

- [4] Ket N V, Hahn E J, Park S Y, *et al.* Micropropagation of an endangered orchid *Anoetochilus formosanus* [J]. *Biologia Plantarum*, 2004, 48(3): 339-344.
- [5] 郭顺星, 陈晓梅, 于雪梅, 等. 金线莲菌根真菌的分离及其生物活性研究 [J]. 中国药理学杂志, 2000, 35(7): 443-445.
- [6] 唐明娟, 郭顺星. 内生真菌对台湾金线莲栽培及酶活性的影响 [J]. 中国中药杂志, 2004, 29(6): 517-520.
- [7] 张惟杰. 复合多糖生化研究技术 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- [8] 吴锦忠, 林如辉. 人参属四种植物中糖类含量比较 [J]. 贵阳医学院学报, 1991, 16(2): 184-186.
- [9] 赖应辉, 吴锦忠. 金线莲中无机元素及糖类的分析 [J]. 中药材, 1997, 20(2): 84-85.
- [10] 赵杨景, 郭顺星, 高薇薇, 等. 三种内生真菌与大花蕙兰共生对矿物质营养吸收的影响 [J]. 园艺学报, 1999, 26(2): 110-115.

## 气相色谱-质谱联用法测定杭白菊中32种残留农药

盛 静<sup>1</sup>, 管 健<sup>2</sup>, 屠峻红<sup>1</sup>, 陈伟光<sup>1</sup>, 吴永江<sup>3\*</sup>

(1. 嘉兴学院医学院, 浙江 嘉兴 314000; 2. 嘉兴市疾病预防控制中心, 浙江 嘉兴 314000;

3. 浙江大学药学院, 浙江 杭州 310058)

**摘要:**目的 建立气相色谱-质谱(GC-MS)联用法测定杭白菊中有机氯、有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯类等32种农药残留。方法 采用乙腈提取、凝胶渗透色谱(GPC)净化处理杭白菊样品, GC-MS选择离子模式(SIM)对农药特征离子扫描检测。结果 32种农药方法回收率在68.41%~99.05%, RSD在1.35%~10.33%。结论 本法用凝胶渗透色谱净化和GC-MS选择离子模式(SIM)解决了富含油脂类成分的杭白菊中农药残留检测的难题, 实现了多种残留农药同时快速分析。对于富含油脂类成分的其他中药的农残检测具有借鉴作用。

**关键词:**杭白菊; 农药残留; 凝胶渗透色谱(GPC); 气相色谱-质谱(GC-MS)

**中图分类号:**R282.6

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-2670(2008)10-1568-05

菊花为菊科植物菊 *Chrysanthemum morifolium* Ramat. 的干燥头状花序。杭白菊主产于浙江嘉兴桐乡、海宁等地, 是“浙八味”之一, 含有挥发油、黄酮等多类化合物。菊花具有抗氧化、抗炎、抗病毒、抗肿瘤、抗艾滋病、降血脂等作用, 有清热散风、平肝明目等功能<sup>[1]</sup>。在杭白菊栽培过程中, 会受虫害侵袭而施以杀虫剂, 为控制杭白菊的质量, 对抗白菊进行农药残留分析十分必要。关于杭白菊的农药残留, 国家标准对抗白菊中的乐果给出了限量规定<sup>[2]</sup>, 陆君良等<sup>[1]</sup>对测定方法加以了改进, 郝丽丽等<sup>[4]</sup>用气相色谱法测定了菊花中18种有机氯的农药残留。然而, 由于杭白菊富含油脂, 其中所含微量残留农药的提取、分离分析极为困难, 同时进行多类农残分析是公认的技术难题。本实验采用溶剂提取、凝胶色谱纯化、气相色谱-质谱联用, 建立了杭白菊中有机氯、有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯类等32种农药残留的分析方法, 并考察了不同产区杭白菊中的农残情况, 可为杭白菊农残标准制订和质量控制提供依据。

### 1 仪器与材料

气相色谱-质谱联用仪(TRACE, Thermo Finnigan); 凝胶净化色谱及自动在线浓缩系统

(AccuPrep MPS & Accup Vap, J2 Scientific Inc.)。试剂均为分析纯。

农药对照品  $\alpha$ -六六六、 $\beta$ -六六六、 $\gamma$ -六六六、 $\delta$ -六六六、p,p'-DDE、p,p'-DDD、p,p'-DDT、o,p'-DDT、艾氏剂、狄氏剂、五氯硝基苯、甲拌磷、马拉硫磷、对硫磷、甲基对硫磷、毒死蜱、甲基毒死蜱、磷胺、啶硫磷、乙硫磷、三唑磷、杀扑磷、呋喃丹、速灭威、仲丁威、抗蚜威、胺菊酯、甲氰菊酯、氯菊酯、氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯, 100  $\mu\text{g/mL}$ , 农业部环境保护科研监测所。

杭白菊样品1(石门1)、2(同福)为浙江桐乡市售产品, 其余向各乡镇菊农收集。经嘉兴市药品检验所朱山寅副主任中药师鉴定为菊科植物菊 *C. morifolium* Ramat. 的头状花序。

