

液相色谱-电喷雾串联质谱法测定生姜中的 215 种农药残留

曹 静¹, 庞国芳^{2*}, 王明林^{1*}, 范春林²

(1. 山东农业大学食品科学与工程学院, 山东 泰安 271018 ; 2. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100123)

摘要 :建立了生姜中 215 种农药多残留测定的液相色谱-电喷雾串联质谱(LC-ESI-MS/MS)方法。样品用 1% 醋酸-乙腈溶液均质提取,经 Sep-Pak Vac 固相萃取柱净化,乙腈-甲苯(3:1, v/v)洗脱,旋转蒸发浓缩至约 0.5 mL 后,于室温氮气吹干,用乙腈-水(3:2, v/v)溶解,以电喷雾电离串联质谱在正离子多反应监测(MRM)模式下进行测定。在定量限水平进行添加回收率实验,方法的回收率范围为 68.1% ~ 132.6%,其中回收率在 70% ~ 120% 的占 94.4%,相对标准偏差(RSD)范围为 0.4% ~ 25.0%。方法的检出限($S/N = 3$)和定量限($S/N = 10$)范围分别为 0.01 ~ 70.45 $\mu\text{g/L}$ 和 0.04 ~ 234.84 $\mu\text{g/L}$ 。该方法操作简便,灵敏度、准确度和精密度均符合农药多残留检测技术要求,适用于生姜中 215 种农药多残留的快速测定。

关键词 :液相色谱-电喷雾串联质谱 ;农药多残留 ;生姜

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2010)06-0579-11

Determination of 215 pesticide residues in ginger using liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry

CAO Jing¹, PANG Guofang^{2*}, WANG Minglin^{1*}, FAN Chunlin²

(1. College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China ;

2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, China)

Abstract : A multiresidue analytical method was developed for the determination of 215 pesticides in ginger using liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry (LC-ESI-MS/MS). The pesticide residues were extracted from ginger by acetonitrile containing 1% (v/v) acetic acid, cleaned-up by a Sep-Pak Vac cartridge, eluted with acetonitrile-toluene (3:1, v/v). The eluate was concentrated to about 0.5 mL with a rotary evaporator, dried with nitrogen at room temperature. The sample was redissolved in an acetonitrile-water mixture (3:2, v/v), then analyzed using LC-MS/MS in multiple reaction monitoring (MRM) mode via positive electrospray ionization. The recovery test was conducted at spiked level of limit of quantification (LOQ). The validation results were as follows : the overall recoveries were from 68.1% to 132.6% of which 94.4% of the recoveries were from 70% to 120%, with the relative standard deviations of 0.4% - 25.0%. The limits of detection ($S/N = 3$) and the limits of quantification ($S/N = 10$) were 0.01 - 70.45 $\mu\text{g/L}$ and 0.04 - 234.84 $\mu\text{g/L}$, respectively. The results demonstrated that this method is simple and with acceptable sensitivity and accuracy to meet the requirements of the multiple pesticide residue analysis. This method is applicable to determine 215 pesticide residues in ginger.

Key words : liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry (LC-ESI-MS/MS) ; multiple pesticide residues ; ginger

* 通讯联系人 : 庞国芳, 中国工程院院士。Tel : (0335) 5997609, E-mail : qhdciqfpang@ yahoo. com. cn.

王明林, 副教授。Tel : (0538) 8249241, E-mail : mlwang@ sdau. edu. cn.

收稿日期 2010-01-14

生姜,又名干姜、姜皮等,属姜科姜属多年生宿根草本植物,在我国大多作为一年生作物栽培^[1]。生姜在我国中部、东南部至西南部各省区广为种植,它不仅是我国人民日常饮食中离不开的调味品和食品,而且也是我国大宗出口商品。特别是肉质细嫩、辛辣味浓、含硫量低的生姜品种在日本、韩国、美国、巴西等国家深受欢迎,年出口量达 15 万吨以上。但生姜出口与其他农产品出口一样面临着进口国极其严格的农药残留检测要求。如日本“肯定列表制度”于 2006 年 5 月 29 日正式实施。其中规定了生姜中 299 种农药的最大残留限量^[2],限量范围为 0.001~400 mg/kg。“肯定列表制度”实施以后,日方多次从其进口的中国保鲜生姜中检出六六六(BHC)和毒死蜱超标^[3],并作退货处理,进而导致 2006 年 11 月日方对我国产生姜中的农药残留监控检查频率提高到 50%。2007 年 8 月,日本厚生劳动省又发出通知,对我国产生姜增加检测涕灭威等农药项目。2007 年,美国也从其进口的中国生姜中检出涕灭威超标。现在,加拿大、新西兰、德国、美国、欧盟等国家和地区也正准备采用低于 10 μg/kg 的“一律标准”。随着各国的农药残留检测项目越来越多,限量的要求越来越低,我国生姜出口面临更加严格的技术壁垒。因此,急需研究建立快速、灵敏、高通量的生姜中农药多残留分析方法作为技术支持,促进国际贸易的发展。

农药多残留的检测方法主要有气相色谱法(GC)^[4-11]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[12-18]、气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)^[19]、液相色谱法(LC)^[20,21]、液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[5,15,22,23]以及超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)^[24,25]。生姜中农药残留的分析方法有 GC^[4,5,9]、GC-MS^[12]、LC-MS/MS^[5]方法等。但针对生姜中农药多残留量的检测技术涉及不多,特别是同时检测生姜中数百种农药残留的方法还没有,显然还不能满足国际贸易中数百种农药低限量检测要求,不利于消除国际贸易技术壁垒和保障国内消费安全,因此建立生姜中数百种农药多残留同时检测分析方法非常必要。

本文根据国内外生姜多农残研究现状,对比研究了不同提取方法、不同提取溶剂和不同净化体系对生姜中农药残留检测的影响,建立了用 1% 醋酸-乙腈溶液提取,经 Sep-Pak Vac 固相萃取柱净化,LC-MS/MS 检测生姜中 215 种农药多残留的方法。方法操作简便,选择性好,灵敏度高,可满足国际贸易对农药多残留检测的需求。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

Agilent 6410 液相色谱-串联质谱仪,配有电喷雾(ESI)离子源(美国 Agilent 公司)、1200 高分离度快速液相色谱仪(美国 Agilent 公司);氮气浓缩仪(美国 Organomation Associates 公司);SA31 旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司);凝胶渗透色谱仪,配有 400 mm×25 mm 柱,内装 Bio-Beads S-X3 填料(德国 Gilson 公司);Ultra-Turrax 均质器:最大转速为 24 000 r/min;离心机:最大转速为 4 200 r/min(中佳公司);微波炉(日本 National 公司);Milli-Q 高纯水发生器(美国 Millipore 公司)。

所有农药标准物质均购自 LGC Promochem GmbH。乙腈、丙酮、正己烷、乙酸乙酯、环己烷、甲苯和甲醇均为色谱纯,购自 J. T. Baker 公司;醋酸为优级纯,购自天津化学试剂二厂;甲酸为高效液相色谱纯,购自 Tedia 公司;实验用水为高纯水(经 Milli-Q 高纯水发生器纯化);乙酸钠为分析纯,购自天津光复试剂厂;无水硫酸钠为分析纯,在 650 °C 下灼烧 4 h;Sep-Pak Vac 固相萃取柱(6 mL)购自美国 Waters 公司;Cleanert PSA 固相萃取柱(500 mg/6 mL)和 Cleanert Florisil 固相萃取柱(1 g/6 mL)均购自天津博纳艾杰尔科技有限公司。

1.2 LC-MS/MS 条件

色谱条件 色谱柱:Agilent Zorbax SB-C₁₈ 柱(3.5 μm, 2.1 mm×100 mm);柱温:40 °C;进样量:10 μL;以含 0.1% 甲酸的水溶液(A 相)和乙腈(B 相)为流动相进行梯度洗脱。洗脱程序:0~3 min,1% B~30% B;3~6 min,30% B~40% B;6~9 min,40% B;9~15 min,40% B~60% B;15~19 min,60% B~99% B;19~23 min,99% B;23~23.04 min,99% B~1% B;流速为 0.4 mL/min。

质谱条件 电离源:ESI 源,正离子模式;雾化气(氮气)压力 0.276 MPa;离子喷雾电压 4 000 V;干燥气(氮气)温度 350 °C;干燥气流速 10 L/min;后运行时间 8 min;扫描方式:多反应监测(MRM)。

1.3 标准溶液的配制

分别称取 5~10 mg(精确至 0.1 mg)农药标准品于 10 mL 容量瓶中,根据标准品的溶解度选用甲醇、乙腈或丙酮进行溶解并定容至刻度,配制成每种农药的标准储备液。

按照每种农药的定量、定性离子及保留时间,将其分成 A 组、B 组、C 组和 D 组(见表 1),并根据农药在仪器上的响应灵敏度,确定其在混合标准溶液

表 1 215 种农药的保留时间、质谱分析参数、线性范围、线性相关系数(r)、检出限($S/N=3$)、定量限($S/N=10$)以及在生姜中添加定量限浓度水平农药的回收率和相对标准偏差(RSDs)Table 1 Retention times(t_R), optimized MS/MS analysis conditions, linear ranges, correlation coefficients(r), limits of detection(LODs, $S/N=3$), limits of quantification(LOQs, $S/N=10$), recoveries and their relative standard deviations(RSDs)(spiked at the LOQ level) of 215 pesticides in ginger

