

## 固相萃取 - 高效液相色谱法测定桔梗中拟除虫菊酯的农药残留

翁淑琴<sup>1</sup>, 游勇基<sup>2</sup>

(1. 福建省人民医院 福州 350004; 2. 福建省药品检验所 福州 350001)

**摘要** 目的: 建立桔梗中甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯、氯菊酯、联苯菊酯共 6 个拟除虫菊酯类农药残留的提取、净化及其残留量测定的方法。方法: 样品运用石油醚提取, 商品 CARB/NH<sub>2</sub> 小柱净化, 乙腈 - 二氯甲烷(5:95)洗脱, HPLC - DAD 检测。色谱条件: 采用 Hypersil BDS C<sub>18</sub>(250 mm × 4.6 mm 5 μm) 色谱柱, 流动相为乙腈 - 水(70:30), 流速 1 mL · min<sup>-1</sup>, 检测波长 230 nm。结果: 样品 4 水平添加时的 6 个拟除虫菊酯类化合物回收率在 75.63% ~ 107.5% 范围内, RSD 在 2.3% ~ 9.9% 范围内, 可以满足农药残留分析的要求。结论: 该方法灵敏度高, 选择性强, 操作简单、快速, 净化效果好。可应用于桔梗药材中痕量农药残留的检测。

**关键词:** 中药; 桔梗; 拟除虫菊酯类; 农药残留; 甲氰菊酯; 高效氯氟氰菊酯; 溴氰菊酯; 氰戊菊酯; 氯菊酯; 联苯菊酯

中图分类号: R917

文献标识码: A

文章编号: 0254 - 1793(2011)09 - 1818 - 06

SPE - HPLC determination of pyrethroid pesticide residues in *Platycodon grandiflorum*WENG Shu - qin<sup>1</sup>, YOU Yong - ji<sup>2</sup>

(1. The People's Hospital of Fujian Province, Fuzhou 350004, China;

2. Fujian Provincial Institute for Drug Control, Fuzhou 350001, China)

**Abstract Objective:** To develop a method for the extraction, clean-up and determination of fenpropathrin, lambda-cyhalothrin, deltamethrin, fenvalerate, permethrin and bifenthrin in *Platycodon grandiflorum*. **Methods:** Pesticide residues were extracted from samples with ligarine; Extracts were cleaned-up by CARB/NH<sub>2</sub> column, eluted with acetonitrile - chloromethane(5:95). Analytical screening was determined by HPLC with a diode array detector. HPLC condition: Hypersil BDS C<sub>18</sub>(250mm × 4.6 mm 5 μm) column was adopted, the mobile phase consisted of acetonitrile - water(70:30) at a flow rate of 1 mL · min<sup>-1</sup>, and the detection wavelength was 230 nm. **Results:** The average recoveries were in the range of 75.63% - 107.6% with RSD of 2.3% - 9.9%. The method met the requirement of pesticide residue analysis. **Conclusion:** The proposed method has high sensitivity, repeatability and selectivity, it is simple and fast, which can be used for the analysis of 6 pyrethroid pesticides.

**Key words:** traditional Chinese medicine; *Platycodon grandiflorum* (Jacq.) A. DC.; pyrethroid pesticide residues; fenpropathrin; lambda-cyhalothrin; deltamethrin; fenvalerate; permethrin; bifenthrin

桔梗为桔梗科植物桔梗 *Platycodon grandiflorum* (Jacq.) A. DC. 的干燥根。春、秋二季采挖,洗净,除去须根,趁鲜剥去外皮或不去外皮,干燥。主产于山东、江苏、安徽、四川、浙江等省,具有宣肺、利咽、祛痰、排脓等功效。除药用外,近年来成为一种新生功能性蔬菜,在我国东北地区及日、韩、朝等东亚国家,桔梗都被用作常用蔬菜之一<sup>[1]</sup>。随着其用量和栽培面积的不断扩大,受到农药污染的可能性增加,桔梗中

拟除虫菊酯类农药残留测定的研究尚未见报道。

目前拟除虫菊酯类农药残留检测方法主要有气相色谱法,如:2005年版中国药典附录 IX Q 收载的应用气相色谱法测定 3 个拟除虫菊酯类农药;检测的样品主要集中在茶叶、水果和蔬菜等食品中<sup>[2~4]</sup>。中药材与水果、蔬菜等基质的样品相比,成分更加复杂,因此,在农残测定过程中,样品的前处理显得尤为关键,同时由于 HPLC 法对于非挥发性及热不稳

