

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

陈黎明¹, 陈洁², 张晓丹^{3*}

1. 汉中市食品药品监督检验检测中心, 陕西 汉中 723000

2. 浙江理工大学生命科学与医药学院, 浙江 杭州 310018

3. 浙江理工大学绍兴生物医药研究院药食同源保健食品开发技术浙江省工程研究中心, 浙江 绍兴 312000

摘要: **目的** 建立运用气相色谱-串联质谱 (GC-MS/MS) 法快速筛查 460 份中药材及其中药饮片 (43 份) 中常用的 50 种农药残留。**方法** 通过对比《中国药典》2020 版中药中农药残留的前处理方法, 优选中药中 50 种农药残留的适配性前处理方法。中药样品经乙腈溶剂提取, 以 QuEChERS 法处理, 采用 GC-MS/MS 测定, 内标法定量。**结果** 在 460 份检测样品中共检出农药残留 66 份, 总检出率为 14.3%, 检出禁用农药 6 份, 检出率为 1.3%, 43 份中药饮片农药残留检出率为 11.6%, 未检出禁用农药。农残的检出是季节性分布集中出现在第 3、4 季度, 农贸市场和种植地的农残检出率明显高于医院和药店, 并且存在农残超标情况。中药中根类和叶类受污染最重, 中药材全草类中农药残留最多, 检出率为 20.4%, 其次为叶类 18.3% 和根茎类 16.3%, 中药饮片农残最高为叶类, 检出率为 15.4%, 全草类检出率为 11.1%、根茎类检出率为 6.2%, 全草类、根茎类和叶类存在样品中检出多种农药残留的现象。**结论** 该方法简单快速、灵敏度高、重现性好、准确度高, 可快速筛查中药中农药残留, 为保障中药质量提供参考。

关键词: 气相色谱-串联质谱; QuEChERS 法; 农药残留; 甘草; 艾叶; 人参; 西洋参; 元胡

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2023)08-2596-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.08.027

Rapid analysis of 50 pesticide residues in traditional Chinese medicine using QuEChERS method and gas chromatography-tandem mass spectrometry

CHEN Li-ming¹, CHEN Jie², ZHANG Xiao-dan³

1. Hanzhong Center of Supervision, Control and Testing for Food and Drug, Hanzhong 723000, China

2. College of Life Science and Medicine, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China

3. Zhejiang Provincial Engineering Research Center for Development Technology of Health food with Homology of Medicine and Food, Shaoxing Academy of Biomedicine, Zhejiang Sci-Tech University, Shaoxing 312000, China

Abstract: Objective To develop a method of gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) to determine 50 pesticide residues in Chinese medicinal materials (460 samples) and decoction pieces (43 samples). **Methods** A suitable pretreatment method of 50 pesticide residues in medicines was obtained by optimizing and comparing the pretreatment method with Chinese Pharmacopoeia (2020 edition). The pesticide residues in medicines were extracted with acetonitrile, the extraction was pretreated with QuEChERS, then, the target pesticides were detected by GC-MS/MS and quantified by the internal standard method. **Results** A total of 66 pesticide residues were detected in 460 samples, the total detection rate was 14.3%, the detection rate of banned pesticides was 1.3%. The detection rate of pesticide residues in decoction pieces was 11.6%, no banned pesticides were detected. The detection of pesticide residues was concentrated in the 3rd and 4th quarters with seasonal distribution, the detection rate of pesticide residues in farmers' markets and planting areas was significantly higher than that in hospitals and pharmacies, and there were cases of excessive pesticide residues. The rhizomes and leaves were the most seriously polluted, the pesticide residue rate of whole grass in Chinese medicinal materials was the highest (20.4%), followed by leaves (18.3%) and rhizomes (16.30%). The highest pesticide residue rate of decoction pieces was leaves (15.4%), followed by whole grass (11.1%) and rhizomes (6.2%), and many kinds of pesticide residues were detected in the samples of whole grass, rhizomes and leaves. **Conclusion** The established method is simple, accurate and selective, and suitable for the rapid determination of multiple pesticide residues in traditional Chinese medicine (TCM), which provides references for ensuring the quality of TCM.

Key words: gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS); QuEChERS; pesticide residues; *Glycyrrhizae Radix et Rhizoma*; *Artemisiae Argyi Folium*; *Ginseng Radix et Rhizoma*; *Panacis Quinquefolii Radix*; *Corydalis Rhizoma*

收稿日期: 2022-08-09

基金项目: 陕西科技攻关项目 (2020ZDLSF05-02); 秦巴山区立体化半野生抚育道地药材种植关键技术研究 (2019TSLSF02-02)

作者简介: 陈黎明 (1974—), 女, 副主任药师, 本科, 研究方向为食品药品安全评价与分析研究。E-mail: 707294171@qq.com

*通信作者: 张晓丹 (1983—), 女, 硕士生导师, 副教授, 博士, 研究方向为药食同源原料资源质量评价研究。E-mail: zxd_211@aliyun.com

中药是我国的优势产品,在国际享有盛誉,部分中药也是药食同源原料来源。中药材种植多在山地林区,虫害较多,药农不得不使用农药保证中药的产量,部分药农会选择高效、低廉的农药,使用高浓度的农药或者经常是几种高毒农药混配使用,达到杀虫的效果,另一方面,农药广泛用于小麦、水稻、水果、蔬菜等农作物种植中^[1],随着各种农药的不断使用,农药在土壤中的残留量不断增加,中药从残留农药的土壤、灌溉水中吸收与积累农药,造成了中药中农药残留超标^[2-3]。

2013 年,出口欧盟的中药材菊花、枸杞、金银花等被抽检出农药残留,其农残含量已超出欧盟限量要求^[4-5]。在中药农残限量研究方面,与欧盟、日本等国家相比^[6],我国农残限量标准少、农残限量高、涉及品种少^[7]。如何提高中药的质量,振兴中医药发展,让中国丰富的中药资源走出去,国家发布了《中国药典》2020 年版,明确规定了对植物类药材进行 33 种禁用农药残留量检测^[8-10]。我国药典对中药中农药残留的检测方法为气相色谱(GC)法^[11]和气相色谱-串联质谱(GC-MS)法^[12-13]。由于不同中药的基质比较复杂,易对目标组分造成干扰,采用气相色谱法容易导致假阳性的误判。气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法^[14]和液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[15-16]是近几年来应用日益广泛的一种农残检测方法,其分离性能高,抗干扰能力强,灵敏度高。中药材中农药残留的前处理方法主要溶剂直接提取法^[17]、加速溶剂萃取^[18]、固相萃取^[19]、凝胶渗透色谱^[20]等。QuEChERS 法^[21-23]是在分散固相萃取技术基础上发展而来的一种新型前处理方法,具有快速简单、经济高效、可靠安全等优点,在中药材中农残检测领域得到广泛应用。本实验拟采用 QuEChERS 法结合 GC-MS/MS 对中药中常用 50 种农药残留进行检测,快速筛查 460 份中药材及其中药饮片中常用农药残留情况,为了减少农药对生态和生活环境的影响、加强中药种植用药的管理提供参考。

1 材料与仪器

1.1 材料

按照《国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册》要求,以随机抽样的原则,选择汉中市常用的中药材和中药饮片样品,采样范围涉及县市区。采样环节包括药店、送检、农贸市场等流通环节和

种植、收购环节,共采集中药材样品 460 份,其中中药饮片样品 43 份,样品信息见表 1。实验所用样品经汉中市食品药品监督检验检测中心中药室副主任药师许雪峰鉴定,均为正品。

