

· 资源与分析 ·

## 全国中药资源普查丹参药材农药残留检测

高岩<sup>1</sup>, 刘薇<sup>2</sup>, 熊慧<sup>1</sup>, 屈文佳<sup>1</sup>, 贾天颖<sup>1</sup>, 魏锋<sup>2\*</sup>, 李向日<sup>1\*</sup>

(1. 北京中医药大学 中药学院, 北京 102488;

2. 中国食品药品检定研究院 中药民族药检定所, 北京 100050)

**[摘要]** **目的:**了解全国范围内丹参农药残留现状,并为制定丹参农残含量标准提供数据基础。**方法:**建立检测144种农药残留的气相色谱-串联质谱法和85种农药残留的液相色谱-串联质谱法,测定全国第四次中药资源普查所收集的来源于安徽、山西、河南、河北及四川省的40批丹参样品中农药残留量,并根据2015年版《中国药典》一部丹参项下含量测定的规定对其丹参酮类和丹酚酸B成分进行含量测定,应用SAS 8.2软件分析研究丹参农药残留量与丹参酮类、丹酚酸B成分含量的相关性。**结果:**40批丹参样品中有20批检测出有农药残留,均为非禁用或限用农药。其中19批检出草克净/噻草酮,3批检出氟乐灵,8批丹参样品丹参酮类和丹酚酸B成分含量不符合2015年版《中国药典》规定;草克净/噻草酮的残留量与丹参酮类、丹酚酸B均没有相关性。**结论:**丹参药材栽培过程中存在非常普遍的农药使用情况,使用地区广泛,农药的种类趋于一致。草克净/噻草酮的使用对丹参中丹参酮类、丹酚酸B的生成和代谢没有影响。该研究为全国范围内丹参农药残留现状及为丹参农残含量标准制定提供了数据支撑和科学依据。

**[关键词]** 丹参; 农药残留; 安全评价; 资源普查; 丹参酮; 丹酚酸B

**[中图分类号]** R284.1;R289;R2-031 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)17-0074-06

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.20181614

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20180530.1647.002.html>

**[网络出版时间]** 2018-05-31 10:30

### Detection Pesticide Residues of *Salviae Miltiorrhizae Radix et Rhizoma* in National Survey on Chinese Material Medica Resources

GAO Yan<sup>1</sup>, LIU Wei<sup>2</sup>, XIONG Hui<sup>1</sup>, QU Wen-jia<sup>1</sup>, JIA Tian-ying<sup>1</sup>, WEI Feng<sup>2\*</sup>, LI Xiang-ri<sup>1\*</sup>

(1. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 102488, China;

2. Research and Inspection Center of Traditional Medicine and Ethnomedicine, National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the current situations of pesticide residues of *Salviae Miltiorrhizae Radix et Rhizoma* in China, in order to further provide data base for formulating the pesticide residues standard of *Salviae Miltiorrhizae Radix et Rhizoma*. **Method:** A gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) for detecting 144 kinds of pesticide residues and a ultra-high liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method for detecting 85 kinds of pesticide residues were established, in order to determine the pesticide residues of the 40 batches of samples collected from Anhui, Shanxi, Henan, Hebei and Sichuan provinces during the fourth national survey on traditional Chinese medicine resources on the basis of the *China Pharmacopoeia* (2015 edition). SAS 8.2 software was applied in a correlation analysis. **Result:** Pesticide residues were detected

