三七药材中农药及重金属残留特征研究Δ

刘　佳*,王　丽,陆雪萍,崔　涛,彭玲芳#(云南省药物研究所,昆明　650111)

中图分类号　R284.1;R927.2　　**文献标志码**　A　　**文章编号**　1001-0408(2015)21-2975-03
DOI　10.6039/j.issn.1001-0408.2015.21.34

摘　要　目的:了解有机氯农药残留及5种重金属(铜、砷、镉、汞、铅)在三七植物体中的残留特征。方法:于2013年4月选择云南省嵩明县白邑镇、寻甸县六哨乡3年生三七进行样品采集,采集三七植株60株及其根际土壤样品1 kg。对其各个部位及栽培土壤样品进行有机氯农药残留及5种重金属的检测。采用2010年版《中国药典》(一部)的农药残留量测定法测定有机氯农药残留,采用铅、镉、汞、砷、铜法测定5种重金属。结果:嵩明县白邑镇三七各部位均检出五氯硝基苯,其含量为根皮>须根≥剪口>筋条>茎叶;而寻甸县六哨乡三七仅根皮及须根中检出五氯硝基苯,其含量为根皮>须根。三七样品各部位均未检出汞,其他重金属含量均以须根中最高;土壤中砷、铅含量较高,而样品中砷、铅含量远低于土壤。结论:三七不同部位的农药、重金属的含量是不同的,须根部位农药、重金属含量相对较高。三七样品含有有机氯农药残留,主要为五氯硝基苯;三七对镉的蓄积能力较强。
关键词　农药残留;重金属;三七;残留特征

Study on the Residual Characteristics of Pesticide and Heavy Metals in *Panax notoginseng*

LIU Jia, WANG Li, LU Xue-ping, CUI Tao, PENG Ling-fang (Yunnan Institute of Materia Medica, Kunming 650111, China)

ABSTRACT　OBJECTIVE: To know the residual characteristics of organochlorine pesticides and 5 kinds of heavy metals (Cu, As, Cd, Hg and Pb) in *Panax notoginseng*. METHODS: *P. notoginseng* samples with 3 years were collected from Baiyi Town, Songming County and Liushao Township, Xundian County of Yunnan Province in Apr. 2013. 60 strains of *P. notoginseng* and 1 kg rhizosphere soil samples were also collected. The organochlorine pesticide residues and 5 kinds of heavy metals on its various parts and soil samples were detected. Pesticide residues determination method in *Chinese Pharmacopoeia* (2010 edition, volume Ⅰ) was conducted to determine the organochlorine pesticides and 5 kinds of heavy metals (Cu, As, Cd, Hg and Pb). RESULTS: There was pentachloronitrobenzene in different parts of *P. notoginseng* from Baiyi Town, Songming County, and the contents were root bark>fibrous≥notches>ribs>leaves; there were pentachloronitrobenzene only in the root bark and fibrous of *P. notoginseng* from Liushao Township, Xundian County, and the contents were root bark>fibrous. No Hg was detected in any part of *P. notoginseng* samples, and the other heavy metals were highest in root bark; As and Pb were relatively high in soil, the contents of As and Pb in samples were far lower than in soil. CONCLUSIONS: The contents of pesticide residues and heavy metals in different parts of *P. notoginseng* are different, and those in root bark are relatively high. *P. notoginseng* sample contains organochlorine pesticides, which is mainly pentachloronitrobenzene; *P. notoginseng* sample has relatively strong accumulation of Cd.
KEYWORDS　Pesticides residues; Heavy metals; *Panax notoginseng*; Residual characteristics

三七作为名贵中药材[1],在栽培过程中常常遭受到各种病虫害的危害,施用农药防治病虫害是提高三七产量的一项重要栽培措施[2],但其残留不仅影响三七质量而且污染环境[3]。解决并控制好中药农药及重金属的残留含量,对于提高中药质量、保证用药安全,以及开拓中药的国际市场等均具有重要意义。本研究参考云南三七栽培和储存过程中使用农药情况[4-8],收集样品,对三七不同器官中农药及重金属残留特征进行研究,了解其农药残留及重金属类型及含量。

1　材料

6890型气相色谱仪(美国Agilent公司);SpeedWave MWS-4型微波消解系统(德国Berghof公司);砷(As)、铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)空心阴极灯,氢化物发生器;SK3200LHC型超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司)。Pb、Cd、铜(Cu)、As、Hg、金(Au)、锗(Ge)、铟(In)、铋(Bi)标准品贮备液均由中国计量科学研究院提供;六氯环己烷(六六六,BHC)(α-BHC,β-BHC,γ-BHC,δ-BHC),滴滴涕(DDT)(PP′-DDE,PP′-DDD,OP′-DDT,PP′-DDT)及五氯硝基苯(PCNB)(农业部环境保护科研监测所提供,批号:201306);硝酸为优级纯,水为去离子水。

