

气相色谱法测定茶叶及土壤中的高效氯氟氰菊酯残留量

陈玲珑¹, 陈九星^{2*}, 马 铭¹, 陈力华², 杨 辉³, 张贵群⁴

(1. 湖南师范大学化学化工学院, 湖南 长沙 410081 ;

2. 湖南化工研究院 国家农药创制工程技术研究中心, 湖南 长沙 410007 ;

3. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083 ; 4. 广西大学农学院, 广西 南宁 530004)

摘要 :建立了气相色谱测定茶叶及土壤中高效氯氟氰菊酯残留量的分析方法。茶叶和土壤样品用正己烷提取,毛细管柱分离,气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)检测。结果表明:在高效氯氟氰菊酯添加量为0.02~2.00 mg/kg范围内,高效氯氟氰菊酯在鲜茶叶和土壤中的平均添加回收率分别为89.0%~94.1%和89.8%~94.7%,相对标准偏差(RSD, $n=5$)分别为3.0%~4.9%和2.5%~4.2%,方法的最低检出限($S/N=3$)为0.002 mg/kg。采用该方法测定2.5%高效氯氟氰菊酯微乳剂在湖南长沙茶叶及土壤中的消解动态,其符合一级动力学消解模式,消解方程分别为 $Y=3.1996e^{-0.3394x}$ 和 $Y=0.1224e^{-0.1036x}$,相关系数分别为0.9956和0.9247。在茶叶中的半衰期为2.04 d,在土壤中的半衰期为6.69 d。该方法为湖南长沙地区茶叶种植科学合理地使用杀虫剂高效氯氟氰菊酯提供了依据。

关键词 :气相色谱法;高效氯氟氰菊酯;残留;茶叶;土壤

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2010)08-0817-04

Determination of lambda-cyhalothrin residue in tea and soil using gas chromatography

CHEN Linglong¹, CHEN Jiuxing^{2*}, MA Ming¹, CHEN Lihua², YANG Hui³, ZHANG Guiqun⁴

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China ;

2. Hunan Research Institute of Chemical Industry, National Engineering Research Center for Agrochemicals, Changsha 410007, China ; 3. College of Chemistry and Chemical

Engineering, Central South University, Changsha 410083, China ; 4. College

of Agriculture, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract : A gas chromatographic (GC) method was established for the determination of lambda-cyhalothrin residue in tea and soil. Tea and soil samples were extracted with hexane, separated by capillary column and determined by gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD). The average recoveries of lambda-cyhalothrin in tea and soil were 89.0% - 94.1% and 89.8% - 94.7% , respectively at the spiking levels of 0.02 to 2.00 mg/kg. The corresponding relative standard deviations (RSDs, $n=5$) were 3.0% - 4.9% and 2.5% - 4.2% , respectively. The limit of detection ($S/N=3$) was 0.002 mg/kg for lambda-cyhalothrin. The degradations of 2.5% lambda-cyhalothrin microemulsion in tea and soil in Changsha, Hunan were investigated and the degradation equations were $Y=3.1996e^{-0.3394x}$ and $Y=0.1224e^{-0.1036x}$ with the correlation coefficients of 0.9956 and 0.9247 , respectively. The half-lives of lambda-cyhalothrin in tea and soil were 2.04 days and 6.69 days , respectively.

Key words : gas chromatography (GC) ; lambda-cyhalothrin ; residue ; tea ; soil

高效氯氟氰菊酯,又名三氟氯氰菊酯、功夫^[1,2],是新一代拟除虫菊酯类杀虫剂,具有触杀、

胃毒作用,无内吸作用。其作用机制在于改变昆虫神经膜的通透性,使中毒昆虫过度兴奋、麻痹而死

* 通讯联系人:陈九星,研究员,从事农药残留分析。Tel:(0731)85959029, E-mail:cjx1964_1@163.com.

