

超高效液相色谱 - 串联质谱法测定中草药中氨基甲酸酯类农药残留量*

李娜, 刘磊, 邵辉, 李辉, 张玉婷, 宋海菲, 郭永泽**

(天津市农业科学院中心实验室, 天津 300381)

摘要 目的: 结合固相萃取技术, 克服了中草药样品中复杂的基质干扰问题, 建立超高效液相色谱 - 串联质谱(UPLC - MS/MS)法检测中药材中 15 种氨基甲酸酯类杀虫剂的残留量。方法: 样品中残留的农药经乙腈提取, PSA 固相萃取柱净化后, 采用 UPLC - MS/MS 法进行测定。结果: 15 种农药在其各自的浓度范围内, 线性关系良好, 相关系数在 0.995 ~ 0.999 之间。在定量限(LOQ), 5 倍定量限和 10 倍定量限 3 个添加浓度水平, 平均加标回收率在 61.8% ~ 98.1% 之间; RSD 在 1.8% ~ 14.8% 之间。结论: 该方法操作简便, 净化效果好, 灵敏度高, 可为中药材中氨基甲酸酯类杀虫剂污染状况调查提供检测方法支持。

关键词: 氨基甲酸酯类; 中草药; 农药残留; 超高效液相色谱 - 串联质谱法

中图分类号: R917

文献标识码: A

文章编号: 0254 - 1793(2011)12 - 2266 - 07

UPLC - MS/MS determination of carbamate pesticides in traditional Chinese medicine*

LI Na, LIU Lei, SHAO Hui, LI Hui, ZHANG Yu - ting, SONG Hai - fei, GUO Yong - ze**

(Tianjin Academy of Agricultural Sciences, Central Laboratory, Tianjin 300381, China)

Abstract Objective: An ultra performance liquid chromatography - tandem mass spectrometric method was developed for the determination of 15 carbamate pesticides in traditional Chinese medicine. **Method:** Pesticides were extracted with acetonitrile, cleaned up by PSA solid phase extraction column, and then analyzed by UPLC - MS/MS. **Result:** The standard calibration curves for 15 carbamate pesticides showed high correlation coefficient (0.995 - 0.999) over their respective concentration range. The average recovery of 15 carbamate pesticides at the three fortification levels (LOQ, 5 LOQ and 10 LOQ) was between 61.8% and 98.1% with the relative standard deviation between 1.8% and 14.8%. **Conclusion:** It was indicated that the method developed in this study is easier, more sensitive and has a better purification effect. So, this method can be further applied to investigate the contamination status of traditional Chinese medicine by the carbamate pesticides.

Key words: carbamates; traditional Chinese medicine; pesticide residue; UPLC - MS/MS

氨基甲酸酯类农药(carbamate pesticides)是一类具有良好杀虫效果的广谱性农药,因其高效、低毒等特点而被国内外广泛应用于农作物种植和中药材栽培等过程中病虫害的防治。与此同时,这类农药产生的环境污染、农药残留超标问题也已引起人们的广泛关注。

关于氨基甲酸酯类农药,目前报道的检测方法有气相色谱法(GC)^[1]、高效液相色谱法(HPLC)^[2~7]以及液相色谱 - 质谱联用法(LC - MS)^[8~12]等。由于该类农药具有极性高、不易挥发、热不稳定等特点,用 GC 法和 GC - MS 法检测不

适合。虽然 HPLC 柱后衍生化法是经典方法,但同时检测多种组分残留时色谱分离难度较大,灵敏度差,且不能进行可靠的定性分析。而 LC - MS 技术集 HPLC 的高分离能力与 MS 的高灵敏度、高选择性和极强的定性能力等优点于一身,尤其是超高效液相色谱 - 串联质谱联用技术(UPLC - MS/MS),具有分析范围广、分离能力强、灵敏度高、分析速度快等特点,非常适用于氨基甲酸酯类农药的分析。

近年来, UPLC - MS/MS 被越来越多地应用于农产品中氨基甲酸酯类农药残留的测定^[9~11],但在

中药材中的应用研究还很少^[12]。目前,中药材中该类药物的检测方法多是采用 HPLC 法^[5-7],而且前处理方法烦琐,检测的药材品种单一。本试验结合固相萃取技术,克服了中草药样品中复杂的基质干扰问题,建立了中药材中 15 种氨基甲酸酯类农药的 UPLC-MS/MS 检测方法。适用于各种中药材中多种氨基甲酸酯类农药同时测定。

1 仪器与试剂

超高效液相色谱仪(Acquity UPLC, Waters 公司);三重四极杆质谱仪,配电喷雾离子源(Quattro Premier XE, Waters 公司);旋涡混合器(QL-901,江苏海门其林贝尔仪器制造有限公司);高速离心机(H1650,湘仪离心机仪器有限公司);旋转蒸发器(Laborota 4000 efficient,德国 Heidolph);固相萃取仪(日本 GL Sciences);Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司)等。所有农药标准品纯度均不低于 99%,均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司。PSA 固相萃取柱(500 mg, 3 mL),购自美国 Varian 公司;ENVI-Carbon 柱(500 mg, 6 mL),购自美国 Supelco 公司;氨基柱(500 mg, 6 mL),购自 Waters 公司; C_{18} 柱(1 g, 6 mL),购自 Agilent 公司;50 mL 和 5 mL 聚丙烯塑料离心管购自北京北方伟业有限公司。

