

· 资源与鉴定 ·

## 中药材质量基本数据探索研究——农药残留分析

黄靖雯<sup>1,2</sup>, 南铁贵<sup>2</sup>, 袁媛<sup>2\*</sup>, 于江泳<sup>3\*</sup>, 石上梅<sup>3</sup>, 金艳<sup>2</sup>, 赵玉洋<sup>2</sup>, 张伟<sup>3</sup>, 黄璐琦<sup>2</sup>  
(1. 广东药科大学 中药学院, 广州 510006; 2. 中国中医科学院 中药资源中心, 北京 100700;  
3. 国家药典委员会, 北京 100061)

[摘要] 农药残留是中药材的一种主要外源污染物,严重影响中药用药安全及其疗效,对中药材农药残留情况进行系统调查并建立数据档案十分必要。根据 2012—2014 及 2016 年第 4 次中药资源普查收集的 11 种药材样品的农药残留状况进行研究,通过对农药残留检测数据分析可知,542 批样品中共 263 批检测到农药残留,其中仅 5 批药材样品中农药残留量超标,约占总样品数的 0.92%,其余绝大部分样品中农药残留量处于较低水平。将所收集的不同品种、不同药用部位以及不同产地药材中农药残留量检测结果进行统计,发现药材中除含有一些常见低毒类农药外,部分药材中还含有一些高毒、剧毒类已禁用农药,此类现象应引起相关部门高度关注。根据此次整理结果对中药材农药残留现象提出一些合理的检测建议以及指出需重点监测农药品种,以期为我国中药材农药残留监控管理制度建立以及新版《中国药典》中农药残留限量标准制定提供有效数据支持。

[关键词] 中药材; 农药残留; 农药种类; 重点监测; 标准制定

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2017)24-0056-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017240056

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170926.1120.056.html>

[网络出版时间] 2017-09-26 11:20

### Basic Data Investigation for Quality of Traditional Chinese Medicine Analysis of Pesticide Residues

HUANG Jing-wen<sup>1,2</sup>, NAN Tie-gui<sup>2</sup>, YUAN Yuan<sup>2\*</sup>, YU Jiang-yong<sup>3\*</sup>,  
SHI Shang-mei<sup>3</sup>, JIN Yan<sup>2</sup>, ZHAO Yu-yang<sup>2</sup>, ZHANG Wei<sup>3</sup>, HUANG Lu-qi<sup>2</sup>  
(1. School of Traditional Chinese Medicine Guangdong Pharmaceutical University,  
Guangzhou 510006, China; 2. National Resource Center for Chinese Materia Medica,  
China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China;  
3. Chinese Pharmacopoeia Committee, Beijing 100061, China)

[Abstract] Pesticide residue is a major exogenous pollutant of traditional Chinese medicine (TCM), which seriously affects the safety and efficacy of TCM, therefore, it is necessary to systematically investigate the pesticide residue and establish data files of TCM. According to the test results of pesticide residues from 11 kinds of TCM samples collected from the fourth Chinese Materia Medica Resource Survey in 2012-2014, and 2016. In the analysis results of a total of 542 batches of TCM samples, pesticide residues were detected in 263 batches, of which only 5 batches had exceeded content of the pesticide residues accounting for about 0.92% of the total TCM samples, and the pesticide residues content of the remaining TCM samples was less. In the statistics analysis of

[收稿日期] 20170811(001)

[基金项目] 中央本级重大增减支项目(2060302); 中医药行业科研专项(201407003)

[第一作者] 黄靖雯, 硕士, 从事中药资源鉴定及评价研究, Tel: 15975635366, E-mail: hjw1262879420@163.com

[通讯作者] \*袁媛, 研究员, 从事分子生物学研究, Tel: 010-64014411-2956, E-mail: y\_yuan0732@163.com;

\*于江泳, 主任药师, Tel: 010-67079539, E-mail: yujiangyong@chp.org.cn

pesticide residues from different species, different medicinal parts and different producing areas, there were some common low-toxic pesticides and also some high-toxic pesticides which have been banned for using in some TCM samples. This phenomena shall be received great concern by the relevant departments. This paper would put forward some reasonable recommendations and some pesticide varieties which need to be monitored according to the analysis results, with a view to providing some effective data, establishing monitoring and management systems and perfecting the standard on pesticide residues of TCM samples for “Chinese Pharmacopoeia”.

