

GC-MS/MS 检测陈皮药材中 179 种农药残留

吕盼¹, 张飞¹, 侯俊杰¹, 费毅琴¹, 聂晶^{1*}, 黄志军²

(1. 湖北省药品监督检验研究院, 武汉 430075;

2. 健民药业集团股份有限公司, 武汉 430223)

[摘要] **目的:**基于气相色谱-串联质谱联用技术,建立 GC-MS/MS 农药多残留筛查与检测方法;在满足农药残留量检测方法学考察的技术要求基础上,对陈皮中 179 种农药残留量进行筛查与检测,全面了解陈皮种植过程中农药使用情况,以及陈皮药材的农药残留量。**方法:**陈皮样品先经 2 次乙腈匀浆提取,过固相萃取柱(SPE)净化,浓缩,滤过,加内标分析保护剂,采用 GC-MS/MS 技术进行检测。**结果:**建立了 179 种禁用、限用、高毒、国内常用农药指标的 GC-MS/MS 测定法;针对陈皮基质,建立了满足方法学要求的提取、净化、测定方法,该提取净化方法回收率在 60% ~ 120%, RSD ≤ 15%, 方法检出限总体在 0.01 mg·kg⁻¹ 以下。**结论:**建立的农药多残留方法指标较全面,有针对性,且方法灵敏度高,准确性好,可广泛地筛查与检测陈皮中农药多残留量,从而全面地反映农药污染情况;筛查结果表明,陈皮种植中农药使用种类较多,农药残留污染情况比较严重,陈皮药材的使用存在农药残留量超标风险。

[关键词] 陈皮; 气相色谱-串联质谱联用; 农药残留

[中图分类号] R284.1; R289; R22 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)16-0034-09

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20181612

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20180523.1739.027.html>

[网络出版时间] 2018-05-24 15:08

Determination of 179 Pesticides in Citri Reticulatae Pericarpium by GC-MS/MS

LYU Pan¹, ZHANG Fei¹, HOU Jun-jie¹, FEI Yi-qin¹, NIE Jing^{1*}, HUANG Zhi-jun²

(1. Hubei Institute for Drug Control, Wuhan 430075, China;

2. Jianmin Pharmaceutical Group Co. Ltd., Wuhan 430223, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a GC-MS/MS method for detecting 179 pesticides in Citri Reticulatae Pericarpium, in order to find out the current situations of pesticide residues in Citri Reticulatae Pericarpium. **Method:** The samples were extracted with acetone for twice, cleaned up by solid-phase extraction (SPE), concentrated, filtered, added with internal standard analysis protection agent, and then determined by GC-MS/MS. **Result:** The method of GC-MS/MS was established for determining 179 pesticides, including forbidden, limited, high-toxic and common pesticides. The recoveries of most pesticides ranged from 60% to 120%, with RSDs less than 15%. The limits of determination were below 0.01 mg·kg⁻¹. **Conclusion:** This method is sensitive and accurate, and can be used for the determination of multi-residual pesticides in Citri Reticulatae Pericarpium. The findings show that many finds of pesticides were used in planting oranges, which causes serious pesticide residues pollution. Therefore, there is a risk of using Citri Reticulatae Pericarpium with excessive pesticide residues.

[Key words] Citri Reticulatae Pericarpium; gas chromatography-mass spectrometry; multi-residual pesticides

[收稿日期] 20171029(009)

[基金项目] 国家药典委员会药品医疗器械审评制度改革子课题(中药)项目(ZG2016-1-02);小金胶囊标准化建设项目(ZYBZH-HUB-20)

[第一作者] 吕盼, 硕士, 主管药师, 从事中药质量控制与分析研究工作, Tel: 027-87705271, E-mail: lvpan0512@163.com

[通信作者] * 聂晶, 博士, 主任药师, 从事药品质量分析研究工作, Tel: 027-87705232, E-mail: niejingwh@sina.com

中药材种植过程中施用农药不当导致农药残留量超标,一方面影响药材疗效还直接危害人体健康^[1];另一方面在中药走向国际市场进程中欧美国家对中药材中农药残留限量提出了较高的要求^[2],中药农药残留问题成为中药出口的瓶颈,因此必须制定出相应的限量标准。陈皮作为一种常用药材,国际国内市场的需求量很大,然而在橘的种植过程中,为了防治病虫害,各种农药广泛使用^[3-4]。因此,建立准确、灵敏、可靠的农药多残留检测方法,对常用中药材中农药残留进行普查势在必行。

本实验基于色谱-质谱串联技术,采用 GC-MS/MS 选取了 179 种农药(包括高毒、高残留农药,禁限用农药,我国广泛使用的农药,部分农药有毒理学意义的代谢产物)为检测指标,建立了陈皮中农药多残留测定方法。中药药用部位多样,基体类型多变,化学成分繁多,这些特点决定了农药残留检测样品前处理过程尤其复杂^[5],本实验针对陈皮基质特点,建立了 C₁₈及石墨化炭黑复合固相萃取的样品净化方法,对 11 家蛇胆陈皮液的生产企业提供的陈皮原料药材中常用及禁限的农药指标进行了筛查检测,考察了解农药残留情况,评价其使用安全性。

1 材料

Agilent 7000C 型三重四级杆气质联用仪(配安捷伦 7890B GC 系统,美国安捷伦科技有限公司); Thermo Scientific ST16R 型离心机(赛默飞科技有限公司); Buch Synocere 平行蒸发仪(瑞士 Buch 公司); METTLER 分析天平(瑞士梅特勒); Eppendorf Research Plus 型移液器(德国 Eppendorf 公司)。

分析保护剂 D-山梨醇(美国 Sigma 公司,批号 CAS50-70-4)和 D-核糖酸内酯(东京化成工业株式会社,批号 CAS53336-08-3); 农药对照品(农业部环境质量监督检验测试中心,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,以丙酮为溶剂配制成 1 000 mg·L⁻¹的单标贮备溶液, -30 ℃密封保存); 丙酮、乙腈为农残级试剂(德国 Merck 公司), C₁₈及石墨化炭黑复合固相萃取柱(博纳艾杰尔公司), 无水硫酸镁(美国 SepaX)。

陈皮为生产蛇胆陈皮液制剂的 11 家生产企业提供(1~11), 陈皮样品经湖北省药品监督检验研究院肖凌副主任药师鉴定均为芸香科植物橘 *Citrus reticulata* 及其栽培变种的干燥成熟果皮。

2 方法

2.1 对照品及样品溶液制备

2.1.1 内标分析保护剂的配制 配制含 20 g·L⁻¹ D-核糖酸内酯与 10 g·L⁻¹ D-山梨醇的分析保护溶

液。精密量取质量浓度为 1 mg·L⁻¹ 的磷酸三苯酯内标贮备液加入分析保护溶液制成 50 μg·L⁻¹ 内标分析保护剂溶液。

2.1.2 对照品溶液的配制 精密称取各农药对照品约 5 mg, 分别加丙酮制成 1 000 mg·L⁻¹ 单对照品贮备溶液贮存在 -30 ℃ 的冰箱中; 精密量取各单农药对照品贮备溶液 1~3 mL, 配置成 500 μg·L⁻¹ 混合对照品贮备溶液。

