

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

朱仁愿, 丁辉, 杨志敏, 李岩, 许晓辉, 苗茜(兰州市食品药品检验检测研究院/甘肃省种植中药材外源性污染物监测工程研究中心, 兰州 730050)

摘要:近年来, 中药中农药残留污染问题引起广泛关注。甘肃省是中国中药材的主产区之一, 中药材的出口贸易快速增长, 但是, 近年来农药残留物超标问题阻碍了中药产品进入国际市场, 严重影响了中药产业的发展。针对甘肃省大宗道地药材当归、党参、甘草和黄芪, 本文综述了 2009—2019 年农药残留检测方法和国内标准的差距, 并提出针对中药中农药多组分残留检测技术的研究方案, 以期保证中药质量安全, 促进中药产业发展。

关键词: 当归; 党参; 黄芪; 甘草; 农药多组分残留; 检测技术

中图分类号: R917 文献标志码: A 文章编号: 1007-7693(2021)03-0371-06

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2021.03.021

引用本文: 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.

Research Advances in the Detection Technology of Pesticide Residues in Angelicae Sinensis Radix, Codonopsis Radix, Astragali Radix and Glycyrrhizae Radix et Rhizoma

ZHU Renyuan, DING Hui, YANG Zhimin, LI Yan, XU Xiaohui, MIAO Qian(Lanzhou Institute for Food and Drug Control/Gansu Engineering Research Center for Monitoring Exogenous Harmful Residues in Traditional Chinese Medicines, Lanzhou 730050, China)

ABSTRACT: In recent years, the pollution of pesticide residues in traditional Chinese medicine has attracted wide attention. Gansu province is one of the main production areas of traditional Chinese medicine, and the export trade of traditional Chinese medicine growing rapidly. However, in recent years, the problem of excessive pesticide residues hinders the entry of traditional Chinese medicine into the international market, seriously affecting the development of traditional Chinese medicine industry. In this paper, aim at Angelicae Sinensis Radix, Codonopsis Radix, Glycyrrhizae Radix et Rhizoma and Astragali Radix in Gansu province, the methods of detecting pesticide residues from 2009 to 2019 and the domestic standards gap are reviewed, and the research program of multi-component pesticide residues in traditional Chinese medicine is proposed to ensure the quality and safety of traditional Chinese medicine and promote the development of traditional Chinese medicine industry.

KEYWORDS: Angelicae Sinensis Radix; Codonopsis Radix; Astragali Radix; Glycyrrhizae Radix et Rhizoma; pesticide residues; detection technology

中国中药资源储量丰富, 品种齐全, 据第 3 次全国中药资源普查统计显示, 中国中药资源种类有 12 807 种, 其中药用植物 11 146 种, 药用动物 1 581 种, 药用矿物 80 种^[1]; 目前, 第 4 次普查还在进行过程中。随着中药需求量的不断增加, 野生的药材已不能满足中药应用的需求, 中药材的种植产业逐渐发展壮大。近代科技的发展, 尤其是农药的发明, 给农业带来巨大的贡献, 同时农药的残留问题也带来了严重的后果。中药材农药残留污染的主要原因有 3 点: 一是中药材种植过程中, 施用农药防治病虫害, 由此造成农药滥用的直接污染; 二是土壤和空气中残留的农药造成的间接污染; 三是采收加工、储存运输过程中

造成的污染。

甘肃省是中国中药材的主产区之一, 素有“千年药乡”和“天然药库”等美誉, 资源优势十分突出, 有中草药资源 2 540 多种。据近几年统计, 甘肃省中药材种植面积近 470 万亩(1 亩 $\approx$ 666.67 m²), 标准化种植 180 万亩, 种植面积及产量居全国前列^[2]。尤其是当归、党参、黄芪和甘草作为甘肃省的大宗道地药材, 其产量在全国市场中处于前列^[3]。但是, 甘肃省大部分中药的种植生产环节仍采用传统手段, 缺乏标准化和现代化的绿色种植技术, 致使农药残留超标情况时有发生, 如何有效管控中药材的外源性污染问题显得尤为重要。

基金项目: 甘肃省药品科研项目(2019GSMPA002); 甘肃省食品药品科研项目(2018GSFDA018)