[Key words] traditional Chinese medicine; pesticide residue; pesticide varieties; key monitoring; standard formulation

中药是中华民族的传统瑰宝,具有显著的预防和治疗疾病的作用。近年来,中药的疗效获得国内外市场的普遍认可,世界卫生组织(WHO)称,世界 75% 的人口正在使用中草药来满足基本的医疗保健需求,因此对其需求量逐年提高<sup>[1]</sup>。然而,多种外源性污染物现已严重影响我国中药材质量及出口贸易<sup>[2]</sup>,其中包括农药残留量超标等中药安全问题已获得国际市场的高度关注。现有农药种类达 1 000 多种,远多于 2015 年版《中国药典》中规定的农药种类,可见 2015 年版《中国药典》中残留农药标准体系尚有待完善,为更好、更准确地检测出药材中的残留农药,近几年农药多残留检测技术发展迅猛<sup>[3-6]</sup>,与此同时 2015 年版《中国药典》也增加了农药残留量测定法(通则 2341),并制定了人参、西洋参标准中有机氯等 16 种农药残留的检查<sup>[7]</sup>,但仍需要开展以“大样本收集、大数据分析”为主要特点的中药材质量检测、分析工作,为科学规划中药产业发展、严谨制定中药材质量和安全性标准提供依据。中国中医科学院中药资源中心联合国家药典委员会制定了基于全国中药资源普查中药材质量基本数据

研究思路,为全面建立新版《中国药典》收载中药材品种质量基础数据信息提供支撑<sup>[8]</sup>。

本文对第 4 次中药资源普查试点(2012—2014, 2016 年)收集的部分药材进行农药残留检测,根据检测数据,综合考虑药材多种属性,对益母草、薄荷、侧柏叶、地骨皮、苍耳子、苦参、何首乌、白茅根、玉竹、穿山龙和葛根 11 种药材农药残留现状进行分析,提出需重点监测的药材及农药种类,以为农残检测标准的建立提供依据。

### 1 11 种药材农药残留检测

按照 2015 年版《中国药典》(通则 2341)农药残留量测定法,对 2012—2014 及 2016 年采自河南、安徽、山西、云南、海南、湖南、河北、四川、吉林、甘肃、重庆、新疆的益母草、薄荷、侧柏叶、地骨皮、苍耳子、苦参、何首乌、白茅根、玉竹、穿山龙和葛根 11 种中药材共 542 批次样品进行农药残留检测,检测数据结果表明,其中 263 批样品有农药残留,检出率达 48.52%,见表 1。统计结果显示穿山龙、苍耳子 2 种药材的农药检出率较低,均 <7%;益母草、苦参 2 种药材的农药检出率最高,均为 100%。

表 1 11 种中药材的农残检测数据分析

Table 1 Analysis of pesticide residue detection data of 11 kinds of traditional Chinese medicine

药材名称	药用部位	检验单位	总批次 /个	检出批次 /个	农药检出率 /%	农药种类 /个	检出农药种类 /个
益母草	新鲜或干燥地上部分	浙江省食品药品检验研究院	82	82	100	280	64
薄荷	干燥地上部分	上海市食品药品检验所	49	9	18.37	227	5
侧柏叶	干燥枝梢和叶	甘肃省药品检验研究院	63	40	63.49	231	12
地骨皮	干燥根皮	山东省食品药品检验研究院	40	27	67.50	233	31
苍耳子	干燥成熟带总苞的果实	湖南省食品药品检验研究院	47	3	6.38	121	3
苦参	干燥根	河南省食品药品检验所	35	35	100	74	42
何首乌	干燥块根	广东省药品检验所	45	39	86.67	235	72
白茅根	干燥根茎	北京市药品检验所	55	9	16.36	224	7
玉竹	干燥根茎	北京市药品检验所	60	7	11.67	224	4
穿山龙	干燥根茎	四川省食品药品检验检测院	29	2	6.90	229	3
葛根	干燥根	湖北省食品药品监督检验研究院	37	10	27.03	203	4

## 2 高检出率农药种类状况分析

农药是用于防治植物病虫害的一种重要手段,在现代农业生产中起着不可替代的作用,但农药滥用和不合理混用引起的残留问题也不容忽视。目前,国内主流农药种类包括有机氯类、有机磷类、拟除虫菊酯类和氨基甲酸酯类<sup>[9-10]</sup>,另外,卤代烃类、氟制剂和取代苯类农药使用也较为广泛<sup>[11]</sup>。

