

GC-MS 法测定银杏叶中 3 种氨基甲酸酯类农药的残留量

金立弟 赵明会 韩宇

(吉林省吉林市食品药品检验所 吉林 132000)

摘要 目的:建立银杏叶中 3 种氨基甲酸酯农药残留量的测定方法。方法:样品以丙酮超声提取,并采用弗罗里硅土柱进行净化,选用气相色谱与质谱串联技术(GC-MS)在 DB-5MS 毛细管柱上用程序升温技术分离,采用选择离子检测方式,以保留时间和特征离子进行目标成分的定性鉴别,外标法对样品进行测定。结果:3 种氨基甲酸酯农药在 $100 \sim 1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系,3 种农药的方法定量限在 $5.0 \sim 6.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,3 个水平添加回收率在 83.30%~89.53% 之间,RSD 小于 10% ($n=9$)。结论:本方法灵敏度高,重现性好,可用于银杏叶中 3 种氨基甲酸酯类农药残留的检测。

关键词: 气相色谱; 质谱; 弗罗里硅土柱; 银杏叶; 氨基甲酸酯; 农药残留

中图分类号: R917

文献标识码: A

文章编号: 0254-1793(2011)07-1379-02

GC-MS determination 3 kinds of carbamate pesticides in Ginkgo biloba

JIN Li-di ZHAO Ming-hui HAN Yu

(Jilin Institute of Food and Drug Control, Jilin 132000, China)

Abstract Objective: To establish an analytical method for the simultaneously determination of 3 Carbamate in Ginkgo biloba. **Methods:** The sample was extracted with acetone and the extract was cleaned using Florisil. The eluate was concentrated under nitrogen blowing. Based on GC-MS, the pesticides were separated with a DB-5MS column using a temperature program and were detected with a mass selective detector in selective ion monitoring (SIM) mode. The target pesticides were identified by comparing their retention times and characteristic ions with reference. **Results:** The linearity of the method was good within 100 and $1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, and all the limits of quantification (LOQs) were within 5.0 and $6.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. The average spiked recoveries in three levels were 83.30%~89.53% with relative standard deviations (RSD) below 10% ($n=9$). **Conclusion:** The method is sensitive for the residue analysis of 3 Carbamate in Ginkgo biloba.

Key words: GC; MS; Florisil; Ginkgo biloba; Carbamate; pesticide residue

氨基甲酸酯类农药(carbamates)用作农药的杀虫剂、除草剂、杀菌剂等,是我银杏叶种植过程中较为常用的农药之一。氨基甲酸酯类农药对人体的急性毒作用与有机磷农药相似,抑制体内乙酰胆碱酯酶,使它失去分解乙酰胆碱的功能,造成组织内乙酰胆碱的蓄积而中毒。目前,《中国药典》(2010年版一部)对中药材中氨基甲酸酯农药的检测方法为气相色谱法^[1],与国际先进水平有较大差距。

1 仪器与试剂

GCMS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津),色谱柱为 DB-5MS/LB(30 m×0.25 mm×0.25 μm);所用丙酮、乙酸乙酯、环己烷均为重蒸后使用。

农药标准品:氯氰菊酯(cypermethrin)、氰戊菊酯(fenvalerate)、溴氰菊酯(deltamethrin)购自 Chem Service。购自 Chemistry Service。

银杏叶样品经吉林市食品药品检验所中药室鉴定为《中国药典》收载的银杏叶,符合研究要求。

2 方法与结果^[2-4]

2.1 农药混合对照品的配制 精密称取各农药对照品约 5 mg,用乙酸乙酯溶解并分别定容至 50 mL,制成 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对照储备液,4℃保存,使用时各精密移取一定量的对照品储备液,配成混合标准溶液,再用乙酸乙酯稀至一定浓度。

2.2 样品的前处理 取样品细粉约 10 g,精密称定,加入氯化钠 1 g,精密加入丙酮 100 mL,称定重

量,超声处理 30 min,放冷,再称定重量,用丙酮补足减失的重量,离心,将上清液迅速移入装有 1 g 无水硫酸钠的具塞锥形瓶中,放置 10 min。精密量取 50 mL 置蒸发皿中,于 50℃ 恒温水浴浓缩至近干,用环己烷-丙酮(1:4)溶解并定容至 2 mL,再移入弗罗里硅土柱中,用 20 mL 环己烷-丙酮(1:4)进行净化洗脱,收集洗脱液,50℃ 以下氮吹浓缩至 0.5 mL。

2.3 气相色谱-质谱分析条件 气相色谱条件:载气为高纯氮气,柱流速 1.30 mL·min⁻¹;进样口温度为 250℃,150 kPa 高压不分流进样模式,进样时间为 1.0 min,分流比 10:1;进样量 1 μL。柱升温程序:初始温度 60℃,以 30℃·min⁻¹升至 240℃,以 25℃·min⁻¹升至 280℃,保持 10 min。

质谱条件:电子轰击离子(EI)源,离子源温度为 200℃,接口温度为 250℃。在 SIM 模式下 24 个组分可达到基线分离,峰形良好,图 1 为混合标准 GC-MS 测定的色谱图,各成分保留时间及定性定量离子见表 1。

