

应用本土化质谱SCIEX Triple Quad™ 建立中药中31种农药多残留的测定方法

Determination of 31 Pesticides in Traditional Chinese Medicines by Localization SCIEX Triple Quad™

王玉; 钟晨春; 龙志敏; 刘冰洁

Wang Yu; Zhong Chenchun; Long Zhimin; Liu Bingjie

SCIEX应用支持中心 (上海)

SCIEX Application and Support Center (Shanghai)

Key words: pesticides, LC-MS/MS, localization SCIEX Triple Quad™, MRM

引言

随着人们对食品安全和药品质量的关注度不断提高, 中药材和中药制剂中的农药残留问题日益受到重视。为确保中药的质量安全, 保障公众健康, 需要对中药中的农药残留进行准确、有效的检测和控制。2024年7月, 2025版《中国药典》2341以及0212公示稿发布。其中通则2341第二法公示稿新增了11种中药材的36种限用农药清单 (LC-MS/MS 法检测31种)。本文基于此次药典第二法公示稿, 对其中采用高效液相色谱-串联质谱法测定的中药中31种农药残留进行检测, 应用本土化SCIEX Triple Quad™ 仪器建立了中药基质百合、川贝母中31种农残的检测方法, 为中药农残检测工作提供完整、灵敏、可靠的解决方案。

仪器设备

ExionLC™ AD系统 和本土化SCIEX Triple Quad™ 系统



样品前处理

参考《2341 农药残留量测定法药典标准草案公示稿》第二法中百合农残的提取方法: 取供试品粉末 (过三号筛) 3g, 精密称定, 置50 ml具塞离心管中, 加入1%冰醋酸溶液15 ml, 涡旋使分散均匀, 放置30分钟, 精密加入乙腈15 ml, 涡旋使混匀, 置振荡器上剧烈振荡 (每分钟500次) 5分钟, 置冰浴中放置20分钟, 加入无水硫酸钠与无水乙酸钠的混合粉末 (4:1) 7.5 g, 立即摇散, 再置振荡器上剧烈振荡3分钟, 离心 (每分钟4000转) 5分钟, 精密吸取上清液5 ml, 用乙腈稀释至10 ml, 摇匀, 即得。

参考《2341 农药残留量测定法药典标准草案公示稿》第二法中川贝母农残的提取方法: 取供试品粉末 (过三号筛) 3g, 精密称定, 置50 ml具塞离心管中, 加入1%冰醋酸溶液15 ml, 涡旋使分散均匀, 放置30分钟, 精密加入乙腈15 ml, 涡旋使混匀, 置振荡器上剧烈振荡 (每分钟500次) 5分钟, 置冰浴中放置20分钟, 加入无水硫酸钠与无水乙酸钠的混合粉末 (4:1) 7.5 g, 立即摇散, 再置振荡器上剧烈振荡3分钟, 离心 (每分钟4000转) 5分钟。精密量取上清液9 ml, 置预先装有净化材料的分散固相萃取净化管 (无水硫酸镁 900 mg, N-丙基乙二胺 300 mg, 十八烷基硅烷键合硅胶 300 mg, 硅胶 100 mg, 石墨化碳黑 45 mg) 中, 涡旋使充分混匀, 置振荡器上剧烈振荡 (每分钟500次) 5分钟使净化完全, 离心 (每分钟4000转) 5分钟, 精密吸取上清液5 ml, 用乙腈稀释至20 ml, 摇匀, 即得。

液相条件

色谱柱: Phenomenex Kinetex C18 (100 × 2.1 mm, 1.7 μm)

柱温：40℃

流动相：A为0.1%甲酸水溶液（含5 mmol/L甲酸铵），B为甲醇-0.1%甲酸溶液（含5 mmol/L甲酸铵）（95:5）

流速：0.3 mL/min

表1. 液相梯度洗脱，液相总运行时间为16 min

Time (min)	%A	%B
0.0	70	30
1.0	70	30
12	0	100
14	0	100
14.1	70	30
16	70	30

质谱条件

本土化SCIEX Triple Quad™ 质谱条件

离子源：ESI源；

扫描方式：Schedule MRM采集模式，正、负离子同时扫描；

IS电压: +5500 V / -4500；气帘气CUR: 35 psi；

雾化气GS1: 55 psi；辅助气: 50 psi；

离子源温度: 450 ℃；碰撞气: 7

各化合物质谱参数见表2

表2. 质谱参数

Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	保留时间 (min)	化合物 名称	DP (V)	CE (V)
218	105	1.1	吡蚜酮1	40	25
218	78	1.1	吡蚜酮2	40	66
188.7	102.1	1.2	霜霉威1	50	27
188.7	144.2	1.2	霜霉威2	50	19
188.7	74	1.2	霜霉威3	50	35
192.1	160.1	1.9	多菌灵1	50	24
192.1	132.1	1.9	多菌灵2	50	45
256	209	2.7	吡虫啉1	30	16

Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	保留时间 (min)	化合物 名称	DP (V)	CE (V)
256	175	2.7	吡虫啉2	30	19
223.501	126	3.4	啶虫脒1	40	22
223.501	90	3.4	啶虫脒2	40	46
200.1	107.1	7.8	噁霉胺1	30	37
200.1	183.1	7.8	噁霉胺2	30	37
280.2	248.1	7.5	甲霜灵1	30	16
280.2	220.1	7.5	甲霜灵2	30	19
343	307.1	8.6	啶酰菌胺1	60	29
343	140	8.6	啶酰菌胺2	60	23
266	228.9	8.7	咯菌腈1	10	23
266	185.3	8.7	咯菌腈2	10	28
388.1	301.1	8.8	烯酰吗啉1	40	28
388.1	165.1	8.8	烯酰吗啉2	40	50
226.1	108.1	9.6	啉菌环胺1	60	32
226.1	93.1	9.6	啉菌环胺2	60	47
330.1	121.2	9.5	氟环唑1	40	31
330.1	141.1	9.5	氟环唑2	40	22
526.9	486.8	9.6	噻呋酰胺1	50	38
526.9	407.8	9.6	噻呋酰胺2	50	48
316.1	247.1	9.8	氟硅唑1	20	26
316.1	165.1	9.7	氟硅唑2	20	35
353.21	133.1	9.9	虫酰肼1	20	22
353.22	297.1	9.9	虫酰肼2	5	8
314.1	267.1	10	醚菌酯1	50	13
314.1	116	10	醚菌酯2	50	39
308.1	125	10.1	戊唑醇1	40	56
308.1	70	10.1	戊唑醇2	40	36
305.1	169	10.3	二嗪磷1	50	27
305.1	96.9	10.3	二嗪磷2	50	53
342.101	159	10.2	丙环唑1	30	54
342.101	205	10.2	丙环唑2	30	26
314.1	70.1	10.3	己唑醇1	50	54
314.1	159.1	10.3	己唑醇2	50	50
388.1	296.1	10.4	吡唑醚菌酯1	20	20

表2. 质谱参数 (续)

Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	保留时间 (min)	化合物 名称	DP (V)	CE (V)
388.1	194.1	10.4	吡唑醚菌酯2	20	16
298	130	10	十三吗啉1	100	33
298	98	10	十三吗啉2	100	42
406.1	251	10.7	苯醚甲环唑1	40	35
406.1	337	10.7	苯醚甲环唑2	40	24
373.3	160.9	11	除虫菊素II1	20	20
373.3	133	11	除虫菊素II2	20	16
350	97	11.8	毒死蜱1	30	50
350	198	11.8	毒死蜱2	30	36
886.3	157.8	11.5	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐1	10	42
886.301	302.1	11.5	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐2	40	41
329.2	161.1	12.2	除虫菊素I 1	40	16

Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	保留时间 (min)	化合物 名称	DP (V)	CE (V)
329.2	133.1	12.2	除虫菊素I 2	40	29
422.2	366.2	12.3	唑螨酯1	40	26
422.2	215.1	12.3	唑螨酯2	40	36
365.2	309.1	12.6	哒螨灵1	10	22
365.2	147	12.6	哒螨灵2	10	33
895.501	751.3	12.85	阿维菌素1	100	62
895.501	448.8	12.85	阿维菌素2	100	68
890.6	567.4	12.85	阿维菌素3	10	23
890.6	305.2	12.85	阿维菌素4	10	40
463	415.9	11.6	氟啶胺1	-10	-42
463	397.9	11.6	氟啶胺2	-10	-24

实验结果

1. 灵敏度

将31种混合标准品溶液分别用百合、川贝母作为空白基质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31种农残的检测，且31种化合物响应很好，标曲定量下限均远远低于药典规定限度，完全满足实验需求。图1为百合基质中31种农残标曲定量下限的色谱图。

