

液质联用法分析陈皮中41种农药残留

李纯, 任晋, 熊颖, 栗建明, 顾利红*

(广州市药品检验所, 国家药品监督管理局中成药质量评价重点实验室, 广东广州 510160)

摘要: 目的 建立高效液相色谱串联三重四极杆质谱仪法分析陈皮药材中41种农药残留。方法 陈皮样品采用乙腈提取, 用改良 QuEChERS 填料包净化处理。采用电喷雾正离子扫描、依赖保留时间的多反应监测模式, 对57批样品中41种农药残留进行分析。结果 41种农药残留在各自范围内线性关系良好 ($r > 0.9900$), 平均加样回收率68.9%~115.1%, RSD 0.1%~14.1%, 方法检出限0.7~26.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 满足农药痕量分析要求。结论 该方法操作简单, 净化效果和重复性好, 灵敏度高, 可用于陈皮中农药残留的日常筛查。

关键词: 陈皮; 农药残留; QuEChERS; 液相色谱-串联质谱法

中图分类号: R284.1

文献标志码: B

文章编号: 1001-1528(2021)06-1663-06

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2021.06.053

陈皮为芸香科植物橘 *Citri reticulata* Blanco 及其栽培变种的干燥成熟果皮, 分为“陈皮”和“广陈皮”^[1]。近年来, 陈皮在药品、食品、化妆品工业用途开发广泛^[2-8], 品质与安全的保障需要快捷高效的检测方法来满足。柑橘中农药残留主要分布在果皮, 其残留量约占全果的80%以上, 果肉中残留值很低。目前柑橘类的农药多残留测定方法主要以新鲜柑橘全果或果肉部分为测定对象, 大部分采用经典 QuEChERS 法^[9-14], 该方法更适用于水果柑橘类农残检验。陈皮富含色素及小分子挥发油, 纤维及淀粉含量、含水量低 (小于10%), 遇水溶胀性强, 吸附作用大, 因此在样品前处理方法选择上有别于水果柑橘。考虑到方法的通用及简便、快速, 主要采用乙腈直接提取浓缩法同时参考 QuEChERS 原方法、美国 AOAC2007.01 法^[14] 等对净化方法进行了筛选。本实验选择适用于液相质谱联用仪的41种农药, 根据陈皮基质的性质特点建立具有针对性的前处理方法以满足农药多残留检测要求。

1 材料

1.1 仪器 3200 QTRAP 质谱联用仪 (美国 ABSciex 公司, 分析软件 Analyst 1.6.3); 1200 高效液相色谱 (美国 Agilent 公司); AG245、XP-26 电子分析天平 (瑞士 Mettler-Toledo 公司); HS260 控制型往复振荡摇床 (德国 IKA 公司); Maxi Mix II 涡旋混合器 (美国 Thermolyne 公司); Milli-Q 超纯水制备系统 (美国 Millipore 公司)。

1.2 试剂与药物 41种农药化合物对照品 (纯度 $\geq 98\%$, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。乙腈、丙酮 (色谱纯, 德国 Merck 公司); 内标磷酸三苯酯 (纯度 $\geq 98\%$)、醋酸、乙酸氨 (色谱纯)、氯化钠、无水硫酸镁 (农残级)、吸附剂

N-丙基乙二胺和十八烷基键合硅胶, 均购自上海安谱科技有限公司。57批陈皮购自药材市场, 经广州市药品检验所顾利红主任中药师鉴定为正品, 均符合2015年版《中国药典》一部规定, 粉碎, 过3号筛备用。

2 方法与结果

2.1 LC-MS/MS 条件 菲罗门 Kinetex C₁₈ 色谱柱 (100 mm \times 2.1 mm, 2.6 μm) 及预保护柱 (4 mm \times 2.0 mm, 2.6 μm); 流动相 95% 乙腈 (含 5 mmol/L 甲酸铵和 0.1% 甲酸, A) - 水 (含 5 mmol/L 甲酸铵和 0.1% 甲酸, B), 梯度洗脱 (0~1 min, 30% A; 1~12 min, 30%~100% A; 12~14 min, 100% A; 14~15 min, 100%~30% A; 15~20 min, 30% A); 体积流量 0.3 mL/min; 柱温 40 $^{\circ}\text{C}$; 样品盘温度 20 $^{\circ}\text{C}$ 。

