俞所银, 梁佳, 俞跃洋. 基于改良 QuEChERS-新型超交联聚合物净化的超高效液相-串联四级杆质谱联用法测定 5 种参类保健食品原料中 30 种农药残留 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(18): 263−273. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025040353
YU Suoyin, LIANG Jia, YU Yueyang. Determination of 30 Pesticide Residues in 5 Kinds of Ginseng Health Food Ingredients by Ultra-high Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (UPLC-MS/MS) Based on Modified QuEChERS-Novel Porous Organic Polymers[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(18): 263−273. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025040353

·现代分析与智能检测·

基于改良 QuEChERS-新型超交联聚合物净化的超高效液相-串联四级杆质谱联用法测定 5 种参类保健食品原料中 30 种农药残留

俞所银[1,*], 梁　佳[2,*], 俞跃洋[3]
（1.上海市质量监督检验技术研究院有限公司, 上海 200233;
2.浙江海洋大学食品与药学学院, 浙江舟山 316022;
3.江苏农林职业技术学院, 江苏句容 212400）

摘　要: 为研究参类保健食品原料中农药残留污染现状，建立了改良 QuEChERS-新型超交联聚合物（porous organic polymers，POPs）联用净化，超高效液相-串联四级杆质谱测定高丽红参、丹参、玄参、党参和太子参中 30 种农药残留量分析方法。样品经 1% 冰乙酸浸润、乙腈提取，QuEChERS（不含石墨化碳黑）净化液经新型超交联聚合物吸附、解吸处理、解吸液浓缩后用 1 mL 乙腈+水（体积比 6+4）定容。滤液经 Phenomenx Kinetex C_{18} 色谱柱（100 mm×2.1 mm）分离，0.1% 甲酸（含 5 mmol/L 甲酸铵）-乙腈梯度洗脱，电喷雾离子化、正离子扫描和动态多反应监测模式测定，内标法定量。结果表明：化学法自制的 10 mg POPs 材料对 30 种农药吸附率可达 95% 以上，用乙腈+甲苯（体积比 3+1）洗脱解吸率达 99%、改良 QuEChERS-新型超交联聚合物联用净化法使 30 种农药回收率均提升了 5%~40%。30 种农药在 0.05~100 μg/kg 范围内均有较好的线性关系（r>0.990），检出限（limits of detection，LOD，S/N=3）为 0.05~5.0 μg/kg。5 种参类保健食品原料在低、中、高三水平下的平均回收率为 86.4%~113.1%，相对标准偏差（relative standard deviations，RSD，n=6）为 0.36%~8.74%，方法定量限（limits of quantification detection，LOQ，S/N=10）为 0.10~15.0 μg/kg。本方法回收率高、灵敏度高，能够解决传统 QuEChERS 前处理对参类保健食品原料中农药回收率低、基质干扰强的问题。

关键词: 改良 QuEChERS-新型超交联聚合物, 参类保健食品原料, 超高效液相-串联四级杆质谱联（UPLC-MS/MS）, 农药残留
中图分类号: O657.7+2　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)18−0263−11　　本文网刊:
DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025040353

Determination of 30 Pesticide Residues in 5 Kinds of Ginseng Health Food Ingredients by Ultra-high Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (UPLC-MS/MS) Based on Modified QuEChERS-Novel Porous Organic Polymers

YU Suoyin[1,*], LIANG Jia[2,*], YU Yueyang[3]
（1.Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research Co., Ltd., Shanghai 200233, China;
2.College of Food Sciences and Pharmaceutics, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China;
3.Jiangsu Vocational College of Agriculture and Forestry, Jurong 212400, China）

收稿日期: 2025−04−30
基金项目: 浙江省自然科学基金青年科学基金（Q16C200014）; 上海市质量监督检验技术研究院院项目（KY-2023-7-SP）。
作者简介/通信作者*: 俞所银（1986−）, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品药品化妆品质量检测与分析, E-mail: yusuoyin@163.com。
*** 通信作者:** 梁佳（1984−）, 女, 博士, 讲师, 研究方向: 食品精深加工, E-mail: liangjia@zjou.edu.cn。

Abstract: In order to study the pesticide residues in ginseng health food ingredients, an analysis method for determination of 30 pesticide residues in Korean Red Ginseng, *Salvia miltiorrhiza* Bge, *Scrophularia radix*, *Radix Codonopsis*, and *Pseudostellaria radix* was established by combining the modified QuEChERS-novel porous organic polymers (POPs) purification with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The samples were soaked in 1% ice acetic acid and extracted by acetonitrile, then purified by QuEChERS method without graphitized of carbon black. The purificated solutions were adsorbed and desorbed by novel porous organic polymers, concentrated by nitrogen stream and dissolved in 1 mL acetonitrile solution (volume ratio 6+4). The filtrates were separated by the Phenomenx Kinetex C_{18} (100 mm×2.1 mm) chromatography column, using gradient elution of 0.1% formic acid aqueous solution containing 5 mmol/L ammonium formate-acetonitrile, determined by electrospray ionization, in positive ion switching dynamic multiple reaction monitoring mode, and quantified by the internal standard method. The results showed that the adsorption rate of 10 mg POPs materials self-made by the chemical method for 30 kinds of pesticides could reach more than 95%, and the desorption capacity reached 99% when eluted with acetonitrile-toluene (volume ratio 3+1) solution. The recoveries of 30 kinds of pesticides were increased to 5%~40% by modified QuEChERS-novel porous organic polymers purification. Method validation revealed that all 30 pesticides had good linearities in the range of 0.05~100 μg/kg, with correlation coefficients (r) higher than 0.990, and limits of detection (LOD, S/N=3) were 0.05~5.0 μg/kg. The average recoveries of 5 kinds of ginseng health food ingredients were ranged from 86.4% to 113.1%, with relative standard deviations (RSD, n=6) of 0.36%~8.74% at low, medium and high addition levels. While the limits of quantification (LOQ, S/N=10) were 0.10~15.0 μg/kg. This method has high recovery and high sensitivity, also can solve the issues of low pesticide recovery and strong matrix interference in ginseng health food ingredients by conventional QuEChERS pretreatment.

Key words: modified QuEChERS-novel porous organic polymers purification; ginseng health food ingredients; ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); pesticide residues

人参因富含活性成分、人体必需氨基酸和微量元素具有多种保健功效，而常作为保健品（中药材原料、药酒、药膳）、食品（鲜参、茶饮）和添加剂（调味料、人参原浆饮品）的原料被加工食用，如高丽红参具有滋补强壮、抗癌和降血糖作用[1]；丹参可凉血消痈[2]、调节女性生殖与代谢[3]，抗肿瘤[4−7]，保护心脑血管[8] 功效；玄参有泻火解毒[9]、治消渴[10] 作用；党参可补气健脾、增强造血[11] 和提高动物生产性能[12]、抗溃疡等作用[13]；太子参可降低血糖血脂[14]、治津亏口渴等症[15]。但野生人参资源极少，以人工种植为主满足消费需求。个别种植户为了缩短生长周期、提高产量与收益，存在不合理施药或在施药降解周期内采收作物导致含有农药残留，既损害消费者健康又造成出口贸易损失；因此开发同时测定高丽红参、丹参、玄参、党参和太子参保健食品原料中农药残留的液质方法有利于市场监督管理、保证食用安全。