No.	Pesticide	t_R / min	Characteristic ion pairs (m/z)	Fragmentor/ V	Collision energies/V	Linear range/($\mu\text{g/L}$)	r	LOD/ ($\mu\text{g/L}$)	LOQ/ ($\mu\text{g/L}$)	Recovery/% ($n=5$)	RSD/% ($n=5$)
Group A											
1	nitenpyram(烯啶虫胺)	3.87	271.1/224.1 [*] , 271.1/237.1	100	15, 15	0.1712 - 17.1200	0.9949	2.55	8.51	104.1	12.3
2	pirimicarb(抗蚜威)	4.20	239.2/72.0 [*] , 239.2/182.2	120	20, 15	0.0150 - 1.5140	0.9998	0.03	0.09	68.5	11.2
3	ethidimuron(磺噻隆)	4.62	265.1/208.1 [*] , 265.1/162.1	80	10, 25	0.0150 - 1.5000	0.9952	0.44	1.46	108.9	9.3
4	imidacloprid(吡虫啉)	4.73	256.1/209.1 [*] , 256.1/175.1	80	10, 10	0.2200 - 22.0000	0.9957	3.28	10.92	103.9	9.4
5	secbumeton(密草通)	5.56	226.2/170.1 [*] , 226.2/142.1	120	20, 25	0.0700 - 7.2400	0.9998	0.03	0.11	103.0	3.5
6	imazethapyr(咪唑乙烟酸)	5.60	290.2/177.1 [*] , 290.2/245.2	120	25, 20	0.0113 - 1.1260	0.9966	0.17	0.57	71.2	6.2
7	thiacloprid(噻虫啉)	5.65	253.1/126.1 [*] , 253.1/186.1	120	20, 10	0.0370 - 3.7000	0.9999	0.41	1.37	106.8	4.2
8	carbetamide(双酰草胺)	5.80	237.1/192.1 [*] , 237.1/118.1	80	5, 10	0.0364 - 3.6400	0.9975	0.59	1.96	103.7	4.2
9	paraoxon methyl(甲基对氧磷)	6.20	248.0/202.1 [*] , 248.0/90.0	120	20, 30	0.0760 - 7.6200	1.0000	0.50	1.67	70.7	13.7
10	cyanazine(氰草津)	6.38	241.1/214.1 [*] , 241.1/174.0	120	15, 15	0.0160 - 1.6380	0.9998	0.18	0.59	110.4	3.5
11	methoprotryne(盖草津)	6.47	272.2/198.2 [*] , 272.2/170.1	140	25, 30	0.0240 - 2.4200	0.9999	0.04	0.13	114.0	5.6
12	triasulfuron(醚苯磺隆)	7.27	402.1/167.1 [*] , 402.1/141.1	120	15, 20	0.0161 - 1.6089	0.9999	0.24	0.81	73.2	17.0
13	carbaryl(甲萘威)	7.45	202.1/145.1 [*] , 202.1/127.1	80	10, 5	0.1032 - 10.3200	0.9937	1.56	5.19	89.2	3.4
14	3- <i>A</i> , 5-trimethacarb(3- <i>A</i> , 5-混杀威)	8.38	194.2/137.2 [*] , 194.2/122.2	80	5, 20	0.0340 - 3.4400	0.9988	0.05	0.18	104.4	4.2
15	isoprocarb(异丙威)	8.38	194.1/95.0 [*] , 194.1/137.1	80	20, 5	0.0230 - 2.3000	0.9988	0.34	1.15	103.0	4.0
16	propachlor(毒草胺)	8.75	212.1/170.1 [*] , 212.1/94.1	100	10, 30	0.0270 - 2.7400	0.9998	0.04	0.13	113.2	8.5
17	propham(苯胺灵)	8.80	180.1/138.0 [*] , 180.1/120.0	80	5, 15	1.1000 - 110.000	0.9974	16.51	55.05	116.4	3.1
18	cyprodinil(啞菌磺胺)	9.24	226.0/93.0 [*] , 226.0/108.0	120	40, 30	0.0740 - 7.3940	0.9997	0.60	2.02	104.9	3.5
19	clomazone(异恶草松)	9.36	240.1/125.0 [*] , 240.1/89.1	100	20, 50	0.0420 - 4.2200	0.9961	0.28	0.94	105.4	5.3
20	buturon(播土隆)	9.38	237.1/84.1 [*] , 237.1/126.1	120	30, 15	0.0896 - 8.9600	0.9913	1.35	4.51	115.6	4.7
21	benodanil(麦锈灵)	9.80	324.1/203.0 [*] , 324.1/231.0	120	25, 40	0.0348 - 3.4800	0.9998	0.53	1.77	108.4	6.4
22	triadimenol(三唑醇)	10.15	296.1/70.0 [*] , 296.1/99.1	80	10, 10	0.1055 - 10.5536	0.9997	1.58	5.27	87.2	1.3
23	paclobutrazol(多效唑)	10.32	294.2/70.0 [*] , 294.2/125.0	100	15, 25	0.0570 - 5.7400	0.9999	0.38	1.28	118.1	3.7
24	etaconazole(乙环唑)	11.75	328.1/159.1 [*] , 328.1/205.1	80	25, 20	0.0178 - 1.7820	0.9996	0.27	0.88	109.8	3.9
25	iprovalicarb(丙森锌)	12.00	321.1/119.0 [*] , 321.1/203.2	100	25, 5	0.0232 - 2.3200	1.0000	0.35	1.17	103.2	6.1
26	isoxaflutole(异恶氟草)	12.00	360.0/251.1 [*] , 360.0/220.1	120	10, 45	0.0390 - 3.9000	0.9975	0.58	1.93	112.5	11.8
27	myclobutani(腈菌唑)	12.10	289.1/125.0 [*] , 289.1/70.0	120	20, 15	0.0100 - 0.9960	0.9991	0.15	0.50	96.1	4.2
28	diclobutrazole(苜氯三唑醇)	12.20	328.0/159.0 [*] , 328.0/70.0	120	35, 30	0.0470 - 4.6800	0.9996	0.07	0.23	109.8	3.9
29	fenarimol(氟苯啞啞醇)	12.20	331.0/268.1 [*] , 331.0/81.0	120	25, 30	0.0610 - 6.0780	0.9997	0.43	1.42	99.6	5.9
30	tepraloxym(吡喃草酮)	12.73	342.2/250.2 [*] , 342.2/166.1	120	10, 25	0.1220 - 12.2000	0.9978	1.84	6.12	91.6	4.8
31	flusilazole(氟硅唑)	13.60	316.1/247.1 [*] , 316.1/165.1	120	15, 20	0.0580 - 5.8140	0.9999	0.09	0.29	100.5	5.1
32	penconazole(戊菌唑)	13.70	284.1/70.0 [*] , 284.1/159.0	120	15, 20	0.0200 - 2.0000	0.9996	0.30	1.00	103.9	3.9
33	bitertanol(联苯三唑醇)	13.90	338.2/70.0 [*] , 338.2/269.2	60	5, 1	0.3340 - 33.4000	0.9948	5.02	16.73	100.0	3.0
34	azinphos ethyl(益棉磷)	14.00	346.0/233.0 [*] , 346.0/261.1	120	10, 5	1.0893 - 108.9280	0.9925	16.28	54.28	108.2	3.1
35	dichlofluanid(抑菌灵)	15.16	333.0/123.0 [*] , 333.0/224.0	80	20, 10	0.0260 - 2.5999	0.9912	0.39	1.29	88.3	9.9

表 1 (续)

Table 1 (Continued)

