



麦冬类药材种植土壤和药材中有机氯农药 及重金属残留分析

张莲婷¹, 郭巧生^{1*}, 叶正良²

(1. 南京农业大学 中药材研究所, 江苏 南京 210095;

2. 天津天士力之骄药业有限公司, 天津 300402)

[摘要] 目的:对中药麦冬类药材进行有机氯农药、重金属的残留量测定,为麦冬类药材的规范化研究提供理论依据。方法:采用气相色谱法对六氯化苯(BHC)4种异构体和滴滴涕(DDT)4种异构体进行测定。用ICP法测定铅(Pb)、镉(Cd)、铜(Cu)、铬(Cr)、砷(As)和汞(Hg)的含量。结果:所测样品中除慈溪产麦冬药材的六氯化苯含量和洛江产地土壤中Cu含量超标外,其他均低于国家相关的规定限量。结论:麦冬类药材对六氯化苯和汞有较强的吸附能力,建议在麦冬类药材种植土壤的选择上特别要注重土壤环境的农药及重金属残留。

[关键词] 麦冬;有机氯农药;重金属;残留量

2005年版《中国药典》收录了麦冬和山麦冬2种功效相似的药材。麦冬为百合科植物麦冬 *Ophiopogon japonicus* (Thunb.) Ker-Gawl. 的干燥块根,具有养阴生津、润肺清心的功能;主治热病伤津,心烦口渴等症;山麦冬为百合科植物湖北麦冬 *Liriope spicata* (Thunb.) Lour. var. *prolifera* Y. T. Ma、短葶山麦冬 *L. muscari* (Decne.) Baily 的干燥块根^[1]。有机氯农药因其半衰期长、危害大,于1983年被禁止使用,但目前仍能在某些中药材及食品中检测出该类农药残留。因此,近年来对药材农药、重金属残留的研究逐渐受到重视^[2-7],而对麦冬类药材农药、重金属残留的研究少见报道^[3]。本研究运用等离子发射光谱仪、气相色谱仪对麦冬类药材及土壤农药、重金属残留进行测定,为评价四大产区药材质量提供科学依据。

1 材料

1.1 供试药材及土壤 2009年3月在麦冬类药材的主产区浙江慈溪(CX)、四川三台(ST)、湖北襄城(XC)和福建洛江(LJ)分别采集浙麦冬、川麦冬、湖北麦冬、短葶山麦冬及其生长的土壤样品。每份样品为多点采集,土壤样品采集于0~20 cm的耕作

层,充分混合,用四分法缩分,实验室自然风干,磨细备用。药材与土壤采样区相对应,挖取整株后,剪下块根,清洗,45℃烘干,打粉,过60目筛备用,药材样品由南京农业大学中药材研究所郭巧生教授鉴定为麦冬和山麦冬。

1.2 仪器与试剂 Optimal 2100 DV电感耦合等离子体发射光谱(Pekin Elmer);6890安捷伦气相色谱仪及安捷伦色谱工作站;附电子捕获检测器(ECD)(安捷伦公司)。所用试剂除石油醚(色谱纯),纯度≥99.9%外,其余试剂均为分析纯,纯度≥99%,经检测确认,符合农药残留和重金属检测的要求。

2 方法

2.1 土壤和药材有机氯农药残留测定 土壤和药材中有机氯含量分别参照《土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法》GB/T 14550-2003和《中国药典》(2005年版)一部附录IX Q有机氯农药残留量测定法测定。 α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, p,p' -DDE, o,p' -DDT, p,p' -DDD, p,p' -DDT最低检测限分别为0.015,1.2,0.015,0.6,0.15,0.5,0.35,0.15 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,加样回收率实验得出8种成分平均回收率分别为95.13%,98.42%,102.76%,104.34%,99.23%,97.86%,98.78%,98.43%,RSD分别为2.8%,0.7%,2.8%,3.8%,1.6%,2.0%,1.9%,2.1%,符合农药残留分析的要求。

2.2 重金属残留的测定 土壤和药材中重金属残留分别参照GB156185.1,5.2和《中国药典》(2005

[稿件编号] 20091020013

[基金项目] 国家科技基础条件平台项目(2005DKA21004)

