

LC-MS/MS 法分析中药材百合中的 9 个限用农药残留物

LCMSMS-984

摘要： 本文使用岛津三重四极杆液质联用系统，建立了中药材百合中的 9 个限用农药残留量的检测方法。样品前处理和分析方法均参考 2025 版《中国药典》公示稿 2341 农药残留量测定法第二法《相关药材及饮片品种中农药多残留测定法》（新增）中的内容，样品经过提取后进行液质联用分析，采用外标法建立校准曲线，9 个化合物在各自浓度范围内线性关系良好，相关系数 $r > 0.996$ 。选取限量值浓度水平的标准工作液，连续进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差在 0.018~0.703% 和 1.358~7.115% 之间，仪器精密度良好。对空白样品进行了加标回收实验，回收率在 84.0~101.7% 之间。

关键词： 三重四极杆液质联用仪 中药材 农药残留 限用农药

技术特点：

- ❖ 本方法样品前处理仅需净化无需浓缩，前处理操作简单。
- ❖ 直接调用岛津《中药材禁限用农残检测》方法包中的方法文件，无需输入各化合物的离子对信息，节约时间。

百合具有润肺止咳、清心安神的功效，属于一种药食同源的物质，深受人们喜爱。百合种植过程中为了更好的提高产量、防治病虫害，部分种植者会使用农药。但过量的农药残留可能会损害服用者的身体健康。

2024 年 7 月，国家药典委员会官方网站发布了关于《中国药典》2025 年版四部通则 0212 药材和饮片检定通则、2341 农药残留量测定法修订草案的公示，0212 通则中规定了百合药材中 11 种农药的最大残留限量值，2341 通则中规定了对应的检测方

法。11 种农药中有 9 种需要使用液相色谱 - 串联质谱法（LC-MS/MS）进行检测。

本文参考 2341 农药残留量测定法第二法《相关药材及饮片品种中农药多残留测定法》（新增）中的内容，使用岛津 LCMS-8045 和岛津《中药材禁限用农残检测》方法包中的方法，建立了中药材百合中 9 个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 2025 版《中国药典》公示稿 0212 通则中农药限量值的要求，可为相关检测人员提供帮助。

实验部分

1.1 仪器

岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8045，配置信息如下：

系统控制器：	CBM-20A	脱气机：	DGU-20A 5R
输液泵：	LC-30AD×2	柱温箱：	CTO-20A
自动进样器：	SIL-30AC	质谱仪：	LCMS-8045
色谱工作站：	Labsolutions Ver. 5.118		

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack Velox SP-C18 (100 mm x 2.1 mm I.D., 1.8 μm)
(岛津(上海)实验器材有限公司, P/N: 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)

7	吡唑醚菌酯	Pyraclostrobin	10.097	388.10	296.10	-15	-19	-15
					163.05*	-19	-35	-30
8	苯醚甲环唑	Difenoconazole	10.549	406.00	194.05	--19	-20	-21
					251.10*	-21	-26	-25
9	阿维菌素	Abamectin	12.685	890.60	336.95	-20	-18	-21
					305.10*	-26	-21	-13
					567.10	-34	-18	-20
					449.10	-20	-41	-29
				895.60	751.40	-30	-42	-20

* 代表定量离子对。

1.3 标准溶液配制

混合对照品溶液母液: 精密量取各农药对照品溶液适量, 用乙腈配置成吡蚜酮、啉虫脒、丙环唑、苯醚甲环唑、阿维菌素浓度为 1 µg/mL, 吡唑醚菌酯、虫酰肼浓度为 2 µg/mL, 氟环唑浓度为 4 µg/mL, 啉菌环胺浓度为 20 µg/mL 的混合溶液。

混合对照品溶液的制备: 精密量取混合对照品溶液母液 100 µL, 用乙腈配置成浓度为 100 ng/mL (吡蚜酮计)。

空白基质溶液的制备: 取空白基质样品, 同 1.4 供试品溶液相应的制备方法处理制成空白基质溶液。

基质混合对照溶液的制备: 分别精密量取空白基质溶液 1.0 mL (7 份), 置氮吹仪上, 40°C 水浴浓缩至约 0.4 mL 分别精密加入混合对照品溶液 5 µL、10 µL、25 µL、50 µL、100 µL、250 µL、500 µL 加乙腈稀释至 1 mL 涡旋混匀即得, 各化合物浓度如下表 3 所示:

