

2025 版《中国药典》43 种禁用农药、 31 种限用农药残留测定

作者

徐聪，安娟
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

本应用简报针对 2025 版《中国药典》2341 和 0212 公示稿的内容，介绍了关于 43 种禁用农药和 31 种限用农药残留的检测方法和部分方法学验证结果。选取麦冬、人参、陈皮、甘草、菊花、党参等基质，采用 Agilent Bond Elut QuEChERS 和 Agilent Bond Elut HLB SPE 净化柱进行样品前处理，随后进样至 LC-MS/MS 系统进行分析。实验结果表明，该方法线性良好，所考察的目标化合物的线性相关系数均大于 0.995；对于六种不同的药材基质，通过两种样品前处理方法所得到的目标化合物回收率均满足要求 (60%–130%)；且稳定性考察结果表明，目标化合物的峰面积偏差均在 $\pm 15\%$ 以内，满足药典要求。

前言

早在 2020 版《中国药典》发布之际，中药农残的分析即受到广泛关注。今年发布的 2025 版《中国药典》公示稿对中药农残检测提出了新的要求。其中“0212 药材和饮片检定通则”完善了中药中禁用农药指标；更新药典需增加的禁用农药种类及限量；将药材及饮片（植物类）禁用农药由现行的 33 种增加至 47 种；拟将 GB 2763-2021 中涉及的 10 个中药品种的农药最大残留限量转化为《中国药典》标准；并制定了麦冬中多效唑的限量标准。

针对第一法禁用农药测定，液质部分由 2020 版《中国药典》的 30 种化合物增加至 43 种化合物；第二法限用农药为 2025 版《中国药典》新增内容，共涉及到 10 种药材。检测方法与第一法相同，其中液质部分涉及 31 种化合物。

2025 版《中国药典》公示稿“2341 农药残留量测定法”中对 GB 2763-2021 及 GB 2763.1-2022 中涉及的 10 个中药品种进行梳理、分类，制定了农药最大残留限量的转化原则。

实验部分

试剂和样品

甲醇 (MeOH) 为 HPLC 级，购自 Honeywell；甲酸和甲酸铵为试剂级，购自 Sigma-Aldrich；农药标准品以混标储备液形式购自阿尔塔公司，其浓度比例均与药典限量浓度值一致；麦冬、人参、陈皮、甘草、菊花、党参样品购自当地中药店。

仪器和设备

使用 Agilent 1290 HPLC 与 Agilent 6475 三重四极杆联用系统进行测定；采用 Agilent MassHunter 工作站软件进行数据采集和分析。

在样品前处理过程中还使用以下设备：

Centra CL3R 离心机 (Thermo IEC, MA, USA)；

Geno/Grinder (SPEX, NJ, USA)；

Multi Reax 试管振荡器 (Heidolph, Schwabach, Germany)；

移液管和重复用移液器 (Eppendorf, NY, USA)；

Agilent Bond Elut QuEChERS EN 萃取试剂盒 (部件号 5982-5755CH)；

Agilent Bond Elut QuEChERS 中药农残净化试剂盒 (部件号 5610-2048)；

Agilent Bond Elut HLB 净化柱 (部件号 5610-2146)。

标准品制备

使用乙腈配制 43 种禁用农药以甲胺磷计浓度为 1 µg/mL 的混合标准品，31 种限用农药以吡蚜酮计浓度为 500 ng/mL 的混合标准品，均储存于 -20 °C 的冰箱中。

标准品储备液在使用前于室温彻底解冻并经过涡旋处理；使用后重新放回原处储存。

向 990 mL 乙腈中加入 10 mL 冰乙酸，制备含 1% 乙酸的乙腈萃取溶剂，并储存于室温下。

仪器条件

参照 2025 版《中国药典》2341 公示稿发布的方法，使用同等仪器和色谱柱确定 LC/MS/MS 仪器条件。表 1 列出了 LC/MS/MS 色谱条件和质谱条件；表 2 和表 3 列出了目标化合物的 MRM 参数。

