

铁皮石斛中农药最大残留限量标准方法研究及 40 种常用农药筛查分析

刘芫汐¹, 王莹¹, 申明睿², 王皓南¹, 周婷婷³, 金红宇^{1*}, 马双成², 魏锋^{1*} (1. 中国食品药品检定研究院, 北京 102629; 2. 国家药典委员会, 北京 100061; 3. 中国药科大学, 南京, 210009)

摘要:目的 对铁皮石斛中常用农药进行筛查以了解其农药残留情况,并结合《GB 2763-2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763)和《中国药典》2020 年版四部农药限度及检测方法探索制定铁皮石斛中常用农药的测定方法和限量标准。方法 采用液相色谱-串联质谱联用(LC-MS/MS)法对铁皮石斛中拟转化的 6 种农药进行测定,其灵敏度、回收率、重现性及精密性等均符合痕量分析方法学要求。采用符合中药特点的风险评估模式对 GB 2763 中石斛(干)拟转化农药的最大残留限量值进行评估。结果 结合 GB 2763 及《中国药典》2020 年版相关要求初步拟定了转化农药指标及限度,分别为:吡虫啉 $3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、苯醚甲环唑 $2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、噻呋酰胺 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、烯酰吗啉 $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、精甲霜灵 $2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。同时采用建立的方法对 53 批铁皮石斛中的 40 种常用和 6 种拟转化农药进行筛查分析,共检出农药 37 种,采用已建立的风险评估模型对检出农药进行慢性暴露评估,结果发现检出农药的慢性摄入风险均小于 1,认为其慢性摄入风险可接受。结论 本研究对 53 批铁皮石斛中 40 种常用农药进行了筛查,结合 GB 2763 建立了转化农药残留测定方法及限量标准,有助于了解铁皮石斛农药残留风险,规范其种植过程中的农药使用并完善其质量标准。

关键词:铁皮石斛;GB 2763;限量标准;转化原则;农药残留

doi:10.11669/cpj.2024.16.002 中图分类号:R917 文献标志码:A 文章编号:1001-2494(2024)16-1460-06

Establishment of Maximum Residue Limits for Pesticides in *Dendrobium officinale* and Screening Analysis of 40 Commonly Used Pesticides

LIU Yuanxi¹, WANG Ying¹, SHEN Mingrui², WANG Haonan¹, ZHOU Tingting³, JIN Hongyu^{1*}, MA Shuangcheng², WEI Feng^{1*} (1. National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 102629, China; 2. Chinese Pharmacopoeia Commission, Beijing 100061, China; 3. China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To screen the commonly used pesticides in *Dendrobium officinale* to understand their pesticide residues, and explore the establishment of a method for determining the transformation of pesticide residues in *Dendrobium officinale* and the development of limit standards in accordance with the requirements of GB 2763 Food Safety Standards for Maximum Residue Limits of Pesticides in Food and the Chinese Pharmacopoeia. **METHODS** LC-MS/MS methods were used to screen and risk assess 6 transformation pesticides in 53 batches of *Dendrobium officinale*, and the pesticide registration status and the maximum residue limit standards for *Dendrobium officinale* (dry) in GB 2763 were used to determine the indicators for the transformation of pesticides. **RESULTS** The pesticides in 53 batches of *Dendrobium officinale* were analyzed. The transformation pesticide were confirmed in accordance with GB 2763 and the requirements of the Chinese Pharmacopoeia 2020 Edition, and a method for determining the transformation of pesticide residues in *Dendrobium officinale* was established, along with the development of limit standards. **CONCLUSION** This study screened 40 commonly used pesticides and 6 transformation in 53 batches of *Dendrobium officinale*, established a method for determining the transformation of pesticide residues in accordance with GB 2763, and developed limit standards. This study is helpful for understanding the risk of pesticide residues in *Dendrobium officinale*, regulating the use of pesticides during its cultivation process, and improving its quality standards.

