

ICS 67.060
X 11
备案号: 38348-2013

DB22

吉 林 省 地 方 标 准

DB 22/T 1848—2013

人参及其制品中啞菌酯等 11 种农药残留量 的检测方法

The Method of Determining Azoxystrobin and 11 others Pesticide Residues in
Ginsengs and its Productions

2013 - 07 - 22 发布

2013 - 09 - 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和GB/T 20001.4-2001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：中华人民共和国吉林出入境检验检疫局技术中心、中华人民共和国通化出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：王明泰、牟峻、李爱军、赵庆松、牛茜、史晓丽、赵巍巍、胡婷婷。

人参及其制品中嘧菌酯等 11 种农药残留量检测方法

1 范围

本标准规定了人参及其制品中嘧菌酯、嘧菌环胺、氟硅唑、苯醚甲环唑、氟菌唑、醚菌酯、烯酰吗啉、甲霜灵、嘧霉胺、咯菌腈和噁霉灵残留量的液相色谱-质谱/质谱测定方法。

本标准规定了人参及其制品中嘧菌环胺、氟硅唑、氟菌唑、烯酰吗啉、甲霜灵、咯菌腈残留量的高效液相色谱测定方法。

本标准适用于鲜人参、生晒参、红参、活性参、人参蜜片、人参丁香茶、人参提取物中嘧菌酯、嘧菌环胺、氟硅唑、苯醚甲环唑、氟菌唑、醚菌酯、烯酰吗啉、甲霜灵、嘧霉胺、咯菌腈和噁霉灵残留量的测定。

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实验方法。

第一法 液相色谱-质谱/质谱法

3 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，经复合固相萃取小柱净化，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。

4 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。

- 4.1 乙腈（CH₃CN）：残留级。
- 4.2 正己烷（CH₃(CH₂)₄CH₃）：残留级。
- 4.3 乙酸乙酯（C₄H₈O₂）：残留级。
- 4.4 甲苯（C₇H₈）：色谱纯。
- 4.5 丙酮（C₃H₆O）：色谱纯。
- 4.6 甲酸（HCOOH）：色谱纯。
- 4.7 乙酸乙酯-正己烷（1+1）：量取 50 mL 乙酸乙酯和 50mL 正己烷，混匀。
- 4.8 乙腈-甲苯（3+1）：量取 150 mL 乙腈和 50mL 甲苯，混匀。
- 4.9 农药标准品：嘧菌环胺（Cyprodinil, CAS NO. 121552-61-2）（CAS 号 108-78-1，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%）、苯醚甲环唑

(difenoconazole, CAS NO. 119446-68-3, 纯度大于等于 98.0%)、嘧菌酯 (Azoxystrobin, 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%)、烯酰吗啉 (Dimethomorph, CAS NO. 110488-70-5, 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%)、嘧霉胺 (Pyrimethanil, CAS NO. 53112-28-0, 纯度大于等于 98.0%)、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%)。参见附录 A。

4.10 标准溶液

4.10.1 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 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液。该溶液分别储备于棕色容量瓶中, 在 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 保存 12 个月, 咯菌腈 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 保存 6 个月。

4.10.2 标准混合工作溶液: 用移液管准确移取标准储备溶液, 根据需要用乙腈稀释、定容, 配制工作标准溶液, 现用现配。

4.10.3 噁霉灵标准工作溶液: 用移液管准确移取标准储备溶液, 根据需要用空白人参提取液稀释、定容, 配制工作标准溶液, 现用现配。

5 仪器设备

5.1 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)。

5.2 涡旋混合器。

5.3 高速离心机: 10 000 r/min。

5.4 旋转蒸发仪。

5.5 天平: 感量为 0.01 g 和 0.0001 g。

5.6 浓缩瓶: 50 mL, 250 mL。

5.7 氮吹仪。

5.8 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。

5.9 C_{18} 柱, 10 mL 或相当者, 使用前, 用 10 mL 乙腈:甲苯 (3:1) 活化。

5.10 有机相微孔滤膜: 0.22 μm 。

6 试样的制备

6.1 生晒参、红参、活性参: 取适量样品, 用粉碎机粉碎, 过 0.25mm 筛, 混匀, 装入洁净容器, 密封, 于-20 $^{\circ}\text{C}$ 保存。

