

中图分类号: R917; R927.1; R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1006-4931(2026)10-0092-06
doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2026.10.019



QuEChERS 结合气相色谱串联质谱法快速检测 川泽泻药材中 19 种农药残留

罗 强, 蒲 雪

(四川省乐山市中医医院, 四川 乐山 614000)

摘要:目的 建立快速检测川泽泻药材中 19 种农药残留的 QuEChERS 结合气相色谱串联质谱(GC-MS/MS)法。方法 以 *N*-丙基乙二胺(PSA)、 C_{18} 粉末为自动 QuEChERS 样品制备系统的净化剂。GC 条件, 色谱柱为 Rtx-5silMS 气相色谱石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μ m); 载气为高纯度氦气(He); 流速为 1.23 mL/min; 线速度为 40 cm/s; 进样体积为 1 μ L; 进样口设置, 程序升温进样(PTV), 不分流。MS 条件, 离子源为 EI 源, 传输线温度为 210 $^{\circ}$ C, 离子源温度为 220 $^{\circ}$ C; MS 接口温度为 260 $^{\circ}$ C, MS¹ 和 MS² 温度均为 180 $^{\circ}$ C; 离子源轰击能量为 50 eV; 扫描方式为多重离子反应监测(MRM); 溶剂延迟时间为 5.0 min。结果 敌敌畏、灭线磷、久效磷、甲拌磷、甲基嘧啶磷、马拉硫磷、毒死蜱、啶硫磷、腐霉利、杀扑磷、腈菌唑、丰索磷、三唑磷、戊唑醇、氟环唑、乙螨唑、啞螨灵、腈苯唑、苯醚甲环唑-1 质量浓度均在 0~0.20 μ g/mL 范围内与峰面积线性关系良好($r \geq 0.998$), 定量限为 0.003~0.026 mg/kg, 检测限为 0.001~0.008 mg/kg; 精密度、稳定性、耐用性试验结果的 RSD 均小于 4.0%, 平均加样回收率为 80.93%~90.93%, RSD 为 1.48%~2.44% ($n=6$), 平均基质效应为 59.83%~135.20%。19 批样品中 8 批检出毒死蜱, 4 批分别检出苯醚甲环唑和戊唑醇, 3 批检出甲基嘧啶磷, 1 批检出甲拌磷, 均低于定量限。结论 所建方法操作简便、智能、快速、稳定性好, 可用于川泽泻药材中农药残留的检测。19 批样品中部分检出农药残留, 药材种植过程中可能存在混用农药的现象。

关键词: 自动 QuEChERS 样品制备系统; 程序升温; 气相色谱串联质谱法; 川泽泻; 农药残留

Rapid Detection of 19 Pesticide Residues in Alismatis Rhizoma (Sichuan) by QuEChERS Combined with Gas Chromatography - Tandem Mass Spectrometry

LUO Qiang, PU Xue

(The Hospital of Traditional Chinese Medicine of Leshan, Leshan, Sichuan 614000, China)

Abstract: Objective To establish a rapid detection method of 19 pesticide residues in Alismatis Rhizoma (Sichuan) using

第一作者: 罗强, 男, 大学本科, 主管中药师, 研究方向为中药学, (电子邮箱)3314797442@qq.com。

3.4 方法评价

本研究中建立的质量检测方法操作简便, 结果稳定可靠, 可用于莲房炭的质量控制。

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, 2020: 286.
- [2] 廖立, 舒展, 李笑然, 等. 莲类药材的化学成分和药理作用研究进展[J]. 上海中医药杂志, 2010, 44(12): 82-84.
- [3] ISHIDA H, UMINO T, TSUJI K, et al. Studies on the antihemostatic substances in herbs classified as Hemostatics in traditional Chinese Medicine. I. on the antihemostatic principles in *Sophora japonica* L [J]. Chem Pharm Bull, 1989, 37(6): 1616-1618.
- [4] 山东省药品监督管理局. 山东中药饮片炮制规范[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 2022: 344.
- [5] 黑龙江省食品药品监督管理局. 黑龙江省中药饮片炮制规范及标准[M]. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 2012: 274.
- [6] 陕西省药品监督管理局. 陕西省中药饮片标准-第二册[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2009: 169.
- [7] 杨修镇. 甜地丁中槲皮素的薄层鉴别和含量测定[J]. 中国兽药杂志, 2014, 48(2): 28-30.
- [8] 王晓飞, 于玲, 杜华霜, 等. 三白草中槲皮素的薄层色谱

鉴别[J]. 中国民族民间医药, 2010, 19(23): 61.

