

GC-MS/MS 法测定中药材金银花中 50 个禁用农药残留物含量

GCMSMS-353

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 建立了中药材金银花中 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，50 个禁用农药残留物线性相关系数 r 均大于 0.998，线性关系良好，取各化合物浓度 0.5~5 $\mu\text{g/L}$ 混合标液连续分析 5 次，50 个农药残留物峰面积 RSD 均小于 5.0%。加标回收率实验中，回收率满足《中国药典》2025 年公示稿的要求。该方法适用于《中国药典》2025 年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 金银花 中国药典 禁用农药

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。
- ❖ 采用《中国药典》公示稿专用方法包，无需标准品即可快速建立 50 个禁用农药 MRM 方法。

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，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，危害人的健康，因此中药及饮片中农药残留的监管至关重要。

2020 年版《中国药典》《0212 药材和饮片检定通则》规定，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），2025 年版《中国药典》公示稿在 2020 年版的基础上增补 14 种禁用农药，共计 47 种。这些禁用农药在中药材（植物类）

中以母体或代谢物形式存在，需要同时检测的农药残留物共 72 个。通则 2341《农药残留量测定法》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，公示稿方法中升温程序有所改变。

本文采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪，参照修订后的禁用农药检测方法参数，建立了金银花中 50 个农药残留物的 MRM 定量方法。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-I-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
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 +0.8 kV

流速控制方式：恒流方式
色谱柱流量：1.2 mL/min

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。

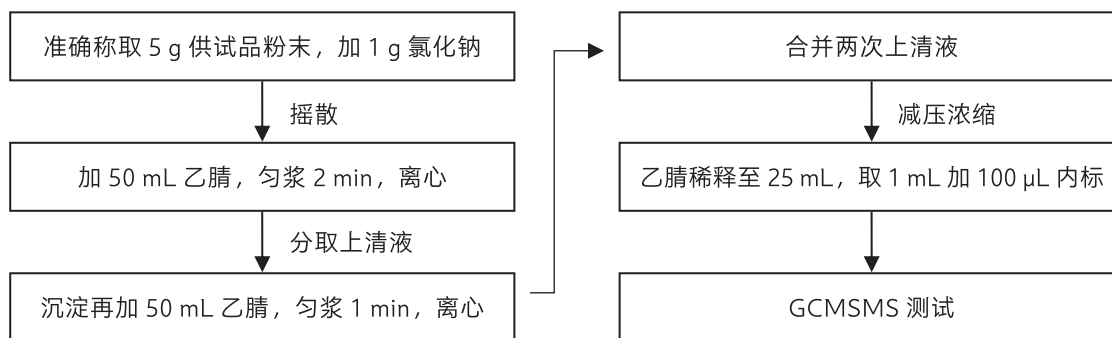


图 1 样品前处理流程图

■ 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 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	10.320	13194-48-4	199.70>157.80 157.80>97.00	5 20
2	杀虫脒	Chlordimeform	10.938	6164-98-3	152.00>117.00 181.00>140.00	15 15
3	治螟磷	Sulfotep	11.302	3689-24-5	322.00>174.00 322.00>294.00	15 10
4	六氯苯	Hexachlorobenzene	11.546	118-74-1	283.80>248.80 283.80>213.80	24 28
5	甲拌磷	Phorate	11.634	298-02-2	260.00>75.00 230.80>128.60	5 25
6	氧乐果	Omethoate	12.282	1113-02-6	156.00>111.00 110.00>79.00	8 10
7	α-六六六	α-BHC	12.316	319-84-6	181.00>145.00 218.90>182.90	15 5
8	特丁硫磷	Terbufos	12.899	13071-79-9	230.80>129.00 230.80>175.00	25 13