6.2 鲜参: 取不少于 200g 样品, 置于组织捣碎机中捣碎、混匀, 装入洁净容器, 密封, 于-20 $^{\circ}\text{C}$ 保存。

6.3 人参蜜片、人参丁香茶、人参提取物: 取适量样品、用粉碎机粉碎, 过 0.25mm 筛, 混匀, 装入洁净容器, 密封, 于-20 $^{\circ}\text{C}$ 保存。

注: 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。

7 分析步骤

7.1 试料的称量

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

7.2 试料的测定

7.2.1 提取

7.2.1.1 噻菌酯、噻菌环胺、氟硅唑、苯醚甲环唑、氟菌唑、醚菌酯、烯酰吗啉、甲霜灵、嘧霉胺、咯菌腈：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，移至浓缩瓶中，再向残渣中加入 20 mL 丙酮，重复提取一次，合并上清液，于 35 ℃下旋转浓缩至近干，加入乙腈-甲苯（3+1）5 mL 溶解残渣，待净化。

7.2.1.2 噁霉灵：取称量好的试料，加入乙腈 20 mL，高速匀浆 1 min 后，以 8000 rpm 离心 5 min，取上清液，移至浓缩瓶中，再向残渣中加入 20 mL 丙酮，重复提取一次，合并上清液，于 35 ℃下旋转浓缩至近干，加入乙腈-甲苯（3+1）5 mL 溶解残渣，待净化。

7.2.2 净化

7.2.2.1 噻菌酯、噻菌环胺、氟硅唑、苯醚甲环唑、氟菌唑、醚菌酯、烯酰吗啉、甲霜灵、嘧霉胺、咯菌腈：用 10 mL 乙腈-甲苯（3+1）预淋洗固相萃取柱（5.8），流出液弃去。将 5 mL 提取液（7.2.1.1）倾入固相萃取柱中，用 20 mL 乙腈-甲苯（3+1）进行洗脱。收集全部洗脱液于 250mL 浓缩瓶中，于 35 ℃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 滤膜过滤后供液相色谱-质谱/质谱测定。

7.2.2.2 噁霉灵：用 10 mL 乙腈-甲苯（3+1）预淋洗 C18 固相萃取柱（5.9），弃去流出液。将 5 mL 提取液（7.2.1.2）倾入 C18 柱固相萃取柱中，用 20 mL 乙腈-甲苯（3+1）进行洗脱。收集全部洗脱液于浓缩瓶中，于 35 ℃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 滤膜过滤后供液相色谱-质谱/质谱测定。

7.2.3 测定

7.2.3.1 色谱参考条件

- a) 色谱柱：Kromasil Eternity-5-C₁₈，2.1 mm×150 mm 或相当者；
- b) 流动相及流速见表 1
- c) 色谱柱柱温度：40 ℃；

表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

7.2.3.2 质谱参考条件

参见附录B

注：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1和附录B给出的参数证明是可行的。

7.2.3.3 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，偏差不超过表2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2 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

7.2.3.4 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E中图E.1。

7.3 空白试验

除不称取试料外，按上述步骤同步进行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式（1）计算试样中每种农药残留含量：

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

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）。

注：计算结果表示到小数点后2位，计算结果应扣除空白值

第二法 高效液相色谱法

9 原理

高效液相色谱法：试样用正己烷饱和的乙腈提取，正己烷液液分配，乙腈收集液浓缩到合适体积，用串联的GPR和氟罗里硅土固相萃取小柱净化，洗脱液浓缩定容后，供高效液相色谱仪检测，外标法定量。

10 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。

10.1 乙腈 (CH_3CN)：色谱纯。

10.2 正己烷 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$)：色谱纯。

10.3 乙酸乙酯 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)：色谱纯。

10.4 乙酸乙酯-正己烷 (1+1)：量取 50 mL 乙酸乙酯和 50mL 正己烷，混匀。

10.5 正己烷饱和的乙腈溶液：量取适量乙腈 (10.1) 和正己烷 (10.2) 混合，剧烈振荡混匀，取下层。

10.6 乙腈的饱和正己烷溶液：量取适量乙腈 (10.1) 和正己烷 (10.2) 混合，剧烈振荡混匀，取上层。

10.7 农药标准品：嘧菌环胺 (Cyprodinil, CAS NO. 121552-61-2) (CAS 号 108-78-1, 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%)、氟菌唑 (Triflumizole, CAS NO. 68694-11-1, 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%)、甲霜灵 (metalaxyl, CAS NO. 57837-19-1, 纯度大于等于 98.0%)、咯菌腈 (Fludioxonil, CAS NO. 53112-28-0, 纯度大于等于 98.0%)。

