

# 气相色谱-质谱法测定茶叶中的噻嗪酮残留量

邹伟 林丽辉 王根芳 张志刚 周昱

(厦门出入境检验检疫局技术中心 361012)

**摘要** 建立了气相色谱-质谱法测定茶叶中噻嗪酮残留量的方法。茶叶中残留的噻嗪酮用丙酮-正己烷混合溶剂(1:1)提取,提取液经 Envi-Carb 活性碳柱和 LC-Alumina N 中性氧化铝柱净化,浓缩定容后,直接用气相色谱-质谱进行分析和确证,外标法定量。以 HP-5MS(30 m × 0.25 mm i. d., 0.25 μm)石英毛细管柱为分离柱,噻嗪酮的分离效果良好。方法的线性范围为 0.01 ~ 1.00 μg/mL,检出限为 0.01 mg/kg,回收率为 81.6% ~ 97.2%,相对标准偏差为 3.36% ~ 5.78%。质谱监测离子选  $m/z$  为 105、140、172、305 amu,其强度比约为 41:13:29:17。样品前处理采用微量化学技术。

**关键词** 气相色谱-质谱法 噻嗪酮 茶叶 微量化学法

噻嗪酮(buprofezin)又称优乐得,是一种能抑制昆虫生长发育的新型选择性低毒杀虫剂,触杀作用强,也有胃毒作用,药效期长达 30 天以上<sup>[1]</sup>。

茶叶是我国重要的传统出口商品之一,出口量居世界第二位,约占我国茶叶生产总量的三分之一。近年来,欧盟对茶叶中农药的残留限量提出越来越高的要求,其中,德国联邦法规中规定噻嗪酮的残留限量为 0.02 mg/kg。因此,建立和完善茶叶中噻嗪酮残留量的检测方法很有必要。商品化混合农药中噻嗪酮有效成分的分析,多采用液相色谱法和气相色谱法等检测<sup>[2~4]</sup>,而有关噻嗪酮残留量检测的报道甚少。陈才俊等采用填充柱,GC-FPD-S 法检测茶叶中残留的噻嗪酮<sup>[5]</sup>,但该方法不能对噻嗪酮进行确证且色谱峰形较差。笔者建立了茶叶中噻嗪酮残留量的气相色谱-质谱(GC-MS)分析及确证方法,样品前处理采用微量化学技术,方法简便、快速、灵敏,检出限达 0.01 mg/kg,并具有良好的回收率和精密度。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

气相色谱仪:HP5890 II GC 型,美国 Hewlett-Packard 公司;

质谱检测器:HP5971A MSD 型,美国 Hewlett-Packard 公司;

石英毛细管色谱柱:HP-5MS 型,30 m × 0.25 mm i. d., 0.25 μm,美国 Hewlett-Packard 公司;

Envi-Carb 活性碳柱及 LC-Alumina N 中性氧化铝柱:美国 Supelco 公司;

电动粉碎机:CYCLOTEC1093 型,瑞典 Tecator 公司;

旋涡混合器:XW-80 型,上海第一医学院仪器厂;

低速离心机:LDZ5-2 型,北京医用离心机厂;

微量注射器:10 μL,上海医用激光仪器厂;

正己烷及丙酮:均为分析纯,重蒸;

噻嗪酮标准储备溶液:100 μg/mL。称取 0.0100 g 噻嗪酮标准品(纯度≥99.0%,中国商检研究所),用丙酮溶解并稀释至 100 mL。根据需要,再用正己烷稀释成适用浓度的标准工作溶液;

茶叶:分别产于湖南和英国;

实验用水为蒸馏水。

### 1.2 GC-MS 条件

进样口温度:280°C;色谱柱升温程序:70°C (1 min)  $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  280°C (20 min);GC-MS 接口温度:280°C;电离方式:EI;电离能量:70 eV;电子倍增器电压(EMV):自动调谐电压再加 200 V;载气:氦气,纯度≥99.995%;载气流速:0.8 mL/min;进样量:2 μL;进样方式:不分流进样,0.75 min 后开阀;分流比:10:1;溶剂延迟时间:5 min;监测离子: $m/z$  为 105、140、172 及 305 amu 的四种离子;标准工作溶液和样品溶液等体积交叉进样,外标法定量。

### 1.3 实验方法

将茶叶样品用电动粉碎机粉碎,称取 1.00 g,置于离心管中,加 3 mL 蒸馏水,浸泡约 1 h。加 2 mL 丙酮-正己烷混合液(1:1),在旋涡混合器上混合 2 min,混匀,置于低速离心机中,以 3 000 r/min 离心 3 min,吸取上层正己烷提取液,置于 20 mL K-D 瓶中。再分别用 2 mL 和 1 mL 丙酮-正己烷混合液

