

## QuEChERS 法结合气相色谱-串联质谱法测定贝母类中药中 53 种农药残留

耿 昭<sup>1,2</sup>, 李小红<sup>1</sup>, 苟 琰<sup>1,2\*</sup>, 高必兴<sup>1,2</sup>, 齐景梁<sup>2</sup>, 钟 恋<sup>1,2</sup>, 郭 力<sup>1\*</sup>

1. 成都中医药大学 中药资源系统研究与开发利用省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 成都 611137
2. 四川省食品药品检验检测院国家药品监督管理局中成药质量评价重点实验室, 四川 成都 611731

**摘要:** 目的 建立基于 QuEChERS 法结合气相色谱-串联质谱法 (GC-MS/MS) 对贝母类中药中 53 种农药残留量的快速检测方法, 并应用于 193 批样品筛查。方法 根据调研选择禁用及常用农药作为检测指标。采用 QuEChERS 法对样品进行前处理, 在气相色谱-串联质谱多反应监测 (MRM) 模式下进行测定, 以 3 个添加水平测定样品的回收率和 RSD。结果 53 种农药在一定含量范围内线性关系良好,  $r$  均大于 0.997 8; 在 1 倍 LOD (Limit of Detection)、2 倍 LOD、10 倍 LOD 3 个添加浓度水平进行回收率试验中, 86.8% 的农药在 60%~140%, RSD 均小于 15%; 各农药检出限均小于 0.01 mg/kg。193 批贝母类中药种共检出 14 种农药, 91 批样品有检出, 检出率为 47.2%, 仅有 1 批超出即将执行的《中国药典》2020 年版限度规定。结论 该方法检测指标具有一定针对性, 且操作简便快速、灵敏可靠, 适用于贝母类中药中农药残留的筛查测定。对于贝母类中药的生产种植和流通监管具有一定的参考意义。

**关键词:** 贝母类中药; 农药残留; QuEChERS 法; 气相色谱-串联质谱法; 多反应监测

**中图分类号:** R286.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2020)20 - 5337 - 11

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.20.028

## Determination of 53 pesticide residues in different category of Fritillaria by QuEChERS and GC-MS/MS

GENG Zhao<sup>1,2</sup>, LI Xiao-hong<sup>1</sup>, GOU Yan<sup>1,2</sup>, GAO Bi-xing<sup>1,2</sup>, QI Jing-liang<sup>2</sup>, ZHONG Lian<sup>1,2</sup>, GUO Li<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory Breeding Base of Systematic Research, Development and Utilization of Chinese Medicine Resources, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China
2. Key Laboratory of Quality Evaluation of Chinese Patent Medicines, Sichuan Institute for Food and Drug Control, National Medical Products Administration, Chengdu 611731, China

**Abstract: Objective** To establish a method for simultaneous determination of 53 kinds of pesticides residual in different category of Fritillaria by using QuEChERS and gas chromatography tandem mass spectrometry, and applying to 193 batches sample screening. **Methods** The forbidden, restricted and commonly used pesticides were selected as detecting indexes according to the result of this investigation. The samples were prepared by QuEChERS, and quantitative analysis was carried out by GC-MS/MS multiple-reaction monitoring (MRM) model. There were three supplemental levels for determining recoveries and RSD. **Results** The results showed that all the 53 pesticides had good linearity in certain ranges with the correlation coefficients ( $R$ ) higher than 0.997 8. The recoveries of more than 86.8% pesticides were ranged from 60% to 140% at three supplemental levels (1×LOD, 2×LOD, and 10×LOD), with the RSDs less than 15%. The LOD ranged of all pesticides were below 0.01 mg/kg. The result of 193 batches sample screening showed that 91 batches sample were detected 14 pesticides, and the detection rate was 47.2%. **Conclusion** The detecting indexes is meaningful and the developed method is simple, rapid, sensitive, and reliable for screening multiple pesticide residues in different category of Fritillaria. The result has certain reference value for the cultivation and circulation supervision of different category of Fritillaria.

**Key words:** different category of Fritillaria; pesticides residual; QuEChERS; GC-MS/MS; multiple reaction monitoring

贝母为常用中药, 有着悠久的药用历史, 其始 功效, 百合科 (Liliaceae) 中的贝母属 *Fritillaria* L. 载于《神农本草经》, 具有清热润肺、化痰止咳等 是其主要来源<sup>[1]</sup>, 在我国主要分布于四川、西藏、

收稿日期: 2020-02-03

作者简介: 耿 昭, 男, 博士, 从事中药化学成分与中药药效物质基础研究。Tel: (028)87877141 Email: gengzhao713@hotmail.com

\*通信作者 苟 琰, 女, 副主任中药师, 从事中药质量及安全检测研究。Tel: (028)87877141 Email: gouyan0101@hotmail.com

郭 力, 男, 博士生导师, 教授, 从事中药化学成分与中药药效物质基础研究。Email: gli64@sina.com

湖北、新疆、浙江、甘肃、黑龙江、安徽等省。目前根据历史沿革和用药习惯等常将中药贝母划分为川贝母、浙贝母、平贝母、伊贝母、湖北贝母和皖贝母 6 个种类, 现行《中国药典》2015 年版一部<sup>[2]</sup>收录了除皖贝母外的其他 5 个, 而川贝母被认为是其中药用价值最高的一个类群, 在《中国药典》2015 年版中也收录了 6 个基原, 包括川贝母 *Fritillaria cirrhosa* D. Don、暗紫贝母 *F. unibracteata* P. K. Hsiao & K. C. Hsia、甘肃贝母 *F. przewalskii* Maxim、梭沙贝母 *F. delavayi* Franch.、太白贝母 *F. taipaiensis* P. Y. Li 和瓦布贝母 *F. unibracteata* Hsiao et K. C. Hsia var. *wabuensis* (S. Y. Tanget S. C. Yue) Z. D. Liu, S. Wanget S. C. Chen; 另伊贝母项下收录了伊犁贝母和新疆贝母 2 个基原。

由于贝母广泛应用于临床上复方配伍并具有显著的功效, 其市场需求不断增加, 在各种贝母野生资源急剧减少的情况下, 贝母人工栽培技术<sup>[3-8]</sup>日趋成熟, 栽培品已成为目前市场中的主流产品。随着人工种植品种的不断推广, 种植面积不断扩大, 病虫害<sup>[9]</sup>防治是各产区均需面临的问题, 而农药的使用不可避免, 因此农药残留成为值得关注的问题。目前, 贝母农残相关报道主要集中于浙贝母<sup>[10-15]</sup>, 而平贝母<sup>[16-17]</sup>、川贝母<sup>[18]</sup>、湖北贝母<sup>[19]</sup>和伊贝母报道较少, 且覆盖农药品种较少, 总之, 缺乏较为系统的监测数据和研究依据。

中药中农药多残留检测<sup>[2,20-21]</sup>近年来获得了广泛的关注, 色谱-质谱联用技术是目前最为重要的农药多残留检测方法, 其高灵敏度、专属性强、定性定量同时进行、检测效率高通量等优点受到广大分析工作者的青睐。QuEChERS 法<sup>[18]</sup>是近年来国际上一种备受关注的样品快速前处理技术, 具有简单快速、可靠有效、安全廉价等特点, 适合一些基质复杂样品的前处理。本研究通过实地调研和文献查阅结果, 并结合国家禁用和限用农药名录, 筛选出 53 种农药作为检测指标, 采用 QuEChERS 法进行样品前处理结合气相色谱-质谱/质谱 (GC-MS/MS) 联用技术, 以分析保护剂技术解决基质效应, 优化气相色谱分离和质谱检测条件, 建立了贝母类中药中农药多残留快速筛查测定方法, 形成检测平台, 并对《中国药典》2015 年版收录的 5 个种类的贝母 11 个不同基原及不同商品规格的川贝母共计 193 批样品进行了筛查检测, 对检测结果进行分析, 提出需重点监控的农药品种, 对贝母类中药农药污染情况进行初步系统的风险评估。

