

板蓝根中三种拟除虫菊酯杀虫剂的残留分析

汤 锋 岳永德* 花日茂 葛世玫 耿少芳

(安徽农业大学植保系,合肥 230036)

摘 要 研究了板蓝根中3种拟除虫菊酯杀虫剂残留分析方法。以石油醚为萃取溶剂,分别用索氏抽提法、浸渍振荡法、超声波法提取。提取液经100 mL 丙酮:0.05 mol/L 氯化钙溶液(1:1)液-液分配净化后,以弗罗里硅土柱净化,5%乙酸乙酯-石油醚淋洗,气相色谱法电子捕获检测器测定。结果表明,方法的线性范围为 $0.4 \times 10^{-10} \sim 4 \times 10^{-10}$ g,氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯最低检测浓度分别为 5×10^{-3} 、 5×10^{-3} 、 2×10^{-3} mg/kg。3种提取方法对板蓝根的添加回收率、变异系数符合农药残留分析的要求。

关键词 板蓝根;拟除虫菊酯杀虫剂;残留提取方法

中药材是祖国医药遗产的重要组成部分,在我国已得到广泛种植^[1],但中药材中的残留农药问题至今却未得到应有的重视,尤其是对生产上常用的拟除虫菊酯杀虫剂,其提取分析方法至今尚未见报道。作者以安徽省重要的中药材板蓝根为对象,研究了生产上常用的3种拟除虫菊酯类杀虫剂的残留提取分析方法,以期对板蓝根的人工栽培及农药污染检测提供依据。

1 材料与方 法

1.1 农药与试剂

99%氯氰菊酯(cypermethrin)(英国进口);98.3%氰戊菊酯(fenvalerate)(江苏省激素研究所);99%溴氰菊酯(deltamethrin)(德国进口)。石油醚(分析纯),经全玻璃系统重蒸,收集68~70℃馏分;丙酮、乙酸乙酯、乙腈、无水氯化钙、无水硫酸钠均为分析纯。弗罗里硅土(柱层析用),60~80目,于150℃活化5h。实验用水均为蒸馏水。

1.2 仪器

SP-502气相色谱仪(山东鲁南化工仪器厂),具⁶³Ni ECD;KS型康氏电动振荡器;SB3200超声波发生器;LD5-2A离心机;RE-52旋转蒸发器;30×0.8cm玻璃层析柱。

1.3 实验方法

1.3.1 样品采集与预处理 板蓝根是十字花科两年生草本植物菘蓝 *Isatis indigotica* Fort.的根,采于安徽省阜阳市;将采回的板蓝根剔除非药用部分,洗净,风干。以植物粉碎机粉碎,过40目筛,于150 mL棕色广口瓶中保存,备用。

1.3.2 添加农药 称取10g粉碎并过40目筛的样品,置于150 mL具塞三角瓶中。取一定体积的3种拟除虫菊酯杀虫剂混合标样加入样品中,使样品中农药含量依次为1、0.1、0.04 mg/kg及空白(加入同体积不含农药的溶剂),摇匀,静置平衡过夜。每个处理重复3次。

1.3.3 提取方法

1.3.3.1 索氏抽提法 取10g样品用滤纸包好,装入150 mL索氏抽提器中,加80 mL石油

醚,浸渍过夜后于 80~85 ℃抽提 6 h。

1.3.3.2 超声波提取 取 10 g 样品加入 20 mL 石油醚,浸渍过夜。将浸渍后的样品置于超声波提取器内提取 10 min,离心 3000 r/min×10 min,残渣用 20 mL、10 mL 石油醚分别提取 5 min,合并提取液。

1.3.3.3 浸渍振荡提取 取 10 g 样品,加 20 mL 石油醚,浸渍过夜。将浸渍后的样品置于电动振荡器上振荡 1 h,离心 3 000 r/min×5 min。残渣再用 20 mL 石油醚提取 30 min,重复 2 次,合并提取液。

1.3.4 净化

1.3.4.1 液液分配 将上述提取液分别转入 250 mL 分液漏斗中,加入 100 mL 丙酮/0.05 mol/L CaCl₂ 溶液(1:1)振摇 2 min,使其充分混匀,静置分层。将下层水相放入烧杯中,石油醚相加入 100 mL 丙酮/0.05 mol/L CaCl₂ 溶液(1:1)重复 1 次,然后将石油醚相转移至另一分液漏斗中。水相以 10 mL 石油醚反提 1 次,合并提取液过无水硫酸钠漏斗。萃取后,在旋转蒸发器上于 60 ℃水浴下浓缩,蒸去大部分石油醚,至约 1 mL,供柱净化。