表 3 混合标准工作液中各标准物质的浓度 (ng/mL)

序号	名称	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7
1	吡蚜酮	0.5	1	2.5	5	10	25	50
2	啉虫脒	0.5	1	2.5	5	10	25	50
3	啉菌环胺	10	20	50	100	200	500	1000
4	氟环唑	2	4	10	20	40	100	200
5	虫酰肼	1	2	5	10	20	50	100
6	丙环唑	0.5	1	2.5	5	10	25	50
7	吡唑醚菌酯	1	2	5	10	20	50	100
8	苯醚甲环唑	0.5	1	2.5	5	10	25	50
9	阿维菌素	0.5	1	2.5	5	10	25	50

1.4 供试品溶液的制备

取供试品粉末 (过三号筛) 3 g, 精密称定, 置 50 mL 具塞离心管中, 加入 1% 冰醋酸溶液 15 mL, 涡旋使分散均匀放置 30 分钟, 精密加入乙腈 15 mL, 涡旋使混匀, 置振荡器上剧烈振荡 (每分钟 500 次) 5 分钟, 置冰浴中放置 20 分钟, 加入提取盐包 (岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N: 380-00151-04), 立即摇散, 再置振荡器上剧烈振荡 3 分钟, 离心 (每分钟 4000 转) 5 分钟, 精密吸取上清液 5 mL 用乙腈稀释至 10 mL, 摇匀, 即得。

1.5 进样分析

精密量取 1 mL 上述供试品溶液或空白基质溶液，加入水 0.3 mL，混匀，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 标准溶液谱图