目前农药检测技术主要有 GC-MS[16]、GC-MS/MS[17]、LC-MS[16]、LC-MS/MS[18] 等。QuEChERS 方法因快速、简单、经济、有效、稳定、安全而广泛用于多农药残留分析，但参类保健食品原料种类多、基质杂，需要根据样品基质和目标组分性质选择适宜的吸附剂才能提高农药的回收率[19]，如吴学进等[20] 报道常规 QuEChERS 方法（无水硫酸镁、N-丙基乙二胺即 PSA、十八烷基硅烷键合硅胶即 C_{18}、石墨化碳黑（graphitized of carbon black, GCB））中含 GCB 作为吸附剂时，丹参中有机磷类和磺隆类农药难以洗脱造成回收率偏低，且内吸磷、甲拌磷砜等农药因氧化降解导致回收率偏低。唐玉菲等[21] 研究发现传统 QuEChERS（无水硫酸镁、PSA、C_{18}、GCB、硅胶）中 GCB 对氯磺隆、胺苯磺隆、甲磺隆和杀虫脒有明显的吸附，回收率下降明显，其中杀虫脒回收率<50.0%，磺隆类农药回收率为 69.0%~82.0%；去除 GCB 后的 QuEChERS 吸附净化后杀虫脒回收率提高至 87.2%，磺隆类农药回收率提高至 85.0%~96.0%。刘华文等[22] 报道 GCB 是一种片状结构的非极性吸附剂，对含苯环官能团的化合物有较强的吸附作用，导致对茶叶中 47 种农药残留测定时发现有机氯回收率降低。这些研究虽是基质曲线，但只是消除单一基质样品的基质效应，无法同时准确定量多基质样品的含量，不适于大批量样品分析。此外也有其他改良 QuEChERS 净化材料文献报道[23−24]、引入新型净化材料，如多壁碳纳米管材料、磁性纳米颗粒[25]，金属-有机骨架材料（Metal-organic frameworks, MOFs）[26] 等，由于生产成本高，碳纳米管尚不能大规模生产；MOFs 吸附效果、实验稳定性均不理想[27]。多孔有机复合物（POPs），无定型粗糙颗粒因内部结构含有相连孔隙因而比表面积快速高容量吸附解吸能力突出，克服了传统无机吸附剂吸附量低、MOFs 环境稳定性差的缺点，已成功应用于蜂蜜中 11 种抗生素残留的检测研究[27]。

因此本文以“氘代莠去津”为内标，采用不含 GCB 的 QuEChERS 吸附剂进行净化后，结合 POPs 吸附解吸处理，建立超高效液相色谱-串联四极杆质谱（UPLC-MS/MS）测定高丽红参、丹参、玄参、党参和太子参中 30 种农药残留方法，以期减少基质曲线外标法配制工作量，提高有机磷、有机氯和磺隆类农药回收率及检测效率的同时，为参类保健食品原料中农药残留批量检测提供方法参考。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

参类保健食品原料 47 份　高丽红参 13 份、丹参 13 份、玄参 5 份、党参 7 份和太子参 9 份，每份 200 g，上海、江苏、江西、河北、河南、云南、湖南、辽宁、广西、山西、陕西、新疆、安徽、四川、浙江、山东送检样品；市售参类保健食品 6 份：红参胶原蛋白肽果冻、先人参原浆饮品、天麻浓浆植物饮品　购于山姆、开市客、联华大型超市；30 种农残混标标准品（纯度≥99.9%，100 μg/mL）、氘代莠去津标准品（纯度≥99.9%，100 μg/mL）　天津阿尔塔有限公司；QuEChERS 净化管（含 900 mg 无水硫酸镁，300 mg N-丙基乙二胺即 PSA，300 mg 十八烷基硅烷键合硅胶即 C_{18}，300 mg 硅胶）　博纳艾杰尔科技有限公司；乙腈、甲醇、无水乙醇　色谱纯，美国 Fisher 公司；甲酸（分析纯）　美国 ACS 化学试剂；甲酸铵、冰乙酸　分析纯，国药集团化学试剂有限公司；0.22 μm Filter Unit 滤膜　天津博纳艾杰尔科技有限公司。

Q-TRAP6500+三重四级杆串联型质谱仪（配有电喷雾离子源（ESI）及 Analyst Software1.5.2 软件采集及数据处理系统）　美国 SCIEX 公司；Agilent 1290 型超高压液相色谱仪　美国 Agilent 公司；MSZO4S/Z 型电子天平（感量 0.1 mg）　Mettler Toleo 公司；Centrifuge 5804 高速离心机　德国 Eppendorf 公司；HS 501 digital 型往复式振荡器　德国 IKA 艾卡（广州）仪器设备有限公司；D-91126 多管涡旋振荡器　德国 Heidolph 公司；KUDOS 超声波清洗器　上海科导超声仪器有限公司；NEXUS-470 傅里叶变换红外光谱分析仪　美国赛默飞世尔科技有限公司；Milli Q 超纯水器　美国 Millipore 公司；KD 200 氮气吹扫仪　杭州奥盛公司。

1.2　实验方法

1.2.1　标准溶液配制和标准曲线绘制　准确移取 30 种农药混合标准品和氘代莠去津标准品，乙腈定容配制成质量浓度为 1.0 μg/mL 的标准储备液，−18 ℃保存。精确移取适量标准储备液，用乙腈逐级稀释标准液，得到内标质量浓度为 100 ng/mL，外标质量浓度为 0.05、0.1、0. 5、1.0、5.0、10.0、50.0 和 100 ng/mL 的一系列溶剂标准工作溶液。

1.2.2　新型超交联聚合物（POPs）的合成　采用 Friedel-Crafts 合成法，即以双酚类芳香化合物单体和二甲氧基甲烷组装成特定的聚合物网络，参考王安琪等[27] 的方法。

1.2.3　样品处理

1.2.3.1　提取　分别称取通过三号筛处理过的“高丽红参、丹参、玄参、党参和太子参”粉末 3 g（精确至 0.01 g），置于 50 mL 聚苯乙烯具塞离心管中，加入 30.0 μL 内标氘代莠去津溶液（10.0 μg/mL）和 2 颗玻璃珠，再加入 15 mL 1%（体积分数）冰乙酸溶液，涡旋使样品充分浸润后摇床振荡 30 min 后；精密加入 15 mL 乙腈，涡旋混匀 2 min 后摇床振荡 30 min。

1.2.3.2　改良 QuEChERS 净化　向 1.2.3.1 所得样品中加入无水硫酸镁与无水乙酸钠的混合包（4∶1，7.5 g），立即涡旋振荡 2 min，于冰浴冷却 5 min，9500 r/min 离心 2 min，移取上清液 10 mL 于固相萃取净化管中，涡旋混匀后 3000 r/min 离心 2 min。

1.2.3.3　POPs 材料吸附　用移液管准确移取固相萃取液上清液 5 mL 于 10 mg POPs 材料的 15 mL 离心管中，涡旋混匀超声 30 min 使之充分吸附；9500 r/min 离心 2 min 移走上清液，向固体中加入 5 mL 水涡旋混匀、离心，移走上清液，重复上述操作 1 次，合并上清液记为 V0，将 V0 置于 40 ℃下氮气吹干，用乙腈+水（6+4）定容至 1 mL，涡旋混匀，用 0.22 μm Filter Unit 滤膜过滤，供 UPLC-MS/MS 分析，供计算吸附率用。

1.2.3.4　POPs 材料解吸附　向下层 POPs 材料中加入 10 mL 乙腈+甲苯溶液（体积比 3+1），500 W 超声 30 min 使之充分解吸；9500 r/min 离心 2 min 取上清液，再分 2 次加入 5 mL 乙腈+甲苯溶液（体积比 3+1）超声 10 min，离心取上清液合并，置于 40 ℃下氮气吹干，用乙腈+水（6+4）定容至 1 mL，涡旋混匀，用 0.22 μm Filter Unit 滤膜过滤，供 UPLC-MS/MS 分析。

1.2.4　色谱条件　色谱柱：Phenomenx Kinetex C_{18} 石英毛细柱（100 mm×2.1 mm，2.6 μm）；流动相：A 相为 0.1% 甲酸溶液（含 5 mmol/L 甲酸铵），B 相为乙腈；0.3 mL/min、柱温 40 ℃、进样量 1 μL；梯度洗脱：0~1 min，30% B；1~12 min，30%~100% B；12~14 min，100% B；14~14.01 min，100%~30% B；14.01~16 min，30% B。

1.2.5　质谱条件　离子源：电喷雾（electron spray ionization，ESI^+）模式、电喷雾电压 3000 V；雾化气压力 55 psi；辅助加热器压力 50 psi；气帘气压力 25 psi；离子源温度 400 ℃；多反应监测（Multiple Reaction-Monitoring，MRM）模式；30 种农残和内标氘代莠去津质谱分析参数见表 1。

