

沈 燕, 仲建锋, 黄亚威, 等. 植物类中药材生产过程中质量安全研究进展[J]. 江苏农业学报, 2022, 38(1): 268-277.  
doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2022.01.032

## 植物类中药材生产过程中质量安全研究进展

沈 燕<sup>1</sup>, 仲建锋<sup>1</sup>, 黄亚威<sup>2</sup>, 郑尊涛<sup>3</sup>, 卢莉娜<sup>1</sup>, 高美静<sup>1</sup>, 卢 飞<sup>1</sup>, 张志勇<sup>1</sup>

(1. 江苏省农业科学院农产品质量安全与营养研究所/省部共建国家重点实验室培育基地——江苏省食品质量安全重点实验室/农业农村部农产品质量安全控制技术与标准重点实验室, 江苏 南京 210014; 2. 南京中医药大学附属医院, 江苏 南京 210001; 3. 农业农村部农药检定所, 北京 100125)

**摘要:** 中药在保护人类健康方面发挥着关键功能, 中药材作为中药生产中不可或缺的一环, 其质量安全备受关注。影响中药材质量安全的因素根据其源头不同包括农药残留、重金属污染和真菌毒素残留等。本文综述了这3种影响中药材质量安全因素及其限量标准与检测方法等方面的新近研究进展, 全面分析了这3种质量安全因子国内外限量标准及检测方法的差异, 并提出了合理的改进提升措施。以期有效防控中药材的质量安全风险提供指导, 为中药材质量安全控制体系的建立与完善提供有益的参考。

**关键词:** 中药材; 农药登记; 农药残留; 重金属污染; 真菌毒素; 限量标准

**中图分类号:** R282.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2022)01-0268-10

## Advances in the quality and safety of Chinese herbal medicines in the producing process

SHEN Yan<sup>1</sup>, ZHONG Jian-feng<sup>1</sup>, HUANG Ya-wei<sup>2</sup>, ZHENG Zun-tao<sup>3</sup>, LU Li-na<sup>1</sup>, GAO Mei-jing<sup>1</sup>, LU Fei<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-yong<sup>1</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory for Food Quality and Safety-State Key Laboratory Cultivation Base, Ministry of Science and Technology/Key Laboratory for Control Technology and Standard for Agro-product Safety and Quality, Ministry of Agriculture and Rural Affairs; Institute of Food Safety and Nutrition, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 2. Affiliated Hospital of Nanjing University of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210001, China; 3. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China)

**Abstract:** Chinese herbal medicines (CHMs) play important roles in protecting human health. As an important part of traditional Chinese medicine, its quality and safety have attracted much attention. The factors affecting the quality and safety of CHMs mainly include pesticide residues, heavy metal pollution and mycotoxin residues according to their sources. The paper reviewed new research progress of these three factors affecting the quality and safety, limit standards and detection methods in CHMs. Moreover, the differences in limit standards and detection methods of these factors at home and abroad were

comprehensively analyzed, and reasonable improvement measures were proposed. These results can provide guidance for the effective prevention and control of quality and safety risks of CHMs, and provide a useful reference for the establishment and improvement of the quality and safety control system of CHMs.

**Key words:** Chinese medical herbs; pesticide registration; pesticide residue; heavy metal contamination; mycotoxins; limit standard

收稿日期: 2021-09-24

基金项目: 科技部重点研发专项项目(2017YFC1700800); 国家自然科学基金项目(31772198); 国家药典委员会药品标准制修订研究课题(2020Z07、2021Z10); 江苏省林业局风险监测项目[LYKJ(2020)13]

作者简介: 沈 燕(1979-), 女, 江苏泰兴人, 博士, 副研究员, 从事食品安全分析方面的研究。(E-mail) 529816626@qq.com

通讯作者: 仲建锋, (E-mail) jianfengzhong@jaas.ac.cn; 张志勇, (E-mail) zhangzhiyong@jaas.ac.cn

中药以其特殊的疗效、充足的资源、微弱的毒副作用等优点,在保护人类健康方面具有举足轻重的作用,越发受到各国的关注<sup>[1]</sup>。根据世界卫生组织(WHO)的推测,全球大约75%的人口主要依靠传统医药,其中大部分使用中药材浸提物或其有效成分<sup>[2]</sup>。中药材在推动中国医药事业与健康产业发展过程中功不可没,其中植物类中药材所占比例近90%<sup>[3]</sup>。中药的兴盛引起中药材需求用量的剧增,截至2017年底,中国常年成片栽培的中药材超过300种,面积为 $2.00 \times 10^6 \text{ hm}^2$ ,比上世纪50年代提高了30多倍,品种和面积均达到史无前例的水平<sup>[4]</sup>。

植物类中药材除了在医药领域大规模使用外,在植物源化合物、香水、化妆品、营养物和调料生产等方面也有不同程度的应用<sup>[5]</sup>。植物类中药材在国际市场上的需求旺盛,WHO预测市场需求将从当前的 $6.20 \times 10^{10}$ 美元涨到2050年的 $5.00 \times 10^{12}$ 美元<sup>[6]</sup>。全球大约70%的中药材源自中国和印度,主要的出口市场有欧盟、美国、加拿大、澳大利亚、日本和新加坡等,而新兴的市场包括中国、巴西、阿根廷、墨西哥和印度尼西亚等<sup>[7]</sup>。中国中药材主要以中药材或饮片等产品样式进行国际贸易,2017年进出口贸易额为 $4.63 \times 10^9$ 美元,其中出口 $3.40 \times 10^9$ 美元,进口 $1.23 \times 10^9$ 美元<sup>[8]</sup>。

随着中药材市场需求的不断上涨,其生产过程中的质量安全问题必将引起人们的高度注意。影响这些中药材质量安全的因素包括农药、重金属和真菌毒素等外源性污染<sup>[9]</sup>。这些质量安全因子可能在中药材种植、储藏和加工等生产过程中积聚,并可能对人们健康产生负面影响<sup>[5]</sup>。本文就目前影响中药材质量安全的主要风险因子及其限量标准与检测方法进行分析与总结,以期高效防控中药材的安全风险提供指导,为中药材质量安全控制体系的建立与改善提供有价值的参考。

## 1 影响中药材质量安全的因素

### 1.1 农药残留

现代农业生产中使用农药是为了保护作物免受病虫害的侵袭或调节植物生长,并提高收获庄稼的质量和产量<sup>[10]</sup>。中国种植的中药材有数千种之多,但是登记用于中药材的农药种类却很少。查询中国农药信息网可知,截至2021年9月,完成农药登记的中药材有人参(*Panax ginseng*)、枸杞(*Lycii*