作者简介: 朱仁愿, 男, 高级工程师 Tel: (0931)2312648 E-mail: 37028163@qq.com

1 文献报道的关于当归、党参、黄芪和甘草农药残留状况

近三四十年来,学术界对中药中农药残留的关注度日益增高,并在农药残留检测方法和检测种类等方面开展了大量的研究工作,笔者查阅了2009—2019年发表的关于当归、党参、黄芪和甘草中农药残留检测方面的50篇期刊文献,并进行

了统计分析,见表1。

2 国内外标准对中药材中农药残留限量的规定

国内外对于中药材质量标准主要由药典、专论和相关文件组成。药典是由官方发布的标准,具有法定效力。国内现行版药典为中国药典2015年版;西方药典如美国药典、欧洲药典、英国药典、韩国药典、日本药局方等。

表1 文献报道的中药材农药残留分析结果

Tab. 1 Results of pesticide residue analysis of Chinese medicinal materials reported in the literature

品种	检测的农药信息	检测方法	前处理方法	平均回收率/%
当归	有机氯类 ^[4]	GC-EDC	丙酮提取,浓硫酸磺化法净化	90.97~103.56
	除草剂 ^[5-6]	GC-MS	乙腈提取,PSA和GCB组合净化	74.58~96.37
	联苯菊酯、甲氧菊酯和溴氯菊酯 ^[7]	GC-MS/MS	乙腈提取,Cleanert TPH固相萃取柱净化	93.9, 93.5, 93.4
	有机氯、有机磷、菊酯类等 ^[8-9]		乙腈为溶剂,QuEChERS法	52~140
	有机磷、磺隆类等 ^[10-12]	LC-MS/MS	乙腈直接提取(或乙腈为溶剂,QuEChERS法)	60~140
		UPLC-MS/MS	乙腈提取,NaCl盐析净化	70.1~117.7
	有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯类等 ^[13]	UFLC-MS/MS	乙腈提取,PSA固相萃取柱净化	62.0~119.7
党参	有机氯类 ^[14]	GC-ECD	丙酮提取,浓硫酸磺化法净化	76.4~111.3
	毒死蜱 ^[15]	GC-FPD+ECD	乙腈提取,中性氧化铝柱净化	98.3~105.1
	有机氯和有机磷类 ^[16-17]	LC-MS和GC-MS	分散液相微萃取法,溶剂为甲醇/正己烷,分散剂为乙腈/甲醇,萃取剂为氯仿/邻二氯苯	76.81~110.25
	有机氯、有机磷、菊酯类 ^[18-20]	GC-MS/MS	加速溶剂萃取法,溶剂有乙酸乙酯-环己烷(1:1)/乙腈/乙腈-水(5:1),净化方式包括GPC结合PSA、Carb、C ₁₈ 组合的基质分散体系/Carb-NH ₂ 固相萃取柱	63.8~116.6
	有机磷、氨基甲酸酯、新烟碱类 ^[21-22]	UPLC-MS/MS	0.1%的乙酸乙腈提取,PSA、GCB、C ₁₈ 和无水MgSO ₄ 组合净化	80.1~107.1
黄芪	有机氯、氯菊酯、拟除虫菊酯类等 ^[23-33]	GC-ECD	提取溶剂有石油醚-乙酸乙酯(2:1)/丙酮/石油醚-丙酮(1:1)/正己烷-丙酮(4:1)/乙腈/正己烷/1%甲酸正己烷,净化方式包括弗罗里硅土柱/顶空固相微萃取/浓硫酸磺化法/Florisil固相萃取柱/PSA和Carb组合/C ₁₈ 和PSA组合	50.9~119.0
	有机磷类 ^[34]	GC-FPD	乙腈提取	70.0~120.0
	有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯类等 ^[35-37]	GC-MS	乙腈/丙酮/0.1%乙酸乙腈提取,PSA和无水硫酸镁组合/GPC结合Carb-NH ₂ 固相萃取柱/PSA固相萃取柱净化	60.7~124.0
	毒杀芬 ^[38]	GC-MS/MS	加速溶剂萃取法,溶剂为环己烷-丙酮(9:1),弗罗里硅土固相萃取柱净化	72.4~105.0
	有机氯、有机磷、菊酯类等 ^[39]		0.5%乙酸乙腈为溶剂,QuEChERS法	62.9~123.5
	有机磷、氨基甲酸酯、酰胺类等 ^[40]	LC-MS/MS	乙腈提取,PSA、C ₁₈ 和GCB组合净化	70.0~120.0
	有机磷类杀虫剂 ^[41]	UPLC-MS/MS	乙腈提取,PSA固相萃取柱净化	74.1~94.4
甘草	有机氯类 ^[42-47]	GC-ECD	丙酮/石油醚/乙腈提取,浓硫酸磺化法/Florisil固相萃取柱净化	60.1~126.4
	多菌灵、代森锰锌、杀虫双、草甘膦和咪唑啉 ^[48]	GC-ECD/NPD/FPD/顶空	丙酮提取,净化方式包括浓硫酸磺化法/弗罗里硅土-中性氧化铝(7:4)柱层析/C ₁₈ 固相萃取柱等	68.7~107.7
	有机磷类 ^[49]	LC-MS	乙腈提取,Carb-PSA固相萃取柱结合活性炭净化	71.2~80.6
	有机氯、有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯类 ^[50-51]	GC-MS/MS	乙酸乙酯-环己烷(1:1)/乙腈提取,GPC/QuEChERS法净化	64.5~118.0
	氨基甲酸酯类 ^[52]	UPLC-MS/MS	乙腈提取,GPC净化	72.2~94.0
	有机磷、氨基甲酸酯、三唑、三嗪、取代脲类等 ^[53]	UPLC-ESI-MS/MS	1%乙酸乙腈提取,净化方式包括QuEChERS法和Florisil固相萃取柱	67.4~139.0

