



中藥材有機氯類農藥殘留之分析研究

賴文苓* 邵震茹 許世興

財團法人製藥工業技術發展中心
台北縣汐止鎮康寧街169巷101號5樓

摘 要

本研究係採用稍加修飾之萃取精製法，於黃耆、大棗及乾薑三種藥材中，以氣相層析法 (GC) 進行殘留農藥 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、2,4'-DDE、4,4'-DDE、2,4'-DDT 及 4,4'-DDT 八種有機氯類農藥之偵測，必要時，以氣相層析/質譜法 (GC/MS) 作確認；並進行該分析方法之確效，包括精密度 (注入重覆性、日內及日間相對標準偏差)、線性範圍、準確度 (添加回收率) 和檢測、定量極限。其中八種農藥溶液之同日内精密度變異係數均小於 5%。八種有機氯類農藥在 0.25-2.0 $\mu\text{g/mL}$ 濃度範圍內之標準曲線均呈良好線性關係。1.0 ppm 添加量之回收試驗結果，除 2,4'-DDE、4,4'-DDE、2,4'-DDT 及 4,4'-DDT 受乾薑樣品基質干擾，無法測定外，黃耆介於 66.4-98.0% 之間，大棗介於 36.7-86.9% 之間，乾薑介於 31.1-109.7% 之間，變異係數則介於 2.3-4.9%。八種農藥在三類藥材中之最低檢測極限可低至 0.06 ppm 以下，變異係數介於 6.3-10.2% 之間。此檢驗方法亦適用於市售中藥濃縮製劑。

關鍵詞：萃取精製法，農藥，殘留。

前 言

台灣地處亞熱帶，高溫潮濕，農作物病蟲害猖獗，農藥的使用不可或缺。一般農民使用的農藥依其分子結構中具活性之基團來分類，以有機氯、有機磷及胺基甲酸鹽劑三大類佔多數；其中有機氯類農藥，因其持久性長、不易分解，具累積性，故多數國家已禁用(台灣，BHC 在 69 年被禁用)。這些具有毒性之農藥施用於農作物後，若農民不按規範使用，如：增加使用量、提早採摘作物，則會導致殘留現象，成為社會各界所關注的問題。

又由於中藥藥性溫和、副作用小，故人們長期服用的情況相當普遍，再加上中國人根深蒂固“藥補食補”的觀念，使得有些中藥材供不應求而須由大陸間接進口；屬於栽

培性中藥材如當歸、黃耆、大棗等，因其本身具芳香性而易遭病蟲害，在栽培過程中會大量使用農藥；至於進口藥材，則因其使用農藥之背景資料不明，安全性很難控制。因此，市售之中藥材及中藥製劑農藥殘留含量是否在安全限量以下，對人們健康構成了重大威脅。

為因應日益繁多的農產品受污染、農藥殘留等問題，如何有效快速檢測這些殘留毒物也就益形重要。目前國內對於食品的管制有衛生管理法規範農藥殘留量的安全標準，並設立抽檢制度，但對於中藥的農藥殘留量則無相關法規依據來規範。冀盼針對此課題而進行之分析方法開發，能對中藥材進口之品質管制及農藥殘留問題更加掌握。

因此，本中心在 86 年度工業局委辦之「製藥工業技術開發與輔導計畫」之「中藥技

Journal of Food and Drug Analysis. 1999. 7(2)

術提升」項目中研究發展出三種中藥材…黃耆、大棗及乾薑之有機氯類農藥殘留檢驗方法，並探討市售藥材及濃縮製劑應用之可能性。

材料與方法

一、實驗材料

(一)溶劑及試藥

本研究所採用之農藥標準品均為試藥級。 α -BHC (98%)、 β -BHC (99%)、 γ -BHC (99%)、 δ -BHC (99%)、2,4'-DDE (96%)、4,4'-DDE (99%)、2,4'-DDT (99%)、及4,4'-DDT (99%)係購自Riedel-de Haën。溶劑正己烷和丙酮採用六和公司Mallinckrodt之HPLC級，Ether則採用Mallinckrodt之Nanograde。NaCl及無水 Na_2SO_4 、無水 MgSO_4 均採用Riedel-de Haën之試藥級，Florisil 60-100 mesh則採用Mallinckrodt之residue analysis級。

(二)檢品

中藥材黃耆 (*Astragali Radix*)、大棗 (*Zizyphi Sativae Fructus*)、乾薑 (*Zingiberis Rhizoma*)係購自台北迪化街中藥店及中壢、台中之中藥店。小柴胡湯及補中益氣湯則為廠商提供。

