

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240306001

铁皮石斛中农药残留分析研究进展

赵 炎^{1,2#}, 朱丽燕^{3#}, 胡 月², 周小军³, 崔新仪^{1*}, 张新忠^{2*}

(1. 天津农学院园艺园林学院, 天津 300384; 2. 中国农业科学院茶叶研究所农产品质量安全研究中心, 杭州 310008; 3. 金华市农业科学研究院, 金华 321017)

摘 要: 铁皮石斛是兰科石斛属多年生草本植物, 富含膳食纤维、蛋白质、石斛多糖、多种氨基酸和微量元素等, 药用历史悠久。近年来, 铁皮石斛先后被收录入 2020 版《中国药典》和药食两用名录中, 消费者对铁皮石斛的需求增加, 并不断提高铁皮石斛的茎叶花等综合开发利用, 也带来铁皮石斛产品的质量安全问题越来越受关注, 尤其是其农药残留安全问题。农药残留不仅影响铁皮石斛的质量品质, 还可能对人体健康带来潜在威胁。因此, 为了全方位认识铁皮石斛农药残留问题, 本文针对我国铁皮石斛上的农药登记使用情况、农药残留限量标准、农药残留检测技术和农药残留降解行为规律等方面进行综述, 为后续开展铁皮石斛产品中农药残留的检测、监控和制定其质量安全监管体系提供参考。

关键词: 铁皮石斛; 农药; 残留分析; 最大残留限量; 降解

Research progress of pesticide residue analysis in *Dendrobium officinale*

ZHAO Yan^{1,2#}, ZHU Li-Yan^{3#}, HU Yue², ZHOU Xiao-Jun³, CUI Xin-Yi^{1*}, ZHANG Xin-Zhong^{2*}

(1. College of Horticulture and Landscape, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China; 2. Research Center of Quality Safety for Agricultural Products, Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China; 3. Jinhua Academy of Agricultural Sciences, Jinhua 321017, China)

ABSTRACT: *Dendrobium officinale*, a perennial herb plants in the Orchidaceae family, is known for its rich content of dietary fiber, protein, *Dendrobium* polysaccharide, various amino acids, and trace elements, and has a long history of medicinal use. In recent years, *Dendrobium officinale* has been included in the 2020 edition of the *Chinese pharmacopoeia* and the dual-use list for medicine and food. The demand for *Dendrobium officinale* among consumers has increased, and the comprehensive development and utilization of *Dendrobium officinale*'s stems, leaves, flowers, and other resources have been continuously improved. This has also brought increasing attention to the focus on the quality and safety issues of *Dendrobium officinale* products, especially its pesticide residue safety issues. Pesticide residues not only affect the quality of *Dendrobium officinale*, but may also pose a potential threat to human health. Therefore, in order to comprehensively understand the problem of pesticide residues in *Dendrobium officinale*, this paper reviewed the current status of pesticide residues in *Dendrobium officinale* in China, including registration and use of pesticides on

基金项目: 中国农业科学院农业科技创新工程项目(CAAS-ASTIP-2021-TRI)、天津市科技局科技支撑项目(19YFZCSN00110)

Fund: Supported by the Agricultural Science and Technology Innovation Program for Chinese Academy of Agricultural Sciences (CAAS-ASTIP-2021-TRI), and the Tianjin Science and Technology Bureau Science and Technology Support Project (19YFZCSN00110)

#赵 炎、朱丽燕为共同第一作者

#ZHAO Yan and ZHU Li-Yan are Co-first Authors

*通信作者: 崔新仪, 博士, 副教授, 主要研究方向为农药残留检测技术、农药安全评价。E-mail: xycui2005@126.com

张新忠, 博士, 研究员, 主要研究方向为植保农药残留与风险评估标准制定研究。E-mail: zxz.1982@163.com

*Corresponding author: CUI Xin-Yi, Ph.D, Associate Professor, College of Horticulture and Landscape, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China. E-mail: xycui2005@126.com

ZHANG Xin-Zhong, Ph.D, Professor, Research Center of Quality Safety for Agricultural Products, Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China. E-mail: zxz.1982@163.com

Dendrobium officinale in China, pesticide residue limit standards, pesticide residue detection techniques, and pesticide residue degradation behavior patterns, so as to provide for the subsequent detection, monitoring, and formulation of quality and safety supervision systems for pesticide residues in *Dendrobium officinale* products.

KEY WORDS: *Dendrobium officinale*; pesticide; residue analysis; maximum residue limit; degradation

0 引言

铁皮石斛(*Dendrobium officinale* Kimura et Migo)是兰科石斛属(*Dendrobium*)多年生草本植物,广泛分布于我国浙江、广西、云南、安徽等地^[1]。现代药理学研究表明,铁皮石斛含有多种化合物和微量元素,具有极高的药理作用和显著的抗肿瘤、抗氧化及增强免疫力等功效^[2],收录于2020版《中国药典》^[3]。2023年11月国家卫生健康委发布的《关于党参等9种新增按照传统既是食品又是中药材的物质公告》^[4]中,将铁皮石斛的茎划为药食同源,由于其特殊性,监管生产中侧重于中药材管理^[5]。

铁皮石斛作为具有多功效的小宗中药材作物,自身繁育周期长,野生资源极具匮乏^[6]。已有研究表明人工栽培的铁皮石斛在一定程度上可替代野生铁皮石斛^[7],但随着人工种植面积扩增,经常会发生病虫害,其病虫害问题和产品质量安全不容忽视。病虫害发生容易影响品质质量安全,带来经济损失,对铁皮石斛产业构成威胁。农药在防治铁皮石斛病虫害、提高产量等方面发挥着重要作用,但不合理使用农药已成为影响其品质、制约产业发展和市场竞争力的瓶颈。LIU等^[8]选择浙江地区219份铁皮石斛样本调查130种农药残留情况,农药检出率达78.08%,存在多种农药残留同时检出,严重时单一样本中检出多达18种农药残留。

鉴于此,本文从铁皮石斛中农药登记使用情况、农药残留限量、农药残留检测技术和残留行为降解规律等方面进行综述,并对其研究发展进行展望,对进一步保障铁皮石斛质量安全、促进铁皮石斛产业发展有着重要的意义。

1 国内铁皮石斛上农药登记情况

从中国农药信息网^[9]查询农药登记信息可知,截至2023年10月17日,我国在铁皮石斛上登记允许使用的农药产品有24种(见表1),共23种有效成分,包含单剂17种、混剂7种,涵盖可湿性粉剂、悬浮剂、水分散粒剂等9大剂型,其中环境友好型剂型约占70.83%。铁皮石斛使用的药剂主要为两类:杀虫剂和杀菌剂,可防治铁皮石斛上常见的蚜虫、蛴螬、斜纹夜蛾等害虫,黑斑病、疫病、炭疽病等病害。2020版《中国药典》规定33种中草药禁用农药、我国已明确全面禁止在国内生产销售的农药48种及部分在中草药材上限制使用农药^[10],同样适用于铁皮石斛(见表2)。此外,各地方根据当地特色,针对铁皮石斛上的病虫害推荐使用相关防治农药(见表3),但是,大部分技术规程中给出的建议农药尚未在铁皮石斛上取得登记,存在不符合《农药管理条例》和《食品安全法》有关规定的情况。

表1 我国铁皮石斛农药登记基本情况

Table 1 Basic information of pesticide registration for *Dendrobium officinale* in China

防治对象	农药登记品种 数量/种		
	单剂	混剂	合计
疫病	25%烯酰吗啉悬浮剂*	400 g/L 百菌清+40 g/L 精甲霜灵悬浮剂*	3
		64%代森锰锌+4%精甲霜灵水分散粒剂*	
炭疽病	25%啞菌酯悬浮剂*	24%啞菌铜+12%戊唑醇悬浮剂*	4
		25%咪鲜胺乳油	
软腐病	33.5%啞菌铜悬浮剂* 30%王铜悬浮剂*	20%噻森铜悬浮剂*	4
		5%春雷霉素+35%啞唑锌悬浮剂*	
叶锈病	50%啞菌酯水分散粒剂*	22.5%啞氧菌酯悬浮剂*	2
		50%啞菌酯水分散粒剂*	
黑斑病	450 g/L 咪鲜胺水乳剂	-	1
		-	
霜霉病	80%烯酰吗啉水分散粒剂*	-	1
		-	
白绢病	-	13%井冈霉素 A+3%啞唑酰胺悬浮剂*	1
		-	
斜纹夜蛾	2%甲氨基阿维菌素微乳剂	1.1%阿维菌素+3.9%茚虫威悬浮剂*	2
蚜虫	70%吡虫啉可湿性粉剂 70%吡虫啉水分散粒剂*	-	2
		-	
蛴螬	30%茶皂素水剂	-	1
		-	
介壳虫	30%松脂酸钠水乳剂 20%松脂酸钠可溶粉剂*	-	2
		-	

