农药学学报 2021, 23(4): 747-753
Chinese Journal of Pesticide Science http://www.nyxxb.cn

·研究论文·

doi: 10.16801/j.issn.1008-7303.2021.0081

高效液相色谱-串联质谱法检测宁南霉素在人参中的残留及消解规律

宋雨桐， 陆 洋， 尤庆航， 侯新港， 朱宗利， 孙晓伟，
方 楠， 侯志广， 梁 爽， 逯忠斌*

(吉林农业大学 植物保护学院，长春 130118)

摘 要：为明确宁南霉素在人参上的消解规律和最终残留水平，于 2019 年在吉林省白山市、抚松县、延吉市以及辽宁省桓仁县 4 地进行了宁南霉素在人参及其植株中的田间残留及消解动态试验。样品经体积分数为 0.2% 的甲酸水溶液提取，采用 PLS + PXC 固相萃取柱净化，XSelect® HSS T3 色谱柱分离，高效液相色谱-串联质谱 (HPLC-MS/MS) 测定。结果表明：在 0.1、0.2 和 1 mg/kg 添加水平下，宁南霉素在鲜人参和人参植株中的平均回收率分别为 90%~99% 和 92%~94%，相对标准偏差 (RSD) 分别为 4.7%~5.6% 和 4.0%~5.6%；在 0.2、1 和 2 mg/kg 添加水平下，宁南霉素在干人参中的平均回收率为 89%~95%，RSD 为 1.4%~10%。在鲜人参与人参植株中的定量限 (LOQ) 均为 0.1 mg/kg，在干人参中的 LOQ 为 0.2 mg/kg。白山、桓仁两地的消解动态试验结果显示，宁南霉素在人参植株上的半衰期分别为 11.77 和 0.76 d。4 地的最终残留试验结果显示，宁南霉素在鲜人参上的最终残留量低于 LOQ，在人参植株上的最终残留量为 <LOQ~0.152 mg/kg，在干人参上的最终残留量低于 LOQ。该结果表明，采用 8% 宁南霉素水剂防治人参疫病，按 675~900 g/hm^2 (有效成分 54~72 g/hm^2) 剂量施药 3 次，安全间隔期为 14 d，收获期安全。

关键词: 高效液相色谱-串联质谱；宁南霉素；人参；残留；消解动态

中图分类号：O657.63；X592；TQ450.263 **文献标志码：**A **文章编号：**1008-7303(2021)04-0747-07

Residue and dissipation dynamics of ningnanmycin in ginseng by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

SONG Yutong, LU Yang, YOU Qinghang, HOU Xingang, ZHU Zongli, SUN Xiaowei, FANG Nan, HOU Zhiguang, LIANG Shuang, LU Zhongbin*

(*College of Plant Protection*, *Jilin Agricultural University*, *Changchun* 130118, *China*)

Abstract: To investigate the dissipation and residues of ningnanmycin in ginseng, field trials of ningnanmycin residues in ginseng and its plants were conducted in Baishan City, Fusong County, Yanji City of Jilin Province, and Huanren County of Liaoning Province in 2019. The samples were extracted by 0.2% formic acid aqueous solution, cleaned up with PLS+PXC solid phase extraction column,

收稿日期：2020-12-28；**录用日期：**2021-03-01.

基金项目：农业农村部 8% 宁南霉素 AS 在人参上残留试验项目资助 (2019F0001).

作者简介：宋雨桐，女，硕士研究生，**E-mail：**syt9701@163.com；*逯忠斌，通信作者 (Author for correspondence)，男，教授，主要从事农药残留分析与环境毒理研究，**E-mail：**luzong1979@aliyun.com

