

GC-MS/MS 法测定中药材枸杞子中 50 个禁用农药残留物含量

GCMSMS-332

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建立了中药材枸杞子中 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 0.996，线性关系良好，取各化合物浓度 2~20 $\mu\text{g/L}$ 混合标液（报告限对应浓度）连续分析 6 次，50 个农药残留物峰面积 RSD 均小于 9%。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：三重四极杆气质联用仪 枸杞子 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。

2025 年版《中国药典》公示稿中增加了中药中禁用农药测定的种类，与 2020 年版《中国药典》相比，在 33 种禁用农药基础上增补 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。

本文采用岛津三重四极杆气质联用仪，参照修订后的禁用农药检测方法参数，建立了枸杞子中 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

岛津气相色谱 - 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 \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱 温 程 序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_30 $^{\circ}\text{C}$ /min_170 $^{\circ}\text{C}$ _2 $^{\circ}\text{C}$ /min_230 $^{\circ}\text{C}$ _15 $^{\circ}\text{C}$ /min_300 $^{\circ}\text{C}$ (6 min)

进 样 口 温 度：250 $^{\circ}\text{C}$

离 子 化 方 式：EI

载 气：氦气

离 子 源 温 度：250 $^{\circ}\text{C}$

进 样 方 式：不分流进样

色 谱 质 谱 接 口 温 度：250 $^{\circ}\text{C}$

进 样 量：1 μL

检 测 器 电 压：调谐电压 +0.6 kV

流 速 控 制 方 式：恒流方式

采 集 模 式：MRM，离子对信息见表 1

线 速 度：1.2 mL/min

■ 样品前处理

样品前处理流程如下图所示。

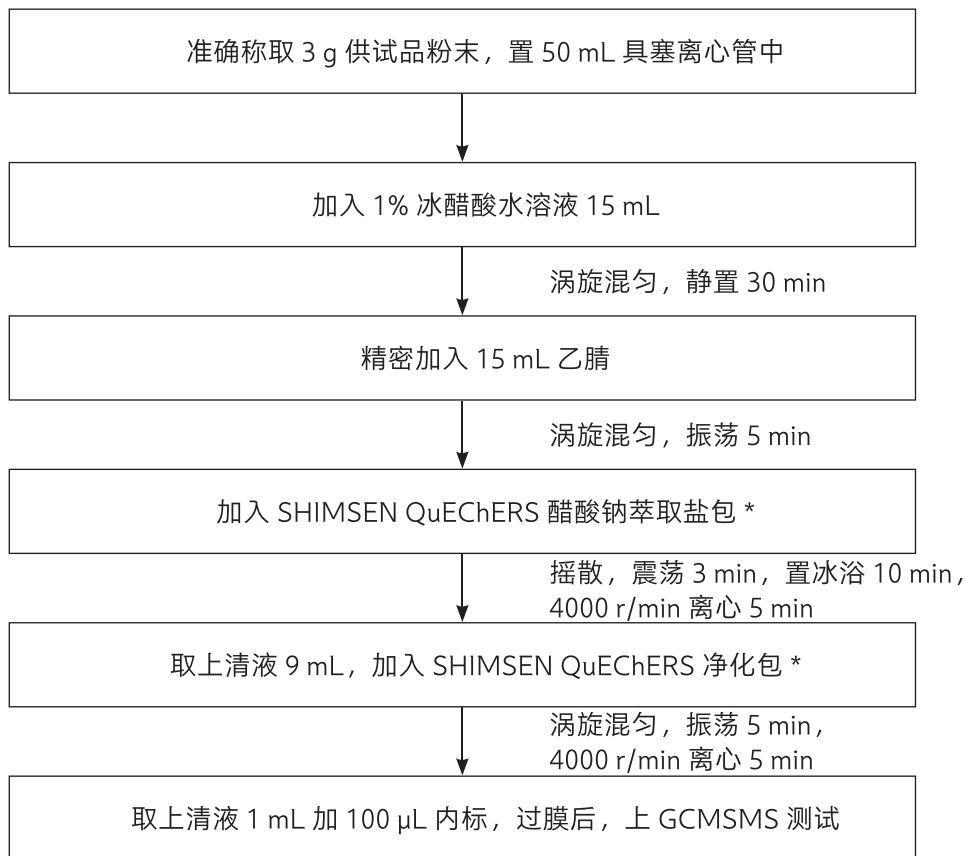


图 1 样品前处理流程图

■ 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	9.978	13194-48-4	157.80>96.70	20
					199.70>157.80	5
2	杀虫脒	Chlordimeform	10.555	6164-98-3	181.00>140.00	15
					152.00>117.00	15
3	治螟磷	Sulfotep	10.935	3689-24-5	322.00>174.00	15
					322.00>294.00	10
4	六氯苯	Hexachlorobenzene	11.121	118-74-1	283.80>248.80	24
					283.80>213.80	28