前处理过程中使用的乙腈、丙酮、正己烷均为分析纯,购自天津科密欧化学试剂有限公司。作为流动相使用的乙腈、甲酸为色谱纯,购自 Fisher 公司。水为超纯水。

2 溶液的配制

2.1 标准储备溶液 精确称取各种氨基甲酸酯类标准品 5.00 mg 与 50 mL 量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度,配制成浓度为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准储备液(标准储备液在 -20°C 下可以保存 1 年)。

2.2 混合标准溶液 根据每种药物在仪器上的响应灵敏度,确定其在混合标准溶液中的浓度。根据每种药物在混合标准溶液中的浓度,移取一定体积的单个农药标准储备液于 50 mL 量瓶中,用甲醇定容至刻度。混合标准溶液在 $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 下可以保存 1 个月。

3 仪器条件

3.1 色谱条件 色谱柱:Acquity BEH C_{18} (2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μm);进样量:10 μL ;柱温: 30°C 。以乙腈(A相)和 0.1% 甲酸水溶液(B相)为流动相,进行线性梯度洗脱。梯度洗脱程序:0~10 min 时 A 相的比例由 10% 线性变化至 90%,10~12 min 时 A 相的比例保持 10%;流速为 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3.2 质谱条件 电离模式:ESI(+);毛细管电压:3.0 kV;离子源温度: 110°C ;脱溶剂气温度: 350°C ;脱溶剂气流量: $550 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$;锥孔反吹气流量: $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$;检测方式:多反应监测扫描模式(MRM);质谱采集参数见表 1。

4 样品前处理方法

4.1 提取 准确称取粉碎样品 2 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 聚丙烯塑料离心管中,加入乙腈 20 mL,于旋涡混合器上涡旋 2 min, $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min,取上清液于蒸发瓶中。残渣用乙腈 10 mL 重复提取 1 次,涡旋 2 min, $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min,合并上清液于上述蒸发瓶中。将提取液在 40°C 下于旋转蒸发器上蒸干,残渣用 5 mL 丙酮-正己烷(20:80)溶解,待净化。

4.2 净化 PSA 固相萃取柱先用 6 mL 丙酮, 6 mL 丙酮-正己烷(20:80)活化,并将 PSA 柱用固相萃取柱转接头与 25 mL 注射器相连。将样品液转移至注射器中,再用丙酮-正己烷(20:80)洗涤样品瓶,每次 5 mL,洗 2 次,并将洗涤液全部转移至注射器中,收集所有流出液。待样品液全部流干后,再用 30 mL 丙酮-正己烷(50:50)洗脱,合并流出液。将其在 40°C 下蒸干,用 2 mL 甲醇-0.1% 甲酸水溶液(40:60)复溶,并过 0.22 μm 滤膜。如果复溶后发现液体混浊,油脂较多,色素较重(如银杏叶、丹参等),则将复溶液转移至 5 mL 聚丙烯离心管中,再加入正己烷 2 mL,手摇混合 1 min(注意动作不能剧烈,以防乳化), $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min。取下层液体过 0.22 μm 滤膜进样。

5 液相色谱及质谱条件的优化

为了使 15 种农药在短时间内得到有效的分离,本试验尝试了 4 种梯度洗脱方案。方案一:0~10 min, 10% A \rightarrow 90% A;10~12 min, 10% A。方案二:0~3 min: 10% A \rightarrow 25% A;3~4 min, 25% A \rightarrow 40% A;4~7 min, 40% A;7~9 min, 40% A \rightarrow 90% A;9~11 min, 10% A。方案三:0~3 min: 10% A \rightarrow 25% A;3~10 min, 25% A \rightarrow 90% A;10~13 min, 90% A;13~15 min, 10% A。方案四:0~4 min, 10% A \rightarrow 25% A;4~10 min, 25% A \rightarrow 60% A;10~12 min, 90% A;12~14 min, 10% A。结果表明,方案二和方案三的结果很不好,保留时间较短的农药峰形很差,而且稍后洗脱出来的农药分离度很差。方案一和方案四的效果较理想,峰形较好,而且农药之间能基本分离,因为方案一能在 10 min 之内洗脱出全部药物,故本实验最终选择方案一的梯度洗脱条件。

在电喷雾正离子模式下分别对 $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的单个标准溶液进行全扫描,得到每种农药的分子离子,然后以分子离子为母离子,进行二级质谱全扫描,找到 2 个响应稳定的子离子,并优化得到每种农药的母离子和子离子所需的最佳锥孔电压和碰撞能量。优化得到的质谱参数见表 1。

