

贵州省不同产地天麻中重金属及农药残留分析*

陈思颖^{1,2}, 谭 丹^{1,3}, 朱 迪^{1,3}, 王爱民^{1,3}, 王永林^{1,2**}

(1. 贵州医科大学 药学院, 贵州 贵阳 550004; 2. 贵州医科大学 贵州省药物制剂重点实验室, 贵州 贵阳 550004; 3. 贵州医科大学 民族药与中药开发应用教育部工程研究中心, 贵州 贵阳 550004)

[摘要] 目的: 测定和分析贵州不同产地天麻药材中 As、Hg、Pb、Cd、Cu 含量和有机氯农药残留量, 为其质量控制和临床安全用药提供理论依据。方法: 选取贵州省不同地区 21 批次天麻药材采用石墨炉原子吸收法测定铅、镉的含量, 采用火焰原子吸收法测定铜的含量, 采用原子荧光光度法测定汞、砷含量, 采用气相色谱法测定药材中六六六、滴滴涕等 9 种有机氯农药残留量。结果: 有 2 批次样品 Cu、Cd 超标, Pb、As、Hg 及有机氯农药残留均未超过国家标准有关规定, 另 19 批次天麻药材所有指标均未超标。结论: 黔产天麻重金属及有害元素和农药残留情况较理想, 本实验所建立的检测方法准确、灵敏, 为黔产天麻药材的质量控制标准提供了理论依据。

[关键词] 天麻; 金属, 重; 杀虫药, 有机氯; 农药残留量; 贵州

[中图分类号] R927.12 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-2707(2015)12-1301-06

Determination of Heavy Metals and Organochlorine Pesticide Residue of *Gastrodia elata* from Different Areas of Guizhou

CHEN Siying^{1,2}, TAN Dan^{1,3}, ZHU Di^{1,3}, WANG Aimin^{1,3}, WANG Yonglin^{1,2}

(1. School of Pharmacy, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, Guizhou, China; 2. Guizhou Provincial Key Laboratory of Pharmaceutics, Guiyang 550004, Guizhou, China; 3. Engineering Research Center for the Development and Application of Ethnic Medicine and TCM, Ministry of Education, Guiyang 550004, Guizhou, China)

[Abstract] **Objective:** To determine and analyze the contents of arsenic (As), hydrargyrum (Hg), lead (Pb), cadmium (Cd), copper (Cu) and nine kinds of organochlorine pesticides in *Gastrodia elata* from different areas of Guizhou and to provide a theoretical basis for the quality control and clinical medication safety of *Gastrodia elata*. **Methods:** The contents of Pb and Cd in 21 batches of *Gastrodia elata* from different areas of Guizhou were determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry. The content of Cu was determined by flame atomic absorption spectrometry and the contents of Hg and As were detected by atomic fluorescence spectrometry. The concentrations of benzene hexachloride residue, DDT residue and other organochlorine pesticide residue were determined by capillary gas chromatography. **Results:** The contents of Cu, Cd in 2 batches of samples exceeded the standard, while contents of Pb, As, Hg and organochlorine pesticide residue in these 2 batches of samples were below the standard. Besides, in the other 19 batches of samples, all contents of heavy metal and organochlorine pesticide residue were below the standard. **Conclusion:** The heavy metals and organochlorine pesticide residue of *Gastrodia elata* from different areas of Guizhou province are relatively under control. The established methods are reliable and sensitive and in turn form a basis for the quality control of *Gastrodia elata*.

