

# 中草药材中24种禁用和限用农药残留LC-MS/MS快速筛查和定量方法

Triple Quad™ 4500液相色谱-三重四极杆质谱技术

## A Rapid Screening and Quantification Method of Forbidden and Restricted Pesticides in Traditional Chinese Medicine by LC-MS/MS

叶儿翠, 朱怀恩

Ye Ercui, Zhu Huaien

SCIEX, JAPAC Solution Innovation Center

**Keywords :** Pesticides, Traditional Chinese medicine, Triple Quad™4500

随着中药材人工栽培的普及,为提高产量,种植过程中施用农药现象较为广泛。特别在缺乏统一规范和集中管理的药材种植区,由于种植者缺乏合理使用农药的知识,造成高毒和高残留农药的残留。这些农残超标类中药一旦流入市场,会对人们的身体健康产生巨大威胁。

为有效防止农残超标类中药流入市场,对中药中的农药残留进行监测,对于中药材质量安全监管而言具有重要的现实意义。

本文针对中草药材中部分禁用和限用农药,基于Triple Quad™ 4500液相色谱质谱联用系统,建立了菊花、枸杞子和陈皮中24种农药的定量方法,为监测工作者们提供了高效准确的中药材中农残监测解决方案。

### 方法特点 :

1. 一针进样,同时测定24种农药残留,分析时间仅20 min,通量高。
2. 本方法提供24种化合物的质谱条件,液相条件及样品前处理方法,大大节省方法开发时间,提供工作效率。

### 样品前处理

1. 称取3 g粉末试样,置于50 mL离心管中。

2. 加入15 mL1%冰醋酸溶液,超声提取10 min。
3. 向上述样品中加入15 mL乙腈,震荡1 min。
4. 再加入QuEChERS提取试剂包(Agela Technologies, MS-MG5052),震荡1 min。
5. 离心5 min,转速为6000 rpm。
6. 取9 mL上清液加入QuEChERS净化包(Agela Technologies, MS-9PP0268),震荡1分钟。
7. 离心5 min,转速为6000 rpm。
8. 吸取5 mL上清液,置于氮吹仪上吹干。
9. 试样复溶于1 mL甲醇-水(5/95, v/v)溶液,进行LC-MS/MS分析

### 仪器设备:

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



## 液相方法

色谱柱: Phenomenex Kinetex Biphenyl (100 × 3.0mm, 2.6μm, PN 000-4622-Y0)

流动相: A: 水 (5 mM 甲酸铵)

B: 甲醇 (5mM 甲酸铵)

流速: 0.4 mL/min

柱温: 40°C

进样量: 20 μL

梯度洗脱

Time (min)	A(%)	B(%)
0	95	5
0.5	95	5
3	40	60
7	20	80
15	10	90
16	5	95
16.5	3	97
17	3	97
17.1	95	5
20	95	5

