

## 综 述

气相色谱法在中草药及其制剂中痕量有机  
氯类农药残留分析上的应用进展徐晓琴<sup>1</sup>, 胡广林<sup>1,2</sup>, 王小如<sup>1,2</sup>, LEE F S C<sup>2,3</sup>

(1. 厦门大学 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005; 2. 国家海洋局第一海洋研究所, 山东青岛 266061; 3. 香港浸会大学 中医药研究所 香港浸会大学 - 厦门大学中药研究联合实验室, 香港 九龙)

摘 要: 综述了中草药及其制剂中有机氯类农药残留的气相色谱分析技术, 包括样品前处理方法, 气相色谱分离分析及确证鉴定技术, 对近几年来该领域研究进展进行了总结和讨论。

关键词: 有机氯; 气相色谱; 中药; 中药制剂; 农药残留

中图分类号: O657.71; R282; S482.32 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2004)04-0112-06

Progress in Analysis of Traditional Chinese Medicines for Organochlorine  
Pesticide Residues by Gas ChromatographyXU Xiao-qin<sup>1</sup>, HU Guang-lin<sup>1,2</sup>, WANG Xiao-ru<sup>1,2</sup>, LEE F S C<sup>2,3</sup>

(1. The Key Laboratory of Analytical Science of MOE, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. The First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China; 3. Institute of Advancement of Chinese Medicine of Hong Kong Baptist University, Kowloon Tong, Hong Kong)

Abstract: This paper was mainly concerned on the application progress of gas chromatography (GC) in the analysis of Traditional Chinese Medicines (TCMs) for organochlorine pesticide residues (OCPs), such as DDTs and HCHs. The related procedures or techniques for extraction, clean-up, preconcentration, GC separation and identification/confirmation were reviewed respectively. Some typical analytical protocols for several herbal materials (such as Radix Ginseng, Salvia miltiorrhiza Bge., Herba Asari and etc.) or patent medicines were outlined in table.

Key words: Organochlorine pesticide residues; Gas chromatography; Traditional Chinese Medicines; Chinese patent medicines

有机氯类农药 (OCPs) 残留分析是中药产业现代化的关键技术之一。我国在 50 年代初开始发展有机农药生产, 并以经济、高效、广谱的六六六 (包括 -六六六、-六六六、-六六六和 -六六六)、滴滴涕 (DDT) (包括 *o,p*-滴滴涕、*p,p*-滴滴涕、*o,p*-滴滴涕、*p,p*-滴滴涕、*o,p*-滴滴伊和 *p,p*-滴滴伊) 等有机氯类农药为主, 曾在农业生产上发挥了重大作用<sup>[1]</sup>。但这类化合物在食物链中有极强的富集作用, 在人类和动物的脂肪组织内有累积现象并可导致生理上的危害, 同时在环境土壤中不易降解, 长期累积可长达 20~30 年之久<sup>[2]</sup>。我国已在 1983 年 4 月 1 日停止生产和使用该类农药<sup>[3]</sup>, 但由于其残效期长, 至今在土壤、地下水等环境中仍有残存。药材的种植期较长, 尤其是根类药材, 易受有机氯农药的污染。而我国目前还没有形成针对各类中药材及其制剂中有机氯类农药残留水平测定的标准化方法。为了提高我国传统中药的质量, 增强其在市场中的竞争能力, 急需建立和完善中药产品中有机氯类农药残留量测定的方法并形成检定标准, 制定各类中药产品的农药残留限量标准。气相色谱 (GC) 具有分离能力强、灵敏度高等特点, 在多种基体类型 (水、土壤、沉积物等环境样品、食品、中药材及其制剂等) 样品农残分析中获得广泛应用, 但至今尚未见到关于 GC 法在中药材及其制剂中有机氯类农药残留分析方面的综述性报道。鉴于此, 本文就 GC 在中药材及制剂中有机氯类农药残留应用的最新进展做扼要评述。