**[收稿日期]** 20171219(009)

**[基金项目]** 名贵中药资源可持续利用能力建设项目(2060302)

**[第一作者]** 高岩,在读硕士,从事中药炮制与质量控制研究工作,Tel:010-84738616,E-mail:276424319@qq.com

**[通信作者]** \*魏锋,博士,研究员,从事中药质量控制研究工作,Tel:010 67095432,E-mail:weifeng@nifdc.org.cn;

\*李向日,博士,教授,从事中药炮制及活性物质基础研究,Tel:010-84738616,E-mail:lixiangri@sina.com

in 20 batches, all of the pesticides were not banned or restricted pesticides. Metribuzin was detected in 19 batches, and trifluralin was detected in 3 batches. A total of 8 batches of samples of content did not reach the requirements of *China Pharmacopoeia* (2015 edition). Metribuzin, tanshinones and salvianolic acid B had not the correction. **Conclusion:** In the process of the cultivation of *Salviae Miltiorrhizae Radix et Rhizoma*, pesticides is commonly used. The use of oxalazine/azine has no impact on the production and metabolism of danshenone and danfolic acid B. This study on the current situations of pesticide residues of *Salviae Miltiorrhizae Radix et Rhizoma* in China provides data support and scientific basis for formulating the pesticide residues standard of *Salviae Miltiorrhizae Radix et Rhizoma*.

[**Key words**] *Salviae Miltiorrhizae Radix et Rhizoma*; pesticide residue; safety evaluation; resource survey; tanshinones; salvianolic acid B

我国 80% 中药材来源于人工栽培<sup>[1]</sup>, 为了防治病虫害, 提高产量, 栽培过程中不可避免需要使用农药, 但其中部分药材在栽培过程中不合理使用农药, 造成农药残留超标, 给中药临床应用的安全性造成了巨大的隐患, 同时也制约了中药及相关产品的发展和推广。

丹参具有活血祛瘀, 通经止痛, 清心除烦, 凉血消痈的功效<sup>[2]</sup>。其药效确切, 临床应用范围广, 使用历史悠久, 是丹参滴丸、复方丹参片等多种中成药的主要原料药。丹参分布区域广、变异普遍, 各产地自然气候条件差异、种植和采收加工习惯不一造成丹参质量参差不齐<sup>[3-6]</sup>。已有文献通过水溶性成分<sup>[7]</sup>和脂溶性成分<sup>[8]</sup>分别进行特征图谱研究和多指标成分含量测定<sup>[9]</sup>等方法对其质量进行评价, 应用原子吸收<sup>[10-11]</sup>, ICP-MS<sup>[12]</sup>, ICP-AES<sup>[13-14]</sup>等方法对丹参内的镉、铅等金属元素方面研究较多, 农药残留是影响丹参安全性的重要因素之一, 已有文献报道应用 GC-MS<sup>[15]</sup>, GC-ECD 和 GC-FPD<sup>[16]</sup>等方法对丹参药材的农药残留测定方法, 但测定农药残留种类较少, 难以满足丹参生产加工、临床应用农残检测安全性评价的要求。中药农药残留测定方面已有文献应用 GC-MS, HPLC-MS 等方法测定其相关农药残留, 但每种方法都存在着可同时测定的农药残留种类较少的缺点, 而在食品方面对于大米<sup>[17]</sup>、茶叶<sup>[18]</sup>等食品的农药残留测定农药种类较多, 葡萄农药残留研究<sup>[19]</sup>中还对农药残留量对葡萄酒发酵和质量的影响进行了研究, 中药内在成分的生成、代谢和积累与中药原植物中伴生和寄生菌也有相关性, 但未见文献报道农药使用种类及其相关残留量对中药内在指标性成分含量是否有影响的相关研究, 本实验建立气相色谱-串联质谱法和液相色谱-串联质谱法测定全国第四次中药资源普查所收集的不同产地的 40 批丹参样品中的 229 种农药

残留, 根据《中国药典》(2015 年版) 一部丹参项下含量测定的规定对其进行含量测定, 并对检测农药残留与指标性成分进行相关性分析, 判断丹参使用种类和农药残留对其指标性成分的影响, 为全国范围内丹参农药残留现状及进一步指导丹参栽培中农药的合理使用提供数据支撑和科学依据。

## 1 材料

离子源 (ESI), 1525 型高效液相色谱仪 (美国 Waters, Waters 2487 型紫外检测器, Empower 色谱工作站), ACQUITY UPLC-Vex TQ-S MS 型超高效液相色谱串联四级杆质谱仪 (美国 Waters 公司); SB-C<sub>18</sub> 十八烷基硅烷键合硅胶色谱 (4.6 mm × 250 mm), 7890B/5977A GC/MSD 型气质联用仪 (美国 Agilent 公司), CORTECSTM UPLC C<sub>18</sub> 十八烷基硅烷键合硅胶柱 (2.1 mm × 150 mm, 1.6 μm), DB17ms 型弹性石英毛细管柱 (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)。

