

使用 LCMS-8050 和 GCMS-TQ8040 NX 测定蜂蜜中 431 种农药残留

Sujit Pati¹, Durvesh Sawant², Dheeraj Handique², Prashant Hase², Sanket Chiplunkar², Nitish Suryawanshi², Aseem Wagle², Rahul Dwivedi², Jitendra Kelkar², Pratap Rasam², Avinash Gaikwad¹
1 Shimadzu Application Development Centre, 2 Shimadzu Analytical (India) Pvt.Ltd.

特点描述

- ◆ 该方法涉及 LC-MS/MS 和 GC-MS/MS 的 LOQ 研究，基于线性、回收率、重复性和实验室内重现性等验证参数。
- ◆ 使用具有超快速技术的 LCMS-8050 和 GCMS-TQ8040 NX，采用简单的液-液萃取操作对复杂基质（如蜂蜜）中的痕量农药进行定量。
- ◆ 使用岛津第 3 版 LCMS 农药残留方法包和第 2 版 GCMS Smart 农药数据库™ 可轻松优化仪器方法。

引言

蜂蜜由于营养价值高、味道可口且具有药用价值，越来越多的人开始食用（图 1），食用蜂蜜现已成为人们的消费习惯。几份报告表明蜂蜜中存在不同类别的农药残留，主要是新烟碱类杀虫剂、有机磷和拟除虫菊酯。

因此，为了保护人类健康，欧盟对蜂蜜中的杀虫剂制定了最高残留限量（MRL）。所以，具有测定蜂蜜中存在的一系列农药的分析方法越来越重要。

本研究报告了一种经过验证的使用 LCMS-8050 和 GCMS-TQ8040 NX 来测定蜂蜜中 431 种农残的方法。使用简单的液-液萃取法进行萃取，同时定量测定 244 种农残（LC-MS/MS 法）和 214 种农残（GC-MS/MS 法）。这两种技术测定的农残中有 27 种为重复农药。表 1 显示了受监管的农药数量。



图 1 蜂蜜

表 1 各法规监管下的农药数量

法规	受监管的农药数量	该方法能检测的农药数量
EU	409	182
EIC	22	19

材料与方

标准品购自 Restek Corporation，目录号为：
LC 多残留农药试剂盒 -31971
GC 多残留农药试剂盒 -32562



图 2 岛津 LCMS™-8050

蜂蜜样品购自当地市场，用于制备与基质匹配的校准标样及回收率样品。

LC-MS/MS 的校准标样浓度为 0.2 至 20 µg/L，GC-MS/MS 的校准标样浓度为 1 至 50 µg/L。通过外标法和 $1/C^2$ 的加权回归绘制线性校准曲线。在 LC-MS/MS 中，将样品加标至 4 个水平，即 1、5、10 和 25 µg/kg。在 GC-MS/MS 中，将样品加标至 3 个水平，即 5、10 和 25 µg/kg。每个浓度的回收率样品平行制备六份。表 4 和表 5 中标有星号 (*) 的化合物同时存在于 LCMS 和 GCMS 标准混合物中。因此，它们的校准曲线范围和加标水平是上述浓度水平的两倍。

采用日本岛津 LCMS-8050、Nexera™ X2（图 2）和 GCMS-TQ8040 NX（图 3）进行定量分析。采用 LabSolutions Insight™ 进行数据处理，可轻松评估验证参数。

2.1. 样品制备

本研究为 GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 采用同一个萃取操作。萃取中使用优化比例的硫酸钠 (Na_2SO_4) 盐，以最大限度地提高农药的回收率。乙酸乙酯用作萃取溶剂。萃取后，将乙酸乙酯分成两份。

在 GC-MS/MS 中，使用最佳比例的 PSA (N-丙基乙二胺键合硅胶) 和无水 $MgSO_4$ 进行净化，将基质干扰降至最低。在 LC-MS/MS 中，使用甲醇：水 (60:40 v/v) 复溶样品。

采用 0.22 µm 尼龙过滤器 (P/N: 226-82113-22) 过滤所有最终提取物。调整最终的复溶溶液体积，使回收率样品稀释四倍为 LC-MS/MS 上机浓度，稀释两倍为 GC-MS/MS 上机浓度。

分别按照表 2 和表 3 中所示的条件，对所有样品进行 LC-MS/MS 和 GC-MS/MS 分析。



图 3 岛津 GCMS-TQ™8040 NX

2.2. 分析条件

表 2 仪器配置和分析条件：LC-MS/MS

系统配置	
LC-MS/MS	: LCMS-8050
自动进样器	: Nexera X2 SIL-30AC
色谱柱	: Shim-pack XR-ODS (P/N: 228-41606-94) (100 mm × 3.0 mm I.D., 2.2 μm)
LC	
流速	: 0.4 mL/min
流动相A	: 2 mM 甲酸铵水溶液+0.02% 甲酸
流动相B	: 2 mM 甲酸铵甲醇溶液+0.02% 甲酸
梯度程序	: B浓度 →10% (0.0 分钟至 1.0 分钟) →60% (3.0 分钟) → 99% (12.0 分钟至 16.0 分钟) →10% (16.20分钟至20分钟)
运行时间	: 20 min
进样量	: 20 μL (与水 Co-injection 进样)
柱温箱温度	: 40°C
MS	
电离模式	: ESI
雾化气流量	: 3 L/min
接口温度	: 300°C
加热气流量	: 10 L/min
干燥气流量	: 10 L/min
DL温度	: 250°C
加热模块温度	: 400°C

表 3 仪器配置和分析条件：GC-MS/MS

系统配置	
GC-MS/MS	: GCMS-TQ8040 NX
自动进样器	: AOC™-20i + s
色谱柱	: SH-Rxi-5Sil MS (30 m × 0.25 mm I.D., df = 0.25 μm)
衬管	: 不分流衬管带石英棉
GC	
进样口温度	: 250 °C
柱温箱温度	: 80°C (2 分钟) , 20°C/分钟升温到 180°C (0 分钟) , 5°C/分钟升温到300°C (3 分钟)
运行时间	: 34 min
进样模式	: 不分流 (高压模式 250 kPa)
进样量	: 1 μL
载气	: He
线速度	: 40.4 cm/秒 (恒线速度模式)
MS	
电离模式	: EI
离子源温度	: 230 °C
接口温度	: 280 °C
溶剂延迟时间	: 5.0 min
循环时间	: 0.3 sec

结果与讨论

我们根据 SANTE 指南研究了专属性、线性、回收率和精密度等验证参数 [1]。在 LC-MS/MS 和 GC-MS/MS 上获得的结果分别显示在表 4 和 5 中。

3.1. 专属性

通过比较空白样品（试剂和基质）的响应值与报告水平来确定该方法的专属性。试剂 / 基质空白样品的响应值在报告限的 30% 以内，符合可接受标准。

3.2. 线性研究

我们在线性研究中使用了基质匹配的校准标样。LC-MS/MS 的标准曲线浓度范围为 0.2 至 20 μg/L，GC-MS/MS 的标准曲线浓度范围为 1 至 50 μg/L。根据 SANTE 指南，所有校准标样的准确度均在 80% 至 120% 之间。

表 4 和表 5 中标有星号 (*) 的化合物的浓度为是上述浓度水平的两倍。

部分代表性化合物的校准曲线见图 4 和图 5。

3.3. 回收率研究

通过分析每个浓度水平的六个平行样品来评估回收率。将 LC-MS/MS 和 GC-MS/MS 的样品分别加标至 4 个和 3 个水平。（表 4 和表 5 中带 * 标记的化合物的加标水平为两倍）。将所有回收率样品与基质匹配的标准曲线进行比较分析。大多数化合物的平均回收率在 70-120% 范围内。根据 SANTE 指南，所有化合物在 LOQ 水平下的 %RSD 均小于 20%，重现性良好。（参见表 4 和表 5）

3.4. 精密性研究

在单一实验室验证中研究了各浓度水平的六个平行样品的精密性。

重复性 (RSDr) :

在重复性实验中，将 4 个浓度水平的 LC-MS/MS 样品和 3 个浓度水平的 GC-MS/MS 样品分别进样 6 次。各 LOQ 水平 6 次进样的重复性 (%RSD) 均小于 20%。（参见表 4 和表 5）

重现性 (RSDR) :

对第 3.3 节中提到的各浓度水平的六份不同的回收率样品进行了重现性实验。六份回收率样品在各 LOQ 水平下的 %RSD 均小于 20%。（参见表 4 和表 5）

