

超高效液相色谱—串联质谱法测定中药材

山药中 30 种有机磷农药残留

张彩凤

(浙江捷岛检测科技有限公司, 浙江 杭州 310030)

摘要: 建立了中药材山药中 30 种有机磷农药残留的超高效液相-串联质谱检测方法。样品经乙腈提取, BRP 固相萃取柱净化, 流动相 A 为 0.1 %甲酸-5 mmol/L 甲酸铵缓冲盐溶液, 流动相 B 为 95 %乙腈-5 %流动相 A 溶液, 梯度洗脱, 多反应监测模式 (MRM)。30 种有机磷农药的质量浓度在 $2.5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\sim 75\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内线性良好, 相关系数为 0.9974~1.0000 之间, 检出限为 $0.11\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\sim 5\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (S/N=3)。样品在 $0.06\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.10\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.12\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 3 个添加浓度水平时的平均回收率为 61 %~108 %, 测定结果的相对标准偏差为 0.42 %~8.11% (n=6)。该方法具有操作简单, 检测限低等优势, 满足山药中多种有机磷检测要求。

关键词: 超高效液相色谱—串联质谱法;中药材;山药;有机磷

Determination of thirty Organophosphorus pesticide residues in traditional Chinese medicine *Dioscorea opposita* by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric

Zhang Caifeng

(Zhejiang Jiedao detection technology co., Ltd, Hangzhou 310030, China)

Abstract: An ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric method was developed for the determination of thirty Organophosphorus pesticide residues in traditional Chinese medicine *Dioscorea opposita*; Sampleing were extracted with acetonitrile, cleaned up by BRP solid phase extraction column; The mobile phase A was 0.1% formic acid - 5 mmol/L ammonium formate buffer solution, and The mobile phase B was 95 % acetonitrile - 5 % mobile phase A solution, The gradient elution was used and the multi reaction monitoring model(MRM) was used for detection, The mass concentration of thirty Organophosphorus pesticide had a good linear relationship in the range of $2.5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\sim 75\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the correlation coefficients were 0.9974~1.0000, and the detection limits were $0.11\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\sim 5\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (S/N=3), The

average recoveries of the samples at 0.06 mg•kg⁻¹, 0.10 mg•kg⁻¹, 0.12 mg•kg⁻¹ levels was 61% -108%, and the relative standard deviations of determination results were 0.42 % - 8.11% (n=6). This method has the advantages of simple operation and low detection limit, and can meet the requirements of the detection of Multiple organic phosphorus in *Dioscorea opposita*.

Keywords: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric ; traditional Chinese medicine ; *Dioscorea opposita* ; Organophosphorus

山药(*Dioscorea opposita*), 别名怀山药、淮山药、土薯、山薯、玉延等, 主要产于中国华北、西北及长江流域的江西、湖南等地。山药味甘性平, 归脾、肺、肾经, 具有补脾养胃、生津益肺、补肾涩精等功效, 现代药理学研究表明, 其具有抗氧化、抗衰老、调节免疫、抗肿瘤、降血糖等作用^[1]。为患者或体弱者服用, 随着人们对药品安全性要求不断提高, 农药残留问题成为人们关注的焦点, 由于某些农药具有残留周期长、污染范围广等特点, 为保护消费者的健康, 建立高灵敏度、高选择性的多农残检测方法, 是农药残留检测技术的发展趋势^[2]。对“绿色中药材”的生产具有重要意义^[3]。

目前中药材中农残检测的方法有: 薄层色谱法^[4]、气相色谱法^[5]、液相色谱法^[6], 酶联免疫分析法^[7], 气相色谱-质谱联用法^[8]、液相色谱-质谱联用法^[9]等。薄层色谱法、液相色谱法、气相色谱法检测限高, 难以满足痕量有机磷的检测要求。酶联免疫法需根据待测抗原和酶标抗原与相应固体抗体的特异性而定, 专一性强。气相色谱-质谱联用法分析时间长。近年来, 有关有机磷农药的测定方法已有较多报道^[10-15], 2020年版中华人民共和国药典^[16], 对植物类药材及饮片中禁用的30种有机磷农药做出相关规定。文章通过对样品处理方法及仪器工作条件进行优化, 建立了中药材山药中30种有机磷农药残留的超高效液相色谱-串联质谱法。该方法操作简单、分析速度快, 灵敏度高, 为中药材中农残风险评估研究提供准确有效的数据支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器和设备