No.	Pesticide	t_R / min	Characteristic ion pairs (m/z)	Fragmentor/ V	Collision energies/V	Linear range/($\mu\text{g/L}$)	r	LOD/ ($\mu\text{g/L}$)	LOQ/ ($\mu\text{g/L}$)	Recovery/% ($n = 5$)	RSD/% ($n = 5$)
36	benalxy(苯霜灵)	15.19	326.2/148.1 [*] , 326.2/294.0	120	1, 5	0.0124 – 1.2426	0.9997	0.18	0.62	99.8	7.7
37	triflumuron(杀铃脲)	15.59	359.0/156.1 [*] , 359.0/139.0	120	15, 30	0.0392 – 3.9200	0.9999	0.60	1.99	98.6	8.6
38	diazinon(二嗪磷)	15.95	305.0/169.1 [*] , 305.0/153.2	160	20, 20	0.0710 – 7.1280	1.0000	0.10	0.35	104.4	6.1
39	clodinafop propargyl(炔草酸)	16.09	350.1/266.1 [*] , 350.1/238.1	120	15, 20	0.0244 – 2.4400	0.9949	0.06	0.22	84.7	14.7
40	bensulide(地散磷)	16.18	398.0/158.1 [*] , 398.0/314.0	80	20, 5	0.3420 – 34.2000	0.9903	5.13	17.10	113.6	7.0
41	pyrazophos(吡菌磷)	16.20	374.0/222.0 [*] , 374.0/194.0	120	20, 30	0.0162 – 1.6240	0.9991	0.24	0.82	107.8	6.2
42	tolclofos methyl(甲基立枯磷)	16.60	301.2/269.0 [*] , 301.2/125.2	120	15, 20	0.6656 – 66.5600	0.9947	9.95	33.15	101.8	4.6
43	chlorpyrifos methyl(甲基毒死蜱)	16.72	322.0/125.0 [*] , 322.0/290.0	80	15, 15	0.1600 – 16.0000	0.9949	2.40	7.99	84.0	12.7
44	emamectin benzoate (甲氨基阿维菌素苯甲酸盐)	17.00	886.7/158.2 [*] , 886.7/126.1	150	40, 40	0.0320 – 3.2000	0.9957	9.41	31.36	128.2	11.9
45	haloxyfop-methyl(精氟吡甲禾灵)	17.11	376.0/316.0 [*] , 376.0/288.0	120	15, 20	0.0264 – 2.6400	0.9998	0.39	1.30	112.6	8.3
46	cloquintocet mexyl(解草酯)	17.36	336.1/238.1 [*] , 336.1/192.1	120	15, 20	0.0188 – 1.8840	0.9986	0.03	0.08	89.4	2.5
47	cis, trans diallate(顺, 反式燕麦敌)	17.40	270.0/86.0 [*] , 270.0/109.0	100	15, 35	0.8920 – 89.2000	0.9952	0.94	3.12	105.0	10.1
48	quizalofop-ethyl(喹禾灵)	17.40	373.0/299.1 [*] , 373.0/91.0	140	15, 30	0.0680 – 6.8200	1.0000	0.08	0.26	116.6	5.2
49	tetramethrin(胺菊酯)	17.85	332.2/164.1 [*] , 332.2/135.1	100	15, 15	0.0182 – 1.8200	0.9947	0.35	1.15	86.3	6.0
50	allethrin(丙烯菊酯)	18.10	303.2/135.1 [*] , 303.2/123.2	60	10, 20	0.6040 – 60.4000	0.9941	9.07	30.23	111.8	5.4
51	fluazifop butyl(精吡磺草隆)	18.24	384.1/282.1 [*] , 384.1/328.1	120	20, 15	0.0260 – 2.6320	1.0000	15.60	52.00	105.2	12.8
52	flufenoxuron(氟虫脲)	18.30	489.0/158.1 [*] , 489.0/141.1	80	10, 15	0.0317 – 3.1680	0.9978	0.44	1.46	111.8	11.3
Group B											
53	ethylene thiourea(乙撑硫脲)	0.74	103.0/60.0 [*] , 103.0/86.0	100	35, 10	0.5220 – 52.2000	0.9904	7.81	26.04	109.5	12.3
54	thiofanox(久效威)	1.00	241.0/184.0 [*] , 241.0/57.1	120	15, 5	1.5700 – 157.0000	0.9958	23.63	78.78	110.2	0.6
55	dazomet(棉隆)	3.80	163.1/120.0 [*] , 163.1/77.0	80	10, 35	1.2700 – 127.0000	0.9834	19.17	63.91	118.2	4.3
56	difenzoquat-methyl sulfate(野燕枯)	5.51	249.1/130.0 [*] , 249.1/193.1	140	40, 30	0.0810 – 8.1200	0.9747	1.20	4.01	116.0	5.3
57	TEPP(特普)	5.64	291.1/179.0 [*] , 291.1/99.0	100	20, 35	0.1040 – 10.4000	0.9999	7.95	26.50	103.1	25.0
58	phosphamidon(磷胺)	5.77	300.1/174.1 [*] , 300.1/127.0	120	10, 20	0.0388 – 3.8800	0.9986	0.58	1.94	112.1	3.2
59	mephosfolan(地安磷)	5.97	270.1/140.1 [*] , 270.1/168.1	100	25, 15	0.0232 – 2.3200	0.9981	0.35	1.16	100.9	5.7
60	isouron(异唑隆)	6.11	212.2/167.1 [*] , 212.2/72.0	120	15, 25	0.0410 – 4.0800	0.9983	0.28	0.94	119.4	4.3
61	cythioate(赛灭磷)	6.59	298.0/217.1 [*] , 298.0/125.0	100	15, 25	0.8000 – 80.0000	0.9970	36.00	120.00	118.8	11.4
62	propoxur(残杀威)	6.79	210.1/111.0 [*] , 210.1/168.1	80	10, 5	0.2440 – 24.4000	0.9925	3.65	12.17	111.1	6.2
63	bendiocarb(恶虫威)	6.87	224.1/109.0 [*] , 224.1/167.1	80	5, 10	0.0318 – 3.1800	0.9801	0.48	1.59	114.7	6.8
64	chlorsulfuron(氯磺隆)	6.96	358.0/141.1 [*] , 358.0/167.0	120	15, 15	0.0274 – 2.7400	0.9966	0.41	1.37	91.9	9.3
65	chlorotoluron(绿麦隆)	7.23	213.1/72.0 [*] , 213.1/140.1	80	25, 25	0.0620 – 6.2400	0.9988	0.45	1.49	113.3	6.5
66	flutriafol(粉唑醇)	7.55	302.1/70.0 [*] , 302.1/123.0	120	15, 20	0.0858 – 8.5800	0.9983	1.28	4.28	122.6	8.0
67	carboxin(萎锈灵)	7.67	236.1/143.1 [*] , 236.1/87.0	120	15, 20	0.0560 – 5.5600	0.9919	0.39	1.30	89.6	8.6
68	diuron(敌草隆)	7.82	233.1/72.0 [*] , 233.1/160.1	120	20, 20	0.0156 – 1.5600	0.9919	1.02	3.42	102.5	8.6
69	mefenoxam(精甲霜灵)	7.92	280.1/192.1 [*] , 280.1/220.0	100	15, 10	0.0154 – 1.5380	0.9955	0.23	0.77	118.0	6.9
70	methobromuron(溴谷隆)	8.25	259.0/170.1 [*] , 259.0/148.0	80	15, 15	0.1684 – 16.8400	0.9938	2.53	8.44	100.0	12.5