表 1. Agilent 1290 液相色谱和 Agilent 6475 离子源条件

液相色谱条件		
色谱柱	Zorbax Eclipse C18, 2.1 × 100 mm (部件号 959758-902)	
柱温	40 °C	
进样体积	1 µL	
自动进样器温度	10 °C	
进样针清洗	3 s (50% MeOH/50% 水)	
流动相	A: 水 (0.1% 甲酸 + 5 mmol/L 甲酸铵) B: MeOH (0.1% 甲酸 + 5 mmol/L 甲酸铵)	
流速	0.3 mL/min	
梯度程序	时间 (min)	B (%)
	0.00	30
	1.00	30
	12.00	100
	14.00	100
	14.10	30
停止时间: 15 min 后运行时间: 2 min		

质谱条件	
电离模式	正/负
干燥气温度	250 °C
干燥气流速	7 L/min
雾化气压力	35 psi
鞘气温度	350 °C
鞘气流速	12 L/min
毛细管电压	3500 V (+)/3500 (-)
检测模式	动态多反应监测 (dMRM)
MRM 参数	见表 2

表 2. 43 种禁用农药的 MRM 条件

化合物名称		母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (eV)
甲胺磷	Methamidophos	142	125	80	15
			94	80	15
乙酰甲胺磷	Acephate	184	143	80	5
	Acephate	184	125	60	10
涕灭威亚砷	Aldicarb sulfoxide	207	132	80	5
	Aldicarb sulfoxide	207	89	80	15
氧乐果	Omethoate	214.1	183	80	5
	Omethoate	214.1	125	80	20
涕灭威砷	Aldicarb sulfone	240	223	110	5
	Aldicarb sulfone	240	86	110	20
	Aldicarb sulfone	223	86	110	15
	Aldicarb sulfone	223	76	110	15
灭多威	Methomyl	163	106	80	5
	Methomyl	163	88	80	5
久效磷	Monocrotophos	224.1	193	100	5
	Monocrotophos	224.1	127	100	20
杀虫脒	Chlordimeform	197.1	152	120	20
	Chlordimeform	197.1	117	120	30
	Chlordimeform	197.1	89	120	55
	Chlordimeform	197.1	46	120	30
甲基硫环磷	Phosfolan-methyl	228	168	90	14
	Phosfolan-methyl	228	109	90	30
3-羟基克百威	3-Hydroxycarbofuran	238	220.1	80	2
	3-Hydroxycarbofuran	238	181	80	10
	3-Hydroxycarbofuran	238	163	80	15
乐果	Dimethoate	230	199	80	5
	Dimethoate	230	171	80	10
硫环磷	Phosfolan	256	228	100	10
	Phosfolan	256	168	100	15
	Phosfolan	256	140	100	20
涕灭威	Aldicarb	208	116	65	5
	Aldicarb	208	89	65	15
	Aldicarb	116	89	80	5
	Aldicarb	116	70	80	5
磷胺	Phosphamidon	300.1	174	120	15
	Phosphamidon	300.1	127	120	20
克百威	Carbofuran	222	165.1	100	10
	Carbofuran	222	123.1	100	25
甲磺隆	Metsulfuron-methyl	382	199	90	25
	Metsulfuron-methyl	382	167.1	90	15
苯线磷亚砷	Fenamiphos - sulfoxide	320	292	120	15
	Fenamiphos - sulfoxide	320	233	120	25
	Fenamiphos - sulfoxide	320	171	120	25
苯线磷砷	Fenamiphos - sulfone	336	266	125	20
	Fenamiphos - sulfone	336	188	125	30
氯磺隆	Chlorsulfuron	358	167	120	18
	Chlorsulfuron	358	141	120	20
胺苯磺隆	Ethametsulfuron-methyl	411	196	120	15
	Ethametsulfuron-methyl	411	168	120	30
甲拌磷亚砷	Phorate-sulfoxide	277	199	80	5
	Phorate-sulfoxide	277	171	80	10
	Phorate-sulfoxide	277	143	80	20
	Phorate-sulfoxide	277	97	80	40