[通信作者] * 郭巧生, Tel: (025) 84396591, E-mail: gqs@njau.edu.cn



年版)一部附录 IX B 的规定执行,采用电感耦合等离子体发射光谱 ICP 法测定。Pb,Cd,Cu,Cr,As,Hg 的最低检测限分别为 1.0,0.2,0.4,0.2,2.0,1.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,加样回收率试验得出 6 元素平均回收率分别为 98.12%,99.45%,103.54%,99.67%,101.43%,99.56%,RSD 分别为 1.8%,0.9%,3.0%,2.3%,1.8%,0.9%。

3 结果与分析

3.1 种植土壤中的有机氯农药残留量分析 麦冬类药材的四大主产区土壤中总 BHC 残留为 30.20~166.89 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总 DDT 为 4.59~339.01

表 1 麦冬类药材生长土壤的有机氯农药残留量比较 (n=4)

产地	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	总 BHC	p,p' -DDE	o,p' -DDT	p,p' -DDD	p,p' -DDT	总 DDT
CX	4.64b	—	0.31a	25.25c	30.20c	256.85a	12.69a	4.49	64.98a	339.01a
ST	4.95bc	—	0.21b	60.80b	65.96b	13.86c	0.60b	—	12.66b	27.12c
XC	4.28c	—	0.18c	57.67b	62.13b	32.54b	0.83b	—	14.82b	48.19b
LJ	6.27a	—	0.18c	160.44a	166.89a	4.12d	—	—	0.47c	4.59d

注:同一列不同字母为 $P<0.05$ (表 2~4 同)。

3.2 药材中有机氯农药残留量分析 四大产区的麦冬类药材中总 BHC 残留为 43.00~56.40 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总 DDT 低于 120.22 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》(WM/T 2-2004)中规定总 BHC、总 DDT 的残留量 $\leq 0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中慈溪产的麦冬药材总 DDT 残留量略超过此限量,不符合中药材 GAP 要求,见表 2。比较四大产区麦冬类药材中的总 BHC,以慈溪和洛江产的较高,以三台和襄城产的较低。与土壤

表 2 麦冬类药材的有机氯农药残留量比较 (n=4)

产地	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	总 BHC	p,p' -DDE	o,p' -DDT	p,p' -DDD	p,p' -DDT	总 DDT
CX	11.73a	—	—	44.67a	56.40a	119.79a	—	—	0.43	120.22a
ST	9.61b	—	6.26	31.12b	46.99b	—	—	—	—	—
XC	9.12b	—	—	33.88b	43.00b	10.14b	—	—	—	10.14b
LJ	9.16b	—	—	43.06a	52.22a	—	—	—	—	—

3.3 种植土壤中的重金属残留量分析 4 个主产区中除洛江地区的重金属 Cu 超标外,其他地区所有指标均达到国家土壤环境质量二级标准 (GB 15618)。Hg 的残留量除在襄城地区的样品中未检出,其他 3 个地区之间差异不显著。Cr 和 Pb 的残留量在 4 个主产区均呈显著性差异。Cu 的残留量属洛江的最高,与其他三者存在显著差异,其他三者差异不显著。As 的残留

$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,均低于土壤环境质量 (GB 15618-1995) 二级标准中总六氯化苯、总 DDT 农药残留量最高限量 ($\text{BHC}, \text{DDT} \leq 0.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),符合中药材 GAP 的要求,见表 1。4 个主产区土壤中的总 BHC 含量存在显著差异,其含量为洛江>三台>襄城>慈溪,各地土壤中的 BHC 均主要以 α -BHC 和 δ -BHC 2 种异构体的形式存在,两者之和均占各自总量的 98% 以上;4 个主产区土壤中的 DDT 含量也存在显著差异,其含量为慈溪>襄城>三台>洛江,主要以 p,p' -DDE, p,p' -DDT 2 种异构体的形式存在,两者之和分别占各自总量的 100%,98.28%,94.94%,97.79%。

中 BHC 存在形式一样,各地药材中 BHC 均主要以 α -BHC 和 δ -BHC 2 种异构体的形式存在,除三台产的麦冬占 86.68% 外,其余三地麦冬类药材中两者含量之和均占其 BHC 总量的 100%。四大产区麦冬类药材中总 DDT 的含量差异显著,三台和洛江产的麦冬类药材未检出 DDT,慈溪产的麦冬 DDT 最高,达到 0.12 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,襄城产的湖北麦冬 DDT 含量居中,两地药材的 DDT 均主要以 p,p' -DDE 的形式存在。

