

GC-MS/MS 法测定中药材黄芪中多农药残留

GCMSMS-060

摘要：本文建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 测定中药材中多农药残留的分析方法。参照药典中方法提取黄芪中残留农药，并进行净化，通过串联质谱的 MRM 方式，有效降低复杂基质干扰及农药组分重叠的相互干扰。在 0.005~0.5 mg/L 的浓度范围内，农药的线性相关系数均在为 0.999 以上，对 0.01 mg/L 的标准溶液连续 6 针进样，峰面积的 RSD % 在 5 % 以下。在 0.002 mg/kg 的加标浓度下，加标回收率为 74.46 %~124.10 %，多数农药的最低检出限为 0.001 mg/L 以下，完全满足日常监测对中药材黄芪中农药测定要求。

关键词：GC-MS/MS 黄芪 农药残留

中药，是在中国传统医术指导下应用的药物，在中国一直被认为是标本兼治，副作用最小的药物，包括中药材、中药饮片和中成药等。

黄芪，又名绵芪，多年生草本，产于内蒙古、山西、甘肃、黑龙江等地。药用迄今已有 2000 多年的历史，其有增强机体免疫功能、保肝、利尿、抗衰老、抗应激、降压和较广泛的抗菌作用，被广泛用于中药配药处方中。

在栽培过程，中药材往往遭受到多种病虫害的危害，直接影响中药材的产量和质量，造成重大经济损失。

1997 年国家中医药局组织有关单位对中药材植保问题开展调研，调研结果认为药用植物病虫害防治是中药材生产中最为薄弱的环节。病虫害种类多、危害重、损失大，由于药农对农药缺乏有关常识，滥用、误用农药问题突出。中药材中的农药残留问题，直接影响人体健康，阻碍中药走向国际市场。

本文利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 实现了对黄芪中的多种微量农药残留的测定，方法灵敏度高、准确性好。

实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8040

1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5 MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm
柱温程序：50℃ (1 min)_25℃ /min_125℃ _10℃ /min_300℃ (3.5 min)
进样口温度：250℃
进样方式：不分流

载气控制方式：恒线速度 (47.2 cm/sec)

载气：氦气

碰撞气：氩气

检测器电压：调谐电压 +0.8 kv

接口温度：250℃

离子源温度：200℃

采集方式：MRM

1.3 样品前处理

1.3.1 试样制备

将样品粉碎，准确称取 5 g，加入二氯甲烷 20 mL，浸泡 1 h，超声萃取 30 min 后 3000 rpm 离心 30 min，取上清浓缩至 2 mL，备用。

1.3.2 净化

将样品提取液转移到弗罗里土硅土柱上，20 mL 正己烷 / 丙酮 (85/15) 洗脱，浓缩至 1 mL，过滤膜，进样分析。

结果讨论

2.1 标准谱图

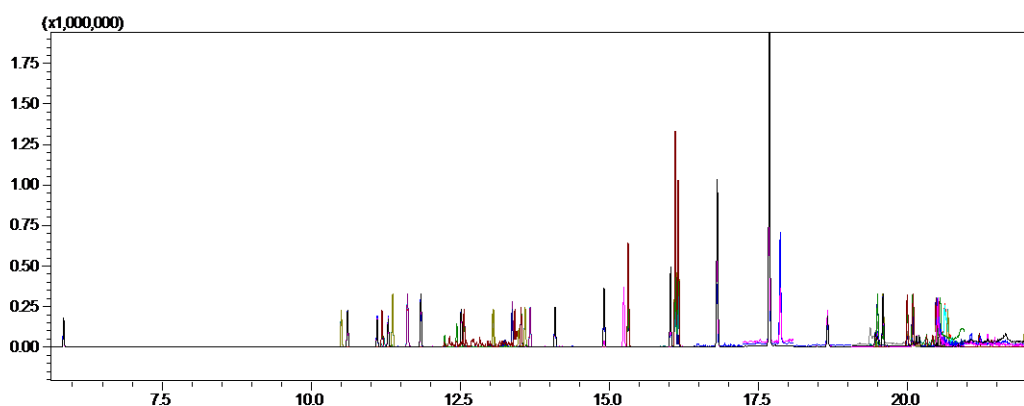


图 1 农药混标 MRM 图 (50 µg/L)