10.8 标准溶液

10.8.1 嘧菌环胺等 6 种农药标准储备液：分别准确称取上述 6 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 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液。该溶液分别储备于棕色容量瓶中，在 0℃~4℃ 保存 12 个月，咯菌腈 0℃~4℃ 保存 6 个月。

10.8.2 嘧菌环胺等 6 种农药混合标准中间液：分别准确吸取适量的嘧菌环胺、氟硅唑、氟菌唑、烯酰吗啉、甲霜灵、咯菌腈农药标准储备溶液 (10.8.1)，用甲醇配制成浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准中间溶液。该溶液于 0℃~4℃ 保存。

10.8.3 嘧菌环胺等 6 种农药混合标准工作溶液的配制：根据需要使用前吸取适量的混合标准中间溶液，用甲醇配制成适当浓度的混合标准工作溶液，该溶液现配现用。

11 仪器设备

11.1 高效液相色谱仪：配有二极管阵列检测器 (DAD)。

11.2 涡旋混合器。

11.3 高速离心机：10 000 r/min。

11.4 旋转蒸发仪。

11.5 天平：感量为 0.01 g 和 0.0001 g。

11.6 浓缩瓶：50 mL, 250 mL。

11.7 氮吹仪。

11.8 固相萃取柱：（ENVI-Carb, PSA, C18），1500 mg，12 mL 或相当者，使用前，用 10 mL 乙酸乙酯-正己烷（1+1）活化。

11.9 氟罗里硅土固相萃取柱：Florisil，1000 mg，6 mL，使用前，用 10 mL 乙酸乙酯-正己烷（1+1）活化。

11.10 有机相微孔滤膜：0.22 μm 。

12 试样的制备

见6.1、6.2、6.3。

13 分析步骤

13.1 试料的称量

称取鲜参样品10 g（精确至0.01g）于100 mL离心管中，其它样品2 g（精确至0.001g）于50mL离心管中。

13.2 试料的测定

13.2.1 提取

加入 30 mL 正己烷饱和的乙腈溶液（10.5），5 mL 乙腈的饱和正己烷（10.6）溶液于离心管中，漩涡震荡 2 min，4 $^{\circ}\text{C}$ 10000 r/min 离心 5 min，弃去上层的正己烷，再加 5mL 正己烷，重复提取 1 次，漩涡震荡 2 min，离心 5 min，弃去最上层的正己烷，收集乙腈层。

13.2.2 净化

将固相萃取柱与氟罗里硅土固相萃取柱串联，使用前用10 mL乙酸乙酯-正己烷（1+1）混合溶液预淋洗，弃去滤出液。将5mL溶解液倾入固相萃取柱中，用30 mL乙酸乙酯-正己烷（1+1）混合溶液分3次进行洗脱，收集洗脱液于浓缩瓶中，在35 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中浓缩至近干。用乙腈溶解并定容至1.0 mL，经 0.22 μm 滤膜过滤后供测定。

13.3 测定

13.3.1 色谱参考条件

- a) 色谱柱：C₁₈column（4.6×250 mm，5 μm ）；
- b) 色谱柱温度：室温；
- c) 检测波长：220 nm；
- d) 流动相：乙腈-水（60+40）
- e) 流速：0.8 mL/min
- f) 进样量：20 μL ；

13.3.2 色谱测定

根据样液中被测物含量情况，选定浓度相近的标准工作溶液，标准工作溶液和待测农药的响应值均在仪器检测的线性范围内。标准工作溶液与样液等体积参差进样测定。

标准溶液及样液均按13.3.1规定的条件进行测定，如果样液中与标准溶液相同的保留时间有峰出现，则对其进行确证。甲霜灵等6种农药标准物质的高效液相色谱谱图见附录E中图E.2。

13.4 空白试验

除不称取试料外，按上述步骤同步进行。

13.5 结果的计算和表述

用色谱数据处理机或按（2）式计算试样中嘧菌环胺等6种农药残留量：

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V}{A_{is} \times m} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中：X_i——试样中嘧菌环胺等6种农药i残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

