

GC-MS/MS 法测定中药材人参中 6 种限用农药残留物含量

GCMSMS-347

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 6 种限用农药残留物的检测方法。在 1.0~100 $\mu\text{g/L}$ （以噁菌环胺计）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 0.999，线性关系良好。取各目标化合物浓度 10~100 $\mu\text{g/L}$ （人参药材及饮片最大残留限量对应浓度值）连续分析 6 次，6 种目标化合物峰面积相对标准偏差（RSD）均小于 5%。加标回收实验中，各农药回收率分布在 55%~86% 之间。该方法满足《中国药典》2025 年公示稿规定的药材及饮片（植物类）中相关药材和饮片品种的农药最大残留限量的测定要求。

关键词：三重四极杆气质联用仪 人参 中国药典 限用农药

技术特点：

- ❖ 满足 2025 年版《中国药典》0212 药材和饮片检定通则公示稿中限用农药残留量测定要求。
- ❖ 采用《中国药典》专属方法包，快速筛选相关药材中目标农药，建立 MRM 采集方法。
- ❖ 采用 MS 程序设置检测器电压时间程序，实现同时检测浓度差异较大化合物。

2025 年版《中国药典》0212《药材和饮片检定通则》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，涉及共计 11 个品种，36 种农药，其中各品种检测的农药数量和种类不同，限值也有区别。

在 2341《农药残留量测定法》公示稿中的第二法〈相关药材及饮片品种中农药多残留测定法〉和第三法〈药材及饮片中二硫代氨基甲酸类农药残留量测定法〉分别规定了 11 个品种的 36 种限用农药残留物的 GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 分析方法。

在 0212《药材和饮片检定通则》中规定了人参

需检测 14 种农药最大残留限量，其中 6 种农药使用 GC-MS/MS 测定。

本文采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪，参照公示稿中的限用农药检测方法参数，建立了 2341《农药残留量测定法》第二法涉及人参药材及饮片中 6 种农药残留物的 MRM 定量方法。

该方法灵敏度高，重复性好，能够满足 2025 年版《中国药典》公示稿对药材及饮片（植物类）中限用农药的分析要求。

■ 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	色谱柱流量：	1.2 mL/min
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)	离子化方式：	El
进样口温度：	250°C	离子源温度：	250°C
载气：	氦气	色谱质谱接口温度：	250°C
进样方式：	不分流进样		
进样量：	1 μL		
流速控制方式：	恒流方式		

检测器电压：12.55 min-19.63 min:1.50 kV, 19.63 min-45.03 min:1.70 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。