KEY WORDS: *Dendrobium officinale*; GB 2763; limit standard; conversion principle; pesticide residue

基金项目:药品监管科学全国重点实验室课题资助(2023SKLDRS0103);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);2024 年度国家药典标准制修订研究课题资助(2024Z01);中国食品药品检定研究院中青年发展研究基金资助(2024A6)

作者简介:刘芫汐,女,药师 研究方向:中药农药残留检测与风险评估研究;王莹,女,博士,副研究员 研究方向:中药质量与安全研究。刘芫汐与王莹为共同第一作者 * **通讯作者:**金红宇,男,主任药师 研究方向:中药质量与安全研究 Tel:(010)53851413;魏锋,男,博士,研究员 研究方向:中药质量与安全研究 Tel:(010)53852020

铁皮石斛为兰科植物铁皮石斛 (*Dendrobium officinale* Kimura et Migo) 的干燥茎, 具有益胃生津、滋阴清热之功效^[1], 民间称其为“救命仙草”, 享有“药中黄金”之美誉^[2]。近年来, 铁皮石斛不仅作为传统中药使用, 更因为其独特的保健价值而广泛应用于食品和保健品等行业^[3-4]。由于野生铁皮石斛的自然繁殖能力低、生长缓慢, 属于珍稀濒危野生植物, 目前已十分稀少。随着人工栽培技术的突破, 市场上流通的铁皮石斛几乎均为人工栽培生产^[5]。然而, 栽培过程中铁皮石斛易发生病虫害, 常见病害有炭疽病、圆斑病, 常见虫害有石斛蓑象、叶螨、蓟马、蚜虫等^[6]。由于铁皮石斛种植产业化程度低, 栽培技术不规范, 导致产品质量参差不齐^[7], 存在种植过程中不规范和过量使用农药等情况, 影响了用药安全。

为解决我国中药材中的农药残留限量标准缺失问题, 完善中药安全标准体系, 本课题组前期提出了《GB 2763-2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中药品种限量标准转化原则^[8]。本研

究进一步以铁皮石斛为研究对象, 通过确定铁皮石斛中常用农药指标, 建立检测方法、风险评估以及样品筛查等步骤, 探索 GB 2763 中石斛农药限量标准的转化, 并初步制定配套检测方法, 为铁皮石斛的标准完善及风险预警提供支持。

1 铁皮石斛转化农药指标及转化范围的确定

根据 GB 2763-2021 附录 A 分类, 石斛(鲜)和石斛(干)皆属于药用植物^[9]。与农业农村部沟通得知, GB 2763 中石斛残留限量(maximum residue limit, MRL)标准制定采用铁皮石斛进行试验, 而金钗、流苏等不同品种的石斛形态特征、种植方式等均与铁皮石斛存在差异, 其农药残留和代谢情况可能有所不同, 故本次标准转化拟将 GB 2763 中石斛的 MRL 值转化为《中国药典》中的铁皮石斛的 MRL 值。

对 GB 2763-2021 及 GB 2763-2021. 1 中石斛(鲜)和石斛(干)中农药 MRLs 进行梳理可知, 石斛农药 MRLs 标准共涉及 9 个农药指标, 有 MRL 值 18 个, 其中咪鲜胺和咪鲜胺锰盐为临时限量, 见表 1。

表 1 铁皮石斛中农药残留限量(MRL)标准统计

Tab. 1 Statistics of maximum residue limits(MRL) in *Dendrobium officinale*

No.	Pesticide	MRL of <i>Dendrobium officinale</i>	MRL of <i>Dendrobium officinale</i>	Registration status	HQc
		(fresh)/mg · kg ⁻¹	(dried)/mg · kg ⁻¹		
1	Difenoconazole	1	2	Registered	0.211 4
2	Imidacloprid	2	3	Registered	0.052 8
3	Jiangangmycin	0.1	1	Registered	0.010 6
4	Oxine-copper	3	3	Registered	0.158 5
5	Prochloraz and prochloraz-manganese chloride complex	15 ¹⁾	20 ¹⁾	Registered	2.113 5
6	Thiifluzamide	2	10	Registered	0.754 8
7	Metaldehyde	0.2	0.5	Registered	0.005 3
8	Metalaxyl	0.5	2	Registered	0.026 4
9	Dimethomorph	20	20	Registered	0.105 7

注: ¹⁾ - 该 MRL 值为临时限量; HQc - 慢性风险商。

Note: ¹⁾ - MRL value is a temporary limit; HQc - chronic risk quotient.

