

中图分类号: R932; R284.1; R286.0 文献标志码: A 文章编号: 1006-4931(2024)09-0088-08
doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2024.09.019



小儿麻甘颗粒中农药残留筛查与风险评估*

刘凯¹, 朱文迪², 万幸¹, 徐玲¹, 涂奇军^{1△}

(1. 湖北省药品监督检验研究院·湖北省药品检测与工程技术研究中心·国家药品监督管理局中药质量控制重点实验室, 湖北 武汉 430075; 2. 湖北省药品监督管理局审评中心, 湖北 武汉 430075)

摘要:目的 筛查小儿麻甘颗粒中的农药残留品种, 评估其农药残留安全风险。方法 结合高效液相色谱串联质谱(HPLC-MS/MS)法和气相色谱串联质谱(GC-MS/MS)法, 采用乙腈匀浆提取/分散固相萃取(dSPE)/HLB小柱净化的前处理方式, 测定小儿麻甘颗粒制剂及其原料药材中33种禁用农药和17种限用农药的残留量。结果 小儿麻甘颗粒中未检出禁用农药残留; 4家生产厂家的8批样品中均检出限用农药吡虫啉残留, 含量在0.002~0.019 mg/kg之间, 远低于安全限量60 mg/kg。结论 小儿麻甘颗粒制剂安全性较好, 但需控制农药吡虫啉的残留风险。

关键词: 小儿麻甘颗粒; 农药残留; 吡虫啉; 高效液相色谱串联质谱法; 气相色谱串联质谱法

Screening and Risk Evaluation of Pesticide Residues in Xiao'er Magan Granules

LIU Kai¹, ZHU Wendi², WAN Xing¹, XU Ling¹, TU Qijun¹

(1. Hubei Institute for Drug Control · Hubei Engineering Research Center for Drug Quality Control · NMPA Key Laboratory of Quality Control of Chinese Medicine, Wuhan, Hubei, China 430075; 2. Evaluation Center of Hubei Medical Products Administration, Wuhan, Hubei, China 430075)

Abstract: Objective To screen the pesticide residues in Xiao'er Magan Granules, and to evaluate the safety risks of pesticide residues in Xiao'er Magan Granules. **Methods** Based on the high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) method and gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) method, the residues of 33 prohibited pesticides and 17 restricted pesticides in the preparation of Xiao'er Magan Granules and its raw herbal materials were determined by the pre-treatment method of acetonitrile homogenization extraction/dispersion solid-phase extraction (dSPE)/HLB column purification. **Results** No prohibited pesticide residue was detected from Xiao'er Magan Granules. Residual pesticide imidacloprid was detected in eight batches of samples from four manufacturers, with the content of 0.002-0.019 mg/kg, which was far below the safety limit of 60 mg/kg. **Conclusion** The safety of Xiao'er Magan Granules is good, but the residual risk of the pesticide imidacloprid needs to be controlled.

Key words: Xiao'er Magan Granules; pesticide residues; imidacloprid; HPLC-MS/MS; GC-MS/MS

小儿麻甘颗粒由麻黄、黄芩、紫苏子、甘草、桑白皮、苦杏仁、地骨皮、石膏8味中药材组方, 具有平喘止咳、利咽祛痰功效。中药材的种植期较长, 防治病虫害及土壤中的农药会在植物体内蓄积, 不可避免地产生农药残留问题^[1]。原料药材中的残留农药可能会转移到制剂中, 增加制剂的安全风险。本研究中在2020年版《中国药典(四部)》中收录的33种禁用农药的基础上, 结合文献检索及产地调研, 筛选出7种中药材中易检出的17种限用农药品种^[2-9]。采用气相色谱串联质谱(GC-MS/MS)法和高效液相色谱串联质谱(HPLC-MS/MS)法进行测定, 分析制剂及其原料药材的农药残留, 并用每日允许摄入量(ADI)评估残留农药的安全风险^[10]。现报道如下。

1 仪器与试药

1.1 仪器

Agilent 7890-QQQ型气相色谱-质谱联用仪(美

国Agilent公司); LC 30A-4500 Q-Trap型液相色谱-质谱联用仪(美国AB Sciex公司); AH-30型全自动均质器(睿科集团股份有限公司); Buchi Syncore型平行浓缩蒸发器(瑞士Buchi公司); XS204型电子分析天平(瑞士Mettler Toledo公司, 精度为0.1 mg); ST16R型离心机(美国Thermo公司); Mili-Q型纯水机(德国Merck公司)。

1.2 试药

样品来自国家食品药品监督管理局2022年的评价性抽样, 包括8个生产厂家的19批小儿麻甘颗粒样品(信息及检出农药见表1); 收集到8个生产厂家提供的麻黄、黄芩、紫苏子、甘草、桑白皮、苦杏仁、地骨皮7味中药材, 共56个批次, 其中药材对应制剂批次均为2022年(信息及检出农药见表2); 禁用农药混合对照品溶液(中国食品药品检定研究院, 规格为每支1.2 mL, 批号为

*基金项目: 湖北省药品监督管理局科研项目[20200110]。

第一作者: 刘凯, 男, 硕士, 助理工程师, 研究方向为中药质量标准, (电话)027-87705271(电子信箱)771031247@qq.com。

△通信作者: 涂奇军, 男, 硕士, 工程师, 研究方向为中药质量标准与中药农药残留, (电子信箱)hydetu@163.com。

表1 小儿麻甘颗粒样品信息与检出农药

Tab. 1 Sample information of Xiao'er Magan Granules and detected pesticides

序号	厂家编号	生产厂家	批号	检出农药	序号	厂家编号	生产厂家	批号	检出农药
1	厂家1	湖南富兴飞鹤药业有限公司	2012113	ND	11	厂家6	葵花药业集团湖北武当有限公司	211024	吡虫啉0.013 mg/kg
2	厂家1	湖南富兴飞鹤药业有限公司	2105033	吡虫啉0.006 mg/kg	12	厂家6	葵花药业集团湖北武当有限公司	220101	吡虫啉0.015 mg/kg
3	厂家1	湖南富兴飞鹤药业有限公司	2111023	吡虫啉0.009 mg/kg	13	厂家6	葵花药业集团湖北武当有限公司	220404	吡虫啉0.003 mg/kg
4	厂家1	湖南富兴飞鹤药业有限公司	2204083	ND	14	厂家7	云南楚雄云中制药有限责任公司	220101	ND
5	厂家2	湖北午时药业股份有限公司	210602	ND	15	厂家7	云南楚雄云中制药有限责任公司	210541	ND
6	厂家3	贵州颐和药业有限公司	20210803	吡虫啉0.002 mg/kg	16	厂家7	云南楚雄云中制药有限责任公司	211071	ND
7	厂家4	湖北虎泉药业有限公司	211102	吡虫啉0.019 mg/kg	17	厂家7	云南楚雄云中制药有限责任公司	220326	ND
8	厂家5	湖北诺得胜制药有限公司	201203	ND	18	厂家8	健民集团叶开泰国药(随州)有限公司	191120	ND
9	厂家5	湖北诺得胜制药有限公司	210401	ND	19	厂家8	健民集团叶开泰国药(随州)有限公司	220101	ND
10	厂家6	葵花药业集团湖北武当有限公司	201112	吡虫啉0.009 mg/kg					

注:ND为未检出。表2同。

Note:ND refers to not detected (for Tab. 1 - 2).

