

# GC-MS/MS 法测定金银花等中药材中农药残留含量

GCMSMS-041

**摘要：** 本文利用岛津 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪建立了 GC-MS/MS 测定金银花中 15 种有机磷和有机氯农药的方法。在 1~50  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内建立标准曲线，线性关系良好，相关系数  $r$  均大于 0.998；连续 5 针进样峰面积 RSD 均小于 7.66%。该方法可用于金银花中有机磷和有机氯农药的快速定量测定。

**关键词：** GC-MS/MS 中药材 金银花 有机磷农药 有机氯农药

金银花，又名忍冬、银花等，其茎、叶和花均可入药，自古被誉为清热解毒的良方。然而，中药材的种植过程中往往要使用一些农药，如六六六，DDT 等，其在环境中降解缓慢，且脂溶性强，易于在生物体内富集。中药用药周期一般较长，长期使用农药残留量高的中药会对人体造成巨大的危害，如：神经毒性、致癌等。

近年来，中药材中农药残留问题已经引起国内外关注。我国药典中仅对甘草、黄芪中农药残留做了规定。其对六六六和 DDT 的限定值为 0.2 mg/kg，对五氯硝基

苯的限定值为 0.1 mg/kg。为了保障中草药的使用安全，检测中药中农药残留具有较大的现实意义。

本文采用二氯甲烷萃取金银花中有机磷和有机氯农药。由于使用了多反应监测模式 (MRM) 有效降低了背景干扰，避免了单四极杆 GCMS 因为保留时间偏移导致的定性不准问题，提高了分析灵敏度，大部分待测组分的检出限低于 0.25  $\mu\text{g/L}$ ，且该方法重复性良好，各组分加标回收率大于 72%。实验结果表明，该方法能满足金银花中农药残留含量的检测工作。

## 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪

### 1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：Rxi-5 Sil MS，30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

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：恒线速度

色谱柱流量：1.72 mL/min

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$  (1 min) \_ 25 $^{\circ}\text{C}$  /min \_ 150 $^{\circ}\text{C}$  \_

10 $^{\circ}\text{C}$  /min \_ 300 $^{\circ}\text{C}$  (5 min)

接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：280 $^{\circ}\text{C}$

碰撞气：氩气

检测器电压：调谐电压 +0.3 kv

溶剂切除时间：2 min

MRM 采集条件见表 1

### 1.3 样品制备

样品前处理见图 1 所示。

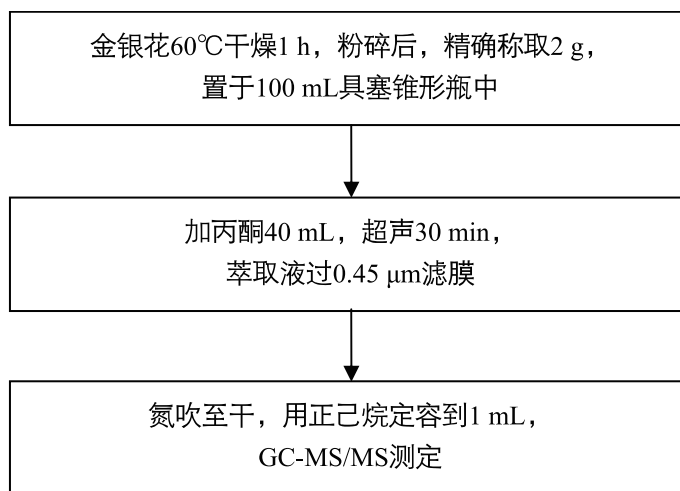


图1 样品前处理流程图

表1 农药组分保留时间及MRM参数

No.	保留时间	名称	英文名称	CAS#	定量离子对(CE)	定性离子对(CE)
1	5.690	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	185>93 (14)	185>109 (14)
2	9.416	$\alpha$ -六六六	alpha-HCH	319-84-6	219>183 (8)	219>145 (18)
3	9.643	六氯苯	Hexachlorobenzene	118-74-1	284>249 (24)	284>214 (28)
4	9.752	$\beta$ -六六六	beta-HCH	319-85-7	219>183 (8)	219>147 (20)
5	10.148	$\gamma$ -六六六	Lindane	58-89-9	219>183 (8)	219>147 (20)
6	10.658	$\delta$ -六六六	delta-HCH	319-96-8	219>183 (10)	219>145 (22)
7	10.198	百菌清	Chlorothalonil	1897-45-6	266>231 (14)	266>168 (22)
8	11.099	甲基对硫磷	Parathion-methyl	298-00-0	263>109 (14)	263>136 (8)
9	11.643	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	173>127 (6)	173>99 (14)
10	11.886	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	314>258 (14)	314>286 (8)
11	12.212	对硫磷	Parathion	56-38-2	291>109 (14)	291>137 (6)
12	13.420	o,p'-DDE	o,p'-DDE	3424-82-6	246>176 (30)	246>211 (22)
13	14.120	p,p'-DDE	p,p'-DDE	72-55-9	246>176 (28)	246>211 (22)
14	14.415	p,p'-DDD	p,p'-DDD	72-54-8	235>165 (24)	235>199 (14)
15	14.930	o,p'-DDT	o,p'-DDT	789-02-6	235>165 (24)	235>199 (16)