2.1.3 供试品溶液的制备 取陈皮样品, 粉碎成细粉, 取约 5 g, 精密称定, 置 50 mL 聚苯乙烯具塞离心管中, 加氯化钠 1 g, 加乙腈匀浆 2 次(第 1 次 35 mL, 第 2 次 30 mL), 离心 10 min(5 000 r·min⁻¹), 分取上清液, 合并两次上清液, 减压浓缩至约 3 mL, 转移至 C₁₈及石墨化炭黑复合固相萃取柱, 加乙腈 25 mL 洗脱, 收集洗脱液, 浓缩定容至 10 mL, 即得。

2.1.4 测定法 精密量取混合对照品溶液、供试品溶液各 1 mL, 加 GC-MS/MS 内标分析保护剂溶液 0.3 mL, 混匀, 分别精密吸取 1 μL, 注入气相色谱串联质谱仪, 测定。

2.2 气相色谱-质谱检测^[6] 采用 Agilent DB-17MS 弹性石英毛细管柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm); 程序升温(初始温度 60 ℃, 保持 1 min; 以 30 ℃·min⁻¹ 升至 120 ℃, 以 10 ℃·min⁻¹ 升至 160 ℃, 以 2 ℃·min⁻¹ 升至 230 ℃, 以 15 ℃·min⁻¹ 升至 300 ℃, 保持 6 min, 以 20 ℃·min⁻¹ 升至 320 ℃, 保持 3 min); 载气高纯氮(纯度 99.999%); 流速 1.3 mL·min⁻¹; 进样口温度 260 ℃, 脉冲不分流进样; 进样量 1 μL; 离子源温度 230 ℃; 传输线温度 250 ℃; Agilent MassHunter 数据采集软件(Ver. B. 07. 04); MassHunter Workstation 定性分析软件(Ver. B. 07. 00); MassHunter Workstation; 定量分析软件(Ver. B. 07. 01)。

3 结果

3.1 线性关系考察 按 2.1.2 项下方法, 分别精密量取各农药对照品适量, 加乙腈配制含各农药 2~100 μg·L⁻¹ 不同质量浓度的系列混合对照品溶液。按 2.1.4 项下方法测定, 计算。以峰面积为纵坐标, 质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 测定的相关系数均 > 0.99, 见表 1。

3.2 灵敏度试验 取混合对照品溶液, 梯度稀释后按 2.1.4 项下方法进样测定, 以相关定量离子信噪比(S/N) 10:1 时浓度为仪器定量限, 根据测得的定量限按 2.1.3 项下方法制备供试品溶液, 并计算。结果见表 1。

表 1 陈皮中 179 种农药的保留时间、定量及定性离子、相关系数、方法检出限及回收率

Table 1 Retention time, target ion, recovery and LOD for 179 pesticides in Citri Reticulatae Pericarpium

编号	名称	CAS 号	<i>t</i> /min	定量离子		定性离子 1		定性离子 2		标准曲线	<i>r</i>	LOD /mg·kg ⁻¹	回收 率 /%	回收 率 RSD /%
				<i>m/z</i>	CE /V	<i>m/z</i>	CE /V	<i>m/z</i>	CE /V					
1	涕灭威(分解峰)	116-06-3	3.78	115.1 > 100.1	8	115.1 > 68.0	8	115.1 > 48.0	12	$Y = 0.346X + 0.239$	0.993	0.001	56	12.2
2	二溴氯丙烷	96-12-8	5.583	157.0 > 75.0	15	157.0 > 95.0	20	157.0 > 49.0	20	$Y = 3.361X - 0.323$	0.996	0.005	53	6.3
3	除虫脲	35367-38-5	5.675, 8.614	153.0 > 125.0	11	153.0 > 90.1	20	153.0 > 63.1	25	$Y = 0.028X - 0.010$	0.99	0.04	59	7.2
4	敌敌畏	62-73-7	6.885	185.0 > 93.0	14	185.0 > 109.0	14	185.0 > 63.0	22	$Y = 1.518X + 0.226$	0.993	0.002	60	5.4
5	克百威	1563-66-2	7.212, 20.342	164.1 > 149.1	8	164.1 > 131.1	18	164.1 > 103.1	24	$Y = 0.452X + 0.023$	0.996	0.01	82	13.5
6	甲胺磷	10265-92-6	7.664	141.0 > 95.0	8	141.0 > 126.0	4	141.0 > 79.0	22	$Y = 1.072X + 0.034$	0.99	0.01	55	6.2
7	甲磺隆	74223-64-6	7.862	140.1 > 110.1	8	140.1 > 69.1	17	140.1 > 43.1	20	$Y = 1.026X - 0.617$	0.832	0.005	54	9.6
8	3-羟基克百威	16655-82-6	9.93	180.1 > 137.1	11	180.1 > 147.1	13	180.1 > 91.1	22	$Y = 0.427X + 0.107$	0.992	0.01	111	4.9
9	乙酰甲胺磷	30560-19-1	11.00	136.0 > 94.0	14	136.0 > 119.0	8	136.0 > 64.0	22	$Y = 1.502X + 0.546$	0.99	0.02	57	7.8
10	苯螨特	29104-30-1	11.82	213.0 > 170.0	15	213.0 > 155.0	22	213.0 > 127.0	30	$Y = 0.352X - 0.150$	0.92	0.002	66	5.8
11	硫线磷	95465-99-9	13.852	158.9 > 130.9	8	158.9 > 97.0	18	158.9 > 65.0	28	$Y = 7.553X + 0.857$	0.998	0.01	61	4.6
12	治螟磷	3689-24-5	14.806	322.0 > 202.0	10	322.0 > 294.0	4	322.0 > 174.0	18	$Y = 1.900X + 0.255$	0.997	0.002	68	6.9
