

气相色谱-质谱联用法测定广西传统用药苦玄参中有 机磷农药残留*

GC-MS Analysis of Organophosphorous Pesticide Remains in Guangxi Traditional Herb *Picria fel-terrae* Lour.

何翠薇¹, 甄汉深¹, 陈勇¹, 周吴萍², 岑菲菲¹

HE Cui-wei¹, ZHEN Han-shen¹, CHEN Yong¹, ZHOU Wu-ping², QIN Fei-fei¹

(1. 广西中医学院, 广西南宁 530001; 2. 广西工学院, 广西柳州 545006)

(1. Guangxi Traditional Chinese Medical University, Nanning, Guangxi, 530001, China;
2. Guangxi University of Technology, Liuzhou, Guangxi, 545006, China)

摘要: 采收广西梧州大坡苦玄参种植基地、广西龙州县种植的苦玄参为样品, 经干燥、粉碎, 加入石油醚-丙酮 (2:1) 超声提取, 提取物通过活性炭, Florisil 硅土柱净化后, 用气相色谱-质谱联用法 (GC-MS 法) 测定苦玄参药材中甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、甲拌磷、乐果、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱 8 种常用有机磷农药的残留。结果显示未检出有机磷农药残留, 标准工作曲线 r 在 0.990~0.997, 线性良好, 样品加样回收率为 92.22%~108.9%。本实验说明采收的苦玄参作为原料药材, 在存放一段时间后, 未检出有机磷农药残留量, 该药材可以放心使用。本次试验为快速、方便地检测苦玄参中有机磷农药残留提供了可行的方法。

关键词: 气相-质谱联用法 农药 有机磷 残留量 苦玄参

中图分类号: O657.63; R282.4 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2006)S0-0451-03

Abstract: Using GC-MS to analyse the organophosphorous pesticides (including methamidophos, dichlorvos, acephate, phorate, dimethoate, fenitrothion, malathion, chlorpyrifos) which remain in Guangxi traditional herb *Picria fel-terrae* Lour. Ultrasonic is used to extract the organophosphorous pesticides. After the clean-up with active carbon and florisil coloum, the extract is ready for GC-MS analysis. As a result, the *Picria fel-terrae* Lour. can be used as the material of medicament because of no organophosphorous pesticides found in the extract, and the method of analysis is convenient and quick.

Key words: GC-MS, pesticide, organophosphorous, remains, *Picria fel-terrae* Lour.

苦玄参为广西地道药材, 来源于玄参科植物苦玄参 (*Picria fel-terrae* Lour.) 的干燥全草, 产于我国广东、广西、云南和贵州南部, 在广西作药用历史已久也是多种中成药的原料。苦玄参性寒味苦, 用于治疗高热、蛇伤及痈疔等, 具有清热解毒, 凉血消肿之功效, 市场需求量大。2000 年版中国药典正文中尚未记载该品种, 而有些以其为原料的中成药如妇

炎净胶囊, 已经记载于 2000 年版中国药典中。质量可靠的原料是生产质量稳定的产品的先决条件, 没有质量可靠的中药材, 难以生产出高质量的中成药。药品质量的好坏, 直接影响到患者的安全和疗效; 患者及体弱者服用受农药污染的中药及中成药, 更易因农药残留而造成蓄积中毒, 严重影响其身体康复甚至生命安全。本文以广西特产药材苦玄参为研究对象, 用气相色谱-质谱联用法 (GC-MS 法) 测定苦玄参药材中有机磷农药残留量。

收稿日期: 2006-06-29

作者简介: 何翠薇 (1977-), 女, 讲师, 主要从事天然药物分析与研究工作。

* 国家中医药管理局课题民族项目 (04-05ZM01); 广西科技厅攻关项目 (桂科攻 0235022-4); 广西教育厅课题 (桂教科研 [2003] 22 号)。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 Agilent 公司 6890/5973N 型气相色谱-质谱联用仪,瑞士 Mettler Toledo 公司 AE100 型电子分析天平。