表 1 样品信息

Table 1 Sample information

样品名称	数量	规格	部位	样品采样地	采集时间
绞股蓝	20	药材	全草	药材市场	2020-06
益母草 1	16	药材	全草	派林大药房	2021-05
益母草 2	3	饮片	全草	药材市场	2020-06
甘草 1	13	药材	根茎	美致惠大药房	2021-08, 2020-06
甘草 2	3	饮片	根茎	众信大药房	2021-07
蒲公英	16	药材	全草	北关药店	2020-06, 2021-08
杜仲	16	药材	皮	全明大药房	2021-07
厚朴	11	药材	皮	康顺大药房	2021-07, 2020-06
红花	8	药材	花	怡康医药超市	2020-06, 2021-09
菊花	10	药材	花	北关药店	2021-06, 2021-09
金银花	11	药材	花	兴康大药房	2020-08, 2021-06
大青叶 1	11	药材	叶	药材市场	2020-05, 2021-07
大青叶 2	3	饮片	叶	3201 医院药房	2020-06, 2021-08
番泻叶	10	药材	叶	略阳天津中医医院	2020-06, 2021-05
罗布麻叶	15	药材	叶	宁强县天津医院	2020-05, 2021-09
艾叶 1	14	药材	叶	西乡县派林大药房	2020-08, 2021-05
艾叶 2	3	饮片	叶	汉中市医院药房	2020-08, 2021-07
人参	16	药材	根	铁路中心医院药房	2020-06
西洋参	31	药材	根	西乡县中医医院药房	2021-05
三七	11	药材	根	勉县药材有限公司	2020-06
元胡	20	药材	根茎	药材市场	2021-08, 2020-06
元胡	6	饮片	根茎	城固元胡种植园	2021-07
大黄	19	药材	根茎	镇巴大黄种植园	2020-06, 2021-08
天麻	22	药材	根茎	洋县利民药店	2021-06

1.2 检测指标

检测指标涉及有机磷类农药 20 项,有机氯类农药 5 项,拟除虫菊酯类农药 9 项,三唑类 6 项,其他类农药 10 项。

1.3 仪器

GCMS-TQ8040 型三重四极杆质谱仪(日本 Shimadzu 公司); SH-RXi-5Si1 MS 型色谱柱(日本 Shimadzu 公司); APLE-2000 型快速溶剂萃取仪(北京吉天仪器有限公司); MS1003S 型电子天平(瑞士 MettlerToledo 公司); H1750R 型高速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); Milli-Q 型超纯水仪(美国 Millipore 公司); IKA-RV10 型真空浓缩仪(德国 IKA 公司); Scientz-20 型超声波提取机(宁波新芝生物科技股份有限公司)。

50 种农药标准品和内标环氧七氯(农业部环境保护科研监测所,质量浓度均为 100 mg/mL),见表 2;乙腈(色谱纯,美国 Sigma-Aldrich 公司);石油

表 2 50 种农药及内标的信息

Table 2 Information of 50 pesticides and internal standard

序号	名称	CAS 编号	生产厂家	批号
1	敌敌畏	62-73-7	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
2	甲胺磷	10265-92-6	农业部环境保护科研监测所	2021-05-20
3	乙酰甲胺磷	30560-19-1	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
4	氧乐果	1113-02-6	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
5	灭线磷	13194-48-4	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
6	甲拌磷	298-02-2	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
7	久效磷	6923-22-4	农业部环境保护科研监测所	2021-05-20
8	六六六	319-84-6	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
9	乐果	60-51-5	农业部环境保护科研监测所	2021-05-25
10	西玛津	122-34-9	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
11	莠去津	1912-24-9	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
12	噻霉胺	53112-28-0	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
13	氯唑磷	42509-80-8	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
14	甲基对硫磷	298-00-0	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
15	杀螟硫磷	122-14-5	农业部环境保护科研监测所	2021-05-20
16	马拉硫磷	121-75-5	农业部环境保护科研监测所	2021-05-20
17	毒死蜱	2921-88-2	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
18	倍硫磷	141-66-2	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
19	对硫磷	56-38-2	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
20	环氧七氯（内标）	1024-57-3	农业部环境保护科研监测所	2021-05-20
21	水胺硫磷	24353-61-5	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
22	三氯杀螨醇	115-32-2	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
23	甲基异柳磷	99675-03-3	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
24	二甲戊灵	40487-42-1	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
25	艾氏剂	309-00-2	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
26	硫环磷	947-02-4	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
27	腐霉利	32809-16-8	农业部环境保护科研监测所	2021-05-20
28	三唑醇	55219-65-3	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
29	杀扑磷	950-37-8	农业部环境保护科研监测所	2021-05-20
30	丙溴磷	41198-8-7	农业部环境保护科研监测所	2021-05-20
31	滴滴涕	72-55-9	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
32	狄氏剂	60-57-1	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
33	腈菌唑	114369-43-6	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
34	三唑磷	24017-47-8	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
35	丙环唑	60207-90-1	农业部环境保护科研监测所	2021-05-20
36	肟菌酯	141517	农业部环境保护科研监测所	2021-05-25
37	戊唑醇	80443-41-0	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
38	联苯菊酯	82657-04-3	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
39	甲氧滴滴涕	72-43-5	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
40	乙螨唑	153233-91-1	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
41	甲氰菊酯	39515-41-8	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
42	氯氟氰菊酯	68085-85-8	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
43	氯菊酯	52645-53-1	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
44	哒螨灵	96489-71-3	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
45	腈苯唑	114369-43-6	农业部环境保护科研监测所	2021-05-20
46	氟氯氰菊酯	68359-37-5	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
47	氯氰菊酯	52315-07-8	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
48	氟氰戊菊酯	70124-77-5	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
49	氰戊菊酯	51630-58-1	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10
50	苯醚甲环唑	119446-68-3	农业部环境保护科研监测所	2021-05-20
51	溴氰菊酯	52918-63-5	农业部环境保护科研监测所	2021-06-10

醚、乙醚、醋酸乙酯(色谱纯,美国 Mreda 公司);正己烷、丙酮(色谱纯,美国 Fisher Scientific 公司)。

2 方法

2.1 标准溶液的配制

2.1.1 混合标准工作液的配制 分别移取 50 种农药标准品(100 mg/L)各 1 mL 于 10 mL 量瓶中,用乙腈定容至刻度,配制成 10 mg/L 的混合标准溶液。取一定体积的混合标准溶液用乙腈逐级配制成质量浓度分别为 1、10、20、50、100、800 $\mu\text{g/L}$ 的系列混合标准工作溶液。

2.1.2 基质混合标准工作液的配制 空白基质溶液氮气吹干,加入 40 μL 内标溶液,加入 1 mL 相应浓度的混合标准工作液复溶,过 0.22 μm 有机相微孔滤膜,得到相应浓度的基质混合标准工作溶液。内标溶液的配制:取 1 mL 环氧七氯(100 mg/L)于 20 mL 量瓶中,用乙腈定容至刻度,配制成 5 mg/L 的内标溶液。

2.2 样品前处理

2.2.1 混合小柱处理法^[10] 参考《中国药典》2020 年版第三法拟除虫菊酯类农药残留测定法(色谱法)。

取药材和饮片,粉碎,过筛,精密称取 2 g,置于 50 mL 塑料离心管中,加石油醚-丙酮(4:1) 30 mL,超声 15 min,滤过,滤渣重复上述操作 2 次后,合并滤液,浓缩至近干,用石油醚溶解置于混合小柱(从上至下依次为无水硫酸钠 2 g、弗罗里硅土 4 g、微晶纤维素 1 g、氧化铝 1 g、无水硫酸钠 2 g)上,上样前用石油醚-乙醚(4:1) 20 mL 预洗混合小柱,上样后用石油醚-乙醚(4:1) 90 mL 洗脱,收集洗脱液,旋转蒸发至近干,石油醚定容,上样。

