

GC法检测浙八味药材中有机氯农药的残留

黄卫平¹, 唐红芳², 阮征²

(1. 浙江医学高等专科学校, 浙江 杭州 310053; 2. 浙江省医学科学院卫生学研究所, 浙江 杭州 310013)

摘要: 目的 测定与分析白术、白芍、玄参等 8种药材中 9种有机氯农药残留量。方法 以混合溶剂超声提取样品、浓硫酸磺化净化, 采用毛细管气相色谱, 用 HP-5 弹性石英毛细管柱程序升温分离, 微电子捕获检测器检测, 峰面积外标法定量。结果 延胡索、麦冬和杭白菊均检出滴滴涕, 含量分别为 0.439、45.017、5.434 ng g⁻¹; 杭白菊检出五氯硝基苯, 含量为 1.030 ng g⁻¹; 其余药材均未检出有机氯农药残留。结论 浙八味药材大部分未检出有机氯农药残留或含量较低, 均在规定的安全范围内。

关键词: 中药材; 农药残留量; 六六六; 滴滴涕; 五氯硝基苯; 气相色谱法

中图分类号: R917

文献标识码: A

文章编号: 1006-0103(2008)05-0590-02

Determination of residues of organochlorine pesticides in Zhejiang 8 famous kinds herbal medicines

HUANG Wei-ping¹, TANG Hong-fang², RUAN Zheng²

(1. Zhejiang Medical College, Hangzhou 310053, China; 2. Institute of Hygiene, Zhejiang Academy of Medical Sciences, Hangzhou 310013, China)

Abstract **OBJECTIVE** To determine the content of nine kinds of organochlorine pesticides in "Zhejiang 8 famous kinds herbal medicine". **METHODS** The samples were extracted by ultrasonication with mixed solvent and purified with sulfuric acid. Separation was accomplished by GC with heated HP-5 fused-silica capillary column with micro-electron capture detector. The external standard was used. **RESULTS** Dichlorodiphenyl trichloroethane (DDT) was detected in *Corydalis yanhusuo* W. T. Wang, *Ophiopogon japonicus* (Thunb.) Ker-Gawl. and *Chrysanthemum morifolium* Ramat. The content of DDT were 0.439, 45.017 and 5.434 ng g⁻¹ respectively. Pentachloronitrobenzene (PCNB) was detected in *Chrysanthemum morifolium* Ramat. The content was 1.030 ng g⁻¹. These nine organochlorine pesticides were not detected in other samples. **CONCLUSION** The content of hexachlorocyclohexane (BHC), DDT and PCNB in most medicinal materials of "Zhejiang 8 famous kinds herbal medicine" were not detected.

Key words Traditional Chinese medicine (TCM); Pesticides residues; Hexachlorocyclohexane (BHC); Dichlorodiphenyl trichloroethane (DDT); Pentachloronitrobenzene (PCNB); Gas chromatography (GC)

CLC number: R917

Document code: A

Article ID: 1006-0103(2008)05-0590-02

有机氯农药作为广谱杀虫剂曾在世界各国广泛使用, 其化学性质稳定、不易挥发、在环境中降解缓慢, 并可通过生物链富集在动植物体内, 严重污染了环境。已于 20 世纪 70 年代末至 80 年代初禁止使用有机氯农药, 但至今仍能在水域、土壤、生物体内检出该农药。中药材的种植期较长, 更易受到有机氯农药的污染。《中国药典》2000 年版首次规定了 9 种有机氯农药残留的检测方法, 2005 年版除甘草、黄芪等药材外, 对其余药材均未提出限量要求。

杭白菊、白芍、白术、玄参、麦冬、郁金、浙贝母和延胡索是浙江最负盛名的 8 种地道药材, 称浙八味, 也是常用的大宗主要出口的中药材, 麦冬、白术、菊花等为可作食用的补益保健品种, 更是受大众的青睐, 其质量也日益受到高度地重视和关注。为此, 特

