

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240130007

气相色谱-三重四极杆质谱法测定黄芪中 42 种农药残留

田 丽, 胡佳薇, 尹丹阳, 王敏娟*

(陕西省疾病预防控制中心理化所, 西安 710054)

摘 要: 目的 建立气相色谱-三重四极杆质谱法测定黄芪中 42 种农药的方法。**方法** 黄芪中的多组分农药采用乙腈提取, 上清液经 N-丙基乙二胺、十八烷基硅烷键合硅胶、硅胶净化, 采用程序升温进样口上机测定, 基质匹配曲线外标法定量。**结果** 42 种农药在 0.01~1.00 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性关系良好, 相关系数为 0.9954~0.9999, 在空白基质中添加低(0.02 mg/kg)、中(0.40 mg/kg)、高(2.00 mg/kg)3 个不同浓度的混合标准品各 6 份, 加标回收率为 72.5%~109.3%, 相对标准偏差为 1.25%~6.07%, 检出限为 0.002~0.010 mg/kg, 定量限为 0.005~0.030 mg/kg。在 100 批次黄芪样本中检出 6 种农药, 分别是 α -硫丹、对硫磷、甲基对硫磷、硫环磷、氯氰菊酯、氰戊菊酯, 样品检出率 6.0%, 样品超标率 1.0%, 超标农药为氯氰菊酯。**结论** 本方法灵敏度高、准确性好, 适用于黄芪中 42 种农药的同时测定。

关键词: 气相色谱-三重四极杆质谱法; 农药残留; 黄芪

Determination of 42 kinds of pesticide residues in *Astragalus membranaceus* by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

TIAN Li, HU Jia-Wei, YIN Dan-Yang, WANG Min-Juan*

(Shaanxi Province Center for Disease Control and Prevention, the Institute of Physics and Chemistry, Xi'an 710054, China)

ABSTRACT: Objective To establish a gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry method for the determination of 42 kinds of pesticides in *Astragalus membranaceus*. **Methods** The multi-component pesticides in *Astragalus membranaceus* were extracted by acetonitrile, and the supernatant was purified by N-propyl ethylenediamine, octadecylsilane bonded silica gel and silica gel. The samples were determined by temperature program injection nozzle, and quantified by matrix matching curve external standard method. **Results** The 42 pesticides had a good linear relationship in the range of 0.01-1.00 $\mu\text{g/mL}$, and the correlation coefficient was 0.9954-0.9999. Three mixed standards of low (0.02 mg/kg), medium (0.40 mg/kg) and high (2.00 mg/kg) concentrations were added to the blank matrix, each with 6 samples, the recovery was 72.5%-109.3%, the relative standard deviation was 1.25%-6.07%, the detection limit was 0.002~0.010 mg/kg and the quantitation limit of the method was 0.005-0.030 mg/kg. In 100 batches of radix astragali, six kinds of pesticides were detected, namely α -endosulfan, parathion, methyl parathion, cyclophosphamide, cypermethrin, fenvalerate, with a detection rate of 6.0%. The sample exceeded

*通信作者: 王敏娟, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品、中药材检测。E-mail: 33034795@qq.com

*Corresponding author: WANG Min-Juan, Master, Associate Senior Technologist, Shaanxi Province Center for Disease Control and Prevention, Xi'an 710054, China. E-mail: 33034795@qq.com

the standard rate was 1.0%, and the excessive pesticide was cypermethrin. **Conclusion** The method has high sensitivity and accuracy, and is suitable for the simultaneous determination of 42 kinds of pesticides in *Astragalus membranaceus*.

KEY WORDS: gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; pesticide residues; *Astragalus membranaceus*

0 引言

黄芪又名绵黄芪,始载于《神农本草经》,药用历史悠久^[1],被列为国家三级保护植物。黄芪来源于豆科多年生草本植物膜荚黄芪或蒙古黄芪的干燥根^[2],含有多糖、皂苷黄酮类化合物、氨基酸及其微量元素等多种有效成分,在山西省和甘肃省等地有作为食品原料食用历史,主要方法为煲汤、炖肉、煮粥、蒸饭、入菜、火锅、传统方式泡酒等。食品安全标准与监测评估司发布了关于黄芪等 9 种新增既是食品又是中药材的物质公告^[3]。现代临床及药理研究表明,黄芪作为药食同源的中药材以补气补虚为主,具有抗肿瘤^[4-6]、保护心血管^[7-8]、免疫调节^[9]、抗炎、抗氧化、抗衰老等功效^[10-12]。黄芪曾以野生为主,随着人们需求的增加,野生药材的产量已不能满足市场需求^[13-15],现今主要依靠人工栽培来满足国内、外市场的需求。黄芪因病虫害常用的农药类型有杀虫剂、杀菌剂、除草剂,按照其化学结构不同又分为有机氯类农药、有机磷类农药、拟除虫菊酯类农药^[16-18]。农药的广泛使用不仅造成环境质量恶化、物种减少、生态平衡破坏,食物中农药残留过多还会对人体健康造成损害。因此有必要对黄芪种植过程中农药的使用进行规范管理和监测^[19]。

气相色谱质谱仪(gas-mass spectrometry, GC/MS)只有单四极,一般应用于样品基质干净,基质干扰相对小,分析物种类少的检测^[20-21],不能满足基质复杂、污染种类繁多的农药残留检测需求。气相色谱-三重四极杆质谱仪(gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, GC-MS/MS)^[22-23]样品前处理相对简单,检测分析时间短,并且一次可同时完成几十至几百种农药的检测。虽然目前已有相关文献研究了气相色谱-质谱法测定黄芪中的农药残留,例如张平等^[24]采用气相色谱-质谱法检测甘草、黄芪、党参中 21 种农药残留,崔丽丽等^[25]采用多壁碳纳米管快速处理法/气相色谱-质谱联用法快速检测黄芪中 16 种农药;王倩等^[26]采用气相色谱串联质谱仪同时测定白芍、黄芪、猫爪草和山茱萸中 69 种农药的残留量,但程序升温进样(programmed temperature vaporizer, PTV)与 GC-MS/MS 联用还未见报道。鉴于此,本研究使用 PTV 与 GC-MS/MS 联用技术,根据实地调研和查阅《中国药典 2020 年版》,最终确定检测的农药共计 42 种,并对陕西省内种植的 100 份黄芪样本进行检测,以期对陕西省本地种植的黄芪中农药残留的污染水平提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