定性的农药的测定具有其优势。本研究采用石油醚提取, CARB/NH<sub>2</sub> 固相小柱净化, 乙腈-二氯甲烷(5:95)洗脱, HPLC 法测定桔梗中拟除虫菊酯类农药残留, 并进行了方法学研究, 方法灵敏度高, 选择性强, 操作简单、快速, 有机溶剂用量少, 净化效果好, 回收率高。

## 1 仪器、试剂及样品

**1.1 仪器** 日本岛津 LC-2010A HT 高效液相色谱仪; DAD 二极管阵列检测器; Millipore 超纯水机(法国 Millipore 公司); RE-52A 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂); TDL-40B 低速台式离心机(上海安亭科学仪器厂); KQ-300 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); CRAB/NH<sub>2</sub> 柱(500 mg/500 mg/6 mL)、Florisil 柱(1000 mg/6 mL)及 C<sub>18</sub> 柱(1000 mg/6 mL)均由杭州福裕科技服务有限公司生产。

**1.2 试剂** 农药标准品甲氰菊酯(fenpropathrin)、溴氰菊酯(deltamethrin)、高效氯氟氰菊酯(lambda-cyhalothrin)、氰戊菊酯(fenvalerate)、氯菊酯(permethrin)、联苯菊酯(bifenthrin)购自国家标准物质

研究中心; 甲醇(默克公司)、乙腈(默克公司)、二氯甲烷(天津市光复精细化工研究所)为色谱纯, 水为超纯水, 石油醚(60~90℃, 天津市巴斯夫化工有限公司)为分析纯。

**1.3 样品** 桔梗样品经福建省药品检验所金鸣副主任药师签定为桔梗科植物桔梗 [*Platycodon grandiflorum* (Jacq.) A. DC.] 的干燥根。

## 2 方法与结果

**2.1 色谱条件与系统适用性** 采用 Hypersil BDS C<sub>18</sub> (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 色谱柱, 流动相为乙腈-水(70:30), 流速 1 mL · min<sup>-1</sup>, 检测波长 230 nm, 柱温 25℃, 进样量 25 μL。在此条件下, 中药材中 6 个拟除虫菊酯类化合物的分离度、对称因子及理论塔板数(甲氰菊酯 0.484 μg · mL<sup>-1</sup>、高效氯氟氰菊酯 0.504 μg · mL<sup>-1</sup>、溴氰菊酯 0.500 μg · mL<sup>-1</sup>、氰戊菊酯 0.492 μg · mL<sup>-1</sup>、氯菊酯 0.512 μg · mL<sup>-1</sup>、联苯菊酯 0.512 μg · mL<sup>-1</sup> 条件下的塔板数)见表 1。结果表明, 6 个拟除虫菊酯类化合物均能得到良好的分离, 各组分峰形对称, 理论塔板数高, 色谱图见图 1。

表 1 中药材中 6 个拟除虫菊酯类化合物分离度、对称因子和理论塔板数

Tab 1 Resolution, symmetry factor and theoretical plates of 6 pyrethroid compounds

| 化合物名称( name of compound)     | 分离度( resolution) | 对称因子( symmetry factor) | 理论塔板数( number of theoretical plates) |
|------------------------------|------------------|------------------------|--------------------------------------|
| 甲氰菊酯( fenpropathrin)         | 1.555            | 1.056                  | 15580                                |
| 高效氯氟氰菊酯( lambda-cyhalothrin) | 1.920            | 0.978                  | 15366                                |
| 溴氰菊酯( deltamethrin)          | 1.898            | 1.044                  | 16000                                |
| 氰戊菊酯( fenvalerate)           | 1.785            | 0.956                  | 14971                                |
| 反式氯菊酯( trans-permethrin)     | 2.558            | 1.065                  | 13934                                |
| 顺式氯菊酯( cis-permethrin)       | 1.686            | 0.956                  | 17794                                |
| 联苯菊酯( bifenthrin)            | 10.098           | 1.025                  | 18360                                |

