

表 3 提取物对小鼠凝血四项的影响 ($\bar{x}\pm s$, $n=6$)

组别	PT/s	APPT/s	TT/s	FIB/(g·L ⁻¹)
空白组	14. 20±0. 13	34. 70±0. 71	17. 50±0. 77	1. 71±0. 08
阳性对照组	13. 50±0. 47	36. 57±2. 13	19. 90±1. 33	1. 75±0. 13
石油醚提取物低剂量组 (1. 0 mg/mL)	13. 83±0. 18	34. 90±0. 24	18. 28±0. 21	1. 71±0. 09
石油醚提取物中剂量组 (2. 0 mg/mL)	13. 53±0. 12	35. 35±0. 45	18. 10±0. 20	1. 78±0. 16
石油醚提取物高剂量组 (4. 0 mg/mL)	13. 12±0. 16	35. 88±0. 34	18. 05±0. 37	1. 77±0. 17
醇提物低剂量组 (1. 0 mg/mL)	13. 52±0. 37	35. 07±0. 44	18. 58±0. 31	1. 69±0. 12
醇取物中剂量组 (2. 0 mg/mL)	13. 42±0. 15	35. 57±0. 50	19. 68±1. 06	1. 63±0. 07
醇取物高剂量组 (4. 0 mg/mL)	13. 48±0. 20	36. 98±0. 46	21. 23±0. 46	1. 69±0. 08
水取物低剂量组 (1. 0 mg/mL)	13. 10±0. 16 *	34. 50±1. 37 *	18. 20±0. 79	1. 72±0. 13
水取物中剂量组 (2. 0 mg/mL)	12. 67±0. 20 *	31. 75±4. 47 *	17. 38±3. 76	1. 74±0. 17
水取物高剂量组 (4. 0 mg/mL)	12. 02±0. 20 *	18. 97±3. 87 *	18. 68±1. 76	1. 79±0. 11

注：与空白组比较, * $P<0.05$ 。

参考文献：

[1] 王 丹,王晶娟. 海螵蛸止血作用的现代研究进展[J]. 中医药学报, 2018, 46(6) : 117-122.

[2] 卢少海,马 山,周长征. 中药海螵蛸的应用研究进展[J]. 食品与药品, 2014, 16(1) : 65-67.

[3] 郭一峰,冯伟华,焦炳华. 海螵蛸基础研究和临床应用[J]. 中药材, 2007, 30(8) : 1042-1045.

[4] Unai M, William F G. Cephalopods of pacific latin america[J]. *Fish Res*, 2016, 173: 113-121.

[5] 曹卫华. 愈疡安胃汤加味治疗消化性溃疡 86 例[J]. 中国中医药科技, 2015, 22(3) : 311-312.

[6] 郑 红. 海螵蛸对胃粘膜损伤保护及其凝血、止血功效研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2015.

[7] Mansouri K, Fattahian H, Mansouri N, *et al.* The Role of cuttlebone and cuttlebone derived hydroxyapatite with plate-acta chinese medicine and pharmacology let rich plasma on tibial bone defect healing in rabbit; an experi-mental study[J]. *Kafk Univ Vet Fak Derg*, 2018, 24(1) : 107-115.

[8] 郑 杰,闫 颖. 张吉金辨治崩漏验案 2 则[J]. 湖南中医杂志, 2016, 32(10) : 122-123.

[9] 盛福韶. 大黄炭海螵蛸粉治 34 疗鼻衄 36 例观察[J]. 海南医学, 2012, 23(5) : 94-94.

[10] 宋 瑾. 中草药体外止血及抗菌活性的评价研究[D]. 南宁: 广西大学, 2016.

[11] 吴少锦. 青钱柳非水溶性提取物体外降糖活性研究[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2018.

[12] 曲筱静. 藕节促凝血活性物质的筛选及其作用机制的初步研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.

[13] 王秀琴. 促凝中草药的筛选及其凝血实验的研究[D]. 重庆: 第三军医大学, 2004.

[14] 赵 颖,胡少南,郑一敏,等. 见血青提取物止血作用的实验研究[J]. 中国药房, 2013, 24(31) : 2884-2886.

QuEChERS 结合 GC-MS/MS 法同时测定陈皮中 215 种农药残留

张 瑶¹, 高 琳¹, 马桂娟¹, 王紫昕¹, 吴龙国^{2*}

(1. 宁夏食品检测研究院, 宁夏 银川 750021; 2. 宁夏大学农学院, 宁夏 银川 750021)

摘要：**目的** 建立 QuEChERS 结合气相色谱串联质谱 (GC-MS/MS) 法同时测定陈皮中 215 种农药残留。**方法** 1% 乙酸-乙腈提取陈皮, 以 PSA、GCB 为净化剂, 分析采用 HP-5MS 色谱柱 (30 m×0. 25 mm, 0. 25 μm); 程序升温; 进样量 1 μL, 不分流; 体积流量 1. 2 mL/min; 进样口温度 240 ℃; 电子电离源, 电子能量 70 eV; 离子源温度 280 ℃; 多反应监测模式; 碰撞气氦气; 溶剂延迟时间 2. 5 min。**结果** 215 种农药在各自范围内线性关系良好 ($r>0. 995 0$), 在 0. 05、0. 1、0. 2 mg/kg 水平的平均加样回收率分别为 60. 45% ~ 130. 05%、66. 31% ~ 127. 44%、64. 21% ~ 118. 85%。**结论** 该方法快速高效, 简便经济, 可用于陈皮中农药残留的快速筛查及日常检测。

关键词：陈皮; 农药残留; QuEChERS; 气相色谱串联质谱 (GC-MS/MS)

中图分类号：R284. 1 **文献标志码：**B **文章编号：**1001-1528(2022)10-3368-08

doi:10. 3969/j. issn. 1001-1528. 2022. 10. 058

收稿日期：2021-06-11
基金项目：宁夏自然基金项目 (2019AAC03057); 宁夏青年科技人才托举工程项目 (TJGC065)
作者简介：张 瑶 (1989—), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为食品检测与分析。E-mail: 826206581@ qq. com
*** 通信作者：**吴龙国 (1988—), 男, 博士, 讲师, 研究方向为农产品无损检测。E-mail: wlg@ nxu. edu. cn

陈皮为芸香科植物橘及其栽培变种的成熟果皮^[1-2]，具有理气健脾、燥湿化痰的功效，是国内市场需求量较大的常用药材^[3]。柑橘作为陈皮的原产植株，因其易患疮痂病、炭疽病、黄龙病等，需要喷洒苯醚甲环唑、戊唑醇、腈菌酯等农药^[4]，但由于大量农药喷洒集中于果皮，导致陈皮质量存在较大安全隐患^[5-7]，故建立陈皮中多种农药残留的快速检测方法以促进其产业发展是有必要的。目前，虽然柑橘果肉中农药残留检测已有报道，但鲜有涉及陈皮。

与高效液相色谱技术^[8-14]比较，色谱-质谱联用技术具有高通量、灵敏度高、可同时准确定性定量的优势，是多农药残留应用最广泛的检测技术^[15-16]。另外，基于中药材药效成分多、基质复杂、不易净化的特点，耿昭等^[17]采用 QuEChERS 样品的前处理法，并优化净化填料，成本低廉，操作简便，可对陈皮中多种农药残留进行检测。因此，本实验建立 QuEChERS 结合气相色谱串联质谱（GC-MS/MS）法同时测定陈皮中 215 种农药残留，可为建立相关快速筛查与定量检测技术提供支撑。

1 材料

215 种农药对照品分别购自上海安普科技有限公司、农业部环境保护科研检测所，乙腈制成质量浓度均为 10 μg/mL 的溶液，置于-18 ℃冰箱中保存。GCMS-TQ8040 质谱仪（日本 Shimadzu 公司）；HP-5MS 色谱柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm，美国 Agilent 公司）；3K15 台式高速冷冻离心机（美国 Sigma 公司）；Milli-Q Direct 纯水化仪（美国 Millipore 公司）。乙腈（美国赛默飞公司）；无水 MgSO₄、无水乙酸钠、氯化钠、柠檬酸氢二钠盐（国药集团化学试剂有限公司）；N-丙基乙二胺吸附剂 PSA、石墨化炭黑 GCB（天津博纳艾杰尔科技有限公司）；水为 Milli-Q 超纯水。

