

GC 测定山西产连翘中有机氯及拟除虫菊酯类农药残留

王秀文, 张淑蓉*, 裴香萍, 黄慧, 张曼(山西中医学院, 太原 030024)

摘要: 目的 建立连翘中有机氯和拟除虫菊酯类农药残留的 GC 测定方法。方法 样品用石油醚(60~90 °C)-丙酮(4:1)混合溶液超声提取, Florisil-氧化铝固相柱净化, 用 GC-ECD 同时测定了 9 种有机氯和 3 种拟除虫菊酯类农药残留量。结果 所测定 12 种农药标准曲线的相关系数 r 在 0.999 2~0.999 9 之间, 回收率在 80.69%~115.6% 之间; 17 个样品(其中 11 个野生样品, 6 个栽培样品)中未检测到农药残留, 3 个栽培样品检测到 γ -BCH 和氯氰菊酯残留。结论 该方法简便、快速、准确, 可用于连翘中有机氯及拟除虫菊酯类农药的残留量测定; 山西野生连翘生长环境优良, 未受有机氯和拟除虫菊酯类农药污染。

关键词: 连翘; 有机氯; 拟除虫菊酯; 农药残留; 毛细管气相色谱法

中图分类号: R917.101

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2011)10-0938-04

Determination of Organochlorine and Pyrethroids Pesticide Residues in Forsythiae Fructus from Shanxi Province by GC

WANG Xiuwen, ZHANG Shurong*, PEI Xiangping, HUANG Hui, ZHANG Man(*Shanxi College of Traditional Chinese Medicine, Taiyuan 030024, China*)

ABSTRACT: OBJECTIVE To establish a method for the determination of organochlorine and pyrethroids pesticide residues in Forsythiae Fructus. **METHODS** The samples with petroleum ether (60–90 °C)-acetone (4:1) mixture were extracted by ultrasonic wave and the extracted solution was cleaned by Florisil-alumina column. Nine kinds of organochlorine and three kinds of pyrethroids pesticides were directly analyzed by GC-ECD. **RESULTS** For all of the analyzed pesticides, the correlative coefficient of the calibration curves were in the range of 0.999 2–0.999 9 and the recovery rates were in the range of 80.69%–115.6%. Pesticide residues in seventeen samples(including eleven wild samples and six cultivated samples) were not found, and γ -BCH and cypermethrin residues were detected in three culture samples. **CONCLUSION** The new method is convenient, rapid, accurate and can be applied to determine pesticides in Fructus Forsythiae. Shanxi wild Forsythiae Fructus growth environment is good, and has not been contaminated by organochlorine and pyrethroid pesticide.

KEY WORDS: Forsythiae Fructus; organochlorine; pyrethroids; pesticide residues; GC

连翘为木犀科植物连翘 *Forsythia suspensa* (Thunb.) Vahl 的干燥果实, 秋季果实初熟尚带绿色时采收, 除去杂质, 蒸熟, 晒干, 习称“青翘”;

果实熟透时采收, 晒干, 除去杂质, 习称“老翘”。连翘具有清热解毒、消肿散结之功效, 可以治疗风热感冒、瘟病、痈疽、肿毒等症^[1]。山西为连翘

基金项目: 山西省科技厅科技攻关计划项目(2006031083-1)

作者简介: 王秀文, 女, 硕士生, 讲师 Tel: (0351)2272284

Tel: (0351)2272269 E-mail: zhangsr62@163.com

E-mail: wangxw81@126.com

*通信作者: 张淑蓉, 女, 教授

主产区之一,有野生和栽培两类,有关连翘中的农药残留的研究尚未见报道。目前分别测定中药材中有机氯^[2-3]或拟除虫菊酯^[4-5]的残留量的文献较多,同时测定中药材中有机氯和拟除虫菊酯的残留量的报道较少。本实验采用气相色谱法同时测定了连翘中的有机氯和拟除虫菊酯农药残留量,为连翘的质量评价提供了参考依据。

