

· 综述 ·

## 中药材农药残留检测与脱除的研究进展

傅巧真<sup>1</sup>, 管仁伟<sup>2</sup>, 顾正位<sup>1</sup>, 戴雪梅<sup>2</sup>, 林慧彬<sup>2\*</sup>, 林建强<sup>3\*</sup>

(1. 山东中医药大学, 济南 250014; 2. 山东省中医药研究院, 济南 250014;  
3. 山东大学微生物技术国家重点实验室, 济南 250100)

**[摘要]** 掌握中药材中农药残留的研究现状, 筛选最佳农残检测及脱除方法, 以尽量减少或避免中药材中农药残留。根据近年有关中药农残的文献报道, 就农残的种类、检测方法以及农残的脱除等方面做一总结。对中药农残种类进行了全面总结, 筛选出了有关农残检测及脱除的最佳方法。目前我国中药农残种类以有机氯农药为主, 农残的主要检测方法为: 气相-质谱联用(GC-MS)或气相色谱(GC)检测, 农残脱除则多用超临界流体萃取法。

**[关键词]** 农药残留; 检测方法; 脱除

**[中图分类号]** R284 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)16-0231-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfx.2014160231

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20140627.0946.101.html>

**[网络出版时间]** 2014-06-26 11:06

## Detection and Removal of Pesticide Residues in Chinese Herbal Medicine Research Progress

FU Qiao-zhen<sup>1</sup>, GUAN Ren-wei<sup>2</sup>, GU Zheng-wei<sup>1</sup>, DAI Xue-mei<sup>2</sup>, LIN Hui-bin<sup>2\*</sup>, LIN Jian-qiang<sup>3\*</sup>

(1. Shandong University of Traditional Chinese Medicine (TCM), Ji'nan 250014, China;  
2. Shandong Institute of TCM, Ji'nan 250014, China;  
3. State Key Lab of Microbial Technology, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

**[Abstract]** According to the current research status of pesticide residues in Chinese herbal medicines, the best pesticide detection and removal method should be screened in order to reduce or avoid pesticide residue in Chinese herbal medicines. On the basis of recent literatures on Chinese pesticide residue, we summarized the type, detection method and the removal of pesticide residue in Chinese herbal medicines, and screened out the best methods for pesticide detection and removal. At present, the organochlorine pesticides were the main residue matters. The main detection methods of pesticide residue were gas-mass spectrometry (GC-MS) or gas chromatography (GC) testing, and pesticide residue removal relied mainly on supercritical fluid extraction method.

**[Key words]** pesticide residues; detection method; removal

中药材是人们用来防病、治病、保健的特殊商品, 其质量直接影响中药产品的质量, 中药材种植中过量施用农药或施用农药不当致使(中药材)农药残留量超标, 不仅影响药材疗效、直接危害人体健康, 还成为中药走向国际市场的瓶颈,

严重滞后了我国中药材现代化、国际化的步伐<sup>[1]</sup>。如何将减少或降低中药材中的农药污染是当前研究关注的热点。

### 1 中药中农药残留的种类

农药残留是指农药使用后残存于生物体、农副产品和环

**[收稿日期]** 20130802(011)

**[基金项目]** 国家“十二五”科技支撑计划项目(2011BAI06B01, 2011BAC02B04); 国家中医药行业科研专项(201407002); 山东省中医药科技发展计划(2011Z-003-2)

**[第一作者]** 傅巧真, 硕士, 从事中药资源与质量研究, Tel: 13791103820, E-mail: qiao1zhen@126.com

**[通讯作者]** \* 林慧彬, 研究员, 从事中药资源与质量研究, Tel: 13181712980, E-mail: linhuibin68@163.com;

\* 林建强, 教授, E-mail: jianqianglin@sdu.edu.cn

境中的微量农药原体、有毒代谢物、降解物和杂质的总称。在农药残留问题的研究中,人们一般根据农药的理化性质分为有机氯类、有机磷类、氨基甲酸酯类和拟除虫菊酯类等<sup>[2]</sup>。