100 份黄芪样本均在本省种植区采购,78 份采自榆林市子洲县,11 份采自咸阳市旬邑县,11 份采自宝鸡市陈仓区。

乙腈、乙酸乙酯、丙酮(色谱纯,德国 Merck 公司);N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、十八烷基硅烷键合硅胶 C₁₈、硅胶、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)(天津博纳艾杰尔科技有限公司);无水硫酸镁、无水乙酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氧乐果、内吸磷、灭线磷、杀虫脒、治螟磷、久效磷、 α -六六六、乐果、 β -六六六、 γ -六六六、特丁硫磷、地虫硫磷、 δ -六六六、甲基对硫磷、甲基硫环磷、毒死蜱、艾氏剂、对硫磷、三唑酮、水胺硫磷、三氯杀螨醇、甲基异柳磷、硫环磷、 α -硫丹、苯线磷、p,p'-滴滴伊、狄氏剂、除草醚、 β -硫丹、p,p'-滴滴涕、o,p'-滴滴涕、三唑磷、硫丹硫酸酯、p,p'-滴滴涕、联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氰菊酯、蝇毒磷、氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 42 种农药标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$,北京曼哈格生物科技有限公司);用丙酮配制成 20.0 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准储备液,于-20℃冰箱保存。

1.2 仪器与设备

GC-MS/MSTQ8040 三重四极杆气质联用仪(带 PTV 进样口)、SH-Rxi-5 MS 色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm)(日本岛津公司);CR22N 离心机(日本日立公司);SQP 万分之一电子天平(德国赛多利斯公司);VORTEX 涡旋仪(德国 IKA 公司);DB-5MS UI 色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm)、VF-1701MS 色谱柱(30 m $\times$ 0.32 mm, 0.25 μm)(美国安捷伦公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 分析条件

(1)色谱条件

色谱柱:DB-5MS UI (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm);柱温程序:40℃ (4 min)以 25℃/min 升温至 125℃ (0 min),再以 10℃/min 升温至 300℃ (8 min);PTV 进样口温度:65℃ (1 min)以 200℃/min 升温至 300℃ (15 min);不分流进样;进样时间:1 min;进样量:1 μL ;流量控制方式:线速度;压力:49.7 Kpa;总流量:26.0 mL/min;柱流量:1 mL/min;

线流速: 36.1 cm/s; 吹扫流量: 5.0 mL/min;

(2)质谱条件

溶剂延迟: 13 min; 接口温度: 280℃; 离子源温度: 230℃; 采集方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式; 检测器电压: 0.5 kV。

1.3.2 样品处理

称取样品约 5 g (精确至 0.0001 g)于 50 mL 离心管中, 加入 1%冰醋酸溶液 10 mL 及 1 颗陶瓷均质子, 涡旋使样品完全浸润, 放置 30 min, 精密加入乙腈 10 mL, 涡旋混匀, 加入无水硫酸镁与无水乙酸钠的混合粉末($m:m=4:1$) 5 g, 立即摇散, 于冰水浴冷却, 离心(5000 r/min) 3 min, 取上清液 5 mL 置于已预先装有净化材料的分散固相萃取净化管(无水硫酸镁 600 mg, PSA 200 mg, 十八烷基硅烷键合硅胶 200 mg, 硅胶 200 mg)中, 涡旋使充分混匀, 使其净化完全, 离心(5000 r/min) 3 min; 取上清液用微孔滤膜(0.22 μm)过滤后, 上机测定。

1.4 数据处理

数据采用岛津 LabSolutions GCMS Solution 版本 4.45 软件分析, 采用 Microsoft Excel 2017 软件制表制图。

2 结果与分析

2.1 GC-MS/MS 条件的优化

比较了 VF-1701MS (30 m×0.32 mm, 0.25 μm)、SH-Rxi-5 MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)、DB-5MS UI (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 3 种石英毛细管色谱柱, 结果发现 3 种色谱柱对大多数有机磷、有机氯农药都有较好的分离效果, 其中 DB-5MS UI 色谱柱对菊酯类农药有更好的峰型和分离度, 故选择 DB-5MS UI 作为分析色谱柱。对单一标准品离子对及质谱参数逐个优化。首先通过一级质谱扫描确定待测化合物的母离子, 对该母离子进行二级质谱全扫描。选择每个待测化合物质荷比较大、强度较高、干扰较小的碎片离子作为子离子, 其中强度最高的子离子作为定量离子, 每种农药的离子对及优化后的碰撞能量(collision energy, CE)列于表 1。虽然是 42 种农药, 但内吸磷、氯氟氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯在 DB-5MS UI 色谱柱上会出现两个色谱峰, 氟氯氰菊酯和氯氰菊酯会出现 4 个色谱峰, 所以色谱图上共有 52 个色谱峰。由图 1 可得, 在 28 min 内即可完成各物质的检测, 各物质总离子流图峰形良好, 彼此得到良好的分离。

表 1 42 种农药的保留时间、CAS 号、质谱分析参数
Table1 Retention times, CAS numbers and mass spectrometric parameters of 42 kinds of pesticides