[Key words] *Gastrodia elata*; metals, heavy; insecticide; organochlorine; pesticide residues; Guizhou

* [基金项目] 国家科技支撑计划课题——贵州苗药现代化关键技术研究(2013BAI11B01); 贵州省科技重大专项[黔科合重大专项字(2011)6005]; 贵州省中药现代化专项项目[黔科合中药字(2013)5062号]

** 通信作者 E-mail: gywyl@gmc.edu.cn

网络出版时间: 2015-11-16 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/52.5012.R.20151116.2325.044.html>

天麻是我国传统名贵中药材,位列贵州“十大地道药材”之首,为兰科植物天麻 *Gastrodia elata* Bl. 的干燥块茎。天麻性平、味甘、归肝经,有息风止痉、平抑肝阳、祛风通络的功效,临床用于小儿惊风、癫痫抽搐、破伤风、头痛眩晕、手足不遂,风湿痹痛等症^[1-4]。中药材重金属及有害元素污染与植物的生长环境和其自身的特性有着密切的关联,铅、镉、铜、汞和砷是环境中较为主要的污染元素。明确中药材中重金属及有害元素污染的源头,最大限度减少天麻药材的污染,为其规范化生产以及质量标准的控制具有重要的意义。目前主要用原子吸收分光光度法^[5]、原子荧光光谱法^[6]等测定中草药中的重金属及有害元素。本研究采用高压消解法对天麻药材进行前处理,原子吸收光谱法测定天麻药材中铅、镉、铜及原子荧光光谱法测定汞、砷的含量^[7-10]。天麻药材中农药残留量的问题也会影响用药安全,本实验采用气相色谱法^[11]对药材 α -六六六(α -BHC)、 β -六六六(β -BHC)、 δ -六六六(δ -BHC)、 γ -六六六(γ -BHC),五氯硝基苯(PCNB)、p,p'-滴滴涕(p,p'-DDT)、o,p'-滴滴涕(o,p'-DDT)、p,p'-滴滴涕(p,p'-DDD)、p,p'-滴滴涕(p,p'-DDE)等9种农药残留量进行含量测定研究,为天麻及其相关制剂临床用药安全提供了实验依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器与试剂 原子吸收分光光度计(PE AAnalyst 800),原子荧光光度计(北京吉天 AFS-8220),电热恒温鼓风干燥箱(GZX-9420 MBE),数显电热板(EH20A plus),超声机(CQ-250A-ST型),气相色谱仪(Agilent 7890),实验室专用超纯水机(SC082767),电子分析天平(瑞士 METTLER AE-240),旋转蒸发仪(日本 EYELA),离心机(上海安亭 TGL-16G)及恒温水浴锅(HHS-11-1)。铅标准溶液 1 000 mg/L(GSB04-1742-2004),镉标准溶液 1 000 mg/L(GSB04-1721-2004),铜标准溶液 1 000 mg/L(GSB04-1725-2004),汞标准溶液 1 000 mg/L(GSB04-1729-2004),砷标准溶液 1 000 mg/L(GSB04-1714-2004),(国家有色金属及电子材料分析中心); α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、p,p'-DDE、p,p'-DDD、o,p'-DDT、p,p'-DDT、PCBN 及环氧七氯由农业部环境保护科研检测所研制,其余所用试剂均为 1302

分析纯。

1.1.2 供试材料 实验用 21 批天麻样品收集于贵州省 4 个产地,大方 12 批,德江 5 批,瓮安 1 批,雷山 3 批。

1.2 重金属及有害元素检测

1.2.1 原子吸收法测定铅、镉、铜含量

1.2.1.1 铅、镉标准溶液的制备 精密量取各标准溶液适量(铅 1 mL、镉 0.5 mL)置 100 mL 量瓶,用水稀释至刻度,再精密量取定容后的铅溶液 0.5 mL、镉 0.2 mL 分别置 50 mL 量瓶,用水稀释至刻度,得铅、镉使用液。取铅、镉使用液适量置于自动进样器上,设置自动进样器分别吸取铅使用液 1、2、4、10、20 μ L,使仪器自动稀释溶液浓度分别含 0.1 ng、0.2 ng、0.4 ng、1 ng、2 ng 铅的标准曲线;吸取镉使用液 2、4、10、16、20 μ L,使仪器自动稀释溶液浓度分别含 0.04 ng、0.08 ng、0.2 ng、0.32 ng、0.4 ng 镉的标准曲线。

