

ICS 65.020.20
B 38
备案号: 36017-2013

DB22

吉 林 省 地 方 标 准

DB 22/T 1726—2012

人 参 中 12 种 农 药 合 理 使 用 标 准

Guidelines for safe application of 12 pesticides on ginseng

2012 - 12 - 21 发布

2013 - 01 - 01 实施

吉林省质量技术监督局 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由吉林省农业委员会提出并归口。

本标准起草单位：吉林农业大学、抚松县参王植保有限责任公司和吉林出入境检验检疫局技术中心。

本部分的主要起草人：高洁、白庆荣、王雪、陈长卿、许允成、杨丽娜、徐怀友、马友德、王春伟、崔小东、冯志伟、王明泰、李爱军。

人参中 12 种农药合理使用标准

1 范围

本标准规定了人参上 12 种农药（咯菌腈、噁霉灵、甲霜灵、啮菌环胺、苯醚甲环唑、氟硅唑、啮菌酯、氟菌唑、醚菌脂、啮霉胺、烯酰吗啉、辛硫磷）的使用准则和检测方法。

本部分适用于人参立枯病、猝倒病、苗期锈腐病、黑斑病、灰霉病、疫病和白粉病及地老虎、蛴螬、金针虫、蝼蛄的防治。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

NY/T 788 农药残留试验准则

NY/T 789 农药残留分析样本的采样方法

3 人参中咯菌腈、噁霉灵、甲霜灵、啮菌环胺、苯醚甲环唑、氟硅唑、啮菌酯、氟菌唑、醚菌脂、啮霉胺、烯酰吗啉、辛硫磷农药合理使用准则

项目和具体技术指标见表1。

表1 12种农药在人参上的合理使用标准

农药		防治对象	有效成份用量 /g (a. i.)/hm ²	制剂用量 g/m ²	施药方法	每季作物最多使用次数	安全间隔期/d	使用时期	根（鲜）中MRL参考值 (mg/kg)	根（干）MRL参考值 (mg/kg)
有效成份名称	剂型及含量									
咯菌腈 fludioxonil	25 g/L 悬浮种衣剂	立枯病 苗期锈腐病	2.5 g~10.0 g/100kg 种子	—	拌种	1	—	播种前 3~5d	0.05	0.5
噁霉灵 hymexazol	70%可溶性粉剂	猝倒病 立枯病	5000~ 10000	0.71 ~ 1.43	兑水床面喷洒	1	28	做床、播种或病害发生初期	0.1	0.5
甲霜灵 metalaxyl	25%可湿性粉剂	猝倒病 疫病	3000~ 6000	1.2~ 2.4	拌土或兑水床面喷洒	1	14	做床、播种或病害发生初期	0.05	0.2

表 1 (续) 12 种农药在人参上的合理使用标准

农药		防治对象	有效成份用药量 /g (a. i.)/hm ²	制剂用药量 g/m ²	施药方法	每季作物最多使用次数	安全间隔期/d	使用时期	根(鲜)中MRL参考值/(mg/kg)	根(干)MRL参考值/(mg/kg)
有效成份名称	剂型及含量									
啞菌环胺 cyprodinil	50%水分散粒剂	黑斑病 灰霉病 白粉病	300~500		喷雾	1	21	发病初期	0.1	0.5
苯醚甲环唑 difenoconazole	10%水分散粒剂	黑斑病	30~60		喷雾	1	21	发病前或发病初期	0.05	0.2
氟硅唑 flusilazole	40%乳油	黑斑病 灰霉病 白粉病	30~60		喷雾	1	28	发病初期	0.02	0.05
啞菌酯 azoxystrobin	250 g/L 悬浮剂	黑斑病 灰霉病 白粉病 疫病	100~200		喷雾	1	35	展叶后	0.05	0.1
氟菌唑 triflumizole	30%可湿性粉剂	黑斑病 灰霉病 白粉病	180~300		喷雾	1	21	发病初期	0.05	0.2
醚菌酯 kresoximmethyl	30%可湿性粉剂	黑斑病 白粉病	100~300		喷雾	1	21	发病初期	0.05	0.1
啞霉胺 pyrimethanil	400 g/L 悬浮剂	灰霉病 黑斑病	400~600		喷雾	1	21	发病前或发病初期	0.05	0.1
烯酰吗啉 dimethomorph	50%水分散粒剂	疫病	200~500		喷雾	1	35	发病初期	0.01	0.05
辛硫磷 phoxim	30%微胶囊悬浮剂	地老虎 蛴螬 金针虫 蝼蛄	3000~5000		拌土 沟施	1	35	播种移栽前土壤处理	0.1	0.3

注：MRL：最大残留量

4 检测方法

4.1 取样方法

应符合NY/T 789-2004 中农药残留分析样本采样方法的要求。

4.2 检验方法

人参中啞菌腈、啞霉灵、甲霜灵、啞菌环胺、苯醚甲环唑、氟硅唑、啞菌酯、氟菌唑、醚菌酯、啞霉胺、烯酰吗啉、辛硫磷的残留量检测方法参照NY/T 788 农药残留试验准则执行。

附 录 A

(资料性附录)

人参中咯菌腈、噁霉灵、甲霜灵、啞菌环胺、苯醚甲环唑、氟硅唑、啞菌酯、氟菌唑、醚菌酯、啞霉胺、烯酰吗啉、辛硫磷农药残留检测方法——液相色谱串联质谱法

A.1 原理

液相色谱-质谱/质谱法：试样（除噁霉灵外）用丙酮提取，高速离心机离心，经GPR固相萃取小柱净化，供液相色谱-质谱/质谱仪测定和确证，外标法定量。噁霉灵用乙腈提取、高速离心机离心，经C₁₈固相萃取小柱净化，供液相色谱-质谱/质谱仪测定和确证，外标法定量。

A.2 试剂与材料

除另有说明外，所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定的一级水。

A.2.1 乙腈 (CH₃CN)：残留级。

A.2.2 正己烷 (CH₃(CH₂)₄CH₃)：残留级。

A.2.3 乙酸乙酯 (C₄H₈O₂)：残留级。

A.2.4 甲苯 (C₆H₆)：色谱纯。

A.2.5 丙酮 (C₃H₆O)：色谱纯。

A.2.6 甲酸 (HCOOH)：色谱纯。

A.2.7 乙酸乙酯-正己烷 (1+1, V/V)：量取50 mL乙酸乙酯和50mL正己烷，混匀。

A.2.8 GPR固相萃取柱：(ENVI-Carb, PSA, C₁₈)，1500 mg，12 mL或相当者，使用前，用10 mL乙腈：甲苯 (3:1) 活化 (液相色谱-质谱/质谱法)。

