

# 中药材农药残留检测及脱除技术研究进展\*

□ 杨美华\* \* 王丽楠

(中国医学科学院药用植物研究所 北京 100094)

摘 要: 综述了近年来中药材中农药残留检测及脱除技术的研究进展。

关键词: 中药材 农药残留 检测 脱除 技术

农药残留,是指农药使用后残存于生物体、农副产品和环境中的农药原体、有毒代谢物、降解物和杂质的总称。农药残留是施用农药后的必然现象,但如果超过最大残留限量,则会对人畜产生不良影响或通过食物链对生态系统中的生物造成毒害<sup>[1]</sup>。

上世纪 80 年代初期,我国科学工作者就认识到中药材中农药残留污染问题并开始这方面的研究工作。研究最多的是有机氯类半衰期以及易引起蓄积毒性的农药种类,如六六六、DDT、五氯硝基苯、艾氏剂等,研究范围涉及中药材、饮片、中成药等。《中国药典》(2000 年版,一部)规定了有机氯农药的测定方法及残留限量,标志着我国对于中药材中农药残留的研究已进一步规范化、标准化<sup>[2]</sup>。国家“九五”中医药科技攻关项目“中药材质量规范化研究”组织全国中药研究的科技力量,分别对 71 种常用中药材中有机氯、重金属残留量进行了系统的方法学研究和残留量测定,使中药农药残留研究向前跨了一大步。同时,也使我们在全国常用中药材中的农药残留情况有了基本的了解,为我国中药材生产质量管理规范

(GAP)的制定和全面贯彻实施打下了坚实的基础<sup>[3]</sup>。

随着人们对环境质量和食品安全的要求日益提高,待测样品量迅速增加,这就要求农残分析方法必须更加快速、灵敏、准确、简便。目前在农药残留分析中使用的检测方法主要有 GC、HPLC、GC/MS、HPLC/MS、SFC 以及毛细管电泳法(CE)和酶联免疫吸附测定法(ELISA)等。本文综述了中药材中农药残留检测及脱除技术的研究进展。

## 一、农药残留检测技术<sup>[4-5]</sup>

### 1. 薄层色谱法

以固体吸附剂(如硅胶、氧化铝等)为载体,水为固定相溶剂,流动相一般为有机溶剂所组成的分配型色谱分离分析方法。该方法简单、快速、直观,不需要特殊设备,可同时分析多个样品,但灵敏度较低,近年来使用较少,现经常与其他技术联用,对样品被分离的一种或多种成分进行定性定量分析。如胡秋菊等<sup>[6]</sup>采用环己烷-丙酮-氯仿(5:1:1)作为展开剂,运用薄层色谱-荧光测定法对中药材中西维因残留进行了研究,回收率在 80%~111%。

### 2. 液相色谱法

收稿日期: 2007-11-26

修回日期: 2007-12-28

\* 科学技术部科研院所社会公益研究专项(2004DIB1J039): 中药材中农药安全使用控制技术—大青叶农药安全使用控制技术(子课题),负责人: 杨美华。

\* \* 联系人: 杨美华, 研究员, 博士, 硕士研究生导师, 主要研究方向: 中药新药的质量标准研究, Tel: 010-62899730, E-mail: yangmeihua15@hotmail.com。

该方法为农药残留检测中不可缺少的重要方法,具有分离速度快、检测效率高、重复性好的特点,主要分离检测极性高、相对分子质量大的离子型农药,尤其对不易气化或受热易分解的农药更能显示出其突出优点,但它在分析组分比较复杂的样品时,选择性和灵敏度不如气相色谱好。孙丽华等<sup>[7]</sup>建立一种用反相离子对 HPLC 测定中药材中苯并咪唑农药残留量的分析方法。样品经乙腈萃取后盐析,PSA 净化,癸烷磺酸钠离子对试剂处理后,用 HPLC-DAD 分离测定,外标法定量。本方法的最低检出质量浓度为:多菌灵:0.07mg/kg; 甲基硫菌灵:0.09mg/kg; 啶菌灵:0.05mg/kg; 2-氨基苯并咪唑:0.10mg/kg。样品回收率>50%,精密度 RSD<13%。

