

GC-MS/MS 快速方法测定药材中 35 个农药残留物含量

GCMSMS-201

摘要： 本文使用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪建立了 GC-MS/MS 快速筛查法检测当归等 7 种药材中 35 个农药残留物的含量。7 种药材空白基质加标在 2~20 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各组分校准曲线线性良好，线性相关系数均在 0.995 以上，7 种药材基质加标浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液连续 6 次进样，考察仪器重复性，各组分峰面积重复性良好，峰面积相对标准偏差均小于 6.0%。该方法简单快速，是《中国药典》2020 年版通则 2341 第五法规定的药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法的良好补充。

关键词： 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 党参 枸杞 当归 黄芪 麦冬 红枣 太子参 农药残留物

植物源性中药是一种特殊农产品，随着其需求量的不断增大，使得目前的野生药材远远满足不了市场需求，于是多数药材依靠人工栽培。在人工栽培的过程中不可避免地使用各种类型的农药，以保证药材的质量和产量，造成了中药农药残留问题。农药残留会造成中草药污染，危害人的健康，人们服用了农药残留超量的中药后，农药的毒性有害成分便会积蓄在体内。

2019 年 8 月 16 日国家药典委发布药典 2020 年版《0212 药材和饮片检定通则》修订意见稿，对于药材和饮片（植物类）不得检出 33 种禁用农药（低于定量下限），33 种禁用农药品种共计 55 个农药残留物。

目前国内外有关农残检测的方法主要有气相色谱

法、液相色谱法、气质联用法等，但药材基质比较复杂，用气相、液相、气质等方法干扰大，三重四极杆质谱法具有抗干扰能力强、准确、灵敏度高等优点。药典通则 2341《农药残留量测定法》第五法规定了 33 种禁用农药 55 个农药残留物的检测方法，其中 35 个农药残留物采用 GC-MS/MS 方法测定。

根据 2020 年版药典使用 GC-MS/MS 检测 35 个农药残留物，一针进样将近 60 分钟，不利于快速筛查，本文利用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪建立了当归等 7 种药材中 35 个农药残留物的快速筛查方法，一针进样只需 16.32 分钟，该方法简单方便，重复性好，是 2020 版《中国药典》对药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法的良好补充。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：

SH-Rxi-17Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm
柱温程序：82 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_130 $^{\circ}\text{C}$ /min_188 $^{\circ}\text{C}$ _
4 $^{\circ}\text{C}$ /min_200 $^{\circ}\text{C}$ (0.5 min)_20 $^{\circ}\text{C}$ /min_300 $^{\circ}\text{C}$
(6 min)

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样

进样时间：1 min

载气控制方式：恒压，146 kPa

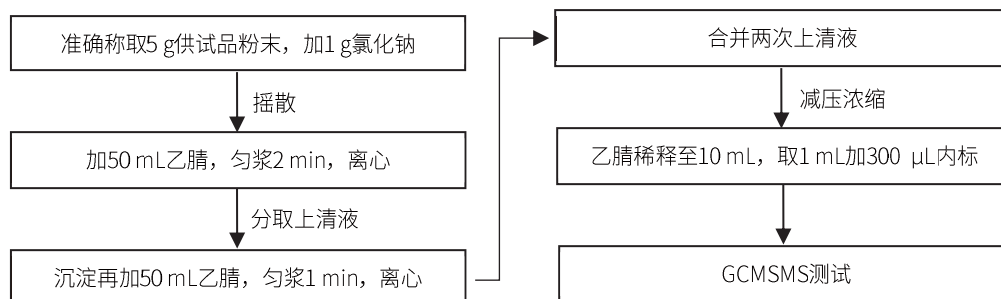
离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.7 kV

采集模式：MRM，参数见表 1

■ 样品前处理



■ 结果与讨论

3.1 MRM 方法创建

利用岛津药典版农残快速分析数据库，包含了 35 个农药残留物和磷酸三苯酯（内标）的 MRM 信息及保留指数，只需分析一针 C9-C33 的正构烷烃，利用其保留时间，无需农残标准品，自动创建 35 个农药残留物及内标快速分析的 MRM 方法。

