

# GC-ECD 法测定中药配方颗粒中 20 种有机氯农药残留量\*

白桂昌, 吕轶峰\*\*, 罗 轶\*\*, 何颂华

(广西壮族自治区食品药品检验所, 广西南宁 530021)

**摘要:** 本研究在于建立 10 种中药配方颗粒中 20 种有机氯农药: 六六六( $\alpha$ -BHC、 $\beta$ -BHC、 $\gamma$ -BHC 和  $\delta$ -BHC 4 种异构体), 滴滴涕(pp'-DDE、pp'-DDD、pp'-DDT 和 op'-DDT 4 种同系物), 五氯硝基苯, 艾试剂, 七氯, 环氧七氯, 异狄氏剂, 狄氏剂, 六氯苯, 五氯苯胺, 五氯甲基苯硫醚, 顺氯丹, 反氯丹和氧氯丹残留量的 GC-ECD 测定方法。将配方颗粒样品经乙酸乙酯超声提取, 再经 Florisil 固相萃取小柱及硫酸磺化净化, 采用 DB-5 气相毛细管色谱柱(柱长 60 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25  $\mu$ m)检测。所使用的方法为程序升温, ECD 检测器检测, 内标法定量, 进样口温度 250 $^{\circ}$ C, 检测器温度 300 $^{\circ}$ C, 载气为高纯氮气(99.999%), 流速为 1.0 mL $\cdot$ min $^{-1}$ , 脉冲不分流进样, 进样量为 1  $\mu$ L。结果表明: 20 种农药成分在 2~100  $\mu$ g/L 时有良好的线性关系。20 种农药成分加标回收率范围为 71.37%~118.06%, 相对标准偏差(RSD)为 1.19%~7.88%。该方法简便、准确, 可应用于中药配方颗粒中 20 种有机氯农药留量的同时检测。

**关键词:** 中药配方颗粒 有机氯农药 GC-ECD Florisil 固相萃取 硫酸

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2019)05-0532-07



微信扫一扫, 与作者在线交流(OSID)

## 0 引言

中药配方颗粒是利用现代生产技术, 以中药饮片为原料, 按照一定的生产工艺与适宜的辅料或药材细粉制成的供临床调配处方用的颗粒状制剂<sup>[1]</sup>。中药配方颗粒在传统中药饮片疗效确切、副作用小的优势基础上, 增加了免煎煮、操作方便、安全卫生等优势, 是一项祖国传统医学与现代制药工艺紧密结合的药品

产业, 是对传统中药饮片的重大改革, 已经发展到美国、澳大利亚、韩国、日本等多个国家, 具有相当的影响力<sup>[2-3]</sup>。

有机氯类农药作为高效广谱的杀虫剂, 曾被世界各国广泛使用, 在我国虽已禁用 20 余年, 但由于其挥发性低、化学性质稳定、不易分解, 至今土壤<sup>[4]</sup>、水体<sup>[5]</sup>、中成药<sup>[6]</sup>、中药材<sup>[7-11]</sup>中仍有检出。目前有关农药残留报道多见于中成药<sup>[6]</sup>、中药材<sup>[7-11]</sup>, 鲜见对中药配方颗粒中有机氯类农药测定的报道。《中国药

\* 广西特聘专家专项经费项目和广西壮瑶民族药中外源性有害残留物检测技术研究平台(广西壮族自治区食品药品监督管理局 2016 年直属单科科研项目补充立项项目, 桂食药监科评函[2016]44 号)资助。

### 【作者简介】

白桂昌(1979—), 主管药师, 主要从事中药质量与安全研究, E-mail: 353246271@qq.com。

### 【\*\*通信作者】

吕轶峰(1982—), 主管药师, 主要从事中药质量与安全研究, E-mail: 94229942@qq.com; 罗 轶(1972—), 主任药师, 主要从事中药质量与安全研究, E-mail: luoyi20010211@163.com。

### 【引用本文】

DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.20191024.002

白桂昌, 吕轶峰, 罗轶, 等. GC-ECD 法测定中药配方颗粒中 20 种有机氯农药残留量[J]. 广西科学, 2019, 26(5): 532-538.

BAI G C, LV Y F, LUO Y, et al. Determination of 20 kinds of organochlorine pesticide residues in Chinese dispensing granules by GC-ECD [J]. Guangxi Sciences, 2019, 26(5): 532-538.

