

潮汕地区 3 种中草药中 10 种有机磷农药残留分布特征及风险评估[△]

卢文杰^{1*}, 韩飞², 卢任杰³(1. 汕头市中心医院门诊西药房, 广东 汕头 515031; 2. 汕头职业技术学院自然科学系, 广东 汕头 515078; 3. 汕头市食品检验检测中心检验室, 广东 汕头 515041)

中图分类号 R932 文献标志码 A 文章编号 1672-2124(2021)03-0306-05

DOI 10.14009/j.issn.1672-2124.2021.03.012

摘要 目的:建立潮汕地区 3 种中草药中 10 种有机磷农药的选择性多残留检测方法。方法:采用 QuEChERS 法处理潮汕地区常用中草药白花蛇舌草、茅根和臭花,以气相色谱-串联质谱法为分析检测手段,建立 10 种有机磷农药的选择性多残留检测方法,分析不同中草药中有机磷农药总体残留水平、分布特征,并对其有机磷农药残留进行风险评估。结果:10 种有机磷农药质量浓度在 0.01~1.0 μg/ml 范围内,有机磷农药质量浓度与其峰面积之间呈良好线性关系,相关系数(r^2)为 0.999 3~0.999 7;检出限为 1.0~3.0 μg/kg,定量限为 3.3~10.0 μg/kg;加标回收率为 90.3%~98.8%,相对标准偏差为 1.2%~3.4%;潮汕地区随机采样的白花蛇舌草、茅根和臭花中,10 种有机磷农药均未检出残留,不会对普通人群造成不可接受的长期膳食摄入风险。结论:该法准确度高、精密度好,适用于 3 种中草药中 10 种有机磷农药残留分布特征及风险评估。

关键词 有机磷农药; 中草药; 气相色谱-串联质谱法; 潮汕; 风险评估

Distribution Characteristics and Risk Assessment of 10 Organophosphorus Pesticide Residues in 3 Kinds of Chinese Herbal Medicines in Chaoshan[△]

LU Wenjie¹, HAN Fei², LU Renjie³(1. Dept. of Pharmacy, Shantou Central Hospital, Guangdong Shantou 515031, China; 2. Dept. of Natural Sciences, Shantou Polytechnic, Guangdong Shantou 515078, China; 3. Dept. of Laboratory, Shantou Food Inspection and Test Center, Guangdong Shantou 515041, China)

ABSTRACT **OBJECTIVE:** To establish the selective multi-residue detection method for 10 organophosphorus pesticides in 3 kinds of Chinese herbal medicines in Chaoshan. **METHODS:** QuEChERS method was used to treat the commonly used Chinese herbal medicines such as *Hedyotis diffusa*, *Perotis* and stinky flower in Chaoshan. Gas chromatography-tandem mass spectrometry was used as the analytical method, the selective multi-residue detection method for 10 organophosphorus pesticides was established to analyze the overall residue level and distribution characteristics of organophosphorus pesticides in different Chinese herbal medicines. The risk assessment of organophosphorus pesticide residues was performed. **RESULTS:** For 10 organophosphorus pesticides in the concentration range from 0.01 μg/ml to 1.0 μg/ml, there was good linear relationship between the mass concentration of organophosphorus pesticide and the peak area. The correlation coefficient(r^2) was from 0.999 3 to 0.999 7, the detection limit was from 1.0 μg/kg to 3.0 μg/kg, the limit of quantification was from 3.3 μg/kg to 10.0 μg/kg. The standard recovery rate was from 90.3% to 98.8%, and the relative standard deviation was from 1.2% to 3.4%. None of the 10 organophosphorus pesticides were detected in the randomly sampled samples of *Hedyotis diffusa*, *Perotis* and stinky flowers in Chaoshan, which would not pose an unacceptable long-term dietary intake risk to the general population. **CONCLUSIONS:** This method has high accuracy and precision, and is suitable for the distribution characteristics and risk assessment of 10 organophosphorus pesticide residues in 3 kinds of Chinese herbal medicines. **KEYWORDS** Organophosphorus pesticides; Chinese herbal medicine; Gas chromatography-tandem mass spectrometry; Chaoshan; Risk assessment

