

# 中药姜黄的 33 种农残测定分析

## 背景

姜黄为姜科植物姜黄 *Curcuma Longa* L. 的干燥根茎，含有大量色素和挥发油类成分，这些成分会造成 GC-MS/MS 分析中目标物保留时间漂移、干扰大、严重污染色谱柱等问题，从而导致分析结果误差过大、回收率不达标，其中六六六类化合物干扰较为明显；同样也会造成 LC-MS/MS 分析中目标物响应变低、丢峰等问题，其中地虫硫磷和甲拌磷砒干扰较为明显。纳谱分析推出的 HLB-C 中药农残专用柱，特别适用于重色素和重油脂的中药材农残测定。



姜黄

## 适用范围

本方法参考中国药典 2020 版 2341 第五法中的固相萃取法二，适用于含色素、挥发油类成分的中药材的农残检测。

## 实验步骤

### 1 对照品溶液的制备

#### 1.1 混合对照品配制

精密量取禁用农药混合 1 mL，置 20 mL 量瓶中，加乙腈稀释至刻度，摇匀，备用；

#### 1.2 气相色谱-串联质谱法分析用内标溶液的制备

取磷酸三苯酯对照品适量，精密称定，加乙腈溶解并制成每 1 mL 含 1.0 mg 的溶液，即得。精密量取适量，加乙腈制成每 1 mL 含 0.1  $\mu\text{g}$  的溶液。

#### 1.3 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制成空白基质溶液。

#### 1.4 基质混合对照溶液的制备

分别精密量取空白基质溶液 1.0 mL(6 份)，置氮吹仪上，40  $^{\circ}\text{C}$  水浴浓缩至约 0.6 mL，分别加入混合对照品溶液 10  $\mu\text{L}$ 、20  $\mu\text{L}$ 、50  $\mu\text{L}$ 、100  $\mu\text{L}$ 、150  $\mu\text{L}$ 、200  $\mu\text{L}$ ，加乙腈稀释至 1 mL，涡旋混匀，即得。

### 2 供试品溶液的制备

#### 2.1 提取（直接提取法）

精密称取 5 g 样品（3 号筛），加氯化钠 1 g，加入 50 mL 乙腈，匀浆处理 2 min，离心

后分取上清液，残渣再加 50 mL 乙腈，匀浆处理 1 min，离心后，合并两次提取上清液，减压浓缩至 3~5 mL 左右，加乙腈定容至 10 mL，摇匀，置冰箱冷藏 2 小时，取出离心 1 min，取上清液至新的离心管内，放置至室温待净化。

### 3 净化

GC/MS/MS 样品净化：

SPE 柱：SelectCore HLB-C 中药农残专用柱 500mg/6mL

净化：取 SelectCore HLB-C 固相萃取柱 500mg/6mL，加乙腈 5 mL 活化，再取上述姜黄提取液 1 mL 置已活化的 SelectCore HLB-C 固相萃取柱中，收集样品液，待所有样品液进入柱体填料后，取 5 mL 乙腈洗脱，合并样品液与洗脱液，即得。

GC/MS/MS 测定：

基质加标配制：取上述净化后的样品液与洗脱液的混合液 40 °C 氮吹至 0.6 mL 加入混合对照溶液，乙腈定容至 1 mL，再加入 0.3 mL 磷酸三苯酯溶液，混匀，过 0.22 μm 尼龙针式过滤器，上机分析。

样品溶液配制：取上述净化后的样品液与洗脱液的混合液 40 °C 氮吹至 1 mL 加入 0.3 mL 磷酸三苯酯溶液，混匀，过 0.22 μm 尼龙针式过滤器，上机分析。

LC/MS/MS 样品净化：

SPE 柱：SelectCore HLB 固相萃取柱 500mg/6mL

净化：量取上述姜黄提取液 4 mL，过 SelectCore HLB 固相萃取柱 500mg/6mL，收集全部净化液，混匀，即得。

LC/MS/MS 测定：

基质加标配制：精密量取过固相萃取柱后的溶液 1 mL 氮吹至 0.6 mL 加入混合对照品液，乙腈定容至 1 mL，再加入 0.3 mL 水，混匀，过 0.22 μm 尼龙针式过滤器，上机分析。