典》2015 版收录了有机氯类的气相色谱测定方法<sup>[12]</sup>, 该方法第一法采用硫酸磺化净化, 但只局限于六六六、滴滴涕、五氯硝基苯等较少种类的有机氯农药; 第二法采用凝胶渗透色谱及 Florisil 固相萃取小柱净化, 但需要比较复杂的实验操作并消耗大量的溶剂。《中国药典》2015 版同时收录农药残留量的 GC-MS/MS 及 LC-MS/MS 测定方法, 但该方法定量需要使用难以获得的空白基质<sup>[12]</sup>, 因此有关有机氯类的测定方式仍待改进。本文根据各类农药的化学结构及物理性质, 采用 Florisil 固相萃取小柱及硫酸磺化净化, 内标法定量, 气相色谱法测定中药配方颗粒中 20 种有机氯农药残留量, 并将其应用于实际样品的检测中。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

#### 1.1.1 仪 器

安捷伦 7890A 气相色谱仪, AE200 分析天平, KQ-300DA 型数控超声波清洗器(昆山市超声波仪器有限公司), 半自动固相萃取装置(Dikma 公司), LABOROTA4003 旋转蒸发仪(德国 Heidolph), Florisil 固相萃取小柱(5 000 mg/25 mL, 购自 waters 公司)。

#### 1.1.2 试 剂

乙酸乙酯、异辛烷、乙醚、正己烷均为农残级(Fisher), 无水硫酸钠(600℃烘 4 h 后使用)、硫酸均为优级(国药集团化学试剂有限公司)。

#### 1.1.3 农 药 对 照 品 和 内 标

艾氏剂、狄氏剂、五氯硝基苯、六氯苯、七氯、氧氯丹、六六六( $\alpha$ -BHC、 $\beta$ -BHC、 $\gamma$ -BHC 和  $\delta$ -BHC 4 种异构体)、异狄氏剂及内标 2,4,5,6-四氯间二甲苯均购自 Dr Ehrenstorfer GMBH, 标示纯度均>98%; 滴滴涕(pp'-DDE、pp'-DDD、pp'-DDT 和 op'-DDT 4 种同系物)、环氧七氯、五氯苯胺、甲基五氯苯硫醚均购自 SIGMA-ALDRICH, 标示纯度均>98%; 顺氯丹、反氯丹均购自 AccuStandard, 标示纯度均>98%。

#### 1.1.4 样 品

桑寄生、白花蛇舌草、败酱草、党参、麻黄、茯神、陈皮、辛夷、蜜款冬花、炒白术等 10 个品种配方颗粒, 每个品种 3 批, 共 30 批次, 均为市售。

### 1.2 方 法

#### 1.2.1 色 谱 条 件

DB-5 气相毛细管色谱柱(柱长 60 m, 内径 0.25

mm, 膜厚 0.25  $\mu$ m), 程序升温(初始温度 100℃, 保持 2 min, 以 15℃/min 升温至 160℃; 再以 5℃/min 升温至 270℃, 保持 2 min; 然后以 10℃/min 升温至 300℃, 保持 8 min), ECD 检测器检测, 进样口温度 250℃, 检测器温度 300℃, 载气为高纯氮气(99.999%), 流速为 1.0 mL/min, 进样量为 1  $\mu$ L, 进样方式脉冲不分流进样。

#### 1.2.2 内 标 溶 液 和 对 照 品 溶 液 的 制 备

##### (1) 内 标 溶 液 的 制 备

精密称取 2,4,5,6-四氯间二甲苯 10 mg, 置 25 mL 量瓶中加入异辛烷溶解并稀释至刻度, 摇匀; 精密吸取 1.00 mL, 置 100 mL 量瓶中, 加异辛烷溶解并稀释至刻度, 摇匀; 再精密吸取 5.00 mL, 置 50 mL 量瓶中, 加异辛烷溶解并稀释至刻度, 摇匀, 即得(浓度为 0.4  $\mu$ g/mL)。

##### (2) 对 照 品 溶 液

对照品储备液的制备: 分别精密称取上述 20 种对照品适量, 分别加异辛烷制成每毫升含 5  $\mu$ g 对照品的溶液, 即得。

标准曲线测定用系列混合对照品溶液的制备: 精密量取上述对照品储备液适量, 加异辛烷制成终浓度约为 2  $\mu$ g/L、5  $\mu$ g/L、10  $\mu$ g/L、25  $\mu$ g/L、50  $\mu$ g/L、75  $\mu$ g/L、100  $\mu$ g/L 的混合溶液, 即得(各对照品浓度一致)。