A.2.9 农药标准品

咯菌腈 (Fludioxonil, CAS NO. 53112-28-0, 纯度大于等于98.0%)、噁霉灵 (hymexazol, CAS NO. 10004-44-1, 纯度大于等于98.0%)、甲霜灵 (metalaxyl, CAS NO. 57837-19-1, 纯度大于等于98.0%)、啞菌环胺 (Cyprodinil, CAS NO. 121552-61-2) (CAS号108-78-1, 纯度大于等于98.0%)、苯醚甲环唑 (difenoconazole, CAS NO. 119446-68-3, 纯度大于等于98.0%)、氟硅唑 (Flusilazole, CAS NO. 85509-19-9, 纯度大于等于98.0%)、啞菌酯 (Azoxytrobilin, CAS NO. 131860-33-8, 纯度大于等于98.0%)、氟菌唑 (Triflumizole, CAS NO. 68694-11-1, 纯度大于等于98.0%)、醚菌酯 (propiconazole, CAS NO. 60207-90-1, 纯度大于等于98.0%)、啞霉胺 (Pyrimethanil, CAS NO. 53112-28-0, 纯度大于等于98.0%)、烯酰吗啉 (Dimethomorph, CAS NO. 110488-70-5, 纯度大于等于98.0%)、辛硫磷 (phoxim CAS: NO. 128446-35-5, 纯度大于等于98.0%)。

A.2.10 标准溶液

A.2.10.1 标准储备液

分别准确称取上述11种农药标准品10 mg (精确至 0.1 mg)，分别置于 100.0 mL容量瓶中，用丙酮溶解，并定容配制成浓度100 μg/mL 的标准储备液。该溶液分别储备于棕色容量瓶中，在 0 °C~4 °C

保存 12 个月，咯菌腈 0℃~4℃保存 6 个月。使用时根据需要准确吸取适量的标准储备液，稀释配制成所需的标准工作液。

A. 2. 10. 2 咯菌腈等标准混合工作溶液

用移液管准确移取标准贮备溶液，根据需要用水稀释、定容，配制工作标准溶液，现用现配。

A. 2. 10. 3 噁霉灵标准工作溶液

用移液管准确移取标准贮备溶液，根据需要用水稀释、定容，配制工作标准溶液，现用现配。

A. 3 仪器

A. 3. 1 液相色谱-质谱/质谱仪：API 4000 色谱，质谱联用仪，配有电喷雾离子源（ESI）。

A. 3. 2 高效液相色谱仪：配有二极管阵列检测器（DAD）。

A. 3. 3 涡旋混合器。

A. 3. 4 高速离心机：10 000 r/min。

A. 3. 5 旋转蒸发器。

A. 3. 6 天平：感量为 0.01 g 和 0.0001 g。

A. 3. 7 浓缩瓶：50 mL。

A. 3. 8 氮吹仪。

A. 3. 9 固相萃取柱：（ENVI-Carb, PSA, C₁₈），1500 mg，12 mL 或相当者，使用前，用 10 mL 乙腈-甲苯（3+1）活化。

A. 3. 10 C₁₈柱，10 mL 或相当者，使用前，用 10 mL 乙腈:甲苯（3:1）活化。

A. 3. 11 有机相微孔滤膜：0.22 μm。

A. 4 试样制备与保存

取适量样品，用粉碎机粉碎，过 0.25 mm 筛，混匀，装入洁净容器，密封，标明标记。试样于 0℃~4℃保存。在抽样及制样的操作过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

A. 5 液相色谱-质谱/质谱法分析步骤

A. 5. 1 试料的称量

称取鲜参样品 10 g（精确至 0.01 g）于 100 mL 离心管中，其它样品 1 g（精确至 0.001 g）于 50 mL 离心管中。

A. 5. 2 试料的测定

A. 5. 2. 1 提取

咯菌腈、噁霉灵、甲霜灵、啉菌环胺、氟硅唑、苯醚甲环唑、啉菌酯、氟菌唑、醚菌酯、啉霉胺、烯酰吗啉、辛硫磷的残留量提取：取称量好的试料，加入丙酮 20 mL，高速匀浆 1 min 后，以 8000 rpm 离

心5 min, 取上清液, 再向离心管中加入20 mL丙酮, 重复提取一次, 合并上清液于35 °C下旋转蒸发至近干, 加入乙腈-甲苯 (3:1) 5 mL溶解残渣, 待净化。

噁霉灵农药残留量提取: 取1 g样品 (精确至0.01 g) 于50 mL离心管中, 加入乙腈20 mL, 高速匀浆1 min后, 以8000 rpm离心5 min, 取上清液, 再向离心管中加入20 mL乙腈, 重复提取一次, 合并上清液于35 °C下旋转蒸发至近干, 加入乙腈-甲苯 (3:1) 5 mL溶解残渣, 待净化。

A. 5. 2. 2 净化 (SPE)

A. 5. 2. 2. 1 咯菌腈、噁霉灵、甲霜灵、啉菌环胺、氟硅唑、苯醚甲环唑、啉菌酯、氟菌唑、醚菌酯、啉霉胺、烯酰吗啉、辛硫磷: 用10 mL乙腈:甲苯 (3:1) 预淋洗GPR固相萃取柱, 流出液弃去。将5 mL溶解液倾入GPR固相萃取柱中, 用20 mL乙腈:甲苯 (3:1) 进行洗脱。收集全部洗脱液于鸡心瓶中, 于35 °C水浴中旋转浓缩至近干。用乙腈溶解, 并定容至1 mL, 经 0.22 μm 滤膜过滤后供 LC-MS/MS 测定。

A. 5. 2. 2. 2 噁霉灵: 先用10 mL乙腈:甲苯 (3:1) 预淋洗C18柱 (4.13) 固相萃取柱, 流出液弃去。将5 mL溶解液倾入C18柱固相萃取柱中, 用20 mL乙腈:甲苯 (3:1) 进行洗脱。收集全部洗脱液于鸡心瓶中, 于35 °C水浴中旋转浓缩至近干。用乙腈溶解, 并定容至1 mL, 经 0.22 μm 滤膜过滤后供 LC-MS/MS 测定。