*Fructus*)等20种<sup>[11]</sup>。中药材上登记的农药种类与目前实际生产的需求尚有一定的差距,需补充完善。

市场上常用的有机氯(Organochlorine pesticides, OCPs)、有机磷(Organophosphate pesticides, OPPs)、拟除虫菊酯类(Pyrethroid pesticides, PYPs)、氨基甲酸酯类(Carbamate pesticides, CMPs)农药在中药材生产过程中均或多或少地被使用,也是中药材上农药残留检测的关注目标<sup>[12]</sup>。OCPs属含氯的化合物,包含六六六(BHC)、滴滴涕(DDT)、五氯硝基苯(PCNB)和百菌清等,降解速度慢,导致其在土壤中残留严重<sup>[13]</sup>。OPP为磷酸酯或硫代磷酸酯类化合物,如乐果、敌敌畏、毒死蜱、马拉硫磷等,其中高毒性类型易破坏土壤结构<sup>[14]</sup>。PYPs是以天然除虫菊酯为基础衍生的一类杀虫剂,长期施用可导致生态环境遭受不可逆的破坏<sup>[15]</sup>。CMPs是在氨基甲酸酯类化合物的基础上衍生而来,对人体的危害跟OPP相似,可抑制体内乙酰胆碱酯酶,导致乙酰胆碱的累积而中毒<sup>[16]</sup>。因此,中药材上农药残留问题不容忽视,除了影响中药的品质与使用安全,长期接触还可引起致癌、致畸和致突变的“三致”作用等危害<sup>[17]</sup>。此外,农药残留也可能对当地环境和生态系统造成潜在危害<sup>[18]</sup>。

### 1.2 重金属污染

中药材中常见的重金属包括铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、铜(Cu)等,砷(As)虽不属重金属,但来源和危害与重金属相似,通常也归为一类<sup>[19]</sup>。作物生长过程中,污染水灌溉、农药和化肥等投入品的施用、农业地区快速工业化和城市化是其遭受重金属污染的主要原因<sup>[20]</sup>。

Pb和Cd不是植物与人体所必需,持续接触Pb会影响生殖、肾及神经系统的正常功能,长期接触Cd会导致认知能力降低、骨折、生殖缺陷和糖尿病等<sup>[21]</sup>。虽然Cu是人体所需的微量元素,但超量摄取会引起皮炎、腹痛、恶心、腹泻、呕吐和肝损伤等非致癌性症状<sup>[22]</sup>。As和Hg会损害肺、神经、肾脏和呼吸系统,并诱发皮肤病变等,长期接触As可能会增加患癌、肾功能障碍和免疫系统疾病的风险,长期接触Hg会对中枢神经系统产生剧烈影响,会对多个器官产生病变<sup>[23]</sup>。可见,中药材上重金属超标会对人体的代谢和生理功能造成不同程度的损伤。

### 1.3 真菌毒素污染

中药材在生产过程中易受到真菌感染,从而产

生真菌毒素 (Mycotoxin)<sup>[24]</sup>。中药材上容易发现的真菌毒素有黄曲霉毒素 (Aflatoxin, AF)、赭曲霉毒素 (Ochratoxin, OT)、伏马毒素 (Fumonisin, F)、脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (Deoxynivalenol, DON)、玉米赤霉烯酮 (Zearalenone, ZEN) 和展青霉素 (Patulin, PAT) 等<sup>[25]</sup>。这些真菌毒素主要种类的结构式和分子式如图 1 所示。

AF 是黄曲霉 (*Aspergillus flavus*) 与寄生曲霉 (*A. parasiticus*) 的次级代谢产物, 常见种类诸如 AFB<sub>1</sub>、AFB<sub>2</sub>、AFG<sub>1</sub>、AFG<sub>2</sub>、AFM<sub>1</sub> 和 AFM<sub>2</sub> 等, 其中 AFB<sub>1</sub> 剧毒, 其毒性大约是砒霜的 68 倍, 极值情况下可致人死亡<sup>[26]</sup>。OT 主要由赭曲霉 (*A. ochraceus*)、炭黑曲霉 (*A. carbonarius*) 和纯绿青霉 (*Penicillium verrucosum*) 代谢而产生, 包括 OTA、OTB 和 OTC 等, 以

OTA 毒性最大<sup>[27]</sup>。OTA 可致人类产生肾、肝毒性, 免疫毒性以及致癌、致畸性等<sup>[28]</sup>。F 主要为串珠镰刀菌 (*Fusarium moniliforme*) 产生的代谢产物, 包括 FB<sub>1</sub>、FB<sub>2</sub> 和 FB<sub>3</sub> 等, 以 FB<sub>1</sub> 毒性最强, 污染最普遍<sup>[29]</sup>, FB<sub>1</sub> 可导致食道癌、肝脏和肾脏疾病等<sup>[30]</sup>。DON (又称呕吐毒素) 主要由禾谷镰刀菌 (*F. graminearum*) 和黄色镰刀菌 (*F. culmorum*) 产生的一种有毒次级代谢产物, 可致哺乳动物产生神经、免疫、细胞和遗传毒性等<sup>[31]</sup>。ZEN 是由多种镰刀菌产生的次级代谢产物, 影响动物生长发育, 破坏生殖、肝脏和免疫系统, 造成氧化损伤, 诱发肿瘤等<sup>[32]</sup>。因此, 真菌毒素不仅会严重地影响了中药的质量与使用安全, 而且会极大地损害了人们的健康。