#### 1.2.3 供 试 品 溶 液 的 制 备

##### (1) 提 取 液 的 制 备

精密称取约 10 g 样品粉末, 置于烧瓶中, 加入约 4 g 无水硫酸钠, 再加入乙酸乙酯约 60 mL, 低温超声提取 30 min, 待固体物沉降后, 取上清液过滤至 250 mL 平底烧瓶。重复提取两次, 每次用 60 mL 乙酸乙酯, 滤液合并至 250 mL 平底烧瓶, 35℃水浴中真空回收乙酸乙酯至近干, 残渣加正己烷适量溶解, 浓缩至约 1 mL, 待净化。

##### (2) 固 相 萃 取 (SPE) 净 化

取弗罗里硅土固相萃取小柱, 先加无水硫酸钠 2 g, 再用正己烷 15 mL 预洗 SPE 柱, 将上述提取液转移至固相萃取柱顶端, 用 15% 乙醚—正己烷 40 mL 洗柱, 收集流出液。在室温和氮气流保护下, 将流出液浓缩至近干, 残渣用异辛烷溶解并定容至 5 mL, 再精密吸取 1.00 mL, 精密加入内标溶液 100  $\mu$ L, 混匀, 作为供试品溶液 I (用于检测狄氏剂、异狄氏剂、五氯苯胺)。

### (3) 磺化净化

精密吸取固相萃取 (SPE) 净化所得样品溶液提取液 1.00 mL, 置 10 mL 玻璃离心管中, 精密加入内标溶液 100  $\mu$ L, 混匀, 再加入 0.5 mL 浓硫酸, 涡流混合器振摇 1 min, 使二层溶液完全混合, 离心 5 min (3 000 r/min), 吸取上清液至另一 10 mL 玻璃离心管中, 加水 2 mL 洗涤, 取上清液作为供试品溶液 II (用于检测其余 17 种农药)。

#### 1.2.4 农药残留量的测定

精密吸取上述 1.2.3 节供试品溶液 I (测定狄氏剂、异狄氏剂、五氯苯胺的残留量)、供试品溶液 II (测定其余 17 种农药的残留量) 各 1  $\mu$ L 进样, 测定, 按内标标准曲线法计算供试品中农药残留量。

### 1.3 方法验证

#### 1.3.1 标准曲线

分别精密吸取 1.2.2 节的标准曲线测定用混合对照品溶液各 1 mL, 分别精密加入内标溶液 100  $\mu$ L, 混匀, 取混匀后的溶液 1  $\mu$ L, 注入气相色谱仪, 按前述色谱条件测定各成分峰面积。以各农药对照品浓度 ( $\mu$ g/L) 为横坐标 (X), 对照品峰面积与内标峰面积的比值为纵坐标 (Y), 绘制标准曲线。

#### 1.3.2 精密度试验

取浓度约 10  $\mu$ g/mL 的混合对照品液, 连续进样 6 次, 测定各农药组分的峰面积, 结果各农药组分 RSD 均小于 3% ( $n=6$ ), 表明仪器精密度良好。

#### 1.3.3 重复性试验

取炒白术配方颗粒样品 (J 企业生产, 批号 A130020), 粉碎成细粉, 取约 10 g (6 份), 精密称定, 按供试品溶液制备方法制样, 进样测定, 结果各农药组分均未检出。

#### 1.3.4 回收率试验

取炒白术配方颗粒样品 (J 企业生产, 批号 A130020, 20 种有机氯农药均未检出), 粉碎成细粉, 取约 10 g (6 份), 精密称定, 分别精密加入浓度为 100  $\mu$ g/L 的混合对照品液 1.00 mL, 按供试品溶液制备方法, 从加入约 4 g 无水硫酸钠开始, 同法制成加样回收试验样品溶液, 进样, 测定, 计算回收率。

#### 1.3.5 稳定性试验

取 1.3.4 节回收率试验项下的供试品溶液, 分别于 0 h、4 h、8 h、16 h、20 h、24 h 进样, 记录各农药组分的峰面积, 计算 RSD, 结果各农药组分 RSD 均小于 5% ( $n=6$ ), 表明供试品溶液稳定性符合试验要求。

#### 1.3.6 检测限

本实验中, 供试品溶液中供试品含量为 2 g/L, 以标准曲线最低点 (2  $\mu$ g/L 混合对照品溶液加内标溶液配制) 计算, 20 种农药的检测限均为 0.001 mg/kg。

