

# GC-MS/MS 法测定中药材陈皮中 33 个禁用农药残留物含量

GCMSMS-182

**摘要：** 本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪结合岛津农残数据库建立了中药材陈皮中 33 个禁用农药残留物的 GC-MS/MS 检测方法，本方法依据《中国药典》2020 年版药典通则 2341 第五法《药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法》公示稿建立。在 1~20  $\mu\text{g/L}$ （以对硫磷计）浓度范围内建立内标曲线，线性关系良好，相关系数  $r$  均大于 0.999，在 20~50  $\mu\text{g/kg}$  加标浓度下，33 个禁用农药残留物回收率分布在 60%~130% 之间。该方法适用于《中国药典》2020 年版通则 2341 第五法公示稿规定的药材及饮片（植物类）中禁用农药残留物的准确定量测定。

**关键词：** 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 陈皮 禁用农药残留

《中国药典》是国家保证药品质量可控、确保人民用药安全制定的药品法典，是药品研制、生产、经营、使用和管理都必须严格遵守的法定依据。自 1953 年第一部《中国药典》发行以来，《中国药典》不断推陈出新，收载品种的安全性、有效性及质量控制水平不断提高。2020 年版的修订工作正在进行中，中国药典委员会官网发布的《0212 药材和饮片检定通则》公示稿（以下简称 0212 通则公示稿），与《中国药典》2015 版相比，最显著的变化是加入了药材及饮片（植物类）33 种禁用农药的定量限，规定了禁用农药不得检出（不得过定量限）。33 种禁用农药在中药材（植物类）中以母体或代谢物形式存在，需要同时检测的母体和代谢物共 53 个。通则《2341 农药残留量测定法》第五法《药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法》的公

示稿（以下简称 2341 通则第五法公示稿）针对 0212 通则公示稿中禁用农药残留物种类，给出具体的测定方法，其中 GCMSMS 检测 33 个禁用农药残留物。

2341 通则第五法公示稿中给出多种前处理方法，针对不同中药基质，可选用不同方法。陈皮是一种常见中药，为芸香科植物橘及其栽培变种的干燥成熟果皮，基质较为复杂，因此，本文采用 2341 通则第五法公示稿的 4.3 固相萃取法的方式一作为前处理方法，采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪，建立了陈皮中 33 个禁用农药残留物测定的 MRM 方法。该方法灵敏度高，重复性好，完全满足 0212 通则公示稿的限量值的要求。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱：

SH-Rxi-17Sil MS, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

柱温程序：

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$  (1 min) \_ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  \_ 160 $^{\circ}\text{C}$  \_ 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  \_ 230 $^{\circ}\text{C}$  \_ 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  \_ 300 $^{\circ}\text{C}$  (6 min)