超高效液相色谱仪: Acquity UHPLC, 配四元梯度泵、样品管理器、柱温箱, 沃特世科技(上海)有限公司。

串联质谱: API4000, 美国SCIEX公司。

化学工作站: Analyst, 美国SCIEX公司。

离心机： TDL-40B，上海安亭科学仪器厂。

氮吹仪： MTN-2800W ，天津奥特赛恩斯仪器有限公司。

固相萃取仪： ASE-12,天津奥特赛恩斯仪器有限公司。

漩涡混合器： XW-80A 上海沪西分析仪器厂有限公司。

固相萃取柱： Welchrom BRP 200 mg/6 mL，月旭科技（上海）股份有限公司。

电子分析天平：感量 0.1mg，上海舜宇恒平科学仪器有限公司。

移液枪：（100-1000） μL 、（20-200） μL 、（5-50） μL ，美国赛默飞科技（中国）有限公司。

微孔滤膜：尼龙 0.22 μm ，岛津 GL（上海）商贸有限公司

超纯水系统： Milli-Q Element A10 型，美国默克公司。

氮气发生器： GENIUS NM32LA 型，英国 peak 公司。

1.2 试剂

30 种有机磷农药混合标液: $100\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ （乙腈），上海安谱科学仪器有限公司。

乙腈：HPLC 级，美国天地公司。

甲酸：分析纯，阿拉丁试剂上海有限公司。

甲酸铵：分析纯 阿拉丁试剂上海有限公司

超纯水：电阻率为 $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ，由 Milli-Q Element A10 超纯水系统提供。

氮气：体积分数不小于 99.5%。

山药粉：安徽一中药饮片厂

1.3 溶液配制

30 种有机磷农药标准溶液 I ($1.0\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)：移取 100 μL 浓度为 $100\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的有机磷农药混合标液，用乙腈定容至 10 mL，摇匀，备用。

30 种有机磷农药标准溶液 II ($100\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)：移取 1.0 mL 30 种有机磷农药标准溶液 I，用乙腈定容至 10 mL，摇匀，备用。

30 种有机磷农药基质混合标准溶液：分别移取空白基质溶液 1.0 mL（7 份），40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴、氮吹浓缩至近干，分别移取一定体积的 30 种有机磷农药标准溶液 I 和 II，用乙腈-水（体积比为 1:1）溶液稀释至 1mL，微孔滤膜过滤后待上机。所配制 30 种有机磷基质混合标准溶液浓度见表 1。

表 1 30 种有机磷农药基质混合标液

(单位 ng · mL⁻¹)

农 药	空 白	浓度1	浓度2	浓度3	浓度4	浓度5	浓度6
基质							
30种	0	2.5	5	10	25	50	75

1.4 空白基质溶液的制备

取空白基质样品，同供试品溶液的制备方法处理成空白基质溶液。

1.5 样品的提取和净化

1.5.1 样品提取

取供试品粉末（过三号筛）5g，精确到0.1 mg，加氯化钠 1g，精确到1mg，立即摇散，再加入50mL乙腈，震荡、漩涡混合2 min，离心5min，收集上清液，沉淀中再加入50 mL乙腈，震荡、漩涡混合2 min，离心5min，合并上清液，40℃水浴、氮吹浓缩至近干，用乙腈溶液稀释至10mL。摇匀，待净化。

1.5.2 样品净化

移取1.5.1 提取的样品溶液3mL，通过BRP固相萃取柱净化，收集全部滤液，混匀，精密移取1.0 mL，40℃水浴、氮吹浓缩至近干，用乙腈—水（体积比为1:1）溶液稀释到1mL，微孔滤膜过滤后待上机。

