

GC-MS/MS 法测定中药材三七和大枣中 33 个禁用农药残留物含量

GCMSMS-184

摘要： 本文采用岛津 GCMS-TQ8040 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三七和大枣中 33 个禁用农药残留物的 GC-MS/MS 检测方法，本方法依照《中国药典》2020 年版通则 2341 第五法公示稿规定建立。在 2~40 $\mu\text{g/L}$ （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。该方法适用于《0212 药材和饮片检定通则》公示稿中规定的药材及饮片（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 三七 大枣 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。《中国药典》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 年版相比，它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。中国药典委公示《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》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。

本文采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪，参照 2341 通则第五法公示稿中的仪器参数及样品前处理方式，建立了中药材三七和大枣中 33 个禁用农药残留量测定的方法。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-TQ8040 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 μm

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

载气控制方式：恒压，146 kPa

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

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、内标磷酸三苯酯的保留时间及 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)	15.418	8065-48-3	88.0>60.0	4
			19.880		88.0>59.0	20
2	灭线磷	Ethoprophos	16.381	13194-48-4	199.7>157.8	5
					157.8>96.7	20
3	杀虫脒	chlordimeform free base	17.077	6164-98-3	152.0>117.0	15
					196.0>181.0	5
4	治螟磷	Sulfotep	17.806	3689-24-5	322.0>174.0	15
					322.0>294.0	10
5	甲拌磷	Phorate	18.019	298-02-2	260.0>75.0	5
					230.8>175.0	10
6	alpha- 六六六	alpha-BHC	18.689	319-84-6	181.0>145.0	15
					218.7>182.9	5
7	特丁硫磷	Terbufos	19.660	13071-79-9	230.8>129.0	25
					230.8>203.0	5
8	gamma- 六六六	gamma-BHC (Lindane)	21.349	58-89-9	181.0>145.0	15
					218.7>182.9	5
9	久效磷	Monocrotophos	21.881	6923-22-4	127.0>109.0	12
					127.0>95.0	16
10	氟甲腈	fipronil- desulfinyl	23.148	205650-65-3	388.0>333.0	20
					388.0>281.0	35
11	beta- 六六六	beta-BHC	23.372	319-85-7	181.0>145.0	15
					218.7>182.9	5
12	delta- 六六六	delta-BHC	25.420	319-86-8	181.0>145.0	15
					218.7>182.9	5
13	艾氏剂	Aldrin	25.483	309-00-2	262.7>192.7	30
					255.0>220.0	20
14	甲基对硫磷	Parathion- methyl	27.225	298-00-0	263.1>109.0	13
					263.1>136.0	5
15	氟虫腈亚砷	fipronil-sulfide	29.305	120067-83-6	420.0>351.0	12
					420.0>255	20
16	氟虫腈	Fipronil	29.549	120068-37-3	367.0>213.0	35
					351.0>255.0	20
17	对硫磷	Parathion	29.685	56-38-2	291.0>109.0	25
					291.0>81.0	30
18	三氯杀螨醇	Dicofol deg.	30.332	155-32-2	250.0>139.0	15
					250.0>215.0	5
19	甲基异柳磷	Isofenphos- methyl	31.254	99675-03-3	241.0>199.0	5
					241.0>120.8	20
20	水胺硫磷	Isocarbophos	32.495	24353-61-5	135.7>108.0	15
					229.7>211.7	10
21	alpha- 硫丹	alpha- Endosulfan	33.450	959-98-8	240.8>205.6	15
					194.8>159.0	10

22	氟虫腈砜	fipronil-sulfone	35.809	120068-36-2	383.0>255.0 383.0>213.0	20 32
23	狄氏剂	Dieldrin	36.195	60-57-1	276.8>240.7 263.0>193.0	10 35
24	p,p'-DDE	p,p'-DDE	36.262	72-55-9	246.0>176.0 316.0>246.0	30 25
25	苯线磷	Fenamiphos	37.965	22224-92-6	303.1>122.0 303.1>154.0	20 30
26	甲基硫环磷	phosfolan-methyl	38.802	5120-23-0	227.0>92.0 227.0>60.0	10 30
27	o,p'-DDT	o,p'-DDT	40.689	789-02-6	235.0>165.0 237.0>165.0	25 25
28	除草醚	Nitrofen	40.697	1836-75-5	201.8>138.7 282.8>201.8	28 15
29	p,p'-DDD	p,p'-DDD	41.706	72-54-8	235.0>165.0 237.0>165.0	25 25
30	beta- 硫丹	beta-Endosulfan	41.787	33213-65-9	194.8>159.0 194.8>124.7	10 30
31	p,p'-DDT	p,p'-DDT	44.060	50-29-3	235.0>165.0 237.0>165.0	25 25
32	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	46.037	1031-07-8	271.8>236.7 273.8>238.9	15 15
33	磷酸三苯酯 (内标)	Triphenyl phosphate	48.300	115-86-6	326.0>233.0 326.0>215.0	10 25
34	蝇毒磷	Coumaphos	52.100	56-72-4	361.8>109.0 361.8>225.8	16 14

