

安全监测

GC-MS/MS 法和 LC-MS/MS 法对玉竹根茎和白茅根茎中 224 种农药多残留的测定*

陈晶¹, 王京辉¹, 李纯³, 苟琰⁴, 王志成⁵, 傅欣彤¹, 陈有根¹, 金红宇^{2**}, 郭洪祝^{1**}

(1. 北京市药品检验所 中药成分分析与生物评价北京市重点实验室, 北京 102206;

2. 中国食品药品检定研究院, 北京 100050; 3. 广州市药品检验所, 广州 510160;

4. 四川省食品药品检验检测院, 成都 611731; 5. 大连市药品检验所, 大连 116021)

摘要 **目的:** 建立玉竹根茎及白茅根茎中农药多残留的检测方法。**方法:** 以乙腈为溶剂, 高速匀浆提取, 检测方法: 气相色谱-串联质谱法, 采用 DB17MS 弹性石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 电子轰击电离源 (EI); 液相色谱-串联质谱法, 采用十八烷基硅烷键合硅胶柱 (CORTECSTM UPLC C₁₈, 2.1 mm × 150 mm, 1.6 μm), 以 0.1% 甲酸 (含 5 mmol · L⁻¹ 甲酸铵) 溶液和 95% 乙腈 (含 5 mmol · L⁻¹ 甲酸铵、0.1% 甲酸) 溶液为流动相, 电喷雾电离源 (ESI), 正离子模式下多反应监测 (MRM)。**结果:** 224 种农药质量浓度在 1~100 ng · mL⁻¹ 范围内线性关系良好, 相关系数在 0.99 以上的占 95%, 高、中、低三水平回收率试验 (0.01、0.1、0.5 mg · kg⁻¹) 98% 的回收率在 67.5%~121.0% 之间, RSD 在 1.9%~20.8% 之间。**结论:** 本方法能快速有效地检测玉竹根茎和白茅根茎中的农药多残留, 为其他药用植物中的农残检测提供借鉴。

关键词: 液相色谱-串联质谱; 气相色谱-串联质谱; 农药残留; 玉竹根茎; 白茅根茎

中图分类号: R 917

文献标识码: A

文章编号: 0254-1793(2018)11-1960-14

doi: 10.16155/j.0254-1793.2018.11.17

Determination of 224 pesticide residues in fragrant solomonseal rhizome and cogongrass rhizome by GC-MS/MS and LC-MS/MS*

CHEN Jing¹, WANG Jing-hui¹, LI Chun³, GOU Yan⁴, WANG Zhi-cheng⁵,
FU Xin-tong¹, CHEN You-gen¹, JIN Hong-yu^{2**}, GUO Hong-zhu^{1**}

(1. Beijing Institute of Drug Control, Beijing Key Laboratory of Analysis and Evaluation on Chinese Medicine, Beijing 102206, China;

2. National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China; 3. Guangzhou Institute of Drug Control, Guangzhou 510160, China;

4. Sichuan Institute for Food and Drug Control, Chengdu 611731, China; 5. Dalian Institute of Drug Control, Dalian 116021, China)

Abstract Objective: To establish a method for the determination of pesticide residues in fragrant solomonseal rhizome and cogongrass rhizome. **Methods:** The samples were extracted with acetonitrile by high speed homogenizer.

* 中央本级重大增减支项目——名贵中药资源可持续利用能力建设(2060302)

** 通信作者 金红宇 Tel:(010)67095424; E-mail: jhyu@nifdc.org.cn

郭洪祝 Tel:(010)52779633; E-mail: guohz@bidec.org.cn

第一作者 Tel: 18010281088; E-mail: chenjing4477@163.com

GC-MS/MS analysis was performed on a DB17MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) capillary column with electron impact (EI) source. An LC-MS/MS analysis was performed on a CORTECSTM UPLC C₁₈ (2.1 mm × 150 mm, 1.6 μm) column with isocratic elution of 0.1% formic acid (containing 5 mmol · L⁻¹ ammonium formate) and 95% acetonitrile (containing 5 mmol · L⁻¹ ammonium formate and 0.1% formic acid). Electrospray ionization (ESI) source was applied by positive ionization in multiple reaction monitoring (MRM) modes. **Results:** The calibration curves of 224 pesticide residues showed good linearity in the ranges of 1–100 ng · mL⁻¹ with 95% of correlation coefficients above 0.99. The average recoveries at spiked levels of 0.01, 0.1, 0.5 mg · kg⁻¹ for all target compounds in the range of 67.5%–121.0% were 98% with relative standard deviations of 1.9%–20.8%.

Conclusion: The method is fast, accurate and highly sensitive for the screening and confirmation of pesticide residues in fragrant solomonseal rhizome and cogongrass rhizome, which provides a basis for the pesticide residues control of other medicinal plants.

Keywords: LC-MS/MS; GC-MS/MS; pesticide residues; fragrant solomonseal rhizome; cogongrass rhizome

玉竹为百合科黄精属多年生草本植物,其根茎可供药用,也名玉竹 *Polygonati Odorati Rhizoma*;白茅为禾本科白茅属多年生草本植物,根茎可入药,名为白茅根 *Imperatae Rhizoma*,两者均为药食两用品种^[1-3]。为了调查药用植物资源的安全状况,对采集到的40批次玉竹根茎样品、56批次白茅根茎样品进行了农药残留的检测。目前,国内对农药的检测技术发展迅速^[4-12],2015年版《中华人民共和国药典》^[13]中收录了针对227种农药的检测,本文测定了其中的224种农药,在《中华人民共和国药典》质谱法基础上进行了优化,样品前处理方法根据样品基质特点进行了改进,以乙腈为溶剂,高速匀浆提取,分别采用气相串联质谱(GC-MS/MS)和高效液相色谱串联质谱(LC-MS/MS),以多反应监测(MRM)模式检测,以不少于2组特征离子对进行定性,针对有检出的农药,以内标校准曲线法进行定量,检测了玉竹根茎与白茅根茎中的农药残留。

1 仪器与试剂

GC-MS/MS QP 2040 气相色谱串联质谱仪(岛津公司),TQ/S 高效液相色谱串联质谱仪(沃特世公司),AH-20 全自动均质器(睿科仪器有限公司)。

乙腈为色谱纯(Thermo Fisher),其他试剂为分析纯。水为屈臣氏蒸馏水。

对照物质来源于中国计量科学院、Ehrenstorfer 等。

所收集到的样品信息见表1。

2 方法与结果

2.1 色谱条件

GC-MS/MS 分析条件:DB17MS 弹性石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气为高纯氮气,柱流

表1 样品来源

Tab. 1 The collection area of the samples

玉竹根茎 (fragrant solomonseal rhizome)		白茅根茎 (cogongrass rhizome)	
采集地 (origin)	批数 (lot No.)	采集地 (origin)	批数 (lot No.)
四川(Sichuan)	1	海南(Hainan)	3
河北(Hebei)	8	四川(Sichuan)	5
重庆(Chongqing)	2	湖南(Hunan)	12
湖南(Hunan)	4	云南(Yunnan)	5
甘肃(Gansu)	6	河南(Henan)	10
吉林(Jilin)	5	安徽(Anhui)	9
安徽(Anhui)	7	山西(Shanxi)	12
河南(Henan)	1		
山西(Shanxi)	6		

速 1.3 mL · min⁻¹;进样口温度为 240 °C,高压不分流进样。升温程序:初始温度 60 °C,保持 1 min,以 30 °C · min⁻¹ 升至 120 °C,以 10 °C · min⁻¹ 升至 160 °C,以 2 °C · min⁻¹ 升至 230 °C,以 15 °C · min⁻¹ 升至 300 °C,保持 6 min,以 20 °C · min⁻¹ 升至 320 °C,保持 3 min。EI 测定条件:70 eV,离子源温度 200 °C,接口温度 250 °C。全扫描模式,质量范围为 40–550,确定各目标峰的保留时间和离子峰,全扫描总离子流图(TIC)见图1,MRM模式的总离子流图见图2。