- [9] 牛家丰, 孔凡存. HPLC 法测定莲房中槲皮素的含量[J]. 齐鲁药事, 2012, 31(4): 205-206.
- [10] 乌日力嘎, 红艳, 张苏雅拉吐, 等. 不同地区、采收期及部位多叶棘豆中槲皮素与山柰素含量研究[J]. 智慧农业导刊, 2024, 4(9): 38-41.
- [11] 吴凡, 黄晶晶, 李洁, 等. HPLC 法测定金钱草中紫云英苷、山柰酚-3-O-芸香糖苷、槲皮素、山柰酚和异鼠李素[J]. 现代药物与临床, 2024, 39(1): 102-105.
- [12] 张健民, 周婷婷, 叶雅光, 等. 红梅汤制剂中槲皮素的鉴别与含量测定[J]. 按摩与康复医学, 2020, 11(24): 69-71.
- [13] 周爱芹. HPLC 法同时测定不同产地皂角刺中黄芩木素、花旗松素和槲皮素的含量[J]. 中国处方药, 2022, 20(10): 26-28.
- [14] 李燕思, 刘梅, 许桂丽, 等. HPLC 法测定复方绞股蓝袋泡茶中槲皮素、山柰素、异鼠李素的含量[J]. 广西中医药, 2022, 45(3): 69-71.
- [15] 肖建平, 李或. 高效液相色谱法测定经酸水解后莲房中槲皮素的含量[J]. 福建中医药, 2019, 50(5): 32-33.
- [16] 王春丽, 张学兰. HPLC 测定莲房不同炮制品中金丝桃苷和槲皮素的含量[J]. 中成药, 2010, 32(10): 1729-1733.

(收稿日期: 2024-12-02; 修回日期: 2025-12-20)

QuEChERS combined with gas chromatography - tandem mass spectrometry (GC - MS / MS) method. **Methods** *N* - propylethylenediamine (PSA) and C_{18} powder were used as purifying agents in an automatic QuEChERS sample preparation system. The GC conditions were as follows: the chromatographic column was Rtx - 5silMS quartz capillary column (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m); the carrier gas was high - purity helium (He); the flow rate was 1.23 mL / min; the linear velocity was 40 cm / s; the injection volume was 1 μ L; the injection port was set as programmed temperature vaporization (PTV) with splitless injection mode. The MS conditions were as follows: the ion source was electron ionization (EI) source, the transfer line temperature was 210 $^{\circ}$ C, the ion source temperature was 220 $^{\circ}$ C; the MS interface temperature was 260 $^{\circ}$ C, the temperatures of MS¹ and MS² were both 180 $^{\circ}$ C; the ion source bombardment energy was 50 eV; the scanning mode was multiple reaction monitoring (MRM); the solvent delay time was 5.0 min. **Results** The linear ranges of dichlorvos, ethoprophos, monocrotophos, phorate, pirimiphos - methyl, malathion, chlorpyrifos, quinalphos, procymidone, methidathion, myclobutanil, fensulfthion, triazophos, tebuconazole, epoxiconazole, etoxazole, pyridaben, fenbuconazole, and difenoconazole - 1 were 0 - 0.20 μ g / mL ($r \geq 0.998$). The limits of quantitation were 0.003 - 0.026 mg / kg, and limits of detection were 0.001 - 0.008 mg / kg. The RSDs of precision, stability, and durability test results were all lower than 4.0%. The average recoveries were 80.93% - 90.93%, with RSDs of 1.48% - 2.44% ($n = 6$). The average matrix effects were 59.83% - 135.20%. Among the 19 batches of samples, chlorpyrifos was detected in 8 batches, difenoconazole and tebuconazole were each detected in four batches, pirimiphos - methyl was detected in three batches, and phorate was detected in one batch, all of which were below the limits of quantitation. **Conclusion** The established method is simple, intelligent, rapid, and stable, which can be used for the detection of pesticide residues in *Alismatis Rhizoma* (Sichuan). The detection of pesticide residues in some of the 19 batches indicates possible mixed pesticide use during the cultivation process.

Key words: automatic QuEChERS sample preparation system; programmable temperature; gas chromatography - tandem mass spectrometry method; *Alismatis Rhizoma* (Sichuan); pesticide residues

