

## UPLC-MS/MS 同时测定 5 种南药中药材中 10 种农药残留

郑培, 王儒, 周敏

(海南省食品药品检验所海口分所, 海南 海口 570311)

**【摘要】** 目的 建立同时测定广藿香、益智、巴戟天、肉豆蔻、丁香等 5 种南药中常见的 10 种农药残留的方法。方法 采用安捷伦 1290-6460 超高效液相色谱质谱联用仪(UPLC-MS/MS)。色谱柱: 安捷伦 ZORBAX Eclipse Plus C18 (2.1 mm×150 mm, 1.8 μm), 柱温 40℃, 梯度洗脱, 流速 0.4 mL/min; 采用电喷雾离子源(AJS ESI), 多反应离子监测(MRM)扫描方式。结果 10 种农药检测质量浓度线性范围为 0.5~100 μg/kg ( $r>0.9986$ ), 各被测物质的方法定量限(LOQ)为 0.005~0.1 μg/kg, 加样回收率范围为 72.8%~108.8%。结论 所建立的方法简单、快速、准确度及灵敏度高、专属性好, 可用于 5 种南药中药材中常见的 10 种农药残留的测定。

**【关键词】** 超高效液相色谱-串联质谱; 农药残留; 广藿香; 益智; 巴戟天; 肉豆蔻; 丁香

**【中图分类号】** R28 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1003-6350(2017)20-3352-05

**Simultaneous determination of ten pesticide residues in five Chinese medicinal materials by UPLC-MS/MS.**

ZHENG Pei, WANG Ru, ZHOU Min. Haikou Branch of Hainan Provincial Institute for Drug and Food Control, Haikou 570311, Hainan, CHINA

**【Abstract】 Objective** To establish a method for simultaneous determination of 10 pesticide residues in five Chinese medicinal materials (*Pogostemon cablin*, *Alpinia oxyphylla*, *Morinda officinalis*, *Myristica fragrans*, *Syzygium aromaticum*). **Methods** The Agilent 1290-6460 ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry analysis of enzymatic assays (UPLC-MS/MS), Agilent Jet Stream electrospray ionization (AJS ESI), multiple reaction monitoring (MRM), Agilent MassHunter software were used to perform qualitative and quantitative analysis. **Results** The linear ranges of 10 pesticide residues was 0.5-100 μg/kg ( $r>0.9986$ ), and the limit of quantity (LOQ) was 0.005-0.1 μg/kg, while the recovery rate was 72.8%-108.8%. **Conclusion** UPLC-MS/MS method is simple, sensitive, and accurate, which can be used for the determination of 10 pesticide residues in *Pogostemon cablin*, *Alpinia oxyphylla*, *Morinda officinalis*, *Myristica fragrans*, *Syzygium aromaticum*.

**【Key words】** Ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry analysis of enzymatic assays (UPLC-MS/MS); Pesticide residues; *Pogostemon cablin*; *Alpinia oxyphylla*; *Morinda officinalis*; *Myristica fragrans*; *Syzygium aromaticum*

广藿香、益智、巴戟天、肉豆蔻、丁香是主产于海南的 5 种重要中药材,但是由于在种植、生产过程中缺乏严密的质量控制标准和科学的检测手段,农残的污染已成为制约其走向国际草药市场的主要障碍<sup>[1-3]</sup>。目前超液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)联用技术已成为农药残留检测的主要检测技术,在食品、环境等领域的农药残留分析中已得到广泛应用,然而对中药材尤其是南药中农药残留的分析报道却相对较少。本研究采用 UPLC-MS/MS 色谱质谱联用技术,对 5 种南药中常见的 10 种农药残留进行了检测,旨在建立一种快速、有效的检测方法,以便对其种植、生产和流通中的质量进行控制,促进产业发展,保障公众用药安全<sup>[4-7]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 仪器设备 安捷伦 1290-6460 超高效液相