1.2.6　POPs 材料吸附率和解吸附能力的计算

1.2.6.1　POPs 材料吸附率的计算

$$W_X(\%) = \frac{\text{样品含量} - \text{上清液含量}}{\text{样品含量}} \times 100$$

式中：W_X 表示 POPs 材料吸附率（%）。

1.2.6.2　POPs 材料解吸率的计算

$$W_J(\%) = \frac{\text{样品含量J}}{\text{样品含量}} \times 100$$

式中：W_J 表示 POPs 材料解吸率（%）；样品含量 J 表示解吸附洗脱后上机分析得到的含量，mg/kg。

表 1 30 种农残测定的 ESI^+-MS/MS 质谱参数表

Table 1 ESI^+-MS/MS conditions for mass spectrometry parameters of 30 pesticide residues

序号	农药	保留时间(min)	母离子(m/z)	子离子(m/z)	去簇电压(V)	碰撞能量(eV)
1	甲基硫环磷	2.18	228.0	168.1*, 108.9	100	19, 35
2	内吸磷	4.95	259.1	89.0*, 60.9	43	30, 33
3	蝇毒磷	7.84	363.0	227.0*, 307.0	100	36, 25
4	灭线磷	6.24	243.0	131.0*, 97.0	51	29, 41
5	苯线磷	6.11	304.2	217.1*, 202.0	77	31, 45
6	苯线磷砜	3.67	336.0	266.1*, 188.3	60,85	28, 38
7	苯线磷亚砜	2.71	320.1	233.0*, 292.1	60	34, 21
8	水胺硫磷	5.41	312.0	270.2*, 236.2	67	23, 22
9	甲拌磷	7.98	261.1	75.0*, 47.0	51, 47	21, 46
10	甲拌磷砜	5.36	293.0	247.1*, 115.1	60	12, 33
11	甲拌磷亚砜	4.24	277.0	97.1*, 171.1	60	44, 16
12	胺苯磺隆	4.21	411.1	196.1*, 168.1	49	23, 35
13	硫线磷	7.66	271.0	159.0*, 97.0	65	19, 51
14	克百威	3.78	222.1	165.0*, 123.1	70	17, 29
15	3-羟基克百威	1.61	238.0	181.0*, 163.0	65	14, 20
16	地虫硫磷	7.83	247.0	137.1*, 109.1	60, 50	15, 25
17	氯唑磷	7.08	314.0	162.0*, 120.0	70	22, 40
18	氯磺隆	4.02	358.0	141.0*, 167.0	51	23, 25
19	硫环磷	2.19	256.2	140.0*, 168.0	80, 65	32, 22
20	甲磺隆	3.64	382.0	167.0*, 199.0	36	21, 27
21	涕灭威	2.78	208.1	116.2*, 89.2	22	12, 25
22	涕灭威砜	1.21	223.0	148.0*, 86.0	63	12, 20
23	涕灭威亚砜	1.04	207.0	132.0*, 89.0	51	10, 20
24	磷胺	2.75	300.0	174.0*, 126.9	70	20, 28
25	甲基异柳磷	7.74	332.0	231.0*, 273.0	40	20, 9
26	甲胺磷	1.00	142.0	94.0*, 79.0	46	19, 28
27	特丁硫磷砜	6.28	321.0	171.0*, 265.0	50, 85	18, 12
28	特丁硫磷亚砜	5.39	305.0, 187.0	187.0*, 159.0	52, 75	17, 13
29	久效磷	1.16	224.1	127.0*, 98.0	71	21, 17
30	杀虫脒	1.30	197.1	117.1*, 89.0	75	39, 61
31	氘代莠去津[a]	4.25	221.0	178.8*, 101.1	35	13

注: *为定量离子; a表示内标。

1.3 数据处理

采用 AB SCIEX 公司的 Analyst Software1.5.2 软件采集并处理数据, 采用内标法进行定量; 采用 Excle 2021 和 Graph Pad Prism 8 软件进行数据分析、作图、统计分析, 数据表示为 3 个独立样本结果的平均值±标准差。

2 结果与分析

2.1 色谱质谱条件优化

依次将浓度为 0.1 μg/mL 的 30 种农药、氘代莠去津标准溶液以流动注射的方式分别注入离子源, 在 ESI^+和 ESI^-模式进行全扫描, 发现 ESI^+模式下响应更高。确定母离子后进行二级离子全扫描, 选取丰度相对较大、干扰相对较小的 2 对子离子分别作为定量、定性离子[28](表 1); 30 种农药在 1~10 min 内出峰完全, 峰形对称, 前后无明显杂质干扰。

根据俞所银前期研究[29] 以及参考《中华人民共和国药典 2020 版四部通则 2341》第五法[30]-高效液相色谱-串联质谱法, 采用 Phenomenx Kinetex C_{18} (100 mm×2.1 mm, 2.6 μm) 色谱柱在相同的质谱条件下, 甲胺磷、涕灭威亚砜分别在 0.99、1.00 min 出峰, 且 0.80~0.90 min 处没有溶剂峰或杂质峰干扰、峰形对称良好。同时研究中发现 0.1% 甲酸水-乙腈流动相体系的色谱峰型优于 0.1% 甲酸水-甲醇流动相体系的色谱峰, 在 0.1% 甲酸水-乙腈流动相体系中添加缓冲盐能有效改善峰形使其尖锐对称, 同时缓冲盐体系延长了甲胺磷的稳定性。比较含 5、10 和 20 mmol/L 甲酸铵的 0.1% 甲酸水-乙腈流动相体系发现: 3 种浓度的甲酸铵流动相体系下 30 种化合物响应、峰型和保留时间均无较大差别, 但 5 mmol/L 低溶度更利于延长色谱柱、仪器使用寿命; 此外根据出峰时间增加阀切换操作, 使洗脱时间 0~0.5 min、9.01~16 min 切换到废液不进入质谱, 降低四级杆的污染程度延迟使用期。

2.2 样品前处理方法的选择和确定

2.2.1 POPs 材料用量的确定 以《中华人民共和国药典 2020 版四部 0212 药材和片饮检定通则》[30] 判

定依据中 30 种农药最大限量 50 μg/kg 为基准，考察不同用量 POPs 材料在相同时间内饱和吸附量，达到成本与效率共优。吸附能力主要取决于待测物性质与 POPs 结构相互作用强弱。30 种农药多以盐类形式存在，正负电荷分布明显；含有多羟基基团的 POPs 材料因具有大量 1.3 nm 尺寸的微孔结构[27,31]，形成较大的比表面积，吸附量得到提升。

将 5 mL 30.0 ng/mL 的阳性高丽红参基质溶液（对应 3 g 样品量）分别加入到 2、5、10、15、20 mg POPs 材料，按 1.2.3.3 步骤操作，测定 V0 上清液中残留农药含量，如图 1。由图 1 可知，10 mg POPs 材料可达到 95% 以上，吸附率能满足阳性检出的要求，这主要与 POPs 材料较大的比表面积和微孔结构，且富含羟基、静电作用、氢键和 π-π 堆积作用有关[31]。

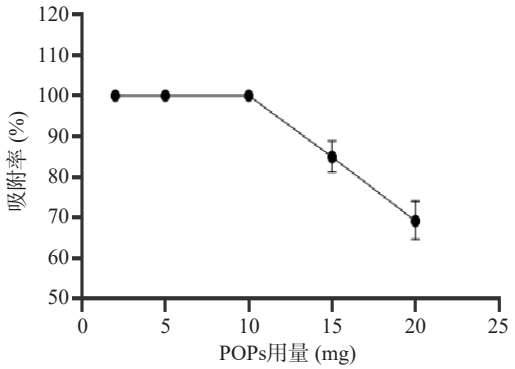


图 1　POPs 材料用量对高丽红参 30 种农药吸附量影响

Fig.1　Effect of POPs material usage on the adsorption of 30 kinds of pesticide resticides in Korean Red Ginseng