泽泻为泽泻科植物东方泽泻或泽泻的干燥块茎^[1],主产于四川、云南、贵州等地,具有抑制动脉粥样硬化、降血脂、降血压、抗脂肪肝、利尿^[2-4]等功效,主要用于治疗小便不利、水肿胀满、泄泻尿少、痰饮眩晕、热淋涩痛、高脂血症等^[5]。川泽泻为道地药材,市场需求量大^[6]。农药残留严重影响中药材的质量与安全,快速检测农药残留对保障川泽泻质量与安全具有重要意义。大量研究表明,自动QuEChERS样品制备系统可实现样品的自动提取、盐析、分液、定量转移、净化等步骤,可简化操作流程,显著提高检测效率^[7-9]。以乙腈作为提取剂,程序升温进样(PTV),将净化后的提取液直接引入气质联用仪,可在低温区去除乙腈,进而避免了对色谱柱的损坏,简化了一般农药残留的检测步骤,提高了试验效率和准确性^[10-11]。目前,用于中药材农药残留检测手段较多,常用的检测方法有气相色谱法^[12]、高效液相色谱法^[13]、气质联用法^[14]、液质联用法^[15]、拉曼光谱法^[16]等。气相色谱串联质谱(GC - MS / MS)法因具有定性能力强、高通量、灵敏度高、操作简便、适应大批量样品的同时检测等特点,广泛应用于中药材中农药残留的检测。基于此,本研究中旨在采用自动QuEChERS样品制备系统结合带有程序升温进样系统的气质联用仪快速检测川泽泻药材中19种常见农药残留。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

SiO - 7612型自动QuEChERS样品制备系统(自带70 mL样品制备管,北京本立科技有限公司);PTV - TQ -

8040型GC / MSMS系统[岛津(上海)实验器材有限公司];ME54TE型电子天平(瑞士Mettler Toledo公司,精度为0.1 mg);2500Y型多功能粉碎机(武义海纳电器有限公司);Multi Reax型试管振荡器(德国Heidolph集团);HSC - 24B型氮吹仪(天津市恒奥科技发展有限公司)。

1.2 试剂

对照品敌敌畏(批号为S139521,含量1001.7 μ g / mL),毒死蜱(批号为S121329,含量999.7 μ g / mL),杀扑磷(批号为S108255,含量999.9 μ g / mL),三唑磷(批号为S108349,含量1000.2 μ g / mL),甲拌磷(批号为S179029,含量1002.4 μ g / mL),腈菌唑(批号为S108099,含量1000.8 μ g / mL),氟环唑(批号为S195545,含量1001.4 μ g / mL),腈苯唑(批号为S180805,含量1002.3 μ g / mL),戊唑醇(批号为S197473,含量1001.6 μ g / mL),苯醚甲环唑 - 1(批号为S107755,含量1000.3 μ g / mL),乙螨唑(批号为S149777,含量1000.1 μ g / mL),腐霉利(批号为S108393,含量1000.1 μ g / mL),甲基嘧啶磷(批号为S135589,含量1002.0 μ g / mL),啶硫磷(批号为S106263,含量1000.4 μ g / mL),丰索磷(批号为S103674,含量1001.3 μ g / mL),均购自天津阿尔塔科技有限公司;对照品灭线磷(批号为A23090254,含量1000 μ g / mL),久效磷(批号为A24010008,含量1000 μ g / mL),马拉硫磷(批号为A23110452,含量1000 μ g / mL),哒螨灵(批号为A23080301,含量1000 μ g / mL),均购自坛墨质检科技股份有限公司;*N* - 丙基乙二胺(PSA)、 C_{18} 粉、硅胶、石墨化炭黑(GCB),均购自上海安谱实验

科技股份有限公司; 皓珠(北京芥薇科技有限公司); 空白基质(四川金林药业有限公司, 批号为220701); 乙腈、冰乙酸为色谱纯, 其余试剂均为分析纯, 水为纯化水。

19批川泽泻药材(四川省卓宇制药有限公司, 批号为240601; 四川龙马药业有限公司, 批号为230301、231201; 四川中庸药业有限公司, 批号为23090101、24060101、24070301、23050101、24010101、24040101、22120101; 四川天弘药业有限公司, 批号为230101; 四川博仁药业有限责任公司, 批号为230501、230901、230201、221201; 四川新荷花中药饮片股份有限公司, 批号为2306015; 四川和顺康药业有限公司, 批号为230116; 四川金林药业有限公司, 批号为220701; 成都仁济宏药业有限公司, 批号为221001802)。所用药材均经乐山市中医医院代俊萍副主任中药师, 按2020年版《中国药典(一部)》泽泻项下规定除去杂质、稍浸、润透、切厚片、干燥、粉碎, 过三号筛, 取粉末备用。

2 方法与结果

2.1 试验条件

QuEChERS法前处理: 分别以PSA(150 mg)和C₁₈粉(150 mg)为净化剂去除样品中极性和非极性干扰物。不添加GCB和硅胶。

GC条件: 色谱柱为Rtx-5silMS气相色谱石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 载气为高纯度氦气(He); 流速为1.23 mL/min; 线速度为40 cm/s; 进样体积为1 μL; 进样口设置, 程序升温进样(PTV), 不分流, 60 °C保持1 min, 以200 °C/min的速率升至270 °C, 保持22.8 min; 柱箱升温程序设置, 起始温度50 °C保持0.5 min, 以30 °C/min的速率升至150 °C, 再以10 °C/min的速率升至260 °C, 保持8 min。