级别 4 浓度的百合基质标(即百合限用农药最大残留限量对应的上机浓度),如下所示,色谱分离良好,无干扰。

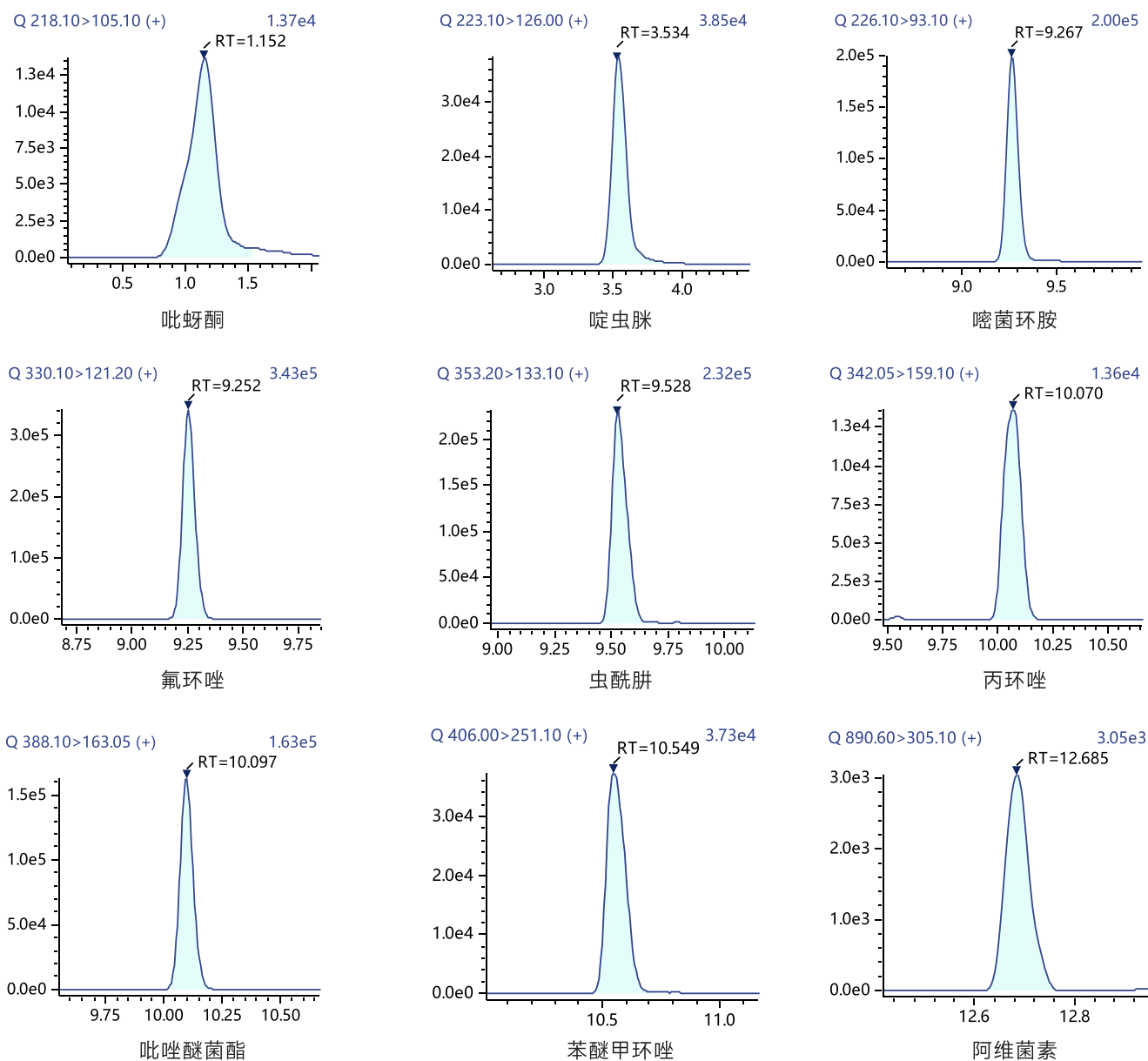


图 1 校准曲线级别 4 中各化合物的 MRM 色谱图

2.2 校准曲线和灵敏度

将不同浓度的混合标准工作液按照 1.2 中的分析条件进行测定，采用外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线，所得曲线线性关系良好，校准曲线见图 2。线性方程、线性范围、相关系数和检出限见表 4。

