

陈皮质量安全检测技术研究进展

雷美康^{1,2*}, 邓徐霞², 薛龙苹², 余琪², 叶城铭², 郑婷²

(1. 杭州海关技术中心, 杭州 310016; 2. 衢州海关综合技术服务中心, 衢州 324003)

摘要: 陈皮是重要的中药材和调味品, 其质量安全受到广大消费者的关注。陈皮中可能存在的农药、重金属和真菌毒素等化学风险物质, 将对消费者建立的健康安全产生负面影响。为了减少和避免陈皮质量安全问题, 研究人员采用多种分析测试技术, 开发陈皮中化学风险物质的检测方法。本文综述了近年来陈皮质量安全检测技术的研究进展, 以为相关领域的科技人员提供理论支持和技术参考。

关键词: 陈皮; 农药残留; 真菌毒素; 无机元素; 检测技术; 综述

Research progress on detection techniques for the quality and safety of Chenpi

LEI Mei-Kang^{1,2*}, DENG Xu-Xia², XUE Long-Ping², YU Qi², YE Cheng-Ming², ZHENG Ting²

(1. Technical Center of Hangzhou Customs, Hangzhou 310016, China; 2. The Comprehensive Technology and Service Center of Quzhou Customs, Quzhou 324003, China)

ABSTRACT: Chenpi is an important Chinese herbal medicine and seasoning. Their quality and safety have drawn considerable concerns by consumers. The possible chemical risk substances such as pesticides, heavy metals and mycotoxins in Chenpi will have a negative impact on the health and safety of consumers. In order to reduce and avoid the quality and safety problems, researchers have utilized a variety of analytical techniques to develop novel analytical methods for the detection of hazardous chemical substances in Chenpi. The research progress on detection techniques for the quality and safety of Chenpi in recent years is reviewed in this paper, which is anticipating to provide a certain theoretical support and technical guidance for relevant researchers.

KEY WORDS: Chenpi; pesticide residue; mycotoxin; inorganic element; analytical techniques; review

0 引言

根据《中华人民共和国药典》(2020年版)^[1]规定, 陈皮为芸香科植物橘 (*Citrus reticulata* Blanco) 及其栽培变种的干燥成熟果皮。三年以下称之橘皮, 经三年以上储藏陈化方为“陈皮”, 属药食同源的一种。陈皮作为人们生活中不可或缺的重要中药材和调味品, 近年来利用陈皮开发的陈皮饼、椴普茶、陈皮酒、陈皮酵素、陈皮花生等新产品也深受人们喜爱。

陈皮在柑橘种植和贮藏过程及陈皮加工、陈化和储藏等过程中存在农药、重金属残留和由于储藏条件不规范感染真菌而产生真菌毒素残留等安全隐患^[2-4]。近几年国内外文献关于相关研究报道较多, 反映了陈皮的质量安全现状, 如李纯等人^[2]研

究发现在 198 批陈皮中共有 195 批次检出农药, 占 98.5%, 陈皮农药残留风险较高, 已成为制约陈皮产业发展的瓶颈。随着人民群众对健康和品质生活需求日益增长, 陈皮的质量安全越来越受到广大消费者的关注。随着人们对食品安全的期待越来越高, 监管、企业和老百姓都希望缩短实验室内检测时间, 一次检测满足多个参数, 随着色谱串联质谱仪测定多种农药残留、多种真菌毒素残留量和电感耦合等离子体质谱仪测定多种元素含量的技术推广普及, 以上问题逐渐被很好地解决。本文综述了近年来陈皮质量安全检测技术的研究进展, 并提出了未来陈皮中农药残留、无机元素和真菌毒素等有毒有害物质检测技术的发展趋势, 以为相关科研、检测和标准制定人员提供技术参考。

基金项目: 衢州市重点科技计划项目 (2023K078)

Fund: Quzhou Key Science and Technology Project (2023K078)

* 通信作者: 雷美康, 正高级工程师, 研究方向为农产品检验检测及标准化。E-mail: leimeikang@163.com

* Corresponding author: LEI Mei-Kang, Senior Engineer, Technical Center of Hangzhou Customs, Hangzhou 310016, China. E-mail: leimeikang@163.com