A. 5. 2. 3 测定

A. 5. 2. 3. 1 液相色谱-串联质谱参考条件

色谱柱: Kromasil Eternity-5-C₁₈, 2.1 mm×150 mm或相当者; 流动相及流速见表A.1; 色谱柱柱温度: 40 °C;

表A.1 流动相及流速选择

步骤	总时间/min	流速/ (μl/min)	0.1%甲酸水/ (%)	乙腈/ (%)
1	0	250	50	50
2	8	250	10	90
3	12	250	10	90
4	12.1	250	50	50
5	18	250	50	50

A. 5. 2. 3. 2 质谱参考条件

A. 5. 2. 3. 2. 1 进样量: 10 μL。

A. 5. 2. 3. 2. 2 扫描方式: 正离子扫描, 多反应监测MRM。

A. 5. 2. 3. 2. 3 离子源温度 (TEM): 725 °C。

A. 5. 2. 3. 2. 4 电离方式: 电喷雾 ESI。

A. 5. 2. 3. 2. 5 电喷雾电压: 5500 V。

A. 5. 2. 3. 2. 6 雾化气压力: 0.483 MPa。

A. 5. 2. 3. 2. 7 气帘气压力: 0.138 MPa。

A. 5. 2. 3. 2. 8 辅助加热气压力: 0.379 MPa。

A.5.2.3.2.9 定性离子对、定量离子对、去簇电压、碰撞能量、碰撞室出口电压参见表A.2.

表A.2 选择监测离子(m/z)、碰撞气能量及去簇电压参数

序号	农药中文名	农药英文名	保留时间	定量离子	定性离子	去簇电压 DP	碰撞气能 量 CE
1	咯菌腈	Fludioxonil	6.61	266.1/158.2	266.1/185.1 266.1/158.2	10	33;47
2	噁霉灵	Hymexazol	2.26	100.1/54.1	100.1/54.1 100.1/44.0	50	17;28
3	甲霜灵	Metalaxyl	4.12	280.3/220.1	280.3/220.1 280.3/248.1	50	19;24
4	啶菌环胺	Cyprodinil	6.38	226.2/93.2	226.2/93.2 226.2/108	95	49;36
5	啉霉胺	Pyrimethanil	4.58	200.2/107.1	200.2/107.1 200.2/82.1	90	35;35
6	氟菌唑	Triflumizole	8.37	346.1/278.2	346.1/278.2 346.1/73.3	44	13;24
7	氟硅唑	Flusilazole	7.26	316.2/247.1	316.2/247.1 316.2/165.0	85	26;37
8	亚胺菌	Kresoximmethyl	9.21	314.3/222.2	314.3/222.2 314.3/235.3	61	20;19
9	苯醚甲环唑	Difenoconazole	9.26	406.2/251.2	406.2/251.2 406.2/337.2	105	36;23
10	啉菌酯	Azoxystrobin	6.91	404.3/372	404.3/372 404.3/344.2	80	20;36
11	烯酰吗啉	Dimethomorph	4.90,5.29	388.3/301.1	388.3/165 388.3/301.1	103	44;29
12	辛硫磷	Phoxim	24.94	299.0/129.0	299.0/97.0 299.0/129.0	36	35;18

注：非商业性声明：附录A所列参数是在API4000质谱仪上完成的，此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考，并不涉及商业目的，鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号的仪器。

由于测试结果取决于所使用仪器，因此不可能给出液相色谱-质谱/质谱分析的通用参数。设定的参数应保证色谱测定时被测组分与其它组分能够得到有效的分离，表A.1和附录A给出的参数证明是可行的。

A.5.2.4 测定

A.5.2.4.1 定性测定

按照液相色谱-质谱/质谱条件测定样品和标准工作溶液，样品的质量色谱峰保留时间与标准品中对应的保留时间偏差在±2.5%之内；且样品中各组分定性离子的相对丰度与接近浓度的标准工作溶液中相应的定性离子的相对丰度进行比较，偏差不得超过表A.3规定的范围，则可判定样品中存在对应的被测物。

对混合标准溶液及样液按上述规定的条件进行测定时，如果样液与混合标准溶液的选择离子图中，在相同保留时间有峰出现，则根据定性选择离子的种类及其丰度比对其进行阳性确证。

表A.3 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%至50%	>10%至20%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

A.5.2.4.2 定量测定

根据试样中被测样液中目标物的含量情况,选取响应值相近的标准工作液进行分析,对于高浓度样品须适当进行系列稀释。标准工作液和样液中待测物的响应值均应在仪器线性响应范围内,外标法定量。标准溶液的多反应监测色谱图参见附录B

A.5.2.4.3 空白试验

除不称取试样外(以等量乙腈代替样品),均按上述步骤进行。

A.6 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按下式计算试样中每种农药残留含量,

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V}{A_{is} \times m} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

X_i —— 试样中农药*i*残留量,单位为微克每克(μg/g);

A_i —— 样液中农药*i*的峰面积(或峰高);

A_{is} —— 标准工作液中农药*i*的峰面积(或峰高);