有机磷农药(organophosphorus pesticide, OPP)的使用有

助于提高中草药的产量,但大部分 OPP 属于高毒性农药,过量使用会引起一些不良的后果,如残留药害、污染环境及人畜中毒等^[1-3]。由于中草药中 OPP 残留引起的中毒现象尤为突出,严重威胁人类健康,因此,加强中草药中 OPP 残留分布特征及

[△] 基金项目:汕头市科技计划项目(汕府科[2020]5号文, No. 12)

* 主管药师。研究方向:医院药学。E-mail: jiep8@163.com

风险评估具有重要意义。但由于中草药本身含有糖类、蛋白质、有机酸、氨基酸、挥发油、生物碱和苷类等复杂成分^[4-5],再加上 OPP 本身残留量较低,使得中草药中 OPP 的提取、分离、测定及残留分布特征分析难度较大^[6-8]。

目前,多组分 OPP 残留检测方法主要有气相色谱法 (gas chromatogram, GC)^[9-10]、液相色谱法 (liquid chromatography, LC)^[11-12]、气相色谱-质谱联用法 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[13-15]、液相色谱-串联质谱法 (liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)^[16-17] 及气相色谱-串联质谱法 (gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)^[18-20] 等。其中,GC-MS/MS 具有灵敏度高、分析速度快、选择性好、高通量以及抗基质干扰强等优点,其多反应监测 (multiple reaction monitoring, MRM) 模式不仅解决了 GC 和 LC 易受杂质干扰、灵敏度低的问题,也有效消除了 GC-MS 选择离子扫描中存在的碎片离子信息少、定性不准等问题,且仪器价格低于 LC-MS/MS,因此,GC-MS/MS 已成为复杂基质样品中多组分 OPP 残留检测的理想技术。

QuEChERS 法 (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe) 利用吸附剂填料与基质中杂质相互作用,吸附杂质从而达到除杂净化的目的,具有回收率高、准确度高、操作简便、溶剂消耗量少、分析速度快和安全可靠等优点^[13-14]。为科学评估中草药中 OPP 残留量,本研究采用 QuEChERS 法处理潮汕地区常用中草药白花蛇舌草、茅根和臭花,以 GC-MS/MS 为分析检测手段,建立 10 种有机磷农药 (敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧乐果、乐果、甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、对硫磷、三唑磷及联苯菊酯) 的选择性多残留检测方法,以满足不同农药目标物、不同基质以及高选择性、高灵敏度的要求,并分析不同中草药中 OPP 总体残留水平、分布特征;结合《中华人民共和国药典:一部》(2015 年版)药材和饮片、GB 2763-2016《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》,对其 OPP 残留进行风险评估,为其风险控制提供科学依据。

1 材料

1.1 仪器

GCMS-TQ8040 型气相色谱质谱/质谱联用仪 (日本岛津公司); 气相色谱柱为 SH-Rxi-5Sil-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱; AX124ZH 型电子天平 [奥豪斯国际贸易 (上海) 有限公司]; BUCHI R-200 型旋转蒸发器 (瑞士 BUCHI 公司); LPD2500 型多管漩涡混合仪 (北京晨曦勇创科技有限公司); HTC185 型台式高速离心机 (北京晨曦勇创科技有限公司); SK3300H 型高频台式超声波清洗仪 (上海科导超声仪器有限公司)。

1.2 药品与试剂

10 种有机磷农药 (敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧乐果、乐果、甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、对硫磷、三唑磷及联苯菊酯) 标准品,购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司; 乙腈、乙酸乙酯、正己烷及丙酮,均为色谱纯,购自美国 Fisher 公司; 吸附剂乙二胺-

N-丙基硅烷 (PSA), 购自美国 Agilent 公司; C₁₈ 吸附剂、石墨化炭黑吸附剂 (GCB), 购于上海安谱科学仪器有限公司; 氯化钠、无水硫酸镁,均为分析纯,购自广州化学试剂有限公司。