■ 样品前处理

样品处理流程见下图 1。

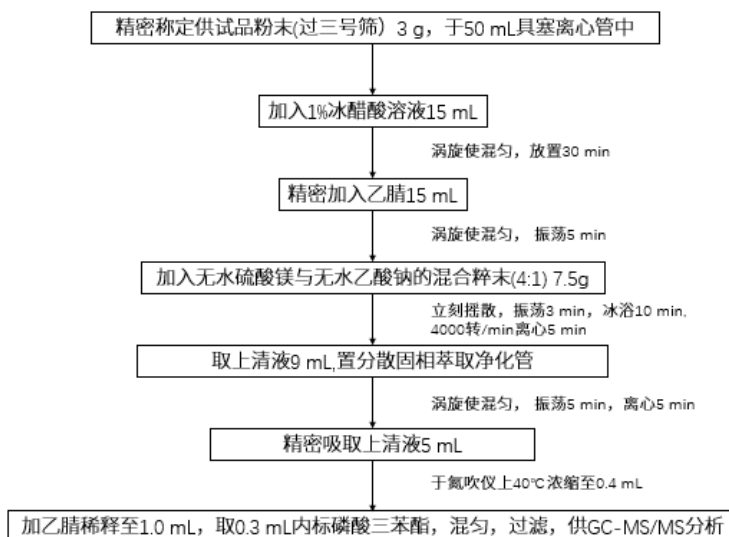


图 1 样品前处理流程

■ 结果与讨论

3.1 基质混合对照溶液谱图和质量色谱图

使用三七空白基质配制浓度为 20~50 $\mu\text{g/L}$ 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。