#### (1) 柱切换高效液相技术(CSHPLC)。

将固相萃取与现代高效液相技术相结合,利用多通路切换阀,改变进样阀与色谱柱、色谱柱与色谱柱、色谱柱与检测器之间的连接关系,从而在特定时间内使 2 种或 2 种以上流动相以不同流路或走向洗脱不同柱子,以达到多种不同分离目的技术。其集样品净化与浓缩及分离测定为一体,样本不需预处理或预处理大大简化,可直接进样分析,克服了样品预处理复杂繁琐、费时费力的缺点,显示出巨大的优越性。目前该技术已广泛应用于环保、农药残留监测等领域。Nemth 等<sup>[8]</sup>利用  $C_{18}$  预柱和分离柱分别对环境和饮用水中的 5 种苯脉除草剂进行了测定,其回收率为 94.9%~101.6%。

#### (2) 高效液相色谱-柱后衍生荧光法。

目前我国检测氨基甲酸酯类农药残留量的方法主要有薄层层析法、气相色谱法、液相色谱法,其缺点主要是操作繁琐,较难实现多种氨基甲酸酯类农药同时准确、方便测定,检测过程时间长及直接接触有毒农药等,既繁琐,又不安全。国内外很多学者正在探索用高效液相色谱-柱后衍生荧光检测法同时检测多种氨基甲酸酯类农药的残留量。甘凤娟等<sup>[9]</sup>采用高效液相色谱-柱后衍生荧光法测定 10 种氨基甲酸酯类农药的残留量。色谱条件:色谱柱:NO.0840250 (4.0×250 mm),  $C_{18}$ , 5  $\mu$ m, 美国;柱温:28 ;流动相:甲醇/水=15/85;流速 0.8 mL/min;荧光激发波长为:

330nm; 发射波长为:465nm。最低检出浓度在 0.60~2.30  $\mu$ g/kg 之间;加标回收率在 95.49%~98.22%之间。实验证明高效液相色谱-柱后衍生荧光法不仅能解决多种氨基甲酸酯类农药同时测定和安全性等问题,而且定性和定量准确可靠、操作方便、实用性强。

#### 3. 液相色谱-质谱联用技术(LC-MS)

将液相色谱与质谱串联成为一个整机使用的检测技术。现以电喷雾离子源和大气压化学电离源等接口技术将液相色谱和质谱连接起来,已成功地用于分析对热不稳定,相对分子质量较大,难以用气相色谱分析的化合物检测,具有检测灵敏度高、选择性好、定性定量同时进行、结果可靠等优点。LC-MS 对简单样品可进行分析前净化,并具有几乎通用的多残留组分分析能力,是一种很有利用价值的高效率、高可靠性分析技术。Jansson 等<sup>[10]</sup>采用液相色谱-质谱方法分析水果和蔬菜中 57 种农药残留,回收率在 70%~100%。吴永江等<sup>[11]</sup>应用液-质联用的方法对铁皮石斛和西洋参制剂中的多菌灵残留进行分析,平均回收率在 95.6%以上。

#### 4. 气相色谱法

目前,多达 70%的农药残留量检测是使用气相色谱法来进行的。GC 具有操作简便、分析速度快、分离效能高、灵敏度高、应用范围广及可以同时分离分析多种组分等优点,广泛的用于相对分子质量较小,易气化,气化后又不发生分解的农药残留的分析,如有机氯、有机磷、拟除虫菊酯等。Zhao 等<sup>[12]</sup>采用 GC 测定中药当归中有机氯农药 PCNB,PCA,DDE 等残留,回收率为 82.41%~98.12%。万益群等<sup>[13]</sup>采用 GC-FPD 方法测定栀子中有机磷农药残留时,方法检出限为 0.011~0.015  $\mu$ g·mL<sup>-1</sup>,回收率为 85.5%~107.8%。