2 方法

2.1 溶液配制

(1) 10 种 OPP 标准储备液的配制: 分别准确称取 10 种 OPP 标准品各 0.2 g (精确至 0.1 mg), 用乙酸乙酯溶解至 100 ml 容量瓶中并定容, 配制成质量浓度为 2 000 μg/ml。(2) 10 种 OPP 混合标准溶液的配制: 分别准确移取适量 10 种 OPP 标准储备液, 用乙酸乙酯稀释定容, 配制成质量浓度为 100 μg/ml。10 种 OPP 化合物相关信息见表 1。

表 1 10 种 OPP 化合物相关信息

Tab 1 Information of 10 kinds of OPP compounds					
序号	名称	CAS 号	分子式	分子量	沸点/℃
1	敌敌畏	62-73-7	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	220.98	74
2	乙酰甲胺磷	30560-19-1	C ₄ H ₁₀ NO ₃ PS	183.16	147
3	氧乐果	1113-02-6	C ₅ H ₁₂ NO ₄ PS	213.19	135
4	乐果	60-51-5	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229.12	117
5	甲基对硫磷	298-00-0	C ₈ H ₁₀ NO ₃ PS	263.21	143
6	杀螟硫磷	122-14-5	C ₉ H ₁₂ NO ₃ PS	277.23	140
7	马拉硫磷	121-75-5	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS	330.36	156
8	对硫磷	56-38-2	C ₁₀ H ₁₄ NO ₃ PS	291.26	375
9	三唑磷	24017-47-8	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS	313.01	260
10	联苯菊酯	82657-04-3	C ₂₃ H ₂₂ ClF ₃ O ₂	422.87	453

2.2 GC-MS/MS 条件

(1) 气相条件: 色谱柱为 Rxi-5 Sil MS 毛细管气相色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 进样口温度为 260 ℃; 进样方式不分流进样; 载气 He, 流速为 1.0 ml/min; 进样量为 1 μl; 溶剂延迟时间为 5 min。初始温度为 40 ℃, 保持 4 min; 以 25 ℃/min 的速度升温至 125 ℃, 再以 10 ℃/min 的速度升温至 300 ℃, 保持 5 min。(2) 质谱条件: 电子轰击离子源 (electron impact ion source, EI); 接口温度为 280 ℃; 离子源温度为 200 ℃; 检测方式为 MRM; 10 种 OPP 化合物特征离子见表 2。

2.3 样品前处理

将样品粉碎后过 100 目筛, 装入棕色瓶中备用。称取粉碎成粉末的中草药样品 2.0 g (精确至 0.1 mg), 置于 5 ml 离心管中, 加入丙酮 20 ml, 超声波 (功率 600 W, 频率 25 kHz) 萃取 5 min, 以 8 000 r/min 离心 5 min, 收集上清液; 残渣再加入丙酮 20 ml, 超声波二次萃取, 合并萃取液于鸡心瓶中, 旋转蒸发至约 3 ml, 采用 PSA 柱净化, 用丙酮清洗鸡心瓶 3 次后过 PSA 柱, 净化液旋转蒸发至近干, 用丙酮定容至 1 ml, 用 0.22 μm 有机系滤膜过滤, 滤液供 GC-MS/MS 测定。

2.4 标准曲线的绘制

分别移取适量的 OPP 混合标准溶液, 用丙酮稀释配制成质量浓度分别为 0.01、0.05、0.1、0.5 及 1.0 μg/ml 的系列混合标准工作溶液, 按“2.2”项下 GC-MS/MS 条件进行测定, 以 OPP 质量浓度为横坐标 (x), 以 OPP 峰面积为纵坐标 (y),