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 20875029)。

收稿日期:2010-05-13

亡。同时,其化学结构式中引入了 3 个氟原子,使杀虫谱更广、活性更高、药效迅速,并具有强烈的渗透作用,增强了耐雨水冲刷能力,是国内外应用最广的杀虫剂之一^[3]。但高效氯氟氰菊酯对鱼类、蜜蜂、蚕和蚯蚓都有剧毒,随着应用范围的扩大,不可避免地产生农药残留问题,不仅影响着人类健康和生态平衡,而且影响着国际农产品贸易。因此,高效氯氟氰菊酯的残留检测已引起人们的普遍重视。高效氯氟氰菊酯残留量的检测主要有气相色谱法(GC)^[2-9]、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[10]、高效液相色谱法(LC)^[11,12]和高效液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[13]。GC-MS 或 LC-MS/MS 法既可定性又能定量,是农药残留分析方法发展的趋势,但相应分析仪器价格的昂贵限制了该方法的广泛应用。气相色谱仪-电子捕获检测器(GC-ECD)是实验室常用的分析仪器,其检出限较低,能达到残留分析的要求,因此本实验选用该仪器系统进行高效氯氟氰菊酯农药的残留分析。

目前,采用 GC 测定高效氯氟氰菊酯在茶叶上的残留已有报道^[6-9],但有关 2.5% 高效氯氟氰菊酯微乳剂在茶叶和土壤中的降解动态研究还未见报道。农药的微乳剂由于乳状液的粒子超微细,对植物和昆虫细胞有良好的渗透性,吸收率高,不用或少用有机溶剂,环境污染小,对生产者和使用者的毒害大为减轻等优点而被广泛采用。我们通过对 2.5% 高效氯氟氰菊酯微乳剂在湖南长沙茶叶及土壤中残留消解动态的研究,建立了提取步骤简单、净化过程快速、检测高效的分析方法,方法的最低检出限为 0.002 mg/kg,远远小于欧盟制定的高效氯氟氰菊酯在茶叶中的最高允许残留限量(MRL)(1 mg/kg),为湖南长沙地区茶叶种植科学合理地使用杀虫剂高效氯氟氰菊酯提供了依据。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

GC-2010 型气相色谱仪、AOC-20i+s 型自动进样器(日本岛津公司),RE-52A 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂),HY-B1 型回旋振荡器(江苏省金坛市医疗仪器厂),MIKRO 22R 台式冷冻离心机(德国赫提驰公司),KQ3200 超声仪(昆山市超声仪器有限公司)。

高效氯氟氰菊酯标准品(纯度 99.0%);正己烷、异辛烷、二氯甲烷、三氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯(分析纯);无水硫酸钠(650 °C 灼烧 4 h,用前于 130 °C 下烘 5 h,储存于干燥器内备用)、弗罗里硅土

(650 °C 灼烧 3 h,用前于 130 °C 下烘 5 h,储存于干燥器内备用)、粉末活性炭(用前于 105 °C 下烘 4 h,储存于干燥器内备用)。

1.2 实验方法

1.2.1 田间处理及样品制备

田间处理:在茶树有新梢时,以 2.5% 高效氯氟氰菊酯微乳剂兑水均匀喷洒在供试茶地试验区的茶树作物上,同时设置空白对照试验区。施药剂量为推荐剂量(20 g 制剂/亩)的 2 倍剂量(40 g 制剂/亩)。待喷雾滴挥干后分别于 1 h 和 1、2、3、5、7、14、21、28 d 同步采集茶叶和土壤样品。

茶叶样品:以多点取样法取样,采样量不少于 1 kg,混匀、缩分后,取不少于 500 g 于灭菌聚乙烯塑料袋中密封,在 -18 °C 冰箱中保存待测。

土壤样品:土壤采样深度为 0~10 cm,10~15 点/试验区,去掉植物根系、石块等非土壤部分,混匀、过 1 mm 孔径筛,缩分混匀后按四分法留下不少于 500 g 的样品,于灭菌聚乙烯塑料袋中密封后,在 -18 °C 冰箱中保存待测。

1.2.2 样品的提取与净化

土壤样品:准确称取过 1 mm 孔径筛的土壤样品 10 g 置于 100 mL 的具塞锥形瓶中,加入正己烷 30 mL,于振荡器上振荡(频率为 180 r/min)提取 20 min,以布氏漏斗抽滤,用约 30 mL 正己烷分 3 次洗涤滤渣及锥形瓶,合并滤液并经无水硫酸钠干燥后,收集于 100 mL 圆底烧瓶中。于 45 °C 水浴真空旋转蒸发至近干,冷却后用异辛烷溶解并定容至 2.00 mL 后,离心沉淀,上清液供 GC 检测。

