

凝胶渗透色谱-固相萃取-气相色谱法同时测定药食两用中药材中17种有机氯类农药残留量

何曼莉, 谢建军*, 陈捷, 卢丽, 陈文锐

(广东出入境检验检疫局, 广州 510623)

摘要: **目的** 建立基于凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)和固相萃取(solid phase extraction, SPE)净化技术的药食两用植物性中药材(鸡蛋花、干枣、人参、丹参、高丽红参、鱼腥草、黄芪、枸杞、菊花、玉竹、凉粉草、西洋参、百合)中六六六、滴滴涕、硫丹、七氯、氯丹、艾氏剂、狄氏剂及异狄氏剂17种有机氯农药残留的气相色谱检测方法。**方法** 中药材粉末经去离子水浸泡, 乙酸乙酯和丙酮(1:1, v:v)提取, 凝胶渗透色谱初步净化, 石墨化碳黑和氨基固相萃取柱进一步净化, 气相色谱仪(带 μ ECD检测器)进行检测。**结果** 该方法中17种化合物在10~100 μ g/kg范围内线性良好, 相关系数 $R>0.999$, 在三个水平添加回收试验中, 17种化合物的回收率在84.6%~115.5%之间, 相对标准偏差(RSD, $n=6$)为3.1%~14.5%。该方法的定量限(LOQ)介于0.31~4.15 μ g/kg。**结论** 该方法具有准确、灵敏、高效、环保的特点, 适用于中药材中17种有机氯类农药的同时快速检测。

关键词: 中药材; 有机氯类农药; 气相色谱法; 凝胶渗透色谱; 固相萃取

Determination of 17 organochlorine pesticide residues in traditional Chinese medicinal herbs by gel permeation chromatography-solid phase extraction-gas chromatography method

HE Man-Li, XIE Jian-Jun*, CHEN Jie, LU Li, CHEN Wen-Rui

(Guangdong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for detecting hexachlorocyclohexane, dichlorodiphenyltrichloroethane, endosulfan, heptachlor, chlordane, aldrin, dieldrin, endrin and their metabolites residues in traditional Chinese medicinal herbs including plumeria, dried date, ginseng, dangshen, radix ginseng rubra, cordate houttuynia and astragalus with gel permeation chromatography-solid phase extraction-gas chromatography method. **Methods** Traditional Chinese medicinal herbs were crushed and immersed in deionized water, extracted with ethyl acetate and acetone (1:1, v:v), and then purified by gel permeation chromatography and solid phase extraction, and detected by gas chromatography (with μ ECD detector). **Results** The linear range of those 17 organo-chlorine pesticides were from 10 to 100 μ g/mL with

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局公益性行业科研专项(201410177-02)

Fund: Supported by the Project of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Special Found for Public Science and Technology Program (201410177-02)

*通讯作者: 谢建军, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为农药残留分析。E-mail: jianjunxj@126.com

*Corresponding author: XIE Jian-Jun, Senior Engineer, Guangdong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.66, Huacheng Road, Tianhe District, Guangzhou 510623, China. E-mail: jianjunxj@126.com

the correlation coefficients (R) more than 0.999. The recoveries of the 17 compounds ranged from 84.6% to 115.5% with the relative standard deviation (RSD, $n=6$) lower than 14.5%, and the limit of quantitation (LOQ) of the method ranged from 0.31 to 4.15 $\mu\text{g/kg}$. **Conclusions** The experimental method was simultaneous, accurate, efficient, environmentally friendly, and suitable for the rapid detection of 17 organochlorine pesticides in traditional Chinese medicinal herbs.

KEY WORDS: traditional Chinese medicinal herbs; organochlorine pesticides; gas chromatography; gel permeation chromatography; solid phase extraction

1 引言

有机氯类农药是一种含有有机氯元素的有机化合物,对防治植物病、虫害起到重要作用,是农业上迄今为止生产量最大、使用面积最广的一类有机合成农药^[1]。具有蒸气压低、挥发性小、脂溶性强以及结构稳定,不易被生物体内酶降解等系列特性,长期使用造成环境污染、人和动物的蓄积毒性^[2]。也有研究发现有机氯农药干扰人体内分泌系统,直接通过细胞介导发挥其致癌性^[3,4]。2001年5月来自127个国家(包括中国)和地区的代表在瑞典斯德哥尔摩签署了“控制持久性有机污染物”的国际公约,严格禁止或限制使用12种持久性有机污染物,其中有有机氯农药(DDT、艾氏剂、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、灭蚁灵、毒杀芬、六氯苯)就占了9种^[5]。

中药是我国宝贵的文化遗产,但是我国中药材种植长期处于小农经济状态,中药材生产基地建设零星分散,在中药材的种植过程中农药的滥用情况时有发生,导致中药材农药残留状况颇为严重^[6]。陈君等^[7,8]对全国300多种中药材的农药残留量进行调查,发现全部样品存在有机氯类农药的残留情况。2012年,世界绿色和平组织对我国的中药产品进行抽样检测,发现菊花、枸杞、金银花等7种中药产品的36个样品,35个测出农药残留,32个检测出3种以上农药残留^[9]。目前,世界上许多国家都制定了有机氯农药的最大允许残留限量,一般其限量范围都在0.05~0.3 mg/kg之间,个别的为1 mg/kg或3 mg/kg^[10],特别是我国台湾和香港地区近两年对从大陆进口药食两用中药材中农药残留问题非常敏感。

