

SCIEX Triple Quad™ 3500 LC-MS/MS 系统用于中药药材及饮片中30种禁用农药及其代谢物检测

Application of SCIEX Triple Quad™ 3500 LC-MS/MS System for the Detection of 30 Prohibited Pesticides and Their Metabolites in Chinese Herbal Medicines and Decoction Pieces

陈金梅, 司丹丹, 龙志敏, 郭立海

Chen Jinmei, Si Dandan, Long Zhimin, Guo Lihai

SCIEX应用支持中心, 中国

SCIEX, China

关键词: SCIEX Triple Quad™ 3500 LC-MS/MS System, Traditional Chinese Medicine and Decoction Pieces, Pesticide Residue, Baikal Skullcap, Bupleurum Chinense, Chinses Angelica

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™ 3500 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 ExionLC™系统+ Triple Quad™ 3500系统

样品前处理

取供试品粉末(过三号筛)5g, 精密称定。加氯化钠1g, 立即摇散。再加入乙腈50mL, 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50mL, 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3~5mL, 放冷, 用乙腈稀释至10.0mL, 摇匀, 即得。

液相方法

色谱柱: Phenomenex Kinetex C18 (100 × 2.1 mm, 2.6 μm)

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 °C 进样量: 2 μL

表1. 液相梯度

时间 (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: 3000 V

气帘气 CUR: 25 psi

雾化气 GS1: 55 psi

辅助加热气 GS2: 50 psi

碰撞气 CAD: Medium

源温度 TEM: 400 °C

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	125	0.73	甲胺磷 1	54	18
142	94	0.73	甲胺磷 2	54	19
304.2	217.1	6.08	苯线磷 1	77	31
304.2	202	6.08	苯线磷 2	77	45
336	266.1	3.47	苯线磷砒 1	60	28
336	188.3	3.48	苯线磷砒 2	85	38
320.1	292.1	2.24	苯线磷亚砒 1	60	21
320.1	233	2.23	苯线磷亚砒 2	60	34
247	109.1	8.2	地虫硫磷 1	50	25
247	137.1	8.21	地虫硫磷 2	60	15
323	115	8.37	治螟磷 1	70	43
323	171.1	8.37	治螟磷 2	70	21
222.1	165	3.7	克百威 1	70	17
222.1	123.1	3.7	克百威 2	70	29
238	163	1.35	3-羟基克百威 1	65	20
238	181	1.35	3-羟基克百威 2	65	14
411.1	196.1	4.16	胺苯磺隆 1	49	23
411.1	168.1	4.16	胺苯磺隆 2	49	35
382	167	3.42	甲磺隆 1	36	21
382	199	3.42	甲磺隆 2	36	27
358	141	3.79	氯磺隆 1	51	23
358	167	3.81	氯磺隆 2	51	25
271	159	7.9	硫线磷 1	65	19
271	97	7.9	硫线磷 2	65	51
314	120	7.42	氯唑磷 1	70	40

Q1 (Da)	Q3 (Da)	时间 (min)	化合物名称	去簇电压	碰撞能
314	162	7.42	氯唑磷 2	70	22
261	75	8.41	甲拌磷 1	51	21
261	47	8.41	甲拌磷 2	47	46
293	115.1	5.48	甲拌磷砒 1	60	33
293	247.1	5.48	甲拌磷砒 2	60	12
277	171.1	4.04	甲拌磷亚砒 1	60	16
277	97.1	4.04	甲拌磷亚砒 2	60	44
363	227	8.18	蝇毒磷 1	100	36
363	307	8.18	蝇毒磷 2	100	25
256.2	140	1.77	硫环磷 1	80	32
256.2	168	1.77	硫环磷 2	65	22
300	174	2.43	磷胺 1	70	20
300	126.9	2.43	磷胺 2	70	28
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	86	0.93	涕灭威砒 1	63	20
223	148	0.93	涕灭威砒 2	63	12
207	132	0.73	涕灭威亚砒 1	51	10
207	89	0.73	涕灭威亚砒 2	51	20
224.1	127	0.84	久效磷 1	71	21
224.1	98	0.84	久效磷 2	71	17
259.1	89	4.92	内吸磷 1	43	30
259.1	60.9	4.92	内吸磷 2	43	33
243	131	6.3	灭线磷 1	51	29
243	97	6.3	灭线磷 2	51	41
321	171	6.5	特丁硫磷砒 1	50	18
321	265	6.5	特丁硫磷砒 2	85	12
305	187	5.3	特丁硫磷亚砒 1	52	17
187	159	5.3	特丁硫磷亚砒 2	75	13
312	270.2	5.5	水胺硫磷 1	67	23
312	236.2	5.5	水胺硫磷 2	67	22
197.1	117.1	1.05	杀虫脒 1	75	39
197.1	89	1.05	杀虫脒 2	75	61
332	231	8.12	甲基异柳磷 1	40	20
332	273	8.12	甲基异柳磷 2	40	9

实验结果

- 灵敏度:** 按照药典限度要求, 将30种混合标准品溶液用乙腈稀释至浓度低于限度5-10倍, 进样分析, 可以看出30种化合物响应很好, 完全满足实验需求。

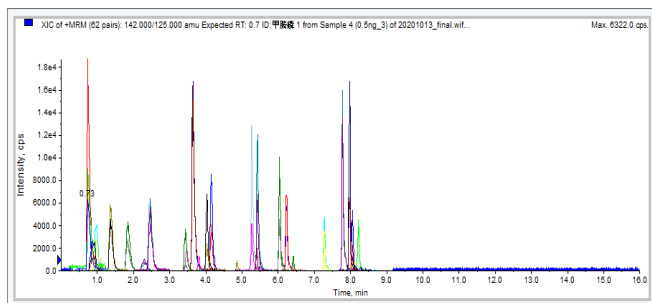


图1. 30种农残的提取离子流色谱图 (低于限度5-10倍)

