

中图分类号: R932; R284.1; R286.0

文献标志码: A

文章编号: 1006-4931(2024)11-0075-05

doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2024.11.017



超高效液相色谱串联质谱法测定青皮中 36 种禁限用农药残留量*

方蓓倩¹, 袁诗晴², 徐礼萍¹, 姚建胜¹, 卫 欣¹, 宋剑锋^{1△}

(1. 浙江省衢州市食品药品检验研究院, 浙江 衢州 324000; 2. 浙江仙霞湖健康科技有限公司, 浙江 衢州 324022)

摘要:目的 建立同时测定青皮中 36 种禁限用农药残留量的超高效液相色谱串联质谱法。方法 青皮样品采用乙腈均质处理, 浓缩后经装有无水硫酸镁、*N*-丙基乙二胺、十八烷基硅烷键合硅胶的净化管净化, 采用正离子多反应监测(MRM)模式测定青皮样品中 36 种禁限用农药的残留量。结果 36 种禁限用农药均在各自的质量浓度范围内与峰面积积分值线性关系良好($r^2 \geq 0.991$, $n=6$); 检测限为 0.020 9~8.659 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 平均回收率为 73.25%~102.83%, *RSD* 为 1.59%~9.74% ($n=6$)。32 批青皮样品中, 毒死蜱、多菌灵、吡虫啉、哒螨灵、螺螨酯的检出率分别为 96.88%, 65.63%, 46.88%, 25.00%, 6.25%, 残留量分别为 0.002~0.674 mg/kg 、0.001~1.535 mg/kg 、0.006~0.133 mg/kg 、0.002~0.074 mg/kg 、0.09 mg/kg , 均未超过最大残留量限度, 其余溴氰菊酯等 31 种农药化合物均未检出。结论 所建立的方法分析时间短、灵敏度高, 可用于同时测定青皮中 36 种禁限用农药的残留量。

关键词:超高效液相色谱串联质谱法; 青皮; 禁限用农药; 残留量

Detection of 36 Forbidden and Restricted Pesticide Residues in Citri Reticulatae Pericarpium Viride by UPLC - MS / MS

FANG Beiqian¹, YUAN Shiqing², XU Liping¹, YAO Jiansheng¹, WEI Xin¹, SONG Jianfeng¹

(1. Quzhou Institute for Food and Drug Control, Quzhou, Zhejiang, China 324000; 2. Zhejiang Xianxia Lake Health Technology Co., Ltd., Quzhou, Zhejiang, China 324022)

Abstract: Objective To establish an ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method for the simultaneous determination of 36 forbidden and restricted pesticide residues in Citri Reticulatae Pericarpium Viride.

Methods The samples of Citri Reticulatae Pericarpium Viride were extracted by acetonitrile homogenization. After concentration, the samples were purified by a purification tube containing anhydrous magnesium sulfate, *N*-propyl ethylenediamine and octadecylsilane chemically bonded silica. The positive ionization in multi-reaction monitoring (MRM) model was used to determine the 36 forbidden and restricted pesticide residues in Citri Reticulatae Pericarpium Viride samples. **Results** The 36 forbidden and restricted pesticide residues showed a good linear relationship with peak area within their mass concentrations ($r^2 \geq 0.991$, $n=6$), the limits of detection was in the range of 0.020 9 - 8.659 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the average recovery rate was in the range of 73.25% - 102.83%, with an *RSD* of 1.59% - 9.74% ($n=6$). Among 32 batches of Citri Reticulatae Pericarpium Viride samples, the detection rates of chlorpyrifos, carbendazim, imidacloprid, pyridaben, and spiroticlofen were 96.88%, 65.63%, 46.88%, 25.00%, and 6.25%, respectively. The residual volumes of chlorpyrifos, carbendazim, imidacloprid, pyridaben, and spiroticlofen were in the ranges of 0.002 - 0.674 mg/kg , 0.001 - 1.535 mg/kg , 0.006 - 0.133 mg/kg , 0.002 - 0.074 mg/kg , and 0.09 mg/kg , all of which did not exceed the maximum residue limit, while the other 31 kinds of pesticide compounds such as deltamethrin were not detected. **Conclusion** The established method has a short analysis time, and high sensitivity, which can be used for the simultaneous determination of 36 forbidden and restricted pesticide residues in Citri Reticulatae Pericarpium Viride.