9	γ-六六六	γ-HCH	14.470	58-89-9	181.00>145.00 218.90>182.90	15 5
10	久效磷	Monocrotophos	14.532	6923-22-4	127.00>95.00 127.00>109.00	16 12
11	地虫硫磷	Fonofos	14.539	944-22-9	246.00>137.10 246.00>109.10	6 18
12	氟甲腈	Fipronil desulfinyl	15.456	205650-65-3	388.00>333.00 388.00>281.00	20 35
13	乐果	Dimethoate	15.862	60-51-5	125.00>47.00 125.00>79.00	14 8
14	β-六六六	β-HCH	16.007	319-85-7	181.00>145.00 218.90>182.90	15 5
15	七氯	Heptachlor	16.119	76-44-8	271.80>236.90 372.00>264.20	16 22
16	氯唑磷	Isazofos	16.129	42509-80-8	257.00>162.00 257.00>119.00	8 18
17	2,4-滴丁酯	2,4-D 1-butyl ester	16.309	94-80-4	185.00>155.00 276.00>185.00	20 10
18	八氯二丙醚	Octachlorodipropyl ether	16.612	127-90-2	129.90>94.90 108.90>83.00	20 10
19	δ-六六六	δ-HCH	17.822	319-86-8	181.00>145.00 218.70>182.90	15 5
20	艾氏剂	Aldrin	18.061	309-00-2	255.00>220.00 262.70>192.70	20 30
21	甲基对硫磷	Parathion-methyl	19.293	298-00-0	263.10>109.00 125.00>47.00	13 12
22	o,p'-三氯杀螨醇	4,4'-DDE	20.243	72-55-9	139.00>111.00 250.00>139.00	15 15
23	氟虫腈亚砷	Fipronil sulfide	20.759	120067-83-6	420.00>351.00 420.00>255.00	12 20
24	氟虫腈	Fipronil	20.967	120068-37-3	367.00>213.00 367.00>255.00	35 25
25	氧化氯丹	Oxychlorthane	21.224	27304-13-8	185.00>121.00 184.90>85.00	12 12
26	对硫磷	Parathion	21.356	56-38-2	291.10>109.00 291.00>81.00	10 30

27	p,p'- 三氯杀螨醇	4,4'-Dicofol	22.079	115-32-2	139.00>111.00 250.00>139.00	15 15
28	顺式环氧七氯	Heptachlor exo-epoxide	22.335	1024-57-3	352.80>262.90 352.80>281.90	14 12
29	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	22.724	99675-03-3	241.00>120.80 241.00>199.00	20 5
30	反式环氧七氯	Heptachlor endo-epoxide	23.040	28044-83-9	252.90>182.90 288.90>219.00	32 25
31	反式氯丹	trans-Chlordane (γ)	23.856	5103-74-2	372.80>263.90 372.80>336.80	28 10
32	水胺硫磷	Isocarbophos	23.909	24353-61-5	120.70>65.00 229.70>211.70	20 10
33	顺式氯丹	cis-Chlordane (α)	24.801	5103-71-9	372.80>263.90 372.80>265.90	28 22
34	α - 硫丹	α -Endosulfan	25.044	959-98-8	194.80>159.00 240.80>205.60	10 15
35	氟虫腈砒	Fipronil-sulfone	26.228	120068-36-2	383.00>255.00 383.00>213.00	20 32
36	4,4'- 滴滴伊	4,4'-DDT	27.352	50-29-3	246.00>176.00 316.00>246.00	30 25
37	狄氏剂	Dieldrin	27.510	60-57-1	276.80>240.70 276.80>169.70	10 35
38	苯线磷	Fenamiphos	28.759	22224-92-6	303.10>122.00 303.10>154.00	20 30
39	杀扑磷	Methidathion	29.006	950-37-8	145.00>85.00 145.00>58.00	8 14
40	甲基硫环磷	Phosfolan-methyl	29.751	5120-23-0	168.00>109.00 227.00>92.00	15 10
41	乙酯杀螨醇	Chlorobenzilate	30.187	510-15-6	139.10>111.00 251.10>139.10	10 15
42	异狄氏剂	Endrin	30.260	72-20-8	262.90>191.00 244.80>173.00	30 30
43	除草醚	Nitrofen	31.490	1836-75-5	201.80>138.70 282.80>253.00	28 10
44	2,4'- 滴滴涕	2,4'-DDT	31.507	789-02-6	235.00>165.00 235.00>199.00	25 15

45	4,4'-滴滴滴	2,4'-Dicofol	32.390	10606-46-9	235.00>165.00 237.00>165.00	25 25
46	β-硫丹	β-Endosulfan	32.647	33213-65-9	194.80>159.00 194.80>124.70	10 30
47	4,4'-滴滴涕	4,4'-DDD	34.620	72-54-8	235.00>165.00 237.00>165.00	25 25
48	硫丹硫酸酯	Endosulfan Sulfate	36.108	1031-07-8	271.80>236.70 273.80>238.90	15 15
IS	磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	37.586	115-86-6	326.00>233.00 326.00>215.00	10 25
49	灭蚁灵	Mirex	38.344	2385-85-5	271.80>236.80 273.80>238.80	15 15
50	蝇毒磷	Coumaphos	40.889	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