电喷雾 (ESI) 离子源, 正离子模式; 依赖保留时间的多反应监测模式 (Scheduled MRM); 检测窗 60 s; 气帘气 (CUR) 30 psi (1 psi = 6.895 kPa); 碰撞气 (CAD) 8 psi; 喷雾电压 (IS) 5 500 V; 离子化温度 (TEM) 600 $^{\circ}\text{C}$; 雾化气 (GS₁) 50 psi; 辅助气 (GS₂) 50 psi。其他参数见表1。

2.2 供试品溶液制备 取样品粉末约 3 g, 精密称定, 置 50 mL 聚苯乙烯聚塞离心管中, 加入 0.3 g 氯化钠, 立即摇散, 加入 20 mL 乙腈, 振荡提取 30 min, 离心 5 min (4 000 r/min), 取上清液, 同法提取 2 次, 合并提取液, 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中浓缩至 3~5 mL, 转入 10 mL 量瓶, 用少量乙腈多次洗涤瓶壁, 洗涤液一并转入量瓶, 乙腈定容至刻度, 混匀。量取上述提取液 8 mL, 转移至装有 1.2 g 无水硫酸镁、300 mg 十八烷基键合硅胶、100 mg *N*-丙基乙二胺吸附剂的 10 mL 塑料离心管中, 涡旋混匀 5 min, 离心 5 min (4 000 r/min), 即得。

收稿日期: 2020-02-24

基金项目: 药品医疗器械审评审批制度改革项目 (ZG2016-2-10); 国家药典委员会药品标准研究课题 (2020Z05)

作者简介: 李纯 (1984—), 女, 副主任中药师, 从事中药外源性污染物残留研究。E-mail: lichun8464@sina.com

* 通信作者: 顾利红 (1967—), 女, 主任中药师, 从事中药质量标准研究。Tel: (020) 26283696, E-mail: Gulh@gzfdca.gov.cn

表 1 41种农药残留及内标的离子对参数及碰撞电压

序号	化合物	t_R/min	定量离子对 m/z	定性离子对 m/z	碰撞电压/V
1	甲胺磷	0.8	142.1>94.1	142.1>125.1	17,16
2	多菌灵	1.1	192.2>160.1	192.2>132.2	24,43
3	单甲脒	1.2	162.8>107.1	162.8>117.1	34,33
4	3-羟基克百威	1.5	238.1>163.2	238.1>220.2	21,13
5	硫环磷	2.2	256.0>140.1	256.0>168.1	30,24
6	抗蚜威	2.4	239.0>72.2	239.0>182.3	38,23
7	苯线磷亚砷	3.4	320.0>233.2	320.0>171.3	31,31
8	磷胺	3.4	301.2>127.1	301.2>174.1	25,25
9	克百威	5.4	222.0>165.2	222.0>123.2	14,27
10	甲磺隆	5.7	381.9>167.3	381.9>199.2	22,29
11	苯线磷砷	5.7	335.9>266.2	335.9>188.3	27,37
12	氯磺隆	6.4	358.0>141.3	358.0>167.3	28,28
13	胺苯磺隆	7.0	411.1>196.3	411.1>168.3	23,41
14	苯磺隆	8.1	396.0>155.3	396.0>181.3	22,29
15	多效唑	8.5	294.1>70.2	294.1>125.2	39,54
16	杀扑磷	8.7	303.0>145.2	303.0>85.2	11,29
17	苯线磷	9.2	304.0>217.3	304.0>234.3	31,28
18	腈菌唑	9.2	289.0>125.2	289.0>70.2	44,36
19	氟硅唑	9.8	316.1>165.3	316.1>247.4	35,26
20	己唑醇	9.9	314.1>70.2	314.1>159.2	48,43
21	咪鲜胺	10.1	375.9>308.2	375.9>70.2	16,39
22	苯硫威	10.5	254.1>72.2	254.1>160.3	29,15
23	氯唑磷	10.5	314.0>120.2	314.0>162.3	41,25
24	苯醚甲环唑	10.7	406.2>251.2	406.2>337.2	35,28
25	氟螨嗪	10.8	305.0>138.2	305.0>120.2	22,52
26	硫线磷	11.0	271.1>159.2	271.1>131.1	21,29
27	二嗪磷	11.1	305.1>169.3	305.1>153.3	27,27
28	吡唑醚菌酯	11.2	388.0>194.3	388.0>296.2	16,21
29	治螟磷	11.4	323.0>97.1	323.0>171.2	51,22
30	辛硫磷	11.6	299.1>77.2	299.1>129.2	51,17
31	亚胺唑	11.9	413.0>125.3	413.0>344.1	40,28
32	肟菌酯	12.1	409.1>186.3	409.1>206.3	25,23
33	Z-唑螨酯	12.3	422.1>138.3	422.1>366.3	39,27
34	噻嗪酮	12.5	306.1>201.3	306.1>116.2	21,23
35	氟虫脒	12.7	488.7>141.2	488.7>158.3	68,30
36	E-唑螨酯	13.1	422.1>135.3	422.1>214.3	41,38
37	乙螨唑	13.2	360.2>141.2	360.2>304.3	43,28
38	炔螨特	13.2	368.1>231.3	368.1>175.3	16,16
39	除虫脒	13.7	311.0>147.3	311.0>105.3	27,43
40	哒螨灵	13.7	365.0>147.4	365.0>309.2	36,23
41	丁硫克百威	14.8	381.1>118.2	381.1>160.3	26,21
42	磷酸三苯酯(内标)	11.0	327.1>215.2	353.0>152.4	35,57

