

QuEChERS 结合 GC-MS/MS-内标法测定川麦冬中多效唑残留量[△]

苟 琰^{1,2*}, 高 驰¹, 邓晶晶¹, 李红彦¹, 耿 昭^{1,2}, 周 娟², 袁 军², 李 敏^{1#}(1.成都中医药大学药学院, 成都 611137; 2.四川省食品药品检验检测院, 成都 611731)

中图分类号 R932;R927.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2019)03-0323-05

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2019.03.09

摘要 目的:建立测定川麦冬中多效唑残留量的方法,并用于检验不同来源的川麦冬药材质量。方法:收集50批不同产地、市场和来源的川麦冬样品,样品前处理方法为QuEChERS法,即样品加水经乙腈提取,以QuEChERS提取包(含无水硫酸镁与无水乙酸钠等)进行盐析,提取液再经QuEChERS净化包(含无水硫酸镁、N-丙基乙二胺、十八烷基硅烷键合硅胶、硅胶、石墨化炭黑)净化后加入内标磷酸三苯酯,采用气相色谱-质谱/质谱联用(GC-MS/MS)法测定川麦冬样品中多效唑残留量。色谱柱为DB-5MS,程序升温,检测器为三重四级杆质谱,载气初始流速为1.3 mL/min,采集方式为多反应监测,不分流进样。结果:多效唑检测质量浓度线性范围为1.01~505 ng/mL($r=0.999\ 7$),精密度试验、稳定性试验(24 h)、重复性试验的RSD分别为3.94%、13.62%、7.54%($n=6$),方法回收率平均值为111.26%(RSD=5.43%, $n=9$);在50批样品中的多效唑检测结果为0.02~2.72 mg/kg。结论:建立的多效唑检测方法操作简便、结果准确、灵敏度及重复性好,可用于川麦冬中多效唑残留量的检测;不同来源的川麦冬样品中多效唑残留量相差较大。

关键词 川麦冬;气相色谱-质谱/质谱联用法;内标;多效唑;残留量

Determination of Paclobutrazol Residue in *Ophiopogon japonicus* from Sichuan by the QuEChERS Combined with GC-MS/MS-internal Standard Detection

GOU Yan^{1,2}, GAO Chi¹, DENG Jingjing¹, LI Hongyan¹, GENG Zhao^{1,2}, ZHOU Juan², YUAN Jun², LI Min¹(1. College of Pharmacy, Chengdu University of TCM, Chengdu 611137, China; 2. Sichuan Provincial Institute for Food and Drug Control, Chengdu 611731, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish a method for measuring the paclobutrazol residue in *Ophiopogon japonicus* from Sichuan and detect the quality of *O. japonicus* from Sichuan from different sources. METHODS: Totally 50 batches of samples were collected from different origin places, commercial markets and manufacturers. The sample pretreatment method was QuEChERS method, i.e. the sample was extracted by aqueous acetonitrile, salted out by QuEChERS extract package (containing anhydrous magnesium sulfate and anhydrous sodium acetate), the extract solution was purified by QuEChERS purification package (containing anhydrous magnesium sulfate, *N*-propyl ethylenediamine, octadecylsilane chemically bonded silica, silica gel, graphitized carbon black) and then added into internal standard triphenyl phosphate. The paclobutrazol residue in *O. japonicus* from Sichuan was determined by GC-MS/MS. The determination was performed on DB-5MS column. The temperature programming was adopted, and the detector was triple quadrupole MS detector. The initial flow rate of carrier gas was 1.3 mL/min; acquisition mode was MRM. Injection method was splitless injection. RESULTS: The linear range of paclobutrazol was 1.01-505 ng/mL ($r=0.999\ 7$). RSDs of precision, stability (24 h) and repeatability tests were 3.94%, 13.62%, 7.54% ($n=6$), respectively. Average method recovery was 111.26% (RSD=5.43%, $n=9$). The paclobutrazol residue in 50 batches of sample were 0.02-2.72 mg/kg. CONCLUSIONS: Established method is simple, accurate, sensitive and reproducible. It also can be used for the determination of paclobutrazol residue in *O. japonicus* from Sichuan. The contents of paclobutrazol residue in *O. japonicus* from Sichuan from different sources are different greatly.

