

拟除虫菊酯类农药在人参中的多残留方法研究

钱永盛¹,侯志广¹,刘建国²,孙慧¹,刘晓旭¹,逯忠斌¹

(¹吉林农业大学资源与环境学院,长春 130118;²吉林省农业技术推广总站,长春 130021)

摘要:建立了人参样品中氯菊酯、联苯菊酯、氟氯菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、甲氰菊酯和三氟氯菊酯7种拟除虫菊酯类杀虫剂的多残留气相色谱分析方法(GC),用乙腈提取人参样品,石墨炭黑-氨基串联柱净化,经DB-1701石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)分离后,采用GC-μECD测定。结果表明在0.05~1 mg/kg的线性范围内,相关系数(*r*)分别为0.9993、0.9995、0.9992、0.9996、0.9988、0.9993、0.9993。测定结果高、中、低3个水平的平均回收率在79.1%~103.3%之间,相对标准偏差(*RSD*)在3.6~9.7之间,检出限在0.0008~0.03 mg/kg之间。方法简便、快速、净化效果好,适合人参中痕量拟除虫菊酯类农药残留的同时测定。

关键词:人参;拟除虫菊酯类农药;多残留分析;气相色谱法

中图分类号:S4

文献标志码:A

论文编号:2011-0617

The Study on a Method for Determining Multi-residues of Pyrethroid Pesticides in Ginseng

Qian Yongsheng¹, Hou Zhiguang¹, Liu Jianguo², Sun Hui¹, Liu Xiaoxu¹, Lu Zhongbin¹

(¹College of Resource and Environmental Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118;

²Jilin Provincial Central Extension Station of Agricultural Technology, Changchun 130021)

Abstract: The aim was to develop a method for determining multi-residues of permethrin, bifenthrin, baythrioid, fenvalerate, deltamethrin, fenprothrin, lambda-cyhalothrin in Ginseng samples by using Gas Chromatography (GC). Sample was extracted by acetonitrile, cleaned up with a CARB/NH₂ column, followed by separation on a DB-1701 capillary column, and then detected by GC-μECD. A mixed standard solution prepared from primary standards of the 7 pesticides, and calibration curve for each of the 7 pesticides was prepared covering the concentration ranges of 0.05 to 1 mg/kg. The correlation coefficients of these calibration curves were 0.9993, 0.9995, 0.9992, 0.9996, 0.9988, 0.9993 and 0.9993, respectively. The recoveries of 3 standard addition levels of high, medium, low concentrations were 79.1%~103.3%, with relative standard deviations from 3.6 to 9.7, the detection limits were from 0.0008 to 0.03 mg/kg for pyrethroid pesticides. The method was simple, fast, accurate and suitable for detecting the residues of pyrethroid pesticides in ginseng.

Key words: ginseng; pyrethroid pesticides residues; multi-residue analysis; gas chromatography

0 引言

人参是中国传统的名贵中药材,主产于吉林、辽宁、黑龙江等省份。农药在人参病虫害防治方面发挥了重要作用,但同时农药残留问题也日益受到关注。20世纪80、90年代广泛使用的许多有机氯农药,

半衰期长,难于降解,目前在土壤及人参等中药材中仍能检出^[1-3]。中国人参产品中农药残留的检测工作主要集中在有机氯农药上,拟除虫菊酯和有机磷残留农药测定报道很少^[4-5]。近年来欧盟、美国、日本等发达国家和地区均相继制定了越来越严格的食品安全法规和标

基金项目:啮菌酯在人参上残留试验研究资助(2008F201)。

第一作者简介:钱永盛,男,1986年出生,天津人,硕士,主要从事农药残留分析与环境毒理的研究。通信地址:130118 吉林省长春市新城大街2888号吉林农业大学资源与环境学院,E-mail:qys8873@126.com。

通讯作者:逯忠斌,男,1961年出生,黑龙江海伦人,教授,主要从事农药残留与环境毒理的研究。通信地址:130118 吉林省长春市新城大街2888号吉林农业大学资源与环境学院,Tel:0431-84510942,E-mail:luzong1979@yahoo.com.cn。