2.3 内标溶液 精密称取磷酸三苯酯适量,乙腈制成0.2 mg/mL溶液,临用前用水稀释至0.20 μg/mL,即得。

2.4 空白基质制备 取不含农药的空白陈皮样品,按“2.2”项下方法制备,即得。

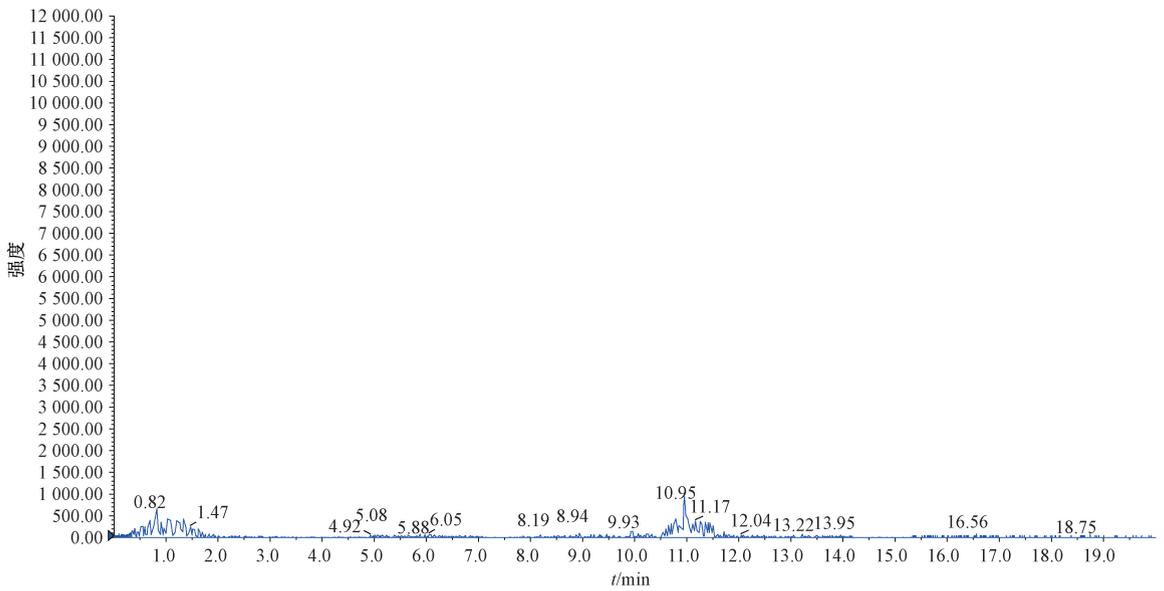
2.5 基质混合标准工作溶液 单一对照品用丙酮制成100 μg/mL单标贮备液,精密量取1 mL,乙腈定容至50 mL,制成2 μg/mL溶液,临用前用乙腈制成不同质量浓度。取空白陈皮基质,配制不同质量浓度(1、2、5、10、25、50、100 ng/mL)的溶液,即得。

