

制定提供一定的参考和依据。

参考文献:

- [1] 彭智聪, 朱建军. 酸枣仁化学成分及药理研究进展[J]. 时珍国医国药, 2001 (1): 86-87.
- [2] 吴玉兰, 许惠琴, 陈 洗. 酸枣仁不同炮制品及炒酸枣仁中总黄酮与总皂苷的镇静催眠作用比较[J]. 时珍国医国药, 2005 (9): 868-869.
- [3] 王文龙, 云月英. 药食同源之酸枣仁 [J]. 农产品加工学刊 2009(2): 67-70.
- [4] 张 雪, 丁长河, 李和平. 酸枣仁的化学成分和药理作用研究进展 [J]. 食品工业科技 2009(3): 348-351.
- [5] 彭善祥. 酸枣仁的化学成分及其药理活性的研究结果 [J]. 中国医药指南, 2009(4): 46-47.
- [6] 隋 宏, 周慧玲, 陈建峰, 等. HPLC-ELSD 测定酸枣仁合剂中酸枣仁皂苷 A 的含量 [J]. 现代食品与药品杂志, 2007, 17 (6): 35-37.
- [7] 张志斐, 袁志芳, 张兰桐, 等. 河北道地药材酸枣仁 HPLC-ELSD 指纹图谱研究 [J]. 中草药, 2007, 37(8): 1247-1250.
- [8] 张彦青, 解军波, 张明春, 等. HPLC-ELSD 法测定酸枣仁滴丸中酸枣仁皂苷 A、B 和白桦脂酸 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 234-235.

三七胶囊中有机氯农药残留的分析研究

马临科, 陈碧莲, 俞建平, 罗 镭*
(浙江省食品药品检验所, 浙江 杭州 310004)

摘 要:目的 测定三七胶囊中 15 种有机氯农药残留量。方法 用 GC-ECD 法测定, 弹性石英毛细管柱 DB 5 (30 0 m×0.25 mm, 0.25 μm); 初始 80 ℃保持 1 min, 30 ℃/min 升至 180 ℃, 2.5 ℃/min 升至 240 ℃, 再以 40 ℃/min 升至 280 ℃, 保持 15 min。结果 样品的农药添加回收率为 70.9%~95.2%, RSD 为 2.9%~7.9%。所有样品中均检出有机氯类农药, 有 21% 样品中五氯硝基苯超标。结论 方法快速、准确、灵敏、成本低, 能满足三七胶囊中多种有机氯农药快速检测的要求。

关键词:三七胶囊; 有机氯农药; 气相色谱

中图分类号: R286.02

文献标识码: B

文章编号: 0253-2670(2010)10-1655-03

三七胶囊为三七经粉碎制成的胶囊剂, 具有散瘀止血, 消肿定痛的功能, 因三七胶囊由三七直接粉碎加工制成, 原料药材的质量是影响制剂质量的主要因素, 原料药材的质量除了药材的产地和规格外, 来自农药的污染影响不容忽视, 另外三七药材为多年生根类药材, 有机氯类农药会不断被蓄积而易受污染^[1], 所以对三七胶囊农药残留的控制和检测显得尤为重要。因有机氯农药具有化学性质稳定, 脂溶性大、残留期长, 易在脂肪体中蓄积, 造成慢性中毒, 严重危及人体健康^[2], 以六六六(BHC)和滴滴涕(DDT)为代表的有机氯农药, 曾广泛使用于中药材栽培, 虽 BHC 和 DDT 已禁用多年, 但因其半衰期长, 在中药材中检出率仍较高, 所以本实验选择了高毒的、残效期长的有机氯类农药进行测定。

