

我国中草药中农药残留的特点

王丽丽,夏会龙

(浙江工商大学食品生物与环境工程学院,浙江 杭州 310035)

摘要:中药及其制剂的农残超标问题已成为制约我国中药出口的重要因素之一。中药的种植、运输和生产过程都会造成中药材的农药污染。中药的农药污染随产地、药用部位、生长期、炮制方式的不同而有所不同。目前中药的农药污染已经降到一个相对较低的水平,但有机氯类农药的检出率接近100%,部分中药超标。

关键词:中草药;农药残留;污染途径

中图分类号:R286.015

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)03-0471-04

Characteristics of pesticide residues in Chinese herbal medicines in China

WANG Li-li, XIA Hui-long

(College of Food Science, Biotechnology and Environmental Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China)

Key words: Chinese herbal medicines (CHM); pesticide residues; pollution route

近年来,回归大自然的潮流使人们对绿色药品更为关注,世界各国对天然药物的需求日益扩大。据统计,现在每年世界中药贸易额已达400亿美元,而且每年以10%~20%的速度增长。目前我国中药材出口额约6亿美元,仅占世界植物药市场的3%~5%^[1],这与我国中药大国的地位极不相称。我国的中药及其制品屡次出现农残超标等问题而影响其进入国际市场,对中药的国际声誉产生了极大的负面影响。由此可见,中药材中的农药污染已成为当前中药材生产中亟需解决的问题。

本文根据近年的文献报道,就农药的污染途径、残留现状、残留农药的脱除、农残检测存在的问题以及应采取的措施等方面做一总结。

1 农药残留的种类

农药残留是指农药使用后残存于生物体、农副产品和环境中的微量农药原体、有毒代谢物、降解物和杂质的总称。农药的分类方法很多,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。

2 中药的农药污染途径

2.1 中药材在种植过程中滥用农药而造成的直接污染:中药材的种植者缺乏基本的植保常识,对农药的选择是高效、低成本,甚至仍在一些禁用农药。为保产增收,种植者施药次数频繁,且经常是几种高毒农药混配使用。特别是在虫害严重时期,使用农药的浓度加倍,造成了中药材中农药残留超标。

2.2 土壤和空气中残留的农药对中药材的间接污染:在中药材种植和生产过程中,中药材被动地从受到农药污染的环境,

如土壤、水源、大气中吸收与积累农药。

2.3 中药材在采收、加工、贮存、运输过程中造成的污染:农药施用时机和季节不合理,如一些中药材产区,在施用农药后不久就开始采收。在中药的生产过程中,环节多,污染的可能性大,如药材炮制过程中辅料、晾晒场所的污染等。另外在中药的包装及运输中,如用包装农药、化肥的材料来包装药材,运输农药化肥的车辆未加彻底清洁就运输药材等都会造成污染。

3 中药的农药残留现状

3.1 有机氯类农药:本文统计了2000年以来关于研究中药材有机氯农药残留的文献31篇(由于受篇幅限制,部分未列入参考文献),提取不同品种、不同产地的各种中药中有机氯农药残留量的相关数据,在此基础上,对所统计52种中药才400多组数据按药用部位分类(13类),并计算出每类药用部位所有中药的平均有机氯农药残留量,以期能分析有机氯农药在药材中的残留规律。统计的项目包括六六六(BHC)、滴滴涕(DDT)以及五氯硝基苯(PCNB)。统计结果见表1。对所得数据进行分析可以得出以下结论。

3.1.1 不同有机氯农药残留量存在差异:根据52种中药样品400多组数据的有机氯残留量测定结果,全部中药材样品总BHC、DDT均有不同程度的检出,PCNB的检出率相对较低。52种药材中有34种(63.0%)369组数据(88.3%)的药材中总BHC、DDT和PCNB的所有检测数值均在国家外经贸部颁布的《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准(WM/T2-2004)》规定的相关限量内(总BHC≤0.1 mg/kg;总DDT≤0.1 mg/kg;PCNB≤0.1 mg/kg)。检测样品中BHC、DDT和PCNB的超标率分别为7.2%、8.4%和5.4%。