MS条件: 离子源为EI源, 传输线温度为210 °C, 离子源温度为220 °C; MS接口温度为260 °C, MS¹和MS²温度均为180 °C; 离子源轰击能量为50 eV; 扫描方式为多重离子反应监测(MRM); 溶剂延迟时间为5.0 min, 19种农药质谱参数见表1。

2.2 溶液制备

混合对照品溶液: 取19种农药对照品各1 mL, 分别置10 mL容量瓶中, 加乙腈稀释并定容, 制成质量浓度为100 μg/mL的对照品储备液; 精密量取0.1 mL, 置10 mL容量瓶中, 加乙腈稀释并定容, 制成质量浓度为1 μg/mL的混合对照品溶液。

供试品溶液: 取样品粉末5.0 g, 置70 mL样品制备管的外管中, 精密加入1%醋酸溶液15 mL, 1 800 r/min振荡10 min, 充分浸润, 精密加入15 mL乙腈、无水硫酸镁6 mg和无水乙酸钠1.5 mg, 10颗皓珠, 于样品制备管内管中加入无水硫酸镁200 mg、PSA 150 mg、C₁₈粉150 mg, 放入全自动样品制备系统, 程序: 1 050 r/min

表1 农残保留时间和质谱参数

Tab. 1 Retention times and mass spectrometry parameters of pesticide residues

农药名称	定量和定性离子对(m/z)	碰撞电压(V)	保留时间(min)
敌敌畏	109.0/79.0*, 185.0/93.0	8*, 14	6.391
灭线磷	200.0/158.0*, 158.0/97.0	6*, 18	10.380
久效磷	127.0/109.0*, 127.0/95.0	12*, 16	10.841
甲拌磷	260.0/75.0*, 231.0/129.0	8*, 24	11.005
甲基嘧啶磷	290.0/125.0*, 290.0/233.0	22*, 12	13.503
马拉硫磷	173.1/99.0*, 173.1/127.0	14*, 6	13.723
毒死蜱	196.9/168.9*, 313.9/257.9	14*, 14	13.880
啶硫磷	146.1/118.0*, 146.1/91.0	10*, 24	14.845
腐霉利	283.0/96.0*, 285.0/96.0	10*, 10	14.924
杀扑磷	145.0/85.0*, 145.0/58.0	8*, 14	15.122
腈菌唑	179.1/125.0*, 179.1/152.0	14*, 8	15.906
丰索磷	293.0/125.0*, 293.0/153.0	14*, 8	16.487
三唑磷	161.0/134.0*, 161.0/106.0	8*, 14	16.892
戊唑醇	250.0/125.0*, 125.0/85.0	22*, 18	17.609
氟环唑	192.0/138.0*, 192.0/111.0	14*, 26	17.862
乙腈唑	141.0/113.0*, 141.0/63.0	15*, 30	18.365
啉啉灵	147.1/117.1*, 147.1/132.1	22*, 14	20.470
腈苯唑	198.1/129.1*, 129.1/102.1	10*, 18	21.018
苯醚甲环唑-1(1)	323.0/265.0*, 265.0/202.0	14*, 20	22.497
苯醚甲环唑-1(2)	323.0/265.0*, 265.0/202.0	14*, 20	23.335

注: *为定量离子; (1)(2)为同分异构体。

Note: * indicates quantitative ions; (1) and (2) indicate isomers.

振荡300 s, 4 000 r/min离心300 s, 1 050 r/min振荡300 s, 4 000 r/min离心300 s, 分离上清液, 取3 mL, 氮吹至近干, 乙腈稀释, 经0.22 μm有机相微孔滤膜过滤, 取续滤液, 即得。

空白对照品溶液: 取空白基质5.0 g, 精密称定, 按供试品溶液制备方法, 即得。

2.3 方法学考察

专属性考察: 取2.2项下的混合对照品溶液和空白对照品溶液各适量, 精密量取, 按2.1项下试验条件进样测定, 记录色谱图。结果各色谱峰分离度良好, 且目标峰附近无杂质干扰, 表明空白基质无干扰, 专属性良好。详见图1。

线性关系考察: 分别移取混合对照品溶液0, 20, 40, 80, 160, 200 μL, 用空白对照品溶液稀释制成质量浓度分别为0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.16, 0.20 μg/mL的系列混合对照品溶液。各取适量, 按2.1项下试验条件进样测定, 记录峰面积, 以待测成分质量浓度(X, ng/mL)为横坐标、峰面积(Y)为纵坐标进行线性回归。结果见表2。