从表 1 中可看出, 与大部分干、鲜药用植物相同, 石斛(干)中的 MRL 大于或等于石斛(鲜)中的, 这可能与铁皮石斛干燥后其农药残留量增加相关。最终根据前期拟定的标准转化原则, 对石斛(干)的非临时限量值进行转化, 拟转化的农药指标共有 8 个。

2 拟转化农药的风险评估

基于本课题组前期建立的中药中农药残留风险评估方法对石斛中拟转化的 8 个农药 MRL 值的慢性风险进行评价, 计算见公式 1~2。

$$EXPc = \frac{EF \times Ed \times I \times MRL}{AT \times bw} \times PF \quad \text{公式(1)}$$

$$HQc = EXPc \times 100 / ADI \quad \text{公式(2)}$$

式中: EXPc 慢性膳食暴露量(mg · kg⁻¹bw · d⁻¹); EF 为服用频率; Ed 为一生的暴露年限; AT 为平均寿命天数(d) = 365 天/年 × 70 年; I 为平均日消费量(kg · d⁻¹); MRL 为石斛中该农药的最大残留限量值(mg · kg⁻¹); bw 为人体平均体质量(kg), 以 60 kg 计。式中 EF、Ed 根据前期调研分别为每年 90 d、20 年; I 值根据《中国药典》2020 年版一部规定石斛平均日消费量为 9 g; 故基于风险最大化考虑, 本研究中

PF 值设定为 1。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,参考 GB 2763 标准中农药相关数值;100 为安全因子。

通过以上公式计算石斛中 8 种农药 MRL 值的慢性风险商,所得结果见表 1。结果发现:石斛中 8 种农药的慢性风险商均低于 0.754 8,故认为此 8 种农药未产生不可接受的健康风险。

3 检测方法的建立及方法学考察

3.1 材料与仪器

LCMS-TQ8050 型液相色谱串联三重四极杆质谱仪(日本岛津公司);电子分析天平(上海越平科学仪器有限公司);多孔涡旋仪(北京美正生物科技有限公司);高速离心机(美国 Thermo Scientific 公司)。

甲醇、乙腈(色谱纯);甲酸、甲酸铵、氯化钠(优级纯);亲水亲油平衡材料(HLB)固相萃取净化柱(上海安谱试验科技股份有限公司);苯醚甲环唑等 8 种农药对照物质(天津阿尔塔卡科技有限公司)。

3.2 实验方法

3.2.1 混合对照品溶液的制备 精密吸取苯醚甲环唑等 8 种农药对照溶液各 1~5 mL,用乙腈溶解并定容至 50 mL,作为混合对照品储备溶液,于 -20 °C 避光储存。取不含待测指标的铁皮石斛样品 6 g,同供试品溶液制备方法处理成空白基质溶液。取空白基质溶液 0.8 mL,精密加入对照品储备溶液 5、10、20、50、100、200 μL 后用乙腈稀释定容至 1 mL,作为基质混合对照溶液。

3.2.2 供试品溶液的制备 将铁皮石斛样品粉碎后过 3 号筛,作为供试品粉末。取供试品粉末 5 g,精密称定,加水 10 mL 后放置 30 min,加氯化钠 5 g,再加入乙腈 50 mL,匀浆处理 2 min(转速不低于

12 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$),离心 5 min(4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$),分取上清液,沉淀再加乙腈 50 mL,匀浆处理 1 min,离心,合并两次提取的上清液,减压浓缩,放冷,用乙腈稀释至 50 mL,摇匀,离心,取上清液 4 mL,通过亲水亲油平衡材料(HLB)固相萃取净化柱(200 mg, 6 mL)净化,收集全部净化液,混匀,即得。

