

气相色谱法测定金线莲中六六六和滴滴涕农药残留

沈廷明¹, 刘知远², 吴仲玉¹, 施小华¹, 吴军军¹, 黄春情¹, 詹绪丹¹, 陈珏³

1. 福建省宁德市中医院, 福建 宁德 352100

2. 福建省宁德市食品药品检验检测中心, 福建 宁德 352100

3. 福建省漳州市片仔癀药业有限公司, 福建 漳州 363000

摘要: 目的 测定金线莲中六六六(BHC)和滴滴涕的残留情况。方法 采用气相色谱法(GC)对金线莲中 BHC(α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC)、滴滴涕(PP'-DDE、PP'-DDD、OP'-DDT、PP'-DDT) 8 种有机氯类农药残留的限量检测。结果 BHC、滴滴涕标准工作曲线的线性良好, 相关系数 0.998 8~0.999 7, 平均回收率 95.4%~98.9%, RSD 为 1.00%~2.98%。检出限为 0.005 3~0.021 μ g/L。测定结果显示: β -BHC 为 0.000 9 mg/kg(其中 α -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、PP'-DDE、OP'-DDT、PP'-DDD、PP'-DDT 未检出)。结论 该方法具有较高的灵敏度和线性范围, 测定结果准确可靠, 科学可行, 可用于金线莲中 BHC 和滴滴涕农药残留的质量监控。

关键词: 气相色谱法; 金线莲; 六六六; 滴滴涕; 有机氯类农药残留

中图分类号: R286.015 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)22-4082-03

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.22.025

Determination of 666 and DDT pesticide residues in *Anoectochili Roxburghii* *Gemma Terminalis* by gas chromatography

SHEN Ting-ming¹, LIU Zhi-yuan², WU Zhong-yu¹, SHI Xiao-hua¹, WU Jun-jun¹, HUANG Chun-qing¹, ZHAN Xu-dan¹, CHEN Jue³

1. Ningde Hospital of Traditional Chinese Medicine of Fujian Province, Ningde 352100, China

2. Fujian Province Food and Drug Inspection and Testing Center, Ningde 352100, China

3. Fujian city of Zhangzhou province pientzehuang Pharmaceutical Co., Zhangzhou 363000, China

Abstract: **objective** Determination of 666 (BHC) and DDT residues in *Anoectochili Roxburghii* *Gemma Terminalis*. **Methods** Using gas chromatography (GC) for limited detecting the eight kinds of organochlorine pesticide residues, such as BHC (α -BHC, β -BHC, γ -BHC, and δ -BHC) and DDT (PP'-DDE, PP'-DDD, OP'-DDT, and PP'-DDT) in *Anoectochili Roxburghii* *Gemma Terminalis*. **Results** Linear BHC and DDT standard curve were good, the correlation coefficient was 0.9988–0.9997, the average recovery rates were 95.4%–98.9%, 1%–2.98% RSD. The detection limitation was 0.0053–0.021 g/L. Result of Chinese herbal medici: β -BHC for G 0.0009mg/kg(Among them, α -BHC, γ -BHC, δ -BHC, PP'-DDE, OP'-DDT, PP'-DDD, PP'-DDT not detected) **Conclusion** The method is accurate, reliable, scientific, and feasible, and has higher sensitivity and linear range, which can be used for quality control of pesticide residues in water.

Key words: gas chromatography; *Anoectochili Roxburghii* *Gemma Terminalis*; BHC; DDT; organochlorine pesticide residues

金线莲 *Anoectochili Roxburghii* *Gemma Terminalis* 又名花叶开唇兰 *Anoectochilus roxburghii* (Wall.) Lindl., 别名金线兰、金丝草等, 闽东屏南也称“金不换”。金线莲全草可入药, 在民间常用于治疗肺病、肝炎、肾炎、风湿性关节炎及神经衰弱, 外用可治肿伤、创伤

及毒蛇咬伤^[1-2]。近年来, 金线莲在治疗肿瘤、糖尿病及高血压方面显示出一定功效, 日益引起医学界的重视。现今食品安全问题日趋严重, 农药残留是其中一方面。作为名贵药材, 金线莲在种植过程中也难免受到农药残留污染, 而建立一种准确、快速的农药残留检测方法, 对

收稿日期: 2016-06-13

作者简介: 沈廷明(1975—), 男, 副主任中药师。Tel: (0593)2315799 E-mail: yjk2827300@163.com

保障金线莲药材质量和安全具有重要意义。本实验采用了气相色谱法(GC)对金线莲药材建立质量控制方法,建立了六六六(BHC,包括 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC),滴滴涕(包括PP'-DDE、PP'-DDD、OP'-DDT、PP'-DDT) 8种有机氯类农药残留的分析方法^[3-6]。为金线莲中农药残留的监控提供了一种快速、可靠的监测手段。