定量限和检测限考察: 取2.2项下混合对照品溶液适量, 倍比稀释, 并按2.1项下试验条件进样测定, 分别

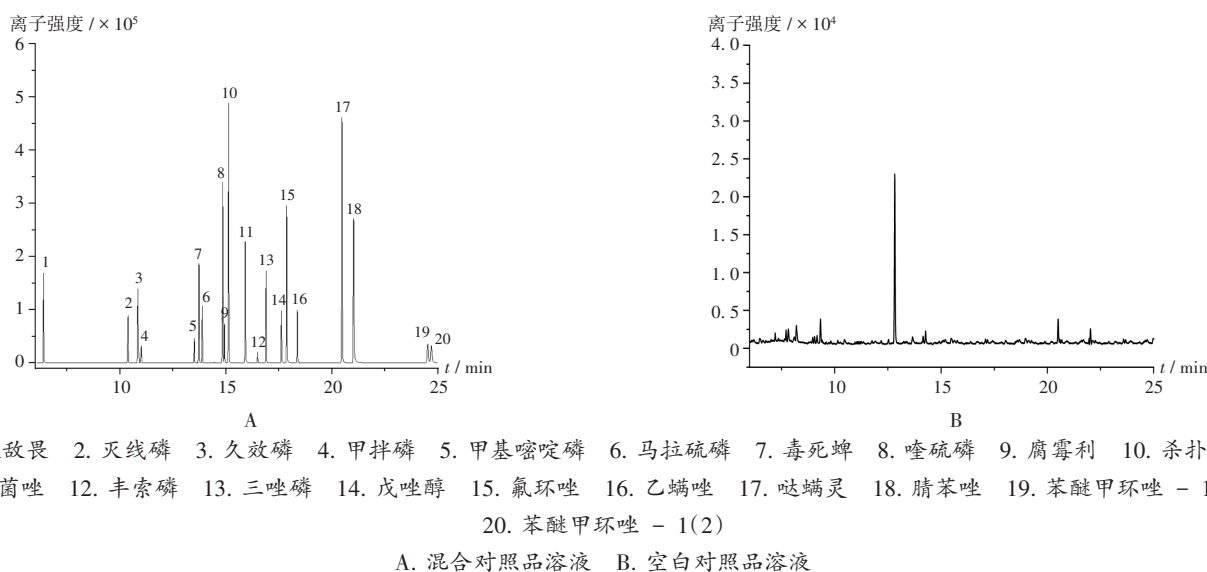


图1 总离子流图

1. Dichlorvos 2. Ethoprophos 3. Monocrotophos 4. Phorate 5. Pirimiphos - methyl 6. Malathion 7. Chlorpyrifos 8. Quinalphos 9. Procymidone
10. Methidathion 11. Myclobutanil 12. Fensulfthion 13. Triazophos 14. Tebuconazole 15. Epoxiconazole 16. Etoazole 17. Pyridaben 18. Fenbuconazole
19. Difenoconazole - 1(1) 20. Difenoconazole - 1(2)

A. Mixed reference solution B. Blank reference solution

Fig. 1 Total ion chromatograms

表2 线性关系、检出限、定量限、加样回收试验和基质效应考察结果

Tab. 2 Results of the linear relationship, limit of detection, limit of quantitation, recovery test and matrix effect investigation