表 1 215 种农药检测参数、线性关系、加样回收率试验结果

编号	名称	保留时间/	定量离子对	碰撞电	定性离子	碰撞电	回归方程	<i>r</i>	0.05 mg/kg	0.1 mg/kg	0.2 mg/kg
		min	<i>m/z</i>	压 1/V	对 <i>m/z</i>	压 2/V			回收率/%	回收率/%	回收率/%
1	硫草敌	6.511	266.9>159.1	15	322.8>266.8	10	<i>Y</i> =2 447.109 <i>X</i> -4 578.178	0.997 2	107.10	90.95	77.28
2	甲胺磷	6.836	266.9>159.1	15	322.8>266.8	10	<i>Y</i> =1 243.603 <i>X</i> -2 652.063	0.998 8	113.62	72.99	72.40
3	敌草腈	8.658	218.9>183.0	5	215.9>181.0	5	<i>Y</i> =1 049.602 <i>X</i> -5 755.488	0.996 8	114.63	72.99	73.03
4	联苯	9.438	206.9>172	15	194.9>124.9	25	<i>Y</i> =487.777 7 <i>X</i> +1 983.292	0.997 8	84.36	100.43	87.98
5	速灭磷	10.016	217.0>181.1	5	181.1>145.1	15	<i>Y</i> =2 478.275 <i>X</i> -160.327 4	0.997 0	114.84	89.18	82.89
6	土菌灵	10.564	235.0>165.2	20	237.0>165.2	20	<i>Y</i> =407.872 8 <i>X</i> -2 022.396	0.998 1	114.84	89.18	82.89
7	虫螨畏	11.438	246.0>176.2	30	248.0>176.2	30	<i>Y</i> =1 548.243 <i>X</i> -6 742.02	0.997 5	86.94	96.77	90.54
8	氯苯甲醚	11.643	235.0>165.2	20	237.0>165.2	20	<i>Y</i> =370.512 1 <i>X</i> -1 136.628	0.998 4	109.28	94.45	77.21
9	异丙威	12.228	234.9>165.1	20	236.9>165.2	20	<i>Y</i> =6 423.156 <i>X</i> -17 811.32	0.996 4	78.47	85.37	72.53
10	禾草敌	12.392	246.1>176.2	30	315.8>246.0	15	<i>Y</i> =877.493 5 <i>X</i> -4 652.568	0.997 4	104.60	91.22	85.61
11	四氯硝基苯	13.372	235.0>165.2	20	237.0>165.2	20	<i>Y</i> =570.974 <i>X</i> -4 860.829	0.997 1	126.45	107.93	90.95
12	氧乐果	13.287	211.0>169.1	5	169.0>154.1	5	<i>Y</i> =1 632.398 <i>X</i> -985.222 5	0.999 2	79.32	69.11	78.38
13	虫线磷	13.588	262.9>192.9	35	254.9>220.0	20	<i>Y</i> =1 055.741 <i>X</i> -8 721.205	0.997 0	127.98	117.88	93.59
14	仲丁威	13.647	170.0>93.0	5	197.9>92.9	10	<i>Y</i> =8 953.346 <i>X</i> -5 120.137	0.998 3	76.83	66.31	68.32
15	残杀威	13.688	138.0>110.0	10	138.0>64.0	15	<i>Y</i> =5 015.568 <i>X</i> -7 254.675	0.999 3	74.12	83.27	73.66
16	二苯胺	14.102	164.0>107.1	10	164.0>77.1	25	<i>Y</i> =1 301.838 <i>X</i> -3 999.339	0.998 8	99.23	107.79	74.44
17	灭线磷	14.253	164.0>107.1	10	164.0>77.1	25	<i>Y</i> =2 237.435 <i>X</i> -1 534.618	0.996 8	77.75	78.60	86.20
18	草灭特	14.311	127.0>109.0	15	127.0>95.0	15	<i>Y</i> =2 389.621 <i>X</i> -5 614.62	0.997 2	84.46	97.63	84.15
19	乙丁烯氟灵	14.570	278.0>109.0	15	278.0>169.0	15	<i>Y</i> =823.079 1 <i>X</i> -4 961.661	0.996 3	125.28	97.42	84.18
20	脱乙基阿特拉津	14.723	278.0>109.0	15	278.0>169.0	15	<i>Y</i> =2 007.464 <i>X</i> -2 915.511	0.996 8	119.44	98.77	84.01

2 方法

- 2.1 样品提取 药材粉碎后过 3 号筛，称取 2 g，置于 50 mL 离心管中，加入 10 mL 水，涡旋混匀以使药材充分浸润，静置 30 min，加入 1% 乙酸-乙腈 15 mL，涡旋 30 s，加入 5.0 g 无水 MgSO₄ 与无水乙酸钠的混合粉末（4：1）、1.0 g 氯化钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠、1 颗陶瓷均质子，立即摇散，2 500 r/min 振荡 5 min，在-18 ℃下放置 10 min，8 000 r/min 离心 5 min，取 8 mL 上清液待净化。
- 2.2 样品净化 将“2.1”项下上清液转移至含 800 mg MgSO₄、150 mg PSA、15 mg GCB 的 15 mL QuEChERS 净化管中，2 500 r/min 振荡 5 min，8 000 r/min 离心 5 min，取上清，过 0.22 μm 有机膜。
- 2.3 色谱条件 HP-5MS 色谱柱（30 m×0.25 mm,0.25 μm）；程序升温（初始温度 40 ℃，保持 1 min，40 ℃/min 升至 120 ℃，5 ℃/min 升至 240 ℃，12 ℃/min 升至 300 ℃，保持 6 min）；进样量 1 μL，不分流；体积流量 1.2 mL/min；进样口温度 240 ℃。
- 2.4 质谱条件 电子电离源，电子能量 70 eV；离子源温度 280 ℃；多反应监测模式；碰撞气氦气；溶剂延迟时间 2.5 min。

3 结果

3.1 仪器条件确定 选择温度上限高、含 5% 苯基-甲基聚硅氧烷的高性能通用弱极性色谱柱，其应用范围广，柱流失较低^[18]；通过 SCAN 模式扫描及 NIST 谱库查询，确定 215 种农药对照品的保留时间，通过对定性定量离子的确定及碰撞电压的优化后^[19]，建立 MRM 模式，每种农药选择定量、定性离子各 1 对，按照保留时间顺序进行进样^[20]，具体检测参数见表 1，总离子流图见图 1。

