

LC-MS/MS 法测定中药材人参中 8 个限用农药残留物含量

LCMSMS-995

摘要： 本文参照 2025 年版《中国药典》通则 2341 第二法征求意见稿，利用三重四极杆液质联用仪建立了 8 种人参中限用农药的测定方法。在 2.5-250 ng/mL（以霜霉威计）浓度范围内建立校准曲线，线性关系良好，相关系数 R 均大于等于 0.998。精密度实验中（n=6），8 个限用农药的保留时间和峰面积精密度良好。在 0.5 mg/kg（以霜霉威计）加标浓度下，8 个限用农药回收率符合药典要求。该方法适用于中药材人参及饮片的限用农药分析。

关键词： 三重四极杆液质联用仪 人参 农药残留 限用农药

技术特点：

- ❖ 使用直接提取法进行前处理，前处理步骤简单。
- ❖ 用岛津自研《中国药典》公示稿专用方法包，方法易转移，无需二次开发。

2025 年版《中国药典》公示稿中增加了相关药材及饮片品种的农药最大残留限量项目，共计 11 个药材品种，36 个农药，其中各品种检测的农药个数和种类不同。且即使不同品种中检测的农药有相同，限量值也有区别。通则 0212 相关药材及及饮片品种的农药最大残留限量规定人参需测定 8 个农药。本文内容参照

2025 年版《中国药典》通则 2341 第二法征求意见稿建立了中药材人参基质中 8 个限用农药残留物测定的方法。该方法灵敏度高，重复性好，满足 2025 年版《中国药典》征求意见稿对药材及饮片（植物类）中限用农药分析的要求。

■ 实验条件

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-40 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。具体配置为：

系统控制器：	SCL-40	柱温箱：	CTO-40C
输液泵：	LC-40B X3	质谱仪：	LCMS-8050
自动进样器：	SIL-40C X3	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.128

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱： Shim-pack Velox SP-C18（100 mm×2.1 mm I.D., 1.8 μm
岛津（上海）实验器材有限公司，PN: 227-32001-03）

流动相： A 相 -0.1% 甲酸水溶液（含 5 mmol/L 甲酸铵）
B 相 - 甲醇 -0.1% 甲酸水溶液（含 5 mmol/L 甲酸铵）（95:5, v/v）

柱温： 40℃ 流速： 0.3 mL/min

进样体积： 2 μL（共注入 10 μL 水）

洗脱方式： 梯度洗脱，初始浓度为 B 相 30%，时间程序见表 1

表 1 梯度洗脱时间程序

Time	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	30
12.00	Pumps	Pump B Conc.	100
14.00	Pumps	Pump B Conc.	100
14.01	Pumps	Pump B Conc.	30
17.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子源：	ESI +/-	DL 管 温 度：	150°C
雾化气：	氮气 3.0 L/min	加热模块温度：	400°C
干燥气：	氮气 10.0 L/min	接 口 温 度：	300°C
加热气：	空气 10.0 L/min	扫 描 模 式：	多反应监测 (MRM)
碰撞气：	氦气 (230 kPa)	MRM 参 数：	见表 2

表 2 MRM 参数

序号	目标物	分析模式	前体离子 (m/z)	产物离子 (m/z)	CE (eV)
1	霜霉威	ESI+	189.20	102.05*	-20
				144.05	-12
				74.00	-36
2	精甲霜灵	ESI+	280.10	220.05*	-14
				248.10	-10
3	烯酰吗啉	ESI+	388.10	301.10*	-20
				165.05	-31
4	氟硅唑	ESI+	316.10	165.10*	-29
				247.10	-18
				116.00*	-20
5	醚菌酯	ESI+	314.10	222.20	-13
				267.10	-10
				235.10	-15
6	丙环唑	ESI+	342.05	159.10*	-25
				161.00	-31
				205.00	-25
7	吡唑醚菌酯	ESI+	388.10	163.05*	-35
				296.10	-19
				194.05	-20
8	氟啶胺	ESI-	463.00	416.00*	20
				398.00	17