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样

进样时间：1 min

进样量：1  $\mu\text{L}$

离子化方式：EI

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式：恒压力，146 KPa

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

表 1 33 个禁用农药残留物、内标的保留时间及 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	内吸磷 (O&S)	Demeton (O&S)	15.594 (O 型)	8065-48-3	88.0>60.0	4
			20.130 (S 型)		88.0>59.0	20
2	灭线磷	Ethoprophos	16.572	13194-48-4	199.7>157.8	5
3	杀虫脒	chlordimeform free base	17.297	6164-98-3	157.8>96.7	20
					152.0>117.0	15
4	治螟磷	Sulfotep	18.000	3689-24-5	196.0>181.0	5
					322.0>174.0	15
5	甲拌磷	Phorate	18.236	298-02-2	322.0>294.0	10
					260.0>75.0	5
6	alpha- 六六六	alpha-BHC	18.918	319-84-6	230.8>175.0	10
					181.0>145.0	15
7	特丁硫磷	Terbufos	19.898	13071-79-9	218.7>182.9	5
					230.8>129.0	25
8	gamma- 六六六	gamma-BHC (Lindane)	21.620	58-89-9	230.8>175.0	13
					181.0>145.0	15
9	久效磷	Monocrotophos	22.173	6923-22-4	218.7>182.9	5
					127.0>109.0	12
10	氟甲腈	fipronil- desulfinyl	23.456	205650-65-3	127.0>95.0	16
					388.0>333.0	20
11	beta- 六六六	beta-BHC	23.677	319-85-7	388.0>281.0	35
					181.0>145.0	15
12	delta- 六六六	delta-BHC	25.745	319-86-8	218.7>182.9	5
					181.0>145.0	15
13	艾氏剂	Aldrin	25.801	309-00-2	218.7>182.9	5
					262.7>192.7	30
14	甲基对硫磷	Parathion- methyl	27.558	298-00-0	255.0>220.0	20
					263.1>109.0	13
15	氟虫腈亚砷	fipronil-sulfide	39.640	120067-83-6	263.1>136.0	5
					420.0>351.0	12
16	氟虫腈	Fipronil	39.857	120068-37-3	420.0>255	20
					367.0>213.0	35
17	对硫磷	Parathion	30.024	56-38-2	351.0>255.0	20
					291.0>109.0	25
18	三氯杀螨醇	Dicofol deg.	30.695	155-32-2	291.0>81.0	30
					250.0>139.0	15
19	甲基异柳磷	Isofenphos- methyl	31.591	99675-03-3	250.0>215.0	5
					241.0>120.8	20
20	水胺硫磷	Isocarbophos	32.854	24353-61-5	241.0>199.0	5
					135.7>108.0	15
21	alpha- 硫丹	alpha- Endosulfan	33.824	959-98-8	120.7>65.0	20
					240.8>205.6	15
22	氟虫腈砷	fipronil-sulfone	35.816	120068-36-2	240.8>170.0	25
					383.0>255.0	20
23	狄氏剂	Dieldrin	36.581	60-57-1	383.0>213.0	32
					263.0>193.0	35
					276.8>240.7	10

23	狄氏剂	Dieldrin	36.581	60-57-1	263.0>193.0 276.8>240.7	35 10
24	p,p'-DDE	p,p'-DDE	36.619	72-55-9	246.0>176.0 316.0>246.0	30 25
25	苯线磷	Fenamiphos	38.346	22224-92-6	303.1>122.0 303.1>154.0	20 30
26	甲基硫环磷	phosfolan-methyl	39.225	5120-23-0	168.0>109.0 227.0>92.0	15 10
27	o,p'-DDT	o,p'-DDT	41.082	789-02-6	235.0>165.0 235.0>199.0	25 15
28	除草醚	Nitrofen	41.113	1836-75-5	201.8>138.7 282.8>253.0	28 10
29	p,p'-DDD	p,p'-DDD	42.114	72-54-8	235.0>165.0 237.0>165.0	25 25
30	beta- 硫丹	beta-Endosulfan	42.189	33213-65-9	206.8>171.8 194.8>124.7	15 30
31	p,p'-DDT	p,p'-DDT	44.474	50-29-3	235.0>165.0 235.0>199.0	25 15
32	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	46.416	1031-07-8	271.8>236.7 271.8>141.0	15 40
33	磷酸三苯酯 (内标)	Triphenyl phosphate	48.498	115-86-6	326.0>233.0 326.0>215.0	10 25
34	蝇毒磷	Coumaphos	52.287	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。