2　方法与结果

2.1　采样

目前,三七在云南很多地方均有栽种,于2013年4月选择嵩明县白邑镇、寻甸县六哨乡3年生三七进行样品采集。采集三七植株60株及其根际土壤样品1 kg。

2.2　样品处理

把样品不清洗分离为茎叶、筋条、剪口、根皮、须根等5个部位,再将各组三七样品按不同部位分别晒干,粉碎,过40目筛后备用;其土壤样品自然晾干,粉碎,过100目筛,备用。

2.3　有机氯农药残留的测定

Δ基金项目:国家科技支撑计划课题(No.2011BAI13B01)
*工程师。研究方向:天然药物研发。电话:0871-68411937-8302。E-mail:ajia_lj@163.com
#通信作者:高级工程师,硕士。研究方向:天然药物研发。电话:0871-68411937-8302。E-mail:penglf428@126.com

参照2010年版《中国药典》(一部)附录ⅨQ农药残留量测定法进行测定。

2.3.1 色谱条件与系统适用性试验 DB-1701弹性石英毛细管柱(30 m×0.32 mm,0.25 μm);^{63}Ni-ECD电子捕获检测器;进样口温度:230 ℃;检测器温度:300 ℃;不分流进样。程序升温:初始100 ℃,先以每分钟10 ℃升至220 ℃,再以每分钟8 ℃升至250 ℃,保持10 min。理论板数按α-BHC峰计算,不低于1×10^6,两个相邻色谱峰的分离度应大于1.5。

2.3.2 混合对照品溶液的制备 精密量取六六六(BHC)(α-BHC,β-BHC,γ-BHC,δ-BHC),滴滴涕(DDT)(PP′-DDE,PP′-DDD,OP′-DDT,PP′-DDT)及五氯硝基苯农药对照品适量,用石油醚(60～90 ℃)制成每1 L含0、1、5、10、50、100、250 μg的系列溶液,即得。

2.3.3 供试品溶液的制备 取样品适量,于60 ℃干燥4 h,粉碎成细粉,取约2 g,精密称定,置于100 ml具塞锥形瓶中,加水20 ml浸泡过夜。精密加丙酮40 ml,称定质量,超声(功率:500 W,频率:59 kHz)处理30 min,放冷,用丙酮补足质量,再加氯化钠约6 g,精密加入二氯甲烷30 ml,称定质量,超声(功率:500 W,频率:59 kHz)处理15 min,用二氯甲烷补足质量,静置(使分层),将有机相迅速移入装有适量无水硫酸钠的100 ml具塞锥形瓶中,放置4 min。精密量取35 ml,于40 ℃水浴减压浓缩至干,用石油醚(60～90 ℃)溶解并转移至10 ml具塞刻度离心管中,加石油醚(60～90 ℃)精密稀释至5 ml,小心加入硫酸1 ml,振摇1 min,以半径为3 cm、3 000 r/min离心10 min。精密量取上清液2 ml,置于具刻度的浓缩瓶中,连接旋转蒸发器,40 ℃下(或用氮气)将溶液浓缩至适量,精密稀释至1 ml,即得。

2.3.4 测定法 将1 μl的样品溶液注入气相色谱仪,按“2.3.1”项下色谱条件测定。

2.4 重金属测定

参照2010年版《中国药典》(一部)以及相关文献[9]进行测定。

2.4.1 供试品溶液与试剂空白溶液的制备 取样品约0.5 g,精密称定,置于聚四氟乙烯微波消解罐中,加硝酸5～10 ml,密闭,按微波消解仪设置程序(详见表1)进行消解。消解完全后,取出消解罐,放冷,将消解液转移至50 ml量瓶中,用少量水洗涤消解罐3次,洗液合并于量瓶中,加入Au单元素标准溶液(1 μg/ml)200 μl,加水稀释至刻度,摇匀,即得(如有少量沉淀,必要时可离心分取上清液)。除不加Au单元素外,其余同法制备试剂空白溶液。

表1 微波消解程序

Tab 1 Microwave digestion procedure

温度,℃	压力,bar	斜坡,°	时间,min	功率,W
100	60	5	20	85
150	60	2	20	95
185	60	5	10	85

2.4.2 标准品溶液的制备 精密量取Pb、As、Cd、Cu标准品贮备液适量,用10%硝酸溶液稀释制成每1 ml含Pb、As各0、1、5、10、20 ng,含Cd 0、0.5、2.5、5、10 ng,含Cu 0、50、100、200、500 ng的系列混合溶液。另精密量取Hg标准品贮备液适量,用10%硝酸溶液稀释制成每1 ml含Hg 0、0.2、0.5、1、2、5 ng的系列溶液。本液应临用现配。