542 批药材样品中共检出的 184 种农药,其中

包括早已禁止生产、销售和使用的农药种类(如六六六、滴滴涕等),以及多种限用农药(如剧毒类涕灭威、高毒类克百威和硫丹等、中毒类毒死蜱等)和低毒类农药(三氯杀螨醇等)<sup>[12]</sup>。农药残留检出药材 20 批以上或残留量超标的农药种类,见表 2。其中毒死蜱、多菌灵、增效醚、二苯胺、六氯苯、克百威、益棉磷 6 种农药的检出率较高,样品数均在 40 批以上。

表 2 农药残留情况汇总

Table 2 Summary of pesticide residual situation

No.	农药名称	英文名称	药材品种	检出批次/个
1	毒死蜱	chlorpyrifos	益母草、穿山龙、薄荷、地骨皮、侧柏叶、葛根	52(1)
2	六氯苯	hexachlorobenzene	苦参、侧柏叶	51
3	克百威	carbofuran	益母草、苍耳子、何首乌、玉竹	49
4	二苯胺	diphenylamine	地骨皮、苦参、何首乌、白茅根	46
5	增效醚	piperonyl butoxide	益母草、薄荷、苍耳子、何首乌、葛根	45
6	多菌灵	carbendazim	益母草、薄荷、地骨皮、白茅根、玉竹、侧柏叶	42
7	益棉磷	aziphos-ethyl	益母草	41(1)
8	灭蚁灵	mirex(ESA)	苦参	33
9	三唑酮	triadimefon	益母草、苦参、侧柏叶	32
10	腐霉利	procymidone	苦参、白茅根	30
11	溴螨酯	bromopropylate	苦参、何首乌	29
12	哌草丹	dimepiperate	地骨皮、苦参	29
13	噻嗪酮	buprofezin	益母草、何首乌、侧柏叶	27
14	联苯菊酯	bifenthrin	益母草、苦参、何首乌	26
15	氟乐灵	trifluralin	地骨皮、苦参、何首乌、侧柏叶、葛根	25
16	二甲戊乐灵(二甲戊灵)	pendimethalin	苦参、葛根	25
17	<i>o,p'</i> -滴滴涕	2,4'-DDD	苦参	25
18	异丙甲草胺	metolachlor	益母草	21
19	乙酰甲胺磷	acephate	何首乌	21
20	甲霜灵	metalaxyl	益母草、侧柏叶	20
21	<i>p,p'</i> -滴滴涕	4,4'-DDD	苦参	20
22	除线磷	dichlofenthion	益母草	3(3)

注:括号内为农药残留量超限批次。表 3,4 同。

由表 2 可知,一种农药可存在于多种药材中,例如毒死蜱存在于益母草、穿山龙、薄荷、地骨皮、侧柏叶、葛根 6 种药材中;多菌灵存在于益母草、薄荷、地骨皮、白茅根、玉竹、侧柏叶 6 种药材中等。根据 2015 年版《中国药典》(通则 2341)规定,此次采集的 542 批样品中,1 批薄荷样品毒死蜱含量超标,1 批益母草样品益棉磷含量超标,3 批益母草样品除线磷含量超标,其余批次农药残留量均在限定范

围内。

## 3 不同药用部位农药残留情况分析

中药材的药用部位主要有根、茎、叶、皮、花、果实和全草等,不同药用部位的农药残留情况亦不同<sup>[13]</sup>。按药用部位分类进行农药检测情况分析见表 3。发现全草或地上部分类药材中,有机磷农药益棉磷的检出率最高为 31.30%;根、块根及根茎中,二苯胺的检出率最高为 16.86%;根皮类药材

中,氨基甲酸酯类农药哌草丹的检出率最高为 37.50%;果实类药材中,有机磷类农药克百威的检出率最高为 4.26%;树梢及叶类药材中,有机氯类

农药六氯苯的检出率最高为 33.33%。此次检测含量超标的 3 种农药均为有机磷类,且超标样品均为全草或地上部分类药材。

表 3 药材不同药用部位农药残留检测情况

Table 3 Statistics of different medicinal parts of Traditional Chinese Medicine in pesticide residues detection