序号	名称	保留时间/min	CAS 号	离子对 1	CE1	离子对 2	CE2
1	氧乐果	14.089	1113-02-6	156.0>110.0	8	110.0>79.0	10
2	内吸磷-1	14.198	8065-48-3	88>60	5	89>60	5
3	灭线磷	14.481	13194-48-4	200.0>158.0	6	158.0>97.0	18
4	杀虫脒	14.720	6164-98-3	196>181	10	181>140	15
5	治螟磷	14.883	3689-24-5	322.0>202.0	10	322.0>174.0	18
6	久效磷	15.002	6923-22-4	127.1>109.0	12	127.1>95.0	16
7	α-六六六	15.207	319-84-6	180.9>144.9	16	218.9>182.9	8
8	内吸磷-2	15.439	8065-48-3	88>60	5	89>60	5
9	乐果	15.481	60-51-5	125.0>47.0	14	125.0>79.0	8
10	β-六六六	15.734	319-85-7	180.9>144.9	16	218.9>182.9	8
11	γ-六六六	15.882	58-89-9	180.9>144.9	16	218.9>182.9	8
12	特丁硫磷	15.977	13071-79-9	231.0>128.9	26	231.0>174.9	14
13	地虫硫磷	16.051	944-22-9	137.1>109.1	8	246.0>137.1	6
14	δ-六六六	16.464	319-86-8	180.9>144.9	16	218.9>182.9	8
15	甲基对硫磷	17.187	298-00-0	263.0>109.0	14	125.0>47.0	12
16	甲基硫环磷	17.892	5120-23-0	168.00>109.00	15	168.00>136.00	15
17	毒死蜱	17.979	2921-88-2	196.9>168.9	14	313.9>257.9	14
18	艾氏剂	18.018	309-00-2	262.9>191.0	34	262.9>193.0	28
19	对硫磷	18.136	56-38-2	139.0>109.0	8	291.1>109.0	14

表 1(续)

序号	名称	保留时间/min	CAS 号	离子对 1	CE1	离子对 2	CE2
20	三唑酮	18.194	43121-43-3	208.1>181.0	10	208.1>111.0	22
21	水胺硫磷	18.213	24353-61-5	289.1>136.0	14	230.0>212.0	10
22	三氯杀螨醇	18.279	0-00-0	139.0>111.0	16	139.0>75.0	28
23	甲基异柳磷	18.494	99675-03-3	199.0>121.0	14	241.1>121.1	22
24	硫环磷	18.775	947-02-4	255.0>227.0	6	255.0>140.0	22
25	α -硫丹	19.491	959-98-8	194.9>160.0	8	194.9>125.0	24
26	苯线磷	19.626	22224-92-6	303.1>195.1	8	288.1>260.1	6
27	p,p'-滴滴伊	19.905	72-55-9	246.0>176.0	30	317.9>248.0	24
28	狄氏剂	19.995	60-57-1	276.9>241.0	8	262.9>193.0	34
29	除草醚	20.376	1836-75-5	202.0>139.0	24	282.9>253.0	12
30	β -硫丹	20.609	33213-65-9	194.9>160.0	8	194.9>125.0	24
31	p,p'-滴滴滴	20.696	72-54-8	235.0>165.0	24	237.0>165.0	28
32	o,p'-滴滴涕	20.730	789-02-6	235.0>165.0	24	237.0>165.0	28
33	三唑磷	20.986	24017-47-8	161.0>134.0	8	161.0>106.0	14
34	硫丹硫酸酯	21.326	1031-07-8	271.8>236.9	18	386.8>252.9	16
35	p,p'-滴滴涕	21.392	50-29-3	235.0>165.0	24	237.0>165.0	28
36	联苯菊酯	22.280	82657-04-3	181.1>166.1	12	181.1>179.1	12
37	甲氰菊酯	22.471	39515-41-8	181.1>152.1	22	265.1>210.1	12
38	氯氟氰菊酯-1	23.088	68085-85-8	208.0>181.0	8	197.0>141.0	12
39	氯氟氰菊酯-2	23.258	68085-85-8	208.0>181.0	8	197.0>141.0	12
40	蝇毒磷	24.165	56-72-4	362.0>109.0	16	362.0>226.0	14
41	氟氯氰菊酯-1	24.586	68359-37-5	163.1>127.1	6	163.1>91.0	14
42	氟氯氰菊酯-2	24.686	68359-37-5	163.1>127.1	6	163.1>91.0	14
43	氟氯氰菊酯-3	24.743	68359-37-5	163.1>127.1	6	163.1>91.0	14
44	氟氯氰菊酯-4	24.794	68359-37-5	163.1>127.1	6	163.1>91.0	14
45	氯氰菊酯-1	24.917	52315-07-8	163.1>127.1	6	163.1>91.0	14
46	氯氰菊酯-2	25.025	52315-07-8	163.1>127.1	6	163.1>91.0	14
47	氯氰菊酯-3	25.076	52315-07-8	163.1>127.1	6	163.1>91.0	14
48	氯氰菊酯-4	25.126	52315-07-8	163.1>127.1	6	163.1>91.0	14
49	氰戊菊酯-1	25.885	51630-58-1	225.1>119.1	20	225.1>147.1	10
50	氰戊菊酯-2	26.128	51630-58-1	225.1>119.1	20	225.1>147.1	10
51	溴氰菊酯-1	26.592	52918-63-5	180.9>151.9	22	252.9>93.0	20
52	溴氰菊酯-2	26.882	52918-63-5	180.9>151.9	22	252.9>93.0	20

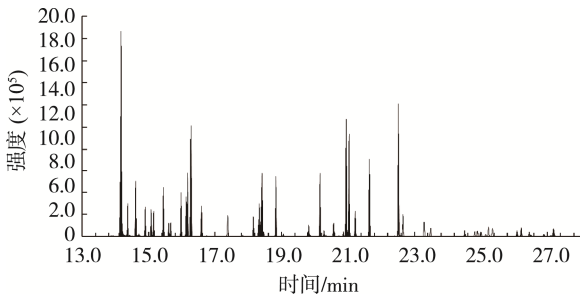


图1 42种农药的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of 42 kinds of pesticides

2.2 提取溶剂的选择

在痕量农药残留检测分析中,乙酸乙酯^[27]、丙酮^[28]和乙腈^[29]是常用的萃取溶剂。如图 2 所示,实验结果发现乙腈具有较宽的溶解度和极性分布范围,以及良好的色谱兼容性。乙腈可以与水任意比混溶,可更有效地与样品组织细胞中待测物接触,当加入盐后又能迅速与水分层,且乙腈本身对样品中的糖、脂肪和蛋白质的溶解性较小,对蛋白有沉淀作用。本研究分别用 5、8、10、12、15 mL 乙腈提取溶剂对浓度为 0.40 mg/kg 的加标基质考察了提取效