表2 原料药材信息与检出农药

Tab. 2 Information of raw herbal materials and detected pesticides

药材	厂家编号	供应商	批号	产地	检出农药	药材	厂家编号	供应商	批号	产地	检出农药
麻黄	厂家1	内蒙古蒙祁中药材有限公司	Y2107006	内蒙古	ND	厂家6	禹州市平瑞药业有限公司	Y003-210901	宁夏	ND	
	厂家2	甘肃亚兰药业有限公司	Y2111004	内蒙古	ND	厂家7	亳州市茂芝堂药业有限公司	220202	内蒙古	ND	
	厂家3	四川敬心中药饮片有限公司	P012-20211201	内蒙古	ND	厂家8	渭源县德国堂药业有限公司	201201	甘肃	ND	
	厂家4	安徽盛海堂中药饮片有限公司	Y0122202011	宁夏	ND	桑白皮 厂家1	安徽亳州乐善堂药业有限公司	Y2201015	湖北	氯氟菊酯0.077 mg/kg	
	厂家5	察哈尔右翼后旗康禄药材有限公司	210501	内蒙古	毒死蜱0.16 mg/kg	厂家2	亳州市辐旭药业有限公司	Y2203030	安徽	氯氟菊酯0.095 mg/kg	
	厂家6	甘肃亚兰药业有限公司	Y035-211001	宁夏	ND	厂家3	安徽新盛中药饮片有限公司	Y015-20211201	安徽	氯氟菊酯0.070 mg/kg	
	厂家7	北川安特天然药业有限公司	210901	内蒙古	ND	厂家4	荷花堂国药股份有限公司	Y0162111011	湖北	ND	
	厂家8	北川安特天然药业有限公司	190801	内蒙古	ND	厂家5	湖北鑫瑞中药材有限公司	190901	湖北	ND	
黄芩	厂家1	礼县武斌绿色大黄种植有限公司	Y2201026	甘肃	氯氟菊酯0.052 mg/kg	厂家6	禹州市平瑞药业有限公司	Y022-211001	江苏	氯氟菊酯0.061 mg/kg	
	厂家2	湖北济善堂中药饮片有限公司	Y2203004	山西	氯氟菊酯0.023 mg/kg	厂家7	亳州市茂芝堂药业有限公司	220302	安徽	氯氟菊酯0.024 mg/kg, 多菌灵 0.005 mg/kg, 吡虫啉0.027 mg/kg	
	厂家3	安徽新盛中药饮片有限公司	Y007-20211201	山西	氯氟菊酯0.075 mg/kg	厂家8	西峡县三和堂药业有限公司	201101	陕西	ND	
	厂家4	安徽盛海堂中药饮片有限公司	Y0132202011	山西	氯氟菊酯0.020 mg/kg	苦杏仁 厂家1	安徽亳州乐善堂药业有限公司	Y2201014	甘肃	ND	
	厂家5	平邑浩泉中药种植有限公司	210301	山东	氯氟菊酯0.032 mg/kg	厂家2	亳州市辐旭药业有限公司	Y2203031	内蒙古	ND	
	厂家6	禹州市平瑞药业有限公司	Y056-210901	山西	氯氟菊酯0.080 mg/kg	厂家3	安徽新盛中药饮片有限公司	Y016-20211201	山西	ND	
	厂家7	亳州市茂芝堂药业有限公司	220302	山西	氯氟菊酯0.126 mg/kg	厂家4	荷花堂国药股份有限公司	Y0172111011	山西	ND	
	厂家8	湖北邦众中药材有限公司	201201	甘肃	氯氟菊酯0.045 mg/kg	厂家5	平邑浩泉中药种植有限公司	211001	山东	ND	
紫苏子	厂家1	重药控股湖南民生有限公司	Y2201026	甘肃	ND	厂家6	葵花药业集团山西药材基地有限公司	Y024-211001	山西	ND	
	厂家2	亳州市辐旭药业有限公司	Y2201034	河南	ND	厂家7	亳州市茂芝堂药业有限公司	220302	内蒙古	ND	
	厂家3	安徽新盛中药饮片有限公司	Y013-20211201	河北	ND	厂家8	安国市幸运中药饮片有限公司	201201	河北	ND	
	厂家4	荷花堂国药股份有限公司	Y0142111011	江苏	ND	地骨皮 厂家1	同心县宝骏种植合作社	Y2201009	宁夏	ND	
	厂家5	大连大仁堂(亳州)药业有限公司	210101	山西	毒死蜱0.042 mg/kg	厂家2	上药(宁夏)中药资源有限公司	Y2202012	河南	ND	
	厂家6	安阳市龙安区绿健源中药材产销专业合作社	Y018-210801	河南	ND	厂家3	安徽新盛中药饮片有限公司	Y017-20211201	山西	ND	
	厂家7	亳州市茂芝堂药业有限公司	220302	安徽	毒死蜱0.018 mg/kg	厂家4	安徽盛海堂中药饮片有限公司	Y0182111011	山西	ND	
	厂家8	亳州市通利源药业有限公司	201202	山西	ND	厂家5	大连大仁堂(亳州)药业有限公司	211001	山西	毒死蜱0.024 mg/kg, 多菌灵0.019 mg/kg	
甘草	厂家1	内蒙古蒙祁中药材有限公司	Y2201012	内蒙古	ND	厂家6	安徽伟业中药饮片有限公司	Y062-211001	甘肃	吡虫啉0.20 mg/kg, 吡虫啉 0.38 mg/kg, 毒死蜱0.074 mg/kg	
	厂家2	上药(宁夏)中药资源有限公司	Y2202007	新疆	ND	厂家7	亳州市茂芝堂药业有限公司	220302	安徽	ND	
	厂家3	安徽新盛中药饮片有限公司	Y0134-20211201	甘肃	ND	厂家8	华润随州医药有限公司	201101	宁夏	ND	
	厂家4	安徽盛海堂中药饮片有限公司	Y0152111011	甘肃	ND						
	厂家5	亳州善安堂中药饮片有限公司	210301	甘肃	ND						

610020-202001);磷酸三苯酯(北京迪科马科技有限公司,货号为3241660,批号为47753,含量为99.7%);乙腈中16种限用农药混合对照品溶液(货号为A6058),多菌灵对照品溶液(规格为每支1 mL,质量浓度为100 μg/mL),均购于天津阿尔塔科技有限公司;乙腈为色谱纯,氯化钠为分析纯;HLB小柱(200 mg/6 mL < 60 μm),纳普分析技术有限公司,货号为HLB210705)。