近年来,中药材中有机氯类农药残留的检测方法也在不断发展。梁卫青等用正己烷进行提取,浓硫

酸磺化对中药材(浙贝、白芍、白术、元胡、玄参)中的有机氯类农药进行多残留分析^[11]。2010年版中国药典采用丙酮和二氯甲烷为溶剂,超声波萃取,浓硫酸磺化法。刘磊等用GC-NIC-MS进行分析的方法,不适合种类多样的中药材进行批处理,成本相对较高^[12]。目前,这些文献或标准方法前处理以浓硫酸磺化为主,且一次同时检测有机氯类农药残留种类少,对残留检测操作人员存在一定的安全风险;此外,以环戊二烯为原料农药,如氯丹、七氯,一般不能用三氧化硫或其水合物进行磺化,会产生一定的损失;脂肪族化合物或是不起作用,或是使脂肪族化合物发生氧化分解,从而生成复杂的混合物^[13-15]。因此,建立高效、安全、快速的中药材中有机氯类农药多残留分析方法非常重要,同时也为我国中药材安全生产,出口创汇及食品药品的安全监督提供可靠的检测手段。

2 材料与方法

2.1 仪器和试剂

气相色谱仪(HP6890,美国安捷伦公司);凝胶渗透色谱仪(AccuPrep TM/AccuVap,美国J₂ Scientific公司);电子分析天平(BT124, Srtorius);速冷冻离心机(3-16PK, Sigma);吹氮浓缩仪(Turbovap LV, Caliper life sciences);氨丙基柱(NH₂, 200 mg/3 mL, 北京振翔工贸有限公司);石墨化碳黑柱(GCB, 250 mg/3 mL, Scientific Instrument);超纯水仪(Advantage A10, Milli-Q)。

标准品: α -BHC(98.0%), β -BHC(98.5%), γ -BHC(98.6%), α -硫丹(97.0%), β -硫丹(99.5%), 硫丹硫酸酯(99.5%), 顺式氯丹(99.6%), 反式氯丹(98.0%), 七氯(99.0%), 艾氏剂(98.0%), 狄氏剂(99.0%), 异狄氏剂(99.0%), 均购自德国 Dr. Ehrenstorger 公司;

δ -BHC(Gerilliant, 99.1%), p,p' -DDE(100 $\mu\text{g/mL}$), o,p' -DDT(100 $\mu\text{g/mL}$), p,p' -DDD (100 $\mu\text{g/mL}$), p,p' -DDT(100 $\mu\text{g/mL}$), 均购自农业部环境保护科研检测所; 丙酮、正己烷、乙酸乙酯、氯化钠、无水硫酸钠(分析纯, 广州化学试剂厂), 正己烷(色谱纯, 广州化学试剂厂); 实验用水为超纯水。

样品来源: 本试验所用药材样品均购自本地药房。

2.2 标准工作液的配制

分别准确称取 0.01 g 的 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸酯、顺式氯丹、反式氯丹、七氯、艾氏剂、狄氏剂及异狄氏剂于 10 mL 棕色容量瓶, 用正己烷(色谱纯)配成 1 mg/mL 标准贮备液。根据标准曲线和实验要求用正己烷(色谱纯)稀释成相应质量浓度的标准工作液于棕色容量瓶中, 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存, 有效期 2 个月。

2.3 色谱条件

气相色谱条件: Agilent HP-1701 毛细管色谱柱 (30 m $\times$ 0.32 mm, 0.25 μm); 载气: 5.0 mL/min 持续 7 min, 再以 2 $^{\circ}\text{C/min}$ 的速度降至 3.0 mL/min, 然后保持 5 min; 柱温: 80 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 40 $^{\circ}\text{C/min}$ 的速度升至 180 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3.0 min, 以 30 $^{\circ}\text{C/min}$ 的速度升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10.0 min; 进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 检测器温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 载气: N_2 (纯度>99.99%); 进样量: 1.0 μL 。

凝胶渗透色谱 (GPC) 条件: 凝胶色谱净化柱: 300 mm $\times$ 25 mm; 填料: Bio-Beads, S-X3, 38~75 μm ; 浓缩温度: 45 $^{\circ}\text{C}$; 流动相: 环己烷-乙酸乙酯(50:50, v:v); 定容试剂: 乙酸乙酯; 流速: 5 mL/min; 进样量: 5.0 mL。

2.4 样品处理

2.4.1 提取

取中药材粉末 2.00 g 于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 去离子水浸泡 20 min, 加入乙酸乙酯:丙酮(1:1)提取液 15 mL, 8 g 氯化钠, 经涡旋器震荡均匀后摇床 10 min, 再于台式高速冷冻离心机中 4500 r/min 离心 5 min, 吸取上清液于另一 50 mL 离心管中, 再加入 10 mL 乙酸乙酯:丙酮(1:1)提取液重复提取, 合并上清液。

