

文章编号:1673-1689(2007)05-0057-04

人参制品中多种有机氯农药残留量测定

秦琴¹, 吴迪², 李新华¹, 宋文斌³, 孙玉岭³, 王玉萍³, 于灵³

(1. 沈阳农业大学 研究生部, 辽宁 沈阳 110161; 2. 大连万霖贸易有限公司 市场部, 辽宁 大连 116001; 3. 辽宁进出口检验检疫局, 技术中心, 辽宁 大连 116001)

摘要: 人参制品中有机氯农药残留测定, 用正己烷提取分离技术制备样品溶液, 经浓硫酸纯化, 采用气相色谱测定。14种有机氯农药在0.03 μg/L~0.5 mg/L范围内线性良好, 相关系数均大于0.9956。最低检测限为0.03 μg/kg; 添加回收率为60.09%~114.44%; 相对标准偏差(RSD) 3.77%~11.92%。

关键词: 人参制品; 有机氯农药; 残留量; 气相色谱

中图分类号: S 567.51

文献标识码: A

Determination of Organochlorine Pesticide Multi-Residues in Ginseng Products

QIN Qin¹, WU Di², LI Xin-hua¹, SONG Wen-bin³, SUN Yu-ling³,
WANG Yu-ping³, YU Ling³

(1. Graduate Student Departmen, Shenyang Agriculture University, Shenyang 110161, China; 2. Market Department, Dalian Wong-Line Trade Co., LTD, Dalian 116001, China; 3. Technology Centre, Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of the People's Republic of China, Dalian 116001, China)

Abstract: A gas chromatographic method was developed for the determination of organochlorine pesticide residues in Ginseng products. The Ginseng products were extracted with hexane and cleaned up with concentrated sulfuric acid. Linear correlation coefficients of the 14 organochlorine pesticides were higher than 0.9956 in the range of 0.03 μg/L to 0.5 mg/L. The limits of detection of the method (LOD) were 0.0003 mg/kg for these compounds. Average recoveries of these samples ranged from 60.09% to 114.44% and the relative standard deviations (RSD) were between 3.77% and 11.92%.

Key words: Ginseng products; organochlorine pesticide; residues; gas chromatograph

人参制品(人参浸膏, 人参口服液, 人参糖, 人参颗粒茶)因直接饮用, 其食用安全性已被消费者所关注。目前市场上流行的人参制品(包括进口产品)都存在有机氯农药残留问题。人参中农药残留测定方法已有不少^[1-3], 但对人参制品中多农药残留测定尚未见报道。特别是国外对其最高残留量已由0.2 mg/kg降低到0.01 mg/kg的情况下,

有必要建立灵敏、可靠、实用的以及低检出限检测方法。作者建立了人参制品中14种有机氯农药残留量的分析测定方法。

1 材料和方法

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 丙酮、正己烷均为色谱纯; 硫酸, 氯

收稿日期: 2006-09-05.

作者简介: 秦琴(1981-), 女, 辽宁大连人, 工学硕士. Email: qiqin0831@hotmail.com

化钠,无水硫酸钠均为分析纯;无水硫酸钠:650 °C 灼烧 4 h,降温到室温后在密闭容器内保存;标准农药(α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、o, p'-DDT、p, p'-DDT、p, p'-DDE、p, p'-DDD、五氯苯、六氯苯、四氯硝基苯、五氯硝基苯、三氯杀螨醇、三氯杀螨砜;纯度 $\geq 99\%$, SIGMA-ALDRICH 公司产品;标准储备液:准确地称取适量上述各标准物质,用正己烷分别配成 100 mg/L 标准储备液;标准工作液:根据需要,将标准储备液用正己烷定量稀释成一定浓度的混合标准工作液。

1.1.2 仪器 美国 Agilent 6890 μ ECD 气相色谱仪(63 Ni 电子捕获检测器);N 吹仪(N-EVAP 112);微量注射器 10 μ L;20 mL 具塞尖底试管;塑料吸管(一次性);干燥柱:内径 15 mm 高 80 mm 内装 20 mm 高的灼烧过的无水硫酸钠。