2 方法与结果

2.1 色谱与质谱条件及系统适用性试验

2.1.1 GC-MS/MS法

色谱柱:DB-17MS毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度:250 °C,不分流进样;载气:高纯度氦气;进样口模式:恒压模式;柱前压:146 kPa;程序升温:初始温度为60 °C,保持1 min,以30 °C/min的速率升至120 °C,再以10 °C/min的速率升至160 °C,2 °C/min的速率升至230 °C,15 °C/min的速率升至300 °C,保持6 min;电离方式:电子轰击源(EI);离子源温度:250 °C;碰撞气:氮气;质谱传输线温度:250 °C;扫描模式:多反应监测模式(MRM)。对照品溶液的总离子流(TIC)图见

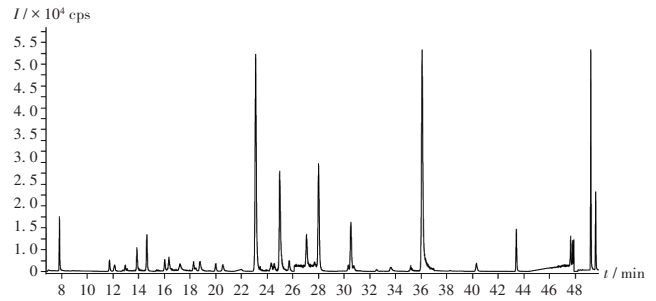


图1 小儿麻甘颗粒剂基质对照品溶液GC-MS/MS总离子流图
Fig.1 GC-MS/MS total ion current chromatograms of matrix reference solution in Xiao'er Magan Granules preparation

图1。各化合物分析参数见表3。

2.1.2 HPLC-MS/MS法

色谱柱:Shim-pack XR-ODS II柱(75 mm × 2 mm, 2.2 μm);流动相:A为0.1%甲酸溶液(5 mmol/L甲酸铵),B为含5 mmol/L的甲酸铵(0.1%甲酸溶液)-乙腈(5:95, V/V),梯度洗脱(0~1 min时30%B,1~17 min时30%B→100%B,17~19 min时30%B);流速:0.3 mL/min;柱温:40 °C;电离方式:ESI(+);扫描模

表3 各农药化合物GC-MS/MS分析参数与检测限、定量限、线性范围

Tab.3 GC-MS/MS parameters and limits of determination, limits of quantification, linear ranges of various pesticide compounds

化合物	保留时间 (min)	定量离子 对(m/z)	碰撞电 压(eV)	定性离子 对(m/z)	碰撞电 压(eV)	检测限 (μg/kg)	定量限 (μg/kg)	线性范围 (μg/L)	化合物	保留时间 (min)	定量离子 对(m/z)	碰撞电 压(eV)	定性离子 对(m/z)	碰撞电 压(eV)	检测限 (μg/kg)	定量限 (μg/kg)	线性范围 (μg/L)
0-内吸磷	11.19	88.0→60.0	4	88.0→59.0	20	0.47	1.57	25~500	水胺硫磷	27.69	135.7→108.0	15	229.7→211.7	10	0.99	3.31	50~1000
灭线磷	12.06	157.8→96.7	20	157.8→113.8	15	0.33	1.11	50~1000	α-硫丹	28.37	240.8→205.6	25	194.8→159.0	10	1.11	3.70	50~1000
杀虫脒	12.71	152.0→117.0	5	196.0→181.0	15	1.34	4.48	50~1000	狄氏剂	31.03	263.0→193.0	35	276.8→240.7	10	0.10	0.33	50~1000
治螟磷	13.39	322.0→174.0	15	322.0→202.0	20	0.15	0.50	50~1000	氟虫腈	31.06	383.0→255.0	20	383.0→213.0	8	0.75	2.51	50~1000
甲拌磷	13.56	260.0→75.0	5	230.8→128.6	25	0.20	0.68	50~1000	4,4'-滴滴伊	31.16	246.0→176.0	30	316.0→246.0	15	0.84	2.80	50~1000
α-BHC	14.21	181.0→145.0	20	218.7→182.9	20	0.02	0.07	50~1000	苯线磷	33.25	303.1→154.0	30	303.1→122.0	20	2.24	7.48	50~1000
特丁硫磷	15.10	230.8→129.0	25	230.8→175.0	13	0.45	1.50	50~1000	甲基硫环磷	34.13	168.0→109.0	15	227.0→92.0	10	0.54	1.81	50~1000
S-内吸磷	15.35	88.0→60.0	4	88.0→59.0	20	0.07	0.23	25~500	2,4'-滴滴涕	35.56	235.0→165.0	25	237.0→165.0	25	0.77	2.56	50~1000
γ-BHC	16.78	181.0→145.0	20	218.7→182.9	20	0.17	0.56	50~1000	除草醚	35.59	201.8→138.7	28	282.8→253.0	10	0.13	0.43	50~1000
久效磷	17.49	127.0→109.0	12	127.0→95.0	16	1.17	3.89	50~1000	β-硫丹	36.60	206.8→171.8	15	194.8→159.0	10	0.63	2.10	50~1000
氟甲腈	18.78	388.0→333.0	20	388.0→281.0	35	0.11	0.37	50~1000	4,4'-滴滴涕	36.60	235.0→165.0	25	235.0→199.0	18	2.75	9.16	50~1000
β-BHC	18.91	181.0→145.0	20	218.7→182.9	20	0.66	2.21	50~1000	4,4'-滴滴涕	38.90	235.0→165.0	25	237.0→165.0	18	0.47	1.57	50~1000
艾氏剂	20.61	262.7→192.7	30	255.0→220.0	20	0.29	0.96	50~1000	硫丹硫酸酯	40.87	271.8→236.7	15	273.8→238.9	40	0.89	2.97	50~1000
δ-BHC	20.79	181.0→145.0	20	218.7→182.9	20	0.27	0.91	50~1000	蝇毒灵	47.78	361.8→81.0	16	361.8→225.8	32	0.47	1.57	25~500
甲基对硫磷	22.46	263.1→109.0	35	263.1→79.0	13	0.27	0.91	50~1000	三唑酮	23.16	208.0→181.1	5	208.0→111.0	20	65.22	217.39	50~1000
2,4'-三氯杀螨醇	23.37	139.0→111.0	15	250.0→139.0	15	0.65	2.16	50~1000	氟霉利	28.24	283.0→96.0	20	283.0→67.0	20	1.89	6.31	50~1000
氟虫腈亚砷	24.77	420.0→351.0	12	420.0→255.0	20	0.27	0.89	50~1000	毒死婢	23.07	313.8→285.8	5	313.8→257.8	15	2.39	7.96	50~1000
氟虫腈	24.93	367.0→213.0	35	367.0→255.0	25	2.34	7.81	50~1000	氟戊菊酯	49.20	167.0→125.1	5	225.0→119.0	18	51.72	172.41	50~1000
对硫磷	24.96	291.0→81.0	10	291.0→109.0	30	0.06	0.19	50~1000	氟氯菊酯	46.78	181.0→152.0	10	181.0→127.0	30	46.15	153.85	50~1000
4,4'-三氯杀螨醇	25.44	139.0→111.0	15	250.0→139.0	15	0.16	0.54	50~1000	磷酸三苯酯	43.82	326.0→169.0	4	326.0→215.0	20			
甲基异柳磷	26.41	241.0→120.8	5	241.0→166.7	20	0.62	2.08	50~1000	(内标)								

注:*为限用农药,其他为禁用农药;m/z为质荷比。表4至表6同。

Note:* refers to the restricted pesticides, while others are prohibited pesticides, and m/z refers to the mass to charge ratio (for Tab. 3 - 6).