2.2.2 直接提取法^[10] 参考《中国药典》2020 年版第五法药材及饮片(植物类)中禁用农药多残留测定法。

取药材和饮片,粉碎,过筛,精密称取 5 g,置于 50 mL 塑料离心管中,加氯化钠 1 g,摇匀,加入 50 mL 乙腈,匀浆 2 min,离心后取上清液,残渣重复上述操作 2 次后,合并提取液,浓缩至近干,乙腈定容至 10 mL,上样。

2.2.3 固相法萃取法^[10] 参考《中国药典》2020 年版第五法药材及饮片(植物类)中禁用农药多残留测定法。

(1) 取“2.2.2”项直接提取法制备的供试液 5 mL,置于净化管(无水硫酸镁 1.2 g, *N*-丙基乙二胺 0.3 g,十八烷基硅烷键合硅胶 0.1 g)中,涡旋混

匀,振荡提取 5 min,离心,取上清液,待测。

(2) 取“2.2.2”项直接提取法制备的供试液 5 mL,过 HLB 固相萃取柱,净化后,取净化液,待测。

(3) 取“2.2.2”项直接提取法制备的供试液 2 mL,置于石墨化碳黑氨基复合固相萃取柱,乙腈-甲苯(3:1)净化后,浓缩,乙腈溶解,待测。

2.2.4 优化 QuEChERS 法 准确称取 3 g(精确至 0.001 g)粉碎均匀的中药材样品(过三号筛)置于 50 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 水,混匀,浸泡 30 min。加入 15 mL 乙腈,涡旋 1 min,超声提取 20 min,加入 QuEChERS 萃取盐包(含 6 g 硫酸镁、1.5 g 乙酸钠),涡旋 1 min,5000 r/min 离心 5 min。吸取 10 mL 上清液加至含有 1000 mg 硫酸镁、300 mg 乙二胺-*N*-丙基硅烷化硅胶、300 mg C_{18} 、300 mg 石墨化炭黑的 15 mL 塑料 QuEChERS 萃取净化管中,涡旋 1 min,5000 r/min 离心 5 min。吸取 2 mL 净化液于 10 mL 塑料试管中,40 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹至近干,加入 40 μL 内标溶液,加入 1 mL 乙腈复溶,过 0.22 μm 有机滤膜,供 GC-MS-MS 检测。

2.3 仪器条件

气相色谱条件:色谱柱为 SH-RXi-5Sil MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm);进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 125 $^{\circ}\text{C}$,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min;进样方式:不分流进样;柱流量 1.5 mL/min;载气:高纯氦气(纯度大于 99.999%);进样量 1 μL 。

质谱条件:电子轰击离子源(EI);离子源电压:70 eV;离子源温度:200 $^{\circ}\text{C}$;接口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;溶剂延迟时间:4 min;碰撞气:氩气(纯度大于 99.999%);扫描方式:多反应离子监测模式(MRM)。

3 结果与分析

3.1 检测条件

将浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ 的 50 种农药对绞股蓝空白基质混标进行单四极杆质谱全扫描,利用谱库检索间接确定各组农药的保留时间,通过优化柱箱升温程序,将 50 种拟除虫菊酯类农药混标农药在 33 min 内进行有效分离。再通过 Smart Database MRM 优化工具确定各组分的碎片离子信息和碰撞能量,具体参数见表 3。在优化的质谱条件下 50 种农药混标的绞股蓝空白基质匹配标准溶液(500 $\mu\text{g/L}$)的

表 3 各组分的碎片离子信息和碰撞能量
Table 3 Fragment ion information and collision energy of 50 pesticides and internal standard

序号	名称	tr/min	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)	碰撞电压/V
1	敌敌畏	6.228	109.00>79.00	184.90>93.00	5, 10
2	甲胺磷	6.313	141.00>95.00	141.00>79.00	5, 15
3	乙酰甲胺磷	7.523	136.00>94.00	136.00>42.00	5, 5
4	氧乐果	9.444	155.90>110.00	109.90>79.00	10, 15
5	灭线磷	12.476	157.90>97.00	157.90>114.00	5, 5
6	甲拌磷	13.194	260.00>75.00	230.90>128.90	15, 25
7	久效磷	14.281	127.10>109.00	127.10>95.00	5, 1
8	六六六	14.922	218.90>183.00	216.90>181.00	10, 5
9	乐果	15.483	86.90>46.00	142.90>111.00	5, 10
10	西玛津	15.496	201.10>173.10	201.10>186.20	15, 5
11	莠去津	15.523	214.90>58.10	201.10>186.20	15, 5
12	噻霉胺	16.410	198.00>183.10	214.90>200.20	15, 5
13	氯唑磷	16.614	161.00>119.10	198.00>118.00	10, 35
14	甲基对硫磷	16.786	262.90>109.00	181.10>145.10	5, 15
15	杀螟硫磷	18.363	277.00>260.00	232.90>109.00	5, 10
16	马拉硫磷	19.337	126.90>99.00	277.00>109.00	10, 20
17	毒死蜱	19.665	196.90>169.00	254.90>220.00	5, 20
18	倍硫磷	19.895	278.00>109.00	198.90>171.00	35, 15
19	对硫磷	20.317	352.80>253.00	278.00>169.00	15, 15
20	环氧七氯(内标)	20.335	352.80>253.00	352.80>253.00	15, 15
21	水胺硫磷	20.985	135.90>108.00	138.90>109.00	15, 5
22	三氯杀螨醇	21.138	139.00>111.00	172.90>99.00	10, 15
23	甲基异柳磷	21.39	199.00>121.00	254.90>220.00	5, 20
24	二甲戊灵	21.634	251.80>162.20	198.90>171.00	35, 15
25	艾氏剂	21.680	262.90>192.90	172.90>99.00	5, 15
26	硫环磷	21.723	196.00>140.00	138.90>109.00	15, 15
27	腐霉利	22.782	96.00>67.10	135.90>69.00	10, 30
28	三唑醇	22.157	168.00>70.00	250.90>138.90	15, 15
29	杀扑磷	22.436	144.90>85.00	241.10>199.10	15, 10
30	丙溴磷	22.375	207.90>63.00	250.90>138.90	10, 15
31	滴滴涕	22.498	246.10>176.20	241.10>199.10	15, 10
32	狄氏剂	23.467	262.90>193.00	251.80>161.10	10, 15
33	腈菌唑	23.523	179.00>125.10	354.80>253.00	10, 18
34	三唑磷	23.752	161.20>134.20	128.00>65.00	10, 25
35	丙环唑	25.317	172.90>145.00	168.00>140.00	10, 5
36	肟菌酯	25.772	116.00>89.00	96.00>53.10	10, 15
37	戊唑醇	25.885	250.00>125.00	338.80>268.70	5, 15
38	联苯菊酯	26.479	181.20>165.20	315.80>246.00	30, 15
39	甲氧滴滴涕	26.501	227.10>121.10	277.00>241.00	30, 5
40	乙螨唑	27.030	141.00>113.00	179.00>90.00	35, 30
41	甲氰菊酯	28.391	207.90>181.00	237.00>165.20	10, 20
42	氯氟氰菊酯	28.423	197.00>141.00	236.90>165.20	20, 20
43	氯菊酯	29.523	183.10>168.10	172.90>74.00	5, 45
44	吡螨灵	29.791	147.20>117.10	172.90>74.00	15, 45
45	腈苯唑	30.414	128.90>102.10	131.00>89.00	15, 30
46	氟氯氰菊酯	31.257	226.00>206.00	237.00>165.20	15, 20
47	氯氰菊酯	31.607	163.00>91.00	141.00>63.10	10, 30
48	氟氰戊菊酯	31.788	156.90>107.10	183.10>153.00	10, 15
49	氰戊菊酯	32.563	167.00>125.10	198.90>170.10	10, 25
50	苯醚甲环唑	33.098	322.80>264.80	198.90>170.10	10, 25
51	溴氰菊酯	33.218	252.90>93.00	198.90>157.00	10, 10