2.6 测定方法 精密取系列质量浓度的基质混合标准工作

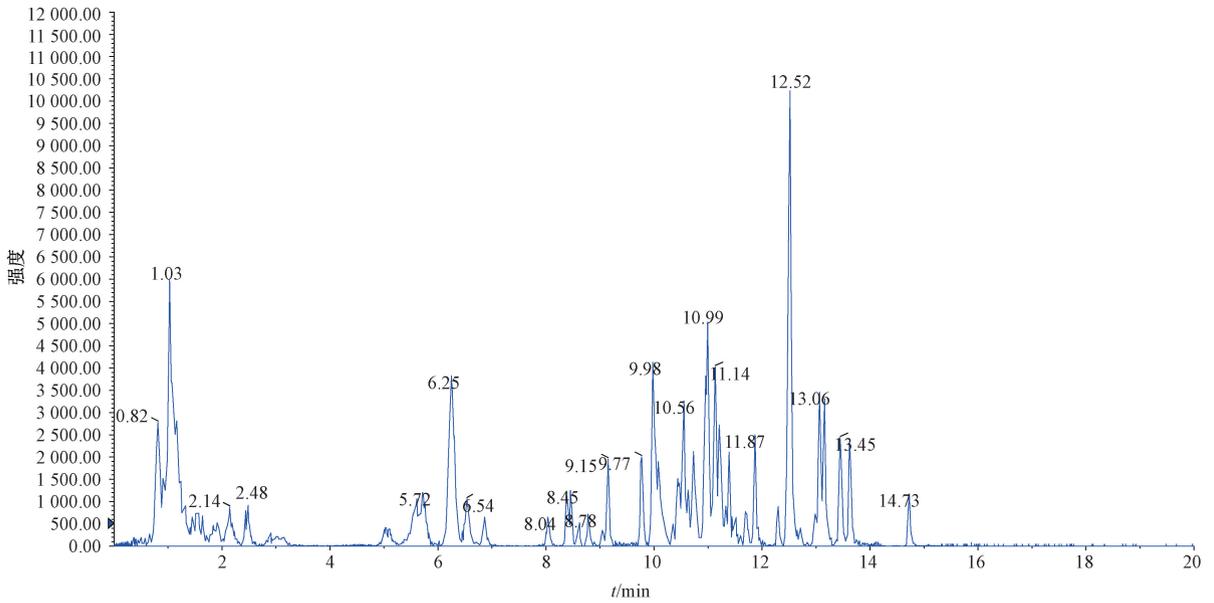
溶液、供试品溶液各1 mL,精密加入0.3 mL内标溶液,混匀,过0.22 μm微孔滤膜,精密吸取2.0 μL,注入液质联用仪,内标标准曲线法计算供试品中41种农药残留量。

2.7 方法学考察

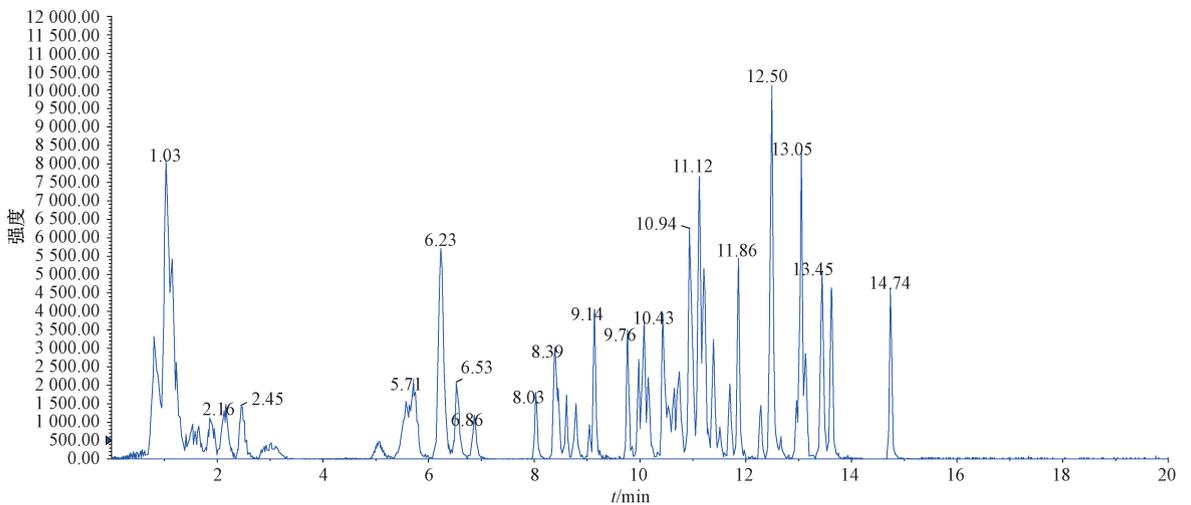
2.7.1 专属性考察 采用混合标准溶液加陈皮空白供试品基质配成的混合标样(50 ng/mL),对各色谱峰进行定位、确认,发现提取试剂、材料对供试品中各色谱峰无干扰,方法专属性良好,见图1。