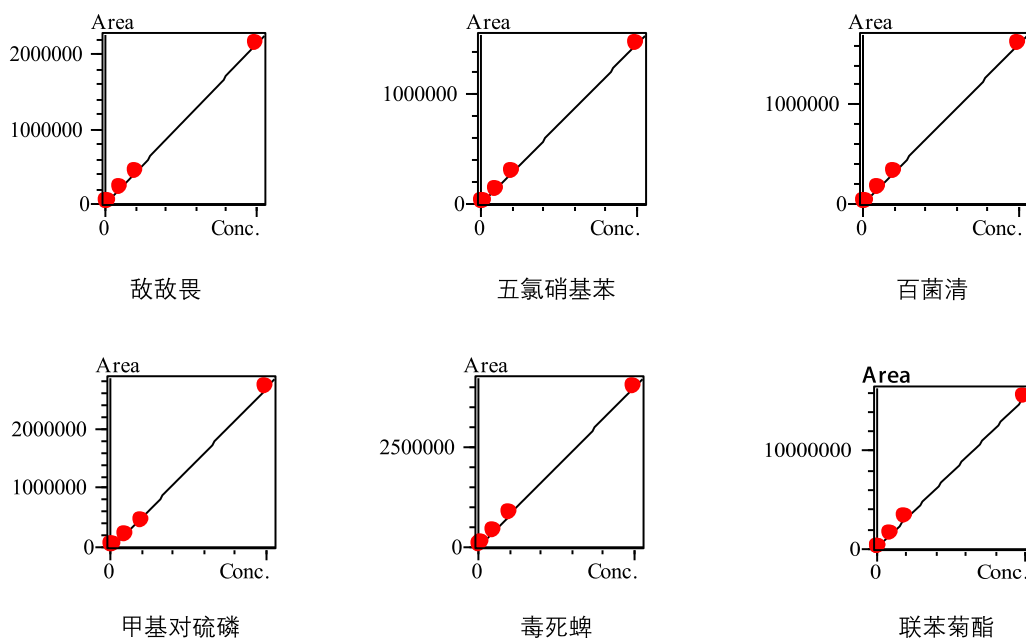
表 1 多农药 MRM 参数

No.	化合物名称	CAS	保留时间	定量离子	CE	定性离子	CE	定性离子	CE
1	敌敌畏	62-73-7	5.872	185.00>93.00	14	185.00>109.00	14	185.00>63.00	22
2	alpha-六六六	319-84-6	10.604	218.90>182.90	8	218.90>144.90	20	218.90>109.00	28
3	beta-六六六	319-85-7	11.129	218.90>182.90	8	218.90>144.90	20	218.90>109.00	28
4	五氯硝基苯	82-68-8	11.171	294.80>236.80	16	294.80>264.80	12	294.80>142.90	30
5	gamma-六六六	58-89-9	11.276	218.90>182.90	8	218.90>144.90	20	218.90>109.00	28
6	特丁硫磷	13071-79-9	11.371	231.00>174.90	14	231.00>128.90	26	231.00>202.90	8
7	百菌清	1897-45-6	11.632	265.90>230.80	14	265.90>168.00	22	265.90>133.00	28
8	delta-六六六	319-86-8	11.856	218.90>182.90	10	218.90>144.90	20	218.90>109.00	28
9	乙烯菌核利	50471-44-8	12.527	285.00>212.00	12	285.00>178.00	14	285.00>241.00	4
10	甲基对硫磷	298-00-0	12.577	263.00>109.00	14	263.00>136.00	8	263.00>246.00	6
11	杀螟硫磷	122-14-5	13.068	277.00>260.00	6	277.00>109.10	14	277.00>228.00	14
12	毒死蜱	2921-88-2	13.371	313.90>257.90	14	313.90>285.90	8	313.90>193.90	28
13	对硫磷	56-38-2	13.528	291.10>109.00	14	291.10>137.00	6	291.10>81.00	24
14	三唑酮	43121-43-3	13.587	208.10>181.00	10	208.10>127.00	14	208.10>111.00	22
15	三氯杀螨醇	0-00-0	13.671	250.00>139.00	14	250.00>215.00	8	250.00>111.00	28
16	氟虫腈	120068-37-3	14.113	366.90>212.90	30	366.90>254.90	22	366.90>331.90	14
17	alpha-硫丹	959-98-8	14.887	338.90>160.00	18	338.90>266.90	8	338.90>195.90	20
18	p,p'-DDE	72-55-9	15.301	246.00>176.00	30	246.00>211.00	22	246.00>220.00	24
19	beta-硫丹	33213-65-9	16.009	338.90>160.00	18	338.90>266.90	8	338.90>195.90	20
20	p,p'-DDD	72-54-8	16.096	235.00>165.00	24	235.00>199.00	14	235.00>99.00	30
21	o,p'-DDT	789-02-6	16.13	235.00>165.00	24	235.00>199.00	16	235.00>149.00	40
22	p,p'-DDT	50-29-3	16.795	235.00>165.00	24	235.00>199.00	16	235.00>149.00	40
23	联苯菊酯	82657-04-3	17.688	181.10>166.10	12	181.10>153.10	8	181.10>179.10	12
24	氯氟氰菊酯-1	68085-85-8	18.5	197.00>161.00	8	197.00>141.00	12	197.00>91.00	26
25	氯氟氰菊酯-2	68085-85-8	18.669	197.00>161.00	8	197.00>141.00	12	197.00>91.00	26
26	氯菊酯-1	52645-53-1	19.464	183.10>168.10	14	183.10>165.10	14	183.10>153.10	14
27	氯菊酯-2	52645-53-1	19.594	183.10>168.10	14	183.10>165.10	14	183.10>153.10	14

