

GC-MS/MS 法测定中药材山药中 35 个农药残留物含量

GCMSMS-219

摘要： 本文采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了中药材山药中 35 个禁用农药残留物的检测方法。本方法依照 2020 年版《中国药典》通则 2341 第五法《药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法》规定建立。在 2~40 μg/L（以对硫磷计）浓度范围内建立基质校准曲线，线性关系良好，相关系数 r 均大于 0.999。取校准曲线最低点连续分析 6 次，35 个禁用农药残留物峰面积精密度均在 10.88 % 以内。该方法适用于《中国药典》2020 年版规定的药材及饮片（植物类）中禁用农药残留量的定量测定。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 山药 禁用农药

2020 年 8 月，国家药典委员会官方网站公示了关于《中国药典》2020 年版四部通则 0212 药材和饮片检定通则、2341 农药残留量测定法第五法修订草案的公示。其中最大的变化是规定了 33 种禁用农药不得检出，并新增了“第五法 药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法”。此修订案一经公示即刻引起了行业内的广泛关注。

本文采用岛津 GCMS-TQ8050NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪，参照《2341 农药残留量测定法》征求意见稿中第五法的仪器参数、33 种农药的推荐离子对和色谱条件、并依照第五法的样品前处理方式，建立了中药材中 33 种禁限用农药及代谢物残留量测定的方法。该方法灵敏度高，重复性好，完全满足 2020 版《中国药典》公示稿对药材及饮片（植物类）中禁用农药限量值的要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：

SH-Rxi-17Sil MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

进样口温度：250°C

进样方式：不分流进样

进样时间：1 min

柱温程序：60°C (1 min) _ 30°C /min _ 120°C _ 10°C /min _ 160°C _ 2°C /min _ 230°C _ 15°C /min _ 300°C (6 min)

接口温度：250°C

检测器电压：调谐电压 +0.7 kV

载气控制方式：恒压力，146 KPa

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：250°C

采集模式：MRM，离子对信息见表 1

表 1 农药残留物及内标磷酸三苯酯的保留时间及 MRM 条件设置

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、8	内吸磷 (O&S)	demeton(O&S)	12.058	8065-48-3	88.0>60.0	4
			16.561		88.0>59.0	20
2	灭线磷	Ethoprophos	13.034	13194-48-4	199.7>157.8	5
					157.8>96.7	20
3	杀虫脒	chlordimeform free base	13.761	6164-98-3	152.0>117.0	15
					196.0>181.0	5

4	治螟磷	Sulfotep	14.478	3689-24-5	322.0>174.0	15
					322.0>294.0	10
5	甲拌磷	Phorate	14.734	298-02-2	260.0>75.0	5
					230.8>175.0	10
6	α -六六六	alpha-BHC	15.436	319-84-6	181.0>145.0	15
					218.7>182.9	5
7	特丁硫磷	Terbufos	16.397	13071-79-9	230.8>129.0	25
					230.8>175.0	13
9	γ -六六六	gamma-BHC (Lindane)	18.143	58-89-9	181.0>145.0	15
					218.7>182.9	5
10	久效磷	Monocrotophos	18.571	6923-22-4	127.0>109.0	12
					127.0>95.0	16
11	氟甲腈	fipronil-desulfinyl	19.837	205650-65-3	388.0>333.0	20
					388.0>281.0	35
12	β -六六六	beta-BHC	20.115	319-85-7	181.0>145.0	15
					218.7>182.9	5
13	δ -六六六	delta-BHC	22.231	319-86-8	181.0>145.0	15
					218.7>182.9	5
14	艾氏剂	Aldrin	22.394	309-00-2	262.7>192.7	30
					255.0>220.0	20
15	甲基对硫磷	Parathion-methyl	24.144	298-00-0	263.1>109.0	13
					263.1>136.0	5
16	<i>o,p'</i> -三氯杀螨醇	<i>o,p'</i> -Dicofol	25.098	10606-46-9	250.0>139.0	15
					250.0>215.0	5
17	氟虫腈亚砷	fipronil-sulfide	26.076	120067-83-6	420.0>351.0	12
					420.0>255.0	20
18	氟虫腈	Fipronil	26.288	120068-37-3	367.0>213.0	35
					351.0>255.0	20
19	对硫磷	Parathion	26.543	56-38-2	291.0>109.0	25
					291.0>81.0	30
20	<i>p,p'</i> -三氯杀螨醇	<i>p,p'</i> -Dicofol	27.231	155-32-2	250.0>139.0	15
					250.0>215.0	5
21	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	28.178	99675-03-3	241.0>120.8	20
					241.0>199.0	5
22	水胺硫磷	Isocarbophos	29.433	24353-61-5	135.7>108.0	15
					120.7>65.0	20
23	α -硫丹	alpha-Endosulfan	30.447	959-98-8	240.8>205.6	15
					240.8>170.0	25
24	氟虫腈砷	fipronil-sulfone	32.222	120068-36-2	383.0>255.0	20
					383.0>213.0	32
25	狄氏剂	Dieldrin	33.218	60-57-1	263.0>193.0	35
					276.8>240.7	10
26	4,4'-滴滴伊	<i>p,p'</i> -DDE	33.203	72-55-9	246.0>176.0	30
					316.0>246.0	25