1 陈皮农药残留检测技术

2019年中共中央发布了《关于促进中医药传承创新发展的意见》^[5],提出“严格农药、化肥、植物生长调节剂等使用管理,分区域、分品种完善中药材农药残留限量标准”。《中华人民共和国药典》(2020年版)规定了中药材中六六六、滴滴涕等33种禁用农药。目前检测陈皮中农药残留的仪器主要有气相色谱仪、液相色谱仪、气相色谱串联质谱仪和液相色谱串联质谱仪等,前处理技术主要有固相萃取技术、分散萃取技术等。采用QuEChERS或者改进QuEChERS进行陈皮前处理后,利用液相色谱或气相色谱-串联质谱仪进行检测,可满足几百种农药残留同时快速筛查、确证等需求,所以该技术在国内外实验室得到越来越多的应用推广。柑橘种植过程中的防治虫害和柑橘采摘后的保鲜均会使用化学农药,且多集中于果实表皮,严重影响陈皮的质量安全及开发应用^[6]。因此,建立陈皮中农药残留快速检测方法对促进其产业发展的现代化、国际化进程具有重要意义。

1.1 前处理技术

1.1.1 QuEChERS

QuEChERS是近年来发展起来的一种用于检测的快速样品前处理技术,在食品、中药材和农产品中农药残留检测广泛使用。因QuEChERS具有快速、高效等优点,其也被用于陈皮中多种农药残留检测,如陈璐璐^[7]采用一种采用改良的QuEChERS方法对陈皮进行前处理,具体为样品经过1%乙酸乙酯提取,乙二胺-N-丙基硅烷(PISA)、十八烷基键合硅胶(C₁₈)和无水硫酸镁(MgSO₄)净化后,采用液相色谱-质谱联用仪检测92种农药及其代谢物。张瑶等人^[8]采用1%乙酸-乙腈提取陈皮,以PSA、GCB为净化剂等前处理方式结合GC-MS/MS法同时测定陈皮中215种农药残留。Dou Xiaowen等人^[9]采用多壁碳纳米管和N-丙基乙二胺材料提取陈皮中104种农药残留的测定。

1.1.2 固相萃取技术

固相萃取是一种样品预处理技术,它利用选择性吸附与选择性洗脱的液相萃取分离原理,根据检测目标物质的需要,可以选择不同的填充料种类、数量。目前固相萃取小柱商品化程度高,在中药材应用广泛,如熊颖等人^[10]采用乙腈为提取溶剂,经HLB固相萃取小柱净化,气相色谱-三重四极杆串联质谱法检测陈皮中63种农药(含禁用27种)残留的气相色谱质谱联用检测方法。彭晓俊等人^[11]建立了固相萃取/气相色谱同时测定新会陈皮及其制品中8种有机磷农药的分析方法,并对影响提取、净化、检测效率的因素进行优化样品用乙酸乙酯提取,自制改性多壁碳纳米管和N-丙基乙二胺2种填料分层填装的双层固相萃取小柱净化。

1.2 仪器分析技术

1.2.1 气相色谱法

气相色谱法是利用气体作流动相的色层分离分析方法。气相色谱仪能满足有机磷、有机氯和菊酯类农药残留检测,随着气相色谱仪推广普及和国产化,其逐渐在企事业单位推广应用。彭晓俊等人^[11]建立了Shimadzu Rtx-1701毛细管色谱柱分离,气相色谱火焰光度检测器同时测定新会陈皮及其制品中灭线磷、治螟磷、特丁硫磷、久效磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷、甲基异柳磷、水胺硫磷等8种有机磷农药的分析方法,8种有机磷农

药在0.020~1.0 μg/mL范围内具有良好的线性关系,相关系数为0.9970~0.9992,检出限(S/N=3)为3.6~8.8 μg/kg。3个加标水平下的平均回收率为72.5%~106%,相对标准偏差为2.8%~8.7%。高新花等人^[12]建立气相色谱法测定不同产地陈皮药材中14种有机磷农药的残留量方法。采用毛细管气相色谱法;色谱柱为HP-5毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm, 0.25 μm);柱温50°C维持1 min,以20°C/min升温至140°C,再以13°C/min升温至250°C,维持10 min;检测器:FPD,温度:250°C。外标法测定陈皮中敌敌畏、甲胺磷、甲拌磷等14种有机磷农药的残留量。