以毛细管为分离柱而达到分离目的气相色谱法,分离效率高(比填充柱高 10~100 倍),分析速度快,色谱峰窄,峰形对称,灵敏度高,涡流扩散为零。王秀敏等<sup>[14]</sup>采用在线提取,硫酸磺化处理黄芪样品后采用毛细管气相色谱法,选用 DB-1 毛细管柱,通过柱程序升温手段测定有机氯农药残留。何笑荣等<sup>[15]</sup>建立毛细管气相色谱法,采用 SE-54 弹性石英毛细管(0.32mm×30m, 25  $\mu$ m)色谱柱,进样口温度为 230 ,检测器温

度 300 , 同时测定枸杞子及其制剂中有机氯农药六六六、滴滴涕、五氯硝基苯等 9 个组分残留。

### 5. 气相色谱 - 质谱联用

近年来色谱联用技术日臻成熟。气相色谱法用于中药材中农残分析时常用的检测器是氮磷检测器(NPD)、电子捕获检测器(ECD)、火焰光度检测器(FPD)和质谱检测器(MSD), 前 3 种检测器选择性好, 但无法同时检测多类农药, 而且不能确证残留农药的结构。质谱具有很强的定性能力, 而且采用选择离子检测模式可以排除基质的干扰, 进一步提高检测的灵敏度, 用于农药残留量检测工作, 特别是应用于农药代谢物、降解物的检测和多残留检测等具有突出的特点, 适用于挥发和半挥发性有机杀虫剂、除草剂等农药的残留分析, 主要包括有机氯类、有机磷类、有机氮类、氨基甲酸酯类等化合物。Hengel 等<sup>[16]</sup>采用 GC-MS 法对蛇麻花中杀菌剂百菌清残留进行测定, 4 个添加浓度的回收率为 79%~103%。吴永江等<sup>[17]</sup>采用气相色谱-质谱联用技术检测中药材中有机氯、有机磷及拟除虫菊酯等 16 种农药残留量, 回收率在 70.5%~105.0%之间, 相对标准偏差小于 10.9%

在中药材中农残测定时, 常常遇到样品背景干扰大, 处理过程繁琐, 回收率低等问题。多级质谱 GC-MSn 技术的发展为复杂样品微量农药定性定量分析开辟了新途径, 它选择目标化合物的特征离子为母离子, 对其进行诱导碰撞, 用其子离子图谱进一步确证分析对象的结构。其主要特点是在提高分析能力的基础上提供足够的结构信息, 用于结构性。它还可以将在色谱上不能完全分离的共流出物利用时间编程和多通道检测将其完全分开, 因此特别适用于分析背景干扰严重、定性困难、样品组分含量低的情况, 近年来逐渐被世界各国权威检测机构用于仲裁分析。王玉飞等<sup>[18]</sup>开发了 23 种不同有机磷的二级质谱, 给出了其分析条件和子离子特征图谱, 为有机磷农药中毒鉴定提供了快速的分析条件和定性依据。MS/MS 方法灵敏度高、检测限低、确证性强, 并可选择各二级质谱图中的基峰离子, 进行定量分析。

### 6. 超临界流体色谱技术(SFE)<sup>[19]</sup>

以超临界流体作为色谱流动相的超临界流体色

谱, 能通过调节压力、温度、流动相组成多重梯度, 选择最佳色谱条件。SFE 既综合了 GC 与 HPLC 的优点, 又弥补了它们的不足, 可在较低温度下分析分子量较大、对热不稳定的化合物和极性较强的化合物。该法用于农药残留分析, 与传统的有机溶剂提取法相比, 具有明显的优越性:

(1) 样品在低温下提取, 可避免挥发性农药的损失和降解, 大大提高了分析方法的可靠性。

(2) 溶剂二氧化碳无毒, 没有溶剂残留, 环境污染小。排除了有机溶剂的再次污染。

(3) 提取效率高, 对样品基质复杂、成分微量的农残分析尤为适用。

(4) 可以与大部分 GC 和 HPLC 的检测器相连接, 如 FID, FPD, NPD 以及 MS 等连用, 还可与红外 (FTIR)、MS 联用, 拓宽了其应用范围, 许多在 GC 或 HPLC 上需经过衍生化才能分析的农药, 都可以用 SFC 直接测定, 萃取样品无须分离转移, 可减少各种人为的偶然误差。