鲜茶叶样品:取已经捣碎的鲜叶 10 g 置于 100 mL 的具塞锥形瓶中,加入正己烷 50 mL,于振荡器上振荡(频率为 180 r/min)提取 20 min,以布氏漏斗抽滤,用约 30 mL 正己烷分 3 次洗涤滤渣及锥形瓶,合并滤液并经无水硫酸钠干燥后,收集于 250 mL 圆底烧瓶中,于 45 °C 水浴真空旋转蒸发至近干,待柱色谱净化。

净化柱:200 mm×25 mm 玻璃柱。柱填充物:由下至上依次加入 8.0 g 无水硫酸钠、5.0 g 弗罗里硅土和 0.10 g 粉末活性炭混合物、8.0 g 无水硫酸钠,干法装柱。

净化柱的洗脱:用 15 mL 预淋洗液(正己烷)湿润柱,以 2.0 mL 正己烷上样,用 40 mL(10 mL×4)淋洗液(正己烷-丙酮(9:1,v/v))洗脱并收集洗脱液,于 45 °C 水浴真空旋转蒸发至近干,冷却后用异辛烷定容至 2.00 mL,待 GC 检测。

1.2.3 GC 检测条件

色谱柱:HP-1 毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm);汽化温度:290 °C;检测温度:290 °C;柱温升温程序:220 °C(保持 10 min),以 25 °C/min 升至 290 °C(保持 5 min);载气(高纯氮)流量:1.5 mL/min;吹扫气流量:3 mL/min;尾气流量:30 mL/min;ECD 电流:1 nA;进样量:1 μL;分流比:8:1。采用外标法定量,计算时,标样和样品均以两个异构体的峰面积之和进行计算(检测前测定土壤中水分含量,土壤中残留量结果均以干土计)。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

参照国家标准方法(GB/T 19648-2006)^[14]的色谱条件,结合本实验的情况,选择了 1.2.3 节的色谱条件,并比较了不同的色谱柱起始温度对分离的影响。当色谱柱起始温度设为 260 °C 时,高效氯氟氰菊酯的保留时间约为 3.3 min,但和相邻的杂质峰分离不完全,异构体也未分离;当色谱柱起始温度分别设为 240 °C、230 °C 时,均未达到理想的色谱分离;当色谱柱起始温度设为 220 °C 时,高效氯氟氰菊酯的两个异构体的保留时间分别为 8.8 min 和 9.4 min,能满足快速测定的要求,且目标物与其他共存杂质分离较好,故选择 220 °C 为色谱柱程序升温的起始温度。

2.2 提取溶剂的选择

高效氯氟氰菊酯易溶于有机溶剂,在丙酮、乙酸乙酯、甲醇、正己烷、甲苯中的溶解度(20 °C 左右)均大于 500 mg/L。根据相似相溶原理,实验中采用几种不同的溶剂分别作为茶叶及土壤中高效氯氟氰菊酯的提取剂。结果发现:以丙酮作提取剂,高效氯氟氰菊酯的回收率可高达 94%,但同时也提取出较多的色素等杂质,对下一步的净化和分离造成较大的麻烦;以乙酸乙酯作提取剂,提取回收率不高(仅为 58%),且杂质峰很多;二氯甲烷在液-液分配萃取中是一种良好的萃取剂,但用二氯甲烷提取土壤和茶叶中的高效氯氟氰菊酯,其回收率仅为 75%;而采用正己烷和异辛烷作为提取剂,提取回收率均可达 95%,且容易过滤和浓缩,使用方便,净化过程简单。因正己烷和异辛烷的提取效果没有明显的差别,但正己烷比异辛烷价格便宜,故本文选用正己烷作为提取剂。

2.3 净化方法的选择

测定茶叶中的农药残留时,茶叶中的色素等杂

质会干扰气相色谱对待测组分的分离和测定,因而在测定前要经过净化步骤。常见的净化方法有液-液分配法、硫酸磺化法、凝胶渗透色谱法以及柱色谱法等^[15]。

其中,液-液分配法和柱色谱法是农残分析中最普遍采用的两种净化方法。本实验采用柱色谱净化法。参照文献[8,9]选用弗罗里硅土为吸附剂,考虑到新鲜茶叶中色素较多,添加少量的活性炭作为混合吸附剂。通过实验比较,选择以 5.0 g 弗罗里硅土和 0.10 g 活性炭混合物作为吸附剂。