1.2 样品处理

1.2.1 提取

1) 人参浸膏样品:称取人参浸膏样品 1.00 g 于 20 mL 具塞尖底试管中,加入质量分数 5% NaCl 溶液 10 mL,振摇混匀。

2) 人参口服液:称取人参口服液样品 5.00 g 于 20 mL 具塞尖底试管中。

3) 人参糖:称取人参糖样品 5.00 g,用 10 mL 蒸馏水溶解,转移至 20 mL 具塞尖底试管中。

4) 人参颗粒茶:称取人参颗粒茶样品 2.00 g 于 20 mL 具塞尖底试管中,加入 10 mL 蒸馏水溶解,振摇混匀。

分别向试管中加入正己烷 10 mL,振摇 1 min,

静置分层;用塑料吸管将上层液转移至另一干净试管中,样液加入正己烷 5 mL,振摇 1 min,静置分层,上层液转移合并于第一次提取液中。样液再加入正己烷 5 mL 重复上步操作,合并 3 次提取液。

1.2.2 净化 分别向提取液中加入浓 H_2SO_4 2 mL,振摇 1 min 后静置分层,用塑料吸管吸取下层液并弃去,上层液如上述纯化数次,直至酸液颜色淡黄为止;然后加入 2% Na_2SO_4 溶液 10 mL 洗涤提取液,静置分层后用塑料吸管吸取下层液并弃去。提取液过筒状干燥柱,在氮吹仪下浓缩定容至 10 mL,待色谱测定。

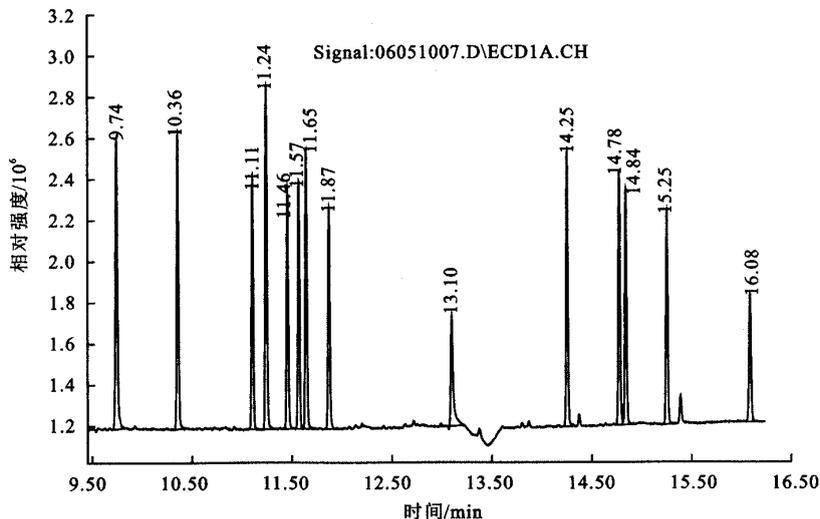
1.3 测定方法

1.3.1 色谱条件 DB-5 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm(id) \times 0.25 μ m) 色谱柱升温程序为:初始 70 °C,保持 1 min,15 °C/min 升至 280 °C,保持 3 min。进样口温度:250 °C。检测器温度:300 °C。载气:氦气(纯度 $\geq 99.99\%$) 体积流量:1.2 mL/min 进样量 1 μ L。

1.3.2 色谱测定 根据样液中各农药残留含量情况,选定峰高相近的标准工作液。标准工作液和样液中各农药残留响应值应在仪器检测线性范围内。对标准工作液和样液进行等体积交替进样测定。结果见图 1。