续表 1

编号	名称	保留时间/	定量离子对	碰撞电	定性离子	碰撞电	回归方程	<i>r</i>	0.05 mg/kg	0.1 mg/kg	0.2 mg/kg
		min	<i>m/z</i>	压 1/V	对 <i>m/z</i>	压 2/V			回收率/%	回收率/%	回收率/%
21	氯苯胺灵	14.728	212.1>182.2	10	264.1>194.2	15	$Y=2\ 195.586X-5\ 579.514$	0.998 2	100.18	93.01	83.81
22	百治磷	14.813	169.0>141.1	5	169.0>77.1	25	$Y=3\ 198.271X+16\ 917.03$	0.998 8	74.41	113.40	96.21
23	氟草胺	15.018	160.1>72.1	10	72.0>56.0	10	$Y=1\ 571.989X-12\ 009.26$	0.994 8	67.24	105.77	89.07
24	治螟磷	15.031	322.8>264.8	15	264.9>202.0	20	$Y=1\ 572.137X-7\ 449.364$	0.998 2	69.76	105.77	89.07
25	久效磷	15.150	322.8>264.8	15	264.9>202.0	20	$Y=3\ 245.346X+14\ 987.97$	0.998 7	110.74	95.92	84.49
26	甲拌磷	15.424	192.0>136.1	15	192.0>109.1	30	$Y=87.194\ 51X-630.970\ 8$	0.998 3	122.12	104.55	80.00
27	α-六六六	15.614	148.0>77.0	35	148.0>105.1	20	$Y=2\ 855.406X-5\ 129.012$	0.999 1	85.69	87.68	71.94
28	六氯苯	15.765	136.1>96.0	15	136.1>78.1	20	$Y=3\ 248.359X-11\ 843.59$	0.998 7	103.08	127.44	93.93
29	氯硝胺	16.115	281.9>91.0	20	281.9>238.0	20	$Y=2\ 195.881X-20\ 359.54$	0.997 1	104.39	86.95	73.10
30	乐果	16.084	275.9>171.1	10	332.9>171.0	15	$Y=1\ 839.988X+852.558\ 3$	0.999 9	88.85	98.29	93.67
31	阿特拉通	16.212	162.1>132.2	20	262.0>202.0	5	$Y=3\ 064.821X-8\ 902.841$	0.998 3	88.83	98.29	93.67
32	克百威	16.347	172.9>145.0	15	172.9>74.0	45	$Y=3\ 631.496X+197\ 257.6$	0.998 9	60.45	106.57	91.33
33	西玛津	16.421	172.9>145.0	15	172.9>74.0	45	$Y=2\ 275.37X-331.872\ 4$	0.999 8	98.30	85.18	85.82
34	绿谷隆	16.594	266.9>239.0	5	308.9>238.9	15	$Y=893.001\ 1X-4\ 382.555$	0.998 2	118.45	89.04	80.01
35	莠去津	16.615	207.9>63.0	30	338.8>268.7	15	$Y=1\ 398.556X-4\ 802.092$	0.999 3	111.84	104.51	91.91
36	β-六六六	16.607	110.0>63.0	25	110.0>64.0	15	$Y=3\ 765.543X-15\ 263.43$	0.996 6	117.63	96.45	64.21
37	异噁草酮	16.713	154.1>83.1	5	154.1>72.1	5	$Y=3\ 481.349X-13\ 219.31$	0.998 3	89.24	98.15	86.76
38	五氯硝基苯	0.000	324.8>268.9	10	296.8>268.9	5	$Y=641.673\ 4X-3\ 792.371$	0.996 2	128.35	95.73	91.94
39	扑灭津	16.768	324.8>268.9	10	296.8>268.9	5	$Y=1\ 681.046X+1\ 968.887$	0.996 6	94.00	106.35	95.08
40	γ-六六六	16.917	324.8>268.9	10	296.8>268.9	5	$Y=2\ 575.888X-5\ 726.65$	0.998 8	78.20	104.02	83.85
41	环丙氟灵	17.070	207.9>180.1	5	207.9>93.0	10	$Y=724.057\ 6X-4\ 889.423$	0.997 4	103.97	102.95	85.91
42	特丁津	17.161	143.0>79.0	10	175.0>79.0	10	$Y=2\ 686.899X-9\ 601.014$	0.997 1	85.12	101.69	93.50
43	胺丙畏	17.129	205.0>188.0	15	207.0>190.0	15	$Y=2\ 824.952X-9\ 262.874$	0.998 7	88.46	107.75	91.44
44	特丁硫磷	0.000	202.0>139.1	20	282.9>253.0	10	$Y=455.278\ 4X-2\ 155.965$	0.997 0	84.92	109.26	95.91
45	地虫硫磷	17.258	278.9>222.9	15	222.9>204.9	15	$Y=6\ 059.384X-46\ 911.29$	0.998 1	113.54	112.37	95.86
46	炔苯酰草胺	17.309	147.2>117.1	20	147.2>132.2	10	$Y=10\ 715.19X-2\ 019.43$	0.995 7	101.89	86.65	85.15
47	二嗪磷	17.441	340.0>199.0	5	204.0>203.1	5	$Y=1\ 419.184X-6\ 262.99$	0.999 1	101.00	102.02	90.62
48	磷胺	17.413	162.1>85.0	20	162.1>134.0	5	$Y=871.205\ 5X+277.67$	0.996 7	104.76	125.38	85.03
49	噻霉胺	17.560	262.9>193.0	35	277.0>241.0	5	$Y=3\ 887.955X-9\ 842.919$	0.998 5	67.48	85.26	73.97
50	甲基对氧磷	17.798	161.0>99.0	30	161.0>90.0	25	$Y=581.884\ 6X-3\ 526.812$	0.998 4	106.82	90.88	81.29
51	氯唑磷	17.872	171.0>100.0	25	171.0>136.1	15	$Y=1\ 102.746X-6\ 501.101$	0.996 9	105.55	106.36	94.64
52	乙嘧硫磷	18.065	213.0>58.1	10	213.0>171.2	5	$Y=4\ 875.996X+36\ 176.82$	0.995 3	95.18	67.84	65.87
53	δ-六六六	18.012	109.0>79.0	5	184.9>93.0	10	$Y=2\ 990.386X-8\ 984.808$	0.999 0	104.20	104.50	93.47
54	野麦畏	18.107	271.0>96.9	30	152.9>96.9	10	$Y=2\ 328.237X-14\ 717.35$	0.996 6	103.08	116.92	100.97
55	噻丙磷	18.352	172.9>109.0	5	201.0>109.0	10	$Y=2\ 248.918X-12\ 049.71$	0.995 4	108.38	112.27	95.22
56	抗蚜威	18.376	196.0>139.9	15	168.0>139.9	5	$Y=6\ 099.676X-18\ 669.38$	0.998 1	96.85	103.23	90.65
57	异稻瘟净	18.383	136.9>109.0	5	245.9>137.0	5	$Y=9\ 442.887X-40\ 920.31$	0.996 7	88.30	108.84	94.71
58	安硫磷	18.574	188.1>160.2	10	236.9>160.2	5	$Y=1\ 458.514X-6\ 282.524$	0.999 2	66.78	108.43	91.44
59	五氯苯胺	18.640	221.0>193.1	10	232.0>204.1	10	$Y=2\ 379.076X-11\ 548.2$	0.996 1	97.40	101.59	89.11
60	除线磷	18.992	296.8>268.9	10	298.8>270.9	10	$Y=7\ 214.948X-30\ 391.82$	0.996 6	108.22	111.75	91.43
61	敌草净	18.993	196.9>169.0	15	198.9>171.0	15	$Y=3\ 822.483X-7\ 747.82$	0.998 9	90.88	107.10	96.41
62	敌稗	19.069	290.9>109.0	10	138.9>109.0	5	$Y=4\ 478.371X-11\ 920.92$	0.999 4	84.67	100.38	91.44
63	乙草胺	19.183	148.9>119.0	5	108.9>91.0	5	$Y=2\ 479.907X+79\ 751.29$	0.997 8	69.07	89.54	65.42
64	甲基毒死蜱	19.211	236.0>125.1	10	236.0>167.0	10	$Y=1\ 887.99X-7\ 783.045$	0.999 1	111.89	106.87	91.77
65	噻草酮	19.208	174.9>112.0	15	174.9>76.0	35	$Y=3\ 073.599X-9\ 168.413$	0.998 5	84.68	96.68	99.62
66	马拉氧磷	19.392	163.0>132.1	5	163.0>117.1	25	$Y=3\ 391.491X-9\ 385.167$	0.999 3	127.32	118.88	105.93
67	乙烯菌核利	19.379	169.0>168.2	15	168.0>167.2	15	$Y=1\ 513.681X-6\ 658.913$	0.998 1	98.42	95.84	90.74
68	甲基对硫磷	19.437	251.8>162.2	10	251.8>161.1	15	$Y=3\ 819.057X-15\ 204.91$	0.998 5	109.68	103.30	87.19
69	甲基立枯磷	19.483	137.1>84.0	10	137.1>54.0	20	$Y=5\ 854.383X-19\ 527.18$	0.996 8	81.30	102.51	88.18
70	甲草胺	19.522	108.9>79.0	5	144.9>109.0	15	$Y=5\ 074.896X-7\ 472.397$	0.996 1	83.59	108.11	92.40
71	莠灭净	19.829	218.0>109.0	15	218.0>79.0	30	$Y=3\ 076.211X-15\ 675.98$	0.998 9	112.72	115.89	100.20
72	甲霜灵	19.803	291.8>156.0	15	291.8>108.8	15	$Y=2\ 158.658X-15\ 414.4$	0.999 5	129.88	126.12	106.76
73	皮蝇磷	19.879	182.0>111.0	15	182.0>102.1	15	$Y=5\ 496.99X-15\ 565.85$	0.999 2	99.72	102.11	89.30
74	扑草净	19.950	250.0>55.0	20	250.0>200.0	20	$Y=3\ 400.674X-8\ 287.688$	0.998 5	89.66	105.65	94.14