## 结果

### 2.1 标准样品谱图

15种混标溶液总离子流图如图2所示。

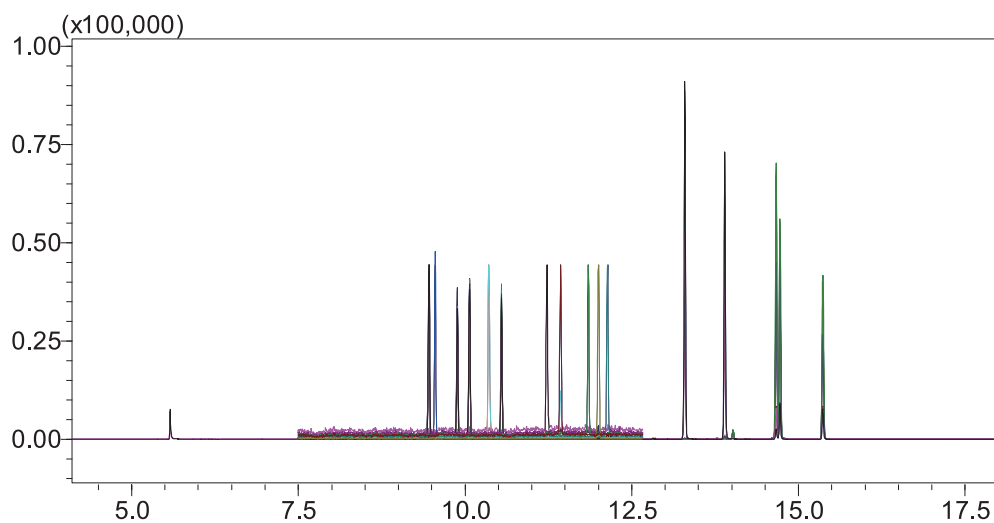
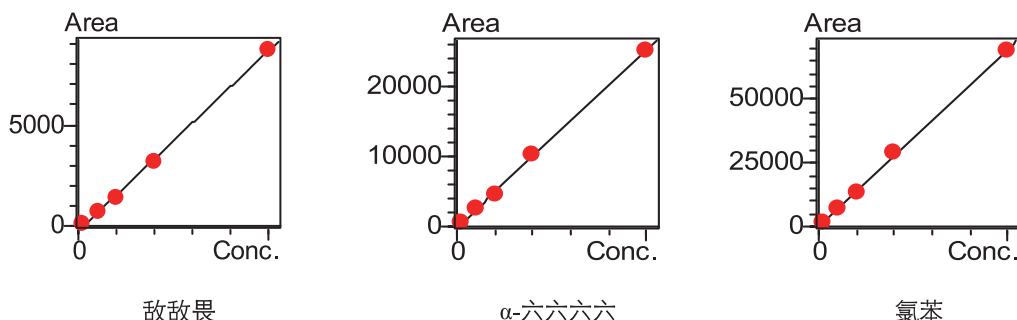


图2 标样的MRM图(50  $\mu\text{g/L}$ )

## 2.2 标准曲线

使用正己烷配制农药混合标准系列，浓度分别为 1、5、10、20、50  $\mu\text{g/L}$ 。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。因篇幅所限，部分农药组分标准曲线如下所示，各组分标准曲线相关系数见表 2。



## 2.3 检出限及重复性

根据 1  $\mu\text{g/L}$  标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍噪声计算）。因篇幅所限，部分农药组分 MRM 图如下所示。各组分检出限见表 2，且 1  $\mu\text{g/L}$  标准溶液连续 5 针进样面积重复性良好。

