

人参有机氯农药残留研究

王士杰^{1,2}, 李如升², 赵 权², 赵 岩³, 韩凤波²

(1. 吉林省农业科学院, 长春 130033; 2. 吉林农业科技学院中药学院, 吉林 吉林 132101; 3. 吉林农业大学中药材学院, 长春 130118)

摘 要: 针对人参生产过程中农药残留问题, 在抚松县 5 个人参种植地区采集 17 份参土、人参和参籽样品, 以丙酮-石油醚为萃取溶剂, 采用超声波提取结合气相色谱法进行栽参土壤、人参和参籽中有机氯残留的检测, 为栽培人参土壤的选择提供可参考方案和科学依据。

关键词: 人参; 气相色谱法; 有机氯农药; 残留量

中图分类号: S567.5*1

文献标识码: A

文章编号: 1003-8701(2016)05-0092-05

Studies on Detection of Organochlorine Pesticide Residues in Ginseng Cultivation

WANG Shijie^{1,2}, LI Rusheng², ZHAO Quan², ZHAO Yan³, HAN Fengbo²

(1. Jilin Academy of Agricultural Sciences, Changchun 130033; 2. The College of Traditional Chinese Medicine, Jilin Agricultural Science and Technology University, Jilin 132101; 3. College of Chinese Medicinal Materials, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: In this study, organochlorine pesticide residues in 17 samples of the soil, ginseng roots and ginseng seeds in 5 regions of Fusong county were detected. The acetone-ligroin was taken as solvent, and the method of ultrasonic-assisted extraction was adopted in gas chromatography. The suitable recommendations about the selection of planting soil and some scientific basis were given in this study according of the results.

Key words: Panax Ginseng; Gas chromatography; Organochlorine pesticide; Residue

农药在人参病虫害防治方面发挥了重要作用, 但同时农药残留问题也日益受到关注。二十世纪八、九十年代广泛使用的许多有机氯农药, 半衰期长, 难于降解, 目前在土壤及人参等中药材中仍能检出^[1-3]。中国是人参生产大国, 但国际市场份额较低, 一个关键问题是有机氯农药残留含量超标。我国人参产品中农药残留的检测工作主要集中在有机氯农药上, 为了提高产品质量, 建立栽培人参土壤中有机氯农药残留的检测方法就显得十分必要^[4]。

有机氯农药在中药材种植过程中一度得到广泛应用, 主要包括六六六(BHC)、滴滴涕(DDT)

(PP'-DDE, PP'-DDD, OP'-DDT, PP'-DDT) 和五氯硝基苯(PCNB), 其中工业品六六六的组成大致为 α -BHC(55%~60%, 甲体)、 β -BHC(5%~14%, 乙体)、 γ -BHC(12%~16%, 丙体)、 δ -BHC(6%~8%, 丁体)、 ϵ -BHC(2%~9%, 戊体)、七氯环己烷(4%)、八氯环己烷(0.6%), 本研究以 α -BHC为标准, 计算六六六总体含量, 以PP'-DDT为标准, 计算滴滴涕总体含量。有机氯农药毒性大、不易降解, 可长期存在, 加上植物的富集作用, 虽已禁用, 但目前仍在环境介质和农作物中大量检出, 对农产品安全构成潜在威胁。因此被《POPs公约》列入首批禁止或限制使用的 12 种最具风险的持久性有机污染物之一, 同时也是美国环境保护局列入的 129 种需要优先考虑的污染物^[5]。

2015 版《中国药典》(一部) 中附录 IX 规定中药有机氯农残的定量分析采用超声提取结合气相色谱技术(GC)^[6], 本实验采用超声波辅助提取技术、气相色谱技术检测人参、参籽及栽参土壤中有机氯农药(六六六、滴滴涕、五氯硝基苯)残留

收稿日期: 2016-01-22

基金项目: 吉林省教育厅“十二五”科学技术研究项目(吉教科合字 2013 第 475 号); 吉林农业科技学院博士启动基金项目(吉农院合字 2012 第 308 号); 吉林省科技发展计划项目(20140204006YY)

作者简介: 王士杰(1978-), 男, 讲师, 博士, 从事药用植物栽培与加工研究。

量并分析其相关性,对指导参农合理选择种植土地、安全用药以及保障消费者的身体健康具有重要意义,为人参栽培提供理论支持。

1 材料和方法

1.1 实验材料

1.1.1 样品材料的采集

土壤、人参、参籽样品于2013年7月下旬至8月中上旬,采于抚松县5个人参种植基地,共17块样地(见表1)。五点采样法,每个地块共采集土壤样品约1 kg,人参样品约100 g,参籽样品50 g,带回实验室粉碎、阴干后过60目筛,用于检测。