Key words: UPLC-MS/MS; Citri Reticulatae Pericarpium Viride; forbidden and restricted pesticide; residues

青皮是芸香科植物橘 *Citrus reticulata* Blanco 及其栽培变种的幼果或未成熟果实的果皮, 主要用于胸胁胀痛、疝气疼痛、乳癖、乳痈、食积气滞、脘腹胀痛等症^[1]。近年来, 青皮的保健、药用价值日益受到重视^[2]。但随着种植年限的增加, 气候的异常变化, 青皮果树病虫害日趋严重, 防治难度提升, 其防治主要以化学防治为主^[3],

故农药残留的安全控制极为重要。本研究中参考农业农村部明令禁止使用、限制使用的农药, 2020 年版《中国药典(四部)》通则 0212^{[4]29-31}、通则 2341^{[4]239} 中禁用化学农药种类, 结合收集到的农户日常防护使用的农药品种, 选取 30 种禁用农药化合物及 6 种限用农药化合物进行检测。目前, 溴氰菊酯多采用气相色谱(GC)法

*基金项目: 浙江省衢州市衢江区科技计划项目[JQ2021010]; 浙江省衢州市“衢六味”质量控制与药理分析科技创新团队项目[衢委人才[2020]3号]。

第一作者: 方蓓倩, 女, 大学本科, 药师, 研究方向为药物分析, (电子信箱)704132447@qq.com。

△通信作者: 宋剑锋, 男, 大学本科, 主任中药师, 研究方向为中药鉴定与质量分析, (电子信箱)13567082896@163.com。

定^[5]。本研究中根据青皮的基质特点,前处理方法中采用乙腈直接高速匀浆提取,经 QuEChERs 填料净化,以多反应监测(MRM)模式检测,采用超高效液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS)法同时测定青皮中36种禁限用农药的残留量。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

Waters XEVO TQ-XS型超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪(美国 Waters 公司);XP205型电子天平(梅特勒-托利多国际贸易有限公司,精度为十万分之一);移液器(德国 Eppendorf 公司);MLi-Q Advantage A10型超纯水系统(美国 Merck mLLIPORE 公司);AH-50型全自动均质器,MPE型高通量真空平行浓缩仪,均购于睿科集团(厦门)股份有限公司;0.22 μm 微孔滤膜(北京迪马科技有限公司);VIBRAX VXR S025型振荡器(德国 IKA 公司)。

1.2 试剂

30种禁用农药品种混合对照品溶液(批号为4722367,纯度为100 μg/mL),QuEChERs 净化管(含无水硫酸镁1200 mg,N-丙基乙二胺300 mg,十八烷基硅烷键合硅胶100 mg),甲酸(色谱纯),均购于北京迪马科技有限公司;溴氰菊酯对照品溶液(上海安谱实验科技股份有限公司,批号为CDAA-S-413045,纯度为100 μg/mL),吡虫啉对照品溶液(批号为GSB05-1890-2016,纯度为100 μg/mL),多菌灵对照品溶液(批号为GSB05-2342-2016,纯度为100 μg/mL),螺螨酯对照品溶液(批号为SB05-334-2016,纯度为100 μg/mL),哒螨灵对照品溶液(批号为GSB05-2658-2010,纯度为100 μg/mL),毒死蜱对照品溶液(批号为GSB05-1869-2016,纯度为100 μg/mL),均购于国家农业农村部;乙腈、甲醇(色谱纯,赛默飞世尔科技有限公司);氯化钠(分析纯,上海青析化工科技有限公司);水为超纯水;32批青皮样品采收于不同季节,样品信息见表1,经浙江省衢州市食品药品检验研究院主任药师宋剑峰鉴定为正品,将经筛查不含本研究中所测农药品种的样品作为青皮农残空白基质样品。