各国家和地区的药典中, 中药农药残留限量标准不同。欧洲药典、美国药典涉及中药农药残留共 76 种, 各种农药之间的限量值差别很大。韩国药典涉及检测的农药较多, 而日本药局方涉及种类相对偏少, 但对农药残留限量要求严格。英国药典对中药中的农药进行了概括性限制: 有机氯农药的限制为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其他农药限制为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [54-55]。

中国药典 2015 年版中检测农药残留量的药材品种和指标还较少, 品种仅有甘草、黄芪、人参和西洋参, 涉及的农药种类为 17 种有机氯, 规定总六六六(α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC 之和)应 $\leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 总滴滴涕(pp' -DDE、 pp' -DDD、 op' -DDT、 pp' -DDT 之和)应 $\leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 五氯硝基苯应 $\leq 0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 六氯苯应 $\leq 0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 七氯(七氯、环氧七氯之和)应 $\leq 0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 艾氏剂应 $\leq 0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 氯丹(顺式氯丹、反式氯丹、氧化氯丹之和)应 $\leq 0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [56-57]。此外, 四部“通则 2341 农药残留量检测法”项下对 22 种有机氯、12 种有机磷和 3 种拟除虫菊酯农药残留量的 GC 测定法及 74 种农药多残留的 GC-MS 测定法、153 种农药多残留的 LC-MS/MS 测定法也有具体的规定, 但是缺少限量标准 [58]。

2019 年 8 月 27 日, 国家药典委员会发布了《关于中国药典 2015 年版四部 0212 药材和饮片检定通则、2341 农药残留量测定法修订草案的公示》, 拟在“2341 农药残留量测定法”中新增“第五法药材及饮片(植物类)中禁用农药多残留测定法” [59]。公示内容规定了甲胺磷、甲基对硫磷、对硫磷、久效磷、磷胺、六六六(α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六和 δ -六六六之和)、滴滴涕(4,4'-滴滴涕、2,4'-滴滴涕、4,4'-滴滴伊、4,4'-滴滴滴之和)、杀虫脒、除草醚、艾氏剂、狄氏剂、苯线磷[苯线磷及其氧类似物(砒、亚砒)之和]、地虫硫磷、硫线磷、蝇毒磷、治螟磷、特丁硫磷[特丁硫磷及其氧类似物(砒、亚砒)之和]、氯磺隆、胺苯磺隆、甲磺隆、甲拌磷[甲拌磷及其氧类似物(砒、亚砒)之和]、甲基异硫磷、内吸磷、克百威(克百威及 3-羟基克百威之和)、涕灭威[涕灭威及其氧类似物(砒、亚砒)之和]、灭线磷、氯唑磷、水胺硫磷、硫丹(α 硫丹和 β 硫丹及硫丹硫酸酯之和)、氟虫腈(氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈砒、氟虫腈亚砒之和)、三氯杀螨醇(o,p' -异构体和 p,p' -异构体之和)、硫环