量属三台地区最高,与其他三者差异显著,其他三者之间差异不显著。Cd 的含量未检出,见表 3。

3.4 药材中重金属残留量分析 4 个主产区的药材重金属残留各元素单项指标以及总量均符合《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》(WM/T 2-2004)的有关规定。慈溪和洛江 2 个地区之间 Hg 差异不显著,Cr 残留量差异显著,三台和襄城两地的 Hg 和

表 3 麦冬类药材生长土壤的重金属留量比较 (n=3) mg · kg⁻¹

产地	Hg	Cr	Cu	Cd	Pb	As
CX	0.03a	23.83c	26.83b	—	16.23b	5.13b
ST	0.07a	36.83a	27.17b	—	18.63a	12.07a
XC	—	28.50b	31.00b	—	9.73c	5.97b
LJ	0.03a	4.33d	64.33a	—	15.03b	2.50b

Cr 均未检出。Cu 的残留量中慈溪地区最高,洛江地区次之,襄城地区最低。Cd 在洛江地区的样品中未检出,其他三者差异不显著。洛江地区药材样品中 Pb 的残留量最高,与其他三者差异显著。襄城地

区药材样品中 As 的残留量最高,与其他三者差异显著,而其他三者之间差异不显著。从重金属残留总量来看,各地差异显著,慈溪地区的残留量最高,襄城的最低,见表 4。

表 4 麦冬类药材的重金属残留量比较 (n=3) mg · kg⁻¹

产地	Hg	Cr	Cu	Cd	Pb	As	总量
CX	0.10a	0.37a	6.80a	0.07a	0.07b	0.23b	7.64a
ST	—	—	3.43bc	0.03a	0.27b	0.07b	3.80c
XC	—	—	2.50c	0.07a	0.30b	0.50a	3.37d
LJ	0.03a	0.07b	4.07b	—	0.83a	0.10b	5.10b

3.5 药材对重金属富集系数 为说明某种植物对某种元素的吸收特点,常用富集系数(植物中某种元素含量与其生长土壤中该元素含量的比值)来描

述。4 个主产区麦冬类药材对重金属的富集系数中 Hg 偏高,其中慈溪地区的达到了 3.33,而对其他重金属的富集系数均小于 1,见表 5。

表 5 麦冬类药材对重金属的富集系数 (n=3)

产地	Hg	Cr	Cu	Cd	Pb	As
CX	3.33	0.02	0.25	—	0.00	0.04
ST	—	—	0.13	—	0.01	0.01
XC	—	—	0.08	—	0.03	0.08
LJ	1	0.02	0.06	—	0.06	0.04

4 讨论

4.1 农药残留与药材安全性 上述结果表明,在药材麦冬中,BHC 和 DDT 残留存在着明显差异,除采集于慈溪总 DDT 残留量略超过《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》(WM/T 2-2004)限量,其余均基本符合国家相关标准规定;比较各产地土壤中 DDT 含量,慈溪 DDT 残留明显高于其他各地。因此,本研究认为慈溪药材麦冬 DDT 含量超标在很大程度上与其土壤环境有较大的关系。

4 个主产区药材中有机氯分别是种植土壤中的 186.75%,71.24%,69.21%,31.29%,4 个主产区药材中 DDT 含量与种植土壤含量仅慈溪和襄城存在比例关系(部分药材和土壤中的 DDT 均未检出),分别为 21.04%,35.46%,这表明药材对土壤中 BHC 的富集能力明显强于 DDT。与薛健^[2]等研究结果一致:中药农药残留污染具有普遍性,尤其是

有机氯农药。而有机氯中又以 α-BHC 的富集能力最强,超出了土壤含量中的 1~2 倍,因此推断药材中 α-BHC 可能来自于两方面,一方面为自身富集;另一方面为其他结构相似的有机氯转化而来。

吴友根^[3]对短葶山麦冬的研究结果认为山麦冬药材对总六氯化苯、DDT 和 PCNB 的吸附作用较弱。本研究结果与其基本一致,说明短葶山麦冬对有机氯的富集能力较为稳定。

4.2 中药生产中农药的科学、安全使用控制研究 本研究结果显示,除慈溪产的麦冬药材总 DDT 残留量略超过限量,不符合中药材 GAP 要求,其他包括土壤在内的所有各项指标均达相关标准。但慈溪麦冬主产区环境土壤中 DDT 残留含量明显高于其他各地,导致慈溪产麦冬药材 DDT 含量超标,相比吴友根^[3]对短葶山麦冬的研究结果也明显偏高。慈溪作为我国浙麦冬的主产区,对农药残留富集能力