总离子流色谱图如图 1 所示。结果表明, GC-MS/MS 法得到的 50 种农药的平均响应值要比 GC-MS 法的平均响应值高, 信噪比更高。

3.2 线性方程、检出限和定量限

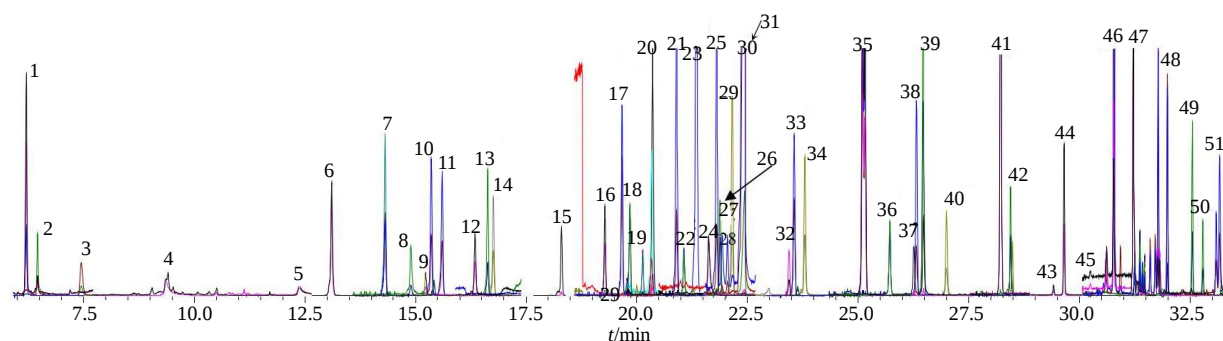
为消除基质效应干扰, 本实验采用空白基质液配制标准曲线^[27]。按照“2.1”项下绞股蓝空白基质配制质量浓度为 1、10、20、50、100、800 $\mu\text{g/L}$ 的系列空白基质混合标准工作溶液, 以各个农药与内标的峰面积之比为纵坐标 (Y), 以各个农药与内标的浓度之比为横坐标 (X) 绘制校准曲线。由表 4 可知, 在相应的浓度范围内, 50 种农药在中药绞股蓝基质中的线性相关系数 (r^2) 均大于 0.999, 呈现出良好的线性关系。以信噪比为 3 ($S/N=3$) 确定方法检出限 (LOD), 以信噪比为 10 ($S/N=10$) 确定方法定量限 (LOQ), 结果见表 4。由表 4 可知, 50 种农药在绞股蓝基质的 LOD 为 1.2~7.8 $\mu\text{g/kg}$, LOQ 为 4.1~22.3 $\mu\text{g/kg}$ 。

3.3 前处理条件的优化

中药品种繁多, 入药部位复杂, 富含色素、植物多酚、生物碱等杂质成分, 对待测物的干扰较大。本研究预试了天麻、绞股蓝、金银花和杜仲为基质的加标回收实验, 按照上述“2.2.2”项直接提取法提取, 进样后结果显示, 杂质峰多, 50 种农药不能很好分离, 且分析仪器残留过多, 影响仪器灵敏度, 直接提取法适合样品基质简单杂质干扰少的样品, 大多数中药材不适合; 按照“2.2.1”项混合小柱处理法进行前处理, 植物胶质含量多对样品, 混合小柱净化耗时过长, 进样后结果显示, 50 种农药出峰效果不好, 且回收率低。上述 2 种前处理方法净化后得到的净化液颜色较深, 浓缩后存在较多的残渣, 无法完全去除目标杂质, 主要是因为两者净化材料单一, 对杂质的选择性较高, 并不能同时净化上述中药材中的几类杂质; 样品按照“2.2.3”项固相法萃取法净化后得到的净化液颜色较浅, 能有效去除杂质, 但固相法萃取法净化过柱耗时太常, 对不同的中药材选择性较高, 适配性不强, 样品按照“2.2.4”项处理后净化颜色较浅, 浓缩后残渣较少, 能去除目标杂质, 适合不同基质的中药前处理净化, 适配性强, 且前处理简单, 快速。

3.4 加样回收率、重复性和进样精密度

取“2.1”项下标准溶液在绞股蓝空白基质中, 进行添加回收率试验。按照 1 倍定量限、2 倍定量限和 10 倍定量限进行添加水平试验, 各水平制样 6 份。以测出量对添加量的百分比计算平均回收率, 每水平进行 6 次平行实验, 以测出量的 RSD 进行方



1-敌敌畏 2-甲胺磷 3-乙酰甲胺磷 4-氧乐果 5-灭线磷 6-甲拌磷 7-久效磷 8-六六六 9-乐果 10-西玛津 11-莠去津 12-噻霉胺
13-氯唑磷 14-甲基对硫磷 15-杀螟硫磷 16-马拉硫磷 17-毒死蜱 18-倍硫磷 19-对硫磷 20-环氧七氯(内标) 21-水胺硫磷 22-三氯
杀螨醇 23-甲基异柳磷 24-二甲戊灵 25-艾氏剂 26-硫环磷 27-腐霉利 28-三唑醇 29-杀扑磷 30-丙溴磷 31-滴滴涕 32-狄氏剂 33-
腈菌唑 34-三唑磷 35-丙环唑 36-肟菌酯 37-戊唑醇 38-联苯菊酯 39-甲氧滴滴涕 40-乙螨唑 41-甲氧菊酯 42-氯氟菊酯 43-氯菊
酯 44-吡蚜灵 45-腈苯唑 46-氟氯菊酯 47-氯氟菊酯 48-氟氯戊菊酯 49-氰戊菊酯 50-苯醚甲环唑 51-溴氰菊酯。

1-dichlorvos 2-methamidophos 3-acephate 4-omethoate 5-ethoprophos 6-phorate 7-monocrotophos 8-hch 9-dimethoate 10-simazine 11-atrazine
12-pyrimethanil 13-isazofos 14-parathion-methyl 15-fenitrothion 16-malathion 17-chlorpyrifos 18-fenthion 19-parathion 20-heptachlor epoxide (internal
standard) 21-isocarbophos 22-dicofol 23-isofenphos-methyl 24-pendimethalin 25-aldrin 26-phosfolan 27-procymidone 28-triadimenol 29-methidathion
30-profenofos 31-ddt 32-dieldrin 33-myclobutanil 34-triazophos 35-propiconazole 36-trifloxystrobin 37-tebuconazole 38-bifenthrin 39-methoxychlor
40-etoxazole 41-fenpropathrin 42-cyhalothrin 43-permethrin 44-pyridaben 45-fenbuconazole 46-cyfluthrin 47-cypermethrin 48-flucythrinate
49-fenvalerate 50-difenoconazole 51-deltamethrin.