### 2 方法与结果

#### 2.1 样品提取与净化

2.1.1 凝胶渗透色谱净化条件: 色谱柱: Express<sup>TM</sup> Column (750 mm  $\times$  25 mm), 进柱体积: 5 mL, 淋洗液: 醋酸乙酯-环己烷(1:1), 体积流量: 4.7 mL/min, 收集时间: 20~35 min, 检测波长: 254 nm, 真空度: 200 Torr。

收稿日期: 2008-02-03

基金项目: 嘉兴市科技局基金资助项目(2006AY2045)

作者简介: 盛 静(1967-), 女, 浙江绍兴人, 副教授, 硕士, 研究方向为中药安全性和成分分析。

Tel: 13957385780 E-mail: jxxyj@126.com

\* 通讯作者 吴永江 Tel: (0571)88208455 E-mail: yjwu@zju.edu.cn

2.1.2 样品处理:精密称取粉碎后的杭白菊样品5 g置于250 mL具塞三角烧瓶中,加乙腈50 mL,超声提取20 min,加入4 g NaCl,振荡,抽滤,摇匀滤液,静置10 min,让乙腈相和水相分层。将乙腈相用旋转蒸发仪蒸至近干,用氮气吹干。精密加入10 mL 醋酸乙酯-环己烷(1:1)溶解,离心,取5 mL过凝胶渗透色谱仪,设置收集20~35 min的洗脱液,浓缩后用正己烷定容至1 mL,用0.45  $\mu\text{m}$ 膜滤过,供气相色谱-质谱进样分析。

## 2.2 气相色谱-质谱条件

2.2.1 色谱条件:毛细管色谱柱为DB-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ );载气:氮气;体积流量:1.0 mL/min;进样口温度:250  $^{\circ}\text{C}$ ;进样量2  $\mu\text{L}$ ;分流比:1:10;程序升温:100  $^{\circ}\text{C}$ 保持2 min,以10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至250  $^{\circ}\text{C}$ ,保持15 min,再以30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至280  $^{\circ}\text{C}$ ,保持7 min。

2.2.2 质谱检测条件:离子源温度:230  $^{\circ}\text{C}$ ;四极杆

温度:150  $^{\circ}\text{C}$ ;电子轰击能:70 eV;质谱检测方式:SIM(选择离子检测),扫描时间段:8.00~34.00 min;扫描质量范围:60~600 amu。

2.3 特征离子的选择:本实验采用选择离子检测模式(SIM),选择特征离子进行检测能有效地降低背景干扰,提高测定灵敏度。并根据农药出峰顺序采用分时间段检测模式,在某一时间段检测一个或几个待测物质,使得特征离子在单位时间内被扫描的次数增多,降低背景干扰,提高信噪比,需检测的组分分段完成。

特征离子的选择遵循以下原则:(1)专属性:表征某一特定组分的特征离子质量数尽量不与表征其他组分的特征离子质量数相同。(2)灵敏度:碎片离子丰度应尽量大。(2)重现性:选择质量数大、对称性高、重现性好的离子。

根据此原则,选择的特征离子和扫描间隔见表

1。按照上述原则获得的选择离子色谱图见图1。

表1 32种农药SIM模式的扫描起止时间、保留时间、特征离子及丰度比

Table 1 Scanning beginning and end of time, retention time, characteristic ion, and its abundance of 32 kinds of pesticides by SIM mode