收稿日期: 2003-07-16; 修回日期: 2004-04-06

基金项目: 国家自然科学基金 2003 重点项目 (20235020); 亿利集团公司甘草 GAP 项目

作者简介: 徐晓琴 (1979-), 女, 河南西平人, 博士研究生; 胡广林, 联系人。

# 1 气相色谱在中草药及其制剂有机氯类农药残留分析中的应用概况

中药材中有机氯类农药残留的分析过程一般为:首先进行有机氯农药的提取,并对提取液进行净化、浓缩,建立 GC 的操作条件,进行初始校正,然后对样品提取液进行 GC 分析,确认各色谱峰的归属,当信号落在线性范围内且样品峰没有受到干扰的情况下,可以对色谱图中各峰进行定性、定量测定。表 1 列出了检索中国期刊网、万方数据库及 Elsevier Science 数据库得到的应用 GC 进行中草药及其制剂中有机氯类农药残留分析的近几年的文献。

表 1 气相色谱法在中草药及其制剂中有机氯类农药残留分析中的应用  
Table 1 Analytical protocols of several herbal materials or patent medicines for OCPs by GC

Analyte 中草药及制剂	OCPs 分析成分	Sample pretreatment and clean-up 样品前处理方法	Materials and apparatus 仪器及色谱柱	Reference 参考文献
人参	1,2,3,4,5,6,8,9	丙酮-水(5/30)振荡提取,正己烷萃取,Florisil柱层析净化,正己烷-乙醚(17/3)洗脱,减压浓缩	GC-ECD, DB-1701 毛细管柱	4
人参	1,2,3,4,5,6,8, 10,11,25	水浸泡后匀浆,加丙酮振荡后再加石油醚振荡,有机相分离后用浓硫酸法净化,旋转浓缩,氮吹法浓缩	GC-MS, DB-5 毛细管柱	5
人参制剂等 <sup>1)</sup>	1,2,3,4,5,6,8,10,12, 13,14,15,18,19,26, 27,28,29,30	固相微萃取技术进行前处理后直接进样,索氏提取法采用正己烷-丙酮(1/1)提取,旋转蒸发浓缩	GC-MS, DB-1301 毛细管柱	6
西洋参	1,2,3,4,5,6,8,10,11	丙酮-水(1/2)提取,经二氯甲烷液液分配,干燥后用正己烷溶解,浓硫酸磺化净化,减压浓缩	GC-ECD, SE-54 毛细管柱	7
西洋参	1,2,3,4,5,6,8,10, 12,13	丙酮-水(2/1)超声提取,二氯甲烷萃取,浓硫酸法净化,减压浓缩	GC-ECD, SE-54 毛细管柱	8
红花、西洋参	1,2,3,4,5,6,8,10	正己烷-丙酮(8/2)振荡提取,浓缩后采用浓硫酸法净化	GC-ECD, 1.6% OV-17+6.4% OV-210填充柱	9
黄芪、三七、 西洋参	1,2,3,4,5,6,8,10,11, 12,13,14,15,16,17	丙酮-水(2/1)超声提取,二氯甲烷萃取,Florisil柱层析净化,二氯甲烷-石油醚(3/7)洗脱,K-D浓缩,旋转蒸发浓缩	GC-ECD, DB-5 毛细管柱	10
甘草	1,2,3,4,5,6,8,9,11, 12,13,14,15,16,17	丙酮-水(2/1)超声提取,二氯甲烷萃取,Florisil柱层析净化,二氯甲烷-石油醚(3/7)洗脱,K-D浓缩,旋转蒸发浓缩	GC-ECD, DB-5 毛细管柱	11
甘草	1,2,3,4,6,8,10,12, 13,14,15,18,26,27, 28,30	二氧化碳超临界流体萃取,降活的硅土富集,正己烷洗提后直接分析	GC-ECD测定,SPB-608 毛细管柱,GC-MS确 证,DB-5MS毛细管柱	12
甘草、白术、 茯苓	1,3,6,12,13,14,18	去离子水为溶剂进行微波萃取,再对水提取物进行固相微萃取,吸附了农药残留的光纤直接进样分析	GC-ECD, GC-MS, DB-608毛细管柱	13
黄芪、甘草	1,2,3,4,5,6,8,10, 12,13	丙酮-水(2/1)超声提取,二氯甲烷萃取,浓硫酸法净化,K-D浓缩,旋转蒸发浓缩	GC-ECD, SE-54 毛细管柱	14
蒲公英等 <sup>2)</sup>	1,2,3,4,5,6,8,10,11, 13	丙酮水溶液超声提取,二氯甲烷液液分配,蒸干后用石油醚溶解,浓硫酸法净化,K-D浓缩	GC-ECD, SPB-1701 毛细管柱	15
丹参	1,2,3,5,6,8,10,12, 13,14	正己烷-丙酮(8/2)振荡提取,Florisil柱层析净化,旋转浓缩,氮吹法浓缩	GC-ECD, HP-5 毛细管柱	16
元胡、丹参、 芍药	1,2,3,4,5,6,8,9	石油醚超声振荡提取,浓硫酸法净化,减压浓缩	GC-ECD, 3% OV-17 填充柱	17
脉络宁、藏 红花	1,2,3,4,5,6,8,10	脉络宁加环己烷液液分配萃取,藏红花加环己烷振荡萃取,均采用浓硫酸法净化	GC-ECD, OV-210+ OV-17填充柱	18
金银花等 <sup>3)</sup>	1,2,3,4,5,6,7,8,9, 10,12,13,18,20,21, 22,23,24	丙酮-水(7/3)冷浸后搅拌,正己烷萃取,Florisil柱层析净化,正己烷-乙醚(25/1)洗脱,减压浓缩	GC-ECD, 2% OV-1+OV-17填充柱, OB-17毛细管柱	19
番泻叶、 甘菊、高锦 葵、柑桔花 含糖型感冒 退热颗粒等 <sup>4)</sup>	1,2,3,5,6,8,10,12, 13,14,15,18,25,26, 27,28	正己烷离心,加入丙酮超声处理,浓缩后Florisil柱层析净化,正己烷-二氯甲烷(85/15)洗脱,旋转蒸发浓缩	GC-ECD, DB-5毛细管 柱定量,DB-17毛细管 柱作为确证柱	20
	1,2,3,4,5,6,8,10	固体样品由正己烷-丙酮(8/2)索氏提取,液体样品由正己烷-丙酮(8/2)振荡提取,浓硫酸法净化	GC-ECD, 1.6% OV-17+6.4% OV-210 填充柱	21
灵芝	3,6,7,8,10,12,13,14, 18,19	丙酮-石油醚(2/8)加速溶剂提取,Florisil柱层析净化,石油醚-乙醚(95/5)洗脱,氮吹法浓缩	GC-ECD, EC-5 毛细管柱	22
细辛	1,2,3,4,5,6,8,10,11, 25,31	石油醚-丙酮(2/1)索氏提取,石油醚萃取,浓硫酸法净化,旋转蒸发浓缩	GC-ECD, SE-30 毛细管柱	23
瓜蒌	1,2,3,4,5,6,8,10,11	水-丙酮(5/2)超声提取,再加入二氯甲烷超声,蒸干后用正己烷溶解,浓硫酸法净化,普通蒸馏浓缩	GC-ECD, SE-54 毛细管柱	24
桔梗、牛蒡 子、两头尖	1,2,3,4,5,6,8,10,11	水-丙酮(1/2)超声提取,再加入二氯甲烷超声,蒸干后用石油醚溶解,浓硫酸法净化,旋转蒸发浓缩	GC-ECD, CPB-10 毛细管柱	25

