

◆ 综述与进展 ◆

中药饮片中农药残留及其检测方法研究

金琳

(南京英凯工程设计有限公司, 南京 210009)

摘要: 中药饮片中农药残留问题严重影响产业发展。本文系统分析了中药饮片中有机磷类、有机氯类、氨基甲酸酯类,以及拟除虫菊酯类农药的主要残留特性与污染现状,揭示了其引发的健康损伤、生态破坏及产业制约等方面的危害,综述了色谱-串联质谱法、直接光谱测定法及毛细管电泳测定法等主流检测技术的原理、优势及应用进展。

关键词: 中药饮片; 农药残留; 检测方法; 色谱-串联质谱法; 综述

中图分类号: S 481+.8 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2026.01.003

Study on pesticide residues and detection methods in Chinese herbal slices

JIN Lin

(Nanjing Yingkai Engineering Design Co., Ltd., Nanjing 210009, China)

Abstract: The pesticide residues in Chinese herbal slices seriously affects the development of the industry. In this paper, the main residue characteristics and pollution status of organophosphorus, organochlorine, carbamate, and pyrethroid pesticides were systematically analyzed. The hazards caused by the residues in terms of health damage, ecological destruction, and industrial constraints were revealed. And the principles, advantages, application progress of mainstream detection techniques such as chromatography-tandem mass spectrometry, direct spectroscopic determination, and capillary electrophoresis determination were reviewed, respectively.

Key words: Chinese herbal slice; pesticide residue; detection method; chromatography-mass spectrometry; review

中药材作为我国特有的农业和经济资源,兼具文化传承和民生保障等多重价值。其种植历史悠久,种类繁多。近年来,伴随着中医药现代化进程加速与全球健康需求快速增长,中药材产业呈现显著扩张态势,其种植规模化快速扩大^[1-2]。中药材种植过程中难免受到病虫害侵扰,而农药使用成为保障其产量和品质的重要手段。中药饮片是中药材经过加工炮制后,可直接用于中医临床的中药。中药饮片中农药残留主要来源于中药材种植过程,也来源于贮存和炮制过程,以及环境。

1 中药饮片中农药残留的主要种类

近年来,我国加大中药材及饮片安全性方面的监管,2025年版《中华人民共和国药典》(简称“《中国药典》”)规定,中药材中禁用农药种类从33种扩

展至47种,且首次对部分登记使用农药制定了最大残留限量^[3]。涉及到的禁用农药主要包括有机磷类杀虫剂、有机氯类杀虫剂、氨基甲酸酯类杀虫剂等。

1.1 有机磷类杀虫剂

有机磷类杀虫剂是一类广谱杀虫剂,由于其化学结构不稳定,在环境中易分解,残留水平相对较低。但这类杀虫剂大多具有中等至高毒性,少数为低毒,通常经由呼吸道、消化道或体表暴露侵入人体,与体内乙酰胆碱酯酶结合,从而使其失去活性,引发乙酰胆碱的异常累积,导致神经系统出现功能障碍^[4]。有机磷类杀虫剂在我国农业生产中应用广泛,上市品种众多。2025年版《中国药典》中规定,甲胺磷、甲基对硫磷、对硫磷、久效磷、磷胺、甲拌磷、甲基异柳磷、内吸磷、蝇毒磷、氧乐果、乐果等20余种有机磷类杀虫剂禁止用于中药材^[3]。多年来,由于

收稿日期: 2025-12-01

作者简介: 金琳(1997—),女,本科,主要从事工程设计工作。E-mail: 836176870@qq.com

中药材上登记农药相对较少,且有机磷类杀虫剂药效好,作用迅速,实际生产中常用于中药材。此外,此类农药易对中草药的生长环境造成污染,从而使有机磷类农药在中药材根、茎、叶、花和果实等多个部位检出^[5]。李嘉欣等^[6]研究了有机磷类禁限用农药在金银花中的残留情况。结果显示,收集的64个金银花样品中共有37个样品中检出有机磷类农药残留,检出率达到58%。其中,毒死蜱的检出率高达41%,其他检出的有机磷类农药品种还有氧乐果、三唑磷、甲基异柳磷、甲胺磷、水胺硫磷,且部分农药的残留量高于最大残留限量。