续表 1

编号	名称	保留时间/	定量离子对	碰撞电	定性离子	碰撞电	回归方程	<i>r</i>	0.05 mg/kg	0.1 mg/kg	0.2 mg/kg
		min	<i>m/z</i>	压 1/V	对 <i>m/z</i>	压 2/V			回收率/%	回收率/%	回收率/%
75	甲基嘧啶磷	20.379	288.9>92.8	10	207.8>181.1	10	$Y=3\ 085.313X-11\ 222.14$	0.996 4	95.17	105.04	96.20
76	去草净	20.431	288.9>92.8	10	207.8>181.1	10	$Y=5\ 594.564X-8\ 959.904$	0.999 4	93.56	105.02	95.46
77	杀螟硫磷	20.425	292.0>264.0	5	292.0>206.0	10	$Y=3\ 374.649X-12\ 219.89$	0.999 0	108.96	106.08	80.95
78	灭草松	20.523	366.8>212.8	25	368.8>214.8	25	$Y=4\ 172.218X-4\ 654.313$	0.999 1	84.80	103.84	94.37
79	除草定	20.551	176.1>91.1	10	221.0>193.1	5	$Y=3\ 531.348X+5\ 143.616$	0.999 0	74.61	98.24	92.75
80	甲拌磷亚砷	21.031	192.0>138.1	10	192.0>111.0	25	$Y=10\ 081.87X-8\ 247.085$	0.999 3	92.91	94.16	91.34
81	马拉硫磷	20.816	340.0>298.0	15	108.0>57.0	15	$Y=5\ 761.017X-12\ 427.62$	0.999 3	123.18	119.97	100.09
82	异丙净	20.965	226.0>206.0	15	198.9>170.1	25	$Y=5\ 647.424X-18\ 950.57$	0.999 4	96.84	106.41	93.60
83	异丙甲草胺	20.964	226.0>206.0	15	198.9>170.1	25	$Y=20\ 718.94X-21\ 925.02$	0.997 8	98.79	104.40	92.12
84	甲拌磷砷	21.032	226.0>206.0	15	198.9>170.1	25	$Y=10\ 192.99X-10\ 039.54$	0.996 4	72.12	92.95	90.40
85	毒死蜱	21.058	226.0>206.0	15	198.9>170.1	25	$Y=3\ 454.971X+83\ 239.29$	0.997 8	102.70	125.21	97.49
86	禾草丹	21.066	336.0>217.9	20	336.0>203.8	30	$Y=2\ 982.059X+2\ 042.337$	0.997 0	83.10	94.25	83.75
87	艾氏剂	21.125	340.9>309.9	10	189.1>126.0	20	$Y=964.713\ 2X-1\ 770.145$	0.999 4	88.74	101.35	96.82
88	倍硫磷	21.198	156.9>107.1	15	198.9>157.0	10	$Y=1\ 391.243X-3\ 743.875$	0.998 9	109.48	114.54	103.43
89	对硫磷	21.341	156.9>107.1	15	198.9>157.0	10	$Y=2\ 751.797X-10\ 778.98$	0.998 5	114.39	105.61	93.88
90	氧异柳磷	21.443	173.0>145.1	15	280.9>173.0	10	$Y=25\ 483.36X-71\ 015.29$	0.998 6	99.80	109.72	102.35
91	三唑酮	21.468	96.0>67.1	10	96.0>53.1	15	$Y=4\ 258.259X-10\ 901.04$	0.999 4	103.17	114.92	98.37
92	氟醚唑	21.506	248.0>154.1	20	248.0>182.1	10	$Y=2\ 925.676X-7\ 497.091$	0.999 3	94.03	113.71	97.78
93	水胺硫磷	21.491	100.0>72.0	5	124.9>89.0	15	$Y=906.596\ 6X-3\ 903.983$	0.997 3	109.05	111.37	101.15
94	三氯杀螨醇	21.602	126.2>55.1	10	126.2>83.1	5	$Y=11\ 602.93X-29\ 122.49$	0.998 7	87.59	97.19	83.64
95	毒壤磷	21.700	253.0>162.1	15	339.9>252.9	10	$Y=8\ 873.859X-43\ 379.8$	0.997 4	118.52	112.22	97.20
96	嘧啶磷	21.934	317.9>199.0	15	317.9>54.8	10	$Y=4\ 763.627X-16\ 727.54$	0.998 1	97.96	106.13	95.90
97	溴硫磷	21.877	118.1>90.0	10	118.1>89.0	25	$Y=4\ 613.799X-17\ 218.53$	0.999 2	130.05	117.87	85.49
98	甲基异柳磷	22.122	352.8>262.9	15	354.8>264.9	15	$Y=16\ 492.63X-52\ 139.12$	0.998 0	104.63	110.80	96.12
99	噻唑磷	22.006	139.0>111.0	15	222.0>125.1	15	$Y=1\ 364.552X-4\ 370.394$	0.999 2	103.77	107.22	102.40
100	二甲戊灵	22.330	139.0>111.0	15	222.0>125.1	15	$Y=2\ 418.443X-10\ 845.33$	0.997 0	99.87	104.45	91.93
101	(<i>E</i>)-毒虫畏	22.722	231.0>175.0	10	256.0>82.1	10	$Y=5\ 183.577X-14\ 437.64$	0.998 3	97.44	107.43	97.11
102	噻菌环胺	22.357	141.0>95.0	5	141.0>79.0	15	$Y=6\ 989.123X-18\ 057.95$	0.999 4	96.66	99.06	97.53
103	特丁硫磷砷	22.492	260.0>75.0	5	230.9>128.9	25	$Y=6\ 410.568X-16\ 943.98$	0.996 9	86.97	114.59	99.72
104	氟虫腈	22.448	153.0>97.0	10	124.9>96.9	5	$Y=3\ 554.036X-8\ 501.115$	0.999 3	93.72	107.59	99.31
105	戊菌唑	22.545	96.9>64.9	20	199.0>142.9	10	$Y=8\ 855.533X-20\ 088.04$	0.999 3	97.86	106.46	96.60
106	硫环磷	22.661	285.9>92.9	20	287.9>92.9	20	$Y=1\ 118.753X-4\ 678.511$	0.998 3	78.27	89.54	89.34
107	异柳磷	22.671	262.9>109.0	10	232.9>109.0	10	$Y=11\ 888.23X-31\ 179.64$	0.998 4	101.82	108.67	96.54
108	(<i>Z</i>)-毒虫畏	22.722	229.9>106.1	15	229.9>136.1	5	$Y=5\ 183.061X-14\ 131.97$	0.998 3	96.86	107.27	96.97
109	生物烯丙菊酯	22.912	265.0>250.0	15	265.0>93.0	25	$Y=3\ 351.732X-14\ 195.45$	0.997 8	90.90	103.22	70.95
110	氟丁酰草胺	22.995	199.0>121.0	10	241.1>199.1	10	$Y=10\ 427.42X-36\ 546.84$	0.999 5	114.34	116.18	102.44
111	唑硫磷	22.933	207.9>181.0	5	264.9>210.0	10	$Y=11\ 657.43X-33\ 928.82$	0.998 1	101.67	106.42	95.84
112	地胺磷	22.802	234.0>146.1	20	220.0>192.1	5	$Y=14\ 119.38X-29\ 041.18$	0.999 0	80.90	94.62	90.19
113	腐霉利	23.064	227.1>121.1	10	227.1>91.1	35	$Y=4\ 059.159X-7\ 641.476$	0.999 5	92.62	106.58	97.44
114	三唑醇	23.078	128.9>102.1	15	197.9>129.0	5	$Y=5\ 613.557X+10\ 650.04$	0.999 6	64.43	88.36	92.29
115	乙基溴硫磷	23.476	238.0>166.2	10	166.0>55.1	20	$Y=5\ 681.878X-15\ 291.82$	0.998 9	98.53	103.85	97.57
116	杀扑磷	23.424	164.2>149.1	10	164.2>131.1	15	$Y=12\ 121.63X+200\ 423.8$	0.999 4	129.43	118.34	109.89
117	氯丹-反式	23.514	146.0>118.0	10	146.0>91.0	30	$Y=2\ 635.51X-7\ 168.612$	0.999 1	94.71	108.46	92.90
118	<i>o,p'</i> -DDE	23.643	237.0>208.1	30	271.9>237.1	10	$Y=11\ 661.04X-27\ 930.58$	0.999 0	99.83	103.26	96.07
119	杀虫畏	23.715	86.9>46.0	15	142.9>111.0	10	$Y=3\ 636.832X-11\ 189.63$	0.999 0	119.55	116.43	106.13
120	多效唑	23.661	154.1>153.1	15	153.1>152.1	15	$Y=10\ 509.63X-17\ 862.63$	0.999 6	91.01	106.57	99.88
121	丁草胺	23.871	181.2>165.2	25	181.2>166.2	10	$Y=4\ 186.984X-1\ 818.283$	0.999 1	78.37	93.71	85.34
122	苯硫威	23.876	127.0>109.0	10	127.0>95.0	15	$Y=11\ 475.8X-35\ 466.48$	0.999 0	100.95	107.54	96.79
123	噻菌胺	24.097	100.0>72.0	5	161.0>100.0	5	$Y=51\ 320.17X+150\ 542.1$	0.999 4	62.94	89.02	88.21
124	灭菌磷	24.056	196.0>140.0	10	168.0>140.0	5	$Y=2\ 704.964X-2\ 882.863$	0.998 2	77.92	93.73	86.24
125	抑草磷	24.131	283.8>213.9	30	283.8>248.8	15	$Y=7\ 369.45X-27\ 769.04$	0.998 3	107.89	109.86	97.32
126	溴苯烯磷	24.227	153.0>90.0	25	153.0>125.1	10	$Y=7\ 949.689X-23\ 107.68$	0.998 7	78.51	113.70	101.60
127	三氟硝草醚	24.371	191.0>113.0	15	191.0>141.0	10	$Y=3\ 659.524X-15\ 269.55$	0.998 1	110.04	99.19	100.54
128	氟酰胺	24.429	219.0>107.1	10	251.0>139.1	10	$Y=49\ 780.82X-107\ 908.2$	0.999 3	88.77	101.98	94.40