(5) 操作简单快速, 适于常规分析。EL-Saeid 等<sup>[20]</sup>采用 SFE 和 SFC 技术对罐头食品、水果、蔬菜中合成除菊酯、氨基甲酸类等农药残留进行分析, 取得了准确、可靠的结果。Ling Y C 等<sup>[21]</sup>建立了一种 SFE 在线提取并分离中草药中 13 种有机氯农药残留的分析方法, 用气相色谱 (GC) - 电子捕获检测器 (ECD) 和质谱 (MS) 测定残留量。重复性 (RSD) 为 5%~31%, 平均回收率为 78%~121%。

### 7. 毛细管电泳(CE)和毛细管区带电泳(CZE)

CE 和 CZE 特别适合分离常规液相色谱难以分离的离子性化合物。CE 具有操作简单、分析速度快、运行成本低、柱高效的特点。CZE 分离效率高, 操作简便, 具有很大灵活性, 对许多分离参数, 如缓冲液的组成和 pH 值、毛细管的类型以及使用的电场波形等都可以调节, 其测定所需样品量极少, 一般只需几 mL。黄宝美等<sup>[22]</sup>建立了一种毛细管电泳法检测青菜中有机磷农药敌百虫的方法, 最低检出限为  $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 回收率为 90%~102%。Frias-Garcia 等<sup>[23]</sup>利用胶束电动色谱对固相微萃取过程净化的 11 种三氮类除草剂进行了测定。

## 8. 生物学检测技术<sup>[24]</sup>

农药残留检测方法主要是色谱法,这类方法灵敏、特异,但方法复杂、操作繁琐、试剂消耗量大、设备昂贵,而且对极性和热不稳定农药的分析常常出现问题,限制了该方法在大规模的农药残留监测和现场实时检测中的应用。基于生物学原理的一些检测技术,如免疫分析法、生物传感器等,具有高效、快速、低成本的特点,它们在农药残留监测中的作用一直受到人们的关注。

### (1) 免疫分析(IA)。

免疫分析法是利用抗原和相应抗体在体外也能特异性结合的原理发展的一类特异、灵敏、快速的检测技术,被列为20世纪90年代优先研究、开发和利用的农残分析技术。美国化学会将免疫分析与气相色谱、液相色谱共同列为农残分析的支柱技术。近十几年,该技术得到了很大发展,其操作简单,前处理简化,检测快速、准确、敏感,检验成本低,检测容量大,可同时进行大批量样品检测。但是面临两个主要问题:农药是小分子化合物,其本身不能使动物产生抗体,需与适当载体蛋白质偶联,才能诱导免疫动物产生相应抗体,因此,制备质量稳定的农药抗体具有相当的难度。再者,比较复杂的样本基底可能干扰抗原抗体的反应,从而限制了免疫分析法的应用范围。Li等<sup>[25]</sup>设计了一种快速、适于现场检测五氯酚(PCP)的免疫分析方法,用于检测土样中PCP含量,最低检测限为 $1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,尽管检测限不太理想,但分析速度快,5min内即可出结果,加标回收率为 $(92\pm10)\%$ 。Lee等<sup>[26]</sup>建立了一种酶联免疫吸附测定法用于检测农作物和水中iprovalicarb的残留量,回收率分别为80.52%~144.70%和72.11%~100.43%。

### (2) 传感器技术传感器法<sup>[27]</sup>。

将传感技术与农药免疫分析技术相结合而建立起来的方法,包括生物传感器和免疫反应传感器等。在农药残留检测领域中,主要利用农药对靶标酶(如乙酸胆碱酯酶)活性的抑制作用研究酶传感器,利用农药与特异性抗体相结合的反应特性研制免疫传感器,用于对相应农药残留进行快速定性定量检测。该方法具有分析样品的用量少,响应速度快,甚至可以

实现在线快速跟踪分析的优点,但目前存在的主要问题是分析结果的稳定性差、重现性差、使用寿命短和使用成本高。Nune等<sup>[28]</sup>利用乙酸胆碱酯酶生物传感器和色谱技术测定了农作物中氨基甲酸酯类农药的残留,取得了较好的结果。Zheng等<sup>[29]</sup>建立了一种新颖的热生物传感器可快速用于蔬菜水果中有机磷农药残留的检测,并逐步在市场中应用。

