

QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定不同产地人参中 147 种农药残留

王嘉琦, 金书含, 高海云, 孔凡宇, 辛国松, 于淼*, 綦 峥*

哈尔滨商业大学 国家教育部药物工程技术研究中心, 黑龙江省 哈尔滨 150076

摘要:目的 建立 QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱同时测定不同产地人参 *Panax ginseng* 中 147 种农药残留的分析方法。方法 人参样品经 0.1%冰醋酸乙腈提取, QuEChERS 法净化, 采用 F5 色谱柱 (50 mm×30 mm, 2.6 μm), 流动相为 0.5%氨水-0.1%甲酸水溶液 (A)-甲醇 (B); 进样口温度为 250 °C, 进样量为 10 μL, 体积流量 0.5 mL/min, 电离方式 ESI⁺; 毛细管电压 5.5 kV; 源温度 500 °C; 气帘气压力 207 kPa; 雾化器压力 414 kPa; 碰撞气 62 kPa, 多反应监测模式。结果 147 种农药的线性关系良好, 相关系数均不低于 0.995, 3 个添加水平 (1.0、5.0、20.0 ng/kg) 下, 81.2%的农药残留的回收率范围在 60%~140%, 相对标准偏差均小于 14.02%。结论 该方法净化方式简单、提取充分、回收率较高, 适用于人参中农药残留的筛查测定, 为人参中农药残留量的快速筛查和质量控制提供技术支持。

关键词: 人参; 农药残留; QuEChERS 法; 液相色谱-串联质谱法; 质量控制

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2023)14-4662-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.14.027

Determination of 147 pesticide residues in *Panax ginseng* from different producing areas by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry

WANG Jia-qi, JIN Shu-han, GAO Hai-yun, KONG Fan-zi, XIN Guo-song, YU Miao, QI Zheng

Engineering Research Center for Medicine, Ministry of Education, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China

Abstract: Objective To establish an analytical method for the simultaneous determination of 147 kinds of pesticide residues in *Panax ginseng* by QuEChERS combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The sample was extracted by 0.1% acetic acid glacial-acetonitrile and purified by QuEChERS method on F5 column (50 mm × 30 mm, 2.6 μm), mobile phase: 0.5% ammonium hydroxide-0.1% formic acid water solution (A)- methanol; Inlet temperature: 250 °C, injection volume: 10 μL, flow rate: 0.5 mL/min, ionization method: ESI⁺; capillary voltage: 5.5 kV; source temperature: 500 °C; gas curtain air pressure: 207 kPa; nebulizer pressure: 414 kPa; collision gas: 62 kPa, multi-reaction monitoring mode. **Results** The mass concentration of 147 pesticides had good linear relationship with correlation coefficients higher than 0.995. The average recoveries of 81.2% pesticides in ginseng ranged from 60% to 140% in three spiked levels (1.0, 5.0, 20.0 ng/kg), and the relative standard deviations were all less than 14.02%. **Conclusion** This method is simple in purification, sufficient in extraction and high in recovery rate. The result has certain reference value for cultivation and circulation supervision of ginseng, which can provide technical support for rapid screening and quality control of pesticides in ginseng.

Key words: *Panax ginseng* C. A. Mey.; pesticide residues; QuEChERS method; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; quality control

人参是我国的名贵中药材, 为五加科植物人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 的干燥根和根茎^[1]。作为“百草之王”的人参, 具有补气、固脱、生津、安神和益智的功效, 可用于治疗气短喘促、心悸健忘、

口渴多汗、食少无力及失血后引起的休克、虚脱^[2]等症状, 其药用价值显著。随着社会经济的发展及人们对药食同源理念的深入了解, 人参不断地被开发应用到医药保健、美容食品、功能饮料乃至化工

收稿日期: 2022-12-06

基金项目: 哈尔滨商业大学 2022 年研究生创新科研基金项目 (YJSCX2022-754HSD); 中央支持地方高校改革发展基金优秀青年人才项目 (2020YQ12); 黑龙江省自然科学基金优秀青年基金项目 (YQ2022H002); 黑龙江省卫生健康委员会科技计划 (2020-196)

作者简介: 王嘉琦, 男, 硕士研究生, 研究方向为中药学。Tel: 13634815173 E-mail: 783265400@qq.com

*通信作者: 綦 峥, 女, 副研究员, 博士生导师, 从事中药安全性评价。Tel: 18645039597 E-mail: 18645039597@163.com

于 淼, 男, 研究员, 博士生导师, 从事抗肿瘤药物研究。Tel: 1395005136 E-mail: yumiao913@163.com

生产等各个领域^[3]。如今,人参不仅仅体现了药用价值,在保健、化工、食品等方面的需求也在不断的上升,未来,人参产业的发展将会处于供不应求的状态,然而,全球需求的增加引起了人们对中药和中药成分安全性的担忧^[4-5]。近年来,生态环境的恶化与不适宜,以及主观上片面追求产量,在药材栽培过程中不当使用农药、化肥,硫磺熏蒸过度等不规范操作,导致药材品质低劣,严重危害消费者生命安全和健康,影响了中药材产业及中医药行业的可持续健康发展。刘昌孝院士在 2018 年的“中国药材品质升级战略论坛”上,提出中药质量关系民生健康,中药材质量是中药产业健康发展战略的基础,首次应用中药质量标志物这一新概念和核心理论,突破了中药质量控制的“卡脖子”技术,为保证中药质量奠定了重要基础^[6],极大地推动了中药市场的繁荣发展。

人参的市场前景广阔,国际贸易量不断提升,在市场需求和利益的双重驱使下,参农在人参种植过程中会过度使用农药。中国是世界上历史最悠久、规模最大的人参生产国^[7],但是在参类资源多样性及出口总数量上占据绝对优势的情况下,有调查显示,在 2007—2015 年,中国人参出口均价为 42.77 美元/kg,韩国人参出口均价为 215.49 美元/kg,参类均价韩国约为中国的 5 倍^[8],造成这一结果的多种影响因素中,人参的农药残留因素不容忽视,可见其不仅影响了人参的质量安全,也成为了阻碍中国人参走向国际化的壁垒^[9]。据《2020 年中国人参行业分析报告-市场运营现状与未来规划分析》报道,我国人参产量总体呈现增长态势,2018 年我国鲜人参产量约为 48 750 t^[10]。农药的使用为人参产量的提升提供了不可或缺的作用,但与此同时,农药的不合理使用也给生态系统、人类健康、社会经济效益等方面带来了不同程度的危害^[11]。农药是一类高效广谱的有机污染物,具有半衰期长、降解速度慢等缺点^[12],受到农药污染的人参以及其他农产品在出口过程中受到了严重的限制,在经济方面造成了严重的损失,而且也直接削弱了我国人参及其衍生物产品在国际市场上的竞争力^[13]。此外,农药残留还会引发各种疾病,如降低人类的机体免疫力、诱发长期慢性病症、引起肝脏病变、导致癌症以及基因突变等^[14],因此,检测人参中的农药残留量尤为重要。

农药残留检测是一种痕量残留检测,分析工作

者们一直致力于追寻更灵敏、更准确、更高效的检测方法。中药样品基质复杂多样,因此,对于其农药残留的检测方法要求则更高^[15]。QuEChERS [快速 (Quick)、简单 (Easy)、廉价 (Cheap)、有效 (Effective)、可靠 (Rugged)、安全 (Safe)],是近年来国际上备受关注的一种用于农产品检测的快速样品前处理技术。该技术利用吸附剂填料与基质中的杂质相互作用吸附杂质,从而达到除杂净化的目的^[16]。随着技术的不断优化改进,已经发展成为一种可依据基质特点和待测物性质自由组合的多农残检测模板,能同时对绝大多数农药残留进行高质量分析^[17]。近年来,QuEChERS 在中药农药残留检测中的应用也日渐普及,如用 QuEChERS 提取包和净化管,建立了贝母类药材中 53 种农药残留 GC-MS/MS 测定^[13]。在 2020 年,QuEChERS 被《中国药典》收载,用于药材及饮片(植物类)中禁用农药多残留测定样品快速制备^[1]。液相色谱法根据各化合物在两相中的分配系数不同达到分离的目的,具有分离效率高和分析速度快等优点。本研究通过《中国药典》和《欧洲药典》国家禁用和限用农药名录,筛选出 147 种农药作为研究内容,采用 QuEChERS-液相色谱-三重四极杆串联质谱法(QuEChERS-LC-MS/MS)检测人参中农药的残留量,以期为提高人参质量安全和推动人参进出口贸易提供参考。