表 4 LC-MS/MS 分析结果汇总

ID	化合物名称	保留时间 (min)	目标 MRM (m/z)	CE	判定系数 (R ²)	LOQ mg/kg	LOQ 准确度 (%)	LOQ 回收率 (%)	精密度	
									% RSDR (n=6)	% RSDr (n=6)
1	甲胺磷	3.233	142.20>93.95	-15	0.9981	0.001	102.65	48.86	7.75	13.96
2	乙酰甲胺磷	3.753	184.00>143.00	-9	0.9997	0.005	101.83	60.04	4.21	4.61
3	氧乐果	4.040	214.10>125.00	-21	0.9991	0.001	101.10	57.92	18.62	15.06
4	呋虫胺	4.247	203.15>114.15	-12	0.9976	0.005	96.97	83.34	7.39	6.39
5	灭害威	4.644	209.00>137.05	-23	0.9909	0.001	94.55	60.33	13.47	10.07
6	丁氧基羧基	4.326	240.10>106.15	-14	0.9968	0.001	102.70	94.89	10.24	10.12
7	涕灭威砒	4.392	240.10>86.20	-23	0.9972	0.001	102.60	100.21	9.72	12.87
8	草氨酰	4.447	237.10>72.10	-22	0.9989	0.001	100.70	107.15	7.59	10.91
9	灭多威	4.724	163.00>87.90	-10	0.9993	0.001	98.65	127.06	4.42	4.21
10	噻虫嗪	4.902	292.00>181.10	-23	0.9940	0.001	104.70	106.38	15.89	8.77
11	甲草胺	4.964	256.10>224.00	-5	0.9943	0.005	104.47	84.02	15.90	10.70
12	久效磷	4.963	240.90>127.10	-21	0.9957	0.005	93.67	84.42	9.75	9.25
13	百治磷	5.132	237.90>72.00	-26	0.9958	0.001	98.70	93.67	18.36	17.18
14	多菌灵	5.465	192.10>160.15	-18	0.9927	0.001	104.15	86.74	13.81	15.75
15	吡虫啉	5.360	256.10>209.00	-18	0.9972	0.005	98.64	72.58	11.21	9.71
16	噻虫胺	5.447	249.80>132.05	-16	0.9972	0.005	90.67	87.95	9.09	14.99
17	蚜灭多	5.560	288.10>146.05	-13	0.9988	0.001	101.45	115.96	3.27	6.72
18	3-羟基呋喃丹	5.607	255.00>220.05	-9	0.9872	0.005	88.73	89.29	9.00	6.87
19	甲胺磷 *	5.612	225.10>127.00	-18	0.9969	0.01	93.92	81.56	4.21	4.19
20	啶虫脒	5.636	223.10>126.10	-22	0.9968	0.001	103.95	97.18	5.32	6.73
21	非草隆	5.663	165.00>72.15	-17	0.9950	0.001	96.85	120.97	4.03	9.13
22	二恶威	5.668	224.10>167.00	-11	0.9920	0.01	106.49	55.98	20.00	19.36
23	乐果	5.693	230.00>125.00	-20	0.9985	0.005	106.10	94.82	3.43	5.35
24	敌百虫	5.721	257.00>109.00	-17	0.9922	0.005	92.52	96.39	7.88	15.15
25	噻菌灵	5.934	201.80>175.00	-26	0.9812	0.005	110.92	94.55	8.95	17.14
26	噻虫啉	5.886	253.00>90.10	-39	0.9984	0.005	98.54	102.03	20.07	8.79
27	氟贝利达唑	6.081	184.90>157.15	-24	0.9904	0.005	101.36	92.26	5.51	12.61
28	三环唑 *	6.137	190.00>136.00	-30	0.9984	0.002	98.95	105.33	11.06	9.76
29	恶霜灵	6.287	296.20>219.05	-16	0.9982	0.005	101.98	107.46	10.61	3.70
30	三磺隆	6.455	401.90>141.00	-23	0.9928	0.01	91.74	125.62	19.78	5.25
31	烯丙草胺	6.472	174.10>98.05	-14	0.9944	0.001	103.45	96.36	12.58	10.78
32	草长灭	6.509	236.90>192.10	-9	0.9973	0.001	103.10	126.80	10.36	9.79
33	甲磺隆	6.564	381.90>167.10	-16	0.9887	0.001	107.80	101.41	10.62	15.27
34	恶虫威	6.802	224.10>109.00	-19	0.9987	0.001	101.30	126.22	15.43	9.19
35	残杀威	6.808	209.90>93.10	-26	0.9948	0.001	95.65	110.53	14.46	16.23
36	噻苯隆	6.838	221.00>102.00	-17	0.9902	0.005	101.56	89.49	12.24	8.59
37	克百威	6.849	222.10>123.15	-23	0.9999	0.001	100.30	119.32	5.27	7.43
38	二甲硫醇	7.134	210.20>140.10	-22	0.9946	0.005	98.73	75.53	9.14	6.96
39	乙噻啉	7.135	210.20>140.20	-22	0.9927	0.001	96.65	66.78	9.48	9.50
40	西马津	6.950	202.00>131.90	-21	0.9906	0.005	100.37	92.53	14.39	7.04
41	六嗪酮	6.955	253.20>71.05	-22	0.9990	0.005	96.48	91.63	6.41	9.31
42	五氟磺草胺	6.970	483.90>195.00	-29	0.9975	0.001	101.85	111.89	15.90	18.15
43	噻草酮	6.986	215.10>187.10	-19	0.9894	0.005	91.60	52.61	3.66	5.62
44	吡喃灵	7.024	218.10>125.10	-8	0.9870	0.005	110.95	84.77	14.07	9.99
45	丁噻隆	7.048	229.10>116.00	-27	0.9916	0.005	94.22	93.36	6.34	2.68
46	抑霉唑	7.270	297.10>159.05	-12	0.9896	0.01	98.54	108.74	14.36	12.48
47	硫双威	7.095	354.90>88.00	-18	0.9962	0.001	104.45	61.61	11.96	9.93
48	西维因	7.113	202.10>145.10	-11	0.9995	0.001	100.40	115.98	18.70	14.87
49	抗蚜威	7.374	239.20>182.05	-16	0.9943	0.001	103.35	128.11	7.10	7.51
50	绿谷隆	7.382	215.10>99.10	-36	0.9896	0.001	96.45	121.13	17.59	8.93

表 4 LC-MS/MS 分析结果总结 (续)

ID	化合物名称	保留时间 (min)	目标 MRM (m/z)	CE	判定系数 (R ²)	LOQ mg/kg	LOQ 准确度 (%)	LOQ 回收率 (%)	精密度	
									% RSDR (n=6)	% RSDr (n=6)
51	氟米隆	7.412	233.00>72.15	-22	0.9991	0.001	100.60	102.50	9.01	16.03
52	敌草隆	7.413	233.00>72.10	-21	0.9990	0.001	100.90	111.64	8.52	15.49
53	硫菌灵	7.488	241.20>184.00	-12	0.9966	0.001	98.30	113.11	17.67	16.47
54	西美津	7.603	214.10>96.00	-27	0.9931	0.001	98.75	92.77	18.65	10.91
55	氯麦隆	7.592	213.10>72.15	-23	0.9978	0.001	98.90	111.02	4.88	11.26
56	四唑嘧磺隆	7.553	425.10>182.10	-18	0.9961	0.001	102.15	117.88	4.70	11.11
57	氟虫唑 *	7.590	302.10>70.05	-21	0.9957	0.002	99.55	117.04	6.02	10.67
58	秀谷隆	7.690	259.00>148.10	-16	0.9925	0.005	98.40	86.87	7.34	6.84
59	异丙威	7.703	194.10>95.00	-16	0.9992	0.001	101.00	80.11	10.24	6.29
60	吡草胺	7.701	277.90>134.10	-11	0.9996	0.001	99.75	93.97	8.40	8.42
61	腾博三酮	7.569	457.90>262.10	-34	0.9830	0.005	110.97	92.61	7.57	12.71
62	螺环菌胺	7.841	298.20>144.20	-20	0.9967	0.001	98.40	95.97	16.75	6.27
63	甲霜灵 *	7.800	280.10>220.00	-15	0.9994	0.002	99.60	117.74	3.93	5.21
64	阿特拉津	7.813	216.10>174.10	-13	0.9954	0.001	98.45	111.91	10.41	17.80
65	丙草胺	7.849	212.10>170.10	-6	0.9974	0.001	98.75	117.81	10.87	13.00
66	甲基苯噻隆	7.829	222.10>150.10	-30	0.9859	0.001	93.50	121.04	16.34	7.70
67	环草定	7.856	234.90>153.15	-6	0.9895	0.005	105.61	110.37	10.69	10.21
68	异丙隆	7.880	207.20>72.15	-21	0.9989	0.001	101.50	92.70	12.25	9.06
69	碘磺隆钠	7.839	529.80>389.80	-17	0.9947	0.005	98.60	92.63	12.96	15.32
70	氟虫脲	7.906	248.10>93.15	-35	0.9929	0.001	96.95	119.62	17.92	17.40
71	去甲氟草醚	7.954	304.10>283.95	-18	0.9960	0.001	96.90	119.66	13.91	13.76
72	扑灭通	8.113	226.20>142.00	-24	0.9981	0.001	98.50	118.49	6.45	7.82
73	密草通	8.113	226.20>142.10	-22	0.9995	0.001	100.05	114.01	7.32	8.75
74	自克威	8.319	223.10>151.15	-11	0.9968	0.005	97.59	99.23	4.87	5.68
75	氯虫苯甲酰胺	8.046	483.90>285.90	-14	0.9988	0.001	98.90	105.30	18.83	14.08
76	甜菜安	8.049	318.00>136.10	-26	0.9997	0.001	99.05	91.41	3.74	8.97
77	甜菜宁	8.050	318.10>136.10	-26	0.9979	0.001	97.30	116.80	6.39	11.44
78	苯乙胺	8.087	239.90>134.15	-6	0.9991	0.001	100.00	93.57	13.80	18.43
79	苯丙吗啡	8.335	304.20>147.10	-27	0.9950	0.001	102.50	109.01	15.68	10.64
80	环莠隆	8.120	199.20>88.95	-15	0.9940	0.001	96.40	113.42	13.67	7.81
81	莫诺隆	8.121	199.10>46.10	-17	0.9965	0.001	98.40	108.72	13.80	9.36
82	磺胺嘧啶	8.081	471.00>211.00	-10	0.9907	0.001	102.50	112.81	17.28	14.44
83	氟利酮	8.166	330.10>309.00	-31	0.9952	0.001	95.60	102.42	7.08	9.33
84	特布美通	8.322	226.00>170.10	-18	0.9975	0.001	100.45	98.95	5.26	3.51
85	啶菌酯	8.240	404.00>371.95	-5	0.9997	0.001	100.85	95.82	6.65	14.84
86	异恶草酮	8.369	239.90>125.00	-11	0.9955	0.001	98.55	101.05	6.97	15.96
87	呋霜灵	8.403	302.10>95.00	-26	0.9995	0.001	99.95	115.30	2.71	5.97
88	盖草津	8.444	272.20>197.95	-23	0.9987	0.001	98.75	105.89	12.35	9.92
89	莠若碱	8.515	228.10>186.00	-21	0.9986	0.001	99.10	137.65	6.88	6.88
90	乙霉威	8.487	268.20>226.05	-10	0.9983	0.001	99.30	80.80	12.82	7.51
91	仲丁威	8.510	208.10>95.00	-15	0.9971	0.001	100.95	78.27	16.49	15.68
92	乙氧嘧啶	8.520	304.10>287.00	-10	0.9891	0.005	101.80	77.36	10.69	7.23
93	咪唑菌酮	8.618	312.10>236.00	-16	0.9956	0.001	96.95	107.14	10.66	15.43
94	乙虫腓	8.636	397.00>350.90	-21	0.9796	0.005	112.55	106.56	9.86	10.15
95	双炔酰菌胺	8.650	412.10>327.90	-11	0.9951	0.001	96.85	116.41	8.96	12.75
96	环草隆	8.645	233.20>137.10	-16	0.9960	0.005	101.98	98.22	10.95	4.65
97	利奴隆 *	8.678	248.80>160.00	-21	0.9982	0.002	98.40	95.90	18.90	13.72
98	甲硫威	8.739	226.10>121.10	-19	0.9980	0.001	100.65	119.71	2.15	8.15
99	啶霉胺 *	8.779	200.10>107.00	-15	0.9905	0.01	86.52	87.43	16.48	19.10
100	啶酰菌胺	8.759	343.00>270.95	-35	0.9975	0.005	95.59	103.72	12.93	9.84