图 1 50 种农药的色谱图

Fig. 1 Total ion-flow chromatograms of 50 pesticides

表 4 50 种农药的线性范围、 r^2 、LOD 和 LOQ

Table 4 Linear range, correlation coefficient (r^2), LOD and LOQ of 50 kinds of pesticide residues

编号	名称	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性方程	r^2	LOD/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	LOQ/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1	敌敌畏	2~800	$Y=93.091\ 0\ X+0.049\ 4$	0.999 6	3.8	12.6
2	甲胺磷	10~800	$Y=5\ 509.634\ X-356.25$	0.999 4	7.7	22.2
3	乙酰甲胺磷	2~800	$Y=38.796\ 7\ X+0.001\ 7$	0.999 8	3.3	10.9
4	氧乐果	1~800	$Y=161.029\ X-0.011\ 9$	0.999 9	1.2	4.1
5	灭线磷	2~800	$Y=78\ 634.51\ X-1\ 560.588$	0.999 8	3.4	11.5
6	甲拌磷	1~800	$Y=371.046\ 5\ X+10.475$	0.999 9	2.2	7.5
7	久效磷	2~800	$Y=65.075\ 3\ X+0.219\ 4$	0.999 4	6.9	22.0
8	六六六	2~800	$Y=515\ 155\ X-12\ 861$	0.999 6	3.8	12.7
9	乐果	2~800	$Y=161.747\ 1\ X+0.335$	0.999 7	3.2	10.6
10	西玛津	2~800	$Y=51\ 714.8\ X-1\ 636.42$	0.995 7	5.3	17.5
11	莠去津	1~800	$Y=28\ 380.95\ X-651.62$	0.999 8	2.2	6.7
12	噻霉胺	1~800	$Y=10.037\ 18\ X+0.15$	0.997 5	2.2	7.2
13	氯唑磷	1~800	$Y=44\ 994.01\ X-1\ 141.77$	0.999 9	2.7	8.9
14	甲基对硫磷	1~800	$Y=16\ 262.89\ X-507.707$	0.999 8	2.4	6.5
15	杀螟硫磷	1~800	$Y=25\ 587.21\ X-796.32$	0.999 8	2.2	7.2
16	马拉硫磷	1~800	$Y=173.833\ 6\ X+0.483$	0.999 6	2.1	7.0
17	艾氏剂	2~800	$Y=25\ 304.93\ X-384.74$	0.999 7	3.6	12.1
18	毒死蜱	2~800	$Y=68\ 605.09\ X-1\ 632.583$	0.999 9	3.6	10.0
19	倍硫磷	10~800	$Y=12.594\ X-0.014\ 55$	0.999 4	7.5	21.8
20	对硫磷	2~800	$Y=44.19\ X-0.061\ 14$	0.999 9	1.9	6.3
21	水胺硫磷	1~800	$Y=1\ 328.503\ X-49.369$	0.9997	1.4	4.6
22	三氯杀螨醇	2~800	$Y=257\ 721.2\ X-10\ 078.16$	0.992 3	3.2	10.7
23	甲基异柳磷	1~800	$Y=159\ 444.1\ X-4\ 251.59$	0.9999	1.6	5.3
24	二甲戊灵	2~800	$Y=45.95\ X-0.098\ 345$	0.999 9	6.4	21.2
25	硫环磷	2~800	$Y=1\ 901.503\ X+66.99$	0.999 3	2.2	6.5
26	腐霉利	2~800	$Y=198.685\ 9\ X+4.000$	0.995 3	3.8	12.7
27	三唑醇	2~800	$Y=111.117\ 8\ X+0.575\ 8$	0.999 2	5.8	19.3
28	杀扑磷	1~800	$Y=284.978\ 8\ X+0.513\ 3$	0.999 2	2.4	6.5
29	丙溴磷	1~800	$Y=13\ 775.77\ X-510.41$	0.999 7	1.8	6.1

续表 4

编号	名称	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性方程	r^2	LOD/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	LOQ/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
30	滴滴涕	1~800	$Y=759\,433\,X-19\,590$	0.999 7	2.4	7.9
31	狄氏剂	1~800	$Y=8.358\,008\,X+0.012\,2$	0.999 3	2.3	7.7
32	腈菌唑	1~800	$Y=142.095\,1\,X+0.287\,649$	0.999 3	3.2	10.7
33	三唑磷	1~800	$Y=67.207\,55\,X+0.094\,4$	0.999 0	1.9	6.3
34	丙环唑	1~800	$Y=105.182\,7\,X+0.078\,8$	0.999 6	2.2	7.3
35	肟菌酯	2~800	$Y=170.773\,6\,X+0.155$	0.999 9	2.9	9.7
36	戊唑醇	2~800	$Y=92.884\,84\,X+0.102\,3$	0.999 7	5.3	3.8
37	联苯菊酯	10~800	$Y=633\,095.1\,X-17\,627.68$	0.998 4	4.2	12.5
38	甲氧滴滴涕	2~800	$Y=0.586\,2\,X-0.010\,0$	0.994 9	1.5	4.5
39	乙螨唑	1~800	$Y=2\,590.38\,X-35.783\,9$	0.998 9	1.6	5.2
40	甲氰菊酯	2~800	$Y=85\,715.3\,X-2\,392.561$	0.993 1	2.9	8.7
41	氯氟氰菊酯	1~800	$Y=82\,505\,X-2\,335.7$	0.999 3	2.4	6.2
42	氯菊酯	2~800	$Y=91\,356\,X-2\,466.7$	0.999 4	7.8	22.3
43	哒螨灵	2~800	$Y=281\,804.9\,X-9\,055.93$	0.999 4	2.4	6.7
44	腈苯唑	2~800	$Y=223.988\,1\,X+0.431$	0.999 5	4.2	12.1
45	氟氯氰菊酯	2~800	$Y=36\,882\,X-868.65$	0.998 1	6.6	20.2
46	氯氰菊酯	1~800	$Y=44\,044\,X-1\,273.9$	0.998 7	1.5	4.6
47	氟氰戊菊酯	1~800	$Y=193.052\,X+0.127\,66$	0.999 5	1.5	4.6
48	氰戊菊酯	1~800	$Y=32\,357\,X-790.75$	0.999 1	2.8	12.6
49	苯醚甲环唑	1~800	$Y=76\,230\,X-2\,874.2$	0.999 7	1.8	4.6
50	溴氰菊酯	1~800	$Y=14\,235.71\,X-380.51$	0.999 7	3.2	6.6

法重复性,以 2 倍定量限水平的样品连续进样 6 针,以测出量的 RSD 表示进样精密度。在 3 个添加水平下,50 种农药的平均回收率为 70.7%~106.3%,重复性、进样精密度 RSD 均小于 7.2%,日内精密度均小于 3.1%,方法的准确度、重复性、精密度均满足定量分析要求。

3.5 基质效应

实验考察了不同入药部位的 20 种类型中药的基质效应,在纯试剂和不同基质提取液后添加标样,比较目标物质在纯试剂和基质液中的信号峰面积,得到基质响应相对强度 (ME) 等于基质标样与试剂标样的峰面积之比,结果显示,在较为简单的基质中,如山药、枸杞、菊花、金银花中 50 种农药的基质效应在 80%~120%,基质效应不明显。在含色素高的基质中,如艾叶、桑叶、茶叶、姜黄中有 10 种农药的基质效应 < 80%,表明在含叶绿素等色素含量高的基质对基质抑制效果有一定影响。在含大量挥发油和色素的基质中,如甘草、橙皮、木香、黄连、大黄、元胡中,有 18 种农药的基质效应在 < 80%,表明在含色素、挥发油含量高的基质对基质抑制效果有一定影响。在白芷、葛根、杜仲、绞股蓝基质中基质效应在 > 120%,6 种物质表现基质增强效应,可能与该物质性质有关。本实验选用基质匹配溶液校正方法对基质效应补偿,保证检验结果的准确性。