磷、甲基硫环磷等 33 种不得检出(不得过定量限)的禁用农药品种, 并制定了 30 种禁用农药的 LC-MS/MS 测定法和 33 种禁用农药的 GC-MS 测定法, 同时提出要全面覆盖植物类中药材及饮片品种。目前相关内容已在中国药典 2020 年版上正式发布实施。

中国农药信息网显示, 中国处于有效登记状态的农药产品 41 515 个, 有效成分的种类达 680 余种, 且在不断增加; 而笔者通过查阅国内外药典, 将其中所涉及的农药种类进行了统计后发现, 仅有约 300 种, 其中 20%左右规定了限量标准, 此外尚有大量在实际种植过程中使用而未被标准收录的农药种类无法统计。

3 中药中农药多组分残留检测技术研究方案

农药残留分析是较为复杂的痕量分析技术, 相较于食品, 中药材种类多、基质的复杂程度高, 故农药残留分析更加困难和复杂, 对于中药材的农药残留分析具有 3 个特征: ①中药资源广泛、种类繁多、基质复杂、次生代谢产物多, 部分中药材还需经过复杂的炮制过程, 给农药残留分析带来很多不确定性。②中药材种植过程缺乏统一科学的管理, 使用农药较为混乱, 且中国具有农药登记信息的中药材品种数量很少, 中药材农药登记的制度不完善, 无法有效统计使用农药的种类, 这就对中药材农药残留测定的种类提出了较高的要求。③中药材的使用人群多为患有疾病或身体较弱的人, 因此, 对农药的最大残留限量要求更加严格, 这就需要具有更高灵敏度的测定方法 [60-61]。

3.1 仪器检测技术

GC 是农药残留定量检测中最常见的分析方法, 针对不同类型农药采用不同的检测器, 常用的 GC 检测器有电子俘获检测器、氢火焰离子化检测器、氮磷检测器、火焰光度检测器等; 液相色谱法也在农药残留分析中占有一席之地, 主要用于分析极性大、沸点高、相对分子量或热稳定性差的农药品种。但由于液相色谱峰容量较低, 检测器灵敏度也较低, 传统的液相色谱测定农药残留量的方法也仅是 GC 的补充。近年来, 随着 UPLC 的出现, 及 MS 和 MS/MS 检测器的逐渐发展, 为农药残留分析等痕量检测技术带来飞跃的发展。通过查阅当归、党参、黄芪和甘草中农药残留检测技术相关文献可以发现, GC-MS、

GC-MS/MS、LC-MS/MS、UPLC-MS/MS 等农药多残留检测技术逐渐成为当前主流和发展趋势,且可同时检测的农药品种也由几种已经上升至近 300 种,检测所用的时间也越来越短^[62]。

3.2 前处理技术

前处理技术是农药残留分析过程中极为重要的环节,尤其中药材基质复杂,在提取残留农药的同时,其自身所含的相关成分如油脂、色素、糖分、蛋白质、有机酸等也会被一同提取出来,严重污染仪器,干扰检测结果,会对净化过程提出更高的要求。目前,常用的前处理方法包括直接提取法、QuEChERS 法和固相萃取法^[63-64]。

3.2.1 提取条件的选择 农药残留分析中,根据待测农药的极性和样品的性质选择提取溶剂,常用的有丙酮、二氯甲烷、正己烷和乙腈。查阅的文献显示,乙腈是目前农药残留分析中最常用的提取溶剂,在有机氯、有机磷、拟除虫菊酯、氨基甲酸酯等农药的残留分析中应用较多,其能够提取中药材中大多数农药残留,且萃取的干扰物较少。丙酮极性较强,也能溶解大多数农药,且易于过滤和溶解;但是,丙酮会大量提取中药材中的油脂和色素,为下一步净化带来困难。二氯甲烷和正己烷对中药材而言,渗透性不够,萃取效率较低^[65]。