表 1 15 种氨基甲酸酯类农药的质谱检测条件

Tab 1 Mass - spectrometric conditions for determining of fifteen carbamate pesticides

| 名称 (name) | t_R /min | m/z | m/z | 锥孔电压 (cone) /V | 碰撞能量 (CE) /V |
|------------------------------------|---------------|---------------|---------------|-------------------|-----------------|
| 涕灭威亚砷 (aldicarb - sulfoxide) | 2.38 | 207 > 88.6 | 207 > 131.7 | 16 | 13 |
| | | 207 > 131.7 | | | 6 |
| 涕灭威砷 (aldicarb - sulfone) | 3.01 | 223 > 147.7 | 223 > 85.6 | 20 | 10 |
| | | 223 > 85.6 | | | 13 |
| 灭多威 (methomyl) | 3.21 | 162.7 > 87.4 | 162.7 > 105.5 | 12 | 8 |
| | | 162.7 > 105.5 | | | 9 |
| 抗蚜威 (pirimicarb) | 3.33 | 239 > 71.5 | 239 > 71.5 | 25 | 20 |
| | | 239 > 181.8 | | | 15 |
| 涕灭威 (aldicarb) | 5.25 | 213 > 88.6 | 213 > 88.6 | 25 | 16 |
| | | 213 > 115.6 | | | 11 |
| 硫双威 (thiodicarb) | 5.77 | 355 > 87.5 | 355 > 87.5 | 15 | 16 |
| | | 355 > 107.5 | | | 16 |
| 残杀威 (propxur) | 6.05 | 210 > 110.6 | 210 > 110.6 | 13 | 15 |
| | | 210 > 167.7 | | | 8 |
| 恶虫威 (bendiocarb) | 6.15 | 224 > 166.7 | 224 > 166.7 | 18 | 8 |
| | | 224 > 108.6 | | | 18 |
| 异丙威 (isoprocarb) | 6.86 | 193.8 > 94.6 | 193.8 > 94.6 | 18 | 14 |
| | | 193.8 > 136.7 | | | 8 |
| 甲硫威 (methiocarb) | 7.40 | 226 > 120.7 | 226 > 168.8 | 18 | 20 |
| | | 226 > 168.8 | | | 10 |
| 乙霉威 (diethofencarb) | 7.44 | 268 > 226 | 268 > 226 | 15 | 9 |
| | | 268 > 123.7 | | | 30 |
| 仲丁威 (fenobucarb) | 7.52 | 208 > 94.6 | 208 > 94.6 | 17 | 15 |
| | | 208 > 151.7 | | | 8 |
| 猛杀威 (promecarb) | 7.70 | 208 > 150.7 | 208 > 108.6 | 18 | 9 |
| | | 208 > 108.6 | | | 16 |
| 苯硫威 (fenothiocarb) | 8.30 | 254 > 71.5 | 254 > 71.5 | 15 | 15 |
| | | 254 > 159.7 | | | 10 |
| 呋线威 (furathiocarb) | 10.04 | 383 > 194.8 | 383 > 194.8 | 22 | 18 |
| | | 383 > 252 | | | 12 |

6 复溶液的选择

因为对于超高效液相色谱仪,复溶液选择的合适与否直接影响分析物峰形的好坏。一般情况下,选择纯有机相溶解时,保留时间短的分析物峰形会很差。故本实验选择流动相作为复溶液。考察了乙腈 - 0.1% 甲酸水溶液 (10:90), 乙腈 - 0.1% 甲酸水溶液 (40:60) 和甲醇 - 0.1% 甲酸水溶液 (40:60) 3 种比例的复溶液,测定结果见图 1。由图 1 可以看出,乙腈 - 0.1% 甲酸水溶液 (40:60) 溶解得到的色

谱峰很差,另外 2 种复溶液得到的峰形都很好,但甲醇 - 0.1% 甲酸水溶液 (40:60) 溶解得到的色谱峰响应更高。此外,有机相比比例高,溶解效果更好。因此,本试验最终选择甲醇 - 0.1% 甲酸水溶液 (40:60) 作为复溶液。

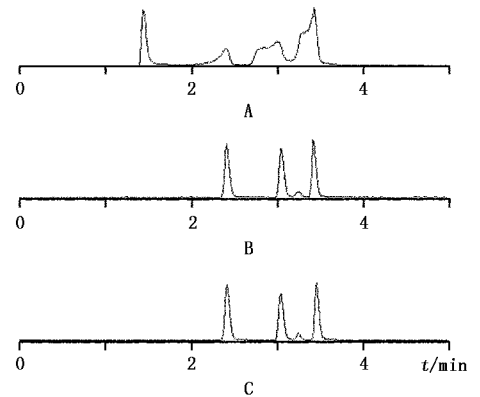


图 1 3 种复溶液对药物色谱图的影响

Fig 1 Effect to the chromatogram of carbamates by the three resolutions
A. 乙腈 - 0.1% 甲酸水溶液 (40:60) [acetonitrile - 0.1% formic acid water solution (40:60)]
B. 乙腈 - 0.1% 甲酸水溶液 (10:90) [acetonitrile - 0.1% formic acid water solution (10:90)]
C. 甲醇 - 0.1% 甲酸水溶液 (40:60) [methanol - 0.1% formic acid water solution (40:60)]