注: *为环境友好型剂型, 其他为传统剂型; -表示尚未登记该类型农药。

2 国内外铁皮石斛上农药最大残留限量标准

农药最大残留限量(maximum residue limit, MRL)是指食品或农产品中法定允许的农药残留量最高浓度,以单位质量中农药残留的质量表示(mg/kg)。铁皮石斛从重要中药材到药食同源的农产品,其各种农药残留限量标准在国内外存在差异。

目前,我国以GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》为主,规定石斛中9种农药MRL明确了多数农药在新鲜石斛和干制石斛中的MRL差异,充分保证石斛食用的安全性。在此基础上,部分省市因地制宜,针对铁皮石斛茎、叶、花制定了不同的标准制度,但同一省市同种农药MRL标准基本相同。如浙江省制定DB 33/3011—2020《食品安全地方标准 干制铁皮石斛花》和DB 33/3012—2020《食品安全地方标准 干制铁皮石斛叶》将烯酰吗啉MRL由国家标准20 mg/kg降至5 mg/kg,苯醚甲环唑MRL由国家标准

表 2 我国中药材上禁用、限用农药名录
Table 2 List of prohibited and restricted pesticides on Chinese medicinal materials

农药种类	禁用农药名称	限用农药名称
氨基甲酸酯类	福美肿、福美甲肿	丁硫克百威、克百威、灭多威、涕灭威
苯基吡唑类	氟虫胺	氟虫腈
磺酰胺类	胺苯磺隆、甲磺隆和氯磺隆	-
醚类	除草醚	-
脘类	杀虫脒	-
灭鼠剂类	毒鼠硅、毒鼠强、甘氟、氟乙酰胺、氟乙酸钠	-
有机磷类	苯线磷、地虫硫磷、对硫磷、甲胺磷、甲拌磷*、甲基对硫磷、甲基硫环磷、甲基乐果、硫环磷、氯唑磷、内吸磷、杀扑磷、异柳磷*、久效磷、磷胺、磷化钙、磷化镁、磷化锌、灭线磷*、水胺硫磷*、蝇毒磷、硫线磷、特丁硫琳、治螟磷	氧乐果、乙酰胺磷
有机氯类	艾氏剂、滴滴涕、狄氏剂、毒杀芬、林丹、硫丹、氯丹、六六六、灭蚁灵、三氯杀螨醇	-
其他类	敌枯双、二溴乙烷、二溴氯丙烷、汞制剂、铅类、砷类	溴甲烷

注: *表示自 2024 年 9 月 1 日起禁止销售和使用的农药; - 为未提及。

表 3 地方标准推荐使用农药名录
Table 3 Lists of pesticides recommended by local standards

标准编号和名称	推荐农药名称	防治对象
DB 4202/T 26—2022 《铁皮石斛主要病虫害生物技术防治技术规程》	多杀霉素、苦参碱	蓟马
	茶皂素、苦参碱	蛴螬
	苦参碱、鱼藤酮	蚜虫
	哈茨木霉、井冈霉素	白绢病
	木霉菌、丁子香酚	灰霉病
T/SGZX 007—2022 《铁皮石斛绿色生产技术规程》	多粘类芽孢杆菌、噬啶核苷类抗菌素	炭疽病
	波尔多液、福多宁、三唑酮	白绢病
	波尔多液	黑斑病
T/YDSSH 002—2021 《雁荡山铁皮石斛设施栽培技术规程》	异菌脲	白绢病
	腐霉利、乙烯菌核剂	灰霉病
	代森锰锌、咪鲜胺锰盐	黑斑病
	联苯菌酯、氯虫苯甲酰胺	蛴螬
T/SGZX 007—2022 《铁皮石斛绿色生产技术规程》	核型多角体病毒、氯虫苯甲酰胺、棉铃虫核型多角体病毒、苏云金杆菌、斜纹夜蛾多杀霉素	斜纹夜蛾
	百菌清、青枯立克	软腐病
	百菌清、波尔多液、代森锌	炭疽病
	烯酰吗啉	灰霉病
	速灭松、氟氧氰菊酯	介壳虫
	阿维菌素	螨类
	农用链霉素	软腐病
	甲基托布津	炭疽病
	代森锰锌	叶枯病
	代森锰锌、疫霉灵	疫病
DB 36/T 1553—2021 《铁皮石斛大棚栽培技术规程》	波尔多液、福多宁、三唑酮	白绢病
	波尔多液	黑斑病
	百菌清、青枯立克	软腐病
DB 36/T 1554—2021 《铁皮石斛林下生态栽培技术规程》	百菌清、波尔多液、代森锌	炭疽病
	波尔多液、福多宁、三唑酮	白绢病
	波尔多液	黑斑病
	百菌清、青枯立克	软腐病
DB 45/T 2454—2022 《铁皮石斛林下栽培技术规程》	百菌清、波尔多液、代森锌	炭疽病
	氨基寡糖、乙蒜素	叶斑病
	春雷霉素	软腐病

准 2 mg/kg 增至 10 mg/kg。除此之外地方标准还增添其他农药的 MRL, 如 DB 33/3011—2020《食品安全地方标准 干制铁皮石斛花》和 DB 33/3012—2020《食品安全地方标准 干制铁皮石斛叶》增加了啉氧菌酯(5 mg/kg)和咪鲜胺(20 mg/kg)的 MRL, DBS 52/048—2020《食品安全地方标准 铁皮石斛茎》增加了丙环唑(1 mg/kg)等 6 种农药的 MRL, T/XMSSAL 0080—2023《供厦食品铁皮石斛茎》增加了丙环唑(0.1 mg/kg)等 11 种农药的 MRL。其他标准或未列入的农药应符合 GB

2763—2021 及国家有关规定, 检测时遵守国家标准和 2020 版《中国药典》^[11]的相关规定(见表 4)。

国外关于铁皮石斛的 MRL 主要以药典中草药 MRL 为主, 部分依据食品法典的中草药规定。《美国药典》植物源性食品残留限量名录中列有乙酰甲胺磷、溴螨酯、异狄氏剂等 70 种农药的 MRL^[12], 对于名录以外的农药残留量要符合美国环境保护署的规定。《欧洲药典》^[13]和《英国药典》^[14]制定的 MRL 标准一致, 明确了 69 种农药的 MRL。

表 4 我国与其他地区国家石斛中 MRLs 比较(mg/kg)
Table 4 Comparison of MRLs in *Dendrobium officinale* between China and other regions (mg/kg)

农药名称	GB 2763—2021	DB 33/3011—2020	DB 33/3012—2020	DBS 35/001—2020	DBS 35/002—2020	DBS 52/048—2020	T/XMSSAL	T/XMSSAL	T/XMSSAL	欧盟	日本	每日允许摄入量/(mg/kg bw)	国家标准推荐检测方法
							干制花	干制叶	干制花				
吡虫啉	2	2	2	3	3	3	0.05	0.05	0.05	0.05	15	0.06	GB/T 20769—2008《水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》
苯醚甲环唑	1	10	10	2	2	0.2	0.05	0.05	0.05	20	35	0.01	GB 23200.113—2018《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》
井冈霉素	0.1	1	1	1	1	1	1	0.1	1	-	-	0.1	GB 23200.74—2016《食品安全国家标准 食品中井冈霉素残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》
精甲霜灵*	0.5	2	2	2	2	2	2	0.5	2	0.05	2	0.08	GB 23200.113—2018《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》
啶啉铜	3	3	3	3	3	3	3	3	3	-	-	0.02	GB 23200.121—2021《食品安全国家标准 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱—质谱联用法》
咪鲜胺和咪鲜胺锰盐	1.5 ^a	20	20	20	20	20	20	15	20	-	-	0.01	GB 23200.117—2019《食品安全国家标准 植物源性食品中啶啉铜残留量的测定 高效液相色谱法》
噻呋酰胺	2	10	10	10	10	10	10	2	10	-	-	0.014	GB 23200.9—2016《食品安全国家标准 粮食中 475 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法》
四聚乙醛	0.2	0.5	0.5	20	20	0.5	0.5	0.2	0.5	0.1	0.8	0.1	SN/T 4264—2015《出口食品中四聚乙醛残留量的检测方法 气相色谱-质谱法》
烯酰吗啉	20	5	5	20	20	20	0.05	0.05	0.05	0.05	20	0.2	GB/T 20769—2008

注：*精甲霜灵出现在 GB 2763.1—2022《食品安全国家标准 食品中 2,4-滴丁酸钠盐等 112 种农药最大残留限量》；^a表示暂无相关限量标准；^b表示临时限量。

