

doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2021.16.020

麦冬中金属及有害元素与农药残留测定研究*

苏建, 刘永利[△]

(河北省药品医疗器械检验研究院中药检验室·国家药品监督管理局中药材质量监测评价重点实验室, 河北 石家庄 052000)

摘要:目的 建立麦冬中金属及有害元素与农药残留的测定方法。方法 采用电感耦合等离子体-质谱法测定麦冬药材中16种金属及有害元素的含量,射频功率为1300 W,氩气流速为15.0 L/min,辅助气流速为0.10 L/min,雾化气流速为0.9 L/min,采样深度为7.0 mm,采样锥孔径为1.0 mm,雾室温度为2℃。采用气相色谱串联质谱法测定麦冬药材中30种农药残留量,色谱柱为HP-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),进样口温度为240℃,进样方式不分流,载气为高纯度氦气,恒压模式,流速为1.3 mL/min,进样量为1 μL,程序升温;离子源为电子轰击源;监测模式为多反应监测模式,离子源温度为230℃,质谱传输接口温度为280℃,碰撞气体为氩气;溶剂延迟时间为1.5 min。结果 硼(B)、铝(Al)、铁(Fe)、铜(Cu)质量浓度均在0~200 μg/L,钪(Sc)、镍(Ni)、锌(Zn)、砷(As)、硒(Se)、锶(Sr)、镉(Cd)、锡(Sn)、碲(Te)、钡(Ba)、铅(Pb)质量浓度均在0~40 μg/L,汞(Hg)质量浓度在0~8 μg/L范围内与仪器信号强度线性关系良好($r>0.995$);重复性试验的RSD均小于4.10% ($n=9$);平均加样回收率均为87.01%~102.41%, RSD均为1.21%~4.41% ($n=9$)。α-六六六、β-六六六、γ-六六六、特丁硫磷、δ-六六六、三氯杀螨醇、p,p'-DDE、p,p'-DDD、o,p'-DDT、内吸磷、灭线磷、氟甲腈、甲基异柳磷、氟虫腈亚砷、氟虫腈砷质量浓度均在5~200 ng/mL,甲基对硫磷、艾氏剂、对硫磷、氟虫腈、除草醚、甲拌磷、水胺硫磷、特丁硫磷亚砷、特丁硫磷砷质量浓度均在10~200 ng/mL,杀虫脒质量浓度在15~200 ng/mL,α-硫丹、β-硫丹、久效磷质量浓度均在20~200 ng/mL,蝇毒磷质量浓度在30~200 ng/mL,狄氏剂质量浓度在35~200 ng/mL范围内与峰面积线性关系良好($r>0.994$);检测限均为0.005~0.025 mg/kg;精密度试验结果的RSD均小于6.22% ($n=9$);平均回收率均为70.50%~89.33%, RSD均为1.41%~9.45% ($n=9$)。12批药材样品中铝含量为41.98~423.74 mg/kg,铁含量为67.76~321.73 mg/kg;均未检出农药残留。结论 所建立的方法简便、快速、灵敏、可靠,可用于麦冬药材中多种金属及有害元素和农药残留的测定。麦冬药材中金属及有害元素污染物含量较少,但有一定含量的铝,应引起重视。麦冬在种植过程中无序使用农药现象较少,安全风险较低。

关键词:金属元素;有害元素;农药残留;电感耦合等离子体-质谱法;气相色谱质谱联用法;麦冬

中图分类号:R932;R286.0

文献标志码:A

文章编号:1006-4931(2021)16-0075-07

Determination of Metal Elements, Harmful Elements and Pesticide Residues in *Ophiopogon japonicus*

SU Jian, LIU Yongli

(Laboratory for Inspection of Traditional Chinese Medicine, Hebei Institute for Drug and Medical Device Control · NMPA Key Laboratory for Quality Monitoring and Evaluation of Traditional Chinese Medicine <Chinese Materia Medica>, Shijiazhuang, Hebei, China 052000)