3.2 标准样品色谱图

35 个农药残留物混标溶液及磷酸三苯酯（内标）MRM 谱图如图 1 所示，各组分出峰时间及 MRM 参数见表 1。

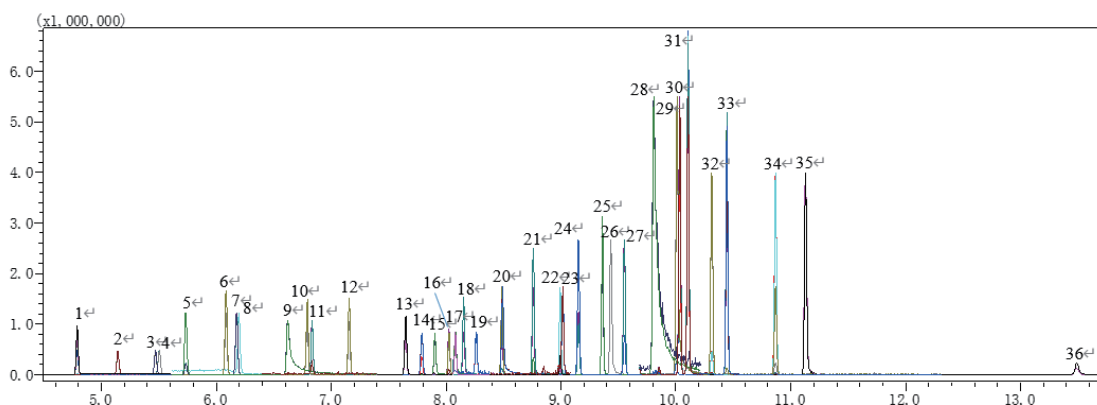


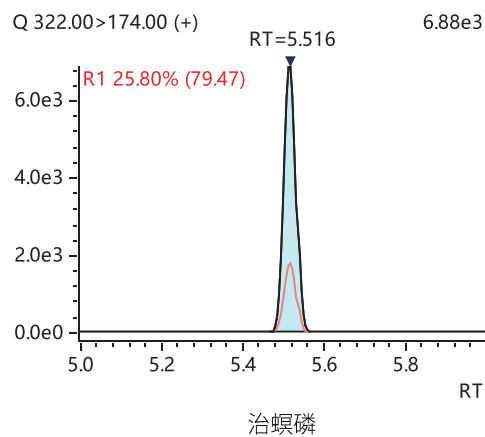
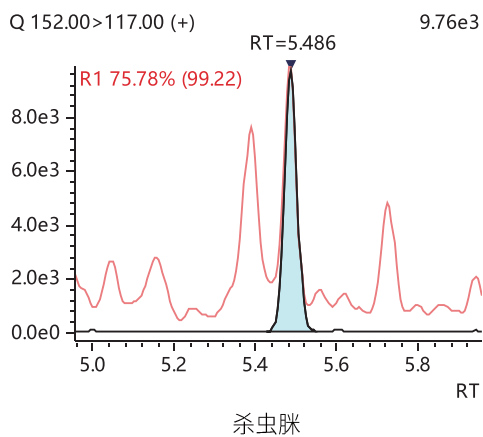
图 1 35 个农药残留物及磷酸三苯酯（内标）混合标准溶液 MRM 色谱图

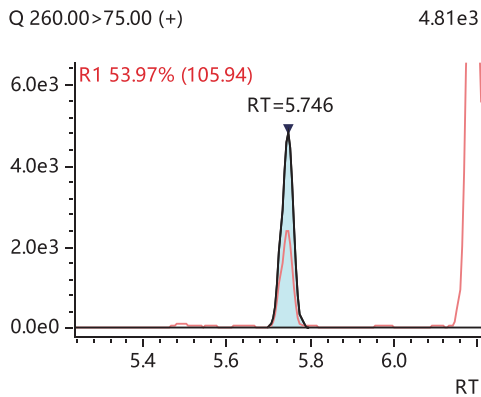
表 1 35 个农药残留物、磷酸三苯酯（内标）的保留时间及 MRM 参数

No.	化合物名称	英文名称	保留时间 (min)	CAS 号	特征离子对	碰撞电压 (CE)
1	内吸磷 -O	Demeton-O	4.773	8065 - 48 - 3	88.0>60.0	4
					88.0>59.0	20
2	灭线磷	Ethoprophos	5.131	13194-48-4	157.8>96.7	20
					199.7>157.8	5
3	杀虫脒	chlordimeform	5.456	6164-98-3	152.0>117.0	15
					196.0>181.0	5
4	治螟磷	Sulfotep	5.496	3689-24-5	322.0>174.0	15
					322.0>294.0	10
5	甲拌磷	Phorate	5.727	298-02-2	260.0>75.0	5
					230.8>175.0	10