农药对照品均来自北京坛墨质检科技有限公司和国家标准物质中心, 质量浓度均为 1 000 mg·L<sup>-1</sup>, 纯度均 ≥ 98%; 丹参酮 II<sub>A</sub> (批号 110766-201520, 纯度 ≥ 98.9), 隐丹参酮 (批号 110862-201606, 纯度 ≥ 98.7%), 丹参酮 I (批号 110867-201607) 和丹酚酸 B (批号 111582-201615, 纯度 ≥ 96.2%) 均来自中国食品药品检定研究院。乙腈 (色谱级, 美国 Fisher 公司), 磷酸三苯酯 (编号 71931, TMstandard), 核糖酸内酯 (百灵威科技有限公司, 编号 224771, 纯度 ≥ 97%), 草克净/噻草酮 (美国 Organic Standards Solutions International 公司, 编号 CDGG-031004-04, 质量浓度 1 000 mg·L<sup>-1</sup>), 氟乐灵 [北京坛墨质检科技有限公司, 编号 GBW (E) 082397, 质量浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup>]。甲酸、甲酸铵及其他试剂均为分析纯。样品共 40 批来源于第四次资源普查采集的丹参药材, 经鉴定为唇形科植物丹参 *Salvia miltiorrhiza*

的干燥根和根茎,其中安徽5批、山西15批、河南15批、河北4批及四川1批,样品信息见表1。

表1 丹参样品信息

Table 1 Sample information of *Salviae Miltiorrhizae Radix et Rhizoma*

编号	采集号	采收时间	部位	产地	经度/°	纬度/°
S1	512923YC027	2014-07-20	根及根茎	四川省岳池县	106.42	30.54
S2	140921130820050	2013-08-20	根及根茎	山西省定襄县尧泉	113.03	38.51
S3	141021131102050	2013-11-02	根及根茎	山西省曲沃县北董塬	111.55	35.62
S4	411321140918006YC	2014-09-18	根及根茎	河南南召县	112.39	33.47
S5	341182120815026YC	2012-08-15	根	安徽省明光市石坝镇陈沙岗小嘉山	118.13	32.76
S6	130121130516315YC	2013-05-16	根及根茎	河北盛井胫县微水镇罗岔村	114.15	38.02
S7	130323130724009YC	2013-07-24	根及根茎	河北省抚宁县茶棚香炉各庄村	119.39	40.01
S8	140431130618035	2013-06-18	根	山西省沁源县西上庄村	112.29	36.70
S9	130624130526001LY	2013-05-26	根及根茎	河北省阜平县	114.16	38.89
S10	341423042	2012-07-22	根、根茎	安徽省含山县清溪镇和平水库	117.95	31.71
S11	130321130620008YC	2013-06-20	根、根茎	河北省青龙县七道河乡新桥村	118.86	40.24
S12	410622130902015LY	2013-09-02	根、根茎	河南省淇县北阳镇油城	114.15	35.58
S13	410581131006002YC	2013-10-06	根	河南省林州市	113.86	36.01
S14	411324140924001YC	2014-09-24	根	河南省南阳市镇原县石佛寺	112.47	32.97
S15	411282130827004YC	2013-08-27	根	河南省灵宝县朱阳镇上南房	110.72	34.32
S16	411327140807011YC	2014-06-16	根	河南省内乡县	111.84	33.22
S17	4103241009029YC	2014-10-09	根	河南省洛阳市栾川县陶湾乡	111.61	33.91
S18	411324140822002YC	2014-08-22	根	河南省方城县	113.01	33.29
S19	410326130926019YC	2013-09-26	根	河南省洛阳市汝阳县	112.43	34.06
S20	410881140925010YC	2014-09-25	根	河南省济源县	112.40	35.10
S21	410523131209001YC	2013-12-09	根	河南省洛阳市伏道乡	112.44	34.65
S22	411324140822001YC	2014-08-22	根	河南省方城县	113.01	33.29
