

DOI:10.19403/j.cnki.1671-1521.2020.02.003

人参中腐霉利农药残留量测定研究

宋莹莹,郭畅冰,岳乐乐,李蕾,谢丽娟,王国明,徐芳菲*
(吉林人参研究院·吉林通化·134001)

摘要:目的 建立气相色谱—质谱联用法(GC—MS)测定人参中腐霉利的方法。方法 样品用乙腈提取,通过预先装有净化材料的分散固相萃取净化管中,涡旋使充分混匀,再置振荡器上剧烈振荡使净化完全,然后经气相色谱—质谱法分析腐霉利的残留量,以外标法定量。结果 腐霉利(速克灵)质量浓度在 0.008~0.2 μg 范围内时,线性关系良好,相关系数 r 为 0.99997,检出限为 0.005 $\mu\text{g/mL}$ 。称取人参样品平行 6 份,分别加入一定量腐霉利标准溶液(0.02 $\mu\text{g/mL}$),按方法步骤处理测定,计算回收率在 78.83%~96.21%范围内,相对标准偏差为 3.96%。结论 该方法可适用于人参中腐霉利残留量的检测。

关键词:气相色谱—质谱法;人参;腐霉利;农药残留量

Determination of Procymidone Pesticide Residues in Ginseng

SONG Ying-ying, GUO Chang-bing, YUE Le-le, LI Lei, XIE Li-juan, WANG Guo-ming, XU Fang-fei*
(Jilin Ginseng Research Institute, Jilin Tonghua 134001, China)

Abstract: Objective To establish a method for the determination of procymidone in ginseng by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Methods Samples were extracted with acetonitrile, through the dispersed solid phase extraction purification pipe which was provided with purification materials in advance, vortex to mix well, placing the oscillator to vibrate violently to make the purification complete, then the residual amount of procymidone was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry, quantification by external standard method. Results When the mass concentration of procymidone (sucrin) was in the range of 0.008 μg ~0.2 μg , good linear relationship, the correlation coefficient (r) was 0.99997, the detection limit was 0.005 $\mu\text{g/mL}$. Ginseng samples were measured in 6 parallel samples, a certain amount of standard solution of procymidone (0.02 $\mu\text{g/mL}$) was added respectively, according to the method step processing determination, the calculated recovery ranged from 78.83% to 96.21%, the relative standard deviation was 3.96%. Conclusion The method can be applied to the determination of residual procymidone in ginseng.

Keywords: Gas chromatography-mass spectrometry; Ginseng; Procymidone; Pesticide residue

腐霉利,英文通用名称为 procymidone,化学名为 N-(3,5-二氯苯基)-1,2-二甲氧基丙烷-1,2-二甲酰基亚胺,又称速克灵、杀霉利等^[1],它是一种广谱内吸性杀菌剂,具有保护和治疗作用,对低温、高温条件下发生的各种作物的灰霉病菌核病有显著防效,对葡萄孢属和核盘菌属所引起的病害具有特效^[2]。

人参是五加科植物人参 (*Panax ginseng* C.A.Mey.) 的干燥根,味甘、微苦、微温,归脾、肺、心、肾经^[3],首载于《神农本草经》,具有大补元气,补脾益肺,生津,安神益智的功效。人参是我国驰名中外的名贵药材,被誉为“百草之王”,已有数千年的药用和保健历史,也是我国主要出口药材^[4]。由于人参在种植过程中,生长周期长,一般 5~6 年或更长时间收获,易受病虫害的

侵袭。所以,腐霉利在人参防治病虫害方面应用较多,主要用于栽前和其它药剂合用进行土壤消毒和疫霉病、灰霉病的防治,从而导致了其残留问题严重^[5]。对于腐霉利残留量的测定,国外有高效液相色谱法、气相色谱法和气相色谱—质谱法。但是,国内目前尚未有相应的国家标准和行业标准,此方面的文献也很鲜见^[6]。由于气相色谱—质谱联用法具有高分辨度、高灵敏度、分析速度快、鉴别能力强等特点,可同时完成待测组分的分离、鉴定和定量。因此,本文建立了一种气相色谱—质谱联用法(GC—MS)测定人参中腐霉利的方法,该方法对我国人参产品的市场监管以及农产品安全具有重要意义^[7]。