色谱质谱联用仪(UPLC-MS/MS),安捷伦 MassHunter 工作站。PL-1001L 型电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司),3-18K 型高速离心机(德国西格玛公司,最高转速 18 000 r/min,离心半径 8.30 cm),KQ-600TDE 型超声波清洗机(超声频率 80 KHz,超声功率 700 W),IKA T25 型均质器(速度范围[1/min]: 6 500-24 000),R-300 型旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司),MV5 型全自动平行氮吹浓缩仪(美国 LabTech 公司)。

1.1.2 标准品、试剂与材料 (1)标准品:治螟磷(批号 201612)、乐果(批号 201612)、马拉硫磷(批号 201612)、三唑磷(批号 201612)、啉虫脲(批号 201612),均购自农业部环境保护科研检测所。三唑酮(批号 201612)、辛硫磷(批号 201612)、吡虫啉(批号 201612)均购自农业部环境质量监督检验测试中心。灭多威(批号 160551)、克百威(批号 160929)购自北京坛墨质检科技有限公司。(2)试剂:甲醇、乙腈、甲苯、环己烷、异辛烷、(均

通讯作者:郑培。E-mail:12123089@qq.com

为色谱纯,购自德国 Merck 公司)、氯化钠(分析纯)、无水硫酸钠(650 °C 灼烧 4 h, 贮于干燥器中,冷却后备用),超纯水。(3)材料:Cleanert TPH 固相萃取柱:10 mL 2.0 g。

1.1.3 样品 广藿香、益智、巴戟天、肉豆蔻、丁香样品均购自海南寿南山参业有限公司。

## 1.2 方法

1.2.1 液相色谱条件 色谱柱:安捷伦 ZORB-AX Eclipse Plus C18 (2.1 mm×150 mm, 1.8 μm); 进样量:4 μL; 柱温:柱温 40 °C; 流速:0.4 mL/min; 流动相:A:0.1%甲酸+5 mM 甲酸铵水溶液; B:0.1%甲酸+5 mM 甲酸铵水甲醇溶液,梯度洗脱程序(见表 1)。

1.2.2 质谱条件 安捷伦 1290-6460 超高效液相色谱-质谱联用仪(UPLC-MS/MS),电喷雾离子化方式(AJS ESI),多反应监测离子扫描模式(动态

表 1 梯度洗脱程序

| 时间(min)   | A(%) | B(%) |
|-----------|------|------|
| 0.00      | 40   | 60   |
| 0.50      | 40   | 60   |
| 6.00      | 10   | 90   |
| 8.00      | 10   | 90   |
| 8.01      | 40   | 60   |
| 后运行 4 min |      |      |

MRM), Agilent Mass Hunter 软件用于定性和定量分析。干燥气和雾化器均为氮气,干燥气温度 300 °C,干燥气流量 9 L/min,雾化器压力 35 psi,鞘流气温度 350 °C,鞘流气流量 12 L/min,毛细管电压 4 000 V (+), 3 500 V (-),喷嘴电压 0 V。MRM 参数见表 2, TIC 及 MRM 色谱图见图 1 和图 2。

