

文章编号: 1006-2858(2006)03-0156-03

毛细管气相色谱法测定 栽培黄芩中有机氯农药残留量

王秀敏¹, 邓英杰¹, 张修宇¹, 范玉玲², 赵春杰¹, 王 栋³

(1. 沈阳药科大学 药学院, 辽宁 沈阳 110016; 2. 哈尔滨商业大学 药物所博士后科研工作站, 黑龙江 哈尔滨 150076;
3. 黑龙江中医药大学 药学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 目的 建立测定栽培黄芩中有机氯农药六六六、滴滴涕 9 个组分残留量的方法。方法 采用在线提取, 硫酸磺化后直接测定法; 选用 DB-1 毛细管柱, 通过柱程序升温手段, 对 9 种农药进行分离测定。结果 所测定的 3 批栽培黄芩样品和 1 批野生黄芩中总六六六和总滴滴涕的质量分数均小于等于 $1.463 \times 10^{-5} \%$ 。结论 可用于栽培黄芩的有机氯农药测定。所测定样品及野生对照药材有机氯农药残留量均低于相关标准, 可以安全使用。

关键词: 毛细管气相色谱; 黄芩; 有机氯农药残留

中图分类号: R 286.02 **文献标识码:** A

有机氯农药是一类高效广谱杀虫剂, 属于神经毒物和实质脏器毒物, 曾在世界各国广泛使用。其代表农药是六六六(BHC)和滴滴涕(DDT), 由于化学性质稳定, 不易分解, 能较长期存在于水、土壤之中, 并通过生物链富集在动植物体内, 造成对自然环境的严重污染及对人体健康的极大危害^[1]。我国已在 1978 年正式停止生产该类农药。农药是中药材的重要污染源, 且对药材成分含量有一定的影响, 《中华人民共和国药典(2000 年版)》已首次将有机氯农药残留量检测方法收载于附录之中^[2]。黄芩为常用中药, 近年来由于资源匮乏, 采用人工栽培黄芩代替野生黄芩。对于栽培黄芩的有机氯农药残留量的研究至今尚未见报道。作者采用毛细管气相色谱-电子俘获检测器法对栽培黄芩中有机氯农药残留量进行测定。

1 仪器与试剂

Shimadzu GC-17A 气相色谱仪(包括 ^{63}Ni 电子俘获检测器, 不分流/分流进样系统, CLASS-GC10 色谱工作站, 日本岛津公司), 791 磁力加热搅拌器(上海南汇器材厂), TG332A 型微量分析天平(上海天平仪器厂), H66MC 超声波发生器(无锡市超声电子设备厂)。

六六六(benzenehexachloride, BHC, 包括 α -

BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC 4 种异构体, 质量分数 $> 97 \%$]、滴滴涕[DDT, 包括 pp -DDE(pp -dichlorodiphenyl dichloro-ethylene)、 pp -DDD(pp -dichlorodiphenyl dichloro-ethane)、 pp -DDT(pp -dichlorodiphenyl trichloro-ethane)和 op -DDT(op -dichlorodiphenyl trichloro-ethane)4 种同系物, 质量分数 $> 97 \%$]、五氯硝基苯(pentachloronitro-benzene, PCNB, 质量分数 $> 97 \%$) (国家农药标准品中心)。

正己烷(色谱纯, 天津市康科德科技有限公司), 丙酮(分析纯, 天津市康科德科技有限公司), 二氯甲烷(分析纯, 北京化工厂), 水为重蒸馏水。浓硫酸(分析纯, 北京化学试剂研究所), 无水硫酸钠(分析纯, 北京化工厂)。

栽培黄芩样品共 3 个(采自河北怀柔栽培基地, 野生黄芩样品 1 个, 采自河北怀柔地区, 经黑龙江中医药大学中药鉴定教研室张贵君教授鉴定为唇形科植物黄芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi)。

2 方法与结果

2.1 色谱条件

色谱柱: DB-1 弹性石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm , J & W), 进样口温度: 230 , 检测器温度: 300 , 柱程序升温: 初始温度 120 (以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 220 保持 1 min, 以

收稿日期: 2004-11-08

作者简介: 王秀敏(1974-), 女(汉族), 黑龙江肇洲人, 博士研究生; 邓英杰(1945-), 女(汉族), 吉林永吉人, 教授, 博士生导师, 主要从事药物新剂型的研究, Tel. 024-23917603, E-mail dengyingjie45@yahoo.com.cn。

8 min⁻¹升至 250 保持 2 min),载气:高纯氮气(质量分数>99.99%),氮气流速:1 mL·min⁻¹,氢气流速:1.5 mL·min⁻¹,空气流速:1.5 mL·min⁻¹,进样方式:分流(分流比 1 5),进样量:1 μL。

