

三苾基杯[6]芳烃固相微萃取—气相色谱联用测定 中草药中有机氯含量

张廉奉¹, 闫书波², 朱铭立³

(1. 南阳师范学院 化学与制药工程学院, 河南 南阳 473061;

2. 南阳市农业科学研究所, 河南 南阳 473083; 3. 广州市农业标准与监测中心, 广东 广州 510315)

摘要: 采用三苾基杯[6]芳烃/羟基硅油(C[6]/OH-TSO)探头固相微萃取(SPME)与气相色谱(GC)联用测定中草药中有机氯农药的残留量。结果表明: 萃取温度为 70℃, 时间为 30 min, 加入 NaCl 2.0 g 时, C[6]/OH-TSO 探头对有机氯农药的萃取效果最佳。8 种有机氯农药的加标回收率在 88.56%~103.2%, 相对标准偏差在 6.23%~9.85%, 能满足中草药中有机氯农药残留的检测要求。

关键词: 中草药; 有机氯农药; 固相微萃取; 三苾基杯[6]芳烃

中图分类号: O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-3268(2009)03-0070-04

Residues of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Chinese Herbal Medicines

ZHANG Lian-feng¹, YAN Shu-bo², ZHU Ming-li³

(1. College of Chemistry and Pharmacy Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China;

2. Institute of Agricultural Sciences of Nanyang City, Nanyang 473083, China;

3. Guangzhou Agricultural Standard and Supervisory Center, Guangzhou 510315, China)

Abstract: A SPME-GC method was developed to determine the residues of organochlorine pesticides in Chinese herbal medicines. The results indicated that C[6]/OH-TSO fiber showed optimal extraction efficiency for OCPs under the conditions of 70℃ and 30 min of extraction time with addition of 2.0g of sodium chloride. The recovery rates of eight organochlorine pesticides were from 88.56% to 103.2%. The relative standard deviation ($n = 6$) values were from 6.23% to 9.85%, which could meet the detection requirement to the residues of organochlorine pesticides in Chinese herbal medicines.

Key words: Chinese herbal medicines; Organochlorine pesticides; Solid-phase microextraction; Calix[6]arene

有机氯农药(OCPs)由于杀虫效果显著, 曾是各国用量最大的杀虫剂。我国在 20 世纪 50~80 年代生产和使用的主要农药品种也是有机氯农药。有机氯农药大多具有“三致”(致癌、致畸、致突变)效应和遗传毒性, 虽早已被禁用, 但由于其半衰期长、不易降解和代谢, 至今仍在全球范围的各种环境介质(地下水、土壤等)以及动植物组织器官和人体中广泛

存在^[1~4]。

中草药由于其独特的疗效而越来越受青睐。我国的中草药大多来源于人工种植, 因此, 有可能受到农药的污染。目前, 有关中草药中有机氯含量测定方法的报道很多^[4,5], 但用固相微萃取(SPME)技术测定其含量尚未见报道。

固相微萃取(solid-phase microextraction,

收稿日期: 2008-10-14

基金项目: 河南省科技攻关计划项目(0821002270051); 南阳师范学院资助项目

作者简介: 张廉奉(1966-), 女, 河南南阳人, 副教授, 主要从事分析化学的教学与研究工作。

SPME)技术是一种集萃取、富集、进样于一体的样品预处理新方法,由于其具有诸多优点成为最受欢迎的样品前处理方法之一,已被用于各种基质中样品的分析测定^[6~8]。目前,国内外对SPME 技术的研究主要是采用 Supelco 公司生产的商用探头进行测定,取得了令人瞩目的成果。但是现代分离分析对象越来越复杂,现有的探头难以满足分析的要求。寻找合适的涂层材料、制备更好的固相微萃取探头仍然是SPME 技术研究的热点。本试验利用武汉大学制备的三苾基杯[6]芳烃/羟基硅油(C[6]/OH-TSO)探头,建立了新型固相微萃取—气相色谱联用测定中草药中有机氯农药的方法。该方法有效地克服了中草药基质复杂,前处理繁琐的缺点,能满足中草药中有机氯农药残留检测的要求。

1 材料和方法

1.1 供试仪器和试剂

TRACE GC ULTRA 气相色谱仪,配电子捕获检测器(ECD, thermo electron corp)和 Xcalibur 数据系统; DB-1701 毛细管柱(30mm×0.25 mm); KQ-250E 型医用超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司);三苾基杯[6]芳烃/羟基硅油(C[6]/OH-TSO)固相微萃取探头(武汉大学化学与分子科学学院);商用探头(PDMS)(美国 Supelco 公司);甲醇(色谱纯,天津市科密欧化学试剂开发中心);氯化钠(分析纯,天津化学试剂厂);有机氯农药(OCPs)标样(国家标准材料中心)。