表1 实验样品来源编号

编号	采样地	编号	采样地
1	松江河镇	10	露水河镇
2	松江河镇	11	北岗镇
3	松江河镇	12	北岗镇
4	万良镇	13	北岗镇
5	万良镇	14	北岗镇
6	万良镇	15	兴隆乡
7	万良镇	16	兴隆乡
8	露水河镇	17	兴隆乡
9	露水河镇		

1.1.2 实验试剂

无水硫酸钠、乙醚、丙酮、石油醚、 H_2SO_4 均为分析纯,北京化工厂生产,正己烷为色谱纯,天津赛孚瑞公司生产。六六六(BHC)、滴滴涕(DDT)、五氯硝基苯(PCNB)标准品,纯度均大于99%,均购自国家标准物质研究中心,用正己烷溶解,配制成标准溶液备用。气相色谱中He载气和尾吹气 N_2 纯度为99.999%。

1.1.3 实验仪器

高速粉碎机(FW100)(天津市泰斯特仪器有限公司)、电子分析天平(AUY220)(日本岛津公司)、高速台式离心机(TGL-20LM)(湖南星科仪器有限公司)、超声波清洗器(KQ-250B)(昆山超声仪器有限公司)、气相色谱仪(GC2010, ECD检测器)(日本岛津公司)。

1.2 实验方法

在溶剂的选择上,本实验考虑到三种农药的极性及其试剂毒性,采用石油醚-丙酮(1:1, V/V)进行提取并用含有5%乙醚的石油醚淋洗,避免了使用如正己烷、二氯甲烷、乙腈等,使实验试剂毒性和费用大大降低。

1.2.1 土壤和参籽样品液的制备

称取土壤和参籽样品2.0 g,分别加入2.0 g无水 Na_2SO_4 ,置于研钵中充分研磨,转移至100 mL具塞三角瓶中。加入30 mL丙酮-石油醚(1:1)超声提取15 min,静置,将上清液过滤至100 mL梨形瓶中。再用20 mL丙酮-石油醚(1:1)重复提取2次,操作同上。将收集的全部过滤液在40℃水浴浓缩近干。将浓缩后的残渣用石油醚定量转移至10 mL具塞刻度试管中定容至5 mL,小心加入1 mL 90%浓硫酸,振荡1 min,以3 000 r/min离心10 min,精密量取上清液2 mL,置具刻度的浓缩瓶中,连接旋转蒸发器,40℃浓缩至适量,正己烷精密稀释至1 mL,取上清液供试。

1.2.2 人参样品液的制备

称取粉碎的人参样品1.0 g于25 mL具塞试管中,加水至刻度7.5 mL,混匀,再加5 mL丙酮,混匀,超声提取30 min后,加3 mL石油醚,混匀,超声15 min,静置分层,如不能分层则将混合液离心5 min。移出上清液,下层水溶液加石油醚2 mL,混匀。重复上述操作2次,合并上清液于10 mL离心管中,浓缩至20 mL,加入0.5 mL浓硫酸,振荡1 min,以3 000 r/min离心5 min,精密量取上清液2 mL,置具刻度的浓缩瓶中,连接旋转蒸发器,40℃浓缩至适量,正己烷精密稀释至1 mL,取上清液供试。

1.2.3 色谱条件与测定结果的计算

本实验选择DB-1701柱(30 m×0.32 mm, 0.25 μ m,日本J. and W. 社制),载气为高纯度He,高纯 N_2 为尾吹气,速度45 mL·min⁻¹。升温起始温度200℃,按照5℃·min⁻¹进行升温,升至240℃;然后按照3℃·min⁻¹升温,升至260℃,此温度运行20 min。配备ECD检测器,工作温度300℃,1 μ L进样,进样口温度210℃。

2 结果与分析

2.1 标准曲线建立及线性关系考查

色谱条件下配制一系列不同浓度的混合标准溶液,以各组分的峰面积(y)为纵坐标,质量浓度(x)为横坐标进行线性回归分析,结果见图1、图2和图3。分别配制浓度为1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 μ g·L⁻¹的六六六(BHC)、滴滴涕(DDT)、五氯硝基苯(PCNB)标准品液,按气相色谱条件准确进样1.0 μ L,实验结果相关系数均在0.999以上。取不同浓度的标准混合溶液,继续稀释后测定,当三种有机氯农药的浓度为1.0 μ g·mL⁻¹,进样1.0 μ L, S/N=3时其最低检出限为1.0 μ g·kg⁻¹,并且在3.0 μ g·L⁻¹~0.2 mg·L⁻¹浓度范围内线性关系良好。