1.6 分析条件

1.6.1 液相条件

分析柱: Acquity UPLC BEH C18 2.1 mm*100 mm ， 1.7μm 沃特世科技（上海）有限公司。流动相: A 为 0.1 %甲酸-5 mmol/L 甲酸铵缓冲盐溶液， B 为 95 %乙腈-5 %流动相 A 溶液，洗脱方式: 梯度洗脱，洗脱程序见表 2；流量: 0.20 mL/min；进样量: 10μL。

表 2 梯度洗脱程序

时间 (min)	A / (%)	B / (%)
0-0.5	70	30
9-11	10	90
11.01-14	70	30

1.6.2 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(ESI), 正离子扫描模式 ;

监测模式: 多反应监测 (MRM); 喷雾电压: 5500 V; 脱溶剂: 氮气, 温度为550 °C; 气帘气: 氮气, 10 psi ; 碰撞气, 氮气: 6 psi; 辅助气(GAS1、GAS2): 氮气, 55 psi。30种有机磷农药的质谱参数见表3。

表 3 30 种有机磷农药质谱参数

化合物	保留时间 / (min)	离子对/ (m/z)	DP/ (V)	CE/ (V)	化合物	保留时间 / (min)	离子对/ (m/z)	DP/ (V)	CE/ (V)
甲胺磷	1.21	142.1 > 94.0 *	65	20	胺苯磷隆	4.51	411.0 > 196.1 *	80	22
	1.21	142.1 > 125.1	65	18		4.51	411.0 > 168.1	80	40
涕灭威亚砷	1.24	207.2 > 89.0 *	65	17	甲拌磷亚砷	4.63	277.1 > 199.0 *	65	15
	1.24	207.2 > 132.1	65	10		4.63	277.1 > 171.0	65	19
久效磷	1.39	224.2 > 193.1 *	65	11	内吸磷	5.43	259.1 > 89.0 *	52	11
	1.39	224.2 > 127.1	65	22		5.43	259.1 > 61.1	52	45
涕灭威砷	1.54	223.2 > 76.0 *	75	12	特丁硫磷亚砷	5.72	305.3 > 187.1 *	65	16
	1.54	223.2 > 86.1	75	22		5.72	305.3 > 97.0	65	50
	1.54	240.2 > 223.1 *	40	11	甲拌磷砷	5.83	293.1 > 171.1 *	70	16
	1.54	240.2 > 86.2	40	25		5.83	293.1 > 247.0	70	10
杀虫脒	1.98	197.2 > 117.1 *	120	40	水胺硫磷	5.87	312.2 > 270.0 *	70	20
	1.98	197.2 > 46.1	120	43		5.87	312.2 > 236.1	70	22
3-羟基克百威	2.18	238.1 > 181.0 *	75	17	苯线磷	6.45	304.3 > 217.2 *	100	31
	2.18	238.1 > 163.2	75	18		6.45	304.3 > 234.1	100	25
硫环磷	2.84	256.1 > 140.0 *	85	35	灭线磷	6.75	243.2 > 131.0 *	70	30
	2.84	256.1 > 168.1	85	22		6.75	243.2 > 97.0	70	40
苯线磷亚砷	3.11	320.3 > 171.1 *	110	31	特丁硫磷砷	6.77	321.2 > 171.0 *	75	16
	3.11	320.3 > 292.1	110	21		6.77	321.2 > 96.9	75	50
磷胺	3.32	300.2 > 174.1 *	80	20	氯唑磷	7.63	314.2 > 162.1 *	80	22
	3.32	300.2 > 127.1	80	25		7.63	314.2 > 120.1	80	35
涕灭威	3.4	213.2 > 89.0 *	30	24	蝇毒磷	8.22	363.2 > 227.0 *	100	35