separated by XSelect® HSS T3 column, and determined using HPLC-MS/MS. At 0.1, 0.2 and 1 mg/kg spiking levels, the average recoveries of ningnanmycin in fresh ginseng, ginseng plants were 90%-99%, 92%-94%, with the relative standard deviations (RSD) were 4.7%-5.6%, 4.0%-5.6%, respectively. At 0.2, 1 and 2 mg/kg spiking levels, the average recoveries of ningnanmycin in dried ginseng was 88%-95% with the RSD was 1.4%-10%. The limit of quantification (LOQ) of fresh ginseng and ginseng plants were both 0.1 mg/kg, and that of dried ginseng was 0.2 mg/kg. The results of the dissipation dynamic test in Baishan and Huanren showed that the half-lives of ningnanmycin on ginseng plants were 11.77 d and 0.76 d. The terminal residue results in 4 test places showed that the terminal residues of ningnanmycin on fresh ginseng, ginseng plants, and dried ginseng were <LOQ, <LOQ-0.152 mg/kg, and <LOQ, respectively. The results indicated that the harvested ginseng with the pre-harvest interval of 14 days would be safe for consumption after spraying 8% ningnanmycin AS at the recommended dosage of 675-900 g/hm^2 (54-72 g a.i./hm^2) 3 times to prevent and treat ginseng disease.

Keywords: high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; ningnanmycin; ginseng; residue; dissipation dynamics

人参 *Panax ginseng* C. A. Mey 作为药食同源中药材，具有抗疲劳、调节血糖和抗氧化等功能[1-3]。但由于人参的生育周期较长，使得人参易受疫病、灰霉病和根腐病等多种病害的侵扰，造成人参产量损失高达 20%~50%[4]。生产中主要应用化学杀菌剂防治人参上的病害，但化学农药的过度使用不仅会造成环境污染，还会对食品安全与人体健康产生影响。因此选择一种高效、安全、低毒、低残留的杀菌剂防治人参疫病显得尤为重要。

宁南霉素是一种从牛链球菌中分离的新型农用抗生素杀菌剂，由中国科学院成都生物研究所创制[5-6]，属于胞嘧啶核苷肽型新抗生素农药，对植物病害具有良好防效，已广泛用于治疗多种作物上的病毒病、茎腐病和白粉病等病害[7]，但尚未在人参上登记使用。

目前，对宁南霉素残留的检测方法主要有高效液相色谱-紫外检测器[8]、液相色谱-串联质谱[9-10]、超高效液相色谱-串联质谱[11]，但由于人参中含有皂苷、多糖、微量元素、挥发油等未知成分导致基质过于复杂[12]，所以上述报道所采用的 QuEChERS 法和 HLB 固相萃取柱进行净化后，并不完全适用于人参基质。鉴于此，本研究通过改进上述方法，优化固相萃取净化手段，建立了一种简单、高效测定人参中宁南霉素残留量的高效液相色谱-串联质谱 (HPLC-MS/MS) 分析方法。并通过 1 年 4 地的田间试验研究了宁南霉素在人参及其植株中的最终残留量和消解动态，旨在为宁南霉素在人参中最大残留限量标准制定和指导宁南霉素的安全使用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

Agilent 1260-6470 高效液相色谱-串联质谱仪 (美国 Agilent 公司)；FW-100 型谷物粉碎机 (天津市泰斯特仪器有限公司)；KQ-250DE 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司)；YXJ-A 型离心机 (上海安亭科学仪器厂)；0.22 μm 有机滤膜 (天津津腾实验设备有限公司)；VORTEX 3 型涡旋仪 (郑州长城科工贸有限公司)；3205 型食品加工机 (博朗电器)；IKA RV10 型旋转蒸发仪 (郑州长城科工贸有限公司)；自制氮吹仪 (自制)；50 mL 离心管 (Biosharp 公司)。

宁南霉素 (ningnanmycin，纯度 95.0%) 标准品，德强生物股份有限公司；8% 宁南霉素水剂 (德强生物股份有限公司)；乙腈和甲醇 (色谱纯)，北京迈瑞达科技有限公司；氨水和浓盐酸 (分析纯)，北京化工厂；甲酸 (色谱纯)，天津福晨化学试剂厂；纯净水 (杭州娃哈哈集团有限公司)；500 mg ProElut PLS 固相萃取柱和 500 mg ProElut PXC 固相萃取柱 (北京迪马科技有限公司)。