续表 1

编号	名称	保留时间/	定量离子对	碰撞电	定性离子	碰撞电	回归方程	<i>r</i>	0.05 mg/kg	0.1 mg/kg	0.2 mg/kg
		min	<i>m/z</i>	压 1/V	对 <i>m/z</i>	压 2/V			回收率/%	回收率/%	回收率/%
129	杀螨酯	24.414	372.8>265.8	15	271.7>236.9	15	$Y=19\,375.72X-43\,392.38$	0.999 3	86.64	95.49	85.35
130	己唑醇	24.485	197.0>141.0	10	197.0>161.0	5	$Y=1\,943.829X-8\,496.108$	0.999 5	80.17	110.95	97.89
131	抑霉唑	24.506	197.0>141.0	10	197.0>161.0	5	$Y=6\,004.32X-8\,324.001$	0.999 0	77.24	99.07	92.06
132	丙硫磷	24.549	183.1>168.1	10	183.1>153.0	15	$Y=7\,318.989X-20\,903.23$	0.998 5	100.07	108.44	98.98
133	咯菌腈	24.536	183.1>168.1	10	183.1>153.0	15	$Y=11\,103.32X-25\,592.39$	0.999 5	92.36	103.58	94.43
134	稻瘟灵	24.580	163.0>91.0	10	163.0>127.0	5	$Y=3\,628.36X-5\,415.727$	0.999 8	100.74	116.54	105.26
135	丙草胺	24.638	163.0>91.0	10	163.0>127.0	5	$Y=7\,025.194X-14\,162.46$	0.999 1	80.54	109.81	98.69
136	丙溴磷	24.712	163.0>91.0	10	163.0>127.0	5	$Y=2\,657.205X-8\,374.484$	0.996 7	92.08	110.63	99.04
137	<i>p,p'</i> -DDE	24.867	163.0>91.0	10	163.0>127.0	5	$Y=12\,451.78X-22\,361.36$	0.999 5	92.17	102.96	95.20
138	噁草酮	0.000	206.1>176.0	10	160.1>124.1	10	$Y=6\,266.035X-10\,643.79$	0.999 4	88.01	103.44	95.37
139	脱叶磷	24.961	161.0>119.1	5	161.0>146.0	5	$Y=4\,896.033X-8\,117.515$	0.998 9	91.79	103.34	98.19
140	狄氏剂	25.022	126.9>99.0	5	172.9>99.0	15	$Y=700.301\,3X-2\,836.371$	0.999 4	90.28	87.35	101.58
141	腈菌唑	0.000	126.9>99.0	5	126.9>55.0	5	$Y=2\,657.205X-8\,374.484$	0.996 7	92.95	106.54	99.50
142	<i>o,p'</i> -DDD	25.104	238.0>237.2	10	268.0>180.2	20	$Y=12\,451.78X-22\,361.36$	0.999 5	99.68	82.49	95.27
143	乙氧氟草醚	25.137	116.0>89.0	15	116.0>63.0	30	$Y=1\,744.667X-5\,116.724$	0.998 6	93.83	112.44	94.08
144	乙密酚磺酸酯	25.163	233.9>110.1	15	260.8>137.2	15	$Y=4\,323.502X-7\,880.187$	0.999 1	90.44	107.98	97.53
145	醚菌酯	25.212	223.2>222.2	10	222.2>207.2	15	$Y=6\,221.28X-13\,345.31$	0.998 7	97.59	107.97	98.17
146	环氟菌胺	25.546	225.2>224.3	10	224.2>208.2	20	$Y=1\,049.007X-3\,813.535$	0.999 4	85.12	98.87	102.23
147	异唑磷	25.578	198.0>183.1	15	198.0>118.0	35	$Y=3\,138.745X-11\,862.08$	0.999 3	119.69	112.70	111.07
148	环唑醇	25.643	130.0>102.1	10	148.0>130.1	10	$Y=7\,201.125X-3\,077.909$	0.999 8	71.08	95.38	94.27
149	吡氟禾草灵	25.841	128.0>72.1	5	128.0>100.1	10	$Y=4\,686.664X-7\,684.417$	0.999 8	92.27	106.01	98.59
150	除草醚	25.740	320.0>122.0	10	140.0>98.1	10	$Y=4\,126.429X-13\,604.56$	0.998 4	96.08	103.56	90.00
151	异狄氏剂	0.000	285.0>269.9	15	286.9>272.0	15	$Y=1\,180.731X-2\,696.697$	0.998 3	95.28	103.57	99.44
152	虫螨磷	26.065	226.0>184.2	10	199.0>184.1	5	$Y=5\,381.979X-11\,006.86$	0.999 5	96.81	110.24	68.00
153	乙酯杀螨醇	26.103	214.2>172.2	10	229.1>58.1	10	$Y=17\,903.29X-36\,519.24$	0.999 3	90.98	107.66	97.86
154	倍硫磷亚砷	26.108	198.0>82.0	15	198.0>55.0	30	$Y=269.172\,2X+2\,645.761$	0.999 6	61.09	103.44	76.96
155	丰索磷	26.435	167.0>125.1	5	224.9>119.0	15	$Y=3\,065.659X-11\,960.16$	0.996 3	95.90	106.66	95.18
156	β-硫丹	0.000	167.0>125.1	5	224.9>119.0	15	$Y=772.674\,4X-2\,972.572$	0.997 8	90.86	112.07	91.29
157	烯唑醇	26.245	185.0>170.1	5	241.1>170.2	15	$Y=9\,091.382X-29\,715.84$	0.999 4	105.68	111.64	102.39
158	倍硫磷砷	26.289	173.0>145.0	15	175.0>147.0	15	$Y=703.381\,8X-2\,542.427$	0.999 5	107.86	115.17	118.85
159	噁霜灵	26.323	195.0>103.0	5	195.0>60.0	20	$Y=12\,247.07X-36\,114.21$	0.999 4	90.18	106.83	100.52
160	乙硫磷	26.429	195.0>103.0	5	195.0>60.0	20	$Y=8\,239.15X-17\,209.0$	0.998 7	95.38	106.83	99.81
161	<i>p,p'</i> -DDD	26.420	190.0>126.1	10	190.0>75.0	20	$Y=31\,307.28X-72\,947.15$	0.999 2	100.28	108.67	97.12
162	<i>o,p'</i> -DDT	26.420	153.0>96.9	10	199.0>143.0	10	$Y=31\,307.28X-72\,947.15$	0.999 2	100.28	108.67	97.12
163	苯草醚	26.501	226.9>199.0	15	158.9>131.0	10	$Y=3\,317.206X+1\,125.479$	0.997 4	61.90	83.89	84.85
164	三唑磷	26.969	168.0>70.0	10	128.0>65.0	25	$Y=6\,340.428X-14\,472.39$	0.998 7	109.99	118.39	105.68
165	伐灭磷	27.203	168.0>70.0	10	128.0>65.0	25	$Y=5\,789.945X-7\,354.182$	0.999 8	110.14	78.83	107.72
166	苯霜灵	27.269	161.2>134.2	5	161.2>106.1	10	$Y=6\,668.343X-17\,408.98$	0.999 4	84.86	112.00	105.10
167	三硫磷	27.372	208.0>181.1	5	208.0>111.0	20	$Y=6\,557.966X-13\,641.27$	0.999 0	100.68	111.00	102.65
168	肟菌酯	27.516	328.9>109.0	15	330.9>109.0	15	$Y=2\,685.002X-8\,441.465$	0.999 7	104.60	114.62	102.68
169	敌瘟磷	27.446	175.0>111.0	10	111.0>75.0	15	$Y=12\,811.9X-26\,489.93$	0.999 2	110.24	109.88	101.62
170	唑氧灵	27.545	144.9>85.0	5	144.9>58.1	15	$Y=14\,702.7X-43\,078.77$	0.999 2	105.13	110.12	98.29
171	丙环唑	27.718	225.9>184.0	5	225.9>157.0	10	$Y=6\,407.687X-8\,074.574$	0.999 5	96.33	90.70	93.69
172	<i>p,p'</i> -DDT	27.756	123.0>81.0	10	107.0>91.0	10	$Y=10\,563.65X-45\,637.26$	0.996 4	107.43	106.03	98.12
173	环噻酮	27.883	123.0>81.0	10	107.0>91.0	10	$Y=18\,987.98X-56\,156.14$	0.999 1	75.63	104.35	96.54
174	戊唑醇	28.173	135.9>108.0	15	135.9>69.0	30	$Y=7\,051.417X+6\,377.36$	0.999 4	94.84	103.79	99.75
175	禾草灵	28.239	260.9>203.0	10	214.9>179.0	10	$Y=4\,999.923X-19\,191.38$	0.999 7	104.35	114.28	102.64
176	增效醚	28.458	127.0>109.0	10	127.0>95.0	15	$Y=15\,123.84X-21\,426.81$	0.999 7	93.93	108.53	101.21
177	氟环唑	28.593	127.0>109.0	10	127.0>95.0	15	$Y=13\,719.87X-25\,292.89$	0.999 3	84.03	103.42	98.03
178	哒嗪硫磷	29.016	228.9>173.1	5	172.9>172.0	5	$Y=5\,210.094X-7\,833.83$	0.999 6	109.57	102.54	
179	异菌脲	28.950	230.9>175.0	10	230.9>129.0	20	$Y=1\,402.713X-1\,716.767$	0.999 1	99.28	118.72	99.23
180	亚胺硫磷	29.073	211.1>183.0	10	183.0>140.0	15	$Y=5\,686.363X-64\,386.02$	0.999 1	95.71	98.20	95.52
181	联苯菊酯	29.196	202.0>147.0	5	169.0>57.1	5	$Y=43\,477.31X-38\,548.32$	0.999 4	100.25	109.20	76.01
182	苯硫磷	29.178	172.0>94.0	15	187.0>172.0	5	$Y=8\,657.844X-26\,141.4$	0.997 4	83.27	93.07	83.36