KEYWORDS *Ophiopogon japonicus* from Sichuan; GC-MS/MS; Internal standard; Paclobutrazol; Residue

[△]基金项目:“十二五”国家科技支撑计划项目(No.2014ZX09304307-002);四川省科技计划项目(No.20185SZ0058);国家药典委员会药品医疗器械审评审批制度改革子课题(No.ZG2016-2-05)

*副主任中药师,硕士研究生。研究方向:中药品种、质量与资源开发。E-mail:gouyan0101@hotmail.com

#通信作者:教授,博士生导师。研究方向:中药品种、质量及资源开发。E-mail:028Limin@163.com

麦冬,又名沿阶草、书带草、麦门冬,收载于2015年版《中国药典》(一部)中,为百合科植物麦冬[*Ophiopogon japonicus* (L.f) Ker-Gawl]的干燥块根,为常用中药,具有养阴生津、润肺清心的功效^[1]。麦冬的主产地为四川和浙江,前者称为“川麦冬”,栽种年限常为1年,而后者称“浙麦冬”,栽种年限常为3年;据报道,麦冬的主

要成分为麦冬皂苷 Ra 和麦冬皂苷 D' 等^[2]。笔者根据前期市场调研情况,发现目前川麦冬在市场上占有率达 70% 以上,而其在栽培过程中大量使用了以多效唑为主的植物生长调节剂^[3],这种生长调节剂能够显著促进麦冬块根的形成,增加产量。同时,多效唑是一种三唑类植物生长调节剂,能改变作物的内源激素水平,提高植株的抗逆性^[4]。本课题组在前期进行产地走访时发现,农户在川麦冬种植中对多效唑的使用量参差不齐,少数极端情况下甚至超过了每亩 20 kg (1 亩 = 666.667 m²)。目前,对于川麦冬中多效唑的使用量和残留量并未做出明确的相关的法规,这不利于规范化种植管理,并会存在一定的安全隐患和影响药材质量。因此,建立一种能简便、准确地测定麦冬中多效唑残留量的方法很有必要。

QuEChERS 法是一种最先应用于果蔬中的农药残留量检测前处理方法,即 Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe 英文字母的缩写,该法广泛应用于农残检测的样品前处理中^[5-6]。在 2015 年版《中国药典》(四部)通则 2341 中的第四法^[7],其样品前处理即采用此方法。本研究采用 QuEChERS 法对样品进行前处理,再以气相色谱-质谱/质谱(GC-MS/MS)-内标法为分析方法,建立了麦冬样品中多效唑残留量的检测方法,并根据多渠道收集的样品的检测结果进行分析,为川麦冬种植栽培的规范化生产提供参考依据。

1 材料

1.1 仪器

TQ8040 三重四级杆 GC-MS/MS 仪,配有电子轰击源(EI)(日本 Shimadzu 公司);AOC-6000 CTC 进样器(瑞士 CTC Analytics 公司);MS3 digital 涡旋振荡器(德国 Ika 公司);3-30k 离心机(德国 Sigma 公司);Millipore Q 纯水系统(美国 Millipore 公司);CPA225 十万分之一电子天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司)。

1.2 药品与试剂

川麦冬样品 50 批均为四川产,生长年限均为 1 年;多效唑对照品溶液(北京曼哈格生物科技有限公司,批号:24667XB,质量浓度:101 μg/mL);磷酸三苯酯(TPP,内标,德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司,批号:50327,纯度:99.90%);核糖酸内酯(批号:LA30R07,纯度:97%)、山梨醇(批号:LR90Q138,纯度:98%)均来源于北京百灵威科技有限公司;WondaPak QuEChERS 醋酸钠提取包及固相萃取净化管(日本 Shimadzu 公司);乙腈和丙酮均为色谱纯(美国 Fisher Chemical 公司);冰乙酸为分析纯。50 批样品来源及采集时间见表 1。