3.2.3 测定方法 根据课题组前期安排,本次铁皮石斛中转化农药指标应为可采用气相色谱-质谱联用(GC-MS/MS)电子轰击离子源(EI 源)或液相色谱-质谱联用(LC-MS/MS)电喷雾离子源(ESI 源)测定指标。井冈霉素需用 LC-MS/MS 大气压化学电离离子源(APCI 源)进行测定,喹啉铜难以使用有机质谱法进行分析,故暂不予以转化。最终建立吡虫啉、苯醚甲环唑等 6 种农药的 LC-MS/MS 测定方法,具体条件为液相色谱条件:Agilent XDB-C₁₈ 色谱柱(1.8 mm \times 10 cm,2.1 μm);以体积分数 0.1% 甲酸溶液(含 5 mmol \cdot L⁻¹ 甲酸铵)为流动相 A,以体积分数 95% 甲醇溶液(含 5 mmol \cdot L⁻¹ 甲酸铵和 0.1% 甲酸)为流动相 B,按表 2 进行梯度洗脱;流速为 0.3 mL \cdot min⁻¹,柱温 40 °C。

质谱条件:ESI 源,正离子/负离子切换扫描模式,多反应监测(MRM);各化合物具体离子对及 CE 值见表 3,总离子流图见图 1。

表 2 液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)流动相梯度洗脱条件
Tab. 2 LC-MS/MS mobile phase gradient elution conditions

<i>t</i> /min	Mobile phase A/%	Mobile phase B/%
0-1	70	30
1-12	70 \rightarrow 0	30 \rightarrow 100
12-14	0	100

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

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

表 3 铁皮石斛中 6 种农药的信息、保留时间、监测离子对及碰撞电压(CE)

Tab. 3 Information, retention time, monitoring ion pairs and collision energy (CE) of 6 pesticides in *Dendrobium officinale*

No.	Pesticide	<i>t</i> _R /min	Quantitative ion pairs (<i>m/z</i>)	CE1/V	Qualitative ion pairs (<i>m/z</i>)	CE2/V
1	Imidacloprid	2.802	256.0 > 209.1	-23	256.0 > 175.1	-28
2	Difenoconazole	11.278	406.1 > 251.0	-30	406.1 > 337.0	-30
3	Thiifluzamide	10.176	526.9 > 407.8	-40	526.9 > 486.8	-30
4	Metaldehyde	2.536	194.2 > 62.0	-7	194.2 > 106.2	-6
5	Dimethomorph	9.344	388.1 > 301.0	-19	388.1 > 165.05	-19
6	Metalaxyl	8.032	280.1 > 220.1	-30	280.1 > 248.1	-30

测定法:分别精密吸取对照品溶液和供试品溶液各 1 mL,精密加入 0.3 mL 水,混匀,滤过,取续滤液,

分别精密吸取上述 2 种溶液各 1 μL ,注入液质联用仪,测定,进样体积可根据仪器灵敏度适当调整。

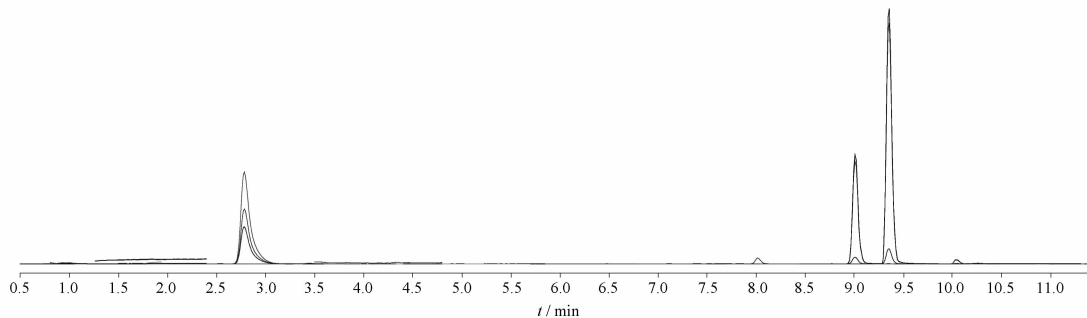


图1 铁皮石斛中6种拟转化农药的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of 6 pesticides in *Dendrobium officinale*