## 1 仪器与试剂

TQ8040 三重四级杆气质联用仪配有电子轰击源 (Shimadzu 公司, 日本); 弹性石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm) DB-17ms (Agilent 公司, 美国); AOC-6000 CTC 进样器 (CTC Analytics 公司, 瑞士), MS3 digital 涡旋振荡器 (IKA 公司, 德国); 3-30k 离心机 (Sigma 公司, 德国); Millipore Q 纯水系统。

WondaPak QuEChERS 醋酸钠提取包及 WondaPak QuEChERS 15 mL C18/PSA/GC-e/硅胶净化管 (Shimadzu 公司, 日本); 色谱纯乙腈和色谱纯丙酮 (Fisher Chemical 公司, 美国); 分析保护剂: 核糖酸内酯及 D-山梨醇 (北京百灵威科技有限公司); 冰乙酸为分析纯。

53 种 64 个农药对照品分别购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH、美国 AccuStandard Inc、农业部环境保护科研监测所、北京曼哈格生物科技有限公司。具体信息见表 1, 质量分数均大于 98%。

193 批贝母样品。川贝母共 116 批, 其中 6 个不同基原共 80 批, 包括卷叶贝母 14 批, 暗紫贝母 13 批, 甘肃贝母 7 批, 梭沙贝母 15 批, 太白贝母 10 批, 瓦布贝母 21 批; 不同商品规格的川贝母 36 批, 包括松贝、青贝、炉贝及其混合品; 伊贝母两个不同基原共 29 批, 包括伊犁贝母 20 批, 新疆贝母 9 批; 平贝母 21 批; 湖北贝母 12 批; 浙贝母 15 批。样品来源于各地药材种植基地、专业中药材市场、医院及药房购买等, 样品信息及编号见表 2。

## 2 方法与结果

### 2.1 溶液的制备

**2.1.1 混合对照品储备液的制备** 精密称取或量取 53 种农药对照品适量, 根据每种农药在仪器上的响应情况, 用丙酮配制成质量浓度为 100~6 000 ng/mL 的混合对照品储备液, 储存于 -30 °C 冰箱中。

**2.1.2 供试品溶液的制备** 取贝母药材粉末, 过 3 号筛, 取约 3.0 g, 精密称定, 置 50 mL 聚苯乙烯具塞离心管中, 加入 1% 冰醋酸溶液 15 mL, 涡旋使药粉充分浸润, 放置 30 min, 精密加入乙腈 15 mL, 置涡旋振荡器上剧烈振荡 (500 次/min) 5 min, 冰浴中冷却 30 min, 加入 WondaPak QuEChERS 醋酸钠提取包 (无水硫酸镁与无水乙酸钠质量比 4:1 的混合粉末共 7.5 g), 立即摇散, 再置涡旋振荡器上剧烈振荡 (500 次/min) 3 min, 再于冰浴中冷却 10 min, 离心 (4 000 r/min) 5 min, 取

表 1 对照品信息

Table 1 Information of reference substance

编号	中文名	来源	批号	编号	中文名	来源	批号
1	苯线磷	AccuStandard Inc	215101177	33	<i>p,p'</i> -滴滴伊	农业部环境保护科研监测所	—
2	联苯菊酯	AccuStandard Inc	216051033	34	狄氏剂	农业部环境保护科研监测所	—
3	二溴氯丙烷	Dr. Ehrenstorfer GmbH	40614	35	异狄氏剂	农业部环境保护科研监测所	—
4	甲胺磷	Dr. Ehrenstorfer GmbH	40528	36	<i>p,p'</i> -滴滴滴	农业部环境保护科研监测所	—
5	灭线磷	Dr. Ehrenstorfer GmbH	93707	37	<i>o,p'</i> -滴滴涕	农业部环境保护科研监测所	—
6	特丁硫磷	Dr. Ehrenstorfer GmbH	40603	38	$\beta$ -硫丹	农业部环境保护科研监测所	—
7	2,4-滴丁酯	Dr. Ehrenstorfer GmbH	40614	39	<i>p,p'</i> -滴滴涕	农业部环境保护科研监测所	—
8	甲基对硫磷	Dr. Ehrenstorfer GmbH	111550	40	硫丹硫酸酯	农业部环境保护科研监测所	—
9	毒死蜱	Dr. Ehrenstorfer GmbH	91441	41	敌敌畏	农业部环境保护科研监测所	—
10	氟虫腈	Dr. Ehrenstorfer GmbH	122356	42	氟乐灵	农业部环境保护科研监测所	—
11	对硫磷	Dr. Ehrenstorfer GmbH	50326	43	噻霉胺	农业部环境保护科研监测所	—
12	三氯杀螨醇	Dr. Ehrenstorfer GmbH	93305	44	乐果	农业部环境保护科研监测所	—
13	甲基异柳磷	Dr. Ehrenstorfer GmbH	107493	45	稻瘟净	农业部环境保护科研监测所	—
14	除草醚	Dr. Ehrenstorfer GmbH	20109	46	乙烯菌核利	农业部环境保护科研监测所	—
15	三唑磷	Dr. Ehrenstorfer GmbH	104417	47	乙草胺	农业部环境保护科研监测所	—
16	蝇毒磷	Dr. Ehrenstorfer GmbH	92054	48	百菌清	农业部环境保护科研监测所	—
17	氰戊菊酯	Dr. Ehrenstorfer GmbH	93734	49	甲霜灵	农业部环境保护科研监测所	—
18	甲拌磷	北京曼哈格生物科技有限公司	160303	50	丁草胺	农业部环境保护科研监测所	—
19	甲基硫环磷	北京曼哈格生物科技有限公司	150812	51	腐霉利	农业部环境保护科研监测所	—
20	六氯苯	农业部环境保护科研监测所	—	52	草除灵	农业部环境保护科研监测所	—
21	$\alpha$ -六六六	农业部环境保护科研监测所	—	53	噻嗪酮	农业部环境保护科研监测所	—
22	五氯硝基苯	农业部环境保护科研监测所	—	54	克菌丹	农业部环境保护科研监测所	—
23	$\gamma$ -六六六	农业部环境保护科研监测所	—	55	灭菌丹	农业部环境保护科研监测所	—
24	$\beta$ -六六六	农业部环境保护科研监测所	—	56	稻瘟灵	农业部环境保护科研监测所	—
25	$\delta$ -六六六	农业部环境保护科研监测所	—	57	丙环唑	农业部环境保护科研监测所	—
26	艾氏剂	农业部环境保护科研监测所	—	58	恶霜灵	农业部环境保护科研监测所	—
27	氧化氯丹	农业部环境保护科研监测所	—	59	敌瘟磷	农业部环境保护科研监测所	—
28	环氧七氯(exo)	农业部环境保护科研监测所	—	60	甲氰菊酯	农业部环境保护科研监测所	—
29	环氧七氯(endo)	农业部环境保护科研监测所	—	61	胺菊酯	农业部环境保护科研监测所	—
30	反-氯丹	农业部环境保护科研监测所	—	62	氯菊酯	农业部环境保护科研监测所	—
31	顺-氯丹	农业部环境保护科研监测所	—	63	氟氯氰菊酯	农业部环境保护科研监测所	—
32	$\alpha$ -硫丹	农业部环境保护科研监测所	—	64	醚菊酯	农业部环境保护科研监测所	—

上清液 8 mL, 置 WondaPak QuEChERS 15 mL C<sub>18</sub>/PSA/GC-e/硅胶分散固相萃取净化管 [无水硫酸镁 900 mg, *N*-丙基乙二胺 (PSA) 300 mg, 十八烷基硅烷键合硅胶 300 mg, 硅胶 300 mg, 石墨化炭黑 90 mg] 中, 涡旋使充分混匀, 再置涡旋振荡器上剧烈振荡 (500 次/min) 5 min 使净化完全, 离心 (4 000 r/min) 5 min, 精密量取上清液 3 mL, 氮吹至近干, 加丙酮使溶解并定容至 2 mL, 摇匀, 过 0.22  $\mu$ m 微孔滤膜, 即得。

