

## LC-MS/MS测定中药中30种禁用农药及代谢物

## LC-MS/MS Method for Rapid Determination of 30 Forbidden Pesticides In Traditional Chinese Medicine

谢亚平, 司丹丹, 龙志敏, 郭立海

Xie Yaping, Si Dandan, Long Zhimin, Guo Lihai

SCIEX应用技术中心

**关键词:** 禁用农残、中药、Triple Quad™ 4500、大黄、厚朴、木香、枳实

**Keywords:** Forbidden Pesticides, Traditional Chinese Medicine, Triple Quad™ 4500, Chinese rhubarb, Magnolia officinalis, Banksia rose, Fructus aurantii Immaturus

### 前言

国家药典委发布的《中国药典》2020版四部对中药药材及饮片中30种禁用农药及其代谢物残留量规范了液相色谱质谱联用的测定方法，并注明药材及饮片中对应禁用农药及代谢物的方法定量限。本文采用SCIEX Triple Quad™ 4500 LC-MS/MS系统用于30种禁用农药及其代谢物检测，完全满足《中国药典》的要求，为检测工作者提供完整、灵敏、可靠的解决方案。

### 仪器设备



SCIEX Exion LC™液相系统+ Triple Quad™4500系统

### 样品前处理

参考《第五法 药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法》直接提取法：取供试品粉末（过三号筛）5 g，精密称定。加氯化钠 1 g，立即摇散。再加入乙腈 50 mL，匀浆处理 2 分钟（转速不低于每分钟 12000 转），离心（每分钟 4000 转）。取上清液，沉淀再加乙腈 50 mL，匀浆处理 1 分钟，离心，合并两次提取的上清液减压浓缩至约 3-5 mL，放冷，用乙腈稀释至 10.0 mL，摇匀，即得。

### 液相方法

色谱柱：Phenomenex Kinetex C18 100 × 2.1 mm, 2.6 μm, 货号 00D-4462-AN

流动相：A: 0.1% 甲酸溶液（含 5 mmol/L 甲酸铵）

B: 乙腈-0.1% 甲酸溶液（含 5 mmol/L 甲酸铵）（95:5）

流速：0.3 mL/min 柱温：40℃ 进样量：2 μL

梯度洗脱

表1. 液相梯度

Time ( min )	A(%)	B(%)
0	70	30
1	70	30
12	0	100
14	0	100
14.1	70	30
16	70	30

## 质谱方法

离子源：ESI源，正离子模式

离子源参数：

IS电压：5500 V                      气帘气CUR:25 psi

雾化气GS1:50 psi                  辅助气GS2:55 psi

源温度TEM:450 °C                碰撞气CAD: 6

各化合物质谱参数见表2

表2. 30种禁用农药及其代谢物的质谱参数

Q1 (Da)	Q3 (Da)	时间 (min)	化合物名称	去簇电压	碰撞能
142.1	94.1	0.73	甲胺磷 1	60	21
142.1	125.1	0.73	甲胺磷 2	60	19
304	217.2	6.08	苯线磷 1	90	32
304	202	6.08	苯线磷 2	90	49
336	266.2	3.47	苯线磷砒 1	85	28
336	188.3	3.48	苯线磷砒 2	85	38
320	292.1	2.24	苯线磷亚砒 1	95	22
320	233.2	2.23	苯线磷亚砒 2	95	38
247	109.1	8.2	地虫硫磷 1	60	29
247	137.1	8.21	地虫硫磷 2	60	15
323	97.1	8.37	治螟磷 1	69	61
323	115	8.37	治螟磷 2	69	48
222	165.2	3.7	克百威 1	70	18
222	123.2	3.7	克百威 2	70	29
238.1	163.2	1.35	3-羟基克百威 1	63	20
238.1	181.1	1.35	3-羟基克百威 2	63	16
411.1	196.3	4.16	胺苯磺隆 1	86	25
411.1	168.3	4.16	胺苯磺隆 2	86	43
382	167.3	3.42	甲磺隆 1	90	24
382	199.2	3.42	甲磺隆 2	90	29
358	141.3	3.79	氯磺隆 1	96	27
358	167.3	3.81	氯磺隆 2	96	21
271.1	159.2	7.9	硫线磷 1	66	20
271.1	131.1	7.9	硫线磷 2	66	32
314	120.2	7.42	氯唑磷 1	78	40