S23	410622130902015LY	2013-09-02	根	河南省淇县北阳镇油城	114.15	35.58
S24	410825141216001YC	2014-12-16	根及根茎	河南省焦作市温县赵堡	113.18	34.97
S25	410883140929165YC	2014-09-29	根及根茎	河南省孟州县	112.76	34.92
S26	341103120916011YC	2012-09-16	根	安徽省琅琊山大丰山	118.28	32.28
S27	341602121123001	2012-11-23	根及根茎	安徽省黟城区十八里镇	115.67	33.87
S28	341222201204002YC	2012-05-14	根	安徽省太和县洪山镇双民村	115.59	33.49
S29	140322130818023	2013-08-18	根及根茎	山西省孟县西潘乡韦地沟	113.17	38.33
S30	140722131023010	2013-10-23	根及根茎	山西省清徐县桐峪乡西蛟	112.38	37.59
S31	140522130910006	2013-09-10	根及根茎	山西省阳城县横河镇老王庄	112.16	35.34
S32	140721131007153	2013-10-07	根及根茎	山西省榆社县河峪乡牛村	112.82	37.12
S33	140428130805049	2013-08-05	根及根茎	山西省长子县岭底老漫山	112.80	36.11
S34	140830131105010	2013-11-05	根及根茎	山西省芮城县南卫乡南张	110.72	34.70
S35	140827130624001	2013-06-24	根及根茎	山西省垣曲县皋落乡岭回村	111.70	35.27
S36	140729131025056	2013-10-25	根及根茎	山西省灵石县马和乡军寨村	111.91	36.84
S37	140524130916025	2013-09-16	根及根茎	山西省陵川县夺火乡勤泉	113.27	35.55
S38	140822130924002	2013-09-24	根及根茎	山西省万荣县西村乡桥南村	110.90	35.43
S39	140224130801015	2013-08-01	根及根茎	山西省灵丘县下关乡谢子坪村	114.18	39.12
S40	140427131005036	2013-10-05	根及根茎	山西省壶关县树掌镇大会村	113.37	39.12

## 2 方法

应用气相色谱-串联质谱法和液相色谱-串联质谱法测定229种农药种类,其中采用气相色谱-串联质谱法测定144种,液相色谱-串联质谱法测定85种<sup>[20-23]</sup>。

**2.1 对照品贮备液的制备** 分别精密移取各农药对照品贮备溶液适量,以丙酮为溶剂于100 mL棕色量瓶中定容,混匀,作为混合对照品贮备溶液。

**2.2 混合对照品工作溶液的制备** 分别精密量取混合贮备液适量,加乙腈制成含各对照品为1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 不同质量浓度的混合对照品溶液,现用现配。

**2.3 内标贮备溶液的配制** 精密量取磷酸三苯酯溶液( $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )5 mL,置500 mL棕色量瓶中,以乙腈为溶剂定容至刻度,混匀,即得。

**2.4 气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)分析用内标-分析保护剂的配制** 精密称取核糖酸内酯1.0 g,置50 mL棕色量瓶中,以乙腈为溶剂溶解,定容至刻度(A液,  $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ );另精密称取山梨醇0.50 g,置50 mL棕色量瓶中,以乙腈-水(1:1)为溶剂溶解,定容至刻度(B液,  $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )。混合上述A, B溶液,摇匀,精密加入上述内标贮备溶液5 mL,摇匀,即得(含磷酸三苯酯约  $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

**2.5 液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)分析用内标溶液的配制** 精密量取上述内标贮备溶液5 mL,置100 mL棕色量瓶中,以乙腈为溶剂定容至刻度,混匀,即得(含磷酸三苯酯约  $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