1.3.3 空白试验 除不加试样外,按上述操作步骤进行。

1.3.4 结果计算 用色谱数据处理机计算,计算结果需扣除空白。



五氯苯 9.74 min, 四氯硝基苯 10.36 min, α -BHC 11.11 min, 六氯苯 11.24 min, β -BHC 11.46 min, γ -BHC 11.57 min, 五氯硝基苯 11.65 min, δ -BHC 11.87 min, 三氯杀螨醇 13.10 min, p, p'-DDE 14.25 min, p, p'-DDD 14.78 min, o, p'-DDT 14.84 min, p, p'-DDT 15.25 min, 三氯杀螨砜 16.08 min

图 1 标准品色谱图

Fig. 1 Chromatogram of standards

2 结果与讨论

作者选用阳性样品作为试验用样品,可以真实地反映出方法的萃取效果,改变了以往添加法考核萃取效果的做法,使检测结果更准确、可靠、贴近实际。

2.1 提取方法

作者采用微量分析,取样量少,减少了有机溶剂的使用量,降低了分析成本和对环境的污染。采用 20 mL 具塞尖底试管和塑料吸管代替分液漏斗,减少了样品处理的中间环节,从而避免了样品在转移过程中的损失,减少了系统误差产生的可能性。

2.2 提取溶剂的选择

分别选择丙酮;V(丙酮):V(正己烷)=1:1;V(丙酮):V(正己烷)=2:8;V(丙酮):V(正己烷)=3:7;正己烷(石油醚),作为萃取剂。以阳性样品中的 BHC 含量为例,测定结果分别是丙酮萃取结果为 0.954 mg/kg;V(丙酮):V(正己烷)=1:1 萃取结果为 0.770 mg/kg;V(丙酮):V(正己烷)=2:8 萃取结果为 1.065 mg/kg;V(丙酮):V(正己烷)=3:7 萃取结果为 1.064 mg/kg;正己烷(石油醚)萃取结果为 1.071 mg/kg,所以本方法只用正己烷作为提取剂。

2.3 提取方法的选择

分别对液-液分配法、旋涡萃取法、超声波萃取法^[2]和均质萃取法进行了比较。后两者均有严重的乳化现象,以阳性样品中的 BHC 含量为例,测定结果分别是液-液分配法为 1.283 mg/kg、旋涡萃取法为 0.923 mg/kg、超声波萃取法为 0.419 mg/kg、均质萃取法为 0.855 mg/kg。作者选用液-液分配法。

2.4 提取次数的确定

作者选用含有 BHC 的阳性样品作为试验用样品,在不能确定一次提取完全的情况下,作者对提取次数作了比较,将第一次提取后的残液再进行第二次、第三次萃取。检测结果分别为 1.079,0.052,和 0.006 mg/kg,为了减少误差,使检测结果准确、可靠,将提取次数确定为 3 次。

2.5 线性关系和最低检出限

将不同质量分数的 14 种有机氯农药混合标准溶液注入色谱仪测定,测定结果绘制标准曲线,结果见表 1。

2.6 回收率的测定和精密度

向空白样品中,分别加入一定量标准品,分别对 3 个添加水平的加标样品进行测定,添加水平

见表 1,回收率计算结果见表 2。

表 1 14 种农药的线性关系和最低检出限

Tab. 1 The linear and the limits of detection

	线性方程	r	最低检出限/ (mg/kg)
α -BHC	$y=1E+10x-3E+06$	0.999 6	0.000 3
β -BHC	$y=1E+09x+3E+5$	1.000 0	0.001 2
γ -BHC	$y=1E+10x-2E+06$	0.999 8	0.000 3
δ -BHC	$y=1E+10x-2E+06$	0.999 8	0.000 3
o, p'-DDT	$y=7E+09x+1E+07$	0.995 6	0.000 6
p, p'-DDT	$y=6E+09x-3E+06$	0.999 7	0.001 2
p, p'-DDE	$y=1E+10x-2E+06$	0.999 9	0.000 3
p, p'-DDD	$y=6E+09x+9E+5$	0.999 9	0.000 6
五氯苯	$y=1E+10x+4E+5$	1.000 0	0.000 3
六氯苯	$y=1E+10x+1E+06$	1.000 0	0.000 3
四氯硝基苯	$y=1E+10x-1E+06$	0.999 9	0.000 3
五氯硝基苯	$y=1E+10x+3E+5$	1.000 0	0.000 3
三氯杀螨醇	$y=3E+08x+2E+06$	0.998 9	0.008 0
三氯杀螨砜	$y=2E+09x+4E+06$	0.998 9	0.008 0