2.2.2　解吸溶剂的选择　选择适宜的解吸附溶剂是提高回收率的重要因素之一。解吸附能力主要取决于待测物性质与 POPs 结构相互作用强弱。30 种农药中有 21 种有机磷农药、3 种磺隆类农药、5 种氨基甲酸酯类以及 1 种有机氮农药（杀虫脒）。其中，有机磷农药在酸性条件下稳定，在碱性条件下氢氧根离子亲核攻击酯键（活性关键部分）中的磷原子，酯键化学键断裂后，完整的有机磷大分子被分解成磷酸衍生物（无杀虫活性）和醇/酚小分子（无农药活性）；磺隆类农药在酸性和碱性条件下均不稳定，酸性条件磺酰胺键断裂发生水解，碱性条件氢氧根离子进攻羰基碳发生水解，键断裂生成磺酸盐和异氰酸酯中间体。参考 GB/T 20769-2008、GB/T 20770-2008、GB 23200.39-2016 标准，重点比较了乙腈、含 1% 磷酸的乙腈、乙腈+甲苯（3+1）、甲醇、含 1% 氨水的甲醇对 10 mg POPs 材料吸附 5 mL、30.0 ng/mL 的阳性高丽红参基质溶液（对应 3 g 样品量）的解吸能力，按 1.2.3.4 步骤操作后合并离心上清液、氮气吹干、定容、过滤，UPLC-MS/MS 分析农药含量，结果见表 2；结果显示乙腈+甲苯（3+1）解吸能力最佳，解吸率达 99%。

表 2　不同解吸溶剂对高丽红参中 30 种农药的解吸率（n=6）

Table 2　Desorption rates of 30 pesticide residues in Korean red ginseng using different types of desorption solvents (n=6)

解吸溶剂	解吸率（%）	
	均值	标准差
乙腈	85.12	6.31
含1%磷酸的乙腈	30.06	20.04
乙腈+甲苯（3+1）	99.02	4.55
甲醇	79.25	9.20
含1%氨水的甲醇	23.10	19.27

2.2.3　净化材料的优化　针对药材及片饮（植物类）产品存在的基质复杂、回收率低的问题，以高丽红参为例，比较了 QuEChERS（无水硫酸镁 900 mg、PSA 300 mg、C_{18} 300 mg、硅胶 300 mg、GCB 90 mg）、改良 QuEChERS（不含 GCB）、POPs 材料、改良 QuEChERS（不含 GCB）+POPs 联用 4 种净化材料；结果显示：QuEChERS 处理后样品颜色更淡，回收率略低于改良 QuEChERS（除氯唑磷、甲磺隆外），单独 POPs 材料净化效果最差；改良 QuEChERS（不含 GCB 的）+POPs 联用则最佳，30 种农药回收率均得到了提高，解决了回收率低的问题。其中胺苯磺隆、氯磺隆、甲磺隆的回收率从经 QuEChERS 净化的 82.8%、64.5%、91.5%，到改良 QuEChERS（不含 GCB）净化的 85.3%、97.1%、90.2%，再到改良 QuEChERS（不含 GCB）+POPs 联用的 93.1%、98.3%、94.5%，分别提高了 11.7%、41.5%、3.22%（与QuEChERS 比较），30 种农药回收率提高 5%~40%，如表 3 所示。同时对比俞所银等[29] 前期研究的 QuEChERS 方法，30 种农药的回收率提高了 15% 左右。胺苯磺隆、氯磺隆回收率提升较高，主要是在中性 pH 环境下磺隆类农药稳定性好、不易降解[32−33]；3 种磺隆类农药结构上的苯环、双键和多羟基位点与 POPs 结构中与静电作用、氢键和 π-π 堆积作用增加农药吸附[27,31]；由于甲磺隆（27 mg/L）在水中溶解度低于胺苯磺隆（50 mg/L）和氯磺隆（27.9 g/L），因此甲磺隆回收率没有明显的增加。

2.3　方法学考察

2.3.1　基质效应与内标法的确定　在《中华人民共和国药典 2020 版四部 2341》第五法定量分析药材及饮片（植物类）样品时，因基质种类复杂干扰明显，需要配基质曲线进行定量，大大增加工作量和成本；因此采用“第四法”中的内标法对“第五法”中 30 种农残化合物进行检测，以氘代莠去津为内标。

本试验以购买频次较高的 5 种参类保健食品原料：高丽红参、丹参、玄参、党参和太子参为样品，通过基质曲线斜率/溶剂曲线斜率比值 ME 发现：太子参的甲拌磷亚砜、玄参的氯磺隆基质效应小，ME=1；而玄参的甲磺隆、氯磺隆，高丽红参的胺苯磺隆、甲磺隆、氯磺隆基质增强明显，ME 在 1.03~1.66 之间；

表 3 不同净化材料对高丽红参净化后 30 种农药的回收率

Table 3 Recoveries rate of 30 kinds of pesticide residues in Korean Red Ginseng with different sorbents

农药	QuEChERS		改良QuEChERS(不含GCB)		POPs材料		QuEChERS(不含GCB)+POPs	
	平均回收率(%)	RSD(%)	平均回收率(%)	RSD(%)	平均回收率(%)	RSD(%)	平均回收率(%)	RSD(%)
甲基硫环磷	81.7	2.36	85.8	1.45	67.2	1.66	98.0	1.62
内吸磷	84.8	4.19	92.6	2.88	60.2	4.82	94.1	4.56
蝇毒磷	88.6	1.76	93.8	3.49	67.6	1.89	98.3	2.84
灭线磷	89.5	2.15	93.8	5.08	58.7	2.29	97.3	2.78
苯线磷	91.5	0.744	100.8	3.12	72.6	2.66	100.7	2.61
苯线磷砜	80.1	1.63	84.1	4.10	65.8	7.52	96.9	1.48
苯线磷亚砜	87.9	3.10	88.2	8.07	58.2	4.67	96.5	6.44
水胺硫磷	77.6	6.28	78.6	3.64	50.6	5.07	92.2	3.06
甲拌磷	81.6	2.55	86.9	3.57	56.6	3.41	98.5	1.56
甲拌磷砜	81.5	0.580	81.8	2.94	43.0	5.84	96.5	2.51
甲拌磷亚砜	69.6	5.25	74.2	5.72	36.4	15.0	92.1	1.45
胺苯磺隆	82.8	2.99	85.3	1.90	41.0	15.1	93.1	4.24
硫线磷	75.4	2.81	80.1	1.27	65.8	7.91	91.6	2.46
克百威	88.6	2.99	92.1	3.26	69.6	7.78	96.1	3.25
3-羟基克百威	95.3	3.15	100.7	5.64	84.4	4.69	107.5	5.22
地虫硫磷	90.6	3.09	97.1	2.55	74.8	5.05	101.9	3.25
氯唑磷	93.2	2.54	91.7	2.38	64.6	9.21	102.2	5.73
氯磺隆	64.5	7.16	97.1	4.64	59.5	6.10	98.3	1.02
硫环磷	81.1	4.24	85.0	4.59	64.4	9.68	105.3	9.60
甲磺隆	91.5	2.75	90.2	1.71	71.8	4.89	94.5	4.68
涕灭威	92.3	2.36	93.2	1.78	82.2	3.57	94.8	2.13
涕灭威砜	84.3	6.78	99.6	5.72	70.6	3.64	91.7	1.36
涕灭威亚砜	91.3	1.49	99.6	2.31	80.0	1.39	94.3	3.87
磷胺	85.3	3.58	87.3	2.01	75.3	5.52	96.3	2.65
甲基异柳磷	86.4	4.43	91.0	2.89	66.7	6.77	97.4	1.93
甲胺磷	74.7	4.90	83.8	2.42	45.3	7.97	97.6	4.38
特丁硫磷砜	80.6	1.51	84.4	3.48	56.5	8.47	93.8	2.23
特丁硫磷亚砜	80.1	1.19	80.9	3.32	62.5	9.70	93.6	1.27
久效磷	81.0	1.64	85.0	2.83	72.8	4.21	95.4	3.62
杀虫脒	84.3	2.47	84.7	1.37	55.6	4.67	94.5	2.08

5 种基质标中其余的化合物存在明显的基质抑制效应，且不同的基质，相同的化合物基质效应也存在明显的差异；样品基质的干扰物会影响最终的分析结果，虽然采用了先进的 QuEChERs 净化方法，但也不能完全消除基质效应[34]，因此本文采用内标法对 5 种参类保健食品原料中 30 种农残进行定量分析有明显的必要性。

