

中图分类号: R917; R927 文献标志码: A 文章编号: 1006-4931(2023)22-0103-05  
doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2023.22.024



# 高效液相色谱串联质谱法快速检测淫羊藿药材中 47种农药残留

章会琼, 杨琴, 蒲雪, 刘明容

(四川省乐山市中医医院, 四川 乐山 614000)

**摘要:**目的 建立快速检测淫羊藿药材中47种农药残留的高效液相色谱串联质谱(HPLC-MS/MS)法。方法 色谱条件, 色谱柱为Kromasil 100-5 C<sub>18</sub>柱(150 mm × 3.9 mm, 5 μm), 流动相为乙腈-0.1%甲酸水溶液(梯度洗脱), 流速为0.4 mL/min, 柱温为40℃, 进样量为10 μL; 质谱条件, 扫描模式为多反应监测(MRM)模式, 电喷雾离子源正离子模式(ESI<sup>+</sup>), 雾化气温度为450℃, 气帘气压力为30 psi, 碰撞气压力为5 psi, 离子源电压为4 500 V, 辅助气1, 2压力均为30 psi。结果 47种农药对照品质量浓度均在2~20 ng/mL范围内与峰面积线性关系良好( $r > 0.997$ ); 检测限为0.04~6.50 μg/kg; 精密度、稳定性试验结果的RSD均小于4.0%; 47种农药的加样回收率分别为72.23%~96.33%, RSD为1.40%~4.90% ( $n = 9$ ); 基质效应考察结果表明, 40种农药存在负基质效应, 且38种农药的基质效应不可忽略。25批药材样品中有10批检出农药(共4种)残留。结论 该方法具有分析速度快、灵敏度高、准确度高、高通量等特点, 适用于淫羊藿药材中47种农药残留的快速检测。

**关键词:**淫羊藿; 农药残留; 含量测定; 高效液相色谱串联质谱法

## Rapid Detection of 47 Pesticide Residues in Epimedii Folium by HPLC-MS/MS

ZHANG Huiqiong, YANG Qin, PU Xue, LIU Mingrong

(The Hospital of Traditional Chinese Medicine of Leshan, Leshan, Sichuan, China 614000)

**Abstract: Objective** To establish a high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) method for the rapid detection of 47 pesticide residues in Epimedii Folium. **Methods** For chromatographic conditions, the chromatographic column was Kromasil 100-5 C<sub>18</sub> column (150 mm × 3.9 mm, 5 μm), the mobile phase was acetonitrile-0.1% formic acid aqueous solution (gradient elution), the flow rate was 0.4 mL/min, the column temperature was 40℃, and the injection volume was 10 μL. For mass spectrum conditions, the scanning mode was multiple reaction monitoring (MRM) mode, the electro-spray ionization with positive ion (ESI<sup>+</sup>) was adopted, the atomizing gas temperature was 450℃, the curtain gas pressure was 30 psi, the collision gas pressure was 5 psi, the ion source voltage was 4 500 V, and the auxiliary gas 1 and 2 pressures were both 30 psi. **Results** The linear range of 47 pesticide reference was 2-20 ng/mL ( $r > 0.997$ ). The limit of detection was in the range of 0.04 to 6.50 μg/kg. The RSDs of precision and stability tests were both lower than 4.0%. The recovery rates of 47 pesticides were in the range of 72.23% to 96.33% with RSDs of 1.40% to 4.90% ( $n = 6$ ). The investigation of matrix effects showed that 40 pesticides had negative matrix effects, and those of 38 pesticides could not be ignored. Four pesticide residues were detected in 10 out of 25 batches of medicinal samples. **Conclusion** This method is fast, sensitive, accurate and high-throughput, which is suitable for the rapid detection of 47 pesticide residues in Epimedii Folium.

**Key words:** Epimedii Folium; pesticide residue; content determination; HPLC-MS/MS

第一作者: 章会琼, 女, 大学本科, 主管中药师, 研究方向为中药学, (电子信箱)307105228@qq.com。

31(15):71-75.

[9] 黎强, 张晓娟, 罗玲. 高效液相色谱法同时测定盆炎净片中原儿茶酸、咖啡酸和芍药苷含量[J]. 中国药业, 2012, 21(11): 26-27.