1 材料与仪器

人参收获期采集 4 个省份种植基地的 6 年生人参样品共计 23 批。其中,黑龙江省 6 批、吉林省 7 批、辽宁省 7 批、贵州省 3 批。各个基地人参分别采集 15 个样品,经哈尔滨商业大学药学院曲中原教授鉴定为五加科植物人参 *P. ginseng* C. A. Mey. (园参)的干燥根。样品信息见表 1。

TRIPLE QUAD 6500+型三重四极杆液质联用仪(美国 AB SCIEX); LC-20AD 型液相色谱(日本岛津公司); F5 色谱柱(50 mm×30 mm, 2.6 μm)(美国 Phenomenex 公司); 高速万能粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司); PL602-L 型电子天平(梅特勒-托利多上海有限公司); MMV-1000W 型震荡器(上海爱朗仪器有限公司); ST16R 型高速冷冻离心机(德国); MS3 BS25 型涡旋仪(IKA 公司,德国); 氮吹仪(OA-SYS)。Agilent QuEChERS Extract Pouch, EN Method 提取包(安捷伦公司,美国);

表 1 23 批样品采集信息

Table 1 Detailed information of 23 batches of samples

省份	产区	经度 (E) /°	纬度 (N) /°	样品编号	省份	产区	经度 (E) /°	纬度 (N) /°	样品编号
黑龙江	虎林市东方红镇	133.09	46.20	1~3	辽宁	桓仁县	125.36	41.26	14~17
	鸡西市鸡东县	131.12	45.26	4~6		宽甸县	124.78	40.73	18~20
吉林	白山市	126.41	41.94	7~10	贵州	黔南州	107.52	26.25	21~23
	通化市	125.95	41.72	11~13					

Cleaner MAS-Q (PSA/150 mg/硫酸镁 900 mg/15 mL 50/pk) 净化管 (Agela 公司, 美国); 乙腈 (色谱纯, DiKMA 公司, 美国); 甲酸 (分析纯, DiKMA 公司, 美国)。147 种农药对照品均购自天津阿尔塔科技有限公司, 质量分数均大于 98.0%。

2 方法

2.1 分析条件

2.1.1 液相色谱条件 色谱柱 F5 色谱柱 (50 mm×30 mm, 2.6 μm); 柱温 40 °C; 体积流量 0.5 mL/min; 进样量 10 μL; 梯度洗脱程序见表 2。

表 2 梯度洗脱

Table 2 Gradient elution table

保留时间/min	0.5%氨水-0.1%甲酸水溶液/%	甲醇/%
1.5	95	5
3.0	60	40
4.5	60	40
13.0	5	95
16.0	5	95
16.1	95	5
20.0	停止	

2.1.2 质谱条件 电离方式: ESI⁺; 毛细管电压: 5.5 kV; 源温度: 500 °C; 气帘气压力: 207 kPa; 雾化器压力: 414 kPa; 碰撞气压力: 62 kPa; 监测模式: MRM 模式。

2.2 溶液的制备

2.2.1 混合对照品储备液的制备 用乙腈将质量浓度为 100.0 μg/mL 莠去津-D5 标液逐渐稀释至 0.1 μg/mL, 精密称取 147 种对照品适量, 用乙腈逐级稀释制成质量浓度 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 ng/mL 的混合对照品工作液, 空白基质溶液氮气吹干, 分别加入 1.0 mL 混合对照品工作液复溶, 加入 100 μL 内标溶液, 混匀, 配制成基质标工作液。

2.2.2 供试品溶液的制备

(1) 样品提取: 将各地区人参做好标记,

依据《中国药典》2020 版内容, 取全参切成 6 mm 厚的小片, 放入 133 Pa 真空压 35 °C 环境的 FD-550 型冷冻干燥机中进行干燥, 48 h 后取出。将干燥完成的人参放入粉碎机进行粉碎, 粉碎后放入冰箱冷冻备用。取样品粉末适量过三号筛, 称取约 2 g, 精密称定, 置 50 mL 聚苯乙烯具塞离心管中, 加入 100 μL (0.1 μg/mL) 内标溶液, 加水 10 mL, 涡旋混合 (3000 r/min) 使样品充分浸润, 静置 30 min, 加入 1%冰醋酸乙腈 20 mL, 涡旋 (3000 r/min) 混匀 2 min, 置振荡器上剧烈震荡 5 min, 加入 QuEChERS 提取包 6.5 g, 立即摇散, 振荡器上剧烈震荡 5 min, 于高速冷冻离心机 (10 000 r/min) 离心 5 min, 取上清液 5 mL, 作为供试品溶液。

(2) 提取液净化: 精密量取 5 mL 供试品提取液, 置 PSA 净化管中, 涡旋 (3000 r/min) 混合 3 min, 振荡器上剧烈震荡 5 min 使其净化完全, 离心 (8000 r/min) 5 min, 取 1 mL 上清液至氮吹管中, 置氮吹仪上 40 °C 吹干, 加乙腈定容至 1 mL, 涡旋混匀, 过 0.22 μm 滤膜, 待测定。

2.2.3 空白样品的制备 除不称取试样外, 按“2.2.2”步骤进行。

2.3 方法学考察

2.3.1 标准曲线绘制 经液相色谱-串联质谱仪测定, 记录峰面积, 以对照品质量浓度与内标浓度比值作为横坐标 (X) 和对照品峰面积与内标峰面积比值作为纵坐标 (Y) 绘制线性回归方程, 相关系数 (r) 均大于 0.995, 呈现良好的线性关系, 见表 3。

2.3.2 精密度试验 取配制完成的混合对照品溶液, 连续进样 6 次, 按内标法计算目标农药的含量, 计算相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD)。结果显示目标农药含量 RSD 值 ≤ 2.01%, 表明仪器的精密度良好, 符合要求。

2.3.3 重复性实验 取相同批次人参样品 6 份, 按照“2.2.2”项下方法制备供试品溶液, 上机测定, 按照内标法计算目标农药含量, 计算 RSD 值。结果