## 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: 30 psi

雾化气GS1: 55 psi      辅助气GS2: 55 psi

源温度TEM: 550°C      碰撞气CAD: Medium

各化合物质谱参数见附表

## 实验结果

1. 1针进样, 20分钟内完成24种农残的测定。

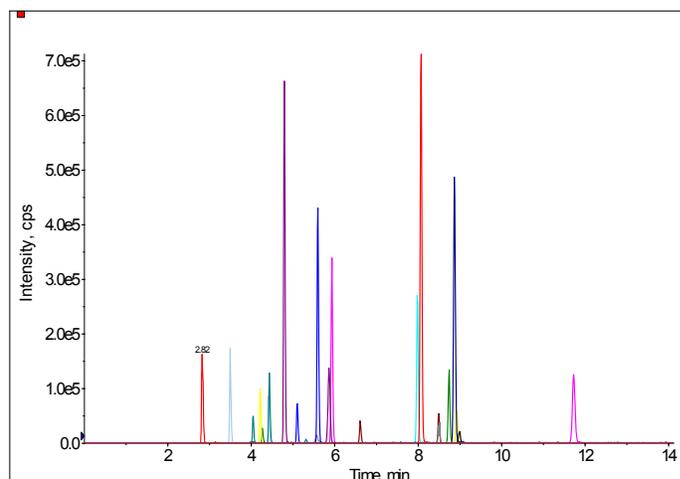


图1. 24种禁用和限用农药的典型色谱图。

2. 方法灵敏度高, 线性良好, 保证不同浓度水平农残准确定量。

表1. 本方法24种农药的定量限。

No.	化合物	英文名	LOQ (ng/mL)
1	杀虫脒	Chlordimeform	0.1
2	甲胺磷	Methamidophos	0.01
3	甲基对硫磷	Parathion-methyl	1
4	对硫磷	Parathion	0.01
5	久效磷	Monocrotophos	0.01
6	磷胺	Phosphamidon	0.01
7	苯线磷	Fenamiphos	0.01
8	地虫硫磷	Fonofos	0.1
9	甲基硫环磷	Phosfolan-methyl	0.01
10	硫线磷	Cadusafos	0.01
11	蝇毒磷	Coumaphos	0.01
12	治螟磷	Sulfotep	0.01
13	特丁硫磷	Terbufos	1
14	氯磺隆	Chlorsulfuron	0.1
15	甲拌磷	Phorate	1
16	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	0.1
17	克百威	Carbofuran	0.01
18	灭多威	Methomyl	0.1
19	灭线磷	Ethoprophos	0.01
20	水胺硫磷	Isocarbophos	0.1
21	涕灭威	Aldicarb	0.1
22	氧乐果	Omethoate	0.01
23	胺苯磺隆	Ethametsulfuron-methyl	0.01
24	甲磺隆	Metsulfuron-methyl	0.01

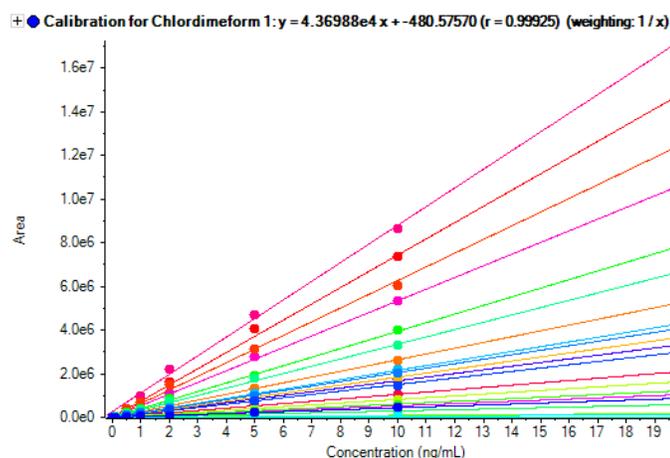


图2. 24种禁用和限用农药的线性曲线。

3. 实际样品测定：通过本方法对市售某品牌菊花，枸杞，陈皮进行农药残留筛查。

结果发现枸杞中均未检出，菊花和陈皮样品中则含有克百威，进而对其进行定量，测定其含量分别为4.68  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