1.2 有机氯类杀虫剂

作为一类应用历史悠久且覆盖面极广的高效广谱杀虫剂,有机氯类杀虫剂在20世纪50年代被大量投入使用。有机氯类杀虫剂通常化学性质稳定、半衰期长、降解慢,且伴随致癌、致突变、致畸形的“三致”毒性。我国已于20世纪80年代开始禁用有机氯类农药,尽管如此,其长期留存于生物体、水环境以及土壤中,中药材中常检出有机氯类农药^[7]。牛建均等^[8]考查了不同产地太子参、野菊花、三七、茯苓、鱼腥草等50批中药材中有机氯类杀虫剂的残留情况。研究显示,50批中药材中有机氯类杀虫剂检出率达到50%,其中六六六和滴滴涕残留超标率分别达到10%和6%。

1.3 氨基甲酸酯类杀虫剂

氨基甲酸酯类杀虫剂具有特征性*N*-甲基氨基甲酸酯分子骨架,具有选择性好、杀虫谱广、药效好、残留期短等特点。其主要通过抑制害虫体内乙酰胆碱酯酶活性,从而使得乙酰胆碱大量积累,造成害虫神经系统功能紊乱。与有机磷类杀虫剂不同,其与胆碱酯酶结合的过程表现出可逆的特点^[9]。2025年版《中国药典》中规定,克百威、涕灭威、灭多威等氨基甲酸酯类杀虫剂禁止用于中药材。氨基甲酸酯类杀虫剂的主要检测方法有液相色谱-质谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱法,以及气相色谱法^[10]。气相色谱-质谱法和液相色谱-质谱法在分离度和灵敏度方面均表现出色,定性和定量检测效果理想。青岛市药品检验所对市购的100批中药材进行农药残留测定。结果显示,100批中药材中有12批样品中检出氨基甲酸酯类杀虫剂残留,主要品种包括残杀威、抗蚜威、异丙威、克百威、二氧威、速灭威等^[11]。

1.4 拟除虫菊酯类杀虫剂

拟除虫菊酯类杀虫剂是仿生药物的一种,与天然除虫菊酯在结构和生物活性上有相似之处,但杀

虫效果更好。其选择性地作用于昆虫神经膜上的钠离子通道,延缓通道关闭,导致昆虫神经膜持续去极化,使得昆虫持续兴奋、痉挛,最终导致死亡^[12]。近年研究证明,拟除虫菊酯类杀虫剂具有干扰内分泌特性。该类杀虫剂已在中药材生产、贮存和运输过程中广泛应用。王莹等^[13]对不同来源、产地收集的枸杞样品进行检测,检出拟除虫菊酯类杀虫剂氰戊菊酯、氯氟氰菊酯、甲氰菊酯、胺菊酯等。

2 中药饮片中药残留的潜在危害

2.1 健康危害

农药残留经中药饮片进入人体内,将带来多方面的健康风险。有机磷类杀虫剂会抑制乙酰胆碱酯酶的活性,从而导致神经传导功能的障碍,表现为肌肉震颤、呼吸困难等急性中毒症状。有机氯类杀虫剂的脂溶性使其不断积累于脂肪组织中,并产生类雌激素作用,干扰内分泌系统正常工作。长期摄入含有机氯类杀虫剂残留的中药饮片可能会增加肿瘤发生风险,导致生殖系统损伤、胚胎发育异常等^[14]。氨基甲酸酯类杀虫剂对胆碱酯酶具有可逆性的抑制作用,且大多品种毒性低至中等,毒性相对小于有机磷类杀虫剂。拟除虫菊酯类农药作为一种神经毒性物质,能够通过延迟电压门控钠离子通道的关闭来破坏神经膜电位,从而引发感官异常和运动功能失调。婴幼儿、孕产妇和年老体弱者对农药残留更敏感,即使低剂量也可能诱发病理改变^[12]。