### 2.6 色谱分析条件

**2.6.1 GC-MS/MS分析条件** 采用DB17ms弹性石英毛细管柱( $0.25\text{ mm}\times 30\text{ m}, 0.25\text{ }\mu\text{m}$ );载气高纯氦气,流速  $1.3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;进样口温度  $240\text{ }^\circ\text{C}$ ,高压不分流进样;进样量  $1\text{ }\mu\text{L}$ ;程序升温(初始温度  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,保持1 min,以  $30\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ,以  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ,以  $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至  $230\text{ }^\circ\text{C}$ ,以  $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,保持6 min,以  $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至  $320\text{ }^\circ\text{C}$ ,保持3 min)。电子轰击源  $70\text{ eV}$ ;离子源温度  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ;接口温度  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。

**2.6.2 LC-MS/MS分析条件<sup>[5]</sup>** CORTECSTM UPLC  $\text{C}_{18}$ 十八烷基硅烷键合硅胶柱( $2.1\text{ mm}\times 150\text{ mm}, 1.6\text{ }\mu\text{m}$ );流动相A为0.1%甲酸(含  $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸铵)溶液,流动相B为95%乙腈溶液(含0.1%甲酸和  $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸铵),梯度洗脱(0~0.2 min, 70% A; 0.2~10 min, 70%~0% A; 10~12 min, 0%; 12~13 min, 0~70%; 13~17 min,

0~70%);流速  $0.300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;柱温  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ;进样室温度  $10\text{ }^\circ\text{C}$ ;进样量  $2\text{ }\mu\text{L}$ ;离子源电喷雾(ESI),正离子模式;监测模式多反应监测(MRM);毛细管电压  $2.50\text{ kV}$ ;锥孔电压  $30.00\text{ V}$ ;离子源温度  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ;去溶剂温度  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ;锥孔气流速  $150\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ;去溶剂气流速  $1000\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ;碰撞气流速  $0.14\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;气帘气压力  $138\text{ kPa}$ ;碰撞气压力  $48\text{ kPa}$ 。

### 2.7 供试品溶液的制备

**2.7.1 供试品溶液的提取** 精密称定供试品粉末5.0 g,置具塞锥形瓶中,精密加入乙腈30 mL,室温条件下超声提取15 min,离心,取上清液,同法提取2次,合并上清液,  $40\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下减压浓缩至近干,以乙腈为溶剂溶解,定容至10 mL棕色量瓶中,涡旋混匀,即得。

**2.7.2 供试品溶液的净化** 净化1:移取2.7.1提取项下制备的溶液,以微孔滤膜滤过,精密移取2 mL,置于以乙腈-甲苯(3:1)混合溶液10 mL预洗过的石墨碳黑固相萃取小柱(500 mg),以乙腈-甲苯(3:1)混合溶液20 mL进行洗脱,收集洗脱液,氮吹至干,以乙腈为溶剂溶解,定容至2 mL棕色量瓶内,涡旋混匀,即得。净化2:净化1所得提取液2 mL,减压浓缩至干,以环己烷-乙酸乙酯(1:1)溶液为溶剂溶解,定容至5 mL棕色量瓶中,涡旋混匀,以凝胶渗透色谱(GPC)净化,进样5 mL,(GPC主要参数为填料 Bio-Beads S-X3 200-400目,净化柱  $2.5\text{ mm}\times 40\text{ cm}$ ,洗脱参数 pre run 940 s, main run 1 200 s, tail run 300 s),以环己烷-乙酸乙酯(1:1)为流动相洗脱,收集洗脱液,减压浓缩至近干,乙腈溶解定容至2 mL棕色量瓶中,供GC-MS/MS和LC-MS/MS分析。