A_i——样液中嘧菌环胺等6种农药的峰面积（或峰高）；

A_{is}——标准工作液中嘧菌环胺等6种农药i的峰面积（或峰高）；

c_i——标准工作液中嘧菌环胺等6种农药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）。

注：计算结果表示到小数点后2位，计算结果扣除空白值计算结果表示到小数点后2位，计算结果扣除空白值

14 液相色谱-质谱/质谱法线性范围、方法定量限和回收率

14.1 线性范围

见附录C中表C.1。

14.2 方法定量限、回收率

见附录D中表D.1。

15 高效液相色谱法方法定量限、回收率和精密度

15.1 线性范围

见附录C中表C.2。

15.2 方法定量限、回收率

见附录D中表D.2。

附 录 A
(资料性附录)
啉菌环胺等 11 种农药种类

表A.1 啉菌环胺等 11 种农药种类表

序号	农药名称	英文名称	CAS No.	化学分子式
1	甲霜灵	Metalaxyl	57837-19-1	$C_{15}H_{21}NO_4$
2	烯酰吗啉	Dimethomorph	110488-70-5	$C_{21}H_{22}ClNO_4$
3	咯菌腈	Fludioxonil	131341-86-1	$C_{12}H_6F_2N_2O_2$
4	啉霉胺	Pyrimethanil	53112-28-0	$C_{12}H_{13}N_3$
5	亚胺菌	Kresoxim-methyl	143390-89-0	$C_{18}H_{19}NO_4$
6	啉菌环胺	Cyprodinil	121552-61-2	$C_{14}H_{15}N_3$
7	氟菌唑	Triflumizole	99387-89-0	$C_{15}H_{15}ClF_3N_3O$
8	氟硅唑	Flusilazole	85509-19-9	$C_{16}H_{15}F_2N_3S$
9	啉菌酯	Azoxystrobinv	131860-33-8	$C_{22}H_{17}N_3O_5$
10	苯醚甲环唑	Difenoconazole	119446-68-3	$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$
11	恶霉灵	Hymexazol	10004-44-1	$C_4H_5NO_2$

附 录 B
(资料性附录)

嘧菌环胺等 11 种农药检测质谱参考条件

B.1 质谱条件

- B.1.1 扫描方式：正离子扫描，多反应监测MRM；
B.1.2 离子源温度（TEM）：725 ℃
B.1.3 电离方式：电喷雾 ESI；
B.1.4 电喷雾电压：5500V；
B.1.5 雾化气压力：0.483MPa；
B.1.6 气帘气压力：0.138 MPa；
B.1.7 辅助加热气压力：0.379 MPa；
B.1.8 定性离子对、定量离子对、去簇电压、碰撞能量、碰撞室出口电压见表B.1；

表B.1 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	甲霜灵	Metalaxyl	4.12	280.3/220.1	280.3/220.1 280.3/248.1	50	19;24
2	嘧霉胺	Pyrimethanil	4.58	200.2/107.1	200.2/107.1 200.2/82.1	90	35;35
3	嘧菌环胺	Cyprodinil	6.38	226.2/93.2	226.2/93.2 226.2/108	95	49;36
4	氟菌唑	Triflumizole	8.37	346.1/278.2	346.1/278.2 346.1/73.3	44	13;24
5	氟硅唑	Flusilazole	7.26	316.2/247.1	316.2/247.1 316.2/165.0	85	26;37
6	亚胺菌	Kresoximmethyl	9.21	314.3/222.2	314.3/222.2 314.3/235.3	61	20;19
7	苯醚甲环唑	Difenoconazole	9.26	406.2/251.2	406.2/251.2 406.2/337.2	105	36;23
8	嘧菌酯	Azoxystrobin	6.91	404.3/372	404.3/372 404.3/344.2	80	20;36
9	烯酰吗啉	Dimethomorph	4.90, 5.29	388.3/301.1	388.3/165 388.3/301.1	103	44;29
10	咯菌腈	Fludioxonil	6.61	266.1/158.2	266.1/185.1 266.1/158.2	10	33;47
11	噁霉灵	Hymexazol	2.26	100.1/54.1	100.1/54.1 100.1/44.0	50	17;28

附 录 C
(资料性附录)
线性方程、相关系数

表C.1 液相色谱-质谱/质谱法 11 种农药线性方程、相关系数

农药名称	定量离子 (m/z)	线性方程	相关系数 (r)
甲霜灵	280.3/220.1	$Y=4.259e+007X+2.38e+006$	0.9926
噁霉灵	100.1/54.1	$y=4.93e+005x+3.71e+004$	0.9992
嘧霉胺	200.2/107.1	$3.50e+004x+4.81e+005$	0.9985
嘧菌环胺	226.2/93.2	$Y=2.94e+004X+4.76e+005$	0.9982
氟菌唑	346.1/73.3	$Y=1.51e+004X+1.21e+005$	0.9996
氟硅唑	316.2/247.1	$y=2.44e+004x+4.68e+004$	0.9999
苯醚甲环唑	406.2/251.2	$y=2.11e+004x+1.83e+004$	0.9999
醚菌酯	266.1/158.2	$Y=2.49e+003X+5.09e+004$	0.9976
咯菌腈	266.1/158.2	$Y=37.9X+393$	0.9996
烯酰吗啉	388.3/301.1	$y=3.050+003x+1.05e+004$	0.9999
嘧菌酯	404.3/372	$Y=6.56e+003X+7.85e+004$	0.9985