式:MRM。对照品溶液的TIC图见图2。各化合物分析参数见表4。

2.2 溶液制备

农药混合对照品溶液:精密量取禁用农药混合对照品溶液 1 mL,置 20 mL 容量瓶中,加乙腈定容,作为禁用农药混合对照品溶液。精密量取限用农药混合对照品溶液、多菌灵对照品溶液各 1 mL,置 20 mL 容量瓶中,加乙腈定容,作为限用农药混合对照品溶液。

GC-MS/MS法分析用内标溶液:取磷酸三苯酯对照品 10 mg,精密称定,置 500 mL 容量瓶中,加乙腈定容,精密量取 500 μ L,置 100 mL 容量瓶中,加乙腈定容,即得。

黄芩、甘草空白基质溶液:取空白基质样品(过3号

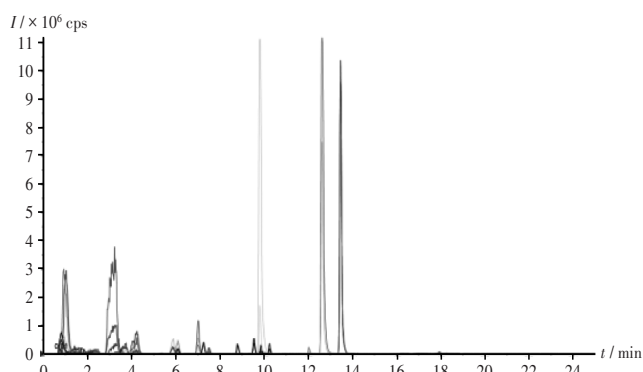


图2 小儿麻甘颗粒剂基质对照品溶液 HPLC-MS/MS 总离子流图

Fig. 2 HPLC-MS/MS total ion current chromatograms of matrix reference solution in Xiao'er Magan Granules preparation

表4 各农药化合物 HPLC-MS/MS 分析参数与检测限、定量限、线性范围

Tab. 4 HPLC-MS/MS parameters and limits of determination, limits of quantification, linear ranges of various pesticide compounds

化合物	保留时间 (min)	定量离子对 (m/z)	去簇电压 (V)	碰撞电压 (V)	定性离子对 (m/z)	去簇电压 (V)	碰撞电压 (V)	检测限 (μ g/kg)	定量限 (μ g/kg)	线性范围 (μ g/L)
甲胺磷	0.72	142 → 94	54	19	142 → 125	54	18	0.62	2.08	50 ~ 1 000
苯线磷	7.62	304.2 → 217.1	77	31	304.2 → 234.3	77	20	0.55	1.83	50 ~ 1 000
苯线磷砒	4.01	336 → 266.1	60	28	336 → 188.3	60	21	0.27	0.89	50 ~ 1 000
苯线磷亚砒	2.69	320.1 → 233	60	34	320.1 → 171.3	60	30	0.82	2.75	50 ~ 1 000
地虫硫磷	10.62	247 → 109.1	50	25	247 → 137.1	50	20	2.22	7.40	50 ~ 1 000
治螟磷	10.76	323 → 97.1	70	60	323 → 115	70	43	0.59	1.98	50 ~ 1 000
克百威	4.26	222.1 → 123.1	70	29	222.1 → 165	70	17	0.54	1.79	50 ~ 1 000
3-羟基克百威	1.49	238 → 220.2	65	13	238 → 163	65	20	0.51	1.71	25 ~ 500
胺苯磺隆	4.83	411.1 → 196.1	49	23	411.1 → 168.1	49	35	0.49	1.64	50 ~ 1 000
甲磺隆	3.91	382 → 167	36	21	382 → 199	36	27	0.37	1.23	50 ~ 1 000
氯磺隆	4.48	358 → 141	51	23	358 → 167	51	25	4.28	14.27	50 ~ 1 000
硫线磷	10.22	271 → 131.1	65	30	271 → 159	65	19	2.08	6.92	50 ~ 1 000
氯唑磷	9.36	314 → 162	70	22	314 → 120	70	40	0.17	0.55	50 ~ 1 000
甲拌磷	10.9	261 → 75	51	21	261 → 47	51	40	0.68	2.26	50 ~ 1 000
甲拌磷亚砒	4.76	277 → 171.1	60	16	277 → 97.1	60	44	1.06	3.54	50 ~ 1 000
甲拌磷砒	6.63	293 → 247.1	60	12	293 → 115.1	60	33	0.58	1.92	50 ~ 1 000
蝇毒磷	10.57	363 → 227	100	36	363 → 307	100	25	0.88	2.92	50 ~ 1 000
硫环磷	2.12	256.2 → 168	51	31	256.2 → 140	80	32	0.37	1.23	50 ~ 1 000
磷胺	2.83	300 → 174	75	19	300 → 126.9	75	36	0.47	1.58	50 ~ 1 000
涕灭威	2.79	213.2 → 89.2	80	24	213.2 → 116.2	80	15	2.28	7.59	50 ~ 1 000
涕灭威砒	0.97	223 → 86	63	20	223 → 148	63	12	2.91	9.69	50 ~ 1 000
涕灭威亚砒	0.77	207 → 89	51	20	207 → 132	51	10	1.67	5.58	50 ~ 1 000
久效磷	0.88	224.1 → 193.1	71	11	224.1 → 127	71	21	1.07	3.56	50 ~ 1 000
内吸磷	5.91	259.1 → 89.2	53	18	259.1 → 61.1	53	43	2.04	6.82	50 ~ 1 000
灭线磷	7.88	243 → 97	51	41	243 → 131	51	29	1.18	3.92	50 ~ 1 000
特丁硫磷砒	8.07	321 → 171	50	18	321 → 265	50	12	2.08	6.95	50 ~ 1 000
特丁硫磷亚砒	6.45	305 → 187	52	17	305 → 97	52	56	1.21	4.03	50 ~ 1 000
水胺硫磷	6.67	312 → 270.2	110	21	312 → 236.2	110	21	1.54	5.12	50 ~ 1 000

续表4 各农药化合物 HPLC - MS / MS 分析参数与检测限、定量限、线性范围

Continued Tab. 4 HPLC - MS / MS parameters and limits of determination, limits of quantification, linear ranges of various pesticide compounds