Abstract: Objective To establish a method for the determination of metal elements, harmful elements and pesticide residues in *Ophiopogon japonicus*. Methods The contents of 16 metal elements and harmful elements in *Ophiopogon japonicus* were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), the radio frequency (RF) power was 1300 W, the flow rate of argon was 15.0 L/min, the flow rate of auxiliary gas was 0.10 L/min, the flow rate of atomization gas was 0.9 L/min, and the sampling depth was 7.0 mm, the diameter of sampling cone was 1.0 mm, and the temperature of fog chamber was 2℃. A total of 30 pesticide residues in *Ophiopogon japonicus* were determined by the gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) method. The chromatographic column was HP-5MS capillary column (30 m×0.25 mm, 0.25 μm), the temperature of the injection port was 240℃, the splitless injection mode was adopted, the carrier gas was high-purity helium, the constant pressure mode was adopted, the flow rate was 1.3 mL/min, the injection volume was 1 μL, programmed-temperature was adopted, the ion source was electron bombardment source, the monitoring mode was multiple reaction monitoring mode, the temperature of ion source was 230℃, the temperature of mass spectrometry transmission interface was 280℃, the collision gas was argon, and the solvent delay time was 1.5 min. Results The mass concentration of boron (B), aluminum (Al), iron (Fe), copper (Cu) showed a good linear relationship with the signal intensity of the instrument in the range of 0~200 μg/L, the mass concentration of scandium (Sc), nickel (Ni), zinc (Zn), arsenic (As), selenium (Se), strontium (Sr), cadmium (Cd), tin (Sn), tellurium (Te), barium (Ba) and lead (Pb) showed a good linear relationship with the signal intensity of the instrument in the range of 0~40 μg/L, the mass concentration of mercury (Hg) showed a good linear relationship with the signal intensity of the instrument in the range of 0~8 μg/L ($r>0.995$). The RSD of the repeatability test was less than 4.10% ($n=9$). The average recoveries of 16 metal elements and harmful elements were in the range of 87.01%~102.41% with RSDs of 1.21%~4.41% ($n=9$). The

*基金项目:河北省中医药管理局科研计划项目[2014182]。

第一作者:苏建,男,硕士,副主任药师,研究方向为药品质量控制与质量评价,(电子信箱)1083937623@qq.com。

[△]通信作者:刘永利,男,博士,主任药师,研究方向为药品标准制定与质量评价,(电子信箱)liuyongli2008@126.com。

mass concentrations of α -hexachlorocyclohexane, β -hexachlorocyclohexane, γ -hexachlorocyclohexane, terbuthion, δ -hexachlorocyclohexane, dicofol, p, p' -DDE, p, p' -DDD, o, p' -DDT, demeton, ethoprophos, fipronil-desulfinyl, isofenphos-methyl, fipronil-sulfide, fipronil-sulfone showed a good linear relationship with the peak area in the range of 5–200 ng/mL, the mass concentrations of parathion-methyl, aldrin, parathion, fipronil, nitrofen, phorate, isocarbophos, terbufos-oxon-sulfoxide, and terbufos-sulfone showed a good linear relationship with the peak area in the range of 10–200 ng/mL, the mass concentration of chlordimeform showed a good linear relationship with the peak area in the range of 15–200 ng/mL, the mass concentration of α -endosulfan β -endosulfan and monocrotophos showed a good linear relationship with the peak area in the range of 20–200 ng/mL, the mass concentration of coumaphos showed a good linear relationship with the peak area in the range of 30–200 ng/mL, the mass concentration of dieldrin showed a good linear relationship with the peak area in the range of 35–200 ng/mL ($r > 0.994$). The limits of detection (LOD) of 30 pesticide residues were in the range of 0.005–0.025 mg/kg. The RSDs of the precision test were less than 6.22% ($n=9$). The average recoveries of 30 pesticide residues were in the range of 70.50%–89.33% with RSDs of 1.41%–9.45% ($n=9$). The contents of aluminum and iron in 12 batches of samples were 41.98–423.74 mg/kg and 67.76–321.73 mg/kg, respectively. No pesticide residues were detected in the samples. **Conclusion** The method is simple, rapid, sensitive and reliable, which can be used for the determination of metal elements, harmful elements and pesticide residues in *Ophiopogon japonicus*. The contents of metal elements and harmful elements in *Ophiopogon japonicus* are less, but a certain amount of Al should be paid attention to. The disorderly use of pesticides in the planting process of *Ophiopogon japonicus* is less, and the safety risk is low.

Key words: metal elements; harmful elements; pesticide residues; ICP-MS; GC-MS/MS; *Ophiopogon japonicus*

麦冬为百合科植物麦冬 *Ophiopogon japonicus* (Thunb.) Ker-Gawl. 的干燥块根, 具有养阴生津、润肺清心功效^[1], 分布于中国、日本、越南、印度等地。作为常用大宗类药材, 麦冬的质量越发受到关注, 其安全性不仅与药物疗效密切联系, 更与患者生命安全息息相关。影响中药安全性的外源性污染物主要是金属及有害元素与农药残留, 前者会引起不同的中毒现象, 后者的蓄积会引起心脑血管疾病、肝病等。本研究中通过参考金属及有害元素的测定方法^[2-8]和农药残留的测定方法^[9-14], 采用电感耦合等离子体-质谱 (ICP-MS) 法测定麦冬药材中的金属及有害元素, 采用气相色谱串联质谱 (GC-MS/MS) 法检测筛查麦冬药材中的 30 种禁用农药, 为药材的安全利用和质量控制提供依据。现报道如下。