#### 1.3.7 空白试验

不加样品, 按供试品溶液的制备方法, 从加入约 4 g 无水硫酸钠开始, 同法制成提取空白溶液, 进样, 测定。结果空白样品无干扰。

## 2 结果与分析

### 2.1 线性范围

20 种有机氯农药混合对照品图谱如图 1 所示。以对照品浓度 ( $\mu$ g/L) 为横坐标 (X), 对照品峰面积与内标峰面积的比值  $f$  为纵坐标 (Y), 绘制标准曲线, 结果各农药组分相关系数为 0.992 8~0.999 9, 线性范围为 2~100  $\mu$ g/L, 表明线性关系良好 (表 1)。

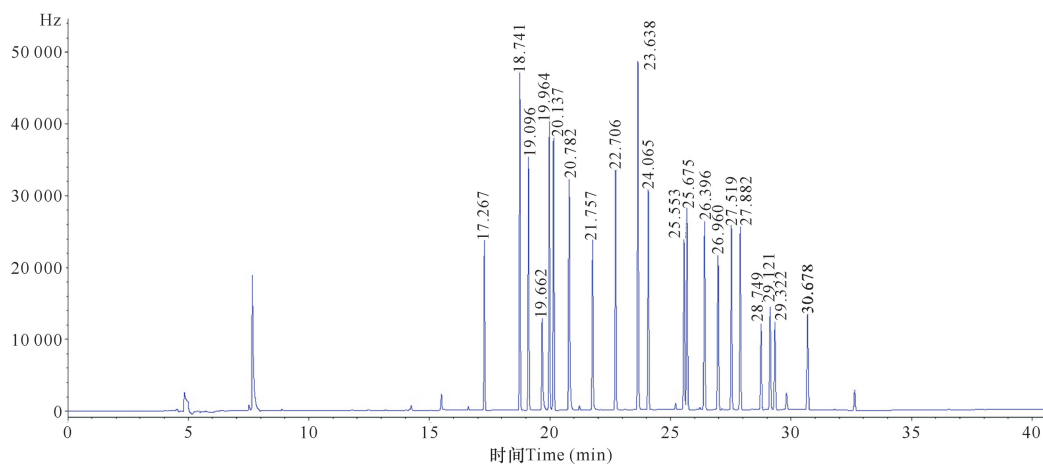


图 1 20 种农药混合对照品 GC 色谱

Fig. 1 GC chromatograms of 20 pesticides mixed reference substance

表 1 20 种有机氯农药线性方程

Table 1 The linear regression equations of 20 organochlorine pesticides

| 编号<br>No. | 保留时间<br>Retention<br>time, $t_R$ (min) | 农药组分<br>Pesticide   | 线性方程<br>Equation of linear regression | 相关系数<br>Correlation<br>coefficient |
|-----------|--|---|---------------------------------------|------------------------------------|
| 1         | 17.267                                 | 2,4,5,6-四氯间二甲苯(内标)<br>2,4,5,6-tetrachloro-m-xylene, internal standard | /                                     | /                                  |
| 2         | 18.741                                 | $\alpha$ -六六六( $\alpha$ -BHC)   | $Y=0.04164X-0.02648$                  | 0.999 8                            |
| 3         | 19.096                                 | 六氯苯 Hexachlorobenzene   | $Y=0.03075X+0.02848$                  | 0.999 9                            |
| 4         | 19.662                                 | $\beta$ -六六六( $\beta$ -BHC)   | $Y=0.01286X+0.02680$                  | 0.999 6                            |
| 5         | 19.964                                 | $\gamma$ -六六六( $\gamma$ -BHC)   | $Y=0.03623X-0.00132$                  | 0.999 9                            |
| 6         | 20.137                                 | 五氯硝基苯 Quintozene  | $Y=0.02913X+0.02913$                  | 0.999 7                            |
| 7         | 20.782                                 | $\delta$ -六六六( $\delta$ -BHC)   | $Y=0.03060X-0.01974$                  | 0.999 8                            |
| 8         | 21.757                                 | 五氯苯胺 Pentachloraniline  | $Y=0.02213X+0.03517$                  | 0.999 7                            |
| 9         | 22.706                                 | 七氯 Heptachlor   | $Y=0.02943X+0.01086$                  | 0.999 8                            |
| 10        | 23.638                                 | 甲基五氯苯硫醚 Methyl-pentachlorophe-nyl sulfide                             | $Y=0.04032X+0.03673$                  | 0.999 8                            |
| 11        | 24.065                                 | 艾氏剂 Aldrin  | $Y=0.03004X+0.00890$                  | 0.999 8                            |
| 12        | 25.553                                 | 氧化氯丹 Chlordane-oxy  | $Y=0.02420X+0.02206$                  | 0.999 8                            |
| 13        | 25.675                                 | 环氧七氯 Heptachlor epoxide   | $Y=0.02420X+0.02207$                  | 0.999 6                            |
| 14        | 26.396                                 | 反-氯丹( $g$ -氯丹)Chlordane-trans   | $Y=0.02724X+0.02208$                  | 0.999 8                            |
| 15        | 26.96                                  | 顺-氯丹( $a$ -氯丹)Chlordane-cis   | $Y=0.02457X+0.01577$                  | 0.999 7                            |
| 16        | 27.519                                 | $\rho \cdot \rho'$ -DDE   | $Y=0.02457X+0.01578$                  | 0.999 7                            |
| 17        | 27.882                                 | 狄氏剂 Dieldrin  | $Y=0.02247X+0.02626$                  | 0.999 6                            |
| 18        | 28.749                                 | 异狄氏剂 Endrin   | $Y=0.02418X+0.00966$                  | 0.999 8                            |
| 19        | 29.121                                 | $\rho \cdot \rho'$ -DDD   | $Y=0.01613X+0.00470$                  | 0.999 7                            |
| 20        | 29.322                                 | $o \cdot \rho'$ -DDT  | $Y=0.01590X-0.02939$                  | 0.992 8                            |
| 21        | 30.678                                 | $\rho \cdot \rho'$ -DDT   | $Y=0.01528X-0.00080$                  | 0.999 5                            |