2.3.2 方法的线性范围、检出限和定量限 在 0.05~100 μg/kg 范围内，30 种农药具有良好的线性关系（r>0.995）。各取一定浓度的 5 种阴性人参保健品原料基质加标液，在上述液相、质谱条件下测定，以信噪比 S/N=3 计算出检出限、S/N=10 计算定量限见表 4。

2.3.3 方法的回收率和精密度 按表 4 中各农药定量限的 1.0、2.0、10.0 倍水平在 5 种阴性参类保健食品原料中添加 30 种农药标准品、内标质量浓度为 100 μg/kg，按“1.2.3”前处理平行测定 6 份，考察本方法的回收率与重现性。结果显示：该方法平均回收率在 86.4%~113.1% 范围内，相对标准偏差在 0.36%~8.74% 之间（表 5）。

2.4 实际样品测定及方法比较

采用内标法开展 16 个省市抽查到的 5 种参类保健食品原料共 47 份样品进行检测，阳性样品检出情况见表 6。8 份样品检出农药残留，7 份样品存在部分农药超出《中华人民共和国药典 2020 版四部 0212 药材和片饮检定通则》限量值、不合格率 14.9%，按现行有效《中华人民共和国药典 2020 版四部 2341》第五法检测，其中丹参 3#~5#甲拌磷砜样品为假阴性样品，其含量分别为 16.03、14.58、15.02 ng/mL，而加标回收率很低。本研究内标法测定丹参 3#~5#甲拌磷砜含量为 91.44、87.29、87.72 μg/kg，加标回收率达 95% 以上，符合 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范》F.1 中回收率 60%~120% 方法技术要求范围[35]，表明本研究方法更简便、更精准。并且发现 13 份丹参样品检出 5 份阳性，相对其他参类中药材，丹参检出农药的几率较大，13 份高丽红参样品检出 2 份氯磺隆阳性。此外对市面上其他保健品，如“红参胶原蛋白肽果冻、先人参原浆饮品、天麻浓浆植物饮品”等测定发现均未检出。

表 4　30 种农药的线性范围、回归方程、相关系数、检出限、定量限和最大残留限量

Table 4　Linear ranges, regression equations, correlation coefficients, LOD, LOQ and residue limiys (MRL) of 30 pesticides

序号	农药	线性范围（μg/L）	回归方程	决定系数（r^2）	检出限LOD（μg/kg）	定量限LOQ（μg/kg）	最大残留量MRL（μg/kg）
1	甲基硫环磷	0.05~100	y=3.67E-01x+6.99E-03	0.9990	0.10	0.30	20
2	内吸磷	0.05~100	y=4.80E-03x+2.02E-04	0.9988	5.0	15	20
3	蝇毒磷	0.05~100	y=1.12E-01x+7.27E-04	0.9993	0. 50	1.5	50
4	灭线磷	0.05~100	y=1.21E-01x+4.49E-03	0.9997	0.10	0.30	20
5	苯线磷	0.05~100	y=3.45E-01x+4.22E-03	0.9992	0.025	0.10	
6	苯线磷砜	0.05~100	y=1.10E-01x+9.92E-03	0.9995	0.20	1.0	苯线磷及其氧类似物(砜、亚砜)之和小于20
7	苯线磷亚砜	0.05~100	y=9.28E-02x+1.07E-03	0.9997	0.10	0.30	
8	水胺硫磷	0.05~100	y=4.72E-03x+3.46E-04	0.9981	4.0	15	50
9	甲拌磷	0.05~100	y=5.02E-03x+4.78E-04	0.9983	0.25	1.0	
10	甲拌磷砜	0.05~100	y=1.25E-02x+2.28E-03	0.9990	0.50	1.5	甲拌磷及其氧类似物(砜、亚砜)之和小于20
11	甲拌磷亚砜	0.05~100	y=8.12E-02x+5.20E-03	0.9992	0.20	1.0	
12	胺苯磺隆	0.05~100	y=2.45E-01x+5.06E-03	0.9982	0.015	0.10	50
13	硫线磷	0.05~100	y=2.25E-01x+4.77E-03	0.9996	0.050	0.15	20
14	克百威	0.05~100	y=6.11E-01x+7.05E-02	0.9995	0.020	0.10	克百威及3-羟基克百威之和小于50
15	3-羟基克百威	0.05~100	y=8.24E-02x+5.14E-03	0.9993	0.20	1.0	
16	地虫硫磷	0.05~100	y=2.03E-02x+5.27E-04	0.9994	0.50	1.5	20
17	氯唑磷	0.05~100	y=9.02E-02x+2.19E-03	0.9997	0.30	1.0	10
18	氯磺隆	0.05~100	y=6.66E-02x+4.20E-04	0.9992	0.075	0.50	50
19	硫环磷	0.05~100	y=3.02E-01x+1.21E-02	0.9998	0.050	0.15	30
20	甲磺隆	0.05~100	y=1.56E-01x+1.77E-03	0.9999	0.030	0.10	50
21	涕灭威	0.05~100	y=1.98E-02x+2.50E-04	0.9990	0.20	1.0	
22	涕灭威砜	0.05~100	y=4.13E-02x+2.04E-03	0.9995	0.40	1.5	涕灭威及其氧类似物(砜、亚砜)之和小于10
23	涕灭威亚砜	0.05~100	y=7.09E-02x+3.02E-03	0.9992	0.50	1.5	
24	磷胺	0.05~100	y=4.82E-01x+8.08E-03	0.9995	0.040	0.15	50
25	甲基异柳磷	0.05~100	y=8.51E-02x+2.17E-03	0.9996	0.25	1.0	20
26	甲胺磷	0.05~100	y=1.32E-01x+8.52E-03	0.9996	0.50	1.5	50
27	特丁硫磷砜	0.05~100	y=4.58E-02x+2.23E-03	0.9992	0.20	1.0	20
28	特丁硫磷亚砜	0.05~100	y=1.85E-01x+1.24E-03	0.9998	0.08	0.30	20
29	久效磷	0.05~100	y=1.37E-01x+4.83E-03	0.9997	0.10	0.30	30
30	杀虫脒	0.05~100	y=5.75E-02x+9.12E-04	0.9985	0.50	1.5	20

表 5　5 种参类保健食品原料中 30 种农残量的回收率和准确度(n=6)

Table 5　Recoveries rate and relative standard deviations (RSDs) of 30 pesticide residues in 5 kinds of ginseng health food ingredients (n=6)

农药	添加水平（μg/kg）	高丽红参		丹参		玄参		党参		太子参	
		平均回收率（%）	RSD（%）	平均回收率（%）	RSD（%）	平均回收率（%）	RSD（%）	平均回收率（%）	RSD（%）	平均回收率（%）	RSD（%）
甲基硫环磷	0.3	96.8	1.06	99.6	2.23	99.8	6.85	97.7	6.10	97.5	2.41
	0.6	99.8	1.76	99.1	3.47	95.6	3.91	96.8	2.39	101.2	2.45
	3.0	97.4	4.69	93.9	2.74	95.7	4.38	97.7	2.65	99.2	3.89
内吸磷	15.0	90.2	1.80	94.9	5.19	91.5	2.21	97.6	2.61	96.7	1.65
	30.0	98.7	1.55	95.5	2.17	98.2	6.16	100.9	1.39	99.2	1.48
	150.0	93.4	2.67	105.0	4.33	94.3	3.19	97.4	5.12	93.7	3.14
蝇毒磷	1.5	95.8	1.82	93.5	1.45	103.2	1.56	99.6	2.00	96.9	1.76
	3.0	101.3	2.53	103.4	3.94	103.3	3.45	101.5	2.18	103.1	6.85
	15.0	97.7	4.89	98.3	4.09	99.2	3.50	98.4	4.32	97.9	3.75
灭线磷	0.3	99.9	3.40	95.8	3.28	96.8	1.53	102.8	3.68	98.3	1.95
	0.6	94.5	7.19	98.0	4.09	101.9	2.44	101.5	2.52	100.4	2.25
	3.0	97.4	5.26	95.5	6.64	97.9	4.70	98.2	4.76	97.0	5.47
苯线磷	0.1	100.2	3.22	90.6	2.15	94.3	5.83	90.5	5.74	94.2	5.32
	0.2	103.5	5.33	96.2	2.11	96.9	4.03	98.2	2.41	95.3	6.01
	1.0	98.3	7.52	90.4	5.41	101.2	7.71	100.8	2.66	97.5	7.12
苯线磷砜	1.0	95.8	4.62	91.4	1.82	87.6	1.65	90.2	1.80	86.4	3.98
	2.0	96.3	3.99	99.5	1.18	99.2	1.48	98.7	1.55	91.5	6.20
	10.0	98.5	3.63	96.3	1.95	93.7	3.14	93.4	2.67	104.4	3.08