1 金属及有害元素测定

1.1 仪器与试剂

仪器: Agilent 7700X 型电感耦合等离子体质谱仪 (美国 Agilent 公司); MAXs 型微波消解仪 (美国 CEM 公司); Milli-Q Integral 10 System 型超纯水仪 (美国 Millipore 公司)。

试剂: 金属元素标准溶液及绿茶标准物质 (相关信息见表 1); 硝酸 (优级纯, 德国 Merck 公司, 纯度为 65%); n -丙基乙二胺 (PSA), C₁₈ 柱, 硅胶, 石墨化炭黑, 均为安捷伦公司提供并预填装; 12 批麦冬药材来自安国药材市场和产地收集, 经河北省药品医疗器械检验研究室段吉平主任药师均为正品; 水为超纯水。

1.2 方法与结果

1.2.1 试验条件

射频功率: 1 300 W; 氩气流速: 15.0 L/min; 辅助气流速: 0.10 L/min; 雾化气流速: 0.9 L/min; 采样深度:

表 1 各金属及有害元素与标准物质来源表

Tab. 1 Sources of metals elements, harmful elements and reference materials

元素/标准物质	批号	元素/标准物质	批号
硼(B)	GBW(E)080217-13051	锶(Sr)	GBW(E)080242-11091
铝(Al)	GBW(E)080219-11068	钡(Ba)	GBW(E)080243-12102
铁(Fe)	GBW08616-11112	汞(Hg)	GBW08617-11107
镍(Ni)	GBW08618-11111	铅(Pb)	GBW08619-12011
镉(Cd)	GBW08612-12021	钪(Sc) [*]	BCBH7481V
铜(Cu)	GBW08615-12021	碲(Te) [#]	GSB04-1756-2004
锌(Zn)	GBW08620-11121	铟(In) [#]	GSB04-1731-2004
砷(As)	GBW08611-11114	锡(Sn) [#]	GSB04-1753-2004
硒(Se)	GBW(E)080215-11097	绿茶 [△]	GBW10052(GSB-30)

注: * 美国 Sigma 公司, # 国家有色金属及电子材料分析测试中心, [△] 地球地理地球化学勘探研究所, 其余来源于中国计量科学研究院。

Note: * is from Sigma-Aldrich Company Ltd., # is from National Analysis and Testing Center for Nonferrous Metals & Electronic Materials, [△] is from Institute of Geophysical and Geochemical Exploration (IGGE), and the rest is from National Institute of Metrology of China.

7.0 mm; 采样锥孔径: 1.0 mm; 雾室温度: 2 ℃。

1.2.2 溶液制备

标准溶液: 分别取钪(Sc)、镍(Ni)、锌(Zn)、砷(As)、硒(Se)、锶(Sr)、镉(Cd)、锡(Sn)、碲(Te)、钡(Ba)、铅(Pb)元素的单元标准溶液适量, 分别置 50 mL 容量瓶中, 用 2% 硝酸溶液定容, 制成各元素质量浓度均为 1 μ g/mL 的单一标准贮备液。精密取上述单一标准贮备液 0, 50, 250, 500, 1 000, 2 000 μ L, 分别置 50 mL 容量瓶中, 用 2% 硝酸溶液定容, 即得 11 种元素的质量浓度分别为 0, 1, 5, 10, 20, 40 ng/mL 的系列单一标准溶液。分别取硼(B)、铝(Al)、铁(Fe)、铜(Cu)单元标准溶液各适量, 置 50 mL 容量瓶中, 用 2% 硝酸溶液定

容,制成各元素质量浓度均为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的单一标准贮备液;精密量取上述单一标准贮备液 0, 50, 250, 500, 1 000 μL , 分别置 50 mL 容量瓶中,用 2% 硝酸溶液定容,即得 4 种元素的质量浓度分别为 0, 10, 50, 100, 200 ng/mL 的系列单一标准溶液。取汞(Hg)单元素标准溶液适量,置 50 mL 容量瓶中,用 2% 硝酸溶液定容,制成汞质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标准贮备液;量取贮备液 0, 20, 100, 200, 400 μL , 分别置 50 mL 容量瓶中,用 2% 硝酸溶液定容,即得 Hg 质量浓度分别为 0, 0.4, 2, 4, 8 ng/mL 的系列标准溶液。