二、溶液配製

(一)標準品溶液之配製

1. 貯存溶液

精稱10 mg的 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、2,4'-DDE、4,4'-DDE、2,4'-DDT、及4,4'-DDT標準品，分別置於100 mL之褐色定量瓶中，先溶於少許正己烷中，振盪至溶解，再加相同溶劑稀釋至刻度，使之濃度為100 ppm。

2. 標準品溶液

從上述八瓶貯存溶液中分別量取0.25 mL置於一25 mL褐色定量瓶，再以正己烷定容至刻度，混合均勻，使其各農藥濃度均為1 ppm。

(二)檢品溶液

藥材切碎、烘乾，磨成粉末後取樣20g，或市售製劑直接取樣20g，經前處理步驟後，加1 mL之正己烷，進行GC分析。

三、實驗方法

(一)儀器設備與分析條件

1. 儀器設備

(1)GC: Shimadzu GC-14B型氣相層析儀聯結電子捕獲檢測器(Electron capture detector, ECD)配以ShimadzuAOC-17型自動注射器。

(2)GC/MS: Finnigan GCQ™型氣相層析儀聯結Ion Trap mass selective detector, MSD。

2. 分析條件

(1)GC

A. Column

Capillary, DB-1, 0.25 μm , 0.25 mm \times 30 m

B. Temp Program

160 - 162°C at 0.1°C/min

162 - 232°C at 20°C/min

232 - 234°C at 0.1°C/min

234 - 284°C at 5.0°C/min

284°C for 7.0 min

C. Injector Temp. 200°C

D. Aux-2 Temp. 200°C

E. Detector Temp. 300°C

F. Carrier gas N_2

G. Injection mode Split ratio = 1:50

H. Injection volume 2 μL

(2)GC/MS

A. GC

(A) Column

Capillary, DB-5, 0.25 μm , 0.25 mm \times 30 m

(B) Temp Program

140°C for 2 min

140 - 240°C at 10°C/min

240°C for 5 min

240 - 265°C at 5.0°C/min

265°C for 10 min

(C) Injector Temp. 250°C

(D) GC/MS interface 270°C

(E) Carrier gas He 1 mL/min

Journal of Food and Drug Analysis. 1999. 7(2)

(F) Injection mode Splitless

(G) Injection volume 6 μ L

B. MS

(A) Ionization mode

Electron Impact (EI)

(B) Ionization energy

For δ -BHC 70 eV

For DDE 70 eV

For DDT 35 eV

(C) Ion source temp.

200°C

(D) Scan range

Scan mass range 50 - 650 amu

(E) Vacuum

20 - 30 mTorr

(F) m/z

SIM For δ -BHC 121, 146, 181, 219 \pm 1

SRM For DDE 318 \pm 1

SIM For DDT 165, 199, 235, 283, 355 \pm 1

(二)檢量線之製作

精確量取貯存溶液適量，經一系列稀釋，配製成含每一農藥濃度為 0.25, 0.5, 1.0, 1.5 及 2.0 ppm 之標準品溶液，注射 2 μ L，以其濃度為 X 軸，所測波峰積分面積為 Y 軸，經直線迴歸即得檢量線，並求出其方程式 ($y = ax + b$) 及相關係數 (r)。

(三)樣品製備

樣品製備流程係採用稍加修飾之萃取精製法⁽¹⁾。取經切碎、烘乾之檢體(黃耆、大棗及乾薑)以攪拌器磨碎後，精秤 20 g 於 500 mL 錐形瓶中，加入 100 mL 正己烷、50 mL 丙酮及 100 mL 水，於常溫均勻振盪 30 分鐘；將樣品分裝至 6 支離心管，以轉速 3000 rpm 離心 15 分鐘，取正己烷層，倒入分液漏斗內，以 2% NaCl 水溶液洗 3 次，取正己烷層，經無水 Na_2SO_4 脫水後，將濾液收集至濃縮瓶中，以 40°C 水浴減壓濃縮至乾。以正己烷定容至 5 mL，將其注入 Florisil mini-column (上鋪薄層無水 MgSO_4)，並以 15 mL 之正己烷:乙醚 = 9:1 溶液分次沖提，將流出液收集於濃縮瓶中，以 40°C 水浴減壓濃縮至乾，再以正己烷定容至 1 mL，供作 GC 分析或 GC/MS 鑑定用。

(四)確效試驗

1. 精密度 (Precision)