Q1 (Da)	Q3 (Da)	时间 (min)	化合物名称	去簇电压	碰撞能
314	162.3	7.42	氯唑磷 2	78	22
260.9	75.1	8.41	甲拌磷 1	47	26
260.9	47	8.41	甲拌磷 2	47	46
277	97.1	5.48	甲拌磷砒 1	57	48
277	199	5.48	甲拌磷砒 2	57	14
293	247.1	4.04	甲拌磷亚砒 1	66	10
293	115.1	4.04	甲拌磷亚砒 2	66	35
363	227.2	8.18	蝇毒磷 1	100	36
363	307.1	8.18	蝇毒磷 2	100	27
256	140.1	1.77	硫环磷 1	75	32
256	168.1	1.77	硫环磷 2	75	25
300	174.1	2.43	磷胺 1	71	20
300	127.1	2.43	磷胺 2	71	31
208.1	116.2	2.49	涕灭威 1	22	12
208.1	89.2	2.49	涕灭威 2	22	25
223.1	86.2	0.93	涕灭威砒 1	67	20
223.1	76.1	0.93	涕灭威砒 2	67	12
207.1	89.2	0.73	涕灭威亚砒 1	54	21
207.1	132.4	0.73	涕灭威亚砒 2	54	12
224.1	127.1	0.84	久效磷 1	58	22
224.1	193.1	0.84	久效磷 2	58	12
259.1	89.2	4.92	内吸磷 1	47	26
259.1	61.1	4.92	内吸磷 2	47	40
243.2	97	6.3	灭线磷 1	77	44
243.2	131.1	6.3	灭线磷 2	77	36
321.1	97	6.5	特丁硫磷砒 1	68	55
321.1	171.2	6.5	特丁硫磷砒 2	68	20
305.1	187.2	5.3	特丁硫磷亚砒 1	57	16
305.1	97	5.3	特丁硫磷亚砒 2	57	58
312	270.2	5.5	水胺硫磷 1	80	22
312	236.2	5.5	水胺硫磷 2	80	18
197.2	117.2	1.05	杀虫脒 1	85	37
197.2	46.2	1.05	杀虫脒 2	85	33
332.2	231.2	8.12	甲基异柳磷 1	50	22
332.2	273.1	8.12	甲基异柳磷 2	50	9

## 实验结果

### 1. 灵敏度:

将30种混合标准品溶液用空白基质（大黄、厚朴、木香、枳实）稀释至药典规定限度对应浓度水平，一针进样可完成中药基质中30种农残的检测，且30种化合物响应很好，远远满足实验需求。以大黄为例，图1为大黄基质中30种农残药典规定限度的色谱图。

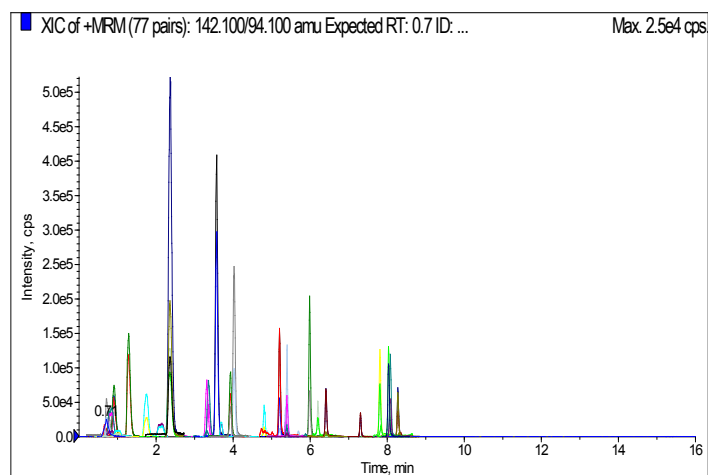


图1. Triple Quad™4500 系统测定大黄基质中（直接提取法）30种农药及代谢物

### 2. 线性范围:

分别精密量取空白基质（大黄、厚朴、木香、枳实）溶液1.0 mL（6份）置氮吹仪上，40℃水浴浓缩至约0.6 mL，分别加入混合对照品溶液配置成浓度分别为1、2、5、10、20、50 ng/mL的基质标准曲线，四种基质中30种化合物的线性关系良好，相关系数r均大于0.996。图2为大黄基质中30种农残化合物的标准曲线。