| 序号 | 名称            | 起止时间/min    | 保留时间/min | 特征离子( $m/z$ )                                           |
|----|---------------|-------------|----------|---------------------------------------------------------|
| 1  | 速灭威           | 8.50~8.70   | 8.60     | 108 <sup>*</sup> (100), 107(46.1), 77(18.4)             |
| 2  | 仲丁威           | 10.20~10.50 | 10.33    | 150 <sup>*</sup> (26.8), 121(100), 91(10.6)             |
| 3  | 甲拌磷           | 11.25~11.60 | 11.33    | 75 <sup>*</sup> (100), 121(30.7), 231(7.0)              |
| 4  | $\alpha$ -六六六 | 11.80~12.82 | 11.43    | 181 <sup>*</sup> (100), 219(79.8), 217(63.2)            |
| 5  | 呋喃丹           |             | 11.84    | 164 <sup>*</sup> (100), 149(73.0), 131(19.0)            |
| 6  | $\beta$ -六六六  |             | 12.01    | 181 <sup>*</sup> (100), 219(73.1), 217(57.6)            |
| 7  | 五氯硝基苯         |             | 12.03    | 295 <sup>*</sup> (60.1), 237(100), 142(80.3)            |
| 8  | $\gamma$ -六六六 |             | 12.14    | 181 <sup>*</sup> (100), 219(71.9), 217(58.2)            |
| 9  | $\delta$ -六六六 |             | 12.78    | 181 <sup>*</sup> (100), 219(77.6), 217(60.9)            |
| 10 | 抗蚜威           | 12.82~13.00 | 12.88    | 166 <sup>*</sup> (100), 238(17), 72(95.5)               |
| 11 | 磷胺            | 13.10~13.30 | 13.17    | 264 <sup>*</sup> (27.1), 127(100), 138(21.9)            |
| 12 | 甲基毒死蜱         | 13.30~13.60 | 13.33    | 286 <sup>*</sup> (100), 125(87.2), 288(69.2)            |
| 13 | 甲基对硫磷         |             | 13.49    | 109 <sup>*</sup> (100), 125(86.5), 263(38.5)            |
| 14 | 马拉硫磷          | 14.00~14.55 | 14.14    | 127 <sup>*</sup> (95.4), 125(100), 173(98.0)            |
| 15 | 毒死蜱           |             | 14.27    | 314 <sup>*</sup> (57.2), 197(93.3), 97(100)             |
| 16 | 艾氏剂           |             | 14.37    | 278 <sup>*</sup> (100), 263(40.0), 125(49.6)            |
| 17 | 对硫磷           |             | 14.44    | 291 <sup>*</sup> (50.5), 97(100), 109(95.6), 125(51.0)  |
| 18 | 噻硫磷           | 15.10~15.70 | 15.26    | 157 <sup>*</sup> (61.3), 146(100), 298(10.1), 118(41.4) |
| 19 | 杀扑磷           |             | 15.56    | 145 <sup>*</sup> (100), 85(93.0), 125(18.7)             |
| 20 | p,p'-DDE      | 16.10~16.50 | 16.25    | 316 <sup>*</sup> (40.4), 246(100), 318(52.3)            |
| 21 | 狄氏剂           |             | 16.37    | 79 <sup>*</sup> (100), 263(16.2), 279(11.4)             |
| 22 | 乙硫磷           | 16.90~17.20 | 17.04    | 231 <sup>*</sup> (100), 97(75.0), 153(63.0)             |
| 23 | p,p'-DDD      |             | 17.06    | 235 <sup>*</sup> (100), 237(65.6), 165(54.3)            |
| 24 | p,p'-DDT      |             | 17.09    | 235 <sup>*</sup> (100), 237(63.7), 165(46.2)            |
| 25 | 三唑磷           | 17.20~17.50 | 17.37    | 161 <sup>*</sup> (100), 162(69.0), 172(46.3), 177(28.2) |
| 26 | o,p'-DDT      | 17.70~17.95 | 17.84    | 235 <sup>*</sup> (100), 237(64.6), 165(48.4)            |
| 27 | 胺菊酯           | 18.65~19.50 | 18.88    | 164 <sup>*</sup> (100), 123(31.8), 79(11.7)             |
|    |               |             | 19.12    |                                                         |
| 28 | 甲氰菊酯          |             | 19.33    | 97 <sup>*</sup> (100), 181(58.0), 265(19.3)             |
| 29 | 氟菊酯           | 22.50~23.50 | 22.76    | 183 <sup>*</sup> (100), 163(19.9), 91(10.9)             |
|    |               |             | 23.14    |                                                         |
| 30 | 氟氰菊酯          | 25.40~26.60 | 25.65    | 181 <sup>*</sup> (79.2), 163(100), 207(96.4)            |
|    |               |             | 26.09    |                                                         |
|    |               |             | 26.25    |                                                         |
|    |               |             | 26.46    |                                                         |
| 31 | 氰戊菊酯          | 29.10~31.10 | 29.55    | 152 <sup>*</sup> (45.9), 167(82.8), 125(100), 207(58.8) |
|    |               |             | 30.74    |                                                         |
| 32 | 溴氰菊酯          | 33.00~33.30 | 33.11    | 253 <sup>*</sup> (70.4), 181(100), 207(85.3)            |

括号内的数据是特征离子的相对丰度比(%),带\*为定量离子,斜体为该时间段选择扫描的离子

Data in brackets are relative abundances of characteristic ions (%), logo \* is quantitation ions, and italics word is choice scanning ions in this time intervals

2.4 标准曲线的制备:精密吸取质量浓度为100  $\mu\text{g/mL}$  的各农药对照品液1.0 mL,以丙酮为溶剂,分别制备有机氯类、有机磷类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类农药混合对照品贮备溶液,临用时上述4种贮备液按体积比1:2:2:4分别量取适量,以丙酮为溶剂,配制系列质量浓度混合对照品溶液(其中有机氯类农药分别为0.025、0.05、0.25、1.0、2.0  $\mu\text{g/mL}$ ;有机磷类农药分别为0.05、0.10、0.50、2.0、4.0  $\mu\text{g/mL}$ ;氨基甲酸酯类农药分别为0.05、0.10、0.50、2.0、4.0  $\mu\text{g/mL}$ ;拟除虫菊酯类农药分别为0.10、0.20、1.0、4.0、8.0  $\mu\text{g/mL}$ ,冷藏保存,待测。

在上述色谱条件下测定各农药的峰面积,以峰面积为纵坐标,进样量为横坐标绘制标准曲线,计算各农药的回归方程及相关系数,在一定质量浓度范围内,各农药的峰面积与进样量线性关系良好,见表2。