(1) 注入重覆性

將含 8 種農藥均為 1 ppm 之標準品溶液經 GC 連續檢測六次，比較所測得之層析峰面積，評估其注入重覆性，以 %CV 表示。

(2) 日內差異

配製低、中、高三種濃度之標準品溶液在同一天內分不同時段，經 GC 檢測，比較所測得之層析峰面積，計算其相對標準偏差，以 %CV 表示。

(3) 日間差異

配製低、中、高三種濃度之標準品溶液，連續 8 天，經 GC 檢測，比較所測得之層析峰面積，計算其相對標準偏差，以 %CV 表示。

2. 準確度 (Accuracy)

於受試藥材中作 1 ppm 添加量之三次重覆回收試驗。取經磨碎藥材 20 g，在萃取前加入 1 mL 之標準品溶液(內含 8 種農藥各為 1 ppm)，然後依前述樣品製備步驟操作，以 GC 分析後，所得波峰積分面積與 1 ppm 標準品溶液之波峰積分面積相比較，是為準確度，以回收率表示。

3. 檢測及定量極限

將不含農藥之空白(placebo)萃取液經 GC 連續檢測三次，再依下列公式⁽²⁾計算:

$$\text{檢測極限 LOD} = 3.3 \times S_n / S$$

$$\text{定量極限 LOQ} = 10 \times S_n / S$$

其中，

S_n - Standard deviation of noise

S - Slope of the response (peak height) versus concentration curve

(五)鑑別試驗及農藥殘留測定

將標準品溶液及檢品溶液，分別注射 2 μ L 至 GC 中，就檢液所得波峰滯留時間與標準品溶液所得滯留時間比較鑑別之，若無法確定，則以 GC/MS 確認。

殘留量測定則以檢液所得波峰積分面積，利用上述檢量線以內插法計算其濃度。

結果與討論

一、氣相層析(GC)分析

(一)標準品溶液

標準品溶液以氣相層析儀，依材料與方法所載之分析條件分析，其層析圖譜如 Figure 1 所示，各成分之滯留時間依序為 α -BHC: 13.56 min ; β -BHC: 14.76 min ; δ -BHC: 16.51 min ; γ -BHC: 17.07 min ; 2,4'-DDE: 27.19 min ; 4,4'-DDE: 28.61 min ; 2,4'-DDT: 30.96 min 及 4,4'-DDT: 32.98 min 。

(二)系統適宜性參數

系統適宜性參數包括:Capacity Factor

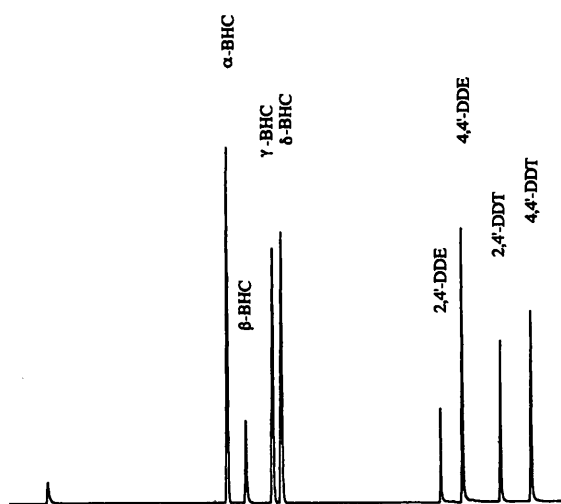


Figure 1. GC chromatogram of a mixture of 8 standards of organochlorine pesticides.

Table 1. Parameters of system suitability

Parameters	t_0	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	2-DDE	4-DDE	2-DDT	4-DDT	Adequate value
Ret. time	2.23	13.56	14.76	16.51	17.07	27.19	28.61	30.96	32.98	-
Width		0.20	0.20	0.23	0.25	0.13	0.18	0.20	0.20	-
k		5.08	5.62	6.40	6.65	11.19	11.83	12.88	13.79	2 - 8
α		1.106	1.139	1.039	1.683	1.057	1.089	1.071		1.05 - 2.0
N		73549	87143	86148	74594	757039	427641	383408	435072	> 20000
T		0.938	1.172	0.978	0.864	1.250	1.150	1.167	1.217	0.8 - 1.5
Rs		6.0	8.2	2.4	27.0	9.8	12.5	10.1		> 2.0

Definition: Capacity Factor $k = (t - t_0) / t_0$; Selectivity $\alpha = k_{n+1} / k_n$; Measured plate number $N = 16 (t/W)^2$; Tailing Factor $T = W_{0.05} / 2f^{(3)}$; Resolution $Rs = 2(t_{n+1} - t_n) / (W_{n+1} + W_n)$.