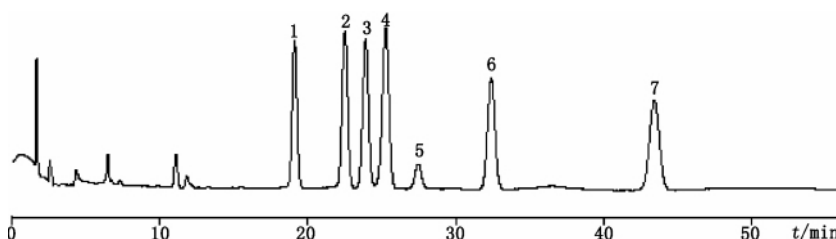


图 1 6 个拟除虫菊酯类标准品的色谱图

Fig 1 Chromatogram of standard substances of 6 pyrethroid compounds

1. 甲氰菊酯(fenpropathrin 0.968 μg · mL<sup>-1</sup>) 2. 高效氯氟氰菊酯(lambda-cyhalothrin 1.008 μg · mL<sup>-1</sup>) 3. 溴氰菊酯(deltamethrin 1.000 μg · mL<sup>-1</sup>) 4. 氰戊菊酯(fenvalerate 0.984 μg · mL<sup>-1</sup>) 5. 氯菊酯(permethrin 1.024 μg · mL<sup>-1</sup>) 6. 联苯菊酯(bifenthrin 1.024 μg · mL<sup>-1</sup>)

## 2.2 溶液的制备

**2.2.1 混合标准品储备液** 精密称取 6 个拟除虫菊酯类标准品适量, 用乙腈溶解并定容于 50 mL 棕

色量瓶中, 摇匀, 即得混合标准品储备液(甲氰菊酯 24.2 μg · mL<sup>-1</sup>, 高效氯氟氰菊酯 25.2 μg · mL<sup>-1</sup>, 溴氰菊酯 25.0 μg · mL<sup>-1</sup>, 氰戊菊酯 24.6 μg ·

$\text{mL}^{-1}$  氯菊酯  $25.6 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  联苯菊酯  $25.6 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  )。

## 2.2.2 混合标准品溶液 精密吸取上述混合标准

品储备液 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 12.5, 25 mL, 分别置 25 mL 量瓶中, 用乙腈稀释至刻度, 摇匀, 即得 7 个浓度的系列混合标准品溶液, 见表 2。

表 2 7 个系列混合标准品溶液

Tab 2 The seven kinds of mixed standard solution

| 混合标准品溶液序号<br>(serial number of mixed<br>standard solution) | 浓度( level) / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ |                                    |                         |                        |                      |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------|
|                                                            | 甲氰菊酯<br>( fenprothrin)                          | 高效氯氟氰菊酯<br>( lambda - cyhalothrin) | 溴氰菊酯<br>( deltamethrin) | 氰戊菊酯<br>( fenvalerate) | 氯菊酯<br>( permethrin) |
| 1                                                          | 24.2                                            | 25.2                               | 25.0                    | 24.6                   | 25.6                 |
| 2                                                          | 12.1                                            | 12.6                               | 12.5                    | 12.3                   | 12.8                 |
| 3                                                          | 4.84                                            | 5.04                               | 5.00                    | 4.92                   | 5.12                 |
| 4                                                          | 2.42                                            | 2.52                               | 2.50                    | 2.46                   | 2.56                 |
| 5                                                          | 0.968                                           | 1.008                              | 1.000                   | 0.984                  | 1.024                |
| 6                                                          | 0.484                                           | 0.504                              | 0.500                   | 0.492                  | 0.512                |
| 7                                                          | 0.242                                           | 0.252                              | 0.250                   | 0.246                  | 0.256                |

2.2.3 供试品溶液 取桔梗药材粉碎, 过 3 号筛, 精密称取样品粉末 1.0 g 于具塞三角瓶中, 加入石油醚( 60~90  $^{\circ}\text{C}$ ) 5 mL, 混匀, 超声波处理 15 min, 功率 300 W, 静置, 取上层液于 15 mL 离心管内, 3200  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心分离 10 min, 药渣再用石油醚( 60~90  $^{\circ}\text{C}$ ) 5 mL 超声提取, 重复 2 次, 合并提取液, 于旋转蒸发仪上 45  $^{\circ}\text{C}$  水浴浓缩至干。残渣用二氯甲烷 1 mL 溶解, 并加到经过预处理的 CARB/ $\text{NH}_2$  固相萃取柱上[先用乙腈-二氯甲烷( 5:95) 3 mL、二氯甲烷 5 mL 预淋洗柱子], 再用二氯甲烷 1 mL