1.2.1.2 铜标准溶液的制备 精密量取铜标准溶液 0.25 mL 置 50 mL 量瓶,用水稀释至刻度,用水稀释至刻度,得铜使用液。精密量取铜使用液 1 mL、2 mL、4 mL、6 mL、10 mL 分别置 50 mL 量瓶中,用水稀释至刻度,得铜标准系列溶液 50、100、200、300、500 mg/L。

1.2.1.3 供试品溶液制备 取天麻药材粉末(过 40 目筛)0.5 g,精密称定,置于聚四氟乙烯塑料内罐中,加硝酸 7 mL,将聚四氟乙烯塑料内罐放入不锈钢套中,拧紧外罐密封,然后放入电热鼓风干燥箱中,170 $^{\circ}$ C 保持 3 h,取出冷却至室温后取出内罐置于控温电热板上 170 $^{\circ}$ C 加热,将消解液挥至约 1 mL,冷却后少量多次转移至 25 mL 量瓶中,加浓盐酸 2.5 mL,再用水稀释至刻度,摇匀,即得。

1.2.2 原子荧光法测定汞、砷含量

1.2.2.1 汞、砷标准溶液的制备 精密吸取汞、砷标准溶液 0.5 mL 置于 100 mL 量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,得汞、砷储备液,精密吸取汞储备液 1.0 mL 置 100 mL 量瓶,用水稀释至刻度,摇匀,得汞使用液(50 mg/L)。分别精密吸取汞使用液 0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.0 mL 置 50 mL 量瓶,加入浓盐酸 2.5 mL,用水稀释至刻度,摇匀,得汞标准系列溶液(相当于含汞浓度 0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.0 mg/L),精密吸取砷储备液 5.0 mL 置 50 mL 量瓶,用水稀释至刻度,摇匀,得砷使用液(500 mg/L),精密吸取砷使用液 0、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 mL 置 50 mL 量瓶,加入浓盐酸 2.5 mL 和 10% 硫脲溶液

5 mL,用水稀释至刻度,摇匀,得砷标准系列溶液(相当于含砷浓度为0、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 mg/L)。

1.2.2.2 供试品溶液制备 取天麻药材粉末(过40 目筛)0.25 g,精密称定,自1.2.2.2 项下“置于

聚四氟乙烯塑料内罐中”起,依法操作,砷溶液加浓盐酸2.5 mL 与10% 硫脲溶液5 mL,再用水稀释至刻度,汞溶液直接用水稀释至刻度,摇匀,即得。

1.2.3 仪器工作参数的设定 各金属离子测定工作条件。见表1、表2 及表3。

表1 石墨炉原子吸收法仪器工作参数

Tab.1 The operating parameters in graphite furnace atomic absorption spectrometry

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝 (nm)	干燥温度/持续时间 (℃/s)	灰化温度/持续时间 (℃/s)	原子化温度/持续时间 (℃/s)
铅	283.3	6	0.7	110/30	950/20	1 600/5
镉	228.8	10	0.7	110/25	800/25	1 700/5

表2 火焰原子吸收法仪器工作参数

Tab.2 The operating parameters in flame atomic absorption spectrometry

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝 (nm)	乙炔气流 (L/min)	空气气流 (L/min)
铜	324.7	4	1.4	1.6	6

表3 原子荧光光谱法工作参数

Tab.3 The operating parameters in atomic fluorescence spectrometry

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝 (nm)	还原剂
砷	193.7	12	0.7	0.8% NaBH ₄ 溶液
汞	253.7	12	0.7	0.8% NaBH ₄ 溶液

1.2.4 供试品溶液重金属及有害元素含量测定 采用“1.2.3”项下条件对21 批天麻进行重金属及有害元素含量测定。

1.3 有机氯农药残留测定

1.3.1 对照品溶液配制 精密称取α-BHC、β-BHC、γ-BHC、δ-BHC、p,p'-DDE、p,p'-DDD、o,p'-DDT、p,p'-DDT、PCBN 各50.0 mg 置100 mL 容量瓶中,加入石油醚定容至刻度,得对照品储备液。精密吸取1 mL 储备液,置100 mL 容量瓶中,加石油醚定容至刻度,即得对照品A 储备溶液。精密吸取对照品A 储备溶液1 mL 置100 mL 容量瓶中,加石油醚定容,得α-BHC、β-BHC、γ-BHC、δ-BHC、pp-DDE、pp-DDD、op-DDT、pp-DDT、PCBN 浓度各为50 mg/L 的对照品溶液。