虽然国外药典都规定了中草药的 MRL, 但均不包含我国 GB 2763—2021 规定的 9 种农药。相较于国外的药典标准, 2020 版《中国药典》对于农药残留量的规定不仅种类多, 而且多数农药的残留量要求也更加严格, 如 2020 版《中国药典》规定乙酰甲胺磷的检出限为 0.05 mg/kg, 美国、欧洲与英国的药典规定的检出限为 0.10 mg/kg。另外, 国际食品法典委员会^[15]关于中草药的 MRL 涵盖 5 种农药(阿维菌素 0.01 mg/kg、啉菌酯 70 mg/kg、苯达松 0.1 mg/kg、啉菌环胺 40 mg/kg 和咯菌腈 9 mg/kg), 不包含我国规定的农药。美国环境保护局^[16]制定的 MRL 中不含中草药总类, 而是将其细化到具体种, 未见有关石斛或铁皮石斛上的规定。欧盟^[17]和日本^[18]的食品 MRL 规定中草药方面的标准见表 4。国内外铁皮石斛上的农药最大残留限量标准存在差异, 需要根据不同地区的要求来进行合规生产与质量管控检测。

3 铁皮石斛中农药残留检测前处理技术

样品前处理是农药残留检测分析的重要部分, 有报道其占整个分析过程的 60%以上^[19]。前处理提取净化的效果直接影响到检测结果的准确度和精密度。样品前处理不仅要考虑样品成分的吸附和干扰, 还要考虑残留农药成分的极性、溶解性以及两相分配关系, 以及挥发性和稳定性等^[20]。最终要实现尽可能完全从样品中取出待测残留农药成分, 且尽量减少或不含样品杂质, 降低对待测目标物残留结果的干扰。在铁皮石斛中农药残留分析时, 常用的前处理方法主要有固相萃取法、分散液液微萃取法、微波辅助萃取法和 QuEChERS 法。

3.1 固相萃取法

固相萃取法利用了选择性吸附和选择性洗脱的液相色谱法分离原理。常见的方法是指样品中的目标物通过吸附或吸收被保留到吸附剂上, 再用洗脱剂淋洗、纯化的过程。固相萃取技术可同时完成样品富集与净化、可自动化批量处理、富集痕量农药、消除乳化现象、回收率高、重现性好, 但需使用固相萃取小柱、成本较高, 且需进行方法开发^[19]。如赵森铭等^[21]用固相萃取柱萃取净化新鲜铁皮石斛中三唑类农药, 发现 Florisil 柱虽然除杂效果好, 但易吸附极性强的农药; C₁₈ 柱的色素净化能力不理想; NH₂ 柱无法完全去除干扰较大的脂溶性色素杂质; HLB 柱最适用于铁皮石斛中三唑类农药提取净化, 效果好且回收率高(≥82.6%)。

3.2 分散液液微萃取法

分散液液微萃取法利用待测物与杂质的分配系数不同的特点将其分离提取出来。影响该方法的因素较多, 如: 萃取剂或分散剂的种类、体积、萃取时间、pH^[19]。周敏等^[22]在分散液液微萃取的基础上采用涡旋辅助分散剂, 增加萃取效率, 建立了铁皮石斛样品多种农药残留的检测方法, 以乙腈和四氯化碳微萃取剂处理样品, 并考察了萃取剂的种类和体积、萃取时间、离心机转速时间等系列影响萃取结果的因素, 最终农药的富集倍数达到 47~106 倍、平均添加回收率为

77.5%~97.7%, 方法准确度和精密度符合残留分析要求。

3.3 微波辅助萃取法

微波辅助萃取是利用微波加速溶剂提取样品中的目标化合物, 使其与基质分离的前处理技术。该方法与其他萃取技术相比, 最突出的优点在于溶剂用量少、快速、可同时测定多个样品、有利于萃取不稳定的物质、效率高、设备简单、操作容易^[19]。ZHENG 等^[23]选取超声/微波辅助萃取技术处理样品, 选择了最佳功率 300 W, 建立了铁皮石斛中 8 种新烟碱类农药的残留分析方法。同时, 其团队采用此样品前处理技术建立了铁皮石斛中 16 种拟除虫菊酯类杀虫剂的残留检测方法^[24], 取得了很好的结果。

3.4 QuEChERS 法

QuEChERS 法于 2003 年由美国 MICHELANGELO 等^[25]首次提出, 它是基于基质固相分散萃取衍生的一种前处理技术, 通过选择不同的净化填料用于净化去除样品中的糖类、脂类、有机酸、固醇类、蛋白质和水分等。该方法回收率高、省时省力、费用低、方法简单、清洁环保、准确、溶剂消耗少^[19], 是当前铁皮石斛等众多农产品、食品中农药残留前处理技术的首选。如蔡振辉等^[26]采用 QuEChERS 方法处理选择铁皮石斛鲜条中乙烯菌核利、毒死蜱等农药残留, 当选择硫酸镁(MgSO₄)、N-丙基乙二胺(N-propyl ethylenediamine, PSA)和石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)3 种吸附剂用量为 100、700、20 mg 时, 农药平均回收率可达 109.40%。如在 QuEChERS 原理基础上, XU 等^[27]选择新型吸附剂石墨化多壁碳纳米管(multiwalled carbon nanotube, MWCNT)为净化剂, 以改进 QuEChERS 方法结合高效液相色谱-串联质谱(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)对铁皮石斛新鲜叶茎和干制叶茎进行了 76 种常用农药检测分析, 选择不同省份的铁皮石斛样品, 共检测出 43 种不同农药, 其中烯酰吗啉残留量最高达到 6.11 mg/kg。FAN 等^[28]则选择氨基化 MWCNT 结合 MgSO₄ 为吸附剂, 建立了中药材中 108 种农药残留检测方法, 并用于铁皮石斛样品真实性分析。李占彬等^[29]建立了超滤型净化柱提取净化铁皮石斛样品中多种农药残留的方法, 既达到同时提取净化的目标, 又简化了前处理步骤, 提高了净化效率。

3.5 其他前处理技术

近年来, 随着对环保、绿色、低成本的检测方法的不断开发追求, 不少学者从环保材料或新型技术入手, 提高农药残留前处理技术的快速、准确和广谱性, 以满足后期定性、定量可靠性分析要求。如 CHEN 等^[30]以山楂叶为原材料制备吸附剂, 并优化考察了活化剂、材料剂、分子量等因素影响, 结合超高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱法测定建立了检测铁皮石斛中 7 种农药残留检测方法, 方法线性相关系数为 0.9927~0.9991, 回收率为 81.17%~106.12%。SONG 等^[31]合成了深共晶溶剂微功能化石墨烯用于分散微固相萃取, 结合超高效液相色谱(ultra

performance liquid chromatography, UPLC)测定建立了铁皮石斛中 5 种拟除虫菊酯杀虫剂残留分析方法,回收率在 80.9%~114.1%,满足残留分析要求。

4 铁皮石斛中农药残留分析测定技术

铁皮石斛中农药残留分析测定时,不同农药化合物存在性质差异,适合于不同色谱技术及快速检测方法,不同检测技术发挥着各具特色的重要作用。气相色谱(gas chromatography, GC)、液相色谱(liquid chromatography, LC)等与不同检测器串联,高选择性、高灵敏度为铁皮石斛中农药残留分析提供了可靠的技术。近年来,新型检测技术如拉曼光谱、微流控芯片等逐渐应用于农药残留快速检测中,不仅提升了检测速度,同时降低了检测成本,有效保障铁皮石斛质量安全监管。

4.1 色谱法

色谱法通过化合物在流动相和固定相之间分配系数的差异来实现分离,其分析过程如同化工厂的蒸馏塔一级一级将混合物分开^[32]。色谱法按照两相状态可分为 GC 和 LC,通过与不同类型的检测器联用来实现检测时效性和准确性。农药残留分析测定时,色谱法是实验室最常用的手段。

4.1.1 气相色谱法

气相色谱仪可以根据待测农药化合物的种类性质不同配置不同类型检测器,如电子捕获检测器(electron capture detector, ECD)、火焰光度检测器(flame photometric detector, FPD)、氮磷检测器(nitrogen phosphorus detector, NPD)等^[19],具有分析速度快、结果灵敏度高、数据稳定性好和高准确度的优点,广泛应用于检测易挥发或可转化为易挥发的液体及固体农药残留分析。周键超等^[33]选取 HLB-A 中药农残专用柱净化与 GC-ECD 结合分析铁皮石斛中多种有机氯农药残留,农药回收率均在 60.01%~120.31%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 0.846%~9.792%,符合农药残留分析标准要求。郑秋岚等^[34]采用 GC-FPD 进行检测,建立铁皮石斛类保健食品 10 种有机磷农药的残留分析方法,方法的检出限为 0.02~0.03 mg/kg,回收率在 89.3%~111.0%范围内,可为该类产品的质量检测提供依据。