[10] 喻欢欢, 钟猛, 丁锐, 等. 一测多评法测定玄参中7种有效成分的含量[J]. 中国中药杂志, 2017, 42(14): 2719-2724.

[11] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 12, 108, 121, 145.

[12] 邓莹, 刘杰, 魏学军, 等. 黔产玄参的“发汗”方法研究[J]. 中国民族民间医药, 2022, 31(13): 31-35.

[13] 罗敏, 谭秋生, 罗舜, 等. 干燥温度和“发汗”时间对玄参指标成分的影响[J]. 时珍国医国药, 2021, 32(12): 2923-2925.

[14] 任丹, 齐方圆, 黄紫妍, 等. 15个产地玄参中哈巴昔与哈巴俄昔含量测定[J]. 药学实践杂志, 2021, 39(4): 313-316.

[15] 袁培培, 赵真真, 周文杰, 等. 不同产地玄参饮片高效液相色谱指纹图谱及6种化学成分含量测定[J]. 中南药学, 2019, 17(5): 641-646.

(收稿日期: 2022-12-05; 修回日期: 2023-05-16)

淫羊藿为小檗科植物淫羊藿、箭叶淫羊藿、柔毛淫羊藿或朝鲜淫羊藿的干燥叶,主产于贵州、湖北、四川、辽宁、陕西、湖南(湘西)等地<sup>[1-2]</sup>。其药用成分主要为黄酮类成分<sup>[3]</sup>,且该药具有抗氧化、抗肿瘤、抗炎等功效<sup>[4-6]</sup>。目前对淫羊藿的主要研究方向为成分<sup>[7]</sup>、药理学<sup>[8]</sup>等方面,农药残留方面鲜有报道。随着环境变化及滥用农药现象的增加,中药材中农药残留的检测越来越受到重视<sup>[9]</sup>。李刚等<sup>[10]</sup>建立了检测丹参中33种农药残留的液相/气相色谱串联质谱法,与2020年版《中国药典(一部)》<sup>[11]</sup>中的检测方法相比,提高了处理效率、灵敏度及准确性;倪兴婷等<sup>[12]</sup>研究了人参中9种有机氯农药残留,所建立的方法具有快速、准确、高效等特点;顾梦影等<sup>[13]</sup>研究了铁皮石斛中精甲霜灵和啉菌酯的残留。目前,中药材中农药残留的检测方法主要有气相色谱法<sup>[14]</sup>、气相色谱-质谱联用法<sup>[15]</sup>、液相色谱-质谱联用法<sup>[16]</sup>、毛细管电泳法<sup>[17]</sup>、拉曼光谱法<sup>[18]</sup>等,其中2种联用法因具有高通量及定性能力强、灵敏度高的特点逐渐成为检测农药残留的普遍选择。2020年版《中国药典(一部)》对普通药材中农药残留的检测给出了3种指导性检测方法、5种前处理方法,需结合不同的药材及不同的农药残留合理选择。基于此,本研究中建立了快速检测淫羊藿药材中47种农药残留的高效液相色谱串联质谱(HPLC-MS/MS)法,以期为其生产与质量控制提供参考。现报道如下。

## 1 仪器与试剂

### 1.1 仪器

ME104E型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);DGU20A-API4500型液质联用仪(美国AB SCIEX公司);NP-30S型涡旋混合仪(常州宇瑞仪器制造有限公司);HT190R型高速台式冷冻离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);H15S型台式微量高速离心机(四川蜀科仪器有限公司);KQ3200E型超声波清洗机(昆山市超声仪器有限公司);HSC-12A型氮吹仪(北京佳航博创科技有限公司)。

### 1.2 试剂

对照品信息见表1(共47批,规格均为100 μg/mL; \*购自坛墨质检科技股份有限公司,其余均购自农业部环境保护科研监测所);N-丙基乙二胺(PSA,批号为0G010010),十八烷基硅烷键合硅胶(C<sub>18</sub>,批号为K12S22CUMX),石墨化炭黑(GCB,批号为S0257723),均购自上海安谱实验科技股份有限公司;乙腈为色谱纯,甲酸、冰醋酸、无水硫酸镁为优级纯。淫羊藿药材样品信息见表2(共25批,其中批号220501,220610,211201样品分别为巫山淫羊藿、箭叶淫羊藿、毛淫羊藿,其余样品均为淫羊藿)。