表 4 LC-MS/MS 分析结果总结 (续)

ID	化合物名称	保留时间 (min)	目标 MRM (m/z)	CE	判定系数 (R ²)	LOQ mg/kg	LOQ 准确度 (%)	LOQ 回收率 (%)	精密度	
									% RSDR (n=6)	% RSDr (n=6)
101	氟甲苯胺 *	8.829	324.10>261.90	-17	0.9862	0.01	98.82	128.30	3.81	2.87
102	司丁嗪	8.838	230.10>96.15	-26	0.9920	0.005	104.66	121.36	10.82	2.47
103	特丁嗪	8.837	230.10>104.00	-33	0.9907	0.005	106.13	117.05	6.55	10.05
104	甲氧虫酰肼	8.907	369.20>312.95	-7	0.9909	0.005	106.93	114.45	18.83	11.22
105	多效唑 *	8.917	294.00>125.05	-37	0.9865	0.01	82.52	122.71	12.50	12.86
106	烯酰吗啉	8.936	388.10>301.00	-21	0.9903	0.001	105.10	137.91	13.30	11.60
107	氯菊酯	8.904	391.00>241.05	-17	0.9981	0.005	106.09	139.81	7.93	7.71
108	马拉硫磷	8.920	348.10>127.05	-17	0.9906	0.005	84.63	107.22	7.31	5.52
109	乙氧嘧磺隆	8.914	398.90>261.00	-16	0.9911	0.005	95.71	121.67	17.79	14.86
110	苯噻唑啉酮	8.934	208.10>151.10	-6	0.9896	0.001	104.00	126.17	4.86	8.21
111	猛杀威	8.932	208.00>109.10	-16	0.9945	0.001	100.90	106.69	8.48	10.78
112	氟吡内酯	8.957	383.00>144.95	-50	0.9900	0.005	118.52	115.37	4.29	8.56
113	灭锈胺	9.003	270.20>119.05	-26	0.9959	0.001	100.55	127.55	7.42	7.91
114	三唑酮 *	9.092	294.10>69.00	-19	0.9923	0.002	102.05	125.33	14.43	4.89
115	丁菌胺 *	9.112	289.10>70.05	-28	0.9939	0.01	91.89	111.38	10.10	7.01
116	丙胺磷	9.131	282.10>138.00	-17	0.9824	0.01	108.28	103.12	16.29	14.62
117	丙酰胺	9.148	256.00>190.00	-14	0.9847	0.001	91.05	97.41	12.74	13.99
118	异硫磷	9.231	314.00>97.05	-40	0.9953	0.001	99.65	118.80	7.66	12.26
119	联苯胼酯	9.198	301.10>170.00	-17	0.9885	0.001	93.90	133.05	11.46	14.65
120	三唑磷	9.195	314.10>162.05	-9	0.9969	0.001	101.25	105.67	14.43	13.67
121	苯噻草胺	9.206	299.00>148.15	-19	0.9980	0.001	96.75	118.22	6.44	13.61
122	氟丙嘧草酯	9.219	492.10>330.85	-25	0.9897	0.001	97.25	109.51	11.16	7.82
123	异唑磷	9.193	314.10>162.05	-12	0.9969	0.001	97.95	108.23	3.44	5.42
124	螺虫乙酯	9.305	374.10>216.00	-39	0.9920	0.001	95.70	136.09	9.94	12.07
125	吡嘧磺隆	9.245	414.90>182.10	-21	0.9902	0.001	93.80	102.49	14.12	9.00
126	溴康唑	9.316	377.90>159.05	-21	0.9767	0.005	90.93	102.58	16.61	11.78
127	丙森锌	9.324	321.20>91.00	-52	0.9922	0.005	86.96	100.99	7.35	3.13
128	枯草隆	9.327	291.10>72.15	-33	0.9925	0.01	99.88	71.98	15.28	8.06
129	三唑醇 *	9.333	298.10>70.05	-22	0.9980	0.01	105.65	101.73	7.95	7.69
130	去草净	9.408	242.10>157.95	-15	0.9986	0.001	99.35	121.84	11.98	8.76
131	扑草净	9.406	242.10>158.00	-29	0.9975	0.001	98.60	137.03	6.15	11.37
132	百草枯	9.405	242.10>158.00	-12	0.9993	0.005	100.84	83.26	2.90	7.05
133	环唑醇	9.409	292.10>125.05	-35	0.9851	0.005	114.10	112.16	9.12	13.50
134	氟唑康唑 *	9.398	376.00>349.00	-21	0.9919	0.002	97.60	129.83	18.13	14.78
135	环酰菌胺	9.456	302.10>97.10	-24	0.9940	0.005	99.80	99.06	8.77	8.70
136	氟唑草胺	9.464	364.10>152.05	-24	0.9977	0.001	99.50	118.67	10.48	6.23
137	二溴磷	9.433	395.80>127.15	-21	0.9936	0.01	109.43	123.51	14.55	12.68
138	四氟醚唑	9.465	372.00>159.00	-37	0.9807	0.005	103.90	100.34	16.13	3.92
139	啉菌胺	9.495	224.10>77.00	-41	0.9959	0.005	108.33	98.41	6.31	4.89
140	氟苯嘧啶醇 *	9.515	331.00>139.10	-39	0.9924	0.01	108.44	119.25	15.61	19.19
141	多果定	9.684	228.10>60.10	-25	0.9841	0.005	95.22	88.24	10.07	6.33
142	十三吗啉	9.778	298.10>57.10	-34	0.9943	0.005	106.76	85.51	9.59	8.81
143	氟环唑	9.624	330.00>121.10	-25	0.9841	0.005	80.65	121.50	5.69	5.95
144	腈苯唑	9.710	337.10>125.05	-28	0.9878	0.005	98.44	118.71	19.54	5.01
145	多杀菌素 A	9.844	732.30>142.10	-33	0.9951	0.001	103.55	75.73	10.79	15.84
146	啉氧菌酯	9.810	368.00>205.10	-11	0.9948	0.005	91.29	86.56	8.82	4.59
147	乙嘧酚磺酸酯 *	9.813	317.20>166.00	-21	0.9990	0.002	100.20	106.70	4.05	15.12
148	异丙甲草胺	9.795	284.10>176.10	-26	0.9961	0.001	98.65	105.04	9.70	17.09
149	虫酰肼	9.826	353.20>133.10	-16	0.9900	0.005	104.17	92.40	9.95	11.07
150	氟硅唑 *	9.838	316.10>247.00	-16	0.9913	0.002	96.50	117.77	15.53	10.95

表 4 LC-MS/MS 分析结果总结 (续)