农药名称	回归方程	r	线性范围 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	检测限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)	回收率		平均基质 效应(%)
						\bar{X}	RSD(%)	
敌敌畏	$Y_1 = 1441.1X_1 - 40.194$	0.9992	0~0.20	0.002	0.007	87.60	2.30	68.33
灭线磷	$Y_2 = 1033.9X_2 + 455.96$	0.9991	0~0.20	0.003	0.010	88.23	2.44	59.83
久效磷	$Y_3 = 1700.5X_3 - 180.39$	0.9986	0~0.20	0.003	0.010	84.30	2.22	63.93
甲拌磷	$Y_4 = 355.28X_4 - 175.87$	0.9988	0~0.20	0.006	0.020	89.60	2.01	66.37
甲基嘧啶磷	$Y_5 = 428.24X_5 + 297.11$	0.9986	0~0.20	0.006	0.020	89.13	1.48	65.20
马拉硫磷	$Y_6 = 1652.1X_6 + 2150.67$	0.9986	0~0.20	0.002	0.007	80.93	1.73	69.50
毒死蜱	$Y_7 = 955.42X_7 + 572.19$	0.9995	0~0.20	0.003	0.010	89.30	1.64	126.17
啶硫磷	$Y_8 = 2812.7X_8 + 117.88$	0.9986	0~0.20	0.001	0.003	86.80	1.60	66.50
腐霉利	$Y_9 = 643.95X_9 - 753.76$	0.9981	0~0.20	0.002	0.007	87.33	1.70	135.20
杀扑磷	$Y_{10} = 4214.1X_{10} - 376.59$	0.9987	0~0.20	0.001	0.003	89.57	2.01	67.40
腈菌唑	$Y_{11} = 2007.7X_{11} + 816.56$	0.9984	0~0.20	0.002	0.007	87.67	1.88	60.33
丰索磷	$Y_{12} = 163.97X_{12} - 79.012$	0.9985	0~0.20	0.008	0.026	86.27	1.61	65.20
三唑磷	$Y_{13} = 1407.7X_{13} + 224.24$	0.9989	0~0.20	0.002	0.007	90.93	1.64	65.83
戊唑醇	$Y_{14} = 887.48X_{14} + 647.48$	0.9985	0~0.20	0.003	0.010	88.07	2.05	129.43
氟环唑	$Y_{15} = 2480.7X_{15} - 114.11$	0.9993	0~0.20	0.001	0.003	82.00	1.89	132.43
乙螨唑	$Y_{16} = 777.81X_{16} + 138.87$	0.9991	0~0.20	0.003	0.007	90.03	1.82	65.43
哒螨灵	$Y_{17} = 5089.9X_{17} - 746.49$	0.9989	0~0.20	0.001	0.003	89.83	1.83	68.07
腈苯唑	$Y_{18} = 3644.2X_{18} + 879.81$	0.9986	0~0.20	0.001	0.003	86.67	1.88	62.37
苯醚甲环唑 - 1(1)	$Y_{19} = 733.90X_{19} - 120.60$	0.9983	0~0.20	0.006	0.020	90.60	2.00	65.87
苯醚甲环唑 - 1(2)	$Y_{20} = 761.20X_{20} - 145.98$	0.9991	0~0.20	0.006	0.020	89.23	1.91	63.63

以10倍和3倍信噪比(S/N)所对应的待测成分质量浓度作为定量限和检测限。结果见表2。

精密度试验:取2.2项下空白对照品溶液适量,分

别加入低、中、高质量浓度的混合对照品溶液(定量限的1倍、2倍、10倍,下同),按2.1项下试验条件连续进样测定6次,记录峰面积。结果的RSD均小于3.0%(n=6)。

表3 耐用性考察结果

Tab. 3 Results of durability investigation

农药名称	线速度				离子源温度				MS接口温度			
	35 cm/s	40 cm/s	45 cm/s	RSD(%)	21 °C	22 °C	23 °C	RSD(%)	255 °C	260 °C	265 °C	RSD(%)
敌敌畏	2.027	2.084	2.060	1.41	2.014	1.979	2.03	1.30	2.045	2.084	2.116	1.72
灭线磷	1.986	1.997	2.010	0.68	1.962	1.984	2.024	1.62	1.975	2.026	1.956	1.80
久效磷	2.110	2.04	2.076	1.74	2.038	1.988	2.065	1.91	2.04	2.078	2.115	1.88
甲拌磷	2.024	2.041	2.004	0.98	2.018	2.047	2.084	1.69	2.047	1.995	2.064	1.86
甲基嘧啶磷	1.920	1.945	1.973	1.49	1.925	1.958	1.989	1.67	1.988	2.024	1.958	1.78
马拉硫磷	1.907	1.935	1.970	1.64	1.964	1.898	1.937	1.72	1.921	1.956	1.895	1.63
毒死蜱	2.118	2.07	2.147	1.86	2.052	2.086	2.112	1.45	2.12	2.086	2.147	1.44
啶硫磷	1.973	1.956	1.995	1.04	1.965	1.936	1.891	1.96	1.969	2.018	2.013	1.35
腐霉利	2.107	2.064	2.143	1.94	2.094	2.119	2.048	1.75	2.03	2.064	1.992	1.82
杀扑磷	2.203	2.186	2.130	1.87	2.207	2.148	2.187	1.44	2.135	2.094	2.165	1.76
腈菌唑	2.108	2.147	2.170	1.55	2.094	2.123	2.167	1.75	2.116	2.087	2.053	1.55
丰索磷	2.068	2.142	2.089	1.80	2.025	2.066	1.990	1.99	2.105	2.077	2.131	1.36
三唑磷	1.975	1.954	1.990	0.96	1.926	1.949	1.986	1.56	1.974	1.946	1.988	1.13
戊唑醇	2.050	2.028	2.079	1.23	2.025	2.062	1.988	1.83	2.082	2.016	2.044	1.66
氟环唑	2.037	2.016	2.068	1.34	2.073	2.044	2.105	1.55	2.112	2.087	2.062	1.26
乙螨唑	1.965	1.984	2.032	1.77	1.975	2.027	2.050	1.96	2.004	2.055	2.066	1.60
哒螨灵	2.108	2.176	2.140	1.66	2.093	2.158	2.127	1.56	2.065	2.141	2.107	1.87
腈苯唑	1.947	1.976	1.989	1.12	1.980	1.942	2.013	1.82	1.986	1.958	2.014	1.45
苯醚甲环唑-1(1)	2.020	2.047	1.994	1.35	2.057	2.084	2.115	1.44	2.052	2.075	2.011	1.66
苯醚甲环唑-1(2)	1.988	1.945	1.977	1.16	1.966	1.984	1.924	1.66	1.975	2.019	2.032	1.53