(续表 1)

Analyte 中草药及制剂	OCPs 分析成分	Sample pretreatment and clean-up 样品前处理方法	Materials and apparatus 仪器及色谱柱	Reference 参考文献
连翘、蒺藜、南沙参、党参	1,2,3,4,5,6,8,10,11	丙酮-水(1:2)进行提取,经二氯甲烷液液分配,浓硫酸法净化,旋转蒸发浓缩	GC-ECD, OV-1701 毛细管柱	26
熟地	1,2,3,4,5,6,8,10,11,12,16,17	水-乙腈(35:65)高速搅拌提取,经石油醚液液分配,浓硫酸磺化净化,自然挥发浓缩	GC-ECD, DB-1 毛细管柱	27
天花粉	1,2,3,4,5,6,8,10	水-乙腈(35:65)高速搅拌提取,经石油醚液液分配,浓硫酸磺化净化	GC-ECD, DB-1 毛细管柱	28
菊花	1,2,3,4,5,6,8,10	石油醚浸泡后振荡提取,浓硫酸法净化,旋转蒸发浓缩	GC-ECD, 1.5% OV-17+2% QF-1 填充柱	29
茯苓、银杏叶	1,2,3,4,5,6,8,10	水浸泡后加丙酮超声提取,二氯甲烷液液分配后浓缩,加正己烷溶解后用浓硫酸法净化, K-D 浓缩,旋转蒸发浓缩	GC-ECD, HP-5 毛细管柱	30
西番莲	1,2,3,14	石油醚-丙酮超声提取,提取液经浓硫酸法净化,普通蒸馏浓缩	GC-ECD, 0.5% OV-17+2.3% QF-1填充柱	31
绿薄荷等 <sup>5)</sup>	1,2,3,14	二氧化碳超临界流体萃取, C <sub>18</sub> 富集, 正己烷洗提后直接分析	GC-ECD, Mega-13 毛细管柱	32
	3,5,6,7,8,9,10,12,13,14,18,21,22,25,26,27	水-乙腈(35:65)高速搅拌提取,经石油醚液液分配, Horisil 柱层析净化, 二乙醚/石油醚混合液洗脱	GC-ECD, HP-1 毛细管柱	33