2.4.2 净化

取上述 10 mL 提取液用氮吹仪浓缩至约 0.5 mL,

用环己烷:乙酸乙酯(1:1)定容至 10 mL, 上 GPC 进行净化, 收集 10~18 min 的流出液, 浓缩, 正己烷:丙酮(8:2)定容至 2 mL; 氨丙基柱(200 mg/3 mL), 柱中加入 1 g 无水硫酸钠, 用正己烷:丙酮(8:2)4 mL 分两次活化, 倒去活化液; 将过完 GPC 后的浓缩液过柱, 正己烷:丙酮(8:2) 6 mL 分 3 次洗脱, 合并洗脱液, 吹氮浓缩至少于 1 mL。GCB 柱(250 mg/3 mL)用正己烷:丙酮(8:2) 4 mL 分两次活化, 倒去活化液, 将过完氨丙基柱的浓缩液上柱, 并用正己烷:丙酮(8:2)6 mL 分 3 次洗脱, 合并洗脱液, 吹氮浓缩至少于 0.5 mL 时, 加入 1 mL 正己烷进行溶剂交换, 继续吹氮浓缩至少于 0.5 mL, 定容至 1 mL, 装瓶上机。

2.5 标准曲线制作

移取适合浓度的混合标准一级贮备液, 用正己烷稀释成六个浓度水平的有机氯(α -BCH、 β -BCH、 γ -BCH、 δ -BCH、 p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT、 α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸酯、 α -氯丹、 β -氯丹、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、七氯)混合标准工作溶液, 质量浓度分别为 10、20、30、40、50、100 ng/mL。

3 结果与讨论

3.1 提取溶剂的选择

根据有机氯农药的特性, 首先进行了一元溶剂萃取试验, 分别用 25 mL 石油醚、正己烷、乙酸乙酯及丙酮进行提取。试验结果表明, 四种提取溶剂回收率分别为 60%~70%、30%~40%、50%~80%、110%~140%之间。根据试验结果可以看出, 使用一元溶剂萃取效果并不乐观, 用石油醚、正己烷、乙酸乙酯作为提取剂的提取回收率偏低, 而丙酮回收率偏高。因此进行了二元溶剂萃取试验, 分别用 25 mL 石油醚:乙酸乙酯(4:1)、丙酮:乙酸乙酯(1:1)、丙酮:正己烷(3:1)进行提取, 试验结果显示三种二元溶剂萃取的回收率分别集中在 50%~70%、90%~110%、110%~140%, 见表 1。考虑到丙酮溶解性强, 使用所占比例较多的丙酮虽然可以保证回收率, 但是会提取较多的杂质而产生较为明显的基质干扰, 导致回收率偏高。因此, 为了避免这种情况的发生, 最终选定丙酮:乙酸乙酯(1:1)作为本实验的提取溶剂。从添加回收率实验也可以看出, 丙酮:乙酸乙酯(1:1)提取可获得较好的回收率。

表 1 不同溶剂对 17 种农药的提取效果
Table 1 The extraction of pesticides in different solvents

化合物	石油醚:乙酸 乙酯(4:1)	丙酮:乙酸乙 酯(1:1)	丙酮:正己烷 (3:1)
α -666	70.2%	108.1%	139.8%
β -666	70.5%	108.4%	140.1%
γ -666	70.7%	108.2%	140.4%
δ -666	69.1%	108.6%	140.6%
<i>p,p'</i> -DDE	65.1%	110.3%	138.2%
<i>o,p'</i> -DDT	63.2%	110.1%	138.7%
<i>p,p'</i> -DDD	64.5%	110.5%	138.5%
<i>p,p'</i> -DDT	62.0%	109.5%	138.6%
α -硫丹	50.2%	90.2%	110.8%
β -硫丹	50.5%	90.4%	110.1%
硫丹硫酸酯	50.8%	90.6%	110.6%
顺式氯丹	52.3%	92.1%	121.7%
反式氯丹	52.7%	92.8%	122.8%
七氯	51.2%	95.2%	131.8%
艾氏剂	52.0%	94.8%	132.3%
狄氏剂	51.3%	95.8%	135.7%
异狄氏剂	53.6%	93.4%	138.5%

3.2 GPC 净化条件的选择

中药材种类繁多，各类中药材样品基体组成复杂。因此，净化是中药材中农药残留量检测中非常关键的步骤。GPC 是通过目标化合物与杂质之间的分子量的大小差别去除中药材提取液中的大分子脂类、色素及其他基体杂质。通过对 17 种有机氯标准品的分段收集，上机测定，发现，收集目标物时间为 600~1080 s 时，标准品累积回收率基本都在 98%~125%之间，其中 5 种有机氯农药化合物淋洗曲线见图 1。

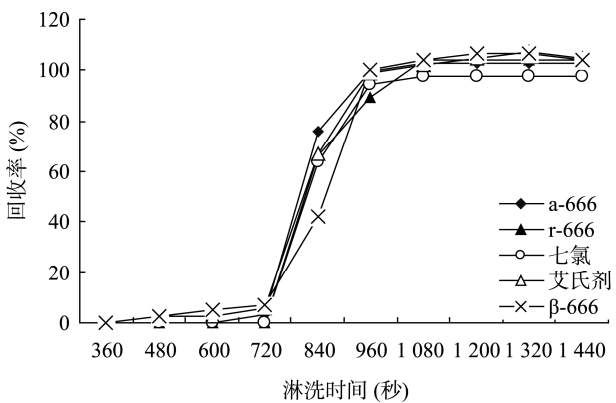


图 1 5 种有机氯类农药 GPC 淋洗曲线图
Fig. 1 The elution curves of 5 organochlorine pesticides by GPC