1.2 标准溶液配制

鉴于 ECD 检测器对这些化合物响应信号差异较大,对标样混合物的浓度进行了适当的调整。最后用甲醇(色谱纯)配制的有机氯农药的浓度分别为:α-BHC、p, p'-DDE 的浓度为 0.2 μg/mL; β-BHC、γ-BHC、δBHC 浓度为 0.4 μg/mL; p, p'-DDD、o, p'-DDT、p, p'-DDT 浓度为 0.6 μg/mL。测定时将上述溶液稀释至所需浓度。

1.3 中草药样品的制备

市售中草药样品自然阴干,粉碎后过筛,置于冰箱中(4℃左右)保存。

1.4 色谱条件

柱温程序:初始温度为 100℃,以 15℃/min 进程升至 260℃,保留 5min。进样口:270℃;检测器:300℃。超纯氮气(99.999%)用作载气和尾吹,柱流速 1.0 mL/min,分流比为 25:1。

1.5 SPME/GC 操作条件的优化

考察萃取温度在 40~90℃ OCPs 萃取量的变化,选择最佳萃取温度;在恒定温度(最佳萃取温度)和搅拌速度为 600 r/min 条件下,考察 10~60 min 不同萃取时间对萃取效果的影响;同时在优化的萃取温度和时间条件下,考察添加 0 g、0.5 g、1.0 g、1.5 g、2.0 g、2.5 g、3.0 g NaCl 对萃取效率的影响。

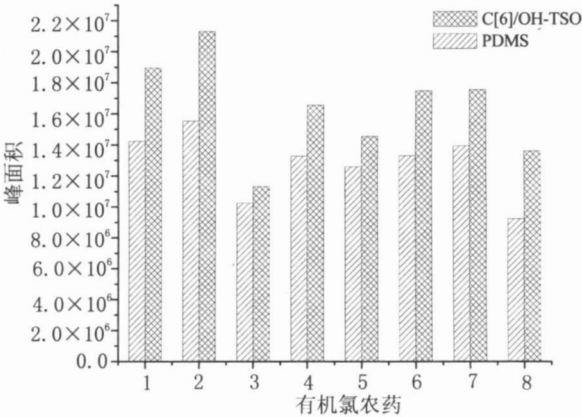
1.6 顶空—固相微萃取(HS-SPME)操作

准确称取适量粉碎后的样品,装入 16 mL 的玻璃小瓶中,加入 1 mL 甲醇,封紧瓶盖,超声 30 min。SPME 萃取时取 10 μL 该甲醇溶液于萃取瓶中,加入 5 mL 二次水,在 600 r/min 搅拌速度下,按照试验优化的条件进行萃取。萃取完成后,将探头取出,立即插入到气相色谱仪的汽化室进行解析,解析时间 5 min。

2 结果与分析

2.1 C[6]/OH-TSO 探头与 PDMS 探头萃取效果比较

图 1 是 C[6]/OH-TSO 探头与 PDMS 探头对 8 种 OCPs 萃取峰面积。对于所有的物质, C[6]/OH-TSO 的萃取效率都比 PDMS 高。主要原因有以下几个方面:①C[6]/OH-TSO 涂层可以通过 π-π 作用、疏水作用和包结作用萃取 OCPs;②涂层对氯取代的芳香化合物有选择性作用;③溶胶—凝胶技术增大了涂层的表面积,增加了涂层与待测物的作用位点,从而提高了萃取效率;④杯[6]芳烃的环腔较大,与 OCPs 的包合程度较大。



1. α-BHC; 2. β-BHC; 3. γ-BHC; 4. δBHC; 5. p, p'-DDE; 6. p, p'-DDD; 7. o, p'-DDT; 8. p, p'-DDT

图 1 C[6]/OH-TSO 探头和 PDMS 探头对有机氯农药萃取效率比较

2.2 SPME/GC 操作条件的优化

2.2.1 萃取温度 由图 2 可知,在 40~90℃范围

内,温度对 OCPs 萃取有很大的影响。大多数化合物在 40 ~ 70℃之间,萃取量急剧上升,但在 70℃以后,大部分化合物的萃取量开始下降。因此,选择最佳操作温度为 70℃。