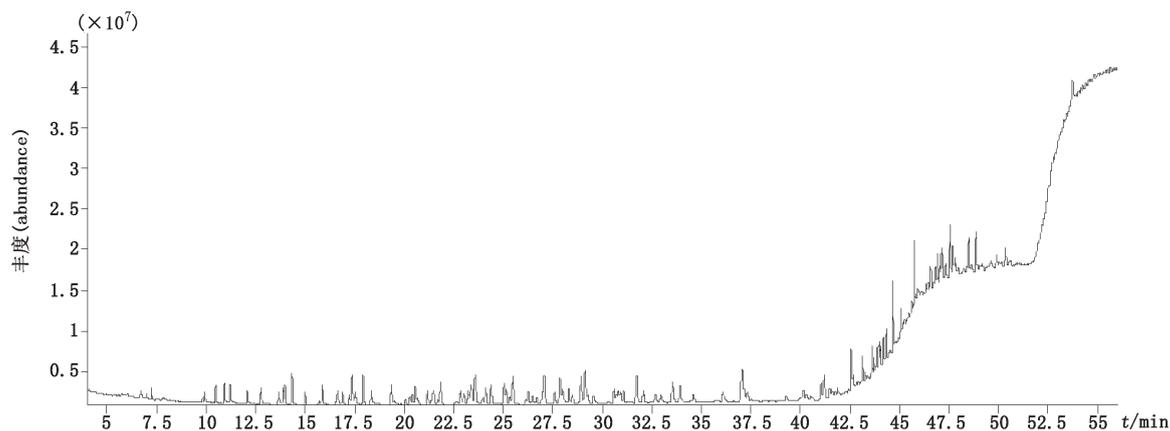


图 1 GC-MS/MS 全扫描总离子流图

Fig. 1 The total ion chromatography in full scan mode of GC-MS/MS

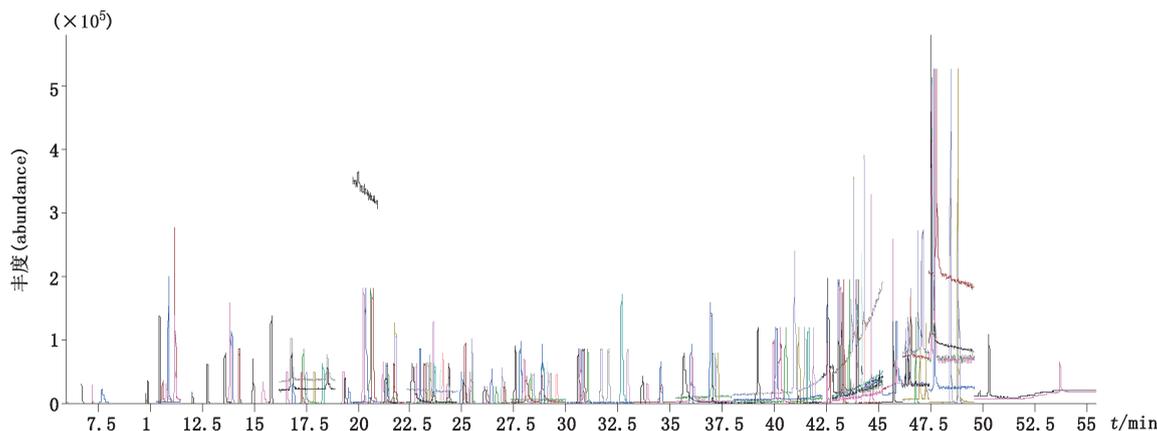


图 2 GC-MS/MS 多反应监测 (MRM) 模式下的总离子流图

Fig. 2 The total ion chromatography in multiple reaction monitoring mode of GC-MS/MS

LC-MS/MS 分析条件: 十八烷基硅烷键合硅胶柱 (CORTECSTM UPLC C₁₈, 1.6 μm, 2.1 mm × 150 mm), 以 0.1% 甲酸 (含 5 mmol · L⁻¹ 甲酸铵) 溶液为流动相 A, 以 95% 乙腈溶液 (含 5 mmol · L⁻¹ 甲酸铵、0.1% 甲酸) 为流动相 B, 梯度洗脱 (0~0.2 min, 30%B; 0.2~10 min, 30%B → 100%B; 10~12 min, 100%B), 流速为 0.3 mL · min⁻¹, 柱温为 40 °C, 电喷雾 (ESI) 源, 正离子扫描模式, 多反应监测 (MRM), 毛细管电压为 2.50 kV, 锥孔电压为 30.00 V。离子源温度 150 °C, 去溶剂温度为 550 °C, 锥孔气流速为 150 L · h⁻¹, 去溶剂气流速为 900 L · h⁻¹, 碰撞气流速为 0.14 mL · min⁻¹, 气帘气气压为 138 kPa, 碰撞气气压为 48 kPa。全扫描总离子流图见图 3, 多反应监测模式的总离子流图见图 4。

2.2 溶液的制备

2.2.1 混合对照品储备液 自行配制质量浓度为 100 μg · mL⁻¹ 的单标储备溶液 (溶剂为丙酮), -20 °C 密封

避光保存。根据实验要求, 用丙酮分别配制 GC-MS/MS 用和 LC-MS/MS 用混合对照品储备液 (500 ng · mL⁻¹)。

2.2.2 供试品溶液 精密称取供试品粉末 5 g, 置 100 mL 试管中, 加乙腈 50 mL, 氯化钠 1 g, 匀浆处理 3 min (12 000 r · min⁻¹), 离心, 分取上清液, 沉淀再加乙腈 40 mL, 匀浆 2 min, 离心, 合并 2 次提取的上清液, 50 °C 减压浓缩至约 3~5 mL, 用乙腈转移并定容至 25 mL 量瓶中, 摇匀, 即得。

2.2.3 内标储备液 量取磷酸三苯酯溶液 (100 μg · mL⁻¹) 1 mL, 用乙腈稀释至 100 mL, 摇匀, 即得 (1 μg · mL⁻¹)。

2.2.4 GC-MS/MS 分析用内标 - 分析保护剂 取核糖酸内酯 0.5 g, 加乙腈 25 mL 使溶解 (A 液, 每 1 mL 含 20 mg); 另取山梨醇 0.25 g, 加水 12.5 mL 溶解, 加乙腈至 25 mL (B 液, 每 1 mL 含 10 mg)。上述 A、B 溶液合并, 摇匀, 精密加入上述内标储备液 2.5 mL, 摇匀, 即得 (每 1 mL 含内标磷酸三苯酯约 50 ng)。