**2.1.3 分析保护剂的制备** 取核糖酸内酯 0.5 g, 加乙腈 25 mL 使溶解 (A 液, 20 mg/mL); 另取山梨醇 0.25 g, 加水 12.5 mL 溶解, 加乙腈至 25 mL (B 液, 10 mg/mL)。上述 A、B 溶液合并, 摇匀, 即得。

## 2.2 分析条件

**2.2.1 气相色谱条件** 弹性石英毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m) DB-17 ms, 载气为高纯氦气, 柱体积流量为线速度控制模式, 初始体积流量为 1.3 mL/min; 进样口温度为 240  $^{\circ}$ C, 高压不分流进样; 进样量: 1  $\mu$ L。升温程序: 初始温度 60  $^{\circ}$ C, 保持 1min, 以 30  $^{\circ}$ C/min 升至 120  $^{\circ}$ C, 以 10  $^{\circ}$ C/min 升至 160  $^{\circ}$ C, 以 2  $^{\circ}$ C/min 升至 230  $^{\circ}$ C, 以 15  $^{\circ}$ C/min 升至 300  $^{\circ}$ C, 保持 6 min, 以 20  $^{\circ}$ C/min 升至 320  $^{\circ}$ C, 保持 3 min。

**2.2.2 EI 质谱测定条件** 70 eV, 离子源温度 200  $^{\circ}$ C, 接口温度 250  $^{\circ}$ C。数据采集方式: 多反应监测 (MRM); 农药混合对照品总离子流图 (TIC) 见图 1, 各化合物具体离子对及 CE 值见表 3。

表 2 样品信息

Table 2 Detailed information of samples

编号	品种	样品来源	编号	品种	样品来源	编号	品种	样品来源	编号	品种	样品来源
1	暗紫贝母	四川阿坝	50	太白贝母	陕西太白	99	川贝母商品	四川	148	伊犁贝母	新疆
2	暗紫贝母	四川壤塘	51	太白贝母	陕西太白	100	川贝母商品	四川	149	伊犁贝母	新疆
3	暗紫贝母	四川红原	52	太白贝母	重庆巫溪	101	川贝母商品	四川	150	伊犁贝母	新疆伊犁
4	暗紫贝母	西藏	53	太白贝母	陕西太白	102	川贝母商品	四川	151	伊犁贝母	新疆伊犁
5	暗紫贝母	青海	54	太白贝母	重庆巫溪	103	川贝母商品	四川	152	伊犁贝母	新疆
6	暗紫贝母	青海	55	太白贝母	陕西太白	104	川贝母商品	四川	153	伊犁贝母	新疆天山
7	暗紫贝母	青海久治	56	太白贝母	重庆巫溪	105	川贝母商品	四川	154	伊犁贝母	新疆伊犁
8	暗紫贝母	四川红原	57	太白贝母	陕西太白	106	川贝母商品	四川	155	伊犁贝母	新疆伊犁
9	暗紫贝母	四川阿坝	58	太白贝母	重庆巫溪	107	川贝母商品	四川	156	伊犁贝母	新疆
10	暗紫贝母	西藏	59	太白贝母	重庆巫溪	108	川贝母商品	四川	157	伊犁贝母	新疆
11	暗紫贝母	青海	60	瓦布贝母	四川茂县	109	川贝母商品	四川	158	伊犁贝母	新疆
12	暗紫贝母	四川壤塘	61	瓦布贝母	四川松潘	110	川贝母商品	四川	159	伊犁贝母	新疆
13	暗紫贝母	青海久治	62	瓦布贝母	四川松潘	111	川贝母商品	四川	160	伊犁贝母	新疆伊犁
14	甘肃贝母	甘肃迭部	63	瓦布贝母	四川松潘	112	川贝母商品	四川	161	伊犁贝母	新疆
15	甘肃贝母	甘肃迭部	64	瓦布贝母	四川松潘	113	川贝母商品	四川	162	伊犁贝母	新疆
16	甘肃贝母	甘肃迭部	65	瓦布贝母	四川茂县	114	川贝母商品	四川	163	伊犁贝母	新疆伊犁
17	甘肃贝母	青海	66	瓦布贝母	四川松潘	115	川贝母商品	四川	164	伊犁贝母	新疆
18	甘肃贝母	青海	67	瓦布贝母	四川茂县	116	川贝母商品	四川	165	伊犁贝母	新疆伊犁
19	甘肃贝母	甘肃迭部	68	瓦布贝母	四川松潘	117	平贝母	黑龙江	166	伊犁贝母	新疆
20	甘肃贝母	青海	69	瓦布贝母	四川松潘	118	平贝母	吉林	167	浙贝母	浙江金华
21	卷叶贝母	四川红原	70	瓦布贝母	四川茂县	119	平贝母	吉林通化	168	浙贝母	浙江
22	卷叶贝母	四川阿坝	71	瓦布贝母	四川松潘	120	平贝母	吉林	169	浙贝母	浙江
23	卷叶贝母	青海	72	瓦布贝母	四川茂县	121	平贝母	黑龙江	170	浙贝母	浙江
24	卷叶贝母	四川康定	73	瓦布贝母	四川茂县	122	平贝母	黑龙江尚志	171	浙贝母	浙江
25	卷叶贝母	西藏	74	瓦布贝母	四川松潘	123	平贝母	吉林通化	172	浙贝母	浙江
26	卷叶贝母	四川道孚	75	瓦布贝母	四川松潘	124	平贝母	黑龙江尚志	173	浙贝母	浙江
27	卷叶贝母	四川理塘	76	瓦布贝母	四川松潘	125	平贝母	黑龙江尚志	174	浙贝母	浙江
28	卷叶贝母	四川康定	77	瓦布贝母	四川松潘	126	平贝母	吉林白山	175	浙贝母	浙江
29	卷叶贝母	四川雅江	78	瓦布贝母	四川茂县	127	平贝母	吉林通化	176	浙贝母	浙江金华
30	卷叶贝母	四川雅江	79	瓦布贝母	四川茂县	128	平贝母	黑龙江尚志	177	浙贝母	浙江
31	卷叶贝母	四川壤塘	80	瓦布贝母	四川松潘	129	平贝母	吉林	178	浙贝母	浙江
32	卷叶贝母	四川炉霍	81	川贝母商品	四川	130	平贝母	黑龙江伊春	179	浙贝母	浙江
33	卷叶贝母	青海	82	川贝母商品	四川	131	平贝母	吉林通化	180	浙贝母	浙江
34	卷叶贝母	四川康定	83	川贝母商品	四川	132	平贝母	吉林	181	浙贝母	浙江金华
35	梭沙贝母	四川雅江	84	川贝母商品	四川	133	平贝母	黑龙江	182	湖北贝母	湖北
36	梭沙贝母	西藏	85	川贝母商品	四川	134	平贝母	吉林白山	183	湖北贝母	湖北恩施
37	梭沙贝母	西藏拉萨	86	川贝母商品	四川	135	平贝母	吉林白山	184	湖北贝母	湖北巴东
38	梭沙贝母	西藏昌都	87	川贝母商品	四川	136	平贝母	吉林白山	185	湖北贝母	湖北巴东
39	梭沙贝母	西藏	88	川贝母商品	四川	137	平贝母	吉林白山	186	湖北贝母	湖北恩施
40	梭沙贝母	四川康定	89	川贝母商品	四川	138	新疆贝母	新疆	187	湖北贝母	湖北利川
41	梭沙贝母	四川雅江	90	川贝母商品	四川	139	新疆贝母	新疆托里	188	湖北贝母	湖北巴东
42	梭沙贝母	西藏	91	川贝母商品	四川	140	新疆贝母	新疆塔城	189	湖北贝母	湖北
43	梭沙贝母	西藏	92	川贝母商品	四川	141	新疆贝母	新疆塔城	190	湖北贝母	湖北宣恩
44	梭沙贝母	西藏拉萨	93	川贝母商品	四川	142	新疆贝母	新疆托里	191	湖北贝母	湖北巴东
45	梭沙贝母	四川甘孜	94	川贝母商品	四川	143	新疆贝母	新疆塔城	192	湖北贝母	湖北
46	梭沙贝母	四川雅江	95	川贝母商品	四川	144	新疆贝母	新疆石河子	193	湖北贝母	湖北恩施
47	梭沙贝母	四川康定	96	川贝母商品	四川	145	新疆贝母	新疆			
48	梭沙贝母	四川甘孜	97	川贝母商品	四川	146	新疆贝母	新疆石河子			
49	梭沙贝母	西藏拉萨	98	川贝母商品	四川	147	伊犁贝母	新疆			