1 材料与方法

作者简介:宋莹莹,女,本科,研究实习员,主要从事人参农残检测。

* 通信作者:徐芳菲,女,高级工程师,研究方向:植物化学, E-mail:531416353@qq.com。

1.1 仪器与试剂

美国 Agilent 7820A-5977E 型 GC-MS 联用仪(配 EI 源);DE-100g 型中药粉碎机(浙江红景天);SQP 型电子天平(赛多利斯);MX-S 型可调式混匀仪(北京大龙);THZ-92A 型气浴恒温振荡器(上海博迅);3H16RI 型智能高速冷冻离心机;XT-NS 1 型全自动氮吹浓缩仪(上海新拓)。

正己烷(AR);冰醋酸(AR);乙腈(HPL);无水硫酸镁(AR);无水乙酸钠(AR);N-丙基乙二胺(PSA);十八烷基硅烷键合硅胶;硅胶(试剂级);人參样品,市场购买。

腐霉利标准品,100 $\mu\text{g/mL}$,购自农业部环境保护科研监测所。

1.2 实验方法

1.2.1 仪器条件

气相色谱条件:HP-5MS 色谱柱(30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μm)(美国 Agilent);进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:初始柱温为 100 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 11 min;进样方式:不分流进样,1min 后开阀;载气:氦气,纯度大于 99.995%,载气流速 1.0mL/min;进样量:1 μL 。

质谱条件:离子源:230 $^{\circ}\text{C}$;接口温度:150 $^{\circ}\text{C}$;扫描方式:选择离子监测方式(SIM);监测离子(m/z):255,283,285;定量离子:283;溶剂延迟:8min。

1.2.2 标准溶液的配制

标准储备液:将腐霉利标准品(100 $\mu\text{g/mL}$)置于 50mL 容量瓶中,加入正己烷定容至刻度,得到 2 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液。

标准工作溶液:用玻璃移液管移取适量标准储备液,再用正己烷稀释成检测所需的系列标准工作溶液,即为 0.008、0.01、0.025、0.05、0.1、0.2 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.2.3 样品前处理

称取已粉碎的人參样品(过三号筛),约 3g,精密称定,置 50 mL 聚苯乙烯具塞离心管中,加入 1%冰醋酸溶液 15mL,涡旋使药粉充分浸润,放置 30 分钟,精密加入乙腈 15mL,涡旋使混匀,置振荡器上剧烈振荡(500 次/min) 5 分钟,加入无水硫酸镁与无水乙酸钠的混合粉末(4:1)7.5g,立即摇散,再置振荡器上剧烈振荡(500 次/min) 3 分钟,于冰浴中冷却 10 分钟,离心(4000 转/min) 5 分钟,取上清液 9mL,置已预先装有净化材料的离心管[无水硫酸镁 900mg,N-丙基乙二胺(PSA)300mg,十八烷基硅烷键合硅胶 300mg,硅胶 300mg]中,涡旋使充分混匀,再置振荡器上剧烈振荡(500 次/min) 5 分钟使净化完全,离心(4000 转/min) 5 分钟,精密吸取上清液 5mL,置氮吹仪上于 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴浓缩至约 0.4mL,加乙腈定容至 1mL,涡旋混匀,用微孔滤膜(0.22 μm) 滤过,取续滤液,即得,供 GC-

MS 检测。

2 结果

2.1 标准曲线的绘制

气相色谱-质谱选择离子监测(SIM)模式具有灵敏度高、选择性好和抗干扰能力强的特点[8],在本实验选定的色谱条件下,腐霉利标准品的选择离子(SIM)谱图和质谱图见图 1、图 2。