13	甲拌磷	298-02-2	15.027	260.0 > 75.0	8	260.0 > 231.0	4	260.0 > 47.0	26	$Y = 1.672X - 0.195$	0.999	0.002	53	8.6
14	α-六六六	319-84-6	15.677	218.9 > 182.9	8	218.9 > 144.9	20	218.9 > 109.0	28	$Y = 5.169X - 0.740$	0.997	0.002	53	5.4
15	氧化乐果	1113-02-6	15.763	156.0 > 110.0	8	156.0 > 141.0	4	156.0 > 79.0	22	$Y = 2.254X + 0.048$	0.998	0.01	76	8.5
16	特丁硫磷	13071-79-9	16.66	231.0 > 174.9	14	231.0 > 128.9	26	231.0 > 202.9	8	$Y = 4.168X + 0.499$	0.995	0.002	56	5.6
17	五氯硝基苯	201-435-0	17.356	294.8 > 236.8	16	294.8 > 264.8	12	294.8 > 142.9	30	$Y = 0.977X + 0.116$	0.997	0.01	55	6.6
18	阿特拉津	1912-24-9	17.866	215.1 > 200.1	6	215.1 > 58.0	14	215.1 > 173.1	6	$Y = 2.208X + 0.374$	0.99	0.002	65	10.5
19	γ-六六六	6108-10-7	18.284	218.9 > 182.9	8	218.9 > 144.9	20	218.9 > 109.0	28	$Y = 3.464X + 0.484$	0.997	0.002	62	7.2
20	地虫硫磷	944-22-9	18.539	246.0 > 109.1	18	246.0 > 137.1	6	246.0 > 81.0	26	$Y = 4.423X + 0.547$	0.999	0.002	55	6.6
21	久效磷	6923-22-4	18.671	127.1 > 109.0	12	127.1 > 95.0	16	127.1 > 79.0	20	$Y = 0.834X + 0.107$	0.993	0.005	114	11.0
22	β-六六六	319-85-7	19.977	218.9 > 182.9	8	218.9 > 144.9	20	218.9 > 109.0	28	$Y = 1.710X + 0.263$	0.999	0.002	62	7.5
23	磷胺	13171-21-6	20.120, 23.357	125.0 > 47.0	14	125.0 > 79.0	8	125.0 > 62.0	10	$Y = 1.717X + 0.501$	0.996	0.005	71	8.0
24	乐果	60-51-5	20.262	164.1 > 149.1	8	164.1 > 131.1	18	164.1 > 103.1	24	$Y = 5.167X + 0.782$	0.995	0.005	53	5.5
25	氯磺隆(分解峰)	64902-72-3	20.706	257.0 > 162.0	8	257.0 > 119.0	18	257.0 > 146.0	18	$Y = 0.582X + 0.078$	0.996	0.005	69	6.9
26	氯唑磷	42509-80-8	20.811	191.0 > 127.0	10	191.0 > 111.0	22	191.0 > 92.1	20	$Y = 0.842X + 0.108$	0.993	0.01	62	12.9
27	八氯二丙醚	127-90-2	20.929	130.0 > 95.0	21	130.0 > 60.0	30	-	-	$Y = 3.935X + 0.427$	0.998	0.02	75	4.6
28	乙烯菌核利	50471-44-8	21.086	285.0 > 212.0	12	285.0 > 178.0	14	285.0 > 241.0	4	$Y = 0.883X + 0.121$	0.997	0.005	61	3.5
29	乙草胺	34256-82-1	21.153	223.1 > 132.1	22	223.1 > 147.1	10	223.1 > 174.1	8	$Y = 1.679X + 0.226$	0.996	0.005	65	5.3
30	五氯苯胺	527-20-8	21.195	265.0 > 194.0	23	265.0 > 203.0	23	265.0 > 230.0	12	$Y = 2.576X + 0.434$	0.997	0.005	70	3.9
31	δ-六六六	319-86-8	22.12	218.9 > 182.9	10	218.9 > 144.9	20	218.9 > 109.0	28	$Y = 1.324X + 0.197$	0.999	0.002	63	6.4
32	百菌清	1897-45-6	22.282	265.9 > 168.0	22	265.9 > 230.8	14	265.9 > 133.0	28	$Y = 0.019X + 0.002$	0.993	0.005	60	6.7
33	艾氏剂	309-00-2	22.499	262.9 > 191.0	34	262.9 > 203.0	26	262.9 > 193.0	28	$Y = 0.820X + 0.103$	0.999	0.005	57	7.4
34	甲基毒死蜱	5598-13-0	22.731	285.9 > 93.0	22	285.9 > 270.9	14	285.9 > 240.9	26	$Y = 2.108X + 0.250$	0.998	0.002	55	8.2
35	甲基五氯苯基硫醚	1825-19-0	23.766	296.0 > 263.0	16	296.0 > 246.0	30	296.0 > 281.0	19	$Y = 1.501X + 0.195$	0.993	0.002	52	9.6
36	甲基对硫磷	298-00-0	24.01	263.0 > 109.0	14	263.0 > 136.0	8	263.0 > 246.0	6	$Y = 1.560X + 0.164$	0.993	0.005	69	8.2