样品溶液配制：精密量取过固相萃取柱后的溶液 1 mL 加入 0.3 mL 水，混匀，过 0.22 μm 尼龙针式过滤器，上机分析。

### 4 气相色谱-串联质谱法（岛津 GC-MS -TQ8040 NX）

#### 色谱条件

色谱柱：NanoChrom BP-50+MS 气相柱 0.25μm, 30m×0.25mm;

进样口温度：250 °C;

升温程序：初始温度为 60 °C，保持 1min；以 10 °C/min 升温至 160 °C；再以 2 °C/min 升温至 230 °C，最后以 15 °C/min 升温至 300 °C，保持 6 min；

载气：高纯氦气（纯度>99.999%）；

进样方式：不分流进样；

恒压模式：146 kPa；

进样量: 1  $\mu$ L。

#### 质谱条件

电离方式: 电子轰击电离源 (EI) ;

电离能量: 70 eV;

接口温度: 250  $^{\circ}$ C;

离子源温度: 250  $^{\circ}$ C;

监测方式: 多反应检测模式 (MRM) ;

溶剂延迟: 10.0 min。

### 5 高效液相色谱-串联质谱法 (岛津 LC-MS 8045)

#### 色谱条件

色谱柱: ChromCore C18-MS Pesticides 中药农残专用柱 2.6  $\mu$ m, 2.1  $\times$ 100 mm

流动相:

A: 0.1%甲酸水溶液 (含有 5 mmol/L 甲酸铵)

B: 乙腈-0.1%甲酸水溶液 (含有 5 mmol/L 甲酸铵) =95:5

流速: 0.3 mL/min

柱温: 40  $^{\circ}$ C

进样量: 2  $\mu$ L

梯度:

时间 (min)	流速 ( mL/min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	0.3	70	30
1	0.3	70	30
12	0.3	0	100
14	0.3	0	100
14.1	0.3	70	30
16	0.3	70	30

#### 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源 (Electrospray ionization, ESI) 正离子扫描

监测方式: 多反应监测 (Multiple Reaction Monitoring, MRM)

离子源接口电压: 4.5 kV

雾化气: 氮气 3.0 L/min

加热气: 干燥空气 10.0 L/min

DL 温度: 250  $^{\circ}$ C

加热模块温度: 400  $^{\circ}$ C

接口温度: 300  $^{\circ}$ C

干燥气：N<sub>2</sub> 10 L/min

## 6 注意事项

GC-MS/MS：内吸磷、灭线磷和久效磷参考 LC-MS/MS 分析结果；

LC-MS/MS：地虫硫磷参考 GC-MS/MS 分析结果，采集条件参考下表；

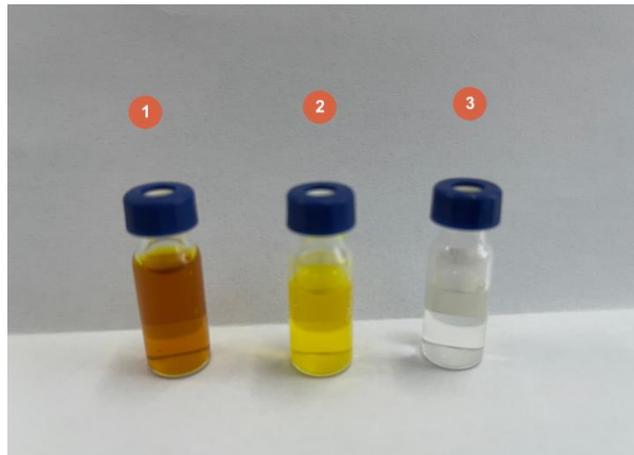
水胺硫磷参考 GC-MS/MS 分析结果；

如遇个别目标物回收率低于 60%可将上柱净化量增加到 5 mL。

目标物	监测离子对	电压 (CE)
地虫硫磷 (GC-MS/MS)	245.9>109.0	15
	136.9>109.0	5
	108.9>80.9	5
	245.9>137.0	5

