

· 研究简报 ·

生姜中 8 种酰胺类除草剂残留的分析方法

兰腾芳^{1,2}, 郑尊涛³, 李薇¹, 李莉^{*1}

(1. 中国科学院 动物研究所 农业虫害鼠害综合治理研究国家重点实验室 北京 100101;

2. 长江大学 农学院 湖北 荆州 434025; 3. 农业部 农药检定所 北京 100125)

摘要: 建立了同时测定生姜中 8 种酰胺类除草剂(炔苯酰草胺、敌稗、乙草胺、异丙甲草胺、甲草胺、丁草胺、丙草胺、苯噻草胺) 残留的气相色谱(GC-ECD) 分析方法。样品经乙酸乙酯超声提取(加入少量氢氧化钠溶液调节 pH 值至 7) , 乙二胺-N-丙基硅烷(PSA) 净化, 气相色谱检测。结果表明: 在 0.01 ~ 1 mg/L 范围内, 8 种除草剂的线性相关系数均大于 0.995, 检出限(LOD) 为 4 ~ 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限(LOQ) 为 0.05 mg/kg; 在 0.05、0.1 和 1 mg/kg 3 个添加水平下的平均回收率在 79.0% ~ 111.2% 之间, 相对标准偏差(RSD) 为 0.9% ~ 11.5%。

关键词: 气相色谱; 生姜; 酰胺类除草剂; 残留

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2013.01.17

中图分类号: TQ450.263; O657.71 文献标志码: A 文章编号: 1008-7303(2013)01-0113-04

Simultaneous determination of residues of eight amide herbicides in fresh ginger

LAN Tengfang^{1,2}, ZHENG Zuntao³, LI Wei¹, LI Li^{*1}

(1. State Key Laboratory of Integrated Management of Pest Insects and Rodents, Institute of Zoology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China;

2. Agricultural College, Yangtze University, Jingzhou 434025, Hubei Province, China;

3. Institute for Pesticide Control, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Abstract: An analytical method for the simultaneous determination of residues of 8 amide herbicides (propyzamide, propanil, acetochlor, metolachlor, alachlor, butachlor, pretilachlor, mefenacet) in fresh ginger using gas chromatography with electron capture detector (GC-ECD) was developed. The samples were extracted with ethyl acetate by ultrasonic, pH was adjusted to 7 with NaOH solution for reducing interference and further clean-up was carried out by primary secondary amine. It showed that good linearity was obtained between 0.01 and 1 mg/L with correlation coefficients above 0.995. The limits of detection were 4 ~ 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and the limits of quantification were 0.05 mg/kg. Fortified recoveries at 0.05, 0.1 and 1 mg/kg were between 79.0% and 111.2% with the relative standard deviations (RSD) from 0.9% to 11.5% respectively.

Key words: gas chromatography; fresh ginger (*Zingiber officinal* Roscoe); amide herbicides; residue

生姜指姜 *Zingiber officinal* Roscoe 的根茎, 是一种广泛应用的药、食两用植物^[1]。酰胺类除草剂通常于生姜播种前和播后苗前使用, 主要用于防除

禾本科杂草^[2]。除草剂的直接毒性较低, 但毒理学实验表明, 酰胺类除草剂可降解转换成具有致癌作用的二烷基酰亚胺^[3], 因此, 研究建立快速、准确的

收稿日期: 2012-08-30; 修回日期: 2012-11-01.

作者简介: 兰腾芳, 女, 在读硕士, E-mail: lantengfang@163.com; * 李莉, 通信作者(Author for correspondence), 女, 副研究员, 主要研究方向为农药残留分析, E-mail: lili2008@ioz.ac.cn

分析检测方法具有重要意义。

由于生姜中含有挥发油及成分复杂的辛辣物质而使其成为分析的难点,因此目前有关生姜中农药残留分析的研究报道较少。陈健航等^[4]通过微波加热、分散固相萃取(30 mg PSA + 30 mg C₁₈)混合吸附剂净化,采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)法检测了葱、韭菜和生姜中多种农药的残留量;王连珠等^[5]采用乙腈提取、活性炭柱层析净化,气相色谱-质谱/选择离子监测(GC-MS/SIM)法测定了生姜中丙炔氟草胺的残留量,仪器灵敏度高,干扰小。笔者采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)建立了同时测定生姜中8种酰胺类除草剂的多残留分析方法,并对样品前处理方法进行了优化。

1 实验部分

1.1 药剂及主要仪器

农药标准品: 炔苯酰草胺(propyzamide)、敌稗(propanil)、乙草胺(acetochlor)、甲草胺(alachlor)、异丙甲草胺(metolachlor)、丁草胺(butachlor)、丙草胺(pretilachlor)及苯噻草胺(mefenacet),纯度均大于99%(购于国家标准物质中心)。