供试品溶液:取麦冬药材约 0.5 g,精密称定,置 50 mL 消解罐中,加入硝酸 6 mL,室温预消解 30 min,置微波消解仪内,按一定消解程序消解。消解完毕后,使消解罐自然冷却至室温,将消解液转移至 50 mL 容量瓶中,用水清洗消解罐 3 次,将清洗液合并于容量瓶中,用水定容,摇匀,即得。

空白溶液:按供试品溶液制备方法,不称取样品,同

法制备。

内标溶液:取铟(In)标准溶液适量,置 50 mL 容量瓶中,用水定容,制成 In 质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$,即得。

1.2.3 方法学考察

线性关系考察:分别精密量取 1.2.2 项下系列单一标准溶液,按 1.2.1 项下试验条件进样测定,记录峰面积。以仪器信号强度(X)为横坐标、峰面积(Y)为纵坐标进行线性回归,回归方程与线性范围见表 2。

重复性试验:精密称取药材样品适量,每份 0.5 g,共 9 份,按 1.2.2 项下方法制备供试品溶液,再按 1.2.1 项下试验条件进样测定,记录仪器信号强度,并计算含量。详见表 2。

加样回收试验:取已知含量药材样品适量,每份 0.5 g,共 9 份,分别加入低、中、高质量浓度的单一对照品溶液,按 1.2.2 项下方法制备供试品溶液,再按 1.2.1 项下试验条件进样测定,记录峰面积,并计算回收率。结果见表 2。

表 2 16 种金属及有害元素含量测定方法学考察结果

Tab. 2 Results of methodological investigation of 16 metal elements and harmful elements

元素	回归方程	r	线性范围($\mu\text{g/L}$)	重复性试验结果($n=9$)		回收率($\%, n=9$)	
				含量(mg/kg)	$RSD(\%)$	$\bar{X}$	RSD
B	$Y_1 = 8.13 X_1 + 3.4300 \times 10^{-4}$	0.999 8	0~200	7.48	2.50	94.14	3.51
Al	$Y_2 = 6.614 \times 10^{-4} X_2 + 0.001 3$	0.996 7	0~200	125.12	3.18	95.18	2.86
Sc	$Y_3 = 0.004 1 X_3 + 5.517 \times 10^{-5}$	0.999 9	0~40	0.03	4.03	102.10	1.53
Fe	$Y_4 = 2.468 \times 10^{-4} X_4 + 4.028 \times 10^{-4}$	0.998 0	0~200	250.78	3.04	95.45	2.85
Ni	$Y_5 = 0.003 2 X_5 - 3.417 9 \times 10^{-5}$	1.000 0	0~40	1.00	3.31	96.34	4.11
Cu	$Y_6 = 0.009 8 X_6 + 0.009 0$	0.999 3	0~200	2.81	1.54	100.09	2.92
Zn	$Y_7 = .001 7 X_7 - 3.904 8 \times 10^{-4}$	0.996 8	0~40	8.07	2.83	92.96	3.77
As	$Y_8 = 0.001 0 X_8 + 1.486 8 \times 10^{-4}$	0.999 8	0~40	0.45	2.22	102.41	2.59
Se	$Y_9 = 1.603 71 \times 10^{-4} X_9 + 1.022 3 \times 10^{-6}$	0.999 9	0~40	0.05	2.11	90.91	2.82
Sr	$Y_{10} = 0.006 8 X_{10} - 3.537 7 \times 10^{-5}$	1.000 0	0~40	7.99	1.09	92.84	2.05
Cd	$Y_{11} = 0.001 9 X_{11} + 8.935 1 \times 10^{-6}$	1.000 0	0~40	0.17	3.46	91.05	3.13
Sn	$Y_{12} = 0.004 2 X_{12} + 5.949 \times 10^{-4}$	0.999 9	0~40	0.10	3.62	87.01	3.21
Te	$Y_{13} = 1.440 0 X_{13} - 9.767 7 \times 10^{-7}$	0.999 1	0~40	未检出	0.00	93.44	1.26
Ba	$Y_{14} = 0.001 8 X_{14} + 4.662 0 \times 10^{-4}$	0.999 9	0~40	4.15	1.73	89.15	1.47
Hg	$Y_{15} = 0.006 1 X_{15} + 9.026 8 \times 10^{-6}$	0.997 7	0~8	0.06	2.62	91.25	3.77
Pb	$Y_{16} = 0.031 8 X_{16} \times 0.003 8$	0.999 6	0~40	0.46	3.05	91.97	1.21

方法准确度试验:采用绿茶标准物质作为参考,按 1.2.2 项下方法制备供试品溶液,按 1.2.1 项下试验条件进样测定,记录峰面积,并计算回收率。结果见表 3。

1.2.4 样品中金属及有害元素含量测定

取药材样品适量,分别按 1.2.2 项下方法制备供试品溶液,再按 1.2.1 项下试验条件平行进样测定 3 次,记录峰面积,并计算样品含量。结果 12 批药材样品中铝含量较高(41.98~423.74 mg/kg),铁含量为 67.76~321.73 mg/kg 。详见表 4。