表2 32种农药的标准曲线、相关系数、线性范围、检测限和定量限、精密度和回收率

Table 2 Standard curve, correlation coefficient, linear range, LOD, LOQ, precision, and recoveries of 32 kinds of pesticides

| 序号 | 名称            | 线性方程                  | <i>r</i> | 线性范围<br>/ng | 检测限/<br>( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | 定量限                                           |       | 精密度试<br>验 RSD/% | 平均回<br>收率/% |
|----|---------------|-----------------------|----------|-------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------|-----------------|-------------|
|    |               |                       |          |             |                                                | 数值/<br>( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | RSD/% |                 |             |
| 1  | 速灭威           | $Y=13.739 X+0.707 2$  | 0.998 9  | 0.05~4      | 0.5                                            | 1.3                                           | 6.5   | 4.71            | 83.49       |
| 2  | 仲丁威           | $Y=5.552 2 X+0.576 7$ | 0.995 3  | 0.05~4      | 0.7                                            | 1.1                                           | 8.7   | 5.00            | 80.86       |
| 3  | 甲拌磷           | $Y=21.03 X-1.127 1$   | 0.997 4  | 0.05~4      | 0.5                                            | 2.6                                           | 7.2   | 5.98            | 75.96       |
| 4  | $\alpha$ -六六六 | $Y=3.28 X+0.477 2$    | 0.993 4  | 0.03~2      | 0.3                                            | 0.8                                           | 4.9   | 2.03            | 89.96       |
| 5  | $\beta$ -六六六  | $Y=2.588 7 X-0.046 6$ | 0.998 5  | 0.03~2      | 0.8                                            | 3.9                                           | 10.6  | 4.73            | 99.05       |
| 6  | $\gamma$ -六六六 | $Y=2.850 6 X+0.013 5$ | 0.998 1  | 0.03~2      | 0.3                                            | 0.8                                           | 5.4   | 3.24            | 82.43       |
| 7  | $\delta$ -六六六 | $Y=1.236 7 X-0.049 3$ | 0.997 6  | 0.03~2      | 0.5                                            | 2.2                                           | 11.1  | 4.70            | 96.11       |
| 8  | 呋喃丹           | $Y=5.069 8 X-0.438$   | 0.996 7  | 0.1~4       | 8.0                                            | 18.3                                          | 12.3  | 7.56            | 71.92       |
| 9  | 五氯硝基          | $Y=0.869 8 X-0.012 2$ | 0.999 4  | 0.03~2      | 0.8                                            | 4.2                                           | 10.3  | 10.33           | 88.96       |
| 10 | 抗蚜威           | $Y=15.858 X-0.176 4$  | 0.990 4  | 0.05~4      | 0.4                                            | 1.7                                           | 7.2   | 4.80            | 82.94       |
| 11 | 磷胺            | $Y=0.814 7 X+0.001$   | 0.998 7  | 0.1~4       | 4.0                                            | 19.6                                          | 9.4   | 7.20            | 71.35       |
| 12 | 甲基毒死          | $Y=5.399 3 X-0.244 5$ | 0.998 5  | 0.05~4      | 0.4                                            | 1.3                                           | 8.7   | 1.35            | 85.09       |
| 13 | 甲基对硫          | $Y=2.885 X-0.521 8$   | 0.992 3  | 0.1~4       | 4.0                                            | 13.1                                          | 11.7  | 6.94            | 77.08       |
| 14 | 马拉硫磷          | $Y=5.061 3 X-0.082 8$ | 0.999 4  | 0.05~4      | 0.5                                            | 1.4                                           | 7.6   | 4.78            | 90.07       |
| 15 | 毒死蜱           | $Y=2.382 6 X+0.062 4$ | 0.998 3  | 0.05~4      | 0.4                                            | 1.2                                           | 9.0   | 3.92            | 73.28       |
| 16 | 艾氏剂           | $Y=15.424 X+0.075 1$  | 0.996 7  | 0.03~2      | 1.0                                            | 2.8                                           | 8.3   | 4.36            | 87.19       |
| 17 | 对硫磷           | $Y=1.926 X-0.045 3$   | 0.998 1  | 0.05~4      | 4.0                                            | 8.7                                           | 11.4  | 6.07            | 82.05       |
| 18 | 啶硫磷           | $Y=5.125 5 X-0.148 8$ | 0.999 0  | 0.05~4      | 0.6                                            | 2.4                                           | 7.8   | 9.01            | 68.41       |
| 19 | 杀扑磷           | $Y=4.301 3 X-0.303 9$ | 0.995 7  | 0.05~4      | 4.0                                            | 8.9                                           | 8.5   | 7.96            | 89.56       |
| 20 | p,p'-DDE      | $Y=3.677 7 X+0.211$   | 0.996 5  | 0.03~2      | 0.2                                            | 0.5                                           | 6.7   | 3.30            | 80.51       |
| 21 | p,p'-DDD      | $Y=2.929 4 X-0.081 4$ | 0.997 1  | 0.03~2      | 0.2                                            | 0.5                                           | 8.4   | 6.14            | 85.05       |
| 22 | p,p'-DDT      | $Y=2.851 1 X+0.121 2$ | 0.995 2  | 0.03~2      | 0.2                                            | 0.5                                           | 10.1  | 6.04            | 80.39       |
| 23 | o,p'-DDT      | $Y=4.995 3 X+0.029 5$ | 0.997 9  | 0.03~2      | 0.3                                            | 1.2                                           | 8.0   | 3.19            | 84.73       |
| 24 | 狄氏剂           | $Y=7.714 8 X+0.380 8$ | 0.997 6  | 0.03~2      | 0.2                                            | 0.5                                           | 9.4   | 5.53            | 92.12       |
| 25 | 乙硫磷           | $Y=9.140 4 X+0.240 7$ | 0.999 3  | 0.05~4      | 0.4                                            | 1.4                                           | 12.2  | 6.17            | 71.94       |
| 26 | 三唑磷           | $Y=2.981 X-0.057 1$   | 0.992 8  | 0.05~4      | 3.0                                            | 5.6                                           | 10.8  | 8.88            | 69.64       |
| 27 | 胺菊酯           | $Y=20.232 X+0.792 8$  | 0.997 1  | 0.1~8       | 1.0                                            | 2.4                                           | 8.7   | 5.07            | 77.77       |
| 28 | 甲氰菊酯          | $Y=9.082 1 X+1.496 5$ | 0.995 5  | 0.1~8       | 1.0                                            | 2.3                                           | 7.9   | 5.36            | 84.57       |
| 29 | 氯菊酯           | $Y=12.445 X+1.700 7$  | 0.997 3  | 0.1~8       | 0.7                                            | 1.8                                           | 8.1   | 3.12            | 91.80       |
| 30 | 氰菊酯           | $Y=1.728 8 X+0.172 3$ | 0.998 1  | 0.1~8       | 4.0                                            | 20.5                                          | 13.7  | 8.41            | 73.44       |
| 31 | 氰戊菊酯          | $Y=1.307 8 X+0.352 1$ | 0.997 5  | 0.2~8       | 10.0                                           | 30.6                                          | 12.0  | 7.03            | 72.87       |
| 32 | 溴氰菊酯          | $Y=1.380 3 X+0.387 9$ | 0.998 0  | 0.1~8       | 2.0                                            | 10.6                                          | 11.6  | 6.25            | 79.30       |