27	苯线磷	Fenamiphos	34.866	22224-92-6	303.1>122.0 303.1>154.0	20 30
28	甲基硫环磷	phosfolan-methyl	35.756	5120-23-0	168.0>109.0 227.0>92.0	15 10
29	2,4'-滴滴涕	o,p'-DDT	37.707	789-02-6	235.0>165.0 235.0>199.0	25 15
30	除草醚	Nitrofen	37.659	1836-75-5	201.8>138.7 282.8>253.0	28 10
31	4,4'-滴滴滴	p,p'-DDD	38.685	72-54-8	235.0>165.0 237.0>165.0	25 25
32	β -硫丹	beta-Endosulfan	38.799	33213-65-9	206.8>171.8 194.8>124.7	15 30
33	4,4'-滴滴涕	p,p'-DDT	41.072	50-29-3	235.0>165.0 235.0>199.0	25 15
34	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	42.900	1031-07-8	271.8>236.7 273.8>238.9	15 15
IS	磷酸三苯酯 (内标)	Triphenyl phosphate	44.800	115-86-6	326.0>233.0 326.0>215.0	10 25
35	蝇毒磷	Coumaphos	48.519	56-72-4	361.8>109.0 361.8>81.0	16 32

■ 样品前处理

样品处理流程见下图 1。

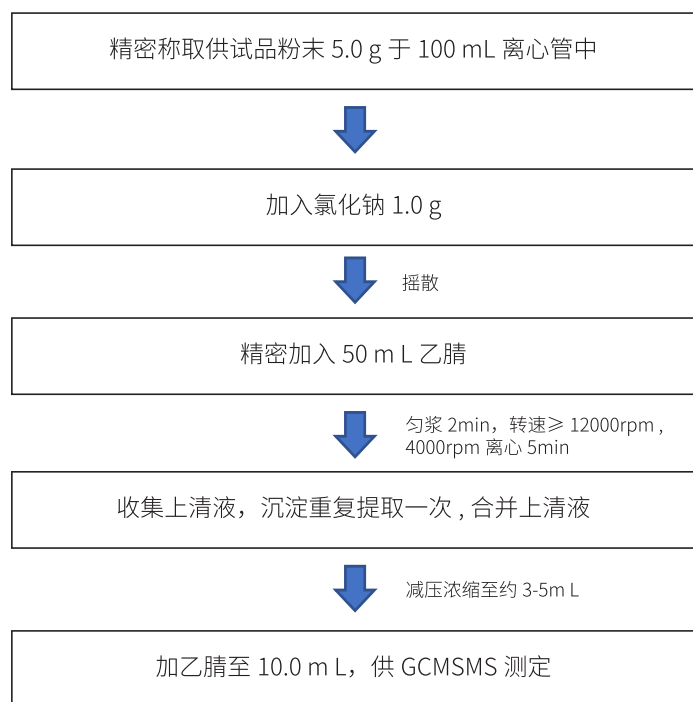


图 1 样品前处理流程

■ 结果与讨论

3.1 标样总离子流和质量色谱图

35 个禁农药残留物混标溶液 MRM 谱图见图 2，各物质出峰时间详见表 1。

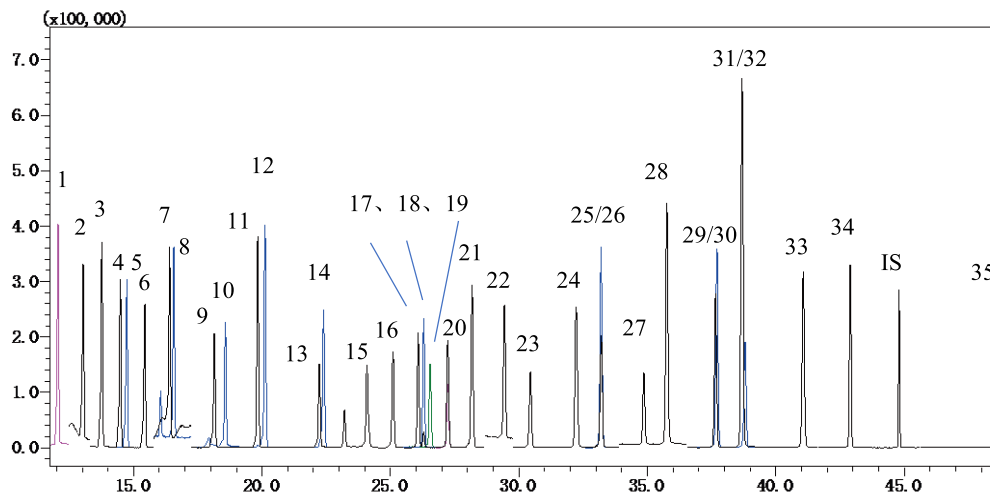
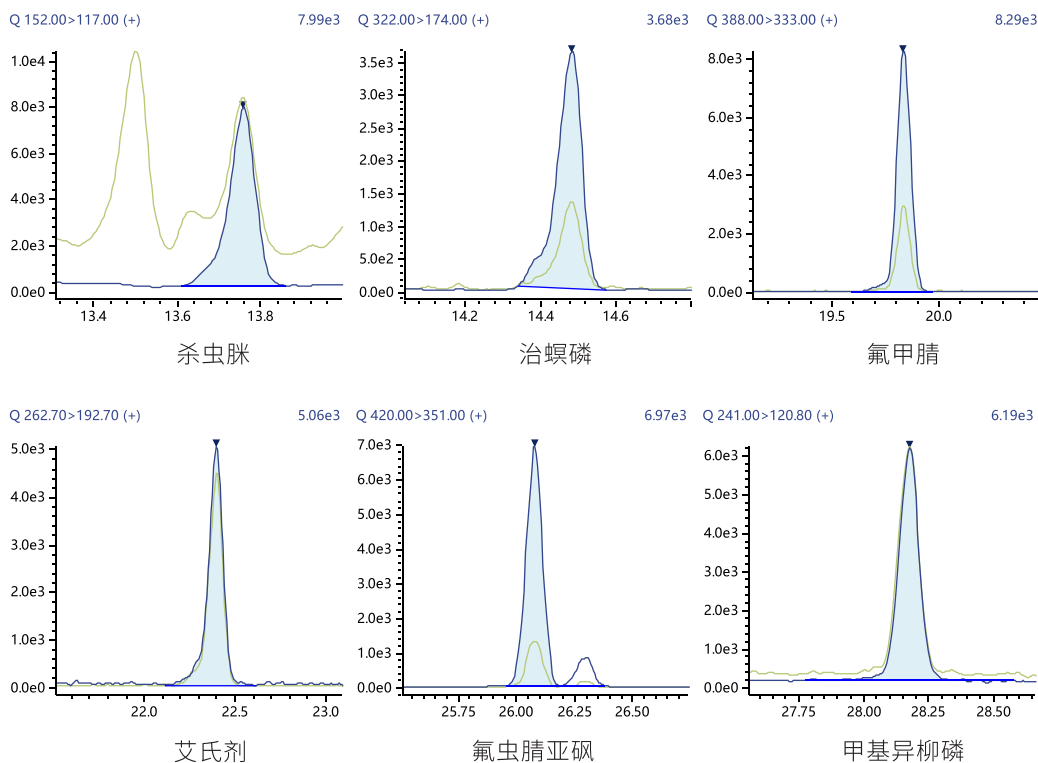