2 方法与结果

2.1 色谱与质谱条件

表 1 50 批样品的来源及采集时间

Tab 1 Source and acquisition period of 50 batches of samples

样品编号	来源	采集年月	样品编号	来源	采集年月
1	四川省成都荷花池中药材专业市场A	2018.5	26	四川省三台县灵兴镇	2018.3
2	四川省成都荷花池中药材专业市场B	2018.5	27	四川省三台县刘营镇	2018.3
3	四川省成都荷花池中药材专业市场C	2018.5	28	四川省三台县芦溪镇农户A	2018.3
4	四川省成都荷花池中药材专业市场D	2018.5	29	四川省三台县芦溪镇农户B	2018.3
5	四川省三台县花园镇市场A	2018.3	30	四川省三台县芦溪镇农户C	2018.3
6	四川省三台县花园镇市场B	2018.3	31	四川省三台县小围村	2018.3
7	四川省三台县花园镇市场C	2018.3	32	四川省三台县永明镇	2018.3
8	四川省德阳市中江县	2018.4	33	饮片企业提供样品A	2018.5
9	四川省绵阳市江油县	2018.4	34	饮片企业提供样品B	2018.5
10	四川省南充市蓬安县	2018.4	35	饮片企业提供样品C	2018.5
11	四川省三台县涪城村农户A	2018.3	36	饮片企业提供样品D	2018.5
12	四川省三台县涪城村农户B	2018.3	37	饮片企业提供样品E	2018.5
13	四川省三台县涪城村农户C	2018.3	38	饮片企业提供样品F	2018.5
14	四川省三台县涪城村农户D	2018.3	39	中药材种植有限公司A	2018.4
15	四川省三台县涪城村农户E	2018.3	40	中药材种植有限公司B	2018.4
16	四川省三台县涪城村农户F	2018.3	41	中药材种植有限公司C	2018.4
17	四川省三台县涪城村农户G	2018.3	42	中药材种植有限公司D	2018.4
18	四川省三台县涪城村农户H	2018.3	43	中药材种植有限公司E	2018.4
19	四川省三台县花园镇农户I	2018.3	44	中药材种植有限公司F	2018.4
20	四川省三台县花园镇农户A	2018.3	45	中药材种植专业合作社A	2018.4
21	四川省三台县花园镇农户B	2018.3	46	中药材种植专业合作社B	2018.4
22	四川省三台县花园镇农户C	2018.3	47	中药材种植专业合作社C	2018.4
23	四川省三台县花园镇农户D	2018.3	48	中药材种植专业合作社D	2018.4
24	四川省三台县花园镇农户E	2018.3	49	中药材种植专业合作社E	2018.4
25	四川省三台县老马乡	2018.3	50	中药材种植专业合作社F	2018.4

色谱柱为 DB-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm);柱温采用程序升温;检测器为三重四级杆 MS;初始温度为 40 ℃,然后以 20 ℃/min 升至 220 ℃,再以 35 ℃/min 升至 300 ℃,保持 5 min。载气为氦气,流速采用线速度控制模式,初始流速为 1.3 mL/min;电子轰击(EI)离子源为 70 eV,离子源温度为 200 ℃,接口温度为 280 ℃。数据采集方式为多反应监测(MRM),不分流进样;多效唑与内标的具体监测离子对及碰撞能量值等详见表 2。

表 2 多效唑与内标的具体监测离子对及碰撞能量

Tab 2 Specific monitoring ion pair and collision energy of paclobutrazol and internal standard

化合物	对照品质量浓度, ng/mL	保留时间, min	定量离子对		定性离子对	
			质荷比	碰撞能量, V	质荷比	碰撞能量, V
多效唑	505.0	12.460	236.0→125.0	9	236.0→167.1	9
					236.0→132.1	18
内标	50.0	14.407	326.0→233.0	12	326.0→215.0	21
					326.0→169.0	26

2.2 溶液的制备

2.2.1 内标-分析保护剂溶液 取核糖酸内酯 0.5 g,加乙腈 25 mL 使溶解,得 A 液,每 mL 溶液含 20 mg 核糖酸内酯;另取山梨醇 0.25 g,加水 12.5 mL 溶解,加乙腈至 25 mL,得 B 液,每 mL 溶液含 10 mg 山梨醇。取上述 A、B 溶液合并,摇匀,精密加入内标贮备溶液(精密称取内标适量,加乙腈制成质量浓度为 1 μg/mL 的溶液) 2.5

mL, 摇匀, 即得(每 mL 溶液含内标约 50 ng)。

2.2.2 对照品贮备溶液 精密量取多效唑对照品溶液(101 $\mu\text{g/mL}$) 1 mL, 置于 50 mL 量瓶中, 加丙酮溶解并稀释至刻度, 摇匀, 作为多效唑对照品贮备溶液(质量浓度为 2.02 $\mu\text{g/mL}$)。