试剂均为分析纯,石油醚用前经重蒸处理;生姜样品购于北京市农贸市场;Florisil固相萃取柱(1 g/6 mL,天津博纳艾杰尔科技有限公司),固相萃取吸附剂PSA和C₁₈均由安捷伦科技有限公司提供。

Agilent 7890A气相色谱仪,配ECD检测器及HP-5(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)熔融石英纤维毛细管柱(安捷伦公司)。

1.2 标准溶液配制

准确称取0.01 g(精确到万分之一)各农药标准品,用V(丙酮):V(石油醚)=20:80的混合溶剂定容至25 mL,配制成各农药母液。根据每种农药在仪器上的响应值确定其在混合标准溶液中的浓度,准确移取一定体积的各母液于50 mL容量瓶中,配制成混合标准母液,置于-20℃冰箱中保存。试验时再分别用空白生姜基质稀释为0.01、0.05、0.1、0.5和1 mg/L的系列基质混合标准工作溶液。

1.3 样品前处理

称取粉碎后的生姜样品5.0 g于50 mL离心管中,加入20 mL乙酸乙酯和5 mL蒸馏水,超声提取15 min,再加入5 g氯化钠,振荡3 min,3 000 r/min下离心5 min;取上清液5 mL,滴加2 mol/L的氢氧化钠水溶液调节pH值为7,涡旋30 s,静置;取上清液

2 mL加入装有20 mg PSA的离心管中,涡旋1 min,于10 000 r/min下离心2 min,取上清液待测。

1.4 色谱检测条件

程序升温:初始温度90℃;以8℃/min升至150℃,保持6 min;以5℃/min升至200℃,保持8 min;以10℃/min升至280℃,保持2 min。进样口温度250℃;检测器温度320℃;载气(N₂)流速为1.4 mL/min,尾吹30 mL/min;进样量2 μL;不分流进样。在此检测条件下,供试8种农药的保留时间分别为:炔苯酰草胺19.3 min,敌稗21.8 min,乙草胺22.4 min,异丙甲草胺22.7 min,甲草胺23.8 min,丁草胺28.1 min,丙草胺29.6 min,苯噻草胺37.9 min。

1.5 方法的准确度和精密度测定

在空白生姜样品中分别添加0.05、0.1和1 mg/kg 3个水平的8种除草剂混合标准工作溶液,每个水平重复6次,按1.4节条件测定添加回收率及相对标准偏差(RSD)。

2 结果与讨论

2.1 前处理方法的优化选择

分别就文献中提到的微波加热、Florisil/NH₄固相萃取柱净化、PSA/C₁₈吸附剂净化和提取液pH值调节等样品前处理方法^[6-7]进行了验证及优化。结果表明:样品经微波加热处理90 s,杂质峰干扰小,但部分农药发生了降解,回收率偏低;Florisil和NH₄柱净化时杂质峰较多,单独使用PSA能去除与苯噻草胺出峰位置相近的杂质,但敌稗和异丙甲草胺出峰处仍有干扰,C₁₈单独使用或与PSA混合使用净化效果均不明显;将样品提取液pH调为7时,除苯噻草胺处有杂质峰影响外,其他目标物出峰位置均无干扰。黄雪松^[8-9]也曾报道,当生姜样品提取液pH为7时,姜辣素少且稳定性差,杂质峰干扰小。而苯噻草胺出峰位置的干扰,通过PSA净化恰好可有效去除。因此最终选定将样品提取液pH值调为7,以PSA为净化吸附剂的前处理方法。

2.2 标准曲线、线性范围及检出限、定量限

以系列浓度基质混合标准工作溶液峰面积(y)对进样质量浓度(x)作标准曲线。结果表明:在0.01~1 mg/L范围内各农药的响应值与其进样质量浓度呈良好的线性关系,相关系数(r)均高于0.995,以3倍信噪比(S/N)计算得8种农药的检出限(LOD)为4~10 μg/kg,以最低添加水平0.05 mg/kg为定量限(LOQ)。