表 3 147 种农药的线性关系考察结果

Table 3 Linear relationship results of 147 pesticide residues

中文名	标准曲线	<i>r</i>	线性范围(ng·mL ⁻¹)	中文名	标准曲线	<i>r</i>	线性范围(ng·mL ⁻¹)
1-萘乙酰胺	$Y=3.3077X+0.0016$	0.9993	0.7871~19.8365	二甲噻酚	$Y=1.0144X+0.0243$	0.9979	1.2360~20.1876
6-苄氨基嘌呤	$Y=3.8541X+0.0040$	0.9982	1.1686~20.2170	<i>N</i> -去甲基啉虫脒	$Y=1.8252X-0.0182$	0.9957	1.1807~19.8188
啉虫脒	$Y=2.7048X-0.0673$	0.9951	1.1007~20.1034	醚菌胺	$Y=0.6414X-0.0113$	0.9975	0.7349~20.1314
烯酰吗啉	$Y=1.4282X-0.0175$	0.9973	1.2439~20.1763	烯唑醇	$Y=0.2536X+0.0046$	0.9980	0.8193~19.9632
阿苯哒唑	$Y=12.05X+0.0587$	0.9993	0.9348~20.0558	叠氮净	$Y=1.3391X+0.0059$	0.9969	1.0689~19.7284
莠灭净	$Y=3.2401X+0.0327$	0.9951	0.9165~20.3624	异丙净	$Y=3.3436X-0.0211$	0.9969	1.0918~20.0336
灭害威	$Y=3.4912X-0.0124$	0.9981	1.0437~20.1730	乙拌磷砒	$Y=1.3578X-0.0086$	0.9976	0.9500~19.7771
双甲脒	$Y=12.335X-0.0104$	0.9995	1.1256~20.0912	砒拌磷	$Y=0.4208X-0.0112$	0.9974	0.7454~19.9812
莎稗磷	$Y=8.7357X-0.1404$	0.9978	1.0852~20.1550	灭菌磷	$Y=1.3511X+0.0549$	0.9995	1.2049~19.9548
阿特拉通	$Y=9.7577X-0.0160$	0.9973	1.2505~20.0967	氟虱草定	$Y=1.3196X+0.0154$	0.9974	1.0885~20.1994
莠去津	$Y=1.4683X-0.0095$	0.9956	1.0821~19.6503	敌草隆	$Y=0.5895X-0.0048$	0.9972	1.1797~20.2918
氧环唑	$Y=2.1306X-0.0143$	0.9971	1.2059~20.0239	敌瘟磷	$Y=1.6919X-0.0115$	0.9973	1.0983~20.3065
甲基毗恶磷	$Y=5.1106X-0.0835$	0.9990	1.1154~20.1540	乙环唑	$Y=10.196X-0.0819$	0.9984	1.0622~20.1815
双苯酰草胺	$Y=16.541X+0.0508$	0.9977	1.1184~20.2823	苯线磷	$Y=2.104X-0.0192$	0.9888	1.1567~20.4149
麦锈灵	$Y=0.9385X-0.0054$	0.9984	1.0693~20.1594	磺唑隆	$Y=0.7763X-0.0206$	0.9981	0.5658~19.8249
苄嘧黄隆	$Y=4.2255X+0.0514$	0.9951	0.4633~20.1290	乙硫磷	$Y=0.5962X+0.0008$	0.9976	1.1616~20.2960
苯噻菌胺	$Y=3.8355X+0.0413$	0.9963	0.8354~20.2959	乙虫腓	$Y=3.0575X+0.0865$	0.9966	0.6007~19.6643
新燕灵	$Y=0.8259X-0.0025$	0.9993	1.1942~20.0733	乙嘧酚	$Y=0.6763X+0.0108$	0.9956	0.9965~20.4204
啉酰菌胺	$Y=3.5237X+0.0621$	0.9958	0.3523~20.0300	乙螨唑	$Y=5.3981X+0.0111$	0.9968	1.0344~20.2935
乙基溴硫磷	$Y=1.9091X-0.0420$	0.9987	0.7420~20.0162	咪唑菌酮	$Y=0.4423X+0.0082$	0.9955	1.1085~19.6758
乙嘧酚磺酸酯	$Y=6.1983X-0.1005$	0.9968	1.0925~19.9216	甲基苯磺隆	$Y=6.7006X-0.0042$	0.9963	0.9401~20.1324
仲丁灵	$Y=4.3632X-0.0715$	0.9978	1.3293~20.2899	噻螨唑	$Y=9.5437X+0.1802$	0.9975	1.3994~19.9422
硫线磷	$Y=2.3092X-0.0459$	0.9964	1.4397~20.1912	腈苯唑	$Y=0.5313X+0.0099$	0.9973	0.6019~19.9105
多菌灵	$Y=14.969X+0.1998$	0.9985	0.9867~20.1035	甲呋酰胺	$Y=0.7902X+0.0058$	0.9956	0.3016~19.9570
双酰菌胺	$Y=0.7584X+0.0103$	0.9962	0.9092~19.7306	环酰菌胺	$Y=0.5907X-0.0182$	0.9955	0.6824~20.2272
克百威	$Y=9.3651X-0.1032$	0.9978	1.0682~19.8813	仲丁威	$Y=0.658X+0.0340$	0.9950	0.4933~19.9596
萎锈灵	$Y=1.7888X+0.0295$	0.9989	0.9831~20.1783	苯硫威	$Y=0.6186X+0.0023$	0.9985	0.7174~20.1098
氟啶脲	$Y=3.0558X-0.0481$	0.9962	1.2523~20.0827	异丙隆	$Y=3.6959X-0.0142$	0.9988	0.9781~19.8588
绿麦隆	$Y=1.4501X+0.0222$	0.9964	1.1494~19.7404	苯氧威	$Y=1.0835X+0.0266$	0.9959	0.3076~19.7072
氯磺隆	$Y=0.9392X-0.0068$	0.9978	0.5680~19.7246	拌种咯	$Y=0.4576X+0.0065$	0.9972	1.0261~20.2144
异噁草松	$Y=4.1446X-0.0043$	0.9958	1.4775~20.3944	苯锈啉	$Y=9.8145X-0.0562$	0.9987	1.1428~20.1799
氰草津	$Y=1.7475X+0.0288$	0.9990	0.9258~19.8668	唑螨酯	$Y=28.644X-0.5574$	0.9968	1.1941~20.3326
环莠隆	$Y=3.7768X-0.0303$	0.9988	1.3039~20.2080	倍硫磷	$Y=2.0539X-0.0413$	0.9963	0.5325~19.8011
环氟菌胺	$Y=1.789X-0.0348$	0.9951	0.7394~20.2655	非草隆	$Y=0.4301X-0.0030$	0.9967	0.1141~19.5294
环丙唑醇	$Y=0.808X-0.0201$	0.9981	1.1072~20.2569	氟噻草胺	$Y=0.3148X-0.0020$	0.9983	0.4789~19.8835
苄氯三唑醇	$Y=0.9395X-0.0114$	0.9960	1.2433~20.3655	氟虫脲	$Y=4.0705X-0.0078$	0.9974	0.8458~20.1445
百治磷	$Y=2.4355X-0.0193$	0.9979	0.7559~19.7475	丙炔氟草胺	$Y=0.9599X-0.0193$	0.9983	0.5359~19.9395
苯醚甲环唑	$Y=2.9113X-0.0040$	0.9951	0.8951~19.5775	氟吗啉	$Y=10.525X-0.0247$	0.9985	0.8895~19.9655
枯莠隆	$Y=1.1736X-0.0028$	0.9990	0.8556~19.9785	氟吡菌胺	$Y=2.0665X+0.0703$	0.9986	0.6831~19.7911
除虫脲	$Y=1.4892X+0.0178$	0.9991	1.2941~20.1107	氟吡菌酰胺	$Y=5.4635X-0.0060$	0.9963	1.0549~20.2851
噁唑隆	$Y=0.7977X+0.0047$	0.9950	0.4993~19.8967	氟虱菌酯	$Y=9.9023X-0.0508$	0.9989	0.9997~20.0533
异戊乙净	$Y=3.3148X-0.0492$	0.9984	0.8303~19.9873	氟唑唑	$Y=0.87X+0.0074$	0.9967	0.3626~19.7883
甲酚噻草胺	$Y=4.0517X+0.0493$	0.9990	1.0454~20.1567	二甲噻酚	$Y=1.0144X+0.0243$	0.9979	1.2360~20.1876
噻草酸甲酯	$Y=0.391X+0.0060$	0.9961	0.3756~19.7126	呋草酮	$Y=7.7339X+0.2297$	0.9974	0.7707~19.7282
烯酰吗啉	$Y=1.4282X-0.0175$	0.9960	1.2439~20.1763	氟酰胺	$Y=7.4764X+0.1959$	0.9972	0.5278~19.9636
醚菌胺	$Y=0.6414X-0.0113$	0.9975	0.7349~20.1314	粉唑醇	$Y=0.5326X-0.0060$	0.9971	0.0288~19.5969
烯唑醇	$Y=0.2536X+0.0046$	0.9980	0.8193~19.9632	麦穗宁	$Y=0.814X-0.0195$	0.9976	0.6706~20.1028
呋线威	$Y=1.9257X-0.0484$	0.9984	0.5706~19.8046	绿谷隆	$Y=0.9917X+0.0128$	0.9980	0.8612~20.1185
氟吡禾灵	$Y=4.1979X+0.0718$	0.9990	0.9588~19.8099	呋酰胺	$Y=2.7355X+0.0372$	0.9974	0.7320~20.1791
氟吡甲禾灵	$Y=2.1083X+0.0257$	0.9943	0.7129~19.9317	氧乐果	$Y=2.156X-0.0078$	0.9953	0.8239~19.7319