3.6 稳定性

取“2.1”项下标准溶液在绞股蓝空白基质中,进行稳定性试验。取绞股蓝阴性样,按照 1 倍定量限、2 倍定量限和 10 倍定量限浓度水平添加,按照“2.2.4”项下方法制备样品溶液,在 0、2、4、6、8、10、12、24 h 分别进样,记录峰面积,计算 RSD 在 0.4%~1.0%,表明供试品在 24 h 内基本稳定。

3.7 2020—2021 年汉中市中药中农药残留检测基本情况

2020—2021 年汉中市共采集 460 份中药样品检测 50 种农药残留,460 份中药材样品中检出 66 份农药残留,总检出率为 14.3%。2020 年 220 份中药样品中检出 40 份农药残留,检出率为 18.2%,其中有 4 份农残超标;2021 年 240 份中药样品中检出 26 份农药残留,检出率为 10.8%,其中有 1 份农残超标。见表 5。从检出结果看,中药中农药残留总体上相对安全,超标率处于较低水平,但是农药残留检出率高,可能与种植中药农使用杀虫剂及土壤环境农药污染相关,需要相关部门加强中药种植监管。农药残留检出率逐年呈下降趋势,说明自从国家禁止中药种植中使用的农药,采用 GAP 基地生产中药材以来,中药中的农药残留得到了良好的控制,但是国家限制使用的农药存在残留检出和农药残留检测超标的问题不容忽视。

表 5 汉中市中药中农药残留检测情况统计

Table 5 Detection of pesticide residues in traditional Chinese medicines in Hanzhong

年份	样品农药残留			农药残留有效检测		
	样本数	检出数	超标数	检测数	检出数	超标数
2020	220	40 (4)	4 (1)	11 000	48 (7)	4
2021	240	26 (1)	1	12 000	36 (3)	1
合计	460	66 (5)	5	23 000	84 (10)	4

括号内中药饮片中药农检出比较

Comparison of pesticides detected in decoction pieces of traditional Chinese medicine in brackets

3.8 不同种类农药残留的检测情况

利用本实验建立的方法对 2020—2021 年的 460 份中药材和中药饮片进行 50 种农药残留的检测。结果显示,在 460 份检测样品中共检出 66 份农药残留,总检出率为 14.3%,检出禁用农药 6 份,检出率为 1.3%,43 份中药饮片中共检出 5 份农药残留,检出率为 11.6%,未检出禁用农药。460 份中药材和中药饮片中共检出 13 种农药残留,其中有机磷类农药 7 种,拟除虫菊酯类 4 种(且 1 种检测数据超标),其他类 1 种,有机氯类 1 种,未检出三唑类农药,检出率最高的农药类型集中在拟除虫菊酯类,检出率为 5.6%,检测出超标农药数据 5 份,为有机磷类农药氧乐果、灭线磷,拟除虫菊酯类农药联苯菊酯。国家禁止在中药材和中药饮片使用的农药存在检出现象,如中药材中甲胺磷 4 份、灭线磷 1 份、六六六 1 份,但含量均未超过最大残留限量限,见表

6。从检出结果看,2020—2021 年采集的 460 份样品覆盖了大多数常见中药产品,具有较高的代表性,43 份中药饮片中药农残留检出率高,可能与样本基数小有关,中药饮片中未检出禁用农药,可能是炮制处理过程影响农药残留量或来源安全可靠。中药材中存在国家禁用的农药检出现象,特别是甲胺磷、灭线磷和六六六,原因可能是市场上依然存在假冒伪劣农药,尤其是隐性添加中药生产禁止使用的农药组分,造成药农购买及使用的农药仍然可能含有禁用成分。并且存在 1 份样品测出多种农药残留的现象,原因可能存在施用农药混合剂,或种植环境中残存上茬作物施用的降解半衰期较长的农药,或种植者在该作物不同生长阶段施用不同的农药所致。中药中检出率最高的是拟除虫菊酯类,其作为有机磷和有机氯农药的替代品,具有广谱、高效、低毒、低残留、易分解等特点,在种植中使用量逐

表 6 2020—2021 年汉中市不同种类农药在中药中残留检测情况

Table 6 Detection of residues of different pesticides in traditional Chinese medicines in Hanzhong from 2020 to 2021

农药种类	样本数	检出数	超标数	农药种类	样本数	检出数	超标数	农药种类	样本数	检出数	超标数
有机磷类				有机磷类				三唑类			
敌敌畏	460	0	0	甲基异柳磷	460	0	0	戊唑醇	460	0	0
甲胺磷	460	4	0	硫环磷	460	0	0	丙环唑	460	0	0
乙酰甲胺磷	460	5	0	丙溴磷	460	0	0	腈苯唑	460	0	0
氧乐果	460	8 (2)	1	拟除虫菊酯类	460	12 (1)	3	腈菌唑	460	0	0
灭线磷	460	2	1	联苯菊酯	460	5 (1)	0	苯醚甲环唑	460	0	0
甲拌磷	460	7	0	甲氰菊酯	460	0	0	丙环唑	460	0	0
久效磷	460	0	0	氯氟氰菊酯	460	7	0	其他			
乐果	460	4 (1)	0	氯菊酯	460	0	0	啞霉胺	460	0	0
氯唑磷	460	0	0	氟氯氰菊酯	460	0	0	哒螨灵	460	0	0
甲基对硫磷	460	0	0	氯氰菊酯	460	0	0	狄氏剂	460	0	0
杀螟硫磷	460	0	0	氟氰戊菊酯	460	0	0	乙螨唑	460	0	0
马拉硫磷	460	0	0	氰戊菊酯	460	0	0	三唑醇	460	0	0
毒死蜱	460	8	0	溴氰菊酯	460	3	0	肟菌酯	460	0	0
倍硫磷	460	0	0	有机氯类				西玛津	460	0	0
杀扑磷	460	0	0	六六六	460	1	0	莠去津	460	0	0
对硫磷	460	0	0	滴滴涕	460	0	0	艾氏剂	460	0	0
水胺硫磷	460	0	0	艾氏剂	460	0	0	三氯杀螨醇	460	0	0
				三氯杀螨醇	460	0	0	腐霉利	460	0	0
				甲氧滴滴涕	460	0	0				

括号内中药饮片中药农检出比较

comparison of pesticides detected in decoction pieces of traditional Chinese medicine in brackets.