2.2 环境危害

农药残留对生态环境造成了持续性的影响。有机氯类杀虫剂半衰期因具体化合物和环境而异,但在土壤中的半衰期均较长,有些品种甚至达到15年。由于长期施用农药,中药材种植区土壤微生物群落结构也已发生变化,固氮菌、解磷菌和其他有益菌群数量明显下降,从而直接导致土壤健康生态系统崩溃,中药材品质下降。此外,部分农药可通过径流、淋溶作用对地下水造成污染。拟除虫菊酯类杀虫剂对水中生物具有高毒性^[6]。同时,中药材连作种植造成了农药残留的积累和土壤自净能力的不断降低,从而破坏了农业生态系统的稳定性。

2.3 产业危害

农药残留问题制约了中药材产业的可持续发展。在国际贸易活动中,农药残留限量标准构成了技术性的贸易壁垒。欧盟和美国等市场对226种农药实施了严格的残留限量标准,致使多批次的中药材出口面临退运的风险。随着我国监管体制逐渐健

全 2025年版《中国药典》新增了多项农药残留检测项目,这使得企业质量控制方面的成本随之上升^[15]。消费者对于中药安全性的信任程度降低,市场需求出现波动。中药材种植环节缺乏规范引导,农民盲目施用农药的情况依然存在,影响道地产区的品牌价值。此外,中药饮片质量追溯体系尚未全面建立,农药残留超标事件处理中的责任难以认定,产业链各环节主体均面临法律风险。

3 中药饮片中药残留的检测方法

3.1 色谱-串联质谱法

色谱-串联质谱法是中药饮片中农药残留检测的中心方法。其中,气相色谱-串联质谱法主要用于检测挥发性较高的农药成分,而液相色谱-串联质谱法则更适合检测热不稳定和高极性的农药^[16]。色谱-串联质谱法通过串联质量分析器的结构设计,结合二级质谱碎片信息来提高定性准确性。样品的前处理通常采用QuEChERS法,通过乙腈提取与净化管(含MgSO₄、PSA等吸附剂)净化相配合,有效去除中药饮片中色素及脂类等干扰物质^[17-18]。仪器参数优化涵盖离子源温度、碰撞能量,以及监测模式选择等方面,有效提升了检测的灵敏度。该方法可实现多种农药残留的同时检测,且检出限低,方法的准确度符合残留检测要求,且方法的检定过程符合《中国药典》四部通则的规定,保证了检测结果的法定效力。

3.2 直接光谱测定法

直接光谱测定法基于光学原理搭建快速检测平台,显著提高了分析效率,减少了样品的损耗。该方法通过拉曼光谱和近红外衰减全反射光谱技术建立非破坏性检测模式^[19]。中红外光谱通过分子振动频率与电磁波相互作用来实现敌敌畏和吡虫啉等农药的特异性鉴定。光纤传感技术与中红外光谱联用,拓展了现场快速检测的应用场景。通过增强电磁基底效应,表面增强拉曼光谱能够将检测到的信号放大至百万倍量级^[20]。该技术基于农药分子拉曼特征峰的振动指纹图谱,结合化学计量学,可同步农药的定性和定量分析,尤其适用于有机磷类农药的快速检测,检测灵敏度与准确性均满足现代分析检测要求^[21]。

3.3 毛细管电泳测定法

毛细管电泳测定法是基于高压直流电场驱动和毛细管分离而发展形成的现代分离分析技术。该技术通常采用内径为75 μm的熔融石英毛细管,在

15~30 kV分离电压下实现高效分离。试样的前处理主要包括稀释、过滤和固相萃取等步骤,显著提高了检测效率。该方法包括毛细管区带电泳和胶束电动色谱等多种分离形式,扩大了方法的适用性^[22]。其中,胶束电动色谱通过添加十二烷基硫酸钠等表面活性剂形成胶束相,利用中性化合物在水相和胶束相间的分配差实现高效分离的目的。该方法对复杂基质表现出较好的适应性,是中药材中农药残留检测的一种重要技术补充。毛细管电泳法与液相色谱-串联质谱、气相色谱-串联质谱技术形成互补,共同构建了中药饮片的质量安全检测体系。