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Pesticide	t_R / min	Characteristic ion pairs (m/z)	Fragmentor/ V	Collision energies/V	Linear range/($\mu\text{g/L}$)	r	LOD/ ($\mu\text{g/L}$)	LOQ/ ($\mu\text{g/L}$)	Recovery/% ($n = 5$)	RSD/% ($n = 5$)
71	dimethachloro(二甲草胺)	8.96	256.1/224.2*, 256.1/148.2	120	10, 20	0.0190 – 1.9020	0.9950	0.28	0.95	117.2	2.6
72	propazine(扑灭津)	9.37	229.9/146.1*, 229.9/188.1	120	20, 15	0.0320 – 3.2000	0.9998	0.18	0.61	108.8	11.6
73	disulfoton sulfone(乙拌磷磺)	9.79	307.0/97.0*, 307.0/125.0	100	30, 10	0.0246 – 2.4600	0.9978	0.37	1.23	112.7	6.6
74	terbuthylazine(特丁津)	10.15	230.1/174.1*, 230.1/132.0	120	15, 20	0.0470 – 4.6800	0.9999	0.31	1.02	119.7	6.4
75	cyproconazole(环丙唑醇)	10.59	292.1/70.0*, 292.1/125.0	120	15, 15	0.0730 – 7.3200	0.9995	0.49	1.65	113.5	6.9
76	phenmediphan(甜菜宁)	10.69	301.1/168.1*, 301.1/136.0	80	5, 20	0.0448 – 4.4800	0.9949	4.43	14.76	110.7	14.6
77	furalaxy(抑菌丙胺酯)	10.77	302.2/242.2*, 302.2/270.2	100	15, 5	0.0770 – 7.7000	0.9936	0.12	0.39	118.1	6.7
78	fenhexamid(环酰菌胺)	12.33	302.0/97.1*, 302.0/55.0	80	30, 25	0.0950 – 9.4600	0.9694	1.24	4.12	103.8	10.2
79	bromuconazole(糠菌唑)	12.70	376.0/159.0*, 376.0/70.0	80	20, 20	0.0314 – 3.1400	0.9936	2.24	7.47	93.5	12.4
80	ethofume sate(乙氧唑草黄)	12.86	287.0/121.0*, 287.0/161.0	80	10, 20	3.7200 – 372.0000	0.9969	31.20	104.00	103.2	8.6
81	flamprop methy(甲基麦草氟异丙酯)	13.20	336.1/105.1*, 336.1/304.0	80	20, 5	0.2020 – 20.2000	0.9919	3.03	10.10	100.9	12.0
82	isoxaben(异恶酰草胺)	13.21	333.1/165.0*, 333.1/150.1	120	15, 50	0.0190 – 1.8600	0.9969	0.16	0.53	105.8	15.7
83	iprobenfos(异稻瘟净)	13.50	289.1/91.0*, 289.1/205.1	80	25, 5	0.0828 – 8.2800	0.9947	1.26	4.21	109.1	8.5
84	metconazole(叶菌唑)	13.77	320.2/70.0*, 320.2/125.0	140	35, 55	0.0132 – 1.3180	0.9996	0.20	0.67	102.6	13.8
85	pirimiphos methy(甲基嘧啶磷)	15.50	306.2/164.0*, 306.2/108.1	120	20, 30	0.0200 – 2.0200	0.9999	0.03	0.09	69.9	14.5
86	flamprop isopropy(麦草氟异丙酯)	16.00	364.1/105.1*, 364.1/304.1	80	20, 5	0.0430 – 4.3400	0.9999	0.07	0.22	107.7	14.3
87	cyanofenphos(苯腈磷)	16.44	304.0/157.0*, 304.0/276.0	100	20, 10	0.2080 – 20.8000	0.9941	3.14	10.46	104.9	14.1
88	hexaflumuron(氟铃脲)	16.90	461.0/141.1*, 461.0/158.1	120	35, 35	0.2520 – 25.2000	0.9975	3.78	12.61	102.5	6.1
89	cycloxydim(噁草酮)	17.00	326.2/280.2*, 326.2/180.2	120	10, 15	0.0254 – 2.5400	0.9999	0.38	1.28	105.1	6.4
90	novaluron(氟酰胺)	17.39	493.0/158.0*, 493.0/141.1	80	15, 55	0.0804 – 8.0400	0.9904	1.21	4.03	106.1	12.1
91	trifloxystrobin(肟菌酯)	17.44	409.3/186.1*, 409.3/206.2	120	15, 10	0.0200 – 2.0000	0.9991	1.78	5.94	105.0	19.8
92	clethodin(烯草酮)	17.60	360.1/164.1*, 360.1/268.0	120	20, 10	0.0208 – 2.0800	0.9970	0.31	1.04	132.6	8.5
93	fluchloralin(氯乙氟灵)	17.68	356.0/186.0*, 356.0/63.0	80	15, 30	4.8800 – 488.0000	0.9922	41.40	138.00	78.2	23.5
94	picolinafen(氟吡酰草胺)	17.74	377.0/238.0*, 377.0/359.0	120	20, 20	0.0730 – 7.2600	0.9901	0.11	0.36	116.9	3.8
95	bioallethrin(生物丙烯菊酯)	18.00	303.1/135.1*, 303.1/107.0	80	10, 20	1.9800 – 198.0000	0.9652	29.73	99.11	111.4	14.2
96	pyriproxyfen(蚊蝇醚)	18.00	322.1/96.0*, 322.1/227.1	120	15, 10	0.0430 – 4.3000	0.9904	0.07	0.22	95.2	21.1
97	fluazuron(吡虫隆)	18.10	506.0/158.1*, 506.0/141.1	120	15, 50	0.2680 – 26.8000	0.9977	4.04	13.47	89.1	16.9
98	chlorpyrifos(毒死蜱)	18.29	350.0/198.0*, 350.0/79.0	100	20, 35	0.5380 – 53.8000	0.9792	8.11	27.03	96.0	5.4
99	propargite(炔螨特)	18.77	368.1/231.0*, 368.1/175.1	100	5, 15	0.6860 – 68.6000	0.9909	10.26	34.19	120.5	4.9
100	fenazaquin(喹螨醚)	18.80	307.2/57.1*, 307.2/161.2	120	20, 15	0.0320 – 3.2400	0.9909	0.05	0.17	109.9	17.4
101	bioresmethrin(生物苜蓿菊酯)	19.39	339.2/171.1*, 339.2/143.1	100	15, 25	0.0742 – 7.4200	0.9950	1.13	3.75	91.6	19.5
Group C											
102	dicrotophos(百治磷)	3.97	238.1/112.1*, 238.1/193.0	80	10, 5	0.0114 – 1.1440	0.9985	0.17	0.58	88.4	5.4
103	trichlorphon(敌百虫)	4.21	257.0/221.0*, 257.0/109.0	120	10, 20	0.1120 – 11.2240	0.9716	0.84	2.80	91.8	14.6
104	ethirimol(乙菌定)	4.29	210.2/140.1*, 210.2/98.0	120	25, 30	0.0560 – 5.6000	0.9962	0.83	2.75	104.5	0.4
105	brompyrazon(溴莠敏)	4.69	266.0/92.0*, 266.0/104.0	120	30, 30	0.0360 – 3.6000	0.9936	0.53	1.78	112.3	14.8
106	acetamidprid(啶虫清)	4.86	223.2/126.0*, 223.2/56.0	120	15, 15	0.0144 – 1.4400	0.9969	0.22	0.72	102.3	12.6

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Pesticide	t_R / min	Characteristic ion pairs (m/z)	Fragmentor/ V	Collision energies/V	Linear range/($\mu\text{g/L}$)	r	LOD/ ($\mu\text{g/L}$)	LOQ/ ($\mu\text{g/L}$)	Recovery/% ($n = 5$)	RSD/% ($n = 5$)
107	dimethoate(乐果)	4.88	230.0/199.0*, 230.0/171.0	80	5, 10	0.0760 – 7.6000	0.9868	0.16	0.54	108.8	0.4
108	imazamethabenz-methyl(甲咪唑草酯)	5.33	289.1/229.0*, 289.1/86.0	120	15, 25	0.0160 – 1.6380	0.9986	0.02	0.08	103.3	2.7
109	oxycarboxin(氧化萎锈灵)	5.38	268.0/175.0*, 268.0/147.1	100	10, 20	0.0900 – 8.9600	0.9905	0.67	2.24	106.9	2.9
110	prometon(扑灭通)	5.40	226.2/142.0*, 226.2/184.1	120	20, 20	0.0130 – 1.3100	0.9996	0.22	0.74	93.9	5.6
111	metoxuron(甲氧隆)	5.59	229.1/72.0*, 229.1/156.1	120	20, 20	0.0640 – 6.3720	0.9964	0.48	1.62	110.2	3.3
112	bromacil(除草定)	5.78	261.0/205.0*, 261.0/188.0	80	10, 20	0.2360 – 23.6000	0.9989	3.55	11.83	105.4	0.4
113	monuron(灭草隆)	5.94	199.0/72.0*, 199.0/126.0	120	15, 15	0.3474 – 34.7360	0.9902	5.20	17.33	106.8	1.1
114	quinclamine(灭藻醌)	6.09	208.1/105.0*, 208.1/154.1	120	30, 20	0.0792 – 7.9200	0.9997	1.20	3.99	114.4	13.5
115	imazaquin(咪唑喹啉酸)	6.27	312.2/199.1*, 312.2/267.0	160	25, 20	0.0289 – 2.8880	0.9998	0.43	1.43	86.8	1.6
116	thifensulfuron-methyl(噻吩磺隆)	6.40	388.1/167.0*, 388.1/141.1	120	10, 10	0.2140 – 21.4000	0.9999	3.21	10.70	91.5	5.7
117	fenamiphos sulfone(苯线磷磺)	6.63	336.1/188.2*, 336.1/266.2	120	30, 20	0.0450 – 4.4520	0.9921	0.07	0.23	108.5	5.9
118	pyrimethanil(啞霉胺)	6.70	200.2/107.0*, 200.2/183.1	120	25, 25	0.0680 – 6.8000	1.0000	10.47	34.91	107.2	1.2
119	carbofuran(克百威)	6.81	222.3/165.1*, 222.3/123.1	120	5, 20	0.1306 – 13.0600	0.9949	1.97	6.57	107.7	0.5
120	imazali(抑霉唑)	6.86	297.0/159.0*, 297.0/255.0	120	20, 20	0.0200 – 2.0000	0.9994	0.30	1.00	107.5	0.5
121	fluometuron(伏草隆)	7.27	233.1/72.0*, 233.1/160.0	120	20, 20	0.0920 – 9.2000	0.9922	0.70	2.33	114.1	0.7
122	fenfuran(黑穗胺)	7.48	202.1/109.0*, 202.1/83.0	120	20, 20	0.0780 – 7.8000	0.9982	0.60	2.02	111.7	5.7
123	ofurace(甲咪酰胺)	7.65	282.1/160.2*, 282.1/254.2	120	20, 10	0.0100 – 1.0000	0.9933	0.15	0.50	91.5	14.5
124	diethyltoluamide(避蚊胺)	7.70	192.2/119.0*, 192.2/91.0	100	15, 30	0.0550 – 5.5000	0.9998	0.08	0.28	105.1	1.2
125	metalaxy(甲霜灵)	7.75	280.1/192.2*, 280.1/220.2	120	15, 20	0.0500 – 5.0000	0.9986	0.74	2.46	102.8	1.2
126	dodemorph(吗菌灵)	8.45	282.3/116.1*, 282.3/98.1	120	20, 30	0.0400 – 4.0000	0.9989	0.06	0.20	96.9	7.1
127	diphenamid(双苯酰胺)	9.00	240.1/134.1*, 240.1/167.1	120	20, 25	0.0140 – 1.4140	0.9999	0.10	0.33	99.6	12.1
128	fenobucarb(仲丁威)	9.92	208.2/95.0*, 208.2/152.1	80	10, 5	0.0590 – 5.9000	0.9984	0.89	2.98	111.5	1.0
129	fluridone(氟啶草酮)	10.30	330.1/309.1*, 330.1/259.2	160	40, 55	0.0180 – 1.8000	0.9995	0.03	0.09	102.0	9.7
130	methfuroxam(呋菌胺)	10.42	230.2/137.1*, 230.2/111.1	120	20, 15	0.0270 – 2.7040	0.9997	0.21	0.68	102.8	1.4
131	benoxacor(解草酮)	10.83	260.0/149.2*, 260.0/134.1	120	15, 20	0.0690 – 6.9000	0.9997	1.03	3.45	104.3	0.4
132	prochloraz(咪鲜胺)	11.79	376.1/308.0*, 376.1/266.0	80	10, 10	0.0207 – 2.0698	0.9998	0.31	1.03	109.0	0.4
133	mepromil(灭锈胺)	13.15	270.2/119.1*, 270.2/228.2	100	30, 15	0.0380 – 3.7800	0.9981	0.06	0.19	95.8	12.5
134	isoprothiolane(稻瘟灵)	13.17	291.1/189.1*, 291.1/231.1	80	20, 5	0.0185 – 1.8480	0.9967	0.28	0.93	97.5	6.2
135	fenbuconazole(腈苯唑)	13.40	337.1/70.0*, 337.1/125.0	120	20, 20	0.0165 – 1.6490	0.9998	0.25	0.83	82.4	1.7
136	methoxyfenozide(甲氧虫酰胺)	13.41	313.0/149.0*, 313.0/91.0	100	10, 35	0.0370 – 3.7000	0.9979	0.55	1.83	110.0	2.1
137	ditalimfos(灭菌磷)	13.53	300.0/148.1*, 300.0/244.0	80	15, 10	0.6721 – 67.2100	0.9981	10.08	33.61	124.5	5.7
138	fluorochloridone(氯咯草酮)	13.80	312.1/292.1*, 312.1/89.0	100	25, 25	0.1378 – 13.7800	0.9965	2.07	6.89	104.9	8.4
139	EPTC(茵草敌)	14.00	190.2/86.0*, 190.2/128.1	100	10, 10	0.3734 – 37.3380	0.9990	5.60	18.67	91.6	14.1
140	flufenacet(氟噻草胺)	14.00	364.0/194.0*, 364.0/152.0	80	5, 10	0.0530 – 5.3000	0.9996	0.79	2.65	89.6	9.9
141	furmecycloz(拌种胺)	14.00	252.2/170.1*, 252.2/110.1	100	10, 25	0.0830 – 8.3200	0.9998	0.12	0.41	119.3	7.7
142	pyrimitate(啞啉磷)	14.00	306.1/170.2*, 306.1/154.2	120	20, 20	0.0170 – 1.7400	0.9999	0.03	0.09	106.4	10.7
143	spinosad(多杀菌素)	14.30	732.4/142.2*, 732.4/98.1	180	30, 75	0.0570 – 5.6840	1.0000	43.56	145.19	114.2	1.0