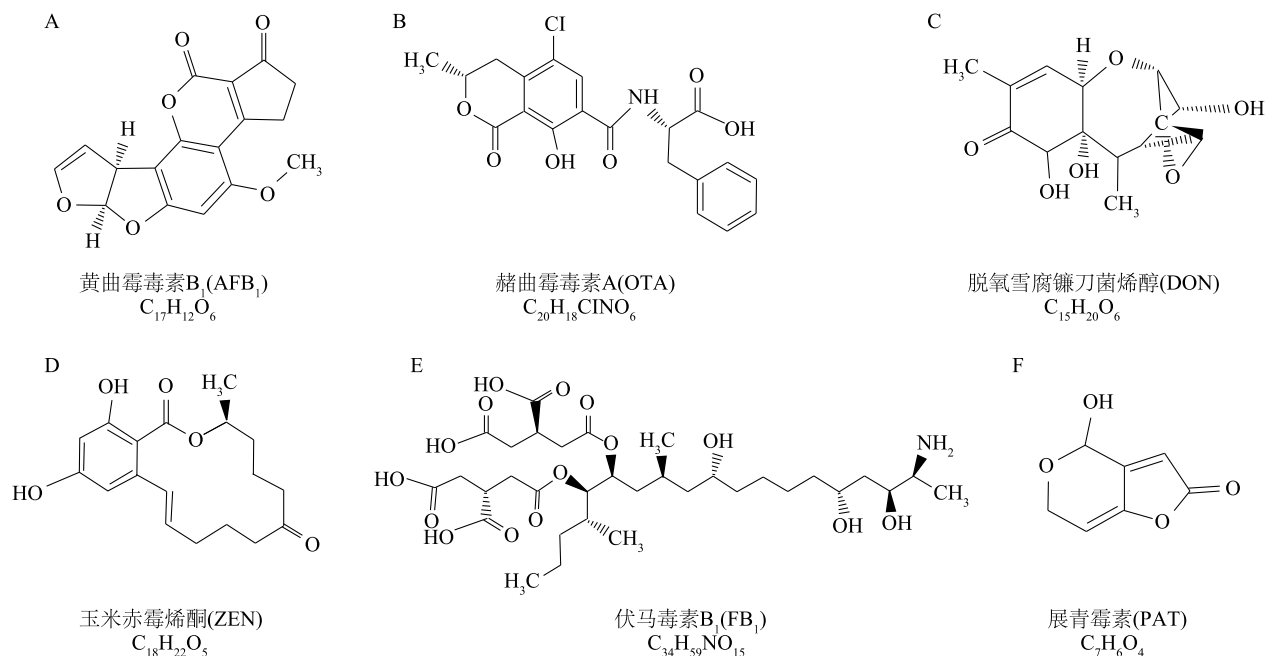


图1 中药材上常见真菌毒素名称及结构

Fig.1 Names and structures of common mycotoxins in Chinese herbal medicines

## 2 中药材质量安全影响因子限量标准的现状

### 2.1 中药材农药残留限量标准

中药材农药最大残留限量 (Maximum residue limit, MRL) 标准的制定从根本上保障了安全生产和人们健康, 也推进了中药材国际化进程<sup>[33]</sup>。欧、美、日等发达国家均制定了严格的 MRL 标准, 《欧洲药典》(EP9.0) 和美国药典 (USP41-NF36) 都制定了 76 项关于 OCPs、OPP 与 PYP 的 MRL 标准<sup>[34]</sup>。

《日本药方局》(JP17) 规定 BHC 和 DDT 在中药材上的 MRL 均为 0.2 mg/kg<sup>[35]</sup>。《韩国药典》(KP10) 制定了近 200 种中药材上农药 MRL 标准, 其中 BHC 为 0.2 mg/kg, DDT 为 0.1 mg/kg<sup>[36]</sup>。

中国中药材农药 MRL 标准的制订较晚, 主要有《中华人民共和国药典》(简称《中国药典》) 和 WM/T 2-2004《中国药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》(简称《外经贸绿色行业标准》)。《中国药典》是中国中药材质量安全体系的核心部分, 2020 年版《中国药典》已正式实施, 规定了人参、西洋参

(*Panax quiquefolium*)、红参(*Talinum paniculatum*)、黄芪(*Astragali radix*)和甘草(*Glycyrrhiza uralensis*)中 OCPs 的限量标准,并且明确了 BHC 和 DDT 等 33 种禁用农药 MRL 的要求<sup>[37]</sup>。《外经贸绿色行业标准》是中国药用植物开展国际贸易的安全标准之一,规定了药用植物中 4 项 OCPs 的 MRL<sup>[38]</sup>。

《中国药典》2020 版中规定了 22 种 OCPs 的 MRL,虽然中国规定的标准与欧、美等发达国家相近甚至更严格(表 1),但是仅对上述 5 种中药材做了限量要求,而欧、美、日、韩药典则要求所有中药材都要满足农药 MRL 的规定。可见,与国外中药材上农药 MRL 相比,中国的相关标准制定工作还需进一步提升。

表 1 各国药典规定的有机氯类农药残留限量

Table 1 Residue limits of organochlorine pesticides in pharmacopoeias

农药名称	最大残留限量 (mg/kg)				
	中国药典 (2020 年版)	外经贸绿色 行业标准 (WM/T 2-2004)	美国药典 (USP41-NF36)/ 欧洲药典(EP9.0)	日本药典 (JP17)	韩国药典 (KP10)
六六六( $\alpha$ -BHC, $\beta$ -BHC, $\gamma$ -BHC, $\delta$ -BHC 之和)	0.10	0.10	0.30	0.20	0.20
滴滴涕(PP'-DDE, OP'-DDT, PP'-DDD, PP'-DDT 之和)	0.10	0.10	0.60	0.20	0.10
五氯硝基苯	0.10	0.10	1.00	—	—
艾氏剂	0.05	0.02	0.05	—	0.01
狄氏剂	0.05	—	0.05	—	0.01
异狄氏剂	—	—	0.05	—	0.01
六氯苯	0.10	—	0.10	—	—
七氯(七氯、顺式环氧七氯和反式环氧七氯之和)	0.05	—	0.05	—	—
氯丹(顺式氯丹、反式氯丹和氧化氯丹之和)	0.10	—	0.05	—	—
硫丹( $\alpha$ -硫丹, $\beta$ -硫丹和硫丹硫)酸盐之和	0.05	—	3.00	—	—

## 2.2 中药材重金属限量标准

由于重金属对人体健康具有潜在的威胁,因此,多数国家或组织在中药材上制定了相当严格的重金属限量标准(表 2)。欧、美、日等国家和 WHO 均制定了中药材的重金属限量标准<sup>[10, 39]</sup>。国内颁布实施的《外经贸绿色行业标准》对中药材重金属限量已有确切要求<sup>[39]</sup>。2020 版《中国药典》<sup>[37]</sup>分别对人参、山楂(*Crataegus pinnatifida*)、枸杞、金银花(*Lonicera japonica*)、黄芪、三七(*Panax notogin-*

*seng*)、白芷(*Angelica dahurica*)、葛根(*Pueraria lobata*)和当归(*Angelica sinensis*)等 18 种中药材制订了重金属限量标准:Pb 为 5 mg/kg、Cd 为 1 mg/kg、As 为 2 mg/kg、Hg 为 0.2 mg/kg 和 Cu 为 20 mg/kg(表 3)。从已颁布的限量标准来看,中国中药材重金属限量标准与欧美日等国相当。但欧、美、日囊括的中药材种类更多,如日本规定了超过 100 种中药材的重金属限量标准,而中国仅针对 28 种中药材进行了限量规定<sup>[40]</sup>。

表 2 不同国家和组织中药材重金属限量标准比较

Table 2 Comparison of residue limits of heavy metals in different countries and organizations