续表 5

农药	添加水平（μg/kg）	高丽红参		丹参		玄参		党参		太子参	
		平均回收率（%）	RSD（%）	平均回收率（%）	RSD（%）	平均回收率（%）	RSD（%）	平均回收率（%）	RSD（%）	平均回收率（%）	RSD（%）
苯线磷亚砜	0.3	92.3	8.42	89.8	2.46	89.3	5.67	91.9	2.60	91.1	6.79
	0.6	102.1	5.92	103.3	2.05	94.3	2.02	98.0	1.23	93.4	6.43
	3.0	97.5	2.17	96.1	2.79	95.1	3.04	96.0	2.92	99.4	4.75
水胺硫磷	15.0	90.0	2.20	92.9	4.13	90.2	5.55	93.5	2.30	94.8	4.62
	30.0	91.3	1.40	101.2	7.04	98.8	6.01	99.8	1.59	90.3	3.99
	150.0	95.4	2.80	104.3	4.01	104.7	4.88	98.2	2.39	98.5	3.63
甲拌磷	1.0	96.8	2.38	91.3	2.83	90.9	2.82	91.2	2.83	93.4	5.11
	2.0	98.9	2.09	97.1	2.75	98.3	2.85	96.7	2.40	90.2	2.00
	10.0	99.8	1.47	90.6	3.02	99.3	2.60	99.2	2.98	99.5	2.27
甲拌磷砜	1.5	99.3	2.01	95.4	2.04	99.7	2.10	93.2	2.88	96.2	3.34
	3.0	95.0	2.78	90.6	2.85	98.5	2.06	92.2	1.79	98.3	1.87
	15.0	95.2	3.31	93.1	1.54	100.3	1.66	99.6	2.02	94.6	1.22
甲拌磷亚砜	1.0	92.4	7.23	91.0	4.37	93.9	2.91	88.5	4.36	92.0	2.41
	2.0	93.2	1.98	92.8	6.04	96.5	1.35	96.0	1.34	93.2	1.34
	10.0	90.6	3.18	98.3	3.03	96.5	2.77	96.4	2.94	97.7	2.73
胺苯磺隆	0.1	93.1	8.62	90.2	2.46	91.3	5.67	91.9	2.60	90.8	6.79
	0.2	92.1	5.92	93.3	2.05	94.3	2.02	98.0	1.23	93.4	6.43
	1.0	97.5	2.17	96.1	2.79	95.1	3.04	96.0	2.92	99.4	4.75
硫线磷	0.15	93.0	7.23	102.8	4.37	93.9	2.91	92.3	4.36	92.0	2.41
	0.3	92.8	1.98	102.8	6.04	96.5	1.35	96.0	1.34	99.2	1.34
	1.5	102.6	3.18	98.3	3.03	96.5	2.77	96.4	2.94	97.7	2.73
克百威	0.1	95.3	3.00	89.5	2.28	96.0	1.88	90.8	3.80	100.7	2.55
	0.2	93.4	3.99	88.9	3.38	97.1	2.35	97.6	6.46	93.8	4.65
	1.0	99.5	1.04	91.1	4.18	94.0	3.09	99.2	3.98	94.1	0.36
3-羟基克百威	1.0	101.0	1.85	101.1	2.31	98.5	2.83	101.3	2.56	97.2	1.61
	2.0	110.4	3.72	100.5	2.39	100.8	6.08	98.9	3.20	107.2	2.56
	10.0	111.0	6.01	99.5	2.20	97.3	2.75	99.8	1.34	97.5	6.88
地虫硫磷	1.5	102.2	1.54	99.6	3.12	92.5	0.84	96.3	1.64	102.2	1.07
	3.0	98.4	1.87	99.7	3.53	97.1	3.93	101.0	1.74	98.3	2.48
	15.0	105.0	5.13	98.2	1.75	97.1	3.04	99.0	4.85	96.1	2.94
氯唑磷	1.0	108.9	2.91	100.8	2.99	95.8	2.12	99.5	3.66	102.5	3.35
	2.0	98.3	7.06	100.5	2.76	103.8	5.37	101.8	2.74	99.7	1.49
	10.0	99.3	1.69	96.8	0.88	98.6	5.72	100.5	0.90	96.6	1.40
氯磺隆	0.5	98.3	4.78	90.6	4.15	96.7	4.87	100.1	6.66	96.8	4.16
	1.0	96.9	4.09	108.1	2.36	95.2	5.68	97.5	1.48	93.0	3.94
	5.0	101.7	1.46	93.4	1.98	102.1	3.15	103.4	0.88	100.4	3.70
硫环磷	0.15	93.9	5.60	101.9	2.19	102.8	3.04	104.5	5.39	91.1	2.53
	0.3	109.0	3.30	99.9	1.49	99.8	1.57	90.8	1.76	99.9	1.89
	1.5	113.1	6.50	94.5	1.64	94.0	0.85	99.5	2.21	102.3	3.51
甲磺隆	0.1	94.5	6.56	92.8	4.37	93.9	2.91	90.5	4.36	90.5	4.11
	0.2	93.1	1.41	91.0	6.04	96.5	1.35	96.0	1.34	92.7	0.95
	1.0	99.5	2.53	98.3	3.03	96.5	2.77	93.4	2.94	95.3	2.76
涕灭威	1.0	97.0	7.07	98.7	8.52	102.3	3.82	100.7	2.35	96.0	3.12
	2.0	93.0	6.76	99.2	1.48	91.1	1.68	98.0	5.63	90.2	2.44
	10.0	94.5	5.97	93.5	1.98	94.0	0.65	100.1	5.30	101.4	2.34
涕灭威砜	1.5	90.4	8.33	94.0	7.33	93.3	7.71	90.2	7.45	94.5	6.16
	3.0	92.9	6.05	95.7	6.73	96.4	7.32	96.8	5.53	95.0	6.47
	15.0	91.7	5.76	97.9	5.97	97.9	6.38	100.8	4.56	93.6	5.53
涕灭威亚砜	1.5	95.3	6.86	91.5	5.61	94.5	7.31	90.9	7.06	91.1	6.53
	3.0	90.3	5.58	93.0	6.69	91.4	5.72	93.1	6.35	98.2	6.45
	15.0	97.4	5.18	101.2	5.47	93.0	6.16	98.7	5.71	94.2	4.60
磷胺	0.15	95.5	7.29	94.6	4.72	92.0	5.08	90.6	5.74	90.9	6.57
	0.3	99.2	6.29	92.3	5.74	93.4	6.28	94.3	5.10	92.2	6.39
	1.5	94.3	5.84	94.9	5.28	94.6	5.00	97.1	5.53	98.2	7.06
甲基异柳磷	1.0	97.0	2.03	96.0	3.33	91.5	2.07	99.0	3.10	95.0	4..09
	2.0	95.7	1.05	94.7	2.02	98.2	1.88	101.0	2.11	97.8	4.11
	10.0	99.4	3.11	96.1	1.06	96.3	2.62	97.8	2.08	97.0	2.17
甲胺磷	1.5	95.9	2.33	91.6	3.14	95.3	3.83	90.5	4.11	95.7	7.78
	3.0	102.5	2.22	96.4	1.58	97.2	1.03	96.7	0.95	92.5	3.87
	15.0	94.5	4.80	96.7	3.60	91.4	6.71	95.3	2.76	92.0	8.03