1.2 田间试验

田间试验于 2019 年分别在吉林省白山市、抚松县、延吉市和辽宁省桓仁县进行。供试人参品种为大马牙，供试药剂为 8% 宁南霉素水剂，按《农药残留试验准则》[13] 和《农药登记残留田间

试验标准操作规程》[14] 设计农药消解动态试验和最终残留试验。小区面积为 50 m^2。在人参疫病发病初期，茎叶喷雾，施药次数为 2~3 次。

1.2.1　消解动态试验　在人参疫病发病初期，于人参植株茎叶喷雾施药 1 次，施药剂量为制剂量 900 g/hm^2 (有效成分 72 g/hm^2)，分别于施药后 2 h 及 0、1、3、7、14、20、30 和 45 d 采集人参植株样品。

1.2.2　最终残留试验　以制剂量 900 g/hm^2 (有效成分 72 g/hm^2) 在人参疫病发病初期，于人参植株茎叶喷雾施药 3 次，施药间隔期为 7 d，采收间隔期分别为 14 和21 d，分别采集人参茎叶及人参 (地下肉质根部分) 样品。每个试验小区采集两个独立样品，每个样品单独采集，处理间设保护带。另设清水空白对照。

1.3　样品前处理

1.3.1　干人参样品的制备　按国家标准[15] 规定方法。称取 −20 ℃ 冷冻保存的鲜人参 100 g，经铡刀切片后，于 80 ℃ 烘箱中烘干 (宁南霉素的熔点为 195 ℃) 24 h 后取出，用食品加工机粉碎，过 180 μm 孔径筛，于 4 ℃ 保存，备用。

1.3.2　样品的提取　准确称取 5 g (精确至 0.01 g) 样品于 50 mL 离心管中，加入体积分数为 0.2% 的甲酸水溶液，使总水量为 25 mL (约加入 22 mL)，涡旋振荡 5 min 后于 4 000 r/min 下离心 5 min，取上清液，用定性滤纸过滤后待净化。

1.3.3　样品的净化　PLS 柱用 3 mL 甲醇、3 mL 体积分数为 0.2% 的甲酸水溶液预淋洗，弃去淋洗液。取 5 mL 提取液过柱，收集流出液，待 PXC 柱净化。PXC 柱用 5 mL 甲醇、5 mL 水和 5 mL 30 mmol 盐酸溶液预淋洗，弃去淋洗液。取 5 mL 上述过 PLS 柱滤液再过 PXC 柱，待样液流尽后用 5 mL 水、5 mL 甲醇淋洗，弃去流出液。用 12 mL 体积比为 4 : 1 的氨水-甲醇溶液洗脱。收集洗脱液，于 50 ℃ 水浴中旋转浓缩至约 0.5 mL，氮气吹干，用体积比为 1 : 1 的乙腈-0.2% 甲酸水溶液稀释，定容至 2 mL，过 0.22 μm 微孔滤膜，待测。

1.4　检测条件

色谱条件：Waters XSelect® HSS T3 色谱柱 (2.1 mm × 100 mm, 2.1 μm)，柱温 30 ℃，流速 0.3 mL/min，进样体积 5 μL，流动相 A 为体积分数 0.1% 甲酸水溶液，流动相 B 为 0.1% 甲酸-甲醇混合溶液，梯度洗脱程序见表 1。

表 1　宁南霉素流动相梯度洗脱条件

Table 1　The mobile phase gradient elution conditions for ningnanmycin

时间 Time/min	流速 Flow rate/(mL/min)	流动相 Flow phase/%	
		A	B
0.00	0.3	30	70
2.00	0.3	30	70
3.00	0.3	40	60
5.00	0.3	40	60
5.01	0.3	30	70
10.00	0.3	30	70

质谱条件：电喷雾离子源正离子扫描模式 (ESI^+)；多反应监测模式 (MRM)；雾化气为氮气；雾化气压力 0.31 MPa；毛细管电压 3 500 V；干燥气温度 350 ℃；干燥气流速 10 L/min；鞘气温度 380 ℃；鞘气流速 11 L/min；宁南霉素定量离子对 444.2 > 315.1，源内碎裂电压 25 V，碰撞能 16 V；定性离子对 444.2 > 333.1，源内碎裂电压 25 V，碰撞能 12 V。