分别取 0.008、0.01、0.025、0.05、0.1、0.2 $\mu\text{g/mL}$ 腐霉利标准溶液进样分析,以腐霉利的含量(x)和组分色谱峰面积(y)作标准曲线,得到线性回归方程为: $y=6.511e5x+7.569e2$,相关系数 r 为 0.99997。

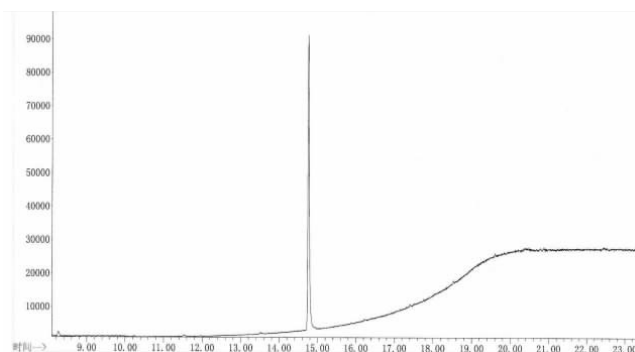


图 1 腐霉利标品的提取离子色谱图
(保留时间:14.756min)

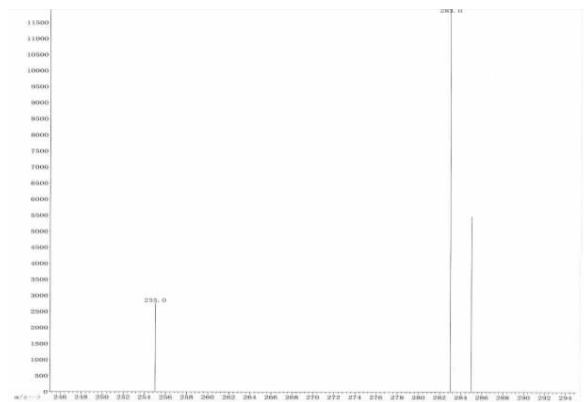


图 2 腐霉利标品的质谱图

2.2 检出限

本方法的检出限通过使用不同浓度的腐霉利(速克灵)标准溶液,注入安捷伦 7820A/5977E 气相色谱-质谱仪上,调用信噪比检测报告,选择标准物质特征峰附近较平稳的一段基线作为噪音水平,以 3 倍信噪比($S/N=3$)作为腐霉利的检出限,得出腐霉利的方法检出限为 0.005 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.3 方法的精密度实验

精密吸取浓度为 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 的腐霉利标准溶液 1 μL ,待基线稳定后,重复进样 6 次,记录各谱图中的峰面积,相对标准偏差为 3.96%,结果见表 1。表明方法具有较好的精密度。

表 1 精密度测定数据

名称	标液浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	峰面积	平均值 峰面积	标准偏 差	RSD%
腐霉利 (速克 灵)	0.05	54153	53160.83	2102.52	3.96
		55945			
		51868			
		53589			
		53612			
		49798			

2.4 方法的准确度实验

2.4.1 样品中腐霉利的含量

精密称取人参样品平行 3 份,按 1.2.3 方法步骤处理后,分别进样,计算试样平均含量,结果见表 2。

表 2 样品中腐霉利的含量

样品	含量 ($\mu\text{g/mL}$)	含量 ($\mu\text{g/mL}$)	含量 ($\mu\text{g/mL}$)	平均值 ($\mu\text{g/mL}$)
人参	0.06255	0.05645	0.06243	0.06048

2.4.2 方法的加标回收率

精密称取同一人参样品 6 份,每份 1.5g,分别向其中加入浓度为 0.02 $\mu\text{g/mL}$ 的腐霉利标准溶液各 1mL,后按 1.2.3 步骤操作,在 1.2.1 仪器条件下测定,计算腐霉利的平均回收率为 87.64%,结果见表 3。表明该方法具有良好的回收率。