A.空白样品基质



B.混合标准溶液加内标



C.空白样品基质加混合标准溶液加内标

图1 各样品 TIC-MRM 色谱图

2.7.2 基质效应考察 考察41个农药残留的基质效应,质量浓度为10 ng/mL,发现34个符合要求(80%~120%),其中甲胺磷、咪鲜胺等4个低于50%;多菌灵、单甲脒受基质轻度抑制,为50%~80%,这可能与陈皮中含挥发性小分子物质较多,更容易竞争性占据离子化位点有关。为尽可能地消除基质效应的影响,减少测定结果的误差,采用基质匹配内标校准曲线对样品中的农药残留进行定量。

2.7.3 线性关系考察 以对照品与内标物峰面积比值为纵坐标(Y),对照品与内标物质量浓度比值为横坐标(X)进行回归,权重系数1/x。结果表明,r在0.994 0~0.999 6之间,各农药残留在各自范围内线性关系良好。再逐步稀释对照品基质溶液至各待测指标信噪比为3~5,测得方法

定量限(LOQ)在0.7~26.7 μg/kg之间。

2.7.4 加样回收率试验 设定加标质量浓度3个水平分别为20、50、100 μg/kg,各平行处理6份,代入随行标准曲线计算。结果,41个农药残留的平均加样回收率68.9%~110.0%,RSD 0.1%~14.1%。取基质配制标准工作溶液(质量浓度为25 ng/mL)1份,重复进样6次,测得各待测物与内标的峰面积比值RSD 1.9%~10.9%。

3 结果与分析

购自药材市场的57批样品一共检出13类农药,检出的率较高的基本为杀菌保鲜剂、杀虫剂、杀螨剂,共10种,均超过40%,可见在陈皮种植过程中农药种类使用广泛。具体见表2,方法学考察结果见表3。

表2 阳性样品测定结果

编号	农药残留	用途	样品批次/批(检出率/%)	残留量范围/(mg·kg ⁻¹)
1	杀扑磷*	杀虫剂	33(57.9)	0.01~3.2
2	炔螨特	杀螨剂	33(57.9)	0.007~2.0
3	乙螨唑	杀螨剂	30(52.6)	0.001~0.27
4	唑螨酯	杀螨剂	28(49.1)	0.003~0.15
5	咪鲜胺	保鲜剂	28(49.1)	0.07~30.8
6	苯醚甲环唑	杀菌剂	27(47.4)	0.005~0.27
7	克百威*	杀虫剂	27(47.4)	0.003~0.13
8	多菌灵	杀菌剂	26(45.6)	0.04~5.2
9	除虫脲	杀虫剂	25(43.9)	0.005~0.08
10	哒螨灵	杀螨剂	25(43.9)	0.007~0.05
11	甲胺磷*	杀虫剂	22(38.6)	0.001~0.02
12	硫线磷*	杀虫剂	5(8.8)	0.005~0.006
13	治螟磷*	杀虫剂	3(5.3)	0.004~0.005

备注:*为禁用农药。

共检出4种属于国家农业农村部明令禁止的农药,分别为克百威(克百威与3-羟基克百威总和)、甲胺磷、硫线磷、治螟磷,均为广谱杀虫剂。国家药典委员会于2019年8月27日发布2015年《中国药典》四部“0212药材和饮片检定通则”修订草案公示稿中,33类禁用农药规定不得检出(低于定量限)^[15],根据此限度,共10批样品检出克百威超限(超限率18.0%),其余3种不超限。杀扑磷为柑橘类果树中禁止使用的农药,残留量0.01~3.2 mg/kg,数量相差320倍,提示部分农户存在违规使用禁用农药的现象。

咪鲜胺是柑橘在储存运输中使用的抑菌保鲜剂,57批样品中检出28批,检出率49.1%,参考“GB 2763—2016食品安全国家标准-食品中农药最大残留限量”^[6]中柑橘残留限度5 mg/kg,有9批超限,超限率15.7%,均为当年产的新皮,课题组调研结果证明,部分药用陈皮来源于柑橘取完果肉后废弃果皮进一步加工制成,是其副产品之一。药用陈皮无需保鲜,而柑橘采收时间比其滞后,导致果皮营养物质流失。因此,可考虑制定咪鲜胺限量以控制柑橘弃皮被当做药用陈皮的情况。