2 方法与结果

2.1 试验条件

2.1.1 色谱条件

色谱柱:Waters Acquity UPLC®BEH C₁₈柱(100 mm×2.1 mm,1.7 μm);流动相:0.1%甲酸-甲醇溶液(A)-0.1%甲酸水溶液(B)梯度洗脱(0~2.0 min时3%A,2.0~7.8 min时3%A~98%A,7.8~11.0 min时98%A,11.0~11.01 min时98%A~3%A,11.01~13.0 min时3%A);流速:0.3 mL/min;柱温:35℃;进样量:1 μL。

表1 青皮样品信息

Tab. 1 Information of Citri Reticulatae Pericarpium Viride samples

序号	编号	品种	采收期	产地	序号	编号	品种	采收期	产地
1	XQPG01	椪柑	6月	浙江衢州	17	XQFJ17	福橘	8月	四川成都
2	XQPG02	椪柑	8月	浙江衢州	18	XQCZG18	茶枝柑	8月	广东江门
3	XQPG03	椪柑	5月	浙江衢州	19	XQMJ19	蜜橘	6月	湖北宜昌
4	XQPG04	椪柑	8月	浙江台州	20	XQMJ20	蜜橘	6月	湖北宜昌
5	XQPG05	椪柑	8月	浙江衢州	21	XQMJ21	蜜橘	6月	湖北宜昌
6	XQPG06	椪柑	8月	浙江衢州	22	XQMJ22	本地早	6月	浙江黄岩
7	XQPG07	椪柑	8月	湖北宜昌	23	XQMJ23	满头红	6月	浙江衢州
8	XQPG08	椪柑	8月	浙江衢州	24	XQMG24	温州蜜柑	6月	浙江衢州
9	XQMJ09	蜜橘	8月	浙江衢州	25	XQJ25	柑橘	6月	江西九江
10	XQMJ10	蜜橘	7月	湖北宜昌	26	XQMG26	温州蜜柑	6月	浙江衢州
11	XQMJ11	蜜橘	7月	浙江衢州	27	XQSTJ27	砂糖橘	6月	浙江衢州
12	XQMJ12	蜜橘	7月	浙江衢州	28	XQPG28	椪柑	6月	浙江衢州
13	XQMJ13	蜜橘	6月	湖北宜昌	29	XQJG29	蕉柑	6月	广东潮汕
14	XQMJ14	蜜橘	7月	湖北宜昌	30	XQMG30	温州蜜柑	6月	浙江衢州
15	XQMJ15	蜜橘	7月	浙江杭州	31	XQPG31	椪柑	6月	浙江衢州
16	XQMJ16	蜜橘	6月	四川资阳	32	XQPG32	椪柑	6月	浙江衢州

2.1.2 质谱条件

扫描模式:正离子;监测模式:MRM;脱溶剂气温度:500℃;脱溶剂气流速:600 L/h;锥孔气流速:150 L/h;雾化器压力:7.0 bar。36种禁限用农药的分析参数见表2。

2.2 溶液制备

混合对照品溶液:将30种禁用农药品种混合对照溶液、溴氰菊酯、吡虫啉、多菌灵、螺螨酯、哒螨灵、毒死蜱对照品溶液以甲醇制备成36种禁限用农药混合对照品溶液(其中,溴氰菊酯化合物质量浓度为300 ng/mL,其余均为100 ng/mL)。

供试品溶液:取样品粉末(过3号筛)5 g,精密称定,加氯化钠1 g,立即摇散,再加乙腈50 mL,匀浆处理2 min(转速不低于12 000 r/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,合并2次上清液,减压浓缩至3~5 mL,放冷,用乙腈稀释至10.0 mL,摇匀,离心,量取上清液5 mL,置uEChERs 净化管中,涡旋,充分混匀,振荡器上剧烈振荡(500次/分)5 min,净化完全,离心,取上清液,即得。

