶中拟除虫菊酯类农药残留情况越来越受到关注<sup>[1]</sup>。本文研究的拟除虫菊酯类农药项目有联苯菊酯(Isoprocab)、甲氰菊酯(Fenobucarb)、氟氯氰菊酯(Propoxur)、氯氰菊酯(Pirimicarb)等 4 种。

常规检测拟除虫菊酯类农药残留的方法多用气相色谱—ECD 检测器法<sup>[2,3]</sup>,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。本文研究利用气相色谱质谱联用技术,一次性同时检测这 4 种菊酯类农药,并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,可以作为茶叶中多种拟除虫菊酯类农药的确证检测方法。

## 1 材料与方

**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 Vap II 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 检测拟除虫菊酯农药的 SIM 参数表

项目名称	英文	CAS#	选择离子
联苯菊酯	Bifenthrin	082657-04-3	166.1, 181.1
甲氰菊酯	Fenpropathrin	064257-84-7	97.1, 181.1, 349.1
氟氯氰菊酯	Cyhalothrin	068085-85-8	197.1, 208.1, 449.1
氯氰菊酯	Cypermethrin	052315-07-8	91.0, 163.0, 181.0

**1.2.2 标准溶液** 向 Dr.Ehrenstorfer 公司处订制了拟除虫菊酯农药混合标准溶液,编号为 Pesticide-Mix1349,溶液包括有联苯菊酯、甲氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯等四种菊酯农药,浓度均为 100.0mg/L,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 种拟除虫菊酯农药能得到良好的分离,出峰次序为联苯菊酯、甲氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯(三个异构体峰),详见图 1。

**2.2 标准曲线实验** 实验采用外标法,配制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,并计算出回归方程式,详见表 2。

**2.3 精密度实验** 按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,这几种拟除虫菊酯农药的相对标准偏差在 2.77% 和 5.35%之间。见表 3。

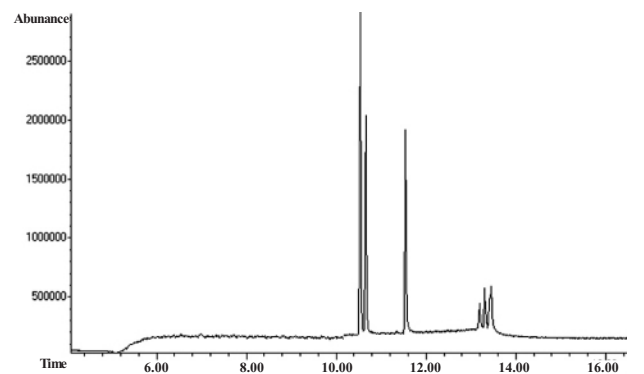


图 1 四种拟除虫菊酯农药的标准色谱图

表 2 拟除虫菊酯农药的线性回归方程

项目名称	回归方程	相关系数
联苯菊酯	$Y = -7.36 \times 10^5 + 2.73 \times 10^5 x$	$r = 0.9992$
甲氰菊酯	$Y = -4.69 \times 10^5 + 1.21 \times 10^5 x$	$r = 0.9996$
氟氯氰菊酯	$Y = -4.07 \times 10^5 + 9.62 \times 10^4 x$	$r = 0.9990$
氯氰菊酯异构体一	$Y = -3.56 \times 10^4 + 8.88 \times 10^4 x$	$r = 0.9993$
氯氰菊酯异构体二	$Y = -5.43 \times 10^4 + 1.41 \times 10^5 x$	$r = 0.9989$
氯氰菊酯异构体三	$Y = -9.65 \times 10^4 + 2.61 \times 10^5 x$	$r = 0.9991$

表 3 拟除虫菊酯农药的精密度实验结果

项目名称	相对标准偏差 (n=6)		
	0.50 mg/L	5.0 mg/L	20.0 mg/L
联苯菊酯	4.71%	4.67%	3.41%
甲氰菊酯	3.89%	3.48%	3.37%
氟氯氰菊酯	3.16%	2.98%	2.77%
氯氰菊酯异构体一	3.64%	3.09%	3.82%
氯氰菊酯异构体二	4.76%	4.53%	5.35%
氯氰菊酯异构体三	5.09%	4.77%	4.83%

2.4 准确度与检出限实验 在检测过的完全无拟除虫菊酯农

药的茶叶样品中,添加不同浓度的拟除虫菊酯农药标准,再进行样品前处理,测得样品的回收率达 80.4%~93.6%之间。

按 3 倍信噪比(S/N)计算最小检出限量,其中,联苯菊酯、甲氰菊酯、氟氯氰菊酯的检出限为 0.01mg/kg,氯氰菊酯的检出限为 0.04mg/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。另在深圳超市中购买普洱茶、铁观音、绿茶、乌龙茶等 35 份样品进行检测,其中有 4 份样品检出含有联苯菊酯,检出品种为铁观音和乌龙茶,检出率为 11.4%,含量在 0.22~0.46mg/kg 之间,其它几种项目均未检出。

参考文献:

[1] 吴婷,丁安伟,张丽,等.中药中有机氯、菊酯类农药残留的研究[J].南京中医药大学学报,2008,24(1):48~51.  
[2] 夏品华,张明时,王兴宁,等.气相色谱法检测中药材中拟除虫菊酯类农药残留[J].中国卫生检验杂志,2008,18(2):257~258.  
[3] 王成.气相色谱法测定蔬菜中杀菌剂和拟除虫菊酯类农药[J].中国卫生检验杂志,2008,18(2):287~288.

收稿日期:2009-08-31 编辑:吴中菲

[疾病监控]

胶体金法应用于外环境标本中霍乱弧菌的检测

王琼妹,周登仁,徐海英,黄海,叶桦

**摘要:**目的 应用胶体金免疫快速检测法,快速检测外环境标本中的霍乱弧菌。方法 利用胶体金快速检测法和分离培养法对外环境标本中的霍乱弧菌同时进行检测。结果 海水、生活污水、海产品、水产品共检测 738 份,两种方法阳性数均为 2 份,符合率为 100%。结论 在外环境标本霍乱弧菌的日常监测中,胶体金法可用于快速筛查,提供快速筛查报告,并辅以培养法完成霍乱弧菌的确诊,是可行的。

**关键词:** 胶体金; 外环境标本; 霍乱弧菌

中图分类号: R516.5 文献标识码: B 文章编号: 1009-9727(2010)11-1374-02

Rapid detection of *Vibrio cholerae* in outer environment by colloidal gold method. WANG Qiong-mei, ZHOU Deng-ren, XU Hai-ying et al. (Haikou Municipal Center for Disease Control and Prevention, Haikou 570102, Hainan P. R. China)