

· 研究论文 ·

人参中 18 种有机氯农药多残留分析方法

黄晓会^{1,2}, 薛健^{*1}, 吴晓波¹, 庞作正¹, 薛雯¹, 程猷¹

(1. 中国医学科学院 中国协和医科大学 药用植物研究所, 北京 100193;

2. 宁夏医科大学 研究生学院, 宁夏回族自治区 银川 750004)

摘要:建立了人参中 18 种有机氯农药及其异构体残留量的气相色谱分析方法。样品以 30 mL 石油醚-丙酮(1:1, 体积比)为提取剂, 冰浴超声提取 15 min, 重复 2 次, 提取液用浓硫酸净化, 采用 HP-5 与 DB1701 毛细管色谱柱双柱定性分离, 气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)测定。结果表明:该方法在 10、50、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 个水平下的添加回收率除艾氏剂与苯氟磺胺在 62% 左右外, 其余分别在 75.1% ~ 107.7%、72.1% ~ 98.6% 和 71.5% ~ 105.4%, 相对标准偏差(RSD)分别为 2.5% ~ 11.3%、2.6% ~ 12.5% 和 1.1% ~ 11.2%; 方法的检出限为 3.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

关键词:人参; 气相色谱; 有机氯农药; 多残留

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2011.03.15

中图分类号: S482.32; O657.71

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2011)03-0299-05

Analytical method of 18 organochlorine pesticides in Ginsene

HUANG Xiao-hui^{1,2}, XUE Jian^{*1}, WU Xiao-bo¹, PANG Zuo-zheng¹,
XUE Wen¹, CHENG You¹

(1. Institute of Medicinal Plant, Chinese Academy of Medical Science,

Peking Union Medical College, Beijing 100193, China;

2. College of Postgraduate, Ningxia Medical University, Yinchuan 750004, Ningxia Hui Autonomous Region, China)

Abstract: A gas chromatographic method for determination of 18 organochlorine pesticides in Ginsene was established. Clean up by sulfonation treatment was optimized. The procedure involves ultrasonic extraction [acetone/petroleum ether(1:1) as the extract solvent], concentrated sulphuric acid as clean-up method and determination by GC-ECD. Result showed that the percentage recoveries were 75.1% - 107.7%, 72.1% - 98.6%, 71.5% - 105.4% (except aldrin and dichlofluanid were 62%), and the relative standard deviation (RSD) were 2.5% - 11.3%, 2.6% - 12.5%, 1.1% - 11.2%. The limit of detection (LOD) of the method was 3.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the limit of quantification (LOQ) was 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Key words: Ginsene; gas chromatography; organochlorine pesticides; multiresidue

有机氯农药是一类曾被世界各国广泛使用的高效广谱杀虫剂, 虽已被禁用多年, 但由于其半衰期长, 不易降解, 长期存留于土壤中, 致使其至今在土

壤^[1-2]、果蔬^[3-4]及中草药^[5-6]中仍有检出。目前在农业和食品安全领域已有许多有关有机氯农药残留的测定方法^[7], 但在中草药领域, 农药残留问题是

收稿日期: 2010-12-13; 修回日期: 2011-02-21.

作者简介: 黄晓会(1987-), 女, 山东德州人, 在读硕士研究生, E-mail: huangdi456@126.com; * 通讯作者(Author for correspondence): 薛健(1964-), 女, 北京人, 研究员, 主要从事中药有效成分及污染物研究, 电话: 010-62895076, E-mail: jxue@implad.ac.cn

基金项目: 国家重大创新药专项(2009ZX09502-027; 2009ZX09308-006; 2009ZX09308-001-1-5)。

近些年才逐渐被重视的。在 2010 年版《中国药典》中虽然规定了有机氯农药的测定方法^[8],但只局限于六六六的 4 个异构体、滴滴涕的 4 个异构体和五氯硝基苯。目前使用磺化净化法测定中草药中有机氯农药的文献报道较多,但多数仅局限于上述 3 种农药的检测。笔者以丙酮-石油醚(1:1,体积比)提取样品,在药典推荐的浓硫酸磺化法基础上进行了改进,建立了可同时分析人参中 18 种有机氯农药及六六六、滴滴涕和氯丹异构体残留的方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