1 仪器与试剂

Agilent 7890 气相色谱仪(美国 Agilent 公司),电子捕获检测器(ECD); BL-2200H 电子天平(上海台衡仪器仪表有限公司); AS 20500A 超声波清洗器(北京华博科技制造有限公司); RE-52 旋转蒸发器(上海予华仪器设备有限公司)。

石油醚(60~90 ℃)、丙酮、无水硫酸钠、乙醚、正己烷等均为农残级。农药标准品:六六六,包括 α -BCH、 β -BCH、 γ -BCH、 δ -BCH 4种异构体,浓度均为1 mg·mL⁻¹;滴滴涕,包括 pp'-DDT、op'-DDT、pp'-DDD、pp'-DDE 4种异构体,浓度均为1 mg·mL⁻¹;五氯硝基苯(PCNB)、氯氰菊酯(cypermethrin)、氰戊菊酯(fenvalerate)、溴氰菊酯(deltamethrin)浓度均为1 mg·mL⁻¹,均购于天津环境监测总站。连翘药材产于山西安泽、山西绛县、山西左权、山西长治、山西太原等地,具体见表1,经山西中医学院牛燕珍讲师鉴定均为正品。

表 1 连翘样品来源

Tab 1 Source of Forsythiae Fructus samples

编号	来源	编号	来源
1	山西绛县青翘1(野生)	11	山西绛县老翘1(野生)
2	山西绛县青翘2(野生)	12	山西绛县老翘2(野生)
3	山西安泽青翘1(野生)	13	山西安泽老翘(野生)
4	山西安泽青翘2(野生)	14	山西清徐老翘(栽培)
5	山西长治青翘(野生)	15	山西长治老翘(野生)
6	山西左权青翘(野生)	16	山西左权老翘(野生)
7	山西太原青翘1(栽培)	17	山西太原老翘1(栽培)
8	山西太原青翘2(栽培)	18	山西太原老翘2(栽培)
9	山西太谷青翘(栽培)	19	山西太谷老翘(栽培)
10	山西榆次青翘(栽培)	20	山西榆次老翘(栽培)

2 方法与结果

2.1 色谱条件

DB-17 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μ m), 电子捕获检测器(ECD); 进样口温度 235 ℃; 检测器温度 300 ℃; 程序升温: 初始温度 150 ℃, 保持 2 min; 以 10 ℃·min⁻¹ 升至 270 ℃,

保持 15 min; 以 20 ℃·min⁻¹ 升至 280 ℃, 保持 5 min; 载气: 高纯氮(>99.999%), 采用分流进样方式; 柱流量: 1.00 mL·min⁻¹, 分流比为 10:1; 尾吹气为氮气, 尾吹流量为 60.0 mL·min⁻¹, 进样量为 1.0 μ L; 外标法定量。

2.2 标准溶液的制备

将浓度均为 1 mg·mL⁻¹ 的 α -BCH、 β -BCH、 γ -BCH、 δ -BCH、pp'-DDT、op'-DDT、pp'-DDD 的对照品,用正己烷分别稀释 10 倍,使其浓度为 0.1 mg·mL⁻¹。分别取浓度为 0.1 mg·mL⁻¹ 的 7 种标准溶液 0.1 mL 于 10 mL 量瓶中,用正己烷稀释至刻度,摇匀,即得浓度均为 1 μ g·mL⁻¹ 的混合标准溶液 I。同法将 pp'-DDE、五氯硝基苯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯配制成浓度均为 1 μ g·mL⁻¹ 的混合标准溶液 II。2 种混合标准溶液 I、II 的 GC 色谱图见图 1 和图 2。