ID	化合物名称	保留时间 (min)	目标 MRM (m/z)	CE	判定系数 (R ²)	LOQ mg/kg	LOQ 准确度 (%)	LOQ 回收率 (%)	精密度	
									% RSDR (n=6)	% RSDr (n=6)
151	除虫脲	9.890	311.00>158.10	-12	0.9831	0.005	112.33	103.85	3.72	6.91
152	氟蚁腓	9.978	495.10>151.00	-54	0.9932	0.001	105.60	72.06	14.05	15.73
153	苯氧威	9.918	302.10>116.15	-12	0.9938	0.001	97.05	105.06	8.37	11.29
154	稻丰散	9.990	320.90>247.00	-11	0.9945	0.001	101.45	71.63	9.30	12.23
155	异稻瘟净	10.025	288.90>205.00	-11	0.9927	0.001	103.70	76.76	10.15	7.56
156	炔草酯	10.028	349.90>237.90	-26	0.9843	0.005	113.97	65.78	18.56	15.50
157	醚菌胺	10.051	327.10>116.10	-25	0.9959	0.001	96.35	113.30	9.10	11.00
158	草不隆	10.065	274.80>87.95	-17	0.9854	0.005	108.73	93.52	13.59	6.07
159	治螟磷	10.118	323.00>97.00	-27	0.9919	0.005	100.92	44.64	8.94	4.36
160	双效唑	10.136	328.00>70.10	-22	0.9825	0.001	91.15	111.79	19.24	15.03
161	醚菌酯	10.129	314.10>235.00	-19	0.9892	0.005	110.18	86.89	18.48	15.60
162	甲苯氟磺胺	10.362	364.00>227.85	-25	0.9887	0.005	108.44	94.40	5.49	9.64
163	莎稗磷	10.203	367.90>125.00	-34	0.9978	0.001	97.90	107.37	11.92	7.76
164	敌瘟磷	10.216	311.00>111.05	-17	0.9947	0.001	102.45	107.43	8.29	18.21
165	多杀菌素 D	10.364	746.40>142.10	-31	0.9851	0.001	104.40	81.39	16.54	8.45
166	戊菌唑 *	10.279	284.10>70.05	-26	0.9912	0.002	101.15	109.76	6.21	8.63
167	戊唑醇 *	10.296	308.00>70.05	-23	0.9952	0.01	105.94	104.23	9.30	5.60
168	乙基多杀菌素 A	10.421	748.50>142.20	-31	0.9886	0.001	102.45	96.58	13.39	11.47
169	本达乐	10.330	326.20>91.05	-45	0.9898	0.001	104.65	126.06	17.87	15.81
170	啞菌环胺 *	10.351	226.10>93.00	-33	0.9939	0.002	103.60	112.50	14.69	8.94
171	氯芬磷 (E, Z)	10.395	359.00>169.95	-39	0.9900	0.001	99.35	128.97	12.59	7.71
172	二嗪磷	10.445	305.10>169.10	-12	0.9984	0.001	100.25	102.99	8.14	12.96
173	丙环唑	10.458	342.00>158.90	-28	0.9978	0.005	98.47	111.51	3.97	15.80
174	地虫硫磷	10.483	247.00>109.10	-21	0.9928	0.005	94.96	47.48	14.22	7.73
175	唑菌胺酯	10.514	388.00>194.10	-15	0.9990	0.001	101.50	111.57	15.69	7.70
176	苯酰菌胺	10.525	336.00>159.00	-18	0.9964	0.001	99.80	133.64	6.25	7.52
177	氟啞菌酯	10.560	458.80>427.00	-6	0.9891	0.005	108.17	97.55	19.86	15.29
178	杀铃脲	10.570	359.00>156.05	-20	0.9938	0.005	102.37	112.45	14.19	5.34
179	溴苯烯磷	10.556	404.90>155.10	-13	0.9986	0.001	98.15	120.80	10.29	20.12
180	吡唑硫磷	10.629	361.10>256.90	-22	0.9956	0.001	98.95	126.75	8.85	9.98
181	己唑醇	10.643	314.10>70.00	-35	0.9956	0.005	109.24	104.33	13.57	7.94
182	双苯三唑醇	10.670	338.00>269.05	-11	0.9871	0.005	106.61	107.48	16.51	7.23
183	伏杀硫磷	10.677	368.00>182.00	-17	0.9949	0.001	98.35	91.99	19.47	12.57
184	叶菌唑	10.673	320.10>70.15	-23	0.9921	0.001	99.65	135.92	17.64	17.99
185	咪鲜胺 *	10.679	376.00>307.95	-8	0.9949	0.002	104.00	106.79	4.21	7.28
186	甲基嘧啶磷	10.784	306.10>164.10	-18	0.9991	0.001	99.80	94.32	9.73	8.42
187	苯草酮	10.803	409.00>209.10	-6	0.9959	0.005	90.36	96.18	7.40	5.31
188	甲拌磷	10.792	261.00>75.15	-11	0.9898	0.025	99.12	45.87	15.14	12.06
189	甲基立枯磷	10.805	301.00>174.90	-26	0.9930	0.005	93.79	73.45	17.89	17.11
190	四螨嗪	10.810	303.00>138.15	-15	0.9934	0.001	100.95	89.88	17.55	9.51
191	乙基多杀菌素 B	10.949	760.60>142.10	-31	0.9907	0.005	111.85	58.81	15.15	10.96
192	戊菌隆	10.826	329.10>125.00	-10	0.9903	0.005	82.10	100.07	13.34	12.38
193	茚虫威	10.899	527.70>218.00	-24	0.9901	0.005	104.11	84.83	10.14	11.99
194	灭草丹	10.893	258.10>125.10	-17	0.9989	0.001	99.35	86.17	11.37	9.26
195	坪草丹	10.893	258.10>125.10	-11	0.9986	0.001	97.40	99.58	15.72	8.32
196	烯唑醇	10.954	326.10>70.05	-42	0.9965	0.005	93.49	102.24	18.52	9.83
197	甲胺基阿维菌素 B1a	11.049	886.40>158.10	-41	0.9937	0.001	104.75	71.37	11.16	19.66
198	苯醚甲环唑	10.970	406.10>250.90	-40	0.9937	0.001	94.75	138.40	12.55	17.61
199	肟菌酯	11.006	409.10>145.10	-29	0.9956	0.001	102.55	102.96	10.14	6.50
200	除虫菊酯-II	11.042	373.00>161.00	-12	0.9836	0.005	92.40	108.84	16.23	8.79

表 4 LC-MS/MS 分析结果总结 (续)

ID	化合物名称	保留时间 (min)	目标 MRM (m/z)	CE	判定系数 (R ²)	LOQ mg/kg	LOQ 准确度 (%)	LOQ 回收率 (%)	精密度	
									% RSDR (n=6)	% RSDr (n=6)
201	氟酰胺	11.106	493.00>158.00	-14	0.9846	0.01	96.02	118.93	12.82	11.32
202	氟菌唑 *	11.240	345.90>278.10	-11	0.9952	0.002	103.75	95.50	10.74	9.63
203	种菌唑	11.268	334.10>70.10	-43	0.9975	0.005	102.63	109.67	7.76	3.30
204	丙草胺	11.304	312.20>252.05	-7	0.9983	0.005	99.54	105.23	5.09	8.34
205	恶唑禾草灵	11.492	361.90>119.10	-29	0.9886	0.01	87.53	63.45	8.90	9.92
206	丙溴磷	11.525	375.00>304.70	-19	0.9981	0.001	100.75	97.66	12.97	4.10
207	呋线威	11.559	383.20>195.00	-44	0.9962	0.005	110.65	85.24	8.56	13.61
208	胺菊酯	11.621	332.20>164.10	-24	0.9969	0.005	94.56	89.64	7.81	5.92
209	双硫磷	11.663	466.90>125.10	-33	0.9896	0.001	106.75	110.55	16.65	13.84
210	吡螨胺 *	11.677	334.20>117.00	-53	0.9921	0.002	105.25	105.35	13.51	12.35
211	噻嗪酮	11.751	306.20>201.05	-16	0.9974	0.001	103.30	130.09	8.49	4.93
212	唑虫酰胺	11.794	384.00>197.10	-26	0.9983	0.001	102.55	107.66	10.06	13.70
213	乙基噻啉磷	11.820	334.10>198.15	-12	0.9969	0.001	99.05	111.66	10.12	8.87
214	毒死蜱酮	11.820	334.00>197.85	-30	0.9986	0.001	98.60	121.88	5.10	6.82
215	甲草胺	11.914	270.10>238.00	-11	0.9877	0.001	93.85	76.74	15.31	4.49
216	胡椒基丁醚 *	11.912	356.20>177.00	-26	0.9991	0.002	100.70	98.10	5.06	2.36
217	吡丙醚 *	12.044	322.10>78.05	-54	0.9926	0.002	103.80	127.19	3.03	11.28
218	噻嗪酮	12.148	353.10>228.00	-20	0.9971	0.001	101.00	93.52	4.27	11.68
219	毒死蜱	12.187	350.00>197.95	-21	0.9926	0.005	100.85	69.60	5.33	7.40
220	氟虫脲	12.252	489.00>158.10	-21	0.9850	0.001	107.45	91.09	18.20	10.56
221	啶氧灵	12.262	308.00>197.00	-31	0.9991	0.001	101.05	127.33	13.43	8.52
222	乙螨唑	12.317	360.10>141.10	-17	0.9957	0.001	103.00	90.41	11.70	8.67
223	炔螨特 *	12.334	368.20>231.10	-6	0.9933	0.002	104.25	95.48	8.55	10.36
224	野麦畏	12.346	304.00>143.00	-27	0.9876	0.005	82.49	49.91	19.17	15.84
225	除虫菊酯 -I	12.480	329.00>161.10	-11	0.9885	0.001	105.80	100.73	17.05	17.42
226	螺螨酯	12.580	411.10>71.10	-35	0.9977	0.01	92.44	102.73	16.96	5.27
227	唑螨酯	12.589	422.10>215.10	-34	0.9833	0.005	99.46	97.91	10.15	7.79
228	灭芽灵	12.592	422.10>117.10	-53	0.9972	0.01	96.02	93.25	12.00	5.68
229	氟虫隆	12.616	539.90>158.00	-35	0.9938	0.001	100.20	99.78	15.87	19.71
230	哒螨灵 *	12.998	365.20>147.10	-35	0.9961	0.002	103.75	96.50	3.93	5.45
231	啶螨醚	13.178	307.20>57.00	-15	0.9982	0.001	100.75	103.13	9.86	4.48
232	莫昔克丁	13.640	640.40>622.20	-15	0.9974	0.01	98.13	65.58	17.35	10.98
233	醚菊酯	13.711	394.00>135.10	-27	0.9800	0.005	106.94	110.50	3.71	1.02
234	氟啶虫酰胺	4.899	227.95>81.00	10	0.9939	0.005	100.66	87.41	17.05	14.08
235	MCPA	8.004	199.00>141.00	14	0.9964	0.001	96.80	119.54	11.82	19.95
236	咯菌腈 *	8.745	247.00>126.15	35	0.9900	0.01	85.26	104.19	19.11	9.56
237	氟虫腈 *	9.804	435.00>330.00	16	0.9969	0.002	98.45	109.43	10.34	5.27
238	氟虫酰胺	9.836	680.90>254.10	27	0.9970	0.001	102.20	86.83	6.60	10.87
239	高效唑禾草灵	10.076	332.00>152.00	22	0.9966	0.01	100.15	73.75	17.70	11.88
240	氟铃脲	11.057	458.80>175.10	45	0.9811	0.025	105.59	107.22	8.08	15.43
241	氟酰胺	11.107	491.00>470.90	13	0.9925	0.001	94.15	130.81	19.51	19.41
242	虱螨脲	11.743	508.90>339.00	25	0.9817	0.005	117.70	96.71	9.37	12.02
243	氟啶胺	11.755	463.00>397.95	14	0.9764	0.005	90.62	85.80	16.10	7.26
244	氟苯脲	11.917	379.00>338.90	12	0.9939	0.005	96.64	85.86	9.89	7.27