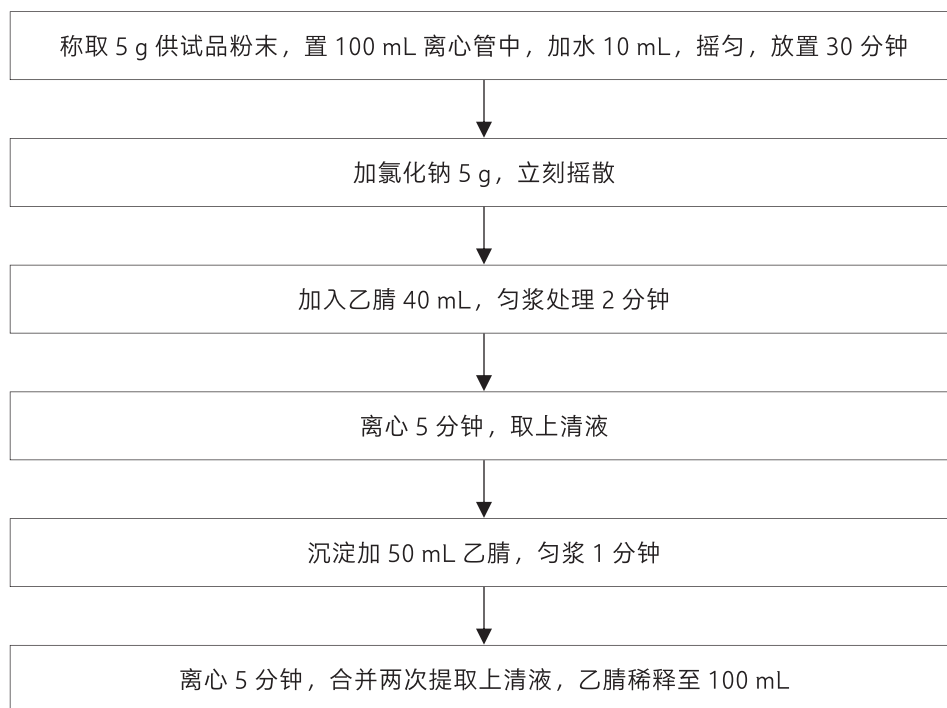


图 1 样品前处理流程图

■ 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 1 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	嘧霉胺	Pyrimethanil	14.131	53112-28-0	198.00>183.10	15
					198.00>118.10	35
					198.00>158.10	20
2	百菌清	Chlorothalonil	28.54	1897-45-6	265.9>168.0	22
					265.9>230.8	14
					265.9>133.0	35
3	嘧菌环胺	Cyprodinil	22.307	121552-61-2	224.10>208.10	16
					224.10>197.10	22
					224.10>131.10	14

4	戊唑醇	Tebuconazole	34.563	107534-96-3	125.00>89.00	15
					250.00>125.00	20
					125.00>99.00	20
5	磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	36.875	115-86-6	326.00>233.00	10
					326.00>215.00	25
6	氯氟氰菊酯 -1	Cyhalothrin 1	37.285	91465-08-6	208.00>181.00	8
					197.00>161.00	8
					197.00>141.00	12
7	氯氟氰菊酯 -2	Cyhalothrin 2	37.601	91465-08-6	208.00>181.00	8
					197.00>161.00	8
					197.00>141.00	12
8	苯醚甲环唑	Difenoconazole	43.969	119446-68-3	323.0>265.0	15
					323.0>202.0	28
					323.0>209.0	28