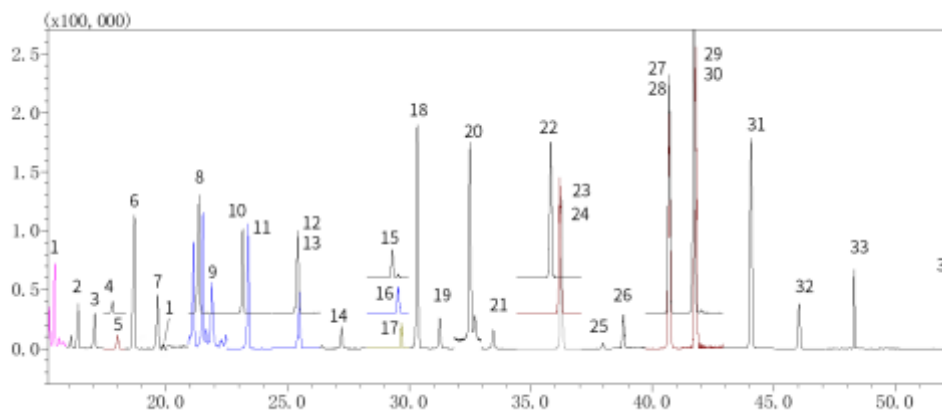
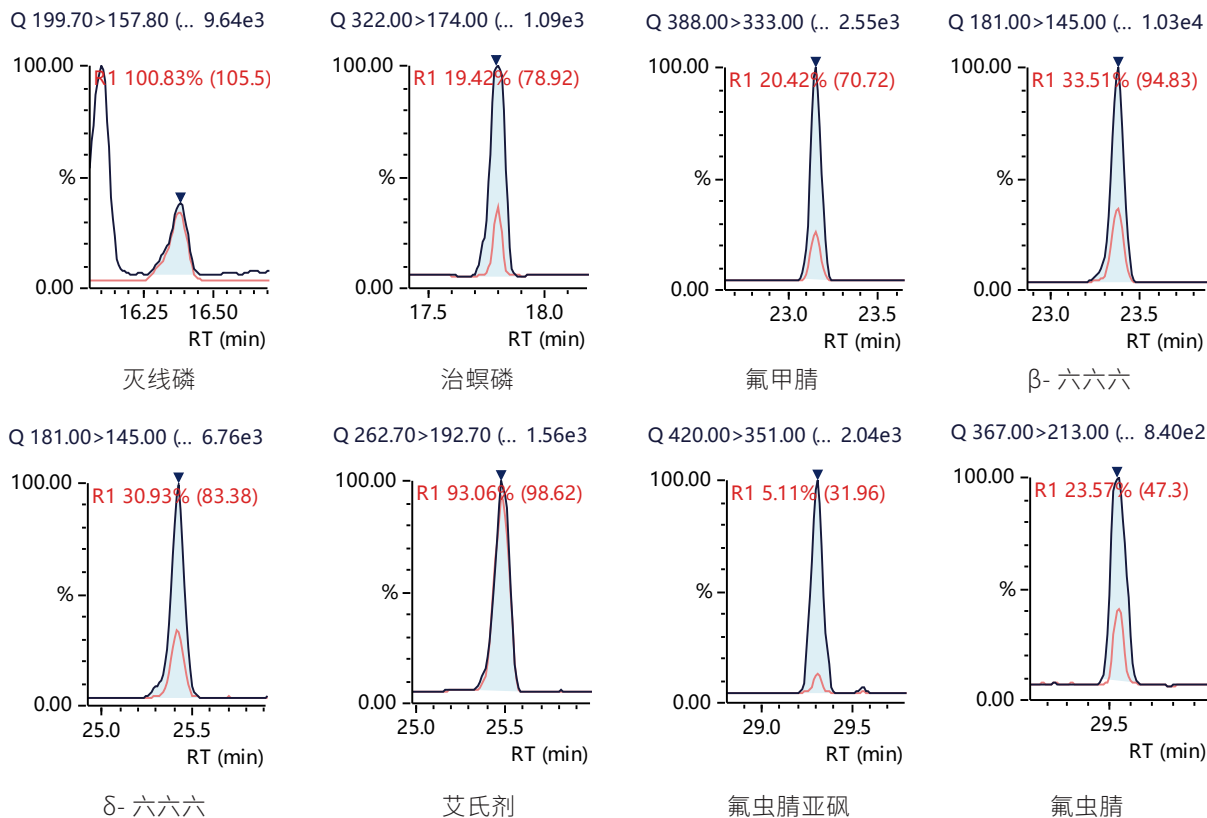


图 2 三七基质混合对照溶液谱图 (20~50 $\mu\text{g/L}$)

使用三七空白基质配制浓度为 2~5 $\mu\text{g/L}$ 的 33 个农药残留物的标准溶液（相当于三七中禁用农药含量为 0.002~0.005 mg/kg ），33 个禁用农药残留物的浓度为 0212 通则公示稿中规定定量限的 1/10，部分农药组分的 MRM 质量色谱图如图 3 所示。