2. 线性范围

分别精密量取百合、川贝母空白基质溶液1.0 mL（6份）置氮吹仪上，40℃水浴浓缩至约0.6 mL，分别加入不同浓度的混合对照品溶液配置成含基质的混合标准曲线，31种农残化合物的线性关系良好，相关系数 r^2 均大于0.99。图2为百合基质中31种农残化合物的标准曲线。

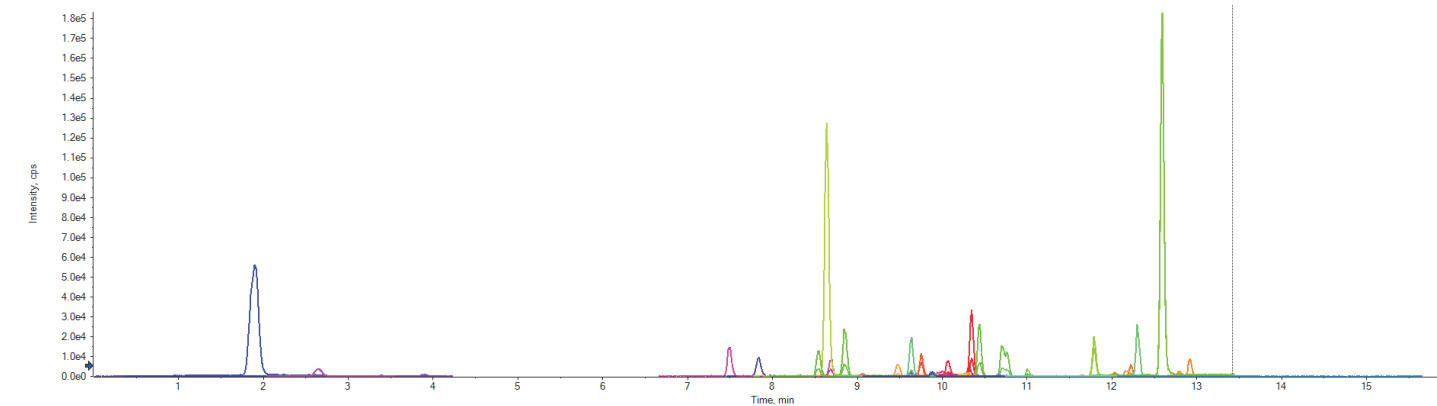


图1. 本土化Triple Quad™系统测定百合基质31种农残色谱图

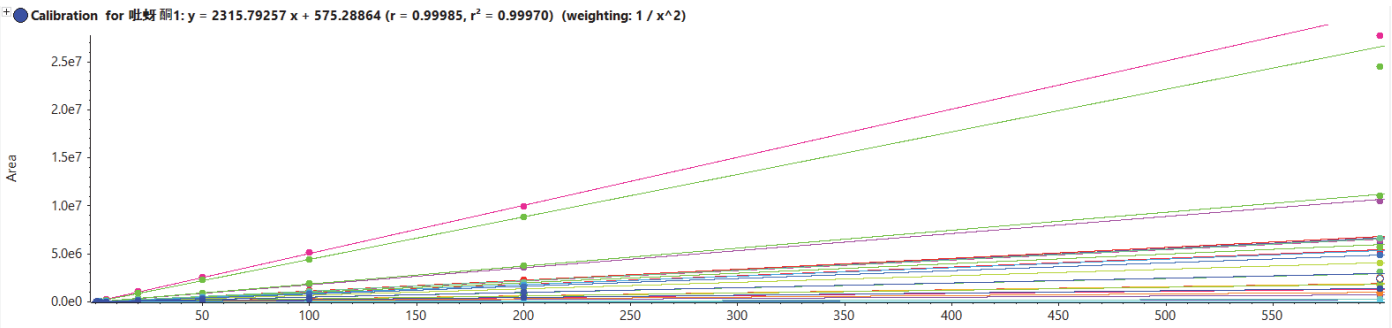


图2. 百合基质中31种农残化合物标准曲线

3. 加标回收率

采用相关前处理方法对百合和川贝母的基质样品进行前处理，考察药典中对百合和川贝母两种药材规定限度的农残的加标回收率，6次重复样本，方法回收率在 97.47%~118.69%之间，方法精密度RSD< 7%，满足药典的方法学验证要求。表3为百合和川贝母基质样本的低、高浓度加标回收率及重复性结果展示。

4. 样品检测结果

对百合和川贝母实际样品进行处理，并对药典中规定限度的农残进行测定，发现空白百合基质样品中检测出吡唑醚菌酯。其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，离子比率合格。通过标曲对其含量进行测定，测定含量为0.52 μg/kg，但测定浓度远小于药典规定的限度值，因此百合和川贝母样品中的农残均符合药典规定的要求，具体测定色谱图如图3所示。