重金属名称	最大限量 (mg/kg)					
	中国药典 (2020 年版)	外经贸绿色行业标准 (WM/T 2-2004)	美国药典 (USP41-NF36)	欧洲药典 (EP9.0)	日本药典 (JP17)	WHO 标准 (2007)
Pb	5.00	5.00	5.00	5.00	—	10.00
Cd	1.00	0.30	0.30	1.00	—	0.30
As	2.00	2.00	2.00	—	5.00	5.00
Hg	0.20	0.20	0.20	0.10	—	2.00
Cu	20.00	20.00	—	—	—	—
总计	—	20.00	20.00	—	10.00	—



### 2.3 中药材真菌毒素限量标准

由于真菌毒素对相关食品和饲料产生危害影响,多个国家制定了其在食品和饲料中的限量标准<sup>[25]</sup>。然而,各国在中药材有限量标准的真菌毒素目前仅有 AF 和 OTA, AFB<sub>1</sub> 的限量范围为 2~6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,总 AF 为 4~20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,而 OTA 则为 15~80  $\mu\text{g}/\text{kg}$ (表 3)。

欧盟(EU Regulation 1881/2006)对 5 种中药材 AFB<sub>1</sub> 限量设为 5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,总 AF 为 10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ (表 3)<sup>[41]</sup>。而《欧洲药典》(EP9.0)则更严格, AFB<sub>1</sub> 为 2.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,总 AF 为 4.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[24]</sup>。《美国药典》(USP41-NF36)规定中药材中 AFB<sub>1</sub> 的限量为

5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,总 AF 为 20.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[42]</sup>。日本药典(JP17)规定了中药材中总 AF 的限量为 10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[42]</sup>。欧盟规定姜(*Zingiber officinale*)和甘草中 OTA 的限量为 15~80  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[41]</sup>。《中国药典》(2020 年版)规定陈皮(*Citrus reticulata*)、莲子(*Nelumbo nucifera*)、决明子(*Cassia obtusifolia*)、大枣(*Ziziphus jujuba*)等 24 种中药材中 AFB<sub>1</sub> 限量为 5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,总 AF 为 10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[37]</sup>(表 3)。《外经贸绿色行业标准》规定中药材中 AFB<sub>1</sub> 的限量为 5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,总 AF 为 20.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[39]</sup>。欧、美、日等真菌毒素的限量标准实施较早,但包括的中药材种类有限,国内标准体系经多次修订后正在迎头赶上<sup>[43]</sup>。

表 3 不同国家规定的真菌毒素限量标准

Table 3 Maximum recommended levels of mycotoxins in Chinese herbal medicines in some countries

真菌毒素	最大限量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )					
	中国药典 (2020 年版)	外经贸绿色 行业标准 (WM/T 2-2004)	美国药典 (USP41-NF36)	欧洲药典 (EP9.0)	日本药典 (JP17)	欧盟标准 (2006)
AFB <sub>1</sub>	5.00	5.00	5.00	2.00	—	5.00(肉豆蔻、姜、姜黄、胡椒), 6.00(无花果干)
AFB <sub>1</sub> +AFB <sub>2</sub> +AFG <sub>1</sub> +AFG <sub>2</sub>	10.0	20.0	20.0	4.00	10.0	10.0(肉豆蔻、姜、姜黄、胡椒、无花果干)
OTA	—	—	—	—	—	15.0(姜), 20.0(甘草根), 80.0(甘草提取液)

AFB<sub>1</sub>、AFB<sub>2</sub>、AFG<sub>1</sub>、AFG<sub>2</sub>:不同种类的黄曲霉毒素;OTA:赭曲霉毒素。

## 3 中药材质量安全影响因子检测方法

### 3.1 中药材农药残留检测方法

中药材上残留农药种类广且多为微、痕量级,应全面考虑检测方法的高效性、通用性、灵敏性和专属性,常用检测方法有色谱法和色谱-质谱法<sup>[44]</sup>。色谱法主要包括气相色谱法(GC)、高效液相色谱法(HPLC)、超高效液相色谱法(UPLC)和超临界流体色谱法(SFC)等。气相色谱法检测时针对不同类型的农药挑选不同的检测器,含卤素的农药可用电子捕获检测器(ECD),含氮、磷的农药采用氮磷检测器(NPD),含硫、磷的农药采用火焰光度检测器(FPD)。HPLC 适用于极性、难挥发、沸点高且高温下易分解农药的残留检测<sup>[38]</sup>。质谱包括一级(MS)与二级质谱(MS/MS)2 种,色谱-质谱法联合了色谱的分离能力强与质谱的鉴定结构准确的特点,适用于同时定性、定量分析多种农药残留<sup>[45]</sup>。近年来中药材上常见的检测方法及所测出的残留农药种类见表 4,结果显示检出的农药多为杀虫剂和杀菌剂,GC-MS/MS 和 UPLC-MS/MS 联合使用可以同时检出数百种农药,也

是当前中药材农药残留分析使用较多的技术。

### 3.2 中药材重金属检测方法

目前中药材重金属检测方法主要以仪器分析为主,包括原子荧光光谱法(AFS)、原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和电感耦合等离子原子发射光谱法(ICP-OES)等<sup>[46]</sup>。

采用 AFS 对丹参(*Salvia miltiorrhiza*)、黄芪、枸杞、当归中三价 As 和总 As 含量进行检测,通过对认证标准样品桃叶(GBW82301)和稻花(SRM 1568a)的分析验证了该方法的准确性,这为中药材中 As 含量的测定提供了精确可靠的方法<sup>[47]</sup>。通过 AAS 法测定波兰各地收集到的薄荷(*Mentha canadensis*)和洋甘菊(*Anthodium chamomillae*)中 Cd、Cr、Ni 和 Pb 的含量,结果表明它们在这 2 种中药材中的含量均低于 WHO 标准<sup>[48]</sup>。ICP 法能连续测定多种重金属且污染小,是中药材中痕量重金属检测常用的方法。采用 ICP-MS 法对全国收集的 883 批 10 种根茎类中药材中 Pb 和 As 的残留量进行检测,结果显示巴戟天(*Morinda officinalis*)中 Pb 含量平均值超标<sup>[49]</sup>。采用 ICP-MS 法为对全球 1 773 份中药材样品中 Cd、

Pb、As、Hg 和 Cu 含量进行检测,结果显示 30.51% 的样品中至少有 1 种重金属超过《中国药典》的 MRL 标准<sup>[50]</sup>。ICP-OES 具有检出限低、精密度高、线性范围宽、可同时检测多种元素等特点,填补了

AFS 应用范围窄与 AAS 不能同时检测多种元素的不足<sup>[51]</sup>。采用 ICP-OES 法同时快速检测巴西各地 10 种中药材中 As、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 的含量,结果表明该方法精准可靠<sup>[52]</sup>。