3.3 固相萃取柱(SPE)类型及淋洗液量的选择

3.3.1 SPE 类型的选择

由于中药材所含化学成分很多，种类复杂，仅仅用 GPC 净化达不到上机测定的要求，故仍需使用其他净化技术如固相萃取技术进一步净化。根据有机氯农药特性，首先选用单一柱子净化，分别采用石墨化炭黑固相萃取柱(GCB SPE, 250 mL)，氨基柱固相萃取柱(NH₂ SPE, 200 mg/3 mL)，佛罗里硅土固相萃取柱(Florisol SPE, 1.5 g/3 mL)，中性氧化铝固相萃取柱(Al₂O₃ SPE, 2.0 g/3 mL)进行净化。采用 10 mL 正己烷+丙酮(8:2)，对 50 ng/mL 有机氯农药标准品进行淋洗曲线研究。试验结果显示 4 种 SPE 柱回收率分别集中在 108%~154%、86%~113%、99%~119%、74%~104%。Al₂O₃ SPE 用 4 mL 正己烷:丙酮(8:2)即可将七氯、氯丹、滴滴涕、狄氏剂、异狄氏剂完全洗脱，而用 10 mL 淋洗液也不能将艾氏剂、六六六、硫丹完全洗脱下来(见图 2，分别以七氯，硫丹为例)，表明 Al₂O₃ SPE 对其吸附严重，所以本实验不考虑用 Al₂O₃ SPE。

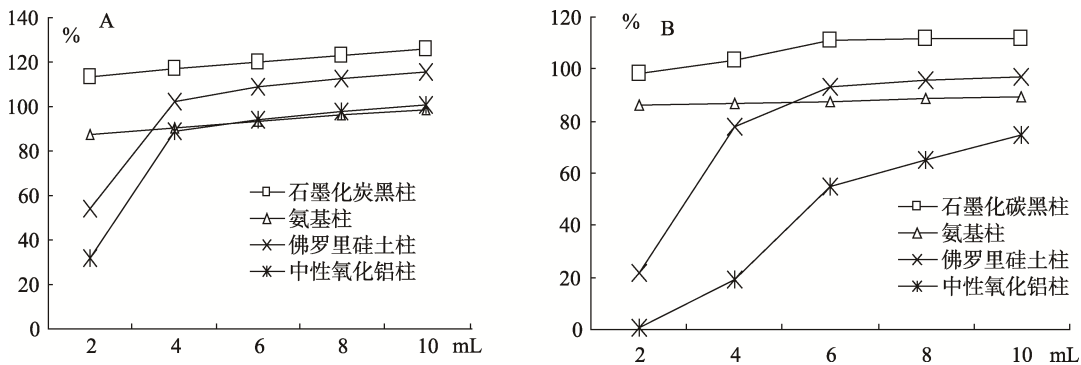


图 2 七氯和硫丹在 GCB, NH₂, Florisol, Al₂O₃ SPE 上的洗脱曲线(A: 七氯, B: α -硫丹)
Fig. 2 The elution curves of heptachlor and α -endosulfan with 4 kinds of SPE(A: heptachlor, B: α -endosulfan)

由于中药材都有大量自身的气味以及色素, 选用单一 SPE 小柱, 去除杂质的效果不明显。为得到较好的净化效果, 将 3 种 SPE 柱子两两使用。通过比较, 氨丙基柱(NH₂ SPE, 200 mg/3 mL)和 GCB 柱(GCB SPE, 250 mL)一起使用, 回收效果理想, 各有机氯农药的回收率比较平衡, 杂质峰数量少且响应强度低, 见图 3。氨丙基柱先分离极性大的物质, 结合 GCB 柱子的非多孔性, 对样品的吸附不要求其扩散至有孔区域, 所以萃取过程非常迅速, 吸附容量大, 以及其正六元环结构具有强亲和力。因此, 最后选用氨丙基柱(NH₂ SPE, 200 mg/3 mL)和 GCB(GCB SPE, 250 mL)柱净化。

3.3.2 SPE 柱淋洗液用量的选择

实验中选用氨丙基柱和 GCB 柱对 17 种有机氯农药进行净化。每次 2 mL 正己烷:丙酮(8:2)淋洗液, 收集结果如图 4 所示。从结果可知氨丙基柱(NH₂ SPE,

200 mg/3 mL)和 GCB(GCB SPE, 250 mL)柱用 6 mL 的淋洗液可较好的将 17 种有机氯农药进行洗脱, 并且适量的淋洗溶剂会减少提取液中其他杂质洗脱下来。因此, 本实验最终选用 6 mL 正己烷:丙酮(8:2)的淋洗液进行洗脱。

3.4 线性关系

在 2.3 仪器条件下, 取一系列不同质量浓度(10、20、30、40、50、100 μg/L)的 α-666、γ-666、七氯、艾氏剂、β-666、δ-666、α-硫丹、反式氯丹、顺式氯丹、*p,p'*-DDE、狄试剂、异狄试剂、*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、β-硫丹、*p,p'*-DDD、硫丹硫酸酯的混合标准溶液, 以仪器响应峰面积对混合标准的质量浓度做标准曲线。结果显示, 17 种有机氯农药的浓度(*X*) 在 10~100 ng/mL 范围内与响应峰面积(*Y*)呈线性关系, 其线性方程如表 2。