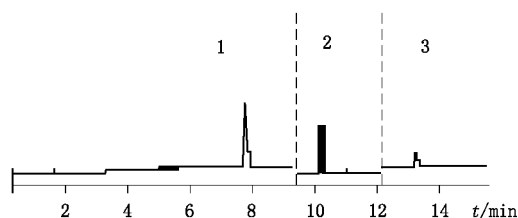


图 1 3 种氨基甲酸酯农药混合标准品的色谱图

Fig 1 Chromatogram for mixed standard 3 kinds of carbamate pesticides
1. 氯氰菊酯(cypermethrin) 2. 氰戊菊酯(fenvalerate) 3. 溴氰菊酯(deltamethrin)

表 1 3 种氨基甲酸酯农药的保留时间和选择离子

Tab 1 Retention time and selective-ion for 3 kinds of carbamate pesticides

序号(No) 农药(Pes)	<i>t_R</i> /min	特征离子(质量数)(Cha) / <i>m/z</i>	定量离子(Qua)	定性离子 1 (Ide1)	定性离子 2 (Ide2)	定性离子 3 (Ide3)
1 氯氰菊酯(Cyp)	8.04	163	181	209	127	
2 氰戊菊酯(Fen)	10.07	125	167	225	419	
3 溴氰菊酯(Del)	13.36	81	253	209	93	

注(not): 农药(pesticide), 定量离子(quantitation ion), 定性离子(identification ion), 特征离子(characteristic ion)

2.4 样品的测定 对市售的 5 批银杏叶,按照上述的样品前处理方法和气相色谱-质谱分析条件下进行检测,每份样品平行测定 4 次,结果在一批银杏叶样品中检出氰戊菊酯,含量为 19.36 μg·kg⁻¹。

2.5 方法学验证

2.5.1 线性 将浓度为 1000 μg·L⁻¹的农药混合

标样逐级稀释为 100 ~ 1000 μg·L⁻¹的系列浓度,用上述色谱条件进行气质分析,以浓度(μg·L⁻¹)为横坐标,峰面积(*A*)为纵坐标,绘制标准曲线,结果表明在一定范围内,标准曲线线性关系良好,*r*均≥0.999。

2.5.2 检测限和定量限 分别以信噪比 3 倍和 10 倍作为指标,考察 12 种农药的检测限(LOD)和定量限(LOQ),结果表明在上述样品预处理方法和色谱条件下,氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯的定量限分别为 5.0 μg·kg⁻¹、5.0 μg·kg⁻¹和 6.0 μg·kg⁻¹。

2.5.3 加样回收率 分别取上述中药材各 10 g,以 25 ng·g⁻¹、100 ng·g⁻¹和 250 ng·g⁻¹3 个添加水平进行回收试验,计算氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯 3 种农药回收率,每个水平平行测定 3 次,平均回收率分别为 83.30%、86.66%、89.53%;RSD(*n* = 9)分别为 6.78%、7.72%、6.69%。

3 讨论

参考了有关文献并考虑到 3 种农药的性质,对弗罗里硅土不同的洗脱剂进行比较考察,在银杏叶样品提取液中加入一定量的混合标准品,注入弗罗里硅土柱,分别用环己烷-乙酸乙酯(1:1)、环己烷-丙酮(1:1)、环己烷-丙酮(1:4)、乙酸乙酯、二氯甲烷和甲苯各 20 mL 作为洗脱剂进行洗脱,回收率分别为 75.28% ~ 123.39%、67.23% ~ 115.74%、91.2% ~ 100.66%、2.19% ~ 32.66%、0.03% ~ 158.58% 和 0.1% ~ 4.77%,结果表明环己烷-丙酮(1:4)的洗脱剂回收率高,去除杂质的能力也较强,故选择环己烷-丙酮(1:4)为洗脱剂。

参考文献

- ChP(中国药典). 2010. Vol I (一部). Appendix(附录) IX Q
- AN Ke(安可). Simultaneous determination 7 kinds of carbamate pesticides in vegetables by gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS 法同时测定蔬菜中 7 种氨基甲酸酯类农药残留). *Chin J Health Lab Technol*(中国卫生检验杂志) 2009, 19(7): 1531
- LIANG Qun-zhen(梁群珍), LUO Guang-yi(罗光毅), LI Liang(李亮). Simultaneous determination organophosphorus and carbamate pesticides in vegetables by gas chromatography(气相色谱法同时测定蔬菜有机磷和氨基甲酸酯类农药残留). *China Trop Med*(中国热带医学) 2009, 9(8): 1418
- CAO Yan-ping(曹艳平), Wang Da-wei(王大威). Determination of organophosphorus and carbamate pesticides in vegetables and fruits by gas chromatography-mass spectrometry and selected ion monitoring(蔬菜水果中有机磷和氨基甲酸酯气相色谱-质谱选择离子测定). *Chin J Health Lab Technol*(中国卫生检验杂志) 2007, 17(12): 2125

(本文于 2010 年 12 月 13 日收到)