率,在一定范围内,增加提取溶剂的用量,提取效率增加,但当乙腈体积大于 10 mL 时,提取溶剂对目标化合物提取效率增加不明显,但却增加了环境负担和提取成本。综合考虑,选择 10 mL 乙腈作为提取溶剂。

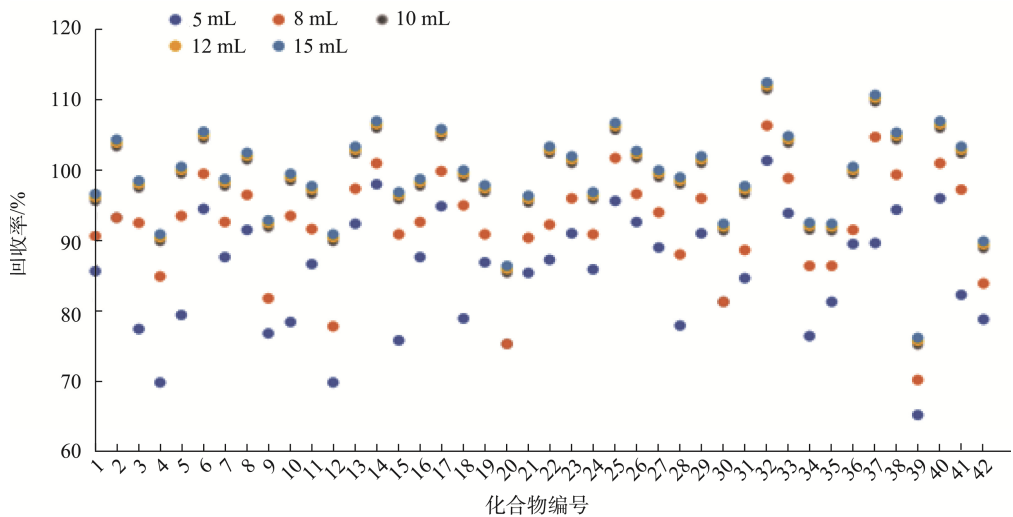
2.3 净化包的选择

对于复杂基质,前处理过程显得尤为重要^[30]。在 QuEChERS 方法中主要用到的净化材料有,PSA 去除样品中脂肪酸、有机酸、糖和花青素等物质^[31];十八烷基硅烷键合硅胶(C₁₈)主要去除酯类、非极性干扰物质^[32];硅胶主要去除极性化合物;使用 GCB 去除样品基质中的非极性共提取物,例如植物色素^[33]。样品制备过程中,为达到理想的基质净化效果,吸附剂种类选择和搭配比例是关键因素。黄芪中主要含有皂苷、黄酮、多糖以及氨基酸、亚油酸、胆碱等物质^[34],为有效去除这些干扰,本实验考察了 4 种吸附剂不同含量对黄芪的净化效果,其组成列于表 2。研究发现当 PSA、C₁₈、硅胶都为 200 mg 时,42 种农药残留的回收率在 80%~120%之间分布的种类最多,对黄芪基

质具有良好的净化效果。GCB 具有类似石墨的平面六边形结构,对具有平面结构的农药化合物有着较强的吸附性^[35],增加 GCB 的比例会明显影响具有平面结构农药的回收率。结果表明,不添加 GCB 吸附剂的组合较其他组合更出色。最终确定净化组分为 PSA、C₁₈、硅胶,用量均为 200 mg。

2.4 进样方式的选择

三重四极杆气相色谱质谱仪与 QuEChERS 前处理的结合是农药残留分析的发展趋势,逐渐被世界各国权威检测机构用于仲裁分析。无论是 GB 23200.113—2018《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》还是《中国药典 2020 年版》,虽然前处理都采用了 QuEChERS 方法,大大提高了工作效率,但均用乙腈提取,需要浓缩至近干,这一步骤耗时间且易造成农药损失,但如果不浓缩乙腈直接进样,乙腈对气相色谱柱损伤大,会导致固定相流失逐渐增大,色谱噪声增大,色谱柱短命。所以本研究采用了 PTV 进样方式,通过进样口程序升温将乙腈排出,减少对色谱柱的损伤。



注: 1: 氧乐果; 2: 内吸磷; 3: 灭线磷; 4: 杀虫脒; 5: 治螟磷; 6: 久效磷; 7: α-六六六; 8: 乐果; 9: β-六六六; 10: γ-六六六; 11: 特丁硫磷; 12: 地虫硫磷; 13: δ-六六六; 14: 甲基对硫磷; 15: 甲基硫环磷; 16: 毒死蜱; 17: 艾氏剂; 18: 对硫磷; 19: 三唑酮; 20: 水胺硫磷; 21: 三氯杀螨醇; 22: 甲基异柳磷; 23: 硫环磷; 24: α-硫丹; 25: 苯线磷; 26: p,p'-滴滴伊; 27: 狄氏剂; 28: 除草醚; 29: β-硫丹; 30: p,p'-滴滴涕; 31: o,p'-滴滴涕; 32: 三唑磷; 33: 硫丹硫酸酯; 34: p,p'-滴滴涕; 35: 联苯菊酯; 36: 甲氧菊酯; 37: 氯氟氰菊酯; 38: 蝇毒磷; 39: 氟氯氰菊酯; 40: 氯氰菊酯; 41: 氰戊菊酯; 42: 溴氰菊酯。

图 2 42 种农药不同提取体积的回收率

Fig.2 Recovery rates of 42 kinds of pesticides with different extraction volumes

表 2 4 种不同含量净化材料用量
Table 2 Dosage of 4 kinds of purification materials with different contents