表 2 10 种被测物质的 MRM 质谱分析参数

| 被测物质              | 保留时间 (min) | 母离子(m/z) | 子离子(m/z) | 碎裂电压 (V) | 碰撞能 (V) | 加速电压 (V) | 电离模式 |
|-------------------|------------|----------|----------|----------|---------|----------|------|
| 治螟磷(Sulfotep)     | 5.855      | 323      | 171      | 120      | 10      | 3        | 阳性   |
| 乐果(Dimethoate)    | 1.476      | 230      | 199      | 80       | 5       | 3        | 阳性   |
| 马拉硫磷(Malathion)   | 5.036      | 331      | 127      | 80       | 5       | 3        | 阳性   |
| 三唑酮(Triadimefon)  | 4.685      | 294      | 69       | 120      | 20      | 3        | 阳性   |
| 三唑磷(Triazophos)   | 5.077      | 314.1    | 162      | 120      | 20      | 3        | 阳性   |
| 灭多威(Methomyl)     | 1.156      | 163      | 88       | 80       | 5       | 3        | 阳性   |
| 克百威(Carbofuran)   | 3.012      | 222      | 123.1    | 100      | 20      | 3        | 阳性   |
| 啶虫脒(Acetamiprid)  | 1.461      | 223      | 126      | 80       | 15      | 3        | 阳性   |
| 辛硫磷(Phoxim)       | 5.88       | 299      | 77       | 80       | 20      | 3        | 阳性   |
| 吡虫啉(Imidacloprid) | 1.405      | 256      | 209      | 80       | 10      | 3        | 阳性   |

