

毛细管气相色谱法同时测定苹果 梨中氯氰菊酯 联苯菊酯和氟氯氰菊酯的残留量

买光熙，刘潇威，翟广书，陈 勇，刘长武

(农业部环境保护科研监测所，天津 300191)

摘 要: 利用乙腈提取、氧化铝和弗罗里硅土填料净化的前处理方法，研究了采用毛细管气相色谱同时测定苹果、梨中氯氰菊酯、联苯菊酯和氟氯氰菊酯残留量的方法。结果表明，用 20mL 10% 丙酮/石油醚作为淋洗液，0.5 mg · L⁻¹ 水平时苹果、梨在两种填料的回收率都在 90%—120% 之间；在 0.05 mg · L⁻¹ 水平时，苹果、梨在弗罗里硅土柱上，3 种菊酯都达到了 90%—110% 的满意结果；而在氧化铝柱上，只有联苯菊酯和氟氯氰菊酯达到 90%—110% 的结果，氯氰菊酯只达到 64.8% 和 61.5% 的结果。综合考虑，利用弗罗里硅土柱对这 3 种菊酯的净化效果较好，高低浓度均符合农药残留分析的要求。

关键词: 毛细管气相色谱；氯氰菊酯；联苯菊酯；氟氯氰菊酯；残留量

中图分类号: X839.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2002)03 – 0260 – 03

Simultaneous Determination of Residues of Cypermethrin, Bifenthrin and Cyfluthrin in Apple and Pear by Capillary Gas Chromatography

MAI Guang-xi, LIU Xiao-wei, ZHAI Guang-shu, CHEN Yong, LIU Chang-wu

Abstract: A rapid method for determination of residues of cypermethrin, bifenthrin and cyfluthrin in apple and pear by capillary gas chromatography was developed. The sample was extracted with acetonitrile and cleaned – up with Florisil column and alumina column, respectively, with acetone/petroleum ether (9: 1, v/v) as the effluent in this experiment. In both columns, the recoveries of the pesticides from apple and pear fortified samples were between 90% and 120% at 0.5 mg · L⁻¹ level. While at 0.05 mg · L⁻¹ level, the recoveries of bifenthrin, cyfluthrin and cypermethrin in apple and pear from Florisil column obtained 90%—110%. However, only the recoveries for bifenthrin and cyfluthrin were quantitative for alumina column, that of cypermethrin was just in a range of 64.8% to 61.5%.

Keywords: capillary gas chromatography; cypermethrin; bifenthrin; cyfluthrin; residue

氯氰菊酯 (Cypermethrin)、联苯菊酯 (Bifenthrin) 和氟氯氰菊酯 (Cyfluthrin) 是 20 世纪 80 年代初开始研究并使用的农药，主要应用于水果、蔬菜、棉花和粮食作物上。虽然它们是高效、低毒、低残留农药，但它们的应用对生态环境也产生了一定的影响。联合国粮农组织和世界卫生组织 (FAO/WHO) 已对它们在苹果、梨上的残留作出了严格的限量^[1]。

到现在为止，我国还没有统一的测定苹果、梨中这三种菊酯的方法，即使有相关的食品中的测定方法^[2,3]，也是费时、费溶剂的传统方法。我们在实验的基础上，利用氧化铝和弗罗里硅土填料的净化柱进行前

处理，并对它们的净化效果进行比较，总结出一个切实可行的测定方法。

1 仪器和试剂

(1) HP – 6890 气相色谱仪 (ECD 电子捕获检测器, HP – 7683 自动进样器, 工作站控制)。

(2) DS – 200 高速组织捣碎机 (江苏江阴科研器械厂)。

(3) 氮吹仪 (Organomation Associates. Jnc, 美国产)。

(4) XW – 80A 旋涡混合器，上海医科大学仪器厂。

(5) 试剂 (除注明外，均为分析纯)：石油醚 (60℃—90℃ 重蒸)，；乙腈；丙酮 (重蒸)；中性氧化铝 (柱层

收稿日期: 2001 – 05 – 24

作者简介: 买光熙 (1953—)，女，现为农业部环境保护监测总站实验师。

析级),550 ℃活化 4 h,用前 140 ℃烘 1 h,以 4%的水脱活;无水硫酸钠,450 ℃灼烧 4 h,在马弗炉中冷却至 100 ℃左右时,趁热转移到干燥器中冷却至室温贮存备用;氯化钠,140 ℃烘 4 h;脱脂棉,经正己烷洗涤后,干燥备用;弗罗里硅土(柱层析级),在 650 ℃活化 1—3 h,用前 140 ℃烘 1 h,以 5%水脱活。