表C.2 液相色谱法 6 种农药线性方程、相关系数

农药名称	线性方程	相关系数 (r)
甲霜灵	$Y=47.3X+7.6153$	0.9993
烯酰吗啉	$Y=125.57X+10.312$	0.999
咯菌腈	$Y=123.78X+0.4457$	0.9989
氟硅唑	$Y=104.21X+2.34347$	0.9989
嘧菌环胺	$Y=96.481X+7.9959$	0.9991
氟菌唑	$Y=76.097X+2.844$	0.9948

附 录 D
(资料性附录)

方法定量限、添加浓度范围及回收率

表D.1 液相色谱-质谱/质谱法 方法定量限、添加浓度范围及回收率

农药种类	样品	添加水平 mg/kg	平均回收率 %	方法定量限 mg/kg
甲霜灵	鲜人参	0.01	81.00	0.010
		0.02	89.30	0.010
		0.20	90.40	0.010
	生晒参	0.01	82.40	0.010
		0.02	87.60	0.010
		0.20	87.30	0.010
	红参	0.01	86.60	0.010
		0.02	87.90	0.010
		0.20	90.99	0.010
	活性参	0.01	88.90	0.010
		0.02	85.98	0.010
		0.20	88.06	0.010
	人参蜜片	0.01	82.70	0.010
		0.02	85.95	0.010
		0.20	110.14	0.010
	人参丁香茶	0.01	80.40	0.010
		0.02	85.10	0.010
		0.20	88.45	0.010
	人参提取物	0.01	85.00	0.010
		0.02	86.55	0.010
		0.20	88.12	0.010

表D.1 (续)

农药种类	样品	添加水平 mg/kg	平均回收率 %	方法定量限 mg/kg
噁霉灵	鲜人参	0.05	82.60	0.050
		0.10	87.70	0.050
		0.50	91.49	0.050
	生晒参	0.01	83.20	0.050
		0.02	86.00	0.050
		0.20	93.68	0.050
	红参	0.05	80.90	0.050
		0.10	86.29	0.050
		0.50	84.41	0.050
	活性参	0.05	82.18	0.050
		0.10	84.82	0.050
		0.50	94.34	0.050
	人参蜜片	0.05	85.20	0.050
		0.10	86.00	0.050
		0.50	93.68	0.050
	人参丁香茶	0.05	80.90	0.050
		0.10	86.29	0.050
		0.50	84.41	0.050
	人参提取物	0.05	80.18	0.050
		0.10	84.82	0.050
		0.50	94.34	0.050

表D.1 (续)

农药种类	样品	添加水平 mg/kg	平均回收率 %	方法定量限 mg/kg
咯菌腈	鲜人参	0.01	83.30	0.010
		0.02	91.30	0.010
		0.20	90.43	0.010
	生晒参	0.01	81.60	0.010
		0.02	86.75	0.010
		0.20	87.72	0.010
	红参	0.01	82.00	0.010
		0.02	87.60	0.010
		0.20	93.06	0.010
	活性参	0.01	80.80	0.010
		0.02	89.85	0.010
		0.20	89.56	0.010
	人参蜜片	0.01	83.60	0.010
		0.02	84.35	0.010
		0.20	87.52	0.010
	人参茶	0.01	87.00	0.010
		0.02	86.95	0.010
		0.20	87.84	0.010
	人参提取物	0.01	80.00	0.010
		0.02	82.90	0.010
		0.20	87.52	0.010

表D.1 (续)