此外,生物学检测技术还包括酶分析技术和活生物体分析技术。酶分析技术直接利用农药对酶活性抑制原理检测农药残留。检测时不需仪器,便于携带。活生物体分析技术是从自然界筛选对生长环境中毒化合物敏感的物种,作为环境监测的工具。用于测试的生物一般生活周期短,容易操作。两种技术操作简便、成本低,可用于急性中毒定性和污染严重的检测<sup>[24]</sup>。

## 二、农药残留脱除技术<sup>[30]</sup>

去除中药材残留农药的传统方法主要有:水洗法、炮制法<sup>[31]</sup>。水洗法是用清水或水蒸汽等对中药材进行清洗,以达到去除残留农药污染物的目的。此法仅适用于污染植株表面及鲜品中药材的水溶性农药,而对于生物附集系数大、具有较强穿透性易进入植株内部的绝大多数的脂溶性农药则效果较差。炮制法是指将中药材在适当的设备中加热至适当的温度,在不破坏中药材中有效成分的前提下,使中药材中的残留农药污染物分解或降解为无害的物质,从而达到去除残留农药的目的。此法适用于脱除分解温度或降解温度不太高的农药。

随着科学技术的发展,现代提取分离技术也应用于中药材中农残的脱除研究中。李欢欣等<sup>[32]</sup>采用超临界 $\text{CO}_2$ 流体萃取法去除黄芪中残留的有机氯农药,残留农药去除率达87.6%(RSD=3.1%)。万绍晖等<sup>[33]</sup>采用超临界 $\text{CO}_2$ 流体萃取法去除当归中残留的有机氯农药。结果残留农药除毒率达95.1%(RSD=2.6%),当归中阿魏酸相对含量103.5%(RSD=3.2%),相关组分含量没有显著性变化。Ling等<sup>[34]</sup>借助SFE脱除甘草、苍术、芍药、川芎以及人参等中药材中六六六同分异构体、七氯等农药残留,并利用气相色谱

谱-电子捕获检测器进行分析,实验得到的萃取回收率均在80%以上。

在农药残留脱除方面,国外还采用了一些其他方法。Hugues Humbert等<sup>[39]</sup>利用阳离子交换柱及活性炭脱除天然有机物及农药残留。实验证明二者结合使用比单纯使用有机活性炭效果更佳。该方法可有效去除农药残留。Anchana Pattanasupong等<sup>[36]</sup>采用微生物群体培养技术去除农药、苯咪唑甲酯及2,4-二氯苯氧乙酸在环境中的残留。借助变性梯度凝胶电泳法有效分析微生物菌群随着农药的降解而出现的变化。实验证明该技术可用于农药、苯咪唑甲酯及2,4-二氯苯氧乙酸的脱除。Drissa Bamba等<sup>[37]</sup>采用光催化作用降解农药敌草隆。动态模型为L-H模型,降解速率与浓度呈线性关系。

另外,Gan等<sup>[38]</sup>利用硫代硫酸盐脱除氯乙酸除草剂,二者之间发生亲核取代反应,动态符合二阶线性方程。硫代硫酸盐可与多种卤代有机物反应,浓度和条件对反应影响不大。Javier Benitez F等<sup>[39]</sup>借助臭氧、紫外辐射、高级氧化技术降解卡巴呋喃杀虫剂。这些技术能否应用到中药材中农残脱除领域,值得深入研究。

### 三、结 语

中药的农药残留问题已严重影响中药国际化发展和中药现代化进程,而农药残留分析方法作为农药残留的检测手段将在推动中药国际化发展和中药现代化进程中发挥着重要的作用。近年,我国中药农药残留的检测技术迅速发展,所用检测技术如气相色谱与质谱联用技术、液相色谱与质谱联用技术、毛细管电泳与质谱联用、以及气相、液相色谱与多级质谱联用技术等大大提高了农药残留检测的定性能力和检测的灵敏度、检测限和检测覆盖范围。目前,一些新的分析方法和技术,特别是在多种类型农药的多残留分析、同类型农药的多残留分析、新的单个农药在试样中的分析以及快速分析等方面都有很大的进展,如食品、农作物中农药残留的检测已成功应用了农药残留试纸法、酶片法、酶联免疫试剂盒法、农药多残留扫描法等快速检测方法,而这些方法在中