化合物名称		母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (eV)
甲拌磷砷	Phorate-sulfone	293	247	60	2
	Phorate-sulfone	293	171	60	8
	Phorate-sulfone	293	115	60	25
水胺硫磷	Isocarbophos	312	270	100	15
	Isocarbophos	312	236	100	15
杀扑磷	Methidathion	303	145	80	5
	Methidathion	303	85	80	10
内吸磷	Demeton	259	89	100	10
	Demeton	259	61	100	40
特丁硫磷亚砷	Terbufos sulfoxide	305.1	97	60	50
	Terbufos sulfoxide	305.1	97	60	10
特丁硫磷砷	Terbufos Sulfone	321	171	120	10
	Terbufos Sulfone	321	97	120	45
氯唑磷	Isazofos	314	162	100	20
	Isazofos	314	120	110	25
灭线磷	Ethoprop/Ethoprophos	243.1	173	100	15
	Ethoprop/Ethoprophos	243.1	131	100	20
	Ethoprop/Ethoprophos	243.1	97	100	40
苯线磷	Fenamiphos	304	234.1	140	15
	Fenamiphos	304	217	140	25
	Fenamiphos	304	202	140	40
甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	332	273	90	2
	Isofenphos-methyl	332	231	90	15
	Isofenphos-methyl	332	121	90	40
治螟磷	Sulfotep	323	171	120	15
	Sulfotep	323	115	120	35
	Sulfotep	323	97	120	50
对硫磷	Parathion	292	264	120	5
	Parathion	292	236	120	10
蝇毒磷	Coumaphos	363	307	120	15
	Coumaphos	363	227	120	25
地虫硫磷	Fonofos	247	137.1	80	8
	Fonofos	247	109.1	80	18
甲拌磷	Phorate	261	75	70	12
	Phorate	261	47	70	38
硫线磷	Cadusafos	271	159	80	15
	Cadusafos	271	131	80	25
	Cadusafos	271	97	80	45
氟虫腴	Fipronil	434.9	330	120	30
	Fipronil	434.9	250	120	15
氟甲腴	Fipronil desulfinyl	386.9	351	100	10
	Fipronil desulfinyl	386.9	282	100	35
氟虫腴亚砷	Fipronil sulfoxide	418.9	383	110	10
	Fipronil sulfoxide	418.9	262	110	30
氟虫腴砷	Fipronil sulfone	450.9	415	135	15
	Fipronil sulfone	450.9	282	135	30
氟虫胺	Sulfuramid	526	219	160	26
	Sulfuramid	526	169	160	27

表 3. 31 种限用农药的 MRM 条件

化合物名称		母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (eV)
吡蚜酮	Pymetrozin	218	105	120	23
			78	120	52
霜霉威	Propamocarb	189	144	120	10
	Propamocarb	189	102	120	15
多菌灵	Carbendazim	192.1	160.1	120	17
	Carbendazim	192.1	132.1	120	33
吡虫啉	Imidacloprid	256.1	209	80	10
	Imidacloprid	256.1	175	80	10
啶虫脒	Acetamiprid	223	126	80	15
	Acetamiprid	223	56	80	15
啉霉胺	Pyrimethanil	200	183	120	25
	Pyrimethanil	200	107	120	25
甲霜灵	Metalaxyl	280	220	120	10
	Metalaxyl	280	192	120	15
啶酰菌胺	Boscalid	343.2	307.2	140	20
	Boscalid	343.2	271	140	35
咯菌腈	Fludioxonil	249	229	150	10
	Fludioxonil	249	185	150	25
烯酰吗啉	Dimethomorph	388	301	120	20
	Dimethomorph	388	165	120	25
啉菌环胺	Cyprodinil	226.05	108	120	30
	Cyprodinil	226.05	93	120	40
氟环唑	Epoxiconazole	330	141	120	20
	Epoxiconazole	330	121	120	20
噻呋酰胺	Thifluzamide	526.9	486.8	150	26
	Thifluzamide	526.9	147.7	150	46
	Thifluzamide	526.9	168.1	150	30
氟硅唑	Flusilazole	316	247	120	15
	Flusilazole	316	165	120	20
虫酰肼	Tebufenozide	353.05	297	80	2
	Tebufenozide	353.05	133	80	13
醚菌脂	Kresoxim-methyl	314.05	267	80	5
	Kresoxim-methyl	314.05	206	80	5