(1:1) 对样品残留物各提取一次, 合并提取液。用 3 mL 丙酮预淋洗活性碳柱和中性氧化铝柱, 保持滴速 1~2 滴/s。将正己烷提取液依次过活性碳柱和中性氧化铝柱, 收集提取液, 再用 3 mL 丙酮 - 己烷混合液(1:2)淋洗柱子, 将洗脱液并入提取液中, 置于 50℃ 水浴中, 用空气流吹至近干, 最后用正己烷定容至 1 mL, 供 GC - MS 分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取净化方法

茶汤中茶叶本身所含物质和外来物质都很多, 成分复杂, 因此, 对茶叶中农药残留量的测定, 提取净化是一个非常关键的步骤。25℃ 时, 嘴嗪酮在水、正己烷及丙酮中的溶解度分别为 0.9、20 及 240 g/L, 故选用丙酮 - 正己烷混合液进行提取, 以保证提取效率。试验表明, 选用丙酮与正己烷的配比为 1:1 时, 回收率可达 80% 以上, 故选用丙酮 - 正己烷混合液(1:1) 提取。同时, 利用水和丙酮的互溶性, 使易溶于水和丙酮的杂质进入水 - 丙酮层, 并将正己烷提取液过活性碳柱和中性氧化铝柱, 采用微量化学前处理技术, 利用很少的溶剂即可达到有效净化的目的, 大大减少了环境污染和分析成本。

### 2.2 色谱柱

文献[5] 采用 AW - DMCS 填充短柱为分离柱, 嘴嗪酮的色谱峰形较差。笔者经反复试验, 选择高效低流失的 HP - 5MS 型毛细管柱为分离柱, 分离效果良好, 嘴嗪酮色谱峰形尖锐、对称, 便于定性、定量分析。

### 2.3 检测方法

嘴嗪酮残留的检测一般可用 FPD - S 法。FPD - S 法的选择性较好, 灵敏度较高, 但其定性手段单一, 而茶叶样品提取液中成分复杂, 当样品溶液与标准溶液在相同的保留时间有峰出现时, 往往需要进一步确证。笔者首先通过全扫描方式作出嘴嗪酮标准溶液的总离子流色谱 - 质谱图, 根据图中的碎片离子, 先后选择了  $m/z$  为 83、105、119、172、105、119、172、190、105、140、172、249 及 105、140、172、305 amu 等几组离子作为监测离子进行比较, 最后确定将  $m/z$  为 105、140、172、305 amu 作为特征目标监测离子, 既能有效排除杂质的干扰, 又能获得较高的检测灵敏度。图 1 和图 2 分别为嘴嗪酮标准溶液和样品溶液的选择离子监测色谱 - 质谱图。

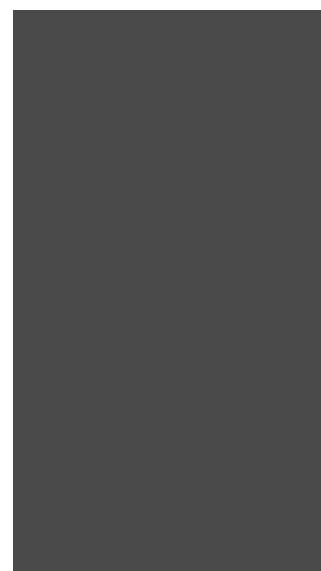
### 2.4 质谱确证的依据

在选定的 GC - MS 条件下,  $m/z$  为 105、140、



a—色谱图; b—质谱图

图 1 嘴嗪酮标准溶液的选择离子监测色谱 - 质谱图



a—色谱图; b—质谱图

图 2 茶叶样品溶液的选择离子监测色谱 - 质谱图

172、305 amu 监测离子的相对丰度比约为 41:13:29:17, 波动范围在  $\pm 20\%$  以内, 可作为质谱确证的依据。

### 2.5 线性范围及检出限

对不同浓度的嘴嗪酮标准溶液进行测定, 嘴嗪酮标准溶液的浓度  $c$  在  $0.01 \sim 1.00 \mu\text{g}/\text{mL}$  范围内与峰面积  $A$  呈良好的线性关系, 线性回归方程为:  $A = 2.16 \times 10^5 c - 4.19 \times 10^3$ , 相关系数  $r = 0.999$ 。本方法对茶叶样品溶液中嘴嗪酮的检出限为  $0.01 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。当称样量为  $1.00 \text{ g}$ , 定容至  $1.0 \text{ mL}$  时, 对茶叶样品的检出限为  $0.01 \text{ mg}/\text{kg}$ , 完全能够满足茶叶中嘴嗪酮残留量的检测要求。

## 2.6 回收率和精密度

按照实验方法,对茶叶样品进行回收率和精度试验,试验结果分别见表1和表2。由表1和表2可以看出,本方法的回收率为81.6%~97.2%,相对标准偏差为3.4%~5.8%,能满足农药残留量分析要求<sup>[6]</sup>。