2.2.3 供试品溶液 按 QuEChERS 法进行前处理。取麦冬样品, 40 $^{\circ}\text{C}$ 烘干后粉碎, 取粉末, 过三号筛; 取约 3.0 g, 精密称定, 置于 50 mL 聚苯乙烯具塞离心管中, 加入 1% 冰醋酸溶液 15 mL, 涡旋, 使药粉充分浸润, 放置 30 min; 精密加入乙腈 15 mL, 置于振荡器上剧烈振荡(3 000 次/min) 5 min, 于冰浴中冷却 30 min; 加入 QuEChERS 提取包[含无水硫酸镁与无水乙酸钠的混合粉末(4:1, m/m) 7.5 g], 立即摇散, 再置于振荡器上剧烈振荡(3 000 次/min) 3 min, 于冰浴中冷却 10 min, 离心(5 000 r/min) 5 min。取上清液 8 mL, 置于已预先装有净化材料的分散固相萃取净化管中, 净化管中加入 QuEChERS 的净化包[含无水硫酸镁 900 mg, *N*-丙基乙二胺(PSA) 300 mg, 十八烷基硅烷键合硅胶 300 mg, 硅胶 300 mg, 石墨化炭黑 90 mg], 涡旋使充分混匀; 再置于振荡器上剧烈振荡(3 000 次/min) 5 min 使净化完全, 离心(5 000 r/min) 5 min; 精密量取上清液 3 mL, 氮气吹至近干, 加丙酮使溶解并定容至 2 mL, 摇匀, 即得。

2.3 系统适用性试验

分别精密量取对照品贮备溶液和供试品溶液各 1 mL, 精密加入内标-分析保护剂溶液 0.3 mL, 摇匀, 进样测定, 记录色谱图。多效唑及内标的提取离子流图见图 1; 对照品贮备溶液和供试品溶液(样品编号为 1)的总离子流图见图 2。