1.2.2 液相色谱法

液相色谱法就是用液体作为流动相的色谱法,适合分析沸点高而不太容易气化、热不稳定和强极性农药及其代谢产物。董冰岩等人^[13]建立了带荧光检测器和柱后衍生系统的超高效液相色谱仪同时检测陈皮中灭多威、克百威及其代谢物3-羟基克百威的方法,3种分析物的质量浓度范围在0.01~0.2 mg/L内,线性良好,回收率在84.80%~106.30%之间,变异系数不大于11%,最低定量限为0.01 mg/kg。彭晓俊等人^[14]采用C₁₈柱色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm),甲醇和水作为流动相梯度洗脱程序,高效液相色谱-紫外检测器(检测波长为238 nm)测定陈皮等农产品中痕量残留的4种滴滴涕有机氯农药残留量。

1.2.3 气相色谱串联质谱法

气相色谱串联质谱技术是一种结合了气相色谱和质谱技术的分析技术。它的主要原理是先用气相色谱将样品中的化合物分离出来,再利用质谱分析鉴定这些化合物的结构和含量。张瑶等人^[8]建立QuEChERS结合气相色谱串联质谱法同时测定陈皮中215种农药残留方法,分析采用HP-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),多反应监测模式。215种农药在各自范围内线性关系良好($r>0.9950$),在0.05、0.1、0.2 mg/kg水平的平均加样回收率分别为60.45%~130.05%、66.31%~127.44%、64.21%~118.85%,该方法适用于陈皮中农药残留的快速筛查及日常检测。利用该方法共检出12种农药,其中毒死蜱检出率和检出量均最高。熊颖等人^[10]采用气相色谱-串联质谱法测定陈皮中63种农药(含禁用27种)残留,平均回收率在53.4%~125.8%(92%农药回收率在65%~120%),RSD在1.9%~13.4%;精密度RSD在0.5%~6.2%,方法检出限在0.001~0.034 mg/kg,可用于陈皮农药监测。32批陈皮中有24批检出部分农药。Li Shuang等人^[15]在药物分析学报(英文版)发表了气相色谱-串联质谱法测定陈皮中133种农药的检测方法。

1.2.4 液相色谱串联质谱法

液相色谱-质谱联用检测法是近几年兴起的新技术,由于液质联用技术具有极高的灵敏度,高通量分析等特点,国内外检测机构将其作为确证方法。李纯等人^[16]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,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 μg/kg,满足陈皮中农药残留的日常筛查。在57批陈皮样品一共检出13种农药,包括克百威、甲胺磷、硫线磷、治螟磷和咪鲜胺等。吴洁珊等人^[17]建立高效液相色谱-串联质谱法测定陈皮中噻虫啉、噻虫胺、噻虫啉、呋虫胺、氯噻啉、吡虫啉、啉虫脒7种新烟碱类农药的分析方法,方法的检出限为0.1~2 μg/kg,在

0.5~50 $\mu\text{g/L}$ 测定范围内有良好的线性关系 ($r^2 > 0.9995$), 在所添加 3 个水平浓度下, 方法的回收率在 71.0%~117.0%, 相对标准偏差为 1.8%~11.2%。采用本研究所建立的方法测定市售的 2 个产地不同年份 (2013—2020 年) 的 13 个陈皮样品, 有 7 个样被检出含有新烟碱农药, 分别为噻虫嗪、吡虫啉、啉虫脒、噻虫胺。

2 无机元素检测技术

目前中药材中无机元素检测的仪器设备主要有原子吸收光谱仪、原子荧光光谱仪、电感耦合等离子体发射光谱仪、电感耦合等离子体质谱仪、紫外分光光度计等, 前处理方法主要有灰化法、湿法、微波法、石墨炉法等样品消解技术。《中华人民共和国药典》(2020 年版) 规定重金属及有害元素一致性限量指导值: 药材及饮片 (植物类) 铅不得超过 5 mg/kg , 镉不得超过 1 mg/kg , 砷不得超过 2 mg/kg , 汞不得超过 0.2 mg/kg , 铜不得超过 20 mg/kg 。GB 2762—2022《食品安全国家标准食品中污染物限量》^[18] 规定调味品中铅的限量不能超过 1.0 mg/kg , 总砷的限量不能超过 0.5 mg/kg 。