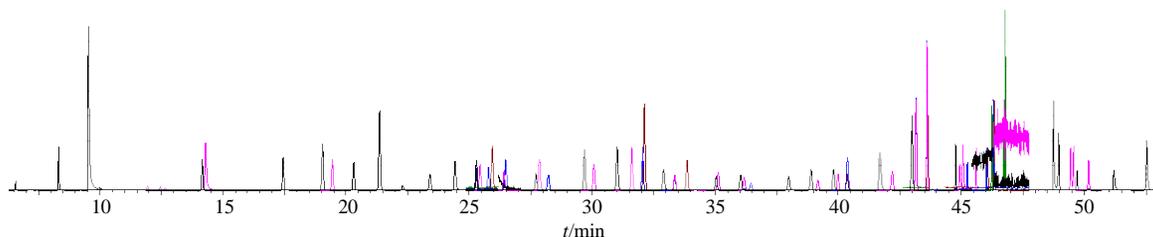


图 1 53 种农药混合对照品 MRM 的 TIC 图

Fig. 1 MRM total ion chromatogram of 53 pesticides mixed standard solution

表 3 53 种农药的信息、混合对照品质量浓度、保留时间、监测离子对、碰撞电压 (CE)、相关系数 (r) 及检出限  
Table 3 Information, mix standard concentration, retention time, monitoring ion pairs, collision energy (CE), correlation coefficients (r), limits of detection (LOD) of 53 pesticides

中文名	类别	混合对照品质量浓度/(ng·mL <sup>-1</sup> )	t <sub>R</sub> /min	定量离子对(m/z)	碰撞能 1/eV	定性离子对 1(m/z)	碰撞能 2/eV	定性离子对 2(m/z)	碰撞能 3/V	r	检出限/(mg·kg <sup>-1</sup> )
二溴氯丙烷	禁限用	155.08	6.563	157.0>75.0	15	157.0>95.0	20	157.0>49.0	20	0.999 9	0.000 1
敌敌畏	常用	400.00	8.319	185.0>93.0	14	185.0>109.0	14	185.0>63.0	22	0.999 6	0.000 1
甲胺磷	禁限用	1 950.20	9.543	141.0>95.0	8	141.0>126.0	4	141.0>79.0	22	0.999 7	0.030 0
氟乐灵	常用	600.00	14.163	306.1>264.1	8	306.1>206.1	14	306.1>160.1	22	0.999 9	0.000 3
灭线磷	禁限用	464.11	17.336	200.0>158.0	6	200.0>114.0	14	200.0>97.0	24	0.999 9	0.003 0
六氯苯	常用	400.80	19.056	283.8>248.8	24	283.8>213.8	28	283.8>176.9	38	0.999 9	0.000 1
甲拌磷	禁限用	1 200.00	19.433	260.0>75.0	8	260.0>231.0	4			0.999 9	0.000 4
α-六六六	禁限用	394.00	20.304	218.9>182.9	8	218.9>144.9	20	218.9>109.0	28	0.999 8	0.000 2
特丁硫磷	禁限用	862.40	21.361	231.0>128.9	14	231.0>174.9	26	231.0>202.9	8	0.999 8	0.000 2
五氯硝基苯	常用	397.12	22.302	294.8>236.8	16	294.8>264.8	12	294.8>142.9	30	0.999 8	0.000 4
γ-六六六	禁限用	403.60	23.403	218.9>182.9	8	218.9>144.9	20			0.999 9	0.000 2
噁霉胺	常用	400.00	24.421	198.1>158.1	18	198.1>118.1	28			0.999 9	0.000 2
β-六六六	禁限用	799.60	25.299	218.9>182.9	8	218.9>144.9	20	218.9>109.0	28	0.999 9	0.000 4
乐果	常用	1 200.00	25.427	125.0>47.0	14	125.0>79.0	8			0.999 8	0.000 6
稻瘟净	常用	1 200.00	25.760	260.0>111.0	15	260.0>169.0	6			0.999 8	0.000 4
2,4-滴丁酯	禁限用	1 063.26	25.957	276.0>185.0	9	185.0>155.0	15	185.0>142.9	15	0.999 9	0.000 4
乙烯菌核利	常用	800.00	26.415	285.0>212.0	12	285.0>178.0	14	285.0>241.0	4	0.999 7	0.000 3
乙草胺	常用	600.00	26.48	223.1>132.1	22	223.1>147.1	10			0.999 8	0.000 5
δ-六六六	禁限用	407.20	27.725	218.9>182.9	10	218.9>144.9	20			0.999 8	0.000 4
百菌清	常用	600.00	27.865	265.9>230.8	14	265.9>168.0	22	265.9>133.0	28	0.999 7	0.003 0
艾氏剂	禁限用	402.80	28.226	262.9>193.0	28	262.9>191.0	34			0.999 9	0.003
甲基对硫磷	禁限用	1 574.82	29.688	263.0>109.0	14	263.0>136.0	8	263.0>246.0	6	1.000 0	0.002
甲霜灵	常用	800.00	30.045	249.2>190.1	8	249.2>146.1	22			0.999 9	0.001
毒死蜱	禁限用	962.28	31.025	313.9>257.9	14	313.9>285.9	8	313.9>193.9	28	0.999 8	0.000 3
氟虫腈	禁限用	2 166.53	31.591	366.9>212.9	30	366.9>254.9	22			0.999 9	0.001 0
氧化氯丹	常用	398.4.00	32.061	386.8>287.0	26	386.8>323.0	18	386.8>253.0	32	0.999 9	0.003 0
对硫磷	禁限用	4 417.38	32.117	291.1>109.0	14	291.1>137.0	6	291.1>81.0	24	0.999 8	0.001 0
三氯杀螨醇	禁限用	783.29	32.926	250.0>139.0	14	250.0>215.0	8	250.0>111.0	28	0.999 9	0.000 3
环氧七氯 (exo)	常用	396.96	33.359	352.8>262.9	14	352.8>281.9	12	352.8>316.9	10	0.999 9	0.003 0
甲基异柳磷	禁限用	1 013.98	33.865	241.1>199.1	6	241.10>121.1	22			0.999 9	0.002 0
环氧七氯 (endo)	常用	398.00	34.196	352.8>253.0	26	352.8>289.0	6	352.8>219.0	32	0.999 9	0.003 0
反-氯丹	常用	408.00	35.054	372.8>263.9	28	372.8>265.9	22			0.999 9	0.000 2
丁草胺	常用	800.00	35.125	188.1>160.1	12	188.1>146.1	14	188.1>132.1	18	0.999 8	0.004 0
腐霉利	常用	400.00	36.044	283.0>96.0	10	283.0>255.0	12	283.0>68.0	24	0.999 9	0.000 2