*n and n+1 mean consecutive peaks.

(k)、Selectivity (α)、Measured plate number (N)、Tailing Factor (T)和 Resolution (Rs)等，將積分器 speed 設定為 40 mm/min，就所得之標準品溶液層析圖譜，依 USPXXIII 公式⁽³⁾計算，結果如 Table 1，顯示各系統參數均在合理範圍內。

其中，2,4'-DDE、4,4'-DDE、2,4'-DDT 及 4,4'-DDT 之 k 值會高於理想值是為了有較好的分離效果，而使分析時間較長所致。

(三)檢量線之製作

經 GC 檢測，濃度範圍分別為 0.25 ppm 到 2.0 ppm 之標準品溶液，以其濃度為 X 軸，所得波峰積分面積為 Y 軸，結果各檢量線的線性相關係數均大於 0.99。

(四)確效試驗

1. 精密度 (Precision)

(1)注入重覆性 (Injection Repeatability)

經 GC 連續檢測六次，所計算得之變異係數，結果如 Table 2a 顯示 CV% 介於 3.4 - 5.0% 之間。

(2)日內差異 (Intraday variations)

三種濃度在同一天內，分別於早、午、晚三個時段，由低濃度至高濃度經 GC 各檢測三次，結果所得如 Table 2b 顯示其日內相對標準偏差(CV%)在 5.0% 以下。

(3)日間差異 (Interday variations)

三種濃度於第一、二、三、六及第八天各檢測一次，所測得結果發現 8 種農藥其日

Journal of Food and Drug Analysis. 1999. 7(2)

間相對標準偏差(CV%)大部份落於15-20%之間。(Table 2c) 而若每天配製新鮮標準品溶液並經GC檢測，據以計算層析峰面積所對應出之濃度，以含量±10%為可接受範圍，則發

Table 2. Precision

(a) Injection repeatability

Standard	CV% (n=6)
α-BHC	4.0
β-BHC	4.2
γ-BHC	5.0
δ-BHC	3.9
2,4'-DDE	3.4
4,4'-DDE	3.8
2,4'-DDT	4.9
4,4'-DDT	4.9

(b) Intraday variations

Standard	Conc (ppm)	Three time intervals CV% (n=3)
α-BHC	0.26	1.1
	1.02	2.9
	2.04	3.1
β-BHC	0.25	0.7
	1.00	4.0
	2.00	3.5
γ-BHC	0.25	1.6
	1.00	3.7
	2.00	3.0
δ-BHC	0.26	1.3
	1.04	4.0
	2.08	3.1
2,4'-DDE	0.18	4.6
	0.72	3.5
	1.44	4.9
4,4'-DDE	0.24	5.1
	0.96	2.1
	1.92	3.2
2,4'-DDT	0.24	4.2
	0.95	4.5
	1.90	3.1
4,4'-DDT	0.25	3.3
	1.01	4.9
	2.02	1.4

現8種農藥標準品溶液的安定性不超過三天。

2. 準確度 (Accuracy)

準確度試驗結果如Table 3: 8種有機氯類農藥在黃耆檢品中之回收率介於66.4到98%之間；在大棗檢品中之回收率，除δ-BHC偏低外，其餘介於58.2到85%之間；在乾薑檢品中，除2,4'-DDE、4,4'-DDE、2,4'-DDT及4,4'-DDT受乾薑樣品基質干擾外，其餘介於31.1到109.7%之間。

3. 檢測極限及定量極限(LOD & LOQ)

將不含農藥之空白(placebo)萃取液經GC檢測，把訊號放至最大，在一段時間內，觀察雜訊之變化，測量其最高點至最低點(peak-

(c) Interday variations

Standard	Conc (ppm)	Up to 8 th day CV% (n=5)
α-BHC	0.26	11.3
	1.02	15.8
	2.04	15.1
β-BHC	0.25	9.2
	1.00	18.7
	2.00	19.9
γ-BHC	0.25	16.5
	1.00	16.8
	2.00	17.9
δ-BHC	0.26	14.8
	1.04	17.1
	2.08	18.0
2,4'-DDE	0.18	18.6
	0.72	16.0
	1.44	19.1
4,4'-DDE	0.24	19.9
	0.96	17.4
	1.92	17.7
2,4'-DDT	0.24	16.2
	0.95	15.5
	1.90	15.6
4,4'-DDT	0.25	18.3
	1.01	15.5
	2.02	16.4