(6) 标准物质:氯氰菊酯(Chemservice 公司提供,美国);联苯菊酯(Chemservice 公司提供,美国);氟氯氰菊酯(Chemservice 公司提供,美国)。

(7) 标准工作溶液的配制:利用配制好的 1 000 mg · L⁻¹ 的储备液,根据需要逐级稀释,配成工作应用液。

(8) 色谱条件:载气:N₂(纯度 99.999%),平均线速度为 38 cm · s⁻¹;不分流模式进样,进样体积 1 μL,以外标法定量;进样口温度 240 ℃;ECD 电子捕获检测器温度 320 ℃,辅气 N₂ 流速 60 mL · min⁻¹;毛细管柱:HP-5(5% Phenyl Methyl Siloxane, 30.0m × 530 μm × 1.5 μm), N₂ 流速 4.0 mL · min⁻¹, 压力 29.7kPa;炉温进行程序升温:初温 150 ℃,以 25℃ · min⁻¹ 升温至 290 ℃,在此温度保持 10 min,总运行时间为 15.6 min。

2 实验步骤

2.1 提取

在烧杯中称量 20.0 g 经初步粉碎的样品(加标浓度为 0.5 mg · L⁻¹、0.05 mg · L⁻¹ 两水平),用 40 mL 乙腈将样品冲洗到高速组织捣碎机中,在高速组织捣碎机中粉碎 1 min,然后通过滤纸过滤到放有 5—6 gNaCl 具塞量筒中,振荡 1 min,静置 5 min,分层,取上层有机相 10 mL 于试管中,用氮吹仪吹近干。加 5 mL 淋洗液溶解残留物,准备过层析柱净化。

2.2 净化

本实验采用两种填料(中性氧化铝和弗罗里硅土)的柱子对净化效果作对比实验,层析柱的条件如下:氧化铝柱(内径 1 cm,下层填少量脱脂棉,然后依次放 1 cm 无水硫酸钠,3 cm 层析用中性氧化铝,1 cm 无水硫酸钠);弗罗里硅土柱(内径 1 cm,下层填少量

脱脂棉,然后依次放 1 cm 无水硫酸钠,5 g 层析用弗罗里硅土,1 cm 无水硫酸钠)。净化时先用 10 mL 淋洗液条件化柱子,等条件化淋洗液的上层剩少许时,弃去流出液;加入样品,用干净烧杯接淋洗液,再用固定体积每次 5 mL 淋洗液淋洗样品进行净化,净化后样品用氮吹仪吹小于 5 mL,用正己烷定容至 5 mL 后进气相色谱测定。

3 结果与讨论

3.1 淋洗液比例的确定

在上述实验步骤条件下,利用标准样品直接过柱对淋洗液的配比进行了实验,淋洗液氧化铝柱选用丙酮和石油醚,弗罗里硅土柱选用丙酮/石油醚和乙酸乙酯/石油醚。这三种菊酯在苹果、梨上的色谱图见图 1,实验结果见表 1 和表 2。

由表 1、表 2 可以看出,利用含 10% 丙酮的石油醚对氧化铝柱和弗罗里硅土柱的淋洗回收率较高;而 100% 石油醚对氧化铝柱的淋洗回收率只有 24.6%,这是由于氯氰菊酯具有弱极性,加入一定量的丙酮调节石油醚的极性有利于提高氯氰菊酯的淋洗效率;在弗罗里硅土柱上,由于弗罗里硅土的吸附性比氧化铝

图 1 苹果、梨添加实验中联苯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯的色谱图
1. 联苯菊酯,8.525 min; 2. 氟氯氰菊酯,12.187 min;
3、4、5 为氯氰菊酯(异构体),12.539、12.682、12.927 min

表 1 氧化铝柱(1 mg · L⁻¹ 水平氯氰菊酯进行实验)