4 结论

中药饮片中农药残留管控是确保临床安全和行业发展的核心工作。研究显示,有机磷类、有机氯类、氨基甲酸酯类和拟除虫菊酯类等4类农药残留具有不同的毒性特征和环境危害。色谱-串联质谱法作为药典标准方法,具有高度的灵敏性和多残留同步检测的特点。直接光谱测定技术中,拉曼光谱结合表面增强基底(如银纳米颗粒)可将信号放大百万倍,实现单分子级检测,红外光谱通过光纤传感技术实现中药饮片中农药残留的现场检测。毛细管电泳技术凭借出色的分离效果和较低的试剂消耗量,在有机磷类农药的残留检测中显示出应用潜力。

中药材基质复杂,痕量检测难度大,且中药材田间种植环节存在不规范用药的情况,禁用农药在道地产区的检出率仍然较高。未来,需要对检测技术的灵敏度和抗干扰能力进行进一步优化,构建基于种植至流通全链条质量追溯体系,并加强科学用药指导。将多技术联用和智能化检测手段相结合,全面提升中药饮片中农药残留的预防和控制水平,从而确保公众用药安全,促进中药产业的可持续发展。

参考文献

- [1] 陈丹丹,万建春,连琦,等.中药材农药残留研究进展[J].中国农学通报,2022,38(1):125-135.
- [2] 任理雪,邓高琼,龙婉君,等.中药材中常见农药残留及其研究进展[J].中国中药杂志,2022,47(11):2899-2908.
- [3] 药通网.2025版《中国药典》47种禁用农药[DB/OL].(2025-07-01)[2025-11-30].<https://mp.weixin.qq.com/s/Xd2Abt4TCqEsVjXmIJr-TIq>.
- [4] 袁华杨,杜蕾,胡贤锋,等.中药材农药残留检测技术研究现状及展望[J].现代农业科技,2024(16):132-135.
- [5] 侯秀丹,于辉,朱风,等.基于氧化石墨烯气凝胶固相萃取柱检测

(下转第 34 页)

(续表 6)

药剂名称	有效成分 用量/(g/hm ²)	药前病 指	第 1 次药后 7 d		第 2 次药后 10 d		折合产量/ (kg/hm ²)	增产率 /%
			病指	防效 /%	病指	防效 /%		
41.7%氟吡菌酰胺悬浮剂	187.50	0.87	0.77	78.47 ± 1.68aA	1.03	86.53 ± 2.28aA	36 209.00aA	7.13 ± 2.73
43%氟菌·肟菌酯悬浮剂	129.00	1.00	0.93	76.97 ± 1.99aA	1.18	86.02 ± 2.39aA	36 154.83aA	6.97 ± 2.18
空白对照		0.96	3.87		8.21		33 802.67cB	

注:小写字母和大写字母分别代表5%和1%显著性差异。下表同。

采用试验制备的41.7%氟吡菌酰胺悬浮剂进行西瓜根结线虫防治试验,结果见表7。在有效成分用量为0.020~0.025 g/株时,所制药剂药后60 d的防效为74.88%~80.89%,与对照药剂拜耳公司41.7%氟吡菌酰胺悬浮剂的防效相当。

表 7 41.7%氟吡菌酰胺悬浮剂对西瓜根结线虫的田间药效试验结果

药剂	有效成分 用量/(g/株)	药后39 d 防效/%	药后60 d 防效/%
	0.015	70.22 ± 1.94cB	65.31 ± 2.80cB
41.7%氟吡菌酰胺悬浮剂	0.020	77.98 ± 2.67bAB	74.88 ± 2.92bA
	0.025	84.65 ± 2.32aA	80.89 ± 2.41aA
41.7%氟吡菌酰胺悬浮剂(拜耳)	0.021	80.48 ± 2.63abAB	78.78 ± 1.26abA