\*: 1. -六六六(-benzenhexachloride); 2. -六六六; 3. -六六六; 4. -六六六; 5. *o, p*-滴滴涕(*o, p*-dichlorodiphenyl trichloroethane); 6. *p, p*-滴滴涕; 7. *o, p*-滴滴涕(*o, p*-dichlorodiphenyl dichloroethane); 8. *p, p*-滴滴涕; 9. *o, p*-滴滴伊(*o, p*-dichlorodiphenyl dichloroethylene); 10. *p, p*-滴滴伊; 11. 五氯硝基苯(pentachloronitrobenzene); 12. 七氯(heptachlor); 13. 艾氏剂(aldrin); 14. 狄氏剂(dieldrin); 15. 环氧七氯(heptachlor epoxide); 16. 甲基五氯苯基硫醚(methylpentachlorophenyl sulfide); 17. 五氯苯胺(pentachloraniline); 18. 异狄氏剂(endrin); 19. 甲氧氯(methoxychloro); 20. 顺式九氯(*cis*-nonachlor); 21. 反式九氯; 22. 顺式氯丹(*cis*-chlordane); 23. 反式氯丹; 24. 氧化氯丹(chlordane oxide); 25. 氯苯(hexachlorobenzene); 26. -硫丹(-endosulfan); 27. -硫丹; 28. 硫丹硫酸盐(endosulfan sulfate); 29. 异狄氏剂酮(endrin ketone); 30. 异狄氏剂醛(endrin aldehyde); 31. 四氯硝基苯(butachloronitrobenzene) 1) 人参制剂、桂皮和麻黄制剂、小柴胡制剂、人参和距骨制剂、人参营养液、芍药根、黄芩、地黄营养液; 2) 蒲公英、菟丝子、防风、串续断、半支莲、藜本、紫苏叶、升麻、甘草、黄芪、枇杷叶; 3) 金银花、知母、党参、枸杞子、大青叶、槟榔四消丸、人参健脾丸、摩罗丹; 4) 含糖型感冒退热颗粒、无糖型感冒退热颗粒、感冒退热颗粒、银翘解毒颗粒、维 C 银翘片、抗病毒口服液; 5) 绿薄荷、藏茴香、茴香、甘菊花、莲座丛

## 2 样品的前处理技术

### 2.1 提取

提取溶剂的选择应遵循能尽量完全提取出待测农药,且共萃物尽量少的原则。考虑到易于保存和浓缩,溶剂的沸点一般要求在 45~80 之间,同时还应考虑溶剂对测定方法有无影响。根据“相似相溶原理”,选择与待测农药极性相近的溶剂。有机氯类农药极性较小,一般采用非极性溶剂来提取,也可根据实际情况,采用混合溶剂来提取。比如对含糖量高的样品,如甘草<sup>[11,14]</sup>、人参<sup>[4,5]</sup>、枸杞<sup>[19]</sup>、黄芪<sup>[10,14]</sup>,可适当加水后,用热的乙腈或丙酮提取。常用的溶剂有正己烷、丙酮、二氯甲烷、乙醚、石油醚、乙腈等。所用溶剂均应达到农药残留分析级,对分析纯的试剂,应进行净化处理,由气相色谱检验无干扰后,才可用于样品分析。几种常用溶剂的净化方法可参照文献[34,35]。