1 仪器与试剂

美国 Agilent 公司 6890N 气相色谱仪(配有电子捕获检测器); RE-52B 型旋转蒸发仪(上海博通); Mettler AE240 电子天平。

石油醚、丙酮为农残级(Merck 公司); 硫酸为分析纯; 对照品: BHC 包括 α-BHC、β-BHC、γ-BHC、δ-

BHC 4 种异构体, DDT 包括 p, p'-DDE、p, p'-DDD、o, p'-DDT、p, p'-DDT 4 种异构体, 五氯硝基苯(quintozene, PCNB)均购于国家标准物质研究中心(质量分数大于 99.0%); 六氯苯(hexachlorobenzene, HCB)、七氯(heptachlor, HEPT)、甲基五氯苯硫醚(methylpentachlorophenyl sulfide, MPCPS)、艾试剂(Aldrin, ALD)、环氧七氯(heptachlor epoxide, HCE)、氧化氯丹(oxychlorodane, OCD)均购于 Chem Service 公司, 质量分数均大于 98%。三七胶囊样品从全国各地抽样而得, 见表 1。

2 方法与结果

2.1 色谱条件: DB 5 弹性石英毛细管柱(30 0 m×0.25 mm, 0.25 μm), 电子捕获检测器(⁶³NrECD); 进样口温度: 250 ℃, 不分流进样; 检测器温度: 320 ℃; 程序升温: 初始 80 ℃保持 1 min, 30 ℃/min 升至 180 ℃, 2.5 ℃/min 升至 240 ℃, 再以 40 ℃/min 升至 280 ℃, 保持 15 min; 体积流量: 1.5 mL/min。色谱图见图 1。如样品中检出农药, 则采用 DB-17 弹性石英毛细管柱(30 0 m×0.25 mm, 0.25 μm)进行验证。

①收稿日期: 2010-01-12

基金项目: 国家科技重大专项课题(2009ZX09308)

作者简介: 马临科(1978—), 男, 浙江诸暨人, 主管中药师, 主要从事中药质量标准研究。

Tel: (0571)86459425 E-mail: marlink78@126.com

表 1 29 批样品来源及批号

生产企业	批 号
广州粤华药业有限公司	090101
贵州三力制药有限责任公司	20080921、20090109
杭州华东医药集团康润制药有限公司	090301
杭州前进药业有限公司	090102、090301
黑龙江省济仁药业有限公司	081201、090402
湖北金龙福药业有限公司	20080601
昆明邦宇制药有限公司	090301
宁波立华制药有限公司	081001
台州南峰药业有限公司	080602
云南白药集团文山七花有限责任公司	20080501、20090401
云南金不换(集团)有限公司药业分公司	20080306、20090206
云南铭鼎药业有限公司	080801、090101
云南省玉溪市维和制药有限公司	20080925、20081119
云南特安呐制药股份有限公司	080113、081217
云南维和药业股份有限公司	20090374
云南永安制药有限公司	080801、090201
浙江普洛康裕天然药物有限公司	090201、090401
浙江一新制药股份有限公司	080616、080618

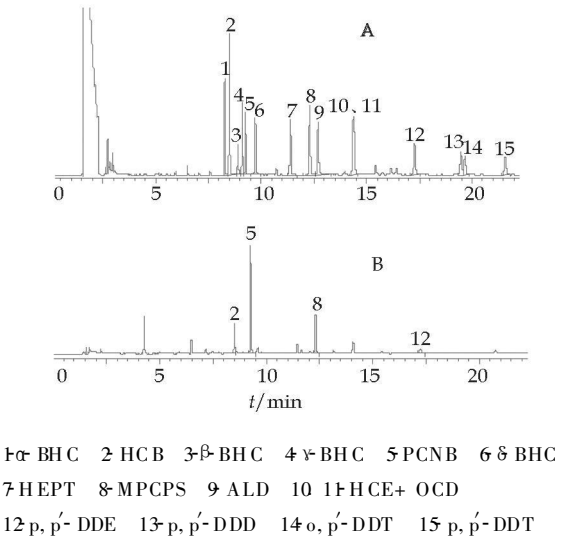


Fig 1 GC Chromatograms of mixed reference substance (A) and sample (B)