2.3 方法的准确度和精密度

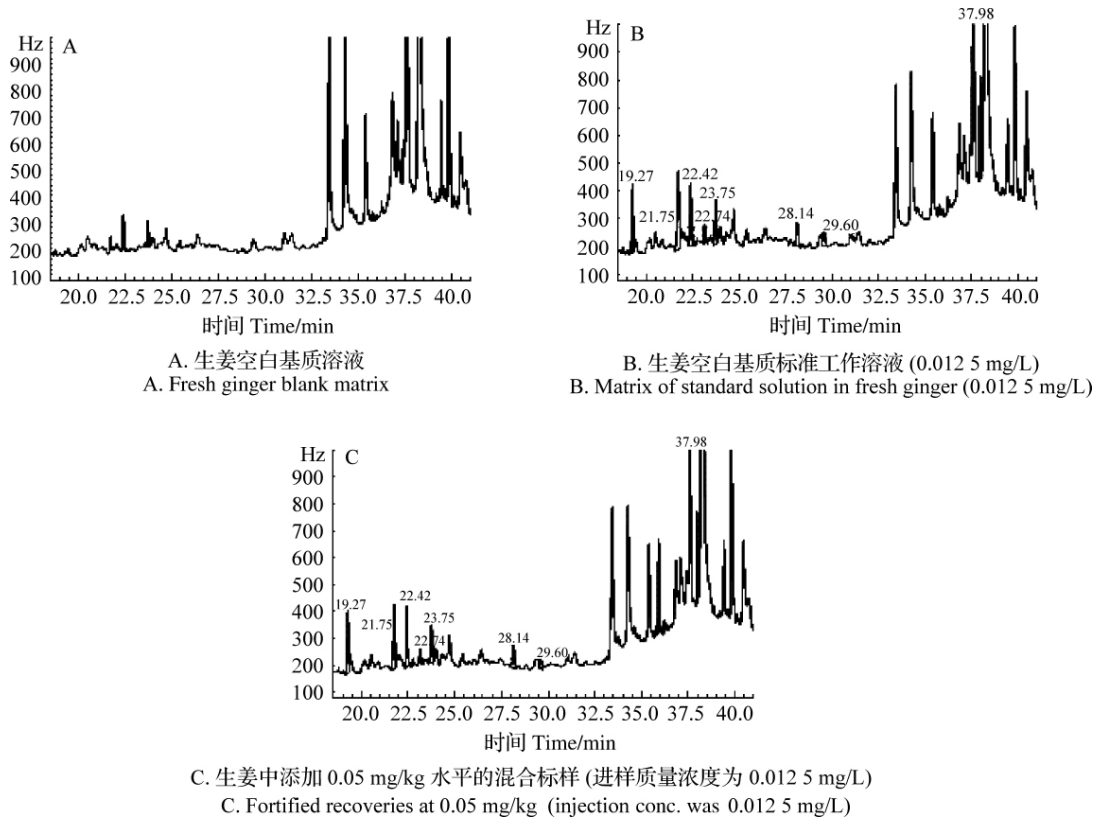
空白生姜样品中 8 种除草剂的添加回收测定结果见表 1, 3 个添加水平下的平均回收率分别为 93.4% ~ 108.5%、79.0% ~ 111.2% 和 92.8% ~

103.8%, 相对标准偏差 (RSD) 分别为 2.1% ~ 11.5%、1.8% ~ 11.5% 和 0.9% ~ 7.0%, 均符合农药残留检测要求。相关色谱图见图 1。

表 1 8 种除草剂的平均回收率及相对标准偏差 ($n=6$)

Table 1 The average recoveries and relative standard deviations (RSDs) of the eight herbicides ($n=6$)

除草剂 Herbicides	添加水平 Fortified level/(mg/kg)					
	0.05		0.1		1	
	平均回收率 Average recovery /%	RSD /%	平均回收率 Average recovery /%	RSD /%	平均回收率 Average recovery /%	RSD /%
炔苯酰草胺 propyzamide	103.3	4.7	104.9	1.8	101.0	1.8
敌稗 propanil	101.9	11.5	79.0	11.5	97.6	2.4
乙草胺 acetochlor	101.9	6.8	101.5	3.3	100.2	2.4
异丙甲草胺 metolachlor	94.8	4.0	99.0	5.9	92.8	7.0
甲草胺 alachlor	102.0	2.1	103.4	3.1	100.2	0.9
丁草胺 butachlor	108.5	4.6	102.8	1.5	102.4	1.1
丙草胺 pretilachlor	102.7	8.2	111.2	3.4	98.9	1.4
苯噻草胺 mefenacet	93.4	4.0	99.0	4.8	103.8	2.6



按出峰时间依次为 (According to the peak time): 1. 炔苯酰草胺 (propryzamide); 2. 敌稗 (propanil); 3. 乙草胺 (acetochlor); 4. 异丙甲草胺 (metolachlor); 5. 甲草胺 (alachlor); 6. 丁草胺 (butachlor); 7. 丙草胺 (pretilachlor); 8. 苯噻草胺 (mefenacet)

图 1 生姜中 8 种除草剂的添加回收 GC-ECD 谱图

Fig. 1 Typical chromatography of 8 compounds in fresh ginger

3 结论

通过对样品前处理方法的优化, 最终建立了用

20 mL 乙酸乙酯超声提取 (提取液 pH 值为 7), 以 20 mg PSA 为分散净化剂, 采用气相色谱-电子捕获检测器检测生姜中 8 种酰胺类除草剂多残留的分析