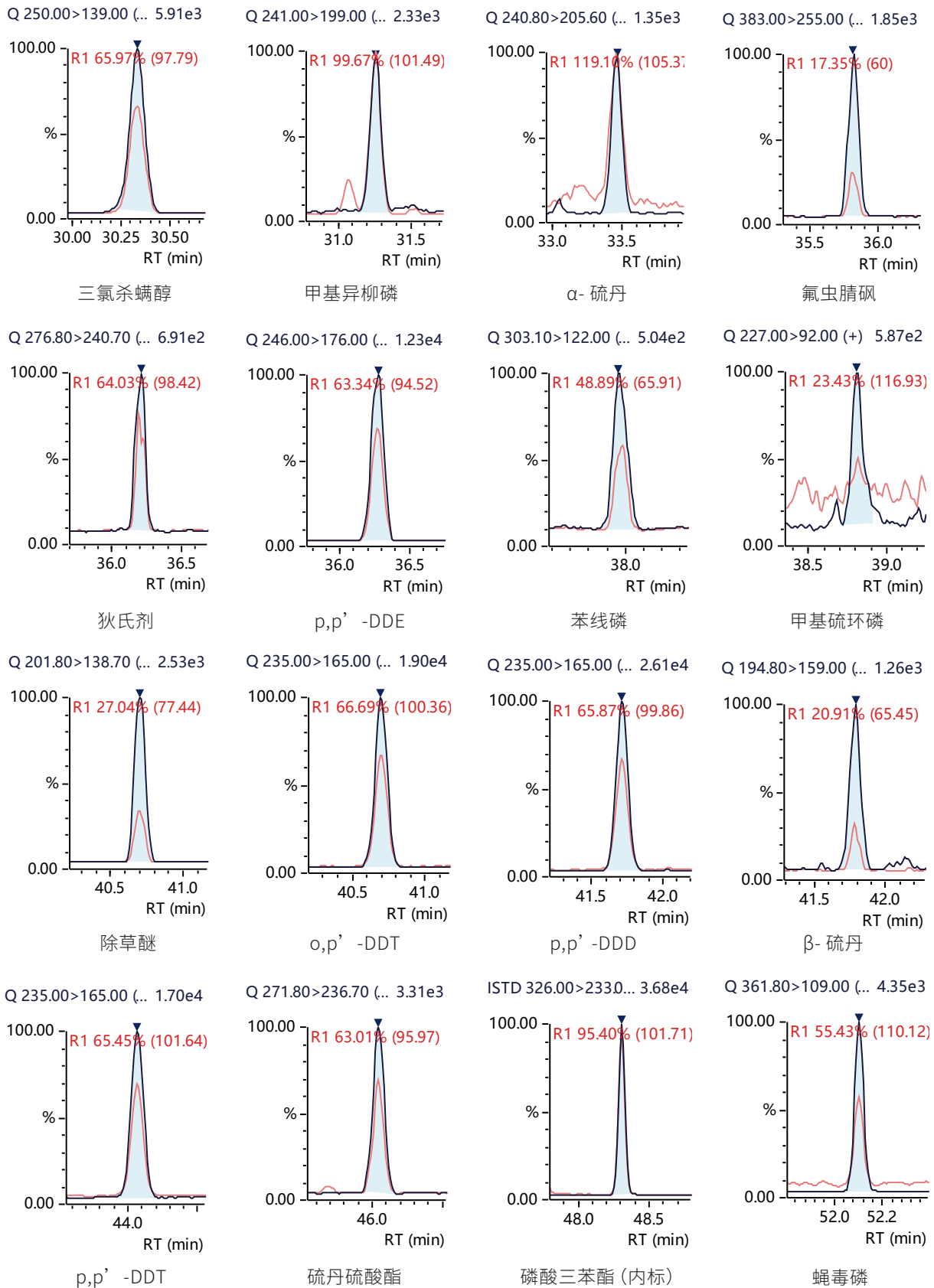


图3 三七空白基质加标禁用农药组分质量色谱图 (农药组分浓度 2~5 μg/L)

注：由于篇幅所限，只列出了部分禁用农药及代谢物的质量色谱图

使用大枣空白基质配置浓度为 2~5 $\mu\text{g/L}$ 的 33 个禁用农药残留物的标准溶液（相当于大枣中禁用农药含量为 0.002~0.005 mg/kg ），33 个禁用农药残留物的浓度为《O212 药材和饮片检定通则》规定定量限的 1/10，部分农药组分的 MRM 质量色谱图如图 4 所示。