图 2 35 个农药残留物和磷酸三苯酯 (TPP) 混标溶液 MRM 总离子流图 (10~25 $\mu\text{g/L}$)

使用山药空白基质配置浓度为 2~5 $\mu\text{g/L}$ (以对硫磷计) 的 35 个禁用农药残留物的标准溶液 (相当于山药中禁用农药含量为 0.002~0.005 mg/kg)，其中部分农药组分的 MRM 质量色谱图如图 3 所示。



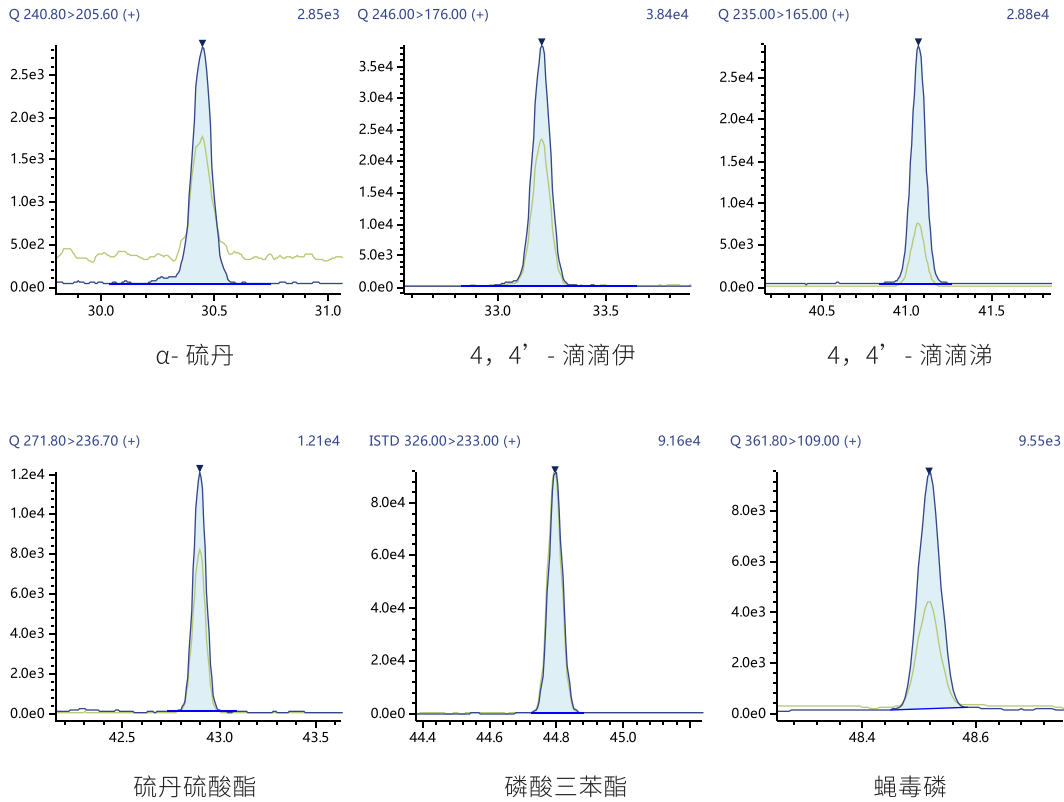
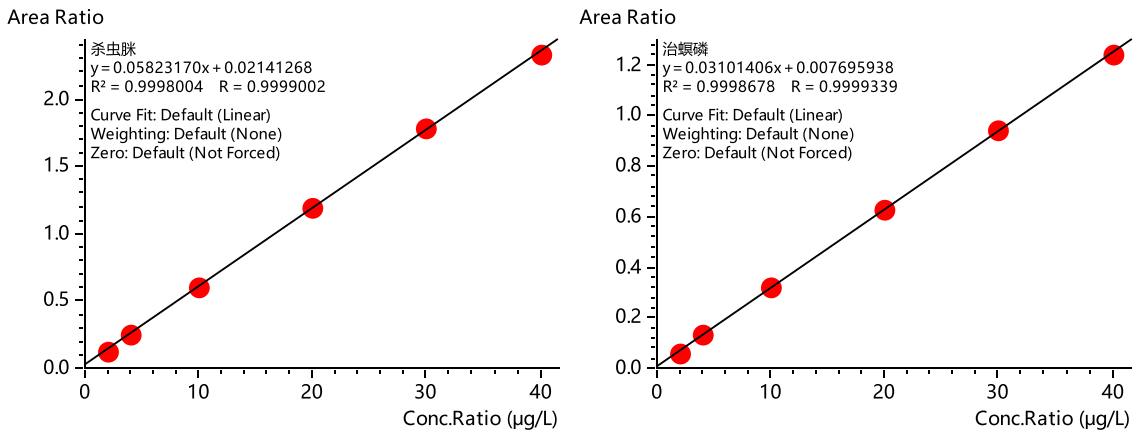