收稿日期:2011-03-11,修回日期:2011-04-22。

准,拟除虫菊酯类农药残留问题已成为中国包括人参在内的众多农产品出口受阻的主要原因。

拟除虫菊酯类农药因其化学结构、生物活性类似于天然除虫菊酯,具有高效、低毒、广谱和低残留等特点而被广泛应用于中药生产中病虫害的防治,但由于该类农药有一定的蓄积性,部分品种对人有致畸、致突变作用^[6-7],因此,拟除虫菊酯类农药在环境中的残留一直是人们比较关注的问题。并且它存在一定的异构体,这就导致了建立其残留测定方法的困难性。拟除虫菊酯类农药的测定主要集中在蔬菜、水果和粮食作物上,以气相色谱法居多^[8-9],也有采用色谱-质谱联用的报道^[10-14]以及使用毛细管电泳法^[15]。但因人参成分复杂,其中农药残留量属超痕量范畴,这样使得农药的提取、分离、净化与富集的难度加大,药材中拟除虫菊酯类农药检测少有报道^[16]。因此,笔者建立了人参样品中氯菊酯、联苯菊酯、氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、甲氰菊酯和三氟氯氰菊酯这7种菊酯残留的毛细管气相色谱检测方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪, μ -ECD 检测器,美国安捷伦公司;组织捣碎机(DS-1型);高速匀浆机(T25型);超声波清洗器(KQ-5200E型);固相萃取柱(CARB/NH₂),容积6 mL,填充物500 mg。

试剂:乙腈为色谱纯,正己烷、丙酮、石油醚、甲苯、氯化钠、助滤剂545均为分析纯;超纯水。

农药标准品:氟氯氰菊酯(baythroid):98%(Chem service),甲氰菊酯(fenprothrin):100%(Chem service),氰戊菊酯(fenvalerate):100%(Chem service),氯菊酯(permethrin):40.1% cis-58.7% trans (Chem service),三氟氯氰菊酯(lambda-cyhalothrin):99.5%(Chem service),溴氰菊酯(deltamethrin):99.5%(Chem service),联苯菊酯(bifenthrin):99%(Chem service)。将7种标准品用丙酮溶解分别配制成1000 mg/L的标准储备液,置于4℃冰箱中备用。

1.2 工作溶液的配制

用移液管分别移取每种农药标准储备溶液1 mL,置于10.0 mL容量瓶中,用正己烷定容至刻度,使得氯菊酯、联苯菊酯、氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、甲氰菊酯和三氟氯氰菊酯的质量浓度为100 mg/L。根据需要用正己烷稀释,定容,分别配置混合标准溶液,密封贮存于4℃冰箱中。

1.3 实验方法

1.3.1 样品提取 称取20.0 g处理好的人参放入

250 mL烧杯中,加入80 mL乙腈,匀浆机高速匀浆提取3 min。将提取液在铺有助滤剂545的布氏漏斗中减压抽滤,滤液收集到装有8 g氯化钠的100 mL具塞量筒中,盖上塞子,剧烈震荡1 min,静置1 min,重复震荡1 min,室温下静置60 min以上,使乙腈相和水相充分分层。

1.3.2 样品净化 从100 mL具塞量筒中吸取20 mL上层乙腈溶液,在40℃旋转蒸发仪上浓缩近干,氮气吹干后,2 mL乙腈和甲苯(3/1, V/V)的混合液定容,待柱净化用。将石墨碳黑-氨基串联柱用5 mL该混合液预淋洗,弃去淋洗液。当溶剂液面达上层筛板表面时,立即倒入上述样品溶液,用2 mL该混合液两次溶解上样,然后用25 mL淋洗液淋洗,收集全部淋洗液,在40℃旋转蒸发仪上浓缩近干,氮气吹干后,2 mL正己烷定容,上机待测。

1.3.3 气相色谱测定条件 色谱柱:Agilent6890N气相色谱仪, μ -ECD 检测器, DB-1701 石英毛细管柱(30.0 m×0.25 mm×0.25 μ m),进样口温度280℃,检测器温度280℃,载气为N₂(≥99.999%),载气流速1.0 mL/min;脉冲不分流进样。