收稿日期:2006-08-08

作者简介:王丽丽(1982—),女,山东人,硕士研究生,现就读于浙江工商大学,主要从事食品质量与安全工作。

E-mail:wang830924@163.com

表 1 3 类中草药中 BHC、DDT、PCNB 的量
Table 1 BHC, DDT, and PCNB Residues in three categories of CHM

药用部位	中草药名称	残留量/(mg·kg ⁻¹)			平均残留量/(mg·kg ⁻¹)		
		总 BHC	总 DDT	PCNB	总 BHC	总 DDT	PCNB
果实种子	栀子	0.010~0.025	0.059~0.124	0.011	0.026	0.004	.
	菟丝子	0.020					
	牛蒡子	0.005~0.049	0.001~0.047	ND~0.024			
	瓜蒌	0.003~0.022	0.003~0.050	ND~0.005			
	枸杞子	0.005~0.012	0.007~0.018				
花	菊花	ND~0.070	0.060~0.287	ND	0.012	0.039	ND
	红花	0.007	0.001				
茎木	金银花	0.003~0.010	0.005~0.012				
	儿茶	0.011~0.021	0.003~0.027	0.002~0.004	0.021	0.024	0.004
	木通	0.010~0.046	0.005~0.031	0.001~0.007			
	鸡血藤	ND	ND				
	钩藤	0.008~0.031	0.026~0.185				
块根	三七	0.005~0.530	0.101~0.936	0.002~0.010	0.049	0.028	0.004
	白术	0.004~0.007	0.084~0.229				
块状根茎	何首乌	0.003~0.021	0.001~0.013	0.001~0.007			
	红景天	0.006	0.001		0.025	0.008	0.002
	苍术	0.002~0.008	0.001~0.003	ND			
	莪术	0.001~0.009	ND~0.012	ND~0.002			
	藜本	ND~0.178	ND~0.034	ND~0.008			
球茎	升麻	0.010~0.022	0.006~0.022	ND~0.002			
	川芎	0.018					
	泽泻	0.270	0.200	ND	0.050	0.028	ND
	天南星	0.134	0.080				
	淫羊藿	0.001~0.005	ND~0.002	0.001~0.002	0.020	0.013	0.001
全草	蒲公英	ND~0.024	ND~0.032	ND~0.004			
	稀莪草	ND~0.103	0.007~0.039	ND~0.002			
	肉苁蓉	ND~0.052	0.003~0.009	ND~0.002			
	紫苏叶	0.008~0.040	0.011~0.029	0.001~0.003			
	葛根	0.001	0.001				
树皮	半枝莲	0.007~0.040	0.001~0.056	0.001~0.003			
	黄柏	0.001	0.168	0.064	0.039	0.001	
	杜仲	ND~0.246	ND~0.063	ND~0.002			
条状根茎	射干	0.021~0.046	0.076~0.164	0.022	0.032	0.001	
	知母	0.007~0.101	0.005~0.054				
	羌活	0.003~0.029	ND~0.007	ND~0.002			
	山药	0.002	0.058				
须根	两头尖	0.007~0.060	0.005~0.092	0.001~0.016	0.024	0.030	0.009
叶	枇杷叶	0.003~0.052	0.003~0.080	ND~0.006	0.018	0.028	0.002
	银杏叶	ND~0.089	ND~0.027				
真菌	茯苓	0.006~0.012	0.004~0.035		0.008	0.019	
直根	人参	0.006~0.197	ND~0.012	0.004~0.296	0.167	0.114	0.094
	丹参	0.013~0.071	0.021~0.098				
	党参	0.035~0.520	0.097~0.470	0.030~0.714			
	西洋参	0.061~3.292	0.008~1.360	0.028~0.943			
	玄参	ND~0.013	ND~0.010	ND~0.002			
	防风	0.007~0.027	0.002~0.032	0.001~0.005			
	茜草	ND~0.535	ND~0.351	ND~0.008			
	续断	ND~0.016	0.004~0.012	ND~0.002			
	白芍	0.057~0.418	0.024				
	甘草	ND~0.336	ND~0.041	ND~0.010			
	桔梗	0.009~0.190	0.009~0.048	0.002~0.009			
	当归	ND~0.209	ND~0.114	ND~0.036			

