

GC-MS/MS 法测定中药材人参中 50 种禁用农药残留物含量

GCMSMS-345

摘要：本文参考 2025 年版《中国药典》公示稿，采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 NX 建立了中药材人参中 50 个禁用农药残留物的检测方法。在 0.5~20 $\mu\text{g/L}$ （以氯唑磷计）浓度范围内建立基质内标曲线，各目标化合物线性相关系数 r 均大于 0.998，线性关系良好，取各目标化合物浓度 2~20 $\mu\text{g/L}$ 混合标液（报告限对应浓度）连续分析 6 次，50 个目标化合物峰面积相对标准偏差（RSD）均小于 10%。加标回收实验中，各农药回收率在 86%~110% 之间，满足 2025 年版《中国药典》公示稿的要求，适用于 2025 年版《中国药典》公示稿规定的药材及饮片（植物类）中禁用农药残留量的测定。

关键词：三重四极杆气相色谱质谱联用仪 中国药典 禁用农药 人参

技术特点：

- ❖ 满足 2025 年版《中国药典》公示稿中禁用农药的残留量测定要求。
- ❖ 使用岛津专属方法包，无需标准品，快速建立 50 个禁用农药残留物的 MRM 方法。

在 2025 年版《中国药典》0212 药材和饮片检定通则药典标准草案公示稿中，药材及饮片中禁用农药测定种类由 2020 版的 33 种增加至 47 种，需要同时检测的目标化合物增至 72 个。通则 2341《农药残留量测定法》公示稿第一法 < 药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法 > 规定了 72 个禁用农药残留物的 GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 分析方法，其中 GC-MS/MS 方法分析的禁用农药残留物共计 50 个。此外，公示稿中气相色谱分析方法中的升温程序以

及 0212 通则中部分农药残留物的限值亦有所改变。

本文采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪，按照 2025 年版《中国药典》2341 农药残留量测定法公示稿第一法中“4.1 直接提取法”处理人参样品，参照修订后的禁用农药检测方法参数，建立了人参中 50 个农药残留物的 MRM 检测方法。该方法灵敏度高，重复性好，满足 2025 年版《中国药典》公示稿对药材及饮片（植物类）中禁用农药的分析要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8040 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
柱温程序：	60°C (1 min)_30°C /min_170°C _2°C /min_230°C _15°C /min_300°C (6 min)
进样口温度：	250°C
载气：	氦气
进样方式：	不分流进样
进样量：	1 μL
流速控制方式：	恒流方式
线速度：	1.2 mL/min
离子化方式：	EI
离子源温度：	250°C
色谱质谱接口温度：	250°C
检测器电压：	调谐电压 +0.7 kV
采集模式：	MRM，离子对信息见表 1

■ 样品前处理

样品前处理流程如下图所示。

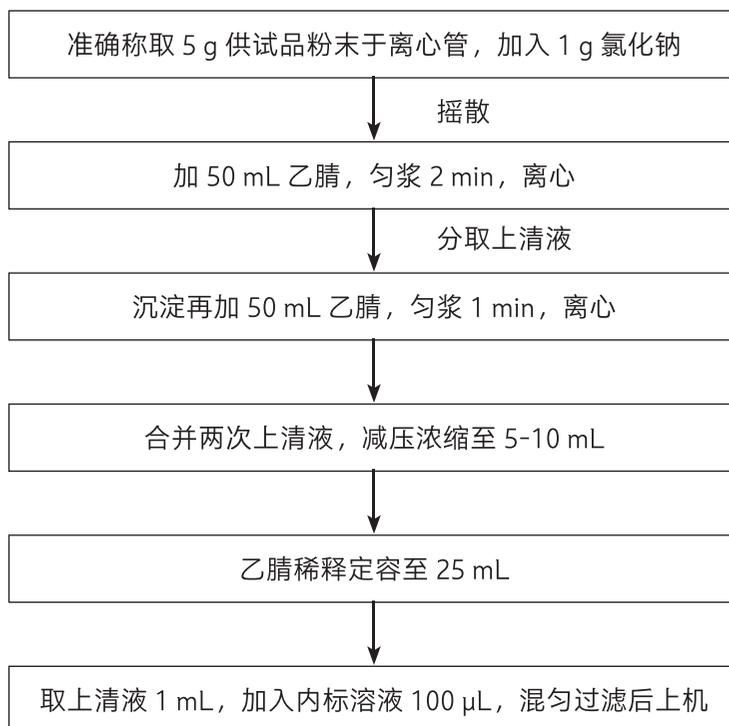


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 MRM 参数

使用岛津 Smart Pesticides Database 农残数据库方法文件，采集正构烷烃数据，结合数据库文件，建立 MRM 方法，MRM 采集参数如下表所示。