程序升温(初始100℃保持1 min,25℃/min升至180℃保持5 min,再以10℃/min升至260℃,保持10 min,最后以10℃/min升至280℃,保持10 min);尾吹气流量60.0 mL/min;进样体积为1 μ L。

1.3.4 添加回收率测定 用空白对照区的人参样品20 g做添加回收率测定,共设3个添加水平,分别为0.05、0.1、1.0 mg/kg,3次重复,按照上述提取净化方法处理之后,用气相色谱测定。

2 结果与分析

2.1 毛细管柱分离与检测条件选择

拟除虫菊酯类化合物存在同分异构体,GB/T5009·146—2003没有对拟除虫菊酯同分异构体进行分离。随着毛细管色谱柱的发展应用,越来越多的拟除虫菊酯在气相色谱中实现了同分异构体的有效分离^[17]。常用的固定相有DB-1701、SE-54、HP-5、HP-1、DB-17等,笔者先后选用HP-5石英毛细管柱(30.0 m×0.32 mm×0.25 μ m)和DB-1701石英毛细管柱(30.0 m×0.25 mm×0.25 μ m),前者空白基质有一定的干扰,影响测定结果。而后者在程序升温下,标准品和样品中各被测成分基本达到了基线分离,同时以保留时间来定性,7种药剂互不干扰。

2.2 样品前处理方法的选择

在样品的前处理中,提取溶剂是影响农残分析结果的重要因素之一,对于多种农药残留分析,其显得尤

为重要。为此,笔者研究了丙酮、乙腈、石油醚对人参中拟除虫菊酯的提取效果,由于丙酮极性最大,提取液中杂质也最多,石油醚极性最弱,提取液中杂质较少,但回收率不及其他2种溶剂,以乙腈提取时,提取液杂质相对较少,易于净化,而且回收率较高(见图1)。因此人参样品中7种拟除虫菊酯类农药采用乙腈作为提取溶剂效果最好。

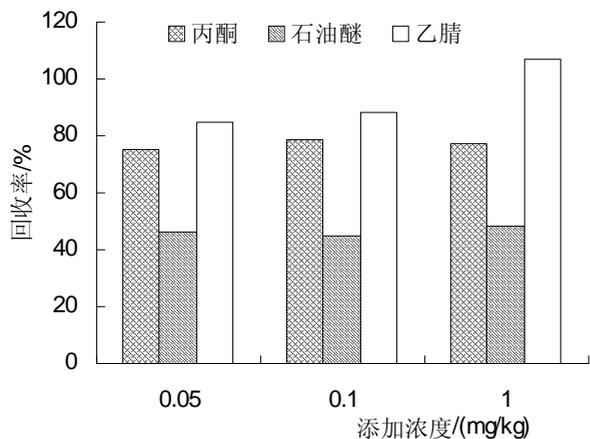


图1 氯菊酯在3种溶剂提取下的回收率对比

在净化过程中,分别采用石墨碳黑-氨基串联柱和弗罗里硅土柱。结果表明前者对7种拟除虫菊酯回收率最高,而且杂质最少。因此人参样品中拟除虫菊酯类农药残留最佳提取溶剂为乙腈,净化过程用石墨碳黑-氨基串联柱,洗脱液为乙腈和甲苯(3/1, V/V)的混合液。

2.3 线性关系和检测限

将100 mg/L 7种混合标液用正己烷稀释成浓度为0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 mg/L的标准溶液,进行气相色谱分析。以进样量为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,线性关系、相关系数及其检出限(S/N=3)(见表1)。7种拟除虫菊酯类农药的混合标样色谱图见图2。