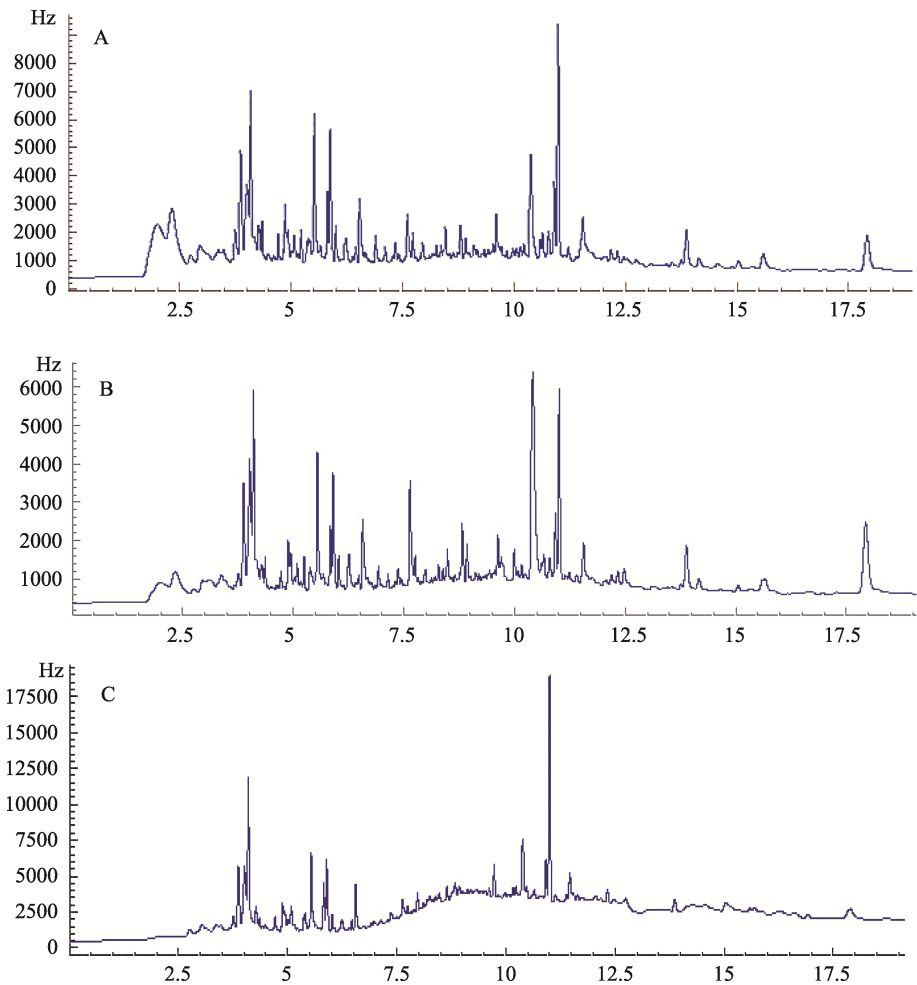


图 3 黄芪空白样品通过 NH₂ SPE、GCB SPE、Florisil SPE 两两组合净化后的色谱图

Fig. 3 Chromatogram of astragalus purified through 3 types of SPE cartridges (NH₂ SPE, GCB SPE, Florisil SPE) combination with each other(A. GCB SPE+ Florisil SPE; B. NH₂ SPE+ Florisil SPE; C. NH₂ SPE+ GCB SPE)

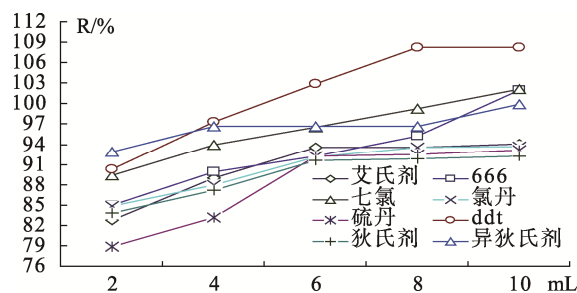


图 4 有机氯农药在 NH₂ SPE 和 GCB SPE 上的淋洗曲线
Fig. 4 The elution curves of the organochlorine pesticides with the combination of NH₂ SPE and GCB SPE cartridges

3.5 检出限与定量限

按照 2.4 中方法以黄芪样品基质进行加标实验, 依据 3 倍信噪比峰面积对应的 17 种化合物含量为检出限(LOD), 10 倍信噪比峰面积对应的化合物含量为定量限(LOQ), 经检测计算, 17 种化合物检出限在 0.09~1.25 μg/kg 之间, 定量限在 0.31~4.15 μg/kg 之间。结果见表 3。

3.6 准确度与精密度

用 6 种常见药食两用中药材空白样品(黄芪、鸡

蛋花、干枣、人参、丹参、高丽红参)做加标回收实验, 每种样品分别添加 10.0、20.0、100 μg/kg (方法的上机浓度分别为 8, 20, 50 μg/kg)的 α-666、γ-666、七氯、艾氏剂、β-666、δ-666、α-硫丹、反式氯丹、顺式氯丹、p,p'-DDE、狄氏剂、异狄氏剂、o,p'-DDT、p,p'-DDT、β-硫丹、p,p'-DDD、硫丹硫酸酯的混合标准溶液, 按本方法进行提取, 净化和测定, 做 6 个平行实验, 结果以黄芪样品为例, 见表 3。从表 3 可知, 17 种有机氯农药的回收率在 84.6%~115.5%; RSD 在 3.1%~14.5%。黄芪样品空白和添加 17 种有机氯的标准回收色谱图, 见图 5。