3.3 方法学验证

3.3.1 线性方程及检出限、定量限 6种农药在5~200 ng·mL⁻¹内具有良好的线性关系($r^2 > 0.995$),以10倍信噪比(S/N)表示方法的定量限,各指标定量限均在0.001~0.02 mg·kg⁻¹,满足农药残留分析要求。

3.3.2 回收率及重复性试验 在铁皮石斛空白样品中分别添加低、中、高(相当于各指标浓度:0.25 MRL、MRL、2.50 MRL)3个浓度水平的加标回收率试验,每个浓度3次平行实验,低、中、高浓度每个平行重复测定3次,结果见表4。

表4 铁皮石斛中6种农药线性方程、定量限及回收率测定结果

Tab. 4 Linear equation, limit of quantitation, and recovery rate determination results of six pesticides in *Dendrobium officinale*

No.	Pesticide	Linear equation	r^2	Limit of quantitation/mg·kg ⁻¹	Average recovery/%	Reproducibility/%	Precision/%
1	Imidacloprid	$Y = 400.275X - 190.170$	0.9994	0.001	86.90	5.64	0.61
2	Difenoconazole	$Y = 601.454X + 210.043$	0.9957	0.002	101.93	7.13	0.60
5	Thiifluzamide	$Y = 1138.91X + 2005.92$	0.9969	0.01	86.99	9.56	4.06
6	Metaldehyde	$Y = 514.190X - 121.988$	0.9999	0.02	87.93	3.92	2.30
7	Dimethomorph	$Y = 1375.120X - 51547.2$	0.9998	0.002	83.07	3.06	0.68
8	Metalaxyl	$Y = 18108.9X + 57626.7$	0.9955	0.005	94.97	8.12	1.07

3.4 农药测定关键参数优化

铁皮石斛富含多糖、黏液质等^[10],遇水易团聚结块。本试验考察了纯乙腈提取、加水浸润后乙腈提取和快速样品处理(QuEChers)法3种提取方式。结果表明,采用纯乙腈提取时,对苯醚甲环唑和烯酰吗啉的提取效率较低,可能与农药的理化性质如水溶性(Ws)、辛醇-水分配系数(Kow)和蒸气压等相关^[11-12];加水后铁皮石斛样品黏稠结块,且不同批次铁皮石斛性状差异大,采用QuEChers法震荡提取时对部分批次铁皮石斛的提取效果较差;加水浸润后乙腈匀浆提取对各批次铁皮石斛的提取效果一致性较好,故选择采用此方法作为样品提取方法。

提取后的铁皮石斛样品溶液需净化后进样,以降低基质效应并减少对仪器的污染。对于铁皮石斛农药检测时净化方法,包括了分散固相萃取(PSA、C₁₈)、QuEChers法、HLB固相萃取柱和NH₂固相萃取柱净化等^[13-17]。根据课题组前期研究,不同批次

的铁皮石斛在进行农残测定时基质效应存在差异,采用基质匹配法进行检测时,样品与空白的基质效应差异会对测定结果造成影响。降低样品的基质浓度和净化均有助于降低不同批次样品间的基质差异。结合铁皮石斛的MRL值并比较分散型净化材料、HLB固相萃取柱净化和多壁碳纳米管净化等不同方式,选择了操作简便且减少样品基质差异效果明显的HLB固相萃取柱净化。

4 农药检出情况汇总

4.1 铁皮石斛中拟转化农药检出情况

按已拟定的标准转化原则,从贵州、云南、浙江等地收集了53批次样品,所收样品包括了生产企业、药材市场和线上经营企业等。所有样品均经中国食品药品检定研究院王莹副研究员鉴定为兰科植物铁皮石斛(*Dendrobium officinale* Kimura et Migo)的干燥茎。53批次铁皮石斛转化农药检出结果见表5。吡虫啉、苯醚甲环唑和烯酰吗啉检出率均为