备注：离子对条件参照 2341 第四法中的离子对信息

## 7 实验结果

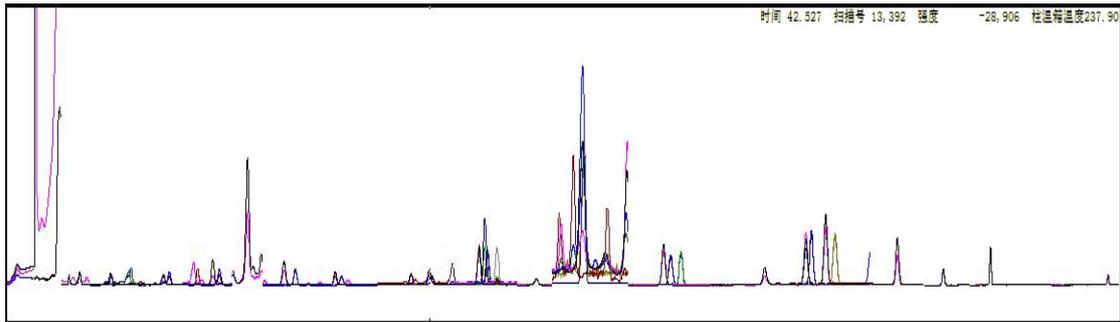


①：为姜黄提取液原液

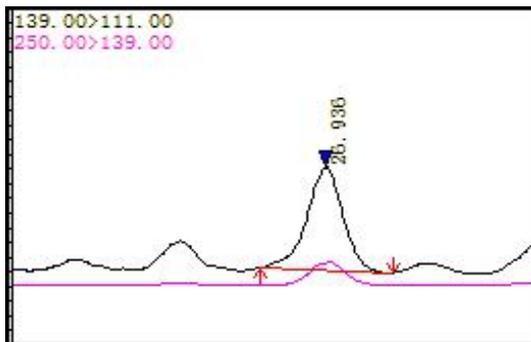
②：为 HLB 500mg/6mL 净化后的姜黄提取液

③：为 HLB-C 500mg/6mL 净化后的姜黄提取液

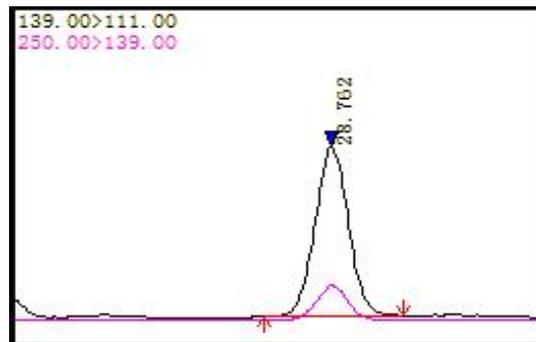
姜黄基质加标 GC-MS/MS 部分化合物分析结果谱图



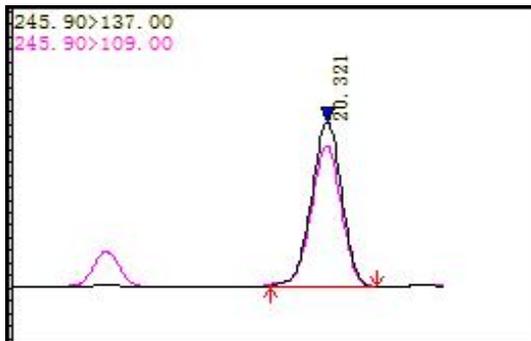
固相萃取法二处理姜黄基质 LOQ 浓度点加标谱图 (GC-MS/MS 方法)