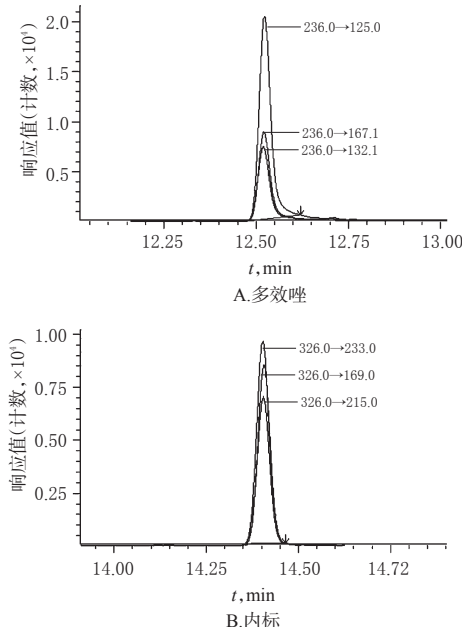


图 1 多效唑和内标的提取离子流图

Fig 1 Extraction ion chromatogram of paclobutrazol and internal standard

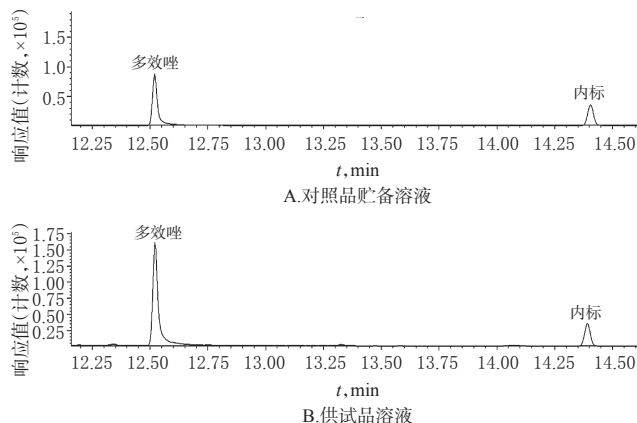


图 2 2 种溶液的总离子流图

Fig 2 Total ion chromatogram of 2 kinds of solutions

2.4 线性关系考察

精密量取“2.2.2”项下的对照品贮备溶液, 按照比例用丙酮稀释制得质量浓度分别为 505、202、101、50.5、20.2、10.1、5.05、2.02、1.01 ng/mL 的溶液; 分别精密吸取各溶液 1 mL, 精密加入内标-分析保护剂溶液 0.3 mL, 摇匀; 精密吸取 1 μL , 注入 GC-MS/MS 仪中进行测定, 记录峰面积, 以多效唑峰面积/内标峰面积为横坐标(x)、多效唑对照品质量浓度为纵坐标(y), 绘制标准曲线, 计算得回归方程为: $y = 9.846 2x - 0.330 3$ ($r = 0.999 7$), 结果表明多效唑检测质量浓度线性范围为 1.01~505 ng/mL 。

2.5 精密度考察

精密吸取“2.4”项下混合对照品溶液中质量浓度为 10.1 ng/mL 的溶液 1 mL, 精密加入内标-分析保护剂溶液 0.3 mL, 摇匀; 精密吸取 1 μL , 注入 GC-MS/MS 仪中, 重复进样 6 次, 测定, 记录峰面积。计算得峰面积的 RSD 为 3.94% ($n = 6$), 表明仪器精密度能满足试验要求。

2.6 定量限与检测限考察

精密量取质量浓度为 1.01 ng/mL 的多效唑对照品溶液, 倍比稀释, 以信噪比 10:1、3:1 分别计算方法定量限和方法检测限。结果, 多效唑定量限为 0.6 $\mu\text{g/kg}$ 、检测限为 0.2 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.7 稳定性考察

取“2.2.3”项下的供试品溶液, 分别于室温下放置 0、2、4、8、12、16、24 h 时, 按“2.1”项条件进样测定, 记录峰面积。结果, 峰面积的 RSD 为 13.62% ($n = 7$)。表明供试品溶液在室温下放置 24 h 时基本稳定。

2.8 重复性考察

取样品(样品编号为 1), 共 6 份, 按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液, 按“2.1”项条件进样测定。结果, 6 份样品含量的 RSD 为 7.54% ($n = 6$), 表明本方法重复性符合要求。

2.9 加样回收率试验

采用本课题组前期研究中试验田的空白样品进行

加样回收试验,在空白样品中精密加入多效唑对照品贮备溶液(2.02 μg/mL)适量,制成3个质量浓度(10.1、20.2、50.5 ng/mL)的溶液,每个浓度制备3份样品,共9份,按上述方法和色谱条件进行样品处理和测定,结果平均回收率为111.26%(RSD=5.43%,n=9),详见表3。

表3 回收率结果

Tab 3 Result of recovery rate

样品含量	加入量,ng/mL	测得量,ng/mL	回收率,%	平均回收率,%	RSD,%
0	10.1	12.00	118.83		
0	10.1	11.45	113.33		
0	10.1	11.80	116.80		
0	20.2	23.85	118.06		
0	20.2	21.94	108.61	111.26	5.43
0	20.2	22.46	111.17		
0	50.5	54.75	108.41		
0	50.5	52.74	104.43		
0	50.5	51.36	101.71		

2.10 样品中多效唑残留量测定结果

以建立的方法对所采集的50批川麦冬样品中多效唑残留量进行检测(n=2),结果在各样品中均检出了多效唑,详见表4。

表4 50批样品中多效唑残留量测定结果(n=2)

Tab 4 Results of determination of paclobutrazol residue in 50 batches of samples (n=2)

样品编号	测定值,mg/kg	样品编号	测定值,mg/kg	样品编号	测定值,mg/kg
1	0.77	18	0.17	35	0.34
2	0.11	19	0.96	36	0.25
3	0.45	20	0.63	37	0.31
4	0.47	21	0.10	38	0.23
5	0.10	22	0.19	39	0.39
6	0.13	23	0.39	40	0.26
7	0.09	24	0.21	41	0.36
8	0.43	25	0.68	42	0.40
9	2.72	26	1.22	43	0.93
10	0.28	27	0.25	44	0.02
11	0.37	28	0.08	45	0.30
12	0.27	29	0.61	46	0.32
13	0.50	30	0.61	47	0.34
14	1.38	31	0.22	48	0.36
15	0.42	32	0.87	49	0.81
16	1.01	33	0.29	50	1.06
17	0.29	34	0.38		