表 4 中药材农药残留常用检测方法

Table 4 Detection methods of pesticide residues in Chinese herbal medicines

中药材	检测方法	残留农药种类	参考文献
金银花	GC-ECD	三唑醇、倍硫磷、三氟氯氰菊酯、三唑酮、氰戊菊酯、氯氰菊酯、联苯菊酯、啉虫脒、溴丙酯、氧乐果	[53]
陈皮	GC-FPD	甲基托布津、呋喃丹、马拉硫磷、啉虫脒、吡虫啉、苯醚甲环唑,	[54]
甘草	GC-ECD、GC-NPD、GC-FPD	多菌灵、代森锰锌、杀虫双、草甘膦、咪酰胺	[55]
蜜蜂花	HPLC	异丙隆、叠氮净、六嗪酮、氟虫脒、甲苯噻唑隆、腐霉利、 $\alpha$ -氯氰菊酯	[56]
枸杞	GC-MS/MS	毒死蜱、丁基噻啉磷	[57]
陈皮	GC-MS/MS	毒死蜱、水胺硫磷、杀扑磷、丙溴磷、甲氧菊酯	[58]
金银花	HPLC-MS/MS	多菌灵、氯苯脒、吡虫啉、毒死蜱、啉虫脒	[59]
菊花	HPLC-MS/MS	多菌灵、吡虫啉、毒死蜱、三唑酮、啉菌酯	[60]、[61]
麦冬	UPLC-MS/MS	戊唑醇、多效唑	[45]
绿茶	GC-MS/MS、UPLC-MS/MS	生物丙烯菊酯、三硫磷、氯杀螨、敌菌丹	[62]
1 771 批次中药材	GC-MS/MS、UPLC-MS/MS	联苯菊酯、二苯胺、异丙甲草胺、DDT、呋喃丹、速灭磷	[63]
人参、西洋参	CLEIA	甲基对硫磷、吡虫啉	[64]

GC-ECD: 气相色谱电子捕获检测器法; GC-FPD: 气相色谱火焰光度检测器法; GC-NPD: 气相色谱氮磷检测器法; HPLC: 高效液相色谱法; GC-MS/MS: 气相色谱-串联质谱法; HPLC-MS/MS: 高效液相色谱-串联质谱法; UPLC-MS/MS: 超高效液相色谱-串联质谱法; CLEIA: 化学发光酶免疫分析法。

### 3.3 中药材真菌毒素残留检测方法

真菌毒素的检测方法可分为快速筛选法和定量确证法 2 大类。快速筛选法包括酶联免疫法 (ELISA) 和胶体金免疫层析法 (GICA) 等; 定量确证法包含薄层色谱扫描法 (TLC)、GC、HPLC 以及 HPLC-MS 等<sup>[65]</sup>。

ELISA 和 GICA 均属于免疫分析方法, 具有特异性高、快速简便等优点, 适用于大量样品的快速筛查<sup>[66]</sup>。TLC 由于低成本且无需贵重仪器, 因此有时会用来分离和筛选复杂混合体系中的真菌毒素<sup>[67]</sup>。GC、HPLC 和 HPLC-MS 等方法在真菌毒素检测上同样也适用。此外, 由于 AF 和 OTA 本身发荧光, 因此可用配备荧光检测器 (FLD) 的 HPLC 来检测。HPLC-FLD 是使用最频繁的中药材 AF 检测方法, 已被多国药典推荐<sup>[42]</sup>。HPLC-MS/MS 是近年来使用较多的另一定量分析方法。目前中药材真菌毒素常用检测方法及检出的毒素见表 5, 发现 HPLC-FLD 和 HPLC-MS/MS 是应用较多的分析方法。

## 4 总结

中药材作为中国独特的医药资源, 在保障人民

群众生命健康、促进经济发展等方面至关重要<sup>[68]</sup>。随着人们对中药的广泛应用, 其质量安全问题也愈发引起高度重视。影响中药材质量安全的因素除了上述农药残留、重金属污染和真菌毒素残留外, 其他如二氧化硫<sup>[69]</sup>、多环芳烃<sup>[70]</sup>、塑化剂<sup>[71]</sup>等污染也应引起重点关注。虽然目前关于中药材质量安全因子的限量标准和检测方法研究取得了一定的进步, 但是还有一些不容忽视的问题值得深入思考和亟待解决。

首先, 针对目前中国中药材上农药登记种类较少, MRL 覆盖不全, 并且农药残留污染突出的问题, 可通过加强源头控制、发展农药残留降解技术、增加农药登记品种、修订限量标准体系等手段逐渐完善<sup>[34]</sup>。另外, 中药材上残留农药多样且基质成分复杂, 开发简单快速、高效灵敏的多种农药残留检测技术有利于提高农药残留的监管水平。其次, 中药材上产生真菌毒素的菌株多样, 应根据其生长特征及储存条件提出合理的预防措施, 从源头上控制毒素的产生, 同时大力发展绿色、安全的全程管控技术。并在原有基础上研发多种真菌毒素残留高效检测技术, 迫切需要构建能够同时检测多种毒素的运行体

系。目前 HPLC-MS/MS 等检测方法虽然可以同时检测几种乃至十几种真菌毒素,但是开发高效快速的方法能节省更多时间和精力。第三,中药材重金属污染易受到生产过程中环境的影响,种植过程中应管理外界环境和合理使用投入品,储藏运输过程中避免使用含重金属的各类物品。与此同时,传统检测方法易受到痕量检测损失、仪器贵重、检测范围窄等影响,加速探索低价快速、仪器依赖性低的检测

新方法,拓宽新方法的适用范围,这也是中药材上重金属检测方法优先发展的方向<sup>[40]</sup>。总之,不但要从中药材各生产环节上防控各项质量安全影响因子的发生,规范生产过程并注意实时监管,而且还要保证质量安全影响因子限量标准和检测技术的科学性和先进性,为建立中药材质量安全控制体系提供强有力的技术支撑。