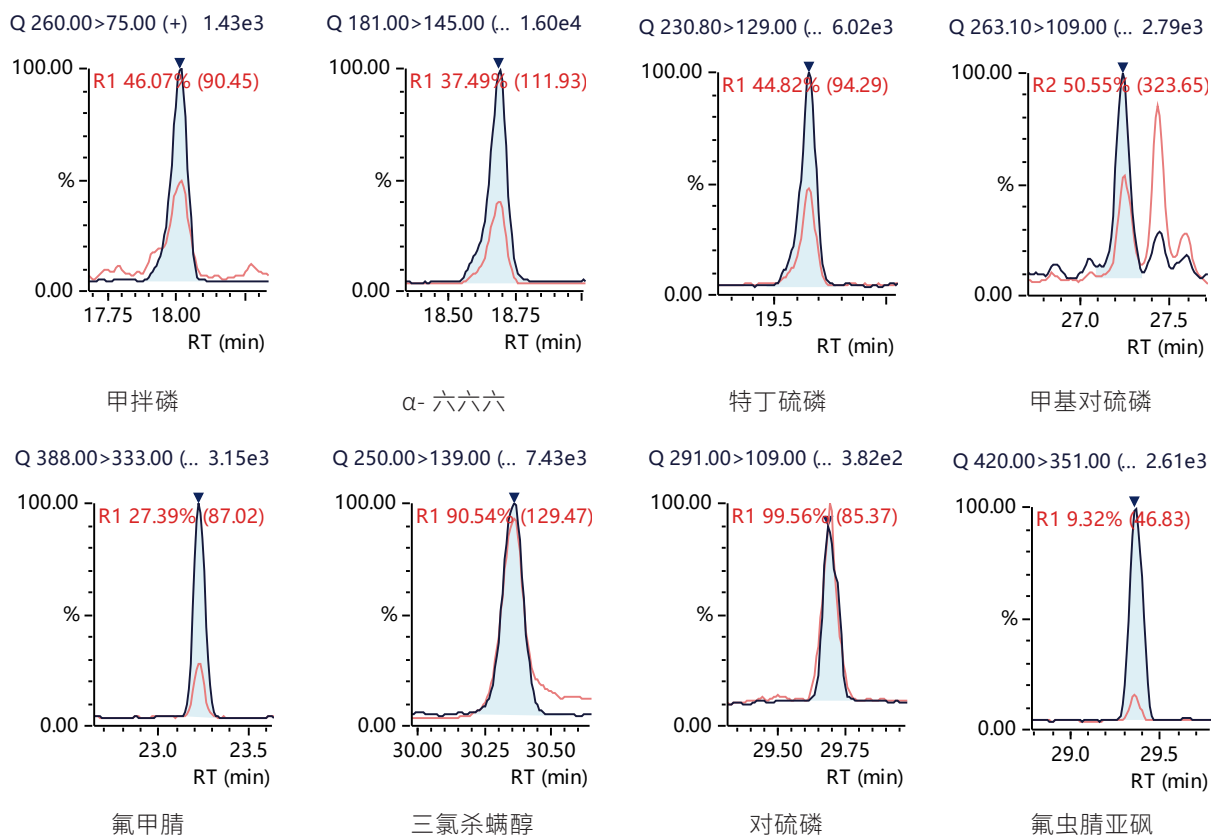


图 4 大枣空白基质部分加标禁用农药组分质量色谱图 (农药组分浓度 2~5 $\mu\text{g/L}$)

注：因篇幅所限，以下仅列出三七基质的相关数据进行说明。

3.3 标准曲线

使用三七空白基质配制农药混合标准溶液，浓度分别为 2/5~40/100 $\mu\text{g/L}$ （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 $\mu\text{g/mL}$ 磷酸三苯酯作为内标（参照《中国药典》通则 2341 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 5 所示，各组分内标曲线线性相关系数见表 2。