5	甲拌磷	Phorate	11.248	298-02-2	260.00>75.00 230.80>128.60	5 25
6	氧乐果	Omethoate	11.846	1113-02-6	156.00>111.00 110.00>79.00	8 10
7	α -六六六	α -BHC	11.869	319-84-6	181.00>145.00 218.70>182.90	15 5
8	特丁硫磷	Terbufos	12.451	13071-79-9	230.80>129.00 230.80>175.00	25 13
9	γ -六六六	γ -HCH	13.936	58-89-9	181.00>145.00 218.70>182.90	15 5
10	久效磷	Monocrotophos	14.022	6923-22-4	127.00>109.00 127.00>95.00	12 16
11	地虫硫磷	Fonofos	14.023	944-22-9	246.00>137.10 246.00>109.10	6 18
12	氟甲腈	Fipronil desulfinyl	14.931	205650-65-3	388.00>333.00 388.00>281.00	20 35
13	乐果	Dimethoate	15.297	60-51-5	125.00>47.00 125.00>79.00	14 8
14	β -六六六	β -HCH	15.402	319-85-7	181.00>145.00 218.70>182.90	15 5
15	七氯	Heptachlor	15.536	76-44-8	271.80>236.90 273.80>238.90	16 15
16	氯唑磷	Isazofos	15.605	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	15.737	94-80-4	276.00>185.00 276.00>57.00	10 20
18	八氯二丙醚	Octachlorodipropyl ether	16.018	127-90-2	129.90>94.90 108.90>83.00	20 10
19	δ -六六六	δ -HCH	17.170	319-86-8	181.00>145.00 218.70>182.90	15 5
20	艾氏剂	Aldrin	17.414	309-00-2	262.70>192.70 255.00>220.00	30 20
21	甲基对硫磷	Parathion-methyl	18.630	298-00-0	263.10>109.00 125.00>47.00	13 12
22	<i>o,p'</i> -三氯杀螨醇	4,4'-DDE	19.539	72-55-9	250.00>139.00 250.00>215.00	15 5

23	氟虫腈亚砷	Fipronil sulfide	20.101	120067-83-6	420.00>351.00 420.00>255.00	12 20
24	氟虫腈	Fipronil	20.301	120068-37-3	367.00>213.00 367.00>255.00	35 25
25	氧化氯丹	Oxychlordane	20.497	27304-13-8	185.00>149.00 185.00>121.00	6 12
26	对硫磷	Parathion	20.654	56-38-2	291.10>109.00 291.00>81.00	10 30
27	p,p'-三氯杀螨醇	4,4'-Dicofol	21.347	115-32-2	250.00>139.00 250.00>215.00	15 5
28	顺式环氧七氯	Heptachlor exo-epoxide	21.591	1024-57-3	352.80>262.90 354.80>264.90	14 15
29	反式环氧七氯	Heptachlor endo-epoxide	21.596	28044-83-9	352.80>262.90 354.80>253.00	14 18
30	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	22.029	99675-03-3	241.00>199.00 241.00>120.80	5 20
31	反式氯丹	trans-Chlordane (γ)	23.067	5103-74-2	372.80>263.90 372.80>265.90	28 22
32	水胺硫磷	Isocarbophos	23.183	24353-61-5	135.70>108.00 120.70>65.00	15 20
33	顺式氯丹	cis-Chlordane (α)	24.016	5103-71-9	372.80>263.90 372.80>265.90	28 22
34	α -硫丹	α -Endosulfan	24.233	959-98-8	194.80>159.00 240.80>170.00	10 25
35	氟虫腈砷	Fipronil-sulfone	25.494	120068-36-2	383.00>255.00 383.00>213.00	20 32
36	4,4'-滴滴伊	4,4'-DDT	26.553	50-29-3	246.00>176.00 316.00>246.00	30 25
37	狄氏剂	Dieldrin	26.662	60-57-1	263.00>193.00 276.80>240.70	35 10
38	苯线磷	Fenamiphos	27.964	22224-92-6	288.10>260.10 303.10>122.00	6 20
39	杀扑磷	Methidathion	28.177	950-37-8	145.00>85.00 145.00>58.00	8 14
40	甲基硫环磷	Phosfolan-methyl	28.902	5120-23-0	168.00>109.00 227.00>92.00	15 10