续表 1

编号	名称	CAS 号	t /min	定量离子		定性离子 1		定性离子 2		标准曲线	r	LOD /mg·kg ⁻¹	回收 率 /%	回收 率 RSD /%
				m/z	CE /V	m/z	CE /V	m/z	CE /V					
37	莠灭净	834-12-8	24.236	227.1 > 170.1	14	227.1 > 185.1	6	227.1 > 58.0	14	$Y = 1.476X + 0.220$	0.997	0.005	73	10.2
38	甲霜灵	57837-19-1	24.461	249.2 > 190.1	8	249.2 > 146.1	22	249.2 > 217.1	6	$Y = 1.026X + 0.158$	0.999	0.01	86	8.1
39	三唑酮	43121-43-3	25.215	208.1 > 181.0	10	208.1 > 127.0	14	208.1 > 111.0	22	$Y = 1.861X + 0.289$	0.998	0.002	110	6.6
40	毒死蜱	2921-88-2	25.35	313.9 > 257.9	14	313.9 > 285.9	8	313.9 > 193.9	28	$Y = 1.417X + 0.177$	0.992	0.002	63	5.5
41	马拉硫磷	121-75-5	26.104	173.1 > 99.0	14	173.1 > 127.0	6	173.1 > 145.0	6	$Y = 0.468X + 0.072$	0.999	0.04	80	4.6
42	对硫磷	56-38-2	26.356	291.1 > 109.0	14	291.1 > 137.0	6	291.1 > 81.0	24	$Y = 0.982X + 0.089$	0.991	0.002	75	3.6
43	三氯杀螨醇(分解峰)	115-32-2	26.952	250.0 > 139.0	14	250.0 > 215.0	8	250.0 > 111.0	28	$Y = 1.631X + 0.244$	0.999	0.002	58	5.9
44	二甲戊灵	40487-42-1	27.645	252.1 > 162.1	10	252.1 > 191.1	8	252.1 > 208.1	6	$Y = 0.842X + 0.083$	0.992	0.005	51	4.4
45	倍硫磷	55-38-9	27.9	278.0 > 109.0	20	278.0 > 125.0	20	278.0 > 169.0	14	$Y = 3.548X + 0.534$	0.999	0.002	62	8.2
46	甲基异硫磷	99675-03-3	28.09	241.1 > 199.1	6	241.1 > 121.1	22	241.1 > 167.1	14	$Y = 0.119X + 0.028$	0.990	0.002	50	9.2
47	三唑醇	89482-17-7 70585-37-4	28.887, 29.602	168.1 > 70.0	10	168.1 > 112.1	4	168.1 > 150.1	6	$Y = 3.733X + 0.586$	0.990	0.005	103	4.0
48	水胺硫磷	24353-61-5	29.28	289.1 > 136.0	14	289.1 > 113.0	6	289.1 > 108.0	28	$Y = 0.751X + 0.111$	0.999	0.005	67	5.0
49	腐霉利	32809-16-8	30.097	283.0 > 96.0	10	283.0 > 255.0	12	283.0 > 68.0	24	$Y = 2.758X + 0.414$	0.998	0.005	61	6.1
50	α -硫丹	959-98-8	30.191	241.0 > 206.0	15	241.0 > 170.0	17	241.0 > 241.0	5	$Y = 3.972X - 0.072$	0.999	0.02	59	8.2
51	多效唑	76738-62-0	30.687	236.1 > 125.0	14	236.1 > 167.0	10	236.1 > 132.0	16	$Y = 4.093X + 0.508$	0.992	0.005	77	7.6
52	丙草胺	86763-47-5	31.625	262.1 > 202.1	10	262.1 > 174.1	18	262.1 > 145.1	26	$Y = 1.846X + 0.204$	0.995	0.005	94	3.0
53	己唑醇	79983-71-4	32.175	214.0 > 172.0	20	214.0 > 159.0	20	214.0 > 187.0	14	$Y = 0.664X + 0.104$	0.992	0.002	74	5.2
54	p,p' -滴滴伊	72-55-9	32.801	246.0 > 176.0	30	246.0 > 211.0	22	246.0 > 220.0	24	$Y = 6.609X + 0.894$	0.998	0.005	64	10.5
55	狄氏剂	60-57-1	32.833	276.9 > 241.0	8	276.9 > 170.0	38	276.9 > 172.0	38	$Y = 0.401X + 0.400$	0.999	0.005	55	7.8
56	噻嗪酮	69327-76-0	33.822	172.1 > 57.0	14	172.1 > 131.1	6	172.1 > 116.1	8	$Y = 0.777X + 0.088$	0.995	0.005	102	4.8
57	丙溴磷	41198-08-7	33.975	336.9 > 266.9	14	336.9 > 308.9	6	336.9 > 294.9	10	$Y = 0.713X + 0.093$	0.993	0.02	56	5.2
58	杀扑磷	950-37-8	34.613	145.0 > 85.0	8	145.0 > 58.0	14	145.0 > 71.0	6	$Y = 3.947X + 1.080$	0.994	0.005	136	8.0
59	异狄氏剂	72-20-8	35.762	262.9 > 191.0	30	262.9 > 193.0	28	262.9 > 228.0	22	$Y = 0.369X + 0.434$	0.997	0.01	62	3.5
60	腈菌唑	88671-89-0	36.375	179.1 > 125.0	14	179.1 > 152.0	8	179.1 > 90.0	26	$Y = 3.431X + 1.077$	0.993	0.005	85	4.3
61	除草醚	1836-75-5	36.982	283.0 > 162.1	22	283.0 > 253.0	12	283.0 > 202.1	12	$Y = 0.549X + 0.106$	0.944	0.005	63	8.9
62	o,p' -滴滴涕	789-02-6	37.219	235.0 > 165.0	24	235.0 > 199.0	16	235.0 > 149.0	40	$Y = 14.015X + 1.528$	0.999	0.005	81	5.8
63	p,p' -滴滴涕	72-54-8	38.011	235.0 > 165.0	24	235.0 > 199.0	14	235.0 > 99.0	30	$Y = 6.847X + 1.624$	0.998	0.005	110	5.4
64	β -硫丹	33213-65-9	38.115	241.0 > 206.0	15	241.0 > 170.0	17	241.0 > 241.0	5	$Y = 0.329X - 0.061$	0.996	0.02	61	6.5
65	硫环磷	947-02-4	38.203	255.0 > 227.0	6	255.0 > 140.0	22	255.0 > 168.0	10	$Y = 0.384X + 0.035$	0.997	0.01	54	9.0
66	吡蚜酮	123312-89-0	39.052	113.0 > 98.0	5	113.0 > 70.1	22	113.0 > 42.1	20	$Y = 0.631X + 0.080$	0.991	0.01	82	5.0
67	p,p' -滴滴涕	50-29-3	40.357	235.0 > 165.0	24	235.0 > 199.0	16	235.0 > 149.0	40	$Y = 5.872X + 0.628$	0.992	0.01	94	3.9
68	丙环唑	60207-90-1	40.96, 41.27	259.0 > 69.0	14	259.0 > 191.0	8	259.0 > 173.0	14	$Y = 1.427X + 0.205$	0.99	0.005	74	6.7
69	炔螨特	2312-35-8	41.229, 41.46	135.1 > 107.1	16	135.1 > 77.0	24	135.1 > 95.0	14	$Y = 1.405X + 0.417$	0.999	0.01	71	4.2
70	抑食肼	112225-87-3	41.458	240.1 > 105.1	12	240.1 > 77.1	27	-	-	$Y = 3.736X + 0.980$	0.998	0.005	65	9.3
71	戊唑醇	107534-96-3	41.763	250.1 > 125.1	22	250.1 > 153.1	12	250.1 > 70.0	12	$Y = 0.085X + 0.013$	0.994	0.01	109	8.2
72	联苯菊酯	82657-04-3	41.958	181.1 > 166.1	12	181.1 > 153.1	8	181.1 > 179.1	12	$Y = 9.112X + 0.956$	0.998	0.005	66	7.4
73	硫丹硫酸盐	1031-07-8	41.993	272.0 > 237.0	16	272.0 > 141.0	30	272.0 > 117.0	30	$Y = 1.048X + 0.304$	0.999	0.01	93	11.5

