

三七有机磷农药残留的气相分析*

罗 莉^{1,2}, 陈荣洁^{1,2}, 丁艳芬^{1,2}, 杨崇仁^{1,2,3,△}

(1. 云南维和药业股份有限公司, 云南玉溪 653100;

2. 云南省植物提取物工程研究中心, 云南玉溪 653100; 3. 中国科学院昆明植物研究所, 云南昆明 650201)

【摘 要】目的: 建立 12 种有机磷农药残留量的测定方法, 分析不同产地的三七样品, 比较产地与植株不同部位的有机磷农药残留量。方法: 参照《中国药典》2010 年版一部附录中农药残留量测定, 采用 GC- FPD 检测有机磷农药残留量, 并进行比较。结果: 通过检测云南文山与红河泸西、弥勒产的三七样品, 结果表明: 样品中检测出二嗪农、对硫磷、马拉硫磷 3 种农药残留。在泸西和弥勒的茎叶中检测出二嗪农, 残留量为 0.13mg/kg; 在文山大根中检测出马拉硫磷, 残留量为 0.03mg/kg; 在文山和泸西的三七中均有检出对硫磷, 且泸西茎叶的残留量高达 0.58mg/kg。结论: 三七有机磷农药残留量多种类同时测定方法操作简便、稳定, 不仅适宜中药材农药残留的分析, 也可用于农作物及其产品的有机磷农药残留量检测。

【关键词】三七; 有机磷农药残留

中图分类号: S567.23 文献标志码: A 文章编号: 1000-2723(2012)04-0037-03

三七 [*Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen] 是我国名贵中药材, 也是云南重要的特色药物植物资源^[1]。三七有散瘀止血、消肿定痛的功效^[2], 大量的药理药效及临床研究表明三七有多方面的生理功能, 已广泛用于治疗冠心病、心绞痛、脑血管后遗症等疾病^[3]。云南文山是三七道地产区^[4], 历史上曾在长江以南省区引种^[5]。随着市场需求的增加, 三七种植面积和种植区域不断扩大, 2010 年, 云南省三七种植面积约 12 万亩, 其中, 5 万多亩种植在文山州以外的地区。三七一般均需 3 年收获, 种植过程中各种病害严重, 目前, 大量使用各种农药甚至是禁用的剧毒农药, 给临床药材应用带来极大风险。因此, 开展三七药材农药分析检测方法及使用情况分析, 对三七产业健康持续发展意义重大。

本文建立了有机磷农药残留^[6]的多成分 GC- FPD 分析方法^[7], 对云南省不同产地的三七进行分析和比较。

1 仪器、试剂与材料

1.1 仪器与试剂

仪器: Agilent 6890N 气相色谱仪, 配有 FPD 检测器。超纯水系统 (MILLIPORE)。

试剂: 分析纯乙酸乙酯 (天津化工厂)、无水硫酸钠。

农药对照品: 对硫磷、甲基对硫磷、乐果、氧化乐果、甲胺磷、久效磷、二嗪农、乙硫磷、马拉硫磷、杀扑磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷 (农业部环境保护科研监测所)。

1.2 测试植物样品

3 年生三七, 地上部位; 地下部位分为大根、主根、剪口, 分别晾干, 粉碎, 待用。样品分别采自云南省文山州、云南省红河州弥勒县和泸西县。鉴定人: 杨崇仁教授。

2 实验方法

2.1 仪器及工作条件^[8]

GC- FPD, GC: Agilent 6890N; 色谱柱: HP-5 MS, 30m × 0.25mm × 0.25μm, 进样方式: 分流进样; 进样量 1μL; 进样口温度 230℃; 检测器温度 280℃; 程序升温: 初始温度 80℃, 10℃ min⁻¹ 升至 200℃, 20℃ min⁻¹ 升至 250℃, 保持 10min。

* 基金项目: 国家火炬计划项目 (NO: 2010GH021731)

收稿日期: 2012-04-09 修回日期: 2012-07-17

作者简介: 罗莉 (1982~), 女, 云南建水人, 工程师, 从事天然药物的质量及安全性评价研究工作。△通讯作者: 杨崇仁, E-mail: 1208558650@qq.com