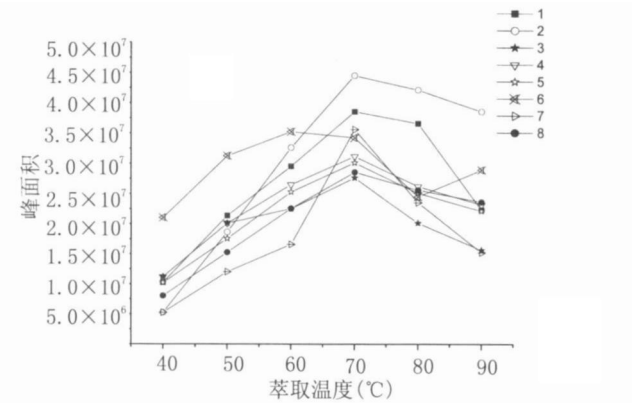


图 2 萃取温度对萃取效率的影响

2.2.2 萃取时间 萃取时间受温度和搅拌速度的影响,因而需保持恒定的温度(70℃)和搅拌速度(600 r/min)。试验中测定了萃取时间为 10 ~ 60 min 时 8 种有机氯农药的萃取峰面积,结果见图 3。由图 3 可知,8 种化合物均在 30 min 时达到萃取平衡。故本试验选择萃取时间为 30 min。

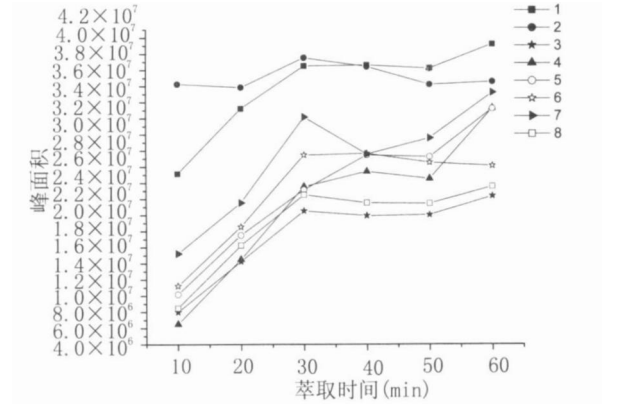


图 3 萃取时间对萃取效率的影响

2.2.3 盐效应 通常,样品基质中加入盐,会使溶液的离子强度增加,有机物在水溶液中的溶解度降低,在固相涂层上分配的量增加,萃取效率提高。图

4 显示了当 NaCl 添加量分别为 0 g、0.5 g、1.0 g、1.5 g、2.0 g、2.5 g、3.0 g 时的萃取效果。从中可以看出,对大多数化合物来说,加入 2.0 g NaCl 时萃取效果最好。

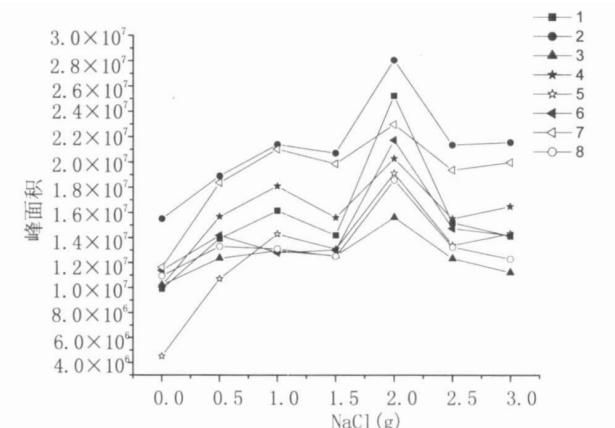


图 4 NaCl 量对萃取效率的影响

2.3 有机氯农药的测定

准确移取适量有机氯农药混合标准溶液,在 1.4 的条件下,采用 1.5 的操作方法进行测定,结果见表 1。由表 1 可知,有机氯农药的相对标准偏差在 6.23% ~ 9.85%,加标回收率在 88.56% ~ 103.2%,说明方法的准确性较高。

用本试验建立的方法分析了中草药样品丹参、桔梗和辛夷,样品中都未检出有机氯农药,可以放心使用。图 5 为中草药丹参中加入一定浓度的标准样品后的气相色谱图。从图 5 中可以看出,在本试验条件下,8 种有机氯农药的分离效果很好。

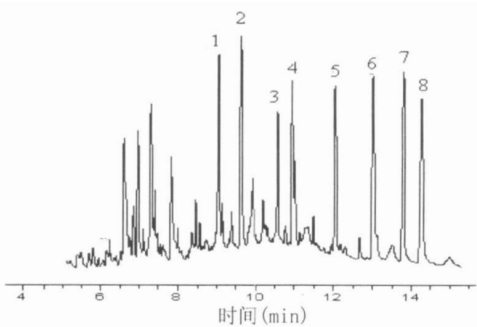


图 5 中草药加标萃取的气相色谱图

表 1 C16 10H-TSO 探头萃取有机氯农药的精密性、线性范围、检测限、相关系数和回收率

分析物	相对标准偏差(%) (n=6)	线性范围 (μg/L)	检测限 (ng/L)	相关系数	回收率 (%)
α-BHC	6.23	0.001 ~ 1	0.950	0.998	95.46
β-BHC	8.56	0.001 ~ 1	0.285	0.994	88.56
γ-BHC	9.68	0.005 ~ 0.5	0.582	0.995	103.2
δ-BHC	7.68	0.001 ~ 1	1.030	0.992	89.56
p,p'-DDE	9.85	0.001 ~ 1.5	0.595	0.996	95.68
p,p'-DDD	8.95	0.001 ~ 1.5	0.273	0.997	97.36
α,p'-DDT	9.12	0.001 ~ 1	0.293	0.991	91.23
p,p'-DDT	9.22	0.001 ~ 1	0.225	0.993	96.89