吸附剂	各组吸附剂组分用量/mg											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
PSA	100	200	300	200	200	200	200	200	200	200	200	200
C ₁₈	200	200	200	100	300	200	200	200	200	200	200	200
硅胶	200	200	200	200	200	200	100	300	200	200	200	200
GCB	0	0	0	0	0	0	0	0	20	40	60	80

2.5 基质效应

共洗脱成分在电离过程中干扰分析物,使分析物信号抑制或增强的现象称为基质效应,基质效应会导致测量结果偏高或偏低。实验考察了 42 种农药在黄芪样品中的基质效应, $ME=a_1/a_2\times 100\%$, a_1 为待测组分在黄芪基质匹配标准溶液中的响应强度, a_2 为待测组分在空白溶剂标准溶液中

的响应强度。当 $ME>100\%$ 时,表示存在基质增强效应;当 $ME<100\%$ 时,表示存在基质抑制效应;当 $80\%<ME<120\%$ 时,说明基质的影响较小。由表 3 得,42 种农药的基质效应为 93.0%~121.0%。结果表明,基质效应对结果影响不大,但为了进一步减少基质效应对结果的影响,本研究采用基质匹配工作曲线外标法定量。

表 3 42 种农药线性方程、相关系数、检出限、定量限、回收率、相对标准偏差及基质效应
Table 3 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection, limits of quantitation, recovery rates, relative standard deviations and matrix effects of 42 kinds of pesticides

化合物	线性方程	相关系数	检出限 /(mg/kg)	定量限 /(mg/kg)	回收率 /%	相对标准偏差 /%	基质效应 /%
氧乐果	$Y=201432X+7860$	0.9954	0.003	0.010	78.6~83.3	3.28~4.02	106.5
内吸磷	$Y=188615X+2316$	0.9995	0.003	0.010	88.2~91.1	3.16~3.25	104.1
灭线磷	$Y=303077X+3976$	0.9995	0.002	0.005	92.5~96.7	3.08~3.72	108.3
杀虫脒	$Y=214073X+5045$	0.9986	0.003	0.010	72.5~76.3	1.25~1.93	103.7
治螟磷	$Y=131304X+1969$	0.9992	0.002	0.005	85.9~88.7	4.24~5.40	110.3
久效磷	$Y=237990X+7361$	0.9971	0.003	0.010	80.1~80.7	3.85~4.92	115.3
α -六六六	$Y=422068X+6375$	0.9994	0.002	0.005	88.2~91.3	3.46~4.25	98.5
乐果	$Y=104365X+616$	0.9995	0.003	0.010	85.7~86.7	2.85~3.02	102.3
β -六六六	$Y=361532X+2598$	0.9993	0.002	0.005	88.2~90.3	2.78~3.14	103.7
γ -六六六	$Y=353431X+5665$	0.9992	0.002	0.005	87.9~90.7	2.68~3.62	109.3
特丁硫磷	$Y=372409X+3083$	0.9995	0.002	0.005	92.8~97.7	3.85~4.04	117.5
地虫硫磷	$Y=820152X+121457$	0.9988	0.002	0.005	90.5~95.3	2.55~2.96	121.0
δ -六六六	$Y=255972X+2924$	0.9994	0.002	0.005	82.9~85.5	3.65~3.88	103.2
甲基对硫磷	$Y=146296+1400$	0.9994	0.003	0.010	90.8~93.3	3.24~3.52	106.8
甲基硫环磷	$Y=313526X+4786$	0.9983	0.003	0.010	82.7~87.3	3.56~3.70	96.7
毒死蜱	$Y=197914X+3435$	0.9995	0.003	0.010	89.8~92.1	2.88~3.03	98.5
艾氏剂	$Y=65155X+1341$	0.9984	0.003	0.010	80.9~84.7	2.85~3.15	115.7
对硫磷	$Y=76235X+1192$	0.9994	0.002	0.005	99.5~102.1	4.00~4.59	112.8
三唑酮	$Y=240069X+2410$	0.9993	0.003	0.010	89.2~92.0	2.09~2.93	110.7
水胺硫磷	$Y=26736X-775$	0.9993	0.002	0.005	76.9~79.5	5.28~6.07	96.2
三氯杀螨醇	$Y=599983X+5935$	0.9994	0.002	0.005	89.5~92.7	2.08~2.99	106.2
甲基异柳磷	$Y=698328X-4025$	0.9997	0.002	0.005	95.2~99.3	3.00~3.25	103.1
硫环磷	$Y=30216X-310$	0.9997	0.003	0.010	90.2~94.7	2.85~3.70	101.8
α -硫丹	$Y=36077X+51$	0.9997	0.003	0.010	85.2~88.3	2.25~2.90	106.7
苯线磷	$Y=83707X-2197$	0.9999	0.002	0.005	92.8~98.8	3.78~4.20	106.5
p,p'-滴滴伊	$Y=606835X+7966$	0.9988	0.002	0.005	78.9~82.7	1.82~2.12	102.5
狄氏剂	$Y=35686X-281$	0.9981	0.003	0.010	82.8~87.7	2.55~3.20	99.8
除草醚	$Y=111891X-1637$	0.9991	0.003	0.010	90.2~94.3	3.05~3.51	98.8
β -硫丹	$Y=36367X-300$	0.9993	0.003	0.010	85.9~88.7	5.25~6.04	101.8
p,p'-滴滴滴	$Y=939167X+6507$	0.9998	0.002	0.005	84.9~86.2	2.88~2.98	103.2
o,p'-滴滴涕	$Y=757116X+2444$	0.9998	0.002	0.005	80.5~83.5	2.02~2.88	107.5
三唑磷	$Y=150820X-1398$	0.9988	0.003	0.010	85.9~88.2	3.85~4.31	112.2
硫丹硫酸酯	$Y=135178X+414$	0.9997	0.003	0.010	82.1~86.7	4.08~4.63	104.7
p,p'-滴滴涕	$Y=647938X+1292$	0.9998	0.002	0.005	79.8~84.7	3.02~3.59	113.3
联苯菊酯	$Y=1645209X+1662$	0.9996	0.002	0.005	88.2~89.3	2.08~2.90	113.2
甲氰菊酯	$Y=174494X+1074$	0.9995	0.003	0.010	86.6~90.2	3.21~3.77	100.3
氯氟氰菊酯	$Y=87173X-402$	0.9990	0.010	0.030	99.0~108.1	4.05~5.68	110.5
蝇毒磷	$Y=70246X-1096$	0.9998	0.002	0.005	79.9~87.7	3.88~4.42	105.2
氟氯氰菊酯	$Y=29038X+7.75$	0.9998	0.010	0.030	73.0~78.3	4.25~4.99	106.1
氯氰菊酯	$Y=58235X-323$	0.9997	0.003	0.010	98.2~109.3	4.15~4.51	106.8
氰戊菊酯	$Y=85829X+1366$	0.9989	0.003	0.010	85.2~89.1	4.22~5.21	103.1
溴氰菊酯	$Y=8831X+2601$	0.9973	0.003	0.010	88.8~90.3	2.88~3.58	93.0