续表 1

编号	名称	CAS 号	t /min	定量离子		定性离子 1		定性离子 2		标准曲线	r	LOD /mg·kg ⁻¹	回收 率 /%	回收 率 RSD /%
				m/z	CE /V	m/z	CE /V	m/z	CE /V					
74	倍硫磷亚砷	3761-41-9	42.201	279.0 > 109.0	20	279.0 > 153.0	11	279.0 > 169.0	17	$Y = 0.187X + 0.019$	0.999	0.01	54	9.2
75	倍硫磷砷	3761-42-0	42.445	310.0 > 105.0	17	310.0 > 136.0	18	310.0 > 246.0	5	$Y = 0.072X - 6.557$	0.998	0.02	50	9.6
76	三唑磷	24017-47-8	43.05	257.0 > 162.0	8	257.0 > 134.0	22	257.0 > 119.0	26	$Y = 0.849X + 0.091$	0.999	0.005	62	7.9
77	异菌脲	36734-19-7	43.542	314.0 > 245.0	12	314.0 > 56.0	22	314.0 > 271.0	8	$Y = 2.886X - 0.065$	0.998	0.01	-	5.8
78	甲氰菊酯	3915-41-8	43.594	265.1 > 210.1	12	265.1 > 172.1	14	265.1 > 89.0	28	$Y = 0.211X + 0.591$	0.996	0.002	50	5.8
内标 物质	磷酸三苯酯	204-112-2	43.859	326.0 > 233.0	12	326.0 > 215.0	21	326.0 > 169.0	26	-	-	-	-	-
79	氯氟菊酯	68085-85-8	44.416	197.0 > 161.0	8	197.0 > 141.0	12	197.0 > 91.0	26	$Y = 0.678X + 0.133$	0.999	0.04	55	8.9
80	氯苯嘧啶醇	60168-88-9	46.081	251.0 > 139.0	14	251.0 > 111.0	26	251.0 > 93.0	24	$Y = 2.157X + 0.471$	0.999	0.005	86	8.6
81	联苯三唑醇	55179-31-2	46.192	170.1 > 141.1	22	170.1 > 115.1	28	170.1 > 55.0	24	$Y = -0.447X + 1.065$	0.971	0.01	83	6.4
82	氟氯菊酯	68359-37-5	46.704, 46.818, 46.926	226.1 > 206.1	14	226.1 > 199.1	6	226.1 > 151.1	28	$Y = 0.810X + 0.201$	0.991	0.01	60	8.1
83	蝇毒磷	56-72-4	47.179	362.0 > 109.0	16	362.0 > 226.0	14	362.0 > 81.0	26	$Y = 0.485X + 0.070$	0.996	0.01	53	7.6
84	氟胺菊酯	102851-06-9	48.057, 48.223	250.1 > 55.0	20	250.1 > 200.0	20	250.1 > 208.0	20	$Y = 0.555X + 0.065$	0.93	0.04	71	8.6
85	氰戊菊酯	70124-77-5	49.04, 49.443	419.1 > 225.1	6	419.1 > 167.1	12	419.1 > 125.1	26	$Y = 0.216X + 0.004$	0.988	0.04	64	8.5
86	溴氰菊酯	52918-63-5	51.033	252.9 > 93.0	20	252.9 > 171.9	8	252.9 > 77.0	26	$Y = 0.287X + 0.059$	0.992	0.04	62	7.2
87	苯醚甲环唑	119446-68-3	51.369	323.0 > 265.0	14	323.0 > 202.0	28	323.0 > 209.0	28	$Y = 2.17X + 0.550$	0.999	0.005	53	6.6
88	烯酰吗啉	110488-70-5	53.202, 53.784	301.1 > 165.1	14	301.1 > 139.0	14	301.1 > 273.1	12	$Y = 2.492X + 0.232$	0.996	0.01	74	10.0
89	溴菌腈	35691-65-7	4.103	106.0 > 66.0	8	106.0 > 39.1	20	106.0 > 79.1	5	$Y = 0.479X + 0.070$	0.999	0.002	53	9.0
90	氟虫脲	101463-69-8	6.162, 12.828	141.1 > 113.1	15	141.1 > 63.1	25	141.1 > 93.1	25	$Y = 0.899X + 0.125$	0.979	0.01	62	8.5
91	噻苯隆	51707-55-2	6.986	119.0 > 91.0	14	119.0 > 64.1	21	119.0 > 51.0	30	$Y = 1.291X + 0.634$	0.999	0.02	129	9.9
92	杀铃脲	64628-44-0	7.141, 10.732	203.0 > 134.1	14	203.0 > 106.1	20	203.0 > 78.1	30	$Y = 0.489X + 0.082$	0.997	0.04	59	12.9
93	四聚乙醛	108-62-3	8.717	89.0 > 45.1	4	89.0 > 44.1	4	-	-	$Y = 2.194X + 0.509$	0.996	0.005	60	8.6
94	丙线磷	13194-48-4	10.385	200.0 > 158.0	6	200.0 > 114.0	14	200.0 > 97.0	24	$Y = 1.835X - 0.483$	0.999	0.02	55	9.5
95	环草丹	2212-67-1	11.174	126.1 > 55.0	14	126.1 > 83.0	6	126.1 > 98.0	4	$Y = 8.661X + 0.717$	0.999	0.004	56	5.3
96	仲丁威	3766-81-2	11.265	150.1 > 121.1	10	150.1 > 103.1	24	150.1 > 77.0	28	$Y = 6.825X + 1.503$	0.991	0.01	62	3.9
97	甲萘威	63-25-2	11.384	144.1 > 116.1	12	144.1 > 89.0	38	144.1 > 65.0	28	$Y = 0.962X + 0.119$	0.997	0.04	64	6.4
98	六氯苯	118-74-1	11.444	283.8 > 248.8	24	283.8 > 213.8	28	283.8 > 176.9	38	$Y = 4.182X + 0.250$	0.999	0.004	73	4.7
99	速灭威	1129-41-5	13.098	108.0 > 90.0	14	108.0 > 80.0	8	108.0 > 77.0	26	$Y = 6.064X + 0.087$	0.999	0.01	55	7.4
100	叶蝉散	2631-40-5	14.233	136.0 > 121.0	10	136.0 > 103.0	22	136.0 > 77.0	26	$Y = 6.455X + 0.871$	0.996	0.002	58	5.2
101	氟乐灵	1582-09-8	14.665	306.1 > 264.1	8	306.1 > 206.1	14	306.1 > 160.1	22	$Y = 3.885X + 0.178$	0.998	0.01	61	3.6
102	甲草胺	15972-60-8	16.662	188.1 > 160.1	10	188.1 > 132.1	18	188.1 > 117.1	26	$Y = 2.845X + 0.257$	0.994	0.002	58	6.2
103	异噁草酮	81777-89-1	17.027	204.1 > 107.1	20	204.1 > 78.0	27	204.1 > 68.1	25	$Y = 5.014X + 0.433$	0.999	0.002	52	8.2
104	扑草净	7287-19-6	17.624	241.2 > 199.1	6	241.2 > 58.0	14	241.2 > 184.1	12	$Y = 2.455X + 0.193$	0.994	0.01	58	8.1
105	异丙草胺	86763-47-5	18.001	162.1 > 120.1	18	162.1 > 147.1	15	162.1 > 91.0	25	$Y = 0.436X + 0.047$	0.984	0.005	61	6.6
106	2,4-滴丁酯	94-80-4	18.806	276.0 > 185.0	10	276.0 > 57.0	20	276.0 > 162.0	20	$Y = 1.575X + 0.097$	0.997	0.01	56	5.5
107	异稻瘟净	26087-47-8	19.342	204.0 > 91.0	8	204.0 > 122.0	12	204.0 > 171.0	6	$Y = 8.572X + 0.856$	0.988	0.002	81	5.6
108	敌稗	709-98-8	19.584	160.9 > 99.0	24	160.9 > 90.0	22	160.9 > 126.0	18	$Y = 3.600X + 0.426$	0.999	0.002	63	4.6