7 样品前处理条件的优化

7.1 提取溶剂的选择 提取溶剂的选择主要取决于被测物质的性质,同时还应考虑被测样品的性质。据文献报道,此类农药的提取溶剂有丙酮、乙腈、二氯甲烷、乙酸乙酯等。实验发现,用乙腈提取可以避免基质中蜡质、脂肪和一些亲脂性色素的干扰,减少提取液中的杂质,故采用乙腈作提取溶剂。

7.2 固相萃取柱的选择 中草药成分复杂,含有大量的有机酸、酚类、苷类和色素等杂质。为了获得良好的净化条件,本实验先后使用氨基柱, ENVI - Carb 柱 + C_{18} 柱, C_{18} 柱 + PSA 柱和 PSA 柱 + 正己烷脱脂设计了 4 种方法对中草药样品进行净化。方法一:氨基柱净化,甲醇 - 二氯甲烷 (1:99) 进样、洗脱。方法二:结果表明, ENVI - Carb 柱 + C_{18} 柱串联净化,乙腈 - 水 (4:1) 上样、洗脱。方法三:先用 C_{18} 柱净化,乙腈 - 水 (4:1) 洗脱,然后用 PSA 柱净化,乙腈 - 甲苯 (3:1) 洗脱。方法四:PSA 柱净化,丙酮 - 正己烷 (50:50) 洗脱,然后用正己烷脱脂。采用上述 4 种方法对 15 种氨基甲酸酯类农药在人参中添加 10 倍定量限水平的添加回收率进行测定。结果表明,方法一的净化效果最差,样品用甲醇 - 0.1% 甲酸水溶液复溶后出现乳状混浊,根本无法进样。其余 3 种方法净化效果都很好,回收率测定结

果列于表 2 中。从表 2 可以看出,采用方法三净化所得的样品回收率最低,采用方法二和方法四净化所得样品的回收率都能够满足要求。但是,考虑到方法四操作更简便,检测成本更低,因此本试验选择第 4 种方法净化样品。

8 线性范围、灵敏度、准确度与精密度

为了消除基质效应,用基质匹配标准工作溶液绘制标准曲线。在确定的最佳液-质分离条件下进行测定。以各组分的浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,线性方程和相关系数见表 3。结果表明,15 种氨基甲酸酯类农药在 1/2 倍 LOQ 至 50 倍 LOQ 的浓度范围内,线性关系良好,相关系数在 0.995 和 0.999 之间。以信噪比为 3 确定方法的检测限,以能做到的最低的添加浓度作为方法的定量限。各种农药在人参、黄芪、白菊和决明子 4 种中药材中的检测限和定量限分别为 0.2 ~ 2.5 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 2 ~ 10 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。各种药物的检测限和定量限详见表 3。

表 2 3 种净化方法对人参中氨基甲酸酯类药物添加回收率的影响

Tab 2 Effect to the recoveries of carbamates in Ginseng by the three clean-up methods

| 名称 (name) | 回收率 (recovery) /% | | |
|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 方法 2 (method 2) | 方法 3 (method 3) | 方法 4 (method 4) |
| 涕灭威亚砷 (aldicarb-sulfoxide) | 90 | 46 | 91.5 |
| 涕灭威砷 (aldicarb-sulfone) | 87 | 50 | 90.5 |
| 灭多威 (methomyl) | 77 | 46 | 85.9 |
| 抗蚜威 (pirimicarb) | 81 | 56 | 93.5 |
| 涕灭威 (aldicarb) | 76 | 59 | 82.0 |
| 硫双威 (thiodicarb) | 78 | 51 | 63.5 |
| 残杀威 (propoxur) | 83 | 67 | 90.1 |
| 恶虫威 (bendiocarb) | 70 | 59 | 91.6 |
| 异丙威 (isoprocarb) | 73 | 56 | 88.5 |
| 甲硫威 (methiocarb) | 82 | 60 | 86.5 |
| 乙霉威 (diethofencarb) | 86 | 68 | 90.4 |
| 仲丁威 (fenobucarb) | 85 | 62 | 86.7 |
| 猛杀威 (promecarb) | 86 | 56 | 84.9 |
| 苯硫威 (fenothiocarb) | 85 | 63 | 84.0 |
| 呋线威 (furathiocarb) | 83 | 47 | 86.5 |