农药种类	样品	添加水平 mg/kg	平均回收率 %	方法定量限 mg/kg
醚菌酯	鲜人参	0.01	84.70	0.010
		0.02	93.55	0.010
		0.20	85.26	0.010
	生晒参	0.01	85.50	0.010
		0.02	92.05	0.010
		0.20	96.04	0.010
	红参	0.01	88.20	0.010
		0.02	89.55	0.010
		0.20	92.61	0.010
	活性参	0.01	89.40	0.010
		0.02	93.10	0.010
		0.20	92.04	0.010
	人参蜜片	0.01	82.10	0.010
		0.02	84.90	0.010
		0.20	85.31	0.010
	人参丁香茶	0.01	80.70	0.010
		0.02	82.90	0.010
		0.20	87.52	0.010
	人参提取物	0.01	82.40	0.010
		0.02	85.10	0.010
		0.20	88.45	0.010

表D.1 (续)

农药种类	样品	添加水平 mg/kg	平均回收率 %	方法定量限 mg/kg
啞菌酯	鲜人参	0.01	81.80	0.010
		0.02	90.35	0.010
		0.20	88.46	0.010
	生晒参	0.01	87.70	0.010
		0.02	90.75	0.010
		0.20	89.48	0.010
	红参	0.01	88.30	0.010
		0.02	87.55	0.010
		0.20	89.38	0.010
	活性参	0.01	83.20	0.010
		0.02	90.10	0.010
		0.20	89.36	0.010
	人参蜜片	0.01	85.90	0.010
		0.02	89.85	0.010
		0.20	89.64	0.010
	人参丁香茶	0.01	87.50	0.010
		0.02	89.15	0.010
		0.20	87.01	0.010
	人参提取物	0.01	83.50	0.010
		0.02	90.50	0.010
		0.20	86.13	0.010

表D.1 (续)

农药种类	样品	添加水平 mg/kg	平均回收率 %	方法定量限 mg/kg
苯醚甲环唑	鲜人参	0.01	82.00	0.010
		0.02	92.55	0.010
		0.20	88.58	0.010
	生晒参	0.01	80.10	0.010
		0.02	87.15	0.010
		0.20	89.53	0.010
	红参	0.01	82.80	0.010
		0.02	90.05	0.010
		0.20	92.89	0.010
	活性参	0.01	82.60	0.010
		0.02	89.70	0.010
		0.20	88.03	0.010
	人参蜜片	0.01	85.70	0.010
		0.02	87.95	0.010
		0.20	87.96	0.010
	人参丁香茶	0.01	82.10	0.010
		0.02	86.20	0.010
		0.20	89.29	0.010
	人参提取物	0.01	85.80	0.010
		0.02	87.58	0.010
		0.20	86.51	0.010

表D.1 (续)

农药种类	样品	添加水平 mg/kg	平均回收率 %	方法定量限 mg/kg
氟菌唑	鲜人参	0.01	82.50	0.010
		0.02	87.60	0.010
		0.20	88.84	0.010
	生晒参	0.01	80.50	0.010
		0.02	82.65	0.010
		0.20	91.30	0.010
	红参	0.01	83.00	0.010
		0.02	90.85	0.010
		0.20	88.73	0.010
	活性参	0.01	80.40	0.010
		0.02	87.25	0.010
		0.20	93.21	0.010
	人参蜜片	0.01	85.10	0.010
		0.02	88.65	0.010
		0.20	89.67	0.010
	人参丁香茶	0.01	86.50	0.010
		0.02	87.65	0.010
		0.20	89.30	0.010
	人参提取物	0.01	87.90	0.010
		0.02	90.65	0.010
		0.20	88.88	0.010

表D.1 (续)

农药种类	样品	添加水平 mg/kg	平均回收率 %	方法定量限 mg/kg
氟硅唑	鲜人参	0.01	87.90	0.010
		0.02	82.00	0.010
		0.20	90.35	0.010
	生晒参	0.01	87.70	0.010
		0.02	82.00	0.010
		0.20	90.97	0.010
	红参	0.01	86.20	0.010
		0.02	89.80	0.010
		0.20	92.45	0.010
	活性参	0.01	88.60	0.010
		0.02	87.05	0.010
		0.20	91.54	0.010
	人参蜜片	0.01	84.50	0.010
		0.02	87.45	0.010
		0.20	84.64	0.010
	人参丁香茶	0.01	82.50	0.010
		0.02	87.84	0.010
		0.20	89.59	0.010
	人参提取物	0.01	82.10	0.010
		0.02	90.30	0.010
		0.20	92.99	0.010

表D.1 (续)