Journal of Food and Drug Analysis. 1999. 7(2)

Table 3. Recovery of α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 2,4'-DDT and 4,4'-DDT in Astragali Radix、Zizyphi Sativae Fructus、Zingiberis Rhizoma

Compound	Added (ppm)	Found ^a (ppm)	Recovery ^b (%)
Astragali Radix			
α -BHC	1.02	0.75	73.7±4.9
β -BHC	1.00	0.94	93.6±4.1
γ -BHC	1.00	0.73	72.7±3.8
δ -BHC	1.04	0.69	66.4±4.2
2,4'-DDE	1.01	0.70	69.2±3.4
4,4'-DDE	0.96	0.66	68.8±3.8
2,4'-DDT	0.95	0.93	98.0±2.3
4,4'-DDT	1.01	0.71	70.1±3.6
Zizyphi Sativae Fructus			
α -BHC	1.02	0.63	61.3±4.0
β -BHC	1.00	0.59	59.1±4.1
γ -BHC	1.00	1.67	67.3±4.7
δ -BHC	1.04	0.38	36.7±4.9
2,4'-DDE	0.72	0.49	67.9±3.3
4,4'-DDE	0.96	0.83	86.9±3.2
2,4'-DDT	0.95	0.55	58.2±4.7
4,4'-DDT	1.01	0.86	85.0±3.7
Zingiberis Rhizoma			
α -BHC	1.02	0.85	83.3±3.6
β -BHC	1.00	0.31	31.1±4.4
γ -BHC	1.00	1.10	109.7±4.5
δ -BHC	1.04	0.78	74.9±4.1
2,4'-DDE	0.72	— ^c	—
4,4'-DDE	0.96	—	—
2,4'-DDT	0.95	—	—
4,4'-DDT	1.01	—	—

a. Mean, n=3.

b. Mean ± RSD, n=3.

c. Interfered by the constituents of the sample, cannot be determined.

to-peak)之距離為 N_{p-p} ，則 $S_n = N_{p-p} / 5^{(4)}$ 。再配製較小三個濃度之標準品溶液，以其層析峰反應之高度相對於濃度作線性迴歸，求出斜率(S)，依公式⁽²⁾可計算各農藥之LOD及LOQ，結果如Table 4。

若將一系列濃度之標準溶液經GC檢測5次，設定其層析峰面積之CV%≤15%之最低濃度為LOQ，而GC系統無法偵測(S/N<3)之最低濃度為LOD，則所得之結果比Table 4計算值為低。

(五)檢品溶液之農藥殘留測定

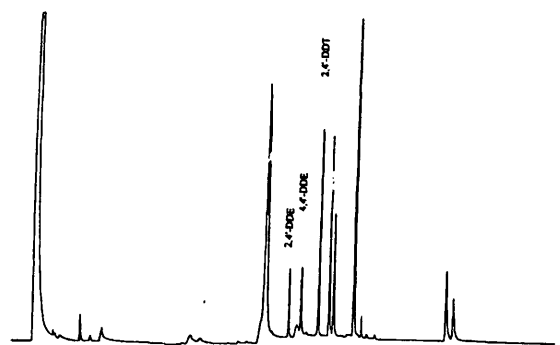


Figure 2. GC chromatogram of Zizyphi Sativae Fructus.

Journal of Food and Drug Analysis. 1999. 7(2)

Table 4. Detection limit and quantitation limit of pesticides (ppm)

	LOD	LOQ
α -BHC	0.04	0.12
β -BHC	0.06	0.18
γ -BHC	0.05	0.15
δ -BHC	0.06	0.18
2,4'-DDE	0.03	0.15
4,4'-DDE	0.04	0.12
2,4'-DDT	0.04	0.12
4,4'-DDT	0.05	0.15