2.6 方法检出限、定量限、线性范围、回收率及精密度

以定量离子信噪比 $S/N \geq 3$ 确定样品的检出限, $S/N \geq 10$ 为定量限, 用空白基质配制 0.01、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 $\mu\text{g/mL}$ 的农药标准系列。分别以各农药的峰面积(Y)为纵坐标, 质量浓度(X , $\mu\text{g/mL}$)为横坐标绘制标准曲线。按上述仪器条件, 采用 MRM 方式进行测定, 得到回归方程和相关系数。在空白基质中添加低(0.02 mg/kg)、中(0.40 mg/kg)、高(2.00 mg/kg) 3 个不同浓度的混合标准品各 6 份, 按照 1.3.2 的样品前处理方法处理样品后在上述仪器条件下进行测定, 计算回收率。同时计算各测定结果的相对标准偏差以考察重复性, 表 3 结果表明, 42 种农药的低、中、高 3 个浓度的平均回收率为 72.5%~109.3%, 相对标准偏差为 1.25%~6.07%。

2.7 实际样品检测

采集陕西省内产黄芪干燥根, 根据不同生长年限、不同质量等级分别采样, 覆盖所有种植乡镇及环节。通过筛选出的 QuEChERS 方法对 100 份黄芪样品进行前处理, 黄芪食用部分为根部, 参考根茎类蔬菜标准 GB 2763—2021《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》, 其中有 6 份黄芪样本中检出了 6 种农药, 结果见表 4, 样品检出率 6.0%, 样品超标率 1.0%。检出农药主要是有机磷(样本 1~4)和拟除虫菊酯类(样本 5~6), 超标农药为氯氰菊酯, 比限值高 40.3 倍。

表 4 100 份黄芪中农药残留的检测结果
Table 4 Detection results of the pesticides in 100 *Astragalus membranaceus*

样品 序号	检出 农药	农药含量 /(mg/kg)	限量标准 /(mg/kg)	结果 判定
样本 1	α -硫丹	0.018	0.05	未超标
样本 2	对硫磷	0.008	0.01	未超标
样本 3	甲基对硫磷	0.018	0.02	未超标
样本 4	硫环磷	0.020	0.03	未超标
样本 5	氯氰菊酯	0.403	0.01	超标
样本 6	氰戊菊酯	0.025	0.05	未超标

3 结 论

本研究建立了黄芪中 42 种农药的 GC-MS/MS 检测方法。采用乙腈作为提取溶液, 200 mg PSA、200 mg C_{18} 、200 mg 硅胶的 QuEChERS 基质分散净化剂对黄芪基质杂质进行有效净化, 避免了传统样品前处理存在的操作烦琐、溶剂用量大、耗时长等不足。方法的前处理过程使得检测方法拥有较低的基质效应和较高的回收率, 加标回收实验证明方法的准确度和精密度均较好。本研究为黄芪中 42 种农药

残留的测定和食用风险评估提供了一种高通量、快速、准确的方法。

参考文献

[1] 郝佳伟, 董田, 高少康, 等. 黄芪中氟啶虫酰胺和除虫菊素残留量及膳食风险评估[J]. 农药, 2021, 60(8): 591–595.
HAO JW, DONG T, GAO SK, *et al.* Residues and dietary risk assessments of flonicamid and pyrethrin in *Astragalus membranaceus* [J]. Agrochemic, 2021, 60(8): 591–595.

[2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
National Pharmacopocia Commission. Pharmacopocia of the People's Republic of China: Part I [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020.

[3] 食品安全标准与监测评估司. 关于党参等 9 种新增按照传统既是食品又是中药材的物质公告[EB/OL]. [2023-11-17]. <http://www.nhc.gov.cn/sp/s7892/202311/f0d6ef3033b54333a882e3d009ff49bf.shtml>. [2023-11-09].
Department of Food Safety Standards and Monitoring and Evaluation. Announcement on 9 new substances that are both food and Chinese medicinal materials according to tradition, including *Codonopsis* [EB/OL]. [2023-11-17]. <http://www.nhc.gov.cn/sp/s7892/202311/f0d6ef3033b54333a882e3d009ff49bf.shtml>. [2023-11-09].

[4] 石丽霞, 李科, 秦雪梅, 等. 黄芪多糖双向抗肿瘤作用机制研究进展[J]. 山西中医药大学学报, 2021, 22(2): 145–149.
SHI LX, LI K, QIN XM, *et al.* Research progress on bidirectional antitumor mechanism of astragalus polysaccharide [J]. J Shanxi Univ Chin Med, 2021, 22(2): 145–149.

[5] 平娟, 周莉莉, 李东换, 等. 黄芪多糖(Aps)与 5-Fu 联合对结肠癌细胞 SW480 凋亡诱导及分子机制研究[J]. 今日药学, 2023, 33(9): 652–664.
PING J, ZHOU LL, LI DH, *et al.* The apoptosis molecular mechanism of SW480 colon cancer cell induced by the combination of *Astragalus* polysaccharide (Aps) and 5-Fu [J]. Pharm Today, 2023, 33(9): 652–664.