表 1 各目标化合物 MRM 采集参数

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	灭线磷	Ethoprophos	9.619	13194-48-4	157.80>97.00 199.70>114.00	20 5
2	杀虫脒	Chlordimeform	10.195	6164-98-3	152.00>117.00 196.00>181.00	15 5
3	治螟磷	Sulfotep	10.539	3689-24-5	322.00>174.00 322.00>202.00	15 20
4	六氯苯	Hexachlorobenzene	10.729	118-74-1	283.80>248.80 283.80>213.80	24 28
5	甲拌磷	Phorate	10.830	298-02-2	230.80>128.60 230.80>175.00	25 10

6	氧乐果	Omethoate	11.422	1113-02-6	156.00>79.00	22
					110.00>79.00	10
7	α -六六六	α -BHC	11.447	319-84-6	181.00>145.00	15
					218.90>182.90	5
8	特丁硫磷	Terbufos	12.009	13071-79-9	230.80>129.00	25
					230.90>203.00	5
9	γ -六六六	γ -HCH	13.457	58-89-9	181.00>145.00	15
					218.90>182.90	5
10	久效磷	Monocrotophos	13.578	6923-22-4	127.00>109.00	12
					127.00>95.00	16
11	地虫硫磷	Fonofos	13.521	944-22-9	246.00>137.10	6
					246.00>109.10	18
12	氟甲腈	Fipronil desulfinyl	14.497	205650-65-3	388.00>333.00	20
					388.00>281.00	35
13	乐果	Dimethoate	14.777	60-51-5	125.00>47.00	14
					125.00>79.00	8
14	β -六六六	β -HCH	14.933	319-85-7	181.00>145.00	15
					218.90>182.90	5
15	七氯	Heptachlor	14.997	76-44-8	271.80>236.90	16
					271.80>141.00	32
16	氯唑磷	Isazofos	15.066	42509-80-8	257.00>119.00	18
					257.00>162.00	8
17	2,4-滴丁酯	2,4-D 1-butyl ester	15.228	94-80-4	276.00>185.00	10
					276.00>57.00	20
18	八氯二丙醚	Octachlorodipropyl ether	15.500	127-90-2	129.90>94.90	20
					108.90>83.00	10
19	δ -六六六	δ -HCH	16.642	319-86-8	181.00>145.00	15
					218.90>182.90	5
20	艾氏剂	Aldrin	16.826	309-00-2	262.70>192.70	30
					255.00>220.00	20
21	甲基对硫磷	Parathion-methyl	18.052	298-00-0	125.00>47.00	12
					263.10>79.00	35
22	o,p'-三氯杀螨醇	4,4'-DDE	18.966	72-55-9	139.00>111.00	15
					250.00>215.00	5
23	氟虫腈亚砷	Fipronil sulfide	19.593	120067-83-6	420.00>351.00	12
					420.00>255.00	20

24	氧化氯丹	Oxychlordane	19.871	27304-13-8	185.00>121.00 184.90>85.00	12 26
25	氟虫腓	Fipronil	19.808	120068-37-3	367.00>213.00 367.00>255.00	35 25
26	对硫磷	Parathion	20.064	56-38-2	291.00>81.00 291.00>109.00	30 25
27	p,p'- 三氯杀螨醇	4,4'-Dicofol	20.722	115-32-2	139.00>111.00 250.00>215.00	15 5
28	顺式环氧七氯	Heptachlor exo-epoxide	20.938	1024-57-3	352.80>262.90 352.80>281.90	14 12
29	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	21.397	99675-03-3	241.00>199.00 241.00>166.70	5 10
30	反式环氧七氯	Heptachlor endo-epoxide	21.623	28044-83-9	288.90>219.00 252.90>182.90	25 32
31	反式氯丹	trans-Chlordane (γ)	22.413	5103-74-2	372.80>265.90 372.80>263.90	22 28
32	水胺硫磷	Isocarbophos	22.531	24353-61-5	135.70>108.00 120.70>65.00	15 20
33	顺式氯丹	cis-Chlordane (α)	23.341	5103-71-9	372.80>263.90 372.80>265.80	28 22
34	α - 硫丹	α -Endosulfan	23.547	959-98-8	240.80>205.60 194.80>159.00	15 10
35	氟虫腓砒	Fipronil-sulfone	25.074	120068-36-2	383.00>255.00 383.00>213.00	20 32
36	狄氏剂	Dieldrin	25.961	60-57-1	276.80>240.70 276.80>169.70	10 35
37	4,4'- 滴滴伊	4,4'-DDT	25.891	50-29-3	246.00>176.00 316.00>246.00	30 25
38	苯线磷	Fenamiphos	27.314	22224-92-6	303.10>122.00 303.10>195.00	20 25
39	杀扑磷	Methidathion	27.475	950-37-8	145.00>85.00 145.00>58.00	8 14
40	甲基硫环磷	Phosfolan-methyl	28.177	5120-23-0	168.00>109.00 227.00>92.00	15 10