2.1 前处理技术

2.1.1 灰化消解

灰化法 (又称干法) 是利用高温除去样品中的有机质, 剩余的灰分用酸溶解, 作为样品待测溶液。该方法具有化学试剂使用较少等优点, 但也存在灰化温度 (500~600 $^{\circ}\text{C}$ 左右) 高, 不宜处理测定汞等易挥发元素的缺点。林广云等人^[19] 准确称取陈皮样品 2 g 于铂金锅内, 经过电炉炭化后, 应用不同温度对样品进行高温灰化处理。测定陈皮中钾、钠、钙、镁、铜、锌、铁、镉和锰含量时马弗炉的最佳灰化温度为 600 $^{\circ}\text{C}$, 添加回收率 ($n=5$) 在 90.6%~108.3% 范围, 相对标准偏差 RSD ($n=5$) 在 2.8%~6.0% 之间, 结果令人满意。近年来国内外使用灰法消解测定元素的方法文献报道很少, 在政府实验室和第三方检测机构基本被微波消解等仪器消解方法取代。

2.1.2 湿法消解

湿法消解是用酸液或碱液并在加热条件下破坏样品中的有机物或还原性物质的方法。叶绘晟^[20] 采用湿法消解陈皮等中药材, 测定钙、铁等 10 种微量元素, 检出限为 0.0163~0.4250 $\mu\text{g/mL}$, 添加回收率为 97.5%~104.3%, 相对标准偏差 $\text{RSD} \leq 3.21\%$ 。唐睿等人^[21] 采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系湿法消解结合电感耦合等离子体原子发射光谱法测定陈皮中 Ca、Mg、Fe、Zn、Cu、Mn 微量元素的含量, RSD 为 1.6%~5.3%, 回收率在 93.6%~101.5% 之间。

2.1.3 石墨消解

石墨消解仪是近年来元素分析较常用的样品消解设备, 其采用石墨材料做加热体, 温度均匀性好, 能实现批量样品处理、提高并保证样品消解的质量。李富荣等人^[22] 精准称取 0.200 g 陈皮试样置于聚四氟乙烯消解管中, 加入 8 mL 浓硝酸 + 高氯酸混酸 (4:1, V/V), 加盖后冷消化, 然后置于石墨消解仪按照程序升温方式进行消解后供仪器测定 32 种元素。

2.1.4 微波消解

微波消解法是利用微波的穿透性和激活反应能力加热密闭容器内的试剂和样品的元素前处理方法, 能够很好地满足现代仪器分析对样品前处理过程的要求, 具备高效、精准、适用于易挥发元素等优点, 是一种广泛被应用在食品、化工、环境等

样品前处理的实验室设备。在近几年国内外报道的陈皮中元素测定方法, 绝大部分均采用微波消解法进行前处理。如彭政等人^[23] 精密称取陈皮粉末 0.1 g 置于消解罐中, 加入过氧化氢溶液 1 mL 和硝酸 5 mL , 将消解罐密闭放置微波消解仪中, 采用程序升温方式进行消解测定陈皮中 38 种元素, 结合电感耦合等离子体质谱法, 该方法, 适用于陈皮中无机元素的测定, 可为陈皮药材的质量控制、品种选育及综合利用提供实验依据。任静雯^[24] 采用微波消解处理样品, 检测陈皮中铜、镉、铅、砷、汞元素的含量。结果表明, 样品中 5 种重金属元素的含量均未超过《中华人民共和国药典》(2020 年版) 限量规定, 各个元素线性相关性好, 检出限低, 准确度高。该方法可为药材中重金属元素的检测及公司产品生产原料的质量控制提供参考。

2.2 仪器分析技术

2.2.1 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法, 是基于物质的原子蒸气对同种原子发射的特征辐射 (谱线) 的吸收作用而建立起来的分析方法。根据原子化方式不同, 可分为石墨炉原子吸收仪和火焰原子吸收仪。迟玉广等人^[25] 利用石墨炉原子吸收仪测定陈皮中铬、镉、锌、锰、铅、铜、铁等 7 种金属微量元素进行了含量分析。李吉锋等人^[26] 采用火焰原子吸收仪测定对人体必需的铁、铜、锰及锌 4 项微量元素。石墨炉原子吸收仪的仪器灵敏度和检出限优于火焰原子吸收仪, 但两者测定陈皮中的元素种类基本一致。