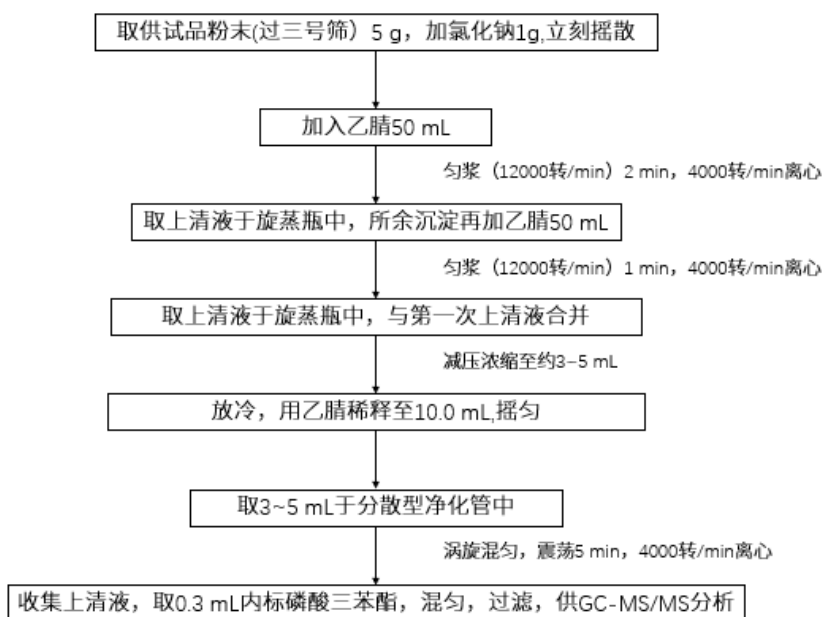


图 1 样品前处理流程

## ■ 结果与讨论

### 3.1 基质混合对照溶液谱图和质量色谱图

使用陈皮空白基质配制浓度为 4~10 mg/L 的 33 