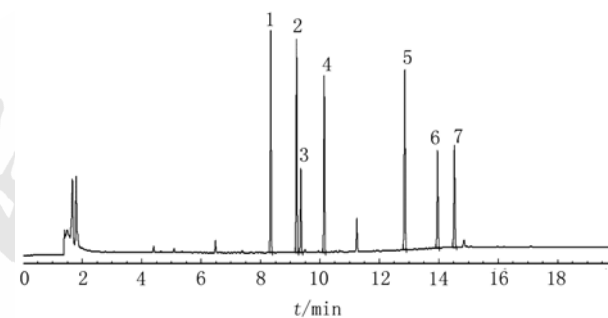


图 1 混合标准溶液 I GC 色谱图

1- α -BCH; 2- γ -BCH; 3- β -BCH; 4- δ -BCH; 5-op'-DDT; 6-pp'-DDE; 7-pp'-DDT

Fig 1 GC chromatograms of mixture control solution I

1- α -BCH; 2- γ -BCH; 3- β -BCH; 4- δ -BCH; 5-op'-DDT; 6-pp'-DDE; 7-pp'-DDT

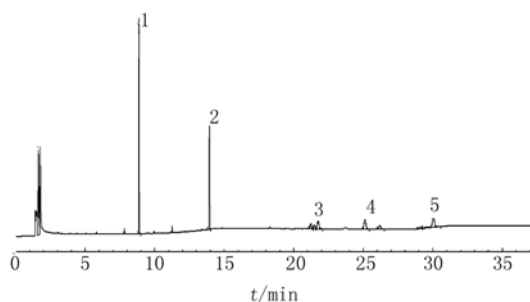


图 2 混合标准溶液 II GC 色谱图

1-五氯硝基苯; 2-pp'-DDD; 3-氯氰菊酯; 4-氰戊菊酯; 5-溴氰菊酯

Fig 2 GC chromatograms of mixture control solution II

1-PCNB; 2-pp'-DDD; 3-cypermethrin; 4-fenvalerate; 5-deltamethrin

2.3 供试品溶液的制备

取供试品于 60 ℃ 干燥 4 h, 粉碎, 过 4 号筛, 精密称取 2 g, 置 100 mL 具塞锥形瓶中, 加石油醚

(60~90 ℃)-丙酮(4:1)混合溶液30 mL, 超声处理15 min, 滤过, 滤渣再重复上述操作2次后, 合并滤液。滤液加入适量无水硫酸钠脱水后, 于40~45 ℃以下水浴中减压浓缩至近干, 用石油醚(60~90 ℃)-乙醚(4:1)溶解, 置混合小柱[从下至上依次为无水硫酸钠2 g、弗罗里硅土4 g、氧化铝1 g、无水硫酸钠2 g, 用石油醚(60~90 ℃)-乙醚(4:1)20 mL预洗]上, 用石油醚(60~90 ℃)-乙醚(4:1)混合溶液90 mL洗脱, 收集洗脱液, 于40~45 ℃下浓缩至近干, 用石油醚(60~90 ℃)-乙醚(4:1)溶解, 转移至5 mL量瓶中, 并稀释至刻度, 摇匀, 作为供试品溶液^[9]。

2.4 标准曲线的制备

分别精密量取 α -BCH、 β -BCH、 γ -BCH、 δ -BCH、

pp'-DDT、op'-DDT、pp'-DDD混合标准溶液10, 50, 100, 500, 1 000, 2 500 μ L至10 mL量瓶中, 用正己烷分别稀释至刻度, 即配制成0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.25 μ g·mL⁻¹的系列标准溶液。同法配制成0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.25 μ g·mL⁻¹的pp'-DDE、五氯硝基苯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯系列标准溶液。然后分别进样测定, 其化合物的出峰顺序由单一农药标准液在同样条件下予以确证, 2种混合对照品溶液色谱图见图1和图2。以含量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)对峰面积绘制标准曲线, 得回归方程及相关系数, 结果见表2。