c_i —— 标准工作液中农药*i*的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

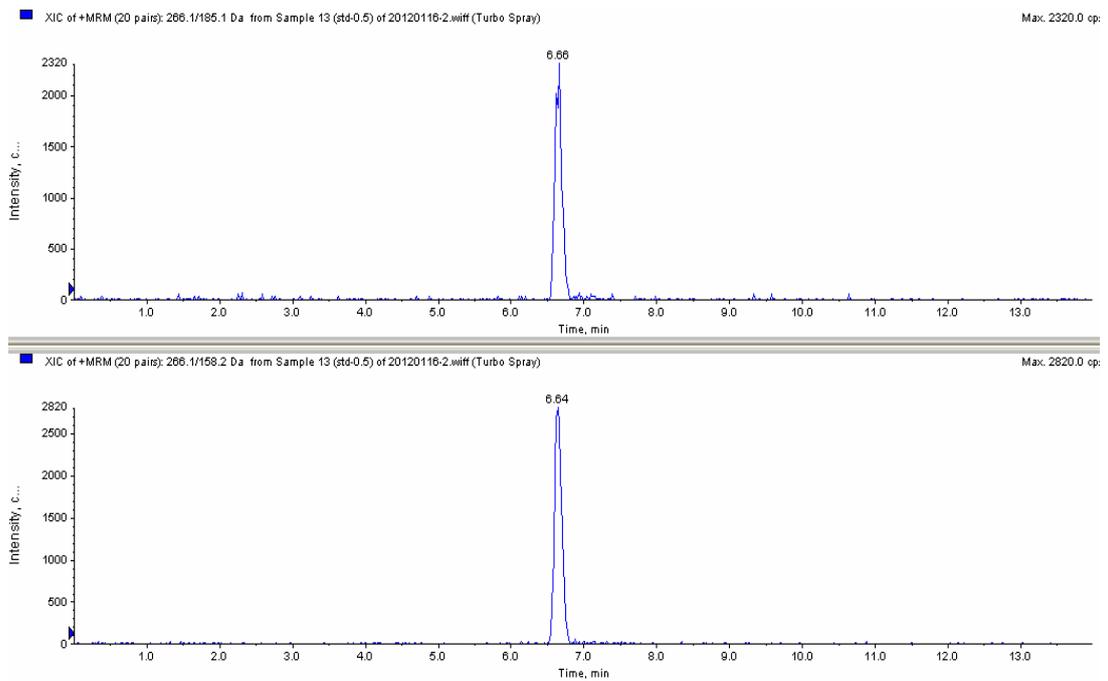
V —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

m —— 试料的质量,单位为克(g)。

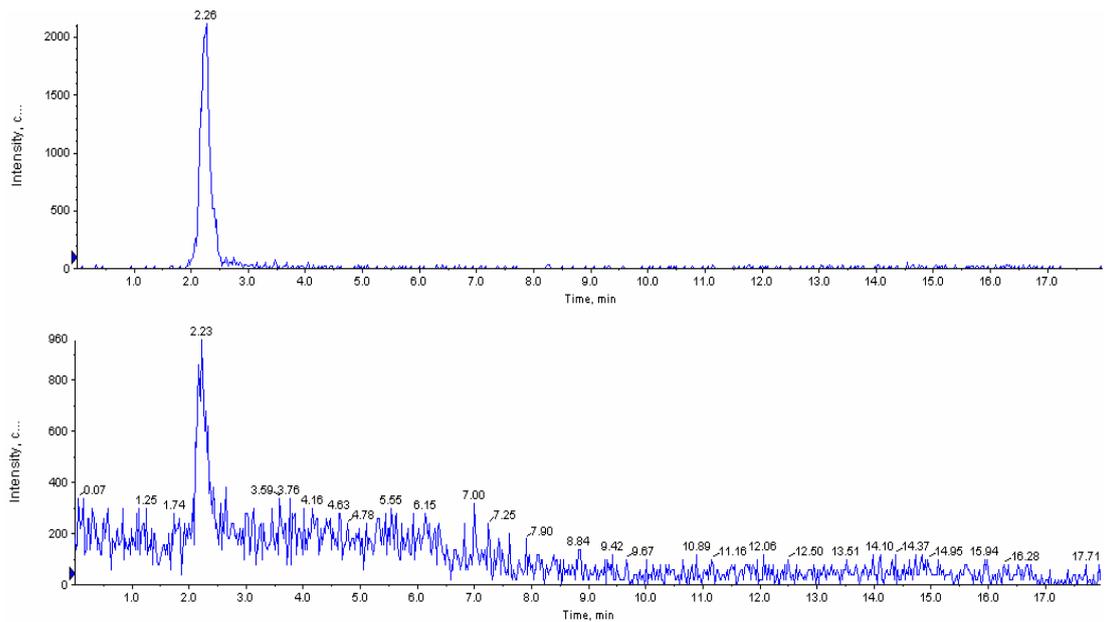
计算结果表示到小数点后2位,计算结果应扣除空白值。

附录 B
(资料性附录)