表 2 10 种 OPP 化合物 GC-MS/MS MRM 模式下检测参数

Tab 2 Detection parameters of 10 kinds of OPP compounds in GC-MS/MS multi-reaction monitoring mode						
序号	名称	保留时间/min	定量离子/(<i>m/z</i>)	碰撞能量/CE	定性离子/(<i>m/z</i>)	碰撞能量/CE
1	敌敌畏	9.85	185.0>93.0	14.0	185.0>109.0	14.0
2	乙酰甲胺磷	6.89	136.0>42.0	5.0	136.0>94.0	10.0
3	氧乐果	10.89	155.9>110.0	5.0	109.9>79.0	15.0
4	乐果	10.55	86.9>46.0	15.0	142.9>111.0	10.0
5	甲基对硫磷	12.38	262.9>109.0	10.0	232.9>109.0	10.0
6	杀螟硫磷	13.16	277.0>109.0	20.0	277.0>260.0	5.0
7	马拉硫磷	13.53	173.0>99.0	10.0	173.0>127.0	5.0
8	对硫磷	13.86	109.0>81.0	10.0	291.0>109.0	13.0
9	三唑磷	16.75	161.2>134.2	10.0	161.2>106.1	20.0
10	联苯菊酯	34.46	181.2>165.2	25.0	181.2>166.2	10.0

绘制标准工作曲线。

2.5 中草药风险评估

依据《中国不同人群消费膳食分组食谱》,结合 OPP 残留化学评估推荐的规范残留试验中值和已制定的最大残留限量 (MRLs) 计算 OPP 在白花蛇舌草、茅根和臭花的国家估算每日摄入量 (NEDI) 和风险商 (RQ)。(1) $NEDI(mg) = \sum (STMR_i \times E_i \times P_i \times F_i)$ 。其中, $F_i = 0.0915$, 为我国一般人群对中草药的日摄入量, 单位为 kg; $STMR_i$ 为规范残留试验中值, 单位为 mg/kg; E_i 和 P_i 分别为可食部分因子和中草药加工因子, 本研究中不考虑区别, 均设为 1。(2) $RQ = NEDI / (ADI \times bw)$ 。其中, ADI 为每日允许摄入量, 参照国家相关标准, 单位为 mg/kg; bw 为体重, 单位为 kg, 我国人均体重一般以 63 kg 计。 $RQ < 1$ 时, 表示风险为可接受, 数值越小, 风险越小; $RQ > 1$ 时, 表示存在不可接受的风险, 数值越大, 风险越大^[21]。

3 结果

3.1 质谱条件的优化

在正离子模式下, 对 10 种 OPP 在 m/z 50~500 范围内进行全扫描, 得到总离子流色谱图, 确定各 OPP 的保留时间, 选择丰度较高且质荷比较大的特征离子为母离子; 采用子离子扫描, 优化碰撞能量, 选择丰度较高且干扰较小的两对特征离子作为定量离子和定性离子^[12], 优化后的 10 种 OPP 质谱条件见表 2, 其 MRM 色谱图见图 1。

3.2 色谱条件的优化

分析了同规格 (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 不同固定性填料的 HP-5MS、DB-Wax ms 和 DB-1701 等毛细管色谱柱对 10 种 OPP 的色谱分离效果, 结果见图 1。从图 1 中可知, DB-Wax 和 DB-1701 毛细管色谱柱不能同时实现 10 种 OPP 完全分离, 而 10 种 OPP 在 HP-5MS 色谱柱上可分离完全, 色谱峰响应值较高, 且峰形尖锐对称。因此, 分析柱选择 HP-5MS。

3.3 提取溶剂的选择

根据相似相溶原理, 对比了正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、丙酮、乙腈及甲醇等不同有机溶剂对白花蛇舌草、茅根和臭花等中草药中 10 种 OPP 提取率的影响。结果显示, 对 10 种 OPP 的平均提取回收率由高至低依次为: 乙腈 (95.9%)>丙酮