28	氟氯氰菊酯-1	68359-37-5	20.003	226.10>206.10	14	226.10>199.10	6	226.10>151.10	28
29	氟氯氰菊酯-2	68359-37-5	20.103	226.10>206.10	14	226.10>199.10	6	226.10>151.10	28
30	氟氯氰菊酯-3	68359-37-5	20.161	226.10>206.10	14	226.10>199.10	6	226.10>151.10	28
31	氟氯氰菊酯-4	68359-37-5	20.21	226.10>206.10	14	226.10>199.10	6	226.10>151.10	28
32	氯氰菊酯-1	52315-07-8	20.327	163.10>127.10	6	163.10>91.00	14	163.10>109.10	22
33	氯氰菊酯-2	52315-07-8	20.431	163.10>127.10	6	163.10>91.00	14	163.10>109.10	22
34	氯氰菊酯-3	52315-07-8	20.48	163.10>127.10	6	163.10>91.00	14	163.10>109.10	22
35	氟氰菊酯-1	70124-77-5	20.494	199.10>157.10	10	199.10>107.10	22	199.10>171.10	8
36	氯氰菊酯-4	52315-07-8	20.529	163.10>127.10	6	163.10>91.00	14	163.10>109.10	22
37	氟氰菊酯-2	70124-77-5	20.688	199.10>157.10	10	199.10>107.10	22	199.10>171.10	8
38	氰戊菊酯-1	51630-58-1	21.205	419.10>225.10	6	419.10>167.10	12	419.10>125.10	26
39	氰戊菊酯-2	51630-58-1	21.407	419.10>225.10	6	419.10>167.10	12	419.10>125.10	26
40	溴氰菊酯-1	52918-63-5	21.756	252.90>93.00	20	252.90>171.90	8	252.90>77.00	26
41	溴氰菊酯-2	52919-63-5	21.962	252.90>93.00	20	252.90>171.90	8	252.90>77.00	26

2.2 标准曲线

使用黄芪提取基质配制农药混合标准系列，浓度分别为 5、10、50、100、500 $\mu\text{g/L}$ 。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 重复性