* 表示定量离子

1.3 样品前处理

样品前处理流程参考参照《中国药典》2025年版四部通则“2341 农药残留量测定法第二法”4 供试品溶液的制备（人参、延胡索、金银花、菊花、铁皮石斛），取供试品人参饮片粉末（过三号筛）5 g，精密称定，置于 100 mL 具塞离心管中，加水 10 mL，摇匀，放置 30 分钟，加氯化钠 5 g，立即摇散，再加入乙腈 40 mL，匀浆处理 2 分钟（转数为 12000 转），离心（4000 转，5 分钟），取上清液，底部沉淀再加入 50 mL 乙腈，匀浆处理 1 分钟，再次同样条件离心，合并两次上清液，用乙腈定容至 100 mL，摇匀，即得供试品溶液。

1.4 基质混合对照品溶液制备

取 8 个限用农药物质混标母液以乙腈定容至 5 mL，得到各自浓度分别为：霜霉威 500 ng/mL、精甲霜灵 200 ng/mL、烯酰吗啉 500 ng/mL、氟硅唑 300 ng/mL、醚菌酯 100 ng/mL、丙环唑 100 ng/mL、吡唑醚菌酯 500 ng/mL、氟啶胺 1000 ng/mL 的混合对照品中间工作液。

空白基质溶液：取空白基质样品，同 1.3 供试品溶液相应的制备方法处理制成空白基质溶液。（实测各空白基质样品峰面积小于校准曲线最低点峰面积 10%）

取市售人参饮片样品 5 g，取上述得到的空白基质溶液，精密量取空白基质溶液 1 mL 共 7 份，氮吹浓缩至 400 μ L，然后依次加入混合对照品中间工作液 5 μ L、10 μ L、25 μ L、50 μ L、100 μ L、250 μ L、500 μ L，再用乙腈补足至 1 mL，涡旋混匀，即得基质混合对照品溶液。如下表 3 所示。其中级别 4 为 0212《药材和饮片检定通则》中人参品种最大残留限浓度。

表 3 校准曲线浓度

序号	目标物	级别 1 ng/mL	级别 2 ng/mL	级别 3 ng/mL	级别 4 ng/mL	级别 5 ng/mL	级别 6 ng/mL	级别 7 ng/mL
1	霜霉威	2.5	5	12.5	25	50	125	250
2	精甲霜灵	1	2	5	10	20	50	100
3	烯酰吗啉	2.5	5	12.5	25	50	125	250
4	氟硅唑	1.5	3	7.5	15	30	75	150
5	醚菌酯	0.5	1	2.5	5	10	25	50
6	丙环唑	0.5	1	2.5	5	10	25	50
7	吡唑醚菌酯	2.5	5	12.5	25	50	125	250
8	氟啶胺	5	10	25	50	100	250	500

1.5 进样分析

精密量取 1 mL 上述供试品溶液或基质混合对照品溶液，加入水 0.3 mL，混匀，使用 0.22 μ m 尼龙滤膜过滤，取续滤液 2 μ L 注入液相色谱串联质谱仪，记录峰面积。