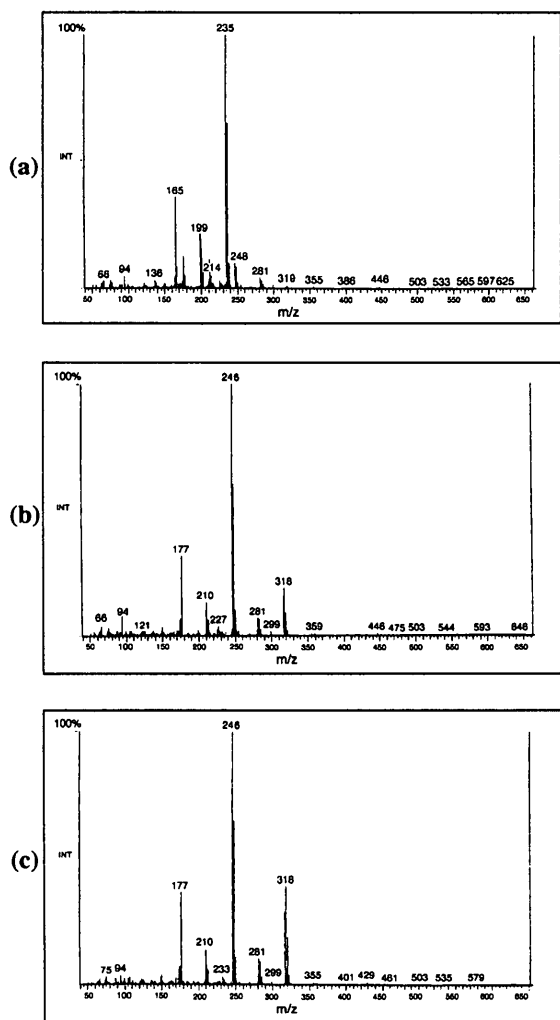


Figure 3. MS spectrum (Full Scan, EI = 70 eV) of (a) 2,4'-DDT ; (b) 2,4'-DDE ; (c) 4,4'-DDE.

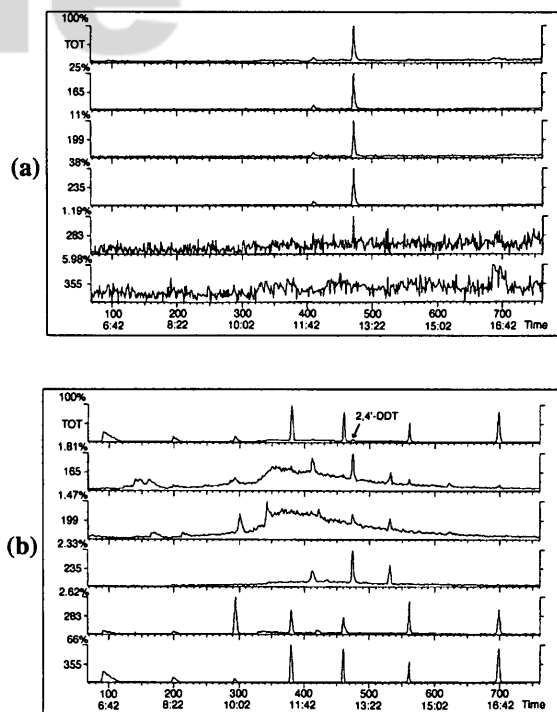


Figure 4. GC chromatograms (SIM, $m/e=165$, 199, 235, 283, 355 \pm 1, EI=35 eV) of (a) 2,4'-DDT Standard; (b) Zizyphi Sativae Fructus Sample.

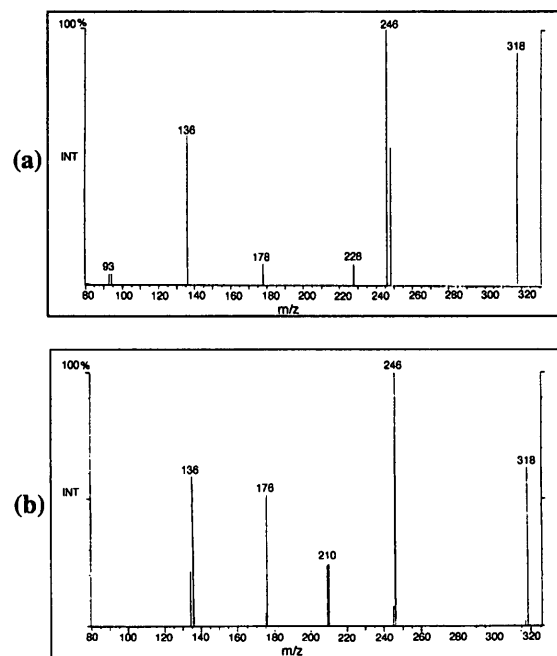


Figure 5. MS-MS spectrum (SRM, $m/e=318 \pm 1$, EI= 70 eV) of (a) 2,4'-DDE Standard; (b) Zizyphi Sativae Fructus Sample.

