

气相色谱-质谱法测定浓缩苹果汁中 6 种拟除虫菊酯类农药的稳定性研究

汤 桦, 陈大舟, 徐锐锋

(中国计量科学研究院, 北京 100013)

Research of the Stability of 6 Pyrethroids in Apple Juice Concentrate by GC/MS

TANG Hua, CHEN Da-zhou, XU Rui-feng

(National Institution of Metrology, Beijing 100013, China)

Abstract: The stability of 6 pyrethroids was studied by GC/MS. The stability of 6 pyrethroids in methanol solvent and in apple juice concentrate under for 5 months was investigate. The stability in methanol solvent and in apple juice concentrate of 6 pyrethroids in some temperature was also investigate. The result shows that the 6 pyrethroids is more stable in apple juice concentrate than in methanol solvent.

Key words: pyrethroids; gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); stability

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)增刊-73-02

目前国内外对果汁中拟除虫菊酯类农药残留的研究仅限于检测方法方面^[1], 但对于果汁中各类农药的稳定性研究, 还未见报道。本工作考察了六种拟除虫菊酯农药标准溶液的稳定性及其在浓缩苹果汁中的稳定性, 为浓缩果汁中拟除虫菊酯类农药检测水平的提高以及检测结果的一致性和可靠性提供了保证。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: 色谱, Finnigan Trace GC; 质谱, Finnigan PolarisQ; 自动进样器, AS 2000; 色谱柱, J&W DB-5 石英毛细柱(30×0.22 mm×0.25 μm)。旋转蒸发器, 型号 RE-51, BM-51 (YAMATO); 氮吹仪, 型号 18790。

试剂: 正己烷, 农残级, Fisher 公司提供; 丙酮, 农残级, 美国 Tedia 公司; 甲醇, 液相色谱级, 公司。甲氰菊酯、联苯菊酯、三氟氯氰菊酯、氯菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯均由国家标准物质研究中心提供。

1.2 仪器条件

气相色谱条件: 载气, 高纯氮气; 流速, 1 mL/min; 进样口温度: 250 °C; 采用分流进样方式, 分流比: 10 : 1; 进样量: 1 μL。程序升温: 初始温度 70 °C, 保持 1 min, 以 25 °C/min 的速度升温至 120 °C, 再以 5 °C/min 的速度升温至 280 °C, 保留 6 min。

质谱条件: 电子轰击(EI)离子源; 电子能量 70 eV; 离子源温度: 200 °C; 传输线温度: 250 °C; 检测方法: 采用分段全扫描模式, 扫描时间和

对应的扫描范围见表 1。

表 1 分段扫描时间与离子范围		
Table 1 Segment scan time and scan mass rang		
No. of segment	stattime/min	scan mass rang
1	10	160~270
2	26.5	170~220
3	28.5	150~170
4	31	200~430
5	33.15	175~260

1.3 样品制备

准确称取 5.0 g 浓缩苹果汁于分液漏斗中，准确加入 20 mL 的蒸馏水，轻轻振摇进行稀释后，加入 40 mL 丙酮，振摇 10 分钟，再加入 30 mL 正己烷振摇 5 min 后，静置分层，弃去水相，将有机相通过装有无水硫酸钠的漏斗到平底烧瓶中，旋转蒸发至 2 mL，用滴管转移到试管中，氮气吹扫浓缩到 500 uL，准备上机测试。

2 结果与讨论

2.1 拟除虫菊酯溶液的稳定性

2.1.1 在 4℃冰箱中保存的稳定性 将浓度为 100 μg/g 的六种拟除虫菊酯储备液在冰箱中 4℃下避光保存 5 个月后，取出配制成浓度为 15 μg/g 混合溶液加入 50 μg/g 的 γ-666 溶液作为内标。使用新配制的 100 μg/g 的六种拟除虫菊酯溶液作为标准溶液，同样配成混合溶液，添加内标，进行测定。

实验结果表明，100 ppm 的拟除虫菊酯溶液在冰箱中保存 4 个月后，其中氯菊酯、联苯菊酯和氰戊菊酯最稳定，回收率达到 90% 以上，而三氟氯氰菊酯和溴氰菊酯稳定性较差，回收率不到 80%。

2.1.2 室温下的稳定性 进行测定，发现在室温情况下三氟氯氰菊酯和溴氰菊酯分解的很快，放置 1 个月后原本浓度为 12.2 μg/g 的三氟氯氰菊酯完全分解，溴氰菊酯的分解率超过 80%，可见其受温度的影响很大，而联苯菊酯、甲氰菊酯和氯菊酯受温度的影响较小，分解率均小于 20%。

2.2 浓缩苹果汁中拟除虫菊酯的稳定性

2.2.1 在 4℃冰箱中保存的稳定性 将 100

μg/g 的氢戊菊酯、溴氰菊酯、氯菊酯和三氟氯氰菊酯的储备液分别加入到 500 g 浓缩苹果汁中，混合均匀，配制成拟除虫菊酯浓度约为 200 ng/g。将添加后的浓缩苹果汁放入到 4℃冰箱中保存 5 个月。以新添加四种拟除虫菊酯标准溶液的浓缩苹果汁为基体标准，同样添加 γ-666 作为内标，进行 GC/MS 测定。

由实验结果得出，在浓缩苹果汁中，同样是氯菊酯和氰戊菊酯较稳定，而三氟氯氰菊酯最不稳定。虽然浓缩苹果汁中添加的拟除虫菊酯的浓度要比储备液浓度低近 500 倍，但在相同的保存条件下，拟除虫菊酯在浓缩苹果汁中的分解并不严重，考虑到拟除虫菊酯的化学性质，认为浓缩苹果汁的酸性环境对菊酯的分解起到了保护作用。

2.2.2 室温下的稳定性 将 100 μg/g 的六种拟除虫菊酯的储备液分别加入到 50 g 浓缩苹果汁中，混合均匀配制成拟除虫菊酯浓度约为 500 ng/g。将添加后的果汁，在常温下避光放置 15 天，实验结果表明，在室温下浓度为 50 ng/g 六种拟除虫菊酯在浓缩苹果汁基体保存 15 天后，均未发生明显的分解情况。相对于 15 μg/g 的标准溶液放置 15 天后的测定结果，三氟氯氰菊酯和溴氰菊酯在浓缩苹果中的稳定性明显高于在甲醇溶液中的稳定性，进一步证实了浓缩苹果汁的酸性环境对菊酯的分解起到了保护作用的观点。

3 结 论

本文考察了六种拟除虫菊酯农药分别在溶液和浓缩苹果汁中的长期冷藏保存和短期室温保存的稳定性。实验证明浓缩苹果汁基体中的酸性条件对拟除虫菊酯的分解起到了保护作用，且六种菊酯在溶液中和基体中的稳定趋势基本一致，氯菊酯、甲氰菊酯、联苯菊酯和氰戊菊酯的稳定性较好，而三氟氯氰菊酯和溴氰菊酯较不稳定。

参考文献：

[1] 胡小钟, 储晓刚, 余建新, 等. 气相色谱-质谱法快速筛选测定浓缩苹果汁中 105 种农药残留量[J]. 分析测试学报, 2003, 22(6): 26-31.