### 2.8 测定

**2.8.1 GC-MS/MS测定** 精密量取混合对照品溶液、供试品溶液各2 mL,加GC-MS/MS分析用内标-分析保护剂0.5 mL,涡旋混匀,进样,即得。

**2.8.2 LC-MS/MS测定** 精密量取混合对照品溶液、供试品溶液各2 mL,加GC-MS/MS分析用内标-分析保护剂0.5 mL,涡旋混匀,进样,即得。

**2.8.3 空白基质校正法** 对农药残留进行定量时以空白基质混合标准工作溶液。

**2.8.4 空白试验** 除不称取试样外,按2.7.1至2.8.2步骤进行。

### 2.9 结果分析方法及定量计算方法

**2.9.1 定性分析** 样品中检测出的色谱峰的保留时间与混合对照品储备液中某种农药的色谱峰相一

致,且离子对的丰度符合表 2 要求,则可判定样品中此种农药检出。

表 2 样品溶液中离子相对丰度的允许偏差范围

Table Allowable deviation range of ion relative abundance in sample solution

相对丰度/%	允许偏差/%
>50	±20
20~50	±25
10~20	±30
<10	±50

**2.9.2 定量分析** 采用内标法单离子定量计算,内标物为磷酸三苯酯,样品中农药残留的峰面积均应在仪器检测线性范围之内。

**2.9.3 实际样品分析** 所建立的实验方法,测定样品中的农药种类,需同时满足 2.9.1 定性分析和 2.9.2 定量分析的相关条件,才能确认为样品中含有此种农药残留。

### 3 结果与分析

**3.1 线性范围和定量限** 空白基质配制的混合标准溶液质量浓度在 1~100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,所有农药的线性相关系数均  $\geq 0.995$ 。同时测定多种农药残留量时,以农药在仪器上最低的响应值计算,农药的检出限为 5 倍信噪比(S/N),定量限为 10 倍信噪比,得到该方法农药的检出限为 0.1~1  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,定量限为 0.2~2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

**3.2 精密度测定** 取质量浓度均为 50.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的 229 种农药混合对照品溶液,按 2.8 项下测定条件,连续进样 6 次,测定峰面积,峰面积结果 RSD 均 <5.0%。

**3.3 加样回收率测定** 精密称定不含农药残留的供试样品 5.0 g,以每种农药对照品 2  $\mu\text{g}$  水平添加进行回收率试验,计算 229 种农药回收率,平行测定 3 次,平均回收率为 85.1%~103.2%,RSD 在 2.3%~5.1%。

**3.4 农药残留测定结果** 按照相应色谱条件对 40 批丹参进行农药残留分析测定,其中 2 种农药残留(草克净/噻草酮和氟乐灵)被检出,其中检出草克净/噻草酮 19 批,分布在河北 2 批、安徽 3 批、河南 5 批、山西 9 批;氟乐灵则仅在河北省的 3 批样品中被检出,见表 3。

**3.5 丹参酮类和丹酚酸 B 含量的测定结果** 依据《中国药典》(2015 年版一部)丹参含量测定项下相关规定,应用高效液相色谱仪(Waters1525 系统,

表 3 丹参指标性成分含量和农药残留测定( $n=3$ )

Table 3 Determination of components and pesticide residues in Miltiorrhizae Radix et Rhizoma ( $n=3$ )