续表 3

中文名	标准曲线	<i>r</i>	线性范围/(ng·mL ⁻¹)	中文名	标准曲线	<i>r</i>	线性范围/(ng·mL ⁻¹)
己唑醇	$Y=0.559\ 3\ X-0.004\ 4$	0.996 4	1.716 8~20.152 8	氧化萎锈灵	$Y=3.810\ 8\ X-0.069\ 2$	0.999 6	0.957 5~19.875 3
氟铃脲	$Y=0.322\ 6\ X-0.002\ 0$	0.996 9	0.461 9~20.038 9	对氧磷	$Y=5.927\ X-0.103\ 2$	0.997 6	1.188 9~20.265 5
环嗪酮	$Y=0.589\ 4\ X-0.000\ 8$	0.998 8	0.949 5~20.180 7	甲基对氧磷	$Y=1.733\ 5\ X-0.029\ 5$	0.995 1	1.333 5~20.255 4
噻螨酮	$Y=1.625\ 5\ X+0.017\ 4$	0.999 3	1.049 0~20.087 0	戊菌唑	$Y=1.089\ 1\ X-0.005\ 5$	0.997 0	1.120 3~20.274 5
氟蚁腠	$Y=2.567\ X+0.035\ 0$	0.998 8	0.987 6~20.101 3	叶菌唑	$Y=1.393\ 2\ X-0.014\ 3$	0.996 3	0.937 9~20.308 9
抑霉唑	$Y=0.227\ X+0.002\ 0$	0.995 1	0.913 6~20.141 2	吡虫啉	$Y=1.395\ X+0.002\ 0$	0.995 2	0.786 5~19.880 4
甲咪唑烟酸	$Y=1.279\ 1\ X+0.023\ 9$	0.997 1	0.860 7~20.182 2	戊菌隆	$Y=3.697\ 4\ X-0.018\ 1$	0.999 7	1.128 6~20.000 9
灭草烟	$Y=1.691\ 2\ X+0.004\ 6$	0.997 2	0.744 5~19.780 1	甲基硫环磷	$Y=8.824\ 7\ X-0.238\ 5$	0.997 4	1.218 2~20.300 7
咪唑啉酸	$Y=1.593\ 5\ X+0.018\ 4$	0.999 0	1.170 1~20.183 1	磷胺	$Y=5.205\ 3\ X-0.053\ 9$	0.997 3	1.267 9~20.215 4
吡虫啉尿素	$Y=1.517\ 8\ X+0.005\ 5$	0.998 0	1.184 4~20.188 0	辛硫磷	$Y=0.698\ 7\ X-0.020\ 2$	0.998 6	1.144 3~19.938 4
氯唑磷	$Y=12.535\ X+0.177\ 5$	0.997 0	0.765 7~19.768 4	氟吡酰草胺	$Y=6.428\ 8\ X+0.078\ 2$	0.997 8	0.825 2~20.039 5
氧异柳磷	$Y=0.782\ X-0.002\ 4$	0.995 9	0.910 5~19.985 8	啶啉草酯	$Y=33.129\ X-0.100\ 3$	0.999 4	0.798 4~19.906 3
丁噻草酮	$Y=9.590\ 8\ X-0.118\ 3$	0.999 0	0.928 9~19.964 3	啶草磷	$Y=6.560\ 7\ X-0.036\ 1$	0.997 8	1.379 1~20.048 3
异丙乐灵	$Y=0.776\ 7\ X-0.002\ 1$	0.999 2	0.823 3~20.047 7	抗蚜威	$Y=4.403\ 3\ X-0.039\ 2$	0.999 8	1.058 1~20.054 2
精噁唑禾草灵	$Y=5.269\ 3\ X-0.010\ 4$	0.995 6	1.069 0~20.241 3	脱甲基抗蚜威	$Y=3.727\ 8\ X-0.077\ 9$	0.996 7	1.029 6~20.094 6
异噁酰草胺	$Y=10.128\ X+0.072\ 9$	0.996 2	0.861 3~19.746 7	嘧啶磷	$Y=20.365\ X+0.180\ 6$	0.999 4	0.807 2~19.876 8
双苯恶唑酸	$Y=1.744\ 9\ X+0.029\ 4$	0.995 9	0.585 4~20.006 8	甲基嘧啶磷	$Y=4.906\ 4\ X-0.015\ 2$	0.996 3	1.067 4~20.339 9
噁唑磷	$Y=0.560\ 1\ X+0.006\ 9$	0.997 0	0.610 7~19.839 3	丙溴磷	$Y=0.605\ 7\ X-0.017\ 3$	0.997 8	1.291 0~20.266 6
利谷隆	$Y=1.044\ X-0.007\ 3$	0.999 0	0.915 9~20.091 8	扑灭通	$Y=12.117\ X-0.118\ 8$	0.999 0	0.980 0~20.015 0
马拉氧磷	$Y=2.618\ 2\ X+0.003\ 1$	0.996 4	1.214 1~20.250 1	霜霉威	$Y=2.051\ 1\ X-0.026\ 2$	0.998 8	1.059 9~19.868 5
双炔酰菌胺	$Y=5.151\ 1\ X-0.009\ 2$	0.998 7	1.131 1~19.908 2	炔螨特	$Y=1.573\ 6\ X-0.019\ 4$	0.997 8	1.016 9~20.115 4
苯噻酰草胺	$Y=6.138\ 6\ X+0.087\ 6$	0.996 0	0.648 5~19.672 0	扑灭津	$Y=0.623\ 2\ X+0.000\ 5$	0.999 6	0.850 6~20.008 4
灭锈胺	$Y=4.729\ 2\ X+0.042\ 5$	0.996 4	0.604 4~19.634 0	异丙甲草胺	$Y=5.781\ 3\ X+0.080\ 4$	0.998 3	0.730 5~19.907 8
甲霜灵	$Y=13.248\ X-0.218\ 2$	0.997 2	1.076 9~19.998 9	甲氧隆	$Y=1.316\ 2\ X-0.008\ 1$	0.997 3	1.026 1~20.267 8
吡唑草胺	$Y=0.464\ 5\ X+0.005\ 9$	0.999 8	0.837 6~19.959 1	苯菌酮	$Y=2.795\ 5\ X-0.033\ 3$	0.996 1	1.354 1~20.343 2
氯氟吡氧乙酸	$Y=1.499\ 4\ X+0.020\ 6$	0.995 0	1.620 8~20.413 9				

显示目标农药含量 RSD 值为 2.14%~4.01%，表明方法的重复性良好。

2.3.4 稳定性实验 取同 1 份人参样品，按照“2.2.2”项下方法制备供试品溶液，分别于 0、2、4、8、16、24 h 上机测定，按照内标法计算目标农药含量，计算 RSD 值，结果显示 RSD 值为 1.01%~2.39%，表明供试品溶液在 24 h 内稳定。

2.3.5 加样回收率试验 对一份空白样品进行加标回收试验，农药标准品的添加浓度分别为 1.0、5.0、20.0 ng/mL，按实验方法制备并平行测定 6 次，结果回收率在 60%~140% 的农药占总数的 81.2%，各农药 RSD 均小于 14.04%。

2.3.6 基质效应 (matrix effect, ME) 考察 ME 是基于质谱原理，对待测目标化合物的定性和定量产生增强效应或抑制效应，影响分析结果准确性的干