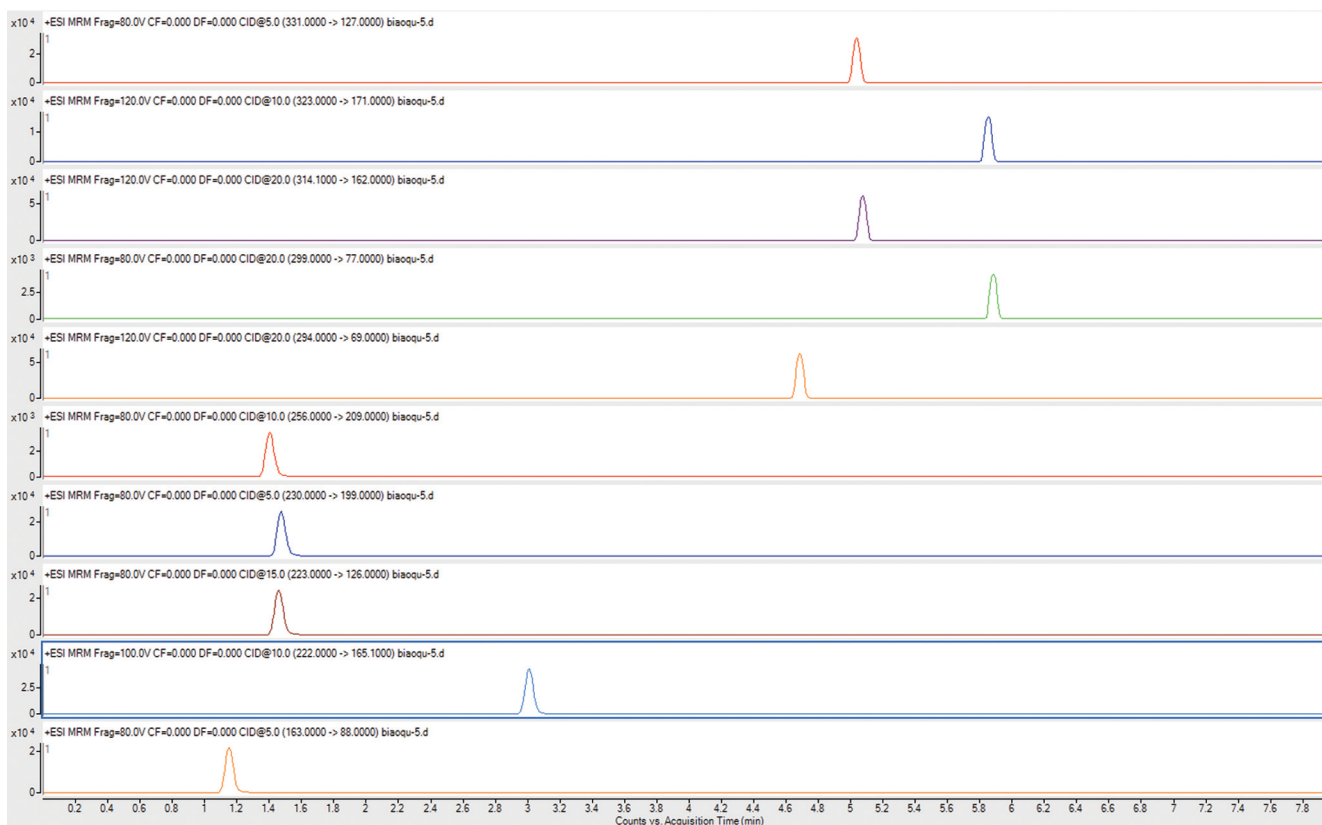


图 1 MRM 色谱图

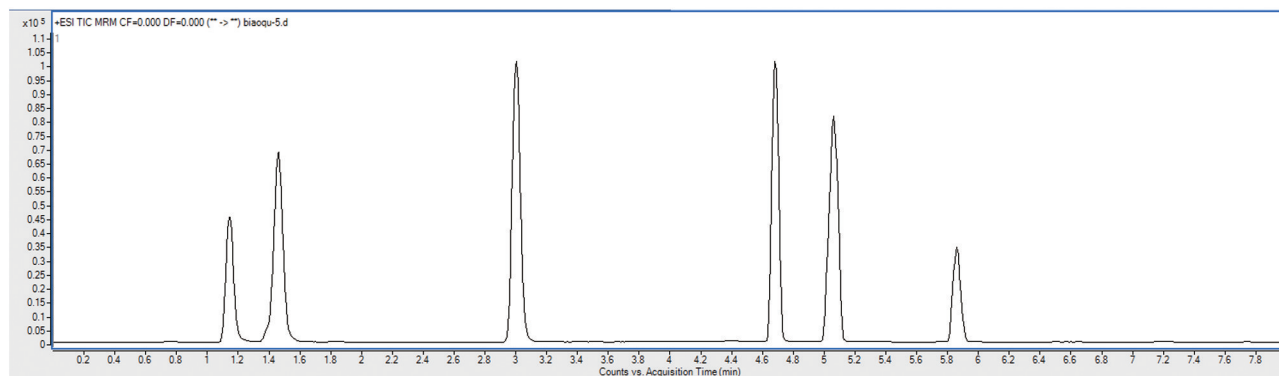


图2 TIC 色谱图

### 1.2.3 溶液的制备

1.2.3.1 混合标准品溶液的制备 取治螟磷、乐果、马拉硫磷、三唑酮、三唑磷、灭多威、克百威、啶虫脒、辛硫磷、吡虫啉标准品适量,用甲醇配成浓度均为 1.0  $\mu\text{g/mL}$  的混合对照品溶液,  $-20^\circ\text{C}$  保存,备用。

1.2.3.2 供试品溶液的制备 (1)提取:分别称取广藿香、益智、巴戟天、肉豆蔻、丁香试样 2 g (精确至 0.01 g) 于 50 mL 离心管中,加入 15 mL 乙腈, 15 000 r/min 匀浆提取 1 min,加入 2 g 氯化钠,再匀浆提取 1 min, 10 000 r/min 离心 5 min,取全部上清液于 150 mL 鸡心瓶中,在离心管中再加入 15 mL 乙腈,重复匀浆提取 1 min, 10 000 r/min 离心 5 min,取全部上清液与之前的提取液合并,于  $40^\circ\text{C}$  水浴旋转蒸发至 2 mL。(2)净化:将溶液转移至 Cleanert TPH 固相萃取柱(柱上加入约 2 cm 高无水硫酸钠,先用 10 mL 乙腈-甲苯(3+1)溶液预洗柱),容器用 2 mL 乙腈-甲苯溶液(3+1)洗涤

2 次,合并洗液置于 Cleanert TPH 固相萃取柱上,用 25 mL 乙腈-甲苯溶液(3+1)洗脱并用鸡心瓶接收洗脱液,洗脱液于  $40^\circ\text{C}$  水浴中旋转浓缩至 2 mL,将浓缩液置于全自动平行氮吹浓缩仪上吹干,加入 1 mL 的乙腈-水溶液,混匀,0.2  $\mu\text{m}$  滤膜过滤。