续表 5

农药	添加水平（μg/kg）	高丽红参		丹参		玄参		党参		太子参	
		平均回收率（%）	RSD（%）	平均回收率（%）	RSD（%）	平均回收率（%）	RSD（%）	平均回收率（%）	RSD（%）	平均回收率（%）	RSD（%）
特丁硫磷砜	1.0	96.2	3.02	94.4	3.10	96.8	6.70	95.3	8.74	93.0	3.15
	2.0	92.4	1.91	93.8	1.96	97.5	1.92	98.8	1.95	92.4	1.59
	10.0	92.8	3.45	93.7	4.75	99.3	3.18	99.7	3.95	95.1	5.14
特丁硫磷亚砜	0.3	93.0	0.39	92.9	2.08	96.9	5.36	95.1	0.88	94.3	6.13
	0.6	95.0	1.02	97.7	1.97	96.8	3.74	96.3	2.63	98.0	3.42
	3.0	92.9	2.05	93.2	3.05	94.3	3.90	98.5	1.06	91.5	3.41
久效磷	0.3	98.9	5.08	96.8	2.20	97.5	1.34	95.1	3.52	96.5	5.09
	0.6	92.0	1.93	98.5	0.99	96.6	3.32	94.4	5.02	97.2	1.49
	3.0	95.4	2.08	97.3	1.47	90.2	1.17	95.6	5.82	94.9	3.38
杀虫脒	1.5	93.4	4.86	97.2	1.65	96.3	6.35	98.1	4.21	96.2	5.50
	3.0	96.8	1.39	94.6	3.23	95.7	3.66	98.3	4.02	105.0	2.40
	15.0	93.4	2.04	97.2	2.68	99.2	2.85	93.6	3.17	96.5	3.17

表 6　5 种参类保健食品原料中 30 种农残量的阳性样品检出结果

Table 6　Detection results of 30 pesticide residues in 5 kinds of ginseng health food ingredients

样品名称		农药残留量（μg/kg）					
		甲拌磷砜	甲拌磷亚砜	标准值	克百威	氯磺隆	标准值
丹参	1#	279.8	/	≤20	/	/	≤50
	2#	871.8	/		/	/	
	3#	91.44	/		/	/	
	4#	87.29	/		/	/	
	5#	87.72	/		/	/	
太子参	1#	/	/		38.11	/	
高丽红参	1#	/	/		/	362.5	
	2#	/	/		/	293.3	

3　结论

本研究结合《中华人民共和国药典 2020 版四部 2341》第五法、第四法，建立了基于改良 QuEChERS-POPs 净化法测定高丽红参、丹参、玄参、党参和太子参中 30 种农药、同时以“氘代莠去津为内标”定量分析的 UPLC-MS/MS 检测方法。该方法准确度高，克服了基质效应的影响，大大简化了多基质曲线配制的工作量。改良 QuEChERS（不含 GCB 的）-POPs 联用净化后，30 种农药回收率均得到了提高，其中胺苯磺隆、氯磺隆、甲磺隆分别提高了 11.8%、39.0%、3.26%（与常规 QuEChERS 方法比较）。47 份 5 种参类保健食品原料检出 7 份样品阳性、不合格率达 14.9%，其中 3 份丹参中甲拌磷砜含量（以甲拌磷、甲拌磷砜与甲拌磷亚砜之和计，以甲拌磷表示）和 2 份高丽红参中氯磺隆含量均超出现行有效的《中华人民共和国药典 2020 版四部 0212 药材和片饮检定通则》标准值。本方法实现了多基质、多组分农药残留的通用分析方法，为参类保健食品原料批量检测提供了方法参考。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

［1］ 李燕兰，方泓，成颜琦，等. 高丽红参干预虚证疲劳双盲、随机、安慰剂对照的临床研究[J]. 现代医学与健康研究，2022，6(20)：31−37. ［LI Y L, FANG H, CHENG Y Q, et al. Double-blind, randomized, placebo-controlled clinical study of Korean red ginseng intervention on fatiguewith deficiency syndrome[J]. Modern Medicine and Health Research, 2022, 6(20): 31−37.］

［2］ 刘沁荣，杜紫薇，李佳珍，等. 不同产地丹参及根际土壤无机元素分析与评价[J]. 光谱学与光谱分析，2021，41(11)：3618−3624. ［LIU Q R, DU Z W, LI J Z, et al. Analysis and evaluation of inorganic elements in *Salvia miltiorrhiza* and rhizosphere soils from different areas[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(11): 3618−3624.］

［3］ SHEN W J, JIN B, HAN Y G, et al. The effects of *Salvia miltiorrhiza* on reproduction and metabolism in womenwith polycystic ovary syndrome: A systematic review andmeta-analysis[J]. Evid Based Complement Alternat Med, 2021, 2021: 9971403.

［4］ HUANG J Y, ZHANG J J, SUN C T, et al. Adjuvant role ofSalvia miltiorrhiza bunge in cancer chemotherapy: A review of its bioactive components, health-promotioneffect and mechanisms[J]. J Ethnopharmacol, 2024, 318(Pt B): 117022.

［5］ 姜茜茜，张敬美，薛思明，等. 丹参酮 I 基于 Akt-Nrf2 抗氧化通路减轻多柔比星诱导的心脏毒性[J]. 药学学报，2022，57(10)：3077−3085. ［JIANG X X, ZHANG J M, XUE S M, et al. Tanshinone I attenuates doxorubicin-induced cardiotoxicity based on the Akt-Nrf2 antioxidant pathway[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2022, 57(10): 3077−3085.］

［6］ LU T C, WU Y H, CHEN W Y, et al. Targeting oxidativestress and endothelial dysfunction using tanshinone IIA forthe treatment of tissue inflammation and fibrosis[J]. OxidMed Cell Longev, 2022, 2022: 2811789.

［7］ YAN N, XIAO C Q, WANG X G, et al. Tanshinone IIA from *Salvia miltiorrhiza* exerts anti-fibrotic effects on cardiacfibroblasts and rat heart tissues by suppressing the levelsof pro-fibrotic factors: The key role of miR-618[J]. J Food Biochem, 2022, 46(2): e14078.

［8］ HU T, ZOU H X, LE S Y, et al. Tanshinone IIA confersprotection against myocardial ischemia/re-perfusion injuryby inhibiting ferroptosis and apoptosis via VDAC1[J]. Int J Mol Med, 2023, 52(5): 109.

［9］ 张璇，姜睿斌，张晓菊，等. 基于 NF-κB 通路研究生地黄-玄参对糖尿病肾病大鼠肾脏微炎症状态的影响[J]. 国际中医中药杂志，2022，44(1)：49−55. ［ZHANG X, JIANG R B, ZHANG X J, et

al. Effect of rehmanniae radix combined with scrophulariae radix on renal microinflammation in diabetic nephropathy rats based on NF-κB pathway[J]. International Journal of Traditional Chinese Medicine, 2022, 44(1): 49−55.]

[10] 张佳莹, 尚津锋, 刘欣, 等. 基于网络药理学研究玄参治疗糖尿病的作用机制[J]. 安徽医药, 2024, 28(12): 2349−2353. [ZHANG J Y, SHANG J F, LIU X, et al. Mechanism of *Scrophulariae* in treating diabetes based on network pharmacology[J]. Anhui Medical and Pharmaceutical Journal, 2024, 28(12): 2349−2353.]

[11] 张重阳, 于森, 陈荣昌, 等. 党参药理作用的研究进展[J]. 中药新药与临床药理, 2024, 35(5): 765−770. [ZHANG C Y, YU M, CHEN R C, et al. Research progress on the pharmacological effects of *Codonopsis radix*[J]. Traditional Chinese Drug Research and Clinical Pharmacology, 2024, 35(5): 765−770.]

[12] 徐飞飞, 王梓林, 王洁, 等. 党参-茯苓-甘草水提物对学习记忆障碍小鼠的抗氧化及免疫调节功效评价[J]. 现代食品科技, 2021, 37(1): 7−16. [XU F F, WANG Z L, WANG J, et al. Evaluation of antioxidant and immunomodulatory effects of Radix codonopsis-poria cocos- radix glycyrrhizae water extract in mice with learning and memory impairment[J]. Modern Food Science & Technology, 2021, 37(1): 7−16.]