表 3 标准物质测定结果($\text{mg/kg}, n=2$)

Tab. 3 Determination results of reference materials($\text{mg/kg}, n=2$)

元素	理论值	测得值	元素	理论值	测得值
B	$(14.1 \pm 1.2) \times 10^{-6}$	15.0×10^{-6}	Se	$(0.10 \pm 0.03) \times 10^{-6}$	0.12×10^{-6}
Fe	$(322 \pm 23) \times 10^{-6}$	316×10^{-6}	Sr	$(36 \pm 2) \times 10^{-6}$	37×10^{-6}
Ni	$(5.4 \pm 0.4) \times 10^{-6}$	5.2×10^{-6}	Cd	$(0.076 \pm 0.004) \times 10^{-6}$	0.073
Cu	$(24 \pm 1) \times 10^{-6}$	23×10^{-6}	Ba	$(41 \pm 4) \times 10^{-6}$	40×10^{-6}
Zn	$(35 \pm 2) \times 10^{-6}$	34×10^{-6}	Hg	$(8.1 \pm 1.5) \times 10^{-9}$	7.9×10^{-9}
As	$(0.27 \pm 0.05) \times 10^{-6}$	0.30×10^{-6}	Pb	$(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	1.5×10^{-6}

表4 样品中金属及有害元素测定结果(mg/kg, $n=2$)

Tab. 4 Determination results of metal elements and harmful elements in the samples(mg/kg, $n=2$)

元素	四川		浙江				江苏					
	1	2	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
B	7.48	13.01	6.17	6.24	7.01	6.88	15.82	20.97	17.94	17.21	7.56	12.86
Al	125.12	164.49	38.83	41.98	88.94	88.58	226.21	150.74	257.24	423.74	125.15	160.93
Sc	0.03	0.04	0.01	0.01	0.02	0.02	0.06	0.14	0.06	0.05	0.03	0.04
Fe	250.78	293.35	68.51	67.76	119.95	120.01	184.93	269.77	321.73	263.24	254.55	286.85
Ni	1.00	1.53	0.59	0.59	0.73	0.71	0.92	1.85	1.27	1.47	1.01	1.46
Cu	2.81	6.49	2.37	2.36	3.67	3.66	4.62	5.43	3.01	4.34	2.86	6.37
Zn	8.07	18.02	7.67	7.57	10.41	10.36	45.04	50.92	14.22	35.21	8.19	17.65
As	0.45	0.95	0.64	0.63	0.79	0.78	1.19	1.16	0.17	0.69	0.45	0.91
Se	0.05	0.12	0.08	0.07	0.11	0.11	0.06	0.08	0.04	0.03	0.04	0.13
Sr	7.99	16.94	8.47	8.42	10.46	10.49	14.61	38.85	18.54	32.14	8.06	16.63
Cd	0.17	0.08	0.22	0.23	0.11	0.21	0.16	0.15	0.05	0.22	0.21	0.11
Sn	0.10	0.17	0.11	0.11	0.52	0.51	0.16	0.21	0.19	0.11	0.11	0.15
Te	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	0.01	未检出	未检出	未检出	未检出
Ba	4.15	7.11	2.78	2.77	4.36	4.38	6.72	3.04	5.64	1.43	4.19	7.02
Hg	0.06	0.11	0.07	0.08	0.05	0.05	0.08	0.12	0.11	0.10	0.07	0.01
Pb	0.46	0.71	0.28	0.28	0.71	0.69	3.12	3.20	0.31	1.58	0.47	0.69

2 30种禁限用农药残留测定

2.1 仪器与试剂

仪器:GC/MS-TQ8040型气相色谱-三重四极杆串联质谱仪(日本 Shimadzu 公司);AE240型电子天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司,精度为0.1 mg);Milli-Q Integral 10 System型超纯水仪(美国 Millipore 公司)。

试剂:30种农药对照品(农业部环境保护科研检测所,批号为2016-10-10)。

2.2 方法与结果

2.2.1 试验条件

色谱条件:色谱柱为HP-5MS毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度为240℃;进样方式为不分流;载气为高纯度氮气,恒压模式;流速为1.3 mL/min;进样量为1 μL;程序升温(初始温度为70℃,保持2 min),以25℃/min的速率升至150℃,以3℃/min的速率升至200℃,以8℃/min的速率升至280℃,保持10 min;传输接口温度为280℃。