表 3 15 种药物的标准曲线、检测限与定量限

Tab 3 Calibrations, limit of determination and limit of quantification of 15 carbamates

| 名称 (name) | 线性范围 (linear range) $/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 标准曲线 (calibration) | <i>r</i> | LOD $/\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ | LOQ $/\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ |
|----------------------------|--|--------------------------|----------|--|--|
| 涕灭威亚砷 (aldicarb-sulfoxide) | 5 ~ 50 | $Y = 17435.3X + 280$ | 0.999 | 2.5 | 10 |
| 涕灭威砷 (aldicarb-sulfone) | 5 ~ 50 | $Y = 18913X + 602.106$ | 0.998 | 2.5 | 10 |
| 灭多威 (methomyl) | 2.5 ~ 250 | $Y = 3294.83X + 636.627$ | 0.997 | 1 | 5 |
| 抗蚜威 (pirimicarb) | 1 ~ 100 | $Y = 23838X + 2723.91$ | 0.999 | 1 | 2 |
| 涕灭威 (aldicarb) | 5 ~ 50 | $Y = 3139.78X + 2.3206$ | 0.999 | 2.5 | 10 |
| 硫双威 (thiodicarb) | 2 ~ 200 | $Y = 2134.71X + 110.349$ | 0.999 | 1 | 4 |
| 残杀威 (propoxur) | 1 ~ 100 | $Y = 6631.58X + 795.876$ | 0.999 | 0.5 | 2 |
| 恶虫威 (bendiocarb) | 2 ~ 200 | $Y = 3955.41X + 1141.01$ | 0.996 | 0.4 | 4 |
| 异丙威 (isoprocarb) | 1 ~ 100 | $Y = 36968.9X + 8098.62$ | 0.998 | 0.2 | 2 |
| 甲硫威 (methiocarb) | 1 ~ 100 | $Y = 5231.38X + 1219.56$ | 0.997 | 0.5 | 2 |
| 乙霉威 (diethofencarb) | 1 ~ 100 | $Y = 7467.3X + 1052.52$ | 0.999 | 0.2 | 2 |
| 仲丁威 (fenobucarb) | 1 ~ 100 | $Y = 10370.1X + 2174.82$ | 0.998 | 0.5 | 2 |
| 猛杀威 (promecarb) | 1 ~ 100 | $Y = 3966.95X + 573.623$ | 0.998 | 0.5 | 2 |
| 苯硫威 (fenothiocarb) | 1 ~ 100 | $Y = 15024.6X + 3514.59$ | 0.997 | 0.2 | 2 |
| 呋线威 (furathiocarb) | 1 ~ 100 | $Y = 6543.02X + 1582.53$ | 0.995 | 0.2 | 2 |

在 LOQ、5 倍 LOQ 和 10 倍 LOQ 3 个浓度水平做添加回收试验,每个浓度做 5 个平行样品,同时以空白样品作对照,按照上述方法进行提取、净化和测定。在这 3 个添加浓度水平,各种农药在人参、黄芪、白菊和决明子 4 种中药材中的平均回收率和 RSD 均列于表 4 中。从表 4 可以看出,在这 3 个添

加浓度水平,4 种基质中 15 种氨基甲酸酯类农药的平均回收率在 61.8% 和 98.1% 之间,RSD 在 1.8% 和 14.8% 之间。符合多残留分析的要求。图 2 为人参样品中氨基甲酸酯类药物在 LOQ 水平的添加回收色谱图。

表 4 15 种氨基甲酸酯类农药的回收率及相对标准偏差
 Tab 4 Recoveries and relative standard deviations (RSD) of the 15 carbamates