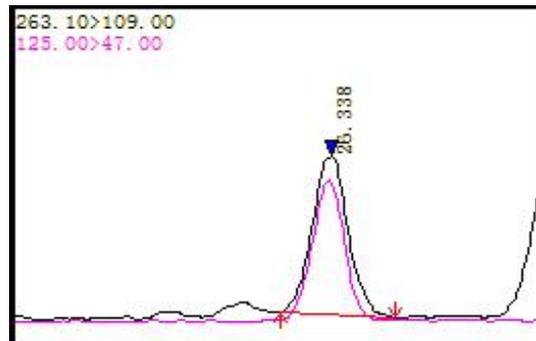
o,p'-三氯杀螨醇



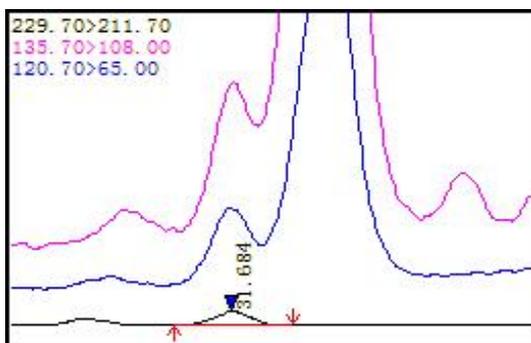
p,p'-三氯杀螨醇



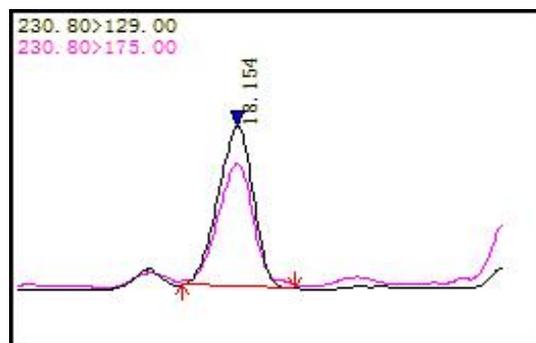
地虫硫磷



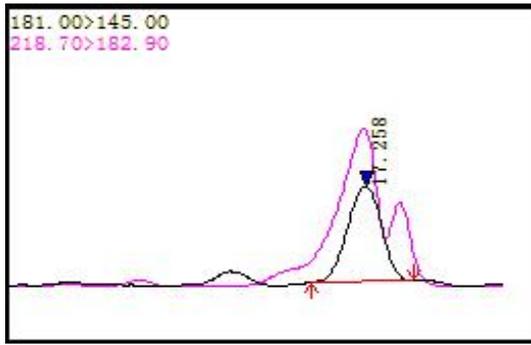
甲基对硫磷



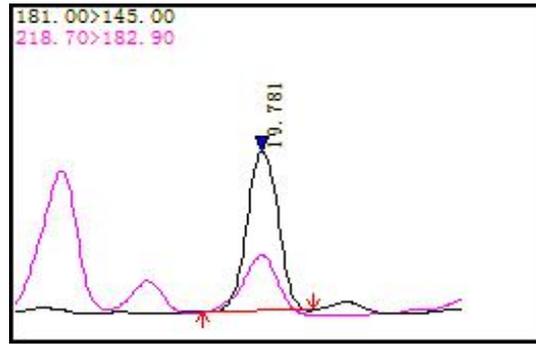
水胺硫磷