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Pesticide	t_R / min	Characteristic ion pairs (m/z)	Fragmentor/ V	Collision energies/V	Linear range/($\mu\text{g/L}$)	r	LOD/ ($\mu\text{g/L}$)	LOQ/ ($\mu\text{g/L}$)	Recovery/% ($n = 5$)	RSD/% ($n = 5$)
144	monalide(庚酰草胺)	14.50	240.1/85.1* , 240.1/57.0	120	15 , 35	0.0120 – 1.2000	0.9992	0.91	3.04	106.6	0.4
145	quinalphos(喹硫磷)	14.80	299.1/147.1* , 299.1/163.1	120	20 , 20	0.0200 – 1.9980	0.9976	0.30	1.01	101.3	1.7
146	butafenacil(氟丙噻草酯)	15.00	492.0/180.0* , 492.0/331.0	120	35 , 25	0.0950 – 9.5000	0.9976	1.43	4.75	120.0	13.4
147	kresoxim-methyl(亚胺菌)	15.20	314.1/267.0* , 314.1/206.0	80	5 , 5	1.0058 – 100.5800	0.9850	15.09	50.29	111.0	4.7
148	fenthion(倍硫磷)	15.54	279.0/169.1* , 279.0/247.0	120	15 , 10	0.5200 – 52.0000	0.9952	7.80	26.00	112.1	2.7
149	fonofos(地虫硫磷)	16.10	247.1/109.0* , 247.1/137.1	80	15 , 5	0.0746 – 7.4580	0.9976	1.12	3.72	110.2	3.0
150	phosalone(伏杀硫磷)	16.79	368.1/182.0* , 368.1/322.0	80	10 , 5	0.4804 – 48.0408	0.9946	7.18	23.94	115.6	0.5
151	disulfoton(乙拌磷)	16.80	275.0/89.0* , 275.0/61.0	80	5 , 20	4.6970 – 469.6960	0.9934	70.45	234.84	99.3	9.9
152	phoxim(辛硫磷)	16.80	299.0/77.0* , 299.0/129.0	80	20 , 10	0.8280 – 82.8000	0.9935	12.42	41.40	106.4	4.5
153	piperophos(呱草磷)	17.00	354.1/171.0* , 354.1/143.0	100	20 , 30	0.0924 – 9.2400	0.9952	1.39	4.62	106.4	2.3
154	chlorphoxim(氯辛硫磷)	17.15	333.0/125.0* , 333.0/163.1	80	5 , 5	0.7757 – 77.5740	0.9916	11.65	38.83	104.5	9.3
155	etridiazol(土菌灵)	17.20	247.1/183.1* , 247.1/132.0	120	15 , 15	1.0042 – 100.4210	0.9958	23.70	79.00	107.6	8.8
156	isofenphos(异柳磷)	17.25	346.1/217.0* , 346.1/245.0	80	20 , 10	2.1867 – 218.6720	0.9659	32.83	109.44	122.6	18.9
157	piperonyl butoxide(增效醚)	17.75	356.2/177.1* , 356.2/119.0	100	10 , 35	0.0113 – 1.1316	0.9952	1.67	5.56	131.1	3.6
158	dithiopyr(氟硫草定)	17.81	402.0/354.0* , 402.0/272.0	120	20 , 30	0.1040 – 10.4000	0.9917	1.56	5.20	81.7	10.0
159	butachlor(丁草胺)	18.00	312.2/238.1* , 312.2/162.0	80	10 , 20	0.2007 – 20.0660	0.9937	3.01	10.03	113.6	4.2
160	oxyfluorfen(乙氧氟草醚)	18.00	362.0/316.1* , 362.0/237.1	120	10 , 25	0.5855 – 58.5480	0.9883	8.78	29.27	120.3	3.4
161	temephos(双硫磷)	18.30	467.0/125.0* , 467.0/155.0	100	30 , 30	0.0122 – 1.2150	0.9996	0.18	0.61	68.1	12.4
162	fenpyroximate(唑螨酯)	18.66	422.2/366.2* , 422.2/135.0	120	10 , 35	0.0136 – 1.3600	0.9991	0.20	0.68	71.3	1.6
163	epoxiconazole(氟环唑)	18.81	330.1/141.1* , 330.1/121.1	120	20 , 20	0.0406 – 4.0560	0.9925	3.04	10.14	105.4	1.8
164	fenoxanil(氟菌胺)	18.81	329.1/302.0* , 329.1/189.1	80	5 , 30	0.3940 – 39.4000	0.9942	5.90	19.67	111.0	0.8
165	aspon(丙硫特普)	19.22	379.1/115.0* , 379.1/210.0	80	30 , 15	0.0173 – 1.7300	0.9908	1.31	4.37	113.9	5.8
166	spirodiclofen(螺螨酯)	19.28	411.1/71.0* , 411.1/313.1	100	10 , 5	0.0991 – 9.9060	0.9952	1.49	4.95	115.6	10.4
Group D											
167	thiabendazole(噻菌灵)	3.32	202.1/175.1* , 202.1/131.1	120	30 , 30	0.0490 – 4.8800	0.9971	0.07	0.25	102.2	7.2
168	thiofanox-sulfoxide(久效威亚砷)	4.08	235.1/104.0* , 235.1/57.0	60	5 , 20	0.0829 – 8.2940	0.9970	12.38	41.27	105.4	8.2
169	metamitron(苯噻草酮)	4.18	203.1/175.1* , 203.1/104.0	120	15 , 20	0.0636 – 6.3600	0.9993	0.95	3.16	116.8	2.7
170	chloridazon(氯草敏)	4.35	222.1/104.0* , 222.1/92.0	120	25 , 35	0.0233 – 2.3280	0.9989	0.35	1.17	109.6	8.0
171	atratone(莠去通)	4.46	212.2/170.2* , 212.2/100.1	120	15 , 30	0.0180 – 1.8320	0.9999	0.03	0.09	106.6	9.0
172	tricyclazole(三环唑)	5.06	190.1/136.1* , 190.1/163.1	120	30 , 25	0.1248 – 12.4800	0.9966	18.86	62.85	105.3	7.4
173	cinosulfuron(醚黄隆)	6.53	414.1/183.1* , 414.1/157.1	120	10 , 20	0.0112 – 1.1240	1.0000	0.17	0.56	102.8	9.3
174	DMST	7.06	215.3/106.1* , 215.3/151.2	80	10 , 5	0.4000 – 40.0000	0.9920	6.00	20.00	111.7	9.2
175	atrazine(莠去津)	7.20	216.0/174.2* , 216.0/132.0	120	15 , 20	0.0360 – 3.6040	0.9987	0.05	0.18	105.3	5.1
176	isoproturon(异丙隆)	7.44	207.2/72.0* , 207.2/165.1	120	15 , 15	0.0140 – 1.3560	0.9999	0.02	0.07	94.5	7.5
177	terbutryn(特丁净)	7.44	242.2/186.1* , 242.2/71.0	120	15 , 20	0.0200 – 2.0000	0.9999	0.05	0.16	110.2	6.8
178	metosulam(磺草胺)	7.60	418.0/175.1* , 418.0/354.0	120	25 , 20	0.0440 – 4.4000	0.9999	0.66	2.19	104.5	6.9
179	heptanophos(庚虫磷)	7.85	251.0/127.0* , 251.0/109.0	80	10 , 30	0.0584 – 5.8400	0.9971	0.87	2.91	98.7	17.5