洗涤容器, 洗涤液加到柱子上, 当柱上液面到达柱吸附层表面时, 加入乙腈-二氯甲烷( 5:95) 淋洗, 收集流出液 6 mL, 流出液于旋转蒸发仪上 45  $^{\circ}\text{C}$  水浴浓缩至干, 残渣用乙腈 1.0 mL 溶解, 即得。

## 2.3 标准曲线与检出限

精密吸取上述“2.2.2”项下配制成的 7 个浓度的系列混合标准品溶液各 25  $\mu\text{L}$ , 按上述色谱条件进样测定峰面积, 以峰面积  $Y$  为纵坐标, 进样浓度  $X$  为横坐标, 进行线性回归, 得回归方程, 同时以 3 倍信噪比计算最低检测限, 结果见表 3。

表 3 6 个拟除虫菊酯类化合物回归方程、相关系数、线性范围和检测限

Tab 3 Regression equations, correlation coefficient, linear range and detection limits of 6 pyrethroid compounds

| 化合物名称( name of compounds)      | 回归方程( regression equations)                   | $R^2$  | 线性范围( linear<br>range) / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ | 检测限( limits of<br>detection) / $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ |
|--------------------------------|-----------------------------------------------|--------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 甲氰菊酯( fenprothrin)             | $Y = 5.330 \times 10^4 X + 4.928 \times 10^3$ | 0.9996 | 0.242 ~ 24.2                                                | 5                                                               |
| 高效氯氟氰菊酯( lambda - cyhalothrin) | $Y = 6.552 \times 10^4 X + 5.577 \times 10^3$ | 0.9996 | 0.252 ~ 25.2                                                | 5                                                               |
| 溴氰菊酯( deltamethrin)            | $Y = 6.518 \times 10^4 X + 5.392 \times 10^3$ | 0.9996 | 0.250 ~ 25.0                                                | 4                                                               |
| 氰戊菊酯( fenvalerate)             | $Y = 8.004 \times 10^4 X + 7.812 \times 10^3$ | 0.9995 | 0.246 ~ 24.6                                                | 4                                                               |
| 氯菊酯( permethrin)               | $Y = 7.198 \times 10^4 X + 6.221 \times 10^3$ | 0.9996 | 0.256 ~ 25.6                                                | 6                                                               |
| 联苯菊酯( bifenthrin)              | $Y = 6.566 \times 10^4 X + 5.955 \times 10^3$ | 0.9994 | 0.256 ~ 25.6                                                | 7                                                               |

准确称取 5 份 1.0 g 桔梗样品粉末( 第 1 批) 于具塞三角瓶中, 依次精密加入上述“2.2.2”项下 3~7 号混合标准品溶液各 1.0 mL, 混匀, 放置一段时间, 然后按上述“2.2.3”项下方法制备所需溶液, 按“2.1”项下条件进行分析, 测定峰面积, 计算加标回收曲线, 见表 4。结果表明, 样品中加入的 6 个拟除虫菊酯类化合物后的进样浓度在线性范围内, 加入的标准品都呈线性回收, 即当加入量在一定范围变

化时, 待测组分的回收率稳定。

2.4 精密度试验 准确称取样品粉末 1.0 g, 精密加入上述“2.2.2”项下 6 号混合标准品溶液 1.0 mL, 混匀, 放置一段时间, 然后按上述“2.2.3”项下方法制备所需溶液, 按“2.1”项下条件连续进样 6 次, 计算精密度, 得到甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯、氯菊酯和联苯菊酯的  $\text{RSD}(n=6)$  分别为 0.5%、0.9%、0.9%、2.4%、1.1%、1.1%。