4 讨论

本实验尝试用经典QuEChERS方法的醋酸水及直接乙腈2种提取方式。陈皮粉末加入水浸泡,溶胀情况十分严

重,溶出色素及杂质较多,对部分待测指标色谱峰造成干扰。由于待测目标成分的结构差异大、极性范围广,考虑到方法的便捷性及通用性,本品采用乙腈作为提取溶剂,样品经乙腈2次振荡提取,合并提取液后低温旋蒸浓缩,部分待测指标对温度敏感,因此旋蒸温度不高于40℃。

QuEChERS方法的通用性在于,根据基质特性以及不同的待测指标,灵活挑选搭配不同比例的吸附剂达到净化目的^[16-18]。课题组在净化材料的选择与配比方面做了部分探索。净化填料含1.2 g无水硫酸镁,N-丙基乙二胺和十八烷基键合硅胶总量共400 mg。结果显示,0.4 g N-丙基乙二胺对磺隆类农药吸附作用大,回收率偏低(甲磺隆19.8%、氨苯磺隆8.4%、苯磺隆50%、氯磺隆21.2%),因为磺隆类农药含酰氨键,与N-丙基乙二胺的氨基形成氢键作用造成吸附;0.4 g十八烷基键合硅胶对除去挥发油效果好,但是丁硫克百威几乎全部被十八烷基键合硅胶吸附,回收率仅为0.29%,因为丁硫克百威含硫原子,脂溶性大,难以洗脱。当0.1 g N-丙基乙二胺和0.3 g十八烷基键合硅胶时,90%以上待测农药回收率在70%~116%之间,达到痕量分析的要求。

本研究建立了经改良型QuEChERS净化的高效液相色谱-串联质谱同时测定陈皮药材中41种农药残留的检测方法。该方法简单高效、重复性好、准确度高,为可用于陈

表3 各农药残留方法学考察结果

序号	农药残留	线性范围/(ng·mL ⁻¹)	回归方程	r	检出限/(μg·kg ⁻¹)	平均回收率/%	RSD/%
1	甲胺磷	1.251~125.1	Y=0.042 6X+0.002 79	0.998 4	4.2	89.7	8.3
2	多菌灵	0.800~80.0	Y=0.43X+1.03	0.994 0	2.7	95.0	6.3
3	单甲脒	5.865~146.6	Y=0.066 2X-0.015 3	0.997 9	19.6	87.6	10.1
4	3-羟基克百威	1.400~140.0	Y=0.041 1X-0.012 7	0.997 0	4.7	88.3	3.9
5	硫环磷	1.408~140.8	Y=0.159X-0.091 8	0.998 5	4.7	84.6	6.9
6	抗蚜威	0.260~26.0	Y=0.763X-0.127	0.998 7	0.9	83.8	6.9
7	苯线磷亚砷	5.784~578.4	Y=0.012 5X-0.020 7	0.998 6	19.3	83.3	2.9
8	磷胺	3.944~394.4	Y=0.017 4X-0.023 3	0.999 1	13.1	87.0	2.6
9	克百威	0.408~101.9	Y=0.132X+0.042 3	0.998 8	1.4	95.6	3.3
10	甲磺隆	2.836~141.8	Y=0.065 1X+0.012 8	0.996 6	9.5	80.4	4.9
11	苯线磷砷	0.599~149.8	Y=0.124X-0.047 5	0.999 1	2.0	94.1	8.8
12	氯磺隆	3.277~819.3	Y=0.058 5X-0.083 3	0.997 8	10.9	74.6	1.3
13	胺苯磺隆	1.270~127.0	Y=0.084 7X-0.041 7	0.999 2	4.2	68.9	4.6
14	苯磺隆	0.400~100.0	Y=0.052 2X+0.012 4	0.999 6	1.3	104.0	1.8
15	多效唑	1.399~139.9	Y=0.098X-0.077 1	0.999 2	4.7	82.2	2.3
16	杀扑磷	1.333~133.3	Y=0.039 2X-0.012 4	0.999 1	4.4	87.1	13.0
17	苯线磷	0.203~50.7	Y=0.411X-0.046 5	0.998 0	0.7	91.9	9.0
18	腈菌唑	1.503~150.3	Y=0.012 7X-0.003 19	0.997 7	5.0	102.0	0.8
19	氟硅唑	1.410~141.0	Y=0.103X-0.045 1	0.998 3	4.7	89.0	0.7
20	己唑醇	1.378~137.8	Y=0.054 1X-0.022 5	0.998 6	4.6	87.1	0.5
21	咪鲜胺	0.599~149.7	Y=0.024 5X+0.686	0.999 4	2.0	110.0	14.1
22	苯硫威	1.399~139.9	Y=0.154X-0.102	0.999 0	4.7	86.1	2.0
23	氯唑磷	0.601~60.2	Y=0.33X-0.102	0.998 8	2.0	77.9	8.5
24	苯醚甲环唑	0.599~149.8	Y=0.126X+0.080 2	0.998 5	2.0	96.1	2.7
25	氟螨嗪	8.000~400.0	Y=0.005 64X-0.014 1	0.998 0	26.7	86.5	2.9
26	硫线磷	1.398~139.8	Y=0.194X-0.13	0.998 9	4.7	83.4	0.1
27	二嗪磷	1.980~198.0	Y=0.221X-0.211	0.998 4	6.6	87.0	7.9
28	吡啶醚菌酯	0.991~99.1	Y=0.182X-0.095 3	0.997 9	3.3	89.9	0.6
29	治螟磷	1.019~101.9	Y=0.13X-0.041 7	0.997 9	3.4	92.4	4.0
30	辛硫磷	2.097~104.9	Y=0.022 4X-0.005 89	0.998 6	7.0	87.4	8.0
31	亚胺唑	2.652~132.6	Y=0.026 7X-0.020 9	0.997 6	8.8	89.3	5.3
32	肟菌酯	0.602~60.2	Y=0.441X-0.124	0.998 2	2.0	77.7	6.0
33	Z-唑螨酯	1.260~126.0	Y=0.023 3X-0.014 2	0.999 3	4.2	86.8	13.0
34	噻嗪酮	1.000~100.0	Y=0.329X+0.179	0.998 8	3.3	94.0	7.1
35	氟虫脲	2.808~140.4	Y=0.012 2X-0.013 9	0.996 3	9.4	90.5	10.4
36	E-唑螨酯	1.801~180.1	Y=0.049 9X-0.043 7	0.999 3	6.0	97.0	10.9
37	乙螨唑	0.399~39.9	Y=1.41X-0.183	0.998 8	1.3	84.4	10.4
38	炔螨特	0.562~140.4	Y=0.053 6X+0.333	0.995 1	1.9	107.0	10.6
39	除虫脲	1.508~150.8	Y=0.094 4X-0.018 3	0.999 2	5.0	88.7	1.1
40	哒螨灵	1.502~150.2	Y=0.065 4X-0.002 66	0.998 2	5.0	86.9	5.3
41	丁硫克百威	0.536~53.6	Y=0.352X-0.079 9	0.999 1	1.8	79.4	5.5