农药种类	样品	添加水平 mg/kg	平均回收率 %	方法定量限 mg/kg
嘧霉胺	鲜人参	0.01	85.70	0.010
		0.02	91.20	0.010
		0.20	91.00	0.010
	生晒参	0.01	82.00	0.010
		0.02	94.50	0.010
		0.20	91.58	0.010
	红参	0.01	81.30	0.010
		0.02	91.65	0.010
		0.20	89.14	0.010
	活性参	0.01	89.30	0.010
		0.02	89.55	0.010
		0.20	90.44	0.010
	人参蜜片	0.01	87.60	0.010
		0.02	88.75	0.010
		0.20	88.95	0.010
	人参丁香茶	0.01	86.40	0.010
		0.02	88.80	0.010
		0.20	90.90	0.010
	人参提取物	0.01	88.80	0.010
		0.02	90.25	0.010
		0.20	98.85	0.010

表D.1 （续）

农药种类	样品	添加水平 mg/kg	平均回收率 %	方法定量限 mg/kg
烯酰吗啉	鲜人参	0.01	81.30	0.010
		0.02	89.40	0.010
		0.20	91.52	0.010
	生晒参	0.01	82.00	0.010
		0.02	91.95	0.010
		0.20	91.95	0.010
	红参	0.01	88.10	0.010
		0.02	91.25	0.010
		0.20	89.14	0.010
	活性参	0.01	82.80	0.010
		0.02	93.35	0.010
		0.20	87.08	0.010
	人参蜜片	0.01	81.20	0.010
		0.02	83.10	0.010
		0.20	89.25	0.010
	人参丁香茶	0.01	85.50	0.010
		0.02	89.10	0.010
		0.20	90.12	0.010
	人参提取物	0.01	89.00	0.010
		0.02	93.83	0.010
		0.20	99.52	0.010

表D.1 (续)

农药种类	样品	添加水平 mg/kg	平均回收率 %	方法定量限 mg/kg
噻菌环胺	鲜人参	0.01	83.70	0.010
		0.02	92.00	0.010
		0.20	87.48	0.010
	生晒参	0.01	80.90	0.010
		0.02	88.30	0.010
		0.20	89.66	0.010
	红参	0.01	80.50	0.010
		0.02	87.55	0.010
		0.20	89.92	0.010
	活性参	0.01	81.30	0.010
		0.02	90.45	0.010
		0.20	89.95	0.010
	人参蜜片	0.01	80.60	0.010
		0.02	88.49	0.010
		0.20	89.21	0.010
	人参丁香茶	0.01	88.77	0.010
		0.02	90.32	0.010
		0.20	90.10	0.010
	人参提取物	0.01	87.20	0.010
		0.02	88.45	0.010
		0.20	98.86	0.010

表D.2 液相色谱法方法定量限、添加浓度范围及回收率

农药种类	样品	添加水平 mg/kg	平均回收率 %	方法定量限 mg/kg
甲霜灵	鲜人参	0.1	83.60	0.10
		0.2	96.80	0.10
		2	98.89	0.10
	生晒参	0.1	84.80	0.10
		0.2	97.00	0.10
		2	96.61	0.10
	红参	0.1	88.10	0.10
		0.2	96.55	0.10
		2	97.92	0.10
	活性参	0.1	82.40	0.10
		0.2	95.70	0.10
		2	92.12	0.10
	人参蜜片	0.1	85.00	0.10
		0.2	94.85	0.10
		2	96.61	0.10
	人参丁香茶	0.1	87.20	0.10
		0.2	94.85	0.10
		2	94.32	0.10
	人参提取物	0.1	93.40	0.10
		0.2	97.25	0.10
		2	96.21	0.10

表D.2 (续)

农药种类	样品	添加水平 mg/kg	平均回收率 %	方法定量限 mg/kg
烯酰吗啉	鲜人参	0.1	82.00	0.10
		0.2	94.45	0.10
		2	96.02	0.10
	生晒参	0.1	83.20	0.10
		0.2	96.65	0.10
		2	96.06	0.10
	红参	0.1	85.80	0.10
		0.2	96.55	0.10
		2	95.99	0.10
	活性参	0.1	83.10	0.10
		0.2	95.25	0.10
		2	98.42	0.10
	人参蜜片	0.1	84.10	0.10
		0.2	95.20	0.10
		2	96.43	0.10
	人参丁香茶	0.1	86.00	0.10
		0.2	93.20	0.10
		2	96.14	0.10
	人参提取物	0.1	83.20	0.10
		0.2	93.80	0.10
		2	95.21	0.10

表D.2 (续)