	3.4	213.2 > 116.0	30	16		8.22	363.2 > 307.0	100	25
	3.4	208.2 > 89.0 *	30	24		8.27	332.2 > 273.1 *	50	8
	3.4	208.2 > 116.0	30	16	甲基异柳磷	8.27	332.2 > 231.0	50	17
甲磺隆	3.95	382.1 > 167.2 *	100	25		8.28	271.1 > 159.0 *	65	19
	3.95	382.1 > 199.1	100	30	硫线磷	8.28	271.1 > 131.1	65	31
苯线磷砒	4.04	336.2 > 188.2 *	100	37		8.44	247.1 > 137.1 *	60	15
	4.04	336.2 > 266.1	100	30	地虫硫磷	8.44	247.1 > 109.1	60	25
氯磺隆	4.27	358.2 > 167.1 *	120	25		8.5	323.2 > 171.2 *	77	18
	4.27	358.2 > 141.2	120	25	治螟磷	8.5	323.2 > 115.0	77	40
克百威	4.36	222.2 > 165.2 *	70	18		8.6	261.2 > 75.0 *	45	16
	4.36	222.2 > 123.0	70	30	甲拌磷	8.6	261.2 > 47.1	50	45

注：标注“*”为定量离子

2 结果与讨论

2.1 缓冲盐溶液选择

以 30 种有机磷农药标准溶液 II 为待测样品，考察缓冲盐中甲酸及甲酸铵浓度大小对 30 种有机磷峰型的影响。结果表明，当甲酸体积分数为 0、甲酸铵摩尔浓度为 1 mmol/L 时，峰宽且响应低；当甲酸体积分数为 0.1 %、甲酸铵摩尔浓度为 5 mmol/L 时，峰型对称、分离效果较好；当甲酸体积分数为 0.5 %、甲酸铵摩尔浓度为 10 mmol/L 时；峰型及分离效果无明显改善，综合考虑，选择 0.1 %甲酸-5 mmol/L 甲酸铵溶液为缓冲溶液。

2.2 梯度洗脱程序选择

以 30 种有机磷农药标准溶液 II 为待测样品，选择 0.1 %甲酸-5 mmol/L 甲酸铵溶液为缓冲盐溶液，考察缓冲盐溶液的初始体积分数分别为 90 %、70 %、50 %时 30 种有机磷农残的分析效果，结果表明，当缓冲盐溶液初始体积分数为 50 %时，甲胺磷等先流出组分响应强度降低，峰型不对称。当缓冲盐溶液初始体积分数为 90 %时，甲拌磷等后流出组分响应强度降低，峰宽变宽。因此选择缓冲盐溶液初始体积分数为 70 %。

在缓冲盐溶液初始体积分数为 70%时，进一步考察洗脱程序对分析结果的影响。在 0.5min 内，缓冲盐溶液体积分数由 70%降至 10%的突变式洗脱程序，基线波动较大，各组分的分离度明显减小，而采用逐渐减小缓冲盐体积分数的渐变式洗脱程序，基线平稳，各组

分的分离度增加，当缓冲盐溶液体积分数由 10%将至 0 时，基线波动大，干扰增加，因此选择渐变式洗脱程序，缓冲盐溶液终止体积分数为 10%。在此基础上，分别考察在 8.0、9、10min 内缓冲盐溶液体积分数由 90%将至 10%时，对各峰的影响，结果表明，在 9.0min 内，缓冲盐溶液体积分数由 70%将至 10%时，峰的分度更优，洗脱程序优化结果件 1.6.1。

2.3 流速的选择

以 30 种有机磷农药标准溶液 II 为待测样品，考察流量为 0.15、0.20、0.30、0.35 mL/min 时对分析结果的影响，结果表明，当流量为 0.15 mL/min 时，组分响应降低，分析时间加长，当流速大于 0.20 mL/min 时，保留时间缩短，各组分的分离度减小，先流出的组分峰型不对称，因此选择流量为 0.20 mL/min。

2.4 质谱条件的选择

以 30 种有机磷农药标准溶液 II 为待测样品，分别对去簇电压 (DP)、碰撞电压(CE)、辅助气 (GAS1、GAS2)、气帘气等参数进行优化，同时为了消除基质干扰，采用分段扫描，使 30 种有机磷均能获得更高的响应值，优化结果见 1.6.2。