表1 对照品信息

Tab. 1 Information of references

对照品	批号	对照品	批号
灭多威*	BW900897-100-A	苯醚甲环唑	SB05-170-2008
三唑基克百威*	BW900684-100-A	氧化乐果	GSB05-2288-2016
吡虫啉*	G21120153	辛硫磷	GSB05-2296-2016
啉虫脲*	A21110181	啉硫磷	GSB05-2330-2016
涕灭威*	G22030054	吡啶醚菌酯	SB05-293-2015
涕灭威亚砷*	A22040195	丰索磷	SB05-242-2011
克百威*	GBW(E)082294	异丙威	GSB05-2302-2016
多菌灵*	G21120106	粉锈宁	GSB05-2339-2016
噻虫嗪*	A22040008	利谷隆	SB05-306-2016
噻虫胺*	A21060285	灭线磷	GSB05-1877-2016
涕灭威砷*	A21110248	甲拌磷砷	SB05-294-2015
氯吡脞	SB05-315-2016	乐果	GSB05-2286-2016
霜霉威	GSB05-2644-2010	马拉硫磷	GSB05-2293-2016
氟虫脞	GSB05-2647-2010	水胺硫磷	GSB05-2332-2016
甲基嘧啶磷	GSB05-1872-2016	杀扑磷	GSB05-2295-2016
敌敌畏	GSB05-2298-2016	戊唑醇	GSB05-2643-2010
甲拌磷	GSB05-2294-2016	啉螨灵	GSB05-2658-2010
甲拌磷亚砷	SB05-295-2015	久效磷	GSB05-2290-2016
氯唑磷	SB05-116-2008	三氯杀螨醇	GSB05-2311-2016
毒死蜱	GSB05-1869-2016	甲胺磷	GSB05-2289-2016
腐霉利	GSB05-2338-2016	烯酰吗啉	SB05-140-2008
三唑磷	GSB05-2650-2010	腈菌唑	SB05-164-2008
氟环唑	SB05-336-2016	乙螨唑	SB05-425-2019
腈苯唑	SB05-150-2008		

表2 样品信息

Tab. 2 Information of samples

批号	产地	来源	批号	产地	来源
211101	甘肃	四川金林药业有限公司	211201	陕西	四川天弘药业有限公司
220501	四川	成都市祺隆中药饮片有限公司	200401	四川	四川中庸药业有限公司
201101	甘肃	成都仁济宏药业有限公司	201201	湖北	四川博仁药业有限责任公司
210501	甘肃	四川金林药业有限公司	220303	甘肃	四川博仁药业有限责任公司
220610	湖北	成都吉安康药业有限公司	211110	四川	四川千方中药股份有限公司
210504	吉林	四川和顺康药业有限公司	211102	湖南	四川光然中药饮片有限公司
211001	甘肃	四川金林药业有限公司	210809	四川	四川中庸药业有限公司
220801	甘肃	四川金林药业有限公司	220701	甘肃	四川金林药业有限公司
220401	四川	四川天弘药业有限公司	221001	四川	四川金林药业有限公司
220310	陕西	四川天弘药业有限公司	221101	湖北	四川博仁药业有限责任公司
211117	吉林	四川和顺康药业有限公司	220301	湖南	四川金林药业有限公司
210401	湖北	成都仁济宏药业有限公司	190701	陕西	四川天弘药业有限公司
210911	湖北	四川博仁药业有限责任公司			

## 2 方法与结果

### 2.1 试验条件

色谱条件:色谱柱为Kromasil 100-5 C<sub>18</sub>柱(150 mm × 3.9 mm, 5 μm);流动相为乙腈(A)-0.1% 甲酸水溶液