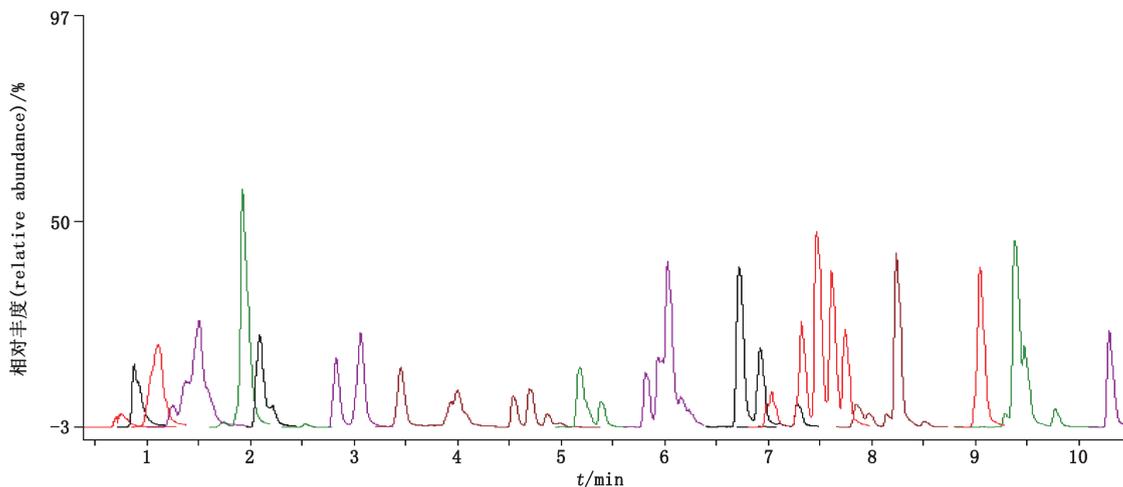


图3 LC-MS/MS 总离子流色谱图

Fig. 3 The total ion chromatography in full scan mode of LC-MS/MS

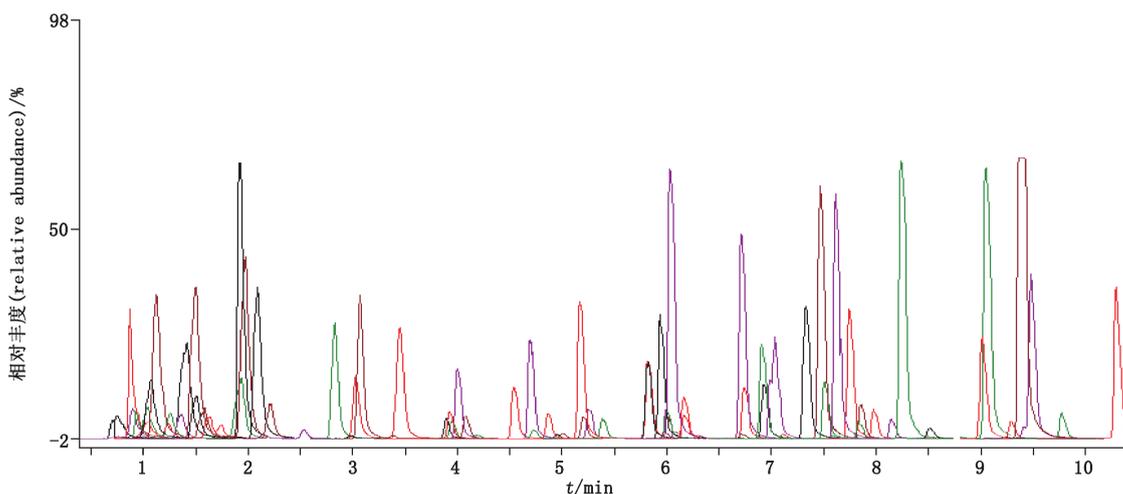


图4 LC-MS/MS MRM 模式下的总离子流图

Fig. 4 The total ion chromatography in MRM mode of LC-MS/MS

2.2.5 LC-MS/MS 分析用内标溶液 精密量取“2.2.3”项下内标储备液 5 mL,用水稀释至 100 mL,摇匀,即得(每 1 mL 含内标磷酸三苯酯约 50 ng)。

3 方法学考察

3.1 线性关系考察与检测下限

根据仪器最佳检测范围、各成分检测灵敏度,取混合对照品溶液,用丙酮逐级稀释,以信噪比不低于 10:1 时的浓度作为仪器检出限,并参考各农药风险评估毒性数据,确定各农药线性范围及方法检测下限。

3.1.1 GC-MS/MS 测定 分别精密量取 GC-MS/MS 用混合对照品储备液适量,加乙腈制成含各对照品 1、2、5、10、20、50、100 ng·mL⁻¹ 不同浓度系列的混合对照品溶液。精密量取上述各浓度混合对照品溶液各 1 mL,加 GC-MS/MS 分析用内标-分析保护

剂 0.3 mL,混匀,滤过。分别精密吸取 1 μL,注入气相色谱串联质谱仪,测定,以内标校准曲线法计算。143 种农药线性范围为 1~100 ng·mL⁻¹,反式环氧七氯、除草醚、甲氧滴滴涕、4,4'-DDT 的相关系数在 0.978 5~0.987 8 之间,其他为 0.994 1~0.999 9。97 种农药的检测下限为 5 μg·kg⁻¹,20 种农药的检测下限为 10 μg·kg⁻¹,4 种农药的检测下限为 20 μg·kg⁻¹,17 种农药的检测下限为 25 μg·kg⁻¹,3 种农药的检测下限为 30 μg·kg⁻¹,2 种农药的检测下限为 50 μg·kg⁻¹。

3.1.2 LC-MS/MS 测定 取空白基质样品适量,按照供试品溶液制备方法制成空白基质溶液。分别精密量取 LC-MS/MS 用混合对照品储备液适量,加空白基质溶液制成含各对照品为 1、2、5、10、20、50、100 ng·mL⁻¹ 不同浓度系列的基质匹配混合对照品溶液。精

密度取上述各浓度混合对照品溶液各 1 mL, 加 LC-MS/MS 分析用内标溶液 0.3 mL, 混匀, 滤过。分别精密吸取 2 μL , 注入液相色谱串联质谱仪测定, 以内标校准曲线法计算。玉竹中嘧啶磷相关系数 0.975 0, 敌百虫 0.984 1, 其他农药为 0.993 9~0.999 9; 白茅根中敌百虫、敌灭威亚砷、氟虫腈、杀线威相关系数在 0.977 2~0.988 7 之间, 其他农药在 0.994 1~0.999 9 之间。68 种农药的检测下限为 5 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 10 种农药的检测下限为 10 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 1 种农药的检测下限为 20 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 3 种农药的检测下限为 25 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 2 种农药的检测下限为 50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 2 种农药的检测下限为 100 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

3.2 精密度

取 20 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 混合对照品溶液, 连续进样 6 次, 计算进样精密度, 结果精密度良好。

3.3 回收率

取空白基质样品 5 g, 添加不同浓度的混合对照品溶液, 按供试品溶液制备方法和检测方法进行回收试验。添加浓度分别为 0.01、0.1、0.5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 每个添加水平重复测定 3 次。结果高、中、低三水平回收率试验 (0.01、0.1、0.5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 98% 的回收率在 67.5%~121.0% 之间, RSD 在 1.9%~20.9% 之间, 符合痕量多残留分析技术要求。见表 2、3。

表 2 GC-MS/MS 法测定的 143 种农药的保留时间、定量及定性离子, 玉竹根茎与白茅根茎中 143 种农药的平均回收率和 RSD ($n=9$)

Tab. 2 Retention time, quantitative and qualitative ion pairs, average recoveries and

RSDs for 143 pesticides in fragrant solomonseal rhizome and cogongrass rhizome by GC-MS/MS

农药 (pesticide)	t_R/min	定量离子 (quantitative ion) m/z	定性离子 (qualitative ion) m/z	玉竹根茎 (fragrant solomonseal rhizome)		白茅根茎 (cogongrass rhizome)	
				回收率 (recovery) / %	RSD/ %	回收率 (recovery) / %	RSD/ %
敌敌畏 (dichlorvos)	6.698	185>93	185>109, 185>63	82.8	5.2	77.1	8.3
乙拌磷 (disulfoton)	7.241	212>97	212>153.1, 212>168.1	84.3	6.4	82.6	6.2
甲胺磷 (methamidophos)	7.673	141>95	141>126, 141>79	90.1	12.2	89.1	4.8
虫螨畏 (methacrifos)	9.821, 9.918	240>208	240>180, 240>110	87.6	6.3	78.8	8.7
氟乐灵 (trifluralin)	10.487	306.1>264.1	306.1>206.1, 306.1>160.1	84.8	5.5	80.6	5.5
乙酰甲胺磷 (acephate)	10.744	136>94	136>119, 136>64	82.7	11.9	78.2	5.7
禾草敌 / 环草丹 (molinate)	10.91	126.1>55	126.1>83, 126.1>98	79.5	7.1	74.6	13.6
异丙威 (isoprocarb)	11.212	136>121	136>103, 136>77	90.2	6.8	76.7	10.7
四氯硝基苯 (tecnazene)	12.068	260.9>202.9	260.9>230.9, 260.9>195.9	84.3	5.3	77.5	10.0
灭线磷 / 丙线磷 (ethoprophos)	12.769	200>158	200>114, 200>97	87.3	4.5	81.5	6.6
二苯胺 (diphenylamine)	13.612	169.1>66	169.1>77, 169.1>141.1	88.1	5.6	87.5	5.8
七氟菊酯 (tefluthrin)	13.885	177.1>127	197>141, 197>161	84.1	5.6	77.0	10.2
六氯苯 (hexachlorobenzene)	13.977	283.8>248.8	283.8>213.8, 283.8>176.9	82.6	6.2	77.2	5.8
五氯甲氧基苯 (pentachloranisole)	14.359	279.9>264.9	279.9>236.9	83.5	5.1	76.2	9.5
甲拌磷 (phorate)	14.343	260>75	260>231, 260>47	84.6	5.5	76.0	10.9
α -六六六 (α -BHC)	14.975	218.9>182.9	218.9>144.9, 218.9>109	84.6	5.0	76.4	9.4
氧化乐果 (omethoate)	15.381	156>110	156>141, 156>79	72.2	10.9	67.5	8.1
特丁硫磷 (terbufos)	15.864	231>174.9	231>128.9, 231>202.9	96.5	14.1	78.4	7.8
百治磷 (dicrotophos)	16.728	193>127	127>109, 237>127	80.5	6.6	80.2	11.1
五氯硝基苯 (quintozene)	16.623	294.8>236.8	294.8>264.8, 294.8>142.9	84.9	5.6	78.4	8.4
胺丙畏 (propetamphos)	16.98	236.1>194	236.1>166, 236.1>88	81.5	7.0	77.7	7.8