4.1.2 气相色谱-质谱法

气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)和 GC 相比,定性能力强、抗干扰能力强、方法简单易套用、提高了准确性和灵敏度^[19]。聂静苑^[35]选取氨基固相萃取柱与 GC-MS 结合分析铁皮石斛鲜样 5 种有机磷农药残留,5 种农药呈良好的线性关系,线性范围为 0.01~2.0 μg/mL,检出限在 0.001~0.006 mg/kg,可为铁皮石斛中农药残留的监测提供参考。作为一种可冲泡的类茶制品,铁皮石斛生产加工及茶汤中农药残留变化备受关注。ZHAO 等^[36]则采用 GC-MS 对百菌清进行检测,建立了铁皮石斛鲜样、干样和茶汤样的残留检测方法,同时

发现经清洗和浸泡后百菌清残留量降低。

气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS),对化合物裂解化程度高,选择性更强,结果更为准确。如周敏等^[37]采用 GC-MS/MS 测定铁皮石斛中 41 种农药的残留量,以外环氧七氯为内标,检出限为 0.001~0.024 mg/kg,回收率为 75.1%~115%,RSD 为 0.40%~11%。郑三燕等^[38]选取气相色谱-串联三重四极杆质谱法检测铁皮石斛中四聚乙醛残留,相关系数 0.9998,回收率在 81.4%~96.1%,RSD 为 0.9%,检出限为 0.004 mg/kg。

4.1.3 高效液相色谱法

高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)始于 20 世纪 60 年代,常用的检测器有紫外检测器(ultraviolet detector, UVD)和荧光检测器(fluorescence detector, FLD)。与 GC 相比, HPLC 适用于相对分子量较大、难气化、不易挥发或对热敏感的有机物分离,通过选择不同性质色谱柱和改变流动相来提高分离效果^[19]。如范丽丽^[39]采用 HPLC-DAD 检测,建立了铁皮石斛茎、叶、汁、干样及栽培基质中氟啶虫胺胍残留分析方法,结果表明,氟啶虫胺胍在铁皮石斛鲜茎、叶、栽培基质中的定量限(limit of quantitation, LOQ)均为 0.04 mg/kg,干样为 0.10 mg/kg,汁为 0.02 mg/kg,添加回收率在 78.5%~96.3%,RSDs 小于 9.8%,符合铁皮石斛中农药残留检测要求。

4.1.4 高效液相色谱-质谱法

高效液相色谱-质谱法(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)具有高效、快速、高灵敏度的特点,通过液相色谱保留时间和质谱特征离子质荷比双重定性,降低基质干扰影响,具有选择性强、分离度好和定性定量更准确的特点,是农药多残留分析的有效手段。从液相色谱到高效液相色谱,再到此基础之上研发的超高效液相色谱, UPLC 分析速度可达到 HPLC 的 5~9 倍,灵敏度和分离度提高近两倍^[19],均可与质谱串联应用于农药残留分析。如 FU 等^[40]选取了液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)建立了吡虫啉等 12 种农药的残留分析方法,该方法的回收率在 73.1%~113.0%,RSD 为 0.65%~6.3%。顾梦影^[41]选取了 217 种农药,分别采用 GC-MS/MS (154 种)和 HPLC-MS/MS (143 种)结合多重反应监测模式进行测定铁皮石斛中的农药残留,两种方法的 RSD 绝大多数均小于 20%。付岩等^[42]采用 LC-MS/MS 进行检测,建立了铁皮石斛鲜样和干样中氟霜唑及其代谢物 4-氯-5-(4-甲基)-1H-咪唑-2-腈的残留分析方法,该方法的平均回收率为 81%~107%,RSD 为 0.9%~3.8%。在手性农药对映体残留分析,LIU 等^[43]合成了 Fe₃O₄@MWNNTs 磁性碳纳米管,与液相色谱-三重四极杆/线性离子阱串联质谱结合测量铁皮石斛粉末中多种手性农药残留,共检出 11 种不同手性农药,其中(R/S)-(±)-苯醚甲环唑的检出率为 26.1%,(R/S)-(±)-甲霜灵和(R/S)-(±)-戊唑醇为 14.5%。

多级质谱检测技术在铁皮石斛农药残留检测上的应用如表 5。

表 5 多级质谱检测技术在铁皮石斛农药残留检测上的应用
Table 5 Application of multi-stage mass spectrometry detection technology for the pesticide residue determination in *Dendrobium officinale*

检测方法	样品类型	待测农药	前处理方法	线性相关系数	回收率/%	RSDs/%	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	文献
GC-MS/MS	鲜样	5 种三唑类	乙腈提取, 盐析, HLB-SPE 柱净化, 丙酮溶解, 定容	≥ 0.9986	82.6~99.8	1.31~4.05	12~20	-	[21]
	鲜样	13 种	乙腈提取, 旋涡超声, QuEChERS 净化, 乙腈分散, 四氯化碳萃取, 环氧七氯内标, 正己烷溶解, 定容	≥ 0.9905	77.5~97.7	0.6~8.4	0.353~1.14	1.06~3.43	[22]
	鲜茎	5 种	乙腈提取, 盐析, QuEChERS 提取净化, 氮吹, 丙酮+正己烷溶解, 定容	> 0.999	79.76~91.94	0.32~4.53	1~4	3~12	[26]
	浸泡样	41 种	乙腈提取, 盐析, QuEChERS 净化, 氮吹, 环氧七氯内标, 正己烷溶解, 定容	0.9905	75.1~115.0	0.4~11.0	1~24	-	[37]
	粉末	154 种	盐析, 乙腈提取两次, 浓缩, 乙腈溶解, GCB-NH ₂ 柱净化, 乙腈洗脱, 浓缩定容	> 0.9908	67.9~119.6	< 20	-	5~30	[41]
	干样	16 种拟除虫菊酯类	20% 己烷丙酮分散超声提取, QuEChERS 净化, 旋干, 乙腈水溶解, 定容	-	72.2~113.9	2.1~11.4	0.29~9.38	-	[24]
	鲜样	四聚乙醛	乙腈提取, 盐析, QuEChERS 净化, 氮吹, 乙酸乙酯溶解, 定容	0.9998	81.4~96.1	0.9	0.004	-	[38]
	粉末	10 种	盐析, QuEChERS 提取净化, 氮吹, 乙酸乙酯溶解定容, 环氧七氯内标	> 0.997	67.9~119.6	0.62~6.35	1~2	2.5~6.0	[44]
	鲜样	鲜样		0.9985	62~81	1.9~4.3	2.33*	10	
	干样	SDS-3701		0.9947	94~104	1.8~6.4	5.88*		
LC-MS/MS	茶汤			0.9962	97~105	1.3~5.8	3.24*	2	
	鲜样			0.9998	89~105	1.6~8.5	4.07*		
	干样	甲霜灵	乙腈提取, 盐析, QuEChERS 净化, 乙腈定容	0.9974	77~87	0.8~4.8	4.54*	10	[36]
	茶汤			0.9955	94~102	1.1~10.3	4.67*	2	
	鲜样			0.9959	87~89	2.3~7.6	0.49*	10	
	干样	烯酰吗啉		0.9979	79~86	4.2~8.7	0.0508*		
	茶汤			0.9982	83~101	0.9~12.7	2.04*	20	
	鲜茎			≥ 0.99	73.8~113.0	1.0~9.3	0.01~0.32	10	[40]
	干茎		乙腈提取, 盐析, QuEChERS 净化, 0.1% 甲酸水稀释上清液并定容	> 0.99	73.1~110.0	0.65~8.7	0.012~0.35		
	干样	8 种新烟碱类	QuEChERS 净化, 乙腈分散, 超声旋干, 50% 乙腈水溶解, 定容	> 0.99	70.4~113.7	1.5~14.3	0.26~0.58	0.87~1.92	[23]
HPLC-MS/MS	粉末	143 种	盐析, 乙腈提取两次, 浓缩, 乙腈溶解定容	> 0.99	60~120	< 20	-	1~10	[41]
	鲜样	吡虫啉	乙腈提取, 盐析, Sep-Pak Vac NH ₂ 固相萃取柱净化, 氮吹旋干, 60% 乙腈水溶解, 定容	0.9995	85~104	3~5	0.05	10	[45]
	干样			0.9999	87~111	< 20	-		
	鲜样	141 种	1% 乙酸乙酯提取, 盐析	≥ 0.995	60~120	< 20	-	≤ 0.1	[46]
	鲜样	8 种有机磷类	乙腈提取, d-SPE 净化, 氮吹, 甲醇溶解, 定容	0.997	75.9~117.8	2.1~12.3	0.15~5.47	0.84~8.52	[47]
	鲜样	咪鲜胺	乙腈提取, 盐析, 90% 二氯甲烷溶解, 氨基柱净化, 氮吹, 甲醇溶解, 定容	0.998	89.2~114.7	3.1~4.9	0.52	-	[48]
	制剂	12 种	乙腈提取, 盐析, Carb/NH ₂ 固相萃取柱净化, 75% 乙腈甲苯洗脱定容, 三苯基膦磺酞内标	≥ 0.9979	72.1~119.5	< 15	≤ 1	-	[49]
	鲜样	氟霜唑		0.9999	81~94	2.0~3.8	-	-	
	干样			1.0000	89~106	1.4~2.7	0.01*	-	[42]
	鲜样	氧氟唑啉代谢物	乙腈提取, 盐析, 0.2 mL 上清液, 0.1% 甲酸水稀释, 定容	0.9999	82~91	0.9~2.4	-	-	
UPLC-MS/MS	干样			1.0000	89~107	1.5~2.2	-	10	[50]
	鲜样	唑啉酮	1% 乙酸水超声提取并定容, 0.5 mL 上清液, 0.25% 甲酸水稀释, 定容	0.9978	75~83	2.5~6.2	-	-	
	干样			0.9986	84~97	1.7~5.9	-	-	
	鲜茎	吡啶酸酯	乙腈提取, 盐析, Agela Cleanert MAS-Q 净化	0.9989	88.85~95.13	5.48~13.92	0.1	1	[51]
	干样	咪菌酯	乙腈提取, 盐析, PSA 净化, 0.4 mL 上清液, 0.1% 甲酸水稀释, 定容	0.9999	96.94~117.50	1.75~7.12	-	5	[52]
粉末	11 种手性农药	乙腈提取, 盐析, Fe ₃ O ₄ @MWNCT 吸附, 蒸干, 1.5% 乙腈水溶解, 定容	0.998	83.3~88.0	2.2~9.1	-	5	[52]	
粉末		乙腈提取, 盐析, 三重四极质量分析器 (triple quadrupole analyzer, QQQ), Q-Trap 为四极杆离子阱质量分析器 (quadrupole ion-trap analyzer, Q-Trap)。	> 0.99	67~110	< 10	0.05~0.1	0.2~0.5	[43]	