信阳地区冷季型草坪主要病害调查及防效研究

梁 丁

(信阳农业高等专科学校, 河南 信阳 464000)

摘要: 采取踏查和室内鉴定方法, 并结合药物防治试验, 对信阳地区冷季型草坪主要病害种类和药物防治效果进行了研究。结果表明, 信阳地区冷季型草坪夏季病害较多, 这与其湿热气候有关; 危害较大的有褐斑病、腐霉枯萎病和叶枯病; 目前市售的大多数杀菌剂均有较好的防除效果, 其中多菌灵、百菌清、甲基托布津使用较广泛, 而且效果较好; 若交叉使用效果更好, 但应该注意其针对性。

关键词: 信阳地区; 冷季型草坪; 病害; 防治

中图分类号: S436 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-3268(2009)03-0073-03

河南省信阳地区地跨淮河, 位于亚热带和暖温带的地理分界线(秦岭—淮河)上, 属亚热带向暖温带过渡区。该地区的草坪在中国草坪气候生态区划上属于南过渡带草坪分布区。该地区目前主要种植的是冷季型草坪, 表现草绿期长, 耐寒性强, 但夏季病害较多, 主要与该地区夏季湿热条件关系紧密, 因

而常造成病害的流行。同时, 草坪病害又是日常生产管理中较难处理的问题, 不仅破坏了草坪的景观, 更重要的是增加了管理、维护成本, 鉴于此, 对信阳地区冷季型草坪的主要病害和症状进行了调查分析, 同时进行了杀菌剂喷施试验, 以便为草坪管理和病害防治提供依据。

收稿日期: 2008-12-04

基金项目: 河南省创新人才工程项目(2005-126-49)

作者简介: 梁 丁(1964-), 男, 河南信阳人, 讲师, 主要从事农业气象学和设施农业的教学与科研工作。

3 结论

本试验采用新型固相微萃取探头(SPME)C[6]/OH-TSO与GC联用测定了中草药中有机氯农药的残留量。研究了萃取时间、萃取温度和盐的浓度对萃取结果的影响, 比较了该探头与商用探头的萃取效率。结果表明, 当萃取温度为70℃, 时间为30 min, 加入NaCl 2.0 g时, C[6]/OH-TSO探头对有机氯农药的萃取效果最佳, 且优于商用探头。该方法测定8种有机氯农药的加标回收率在88.56%~103.2%, 相对标准偏差在6.23%~9.85%, 适用于中草药中痕量有机氯农药的测定。

参考文献:

[1] 孔祥虹, 海云, 乐爱山, 等. 固相萃取—毛细管气相色谱法同时测定黄瓜中23种有机氯和拟除虫菊酯类农药残留量[J]. 食品科学, 2007, 28(2): 267—270.
[2] 刘硕谦, 刘仲华, 黄建安, 等. 毛细管气相色谱法检测水皂角等中药提取物有机氯农药残留[J]. 药物分析杂志, 2004, 24(4): 414—417.

[3] 杨琳, 陈鑫, 叶江雷, 等. 固相萃取净化—气相色谱法同时测定茶叶中16种有机氯、拟除虫菊酯农药残留[J]. 分析仪器, 2007(1): 39—42.
[4] 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—618.
[5] 张雪辉, 陈建民, 张曙明, 等. 23种中药材中农药残留量的研究[J]. 药学报, 2002, 37(11): 904—907.
[6] 董春洲, 王文芳. 顶空固相微萃取气相色谱法测定萝卜中有机氯农药及类似物[J]. 化学分析计量, 2007, 16(2): 17—19.
[7] LI Xiu-juan, ZENG Zhao-rui, LI Hai-bing, *et al*. Preparation and characteristics of sol-gel-coated calix[4]arene fiber for solid-phase microextraction[J]. J Chromatogr A, 2004, 1023(1): 15—25.
[8] LI Xiu-juan, ZENG Zhao-rui, CHEN Yuan-yin, *et al*. Determination of phthalate acid esters plasticizers in plastic by ultrasonic solvent extraction combined with solid-phase microextraction using calix[4]arene fiber[J]. Talanta, 2004, 63(4): 1013—1019.