2.2.2 原子荧光光谱法

原子荧光光谱法, 是利用原子荧光谱线的波长和强度进行物质的定性定量分析的方法。原子荧光光谱仪是我国具有自主知识产权的科学仪器, 目前主要被用于食品、环境和中药材等样品中砷、汞元素的测定。彭晓俊等人^[27] 利用原子荧光仪分析氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定陈皮中砷和汞, 砷和汞的方法检出限分别为 0.084 $\mu\text{g/L}$ 和 0.022 $\mu\text{g/L}$, 平均回收率分别为 93.6% 和 90.7%。

2.2.3 电感耦合等离子体发射光谱法

电感耦合等离子体发射光谱法, 是以电感耦合等离子体为激发光源的光谱分析方法, 具有灵敏度高、检出限低和可同时测定多种元素等优点, 已广泛用于食品、化工、中药材等领域元素检测。叶绘晟等人^[20] 利用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 分析陈皮中 Ca、Mg、P、Cu、Fe、Mn、Sr、Zn、Al 及 Si 等 10 种微量元素, 仪器检出限介于 0.0163~0.4250 $\mu\text{g/mL}$, 方法回收率介于 97.5%~104.3%, 相对标准偏差 $\text{RSD} \leq 3.21\%$ 。李富荣等人^[22] 利用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 分析陈皮中 K、P、Ca、Mg, 并结合多元统计分析, 筛选基于矿质元素指纹分析技术的有效产地溯源指标, 构建陈皮不同产地鉴别的判别模型。

2.2.4 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱仪是一种高灵敏度、高分辨率的无机质谱仪。因其可同时测定数十种元素, 大大提高了分析检测的工作效率, 近年来在食品、环境、医药等领域的使用越来越广泛。徐万帮等人^[3] 采用电感耦合等离子体质谱仪测定陈皮中铜、砷、镉、汞、铅含量, 仪器定量限为 0.01~0.10, 添加回收率在 95.9%~108.3%。在 20 批次陈皮试样中检出 1 批汞元素大于 1 mg/kg , 由分析得可能由于硫磺熏蒸带来的污染。彭政等人^[23] 采用电感耦合等离子体质谱仪并结合化学计量学分析不同来源陈皮中 38 种元素, 仪器定量限为 0.0026~4.930 ng/mL , 各

元素的平均加样回收率为 87.5%~118.3%，RSD 均小于 13%。36 批不同来源的陈皮样品检测结果：按照《中华人民共和国药典》(2020 年版)规定的限量，汞元素超标率为 100%，铜元素超标率 5.56%。

3 真菌毒素检测技术

真菌毒素 (mycotoxin) 是真菌产生的次级代谢产物，《中华人民共和国药典》(2020 年版)规定陈皮每 1000 g 含黄曲霉毒素 B1 不得过 5 μg ，黄曲霉毒素 G2、黄曲霉毒素 G1、黄曲霉毒素 B2 和黄曲霉毒素 B1 的总量不得过 10 μg 。GB 2761—2017《食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》中未规定调味品 (陈皮) 中真菌毒素限量。

目前真菌毒素的仪器检测方法有薄层色谱法、酶联免疫测定法、胶体金免疫层析法、高效液相色谱法和液相色谱质谱联用法等，前处理方法主要有免疫亲和柱法、QuEChERS 法等。

3.1 前处理(净化)技术

3.1.1 免疫亲和柱净化法

免疫亲和柱能够利用生物抗原、抗体间高度特异性的亲和力将多种霉菌毒素与杂质分离开，被广泛应用于真菌毒素测定的净化过程^[28]。魏莹等人^[29]报道了采用黄曲霉毒素总量免疫亲和柱 (1 mL) 净化，高效液相色谱法 (HPLC) - 碘柱后衍生化 - 荧光检测方法测定陈皮样品中黄曲霉毒素 B1, B2, G1, G2 的含量。邢言言等人^[30]将 N-羟基丁二酰亚胺偶联磁珠与抗黄曲霉毒素总量单克隆抗体偶联得到黄曲霉毒素总量免疫磁珠，其具有较好的分散性，良好的磁性能和特异的选择性。