表 2(续)

农药 (pesticide)	t_R /min	定量离子 (quantitative ion) m/z	定性离子 (qualitative ion) m/z	玉竹根茎 (fragrant solomonseal rhizome)		白茅根茎 (cogongrass rhizome)	
				回收率 (recovery)/ %	RSD/ %	回收率 (recovery)/ %	RSD/ %
莠去津 (atrazine)	17.276	215.1>200.1	215.1>58, 215.1>173.1	104.3	9.3	92.7	14.2
氯硝氨 (dichloran)	17.366	206>176	206>160, 206>124	110.0	12.4	96.9	4.4
γ -六六六 (γ -BHC)	17.538	218.9>182.9	218.9>144.9, 218.9>109	92.7	4.9	82.5	10.1
乙拌磷 (disulfoton)	17.936	274>88	274>60, 186>153	97.0	5.1	86.2	8.2
久效磷 (monocrotophos)	18.532	127.1>95	127.1>109, 127.1>79	80.8	11.5	71.3	9.0
乙嘧硫磷 (etrimfos)	18.344	292.1>181.1	292.1>153.1, 292.1>125	93.8	5.0	85.7	7.1
β -六六六 (β -BHC)	19.385	218.9>182.9	218.9>144.9, 218.9>109	89.4	4.5	84.3	7.6
七氯 (heptachlor)	19.345	271.8>236.9	271.8>117, 271.8>201.9	91.4	5.1	84.2	8.8
乐果 (dimethoate)	19.517	125>47	125>79, 125>62	89.3	4.9	81.1	10.9
八氯二丙 (octachlorodipropyl ether)	20.047	130>95	130>60	111.3	12.6	102.4	7.6
乙烯菌核利 (vinclozolin)	20.296	285>212	285>178, 285>241	95.0	8.5	83.2	5.2
五氯苯胺 (pentachloraniline)	20.398	265>194	265>203, 265>230	93.4	9.5	83.9	6.7
氧皮蝇磷 (fenchlorphos-oxon)	20.705	268.9>253.8	268.9>223.8, 268.9>176.9	93.8	5.8	83.7	11.4
二甲吩草胺 (dimethenamid)	20.611	230>154	230>111.1	89.4	4.1	82.3	8.4
甲基对氧磷 (paraoxon-meyhyl)	21.311	230>136	230>200, 230>106	90.8	10.1	87.2	5.8
甲草胺 (alachlor)	21.21	188.1>160.1	188.1>132.1, 188.1>117.1	88.6	5.9	82.89	7.7
δ -六六六 (δ -BHC)	21.418	218.9>182.9	218.9>144.9, 218.9>109	92.1	5.1	82.24	8.9
百菌清 (chlorothalonil)	21.723	265.9>168	265.9>230.8, 265.9>133	239.0	12.2	228.5	18.1
艾氏剂 (aldrin)	21.449	262.9>191	262.9>203, 262.9>193	96.4	14.1	80.4	6.8
甲基毒死蜱 (chlorpyrifos-methyl)	21.842	285.9>93	285.9>270.9, 285.9>240.9	89.1	4.7	82.2	8.8
皮蝇磷 (fenchlorphos)	21.833	284.9>269.9	284.9>93, 284.9>239.9	89.4	4.7	81.5	8.1
敌稗 (propanil)	22.599	160.9>99	160.9>90, 160.9>126	92.6	14.4	89.2	8.9
甲基五氯苯基硫醚 (methyl-pentachlorophenyl sulfide)	22.842	296>263	296>246, 296>281	86.7	5.6	79.5	9.6
甲基立枯磷 (tolclofos-methyl)	23.027	264.9>249.9	264.9>93, 264.9>219.9	89.0	4.8	79.1	10.3
甲基对硫磷 (parathion-methyl)	23.222	263>109	263>136, 263>246	95.4	8.5	91.2	12.5
仲丁灵 (butralin)	23.251	266.1>236.1	266.1>190.1, 266.1>174.1	85.2	7.3	76.4	16.2
马拉氧磷 (malaoxon)	23.417	267.9>127	267.9>127, 195>124.9	101.2	9.4	92.4	25.9
莠灭净 (ametryn)	23.489	227.1>170.1	227.1>185.1, 227.1>58	90.0	9.7	87.9	44.6
甲基嘧啶 (pirimiphos-methyl)	23.377	305.1>180.1	305.1>290.1, 305.1>125	89.8	5.5	86.3	4.6
甲霜灵 (metalaxyl)	23.662	249.2>190.1	249.2>146.1, 249.2>217.1	86.4	5.3	76.4	10.9
异丙甲草胺 (metolachlor)	23.63	238.1>162.1	238.1>133.1, 238.1>77	88.0	4.3	80.4	8.2
氯酞酸二甲酯 (chlorthal-dimethyl)	24.114	300.9>222.9	300.9>272.9, 300.9>257.9	89.9	4.8	82.7	10.2

表 2(续)