2.5 最低检测限

以响应值为3倍噪声的量作为最小检出量, 结果见表2。

表2 回归方程、线性范围和最低检测限

Tab 2 Regression equations, linear range and minimum detection limit

农药	保留时间/min	回归方程	相关系数 r	线性范围/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	最低检测限/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$
α -BCH	8.332	$Y=27\ 377X-87$	0.999 6	1~250	0.1
β -BCH	9.348	$Y=9\ 484X-9$	0.999 9	1~250	0.2
γ -BCH	9.203	$Y=26\ 533X-75$	0.999 7	1~250	0.2
δ -BCH	10.135	$Y=22\ 832X-78$	0.999 5	1~250	0.2
op'-DDT	12.846	$Y=23\ 865X-58$	0.999 8	1~250	0.2
pp'-DDE	13.951	$Y=12\ 940X-14$	0.999 8	1~250	0.2
pp'-DDT	14.517	$Y=15\ 248X-32$	0.999 8	1~250	0.5
pp'-DDD	13.916	$Y=13\ 390X-36$	0.999 8	5~250	0.6
五氯硝基苯	8.880	$Y=24\ 756X-59$	0.999 8	5~250	0.2
氯氰菊酯	21.765	$Y=7\ 470X-1$	0.999 9	5~250	10
氰戊菊酯	25.139	$Y=764\ 5818X-23$	0.999 2	5~250	7
溴氰菊酯	30.064	$Y=7\ 506X-11$	0.999 8	5~250	10

2.6 仪器精密度试验

取浓度为0.1 μ g·mL⁻¹的2种混合标准品溶液, 分别精密吸取1 μ L注入气相色谱仪, 连续进样7次, 测定峰面积分值, 计算RSD, α -BCH、 β -BCH、 γ -BCH、 δ -BCH、op'-DDT、pp'-DDE、pp'-DDT、pp'-DDD、五氯硝基苯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯分别为4.0%, 4.2%, 4.1%, 4.3%, 3.0%, 5.1%, 3.5%, 3.0%, 5.3%, 2.9%, 3.3%, 3.7%, 证明该仪器的精密度良好。

2.7 重复性试验和回收率试验

精密称取山西太原老翘2 g, 共6份, 按“2.3”项下方法制备供试品溶液, 按照“2.1”项下条件进行测定, 结果6份中均未检测到12种农药残留。再精密称取该样品12份, 6份中分别精密加入浓度为0.1 μ g·mL⁻¹的混合标准溶液 I 3 mL, 另6份分别

精密加入浓度为0.05 μ g·mL⁻¹的混合标准溶液 II 5 mL, 按“2.3”项下方法提取, 按“2.1”项下条件测定, 并计算回收率, 结果见表3。结果表明符合农药残留测定对重复性和回收率的要求。

2.8 样品测定

分别取连翘样品2 g, 精密称定, 按“2.3”项下方法制备供试品溶液, 按照“2.1”项下条件进行测定。结果10, 20号样品检测到 γ -BCH和氯氰菊酯, 14号样品检测到氯氰菊酯。残留量10号样品中 γ -BCH和氯氰菊酯分别为10.34, 40.61 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; 20号样品中 γ -BCH和氯氰菊酯分别为16.29, 44.72 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; 14号样品中氯氰菊酯残留量为28.53 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; 其它17种样品中均未检出上述12种农药。10号和11号样品的色谱图见图3和图4。

表 3 回收率试验结果($n=6$)

Tab 3 The results of recoveries($n=6$)

农药	回收率/%	RSD/%	农药	回收率/%	RSD/%
α -BCH	104.6	5.9	pp'-DDD	80.6	1.8
β -BCH	110.2	6.1	五氯硝基苯	80.7	1.4
γ -BCH	112.2	6.3	氯氰菊酯	81.5	3.3
δ -BCH	96.8	3.2	氰戊菊酯	83.0	1.7
op'-DDT	108.3	5.4	溴氰菊酯	99.6	6.7
pp'-DDE	115.6	5.7			
pp'-DDT	114.2	6.2			