41	乙酯杀螨醇	Chlorobenzilate	29.360	510-15-6	251.10>139.10 251.10>111.10	15 28
42	异狄氏剂	Endrin	29.373	72-20-8	262.90>191.00 262.90>228.00	30 22
43	除草醚	Nitrofen	30.606	1836-75-5	201.80>138.70 282.80>201.80	28 15
44	2,4'-滴滴涕	2,4'-DDT	30.655	789-02-6	235.00>165.00 235.00>199.00	25 15
45	4,4'-滴滴涕	2,4'-Dicofol	31.519	10606-46-9	235.00>165.00 235.00>199.00	25 18
46	β -硫丹	β -Endosulfan	31.710	33213-65-9	206.80>171.80 194.80>124.70	15 30
47	4,4'-滴滴涕	4,4'-DDD	33.726	72-54-8	235.00>165.00 235.00>199.00	25 18
48	硫丹硫酸酯	Endosulfan Sulfate	35.459	1031-07-8	271.80>236.70 273.80>238.90	15 15
IS	磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	37.200	115-86-6	326.00>233.00 326.00>215.00	10 25
49	灭蚁灵	Mirex	37.933	2385-85-5	271.80>236.80 273.80>238.80	15 15
50	蝇毒磷	Coumaphos	40.551	56-72-4	361.80>109.00 361.80>81.00	16 32