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，各目标化合物标准溶液谱图如下所示。

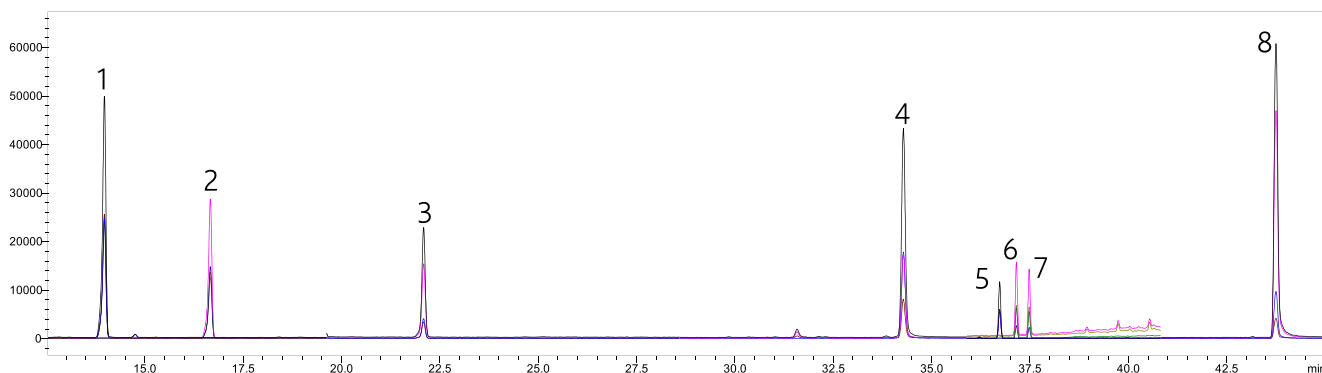


图2 6种农药残留物基质混合标准溶液谱图（校准曲线第4浓度点）

3.3 标准曲线和重复性

称取5g空白人参样品，按照文中所述方法处理，取空白基质1.0 mL（7份），氮吹浓缩至0.4 mL，分别加入5、10、25、50、100、200、500 μL 混合标准溶液，制备基质标准工作溶液（各目标化合物浓度见表2），随后加入0.1 mL浓度为0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 磷酸三苯酯作为内标，混匀，过滤，取滤液1 μL 进样。以目标化合物与内标浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，制作内标曲线。各目标化合物MRM质量色谱和标准曲线如图3所示。以最大残留限量对应浓度（校准曲线第4浓度点）重复进样6针，计算各目标化合物峰面积相对标准偏差（RSD）。各目标化合物校准曲线的相关系数及峰面积比RSD见表2。

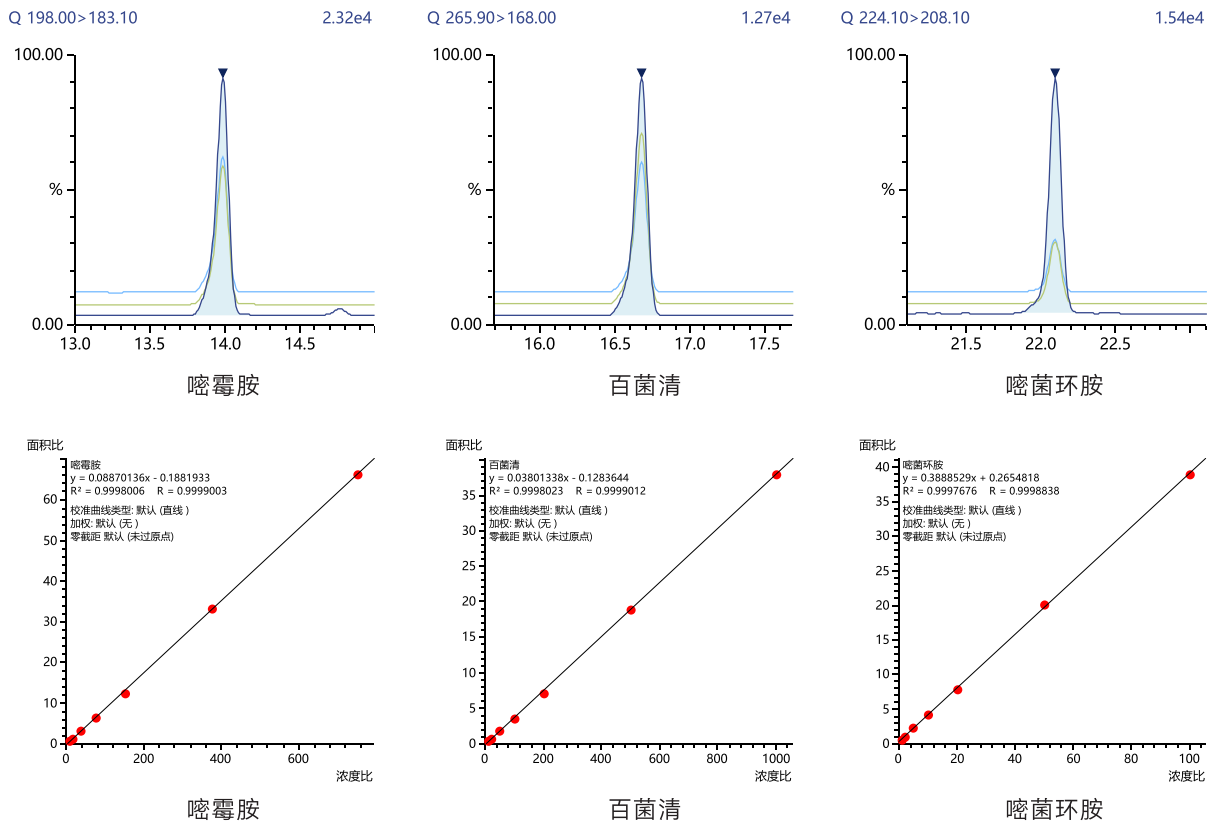


图3 人参基质中部分农药的质量色谱图(10 µg/L~100 µg/L)及标准曲线

表2 人参基质中各目标化合物校准曲线相关系数及精密度 RSD (%)