以金银花为基质，制备农药基质标准溶液，50个农药残留物标准溶液谱图如下所示。

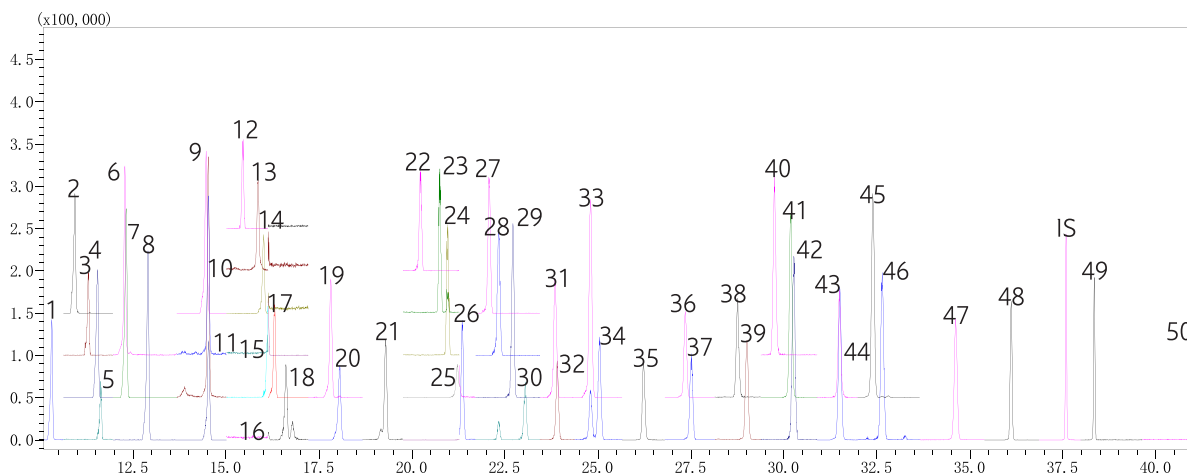
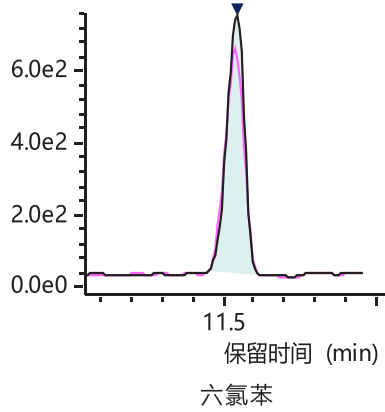


图2 50个农药残留物基质混合标准溶液谱图 (20~200 μg/L)

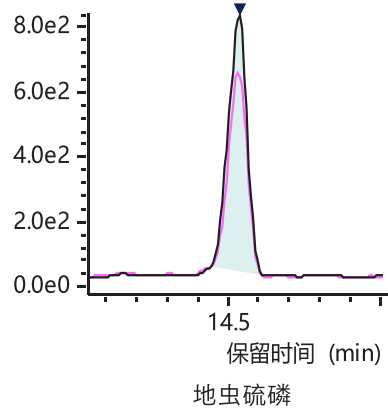
3.3 标准曲线和重复性

称取5g空白金银花样品(精确到0.01g)，按照上述方法处理，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 μg/L，之后加入0.1 mL浓度为0.1 μg/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个农药残留物标准曲线(由于篇幅所限，仅列出一部分)如图3所示，各组线性相关系数见表2。取曲线最低浓度的标准样品连续进样5次，计算各组分峰面积的相对标准偏差(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。