41	异狄氏剂	Endrin	28.648	72-20-8	262.80>193.00 244.80>173.00	35 30
42	乙酯杀螨醇	Chlorobenzilate	28.681	510-15-6	139.10>111.00 251.10>139.10	10 15
43	2,4'-滴滴涕	2,4'-DDT	29.930	789-02-6	235.00>165.00 235.00>199.00	25 15
44	除草醚	Nitrofen	29.917	1836-75-5	201.80>138.70 282.80>201.80	28 15
45	4,4'-滴滴涕	2,4'-Dicofol	30.832	10606-46-9	235.00>165.00 237.00>165.00	25 25
46	β -硫丹	β -Endosulfan	30.982	33213-65-9	194.80>159.00 194.80>124.70	10 30
47	4,4'-滴滴涕	4,4'-DDD	33.015	72-54-8	235.00>165.00 237.00>165.00	25 25
48	硫丹硫酸酯	Endosulfan Sulfate	34.871	1031-07-8	271.80>236.70 273.80>238.90	15 15
IS	磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	36.888	115-86-6	326.00>233.00 326.00>215.00	10 25
49	灭蚁灵	Mirex	37.616	2385-85-5	273.80>238.80 271.80>236.80	15 15
50	蝇毒磷	Coumaphos	40.291	56-72-4	361.80>109.00 361.80>225.80	16 14