质谱条件:离子源为电子轰击源(EI源);监测模式为多反应监测模式(MRM);离子源温度为230℃;质谱传输接口温度为280℃;碰撞气体为氩气;溶剂延迟时间为1.5 min。30种农药组分监测离子及电压见表5。

2.2.2 溶液制备

分别取30种农药对照品适量,加乙腈制成质量浓度为5~50 μg/mL的单一对照品溶液,置-18℃冰箱中保存。取空白药材样品,按供试品溶液制备方法制备

空白基质溶液。取药材样品粉末2 g,精密称定,加1%乙酸15 mL,浸泡30 min,匀浆,加乙腈15 mL,涡旋,充分混匀,加入无水硫酸镁与无水乙酸钠的混合粉末(4:1, m/m)7.5 g,涡旋,充分混匀,再置振荡器上剧烈振摇(350次/分)3 min,于冰浴中冷却10 min,4 000 r/min离心5 min;取上清液9 mL,置已预先装有净化材料的分散固相萃取净化管[无水硫酸镁900 mg, N -丙基乙二胺(PSA)300 mg, C_{18} 300 mg,硅胶300 mg,石墨化炭黑90 mg]中,涡旋,充分混匀,再置振荡器上剧烈振摇(350次/分)5 min,4 000 r/min离心5 min,精密吸取上清液5 mL,氮气吹至0.4 mL,乙腈定容至1 mL,混匀,即得供试品溶液。

2.2.3 方法学考察

线性关系考察:分别精密量取2.2.2项下单一对照品溶液各适量,制成系列混合对照品溶液,按2.2.1项下试验条件进样测定,记录峰面积。以各农药质量浓度(X , μg/mL)为横坐标、峰面积(Y)为纵坐标进行线性回归,其回归方程与线性关系见表6。

检测限考察:取2.2.2项下空白基质溶液适量,按2.2.1项下试验条件重复进样测定11次,记录仪器响应值,并计算其标准偏差,以3倍标准偏差对应的各待测元素质量浓度作为检测限。结果见表6。

加样回收试验:取空白基质药材样品适量,每份2 g,共9份,分别加入低、中、高质量浓度的单一对照品溶液,按2.2.2项下方法制备供试品溶液,再按2.2.1项下试验条件进样测定,记录峰面积,并计算回收率。结果见表6。

表 5 30 种农药组分离子及电压监测结果

Tab. 5 Monitoring of ions and voltages of 30 pesticide components

序号	农药名称	保留时间(min)	m/z	CE(V)	m/z	CE(V)	m/z	CE(V)
1	杀虫脒	11.040	152.00 > 117.10	15	196.00 > 117.10	27	181.10 > 140.10	12
2	α -六六六	11.910	217.00 > 181.00	9	181.00 > 145.00	15	217.00 > 145.00	21
3	β -六六六	13.025	217.00 > 181.00	9	181.00 > 145.00	15	217.00 > 145.00	21
4	γ -六六六	13.270	217.00 > 181.00	9	181.00 > 145.00	15	217.00 > 145.00	21
5	特丁硫磷	13.630	231.00 > 175.00	15	231.00 > 129.00	24	231.00 > 203.00	9
6	δ -六六六	14.365	217.00 > 181.00	9	181.00 > 145.00	15	217.00 > 145.00	21
7	甲基对硫磷	16.420	263.00 > 109.00	12	263.00 > 79.10	27	263.00 > 246.00	6
8	艾氏剂	18.335	263.00 > 192.90	30	255.00 > 220.00	21	263.00 > 191.00	33
9	三氯杀螨醇	19.045	139.00 > 111.10	15	250.00 > 139.00	15	139.00 > 75.10	27
10	对硫磷	19.115	291.00 > 109.10	15	291.00 > 81.00	30	291.00 > 137.10	6
11	氟虫脒	21.670	367.00 > 213.00	27	351.00 > 254.90	21	367.00 > 254.90	24
12	α -硫丹	22.470	195.00 > 159.00	9	277.00 > 241.00	9	195.00 > 125.10	24
13	狄氏剂	23.730	277.00 > 241.00	9	263.00 > 192.90	30	277.00 > 206.00	24
14	p, p' -DDE	23.905	246.00 > 176.10	30	316.00 > 246.00	24	246.00 > 211.10	21
15	除草醚	24.740	202.00 > 139.10	24	283.00 > 162.10	27	283.00 > 202.10	12
16	β -硫丹	25.030	207.00 > 172.00	15	207.00 > 136.10	18	207.00 > 169.90	18
17	p, p' -DDD	25.608	237.00 > 165.10	24	235.00 > 165.10	21	235.00 > 199.10	18
18	o, p' -DDT	25.675	237.00 > 165.20	27	235.00 > 165.10	27	235.00 > 199.10	18
19	内吸磷	10.225	171.00 > 115.00	12	143.00 > 115.00	9	115.00 > 97.00	12
20	灭线磷	10.595	200.00 > 158.00	6	158.00 > 97.00	21	158.00 > 114.00	9
21	久效磷	11.595	127.00 > 109.00	18	127.00 > 95.00	18	127.00 > 79.00	21
22	甲拌磷	11.800	260.00 > 75.10	12	231.00 > 129.00	24	231.00 > 175.00	15
23	氟甲脒	17.275	388.00 > 333.00	21	388.00 > 281.00	30	388.00 > 231.00	33
24	水胺硫磷	19.455	136.00 > 108.10	15	121.00 > 65.10	21	121.00 > 93.10	12
25	甲基异柳磷	20.600	241.00 > 121.10	21	241.00 > 199.10	9	241.00 > 167.10	18
26	特丁硫磷亚砷	20.880	264.00 > 199.10	6	264.00 > 171.00	12	264.00 > 143.00	18
27	特丁硫磷砷	20.880	153.00 > 97.00	12	153.00 > 125.00	6	199.00 > 143.00	12
28	氟虫脒亚砷	21.315	351.00 > 255.00	18	353.00 > 257.00	18	420.00 > 350.90	15
29	氟虫脒砷	24.755	383.00 > 255.00	15	383.00 > 241.00	15	383.00 > 212.90	30
30	蝇毒磷	31.630	362.00 > 109.10	18	362.00 > 226.00	18	362.00 > 334.00	9