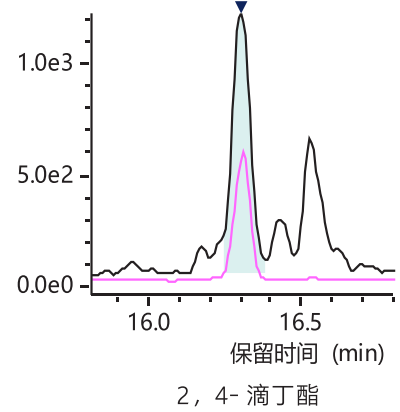
Q 283.80>248.80 (+) 7.61e2



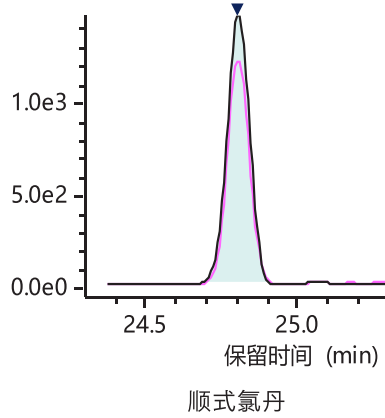
Q 246.00>137.10 (+) 8.44e2



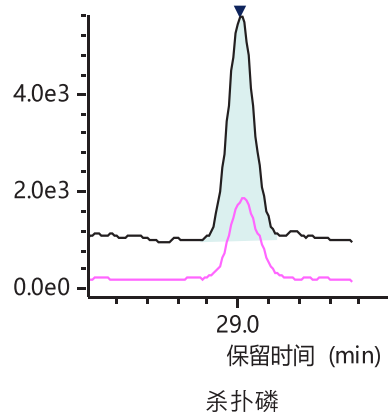
Q 185.00>155.00 (+) 1.23e3



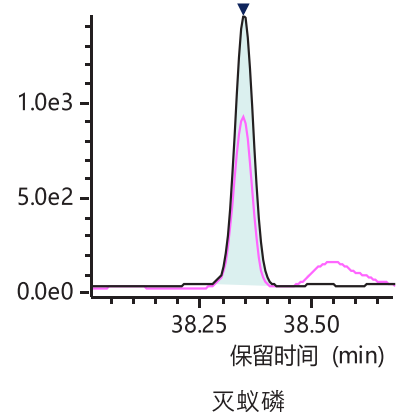
Q 372.80>263.90 (+) 1.48e3



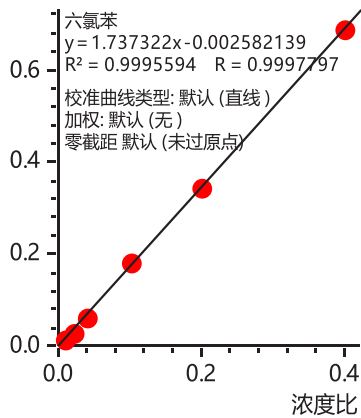
Q 145.00>85.00 (+) 5.61e3



Q 271.80>236.80 (+) 1.46e3

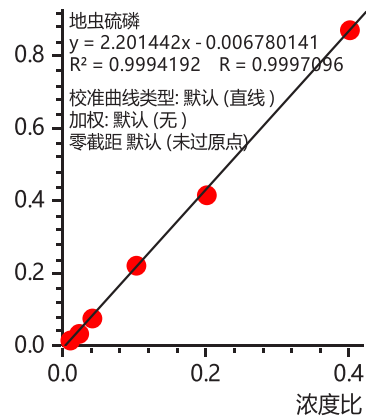


面积比



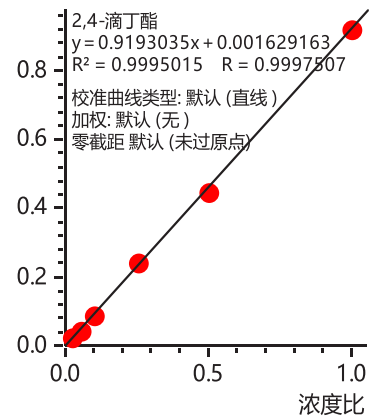
六氯苯

面积比



地虫硫磷

面积比



2, 4- 滴丁酯

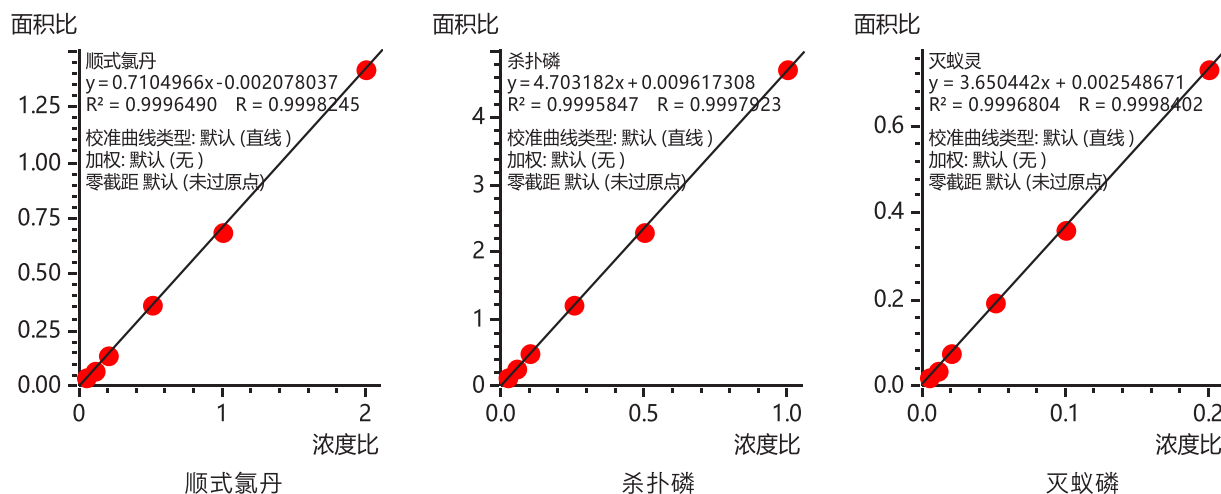

 图3 金银花基质中 50 个农药的质量色谱图 (0.5~5 $\mu\text{g/L}$) 及标准曲线 (部分组分)

表2 金银花基质中各农药标准曲线相关系数及精密度 RSD (%)

序号	化合物名称	相关系数 R	RSD% (n=5)	序号	化合物名称	相关系数 R	RSD% (n=5)
1	灭线磷	0.9998	4.0	26	对硫磷	0.9998	4.7
2	杀虫脒	0.9997	4.5	27	p,p'-三氯杀螨醇	0.9996	4.3
3	治螟磷	0.9993	3.3	28	顺式环氧七氯	0.9999	2.9