3.2 基质匹配标准溶液色谱图

以人参为基质，制备农药基质标准溶液，50个目标化合物标准溶液谱图如下所示。

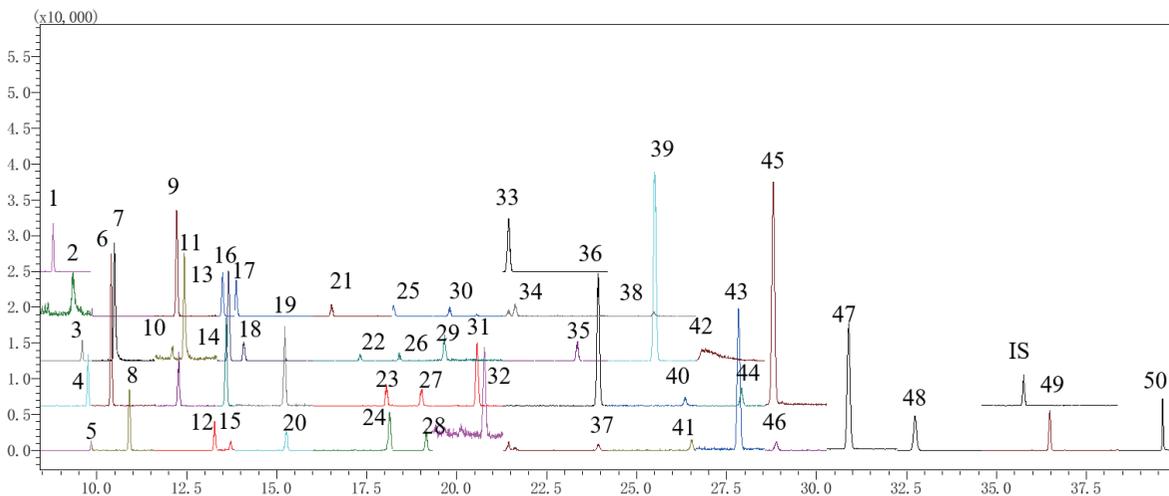
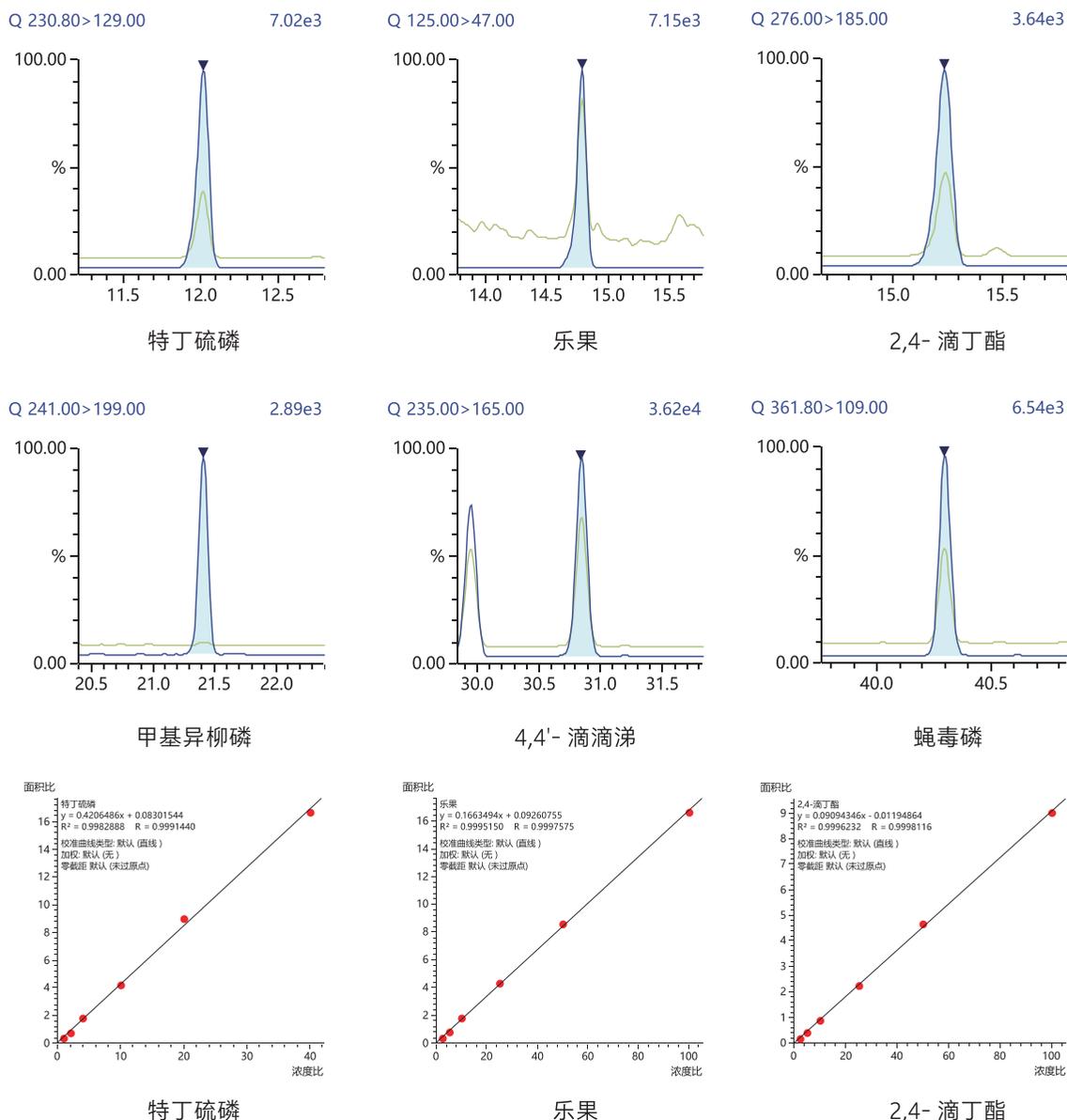


图 2 50个目标化合物基质混合标准溶液谱图 (10~100 $\mu\text{g/L}$)