续表 1

编号	名称	CAS 号	t /min	定量离子		定性离子 1		定性离子 2		标准曲线	r	LOD /mg·kg ⁻¹	回收率 /%	回收率 RSD /%
				m/z	CE /V	m/z	CE /V	m/z	CE /V					
109	氨氟乐灵	29091-21-2	19.658	321.0 > 279.0	5	321.0 > 205.0	8	321.0 > 183.0	12	$Y = 0.674X + 0.057$	0.990	0.01	87	5.9
110	溴苯腈	1689-84-5	20.145	276.9 > 170.0	18	276.9 > 88.1	28	276.9 > 117.2	25	$Y = 2.666X + 0.637$	0.994	0.002	78	8.4
111	二噻磷	333-41-5	20.651	204.0 > 91.0	8	204.0 > 122.0	12	204.0 > 171.0	6	$Y = 9.412X + 0.073$	0.998	0.002	81	8.2
112	西玛津	122-34-9	21.283	201.1 > 173.1	6	201.1 > 186.1	6	201.1 > 138.1	12	$Y = 2.059X + 0.192$	0.999	0.002	56	5.6
113	噻霉胺	53112-28-0	21.485	198.1 > 183.1	14	198.1 > 158.1	18	198.1 > 118.1	28	$Y = 3.280X + 0.231$	0.990	0.02	66	9.0
114	七氯	76-44-8	21.995	271.8 > 236.9	20	271.8 > 117.0	32	271.8 > 201.9	38	$Y = 4.462X + 0.315$	0.995	0.005	52	5.0
115	胺丙畏	31218-83-4	22.685	236.1 > 194.0	6	236.1 > 166.0	16	236.1 > 88.0	22	$Y = 1.959X + 0.178$	0.997	0.002	56	6.1
116	抗蚜威	23103-98-2	22.693	238.1 > 166.1	12	238.1 > 72.0	24	238.1 > 96.0	28	$Y = 4.202X + 0.277$	0.998	0.01	51	8.2
117	乙霉威	87130-20-9	23.104	267.1 > 225.1	8	267.1 > 196.1	14	267.1 > 168.1	20	$Y = 2.305X + 0.196$	0.999	0.005	54	7.6
118	反式-环氧七氯	28044-83-9	23.530	352.8 > 316.9	10	352.8 > 281.9	12	352.8 > 262.9	14	$Y = 0.227X + 0.008$	0.972	0.02	79	9.0
119	异丙甲草胺	51218-45-2	23.664	238.1 > 162.1	12	238.1 > 133.1	26	238.1 > 77.0	24	$Y = 22.653X + 1.485$	0.998	0.002	72	5.2
120	氟菌唑	99387-89-0	23.907	278.1 > 73.0	6	278.1 > 55.0	12	278.1 > 250.1	4	$Y = 0.464X + 0.020$	0.997	0.04	59	8.5
121	杀螟硫磷	122-14-5	24.168	277.0 > 260.0	6	277.0 > 109.1	14	277.0 > 228.0	14	$Y = 1.4076X + 0.110$	0.99	0.02	65	7.8
122	氯酞酸二甲酯	1861-32-1	24.380	300.9 > 222.9	26	300.9 > 272.9	14	300.9 > 257.9	22	$Y = 4.894X + 0.344$	0.997	0.004	54	4.8
123	顺式-环氧七氯	1024-57-3	25.098	352.8 > 262.9	14	352.8 > 281.9	12	352.8 > 316.9	10	$Y = 0.222X + 0.010$	0.978	0.01	64	9.2
124	氧化氯丹	27304-13-8	25.357	386.8 > 287.0	26	386.8 > 323.0	18	386.8 > 253.0	32	$Y = 0.152X + 0.005$	0.982	0.002	59	8.0
125	仲丁灵	33629-47-9	25.357	266.1 > 236.1	8	266.1 > 190.1	12	266.1 > 174.1	22	$Y = 0.736X + 0.043$	0.981	0.005	96	5.5
126	苯氟磺胺	1085-98-9	25.361	223.9 > 123.1	8	223.9 > 77.0	28	223.9 > 96.0	24	$Y = 4.759X + 0.227$	0.999	0.002	58	6.3
127	甲基嘧啶磷	29232-93-7	25.535	305.1 > 180.1	8	305.1 > 290.1	12	305.1 > 125.0	28	$Y = 1.132X + 0.057$	0.991	0.02	69	8.9
128	甲基立枯磷	57018-04-9	25.757	264.9 > 249.9	14	264.9 > 93.0	24	264.9 > 219.9	22	$Y = 6.763X + 0.436$	0.999	0.04	51	7.8
129	噻草酮	21087-64-9	27.148	198.1 > 82.0	14	198.1 > 110.1	10	198.1 > 153.1	8	$Y = 2.429X + 0.147$	0.997	0.04	69	5.4
130	氟虫腈	120068-37-3	27.352	366.9 > 212.9	30	366.9 > 254.9	22	366.9 > 331.9	14	$Y = 1.763X + 0.143$	0.999	0.01	109	6.5
131	噻唑磷	98886-44-3	28.124, 32.395	283.0 > 195.0	8	283.0 > 103.0	18	283.0 > 139.0	14	$Y = 0.315X + 0.031$	0.985	0.04	72	9.0
132	噻虫嗪	153719-23-4	28.248	247.0 > 212.0	4	247.0 > 182.0	12	247.0 > 139.0	16	$Y = 0.858X + 0.228$	0.988	0.02	62	5.0
133	丁草胺	23184-66-9	28.642	176.0 > 147.0	13	176.0 > 134.0	13	176.0 > 158.0	12	$Y = 1.489X + 0.094$	0.977	0.04	74	4.9
134	啶草丹	61432-55-1	29.223	145.1 > 112.1	8	145.1 > 69.1	18	145.1 > 84.1	18	$Y = 3.777X + 0.321$	0.99	0.002	64	4.5
135	苯线磷	2222-4-92-6	29.241	303.1 > 195.1	8	303.1 > 154.1	18	303.1 > 122.0	20	$Y = 2.638X + 0.071$	0.999	0.01	59	10.2
136	高效氟吡 甲禾灵	72619-32-0	29.247	316.0 > 272.0	19	316.0 > 91.0	20	316.0 > 288.0	10	$Y = 3.564X + 0.213$	0.989	0.01	96	6.3
137	噁草酮	19666-30-9	30.166	258.0 > 175.0	8	258.0 > 112.0	28	258.0 > 147.0	14	$Y = 1.790X + 0.145$	0.995	0.01	92	7.0
138	稻丰散	2597-03-7	30.247	273.9 > 125.0	20	273.9 > 246.0	6	273.9 > 93.0	14	$Y = 2.159X - 0.088$	0.996	0.01	68	6.4
139	噻菌环胺	121552-61-2	30.99	224.1 > 208.1	16	224.1 > 197.1	22	224.1 > 131.1	14	$Y = 5.362X + 0.421$	0.999	0.04	53	9.5
140	敌草胺	15299-99-7	31.095	128.1 > 72.0	6	128.1 > 57.0	12	128.1 > 100.0	8	$Y = 2.999X + 0.226$	0.998	0.002	54	7.2
141	精吡氟禾草灵	79241-46-6	31.124	282.0 > 238.0	18	282.0 > 91.0	20	282.0 > 254.0	10	$Y = 3.148X + 0.199$	0.999	0.01	64	6.6
142	烯效唑	83657-22-1	31.361	234.1 > 165.0	8	234.1 > 216.1	12	234.1 > 137.0	14	$Y = 1.471X + 0.160$	0.956	0.01	61	6.9
143	顺式氯丹	5103-71-9	31.385	372.8 > 263.9	28	372.8 > 336.8	10	372.8 > 265.9	22	$Y = 0.529X + 0.040$	0.996	0.04	86	7.8
144	氟酰胺	66332-96-5	32.195	173.0 > 145.0	14	173.0 > 95.0	26	173.0 > 125.0	26	$Y = 19.311X + 1.505$	0.999	0.002	50	5.8
145	噻硫磷	13593-03-8	32.912	157.1 > 129.0	14	157.1 > 93.0	10	157.1 > 102.0	24	$Y = 2.340X + 0.128$	0.997	0.002	52	5.6
146	反式氯丹	5103-74-2	33.424	372.8 > 263.9	28	372.8 > 336.8	10	372.8 > 265.9	22	$Y = 0.582X + 0.028$	0.996	0.005	60	9.9