农药 (pesticide)	t_R /min	定量离子 (quantitative ion) m/z	定性离子 (qualitative ion) m/z	玉竹根茎 (fragrant solomonseal rhizome)		白茅根茎 (cogongrass rhizome)	
				回收率 (recovery)/ %	RSD/ %	回收率 (recovery)/ %	RSD/ %
三唑酮 (triadimefon)	24.382	208.1>181	208.1>127, 208.1>111	91.8	9.0	91.5	4.2
毒死蜱 (chlorpyrifos)	24.394	313.9>257.9	313.9>285.9, 313.9>193.9	94.6	5.2	92.1	4.5
杀螟硫磷 (fenitrothion)	25.132	277>260	277>109.1, 277>228	121.0	13.2	115.2	2.7
氟虫腈 (fipronil)	25.394	366.9>212.9	366.9>254.9, 366.9>331.9	114.5	9.6	111.2	4.2
氧化氯丹 (chlordan-oxy)	25.048	386.8>287	386.8>323, 386.8>253	104.5	12.9	90.0	11.0
马拉硫磷 (malathion)	25.182	173.1>99	173.1>127, 173.1>145	108.4	5.0	98.7	10.3
对硫磷 (parathion-ethyl)	25.493	291.1>109	291.1>137, 291.1>81	121.4	14.4	120.3	6.2
苯氟磺胺 (dichlofluanid)	25.504	223.9>123.1	223.9>77, 223.9>96	124.9	7.1	103.6	27.1
三氯杀螨醇 (dicofol)	26.088	250>139	250>215, 250>111	110.5	14.7	104.6	7.3
顺式环氧七氯 (heptachlor exo-epoxide)	26.27	352.8>262.9	352.8>281.9, 352.8>316.9	98.0	6.3	85.6	10.1
溴硫磷 (bromophos-methyl)	26.475	330.9>315.9	330.9>285.9, 330.9>93	97.7	4.5	92.8	6.8
氟节胺 (flumetralin)	27.084	404>143	404>157, 404>292.2	99.6	13.9	101.2	6.3
二甲戊乐灵 (pendimethalin)	26.691	252.1>162.1	252.1>191.1, 252.1>208.1	110.8	11.7	115.5	12.1
倍硫磷 (fenthion)	26.961	278>109	278>125, 278>169	101.7	5.9	93.3	8.1
反式环氧七氯 (heptachlor endo-epoxide)	27.05	352.80>316.9	352.8>316.9, 352.8>281.9	94.3	12.6	88.4	11.7
甲基异硫磷 (isofenphos-methyl)	27.14	241.1>199.1	241.1>121.1, 241.1>167.1	100.7	5.8	98.0	5.8
异柳磷 (isofenphos)	27.616	213>121	213>185, 255>213	103.1	6.3	96.2	5.7
噻菌环胺 (cyprodinil)	27.86	224.1>208.1	224.1>197.1, 224.1>131.1	94.7	6.0	88.4	11.7
反式氯丹 (trans-chlordane)	27.871	372.80>263.9	372.8>336.8, 372.8>265.9	91.8	4.3	85.5	8.4
三唑醇 a (triadimenol a)	28.16	168.1>70	168.1>112.1, 168.1>150.1	92.8	6.2	82.6	9.0
丁草胺 (butachlor)	28.344	176>147	176>134, 176>158	89.7	14.2	101.9	6.4
乙基溴硫磷 (bromophos-ethyl)	28.49	358.9>302.9	358.9>330.9, 358.9>238.9	96.5	5.0	92.9	5.7
三唑醇 b (triadimenol b)	28.828	168.1>70	168.1>112.1, 168.1>150.1	94.8	7.8	88.7	7.3
甲苯氟磺胺 (tolylfluanid)	29.29	238>137	238>181.1, 238>91.1	115.3	9.4	108.6	8.8
顺式氯丹 (cis-chlordane)	28.923	372.80>263.9	372.8>336.8, 372.8>265.9	90.0	4.9	84.3	8.2
腐霉利 (procymidone)	29.189	283>96	283>255, 283>68	92.3	4.6	87.4	5.3
α -硫丹 (α -endosulfan)	29.124	241>206	241>170, 241>241	99.8	15.5	87.5	4.4
灭蚜磷 (mecarbam)	29.579	329>131.1	329>159.1, 329>97	105.9	12.2	98.1	5.8
丙草胺 (pretilachlor)	30.627	262.1>202.1	262.1>174.1, 262.1>145.1	97.9	4.9	92.3	5.0
稻丰散 (phenthoate)	30.723	273.9>125	273.9>246-273.9>93	97.1	6.3	93.6	8.7

表 2(续)

农药 (pesticide)	t_R /min	定量离子 (quantitative ion) m/z	定性离子 (qualitative ion) m/z	玉竹根茎 (fragrant solomonseal rhizome)		白茅根茎 (cogongrass rhizome)	
				回收率 (recovery)/ %	RSD/ %	回收率 (recovery)/ %	RSD/ %
哌草丹 (dimepiperate)	30.826	145.1>112.1	145.1>69.1, 145.1>84.1	93.7	4.3	88.9	7.8
丙硫磷 (prothiophos)	30.928	309>238.9	309>280.9, 309>220.9	96.9	7.3	93.9	3.6
噁草酮 (oxadiazon)	31.088	258>175	258>112, 258>147	92.0	4.0	87.3	6.8
p, p' -滴滴伊 (p, p' -DDE)	31.74	246>176	246>211, 246>220	90.8	4.9	85.6	6.5
狄氏剂 (dieldrin)	31.733	276.9>241	276.9>170, 276.9>172	88.2	5.7	90.5	7.4
精吡氟禾草灵 (fluazifop- p -butyl)	32.084	282>238	282>91, 282>254	100.4	6.2	98.1	5
氟酰胺 (flutolanil)	32.697	173>145	173>95, 173>125	98.1	5.4	90.1	7.2
丙溴磷 (profenofos)	32.991	336.9>266.9	336.9>308.9, 336.9>294.9	96.6	8.0	92.4	6.2
苯线磷 (fenamiphos)	33.654	303.1>195.1	303.1>154.1, 303.1>122	102.5	9.7	99.7	3.9
溴虫腈 (chlorfenapyr)	33.955	247.1>227	247.1>200, 247.1>75	95.0	5.7	97.4	4.2
乙拌磷亚砷 (disulfoton-sulfoxide)	34.555	213.1>153.1	213.1>97, 213.1>125	97.5	4.4	96.3	4.9
异狄氏剂 (endrin)	34.633	262.9>191	262.9>193, 262.9>228	92.0	11.9	86.0	12.0
烯啶醇 (diniconazole)	35.7	268>232	268>149, 268>136	102.1	14.2	98.5	8.3
除草醚 (nitrofen)	36.084	283>162.1	283>253, 283>202.1	107.8	10.7	110.6	12.7
o, p' -滴滴涕 (o, p' -DDT)	36.084	235>165	235>199, 235>149	108.8	13.6	98.4	13.7
p, p' -滴滴涕 (p, p' -DDD)	37.019	235>165	235>199, 235>99	87.4	4.9	84.4	4.3
β -硫丹 (β -endosulfan)	37.098	241>206	241>170, 241>241	87.5	5.2	78.8	13.8
稻瘟灵 (isoprothiolane)	37.198	290.1>118	290.1>204.1, 290.1>162	93.7	4.6	90.3	4.2
乙硫磷 (ethion)	37.342	230.9>174.9	230.9>184.9, 230.9>129	103.5	12.9	101.4	5.8
p, p' -滴滴涕 (p, p' -DDT)	39.269	235>165	235>199, 235>149	119.0	12.0	116.2	6.4
丙环唑 (propiconazole)	40.5, 40.314	259>69	259>191, 259>173	93.6	5.1	95.4	7.8
胡椒基丁醚 (piperonyl butoxide)	40.142	176.1>131.1	176.1>117.1, 176.1>103.1	102.2	13.8	90.8	8.4
抑食肼 (RH 5849)	40.583	240.1>105.1	240.1>77.1	89.8	4.2	83.6	10.0
联苯菊酯 (bifenthrin)	41.042	181.1>166.1	181.1>153.1, 181.1>179.1	91.1	3.0	86.9	7.3
硫丹硫酸盐 (endosulfan sulfate)	41.219	272>237	272>141, 272>117	87.8	4.5	80.2	11.8
丰索磷砷 (fensulfothion-sulfone)	41.497	323.9>109	323.9>142, 323.9>259.9	95.6	9.4	87.6	4.3
倍硫磷亚砷 (fenthion-sulfoxide)	41.638	279>109	279>153, 279>169	87.7	14.0	73.5	20.9
倍硫磷砷 (fenthion-sulfone)	41.883	310>105	310>136, 310>246	90.5	8.5	86.2	10.8
噁霜灵 (oxadixyl)	42.589	163.1>132.1	163.1>117.1, 163.1>105.1	86.0	4.2	81.9	7.1
三唑磷 (triazophos)	42.55	257>162	257>134, 257>119	95.2	6.1	97.8	7.5
溴螨酯 (bromopropylate)	42.577	340.9>182.9	340.9>184.9, 340.9>157	89.6	4.4	84.7	7.5
克瘟散 (edifenphos)	42.667	310>173	310>109, 310>201	92.4	6.0	86.6	5.2

表 2(续)