## 2 结果

2.1 线性关系与定量限 精密量取 1.2.3 项下的混合标准品溶液适量,逐倍稀释,依次得到 0.5 ng/mL、1.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL 等 6 个系列浓度的混合对照溶液,按 2.1 项下的条件测定,得到各被测物质的线性范围及回归方程相关系数,同时将 0.5 ng/mL 的混合标准品溶液不断稀释后测定,以信噪比为 10 确定各被测物质的定量限(LOQ),见表 3。结果表明,10 种被测物质的线性范围为 0.5~100 ng/mL,相关系数  $r$  值为 0.998 6~0.999 9,定量限为 0.005~0.1  $\mu\text{g/mL}$ ,各成分在线性范围内均具

表3 10个化合物的线性回归方程、线性范围及定量限(LOQ)

| 被测物质              | 线性方程                              | 相关系数 $r$ | 定量限(LOQ) ( $\mu\text{g/kg}$ ) | 线性范围 (ng/mL) |
|-------------------|-----------------------------------|----------|-------------------------------|--------------|
| 治螟磷(Sulfotep)     | $y=4\ 965.753\ 3X-1\ 648.142\ 8$  | 0.999 7  | 0.01                          | 0.5~100      |
| 乐果(Dimethoate)    | $y=9\ 842.703\ 3X-1\ 168.868\ 6$  | 0.999 8  | 0.005                         | 0.5~100      |
| 马拉硫磷(Malathion)   | $y=10\ 319.120\ 4x-3\ 103.176\ 1$ | 0.999 6  | 0.01                          | 0.5~100      |
| 三唑酮(Triadimefon)  | $y=20\ 721.457\ 5X-5\ 194.427\ 8$ | 0.999 9  | 0.01                          | 0.5~100      |
| 三唑磷(Triazophos)   | $y=19\ 875.484\ 2x-5\ 940.061\ 5$ | 0.999 8  | 0.006                         | 0.5~100      |
| 灭多威(Methomyl)     | $y=7\ 999.407\ 6X+486.958\ 2$     | 0.998 6  | 0.01                          | 0.5~100      |
| 克百威(Carbofuran)   | $y=21\ 873.116\ 3-4\ 986.976\ 7$  | 0.999 9  | 0.007                         | 0.5~100      |
| 啶虫脒(Acetamiprid)  | $y=9\ 338.457\ 5X-818.415\ 0$     | 0.999 9  | 0.02                          | 0.5~100      |
| 辛硫磷(Phoxim)       | $y=2\ 225.031\ 8X-633.650\ 1$     | 0.999 7  | 0.1                           | 0.5~100      |
| 吡虫啉(Imidacloprid) | $y=1\ 230.222\ 6X+306.619\ 4$     | 0.999 3  | 0.06                          | 0.5~100      |

有良好的线性关系,线性范围和定量限满足检测的要求。

2.2 稳定性试验 取浓度为 10 ng/mL 的混合标准溶液,分别于 0 h、2 h、4 h、6 h、8 h、10 h、12 h、24 h 进样,测得治螟磷、乐果、马拉硫磷、三唑酮、三唑磷、灭多威、克百威、啶虫脒、辛硫磷、吡虫啉面积的相对标准偏差(RSD 值)分别为 1.3%、1.9%、1.6%、1.1%、1.4%、0.8%、1.2%、0.9%、1.5%、2.0%。结果表明,供

试品溶液在 24 h 内稳定。

2.3 准确度与精密度试验 取 5 种中药材各 6 份,分别精密加入低、高两个质量浓度的混合标准品(4.0  $\mu\text{g/kg}$ 、40.0  $\mu\text{g/kg}$ ),按 1.2.3.2 项下方法制备供试品溶液,测定。计算各成分的加标回收率和相对标准偏差,见表 4。结果表明:10 种被测物质的平均回收率为 72.8%~108.8%,相对标准偏差为 0.6%~4.8%,符合试验要求。