续表 1

编号	名称	保留时间/	定量离子对	碰撞电	定性离子	碰撞电	回归方程	<i>r</i>	0.05 mg/kg	0.1 mg/kg	0.2 mg/kg
		min	<i>m/z</i>	压 1/V	对 <i>m/z</i>	压 2/V			回收率/%	回收率/%	回收率/%
183	溴螨酯	29.229	116.0>89.0	15	131.0>89.0	30	<i>Y</i> =13 021.93 <i>X</i> -25 259.67	0.999 3	91.87	106.57	98.66
184	嘧草磷	29.240	262.8>192.0	20	264.9>194.0	20	<i>Y</i> =9 267.489 <i>X</i> -19 903.47	0.998 7	99.73	106.18	99.54
185	胺菊酯	29.258	295.0>237.0	20	236.9>142.9	30	<i>Y</i> =12 304.52 <i>X</i> -13 767.83	0.998 6	90.38	106.69	99.02
186	甲氧滴滴涕	29.366	248.0>157.1	25	248.0>192.1	15	<i>Y</i> =8 113.889 <i>X</i> -19 612.28	0.996 4	95.19	105.23	98.94
187	乙螨唑	29.402	250.0>125.0	20	250.0>153.0	10	<i>Y</i> =663.777 9 <i>X</i> -885.913 5	0.999 7	87.40	98.10	97.30
188	甲氧菊酯	29.438	201.1>173.1	5	201.1>186.2	5	<i>Y</i> =5 563.825 <i>X</i> +39 333.4	0.999 6	126.76	123.02	101.11
189	咪唑菌酮	29.453	153.0>111.1	5	111.1>55.0	15	<i>Y</i> =3 920.428 <i>X</i> -8 965.273	0.999 3	97.77	108.31	99.91
190	吡螨胺	29.574	267.9>232.1	10	269.9>232.0	10	<i>Y</i> =7 356.061 <i>X</i> -9 534.641	0.999 6	84.44	105.12	98.36
191	莎稗磷	29.583	171.0>77.1	15	154.9>77.1	15	<i>Y</i> =3 637.968 <i>X</i> -2 125.139	0.999 3	99.75	108.61	109.07
192	氟茛禾草灵	29.619	266.9>159.1	15	268.9>161.1	15	<i>Y</i> =1 695.936 <i>X</i> -8 303.114	0.998 4	103.06	103.12	94.93
193	三氯杀螨砜	29.881	330.8>315.8	15	328.8>313.8	15	<i>Y</i> =2 564.674 <i>X</i> +6 576.171	0.999 3	70.53	83.10	92.68
194	伏杀硫磷	30.027	185.0>157.0	15	183.0>155.0	15	<i>Y</i> =9 874.46 <i>X</i> -6 218.657	0.999 8	96.67	110.11	101.58
195	溴苯磷	30.064	252.9>93.0	15	250.7>172.0	5	<i>Y</i> =4 326.924 <i>X</i> -11 150.54	0.997 1	103.00	108.30	100.11
196	吡丙醚	30.255	160.0>77.1	20	160.0>133.1	10	<i>Y</i> =10 394.87 <i>X</i> -14 553.95	0.997 5	74.23	98.46	97.60
197	苯噻酰草胺	30.326	155.9>110.0	5	109.9>79.0	15	<i>Y</i> =16 613.38 <i>X</i> -23 119.5	0.999 2	81.60	100.47	95.39
198	氟丙菊酯	30.698	222.9>132.2	20	222.9>147.2	5	<i>Y</i> =1 608.535 <i>X</i> -4 457.403	0.998 9	109.70	110.16	101.02
199	定菌磷	30.697	275.9>202.1	15	315.9>275.9	10	<i>Y</i> =8 777.648 <i>X</i> -24 672.09	0.997 6	106.46	113.91	103.35
200	氯苯嘧啶醇	30.714	318.1>166.1	10	318.1>182.0	10	<i>Y</i> =5 472.385 <i>X</i> -9 145.268	0.999 6	91.27	106.40	99.20
201	乙基谷硫磷	30.852	132.0>77.1	15	160.0>77.1	20	<i>Y</i> =6 897.891 <i>X</i> +2 185.217	0.999 5	91.51	99.51	101.79
202	蝇毒磷	31.554	230.9>129.0	20	230.9>175.0	10	<i>Y</i> =1 926.939 <i>X</i> -2 107.404	0.999 5	90.58	110.10	103.05
203	氯菊酯	31.562	141.0>113.0	15	141.0>63.1	30	<i>Y</i> =7 493.281 <i>X</i> +6 460.152	0.999 1	68.38	91.75	96.55
204	氟唑唑	31.578	272.9>193.1	5	272.9>108.0	15	<i>Y</i> =7 380.161 <i>X</i> -15 138.73	0.998 9	96.20	110.05	102.51
205	哒螨灵	31.597	181.0>153.1	5	168.0>153.1	5	<i>Y</i> =29 779.98 <i>X</i> -19 383.58	0.999 1	100.89	108.33	100.24
206	敌恶磷	31.609	187.0>124.0	20	197.9>145.0	15	<i>Y</i> =1 872.222 <i>X</i> +3 594.702	0.999 9	78.05	89.66	94.76
207	腈苯唑	31.986	136.0>94.0	10	136.0>42.0	5	<i>Y</i> =26 703.61 <i>X</i> -28 403.27	0.999 4	95.64	107.14	99.65
208	氟氯氟菊酯	32.007	252.0>196.0	20	252.0>146.0	30	<i>Y</i> =817.761 6 <i>X</i> -165.388 8	0.999 6	77.88	93.13	90.08
209	啶酰菌胺	32.455	203.9>91.0	5	121.9>121.0	15	<i>Y</i> =22 102.72 <i>X</i> -45 054.89	0.999 0	98.27	108.30	100.03
210	氯氟菊酯	32.481	262.8>193.0	35	244.8>173.0	30	<i>Y</i> =2 285.133 <i>X</i> -5 534.333	0.998 8	88.89	102.63	101.99
211	氟氰戊菊酯	32.547	187.0>124.0	25	243.9>187.0	5	<i>Y</i> =18 767.98 <i>X</i> -56 256.04	0.998 7	99.17	102.16	93.82
212	氰戊菊酯	33.442	285.9>202.0	15	200.0>92.0	10	<i>Y</i> =2 835.965 <i>X</i> -5 563.34	0.998 9	90.13	99.82	93.53
213	氟胺氟菊酯	33.585	214.9>173.0	5	215.8>175.0	5	<i>Y</i> =3 235.767 <i>X</i> -12 788.56	0.996 8	101.92	109.76	102.28
214	苯醚甲环唑	34.059	214.9>58.1	10	214.9>200.2	5	<i>Y</i> =9 002.9 <i>X</i> -2 005.888	0.999 5	94.67	108.78	100.87
215	溴氟菊酯	34.482	121.0>77.0	20	121.0>103.1	15	<i>Y</i> =2 325.485 <i>X</i> +222.790 9	0.999 0	81.19	92.32	92.73