皮药材的日常监控、残留限度制定及风险评估等。

23-27.

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2015年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015.

[2] 曾威, 罗艳, 黄可儿, 等. 广陈皮抗高血脂血症的血清代谢组学研究[J]. 中药新药与临床药理, 2020, 31(1): 72-79.

[3] 梅全喜, 曾聪彦, 田素英, 等. 陈皮、广陈皮、新会陈皮炮制历史沿革及现代研究进展[J]. 中药材, 2019, 42(12): 2992-2996.

[4] 杨丹, 杨放晴, 燕娜娜, 等. 黑曲霉发酵对陈皮黄酮类成分及抗氧化活性的影响[J]. 食品科技, 2019, 44(12): 23-27.

[5] 刘玉芳, 温志佳, 邹婉霞, 等. 南药广陈皮道地性研究进展[J]. 中药材, 2019, 42(8): 1952-1956.

[6] 韦金红, 韦金双, 吴炜邦, 等. 川陈皮素抗肿瘤机制研究进展[J]. 中国医院药学杂志, 2019, 39(11): 1211-1216.

[7] 李柯柯, 任顺成. 陈皮中黄酮类化合物的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(17): 221-224.

[8] 许玲玲, 杨晓东, 李群力, 等. 果胶酶法提取陈皮中橙皮苷的工艺研究[J]. 中国现代中药, 2015, 17(11): 1196-1200; 1229.

[9] 孟志娟, 黄云霞, 赵丽敏, 等. 气相色谱-串联质谱法测定水果中50种农药残留[J]. 色谱, 2018, 36(9): 917-924.