图3 山药空白基质加标农药组分质量色谱图 (农药组分浓度 2~5 μg/L)

注：由于篇幅所限，只列出了部分农药及代谢物的质量色谱图

3.2 标准曲线

使用山药空白基质配制农药混合标准溶液，每 1 mL 标准溶液加入 0.3 mL 浓度为 0.1 μg/mL 磷酸三苯酯作为内标（参照《中国药典》通则 2341 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。因篇幅所限，部分农药组分内标曲线如图 4 所示。根据 2~5 μg/L 标准混合溶液数据，计算方法检出限（3 倍噪声计算，噪声计算方式为峰至峰），各组分内标曲线线性相关系数及检出限见表 2。



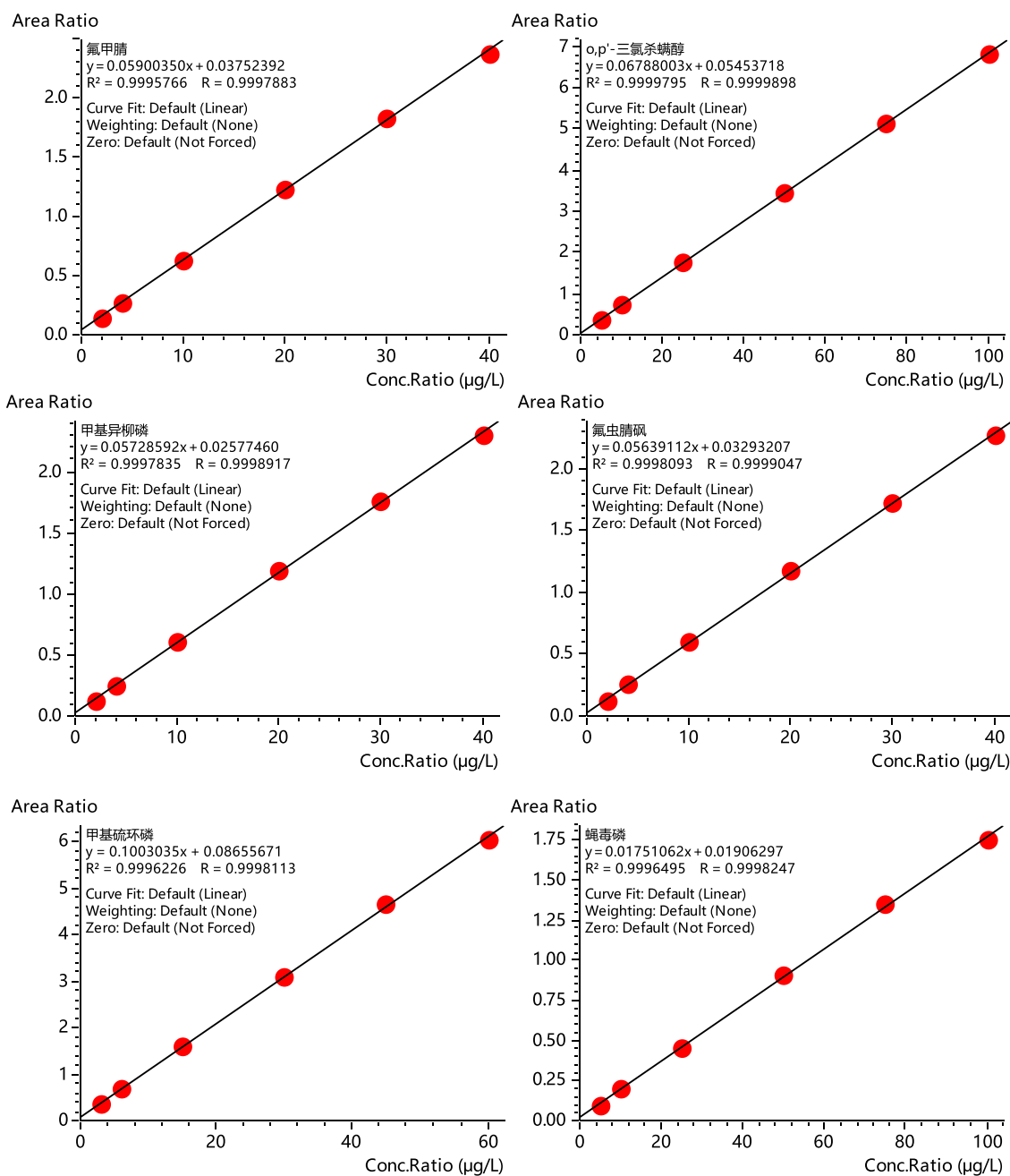


图 4 部分禁用农药标准曲线

表 2 35 个农药残留物线性相关系数及检出限

No.	化合物名称	浓度范围 (µg/mL)	相关系数 (R)	LOD (µg/kg)
1	内吸磷-O	0.002~0.04	0.9999	0.071
2	灭线磷	0.002~0.04	0.9999	0.257
3	杀虫脒	0.002~0.04	0.9999	0.032
4	治螟磷	0.002~0.04	0.9999	0.003
5	甲拌磷	0.002~0.04	0.9999	0.002
6	α-六六六	0.005~0.1	0.9999	0.007
7	特丁硫磷	0.002~0.04	0.9994	0.183
8	内吸磷-S	0.002~0.04	0.9991	0.153
9	γ-六六六	0.005~0.1	0.9998	0.017

10	久效磷	0.003~0.06	0.9999	0.042
11	氟甲腈	0.002~0.04	0.9997	0.001
