

三七中农药残留风险评估与农药残留限量标准转化的研究

李雯婷¹, 陈艳芳^{1,2}, 杨新华¹, 兰岚¹, 苗水¹, 毛秀红¹, 胡青^{1*} (1. 上海市食品药品检验研究院, 国家药品监督管理局中药质量控制重点实验室, 上海 201203; 2. 上海中医药大学, 上海 201203)

摘要:目的 针对三七药材种植过程中农药施用的情况,对三七中常用农药及法规监管的农药进行全面筛查,摸清其农药残留污染情况,并进行相关风险评估研究。根据《GB 2763-2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》和《中国药典》2020年版的相关技术要求,制订相关农药的限量标准,并建立相应农药残留测定方法。方法 采用气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)和液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS),建立三七中法规监管的常用农药检测方法;依法对收集的三七样本进行全面筛查和风险评估;并根据GB 2763限量标准中三七涉及的农药转化农药指标。结果 本研究成功建立了三七中115种常用农药及法规规定的禁用农药的残留测定方法,并根据我国食品中农药最大残留限量标准GB 2763转化相应的限量标准。最终确认了包括戊唑醇、苯醚甲环唑及多菌灵等在内的8种农药作为转化农药指标。结论 本研究建立的三七农药残留检测方法具有操作简便快速、专属性强和灵敏度高的特点,相关风险评估及限量制订工作为三七质量标准的完善提供技术支持。

关键词:三七;农药残留;检测方法;风险评估;限量标准转化

doi:10.11669/cpj.2024.16.005 中图分类号:R917 文献标志码:A 文章编号:1001-2494(2024)16-1478-10

Risk Assessment of Pesticide Residues in *Panax notoginseng* and Transformation of Pesticide Residue Limit Standards

LI Wenting¹, CHEN Yanfang^{1,2}, YANG Xinhua¹, LAN Lan¹, MIAO Shui¹, MAO Xiuhong¹, HU Qing^{1*} (1. Key Laboratory for Quality Control of Traditional Chinese Medicine, Shanghai Institute for Food and Drug Control, Shanghai 201203, China; 2. Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To carry out screening of pesticide residues in *Panax notoginseng* for the pesticide residues commonly used in *Panax notoginseng*, understand the pesticide residues situation and carry out the related risk assessment study. **METHODS** GC-MS/MS and LC-MS/MS methods were used to establish detection methods for commonly used pesticides in *Panax notoginseng*, as well as those regulated by laws and regulations; the methods were used to conduct a comprehensive screening and risk assessment of the collected *Panax notoginseng* samples; and the indexes of the transformed pesticides were confirmed in accordance with the pesticide residue limits of *Panax notoginseng* in the GB 2763 standard. **RESULTS** In this study, the residue determination methods for about 40 commonly used pesticides and pesticides regulated by regulations in *Panax notoginseng* were successfully established, and the corresponding limits were set according to the GB 2763 standard. Eight pesticides including tebuconazole, phenyl ether metronidazole and carbendazim were finally recognized as transformed pesticide indicators. **CONCLUSION** The pesticide residue detection method for *Panax notoginseng* established in this study is characterized by simple and rapid operation, high specificity and high sensitivity, and the related risk assessment and limit setting provide technical support for the improvement of the quality standard of *Panax notoginseng*. **KEY WORDS:** *Panax notoginseng*; pesticide residue; detection method; risk assessment; transformation of limit standards

三七为五加科植物三七 [*Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen] 的干燥根和根茎,具有散瘀止血、消肿定痛等功效^[1]。作为一种喜阴性的宿根性植物,特殊的生长环境以及较长的驯化栽培历史使得三七在栽培过程中面临着诸多挑战,病虫害问题较为严重,在3年的种植过程中需使用多种农药进

行防治,相应造成农药残留安全风险,给三七的药用价值和安全性带来了潜在威胁^[2]。因此,对三七中农药残留的风险评估与安全控制研究显得尤为重要。

在食品安全领域,农药残留风险评估主要从慢性膳食摄入、急性膳食摄入和累积风险评估等角度

基金项目:国家药品监督管理局药品监管科学体系建设重点项目资助(RS2024Z006-110);药品监管科学全国重点实验室课题资助(2023SKLDRS0103);2024年度国家药品标准制修订研究课题资助(2024Z01,2024Z03);上海市中药和保健食品品质与安全检测专业技术服务平台资助(21DZ2290200)

作者简介:李雯婷,女,硕士,主管药师 研究方向:中药质量控制及有害残留物检测 * **通讯作者:**胡青,女,硕士,主任药师 研究方向:中药质量控制及有害残留物检测 Tel:(021)38839900-26605

开展研究^[3-5]。此研究不仅为农作物的安全生产提供了有力保障,也为最大残留量的标准制订提供了重要参考。

近年来,植物类中药作为小品种的农作物,在农药残留风险评估方面也取得了一些进展。人参^[6]、枸杞^[7]、金银花^[8]等药食两用品种中,已有一些关于农药残留风险评估的积极探索。然而,对于三七中法规监管农药及常用农药的残留风险评估研究尚显不足。

本研究基于气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)及液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS),对434批三七中禁用农药与《GB 2763-2021 食品中农药最大残留限量标准》^[9](GB 2763)中药用植物规定的常用农药进行残留检测。采用点评估方式对三七残留农药的急性摄入风险和慢性摄入风险进行计算。同时,借鉴英国兽药残留委员会提出的风险排序矩阵法,对三七中农药残留风险进行综合排序,为三七农药残留风险评估提供参考。根据三七药材与饮片的市场监管数据,对GB 2763三七中规定的8种常用农药开展相关残留限量转化研究工作,对我国药品标准的科学性和适用性进行验证^[10]。

1 材料与试药

1.1 样品信息

收集了全国流通领域的三七药材及饮片共434批次,其中生产企业的样品共113批,覆盖了全国17个省(市),涉及39家生产企业;另外,来自于云南省文山市三七交易市场、河北省安国数字中药都及广西壮族自治区玉林市中药材专业市场等药材批发市场的自采购样品共计41批次;此外,还收集了280批次来自云南省三七主产区药材基地的样品,主要源自云南省下辖的文山壮族苗族自治州、红河哈尼族彝族自治州、昆明市及曲靖市等6个自治州(市)。种植基地、生产企业与经营企业所收集的样品分别占比为64.5%、26.0%和9.1%。所有样品均经上海市食品药品检验研究院杨新华主管药师鉴定为五加科植物三七[*Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen]的干燥根和根茎。