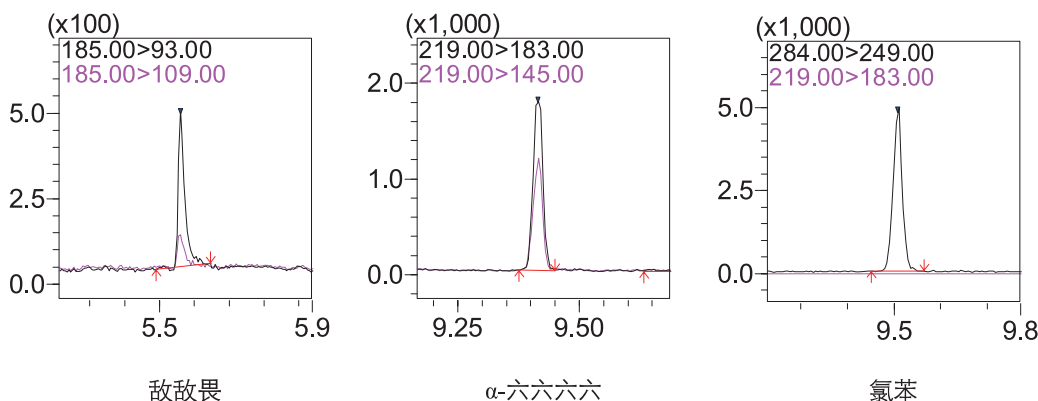


表2 检出限及峰面积重复性(n=5)

No.	化合物名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD%	No.	化合物名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD%
1	敌敌畏	0.9991	0.13	6.00	9	马拉硫磷	0.9988	1.94	4.81
2	$\alpha$ -六六六	0.9997	0.10	3.27	10	毒死蜱	0.9995	0.25	5.91
3	六氯苯	0.9996	0.07	4.03	11	对硫磷	0.9997	1.35	5.61
4	$\beta$ -六六六	0.9997	0.16	4.73	12	$o,p'$ -DDE	0.9995	0.02	2.50
5	$\gamma$ -六六六	0.9995	0.13	3.72	13	$p,p'$ -DDE	0.9995	0.03	3.77
6	$\delta$ -六六六	0.9996	0.10	3.71	14	$p,p'$ -DDD	0.9997	0.03	2.79
7	百菌清	0.9994	0.25	5.96	15	$o,p'$ -DDT	0.9997	0.05	3.14
8	甲基对硫磷	0.9984	0.93	7.66					

## 2.4 回收率测试

将农药混标溶液添加金银花样品中，按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度为 10  $\mu\text{g/L}$ ，平行制样 3 次，回收率结果见表 3。由于样品中含有较高浓度马拉硫磷和毒死蜱，样品经前处理后得到的样液中这两种农药的浓度均大于 600  $\mu\text{g/L}$ ，所以对这两种农药不计算回收率。

表3 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	检测结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	回收率(%)			平均值 (%)	RSD% (n=3)
			1	2	3		
1	敌敌畏	N.D.	94.60	99.80	93.84	96.079	3.37
2	$\alpha$ -六六六	N.D.	74.09	76.78	71.29	74.054	3.71
3	六氯苯	N.D.	72.47	72.57	71.93	72.326	0.48
4	$\beta$ -六六六	N.D.	93.52	92.32	84.96	90.267	5.13
5	$\gamma$ -六六六	N.D.	87.79	80.47	73.79	80.682	8.68
6	$\delta$ -六六六	N.D.	62.93	68.15	67.12	66.065	4.18
7	百菌清	N.D.	101.73	108.99	96.25	102.322	6.25
8	甲基对硫磷	N.D.	105.62	102.75	113.73	107.365	5.30
9	马拉硫磷	89.62	-	-	-	-	-
10	毒死蜱	0.59	-	-	-	-	-
11	对硫磷	N.D.	90.28	93.56	99.54	94.460	4.97
12	o,p'-DDE	N.D.	61.54	61.85	60.95	61.446	0.74
13	p,p'-DDE	N.D.	83.59	84.94	84.79	84.443	0.87
14	p,p'-DDD	N.D.	57.48	57.48	54.59	56.517	2.95
15	o,p'-DDT	N.D.	137.98	136.61	128.58	134.391	3.78

## 结论

采用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪分析金银花中有机磷和有机氯农药残留，方法操作简单，在 1~50  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，大部分农药线性良好，相关系数大于 0.998。在 10  $\mu\text{g/L}$  添加浓度下，大部分农药的加标回收率为 72~134% 之间，可以满足金银花等中药材中有机磷和有机氯农药残留的检测。