2.4.3 内标溶液的制备 精密量取Ge、In、Bi单元素标准品贮备液适量,用水稀释制成每1 ml各含1 μg的混合溶液,即得。

2.4.4 测定法 测定时选取的同位素为^{63}Cu、^{75}As、^{114}Cd、^{202}Hg和^{208}Pb,其中^{63}Cu、^{75}As以^{72}Ge作为内标,^{114}Cd以^{115}In作为内标,^{202}Hg、^{208}Pb以^{209}Bi作为内标。仪器的内标进样管在仪器分析工作过程中始终插入内标溶液中,依次将样品管插入各个质量浓度的标准品溶液中进行测定(质量浓度依次递增)。以测量值(3次读数的平均值)为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。将仪器的样品管插入供试品溶液中,测定,取3次读数的平均值。根据标准曲线计算得相应的质量浓度。在同样的分析条件下进行空白试验。

2.5 2个产地三七各部位样品中农残含量

嵩明县白邑镇三七各部位均检出五氯硝基苯,其含量为根皮>须根≥剪口>筋条>茎叶;而寻甸县六哨乡三七仅根皮及须根中检出五氯硝基苯,其含量为根皮>须根,详见表2。

表2 三七中五氯硝基苯含量(1.0×10^{-7})测定结果

Tab 2 Determination results of pentachloronitrobenzene' contents in *P. notoginseng*(1.0×10^{-7})

产地	茎叶	剪口	筋条	根皮	须根
嵩明县白邑镇	1.856	8.204	4.028	27.928	8.795
寻甸县六哨乡	未检出	未检出	未检出	0.347	0.196

2.6 2个产地三七各部位样品中重金属残留量

三七样品各部位均未检出Hg,其他重金属含量均以须根中最高;土壤中As、Pb含量较高,而样品中As、Pb含量远低于土壤中As、Pb含量,详见表3。

表3 三七各部位样品中重金属残留量测定结果(mg/kg)

Tab 3 Determination results of heavy metals' contents in different parts of *P. notoginseng* samples(mg/kg)

产地	部位	Cu	As	Cd	Hg	Pb
嵩明县白邑镇	茎叶	6.82	0.34	0.11	未检出	1.42
	剪口	6.11	1.20	0.19	未检出	0.80
	筋条	2.19	0.09	0.14	未检出	0.15
	根皮	17.52	1.91	0.28	未检出	2.90
	须根	26.13	5.44	0.72	未检出	5.21
	土壤	18.02	70.70	0.38	未检出	22.02
寻甸县六哨乡	茎叶	10.56	0.71	0.33	未检出	4.59
	剪口	5.08	0.47	0.38	未检出	0.55
	筋条	4.98	0.16	0.48	未检出	1.28
	根皮	6.61	1.42	0.50	未检出	5.97
	须根	13.62	5.69	10.34	未检出	12.80
	土壤	22.65	51.96	0.92	未检出	49.27

3 讨论

3.1 三七各部位对重金属、农药残留的吸收情况

三七各部位对As、Pb的吸收较弱。土壤中Cd含量偏高,须根中Cd含量高于土壤中Cd含量,说明样品对Cd的蓄积能力较强。茎叶中Cu、Pb含量较高,可能受空气污染造成。大气、土壤及植物中的Pb含量随离公路距离的增加而逐渐降低[10],三七的种植环境应考虑远离公路,以降低三七的Pb含量。而须根的农药残留量也相对较高,故可以考虑通过去除三七的须根部位来有效降低三七样品中的农药、重金属含量。

3.2 三七表面附着的土壤中的农药残留、重金属

笔者还对清洗后的三七样品中有机氯农药残留及重金属进行测定,发现洗除了土壤后,重金属含量也随之明显降低;并且清洗越仔细,重金属含量降低得越多。故可以考虑通过水清洗来有效降低三七样品中的农药、重金属含量。

参考文献

[1] 褚建君,刘丽,华修国.三七和三七产业概况[J].当代生态

顶空气相色谱法测定盐酸去甲万古霉素原料药中的10种有机溶剂残留量[Δ]

耿文飞[*],左明昊,张晓楠,唐　蜜,张雪霞,佟　杰[#](华北制药集团新药研究开发有限责任公司/微生物药物国家工程研究中心/河北省工业微生物代谢工程技术研究中心,石家庄　050015)

中图分类号　R917　　**文献标志码**　A　　**文章编号**　1001-0408(2015)21-2977-03
DOI　10.6039/j.issn.1001-0408.2015.21.35