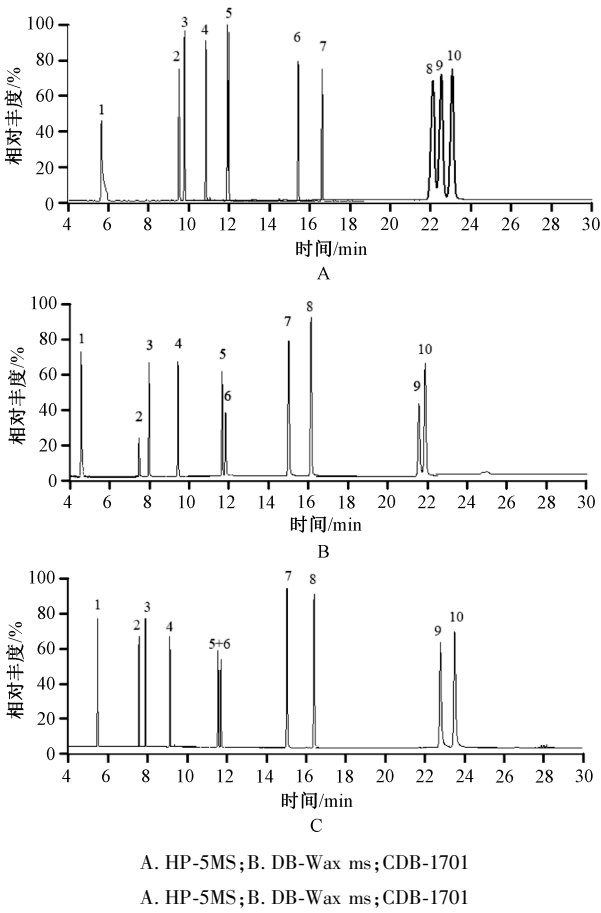


图 1 不同色谱柱对 10 种 OPP 的总离子流色谱图 (序号对应名称见表 1)

Fig 1 Total ion chromatogram of 10 kinds of OPP by using different kinds of chromatographic columns (the number codes are consistent with those in Tab 1)

(95.2%)>乙酸乙酯 (91.1%)>二氯甲烷 (89.4%)>正己烷 (83.7%)>甲醇 (79.8%), 其中乙腈对 10 种 OPP 的提取回收率最高, 但经 GC-MS/MS 分析, 乙腈提取液中杂质峰基质干扰较大, 而丙酮萃取液中杂质峰较少, 故提取溶剂选择丙酮。

3.4 净化柱的选择

白花蛇舌草、茅根和臭花等中草药中含有黄酮类、生物碱、醌类、香豆素和木脂素类、皂苷类、有机酸类以及挥发油等成分,对比了 PSA 柱、NH₂ 柱、CARB 柱和氟罗里硅土柱等净化

柱对 10 种 OPP 净化回收效果的影响,结果见表 3。从表 3 中可知,PSA 柱可有效去除白花蛇舌草、茅根和臭花等中草药中基质干扰物质,10 种 OPP 的平均净化回收率高达 97.2%,故净化柱选择 PSA 柱。

表 3 不同净化柱对 10 种 OPP 平均净化回收率的影响(序号对应名称见表 1)
Tab 3 Effects of different purification columns on average purification recovery rate of 10 kinds of OPP
(the number codes are consistent with those in Tab 1)

温度/℃	萃取回收率/%										平均回收率/%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
PSA 柱	98.1	99.1	97.1	94.7	97.1	94.3	97.8	98.7	97.2	98.2	97.2
NH ₂ 柱	87.1	88.4	88.5	92.1	89.5	89.5	92.3	87.9	89.1	87.3	89.2
C ₁₈ 柱	88.3	88.7	89.5	92.5	89.1	89.2	91.4	92.9	90.6	92.7	90.5
CARB 柱	77.5	78.4	80.7	92.1	79.7	87.8	89.7	87.1	80.1	87.6	84.1
氟罗里硅土柱	84.4	79.1	89.2	94.3	80.8	89.7	92.8	91.2	84.1	91.3	87.7

3.5 基质效应的影响

为分析白花蛇舌草、茅根和臭花样品基质对 GC-MS/MS 法测定 10 种 OPPs 萃取效率的影响,采用标准加入法,在色谱纯丙酮溶剂、不含目标物的实际白花蛇舌草、茅根和臭花等不同基质中分别加入 0.01 mg/kg 10 种 OPPs 计算基质效应($Me = A/B \times 100\%$,其中 A 为不含目标物的实际样品中 OPPs 质谱响应值,B 为色谱纯丙酮溶剂中 OPPs 质谱响应值)。试验结果表明,经 GC-MS/MS 测定,在色谱纯丙酮溶剂、不含目标物的实际白花蛇舌草、茅根和臭花四种不同基质中 10 种 OPPs 基质效应 Me 值在 92.4%~100.3%(见表 4),即白花蛇舌草、茅根和臭花三种基质对 10 种 OPPs 的分析过程中没有显著的干扰,没有基质效应。