药农药残留分析方面还处于探索之中。另一方面,国外已发展出可以同时检测上百种农药的多残留分析系统,美国的FDA的多残留检测方法可检测360多种农药<sup>[40]</sup>,德国DFG的方法可检测325种农药,加拿大多残留检测方法可检测251种农药(其中GC-MS检测239种,HPLC-Fluor检测12种<sup>[41]</sup>)。而我国相关内容研究较少。由于中药材成分复杂、残留农药种类多样,寻找一种方法在脱除中药材中农药残留的同时,又不损失中药材的有效成分,不造成有机溶剂对中药材的二次污染存在着相当的难度。目前,国内关于中药材农药残留的研究多集中在检测和分析方面,而有关农残脱除技术的报道则较少。因此,这一领域需要科研工作者投入更多的精力做系统、深入的研究,以保障中药的疗效及安全性。

### 参考文献

- 1 刘罗慧,赵玲玲.对农药残留标准的再认识.医学与哲学(临床决策论坛版),2006,27(6):32~33.
- 2 李连萍.中药材农药残留研究现状.天津药学,2004,16(6):41~43.
- 3 何迎春,吴新正.我国中药材农药污染状况研究.江西中医学院学报,2003,15(3):41.
- 4 刘海涛,张本刚,陈建民,等.中药中农药残留的分析及其新技术的研究进展.中国中药杂志,2006,31(22):1841~1846.
- 5 张雪辉,陈建民,张曙明,等.23种中药材中农药残留量的研究.药科学报,2002,37(11):904~907.
- 6 胡秋菊,朱若华,苏文斌,等.中药材中西维因残留量的薄层色谱法测定.首都师范大学学报(自然科学版),2004,25(2):38.
- 7 孙丽华,周彦刚.反相离子对HPLC法测定中药材中苯并咪唑类农药残留的研究.中药卫生检验杂志,2007,17(1):6~8.
- 8 Nemeth Konda L, Begona Barroso Mp4, Morovjan G, et al. High performance liquid chromatography column switching applied to the trace determination of herbicides in environmental and drinking water samples. J Chromatogr Sci, 1999, 37(3):71.
- 9 甘凤娟,陈研曠,李月欢,等.高效液相色谱-柱后衍生荧光法检测氨基甲酸酯类农药残留量.中国卫生检验杂志,2005,25(12):1460~1462.
- 10 Jansson C, Pihlström T, Osterdahl B G, et al. A new multi-residue method for analysis of pesticide residues in fruit and vegetables using liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection. J Chromatogr A, 2004, 1023(1):93.
- 11 吴永江,朱炜,程翼宇.液-质联用法测定铁皮石斛和西洋参制剂中多菌灵残留.分析化学,2006,34(2):235.