1.5　标准溶液配制及标准曲线绘制

标准储备液：准确称取 0.01 g (精确至 0.001 g) 宁南霉素标准品，用甲醇溶解，配制成质量浓度为 1 000 mg/L 的宁南霉素标准储备液，于 0~4 ℃ 避光密封保存。

标准溶液：用体积比为 1 : 1 的乙腈-0.2% 甲酸水溶液的混合溶液稀释宁南霉素标准储备液，配制成 0.05、0.1、0.2、0.5、1 和 2 mg/L 的系列宁南霉素标准溶液，于 0~4 ℃ 避光贮存，备用。

基质匹配标准曲线绘制：称取空白鲜人参、人参植株和干人参样品各 5 g，按 1.3 节样品前处理步骤处理后分别用宁南霉素标准溶液稀释，配成系列质量浓度的基质匹配标准溶液，外标法定量。以宁南霉素质量浓度 (x) 为横坐标，峰面积 (y) 为纵坐标，绘制标准曲线，建立线性回归方程。

1.6　添加回收试验

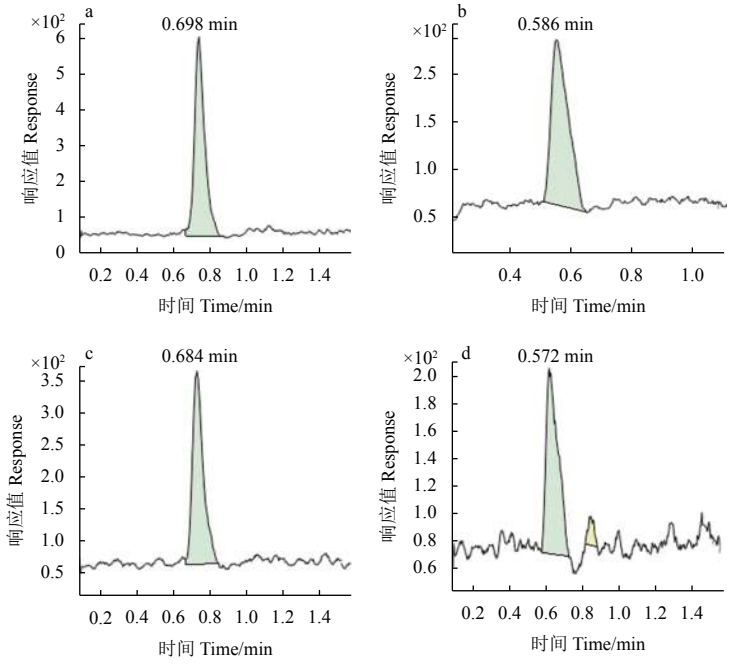
分别向空白样品中添加宁南霉素标准溶液，鲜人参和人参植株添加水平为 0.1、0.2 和 1 mg/kg 干人参添加水平为 0.2、1 和 2 mg/kg。每个水平重复 5 次，另设空白对照。按 1.4 节条件进行测定，计算添加回收率和相对标准偏差 (RSD)。