人参样品(购于安国药市,产地:吉林)。正己烷(色谱纯,Fisher 公司),无水硫酸钠、正己烷、丙酮、石油醚、浓硫酸(分析纯,北京化工厂)。农药标准品:八氯二丙醚(octachlorodipropyl ether)、四氯硝基苯(tecnazene)、六六六(BHC)的 4 个异构体(α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC)、六氯苯(hexachlorobenzene)、五氯甲氧基苯(pentachloroanisole)、五氯硝基苯(quintozone)、七氯(heptachlor)、甲基五氯苯基硫醚(pentachlorothioanisole)、苯氟磺胺(dichlofluanid)、艾氏剂(aldrin)、环氧七氯(heptachlor epoxide)、腐霉利(procymidone)、反式氯丹(trans-chlordane)、顺式氯丹(cis-chlordane)、 α -硫丹(α -endosulfan)、反式九氯(nonachlor)、滴滴涕(DDT)的 4 个异构体(pp' -DDE、 pp' -DDD、 op' -DDT、 pp' -DDT)、异菌脲(iprodione)、硫丹硫酸盐(endosulfan sulfate),纯度均大于 99%(均购于国家标准物质研究中心),用正己烷(色谱纯)溶解,配制成标准溶液备用。

1.2 仪器与设备

Agilent 7890 气相色谱仪-电子捕获检测器(GC-ECD),HP-5 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m),DB1701 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m)(美国 Agilent 公司);高纯氮气(纯度 $\geq$ 99.999%,北京氮普北分气体工业有限公司);JSP-750A 高速万能粉碎机(浙江省永康市金穗机械制造厂);PL203/01 电子天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司);T-150 超声波清洗器(北京天鹏有限公司);LABORATA-4000 旋转蒸发仪(Heidolph 公司);SHB-B 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 人参样品处理

取 10 个不同批次的人参样品,阴干后粉碎,过 2 号筛(筛孔内径 850 μ m $\pm$ 29 μ m)。准确称取 2 g 样品置于 100 mL 具塞三角瓶中,加入无水硫酸钠 2 g,再加入丙酮-石油醚(1:1,体积比)混合溶液 30 mL,冰浴超声(功率 250 W)提取 15 min,静置。将上清液过滤至 100 mL 梨形瓶中,再用丙酮-石油醚(1:1,体积比)混合溶液 20 mL 重复提取 1 次。将收集到的全部滤液于 40 $^{\circ}$ C 水浴中浓缩至近干。将浓缩后的残渣用石油醚定量转移至 10 mL 具塞刻度试管中并定容至 5 mL,小心加入 1 mL 含质量分数为 10% 水的浓硫酸,振摇 1 min,于 3 000 r/min 下离心 10 min,取上清液进气相色谱测定。以不加入人参样品,直接用农药标准溶液进样为对照。试验重复 2 次。

1.3.2 色谱条件 用 HP-5 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m)和 DB1701 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m)双柱分离;载气为高纯氮气;进样口温度 250 $^{\circ}$ C,不分流进样;检测器温度 300 $^{\circ}$ C;升温程序:初始温度 120 $^{\circ}$ C,保持 1 min,以 8 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 150 $^{\circ}$ C,保持 2 min,以 4 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 270 $^{\circ}$ C,保持 7 min;流速 1 mL/min;进样量 1 μ L;外标法定量。

1.3.3 标准曲线的制作 以正己烷为溶剂配制各待测农药质量浓度均为 200 μ g/L 的农药混合标准品储备液,再用正己烷稀释,分别配制出 2、5、10、50、100 μ g/L 的标准溶液,进气相色谱分析。

1.3.4 农药对酸的稳定性测定 用正己烷将新配制的 200 μ g/L 混合农药标准品储备液稀释成质量浓度分别为 100、50、10 μ g/L 的药液,各取 5 mL,分别加入 1 mL 含质量分数为 10% 水的浓硫酸,振荡,离心,取上清液,进气相色谱分析。每个水平重复 3 次。

1.3.5 准确度实验 准确称取人参样品 9 份,分别添加 10、50、100 μ g/kg 3 个水平的标准溶液,每个水平重复 3 次,按 1.3.1 节处理,按 1.3.2 节测定,计算平均回收率及相对标准偏差(RSD)。

2 结果与分析

2.1 样品测定

10 个不同批次的人参样品测定结果见表 1,农药标准品的色谱图见图 1,对照试验色谱图见图 2。结果显示,溶剂峰均出现在农药标准品峰之前,对农药标准品无干扰。

2.2 标准曲线

进样后绘制标准曲线,以试样质量浓度(Y, μ g/L)