3.1.2 分散固相萃取(QuEChERS)法

QuEChERS 方法是美国农业部 Anastassiades M 等人于 2003 年开发的一种基于固相萃取和基质固相分散技术的预处理方法，近几年被广泛应用于数十种、数百种有机物残留检测的前处理。彭晓俊等人^[4]改性多壁碳纳米管提取净化结合液相色谱 - 质谱联用同时检测新会陈皮中 6 种真菌毒素和 3 种农药残留的分析方法。

3.1.3 其他方法

李珺沫等人^[31]采用自制多巴胺 - 氧化石墨烯复合物为涂层的搅拌棒萃取 4 种黄曲霉毒素，并结合高效液相色谱 - 荧光检测器，建立了中药材陈皮中黄曲霉毒素 B1、B2、G1、G2 (AF B1、AF B2、AF G1、AF G2) 的测定方法。对搅拌速率、盐效应、萃取温度、萃取时间和解吸条件等因素进行了优化。该方法检出限为 0.020~0.078 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，加标回收率在 84.0%~95.4% 之间，相对标准偏差 (RSD, $n=5$) 为 1.4%~4.6%，适用于中药材陈皮中 AF B1、AF B2、AF G1、AF G2 的分析检测。

3.2 仪器分析技术

3.2.1 液相色谱法

液相色谱是以液体溶剂作为流动相，并采用颗粒极细的高效固定相的柱色谱分离技术，目前广泛应用于中药材、食品中真菌毒素测定。因常见的真菌毒素在紫外光照射下能发射荧光的物质，所以采用灵敏度较高的荧光检测器进行分析。如谢良山等人^[32]以 C_{18} 柱 (4.6 mm \times 250 mm, 5 μm) 为分析柱，甲醇：乙腈：水 (30：12：58, $V:V:V$) 为流动相进行洗脱，流速 0.6 mL/min，柱温 40 $^{\circ}\text{C}$ ，使用柱后光化学衍生器连接荧光检测器检测陈皮中黄曲霉毒素 G2 的含量为 0.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其实际含量可

表示为 (0.08 \pm 0.005) $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($k=2$)。

3.2.2 液相色谱串联质谱联用法

液相色谱与串联质谱是一种结合液相色谱的分离能力与质谱的分析能力相结合的检测技术，具有高灵敏度、准确度高、特异性强等特点。近年来，液相色谱与串联质谱被广泛应用于中药材中多种真菌毒素同时测定。如覃冬杰等人^[33]建立了液相色谱 - 质谱联用 (LC-MS/MS) 法测定陈香露白露片 (陈皮、川木香等) 中黄曲霉毒素 B1、B2、G1、G2，赭曲霉毒素 A，玉米赤霉烯酮，伏马毒素 B1、B2，T-2 毒素，脱氧雪腐镰刀菌烯醇的含量。分析采用 Boltimate C_{18} 色谱柱 (2.1 mm \times 100 mm, 2.6 μm)；流动相 [0.1% 甲酸 + 2 mmol/L 甲酸铵] - [甲醇 - 乙腈 (1:1)]，梯度洗脱；体积流量 0.3 mL/min；柱温 30 $^{\circ}\text{C}$ ；ESI 离子源，正负离子模式，多反应模式检测。结果 10 种真菌毒素在各自范围内呈良好的线性关系 ($r>0.9983$)，平均加样回收率 80.7%~109.6%，方法简便快速，准确灵敏，可用于陈香露白露片的质量控制。

3.2.3 其他方法

李耀磊等人^[34]探究胶体金免疫层析技术用于定量检测陈皮等中药材中黄曲霉毒素 B1 的快检方法，精密度 RSD ($n=10$) 为 4.6%，重复性 RSD ($n=6$) 为 4.1%，各样本加标回收率在 72.8%~112.8% 之间，整体来看方法性能良好，胶体金免疫层析快检方法与高效液相色谱方法检测结果符合率为 83.7%，两种测定方法结果一致性较高。曾云龙等人^[35]以近红外荧光碳量子点为探针，以赭曲霉毒素 A (OTA) 适配体为特异性结合体，建立了近红外荧光核酸适配体 OTA 传感检测陈皮中痕量赭曲霉毒素 A 的方法。