2.2 混合对照品储备液的制备: 分别精密称取 HCB、HEPT、MPCPS、ALD、HCE、OCD 10 mg, 分别置 100 mL 量瓶中, 加丙酮溶解并定容至刻度, 摇匀, 配制成 0.1 mg/mL 对照品储备液; 分别精密量取上述对照品储备液及 BHC、DDT、PCNB 苯对照品溶液(0.1 mg/mL) 各 0.2 mL, 置 50 mL 量瓶中, 加丙酮稀释并定容至刻度, 制成质量浓度为 400 ng/mL 混合对照品储备液。

2.3 供试品溶液的制备: 取三七胶囊内容物 1 g, 加石油醚(30~ 60 ℃) 30 mL, 浸泡过夜, 超声处理 30 min, 滤过, 用石油醚(30~ 60 ℃) 15 mL 分次洗涤药渣和滤纸, 40 ℃减压浓缩至约 1 mL, 转移至 5 mL 量瓶中, 用石油醚(60~ 90 ℃) 定容至 5 mL, 取上述

溶液, 加 1/5 体积的浓硫酸, 振摇 1 min, 离心, 取上清液, 即得。

2.4 线性关系考察: 分别精密量取适量混合对照品储备液, 加石油醚制成质量浓度约为 2、4、8、20、40 ng/mL 的混合对照品溶液。精密吸取系列混合溶液 1 μL 分别进样分析, 记录各待测组分的色谱峰面积。以各成份的质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 进行回归分析, 结果见表 2, 表明各组分在 2~ 40 ng/mL 与峰面积呈良好的线性关系。

表 2 标准曲线方程

名 称	回归方程	r
六氯苯(HCB)	$Y = 3\,380.29X - 632.92$	0.999 4
五氯硝基苯(PCNB)	$Y = 1\,846.68X - 181.58$	0.999 5
甲基五氯苯硫醚(MPCPS)	$Y = 2\,785.19X + 350.18$	0.999 5
o,p'-滴滴涕(o,p'-DDT)	$Y = 1\,116.59X + 106.55$	0.997 6
α-六六六(α-BHC)	$Y = 2\,307.43X - 1\,640.10$	0.999 2
p,p'-滴滴伊(p,p'-DDE)	$Y = 1\,701.41X - 493.65$	0.999 4
β-六六六(β-BHC)	$Y = 814.2129X - 187.13$	0.999 5
δ-六六六(δ-BHC)	$Y = 1\,920.64X - 1\,991.28$	0.998 6
七氯(HEPT)	$Y = 1\,789.71X + 2\,502.03$	0.993 7
艾氏剂(ALD)	$Y = 2\,287.73X - 1\,118.02$	0.999 1
环氧七氯+ 氧化氯丹(HCE+ OCD)	$Y = 3\,845.86X + 1\,408.32$	0.999 3
p,p'-滴滴涕(p,p'-DDD)	$Y = 1\,466.55X - 1\,149.20$	0.998 3
p,p'-滴滴涕(p,p'-DDT)	$Y = 1\,116.59X + 106.55$	0.997 6
γ-六六六(γ-BHC)	$Y = 1\,997.12X - 1\,234.99$	0.999 2

2.5 精密度试验: 精密吸取 8 ng/mL 混合对照品溶液, 连续进样 6 次, 每次进样 1 μL, 测定峰面积, 结果 15 种农药峰面积的 RSD 在 1.4~ 5.1%。

2.6 稳定性试验: 取室温放置同一供试品溶液, 分别于 0、2、4、8、12、24 h, 依法测定峰面积, 结果 15 种农药峰面积的 RSD 在 1.5~ 6.2%。

2.7 重现性试验: 取同一批三七胶囊样品 6 份, 分别准确称取 1 g, 制备供试品溶液, 结果 PCNB 的质量分数为 127.4 ng/g, RSD 为 2.2%; MPCPS 的质量分数为 44.8 ng/g, RSD 为 3.1%; HCB 的质量分数为 26.3 ng/g, RSD 为 2.5%; 其余农药均为检出。