个农药残留物的基质混合对照溶液，谱图如图 2 所示，各物质出峰时间详见表 1。

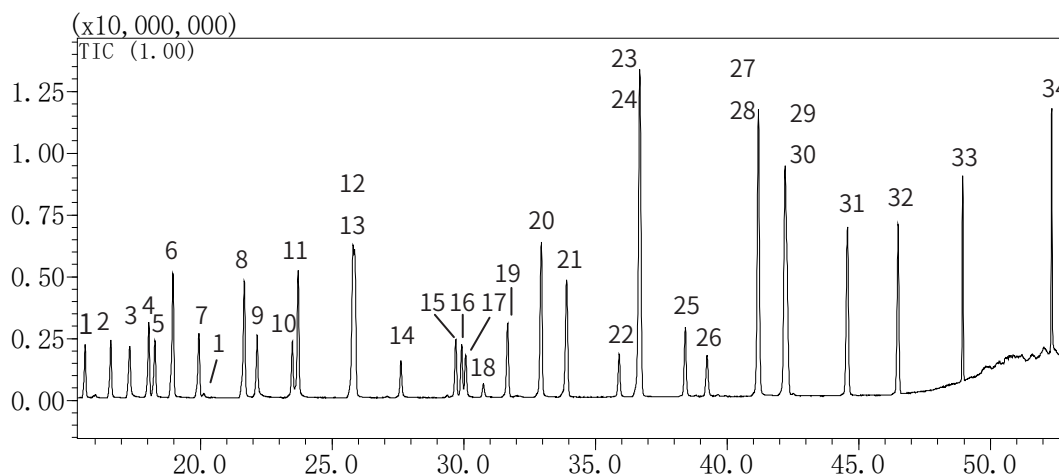
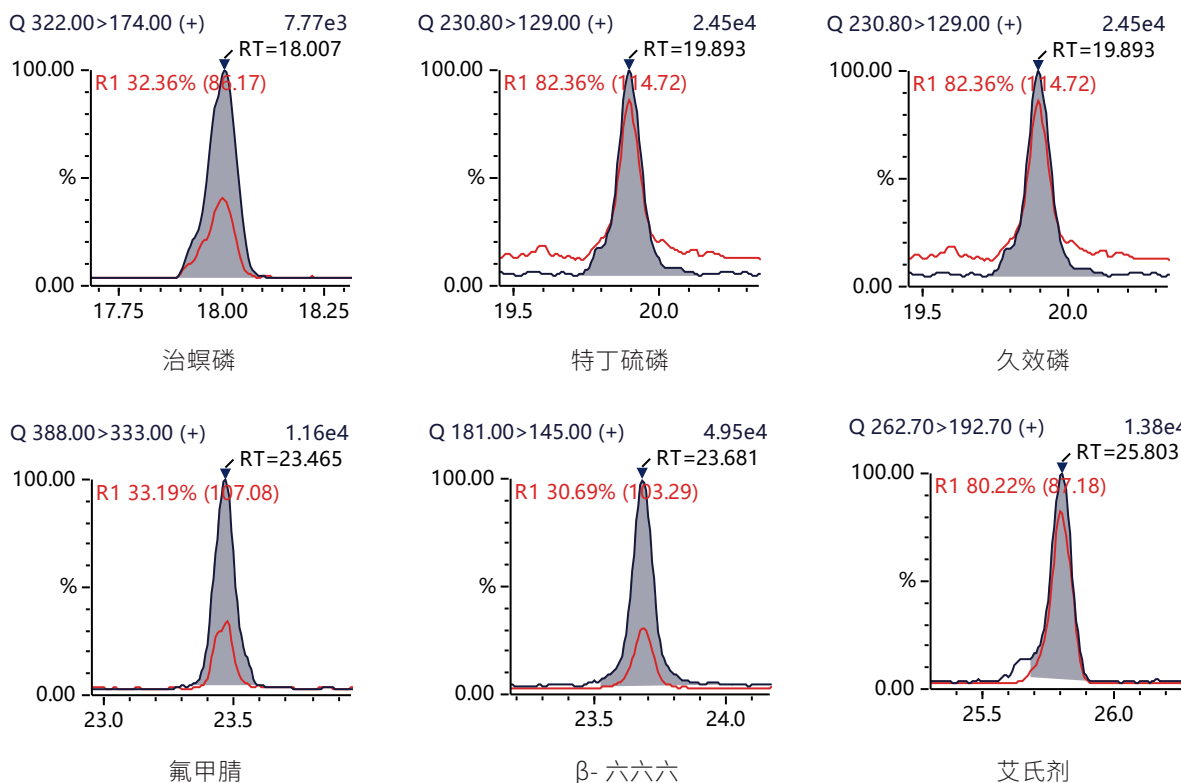