2.2 标准曲线的绘制

精密称取α-BHC、β-BHC、γ-BHC、δ-BHC、pp⁺DDE、op⁺DDT、pp⁺DDD、pp⁺DDT、PCNB各 2 mg,分别置于 50 mL 量瓶中,加正己烷溶解,定容。再分别精密吸取上述溶液各 1.0 mL 置于 50 mL 量瓶中,加正己烷溶解,定容,得 9 个有机氯农药的混合标准品贮备液。精密吸取上述混合溶液用正己烷稀释成 5 个质量浓度梯度的混合标准液,按“2.1”条,分别吸取上述 5 份标准溶液各 1 μL,进样,每份进样 5 次,以峰高为纵坐标,质量浓度为横坐标,计算回归方程,见表 1。结果表明,各被测组分在 1~100 μg·L⁻¹内均呈良好线性。标准品色谱图见图 1。

Table 1 Regression equations of 9 organochlorine pesticides		
Pesticide	Regression equation	r
α-BHC	$Y = 1.432 X + 5.013$	0.996 5
β-BHC	$Y = 0.812 X + 4.325$	0.993 4
γ-BHC	$Y = 1.002 X + 3.568$	0.995 9
δ-BHC	$Y = 2.003 X - 11.02$	0.992 1
PCNB	$Y = 1.398 X + 10.52$	0.994 6
pp ⁺ DDE	$Y = 9.998 X + 4.489$	0.996 5
pp ⁺ DDD	$Y = 0.840 X + 4.318$	0.992 4
op ⁺ DDT	$Y = 0.596 X + 2.342$	0.995 8
pp ⁺ DDT	$Y = 0.512 X + 1.013$	0.992 9

2.3 样品溶液制备

样品于 60 干燥 4 h,粉碎,过 5 号筛,精密称取 2.0 g 置于 100 mL 具塞锥形瓶中,加入 20 mL 蒸馏水浸泡过夜,精密加入 40 mL 丙酮,超声 30 min,再加入约 6 g 氯化钠并精密加入 30 mL 二氯甲烷,超声 15 min,静置使其分层,将有机相移入装有无水硫酸钠(适量)的 100 mL 具塞锥形瓶中,脱水 4 h。精密量取 35 mL 有机相置于旋转蒸发瓶中,于 40 水浴减压浓缩至近干,用适量正己烷多次溶解并转移至 10 mL 具塞刻度离心管中,精密定容至 5 mL。小心加入 1 mL 浓硫酸,振摇 1 min,离心(3 000 r·min⁻¹)

10 min。精密量取 2.0 mL 上清液至 K-D 瓶中,40 下浓缩并定容至 1.0 mL,备用。

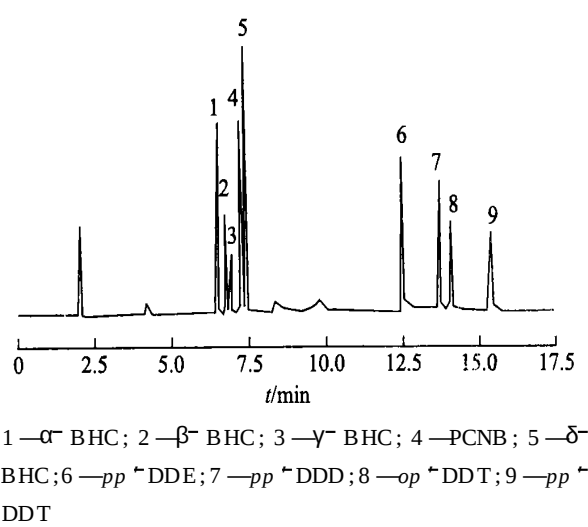


Fig. 1 Gas chromatograms of 9 organochlorine pesticides

2.4 色谱系统适用性试验

理论塔板数按α-BHC 标准品色谱峰计算不低于 1×10⁶,各农药色谱峰与相邻色谱峰之间分离度均大于 1.5。

2.5 精密度实验

精密吸取 10 μg·L⁻¹标准品溶液 1 μL,重复进样 5 次,按色谱条件下操作得α-BHC、β-BHC、γ-BHC、PCNB、δ-BHC、pp⁺DDE、pp⁺DDD、op⁺DDT、pp⁺DDT 的 RSD(%)分别为 3.7、4.2、3.0、4.5、3.1、4.8、4.1、5.2、6.0。