2.5 检测限与定量限:检测限和定量限是方法的灵敏度,只有明显低于最大残留限量时,方可用于测定。以本实验的色谱条件测得各农药的检测限( $S/N=3, n=5$ )和定量限( $S/N=10, n=5$ )见表2。

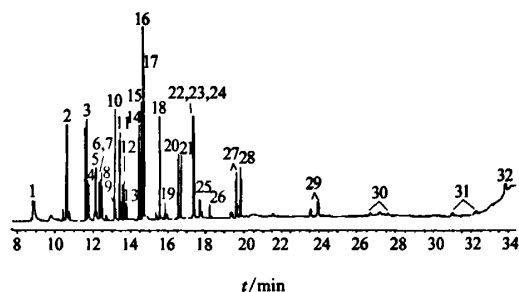


图1 32种混合对照品液扫描色谱图

Fig.1 Scanning mode chromatogram of 32 kinds of pesticides mixed reference solution

各农药的检测限在0.2~10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,定量限在0.5~31  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.6 精密度试验:精密吸取混合对照品溶液(其中有机氯类农药质量浓度为0.25  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;有机磷类农药为0.50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;氨基甲酸酯类农药为0.50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;拟除虫菊酯类农药为1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )2  $\mu\text{L}$ ,重复进样5次,计算RSD,结果见表2,可见RSD在1.35%~10.33%。

2.7 稳定性试验:取混合对照品溶液于配制后0、2、4、8、12、24 h测定峰面积,计算RSD在0.36%~9.72%,表明溶液在24 h内稳定。

取一份供试品溶液于配制后0、2、4、8、12、24 h测定峰面积,计算RSD在1.55%~13.83%,表明供试品溶液在24 h内稳定。

2.8 回收率试验:在杭白菊中准确加入一定量的高(有机氯200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、有机磷400  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、氨基甲酸酯400  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、菊酯类800  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )、中(有机氯50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、有机磷100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、氨基甲酸酯100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、菊酯类200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )、低(有机氯10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、有机磷20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、氨基甲酸酯20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、菊酯类40  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )3种质量浓度的混合对照品溶液,制备供试品溶液进样测定,计算各农药回收率,结果见表2。各农药的回收率在68.41%~99.05%。

2.9 不同产地杭白菊中农药残留测定:对浙江桐乡不同区域的杭白菊样品进行提取、净化、测定,结果见表3。结果表明,其农药残留低于最高残留限量,各区域之间无显著差异。

### 3 讨论

表3 不同产地杭白菊样品中农药残留的测定结果

Table 3 Determination of pesticide residues in *C. morifolium* from different habitats