表3 各农药保留时间及质谱参数

Tab. 3 Retention time and mass spectrum parameters of pesticides

化合物	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	去簇电位 (V)	碰撞能量 (eV)	保留时间 (min)	化合物	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	去簇电位 (V)	碰撞能量 (eV)	保留时间 (min)
灭多威*	163.1	106.0/88.0	38	12/14	9.38	苯醚甲环唑	406.3	251.0/337.0	90	33/18	20.83
三羟基克百威*	237.9	163.0/181.0	23	20/15	11.95	氧化乐果	214.4	125.0/109.0	40	28/38	6.36
吡虫啉*	256.1	209.1/175.1	70	20/27	12.08	辛硫磷	299.0	77.1/97.0	30	47/31	21.32
啉虫脒*	223.2	126.0/56.3	58	26/30	12.86	啉硫磷	299.7	147.1/164.0	50	30/30	20.83
涕灭威*	208.2	116.1/89.0	20	10/21	14.67	吡啶醚菌酯	388.2	163.0/133.1	45	31/50	21.01
涕灭威亚砷*	207.2	132.0/69.0	30	7/24	6.88	丰索磷	309.0	140.0/156.0	65	50/46	17.21
克百威*	222.3	165.1/123.1	26	17/30	16.48	异丙威	194.3	95.0/77.1	36	25/50	17.57
多菌灵*	192.1	160.1/132.1	6	25/41	7.38	粉锈宁	294.6	197.0/225.4	55	17/17	19.19
噻虫嗪*	292.4	181.0/211.0	50	25/15	10.32	利谷隆	249.4	160.2/182.3	60	25/25	18.84
噻虫胺*	250.5	132.2/169.5	50	20/15	11.57	灭线磷	243.5	97.0/131.0	47	45/26	19.74
涕灭威砒*	240.1	148.0/166.1	25	17/15	8.51	甲拌磷砒	293.4	97.0/115.0	27	48/33	18.47
氟吡啶	248.4	129.0/93.0	65	26/50	16.53	乐果	230.3	125.0/171.0	25	27/19	12.66
霜霉威	189.1	102.1/74.0	20	22/35	6.69	马拉硫磷	331.6	121.0/99.0	56	25/28	19.20
氟虫脲	489.0	158.0/141.0	75	25/70	22.28	水胺硫磷	231.0	121.2/109.0	83	26/39	21.14
甲基嘧啶磷	306.1	164.1/108.0	30	30/40	21.68	杀扑磷	302.0	164.0/84.0	22	28/27	9.05
敌敌畏	221.2	109.0/127.0	55	20/20	15.66	戊唑醇	308.6	70.0/125.0	75	45/50	19.73
甲拌磷	261.5	131.4/97.0	37	31/45	21.19	哒螨灵	365.3	309.0/147.0	55	14/33	23.96
甲拌磷亚砷	277.4	199.0/153.0	40	8/17	16.84	久效磷	224.0	127.0/98.1	31	21/15	8.69
氟唑磷	316.4	164.0/122.0	55	18/35	20.65	三氯杀螨醇	391.5	149.0/177.3	18	25/38	24.63
毒死蜱	349.9	197.9/97.3	65	31/45	22.92	甲胺磷	142.0	94.0/125.0	42	18/17	4.90
腐霉利	285.0	125.0/143.0	45	28/25	19.92	烯酰吗啉	388.2	301.0/165.0	80	27/41	18.11
三唑磷	314.4	162.2/120.2	60	19/39	20.61	腈菌唑	289.2	70.0/125.0	70	45/48	19.02
氟环唑	330.6	121.2/141.0	65	28/22	19.20	乙螨唑	360.1	141.0/304.2	60	40/22	23.18
腈苯唑	337.2	125.0/70.0	75	45/35	19.56						

(B), 梯度洗脱(0~10 min时10%A → 40%A, 10~20 min时40%A → 100%A, 20~25 min时100%A, 25~27 min时100%A → 10%A, 27~32 min时10%A); 流速为0.4 mL/min; 柱温为40℃; 进样量为10 μL。

质谱条件: 扫描模式为多反应监测(MRM)模式; 电喷雾离子源正离子模式(ESI<sup>+</sup>), 雾化气温度为450℃, 气帘气压力为30 psi, 碰撞气压力为5 psi, 离子源电压为4 500 V, 辅助气1,2压力均为30 psi。各农药保留时间及质谱参数见表3。47种农药的总离子流图见图1。