1.2 仪器与试药

SCIEX Triple Quad6500+型超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪(美国AB SCIEX公司);7890N-7000B型气相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪、Poroshell 120 EC-C₁₈液相柱、HP-5 MS UI毛细管色谱柱(美国Agilent公司);IKA KS260C型振荡

器(德国IKA公司);N-EVAPTM 112型氮吹仪(美国Organomation公司);5810R型离心机(德国Eppendorf公司)。

农药对照品(天津阿尔塔科技有限公司,100 μg·mL⁻¹);甲醇、乙腈为色谱纯;甲酸、甲酸铵为色谱级;乙酸为分析纯;提取管(50 mL,预装有6 g无水硫酸镁,1.5 g无水醋酸钠)、分散固相萃取净管[无水硫酸镁900 mg,N-丙基乙二胺吸附剂(PSA)300 mg、十八烷基硅烷键合硅胶300 mg、硅胶100 mg、石墨化碳黑45 mg](北京迪马科技有限公司)。

2 方法

2.1 溶液的制备

采用《中国药典》2020年版四部通则2341农药残留测定法第四法。

2.2 LC-MS/MS检测条件

色谱条件:Poroshell 120 EC-C₁₈液相柱(3.0 mm×100 mm,2.7 μm);以体积分数0.05%甲酸(含10 mmol·L⁻¹甲酸铵)溶液为流动相A,以体积分数0.05%甲酸的甲醇溶液(含10 mmol·L⁻¹甲酸铵)为流动相B,按表1进行梯度洗脱;柱温为35℃,流速为0.4 mL·min⁻¹,进样量2 μL。

表1 液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)流动相梯度洗脱条件

Tab.1 LC-MS/MS mobile phase gradient elution conditions

t/min	Mobile phase A/%	Mobile phase B/%
0-0.5	95	5
0.5-1.5	95→40	5→60
1.5-3.5	40→36	60→64
3.5-3.8	36→32	64→68
3.8-4	32→25	68→75
4-7	25→5	75→95
7-10.5	5	95
10.5-10.6	5→95	95→5
10.6-14	95	5

注:A-0.1%甲酸溶液(含5 mmol·L⁻¹甲酸铵);B-95%甲醇溶液(含5 mmol·L⁻¹甲酸铵和0.1%甲酸)。

Note:A-0.1% formic acid solution (containing 5 mmol·L⁻¹ ammonium formate); B-95% methanol solution (containing 5 mmol·L⁻¹ ammonium formate and 0.1% formic acid).

质谱条件:离子源为电喷雾(ESI)离子源,选择正离子或负离子扫描模式,正离子模式电喷雾电压5 500 V,负离子模式电喷雾电压-4 500 V;离子源温度500℃;气帘气压2.76×10⁵ Pa;雾化气压3.45×10⁵ Pa;加热辅助气压3.79×10⁵ Pa;碰撞气压5.52×10⁴ Pa;质谱检测模式为多重反应监测(MRM),质谱参数见表2。

表2 液相色谱-串联质谱法检测的70种农药信息、保留时间、监测离子对、去簇电压及碰撞电压(CE)

Tab. 2 Information on 70 pesticides detected by LC-MS/MS, retention time, monitoring ion pairs, declustering potential and collision energy (CE)

No.	Pesticide	t_R /min	Quantitative ion pair(m/z)	Qualitative ion pair(m/z)	Declustering potential/V	CE/eV
1	Abamectin	9.7	895.5 > 751.3	895.5 > 448.8	100	64/72
2	Acephate	3.3	184.0 > 143.0	184.0 > 125.0	120	13/24
3	Acetamiprid	4.0	223.5 > 126.0	223.5 > 90.0	120	17/43
4	Aldicarb	4.5	213.2 > 89.2	213.2 > 116.2	60	24/17
5	Aldicarb-sulfone	3.5	223.1 > 86.2	223.1 > 76.1	120	18/15
6	Aldicarb-sulfoxide	3.5	207.1 > 89.2	207.1 > 132.4	110	17/10
7	Boscalid	6.5	343.0 > 307.1	343.0 > 140.0	190	26/25
8	Cadusafos	8.0	271.1 > 97.1	271.1 > 159.2	81	40/21
9	Carbendazim	4.0	192.1 > 160.1	192.1 > 132.1	130	21/40
10	Carbofuran	4.9	222.0 > 165.2	222.0 > 123.2	110	14/27
11	Carbofuran-3-hydroxy	4.0	238.1 > 181.1	238.1 > 163.2	100	18/21
12	Carbosulfan	9.8	381.2 > 160.1	381.2 > 118.1	150	18/26
13	Chlordimeform	3.8	197.2 > 46.2	197.2 > 117.2	45	41/40
14	Chlorsulfuron	5.0	358.0 > 141.3	358.0 > 167.3	130	28/28
15	Coumaphos	7.6	363.0 > 227.2	363.0 > 307.1	180	37/28
16	Demeton	6.3	259.1 > 89.2	259.1 > 61.1	60	18/46
17	Diazinon	7.6	305.1 > 169.1	305.1 > 277.1	130	29/19
18	Difenoconazole	7.9	406.1 > 251.0	406.1 > 337.0	150	36/24
19	Dimethoate	4.1	230.0 > 199.0	230.0 > 125.0	110	13/29
20	Dimethomorph	6.4, 6.6	388.1 > 301.1	388.1 > 165.1	90	29/42
21	Emamectin-benzoate	8.5	886.3 > 157.8	886.3 > 302.1	190	51/38
22	Epoxiconazole	7.1	330.1 > 121.0	330.1 > 123.0	90	27/24
23	Ethamsulfuron-methyl	5.2	411.1 > 196.3	411.1 > 168.3	120	23/41
24	Ethoprophos	7.1	243.2 > 97.0	243.2 > 131.1	120	25/30
25	Fenamiphos	7.2	304.0 > 217.2	304.0 > 234.3	140	31/28
26	Fenamiphos-sulfone	4.9	336.0 > 266.2	336.0 > 188.3	160	27/37
27	Fenamiphos-sulfoxide	4.8	320.0 > 233.2	320.0 > 171.3	140	31/31
28	Fenpyroximate	9.1	422.2 > 366.1	422.2 > 215.1	120	24/35
29	Fipronil	7.2	435.0 > 330.0	435.0 > 250.0	-100	-16/ -26
30	Fipronil-desulfinyl	7.0	387.0 > 351.0	387.0 > 282.0	-100	-17/ -32
31	Fipronil-sulfide	7.3	419.0 > 262.0	419.0 > 383.0	-100	-29/ -13
32	Fipronil-sulfone	7.4	451.0 > 415.0	451.0 > 282.0	-100	-17/ -27
33	Fluazinam	8.5	463.0 > 397.9	463.0 > 369.9	-200	-24/ -48
34	Fludioxonil	6.6	266.0 > 228.9	266.0 > 185.3	50	25/31
35	Flumorph	6.0	371.7 > 285.2	371.7 > 165.1	171	32/42
36	Flusilazole	7.2	316.1 > 247.1	316.1 > 165.1	100	25/37
37	Hexaconazole	7.7	314.1 > 159.0	314.1 > 185.0	130	41/30
38	Imidacloprid	3.9	256.0 > 209.1	256.0 > 175.1	130	23/28
39	Isazofos	6.8	314.0 > 162.3	314.0 > 120.2	110	25/41
40	Mandipropamid	6.5	412.1 > 328.1	412.1 > 356.1	130	20/14
41	Metalaxyl	5.8	280.2 > 220.1	280.2 > 192.1	120	19/25
42	Methamidophos	3.1	142.1 > 94.1	142.1 > 125.1	100	17/16
43	Methomyl	3.7	163.1 > 88.0	163.1 > 106.0	100	12/13
44	Metsulfuron-methyl	4.7	382.0 > 167.3	382.0 > 199.2	120	22/29
45	Monocrotophos	3.7	224.1 > 193.1	224.1 > 127.1	120	15/17
46	Omethoate	3.4	214.0 > 183.0	214.0 > 155.0	110	15/21
47	Phorate	7.8	260.9 > 75.0	260.9 > 47.0	60	17/53
48	Phorate-sulfone	5.7	293.0 > 247.1	293.0 > 115.1	130	12/33
49	Phorate-sulfoxide	5.5	277.0 > 199.0	277.0 > 97.1	80	15/44
50	Phosfolan	4.3	256.0 > 140.1	256.0 > 168.1	120	30/24
51	Phosfolan-methyl	3.7	228.0 > 168.1	228.0 > 108.9	100	19/33