2.8 回收率试验: 取同一批三七胶囊样品 6 份, 分别准确称取 1 g, 分别精密加入 40 ng 对照品, 制备供试品溶液, 进样分析, 计算加样回收率, 结果 HCB、PCNB、MPCPS、o,p'-DDT、α-BHC、p,p'-DDE、β-BHC、δ-BHC、HEPT、ALD、HCE + OCD、p,p'-DDD、p,p'-DDT、γ-BHC 的平均回收率分别为 85.8%、95.2%、79.4%、70.9%、83.3%、81.7%、84.6%、90.0%、92.9%、79.4%、78.3%、91.1%、71.8%、86.2%, RSD 分别为 2.9%、2.9%、3.9%、5.0%、3.2%、4.6%、3.2%、3.3%、7.9%、3.9%、

4.3%、5.1%、5.8%、2.4%。备供试品溶液,在上述色谱条件下进行 GC 分析,采用外标法计算农药残留量,结果见表 3。

表 3 三七胶囊中农药测定结果

Table 3 Determination of pesticide residues in Sanqi Capsula

农药名称	批 数				
	未检出	0~ 10 ng • g ⁻¹	10~ 50 ng • g ⁻¹	50~ 100 ng • g ⁻¹	≥100 ng • g ⁻¹
六氯苯(HCB)	6	14	9		
五氯硝基苯(PCNB)		5	9	9	6
甲基五氯苯硫醚(M PCPS)	5	8	14	2	0
O, P'-滴滴涕(OP'-DDT)	29				
α-六六六(α-BHC)	28	1			
P, P'-滴滴伊(PP'-DDE)	24	3	2		
β-六六六(β-BHC)	26	3			
δ-六六六(δ-BHC)	28		1		
七氯(HEPT)	29				
艾氏剂(ALD)	29				
环氧七氯(HCE)	29				
氯化氯丹(OCD)	29				
P, P'-滴滴滴(P, P'-DDD)	29				
P, P'-滴滴涕(P, P'-DDT)	29				
γ-六六六(γ-BHC)	28	1			

3 讨论

实验曾比较了乙腈、石油醚等溶剂的提取效率,由于所测定的有机氯农药极性较低,采用石油醚作为提取溶剂在有效提取农药的同时可减少其他杂质的共提出,故最终选择用石油醚进行提取。曾采用 GPC 凝胶净化处理和不同 SPE 固相萃取小柱(C₁₈小柱、Florisil 柱、石墨化碳氨基串联柱等)进行净化,结果净化效果不甚理想,部分目标农药相应的位置处存在干扰,采用硫酸磺化,净化效果明显优于前者,且目标农药在硫酸中稳定,故最终选择用磺化处理。

所测定的 29 批代表性样品中均检出有机氯类农药,部分样品中六氯苯、五氯硝基苯、甲基五氯苯硫醚残留较为严重,按照《中国药典》的限量规定,有 6 批样品中五氯硝基苯残留量超出限量,由于目前我国尚未出台中药材中六氯苯和甲基五氯苯硫醚的限量标准,参考中国香港、韩国、日本、欧盟对植物药材的农药 MRL 标准,有 2 批胶囊中甲基五氯苯硫醚残留量超出限量。

测定结果表明三七胶囊农药残留问题较为普遍,认为由于三七药材仅通过简单的粉碎工艺即制成制剂,而三七药材中含有相当数量的挥发油,且为多年生药材,易受残留期长的有机农药的污染。随着国内外对农药残留检测的要求愈加严格,因此建议尽快制订三七胶囊的农药残留标准,以确保用药安全。

参考文献:

[1] 薛健,金红宇,田金改,等. 中药农药残留问题研究与思考[J]. 中草药, 2007, 38(10): 1578-1581.

[2] 沈旭,陈晓辉,果德安,等. MSPD GC 法测定黄芪中 20 种农药残留[J]. 中草药, 2009, 40(11): 1814-1817.