**1.1 有机氯类** 曾是各国杀虫剂中使用最广泛的一大类,其残留量大、毒性大、污染性强,虽然有机氯农药已被禁止使用,但许多药材中仍有有机氯农残检出,尤其根类药材。根类较其他种类药材有机氯农残检出率高、超标严重,分析原因可能是有机氯农药残效期长达 20~30 年,虽以被禁用,但至今在土壤、地下水等环境中仍有残存;并且有机氯农药在土壤中性质稳定且具有脂溶性,而这些根类药材中含有相当数量的挥发油,且均为多年生药材,因此受有机氯农药的污染严重。

药材中有机氯农药的检测,目前主要有六六六(BHC)、滴滴涕(DDT)及五氯硝基苯(PCNB)等<sup>[2]</sup>。有机氯类农药的检出率接近 100%,一些鲜用的菊花、金银花也查出这类农药,部分中药超标(根据国家《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》规定<sup>[1]</sup>,农残限量标准为:总 BHC $\leq 0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;总 DDT $\leq 0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;PCNB $\leq 0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。

**1.2 有机磷农药** 化学结构中多有酯键,不稳定,在环境中较易分解挥发,因此在药材中残留情况较少。造成中药材中的有机磷农药残留主要原因可能是种植过程中不合理和大量滥用农药。向增旭等<sup>[3]</sup>对 10 批金银花样品中 11 种有机磷农药残留进行检测,发现只有 3 个样品含敌敌畏,4 个样品含乐果,其他均未检出;即使检出的有机磷残留量也较低。

**1.3 氨基甲酸酯类和拟除虫菊酯类农药** 这两类农药残留量较低,几乎检测不到,对中药材质量的影响不大。

由上可知,目前我国中药农残检测的重点仍在有机氯类农药上,几乎所有的中草药都有有机氯类农药的检出,虽其他类农药也有检出,但检出率极低且残留量均在相关农药标准的限量内。

## 2 中药(材)中农药残留的检测方法

由于农药种类及其理化性质(极性、对热及光稳定性等)差异极大、样品基质种类及干扰成分各异、农药残留量极低等原因,使得农残分析对样品前处理和分析仪器的要求越来越高<sup>[4]</sup>。决定了中药农药检测存在着较大的难度,许多学者都致力于探索中药农残的检测方法。据文献报道现有的中药农残检测的方法主要有:

**2.1 气相色谱法(GC)** 气相色谱技术是一种成熟、稳定的中药农药残留的检测手段<sup>[1]</sup>。在有机氯和有机磷农药的分析领域中 GC 法仍占绝对优势。气相色谱法中对检测精度影响最大的因素是填充色谱柱,且由过去以填充柱为主,转为目前以毛细管柱为主。

向增旭等<sup>[4]</sup>采用配有 PFPD 的毛细管柱气相色谱仪检测金银花中 11 种有机磷农药,能够将 11 种有机磷农药完全分离,标准曲线线性关系良好。实验结果显示金银花样品中有机磷农药大部分未检出或残留量较低,原因可能是金银花生长期的虫害主要是棉铃虫、蚜虫,主要用有机磷农药来防治,有机磷分子中含有酯键,性质不稳定,遇碱、高温都易分

解。而金银花在采摘后药农普遍采用晒干或土炕上加热烘干处理,这一过程加速了有机磷农药的分解。

王坤等<sup>[5]</sup>采用 GC 法测定宁夏栽培金银花有机氯农药残留量,结果未检出 DDT,PCNB,总 BHC。

李辉等<sup>[6]</sup>采用毛细管气相色谱对不同产地黄芪中有机氯农药残留进行分析,结果证实该法简便、可行性强,重复率回收率都较高。

刘童等<sup>[7]</sup>用固相萃取-毛细管气相色谱技术对苈草药材中 12 种有机氯及拟除虫菊酯农药残留进行分析,考察了方法的线性、检出限、精密性、准确度,结果均能满足样品测定要求。

**2.2 高效液相色谱法(HPLC)** 在农残分析的应用越来越广泛,适合于分析热不稳定和强极性农药及其代谢产物,且可以与柱前提取、纯化及柱后荧光衍生化反应并与 MS 等联用,易实现分析自动化。其局限性在于主要用于对热不稳定、难挥发的离子型农药,现常用于氨基甲酸酯类化合物分析测定。刘清浩等<sup>[8]</sup>就采用高效液相色谱法对金银花中吡虫啉的残留量进行了测定。