编号	丹酚酸 B/%	丹参酮 I/%	隐丹参酮 /%	丹参酮 II <sub>A</sub> /%	丹参酮类 /%	草克净/噻草酮 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	氟乐灵 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
S1	5.33	0.14	0.13	0.11	0.37	-	-
S2	9.83	0.04	0.04	0.03	0.11	0.007	-
S3	10.69	0.12	0.11	0.09	0.31	0.006	-
S4	3.01	0.17	0.15	0.13	0.45	-	-
S5	5.24	0.59	0.53	0.45	1.57	0.006	-
S6	12.47	0.06	0.05	0.04	0.15	0.005	0.026
S7	8.56	0.21	0.19	0.16	0.56	-	-
S8	8.38	0.22	0.20	0.17	0.58	-	-
S9	11.83	0.06	0.05	0.04	0.15	-	0.029
S10	5.49	0.13	0.12	0.10	0.35	0.006	-
S11	12.76	0.06	0.05	0.04	0.15	0.006	0.15
S12	5.82	0.11	0.10	0.09	0.30	-	-
S13	9.66	0.28	0.25	0.22	0.75	-	-
S14	14.8	0.52	0.47	0.40	1.38	-	-
S15	12.65	0.31	0.28	0.24	0.82	-	-
S16	7.96	0.16	0.15	0.12	0.43	-	-
S17	10.27	0.18	0.16	0.13	0.47	-	-
S18	12.6	0.25	0.22	0.19	0.66	-	-
S19	6.77	0.14	0.12	0.10	0.37	-	-
S20	11.2	0.17	0.15	0.13	0.45	-	-
S21	4.24	0.15	0.13	0.11	0.40	0.089	-
S22	13.26	0.24	0.22	0.19	0.65	0.135	-
S23	4.25	0.09	0.08	0.07	0.24	0.182	-
S24	6.14	0.25	0.23	0.19	0.67	0.176	-
S25	11.02	0.05	0.04	0.04	0.13	0.127	-
S26	2.61	0.29	0.26	0.22	0.77	-	-
S27	6.48	0.08	0.07	0.06	0.21	0.301	-
S28	5.95	0.16	0.14	0.12	0.43	-	-
S29	8.19	0.11	0.10	0.09	0.30	0.134	-
S30	9.12	0.26	0.23	0.20	0.69	0.142	-
S31	7.2	0.18	0.16	0.14	0.47	0.089	-
S32	9.62	0.40	0.36	0.31	1.08	-	-
S33	3.41	0.25	0.23	0.19	0.67	0.106	-
S34	6.15	0.16	0.14	0.12	0.41	0.178	-
S35	8.62	0.18	0.16	0.14	0.48	-	-
S36	5.76	0.21	0.19	0.16	0.56	-	-
S37	11.4	0.14	0.13	0.11	0.39	-	-
S38	12.04	0.20	0.18	0.15	0.54	0.127	-
S39	7.08	0.16	0.15	0.12	0.44	-	-
S40	7.86	0.53	0.48	0.41	1.42	0.116	-

Waters2487 紫外检测器,Empower 色谱工作站,美国 Waters 公司)和 SB-C<sub>18</sub> 十八烷基硅烷键合硅胶色谱(4.6 mm×250 mm,美国 Agilent 公司)对样品中丹参酮类和丹酚酸 B 的含量进行测定,其中 S2, S6,

S9, S11, S23, S25, S26, S27 样品含量不符合药典标准, 结果见表 3。

**3.6 丹参酮类、丹酚酸 B 与农药残留的相关性分析** 应用 SAS 8.2 对丹参中丹参酮类、丹酚酸 B 与农药残留量进行相关性分析, 结果见表 4。草克净/噻草酮的残留量与丹参酮类、丹酚酸 B 均没有相关性。

表 4 丹参农残含量与丹参酮类、丹酚酸 B 的相关性分析

Table 4 Correlation analysis among pesticide residues, tanshinones and salvianolic acid B

	丹酚酸 B	丹参酮类	草克净/噻草酮
丹酚酸 B	1.000		
丹参酮类	-0.021	1.000	
草克净/噻草酮	-0.183	0.150	1.000

#### 4 讨论

本实验采用气相色谱-串联质谱法和液相色谱-串联质谱法建立了 229 种农药残留的测定方法。检测来源于第四次资源普查采集的 40 批丹参药材中有 20 批检测出农药残留, 均为非禁用或限用农药, 检出农药为草克净/噻草酮和氟乐灵。可见丹参药材栽培过程中存在非常普遍的农药使用情况, 使用地区广泛, 农药的种类趋于一致。草克净/噻草酮的残留量与丹参酮类、丹酚酸 B 均没有相关性, 说明草克净/噻草酮的使用对丹参中丹参酮类、丹酚酸 B 的生成和代谢没有影响。本次实验对全国范围内 40 批丹参样品中丹参酮类、丹酚酸 B 和农药残留量进行了测定, 初步的了解了国内丹参的质量和农药残留现状, 但对于制定出合理、符合丹参现状的农药残留标准, 还需对丹参栽培过程中的农药使用种类、剂量、使用时间和消解动态趋势进一步深入调研和研究。

#### [参考文献]

[1] 万益群, 鄢爱平, 谢明勇. 中草药中有机氯农药和拟除虫菊酯农药残留量的测定[J]. 分析化学, 2005, 33(5): 614-618.