化合物	保留时间 (min)	定量离子对 (m/z)	去簇电压 (V)	碰撞电压 (V)	定性离子对 (m/z)	去簇电压 (V)	碰撞电压 (V)	检测限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	线性范围 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
杀虫脒	0.84	197.1 → 46.2	75	38	197.1 → 117.1	75	39	1.13	3.78	50 ~ 1 000
甲基异柳磷	10.42	332.2 → 273	40	9	332.2 → 231	40	20	1.19	3.98	50 ~ 1 000
噻菌灵*	1.00	202.1 → 175.1	35	33	202.1 → 131.1	35	25	0.35	1.17	50 ~ 1 000
多菌灵*	0.94	192.1 → 160.1	50	21	192.1 → 132.1	50	40	1.27	4.23	50 ~ 1 000
甲基硫菌灵*	3.24	343.3 → 311.1	50	15	343.3 → 151.2	50	27	2.39	7.96	50 ~ 1 000
阿维菌素*	13.17	897.8 → 449.3	176	32	897.8 → 327.1	32	71	51.72	172.41	50 ~ 1 000
吡唑醚菌酯*	9.88	388.1 → 296.1	50	19	388.1 → 194.1	50	17	0.53	1.78	50 ~ 1 000
吡虫啉*	1.35	256.1 → 209.1	100	23	256.1 → 175.1	100	21	0.51	1.70	50 ~ 1 000
啶虫脒*	1.50	223.5 → 126.0	50	17	223.5 → 90.0	50	43	1.78	5.93	50 ~ 1 000
氧乐果*	0.84	214.0 → 183.0	50	15	214.0 → 155.0	50	21	0.19	0.62	50 ~ 1 000
哒螨灵*	13.54	365.1 → 147.1	40	35	365.1 → 309.1	40	16	0.11	0.36	50 ~ 1 000
乙螨唑*	12.70	360.2 → 141.0	50	40	360.2 → 304.1	50	26	0.19	0.63	50 ~ 1 000
缩节胺*	0.77	114.1 → 98.1	35	20	114.1 → 58.2	35	20	0.57	1.90	50 ~ 1 000
多效唑*	6.16	294.1 → 165.0	50	31	294.1 → 125.0	50	52	1.16	3.87	50 ~ 1 000

筛) 10 g, 精密称定, 加氯化钠 1 g, 立即摇匀, 再加入乙腈 50 mL, 匀浆处理 2 min, 离心(转速为 4 000 r/min), 取上清液, 沉淀, 再加乙腈 50 mL, 匀浆处理 1 min, 离心(转速为 4 000 r/min), 取上清液, 合并上清液, 减压浓缩至 3 ~ 5 mL, 放冷, 用乙腈稀释至 5 mL, 摇匀, 即得。

紫苏子、小儿麻甘颗粒制剂样品空白基质溶液: 取空白基质样品(过 3 号筛) 10 g, 精密称定, 加氯化钠 1 g, 立即摇散, 再加入乙腈 50 mL, 匀浆处理 2 min, 离心(转速为 4 000 r/min), 取上清液, 沉淀, 再加乙腈 50 mL, 匀浆处理 1 min, 离心(转速为 4 000 r/min), 取上清液, 合并上清液, 减压浓缩至 3 ~ 5 mL, 放冷, 用乙腈稀释至 5 mL, 摇匀, 取 5 mL, 置净化管中[含 300 mg 硫酸镁、100 mg 乙二胺 - N - 丙基硅烷(PSA)、100 mg 十八烷基键合硅胶柱(C_{18})]振摇 10 min, 取上清液, 即得。

麻黄、苦杏仁、桑白皮、地骨皮空白基质溶液: 取空白基质样品(过 3 号筛) 10 g, 精密称定, 加氯化钠 1 g, 立即摇散, 再加入乙腈 50 mL, 匀浆处理 2 min, 离心(转速为 4 000 r/min), 取上清液, 沉淀, 再加乙腈 50 mL, 匀浆处理 1 min, 离心(转速为 4 000 r/min), 取上清液, 合并上清液, 减压浓缩至 3 ~ 5 mL, 放冷, 用乙腈稀释至 5 mL, 摇匀, 取 5 mL, 过 HLB 小柱 2 次, 即得。

基质混合对照品溶液: 分别精密量取禁用农药混合对照品溶液和限用农药混合对照品溶液各 10, 20, 50, 100, 150, 200 μL , 置进样小瓶中, 分别精密加入空白基质溶液各 0.5 mL, 加乙腈稀释至 1 mL, 即得。

黄芩、甘草供试品溶液: 取样品(过 3 号筛) 5 g, 精

密称定, 加氯化钠 1 g, 立即摇散, 再加入乙腈 50 mL, 匀浆处理 2 min, 离心(转速为 4 000 r/min), 取上清液, 沉淀, 再加乙腈 50 mL, 匀浆处理 1 min, 离心(转速为 4 000 r/min), 取上清液, 合并上清液, 减压浓缩至 3 ~ 5 mL, 放冷, 用乙腈稀释至 10 mL, 摇匀, 即得。

紫苏子、小儿麻甘颗粒制剂样品供试品溶液: 取样品(过 3 号筛) 5 g, 精密称定, 加氯化钠 1 g, 立即摇散, 再加入乙腈 50 mL, 匀浆处理 2 min, 离心(转速为 4 000 r/min), 取上清液, 沉淀, 再加乙腈 50 mL, 匀浆处理 1 min, 离心(转速为 4 000 r/min), 取上清液, 合并上清液, 减压浓缩至 3 ~ 5 mL, 放冷, 用乙腈稀释至 10 mL, 摇匀, 取 5 mL, 置净化管中(含 300 mg 硫酸镁、100 mg PSA、100 mg C_{18})振摇 10 min, 取上清液, 即得。

麻黄、苦杏仁、桑白皮、地骨皮供试品溶液: 取样品(过 3 号筛) 5 g, 精密称定, 加氯化钠 1 g, 立即摇散, 再加入乙腈 50 mL, 匀浆处理 2 min, 离心(转速为 4 000 r/min), 取上清液, 沉淀, 再加乙腈 50 mL, 匀浆处理 1 min, 离心(转速为 4 000 r/min), 取上清液, 合并上清液, 减压浓缩至 3 ~ 5 mL, 放冷, 用乙腈稀释至 10 mL, 摇匀, 取 5 mL, 过 HLB 小柱 2 次, 即得。

2.3 测定方法

GC - MS / MS 法: 分别精密量取上述基质混合对照品溶液和供试品溶液各 1 mL, 精密加入内标溶液 0.3 mL, 涡旋, 混匀, 滤过, 取续滤液, 精密吸取 1 μL , 注入 GC - MS / MS 仪, 按内标标准曲线法计算。

HPLC - MS / MS 法: 分别精密量取上述基质混合

对照品溶液和供试品溶液各1 mL,精密加入水0.3 mL,涡旋,混匀,滤过,取续滤液,精密吸取1 μ L,注入HPLC-MS/MS仪,按外标标准曲线法计算。

2.4 方法学考察

线性关系考察:取2.2项下各浓度基质混合对照溶液适量,按2.1项下色谱与质谱条件进样测定,绘制标准曲线。结果各农药化合物的相关系数均在0.990~0.999之间,表明各待测农药化合物在各自质量浓度范围内的线性关系良好。详见表3和表4。