1.3.4.2 柱层析净化 取长 30×0.8 cm 的玻璃层析柱,自下而上依次装入 2 cm 厚无水硫酸钠、5 g 弗罗里硅土、2 cm 厚无水硫酸钠。用 10 mL 5% 乙酸乙酯/石油醚(V/V)淋洗液预淋,然后将浓缩后的样品加入柱内,用少量淋洗液洗盛有样品浓缩液的接收瓶,反复数次。当样品液进入柱后,再用 100 mL 上述淋洗液淋洗,收集淋出液。将装有淋出液的接收瓶于 60 ℃水浴旋转蒸发器上浓缩至近干,石油醚定容,待分析。

1.3.5 气相色谱分析 SP-502 气相色谱仪,具⁶³Ni ECD,150×0.3 cm 玻璃填充柱,内装填 4%OV-101/Chromosorb W AW DMCS(60~80 目)。操作条件:柱温:260 ℃;汽化温度:295 ℃;检测温度:295 ℃。载气:高纯 N₂,流速 100 mL/min。

此条件下,氰氟菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的保留时间分别为 5.15、6.65、8.52 min。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线绘制

配制系列浓度的 3 种拟除虫菊酯混合标样,分别进样测其峰高。以进样量为横坐标,峰高为纵坐标作标准曲线,见图 1。根据标准曲线得出相应的回归方程,见表 1。由表 1 可见,3 种拟除虫菊酯在 0.04~0.4 ng 范围内,含量与色谱峰高呈显著的线性关系。

Table 1 The regression equation, linear range and limit of detection of three pyrethroid pesticides

Pesticide	Regression equation	Linear range/10 ⁻⁹ g	Limit of detection/10 ⁻¹¹ g	r
cypermethrin	$Y = -0.68 + 175.07X$	0.04~0.4	2.0	0.9997
fenvalerate	$Y = 1.09 + 112.47X$	0.04~0.4	2.0	0.9977
deltamethrin	$Y = 2.02 + 167.76X$	0.04~0.4	1.0	0.9950

2.2 板蓝根中 3 种农药的添加回收结果

3 种拟除虫菊酯的添加回收率见表 2,色谱图见图 2。从表 2 可看出,板蓝根中 3 种浓度氰氟菊酯的添加回收率超声波法为 84.3%~108.5%,索氏抽提法为 82.5%~126.3%,浸渍振荡法为 85.8%~101.7%;氰戊菊酯的添加回收率分别为 85.0%~125.0%、80.2%~98.5%、

83.3%~95.8%;溴氰菊酯的添加回收率分别为 81.1%~98.3%、82.5%~95.0%、80.0%~94.2%。添加回收率、变异系数均能满足农药残留分析的要求。

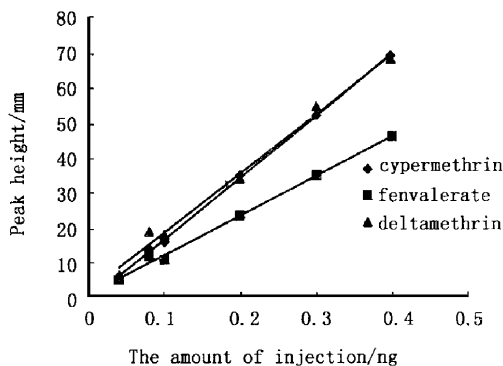


Fig. 1 The standard curve of three pyrethroid pesticides

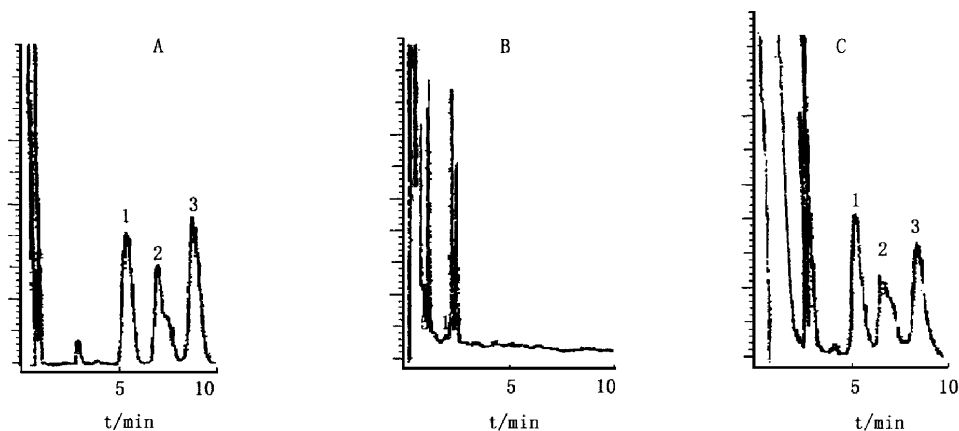


Fig. 2 Chromatogram of three pyrethroid pesticides in samples of *Isatis indigotica* Fort.