渐增加, 由于其低毒的特性容易对药农产生误导而随意滥用, 增加了拟除虫菊酯类农药残留超标的风险。因此在中药种植中药农应学习正确的农药残留知识, 以免大量或乱用引起中药的高风险。

3.9 不同入药部位中药中农药残留检测情况

2020—2021 年共采集中药材样品 8 类 460 份, 中药材中全草类农药残率最高, 检出率为 20.4%, 其次为叶类, 检出率为 18.3%, 根茎类检出率为 16.30%, 农药残留超标样品中 2 份样品为根茎类、2 份样品为全草类、1 份样品为叶类。中药饮片中药残最高为叶类, 检出率为 15.4%, 全草类检出率为

11.1%、根茎类检出率为 6.2%, 全草类、根茎类和叶类存在样品中检出多种农药残留的现象, 特别是全草类中药材较为普遍。见表 7。不同入药部位中药中农药残留监测结果显示, 农药残留检出最高样品为全草类和叶类, 全草类中药生长快, 害虫容易繁殖在叶上, 导致药农频繁使用杀虫剂, 且因周期时间短, 农药未降解到安全浓度残留在全草和叶上导致存在农药残留检出和超标现象。农药残留监测结果显示样品中 2 份农药残留超标样品为根茎类, 原因可能种植中使用大量农药或土壤污染, 农药降解速度慢, 在土壤中大量蓄积引起农残超标的风险。

表 7 2020—2021 年汉中市中药不同入药部位农药残留情况

Table 7 Detection of pesticide residues in different medicinal parts of Chinese herbal medicines in Hanzhong from 2020 to 2021

类别	样品农药残留			农药残留有效检测		
	样本数	检出数	超标数	检测数	检出数	超标数
根类	89 (12)	11	0	4450	13	0
根茎类	98 (9)	16 (1)	2	4900	17 (2)	2
皮类	47 (8)	3	0	2350	3	0
全草类	88 (7)	18 (2)	2 (1)	4400	20 (2)	2 (1)
叶类	71 (7)	13 (2)	1	3550	13 (2)	1
花类	36	5	0	1800	5	0
果实和种子类	31	0	0	1550	0	0
合计	460	66 (5)	5 (1)	23000	71 (6)	5 (1)

括号内中药饮片中农药检出比较

Comparison of pesticides detected in decoction pieces of traditional Chinese medicine in brackets.

3.10 中药及中药饮片中农残检测情况

由表 8 可见, 农药残留检出率最大的是番泻叶药材、蒲公英药材、益母草饮片、甘草饮片、大青叶饮片、艾叶饮片, 检出率分别为 40%、37.5%、33.3%、33.3%、33.3%、33.3%, 超标的有绞股蓝药材、蒲公英药材、大青叶药材、元胡药材、大黄药材、益母草饮片, 检出率分别为 5%、6.2%、9.1%、5%、5.3%、33.3%。饮片的检出率和超标率高可能与检验样本少有关, 检出率高的样品主要分布在药材市场。原因可能是药材市场来源的药材不是标准化种植来源或者缺少监管的药材。番泻叶、蒲公英、益母草、甘草、大青叶、艾叶中、绞股蓝、蒲公英中农药检出率较高, 说明这些中药中全草和叶片容易受虫害影响, 药农在种植中需要大量施用各种农药以保障产量, 使得叶片容易吸收和富集农药, 从而导致全草和叶类中药中农药残留含量较高。

3.11 不同取样环节中的中药中农药残留情况

2020—2021 年取自汉中市市区医院、药店、

药材市场等流通环节和种植收购环节 460 份中药材及中药饮片中 50 种农药残留的情况。检测结果显示, 中药材样品检出率较高的环节集中在药材市场, 检出率为 25.7%, 种植环节检出率为 10.5%, 医院药店检出率为 7.0%, 中药饮片样品检出率较高的环节集中在药材市场, 检出率为 23.5%, 种植收购环节检出率为 10%。见表 9。不同环节中中药农药残留检出率、超标率不同的原因主要与中药样品的来源有关, 药材市场来源复杂, 部分来自种植基地外, 还有部分来自药农自产自销, 由于种植规模小且散在分布, 普遍存在农药施用浓度、频率以及农药选择不合理现象, 增加了中药中农药残留超标风险, 医院和药店主要来源于生产种植基地, 管理严格, 农药施用合理规范, 安全性较高。由于中药中农药残留检出超标现象与样品来源密切相关, 因此, 应从种植环节抓起, 从种植地和流通环节加强指导和监管, 保障中药的安全。

表 8 2020—2021 年汉中中药及中药饮片农残检测情况

Table 8 Detection of pesticide residues in Chinese medicinal materials and decoction pieces in Hanzhong from 2020 to 2021

样品编号	样本数	检出数	检出率/%	超标率/%	质量浓度/(mg·kg ⁻¹)	检出农药
绞股蓝	20	4	20.0	5	0.022 0~0.065 0	联苯菊酯 (2)、氧乐果 (2)、甲胺磷 (1)、六六六 (1)
益母草 1	16	4	25.0	0	0.005 6~0.062 0	联苯菊酯 (2)、毒死蜱 (2)
益母草 2	3	1	33.3	33.3	0.003 0~0.026 0	灭线磷 (1)、乙酰甲胺磷 (1)
甘草 1	13	2	15.3	0	0.051 0~0.070 0	溴氰菊酯 (1)、氧乐果 (1)
甘草 2	3	1	33.3	0	0.005 5~0.009 8	乙酰甲胺磷 (1)、氧乐果 (1)
蒲公英	16	6	37.5	6.2	0.022 0~0.058 0	甲胺磷 (1)、氯菊酯 (2)、甲拌磷 (1)
杜仲	16	2	12.5	0	0.056 0~0.069 0	氯菊酯 (1)、氧乐果 (1)、毒死蜱 (2)
厚朴	11	1	9.1	0	0.001 9~0.060 0	甲拌磷 (2)、甲氰菊酯 (1)
红花	8	1	12.5	0	0.051 0~0.110 0	氧乐果 (1)、联苯菊酯 (1)
菊花	10	2	20.0	0	0.021 0~0.170 0	氯菊酯 (1)、氧乐果 (1)
金银花	11	2	18.2	0	0.053 0~0.064 0	甲氰菊酯 (1)
大青叶 1	11	3	27.3	9.1	0.001 8~0.055 0	氯菊酯 (1)、甲拌磷 (1)
大青叶 2	3	1	33.3	0	0.004 2~0.059 0	乙酰甲胺磷 (1)、甲氰菊酯 (1)
番泻叶	10	4	40.0	0	0.055 0~0.790 0	甲氰菊酯 (1)、溴氰菊酯 (1)、联苯菊酯 (1)
罗布麻叶	15	3	20.0	0	0.003 2~0.060 0	毒死蜱 (2)、联苯菊酯 (2)
艾叶 1	14	3	21.4	0	0.004 2~0.081 0	乙酰甲胺磷 (1)、甲氰菊酯 (1)
艾叶 2	3	1	33.3	0	0.025 0~0.094 0	氧乐果 (1)
人参	16	5	31.2	0	0.001 7~0.073 0	乙酰甲胺磷 (1)
西洋参	31	4	12.9	0	0.004 6~0.068 0	溴氰菊酯 (1)
三七	11	2	18.2	0	0.014 0~0.053 0	毒死蜱 (2)、联苯菊酯 (1)
元胡	20	5	25.0	5	0.028 0~0.180 0	甲胺磷 (1)、联苯菊酯 (1)、甲拌磷 (2)
元胡	6	1	16.7	0	0.051 0~0.070 0	氯菊酯 (1)
大黄	19	5	26.3	5.3	0.002 1~0.065 0	甲胺磷 (1)、灭线磷、(1) 甲拌磷 (1)
天麻	22	6	27.3	0	0.051 0~0.077 0	氯菊酯 (1)、联苯菊酯 (2)

表 9 2020—2021 年汉中市不同环节采集的中药农药残留检测结果

Table 9 Detection of pesticide residues of traditional Chinese medicines collected from different links in Hanzhong from 2020 to 2021

类别	采集地	样品农药残留			农药残留有效检测		
		样本数	检出数	超标数	检测数	检出数	超标数
中药材	医院药店	128	9	0	6400	11	0
	药材市场	175	45	3	8750	49	3
	种植收购环节	114	12	2	5700	12	2
中药饮片	药店	16	0	0	1300	0	0
	药材市场	17	4	1	850	6	1
	种植收购环节	10	1	0	0	0	0
	合计	460 (43)	66 (5)	5 (1)	23 000	73 (5)	5 (1)