精密度试验:采用加样回收试验中 9 份样品计算,结果的 RSD 均小于 6.22% ($n=9$),表明仪器精密度良好。

2.2.4 样品中农药残留量测定

取 12 批药材样品各适量,分别按 2.2.2 项下方法制备供试品溶液,再按 2.2.1 项下试验条件进样测定,平行测定 3 次,记录峰面积,并计算样品含量。结果 12 批药材样品均未检出农药残留,可初步认为麦冬农药残留安全风险较低。

3 讨论

金属及有害元素测定方法主要有原子吸收分光光度法、原子荧光法、电感耦合等离子体-发射光谱(ICP-OES)法、ICP-MS 法等,农药残留的测定方法有气相色谱(GC)法、液相色谱串联质谱(LC-MS/MS)法、GC-MS/MS 法等。其中 ICP-MS 法、GC-MS/MS 法

均具有灵敏度高、专属性强的特点。本试验中采用 ICP-MS 法同时测定了麦冬中金属及有害元素的含量,采用 GC-MS/MS 法同时测定多种农药残留,方法灵敏、可靠,高速、低耗,可为市场监管和质量评估提供技术支持。

金属及有害元素测定药材样品经过加硝酸微波消解后,样品中所有无机、有机元素均能同时被测定。微波消解方法耗费时间短、试剂用量少,是一种既能节约试剂,还能缩短提取时间的快速样品处理方法。农药残留测定样品采用 QuEChERS 方法进行提取,采用匀浆、涡旋处理,简便快捷,提取效率高,药材样品溶液经处理后,去除了大部分干扰成分,便于测定。

药材所含的微量元素是中药的基本组成部分,是中药药效量化的物质基础^[15-16];金属及有害元素是一种主要的外源性污染物。因此,研究麦冬中金属及有害元素的含量,既可为深入探讨麦冬的药效物质基础提供一

表6 30种农药回归方程及线性范围与回收率
Tab. 6 Regression equation linear range and recovery of 30 pesticides