检测限与定量限确定:用标准曲线的最低点计算小儿麻甘颗粒基质混合对照品溶液中每种农药的2个离子对的 S/N ,以响应信号较小的离子对的 S/N 为准,以3倍信噪比(S/N)计算检测限,以10倍 S/N 计算定量限。结果50种农药的检测限在0.02~65.22 μ g/kg之间,定量限在0.07~217.39 μ g/kg之间。详见表3和表4。

加样回收试验:选取麻黄、黄芩、紫苏子、甘草、桑白皮、苦杏仁、地骨皮药材和小儿麻甘颗粒样品,分别加入禁用农药混合对照品溶液和限用农药混合对照品溶液各100 μ L,按2.1项下色谱与质谱条件进行加样回收试验。结果大部分农药化合物的回收率在50%~120%之间,回收率满足筛查要求。详见表5和表6。

2.5 农药残留量测定

对8个生产厂家的小儿麻甘颗粒样品进行测定,结

果均未检出禁用农药,其中3个生产厂家检出限用农药吡虫啉残留(表1),检出吡虫啉MRM图见图3。对8个生产厂家的原料药材麻黄、黄芩、紫苏子、甘草、桑白皮、苦杏仁、地骨皮进行测定,结果均未检出禁用农药,但限用农药品种检出较多,包括吡虫啉、氯氰菊酯、毒死蜱、啶虫脒等;各生产厂家的黄芩药材中均检出氯氰菊酯;地骨皮药材中检出农药品种较多,包括吡虫啉、啶虫脒等。详见表2。

2.6 农药残留风险评估

以2020年版《中国药典(四部)》通则0212规定的定量限为33种禁用农药的安全限量;根据ADI设定17种限用农药的安全限量及食品安全国家标准GB2763-2019食品中农药最大残留限量中规定的ADI,按成年人平均体质量60 kg计算。临床中药饮片日服用量参照《中国药典(一部)》,考虑到临床用量通常大于相应用量,故根据《中药临床应用指导原则》中药饮片最大单剂处方剂量300 g作为最大处方量计算安全限量。由于小儿麻甘颗粒可用于1岁以上儿童,以1岁儿童体质量10 kg作为标准体质量,根据GB2763-2019中规定计算ADI,故小儿麻甘颗粒按质量标准规定的ADI 10 g,计算安全限量。结果小儿麻甘颗粒制剂中未检出禁用农药,限用农药检出吡虫啉,但均未超过拟订的安全限量60 mg/kg,检出限用农

表5 GC-MS/MS法加样回收试验结果

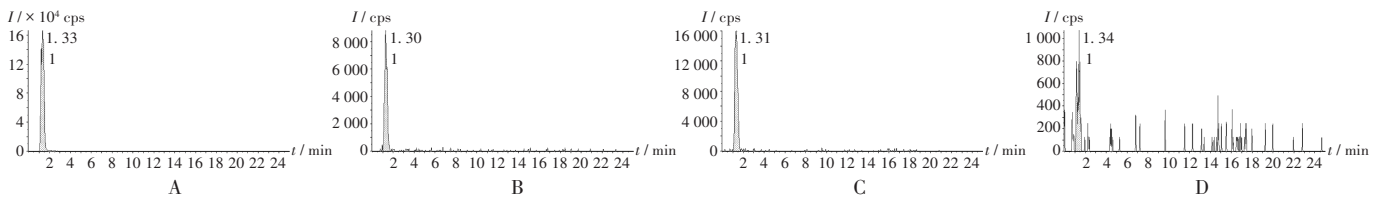
Tab. 5 Results of the recovery test by the GC-MS/MS method

待测成分	黄芩	地骨皮	苦杏仁	桑白皮	麻黄	甘草	紫苏子	制剂	待测成分	黄芩	地骨皮	苦杏仁	桑白皮	麻黄	甘草	紫苏子	制剂
0-内吸磷	16.97	30.24	35.16	35.48	49.80	54.74	46.70	23.60	2,4'-杀螨醇	95.04	103.02	68.01	81.73	117.01	63.72	83.05	83.43
灭线磷	93.25	103.23	86.69	89.82	105.66	67.69	82.28	82.56	4,4'-三氯杀螨醇	98.77	95.68	75.29	82.36	117.96	66.02	68.94	70.30
治螟磷	102.15	106.43	90.09	94.01	133.13	60.85	84.92	34.52	甲基异硫磷	106.29	94.78	96.07	95.59	114.50	67.96	45.66	84.63
杀虫脒	25.60	34.50	27.40	36.80	36.90	26.50	45.60	37.60	水胺硫磷	99.23	100.90	94.17	96.66	96.25	86.12	94.30	91.97
α -BHC	112.09	97.59	92.98	91.31	84.20	67.10	74.05	42.57	α -硫丹	86.50	128.36	108.87	202.89	84.01	58.75	19.52	61.05
甲拌磷	97.98	61.30	88.77	89.43	56.16	67.42	29.15	34.03	腐霉利	92.56	93.17	90.47	86.10	83.40	66.43	71.48	79.92
特丁硫磷	97.68	66.32	89.18	94.34	55.51	69.43	35.34	70.42	狄氏剂	94.17	117.50	78.17	90.02	133.19	68.86	67.00	58.12
β -BHC	102.66	99.72	85.48	92.01	99.46	65.81	83.64	68.92	4,4'-滴滴伊	98.72	111.78	72.57	80.51	90.83	68.97	65.67	82.96
S-内吸磷	15.90	36.50	37.60	36.50	38.50	37.40	25.80	33.50	氟虫腈	130.53	107.06	95.27	98.20	40.75	64.95	48.55	75.08
久效磷	90.22	140.53	73.06	79.82	765.28	69.26	93.80	41.50	苯线磷	74.23	99.63	98.04	77.92	26.02	66.80	45.60	41.90
氟甲腈	111.50	21.71	92.19	85.29	108.61	48.38	80.05	169.50	甲基硫环磷	90.87	91.36	86.24	83.89	129.12	60.29	76.20	53.97
γ -BHC	104.24	101.58	87.83	86.52	90.03	70.17	80.08	127.02	除草醚	278.40	92.68	74.83	156.68	179.71	57.58	93.11	43.68
艾氏剂	87.43	104.40	75.75	89.29	60.24	69.45	71.27	67.87	2,4'-滴滴涕	100.07	103.02	76.49	86.30	197.20	52.22	66.03	80.92
δ -BHC	100.91	105.05	87.42	85.61	92.93	68.52	101.68	56.24	4,4'-滴滴涕	96.46	105.38	74.84	87.60	165.39	63.22	68.00	81.54
甲基对硫磷	76.60	75.60	116.74	123.60	118.40	95.60	76.80	87.50	β -硫丹	79.90	67.46	91.68	95.89	146.87	50.60	77.32	67.27
毒死蜱	93.38	95.85	87.78	88.98	104.32	63.97	76.33	81.45	4,4'-滴滴涕	96.30	109.19	75.91	91.63	206.37	53.66	78.01	75.60
三唑酮	92.88	90.45	86.06	85.80	79.54	65.67	74.99	69.40	硫丹硫酸酯	91.48	107.11	88.44	85.56	159.23	59.32	103.67	66.01
对硫磷	101.22	96.02	104.54	109.96	87.63	105.04	95.15	99.86	氯氰菊酯	99.60	94.50	93.70	94.70	92.40	87.50	75.60	96.50
氟虫腈	104.25	117.37	83.28	163.58	122.24	59.17	69.65	83.28	蝇毒磷	90.88	108.65	87.49	94.86	172.58	60.31	86.34	76.46
氟虫腈亚砷	99.52	135.54	94.54	106.78	125.38	60.61	62.78	78.67	氟戊菊酯*	76.50	71.20	85.50	93.70	84.60	76.40	83.40	74.20

