

凝胶渗透色谱-气质联用法同时测定枸杞中 7 种有机磷农药残留

尹秀莲, 游庆红, 罗程文

(淮阴工学院生命科学与化学工程学院, 江苏 淮安 223003)

[摘要] 目的:建立枸杞中 7 种有机磷农药的分析方法。方法:采用凝胶渗透色谱(GPC)对枸杞中 7 种有机磷农药进行样品净化处理后,利用气相色谱-质谱联用对 7 种农药同时定性、定量测定。结果:在 0.05 ~ 1.00 mg·L⁻¹ 各农药组分呈现良好的线性相关, R² 均 > 0.99, 7 种有机磷农药的平均回收率在 79.3% ~ 109.3%, RSD 2.39% ~ 10.33% (n = 6), 最小检测限范围为 2.1 ~ 36.7 μg·L⁻¹。结论:采用该凝胶渗透色谱-气质联用法同时测定枸杞中 7 种有机磷农药残留, 准确度、精密度良好, 可用于定性定量分析。

[关键词] 凝胶渗透色谱; 气质联用; 有机磷农药残留; 枸杞

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)11-0083-03

Study on the Determination of 7 Organophosphorus Pesticides Residues in Chinese wolfberry by Gel Permeation Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry

YIN Xiu-lian, YOU Qing-hong, LUO Cheng-wen

(Huaiyin Institute of Technology, School of Life Science and Chemical Engineering, Huaian 223003, China)

[Abstract] **Objective:** A gel permeation chromatographic method was developed for the extraction of 7 pesticides from *Chinese wolfberry*. **Method:** Quantity and quality determination method were developed by gas chromatography with mass spectrometry. **Result:** In the linear range 0.05-1.00 mg·L⁻¹ of each pesticide, the correlation coefficient was higher than 0.99. The average recoveries were from 79.3% to 109.3% with the RSD 2.39%-10.33% (n = 6). The limits of detection (LOD) for these pesticides were from 2.1-36.7 μg·L⁻¹. **Conclusion:** The method developed is reliable, accurate and can be applied for quantitative and qualitative analysis of 7 pesticides from *Chinese wolfberry*.

[Key words] gel permeation chromatography (GPC); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); organophosphorus pesticides residue; *Chinese wolfberry*

枸杞是我国传统的出口创汇农产品,是药食兼用的名贵中药材。枸杞糖分高,易生虫,病害多,往往大量使用有机磷农药进行防治,造成枸杞农药残

留超标。农药残留已成为我国枸杞出口创汇的限制因素^[1-3]。枸杞干果中有机磷农药残留的测定方法已有文献报道,苟金萍等^[2]前处理采用活性炭脱色后采用气相色谱测定,不能有效去除提取液中的多糖、蛋白质等大分子,且活性炭对残留农药有一定的吸附作用,影响结果的准确性。

由于中药材基质复杂,所以在进行农药残留分析时通常需要对样品提取液进行净化,目前报道的

[收稿日期] 20110110(005)

[第一作者] 尹秀莲, 讲师, 研究方向:天然活性成分提取分离,
Tel:13951268312, E-mail:yinxiulian@163.com

净化技术主要有固相萃取、液-液萃取、凝胶渗透色谱等方法。^[4]凝胶渗透色谱是基于体积排阻的分离机理,通过具有分子筛性质的固定相,用来分离相对分子质量不同的物质,其分离特点正好为主要成分为糖类、蛋白质、脂肪等的枸杞中农药残留检测提供了良好的基础。^[5]

本文以枸杞中 7 种常用有机磷农药残留为对象,采用凝胶渗透色谱法净化处理,建立气质联用检测方法,旨在为中药中农药多残留检测分析方法研究和中药材质量检测提供技术参考。

1 材料

1.1 仪器与设备 KQ-250E 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)、SENOC-R 系列旋转蒸发器(上海申生科技有限公司)、6890-5973N 气质联用仪带自动进样器气相色谱仪(美国 Agilent)、凝胶渗透色谱仪,配有内装 BIO-Beads S-X3 填料的净化柱(400 mm × 20 mm,美国 J2 公司)。

1.2 试剂 乙腈为色谱纯,其他试剂均为分析纯。敌百虫等 7 种农药对照品,购自农业部农药标准品中心,纯度达到 99.0% 以上,用乙腈溶解配制成 1 000 mg · L⁻¹ 的储备液,置于冰箱中备用。枸杞购于安徽省亳州市中药材市场。