扰因素。本实验选用空白样品提取液和乙腈溶液分别配制质量浓度为 1.0~20.0 ng/mL 的基质标准工作液和溶剂标准工作液。以目标化合物的质量浓度与内标化合物的质量浓度比值为横坐标 (X)，目标化合物峰面积与内标化合物峰面积的比值为纵坐标 (Y) 绘制标准曲线。将目标农药种类按照杀虫剂、植物生长调节剂、除草剂、杀菌剂分成 4 种并按照公式计算基质效应。

$$ME=(R_1-R_2)/R_1$$

R_1 为基质标准工作液的斜率， R_2 为溶剂标准工作液的斜率

当 $|ME|<20\%$ 时，代表轻度影响； $20\%<|ME|<50\%$ 时，代表中度影响； $|ME|>50\%$ 时，代表强烈影响。正值为增强效果，负值为抑制效果^[18]。结果如图 1 所示。

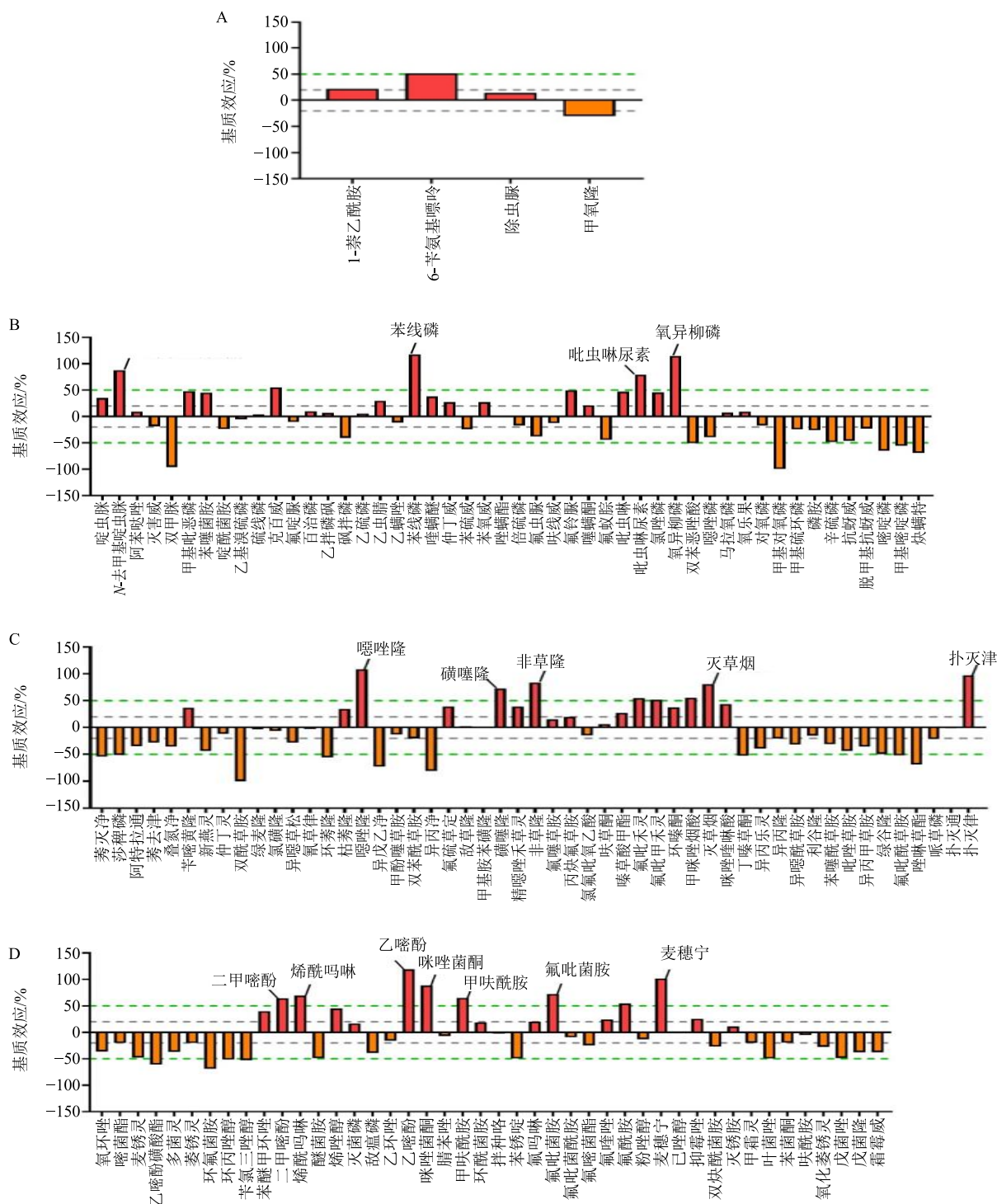


图 1 147 种农药在人参基质溶液中的基质效应
Fig. 1 Matrix effects of 147 pesticides in matrix solution of *P. ginseng*

3 结果与分析

3.1 提取工艺的优化

3.1.1 质谱参数优化 本实验所用的 F5 色谱柱与

传统中药农药残留检测常用的 C₁₈ 和 T3 色谱柱相比, 由于其填料为高度可重现的五氟苯基丙基相, 使其链段和环的碳骨架具有增强弱极性化合物的保

留能力、其氟基团所具备的高电负性能够产生偶极矩，诱导偶极矩能增强弱极性和中性化合物的保留能力、形状选择性能实现传统烷基固定相无法实现的异构体分离^[19]。结合以上等特点 F5 色谱柱能有效保留和分离实验中卤代、芳香族和异构体类化合物。

为了减少离子碎片间的相互干扰作用，提高灵敏度及减少分析时间，对 147 种农药进行了分段扫描检测，各分段总离子流图见图 2。将配制的目标

化合物混合对照品溶液，通过 MRM 模式分析和软件 SCIEX Analyst Instrument Optimization 分析，进行自动优化离子及碰撞能量检测，在选择好定量离子与定性离子以及碰撞能量基础上，调整前后扫描时间长度，以确保在单位时间内流出组分的完整，进而减少拖尾峰及前延峰数量。具体优化参数见表 4。