续表 3

中文名	类别	混合对照品质量浓度/(ng·mL <sup>-1</sup> )	t <sub>R</sub> /min	定量离子对(m/z)	碰撞能 1/eV	定性离子对 1(m/z)	碰撞能 2/eV	定性离子对 2(m/z)	碰撞能 3/eV	r	检出限/(mg·kg <sup>-1</sup> )
顺-氯丹	常用	400.00	36.185	372.8>263.9	28	372.8>265.9	22			0.999 6	0.000 3
α-硫丹	禁限用	401.20	36.447	338.9>160.0	18	338.9>266.9	8	338.9>195.9	20	0.999 4	0.003
草除灵	常用	2 000.00	38.001	271.0>170.0	18	271.0>198.0	12	271.0>133.9	30	0.999 97	0.006
p,p'-滴滴伊	禁限用	404.00	38.914	246.0>176.0	30	246.0>211.0	22			0.999 8	0.000 1
狄氏剂	禁限用	807.20	39.180	276.9>241.0	8	276.9>170.0	38			0.999 8	0.006
噻嗪酮	常用	1 200.00	39.818	172.1>57.0	14	172.1>131.1	6	172.1>116.1	8	0.999 9	0.000 4
克菌丹	常用	2 400.00	40.010	149.1>105.1	4	149.1>79.1	14	149.1>70.0	18	0.998 7	0.020
苯线磷	禁限用	2 400.00	40.355	303.1>195.1	8	303.1>154.1	18	303.1>122.0	20	0.999 9	0.003
灭菌丹	常用	800.00	40.367	259.9>130.0	14	259.9>95.0	20	259.9>102.0	28	0.999 4	0.007
甲基硫环磷	禁限用	4 000.00	41.670	227.0>92.0	15	227.0>154.0	12	227.0>194.1	3	0.999 6	0.01
异狄氏剂	禁限用	408.00	42.203	262.9>191.0	30	262.9>193.0	28	262.9>228.0	22	0.999 6	0.004
除草醚	禁限用	5 697.72	43.010	282.9>162.0	24	282.9>253.0	12	282.9>202.0	14	0.999 5	0.002
p,p'-滴滴滴	禁限用	794.00	43.613	235.0>165.0	24	235.0>199.0	14			0.999 9	0.002
o,p'-滴滴涕	禁限用	815.60	43.169	235.0>165.0	24	235.0>199.0	16			0.999 7	0.001
稻瘟灵	常用	800.00	43.657	290.1>118.0	14	290.1>204.1	6			0.999 9	0.001
β-硫丹	禁限用	401.20	43.840	338.9>160.0	18	338.9>266.9	8	338.9>195.9	20	0.999 9	0.003
p,p'-滴滴涕	禁限用	402.80	44.778	235.0>165.0	24	235.0>199.0	16			0.999 9	0.020
丙环唑-1	常用	1 600.00	44.943	259.0>173.0	14	259.0>191.0	8	259.0>69.0	14	0.999 9	0.005
丙环唑-2	常用	1 600.00	45.071	259.0>173.0	14	259.0>191.0	8	259.0>69.0	14	0.999 9	0.005
联苯菊酯	常用	80.00	45.251	181.1>166.1	12	181.1>179.1	12			0.999 8	0.008
硫丹硫酸酯	禁限用	400.00	45.604	386.8>288.8	10	386.8>252.9	16	386.8>240.9	22	0.999 9	0.003
三唑磷	禁限用	1 328.40	46.028	257.0>162.0	8	257.0>134.0	22	257.0>119.0	26	0.999 8	0.000 3
恶霜灵	常用	200.00	46.075	163.0>132.1	9	163.0>117.1	24			0.999 6	0.020
敌瘟磷	常用	800.00	46.248	310.0>173.0	14	310.0>109.0	26	310.0>201.0	6	0.999 8	0.000 6
甲氰菊酯	常用	1 200.00	46.333	265.0>210.1	9	265.0>89.2	27			0.999 9	0.004
胺菊酯-1	常用	800.00	46.728	164.1>107.1	14	164.1>135.1	8	164.1>77.0	22	0.999 9	0.007
胺菊酯-2	常用	800.00	46.793	164.1>107.1	14	164.1>135.1	8	164.1>77.0	22	0.999 9	0.005
氯菊酯-1	常用	1 600.00	48.755	183.1>168.1	14	183.1>165.1	14	183.1>153.1	14	0.999 8	0.010
氯菊酯-2	常用	1 600.00	48.965	183.1>168.1	14	183.1>165.1	14	183.1>153.1	14	0.999 8	0.010
氟氯氰菊酯-1	常用	3 200.00	49.447	226.1>206.1	14	226.1>199.1	6			0.999 9	0.007
氟氯氰菊酯-2	常用	3 200.00	49.572	226.1>206.1	14	226.1>199.1	6			0.997 8	0.010
氟氯氰菊酯-3	常用	3 200.00	49.718	226.1>206.1	14	226.1>199.1	6			0.999 8	0.080
蝇毒磷	禁限用	3 586.80	50.178	362.0>109.0	16	362.0>226.0	14			0.999 2	0.009
醚菊酯	常用	80.00	51.216	163.1>135.1	10	163.1>107.1	18			0.999 9	0.000 7
氰戊菊酯-1	禁限用	5 916.24	52.537	419.1>225.1	6	419.1>167.1	12	419.1>125.1	26	0.999 9	0.010
氰戊菊酯-2	禁限用	5 916.24	53.031	419.1>225.1	6	419.1>167.1	12	419.1>125.1	26	0.999 9	0.001

2.3 基质效应的考察

基质效应是指样品基质中的某些共提取物组分对待测物浓度或质量测定精确度的影响。在 GC-MS/MS 分析中常为基质增强效应，主要表现为基质匹配标液与相同浓度的纯溶剂标液相比，具有更高的吸收值和更好的峰形。一般用下式计算基质效应：基质效应=目标物在基质中的峰面积/目标物在纯溶剂中峰面积。精密量取混合对照品贮备液 0.2 mL、丙酮 0.8 mL、分析保护剂 0.3 mL，置于进样小瓶中，混匀；再分别精密量取供试品 0.8 mL、混合对照品溶液 0.2 mL、分析保护剂 0.3 mL，置于进样小瓶中，混匀；分别精密吸取上述 2 种溶液各 1 μL，注入气相色谱串联质谱仪，平行测定 2 次，结果 53 种农药的基质效应均在 80%~120%，说明本研究在

其中采用了添加分析保护剂的方法来降低基质效应的影响，得到了较为满意的效果，故在配制对照品时直接以丙酮进行配制。

2.4 方法学考察

2.4.1 方法的标准曲线 取混合对照品丙酮储备液作为第 1 个浓度点，以此为起始，以前 1 个浓度点的溶液作为母液，按照以第 1 个浓度点稀释 5 倍，后续倍比稀释 8 个浓度。再分别精密量取上述不同浓度的对照品溶液 1 mL，精密加入分析保护剂 0.3 mL，混匀，分别精密吸取上述第 2 个浓度点至第 10 个浓度点的 9 种溶液各 1 μL，注入气相色谱-串联质谱仪测定，记录峰面积，绘制标准曲线，相关系数 (r) 均大于 0.997 8，在一定含量范围内线性关系良好。具体见表 4。