表 4 10 种 OPP 在 3 种中草药中的基质效应
Tab 4 Matrix effect of 10 kinds of OPP in 3 kinds of

名称	Chinese herbal medicine			
	$Me/\%$			
	丙酮	白花蛇舌草	茅根	臭花
对硫磷	96.8	97.6	98.9	93.2
乙酰甲胺磷	94.3	97.2	98.5	96.7
甲基对硫磷	95.1	97.4	96.3	98.1
杀螟硫磷	98.1	96.5	99.4	97.3
三唑磷	98.5	98.1	95.7	96.4
敌敌畏	95.7	97.3	96.5	97.3
乐果	94.3	95.7	92.4	93.1
马拉硫磷	95.4	96.4	96.1	97.5
氧乐果	99.1	100.3	99.2	98.7
联苯菊酯	100.1	98.4	97.6	96.8

3.6 线性关系、检出限和定量限

10 种 OPP 质量浓度在 0.01~1.0 $\mu\text{g/ml}$ 范围内,OPP 质量浓度与其峰面积之间呈良好线性关系,相关系数(r^2)为 0.999 3~0.999 7。以信噪比(S/N)=3 计算,10 种 OPP 的检出限(LOD)为 1.0~3.0 $\mu\text{g/kg}$;以信噪比(S/N)=10 计算,10 种 OPP 的定量限(LOQ)为 3.3~10.0 $\mu\text{g/kg}$,见表 5。

3.7 精密度和回收率

在不含目标物的实际白花蛇舌草、茅根和臭花样品中分别加入 0.01、0.5 及 1.0 mg/kg 3 种不同水平的 10 种 OPP 标准

表 5 10 种 OPP 的线性范围、检出限和定量限

Tab 5 Linear range, limit of detection and limit of quantification for 10 kinds of OPP

名称	线性范围/ ($\mu\text{g/ml}$)	回归方程	r^2	LOD/ ($\mu\text{g/kg}$)	LOQ/ ($\mu\text{g/kg}$)
对硫磷	0.01~1.0	$y=58\ 163.6\ x+468.5$	0.999 4	2.5	8.3
乙酰甲胺磷	0.01~1.0	$y=72\ 467.9\ x+156.8$	0.999 6	3.0	10.0
甲基对硫磷	0.01~1.0	$y=50\ 861.4\ x+686.1$	0.999 4	2.0	6.7
杀螟硫磷	0.01~1.0	$y=86\ 183.2\ x+656.8$	0.999 5	1.5	5.0
三唑磷	0.01~1.0	$y=68\ 653.7\ x+186.1$	0.999 7	3.0	10.0
敌敌畏	0.01~1.0	$y=58\ 688.4\ x+676.5$	0.999 4	2.0	6.7
乐果	0.01~1.0	$y=35\ 214.8\ x+487.6$	0.999 6	2.5	8.3
马拉硫磷	0.01~1.0	$y=47\ 247.9\ x+154.7$	0.999 5	3.0	10.0
氧乐果	0.01~1.0	$y=45\ 180.3\ x+486.1$	0.999 3	1.0	3.3
联苯菊酯	0.01~1.0	$y=36\ 618.5\ x+454.7$	0.999 4	1.5	5.0

溶液,按本研究所建立的 GC-MS/MS 法测定 10 种 OPP 的加标回收率及方法精密度,结果见表 6。从表 6 中可知,在 0.01~1.0 mg/kg 加标浓度范围内,10 种 OPP 的加标回收率为 90.3%~98.8%,相对标准偏差(RSD)为 1.2%~3.4%。

3.8 实际样品中 OPP 残留水平和中草药风险评估

采用本研究所建立的 GC-MS/MS 法对潮汕地区随机采样的白花蛇舌草、茅根和臭花(各 10 份)中 10 种 OPP 残留水平和组成特征进行分析和中草药风险评估。结果表明,经中国农药信息网查询,对硫磷、乙酰甲胺磷及甲基对硫磷等 10 种 OPP 为已被国家明令禁止使用的农药,且不得在蔬菜、果树、茶叶和中草药材上使用;经 GC-MS/MS 法对潮汕地区随机采样的白花蛇舌草、茅根和臭花中 10 种 OPP 残留量测定,白花蛇舌草、茅根和臭花中,10 种 OPP 均未检出,可能是由于在上述 3 种中草药的种植过程中均未使用这 10 种 OPP,从而不会对普通人群造成不可接受的长期膳食摄入风险,使用安全性较高。