表 4 桔梗样品加入 6 个拟除虫菊酯标准品的线性回归方程、相关系数和线性范围

Tab 4 Regression equations ,correlation coefficient and linear range for *Platycodon grandiflorum* sample with standard substances of six pyrethroid compounds

| 化合物名称( name of compounds)      | 回归方程( regression equations)                   | $R^2$  | 线性范围( linear range) / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ |
|--------------------------------|-----------------------------------------------|--------|----------------------------------------------------------|
| 甲氰菊酯( fenpropathrin)           | $Y = 5.224 \times 10^4 X + 2.528 \times 10^3$ | 0.9993 | 0.242 ~ 4.84                                             |
| 高效氯氟氰菊酯( lambda - cyhalothrin) | $Y = 6.430 \times 10^4 X + 3.582 \times 10^3$ | 0.9999 | 0.252 ~ 5.04                                             |
| 溴氰菊酯( deltamethrin)            | $Y = 6.529 \times 10^4 X - 265.5$             | 0.9986 | 0.250 ~ 5.00                                             |
| 氰戊菊酯( fenvalerate)             | $Y = 8.862 \times 10^4 X - 6.886 \times 10^3$ | 0.9960 | 0.246 ~ 4.92                                             |
| 氯菊酯( permethrin)               | $Y = 7.330 \times 10^4 X + 2.296 \times 10^3$ | 0.9998 | 0.256 ~ 5.12                                             |
| 联苯菊酯( bifenthrin)              | $Y = 7.026 \times 10^4 X - 3.187 \times 10^3$ | 0.9992 | 0.256 ~ 5.12                                             |

2.5 重复性试验 准确称取样品粉末 1.0 g ,共 6 份 ,分别精密加入上述“2.2.2”项下 6 号混合标准品溶液 1.0 mL ,混匀 ,放置一段时间 ,然后按上述“2.2.3”项下方法制备所需溶液 ,按“2.1”项下条件进行分析 ,计算方法的重复性。结果甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯、氯菊酯和联苯菊酯的 RSD (  $n = 6$  ) 分别为 4.4% ,4.1% ,9.1% ,10.7% ,5.1% ,3.3% 。

2.6 稳定性试验 准确称取样品粉末 1.0 g ,精密加入上述“2.2.2”项下 6 号混合标准品溶液 1.0 mL ,混匀 ,放置一段时间 ,然后按上述“2.2.3”项下方法制备所需溶液 ,分别在制备后 0 ,3 ,9 ,12 ,24 ,36 h 按“2.1”项下条件进行分析 ,考察稳定性。结果甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯、氯菊酯和联苯菊酯的 RSD (  $n = 6$  ) 分别为 4.1% ,1.4% ,2.1% ,2.5% ,3.8% ,1.0% 。说明在 36 h 内 6 个拟除虫菊酯类化合物的溶液稳定。

2.7 方法回收率试验 取样品粉末 1.0 g ,置于具塞三角瓶中 ,按表 5 ,分别精密加入农药标准品 ,每个浓度水平下做 5 次平行试验 ,不加农药标准品的桔梗样品做 3 次平行试验 ,按“2.2.3”项下方法制备供试溶液 ,并按上述方法测定 ,计算回收率和方法精密度。桔梗样品色谱图及加标色谱图( 桔梗样品中加入 6 种拟除虫菊酯类混合标准品) 见图 2 ,从表 5 可知 ,本法回收率在 75.63% ~ 107.6% ,RSD 在 2.3% ~ 9.9% ,符合农药残留分析的要求。

### 3 讨论

3.1 溶剂的选择 由于菊酯与甲醇易发生酯交换反应 ,特别是甲醇过量时 ,酯交换反应在常温下就能进行。本研究曾用甲醇作为配制标准品溶液的溶剂进行实验 ,标准品溶液在配制 24 h 后氰戊菊酯就发生酯交换反应 ,因此 ,在标准品溶液和供试品溶液配制及流动相中 ,均不用甲醇用乙腈。