12	β-六六六	0.005~0.1	0.9999	0.014
13	δ-六六六	0.005~0.1	0.9997	0.038
14	艾氏剂	0.005~0.1	0.9999	0.030
15	甲基对硫磷	0.002~0.04	0.9997	0.020
16	o,p'-三氯杀螨醇	0.005~0.1	0.9999	0.011
17	氟虫腈亚砷	0.002~0.04	0.9996	0.003
18	氟虫腈	0.002~0.04	0.9998	0.002
19	对硫磷	0.002~0.04	0.9997	0.131
20	p,p'-三氯杀螨醇	0.005~0.1	0.9999	0.024
21	甲基异柳磷	0.002~0.04	0.9998	0.013
22	水胺硫磷	0.005~0.1	0.9999	0.151
23	α-硫丹	0.005~0.1	0.9999	0.016
24	氟虫腈砷	0.002~0.04	0.9999	0.003
25	狄氏剂	0.005~0.1	0.9998	0.113
26	4,4'-滴滴伊	0.005~0.1	0.9999	0.015
27	苯线磷	0.002~0.04	0.9998	0.186
28	甲基硫环磷	0.003~0.06	0.9998	0.046
29	除草醚	0.005~0.1	0.9999	0.018
30	2,4'-滴滴涕	0.005~0.1	0.9998	0.014
31	4,4'-滴滴涕	0.005~0.1	0.9998	0.014
32	β-硫丹	0.005~0.1	0.9999	0.089
33	4,4'-滴滴涕	0.005~0.1	0.9997	0.014
34	硫丹硫酸酯	0.005~0.1	0.9991	0.010
35	蝇毒磷	0.005~0.1	0.9998	0.024