序号	化合物名称	曲线浓度 (µg/L)	相关系数 R	RSD%(n=6)
1	嘧霉胺	7.5、15、37.5、75、150、375、750	0.9999	0.63
2	百菌清	10、20、50、100、200、500、1000	0.9999	0.96
3	啉菌环胺	1、2、5、10、20、50、100	0.9998	1.75
4	戊唑醇	2、4、10、20、40、100、200	0.9998	3.34
5	氯氟氰菊酯-1	1、2、5、10、20、50、100	0.9995	2.55
6	氯氟氰菊酯-2	1、2、5、10、20、50、100	0.9995	2.09
7	苯醚甲环唑	2.5、5、12.5、25、50、125、250	0.9998	1.18

3.4 加标回收率

取人参空白样品，添加农残混合标准溶液，加标浓度为 0212《药材和饮片检定通则》中规定人参品种中各农药最大残留限量。按照文中所述方法处理后上机，各农药平均回收率分布在 55%~86% 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	人参样品 (mg/kg)	平均回收率 %	RSD%(n=3)
1	嘧霉胺	N.D.	81.56	5.41
2	百菌清	N.D.	54.54	6.78
3	啉菌环胺	N.D.	78.40	5.61

4	戊唑醇	N.D.	85.58	4.17
5	氯氟氰菊酯	N.D.	84.13	5.27
6	苯醚甲环唑	N.D.	77.49	4.79

3.5 样品检测

采用本方法处理人参样品进行检测，谱图见图 4，样品中除戊唑醇外均未检出，检出戊唑醇含量低于最大残留限量。

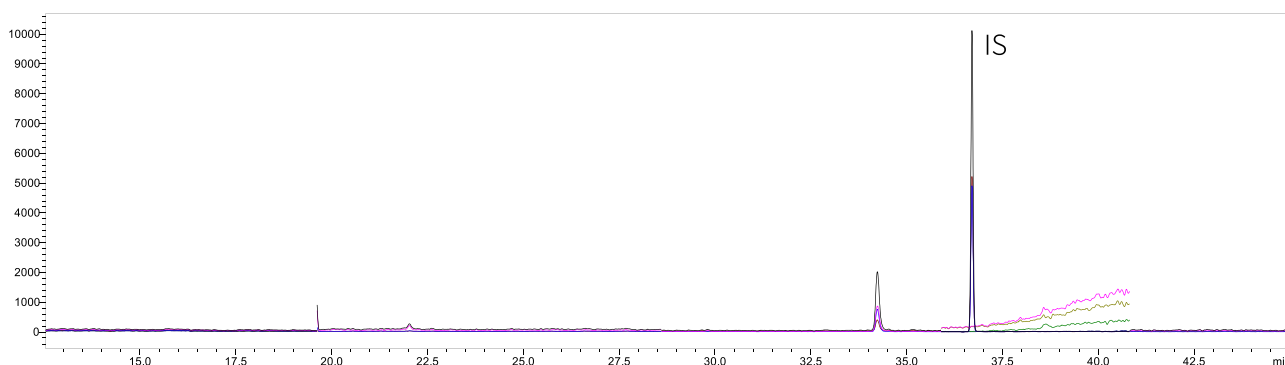


图 4 人参样品检测结果

■ 结论

本方法采用三重四极杆气质联用仪建立了人参中 6 种限用农药残留检测方法。按照 2025 年版《中国药典》公示稿 <2341 第二法相关药材及饮片品种中农药多残留测定法> 处理人参样品，对人参中 6 种农药残留进行内标法定量分析。根据目标化合物保留时间、定性定量离子对进行定性检验及定量分析。结果表明，基质校准曲线线性良好，回收率稳定，该方法适合于 2025 年版《中国药典》公示稿对人参中 6 种限用农药的分析要求。

岛津应用云