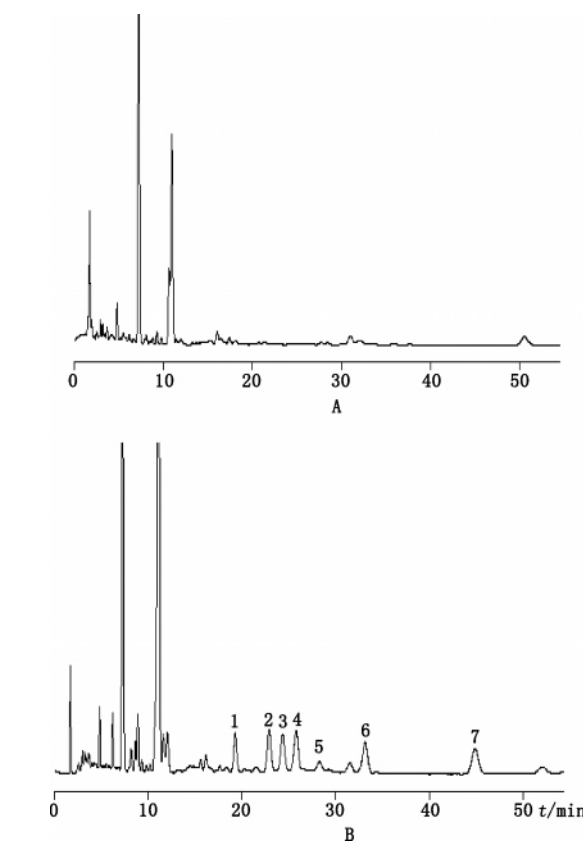


图 2 桔梗样品 ( A ) 和添加 6 个拟除虫菊酯类标准品的桔梗样品 ( B ) 色谱图

Fig 2 Chromatograms of *Platycodon grandiflorum* sample( A ) and *Platycodon grandiflorum* sample with 6 pyrethroid compounds( B )

1. 甲氰菊酯( fenpropathrin)
2. 高效氯氟氰菊酯( lambda - cyhalothrin)
3. 溴氰菊酯( deltamethrin)
4. 氰戊菊酯( fenvalerate)
5. 6. 氯菊酯( 6 - permethrin)
7. 联苯菊酯( bifenthrin)

3.2 色谱条件的选择 用 DAD 检测器对 6 个拟除虫菊酯类化合物色谱峰进行波长扫描 ,它们在波长为 220 ~ 230 nm 之间均有较好的吸收强度 ,选择波长为 230 nm 时 ,能够消除杂质的干扰 ,而且分析灵敏度也较高 ,效果理想。

表5 桔梗中6个拟除虫菊酯类化合物的  
回收率和精密度( $n=5$ )

Tab 5 Recovery and precision of six pyrethroids in  
*Platycodon grandiflorum* sample

| 化合物名称<br>(name of compounds)    | 加入量(added<br>amount) / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 平均回收率(average<br>recovery) / % | RSD / % |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------|---------|
| 甲氰菊酯<br>(fenpropathrin)         | 0.000                                                   | 0.00*                          | 0.0     |
|                                 | 0.242                                                   | 90.29                          | 7.5     |
|                                 | 0.484                                                   | 91.44                          | 4.1     |
|                                 | 0.968                                                   | 98.88                          | 8.7     |
|                                 | 2.420                                                   | 91.55                          | 4.7     |
| 高效氯氟氰菊酯<br>(lambda-cyhalothrin) | 0.000                                                   | 0.00*                          | 0.0     |
|                                 | 0.252                                                   | 98.01                          | 9.3     |
|                                 | 0.504                                                   | 100.5                          | 3.0     |
|                                 | 1.008                                                   | 96.27                          | 7.1     |
|                                 | 2.520                                                   | 92.01                          | 5.3     |
| 溴氰菊酯<br>(deltamethrin)          | 0.000                                                   | 0.00*                          | 0.0     |
|                                 | 0.250                                                   | 79.49                          | 6.0     |
|                                 | 0.500                                                   | 100.3                          | 4.7     |
|                                 | 1.000                                                   | 94.46                          | 9.7     |
|                                 | 2.500                                                   | 84.97                          | 6.2     |
| 氰戊菊酯<br>(fenvalerate)           | 0.000                                                   | 0.00*                          | 0.0     |
|                                 | 0.246                                                   | 75.63                          | 5.2     |
|                                 | 0.492                                                   | 98.01                          | 9.9     |
|                                 | 0.984                                                   | 95.93                          | 9.1     |
|                                 | 2.460                                                   | 88.91                          | 5.8     |
| 氯菊酯<br>(permethrin)             | 0.000                                                   | 0.00*                          | 0.0     |
|                                 | 0.256                                                   | 107.6                          | 2.6     |
|                                 | 0.512                                                   | 93.09                          | 5.7     |
|                                 | 1.024                                                   | 97.78                          | 7.6     |
|                                 | 2.560                                                   | 94.65                          | 4.4     |
| 联苯菊酯<br>(bifenthrin)            | 0.000                                                   | 0.00*                          | 0.0     |
|                                 | 0.256                                                   | 85.72                          | 8.7     |
|                                 | 0.512                                                   | 94.76                          | 2.3     |
|                                 | 1.024                                                   | 93.91                          | 8.9     |
|                                 | 2.560                                                   | 93.16                          | 4.4     |