3.2 基质匹配标准溶液色谱图

以枸杞子为基质，制备农药基质标溶液，50个农药残留物标准溶液谱图如下所示。

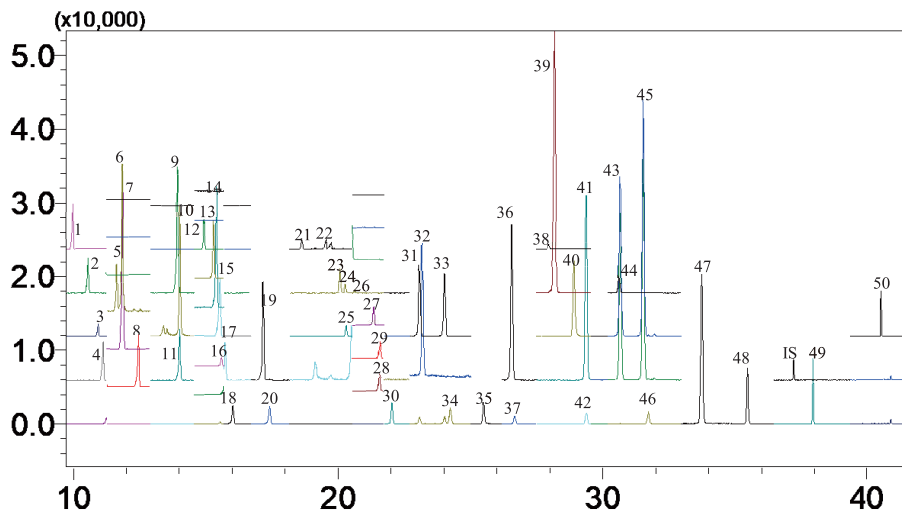
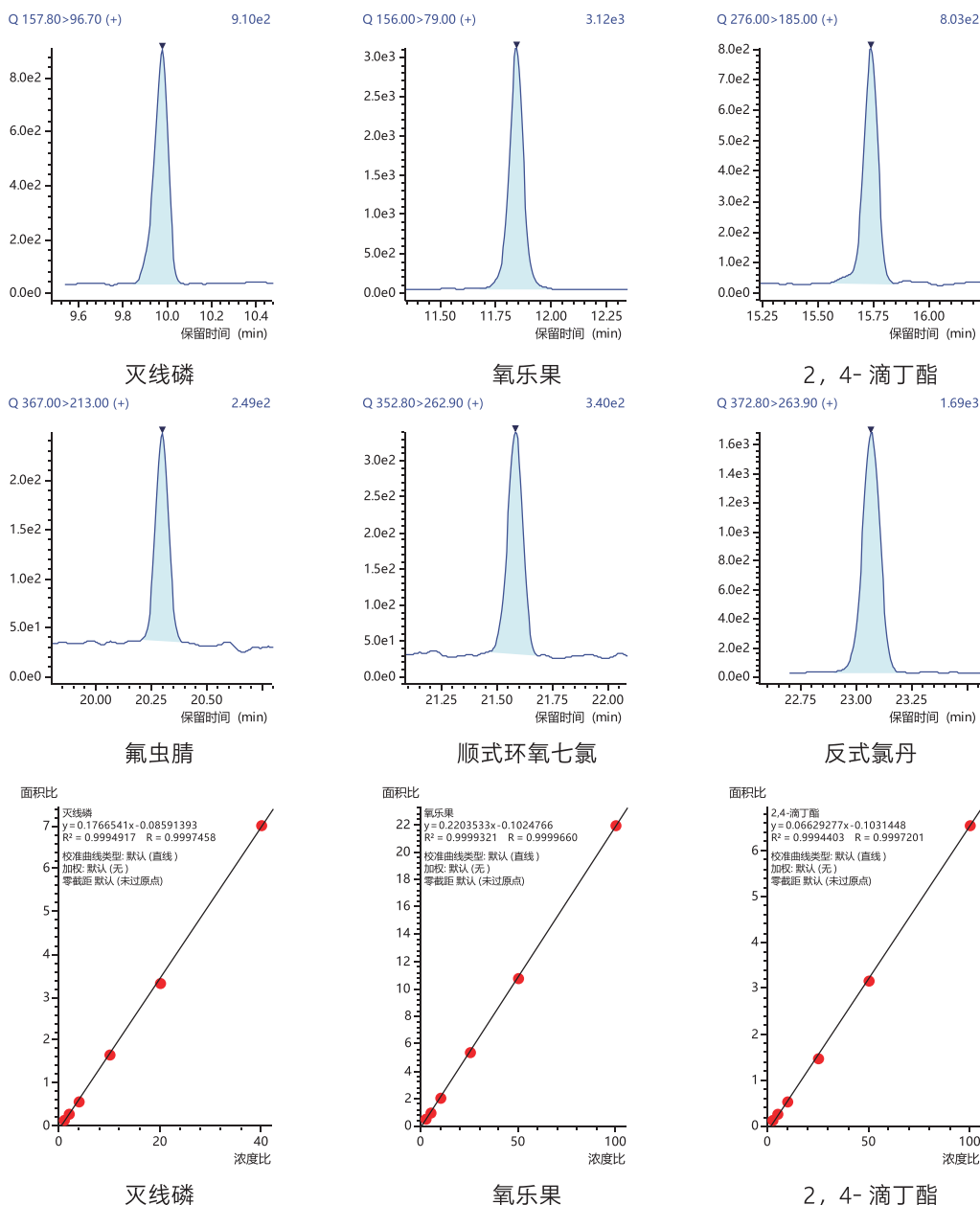


图2 50个农药残留物基质混合标准溶液谱图 (10~100 $\mu\text{g/L}$, 以氯唑磷计)

3.3 标准曲线、检测限和重复性

称取 3 g 空白枸杞子样品 (精确到 0.01 g), 按照 2 的方法处理, 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 $\mu\text{g/L}$, 之后加入 0.1 mL 浓度为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 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, 各组分线性相关系数见表 2。以最低浓度点数据为准, 3 倍信噪比计算最低检测限 (LOD)。峰面积的重复性以标准规定的各农药定量限浓度的标准样品连续进样 6 次, 计算其相对标准偏差 (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、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 值见表 2。