注: -表示该文献中无此项数据; *表示单位为 10⁻⁴ ng; QQQ 为三重四极质量分析器 (triple quadrupole analyzer, QQQ), Q-Trap 为四极杆离子阱质量分析器 (quadrupole ion-trap analyzer, Q-Trap)。

4.2 快速检测方法

随着现代分析技术的发展,检测要求的不断提高,以及新型材料的广泛应用,一些新型检测方法不断被研发出来用于铁皮石斛中农药残留分析快速检测,取得了很好的效果。如裘一婧等^[53]利用离心式微流控芯片筛选检测酶,根据不同农药水解产物与显色剂反应的吸光值来检测铁皮石斛干样、鲜样花、鲜样叶、鲜样茎中农药残留,与质谱方法验证对比结果几乎一致,表明微流控农药残留芯片快速检测技术准确性和时效性符合铁皮石斛农药残留检测要求。ZHU 等^[54]以荷叶表面为启发,基于表面增强拉曼光谱原理,以结晶紫和 4-氨基苯硫酚为探针,制备仿荷叶孔穴结构柔性底物膜,用于非平面表面农药残留快速检测,得到铁皮石斛茎叶表面残留的福美双、地虫硫磷、三唑磷拉曼光谱强度和浓度拟合的相关系数范围在 0.904~0.950, RSD 小于 8.6%,表明此方法具有可行性。

5 铁皮石斛中农药残留降解规律研究

了解明确铁皮石斛上各种农药残留降解规律,提出合理使用技术和采收安全间隔期,有助于保障铁皮石斛产品质量安全。铁皮石斛种植生产过程中,喷施农药进行病虫害防治后,其中农药降解代谢和残留量不仅与农药种类性质、剂量有关,还与铁皮石斛生长环境等因素息息相关(见表 6)。如苯醚甲环唑在浙江地区铁皮石斛植株上消解半

衰期为 11.12 d,在栽培基质中半衰期为 11.21 d,而在云南铁皮石斛植株和栽培土壤基质上的消解半衰期则分别为 14.62 d 和 15.40 d,而同样条件下咪鲜胺锰盐的消解半衰期分别为 10.02、13.81、8.66 和 11.66 d^[55]。大量研究表明,铁皮石斛上使用的农药如噻呋酰胺和氟啶虫胺胍^[39]、氰霜唑和 CCIM^[42]、啶啉铜^[50]、吡唑醚菌酯和啞菌酯^[51]、苯醚甲环唑和咪鲜胺锰盐^[55]、精甲霜灵和啞菌酯^[56]、吡唑醚菌酯^[57]、氯虫苯甲酰胺和咯菌腈^[58]、噻森铜^[59]、苯醚甲环唑、多菌灵和烯酰吗啉^[60]等在铁皮石斛样品中消解半衰期为 2.6~170.39 d。如 FU 等^[40]研究了铁皮石斛鲜样和干样中 12 种农药残留行为,发现 12 种农药的消解半衰期在 0.9~14.4 d,且云南和浙江两地半衰期存在差异,如啞菌酯的半衰期在云南地区为 13.8 d,浙江为 10.8 d。

此外,通过试验发现,同一种农药在鲜样和干样的最终残留量存在较大差异,如 240 g/L 噻呋酰胺悬浮剂以 517.5 mL/ha 施于铁皮石斛 5 次且安全间隔期为 60 d,鲜茎的残留量为 (1.25±0.09) mg/kg,干样的残留量为 (4.73±0.07) mg/kg; 只降低施药浓度为 345 mL/ha,鲜茎的残留量为 (0.55±0.07) mg/kg; 当施药次数为 4 次时,鲜茎的残留量为 (0.94±0.05) mg/kg; 将安全间隔期缩短为 30 d 时,鲜茎的残留量为 (1.91±0.17) mg/kg^[39]。对比分析后可知^[55,58],农药的最终残留量随着安全间隔期的增加而减少,且铁皮石斛的干燥步骤也对残留量有影响。

表 6 铁皮石斛上不同农药消解动态研究总结

Table 6 Summary of the digestion dynamics for different pesticides on *Dendrobium officinale*

农药名称	研究部位	消解方程	相关系数	半衰期/d	文献
噻呋酰胺	鲜茎	$C=1.4117e^{-0.027t}$	0.9188	25.56	[39]
	鲜叶	$C=4.8091e^{-0.045t}$	0.9410	15.33	
氟啶虫胺胍	栽培基质	$C=0.4338e^{-0.029t}$	0.9589	23.79	
	鲜茎	$C=2.5545e^{-0.083t}$	0.9432	8.31	
吡虫啉	鲜叶	$C=14.076e^{-0.077t}$	0.9371	8.96	
	栽培基质	$C=0.7448e^{-0.09t}$	0.9533	7.67	
啞菌酯		$C=2.9749e^{-0.08848t}$	0.9703 ^a	7.8 ^a	
		$C=3.7893e^{-0.1035t}$	0.9816 ^b	6.7 ^b	
烯酰吗啉		$C=2.8710e^{-0.05031t}$	0.9532 ^a	13.8 ^a	
		$C=3.5031e^{-0.06395t}$	0.9275 ^b	10.8 ^b	
苯醚甲环唑		$C=5.5361e^{-0.05667t}$	0.9676 ^a	12.2 ^a	
		$C=4.9431e^{-0.06576t}$	0.9621 ^b	10.5 ^b	
甲霜灵	鲜样	$C=2.1129e^{-0.07543t}$	0.7831 ^a	9.2 ^a	
		$C=2.7302e^{-0.08516t}$	0.9401 ^b	8.1 ^b	
阿维菌素		$C=0.7401e^{-0.2618t}$	0.8343 ^a	2.6 ^a	
		$C=1.4700e^{-0.3106t}$	0.9208 ^b	2.2 ^b	
茚虫威		$C=0.1267e^{-0.4193t}$	0.9582 ^a	1.7 ^a	
		$C=0.2322e^{-0.7847t}$	0.8808 ^b	0.9 ^b	
戊唑醇		$C=0.5314e^{-0.05844t}$	0.8101 ^a	11.9 ^a	
		$C=0.9218e^{-0.06777t}$	0.6942 ^b	10.2 ^b	
啞菌酯		$C=0.2987e^{-0.08281t}$	0.9907 ^a	8.4 ^a	
		$C=0.6178e^{-0.0926t}$	0.9681 ^b	7.5 ^b	
氰霜唑		$C=2.9107e^{-0.08437t}$	0.9649 ^a	8.2 ^a	
		$C=3.8006e^{-0.0890t}$	0.9760 ^b	7.8 ^b	
啞菌酯		$C=2.5170e^{-0.0609t}$	0.9886 ^a	11.4 ^a	
		$C=3.9047e^{-0.06249t}$	0.9592 ^b	10.8 ^b	
啞菌酯		$C=2.2258e^{-0.0651t}$	0.9466 ^a	10.6 ^a	
		$C=3.4891e^{-0.0695t}$	0.9892 ^b	10.0 ^b	