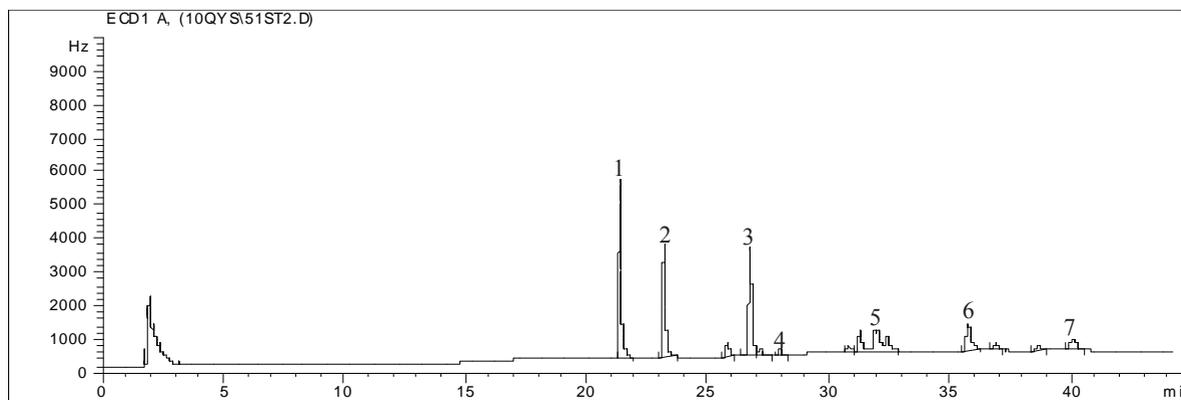
2.4 精密度与准确度

在人参空白样品中添加3个水平7种农药的混合标准溶液,按照方法进行回收率测定。每个添加质量分数重复3次,计算添加回收率,测定结果的相对标准偏差,结果(见表2)。

结果表明:所测农药的平均回收率在79.1%~103.3%之间,3次测定结果的相对标准偏差为3.6%~9.7%。方法的准确度和精密度均符合残留分析要求。

表1 7种拟除虫菊酯的标准曲线方程

农药	标准曲线	相关系数 <i>r</i>	检出限/(mg/kg)
氯菊酯	$y=3687.2x-98.246$	0.9993	0.03
联苯菊酯	$y=33726x-2322.4$	0.9995	0.0008
氟氯菊酯	$y=20159x-2856.8$	0.9992	0.006
氰戊菊酯	$y=15940x-520.19$	0.9996	0.005
溴氰菊酯	$y=7554.6x+114.12$	0.9988	0.006
甲氰菊酯	$y=30740x-2800.4$	0.9993	0.002
三氟氯菊酯	$y=41846x-6771.1$	0.9993	0.002



1.联苯菊酯; 2.甲氰菊酯; 3.三氟氯菊酯; 4.氯菊酯; 5.氟氯菊酯; 6.氰戊菊酯; 7.溴氰菊酯

图2 7种拟除虫菊酯的标样色谱图(1.0 mg/L)

表2 7种拟除虫菊酯农药在人参中的添加回收率(n=3)

农药	添加水平/(mg/kg)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
氯菊酯	0.05	97.8	7.7
	0.1	101.7	8.8
	1.0	103.3	3.6
联苯菊酯	0.05	82.8	9.2
	0.1	95.3	9.4
	1.0	96.2	8.8
氟氯氰菊酯	0.05	97.5	6.2
	0.1	89.8	9.2
	1.0	101.7	6.0
氰戊菊酯	0.05	99.1	7.0
	0.1	97.4	8.7
	1.0	94.2	9.4
溴氰菊酯	0.05	85.3	8.8
	0.1	100.3	7.6
	1.0	97.7	4.5
甲氰菊酯	0.05	80.0	6.4
	0.1	95.6	8.1
	1.0	90.5	5.1
三氟氯氰菊酯	0.05	79.1	8.5
	0.1	97.3	9.5
	1.0	89.4	9.7

3 结论

研究中所建立的用乙腈提取、石墨碳黑-氨基串联柱净化检测人参中7种拟除虫菊酯类农药多残留的分析方法,其平均回收率为79.1%~103.3%,标准偏差范围为3.6%~9.7%,精密度和准确度均符合残留分析要求,且该方法简便、环保、高效、净化效果好、灵敏度高,可完全满足人参样品中7种拟除虫菊酯类农药的多残留分析,具有可行性,并且对其他中药材中拟除虫菊酯类农药的多残留检测也具有一定的参考价值。