[2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 76-77.

[3] 张兴国, 王义明, 罗国安, 等. 丹参品种资源特性的研究[J]. 中草药, 2002, 33(8): 742-747.

[4] 郭宝林, 林生, 冯毓秀, 等. 丹参主要居群的遗传关系及药材道地性的初步研究[J]. 中草药, 2002, 33(12): 1113-1116.

[5] 李力, 娄子洋, 陈万生, 等. 不同产地丹参中 3 种丹参酮含量变异[J]. 第二军医大学学报, 2000, 21(8):

753-755.

[6] 王学勇, 周晓丽, 黄璐琦, 等. 本草文献记载 5 个道地产区丹参 HPLC 特征图谱比较研究[J]. 北京中医药大学学报, 2011, 34(6): 405-408.

[7] 陈勇, 张玲, 王世敏. 丹参水溶性成分的电喷雾质谱行为及其特征图谱的初步研究[J]. 分析化学, 2004, 32(11): 1485-1488.

[8] 韩凤梅, 张玲, 陈怀侠, 等. 丹参脂溶性成分的 ESI-MS 行为及其特征图谱研究[J]. 中草药, 2006, 37(1): 122-125.

[9] 牛敏, 刘红燕, 刘谦, 等. 4 个栽培年限丹参颜色与 9 种活性成分含量的相关性[J]. 中成药, 2017, 39(1): 131-135.

[10] 宋慧. 原子吸收法对丹参中的铅和镉含量分析[J]. 数理医药学杂志, 2016, 29(10): 1523-1524.

[11] 庞秀清, 郑林, 刘童, 等. 原子吸收光谱法测定丹参药材中铅、镉、铜、砷、汞的含量[J]. 贵阳医学院学报, 2011, 36(6): 558-560, 564.

[12] 何平, 孙巍, 孙玉侠, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定丹参和三七药材中 18 种重金属元素[J]. 中成药, 2011, 33(12): 2110-2113.

[13] 赵爱红, 王建华, 宋志刚, 等. ICP-AES 法测定丹参中的镉和铅[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(11): 2137-2139.

[14] 赖志辉, 徐晓铭, 管艳艳, 等. 微波消解-ICP-AES 法测定市售丹参中的微量元素[J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2010, 35(3): 497-501.

[15] 韩建平. GC-MS 测定丹参中有机氯、有机磷农药残留的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.

[16] 张姗姗. 丹参中农药残留、黄曲霉毒素含量测定及其抗菌活性评价研究[D]. 锦州: 锦州医科大学, 2017.

[17] 陈溪, 崔晗, 董振霖, 等. 大米中 193 种农药多残留检测方法的研究[J]. 沈阳农业大学学报, 2015, 46(5): 603-607.

[18] 陈红平, 刘新, 汪庆华, 等. 气相色谱-串联质谱法测定茶叶中 88 种农药残留量[J]. 色谱, 2011, 29(5): 409-416.

[19] 李记明, 司合芸, 于英, 等. 葡萄农药残留及其对葡萄酒酿造的影响[J]. 中国农业科学, 2012, 45(4): 743-751.

[20] 王莹, 金红宇, 魏赫, 等. 花类、果实类中药材中禁用及常用农药多残留检测方法的建立[J]. 中国药理学杂志, 2016, 51(5): 404-412.

[21] 何丽君, 陈豪, 翁淑琴, 等. 分散固相萃取技术结合超高效液相色谱-高分辨质谱法测定蜂蜜中三嗪类农药残留[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(22): 71-76.

[22] 黄衢, 陈学松, 王丽丽, 等. ASE-改良 QuEChERS-GC-MS/MS 测定穿心莲中 76 种农药残留[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(20): 72-76.

[23] 赖青海, 王琳琳, 石焜, 等. QuEChERS 结合气相色谱-质谱快速测定人参提取物中 25 种农药残留[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(11): 55-60.

[责任编辑 顾雪竹]