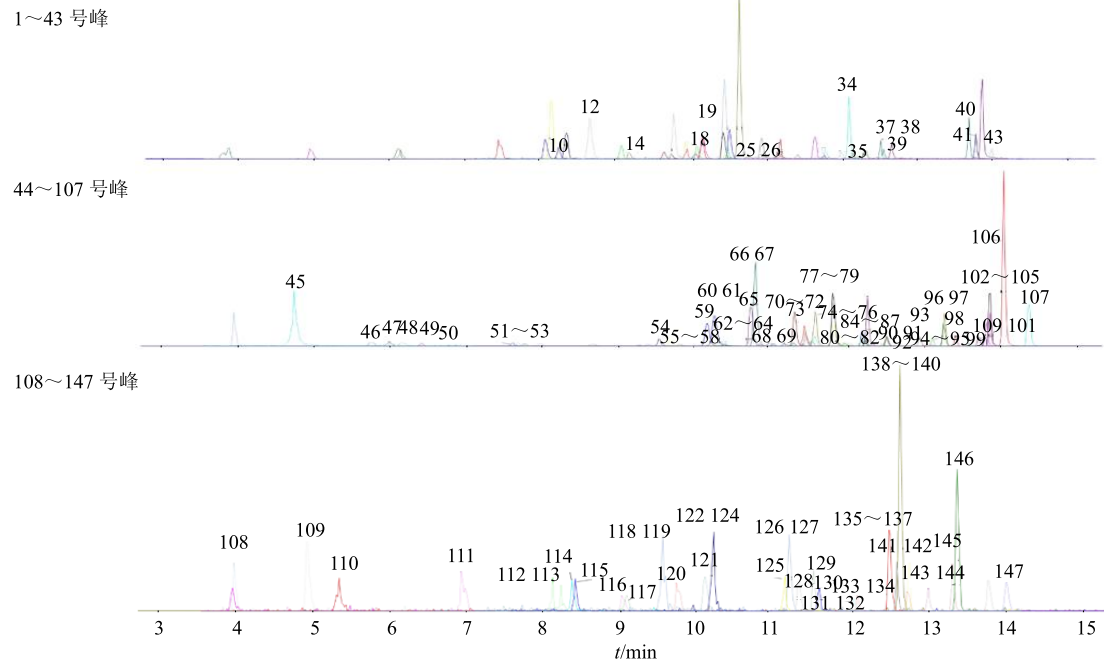


图 2 总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatogram

表 4 147 种农药 LC-MS/MS 质谱参数优化结果

Table 4 LC-MS/MS detection parameters of 147 pesticides

序号	农药名称	t _R /min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	去簇电压/eV	碰撞电压/eV	序号	农药名称	t _R /min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	去簇电压/eV	碰撞电压/eV
1	灭害威	3.85	209.1	137.0, 152.0	37	33, 19	17	莠去津	9.88	216.1	104.0, 174.0	30	39, 25
2	百治磷	4.96	238.1	127.1, 112.0	62	25, 17	18	氧环唑	10.10	300.0	158.9, 231.0	80	35, 24
3	啉虫脒	6.11	223.0	126.0, 99.0	70	27, 47	19	莠灭净	10.17	228.1	68.1, 186.0	221	55, 25
4	N-去甲基啉虫脒	6.16	209.1	126.0, 90.0	60	30, 35	20	异噁草松	10.40	240.1	89.0, 125.1	100	71, 25
5	6-苄氨基嘌呤	7.47	226.2	91.0, 148.0	80	31, 25	21	阿苯哒唑	10.43	266.0	234.0, 191.9	30	28, 38
6	二甲噻酚	7.90	210.0	71.0, 140.0	171	61, 29	22	苄嘧黄隆	10.53	411.1	182.0, 149.0	41	25, 25
7	1-萘乙酰胺	8.10	186.1	141.0, 169.1	40	26, 14	23	啉菌酯	10.64	404.2	372.2, 329.1	56	19, 39
8	双酰草胺	8.14	237.1	192.1, 118.0	20	11, 18	24	啉啉菌胺	10.96	343.0	307.0, 140.0	100	28, 30
9	阿特拉通	8.16	212.1	170.1, 100.0	30	28, 36	25	叠氮净	11.19	226.1	156.1, 198.1	20	19, 13
10	氰草津	8.26	241.1	214.2, 104.1	86	27, 47	26	苯嘧菌胺	11.19	382.1	196.8, 179.9	86	27, 43
11	甲基毗恶磷	8.37	325.0	183.0, 112.0	26	21, 51	27	环丙唑醇	11.41	292.2	125.0, 70.0	60	45, 47
12	克百威	8.68	222.1	123.1, 165.1	60	29, 17	28	甲酚噻草胺	11.44	276.1	244.1, 168.1	51	17, 33
13	萎锈灵	9.09	236.0	143.0, 87.0	60	23, 33	29	烯啶吗啉	11.54	388.1	301.0, 165.0	115	29, 43
14	氯磺隆	9.10	358.1	167.1, 141.2	30	23, 25	30	乙嘧磺酰胺	11.66	317.0	166.0, 108.0	51	33, 35
15	绿麦隆	9.60	213.1	72.0, 140.1	59	33, 32	31	异戊乙净	11.73	256.1	186.0, 96.0	250	27, 39
16	麦锈灵	9.75	323.9	105.0, 231.0	231	29, 39	32	氟吡啶酰胺	11.80	397.0	207.9, 172.9	60	30, 40