农药 (pesticide)	t_R /min	定量离子 (quantitative ion) m/z	定性离子 (qualitative ion) m/z	玉竹根茎 (fragrant solomonseal rhizome)		白茅根茎 (cogongrass rhizome)	
				回收率 (recovery)/ %	RSD/ %	回收率 (recovery)/ %	RSD/ %
氟丙菊酯 (acrinathrin)	43.278	289>93.1	208.1>181.1, 289>77.1	107.6	19.4	108.6	13.4
异菌脲 (iprodisone)	43.173	314>245	314>56, 314>271	88.4	7.4	86.1	4.8
甲氧菊酯 (fenprothrin)	43.116	265.1>89	265.1>210.1, 265.1>172.1	95.2	11.1	90.4	9.0
苯醚菊酯 (phenothrin)	43.635	350>123.1	183>168, 183>153	96.0	8.5	93.4	8.4
胺菊酯 (tetramethrin)	43.727, 43.844	164.1>107.1	164.1>135.1, 164.1>77	90.5	7.0	80.0	14.2
苯硫磷 (EPN)	43.995	169.1>158.9	169.1>140.9, 169.1>77	91.4	6.0	90.2	10.8
三氟氯氰菊酯 (cyhalothrin)	44.037	197>161	197>141, 197>91	98.8	9.7	98.6	7.3
灭蚁灵 (mirex)	43.962	271.8>236.8	271.80>141, 271.80>117	87.2	4.7	79.6	9.6
环嗪酮 (hexazinone)	44.204	171.1>71	171.1>85, 171.1>101.1	86.0	5.1	76.4	14.9
呋线威 (furathiocarb)	44.332	325>194.1	325>163.1, 163.1>135.1	92.1	5.4	89.1	4.0
甲氧滴滴涕 (methoxychlor)	44.209	227.1>169.1	227.1>212.1, 227.1>141.1	110.7	9.3	108.6	9.9
氰氟草酯 (cyhalofop-butyl)	44.674	357.1>256	357.1>229, 357.1>120.1	89.3	4.6	87.4	3.3
氯苯嘧啶醇 (fenarimol)	45.749	251>139	251>111, 251>93	85.8	6.6	77.1	12.8
联苯三唑醇 (bitertanol)	45.894	170.1>141.1	170.1>115.1, 170.1>55	89.0	8.0	82.8	11.8
氯菊酯 (permethrin)	45.737, 45.916	183.1>168.1	183.1>165.1, 183.1>153.1	85.6	10.3	80.8	8.7
氟氯氰菊酯 (cyfluthrin)	46.339, 46.448, 46.552	226.1>206.1	226.1>199.1, 226.1>151.1	91.2	9.5	93.4	11.7
乙基谷硫磷 (azinphos-ethyl)	46.58	160>132	160>104	91.3	6.7	102.4	20
蝇毒磷 (coumaphos)	46.818	362>109	362>226, 362>81	88.8	10.0	81.6	4.5
氯氰菊酯 (cypermethrin)	46.921, 47.054, 47.164	163.1>127.1	163.1>128.1, 163.1>91	86.2	5.3	83.3	4.5
氟氰戊菊酯 (flucythrinate)	47.036, 47.328	199.1>157.1	199.1>107.1, 199.1>171.1	95.2	11.9	83.8	4.9
醚菊酯 (etofenprox)	47.552	163.1>135.1	163.1>107.1, 163.1>95	97.0	10.8	77.3	4.6
喹禾灵 (quizalofop-ethyl)	47.688	372.1>299.1	372.1>272.1, 372.1>91.1	87.3	5.6	84.8	6.2
腈苯唑 (fenbuconazole)	47.813	198.1>129.1	198.1>102.1, 198.1>78	87.2	4.1	81.5	5.8
氟胺氰菊 (tau-fluvalinate)	47.748	250.1>55	250.1>200, 250.1>208	91.4	10.7	80.8	6.2
啶酰菌胺 (boscalid)	48.85	342.1>140.1	342.1>112.1, 342.1>204.1	83.8	6.0	86.8	6.7
氰戊菊酯 (fenvalerate)	48.499, 48.880	419.1>225.1	419.1>167.1, 419.1>125.1	89.1	11.7	80.4	8.0
溴氰菊酯 (deltamethrin)	50.352	252.9>93	252.9>171.9, 252.9>77	90.0	8.1	82.0	4.9
啉菌酯 (azoxystrobin)	53.761	344.1>183.1	344.1>329.1, 344.1>156.1	88.8	8.5	85.6	7.9

表3 LC-MS/MS法测定的86种农药的保留时间、定量及定性离子,
玉竹根茎与白茅根茎中86种农药的平均回收率和RSD($n=9$)

Tab. 3 Retention time, quantitative and qualitative ion pairs, average recoveries and
RSDs for 86 pesticides in fragrant solomonseal rhizome and cogongrass rhizome by LC-MS/MS

农药 (pesticide)	t_R /min	定量离子 (quantitative ion) m/z	定性离子 (qualitative ion) m/z	玉竹根茎 (fragrant solomonseal rhizome)		白茅根茎 (cogongrass rhizome)	
				回收率 (recovery)/ %	RSD/ %	回收率 (recovery)/ %	RSD/ %
涕灭威亚砷 (aldicarb sulfoxide)	0.76	207.1>89	207.1>132	85.7	10.7	87.4	18.4
氧乐果 (omethoate)	0.75	214>183	214>155	81.4	16.4	75.3	20.4
杀线威 (oxamyl)	0.87	237>90	237>72	84.4	13.1	78.0	14.0
多菌灵 (carbendazim)	0.87	192.1>160.1	192.1>132.1	88.4	6.6	93.7	8.7
涕灭威砷 (aldicarb sulfone)	0.90	223.1>86	223.1>148	86.4	11.7	83.5	10.4
噻菌灵 (thiabendazole)	0.93	202>175	202>131	84.8	11.0	82.2	12.1
灭多威 (methomyl)	1.01	163.1>88	163.1>106	91.2	13.0	93.0	12.3
噻虫嗪 (fenthion-oxon-sulfoxide)	1.04	292.1>211	292.1>132	88.5	9.7	90.9	9.1
氧倍硫磷亚砷 (thiamethoxam)	1.04	279>264	279>247	87.3	15.4	87.4	13.1
杀虫脒 (chlordimeform)	1.07	197.1>46.2	197.1>117.1	89.8	2.4	86.9	7.6
敌百虫 (trichlorfon)	1.12	256.9>109	256.9>79	86.0	6.3	89.1	8.8
速灭磷 (mevinphos)	1.24/1.62	225.1>127.1	225.1>193.1	94.5	4.2	90.5	6.6
3-羟基克百威 (carbofuran-3-hydroxy)	1.26	238.1>181.1	238.1>163	92.7	5.3	87.6	10.9
吡虫啉 (imidacloprid)	1.36	256.1>175.1	256.1>209.1	89.8	10.1	89.8	6.6
氧丰索磷 (fensulfothion-oxon)	1.42	293.1>237	293.1>265	93.9	2.6	89.7	5.4
啶虫脒 (acetamiprid)	1.50	223>126	223>56.1	90.8	5.6	88.7	6.3
三环唑 (tricyclazole)	1.51	190>163	190>136	88.7	4.0	89.0	5.9
氧倍硫磷砷 (fenthion-oxon-sulfone)	1.59	295>217.1	295>104.1	90.9	4.1	94.0	4.7
氧甲拌磷砷 (phorate-oxon-sulfone)	1.75	277>183	277>249	87.3	11.2	91.0	6.1
苯线磷亚砷 (fenamiphos-sulfoxide)	1.94	320>171	320>233	95.2	9.5	91.4	4.5
噻虫啉 (thiacloprid)	1.97	253>126	253>90.1	92.2	3.1	85.6	11.8
乙硫苯威 / 抗蚜威 (pirimicarb)	1.92	239.1>72	239.1>182.1	94.4	7.6	90.0	4.2
磷胺 (phosphamidon)	2.09	300.1>174.1	300.1>127.1	94.2	3.4	89.5	8.9
涕灭威 (aldicarb)	2.15	213.1>89.1	213.1>116.1	94.3	8.8	92.7	4.9
氧丰索磷砷 (fensulfothion-oxon-sulfone)	2.22	309.1>253.1	309.1>281	93.7	5.3	91.8	4.0
速灭威 (metolcarb)	2.54	166>109	166>94.1	94.6	6.5	87.8	10.6
苯线磷砷 (fenamiphos-sulfone)	2.83	336>266	336>308	97.1	5.4	92.2	3.4
残杀威 (propoxur)	2.98	210.1>111	210.1>168.1	93.7	8.4	93.2	9.9
烯菌灵 / 抑霉唑 (imazalil)	3.03	297>159	297>69	90.3	2.6	85.8	9.1

表 3(续)