1 仪器与试药

Agilent 6890N 气相色谱仪; KQ-300E 型超声波提取器(300 W、40 kHz); 申科 R 系列旋转蒸发仪; 湖南湘仪 L-530 离心机; 梅特勒电子分析天平(XP205、XS204)。二氯甲烷、石油醚(60~90℃)均为色谱纯,水为超纯水,氯化钠、无水硫酸钠均为分析纯。

BHC、滴滴涕混合对照品(农业部环境保护科研监测所提供,批号 SB05-068(2)-2008)。

金线莲 *Anoectochili Roxburghii* Gemma *Terminalis*, 药材由宁德市中医院提供。药材粉碎成细粉备用。

2 方法

2.1 GC 色谱条件

弹性石英毛细管柱(30 m×0.32 mm, 0.25 μ m) AB-1701, ⁶³Ni-ECD 电子捕获检测器。进样口温度 230℃, 检测器温度 300℃, 不分流进样, 进样量 1 μ L。程序升温: 初始温度 80℃, 6℃/min 升至 200℃, 4℃/min 升至 250℃, 保持 40 min。理论塔板数按 α -BHC 峰计算不低于 1×10^6 , 2 个相邻色谱峰的分离度应大于 1.5。

2.2 对照品储备液的制备

精密称取 BHC(α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC)、滴滴涕(PP'-DDE、PP'-DDD、OP'-DDT、PP'-DDT) 农药对照品适量, 用石油醚分别制成含 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、PP'-DDE、PP'-DDD、OP'-DDT、PP'-DDT 均为 1 μ g/L 的混合对照品溶液, 即得。

2.3 供试品溶液的制备

取本品细粉, 取约 2 g, 精密称定, 置 100 mL 具塞锥形瓶中, 加水 20 mL 浸泡过夜, 精密加丙酮 40 mL, 称定质量, 超声处理 30 min, 取出, 放冷, 再称定质量, 用丙酮补足减失质量, 加氯化钠约 6 g, 精密加二氯甲烷 30 mL, 称定质量, 超声处理 15 min, 称定质量, 用二氯甲烷补足减失质量, 静置(使分层), 将有机相迅速移入装有

适量无水硫酸钠的 100 mL 具塞锥形瓶中, 放置 4 h。精密量取 35 mL, 于 40℃ 水浴上减压浓缩至近干, 加少量石油醚如前反复操作至二氯甲烷及丙酮除净, 用石油醚溶解并转移至 10 mL 具塞刻度离心管中, 加石油醚精密稀释至 5 mL, 小心加入硫酸 1 mL, 振摇 1 min, 离心(3 000 r/min) 10 min, 精密量取上清液 2 mL, 至具刻度的浓缩瓶中, 将溶液自然挥发浓缩至适量, 用石油醚精密稀释至 2 mL, 即得。

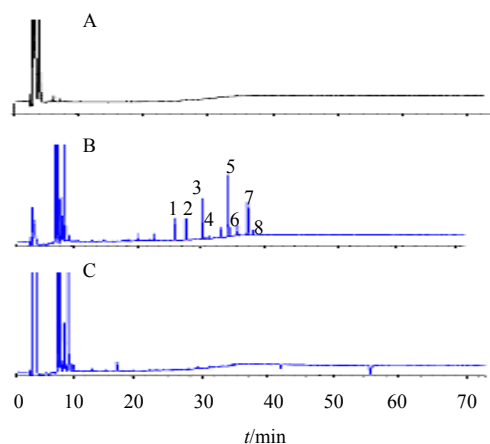
2.4 样品测定

分别精密吸取供试品溶液和混合对照品溶液各 1 μ L, 分别连续进样 3 次, 取 3 次平均值, 按外标法计算供试品中 8 种有机氯农药残留量。

3 方法学考察

3.1 溶剂空白试验

以提取溶剂石油醚作为空白样品直接进气相色谱仪, 考察石油醚溶剂的干扰。结果见图 1。由图 1 对比可见, 溶剂石油醚对供试液图谱区无干扰。对照品溶液色谱图和供试品溶液色谱图见图 1-B、C。



1- α -BHC 2- γ -BHC 3- β -BHC 4- δ -BHC 5-OP'-DDT 6-PP'-DDD
7-PP'-DDE 8-PP'-DDT

图1 石油醚(A)、对照品(B)和供试品(C)色谱图
Fig. 1 Chromatogram of petroleum ether (A), reference solution (B), and test sample (C)

3.2 线性关系考察

精密吸取 6.4 ng/mL 的混合对照品溶液 0.5、1、2、3、4、5 μ L, 注入气相色谱仪, 得各色谱峰峰面积, 以对照品进样量为横坐标(X), 峰面积信号值为纵坐标(Y), 经线性回归, 各成分的回归方程和 r 值, 见表 1。结果表明各成分在 0.003 2~0.032 ng 内呈良好的线性关系。