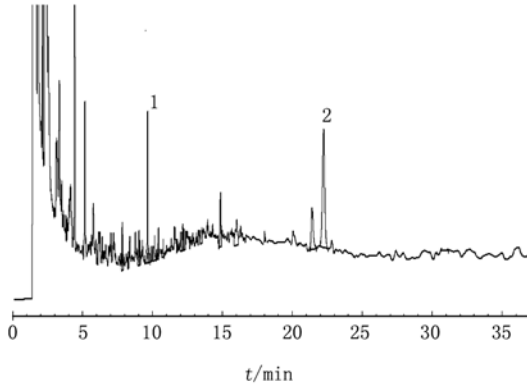


图 3 10 号样品色谱图

1- γ -BCH; 2-氯氰菊酯

Fig 3 GC chromatograms of sample 10

1- γ -BCH; 2-cypermethrin

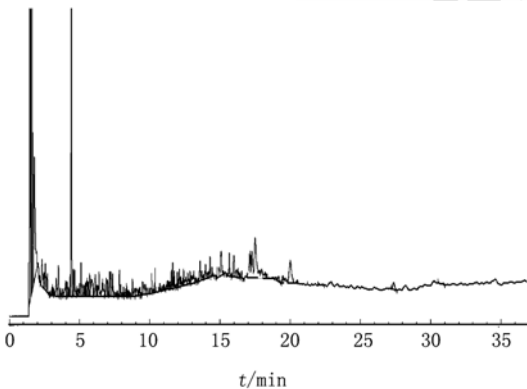


图 4 11 号样品色谱图

Fig 4 GC chromatograms of sample 11

3 讨论

目前文献资料报道的中药中有机氯类、拟除虫菊酯类农药残留多为单组分测定,同时测定中药材中有机氯类、拟除虫菊酯类农药残留的报道较少,本研究参考相关资料^[2-5],采用中国药典中拟除虫菊酯类农药的残留测定法中供试品溶液的制备方法,综合两者的色谱条件,建立了毛细管气相色谱法同时测定连翘中有机氯及拟除虫菊酯类农药的残留。该法准确、简便、快速,

不仅可准确测定连翘药材中有机氯、拟除虫菊酯类的残留,亦可为其它中药材中农药残留的控制提供参考。

测定结果显示,野生样品山西绛县连翘(1, 2, 11, 12 号)、山西安泽连翘(3, 4, 13)、山西长治连翘(5, 15)、山西左权(6, 16)、栽培样品山西太原连翘(7, 8, 17, 18 号)、山西太谷连翘(9, 19 号)其生长环境优良,土壤、水分等均未被农药污染,从而使得连翘中不含这些农药残留。仅栽培样品山西榆次连翘(10, 20 号)检测到 γ -BCH 和氯氰菊酯、山西清徐老翘(14 号)检测到氯氰菊酯残留,但残留量远远低于我国外贸行业《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中规定的 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。另外,连翘栽培品一般仅作为观赏植物,药材市场上药用连翘一般为野生品,由此可知药材市场上山西产连翘未被有机氯和拟除虫菊酯类农药污染。

REFERENCES

- [1] Ch.P(2010)Vol I (中国药典 2010 版. 一部). 2010: Appendix IX Q.
- [2] ZHAO C J, HAO G M, LI H X. Determination of organochlorine pesticide residues in *Codonopsis pilosula* by CGC-ECD [J]. Chin Pharm J(中国药理学杂志), 2002, 37(7): 527-530.
- [3] WANG X M, DENG Y J, ZHANG X Y, et al. Determination of organochlorine pesticides residues in *Scutellaria baicalensis* Georgi by GC-ECD [J]. J Shenyang Pharm Univ(沈阳药科大学学报), 2006, 23(3): 156-158.
- [4] LIU X, ZHONG H N, YOU W W, et al. Determination of the residues of cypermethrin and fenvalerate in nine medical materials [J]. Lishizhen Med Mater Med Res(时珍国医国药), 2006, 17(2): 154-155.
- [5] SHI S M, WANG N J, GAO T B, et al. Capillary gas chromatography determination of pesticide residues of cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin in *Radix et Rhizoma Salviae Miltiorrhizae* and *Flos Lonicerae Japonicae* [J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2005, 25(10): 1237-1240.

收稿日期: 2010-11-03