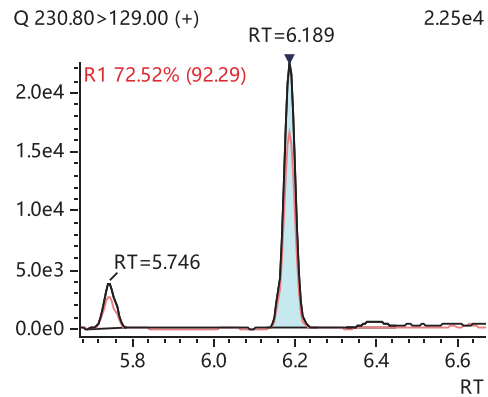
6	alpha- 六六六	alpha-BHC	6.076	319-84-6	181.0>145.0	15
					218.7>182.9	5
7	特丁硫磷	Terbufos	6.172	13071-79-9	230.8>129.0	25
					230.8>175.0	13
8	内吸磷 -S	Demeton-S	6.188	8065 - 48 - 3	88.0>60.0	4
					88.0>59.0	20
9	久效磷	Monocrotophos	6.616	6923-22-4	127.0>109.0	12
					127.0>95.0	16
10	gamma- 六六六	gamma-BHC (Lindane)	6.791	58-89-9	181.0>145.0	15
					218.7>182.9	5
11	氟甲腈	fipronil-de- sulfinyl	6.834	205650-65-3	388.0>333.0	20
					388.0>281.0	35
12	beta- 六六六	beta-BHC	7.154	319-85-7	181.0>145.0	15
					218.7>182.9	5
13	delta- 六六六	delta-BHC	7.649	319-86-8	181.0>145.0	15
					218.7>182.9	5
14	艾氏剂	Aldrin	7.789	309-00-2	262.7>192.7	30
					255.0>220.0	20
15	甲基对硫磷	Parathion-meth- yl	7.903	298-00-0	263.1>109.0	13
					263.1>136.0	5
16	氟虫腈亚砷	fipronil-sulfide	8.028	120067-83-6	420.0>351.0	12
					420.0>255.0	20
17	氟虫腈	Fipronil	8.088	120068-37-3	351.0>255.0	20
					367.0>213.0	35
18	o,p'- 三氯杀螨醇	o,p'-Dicofol	8.154	10606-46-9	250.0>139.0	15
					250.0>215.0	5
19	对硫磷	Parathion	8.267	56-38-2	291.0>109.0	25
					291.0>81.0	30
20	p,p'- 三氯杀螨醇	p,p'-Dicofol	8.491	115-32-2	250.0>139.0	15
					250.0>215.0	5
21	甲基异柳磷	Isofen- phos-methyl	8.491	99675-03-3	241.0>120.8	20
					241.0>199.0	5
22	水胺硫磷	Isocarbophos	8.764	24353-61-5	135.7>108.0	15
					120.7>65.0	20
23	氟虫腈砷	fipronil-sulfone	8.999	120068-36-2	383.0>255.0	20
					383.0>213.0	32
24	alpha- 硫丹	alpha-Endosul- fan	9.154	959-98-8	240.8>205.6	15
					240.8>170.0	25

25	p,p'-DDE	p,p'-DDE	9.365	72-55-9	246.0>176.0	30
					316.0>246.0	25
26	苯线磷	Fenamiphos	9.441	22224-92-6	303.1>122.0	20
					303.1>154.0	30
27	狄氏剂	Dieldrin	9.557	60-57-1	263.0>193.0	35
					276.8>240.7	10
28	甲基硫环磷	Phosfolan methyl	9.804	5120-23-0	168.0>109.0	15
					227.0>92.0	10
29	除草醚	Nitrofen	10.016	1836-75-5	201.8>138.7	28
					282.8>253.0	10
30	o,p'-DDT	o,p'-DDT	10.038	789-02-6	235.0>165.0	25
					235.0>199.0	15
31	p,p'-DDD	p,p'-DDD	10.112	72-54-8	235.0>165.0	25
					237.0>165.0	25
32	beta- 硫丹	beta-Endosulfan	10.32	33213-65-9	206.8>171.8	15
					194.8>124.7	30
33	p,p'-DDT	p,p'-DDT	10.451	50-29-3	235.0>165.0	25
					235.0>199.0	15
34	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	10.875	1031-07-8	271.8>236.7	15
					271.8>141.0	40
35	磷酸三苯酯 (内标)	Triphenyl phosphate	11.127	115-86-6	326.0>233.0	10
					326.0>215.0	25
					326.0>215.0	25
36	蝇毒磷	Coumaphos	13.508	56-72-4	361.8>109.0	16
					361.8>81.0	32