- 12 Zhao C J, Hao G M, Li H X, et al. Supercritical fluid extraction for the separation of organochlorine pesticides residue in *Angelica sinensis*. *Biomed Chromatogr*, 2002, 16(7): 441.
- 13 万益群, 谢明勇. 毛细管气相色谱法测定中药中有机磷农药残留量. *分析科学学报*, 2005, 21(3): 286.
- 14 王秀敏, 邓英杰, 张修宇, 等. 毛细管气相色谱法测定栽培黄芩中有机氯农药残留量. *沈阳药科大学学报*, 2006, 23(3): 165~167.
- 15 何笑荣, 邹定, 姜文清, 等. 毛细管气相色谱法分析枸杞子及其制剂中有机氯农药残留. *中国药理学杂志*, 2006, 41(9): 704~706.
- 16 Hengel M J, Shibamoto T. Gas chromatographic - mass spectrometric method for the analysis of dimethomorph fungicide in dried hops. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(12): 582.
- 17 吴永江, 朱炜, 程翼宇. 气相色谱-质谱联用检测中药材中 16 种残留农药. *中国药理学杂志*, 2006, 41(19): 1497~1501.
- 18 王玉飞, 于笑宇. 有机磷农药残留物的 GC/MS/MS 分析. *中国卫生检验杂志*, 2005, 15(2): 247~251.
- 19 骆望美, 骆腊梅. SFE 在中草药和食品中农药残留分析中的应用. *现代医药卫生*, 2003, 19(3): 271~272.
- 20 EL- Saeid, Mohamed H. Pesticide residues in canned foods, fruits, and vegetables: The application of supercritical fluid extraction and chromatographic techniques in the analysis. *Sci World*, 2003, 3: 1314.
- 21 Ling Y C, Teng H C, Cartwright. Supercritical fluid extraction and clean-up of organochlorine pesticides in Chinese Herbal medicine. *Chromatogr*, 1999, 835(1- 2): 145.
- 22 黄宝美, 郑妍鹏, 李学等. 毛细管电泳法测定青菜中敌百虫的残留量. *分析试验室*, 2003, (23)3: 1.
- 23 Lee J K, Park S H, Lee E Y, et al. Optimization of a solid-phase microextraction procedure for the determination of herbicides by micellar electrokinetic chromatography. *J Sep Sci*, 2004, 27(9): 660.
- 24 何永红, 高志贤. 基于生物学原理的农药残留检测技术研究进展. *卫生研究*, 2004, 33(1): 112~114.
- 25 Li M, Tsai S F, Rosen S M, et al. Preparation of pentachlorophenol derivatives and development of a microparticle-based on-site immunoassay for the detection of PCP in soil samples. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(3): 1287.
- 26 Lee J K, Park S H, Lee E Y, et al. Development of an ELISA for the detection of the residues of the fungicide iprovalicarb. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(2.2): 6680.
- 27 张耀东, 杨伯伦. 胆碱酯酶生物传感器检测农药残留物研究进展. *卫生研究*, 2006, 35(2): 250~253.
- 28 Nunes G S, Skid dal P, Yamanaka H, et al. Determination of carbamate residues in crops samples by cholinesterase-based biosensors and chromatographic techniques. *Anal Chim Acta*, 1998, 362: 59.
- 29 Zheng Y H, Hua T C, Xu F. A novel thermal biosensor based on enzyme reaction for pesticides measurement. *J Environ Sci* 2005, 17(4): 615.
- 30 李淑芬, 全灿, 王幼君, 等. 中药材中农药残留的脱除与检测研究. *中草药*, 2004, 35(2): 232~234.
- 31 Rene van der Hoff, Piet van Zoonen. Review trace analysis of pesticide by gas chromatography. *J Chromatogr A*, 1999, 843: 301~322.
- 32 李欢欢, 赵春杰, 沈艳霞. 超临界流体萃取法净化黄芩中有机氯农药的研究. *中药药理学杂志*, 2005, 40(17): 1335~1338.
- 33 万绍晖, 赵春杰, 徐玫, 等. 超临界流体萃取法去除当归中有机氯农药. *沈阳药科大学学报*, 2003, 20(3): 187.
- 34 Ling Y C, Teng H C, Cartwright C. Supercritical fluid extraction and clean-up of organochlorine pesticides in Chinese herbal medicine. *J Chromatogr A*, 1999, 835: 145~157.
- 35 Hugues Humbert, Herve Gallard, Herve Suty, et al. Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAG). *Water Res*, 2007, doi: 10.1016/j.waters.2007.10.012.
- 36 Anchana Pattanasupong, Hisroyasu Nagase, Mariko Inoue, et al. Ability of a microbial consortium to remove pesticide, carbendazim and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2004, 20: 517~522.
- 37 Drissa Bamba, Patrick Atheba, Didier Robert. Photocatalytic degradation of the diuron pesticide. *Environ Chem Lett*, DOI 10.1007/s10311-007-0118-x.
- 38 Jianying Gan, Qiquan Wang, Scott R. Yates, et al. Dechlorination of chloroacetanilide herbicides by thiosulfate salts. *PANS*, 2002, 99 (8): 5189~5194.
- 39 Javier Benitez F, Acero JF, REAL F J. Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. *J Hazard Mater*, 2002, 89(1): 51~65.
- 40 US Food and Drug Administration (FDA, 1997): Pesticide analytical manual, Volume : Multiresidue Methods.
- 41 乔雄梧. 国外食品中农药残留监测概况. *农药科学与管理*, 2000, 21(2): 11.