A. Standard B. The sample without pyrethroid pesticides

C. The sample added with pyrethroid pesticides standard

1. cypermethrin 2. fenvalerate 3. deltamethrin

2.3 最低检测浓度

3种拟除虫菊酯的气相色谱最低检测限见表1。以取样10g,定容5mL,进样体积为 $2\mu\text{L}$ 计算,氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯在板兰根中的最低检出浓度分别为 5.0×10^{-3} 、 5.0×10^{-3} 、 $2.0 \times 10^{-3} \text{mg/kg}$ 。

3 结论

作者用3种方法提取板兰根中残留的拟除虫菊酯农药,结果均能满足农药残留分析的要求^[2]。该结果表明,板兰根中拟除虫菊酯的最佳提取方法是索氏抽提法,添加回收率最高。但从

耗费的时间、溶剂等方面综合考虑,作者认为超声波法应为优先选择。

Table 2 The recoveries of three pyrethroid pesticides standard added to samples of *Isatis indigotica* Fort.

Extraction method	Fortification /mg · kg ⁻¹	Average recovery(%)			CV (%)		
		cypermethrin	fenvalerate	deltamethrin	cypermethrin	fenvalerate	deltamethrin
Soxhlet	1	97.3	90.5	98.3	9.72	5.41	20.01
	0.1	82.5	85.0	81.1	6.52	5.04	15.75
	0.04	126.3	125.0	85.0	21.20	15.26	10.35
Ultrasonic extraction	1	98.5	89.2	95.0	20.90	22.30	21.10
	0.1	84.3	98.5	86.7	5.06	12.34	8.16
	0.04	85.6	80.2	82.5	15.23	14.82	9.85
Shake extraction	1	85.8	90.0	94.2	13.76	7.35	1.53
	0.1	86.7	83.3	80.0	13.32	23.05	1.02
	0.04	101.7	95.8	82.5	10.19	7.53	1.20

对于植物样品特别是含油脂较高的样品中残留农药的分析,一般难以获得理想的净化效果,从而对分析仪器产生影响^[3]。本实验首先以丙酮/0.05 mol/L 氯化钙溶液(1:1,V/V)对提取液进行液-液分配,利用油脂皂化生成钙皂去除部分油脂和极性较强的杂质,然后采用弗罗里硅土柱净化,获得了良好的净化效果。

参 考 文 献

- 1 安徽省经济贸易委员会,安徽省医药管理局. 安徽省中药产业现状与发展对策,1998
- 2 樊德方. 农药残留分析与检测,上海科学技术出版社,1982
- 3 刘伊玲,逯忠斌,徐威. 农药科学与管理,2000,1:17~20

The Extraction and Analysis for the Residue of Three Pyrethroid Pesticides in Medicinal Herbs *Isatis indigotica* Fort.

Tang Feng Yue Yongde* Hua Rimao Ge Shimei Geng Shaofang
(Department of Plant Protection, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract A method for determination of three pyrethroid pesticides, cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin in medicinal herbs, *Isatis indigotica* Fort, by gas chromatography was developed. The samples were extracted by ultrasonic, Soxhlet and Shake extraction. The supernatant was re-extracted with acetone/0.05 mol/L CaCl₂. The extract was cleaned up on a florisil column and followed by analysis with GC/ECD. The linear range of the method was $0.4 \times 10^{-10} \sim 4 \times 10^{-10}$ g. When the fortified concentration were 0.04~1.0 mg/kg, the average recoveries of the pyrethroid pesticides were 81.1%~126.3%, 80.2%~98.5% and 80.0%~101.7% for Soxhlet, ultrasonic and Shake extraction, respectively. The minimum detective concentration of cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin were 5.0×10^{-3} , 5.0×10^{-3} and 2.0×10^{-3} mg/kg, respectively. Authors suggest that the ultrasonic extraction is the best method for extraction of the pyrethroid pesticides residue in *Isatis indigotica* Fort.

Key words *Isatis indigotica* Fort. ; Pyrethroid pesticide; Residue analysis method