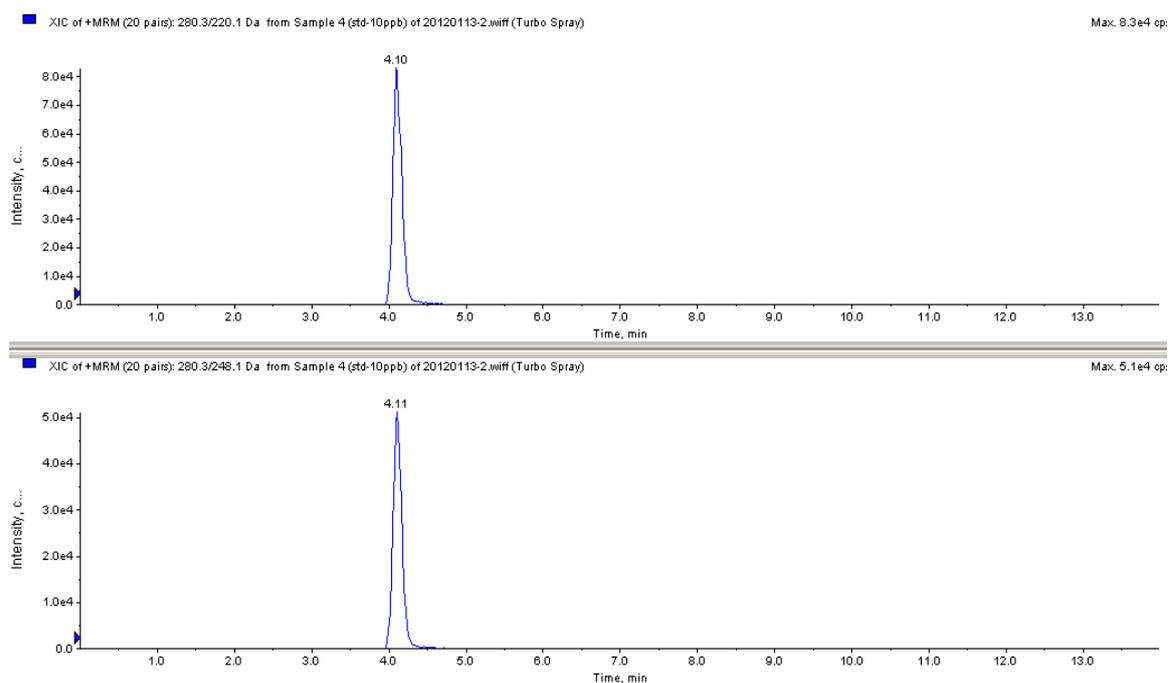
咯菌腈等 12 种农药标准物多反应监测 (MRM) 色谱图



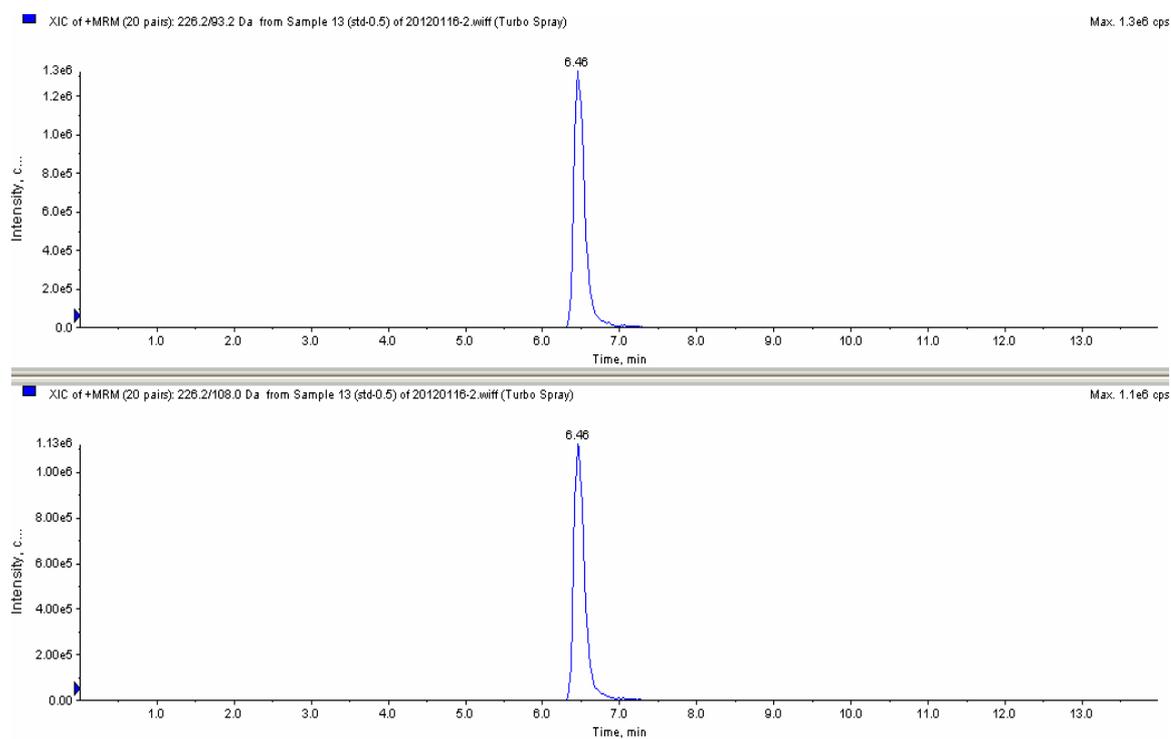
图B.1 咯菌腈标准品多反应检测 (MRM) 色谱图



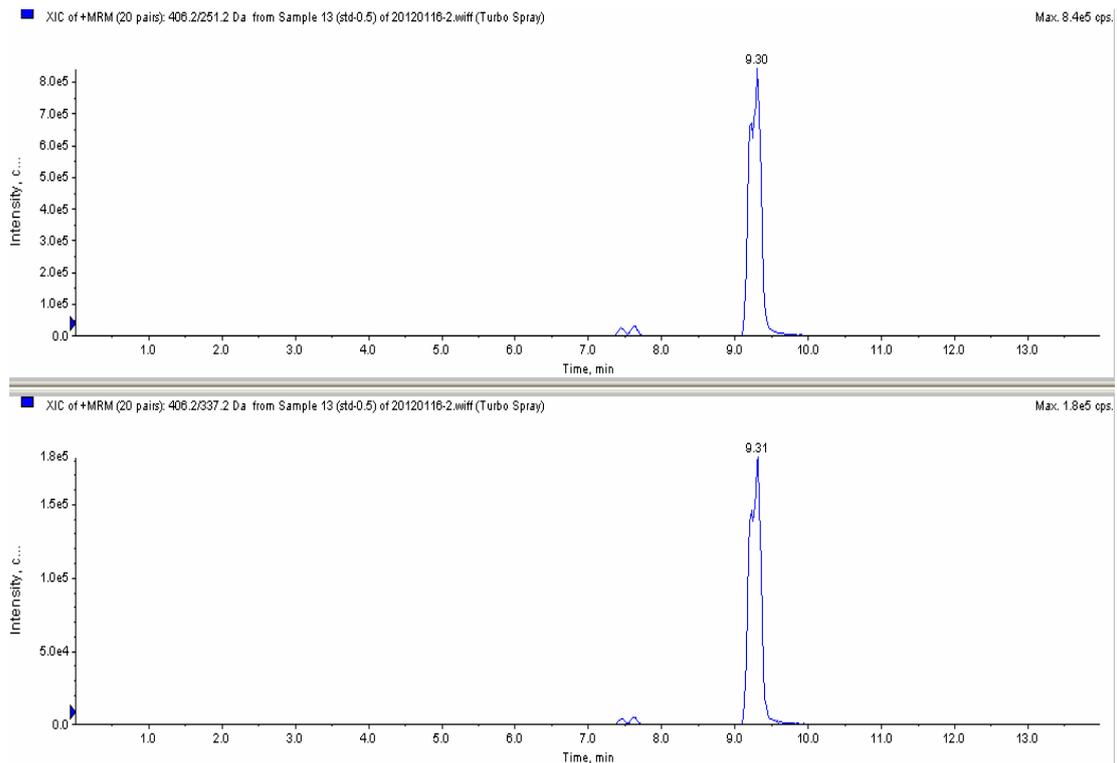
图B.2 噁霉灵标准品多反应检测 (MRM) 色谱图