表 5 中药材真菌毒素残留常用检测技术

Table 5 Detection of mycotoxin residues in Chinese herbal medicines

中药材	检测方法	检出的真菌毒素	参考文献
68 批次中药材	TLC	AFB <sub>1</sub> 、AFB <sub>2</sub> 、AFG <sub>1</sub> 、AFG <sub>2</sub> 、CIT、ST	[72]
30 种中药材	TLC	AFB <sub>1</sub> 、AFB <sub>2</sub> 、AFG <sub>1</sub> 、AFG <sub>2</sub> 、OTA	[73]
89 种中药材	GC-ECD	T-2、HT-2	[74]
58 批次中药材	GC-ECD、GC-MS	DON	[75]
无花果干	HPLC-FLD	AFB <sub>1</sub> 、AFB <sub>2</sub> 、AFG <sub>1</sub> 、AFG <sub>2</sub>	[76]
核桃仁	HPLC-FLD	AFB <sub>1</sub> 、AFB <sub>2</sub> 、AFG <sub>1</sub> 、AFG <sub>2</sub>	[77]
姜	HPLC-FLD	OTA	[78]
107 批次中药材	HPLC-FLD	ZEN	[79]
174 批次中药材	HPLC-MS/MS	AFB <sub>1</sub> 、AFB <sub>2</sub> 、AFG <sub>1</sub> 、AFG <sub>2</sub>	[80]
甘草	HPLC-MS/MS	AFB <sub>1</sub> 、AFB <sub>2</sub> 、AFG <sub>1</sub> 、AFG <sub>2</sub> 、OTA	[81]
79 批次中药材	HPLC-MS/MS	OTA、PAT	[82]
远志、薏苡仁	HPLC-MS/MS	AFB <sub>1</sub> 、AFB <sub>2</sub> 、AFG <sub>1</sub> 、AFG <sub>2</sub> 、FB <sub>1</sub> 、FB <sub>2</sub> 、T-2、DON	[83]
何首乌	HPLC-MS/MS	AFB <sub>1</sub> 、AFG <sub>2</sub> 、FB <sub>1</sub> 、FB <sub>2</sub> 、OTA、OTB、HT-2、T-2	[84]
茯苓	GICA	AFB <sub>1</sub>	[85]
120 批次中药材	GICA	AFB <sub>1</sub> 、AFB <sub>2</sub> 、AFG <sub>1</sub> 、AFG <sub>2</sub>	[86]
大蒜	ELISA	FB <sub>1</sub> 、FB <sub>2</sub>	[87]
红辣椒、黑胡椒、姜黄、香菜、孜然、茴香、葫芦巴、姜	ELISA	AFB <sub>1</sub> 、AFB <sub>2</sub> 、AFG <sub>1</sub> 、AFG <sub>2</sub> 、OTA、CIT	[88]

TLC:薄层色谱扫描法;GC-ECD:气相色谱电子捕获检测器法;GC-MS:气相色谱-质谱法;HPLC-FLD:高效液相色谱荧光检测器法;HPLC-MS/MS:高效液相色谱-串联质谱法;GICA:胶体金免疫层析法;ELISA:酶联免疫吸附法。AFB<sub>1</sub>、AFB<sub>2</sub>、AFG<sub>1</sub>、AFG<sub>2</sub>:不同种类黄曲霉毒素;CIT:橘霉素;OTA:赭曲霉毒素;DON:脱氧雪腐镰刀菌烯醇;ZEN:玉米赤霉烯酮;PAT:展青霉素;ST:杂色曲霉毒素;T-2、HT-2、T-2 类毒素。

## 参考文献:

- [1] LIU C M, QIN J A, DOU X W, et al. Extrinsic harmful residues in Chinese herbal medicines: types, detection, and safety evaluation[J]. Chinese Herbal Medicines, 2018, 10(2): 117-136.
- [2] WORLD HEALTH ORGANIZATION. WHO global report on traditional and complementary medicine 2019[M]. Geneva: World Health Organization, 2019.
- [3] 费毅琴,肖 凌,汪 波,等. 37 种植物类药材中重金属和有害元素残留分析及风险评估[J]. 药物分析杂志, 2021(41): 1000-1008.
- [4] 程 蒙,杨 光,黄璐琦.《中国中药资源发展报告(2019)》综述——中药资源发展七十年历程与展望[J]. 中国食品药品监

管, 2021(3): 16-27.

- [5] TRIPATHY V, BASAK B B, VARGHESE T S, et al. Residues and contaminants in medicinal herbs—A review[J]. Phytochemistry Letters, 2015, 14: 67-78.
- [6] BHARDWAJ S, VERMA R, GUPTA J. Challenges and future prospects of herbal medicine[J]. International Research in Medical and Health Sciences, 2018, 1(1): 12-15.
- [7] WORLD HEALTH ORGANIZATION. National policy on traditional medicine and regulation of herbal medicines: Report of a WHO global survey[M]. Geneva: World Health Organization, 2005.
- [8] 程 蒙,杨 光,李 颖,等.《中国中药资源发展报告》简述[J]. 中国食品药品监管, 2020(1): 4-11.
- [9] AMATE C F, UNTERLUGAUER H, FISCHER R J, et al.