序号	农药名称	回归方程	r	线性范围(ng/mL)	检测限	回收率(%, $n=9$)	
						$\bar{X}$	RSD
1	杀虫脒	$Y=1\ 840.1X-3\ 038.9$	0.999	15~200	0.010	79.95	3.33
2	α -六六六	$Y=1\ 819.7X-3\ 420.9$	0.999	5~200	0.005	78.78	4.61
3	β -六六六	$Y=1\ 517.3X-3\ 249.1$	0.999	5~200	0.005	75.89	6.52
4	γ -六六六	$Y=1\ 374.9X-2\ 653.9$	0.999	5~200	0.005	73.50	5.18
5	特丁硫磷	$Y=3\ 719.6X-6\ 138.3$	0.999	5~200	0.005	79.78	2.42
6	δ -六六六	$Y=610.2X-347.4$	0.999	5~200	0.005	70.50	5.96
7	甲基对硫磷	$Y=1\ 196.0X-222.7$	0.999	10~200	0.010	76.07	4.79
8	艾氏剂	$Y=2\ 601.9X-92.9$	0.999	10~200	0.010	74.68	3.93
9	三氯杀螨醇	$Y=10\ 900.7X+704.7$	0.999	5~200	0.005	81.75	3.15
10	对硫磷	$Y=1\ 166.9X-2\ 753.7$	0.999	10~200	0.010	73.22	2.13
11	氟虫脒	$Y=1\ 794.3X-1\ 426.0$	0.999	10~200	0.005	78.45	5.21
12	α -硫丹	$Y=532.2X+340.8$	0.998	20~200	0.020	81.66	7.11
13	狄氏剂	$Y=389.8X-576.0$	0.999	35~200	0.020	79.54	4.83
14	p, p' -DDE	$Y=6\ 060.8X-403.4$	0.999	5~200	0.005	82.32	1.41
15	除草醚	$Y=1\ 517.9X-2\ 214.1$	0.999	10~200	0.010	71.36	6.40
16	β -硫丹	$Y=249.4X-175.3$	0.998	20~200	0.020	76.86	4.78
17	p, p' -DDD	$Y=8\ 493.4X-9\ 645.6$	0.999	5~200	0.005	77.67	3.98
18	o, p' -DDT	$Y=4\ 541.7X+4\ 741.0$	0.996	5~200	0.005	81.35	6.69
19	内吸磷	$Y=6\ 092.7X+499\ 681.9$	0.999	5~200	0.005	89.33	9.45
20	灭线磷	$Y=3\ 036.3X-6\ 690.7$	0.997	5~200	0.005	72.54	6.16
21	久效磷	$Y=1\ 057.9X+98.3$	0.999	20~200	0.015	79.77	4.62
22	甲拌磷	$Y=1\ 096.9X-3\ 162.5$	0.998	10~200	0.005	75.56	5.84
23	氟甲脒	$Y=2\ 601.9X-92.9$	0.999	5~200	0.005	77.99	5.18
24	水胺硫磷	$Y=3\ 731.8X-6\ 504.7$	0.999	10~200	0.010	77.22	6.94
25	甲基异柳磷	$Y=2\ 811.3X-1\ 051.0$	0.999	5~200	0.005	75.27	4.80
26	特丁硫磷亚砷	$Y=5\ 223.7X+6\ 365.2$	0.999	10~200	0.010	78.84	6.14
27	特丁硫磷砷	$Y=1.611\ 03X-1.201\ 03$	0.999	10~200	0.010	77.39	3.74
28	氟虫脒亚砷	$Y=4\ 136.2X-863.9$	0.999	5~200	0.005	75.07	4.13
29	氟虫脒砷	$Y=1\ 596.2X-340.5$	0.999	5~200	0.005	77.65	5.77
30	蝇毒磷	$Y=412.9X+334.6$	0.995	30~200	0.025	82.83	6.74

定依据,又能考察麦冬药材的金属及有害元素污染情况。结果表明,麦冬中金属元素铝、铁含量较高,长期服用存在蓄积中毒的风险,其他金属及有害元素均基本满足我国和国外标准规定的限定要求。

本试验中所测药材样品中均未检出禁、限用农药残留,表明麦冬在种植过程中无序使用农药现象较少,安全风险较低。麦冬中金属及有害元素和农药残留测定方法的建立,对中药现代化背景下控制中药材质量,尤其是控制中药材饮片中外源性污染物的量有着重要意义。

参考文献

- [1] 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, 2015: 155-156.
- [2] 刘利敏, 罗亚虹, 李琦, 等. 化学原子化-原子吸收光谱法测定金银花中镉含量的方法研究[J]. 药物分析杂志, 2013,

33(2): 278-280.

- [3] 张瑜, 谈献和, 蒋国斌, 等. 原子荧光法测定中药白花蛇舌草中重金属的含量[J]. 南京中医药大学学报, 2007, 23(6): 382-384.
- [4] 邹亮, 周浓, 杨颖, 等. 不同产地滇重楼中重金属含量的湿法消解-原子荧光光度法测定[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(4): 1014-1015.
- [5] 陈浩, 梁沛, 胡斌, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱/质谱法在中药微量元素及形态分析中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(6): 1019-1024.
- [6] 温慧敏, 陈晓辉, 董婷霞, 等. ICP-MS法测定4种中药材中重金属含量[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(16): 1314-1317.
- [7] 钟凌云, 潘亮亮, 马冰洁, 等. ICP-MS法测定10个产地葛根中6种重金属[J]. 中成药, 2014, 36(6): 1264-1267.
- [8] 张弓, 黄剑林, 李海涛, 等. ICP-MS法测定青海地区常用40种藏药材中8种重金属[J]. 中成药, 2012, 34(12):