## 2.2 回收率试验

分别吸取 1.3.4 项下的供试品溶液,注入气相色谱仪测定,计算回收率。结果除狄氏剂、异狄氏剂、五氯苯胺硫酸磺化净化回收率偏低外,平均回收率为 71.37%~118.06%,相对标准偏差(RSD)为 1.19%~7.88%,表明本方法准确度良好(表 2)。

表 2 20 种有机氯农药的平均回收率

Table 2 The average recovery rate of 20 organochlorine pesticides

| 编号<br>No. | 农药组分<br>Pesticide   | 固相萃取净化<br>SPE purification  |         | 固相萃取+硫酸磺化净化<br>SPE+Sulfonation of sulphuric acid purification |         |
|-----------|---|-----------------------------|---------|---|---------|
|           |   | 回收率<br>Rate of recovery (%) | RSD (%) | 回收率<br>Rate of recovery (%)                                   | RSD (%) |
| 1         | 2,4,5,6-四氯间二甲苯(内标)<br>2,4,5,6-tetrachloro-m-xylene, internal standard | /                           | /       | /   | /       |
| 2         | $\alpha$ -六六六( $\alpha$ -BHC)   | 95.87                       | 1.9     | 81.4  | 1.63    |
| 3         | 六氯苯 Hexachlorobenzene   | 96.63                       | 2.99    | 99.39   | 1.7     |
| 4         | $\beta$ -六六六( $\beta$ -BHC)   | 92.53                       | 1.4     | 73.46   | 1.52    |
| 5         | $\gamma$ -六六六( $\gamma$ -BHC)   | 96.28                       | 1.37    | 84.66   | 1.28    |
| 6         | 五氯硝基苯 Quintozene  | 91.86                       | 1.82    | 118.06  | 2.36    |
| 7         | $\delta$ -六六六( $\delta$ -BHC)   | 108.61                      | 3.87    | 100.16  | 3.02    |
| 8         | 五氯苯胺 Pentachloraniline  | 102.63                      | 7.88    | 3.19  | 5.03    |
| 9         | 七氯 Heptachlor   | 75.33                       | 2.46    | 74.38   | 1.88    |
| 10        | 甲基五氯苯硫醚 Methyl-pentachlorophe-nyl sulfide                             | 86.42                       | 1.19    | 115.44  | 2.64    |

## 2.3 样品测定结果

如图 2~3 所示,炒白术配方颗粒固相萃取(SPE)净化供试品溶液 I 和磺化净化供试品溶液 II 均未检出 20 种有机氯农药组分。其他样品如桑寄生、白花蛇舌草、败酱草、党参、麻黄、茯神、陈皮、辛夷、蜜款冬花等也未检出 20 种有机氯农药组分。