- Development and validation of a LC-MS/MS method for the simultaneous determination of aflatoxins, dyes and pesticides in spices [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 397(1): 93-107.
- [10] REINHOLDS I, PUGAJEVA I, BAVRINS K, et al. Mycotoxins, pesticides and toxic metals in commercial spices and herbs [J]. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2017, 10(1): 5-14.
- [11] 中华人民共和国农业农村部农药检定所. 中国农药信息网农药登记数据 [DB/OL]. (2021-09-29) [2021-09-30]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml/>.
- [12] ZHANG J, WIDER B, SHANG H, et al. Quality of herbal medicines: Challenges and solutions [J]. *Complementary Therapies in Medicine*, 2012, 20(1): 100-106.
- [13] JAYARAJ R, MEGHA P, SREEDEV P. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment [J]. *Interdisciplinary Toxicology*, 2016, 9(3/4): 90.
- [14] SIDHU G K, SINGH S, KUMAR V, et al. Toxicity, monitoring and biodegradation of organophosphate pesticides: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2019, 49(13): 1135-1187.
- [15] TANG W, WANG D, WANG J, et al. Pyrethroid pesticide residues in the global environment: An overview [J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 990-1007.
- [16] VAN DYK J S, PLETSCHE B. Review on the use of enzymes for the detection of organochlorine, organophosphate and carbamate pesticides in the environment [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(3): 291-307.
- [17] 马 雯,薛晓利,秦雪梅,等. 中药材农药残留及脱除方法研究进展 [J]. *中草药*, 2018(49): 745-753.
- [18] KHAN M, DAMALAS C A. Farmers' willingness to pay for less health risks by pesticide use: A case study from the cotton belt of Punjab, Pakistan [J]. *Science of The Total Environment*, 2015, 530/531: 297-303.
- [19] GYAMFI E T. Metals and metalloids in traditional medicines (Ayurvedic medicines, nutraceuticals and traditional Chinese medicines) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(16): 15767-15778.
- [20] KOVAC M, BULAIC M, JAKOVLJEVIC J, et al. Mycotoxins, pesticide residues, and heavy metals analysis of Croatian cereals [J]. *Microorganisms*, 2021, 9(2): 216.
- [21] ZUO T T, JIN H Y, ZHANG L, et al. Innovative health risk assessment of heavy metals in Chinese herbal medicines based on extensive data [J]. *Pharmacological Research*, 2020, 159: 104987.
- [22] ZHOU J, LIANG J, HU Y, et al. Exposure risk of local residents to copper near the largest flash copper smelter in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 630: 453-461.
- [23] FALLAHZADEH R A, GHANEIAN M T, MIRI M, et al. Spatial analysis and health risk assessment of heavy metals concentration in drinking water resources [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(32): 24790-24802.
- [24] ALTYN I, TWARUZEK M. Mycotoxin contamination concerns of herbs and medicinal plants [J]. *Toxins (Basel)*, 2020, 12(3): 182.
- [25] QIN L, JIANG J Y, ZHANG L, et al. Occurrence and analysis of mycotoxins in domestic Chinese herbal medicines [J]. *Mycology*, 2020, 11(2): 126-146.
- [26] 孙梅峰. 中药材酸枣仁中黄曲霉毒素和体内样本中多种真菌毒素的污染与健康风险评估 [D]. 镇江:江苏大学, 2019.
- [27] RINGOT D, CHANGO A, SCHNEIDER Y J, et al. Toxicokinetics and toxicodynamics of ochratoxin A, an update [J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2006, 159(1): 18-46.
- [28] BUI-KLIMKE T R, WU F. Ochratoxin A and human health risk: a review of the evidence [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2015, 55(13): 1860-1869.
- [29] AHANGARKANI F, ROUHI S, GHOLAMOUR A I. A review on incidence and toxicity of fumonisins [J]. *Toxin Reviews*, 2014, 33(3): 95-100.
- [30] CHEN J, WEN J, TANG Y, et al. Research progress on fumonisin B1 contamination and toxicity: a review [J]. *Molecules*, 2021, 26(17): 5238.
- [31] LEE H J, RYU D. Advances in mycotoxin research: public health perspectives [J]. *Journal of Food Science*, 2015, 80(12): 2970-2983.
- [32] RAI A, DAS M, TRIPATHI A. Occurrence and toxicity of a fusarium mycotoxin, zearalenone [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, 60(16): 2710-2729.
- [33] XIAO J, XU X, WANG F, et al. Analysis of exposure to pesticide residues from Traditional Chinese Medicine [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 857-867.
- [34] 郭璐瑶,董丰收,李远播,等. 中药材上农药应用现状及其炮制加工过程对农药残留的影响 [J]. *农药学报*, 2021, 23(4): 636-649.
- [35] JAPANESE PHARMACOPOEIA COMMENTARY EDITORIAL COMMITTEE. The Japanese Pharmacopoeia 17th edition [M]. Tokyo: The Ministry of Health, Labour and Welfare, 2016.
- [36] THE KOREA FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. The Korean Pharmacopoeia 10th edition [M]. Seoul: KFDA Press, 2012.
- [37] 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.
- [38] 李慧君,张文生,吴洁珊,等. 中药材农药残留研究现状 [J]. *中国中药杂志*, 2019(44): 48-52.
- [39] 郭兰萍,周 利,王 升,等. 《中医药-中药材重金属限量 中药材重金属限量》ISO 国际标准下中药材重金属污染现状与分析 [J]. *科技导报*, 2017(35): 91-98.
- [40] 楚 楚,李 璟,颜继忠. 中药重金属限量标准现状及分析方法研究进展 [J]. *浙江工业大学学报*, 2021, 49(4): 435-441.
- [41] EUROPEAN UNION. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs [J]. *The Official Journal of the European Union*, 2006, L364: 5-24.



- [42] ZHANG L, DOU X W, ZHANG C, et al. A review of current methods for analysis of mycotoxins in herbal medicines[J]. *Toxins (Basel)*, 2018, 10(2): 65.
- [43] 张新中, 丁辉, 彭涛, 等. 真菌毒素检测与限量标准的现状与问题分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(18): 177-184.
- [44] 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): 155-159.
- [45] LI R X, LI M M, WANG T, et al. Screening of pesticide residues in Traditional Chinese Medicines using modified QuEChERS sample preparation procedure and LC-MS/MS analysis[J]. *Journal of Chromatography B*, 2020, 1152: 122224.
- [46] LI K, YANG H, YUAN X, et al. Recent developments of heavy metals detection in traditional Chinese medicine by atomic spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 160: 105726.
- [47] LU X P, YANG X A, LIU L, et al. Selective and sensitive determination of As(III) and TAs in Chinese herbal medicine samples using L-cysteine modified carbon paste electrode-based electrolytic hydride generation and AFS analysis[J]. *Talanta*, 2017, 165: 258-266.
- [48] MIROSLAWSKI J, PAUKSZTO A. Determination of the cadmium, chromium, nickel, and lead ions relays in selected polish medicinal plants and their infusion[J]. *Biological Trace Element Research*, 2018, 182(1): 147-151.
- [49] 左甜甜, 金红宇, 张磊, 等. 根和根茎类中药材中铅和砷致癌性风险评估研究[J]. *中国药事*, 2021(35): 661-665.
- [50] LUO L, WANG B, JIANG J, et al. Heavy metal contaminations in herbal medicines: determination, comprehensive risk assessments, and solutions[J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2020, 11: 595335.
- [51] WU X, JIANG X, CHEN Q, et al. Spark ablation - inductively coupled plasma optical emission for elemental depth profiling and imaging[J]. *Microchemical Journal*, 2014, 116: 157-162.
- [52] SANTOS C, NUNES M, COSTA A, et al. Multielement determination in medicinal plants using electrothermal vaporization coupled to ICP OES[J]. *Analytical Methods*, 2017, 9(23): 3497-3504.
- [53] LI J, GU Y, XUE J, et al. Analysis and risk assessment of pesticide residues in a Chinese herbal medicine, *Lonicera japonica* Thunb[J]. *Chromatographia*, 2017, 80(3): 503-512.
- [54] DOU X, CHU X, KONG W, et al. Carbon nanotube-based QuEChERS extraction and enhanced product ion scan-assisted confirmation of multi-pesticide residue in dried tangerine peel[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(105): 86163-86171.
- [55] 卢晓林, 曲婷丽, 许晋芳, 等. 山西朔州甘草中重金属及有机氯农药残留含量测定[J]. *山西医科大学学报*, 2019, 50(5): 626-631.
- [56] TUZIMSKI T. Determination of analytes in medical herbs extracts by SPE coupled with two-dimensional planar chromatography in combination with diode array scanning densitometry and HPLC-diode array detector[J]. *Journal of Separation Science*, 2011, 34(1): 27-36.
- [57] 冯春, 石志红, 吴兴强, 等. 加速溶剂萃取结合气相色谱-三重四级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.
- [58] LI S, YU P, ZHOU C, et al. Analysis of pesticide residues in commercially available chenpi using a modified QuEChERS method and GC-MS/MS determination[J]. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2020, 10(1): 60-69.
- [59] WU P, WANG P, GU M, et al. Human health risk assessment of pesticide residues in honeysuckle samples from different planting bases in China[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 759: 142747.
- [60] XUE J, CHEN X, JIANG W, et al. Rapid and sensitive analysis of nine fungicide residues in chrysanthemum by matrix extraction-vortex-assisted dispersive liquid - liquid microextraction[J]. *Journal of Chromatography B*, 2015, 975: 9-17.
- [61] ZHAO W L, ZHU M, CHEN B L, et al. Determination of 12 kinds of pesticide residues in Chrysanthemi Flos by PSA-LC-MS[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2014, 34(3): 447-452.
- [62] LY T K, HO T D, BEHRA P, et al. Determination of 400 pesticide residues in green tea leaves by UPLC-MS/MS and GC-MS/MS combined with QuEChERS extraction and mixed-mode SPE clean-up method[J]. *Food Chemistry*, 2020, 326: 126928.
- [63] LUO L, DONG L, HUANG Q, et al. Detection and risk assessments of multi-pesticides in 1771 cultivated herbal medicines by LC/MS-MS and GC/MS-MS[J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 127477.
- [64] 欧阳辉. 中药中农药残留和重金属的化学发光免疫传感器的构建及性能研究[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
- [65] WANG L, KONG W, YANG M, et al. Safety issues and new rapid detection methods in traditional Chinese medicinal materials[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 2015, 5(1): 38-46.
- [66] 公爱娟, 刘春娟, 辛杰, 等. 酶联吸附免疫法和胶体金免疫色谱技术在中药黄曲霉毒素检测中的应用进展[J]. *中草药*, 2018(49): 2195-2202.
- [67] TRUCKSESS M W, SCOTT P M. Mycotoxins in botanicals and dried fruits: a review[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2008, 25(2): 181-192.
- [68] 何雅祺, 王鑫鑫, 张弛, 等. 间作、套种模式在中药材栽培中的效应研究进展[J]. *江苏农业学报*, 2021, 37(4): 1077-1083.
- [69] JIANG X, HUANG L F, ZHENG S H, et al. Sulfur fumigation, a better or worse choice in preservation of Traditional Chinese Medicine? [J]. *Phytomedicine*, 2013, 20(2): 97-105.
- [70] ROZENTALE I, YAN LUN A, ZACS D, et al. The occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in dried herbs and spices[J]. *Food Control*, 2018, 83: 45-53.
- [71] DONG W, GUO R, SUN X, et al. Assessment of phthalate ester residues and distribution patterns in Baijiu raw materials and Baijiu[J]. *Food Chemistry*, 2019, 283: 508-516.