表4 标准曲线  
Table 4 Standard curve line

中文名	标准曲线	<i>r</i>	线性范围/(ng·mL <sup>-1</sup> )
二溴氯丙烷	$Y=1\ 991.99\ X+3129.487$	0.999 9	0.048 5~31.016 0
敌敌畏	$Y=2\ 835.455\ X-371.166$	0.999 6	0.125 0~80.000 0
甲胺磷	$Y=3\ 018.489\ X-6219.465$	0.999 7	0.609 0~390.000 0
氟乐灵	$Y=3\ 985.368\ X-1284.088$	0.999 9	0.187 5~120.000 0
灭线磷	$Y=4\ 352.729\ X+2055.871$	0.999 9	0.145 0~92.822 0
六氯苯	$Y=5\ 201.467\ X-178.016$	0.999 9	0.125 0~80.160 0
甲拌磷	$Y=2\ 138.843\ X-691.8714$	0.999 9	0.375 0~240.000 0
α-六六六	$Y=3\ 744.023\ X-579.607$	0.999 8	0.123 0~78.800 0
特丁硫磷	$Y=4\ 697.342\ X-714.76$	0.999 8	0.269 5~172.479 0
五氯硝基苯	$Y=1\ 144.34\ X-417.673$	0.999 8	0.496 0~79.424 0
γ-六六六	$Y=2\ 578.502\ X-41.21724$	0.999 9	0.504 5~80.720 0
噻霉胺	$Y=2\ 959.651\ X-298.7314$	0.999 9	0.125 0~80.000 0
β-六六六	$Y=2\ 380.507\ X-1352.964$	0.999 9	0.999 5~159.919 0
乐果	$Y=1\ 281.779\ X-531.6137$	0.999 8	3.000 0~240.000 0
稻瘟净	$Y=1\ 635.586\ X-1706.118$	0.999 8	1.500 0~240.000 0
2,4-滴丁酯	$Y=1\ 791.359\ X-23.97718$	0.999 9	2.658 0~212.651 0
乙烯菌核利	$Y=1\ 924.1\ X-1563.489$	0.999 7	2.000 0~160.000 0
乙草胺	$Y=2\ 813.299\ X-914.7225$	0.999 8	0.187 5~120.000 0
δ-六六六	$Y=2\ 000.043\ X-1422.985$	0.999 8	1.018 0~81.440 0
百菌清	$Y=1\ 026.864\ X-2985.829$	0.999 7	1.500 0~120.000 0
艾氏剂	$Y=1\ 031.7\ X-140.2348$	0.999 9	1.007 0~80.559 0
甲基对硫磷	$Y=1\ 535.72\ X-27.98264$	1.000 0	0.984 0~314.963 0
甲霜灵	$Y=2\ 046.784\ X-287.9821$	0.999 9	0.500 0~160.000 0
毒死蜱	$Y=3\ 245.371\ X-957.6243$	0.999 8	0.601 4~192.455 0
氟虫腈	$Y=2\ 372.433\ X-2603.751$	0.999 9	0.677 0~433.306 0
氧化氯丹	$Y=149.7702\ X-1071.967$	0.999 9	7.968 0~79.680 0
对硫磷	$Y=1\ 459.683\ X-8591.92$	0.999 8	1.380 0~883.476 0
三氯杀螨醇	$Y=2\ 101.198\ X-836.2796$	0.999 9	0.979 1~156.658 0
环氧七氯(exo)	$Y=130.5014\ X-1684.039$	0.999 9	0.992 0~79.392 0
甲基异柳磷	$Y=3\ 176.0\ X-1374.462$	0.999 9	0.317 0~202.796 0
环氧七氯(endo)	$Y=123.7873\ X-413.3061$	0.999 9	3.980 0~79.600 0
反-氯丹	$Y=2\ 552.253\ X-524.4027$	0.999 9	0.510 0~81.600 0
丁草胺	$Y=2\ 372.526\ X+305.4918$	0.999 8	1.000 0~160.000 0
腐霉利	$Y=3\ 718.709\ X-1236.159$	0.999 9	0.500 0~80.000 0
顺-氯丹	$Y=2\ 353.112\ X-1544.671$	0.999 6	0.500 0~80.000 0
α-硫丹	$Y=185.1655\ X-918.043$	0.999 4	4.012 0~80.240 0
草除灵	$Y=580.0385\ X+211.8584$	0.999 9	1.250 0~400.000 0
p,p'-滴滴伊	$Y=7\ 456.18\ X-295.7759$	0.999 8	0.252 5~80.800 0
狄氏剂	$Y=288.8014\ X-870.3599$	0.999 8	2.018 0~161.440 0
噻嗪酮	$Y=1\ 757.397\ X-330.262$	0.999 9	1.500 0~240.000 0
克菌丹	$Y=248.5917\ X-30417.0$	1.000 0	240.000 0~480.000 0
苯线磷	$Y=1\ 780.453\ X-1684.856$	0.999 9	0.747 8~478.559 0
灭菌丹	$Y=137.8643\ X-1085.291$	0.999 4	8.000 0~160.000 0
甲基硫环磷	$Y=446.8723\ X-1063.286$	0.999 6	5.000 0~800.000 0
异狄氏剂	$Y=1\ 259.053\ X-547.9312$	0.999 6	1.020 0~81.600 0
除草醚	$Y=617.5342\ X-9329.916$	0.999 5	7.122 0~1 139.540 0
p,p'-滴滴涕	$Y=7\ 303.062\ X-2992.974$	0.999 9	0.496 3~158.800 0
o,p'-滴滴涕	$Y=1\ 5395.9\ X-4418.194$	0.999 7	0.254 9~163.119 0
稻瘟灵	$Y=1\ 878.774\ X-351.5233$	0.999 9	0.250 0~160.000 0
β-硫丹	$Y=145.2126\ X-514.8916$	0.999 9	4.012 0~80.240 0
p,p'-滴滴涕	$Y=5\ 510.534\ X-649.4414$	0.999 9	0.503 5~80.559 9
丙环唑-1	$Y=626.3294\ X-150.1079$	0.999 9	1.000 0~320.000 0
丙环唑-2	$Y=929.2972\ X+209.6994$	0.999 9	1.000 0~320.000 0
联苯菊酯	$Y=24\ 337.31\ X+1812.575$	0.999 8	0.100 0~16.000 0
硫丹硫酸酯	$Y=205.9428\ X-451.6658$	0.999 9	2.000 0~80.000 0
三唑磷	$Y=1\ 921.501\ X-1560.407$	0.999 8	0.830 0~265.679 0
恶霜灵	$Y=6\ 048.217\ X-356.8167$	0.999 6	0.250 0~40.000 0

续表 4

中文名	标准曲线	r	线性范围/(ng·mL <sup>-1</sup> )
敌瘟磷	Y=1910.897 X-683.3139	0.999 8	0.500 0~160.000 0
甲氰菊酯	Y=1250.606 X+612.0706	0.999 9	0.750 0~240.000 0
胺菊酯-1	Y=2491.019 X+245.9711	0.999 9	1.000 0~160.000 0
胺菊酯-2	Y=7016.159 X+2245.991	0.999 9	0.500 0~160.000 0
氯菊酯-1	Y=1712.222 X-999.8758	0.999 8	2.000 0~320.000 0
氯菊酯-2	Y=1159.726 X-803.5291	0.999 8	2.000 0~320.000 0
氟氯氰菊酯-1	Y=195.3427 X-190.2169	0.999 9	4.000 0~640.000 0
氟氯氰菊酯-2	Y=179.088 X-2217.336	0.997 8	8.000 0~640.000 0
氟氯氰菊酯-3	Y=334.7568 X-2676.55	0.999 8	8.000 0~640.000 0
蝇毒磷	Y=215.7743 X-1858.135	0.999 2	4.484 0~717.359 0
醚菊酯	Y=19501.97 X-1208.137	0.999 9	0.400 0~16.000 0
氰戊菊酯-1	Y=363.1832 X-3399.375	0.999 9	3.697 8~1 183.240 0
氰戊菊酯-2	Y=130.5014 X-1684.039	0.999 9	7.395 0~1 183.240 0

**2.4.2 精密度试验** 精密量取“2.4.1”项下混合对照品溶液第 4 个浓度点的溶液 1 mL, 精密加入分析保护剂 0.3 mL, 混匀, 分别精密吸取 1 μL, 注入气相色谱-联用质谱仪, 重复进样 6 次, 测定, 记录峰面积, 计算各农药 RSD 均小于 15%, 表明仪器精密度满足试验需求。

**2.4.3 重复性试验** 取同一卷叶贝母样品(23 号), 共 6 份, 按建立的方法和色谱条件进行样品处理和测定, 样品检出毒死蜱和腐霉利, 故以样品中毒死蜱和腐霉利的峰面积计算 RSD, 结果两者 RSD 分别为 5.62% 和 4.48%, 均小于 15%。

**2.4.4 稳定性试验** 取同一卷叶贝母样品(23 号), 按建立的方法和色谱条件进行样品处理和测定, 分别于 0、2、4、8、16、24 h 进样测定, 按照内标法计算各个目标农药的质量分数, 计算 RSD 值。测定结果显示各个目标农药含量的 RSD 值在