\*  $n=3$

**3.3 提取方法的选择** 本实验采用石油醚为提取剂,比较了超声波提取、索氏提取和浸渍提取3种提取方法中,超声波提取与索氏提取效果基本相当,而浸渍提取的农残实际测得量低于其他2种方法,浸渍提取及索氏提取需时过长,且对样品中的其他杂质溶解度也较大,净化时不易除净,但超声波提取

使用时间少,综合考虑各提取方法对6个拟除虫菊酯类化合物的提取效率的影响与操作的简便性,确定提取方法采用超声波提取。

**3.4 固相萃取柱的选择** 根据文献报道<sup>[5-13]</sup>,在分析植物试样中农药残留的前处理净化方法中,常用的固相萃取柱有 CARB/ $\text{NH}_2$  柱、弗罗里硅土柱、 $\text{C}_{18}$  柱、硅胶型柱、酸性/中性氧化铝柱、石墨炭柱及柱子串联使用等,本实验比较了 CARB/ $\text{NH}_2$  柱、 $\text{C}_{18}$  柱及弗罗里硅土柱。中药材中含有较多的植物油、糖苷、皂苷和生物碱等复杂成分,一般的净化方法难以完全去除杂质,过  $\text{C}_{18}$  柱后的样品颜色仍然很深,进样后严重干扰分析结果,且对色谱柱的损害很大;采用弗罗里硅土柱净化,萃取效果较好,杂质较少,且干扰分析测定,但菊酯类色谱峰拖尾较严重;而采用 CARB/ $\text{NH}_2$  小柱净化为前处理方法,可有效除去色素、油脂等大分子物质,进样后无杂质干扰,且各待测组分色谱峰峰形对称,得到了较为满意的结果。另外,不同厂家、不同批次的柱子性能不一致,因此需要预先用标准、加标做试验,且使用前要先活化,洗脱时,应使液体自然下滴,并注意柱子过载,对色素含量高的样品可采用减少上样量或2根柱子串联解决。

**3.5 洗脱剂的选择** 本实验通过用不同比例的丙酮-二氯甲烷、不同比例的乙酸乙酸-石油醚、不同比例的乙腈-二氯甲烷及单用二氯甲烷等洗脱液分别淋洗已负载标准品溶液或供试品溶液的固相萃取柱,收集流分,进行色谱分析,考察净化效果。由于中药材试样干扰物质较多,用不同比例的丙酮-二氯甲烷及乙酸乙酸-石油醚洗脱净化效果不理想,有较多干扰杂质未被除去,而单用二氯甲烷时,需用较多溶剂才能洗脱完全,且随溶剂用量的加大杂质也被洗脱下来,结果干扰测定,通过改变洗脱液的极性,调节乙腈、二氯甲烷的比例可以优化洗脱性能。在选择洗脱液乙腈、二氯甲烷的比例时发现,随着乙腈比例的提高,即增加洗脱液的洗脱强度,6个拟除虫菊酯类化合物的洗脱速度减慢,采用乙腈-二氯甲烷(5:95)进行洗脱,色素等杂质保留在固定相上,化合物随混合液流出,只要收集滤出液进行浓缩,就可进样分析,无杂质干扰组分分析,结果令人满意。

**3.6 方法的相互验证** 由于 GC 测定残留农药的过程中,单一方法常常不能确认是否为阳性,至少以一种其他分析技术作为支持,如采用 HPLC 和 GC 相互验证的方法, HPLC 法提供一种与 GC

法不同的分离机制,更有利于判断是否假阳性。本试验采用 GC 进行验证,检测结果与 HPLC 一致。此外,随着 HPLC-MS 联用技术的迅速发展,与广泛应用,在测定痕量农药残留方面具有更大的优势。