ND_i 未检出

ND_i: no detected

3.1.2 有机氯农药残留在中药中的分配有差异:从表1所统计的不同药用部位的有机氯农药平均残留量得出,总BHC残留量大小是:直根类>树皮类>球茎类>块根>块状根茎类>条状根茎类>茎木类>全草类>叶类>花>果实种子类>真菌类;总DDT残留量高低是:直根类>树皮类>花类>条状根茎类>须根类>叶类>块根类>球茎类>果实种子类>茎木类>真菌类>全草类>块状根茎类;PCNB残留量大小是:直根类>须根类>块根>果实种子类>茎木类>叶类、块状根茎>树皮类全草类、条状根茎类>球茎类、花类、真菌类。总体而言,根类药材中有机氯农药残留量明显大于其他种类的药材,原因是我国早已停止有机氯农药的使用,药材中有机氯农药主要来源于根部对土壤中残留农药的吸收。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,因此有机氯农药残留率高,超标率高且部分超标严重。

从表1中同时可以得出,当归、三七、西洋参、党参、茜草的总BHC和总DDT,白芍、甘草、桔梗等10种中药的总BHC,菊花、知母、白术等8种中药的总DDT残留量超过了0.01 mg/kg。另外,党参、西洋参和人参等PCNB超标也比较严重,分析其原因可能是在种植过程中常用PCNB作土壤消毒剂。鸡血藤、淫羊藿、枸杞子、葛根、红景天等的有机氯残留量较低。

中药在不同生长期有机氯农药残留量不同。乐巍等^[2]分析了从4月至11月不同生长期菊花的有机氯农药残留量,结果表明,菊花根、叶中有机氯农药残留量从4~11月呈逐月增高趋势。魏云洁等^[3]对1~4年生桔梗的有机氯农药残留量进行测定,结果桔梗根中BHC和PCNB的残留量呈现逐年上升趋势,甚至超过了土壤中的残留量,说明中药中有有机氯农药是从土壤中吸收的并且植物组织对其有富集作用。

同种中药不同药用部位有机氯农药残留量不同。黄海燕等^[4]发现麦冬根中残留量大于果实和茎叶中的,根中DDT残留最多,果实中最少。魏云洁等^[3]报道桔梗中有机氯农药残留规律:须根>韧皮部>木质部>叶>茎。分析其原因可能是麦冬和桔梗根中含大量挥发油,因此脂溶性有杨氯农药易在这些部位蓄积,造成根中有机氯农药残留量高于其他部位。

3.1.3 加工方式对中药中有机氯农药残留有影响:赵晓松等^[5]对经过45℃干燥;水蒸气蒸8 h,45℃干燥;煮沸15 min,45℃干燥3种不同方式加工成的生晒参、红参和烫参进行了有机氯残留量检测。发现有机氯农药虽难溶于水,但可随水蒸气蒸发而挥发。红参中BHC和DDT残留量为晒参的50%~60%,烫参为晒参的80%~85%;PCNB降低的不十分明显,烫参为晒参的90%左右。

3.1.4 中成药中有机氯农药残留比较低:从近年相关文献^[6-8]对我国中成药的有机氯农药残留的检测结果可以看出,中成药中的有机氯农药含量普遍低于0.1 mg/kg,符合我国植物药制剂的进出口行业标准。与原料药材相比,中成药农药平均残留量低。这是因为药材经加工(炮制、水洗等)后,农药残留量会有不同程度地降低。

3.2 有机磷类农药:王凌等^[9]对番泻叶样品中有机磷农药残留量进行测定,发现10批样品中8批样品含敌敌畏,其量在0.02~0.16 mg/kg;7批样品含甲胺磷,在0.01~0.02 mg/kg;1批含久效磷为0.03 mg/kg。虽量较低,但10批样品均有不同程度的农药残留。向增旭等^[10]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;检出的有机磷残留量较低。谢明勇等^[11]测定两种中药中8种有机磷农药残留量,均未检出;万益群等^[12]测定白芷等5种中药中有机磷农药残留量,仅枸杞子和西洋参中含毒死蜱,残量分别是0.015和0.023 mg/kg,其他均未检出。