表 1 实际人参样品中农药的残留量

Table 1 Pesticides residues of Ginsene samples $[(\text{mg}/\text{kg})]$

样品 Sample	四氯硝基苯 tecnazene	α -六六六 α -BHC	六氯苯 hexachlorobenzene	γ -六六六 γ -BHC	五氯硝基苯 quintozine	δ -六六六 δ -BHC
001	0.05	ND	0.11	ND	0.12	ND
002	0.01	ND	0.07	ND	0.08	ND
003	ND*	0.03	ND	0.01	0.02	0.02
004	0.05	0.02	0.06	ND	0.09	ND
005	0.06	ND	0.08	0.02	ND	ND
006	ND	ND	ND	ND	0.06	0.01
007	0.02	ND	0.12	ND	0.11	ND
008	0.08	0.01	ND	0.01	0.07	ND
009	ND	ND	ND	ND	ND	0.01
010	0.02	ND	0.06	ND	0.05	ND

* ND: 未检出(Non detectable)。

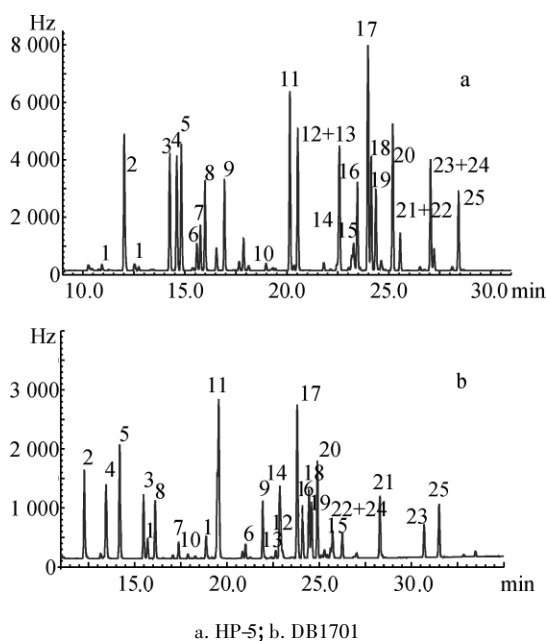


图 1 使用不同色谱柱条件下 18 种有机氯农药及其异构体标准品色谱图

Fig.1 Gas chromatogram of OCP standards on different column

1. 八氯二丙醚(octachlorodipropyl ether); 2. 四氯硝基苯(tecnazene); 3. α -六六六(α -BHC); 4. 六氯苯(hexachlorobenzene); 5. 五氯甲氧基苯(pentachloroanisole); 6. β -六六六(β -BHC); 7. γ -六六六(γ -BHC); 8. 五氯硝基苯(quintozine); 9. δ -六六六(δ -BHC); 10. 七氯(heptachlor); 11. 甲基五氯苯基硫醚(pentachlorothioanisole); 12. 苯氟磺胺(dichlofluanid); 13. 艾氏剂(aldrin); 14. 环氧七氯(heptachlor epoxide); 15. 腐霉利(procymidone); 16. 反式氯丹(*trans*-chlordane); 17. α -硫丹(α -endosulfan); 18. 顺式氯丹(*cis*-chlordane); 19. 反式九氯(*nonachlor*); 20. *pp'*-DDE; 21. *pp'*-DDD; 22. *op'*-DDT; 23. 异菌脲(iprodione); 24. *pp'*-DDT; 25. 硫丹硫酸盐(endosulfan sulfate)。

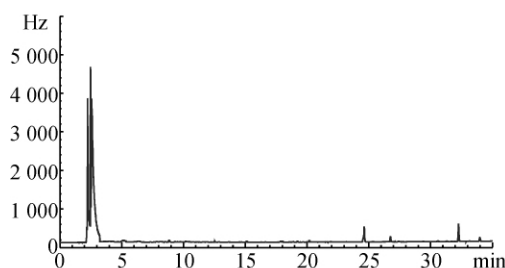


图 2 实验所用溶剂在 HP-5 柱下的色谱图

Fig.2 Gas chromatogram of solvent on HP-5

为纵坐标,以峰面积为横坐标,进行回归计算,在 $2 \sim 100 \mu\text{g}/\text{L}$ 范围内呈良好的线性关系,18 种有机氯农药的相关系数均大于 0.990。

2.3 农药对酸的稳定性

18 种有机氯农药的平均回收率分别为 86.3% ~ 111.1%、84.6% ~ 109.2% 和 85.7% ~ 108.4%,*RSD* 分别为 1.1% ~ 7.8%、1.5% ~ 6.7% 和 1.2% ~ 7.5%,说明 18 种有机氯农药及其异构体对酸的稳定性较好,满足农药残留分析的要求。