50%以上,6种农药的残留量按拟定限量和《中国药典》2020年版的修约规则进行判定均未超标。

表5 53批次铁皮石斛样品中6种农药测定结果

Tab. 5 Determination results of 6 pesticides in 53 batches of *Dendrobium officinale* samples

No.	Pesticide	Detection rate/%	Residual/mg · kg ⁻¹
1	Imidacloprid	92.45	0.004 - 0.204
2	Difenoconazole	64.15	0.005 - 1.907
3	Thiifluzamide	16.98	0.031 - 0.875
4	Metaldehyde	-	-
5	Dimethomorph	100.00	0.007 - 5.788
6	Metalaxyl	9.43	0.090 - 2.015

注: - - 未检出。

Note: - - not detected.

表6 铁皮石斛样品中拟转化和常用农药检出情况及风险评估结果

Tab. 6 Detection and risk assessment results of pesticides to be transformed and commonly used in *Dendrobium officinale* samples

No.	Pesticide	ADI/mg · kg ⁻¹	Detection rate/%	Residual/mg · kg ⁻¹	HQc
1	Tebuconazole	0.03	100.00	0.002 - 41.081	0.180 65
2	Dimethomorph	0.2	100.00	0.007 - 5.788	0.002 191
3	Imidacloprid	0.06	92.45	0.004 - 0.204	0.000 684
4	Propamocarb	0.4	83.87	0.001 - 8.172	0.002 15
5	Chlorantraniliprole	2	80.65	0.001 - 0.339	0.000 02
6	Flumorph	0.16	74.19	0.001 - 1.706	0.001 46
7	Chlorpyrifos	0.01	70.97	0.001 - 0.346	0.002 93
8	Carbendazime	0.03	67.74	0.001 - 0.133	0.001 32
9	Fluopicolide	0.08	64.52	0.009 - 4.057	0.004 77
10	Difenoconazole	0.01	64.15	0.005 - 1.907	0.039 018
11	Mandipropamid	0.2	61.29	0.001 - 0.661	0.000 32
12	Acetamiprid	0.007	58.06	0.001 - 0.018	0.000 7
13	Famoxadone	0.006	45.16	0.001 - 3.729	0.109 09
14	Myclobutanil	0.03	35.48	0.002 - 0.085	0.001 13
15	4-Hydroxy chlorothalonil	-	35.48	0.002 - 0.04	/
16	Diethofencarb	0.004	29.03	0.002 - 0.113	0.004 69
17	Epoxiconazole	0.02	29.03	0.002 - 0.062	0.001 28
18	Trifloxystrobin	0.04	25.81	0.001 - 0.151	0.000 62
19	Clothianidin	0.1	22.58	0.008 - 0.235	0.000 6
20	Thiamethoxam	0.08	19.35	0.007 - 0.044	0.000 29
21	Prochloraz	0.01	19.35	0.005 - 0.019	0.001 06
22	Thiifluzamide	0.014	16.98	0.031 - 0.875	0.026 871
23	Picoxystrobin	0.09	16.13	0.001 - 0.022	0.000 06
24	Cyazofamid	0.2	12.90	0.002 - 0.091	0.000 2
25	Hexaconazole	0.005	12.90	0.004 - 0.041	0.004 48
26	Tolfenpyrad	0.006	12.90	0.009 - 0.034	0.003 06
27	Tebufenozide	0.02	9.68	0.094 - 0.748	0.019 53
28	Pyridaben	0.01	9.68	0.002 - 0.004	0.000 3
29	Metalaxyl	0.08	9.43	0.090 - 2.015	0.007 263
30	Flutriafol	0.01	6.45	0.013 - 0.034	0.002 52
31	Flusilazole	0.007	6.45	0.003 - 0.011	0.001 06
32	Bifenazate	0.01	6.45	0.025 - 0.035	0.003 2
33	Diethyl aminoethyl hexanoate	0.023	3.23	0.007	0.000 34
34	Thiacloprid	0.01	3.23	0.001 - 0.001	0.000 07
35	Indoxacarb	0.01	3.23	0.002	0.000 23
36	Pyriproxyfen	0.1	3.23	0.001	0.000 01
37	Emamectin benzoate	0.000 5	3.23	0.001	0.001 35
38	Metaldehyde	0.1	-	-	-