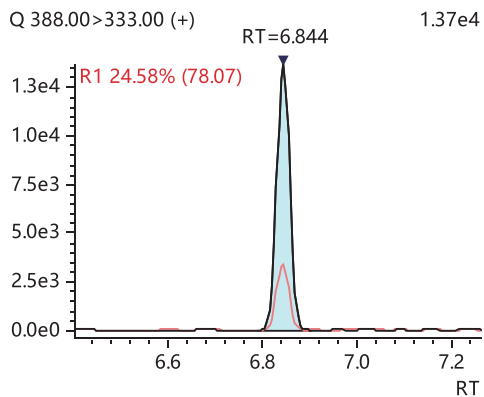




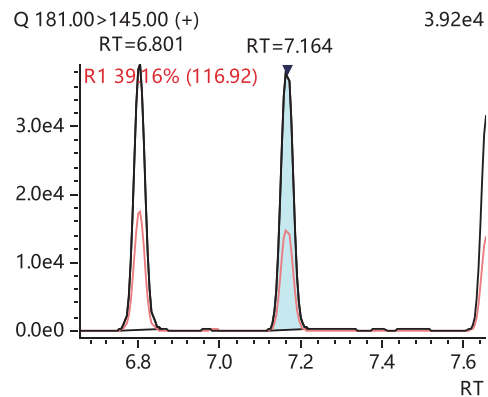
甲拌磷



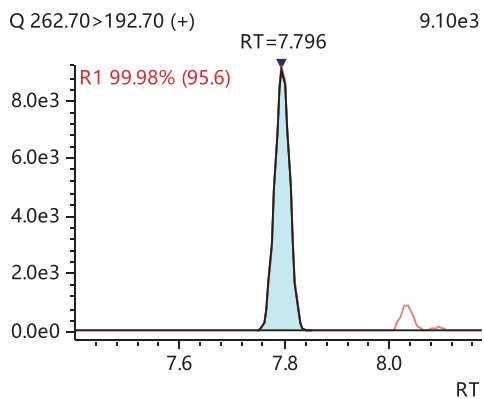
特丁硫磷



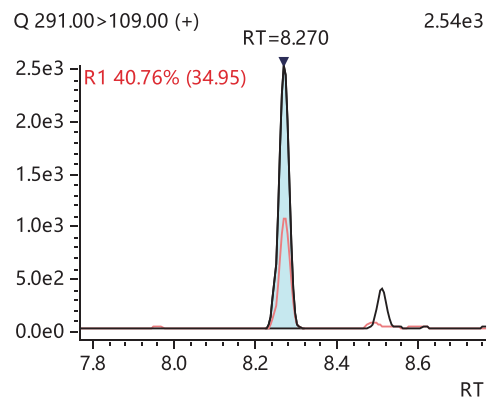
氟甲腈



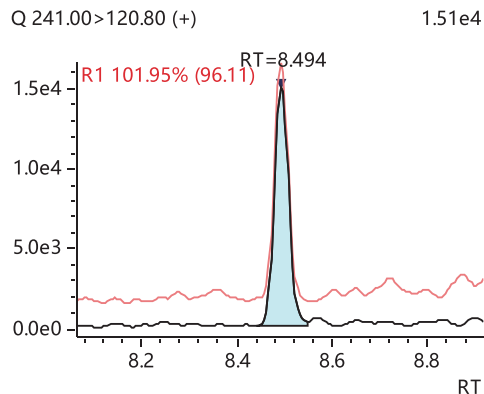
beta-六六六



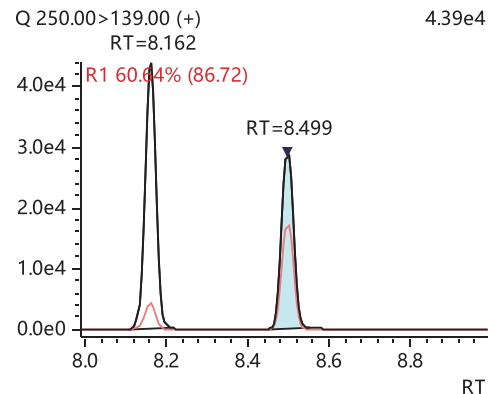
艾氏剂



对硫磷



甲基异柳磷



p,p'-三氯杀螨醇

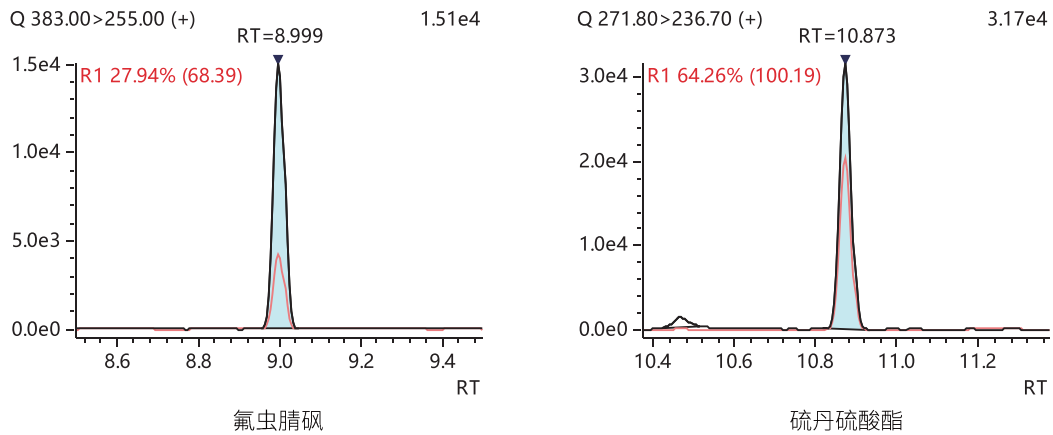