表 5 GC-MS/MS 分析结果总结

ID	化合物名称	保留时间 (min)	目标 MRM (m/z)	CE	判定系数 (R ²)	LOQ mg/kg	LOQ 准确度 (%)	LOQ 回收率 (%)	精密度	
									% RSDR (n=6)	% RSDr (n=6)
1	烯丙草胺	6.214	132.10>56.00	8	0.9995	0.005	97.18	92.42	2.33	1.90
2	敌草腈	6.695	170.90>136.00	14	0.9992	0.005	102.92	89.29	1.50	2.38
3	联苯	7.041	154.10>128.10	22	0.9986	0.005	97.01	78.19	5.00	1.63
4	甲胺磷 *	7.307	127.00>109.00	12	0.9989	0.01	99.12	96.92	6.12	4.31
5	3,4- 二氯苯胺	7.408	161.00>99.00	22	0.9948	0.005	89.75	71.26	5.43	3.47
6	氯唑灵	7.508	210.90>182.90	10	0.9993	0.005	96.97	84.31	3.46	4.07
7	克草猛	7.563	161.10>128.10	6	0.9991	0.005	101.28	89.18	4.32	3.91
8	N (2,4- 二甲基苯基) 甲酰胺	7.826	149.10>121.10	6	0.9846	0.005	92.88	88.42	11.64	7.14
9	虫螨畏	7.83	208.00>180.00	8	0.9993	0.005	103.32	91.66	1.48	0.97
10	THPI (四氢邻苯二甲 酰亚胺)	7.875	151.10>79.00	18	0.9965	0.005	94.87	84.87	5.69	2.73
11	地茂散	7.933	206.00>141.00	20	0.9996	0.005	100.85	83.88	5.92	7.54
12	2- 苯基苯酚	8.104	170.10>141.10	24	0.9993	0.005	98.95	89.98	1.50	2.13
13	五氯苯	8.117	249.90>214.90	18	0.9981	0.005	105.79	80.58	6.05	4.19
14	四氯硝基苯	8.723	260.90>202.90	14	0.9991	0.005	104.62	82.89	7.86	5.71
15	丙草胺	8.835	120.00>77.00	20	0.9996	0.005	102.91	93.39	4.16	3.18
16	二苯胺	9.038	169.10>66.00	24	0.9992	0.005	102.53	96.09	3.89	10.25
17	2,3,5,6- 四氯苯胺	9.072	228.90>158.00	18	0.9998	0.005	102.38	84.24	2.79	2.96
18	环草敌	9.113	154.20>72.00	6	1.0000	0.005	100.13	82.99	3.11	2.12
19	丁氟消草	9.141	276.00>202.00	18	0.9966	0.005	91.17	74.15	12.82	9.88
20	氯苯胺灵	9.285	213.10>171.10	6	0.9998	0.005	99.41	89.48	4.08	5.89
21	氟乐灵	9.285	306.10>264.10	8	0.9970	0.005	91.85	79.30	6.54	7.27
22	氟草胺	9.339	292.10>264.00	8	0.9972	0.005	96.75	89.01	6.77	5.52
23	治螟磷	9.398	322.00>202.00	10	0.9948	0.005	109.89	81.43	5.83	6.86
24	燕麦敌 -1	9.653	234.10>150.00	20	0.9996	0.005	100.02	82.83	4.93	4.22
25	甲拌磷	9.662	260.00>75.00	8	0.9931	0.005	94.68	84.35	8.41	6.84
26	甲型六六六	9.814	180.90>144.90	16	0.9993	0.005	101.42	85.04	3.44	4.63
27	燕麦敌 -2	9.847	234.10>150.00	20	0.9950	0.005	110.82	73.30	8.56	5.38
28	六氯苯	9.91	283.80>248.80	24	0.9997	0.005	98.31	82.48	10.41	6.45
29	五氯苯甲醚	10.012	264.80>236.80	16	0.9987	0.005	102.63	80.09	4.18	2.88
30	氯硝胺	10.093	206.00>176.00	10	0.9854	0.005	86.14	96.06	6.40	14.15
31	阿特拉津	10.263	215.10>58.00	14	0.9956	0.005	105.06	87.03	5.32	9.79
32	β- 六六六	10.353	180.90>144.90	16	0.9999	0.005	99.79	88.56	2.82	4.70
33	异恶草酮	10.358	204.10>107.00	20	0.9969	0.005	106.04	92.96	5.19	8.30
34	五氯硝基苯	10.427	264.80>236.80	10	0.9933	0.005	107.48	96.18	12.28	9.91
35	环丙氟灵	10.432	318.10>199.10	16	0.9918	0.005	105.13	77.72	5.94	11.98
36	五氯苯腈	10.517	274.80>239.80	18	0.9978	0.005	93.02	87.04	5.76	8.34
37	γ- 六六六 (林丹)	10.525	180.90>144.90	16	0.9969	0.005	106.54	88.70	4.76	4.10
38	特丁嗪	10.561	229.10>173.10	6	0.9984	0.005	101.13	90.70	7.24	6.85
39	特丁硫磷	10.562	231.00>128.90	26	0.9975	0.005	99.07	82.77	3.85	5.67
40	丙酰胺	10.661	172.90>109.00	26	0.9911	0.005	93.55	87.95	3.92	3.19
41	二嗪磷	10.67	304.10>179.10	10	0.9931	0.005	91.66	76.71	13.83	6.56
42	地虫硫磷	10.681	246.00>137.10	6	0.9948	0.005	93.42	84.43	6.40	5.79
43	氟消草	10.712	306.00>264.00	8	0.9947	0.005	106.87	87.49	10.41	9.49
44	噻霉胺 *	10.833	198.10>183.10	14	0.9988	0.01	101.94	87.09	3.99	5.00
45	百菌清	10.915	263.90>168.00	24	0.9810	0.01	82.43	57.23	12.68	11.40
46	乙拌磷	10.957	186.00>153.00	6	0.9736	0.005	80.35	81.06	11.52	11.43
47	异唑磷	10.964	257.00>162.00	8	0.9957	0.005	99.14	86.04	7.95	6.59
48	七氟菊酯	10.977	177.00>127.10	16	0.9997	0.005	99.43	74.33	2.19	2.61
49	特草定	11.014	161.00>144.00	14	0.9973	0.005	99.3	93.56	10.42	8.52
50	野麦畏	11.146	268.10>184.00	20	0.9999	0.005	99.21	84.05	3.34	4.15

表 5 GC-MS/MS 分析结果总结 (续)