3.7 实际样品测定

用所建立的 GC-GPC-SPE 方法检测了市场上在售的鸡蛋花、干枣、人参、丹参、高丽红参、鱼腥草、黄芪枸杞、菊花、玉竹、凉粉草、西洋参、百合、金银花等 20 个中药材, 对其 17 种有机氯农药残留进行分析, 检测 26 个批次中, 6 个样品被检测出农药残留, 其中 3 个样品检测出 3 种以上农药残留。

表 2 17 种有机氯农药标准品回归曲线汇总表
Table 2 Summary of the 17 organochlorine pesticides standards regression curves

化合物编号	标准品名称	回归方程	相关系数	线性范围(ng/mL)
1	α-666	$Y=929807.17X-158.55$	0.9994	10~100
2	γ-666	$Y=723741.16X-106.70$	0.9994	10~100
3	七氯	$Y=485701.83X-324.57$	0.9994	10~100
4	艾氏剂	$Y=793413.16X-373.04$	0.9995	10~100
5	β-666	$Y=329223.00X+65.52$	0.9997	10~100
6	δ-666	$Y=684993.19X+43.78$	0.9991	10~100
7	α-硫丹	$Y=608183.73X+113.96$	0.9999	10~100
8	反-氯丹	$Y=692509.29X-96.53$	0.9996	10~100
9	顺-氯丹	$Y=663434.97X+23.78$	0.9992	10~100
10	p,p'-DDE	$Y=663382.71X+7.54$	0.9997	10~100
11	狄氏剂	$Y=668619.87X-191.53$	0.9999	10~100
12	异狄氏剂	$Y=303175.33X-389.22$	0.9999	10~100
13	o,p'-DDT	$Y=51287.54X-56.87$	0.9994	10~100
14	p,p'-DDT	$Y=780676.65X-22.53$	0.9996	10~100
15	β-硫丹	$Y=597867.11X+137.19$	0.9999	10~100
16	p,p'-DDD	$Y=28019.90X-28.27$	0.9998	10~100
17	硫丹硫酸酯	$Y=455488.08X+65.21$	0.9993	10~100

表 3 17 种化合物加标回收率及相对标准偏差(RSD)以及检出限和定量限
Table 3 Recoveries, RSD, LOD and LOQ of the 17 organochlorine pesticides

化合物	添加浓度/(μg/kg)	平均回收率/%	RSD(n=6)%	检出限 LOD(μg/kg)	定量限 LOQ(μg/kg)
<i>a</i> -666	8,20,50	89.9,103.9, 91.8	10.8,11.5,7.4	0.09	0.31
<i>r</i> -666	8,20,50	98.6, 93.4, 98.9	11.6, 6.4, 5.6	1.25	4.15
七氯	8,20,50	93.8,107.7, 99.9	5.8, 8.4, 8.0	0.14	0.46
艾氏剂	8,20,50	102.6,104.1,115.5	12.2, 9.7,14.0	0.33	1.1
<i>β</i> -666	8,20,50	92.2,111.2,100.4	6.5,10.7, 8.0	0.12	0.39
<i>δ</i> -666	8,20,50	107.9,112.4, 90.7	9.1,14.5,13.6	0.31	1.02
<i>α</i> -硫丹	8,20,50	89.4,107.9, 89.7	4.5,11.2, 6.7	0.17	0.58
反-氯丹	8,20,50	95.0,107.3, 90.2	3.1, 8.4, 9.3	0.19	0.63
顺-氯丹	8,20,50	98.9,107.8, 92.4	5.3,10.9, 8.8	0.17	0.56
<i>p,p'</i> -DDE	8,20,50	84.6, 96.9, 95.7	5.5, 9.3, 8.0	0.19	0.62
狄氏剂	8,20,50	99.3, 93.3, 96.2	5.8, 8.0,11.9	0.18	0.61
异狄氏剂	8,20,50	88.7, 99.3, 96.7	6.3, 7.6, 8.5	0.23	0.77
<i>o,p'</i> -DDT	8,20,50	90.7, 93.1, 99.0	7.9,10.3, 6.9	0.76	2.53
<i>p,p'</i> -DDT	8,20,50	85.0, 85.2, 96.2	11.1, 7.3,13.9	0.91	3.05
<i>β</i> --硫丹	8,20,50	97.5,106.0,102.3	6.1, 9.6, 7.1	0.30	0.99
<i>p,p'</i> -DDD	8,20,50	104.0,103.3, 94.1	4.7, 6.4, 8.2	0.30	1.01
硫丹硫酸酯	8,20,50	102.0, 96.8, 89.7	5.1,10.5, 8.3	0.95	3.17