空白基质溶液:取青皮农残空白基质样品适量,按供试品溶液制备方法制备,即得。

基质混合对照品溶液:分别精密量取混合对照品溶液30,80,120,150,200,300,400 μL,用空白基质溶液定容至2 mL,得L1-L7梯度质量浓度基质混合对照品溶液。

2.3 测定法

分别精密吸取上述基质混合对照品溶液和供试品

表2 36种禁限用农药UPLC-MS/MS分析参数
Tab.2 UPLC-MS/MS analysis parameters for 36 forbidden
and restricted pesticide residues

序号	农药名称	t_R (min)	母离子	子离子		锥孔电压 (V)	碰撞能量 (V)
				定量离子	定性离子		
1	甲胺磷*	1.8	142.0	94.0	125.0	32	15/12
2	苯线磷*	7.3	304.1	217.0	202.0	12	21/36
3	苯线磷砒*	6.1	336.1	266.0	188.0	29	20/28
4	苯线磷亚砒*	6.0	320.1	108.0	171.0	15	39/24
5	地虫硫磷*	7.4	247.0	137.0	109.0	35	9/19
6	治螟磷*	7.4	323.0	97.0	171.0	8	14/16
7	克百威*	6.0	222.1	165.0	123.0	21	12/22
8	3-羟基克百威*	5.0	238.0	181.0	163.0	13	11/14
9	胺苯磺隆*	6.2	411.1	196.0	168.0	8	16/30
10	甲磺隆*	6.0	382.1	167.0	199.0	20	14/22
11	氯磺隆*	6.2	358.1	141.0	167.0	12	19/16
12	疏线磷*	7.6	271.1	159.0	131.0	16	14/23
13	氯唑磷*	7.1	314.0	120.0	162.0	10	27/15
14	甲拌磷*	7.6	261.1	74.9	47.0	18	10/26
15	甲拌磷亚砒*	6.3	277.0	97.0	143.0	19	30/18
16	甲拌磷砒*	6.4	293.0	97.0	115.0	19	31/26
17	蝇毒磷*	7.4	363.0	307.0	289.0	14	16/22
18	硫环磷*	5.5	255.9	140.0	168.0	18	19/6
19	磷胺*	5.8	300.0	174.0	127.0	14	15/19
20	涕灭威*	5.6	213.1	89.1	116.1	20	8/14
21	涕灭威砒*	4.0	223.1	86.0	148.0	24	11/8
22	涕灭威亚砒*	3.8	207.0	132.0	89.0	8	7/15
23	久效磷*	4.5	224.0	127.0	98.0	17	15/10
24	内吸磷*	6.7	259.1	89.0	61.0	14	12/26
25	灭线磷*	7.2	243.0	131.0	97.0	15	21/30
26	特丁硫磷砒*	6.8	321.0	171.0	97.0	19	13/34
27	特丁硫磷亚砒*	6.8	305.0	187.0	97.0	18	12/41
28	水胺硫磷*	6.5	291.0	231.0	121.0	15	14/31
29	杀虫脒*	4.5	197.0	117.0	125.0	10	23/32
30	甲基异柳磷*	7.4	332.0	231.0	273.0	18	17/4
31	溴氰菊酯	8.2	506.1	281.0	93.2	30	12/46
32	吡虫啉	4.8	256.1	209.1	175.1	30	15/20
33	多菌灵	4.0	192.1	160.1	132.1	30	18/28
34	螺螨酯	8.2	411.1	313.0	71.2	31	13/13
35	哒螨灵	8.3	365.1	147.1	309.1	30	24/12
36	毒死蜱	8.0	349.9	97.0	198.0	30	32/20

注: t_R 为保留时间;*为禁用农药,其余为限用农药。表3同。

Note: t_R refers to the retention time;* refers to forbidden pesticides, and others are restricted pesticides (for Tab.2-3).