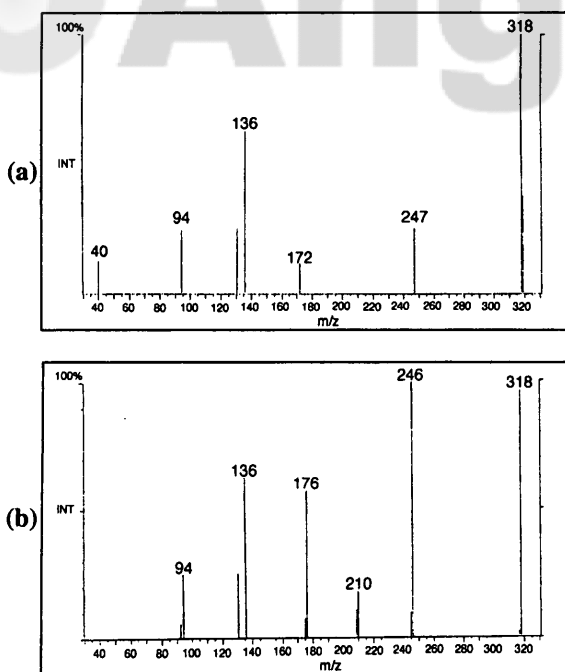


Figure 6. MS-MS spectrum (SRM, $m/e=318 \pm 1$, EI= 70 eV) of (a) 4,4'-DDE Standard; (b) Zizyphi Sativae Fructus Sample.

三種檢體黃耆、大棗及乾薑之檢品溶液以GC分析，經由滯留時間比對，結果黃耆中並未發現任何有機氯農藥之peak。大棗如Figure 2所示檢出有2,4'-DDE、4,4'-DDE和2,4'-DDT。並經GC/MS驗證，其中，2,4'-DDE檢出量介於0.014 - 0.126 $\mu\text{g/g}$ 之間，4,4'-DDE檢出量介於0.012 - 0.046 $\mu\text{g/g}$ 之間，而2,4'-DDT檢出量則介於0.013 - 0.229 $\mu\text{g/g}$ 之間。乾薑GC分析未發現任何BHC類農藥之peak，但受基質干擾，無法判斷是否含DDE或DDT類殘留農藥。市售濃縮製劑小柴胡湯和補中益氣湯中則未檢出任何有機氯殘留農藥。

二、鑑別試驗

(一)大棗中農藥殘留之GC/MS鑑別實驗

利用已建立之GC分析條件，得知八種有機氯農藥在GC圖譜中之滯留時間，並記錄2,4'-DDT、2,4'-DDE及4,4'-DDE三種標準品之質譜圖(Full Scan)，如Figure 3所示。

關於大棗中2,4'-DDT殘留確認，由於2,4'-DDT之分子峰 $m/z=355$ 在70 eV轟擊下不明顯，無法做進一步MS-MS (SRM)之分析基

準，而其它peak代表性不高，故降低電子轟擊能量至35 eV，找出 $m/z=165$ 、199、235、283、 355 ± 1 等較具代表性之峰為進一步MS (SIM)之分析基準，由此確認大棗中殘留有2,4'-DDT，如Figure 4所示。而大棗中2,4'-DDE及4,4'-DDE殘留確認則藉由找出 $m/z=318 \pm 1$ 之DDE分子峰為進一步MS-MS (SRM)之分析基準，進行大棗樣品溶液MS-MS (SRM)測試，經GCQ-NIST化合物質譜圖庫進行比對，因而確認大棗中殘留有2,4'-DDE及4,4'-DDE，如Figure 5及Figure 6。

2,4'-DDT分子峰不明顯之原因在於2,4'-DDT遇熱易喪失HCl生成DDE⁽⁵⁾。

(二)乾薑中農藥殘留之GC/MS鑑別實驗

依據GC圖譜之吸收峰，先記錄 δ -BHC標準品之質譜圖(Full Scan)，再進行乾薑中 δ -BHC成份殘留確認，由於 δ -BHC之分子峰 $m/z=291$ 在70 eV轟擊下不明顯，無法做進一步MS-MS (SRM)之分析基準，故找出其它較具代表性之峰 $m/z=121$ 、146、181、 219 ± 1 等為MS (SIM)分析基準，針對乾薑樣品中滯留時間與 δ -BHC標準品相近之各峰進行MS偵測，結果無法鎖定，因而確認中藥材乾薑中沒有 δ -BHC。