1.3.2 供试品溶液的制备 取天麻药材粉末(过40 目筛)2 g,精密称定,置100 mL 具塞锥形瓶中,加水20 mL 浸泡过夜,精密加入丙酮40 mL,称定重量,超声处理30 min,放冷,再称定重量,用丙酮补足减失重量,再加氯化钠约6 g,精密加二氯甲烷

30 mL,称定重量,超声处理15 min,再称定重量,二氯甲烷补足减失重量,静置,精密量取上层有机相至装入适量无水硫酸钠的100 mL 具塞锥形瓶中,放置4 h,精密量取35 mL,旋转蒸发仪上浓缩至近干,加少量石油醚反复操作至二氯甲烷及丙酮除尽,石油醚溶解并转移至10 mL 具塞刻度离心管中,加石油醚精密稀释至5 mL,小心加入硫酸1 mL,振摇1 min,离心10 min,精密量取上清液2 mL,置具刻度的浓缩瓶中,旋蒸,稀释至1 mL,即得。

1.3.3 气相色谱条件 仪器:Aglient Technologies 7890 GC system,色谱柱:ZB-1701P (30 m × 250 μm, 0.25 μm),升温程序:100 ℃保持2 min,以20 ℃ · min⁻¹升至160 ℃保持2 min,以10 ℃/min 升至260 ℃保持5 min,进样口温度200 ℃,载气(N₂)流量75 kPa,分流比1:1分流,检测器(μ-ECD)温度320 ℃,尾吹流量:60 mL/min,进样量1 μL。

1.3.4 供试品溶液有机氯农药残留测定 按“1.3”项条件下分别对21 批贵州省不同产地的天麻中9 种农药残留分别进行测定。

2 结果与分析

2.1 方法学考察

2.1.1 线性关系考察 取“1.2.3”项下不同重金属及有害元素的标准系列溶液,按“1.2.1”项下条件进行测定,以荧光值(A)为纵坐标,浓度(C)为横坐标,绘制标准曲线,得回归方程(见表4),结果表明线性关系良好。

2.1.2 精密度实验 取天麻药材0.5 g,精密称定,按“1.2.1”项下方法处理样品,连续测定荧光值6 次,铅、镉、铜、汞、砷含量RSD 分别在1.30% ~2.7%,表明仪器精密度良好。

表 4 各被检测元素标准曲线回归方程及相关系数
Tab.4 The regression equations and their correlation coefficients of the heavy metals

元素	回归方程	r
As	A =343.257 9 C - 127.840 2	0.999 6
Hg	A =2 325.976 7 C - 7.128 3	0.999 8
Pb	A =0.002 0 C + 0.002 4	0.999 7
Cd	A =0.003 4 C - 0.000 3	0.999 0
Cu	A =0.003 8 C + 0.093 3	0.999 0

2.1.3 重复性实验 取同一批天麻药材 6 份,每份 0.5 g,精密称定,按“1.2.1”项下方法处理样品,计算平均含量(mg/kg)和 RSD。结果测定铅、镉、铜、汞、砷的 RSD 分别为 2.96 %、3.09%、1.52%、1.3% 及 9.0% ,表明方法的重复性良好。

2.1.4 准确度实验 精密称取天麻药材 9 份,每份 0.5 g,分成 3 组,每组分别精密加入一定量的铅、镉、铜标准品溶液。另取药材 9 份,每份 0.25 g,精密称定,分为 3 组,每组分别加入一定量的砷、汞标准品溶液。每份样品按“1.2.1”项下方法处理,按“1.2.3. 项”下条件测定,计算回收率。结果铅、镉、铜、汞、砷的平均回收率分别为 100.30%、99.34%、98.12%、99%、102.95% ,表明该方法准确度良好。