表 2 回收率试验添加水平

Tab. 2 Additive levels of the average recovery

(mg/kg)

	水平一	水平二	水平三
α -BHC	0.000 3	0.001 05	0.005 25
γ -BHC	0.000 3	0.001 05	0.005 25
δ -BHC	0.000 3	0.001 05	0.005 25
p, p'-DDE	0.000 3	0.001 05	0.005 25
五氯苯	0.000 3	0.001 05	0.005 25
六氯苯	0.000 3	0.001 05	0.005 25
四氯硝基苯	0.000 3	0.001 05	0.005 25
五氯硝基苯	0.000 3	0.001 05	0.005 25
p, p'-DDD	0.000 6	0.002 10	0.010 50
o, p'-DDT	0.000 6	0.002 10	0.010 50
β -BHC	0.001 2	0.004 20	0.021 00
p, p'-DDT	0.001 2	0.004 20	0.021 00
三氯杀螨醇	0.008 0	0.028 00	0.140 00
三氯杀螨砜	0.008 0	0.028 00	0.140 00

2.7 样品测定

分别对人参浸膏(辽宁大连开发区),人参口服液(吉林通化),人参糖(韩国产高丽红参硬糖),人参颗粒茶(韩国产高丽人参颗粒茶)样品进行了测

定。结果见表3。

表3 样品实测

Tab. 3 Samples testing		(mg/kg)		
农药	人参浸膏	人参 口服液	人参糖	人参 颗粒茶
α -BHC	0.51	0.001 62	—	—
γ -BHC	0.26	0.001 67	—	0.001
δ -BHC	0.76	0.002 68	—	0.003 5
p. p'-DDE	0.001 54	—	—	—
五氯苯	0.001	—	—	—
六氯苯	0.022	—	—	0.001 5
四氯硝基苯	—	—	—	—
五氯硝基苯	—	0.004 56	—	—
p. p'-DDD	0.014	—	—	—
o. p'-DDT	0.004 77	—	—	—
β -BHC	2.74	0.001 88	—	—
p. p'-DDT	0.024	—	—	—
三氯杀螨醇	—	—	—	—
三氯杀螨砜	—	—	—	—

3 结 语

选用含有有机氯农药残留的人参制品作为研究对象,改变了以往添加农药的作法,减少了试验和实际应用之间的误差;劳动强度低,样品用量少,节省溶剂,提高检验效率和自动化水平,方法贴近实际,有较强的可信性和实用性。

参考文献(References):

- [1] 赵云峰,陈建民,王绪卿. GC-MS分析法在人参有机氯农药残留检测中的应用[J]. 卫生研究,1999,1(28):23-25.
ZHAO Yun-feng, CHEN Jian-min, WANG Xu-qing. The GC-MS analysis method applied in the determination of organochlorine pesticide in ginseng[J]. *Health Research*,1999,1(28). (in Chinese).
- [2] 周燕,刘伟,赵瑞锋. 人参中有机氯农药的测定[J]. 中草药,1993,24(6):304.
ZHOU Yan, LIU Wei, ZHAO Rui-feng. The determination of organochlorine pesticide residues in Ginseng products[J]. *Medicinal Herb*,1993,24(6):304. (in Chinese)
- [3] 张署明,郭怀忠,陈建民. 黄芪、三七和西洋参中多种有机氯农药残留分析[J]. 中国中药杂志,2000,25(7):401.
ZHANG Shu-ming, GUO Huai-zhong, CHEN Jian-min. The determination of organochlorine pesticide multi-residues in Ginseng[J]. *Chinese Medicinal Herb Magazine*,2000,25(7):401. (in Chinese)

(责任编辑:朱明)