| 产地  | 农药/( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) |   |       |   |       |       |   |   |   |       |    |    |    |    |       |    |    |    |    |    |       |       |       |    |    |      |    |    |        |       |    |    |       |
|-----|-------------------------------------------|---|-------|---|-------|-------|---|---|---|-------|----|----|----|----|-------|----|----|----|----|----|-------|-------|-------|----|----|------|----|----|--------|-------|----|----|-------|
| 地   | 1                                         | 2 | 3     | 4 | 5     | 6     | 7 | 8 | 9 | 10    | 11 | 12 | 13 | 14 | 15    | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21    | 22    | 23    | 24 | 25 | 26   | 27 | 28 | 29     | 30    | 31 | 32 |       |
| 石门1 | —                                         | — | —     | — | —     | —     | — | — | — | —     | —  | —  | —  | —  | —     | —  | —  | —  | —  | —  | 11.88 | —     | —     | —  | —  | —    | —  | —  | —      | 73.21 | —  | —  | 30.78 |
| 石门2 | —                                         | — | <定    | — | 16.44 | 38.70 | — | — | — | —     | —  | —  | —  | —  | 86.43 | —  | —  | —  | —  | —  | —     | —     | —     | <定 | —  | —    | —  | —  | 183.81 | —     | —  | —  | —     |
| 同福  | —                                         | — | <定    | — | 20.31 | —     | — | — | — | 14.42 | —  | —  | —  | —  | —     | —  | —  | —  | —  | —  | —     | 36.18 | —     | —  | —  | —    | —  | —  | —      | —     | —  | —  | <定    |
| 高桥  | —                                         | — | —     | — | 17.60 | —     | — | — | — | —     | —  | —  | —  | —  | 83.04 | —  | —  | —  | —  | —  | —     | 13.78 | —     | —  | —  | —    | —  | <定 | 285.91 | —     | —  | —  | —     |
| 龙翔  | —                                         | — | 10.26 | — | —     | —     | — | — | — | —     | —  | —  | —  | —  | —     | —  | —  | —  | —  | —  | —     | —     | 57.60 | —  | —  | —    | —  | —  | —      | 92.16 | —  | —  | 51.34 |
| 梧桐  | —                                         | — | —     | — | —     | —     | — | — | — | —     | —  | —  | —  | —  | —     | —  | —  | —  | —  | —  | —     | —     | —     | —  | —  | —    | —  | —  | —      | —     | —  | —  | —     |
| 崇福  | —                                         | — | 8.27  | — | —     | —     | — | — | — | —     | —  | —  | —  | —  | —     | —  | —  | —  | —  | —  | —     | —     | 4.58  | —  | —  | —    | —  | —  | 58.87  | <定    | —  | —  | —     |
| 乌镇  | —                                         | — | —     | — | —     | —     | — | — | — | —     | —  | —  | —  | —  | —     | —  | —  | —  | —  | —  | —     | —     | —     | —  | —  | —    | —  | —  | —      | —     | —  | —  | —     |
| 屠甸  | —                                         | — | —     | — | —     | —     | — | — | — | —     | —  | —  | —  | —  | —     | —  | —  | —  | —  | <定 | 8.64  | <定    | 7.45  | —  | —  | —    | —  | —  | 20.67  | —     | —  | <定 | —     |
| 洲泉  | —                                         | — | —     | — | —     | —     | — | — | — | —     | —  | —  | —  | —  | —     | —  | —  | —  | —  | <定 | 11.4  | —     | 44.26 | —  | —  | 9.11 | —  | —  | —      | <定    | —  | —  | —     |

序号同表1,表中“—”为未检出,“<定”为低于定量限

Serial number is same as Table 1. In table, “—” is not detected, and “<ding” is lower than LOQ

3.1 农药残留分析是对复杂基质中的痕量组分进行分析,农药残留分析既需要精细的微量操作手段,又需要高灵敏度的痕量检测技术。农药残留分析过程主要包括样品前处理和测定两部分,样品前处理好坏是整个分析的关键所在,而如何将多种农药同时提取,如何有效地去除杂质,同时又保持高回收率,是整个前处理过程的难点。凝胶渗透色谱(GPC)是按溶质分子的大小进行分离的一种色谱技术。通过多孔性凝胶固定相,用环己烷和醋酸乙酯混合溶液作为洗脱剂,大分子的油脂、色素(叶绿素、叶黄素)、生物碱、聚合物等先淋洗出来,农药相对分子质量相对较小,后淋洗出。收集含有农药成分的洗脱液,再进行检测分析,可去除大分子干扰物,能够适用于更多种复杂基质。在农药残留分析中已成为一种重要的分离、净化手段。GPC又具自动化程度高、重现性好等特点<sup>[5]</sup>。经提取净化浓缩后的微量农药样品常用仪器分析的方法进行测定,GC-MS能同时

测定多种组份特别是不同类的农药。杭白菊采摘后,经蒸、晒,杭白菊中农药的残留是微量的,而且杭白菊含有挥发油<sup>[6]</sup>和黄酮等多种组分,如果在GC-MS检测中选用常规扫描模式(SCAN),背景噪音较大,干扰大,不能满足农残各组分检出的要求。本实验采用选择离子模式(SIM)<sup>[7]</sup>仅对农药特征离子扫描,从而提高灵敏度,降低干扰,满足农药残留痕量分析的要求。根据特征离子的质量数和丰度既可定性<sup>[8]</sup>,又可定量,实现对杭白菊多种农药的残留测定。

3.2 本实验曾用丙酮作为提取溶剂,因丙酮与水混溶,不能除尽样品中带入的少量水份,影响农药的检出。并且丙酮溶出的色素多于乙腈,一方面干扰测定,另一方面对仪器上的柱和检测器造成污染。故选用乙腈为提取溶剂。但乙腈毒性大于丙酮,价格贵。

3.3 将提取后的样品用过硅胶柱、弗罗里硅土(加入1/3的活性炭)柱、CARB/NH<sub>2</sub>柱的方式净化,不仅操作繁琐,而且菊花中的油脂留在净化后的洗脱液