2.2 重金属含量及有机氯农药残留量

不同产地天麻中重金属含量测定结果见表 5,不同产地天麻有机氯农药残留量测定结果显示,21 批天麻药材中均未检出 α -BHC、 β -BHC、 δ -BHC、 γ -BHC、PCNB、p,p'-DDE、o,p'-DDT、p,p'-DDT、p,p'-DDD 等 9 种有机氯农药残留。

3 讨论

对人体有害的重金属和元素铅、镉、铜、汞、砷广泛存在于自然界中,主要污染空气、土壤和水质,通过动植物富集,人食用后在体内积蓄或中毒。由于天麻药材受生长环境、产品生产过程影响,均有可能受到污染,因此需对药材中重金属及有害元素进行控制。本研究采用原子吸收光谱法对铅、镉、铜,原子荧光光谱法对砷、汞进行了含量测定研究,表示两种方法的灵敏度高、准确度高、选择性好,为提高天麻药材质量提供了可靠的依据。测定结果表明,除 17 号天麻药材镉含量、13 号天麻药材中铜含量超标外,其余批次天麻药材中铅、镉、铜、汞、砷含量均符合“药用植物及制剂外经贸绿色行业

表 5 贵州省不同产地天麻中重金属及有害元素含量测定结果
Tab.5 Contents of heavy metals in *Gastrodia elata* from different areas of Guizhou

批次	产地	重金属(mg/kg)				
		Pb	Cd	Hg	As	Cu
1	大方	nd	nd	nd	<0.2	<2.5
2	大方	nd	<0.1	0.031 00	<0.2	<2.5
3	大方	nd	nd	0.033 11	<0.2	<2.5
4	大方	nd	nd	0.023 23	<0.2	<2.5
5	大方	nd	nd	0.023 14	<0.2	<2.5
6	大方	nd	nd	0.022 28	<0.2	<2.5
7	大方	nd	nd	0.040 07	<0.2	<2.5
8	大方	nd	nd	nd	nd	<2.5
9	大方	nd	nd	nd	0.231 5	<2.5
10	大方	nd	nd	0.132 6	nd	4.676
11	大方	nd	nd	0.055 2	0.309 9	2.535
12	大方	nd	nd	0.129 1	0.204 2	4.389
13	德江	2.117	nd	0.099 9	0.371 8	24.75
14	德江	nd	nd	0.104 1	0.326 7	4.851
15	德江	nd	nd	0.0374 1	nd	5.373
16	德江	nd	nd	0.026 22	<0.2	6.376
17	德江	nd	0.349 5	nd	1.018	5.314
18	雷山	nd	nd	0.031 31	<0.2	<2.5
19	雷山	nd	nd	0.036 49	<0.2	<2.5
20	雷山	nd	nd	0.036 26	<0.2	2.700
21	瓮安	nd	nd	nd	nd	4.067

注:nd 表示含量低于检出限,铅为 0.008 mg/kg,镉为 0.01 mg/kg,铜为 0.11 mg/kg,砷为 0.01 mg/kg,汞为 0.02 mg/kg

标准”(WM/T 2-2004),表示贵州不同产地天麻未被来源于土壤的重金属元素污染,但是仍有 2 批药材铜、镉超标可能由于植物进化或喷洒农药等原因而受到污染,从而导致药材含有重金属。

采用气相色谱法对 60 批天麻药材中 α -六六六(α -BHC)、 β -六六六(β -BHC)、 δ -六六六(δ -BHC)、 γ -六六六(γ -BHC),五氯硝基苯(PCNB)、p,p'-滴滴涕(p,p'-DDT)、o,p'-滴滴涕(o,p'-DDT)、p,p'-滴滴滴(p,p'-DDD)、p,p'-滴滴依(p,p'-DDE)等 9 种农药残留量进行含量测定,实验结果表明拟定的色谱条件能对这 9 种有机氯农药有很好的分离,表明本实验可以用于监测和控制药材中有机氯类农药残留的含量,对提高天麻药材质量评价标准具有重要科学意义和应用价值。