Table 1 Recovery test for fortified cypermethrin from alumina column at level of 1 mg · L ⁻¹					
丙酮:石油醚/%	5:95	5:95	10:90	10:90	0:100
淋洗液体积/mL	20	40	20	40	40
回收率/%	84.0	82.8	89.3	86.0	24.6

表 2 弗罗里硅土柱(0.05 mg · L⁻¹ 水平氯氰菊酯、联苯菊酯、氟氯氰菊酯混合样进行实验)

Table 2 Recovery test for fortified mixture of cypermethrin, bifenthrin and cyfluthrin from Florisil column at level of 0.05 mg · L ⁻¹						
淋洗液	5 乙酸乙酯:95 石油醚		5 丙酮:95 石油醚		10 丙酮:90 石油醚	
	20 mL	40 mL	20 mL	40 mL	20 mL	40 mL
氯氰菊酯回收率/%	84.2	91.4	81.0	83.7	91.1	94.9
联苯菊酯回收率/%	95.5	88.0	88.5	87.6	95.5	92.1
氟氯氰菊酯回收率/%	74.2	86.2	85.3	85.0	104.6	93.1

低,因此在弗罗里硅土柱上净化的回收率比氧化铝柱的回收率高,说明弗罗里硅土更适合对氯氰菊酯的净化。淋洗液体积对回收率也有影响,分别用 20、40 mL 淋洗液进行了实验,结果表明,20 mL 和 40 mL 的淋洗效果相近,而 20 mL 可以节省一半的溶剂,因此我们就选 20 mL 作为淋洗液的用量。最后确定用 20 mL 10% 丙酮/石油醚进行苹果、梨的添加回收率实验。

3.2 苹果、梨的添加回收率实验

在苹果、梨的添加回收率实验中,做了 0.5 mg ·

L⁻¹ 和 0.05 mg · L⁻¹ 两个水平各 6 个平行样,结果如表 3、表 4。

由表 3 和表 4 可以看出,对于 0.5 mg · L⁻¹ 水平的添加浓度,两种填料的净化柱对氯氰菊酯、联苯菊酯和氟氯氰菊酯的平均回收率都在 90%—120% 之间,变异系数都在 10% 之内,符合农药残留分析方法的要求。相比来说,弗罗里硅土填料比氧化铝效果更好一些,因为氧化铝柱对氟氯氰菊酯在苹果上的部分回收率超过 120%,而且在梨上的回收率结果好于苹

表 3 0.5 mg · L⁻¹、0.05 mg · L⁻¹ 添加水平回收率实验(氧化铝柱)

Table 3 Recoveries of pesticides fortified from alumina column at 0.5 and 0.05 mg · L⁻¹ levels

样品号	苹果回收率/%						梨回收率/%					
	联苯菊酯		氟氯氰菊酯		氯氰菊酯		联苯菊酯		氟氯氰菊酯		氯氰菊酯	
	0.5	0.05	0.5	0.05	0.5	0.05	0.5	0.05	0.5	0.05	0.5	0.05
	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹
1	97.8	116.6	122.0	108.2	99.4	76.2	104.0	100.8	106.0	110.8	107.4	70.0
2	97.8	116.4	122.0	114.6	105.2	69.0	114.0	103.2	105.8	116.8	107.8	53.4
3	97.2	109.6	121.4	119.2	109.2	63.2	114.4	108.6	108.2	115.2	111.8	59.0
4	97.4	105.2	121.4	114.6	114.0	64.0	104.0	106.2	98.2	93.6	101.4	58.6
5	101.8	107.8	116	105.7	109.6	57.2	100.2	102.0	102.1	93.0	105.6	65.2
6	99.4	112.3	116	108.6	101.0	59.0	98.5	97.8	99.7	111.6	100.7	62.7
平均	98.6	111.3	119.8	111.8	106.4	64.8	105.9	103.1	103.3	106.8	105.8	61.5
变异系数/%	1.79	3.80	2.49	4.18	5.24	9.81	6.44	3.42	3.82	9.16	3.97	8.60

表 4 0.5mg · L⁻¹、0.05 mg · L⁻¹ 添加水平回收率实验(弗罗里硅土柱)

Table 4 Recoveries of pesticides fortified from Florisil column at 0.5 and 0.05 mg · L⁻¹ levels