图 2 陈皮基质混合对照溶液全扫描总离子流图 (4~10 mg/L)

使用陈皮空白基质配置浓度为 1~2.5  $\mu\text{g/L}$  (以对硫磷计) 的基质混合对照溶液，(相当于陈皮中禁用农药含量为 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。



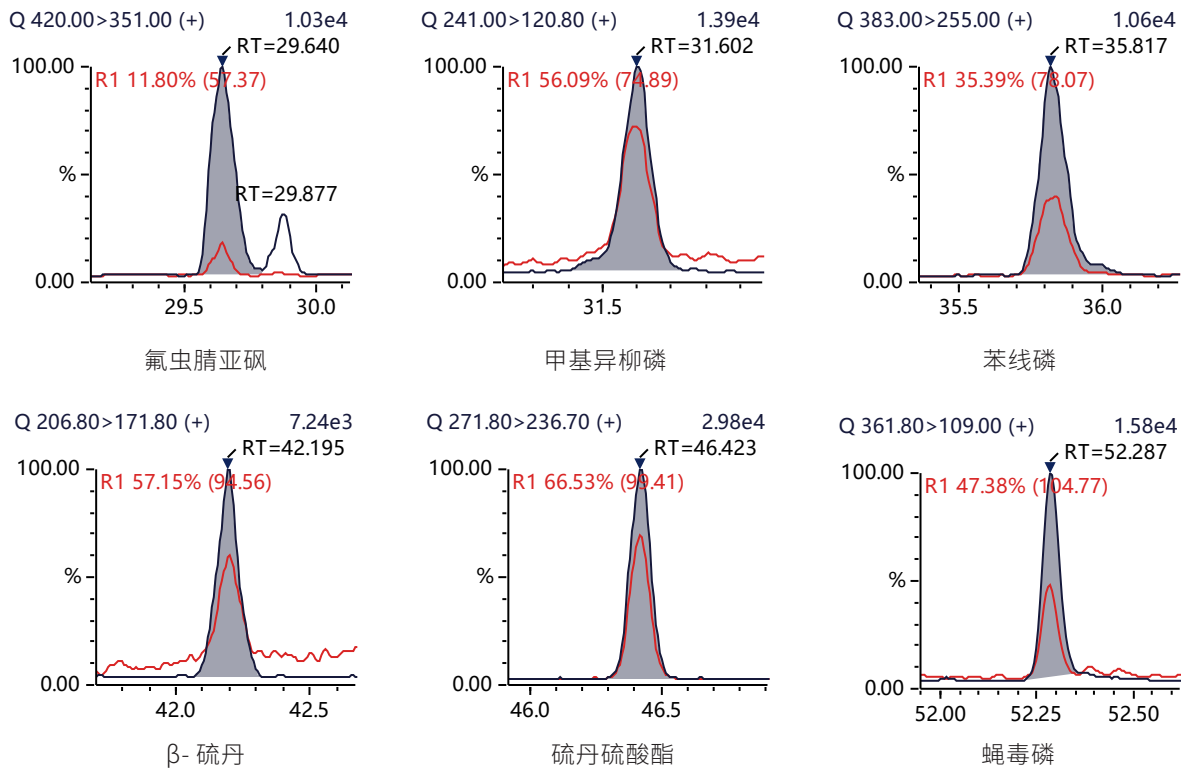


图3 陈皮基质混合对照溶液中部分禁用农药残留物的质量色谱图 (浓度 1~2.5 μg/L)

注：由于篇幅所限，只列出了部分禁用农药残留物的质量色谱图

### 3.2 标准曲线

使用陈皮空白基质配制基质混合对照溶液，浓度分别为 1/2.5~20/50 μg/L (各农药组分浓度不同)，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 2341 通则第五法公示稿)，取 1 μL 进样。以目标农药与内标的浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，制作内标曲线。因篇幅所限，部分禁用农药组分内标曲线如图 4 所示，各组分内标曲线线性相关系数见表 2。