化合物名称		母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (eV)
戊唑醇	Tebuconazole	308.1	125	120	30
	Tebuconazole	308.1	70	120	35
二嗪磷	Diazinon	305.05	169	140	20
	Diazinon	305.05	153	140	20
丙环唑	Propiconazole	342	159	120	20
	Propiconazole	342	69	120	20
己唑醇	Hexaconazole	314.1	159	100	10
	Hexaconazole	314.1	70	100	20
吡唑醚菌脂	Pyraclostrobin	388.1	194	120	10
	Pyraclostrobin	388.1	163	120	20
十三吗啉	Tridemorph	298	130	190	27
	Tridemorph	298	98	190	36
苯醚甲环唑	Difenoconazole	406.1	337	160	15
	Difenoconazole	406.1	251	160	20
除虫菊素 II	Pyrethrins II	373.2	161	90	10
	Pyrethrins II	373.2	105	90	40
毒死蜱	Chlorpyrifos	350	198	100	15
	Chlorpyrifos	350	97	100	35
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	Emamectin benzoate	886.5	158	150	40
	Emamectin benzoate	886.5	126	150	45
除虫菊素 I	Pyrethrins I	329.2	161.1	87	9
	pyrethrins I	329.2	105.1	87	41
唑啉酯	Fenpyroximate	422.2	366.2	120	10
	Fenpyroximate	422.2	135	120	35
哒螨灵	Pyridaben	365	309	95	7
	Pyridaben	365	147	95	25
阿维菌素	Abamectin	895.5	751.3	200	45
	Abamectin	895.5	449.2	200	50
氟啶胺	Fluazinam	463	416	110	13
	Fluazinam	463	398	110	13

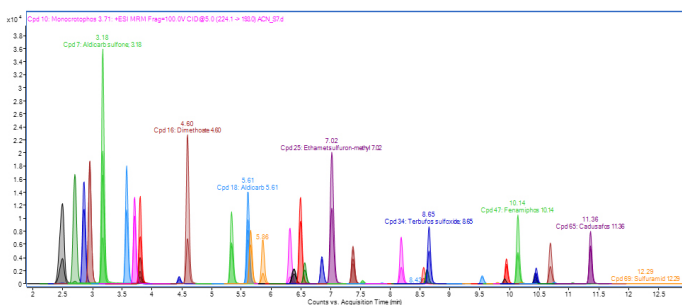


图 1. 2025 版药典中 43 种禁用农药标准品的谱图

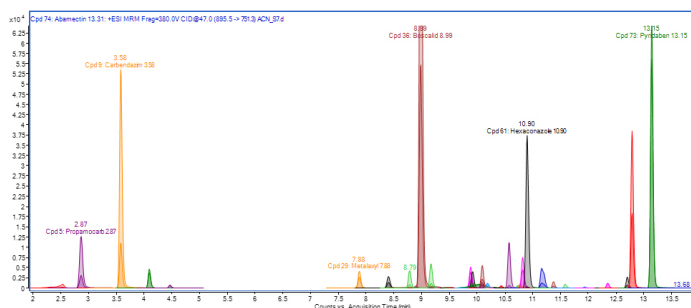


图 2. 2025 版药典中 31 种限用农药标准品的谱图

样品前处理

将麦冬、人参、陈皮、甘草、菊花、党参样品分别用研磨机进行均质化处理，处理后的粉末过三号筛；然后称取 3 g 研磨后的基质样品，置于 50 mL 具塞离心管中，分别按照图 3 和图 4 所示的样品前处理流程进行处理。