注: - - 未检出; ADI - 每日允许摄入量。

Note: - - not detected; ADI - acceptable daily intake.

4.2 铁皮石斛筛查农药检出情况

除此之外,对部分高风险禁用农药、石斛种植过程中可能使用农药和全草类中药材种植中常用的40种农药进行筛查和风险评估,采用的测定和风险评估方法参考课题组前期建立的方法^[18-19],结果见表6。各指标灵敏度、回收率及精密度等均符合痕量分析要求。

铁皮石斛中检出除转化农药外的农药及代谢物32种,包括了有机氯、有机磷、三唑类等多种农药类型,检出农药均为杀虫剂和杀菌剂(表6)。在测定农药中,未检出百菌清原型,但是检出其毒性代谢产物4-羟基百菌清,可能与铁皮石斛加工过程中百菌清农药分解有关。从检出率来看,铁皮石斛中检出

率在 60% 以上的农药分别为:烯酰吗啉、戊唑醇、吡虫啉、霜霉威、氯虫苯甲酰胺、氟吗啉、毒死蜱、多菌灵、苯醚甲环唑、氟吡菌胺、双炔酰菌胺,共 11 种。11 种农药中拟定转化的农药指标占其中 3 个,仅为 27%,这与现有农药登记情况相关。查询中国农药信息网^[20]可知,截至 2024 年 4 月 20 日,国内在铁皮石斛上共有 40 个农药登记产品,涉及农药的有效成分共有 25 种,涉及病虫害 11 种,其中百菌清和戊唑醇已有登记,但仍在进行对应的 MRL 制定中。通过本次多批样品农残筛查结果可看出:铁皮石斛中高检出率农药种类、数量远多于已登记的农药指标,种植过程中仍存在农药使用不当的情况,故为解决种植过程中盲目使用农药的现象,仍需积极推进铁皮石斛上农药登记工作并开展农药使用指导。同时,本研究采用课题组已建立的风险评估模型对检出的农药进行慢性暴露评估,结果表明,检出农药的慢性摄入风险均小于 1,认为其慢性摄入风险可接受。

结合课题组 5 年来对铁皮石斛中农药残留的情况监测可知,铁皮石斛中禁用农药残留检出率呈逐年下降趋势,证明随着《中国药典》对禁用农药的监管,铁皮石斛中非法使用禁用农药的现象有所缓解;部分中低毒性农药如吡虫啉、戊唑醇、苯醚甲环唑等检出率有所上升,认为随着高毒剧毒农药退出市场,中低毒性农药可能成为了目前中药种植过程中使用最为广泛的品种。及时更新标准,对可能存在风险的农药进行监管,有助于规范铁皮石斛种植过程中的农药使用,保障其用药质量和安全。

5 结 论

本研究对 53 批铁皮石斛中的 6 种拟转化农药和 40 种其他农药进行检测,共计检出农药 37 种,无禁用农药检出。在拟转化的 6 种农药中,四聚乙醛在采用不同品牌的 LC-MS/MS 测定时灵敏度差异极大,结合四聚乙醛的检出及残留风险评估情况,在 53 批铁皮石斛中均未检出四聚乙醛,认为该农药残留风险较低,考虑到方法的耐用性,可暂不予以转化。根据中药中农药转化的原则,最终将 GB 2763 石斛(干)中 5 个农药残留限量标准转化为铁皮石斛药品标准,分别为:吡虫啉($3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、苯醚甲环唑($2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、噻呋酰胺($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、烯酰吗啉($20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、精甲霜灵($2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

REFERENCES

[1] Ch. P(2020) Vol I (中国药典 2020 年版. 一部) [S]. 2020; 295-296.