农药 (pesticide)	t_R /min	定量离子 (quantitative ion) m/z	定性离子 (qualitative ion) m/z	玉竹根茎 (fragrant solomonseal rhizome)		白茅根茎 (cogongrass rhizome)	
				回收率 (recovery)/ %	RSD/ %	回收率 (recovery)/ %	RSD/ %
克百威 (carbofuran)	3.07	222.1>123	222.1>165.1	91.0	3.7	90.5	7.3
甲萘威 / 西维因 (carbaryl)	3.38	202.1>145.1	202.1>117.1	94.3	11.6	92.3	6.5
噻唑磷 (fosthiazate)	3.45	284.1>104	284.1>228	92.3	2.6	89.6	8.4
乙基对氧磷 (paraoxon-ethyl)	3.90	276>220	276>248	91.8	3.4	84.0	15.8
氧甲拌磷 (phorate-oxon)	3.93	245>75	245>245	93.1	3.5	84.4	16.5
丰索磷 (fensulfothion)	3.95	309>281	309>253	94.6	4.6	94.6	5.4
氧倍硫磷 (fenthion-oxon)	4.00	263.1>231	263.1>216	92.6	4.7	89.7	10.3
<i>N</i> -去甲基乙基噻啉磷 (pirimiphos-methyl- <i>N</i> -desethyl)	4.08	278>245.8	278>249.8	92.2	3.3	89.6	9.8
内吸磷 (demeton- <i>O</i>)	4.18	259>89	259>61	93.7	4.6	80.0	28.7
氯虫酰胺 / 氯虫苯甲酰胺 (chlorantraniliprole)	4.54	481.9>283.9	481.9>450.8	90.2	4.5	91.5	8.9
甲拌磷砜 (phorate-sulfone)	4.72	293>171	293>247	91.6	5.2	96.5	3.6
多效唑 (paclobutrazol)	4.70	294.1>70.2	294.1>125.1	94.2	4.2	90.6	4.5
甲硫威 / 灭虫威 (methiocarb)	4.86	226>169	226>121	92.7	12.2	89.6	8.7
杀扑磷 (methidathion)	4.95	303>145	303>85.1	93.9	5.7	86.3	12.5
保棉磷 / 甲基谷硫磷 (azinphos methyl)	5.00	318>261	318>132	92.9	2.9	91.1	10.1
甲酚噻草胺- <i>p</i> (dimethenamid- <i>p</i>)	5.17	276.1>244.1	276.1>168.1	93.5	4.3	88.8	8.5
猛杀威 (promecarb)	5.21	208.1>151	208.1>109	93.2	17.9	91.6	7.5
亚胺硫磷 (phosmet)	5.26	318>160	318>77	94.2	6.7	89.9	9.8
腈菌唑 (myclobutanil)	5.38	289.1>125.1	289.1>70.2	94.6	4.3	93.3	3.8
草萘胺 / 敌草胺 (napropamide)	5.82	272.2>171.1	272.2>199.1	92.6	3.9	88.9	11.5
戊唑醇 (tebuconazole)	5.83	308.2>70.1	308.2>125.1	92.9	6.8	88.2	11.8
氟硅唑 (flusilazole)	5.94	316.1>247.1	316.1>165.1	93.5	4.6	90.1	8.4
联苯肼酯 (bifenazate)	5.98	301.1>198.1	301.1>170.1	100.0	5.3	91.1	9.8
除虫脲 (diflubenzuron)	5.99	311.1>158.1	311.1>113.1	93.3	6.0	91.1	10.2
甲氧虫酰肼 (methoxyfenozide)	6.01	369.1>149.1	369.1>313.2	94.6	5.4	97.5	11.5
灭锈胺 (mepronil)	6.03	270.1>119	270.1>91	93.7	6.7	90.8	6.3
己唑醇 (hexaconazole)	6.08	314.1>159.1	314.1>70.1	92.4	2.6	91.4	5.4
咪鲜胺 (prochloraz)	6.16	375.9>308	375.9>84.9	93.3	4.0	90.1	7.3

表 3(续)

农药 (pesticide)	t_R /min	定量离子 (quantitative ion) m/z	定性离子 (qualitative ion) m/z	玉竹根茎 (fragrant solomonseal rhizome)		白茅根茎 (cogongrass rhizome)	
				回收率 (recovery)/ %	RSD/ %	回收率 (recovery)/ %	RSD/ %
抑虫腈 / 虫酰腈 (tebufenozide)	6.71	353.1>297.1	353.1>133	87.5	7.4	85.3	11.5
氯唑磷 (isazophos)	6.71	314>162.1	314>120	94.3	3.3	91.3	6.3
毒虫畏 (chlorfenvinphos)	6.74	359>155	359>127	95.0	2.7	91.2	8.1
啶硫磷 (quinalphos)	6.91	299>162.9	299>96.9	92.7	5.3	91.8	4.9
苯霜灵 (benalaxyl)	6.92	326.2>294.2	326.2>208.1	90.8	3.5	90.8	7.7
苯醚甲环唑 (difenoconazole)	6.97/7.04	406>251.1	406>111.1	93.8	11.0	91.0	4.6
硫线磷 (cadusafos)	7.32	271.1>159	271.1>131	91.7	2.8	91.3	8.3
二嗪磷 (diazinon)	7.46	305.1>169.1	305.1>97	90.5	4.8	91.4	9.2
百克敏 / 吡唑醚菌酯 (pyraclostrobin)	7.51	388.1>194.1	388.1>296.1	89.8	7.5	88.1	11.9
灭螨猛 (chinomethionat)	7.58	235>207	235>163	91.1	10.4	97.1	5.5
地虫硫磷 (fonofos)	7.61	247.1>109	247.1>137	93.6	5.0	89.9	7.6
治螟磷 (sulfotep)	7.74	323>171	323>97	93.3	4.6	90.4	7.5
辛硫磷 (phoxim)	7.83	299.1>129	299.1>153.1	93.5	10.1	86.3	10.2
伏杀硫磷 (phosalone)	7.86	367.9>181.9	367.9>110.9	90.4	1.9	89.1	13.6
氟吡甲禾灵 (haloxyfop-methyl)	7.98	376.1>316	376.1>288	92.0	2.9	84.7	14.4
茚虫威 (indoxacarb)	8.15	528.1>150	528.1>203	97.1	5.4	92.7	3.1
异硫磷 / 异柳磷 (isofenphos)	8.19	346.1>217	346.1>245.1	92.7	4.9	92.4	9.5
肟菌酯 (trifloxystrobin)	8.24	409>186.1	409>145	92.4	6.0	90.6	9.4
烯草酮 (clethodim)	8.52	360.1>164.1	360.1>268.1	103.6	9.3	97.0	5.1
烯丙菊酯 (allethrin)	8.99	303.2>135.1	303.2>123.2	94.0	5.0	92.6	8.6
噻嗪酮 (buprofezin)	9.01	306.2>201.1	306.2>116.1	92.5	2.6	88.8	12.9
吡丙醚 (pyriproxyfen)	9.05	322>96.1	322>185	93.2	3.2	91.4	10.8
除线磷 (dichlofenthion)	9.23	314.9>258.9	314.9>286.9	94.0	4.1	96.6	6.1
毒死蜱 (chlorpyrifos)	9.27	350>97.1	350>198	94.7	3.5	92.7	4.6
嘧啶磷 (pirimiphos-ethyl)	9.38	334.1>198.1	334.1>306.1	93.4	2.8	92.8	8.7
唑螨酯 (fenpyroximat)	9.48	422.2>366.1	422.2>138.1	91.0	7.3	95.7	7.9
炔螨特 (propargite)	9.77	368.2>231.2	368.2>175.1	93.4	2.5	88.3	10.1
吡啶酮 (pyridaben)	10.29	365.2>147.2	365.2>309.2	89.8	5.7	92.7	4.8
氟虫腈 (fipronil)	6.9	435>250	435>330	73.6	25.8	100.4	15.3

3.4 检测结果

按照“2.2.2”项下方法进行样品前处理,按“2.1”项下条件检测,总计完成40批次玉竹根茎样品、56批次白茅根茎样品分析,检出农药情况见表4,未列出的样品批次和农药均为未检出。