**2.3 气相色谱-质谱法(GC-MS)** GC-MS 和 GC-MS-MS 联用技术已经成熟,既具有气相色谱高分离效能,又具有质谱准确鉴定化合物结构的特点,可达到同时准确快速的测定样品中微量多种农残及衍生物的目的。既可减少干扰物的影响,又提高了仪器的灵敏度。

戴博等<sup>[9]</sup>选用 GC-MS 测定金银花中 12 种有机磷农药的残留量,实验显示,12 种有机磷农药在 50~1 000  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内呈良好的线性关系,方法定量限在 3.6~7.2  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,3 个水平添加回收率 72.21%~107.72%,RSD $< 10\%$ ( $n=9$ )。结果表明该方法灵敏度高,重复性好,可用于金银花中 12 种有机磷农药残留的检测。

金红宇等<sup>[10]</sup>采用丙酮提取、GPC+SPE 净化、GC-MS 测定金银花中 192 种农残,回收率处于 70%~110%,相对标准偏差 $\leq 15\%$ ,方法检出限处于 0.01  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  以下。最终所有金银花样品均有农药检出,检出率 100%,其中检出浓度最多的农药有:氯氰菊酯、对硫磷、氯氰菊酯等。该法灵敏度高,准确可靠

李冬华等<sup>[11]</sup>采用 GC-MS 法检测 64 种农药残留,结果显示:农残检出率为 52%,参照食品残留标准衡量,超标率为 47%。

吴永江等<sup>[12]</sup>用 GC-MS 法分析中药材中有机氯、有机磷及拟除虫菊酯等 16 种残留农药。中药材样品用丙酮提取,经弗罗里硅土净化处理,GC-MS 法检测,结果表明该法灵敏度高、重复率回收率好,适于中药农残检测。

**2.4 液相色谱-质谱法(LC-MS)** 融合液相、质谱法的优点,既可以分析热不稳定和强极性农药,又具有质谱准确鉴定化合物结构的特点。金春丽等<sup>[13]</sup>用 LC-MS 测定 4 种中草药中 155 种农药残留,实验结果表明该方法能很好的满足中草药中农残的定量检测要求。

**2.5 薄层色谱法(TLC)** TLC 无需特殊设备,简便易行,可

同时分析多个样品,多用于复杂混合物的分离和筛选。胡秋菊等<sup>[14]</sup>采用 TLC 法对生蒲黄、地骨皮、野菊花、钩藤 4 种药材中西维因的残留量进行了测定。

**2.6 酶联免疫吸附法(ELISA)** 利用酶标记抗体、抗抗体或抗原,通过抗原抗体之间发生 ELISA 反应,依靠比色来确定农药残留量。其方法优点是特异性强,灵敏度高,快速简便,可准确定量,适用于现场分析;缺点是由于制备抗体较困难,可能会出现假阳性或假阴性现象。

**2.7 活体生物测定法(ABBA)** 发光细菌体内的荧光素在有氧参与时,经荧光酶的作用会产生荧光,但当受到某些有毒化合物作用时发光会减弱,其减弱程度与毒物浓度呈一定的线性关系,据此可进行定量。

**2.8 原子吸收光谱法** 主要用于中药材中重金属及有害微量元素[如铅(Pb)、镉(Cd)、砷(As)、汞(Hg)、铜(Cu)等]的检测<sup>[5,15]</sup>。

### 3 中药材中农药残留量的脱除

中药材成分复杂、残留农药种类多样且与生物体细胞常紧密结合,人们很难在利用有机溶剂脱除农残的同时不损失中药材的有效成分。据文献报道用于脱除中药材中残留农药的方法主要有水洗法、光化学法、炮制法、超临界流体萃取技术等。

**3.1 水洗法** 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、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。赵晓松等<sup>[16]</sup>发现有有机氯农药可与水蒸气共同蒸发而挥发,使得人参中有机氯农药残留量降低;通过洗涤人参叶可去除部分 BHC 和 PCNB。