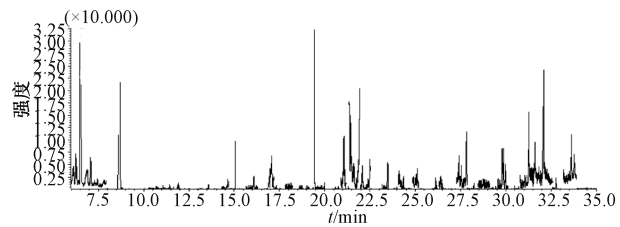


图 1 各农药对照品总离子流图

3.2 样品前处理条件优化

3.2.1 提取溶剂 由于农药含有机磷、有机氯、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、三唑类、三嗪类、酰胺类、苯氧羧酸类化合物，故选择合适的提取试剂以确保检测过程回收率尤为重要。常用的提取试剂有正己烷、丙酮、二氯甲烷、乙腈等^[21-23]，其中正己烷极性较弱，不能完全提取陈皮组织中的农药残留；丙酮能与水互溶，极性较强，但同时也会将陈皮组织中色素、脂肪大量提取出来，对后期净化带来干扰；二氯甲烷在提取有机磷农药时效果显著，但对其

他类型农药的提取效率较低；陈皮组织中含有挥发油、果胶、多糖等，而乙腈溶解性好，挥发性低，可有效去除脂肪和色素，渗透力强，适合提取的农药极性范围广，对大多数农药的提取效率高^[24]，但陈皮含水量较低，若直接加入该溶剂会导致提取效率较低，故在提取前加入水，使部分水溶性农药及多糖、色素浸出以提高提取效率^[25]。另外，QuEChERS 提取包最佳使用环境为弱酸性，而且挥发性酸的加入在一定程度上可促进农药化合物的离子化，防止对酸碱较为敏感的农药产生降解^[26]，使部分农药化合物的峰形得到改善，故添加 1% 乙酸。

3.2.2 提取温度 由于 QuEChERS 净化管含有 MgSO₄，在提取过程中会放出大量的热量，部分化合物受热易分解^[27]，使 MgSO₄、氯化钠等结成块状，故加入陶瓷均质子，将结块的提取体系打散以促进均匀提取。另外，样品在-18 ℃冰箱中放置 10 min 后再进行提取，可使降温速率更快，从而节省实验时间。

3.2.3 净化填料 选择不同填料和配比的 QuEChERS 净化

管 (A 为 800 mg MgSO_4 , 150 mg PSA, 15 mg GCB; B 为 800 mg MgSO_4 , 300 mg PSA, 50 mg GCB; C 为 800 mg MgSO_4 , 400 mg PSA, 100 mg GCB), 对 215 种农药提取液进行净化处理, 通过回收率确定最佳净化方案, 结果见图 2。由此可知, A 中绝大多数化合物的回收率范围为 80% ~ 120%, B 中回收率小于 60% 的化合物占所测化合物比例为 10.18%, 而 C 中占 12.04%, 其中甲胺磷、敌草腈、六氯苯等回收率均在 50% 以下, 回收率高于 120% 的化合物占所测化合物比例分别为 1.85%、0.46%。由于 PSA 用于去除样品中的极性有机酸和糖类, GCB 主要去除色素^[28], 在萃取极性化合物净化效果较 C_{18} 更好更稳定^[29], 故选择 A 对样品进行处理。

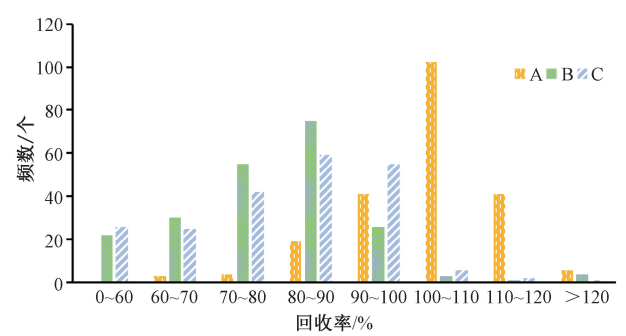


图 2 不同填料组合对农药回收率的影响

3.3 方法学考察

3.3.1 基质效应 215 种农药中仅有 1.8% 存在基质抑制, 17.7% 基质效应不明显, 80.5% 具有基质增强效应, 为减少基质效应对定量准确度的影响, 采用基质匹配标法配制标准曲线。

3.3.2 线性关系考察 取空白基质样品 2 g, 经净化后取上清液 1.0 mL, 在氮吹仪上 40 ℃ 浓缩至近干, 分别加入标准工作液 200、150、100、50、20、10、5 μL , 乙腈定容至 1 mL, 摇匀, 滤过, 在“2.3”“2.4”项条件下进样测定。以农药峰面积为纵坐标 (Y), 质量浓度为横坐标 (X) 进行回归, 结果见表 1, 可知各农药在各自范围内线性关系良好。以信噪比 (S/N) 大于 3 为检出限, 测得其范围为 0.13~22.79 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3.3.3 加样回收率试验 选取 3 个水平 (0.05、0.1、0.2 mg/kg), 在“2.3”“2.4”项条件下进样测定, 计算回收率, 结果见表 1。

3.4 农药残留测定 共检出 12 种农药, 其中毒死蜱检出率最高, 为 41.7%, 并且检出量也最高, 为 0.316 mg/kg; 苯醚甲环唑、戊唑醇检出率为 33.3%, 最高检出量分别为 0.029、0.682 mg/kg; 丙溴磷检出率为 25%, 最高检出量为 0.125 mg/kg; 哒螨灵、苯硫威、三氯杀螨醇、甲拌磷砒、水胺硫磷、三唑磷、氰戊菊酯、甲基对硫磷检出率均低于 20%, 检出量均较低。

4 结论

本实验建立 QuEChERS 结合 GC-MS/MS 法同时测定陈皮中 215 种农药残留, 并对提取试剂、提取温度进行优化,

该方法具有简便经济快速、高灵敏度、高通量等优点, 可实现大批量该药材中多农药残留的检测, 也适用于其相关快速筛查与定量检测。

参考文献:

[1] 熊颖, 李纯, 任晋, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定陈皮 31 种禁用农药残留[J]. 中药新药与临床药理, 2020, 31(5): 590-595.