4 讨论

以往提取拟除虫菊酯类农药时主要是用丙酮、石油醚等溶剂超声提取,如林子俺等^[18]建立了超声波提取-高效液相色谱(USE-HPLC)同时测定茶叶中甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯和氯菊酯残留的方法。Goncalves等^[19]利用超声波萃取,气相色谱-质谱方法检测了土壤样品中包括拟除虫菊酯在内的多种农药残留。与以往提取方法比较,笔者所建立的方法溶剂用量小,结果令人满意。但是该方法中固相萃取小柱成本较高,建议采用分子印迹技术来降低试验成本。

参考文献

- [1] 成启刚,寇登民,张静.气相色谱法测定人参、黄芪中有机氯农药残留[J].南开大学学报:自然科学版,2004,37(2):125-126.
- [2] 马虹英,李新中,徐平声,西洋参、人参等药材中有机氯农药残留量的测定[J].中国医院药学杂志,2006,26(5):533-534.
- [3] 万益群,鄢爱平,谢明勇.中草药中有机氯农药和拟除虫菊酯农药残留量的测定[J].分析化学,2005,33(5):614-615.
- [4] 孔祥虹,仇农学,李建华.毛细管气相色谱法测定中药材中多种拟除虫菊酯农药残留量[J].分析实验室,2006,25(4):89-90.
- [5] 吴永江,朱炜,程翼宇.气相色谱质谱联用检测中药材中16种残留农药[J].中国药理学杂志,2006,41(19):1498-1499.
- [6] 邓志勇,邓业成,刘艳华,等.60种植物提取物对小菜蛾的杀虫活性筛选[J].河南农业科学,2007(9):57-60.
- [7] 邓志勇,邓业成,刘艳华.木荷提取物对小菜蛾和菜青虫的拒食活性[J].农药,2007,46(12):854-856.
- [8] 王友兰,孙立华,王立云,等.气相色谱法-电子捕获检测器测定山药等药材中17种农药残留[J].中国卫生检验杂志,2008,18(6):1035-1036.
- [9] 夏品华,张明时,王兴宇,等.气相色谱法测定中药材中拟除虫菊酯类农药残留量[J].中国卫生检验杂志,2008,18(2):257-258.
- [10] 陆勋元,蒋永祥.气相色谱法同时检测和分析蔬菜中毒死蜱、氯氰菊酯和氰戊菊酯的残留量[J].理化检验-化学分册,2006,42(9):737-739.
- [11] 刘永波,贾立华,薛瑞芳,等.GC-MS法测定拟除虫菊酯类农药残留[J].理化检验-化学分册,2006,42(8):637-640.
- [12] 刘旭,钟怀宁,游文玮,等.川芎等9种药材中拟除虫菊酯类农药残留的检测[J].时珍国医国药,2006,17(2):154-155.
- [13] 吴永江,朱炜,程翼宇.气相色谱-质谱联用检测中药材中16种残留农药[J].中国药理学杂志,2006,41(19):1497-1500.
- [14] 郭宇姝,鲍燕燕,蔡清宇,等.中药材中残留农药的检测方法[J].华西药学杂志,2006,21(5):471-473.
- [15] 林振宇,黄露,陈国南.毛细管电泳和毛细管电色谱技术在农药残留检测中的应用[J].色谱,2009,27(1):9-18.
- [16] 冯秀琼,唐庆勇.中草药中有机磷农药多残留的同时测定[J].农药科学与管理,2002,23(2):17-20.
- [17] You J, Lydy M J. A solution for isomerization of pyrethroid insecticides in gas chromatography[J]. J Chromatogr A.2007,1166(1-2):181-190
- [18] 林子俺,龚巧燕,林旭聪.超声波提取-高效液相色谱测定茶叶中拟除虫菊酯农药残留[J].光谱实验室,2007,24(4):675-678.
- [19] Gonçalves C, Alpendurada M F. Assessment of Pesticide Contamination in Soil Samples from an Intensive Horticulture Area, Using Ultrasonic Extraction and Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Talanta,2005,65:1179-1189.