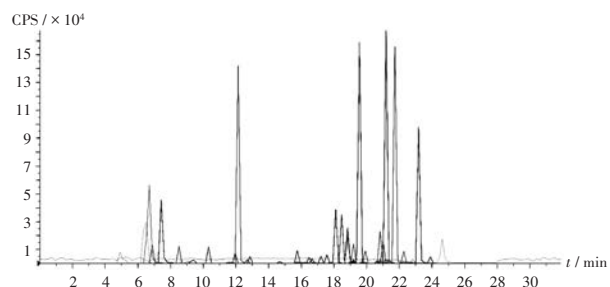


图1 总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatograms

## 2.2 溶液制备

对照品溶液: 精密吸取47种对照品各1 mL, 分别置10 mL容量瓶中, 加乙腈定容, 摇匀, 得质量浓度均为10 μg/mL的单一对照品溶液, 4℃贮藏; 根据单一对照品溶液响应值的高低, 用乙腈依次稀释成不同质量浓度的中间液, 4℃贮藏。

供试品溶液: 取药材样品粉末(过3号筛)2 g, 精密称定, 置50 mL聚苯乙烯离心管中, 加1%乙酸溶液15 mL, 涡旋使之充分浸润; 加入4颗玻璃质子球和乙腈15 mL, 超声(功率150 W、频率40 kHz, 下同)5 min, 剧烈手摇3 min, 加入无水硫酸镁6 g、醋酸钠1.5 g, 密塞, 剧烈手摇3 min后, 冰浴冷却5 min, 期间轻摇2次, 8 000 r/min离心5 min; 取上清液1.5 mL置净化管内(内含无水硫酸镁150 mg、C<sub>18</sub> 50 mg、PSA 50 mg、GCB 7.5 mg), 涡旋使之充分混匀、手摇2 min使之充分净化, 10 000 r/min离心2 min, 取上清液, 过有机相微孔滤膜, 取续滤液, 即得。

## 2.3 方法学考察

线性关系考察: 按2.2项下供试品溶液制备方法制

得空白溶液,依次加入单一对照品溶液,制得质量浓度依次为2,4,6,8,10,20 ng/mL的系列混合工作溶液,按2.1项下试验条件进样测定,以各待测成分的质量浓度( $X$ , ng/mL)为横坐标、峰面积( $Y$ )为纵坐标进行线性回归,得回归方程和线性范围。结果表明,47种农药质量浓度在2~20 ng/mL范围内与峰面积线性关系良好( $r > 0.997$ )。

**检测限考察:**用空白溶液稀释单一对照品溶液,按2.1项下试验条件进样测定,记录峰面积;以信噪比( $S/N$ )为3时对应的待测成分质量分数为检测限,结果检测限介于0.04~6.50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,灵敏度较高。

**精密度试验:**取2.2项下对照品溶液适量,按2.1项下试验条件连续进样测定6次,记录峰面积。结果47种待测成分峰面积的RSD均小于3.0% ( $n = 6$ ),表明仪器精密度良好。

**稳定性试验:**取空白溶液适量,加入单一对照品溶液,依法制得供试品溶液I,分别于室温下放置0,8,16,24,36,48 h时按2.1项下试验条件进样测定,记录峰面积。结果的RSD均小于4.0% ( $n = 6$ ),表明供试品溶液I室温下放置48 h内基本稳定。

**加样回收试验:**取空白溶液适量,加入混合对照品溶液,依法制得质量分数分别为0.05,0.1,0.5 mg/kg的工作液,均按2.1项下试验条件平行测定6次,取平均值,结果3种质量分数下的加样回收率分别为72.23%~89.28%,77.54%~94.82%,82.03%~96.33%,RSD分别为2.47%~4.88%,2.68%~4.79%,1.47%~4.77% ( $n = 6$ )。

**基质效应考察:**公式为 $ME(\%) = (A_1 - A_2) / A_2 \times 100\%$ (式中, $A_1$ 为空白基质配标的峰面积, $A_2$ 为纯溶剂配标的峰面积),仅当ME在 $\pm 20\%$ 之间可忽略<sup>[19]</sup>。结果47种农药基质效应介于-69%~49%,其中40种农药存在负的基质效应(即基质抑制农药的检测灵敏度),且38种农药的基质效应不可忽略,因此,试验中采用空白基质配标抵消基质效应,以提高结果的准确度。

#### 2.4 样品检测

取25批药材样品,按2.2项下方法制备供试品溶液,按2.1项下试验条件进样测定,结果10批药材样品中共检出4种农药,其中批号200401检出多菌灵(17.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),批号211110检出多菌灵(14.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )、噻虫嗪(35.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),批号220401检出多菌灵(21.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),批号210809检出多菌灵(20.9  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),批号220310检出甲胺磷(10.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),批号190701检出甲胺磷(24.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),