表 4 回收率考察结果(n=6)

| 品名  | 被测物               | 添加水平       |         |            |         |
|-----|-------------------|------------|---------|------------|---------|
|     |                   | 4.0 μg/kg  |         | 40.0 μg/kg |         |
|     |                   | 平均加标回收率(%) | RSD值(%) | 平均加标回收率(%) | RSD值(%) |
| 广藿香 | 治螟磷(Sulfotep)     | 93.1       | 1.9     | 88.2       | 0.8     |
|     | 乐果(Dimethoate)    | 87.3       | 3.6     | 79.6       | 1.2     |
|     | 马拉硫磷(Malathion)   | 96.8       | 1.1     | 97.5       | 1.0     |
|     | 三唑酮(Triadimefon)  | 87.2       | 1.8     | 92.9       | 2.6     |
|     | 三唑磷(Triazophos)   | 102.9      | 2.7     | 101.3      | 1.5     |
|     | 灭多威(Methomyl)     | 99.5       | 3.6     | 102.4      | 4.7     |
|     | 克百威(Carbofuran)   | 90.2       | 3.9     | 96.2       | 4.1     |
|     | 啶虫脒(Acetamiprid)  | 108.8      | 3.1     | 94.9       | 0.6     |
|     | 辛硫磷(Phoxim)       | 89.7       | 4.3     | 75.1       | 3.7     |
|     | 吡虫啉(Imidacloprid) | 105.5      | 2.2     | 94.5       | 2.9     |
| 益智  | 治螟磷(Sulfotep)     | 93.8       | 1.6     | 90.8       | 1.2     |
|     | 乐果(Dimethoate)    | 89.1       | 3.2     | 81.1       | 1.5     |
|     | 马拉硫磷(Malathion)   | 96.4       | 1.5     | 96.3       | 1.3     |
|     | 三唑酮(Triadimefon)  | 87.9       | 1.7     | 94.2       | 2.9     |
|     | 三唑磷(Triazophos)   | 106.0      | 2.9     | 103.8      | 1.7     |
|     | 灭多威(Methomyl)     | 96.7       | 3       | 101.9      | 4.3     |
|     | 克百威(Carbofuran)   | 91.6       | 4.1     | 95.7       | 4.8     |
|     | 啶虫脒(Acetamiprid)  | 102.2      | 3.4     | 94.4       | 1.1     |
|     | 辛硫磷(Phoxim)       | 88.1       | 4.7     | 75.6       | 3       |
|     | 吡虫啉(Imidacloprid) | 108.6      | 2.3     | 94.0       | 2.5     |
| 巴戟天 | 治螟磷(Sulfotep)     | 96.7       | 1.7     | 92.2       | 1.8     |
|     | 乐果(Dimethoate)    | 89.5       | 3.4     | 86.3       | 1.1     |
|     | 马拉硫磷(Malathion)   | 96.3       | 1.2     | 92         | 1.4     |
|     | 三唑酮(Triadimefon)  | 85.7       | 1.3     | 96.5       | 3.2     |
|     | 三唑磷(Triazophos)   | 104.4      | 3.5     | 105.2      | 1.5     |
|     | 灭多威(Methomyl)     | 96.2       | 3.3     | 99.9       | 4.4     |
|     | 克百威(Carbofuran)   | 92.5       | 4.5     | 94.5       | 4.1     |
|     | 啶虫脒(Acetamiprid)  | 101.3      | 2.9     | 92.8       | 1.4     |
|     | 辛硫磷(Phoxim)       | 88.6       | 4.3     | 72.8       | 3.7     |
|     | 吡虫啉(Imidacloprid) | 104        | 2.7     | 95.1       | 2.4     |
| 肉豆蔻 | 治螟磷(Sulfotep)     | 92         | 1.4     | 90.6       | 1.5     |
|     | 乐果(Dimethoate)    | 86.1       | 2.5     | 86.7       | 1.3     |
|     | 马拉硫磷(Malathion)   | 97.3       | 1.3     | 94.4       | 1.8     |
|     | 三唑酮(Triadimefon)  | 87.7       | 1.1     | 96.8       | 3.3     |
|     | 三唑磷(Triazophos)   | 103.7      | 3.8     | 104.3      | 1.2     |
|     | 灭多威(Methomyl)     | 96.5       | 3.6     | 102.3      | 4.6     |
|     | 克百威(Carbofuran)   | 93.2       | 4.2     | 97.7       | 4.2     |
|     | 啶虫脒(Acetamiprid)  | 108.4      | 3.7     | 92.8       | 1.5     |
|     | 辛硫磷(Phoxim)       | 88.2       | 3.9     | 74         | 3.8     |
|     | 吡虫啉(Imidacloprid) | 103.6      | 2.4     | 96.2       | 2.9     |
| 丁香  | 治螟磷(Sulfotep)     | 92.2       | 2.3     | 92.6       | 1.3     |
|     | 乐果(Dimethoate)    | 83.6       | 3.1     | 81.5       | 1.5     |
|     | 马拉硫磷(Malathion)   | 95.7       | 1.4     | 96.3       | 1.7     |
|     | 三唑酮(Triadimefon)  | 88.8       | 1.5     | 97.7       | 2.4     |
|     | 三唑磷(Triazophos)   | 101.3      | 3.1     | 102.8      | 1.8     |
|     | 灭多威(Methomyl)     | 104.5      | 3.3     | 103.9      | 4.5     |
|     | 克百威(Carbofuran)   | 92.4       | 4.1     | 94.8       | 4.2     |
|     | 啶虫脒(Acetamiprid)  | 106.7      | 3.8     | 97.2       | 0.8     |
|     | 辛硫磷(Phoxim)       | 87         | 4.2     | 78         | 3.5     |
|     | 吡虫啉(Imidacloprid) | 102.6      | 1.8     | 97.1       | 3       |