选取 10 $\mu\text{g/L}$ 农药标准溶液平行 6 针进样，6 次测定峰面积 RSD % 结果见表 2。

2.4 回收率试验

选取市售黄芪进行回收率试验。加标浓度为 0.002 mg/kg，加标回收率在 74.46 %~124.10 % 之间，结果见表 2。

2.5 样品测定结果

选取市售中药材黄芪，依照前处理方法处理并进样分析，结果显示测试农药均未检出，色谱图见图 2，定量结果如表 2 所示。

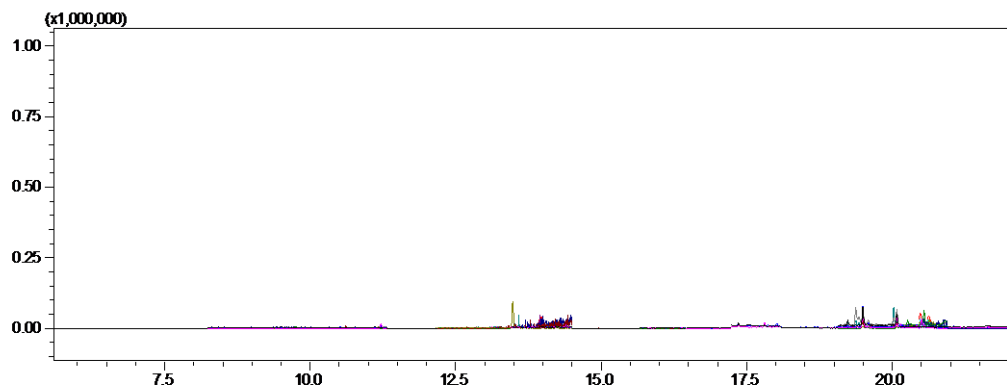


图 2 样品 MRM 图

表 2 各组分相关系数、检出限、重复性 (n=6)、回收率及测试结果

No.	化合物名称	相关系数	LOD($\mu\text{g/L}$)	RSD%	回收率 (%)	测试结果
1	敌敌畏	0.9999	0.057	1.463	97.808	N.D
2	alpha-六六六	0.9999	0.038	1.154	91.946	N.D
3	beta-六六六	0.9999	0.052	1.454	91.719	N.D
4	五氯硝基苯	0.9999	0.012	1.678	105.387	N.D
5	gamma-六六六	0.9999	0.053	1.709	95.270	N.D
6	特丁硫磷	0.9999	0.042	2.076	105.499	N.D
7	百菌清	0.9999	0.084	2.616	88.976	N.D
8	delta-六六六	0.9999	0.049	2.252	89.387	N.D
9	乙烯菌核利	0.9999	0.098	2.950	92.425	N.D
10	甲基对硫磷	0.9993	0.260	4.762	110.157	N.D
11	杀螟硫磷	0.9993	0.011	3.696	104.298	N.D
12	毒死蜱	0.9999	0.038	2.260	87.910	N.D
13	对硫磷	0.9990	0.028	2.719	122.534	N.D
14	三唑酮	0.9999	0.418	4.237	101.173	N.D
15	三氯杀螨醇	0.9999	0.076	1.767	86.311	N.D
16	氟虫腈	0.9998	0.082	2.503	124.105	N.D
17	alpha-硫丹	0.9995	0.079	3.589	97.567	N.D
18	p,p'-DDE	0.9999	0.020	1.510	86.773	N.D
19	beta-硫丹	0.9999	0.878	1.954	76.519	N.D
20	p,p'-DDD	0.9990	0.030	1.321	99.207	N.D
21	o,p'-DDT	0.9999	0.053	1.755	111.830	N.D
22	p,p'-DDT	0.9990	0.025	2.011	74.462	N.D
23	联苯菊酯	0.9992	0.055	0.845	105.677	N.D
24	氯氟氰菊酯-1	0.9995	0.365	4.387	93.815	N.D
25	氯氟氰菊酯-2	0.9999	0.126	4.036	116.764	N.D
26	氯菊酯-1	0.9999	0.740	3.736	110.635	N.D
27	氯菊酯-2	0.9999	0.642	4.349	93.249	N.D
28	氟氯氰菊酯-1	0.9999	0.045	3.571	100.999	N.D

29	氟氯氰菊酯-2	0.9999	0.044	1.269	101.738	N.D
30	氟氯氰菊酯-3	0.9999	0.049	1.408	104.880	N.D
31	氟氯氰菊酯-4	0.9999	0.078	4.891	102.516	N.D
32	氯氰菊酯-1	0.9999	0.031	3.744	101.067	N.D
33	氯氰菊酯-2	0.9999	0.032	4.771	100.814	N.D
34	氯氰菊酯-3	0.9999	0.054	5.019	104.511	N.D
35	氟氰菊酯-1	0.9999	0.617	5.045	118.055	N.D
36	氯氰菊酯-4	0.9996	0.051	2.675	103.894	N.D
37	氟氰菊酯-2	0.9998	0.691	2.203	115.850	N.D
38	氰戊菊酯-1	0.9999	0.048	3.863	114.964	N.D
39	氰戊菊酯-2	0.9999	0.095	3.978	102.240	N.D
40	溴氰菊酯-1	0.9998	0.481	2.550	113.103	N.D
41	溴氰菊酯-2	0.9994	0.523	4.385	111.812	N.D

结论

参照岛津应对 2010 版中国药典农药残留检测方法，采用岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪（GCMS-TQ8040），针对新版药典农药残留检测项目，建立了测定中药材黄芪中多种农药残留量的方法。该方法操作简单，在 5.0~500.0 $\mu\text{g/L}$ 标准曲线范围内线性良好，仪器检出限为 0.011~0.878 $\mu\text{g/L}$ （3 倍信噪比计算），加标回收率为 74.46%~124.10%。本方法适合黄芪中多农药残留量的检测。