续表 2

Continued table 2

| 编号<br>No. | 农药组分<br>Pesticide         | 固相萃取净化<br>SPE purification  |         | 固相萃取+硫酸磺化净化<br>SPE+Sulfonation of sulphuric acid purification |         |
|-----------|---------------------------|-----------------------------|---------|---|---------|
|           |                           | 回收率<br>Rate of recovery (%) | RSD (%) | 回收率<br>Rate of recovery (%)                                   | RSD (%) |
| 11        | 艾氏剂 Aldrin                | 83.57                       | 1.95    | 73.92   | 2.14    |
| 12        | 氧化氯丹 Chlordane-oxy        | 107.45                      | 6.61    | 85.18   | 1.8     |
| 13        | 环氧七氯 Heptachlor epoxide   | 113.33                      | 2.74    | 72.01   | 3.96    |
| 14        | 反-氯丹(g-氯丹)Chlordane-trans | 74.33                       | 6.76    | 71.37   | 1.8     |
| 15        | 顺-氯丹(a-氯丹)Chlordane-cis   | 82.47                       | 1.39    | 79.06   | 4.13    |
| 16        | $\rho \cdot \rho'$ -DDE   | 72.13                       | 5.78    | 88.87   | 2.1     |
| 17        | 狄氏剂 Dieldrin              | 94.33                       | 7.98    | 5.66  | 4.45    |
| 18        | 异狄氏剂 Endrin               | 113.3                       | 1.91    | 0   | 0       |
| 19        | $\rho \cdot \rho'$ -DDD   | 107.71                      | 1.9     | 77.34   | 2.22    |
| 20        | $o \cdot \rho'$ -DDT      | 83.72                       | 7.74    | 73.63   | 3.59    |
| 21        | $\rho \cdot \rho'$ -DDT   | 97.41                       | 3.19    | 85.83   | 6.55    |

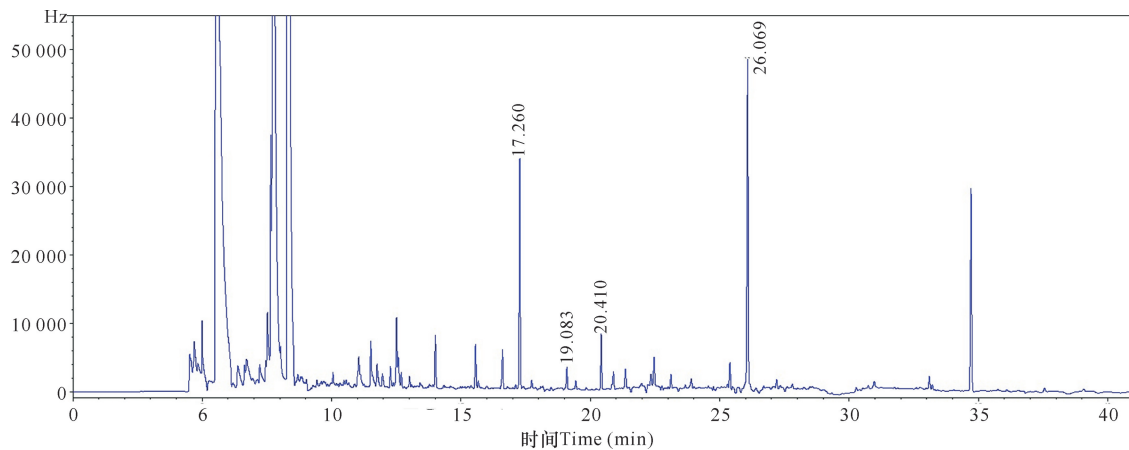


图 2 炒白术配方颗粒供试品溶液 I GC 色谱

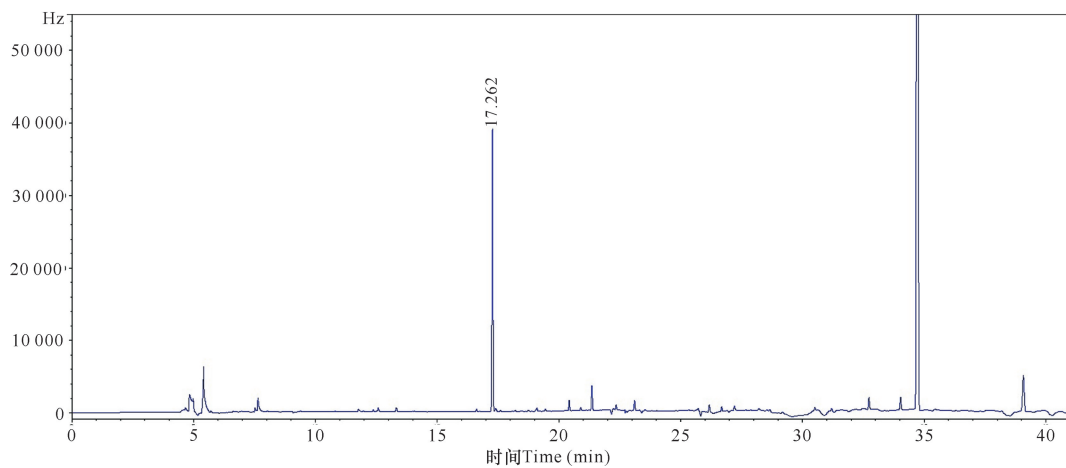
Fig. 2 GC chromatograms of stir fried *A trsclylodes* rhizome dispensing granules I