No.	Pesticide	t_R/min	Quantitative ion pair(m/z)	Qualitative ion pair(m/z)	Declustering potential/V	CE/eV
52	Phosphamidon	4.4	300.0 > 127.1	300.0 > 174.1	150	25/25
53	Prochloraz	7.7	376.0 > 308.0	376.0 > 70.0	86	17/45
54	Propamocarb	3.5	188.7 > 102.1	188.7 > 144.2	64	26/18
55	Propargite	8.9	368.2 > 231.2	368.2 > 175.1	80	14/23
56	Propiconazole	7.6	342.1 > 159.0	342.1 > 205.0	170	35/25
57	Pymetrozin	3.5	217.9 > 105.1	217.9 > 78.0	155	40/59
58	Pyraclostrobin	7.7	388.1 > 194.1	388.1 > 296.1	100	17/19
59	Pyraoxystrobin	7.6	412.7 > 145.2	412.7 > 205.2	34	32/19
60	Pyrethrin	8.0	373.3 > 160.9	373.3 > 133.0	70	32/17
61	Pyridaben	9.4	365.0 > 309.0	365.0 > 147.0	86	19/31
62	Spinetoram	8.1	748.6 > 142.2	748.6 > 98.1	100	35/90
63	Spirotetramat	6.9	374.2 > 302.2	374.2 > 330.2	100	24/21
64	Sulfuramid	8.8	526.0 > 169.0	526.0 > 219.0	-100	-27/ -25
65	Tebuconazole	7.5	308.1 > 125.0	308.1 > 70.0	190	55/27
66	Tebufenozide	7.2	353.2 > 297.2	353.2 > 133.1	90	11/25
67	Terbufos-sulfone	6.3	321.1 > 171.2	321.1 > 97.0	140	16/55
68	Terbufos-sulfoxide	6.3	305.1 > 187.2	305.1 > 97.0	100	17/56
69	Thifluzamide	7.1	526.9 > 486.8	526.9 > 407.8	83	40/49
70	Triazophos	6.8	314.1 > 162.1	314.1 > 178.0	100	25/29
IS	Atrazine-D5	5.8	221.0 > 178.8	221.0 > 101.1	100	35/35

2.3 GC-MS/MS 检测条件

色谱条件:HP-5 MS UI 型毛细管色谱柱(15 m × 0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度 240 °C;程序升温:初始温度 70 °C,保持 1 min,先以 50 °C · min⁻¹升温至 150 °C,再以 6 °C · min⁻¹升温至 200 °C,最后以 16 °C · min⁻¹升温至 280 °C,保持 10 min;载气为高纯氦气(He);进样口为恒压模式,柱前压

力为 146 kPa;进样量 1 μL;进样方式为不分流进样。

质谱条件:离子源为电子轰击离子源(EI);离子源温度 280 °C;电子能量 70 eV;质谱传输接口温度 280 °C;溶剂延迟时间为 1.5 min;碰撞气为氮气,流速 1.5 mL · min⁻¹;质谱监测模式为多反应监测(MRM),质谱参数见表 3。

表 3 气相色谱-串联质谱法检测的 45 种农药信息、保留时间、监测离子对及碰撞电压(CE)

Tab. 3 Information on 45 pesticides detected by GC-MS/MS, retention time, monitoring ion pairs, declustering potential and collision energy (CE)