续表 4

序号	农药名称	t_R/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	去簇电压/eV	碰撞电压/eV	序号	农药名称	t_R/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	去簇电压/eV	碰撞电压/eV
33	苄氯三唑醇	12.01	328.1	70.0, 160.0	96	47, 45	89	苯硫威	12.35	254.1	72.1, 160.2	61	35, 14
34	莎稗磷	12.11	368.0	199.0, 125.0	27	20, 45	90	敌瘟磷	12.53	311.0	283.0, 283.0	41	14, 14
35	新燕灵	12.19	366.0	105.0, 76.9	70	30, 70	91	倍硫磷	12.55	279.1	169.1, 247.1	66	25, 17
36	环氟菌胺	12.34	413.0	202.9, 295.1	180	55, 23	92	己唑醇	12.70	314.0	158.9, 69.9	60	41, 49
37	醚菌胺	12.55	327.1	205.0, 116.0	60	15, 35	93	烯唑醇	12.99	326.0	70.0, 159.0	105	57, 38
38	苯醚甲环唑	12.55	406.1	251.0, 337.0	120	37, 23	94	氟铃脲	13.10	460.9	158.0, 141.0	100	25, 65
39	硫线磷	12.68	271.0	159.0, 97.0	65	19, 51	95	氟硫草定	13.12	402.0	354.0, 296.0	38	24, 35
40	仲丁灵	13.72	296.1	240.1, 222.1	46	19, 30	96	氟吡禾灵	13.25	362.3	288.1, 244.3	150	25, 34
41	氟啶脲	13.80	540.0	382.9, 158.0	30	31, 25	97	精噁唑禾草灵	13.28	362.0	288.0, 279.0	100	25, 25
42	双甲脒	13.87	294.1	163.2, 107.2	50	21, 57	98	呋线威	13.44	383.2	195.0, 251.9	70	23, 17
43	乙基溴硫磷	14.01	393.0	337.0, 162.1	35	25, 52	99	乙硫磷	13.58	385.1	198.9, 142.9	71	15, 33
44	霜霉威	3.97	226.2	101.9, 144.1	231	23, 17	100	噻螨酮	13.70	353.1	228.0, 168.0	56	21, 33
45	多菌灵	4.77	192.0	160.0, 132.0	80	27, 41	101	炔螨特	13.79	189.0	175.1, 231.0	156	22, 15
46	吡虫啉尿素	5.70	212.1	128.0, 99.0	60	30, 32	102	氯氟吡氧乙酸	13.80	255.1	209.1, 181.0	66	19, 31
47	吡虫啉	6.02	256.0	209.0, 175.0	56	21, 27	103	氟虫脲	13.84	489.2	141.0, 158.0	60	67, 25
48	灭草烟	6.18	262.1	217.1, 220.1	71	25, 23	104	乙环唑	13.88	360.1	141.1, 113.0	99	45, 80
49	磺噻隆	6.41	265.1	208.2, 114.2	71	21, 27	105	乙螨唑	13.89	360.0	304.2, 317.2	226	25, 23
50	非草隆	6.66	165.1	72.1, 46.0	76	25, 29	106	唑螨酯	14.02	422.2	138.0, 366.2	21	41, 23
51	甲咪唑烟酸	7.60	276.1	163.1, 276.1	64	35, 5	107	唑螨醚	14.39	307.1	147.1, 161.1	21	25, 23
52	麦穗宁	7.60	186.0	87.0, 130.0	35	24, 17	108	氧乐果	4.02	282.0	109.0, 182.9	71	36, 16
53	乙啶酚	7.97	210.2	140.1, 98.1	101	31, 39	109	甲基硫环磷	5.06	329.1	168.0, 109.0	91	21, 35
54	咪唑啉啉酸	9.50	312.1	267.1, 252.0	70	29, 33	110	脱甲基抗蚜威	5.43	239.0	72.0, 168.1	161	27, 19
55	抑霉唑	9.70	297.1	201.0, 159.0	60	31, 23	111	氧化萎锈灵	7.15	214.0	174.9, 146.9	56	20, 32
56	甲咪唑胺	10.03	202.1	108.9, 83.0	80	27, 20	115	磷胺	8.37	228.0	174.0, 126.9	35	19, 36
57	枯莠隆	10.08	287.2	123.2, 72.0	86	27, 43	116	呋酰胺	9.08	304.2	160.0, 254.0	111	37, 17
58	环莠隆	10.10	199.1	89.0, 72.0	40	20, 30	117	马拉氧磷	9.14	315.1	127.0, 99.0	91	17, 64
59	甲基胺苯磺隆	10.16	411.1	196.1, 168.1	49	23, 35	118	环嗪酮	9.40	253.1	171.0, 85.0	151	23, 39
60	砒拌磷	10.21	291.0	97.0, 185.0	110	59, 19	119	扑灭通	9.59	372.9	184.0, 142.0	21	25, 31
61	苯锈啶	10.28	274.0	147.0, 117.0	51	37, 65	120	绿谷隆	9.74	409.3	126.0, 148.0	71	25, 20
62	粉唑醇	10.35	302.1	122.9, 109.0	69	39, 43	121	对氧磷	10.10	268.1	220.0, 248.1	75	19, 13
63	乙拌磷砒	10.38	307.0	153.0, 125.0	70	15, 22	122	吡唑草胺	10.23	280.2	134.2, 210.2	41	27, 17
64	噁唑隆	10.42	339.0	72.0, 166.0	136	41, 31	123	异丙隆	10.36	207.2	72.1, 46.1	86	29, 31
65	氟吗啉	10.71	372.1	285.0, 164.9	120	30, 42	124	甲霜灵	10.37	270.1	192.1, 220.0	69	23, 19
66	双苯醚草胺	10.80	240.1	134.1, 167.1	64	29, 31	125	扑灭津	11.14	368.1	188.1, 146.1	60	23, 31
67	敌草隆	10.88	233.1	72.0, 72.1	76	33, 37	126	利谷隆	11.22	249.1	160.0, 182.1	81	23, 21
68	丙炔氟草胺	10.94	372.1	327.1, 327.0	46	27, 29	127	双炔酰菌胺	11.24	412.1	328.0, 356.0	90	20, 15
69	拌种咯	10.99	237.0	202.1, 140.0	161	29, 51	128	异噁唑草胺	11.33	333.1	165.0, 107.0	81	27, 87
70	仲丁威	11.22	208.0	94.9, 151.9	70	23, 11	129	灭锈胺	11.58	270.0	119.0, 228.0	96	31, 35
71	呋草酮	11.30	334.1	247.1, 178.1	60	35, 61	130	苯噻唑草胺	11.64	299.0	148.0, 120.0	50	20, 37
72	咪唑菌酮	11.33	312.1	92.0, 65.0	77	38, 71	131	异丙甲草胺	12.07	272.1	251.9, 176.1	180	19, 35
73	乙虫腈	11.46	397.3	350.9, 255.2	101	29, 49	132	双苯恶唑酸	12.19	296.0	204.0, 232.0	81	39, 23
74	氟酰胺	11.50	324.1	262.1, 282.1	84	25, 17	133	戊菌唑	12.40	248.0	159.0, 70.0	37	39, 29
75	氟吡菌胺	11.59	382.9	172.9, 364.9	50	35, 23	134	噻草酸甲酯	12.40	404.1	215.0, 274.0	40	55, 39
76	氧异柳磷	11.63	330.1	229.1, 201.1	30	17, 20	135	辛硫磷	12.59	300.0	129.0, 77.0	75	16, 46
77	除虫脲	11.80	311.0	158.0, 141.0	100	21, 47	136	丁噻草酮	12.61	269.1	200.0, 172.1	33	20, 30
78	氯唑磷	11.80	314.1	119.9, 162.0	66	37, 21	137	噁唑磷	12.64	314.0	105.0, 97.0	101	45, 55
79	氟啶菌酯	11.80	459.2	427.2, 188.0	75	28, 35	138	甲基噻啉磷	12.70	334.1	164.1, 108.0	56	29, 40
80	氟唑唑	11.90	376.2	271.9, 307.0	71	47, 37	139	叶菌唑	12.71	278.2	70.0, 125.0	71	62, 56
81	氟噻草胺	11.97	364.0	152.0, 194.0	80	25, 15	140	唑啉草酯	12.72	377.1	317.2, 57.0	11	30, 35
82	环酰菌胺	11.99	302.0	97.0, 55.0	101	33, 57	141	苯菌酮	12.82	229.0	209.1, 227.1	71	21, 27
83	灭菌磷	12.05	300.0	130.0, 148.0	40	42, 19	142	戊菌隆	12.85	284.0	125.1, 127.0	81	37, 35
84	腈苯唑	12.19	337.1	124.9, 70.0	115	42, 43	143	氟吡甲禾灵	12.90	376.1	316.1, 91.0	120	39, 23
85	异丙净	12.20	256.1	172.0, 144.0	246	29, 35	144	啶草磷	13.01	401.3	171.0, 255.0	80	30, 25
86	氟虱脲	12.20	495.2	323.1, 151.0	85	50, 35	145	氟吡唑草胺	13.39	299.1	238.0, 359.0	67	37, 27
87	苯氧威	12.24	302.1	88.0, 116.1	59	29, 16	146	啉啉磷	13.45	225.0	198.0, 182.0	56	29, 29
88	苯线磷	12.29	304.1	217.0, 202.0	60	31, 45	147	异丙乐灵	14.09	310.0	226.0, 268.0	56	35, 21

3.1.2 前处理条件优化 在预实验过程中, 本课题组发现提取的人参样品提取液颜色较深, 会影响上机检测, 故为了简化后续处理步骤, 对人参的提取方法进行了优化。乙腈具有良好的溶解性及较宽的极性范围, 在农药残留检测中应用广泛, 且本实验中 147 种农药极性范围分布于弱极性至中性, 其中弱极性农药占比较高。为了改善提取液颜色较深问题并兼顾目标化合物溶解性, 本实验采用提高提取溶剂中乙腈比例的方法, 由原来乙腈与水 1:1 提高至 2:1, 且人参中含有多糖、生物碱、黄酮类和甾醇类等化学成分, 减少提取溶剂中水的比例有利于此类化学成分的溶出。同时, 在乙腈中加入酸会促进酸性农药离子化程度, 在加样回收率试验中, 以空白人参样品为对象, 比对了 1% 甲酸乙腈与 1% 冰醋酸乙腈对 147 种农药的提取效果。结果表明, 2 种溶剂对目标农药检测影响较小且 RSD 小于 14%, 考虑到实验成本因素, 实验选择 0.1% 冰醋酸乙腈作为提取溶剂。

3.2 样品检测结果

不同产地人参样品具体检出情况见图 3, 共有 6 种农药被检出。其中, 多菌灵在各产地人参中均有检出, 检出率为 100%。除黑龙江省外, 其他 3 个省份均使用了双甲脒, 检出率为 43%; 黑龙江省与吉林省和辽宁省的人参样品中均检出啶酰菌胺, 检出率为 60%; 啶虫脒只在辽宁省桓仁县的人参样品中检测到, 检出率为 13%。除贵州省的人参样品外, 其他 3 省的人参样品中均使用了啉菌酯和苯醚甲环唑, 检出率分别为 78%、73%。本研究在各产地 23 批次人参样品中共检出 6 种农药, 其中多菌灵检出率最高, 质量分数在 0.95~39.64 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 其次是苯醚甲环唑和啉菌酯, 质量分数在 0.72~10.28、0.28~6.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 啶酰

菌胺在 1.71~27.76 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 双甲脒在 0.80~4.31 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 啶虫脒检出最少, 检出量在 6.37~26.26 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。《中国药典》2020 年版中尚未规定干人参中相关农药的最大残留限量 (maximum residue limit, MRL) 标准, 为提高人参质量和推动人参进出口贸易, 本研究首次与《欧洲药典》中的清单进行接轨, 《欧洲药典》规定干人参中苯醚甲环唑为 20.0 mg/kg , 多菌灵的 MRL 值为 0.1 mg/kg , 啉菌酯为 0.3 mg/kg , 双甲脒为 0.1 mg/kg , 啶虫脒为 0.05 mg/kg , 啶酰菌胺尚未规定明确的 MRL 标准。本实验中各产地人参中农药残留量均符合《欧洲药典》标准。