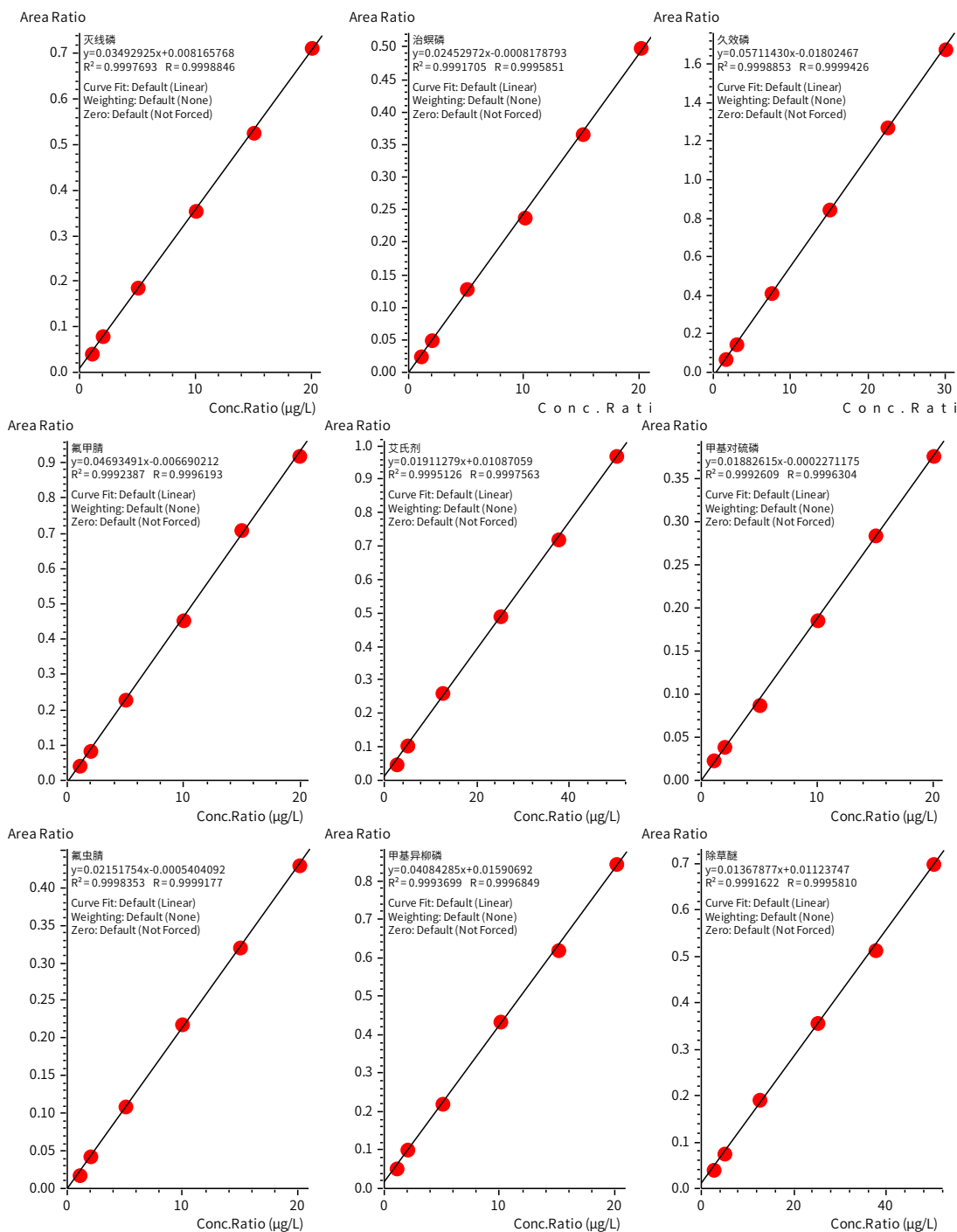


图 4 部分禁用农药标准曲线 ((1-2.5) ~ (20-50) µg/L)

### 3.3 检出限及重复性

根据 1~2.5 µg/L (以对硫磷计) 基质混合对照溶液数据, 计算方法检出限 (3 倍噪声计算, 噪声计算方式为峰至峰), 并以 6 次测定的数据考察仪器重复性。各禁用农药残留物检出限及重复性见表 2。