特丁硫磷

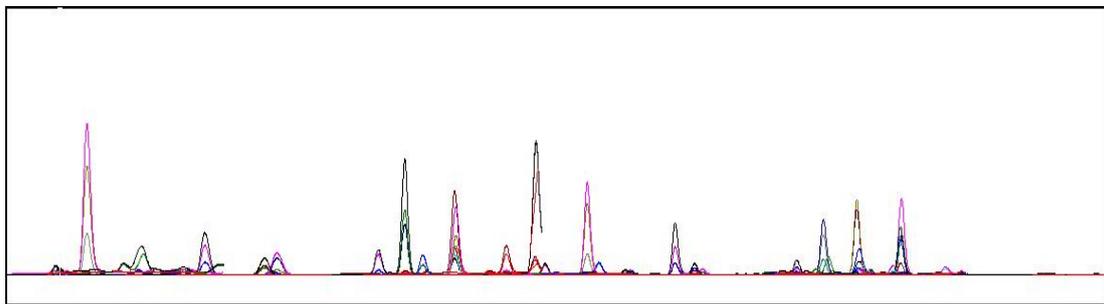


α-六六六

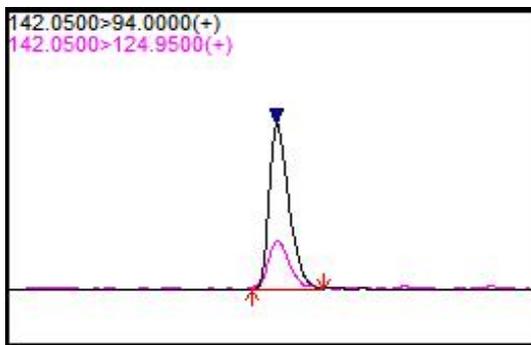


γ-六六六

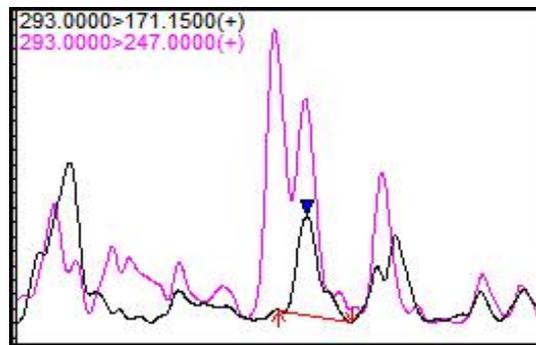
姜黄基质加标 LC-MS/MS 部分化合物分析结果谱图



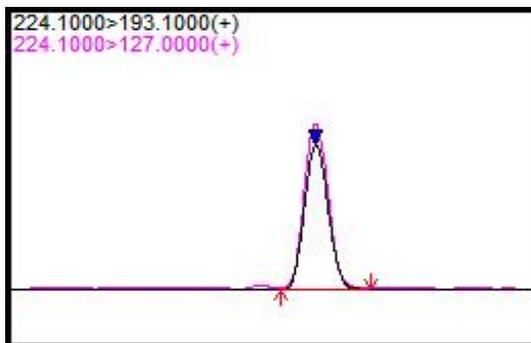
固相萃取法二处理姜黄基质 LOQ 浓度点加标谱图 (LC-MS/MS 方法)