表 6(续)

农药名称	研究部位	消解方程	相关系数	半衰期/d	文献
氟吡菌酰胺		$C=2.3561e^{-0.04807t}$	0.9606 ^a	14.4 ^a	
		$C=2.9653e^{-0.06033t}$	0.9409 ^b	11.5 ^b	
氟霜唑 CCIM	鲜样	$C=3.9047e^{-0.06429t}$	0.9592	10.8	[42]
		$C=0.3049e^{-0.02563t}$	0.9386	27.0	
啶啉铜	鲜样			25.00 ^a 、9.30 ^c	[50]
	干样			15.00 ^a 、9.80 ^c	
吡唑醚菌酯	鲜样	$C=8.8539e^{-0.006t}$	0.9261 ^d	110.45 ^d	[51]
		$C=11.8550e^{-0.005t}$	0.8718 ^c	145.45 ^c	
啶菌酯	鲜样	$C=6.5394e^{-0.01t}$	0.9634 ^d	68.42 ^d	[55]
		$C=8.0210e^{-0.004t}$	0.8454 ^c	170.39 ^c	
苯醚甲环唑	鲜样	$C=0.7060e^{-0.0474t}$	0.9978 ^a	14.62±0.11 ^a	[55]
		$C=0.4538e^{-0.9966t}$	0.9966 ^b	11.12±0.07 ^b	
	栽培基质	$C=0.8681e^{-0.0411t}$	0.9856 ^a	15.40±0.17 ^a	
	鲜样	$C=0.4419e^{-0.0618t}$	0.8631 ^b	11.21±0.08 ^b	
咪鲜胺锰盐	栽培基质	$C=2.4635e^{-0.0502t}$	0.9956 ^a	13.81±0.14 ^a	[56]
		$C=1.8198e^{-0.0692t}$	0.9935 ^b	10.02±0.04 ^b	
精甲霜灵 啶菌酯	鲜条	$C=3.0183e^{-0.0594t}$	0.9928 ^a	11.66±0.10 ^a	[57]
		$C=1.3227e^{-0.0800t}$	0.9949 ^b	8.66±0.06 ^b	
吡唑醚菌酯	鲜叶	$C=0.2287e^{-0.1085t}$	0.9651	6.39~7.52	[56]
		$C=0.7896e^{-0.0616t}$	0.9710	11.25~12.46	
氯虫苯甲酰胺	鲜叶	$C=13.604e^{-0.0182t}$	0.8703	38.10	[57]
	鲜茎	$C=0.9700e^{-0.02619t}$	0.9607	26.47	
	鲜叶	$C=5.1250e^{-0.03027t}$	0.9917	22.90	
	栽培基质	$C=0.5817e^{-0.02627t}$	0.9529	26.39	
咯菌腈	鲜茎	$C=3.6827e^{-0.0320t}$	0.9317	21.66	[58]
	鲜叶	$C=21.0954e^{-0.0412t}$	0.9049	16.82	
噻森铜	栽培基质	$C=1.4275e^{-0.0460t}$	0.8694	15.07	[59]
		$C=0.6379e^{-0.122t}$	0.6596 ^a	5.70 ^a	
苯醚甲环唑	鲜样	$C=3.4913e^{-0.069t}$	0.9682 ^b	10.00 ^b	[59]
		$C=31.733e^{-0.178t}$	0.9567 ^f	3.9 ^f	
	鲜条	$C=48.341e^{-0.185t}$	0.9509 ^g	3.8 ^g	
	栽培基质	$C=27.367e^{-0.169t}$	0.9773 ^f	4.1 ^f	
多菌灵	栽培基质	$C=47.445e^{-0.125t}$	0.8469 ^g	5.6 ^g	[60]
		$C=65.279e^{-0.272t}$	0.9773 ^f	2.6 ^f	
烯酰吗啉	鲜条	$C=164.12e^{-0.269t}$	0.9459 ^g	3.6 ^g	[60]
		$C=48.360e^{-0.228t}$	0.9273 ^f	3.1 ^f	
	栽培基质	$C=113.70e^{-0.25t}$	0.9085 ^g	2.8 ^g	
	鲜条	$C=56.625e^{-0.248t}$	0.9153 ^f	2.8 ^f	
烯酰吗啉	栽培基质	$C=98.270e^{-0.242t}$	0.9483 ^g	2.9 ^g	[60]
		$C=61.600e^{-0.195t}$	0.9269 ^f	3.6 ^f	
		$C=94.954e^{-0.136t}$	0.9714 ^g	5.1 ^g	

注: -表示该文献无此项数据; ^a表示云南地区, ^b表示浙江地区, ^c表示福建地区; ^d表示推荐最低剂量, ^e表示推荐最高剂量; ^f表示推荐剂量, ^g表示两倍推荐剂量。

6 结束语

铁皮石斛作为一种重要的药食同源作物, 茎、叶、花都可以食用或饮用, 具有多种食用、药用价值。铁皮石斛种植和生产过程中, 由于环境潮湿等条件的影响, 容易发生病虫害, 通常使用农药来防治, 从而铁皮石斛中的农药残留问题备受关注。然而, 我国当前在铁皮石斛上登记的农药品种偏少, 限量标准不完善, 很多时候无法满足实际种植生产的需求。

为了确保铁皮石斛产品的质量和安全, 国家政府部门既要对其农药残留进行检测和研究, 同时也要针对其开展新农药登记研究, 鼓励支持研发多类别、多剂型、毒性低、低抗性的新型农药或生物农药, 从而满足田间实际需求。加强对农药的合理使用和管理, 以减少铁皮石斛产品中农药残留问题的发生。国内外规定的铁皮石斛中农药

最大残留限量与实际登记使用的农药种类差别较大, 存在相互脱节的情况, 农药最大残留限量标准还相对滞后, 亟须更新。有必要针对实际登记使用的农药种类修订其最大残留标准或产品标准, 严格和科学细化制定限量标准的类别并增加限量规定要求。针对各国在铁皮石斛中 MRL 规定的差异, 在保证科学合理施药的前提下, 实际生产中可选择使用无规定或限量标准相对宽松的农药, 可降低出口贸易技术性问题的出现。近年来, 铁皮石斛中农药残留检测的研究虽然取得了一些进展, 研究人员通过采用不同的分析技术, 开发了一系列用于铁皮石斛农药残留检测的方法, 这些方法针对不同的农药检测具有高灵敏度和准确性。但是, 这方面也仍然面临一些挑战和不足。如目前的检测方法还有待进一步完善和标准化, 农药残留检测方法应用较多, 但其检测标准相对滞后, 无法满足新产品要求。同时,

随着人力成本的增加以及社会对绿色高效检测方法的需求,铁皮石斛中农药残留的快检技术亦有较大发展空间,需开发新型高效的前处理和检测技术,降低基质效应,提高分析效率和准确性,研制便携式、低成本的农药残留检测设备,如纳米材料、高通量分析方法,实现现场快速检测,从而保证铁皮石斛产品的质量和安全,进一步有助于保护消费者健康,并促进铁皮石斛产业的可持续发展。