续表 1

编号	名称	CAS 号	t /min	定量离子		定性离子 1		定性离子 2		标准曲线	r	LOD /mg·kg ⁻¹	回收率 /%	回收率 RSD /%
				m/z	CE /V	m/z	CE /V	m/z	CE /V					
147	粉唑醇	76674-21-0	33.452	219.1 > 123.1	14	219.1 > 95.0	28	219.1 > 75.0	32	$Y = 5.320X + 0.466$	0.998	0.005	62	8.6
148	菌核净	24096-53-5	33.464	243.0 > 187.0	10	243.0 > 215.0	6	243.0 > 152.0	16	$Y = 2.988X + 0.265$	0.998	0.01	62	5.4
149	噻菌灵	148-79-8	33.955	201.1 > 174.1	16	201.1 > 130.1	26	201.1 > 92.0	28	$Y = 14.881X - 1.766$	0.994	0.002	56	7.5
150	烯唑醇	83657-24-3	34.793	268.0 > 232.0	12	268.0 > 149.0	24	268.0 > 136.0	24	$Y = 2.907X + 0.196$	0.991	0.01	54	8.6
151	咯菌腈	131341-86-1	35.517	248.0 > 182.0	14	248.0 > 154.0	20	248.0 > 127.0	26	$Y = 4.626X + 0.297$	0.996	0.002	58	6.9
152	溴虫腈	122453-73-0	35.763	247.1 > 227.0	16	247.1 > 200.0	24	247.1 > 75.0	24	$Y = 0.121X + 0.025$	0.989	0.01	70	8.5
153	乙硫磷	563-12-2	35.893	230.9 > 174.9	14	230.9 > 184.9	12	230.9 > 129.0	24	$Y = 3.621X + 0.260$	0.999	0.01	103	9.2
154	噻螨酮	78587-05-0	37.593	227.0 > 184.0	4	227.0 > 149.1	10	227.0 > 155.0	26	$Y = 0.227X + 0.044$	0.992	0.02	61	8.6
155	增效醚	51-03-6	37.616	176.1 > 131.1	12	176.1 > 117.1	20	176.1 > 103.1	24	$Y = 3.718X + 0.267$	0.999	0.002	85	11.0
156	哒嗪硫磷	119-12-0	40.455	340.1 > 199.1	8	340.1 > 109.0	18	340.1 > 97.0	25	$Y = 1.765X + 0.104$	0.996	0.02	52	8.5
157	环嗪酮	51235-04-2	40.895	171.1 > 71.0	16	171.1 > 85.0	16	171.1 > 101.1	12	$Y = 14.180X + 1.898$	0.995	0.02	74	8.0
158	啶螨醚	120928-09-8	41.013	160.0 > 145.0	9	160.0 > 117.0	22	160.0 > 91.0	23	$Y = 10.369X + 0.837$	0.998	0.002	83	5.5
159	灭蚊灵	2385-85-5	41.05	271.8 > 236.8	18	271.8 > 141.0	30	271.8 > 117.0	30	$Y = 6.831X + 0.476$	0.998	0.02	93	6.9
160	肟菌酯	141517-21-7	42.705	222.1 > 190.1	4	222.1 > 162.1	10	222.1 > 130.1	12	$Y = 0.563X + 0.040$	0.999	0.04	112	3.9
161	甲氧滴滴涕	72-43-5	42.745	227.1 > 169.1	24	227.1 > 212.1	14	227.1 > 141.1	28	$Y = 5.981X + 0.396$	0.999	0.01	97	4.6
162	三环唑	41814-78-2	42.832	189.0 > 161.9	12	189.0 > 135.0	18	189.0 > 118.0	20	$Y = 4.021X + 0.339$	0.996	0.002	53	4.5
163	炔草酯	105512-06-9	43.339	349.1 > 266.1	13	349.1 > 238.0	18	349.1 > 91.1	25	$Y = 0.594X + 0.020$	0.948	0.01	51	3.3
164	敌瘟磷	17109-49-8	43.737	310.0 > 173.0	14	310.0 > 109.0	26	310.0 > 201.0	6	$Y = 2.331X + 0.145$	0.997	0.02	52	5.9
165	氟环唑	106325-08-0	44.12	192.0 > 138.0	14	192.0 > 111.0	26	192.0 > 165.0	8	$Y = 6.701X + 0.600$	0.995	0.01	67	6.4
166	恶霜灵	77732-09-3	44.302	163.1 > 132.1	8	163.1 > 117.1	24	163.1 > 105.1	24	$Y = 2.877X + 0.259$	0.993	0.01	91	6.7
167	溴螨酯	18181-80-1	44.33	340.9 > 182.9	18	340.9 > 184.9	20	340.9 > 157.0	30	$Y = 6.000X + 0.528$	0.999	0.01	93	5.4
168	烯草酮	99129-21-2	44.545	205.1 > 176.1	14	205.1 > 148.1	25	205.1 > 161.1	30	$Y = 0.217X + 0.140$	0.89	0.01	63	5.2
169	亚胺硫磷	732-11-6	45.096	160.0 > 133.0	14	160.0 > 77.0	24	160.0 > 105.0	18	$Y = 3.523X + 0.009$	0.995	0.01	52	9.6
170	茚虫威	173584-44-6	45.202	264.0 > 176.0	14	264.0 > 232.0	6	264.0 > 148.0	26	$Y = 0.488X + 0.052$	0.98	0.01	63	8.2
171	噁唑菌酮	131807-57-3	45.21	330.1 > 224.1	10	330.1 > 196.1	22	330.1 > 237.1	10	$Y = 0.236X + 0.006$	0.967	0.02	62	10.2
172	咪鲜胺	67747-09-5	46.255	180.1 > 138.0	10	307.9 > 70.1	14	180.1 > 69.1	20	$Y = 1.154X + 0.303$	0.991	0.005	58	8.1
173	氟氰戊菊酯	70124-77-5	47.489, 48.819, 48.829	199.1 > 157.1	10	199.1 > 107.1	22	199.1 > 171.1	8	$Y = 2.392X + 0.303$	0.999	0.01	61	12.2
174	腈苯唑	114369-43-6	47.724	198.1 > 129.1	10	198.1 > 102.1	24	198.1 > 78.0	28	$Y = 9.050X + 0.0838$	0.993	0.002	52	6.3
175	唑禾灵	76578-14-8	47.868	372.1 > 299.1	14	372.1 > 272.1	10	372.1 > 91.1	24	$Y = 1.529X + 0.117$	0.966	0.01	63	7.2
176	醚菊酯	80844-07-01	47.955	163.1 > 135.1	10	163.1 > 107.1	18	163.1 > 95.0	18	$Y = 19.082X + 1.278$	0.995	0.002	86	9.4
177	噻菌酯	131860-33-8	50.049	344.1 > 183.1	24	344.1 > 329.1	16	344.1 > 156.1	32	$Y = 0.812X + 0.230$	0.982	0.01	77	5.5
178	伏杀硫磷	2310-17-0	53.186	182.0 > 111.0	14	182.0 > 138.0	8	182.0 > 102.0	14	$Y = 2.990X + 0.256$	0.999	0.004	54	8.2
179	啶酰菌胺	188425-85-6	53.926	342.1 > 140.1	14	342.1 > 112.1	28	342.1 > 204.1	8	$Y = 4.241X + 0.366$	0.999	0.05	52	7.2

注:1~89 为第 1 组样品,90~179 为第 2 组样品。

3.3 精密度试验 取 20 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合对照品溶液,按 2.1.4 项下方法连续进样 6 次测定,各农药的精密度均 < 3%。

3.4 回收率试验 精密称取已知各残留农药含量的

陈皮样品 5 g,分被加入 3 个浓度水平(0.01,0.04,0.1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的对照品溶液,每个水平平行制备 3 份样品测定,计算回收率,见表 1。结果表明,大部分农药的平均回收率在 60% ~ 120%,个别农药回收率较