中草药及制剂中农药残留分析最常用的提取技术有索氏提取<sup>[21,23]</sup>、机械振荡<sup>[3~5,9,16,17]</sup>、超声波提取<sup>[8,10,11,14,15,20,24,25,30,31]</sup>、搅拌及匀浆<sup>[5,19,27,28,33]</sup>和液液萃取<sup>[7,15,18,27,28,30]</sup>等。近几年超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)<sup>[12,32]</sup>、加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)<sup>[22]</sup>、固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)<sup>[6,13,39]</sup>等新技术在中草药及其制剂有机氯类农药残留分析中得到了成功的应用,使得样品前处理向着更为简便、快捷的方向发展。SFE 基本上避免了使用有机溶剂,简单快速,能选择性地萃取待测组分并将干扰成分减到最小程度,能实现操作自动化<sup>[36~38]</sup>,目前已用于西番莲、甘草等中药材中有机氯类农药残留的提取(见表 1)。ASE 的萃取过程在高压和较高的萃取温度下完成,使萃取速度和效率得到提高。胡广林<sup>[22]</sup>采用 ASE200 加速溶剂提取系统对灵芝中 10 种有机氯类农药残留进行了提取,实现了提取操作的自动化并可在无人看管状态下工作,减轻了手工操作的劳动强度,同时可保证萃取步骤具有良好的精密度。SPME 不需要有机溶剂,操

作简便,进样时巧妙地利用气相色谱汽化室的高温直接热解吸纤维上富集的有机待测物,改善了方法的灵敏度。但目前它只能用于口服液、注射液等水相中有机氯类农药残留的提取。Bao - Huey Hwang 等<sup>[6]</sup>采用 SPME 与 GC - MS 联用对人参营养液等中药制剂中 19 种有机氯类农药进行了测定。与传统的索氏提取法相比,检出限低了一个数量级,可达到 ng/g 以下。

## 2.2 提取液的浓缩与净化

中药材基体十分复杂,在分析操作所得到的试样提取液中,除了残留农药外,往往还含有色素、油脂或腊质等干扰物质,而有机氯农药残留分析常采用电子捕获检测器,其放射源易受污染,净化不严格不仅影响测定,而且会缩短检测器的使用寿命,且一般情况下有机氯化物的残留量很小(小于几个  $\mu\text{g/g}$ )<sup>[40]</sup>。因此必须对样品提取液进行浓缩与净化,以富集待测物及降低背景,使信噪比 ( $S/N$ ) 增大,改善分析方法的灵敏度。

减压浓缩<sup>[4,8,17,19]</sup>、氮吹法<sup>[5,16,22]</sup>、K - D 浓缩法<sup>[11,14,15,30]</sup>和旋转蒸发法<sup>[5,6,11,14,16,20,23,25,26,29,30]</sup>(见表 1)为常用的浓缩技术。氮吹法是利用氮气流吹带出溶剂的浓缩方法,对于少量溶剂比较合适。K - D 浓缩器使浓缩后的提取液留在底部的刻度离心管中,溶液不必进行转移,定容后直接进行净化或检测,减少了溶液转移过程中可能产生污染及损失的环节。该方法效率高,但浓缩速度慢。旋转蒸发是在减压的条件下,让溶剂在蒸馏瓶内被水浴加热,由于蒸馏瓶的旋转,溶剂在瓶壁形成薄膜,扩大了蒸发面积,蒸馏速度非常快。有机氯类农药有着较好的热稳定性和较低的蒸气压,快速蒸馏带来的损失不大,结合氮吹法,还可以进一步减少挥发损失,因此旋转浓缩法得到了较多的应用。

常用的净化方法有化学处理法和固相萃取法。浓硫酸净化法<sup>[5,7-9,14,15,17,18,21,23-31]</sup>适用于对酸稳定的农药,因为脂肪、色素中含有烯链,可与浓硫酸作用形成加成化合物,溶于浓硫酸而除去。此法净化效果好,对实验设备要求低,但只适用于对酸稳定的物质。艾氏剂、狄氏剂等耐碱性的农药可以采用碱处理净化,比如在 65 °C 下,用 10% 乙醇钾直接分解和净化,测定七氯、环氧七氯、艾氏剂和 *p,p'*-滴滴伊<sup>[41]</sup>。固相萃取法是使被测试样品各组分在层析柱中吸附剂上反复被吸附与被解吸,依据保留性能的不同,从而使农药和杂质分离,达到分离净化的目的的一种分析方法。根据不同的样品基体,采用佛罗里硅土(Florisil)、中性氧化铝、硅藻土、活性炭、硅胶、 $\text{C}_{18}$ 、 $\text{C}_8$ 或其混合物为填料,对提取液进行净化<sup>[42,43]</sup>,在有机氯类农残分析中最常用的柱填料是 Florisil<sup>[4,10,11,16,19,20,22,33]</sup>(见表 1)。部分柱填料需要进行活化后才能使用,活化方法可参考文献[35]。