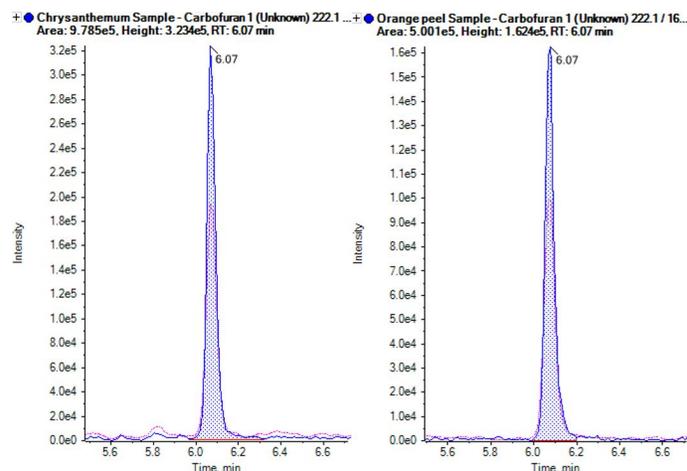


图3. 菊花和陈皮样品中农药残留筛查结果。

## 总结

本方法针对中草药材中24种禁用和限用农药，在Triple Quad™ 4500平台上建立了一套LC-MS/MS快速筛查和定量方法。该方法一针进样，20分钟内可完成24种农药的测定，分析时间短，且方法灵敏度高，线性良好，可用于中草药的禁用和限用农药残留的检测工作中。

附表. 24种农药的质谱参数及保留时间。

Compound	Q1	Q3	DP	CE	RT(min)
杀虫脒	197.1	117.1	75	39	5.56
Chlordimeform	197.1	89	75	61	5.56
甲胺磷	142	94	54	19	2.82
Methamidophos	142	125	54	18	2.82
甲基对硫磷	264	125	40	25	7.95
Parathion-methyl	264	232	40	23	7.95
对硫磷	292	236	80	20	8.97
Parathion	292	264	80	15	8.97
久效磷	224.1	127	71	21	4.04
Monocrotophos	224.1	98	71	17	4.04
磷胺	300	174	75	19	5.59
Phosphamidon	300	126.9	75	36	5.59
苯线磷	304.2	217.1	77	31	8.06
Fenamiphos	304.2	202	77	45	8.06
地虫硫磷	247	109.1	50	25	4.22
Fonofos	247	201	50	20	4.22
甲基硫环磷	228	168	35	21	4.78
Phosfolan-methyl	228	109	35	35	4.78

附表. 24种农药的质谱参数及保留时间。(续)

Compound	Q1	Q3	DP	CE	RT(min)
硫线磷	271	159	65	19	8.87
Cadusafos	271	97	65	51	8.87
蝇毒磷	363	227	100	36	11.73
Coumaphos	363	307	100	25	11.73
治螟磷	323	115	70	43	8.73
Sulfotep	323	171.1	70	21	8.73
特丁硫磷	289.1	103.2	44	8	9.83
Terbufos	289.1	233.1	44	13	9.83
氯磺隆	358	141	51	23	4.42
Chlorsulfuron	358	167	51	25	4.42
甲拌磷	261	75	51	21	9.06
Phorate	261	199	51	10	9.06
甲基异柳磷	332	231	20	20	8.49
Isofenphos-methyl	332	273	20	9	8.49
克百威	222.1	165	70	17	6.07
Carbofuran	222.1	123.1	70	29	6.07
灭多威	163	106	38	13	4.26
Methomyl	163	88	38	13	4.26
灭线磷	243	131	51	29	7.98
Ethoprophos	243	97	51	41	7.98
水胺硫磷	273.1	231	67	15	8.49
Isocarbophos	273.1	121.1	67	32	8.49
涕灭威	116.1	89	47	11	5.09
Aldicarb	116.1	70	47	11	5.11
氧乐果	214	182.9	56	16	3.5
Omethoate	214	109	56	36	3.5
胺苯磺隆	411.1	196.1	49	23	5.86
Ethametsulfuron-methyl	411.1	168.1	49	35	5.86
甲磺隆	382	167	36	21	4.43
Metsulfuron-methyl	382	199	36	27	4.43

For Research Use Only. Not for use in Diagnostics Procedures.

AB Sciex is operating as SCIEX.

© 2019. AB Sciex. The trademarks mentioned herein are the property of AB Sciex Pte.

Ltd. or their respective owners. AB SCIEX™ is being used under license.

RUO-MKT-02-10047-ZH-A



## SCIEX中国公司

北京分公司  
地址：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

全国免费垂询电话：800 820 3488, 400 821 3897

上海公司及亚太区应用支持中心  
地址：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

网址：www.sciex.com.cn

广州分公司  
地址：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

微博：@SCIEX