采用 GC 测定浙八味药材中有机氯农药六六六 (BHC) 的 4 种异构体 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC, 滴滴涕 (DDT) 的 4 种异构体 P 、 P' -DDE、 P 、 P' -DDD、 O 、 P -DDT、 P 、 P' -DDT 以及五氯硝基苯 (PCNB) 的残留量, 检验其是否符合绿色中药的标准, 并为相关部门制订中药材有机氯农药的残留限量标准积累数据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

6890N 气相色谱仪系统 (美国 Agilent); KQ-1000B 数控超声波清洗器 (江苏昆山超声仪器有限公司)。所用试剂为分析纯; BHC (包括 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC 4 种异构体)、DDT (P 、

基金项目: 浙江医学高等专科学校科研基金 (2005XZ04)

作者简介: 黄卫平 (1956-), 女, 副教授, 主要从事卫生检验教学和科研工作。E-mail: huangweiping112@yahoo.com.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$P', P' - DDE, P, P' - DDD, O, P' - DDT, P, P' - DDT$ 4种异构体)、PCNB(国家标准物质研究中心, 对照品溶液均为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。白术、白芍、玄参、延胡索、麦冬、郁金、浙贝母和菊花(市售)。

1.2 方法与结果

1.2.1 色谱条件 色谱柱为 HP-5 石英毛细管柱 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm}$, $0.25 \mu\text{m}$); 进样口温度 280°C ; 检测器温度 325°C ; 升温程序为初始温度 110°C , 以 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升至 205°C , 以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升至 220°C , 以 $25^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升至 270°C , 以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升至 280°C , 保持 1.67 min 载气(氮气)流量 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 不分流进样, 进样量 $1.0 \mu\text{L}$ 。

1.2.2 溶液的制备 精密量取各农药的对照品溶液, 用正己烷稀释, 分别制成 $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的对照品贮备液, 分别量取适量, 用正己烷稀释, 制成含 $\alpha\text{-BHC}$ 、 $\beta\text{-BHC}$ 、 $\gamma\text{-BHC}$ 、 $\delta\text{-BHC}$ 、 $P, P' - DDE$ 、 $P, P' - DDD$ 、PCNB 浓度为 $20.0 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, $O, P' - DDT$ 、 $P, P' - DDT$ 浓度为 $100.0 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的混合溶液, 再用正己烷稀释 10 倍, 作为混合对照品溶液。药材样品于 60°C 干燥 4 h, 粉碎成细粉, 各取 2 g 精密称定, 分别置 250 mL 具塞锥形瓶中, 加 20 mL 水, 浸泡过夜, 加 40 mL 丙酮, 超声处理 30 min , 加 6 g 氯化钠, 30 mL 正己烷, 振荡萃取 30 min , $3 \times 10^3 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min , 移出有机相; 再用约 20 mL 正己烷清洗下层液及残渣, $3 \times 10^3 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min , 合并有机相, 并用 2 mL 硫酸萃取 3~4 次(磺化), 至酸层呈无色或淡黄色, 有机相过无水硫酸钠柱后, 置旋转蒸发器中浓缩至近干。残留物用正己烷分数次溶解并转移至 5 mL 具塞刻度试管中, 40°C 下用氮气流将溶液浓缩至 2 mL 作为供试品溶液。

1.2.3 色谱图与方法的检测限 在“1.2.1”项色谱条件下 9 种有机氯农药可以较好的分离, 出峰顺序依次为: $\alpha\text{-BHC}$ 、 $\beta\text{-BHC}$ 、 $\gamma\text{-BHC}$ 、 $\delta\text{-BHC}$ 、 $P, P' - DDE$ 、 $P, P' - DDD$ 、 $O, P' - DDT$ 、 $P, P' - DDT$ 、PCNB, 保留时间分别为 9.118 、 9.571 、 9.710 、 10.136 、 12.937 、 13.526 、 13.592 、 14.069 、 9.801 min , 均在 15 min 以内。以信噪比为 3 计, 测得 9 种有机氯农药的检测限分别为 0.1 、 0.2 、 0.1 、 0.3 、 0.2 、 0.2 、 0.5 、 1.0 、 $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.2.4 样品测定 每种供试品溶液平行进样 3 次, 取均值, 按外标法以峰面积计算药材中 9 种有机氯农药的残留量(表 1)。