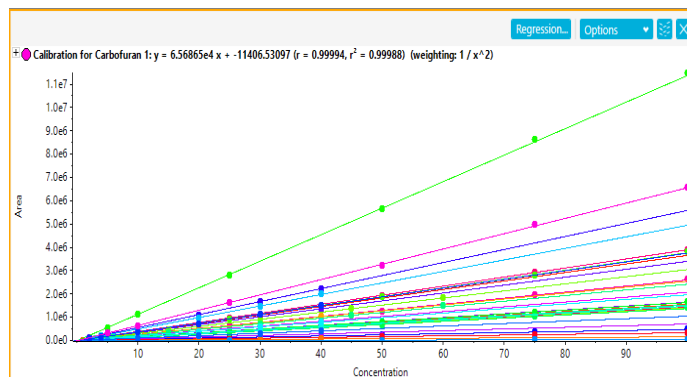


图2. 大黄基质中30种农残化合物标准曲线

### 3. 回收率结果:

采用直接提取法分别对大黄、厚朴、木香和枳实样品进行前处理，考察药典规定限度浓度，6次重复样本，方法回收率在76%~104%之间，方法精密度RSD<10%，可满足药典的方法学验证要求，因此选用直接提取法对大黄、厚朴、木香和枳实样品进行处理并检测分析30种禁用农药。表3为四种基质的提取回收率及重复性结果展示。

表3. 大黄、厚朴、木香和枳实样品回收率及重复性结果

序号	名称	大黄回收率	RSD (%)	厚朴回收率	RSD (%)	木香回收率	RSD (%)	枳实回收率	RSD (%)
1	甲胺磷	90.43	3.11	77.63	6.21	82.33	2.24	84.56	5.16
2	苯线磷	91.61	0.98	86.39	2.01	91.92	2.19	85.90	4.98
3	苯线磷砒	94.94	2.07	87.64	2.55	94.35	0.52	85.47	6.27
4	苯线磷亚砒	93.25	3.01	84.43	5.30	90.55	0.13	78.96	7.15
5	地虫硫磷	96.25	2.60	91.96	6.20	92.23	3.66	85.69	7.27
6	治螟磷	88.67	3.33	85.71	2.53	94.01	3.36	84.44	7.73
7	克百威	93.21	2.28	88.01	1.84	95.78	1.48	86.25	5.97
8	3-羟基克百威	91.26	2.67	87.57	3.36	93.90	0.35	86.61	4.19

表3. 大黄、厚朴、木香和枳实样品回收率及重复性结果 (续)

序号	名称	大黄回收率	RSD (%)	厚朴回收率	RSD (%)	木香回收率	RSD (%)	枳实回收率	RSD (%)
9	胺苯磺隆	95.05	0.98	88.40	1.45	91.56	1.39	83.22	5.38
10	甲磺隆	88.59	1.77	79.06	1.67	89.04	2.33	82.57	4.28
11	氯磺隆	85.66	1.62	76.53	2.90	90.92	0.64	82.38	5.38
12	硫线磷	87.39	3.20	87.05	4.71	90.80	3.15	86.03	4.98
13	氯唑磷	90.99	1.45	91.53	1.98	92.43	2.03	88.05	4.11
14	甲拌磷	81.82	7.51	88.26	4.93	86.06	0.21	86.18	8.74
15	甲拌磷砒	96.38	2.59	91.61	3.14	98.97	1.04	88.56	4.44
16	甲拌磷亚砒	92.94	2.69	88.97	3.74	93.45	2.43	85.87	4.88
17	蝇毒磷	103.11	3.64	88.97	3.34	91.73	4.79	89.29	4.58
18	硫环磷	95.14	1.50	87.49	2.59	93.79	0.11	87.40	2.16
19	磷胺	94.76	1.66	89.14	1.96	95.53	0.87	87.45	4.99
20	涕灭威	88.24	1.45	84.09	2.46	94.59	2.06	83.89	7.47
21	涕灭威砒	92.66	3.48	86.04	4.58	94.17	0.23	89.89	1.08
22	涕灭威亚砒	86.74	1.97	77.40	5.90	89.18	0.22	87.48	3.80
23	久效磷	92.42	2.41	84.83	5.26	91.13	2.40	87.96	1.54
24	内吸磷	92.54	3.86	84.31	3.30	82.29	4.74	85.06	8.46
25	灭线磷	91.22	0.87	88.76	2.64	96.15	0.34	83.72	7.16
26	特丁硫磷砒	96.11	1.41	93.43	2.60	93.87	0.51	88.44	4.87
27	特丁硫磷亚砒	91.92	1.09	89.76	1.26	92.85	2.73	84.76	2.67
28	水胺硫磷	84.70	7.83	84.67	7.26	85.03	7.19	87.32	2.52
29	杀虫脒	83.10	8.74	87.46	5.29	84.30	8.45	83.84	4.32
30	甲基异柳磷	93.27	3.11	92.18	4.28	95.23	0.95	95.54	4.88