1.69%~3.15%, 表明供试品溶液在 24 h 内稳定。

**2.4.5 加样回收率试验** 对一空白样品进行加样回收试验, 分别精密加入混合对照品储备液各 0.05 mL(1 倍 LOD)、0.1 mL(2 倍 LOD)、0.5 mL(10 倍 LOD), 每浓度各重复 3 份, 共 9 份, 按建立的方法和色谱条件进行样品处理和测定, 结果回收率在 60%~140% 的农药数占总数的 86.8%, 各农药 RSD 均小于 15%。

**2.4.6 检出限** 取“2.4.1”项下混合对照品溶液第 8、9、10 个浓度点的溶液 1 mL, 精密加入分析保护剂 0.3 mL, 混匀, 分别精密吸取 1 μL, 注入气相色谱-质谱联用仪, 根据各农药出峰情况, 选择不同浓度并计算其检出限。

**2.4.7 样品的测定** 本研究建立方法对共收集的 193 批各种贝母样品, 包括药典所收载的所有 5 个种类进行了检测, 检出结果见表 5。参考即

表 5 样品检出结果

Table 5 Origin information and detection result of 193 batches of sample

编号	检出结果/(mg·kg <sup>-1</sup> )	编号	检出结果/(mg·kg <sup>-1</sup> )
1	未检出	22	未检出
2	毒死蜱: 0.024	23	毒死蜱: 0.033; 腐霉利: 0.023
3	未检出	24	毒死蜱: 0.026; 腐霉利: 0.018
4	毒死蜱: 0.024	25	未检出
5	毒死蜱: 0.170	26	未检出
6	毒死蜱: 0.025;	27	毒死蜱: 0.024; 腐霉利: 0.020
7	未检出	28	未检出
8	毒死蜱: 0.024	29	毒死蜱: 0.027
9	毒死蜱: 0.024	30	未检出
10	毒死蜱: 0.026	31	未检出
11	未检出	32	未检出
12	未检出	33	毒死蜱: 0.029; 腐霉利: 0.023
13	未检出	34	腐霉利: 0.019
14	毒死蜱: 0.025	35	未检出
15	毒死蜱: 0.023	36	未检出
16	未检出	37	未检出
17	甲基异柳磷: 0.048	38	毒死蜱: 0.023; 胺菊酯: 0.026; 氯菊酯: 0.140
18	未检出	39	未检出
19	乙草胺: 0.026	40	未检出
20	未检出	41	未检出
21	未检出	42	未检出

续表 3

编号	检出结果/(mg·kg <sup>-1</sup> )	编号	检出结果/(mg·kg <sup>-1</sup> )
43	未检出	119	六氯苯: 0.012; 五氯硝基苯: 0.016; β-六六六: 0.025; 腐霉利: 0.011
44	未检出	120	六氯苯: 0.015; 腐霉利: 0.031
45	未检出	121	六氯苯: 0.016; 甲霜灵: 0.047; 腐霉利: 0.034
46	未检出	122	未检出
47	未检出	123	六氯苯: 0.013; 五氯硝基苯: 0.019; β-六六六: 0.025; 腐霉利: 0.011
48	未检出	124	六氯苯: 0.017; 腐霉利: 0.030
49	未检出	125	六氯苯: 0.023; 五氯硝基苯: 0.016; β-六六六: 0.025; 腐霉利: 0.017
50	毒死蜱: 0.025	126	六氯苯: 0.009; 五氯硝基苯: 0.014; β-六六六: 0.025; 乙草胺: 0.026; p,p'-滴滴伊: 0.008
51	毒死蜱: 0.027	127	六氯苯: 0.005; 毒死蜱: 0.024; 腐霉利: 0.015
52	未检出	128	六氯苯: 0.011; 五氯硝基苯: 0.015; β-六六六: 0.025; 腐霉利: 0.010
53	未检出	129	六氯苯: 0.005
54	毒死蜱: 0.025	130	毒死蜱: 0.024
55	毒死蜱: 0.030	131	六氯苯: 0.008; β-六六六: 0.025; 毒死蜱: 0.025; 腐霉利: 0.056
56	毒死蜱: 0.026	132	六氯苯: 0.008; 五氯硝基苯: 0.014; β-六六六: 0.025; 毒死蜱: 0.024; 腐霉利: 0.011
57	毒死蜱: 0.025	133	六氯苯: 0.005; 腐霉利: 0.011
58	未检出	134	六氯苯: 0.005; 腐霉利: 0.011
59	未检出	135	六氯苯: 0.009; 腐霉利: 0.010
60	未检出	136	六氯苯: 0.011; 五氯硝基苯: 0.016; p,p'-滴滴伊: 0.008
61	未检出	137	六氯苯: 0.005; 腐霉利: 0.010
62	未检出	138	醚菊酯: 0.004
63	未检出	139	醚菊酯: 0.005
64	未检出	140	醚菊酯: 0.006
65	未检出	141	醚菊酯: 0.004
66	未检出	142	醚菊酯: 0.008
67	未检出	143	醚菊酯: 0.005
68	未检出	144	醚菊酯: 0.009
69	未检出	145	醚菊酯: 0.004
70	未检出	146	醚菊酯: 0.009
71	未检出	147	胺菊酯: 0.036; 醚菊酯: 0.005
72	未检出	148	未检出
73	未检出	149	未检出
74	毒死蜱: 0.027	150	未检出
75	腐霉利: 0.010	151	未检出
76	未检出	152	未检出
77	未检出	153	未检出
78	未检出	154	醚菊酯: 0.005
79	甲霜灵: 0.130	155	未检出
80	未检出	156	未检出
81	未检出	157	未检出
82	未检出	158	未检出
83	未检出	159	六氯苯: 0.005
84	未检出	160	未检出
85	未检出	161	六氯苯: 0.005
86	未检出	162	未检出
87	未检出	163	未检出
88	未检出	164	腐霉利: 0.010
89	β-六六六: 0.073	165	未检出
90	未检出	166	未检出
91	未检出	167	草除灵: 0.36; 腐霉利: 0.230
92	未检出	168	草除灵: 0.10; 腐霉利: 0.025; 甲氧菊酯: 0.180
93	未检出	169	腐霉利: 0.096; 甲氧菊酯: 0.230
94	未检出	170	毒死蜱: 0.031; 腐霉利: 0.012
95	胺菊酯: 0.052	171	毒死蜱: 0.047; 腐霉利: 0.024
96	胺菊酯: 0.026	172	六氯苯: 0.005; 毒死蜱: 0.029; 腐霉利: 0.082
97	未检出	173	毒死蜱: 0.026; 腐霉利: 0.073
98	未检出	174	腐霉利: 0.023
99	未检出	175	六氯苯: 0.005; 毒死蜱: 0.026; 腐霉利: 0.017
100	未检出	176	毒死蜱: 0.049; 腐霉利: 0.16
101	未检出	177	毒死蜱: 0.083; 腐霉利: 0.050
102	未检出	178	毒死蜱: 0.049; 草除灵: 0.17; 腐霉利: 0.022
103	未检出	179	腐霉利: 0.033
104	未检出	180	毒死蜱: 0.031; 甲氧菊酯: 0.110
105	未检出	181	氯菊酯: 0.17
106	未检出	182	醚菊酯: 0.015
107	未检出	183	胺菊酯: 0.16; 醚菊酯: 0.014
108	未检出	184	醚菊酯: 0.015
109	未检出	185	醚菊酯: 0.011
110	未检出	186	胺菊酯: 0.008; 醚菊酯: 0.009
111	未检出	187	胺菊酯: 0.057; 醚菊酯: 0.017
112	未检出	188	醚菊酯: 0.011
113	未检出	189	胺菊酯: 0.11; 醚菊酯: 0.008
114	未检出	190	腐霉利: 0.010; 醚菊酯: 0.010
115	胺菊酯: 0.028; 氯菊酯: 0.140	191	腐霉利: 0.010; 醚菊酯: 0.007
116	未检出	192	醚菊酯: 0.015
117	六氯苯: 0.010; 五氯硝基苯: 0.018; 腐霉利: 0.012;	193	醚菊酯: 0.020
118	六氯苯: 0.007; 腐霉利: 0.012		