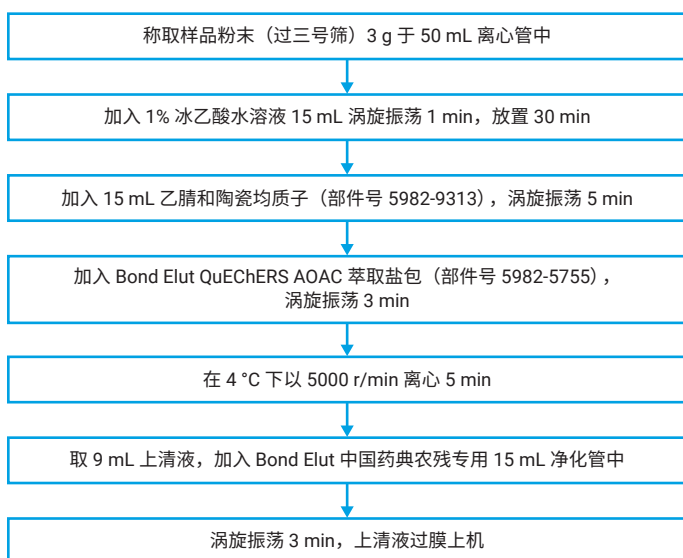


图 3. 使用 Agilent Bond Elut QuEChERS 的样品前处理流程

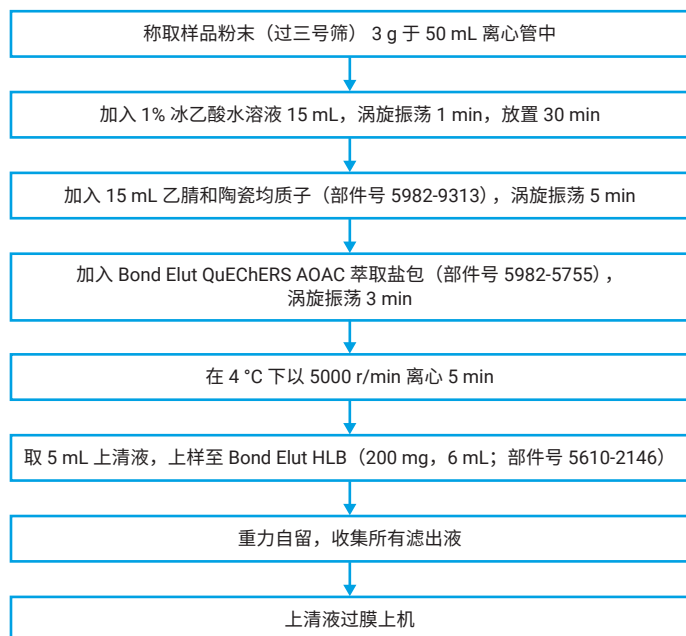


图 4. 使用 Agilent Bond Elut HLB 的样品前处理流程

结果与讨论

线性、限量浓度、加标回收率

校准标样均采用乙腈作为稀释剂进行配制。43 种禁用农药和 31 种限用农药的线性、限量浓度、加标回收情况分别如图 5、图 6、图 7 所示。



图 5.73 种农药残留化合物的校准曲线

限量浓度

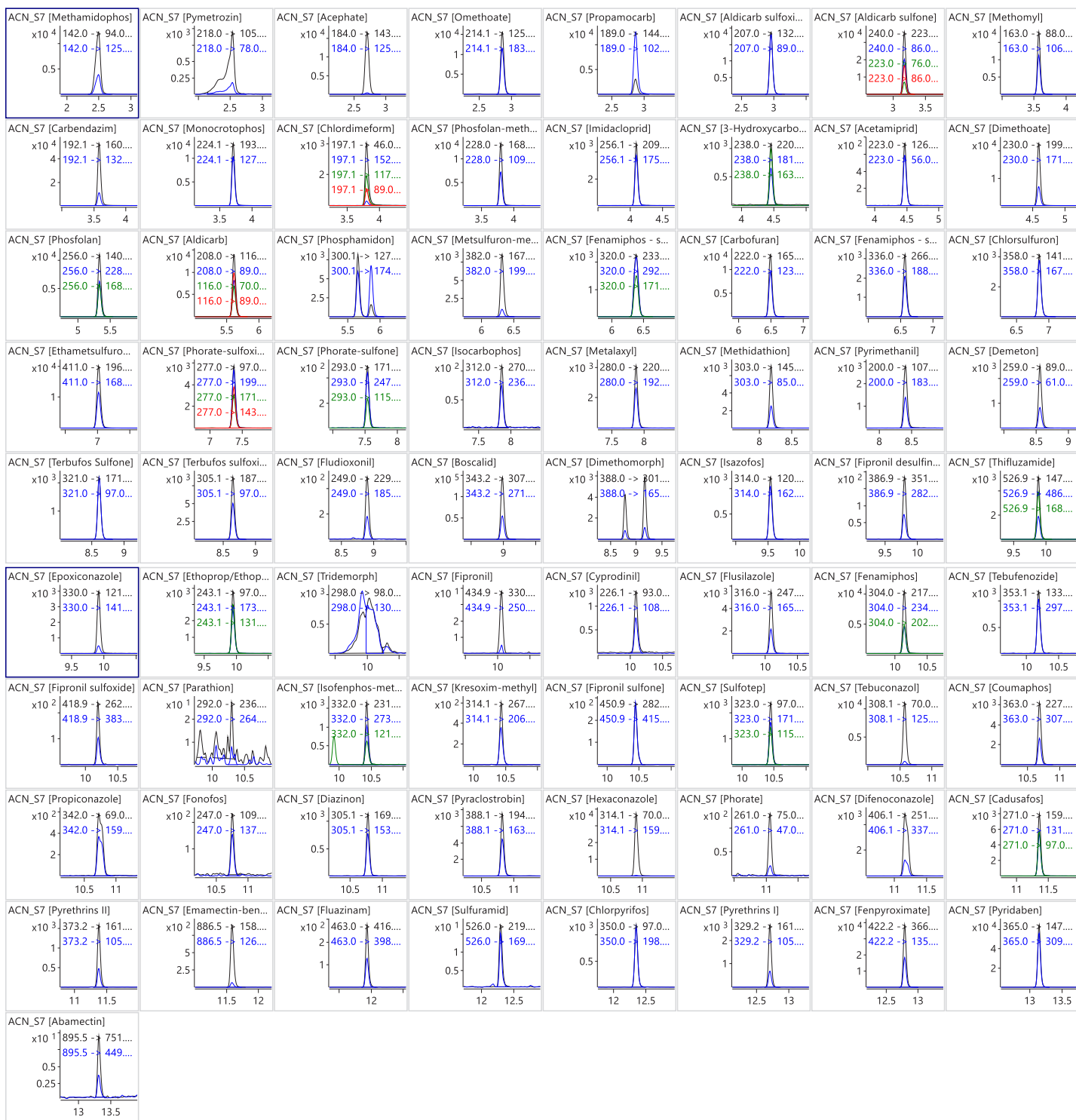


图 6. 限量浓度下 73 种农药残留化合物的 MRM 色谱图

加标回收率及稳定性

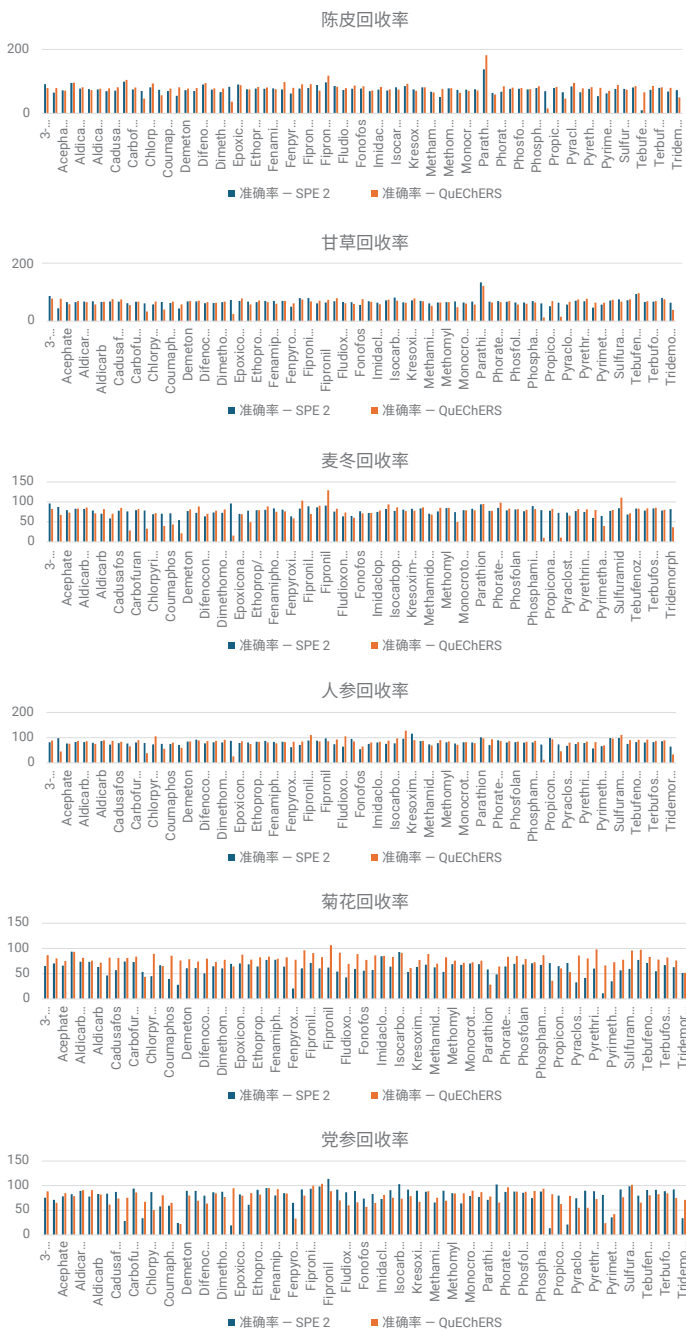