## 3 气相色谱分离分析及确证鉴定方法

有机氯类农药很多都是异构体,如六六六的 4 种异构体 -六六六、-六六六、-六六六、-六六六,性质十分相似,而气相色谱的高分离能力正好适应了这一要求。特别是弹性石英毛细管柱代替填充柱进行定量分析以来,分离效能大大增加<sup>[44]</sup>。大口径毛细管柱、冷柱头进样技术的使用,增大了进样量,使方法的灵敏度得到进一步提高<sup>[45]</sup>。在有机氯类农药残留的测定中常用的毛细管柱有固定液为非极性的 HP - 5、SE - 54、DB - 5 或同级品以及中等极性的 HP - 1701、OV - 1701、DB - 1701 或同级品,可根据不同的需要选用合适的色谱柱。作为气相色谱的一种常规检测器,电子捕获检测器(ECD)对电负性大的元素具有高选择性,一般可检出 pg 级的有机氯农药,广泛用在中草药及其制剂有机氯类农残分析上(见表 1)。质谱(MS)技术具有结构判断能力,目前也逐渐用于有机氯类农药残留的定性定量分析(见表 1),采用多离子检测模式,对部分有机氯农药测量的灵敏度已达到几个 ng<sup>[46]</sup>。多级质谱( $\text{MS}^n$ )技术进一步降低了背景,提高了检测的灵敏度,使质谱定性定量能力进一步加强,成为有机氯类农残分析中具有很大潜力的检测器。

在气相色谱法分析残留农药的过程中,单一以保留时间定性鉴定残留农药并不十分可靠。以单一色谱柱分析所得的化合物应以第二种色谱柱做确认,或至少以一种其他定性分析技术作为支持。常用的确证试验方法如下:

(1) 质谱法:当被分析溶液中有有机氯类农药残留的质量浓度较大时(一般要大于 1 ng/mL),可采

用质谱进行进一步的确证<sup>[47,48]</sup>。Wu - Hsiung Ho 等<sup>[13]</sup>通过 -六六六的保留时间所出峰对应的质谱图中含有 -六六六的特征质量碎片 181、183 的现象,判断出所测甘草中确实含有 -六六六。

(2) 双柱法:采用极性不同的色谱柱再次进行分析,如果在该组分的保留时间再次出峰,则很可能是存在该组分。Celeste Matos Lino 等<sup>[20]</sup>采用 DB - 5 毛细管柱对番泻叶、甘菊、高锦葵、柑桔花中 16 种有机氯类农药残留进行了定量分析,采用 DB - 17 毛细管柱对其进行确认。

(3) 衍生化法:采用小规模化学反应,反应的产物再通过色谱技术进行复验。将标准农药与可疑残留物一同处理,并将结果进行对比,可对某些化合物进行确证。我们采用甲醇钠溶液和重铬酸钾 - 硫酸溶液处理提取液来对六六六异构体和滴滴涕代谢产物进行了确证。该法操作较为繁琐,但对仪器设备的要求较低。

## 4 结 语

中药材生产规范化及质量标准化是中药产业的基础和关键。我国 2001 年 6 月 1 日开始,已在全国试行中药材质量管理规范(GAP)<sup>[49]</sup>。中药材中有机氯类农药残留分析是一门综合性很强,涉及面很广的分析学科。随着科学技术的不断发展,残留分析技术也正在不断更新、完善和迅速发展。由表 1 可以看出,目前最为常用的提取方法仍为索氏提取法、超声波提取法及振荡等较为常规的方法,但已出现了 SPME、SFE、ASE 等更为简便、有效、快捷的新技术。液液微萃取(mLLE)与 GC 联用做为一种廉价而又准确灵敏的方法,在水相中有机氯类化合物的分析上获得了成功的应用<sup>[50,51]</sup>,该方法对中药材水提物及液态中药制剂中农残的提取也具有很重要的意义。在线直接净化法是一种快速、简便、环保的新型净化方法<sup>[52-55]</sup>。目前还未见有 mLLE 和在线净化法在中草药及其制剂中有机氯类农药残留分析中应用的报道,但这些新方法也将是中草药及其制剂中有机氯类农药残留分析发展的趋势之一。在有机氯类农药残留的检测上,除了常用的 ECD 检测器之外,MS 技术也得到了越来越多的应用,GC - Q、GC - MS<sup>n</sup> 等技术都使得检测的灵敏度进一步提高,使 MS 直接定量成为可能。虽然目前还没有中药材中有机氯类农药残留测量的标准化方法,但可以预料,随着对中药安全标准相关的基础研究的重视,我国会逐步健全中药产品中农药(尤其是有机氯类农药)残留量测定的方法并制订天然药物的农残限量,与国际农残标准接轨。