2 讨论

浙八味品种中, 贝母、玄参、白术、白芍、延胡索等五味均种植在丘陵地带, 种植地点在自然条件

表 1 8 种中药材中有机氯农药的残留量 ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

农药	郁金	白芍	白术	玄参	麦冬	浙贝母	延胡索	杭白菊
$\alpha\text{-BHC}$	-	-	-	-	-	-	-	-
$\beta\text{-BHC}$	-	-	-	-	-	-	-	-
$\gamma\text{-BHC}$	-	-	-	-	-	-	-	-
$\delta\text{-BHC}$	-	-	-	-	-	-	-	-
总 BHC	-	-	-	-	-	-	-	-
PCNB	-	-	-	-	-	-	-	1.030
$P, P' - DDE$	-	-	-	-	35.769	-	0.439	3.142
$P, P' - DDD$	-	-	-	-	0.401	-	-	0.461
$O, P' - DDT$	-	-	-	-	2.347	-	-	1.831
$P, P' - DDT$	-	-	-	-	6.500	-	-	-
总 DDT	-	-	-	-	45.017	-	0.439	5.434

“-”表示低于检出限

优越的半山腰, 农药使用较少^[1]。《中国药典》2005 年版仅对黄芪、甘草规定了有机氯农药残留限量的要求, 而其他药材均未涉及, 有待于进一步完善。鉴于我们的实验结果及以往普查结果^[2-6], 将浙八味药材总六六六、总 DDT、五氯硝基苯限量标准分别定为 $\leq 0.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $\leq 0.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $\leq 0.1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

从检测结果可见, 实验所测 8 种药材有 5 味(白术、白芍、郁金、玄参、浙贝母)未检出有机氯农药的残留(低于方法检测限); 有 3 味(麦冬、延胡索、菊花)检出 DDT, 在菊花中还同时检出 PCNB, 但其残留量均远低于《中国药典》2005 年版总 BHC $\leq 0.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、总 DDT $\leq 0.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、PCNB $\leq 0.1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的限量标准; 也远低于国家外经贸部颁布的《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中总 BHC、总 DDT 和 PCNB 最高限量 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的规定。表明所测浙八味药材中有机氯农药的残留量低, 能够保证用药安全性。文中方法简便快速, 灵敏度高, 适用于中药材中有机氯农药残留量的检测, 能够满足实际样品的分析。

参考文献:

- [1] 邹耀华. 浙江省八味中药材中有机氯农药和有害重金属本底调查[D]. 中国优秀博士学位论文, 2006: 57.
- [2] 张雪辉, 陈建民, 张曙明, 等. 23 种中药材中农药残留量的研究[J]. 药学学报, 2002, 37(11): 904-907.
- [3] 刘丽, 郭巧生, 安琼, 等. 药用白菊花 4 个栽培类型农药与重金属残留的比较研究[J]. 中国中药杂志, 2003, 28(8): 711-713.
- [4] 伊雄海, 陆贻通. 我国中药材化学农药残留污染现状与防治方法[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2004, 22(4): 423-427.
- [5] 李艳霞, 邹图德, 万益群. 气相色谱法测定中药材中有机氯农药的残留量[J]. 南昌大学学报(理科版), 2005, 29(6): 514-517.
- [6] 陈家春, 贾敏如. 中、美、英、日和欧洲药典中植物等重金属和农药残留的限量规定及分析[J]. 华西药理学杂志, 2005, 20(6): 525-527.

收稿日期: 2007-09