**3.2 光化学法** 邹芳玉等<sup>[17]</sup>采用光化学法对人参中残留农药进行降解,结果无二次污染,降解速度快,且不破坏人参中的原有成分,能保证人参外形特征。

**3.3 炮制法** 适用于脱除分解温度或降解温度不太高的农药。药材经过发芽、炒炙、蒸煮等不同炮制过程后,其农药残留量均有不同程度减少,其中最显著的可减少 50% 左右<sup>[2]</sup>。

**3.4 超临界流体萃取法** 超临界流体萃取技术采用无毒、无污染的二氧化碳为超临界流体,该萃取工艺具有低能耗、无环境污染和操作条件温和,既适合于处理热敏性物质等特性,又对脂溶性农药溶解度较大;李欢欢等<sup>[18]</sup>采用超临界 CO<sub>2</sub> 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%,脱除前后黄芪中甲苷及相关组分没有显著性变化。

### 4 结语

目前我国中药的农药残留污染主要以有机氯农药为主,有机磷和拟除虫菊酯类农药次之,氨基甲酸酯类农药残留极少。有机氯农残的检测主要用气相-质谱联用(GC-MS)或气相色谱(GC)检测法检测农残。为了提高中药材质量、保证用药者用药安全、增强中药出口国际竞争力,应加快中药农残的研究,研制高效低毒无公害农药;药农要增强规范用药意识,避免盲目用药,尽量选用物理、生物方法防治病虫害;国家应制定相应的中药农残限量标准,全面推进 GAP 实施,

为人们用药安全提供保障。

### [参考文献]

- [1] 王丽丽,夏会龙. 我国中草药中农药残留的特点[J]. 中草药,2007,38(3):471.
- [2] 杨健,李鹏跃,边宝林. 气相色谱法测定鲜地黄中有机氯类农药残留量[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(2):28.
- [3] 向增旭,赵维佳,高山林. 固相萃取法测定金银花中 11 种有机磷农药的残留量[J]. 中国药科大学学报,2005,36(4):334
- [4] 向增旭,赵维佳,郭巧生. 金银花中 18 种有机磷农药残留量分析方法的研究[J]. 中国中药杂志,2006,31(16):1321.
- [5] 王坤,马玲,陈佩,等. 宁夏栽培金银花、柴胡、秦艽、黄芩、苦豆子重金属与农药残留的比较[J]. 宁夏医学杂志,2011,33(4):326.
- [6] 李辉,吴虹,沈晨,等. 不同产地黄芪中有机氯农药残留的分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(10):131.
- [7] 刘童,王永林,王爱民,等. 荜茇药材中 12 种有机氯及拟除虫菊酯农药残留分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(18):47.
- [8] 刘清浩,刘红彦,郭金春,等. 固相萃取法测定金银花中吡虫啉的残留量[J]. 农药,2007,46(3):192.
- [9] 戴博,金红宇,张华峰,等. GC-MS 法测定金银花中 12 种有机磷农药的残留量[J]. 中国药师,2010,13(11):1539.
- [10] 金红宇,王莹,兰钧,等. 气相色谱-质谱联用法测定金银花中 192 种农药多残留[J]. 中国药学杂志,2012,47(8):613.
- [11] 李冬华,马潇,赵建邦,等. 我国市售药材中 64 种农药残留的本底调查与检测分析[J]. 中国科技,2011,24(12):7.
- [12] 吴永江,朱炜,程翼宇. 气相色谱-质谱联用检测中药材 16 种残留农药[J]. 中国药学杂志,2006,41(19):1497.
- [13] 金春丽,石志红,范春林,等. LC-MS/MS 同时测定 4 种中草药中 155 种农药残留[J]. 分析实验室,2012,31(5):84.
- [14] 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[J]. 首都师范大学学报:自然科学版,2004,25(2):38.
- [15] 孙燕燕. 中药中有害残留物分析与控制的研究现状[J]. 河北中医,2009,31(8):1260.
- [16] 赵晓松,李香丹,王玉军,等. 关于人参中有机氯农药残留的分析[J]. 人参研究,1995,7(4):23.
- [17] 邹芳玉,孙诗园,孙德岭,等. 人参中残留农药降解的研究[J]. 农业环境与发展,2002,18(4):25.
- [18] 王凌,夏晶,季申. 番泻叶中 12 种有机磷农药残留量的气相色谱测定[J]. 中国药学杂志,2004,39(11):861.