表4 玉竹根茎、白茅根茎中检出的农药及含量

Tab. 4 Contents of pesticides in Cogongrass Rhizome and Fragrant Solomonseal Rhizome

样品 (sample)	批号 (batch No.)	检出农药 (pesticide measured)	含量 (content) / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
玉竹根茎 (fragrant solomonseal rhizome)	2	β -六六六 (β -BHC)	0.01
	11	甲拌磷砒 (phorate-sulfone)	0.015
	19	β -六六六 (β -BHC)	0.01
	22	甲拌磷砒 (phorate-sulfone)	0.015
	23	甲拌磷砒 (phorate-sulfone)	0.013
白茅根茎 (cogongrass rhizome)	17	多菌灵 (carbendazim)	0.03
	18	残杀威 (propoxur)	0.02
	19	腐霉利 (procymidone)	0.01
	36	涕灭威亚砒 (aldicarb sulfoxide)	0.01
	37	二苯胺 (diphenylamine)	0.01
	42	涕灭威亚砒 (aldicarb sulfoxide)	0.01
	46	烯丙菊酯 (allethrin)	0.14
47	烯丙菊酯 (allethrin)	0.04	

4 讨论

4.1 样品的提取与净化方法选择

本研究采用乙腈提取,保证了对极性和非极性农药均有较高的提取率。提取时加入氯化钠起到盐析作用,前期研究表明,加入氯化钠对多数农药提取率保持稳定,但可大幅增加多菌灵等中高极性农药在有机相中的溶解度。

本研究采用串联质谱进行检测,串联质谱的MRM检测模式具有高灵敏度、高选择性的特点。经比较分析,样品的乙腈提取液无需进行净化,可满足

GC及LC串联质谱检测要求,除噻草酮有一定干扰无法检测外,其他农药成分色谱峰形良好。

4.2 基质效应

基质效应^[14-15]包括基质增强效应和基质抑制效应,在痕量分析中必须有效克服基质效应,以保证得到准确的测定结果。在GC-MS/MS分析中,多表现为基质增强效应,尤其是部分高极性农药在样品基质中的响应值会明显高于其同等浓度在纯溶剂中的响应值,最可能的原因是进样口等部位的极性吸附。在LC-MS/MS分析中农药多表现为基质抑制效应,尤其是色谱保留时间较短的部分,最可能的原因主要是由基质成分和目标化合物在ESI进行离子化时相互竞争造成,会影响仪器的灵敏度和重复性,影响准确性及定量,主要表现为灵敏度降低,基体匹配标准溶液与相同浓度的纯溶剂标液相比,吸收度下降。本研究比较了供试品溶液样品含量分别为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时的基质效应,结果表明, $0.5 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时基质效应明显, $0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时有所改善但仍难以忽略。

基于本实验室前期研究成果,在GC-MS/MS测定时对照品溶液及供试品溶液均加入山梨醇-核糖酸内酯混合溶液作为分析保护剂,在LC-MS/MS分析时则采用空白基质匹配的方式配制工作用混合对照溶液。随行回收试验表明,多数指标数据良好。

4.3 小结

所测的样品,玉竹根茎中检出禁用农药 β -六六六,均为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,除第46批白茅根茎样品检出的烯丙菊酯为 $0.14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其余检出农药均低于 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。本文建立的方法是在《中华人民共和国药典》方法的基础上进行了改善,其前处理操作简单,影响因素少,对其他植物中农药残留的检测有一定的借鉴意义。

参考文献

- [1] 赵容,许亮,谢明,等. 中药玉竹的本草考证[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(15): 227
ZHAO R, XU L, XIE M, et al. Textual research of Polygonati Odorati Rhizoma[J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2017, 23(15): 227
- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 第22卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 139, 358
State Administration of Traditional Chinese Medicine, Chinese Herbalism Editorial Board. Chinese Herbalism. Vol 22[M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technology Publishers, 1999: 139, 358

- [3] 肖培根. 新编中药志[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 243, 348
XIAO PG. Modern Chinese Materia Medica[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 243, 348
- [4] 孔令军, 张娅婷, 谷令彪, 等. 中药材农药残留的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(21): 231
KONG LJ, ZHANG YT, GU LB, *et al.* Research progress of traditional Chinese medicine pesticide residues[J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2015, 21(21): 231
- [5] 王莹, 金红宇, 孙磊, 等. 中药材中 198 种农药残留测定样品前处理平台的建立[J]. 药物分析杂志, 2011, 31(12): 2199
WANG Y, JIN HY, SUN L, *et al.* Research of pretreatment platform for simultaneous determination of 198 pesticides in traditional Chinese medicine[J]. *Chin J Pharm Anal*, 2011, 31(12): 2199
- [6] 陈丽娜, 宋凤瑞, 刘志强. 液相色谱-质谱联用技术在中药农药残留分析中的应用进展[J]. 质谱学报, 2010, 31(6): 342
CHEN LN, SONG FR, LIU ZQ. Advances on traditional Chinese medicine application of liquid chromatography-tandem mass spectrometry and correspondingly sample preparations in pesticide residue analysis[J]. *J Chin Mass Spectrom Soc*, 2010, 31(6): 342
- [7] 陈溪, 程磊, 曲世超, 等. QuEChERS-液相色谱-质谱法快速筛查和确证大米中 205 种农药残留[J]. 色谱, 2015, 33(10): 1080
CHEN X, CHENG L, QU SC, *et al.* Rapid screening and confirmation of 205 pesticide residues in rice by QuEChERS and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Chin J Chromatogr*, 2015, 33(10): 1080
- [8] 崔春艳, 张红医, 吴兴强, 等. 固相萃取-液相色谱-飞行时间质谱法快速筛查与确证谷物和果蔬中 25 种杀菌剂残留[J]. 分析化学, 2017, 45(8): 1195
CUI CY, ZHANG HY, WU XQ, *et al.* Rapid determination of 25 kinds of fungicides in cereals, fruits and vegetables by solid phase extraction and liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry[J]. *Chin J Anal Chem*, 2017, 45(8): 1195
- [9] 郑永权. 农药残留研究进展与展望[J]. 植物保护, 2013, 39(5): 90
ZHENG YQ. Development and prospects of the research on pesticide residues[J]. *Plant Protect*, 2013, 39(5): 90
- [10] 杨柳, 王贵禧, 樊金拴. 农产品中农药残留的标准、检测和降解技术的研究进展[J]. 中国农学通报, 2005, 21(12): 108
YANG L, WANG GX, FAN JS. Advances in research on the standards, techniques of determination and degradation of pesticide residues in farm products[J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2005, 21(12): 108
- [11] 金红宇, 戴博, 田金改, 等. 中药中外源性有害残留物的控制[J]. 中国药事, 2007, 21(12): 1014
JIN HY, DAI B, TIAN JG, *et al.* Control of extrinsic harmful residues in traditional Chinese medicine[J]. *Chin Pharm Aff*, 2007, 21(12): 1014
- [12] XU R, WU JW, LIU YG, *et al.* Analysis of pesticide residues using the quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in traditional Chinese medicine by gas chromatography with electron capture detection[J]. *Chemosphere*, 2011(7): 908
- [13] 中华人民共和国药典 2015 年版. 四部[S]. 2015: 212
ChP. 2015. Vol IV[S]. 2015: 212
- [14] 黄宝勇, 潘灿平, 张微, 等. 应用分析保护剂补偿基质效应与气相色谱-质谱快速检测果蔬中农药多残留[J]. 分析测试学报, 2006, 25(3): 11
HUANG BY, PAN CP, ZHANG W, *et al.* Rapid determination of 45 pesticide residues in fruits and vegetables by dispersive PSA cleanup and gas chromatography-mass spectrometry with correction of matrix effects[J]. *J Instrum Anal*, 2006, 25(3): 11
- [15] 徐炎炎, 李森, 张芹, 等. 气质联用和液质联用中基质效应的分析和总结[J]. 农药, 2017, 56(3): 162
XU YY, LI S, ZHANG Q, *et al.* Analysis and summary of matrix effects in GC-MS and LC-MS[J]. *Agrochemicals*, 2017, 56(3): 162

(本文于 2017 年 9 月 14 日收到)