| 名称 (name) | 添加浓度 (spike) | 人参(ginseng) | | 黄芪(milkvetch root) | | 白菊(chrysanthemum) | | 决明子(cassia seed) | |
|---------------------------|-----------------|----------------------|-----------|----------------------|-----------|----------------------|-----------|----------------------|-----------|
| | | 回收率 (recovery) /% | RSD /% | 回收率 (recovery) /% | RSD /% | 回收率 (recovery) /% | RSD /% | 回收率 (recovery) /% | RSD /% |
| 涕灭威亚砷(aldicarb-sulfoxide) | LOQ | 89.7 | 2.3 | 81.9 | 3.6 | 84.7 | 4.4 | 81.5 | 3.5 |
| | 5LOQ | 90.2 | 3.8 | 85.5 | 4.8 | 88.6 | 5.4 | 91.1 | 4.7 |
| | 10LOQ | 90.5 | 3.6 | 87.3 | 5.2 | 81.3 | 2.3 | 89.3 | 2.9 |
| 涕灭威砷(aldicarb-sulfone) | LOQ | 86.4 | 4.5 | 83.8 | 3.8 | 88.8 | 8.4 | 83.9 | 5.5 |
| | 5LOQ | 81.7 | 2.3 | 88.9 | 5.7 | 91.5 | 5.7 | 78.6 | 8.8 |
| | 10LOQ | 88.2 | 3.5 | 89.0 | 8.4 | 95.7 | 6.1 | 81.9 | 4.0 |
| 灭多威(methomyl) | LOQ | 88.3 | 1.8 | 85.2 | 3.5 | 87.6 | 5.0 | 98.1 | 5.6 |
| | 5LOQ | 91.4 | 5.6 | 93.4 | 6.6 | 85.5 | 3.9 | 93.6 | 7.8 |
| | 10LOQ | 93.7 | 3.9 | 88.7 | 7.1 | 81.9 | 5.8 | 90.8 | 3.5 |
| 抗蚜威(pirimicarb) | LOQ | 89.8 | 2.7 | 85.9 | 4.3 | 88.4 | 7.4 | 93.5 | 6.1 |
| | 5LOQ | 86.6 | 6.5 | 90.2 | 5.7 | 92.7 | 8.9 | 88.3 | 5.8 |
| | 10LOQ | 88.1 | 3.2 | 92.9 | 6.6 | 89.5 | 5.3 | 93.6 | 4.3 |
| 涕灭威(aldicarb) | LOQ | 80.1 | 7.9 | 79.7 | 8.8 | 93.2 | 8.1 | 82.8 | 7.7 |
| | 5LOQ | 89.0 | 8.4 | 76.2 | 10.4 | 88.3 | 6.5 | 88.5 | 9.1 |
| | 10LOQ | 82.7 | 6.3 | 83.9 | 13.2 | 85.6 | 7.7 | 85.6 | 14.8 |
| 硫双威(thiodicarb) | LOQ | 63.7 | 9.1 | 65.5 | 11.3 | 68.2 | 8.9 | 63.4 | 6.7 |
| | 5LOQ | 64.5 | 10.7 | 61.8 | 7.8 | 70.1 | 13.6 | 68.5 | 8.6 |
| | 10LOQ | 67.3 | 6.4 | 63.1 | 9.5 | 63.0 | 7.3 | 66.7 | 12.4 |
| 残杀威(propoxur) | LOQ | 85.5 | 3.2 | 85.6 | 4.8 | 78.6 | 6.8 | 88.3 | 9.0 |
| | 5LOQ | 90.1 | 5.8 | 86.4 | 9.0 | 79.5 | 3.5 | 88.7 | 7.9 |
| | 10LOQ | 87.5 | 4.7 | 81.3 | 5.4 | 88.7 | 8.0 | 92.9 | 6.8 |
| 恶虫威(bendiocarb) | LOQ | 87.6 | 4.6 | 80.5 | 7.3 | 85.9 | 5.2 | 87.2 | 4.3 |
| | 5LOQ | 85.5 | 5.5 | 81.5 | 4.5 | 84.3 | 3.4 | 82.5 | 5.7 |
| | 10LOQ | 90.2 | 8.7 | 85.6 | 10.8 | 89.8 | 6.8 | 86.6 | 6.2 |
| 异丙威(isoprocab) | LOQ | 90.4 | 4.8 | 82.3 | 2.5 | 81.9 | 3.2 | 86.0 | 7.0 |
| | 5LOQ | 84.5 | 7.6 | 90.3 | 3.3 | 95.4 | 4.6 | 85.7 | 4.5 |
| | 10LOQ | 83.5 | 7.3 | 92.9 | 6.5 | 90.3 | 7.9 | 93.6 | 5.7 |
| 甲硫威(methiocarb) | LOQ | 80.1 | 5.8 | 85.3 | 7.7 | 78.6 | 6.8 | 95.2 | 9.8 |
| | 5LOQ | 76.0 | 6.6 | 87.7 | 5.9 | 87.5 | 5.7 | 78.3 | 5.3 |
| | 10LOQ | 85.9 | 8.3 | 84.6 | 4.4 | 92.4 | 4.9 | 83.5 | 6.6 |
| 乙霉威(diethofencarb) | LOQ | 88.5 | 2.5 | 80.6 | 3.9 | 76.3 | 6.6 | 87.4 | 5.7 |
| | 5LOQ | 83.7 | 3.7 | 84.5 | 5.7 | 82.7 | 3.5 | 88.2 | 3.2 |
| | 10LOQ | 85.2 | 6.4 | 78.6 | 6.0 | 88.2 | 8.4 | 76.5 | 7.5 |
| 仲丁威(fenobucarb) | LOQ | 88.5 | 5.1 | 83.4 | 3.6 | 87.8 | 5.7 | 85.5 | 3.1 |
| | 5LOQ | 80.0 | 1.9 | 85.9 | 4.9 | 86.0 | 5.9 | 83.1 | 4.6 |
| | 10LOQ | 85.0 | 2.4 | 86.0 | 5.2 | 85.4 | 7.3 | 86.3 | 7.5 |
| 猛杀威(promecarb) | LOQ | 89.8 | 5.8 | 84.4 | 6.1 | 91.8 | 4.2 | 91.7 | 3.4 |
| | 5LOQ | 95.2 | 6.5 | 93.6 | 6.4 | 84.8 | 5.1 | 87.9 | 5.7 |
| | 10LOQ | 88.7 | 8.1 | 92.5 | 11.5 | 89.9 | 7.2 | 86.5 | 6.1 |
| 苯硫威(fenothiocarb) | LOQ | 84.0 | 4.9 | 81.4 | 8.8 | 84.4 | 5.5 | 91.5 | 5.0 |
| | 5LOQ | 78.0 | 5.0 | 87.5 | 4.9 | 83.5 | 6.0 | 83.6 | 7.9 |
| | 10LOQ | 86.3 | 10.3 | 79.8 | 5.3 | 78.4 | 3.3 | 85.1 | 3.8 |
| 呋线威(furathiocarb) | LOQ | 86.5 | 3.5 | 85.3 | 6.9 | 83.8 | 8.2 | 89.4 | 9.4 |
| | 5LOQ | 76.0 | 6.8 | 82.8 | 5.4 | 89.2 | 7.1 | 75.6 | 11.7 |
| | 10LOQ | 78.6 | 5.7 | 81.7 | 3.7 | 79.8 | 6.5 | 81.0 | 7.4 |