### 参考文献:

- [1] 石 键. [J]. 河北农业大学学报, 1995, 18(1): 52 - 56.
- [2] 李仪奎. 现代中医药应用与研究大系: 第二卷, 中药[M]. 上海: 上海中医药大学出版社, 1995. 280 - 281.
- [3] 李明元, 李 斌. [J]. 四川畜牧兽医学院学报, 1999, 13(1): 45 - 48.
- [4] 朱萱萱, 茅永雯, 邱召娟, 等. [J]. 中国药学杂志, 1997, 32(8): 484 - 486.
- [5] 赵云峰, 陈建民, 王绪卿. [J]. 卫生研究, 1999, 28(1): 53 - 54.
- [6] HWANG B H, LEE M R. [J]. J Chromatogr, A, 2000, 898: 245 - 256.
- [7] 李 庆, 邹巧根. [J]. 中草药, 2001, 32(5): 415 - 416.
- [8] 王会丽, 陈建民, 张曙明. [J]. 中草药, 1998, 29(6): 381 - 384.
- [9] 范广平, 洪筱坤, 王智华, 等. [J]. 中成药, 1996, 18(11): 40 - 41.
- [10] 张曙明, 郭怀忠, 陈建民. [J]. 中国中药杂志, 2000, 25(7): 402 - 405.
- [11] 张曙明, 郭怀忠, 陈建民. [J]. 药学学报, 2000, 35(8): 596 - 600.
- [12] LING Y C, TENG H C, CARTWRIGHT C. [J]. J Chromatogr, A, 1999, 835: 145 - 157.
- [13] HO W H, HSIEH S J. [J]. Anal Chim Acta, 2001, 428: 111 - 120.
- [14] 王会丽, 陈建民, 张曙明. [J]. 药物分析杂志, 1998, 18(5): 325 - 329.
- [15] 陈建民, 张曙明, 刘慧灵, 等. [J]. 中国药学杂志, 2000, 35(2): 79 - 82.
- [16] 徐晓琴, 胡广林, 王小如, 等. [C]. 全国第 5 届天然药物资源学术研讨会论文集, 2002, 8: 243 - 245.
- [17] 丛晓东, 李 颖, 方 卫, 等. [J]. 中国药科大学学报, 1999, 30(2): 103 - 107.
- [18] 汪锡灿, 周素娣, 盛娟芬, 等. [J]. 中国药科大学学报, 1996, 27(1): 32 - 35.
- [19] 韩桂茹, 陈太平, 杨建红, 等. [J]. 中国中药杂志, 1996, 21(10): 591 - 594.
- [20] LINO C M, NORONHA DA, SILVEIRA M I. [J]. J Chromatogr, A, 1997, 769: 275 - 283.
- [21] 张 炜, 张汉明, 郭美丽, 等. [J]. 第二军医大学学报, 1999, 20(4): 267 - 268.
- [22] 胡广林. [R]. 博士后研究报告. 厦门: 厦门大学, 2000: 52 - 58.
- [23] 周长征, 杨春澍, 王嘉琳, 等. [J]. 中国中药杂志, 1998, 23(10): 588 - 590.