稳定性试验:取2.2项下混合对照品溶液适量,室温放置0,8,16,32,48,64 h时按2.1项下试验条件进样测定,记录峰面积。结果的RSD均小于4.0%(n=6),表明混合对照品溶液室温放置64 h内基本稳定。

加样回收试验:取2.2项下空白对照品溶液适量,分别加入低、中、高质量浓度的混合对照品溶液,按2.1项下试验条件连续进样测定6次,记录峰面积,并计算加样回收率。结果见表3。

基质效应(ME):取2.2项下空白对照品溶液适量,分别加入低、中、高质量浓度的混合对照品溶液,得基质标准曲线,同时配制相同质量浓度的纯乙腈,按2.1项下试验条件进样测定,记录基质溶液配标峰面积(A)和乙腈峰面积,计算ME(ME = A / B × 100%),其中ME > 100%为基质增强效应,ME ≤ 100%为基质减弱效应。结果15种农药存在显著的基质减弱效应,平均ME < 70%;其余4种存在基质增强效应,平均ME > 110%。详见表2。

耐用性考察:取2.2项下空白对照品溶液适量,精密加入适量混合对照品溶液,制成质量浓度为0.3 mg/kg的混合对照品溶液,保持仪器不变,通过小幅调整线速度、离子源温度和MS接口温度条件,按2.1项下试验条件进行含量测定。结果的RSD均小于2%,说明该法耐用性良好。详见表3。

2.4 样品含量测定

取样品适量,精密称定,按2.2项下方法制备供试品溶液,再按2.1项下试验条件进样测定,记录峰面积。结果19批样品中8批检出毒死蜱,4批分别检出苯醚甲环唑和戊唑醇,3批检出甲基嘧啶磷,1批检出甲拌磷,均低于定量限。详见表4。

3 讨论

3.1 QuEChERS 法前处理净化试剂优化

QuEChERS法中净化剂的种类与用量对不同基质中农药残留检测的准确性具有显著影响^[8],因此有必要对净化条件进行优化。常用的净化剂包括GCB、C₁₈粉末、PSA和硅胶。其中,GCB对色素类物质具有良好的去除效果,但高含量的GCB会增强对部分农药的吸附作用,导致其回收率降低^[17]。鉴于川泽泻色泽较浅,硅胶可能对杂质及农药产生非选择性物理吸附^[18],为保障检测准确性,本研究未使用GCB和硅胶。以回收率在70%~120%的农药数为指标,分别优化PSA和C₁₈粉末的用量。结果表明,PSA添加量为150 mg时,19种农药回收率均为70%~120%。C₁₈粉末添加量为100 mg和150 mg时,19种农药回收率均符合要求,其中150 mg时整体回收率更高。因此,最终选择PSA 150 mg、C₁₈粉末150 mg、不添加GCB和硅胶作为净化条件。

表4 样品含量测定结果(mg/kg)

批号	毒死蜱	苯醚甲环唑	戊唑醇	甲基嘧啶磷	甲拌磷
240601	0.806	-	-	-	-
230301	-	-	-	-	-
23090101	-	0.461	0.957	-	-
24060101	-	-	-	0.976	-
24070301	3.529	1.025	0.852	-	-
23050101	-	-	-	-	-
24010101	-	-	-	-	0.124
24040101	2.654	-	-	-	-
230101	-	-	-	-	-
231201	-	-	-	1.326	-
230501	4.066	-	-	-	-
230901	-	-	-	-	-
2306015	3.112	1.856	0.463	-	-
230201	-	-	-	0.875	-
230116	2.168	-	-	-	-
220701	-	-	-	-	-
221001802	-	1.723	1.025	-	-
22120101	0.986	-	-	-	-
221201	3.795	-	-	-	-

注:- 为未检出。

Note:- indicates not detected.