ID	化合物名称	保留时间 (min)	目标 MRM (m/z)	CE	判定系数 (R ²)	LOQ mg/kg	LOQ 准确度 (%)	LOQ 回收率 (%)	精密度	
									% RSDR (n=6)	% RSDr (n=6)
51	δ- 六六六	11.169	180.90>144.90	16	0.9994	0.005	97.06	88.92	5.88	8.24
52	五氯苯胺	11.579	262.90>191.90	22	0.9962	0.005	109.97	90.56	4.78	6.21
53	硫丹醚	11.607	240.90>205.90	16	0.9984	0.005	100.43	90.50	12.47	7.99
54	甲草胺	11.721	197.10>148.10	10	0.9966	0.005	92.22	93.98	3.20	6.24
55	乙草胺	11.823	174.10>146.10	12	0.9992	0.005	103.83	89.46	6.21	5.13
56	甲基毒死蜱	11.866	285.90>93.00	22	0.9984	0.005	103.09	81.84	5.78	6.67
57	敌稗	11.872	160.90>99.00	24	0.9941	0.01	103.12	80.82	15.75	7.98
58	乙烯菌核利	11.957	212.00>172.00	16	0.9945	0.005	88.67	80.07	5.16	8.19
59	甲基对硫磷	12.032	263.00>109.00	14	0.9934	0.005	90.62	87.41	8.65	7.00
60	甲基立枯磷	12.054	264.90>93.00	24	0.9983	0.005	94.52	82.54	8.06	4.19
61	甲草胺	12.054	188.10>160.10	10	0.9966	0.005	96.38	95.06	5.03	3.61
62	拜富宁	12.096	163.10>127.10	6	0.9994	0.005	101.83	79.95	7.06	2.46
63	异丙草胺	12.165	162.10>120.10	14	0.9946	0.005	92.1	109.95	5.54	7.62
64	甲霜灵 *	12.241	249.20>190.10	8	0.9989	0.01	98.84	93.29	7.96	5.05
65	七氯	12.29	271.80>236.90	20	0.9985	0.005	95.64	78.27	5.68	5.95
66	敌草胺	12.313	286.90>271.90	18	0.9989	0.005	96.69	85.52	3.80	7.04
67	甲基嘧啶磷	12.595	290.10>125.00	22	0.9947	0.005	89.31	85.52	5.21	4.30
68	丙二胺	12.65	321.10>279.10	6	0.9933	0.005	104.23	98.85	12.74	15.34
69	杀螟松	12.685	277.00>260.00	6	0.9945	0.005	104.72	85.29	9.70	7.32
70	五氯硫代苯甲醚	12.855	295.80>262.90	14	0.9999	0.005	98.83	74.03	4.03	4.82
71	苯氟磺胺	12.884	223.90>123.10	8	0.9978	0.005	100.58	83.68	2.48	5.54
72	利奴隆 *	12.89	248.00>61.00	16	0.9806	0.01	84.08	90.93	7.72	8.87
73	马拉硫磷	12.91	173.10>99.00	14	0.9889	0.005	90.38	90.07	5.38	3.90
74	异丙甲草胺 (S- 异丙甲草胺)	13.073	162.10>133.10	16	0.9993	0.005	101.36	90.20	2.82	2.10
75	毒死蜱	13.121	313.90>257.90	14	0.9975	0.005	101.64	78.83	3.28	3.49
76	倍硫磷	13.237	278.00>109.00	20	0.9990	0.005	98.76	85.15	4.15	2.54
77	艾氏剂	13.262	262.90>191.00	34	0.9894	0.005	110.75	72.90	11.56	9.15
78	敌草索	13.272	298.90>220.90	24	0.9973	0.005	103.44	78.15	7.82	3.94
79	葱醌	13.326	180.10>152.10	14	0.9972	0.005	100.68	100.10	9.62	6.04
80	对硫磷	13.342	291.10>109.00	14	0.9882	0.005	91.71	80.12	10.79	10.77
81	三唑酮 *	13.433	208.10>111.00	22	0.9967	0.01	92.47	87.33	5.39	3.60
82	4,4'- 二氯二苯甲酮	13.582	139.00>111.00	14	0.9993	0.005	96.82	82.83	2.52	4.19
83	噻啶磷	13.729	304.10>168.10	12	0.9944	0.005	91.71	82.81	6.12	6.48
84	芬螨酯	13.73	141.00>77.00	16	0.9997	0.005	98.33	83.43	2.48	4.76
85	溴磷	13.756	330.90>315.90	14	0.9967	0.005	92.88	84.20	9.88	5.53
86	苯乙胺	13.773	167.10>152.10	20	0.9991	0.005	96.97	89.52	3.20	4.23
87	MGK 264-1	13.809	164.10>93.00	10	0.9935	0.005	87.44	81.40	8.32	7.48
88	异丙醇	13.886	280.10>238.10	8	0.9971	0.005	96.67	78.31	15.08	5.97
89	二甲戊灵	14.082	252.10>162.10	10	0.9798	0.005	95.43	87.91	12.49	9.95
90	异艾氏剂	14.088	192.90>157.00	20	0.9956	0.005	92.39	82.03	11.30	5.70
91	噻菌环胺 *	14.12	224.10>208.10	16	0.9992	0.01	101.1	90.07	5.02	4.08
92	吡草胺	14.141	209.10>132.10	18	0.9993	0.005	97.22	100.45	6.15	4.23
93	MGK 264-2	14.175	164.10>98.00	12	0.9975	0.005	102.21	86.03	8.50	8.20
94	氟虫腈 *	14.248	368.90>214.90	30	0.9942	0.01	88.65	89.97	8.96	9.21
95	戊菌唑 *	14.275	248.10>157.10	26	0.9864	0.01	89.81	88.00	5.83	2.43
96	乙菌利	14.308	330.90>258.90	6	0.9897	0.005	108.29	77.48	20.50	18.49
97	甲苯氟磺胺	14.35	238.00>137.10	14	0.9996	0.005	100.62	83.44	5.31	6.64
98	环氧七氯	14.368	352.80>262.90	14	0.9973	0.005	100.16	91.21	11.03	11.22
99	(Z) - 氯苯磷	14.393	323.00>267.00	16	0.9949	0.005	96.9	84.79	9.45	8.08
100	甲基溴芬硫磷	14.413	294.90>266.90	6	0.9963	0.005	97.17	86.28	11.68	11.39

表 5 GC-MS/MS 分析结果总结 (续)

ID	化合物名称	保留时间 (min)	目标 MRM (m/z)	CE	判定系数 (R ²)	LOQ mg/kg	LOQ 准确度 (%)	LOQ 回收率 (%)	精密度	
									% RSDR (n=6)	% RSDr (n=6)
101	丙烯菊酯-3,4 (生物丙烯菊酯)	14.503	123.10>81.10	10	0.9993	0.005	99.56	111.39	20.27	13.86
102	啶啉磷	14.57	146.10>118.00	10	0.9908	0.005	90.7	84.32	6.68	5.37
103	腐霉利	14.681	283.00>96.00	10	0.9985	0.005	95.5	90.38	9.03	7.49
104	三唑醇-1*	14.692	168.10>70.00	10	0.9982	0.01	97.57	94.74	5.56	6.06
105	氟菌唑*	14.759	206.10>179.10	14	0.9898	0.01	109.87	86.09	8.82	14.03
106	灭菌丹	14.809	259.90>130.00	14	0.9999	0.025	100.22	90.94	4.67	9.34
107	溴磷乙基	14.997	358.90>302.90	16	0.9966	0.005	94.25	83.19	3.12	4.50
108	氯苯砒	15.063	125.00>89.00	16	0.9941	0.005	91.64	82.17	9.18	8.05
109	反式氯丹	15.078	374.80>265.90	26	0.9969	0.005	93.56	78.98	7.90	9.49
110	o,p'-DDE	15.152	246.00>176.00	30	0.9995	0.005	99.21	80.96	3.68	4.21
111	杀虫威	15.211	328.90>109.00	20	0.9440	0.005	75.87	78.49	6.69	17.37
112	多效唑*	15.26	236.10>125.00	14	0.9946	0.01	92.29	91.99	4.58	2.00
113	顺式氯丹	15.476	374.80>265.90	26	0.9932	0.005	89.07	80.18	14.14	3.08
114	α-硫丹	15.478	194.90>160.00	8	0.9961	0.005	97.71	83.81	13.47	12.90
115	反式九氯	15.576	406.80>299.90	24	0.9981	0.005	98.81	78.96	6.11	13.56
116	氟虫唑*	15.613	219.10>123.10	14	0.9954	0.01	95	88.71	4.82	2.94
117	溴芬磷	15.621	266.90>159.00	14	0.9669	0.005	78.07	85.01	5.34	7.79
118	苯胺磷	15.702	303.10>195.10	8	0.9651	0.01	108.18	107.72	4.65	11.25
119	碘芬磷	15.788	376.90>361.80	22	0.9869	0.005	98.84	78.39	5.85	7.65
120	氟甲苯胺*	15.798	173.00>145.00	14	0.9895	0.01	88.66	85.29	3.00	1.85
121	杀螨酯	15.825	175.00>111.00	12	0.9983	0.005	98.53	86.33	3.60	4.88
122	丙硫磷	15.897	309.00>238.90	14	0.9900	0.005	92.08	82.99	11.52	7.77
123	丙草胺	15.957	262.10>202.10	10	0.9973	0.005	96.44	89.42	9.66	8.41
124	咯菌腈*	15.978	248.00>127.00	26	0.9820	0.01	80.73	82.55	8.15	7.08
125	丙溴磷	16.041	338.90>268.90	18	0.9785	0.005	95.81	74.82	12.12	10.69
126	p,p'-DDE	16.172	246.00>176.00	30	0.9997	0.005	97.93	76.01	7.01	9.55
127	恶草酮	16.193	258.00>175.00	8	0.9988	0.005	102.31	82.13	5.09	4.64
128	丁菌胺*	16.309	179.10>125.00	14	0.9906	0.01	91.93	90.81	5.70	1.46
129	狄氏剂	16.324	276.90>241.00	8	0.9947	0.01	105.95	63.68	9.67	16.79
130	o,p'-DDD	16.378	235.00>165.00	24	0.9991	0.005	97.53	76.15	2.68	5.05
131	氟硅唑*	16.379	233.10>165.10	14	0.9876	0.01	90.51	91.19	7.77	7.69
132	氧氟草醚	16.387	252.00>196.00	22	0.9777	0.025	102.58	75.12	11.94	12.13
133	乙啶酚磷酸酯*	16.401	273.10>108.10	16	0.9980	0.01	98.39	88.78	6.94	3.95
134	溴虫腈	16.717	247.10>227.00	16	0.9873	0.025	91.64	68.26	7.73	7.50
135	氯硫磷-1	16.892	256.90>193.00	22	0.9671	0.025	97.01	69.59	19.71	16.28
136	除草醚	16.96	202.00>139.00	24	0.9839	0.005	84.83	78.81	13.51	12.47
137	异狄氏剂	16.98	262.90>191.00	30	0.9885	0.005	82.75	70.61	15.50	18.31
138	1,1-二氯-2,2-双 (4-乙基苯基)乙烷	16.998	223.20>167.10	14	0.9980	0.005	100.74	76.92	3.98	3.63
139	氟唑磷-对丁基	17.007	282.10>91.00	18	0.9936	0.005	94.36	76.12	3.95	5.10
140	氯硫磷-2	17.204	324.90>268.90	14	0.9850	0.005	83.75	76.53	9.55	19.09
141	氯苯甲酸酯	17.243	139.00>111.00	16	0.9972	0.005	93.42	80.60	3.20	2.71
142	β-硫丹	17.339	194.90>160.00	8	0.9991	0.005	96.58	76.72	6.95	10.72
143	顺式九草胺	17.506	406.80>299.90	24	0.9964	0.005	93.97	74.95	7.06	9.88
144	乙硫磷	17.527	230.90>129.00	24	0.9812	0.005	89.16	82.77	3.95	3.40
145	p,p'-DDD	17.531	235.00>165.00	24	0.9960	0.005	94.82	75.69	2.82	5.84
146	o,p'-DDT	17.596	235.00>165.00	24	0.9975	0.005	99.68	75.24	6.64	4.56
147	氯硫磷-3	17.623	324.90>268.90	14	0.9909	0.005	91.34	84.08	5.93	6.81
148	三唑磷	18.048	257.00>162.00	8	0.9865	0.01	92.4	91.98	5.33	4.17
149	硫丙磷	18.06	322.00>156.00	8	0.9820	0.005	87.5	71.34	9.51	11.31
150	唑酮草酯*	18.342	340.10>312.10	14	0.9942	0.01	94.64	81.39	5.92	1.98