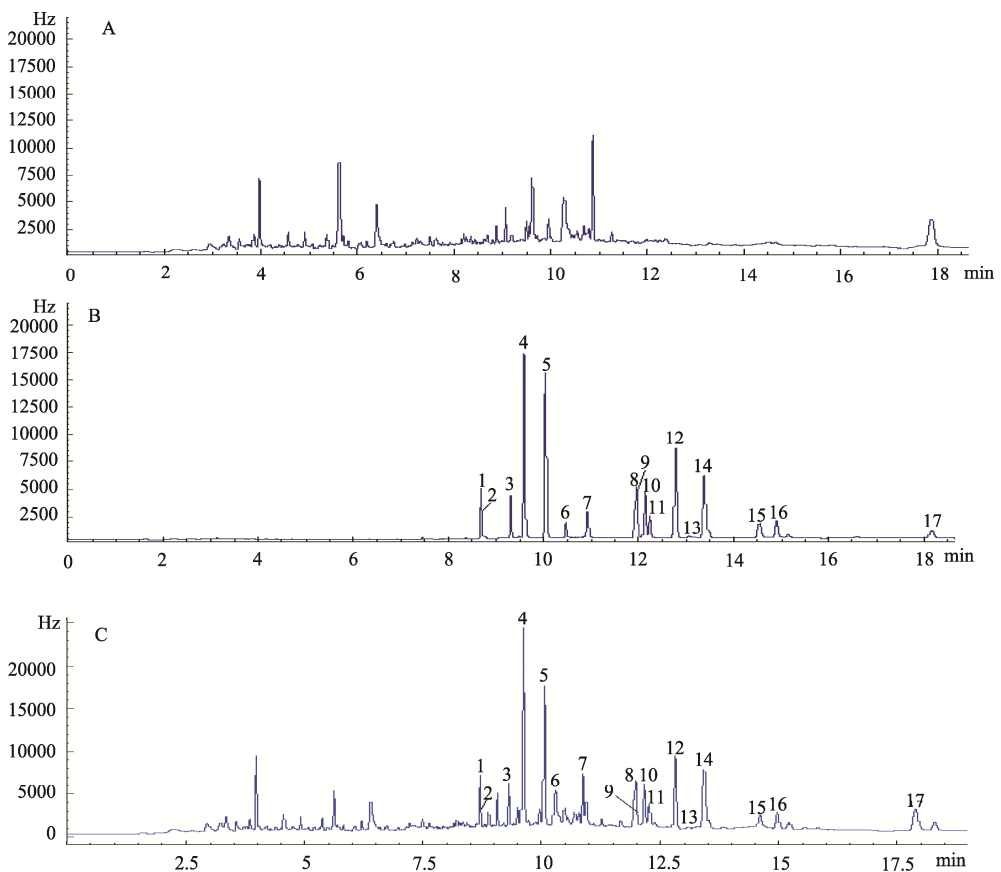


图 5 黄芪空白(A)、17 种有机氯农药的标准(10 μg/L,B)和黄芪添加标准(10 μg/L,C)色谱图(图中编号对应表 2 化合物)
Fig. 5 The chromatogram of Astragalus purified(A), Standard (10 μg/L, B) of organochlorine pesticides and Astragalus spike recovery(10 μg/L,C)

4 结 语

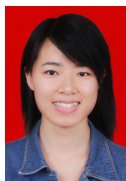
本实验建立了 GC-GPC-SPE 法同时检测中药材中 17 种有机氯农药(α -666、 γ -666、七氯、艾氏剂、 β -666、 δ -666、 α -硫丹、反式氯丹、顺式氯丹、 pp' -DDE、狄试剂、异狄试剂、 op' -DDT、 pp' -DDT、 β -硫丹、 pp' -DDD、硫丹硫酸酯)残留量的方法。该方法相对于传统的浓硫酸磺化法具有较高的灵敏度、安全性,为我国中药材安全生产、出口及食品药品的安全监督提供了可靠的检测手段,值得推广应用。