[责任编辑 邹晓翠]

# 中药复方干预急性心肌梗死后心室重构机制的研究进展

柯峰<sup>1</sup>, 左可可<sup>1</sup>, 顾宁<sup>2\*</sup>

(1. 南京中医药大学, 南京 210029; 2. 南京中医药大学第三附属医院, 南京 210001)

**[摘要]** 对近年来各期刊报道的中药复方干预急性心肌梗死后心室重构的作用机制研究方面的文献进行归纳、整理和分析。通过检索万方、中国知网等大型数据库及国外数据库, 查阅近年来有关中药复方干预急性心肌梗死后心室重构机制的研究文献。发现中药复方干预急性心肌梗死后心室重构机制涉及降低心脏负荷刺激、改善室壁应力、抑制炎症反应、调节神经内分泌及抗氧化应激等方面。目前研究表明中药复方可以通过多种途径协同干预心肌梗死后心室重构, 凸显出巨大的优势和前景, 但尚缺乏足够的循证临床研究, 同时分子、基因水平机制的研究有待进一步加强。

**[关键词]** 中药复方; 急性心肌梗死; 心室重构

**[中图分类号]** R287 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)16-0234-03

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfx.2014160234

## Research Progress on Mechanisms of Chinese Herbal Compound Interfere Ventricular Remodeling After Acute Myocardial Infarction

KE Feng<sup>1</sup>, ZUO Ke-ke<sup>1</sup>, GU Ning<sup>2\*</sup>

(1. Nanjing Univeristy of Traditional Chinese Medicine (TCM), Nanjing 210029, China;

2. The Third Affiliated Hospital of Nanjing Univeristy of TCM, Nanjing 210001, China)

**[Abstract]** This article summarized the mechanism of ventricular remodeling after intervention of Chinese herbal compound in acute myocardial infarction based on the collection and analysis of the relevant literatures from different periodicals in recent years. Databases such as wangfang, CNKI and other abroad database were searched to consult the research papers which are about mechanisms of ventricular remodeling after intervention of Chinese herbal compound in acute myocardial infarction. The mechanisms mainly related to reduction of the load on the ventricular stimulation, improvement of ventricular wall resilience, inhibition of inflammation, regulation of neuroendocrine and anti-oxidative response, etc. Current research indicated that Chinese herbal compound can function in ventricular remodeling after intervention of Chinese herbal compound in acute myocardial infarction through various ways, which showed great advantages and prospects, however, in short of sufficient evidence-based clinical research. In addition, the molecular mechanisms should be further strengthened.

**[Key words]** Chinese herbal compound; acute myocardial infarction; ventricular remodeling

急性心肌梗死(AMI)后心室重构(VR)是指AMI后机体通过一系列的复杂机制, 主要涉及持续心肌受损、机械负荷刺激过重、炎症细胞因子过度表达、神经内分泌调节及氧化应激的过度激活等, 使心肌结构、功能发生变化的动态过程。其主要病理过程是发生心肌细胞的增粗、增长, 心肌质

量的增加、间质成分的增多、毛细血管相对减少, 心壁的增厚、心腔容积的扩大、心腔形状的改变等一系列的变化, 使心功能由代偿转向失代偿最终导致慢性心力衰竭<sup>[1]</sup>。目前认为, AMI后VR是心肌梗死后心功能进行性恶化的主要病理机制。因此, 干预AMI后VR对于预防、治疗AMI后一系列

**[收稿日期]** 20130808(011)

**[基金项目]** 南京市科技发展计划项目(201108005)

**[第一作者]** 柯峰, 在读硕士, 从事心血管疾病方向研究, Tel:18252066620, E-mail:kefeng2011@sina.com

**[通讯作者]** \*顾宁, 博士, 教授, 主任医师, 博士研究生导师, 从事心血管疾病的基础与临床研究工作, Tel:025-52276227, E-mail:guning@medmail.com.cn