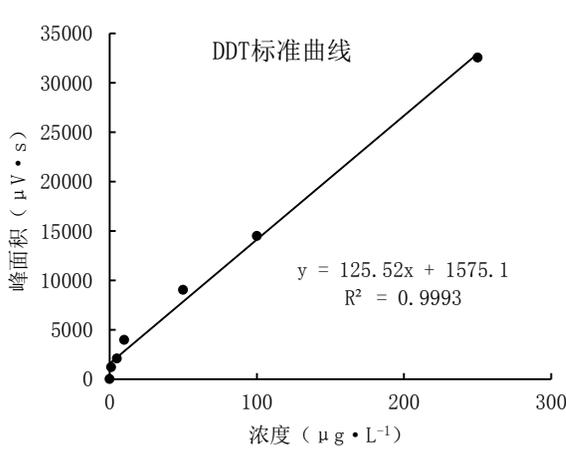


图1 DDT标准曲线

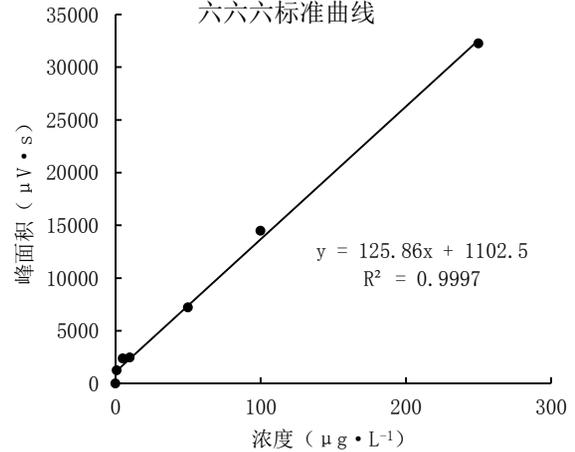


图2 六六六标准曲线

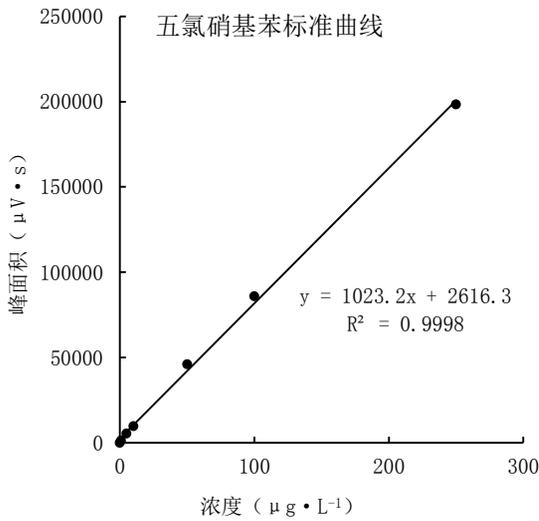


图3 五氯硝基苯标准曲线

2.2 精密度和回收率实验

取已知含量的人参样品1g,分别加入一定量的对照品,按照供试品溶液制备的方法进行处理,取1.0μL进行气相色谱检测,记录6次检测结果,计算含量及回收率,结果见表2。

2.3 重复性实验

称取人参供试样品6份,每份1g,按照1.2.1方法进行处理,在既定色谱条件下进样,计算人

参中有机氯残留量,结果表明,六六六、滴滴涕和五氯硝基苯峰面积RSD(%)均小于3.0%,表明该方法重复性符合要求。

2.4 稳定性实验

取人参供试品溶液分别在制备后0、6、12、18、24、48h进行测定,计算RSD(%) (n=6),六六六为1.62%,滴滴涕为2.27%,五氯硝基苯为1.86%,结果表明该供试液在48h内稳定。

2.5 土壤中农药残留检测结果

17份栽培人参土壤样品GC检测三种有机氯农药,采用峰面积外标法计算样品残留量,结果见表3。17份栽参土壤中有机氯农药六六六残留检测最高为16号样品0.0186mg·kg⁻¹,共有15份样品残留在0.01mg·kg⁻¹以下,含量极低;滴滴涕残留最高为16号样品0.1561mg·kg⁻¹,3号样品0.1051mg·kg⁻¹,其他均在0.05mg·kg⁻¹以下,有5个样品未检出;五氯硝基苯残留最高为16号样品0.0077mg·kg⁻¹,只有3个样品检出,且含量极低。国家标准要求土壤中有机氯农药残留限量,六六六≤0.5mg·kg⁻¹、滴滴涕≤0.5mg·kg⁻¹、五氯硝基苯≤0.5mg·kg⁻¹。17份样品六六六、滴滴涕、五氯硝基苯残留检测含量均符合规定限量。