No.	Pesticide	t_R/min	Quantitative ion pair(m/z)	Qualitative ion pair(m/z)	Qualitative ion pair(m/z)	CE/eV
1	2,4-D-butyl	8.2	276.0 > 184.9	174.9 > 111.0	174.9 > 109.0	5,10,30
2	Aldrin	9.3	262.9 > 192.9	262.9 > 190.9	264.9 > 192.9	35,35,35
3	α-BHC	6.0	217.0 > 181.0	219.0 > 183.0	181.0 > 145.0	5,5,15
4	β-BHC	6.6	217.0 > 181.0	219.0 > 183.0	181.0 > 145.0	5,5,15
5	δ-BHC	7.3	217.0 > 181.0	219.0 > 183.0	181.1 > 145.1	5,5,15
6	γ-BHC	6.7	217.0 > 181.0	219.0 > 183.0	181.0 > 145.0	5,5,15
7	Bifenthrin	14.4	181.2 > 165.2	181.2 > 166.2	166.2 > 165.2	25,10,20
8	cis-Chlordane	11.4	372.9 > 265.9	271.9 > 236.9		20,15
9	oxy-Chlordane	10.4	184.9 > 85.0	386.7 > 262.7		30,15
10	trans-Chlordane	11.0	372.8 > 265.8	374.8 > 265.8		15,15
11	Chlorobenzilate	12.7	251.1 > 139.1	251.1 > 111.1	253.1 > 141.1	15,35,15
12	Chlorothalonil	7.4	263.8 > 133.0	265.8 > 133.1	263.8 > 168.0	40,40,25
13	Chlorpyrifos	9.6	196.9 > 169.0	198.9 > 171.0	313.8 > 257.8	15,15,15
14	λ-Cyhalothrin	15.2,15.4	208.0 > 181.0	197.0 > 161.0	181.1 > 152.0	5,5,25
15	Cypermethrin	16.4,16.6	164.9 > 127.0	163.0 > 127.0	181.0 > 152.1	5,5,25
16	Cyprodinil	10.3	224.2 > 208.2	225.2 > 210.3	224.2 > 131.1	20,15,15
17	p,p'-DDD	12.9	234.9 > 165.1	236.9 > 165.2	234.9 > 199.1	20,20,15
18	p,p'-DDE	12.0	245.8 > 175.9	315.8 > 246.0	317.8 > 248.0	30,15,15

续表 3 (continued)

No.	Pesticide	t_R/min	Quantitative ion pair(m/z)	Qualitative ion pair(m/z)	Qualitative ion pair(m/z)	CE/eV
19	<i>o,p'</i> -DDT	12.9	234.9 > 165.1	236.9 > 165.2	234.9 > 199.1	20,20,15
20	<i>p,p'</i> -DDT	13.5	235.0 > 165.2	237.0 > 165.2	234.9 > 198.9	20,20,18
21	Dieldrin	11.9	262.9 > 193.0	277.0 > 241.0	345.0 > 262.7	35,5,5
22	α -Endosulfan	11.3	240.8 > 205.6	194.9 > 160.0	276.7 > 241.9	15,5,15
23	β -Endosulfan	12.6	206.9 > 172.0	194.8 > 124.7	276.7 > 240.9	15,30,5
24	Endosulfan sulfate	13.4	271.9 > 237.0	273.8 > 238.9	386.6 > 288.7	15,15,5
25	Fenvalerate	17.15,17.4	167.0 > 125.1	225.0 > 119.0	167.0 > 89.0	5,18,40
26	Fonofos	6.9	245.9 > 109.0	245.9 > 137.0		15,5
27	Heptachlor	8.4	271.7 > 236.9	273.7 > 238.9		15,15
28	Heptachlor endo-epoxide	10.5	352.8 > 262.9	354.8 > 264.9		15,15
29	Heptachlor exo-epoxide	10.4	352.8 > 262.9	354.8 > 264.9		15,15
30	Hexachlorobenzene	6.2	283.8 > 213.9	283.8 > 248.8		30,15
31	Isocarbophos	9.8	135.9 > 108.0	135.9 > 69.0	229.9 > 212.0	15,30,10
32	Isofenphos-methyl	10.6	240.9 > 198.9	240.9 > 120.8	240.9 > 166.7	5,20,10
33	Kresoxim-methyl	12.5	206.0 > 116.0	116.0 > 89.0	206.0 > 131.1	5,15,10
34	Metaldehyde	2.5	117.0 > 45.0	89.0 > 45.1		10,15
35	Methidathion	11.0	144.9 > 85.0	144.9 > 58.1	85.0 > 58.0	5,15,5
36	Mirex	14.9	271.8 > 236.8	273.8 > 238.8		15,15
37	Nitrofen	12.4	202.0 > 139.1	282.8 > 252.9	282.9 > 202.0	20,10,10
38	Dicofol	8.8,9.6	251.0 > 139.0	250.0 > 215.0	139.0 > 111.0	10,3,15
39	Octachlorodipropyl ether (S421)	8.7	129.9 > 94.9	108.9 > 73.0	108.9 > 83.0	20,15,10
40	Parathion	9.6	290.9 > 109.0	290.9 > 80.9	139.0 > 109.0	10,25,10
41	Parathion-methyl	8.3	262.9 > 109.0	125.0 > 47.0	263.1 > 136.2	10,10,5
42	Pyrimethanil	7.1	198.0 > 118.1	198.0 > 158.1	198.0 > 183.1	35,20,15
43	Quintozene	6.9	295.0 > 237.0	237.0 > 143.0		18,30
44	Sulfotep	5.9	321.8 > 145.8	321.8 > 201.9	237.8 > 145.9	25,10,10
45	Terbufos	6.9	230.9 > 129.0	230.9 > 175.0	230.9 > 185.0	20,10,5
15	Fenthion-D6	9.5	284.0 > 115.0	284.0 > 169.0		20,15

2.4 膳食风险评估法

中药材中农药残留量的暴露评估分为慢性暴露评估和急性暴露评估。慢性暴露评估是针对整个生命周期内平均每日暴露情况进行评估,急性暴露评估主要是针对 24 h 内中药材中农药暴露情况进行评估。本研究采用欧洲食品安全局(EFSA)点评估方法分别计算急性和慢性暴露水平,见公式 1~4。

$$\text{EXPa} = (\text{LP} \times \text{MRL})/\text{bw} \quad \text{公式(1)}$$

$$\text{HQa} = \text{EXPa}/\text{ARfD} \quad \text{公式(2)}$$

公式 1 中,EXPa 为急性膳食暴露量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{bw} \cdot \text{d}^{-1}$);LP 为某品种中药最大日消费量($\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$);根据《中国药典》2020 年版规定三七最大日消费量为 9 g;MRL 为三七中该农药的最大残留限量值($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$);bw 为平均体质量(kg),以 60 kg 计。