摘　要　目的:建立测定盐酸去甲万古霉素原料药中10种有机溶剂残留量的方法。方法:采用顶空气相色谱方法。色谱柱为以硝基对苯二酸改性的聚乙二醇为固定液的DB-FFAP毛细管柱;初始温度为40 ℃,保持3 min,以8 ℃/min升温到150 ℃,保持10 min;进样口温度为200 ℃;载气为高纯氮气,恒定流速为5 ml/min;分流比为15∶1;顶空瓶平衡温度为85 ℃,平衡时间为40 min;进样量为1 ml。结果:正戊烷、丙酮、乙醇、苯、丙烯腈、甲苯、二甲苯、氯苯、苯乙烯、二乙烯苯在各自质量浓度范围内与峰面积呈良好的线性关系(r为0.995 7～0.999 9);精密度、重复性试验的RSD≤6.6%;回收率为94.3%～106.6%(RSD为0.5%～4.5%,n=9)。结论:该方法快速、灵敏、准确,可用于盐酸去甲万古霉素原料药中有机溶剂残留量的测定。

关键词　盐酸去甲万古霉素;大孔树脂;残留溶剂;顶空气相色谱法

Determination of 10 Residual Organic Solvents in Norvancomycin Hydrochloride Raw Material by HS-GC

GENG Wen-fei, ZUO Ming-hao, ZHANG Xiao-nan, TANG Mi, ZHANG Xue-xia, TONG Jie (North China Pharmaceutical Group New Drug Research and Development Co., Ltd. / National Engineering Research Center of Microbial Medicine/Hebei Industrial Microbial Metabolic Engineering & Technology Research Center, Shijiazhuang 050015, China)

ABSTRACT　OBJECTIVE: To establish the method for determining 10 residual organic solvents in norvancomycin hydrochloride raw material. METHODS: Headspace gas chromatography was performed on the column of nitro modified polyethylene terephthalate glycol as stationary phase capillary column; the oven temperature program started at 40 ℃ for 3 min and increased at a rate of 8 ℃/min up to 150 ℃ for 10 min; the temperature was 200 ℃ with carrier gas of high-purity nitrogen gas, the constant flow rate was 5 ml/min with split ratio of 15∶1; the headspace vial equilibrium temperature was 85 ℃ with equilibrium time of 40 min, and the volume was 1 ml. RESULTS: The concentration of *n*-pentane, acetone, ethanol, benzene, acrylonitrile, toluene, xylene, chlorobenzene, styrene, divinylbenzene had good linear relationship with its peak area values(r=0.995 7-0.999 9); the RSDs of precision, repeatability tests was ≤6.6%; average recovery was in the range of 94.3%-106.6%(RSD=0.5%-4.5%, n=9). CONCLUSIONS: The method is fast, sensitive and accurate, and can be used for the determination of residual organic solvents in norvancomycin hydrochloride raw material.

KEYWORDS　Norvancomycin hydrochloride; Macroreticular resin; Residual solvents; Headspace gas chromatography

农业,2001(Z2):116.

[2] 隋晓斐.三七及其土壤中农药残留状况和降解动态[D].杭州:浙江大学,2008.

[3] Yang X, Zhang H, Liu Y, *et al*. Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry: determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC-MS[J]. *Food Chem*, 2011, 127(2): 8 555.

[4] 郑龙章,张春霞,黄森慰.茶农使用农药行为影响因素实证研究:以福建省为例[J].福建农林大学学报:哲学社会科学版,2009,12(2):44.

[5] 杨小山,林奇英.经济激励下农户使用无公害农药和绿色农药意愿的影响因素分析:基于对福建省农户的问卷调查[J].江西农业大学学报:社会科学版,2011,10(1):50.

[6] 郑冬梅.中国生物农药产业发展研究[D].福州:福建农林大学,2006.

[7] 杨银慧,豆小文,孔维军,等.我国中药材中农药登记现状及污染分析[J].中国中药杂志,2013,38(24):4 238.

[8] 王朝梁,崔秀明.三七农残重金属研究现状及对策[J].现代中药研究与实践,2003(增刊):36.

[9] 栾爽,赵迎春,韩春晖,等.77种中药材中铅、镉残留量的测定与分析[J].中国药房,2015,26(12):1 678.

[10] 何强,井文涌,王翊亭.环境学导论[M].3版.北京:清华大学出版社,2004:213.

(收稿日期:2014-09-22　修回日期:2015-02-28)
(编辑:余庆华)

Δ 基金项目:国家科技重大专项子任务——重大新药创制(No.2014ZX09201001-004)

* 高级工程师,硕士。研究方向:新药研发、药物分析。电话:0311-85993040。E-mail:wenfei-g@163.com

通信作者:高级工程师,硕士研究生。研究方向:新药生产、生产质量管理。电话:0311-85992995。E-mail:tongjie@ncpc.com