3 讨论

3.1 关于多效唑残留量

根据文献报道,药材种植过程中若长期使用多效唑等植物生长调节剂,可能导致药材畸形、空心、不耐贮藏、环境污染等负效应^[8-9];长期食用含植物生长调节剂的水果或药材,会影响人们身体健康^[10]。多效唑属于一种低毒的植物生长调节剂,其性质较为稳定,容易在药材中残留,因此各国都有严格的规定,如日本对生姜、大葱、洋葱、胡萝卜、萝卜、蒿菜、黄瓜等蔬菜上的多效唑残留为“一律标准”(即0.01 mg/kg),美国、欧盟国家、韩国

等对上述蔬菜中的多效唑残留则要求为“不得检出”^[11]。

本课题组前期在四川省三台县进行产地调研时发现,当地农户使用多效唑相当普遍。对此,当地政府为促进产业有序发展也出台了相关的措施,包括推行使用多效唑悬乳剂和水剂,同时还推荐了使用剂量。本研究共收集到50批样品,其中市场样品7批、种植公司及合作社12批、饮片企业6批、田间采集25批,样品来源渠道覆盖面广,具有一定代表性。根据对50批川麦冬中多效唑残留量的检测结果,发现多效唑残留量范围为0.02~2.72 mg/kg,批次差异巨大,故笔者认为当地政府推荐的使用剂量在实际种植中可能并未被严格遵照执行。

目前对中药材及饮片中多效唑的残留限量,国家尚无明确的要求和规定,麦冬在中医传统养生学中常被视作食药两用的代表品种。对比国家食品安全标准GB-2763-2016^[12],多效唑的限度范围一般在0.05~0.5 mg/kg(在稻谷和小麦中为0.5 mg/kg,在油菜籽中为0.2 mg/kg,在大豆中为0.05 mg/kg,在苹果和荔枝中为0.5 mg/kg,在芒果中为0.05 mg/kg),在本研究的麦冬中,多效唑残留量相对食品中较高,需特殊对待以及进行进一步研究,以保证当地麦冬产业在健康发展的同时,又不影响其市场供需环境。

3.2 关于多效唑残留量的检测方法

多效唑的残留检测目前主要在果蔬中报道较多^[11,13-18],对中药材中多效唑残留量的检测近年来也获得了一定关注^[19-20],主要有以液相色谱和液相色谱-MS联用分析与固相萃取柱前处理净化样品相结合的方法,也有采用气相色谱-电子捕获检测器串联(GC-μECD)法进行分析,样品前处理多为液液萃取^[21]。本课题组通过前期研究^[22],建立了麦冬中农药残留的快速筛查方法,通过筛查发现在川麦冬中多效唑属于高检出、高残留物,故本研究针对多效唑建立了检测方法。与农药残留筛查不同,本研究针对多效唑检测,重新优化了色谱条件和质谱条件,缩短了检测(主要是仪器分析时间)时间并提高了目标物灵敏度。样品处理采用操作较为简单的QuEChERS法,并在测定前加入内标-分析保护剂溶液,这样在计算结果时,由于GC对于目标物和内标均存在基质增强效应,代入内标进行计算可消除由于基质效应带来的误差,使定量结果更准确。本研究方法与已报道常见色谱法比较具有以下优点:第一,MS检测比普通的检测器检测的选择性更强,一般不会带来假阳性结果;第二,固相萃取柱前处理和液液萃取处理样品的方法,在实际操作中均包括比较烦琐的操作步骤;第三,本研究之所以选择GC-MS/MS而不是液相色谱-MS/MS进行检测,是因为前者的整个系统更容易稳定,包括保留时间、精密度等更容易得到保证,适于推广。

3.3 关于QuEChERS法

QuEChERS是近年来在国际上发展起来的一种农药残留检测的快速样品前处理技术^[5-6],最先应用于农产品中,其简单有效、安全快速的特点非常适合于基质复杂的样品前处理。对于麦冬,因其含有多糖类、黄酮类、皂苷类等多种成分,基底较为复杂。故本研究将QuEChERS法应用于麦冬的样品前处理,该法在实际操作中,仅需要在称样后,加入水,一般放置0.5 h后,加入提取包,振摇,放置,再加入净化包,振摇,离心,浓缩,即可完成整个试验操作,操作具有简便性;相对于已经报道的蔬菜水果中的QuEChERS法,本法针对中药材增加了加水的步骤,并针对GC-MS/MS进样,将溶剂替换为丙酮,更适合进行GC-MS/MS检测。