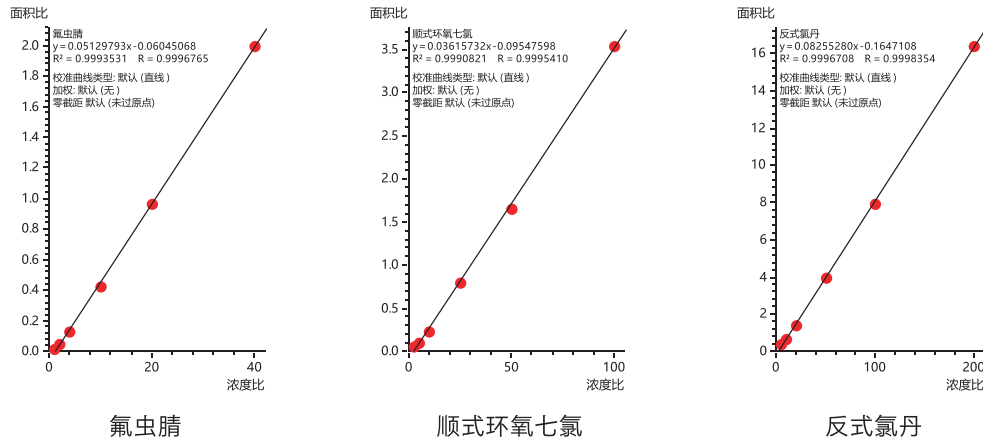


图3 枸杞子基质中50个农药的质量色谱图及标准曲线（部分组分）

表2 枸杞子基质中各农药标准曲线相关系数、最低检出限（LOD）及精密度RSD（%）

序号	化合物名称	相关系数 R	LOD (µg/L)	RSD% (n=6)	序号	化合物名称	相关系数 R	LOD (µg/L)	RSD% (n=6)
1	灭线磷	0.9997	0.03	3.58	26	对硫磷	1.0000	0.06	7.64
2	杀虫脒	0.9999	0.11	3.54	27	p,p'- 三氯杀螨醇	0.9968	0.01	7.86
3	治螟磷	0.9997	0.01	7.28	28	反式环氧七氯	0.9996	0.03	4.29
4	六氯苯	0.9998	0.00	4.38	29	顺式环氧七氯	0.9993	0.03	8.90
5	甲拌磷	0.9988	0.01	6.37	30	甲基异柳磷	0.9995	0.04	2.54
6	氧乐果	0.9998	0.17	6.61	31	反式氯丹	0.9995	0.01	2.45
7	α- 六六六	1.0000	0.01	2.81	32	水胺硫磷	0.9998	0.23	3.69
8	特丁硫磷	0.9999	0.03	4.83	33	顺式氯丹	0.9996	0.02	2.65
9	γ- 六六六	1.0000	0.02	3.73	34	α- 硫丹	0.9999	0.34	5.46
10	久效磷	0.9999	0.09	2.83	35	氟虫腓砒	1.0000	0.01	3.57
11	地虫硫磷	0.9998	0.01	4.22	36	4,4'- 滴滴伊	0.9999	0.00	2.41
12	氟甲腓	0.9996	0.00	6.11	37	狄氏剂	0.9999	0.16	6.74
13	乐果	0.9998	0.02	3.16	38	苯线磷	0.9997	0.08	9.12
14	β- 六六六	0.9999	0.04	1.63	39	杀扑磷	0.9989	0.03	2.40
15	七氯	0.9999	0.01	3.00	40	甲基硫环磷	0.9998	0.04	1.08
16	氯唑磷	0.9997	0.02	5.25	41	乙酯杀螨醇	0.9999	0.01	2.43
17	2,4- 滴丁酯	0.9997	0.02	4.44	42	异狄氏剂	0.9998	0.29	6.33
18	八氯二丙醚	0.9997	0.01	4.56	43	除草醚	0.9993	0.04	4.05
19	δ- 六六六	1.0000	0.03	2.24	44	2,4'- 滴滴涕	0.9998	0.03	2.40
20	艾氏剂	0.9998	0.10	3.11	45	4,4'- 滴滴滴	0.9998	0.02	2.24
21	甲基对硫磷	0.9995	0.01	1.09	46	β- 硫丹	0.9997	0.12	5.44
22	o,p'- 三氯杀螨醇	0.9989	0.01	9.00	47	4,4'- 滴滴涕	0.9999	0.02	2.61
23	氟虫腓亚砒	0.9998	0.01	5.22	48	硫丹硫酸酯	0.9998	0.01	2.18
24	氟虫腓	0.9997	0.02	6.49	49	灭蚁灵	1.0000	0.00	3.34
25	氧化氯丹	0.9997	0.62	3.79	50	蝇毒磷	0.9996	0.01	4.54