2.5 线性方程和检出限

在 1.6 仪器工作条件下，对 30 种有机磷农药系列基质混合标准溶液进行测定，以各有机磷农药的质量浓度 x ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$) 横坐标，以定量离子的强度 y 为纵坐标，进行线性回归，计算线性方程和相关系数。以 3 倍信噪比 (S/N) 对应的有机磷的质量浓度作为方法检出限。30 种有机磷农药的线性范围回归方程、相关系数及检出限见表 4。

表 4 30 种有机磷线性范围、线性方程、相关系数及检出限

化合物	线性范围		相关系数	检出限 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	化合物	线性范围		相关系数	检出限 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
	范围/ $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$	线性回归方程				范围/ $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$	线性回归方程		
甲胺磷	2.5~75	$y = 1.11\text{e}+003 x + -279$	0.9996	5	胺苯	2.5~75	$y = 3.02\text{e}+004 x + -1.35\text{e}+004$	0.9995	0.54
涕灭威	2.5~75	$y = 1.79\text{e}+003 x + 9.58\text{e}+003$	0.999	2	甲拌	2.5~75	$y = 2.43\text{e}+004 x + 1.73\text{e}+003$	0.9999	0.44
亚砷	2.5~75	$y = 1.43\text{e}+004 x + -1.29\text{e}+003$	0.9999	1	磷亚	2.5~75	$y = 310 x + -359$	0.9986	4
久效磷	2.5~75				磷	2.5~75			

		$y = 2.3e+003 x +$			特丁		$y = 3.62e+004 x +$		
涕灭威	2.5~75	-2.11e+003	0.9993	4	硫磷	2.5~75	1.21e+004	0.9995	0.18
砒					亚砒				
	2.5~75	$y = 2.32e+004 x +$	0.9982	5	甲拌		$y = 5.9e+003 x +$		
		5.87e+004			磷砒	2.5~75	3.28e+003	0.9996	1.67
杀虫脒	2.5~75	$y = 2.03e+003 x + -694$	0.9997	5	水胺				
					硫磷	2.5~75	$y = 949 x + 175$	0.9998	1.67
3-羟基					苯线		$y = 4.36e+004 x +$		
克百威	2.5~75	$y = 4.63e+003 x + -836$	0.9998	2.5	磷	2.5~75		0.9997	0.45
					磷		3.01e+003		
硫环磷	2.5~75	$y = 1.98e+004 x +$	1.0000	0.42	灭线				
		-2.12e+003			磷	2.5~75	$y = 1.78e+004 x + -112$	0.9996	1.33
苯线磷					特丁				
亚砒	2.5~75	$y = 1.04e+004 x +$	0.9998	0.87	硫磷	2.5~75	$y = 8.04e+003 x +$	0.9992	0.91
		-5.92e+003			砒		-2.23e+003		
磷胺	2.5~75	$y = 2.73e+004 x +$	0.9999	0.56	氯唑		$y = 5.27e+004 x +$		
		2.09e+003			磷	2.5~75	-1.13e+004	0.9998	0.11
	2.5~75	$y = 282 x + -65.4$	0.9983	5	蝇毒				
涕灭威					磷	2.5~75	$y = 1.58e+004 x + -69.3$	0.9996	0.49
	2.5~75	$y = 1.44e+003 x + -544$	0.9983	2	甲基		$y = 4.93e+003 x +$		
					异柳	2.5~75	2.57e+003	0.9974	0.61
甲磺隆	2.5~75	$y = 6.92e+003 x +$	0.999	0.77	磷				
		-3.3e+003			硫线	2.5~75	$y = 7.77e+004 x +$	0.9998	0.8
苯线磷					磷		1.16e+004		
砒	2.5~75	$y = 8.26e+003 x +$	0.9998	0.77	地虫		$y = 1.23e+004 x +$		
		-4.59e+003			硫磷	2.5~75	-4.32e+003	0.9997	1
氯磺隆	2.5~75	$y = 226 x + -253$	0.998	5	治螟		$y = 2.39e+004 x +$		
					磷	2.5~75	-5.06e+003	0.9995	0.23
克百威	2.5~75	$y = 2.36e+004 x +$	0.9999	0.77	甲拌		$y = 4.98e+003 x +$		
		-2.32e+003			磷	2.5~75	-2.9e+003	0.9997	2