4	六氯苯	0.9998	2.4	29	甲基异柳磷	0.9998	4.3
5	甲拌磷	0.9995	5.0	30	反式环氧七氯	0.9991	4.3
6	氧乐果	0.9998	2.6	31	反式氯丹	0.9998	2.1
7	α -六六六	0.9997	2.5	32	水胺硫磷	0.9996	2.6
8	特丁硫磷	0.9998	3.1	33	顺式氯丹	0.9998	4.1
9	γ -六六六	0.9997	3.1	34	α -硫丹	0.9998	3.6
10	久效磷	0.9999	3.8	35	氟虫腈砒	0.9998	2.5
11	地虫硫磷	0.9997	0.9	36	4,4'-滴滴伊	0.9998	2.3
12	氟甲腈	0.9997	3.9	37	狄氏剂	0.9997	4.0
13	乐果	0.9998	1.4	38	苯线磷	0.9992	3.9
14	β -六六六	0.9998	4.3	39	杀扑磷	0.9998	3.1
15	七氯	0.9998	2.3	40	甲基硫环磷	0.9998	3.8
16	氯唑磷	0.9986	4.9	41	乙酯杀螨醇	0.9996	2.9
17	2,4-滴丁酯	0.9998	4.9	42	异狄氏剂	0.9996	3.4
18	八氯二丙醚	0.9999	4.0	43	除草醚	0.9998	4.0
19	δ -六六六	0.9999	4.1	44	2,4'-滴滴涕	0.9998	1.6
20	艾氏剂	0.9997	4.2	45	4,4'-滴滴滴	0.9998	0.9
21	甲基对硫磷	0.9996	4.0	46	β -硫丹	0.9996	3.8
22	o,p'-三氯杀螨醇	0.9992	3.4	47	4,4'-滴滴涕	0.9998	1.3
23	氟虫腈亚砷	0.9994	4.5	48	硫丹硫酸酯	0.9999	2.5