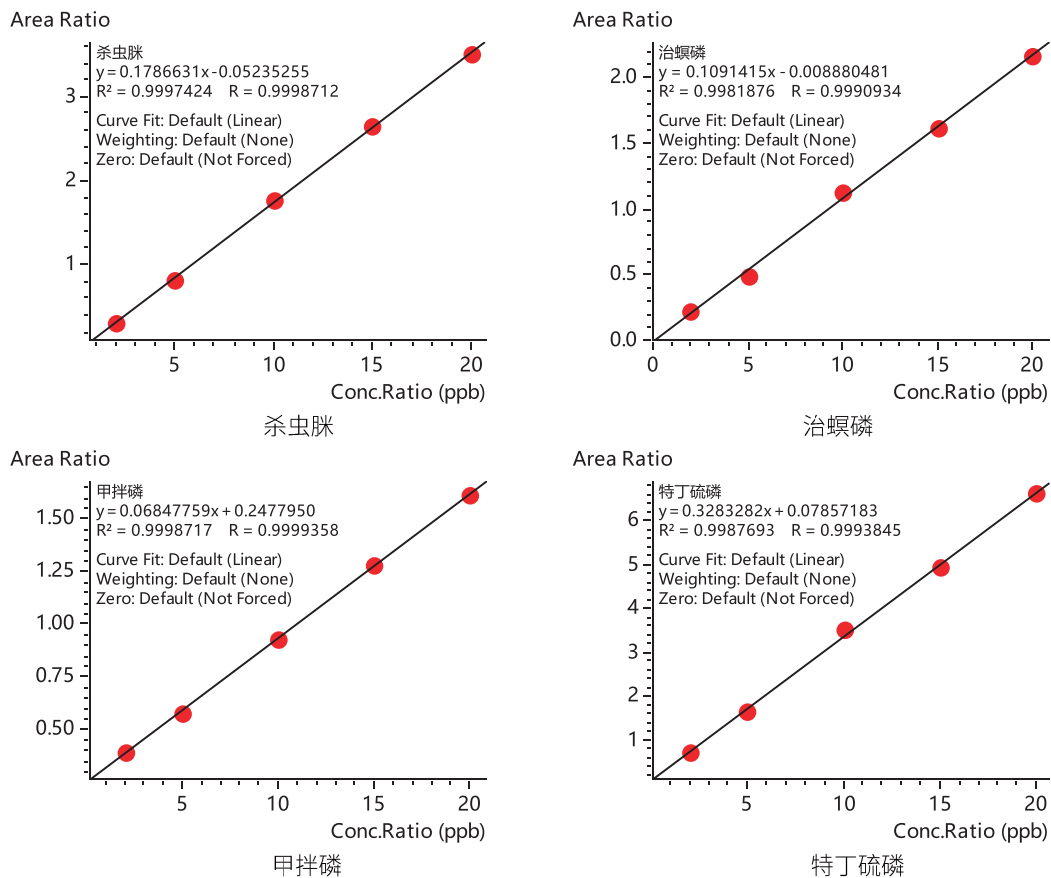


图 2 当归基质中部分农药残留物质量色谱图 (浓度 2~5 $\mu\text{g/L}$)

3.3 标准曲线

分别用当归、党参、枸杞、黄芪、麦冬、红枣和太子参 7 种药材空白基质液配制 2、5、10、15、20 $\mu\text{g/L}$ 农药残留物标准溶液，并加入 0.3 mL 磷酸三苯酯作为内标（参照《中国药典》通则 2341 公示稿 第五法），取 1 μL 进样。以目标农药与内标浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，制作内标曲线。其中当归基质中部分农药残留物内标曲线如图 3 所示，各组分标准曲线线性相关系数见表 2。