- [24] 薛健, 俞敏倩, 刘惠灵, 等. [J]. 中草药, 2003, 33(1): 33-34.
- [25] 李月茹, 刘墨祥, 陈国伟. [J]. 吉林农业大学学报, 2002, 24(4): 87-90.
- [26] 李月茹, 刘墨祥, 张春红, 等. [J]. 吉林农业大学学报, 2001, 23(1): 72-76.
- [27] 赵春杰, 郝桂明, 李欢欣. [J]. 中国药学杂志, 2002, 37(7): 527-530.
- [28] 李欢欣, 郝桂彤, 赵春杰, 等. [J]. 沈阳药科大学学报, 2002, 19(6): 422-426.
- [29] 楼健, JALAL A M, 赵德生. [J]. 宁波高等专科学校学报, 2001, 13(3): 74-75.
- [30] 乐巍, 吴启南, 王永珍, 等. [J]. 中国中药杂志, 2002, 27(4): 298-300.
- [31] 马长清, 彭彦, 向一. [J]. 华中科技大学学报(医学版), 2002, 31(1): 30-32.
- [32] ZUIN V G, YARIWAKE J H, BICCHI C. [J]. J Chromatogr, A, 2003, 985: 159-166.
- [33] ABOU-ARAB A A K, ABOU DONIA M A. [J]. Food Chemistry, 2001, 72: 439-445.
- [34] FDA-PAM 美国食品药品监督管理局, 国家商检局 FDA-PAM 编译组. 农药残留量分析手册[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1990. 5. 9-11.
- [35] 默涛. 农药残留量分析方法[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1992. 3-5.
- [36] 冯秀琼. [J]. 农药, 1998, 37(2): 8-10.
- [37] 胡广林, 徐晓琴, 黎先春, 等. 中药材 GAP 实施过程中的关键分析技术[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 2002. 74-92.
- [38] 付颖. [J]. 农药, 2001, 40(6): 5-7.
- [39] BELTRAN J, LOPEZ F J, HERNANDEZ F. [J]. J Chromatogr, A, 2000, 885: 389-404.
- [40] 周跃华, 徐德生. [J]. 中草药, 2000, 31(10): 附3~附5.
- [41] 中华人民共和国国家进出口商品检验局. 农药残留量气相色谱法[M]. 北京: 中国对外经济贸易出版社, 1986. 165-169.
- [42] MUKHERJEE I, GOPAL M. [J]. J Chromatogr, A, 1996, 754: 33-42.
- [43] 王赞, 杨嘉谟, 万辉. [J]. 环境检测管理与技术, 2002, 14(5): 8-10.
- [44] 田金改, 高天兵, 张曙明. [J]. 中国中药杂志, 2000, 25(5): 279-282.
- [45] 毕富春, 王文丽. [J]. 化学工业与工程, 1996, 13(2): 39-43.
- [46] 赵云峰, 陈建民, 王绪卿. [J]. 卫生研究, 1998, 27(6): 425-428.
- [47] FERNANDEZ-ALBA A R, VALVERDE A, AGUERA A, *et al.* [J]. J Chromatogr, A, 1994, 686: 263-274.
- [48] CASTRO J, SANCHEZ-BRUNETE C, TADEO J L. [J]. J Chromatogr, A, 2001, 918: 371-380.
- [49] 黎先春, 李磊, 李伟, 等. 中药材 GAP 实施过程中的关键分析技术[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 2002. 1-16.
- [50] ZAPF A, HEYER R, STAN H J. [J]. J Chromatogr, A, 1995, 694: 453-461.
- [51] BRITO N M, NAVICKIENE S, POLESE L, *et al.* [J]. J Chromatogr, A, 2002, 957: 201-209.
- [52] HOPPER M L. [J]. J Chromatogr, A, 1999, 840: 93-105.
- [53] SERRANO R, LOPEZ F J, HERNANDEZ F. [J]. J Chromatogr, A, 1999, 855: 633-643.
- [54] COLUMA A, CARDENAS S, GALLEGO M, *et al.* [J]. J Chromatogr, A, 1999, 849: 235-243.
- [55] COLUMA A, CARDENAS S, GALLEGO M, *et al.* [J]. Anal Chim Acta, 2001, 436: 153-162.

## 中西南地区第三届色谱会议通知

2004年10月将在重庆市召开《中国中西南地区第三届色谱学术交流会及仪器展览会》,会议将特邀著名学者做色谱分析技术和仪器最新进展的大会报告,并出版大会学术论文集。现开始面向中西南地区各行业从事色谱分析和仪器研究的专业人士征稿,并欢迎其他地区色谱工作者投稿。欢迎参加会议,交流技术与经验。欲参加会议者请填写妥回执,邮寄、传真和通过 E-mail 通知会议组委会。

联系人: 靳红卫, 唐亚岚

联系地址: 重庆医科大学药学系(400016)

电话: 023-68485934, 013193036728

E-mail: [ygshi2000@163.com](mailto:ygshi2000@163.com)