### 3 讨论

近年来,由于缺乏严密的质量控制标准和科学检测手段,在中药材种植过程中超范围超剂量使用农药的现象呈上升的趋势,随着更加严格的国际农残标准出台,我国出口的中药产品农残超标的事件时有发生,

甚至被检测出了克百威、三唑磷等剧毒、高毒的农药,不仅造成了巨大的经济损失,还严重影响了我国中药产品的声誉,中药材中农药残留的问题已经引起了国内外的普遍关注<sup>[8-10]</sup>。

本实验建立了超高效液相色谱-质谱联用

## GSK-3 在电针抗急性缺血性脑损伤中的作用

黄荔, 文国强

(海南省人民医院神经内科, 海南 海口 570311)

**【摘要】** 糖原合成酶激酶-3 是一种多功能的丝氨酸/苏氨酸蛋白激酶, 是细胞内多种信号转导通路中的重要成分。GSK-3 参与缺血缺氧性脑损伤的病理过程, 并发挥着促凋亡的作用。电针刺激缺血脑组织可通过 PI3K/Akt/GSK-3 $\beta$  信号通路, 使 GSK-3 $\beta$  磷酸化失活, 抑制其活性, 从而抑制细胞凋亡, 发挥抗急性缺血性脑损伤作用。

**【关键词】** 糖原合成酶激酶-3; 电针; 急性缺血性脑损伤

**【中图分类号】** R743 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1003-6350(2017)20-3356-04

**Role of glycogen synthase kinase-3 in electroacupuncture against acute ischemic brain injury.** HUANG Li, WEN Guo-qiang. Departments of Neurology, Hainan General Hospital, Haikou 570311, Hainan, CHINA