2.6 加标回收与精密度试验

选取山药样品，加入质量浓度分别为 $0.06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 30 种有机磷农药混合标准溶液，按 1.5 样品处理方法，每个加标浓度点平行制备 6 份样品溶液，在 1.6 仪器工作条件下分别进行测定，并计算加标回收率和测定结果的相对标准偏差，结果见表 5。由表 5 可知，样品在低、中、高 3 个加标浓度水平时的平均回收率为 61%-108 % 之间，测定结果的相对标准偏差为 0.42 %-8.11% ($n=6$)，试验表明甲胺磷在低添加水平时回收率偏低外，其他 29 种有机磷均具有较高的准确度和精密度。30 种有机磷加标样品图谱如图 1。

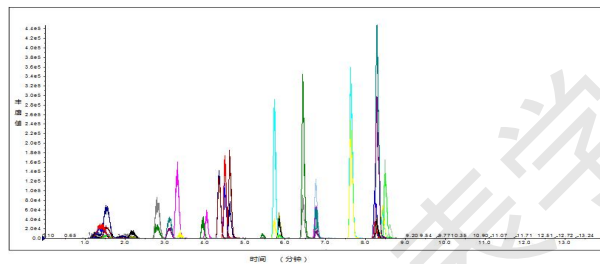


图 1 30 种有机磷加标样品图谱 ($0.06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

表 5 30 种有机磷农药加标回收与精密度试验结果

化合物	添加量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)			添加量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)			添加量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)			
	0.06	0.10	0.12	0.06	0.10	0.12	0.06	0.10	0.12	
本底值	平均测定值	平均回收率	平均测定值	平均回收率	平均测定值	平均回收率	平均测定值	平均回收率	平均测定值	平均回收率
	RSD/%		RSD/%		RSD/%		RSD/%		RSD/%	
	/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	%	/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	%	/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	%	/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	%	/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	%
甲胺磷	未检出	0.037	2.13	61	0.073	1.06	73	0.094	0.64	78
涕灭威亚砷	未检出	0.051	4.74	85	0.091	2.35	91	0.111	1.89	93
久效磷	未检出	0.054	1.86	91	0.094	0.95	94	0.116	0.52	97
涕灭威砷	未检出	0.054	2.59	90	0.094	1.21	94	0.115	0.7	96
	未检出	0.051	6.21	85	0.09	3.2	90	0.109	1.49	91
杀虫脒	未检出	0.055	2.97	92	0.093	2.21	93	0.116	1.91	97
3-羟基克百威	未检出	0.053	1.66	89	0.091	1.36	91	0.113	1.07	94