溶液各1 mL,精密加水0.3 mL,混匀,滤过,取续滤液,分别精密吸取各1 μ L,注入UPLC-MS/MS仪测定,按外标法计算含量。

2.4 方法学考察

专属性试验:基质混合对照品溶液的各色谱峰分离度良好,表明空白基质无干扰,专属性良好。详见图1。

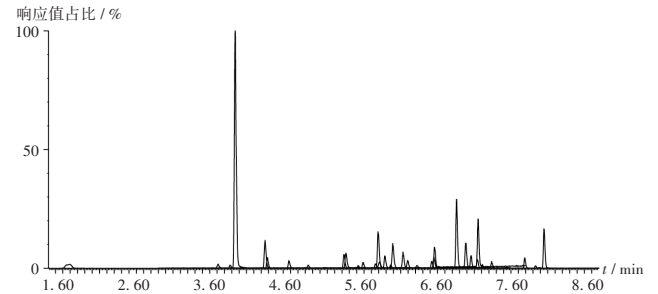


图1 36种禁限用农药基质混合对照品溶液的总离子流图
Fig.1 The TIC chromatogram of matrix mixed reference
solution of 36 forbidden and restricted pesticide residues

线性关系考察及检测限确定:以对照品溶液质量浓度(X , ng/mL)为横坐标、峰面积(Y)为纵坐标进行线性回归。结果溴氰菊酯质量浓度在4.5~60 ng/mL范围内与峰面积线性关系良好,其他35种待测成分质量浓度在1.5~20 ng/mL范围内与峰面积线性关系良好($r^2 \geq 0.991$);以拟合回归方程最低点[信噪比(S/N)为3:1]计算方法检测限。结果见表3。

加样回收试验和精密度试验:取青皮农残空白基质样品粉末5 g,按2.2项下方法制备供试品溶液,添加混合对照品溶液,达到L1-L2质量浓度,平行6份。结果平均回收率为73.25%~102.83%, RSD 为1.59%~9.74%($n=6$)。取L6质量浓度的基质混合对照品溶液,连续进样测定6次,结果各待测成分峰面积的 RSD 为1.18%~9.56%($n=6$)。准确度与精密度考察结果均符合痕量残留分析技术要求,详见表3。

2.5 农药残留量测定

采用UPLC-MS/MS法对32批青皮样品的农药残留量进行测定,结果31批检出毒死蜱,21批检出多菌灵,15批检出吡虫啉,8批检出哒螨灵,2批检出螺螨酯,均未超过最大限量理论值;其余溴氰菊酯等31种农药化合物均未检出。详见表4。

3 讨论

目前,用于中药材中农药残留量的检测方法有GC法^[6]、超高效液相色谱法(UPLC)^[7]、UPLC-MS/MS法^[8]和气相色谱串联质谱(GC-MS/MS)法^[9-11]。据报道,采用UPLC-MS/MS法检测陈皮中吡虫啉的检出率为10%,GC-MS/MS法检测陈皮中毒死蜱的检出率为41.7%、哒螨灵的检出率低于20%^[12-13],均低于本研究中的检出率。本研究中选择UPLC-MS/MS法同时对青皮中30种禁用农药和6种限用农药残留量进行检测,且分析时间短、专属性强、灵敏度高,可用于青皮中农药残留量的快速筛查及日常检测。