批号211101检出噻虫嗪(22.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),批号220303检出克百威(92.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),批号211001检出克百威(17.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),批号220701检出克百威(110.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )。可能原因为种植人员未严格规范使用农药,也可能是土壤污染导致。检测结果显示,农药的使用有一定地域性,且淫羊藿中农药残留的种类已从10多年前的有机氯类农药演变为现在的有机磷和氨基甲酸酯类农药<sup>[20]</sup>。

#### 3 讨论

对于淫羊藿药材,当前大多数研究仅限于少数几个农药残留的同时测定,且多为有机氯类农药的测定,对于大多数为高等或中等毒性的有机磷农药残留的同时测定报道较少。与传统的气相色谱法、液相色谱法比较,本研究中所建HPLC-MS/MS法进一步提高了检测方法的准确性和灵敏度,有高通量特性,大幅缩短了分析周期,节约了检测成本,可用于同时检测淫羊藿药材中47种农药残留。

中药材农药检测的样品制备方法包括乙腈直接提取法、QuEChERS法、乙腈提取-固相萃取柱法。预试验中,向使用3种不同方法制备的供试品溶液中加入0.05 mg/kg水平的47种农药对照品溶液(其他预试验同此加入水平),结果加样回收率达标(标准为70%~110%,下同)的分别有28,40,33种。

乙腈直接提取法加样回收率达标的农药个数较少(氯吡脞、氟虫脞加样回收率在50%以下),可能原因为,溶液酸碱度不固定,对酸碱较敏感的农药可能会分解;以及样品杂质较多,方法除杂不彻底,造成基质效应较大,对某些农药回收影响较大。乙腈提取-固相萃取柱法,加样回收率达标的农药个数也较少,可能原因为固相萃取柱对淫羊藿药材中基质去除较多,从而减少了基质对农药回收率的影响。因此,本研究选取QuEChERS法为淫羊藿农药检测的样品制备方法。

中药材农药检测常用的净化试剂包括无水硫酸镁、PSA、 $C_{18}$ 、硅胶、GCB。预试验中向阴性样品中加入0.05 mg/kg水平的47种农药对照品溶液,结果PSA、 $C_{18}$ 加入量均为10,30,50,70,90 mg时47种农药加样回收率达标个数分别为37,42,44,41,37个。两者加入量均为50 mg时47种农药加样回收率达标个数最多,加入量 $\geq 70$  mg时,溶液颜色逐渐变浅,加样回收率达标农药个数稍有下降,这可能与PSA、 $C_{18}$ 粉末与羟基、氨基、巯基等官能团及脂溶性农药的吸附有一定关系。同时分别考察硅胶的加入量为0,10,30,50,70,90 mg;

GCB的加入量为0, 5, 10, 15, 20, 30 mg时47种农药的加样回收率达标的农药个数始终不多,且随加入量的增加呈下降趋势,可能是硅胶对47种农药无差别的物理吸附导致,随着硅胶量的增加,加样回收率下降。去掉硅胶,其他条件保持不变,当不加GCB时,空白溶液中干扰峰较多,整体基线明显上升,随着GCB量的增加,干扰峰减少,基线整体明显下降,加样回收率达标的农药个数在5, 10 mg时较高,在10 mg时,基线整体较低。综合加样回收率达标的情况和基线整体水平,选择GCB添加量为10 mg。综上所述,净化试剂最终选择为无水硫酸镁150 mg、PSA 50 mg、C<sub>18</sub> 50 mg、GCB 10 mg。

基质效应是影响农药残留检测结果准确性和重复性的重要因素<sup>[21]</sup>,在液相色谱质谱联用方面,基质效应主要来自样品中杂质和农药在离子化阶段竞争离子化过程,或某些杂质与农药形成离子对,导致检测信号增强或减弱现象。本研究中涉及的大多数农药的基质效应为负值,故试验中采用空白基质配标的方法消除基质效应带来的影响,提高了试验的准确度。本研究的不足之处在于考察的残留农药种数较少,后续将进一步扩大农药的种类,为淫羊藿药材中农药残留检测的全覆盖提供参考。