表3. 百合基质样品加标回收率及重复性结果（n=6）

化合物名称		低浓度 加标回收率 (%)	低浓度 RSD (%)	高浓度 加标回收率 (%)	高浓度 RSD (%)
1	吡蚜酮	3.79	107.49	2.16	105.57
2	啉虫脒	4.37	96.3	4.37	96.3
3	噁菌环胺	2.99	97.47	2.29	110.35
4	虫酰肼	6.65	106.4	4.56	109.45
5	丙环唑	5.49	104.92	1.37	117.49
6	吡唑醚菌酯	1.78	109.28	2.7	110.21
7	苯醚甲环唑	3	113.28	1.96	118.69
8	阿维菌素	3.51	116.21	4.95	99.22
1	吡虫啉	0.61	110.2	1.73	106.27
2	阿维菌素	5.60	106.19	2.5	103.81

○ Constant Tolerance

● Variable Tolerance

Qualitative Rule		Acceptable % Difference	Marginal % Difference	Unacceptable % Difference
Ion Ratio Lower Limit Ion Ratio Upper Limit		(Tolerance levels based on expected ion ratio calculation)		
0	0.1	< 50	< 50	>= 50
0.101	0.2	< 30	< 30	>= 30
0.201	0.5	< 25	< 25	>= 25
0.501	10	< 20	< 20	>= 20
		< 20	< 20	>= 20

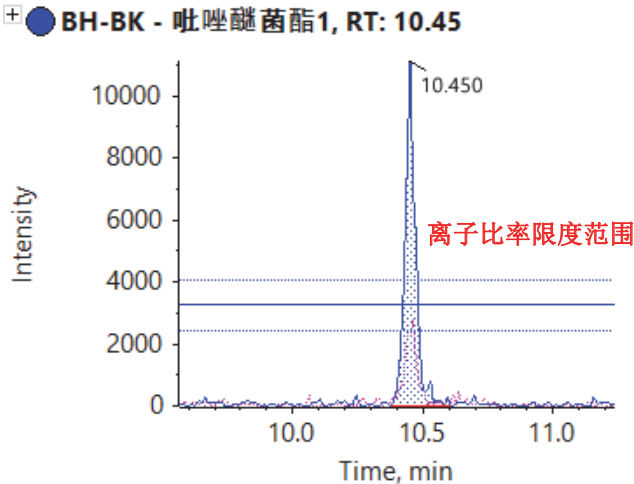


图3. 软件自动过滤功能截面图和百合中吡唑醚菌酯的提取离子流色谱图

符合合规性要求的 SCIEX OS 软件

SCIEX OS 软件需要以电子方式存储记录和签名，符合 21 CFR 第 11 部分中概述的规定。SCIEX OS 软件可以使用指定的处理工作站从封闭网络中的任何可见存储位置打开原始数据文件。图4 说明了 SCIEX OS 软件用于监控审计跟踪、执行采集、处理数据和配置用户访问的功能。审计跟踪功能使用户能够监控高风险事件并评估数据完整性。The Central Administrator Console（CAC）功能允许用户将采集和处理集中在一个平台中，从而为多仪器实验室提供更高的效率，满足受监管和非受监管的合规标准。使用配置模块，用户可以为管理员、方法开发人员、分析人员和审阅者分配角色和访问权限。

总结

本文根据国家药典委发布2025年版《中国药典》农残检测相关通则公示稿第二法相关药材及饮片品种中农药多残留测定法，使用本土化SCIEX Triple Quad™ 质谱系统建立了31种农残的LC-MS/MS分析方法。结果表明，该方法灵敏度、重现性和准确性良好，远远满足药典规定的31种农药残留的同时检测需求，可用于中药材中农药多残留的检测工作。



图4. SCIEX OS 软件上用于监控用户访问和评估审计跟踪的功能。审计跟踪视图允许用户轻松过滤高风险事件，并启用数据完整性功能以满足合规性要求。该软件具The Central Administrator Console（CAC）可集中监控所有系统的采集和处理。CAC 功能支持受监管和不受监管的合规性标准。配置模块使用户能够轻松设置管理员、方法开发人员、分析人员和审阅者角色的角色和访问级别。

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。

© 2025 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-34575-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: 021-2419-7201
传真: 021-2419-7333
官网: sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017
官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)