苦玄参药材分别采于广西梧州大坡苦玄参种植基地和广西龙州县,经广西中医学院药学院刘寿养副教授鉴定为玄参科植物苦玄参 (*Picria fel-terrae* Lour.) 干燥的全草,经筛选后分茎、叶两部分粉碎,过 100 目筛备用。

丙酮、石油醚(60~90℃)均为分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司生产,重蒸后使用;水为超纯水;活性炭储存于密闭容器中备用;脱脂棉及滤纸用丙酮浸泡、干燥后使用;Florisil 硅土(PR60~100目)购自中国康林公司,在 650℃活化 6h,干燥器中备用,使用前于 120℃活化 4h,冷却后使用;8 种农药标准品甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、甲拌磷、乐果、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱均购自迪马公司,纯度大于 95%。

1.2 色谱条件

色谱柱为 HP-5MS(30m×0.25μm×0.25mm)弹性石英毛细管柱,进样口温度 250℃,程序升温 100℃(3min)→10℃/min→220℃(5min)→post250℃(4min),接口温度 220℃,载气 He,柱流量 1.2ml/min,进样体积 1μl。

质谱条件:电子能量 70eV;气体压力 0.5kPa;质量扫描范围 30~500amu。

1.3 对照品工作溶液的配制

1.3.1 对照品储备液

分别精密称取对照品甲胺磷 9.9mg、敌敌畏 10.8mg、乙酰甲胺磷 10.0mg、甲拌磷 13.5mg、乐果 10.9mg、杀螟硫磷 11.2mg、马拉硫磷 10.0mg、毒死蜱 10.0mg 于 10ml 容量瓶中,用丙酮定容至刻度,摇匀。精密量取上述储备液乙酰甲胺磷 3ml,敌敌畏 3ml,其余对照品储备液各 1ml,混合于 50ml 容量瓶并用丙酮稀释至刻度,作为混合对照品母液。

1.3.2 对照品工作溶液

精密量取混合对照品母液 0.05,0.1,0.3,0.5,0.7,0.8,0.9,1.0ml 共 8 个体积,至 2ml 容量瓶中,用丙酮稀释至刻度并摇匀,作为对照品工作液,放于冰箱中保存备用。

1.4 供试品溶液的制备

精密称取苦玄参药材粉末约 2g 于 100ml 锥形

瓶中,加入石油醚-丙酮(2:1)40ml,超声 15min,样品溶液放置冷却至室温,转入漏斗中抽滤,滤渣用 10ml 石油醚-丙酮(2:1)洗涤,合并滤液于 100ml 锥形瓶中。加入 0.3g 活性炭,水浴加热(50℃)10min 脱色,转入漏斗中抽滤,滤液用 N₂ 吹扫浓缩至小于 2ml,备用。过直径 1cm,长度 20cm 的玻璃 Florisil 柱(自制)洗脱,洗脱液收集于刻度试管中,取下刻度试管用 N₂ 吹扫浓缩至小于 1ml,以丙酮定容至 2ml,此溶液用于 GC-EIMS 分析。

1.5 标准曲线的建立

取上述对照品工作液各 1μl,注入 GC-EIMS,以上述色谱、质谱条件测定,得 8 种有机磷农药的标准工作曲线,及其相关关系和线性范围如图 1 和表 1 所示。