实验比较了 3 种不同淋洗溶剂对上述色谱柱中添加的高效氯氟氰菊酯的洗脱效果。结果发现:以正己烷作洗脱剂,每次 10 mL,洗脱 6 次,高效氯氟氰菊酯洗脱率仅为 69%;以正己烷-丙酮(8:2, v/v)作洗脱剂,每次 10 mL,洗脱 3 次,高效氯氟氰菊酯洗脱率达 92%,但洗脱下来的杂质较多,干扰目标峰的测定;以正己烷-丙酮(9:1, v/v)作洗脱剂,每次 10 mL,洗脱 4 次,高效氯氟氰菊酯洗脱率达 93%,且洗脱下来的杂质较少,不干扰目标峰的测定。因此选择正己烷-丙酮(9:1, v/v)为洗脱剂。

2.4 线性关系和检出限

用异辛烷将高效氯氟氰菊酯标准品(纯度 99.0%)配制成 5 种不同质量浓度(0.01、0.10、1.00、5.00、10.00 mg/L)的标准溶液,按 1.2.3 节所述色谱条件进行测定,以峰面积 A 对进样的质量浓度 C (mg/L)作标准曲线,得到的标准曲线方程为 $A = 1433577C + 2332$ ($r = 0.9999$)。

配制足够低浓度的实际样品进行测定,当信噪比(S/N)为 3 时,确定高效氯氟氰菊酯在鲜叶和土壤中的最低检出限为 0.002 mg/kg。

2.5 准确度和精密度

准确度和精密度用添加回收率和相对标准偏差(RSD)来表示。分别称取鲜叶和土壤空白样品,添加高效氯氟氰菊酯标准品,分别做 5 个添加水平(0.02、0.05、0.20、1.00、2.00 mg/kg)的样品,按 1.2 节所述方法经提取、净化和 GC-ECD 测定,每个加标水平重复测定 5 次,计算添加回收率。回收率数据见表 1。结果表明,在 0.02 ~ 2.00 mg/kg 添加水平范围内,高效氯氟氰菊酯在鲜茶叶和土壤中的平均添加回收率分别为 89.0% ~ 94.1% 和 89.8% ~ 94.7%,RSD($n = 5$)分别为 3.0% ~ 4.9% 和 2.5% ~ 4.2%,方法满足残留测定实验的基本要求。高效氯氟氰菊酯标准样品及各样品的典型色谱图如图 1 所示。

表 1 高效氯氟氰菊酯在新鲜茶叶和土壤中的添加回收率($n=5$)Table 1 Recoveries and relative standard deviations (RSD) of lambda-cyhalothrin spiked in a tea and soil ($n=5$)

Added/ (mg/kg)	Fresh tea		Soil	
	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
0.02	89.0	3.0	89.8	3.7
0.05	90.2	3.9	90.2	2.5
0.20	90.7	3.8	93.3	2.8
1.00	92.3	4.8	93.9	3.1
2.00	94.1	4.9	94.7	4.2

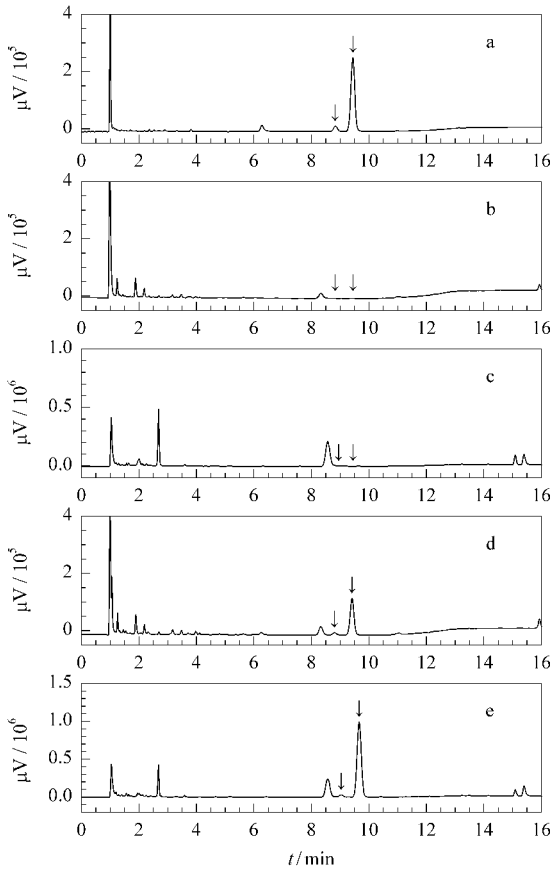


图 1 高效氯氟氰菊酯标准样品及实际样品的典型气相色谱图

Fig. 1 Chromatograms of standard solution, blank and spiked samples

a. standard solution ; b. blank soil ; c. blank tea ; d. spiked blank soil ; e. spiked blank tea.