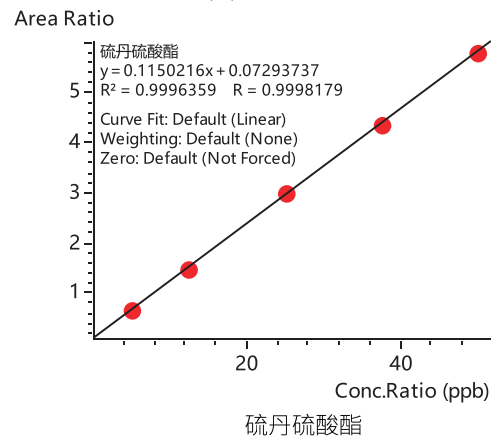
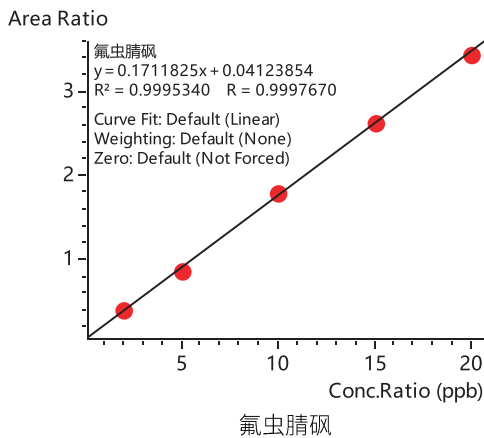
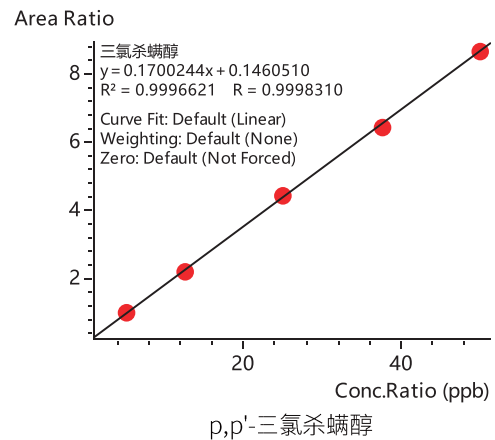
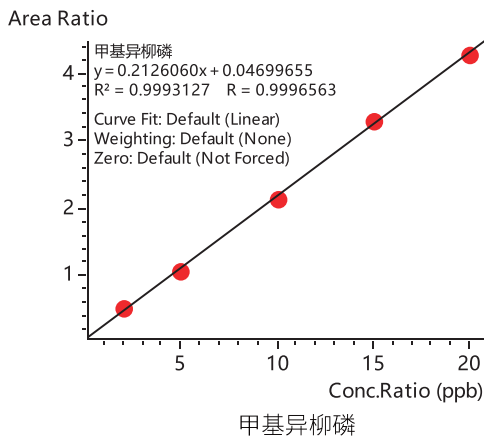
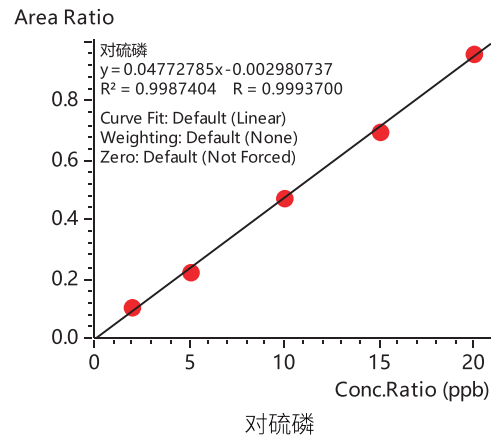
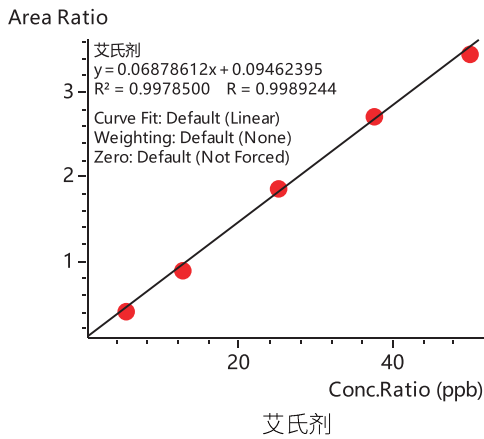
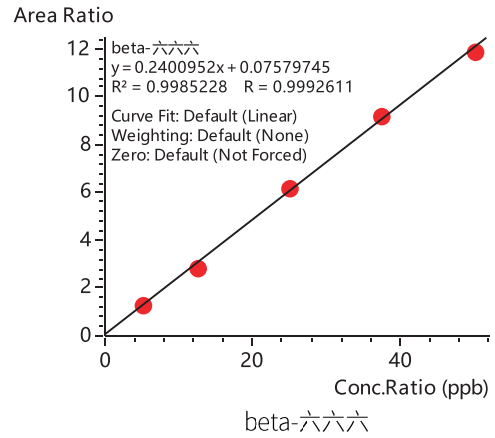
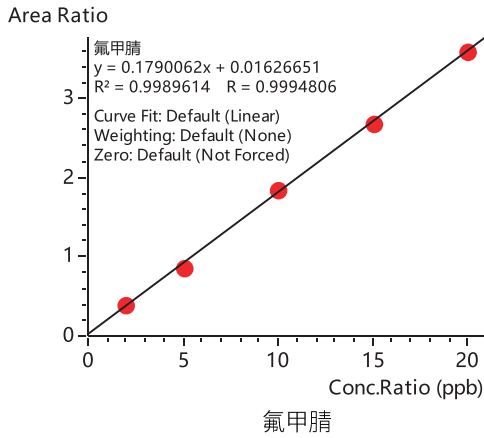