2.4 仪器的精密度与灵敏度

取 $50 \mu\text{g}/\text{L}$ 的混合对照溶液重复进样 6 次,测得各农药的 *RSD* 值在 1.1% ~ 3.6% 之间。配制一系列低浓度混合标准溶液进样,测得 18 种有机氯农药及其异构体的最低检测浓度为 $0.14 \sim 0.9 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.5 准确度

结果见表 2。18 种有机氯农药及其异构体除艾氏剂和苯氟磺胺在 62% 左右外,其余有机氯农药及其异构体在 10、50、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 个添加水平下的平均回收率分别为 75.1% ~ 107.7%、72.1% ~ 98.6% 和 71.5% ~ 105.4%,*RSD* 分别为 2.5% ~ 11.3%、

表 2 人参中 18 种有机氯农药及其异构体的平均添加回收率及相对标准偏差 ($n=3$)
Table 2 The recoveries and $RSDs$ of 18 OCPs

农药 Pesticides	添加水平 Fortified level/($\mu\text{g}/\text{kg}$)					
	100		50		10	
	回收率 Recovery / %	$RSD / \%$	回收率 Recovery / %	$RSD / \%$	回收率 Recovery / %	$RSD / \%$
八氯二丙醚 octachlorodipropyl ether	88.3	10.1	89.8	8.0	94.6	1.2
四氯硝基苯 tecnazene	93.7	7.0	89.6	11.2	94.5	6.3
α -六六六 α -BHC	82.1	5.6	78.4	12.1	73.5	3.8
β -六六六 β -BHC	75.8	6.3	80.2	10.3	72.0	2.8
γ -六六六 γ -BHC	76.7	11.2	77.6	12.8	76.8	5.7
δ -六六六 δ -BHC	75.3	4.2	77.6	12.5	75.7	5.5
六氯苯 hexachlorobenzene	107.7	9.1	98.6	9.9	97.5	11.1
五氯甲氧基苯 pentachloroanisole	81.2	4.2	80.6	13.2	90.6	4.3
五氯硝基苯 quintozine	87.4	12.6	89.8	11.0	94.6	10.2
七氯 heptachlor	75.2	3.4	80.2	11.1	82.9	11.0
甲基五氯苯基硫醚 pentachloroethioanisole	100.1	11.3	79.2	11.8	97.2	11.2
环氧七氯 heptachlor epoxide	78.7	8.5	75.0	2.6	83.9	4.9
艾氏剂 aldrin	64.8	3.9	62.2	7.7	62.6	6.5
苯氟磺胺 dichlofluanid	63.9	4.8	65.4	3.6	69.8	5.4
腐霉利 procymidone	68.7	2.8	72.2	3.8	69.9	10.9
α -硫丹 α -endosulfan	89.1	2.5	88.8	1.1	84.3	2.6
顺式氯丹 <i>cis</i> -chlordanes	78.5	7.3	76.2	11.3	71.1	2.0
反式氯丹 <i>trans</i> -chlordanes	82.7	3.5	77.8	12.3	71.5	3.2
反式九氯 nonachlor	97.0	11.0	78.2	8.5	105.0	3.8
<i>pp'</i> -DDE	77.8	5.1	78.6	10.5	74.6	4.9
<i>op'</i> -DDT	83.0	3.5	78.0	5.3	72.5	3.5
<i>pp'</i> -DDD	86.3	2.1	81.0	6.4	78.6	4.5
<i>pp'</i> -DDT	84.2	3.2	80.4	7.9	70.2	5.6
异菌脲 iprodione	89.9	7.6	73.0	6.7	86.7	5.8
硫丹硫酸盐 endosulfan sulfate	75.1	3.0	71.2	6.5	74.3	1.1

2.6% ~ 12.5% 和 1.1% ~ 11.2% ,满足农药残留分析要求。方法的定量限(LOQ) 为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,以 3 倍噪音计算,检出限(LOD) 为 3.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3 小结与讨论

本研究建立了以石油醚-丙酮(体积比 1:1) 为提取剂、冰浴超声提取、通过浓硫酸磺化净化检测人参中常用的 18 种有机氯农药及其异构体的毛细管气相色谱测定方法。采用 HP-5 与 DB1701 双柱定性,以外标法定量,在 10、50、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 个水平下的添加回收率分别为 75.1% ~ 107.7%、72.1% ~