参考文献

- 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1993.
Editorial Committee of Flora of China, Chinese Academy of Sciences. Flora of China [M]. Beijing: Science Press, 1993.
- 李娟, 李顺祥, 黄丹, 等. 铁皮石斛资源、化学成分及药理作用研究进展[J]. 科技导报, 2011, 29(18): 74-79.
LI J, LI SX, HUANG D, et al. Advances in the of resources, constituents and pharmacological effects of *Dendrobium officinale* [J]. Sci Technol Rev, 2011, 29(18): 74-79.
- 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.
National Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China I [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2020.
- 中国政府网. 食品安全标准与监测评估司. 关于党参等 9 种新增按照传统既是食品又是中药材的物质公告[EB/OL]. [2023-11-17]. <http://www.nhc.gov.cn/sp/s/7892/202311/f0d6ef3033b54333a882e3d009ff49bf.shtml> [2024-01-30].
Chinese Government Website. Department of Food Safety Standards and Monitoring Evaluation. Announcement on 9 new substances such as *Codonopsis pilosula* that are both food and Chinese medicinal materials according to tradition [EB/OL]. [2023-11-17]. <http://www.nhc.gov.cn/sp/s/7892/202311/f0d6ef3033b54333a882e3d009ff49bf.shtml> [2024-01-30].
- 李京虎, 张逸璇, 高飞. “药食同源”类食品产业发展现状及对策研究[J]. 中国食物与营养, 2023, 29(9): 5-11.
LI JH, ZHANG YX, GAO F. Research on the development status and measures of food industry of “homology of medicine and food” category [J]. Food Nutr China, 2023, 29(9): 5-11.
- China Plant Specialist Group. *Dendrobium officinale*. The IUCN red list of threatened species 2004: e. T46665A11074270 [EB/OL]. [2004-04-30] <https://www.iucnredlist.org/species/46665/11074270> [2024-01-25].
- 黄彪, 刘文静, 李巍, 等. 不同人工栽培模式下铁皮石斛活性成分及抗氧化活性比较[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(8): 2665-2671.
HUANG B, LIU WJ, LI W, et al. Comparative analysis of active constituents and antioxidant activities of *Dendrobium officinale* in different artificial cultivation models [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(8): 2665-2671.
- LIU YH, BEI K, ZHENG WR, et al. Multiple pesticide residues and risk assessment of *Dendrobium officinale* Kimura et Migo: A three-year investigation [J]. Environ Sci Pollut R, 2023, 49(30): 107827-107840.
- 中国农药信息网. 农药登记数据[DB/OL]. [2023-10-17]. <http://www.chinapesticide.org.cn/zwb/dataCenter>
China Pesticide Information Network. Pesticide registration data [DB/OL]. [2023-10-17]. <http://www.chinapesticide.org.cn/zwb/dataCenter>
- 中国农药信息网. 禁用农药名录[EB/OL]. [2022-09-01]. <http://www.chinapesticide.org.cn/zgnyxxw/zwb/detail/13081> [2023-12-31].
China Pesticide Information Network. List of banned and restricted pesticides [EB/OL]. [2022-09-01]. <http://www.chinapesticide.org.cn/zgnyxxw/zwb/detail/13081> [2023-12-31].
- 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 四部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
China Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China IV [M]. Beijing: China Pharmaceutical Science and Technology Press, 2020.
- The United States Pharmacopoeial Convention. The United States Pharmacopoeia (USPNF2021) [M/OL]. Washington [2021-11-01]. https://online.uspnf.com/uspnf/document/1_GUID-E8A1366F-9657-41FC-9EDC-C20F4BE473B6_6_en-US?source=Activity [2023-10-11].
- European Directorate for the Quality of Medicine & Health Care (EDQM). The European pharmacopoeia 10th Edition [M]. Strasbourg: Europe, 2023.
- British Pharmacopoeia Commission. British Pharmacopoeia [M]. London: The Stationery Office, 2023.
- Foodchain. Regulatory limits by BCGlobal [DB/OL]. [2024-01-26]. <https://bcglobal.bryantchristie.com/db#pesticides/query>.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations & World Health Organization. International food standards [DB/OL]. [2024-01-26]. <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/c/ommodities/zh/>
- European. EU Pesticides Database [DB/OL]. [2024-01-26]. <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/start/screen/mrls>
- The Japan Food Chemical Research Foundation. Maximum residue limits (MRLs) list of agricultural chemicals in Foods [DB/OL]. [2024-01-26]. https://db.ffcr.or.jp/front/food_group_detail?id=25500
- 刘丰茂, 潘灿平, 钱传范. 农药残留分析原理与方法(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2021.
LIU FM, PAN CP, QIAN CF. Fundamentals and methods of pesticides residues analysis (2nd Edition) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2021.
- 岳永德. 农药残留分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2014.
YUE YD. Pesticide residue analysis [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2014.
- 赵森铭, 孟亚磊, 韩慧丽, 等. SPE-GC-MS/MS 法检测铁皮石斛中 5 种三唑类农药的残留量[J]. 广东药科大学学报, 2020, 36(2): 210-214.
ZHAO SM, MENG YL, HAN HL, et al. SPE-GC/MS/MS method for determination 5 triazole pesticide residues in *Dendrobium officinale* [J]. J Guangdong Pharm Univ, 2020, 36(2): 210-214.
- 周敏, 朱萌萌, 王珍, 等. QuEChERS-VADLME-内标法-GC-MS/MS 快速测定铁皮石斛中的农药残留[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(16): 135-145.
ZHOU M, ZHU MM, 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, 2019, 40(16): 135-145.
- ZHENG SL, WU HZ, LI ZG, et al. Ultrasound/microwave-assisted solid-liquid-solid dispersive extraction with high-performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry for the determination of neonicotinoid insecticides in *Dendrobium officinale* [J]. J Sep Sci, 2015, 38(1): 121-127.
- WU HZ, QIAN MG, WANG JM, et al. Determination of pyrethroids in *Dendrobium officinale* by ultrasound/microwave-assisted solid-liquid-solid dispersive extraction, gas chromatography, and triple-quadrupole mass spectrometry [J]. Anal Lett, 2017, 50(3): 500-509.
- MICHELANGELO A, STEVEN JL, DARINKA Š, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce [J]. J AOAC Int, 2003, 86(2): 412-431.
- 蔡振辉, 张春柳, 许亦峰, 等. QuEChERS 结合 GC-MS/MS 检测铁皮石斛中 5 种农药残留[J]. 亚热带农业研究, 2021, 17(1): 66-71.
CAI ZH, ZHANG CL, XU YF, et al. Determination of 5 pesticide residues in *Dendrobium officinale* by GC-MS/MS combined with QuEChERS [J]. Subtropical Agric Res, 2021, 17(1): 66-71.
- XU ZL, LI LX, 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.
- FAN XY, TANG T, DU S, et al. Simultaneous determination of 108 pesticide residues in three traditional Chinese medicines using a modified QuEChERS mixed sample preparation method and HPLC-MS/MS [J]. Molecules, 2022, 27(21): 7636.
- 李占彬, 赵丽君, 黄永桥, 等. MPFC-QuEChERS 结合超高效液相色谱串联质谱法快速测定铁皮石斛中 56 种农药残留[J]. 食品与机械, 2023, 39(7): 48-55, 84.
LI ZB, ZHAO LJ, HUANG YQ, et al. Rapid determination of 56 pesticide residues in *Dendrobium officinale* by MPFC-QuEChERS method combined with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Mach, 2023, 39(7): 48-55, 84.
- CHEN Y, ZHU SC, ZHEN XT, et al. Miniaturized solid phase extraction of multi-pesticide residues in food supplement using plant sorbent by microwave- induced activated carbons [J]. Microchem J, 2021, 171: 106814.
- SONG XY, ZHANG R, XIE T, et al. Deep eutectic solvent micro-functionalized graphene assisted dispersive micro solid-phase extraction of pyrethroid insecticides in natural products [J]. Front Chem, 2019, 7: 594.
- 傅若农. 色谱分析概论(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
FU RN. Introduction to chromatographic analysis (2nd edition) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- 周键超, 韦雪飞, 羊超波. 铁皮石斛中有机氯农药多残留检测方法的研究及应用[J]. 食品安全导刊, 2021, (24): 44-47.
ZHOU JC, WEI XF, YANG CB. Study and application of the detection method of organochlorine pesticides in *Dendrobium officinale* [J]. Chin Food Saf Magaz, 2021, (24): 44-47.
- 郑秋岚, 贾建萍, 张舟艺, 等. 气相色谱法测定铁皮石斛类保健食品中 10 种有机磷农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(18): 3067-3069.
ZHENG QL, JIA JP, ZHANG ZY, et al. Determination of 10 kinds of organic phosphorus pesticide in *dendrobium* health food by gas chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2015, 25(18): 3067-3069.
- 聂静苑. 固相萃取-GC-MS 法检测铁皮石斛药材中的 5 种常见农药残留[J]. 食品与药品, 2018, 20(6): 422-425.
NIE JY. Determination of 5 common pesticide residues in *Dendrobium Officinale* by SPE-GC-MS [J]. Food Drug, 2018, 20(6): 422-425.
- ZHAO HL, HOU HZ, HU JY. Residue levels, household processing evolution, and risk assessment of chlorothalonil, SDS-3701, metalaxyl,