表2 加样回收率实验结果

有机氯	样品含量(μg)	对照品添加量(μg)	测得量(μg)	平均回收率(%)	RSD(%)
滴滴涕	0.11	2.00	2.08/2.11/2.04/2.06/2.10/2.12	98.75	1.48
六六六	0.06	1.00	1.08/1.10/1.03/1.05/1.08/1.02	100.00	2.98
五氯硝基苯	0.09	1.00	1.05/1.10/1.02/1.15/1.05/1.07	98.33	1.37

2.6 人参中农药残留检测结果

表4结果表明,人参中六六六残留量均在限量范围内,滴滴涕残留量有4个样品超过0.09

mg·kg⁻¹,接近限量值0.1mg·kg⁻¹;五氯硝基苯残留最高为9号样品0.0995mg·kg⁻¹,共有11个样品超过0.08mg·kg⁻¹,2个样品未检出。三种有机氯农

药在样品中均有未检出情况,呈现不规则分布。总体来说人参样品六六六残留较少,表明农药使用政府管控情况取得了较好效果,滴滴涕和五氯硝基苯残留部分样品接近限量标准,应引起人参种植从业者和研究人员足够重视。有机氯残留检测结果与其他研究者相近,关泽明等^[7]2011年在12个批次人参中均发现六六六与五氯硝基苯有不同程度的残留,但并未检出滴滴涕。李建明

等^[8]2012年采用气相色谱法测定人参、西洋参中有机氯残留表明实验人参样品均低于中国药典和药用植物及制剂进出口绿色行业标准,六六六 $\leq 0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、滴滴涕 $\leq 0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,也达到了美、英、日和欧洲药典中植物药农药残留量的限量规定。这些实验结果表明随着农药监管力度的加强和参农安全意识的提高,有机氯农药的使用逐渐规范,特别是六六六和滴滴涕高毒农药使用减少。

表3 栽参土壤中有有机氯农药残留检测结果

序号	mg·kg ⁻¹		
	六六六	滴滴涕	五氯硝基苯
1	0.001 5	0.000 4	ND
2	0.004 4	ND	ND
3	0.033 5	0.105 1	0.005 4
4	0.009 8	0.022 6	ND
5	0.015 5	0.025 0	ND
6	0.000 3	ND	ND
7	0.006 6	0.029 6	ND
8	0.005 5	ND	ND
9	0.004 6	0.011 0	ND
10	0.002 5	ND	ND
11	0.002 2	0.008 7	ND
12	0.002 2	0.018 5	ND
13	0.007 0	0.048 6	0.001 9
14	0.004 3	0.009 0	ND
15	0.001 7	ND	ND
16	0.018 6	0.156 1	0.007 7
17	0.006 6	0.015 7	ND

注:ND表示未检出。土壤中有有机氯农药残留限量要求,六六六 $\leq 0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、滴滴涕 $\leq 0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、五氯硝基苯 $\leq 0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

表4 人参根中有有机氯农药残留检测结果

序号	mg·kg ⁻¹		
	六六六	滴滴涕	五氯硝基苯
1	0.017 5	0.001 4	0.098 4
2	0.097 5	0.034 9	0.096 3
3	0.015 4	ND	ND
4	—	—	—
5	0.043 1	ND	ND
6	0.035 8	0.097 6	0.081 7
7	0.053 2	0.036 7	0.099 2
8	—	—	—
9	ND	0.096 7	0.099 5
10	0.034 1	0.059 8	0.093 1
11	—	—	—
12	0.092 8	0.097 9	0.097 6
13	ND	0.074 2	0.094 3
14	0.109 8	0.056 7	0.092 2
15	—	—	—
16	0.105 7	0.093 0	0.093 5
17	0.028 3	0.085 5	0.091 6

注:“—”代表无样品,ND表示未检出。人参中有有机氯农药残留限量要求,六六六 $\leq 0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、滴滴涕 $\leq 0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、五氯硝基苯 $\leq 0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,下同

2.7 参籽中农药残留检测结果

表5结果表明,参籽样品中六六六残留检测最高为4号样品 $0.034 1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,所有样品残留在 $0.04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下,含量极低;滴滴涕残留最高为8号样品 $0.103 5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其他均在 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下;五氯硝基苯残留最高为8号样品 $1.495 8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,有7个样品检出残留超过 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。三种有机氯农药在某些样品中均有未检出情况,呈现不规则分布。