2　结果与分析

2.1　色谱条件优化

比较了甲醇 (含 0.1% 甲酸)-水 (含 0.1% 甲

酸)、乙腈 (含 0.1% 甲酸)-水 (含 0.1% 甲酸)、甲醇-水 (含 0.1% 甲酸) 和乙腈-水 (含 0.1% 甲酸) 4 种不同的流动相组合对宁南霉素色谱峰的影响。由图 1 可知：当有机相为甲醇 (含 0.1% 甲酸) (a)、乙腈 (含 0.1% 甲酸) (b) 时宁南霉素的响应值明显高于甲醇 (c)、乙腈 (d)，这是由于宁南霉素的化学结构使其在正离子模式下，能与甲酸中的 H^+结合，可以更好地提高宁南霉素的离子化效率，提高整体的响应值[16]。鉴于宁南霉素在酸性条件下更稳定，所以向溶剂中加入 0.1% 甲酸，优于纯溶剂。无论是否添加 0.1% 的甲酸，当有机相为甲醇时，宁南霉素的色谱峰分离程度与响应值均明显高于有机相为乙腈时，这是因为相比于非质子性的乙腈，质子性的甲醇对加氢峰的农药母离子测定其质谱峰面积的响应更大，而乙腈偏碱性，具有更强的质子亲和力，在 ESI 过程中更容易捕获质子使其自身离子化，从而抑制农药的加氢峰母离子生成，使农药质谱峰面积响应降低[17]。基于上述条件优化，选用甲醇 (含 0.1% 甲酸)-水 (含 0.1% 甲酸) 为流动相。



a.甲醇 (含 0.1% 甲酸)-水 (含 0.1% 甲酸)；b.乙腈 (含 0.1% 甲酸)-水 (含 0.1% 甲酸)；c.甲醇-水 (含 0.1% 甲酸)；d.乙腈-水 (含 0.1% 甲酸)。

a. Methanol (0.1% formic acid)-water (0.1% formic acid); b. Acetonitrile (0.1% formic acid)-water (0.1% formic acid); c. Methanol-water (0.1% formic acid); d. Acetonitrile-water (0.1% formic acid).

图 1 不同流动相对宁南霉素色谱峰的影响

Fig. 1 The influence of different mobile phases on the chromatographic peak of ningnanmycin

2.2 提取溶剂与提取方法的优化

由于宁南霉素易溶于水，可溶于甲醇，难溶于丙酮、苯等溶剂[18]，所以本研究选用了 0.2% 甲酸水溶液 (酸性)、10% 甲醇水溶液 (中性) 和 0.1% 氨水溶液 (碱性) 3 种不同 pH 值的水性溶剂进行提取。结果表明：在提取溶剂中加入适量的甲酸可以使宁南霉素在提取溶剂中更加稳定，回收率为 99%，而在碱性条件下易分解失活，回收率仅为 2.4%，因此采用 0.2% 甲酸水溶液作为提取溶剂。

试验通过比较涡旋振荡法、超声波法和匀浆法提取人参中宁南霉素的回收率发现，三者的回收率均在 90% 左右，但由于匀浆过程中需要反复清洗刀头，操作过程复杂，且易产生交叉污染。超声跟涡旋振荡虽不存在交叉污染的问题，但超声所需时间较长。综合考虑，最终采用涡旋振荡法提取 5 min。

2.3 净化方法的优化

由于人参基质含有皂苷、挥发油等多种成分，若提取后直接测定，会对目标化合物的检测产生严重干扰，因此需对提取液净化。分别考察了分散固相萃取法 (d-SPE) 和固相萃取法 (SPE) 对宁南霉素净化效果的影响。

2.3.1 分散固相萃取法 样品经 0.2% 甲酸水溶液提取，采用分散固相萃取法，使用 *N*-丙基乙二胺 (PSA)、十八烷基甲硅烷基 (C_{18}) 和石墨化碳黑

(GCB) 净化。结果表明：d-SPE 法对人参中杂质的去除能力差，吸附剂在吸附极性与非极性杂质的同时也会吸附目标化合物，从而降低了宁南霉素在质谱的离子化程度。

2.3.2　固相萃取法　分别考察了 PLS (6 mL，500 mg，DIKMA 公司)、C_{18} (6 mL，500 mg，DIKMA 公司)、PXC (6 mL，500 mg，DIKMA 公司) 、PEP (6 mL，200 mg，Agilent 公司) 和 HLB (12 mL，500 mg，SUPELCO 公司) 5 种固相萃取柱的净化效果。结果 (表 2) 显示：5 种固相萃取柱单独使用时, 宁南霉素的回收率均未达到农药残留分析要求[13]；而采用 PLS＋PXC 固相萃取柱串联使用，很好地解决了人参基质过于复杂导致的净化效果不足和吸附交换能力不足等问题，减少了宁南霉素在人参样品中存在的杂质干扰影响和回收率偏低两个关键问题。