此外,中药材本身含水量普遍较低,党参、枸杞子等品种含糖量又较高,为了使植物细胞溶胀、糖分充分溶解,增加提取效率,应在提取前加入适量水浸泡。

3.2.2 净化条件的选择 查阅相关文献显示,固相萃取技术因简便、高效,在农药残留分析领域得到广泛应用。中药材基质复杂,含有大量色素、油脂、糖分、有机酸等,其中,色素对农药残留检测的干扰较大,为了能准确定性和定量,需要对提取液进行高效的净化。常用的固相萃取柱有 C₁₈ 柱、C₁₈-P 柱、PSA 柱、NH₂ 柱、Carb 柱、HLB 柱、Florisil 柱、Cleanert TPT 和 Cleanert TPH 柱等。Cleanert TPH 柱是由石墨化碳、多氨基化硅胶和十八烷基硅胶 3 种成分按照一定比例分层填装组成的复合型净化柱,其中,石墨化碳的作用是除去中药材中的色素,且其特点是不吸附农药;多氨基化硅胶的作用是除去药材中的碱性干扰杂质;十八烷基键合硅胶的作用则是除去其他杂质;所以 TPH 柱又称为中草药农残检测专用柱。

4 结论与展望

中药作为中医药体系的核心部分,一直都受到人们的高度重视。随着人类文明的发展,中药需求量逐渐增加,野生的药材已不能满足应用需求,种植产业逐步发展壮大起来。近代科技的发展,尤其是农药的发明,给农业带来巨大贡献,同时农药的残留污染问题也带来了严重的后果,如有机氯类农药不仅易在脂肪中蓄积,造成慢性中毒,严重危害人体健康,而且其性质十分稳定,在禁用多年后,仍能在中药材及成药中检测到它的残留;再如有机磷和氨基甲酸酯类农药可抑制体内的乙酰胆碱酯酶,容易造成急性中毒,甚至危及生命^[66]。

近年来,国内外关于中药质量安全的负面事件频繁曝光,以农药残留量超标为代表的外源性污染问题,严重威胁了民众的用药安全和中药国际贸易的可持续发展。此外,国内外有关中药的农药残留限量标准存在一定差异,尤其日韩等国不断地提高检验标准,使得中国部分出口中药材因农药残留量超标频遭扣留和退运,表明农药污染问题已经成为限制中国中药出口和中药发展的一只“拦路虎”,同时也说明国内农药残留量检测技术和标准制定方面的工作仍存在很多不足,还需完善^[67]。

农药残留分析属于痕量分析范畴,基于中药种类繁多、次生代谢产物多、基质复杂及炮制过程影响等因素,给农药残留测定带来很多的不确定性和较大的挑战。因此,应尽快开发灵敏度高、专属性强、通用性广的农药多残留测定方法,这对提高中国中药农药残留的监督管理水平、提升竞争力、开拓国际市场至关重要。

REFERENCES

- [1] ZHU W Q, WANG L J, LIANG P, et al. Analysis of the status quo and future prospects of Chinese medicinal resources sustainable development[J]. World Chin Med(世界中医药), 2018, 13(7): 1752-1755.
- [2] 杨陇军. 甘肃当归产业发展优势明显[EB/OL]. 2019-12-23. <http://www.yidaiyilutcm.org.cn/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=52&id=368>.
- [3] 宋平顺, 丁永辉, 杨平荣, 等. 甘肃道地药材志[M]. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 2016.
- [4] HE Q Y, PI S L, XIE J C, et al. GC-ECD testing organochlorine residues in 10 kinds of food and medicine medicinal materials like *Angelica sinensis*[J]. China Mod Med(中国当代医药), 2016, 23(10): 4-7, 12.
- [5] XIA G F. Application of QuEChERS in pesticide residue