表 1 线性关系

Table 1 Linear relationship

成分	回归方程	<i>r</i> 值	检测限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
α -BHC	$Y=2\times 10^8 X-58.709$	0.999 7	0.006 4
γ -BHC	$Y=2\times 10^8 X-6.061 8$	0.999 7	0.016 0
β -BHC	$Y=2\times 10^8 X-26.721$	0.999 6	0.018 0
δ -BHC	$Y=2\times 10^7 X+4.245 1$	0.999 3	0.021 0
PP'-DDE	$Y=3\times 10^8 X+27.678$	0.999 5	0.005 3
OP'-DDT	$Y=3\times 10^7 X+8.491 5$	0.999 6	0.007 1
PP'-DDD	$Y=1\times 10^8 X+7.670 9$	0.999 2	0.016 0
PP'-DDT	$Y=1\times 10^7 X+0.451 8$	0.998 8	0.011 0

3.3 稳定性试验

取同一份供试品,按照“2.3”项的方法进行供试品的制备,分别于 0、12、24、48 h 进行测定,测定结果表明 β -BHC RSD 值为 2.33% (其中 α -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、PP'-DDE、OP'-DDT、PP'-DDD、PP'-DDT 未检出),结果表明,样品在 48 h 内稳定。

3.4 精密度试验

取同一混合对照品溶液,按“2.1”项色谱条件,连续进样 6 次,计算各成分峰面积的 RSD 值均小于 2.0%。表明该方法精密度符合要求。

3.5 重复性试验

取金线莲样品 6 份,按照拟定的方法进行供试品的制备和检测,测定结果 β -BHC 的 RSD 值为 2.12% (其中 α -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、PP'-DDE、OP'-DDT、PP'-DDD、PP'-DDT 未检出)。表明该方法重复性良好。

3.6 加样回收率试验

取已测定的金线莲样品 6 份,精密称定,再精密加入一定量的各成分对照品,照前述方法制备供试液,测定并计算回收率,结果表明, α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、PP'-DDE、OP'-DDT、PP'-DDD、PP'-DDT 回收率分别为 96.5%、97.3%、97.6%、96.4%、95.4%、96.3%、98.9%、97.8%; RSD 值分别为 1.78%、2.27%、2.07%、1.58%、1.00%、1.43%、1.88%、2.98%。结果表明在添加质量浓度范围内各成分的加样回收率及 RSD 均符合规定。

3.7 样品测定

按前述方法制备供试品溶液,测定,按照外标法(峰面积)计算样品中检测成分的量,测定结果见表 2。

表 2 6 批金线莲样品测定结果

Table 2 Determination of six batches of *Anoetochili Roxburghii Gemma Terminalis*

批号	β -BHC/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
160101	0.90
160201	0.63
160301	0.71
160401	0.35
160501	0.64
160502	0.53

4 讨论

本方法采用 GC 法测定 BHC、滴滴涕的农药残留量,标准试样在 0.003 2~0.032 ng 内呈良好的线性关系, *r* 为 0.998 8~0.999 7,平均回收率 95.4%~98.9%, RSD 为 1.00%~2.98%。检出限为 0.005 3~0.021 0 $\mu\text{g}/\text{L}$,金线莲药材测定结果为 β -BHC 为 0.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (其中 α -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、PP'-DDE、OP'-DDT、PP'-DDD、PP'-DDT 未检出)。符合《中国药典》2015 年版药材农药残留标准:含总 BHC(α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC 之和)不得超过 0.2 mg/kg ;总滴滴涕(PP'-DDE、OP'-DDT、PP'-DDD、PP'-DDT 之和)不得超过 0.2 mg/kg ,以上实验结果表明,本方法准确性高、重现性好,结果可靠。可应用于金线莲药材中的 BHC 和滴滴涕农药残留的快速分析。

参考文献

- [1] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编 (下册) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1992.
- [2] 沈廷明, 刘知远, 吴仲玉, 等. ICP-MS 法测定金线莲中 5 种重金属元素 [J]. 中草药, 2016, 47(8): 1405-1408.
- [3] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [4] 李 飞, 柴彦兵, 张耀广, 等. 气相色谱检测牛乳中 BHC、滴滴涕残留方法研究 [J]. 食品平安安全导刊, 2015(3): 98-100.
- [5] 刘桂宁, 强 维, 钟闰桢, 等. 固相萃取/毛细管气相色谱法测定肉桂皮中六六六、滴滴涕农药残留量 [J]. 分析测试学报, 2014, 33(1): 103-107.
- [6] 张 舸. 大米中六六六、滴滴涕农药残留量的测定 [J]. 中小企业管理与科技, 2013(19): 316.