图B.3 甲霜灵标准品多反应检测（MRM）色谱图

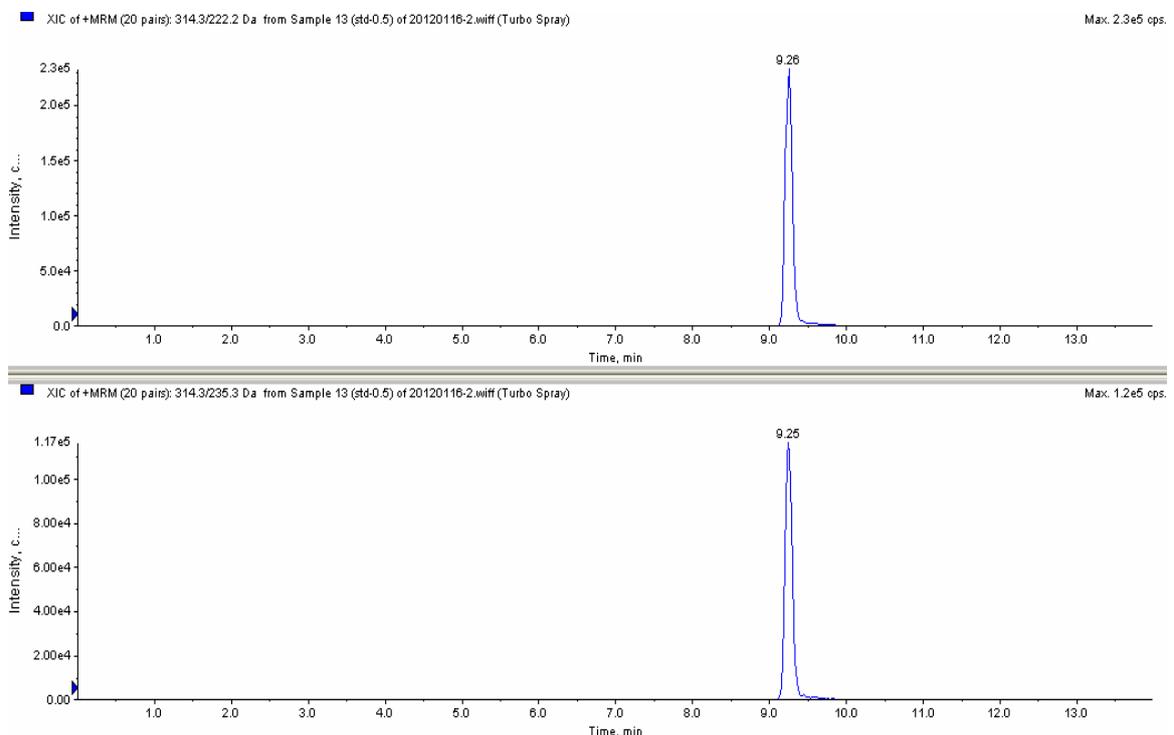


图B.4 啉菌环胺标准品多反应检测（MRM）色谱图

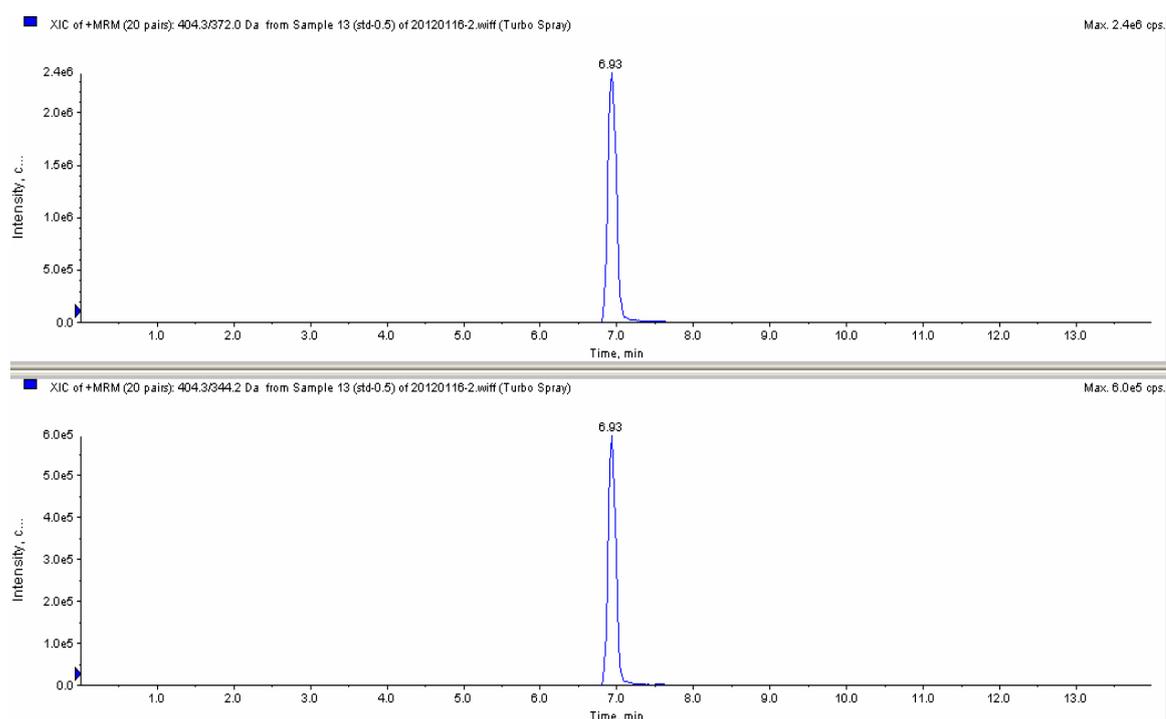


注：苯醚甲环唑为同分异构体，但二者未完全分开。

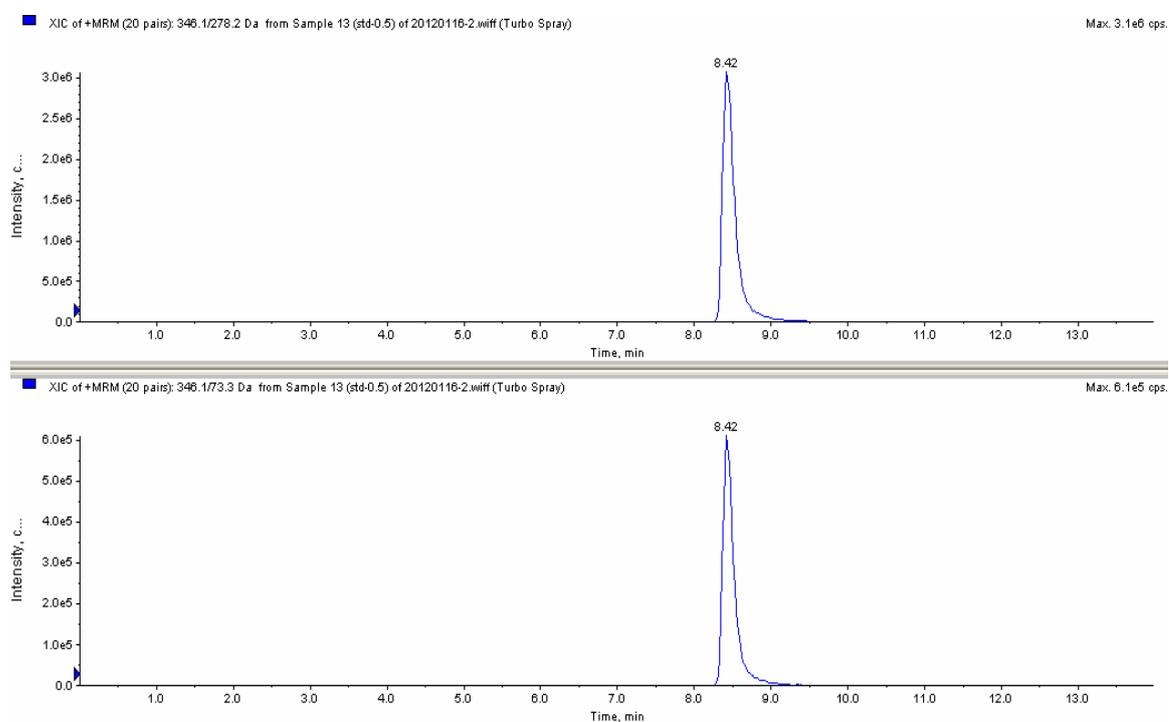