- analysis of traditional Chinese medicine[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016.
- [6] FANG X Y, XIA G F, SHI Q Q, et al. Detection of nine herbicide residues in *Angelica sinensis* by QuEChERS-GC-MS[J]. J South China Agric Univ(华南农业大学学报), 2017, 38(6): 79-83.
 - [7] ZHU M F, YU M L, ZHANG F D. QAMS study on three kinds of pesticide residue in *Angelica sinensis*[J]. Acta Chin Med Pharmacol(中医学报), 2018, 46(5): 73-77.
 - [8] LI A P, HE J Q, YANG P R, et al. Determination of forbidden and restricted pesticides in Chinese *Angelica* by GC-MS/MS[J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2019, 39(8): 1463-1482.
 - [9] YAN J, ZHAO B, ZHANG W, et al. Rapid detection of 102 pesticides residues in *Angelica sinensis* using gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chin J Pest Sci(农药学报), 2019, 21(3): 315-326.
 - [10] LI A P, LIU Z R, YANG P R, et al. Determination of forbidden and restricted pesticides in *Angelicae Sinensis Radix*[J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2019, 44(4): 750-757.
 - [11] WANG X L, ZHANG P, LIU Z R, et al. Determination of banned and restricted pesticide residues in *Angelicae Sinensis Radix* of Minxian county[J]. Chin J Inf Tradit Chin Med(中国中医药信息杂志), 2019, 26(11): 79-84.
 - [12] LIU Z R. Evaluation on efficiencies of 11 purification methods toward 50 pesticide residues in *Angelica sinensis* by ultra-high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. Chin J Appl Chem(应用化学), 2019, 36(8): 968-976.
 - [13] LIU J, TONG L, MENG W T, et al. Determination of 135 pesticides and their metabolites in *Angelica sinensis* by ultra-fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with solid-phase extraction[J]. Chin J Chromatogr(色谱), 2015, 33(12): 1257-1268.
 - [14] 马彬峡, 陈恒冲, 雷雨虹, 等. 不同产地轮叶党参有机氯类农药残留量考察[J]. 中国民族民间医药, 2012(21): 49, 51.
 - [15] YU L, WANG X N. Determination of 18 pesticide residues in *Radix Codonopsis* by QuEChers cleanup and GPC-GC/MS[J]. J Guiyang Univ: Nat Sci(贵阳学院学报: 自然科学版), 2015, 10(2): 36-39.
 - [16] ZHOU Q, ZHANG Y, YANG X. Rapid determination of organophosphorus pesticides residues in *Codonopsis Radix* by disperse liquid-liquid microextraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Hubei Agric Sci(湖北农业科学), 2018, 57(15): 81-83, 87.
 - [17] ZHOU Q, YANG X. Rapid determination of 10 organochlorine pesticide residues in *Codonopsis Radix* by gas chromatography coupled with disperse liquid-liquid microextraction[J]. Phys Test Chem Anal: Part B: Chem Anal(理化检验: 化学分册), 2019, 55(6): 672-676.
 - [18] WANG X N, YU L. 38 Organophosphate pesticide residues in *Radix Codonopsis* detected by GC-MS/MS[J]. Guizhou Agricultural Sciences(贵州农业科学), 2014, 42(12): 122-125.
 - [19] YU L, WANG X N. GC-MS/MS determination of residual amounts of 69 pesticides in *Radix Codonopsis* with accelerate solvent extraction[J]. Phys Test Chem Anal: Part B: Chem Anal(理化检验: 化学分册), 2014, 50(10): 1232-1238.
 - [20] YU L, WANG X N. Determination of 18 pesticide residues in *Radix Codonopsis* by QuEChers cleanup and GPC- GC/MS[J]. J Guiyang Univ: Nat Sci(贵阳学院学报: 自然科学版), 2015, 10(2): 36-39.