3.3 标准曲线、检测限和重复性

称取 5 g 空白人参样品，按照文中所述方法处理样品，加入 5、10、20、50、100、200 μL 混合标准溶液，制备基质标准工作溶液，浓度根据农药品种不同有所区别，以氯唑磷为例，浓度为 0.5、1、2、5、10、20 $\mu\text{g/L}$ ，之后加入 0.1mL 浓度为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 磷酸三苯酯作为内标，混匀，滤过，取续滤液 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。50 个目标化合物标准曲线（由于篇幅所限，仅列出一部分）如图 3 所示，各组分线性相关系数见表 2。峰面积的重复性以标准规定的各农药报告限浓度的标准样品连续进样 6 次，计算其峰面积相对标准偏差（RSD）。因篇幅所限，部分农药标准曲线和 MRM 质量色谱图（报告限浓度）如图 3 所示。各化合物标准曲线的相关系数及峰面积的 RSD 值见表 2。



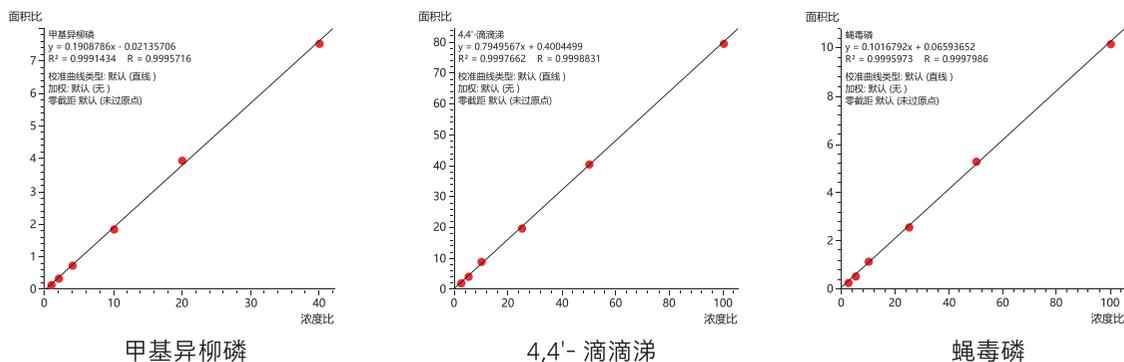


图3 人参基质中50个目标化合物质量色谱图及标准曲线图(部分组分)

表2 人参基质中各目标化合物标准曲线相关系数、精密度RSD(%)

序号	化合物名称	相关系数 R	RSD% (n=6)	序号	化合物名称	相关系数 R	RSD% (n=6)
1	灭线磷	0.9992	2.99	26	对硫磷	0.9989	9.19
2	杀虫脒	0.9994	2.07	27	p,p'-三氯杀螨醇	0.9995	0.80
3	治螟磷	0.9990	2.74	28	顺式环氧七氯	0.9998	5.37
4	六氯苯	0.9993	3.30	29	甲基异柳磷	0.9995	3.65
5	甲拌磷	0.9999	9.96	30	反式环氧七氯	0.9990	7.58
6	氧乐果	0.9998	3.12	31	反式氯丹	0.9997	2.36
7	α-六六六	0.9996	3.66	32	水胺硫磷	0.9998	3.73
8	特丁硫磷	0.9991	4.26	33	顺式氯丹	0.9995	1.31
9	γ-六六六	0.9996	2.92	34	α-硫丹	0.9995	4.40
10	久效磷	0.9997	4.02	35	氟虫腈砒	0.9990	1.56
11	地虫硫磷	0.9997	1.97	36	4,4'-滴滴伊	0.9995	0.89
12	氟甲腈	0.9992	3.33	37	狄氏剂	0.9992	2.61
13	乐果	0.9997	2.82	38	苯线磷	0.9995	8.46
14	β-六六六	0.9996	3.00	39	杀扑磷	0.9998	0.63
15	七氯	0.9997	2.34	40	甲基硫环磷	0.9997	2.31
16	氯唑磷	0.9985	7.80	41	乙酯杀螨醇	0.9999	0.89
17	2,4-滴丁酯	0.9998	1.92	42	异狄氏剂	0.9996	1.76
18	八氯二丙醚	0.9994	4.62	43	除草醚	0.9999	2.47
19	δ-六六六	0.9996	2.20	44	2,4'-滴滴涕	0.9998	1.41
20	艾氏剂	0.9992	2.06	45	4,4'-滴滴涕	0.9997	0.92
21	甲基对硫磷	0.9998	5.27	46	β-硫丹	0.9996	5.08
22	o,p'-三氯杀螨醇	0.9993	2.20	47	4,4'-滴滴涕	0.9998	0.33
23	氟虫腈亚砒	0.9991	4.35	48	硫丹硫酸酯	0.9995	0.82
24	氟虫腈	0.9997	2.95	49	灭蚁灵	0.9996	1.14
25	氧化氯丹	0.9993	2.26	50	蝇毒磷	0.9997	2.03