图3 当归基质中部分农药残留物标准曲线

表 2 7 种中药基质中 35 个农药残留物标准曲线线性相关系数

No.	化合物名称	相关系数 (R)						
		党参	枸杞	当归	黄芪	麦冬	红枣	太子参
1	内吸磷 -O	0.9999	0.9999	0.9998	0.9995	0.9996	0.9996	0.9993
2	灭线磷	0.9998	0.9998	0.9997	0.9992	0.9993	0.9997	0.9992
3	杀虫脒	0.9996	0.9997	0.9999	0.9996	0.9998	0.9992	0.9992
4	治螟磷	0.9997	0.9997	0.9991	0.9990	0.9988	0.9980	0.9976
5	甲拌磷	0.9998	0.9994	0.9999	0.9996	0.9993	0.9999	0.9986
6	alpha- 六六六	0.9998	0.9998	0.9999	0.9996	0.9991	0.9989	0.9994
7	特丁硫磷	0.9997	0.9999	0.9994	0.9991	0.9993	0.9993	0.9979
8	内吸磷 -S	0.9991	0.9993	0.9996	0.9994	0.9992	0.9994	0.9993
9	gamma- 六六六	0.9999	0.9996	0.9996	0.9992	0.9992	0.9996	0.9996
10	久效磷	0.9997	0.9997	0.9999	0.9992	0.9991	0.9996	0.9995
11	氟甲腈	0.9995	0.9999	0.9995	0.9994	0.9992	0.9991	0.9992
12	beta- 六六六	0.9999	0.9999	0.9993	0.9990	0.9990	0.9998	0.9991
13	delta- 六六六	0.9999	0.9999	0.9992	0.9991	0.9990	0.9989	0.9992
14	艾氏剂	0.9998	0.9992	0.9989	0.9983	0.9991	0.9981	0.9992
15	甲基对硫磷	0.9995	0.9998	0.9996	0.9993	0.9984	0.9990	0.9999
16	氟虫腈亚砷	0.9987	0.9999	0.9993	0.9992	0.9994	0.9985	0.9982
17	氟虫腈	0.9990	0.9978	0.9994	0.9963	0.9993	0.9981	0.9985
18	o,p'- 三氯杀螨醇	0.9990	0.9994	0.9994	0.9993	0.9988	0.9990	0.9990
19	对硫磷	0.9988	0.9996	0.9992	0.9994	0.9979	0.9989	0.9996
20	p,p'- 三氯杀螨醇	0.9998	0.9999	0.9998	0.9993	0.9994	0.9968	0.9989
21	甲基异柳磷	0.9998	0.9998	0.9997	0.9991	0.9997	0.9993	0.9992
22	水胺硫磷	0.9997	0.9997	0.9999	0.9993	0.9991	0.9980	0.9993
23	alpha- 硫丹	0.9998	0.9999	0.9992	0.9987	0.9993	0.9990	0.9989
24	氟虫腈砷	0.9999	0.9997	0.9998	0.9998	0.9994	0.9992	0.9994
25	狄氏剂	0.9996	0.9979	0.9999	0.9997	0.9993	0.9993	0.9973
26	p,p'-DDE	0.9999	0.9996	0.9998	0.9997	0.9993	0.9992	0.9987
27	苯线磷	0.9997	0.9998	0.9999	0.9990	0.9999	0.9992	0.9986
28	甲基硫环磷	0.9998	0.9995	0.9999	0.9995	0.9966	0.9958	0.9963
29	除草醚	0.9997	0.9999	0.9998	0.9992	0.9992	0.9991	0.9991
30	o,p'-DDT	0.9995	0.9998	0.9998	0.9985	0.9984	0.9993	0.9991
31	p,p'-DDD	0.9997	0.9998	0.9997	0.9985	0.9992	0.9990	0.9982
32	beta- 硫丹	0.9995	0.9990	0.9995	0.9988	0.9997	0.9993	0.9993
33	p,p'-DDT	0.9999	0.9999	0.9996	0.9991	0.9991	0.9994	0.9990
34	硫丹硫酸酯	0.9998	0.9999	0.9998	0.9982	0.9975	0.9996	0.9996
35	蝇毒磷	0.9999	0.9998	0.9997	0.9991	0.9993	0.9996	0.9994