强的原因可能存在以下几点:第一,长期以来当地农民缺乏规范化的指导,导致有机氯类农药的无节制的使用;第二,近来药材麦冬逐渐转变为绿化植物,缺乏科学的管理和栽培模式,导致了严重的品种退化现象;第三,在取样点选择上可能存在偏差。因此有关对我国传统麦冬主产区慈溪药材麦冬的农药残留富集力有待进一步研究。

4.3 重金属含量与药材安全性 本研究显示 4 个主产区麦冬类药材对重金属的富集系数中 Hg 偏高,其中慈溪地区的达到了 3.33,而对其他重金属的富集系数均小于 1。这表明麦冬类药材对土壤中重金属 Pb,As,Cu,Cr 的富集能力较弱,相反在能够检出的慈溪和洛江两地对 Hg 的富集能力均偏高。因此,有关麦冬类药材对 Hg 的富集能力有待进一步研究。

本研究中洛江地区土壤 Cu 含量明显高于吴友根^[3]的研究结果,并且高于国家土壤环境二级标准,可能存在 3 方面的因素:第一,由于在种植过程中喷洒了含 Cu 量较高的微肥,在土壤中沉积;其次,由于种植麦冬类药材需要不断的轮作所导致,可能吴友根等取样点的前茬作物对 Cu 的富集能力较

强;第三,由于实验误差和取样点误差所导致。虽然洛江地区土壤 Cu 的含量超过了国家二级土壤限量标准,但该地生长的短葶山麦冬的 Cu 含量远低于《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》(WM/T 2-2004)中的限量标准,因此麦冬类药材种植土壤中 Cu 的限量标准可适当放宽。

[参考文献]

- [1] 中国药典.一部[S].2005:106.
- [2] 薛健,金红宇,田金改,等.中药农药残留问题研究与思考[J].中草药,2007,38(10):1578.
- [3] 吴友根,张莲婷,黄权成,等.短葶山麦冬种植基地和药材中有机氯农药及重金属残留分析[J].中国中药杂志,2009,34(11):12.
- [4] 郭巧生,刘飞,史红专.水蛭及其养殖基地农药与重金属残留分析[J].中国中药杂志,2006,31(21):1763.
- [5] 王长林,郭巧生,厉彦森.明党参种植基地土壤和药材中的有机氯农药及重金属残留分析[J].中国中药杂志,2007,32(2):102.
- [6] 吴友根,郭巧生,郑焕强.广藿香种植土壤和药材中有机氯农药及重金属残留分析[J].中国中药杂志,2008,33(13):1528.
- [7] 巢志茂.瓜蒌中有有机氯农药残留量的含量测定[J].中国中药杂志,2004,39(3):179.

Residuals of organochlorine pesticides and heavy metals in Radix Ophiopogonis and *Ophiopogon japonicus* growing soil

ZHANG Lianting¹, GUO Qiaosheng^{1*}, YE Zhengliang²

(1. Institute of Chinese Medicinal Materials, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China;
2. Tianjin Tasly Pride Pharmaceutical Co., Ltd., Tianjin 300402, China)

[Abstract] **Objective:** To determine the residues of organochlorine pesticides and heavy metals in Radix Ophiopogonis and *Ophiopogon japonicus*. **Method:** The residues of 4 isomers of benzene hexa chloride (BHC) and 4 isomers of dichloro dipheny trichloroethane (DDT) were determined by gas chromatography. The contents of Pb, Cd, Cu, Cr, Hg and As were determined by ICP. **Result:** The residues of organochlorine pesticides in Radix Ophiopogonis were lower than the permissible maximum limits of the Chinese national standard except hexachloride (BHC) in Radix Ophiopogonis from Cixi as well as Cu in soil of Luojiang. **Conclusion:** The enrichment capacity of Radix Ophiopogonis for (BHC) and Hg is higher. It is suggested that we should try to select herbs-growing soil for *O. japonicus* with a particular emphasis on the pesticides residues in soil.

[Key words] Radix Ophiopogonis; organochlorine pesticides; heavy metals; residuals

doi: 10.4268/cjcm20100902

[责任编辑 吕冬梅]