3.4 加标回收率

取空白人参样品，添加农残混合标准溶液，各组分加标浓度为 0.01~0.1 mg/kg（以氯唑磷计，加标量为 0.01 mg/kg），与 0212《药材和饮片检定通则》报告限水平相当，按照上述前处理方法处理后上机，各农药平均回收率分布在 86%~110% 之间，详细结果见表 3。

表 3 各组分添加回收率结果

序号	化合物名称	平均回收率 %	序号	化合物名称	平均回收率 %
1	灭线磷	97.08	26	对硫磷	93.42
2	杀虫脒	95.00	27	p,p'- 三氯杀螨醇	93.23
3	治螟磷	85.75	28	反式环氧七氯	96.90
4	六氯苯	89.58	29	顺式环氧七氯	96.58
5	甲拌磷	87.17	30	甲基异柳磷	89.23
6	氧乐果	88.70	31	反式氯丹	92.08
7	α- 六六六	94.40	32	水胺硫磷	94.67
8	特丁硫磷	94.42	33	顺式氯丹	88.03
9	γ- 六六六	93.97	34	α- 硫丹	93.23
10	久效磷	93.72	35	氟虫腈砒	87.92
11	地虫硫磷	92.50	36	4,4'- 滴滴伊	89.63
12	氟甲腈	89.08	37	狄氏剂	94.10
13	乐果	88.50	38	苯线磷	90.25
14	β- 六六六	95.23	39	杀扑磷	89.67
15	七氯	92.07	40	甲基硫环磷	90.33
16	氯唑磷	98.33	41	乙酯杀螨醇	94.00
17	2,4- 滴丁酯	91.93	42	异狄氏剂	97.13
18	八氯二丙醚	95.83	43	除草醚	96.40
19	δ- 六六六	94.70	44	2,4'- 滴滴涕	89.60
20	艾氏剂	90.23	45	4,4'- 滴滴滴	92.87
21	甲基对硫磷	91.17	46	β- 硫丹	93.10
22	o,p'- 三氯杀螨醇	110.00	47	4,4'- 滴滴涕	89.97
23	氟虫腈亚砒	91.00	48	硫丹硫酸酯	89.17
24	氟虫腈	88.83	49	灭蚁灵	91.50
25	氧化氯丹	93.35	50	蝇毒磷	96.73

3.5 样品检测

采用本方法对市售人参样品进行检测，谱图见图 4，样品中未检出禁用农药。

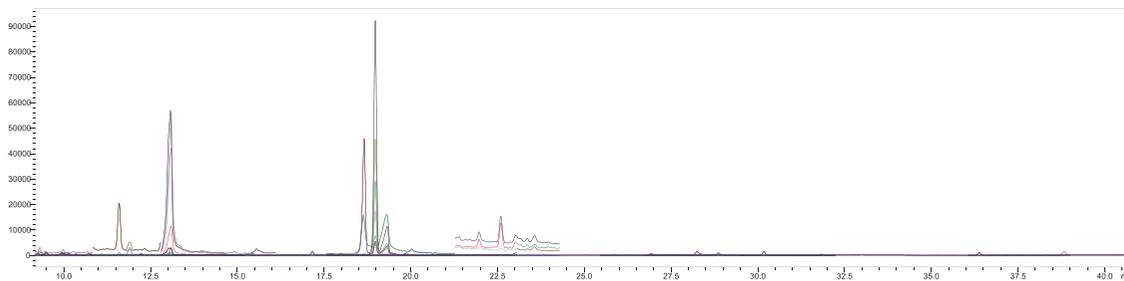


图4 人参样品检测结果

■ 结论

本方法采用三重四极杆气质联用仪建立了人参中 50 个禁用农药残留的检测方法。按照 2025 年版《中国药典》2341 农药残留量测定法公示稿第一法中“4.1 直接提取法”处理人参样品，对 50 个禁用农药残留物进行内标法定量分析。根据各成分保留时间、定性定量离子对进行定性检验及定量分析。结果表明，基质标准曲线线性良好，回收率稳定，该方法适合于 2025 年版《中国药典》公示稿对禁用农药的分析要求。

岛津应用云