4 讨论

中药中农药残留检测中常用的提取溶剂有乙腈、丙酮、醋酸乙酯、正己烷、石油醚等^[24-26]。为了确定最优的提取溶剂,本实验分别使用乙腈、丙酮、醋酸乙酯、正己烷、石油醚-丙酮(4:1)5种溶剂进行绞股蓝空白基质加标回收试验,50种农药的添加水平为0.1 mg/kg。添加农药后,为使农药被中药材充分吸收,所有加标样品均静置24 h以上。结果显示,不同溶剂得到的萃取液颜色深浅不同,由浅到深分别是正己烷<乙腈<醋酸乙酯<石油醚-丙

酮(4:1)<丙酮。对比5种试剂对50种农药的提取效果。结果表明,丙酮和乙腈的所得回收率高于其他各溶剂体系,对50种农药的提取效果比其他3种溶剂要好,但是用丙酮溶剂提取净化氮吹后,得到的残渣较多。综上所述,本实验最终选择乙腈作为提取溶剂。

本实验通过 QuEChERS 联合气相色谱-串联质谱法快速筛查 2020—2021 年取自汉中市市区医院、药店、药材市场等流通环节和种植收购环节 460 份中药材及中药饮片中 50 种农药残留的情况。与

2019—2020 年比较,2020—2021 年汉中市市中药中农药残留的检出率有所下降,但是国家限制使用的农药存在残留检出和农药残留检测超标的问题不容忽视。建议有关部门加强农药的流通管理,严格管理禁用和限用农药,并加大农药使用知识的宣传力度,提高农药使用安全意识,科学用药,绿色种植,确保中药及下游药食同源类食品的安全。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 田丽,王玮,胡佳薇,等. 2012—2018 年陕西关中地区市售蔬菜中农药残留调查 [J]. 卫生研究, 2019, 48(6): 953-956.
- [2] 耿昭,李小红,苟琰,等. QuEChERS 法结合气相色谱-串联质谱法测定贝母类中药中 53 种农药残留 [J]. 中草药, 2020, 51(20): 5337-5347.
- [3] 王慧玉,刘帅英,周淼英,等. 不同产地三叶青中重金属和有机氯类农药残留的分析 [J]. 中草药, 2020, 51(19): 5048-5052.
- [4] Yang D, Wang S, HuY F, et al. Research progress of pesticide residues in *Chrysanthemum* [J]. *China J Chin Mater Med*, 2021, 46(6): 1339-1344.
- [5] 何畅. 从英国禁令分析中药出口欧盟的重金属超标问题及对策 [J]. 中草药, 2016, 47(10): 1820-1824.
- [6] 朱仁愿,丁辉,杨志敏,等. 当归、党参、黄芪和甘草中农药多组分残留检测技术的研究进展 [J]. 中国现代应用药学, 2021, 38(3): 371-376.
- [7] 马雯,薛晓利,秦雪梅,等. 中药材农药残留及脱除方法研究进展 [J]. 中草药, 2018, 49(3): 745-753.
- [8] SunX Q, An F, Lu Q, et al. Residual status, toxicity, and analytical method of banned pesticides in traditional Chinese medicines [J]. *China J Chin Mater Med*, 2022, 47(3): 611-627.
- [9] 申明睿,翟为民,何轶,等. 《中华人民共和国药典》2020 年版中药禁用农药残留限量标准的研究思路 [J]. 药物分析杂志, 2020, 40(11): 2075-2081.
- [10] 中国药典 [S]. 四部. 2020: 239.
- [11] 刘芳,欧阳慧子,柴士伟,等. GC 法检测 72 种中药饮片有机氯农药残留量 [J]. 中国药房, 2016, 27(36): 5147-5150.
- [12] 曹殿洁. GC-MS 检测中药枸杞中有机磷类农药残留 [J]. 赤峰学院学报: 自然科学版, 2013, 29(11): 6-7.
- [13] Chen L, ChenG Q, ShengJ L, et al. Determination of multiple pesticides in *Eucommia ulmoides* followed by gas chromatography mass spectrometry based on a solid-phase extraction method [J]. *Environ Monit Assess*, 2022, 194(10): 686.
- [14] 唐明华,蒋永宁,徐梦,等. GC-MS/MS 分析中药六方藤和山苦荬中 46 种禁用农药残留量 [J]. 湖北农业科学, 2020, 59(21): 124-129.
- [15] 熊颖,李纯,任晋,等. 通过式固相萃取结合气相色谱-串联质谱法测定陈皮中农药残留 [J]. 中国药师, 2022, 25(3): 537-543.
- [16] 洪瑞申,陈德斌,苏俊仁,等. 快速溶剂萃取-串联气质法检测植物性中药材中 6 种拟除虫菊酯类农药残留 [J]. 广东化工, 2019, 46(8): 172-173.
- [17] 赵维良,祝明,陈碧莲,等. PSA-LC-MS/MS 法测定菊花药材中 12 种农药残留 [J]. 药物分析杂志, 2014, 34(3): 447-452.
- [18] 孙仟,林林,郭东晓,等. UPLC-MS/MS 在中药材农残分析中的应用 [J]. 药学研究, 2020, 39(7): 420-423.
- [19] Wei D, Guo M. Simultaneous determination of 76 pesticide residues in the traditional Chinese medicine by magnetic hydrophilic-lipophilic-balanced materials assisted matrix solid phase dispersion extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Se Pu*, 2022, 40(4): 313-322.
- [20] 耿昭,李小红,苟琰,等. QuEChERS 法结合气相色谱-串联质谱法测定贝母类中药中 53 种农药残留 [J]. 中草药, 2020, 51(20): 5337-5347.
- [21] 庞宸. 加速溶剂萃取-气相色谱法测定中药材中多种农药残留含量 [D]. 北: 北京化工大学, 2011.
- [22] 黄捷,马双成. 中药农药残留检测中前处理方法的应用现状及展望 [J]. 中国药师, 2011, 14(7): 1036-1039.
- [23] 宋鑫,王芹,杭学宇,等. 全自动 GPC-SPE-UPLC-MS/MS 检测中药饮片片甲酰胺类农药残留 [J]. 中国药师, 2017, 20(12): 2165-2168.
- [24] 王慧玉,刘帅英,周淼英,等. 不同产地三叶青中重金属和有机氯类农药残留的分析 [J]. 中草药, 2020, 51(19): 5048-5052.
- [25] 宾婕,王以鑫,胡建林,等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 法快速测定香茅草中 33 种农药残留量 [J]. 药物分析杂志, 2021, 41(3): 466-473.
- [26] 赵海玲,邱宏萌,雷琼,等. QuEChERS-气相色谱-质谱法测定水果中多种农药残留 [J]. 中国卫生检验杂志, 2022, 32(13): 1544-1548.
- [27] 李纯,熊颖,顾利红,等. 中药化橘红的 106 种农药残留量测定研究 [J]. 中国药理学杂志, 2019, 54(19): 1604-1610.
- [28] Zhang Q, Bi S, WuY T, et al. Rapid screening of 84 pesticide residues in *Dendrobium* by Sin-QuEChERS Nano purification column with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *ChinJ Chromatogr*, 2022, 40(6): 565-575.
- [29] 黄微,马玉凤,孟怡璠,等. QuEChERS/气相色谱-串联质谱-内标前置法测定茶叶中 37 种农药残留 [J]. 分析测试学报, 2022, 41(8): 1221-1228.
- [30] 王晓蕾,刘永利,苏建,等. 中药有害残留物分析中质量控制指导原则 [J]. 药物分析杂志, 2020, 40(10): 1877-1881.

[责任编辑 时圣明]