#### 参考文献

- 1 SHU Zuo(舒雯),GAO Shan-lin(高山林). Advances on *Platycodon grandiflorum* research(桔梗研究进展). *Chin Wild Plant Resour*(中国野生植物资源) 2001 20(2):4
- 2 LIU Zhong(刘忠),XIE Ke-jin(谢克锦),CHEN Qi-xiang(陈启祥),et al. GC determination of remains of seven kinds of pyrethroid pesticide in tea samples(气相色谱法测定茶叶中7种拟除虫菊酯农药残留). *Chin J Anal Lab*(分析实验室) 2002 21(6):103
- 3 WANG Xi-ning(王锡宁),JI Ping(季萍). Simultaneous determination of dicofol and pyrethroid pesticide residues in vegetable and fruits by gas chromatography(气相色谱法同时测定蔬菜和水果中三氯杀螨醇及菊酯类农药残留). *Chin J Health Lab Technol*(中国卫生检验杂志) 2006 16(5):545
- 4 JIANG Ding-guo(蒋定国),FANG Cong-rong(方从容),YANG Da-jin(杨大进),et al. Determination of 27 organochlorine and pyrethroid pesticide multi-residues in teas by gas chromatography(测定茶叶中27种有机氯和拟除虫菊酯农药多组分残留气相色谱法). *Chin J Food Hyg*(中国食品卫生杂志) 2005 17(5):385
- 5 XIANG Zeng-xu(向增旭),ZHAO Wei-jia(赵维佳),GUO Qiao-sheng(郭巧生). Determination of 18 organophosphate pesticide residues in *Flos Lonicerae*(金银花中18种有机磷农药残留量分析方法的研究). *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志) 2006, 31(16):1321.
- 6 TANG Feng(汤锋),YUE Yong-de(岳永德),HUA Ri-mao(花日茂),et al. The extraction and analysis for the residue of three pyrethroid pesticides in medicinal herbs *Isatis indigotica* Fort. (板蓝根中三种拟除虫菊酯杀虫剂的残留分析). *Chin J Pestic Sci*(农药学报) 2001 3(1):69
- 7 WANG Yi-qun(万益群),YAN Ai-ping(鄢爱平),XIE Ming-yong(谢明勇). Determination of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in Chinese herbal medicines(中草药中有机氯农药和拟除虫菊酯农药残留量的测定). *Chin J Anal Chem*(分析化学) 2005 33(5):614
- 8 GAO Tian-bin(高天兵),ZHANG Shu-ming(张曙明),TIAN Jin-gai(田金改). Determination of cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin residues in Chinese herbal medicines by capillary gas chromatography(中药材中拟除虫菊酯类农药残留量的毛细管气相色谱测定方法). *J Instrum Anal*(分析测试学报) 1999, 18(2):6
- 9 LI Jin-pei(李金培). Determination of pyrethrums residue in tobacco by wide-bore capillary gas chromatography(大口径毛细管柱气相色谱测定烟草中6种拟除虫菊酯农药残留量). *Chin J Anal Chem*(分析化学研究简报) 2001 29(7):793
- 10 LIU Hong-li(刘红丽),SU Yong-heng(苏永恒),ZHAI Zhi-lei(翟志雷). Simultaneous detection of organophosphorous pesticide residues in vegetable and fruits with gas chromatography(蔬菜、水果中有机磷农药多残留同时测定的气相色谱法研究). *Chin J Health Lab Technol*(中国卫生检验杂志) 2007 17(1):8
- 11 YANG Li-li(杨丽莉),JI Ying(纪英),HE Yuan-ping(赫元萍). Quick determination of pyrethrins residues in tea by gas chromatography(茶叶中除虫菊酯农药残留快速测定法). *Chem Anal Meter*(化学分析计量) 2005 14(5):38.
- 12 DONG Shun-ling(董顺玲),HU Jia-chi(胡家炽),HE Zhi-qiang(何志强),et al. Determination of residues metalaxyl in Chinese crude drugs by RP-HPLC(RP-HPLC测定中药材中甲霜灵的残留量). *J China Pharm Univ*(中国药科大学学报) 2004, 35(2):131
- 13 DONG Shun-ling(董顺玲),HU Jia-chi(胡家炽),HE Zhi-qiang(何志强),et al. RP-HPLC determination of residual amount of aldicarb, carbofuran and carbaryl in Chinese crude drugs(中药材中氨基甲酸酯类农药残留量的反相高效液相色谱法). *Chin J Pharm Anal*(药物分析杂志) 2002 22(3):178

(本文于2011年5月19日修改回)

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告