24	氟虫腈	1.0000	5.0	49	灭蚁灵	0.9998	1.6
25	氧化氯丹	0.9999	3.1	50	蝇毒磷	0.9996	2.6

3.4 加标回收率

取金银花空白样品，添加农残混合标准溶液，各组分加标浓度为 2.5~25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （以氯唑磷计，加标量为 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），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 60%~120% 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	61.8	26	对硫磷	75.1
2	杀虫脒	87.6	27	p,p'-三氯杀螨醇	71.9
3	治螟磷	87.9	28	顺式环氧七氯	78.8
4	六氯苯	61.1	29	甲基异柳磷	71.2
5	甲拌磷	116.1	30	反式环氧七氯	118.3
6	氧乐果	94.0	31	反式氯丹	79.8
7	α -六六六	87.6	32	水胺硫磷	83.4
8	特丁硫磷	75.2	33	顺式氯丹	72.2
9	γ -六六六	85.0	34	α -硫丹	69.5
10	久效磷	84.3	35	氟虫腈砒	97.3
11	地虫硫磷	79.2	36	4,4'-滴滴伊	60.5
12	氟甲腈	109.9	37	狄氏剂	85.1
13	乐果	103.1	38	苯线磷	75.1
14	β -六六六	83.3	39	杀扑磷	82.7
15	七氯	66.1	40	甲基硫环磷	94.9
16	氯唑磷	117.7	41	乙酯杀螨醇	101.4
17	2,4-滴丁酯	99.2	42	异狄氏剂	87.5
18	八氯二丙醚	76.6	43	除草醚	76.0
19	δ -六六六	90.5	44	2,4'-滴滴涕	60.4
20	艾氏剂	62.1	45	4,4'-滴滴滴	75.0
21	甲基对硫磷	110.0	46	β -硫丹	80.7
22	o,p'-三氯杀螨醇	88.5	47	4,4'-滴滴涕	63.6
23	氟虫腈亚砒	104.0	48	硫丹硫酸酯	89.5
24	氟虫腈	114.1	49	灭蚁灵	60.7
25	氧化氯丹	72.0	50	蝇毒磷	92.0

3.5 样品检测

采用本方法处理金银花样品进行检测，谱图见图 4，样品中未检出禁用农药。

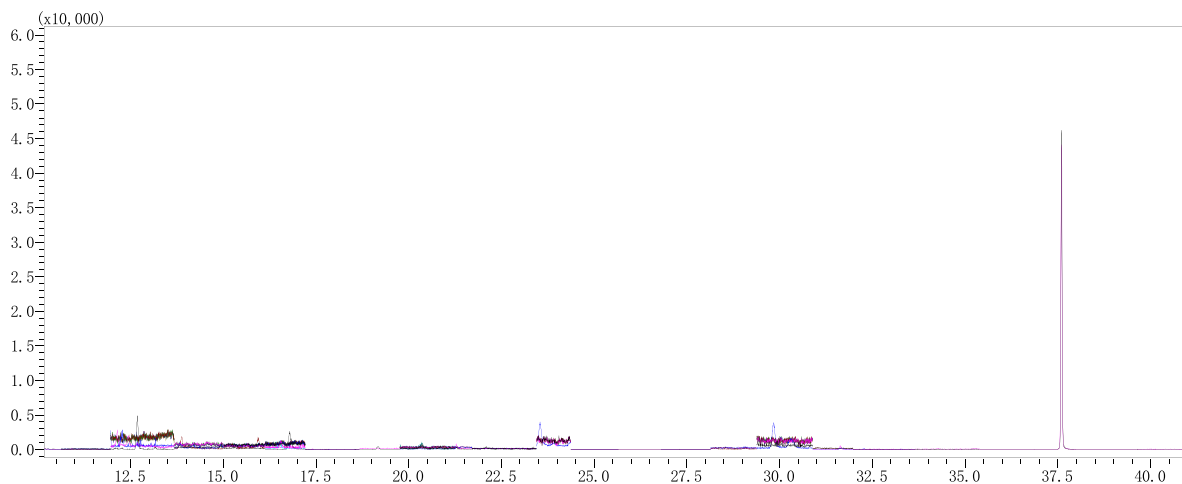


图4 金银花样品检测结果

■ 结论

本方法采用三重四极杆气质联用仪建立了金银花中 50 个禁用农药残留的检测方法。按照 2025 年版《中国药典》公示稿 <2341 第一法 4.1 直接提取法> 处理金银花样品，对 50 个农药残留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

