

中药青皮的 33 种农残测定分析

背景

本品为芸香科植物橘及其栽培变种的干燥幼果或未成熟果实的果皮，含有挥发油类、色素类成分。针对这个品种我们推荐固相萃取法 3 和固相萃取法 2 结合使用，我们来看看青皮项目的前处理效果吧。



青皮

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方式二和方式三，适用于含色素、挥发油、基质复杂中药材的农残检测

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 μ g 的溶液。

1.3 空白基质溶液的制备

取青皮空白基质样品，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 $^{\circ}$ C 水浴浓缩至约 0.6 mL，分别加入混合对照品溶液 10 μ L、20 μ L、50 μ L、100 μ L、150 μ L、200 μ L，加乙腈稀释至 1 mL，涡旋混匀，即得。

2 供试品溶液的制备

提取：取青皮粉末（过 3 号筛）5 g，精密称定，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，加乙腈定容至 10 mL，摇匀，待净化。

3 净化

GC-MS/MS 样品：

SPE 柱：SelectCore GCB/NH₂-II 固相萃取柱 500mg/500mg/6mL

净化：取 SelectCore GCB/NH₂-II 固相萃取柱 500mg/500mg/6mL，用乙腈：甲苯（3：1）10 mL 活化，量取上述青皮提取液 2 mL，置已活化的固相萃取柱中，用乙腈：甲苯（3：1）15 mL 洗脱，收集全部样品液与洗脱液，减压回收至 2 mL，即得。

GC-MS/MS 测定：精密吸取上清液 5 mL，置氮吹仪上于 35 °C 水浴浓缩至约 0.4 mL，加入混合对照品液再加乙腈稀释至 1.0 mL，涡旋混匀，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。

LC-MS/MS 样品：

SPE 柱：SelectCore HLB 固相萃取柱 200mg/6mL

净化：量取上述青皮提取液 3 mL，过 SelectCore HLB 固相萃取柱 200mg/6mL，收集全部净化液，混匀，即得。

LC-MS/MS 测定：精密吸取上清液 5 mL，置氮吹仪上于 35 °C 水浴浓缩至约 0.4 mL，加入混合对照品液再加乙腈稀释至 1.0 mL，涡旋混匀，再加入 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, 30m×0.25mm×0.25μm；

进样口温度：250 °C；

升温程序：初始温度为 60 °C，保持 1 min；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 μL

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 °C；
离子源温度：250 °C；
监测方式：多反应监测模式（MRM）；
溶剂延迟：10 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, 2.6 μ m, 2.1 \times 100mm；
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 °C；
进样量：2 μ 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

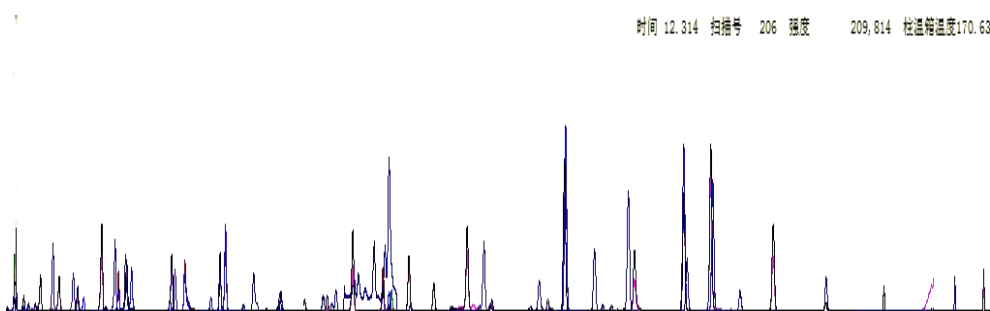
离子源：电喷雾离子源（Electrospray ionization, ESI）正离子扫描；
监测方式：多反应监测模式（MRM）；
离子源接口电压：4.5 kV；
雾化气：氮气 3.0 L/min；
加热气：干燥空气 10.0 L/min；
DL 温度：250 °C；

加热模块温度：400 °C；

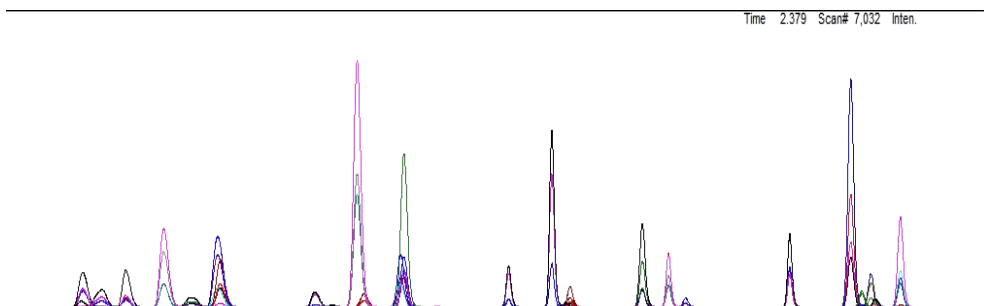
接口温度：300 °C；

干燥气：N₂ 10 L/min

6 实验结果



QuEChERS 法处理青皮基质 LOQ 浓度点加标谱图 (GC-MS/MS 方法)



QuEChERS 法处理青皮基质 LOQ 浓度点加标谱图 (LC-MS/MS 方法)

表 (1) 青皮中 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	73.5%	苯线磷亚砷	70.0%	3-羟基克百威	80.0%
甲基对硫磷	93.8%	地虫硫磷	88.5%	涕灭威	79.8%
对硫磷	91.0%	硫线磷	97.2%	涕灭威砷	80.6%
久效磷	76.3%	蝇毒磷	96.3%	涕灭威亚砷	82.6%
磷胺	97.9%	治螟磷	90.9%	灭线磷	88.1%
α-六六六	83.1%	特丁硫磷	93.3%	氯唑磷	77.5%
β-六六六	89.5%	特丁硫磷砷	79.6%	水胺硫磷	96.0%
γ-六六六	82.3%	特丁硫磷亚砷	82.5%	α-硫丹	89.5%
δ-六六六	77.5%	甲基硫环磷	72.9%	β-硫丹	75.8%
2,4'-滴滴涕	88.0%	甲磺隆	85.7%	硫丹硫酸酯	91.8%
4,4'-滴滴涕	94.6%	氯磺隆	79.5%	氟虫腈	94.3%
4,4'-滴滴涕	93.4%	胺苯磺隆	83.9%	氟虫腈砷	107.8%
4,4'-滴滴伊	68.6%	甲拌磷	89.6%	氟虫腈亚砷	95.3%
杀虫脒	68.1%	甲拌磷砷	81.4%	氟甲腈	91.6%

除草醚	91.7%	甲拌磷亚砷	86.9%	o,p'-三氯杀螨醇	88.3%
艾氏剂	91.4%	甲基异柳磷	92.2%	p,p'-三氯杀螨醇	89.8%
狄氏剂	91.7%	内吸磷-O	81.8%	硫环磷	76.3%
苯线磷	83.3%	内吸磷-S	86.4%		
苯线磷砷	74.2%	克百威	72.8%		

7 实验讨论

通过以上实验对比数据可以看出，SelectCore GCB/NH₂-II 500mg/500mg/6mL 固相萃取柱和 SelectCore HLB 200mg/6mL 固相萃取柱搭配使用，针对青皮中干扰成分去除效果良好，且各化合物回收都较为良好，为青皮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。