中,用氮气吹至近干时发生凝固,若离心会损失部分农药,使回收率降低,并且色素也存在于测定液中,为黄色,影响农药检出。而用GPC处理得到的待测液无色澄清,色素和油脂量大大减少,并且因为从浓缩到净化为全自动,消除了许多人为的误差,实验精密度提高。而且操作方便,但溶剂消耗量大,成本高。

3.4 杭白菊花期短,采摘后,经蒸、晒等处理,受土壤影响和受热易降解的农药污染并不严重。

3.5 中药的农药残留问题不仅影响食用安全,而且严重影响了中药国际化发展和中药现代化进程,发展快速、简便、可靠、灵敏、实用的农残分析技术显得尤为重要。GPC-GC-MS是GPC纯化系统和GC-MS连接而成的在线装置,农残分析将更为自动化、更为高效。

#### 参考文献:

- [1] 姜宁华,陈紫红.杭白菊研究进展[J].浙江中医药大学学报,2007,31(2):253-254.
- [2] 原产地域产品杭白菊[S].GB18862-2002:278.
- [3] 陆君良,黄海龙.毛细管气相色谱法测定杭白菊中乐果的残留量[J].化学分析计量,2004,13(4):38-39.
- [4] 郝丽丽,薛健.菊花中18种有机氯农药的多残留分析[J].药物分析杂志,2006,26(12):1838-1841.
- [5] Armishaw P, Majewski J M, McLay P J, et al. Development and certification of reference materials for residues of organochlorine and organophosphorus pesticides in beef fat ACSL CRM 1 and 2 [J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1998, 360(6): 630-639.
- [6] 杨秀伟,韩美华,陶海燕,等.微波加工和蒸制杭白菊挥发油成分的GC-MS分析[J].中国中药杂志,2007,32(3):227-231.
- [7] 李拥军,戴华,易伟亮,等.GC-MS-SIM法测定茶叶中异稻瘟净残留量[J].农药,2007,46(4):263-264.
- [8] 吴永江,朱炜,程翼宇.气相色谱-质谱联用检测中药材中16种残留农药[J].中国药理学杂志,2006,41(19):1497-1501.

## 柱前衍生-高效液相色谱法测定大蒜中蒜氨酸

杨毅,谢慧明,吴方睿,吴泽宇

(合肥工业大学农产品生物化工教育部工程研究中心,安徽 合肥 230009)

**摘要:**目的 建立了柱前衍生化高效液相色谱法测定大蒜中蒜氨酸的方法。方法 衍生化试剂为邻苯二甲醛(OPA),采用 Waters Symetry C<sub>18</sub>色谱柱(150 mm×3.9 mm),以0.05 mol/L pH 7.0的磷酸缓冲液-乙腈(70:30)为流动相,体积流量0.8 mL/min,检测波长337 nm。结果 蒜氨酸在0.01~0.20 mg/mL与峰面积线性关系良好, $r=0.99$ ,检测限为0.01 mg/mL,平均回收率为93.9%,RSD为2.1% ( $n=5$ )。结论 本方法检测快速,定量准确,可用于大蒜中蒜氨酸的定量测定。

**关键词:**大蒜;蒜氨酸;高效液相色谱;柱前衍生化

**中图分类号:**R282.6

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-2670(2008)10-1572-03

蒜氨酸是百合科葱属植物大蒜 *Allium sativum* L. 中的含硫氨基酸,化学名称为 *S*-烯丙基-*L*-半胱氨酸亚砷(*S*-allyl-cysteine sulfoxide),具有抗肿瘤、降血糖、调血脂、保护心血管系统、保肝、降低血糖等功效。但《中国药典》和食品卫生标准均未规定蒜氨酸的检测方法,由于大蒜及富含蒜氨酸的产品倍受关注<sup>[1~3]</sup>,因此对蒜氨酸检测方法的研究日趋活跃。

蒜氨酸的传统测定方法有定硫法、硝酸汞测定法、苯胺法、薄层扫描法,这些测定方法存在专一性差、结果准确度不高等问题;王伟、黄雪松、常军明等<sup>[1~3]</sup>采用反相HPLC直接进样检测大蒜及其制品中的蒜氨酸,由于选择检测波长为210 nm附近,检测结果易受其他物质的干扰<sup>[4]</sup>;Arnaut等<sup>[5,6]</sup>采用

液质联用(HPLC-MS)测定大蒜及其制品中的蒜氨酸,但该方法因仪器昂贵而限制其应用。本研究参考美国药典<sup>[7]</sup>,采用邻苯二甲醛(OPA)柱前衍生化测定大蒜中的蒜氨酸。

### 1 仪器与试剂

1.1 仪器与试剂: Waters 2487 紫外检测器, Waters 515 泵, Empower 色谱工作站, SH2501 超声波清洗器(上海普超), Sigma 3k 离心机(德国 Sigma), 多功能食品打浆机(上海西贝乐), 万分之一电子天平(梅特勒)。