- 线性范围:** 分别精密量取空白基质溶液1.0 mL (6份) 置氮吹仪上, 40°C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, 30种化合物的线性范围好, 相关系数 r^2 均大于0.996。

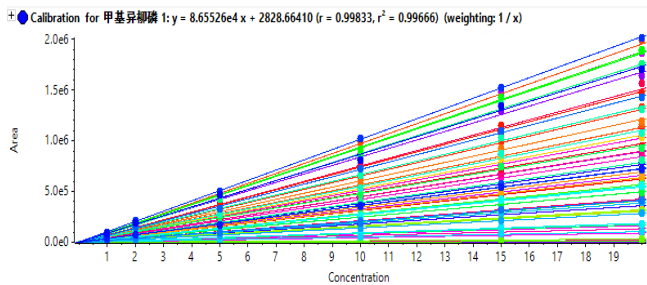


图2. 30种化合物基质标准曲线

- 回收率结果:** 采用直接提取法分别对黄芩、柴胡和当归样品进行前处理, 药典规定限度浓度, 6次重复样本, 方法回收率在60%~110%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黄芩、柴胡和当归样品在Triple Quad 3500液质联用平台上进行禁用农药检测工作。

表3. 黄芩、柴胡和当归样品中回收率结果

序号	名称	黄芩加标回收率	重复性	柴胡加标回收率	重复性	当归加标回收率	重复性
1	甲胺磷	76.59	1.16	60.28	4.58	60.85	3.92
2	苯线磷	96.55	2.74	83.55	3.52	77.93	3.00
3	苯线磷亚砷	92.22	3.11	89.46	1.19	82.60	2.46
4	苯线磷亚砷	89.79	1.04	79.07	2.48	82.47	0.32
5	地虫硫磷	92.61	2.7	83.56	3.63	74.76	4.19
6	治螟磷	84.68	3.1	89.36	4.38	76.08	1.32
7	克百威	97.55	1.42	82.65	1.01	80.11	0.46
8	3-羟基克百威	93.09	2.19	76.30	2.94	74.70	1.11
9	胺苯磺隆	91.77	2.35	81.19	1.75	79.35	1.08
10	甲磺隆	103.58	1.16	84.17	1.22	86.32	1.98
11	氯磺隆	89.04	3.73	70.85	3.25	80.72	1.79
12	硫线磷	89.70	3.99	79.67	3.4	75.63	4.81
13	氯唑磷	92.16	1.44	84.69	1.66	74.30	0.93
14	甲拌磷	83.62	4.47	87.95	1.16	91.15	4.66
15	甲拌磷砷	93.10	3.71	84.86	3.22	77.82	2.86
16	甲拌磷亚砷	93.08	1.24	77.48	2.39	92.53	2.17
17	蝇毒磷	93.04	3.56	87.58	8.11	76.76	3.87
18	硫环磷	92.89	1.22	77.03	1.53	73.57	1.91
19	磷胺	89.82	1.08	81.06	0.86	82.43	0.91
20	涕灭威	89.25	1.7	78.90	0.42	78.73	0.97
21	涕灭威砷	95.48	2.19	75.08	1.18	74.31	1.75
22	涕灭威亚砷	77.76	3.22	66.37	1.37	65.42	0.84
23	久效磷	92.31	1.41	73.53	0.94	72.06	0.25
24	内吸磷	85.48	2.53	75.86	1.01	78.74	1.69
25	灭线磷	91.08	2.11	82.25	1.3	77.91	2.30
26	特丁硫磷砷	91.94	2.14	78.80	2.62	81.21	3.23
27	特丁硫磷亚砷	87.47	2.14	87.03	2.89	86.98	1.24
28	水胺硫磷	93.10	0.7	85.47	0.31	71.92	1.91
29	杀虫脒	90.63	3.27	74.05	1.51	73.03	2.50
30	甲基异柳磷	89.12	2.33	84.93	1.41	76.94	4.88

4. **阳性样本的检出**：采用直接提取法对均黄芩、柴胡和当归进行处理，黄芩未检出30中禁用农药，柴胡检出甲拌磷亚砷，当归检出甲拌磷、甲拌磷砷和甲拌磷亚砷，满足0212检定通则的限量要求。以柴胡中检测出甲拌磷亚砷为例，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，可直观看出是否符合离子比率偏差是否满足要求。

表4. 阳性样本检出结果

药材	名称	含量 (µg/kg)	标准品离子比率	样品离子比率	离子比率偏差
柴胡	甲拌磷亚砷	0.02	0.37	0.36	2.70%
当归	甲拌磷	0.44	0.25	0.25	0.00%
当归	甲拌磷砷	0.26	0.97	0.89	8.25%
当归	甲拌磷亚砷	0.72	0.38	0.38	0.00%

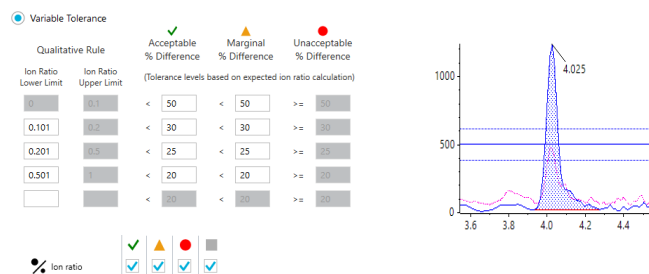


图3. 软件自动过滤符合要求的结果截面图和柴胡中甲拌磷亚砷的提取离子流色谱图

总结

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™ 3500 LC-MS/MS系统，灵敏度、重现性和准确性良好，完全满足药典规定的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-02-12610-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

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)