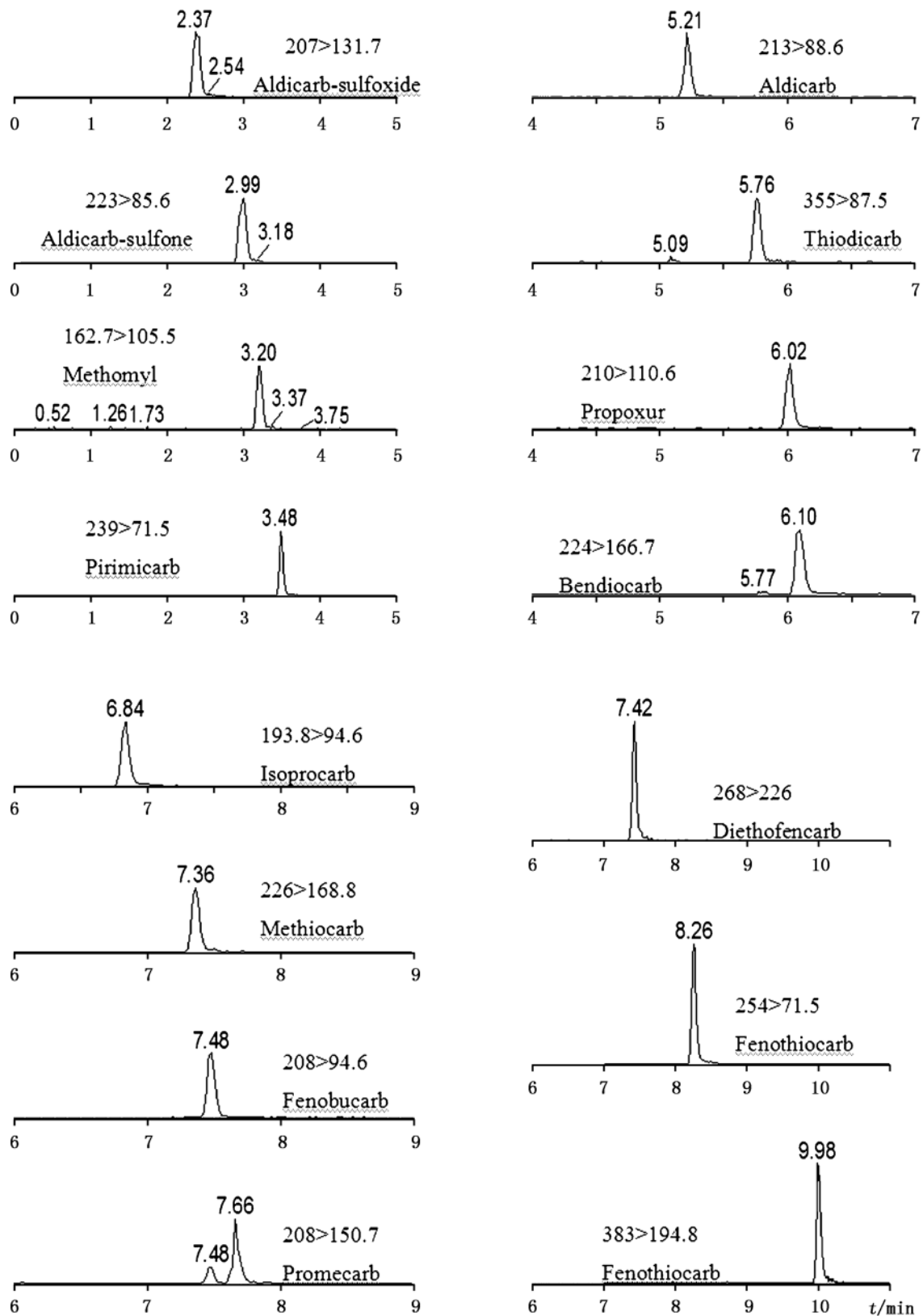


图2 LOQ 浓度水平人参添加样品色谱图

Fig 2 Chromatograms of carbamates in Ginseng at the concentration of LOQ

9 结论

本研究针对不同中草药样品的特性对前处理技术进行优化,建立了人参、黄芪、白菊和决明子中15种氨基甲酸酯类杀虫剂同时检测的超高效液相色谱-串联质谱法。药物经乙腈提取,PSA固相萃取柱净化后,用UPLC-MS/MS采用多反应监测扫描方式进行测定。克服了各种基质的干扰,使各种氨基甲酸酯类农药在人参、黄芪、白菊和决明子中的平均回收率在61.8%和98.1%之间,该方法操作简单、净化效果好、灵敏度高;准确度和精密度均符合多残留分析的要求。

参考文献

- 1 WAN Yi-qun (万益群), LI Shen-jie (李申杰), FU Gui-qin (付贵琴). Determination of organophosphorous and carbamates pesticides residues in Chinese herbal medicine (中草药中有机磷及氨基甲酸酯类农药残留量的GC-MS测定). *Chin J Anal Lab (分析实验室)* 2007, 26(6):81
- 2 LIU Li-ping (刘丽萍). Determination of carbamates pesticides residues in vegetables by HPLC with postcolumn derivatization (高效液相色谱柱后衍生法测定蔬菜中氨基杀虫剂农药残留). *China Pract Med (中国实用医药)* 2008, 3(8):116
- 3 GAN Feng-juan (甘凤娟), CHEN Yan-meng (陈砚朦), LI Yue-huan (李月欢) et al. Determination of residual carbamates pesticides by HPLC with postcolumn fluorescent derivatization (高效液相色谱-柱后衍生荧光法检测氨基甲酸酯类农药残留量). *Chin J Health Lab Technol (中国卫生检验杂志)* 2005, 15(12):1460
- 4 NY/T 761.3-2004
- 5 LIANG Qi (梁祈), WEI Xue-fang (魏雪芳). Determination of organonitrogen pesticides residues in Chinese medicine crop Radix Astragali by high performance liquid chromatography (中药材黄芪中有机氮农药残留量的液相色谱检测方法). *J Instrum Anal (分析测试学报)* 2000, 19(2):45
- 6 DONG Shun-ling (董顺玲), HU Jia-zhi (胡家焯), HE Zhi-

- 7 qiang (何志强) et al. RP-HPLC determination of residual of aldicarb, carbofuran and carbaryl in Chinese crude drugs (中药材中氨基甲酸酯类农药残留量的反相高效液相色谱法). *Chin J Pharm Anal (药物分析杂志)* 2002, 22(3):178