参考文献

- [1] 郝丽丽, 薛健. 有机氯农药的多残留分析及其在中草药中的应用[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(6): 405-409.
Hao LL, Xue J. Multiresidue analysis of organochlorine pesticides and the application to Chinese herbal medicine [J]. China J Chin Mater Med, 2005, 30(6): 405-409.
- [2] 徐亮, 刘月雪, 包维楷. 生物体内有机氯农药的研究进展[J]. 四川环境, 2003, 22(5): 15.
Xu L, Liu YX, Bao WK. Advances in study of organochlorine pesticides in organisms [J]. Sichuan Environ, 2003, 22(5): 15.
- [3] Pardo V, Martinez D, Flores A, *et al.* Human health risk of dietary intake of organochlorine pesticide residues in bovine meat and tissues from Veracruz, Mexico [J]. Food Chem, 2012, 135(3): 1873-1893.
- [4] 曾鸿鹄, 覃如琼, 莫凌云, 等. 有机氯农药对人体健康毒性研究进展[J]. 桂林理工大学学报, 2014, 34(3): 549-543.
Zeng HH, Qin RQ, Mo LY, *et al.* Research on toxicity of organochlorine pesticides to human health [J]. J Guilin Univ Technol, 2014, 34(3): 549-543.
- [5] 黎冰, 解启来, 廖天, 等. 扎龙湿地表层沉积物有机氯农药的污染特征及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(2): 347-353.
Li B, Xie QL, Liao T, *et al.* Contamination characteristics and risk evaluation of organochlorine pesticide in surface sediments from Zhalong wetland, China [J]. J Agro-Environ Sci, 2013, 32(2): 347-353.
- [6] 冉懋雄. 我国中药材种植的发展现状与建议[J]. 中国现代中药, 2008, 10(3): 3-7.
Ran MX. Development status and suggestions of Chinese herbal planting in China [J]. Mod Chin Med, 2008, 10(3): 3-7.
- [7] 陈君, 程惠珍, 丁万隆. 中药材规范化生产必须科学使用农药[J]. 中国现代中药, 2000, 2(8): 11-13.
Chen J, Cheng HZ, Ding WL. Scientific application of pesticides at standardization of Chinese herbal medicine production [J]. Mod Chin Med, 2000, 2(8): 11-13.
- [8] 荣维广, 郭华, 杨红. 我国中药材农药残留污染研究现状[J]. 农药, 2005, 45(5): 302-308.
Rong WG, Guo H, Yang H. Current research status in China on pesticide contamination of plant material used in making Chinese herbal medicines [J]. Chin J Pestic, 2005, 45(5): 302-308.
- [9] 世界绿色和平组织. 2012 年《药中药》—中药材农药污染调查报告[EB/OL]. <http://www.greenpeace.org/china/zh/publications/reports/food-agriculture/2013/herbs-rpt/>
The World Organization of Greenpeace. Pesticides in Chinese herbal medicines at 2012 – the investigation report on pesticide pollution of Chinese herbal medicines [EB/OL]. <http://www.greenpeace.org/china/zh/publications/reports/food-agriculture/2013/herbs-rpt/>
- [10] 杨崇仁. 中药农药现状与对策[J]. 中国现代中药, 2013, 15(8): 633-637.
Yang CR. The Current situation and countermeasures of pesticides in TCM herbs [J]. Mod Chin Med, 2013, 15(8): 633-637.
- [11] 梁卫青, 浦锦宝. 气相色谱法测定中药材中有机氯农药残留量[J]. 浙江中医杂志, 2011, 46(5): 376-377.
Liang WQ, Pu JB. Determination of organochlorine pesticide residues in Chinese herbal medicines by GC [J]. Zhejiang J Tradit Chin Med, 2011, 46(5): 376-377.
- [12] 刘磊, 郭永泽, 张玉婷, 等. 中药材中有机氯类农药的 GC-NCI-MS[J]. 天津农业科学, 2009, 15(5): 34-36.
Liu L, Guo YZ, Zhang YT, *et al.* Analysis of organochlorine pesticides in Chinese herbal medicines by GC-NCI-MS [J]. Tianjin Agr Sci, 2009, 15(5): 34-36.
- [13] 宋淑玲, 饶竹, 马晓东, 等. 不同基质中有机氯农药提取技术及发展趋势[J]. 分析测试学报, 2011, 30(1): 108-114.
Song SL, Rao Z, Ma XD, *et al.* Extraction techniques of organochlorine pesticides in different matrixes and their development trends [J]. J Instrum Anal, 2011, 30(1): 108-114.
- [14] 黄晓, 薛健, 吴晓波, 等. 甘草中 50 种有机氯及拟除虫菊酯农药残留量的分析方法研究[J]. 中国药学杂志, 2011, 46(15): 1204-1209.
Huang X, Xue J, Wu XB, *et al.* Study on analysis method for 50 organochlorine and pyrethroid pesticides residues in glycyrrhiza [J]. J Chin Pharm Sci, 2011, 46(15): 1204-1208.
- [15] 关泽明, 郭晓玲, 陆子钊. GC 法测定人参有机氯农药残留物的含量[J]. 亚太传统医药, 2011, 7(10): 42-45.
Guan ZM, Guo XL, Lu ZZ. Determination of organochlorine pesticide in Ginseng by gas chromatography [J]. Asia-Pacific Tradit Med, 2011, 7(10): 42-45.

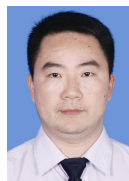
(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



何曼莉, 工程师, 主要研究方向为农药残留分析。

E-mail: heml@iqtc.cn



谢建军, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为农药残留分析。

E-mail: jianjunxjj@126.com

“现代发酵工程在食品工业中的应用”专题征稿

目前, 生物工程技术已经被人们广泛的应用在人类社会发展的过程中, 不仅给生活和工程带来了极大的便利, 同时因其具有环境保护作用, 给人们带来广阔的经济效益和良好的社会效应。发酵工程是生物技术产业化的基础, 而在食品领域发展的过程中, 现代发酵工程技术也成为其中的主要内容。

鉴于此, 本刊特别策划了“现代发酵工程在食品工业中的应用”专题, 由河南工业大学的黄继红教授担任专题主编。黄继红教授兼任中国发酵工程研究会专家组专家, 中国微生物学会理事, 河南省食品科学技术学会常务理事, 河南省生物工程学会副理事长, 河南省微生物学会理事, 国家级节能减排评估师, 国家食品生产质量安全评估师。长期从事现代发酵工程的研究。本专题主要围绕: **改造传统的食品加工工艺, 开发功能性食品, 新糖原的开发, 微生物蛋白及生物活性小分子肽的生产, 微生物油脂的生产, 发酵饮料、酒类的生产, 微生物发酵生产食品添加剂**等内容进行论述, 或您认为本领域有意义的问题展开讨论, 计划在 2015 年 5 月出版。

本刊编辑部及**黄继红教授**特邀请各位专家为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在 2015 年 4 月 15 日前通过网站在线投稿或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。也可加急, 投稿时请注明!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: tougao@chinafoodj.com

《食品安全质量检测学报》编辑部