- and dimethomorph in *Dendrobium officinale* Kimura et Migo [J]. Biomed Chromatogr, 2022, 36(9): e5418.
- [37] 周敏, 朱萌萌, 何晓明, 等. 分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定铁皮石斛中 41 种农药的残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2019, 55(2): 162-170.
- ZHOU M, ZHU MM, HE XM, et al. Determination of 41 pesticides residues in *Dendrobium officinale* by dispersed solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Phys Test Chem Anal, 2019, 55(2): 162-170.
- [38] 郑三燕, 陈璐洛, 李小东, 等. QuEChERS-气相色谱串联三重四极杆质谱法测定铁皮石斛中四聚乙醛[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(14): 1684-1686, 1690.
- ZHENG SY, CHEN LL, LI XD, et al. Determination of tetrameric acetaldehyde in *Dendrobium officinale* by QuEChERS coupled with gas chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2021, 31(14): 1684-1686, 1690.
- [39] 范丽丽. 噻唑酰胺、氟啟虫胺在铁皮石斛中残留动态及加工过程中残留变化规律研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- FAN LL. Residue dynamic of thifluzamide and sulfoxaflo in *Dendrobium officinale* and residue change during processing [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [40] FU Y, WANG QS, ZHANG L, et al. Dissipation, occurrence, and risk assessment of 12 pesticides in *Dendrobium officinale* Kimura et Migo [J]. Ecotox Environ Safe, 2021, 222: 112487.
- [41] 顾梦影. 铁皮石斛中农药的高通量筛查及安全使用研究[D]. 北京: 北京协和医学院, 2023.
- GU MY. High-throughput screening and safe use of pesticides in *Dendrobium officinale* [D]. Beijing: Peking Union Medical College, 2023.
- [42] 付岩, 王全胜, 张亮, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定氧霜唑及其代谢物在铁皮石斛中的残留[J]. 广东化工, 2023, 50(22): 148-150.
- FU Y, WANG QS, ZHANG L, et al. Determination of cyazofamid and its metabolite in *Dendrobium officinale* Kimura et Migo by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Guangdong Chem Ind, 2023, 50(22): 148-150.
- [43] LIU HC, LIN T, LI QW. A magnetic multi-walled carbon nanotube preparative method for analyzing asymmetric carbon, phosphorus and sulfur atoms of chiral pesticide residues in Chinese herbals by chiral liquid chromatography-quadrupole/linear ion trap mass spectrometry determination [J]. J Chromatogr B, 2020, 1148: 122152.
- [44] 张秋萍, 王春民, 吴春霞, 等. 气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定食药同源物质中 10 种农药残留[J]. 现代食品, 2023, 29(19): 204-207.
- ZHANG QP, WANG CM, WU CX, et al. Determination of 10 pesticide residues in food and drug homologous substances by gas chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Mod Food, 2023, 29(19): 204-207.
- [45] LEI Y, LUO YQ, FANG N, et al. Residues and dietary risk assessment of imidacloprid in bamboo shoot (*Phyllostachys praecox*), winter jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. cv. Dongzao), *Dendrobium officinale* Kimura et Migo, and *Fritillaria* [J]. Agronomy, 2023, 13(4): 1076.
- [46] 王鹏思, 吴佩玲, 薛健. HPLC-MS/MS 同时测定鲜铁皮石斛中 141 种农药及代谢物残留[J]. 中国现代中药, 2019, 21(11): 1537-1546.
- WANG PS, WU PL, XUE J. Simultaneously screening 141 pesticides (including some metabolites) residues in *Dendrobium Candidum* using HPLC-MS/MS [J]. Mod Chin Med, 2019, 21(11): 1537-1546.
- [47] 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.
- ZHONG DL, TANG FB, MO RH, et al. Determination of 8 organophosphorus pesticides in fresh *Dendrobium officinale* by dispersive solid-phase extraction method and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2017, 36(5): 447-451.
- [48] 虞森, 梁亦周, 唐芬芬, 等. HPLC/MS/MS 测定铁皮石斛中咪鲜胺残留[J]. 农药科学与管理, 2016, 37(7): 34-37.
- YU M, LIANG CZ, TANG FF, et al. Determination of prochloraz residue in *Dendrobium officinale* by HPLC/MS/MS [J]. Pestic Sci Admin, 2016, 37(7): 34-37.
- [49] 方翠芬, 谭春梅, 马临科, 等. HPLC/MS/MS 测定铁皮石斛制剂中 12 种农药残留量[J]. 医药导报, 2012, 31(11): 1481-1484.
- FANG CF, TAN CM, MA LK, et al. Determination of 12 kinds of pesticide residues in *Dendrobium officinale* prescription by HPLC/MS/MS [J]. Herald Med, 2012, 31(11): 1481-1484.
- [50] 张亮, 付岩, 王全胜, 等. 唑啉酮在铁皮石斛中的残留状况及膳食风险评估[J]. 浙江农业科学, 2023, 64(7): 1722-1727.
- ZHANG L, FU Y, WANG QS, et al. Residual status and dietary risk assessment of quinoline copper in *Dendrobium officinale* [J]. J Zhejiang Agric Sci, 2023, 64(7): 1722-1727.
- [51] 雷圆, 张昌朋, 孙凤婷, 等. 吡啶啉菌酯和啉菌酯在铁皮石斛中的残留及其对黄酮含量的影响[J]. 宁波大学学报(理工版), 2023, 36(4): 97-103.
- LEI Y, ZHANG CP, SUN FT, et al. Residues of pyraclostrobin and azoxystrobin in *Dendrobium officinale* Kimura et Migo and their effects on flavonoid contents [J]. J Ningbo Univ (NSEE), 2023, 36(4): 97-103.
- [52] 付岩, 王全胜, 张亮, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定铁皮石斛中啉菌酯残留[J]. 浙江农业科学, 2018, 59(10): 1903-1905.
- FU Y, WANG QS, ZHANG L, et al. Determination of oxyster residue in *Dendrobium officinale* by UPLC-MS/MS [J]. J Zhejiang Agric Sci, 2018, 59(10): 1903-1905.
- [53] 裘一婧, 贾彦博, 张佳凤, 等. 微流控芯片快速检测技术在铁皮石斛农药残留检测中的应用研究[J]. 中国现代应用药学, 2023, 40(15): 2131-2139.
- QIU YJ, JIA YB, ZHANG JF, et al. Study on application of microfluidic chip rapid detection in the detection of pesticide residues in *Dendrobium officinale* [J]. Chin J Mod Appl Pharm, 2023, 40(15): 2131-2139.
- [54] ZHU ZD, SHI XY, FENG YT, et al. Lotus leaf mastoid inspired agmicro/nanoarrays on PDMS film as flexible SERS sensor for in-situ analysis of pesticide residues on nonplanar surfaces [J]. Spectrochim Acta A, 2023, 288: 122211.
- [55] 王萍. 苯醚甲环唑-咪鲜胺锰盐在铁皮石斛及栽培基质中的残留行为研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- WANG P. The study on residue behavior of prochloraz-manganese chloride complex and difenoconazole in *Dendrobium Candidum* and cultivation substrates [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [56] 顾梦影, 刘志可, 吴佩玲, 等. 精甲霜灵和啉菌酯在铁皮石斛中的残留消解及风险评估[J]. 中国现代中药, 2022, 24(8): 1531-1535.
- GU MY, LIU ZK, WU PL, et al. Residue, degradation, and risk assessment of metalaxyl-M and azoxystrobin in *Dendrobium officinale* [J]. Mod Chin Med, 2022, 24(8): 1531-1535.
- [57] 许振岚, 陈丽萍, 徐明飞, 等. 氯虫苯甲酰胺和吡啶啉菌酯在铁皮石斛中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2018, 20(2): 223-231.
- XU ZL, CHEN LP, XU MF, et al. Residues and dissipation dynamics of chlorantraniliprole and pyraclostrobin in *Dendrobium officinale* [J]. Chin J Pestic Sci, 2018, 20(2): 223-231.
- [58] 王娟. 氯虫苯甲酰胺、啉菌酯在铁皮石斛和土壤中的残留行为研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- WANG J. Residual behavior of chlorantraniliprole and fludioxinil in *Dendrobium officinale* Kimura et Migo and soil [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [59] 梁亦周, 虞森, 秦丽, 等. 噻森铜在铁皮石斛中残留及消解动态[J]. 农药科学与管理, 2018, 39(1): 47-52.
- LIANG CZ, YU M, QIN L, et al. Residue and degradation dynamics of Saisen Tong in *Dendrobium candidum* [J]. Pestic Sci Admin, 2018, 39(1): 47-52.
- [60] 姜武, 吴志刚, 陶正明, 等. 铁皮石斛中 3 种常用农药的残留动态及最佳清除方法研究[J]. 农药学报, 2017, 19(3): 355-365.
- JIANG W, WU ZG, TAO ZM, et al. Residue dynamics of 3 commonly used pesticides in *Dendrobium officinale* and optimization of residue removing methods [J]. Chin J Pestic Sci, 2017, 19(3): 355-365.

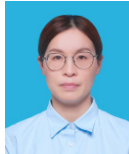
(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



赵 炎, 硕士研究生, 主要研究方向为农药残留分析研究。

E-mail: zy157380@163.com



朱丽燕, 高级农艺师, 主要研究方向为农业技术与推广工作。

E-mail: pasxzly@163.com.com



崔新仪, 博士, 副教授, 主要研究方向为农药残留检测技术、农药安全评价。

E-mail: xycui2005@126.com



张新忠, 博士, 研究员, 主要研究方向为植保农药残留与风险评估标准制定研究。

E-mail: zxx.1982@163.com