综上所述,本研究建立的多效唑残留量检测方法操作简便、结果准确、灵敏度及重复性好,可用于川麦冬中多效唑残留量的检测;不同来源的川麦冬样品中多效唑残留量相差较大。本研究的结果可为政府制订麦冬种植栽培的规范化生产的质量控制标准提供参考依据。

参考文献

[1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S]. 2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:155-156.

[2] 胥秀英,郑一敏,傅善权,等. HPLC法同时测定麦冬药材中麦冬皂苷Ra和慈溪麦冬皂苷A的含量[J].中国药房,2010,21(39):3704-3705.

[3] 包小红,苟琰,魏伯平,等.麦冬中外源性有害物质的分析[J].中成药,2017,39(9):1969-1971.

[4] 贾洪涛.植物生长延缓剂:多效唑[J].农技服务,2004(1):60-61.

[5] SCHENCK FJ, HOBBS JE. Evaluation of the quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe (QuEChERS) approach to pesticide residue analysis[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2004, 73(1):24-30.

[6] 董静,潘玉香,朱莉萍,等.果蔬中54种农药残留的QuEChERS/GC-MS快速分析[J].分析测试学报,2008,27(1):66-69.

[7] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:四部[S]. 2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:212-224.

[8] 林秋霞,李敏,罗远鸿,等.植物生长调节剂对川麦冬生长发育影响的研究[J].时珍国医国药,2014,25(8):1994-

1996.

[9] 林秋霞,李敏,周海玉,等.植物生长调节剂对川麦冬总皂苷和总多糖含量的影响研究[J].中国现代中药,2014,16(5):399-401,409.

[10] 何瑞,刘艾平,曹玉广.植物生长调节剂使用中的安全问题[J].中国卫生监督杂志,2003,10(2):99-101.

[11] 包媛媛,张新永,邵金良.多效唑在番茄和土壤中的残留与降解动态研究[J].生态环境学报,2014,23(5):864-869.

[12] 国家卫生和计划生育委员会,农业部,国家食品药品监督管理总局.食品中农药最大残留限量 GB-2763-2016[S]. 2016-12-18.

[13] 徐国锋,聂继云,李静,等. GC/ECD测定葡萄中多效唑和烯效唑的残留[J].农药,2014,53(10):736-738,755.

[14] 吕燕,赵健,杨挺,等.气相色谱质谱法检测蔬菜中多效唑的残留[J].中国测试,2010,36(4):57-59.

[15] 黄琦,黄战威,陈振威,等.气相色谱-质谱法快速检测芒果园土壤中多效唑[J].南方农业学报,2015,46(6):1042-1046.

[16] 孙星,丁悦,汪佳蕾,等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中多效唑残留[J].食品科学,2014,35(8):76-79.

[17] 张敏,闫超杰,付海滨,等.固相萃取净化-高效液相色谱测定水果中赤霉素、多效唑、烯效唑残留量[J].食品与发酵工业,2014,40(2):192-195.

[18] 宋莹,张耀海,黄霞,等.气相色谱-串联质谱法快速检测水果中的多效唑残留[J].分析化学,2011,39(8):1270-1273.

[19] 翟宇瑶,郭宝林.高效液相色谱-串联质谱测定4种植物生长延缓剂在6种根及根茎类药材中残留量[J].中国中药杂志,2017,42(11):2110-2116.

[20] 杨言琛,张兴国,郝安辉,等. HPLC法测定麦冬及环境中多效唑的残留量[J].西部中医药,2016,29(9):37-39.

[21] 林秋霞.植物生长调节剂对川麦冬质量的影响研究[D].成都:成都中医药大学,2014.

[22] 苟琰,耿昭,吴强,等.气相色谱-串联质谱法检测麦冬中农药残留[J].中国药学杂志,2018,53(7):555-560.

(收稿日期:2018-10-11 修回日期:2018-11-27)

(编辑:刘萍)

《中国药房》杂志——中国科技核心期刊,欢迎投稿、订阅