[6] 杨冰, 于桂红, 李明雨, 等. 基于“补气固表”探究黄芪黄酮组分抑制 C57BL/6 荷瘤小鼠肿瘤生长及免疫调节机制研究[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(23): 5184–5190.
YANG B, YU GH, LI MY, *et al.* Mechanism of flavonoid components in *Astragali Radix* in inhibiting tumor growth and immunoregulation in C57BL/6 tumor bearing mice based on “invigorating Qi for consolidation of exterior” [J]. China J Chin Mater Med, 2019, 44(23): 5184–5190.

[7] 赵岩, 杨丹, 于珊珊. 黄芪甲苷对慢性心力衰竭大鼠心肌细胞凋亡及 P-Cx43 表达水平的影响[J]. 临床和实验医学杂志, 2018, 17(20): 2143–2147.
ZHAO Y, YANG D, YU SS, *et al.* Effect of Astragaloside IV on myocardial apoptosis and expression of P-Cx43 in rats with chronic heart failure [J]. J Clin Exp Med, 2018, 17(20): 2143–2147.

[8] 张石在, 王毅, 马瑞莲, 等. 黄芪多糖抑制 TGF- β 1 和 Nox4/Akt/mTOR 信号通路保护心肌重构的作用研究[J]. 中国现代应用药学, 2021, 38(24): 3108–3114.
ZHANG SZ, WANG Y, MA RL, *et al.* Study on effect of *Astragalus*

- polysaccharide in protecting cardiac remodeling by inhibiting TGF- β 1 and Nox4/Akt/mTOR signal pathway [J]. *Chin J Mod Appl Pharm*, 2021, 38(24): 3108–3114.
- [9] 邢发萍, 杨柳, 韩欣研, 等. 黄芪提取物抑制小鼠实验性自身免疫性脑脊髓炎的作用及机制[J]. *中国药理学与毒理学杂志*, 2019, 33(11): 941–948.
- XING FP, YANG L, HAN XY, *et al.* Inhibitory effect and mechanism of *Radix Astragali* extract on experimental autoimmune encephalomyelitis in mice [J]. *Chin J Pharmacol Toxicol*, 2019, 33(11): 941–948.
- [10] 周鸿缘, 张贤, 王萌, 等. 黄芪总黄酮体外抗炎作用及对 MAPKs 信号通路的调控[J]. *中国兽医学报*, 2020, 40(12): 2392–2397.
- ZHOU HY, ZHANG X, WANG M, *et al.* Anti-inflammatory effect of total flavonoids of *Astragalus* and its regulation on MAPKs signaling pathway *in vitro* [J]. *Chin J Vet Sci*, 2020, 40(12): 2392–2397.
- [11] 赵启跃, 姚遥, 郑萍, 等. 黄芪甲苷对阿尔茨海默症小鼠脑内氧化应激和 NADPH 氧化酶蛋白表达的影响[J]. *宁夏医科大学学报*, 2018, 40(11): 1241–1244.
- ZHAO QY, YAO Y, ZHENG P, *et al.* Effects of Astragaloside IV on oxidative stress level and protein expression of NADPH oxidase in lipopolysaccharides induced alzheimer's mice model [J]. *J Ningxia Med Univ*, 2018, 40(11): 1241–1244.
- [12] 靳晓飞, 张弋宁, 周晓红, 等. 黄芪甲苷调控自噬减轻氧糖剥夺/复氧复糖 PC12 细胞氧化应激损伤研究[J]. *中国药理学通报*, 2020, 36(1): 53–58.
- JIN XF, ZHANG JN, ZHOU XH, *et al.* Study of Astragaloside IV alleviating oxidative stress injury of PC12 cells induced by oxygen-glucose deprivation/reoxygenation through regulating autophagy [J]. *Chin Pharmacol Bull*, 2020, 36(1): 53–58.
- [13] 马春旭, 姚晓玲, 周德来, 等. 黄芪农药残留检测技术及风险评估研究概述[J]. *甘肃中医药大学学报*, 2023, 40(3): 77–82.
- MA CX, YAO XL, ZHOU DL, *et al.* Overview of research on detection technology and risk assessment of the pesticide residue in *Astragalus membranaceus* [J]. *J Gansu Univ Chin Med*, 2023, 40(3): 77–82.
- [14] 丁万隆, 李勇, 王兰英. 蒙古黄芪病虫害种类初步调查[J]. *世界科学技术-中医药现代化*, 2010, 12(3): 426–429.
- DING WL, LI Y, WANG LY. Preliminary investigation of diseases and insect pests in *Astragalus membranaceus* (Fisch) Bge. *VarMongolicus* (Bge.) Hsiao [J]. *World Sci Technol (Mod Tradit Chin Med Mater Med)*, 2010, 12(3): 426–429.
- [15] 杨春清, 孙明舒, 丁万隆. 黄芪病虫害种类及为害情况调查[J]. *中国中药杂志*, 2004, 29(12): 1130–1132.
- YANG CQ, SUN MS, DING WL. Investigation of the diseases and insect pests of *Astragalus membranaceus* [J]. *China J Chin Mater Med*, 2004, 29(12): 1130–1132.
- [16] 杨银慧, 豆小文, 孔维军, 等. 我国中药材中农药登记现状及污染分析[J]. *中国中药杂志*, 2013, 38(24): 4238–4245.
- YANG YH, DONG XW, KONG WJ, *et al.* Status of pesticide registration and residue analysis for traditional Chinese medicine in China [J]. *China J Chin Mater Med*, 2013, 38(24): 4238–4245.
- [17] 吕朝耕, 王升, 何霞红, 等. 中药材农药使用登记现状、问题及建议[J]. *中国中药杂志*, 2018, 43(19): 3984–3988.
- LV CG, WANG S, HE XH, *et al.* Status and further development of regulation for pesticide registration for Chinese medicinal materials [J]. *China J Chin Mater Med*, 2018, 43(19): 3984–3988.
- [18] 杨崇仁. 中药农药现状与对策[J]. *中国现代中药*, 2013, 15(8): 633–637.
- YANG CR. The current situation and countermeasures of pesticides in TCM herbs [J]. *Mod Chin Med*, 2013, 15(8): 633–637.
- [19] 刘超群, 任越, 张燕玲. 药食同源食品质量控制的研究现状及策略[J]. *中国中药杂志*, 2022, 47(14): 3963–3967.
- LIU CQ, REN Y, ZHANG YL. Research status and strategy of quality control of medicinal and edible food [J]. *China J Chin Mater Med*, 2022, 47(14): 3963–3967.
- [20] PINHEIRO ADS, ROCHA GOD, ANDRADE JBD. ASDME/GC–MS methodology for determination of organophosphate and pyrethroid pesticides in water [J]. *Microchem J*, 2011, 99(2): 303–308.
- [21] DOMÍNGUEZ I, GONZÁLEZ RR, LIÉBANAS FJA, *et al.* Automated and semi-automated extraction methods for GC-MS determination of pesticides in environmental samples [J]. *Trends Environ Anal*, 2016, 12: 1–12.
- [22] AHAMMEDSHABEER TP, GIRAME R, UTTURE S, *et al.* Optimization of multi-residue method for targeted screening and quantitation of 243 pesticide residues in cardamom (*Elettariacardamomum*) by gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) analysis [J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 447–453.
- [23] GARCÍA MD, DUQUE SU, FERNÁNDEZ AB, *et al.* Multiresidue method for trace pesticide analysis in honeybee wax comb by GC-QqQ-MS [J]. *Talanta*, 2017, 163: 54–64.
- [24] 张平, 王晓琳, 马潇, 等. 气相色谱-质谱联用法检测甘草、黄芪、党参中 21 种农药残留[J]. *甘肃中医药大学学报*, 2022, 39(4): 28–33.
- ZHANG P, WANG XL, MA X, *et al.* Determination of 21 pesticide residues in Licorice, *Astragali* and *CodonopsisRadix* by GC-MS [J]. *J Gansu Univ Chin Med*, 2022, 39(4): 28–33.
- [25] 崔丽丽, 朴向民, 冯志伟, 等. 多壁碳纳米管 QuEChERS/气相色谱-质谱联用法快速检测黄芪中 16 种农药[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(8): 1034–1039.
- CUI LL, PIAO XM, FENG ZW, *et al.* Determination of 16 kinds of pesticides in *Astragalus membranaceus* by multi-walled carbon nanotubes QuEChERS/gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2020, 39(8): 1034–1039.
- [26] 王倩, 朱艳春, 李婷婷, 等. GC-MS/MS 法同时测定白芍、黄芪、猫爪草和山茱萸中 69 种农药的残留量[J]. *中国药房*, 2019, 30(20): 2829–2834.
- WANG Q, ZHU YC, LI TT, *et al.* Determination of 69 kinds of pesticide residues in *paeonia taylori*, *Astragalus membranaceus*, *Ranunculus ternatus* and *Cornus officinalis* by GC-MS/MS [J]. *China Pharm*, 2019, 309(20): 2829–2834.
- [27] BANERJEE K, OULKARD P, DASGUPTA S, *et al.* Validation and uncertainty analysis of a multi-residue method for pesticides in grapes