## Advances on Measuring and Removing Pesticide Residues in TCM

Yang Meihua, Wang Linan

(Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences, Peking Union Medical College, Beijing 100094, China)

(Continued on page 84)

- 4 Dao T.- T. Nguyen, Davy Guillaume, Serge Rudaz, Jean- Luc Veuthey, Chromatographic behaviour and comparison of column packed with sub -2 $\mu$ m stationary phases in liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1128 (2006) 105-113.
- 5 Mei Liu, Yongguo Li, Guixin Chou, Xuemei Cheng, Mian Zhang, Zhengtao Wang, Extraction and ultra - performance liquid chromatography of hydrophilic and lipophilic bioactive components in a Chinese herb *Radix Salviae Miltiorrhizae*, *Journal of Chromatography A*, 1157 (2007) 51-55.
- 6 卢佩章, 戴朝政, 张祥民. 色谱理论基础. 第二版. 北京: 科学出版社, 1997. 147-273.
- 7 Dai, C. Z., Lu P. Z., A modification on the retention equation of liquid - solid chromatography  $\ln k' = A + B \ln C_B + C C_B$  *Chin. Sci. Bull.* 39 (1994) 1458-1462.
- 8 Zou H. F., Zhang, Y. K., Hong, M. F., Shy, Y. Y., Lu, P. Z., Relationship between retention values and solvatochromic parameters in reversed- phase liquid- chromatography, *Acta Chim. Sin.* 53 (1995) 269-274.
- 9 Xue X. Y., Zhang, Q., Liang, X. M., Oxyinos, K., Kettrup, A., Lu, P. C., Computer - assisted automatic peak recognition and result evaluation for analysis of chlorinated hydrocarbons in environmental samples *J. Chromatogr. A.*, 957 (2002) 37-44.
- 10 薛兴亚. 复杂未知样品气相色谱分离分析理论基础研究. 中国科学院大连化学物理研究所博士学位论文. 2004.
- 11 徐青. 中药高效液相色谱分析方法发展的理论基础研究. 中国科学院大连化学物理研究所博士学位论文. 2004.

### HPLC and UPLC Switch for TCM Analysis

Jin Yu, Xue Xingya, Xiao Yuansheng, Zhang Feifang, Liang Xinmiao

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Shi Hui, Liang Xinmiao

(School of Pharmacy, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Authors have developed a method to make a switch between HPLC and UPLC for analyzing a complex sample. In the study, water extracts of *Radix Salvia miltiorrhizae* was taken as a model sample. Retention parameters ( $a$  and  $c$  values) of 12 peaks were calculated on five linear gradients using both HPLC and UPLC. The relation ship for the  $a$  and  $c$  values on HPLC and UPLC was developed, respectively. with the linear equation, The  $a$  and  $c$  values on HPLC and UPLC Could be/ branferred each other, and predication and optimization was realized with calculated  $a$  and  $c$  values in the CSASS Software. We have obtained fine linear relationship for both  $a$  and  $c$  values under HPLC and UPLC.  $R^2$  for  $a$  and  $c$  linear equation resulted in 0.9914 and 0.9936 respectively. The  $a$  and  $c$  values of water- extracts of *Ligusticum chuanxiong* was calculated using UPLC, while UPLC based analysis was predicted with calculated  $a$  and  $c$  values. The UPLC chromatogram was similar to the simulated one. We realized the switch between HPLC and UPLC using the method, allowing compatible data for both techniques. The method is simple and accurate. It facilitates the predication and optimization of a complex sample.

Keyword: high performanced liquid chromatography (HPLC); ultra performance liquid chromatography (UPLC); retention parameters; method migration; tradition Chinese medicine

( 责任编辑: 张述庆, 责任译审: 邹春申)

(Continued from page 112)

This paper is a review of the latest techniques used in analyzing and removing pesticide residues in traditional Chinese medicines.

Keywrods: traditional Chinese medicine; pesticide residue; measuring; removing; techniques

( 责任编辑: 张述庆, 责任译审: 邹春申)