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Pesticide	t_R / min	Characteristic ion pairs (m/z)	Fragmentor/ V	Collision energies/V	Linear range/($\mu\text{g/L}$)	r	LOD/ ($\mu\text{g/L}$)	LOQ/ ($\mu\text{g/L}$)	Recovery/% ($n = 5$)	RSD/% ($n = 5$)
180	metazachlor(吡唑草胺)	8.36	278.1/134.1 [*] , 278.1/210.1	80	20, 5	0.0980 – 9.8000	0.9994	0.15	0.49	109.3	11.2
181	dipropetryn(杀草净)	8.58	256.1/144.1 [*] , 256.1/214.0	140	30, 20	0.0270 – 2.7000	1.0000	0.04	0.13	108.9	6.9
182	fenamiphos(苯线磷)	8.97	304.0/216.9 [*] , 304.0/202.0	100	20, 35	0.0210 – 2.0680	0.9785	3.07	10.25	114.4	5.5
183	fenpropimorph(丁苯吗琳)	9.10	304.0/147.2 [*] , 304.0/130.0	120	30, 30	0.0180 – 1.8400	1.0000	0.13	0.44	100.9	6.2
184	linuron(利谷隆)	9.84	249.0/160.1 [*] , 249.0/182.1	100	15, 15	0.1163 – 11.6340	0.9999	1.76	5.85	108.5	6.5
185	methacrifos(虫螨畏)	10.03	241.0/209.0 [*] , 241.0/125.0	60	5, 20	24.2370 – 2423.6960	0.9936	45.75	152.50	110.1	8.7
186	diethofencarb(乙霉威)	10.40	268.1/226.2 [*] , 268.1/152.1	80	5, 20	0.0200 – 2.0000	0.9995	1.49	4.95	106.5	6.6
187	azinphos-methyl(保棉磷)	10.45	318.1/125.0 [*] , 318.1/160.0	80	15, 10	11.0433 – 1104.3340	0.9969	29.40	98.00	109.5	6.7
188	simeconazole(硅氟唑)	11.00	294.2/70.1 [*] , 294.2/135.1	120	15, 15	0.0294 – 2.9400	0.9998	0.44	1.48	98.3	10.5
189	mefenacet(苯噻酰草胺)	11.60	299.1/148.1 [*] , 299.1/120.1	100	15, 25	0.0221 – 2.2080	0.9998	0.33	1.11	112.8	7.3
190	triadimefon(三唑酮)	11.88	294.2/69.0 [*] , 294.2/197.1	100	20, 15	0.0788 – 7.8800	0.9998	1.18	3.93	101.6	7.4
191	trietazine(草达津)	12.00	230.1/202.0 [*] , 230.1/132.1	160	20, 20	0.0600 – 6.0400	0.9998	0.09	0.30	105.5	6.9
192	pyridaphenthion(哒嗪硫磷)	12.32	341.1/189.2 [*] , 341.1/205.2	120	20, 20	0.0870 – 8.7200	0.9998	0.13	0.44	109.9	5.0
193	propetamphos(胺丙畏)	13.60	282.1/138.0 [*] , 282.1/156.1	80	15, 10	0.5400 – 54.0000	0.9997	8.10	27.00	97.8	13.4
194	mecarbam(灭蚜磷)	14.46	330.0/227.0 [*] , 330.0/199.0	80	5, 10	0.1960 – 19.6000	0.9934	2.94	9.80	111.2	10.4
195	dibutyl succinate(蓄虫避)	14.80	231.1/101.0 [*] , 231.1/157.1	60	1, 10	2.2240 – 222.4000	0.9933	33.30	111.00	104.9	8.8
196	sulfallate(菜草畏)	15.25	224.1/116.1 [*] , 224.1/88.2	100	10, 20	2.0720 – 207.2000	0.9962	31.09	103.62	102.6	10.3
197	cadusafos(硫线磷)	15.27	271.1/159.1 [*] , 271.1/131.0	80	10, 20	0.0115 – 1.1520	0.9971	0.17	0.58	102.1	8.9
198	pyraclofos(吡唑硫磷)	15.34	361.1/257.0 [*] , 361.1/138.0	120	25, 35	0.0100 – 1.0040	0.9996	0.15	0.50	109.8	23.2
199	picoxystrobin(啶氧菌酯)	15.40	368.1/145.0 [*] , 368.1/205.0	80	20, 5	0.0844 – 8.4400	0.9936	1.27	4.24	104.5	11.2
200	thiobencarb(禾草丹)	15.80	258.1/125.0 [*] , 258.1/89.0	80	20, 55	0.0330 – 3.3000	0.9971	0.50	1.66	103.4	12.2
201	cycloate(环草敌)	15.95	216.2/83.0 [*] , 216.2/154.1	120	15, 10	0.0444 – 4.4400	0.9971	0.67	2.22	103.2	15.2
202	pyraclostrobin(百克敏)	16.04	388.0/163.0 [*] , 388.0/194.0	120	20, 10	0.0510 – 5.0510	0.9993	0.08	0.25	96.6	12.7
203	thiazopyr(噻唑烟酸)	16.15	397.1/377.0 [*] , 397.1/335.1	140	20, 30	0.0196 – 1.9600	0.9981	0.30	0.98	108.1	11.8
204	pencycuron(纹枯脲)	16.33	329.2/125.0 [*] , 329.2/218.1	120	20, 15	0.0270 – 2.7320	0.9995	0.20	0.66	105.8	7.2
205	sulfotep(治螟磷)	16.35	323.0/171.1 [*] , 323.0/143.0	120	10, 20	0.0260 – 2.6000	0.9945	0.39	1.30	114.9	20.8
206	profenofos(丙溴磷)	16.74	373.0/302.9 [*] , 373.0/345.0	120	15, 10	0.0202 – 2.0160	0.9990	0.30	1.02	119.9	8.4
207	mefenpyr-diethyl(吡唑解草酯)	16.80	373.0/327.0 [*] , 373.0/160.0	80	15, 35	0.1256 – 12.5600	0.9918	1.88	6.28	117.8	7.5
208	EPN(苯硫磷)	17.10	324.0/296.0 [*] , 324.0/157.1	120	10, 20	0.3300 – 33.0000	0.9947	4.95	16.50	99.9	8.8
209	prosulfocarb(苄草丹)	17.10	252.1/91.0 [*] , 252.1/128.1	120	15, 10	0.0370 – 3.6680	0.9997	0.54	1.80	122.2	7.6
210	butylate(丁草敌)	17.20	218.1/57.0 [*] , 218.1/156.2	80	10, 5	3.0200 – 302.0000	0.9927	45.15	150.51	101.2	6.3
211	pyrazosulfuron-ethyl(吡啶磺隆)	17.20	415.1/182.1 [*] , 415.1/369.1	120	15, 10	0.0684 – 6.8400	0.9999	1.03	3.43	107.8	4.4
212	pirimiphos-ethyl(啶啉磷)	17.75	334.2/198.2 [*] , 334.2/182.2	120	20, 25	0.0476 – 4.7600	0.9982	0.01	0.04	118.6	9.4
213	sulprofos(硫丙磷)	18.40	323.0/219.1 [*] , 323.0/247.0	120	15, 10	0.0584 – 5.8400	0.9976	0.89	2.97	106.2	8.5
214	chlorfluazuron(氟啶脲)	18.53	540.0/383.0 [*] , 540.0/158.2	120	15, 15	0.0868 – 8.6800	0.9958	1.31	4.37	107.7	15.9
215	isopropalin(异丙乐灵)	19.05	310.2/225.7 [*] , 310.2/207.7	120	15, 20	0.3000 – 30.0000	0.9906	4.50	15.00	103.3	20.9

* Quantitative ion pair.