图 7. 陈皮、甘草、麦冬、人参、菊花、党参等六种中药材基质中目标农药化合物的加标回收率

结论

针对 2025 版《中国药典》2341 和 0212 修订公示稿中关于“第一法 药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法”及新增“第二法 相关药材及饮片品种中农药多残留测定法”中涉及的总共 73 种农药残留的测定，采用 Bond Elut QuEChERS 和 Bond Elut HLB SPE 净化柱进行样品前处理，随后进样至 Agilent 1290 HPLC 与 Agilent 6475 三重四极杆联用系统进行分析。方法性能考察结果表明，该方法的定量限远低于药典限量要求，为不同药材基质中的农药残留分析预留了足够的空间；线性范围宽，所考察的 73 种目标化合物的线性相关系数均高于 0.995；QuEChERS 法和 SPE 第二法均能满足六种不同基质添加回收率的要求，目标化合物的回收率均处于 60%–130% 的范围内；且四种药材在两种样品前处理条件下的分析结果都具有良好的稳定性，目标化合物的峰面积偏差均在 $\pm 15\%$ 以内。

安捷伦不仅在仪器硬件、软件、样品前处理、电子方法等方面为分析人员提供支持；而且开发出针对中药农残检测结果的定量判读软件及合并报告，可帮助分析人员实现更快速、更准确的结果解读，确保满足即将实施的新药典的要求。

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn



微信搜一搜

安捷伦视界

www.agilent.com

DE-005968

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2025
2025年7月28日, 中国出版
5994-8019ZH-CN