[13] 王红燕, 陈垣, 郭凤霞, 等. 党参属种质资源多样性及可药用种质创新研究进展[J]. 中草药, 2024, 55(3): 978−988. [WANG H Y, CHEN Y, GUO F X, et al. Research progress on diversity of *Codonopsis genus* resources and innovation of medicinal germplasm [J]. Chinese Traditional and Herbal Drug, 2024, 55(3): 978−988.]

[14] 杨倩, 蔡茜茜, 林佳铭, 等. 太子参的生物活性及其在食品工业中的应用[J]. 食品工业科技, 2021, 42(11): 335−341. [YANG Q, CAI Q Q, LIN J M, et al. Biological activities of radix pseudostellariae and its application in food industry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(11): 335−341.]

[15] 程铭恩, 巩梦梦, 姚颖, 等. 2 个宣州太子参新品种特征特性研究[J]. 安徽农业科学, 2025, 53(2): 38−40,83. [CHENG M E, GONG M M, YAO Y, et al. Study on the characteristics of two new varieties of *Pseudostellariae radix* from Xuanzhou[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2025, 53(2): 38−40,83.]

[16] 柴连周, 郭妮, 董寿堂, 等. 中药材中农残检测方法探究[J]. 云南化工, 2019, 46(10): 92−93. [CAI L Z, GUO N, DONG S T, et al. Study on the detection method of agricultural residues in Chinese medicinal materials[J]. Yunnan Chemical Technology, 2019, 46(10): 92−93.]

[17] LI S, YU P P, ZHOU C, et al. Analysis of pesticide residues in commercially available chenpi using a modified QuEChERS method and GC-MS/MS determination[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2020, 10(1): 60−69.

[18] HUANG Y S, SHI T, LUO X, et al. Determination of multipesticide residues in green tea with a modified QuEChERS protocol coupled to HPLC-MS/MS[J]. Food Chemistry, 2019, 275(1): 255−264.

[19] LEHOTAY S J, SON K A, KWON K, et al. Comparison of QuEChERS samplepreparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits andvegetables[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217: 2548−2560.

[20] 吴学进, 王明月, 李春丽, 等. QuEChERS/气相色谱-三重四极杆串联质谱法同步测定砂仁中 28 种有机磷农药残留[J]. 分析测试学报, 2020, 39(2): 212−218. [WU X J, WANG M Y, LI C L, et al. Simultaneous determination of 28 organophosphorus pesticide residues in *Amomum villosum* by QuEChERS/gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2020, 39(2): 212−218.]

[21] 唐玉菲, 王雷, 杨成伟, 等. 二硫苏糖醇保护-改进 QuEChERS 吸附剂净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定丹参中 30 种农药残留[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(8): 869−876. [TANG Y F, WANG L, YANG C W, et al. Determination of 30 pesticide residues in savia by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry after protection with dithiothreitol and purification with modified QuEChERS adsorbents[J]. PTCA(PART B: CHEM. ANAL.), 2022, 58(8): 869−876.]

[22] 刘华文, 邓美晴, 陈北燕. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中 47 种农药残留[J]. 食品工业科技, 2024, 45(9): 225−264. [LIU H W, DENG M Q, CHEN B M. Determination of 47 pesticide residues in tea by quechers m ethod combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(9): 225−264.]

[23] 彭婕, 穆迎春, 喻亚丽, 等. 改良 QuEChERS 技术结合超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中扑草净及其代谢物残留[J]. 食品科学, 2024, 45(3): 185−192. [PENG J, MU Y C, YU Y L, et al. Determination of residues of prometryn and its metabolites in aquatic products by modified quechers method combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Science, 2024, 45(3): 185−192.]

[24] 季宝成, 侯铸琛, 任承雨, 等. 基于硅烷化三聚氰胺海绵的改良 QuEChERS 结合 UPLC-MS/MS 快速测定猪肉中 49 种抗生素多残留[J]. 食品科学, 2024, 45(2): 290−298. [JI B C, HOU Z S, REN C Y, et al. Simultaneous determination of 49 antibiotics residues in pork by a modified quechers method based on silanized melamine sponge coupled with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Science, 2024, 45(2): 290−298.]

[25] 连玉晶, 周一冉, 孙欣, 等. 基于胺基功能化磁性纳米粒子改进 QuEChERS 方法结合 GC-MS/MS 检测果蔬中 7 种农药残留[J]. 食品科学, 2021, 42(4): 297−304. [LIAN Y J, ZHOU Y R, SUN X, et al. Development of a modified QuEChERS method based on amine-functionalized iron oxide nanoparticles for the simultaneous determination of seven pesticides in fruits and vegetables by GC-MS/MS[J]. Food Science, 2021, 42(4): 297−304.]

[26] HUO D X, CHENG B, MENG G W, et al. Ag-Nanoparticles@Bacterial nanocellulose as a 3D flexible and robustsurface-enhanced Raman scattering substrate[J]. ACS Applied Materials& Interfaces, 2020, 12(45): 50713−50720.

[27] 王安琪, 张斌骏, 秦宇, 等. 新型超交联聚合物在蜂蜜中抗生素残留的检测研究[J]. 中国食品添加剂, 2024, 6(25): 193−202. [WANG A Q, ZHANG B J, QIN Y, et al. Detection of antibiotic residues in honey by novel hypercrosslinked polymers[J]. China Food Additives, 2024, 6(25): 193−202.]

[28] COMMISSION E. Commission decision 2002/657/EC of 12 August 2002[J]. Official Journal L221, 2002.

[29] 俞所银, 虞成华, 徐红斌. 超高效液相色谱-串联质谱法测定拳参等 5 种人参中药材中 24 种农药残留[J]. 中国食品添加剂, 2022, 10(27): 213−222. [YU S Y, YU C H, XU H B. Determination of 24 pesticide residues in 5 kinds of ginseng herbal medicines by ultra-high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (UPLC-MS/MS)[J]. China Food Additives, 2022, 10(27): 213−222.]

[30] 《中国药典》2020 年版四部[M]. 北京: 中国医药科技出版社出版, 2020: 275−279. [Chinese Pharmacopoeia, volume IV

［M］. Beijing: Published by China Medical Science and Technology Press, 2020: 275−279. ］
［31］ WANG T, MENG Z F, JIANG H, et al. Co-existing TiO_2 nanoparticles influencing adsorption/desorption of tetracycline on magnetically modified kaolin［J］. Chemosphere, 2021, 263: 128106.
［32］ 武磊, 李永红, 周莎, 等. 磺酰氨基氯磺隆的合成、除草活性、作物安全性及其土壤降解研究［J］. 农药学学报, 2022, 24(6): 1377−1384. ［WU L, LI Y H, ZHOU S. Synthesis, herbicidal activity, crop safety and oil degradation of sulfonyl amino-substituted chlorsulfuron［J］. Chinese Journal of Pesticide Science, 2022, 24(6): 1377−1384. ］
［33］ 姜川. 差分脉冲阴极溶出伏安法检测饮用水中甲磺隆农药的研究［C］//南京: 2019 中国环境科学学会科学技术年会, 2019: 95−100. ［WU L, JINAG C. S Study on the detection of the pesticide metsulfuron-methyl in drinking water by differential pulse catholic stripping voltammetry［C］// Nanjing: 2019 Annual Conference of the Chinese Society of Environmental Sciences, 2019: 95−100. ］
［34］ 黄学者, 崔宗岩, 葛娜, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法高通量筛查植物源中药材中 460 种农药残留［J］. 农药学学报, 2021, 23(4): 754−770. ［HUANG X Z, CUI Z Y, GE N. High-throughput screening of 460 pesticide residues in Chinese herbal medicines by QuEChERS-gas chroatography-tandem mass spectrometry method［J］. Chinese Journal of Pesticide Science, 2021, 23(4): 754−770. ］
［35］ 中国国家标准化管理委员会, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测［S］. 北京: 中国标准出版社出版, 2008. ［China National Administration of Standardization, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 27404-2008 Laboratory quality control standard for food physicochemical testing［S］. Beijing: Standards Press of China, 2008. ］