3.4 重复性

分别取当归等 7 种药材基质空白液配制成农药残留物标准混合溶液（浓度 5.0~12.5 $\mu\text{g/L}$ ）重复测定 6 次，考察仪器重复性，各组分重复性见表 3。

表 3 7 种基质加标样品中 35 个农药残留物重复性结果（浓度 5.0~12.5 $\mu\text{g/L}$ ，以灭线磷计）（n=6）

No.	化合物名称	党参	枸杞	当归	黄芪	麦冬	红枣	太子参
1	内吸磷 -O	1.9	2.9	2.1	3.9	3.6	4.0	4.8
2	灭线磷	3.1	3.0	1.7	3.6	4.9	4.6	3.8
3	杀虫脒	2.3	2.3	2.6	4.4	4.3	3.5	3.8
4	治螟磷	3.0	3.2	2.7	3.0	2.7	3.9	5.0
5	甲拌磷	1.7	3.7	3.2	4.6	5.0	4.4	5.0
6	alpha- 六六六	2.7	2.5	1.5	1.1	1.7	2.4	2.2
7	特丁硫磷	2.6	3.2	1.3	2.3	2.2	2.2	3.7
8	内吸磷 -S	2.1	3.4	2.7	4.2	4.4	4.7	5.2
9	gamma- 六六六	1.7	1.7	1.1	1.9	1.6	2.2	2.9
10	久效磷	2.5	1.9	1.9	1.4	0.9	4.2	3.9
11	氟甲腈	1.9	1.7	3.8	3.4	3.9	4.3	4.4
12	beta- 六六六	1.7	1.7	1.8	1.8	2.1	3.9	2.0
13	delta- 六六六	2.1	1.0	1.3	2.7	3.6	3.9	1.8
14	艾氏剂	3.1	2.5	2.5	4.7	2.9	4.8	3.3
15	甲基对硫磷	5.4	5.3	4.5	4.0	0.5	4.3	4.2
16	氟虫腈亚砷	3.6	2.7	3.4	3.9	3.1	4.0	3.0
17	氟虫腈	3.0	3.8	3.9	4.7	3.4	4.4	4.5
18	o,p'- 三氯杀螨醇	2.8	3.8	2.0	4.8	2.7	3.5	4.5
19	对硫磷	4.5	4.4	3.9	2.5	4.8	4.5	3.5
20	p,p'- 三氯杀螨醇	2.1	2.5	1.5	4.4	2.7	3.3	4.0
21	甲基异柳磷	1.2	1.4	2.2	2.9	4.9	3.2	3.1
22	水胺硫磷	1.2	1.3	2.0	3.4	4.3	3.5	4.5
23	alpha- 硫丹	2.9	2.3	3.1	4.6	4.9	3.4	4.9
24	氟虫腈砷	2.7	1.5	1.6	5.0	4.6	3.7	4.4
25	狄氏剂	5.8	1.6	5.8	4.7	3.9	4.8	4.9
26	p,p'-DDE	0.8	1.9	1.3	1.8	2.1	1.5	2.2
27	苯线磷	4.8	2.3	1.8	4.8	3.6	4.9	4.0
28	甲基硫环磷	3.5	5.4	2.4	5.0	4.5	4.6	5.7
29	除草醚	1.0	2.0	2.0	4.0	3.0	3.7	3.2
30	o,p'-DDT	1.0	1.7	1.1	1.8	2.0	2.5	1.7
31	p,p'-DDD	1.1	1.9	1.0	2.5	3.8	2.6	2.8
32	beta- 硫丹	2.5	2.7	1.2	2.8	4.0	5.3	5.4
33	p,p'-DDT	0.6	2.3	1.3	1.1	3.5	2.1	3.5

34	硫丹硫酸酯	0.4	1.8	2.0	1.5	2.9	4.5	4.4
35	磷酸三苯酯 (内标)	2.2	2.2	1.5	4.5	4.3	4.3	4.1
36	蝇毒磷	0.6	1.6	1.7	3.1	1.0	2.7	2.4

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪，建立了当归、党参、枸杞、黄芪、麦冬、红枣和太子参 7 种药材中 35 个禁用农药的快速筛查方法。7 种药材空白基质中加标 2~20 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各组分校准曲线线性良好，线性相关系数均在 0.995 以上。药材基质加标浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液连续 6 次进样，考察仪器重复性，各组分峰面积重复性良好，峰面积相对标准偏差均小于 6.0%。本方法操作简单，可快速的检测药材中残留农药的含量，是 2020 年版《中国药典》禁用农药检测的良好补充。

岛津应用云