表 2　不同固相萃取柱对宁南霉素回收率影响

Table 2　The influence of different SPE cartridges on ningnanmycin recoveries

固相萃取柱类型 Cartridge type	回收率 Recovery/%
PLS	67
C_{18}	0.9
PXC	8.9
PEP	1.3
HLB	8.4
PLS+PXC	99

2.4　方法的线性范围、定量限、准确度及精密度

结果如表 3 所示：在 0.05~2 mg/L 范围内，不同基质中，宁南霉素的质量浓度与响应值有良好的线性关系。

表 3　宁南霉素在人参中的线性范围、回归方程与定量限

Table 3　Linear range, regression equation and limit of quantification of ningnanmycin in ginseng

基质 Matrix	线性范围 Linear range/ (mg/L)	回归方程 Regression equation	相关系数 r	定量限 LOQ/ (mg/kg)
鲜人参 Fresh ginseng	0.05~1	$y = 16\,806x + 202.38$	0.999 5	0.1
干人参 Dried ginseng	0.1~2	$y = 3\,166.2x + 329.03$	0.999 3	0.2
人参植株 Ginseng plants	0.05~1	$y = 2\,181.4x + 124.56$	0.999 8	0.1

由表 4 可知：宁南霉素在鲜人参中的平均回收率为 90%~99%，相对标准偏差 (RSD) 为 4.7%~5.6%；在人参植株中的平均回收率为 92%~94%，RSD 为 4.0~5.6%；在干人参中的平均回收率为 89%~95%，RSD 为 1.4%~10%。该结果表明所选定的方法符合农药残留分析的要求[13]。

表 4　宁南霉素在人参中的添加回收率和相对标准偏差 ($n = 5$)

Table 4　The recoveries and relative standard deviation of ningnanmycin in ginseng ($n = 5$)

基质 Matrix	添加水平 Spiked level/ (mg/kg)	平均回收率 Average recovery/ %	相对标准偏差 RSD/ %
鲜人参 Fresh ginseng	0.1	90	5.6
	0.2	92	4.9
	1	99	4.7
人参植株 Ginseng plant	0.1	92	5.6
	0.2	78	4.9
	1	94	4.0
干人参 Dried ginseng	0.2	89	10
	1	95	7.0
	2	94	1.4

2.5　宁南霉素在人参植株中的消解动态

2019 年白山、桓仁两地人参植株上的消解动态结果见表 5。从中可看出，由于宁南霉素易降解的特性导致宁南霉素在人参植株中消解较快，且本试验的 LOQ 为 0.1 mg/kg 等原因，导致消解动态数据中的部分数值低于本试验的 LOQ，致使消解曲线拟合时少于 5 个点，拟合的曲线 R^2 值不高，所以本试验以 3 倍信噪比计算出宁南霉素的检出限 (LOD) 为 0.02 mg/kg，以高于 LOD 的数值模拟建立一级动力学方程，得到的半衰期为 0.76 d

表 5　宁南霉素在人参植株中的消解动态

Table 5　Dissipation dynamics of ningnanmycin in ginseng plants

采样时间 Sampling time/d	白山 Baishan		桓仁 Huanren	
	残留量 Residue/ (mg/kg)	消解率 Dissipation rate/%	残留量 Residue/ (mg/kg)	消解率 Dissipation rate/%
0	0.209	—	0.658	—
1	0.167	20.1	0.138	79.0
3	0.155	25.9	0.116	82.4
7	0.132	36.8	0.050	92.4
14	0.100	63.7	0.021	96.8
20	0.051	75.8	<0.02	
30	0.043	79.4	<0.02	
45	0.030	85.4	<0.02	
消解方程 Dissipation equation	$c_t = 0.175\,4e^{-0.044t}$		$c_t = 0.282\,1e^{-0.203t}$	
R^2	0.941 0		0.815 9	
半衰期 $t_{1/2}$ /d	11.77		0.76	