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液 MRM 色谱图

级别 1 浓度的人参基质标，MRM 色谱图，如下所示。

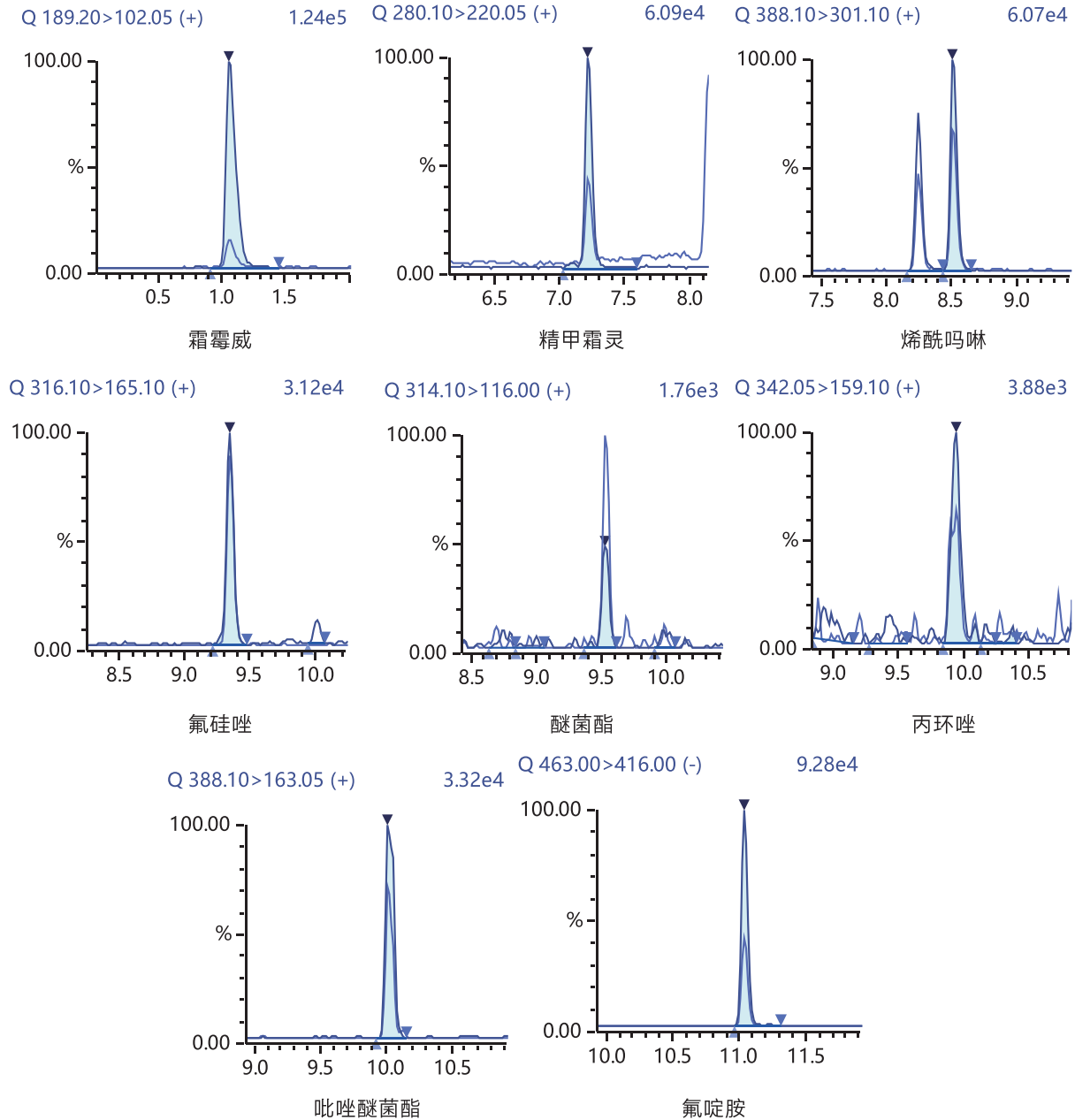


图 1 2.5 ng/mL (以霜霉威计) 人参基质混标准溶液 MRM 色谱图

2.2 校准曲线

分别精密量取 1.4 中制备得到的人参空白基质溶液，按照 1.4 配制（以霜霉威计为 2.5-250 ng/mL）的基质混合对照工作溶液。取 2 μ L 注入液相色谱串联质谱仪测定，记录峰面积，绘制校准曲线，曲线相关系数 R 均 ≥ 0.998 ，见图 2。