综上所述,本研究中对25批来自不同地区的淫羊藿药材进行检测,其中10批检出4种农药(多菌灵、噻虫嗪、克百威、甲胺磷)残留,且发现农药的使用呈现地域性,农药残留的种类也已从10多年前的有机氯类农药(国家已禁止生产和销售)演变为现在的有机磷和氨基甲酸酯类农药。当前市场上使用最广、用量最大的为有机磷农药,本研究为有机磷农药在淫羊藿药材种植过程中的使用情况提供了一定的检测数据,也为相关部门的监管和检测提供了方向。

## 参考文献

[1] 秦伟翰,刘翔,张军,等. 不同产地15个品种淫羊藿的质量评价[J]. 中成药,2017,39(9):1889-1895.  
[2] 刘少雄,王李俊,何平平,等. 淫羊藿属植物形态分类性状评述[J]. 广西植物,2021,41(11):1767-1783.  
[3] 李友露,徐剑,缪艳燕,等. 基于高效液相色谱指纹和多成分含量的淫羊藿传统饮片、破壁粉与破壁饮片比较[J]. 中国药业,2022,31(9):44-49.  
[4] 王燕萍,贾旭森,王艳,等. 不同干燥方式对淫羊藿黄酮类成分含量及抗氧化活性影响[J]. 中草药,2021,52(14):4193-4200.  
[5] 贾方,王秋月,李雪,等. 淫羊藿苷抗肿瘤的免疫调节作用研究进展[J]. 辽宁中医杂志,2020,47(9):195-198.  
[6] 苏晓乾,夏长波,严福林,等. 基于网络药理学和分子对接

研究淫羊藿治疗抑郁症的抗炎作用机制[J]. 中国实验方剂学杂志,2020,26(17):162-169.

- [7] 成丽媛,霍香香,杨丽,等. UPLC法测定不同基源淫羊藿中11种有效成分的含量[J]. 天津中医药大学学报,2022,41(2):237-242.  
[8] 张泉龙,何心芸溪,俞阳,等. 仙茅、淫羊藿及其配伍从神经-内分泌途径调控糖皮质激素性骨质疏松症的作用[J]. 中华中医药杂志,2022,37(5):2563-2568.  
[9] 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):2899-2907.  
[10] 李刚,魏庆红,怀静,等. 丹参中33种农药残留的LC-MS/MS与GC-MS/MS检测方法研究[J]. 亚太传统医药,2022,18(9):50-56.  
[11] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020:295.  
[12] 倪兴婷,樊佳,张雪元,等. QuEChERS结合气相色谱法快速测定人参中9种有机氯农药残留[J]. 中国卫生检验杂志,2022,32(13):1540-1543.  
[13] 顾梦影,刘志可,吴佩玲,等. 精甲霜灵和啮菌酯在铁皮石斛中的残留消解及风险评估[J]. 中国现代中药,2022,24(8):1531-1535.  
[14] 宋莹莹,白钰,徐清华,等. 自动顶空气相色谱法测定人参中二硫代氨基甲酸酯的残留量[J]. 人参研究,2022(4):14-16.  
[15] 黄学者,崔宗岩,葛娜,等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法高通量筛查植物源中药材中460种农药残留[J]. 农药学学报,2021,23(4):754-770.  
[16] 张振山,乐洲,黎舒怀,等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法检测中药砂仁中10种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 安徽农业科学,2021,49(1):199-202.  
[17] CHEN GY, ZHANG H, ZHAO CP, et al. On-line immobilized acetylcholinesterase microreactor based on capillary electrophoresis for the determination of organophosphorus pesticide residues [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2021,49(12):11-17.  
[18] WAN LC, FENG L, GUO FS, et al. Rapid and sensitive detection of pesticide residues using dynamic surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2020,51(4):611-618.  
[19] 张圆圆,刘磊,李娜,等. 农药残留检测中不同蔬菜的基质效应[J]. 农药学学报,2019,21(3):327-337.  
[20] 包锡珍,孙菊慧,冯立英. 不同产地淫羊藿理化分析和有机氯类农药残留量比较[J]. 中国药业,2005,14(11):64.  
[21] 谭洁,韦卓才,梁善范,等. 基质效应对测定农产品中农药残留影响的研究[J]. 食品工业,2022,43(5):194-196.

(收稿日期:2023-02-01;修回日期:2023-04-16)