样品号	苹果回收率/%						梨回收率/%					
	联苯菊酯		氟氯氰菊酯		氯氰菊酯		联苯菊酯		氟氯氰菊酯		氯氰菊酯	
	0.5	0.05	0.5	0.05	0.5	0.05	0.5	0.05	0.5	0.05	0.5	0.05
	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹	mg · L ⁻¹
1	98.2	100.2	92.0	96.4	98.6	99.2	105.3	89.6	101.8	92.0	104.7	102.8
2	92.9	102.4	100.3	89.2	102.2	100.2	108.2	91.0	98.8	90.0	100.1	102.2
3	97.2	104.2	105.4	106.6	99.8	98.0	96.4	90.4	98.2	92.8	96.0	101.8
4	105.3	110.4	103.9	91.4	105.0	110.0	94.0	93.4	96.9	95.2	91.8	103.2
5	102.1	94.0	111.0	95.2	101.6	93.0	101.6	100	102.8	99.6	106.5	102.2
6	107.8	91.4	106.0	99.2	108.7	92.4	98.8	90	97.9	89.4	101.5	106.2
平均	100.6	100.4	103.1	97.0	102.7	98.8	100.7	92.4	99.4	93.2	100.1	103.1
变异系数/%	5.02	6.90	5.71	5.58	3.28	6.45	4.88	3.91	2.16	4.05	4.99	1.57

果。联苯菊酯和氯氰菊酯在两种填料柱上都取得了较好的效果。但对于 0.05 mg · L⁻¹ 水平的氯氰菊酯、联苯菊酯和氟氯氰菊酯的回收率实验中,氧化铝柱和弗罗里硅土柱对回收率的影响较大,特别是对氯氰菊酯,在氧化铝柱上苹果和梨的回收率分别是 64.8% 和 61.5%,达不到农残检测的要求;而在弗罗里硅土柱上,苹果和梨的回收率分别是 98.8% 和 103.1%,达到了很满意的结果,这可能是因为氧化铝对氯氰菊酯的吸附能力较强,使一部分氯氰菊酯难以洗脱,在

0.5 mg · L⁻¹ 时吸附部分所占的比例较小,因此对总的回收率影响不大;在较低的 0.05 mg · L⁻¹ 水平时吸附部分所占的比例较大,已经严重影响了实验的回收率。对于联苯菊酯和氟氯氰菊酯的回收率实验中,苹果在氧化铝柱和弗罗里硅土柱的平均回收率分别为 111.3%、111.8% 和 100.4%、97.0%;梨在氧化铝柱和弗罗里硅土柱的平均回收率分别为 103.8%、106.1% 和 92.4%、93.2%;都达到了比较满意的结果。所有的变异系数都在 10% 之内,大部分在 5% 以

下,说明此方法的精密度较好,前处理和仪器条件都比较稳定。

3.3 本方法的最低检出浓度

本方法的最低检出浓度联苯菊酯、氟氯氰菊酯和氯氰菊酯分别为 0.002 2、0.001 9、0.005 0 mg · kg⁻¹。

4 结论

本实验对淋洗液选择的配比和淋洗液的用量进行了研究,得出了利用含 10% 丙酮的石油醚的淋洗液的结果。对一个样品,整个过程所用溶剂 70 mL 左右,远远少于传统方法所用溶剂 250—300 mL,这样也节约了测定费用。对于较高浓度(0.5 mg · L⁻¹)的这三种菊酯的残留量,利用氧化铝柱和弗罗里硅土柱

都能达到较好的结果,根据具体条件选择两者之一都是实际可行的;但对于低浓度水平(0.05 mg · L⁻¹)时,由于氧化铝柱的回收率较低,因此,应该用弗罗里硅土柱,此方法可以达到节约经费、快速、准确可靠的结果。

参考文献:

[1] FAO/WHO, CAC/PR3 - 1985, Guide to codes Recommendations Concerning Pesticide Residess. Food and Agriculture Organization of the United Nations World Health Organization. Rome 109 (1985).
[2] GB/T 14929. 4—94, 食品中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯残留量的测定方法[S].
[3] 庞国芳, 等. 填充柱气相色谱法同时测定水果、蔬菜和粮谷中 10 种拟除虫菊酯的残留量[J]. 现代商检科技, 1995, 5(1): 1 - 7.