結 論

本研究係參考日本文獻⁽¹⁾中之萃取精製法，將其改善適用於所選藥材以萃取殘留有有機氯類農藥，再以GC分離測定之。

市售濃縮製劑一般製法乃將多種藥材混合，在100°C沸水中煎煮，過濾後，再減壓濃縮，利用噴霧乾燥或真空乾燥法製成，故藥材中若有殘留農藥，於製劑中仍存留的可能性不高，與所得結果相符。

GC/MS用來進行大棗中農藥殘留成份確認時，其中2,4'-DDT無法進行分子峰為基準之MS-MS(SRM)分析的原因為大棗樣品殘留農藥之分子峰強度太低，因此僅能鎖定分子碎片峰為基準，進行MS (SIM)分析，再與標準MS圖譜比對加以確認。

乾薑基質中有太多干擾物質且精油含量頗高，不易分離去除，影響GC之分析與定量，以致無法清楚辨別出DDE及DDT類殘留農藥。未來應可朝超臨界萃取法(Supercritical

Journal of Food and Drug Analysis. 1999. 7(2)

Fluid Extraction)，固相萃取法(Solid Phase Extraction)及減壓蒸餾(Reduced Pressure Distillation)等方向進行研究，以期開發出新的分離技術，俾使精油含量豐富的中藥材也能準確地偵測出是否受有機氯農藥的污染。

建議以此GC/MS與GC相互驗證的方法建立一模式應用於其它中藥材農藥殘留檢測上。最好是能建立責任制的中藥材生產及進口制度，讓中藥材和其他蔬果食品一樣，在包裝上有代表經過認證的安全標識，則消費者可安心選用。

謝 誌

本研究經費承行政院經濟部工業局支持，在此特致謝忱。

參考文獻

1. Kajimura, K., Sakagami, Y., Yokoyama, H., Doi, S. and Yoshida, S. 1993. Analytical method for organochlorine pesticides residues in crude drugs (1st report). Osaka Prefectural Institute of Public Health, ED. of Pharmaceutical Affairs. 27: 21-24.
2. Hsu, H. C. and Chien, C. S. 1994. Validation of analytical methods: A simple model for HPLC assay methods. J. Food and Drug Anal. 2: 161-176.
3. U. S. Pharmacopeia. 1995. USP23 / National Formulary NF18. General Chapter <621> Chromatography. pp. 1776-1777. The U. S. Pharmacopeial Convention, Inc., Rockville, MD., U.S.A.
4. Carr, G. P. and Wahlich, J. C. 1990. A practical approach to method validation in pharmaceutical analysis. J. Pharm. & Biomed. Anal. 8: 613-618.
5. Sphon, J. A. and Damico, J. N. 1970. The mass spectra of some chlorinated aromatic pesticidal compounds. Organic Mass Spectrometry 3: 51-62.

Determination of Organochlorine Pesticides in Crude Drugs

WEN-LIN LAI*, JEEN-RU SHAW AND CESHING SHEU

*Pharmaceutical Industry Technology and Development Center, F5, No.101, Lane 169,
Kang Ning St., Hsi Chih Cheng, Taipei Hsien, Taiwan, R.O.C*

ABSTRACT

A multiresidue method using gas chromatography (GC) and gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS) was developed for the determination of several organochlorine pesticides in three crude drugs: Astragali Radix (黃耆)、Zizyphi Sativae Fructus (大棗)、and Zingiberis Rhizoma (乾薑). The pesticides including α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 2,4'-DDT and 4,4'-DDT were determined using a modified extraction and refining procedure, separated by a capillary column (DB-1, 0.25 μ m, 0.25 mm \times 30 M), observed with an electron capture detector (ECD), and confirmed by GC/MS if necessary. The precision and accuracy were satisfactory. Calibration graphs of eight pesticides were constructed in the range of 0.25 - 2.0 μ g/ml and their correlation coefficients (r) were in the range of 0.995 - 0.998. Recovery studies were performed at the 1.0 ppm spike level of each pesticide in these three crude drugs. Recovery rates were 66.4 - 98.0% for Astragali Radix, 36.7 - 86.9% for Zizyphi Sativae Fructus, and 31.1 - 109.7% for Zingiberis Rhizoma. Coefficients of variation were between 2.3 and 4.9%. The estimated limits of detection of the pesticides were all below the 0.06 ppm level. Coefficients of variation ranged between 6.3 and 10.2%. This analysis method could be also applied to concentrated Chinese medicines.

Key words: crude drug, organochlorine pesticides, multiresidue.