(桓仁)、11.77 d (白山)。宁南霉素在白山人参植株中的消解要比桓仁慢，可能与喷洒过程中人参植株的受药面积和采样均匀程度有关，还可能是受宁南霉素自身的理化性质影响，由于宁南霉素属于生物农药，极易被日光、植物或土壤微生物分解，而在试验过程中桓仁的平均日照数、施药期间的降雨量和平均气温均大于白山，导致宁南霉素在白山人参植株中的半衰期较长。

2.6 宁南霉素在人参中的最终残留量

试验结果见表 6。从中可以看出，宁南霉素在鲜人参和干人参上的最终残留量均低于 LOQ；在人参植株上的最终残留量为 <LOQ~0.152 mg/kg。

表 6 宁南霉素在人参中的最终残留量

Table 6 Terminal residues of ningnanmycin in ginseng

基质 Matrix	采收间隔期 Harvest interval/d	施药剂量 (有效成分) Dose, a.i./(g/hm^2)	施药次数 Application times	最终残留量 Terminal residue			
				白山 Baishan	抚松 Fusong	延吉 Yanji	桓仁 Huanren
鲜人参 Fresh ginseng	14	72	3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	21			<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
干人参 Dried ginseng	14	72	3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	21			<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
人参植株 Ginseng plant	14	72	3	<LOQ	0.152	0.152	<LOQ
	21			<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

3 结论与讨论

本研究建立了固相萃取法检测人参中宁南霉素残留的分析方法，比较了不同酸碱度提取体系与不同提取方式对宁南霉素回收率的影响，考察了不同固相萃取柱对其净化效果的影响，优化了前处理提取和净化的过程。该方法简单、高效、准确，通过以 PLS+PXC 固相萃取柱萃取，有效地实现了样品净化，通过基质匹配标准溶液外标法定量，方法验证结果符合中国《农作物中残留试验准则》要求。

应用所建立的方法检测吉林省白山市、抚松县、延吉市及辽宁省桓仁县人参中宁南霉素的残留量。结果表明，宁南霉素在人参植株上估算半衰期为 0.76~11.77 d。当样品采收间隔期为 14、21 d 时，鲜人参和干人参中宁南霉素的残留量均低于 LOQ；人参植株中宁南霉素的残留量为 <LOQ~0.152 mg/kg。

目前我国规定宁南霉素在稻米与糙谷中的临时限量为 0.2 mg/kg、在番茄、黄瓜和苹果中的临时限量为 1.0 mg/kg、在香蕉中的临时限量为 0.5 mg/kg[19]，暂未设定宁南霉素在人参中的最大残留限量 (MRL)。综上所述，为达到防治人参疫病同时降低农药残留的目的，建议我国宁南霉素在鲜人参中的 MRL 值为 0.2 mg/kg，人参植株中的 MRL 值为 0.5 mg/kg，干人参中的 MRL 值为 0.5 mg/kg。建议将 8% 宁南霉素水剂在人参上登记使用，并推荐其用于防治人参疫病时，推荐施药剂量 675~900 g/hm^2 (有效成分 54~72 g/hm^2) 施药 3 次，安全间隔期为 14 d，收获期人参安全。

参考文献 (References):

[1] ZHANG R Q, LV C, LU J C. Studies on laccase mediated conversion of lignin from ginseng residues for the production of sugars[J]. Bioresour Technol, 2020, 317: 123945.

[2] XIE J T, MEHENDALE S, YUAN C S. Ginseng and diabetes[J]. Am J Chin Med, 2005, 33(3): 397-404.

[3] RATAN Z A, HAIDERE M F, HONG Y H, et al. Pharmacological potential of ginseng and its major component ginsenosides[J], J Ginseng Res, 2020, 45(2):199-210.

[4] 吕静薇, 姜宁, 王海霞, 等. 基于功能性防护的人参保健食品研究进展[J]. 人参研究, 2020, 32(4): 45-50.
LV J W, JIANG N, WANG H X, et al. Actuality of ginseng health product based on functional protection[J]. Ginseng Res, 2020, 32(4): 45-50.