农药类型	No.	农药名称	不同药用部位药材所含农药样品量/个				
			全草或地上部分	根、块根及根茎	根皮	果实	树梢及叶
有机磷类	1	毒死蜱	29(1)	7	3	-	13
	2	克百威	29	18	-	2	-
	3	益棉磷	41(1)	-	-	-	-
	4	乙酰甲胺磷	-	21	-	-	-
	5	除线磷	3(3)	-	-	-	-
有机氯类	6	六氯苯	-	30	-	-	21
	7	灭蚁灵	-	33	-	-	-
	8	腐霉利	-	30	-	-	-
	9	<i>o,p'</i> -滴滴滴	-	25	-	-	-
	10	<i>p,p'</i> -滴滴滴	-	20	-	-	-
氨基甲酸酯类	11	多菌灵	28	3	4	-	7
	12	哌草丹	-	14	15	-	-
拟除虫菊酯类	13	联苯菊酯	1	25	-	-	-
其他类	14	二苯胺	-	44	2	-	-
	15	增效醚	27	17	-	1	-
	16	三唑酮	3	28	-	-	1
	17	溴螨酯	-	29	-	-	-
	18	噻嗪酮	16	1	-	-	10
	19	氟乐灵	-	23	1	-	1
	20	二甲戊乐灵(二甲戊灵)	-	25	-	-	-
	21	异丙甲草胺	21	-	-	-	-
	22	甲霜灵	18	-	-	-	2

#### 4 不同产地药材的农药残留情况分析

依据 542 批药材样品农药残留量检测结果,对检出样品产区进行分析,发现克百威残留的区域覆盖率最高,多达 11 个省份,使用范围较广。见表 4。

#### 5 讨论

本次研究的样品采集地涉及 12 个省市,涵盖全草或地上部分、树梢和叶、根皮、果实、根、块根及根茎等药用部位 11 种药材,共计 542 批,仅检测到 5 批样品中农药残留量超标。其中毒死蜱、多菌灵、增效醚和氟乐灵等农药残留检出率较高,克百威和二苯胺等农药在多个省份药材中均有检出,以上几种使用范围较广的农药建议列入中药材重点监测农药限量标准范围内。一些剧毒、高毒类有机氯类农药

(六氯苯等),有机磷类农药(对硫磷等)以及氨基甲酸酯类农药(涕灭威等)等均应被列入中药材常规农药残留监测范围内。其中有机氯类农药虽已被禁用多年,但由于其难以降解,至今仍有部分残留在土壤中污染药材及其他农作物<sup>[14]</sup>。除此之外,还可能由于部分药农因缺乏农药的相关知识而盲目使用农药,以致剧毒类农药残留超标,污染环境并危害人类健康。通过对第 4 次中药资源普查试点(2012—2014,2016 年)收集的部分药材农药残留检测数据分析发现,不同品种、药用部位、产地的药材中农药残留品种及其残留量也存在差异,主要表现在以下方面。

不同品种药材的农药残留情况不同,如苦参中

表 4 不同产地药材的农药残留情况

Table 4 Statistics of different collection sites of Traditional Chinese Medicine in pesticide residues detection

No.	农药名称	不同产地药材所含农药样品量/个											
		河南	安徽	山西	云南	海南	湖南	河北	四川	吉林	甘肃	重庆	新疆
1	毒死蜱	9	10	9(1)	-	2	11	5	-	3	2	-	1
2	增效醚	2	11	13	3	3	9	-	2	-	-	2	-
3	多菌灵	9	6	15	2	2	2	3	-	1	2	-	-
4	腐霉利	3	5	6	1	-	-	6	1	7	1	-	-
5	二苯胺	2	11	10	2	1	-	6	3	7	2	2	-
6	二甲戊乐灵(二甲戊灵)	1	3	7	-	-	-	6	1	4	3	-	-
7	氟乐灵	1	2	8	-	-	-	9	2	2	2	-	-
8	益棉磷	5	4	16	1	3	4	-	3(1)	2	3	-	-
9	三唑酮	4	7	5	-	-	-	6	1	5	3	1	-
10	除线磷	-	-	-	-	-	3(3)	-	-	-	-	-	-
11	哌草丹	8	4	9	-	-	1	1	-	5	-	1	-
12	<i>o,p'</i> -滴滴涕	3	5	8	-	-	-	3	-	3	3	-	-
13	<i>p,p'</i> -滴滴涕	3	4	6	-	-	-	2	-	3	2	-	-
14	联苯菊酯	3	5	7	-	-	1	3	-	6	1	-	-
15	溴螨酯	3	6	8	-	-	-	3	-	6	3	-	-
16	六氯苯	3	7	11	-	-	9	8	1	7	4	1	-
17	克百威	3	5	16	2	2	5	-	2	4	4	5	1
18	乙酰甲胺磷	1	7	2	3	1	-	-	2	-	1	4	-
19	噻嗪酮	2	4	-	-	1	18	-	2	-	-	-	-
20	异丙甲草胺	1	2	5	-	1	7	-	2	1	1	-	1
21	灭蚁灵	3	6	8	-	-	-	6	-	7	3	-	-
22	甲霜灵	-	2	10	-	1	3	-	1	1	1	1	-