将执行的《中国药典》2020年版中新增的中药材和饮片 33 种禁用农药的检查限度规定, 仅有 1 批样品即 17 号甘肃贝母中甲基异柳磷残留量为 0.048 mg/kg, 超出 0.02 mg/kg 的限度规定。

### 3 讨论

本研究样品来源覆盖广泛, 筛查结果对当前市售贝母类药材的农药残留情况具有一定系统性和代表性, 尤其是川贝母按照基原和商品规格共收集到 116 批样品, 所得到的结果对于贝母类中药的生产种植和流通监管具有参考价值。就川贝母的检测结果看, 毒死蜱和腐霉利是目前使用频率较高的农药品种, 检出率分别为 19.0% 和 6.0%, 且检出量均高于 0.01 mg/kg, 特别是毒死蜱作为禁限用农药需要引起关注, 其他农药品种个别检出可纳入关注范围。传统上认为川贝母多生长于高海拔地区, 所面临的病虫害情况较其他品种贝母较少, 然而此次筛查发现 30 批样品有检出共 8 种农药, 检出率达 25.9%, 这一结果高于预期, 其原因可能是川贝母种植范围扩大, 而种植者缺乏病虫害防治相关知识, 同时, 也有可能是近年来高原地区过度开发, 生态环境失衡, 导致病虫害问题加剧。

其他 4 个种类的贝母检出及残留情况相对川贝母较为严重, 尤其是浙贝母和平贝母, 此前的文献报道多集中于浙贝母, 而平贝母报道较少, 应作为市场监督管理的重点对象。这 2 种贝母不仅具有较高的检出率, 残留量问题也较为突出, 同时出现了一批样品中检出 3~4 种农药的情况。从检出率来看毒死蜱和腐霉利依旧是种植者经常选用的农药品种, 另外平贝母样品中出现较为普遍的有机氯类农药残留情况。湖北贝母与伊贝母虽均有检出醚菊酯, 但残留量均较低 (绝大多数小于 0.01 mg/kg), 情况相对乐观。最后, 个别批次中残留量高 0.1 mg/kg 的农药品种亦不应忽视, 如草除灵、甲氰菊酯、氯菊酯等。

目前世界上农药单体已有几千种, 我国较常生产使用的亦达到近千种, 对近千种农药都进行检测技术难度大、成本高, 也无此必要。因此对农药检测指标的选择十分重要, 本研究在首先关注国家禁限用农药名录和国内目前在农业生产中经常使用的农药品种, 同时结合在各贝母种植产区的调研情况以及适合采用 GC-MS/MS 方法测定的农药品种性质, 建立了对贝母类药材中 53 农药

残留进行快速检测的 GC-MS/MS 方法。对于另一部分适宜与 LC-MS/MS 方法测定的农药品种, 本研究亦建立了相关的方法, 具体结果受篇幅所限将另文报道。

本研究在贝母样品前处理条件在对比了乙腈直接超声提取、固相萃取和 QuEChERS 法, 最终采用了方便快捷的 QuEChERS 法, 能较好的去除杂质, 降低样品对于仪器的污染, 并获得良好的回收率。另外采用了添加分析保护剂的方法来降低基质效应的影响, 提高了灵敏度和准确性, 相比采用空白基质匹配的方法也减少了实验操作和时间成本, 适用于常规实验室农残的高通量分析。综上所述, 本研究为贝母类中药中多种农药残留的例行检测、风险评估等研究提供了一种高效可靠的检测方法, 所获得的数据为监管部门监控当前市面流通的贝母类中药的农药残留情况提供了较为详实的数据支持。

### 参考文献

- [1] 肖培根, 姜 艳, 李 萍, 等. 中药贝母的基原植物和药用亲缘学的研究 [J]. 植物分类学报, 2007, 45(4): 473-487.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [3] 郭梦月. 川贝母的品种变迁及人工资源研究现状 [A] // 第四届中国中药商品学术大会暨中药鉴定学科教学改革与教材建设研讨会论文集 [C]. 北京: 中国商品学会, 2015.
- [4] 刘 翔, 代 勇, 向 丽, 等. 川贝母种子在高原产区的繁殖研究 [J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2013, 15(9): 1911-1915.
- [5] 王跃华, 江明珠, 何诗虹, 等. 川贝母组培苗快速繁殖研究 [J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2013, 36(6): 941-944.
- [6] 付绍智, 袁定明, 欧阳束, 等. 重庆太白贝母种植业发展历史现状及对策探讨 [J]. 时珍国医国药, 2014, 25(2): 476-477.
- [7] 毛艳苹, 赵高琼, 苏玉萍, 等. 川产贝母新资源瓦布贝母研究进展 [J]. 中药与临床, 2014, 5(3): 53-55.
- [8] 张彦南, 陆 兵, 王康才, 等. 浙贝母主产地栽培品种与生产现状调查研究 [J]. 中国现代中药, 2012, 14(10): 42-45.
- [9] 韦传宝, 刘林帅, 郑淼淼. 药用贝母栽培中病虫害发生情况及防治措施 [J]. 湖南农业科学, 2011, (23): 101-104.
- [10] 范丽丽, 王 娟, 吴加伦. 气相色谱法测定铁皮石斛、浙贝母和人参中噻菌酯残留 [J]. 分析科学学报, 2017, 33(2): 222-226.
- [11] 马临科, 李文庭, 赵维良. 高效液相-质谱联用法测定

- 浙贝母中 12 种农药残留成分 [J]. 中草药, 2014, 45(6): 849-853.
- [12] 李鑫健, 方翠芬, 马临科, 等. 气相色谱-质谱联用法测定浙贝母中 20 种农药残留 [J]. 药物分析杂志, 2012, 32(3): 419-423.
- [13] 盛振华, 吴君金, 卢林, 等. 分散固相萃取-在线凝胶色谱串联质谱法快速检测鲜浙贝母中 17 种农药残留 [J]. 中华中医药学刊, 2011, 29(8): 1856-1858.
- [14] 吕惠卿, 寿林飞, 黄亮, 等. 加速溶剂萃取/固相萃取净化/气相色谱质谱联用法测定浙贝母中 13 种有机氯及拟除虫菊酯类农药多残留 [J]. 药物分析杂志, 2010, 30(3): 491-494.
- [15] 吴加伦, 占绣萍, 邹耀华, 等. 白术、温郁金、贝母、杭白菊中有机磷农药残留的污染调查 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(9): 798-800.
- [16] 郭汉文, 侯峰, 王怡君, 等. 毛细管气相色谱法测定天麻、玉竹等中药材中 12 种有机氯农药的残留量 [J]. 辽宁中医杂志, 2011, 38(4): 702-704.
- [17] 吴晓民, 王艳红. 平贝母中有机氯农药残留和重金属含量分析 [J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(6): 24-26.
- [18] 李家春, 伍静玲, 秦建平, 等. 基于 QuEChERS 法-超高效液相色谱-串联质谱法的 5 种中药材中 35 种有机磷农药残留量的快速分析 [J]. 药物分析杂志, 2016, 36(1): 122-128.
- [19] 翟琨. 湖北贝母种植土壤和药材中有机农药及重金属残留分析 [J]. 土壤通报, 2011, 42(4): 976-979.
- [20] 董亚蕾, 刘文婧, 曹进, 等. 国内食品中农药多残留检测技术的研究进展 [J]. 分析试验室, 2017, 36(2): 241-248.
- [21] 王莹, 金红宇, 魏赫, 等. 花类、果实类中药材中禁限用及常用农药多残留检测方法的建立 [J]. 中国药理学杂志, 2016, 51(5): 404-412.