公式 2 中,HQa 为急性风险商,即急性暴露量与急性参考剂量的比值;ARfD 为急性参考剂量,指人类在 24 h 或更短时间内,摄入某物质不产生可观察到的危害健康的估计量。

$$\text{EXPc} = (\text{EF} \times \text{Ed} \times \text{I} \times \text{MRL})/(\text{AT} \times \text{bw}) \times \text{PF} \quad \text{公式(3)}$$

$$\text{HQc} = \text{EXPc} \times 100/\text{ADI} \quad \text{公式(4)}$$

公式 3 中,EXPc 为慢性膳食暴露量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{bw} \cdot \text{d}^{-1}$);EF 为服用频率,以每年 90 d 计;Ed 为一生的暴露年限,以 20 年计;AT 为平均寿命天数,以 365 天/年 \times 70 年计;I 为平均日消费量($\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$),根据《中国药典》2020 年版规定三七平均日消费量为 6 g;MRL 为三七中该农药的最大残留限量值($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$);bw 为平均体质量(kg),以 60 kg 计;PF 值为农药加工因子,即农药在中药加工过程中从原料到终产品的转移率。由于农药性质各异,在不同加工方式下其加工因子差距较大,故基于风险最大化考虑,本研究中 PF 值设定为 1。

公式 4 中,HQc 为慢性风险商,即慢性暴露量与健康指导值的比值,再乘以一定安全系数以评价其风险;ADI 为每日允许摄入量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{bw}$),参考 GB 2763 标准中农药相关数值;100 为安全因子,表示每日从中药材及其制品中摄取的农药的量不大

于日总暴露量(包括食物和饮用水)的1%,此数值参考《中国药典》2020年版四部“9302 中药有害残留物限量制定指导原则”农药限量制定安全因子数值。

2.5 风险排序法

借鉴英国兽药残留委员会兽药残留风险排序矩阵法,采用农药毒性、农药毒效(即 ADI 值)、药材每日服用剂量、农药使用频率、是否存在高暴露人群及残留水平共 6 项指标对农药风险排序,各指标的赋值标准见表 4。农药毒性根据经口半数致死量 LD₅₀ 分为微毒、低毒、中毒、高毒、剧毒 5 类,各农药 LD₅₀ 值从中国农药信息网查得;农药毒效是指农药的 ADI 值,ADI 从 GB 2763 限量标准中获取;农药使用频率由施药次数除以种植天数计算;样品中各农药的残留风险得分用公式 5 计算。其中农药残留水平以该农药在所有样品中的残留平均值计。最终获得的风险得分越高,则表示此农药的风险越大。

$$S = (A + B) \times (C + D + E) \times F \quad \text{公式(5)}$$

式中,A 为毒性得分;B 为毒效得分;C 为每日服用剂量得分;D 为农药使用频率得分;E 为高暴露人群得分;F 为残留水平得分。

表 4 农药残留风险排序指标得分赋值标准

Tab. 4 Scoring criteria of risk ranking for pesticide residues

Item	Indicator	Index value	Score
A	Toxicity	Microtoxic	1
		Low	2
		Moderate	3
		High	4
		Hypertoxic	5
		Oncogenic	6
B	Potency/mg · g ⁻¹	> 1 × 10 ⁻²	0
		1 × 10 ⁻⁴ - 1 × 10 ⁻²	1
		1 × 10 ⁻⁶ - 1 × 10 ⁻⁴	2
		< 1 × 10 ⁻⁶ , No ADI	3
C	Daily dose/kg · g ⁻¹	1 × 10 ⁻⁴ - 1 × 10 ⁻³	0
		1 × 10 ⁻³ - 1 × 10 ⁻²	1
		0.01 - 0.1	2
D	Use frequency/%	> 0.1	3
		< 2.5	0
		2.5 - 20	1
		20 - 50	2
E	High exposure population	50 - 100	3
		No	0
		Medicinal only	1
		Medicinal and edible	2
F	Residue level/mg · kg ⁻¹	Medicinal, edible and tea	3
		Not detected	1
		< 1 MRL	2
		≥ 1 MRL	3
		≥ 10 MRL	4

注: MRL - 最大残留限量。

Note: MRL - maximum residue limit.

2.6 最大残留限量的计算

目前,《中国药典》2020年版四部“0212 药材与饮片检定通则”针对植物药种 33 种禁用农药做最大残留规定,GB 2763 中也仅针对药用植物三七(干)中的 8 种常用农药进行了限量规定。针对本研究检出的未有限量规定的农药,按《中国药典》2020年版四部通则“9302”中药有害残留物限量制定指导原则”采用公式 6 推导最大残留限量。

$$L = \frac{A \times bw}{M \times 100} \times \frac{AT}{EF \times Ed} \times \frac{1}{t} \quad \text{公式(6)}$$

公式 6 中, L 为最大残留限量理论值(mg · kg⁻¹); A 为每日允许摄入量(mg · kg⁻¹ · bw⁻¹); bw 为人体平均体质量(kg),一般按 60 kg 计; M 为三七每日人均可服用的最大剂量,即 9 g; AT 为平均寿命天数,一般为 365 天/年 × 70 年; EF 为中药材或饮片服用频率(天/年); Ed 为一生的服用中药的暴露年限; 国家食品安全风险评估中心中药消费情况调查结果显示中药年消费频率(P₉₅)值为 90 d, 常规使用年限为 20 年^[11], 本文采纳 EF 为每年 90 d, Ed 为 20 年; t 为中药材及饮片经煎煮或提取后农药的转移率(%),为更好地保障三七用药的安全性,考虑到在三七的实际使用过程中存在粉末直接吞服或温水冲服的情况,所以暂以转移率为 100% 进行评估; 100 为安全因子,表示每日从中药材及其制品中摄取的农药残留量不大于日总暴露量(包括食物和饮用水)的 1%。

3 结果与分析

3.1 方法学考察

3.1.1 线性关系及检测限 根据仪器最佳检测范围、各成分检测灵敏度,参考各农药风险评估毒性数据,确定各农药线性范围。采用加权校正方式进行线性回归,结果各农药在 1 ~ 200 μg · L⁻¹ 内线性关系良好,相关系数 r 均大于 0.99。以定量离子 3 倍信噪比计算检测限(LOD),检测限在 0.005 ~ 0.02 mg · kg⁻¹。

3.1.2 准确度及精密度 在 5、10、50 μg · kg⁻¹ 3 个水平进行准确度(回收率)及精密度(n = 6)考察,结果 90% 以上的农药回收率在 60% ~ 120% 之间,相对标准偏差(RSD)均小于 20%,表明各农药的方法准确度和精密度良好,满足痕量分析要求。