表 5 GC-MS/MS 分析结果总结 (续)

ID	化合物名称	保留时间 (min)	目标 MRM (m/z)	CE	判定系数 (R ²)	LOQ mg/kg	LOQ 准确度 (%)	LOQ 回收率 (%)	精密度	
									% RSDR (n=6)	% RSDr (n=6)
151	三硫磷	18.4	157.00>45.00	18	0.9764	0.005	84.69	76.56	4.20	5.36
152	4,4'- 甲氧基氯烯烃	18.42	238.10>223.10	12	0.9989	0.005	105.24	79.55	3.28	3.88
153	敌瘟磷	18.489	173.00>109.00	10	0.9402	0.005	87.4	84.48	5.44	6.47
154	去甲氟草醚	18.556	145.00>95.00	18	0.9820	0.01	84.79	93.34	9.51	4.09
155	硫丹硫酸盐	18.603	271.80>236.90	18	0.9966	0.005	95.18	83.35	0.98	2.89
156	环草定	18.677	153.10>136.10	14	0.9787	0.005	86.15	85.89	12.60	7.40
157	p,p'-DDT	18.778	235.00>165.00	24	0.9795	0.005	88.64	74.73	2.97	3.74
158	六嗪酮	18.999	171.10>71.00	16	0.9833	0.005	81.92	90.48	5.62	6.73
159	2,4'- 甲氧氯	19.005	227.10>121.10	16	0.9896	0.005	93.54	79.16	2.32	4.20
160	戊唑醇 *	19.254	250.10>125.10	22	0.9869	0.01	91.85	89.86	9.61	2.40
161	炔螨特 -1 *	19.331	135.10>107.10	16	0.9939	0.01	92.04	81.58	4.72	5.95
162	炔螨特 -2 *	19.382	135.10>107.10	16	0.9970	0.01	92.52	80.21	5.45	6.96
163	苯呋菊酯 -1	19.444	143.10>128.10	10	0.9535	0.025	90.33	84.92	7.47	9.93
164	胡椒基丁醚 *	19.582	176.10>131.10	12	0.9947	0.01	94.55	82.89	4.74	4.04
165	甲磺乐灵	19.6	316.10>274.00	8	0.9688	0.005	87.7	88.14	4.97	6.59
166	溴氰菊酯 -2 (生物溴氰菊酯)	19.676	143.10>128.10	10	0.9953	0.005	94.56	78.93	8.69	7.37
167	哒嗪硫磷	20.127	340.00>199.10	8	0.9512	0.005	81.8	85.11	15.81	10.95
168	异狄氏酮	20.153	316.90>244.90	20	0.9943	0.01	97.51	91.88	5.10	14.38
169	异丙二酮	20.204	314.00>245.00	12	0.9964	0.01	96.51	104.29	9.94	6.52
170	胺菊酯 -1	20.284	164.10>107.10	14	0.9984	0.005	97.26	81.31	6.03	8.55
171	亚胺硫磷	20.332	160.00>105.00	18	0.9592	0.01	86.2	82.88	3.16	4.36
172	EPN	20.445	169.10>140.90	8	0.9877	0.005	91.45	86.43	6.61	8.28
173	联苯菊酯	20.496	181.10>166.10	12	0.9960	0.005	98.51	74.68	4.26	2.54
174	溴丙酯	20.503	340.90>182.90	18	0.9929	0.005	94.78	84.84	3.52	5.52
175	胺菊酯 -2	20.588	164.10>107.10	14	0.9907	0.005	92.71	80.95	1.83	3.49
176	甲氧氯	20.698	227.10>169.10	24	0.9869	0.005	96.75	79.21	4.82	3.49
177	甲氰菊酯	20.815	181.10>152.10	22	0.9835	0.005	98.6	75.29	12.70	5.86
178	吡螨胺 *	20.999	333.10>171.10	20	0.9909	0.01	89.83	75.79	5.20	2.46
179	苯醚菊酯 -1	21.316	123.10>81.00	8	0.9952	0.01	104.37	70.59	8.39	15.08
180	四氯杀螨酮	21.388	226.90>199.00	16	0.9990	0.005	96.58	76.22	9.21	8.18
181	苯醚菊酯 -2	21.54	123.10>81.00	8	0.9955	0.005	102.01	78.52	7.19	5.86
182	伏杀硫磷	21.61	182.00>111.00	14	0.9733	0.005	91.26	75.49	1.91	4.14
183	对溴磷	21.624	376.90>361.90	24	0.9814	0.005	89.52	71.33	3.19	6.27
184	甲基谷硫磷	21.729	160.10>77.00	20	0.9247	0.01	79.18	76.71	6.48	4.97
185	吡丙醚 *	21.979	136.10>78.00	20	0.9933	0.01	91.98	68.49	4.50	6.26
186	灭蚁灵	22.286	271.80>236.80	18	0.9990	0.005	102.41	78.17	2.55	3.38
187	高效氯氟氰菊酯	22.38	181.10>152.10	24	0.9936	0.005	99.06	74.80	4.54	7.00
188	氯苯嘧啶醇 *	22.599	251.00>139.00	14	0.9904	0.01	90.94	88.38	3.78	2.47
189	定菌磷	22.675	221.10>193.10	12	0.9822	0.005	91.63	88.05	8.51	11.76
190	氟酯菊酯 -2	22.78	181.10>152.10	26	0.9896	0.005	91.16	81.57	9.22	10.52
191	乙基谷硫磷	22.857	160.10>132.10	4	0.9499	0.005	87.3	85.28	5.43	4.90
192	吡唑硫磷	23.223	194.00>138.00	22	0.9387	0.01	82.2	89.40	7.03	7.44
193	顺式氯菊酯	23.848	183.10>153.10	14	0.9949	0.005	99.36	73.30	5.15	4.74
194	蝇毒磷	24.05	362.00>109.00	16	0.9760	0.01	88.32	79.03	5.95	3.42
195	氟啶康唑 *	24.057	340.00>298.00	20	0.9903	0.01	91.66	84.83	2.88	3.24
196	哒螨灵 *	24.096	147.10>117.10	22	0.9784	0.01	86.92	68.73	5.64	1.62
197	反式氯菊酯	24.107	183.10>153.10	14	0.9908	0.005	97.37	77.13	3.86	3.69
198	咪鲜胺 *	24.229	180.10>138.10	12	0.9732	0.02	106.27	104.34	4.99	2.15
199	氟氯氰菊酯 -1	24.93	163.10>127.10	6	0.9938	0.01	97.72	80.04	5.99	4.33
200	氟氯氰菊酯 -2	25.134	163.10>127.10	6	0.9717	0.01	82.4	83.54	5.64	5.12

表 5 GC-MS/MS 分析结果总结 (续)