4 存在的挑战

随着陈皮产业的发展，包括陈皮产量，陈皮加工地区和企业逐年增多，同时人们对产品品质需求日益增长，陈皮的质量安全检测将逐步受到政府和老百姓的重视。因为原料橘皮的农药风险较高，虽然关于陈皮中农药残留的检测方法报道较多，但是缺乏系统研究，比如陈皮农药残留相关国家、行业等检测标准尚未制定。因气相色谱或液相色谱 - 串联质谱法测定陈皮中多种农药残留检测技术具有高通量、快速等优点，将逐渐成为陈皮中农药残留检测的主流技术。现有陈皮中多农药残留检测未包含柑橘中常用的浸果防腐剂，如双胍三辛烷基苯磺酸盐 (百可得)；陈皮中汞含量超标率高问题，需要进一步进行风险监测和风险评估，为相关标准限量修改和监管提供技术支撑。

5 结束语

随着陈皮的功效和价值被越来越多群众熟知，陈皮质量安全逐渐被人们广泛关注，本文总结了近年来陈皮中农药残留、无机元素和真菌毒素等质量安全指标检测技术，并提出了未来陈皮质量安全检测技术的发展趋势。质谱分析法因具有高灵敏度、准确度高，特别是可以数十种或数百种物质同时测定的优点，随着相对价格昂贵的质谱仪推广和普及，其将成为陈皮中农药残留、重金属和真菌毒素残留检测的首选方法，相反色谱和光谱分析法检测人员使用率会减少。橘子采摘后直接浸泡的化学保鲜剂，其具有较高安全残留隐患但未得到足够的关注。今后，陈皮中铅、砷、汞、镉、铬等重金属测定外，基于元素指纹分