蒜氨酸对照品(>95%), Fluka; 蒜氨酸粉(52%), 自制; 羟甲氧胺半盐酸盐, Sigma; 叔丁基硫醇, Merck; 磷酸二氢钠等均为分析纯。

收稿日期:2008-01-15

基金项目:科技部“十一五”科技支撑项目(2006BAI06A14-5)

作者简介:杨毅(1974-),男,安徽合肥人,讲师,研究方向为农产品加工及贮藏。 Tel:(0551)2901833-8216 13305607751

Fax:(0551)2901862 E-mail:yxcxy2176@yahoo.com

# 气相色谱-质谱联用法测定杭白菊中32种残留农药

作者：[盛静](#), [管健](#), [屠婕红](#), [陈伟光](#), [吴永江](#)

作者单位：[盛静,屠婕红,陈伟光\(嘉兴学院医学院,浙江,嘉兴,314000\)](#), [管健\(嘉兴市疾病预防控制中心,浙江,嘉兴,314000\)](#), [吴永江\(浙江大学药学院,浙江,杭州,310058\)](#)

刊名：[中草药](#) **ISTIC** **PKU**

英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)

年,卷(期): 2008, 39(10)

被引用次数: 1次

## 参考文献(8条)

1. [姜宁华;陈素红](#) [杭白菊研究进展](#)[期刊论文]-[浙江中医药大学学报](#) 2007(02)
2. [GB 18862-2002](#). 原产地域产品杭白菊
3. [陆君良;黄海龙](#) [毛细管气相色谱法测定杭白菊中乐果的残留量](#)[期刊论文]-[化学分析计量](#) 2004(04)
4. [郝丽丽;薛健](#) [菊花中18种有机氯农药的多残留分析](#)[期刊论文]-[药物分析杂志](#) 2006(12)
5. [Armishaw P;Majewski J M;McLay P J](#) [Development and certification of reference materials for residues of organochlorine and organophosphorus pesticides in beef fat ACSL CRM 1 and 2](#)[外文期刊] 1998(06)
6. [杨秀伟;韩美华;陶海燕](#) [微波加工和蒸制杭白菊挥发油成分的GC-MS分析](#)[期刊论文]-[中国中药杂志](#) 2007(03)
7. [李拥军;戴华;易伟亮](#) [GC-MS-SIM法测定茶叶中异稻瘟净残留量](#)[期刊论文]-[农药](#) 2007(04)
8. [吴永江;朱炜;程翼宇](#) [气相色谱-质谱联用检测中药材中16种残留农药](#)[期刊论文]-[中国药学杂志](#) 2006(19)

## 本文读者也读过(7条)

1. [刘磊](#), [郭永泽](#), [张玉婷](#), [邵辉](#), [李辉](#), [宋淑荣](#), [Liu Lei](#), [Guo Yong-ze](#), [Zhang Yu-ting](#), [Shao Hui](#), [Li Hui](#), [Song Shu-rong](#) [中药材中有机氯类农药的GC-NCI-MS分析](#)[期刊论文]-[天津农业科学](#)2009, 15(5)
2. [刘永波](#), [贾立华](#), [薛瑞芳](#), [张明霞](#), [Liu Yong-bo](#), [Jia Li-hua](#), [Xue Rui-fang](#), [Zhang Ming-xia](#) [GC-MS法测定拟除虫菊酯类农药残留](#)[期刊论文]-[理化检验-化学分册](#)2006, 42(8)
3. [周吴萍](#), [岑菲菲](#), [甄汉深](#), [Zhou Wu-ping](#), [Cen Fei-fei](#), [Zhen Han-shen](#) [气相色谱-质谱联用法测定不同产地苦玄参中有机磷农药残留](#)[期刊论文]-[时珍国医国药](#)2008, 19(4)
4. [汤桦](#), [孔祥虹](#), [李建华](#), [朱广奇](#), [雷根虎](#), [何学文](#), [姬磊](#) [浓缩苹果汁中多种拟除虫菊酯类农药残留量的气相色谱-质谱测定方法](#)[期刊论文]-[分析试验室](#)2004, 23(8)
5. [戴博](#), [金红宇](#), [张华峰](#), [田金改](#), [林瑞超](#), [Dai Bo](#), [Jin Hongyu](#), [Zhang Huafeng](#), [Tian Jingai](#), [Lin Ruichao](#) [GC-MS法测定金银花中12种有机磷农药的残留量](#)[期刊论文]-[中国药师](#)2010, 13(11)
6. [秦亚萍](#), [端裕树](#), [曹磊](#), [Qin Yaping](#), [Yuki Hashi](#), [Cao Lei](#) [应用GPC-GCMS快速测定农产品中的多种农药残留](#)[期刊论文]-[现代科学仪器](#)2007(1)
7. [祝贺](#), [宋爱华](#), [田杨](#), [裴月湖](#), [Zhu He](#), [Song Ai-hua](#), [Tian Yang](#), [Pei Yue-hu](#) [GC-MS法同时测定中药材中29种农药残留量](#)[期刊论文]-[沈阳药科大学学报](#)2007, 24(6)

## 引证文献(1条)

1. [刘东静](#), [薛健](#), [吴晓波](#) [中药中农药多残留气质检测方法研究进展](#)[期刊论文]-[中国中药杂志](#) 2011(4)

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_zcy200810040.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200810040.aspx)