表1 回收率试验结果

加入量/mg·kg <sup>-1</sup>	测定值/mg·kg <sup>-1</sup>	平均值/mg·kg <sup>-1</sup>	回收率/%
0.01	0.00809	0.00823	81.6
0.10	0.0927	0.0950	93.8
1.00	0.969	0.974	97.2

表2 精密度试验结果(*n*=10)

加入量/mg·kg <sup>-1</sup>	测定平均值/mg·kg <sup>-1</sup>	RSD/%
0.01	0.00845	5.78
0.10	0.0934	3.43
1.00	0.955	3.36

## 2.7 样品测定

用本方法测定湖南和英国产红茶,湖南产红茶

中噻嗪酮的残留量为0.13 mg/kg,英国产红茶中未检测到噻嗪酮。

## 3 结论

以GC-MS法测定茶叶中噻嗪酮的残留量,方法简便、快速、准确、灵敏,应用于实际样品测定,效果良好。

## 参 考 文 献

- 农业部农药检定所,等.新编农药手册.北京:农业出版社,1989.183
- 周瑛,等.病虫清可湿性粉剂活性成分的高效液相色谱分析研究.农药,1999,38(8):10
- 杨建华.哒·噻乳油活性成分的液相色谱分析研究.农药,2000,39(6):23
- 苏卫华,等.18%虱病灵可湿性粉剂气相色谱分析法.安徽农业科学,1999,27(5):463
- 陈才俊,等.气相色谱法测定茶叶中噻嗪酮残留量.贵州农药科学,1999,27(3):42
- SN/T 0001-1995 出口商品中农药、兽药残留量及生物毒素检验方法标准编写的基本规定

## DETERMINATION OF THE RESIDUAL BUPROFEZIN IN TEAS BY GAS CHROMATOGRAPHY - MASS SPECTROMETRY

Zou Wei, Lin Lihui, Wang Genfang, Zhang Zhigang, Zhou Yu

(Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau 361012)

**ABSTRACT** The method for the determination of the residual buprofezin in teas by gas chromatography-mass spectrometry was established. The residual buprofezin in teas was extracted by acetone-hexane (1:1), the extract was cleaned by active carbon column and neutral alumina column. After concentrated to a definite volume, it was analyzed and identified by GC-MS, quantified by external standards. A good separation was obtained using HP-5MS (30 m×0.25 mm i.d., 0.25 μm) capillary quartz column. The linear range of this method was 0.01~1.00 μg/mL, detection limit was 0.01mg/kg for tea samples, the recovery was 81.6%~97.2% and the RSD was 3.36%~5.78%. The *m/z* 105, 140, 172, 305 amu were chosen as mass spectrometry monitoring ions, the intensity radios were about 41:13:29:17 respectively. The sample extraction was performed according to the microchemical method.

**KEYWORDS** gas chromatography-mass spectrometry, buprofezin, tea, microchemical method

## 福建 23 个城市实施蔬菜农药残留周报制度

福建省将对23个城市的蔬菜农药残留和调味品质量实行周报及季报制度,以更好地落实治理“餐桌污染”,建设“食品放心工程”的工作。

福建省技术监督系统从2001年10月起,将加快全省食品检测机构的规范验收工作,充分利用现有的检测站、所,形成食品质量检测网,做好食品质量日常检测工作;对涉及“餐桌污染”的重点食品项目,实行专项单列抽检计划,为建立全省食品质量状况定期通报制度提供检测数据。同时,加快23个城市蔬菜批发市场农药残留检测快速检测站设点工作,促成各地检测点在2001年10月底前建成,做好日常检测,把好市场门。

福建省技术监督局还要求按蔬菜农药残留、食品添加剂及重金属含量等分类,对有关检测人员进行培训,2002年2月1日前,所有有关食品检测人员必须持证上岗。(赵)

## 美科学家研究出降低造纸污染新技术

美国科学家研究出一项新技术,有可能降低造纸行业对环境的污染。

传统造纸业的原料是木浆。未经处理的木浆中,含有能把木纤维粘合在一起的木质素。木质素会使纸张发黑,为了制造出高质量的纸,必须把木质素去掉。目前,一般使用氯气或二氧化氯作为去除木质素的漂白剂,但氯气工艺产生的废弃物含有对环境有害的二恶英类物质,二氧化氯工艺则成本及能耗高。

在不久前出版的英国《自然》杂志上,几位美国科学家报告了一项新的研究成果。他们先用一种含有钨和钼的化合物作为催化剂,对木浆进行预处理,然后,用氧气漂白木浆。反应过程中,木质素被分解成对环境威胁较小的二氧化碳和水,而催化剂本身可以重复利用。这一技术解决了氧气不能漂白木质素浓度较低的木浆的问题。(王艳红)