2 实验方法

2.1 提取及纯化 取已粉碎枸杞药材 2 g,置于 100 mL 三角瓶内,加 50 mL 丙酮-二氯乙烷(2:1)混合溶液作为提取溶剂,超声提取 30 min,过滤,再加 50 mL 溶剂超声提取 30 min,过滤,合并 2 次滤液,提取液 40 °C 减压回收溶剂,然后用 3 mL 环己烷-乙酸乙酯(1:1)混合溶液溶解残渣并经 0.45 μm 微膜过滤后转移至 GPC 上样瓶中。GPC 检测波长 254 nm,流动相环己烷-乙酸乙酯(1:1),流速 4 mL · min⁻¹。收集第 20 ~ 30 min 的流出液,减压回收溶剂至干,乙腈溶解残渣,经 0.20 μm 微膜过滤,滤液经气质联用仪检测。

2.3 分析方法

2.3.1 色谱条件 DB-5 弹性石英毛细管柱(0.25 μm × 0.32 mm × 30 m),升温程序:初始温度为 80 °C,先以 10 °C · min⁻¹ 的升温到 100 °C,保持 2 min,再以 5 °C · min⁻¹ 的升温速率升到 200 °C,保持 5 min。进样口温度 180 °C。载气:高纯氮气(99.99%),流速 1.5 mL · min⁻¹;空气 70 mL · min⁻¹;氢气 80 mL · min⁻¹。不分流进样,进样量

1 μL。

2.3.2 质谱条件 E1 灵敏度为 1pg 八氟萘(ONF),S/N ≥ 20:1;扫描范围 *m/z* 50 ~ 300 amu,2 pg 八氟萘(ONF),S/N ≥ 10:1(SIM);离子化能量 10 ~ 240 eV,离子化电流 0 ~ 315 uA,扫描速度 > 5 200 amu · s⁻¹,离子源温度 100 ~ 250 °C。

3 结果与讨论

3.1 质谱条件 质谱定量一般采用 SM 法,尽量选择丰度较大且基质在被测组分保留时间处于干扰最小的特征离子作为定量、定性离子。根据各农药的全扫描质谱图及背景干扰情况,对它们的定量、定性离子进行了选择,见表 1。7 种有机磷农药标准物质的总离子流色谱图见图 1。

表 1 被测农药保留时间、定量离子、定性离子

被测组分	<i>t</i> /min	定量离子 <i>m/z</i>	定性离子 <i>m/z</i>
敌百虫	1.44	257.0/145.0	145.0/79.0
敌敌畏	1.92	185.0/109.0	185.0/93.0
乙酰甲胺磷	3.37	136.0/94.0	136.0/112.0
氧化乐果	5.32	213.0/126.0	213.0/47.0
乐果	8.00	229.5/125.0	229.5/109.1
对硫磷	8.72	291.0/109.0	109.0/81.0
辛硫磷	17.45	298.0/207.0	298.0/158.0

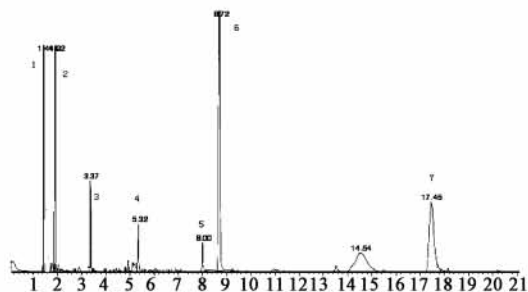


图 1 7 种有机磷农药标准物质的总离子流

1. 敌百虫;2. 敌敌畏;3. 乙酰甲胺磷;
4. 氧化乐果;5. 乐果;6. 对硫磷;7. 辛硫磷

3.2 线性范围及检出限 分别选取几种农药的混合标准溶液,浓度为 0.05 ~ 1.00 μg · L⁻¹ (*n* = 6),按照选定的分析条件采用气相-质谱联用仪进行检测。结果表明,各分析物的质量浓度在 0.05 ~ 1.00 μg · L⁻¹,其对应的丰度和相应的质量浓度呈良好的线性关系,同时,根据各组分的出峰和相应值情况,按照信噪比 S/N = 10 的原则,确定方法的最低检测限。方法的线性关系、相关系数及最小检出限结果见表 2。