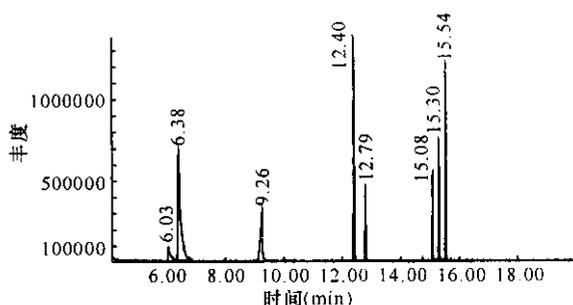


图 1 8 种有机磷农药 TIC 图

表 1 8 种有机磷农药标准工作曲线、相关系数及线性范围

t_R	农药	工作曲线	r	范围(μg)
6.31	甲胺磷	$Y = 3.84 \times 10^6 A - 0.53 \times 10^5$	0.992	0.50 ~ 9.90
6.58	敌敌畏	$Y = 3.88 \times 10^7 A - 0.53 \times 10^5$	0.997	1.6 ~ 32.4
9.56	乙酰甲胺磷	$Y = 9.65 \times 10^6 A - 1.32 \times 10^5$	0.994	1.5 ~ 30.0
12.57	甲拌磷	$Y = 1.55 \times 10^6 A - 1.25 \times 10^5$	0.997	0.68 ~ 13.5
12.98	乐果	$Y = 4.55 \times 10^6 A - 4.98 \times 10^5$	0.996	0.55 ~ 10.9
15.26	杀螟硫磷	$Y = 3.49 \times 10^6 A - 3.45 \times 10^5$	0.990	0.56 ~ 11.2
15.49	马拉硫磷	$Y = 4.05 \times 10^6 A - 3.65 \times 10^5$	0.995	0.50 ~ 10.0
15.73	毒死蜱	$Y = 3.88 \times 10^6 A - 1.85 \times 10^5$	0.999	0.50 ~ 10.0

1.6 加样回收试验

精密称取苦玄参药材粉末 6 份,每份分别精密加入混合农药对照品溶液 0.3ml,混匀,按上述实验方法测定样品中有机磷农药的含量,计算加样回收

率,结果见表2。

表2 8种有机磷农药的加样回收率($n=3$)

农药	原有量 (μg)	加入量 (μg)	测得量(μg)				平均回收率 (%)	RSD (%)
			1	2	3	平均值		
甲胺磷	0	4.05	3.84	3.34	4.70	3.96	97.78	17
敌敌畏	0	9.00	7.50	9.30	10.50	9.10	101.1	18
乙酰甲胺磷	0	3.00	2.68	2.80	2.83	2.77	92.22	3.8
甲拌磷	0	3.00	2.90	2.40	3.07	2.79	93.33	12
乐果	0	3.36	3.81	3.58	3.47	3.62	107.8	7.3
杀螟硫磷	0	2.97	2.97	3.17	3.27	3.14	105.6	5.0
马拉硫磷	0	3.27	3.71	3.27	3.71	3.56	108.9	9.3
毒死蜱	0	9.72	9.08	9.45	9.67	9.40	96.67	3.2

2 样品农药残留量测定

采用上述方法测定广西梧州大坡苦玄参种植基

地、广西玉林龙州县两个产地苦玄参茎、叶两部分的有机磷农药残留量,均未检出有机磷农药。

3 结束语

虽然,本次试验在苦玄参药材中没有检出有机磷农药残留,但是这并不能说明这种药材种植过程中绝对没有使用有机磷农药。有机磷农药是中药栽培种最常用的一类农药,但是由于有机磷农药易于分解,苦玄参从田间收割上来后,需晒干、贮存,经过一段时间后才运输到实验者手中(苦玄参为一年生药材,12月份左右采收,实验人员得到样品已经是次年5月份),大部分甚至全部有机磷农药都已经挥发,故极有可能检测不到有机磷农药残留。作为原料药材,在存放一段时间后,有机磷农药残留量极少至未见检出,说明该药材可以放心使用。

分散的分析测试资源期待整合

由于我国过去长期实行部门、条块管理,研究经费投入分散,造成现有的分析测试方法缺少全面统筹和长期规划,导致低水平重复多。另外,我国信息交流和资源共享不够,各部门方法不统一。相同的样品由不同单位按不同的测试方法作出的分析测试结果差异较大,相同的样品由国内机构分析测试和国外机构分析测试的结果也有不同。例如,北大地质系一位教授采集了一批岩石样品,需要对这些样品进行年龄测定。尽管北大以及北京地区许多单位都能进行岩石年龄测定,但该教授还是把样品寄往国外进行分析测试。因为国内测试的数据,国外往往不承认,要想在国外期刊上发论文,只能把样品寄往国外去分析测试。我们必须尽快实现分析测试资源共享,不仅是实现仪器设备的共享使用,还要实现科技文献、科研成果、专业技术人才互相交流与合作,实现我国的分析测试技术进步和创新。