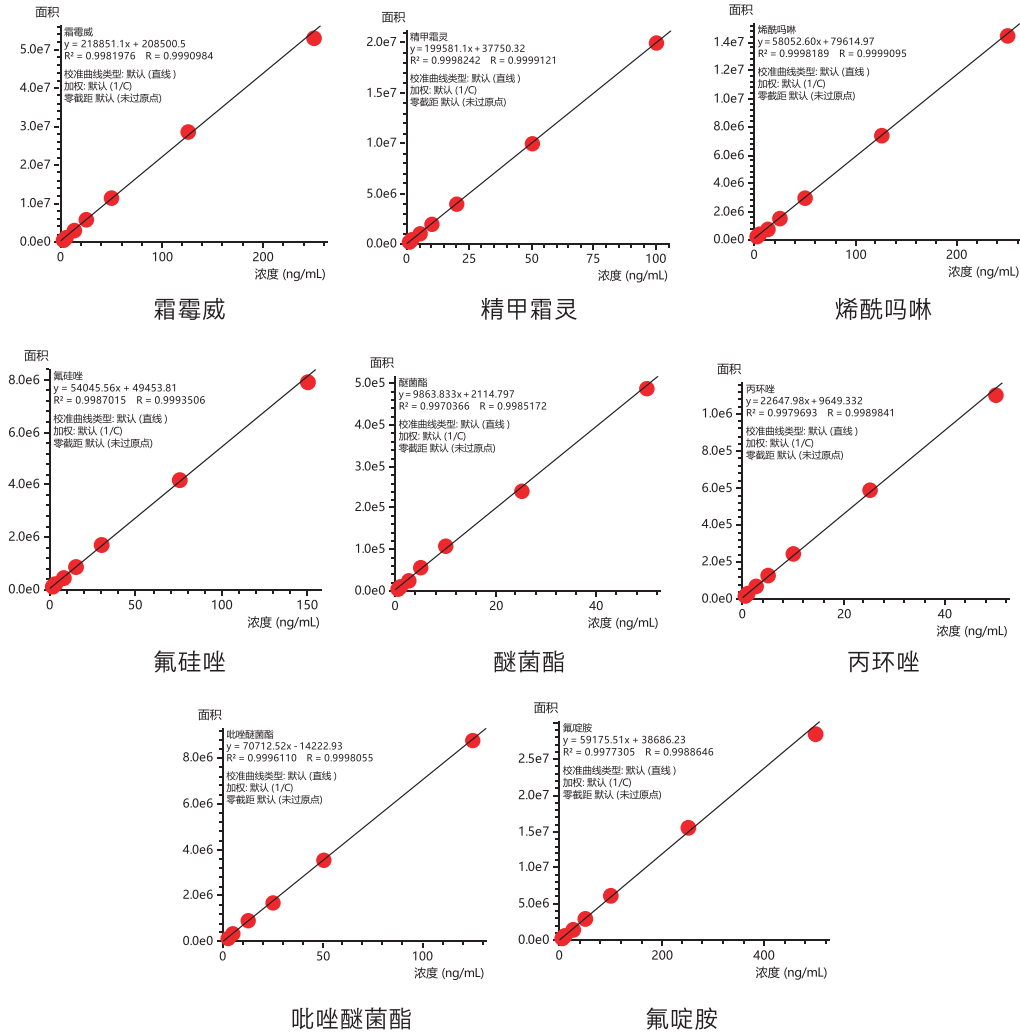


图 2 人参基质中 8 个限用农药校准曲线图

2.3 精密度

取最大残留限浓度 0.5 mg/kg (以霜霉威计) 基质混合标准溶液, 按照 1.2 分析条件连续进样测定 6 次, 计算目标化合物的保留时间和峰面积相对标准偏差 (RSD%)。具体结果见表 4, 目标化合物的保留时间和峰面积 RSD% 在 0.175% 和 7% 以内, 结果表明该仪器具有良好精密度。

表 4 精密度考察结果 (n=6)

序号	化合物名称	保留时间 RSD(%)	峰面积 RSD(%)
1	霜霉威	0.175	6
2	精甲霜灵	0.027	7
3	烯酰吗啉	0.027	5
4	氟硅唑	0.023	7
5	醚菌酯	0.030	5
6	丙环唑	0.095	3
7	吡唑醚菌酯	0.055	6
8	氟啶胺	0.026	2

2.4 加标回收率

取人参空白样品，精密加入混合对照品溶液，使得样品中各限用农药含量为药典要求的最大残留限，按 1.3 供试品溶液的制备进行样品前处理，三个平行，回收率测定结果见表 5。结果表明，8 种农药平均回收率在 69.82%-103.63% 之间，符合公示稿通则 2341 中 50%-140% 的规定。

表 5 8 种限用农药添加回收率结果

序号	化合物名称	平均回收率 %
1	霜霉威	86.22
2	精甲霜灵	101.13
3	烯酰吗啉	88.92
4	氟硅唑	76.10
5	醚菌酯	98.36
6	丙环唑	103.63
7	吡唑醚菌酯	95.82
8	氟啶胺	69.82

■ 结论

本文参照 2025 年版《中国药典》通则 2341 第二法征求意见稿，利用三重四极杆液质联用仪建立了 8 个人参中限用农药的测定方法。在 2.5-250 ng/mL（以霜霉威计）浓度范围内建立校准曲线，线性关系良好，相关系数 R 均大于等于 0.998。精密度实验中（n=6），8 个限用农药的保留时间和峰面积 RSD% 分别在 0.175% 和 7% 以内。在 0.5 mg/kg（以霜霉威计）加标浓度下，8 个限用农药回收率分布在 69.82% ~ 103.63% 之间。该方法适用于中药材人参及饮片的限用农药分析。

岛津应用云