 - [21] LI N, LIU L, SHAO H, et al. UPLC-MS/MS determination of carbamate pesticides in traditional Chinese medicine[J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2011, 31(12): 2266-2272.
 - [22] QIN Y, CHEN L N, YANG X J, et al. Studies on the determination method of 19 pesticides in Shengmai Yin and its crude drugs by dispersive solid phase extraction combined with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Chin J Anal Lab(分析试验室), 2016, 35(7): 781-786.
 - [23] MENG H, LIU C M. Determination of organochlorine pesticide residues in *Astragalus*[J]. J East Liaoning Univ: Nat Sci(辽东学院学报: 自然科学版), 2009, 16(1): 23-26.
 - [24] HUANG L, YANG M, QIAO M, et al. Determination of organochlorine pesticide residues in glycyrrhizae and *Radix Astragali* with ultrasonic assisted extraction and headspace solid-phase microextraction[J]. J Hubei Univ Chin Med(湖北中医学院学报), 2009, 11(4): 37-39.
 - [25] SHEN X. Study on methods for determination of pesticide residues of *astragalus*, *poria cocos* and *radix paeoniae alba*[D]. Shenyang: Shenyang Pharmaceutical University, 2009.
 - [26] 沈旭, 陈晓辉, 果德安, 等. MSPD-GC 法测定黄芪中 20 种农药残留[J]. 中草药, 2009, 40(11): 1814-1817.
 - [27] PANG C. Determination of multi-residues of pesticides in Chinese herbal medicine by accelerated solvent extraction-capillary gas chromatography[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011.
 - [28] HUANG X H. Methods for the analysis of pesticide residues in Chinese medicinal materials and the determination of free radical scavenging ability of alcohol extract from tamarisk[D]. Yinchuan: Ningxia Medical University, 2012.
 - [29] HUANG X H, XUE J, WU X B, et al. Study on analysis method for 50 organochlorine and pyrethroid pesticides residues in glycyrrhiza[J]. Chin Pharm J(中国药理学杂志), 2011, 46(15): 1204-1208.
 - [30] HUANG X H, XUE J. Study of extracting pesticides residues from *Ginseng*, *Astragalus* and *Chrysanthemum*[J]. China J Tradit Chin Med Pharm(中华中医药杂志), 2013, 28(7): 2126-2128.
 - [31] 汪海宣, 程庆兵, 姜丽. GC 法测定中药黄芪中五氯苯胺和灭蚊灵的残留量[J]. 中国医药指南, 2014(18): 91-92.
 - [32] XU Y H, HUANG Y Y, GUO S, et al. Determination of toxaphene in *Astragalus mongholicus* and soil[J]. J Shenyang Norm Univ: Nat Sci Ed(沈阳师范大学学报: 自然科学版), 2018, 36(2): 185-188.
 - [33] MENG H, LIU C M. Determination of organochlorine pesticide residues in *Astragalus*[J]. J East Liaoning Univ: Nat Sci(辽东学院学报: 自然科学版), 2009, 16(1): 23-26.
 - [34] CHENG Y, XUE J, HUANG X H, et al. Residual determination of 41 organophosphorus pesticides in the *Astragali Radix*[J]. China Pharm(中国药房), 2012, 23(15): 1421-1423.
 - [35] MAO X J. Study on applications of gas chromatography in the determination of pesticide residues in Chinese herbal medicine [D]. Nanchang: Nanchang University, 2010.
 - [36] DAI B, JIN H Y, ZHANG H F, et al. GC-MS determination of 24 pesticides in *Glycyrrhiza Uralensis*, *Astragalus Mongholicus*, *Ginseng* and *Ginkgo leaf* by combined approach of gel permeation chromatography and solid phase extraction