2.8 农药残留相关性分析

对土壤与人参、土壤与参籽有机氯农药残留相关性分析, R^2 值结果见表6,栽参土壤与人参中

六六六相关系数是0.408,滴滴涕的相关系数是0.428,五氯硝基苯的相关系数是0.034。栽参土壤与参籽中六六六相关系数是0.063,滴滴涕的相关系数是-0.292,五氯硝基苯的相关系数是0.102。人参有机氯农药残留量与栽参土壤中的残留量呈现正相关性,参籽中只有六六六和五氯硝基苯残留量与栽参土壤残留量呈较低正相关性。通过相关性计算推测人参参籽中有机氯农药残留超标也可能与农药的施用方法有关,错误的施用方法可能导致人参和参籽中农药残留。另外人参在生长代谢过程中对有机氯农药的代谢作用较弱可能导致人参和参籽中农残超标,也有观

点认为人参可能对某些物质具有富集作用。再者可能与土壤微生物的活动有关,土壤中的微生物种类和数量较多,其生长代谢降低了有机氯农药残留量,而人参和参籽中农残降低较少。

表5 参籽农药残留检测结果 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

序号	六六六	滴滴涕	五氯硝基苯
1	-	-	-
2	0.011 9	0.034 1	0.013 4
3	0.013 5	0.023 4	0.031 9
4	0.034 1	0.009 7	0.068 2
5	0.002 9	0.065 2	0.451 6
6	-	-	-
7	0.017 9	0.023 1	0.231 4
8	0.004 2	0.103 5	1.495 8
9	0.009 7	0.021 5	0.041 3
10	0.020 5	0.061 2	0.257 4
11	ND	0.035 2	0.073 5
12	-	-	-
13	0.032 1	0.062 8	0.028 9
14	0.004 7	0.015 9	0.032 1
15	0.004 8	ND	0.237 5
16	0.007 9	0.000 3	0.735 1
17	0.001 9	ND	0.571 8

表6 有机氯农药残留相关性分析

	六六六	滴滴涕	五氯硝基苯
土壤与人参	0.408	0.428	0.034
土壤与参籽	0.063	-0.292	0.102

3 讨论与结论

抚松县位于吉林省东南部长白山区,是吉林省乃至全国人参主要产地。出于安全考虑,人们日益关注人参及其制品的农药残留问题,20世纪大规模播撒农药进行防病防虫是否是造成人参产品有机氯超标的主要原因或者有多少影响一直没

有深入研究,通过本实验结果表明栽参土壤、人参及参籽中的三种有机氯农药残留量符合《中国药典》规定要求,同时也达到美、英、日和欧洲药典中植物药重金属和农药残留量的限量规定^[9],这表明人参中有机氯农药的残留量与栽培人参土壤中的残留量没有直接关系,有机氯农药残留超标应主要来源于生产过程中农药及化学产品的使用。参农在种植人参过程中无需纠结于土壤问题来达到控制人参中的有机氯农药的残留量,而需在人参生长过程中减少有机氯农药的使用,或寻找相同作用的替代品,以求达到人参的高质高产,从而满足消费者追求健康用药、无害用药的需求。

参考文献:

- [1] 白龙律,武伦鹏,韩春峰,等.气相色谱法对吉林省种植人参农残分析评价[J].人参研究,2015(2):15-17.
- [2] 李桂珠,许运新,赵晓松,等.人参床土中五氯硝基苯残留特性的模拟[J].吉林农业科学,2002,27(5):55-57.
- [3] 马虹英,李新中,徐平声.西洋参、人参等药材中有机氯农药残留量的测定[J].中国医院药学杂志,2006,26(5):533-534.
- [4] 彭 铭.色谱法在中药农药残留量分析中的应用[J].国际医药卫生导报,2006,12(16):127-130.
- [5] 张 原.有机氯农药中氯同位素分析技术研究及其环境意义[D].北京:中国地质大学,2013.
- [6] 国家药典委员会.中华人民共和国药典(一部)[M].北京:化学工业出版社,2015:209.
- [7] 关泽明,郭晓玲,陆子钊.GC法测定人参有机氯农药残留物的含量[J].亚太传统医药,2011,7(10):42-45.
- [8] 李建明,曾 斌,冯四林,等.气相色谱测定世界主产国西洋参人参中农药残留[J].现代中药研究与实践,2012,26(4):23-26.
- [9] 陈佳春,贾敏如.中、美、英、日和欧洲药典中植物药重金属和农药残留量的限量规定和分析[J].华西药理学杂志,2005,20(6):525-527.

(责任编辑:范杰英)