中的浓度。依据每种农药的分组、混合标准溶液浓度及其标准储备液的浓度,移取一定量的单个农药标准储备液于 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度。混合标准溶液在避光、0~4 °C 下保存,可使用一个月。

1.4 样品处理

将生姜样品切碎,称取 20 g(精确至 0.01 g)于 80 mL 离心管中,加入 40 mL 1% 醋酸-乙腈,均质提取 1 min,加入 5 g 氯化钠,再均质提取 1 min,以 4 200 r/min 离心 5 min,取上清液 20 mL(相当于 10 g 试样量),在 40 °C 水浴中旋转浓缩至约 2 mL,待净化。

在 Sep-Pak Vac 柱中加入约 1 cm 高无水硫酸钠,用 4 mL 乙腈-甲苯(3:1, v/v)预洗柱,当液面到达硫酸钠的顶部时,将 Sep-Pak Vac 柱放入下接鸡心瓶的固定架上,迅速将样品浓缩液转移至净化柱上。再每次用 2 mL 乙腈-甲苯(3:1, v/v)洗涤液瓶 3 次,并将洗涤液移入柱中。用 25 mL 乙腈-甲苯(3:1, v/v)洗脱,洗脱液收集于鸡心瓶中,在 40 °C 水浴中旋转浓缩至约 0.5 mL。于室温氮气吹干仪上吹干,迅速加入 1 mL 乙腈-水(3:2, v/v)溶解残渣,混匀,经 0.2 μm 滤膜过滤后,待测定。

2 结果与讨论

2.1 提取和净化条件的优化

2.1.1 提取溶剂及提取方法的选择

在多种农药残留分析中,由于农药品种多,溶解性和极性相差较大,选择的提取溶剂要与样品和农药的性质相符合,目标农药在提取溶剂中要有足够大的可溶性和稳定性。目前农药多残留分析方法普遍采用的提取溶剂有乙腈^[7,11-15,17,19,20,23,26]和丙酮-正己烷^[4,5,9]。为了评价不同提取溶剂对目标农药的提取效率,本文选择乙腈、1% 醋酸-乙腈和丙酮-正己烷(1:2, v/v)3 种提取溶剂,对有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯、磺酰脲、苯氧羧酸等各类共 52 种农药在生姜中的添加回收率进行对比实验。回收率数据统计见表 2。

表 2 52 种农药在不同提取溶剂中的添加回收率统计($n=3$)

Table 2 Statistics of spiked recoveries of 52 pesticides in different extraction solvents($n=3$)

Recovery range	Numbers of pesticides in different extraction solvent		
	Acetonitrile containing 1% acetic acid	Acetonitrile	Acetone-hexane (1:2, v/v)
	<70%	8	16
70% - 120%	43	32	43
>120%	1	4	0

实验发现,以 1% 醋酸-乙腈作为提取溶剂时农药的回收率优于乙腈;以丙酮-正己烷(1:2, v/v)作为提取溶剂时回收率范围为 70%~120% 的农药品种数与 1% 醋酸-乙腈相同,但丙酮-正己烷脂溶性较强,使得提取物中共萃取的杂质较多,为后续净化带来困难。因此,本文选择 1% 醋酸-乙腈溶液作为提取溶剂。

农药残留提取方法一般有超声提取^[12]、振荡提取^[15]、均质提取^[5,7,11,13,14,17,19,23]或超临界流体萃取^[6]。对于超声提取和振荡提取,由于生姜的纤维含量高,不易制备为均匀试样,故超声提取和振荡提取时提取溶剂不易渗透到基质组织中,导致提取效率不高。对于含有挥发性硫化物、辣素等成分的葱、蒜和洋葱等样品,有人采用微波加热^[7,8,11,13,14,16,17]来减少硫化物对基质的干扰。本文对生姜样品微波加热去除硫化物的干扰进行了比较性实验,选择均质提取和微波加热 30 s、40 s 和 50 s 后均质提取对 52 种农药在生姜中的添加回收率进行对比实验。实验结果显示采用微波加热均质提取与未采用微波加热均质提取在生姜基质干扰物的去除方面没有明显差异(见图 1)。

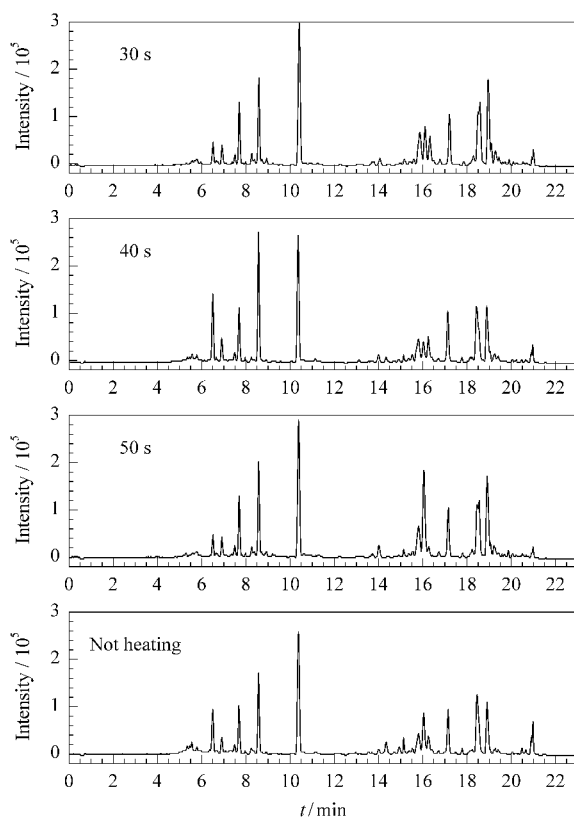


图 1 微波加热不同时间时生姜提取物的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion current chromatograms of ginger extracts using microwave heating at different times

采用微波加热与未采用微波加热时生姜样品中农药的添加回收率统计数据见表 3。

表 3 采用微波加热与未采用微波加热时 52 种农药的添加回收率统计结果($n=3$)

Table 3 Statistics of spiked recoveries of 52 pesticides using microwave heating or not using ($n=3$)

Recovery range	Numbers of pesticides at different heating times			
	30 s	40 s	50 s	Not heating
<70%	6	12	6	8
70% - 120%	42	40	41	43
>120%	4	0	5	1

由表 3 可以看出, 未经过微波加热处理的样品的回收率数值略优于微波加热 40 s 和 50 s 样品的数值, 与微波加热 30 s 样品的回收率数值相当; 由于采用微波加热会增加实验步骤, 故本文没有采用微波加热步骤, 直接均质提取。

2.1.2 净化条件的选择

农药残留检测净化技术常采用液-液分配^[4,9]、凝胶渗透色谱(GPC)^[16-18]和固相萃取(SPE)^[5,7,11-14,19,21-24]。液-液分配净化耗时长、溶剂消耗量大, 对基质复杂样品不如其他两种净化方式应用普遍。本文针对生姜样品基质复杂、共萃取的干扰物多的特点, 对比了 GPC 和 4 种 SPE 柱(Sep-Pak Vac 柱、PSA 柱、Florisil 柱和 Sep-Pak Vac + PSA 串联柱)净化方法的效率。

就 GPC 净化方法来说, 样品提取浓缩液用 2 × 5 mL 乙酸乙酯-环己烷(1:1, v/v)溶剂交换后转移至 10 mL 容量瓶中, 用约 5 mL 环己烷-乙酸乙酯混合溶剂分两次洗涤鸡心瓶, 并转移至上述 10 mL 容量瓶中, 再用环己烷-乙酸乙酯混合溶剂定容至刻度, 摇匀。样液经 0.45 μm 滤膜过滤入 10 mL 试管中, 在流动相为乙酸乙酯-环己烷(1:1, v/v)、流速 5 mL/min、进样量 5 mL 的条件下 GPC 净化, 收集 21 ~ 40 min 的流出液^[27]。将 GPC 收集液在 40 °C 水浴中旋转浓缩至约 0.5 mL, 于室温氮气吹干, 迅速加入 1 mL 的乙腈-水(3:2, v/v)溶解残渣, 混匀, 经 0.2 μm 滤膜过滤后测定。SPE 净化的实验条件见 1.4 节。不同净化方法的净化效率见表 4。

表 4 采用不同净化方法时生姜中 52 种农药的添加回收率统计结果($n=3$)

Table 4 Statistics of spiked recoveries of 52 pesticides in ginger using different clean-up methods ($n=3$)

Recovery range	Numbers of pesticides with different clean-up methods				
	GPC	Sep-Pak Vac SPE	PSA SPE	Florisil SPE	Sep-Pak Vac + PSA SPE
<70%	3	8	1	3	3
70% - 120%	22	43	47	48	34
>120%	27	1	4	1	15