表6 HPLC-MS/MS法加样回收试验结果

Tab. 6 Results of the recovery test by the HPLC-MS/MS method

待测成分	黄芩	桑白皮	甘草	苦杏仁	麻黄	地骨皮	紫苏子	制剂	待测成分	黄芩	桑白皮	甘草	苦杏仁	麻黄	地骨皮	紫苏子	制剂
甲胺磷	82.00	95.15	82.42	85.41	42.73	71.88	79.97	28.36	涕灭威亚砷	79.98	84.70	83.96	94.20	48.20	65.38	71.58	47.79
苯线磷	79.73	63.35	64.17	80.50	15.08	30.17	23.77	53.56	久效磷	98.07	55.01	47.18	92.68	18.06	20.53	11.38	41.47
苯线磷砷	91.51	80.89	69.12	47.40	38.43	65.36	55.17	45.56	内吸磷	99.80	73.20	70.29	98.04	35.61	67.42	42.72	57.27
苯线磷亚砷	31.60	115.31	79.38	47.05	26.56	78.03	79.11	40.35	灭线磷	99.61	85.23	80.26	92.44	47.71	67.83	64.26	56.84
地虫硫磷	89.34	84.51	81.25	92.45	44.93	59.71	62.35	62.68	特丁硫磷砷	84.56	82.44	67.00	89.17	52.86	101.19	54.51	55.78
治螟磷	92.48	81.64	73.58	97.70	36.97	68.37	81.66	66.05	特丁硫磷亚砷	122.07	142.71	215.81	33.37	128.62	134.93	66.73	98.03
克百威	88.14	78.82	80.15	87.41	39.18	76.80	43.43	53.58	水胺硫磷	100.74	48.78	66.86	62.15	19.93	63.54	103.99	34.35
3-羧基克百威	92.64	85.01	73.98	87.36	35.16	60.75	69.57	44.56	杀虫脒	112.87	70.84	72.69	100.14	34.67	83.88	56.16	76.33
胺苯磺隆	53.23	84.91	73.05	81.88	21.84	64.60	65.35	44.95	甲基异柳磷	82.00	95.15	82.42	85.41	42.73	71.88	79.97	58.36
甲磺隆	87.81	84.68	68.33	81.62	38.77	61.24	38.80	55.23	噻菌灵	84.36	50.60	79.39	61.43	18.36	40.66	56.06	56.64
氯磺隆	97.18	75.02	73.93	80.59	36.94	85.25	46.23	71.41	多菌灵*	104.23	73.63	82.38	90.53	27.83	47.11	62.35	53.82
硫线磷	87.51	81.68	72.51	88.40	37.12	71.61	59.82	60.48	甲基硫菌灵*	27.62	21.85	23.64	31.80	18.66	20.13	20.04	53.87
氯唑磷	95.47	43.05	39.03	118.16	16.47	33.33	79.19	69.71	阿维菌素*	57.90	187.62	33.34	72.73	57.17	24.53	118.25	299.89
甲拌磷	97.67	94.46	32.82	92.44	50.97	102.55	63.41	50.80	吡唑醚菌酯*	86.37	85.89	68.45	94.77	39.23	49.92	58.06	73.31
甲拌磷亚砷	84.16	102.13	64.96	89.44	44.71	73.33	154.47	52.38	吡虫啉*	83.00	77.11	75.22	84.29	36.15	76.69	46.74	39.81
甲拌磷砷	95.95	88.91	70.27	85.29	39.07	67.76	61.24	73.51	啉虫脒*	86.05	126.61	76.82	84.11	42.31	67.49	29.48	45.01
蝇毒磷	106.81	77.78	54.43	84.60	42.07	62.15	47.52	45.23	氧乐果*	80.29	79.51	74.79	100.00	33.07	68.75	75.47	59.07
硫环磷	83.50	63.52	74.05	87.77	37.10	65.74	72.70	55.13	吡蚜灵*	92.23	77.80	70.58	94.59	47.67	74.87	63.25	107.29
磷胺	282.77	33.65	73.18	120.88	119.44	37.35	57.32	65.87	乙螨唑	103.56	89.23	72.87	86.74	57.05	77.41	70.82	91.03
涕灭威	79.49	145.92	78.65	87.18	32.30	69.56	77.40	53.10	缩节胺*	84.02	78.69	82.62	55.02	33.94	74.42	76.69	50.65
涕灭威砷	112.18	86.92	95.19	49.53	79.68	135.78	100.47	45.17	多效唑*	81.29	77.56	68.09	98.62	42.85	58.78	65.07	56.62



1. 吡虫啉
A - B. 对照品溶液(定量离子对、定性离子对) C - D. 供试品溶液(定量离子对、定性离子对)

图3 小儿麻甘颗粒制剂中检出农药对照品溶液与供试品溶液多反应监测图

1. Imidacloprid

A - B. Reference solution (quantitative ion pair, qualitative ion pair) C - D. Test solution (quantitative ion pair, qualitative ion pair)

Fig. 3 Multiple reaction monitoring chromatograms of reference solution and test solution of the pesticide detected from Xiao'er Magan Granules preparation

药品种均未超过安全限量。详见表7。

3 讨论

3.1 净化方法选择

本研究中对小儿麻甘颗粒及其原料药材的农药残留品种进行了筛查,在2020年版《中国药典(四部)》中33种禁用农药的基础上,增加了17种限用农药品种。其中,三唑酮、腐霉利、毒死蜱、氰戊菊酯、氯氰菊酯采用GC-MS/MS法测定的灵敏度较高;噻菌灵、多菌灵、甲基硫菌灵、阿维菌素、吡唑醚菌酯、吡虫啉、啉虫脒、氧乐果、吡蚜灵、乙螨唑、缩节胺、多效唑采用HPLC-MS/MS法测定的灵敏度较高。同时,采用质谱法测定农药残

留的基质效应会对测定产生干扰,影响定量的准确性,HPLC-MS/MS法表现为基质减弱效应,GC-MS/MS法表现为基质增强效应,故应选择适宜的基质前处理方法^[11-12]。

曾对小儿麻甘颗粒制剂和原料药材前处理方法[直接提取法、HLB小柱法、分散固相萃取(dSPE)法]进行优化,并考察了回收率。1)直接提取法。取样品(过3号筛)5g,精密称定,加氯化钠1g,立即摇散,再加入乙腈50mL,匀浆处理2min,离心(转速为4000r/min),取上清液,沉淀,加乙腈50mL,匀浆处理1min,离心,取上清液,合并上清液,减压浓缩至3~5mL,放冷,用乙