表 2 陈皮基质中 33 个禁用农药残留物线性相关系数、检出限及重复性数据

No.	化合物名称	相关系数 (R)	LOD ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	RSD % (n=6)	浓度范围 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
1	内吸磷 (O&S)	0.9997	0.18	3.83	1~20
2	灭线磷	0.9999	0.26	4.82	1~20
3	杀虫脒	1.0000	0.21	3.18	1~20
4	治螟磷	0.9996	0.01	4.55	1~20
5	甲拌磷	0.9997	0.01	4.12	1~20
6	alpha- 六六六	0.9997	0.04	0.94	2.5~50
7	特丁硫磷	0.9996	0.06	2.37	1~20
8	gamma- 六六六	0.9998	0.09	2.56	2.5~50
9	久效磷	0.9999	0.57	4.80	1.5~30
10	氟甲脒	0.9996	0.01	3.62	1~20
11	beta- 六六六	0.9996	0.08	1.81	2.5~50
12	delta- 六六六	0.9998	0.09	2.38	2.5~50
13	艾氏剂	0.9998	0.04	4.32	2.5~50
14	甲基对硫磷	0.9996	0.25	3.67	1~20
15	氟虫腈亚砷	0.9997	0.01	4.05	1~20
16	氟虫腈	0.9999	0.00	4.79	1~20
17	对硫磷	0.9998	0.39	3.72	1~20
18	三氯杀螨醇	0.9998	0.08	4.00	2.5~50
19	甲基异柳磷	0.9997	0.04	2.93	1~20
20	水胺硫磷	0.9997	0.40	4.96	2.5~50
21	alpha- 硫丹	0.9998	0.01	2.61	2.5~50
22	氟虫腈砷	0.9996	0.01	3.87	1~20
23	狄氏剂	0.9997	0.19	3.81	2.5~50
24	p,p'-DDE	0.9998	0.02	4.06	2.5~50
25	苯线磷	0.9998	0.32	4.93	1~20
26	甲基硫环磷	0.9999	0.26	3.45	1.5~30
27	o,p'-DDT	0.9996	0.04	1.67	2.5~50
28	除草醚	0.9996	0.01	1.80	2.5~50
29	p,p'-DDD	0.9998	0.04	0.60	2.5~50
30	beta- 硫丹	0.9999	0.02	4.28	2.5~50
31	p,p'-DDT	0.9996	0.04	1.76	2.5~50
32	硫丹硫酸酯	0.9997	0.01	1.42	2.5~50
33	蝇毒磷	0.9997	0.07	3.87	2.5~50

## 3.4 加标回收率

在陈皮空白样品中添加浓度为 20~50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (0212 通则公示稿规定的定量限)，按照样品前处理流程分别处理 3 份，陈皮中禁用农药残留物的加标平均回收率结果见表 3。

表 3 加标回收率结果

No.	化合物名称	加标浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	平均回收率 (%)
1	内吸磷 (O&S)	20	109.45
2	灭线磷	20	111.24
3	杀虫脒	20	61.05
4	治螟磷	20	103.73
5	甲拌磷	20	109.37
6	alpha- 六六六	50	107.76
7	特丁硫磷	20	102.99
8	gamma- 六六六	50	108.88
9	久效磷	30	120.85
10	氟甲腈	20	108.59
11	beta- 六六六	50	108.72
12	delta- 六六六	50	125.59
13	艾氏剂	50	96.29
14	甲基对硫磷	20	102.64
15	氟虫腈硫醚	20	104.43
16	三氯杀螨醇	20	107.07
17	对硫磷	20	102.57
18	氟虫腈	50	109.11
19	甲基异柳磷	20	108.46
20	水胺硫磷	50	99.49
21	alpha- 硫丹	50	98.71
22	p,p'-DDE	20	96.98
23	狄氏剂	50	96.31
24	氟虫腈砜	50	98.26
25	苯线磷	20	96.91
26	甲基硫环磷	30	123.27
27	o,p'-DDT	50	91.59
28	除草醚	50	99.40
29	p,p'-DDD	50	97.49
30	beta- 硫丹	50	100.72
31	p,p'-DDT	50	91.81
32	硫丹硫酸酯	50	105.46
33	蝇毒磷	50	110.34

## ■ 结论

采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪测定了 2341 通则第五法公示稿中规定的药材中 33 个禁用农药残留物，中药材陈皮采用固相萃取法方式一作为前处理方法，净化效果明显。在 1 ~ 20  $\mu\text{g}/\text{L}$ （以对硫磷计）浓度范围内，禁用农药残留物线性良好，校准曲线线性相关系数均大于 0.999；浓度为 1 ~ 2.5  $\mu\text{g}/\text{L}$  的 33 个禁用农药残留物的基质对照混合溶液重复进样 6 次，各组分峰面积 RSD 均小于 4.96%，该方法重复性良好；对样品进行加标回收实验，在 20 ~ 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标浓度下（0212 通则公示稿规定的定量限），禁用农药残留物回收率分布在 60%~130% 之间。该方法完全满足《中国药典》通则 0212 公示稿对药材及饮片（植物类）中 33 种禁用农药限量值的要求。

岛津应用云