表3 36种禁限用农药UPLC-MS/MS法方法学考察结果

Tab. 3 Results of the methodological investigation of 36 forbidden and restricted pesticide residues by the UPLC – MS / MS method																		
序号	农药名称	回归方程	线性范围	r^2	检测限	回收率(%)		精密度试验的		序号	农药名称	回归方程	线性范围	r^2	检测限	回收率(%)		精密度试验的
		(ng/mL)	(ng/mL)		($\mu\text{g/kg}$)	$\bar{X}$	RSD					RSD(%)	(ng/mL)		(ng/mL)	($\mu\text{g/kg}$)	$\bar{X}$	
1	甲胺磷 ^a	$Y=6\,094.21\,X+2\,407.79$	1.5~20	0.996	0.020 9	96.23	1.98	2.42		19	磷胺 ^a	$Y=811.66\,X+99.723\,4$	1.5~20	0.996	0.591 9	93.75	4.50	3.35
2	苯线磷 ^a	$Y=1\,795.41\,X-587.619$	1.5~20	0.997	0.346 2	94.35	5.21	3.92		20	涕灭威 ^a	$Y=1\,781.13\,X-325.338$	1.5~20	0.999	1.762 5	96.60	2.02	1.18
3	苯线磷砷 ^a	$Y=1\,384.19\,X+148.771$	1.5~20	0.991	0.955 0	91.15	3.67	3.35		21	涕灭威砷 ^a	$Y=487.126\,X+171.898$	1.5~20	0.995	0.268 7	93.92	5.33	2.59
4	苯线磷亚砷 ^a	$Y=797.56\,X+11.500\,6$	1.5~20	0.994	2.389 2	94.25	6.73	5.44		22	涕灭威亚砷 ^a	$Y=493.968\,X+266.35$	1.5~20	0.991	0.108 2	83.48	4.23	4.69
5	地虫硫磷 ^a	$Y=2\,313.92\,X-642.89$	1.5~20	0.996	0.236 7	90.85	3.97	1.83		23	久效磷 ^a	$Y=1\,278.07\,X-183.305$	1.5~20	0.997	0.305 6	88.83	5.65	3.02
6	治螟磷 ^a	$Y=5\,200.81\,X+5\,792.17$	1.5~20	0.998	0.852 9	95.92	9.74	3.54		24	内吸磷 ^a	$Y=975.228\,X+152.41$	1.5~20	0.995	0.569 3	90.05	6.77	5.40
7	克百威 ^a	$Y=5\,005.42\,X-334.21$	1.5~20	0.996	0.217 2	95.33	2.36	2.56		25	灭线磷 ^a	$Y=2\,763.18\,X+621.289$	1.5~20	0.995	1.545 3	89.43	3.22	1.83
8	3-羟基克百威 ^a	$Y=569.858\,X+210.727$	1.5~20	0.994	1.722 2	93.56	7.21	6.48		26	特丁硫磷砷 ^a	$Y=1\,071.38\,X-71.458\,3$	1.5~20	0.995	0.815 8	100.18	7.89	5.01
9	胺苯磺隆 ^a	$Y=2\,674.95\,X-881.796$	1.5~20	0.993	0.082 8	99.31	4.90	5.06		27	特丁硫磷亚砷 ^a	$Y=2\,504.55\,X-357.558$	1.5~20	0.995	1.569 4	100.05	4.05	6.88
10	甲磺隆 ^a	$Y=754.751\,X-33.065$	1.5~20	0.997	0.813 3	87.50	7.38	3.84		28	水胺硫磷 ^a	$Y=344.084\,X-61.567\,1$	1.5~20	0.991	3.461 5	102.83	8.15	7.44
11	氯磺隆 ^a	$Y=370.599\,X+173.854$	1.5~20	0.991	0.976 1	90.42	7.15	9.56		29	杀虫脒 ^a	$Y=4\,046.07\,X+54.252\,4$	1.5~20	0.997	0.369 4	95.33	5.34	1.65
12	硫线磷 ^a	$Y=5\,970.32\,X+583.943$	1.5~20	0.997	0.196 2	92.50	4.77	1.67		30	甲基异柳磷 ^a	$Y=694.59\,X+266.965$	1.5~20	0.992	0.870 6	90.82	4.13	7.63
13	氯吡磷 ^a	$Y=6\,741.52\,X+940.716$	1.5~20	0.998	0.277 5	92.70	4.17	3.91		31	溴氰菊酯	$Y=29.845\,1\,X-49.829\,8$	4.5~60	0.993	8.659 4	82.60	2.28	5.78
14	甲拌磷 ^a	$Y=1\,175.86\,X-106.462$	1.5~20	0.997	0.378 6	94.37	7.12	4.19		32	吡虫啉	$Y=762.811\,X-101.551$	1.5~20	0.998	0.367 0	97.40	2.59	3.54
15	甲拌磷亚砷 ^a	$Y=1\,263.96\,X+334.618$	1.5~20	0.997	1.151 3	91.73	4.17	2.64		33	多菌灵	$Y=43\,548.6\,X-4\,168.36$	1.5~20	0.997	0.021 9	73.25	1.59	2.17
16	甲拌磷砷 ^a	$Y=1\,103.84\,X-392.632$	1.5~20	0.998	3.073 8	91.57	8.03	3.06		34	螺螨酯	$Y=189.188\,X+31.675\,6$	1.5~20	0.997	1.506 2	84.12	5.23	6.05
17	蝇毒磷 ^a	$Y=510.417\,X-165.077$	1.5~20	0.996	1.392 2	100.37	5.22	4.01		35	哒螨灵	$Y=4\,276.49\,X-381.87$	1.5~20	0.998	0.208 3	73.97	2.94	3.68
18	硫环磷 ^a	$Y=2\,406.71\,X-715.189$	1.5~20	0.996	0.333 0	93.97	5.26	2.82		36	毒死蜱	$Y=971.702\,X+302.98$	1.5~20	0.997	0.639 3	92.02	4.00	2.17

