

气相色谱法测定金银花中有机氯杀虫剂残留量

向增旭¹, 赵维佳², 高山林^{1,①}

(1. 中国药科大学中药学院遗传育种研究室, 江苏 南京 210038; 2. 江苏省质量监督检验中心, 江苏 南京 210029)

Determination of the organochlorine insecticide residues in *Lonicera japonica* Thunb. by gas chromatography
XIANG Zeng-xu¹, ZHAO Wei-jia², GAO Shan-lin^{1,①} (1. Department of Genetic and Breeding, Traditional Chinese Medicine College, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China; 2. Jiangsu Quality Supervision Bureau, Nanjing 210029, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2005, 14(2): 62-63

Abstract: Using gas chromatography (GC), the organochlorine insecticide residues were determined in *Lonicera japonica* Thunb. flowers. The results showed that the amount of organochlorine insecticide in *L. japonica* flowers collected from Fengqiu in He'nan Province, Pingyi in Shandong Province was less than $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The average recoveries added in samples were 93.54% - 98.85%, $RSD \leq 6.8\%$. It shows that the amount of organochlorine insecticide in *L. japonica* flowers accords with the demands of traditional Chinese medicine production.

关键词: 金银花; 有机氯杀虫剂; 残留量

Key words: *Lonicera japonica* Thunb.; organochlorine insecticide; residual quantity

中图分类号: S481+.8 文献标识码: A 文章编号: 1004-0978(2005)02-0062-02

山东平邑和河南封丘是中国金银花 (*Lonicera japonica* Thunb.) 的道地产区, 也是主要产区, 生产的金银花不但供给中国内地市场的需要, 而且出口到海外。有机氯杀虫剂残留量是中药材出口检测的重要指标之一, 有机氯杀虫剂在中国虽然已经禁用, 但由于其高度的稳定性, 即使在种植期间不使用该种农药, 也可能由于土地中尚有残留而造成对药材的污染^[1]。金银花属于多年生植物, 因此有必要对其药材中的有机氯杀虫剂残留量进行检测。

1 材料和方法

1.1 材料

GC-3800 气相色谱仪 (Varian3800, 美国), R-205 旋转蒸发仪 (Buchi, 瑞士), KQ-250DB 超声波仪 (昆山市超声仪器有限公司), 石油醚为分析纯。

有机氯杀虫剂标准品为: α -六六六 (α -BHC)、 β -六六六 (β -BHC)、 γ -六六六 (γ -BHC)、 δ -六六六 (δ -BHC)、Op'-滴滴滴 (Op'-DDD)、pp'-滴滴滴 (pp'-DDD)、Op'-滴滴涕 (Op'-DDT)、pp'-滴滴涕 (pp'-DDT), 含量均大于或等于 99%, 来源于国家标准物质中心。

金银花 (*Lonicera japonica* Thunb.) 采自河南封丘和山东平邑的 10 个样地。由向增旭鉴定, 测定部位为当年采集的经过晾晒的花蕾。

1.2 色谱条件

气化室温度 260℃; 检测室温度 280℃; 柱温为程序升温: 100℃ (3 min), 然后以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 180℃; 载气为高纯氮气, 流速为 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 尾吹气 $28 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3 测定方法

1.3.1 标准溶液配制 准确称取一定量的各标准品, 溶解于石油醚中, 作为标准溶液的储备液。储备液中 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、Op'-滴滴滴、pp'-滴滴滴、Op'-滴滴涕、pp'-滴滴涕的浓度分别为 1.025 、 1.018 、 1.015 、 1.020 、 1.005 、 1.008 、 1.010 和 $1.011 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。然后, 用石油醚分别稀释 2 倍、5 倍、10 倍、50 倍和 100 倍配制成 5 种不同浓度的标准溶液。

1.3.2 有机氯杀虫剂标准曲线绘制 对标准品进行气相色谱分析。以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 得到峰面积 y 与有机氯杀虫剂浓度 x ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 的线性方程。 α -BHC: $y = 7.9566 \times 10^4 x + 5.5552 \times 10^1$, $r = 0.9997$; β -BHC: $y = 2.9393 \times 10^4 x + 1.3298 \times 10^2$, $r = 0.9992$; γ -BHC: $y = 7.4571 \times 10^4 x + 1.7034 \times 10^2$, $r = 0.9997$; δ -BHC: $y = 7.5310 \times 10^4 x + 2.6189 \times 10^2$, $r = 0.9991$; Op'-DDD: $y = 1.1822 \times 10^6 x + 1.2774 \times 10^4$, $r = 0.9977$; pp'-DDD: $y = 7.0617 \times 10^5 x + 5.0507 \times 10^3$, $r = 0.9990$; Op'-DDT: $y = 7.0206 \times 10^5 x + 3.8123 \times 10^3$, $r = 0.9993$; pp'-DDT: $y = 6.9908 \times 10^5 x + 1.1851 \times 10^3$, $r = 0.9997$ 。

1.3.3 样品中有机氯杀虫剂残留量测定 将金银花粉碎, 称取 10 g 于锥形瓶中, 加入 50 mL 石油醚, 放入匀浆机中匀浆 3 min, 超声波提取 30 min, 过滤到圆底烧瓶中, 用 15 mL 石油醚多次冲洗滤渣, 合并滤液。