3 结论

通过对润湿分散剂等的筛选,确定了41.7%氟吡菌酰胺悬浮剂的最优配方。所制样品各项指标符合悬浮剂标准要求,且其药效通过田间药效试验得到验证。所制41.7%氟吡菌酰胺悬浮剂对茄子白粉病和西瓜根结线虫表现出良好的防治效果,其具有广阔的开发、应用前景。

参考文献

[1] 贾忠清, 杨益军, 张波, 等. 氟吡菌酰胺发展概况及趋势[J]. 农药, 2024, 63(9): 625-631.
 [2] 胡冠麟. 氟吡菌酰胺的应用与开发进展[J]. 现代农药, 2025, 24(1): 42-46.
 [3] 仇是胜, 柏亚罗. 琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂的研发进展() [J]. 现代农药, 2014, 13(6): 1-7; 47.
 [4] 农业农村部农药检定所. 农药登记数据[DB/OL]. [2025-09-05]. <http://www.chinapesticide.org.cn/zwb/dataCenter>.

(上接第 20 页)

有机磷农药[J]. 色谱, 2022, 40(1): 10-16.

[6] 李嘉欣, 石上梅, 薛健. 有机磷类禁用农药在金银花中的残留状况及风险评估[J]. 中国中药杂志, 2018, 43(11): 2333-2338.
 [7] 赵起越, 夏夜, 邹本东. 土壤中有机氯农药的前处理方法[J]. 分析试验室, 2022, 41(10): 1234-1240.
 [8] 牛建均, 刘春艳, 李开斌, 等. 不同产地5种中药材安全限量研究——农药残留分析[J]. 中国民族民间医药, 2019, 28(9): 14-19.
 [9] 黄祎雯, 沈斯文, 汪弘康, 等. 农产品中氨基甲酸酯类农药残留检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025(15): 246-255.
 [10] XU Y L, LI Y K. HPLC-MS analysis for contents of residual carbamate pesticides in a variety of Chinese herbal medicines[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2006, 42(11): 877-880.
 [11] 张燕, 杨钊, 金红宇, 等. UPLC-MS/MS测定中药材中19种氨基甲酸酯农药残留量[J]. 中国药理学杂志, 2011, 46(3): 235-238.
 [12] 李颖, 王霞, 朱盼盼, 等. 拟除虫菊酯类农药对斑马鱼幼鱼的神经毒性作用研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(7): 210-217.
 [13] 王莹, 金红宇, 隋海霞, 等. 枸杞中农药残留含量分析及膳食风险

研究[J]. 中国药理学杂志, 2018, 53(3): 182-186.

[14] 许晓辉, 李坚, 吴福祥, 等. 中药配方颗粒中农药残留控制现状与策略[J]. 中国食品药品监管, 2023(5): 76-81.
 [15] 李浩, 倪龙, 郝博, 等. 2025年版《中华人民共和国药典》一部中成药标准增修订概述[J]. 中国药事, 2025(7): 752-731.
 [16] 陈黎明, 陈洁, 张晓丹. 气相色谱-串联质谱法结合QuEChERS法快速检测中药中50种农药残留[J]. 中草药, 2023, 54(8): 2596-2606.
 [17] 朱海华. 中药中农药多残留LC-MS/MS检测方法的研究[D]. 杭州: 浙江中医药大学, 2016.
 [18] 何芳. 色质联用技术在陕南中药材农药残留检测中的应用[D]. 西安: 陕西师范大学, 2013.
 [19] 慕朝师, 黄科林, 吴睿, 等. 农药残留测定方法研究进展[J]. 企业科技与发展, 2009(22): 9-14.
 [20] 胡超, 潘家婧, 徐伊霖, 等. 新“浙八味”中有机氯农药和重金属残留风险评估[J]. 环境科学与技术, 2023, 46(增刊1): 203-209.
 [21] 王冬伟, 流畅, 周志强, 等. 新型农药残留快速检测技术研究进展[J]. 农药学报, 2019, 21(5/6): 852-864.
 [22] 易婷. 高效毛细管电泳分离分析几种中药活性成分[D]. 昆明: 云南大学, 2022.