图B.5 苯醚甲环唑标准品多反应检测（MRM）色谱图



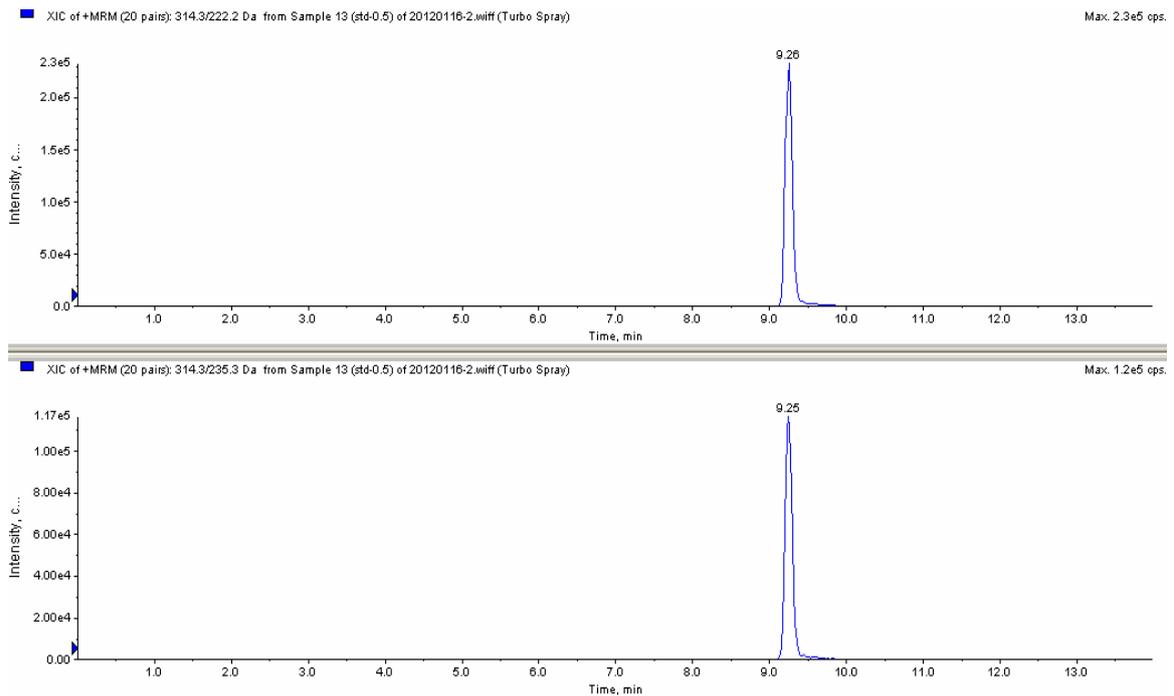
图B.6 氟硅唑标准品多反应检测（MRM）色谱图



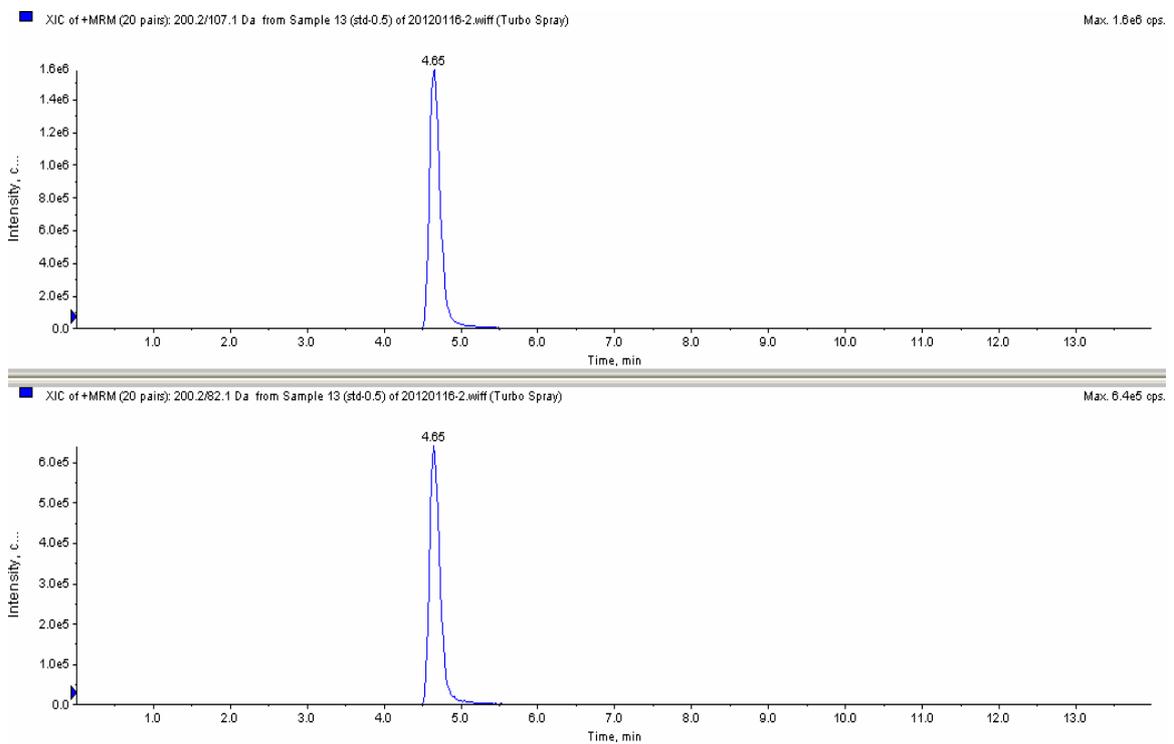
图B.7 噻菌酯标准品多反应检测（MRM）色谱图



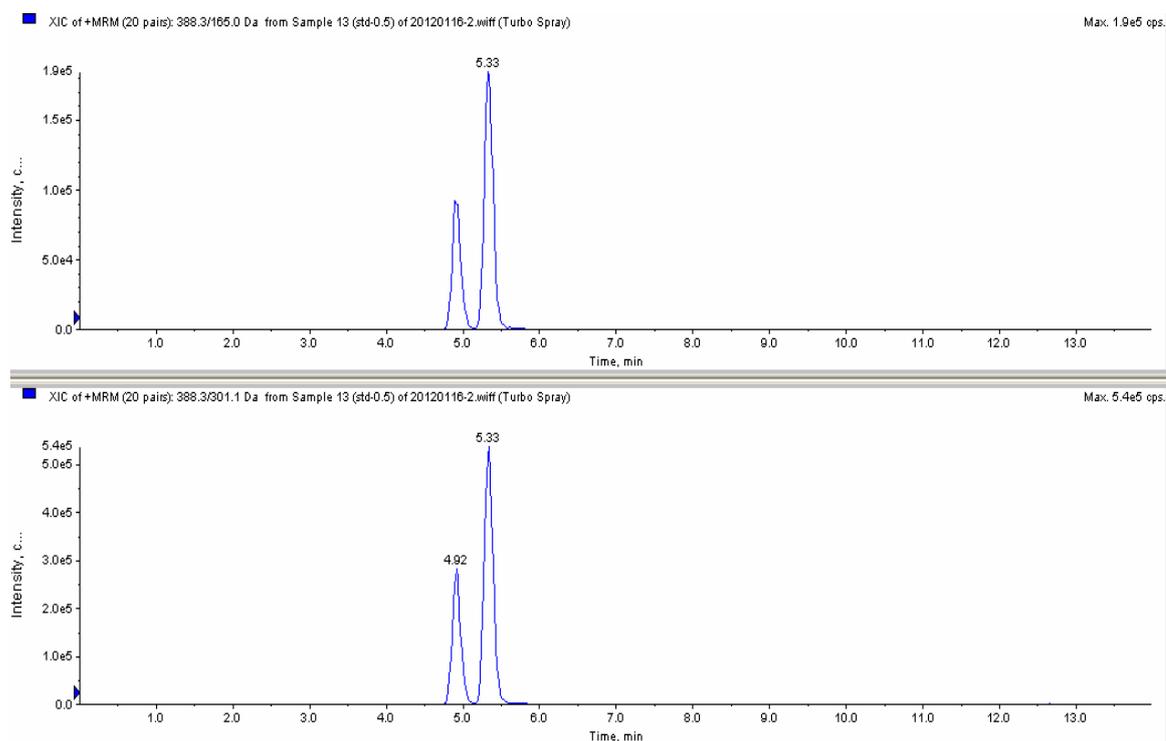