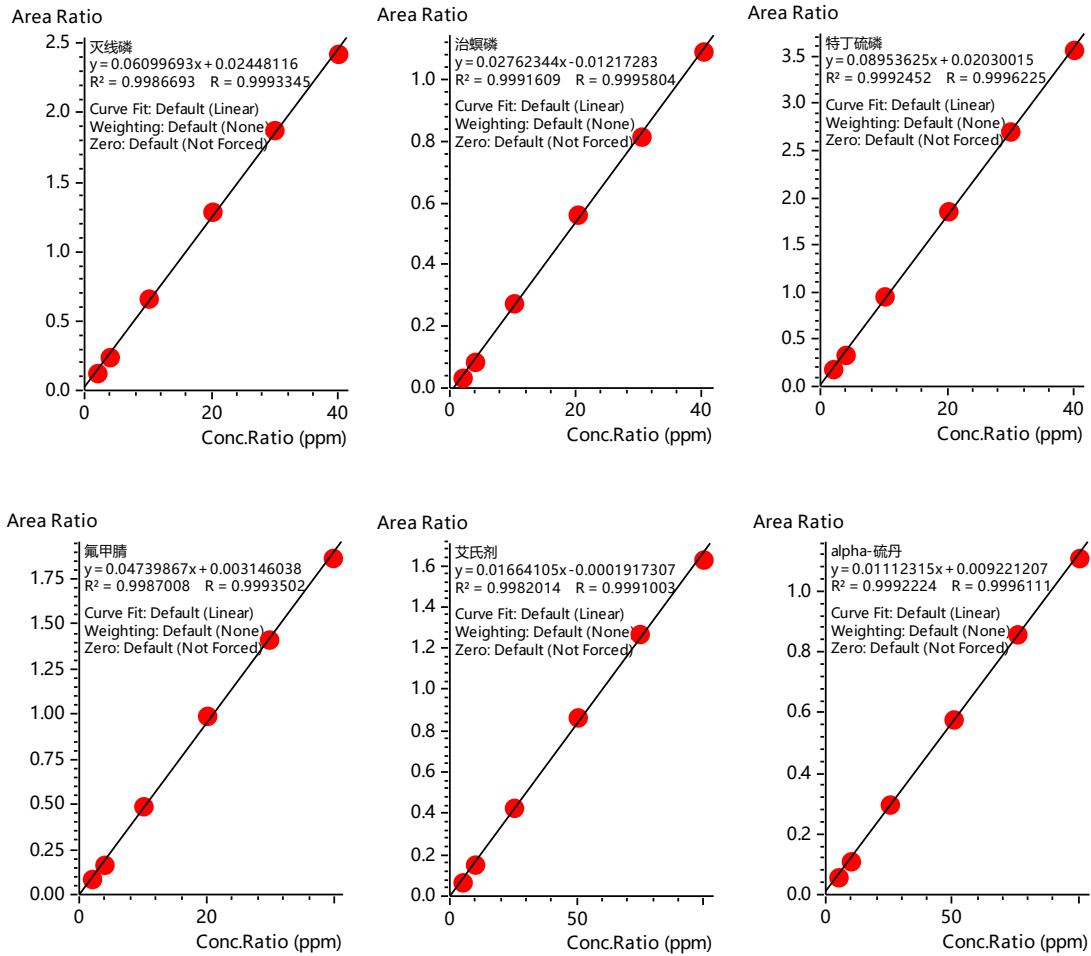


图 5 三七基质中部分禁用农药标准曲线 (2/5~40/100 μg/L)

3.4 检出限及重复性

根据 2~5 μg/L (以对硫磷计) 对照混合溶液数据, 计算方法检出限 (3 倍噪声计算, 噪声计算方式为峰至峰), 33 个禁用农药残留物的对照混合溶液 (2~5 μg/L) 重复测定 6 次, 考察仪器重复性。各组分检出限及重复性见表 2。

表 2 33 个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)	0.9996	0.02	0.65	2~40
2	灭线磷	0.9993	0.02	4.35	2~40
3	杀虫脒	0.9995	0.01	3.23	2~40
4	治螟磷	0.9996	0.41	4.06	2~40
5	甲拌磷	0.9997	0.16	8.15	2~40
6	alpha- 六六六	0.9996	0.01	1.66	5~100
7	特丁硫磷	0.9996	0.01	2.49	2~40
8	gamma- 六六六	0.9993	0.01	2.02	5~100
9	久效磷	0.9997	0.53	8.26	3~60
10	氟甲腈	0.9994	0.04	2.61	2~40
11	beta- 六六六	0.9994	0.05	1.38	5~100
12	delta- 六六六	0.9991	0.11	6.14	5~100
13	艾氏剂	0.9991	1.05	9.62	5~100
14	甲基对硫磷	0.9991	1.11	4.24	2~40
15	氟虫腈亚砷	0.9999	0.05	5.70	2~40
16	氟虫腈	0.9996	0.11	4.69	2~40
17	对硫磷	0.9999	1.38	9.96	2~40
18	三氯杀螨醇	0.9995	0.15	3.02	5~100
19	甲基异柳磷	0.9994	0.05	4.96	2~40
20	水胺硫磷	0.9994	0.07	8.08	5~100
21	alpha- 硫丹	0.9996	0.06	6.01	5~100
22	氟虫腈砷	0.9993	0.07	6.79	2~40
23	狄氏剂	0.9995	0.58	5.42	5~100
24	p,p'-DDE	0.9997	0.02	4.04	5~100
25	苯线磷	0.9995	0.22	7.40	2~40
26	甲基硫环磷	0.9990	0.16	3.73	3~60
27	o,p'-DDT	0.9997	0.04	3.93	5~100
28	除草醚	0.9995	0.01	2.00	5~100
29	p,p'-DDD	0.9998	0.04	1.12	5~100
30	beta- 硫丹	0.9992	0.76	6.48	5~100
31	p,p'-DDT	0.9996	0.06	3.19	5~100
32	硫丹硫酸酯	0.9991	0.09	8.35	5~100
33	蝇毒磷	0.9990	0.07	4.08	5~100

■ 结论

采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪测定 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。中药材三七和大枣采用快速前处理法 QuEChERS 方式作为前处理方法，标准曲线在 2~40 $\mu\text{g}/\text{L}$ （以对硫磷计）浓度范围内，禁用农药残留物线性良好，线性相关系数均大于 0.999；浓度为 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 10%，该方法重复性良好。该方法适用于 0212 通则公示稿中对药材及饮片（植物类）中禁用农药限量值的要求。

岛津应用云