3.2 色谱条件的优化

为缩短液相色谱-质谱联用仪的分析时间,对

不同长度(5、10、15 cm) C₁₈核壳型色谱柱进行考察,以选择尽可能短的色谱柱作为本研究的色谱柱。结果显示,使用5 cm色谱柱时,色谱峰较为集中,部分农药受到基质干扰,基质抑制效应增强,难以准确定性定量。10和15 cm色谱柱的化合物分离效果满足农药残留测定要求,使用10 cm色谱柱的分析时间为15 cm色谱柱的一半,大幅提升了仪器检测通量。综上,最终选择10 cm色谱柱。

目前《中国药典》2020年版四部通则2341农药残留测定法第四法的气相色谱-串联质谱法的程序升温时间为约41 min,成为阻碍检测效率的主要瓶颈。在此基础上对色谱条件进行优化,将原来30 m柱长的色谱柱换为15 m柱长,并对升温程序进行优化,最终大幅缩短分析时间至20 min。

3.3 三七中农药残留情况分析

434批三七中共有427批检出农药,总体检出率达98.4%。共检出55种农药(涉及78种化合物),其中24种为禁用农药,31种为限用及常用农药。根据我国农药毒性分类规则进行分析,其中2种为微毒农药,26种为低毒农药,17种为中毒农药,10种为高剧毒农药。

检出的55种农药的残留水平见表5。由表5可知,有8种农药的检出率大于50%,分别为烯酰吗啉、戊唑醇、吡唑醚菌酯、啶酰菌胺、啉霉胺、丙环唑、苯醚甲环唑及五氯硝基苯。其中,烯酰吗啉的检出率最高为95.4%,其次为戊唑醇(86.6%)和吡唑醚菌酯(84.6%),高检出率农药按用途均为杀菌剂。共有77批样品检出禁用农药,总体检出率为17.7%。其中,检出率最高的3种禁用农药分别为甲拌磷(6.7%)、特丁硫磷(5.1%)及克百威(3.9%)。按照《中国药典》2020年版四部0212限量标准进行判定,有54批次不符合规定,总体超标率为12.4%。超标农药主要包括甲拌磷(5.5%)、特丁硫磷(2.5%)、灭线磷(2.3%)及氟虫腈(1.4%)等。

按照《中国药典》2020年版四部0212限量标准进行判定,有54批次不符合规定,总体超标率为12.4%。超标农药主要包括甲拌磷(5.5%)、特丁硫磷(2.5%)、灭线磷(2.3%)及氟虫腈(1.4%)等。

表5 434批次三七样品中55种农药测定结果

Tab. 5 Determination results of 55 pesticides in 434 batches of *Panax notoginseng* samples

No.	Pesticide	Toxicity	Detected rate/%	Residue level/mg · kg ⁻¹	Average residue/mg · kg ⁻¹
1	Dimethomorph	Low	95.4	0.009 - 18.646	0.626
2	Tebuconazole	Low	86.6	0.005 - 1.545	0.151
3	Pyraclostrobin	Microtoxic	84.6	0.005 - 3.293	0.186
4	Boscalid	Low	65.4	0.006 - 2.443	0.107
5	Pyrimethanil	Low	58.8	0.004 - 0.790	0.068
6	Propiconazole	Low	54.6	0.008 - 2.075	0.079
7	Difenoconazole	Low	53.9	0.005 - 1.658	0.085
8	Quintozene	Low	50.5	0.005 - 5.680	0.175
9	Flusilazole	Low	47.2	0.005 - 1.453	0.083
10	Chlorpyrifos	Moderate	46.5	0.005 - 1.892	0.055
11	Carbendazim	Low	39.4	0.005 - 0.324	0.053
12	λ-Cyhalothrin	Moderate	38.9	0.004 - 1.051	0.052
13	Metalaxyl	Low	16.4	0.005 - 0.608	0.038
14	Mandipropamid	Low	16.4	0.005 - 2.111	0.135
15	Imidacloprid	Moderate	15	0.005 - 0.092	0.012
16	Epoxiconazole	Low	13.4	0.007 - 0.989	0.069
17	Thiifluzamide	Low	12.2	0.005 - 0.144	0.039
18	Hexachlorobenzene	Hypertoxic	11.1	0.005 - 0.172	0.025
19	Cyprodinil	Low	10.8	0.005 - 0.321	0.030
20	Diazinon	Low	9.9	0.006 - 0.170	0.039
21	Phorate	Hypertoxic	6.7	0.005 - 0.947	0.171
22	Chlorothalonil	Microtoxic	6.7	0.006 - 6.624	0.491
23	Bifenthrin	Moderate	6.2	0.007 - 0.236	0.035
24	Terbufos	Hypertoxic	5.1	0.006 - 0.092	0.030
25	Flumorph	Low	4.8	0.005 - 0.070	0.013
26	Carbofuran	High	3.9	0.005 - 0.060	0.015
27	Fludioxonil	Low	3.9	0.006 - 0.093	0.026
28	Ethoprophos	High	2.3	0.053 - 0.404	0.155
29	Hexaconazole	Low	2.3	0.006 - 0.080	0.031
30	Prochloraz	Low	2.3	0.007 - 0.047	0.025
31	Fluazinam	Low	2.1	0.009 - 0.047	0.023

No.	Pesticide	Toxicity	Detected rate/%	Residue level/mg · kg ⁻¹	Average residue/mg · kg ⁻¹
32	Heptachlor	Moderate	1.6	0.006 – 0.078	0.054
33	Chlordane	Moderate	1.6	0.006 – 0.019	0.015
34	Dieldrin	Moderate	1.6	0.011 – 0.080	0.040
35	HCH	Moderate	1.6	0.006 – 0.023	0.013
36	DDT	Moderate	1.6	0.021 – 0.052	0.036
37	Propargite	Low	1.6	0.022 – 0.049	0.038
38	Cypermethrin	Moderate	1.6	0.013 – 0.045	0.036
39	Fipronil	Moderate	1.4	0.024 – 0.052	0.039
40	Parathion	Hypertoxic	1.2	0.006 – 0.009	0.007
41	Nitrofen	Low	1.2	0.008 – 0.014	0.011
42	Aldrin	Moderate	1.2	0.005 – 0.008	0.007
43	Endosulfan	High	1.2	0.014 – 0.042	0.022
44	Fenvalerate	Moderate	0.9	0.010 – 0.016	0.013
45	Propamocarb	Low	0.9	0.006 – 0.025	0.015
46	Mirex	Moderate	0.7	0.007 – 0.007	0.007
47	Isofenphos-methyl	High	0.7	0.005 – 0.006	0.006
48	Dicofol	Low	0.7	0.006 – 0.009	0.007
49	Tebufenozide	Low	0.7	0.054 – 0.133	0.088
50	Octachlorodipropyl ether (S421)	Low	0.5	0.007 – 0.211	0.109
51	Parathion-methyl	High	0.5	0.006 – 0.007	0.007
52	Pyridaben	Moderate	0.5	0.013 – 0.015	0.014
53	Acetamiprid	Moderate	0.5	0.005 – 0.012	0.008
54	Aldicarb	Hypertoxic	0.2	0.055 – 0.055	0.055
55	Fenpyroximate	Moderate	0.2	0.019 – 0.019	0.019