2.6 重现性试验

准确称取样品 5 份(每份 2 g),按“2.3”条处理,按“2.2”条测定,各农药的 RSD(%)分别为 2.8、4.3、4.4、3.7、2.5、2.9、4.8、5.3、4.0。

2.7 回收率实验

称取样品 9 份,分 3 个水平添加混合标准品溶液^[3],每水平 3 份样品,按样品测定方法进行测定,计算回收率为 71.9%~107.6%。

2.8 样品的测定

准确称量样品,按“2.3”条测定,每份样品 2 次重复,用表 1 中的标准曲线计算样品中农药残留量。结果见表 2。

Table 2 The result of organochlorine pesticides in Scutellaria baicalensis Georgi(w/ %)									
No.	w(BHC)/ %				w(DDT)/ %				w(PCNB)/ %
	α	β	γ	δ	pp ⁺ DDE	pp ⁺ DDD	op ⁺ DDT	pp ⁺ DDT	
1	—	—	—	—	3.08 ×10 ⁻⁷	3.24 ×10 ⁻⁷	8.47 ×10 ⁻⁷	—	—
2	1.96 ×10 ⁻⁷	9.805 ×10 ⁻⁶	—	—	3.711 ×10 ⁻⁶	—	—	9.20 ×10 ⁻⁷	—
3	—	—	—	—	—	5.43 ×10 ⁻⁷	—	2.16 ×10 ⁻⁷	—
4	1.43 ×10 ⁻⁷	—	—	—	—	—	—	—	9.26 ×10 ⁻⁷

3 讨论

a 本方法适用于六六六、滴滴涕等能耐受硫酸磺化处理的有机氯农药,样品的净化原理与《中华人民共和国药典》(2000年版,附录 IX Q)原理相同。本法在 Steinwandte^[4]方法的基础上,采用丙酮水溶液超声提取,加入氯化钠和二氯甲烷,利用盐析的原理使有机相和水相很好的分层,同时使农药由水相进入有机相。取出部分有机相浓缩净化,溶液分配不需要在分液漏斗中进行,可以减少提取次数。而且磺化步骤在刻度试管中进行,离心后取部分上清液浓缩至一定体积后便可测定。本方法简化了提取和净化操作,减少了损失,提高了效率。

b 该方法回收率、精密度及重现性试验结果均符合农药分析的要求^[5]。对3批栽培黄芩有机氯农药残留量的分析表明,各样品中BHC的残留量均符合我国对粮食中BHC[(WBHC) $\leq 3 \times 10^{-5} \%$]规定的标准,DDT在各样品中的残留量

也低于我国对粮食中DDT[(WDDT) $\leq 2 \times 10^{-5} \%$]规定的标准。说明我国在禁止生产BHC和DDT后,中药材中有机氯农药残留量在逐步下降。

参考文献:

- [1] 王宝,高增荣.天然药物的污染[J].中药通报,1987,12(6):58-61.
- [2] 国家药典委员会.中华人民共和国药典[Z].北京:化学工业出版社,2000.附录 IXQ.
- [3] 陈建民,张曙明,刘慧灵,等.中药中有机氯农药残留量检测方法及其限量标准研究[J].中国药学杂志,2000,35(2):79-82.
- [4] Steinwandte H. Universal s-min on-line method for extracting and isolating pesticide residues and industrial chemicals[J]. Fresenius Z Anal Chem,1985,332:754-762.
- [5] 樊德方.农药残留量分析与检测[M].上海:上海科学技术出版社,1982.116-137.

Determination of organochlorine pesticide residues in *Scutellaria baicalensis* Georgi by GC-ECD

WANG Xiu-min¹, DENG Ying-jie¹, ZHANG Xiu-yu¹, FAN Yu-ling², ZHAO Chun-jie¹, WANG Dong³

(1. School of Pharmacy, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China; 2. Institute of Materia Medica, Harbin University of commerce, Harbin 150076, China; 3. School of Pharmacy, Heilongjiang University of traditional Chinese medicine, Harbin 150040, China)

Abstract: Objective To determine the residues of benzenehexachloride (BHC) and dichlorodiphenyl dichloro-ethylene (DDT) in *Scutellaria baicalensis* Georgi. **Methods** The organic chloride pesticide (OCPs) in the samples were extracted with acetone on line and separated by DB-1 capillary column with programmed temperature gas chromatography, all the 9 ingredients were separated absolutely. **Results** Total amount of OCPs in these 10 samples were lower than $146.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. **Conclusions** This method is rapid, simple and accurate. The OCPs of the two samples and the wilding *Scutellaria* are lower than the corresponding standards.

Key words: GC-ECD; *Scutellaria baicalensis* Georgi; organic chloride pesticides residue