- purification[J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2011, 31(3): 558-563.
- [37] MIAO S, JIA Z W, MAO X H, et al. Simultaneous determination of 238 pesticide residues in *Astragalus membranaceus* by GC-MS/MS[J]. Chin Pharm J(中国药理学杂志), 2012, 47(4): 303-310.
- [38] TIAN S Q, MAO X H, MIAO S, et al. Determination of seven toxaphene congeners in Ginseng and Milkvetch Root by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chin J Chromatogr(色谱), 2012, 30(1): 14-20.
- [39] WANG Q, ZHU Y C, LI T T, et al. Determination of 69 kinds of pesticide residues in *Paeonia lactiflora*, *Astragalus membranaceus*, *Ranunculus ternatus* and *Cornus officinalis* by GC-MS/MS[J]. China Pharm(中国药房), 2019, 30(20): 2829-2834.
- [40] LI L L, QIU M M, HE S H, et al. HPLC-MS/MS determination of 119 pesticides in Astragali Radix[J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2012, 32(3): 424-433.
- [41] LI N, SHAO H, LIU L, et al. Determination of organophosphorus pesticide residues in Astragali Radix by UPLC-MS/MS[J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2012, 32(5): 852-856.
- [42] HE M Q, ZHANG M S, LI C X, et al. Determination of organochlorine pesticides residues in Radix Rhizoma Glycyrrhizae by GC[J]. J Anhui Agric Sci(安徽农业科学), 2011, 39(20): 12070-12071, 12078.
- [43] CHEN X P, YE H, QIU Y J, et al. Study on residues of organic chloride pesticides in seven Chinese medicinal materia in Taizhou region[J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2012, 32(7): 1196-1199, 1204.
- [44] HE M, ZHANG M, LI C, et al. Determination of organochlorine pesticides residues in Radix Rhizoma Glycyrrhizae by GC[J]. Med Plant(药用植物研究: 英文版), 2011, 2(5): 25-27.
- [45] SU J H. Determination of 9 organochlorine pesticides in licorice root medicinal material by gas chromatography[J]. Eval Anal Drug-Use Hosp China(中国医院用药评价与分析), 2013, 13(5): 451-453.
- [46] LU X L, QU T L, XU J F, et al. Content determination of heavy metals and organochlorine pesticides residue in *Glycyrrhiza* from different habitats of Shanxi[J]. J Shanxi Med Univ(山西医科大学学报), 2019, 50(5): 626-631.
- [47] ZHANG H Y. Determination of BHC and DDT pesticide residues in licorice by solid-phase extraction and capillary gas chromatography[J]. Chem Anal Meterage(化学分析计量), 2015, 24(5): 52-55.
- [48] WANG T Y. Analysis of five special pesticide residues in Chinese herbal medicines[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.
- [49] WANG H T, ZHANG R, YAO Y L, et al. Determination of multi-residues of organophosphorus pesticides in Chinese medicinal herbs by HPLC-MS/MS[J]. Chin J Anal Lab(分析试验室), 2011, 30(1): 72-75.
- [50] SUN L L, LI X Y, SUI T, et al. Determination of 16 kinds of pesticide residues in liquorice by GPC and GC-MS/MS[J]. J Instrum Anal(分析测试学报), 2012(31): 136-143.
- [51] ZHAO Z G, FU Y W, QIN J A, et al. QuEChERS pretreatment coupled to gas chromatography and tandem mass spectrometry to fast determination of 34 pesticide residues in Glycyrrhizae Radix et Rhizoma[J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2019, 44(23): 5094-5101.
- [52] YANG R Z, WANG J H, ZHANG R, et al. Determination of 11 carbamate pesticide residues in Glycyrrhizae Radix et Rhizoma and its extracts using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with gel permeation chromatographic clean-up[J]. Chin J Chromatogr(色谱), 2010, 28(8): 769-775.
- [53] WANG F. Rapid detection of pesticide and toxic metabolite residues in Chinese medicinal materials[D]. Beijing: Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, 2013.
- [54] JIANG Z J, ZHANG H M, YU Z B, et al. International market standards for export of Chinese medicinal materials[J]. Mod Chin Med(中国现代中药), 2018, 20(2): 217-223, 238.
- [55] ZHOU G W, REN H M, GUO L Q. Comparison of pesticide residue limit standards in Chinese herbal medicines at home and abroad and countermeasures for technical trade barriers[J]. Guangdong Chem Ind(广东化工), 2019, 46(19): 104-105, 118.
- [56] 中国药典. 一部[S]. 2015: 87, 302.
- [57] 中国药典. 第一增补本[S]. 2015: 39-40, 47.
- [58] 中国药典. 四部[S]. 2015: 209-224.
- [59] 关于中国药典 2015 年版四部 0212 药材和饮片检定通则、2341 农药残留量测定法修订草案的公示[S/OL]. 2019-08-27. <http://www.chp.org.cn/view/ff8080816c69cb52016c998e-b7285a72?a=BZZY>.
- [60] 庞国芳, 范春林, 曹彦忠, 等. 农药残留高通量检测技术[M]. 第一卷(植物源产品). 北京: 科学出版社, 2012: 530.
- [61] LI H J, ZHANG W S, WU J S, et al. Research progress of pesticide residues in traditional Chinese medicines[J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2019, 44(1): 48-52.
- [62] REN X H, DU R, ZHANG X, et al. Modern research on detection technology of exogenous pollutants in Chinese materia medica[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2019, 50(10): 2480-2490.
- [63] LIN Y Q, LIN L, LIU G Z, et al. Determination of 156 pesticide residues in *Trichosanthis fructus* by QuEChERS-SPE-UHPLC-MS/MS[J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药理学), 2018, 35(1): 17-23.
- [64] ZHU H H, XU Q, FENG Y, et al. Simultaneous determination of 68 pesticide residues in *Chrysanthemum morifolium* by GC-MS/MS[J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药理学), 2018, 35(11): 1702-1708.
- [65] DING H, LIU T Y, CHENG S P, et al. Research progress on pesticide residues in Chinese materia medica and their detection methods[J]. J Liaoning Univ Tradit Chin Med(辽宁中医药大学学报), 2019, 21(10): 168-172.
- [66] ZHONG X. Study on Exogenous Hazardous Substances Residue in Chinese Herbal Medicine[D]. Chongqing: Southwest University, 2007.
- [67] JIN H Y, WANG Y, SUN L, et al. Current situation and suggestions on control of extrinsic harmful residues in Chinese medicinal materials[J]. Chin Pharm Aff(中国药事), 2009, 23(7): 639-642.

收稿日期: 2020-02-03

(本文责编: 李艳芳)