表2 方法的线性关系、相关系数及检出限

被测组分	线性方程	R^2	最小检出量
			$/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
敌百虫	$Y=1\ 621X+30.397$	0.998 3	36.7
敌敌畏	$Y=1\ 186.7X-7.838\ 2$	0.997 7	4.3
乙酰甲胺磷	$Y=15\ 065X-26.439$	0.998 6	12.8
氧化乐果	$Y=6\ 571.5X+17.15$	0.998 8	3.9
乐果	$Y=3\ 212.8X+34.62$	0.996 2	5.8
对硫磷	$Y=2\ 141.4X+81.507$	0.994 9	6.2
辛硫磷	$Y=11\ 722X-115.94$	0.991 8	2.1

表3 不同水平回收率及精密度试验

被测组分	$0.01\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$				$0.05\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$				$0.10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			
	添加量 $/\text{mg}$	测定值 $/\text{mg}$	回收率 $/\%$	RSD $\%$	添加量 $/\text{mg}$	测定值 $/\text{mg}$	回收率 $/\%$	RSD $\%$	添加量 $/\text{mg}$	测定值 $/\text{mg}$	回收率 $/\%$	RSD $\%$
敌百虫	0.106	0.110	106.2	4.09	0.531	0.517	97.4	6.51	1.063	1.045	98.3	5.53
敌敌畏	0.103	0.087	86.5	7.01	0.521	0.497	95.3	6.34	1.032	0.972	94.2	9.11
乙酰甲胺磷	0.111	0.105	95.3	4.23	0.552	0.534	96.7	3.02	1.114	1.034	92.8	5.54
氧乐果	0.110	0.099	89.6	10.33	0.551	0.497	90.2	9.43	1.102	0.951	86.3	4.76
对硫磷	0.122	0.120	98.0	4.98	0.612	0.669	109.3	3.62	1.224	1.273	104.1	4.57
辛硫磷	0.112	0.118	104.9	6.48	0.561	0.548	97.6	8.92	1.122	1.139	101.5	5.63
乐果	0.120	0.095	79.3	2.39	0.600	0.499	83.1	3.43	1.201	1.118	93.1	4.02

3.4 样品分析 取6份不同产地的枸杞样品,采用本方法进行测定,其中两份样品中分别检出对硫磷与氧化乐果,检出量分别为 $8.32, 5.67\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其余农药种类未检出。

4 结论

本文对凝胶渗透色谱-气质联用法测定枸杞中有机磷多农药残留进行了研究,所测定农药多为目前在枸杞生长过程中的常用农药。结果表明,样品的前处理操作简便、快速,该方法实现了枸杞中7种有机磷多农药残留的同时测定,可满足国内外相关农药残留检测的需要。

3.3 回收率及精密度试验 定量添加上述7种农药的混合标准溶液 $10\ \text{mL}$ 于 $2\ \text{g}$ 空白枸杞样品中,添加浓度分别为 $0.01, 0.05, 0.10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,每一浓度水平下作5个平行样。添加后按照2.1项所述步骤进行提取、净化和测定,试验结果见表3。

7种农药在所有添加水平下的平均回收率为 $79.3\% \sim 109.3\%$, $\text{RSD}\ 2.39\% \sim 10.33\%$ ($n=6$),可以进行定量分析。

[参考文献]

- [1] 张艳,苟金萍,程淑华,等.枸杞中有机磷农药残留提取法优化实验[J].宁夏工程技术,2004,3(2):163.
- [2] 苟金萍,张艳,程淑华,等.有机磷农药在枸杞干果中残留量的测定方法研究[J].甘肃农业科技,2004,12:75.
- [3] 高倩,花日茂,汤锋,等.气相色谱法测定白芍中31种农药的多残留分析方法[J].农药,2010,49(6):439.
- [4] 杨如箴,王金花,张蓉,等.凝胶渗透色谱净化超高效液相色谱-串联质谱法检测甘草及其提取物中的11种氨基甲酸酯类农药残留[J].色谱,2010,8:769.
- [5] 赵子刚,王建,贾斌,等.凝胶渗透色谱-气相色谱法检测小麦中的24种农药残留[J].河南工业大学学报:自然科学版,2010,31(3):20.

[责任编辑 蔡仲德]