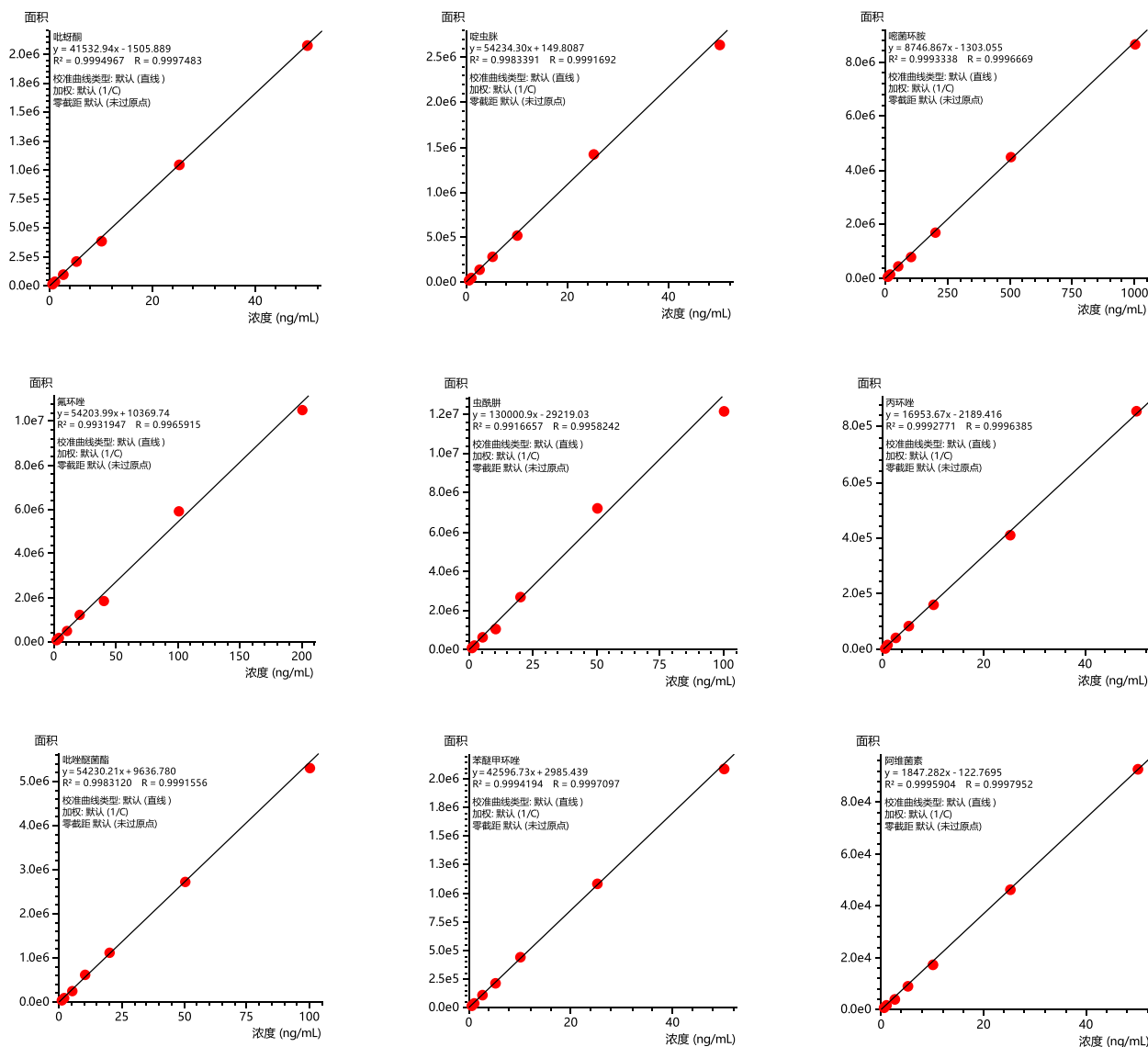


图 2 校准曲线

表 4 校准曲线参数

序号	化合物名称	标准曲线	相关系数 r	线性范围 (μg/L)	准确度 %	检出限 (ng/mL)
1	吡蚜酮	$Y = 41532.9X - 1505.89$	0.9997	0.5-50	93.4-110.5	0.03
2	啉虫脒	$Y = 542234.3X + 149.81$	0.9992	0.5-50	91.9-110.4	0.01
3	啉菌环胺	$Y = 8746.87X - 1303.06$	0.9997	10-1000	94.2-111.9	0.36

4	氟环唑	$Y = 54204.0 X + 10369.7$	0.9966	2-200	86.1-113.6	0.10
5	虫酰肼	$Y = 130001 X - 29219.0$	0.9958	1-100	87.0-112.0	0.02
6	丙环唑	$Y = 16953.7 X - 2189.42$	0.9996	0.5-50	89.4-106.8	0.01
7	吡唑醚菌酯	$Y = 54230.2 X + 9636.78$	0.9992	1-100	89.7-112.9	0.01
8	苯醚甲环唑	$Y = 42596.7 X + 2985.44$	0.9997	0.5-50	90.6-104.8	0.05
9	阿维菌素	$Y = 1847.28 X - 122.77$	0.9998	0.5-50	87.2-108.5	0.13

2.3 重复性实验

选取级别 4 浓度的百合基质标（即百合限用农药最大残留限量对应的上机浓度）连续进样 6 次，考察仪器的重复性。结果如表 5 所示，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.018~0.703% 和 1.358~7.115% 之间，仪器精密度良好。

表 5 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

序号	名称	RSD%		序号	名称	RSD%	
		R.T.	Area			R.T.	Area
1	吡蚜酮	0.703	4.109	6	丙环唑	0.101	5.746
2	啶虫脒	0.057	3.858	7	吡唑醚菌酯	0.040	5.844
3	啉菌环胺	0.018	3.935	8	苯醚甲环唑	0.061	3.022
4	氟环唑	0.031	1.358	9	阿维菌素	0.041	7.115
5	虫酰肼	0.022	5.038				

2.4 回收率测试

取百合空白样品，精密加入混合对照品溶液（加标量以吡蚜酮计为 0.05 mg/kg），按 1.4 供试品溶液的制备进行样品前处理，回收率测定结果见表 6。结果表明，9 种农药及残留物平均回收率在 84.0~101.7% 之间，符合通则 2341 第二法的相关规定。

表 6 检测结果 (n=3)

No.	中文名	平均回收率	No.	中文名	平均回收率	No.	中文名	平均回收率
1	吡蚜酮	84.0%	4	氟环唑	101.7%	7	吡唑醚菌酯	95.8%
2	啶虫脒	99.0%	5	虫酰肼	97.5%	8	苯醚甲环唑	86.9%
3	啉菌环胺	93.1%	6	丙环唑	86.6%	9	阿维菌素	87.0%

■ 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百合基质中 9 个限用农药的测定方法。在 0.5~50.0 ng/mL（以吡蚜酮计）浓度范围内建立标准曲线，线性关系良好，相关系数 $r > 0.996$ 。限量值浓度水平（以吡蚜酮计为 0.05 mg/kg）下，重复进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差在 0.018~0.703% 和 1.358~7.115% 之间，回收率在 84.0~101.7% 之间。该方法适用于中药材百合及饮片的限用农药分析。

岛津应用云