方法。供试 8 种除草剂在 0.01 ~ 1 mg/kg 浓度范围内线性关系良好,在 0.05、0.1 和 1 mg/kg 3 个添加水平下的平均回收率分别为 93.4% ~ 108.5%、79.0% ~ 111.2% 和 92.8% ~ 103.8%,检出限(LOD)为 4 ~ 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限(LOQ)为 0.05 mg/kg。

参考文献(Reference):

- [1] 李计萍,王跃生,马华,等.干姜与生姜主要化学成分的比较研究[J].中国中药杂志,2011,26(11):748-751.
LI Jiping, WANG Yuesheng, MA Hua, et al. Comparative study on the chemical constituents of dry ginger and fresh ginger[J]. *Chin J Chin Mater Med* 2011, 26(11): 748-751. (in Chinese)
- [2] 苏少泉.酰胺类除草剂评述[J].农药,2002,41(11):1-4.
SU Shaoquan. Review of amide herbicides[J]. *Agrochemicals*, 2002, 41(11): 1-4. (in Chinese)
- [3] COLEMAN S, LINDERMAN K, HODGSON E, et al. Comparative metabolism of chloroacetamide herbicides and selected metabolites in human and rat liver microsomes[J]. *Envir Health Perspect* 2000, 108(12): 1151-1157.
- [4] 陈健航,瑜霏,程雪梅,等.分散固相萃取-气相色谱-质谱联用法检测葱、韭菜和姜中多种农药残留[J].质谱学报,2011,32(6):341-349.
CHEN Jianhang, YU Fei, CHENG Xuemei, et al. Determination of pesticide multi-residues in onion, leek and ginger by dispersive solid-phase extraction and GC/MS[J]. *J Chin Mass Spectro*

- Soci* 2011, 32(6): 341-349. (in Chinese)
- [5] 王连珠,杨明智,王瑞龙,等.气相色谱-质谱法测定生姜中丙炔氟草胺残留量[J].食品科学,2006(10):461-463.
WANG Lianzhu, YANG Mingzhi, WANG Ruilong, et al. Determination of flumioxazin residue in ginger by GC/MS[J]. *Food Sci* 2006(10): 461-463. (in Chinese)
- [6] 李欣蔚,邓红,林华庆,等.生姜不同提取方法的比较及其醇提取物稳定性研究[J].中华中医药杂志,2011,26(9):2142-2145.
LI Xinwei, DENG Hong, LIN Huaqing, et al. Comparison of different extraction methods of ginger and stability of extract[J]. *Chin Pharm Sci* 2011, 26(9): 2142-2145. (in Chinese)
- [7] BHATTARAI S, TRAN V H, CHARLES C. The stability of gingerol and shogaol in aqueous solutions[J]. *Pharm Sci* 2001, 90(10): 1658-1664.
- [8] 黄雪松.一些加工条件对姜酚稳定性的影响[J].食品工业科技,2006(2):92-94.
HUANG Xuesong. Effect of some processing parameters on the stability of gingerol[J]. *Sci Tech Food Indus* 2006(2): 92-94. (in Chinese)
- [9] 黄雪松.姜酚测定方法研究[J].中国调味品,2004,2(2):31-35.
HUANG Xuesong. Study on the mensuration of the gingerol[J]. *China Condi* 2004, 2(2): 31-35. (in Chinese)

(责任编辑:唐 静)

· 会 讯 ·

关于征集“第十届全国新农药创制学术交流会”会议论文的通知

农药产业技术创新战略联盟和中化化工科学技术研究总院拟于 2013 年 5 月 25 日至 28 日在山东济南组织召开“第十届全国新农药创制学术交流会”。现广泛征集关于农药技术创新方面的原始性研究论文(不受理综述性论文和论文摘要)组委会将组织专家审稿并择优编入《第十届全国新农药创制学术交流会论文集》。

征论内容主要包括:1)靶标及作用机制(机理)研究;2)新化合物的合成研究;3)天然产物的分离、提取研究;4)生物测定方法和田间药效试验研究;5)安全性评价方法(卫生毒理学、环境毒理学、残留等)研究;6)农药创制品种的清洁生产、全分析、“三废”处理、制剂加工和应用、工程和装备等技术研究;7)农药专用助剂的创新开发及其应用技术研究。

论文提交的截止日期为 2013 年 2 月 28 日,请将论文以电子邮件方式发至农药产业技术创新战略联盟秘书处 张博 收(E-mail: cnprc@263.net,联系电话:010-642623170)。

(杨新玲 供稿)