从以上分析得出,有机磷农药检出率从个体上看检出的品种较少,从总体上说检出的残留量较低,因此有机磷农药的残留不是影响中药材质量的主要因素。由于有机磷农药在环境中较易分解,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。

3.3 氨基甲酸酯类农药:梁析等^[13]报道不同产地的黄芪药材4种氨基甲酸酯类农药均未被检出;董顺玲等^[14]测定了4种中药才中氨基甲酸酯类农药的残留量,均未检出;万益群等^[12]测定了白芷、白毛根等5种中药中4种氨基甲酸酯类农药的残留量,发出除桑枝中叶蝉散,白芷、白毛根、桑枝、西洋参中仲丁威有检出外,其他均未检出。

从以上结果分析得出,氨基甲酸酯类农药残留量较低,几乎检测不到,因此氨基甲酸酯类农药残留对中药材质量的影响不大。

3.4 拟除虫菊酯类农药:高天兵等^[15]测定了三七、白芍及西洋参中氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯的残留量,在测定的9份样品中,有5份测出有该类农药,且有3份高于欧盟标准的相关限量。刘旭等^[16]对川芎等9种药材中拟除虫菊酯类农药残留进行检测,发现其残留量低于相关农药的限量标准。万益群等^[17]对栀子、白术等4种中药8种拟除虫菊酯类农药残留量进行检测,结果仅有白术中联苯菊酯、甲氰菊酯以及丹参中联苯菊酯、氰菊酯有检出,且都在相关农药的限量范围内。

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,其他类农药的检测相对较少。几乎所有的中草药都有有机氯类农药的检出,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。农药在植物中分布的情况是极其复杂的,影响因素很多,诸如地域、季节、气候等,不同植物对农药的富集作用也不尽相同。

4 中药材中残留农药的脱除

目前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。

赵晓松等^[5]发现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。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。邹芳玉等^[18]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。李欢欣等^[9]采用超临界 CO₂ 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。

5 结语

目前我国中药的农药残留污染以有机氯农药为主,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。中药中有机氯农药残留具有以下特点:(1)检出率相当高,但其残留量大多在相关的标准限量内;(2)相同产地不同药材、不同产地相同药材的有机氯农药残留量不同;(3)同一药材的不同部位农残量有较大差别,地下部分的药材受污染机会最大;有些药材栽培时间长,农药易在植物体内蓄积。药材中农残量一般随栽培时间的增长而增长;(4)人工栽培药材的有机氯农药残留量比野生药材要高;(5)不同加工方式对中药材农残量有较大影响,中成药的农残量一般较低。

References:

- [1] Rong W G, Guo H, Yang H. Current research status in China on pesticide contamination of plant material used in making Chinese herbal medicines [J]. *Agrochemicals* (农药), 2006, 45(5): 302-305.
- [2] Le W, Wu Q N, Wang Y Z, et al. Study on the organochlorine pesticide residue in *Hrysanthemum* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2002, 27(4): 298-300.
- [3] Wei Y J, Kong X Y, Wang Y P, et al. Current situation of organochlorine pesticide residue in *Platycodon grandiflorum* and distribution over its plant [J]. *Spec Wild Econ Anim Plant Res* (特产研究), 1999(3): 39.
- [4] Huang G H Y. Determination of organochlorine pesticide residue in Chinese medicinal materials by CGC-ECD [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2001, 24(4): 239-241.
- [5] Zhao X S, Li X D, Wang Y J, et al. Analysis of organochlorine pesticide residue in ginseng [J]. *Ginseng Res* (人参研究), 1995(4): 23.
- [6] Huang D J, Wang L L, Niu B, et al. Determination of organochlorine pesticide residue in *Salvia miltiorrhiza* Tablets etc. 4 kinds of traditional [J]. *J Fudan Univ; Nat Sci* (复旦学报:自然科学版), 2003, 42(6): 875-879.
- [7] Guo S H, Liao H J. Determination of organochlorine pesticides residue in traditional Chinese medicine manufactured in Fujian Province [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 2005, 27(2): 161-164.
- [8] Chen J M, Zhang S M, Liu H L, et al. Study on the determination of organochlorine pesticide residue and its maximum residue limits in traditional Chinese medicines [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2002, 35(2): 79-82.
- [9] Wang L, Xia J, Ji S, et al. Determination of 12 organophosphorous pesticides in *Folium Sennae* by GC [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2004, 39(11): 861-863.
- [10] Xiang Z X, Zhao W J, Gao S L, et al. Determination of 11 kinds of organophosphate pesticide residues in *Flos Lonicerae* by solid-phase extraction [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2005, 36(4): 334-337.
- [11] Xie M Y, Wan Y Q. Determination of organophosphorous pesticide residues in traditional Chinese medicines by capillary gas chromatography [J]. *J Nanchang Univ; Nat Sci* (南昌大学学报:理科版), 2003, 27(4): 339.
- [12] Wan Y Q, Li Y X. Measurement of organophosphorous and organonitrogen pesticide residues in Chinese herbal medicine by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Instr Anal* (分析测试学报), 2005, 24(3): 90-94.
- [13] Liang Q, Yan Q C. Determination of methylcarbamate pesticides residue in Chinese traditional medicine *Radix Astragali* by capillary gas chromatography [J]. *J Instr Anal* (分析测试学报), 1999, 18(2): 66.
- [14] Dong S L, Hu J C, He Z Q, et al. RP-HPLC Determination of residual amount of Aldicarb, Carbofuran and Carbaryl in Chinese crude drugs [J]. *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 2002, 22(3): 178.
- [15] Gao T B, Zhang S M, Tian J G, et al. Determination of residual amount of cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin in Chinese herbal medicines (CGC-ECD) [J]. *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 1999, 19(5): 314.
- [16] Liu X, Zhong H N, You W W, et al. Determination of the residues of cypermethrin and fenvalerate in nine medical materials [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2006, 17(2): 154-155.
- [17] Wan Y Q, Yan A P, Xie M Y, et al. Determination of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in Chinese herbal medicine [J]. *Chin J Anal Chem* (分析化学), 2005, 33(5): 614-618.
- [18] Zou F Y, Sun S Y, Sun O L, et al. Study on the degradation of pesticide residues in ginseng [J]. *Agro-Envir Dev* (农业环境与发展), 2002, 4: 25-26.
- [19] Li H X, Zhao C J, Shen Y X, et al. Study on purifying organochlorine pesticide in *Radix Astragali* by supercritical fluid extraction [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2005, 40(17): 1335-1338.

肿节风药材资源现状及其可持续利用的研究

潘心禾¹, 刘日林², 斯金平^{3*}, 黄文华⁴, 朱观泉⁵, 吕明亮¹

(1. 浙江省丽水市林业科学研究所, 浙江 丽水 323000; 2. 浙江省景宁县营林公司, 浙江 景宁 323500; 3. 浙江林学院, 浙江 临安 311300; 4. 中国医学科学院药用植物研究所, 北京 100094; 5. 浙江国镜药业有限公司, 浙江 龙泉 323000)

摘要:了解我国肿节风药材野生及栽培资源现状,为肿节风药材资源的可持续利用、产业可持续发展提供对策,采用访问、实地调查和查阅有关文献资料相结合方法,分析可持续发展的主要问题,提出可持续发展对策。表明肿节风民间用药资源消长基本平衡,随着现代药理与毒理研究的深入,肿节风成为我国法定的常用中药材,工业化生产的肿节风制剂大量应用于临床,全国资源蕴藏量正在锐减,以前盛产肿节风的地区,现今甚至面临资源灭绝的危险;人工栽培存在研究多、应用少、推广难等问题,目前还不能真正成为中成药生产企业的主要药源。提出加强野生

收稿日期:2006-08-12

基金项目:浙江省重点科技项目“肿节风种质资源开发利用的研究”(2006C23008),浙江省林业科技项目“肿节风资源收集及人工栽培技术研究”(04A08)

* 通讯作者 斯金平 E-mail: lssjp@163.com Tel: 13506509058