[2] ZHANG G Y, HUANG X J, NIE S P, *et al.* Effects of three digestive juices on the *in vitro* digestion of *Dendrobium officinale* polysaccharide[J]. *Food Sci*(食品科学), 2014, 35(23): 279-283.

[3] HU Y, ZHAO M, QIU Y X, *et al.* Research progress on *Dendrobium officinale* caulis as medicinal and edible traditional Chinese medicine[J]. *J Nanjing Univ Tradit Chin Med*(南京中医药大学学报), 2024, 40(1): 94-108.

[4] ZHENG X, LV G Y, CHEN S H. Research on the application of syndrome differentiation and health care of *Dendrobium officinale* [J]. *China J Tradit Chin Med Pharm*(中华中医药杂志), 2023, 38(2): 737-741.

[5] FAN C Y. Study on quality of different cultivars of *Dendrobium officinale* [D]. Zhejiang: Wenzhou Medical University, 2014.

[6] CHEN J, DING W L, CHENG H Z. *Medicinal Plant Protection Science*(药用植物保护学) [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2019: 439-442.

[7] LIN W L. Effects of cultivation conditions on quality of *dendrobium officinale* and study on cultivation techniques[D]. Xiamen: Jimei University, 2019.

[8] 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.

[9] GB2763-2021, 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: 377-380.

[10] YAN H. Research on quality control system of *Dendrobium officinale* [D]. Beijing: Beijing University of Chinese Medicine, 2015.

[11] XIAO Q L, LI M M, CHEN D Y, *et al.* The dissipation, processing factors, metabolites, and risk assessment of pesticides in honeysuckle from field to table[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 431, 128519.

[12] FAN C L, CHANG Q Y, PANG G F, *et al.* High-throughput analytical techniques for determination of residues of 653 multiclass pesticides and chemical pollutants in tea, Part II: comparative study of extraction efficiencies of three sample preparation techniques[J]. *J Aoac Int*, 2013, 96(2): 432-440.

[13] ZHOU M, ZHU M M, WANG Z, *et al.* Study about rapid analysis of pesticide residues in *Dendrobium candidum* by application of vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction and QuEChERS and internal standard method coupled with GC-MS/MS[J]. *Food Res Dev*(食品研究与开发), 2019, 40(16): 135-145.

[14] LING S P, FU Y, WANG Q S, *et al.* Simultaneous determination of 32 kinds of pesticide residues in *Dendrobium officinale* by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Lab Test*(实验室检测), 2023, 1(6): 24-35.

[15] NIE J W. Determination of 5 common pesticide residues in *Dendrobium officinale* by SPE-GC-MS[J]. *Food Drug*(食品与药品), 2018, 20(6): 422-425.

[16] FU Y, WANG Q S, ZHANG L A, *et al.* Dissipation, occurrence, and risk assessment of 12 pesticides in *Dendrobium officinale* Kimura et Migo[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2021, 222: 112487.

[17] XU Z L, LI L X Y, XU Y, *et al.* Pesticide multi-residues in *dendrobium officinale* kimura et migo; method validation, residue levels and dietary exposure risk assessment [J]. *Food Chem*, 2021, 343: 128490.

[18] LI H L, LIU Y X, WANG Z, *et al.* Detection and analysis of 216 pesticide residues in *chrysanthemum morifolium* [J]. *Mod Chin Med*(中国现代中药), 2024, 26(1): 88-103.

[19] LIU Y X, LI H L, WANG Y, *et al.* Analysis and risk assessment of pesticide residues in *chrysanthemum* [J]. *Chin Pharm Aff*(中国药事), 2024, 38(2): 201-209.

[20] Institute for the Control of Agrochemicals. China pesticide information network [DB/OL]. [2024-04-20]. <http://www.chinapesticide.gov.cn/>. (收稿日期:2024-04-24)