#### 4. 实际样本的检测:

采用直接提取法对大黄、厚朴、木香和枳实实际样品进行处理, 四种中药基质样品中均未检出30种禁用农药。虽然有的农残化合物定量离子和定性离子在对应的保留时间均出现色谱峰, 但离子比率不符合要求, 实为假阳性。以枳实中出现色谱峰的治螟磷为例, 软件可根据符合药典要求的离子比率限度对样品中化合

物的离子比率进行判定并对结果过滤, 枳实实际基质样品中检出的RT=8.332的色谱峰为假阳性(低于药典限度且离子比率不符合要求)。

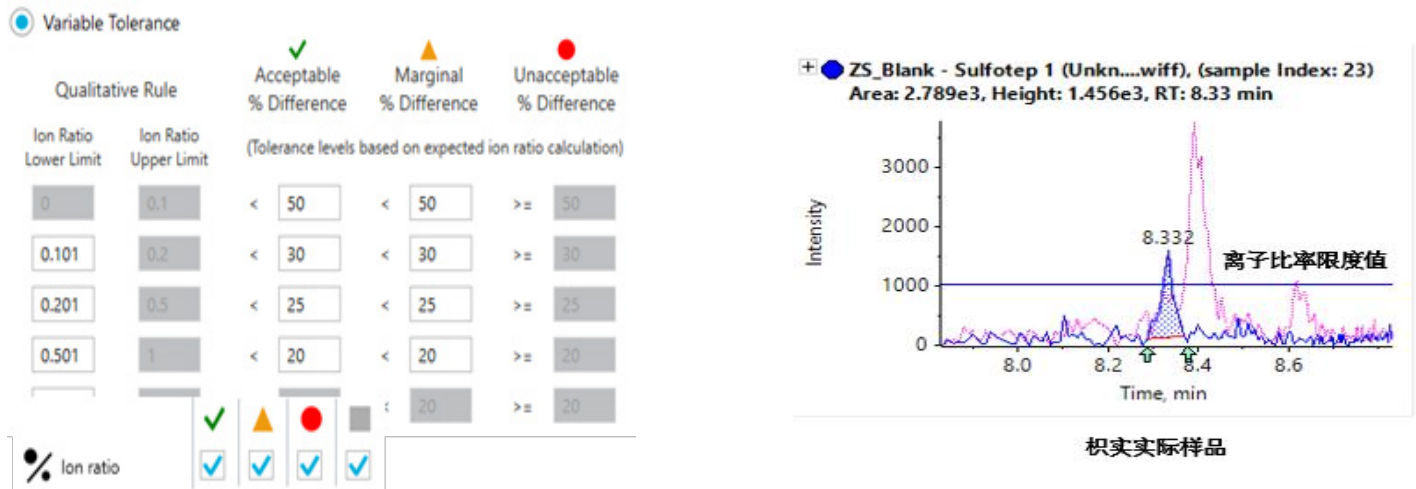


图3. 软件自动过滤符合要求的结果截图和积实中治螟磷（假阳性）的提取离子流色谱图

## 结论

本文遵从国家药典委发布的《中国药典》2020版四部对中药药材及饮片中30种禁用农药及其代谢物要求，采用SCIEX Triple Quad™ 4500 LC-MS/MS 系统，灵敏度、重现性和准确性良好，远远满足药典规定的30种禁用农药及其代谢物同时检测需求，可用于多种中药材和饮片中禁用农药及其代谢物的检测工作。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。© 2020 DH Tech. Dev. Pte. Ltd.

RUO-MKT-02-12608-ZH-A



### SCIEX中国

北京分公司  
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院  
1号楼5层  
电话: 010-5808-1388  
传真: 010-5808-1390  
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心  
上海市长宁区福泉北路518号  
1座502室  
电话: 021-2419-7200  
传真: 021-2419-7333  
官网: [sciex.com.cn](http://sciex.com.cn)

广州分公司  
广州市天河区珠江西路15号  
珠江城1907室  
电话: 020-8510-0200  
传真: 020-3876-0835  
官方微信: [ABSciex-China](https://www.absciex.com.cn)