3.4 三七中农药残留风险排序情况

按公式 5 对 55 种农药的风险得分进行计算,按表 4 对各农药参数赋值。其中膳食比例根据《中国药典》2020 年版中三七项下最大用量为 9 g,同时参考我国城乡居民的每日食物摄入量,每人每日总摄入量为 1.03 kg,计算三七摄入量占总膳食的比例为 0.9%,根据表 4 确定其膳食比例得分为 0。农药使用频率的得分与三七种植过程中农药施用频率有关,经调研市场上三七多为三至五年生,三七生长过程中病虫害多发,尤其自第 3 年起更甚,需要使用多种农药,其中,杀菌剂需要定期反复使用,使用频率较高,针对此类农药按公式 5 计算的使用频率设定为 2.5% ~ 20%,确定农药使用频率得分为 1;而杀虫剂等其他农药,相较蔬菜水果的使用频率低,故该类农药按公式 5 计算的使用频率均小于 2.5%,确定农药使用频率得分为 0。同时由于三七属于药食同源且可茶饮品种,故根据表 4 确定高暴露人群得分为 3。最终 55 种农药的残留风险得分排序。

根据各农药的风险得分,将 55 种农药分为 3 类。第一类为高风险农药(风险得分大于 56),共有 13 种,分别为七氯、六氯苯、甲拌磷、特丁硫磷、五氯硝基苯、灭线磷、八氯二丙醚、百菌清、对硫磷、甲基对硫磷、六六六、氯丹和灭蚁灵,上述 13 种农药多为

毒性较高且有致癌性的高毒和高残留类农药,在种植、生产和安全监管中应予以重点关注。第 2 类为中风险农药(风险得分为 32 ~ 48),共 13 种;第 3 类为低风险农药,共 29 种,风险得分均 ≤ 30。26 种中高风险农药的残留风险得分排序见图 1。

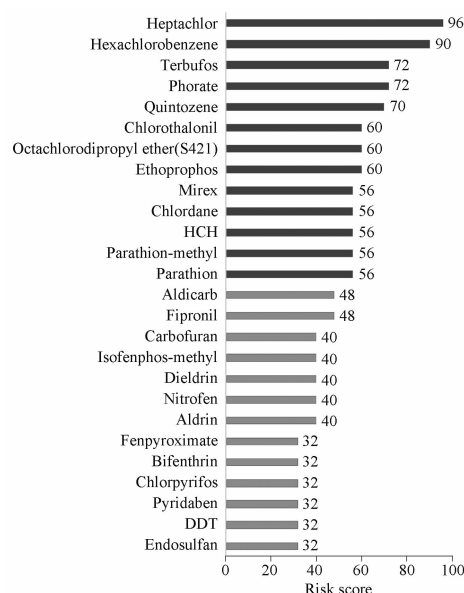


图 1 三七中 26 种中高风险农药的残留风险得分排序

Fig. 1 Ranking of residue risk of 26 pesticides in *Panax notoginseng*

3.5 三七农药残留限量标准转化

根据《中国药典》2020年版四部“9302 中药有害残留物限量制定指导原则”中转化限量标准的要求,对 GB 2763 中三七块根(干)及三七须根(干)项下的 8 种常用农药的限量规定进行转化,并结合三七药材及饮片农药残留、风险评估等情况,对其转化成国家药品限量标准的科学性和适用性进行了验证。

首先,针对需转化限量标准的 8 种常用农药,参考《中国药典》2020 年版四部通则 2341 农药残留测定法,根据药材及饮片的基质特点建立了适用三七的检测方法。采用该方法对 434 批三七样品进行了

筛查,结果显示,除阿维菌素外,其余 7 种农药均被检出。其中检出率最高的 4 种农药分别为戊唑醇(86.6%)、苯醚甲环唑(53.9%)、多菌灵(39.4%)以及氯氟氰菊酯(38.9%),而百菌清、氟啶胺及咯菌腈等 3 种农药的检出率均低于 10%。按 GB 2763 限量标准进行判定,434 批次样品均未超过限量规定。通过对残留结果进行慢性风险评估,发现 8 种拟转化农药残留水平的安全风险均为可接受,具体结果见表 6。综合以上农药监测及风险评估的结果,结合限量标准转化的参考原则^[10],表明可将 GB 2763 三七项下的相关限量转化为我国国家药品标准。

表 6 三七限量转化涉及的 8 种农药的残留水平及慢性风险评估结果

Tab. 6 The residual results of 8 pesticide residues, chronic and acute risk assessment for pesticide residues in *Panax notoginseng*

No.	Pesticide	MRL /mg · kg ⁻¹	Detected rate/%	Exceeding rate/%	Residue level /mg · kg ⁻¹	ArfD /mg · kg ⁻¹ · bw	HQa	ADI /mg · kg ⁻¹ · bw	HQc
1	Abamectin	0.1	0.0	0.0	-	0.01	0.0015	0.001	0.0705
2	Carbendazim	1	39.4	0.0	0.005 - 0.324	0.02	0.0075	0.03	0.0235
3	Chlorothalonil	10	6.7	0.0	0.006 - 6.624	0.05	0.0300	0.02	0.3523
4	λ-Cyhalothrin	2	38.9	0.0	0.004 - 1.051	0.005	0.0600	0.02	0.0705
5	Difenoconazole	5	53.9	0.0	0.005 - 1.658	0.16	0.0047	0.01	0.3523
6	Fluazinam	1	2.1	0.0	0.009 - 0.047	0.07	0.0021	0.01	0.0705
7	Fludioxonil	3	3.9	0.0	0.006 - 0.093	notdetected	notdetected	0.4	0.0053
8	Tebuconazole	3	86.6	0.0	0.005 - 1.545	0.03	0.0150	0.03	0.0705