中药外源性污染是在中药材种植、加工、存储过程中进入中药材的,是由于种植时不合理的施用

农药、化肥或种植环境被污染,以及在加工、存储过程中一些错误的操作造成的,这些有害残留物都可能使中药临床使用产生潜在的安全风险。本实验主要对出现问题较多的重金属、有害元素及有机氯农药残留等有害物质进行研究分析,对天麻质量控制提供更完善更充分的理论依据。研究结果表明除 2 批天麻中铜、镉含量分别超标外,其余指标均符合国家相关规定,且所有样品中有机氯农药残留量均未检出。表明贵州产天麻重金属、有害元素和有机氯农药污染很小,贵州得天独厚的地理环境非常适宜天麻的生长,但仍需加强对中草药重金属污染及农药残留的控制,保证天麻及其相关制剂用药安全。

4 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 2010 年版(一部)[S]. 北京:中国医药科技出版社, 2010:54.
- [2] Tang W, Eisenbrand G. Chinese Drugs of Plant Origin [M]. Springer-Verlag, Berlin, 1992:85.
- [3] 郑虎占,董泽宏,余靖. 中草药现代研究与应用(第一卷)[M]. 北京:学苑出版社, 1997:885.
- [4] 李萍. 生药学[M]. 中国医药科技出版社,北京,2005:446-449.
- [5] 王超群,朱玉,王晓华. 石墨炉原子吸收分光光度法测定瓜蒌皮中铅和镉的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013(14):158-160.
- [6] 谭忠谋,杨帆,韦升坚. 5 种常见中草药中有害元素铅、镉、铜的含量测定与分析[J]. 中南药学, 2011(11):844-847.
- [7] 尼珍,刘涛,尼玛卓玛. 微波消解—便携式钨丝电热原子吸收光谱仪测定天麻中的镉[J]. 现代农业科技, 2011(6):35-38.
- [8] 马金华. 微波消解—石墨炉原子吸收光谱法测定川牛膝中铅和镉[J]. 安徽农业科学, 2011(24):14618-14619.
- [9] 孙连伟,韩雪,付爱瑞,等. 高压罐消解—氢化物发生原子荧光法测定花生中硒含量的研究[J]. 安徽农业科学, 2011(19):11950-11951,11955.
- [10] 王怀豫,郭晓蕾,朱龙平,等. 不同产地灵芝中重金属和有机氯类农药残留含量比较[J]. 中药材, 2011(11):1672-1674.
- [11] 王正,王珍,王永林,等. 贵州施秉太子参的重金属含量与有机氯农药残留分析[J]. 贵州农业科学, 2013(6):93-96.
- [12] 陈思颖,兰波,朱迪,等. 高压消解—原子荧光光谱法测定天麻药材及全天麻胶囊中硒的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013(12):102-105.
- [13] 曾小星,万益群,谢明勇,等. 气相色谱—电子捕获检测器同时测定茶叶中有机氯和拟除虫菊酯类农药残留[J]. 分析科学学报, 2008(6):636-640.
- (2015-05-29 收稿,2015-09-07 修回)
中文编辑:刘平;英文编辑:刘华
- (上接第 1293 页)
- [13] Frias J, Torres JM, Miranda MT, et al. Effects of acute alcohol intoxication on pituitary-gonadal axis hormones, pituitary-adrenal axis hormones, beta-endorphin and prolactin in human adults of both sexes[J]. Alcohol and Alcoholism, 2002(2):169-173.
- [14] 汪克建. 医学电镜技术及应用[M]. 科学出版社, 2013:71-76.
- [15] Hall ED. Glucocorticoid effects on central nervous excitability and synaptic transmission[J]. Int Rev Neurobiol, 1982(23):165-195.
- [16] 李制英,王晓丽. 适量饮酒有益心脏的机制[J]. 心血管病学进展, 2007(4):647-650.
- (2015-08-21 收稿,2015-10-09 修回)
中文编辑:刘平;英文编辑:刘华