析技术的有效产地溯源指标, 构建陈皮不同产地鉴别模型。

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: 199.
- [2] 李纯, 熊颖, 顾利红, 等. 陈皮中农药残留分析及风险评估研究[J]. 分析测试学报, 2021, 40(03): 370-376.
- [3] 徐万帮, 苏章轩, 林锦峰. 陈皮中重金属及有害元素检测. 广东化工, 2017, 44(11): 262-263.
- [4] 彭晓俊, 曾丽珠, 伍长春, 等. 基于QuEChERS法提取液相色谱-串联质谱法测定新会陈皮中的 9 种真菌毒素和农药残留[J]. 分析测试学报, 2017, 36(6): 738-743.
- [5] 国务院公报(2019 年第 31 号), 中共中央国务院关于促进中医药传承创新发展的意见[EB/OL]. [2019-10-20]https://www.gov.cn/gongbao/content/2019/content_5449644.html[2024-10-20].
- [6] 闫君, 陈婷, 张文, 等. 气相色谱-串联质谱动态多反应监测模式测定陈皮中 88 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2020, 39(05): 632-639.
- [7] 陈璐璐. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定陈皮中的农药残留[J]. 福建分析测试, 2022, 31(02): 16-23.
- [8] 张瑶, 高琳, 马桂娟, 等. QuEChERS结合GC-MS/MS法同时测定陈皮中 215 种农药残留[J]. 中成药, 2022, 44(10): 3368-3375.
- [9] DOU XW, CHU X, KONG W, *et al.* Carbon nanotube-based QuEChERS extraction and enhanced product ion scan-assisted confirmation of multi-pesticide residue in dried tangerine peel [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(105): 86163-86171.
- [10] 熊颖, 李纯, 任晋, 等. 通过式固相萃取结合气相色谱-串联质谱法测定陈皮中农药残留[J]. 中国药师, 2022, 25(03): 537-543.
- [11] 彭晓俊, 梁伟华, 彭梅, 等. 固相萃取/气相色谱法测定新会陈皮及其制品中 8 种有机磷农药[J]. 分析测试学报, 2016, 35(10): 1267-1272.
- [12] 高新花, 李延团, 张凤梅, 等. 气相色谱法测定陈皮中有机磷农药的残留量[J]. 中外医疗, 2010, 29(22): 81-82.
- [13] 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(04): 281-283.
- [14] 彭晓俊, 庞晋山, 邓爱华, 等. 改性多壁碳纳米管固相萃取-高效液相色谱法测定农产品中痕量残留的 4 种有机氯农药[J]. 色谱, 2012, 30(09): 966-970.
- [15] LI S, YU PP, ZHOU C, *et al.* Analysis of pesticide residues in commercially available Chenpi using a modified QuEChERS method and GC-MS/MS determination [J]. *J Pharm Anal*, 2020, 10(01): 60-69.
- [16] 李纯, 任晋, 熊颖, 等. 液质联用法分析陈皮中 41 种农药残留[J]. 中成药, 2021, 43(06): 1663-1668.
- [17] 吴洁珊, 倪清泉, 徐日文, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定陈皮中 7 种新烟碱类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(11): 4622-4627.
- [18] 食品安全国家标准食品中污染物限量: GB 2762—2022[S]. 北京: 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局, 2022.
- [19] 林广云, 陈红英, 蔡葵花, 等. 火焰原子吸收分光光度法测定陈皮中微量元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(03): 270-271.
- [20] 叶绘晟. 湿法消解、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)对几种理气类中药材元素含量分析[J]. 中医药导报, 2017, 23(11): 52-53.
- [21] 唐睿, 黄庆华, 严志红. 湿法消解结合电感耦合等离子体原子发射光谱法测定陈皮中微量元素的含量[J]. 广东药学院学报, 2006, 22(01): 47-47, 50.
- [22] 李富荣, 刘雯雯, 文典, 等. 基于矿质元素指纹分析的陈皮产地溯源研究[J]. 食品工业科技, 2022, 43(11): 295-302.
- [23] 彭政, 郭秀芝, 周利, 等. ICP-MS结合化学计量学分析不同来源陈皮中 38 个无机元素[J]. 中国现代中药, 2021, 23(07): 1204-1212.
- [24] 任静雯. 陈皮、淡竹叶等 5 种药材重金属含量分析[J]. 酿酒, 2023, 50(02): 142-144.
- [25] 迟玉广, 李中阳, 黄爱华, 等. 五种中药中微量元素及重金属元素的含量分析[J]. 广东微量元素科学, 2010, 17(08): 36-40.
- [26] 李吉锋, 高锦红. 火焰原子吸收光谱法测定理气类中药中微量元素[J]. 理化检验(化学分册), 2008, 44(12): 1153-1154, 1158.
- [27] 彭晓俊, 黄刚, 庞晋山, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定陈皮中砷和汞[J]. 理化检验(化学分册), 2009, 45(02): 173-174, 177.
- [28] 李益丰, 张秋云, 杨洪生, 等. 免疫亲和柱净化-液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中 8 种霉菌毒素[J]. 食品工业科技, 2023, 44(07): 294-300.
- [29] 魏莹, 李文东, 杨兰, 等. 高效液相色谱法柱后衍生法测定陈皮中黄曲霉毒素[J]. 中国药业, 2015, 24(24): 160-162.
- [30] 邢言言, 佟玲, 陈楠, 等. 免疫磁珠富集净化-超高效液相色谱法同时测定陈皮中 4 种黄曲霉毒素[J]. 色谱, 2015, (12): 1320-1326.
- [31] 李珺沫, 赵甜, 刘岩, 等. 搅拌棒吸附萃取-高效液相色谱-荧光法测定陈皮中黄曲霉毒素[J]. 分析科学学报, 2019, 35(05): 562-566.
- [32] 谢良山, 沈君子, 钱勇. 高效液相色谱-光化学衍生法测定陈皮中黄曲霉毒素G2的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(03): 860-865.
- [33] 覃冬杰, 张鹏, 钟文俊, 等. QuEChERS-LC-MS/MS法同时测定陈香露白露片中 10 种真菌毒素[J]. 中成药, 2022, 44(07): 2282-2285.
- [34] 李耀磊, 刘丽娜, 姚云, 等. 基于胶体金免疫层析技术对中药材中黄曲霉毒素B1的定量检测研究[J]. 中国药理学杂志, 2019, 54(17): 1432-1437.
- [35] 曾云龙, 赵敏, 张敏, 等. 近红外荧光传感法测定中药材中赭曲霉毒素A[J]. 发光学报, 2019, 40(01): 115-121.

作者简介

雷美康, 正高级工程师, 研究方向为农食产品检验检测及标准化。