4 讨论

本研究采用 QuEChERS 法处理潮汕地区常用中草药白花蛇舌草、茅根和臭花,以 GC-MS/MS 为分析检测手段,建立 10 种 OPP 的选择性多残留检测方法,分析不同中草药中 OPP 总

表 6 10 种 OPP 的加标回收率和精密度 (n=6)
Tab 6 Recovery and precision of 10 kinds of OPP (n=6)

分析物	加标量/ (mg/kg)	白花蛇舌草		茅根		臭花	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
对硫磷	0.01	94.8	2.5	92.1	1.7	91.3	2.4
	0.50	97.4	2.1	94.7	1.5	95.4	2.1
	1.00	98.5	1.4	97.5	2.4	97.5	1.9
乙酰甲胺磷	0.01	97.5	2.7	98.5	1.7	94.7	1.5
	0.50	95.3	1.4	97.4	2.2	95.5	1.4
	1.00	92.7	1.8	98.5	1.9	95.5	3.1
甲基对硫磷	0.01	93.4	1.7	92.5	2.5	90.3	2.8
	0.50	94.5	1.8	95.5	1.4	94.5	2.0
	1.00	95.5	1.4	94.8	2.1	98.7	2.5
杀螟硫磷	0.01	94.8	1.5	95.4	1.4	97.5	3.4
	0.50	95.5	1.7	95.5	2.2	94.5	1.4
	1.00	97.7	2.4	95.7	1.8	94.7	2.4
三唑磷	0.01	95.1	2.5	97.4	3.1	97.5	1.7
	0.50	95.4	2.1	94.9	1.9	95.7	1.5
	1.00	95.9	1.9	95.7	1.8	95.9	1.3
敌敌畏	0.01	97.8	1.4	97.4	2.5	95.7	1.9
	0.50	98.4	1.5	95.2	2.1	98.1	1.7
	1.00	97.7	1.5	94.4	1.2	97.4	1.5
乐果	0.01	98.4	1.9	94.5	1.1	94.7	1.4
	0.50	95.1	1.5	98.1	1.4	98.4	1.8
	1.00	95.4	1.4	91.9	1.9	94.8	1.4
马拉硫磷	0.01	95.9	1.9	94.7	1.8	95.9	1.4
	0.50	98.8	2.8	98.1	1.4	98.7	1.9
	1.00	97.2	2.4	95.8	1.5	98.1	1.8
氧乐果	0.01	94.1	2.1	94.1	1.8	92.7	1.5
	0.50	97.4	1.4	91.7	1.6	98.0	1.2
	1.00	98.5	1.8	98.5	2.4	97.5	1.9
联苯菊酯	0.01	91.8	1.5	95.4	2.9	98.4	1.4
	0.50	95.5	1.8	94.2	1.4	95.8	1.7
	1.00	97.8	2.6	94.1	1.7	97.9	1.5

体残留水平、分布特征,并对其 OPP 残留进行风险评估。结果显示,10 种 OPP 质量浓度在 0.01~1.0 μg/ml 范围内,OPP 质量浓度与其峰面积之间呈良好线性关系,相关系数(r^2)为 0.999 3~0.999 7;检出限为 1.0~3.0 μg/kg,定量限为 3.3~10.0 μg/kg;加标回收率为 90.3%~98.8%,相对标准偏差为 1.2%~3.4%;潮汕地区随机采样的白花蛇舌草、茅根和臭花中,10 种 OPP 均未检出残留,不会对普通人群造成不可接受的长期膳食摄入风险。

参考文献

[1] Huo F, Tang H, Wu X, et al. Utilizing a novel sorbent in the solid phase extraction for simultaneous determination of 15 pesticide residues in green tea by GC/MS[J]. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci, 2016, 1023-1024: 44-54.