[2] 彭晓俊, 曾丽珠, 伍长春, 等. 基于 QuEChERS 法提取液相色谱-串联质谱法测定新会陈皮中的 9 种真菌毒素和农药残留[J]. 分析测试学报, 2017, 36(6): 738-743.

[3] 彭晓俊, 梁优珍, 梁伟华, 等. QuEChERS 结合气相色谱-质谱法测定农产品中杀螨剂和拟除虫菊酯农药残留[J]. 分析科学学报, 2017, 33(6): 863-868.

[4] 闫君, 陈婷, 张文, 等. 气相色谱-串联质谱动态多反应监测模式测定陈皮中 88 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2020, 39(5): 632-639.

[5] 吕盼, 张飞, 侯俊杰, 等. GC-MS/MS 检测陈皮药材中 179 种农药残留[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(16): 34-42.

[6] 董冰岩, 沈璐璐, 章海啸. 超高效液相色谱法测定陈皮、蒲公英根中 2 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 农药, 2020, 59(4): 281-283.

[7] 彭晓俊, 梁伟华, 彭梅, 等. 固相萃取/气相色谱法测定新会陈皮及其制品中 8 种有机磷农药[J]. 分析测试学报, 2016, 35(10): 1267-1272.

[8] Anibal C, Stephanie G, Gloria S, *et al.* Pesticide residues quantification in frozen fruit and vegetables in Chilean domestic market using QuEChERS extraction with ultra-high-performance liquid chromatography electrospray ionization Orbitrap mass spectrometry[J]. *Food Chem*, 2019, 295: 64-71.

[9] Mohammad F, Roya N, Hooshang S, *et al.* Determination of acetamiprid, imidacloprid, and spirotetramat and their relevant metabolites in pistachio using modified QuEChERS combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Chem*, 2018, 240: 634-641.

[10] Zhao P F, Wang Z K, Gao X, *et al.* Simultaneous enantioselective determination of 22 chiral pesticides in fruits and vegetables using chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2019, 277: 298-306.

[11] Paola P, Victor M, Roberto D, *et al.* Noncovalent interactions in high-performance liquid chromatography enantioseparations on polysaccharide-based chiral selectors [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1623: 1-21.

[12] Zhao P F, Zhao J, Lei S, *et al.* Simultaneous enantiomeric analysis of eight pesticides in soils and river sediments by chiral liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2018, 204: 210-219.

[13] Xu F, Xu Y, Liu G Z, *et al.* Separation of twelve posaconazole related stereoisomers by multiple heart-cutting chiral-chiral two-dimensional liquid chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1618: 1-5.

[14] Wu C J, Wang L, Li H, *et al.* Combination of solid-phase extraction with microextraction techniques followed by HPLC for simultaneous determination of 2-methylimidazole and 4-methylimidazole in beverages[J]. *Food Chem*, 2020, 305: 1-7.

[15] Samad S R, Naser D Tahmineh B. Combination of magnetic solid-phase extraction with dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-MS for trace analysis of synthetic cannabinoids in plasma samples[J]. *Micro Nano Lett*, 2020, 15 (8): 545-549.

[16] 李 纯, 熊 颖, 顾利红, 等. 广陈皮中 71 种禁限用农药残留测定分析[J]. *药物分析杂志*, 2020, 40(5): 843-853.

[17] 耿 昭, 李小红, 苟 琰, 等. QuEChERS 法结合气相色谱-串联质谱法测定贝母类中药中 53 种农药残留[J]. *中草药*, 2020, 51(20): 5337-5347.

[18] 吴学进, 王明月, 李春丽, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法同步测定香蕉中 40 种农药残留[J]. *农药*, 2020, 59 (3): 202-208.

[19] 张 弛, 宋 莹, 潘家荣, 等. 气相色谱-质谱大体积进样法测定果汁中 90 种农药残留[J]. *分析化学*, 2015, 43(8): 1154-1161.

[20] 金 婷, 孙 欣, 李卓瓦, 等. QuEChERS-气相色谱-三重四级杆质谱法检测石榴中的 19 种含磷农药残留[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(3): 275-280.

[21] 苟 琰, 高 驰, 邓晶晶, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法检测鱼腥草中 121 种农药残留[J]. *食品科学*, 2020, 41(16): 292-299.

[22] 崔丽丽, 闫梅霞, 逢世峰, 等. 灵芝中 17 种农药的 QuEChERS-气相色谱-质谱联用快速检测技术[J]. *食品科学*, 2019, 40(12): 326-331.

[23] 尹 怡, 赵 城, 余 权, 等. 改良 QuEChERS 法与 LC-MS/MS 联用测定水产品中 13 种农药残留[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(11): 255-260.

[24] 汪春明, 张 洋, 王东斌, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定大豆油中 126 种农药残留[J]. *农药学报*, 2021, 23(2): 405-413.

[25] 陈 婷, 续艳丽, 张 文, 等. 全自动 QuEChERS 样品制备系统结合高效液相色谱-串联质谱法检测植物源性食品中 34 种农药残留[J]. *色谱*, 2019, 37(9): 1019-1025.

[26] 孟志娟, 孙文毅, 赵丽敏, 等. 气相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查农产品中 70 种农药残留[J]. *分析化学*, 2019, 47(8): 1227-1243.

[27] 孟志娟, 黄云霞, 邸鹏月, 等. 快速滤过型净化法结合气相色谱-四极杆-飞行时间质谱同时筛查果蔬中 234 种农药残留[J]. *食品科学*, 2020, 41(16): 272-285.

[28] 杨志敏, 张 文, 吴福祥, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱动态多反应监测模式测定枸杞干果中 118 种农药残留[J]. *色谱*, 2021, 39(6): 659-669.

[29] 张爱芝, 王全林, 曹丽丽, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 250 种农药残留[J]. *色谱*, 2016, 34(2): 158-164.

不同姜炙方法对姜栀子挥发性成分的影响

钟 瑞, 付小梅, 高 莎, 黄 潇, 潘玲玲*, 刘 婧*
(江西中医药大学药学院, 江西 南昌 330004)

摘要: **目的** 比较不同姜炙方法对姜栀子挥发性成分的影响。**方法** 采用水蒸气蒸馏法提取挥发油, GC-MS 法鉴定挥发性成分, 归一化法测定其相对含量, 再进行主成分分析、判别分析。**结果** 从 8 种姜炙品挥发油中分别鉴定出 48、47、44、47、42、48、46、48 种成分, 共有成分 16 种。各姜炙方法可按照姜汁喷洒方式、栀子处理程度进行明显区分。**结论** 不同姜炙方法可较大幅度地影响姜栀子挥发性成分总量及化学组成, 以姜汁喷洒方式、栀子处理程度更明显。

关键词: 姜栀子; 挥发性成分; 姜炙; GC-MS; 主成分分析; 判别分析

中图分类号: R283 **文献标志码:** B **文章编号:** 1001-1528(2022)10-3375-07

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2022.10.059

收稿日期: 2021-06-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (82060710); 全国中药特色技术传承人才项目 (T20184828005); 江西省自然科学基金项目 (20202BABL206153); 江西省教育厅科学技术研究项目 (GJJ170753, GJJ190678); 江西省卫生计生委项目 (2017A323, 2018A311)

作者简介: 钟 瑞 (1997—), 男, 硕士生, 研究方向为生药学。Tel: 17346712016, E-mail: 277379719@qq.com

* **通信作者:** 潘玲玲 (1985—), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为中药学。Tel: (0791) 87118826, E-mail: pengling2003001@163.com

刘 婧 (1986—), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为中药制剂学。Tel: (0791) 87118645, E-mail: liujing860828@163.com