图 3 炒白术配方颗粒供试品溶液 II GC 色谱

Fig. 3 GC chromatograms of stir fried *A trsclylodes* rhizome dispensing granules II

### 3 讨论

#### 3.1 样品测定结果分析

实验测定 10 个品种、30 批次的中药配方颗粒, 结果均未检出有机氯农药残留, 这与文献报道中药饮片六六六、DDT 等有机氯农药残留总体检出率较高并不一致<sup>[7]</sup>。分析原因, 主要是中药配方颗粒的加工制作, 多是运用现代药物加工工艺对传统中药材的关键成分进行提取、分离以及浓缩, 干燥后将有效成分制成颗粒, 且常常经过加热煎煮等提取工艺, 有效除去了农药残留物。

#### 3.2 提取净化方法的选择

中药基质复杂, 如果同时测定多种农药, 需要选择适当的提取溶剂, 供试品溶液也必须经过适当方法净化, 否则难以获得准确的分析结果。针对中药配方颗粒中杂质干扰情况, 本实验参考文献<sup>[6]</sup>, 采用固相萃取供试品溶液(I)和硫酸磺化供试品溶液(II)分别进样测定样品不同有机氯农药组分, 并采用内标法准确定量, 方法简便, 具有良好的精密度和准确度, 能够满足有机氯农药残留分析的要求。同时, 本实验在文献<sup>[6]</sup>方法的基础上, 通过控制硫酸的加入量和磺化的时间, 采用纯化水洗涤去除部分杂质等实验操作, 实现艾氏剂、环氧七氯硫酸磺化净化回收率达 70% 以上, 满足残留分析的要求。

#### 3.3 检测限与空白

实验依据中国食品药品检定研究院中药民族药检定所 2015 年 4 月发布的“中药中有害物质痕量残留检测分析质量控制指导原则(试行)”, 参考并采用欧盟等地区常用的报告限(Report limit, RL)概念, 以标准曲线最低点(2  $\mu\text{g}/\text{L}$  混合对照品溶液加内标溶液配制)对应的 0.001 mg/kg 作为方法的检测限, 在检测限以上, 具有良好的准确度和精密度, 并符合相关检测灵敏度的要求<sup>[12]</sup>。实验中以标准曲线最低点(浓度为 2  $\mu\text{g}/\text{L}$  的混合对照品溶液加内标溶液配制)对照品峰面积与内标峰面积的比值  $f$  为判断依据, 低于比值  $f$  则判定空白样品无干扰, 这样能在保证检测的准确度和灵敏度的同时, 有效简化实验操作, 提高检测效率。

### 4 结论

本文根据有机氯农药的化学结构及物理性质, 采

用 Florisil 固相萃取小柱及硫酸磺化净化、内标法定量、气相色谱法测定中药配方颗粒中 20 种有机氯农药残留量, 该法简便快速、灵敏、准确, 可应用于中药配方颗粒中 20 种有机氯农药残留的同时检测。同时, 本次检测的 10 个品种、30 批次的样品, 均为广西市场上在售的中药配方颗粒, 测定结果对广西中药配方颗粒的有机氯农药残留污染情况具有一定的系统性和代表性, 所得到的结果对于中药的生产和流通监管具有相当的参考价值。