[10] 曹小丽, 刘素华, 刘仲, 等. 气相色谱-串联质谱结合

- QuEChERS方法检测蔬菜、水果中62种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(8): 1119-1124.
- [11] 刘佳, 蔡滔, 庞宏宇, 等. QuEChERS-超高效液相色谱三重四级杆线性离子阱串联质谱法测定果蔬中64种农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(12): 3936-3945.
- [12] 张爱芝, 王全林, 曹丽丽, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中250种农药残留[J]. 色谱, 2016, 34(2): 158-164.
- [13] 陈波, 吴卫东, 卞学海, 等. QuEChERS-分散液液微萃取-气相色谱串联质谱技术检测果蔬中31种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2019, 29(17): 2060-2067.
- [14] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce[J]. *J AOAC Int*, 2003, 86(2): 412-431.
- [15] 国家药典委员会. "0212 药材和饮片检定通则, 2341 农药残留量测定法" 修订草案公示稿[S].
- [16] 中华人民共和国农业部, GB2763-2016 食品安全国家标准-食品中农药最大残留限量[S].
- [17] 吕盼, 张飞, 侯俊杰, 等. GC-MS/MS 检测陈皮药材中179种农药残留[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(16): 34-42.
- [18] 李安平, 贺军权, 杨平荣, 等. GC-MS/MS 法测定当归中禁用农药残留量[J]. 药物分析杂志, 2019, 39(8): 1463-1482.

渝产川党参药材质量差异性分析

杨丹, 邹艳, 刘艳, 徐广, 朱晓富, 邓才富*
(重庆市药物种植研究所, 重庆市道地药材规范化生产工程技术研究中心, 重庆 408400)

摘要: 目的 分析渝产川党参药材质量差异性。方法 测定各产区药材总多糖、党参炔苷含量, 总多糖进行聚类分析, 药材进行指纹图谱分析。结果 重庆云阳上坎乡、重庆奉节太和乡、重庆巫山红椿乡、重庆南川区归为一类, 重庆奉节吐祥镇归为一类, 重庆云阳桑坪镇归为一类。同一产区不同土壤栽培并未归为一类, 药材整体质量存在一定的差异, 栽培的环境和土壤对主产区药材质量有一定的影响。结论 在各主产区栽培种植川党参时, 要找到适宜土壤进行栽培, 以期提高药材的整体质量。

关键词: 党参; 党参炔苷; 总多糖; 重庆; 化学模式分析

中图分类号: R284.1

文献标志码: B

文章编号: 1001-1528(2021)06-1668-05

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2021.06.054

党参为桔梗科植物党参 *Codonopsis pilosula* (Franch.) Nannf.、素花党参 *Codonopsis pilosula* Nannf. var. *modesta* (Nannf.) L. T. Shen 或川党参 *Codonopsis tangshen* Oliv. 的干燥根, 具有补中益气、生津养血、扶正祛邪的功效^[1], 主要有效成分包括多糖类、挥发油类、炔苷类^[2-4]等, 主要活性包括抗氧化、增强免疫力、抗肿瘤^[5]等。川党参主要集中在湖北西部、重庆东部及四川东部, 不同主产区其质量状况良好, 作为我国出口药材和中成药生产中最常用的药材之一, 其质量控制一直备受关注。重庆市巫山县、巫溪县、奉节县及贵州省道真县4个产地川党参的质量差异不大, 而湖北恩施与其他4个产地的质量差异较大^[6], 不同主产区栽培土壤差异性造成药材质量差异性最主要的原

因之一, 土壤酸碱性、微生物环境会直接影响药材生长过程中生理指标变化^[7], 间接影响其有效成分含量及种类^[8]等。同时, 党参产地加工方式等也是造成其质量差异的原因^[9]。目前, 重庆党参的种植现状、质量参差不齐、现行商品等级划分不合理等存在一系列问题, 为了探索不同主产区、栽培土壤对药材质量的影响, 本实验应用 HPLC-DAD 对川党参中党参炔苷的含量进行分析, 建立 HPLC 指纹图谱, 根据化学模式评价结果, 确定各主产区土壤因素及不同主产区之间药材质量差异性, 以期提出科学、规范、合理的种植建议, 为行业商品等级标准的规范化提供参考, 为现代精准扶贫项目和重庆市中药材种植产业化提供依据。

收稿日期: 2020-01-10

基金项目: 重庆市基本科研业务费项目 (cstc2017jxjl-jbky120018); 重庆市绩效激励基本科研业务费项目 (cstc2019jxjl-jbky10001); 重庆市基科费项目 (cstc2018jxjl-jbky0018)

作者简介: 杨丹 (1991—), 女, 硕士, 实习研究员, 从事中药化学与药效作用基础研究。Tel: 15095836763, E-mail: 1334542035@qq.com

* **通信作者:** 邓才富 (1971—), 男 (土家族), 研究员, 从事生态环境与药材质量研究