- 8 SUN Lei (孙磊), JIN Hong-yu (金红宇), TIAN Jin-gai (田金改) et al. HPLC multi-residue analysis of 13 N-methylcarbamates in traditional Chinese medicines with gel permeation chromatography and postcolumn derivatization (凝胶渗透色谱-柱后衍生高效液相色谱法测定中药材中13种N-甲基氨基甲酸酯农药残留). *Chin J Pharm Anal (药物分析杂志)* 2010, 30(4):668
- 9 CHEN Xiao-hong (陈晓红), LI Xiao-ping (李小平), JIN Mi-cong (金米聪). Determination of the residues of carbamate pesticides in vegetables by liquid chromatography mass spectrometry (蔬菜中氨基甲酸酯类农药残留的HPLC/MS测定研究). *Chin J Health Lab Technol (中国卫生检验杂志)* 2006, 16(9):1041
- 10 Kmellár B, Fodor P, Pareja L et al. Validation and uncertainty study of a comprehensive list of 160 pesticide residues in multi-class vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 2008, 1215:37
- 11 ZHAO Ying (赵颖), PAN Wei (潘伟), JIN Yan (金雁) et al. Determination of 19 carbamate pesticides residues in fish vegetables by UPLC-MS/MS (UPLC-MS/MS同时测定蔬菜中19种氨基甲酸酯类农药残留). *Fujian Anal Test (福建分析测试)* 2009, 4:57
- 12 MAO Jiang-sheng (毛江胜), MENG Jing-jing (孟静静), ZHAO Shan-cang (赵善仓) et al. Determination of carbofuran, aldicarb and its metabolite residues in grains by UPLC-MS/MS (超高效液相色谱串联质谱法测定粮谷中克百威、涕灭威及其代谢物的残留量). *Chin J Anal Chem (分析化学)* 2009, 37(12):1857
- 13 XU Yuan-jin (徐远金), LI Yong-ku (李永库). HPLC-MS analysis for contents of residual carbamate pesticides in a variety of Chinese herbal medicines (中药材中氨基甲酸酯类农药的高效液相色谱-质谱分析). *Phys Test Chem Anal Part B (Chem Anal) (理化检验-化学分册)* 2006, 42(11):877

(本文于2011年1月10日收到)

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告