硫环磷	未检出	0.057	0.98	96	0.096	0.8	96	0.12	0.75	100
苯线磷亚砷	未检出	0.059	1.13	98	0.101	1.1	101	0.124	1.54	103
磷胺	未检出	0.061	1.4	102	0.097	1.38	97	0.118	1.38	99
	未检出	0.056	3.74	93	0.097	3.98	97	0.119	6.48	99
涕灭威	未检出	0.057	4.9	95	0.096	3.78	96	0.114	2.98	95
甲磺隆	未检出	0.052	2.58	86	0.093	2.11	93	0.114	1.98	95
苯线磷砷	未检出	0.061	1.4	102	0.1	1.15	100	0.123	1.41	103
氯磺隆	未检出	0.049	8.11	81	0.091	4.78	91	0.096	4.29	80
克百威	未检出	0.06	0.89	101	0.096	0.92	91	0.118	1.56	98
胺苯磺隆	未检出	0.052	2.68	86	0.093	1.67	93	0.112	1.35	94
甲拌磷亚砷	未检出	0.065	0.5	108	0.104	0.69	104	0.127	0.8	105
内吸磷	未检出	0.06	2.37	99	0.093	1.58	93	0.114	1.01	95
特丁硫磷亚砷	未检出	0.064	2	107	0.102	1.92	102	0.134	1.61	103
甲拌磷砷	未检出	0.064	1.7	107	0.101	1.56	101	0.124	2.64	103
水胺硫磷	未检出	0.057	3.53	95	0.097	2.25	97	0.117	2.16	97
苯线磷	未检出	0.063	0.98	104	0.099	1.25	99	0.117	1.46	98
灭线磷	未检出	0.064	0.84	106	0.102	0.51	102	0.12	0.42	100
特丁硫磷砷	未检出	0.064	4.77	106	0.105	2.79	105	0.126	2.35	105
氯唑磷	未检出	0.062	1.21	103	0.1	1.09	100	0.121	0.86	101
蝇毒磷	未检出	0.059	2.27	98	0.099	1.9	99	0.117	1.68	97
甲基异柳磷	未检出	0.06	5.97	100	0.089	6.22	89	0.106	7.18	88
硫线磷	未检出	0.059	0.96	99	0.093	0.24	93	0.112	0.36	93
地虫硫磷	未检出	0.958	2.93	97	0.094	1.04	94	0.115	0.17	96
治螟磷	未检出	0.961	0.78	101	0.099	0.66	99	0.119	0.35	99
甲拌磷	未检出	0.058	1.34	97	0.093	1.6	93	0.113	1.45	94

3 结论

建立了超高效液相色谱-串联质谱法同时测定中药材山药中 30 种有机磷农残的检测方法, 该方法前处理简单, 分析时间短, 灵敏度高, 可用于山药中多种有机磷用残的同时测定。

参考文献:

- [1] 邵礼梅,许世伟.山药化学成分及现代药理研究进展[J].中医药学报,2017,45(2):125-127.
- [2] 佟鹤芳,薛健,吴晓波.中药材农药残留检测方法与标准研究[J].中国现代中药,2011,13(6):49-51.
- [3] 柴连周,郭妮,董寿堂,等.中药材中农残检测方法探究[J].云南化工,2019,46(10):92-93.
- [4] 胡秋菊,朱若华,苏文斌,等.中药材中西维因残留量的薄层色谱法测定[J].首都师范大学学报,2004,25(2):38-45.
- [5] 杨秀虾.气相色谱法测定蒲公英中有机磷农药残留[J].粮食流通技术,2020,000(006):166-169.
- [6] 冯岩,祝金.液相色谱技术在农药残留分析中的应用[J].农业咨询,2018,6:113.
- [7] 夏敏,王欣欣,杨文学,等.酶联免疫技术快速测定蔬菜和水果中的农残[J].现代科学仪器,2006,(1):104-105.
- [8] 崔如玉,李壹,熊晓辉.食品中常见有机磷农药残留的气相色谱-质谱检测方法[J].南京工业大学学报(自然科学版),2017,39,(3):137-144.
- [9] 陈楠,马世柱,黎小鹏,等.QuEChERS-三重四级杆液质联用仪检测草莓中多种农药残留[J].现代农业科技,2018,12,(14):115-117.
- [10] 杨景.高效液相色谱法测定蔬菜中有机磷农药的残留量[J].河北企业,2016(2):118-119.
- [11] 张云,李登昆,刘祥萍,等.气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定蔬菜水果中12种有机磷农药残留[J].现代预防医学,2019,46(11):5.
- [12] 党娟,杨刚,李乾.气相色谱法快速测定红心猕猴桃中9种有机磷农药残留[J].农产品加工:下,2017(11):43-45.
- [13] 罗炜,李自力,张海央,等.串联柱气相色谱测定蔬菜和水果中19种有机磷农药残留[J].浙江预防医学,2020,032(004):429-432.
- [14] 李娜,邵辉,刘磊,等.中药材黄芪中有机磷农药残留量的超高效液相色谱-串联质谱法研究[J].药物分析杂志,2012,(5):852-856.
- [15] 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,2016,036(001):122-128.
- [16] 中华人民共和国药典:2020年版[M].国家药典委员会,四部.北京:中国医药科技出版社,2020:275-279.