3.3 检出限及重复性

取低、中、高三个浓度标准溶液，连续进样 6 次，考察分析方法保留时间和峰面积的重复性。结果表明：35 个农药残留物保留时间的 RSD % 均小于 0.04 %，峰面积的 RSD % 均小于 10.88 %，方法重复性良好，仪器精密度良好，结果见表 3。

表 3 重复性测试 (n=6)

名称	RSD % (2~5 µg/L)		RSD % (10~15 µg/L)		RSD % (20~50 µg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
内吸磷 -O	0.03	1.73	0.02	1.52	0.02	1.27
灭线磷	0.02	3.59	0.02	1.53	0.01	1.41
杀虫脒	0.03	2.62	0.01	1.24	0.01	1.34
治螟磷	0.03	5.06	0.01	1.81	0.02	1.37
甲拌磷	0.03	9.83	0.02	0.95	0.02	1.11
α-六六六	0.03	0.73	0.02	1.08	0.01	1.27
特丁硫磷	0.03	4.13	0.02	2.23	0.02	2.50
内吸磷 -S	0.04	6.70	0.02	2.13	0.02	2.64
γ-六六六	0.03	1.49	0.01	2.23	0.01	1.73
久效磷	0.04	6.98	0.02	4.26	0.02	4.09
氟甲腈	0.04	1.66	0.02	0.96	0.01	1.86

β- 六六六	0.04	5.25	0.01	1.03	0.01	1.31
δ- 六六六	0.04	5.90	0.01	2.37	0.01	2.19
艾氏剂	0.04	2.56	0.02	3.83	0.01	1.28
甲基对硫磷	0.03	4.01	0.01	2.74	0.01	3.64
o,p'- 三氯杀螨醇	0.04	2.97	0.01	1.73	0.01	1.96
氟虫腈亚砷	0.04	3.10	0.02	1.90	0.01	2.22
氟虫腈	0.03	5.07	0.02	1.44	0.01	2.27
对硫磷	0.03	5.18	0.02	4.51	0.01	2.66
p,p'- 三氯杀螨醇	0.03	2.05	0.01	1.03	0.01	1.52
甲基异柳磷	0.03	4.19	0.01	1.23	0.01	2.27
水胺硫磷	0.03	1.54	0.01	1.45	0.01	1.50
α- 硫丹	0.03	2.66	0.02	1.43	0.01	1.30
氟虫腈砷	0.04	1.37	0.01	1.65	0.01	0.83
狄氏剂	0.04	3.91	0.03	2.15	0.01	1.23
4,4'- 滴滴伊	0.03	1.33	0.01	0.91	0.01	1.13
苯线磷	0.03	10.88	0.02	2.84	0.01	0.62
甲基硫环磷	0.03	2.35	0.02	2.66	0.01	3.01
除草醚	0.03	3.06	0.01	1.43	0.00	1.33
2,4'- 滴滴涕	0.03	1.91	0.01	1.01	0.01	1.73
4,4'- 滴滴涕	0.03	1.78	0.01	0.81	0.01	1.43
β- 硫丹	0.04	3.15	0.01	1.90	0.01	1.60
4,4'- 滴滴涕	0.02	2.94	0.01	0.97	0.01	2.10
硫丹硫酸酯	0.02	2.96	0.01	2.77	0.00	4.98
蝇毒磷	0.01	1.89	0.00	1.12	0.00	1.50