3.4 加标回收率

取枸杞子空白样品，添加农残混合标准溶液，各组分加标浓度为 0.01~0.1 mg/kg（以氯唑磷计，加标量为 0.01 mg/kg），加标浓度与 0212《药材和饮片检定通则》报告限水平相当，按照上述前处理方法处理后上机，各农药平均回收率符合公示稿要求，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 %	RSD%(n=3)	序号	化合物名称	平均回收率 %	RSD%(n=3)
1	灭线磷	97.12	4.10	26	对硫磷	100.89	1.34
2	杀虫脒	70.02	2.31	27	p,p'- 三氯杀螨醇	92.62	1.23
3	治螟磷	97.44	5.65	28	反式环氧七氯	82.97	5.82
4	六氯苯	63.44	1.42	29	顺式环氧七氯	85.82	6.28
5	甲拌磷	86.39	2.50	30	甲基异柳磷	98.39	4.25
6	氧乐果	73.48	1.04	31	反式氯丹	87.67	2.96
7	α- 六六六	95.04	2.15	32	水胺硫磷	100.21	4.55
8	特丁硫磷	98.2	0.52	33	顺式氯丹	86.84	4.44
9	γ- 六六六	93.28	3.78	34	α- 硫丹	92.75	2.03
10	久效磷	81.25	2.31	35	氟虫腈砒	93.4	1.69
11	地虫硫磷	91.45	3.50	36	4,4'- 滴滴伊	86.15	3.38
12	氟甲腈	93.28	1.64	37	狄氏剂	85.37	6.98
13	乐果	88.14	3.85	38	苯线磷	92.87	2.49
14	β- 六六六	93.77	5.05	39	杀扑磷	90.71	2.72
15	七氯	86.2	4.94	40	甲基硫环磷	76.25	0.57
16	氯唑磷	85.09	7.35	41	乙酯杀螨醇	96.3	3.41
17	2,4- 滴丁酯	90.42	3.22	42	异狄氏剂	87.91	3.92
18	八氯二丙醚	87.09	2.46	43	除草醚	86.46	2.01
19	δ- 六六六	91.28	4.18	44	2,4'- 滴滴涕	87.13	3.30
20	艾氏剂	88.09	2.09	45	4,4'- 滴滴滴	91.22	2.66
21	甲基对硫磷	95.4	3.06	46	β- 硫丹	88.19	1.78
22	o,p'- 三氯杀螨醇	89.23	3.74	47	4,4'- 滴滴涕	87.34	3.48
23	氟虫腈亚砒	94.67	7.00	48	硫丹硫酸酯	87.11	3.93
24	氟虫腈	91.68	8.20	49	灭蚁灵	70.16	3.91
25	氧化氯丹	86.85	4.84	50	蝇毒磷	76.19	4.35

3.5 样品检测

采用本方法处理枸杞子样品进行检测，谱图见图 4，样品中未检出禁用农药。

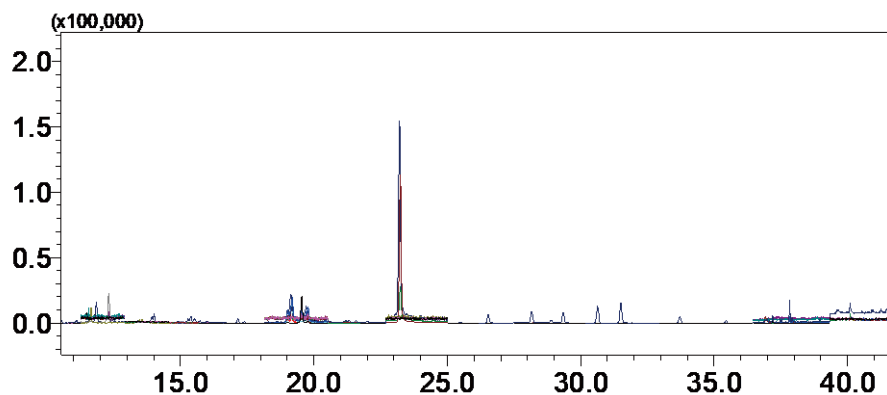


图 4 枸杞子样品检测结果

■ 结论

本方法采用三重四极杆气质联用仪建立了枸杞子中 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 4.2 快速样品处理法 (QuEChERS) 法> 处理枸杞子样品, 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