2.6 高效氯氟氰菊酯微乳剂在茶叶及土壤中的消解动态

按照 1.2 节所述条件测定了 2.5% 高效氯氟氰菊酯微乳剂在湖南长沙茶叶及土壤中的残留消解动态。施药后 1 h ~ 28 d 进行采样分析,对检测结果进行回归处理。结果表明:消解动态符合一级动力学消解模式,茶叶及土壤中的消解方程分别为 $Y = 3.1996e^{-0.3394x}$ 和 $Y = 0.1224e^{-0.1036x}$, 相关系数分别为 0.995 6 和 0.924 7; 高效氯氟氰菊酯在茶叶中的半衰期为 2.04 d, 在土壤中的半衰期为 6.69 d。高

效氯氟氰菊酯在茶叶中的降解比土壤中快,原因可能有以下几个方面:一是茶叶生长的稀释作用;二是土壤本身对农药有吸附作用且土壤深处日光照射不到;三是茶叶上的农药更易受天气影响而导致部分流失。

3 结语

研究并建立了气相色谱测定新鲜茶叶及其土壤中高效氯氟氰菊酯残留的分析方法。该方法具有操作简便易行、准确度和灵敏度较高的特点。利用所建立的残留分析方法,测定了 2.5% 高效氯氟氰菊酯微乳剂在湖南长沙茶叶及土壤中的消解动态,其消解动态均符合一级动力学消解模式。该方法为湖南长沙地区茶叶种植科学合理地使用杀虫剂高效氯氟氰菊酯提供了依据。

参考文献:

- [1] Zhang X N, Li X, Tian J G, et al. Modern Agrochemicals (张湘宁, 李翔, 田建刚, 等. 现代农药), 2008, 7(4): 14
- [2] Li K M, Qin W Q, Li X L, et al. Chinese Agricultural Science Bulletin (李科明, 覃伟权, 李修炼, 等. 中国农学通报), 2008, 24(7): 81
- [3] Liang J, Li H F, Liu J, et al. Journal of Fruit Science (梁俊, 李海飞, 刘静, 等. 果树学报), 2008, 25(5): 661
- [4] Huang S Z, Li Z X, Ling L Y. Agro-Environmental Protection (黄土忠, 李治祥, 凌联银. 农业环境保护), 1996, 15(5): 225
- [5] Li H F, Liang J, Zhao Z Y. Acta Agriculturae Boreali-Occidentalis Sinica (李海飞, 梁俊, 赵政阳. 西北农业学报), 2006, 15(5): 136
- [6] Seenivasan S, Muraleedharan N N. Food Chem Toxicol, 2009, 47: 502
- [7] Lou Z Y, Chen Z M, Luo F J, et al. Chinese Journal of Chromatography (楼正云, 陈宗懋, 罗逢健, 等. 色谱), 2008, 26(5): 568
- [8] Yi J, Li Y C, Gong Z B, et al. Journal of Xiamen University: Natural Science (易军, 李云春, 弓振斌, 等. 厦门大学学报: 自然科学版), 2002, 41(3): 334
- [9] Ding H Y, Bao X X, Zheng Z Q. Journal of Instrumental Analysis (丁慧瑛, 鲍晓霞, 郑自强. 分析测试学报), 2000, 19(6): 31.
- [10] Yang C L, Wei C. Journal of Instrumental Analysis (杨春雷, 韦超. 分析测试学报), 2005, 24(Suppl): 210
- [11] Wan H J, Qian X X. Pesticide Science and Administration (万宏剑, 钱晓晓. 农药科学与管理), 2007, 25(4): 8
- [12] Lin Z A, Gong Q Y, Lin X C. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory (林子俺, 龚巧燕, 林旭聪. 光谱实验室), 2007, 24(4): 675
- [13] Xia X X, Pan J. Environmental Chemistry (夏潇潇, 潘见. 环境化学), 2008, 27(4): 535
- [14] GB/T 19648- 2006
- [15] Wang Z S, Liu L H, Shao Z Z, et al. Chemical Industry and Engineering Progress (王兆守, 刘丽花, 邵宗泽, 等. 化工进展), 2008, 27(9): 1370