3.6 现有最大残留限量的适用性评估

按公式 5 计算风险排序中 13 种高风险农药及 GB 2763 三七项下涉及的 7 种有限量规定的农药的 MRL,结果见表 7。结果显示,所有农药的 MRL 值远低于计算得出的 L 值,限量更趋严格,能满足风险评估的要求。这也进一步验证了《中国药典》2020 年版及 GB 2763 食品国标限量标准对于禁用农药及常用农药的规定是合理且必要的,对于三七生产过程中农药残留的控制具有实际的指导意义。

4 结论

本研究对 434 批三七样品中的 115 种农药残留进行测定,共计检出 55 种农药,其中包括 24 种禁用农药,总检出率高达 98.4%。按《中国药典》2020 年版禁用农药的限度判定,不合格率为 12.4%,表明三七种植过程中存在违规使用禁用农药的问题。此外,约有 54% 的样品中检出 6 ~ 10 种农药,反映出部分三七种植过程中存在农药使用不合理的现象。

三七作为一种药食两用的大宗药材品种,其安全性至关重要。研究表明,GB 2763 三七项下规定的 8 种常用农药限量可转化为我国国家药品标准。

表 7 19 种高风险农药的最大残留限量估算值(L)与现行标准最大残留限量值的比较

Tab. 7 Comparison of L for 19 high-risk pesticides with MRLs of the current standards

Pesticide	Standard limit	MRL /mg · kg ⁻¹	L /mg · kg ⁻¹
Heptachlor	-	-	0.10
Hexachlorobenzene	USP42	0.1	-
Phorate	CHP2020	0.02	0.70
Terbufos	CHP2020	0.02	0.60
Quintozene	-	-	9.94
Ethoprophos	CHP2020	0.02	0.40
Octachlorodipropyl ether (S421)	USP42	0.02	-
Chlorothalonil	GB 2763-2021	10	19.87
Parathion	CHP2020	0.02	3.97
Parathion-methyl	CHP2020	0.02	2.98
HCH	CHP2020	0.1	4.97
Chlordane	-	-	0.50
Mirex	-	-	0.20
Difenoconazole	GB 2763-2021	5	9.94
Fluazinam	GB 2763-2021	1	9.94
Cyhalothrin	GB 2763-2021	2	19.87
Carbendazim	GB 2763-2021	1	29.81
Fludioxonil	GB 2763-2021	3	397.44
Tebuconazole	GB 2763-2021	3	29.81

注: - - 无限量规定。

Note: - - unlimited regulation.

相关限量标准转化有效解决了我国药品标准中三七药材常用农药限量标准缺失的问题,对于引导种植人员合理规划施用农药、保证人民用药安全具有重要意义,也为其他中药的相关限量转化工作提供重要参考。与基于农药登记制度的规范限量制订相比,限量转化大幅缩短了限量制订的时间和成本,减少了资源浪费。同时,三七具有农产品和药品的双重属性,探索中药中农药 MRL 标准转化对于促进部门间监管衔接、统一市场产品监管也具有深远意义^[10]。

虽然三七中农药的检出率较高,但大部分农药残留处于痕量水平,急慢性风险评估结果显示膳食暴露风险相对安全,基本处于可控状态。根据风险排序结果,建议在日常检验中加强对七氯、六氯苯、甲拌磷、特丁硫磷、五氯硝基苯、灭线磷、八氯二丙醚和百菌清等高风险农药的监控。此外,相关部门有必要加强对农药使用的引导与宣传,提高种植户的农药规范使用,同时加强农药政策执行、监督和管理,从源头上减少农药残留的风险。《中国药典》对禁用农药及相关高检出率品种农药的检测标准和限量规定的制订,对控制三七的农药残留具有积极意义,可有效保障中药材质量安全与促进中药产业可持续发展。

REFERENCES

[1] *Ch. P*(2020) Vol I (中国药典 2020 年版. 一部)[S]. 2020: 12-13.

- [2] ZHENG K, GUO L P, ZHANG X B, *et al.* Research progress on pesticide residues of Panaxnotoginseng[J]. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2022, 47 (6):1438-1444.
- [3] YANG G, CHEN C, WANG Q, *et al.* Risk assessment for combined exposure of multiresidue of pesticides[J]. *Chin J Pestic*(农药学报), 2015, 17(2):119-127.
- [4] QIAO X. A critical review of dietary risk assessment of pesticide residues in foods[J]. *Chin J Pestic*(农药学报), 2023, 25 (1):12-22.
- [5] TIAN G, BAI X, LIU X, *et al.* Study on the application of a risk assessment method of pesticide residues in vegetables and fruits and edible fungus monitoring[J]. *J Nucl Agric Sci*(核农学报), 2022, 36(2):402-413.
- [6] WANG Y, WANG Z, YUE Z H, *et al.* Risk assessment of pesticide residues in domestic ginsengs[J]. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2019, 44(7):1327-1333.
- [7] WANG Y, JIN H Y, SUI H X, *et al.* Analysis of pesticide residues in wolfberry and dietary exposure risk assessment[J]. *Chin Pharm J*(中国药学杂志), 2018, 53(3):182-186.
- [8] LI C, XIONG Y, GU L H, *et al.* Analysis of pesticide residues in citricticulataepericarpiumandtheir risk assessments[J]. *J Instrum Anal*(分析测试学报), 2021, 40(3):370-376.
- [9] GB 2763-2021, National food safety standard; Maximum residue limits for pesticides in food(食品安全国家标准食品中农药最大残留限量)[S]. 2021.
- [10] WANG Y, LIU Y X, ZHENG Z T, *et al.* A Preliminary study on the principle of conversion of limit standards of traditional chinese medicine in “GB2763 National Food Safety Standard-Maximum Residue Limits for Pesticides in Food”[J]. *Chin Pharm J*(中国药学杂志), 2023, 58(15):1416-1421.
- [11] MAO W F, WANG Y B N, ZUO T T, *et al.* Risk assessment of lead exposure of Chinese medicinal herbs in Chinese population [J]. *Drug Stand China*(中国药品标准), 2018, 19(4):275-281.

(收稿日期:2024-04-29)