2.2 对照品储备液的制备

取对硫磷、甲基对硫磷、乐果、氧化乐果、甲胺磷、久效磷、二嗪农、乙硫磷、马拉硫磷、杀扑磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷等 12 种有机磷农药对照品适量,用乙酸乙酯分别制成每 1mL 约含 100 μ g 的溶液,即得。

2.3 混合对照品储备液的制备

精密量取上述各对照品储备液 1mL,置 20mL 棕色量瓶中,加乙酸乙酯稀释至刻度,摇匀,即得。

2.4 供试品溶液的制备

取本品粉末(过二号筛)约 5g,精密称定,加无水硫酸钠 5g,加入乙酸乙酯 50~100mL,冰浴超声处理 3min,放置,取上层液滤过,药渣加入乙酸乙酯 30~50mL,冰浴处理 2min,放置,滤过,合并两次滤液,用少量乙酸乙酯洗涤滤纸及滤渣,与上述滤液合并。取滤液于 40℃ 下减压浓缩至近干,用乙酸乙酯转移至 5mL 量瓶中,并稀释至刻度,精密量取 1mL,置活性炭小柱[120~40 目,0.25g,内径 0.9cm(如 Supelclean ENVI-Carb SPE Tubes,3mL 活性炭小柱),用乙酸乙酯 5mL 预洗]上,置多功能真空样品处理器上,用正己烷-乙酸乙酯(1:1)混合溶液 5mL 洗脱,收集洗脱液,置氮吹仪上浓缩至近干,精密加入乙酸乙酯 1mL 使溶解,即得。

2.5 测定法

分别精密吸取对照品溶液与供试品溶液各 1 μ l,注入气相色谱仪,测定,即得。

3 结果与讨论

本研究参照《中国药典》2010 年版一部附录 IXQ 农药残留量测定法,建立了 12 种有机磷农药残留量同时测定的方法(表 1)。理论板数按敌

敌畏峰计算大于 6 000,相邻色谱峰的分离度大于 1.5。12 种有机磷农药混合对照图谱如图 1。该法分离度高,重现性好,操作方便,不仅可作为三七等中药材的有机磷农药残留量测定,也适于农作物及其产品的有机磷农药残留量检测。

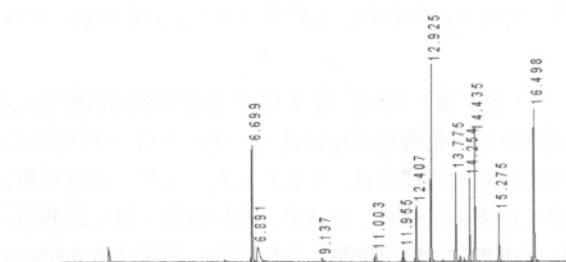


图 1 12 种有机磷农药混合对照图谱

按本方法检测的结果表明,从三七中检出 3 种有机磷农药残留,即二嗪农、马拉硫磷和对硫磷。在泸西和弥勒的茎叶中检测出二嗪农,残留量为 0.13mg/kg;在文山大根中检测出马拉硫磷,残留量为 0.03mg/kg;在文山和泸西的三七中均检出对硫磷,且泸西茎叶的残留量高达 0.58mg/kg(表 2)。

农药残留一般与施肥方式、农药性质、施肥部位、天气条件、环境条件相关,因此,各地三七的农药残留有明显的差异。

大部分中药材在栽培过程中均需施用大量农药,但农药残留在药材中的监管很少,这是个普遍问题,因此,不仅是三七,所有栽培中药材农药残留监管均需重视并制定相应控制标准(日本肯定列表可作参考)。

目前,我国已制定了一些农药在部分农产品中农药最大残留限量(MRL)的国家标准。其中规定二嗪农允许残留量最大的是在花生中不得过 0.5mg/kg;马拉硫磷允许残留最大的是在原粮、大豆、葡萄中不得过 8mg/kg;规定了在蔬菜、水果中不得使用对硫磷,允许残留量最大的是在原粮、棉籽油中不得过 0.1mg/kg;虽国家未规定上述 3 种农药在三七中的最大残留量,但本文通过分析,泸西茎叶的对硫磷残留量高达 0.58mg/kg,显然,为了保证药材的安全性,三七的农药残留应引起必要的重视。