**【Abstract】** Glycogen synthase kinase-3 (GSK3) is a multifunctional serine/threonine protein kinase, which is an important component in various intracellular signal transduction pathways. GSK-3 is involved in the pathological process of hypoxic-ischemic brain damage and plays a role in promoting apoptosis. The activity of GSK-3 $\beta$  is inhibited by electroacupuncture stimulating the ischemic brain tissue through phosphorylation of GSK-3 $\beta$  in phosphatidylinositol 3-kinase (PI3K)/Akt/GSK-3 $\beta$  signal pathway, thereby which can inhibit cell apoptosis and play a role in fighting against the acute ischemic brain injury.

**【Key words】** Glycogen synthase kinase-3 (GSK3); Electroacupuncture; Acute ischemic brain injury

糖原合成酶激酶-3 (GSK-3, glycogen synthase kinase-3) 是细胞内多种信号转导通路的重要蛋白和调节细胞凋亡的主要因子。大量研究表明电针对缺血性中风具有较好的治疗作用, 但其确切机制尚不明确。近来研究发现, 电针可激活缺血脑组织 PI3K/AKT 通路, 抑制 GSK-3 活性, 发挥抑制细胞凋亡, 产生脑保护作用<sup>[1]</sup>。现对此予以综述。

## 1 糖原合成酶激酶-3 概述

GSK-3 是一种丝氨酸/苏氨酸蛋白激酶, 可以调节多种细胞的功能。在 20 世纪 80 年代, 人们仅认为 GSK-3 是糖原代谢的一个重要的限速酶。随着不断深入的研究, 越来越多的研究发现, GSK-3 作为一个关键的酶, 它对细胞的结构功能以及细胞存活方面起着关键性的作用, 并且参与细胞的病理生理过程, 如

基金项目: 国家自然科学基金地区基金(编号: 81260204); 海南省重点科技计划项目(编号: ZDXM20120048), 海口市重点科技计划项目(编号: 2012-066)

通讯作者: 文国强。E-mail: 13907692078@126.com

(UPLC-MS/MS) 方法, 可在短时间内同时检测 5 种南药中药材中的 10 种农药残留量。研究表明, 该方法简便, 灵敏度够高, 分析速度快, 精密度、稳定性好, 适用于中药材中的多种农药残留检测, 为南药的种植和生产提供了质量控制的技术方法和科学研究的依据, 也为其农药残留标准的制定提供了参考。

## 参考文献

- [1] 符乃光, 张俊清, 赖伟勇, 等. 海南广藿香等四种南药的有机氯农药残留含量现状研究[J]. 时珍国医国药, 2005, 16(8): 730-731.
- [2] 张俊清, 符乃光, 赖伟勇, 等. 海南槟榔等 4 种南药农残含量现状研究[J]. 中国药学杂志, 2005, 40(6): 460-462.
- [3] 楼步青, 徐鸿华. 南药规范化种植调研及发展策略[J]. 时珍国医国药, 2011, 22(8): 1999-2000.
- [4] 苏靖, 戴荣继. 液质联用技术在中药研究中的应用[J]. 生命科学仪器, 2014, 12(1): 38-42.

- [5] 罗芬. 液-质联用技术在中药分析中的应用[J]. 亚太传统医药, 2014, 10(11): 52-54.
- [6] 郭兴杰, 安芳, 林丽娜. 液质联用技术与中药现代化[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2009, 11(1): 142-146.
- [7] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 23200.11-2016 桑枝、金银花、枸杞子和荷叶中 413 种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [8] 绿色和平组织. 药中药——中药材农药污染调查报告[R/OL]. [2015-08-18].
- [9] 康传志, 郭兰萍, 周涛, 等. 中药材农残研究现状的探讨[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(2): 155-159.
- [10] 钱韵旭. 国外新农残标准对中药出口的影响及对策研究[D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2014.

(收稿日期: 2017-07-18)