ID	化合物名称	保留时间 (min)	目标 MRM (m/z)	CE	判定系数 (R ²)	LOQ mg/kg	LOQ 准确度 (%)	LOQ 回收率 (%)	精密度	
									% RSDR (n=6)	% RSDr (n=6)
201	氟氯氰菊酯 -3	25.239	163.10>127.10	6	0.9702	0.01	93.03	75.66	6.07	2.30
202	氟氯氰菊酯 -4	25.335	163.10>127.10	6	0.9730	0.01	92.6	74.57	4.76	4.07
203	氯氰菊酯 -1	25.539	163.10>127.10	6	0.9858	0.01	93.64	75.85	4.06	2.50
204	氯氰菊酯 -2	25.754	163.10>127.10	6	0.9840	0.01	86.18	80.82	5.62	3.99
205	氯氰菊酯 -3	25.847	163.10>127.10	6	0.9859	0.01	84.75	70.41	3.71	5.59
206	氟氯菊酯 -1	25.882	157.10>107.10	12	0.9881	0.005	93.79	75.00	3.79	3.06
207	氯氰菊酯 -4	25.942	163.10>127.10	6	0.9774	0.01	90.01	73.13	7.96	5.74
208	醚菊酯	26.142	163.10>135.10	10	0.9977	0.005	96.62	72.44	3.34	3.18
209	氟氯菊酯 -2	26.276	157.10>107.10	12	0.9865	0.005	86.13	77.55	4.10	3.72
210	氟戊菊酯 -1	27.235	225.10>147.10	10	0.9870	0.01	89.28	79.96	7.03	5.50
211	氟胺氰菊酯 -1	27.522	250.10>55.00	18	0.9818	0.005	91.99	74.77	3.88	2.30
212	氟戊菊酯 -2 (艾司芬戊酸盐)	27.644	225.10>119.10	20	0.9927	0.01	93.9	67.55	7.48	3.97
213	氟胺氰菊酯 -2	27.671	250.10>55.00	18	0.9767	0.005	89.66	79.06	3.93	5.60
214	溴氰菊酯 -2 (四溴菊酯 deg.-2)	28.681	252.90>93.00	20	0.9795	0.005	91.08	75.45	1.98	3.90

所有化合物在 LOQ 水平下, LC-MS/MS 上有 190 种化合物的平均回收率在 70-120% 范围内, GC-MS/MS 上有 207 种化合物的平均回收率在 70-120% 范围内。LC-MS/MS 上有 17 种化合物的回收率低于 70%, GC-MS/MS 上有 7 种化合物的回收率低于 70%。只有 LC-MS/MS 中 37 种化合物的回收率高于 120%。根据 SANTE 指南, 所有化合物在 LOQ 水平下的回收率 %RSD 均小于 20%, 重现性良好。(参见表 4 和表 5)

该方法在 LC-MS/MS 上实现了 123 种化合物 1 µg/kg 的 LOQ, 18 种化合物 2 µg/kg 的 LOQ。在剩余农药中, LC-MS/MS 上的 80 种化合物和 GC-MS/MS 上的 158 种化合物实现了 5 µg/kg 的 LOQ。71 种化合物的 LOQ 可以达到 10 µg/kg (LC-MS/MS 上 21 种, GC-MS/MS 上 50 种)。GC-MS/MS 上仅 1 种化合物的 LOQ 为 20 µg/kg, 7 种化合物的 LOQ 为 25 µg/kg (LC-MS/MS 上 2 种, GC-MS/MS 上 5 种)。(参见表 4 和表 5)。图 4 和图 5 显示了几种化合物在其 LOQ 水平下的典型色谱图。

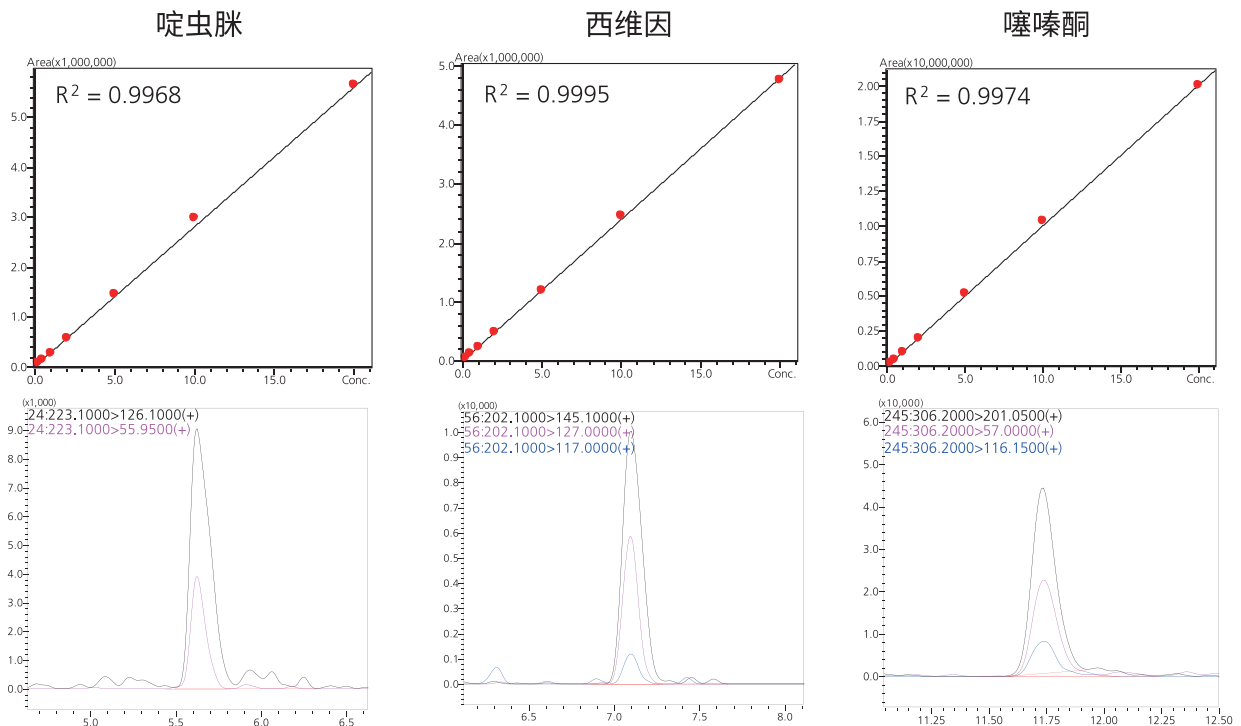


图 4 LC-MS/MS 化合物在 LOQ 水平下的典型校准曲线和色谱图

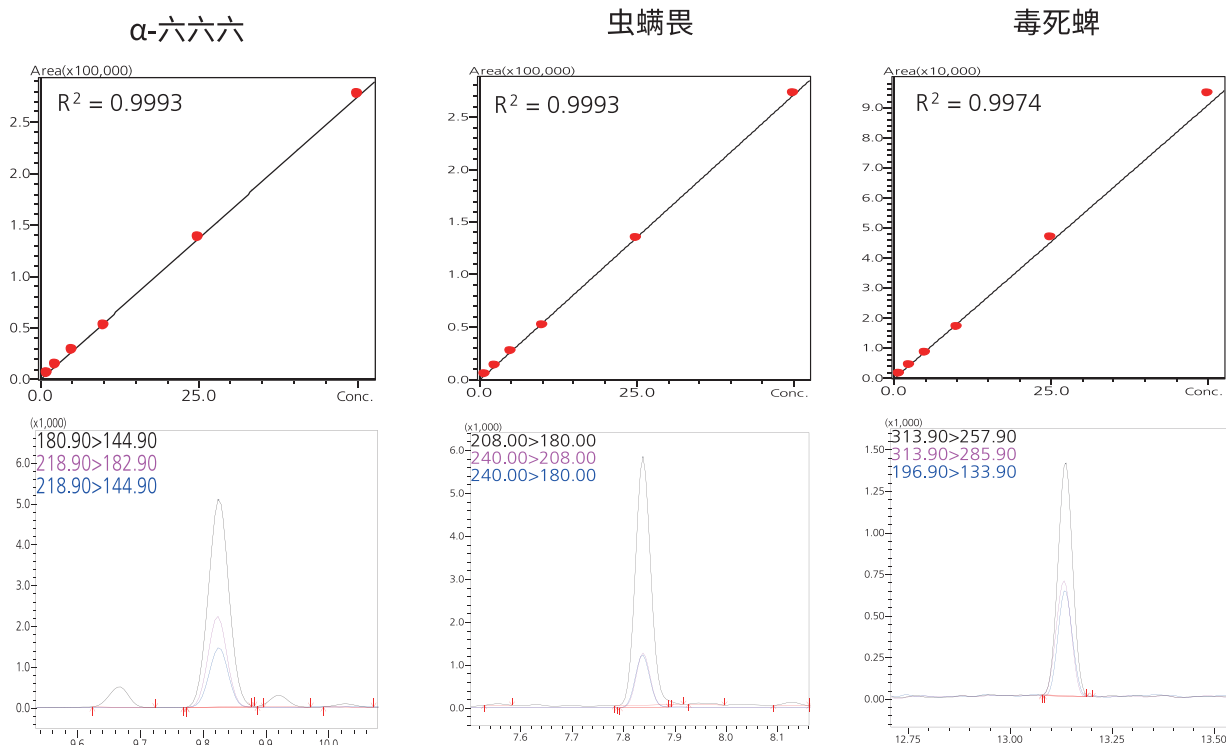


图 5 GC-MS/MS 化合物在 LOQ 水平下的典型校准曲线和色谱图

结论

建立了一种使用 LC-MS/MS 和 GC-MS/MS 定量测定蜂蜜样品中的 431 种农药残留的方法，该方法简单、灵敏、快速。由于含糖量高，蜂蜜中农药残留的定量非常具有挑战性。通过简单的液-液萃取和 PSA 净化，高灵敏度的岛津 LC-MS/MS 和 GC-MS/MS 也能够实现低 LOQ 水平的检测。

该方法灵敏度高且重现性良好，大多数化合物在痕量浓度下显示出良好的 RSD_r 和 RSD_R（根据 SANTE 指南）。表明该方法具有可靠性，能够在检测实验室中用于蜂蜜样品的多农药残留分析。

参考文献

Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. SANTE/11312/2021

岛津应用云



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2022 年 2 月