表 1 12 种有机磷农药对照品的保留时间顺序表

出峰时间	名称	保留时间	名称
6.699	敌敌畏	12.925	二嗪农
6.891	甲胺磷	13.775	甲基对硫磷
9.137	乙酰甲胺磷	14.254	马拉硫磷
11.003	氧化乐果	14.435	对硫磷
11.955	久效磷	15.275	杀扑磷
12.407	乐果	16.498	乙硫磷

表 2 样品有机磷农药残留量测定结果

产地	部位	有机磷测定含量 /mg · kg ⁻¹												12 种有机 磷总量 /mg · kg ⁻¹
		敌敌畏	甲胺磷	乙酰 甲胺磷	氧化 乐果	久效磷	乐果	二嗪农	甲基 对硫磷	马拉 硫磷	对硫磷	杀扑磷	乙硫磷	
泸西	茎叶	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	0.13	未检出	未检出	0.58	未检出	未检出	0.71
	剪口	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	0.26	未检出	未检出	0.26
	主根	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	0.06	未检出	未检出	0.06
弥勒	茎叶	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	0.13	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	0.13
	剪口	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	主根	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
文山	剪口	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	0.05	未检出	未检出	0.05
	大根	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	0.03	0.06	未检出	未检出	0.09
	头子	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	0.06	未检出	未检出	0.06

【参考文献】

[1] 郑光植, 杨崇仁. 三七——生物学及其应用 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 1994.

[2] 魏均嫫, 杜元冲. 三七现代科学与应用 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 1996.

[3] 中国药典委员会. 中华人民共和国药典 [M]. 北京: 北京科技出版社, 2000.

[4] 王淑琴, 叶洪军. 官艇铜. 中国三七 [M]. 昆明: 云南民族出版社, 1992.

[5] 董弗兆, 刘祖武. 乐丽涛. 云南三七 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 1988.

[6] 龚耀刚, 王兴文, 程莉, 等. 水提三七有效部位重金属及农药残留的研究 [J]. 云南中医学院学报, 2004, 27 (4): 11 - 13.

[7] 王江, 贾建章, 刘辰, 等. GC - FPD 快速分析法测定蔬菜水果中 25 种有机磷农药残留量 [J]. 中国卫生检验杂志, 2009, (10): 2251 - 2253.

[8] 中国药典委员会. 中华人民共和国药典 [M]. 北京: 北京科技出版社, 2010.

(编辑: 迟 越)

The Determination of Organophosphorus Pesticides in
Panax notoginseng by Gas Chromatography

LUO Li , CHEN Rong - jie , DING Yan - fen , YANG Chong - ren

- (1. Yunnan Weihe Pharmaceuticals Co. ltd. Yuxi Yunnan 653100 , China;
2. Yunnan Engineering Research Center of Plant Extracts , Yuxi Yunnan 653100 , China ;
3. Kunming Institute of Botany , Chinese Academy of Sciences , Kunming Yunnan 650201 , China)

【ABSTRACT】 Objective: To establish a method for the determination of 12 organophosphorus pesticides in *Panax notoginseng* by gas chromatography , which collected from different cultivate areas. Methods: The organo-phosphorus pesticides were determined according to the approaches listed in the chinese pharmacopeia published in 2010. Results: There are three pesticides (diazinon , parathion and malathion) were found in tested samples. Diazinon was found in *Panax notoginseng* stems and leaves from Luxi and Mile with a content of 0.13mg/kg. Para-thion of 0.03mg/kg was detected in the roots from Wenshan. Malathion was contained in crude materials of notog-inseng from Wenshan and Luxi , in which residue was particularly high in stems and leaves from Luxi at 0.58mg/kg. Conclusion: This is a simple and applied method for determine residues of organophosphorus pesticides. It could be uses not only on herbal materials but also other cultivates plants. The analysis results showed that pesti-cide residues become a haunting problem in cultivated *Panax notoginseng*.

【KEY WORDS】 *Panax notoginseng*; organophosphorus pesticide residues