被检出的农药种类最多,检出量普遍  $> 0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,其中灭蚁灵的检出率最高为 94.29%,氟丙菊酯、啶禾灵、哌草丹等除草剂在苦参中的检出率也明显高于其他类药材。而苍耳子样品中仅 3 批检出农药残留,在 11 种药材中检出率最低,但其农药克百威和涕灭威砒的检出量明显高于其他种类药材。

不同药材的药用部位农药残留情况不同,全草或地上部分类药材中残留农药的品种及含量相较于其他类药材偏多,这可能与此类药材对农药的接受面积较大有关。例如益母草和薄荷中毒死蜱的检出率及含量明显高于其他类药材,此次采集的 5 批农药残留量超标样品均为此类药材。

药材产地及药农用药习惯差异,将直接导致检出的农药种类及土壤中农药的残留情况的差异。如侧柏叶中甲霜灵在湖南省某地的检出量最高为  $0.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,但在河北省某地的检出量最低为  $0.053 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。对比益母草和薄荷的农药残留情

况也可发现,检出的农药种类会因产地不同而有一定差异。

现有农药种类达 1 000 多种,不同地区、不同品种药材的农药施用情况存在差别,加之我国中药材品种众多,因此不易对这些农药进行逐一监测<sup>[6]</sup>,制定一套适用性强针对性强的农药残留检测限量标准刻不容缓。依据此次采集的 542 批药材样品的农药检测结果分析发现,药材的品种、药用部位和产地等不同均造成使用农药种类的不同,将直接导致重点监测农药种类的认定。因此,建议在《中国药典》中药材农药残留检测标准的制定过程中,不仅要在整体上考虑我国中药事业的发展现状,还应遵循药用植物生长规律和农药使用习惯,细化到具体药材进行具体分析,按照不同的药用部位,分别检测不同的农药种类,即针对不同性质药材,制定与之相适应的检测标准。

【致谢】上海市食品药品检验所、北京市药品检验所、

浙江省食品药品检验研究院、甘肃省药品检验研究院、山东省食品药品检验研究院、河南省食品药品检验所、四川省食品药品检验检测院、湖北省食品药品监督检验研究院、湖南省食品药品检验研究院、广东省药品检验所等单位为本文提供的数据。

[参考文献]

- [1] PAN S Y, Litscher G, GAO S H, et al. Historical perspective of traditional indigenous medical practices: the current renaissance and conservation of herbal resources[J]. Evid Based Complement Alternat Med, 2014, 2014(1):525340.
- [2] 杨毅,田侃,田虹. 中药资源外源性污染问题管控研究[J]. 中国药房, 2016, 27(34):4885-4888.
- [3] 杨婉珍,康传志,纪瑞锋,等. 中药材残留农药情况分析及其标准研制的思考[J]. 中国中药杂志, 2017, 42(12):2284-2290.
- [4] 苏建峰,林立峰,钟茂生,等. 山药中 146 种农药残留的气相色谱-质谱分析方法快速研究[J]. 药物分析杂志, 2010, 30(2):339-345.
- [5] 刘东静,薛健,吴晓波. 中药中农药多残留气质检测方法研究进展[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(4):396-400.
- [6] 王莹,金红宇,姜艳彬,等. 中药材中农药多残留样品普查与监控建议[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(5):807-811.
- [7] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 四部[M]. 北京:中国医药科技出版社, 2015:209-211.
- [8] 于江泳,袁媛,金艳,等. 基于第四次全国中药资源普查工作的中药材质量基本状态数据探索研究思路[J]. 中国现代中药, 2016, 18(11):1381-1384.
- [9] 孔令军,张娅婷,谷令彪,等. 中药材农药残留的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(21):231-234.
- [10] 傅巧真,管仁伟,顾正位,等. 中药材农药残留检测与脱除的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(16):231-233.
- [11] 张俊清,刘明生,邢福桑,等. 近年来中药材农药残留的研究概况[J]. 中国药学杂志, 2003, 38(1):7-9.
- [12] 佚名. 2016 国家禁用和限用农药名录(严重者将被拘留)[J]. 农化市场十日讯, 2016(20):5.
- [13] 张瑞忠,张俐,张志岗. 不同药用部位、采收期及产地的中药材 DDT、BHC 残留量的测定及意义[J]. 亚太传统医药, 2008, 4(8):35-37.
- [14] 康传志,郭兰萍,周涛,等. 中药材农残研究现状的探讨[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(2):155-159.

[责任编辑 顾雪竹]