图B.8 氟菌唑标准品多反应检测（MRM）色谱图



图B.9 醚菌酯标准品多反应检测 (MRM) 色谱图

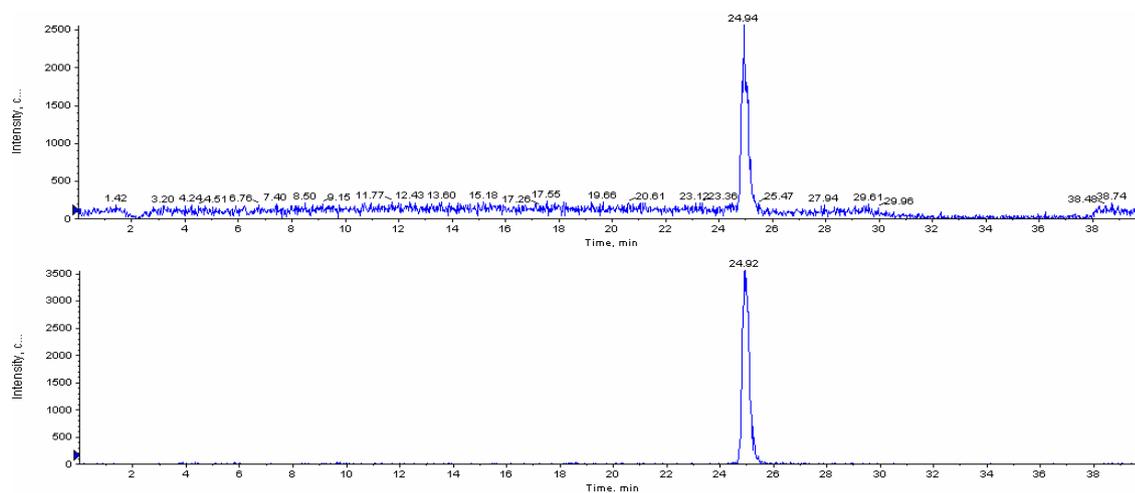


图B.10 嘧霉胺标准品多反应检测 (MRM) 色谱图



注：烯酰吗啉为同分异构体，故出现双峰。

图B.11 烯酰吗啉标准品多反应检测（MRM）色谱图



图B.12 辛硫磷标准品多反应检测（MRM）色谱图