4 讨论

我国人参产量、栽培面积均为世界之首, 且主要分布在长白山林区, 以吉林省为主产区^[20], 黑龙江省, 辽宁省和贵州省也均有种植。吉林省的人参样品中农药残留主要为啶酰菌胺, 黑龙江省的人参样品中农药残留主要为啶酰菌胺, 辽宁省的人参样品中农药残留主要为啶虫脒, 而贵州省的人参样品中农药残留主要为双甲脒和多菌灵。本研究选取 4 个省份产地的人参样本开展实验具有一定的代表性。双甲脒及多菌灵作为传统农药因其使用效果好而被广泛使用, 又或因长期使用产生抗药性而进行了不合理使用导致各产地农药残留量有差异性。新型农药中, 啶虫脒因杀虫效果次于双甲脒而使用范围较小, 其他均为杀菌剂且各产地除贵州外, 均为 2~4 种杀菌剂混合使用。

本研究通过《中国药典》和《欧洲药典》国家禁用和限用农药名录, 共筛选出 147 种农药作为检测对象, 其中 6 种农药有检出, 但残留量均未超标, 均在残留限量标准内。在人参所检出的这 6 种农药中, 除了多菌灵和双甲脒, 其余均是新型农药, 新型农药与传统的有机氯、有机磷农药相比较, 具有活性高、毒性小、每公顷用量小、环境相容性增加的特点, 是由于传统农药耐药性的产生以及农药使用政策的限制等原因而投入使用的一类农药, 但其不合理的使用也会影响人参中的农药残留量, 且农药自身具有一定的毒性, 在人体内积蓄会危害到个人生命健康。然而, 农药使用是人参种植过程中不可缺少的环节, 与此同时人参已成为药食同源农产品, 今后人们对其利用将更加广泛。因此, 开展人参中农药残留的研究和检测是十分必要的, 本研究检测的人参中农药残留量虽未超标但仍需警示, 建议相关部门仍要加强监督管理, 培训参农在人参栽

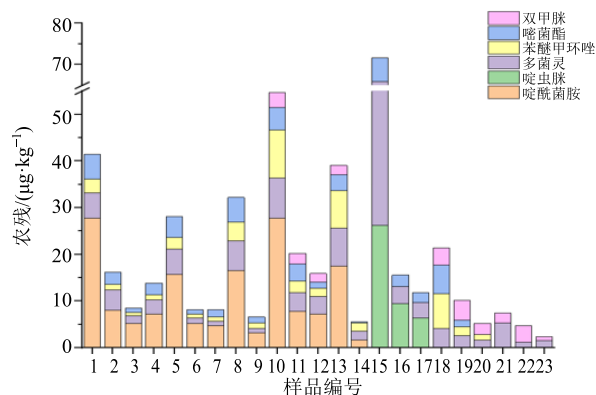


图 3 人参样品 6 种检出农药残留量测定结果

Fig. 3 Determination results of six pesticides in *P. ginseng*

培过程中严格遵守农药使用规定。

实验建立了人参中 147 种农药残留量的测定方法 (QuEChERS-LCMS/MS)。人参前处理过程中使用了 QuEChERS 方法, 该方法能较好的去除杂质, 降低样品对使用仪器的不良影响; 在实验过程中, 使用莠去津-D5 作为内标物质, 比较了 2 种提取溶剂以及基质效应对实验结果准确性的影响并进行了优化, 通过配制基质标溶液校正的方式补偿了基质效应, 避免了干扰物质对电离效率的影响, 同时优化了质谱参数, 最终建立了 LC-MS/MS 测定方法。该方法线性关系、精密度、稳定性、加标回收率、重复性良好, 是一种科学可靠、稳定可行的农药残留量测定方法。

农药残留量是评估人参品质的重要依据, 目前国内已知方法无法同时、准确、快速的测定样品中多种混合农药的残留量。本实验使用内标物质定量, 提高了实验结果准确性和稳定性, 同时 LC-MS/MS 方法排除了基质效应干扰, 解决了因待测组分浓度低等因素引起的实验结果准确性问题。综上所述, 本研究为人参药材在多种农药残留例行检测、品质评估等方面提供了一种高效可靠的检测方法, 对人参及其它中药材中农药残留的监控检测以及人们的食用安全和身体健康具有积极意义, 同时也为中国药典中人参农药检测项目的优化提供了可靠依据。本研究拓宽了《中国药典》中禁用和限用农药的清单, 首次与《欧洲药典》中的清单进行接轨, 为打破人参出口瓶颈进行了前瞻性研究, 大大加速了人参出口的进程, 推动中医药走向世界。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 8.
- [2] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编-上册 [M]. 北京: 人民卫生出版社. 1975: 8.
- [3] 王影, 查琳, 杨怀雷, 等. 人参食品研究进展 [J]. 人参研究, 2019, 31(5): 54-58.
- [4] 金智英, 尚杰, 金龙勋. 韩国人参出口竞争力影响因素研究 [J]. 中国林业经济, 2021(6): 79-83.
- [5] Xiao J J, Xu X, Wang F, *et al.* Analysis of exposure to pesticide residues from traditional Chinese medicine [J]. *J Hazard Mater*, 2019, 365: 857-867.
- [6] 李宁馨. 天津突破中药质量控制“卡脖子”技术 [N]. 人民政协报, 2022-04-20(6).
- [7] 黄绍军, 李超, 马成章, 等. 气相色谱-串联质谱法测定

玉龙县人参中农药残留量 [J]. 分析实验室, 2017, 36(4): 423-427.

- [8] El-Nahhal I, El-Nahhal Y. Pesticide residues in drinking water, their potential risk to human health and removal options [J]. *J Environ Manage*, 2021, 299: 113611.
- [9] 吴佩玲. 人参加工过程中农药残留转移规律及去除技术研究 [D]. 北京: 北京协和医学院, 2021.
- [10] Chen L N, Yin L H, Song F R, *et al.* Determination of pesticide residues in ginseng by dispersive liquid-liquid microextraction and ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2013, (917/918): 71-77.
- [11] Tessema R A, Nagy K, Ádám B. Pesticide use, perceived health risks and management in Ethiopia and in Hungary: A comparative analysis [J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2021, 18(19): 10431.
- [12] 孔繁越. 中药材重金属限量标准和农残限量标准研究及标准制定相关建议 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2017.
- [13] 耿昭, 李小红, 荀琰, 等. 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 [J]. 中草药, 2020, 51(20): 5337-5347.
- [14] 孙伶俐. 人参皂苷提取物中农药残留的检测及脱除工艺研究 [D]. 恩施: 湖北民族大学, 2021.
- [15] 谭鹏, 张海珠, 许莉, 等. 基于 QuEChERS-GC-QQQ-MS/MS 法同时测定知母中 58 种农药残留 [J]. 中草药, 2018, 49(14): 3397-3405.
- [16] 毕融冰, 王玉方, 罗婧, 等. QuEChERS/LC-MS/MS 法测定人参中 30 种农药残留 [J]. 食品研究与开发, 2022, 43(6): 157-166.
- [17] Fan X Y, Tang T, Du S, *et al.* Simultaneous determination of 108 pesticide residues in three traditional Chinese medicines using a modified QuEChERS mixed sample preparation method and HPLC-MS/MS [J]. *Molecules*, 2022, 27(21): 7636.
- [18] Moreno-González D, Alcántara-Durán J, Gilbert-López B, *et al.* Matrix-effect free quantitative liquid chromatography mass spectrometry analysis in complex matrices using nanoflow LC with integrated emitter tip and high dilution factors [J]. *J Chromatogr A*, 2017, 1519: 110-120.
- [19] Buszewski B, Žuvela P, Sagandykova G, *et al.* Mechanistic chromatographic column characterization for the analysis of flavonoids using quantitative structure-retention relationships based on density functional theory [J]. *Int J Mol Sci*, 2020, 21(6): 2053.
- [20] 陈金鸾. 不同产区人参中营养成分及有效成分的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2016.

[责任编辑 时圣明]