表4 32批青皮样品中禁限用农药品种检出率、残留量与最大残留量限度

Tab. 4 Detection rates, residual volume, and maximum residual limits of forbidden and restricted pesticide residues in 32 batches of Citri Reticulatae Pericarpium Viride samples				
序号	农药名称	检出率(%)	残留量(mg/kg)	最大残留量限度(mg/kg)
1	吡虫啉	46.88	0.006~0.133	1.00
2	多菌灵	65.63	0.001~1.535	5.00
3	螺螨酯	6.25	0.09	0.50
4	哒螨灵	25.00	0.002~0.074	2.00
5	毒死蜱	96.88	0.002~0.674	1.00

采用QuEChERS方法对青皮样品进行前处理,第一步加酸水浸泡时,易吸水结块膨胀,影响回收率。考虑到提取方法的通用性及便捷性,本研究中采用乙腈直接均质提取,同时加入氯化钠加速盐析,防止乳化。乙腈直接提取后,提取液中有较多的挥发油及色素,不同种类的青皮色素不同,为避免干扰,选择2.2项下QuEChERS净化管进行净化,除去大部分色素及挥发油,结果各指标回收率均能满足检测要求。

32批青皮样品中,30种禁用农药化合物均未检出,6种限用农药化合物检出5种。部分样品最多同时检出5种限用农药化合物。参考2020年版《中国药典(四部)》通则0212^[4]²⁹⁻³¹及《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[14]中水果柑橘限度进行判定,结果样品

均符合规定。

本研究中毒死蜱检出率最高(达96.88%),作为广谱杀虫剂在青皮原材料青果种植中使用率较高,残留量为0.002~0.674 mg/kg,差异较大,未超过规定的橘类限度1.00 mg/kg,但存在一定安全隐患。由表4可知,毒死蜱、多菌灵、吡虫啉的检出率较高,但药品标准中并无相关限度要求,不利于质量控制。

本研究中建立的方法简便快捷、灵敏度与准确度高,能同时检测多种禁限用农药的残留量。

参考文献

[1] 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: 205-206.

[2] 彭梦蝶, 李靖璇, 邹师琪, 等. 基于GC-MS及HPLC-PDA对四花青皮活性成分的分析[J]. 中国医院药学杂志, 2023, 43(12): 1355-1360.

[3] 何秋云, 冯晓斌, 刘月东, 等. 广西浦北县小青柑陈皮普洱茶产品质量评价[J]. 湖北农业科学, 2020, 59(5): 124.

[4] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(四部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.

[5] 李婧. 利用气相色谱法同时测定生活饮用水中的百菌清和溴氰菊酯[J]. 品牌与标准化, 2023(4): 85-87.

[6] 黄丽, 陈惠玲. 气相色谱法快速测定中药材中52种农药残留[J]. 海峡药学, 2022, 34(5): 48-53.

[7] 董冰岩, 沈璐璐, 章海啸. 超高效液相色谱法测定陈皮、蒲公英根中2种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 农药, 2020, 59(4):