表7 小儿麻甘颗粒制剂中检出限用农药安全限量

Tab.7 Safety limit of prohibited pesticides detected from Xiao'er

Magan Granules preparation

序号	名称	每日允许摄入量(mg/kg)	儿童服用限量(mg/d)	安全限量(mg/kg)	
				药材	制剂
1	噻菌灵	0.1	1.000	3.333	100.0
2	多菌灵	0.03	0.300	1.000	30.0
3	甲基硫菌灵	0.09	0.900	3.000	90.0
4	阿维菌素	0.001	0.010	0.033	1.0
5	吡啶醚菌酯	0.03	0.300	1.000	30.0
6	三唑酮	0.03	0.300	1.000	30.0
7	腐霉利	0.1	1.000	3.333	100.0
8	吡虫啉	0.06	0.600	2.000	60.0
9	啶虫脒	0.07	0.700	2.333	70.0
10	毒死蜱	0.01	0.100	0.333	10.0
11	氧乐果	0.0003	0.003	0.010	0.3
12	氟戊菊酯	0.02	0.200	0.667	20.0
13	氯氰菊酯	0.02	0.200	0.667	20.0
14	哒螨灵	0.01	0.100	0.333	10.0
15	乙螨唑	0.05	0.500	1.667	50.0
16	缩节胺	0.195	1.950	6.500	195.0
17	多效唑	0.1	1.000	3.333	100.0

脂稀释至10.0 mL,摇匀。2) HLB小柱法。取样品(过3号筛)5 g,精密称定,加氯化钠1 g,立即摇散,再加入乙腈50 mL,匀浆处理2 min,离心(转速为4 000 r/min),取上清液,沉淀再加乙腈50 mL,匀浆处理1 min,离心,取上清液,合并上清液,减压浓缩至3~5 mL,放冷,用乙腈稀释至10 mL,摇匀;取5 mL,过HLB小柱,即得。3) dSPE法。取样品(过3号筛)5 g,精密称定,加氯化钠1 g,立即摇散,再加入乙腈50 mL,匀浆处理2 min,离心(转速为4 000 r/min),取上清液,沉淀再加乙腈50 mL,匀浆处理1 min,离心,取上清液,合并上清液,减压浓缩至3~5 mL,放冷,用乙腈稀释至10 mL,摇匀;取5 mL,置净化管中(含150 mg硫酸镁、50 mg PSA、50 mg C₁₈)振荡10 min,取上清液,即得。综合考虑回收率,最终选择2.2项下净化方法分别制备空白基质溶液和供试品溶液。

3.2 农药残留风险评估

对于检出的限用农药,基于食品中最大残留限量规定的ADI评价小儿麻甘颗粒的农药残留风险,结果检出的限用农药品种吡虫啉均未超过拟订安全限量,表明农药残留安全风险较低。但本次筛查的8家小儿麻甘颗粒生产企业中,4家生产企业均检出吡虫啉残留的状况,且其中厂家6在2020年至2022年4个批次制剂样品中均检出了吡虫啉残留,表明该品种吡虫啉农药残留较普遍。农药残留通常来源于其药材,厂家6对应的原料药材地骨皮中检出吡虫啉,表明吡虫啉可能会由地骨皮药材转移到小儿麻甘颗粒制剂中。地骨

皮为茄科植物枸杞或宁夏枸杞的干燥根皮,采收期较长,通常需要3年以上,枸杞在生长过程中较易受蚜虫等病虫害的侵袭,多采用杀虫剂喷洒。吡虫啉为常用硝基亚甲基类内吸杀虫剂,具有较强的内吸性,会进入植物体内,并富集在根部^[13-15]。为保证小儿麻甘颗粒制剂的质量,需规范其原料药材地骨皮的种植,提倡绿色种植,减少吡虫啉等农药的使用。原料药材的农药筛查中发现,氯氰菊酯和毒死蜱2种杀虫剂的检出率较高,但均未转移到小儿麻甘颗粒制剂中,氯氰菊酯和毒死蜱均无内吸性,不会蓄积在植物体内,且中药材的清洗、制剂的提取等过程可减少农药残留,故使用非内吸性农药代替内吸性农药可能会降低转移到制剂中的风险。

参考文献

- [1] 刘芑汐,辜冬琳,苟 琰,等. 中药材种植中农药使用情况及残留现状分析[J]. 中国药事,2022,36(5):503-510.
- [2] 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.
- [3] 杨志敏,张 文,吴福祥,等. 气相色谱-三重四级杆质谱动态多反应监测模式测定枸杞干果中118种农药残留[J]. 色谱,2021,39(6):659-669.
- [4] PANG GF, CHANG QY, BAI RB, et al. Simultaneous Screening of 733 Pesticide Residues in Fruits and Vegetables by a GC / LC - Q - TOFMS Combination Technique [J]. Engineering, 2020,6(4):432-441.
- [5] 李 娜,张玉婷,李 辉,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定6种中药材中110种农药残留[J]. 农药学报,2012,14(6):619-628.
- [6] 张 洁. 中国植物源杀虫剂发展历程研究[D]. 咸阳:西北农林科技大学,2018.
- [7] 郝凤霞,田 梅,房俊卓,等. 速灭威在宁夏枸杞和土壤中的残留及消解动态研究[J]. 生态毒理学报,2020,15(4):318-332.
- [8] 康 伟,周 拓,陈 愉,等. HPLC / MS / MS同时检测血中啶虫脒和哒螨灵[J]. 刑事技术,2017,42(5):379-381.
- [9] 尹啸冰,高 扬,田阳光,等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法快速测定茶叶中吡虫啉、啶虫脒和啉虫威残留[J]. 中国卫生检验杂志,2019,29(4):404-407.
- [10] 王 莹,张 磊,左甜甜,等. 中药中农药残留风险评估指导原则的形成及其研究思路[J]. 中国药物警戒,2021,18(7):645-662.
- [11] 孙 蕊,袁 浩,徐艳梅,等. QuEChERS结合气相色谱-串联质谱法测定吐根药材中38种农药残留[J]. 中国药业,2018,27(10):19-22.
- [12] 张 美,董文静,王 荣,等. 喉痛灵制剂中重金属及有害元素与禁用农药残留量测定[J]. 中国药业,2022,31(21):63-69.
- [13] 李建超. 内吸性农药吡虫啉和乙酰甲胺磷在离体茶树叶片中的降解动态研究[D]. 合肥:安徽农业大学,2017.
- [14] 刘倩宇,李远播,董丰收,等. 吡虫啉在生菜中的吸收迁移及转化行为[J]. 植物保护,2022,48(2):63-68.
- [15] 张 栋. 百菌清、吡虫啉在甘蓝和小白菜上的沉积消解代谢规律与施用量研究[D]. 合肥:安徽农业大学,2021.

(收稿日期:2023-04-21;修回日期:2023-11-05)