[2] 肖之敏,廖雯意,莫益倩,等. 分散液液微萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定市售凉茶中 6 种有机磷农药残留[J]. 食品安全质量检测学报,2020,11(14):4788-4794.

[3] 马妍,陈曦,沈施,等. 浸入式固相微萃取-气相色谱-质谱法测定

中草药液体保健食品中 25 种有机磷农药残留[J]. 卫生研究, 2018,47(3):446-452.

[4] 张燕,马思琪,杨飞飞,等. 食品和草药中吡咯里西啶类生物碱的含量分析现状[J]. 中国中药杂志,2020,45(22):5421-5428.

[5] Han F, Kang LZ, Zeng, XL, et al. Bioproduction of baccatin III, an advanced precursor of paclitaxol with transgenic Flammulina velutipes expressing 10-deacetylbaccatin III-10-O-acetyl transferase gene [J]. J Sci Food Agric, 2014, 94(12): 2376-2383.

[6] 柴宗龙,钱滢文,袁彩霞,等. 气相色谱检测啤酒中十六种有机磷农药残留方法的建立[J]. 食品工业科技,2020,41(14):204-209.

[7] 姜成君,殷帅,孟庆玉,等. 液相色谱-串联质谱法同时测定中草药保健食品中 15 种有机磷和氨基甲酸酯类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报,2017,8(7):2495-2501.

[8] 梁刚,张全刚,赵杰,等. 基于丝网印刷碳纳米管电极的电化学传感检测有机磷农药[J]. 分析试验室,2020,39(6):636-639.

[9] 安静. 全自动固相萃取-气相色谱质谱法监测地表水中的 5 种有机磷类农药残留量[J]. 中国测试, 2019, 45(11): 61-65.

[10] 谭珊,蔡小钦,李红丽,等. 气相色谱质谱检测食品中有机磷农药残留分析[J]. 生物化工, 2019, 5(2): 91-92.

[11] 韩嘉欣. 改性碳纳米管固相萃取-高效液相色谱法检测水中残留有机磷农药[J]. 天津化工, 2017, 31(4): 52-55.

[12] 郑远利,马莉莉,吴晓波,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中 3 种有机磷农药残留[J]. 理化检验:化学分册, 2017, 53(3): 355-358.

[13] 吴学进,王明月,李春丽,等. QuEChERS/气相色谱-三重四极杆串联质谱法同步测定砂仁中 28 种有机磷农药残留[J]. 分析测试学报, 2020, 39(2): 212-218.

[14] 邵林,李福敏,孙钢,等. 气相色谱-三重四极杆串联质谱结合 QuEChERS 测定三七中有机磷农药残留[J]. 分析试验室, 2020, 39(4): 459-464.

[15] 冯春,石志红,吴兴强,等. 加速溶剂萃取结合气相色谱-三重四极杆质谱测定枸杞中有机磷农药多残留[J]. 分析测试学报, 2019, 38(4):417-422.

[16] 钟冬莲,汤富彬,莫润宏,等. 分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定铁皮石斛中 8 种有机磷农药残留[J]. 分析试验室, 2017, 36(5):447-451.

[17] 张洛红,秦瑞欣,严骁,等. 液液提取-固相萃取-LC-MS/MS 测定人体尿液中有机磷系阻燃剂及其二酯类代谢物[J]. 环境化学, 2020, 39(1): 167-206.

[18] 张云,李登昆,刘祥萍,等. 气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定蔬菜水果中 12 种有机磷农药残留[J]. 现代预防医学, 2019, 46(11): 2032-2035,2107.

[19] 戚文华,李莺,王毅红. 气相色谱-串联质谱法测定鲜香菇中 25 种有机磷类农药残留[J]. 中国瓜菜, 2019, 32(2): 18-22.

[20] 于洪,许秀艳,许人骥,等. 微波萃取-气相色谱/串联质谱测定贝中有机磷农药[J]. 中国测试, 2018, 44(4): 64-68.

[21] 李辉,李娜,刘磊,等. 5 种农药在豇豆上使用的安全性评价[J]. 福建农业学报,2018,11(15): 1176-1180.

(收稿日期:2020-11-06)