表 3 方法回收率数据

序号	试样含量 ($\mu\text{g/kg}$)	添加水平 ($\mu\text{g/mL}$)	加标试样含 量($\mu\text{g/kg}$)	回收率 (%)	平均回 收率(%)	RSD (%)
1	0.03024	0.020	0.04692	83.40	87.64	7.79
2	0.03024	0.020	0.04518	78.83		
3	0.03024	0.020	0.04736	85.59		
4	0.03024	0.020	0.04948	96.21		
5	0.03024	0.020	0.04930	95.30		
6	0.03124	0.020	0.04754	86.51		

2.5 实际样品测定

利用所建立的方法,精密称取从市场采集的 6 份人参样品进行分析,按 1.2.3 步骤操作,分别进样,结果见表 4,其中 1 份样品中检出腐霉利,图谱见图 3。

表 4 样品中腐霉利含量

样品 编号	1	2	3	4	5	6
含量 ($\mu\text{g/kg}$)	未检出	0.062	未检出	未检出	未检出	未检出

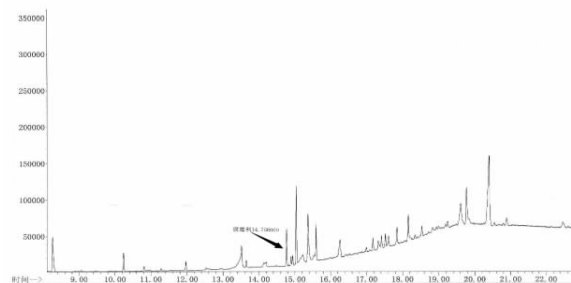


图 3 人参样品的提取离子色谱图

3 结论

《中国药典》2015 版四部通则 2341 农药多残留量测定法—第四法中的气相色谱-串联质谱法,是包含腐霉利在内的 76 种农药残留量的测定方法,该方法使用的 GC-MS 是气相色谱串联三重四级杆并配有 EI 源的质谱。而本实验是针对人参中腐霉利残留量的测定研究,因此,本实验检测人参中腐霉利残留量的操作方法是参照了《中国药典》2015 版四部通则 2341 农药多残留量测定法—第四法,而采用的 GC-MS 是气相色谱串联单重四级杆并配有 EI 源的质谱,且色谱条件与质谱条件有所改变。经过实际样品实验的验证,用本实验的方法与仪器测定人参中的腐霉利残留,其回收率均在 70%~125%之间,相对标准偏差小于 15%,方法灵敏度和准确度均能达到残留检测的要求,且腐霉利的出峰时间也提前了。因此,该方法可适用于人参中腐霉利残留量的检测,不仅节省了时间也降低了对仪器配置的要求。

参 考 文 献

- [1] 张博,李青,崔勇,等. 人参中腐霉利残留的气相色谱分析[J]. 人参研究,2011(4): 10~11.
- [2] 樊晓青. 腐霉利在生菜中残留分析方法研究[J]. 上海农业科技. 2007(2): 17.
- [3] 国家药典委员会. 中国药典,一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社,2015.
- [4] 祖正贤. 人参中农药多残留检测方法的建立及膳食风险评估研究[D]:[硕士学位论文]. 长春: 吉林农业大学,2014.
- [5] 长城,刘文丛,李伟等. HPLC 和 GC 分析人参中腐霉利残留含量[J]. 人参研究,2011(4): 16.
- [6] 郑龙,周敏. 气相色谱-质谱联用法测定蔬菜中的腐霉利残留实验[J]. 广东农业科学,2009(3): 155.
- [7] 解魁,张伟,杨丽等. 气相色谱-质谱联用法测定人参中五氯苯胺和腐霉利的残留[J]. 中国卫生检验杂志,2015,25(21): 3624.
- [8] 刘东静,薛键,吴晓波. 中药中农药多残留气质检测方法研究进展[J]. 中国中药杂志,2011,36(4): 396~399.