98.6% 和 71.5% ~ 105.4% , RSD 均小于 13% ,精密度高,可以满足农药残留分析的要求。由于本方法中检测的农药种类较多,部分农药沸点相似,因此选择了两个不同极性的毛细管色谱柱 HP-5 及 DB1701 进行双柱定性实验,准确度高; 样品前处理净化只需加入 1 mL 浓硫酸,省去了装柱、过柱等操作,简单、快捷、易操作,对比以往的固相萃取小柱净化法^[8] ,本方法去除杂质及色素干扰的效果好、回收率高、成本低、溶剂使用量小。所建立方法在药典基础上又增加了对 15 种农药的检测,适用性更广,对其他中草药中有机氯农药残留的研究具有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] CHEN Wei-ming (陈卫明), DENG Tian-long (邓天龙), ZHANG Qin (张勤), *et al.* 土壤中有机氯农药残留的分析技术研究进展 [J]. *Rock Mineral Anal* (岩矿测试), 2009(2): 151 - 156.
- [2] MA Jin (马瑾), QIU Xing-hua (邱兴华), ZHOU Yong-zhang (周永章), *et al.* 湛江市土壤有机氯农药残留状况及空间分布特征 [J]. *Acta Geographica Sinica* (地理学报), 2010, 65(1): 103 - 112.
- [3] WANG Xin-hua (王新华), LU Wen-ming (卢文明), SHU Li-ye (舒黎晔). 块茎类蔬菜中拟除虫菊酯类农药残留检测 [J]. *J Chin Health Lab Tech* (中国卫生检验杂志), 2009, 19(5): 1017 - 1018.
- [4] YUE Tian-li (岳田利), ZHOU Zheng-kun (周郑坤), YUAN Ya-hong (袁亚宏), *et al.* 苹果中有机氯农药残留的超声波去除条件优化 [J]. *Transact Chin Society Agric Engin* (农业工程学报), 2009, 25(12): 326 - 329.
- [5] XUE Jian (薛健), HAO Li-li (郝丽丽), TIAN Jin-gai (田金改), *et al.* 党参中 29 种有机氯农药的多残留分析 [J]. *J Chin Pharmacol Anal* (药物分析杂志), 2008, 28(11): 1861 - 1864.
- [6] JIANG Kai-nian (蒋开年), SONG Xue-wei (宋学伟), CUI Zhi-bin (崔志斌), *et al.* 气相色谱法测定黄芪甘草中有机氯农药残留量 [J]. *J Southwest Univ Nat* (西南民族大学学报), 2008, 34(1): 120 - 123.
- [7] BARRIADA P M, CONEHA G E. Microwave-assisted extraction versus soxhlet extraction in the analysis of 21 organochlorine pesticides in plants [J]. *J Chromatogr A*, 2003, 1008: 115.
- [8] Pharmacopoeia Commission of China (中华人民共和国药典委员会). Pharmacopoeia of China: the first version (中华人民共和国药典: 第一部 [M]. 2010: 57 of appendix.
- [9] JIANG Ding-guo (蒋定国), FANG Cong-rong (方从容), YANG Da-jin (杨大进), *et al.* 测定茶叶中 27 种有机氯和拟除虫菊酯农药多组分残留气相色谱法 [J]. *J Chin Food Hygiene* (中国食品卫生杂志), 2005, 17(50): 385 - 389.

(责任编辑: 金淑惠)

· 会 讯 ·

2011 年 4 月 4 日-9 日,第 43 届国际食品法典农药残留委员会年会在北京召开。本次会议是 2006 年我国成为主席国后组织召开的第 5 次会议。来自 57 个国家、1 个成员组织(欧盟)及 9 个非政府组织的 300 多名代表出席了会议。中国代表团由来自农业部、卫生部、商务部、国家粮食局、质检总局、食品药品监督管理局及香港食物环境卫生署等机构的 30 多人组成。国际食品法典农药残留委员会主席乔雄梧博士主持了会议。农业部陈晓华副部长出席开幕式并致辞。农业部办公厅、国际合作司、种植业管理司、农产品质量安全监管局和农业部农药检定所的相关领导出席了开幕式。

本届会议共涉及 15 个议题。会议重点审议了百菌清等 33 种农药在农产品中的 605 项农药残留限量标准及优先制定标准农药名单; 讨论了农药在小范围种植作物上的残留限量标准制定导则、农药残留风险分析原则和农产品分类原则等相关议题。大会期间还召开了农药残留分析方法与取样工作组分会,由澳大利亚的 Pieter Scheeling 博士和本刊编委、中国代表团成员潘灿平教授主持,该分会主要讨论了农药残留分析不确定度指南,并提交大会将该指南推进到法典程序的第八步。

与会的中国代表团在会上表明,中国政府高度重视农产品的有效供给和质量安全工作。近年来,通过大力开展农业标准化生产,强化农药、兽药等农业投入品的监管,推进农产品安全国家标准体系建设,完善农产品质量安全管理法规体系,农产品安全管理取得了显著的成就。