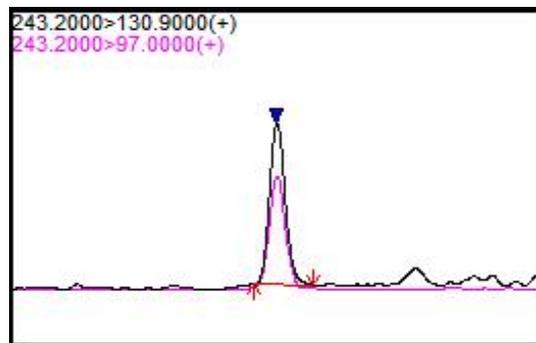
甲胺磷



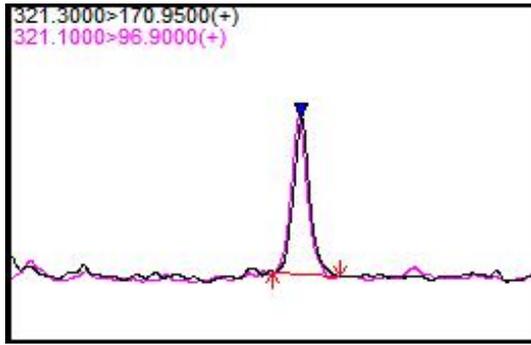
甲拌磷砒



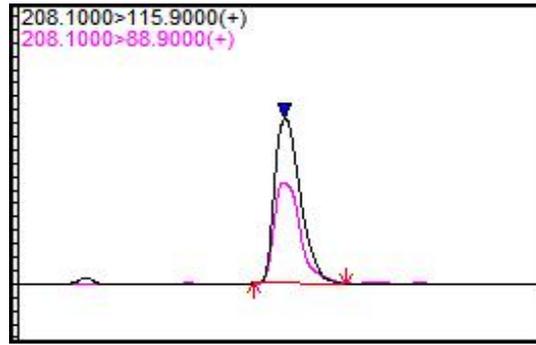
久效磷



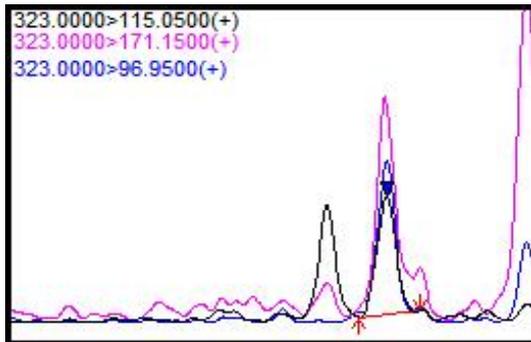
灭线磷



特丁硫磷砒



涕灭威



治螟磷

表 1 姜黄中 33 种农药残留的测定添加回收结果 (%)

农残成分	回收率	农残成分	回收率	农残成分	回收率
甲胺磷	81.8%	苯线磷亚砒	81.0%	3-羟基克百威	79.9%
甲基对硫磷	95.4%	地虫硫磷	93.1%	涕灭威	70.6%
对硫磷	88.0%	硫线磷	82.5%	涕灭威砒	89.4%
久效磷	84.9%	蝇毒磷	89.4%	涕灭威亚砒	91.6%
磷胺	90.1%	治螟磷	100.4%	灭线磷	93.4%
$\alpha$ -六六六	81.9%	特丁硫磷	95.5%	氯唑磷	82.0%
$\beta$ -六六六	90.6%	特丁硫磷砒	78.9%	水胺硫磷	88.5%
$\gamma$ -六六六	91.7%	特丁硫磷亚砒	85.1%	$\alpha$ -硫丹	89.2%
$\delta$ -六六六	110.8%	甲基硫环磷	87.2%	$\beta$ -硫丹	84.1%
2,4'-滴滴涕	88.4%	甲磺隆	73.4%	硫丹硫酸酯	91.6%
4,4'-滴滴滴	89.1%	氯磺隆	67.9%	氟虫腈	75.6%
4,4'-滴滴涕	90.7%	胺苯磺隆	72.5%	氟虫腈砒	111.2%
4,4'-滴滴伊	86.2%	甲拌磷	101.7%	氟虫腈亚砒	91.4%
杀虫脒	82.5%	甲拌磷砒	83.2%	氟甲腈	94.1%
除草醚	101.3%	甲拌磷亚砒	90.6%	<i>o,p'</i> -三氯杀螨醇	93.6%
艾氏剂	84.7%	甲基异柳磷	104.5%	<i>p,p'</i> -三氯杀螨醇	82.7%
狄氏剂	101.9%	内吸磷	74.0%	硫环磷	74.5%
苯线磷	72.7%	克百威	72.5%		
苯线磷砒	100.9%				

## 8 实验讨论

通过以上实验数据可以看出，姜黄使用 SelectCore HLB-C 500mg/6mL 中药农残专用柱处理对其色素类成分、挥发油吸附良好，有效地减轻了样品中色素和挥发油成分对 GC-MS/MS 柱前端的污染和基质中干扰物对目标物的影响；并且使用 SelectCore HLB 500mg/6mL 固相萃取柱处理的姜黄 LC-MS/MS 基质加标液中化合物出峰良好，搭配上述解决办法可以有效解决姜黄中农残分析中存在的问题，提高了实验效率，为姜黄的农药残留实验数据的稳定性和可靠性提供了良好的帮助。