差,但 RSD 均 <15%,符合农残检测要求。

3.5 样品检测 对 11 批陈皮原料药材中的 179 种农药指标进行了筛查,结果 11 批陈皮中共检出毒死

蟀、三唑酮、噻嗪酮、三唑醇、戊唑醇、腈菌唑、丙环唑、苯醚甲环唑、三氯杀螨醇、丙溴磷、仲丁威、溴虫腈、增效醚、异稻瘟净等 18 种农药。见表 2。

表 2 陈皮中农药残留量

Table 2 Result of pesticides residue in Citri Reticulatae Pericarpium

厂家	毒死 蟀	三唑 酮	噻嗪 酮	三唑 醇	炔螨 特	戊唑 醇	腈菌 唑	丙环 唑	苯醚 甲环 唑	三氯 杀螨 醇	丙溴 磷	仲丁 威	异噁 草酮	溴虫 腈	增效 醚	异稻 瘟净	甲拌 磷	咪鲜 胺
武汉健民大鹏药业有限公司	0.016	0.039	0.037	0.078	0.051	0.276	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
重庆赛诺生物药业股份有限公司	0.055	-	-	-	0.134	0.482	0.002	0.008	-	0.001	-	-	-	-	-	-	-	-
江西百神昌诺药业有限公司	0.112	-	-	-	0.553	1.355	-	-	0.04	0.379	-	-	-	-	-	-	-	-
江西济民可信药业有限公司	0.054	-	-	-	0.144	1.425	-	-	0.017	-	-	-	-	0.011	0.001	-	-	-
江西天施康中药股份有限公司	0.206	-	-	-	-	47.025	-	-	-	0.162	0.193	0.462	0.006	-	-	-	-	-
江西药都樟树制药有限公司	0.07	-	-	-	-	0.543	0.077	-	0.014	0.021	0.362	0.595	0.007	-	-	-	-	-
芜湖绿叶制药有限公司	0.215	-	-	-	0.286	0.498	-	-	0.039	0.02	0.001	-	-	-	-	-	-	0.011
广西梧州三箭制药有限公司	0.059	-	-	-	0.359	0.028	-	-	-	-	0.003	-	-	-	-	-	-	-
广州白云山奇星药业有限公司	0.036	-	0.021	-	0.053	0.091	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.041
国药集团冯了性(佛山)药业有限公司	0.056	-	-	-	-	0.052	-	0.063	0.014	-	-	-	-	-	-	-	-	1.49
江西省芙蓉药业有限公司	0.17	-	-	-	-	0.329	-	0.033	0.009	0.122	0.179	-	-	-	-	0.624	-	-

毒死蟀、戊唑醇两种农药在 11 批陈皮药材中都有检出。毒死蟀、戊唑醇在相当长的生长阶段用来防治芥类、粉虱类、锈壁虱病虫害,毒死蟀的检出质量分数在 0.016 ~ 0.215 mg·kg⁻¹,参照《食品安全国家标准 GB2763-2016》(以下简称标准),均低于标准规定的最大残留限度 1.000 mg·kg⁻¹。戊唑醇在各批次均检出,其中 5 号样品的戊唑醇检出量为 47.025 mg·kg⁻¹,远远超过标准规定的限度(≤ 2.000 mg·kg⁻¹),该批陈皮在种植期间存在戊唑醇滥用情况;其他批次低于标准规定的 2.000 mg·kg⁻¹。

杀螨剂炔螨特、三氯杀螨醇、丙溴磷检出批次超过总批次的 50%。由于在植物休眠及花芽期,主要防治对象为螨类,故杀螨剂类 10 余个品种广泛应用在此生长期。检测结果显示,除 6 号样品中丙溴磷检出量为 0.362 mg·kg⁻¹,超过标准规定的 0.200 mg·kg⁻¹外,其他样品丙溴磷均未超过标准规定。

苯醚甲环唑广泛用来防治疮痂病、炭疽病,有 5 批次检出该农药,均未超过最大残留限度。

以上其他农残指标均有少数批次检出。除 6 号样品中的仲丁威,11 号样品中的异稻瘟净超过标准规定限度外(仲丁威的限度为 ≤0.500 mg·kg⁻¹,异

稻瘟净的限度为 ≤0.500 mg·kg⁻¹),其他均未超过最大残留限度。

4 讨论

4.1 指标的选择 通过查阅文献和相关书籍,选取有针对性的农药指标进行检测。了解发现柑橘类植物物候期长,病虫害多达 450 余种,危害严重的有 50 多种。在其种植期间从前一年 11 月至次年 11 月全年 7 个不同生长阶段都需要进行农药喷洒,来防治螨类、蚧类、虱类、炭疽病等多种病虫害,为达到防治效果通常需要多种农药轮换使用。柑橘类种植常用的农药包括毒死蟀、敌敌畏、噻嗪酮、丙溴磷、螺虫乙酯、苯醚甲环唑、阿维菌素、甲氰菊酯等,涵盖有机磷、有机氯、拟除虫菊酯等各种类型农药 60 多种^[7]。

4.2 安全使用的建议 陈皮作为常用大宗药材,需求量极大,由于缺乏相关规范和技术指导,柑橘种植大量使用、滥用农药的情况普遍存在,因而需要对陈皮中农药残留污染进行科学评估,结合风险分析,提出施洒建议^[8-12],以保证用药安全。本实验建立的方法可用于陈皮中 179 种农药残留分析,通过后续数据积累,进行风险评估,以便对陈皮药材及饮片标准中需控制的农药指标及限量标准提出参考依据。

农药多残留检测的技术要求及成本均较高,制订相应法定标准需极其慎重。中药材服用前涉及贮存、炮制、制剂、加工、调剂等多个环节,均可能导致药材中农药残留的变化。因此在保证药用安全的基础上,针对不同品种药材中的农药残留,应制定科学适度的限量标准,切勿指标过多而提高了生产成本。

[参考文献]

[1] 傅巧真,管仁伟,顾正位,等. 中药材农药残留检测与脱除的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(16): 231-233.

[2] 吴岩,康庆贺,高凯扬,等. 固相萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法测定板栗中44种有机磷农药残留[J]. 分析化学, 2009, 37(5): 753-757.

[3] 金红宇,王莹,兰钧,等. 气相色谱-质谱联用法测定金银花中192种农药多残留[J]. 中国药学杂志, 2012, 47(8): 613-619.

[4] 李庆耀,梁生林. 陈皮的药用研究进展[J]. 中成药, 2008, 30(2): 246-248.

[5] DAI B, JIN H Y, TIAN J G, et al. Progress achieved in determination method of extrinsic harmful residues in traditional Chinese medicine [J]. Chin J Pharm Anal,

2008, 28(6): 1014-1019.

[6] 吴嘉嘉,曹喆. 应用7000C GC/MS/MS气相色谱-三重串联四极杆质谱联用仪一针进样分析多种植物性食品中865种农药残留和环境污染物的[J]. 环境化学, 2016, 35(6): 1317-1320.

[7] 刘兰泉,王东. 柑橘栽培及病虫害防治技术图解[M]. 北京:中国农业出版社, 2012.

[8] 王玉洁,李嘉欣,薛健,等. 金银花种植中溴氰菊酯的使用及膳食风险评估[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(45): 41-45.

[9] 季申. 中药材中农药残留检测方法研究的进展与展望[J]. 中国药学杂志, 2010, 45(17): 1287-1294.

[10] 黄靖雯,南铁贵,袁媛,等. 中药材质量基本数据探索研究——农药残留分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(24): 56-61.

[11] 梁金良,梁妍,周威,等. 不同前处理方法测定金银花中有机氯农药残留量的比较[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(10): 50-54.

[12] 孔令军,张娅婷,谷令彪,等. 中药材农药残留的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(21): 231-234.

[责任编辑 顾雪竹]