收稿日期: 2004-09-10

作者简介: 向增旭 (1972-), 男, 甘肃张掖人, 博士研究生, 主要从事中药材生物技术、遗传育种和中药材 GAP 研究。

① 通讯作者

将滤液旋转蒸发至近干,定容至5 mL,加0.5 mL浓硫酸,静置过夜,取1 μL 进样测定。

根据公式计算金银花样品中有机氯杀虫剂残留量 $V = (V_1 \times 5) / M$,其中 V_1 为样品溶液中有有机氯杀虫剂测定值,由气相色谱峰面积根据相应的标准曲线求得; M 为样品取样量。

1.3.4 回收率试验 采用样品分离和分析方法,在金银花样品中分别添加3个浓度水平的杀虫剂标准溶液进行回收率试验,3个浓度分别为各标准品溶液的标准储备液及10倍和100倍稀释液,每一浓度重复测定5次,计算平均回收率和相对标准偏差(见表1)。回收率为93.54%~98.85%,相对标准偏差为2.8%~6.8%,说明前处理方法准确性和重复性较好。

表1 金银花中有机氯杀虫剂的平均回收率和相对标准偏差
Table 1 Average recovery and RSD of organochlorine insecticide in *Lonicera japonica* Thunb. flowers by gas-chromatography

BHC	平均回收率/% Average recovery	相对标准偏差/% RSD	DDD and DDT	平均回收率/% Average recovery	相对标准偏差/% RSD
α -BHC	93.54	4.2	Op'-DDD	97.46	6.1
β -BHC	95.28	2.8	pp'-DDD	98.85	5.6
γ -BHC	94.67	3.7	Op'-DDT	96.64	4.7
δ -BHC	95.29	5.9	pp'-DDT	95.13	6.8

2 结果和分析

采自河南开封和山东平邑两地10个不同地点的金银花中六六六和滴滴涕的残留量见表2。

表2 金银花中有机氯杀虫剂残留量
Table 2 The organochlorine insecticide residual quantity in *Lonicera japonica* Thunb. flowers

地点 ¹⁾ Location ¹⁾	BHC 残留量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ BHC residual quantity	DDT 残留量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ DDT residual quantity
1	0.009 5	0.012 4
2	0.007 8	0.007 6
3	0.006 4	0.006 1
4	0.004 7	0.010 4
5	0.004 9	0.005 9
6	0.005 2	0.008 1
7	0.003 0	0.004 6
8	0.002 8	0.005 4
9	0.009 2	0.006 7
10	0.004 5	0.008 3

¹⁾1: 河南杨许寨 Yangxuzhai, Fengqiu of He'nan; 2: 河南城关镇 Chengguan, Fengqiu of He'nan; 3: 河南司庄 Sizhuang, Fengqiu of He'nan; 4: 河南陈桥镇 Chenqiao, Fengqiu of He'nan; 5: 河南李庄 Lizhuang, Fengqiu of He'nan; 6: 山东流峪乡 Liuyu, Pingyi of Shandong; 7: 山东郑城镇 Zhengcheng, Pingyi of Shandong; 8: 山东羊城 Yangcheng, Pingyi of Shandong; 9: 山东资邱乡 Ziqiu, Pingyi of Shandong; 10: 山东铜石镇 Tongshi, Pingyi of Shandong.

中华人民共和国对外贸易经济合作部颁布的《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》(WM2—2001)中^[2],六六六和滴滴涕的限量为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。表1分析结果表明,虽然有10个金银花样品中均残留有一定量的六六六和滴滴涕,但含量均小于该标准所制定的限量。

3 讨论

中国是中医药的发源地,但中药材、中成药的出口额只占国际市场的1%左右^[3]。出口受阻的主要原因之一就是农药残留和重金属含量超标^[4]。为保证用药安全和增加中药出口创汇,有必要对中药材栽培加以控制。

笔者在山东、河南调查时发现金银花多以家庭为单位小块种植,与果园、菜地和大田作物相邻或在果园菜地边零星栽培。金银花在生长期病虫害危害小,较少使用农药,但在给大田作物、果园和菜地喷施农药时不可避免的使金银花受到污染。因此要避免中药材与果树和蔬菜或农作物间种、套种,以免农药的污染。

目前防治病虫害的主要措施是喷施农药,这种方法不仅危害人畜,而且污染环境。现在利用分子生物学技术已成功的使多种农作物获得了抗虫抗病性,如果把这一技术应用到中药材育种上,可能会取得更好效果。

中药材中的有机氯农药残留主要来源于土壤,大面积栽培中药材前应先检测土壤中的农药残留量,尽量选择农药残留量低的土壤栽培中药材。

本实验结果说明,河南和山东10个样点金银花有机氯杀虫剂残留量没有超过《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》的限量要求,达到出口要求。但10个样点金银花都含有一定量的六六六和滴滴涕,金银花作为中药材,在栽培方面仍需加强管理。

参考文献:

- [1] 张 炜,张汉明,郭美丽,等. 几种中成药中有机氯类农药的残留分析[J]. 第二军医大学学报, 1999, 20(4): 267-268.
- [2] WM2—2001, 药用植物及制剂进出口绿色行业标准[S].
- [3] 张俊清,刘明生,邢福桑,等. 近年来中药材农药残留的研究概况[J]. 中国药学杂志, 2003, 38(1): 7-9.
- [4] 薛 健,杨世林,陈建明,等. 中国中药材农药污染现状与对策[J]. 中国中药杂志, 2001, 26(9): 637-640.

(责任编辑:张垂胜)