3.4 加标回收率

取山药样品，按照样品前处理步骤中制备样品和加标样品，三个水平加标浓度如下表 4 所示，各样品平行测定 6 次。测试结果显示：通过两步提取，各水平的加标回收率在 89.49 ~ 118.58 % 之间，相对标准偏差 RSD % 在 0.37~ 12.04 % 之间。

表 4 基质加标实验结果

名称	加标 (2~5 μg/kg) ,n=6		加标 (10~15 μg/kg) ,n=6		加标 (20~30 μg/kg) ,n=6	
	回收率 %	RSD %	回收率 %	RSD %	回收率 %	RSD %
内吸磷 -O	99.70	2.90	108.61	0.91	100.24	0.79
灭线磷	108.73	0.76	106.14	1.41	100.60	1.33
杀虫脒	100.67	1.62	108.50	0.92	99.52	0.52
治螟磷	102.94	5.44	109.59	0.79	101.73	1.67
甲拌磷	103.19	8.31	109.11	0.87	101.65	1.41
α- 六六六	97.64	1.48	104.89	0.82	97.38	0.37
特丁硫磷	102.78	4.60	112.56	0.99	103.08	2.53
内吸磷 -S	92.47	12.04	98.99	5.90	96.29	3.15
γ- 六六六	100.28	3.82	106.07	1.24	97.58	1.11
久效磷	91.96	5.04	98.41	2.23	89.49	4.66
氟甲腈	96.29	1.37	106.27	0.89	98.45	1.52
β- 六六六	99.72	2.16	107.64	1.26	100.08	0.68

δ-六六六	91.05	4.86	96.92	2.69	88.81	3.53
艾氏剂	101.46	4.57	106.26	3.61	101.89	0.88
甲基对硫磷	118.58	3.49	117.78	1.49	106.86	2.52
o,p'-三氯杀螨醇	101.67	1.94	109.36	1.18	102.41	1.23
氟虫腈亚砷	99.92	1.21	109.79	0.74	102.56	0.74
氟虫腈	102.25	2.90	108.94	1.49	101.03	0.97
对硫磷	100.82	5.23	104.47	2.39	101.13	1.75
p,p'-三氯杀螨醇	103.55	1.54	110.45	0.91	102.70	1.21
甲基异柳磷	100.83	1.34	108.89	1.11	101.43	1.35
水胺硫磷	90.04	2.41	99.49	1.50	90.21	2.38
α-硫丹	102.47	2.99	108.85	0.67	101.53	1.22
氟虫腈砷	100.47	1.65	108.82	0.83	101.12	0.79
狄氏剂	102.42	2.34	108.80	1.88	101.17	0.66
4,4'-滴滴伊	102.34	1.44	110.97	0.97	104.01	1.24
苯线磷	103.23	4.56	114.06	1.80	103.42	1.22
甲基硫环磷	95.63	3.77	100.77	1.99	90.38	3.76
除草醚	97.84	1.56	107.65	0.83	98.54	0.75
2,4'-滴滴涕	104.75	2.03	111.95	0.92	102.77	1.36
4,4'-滴滴涕	98.26	1.40	106.98	0.67	99.79	0.47
β-硫丹	104.42	6.64	108.88	1.63	100.23	2.03
4,4'-滴滴涕	105.97	1.62	111.41	1.33	101.11	1.57
硫丹硫酸酯	92.58	4.10	96.32	4.39	90.05	5.67
蝇毒磷	97.71	1.03	105.53	1.01	97.90	1.29

■ 结论

本文利用岛津 GCMS-TQ8050NX，建立一种简便、快速、准确的药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留的分析方法。该方法采用内标法定量，校准曲线在 2~40 μg/L（以对硫磷计）的浓度范围内，各组分线性相关系数均在 0.999 以上，线性良好。对高、中、低水平的标准溶液重复进样 6 针，保留时间和峰面积均表现出了良好的重复性。加标回收实验中，各物质回收率在 89.49 ~ 118.58 % 之间，平行样品的峰面积 RSD % 值在 0.37~12.04 % 之间，回收率及精密度良好。该方法操作简捷，为药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留的检测提供很好的参考。

岛津应用云