- using ethyl acetate extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1173(1): 98–109.
- [28] PAYÁ P, ANASTASSIADES M, MACK D, *et al.* Analysis of pesticide residues using the quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 389(6): 1697–1714.
- [29] BERNARDI G, KEMMERICH M, RIBEIRO LC, *et al.* An effective method for pesticide residues determination in tobacco by GC-MS/MS and UHPLC-MS/MS employing acetonitrile extraction with low-temperature precipitation and d-SPE clean-up [J]. *Talanta*, 2016, 161: 40–47.
- [30] 夏宝林, 张亚清, 殷晶晶, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定枸杞子中 65 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(1): 110–119.
- XIA BL, ZHANG YQ, YIN JJ, *et al.* Simultaneous determination of 65 kinds of pesticide residues in *Lycium barbarum* by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(1): 110–119.
- [31] 胡妮娜, 张晓娟. 黄芪的化学成分及药理作用研究进展[J]. *中医药信息*, 2021, 38(1): 76–82.
- HU NN, ZHANG XJ. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of *Astragalus membranaceus* [J]. *Inform Tradit Chin Med*, 2021, 38(1): 76–82.
- [32] KINROSS AD, HAGEMAN KJ, DOUCETTE WJ, *et al.* Comparison of accelerated solvent extraction (ASE) and energized dispersive guided extraction (EDGE) for the analysis of pesticides in leaves [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1627: 461414–461423.
- [33] 魏玉霞, 王芳, 任武洁, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中 10 种农药残留及基质效应考察[J]. *中国卫生检验杂志*, 2021, 31(24): 2989–2992.
- WEI YX, WANG F, REN WJ, *et al.* Determination of 10 kinds of pesticide residues and matrix effects in fruits and vegetables by QuEChERS ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab*, 2021, 31(24): 2989–2992.
- [34] SHU X, CHU N, ZHANG X, *et al.* Rapid analysis of residues of 186 pesticides in Hawk tea using modified QuEChERS coupled with gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Int J Environ Res Pub Health*, 2022, 19(19): 12639.
- [35] 门雪, 吴兴强, 全凯旋, 等. 改进的 QuEChERS 法结合液相色谱-高分辨质谱筛查热带水果中 33 种新烟碱类杀虫剂及杀菌剂[J]. *分析测试学报*, 2022, 41(6): 820–826.
- MEN X, WU XQ, TONG KX, *et al.* Screening of 33 kinds of neonicotinoid insecticides and fungicides in tropical fruits by modified QuEChERS method combined with liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2022, 41(6): 820–826.

(责任编辑: 蔡世佳 于梦娇)

作者简介



田 丽, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品、水质、空气检测。
E-mail: 641875285@qq.com



王敏娟, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品、中药材检测。
E-mail: 33034795@qq.com