[5] WANG Y, WANG C, GAO J, et al. Dissipation, residues, and safety evaluation of trifloxystrobin and tebuconazole on ginseng and soil[J]. Environ Monit Assess, 2015, 187(6): 344.

[6] XIANG G X, HU H Z, CHEN J R, et al. A new agricultural antibiotic-ningnanmycin[J]. Acta Microbiologica Sinica, 1995, 39(5): 368-374.

[7] 佚名. 新型广谱性生物农药—宁南霉素项目简介[J]. 乙醛醋酸化工, 1999(6): 24.
YI M. A new broad-spectrum biological pesticide-ningnanmycin project introduction[J]. Acetaldehyde Acetic Acid Chemical Industry, 1999(6): 24.

[8] WANG T, YIN S, HU J. Dissipation and residue determination of

ningnanmycin in cucumber and soil by high performance liquid chromatography with ultraviolet detector[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2013, 90(2): 256-259.

[9] LI W, DAI X, PU E, et al. HLB-MCX-based solid-phase extraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the simultaneous determination of four agricultural antibiotics (kasugamycin, validamycin A, ningnanmycin, and polyoxin B) residues in plant-origin foods[J]. J Agric Food Chem, 2020, 68(47): 14025-14037.

[10] 宋薇, 邹强, 王超, 等. 一种测定植物性食品中宁南霉素残留量的方法: CN107462652A[P]. 2017-12-12.
SONG W, ZOU Q, WANG C, et al. A method for determining ningnanmycin residues in plant foods: CN107462652A[P]. 2017-12-12.

[11] 查玉兵, 杨春亮, 叶剑芝, 等. 一种测定番茄中宁南霉素含量的超高效液相色谱串联质谱检测方法: CN108562673A [P]. 2018-09-21.
ZHA Y B, YANG C L, YE J Z, et al. Ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrum detection method for determining content of ningnanmycin in tomatoes: CN108562673A[P]. 2018-09-21.

[12] 赵立春. 人参化学成分的提取及测试方法的优化研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2019.
ZHAO L C. Study on optimization of extraction and testing methods of chemical components in ginseng[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2019.

[13] 农作物中农药残留试验准则: NY/T 788—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
Guideline for the testing of pesticide residue in crops: NY/T 788—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.

[14] 王运浩. 农药登记残留田间试验标准操作规程 [M]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 275-279.
WANG Y H. Standard operating procedures on pesticide registration residue field trials[M]. Beijing: Standards Press of China, 2007: 275-279.

[15] 地理标志产品 吉林长白山人参: GB/T 19506—2009[S]. 北京: 中国国家标准化管理委员会, 2009.
Product of geographical indication-Jilin Changbaishan ginseng: GB/T 19506—2009[S]. Beijing: China National Standardization Management Committee, 2009.

[16] 郑坤明, 陈冬花, 徐佳, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定高粱中吡蚜酮残留和消解动态[J]. 农药学学报, 2020, 22(6): 1104-1108.
ZHENG K M, CHEN D H, XU J, et al. Residue and dissipation dynamics of pymetrozine in *Sorghum* by QuEChERS and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chin J Pestic Sci, 2020, 22(6): 1104-1108.

[17] 李忠华, 杨金慧, 李迎东, 等. 人参中吡唑醚菌酯和氟唑菌酰胺的残留分析及膳食风险评估[J]. 农药, 2020, 59(6): 445-449.
LI Z H, YANG J H, LI Y D, et al. Residue analysis and dietary risk assessment of pyraclostrobin and fluxapyroxad in ginseng[J]. Agrochemicals, 2020, 59(6): 445-449.

[18] 农业农村部农药检定所. 新编农药手册 [M]. 北京: 农业出版社, 1989: 361-362.
Pesticide Inspection Institute of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs. A new pesticide manual[M]. Beijing: Agricultural Press, 1989: 361-362.

[19] 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2019[S]. 北京: 中华人民共和国国家健康卫生委员会, 2019.
National food safety standard-Maximum residue limits of pesticides in food: GB 2763—2019[S]. Beijing: National Health Commission of the People's Republic of China, 2019.

(责任编辑: 曲来娥)