#### 参考文献

- [1] 崔景朝, 赵自明. 中药配方颗粒研究进展(I)—文献综合分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(3): 235-238.
- [2] 马良珠. 中药配方颗粒的研究进展[J]. 中国医药指南, 2013, 11(18): 81-82.
- [3] 周嘉琳. 中药配方颗粒进展回顾与展望[J]. 中国现代中药, 2016, 18(9): 1093-1096.
- [4] 邓力, 余铁松. 同位素稀释-高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定土壤和沉积物中 27 种有机氯农药[J]. 理化检验: 化学分册, 2015, 51(7): 907-913.
- [5] 谢文平, 朱新平, 郑光明, 等. 广东罗非鱼养殖区水体和鱼体中重金属、HCHs、DDTs 含量及风险评价[J]. 环境科学, 2014, 35(12): 4663-4670.
- [6] 隆颖, 戴慧贤, 廖弦, 等. 毛细管气相色谱测定中成药中 20 种有机氯农药的残留量[J]. 中成药, 2012, 34(2): 286-289.
- [7] 刘芳, 欧阳慧子, 柴士伟, 等. GC 法检测 72 种中药饮片有机氯农药残留量[J]. 中国药房, 2016, 27(36): 5147-5150.
- [8] 杨立新, 张永欣, 张启伟, 等. 毛细管气相色谱法测定中药材中 19 种有机氯类农药残留[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(4): 96-99.
- [9] 吕斐, 苏远科, 王志宏. 不同产地赤芍中重金属和有机氯类农药残留的色谱法分析研究[J]. 中国卫生产业, 2015, 12(13): 120-121.
- [10] 李妮娜, 王举涛. 气相色谱法对丹参中有机氯农药残留的分析研究[J]. 安徽医药, 2015, 19(4): 656-659.
- [11] 顾炎, 薛健, 金红宇, 等. GC-ECD 法分析金银花中有机氯和拟除虫菊酯类农药的残留状况[J]. 中成药, 2016, 38(6): 1325-1329.
- [12] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 四部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 216.

## Determination of 20 Kinds of Organochlorine Pesticide Residues in Chinese Dispensing Granules by GC-ECD

BAI Guichang, LV Yifeng, LUO Yi, HE Songhua

(Guangxi Institute for Food and Drug Control, Nanning, Guangxi, 530021, China)

**Abstract:** To establish a GC-ECD method to determine 20 kinds of organochlorine pesticide residues [benzene hexachloride ( $\alpha$ -BHC,  $\beta$ -BHC,  $\gamma$ -BHC,  $\delta$ -BHC), DDT ( $pp'$ -DDE,  $pp'$ -DDD,  $pp'$ -DDT,  $op'$ -DDT), PCNB, aldrin, heptachlor, heptachlor epoxide, endrin, dieldrin, hexachlorobenzene, pentachlorophenol aniline, methylpentachlorophenyl sulfide, cis-chlordane, trans-chlordane, oxy-chlordane] in Chinese dispensing granules. Chinese dispensing granules samples were ultrasonically extracted with ethyl acetate, and the extract was purified through Florisil solid phase extraction (SPE) cartridge, and then treated with sulfuric acid to remove the impurities. GC was performed on DB-5 gas capillary column (the column length 60 m, inner diameter 0.25 mm, thickness of film 0.25  $\mu$ m) with electron capture detector. The methods used were temperature programming and ECD detector detection. The internal standard method was used for quantitative analysis. The inlet temperature was 250°C and the detector temperature was 300°C. The carrier gas was high purity nitrogen at a flow rate of 1.0 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>. The pulse was not split injection, and the injection volume was 1  $\mu$ L. The results showed that there were good linear relationships between 20 pesticide components at 2~100  $\mu$ g/L. The spiked recovery rates of 20 pesticides were in the range of 71.37% to 118.06%, and the relative standard deviation (RSD) was 1.19% to 7.88%. The method is simple and accurate, and can be applied to the simultaneous detection of 20 organochlorine pesticide residues in Chinese dispensing granules.

**Key words:** Chinese dispensing granules, organochlorine pesticide residues, GC-ECD, Florisil solid phase extraction, sulfuric acid

责任编辑:米慧芝

(上接第 531 页 Continue from page 531)

## Analysis of 15 Elements in Compound Licorice Oral Solution by ICP-MS

LI Zhiming, DENG Ming, LU Rigang

(Guangxi Institute for Food and Drug Control, Nanning, Guangxi, 530021, China)

**Abstract:** An inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method was established to determine 15 elements (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Pb, Al, Fe) in compound licorice oral solution. The compound licorice oral solution sample was digested by microwave, the corresponding element was selected as an internal standard according to the mass of the element to be tested, and the collision mode (helium mode) was used for measurement. The result showed that the linear relationship of the detected 15 elements was good, and the correlation coefficients were all greater than 0.999. The detection limit of each element was between 0.08 ng  $\cdot$  mL<sup>-1</sup> and 38.00 ng  $\cdot$  mL<sup>-1</sup>, and the recovery rate was between 88.57% and 107.10% ( $n=6$ ). The method has the advantages of simple operation, high analysis speed, high sensitivity, wide linear range, and simultaneous determination of various elements, and is suitable for the determination of elements in the compound licorice oral solution.

**Key words:** compound licorice oral solution, ICP-MS, element, microwave digestion, heavy metal, limit

责任编辑:陆雁