从表 4 可看出, GPC 净化中, 有 30 种农药的回收率偏高或偏低, 占总数的 57.7%, 仅 42.3% 的农药回收率在 70% ~ 120% 范围内, 说明 GPC 净化不适于生姜样品中多农残检测。SPE 净化中: Sep-Pak Vac 柱净化, 有 43 种农药回收率在 70% ~ 120%, 占总数的 82.7%; PSA 柱和 Florisil 柱分别有 47 和 48 种农药回收率在 70% ~ 120%, 分别占总数的 90.4% 和 92.3%; PSA + Sep-Pak Vac 串联柱, 有 34 种农药回收率在 70% ~ 120%, 占总数的 65.4%; 结果显示 PSA 柱和 Florisil 柱的回收率均较好, 但 PSA 柱或 Florisil 柱净化后得到的样液颜色比 Sep-Pak Vac 柱深, 色素去除效果不理想, 进行较多样品分析后会对色谱柱和质谱仪造成一定污染。综合上述分析, 本方法选用 Sep-Pak Vac 固相萃取柱净化。

2.2 液相色谱-质谱条件的优化

在电喷雾正离子检测方式下对每种农药进行一级质谱分析 Q1 扫描, 得到每种农药的分子离子, 即母离子; 对每种农药的分子离子进行二级质谱分析(子离子扫描), 得到碎片离子信息, 即子离子; 然后优化每种农药的二级质谱的源内碎裂电压(Fragmentor)、碰撞气能量(CE)等参数, 使每种农药的分子离子与特征碎片离子产生的离子对强度达到最大时为最佳, 得到每种农药的二级质谱图; 按照二级质谱图提供的碎片离子信息, 选择每种农药的定性和定量离子对。优化得到的质谱条件见表 1。

流动相的组成对 LC-MS/MS 测定的灵敏度和色谱峰的分度会产生很大影响。从分析的选择性和灵敏度的角度, 我们考察了乙腈、甲醇、水以及水溶液中加入 0.1% 的甲酸或乙酸作流动相时的分离情况。当用甲醇为流动相的有机相时, 大多数农药的分度和峰形不好, 另外有一些农药如扑灭津、丙森锌的灵敏度大大降低; 而选用乙腈为流动相的有机相时没有出现这种情况, 因此我们选用乙腈作为流动相的有机相。另外, 在水溶液中加入 0.1% 的甲酸或乙酸, 可有效改善色谱峰形, 考虑到甲酸更有利于电喷雾电离过程中农药化合物的离子化, 因此我们选择流动相的无机相为 0.1% 甲酸水溶液。经过优选确定采用乙腈和 0.1% 甲酸水溶液的梯度洗脱程序见 1.2 节, 能够使各种农药的流出时间获得较均匀的分布, 而且减少样品基质对测定的干扰。

2.3 方法的线性关系、检出限、定量限、准确度和精密度

将农药的混合标准溶液配成不同质量浓度的系列标准溶液, 按确定的仪器条件进行 LC-MS/MS 测定, 以峰面积(y)对质量浓度(x)做标准曲线, 215

种农药的线性范围及线性相关系数见表1。结果表明:在相应的质量浓度范围内,各农药的响应值与其质量浓度均呈良好的线性关系,215种农药的线性相关系数均高于0.96,其中94.4%的农药其线性相关系数高于0.99。

本文以每种农药信噪比(S/N) ≥ 3 时的农药添加浓度确定为本方法的检出限(LOD),215种农药的方法检出限范围为0.01~70.45 $\mu\text{g/L}$,其中有189种(占87.9%)农药的LOD低于10 $\mu\text{g/L}$;有25种(占11.6%)农药的LOD为10~50 $\mu\text{g/L}$ 。以每种农药信噪比(S/N) ≥ 10 时的添加浓度确定为本方法的定量限(LOQ),215种农药的LOQ范围为0.04~234.84 $\mu\text{g/L}$ (见表1)。

选择生姜空白样品,以LOQ和4倍LOQ作为低、高两个添加水平进行回收率实验。将生姜样品切碎称量后,添加农药混合标准溶液并静置30 min,农药被样品充分吸收后,按照我们选定的方法进行提取、净化和测定,每个水平做5次平行实验。在LOQ添加水平下,215种农药在生姜中的平均回收率和相对标准偏差(RSD)(见表1)为:回收率范围为68.1%~132.6%,其中94.4%的农药品种回收率为70%~120%,RSD为0.4%~25.0%;所添加的215种农药,除了双硫磷、抗蚜威和甲基嘧啶磷共3种农药回收率为68.1%~70%,乙氧氟草醚、炔螨特、苜草丹、粉唑醇、异柳磷、灭菌磷、氨基阿维菌素苯甲酸盐、增效醚和烯草酮共9种农药回收率为120%~132.6%,其他203种农药平均回收率为70%~120%,RSD $\leq 25\%$ 。在4倍LOQ添加水平下,215种农药在生姜中的平均回收率范围为53.4%~125.7%,RSD为1.2%~20.6%(详细数据略)。说明该方法重现性好,符合多农残分析要求。

3 结论

本文用1%醋酸-乙腈溶液提取, Sep-Pak Vac固相萃取柱净化,液相色谱-电喷雾串联质谱在正离子多反应模式下监测,成功地建立了生姜中215种农药的快速检测方法。该方法操作简便,选择性好,灵敏度高,完全可以满足国内外贸易中对生姜中农药残留的检测要求。

参考文献:

[1] Lei B H. Plant Doctor (雷邦海. 植物医生), 2008, 21(6): 12
 [2] MRL for Pesticide Residues in Ginger in Japan. (日本姜中农药残留限量). (2008-11-14). [http://www.xmtbt-sps.gov.](http://www.xmtbt-sps.gov.cn/detail.asp?id=13159)

cn/detail.asp?id=13159
 [3] Liu S J, Chen W, Liang X L. China Inspection and Quarantine (刘少军, 陈巍, 梁学亮. 中国检验检疫), 2008(6): 30
 [4] Zhang Q, Li D. Chemical Engineer (张琦, 李达. 化学工程师), 2007(8): 21
 [5] Xu D M, Yang F, Lu S Y, et al. Agricultural Sciences in China, 2008, 7(10): 1228
 [6] Wang J H, Xu Q, Jiao K. J Chromatogr A, 1998, 818: 138
 [7] Luo J X, Fu J W, Li D Y, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (罗俊霞, 符建伟, 李德瑜, 等. 分析试验室), 2008, 27(Suppl): 172
 [8] Luo J X, Fu J W, Cui J, et al. Shaanxi Journal of Agricultural Sciences (罗俊霞, 符建伟, 崔洁, 等. 陕西农业科学), 2008, 54(5): 21
 [9] Pan Y X, Dong J, Sun J, et al. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis) (潘玉香, 董静, 孙军, 等. 理化检验-化学分册), 2009, 45(7): 852
 [10] Ying X H, Xu X, Hu M J, et al. Journal of Instrumental Analysis (应兴华, 徐霞, 胡敏骏, 等. 分析测试学报), 2009, 28(10): 1185
 [11] Wang J H, Zhang Y B, Tang Z X, et al. Journal of Instrumental Analysis (王建华, 张艺兵, 汤志旭, 等. 分析测试学报), 2005, 24(1): 100
 [12] Wang L Z, Yang M Z, Wang R L, et al. Food Science (王连珠, 杨明智, 王瑞龙, 等. 食品科学), 2006, 27(10): 461
 [13] Zhang H, Chen Z L, Yang G S, et al. Food Chemistry, 2008, 108: 322
 [14] Chen Z L, Zhang H, Liu B, et al. Chromatographia, 2007, 66: 887
 [15] Lesueur C, Knittl P, Gartner M, et al. Food Control, 2008, 19: 906
 [16] Smalling K L, Kuivila K M. J Chromatogr A, 2008, 1210: 8
 [17] Hu B Z, Song W H, Xie L P, et al. Chinese Journal of Chromatography (胡贝贞, 宋伟华, 谢丽萍, 等. 色谱), 2008, 26(5): 608
 [18] Knezevic Z, Serdar M. Food Control, 2009, 20: 419
 [19] Wang J, Jia B, Zhang W G. Journal of Instrumental Analysis (王建, 贾斌, 张伟国. 分析测试学报), 2008, 27(增刊): 177
 [20] Dong J, Gong X M, Zhang L, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (董静, 宫小明, 张立, 等. 分析试验室), 2008, 27(3): 91
 [21] Zhi J L, Mou R X, Chen M X, et al. Chinese Journal of Chromatography (支建梁, 牟仁祥, 陈铭学, 等. 色谱), 2008, 26(1): 93
 [22] Pang G F, Fan C L, Liu Y M, et al. J AOAC Int, 2006, 89(3): 740
 [23] Song W H, Liu F, Ding F, et al. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis (宋文华, 刘芳, 丁峰, 等. 南开大学学报), 2008, 41(2): 35
 [24] Romero-Gonzalez R, Garrido Frenich A, Martinez Vidal J L. Talanta, 2008, 76: 211
 [25] Marin J M, Gracia-Lor E, Sancho J V, et al. J Chromatogr A, 2009, 1216: 1410
 [26] Mastovska K, Lehotay S J. J Chromatogr A, 2004, 1040: 259
 [27] Pang G F, Cao Y Z, Zhang J J, et al. J Chromatogr A, 2006, 1125: 1