- [72] GUATAM A, SHARMA S, BHADAURIA R. Detection of toxigenic fungi and mycotoxins in medicinally important powdered herbal drugs[J]. The Internet Journal of Microbiology, 2009, 7(2): 1-8.
- [73] AHMAD B, ASHIQ S, HUSSAIN A, et al. Evaluation of mycotoxins, mycobiota, and toxigenic fungi in selected medicinal plants of Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan[J]. Fungal biology, 2014, 118(9/10): 776-784.
- [74] KONG W, ZHANG X, SHEN H, et al. Validation of a gas chromatography-electron capture detection of T-2 and HT-2 toxins in Chinese herbal medicines and related products after immunoaffinity column clean-up and pre-column derivatization[J]. Food Chemistry, 2012, 132(1): 574-581.
- [75] YUE Y T, ZHANG X F, PAN J, et al. Determination of deoxynivalenol in medicinal herbs and related products by GC-ECD and confirmation by GC-MS[J]. Chromatographia, 2010, 71(5): 533-538.
- [76] HEPERKAN D, GüLER F K, OKTAY H. Mycoflora and natural occurrence of aflatoxin, cyclopiazonic acid, fumonisin and ochratoxin A in dried figs[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2012, 29(2): 277-286.
- [77] GOLGE O, HEPSAG F, KABAK B. Determination of aflatoxins in walnut sujuk and Turkish delight by HPLC-FLD method[J]. Food Control, 2016, 59: 731-736.
- [78] WEN J, KONG W, HU Y, et al. Multi-mycotoxins analysis in ginger and related products by UHPLC-FLR detection and LC-MS/MS confirmation[J]. Food Control, 2014, 43: 82-87.
- [79] ZHANG X, LIU W, LOGRIECO A F, et al. Determination of zearalenone in traditional Chinese medicinal plants and related products by HPLC-FLD[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2011, 28(7): 885-893.
- [80] LIU L, JIN H, SUN L, et al. Determination of aflatoxins in medicinal herbs by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Phytochemical Analysis, 2012, 23(5): 469-476.
- [81] WEI R, QIU F, KONG W, et al. Co-occurrence of aflatoxin B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub> and ochratoxin A in Glycyrrhiza uralensis analyzed by HPLC-MS/MS[J]. Food Control, 2013, 32(1): 216-221.
- [82] WAŚKIEWICZ A, BESZTERDA M, BOCIANOWSKI J, et al. Natural occurrence of fumonisins and ochratoxin A in some herbs and spices commercialized in Poland analyzed by UPLC-MS/MS method[J]. Food Microbiology, 2013, 36(2): 426-431.
- [83] ZHAO D T, GAO Y J, ZHANG W J, et al. Development a multi-immunoaffinity column LC-MS-MS method for comprehensive investigation of mycotoxins contamination and co-occurrence in traditional Chinese medicinal materials[J]. Journal of Chromatography B, 2021, 1178: 122730.
- [84] 李 春, 苏 晓, 冯伟红, 等. 基于 UPLC-ESI-MS/MS 的何首乌中 12 种真菌毒素污染检测[J]. 中国中药杂志, 2016, 41: 4368-4374.
- [85] HU S, DOU X, ZHANG L, et al. Rapid detection of aflatoxin B<sub>1</sub> in medicinal materials of radix and rhizome by gold immunochromatographic assay[J]. Toxicon, 2018, 150: 144-150.
- [86] 范妙璇, 傅欣彤, 陈奕菲, 等. 三线定量胶体金免疫亲和试纸法定量中药饮片中的黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 及 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub> 总量的研究[J]. 中草药, 2021(52): 5275-5286.
- [87] TONTI S, MANDRIOLI M, NIPOTI P, et al. Detection of fumonisins in fresh and dehydrated commercial garlic[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(32): 7000-7005.
- [88] JESWAL P, KUMAR D. Mycobiota and natural incidence of aflatoxins, ochratoxin A, and citrinin in Indian spices confirmed by LC-MS/MS[J]. International Journal of Microbiology, 2015, 2015: 242486.

(责任编辑:张震林)