3.2 ME 评估

参考杜玲玲等^[19]的方法,采用基质匹配标准曲线法评价ME,分别用纯溶剂和基质溶液配制相同浓度的标准溶液,计算峰面积比值,分别考察低、中、高浓度下19种农药的ME,结果15种农药表现为基质减弱效应(ME < 80%),4种表现为基质增强效应(ME > 110%),为补偿基质效应造成的误差,提高检测准确性,本研究采用基质匹配标准溶液进行定量分析。

3.3 实际样品检测结果分析

19批样品中,有12批检出农药残留,其中检出了2020年版《中国药典(四部)》中规定的禁用农药甲拌磷,虽然药典中未对毒死蜱、苯醚甲环唑、甲基嘧啶磷和戊唑醇进行限量要求,但长时间使用仍存在风险。同时发现2批样品中同时检出毒死蜱、苯醚甲环唑和戊唑醇,表明药材种植过程中可能存在混用农药的现象。因此,需进一步对川泽泻使用农药种类进行调研,规范种植户的农药使用,保障用药安全。

3.4 方法评价

所建立的方法操作简便、智能、快速、稳定性好,可用于大批量川泽泻药材中农药残留的检测。

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, 2020: 239 - 240.
[2] 常晓燕, 李壮壮, 吴嘉硕, 等. 泽泻汤提取物三萜类化学成

分分析及其抗非酒精性脂肪肝作用研究[J]. 现代生物医学进展, 2021, 21(1): 1 - 7.
[3] 毕丽伟, 庞海月, 陈煜沛, 等. 三种泽泻提取物的抗氧化活性及23-乙酰泽泻醇B含量的研究[J]. 化学与生物工程, 2021, 38(1): 34 - 37.
[4] 孙雪青, 白金山. 泽泻汤合半夏白术天麻汤治疗高血压的疗效观察[J]. 内蒙古中医药, 2020, 39(12): 21 - 22.
[5] 中国科学院《中国植物志》编委会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 141.
[6] 余振怀, 肖捷好, 邓秋林, 等. 泽泻白斑病防治药剂筛选及药材安全风险评价[J]. 中国生物防治学报, 2022, 38(3): 785 - 790.
[7] 武晓丽, 易鹏, 戚仓, 等. 自动QuEChERS样品制备系统在中药禁用农药残留检测中的应用[J]. 农产品质量与安全, 2022(3): 36 - 42.
[8] 朱丽丽. QuEChERS样品制备系统联合高效液相色谱质谱法测定土壤中7种烟碱类杀虫剂残留[J]. 化学研究与应用, 2025, 37(1): 10 - 16.
[9] 丁波涛, 王素华, 郭亮, 等. QuEChERS样品制备系统联合气相色谱-串联质谱法测定松林土壤中6种杀虫剂的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2023, 59(8): 953 - 957.
[10] 周蓉, 赵肖华, 杨欢, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱结合程序升温-大体积进样测定果蔬中53种农药残留[J]. 农产品质量与安全, 2022(5): 21 - 30.
[11] 陈峰, 张宝峰, 何平, 等. 液液萃取-程序升温大体积进样-气相色谱串联质谱法测定地表水中25种痕量有机氯农药[J]. 分析试验室, 2020, 39(8): 969 - 973.
[12] 王晓军, 管坤, 李雯雯, 等. QuEChERS-气相色谱法测定破壁灵芝孢子粉中的26种农药残留量[J]. 中国食用菌, 2024, 43(6): 91 - 96.
[13] 景赞, 刘超, 刘晓碧, 等. 基于乙醇体系的一测多评液相色谱法测定饮用水中4种农药残留[J]. 食品科技, 2024, 49(3): 329 - 334.
[14] 王玮, 赵莹, 郭蓉, 等. QuEChERS-三重四极杆-气质联用法测定西洋参中227种农药残留[J]. 药物分析杂志, 2023, 43(11): 1897 - 1908.
[15] 李纯, 任晋, 熊颖, 等. 液质联用法分析陈皮中41种农药残留[J]. 中成药, 2021, 43(6): 1663 - 1668.
[16] 张炜焯, 卓雪群, 冉茂花, 等. 拉曼光谱法在中药分析中的主要应用研究进展[J]. 药物分析杂志, 2023, 43(4): 543 - 549.
[17] 秦钰洁, 郭明明, 陈永晶, 等. 改良QuEChERS方法结合超高效液相色谱串联质谱测定茶树组织中的双丙环虫酯和代谢物M440I007[J]. 茶叶科学, 2024, 44(3): 515 - 525.
[18] 章会琼, 杨琴, 蒲雪, 等. 高效液相色谱串联质谱法快速检测淫羊藿药材中47种农药残留[J]. 中国药业, 2023, 32(22): 103 - 107.
[19] 杜玲玲, 王小东, 冯华, 等. 气相色谱-串联质谱法结合QuEChERS法快速检测中药中50种农药残留[J]. 中草药, 2023, 54(8): 2596 - 2606.

(收稿日期: 2025-04-17; 修回日期: 2026-03-02)