农药种类	样品	添加水平 mg/kg	平均回收率 %	方法定量限 mg/kg
咯菌腈	鲜人参	0.1	81.70	0.10
		0.2	96.15	0.10
		2	96.45	0.10
	生晒参	0.1	82.00	0.10
		0.2	97.30	0.10
		2	99.64	0.10
	红参	0.1	83.60	0.10
		0.2	94.95	0.10
		2	96.02	0.10
	活性参	0.1	85.60	0.10
		0.2	96.45	0.10
		2	98.12	0.10
	人参蜜片	0.1	84.20	0.10
		0.2	95.20	0.10
		2	97.83	0.10
	人参丁香茶	0.1	82.90	0.10
		0.2	93.70	0.10
		2	98.69	0.10
	人参提取物	0.1	80.00	0.10
		0.2	93.95	0.10
		2	92.42	0.10

表D.2 (续)

农药种类	样品	添加水平 mg/kg	平均回收率 %	方法定量限 mg/kg
氟硅唑	鲜人参	0.1	85.30	0.10
		0.2	89.90	0.10
		2	97.58	0.10
	生晒参	0.1	86.50	0.10
		0.2	89.60	0.10
		2	99.88	0.10
	红参	0.1	86.10	0.10
		0.2	90.85	0.10
		2	97.57	0.10
	活性参	0.1	89.10	0.10
		0.2	94.55	0.10
		2	98.35	0.10
	人参蜜片	0.1	84.30	0.10
		0.2	94.40	0.10
		2	95.01	0.10
	人参丁香茶	0.1	93.40	0.10
		0.2	81.85	0.10
		2	92.21	0.10
	人参提取物	0.1	90.00	0.10
		0.2	92.75	0.10
		2	98.46	0.10

表D.2 (续)

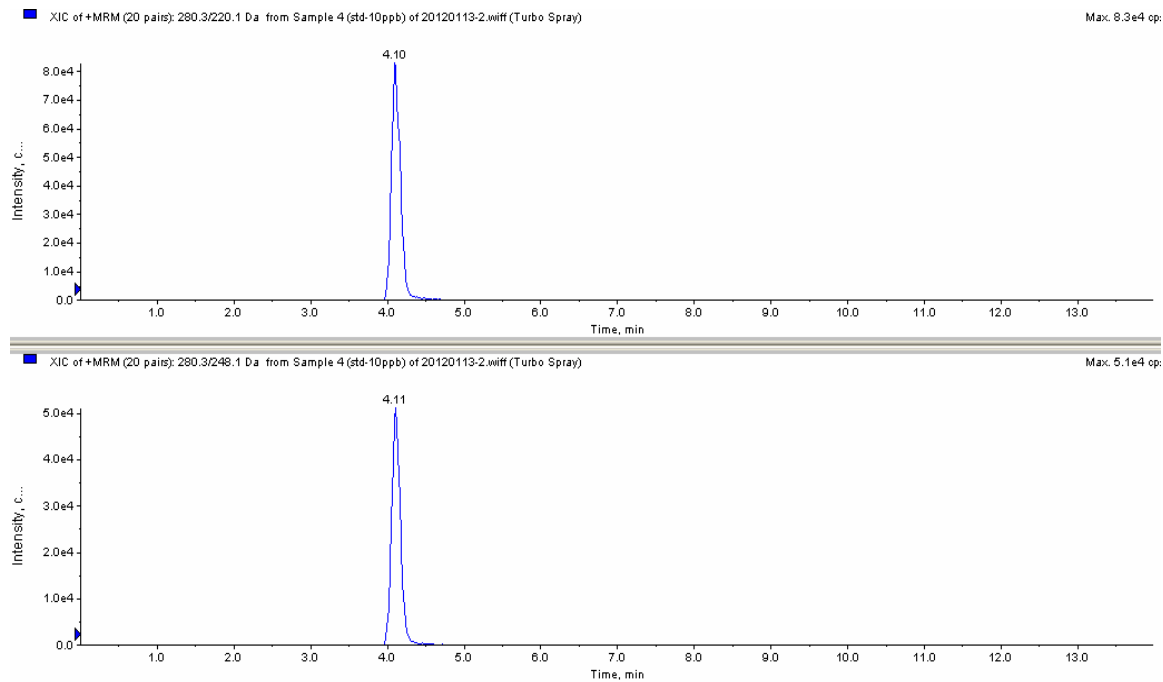
农药种类	样品	添加水平 mg/kg	平均回收率 %	方法定量限 mg/kg
噻菌环胺	鲜人参	0.1	85.30	0.10
		0.2	89.90	0.10
		2	99.58	0.10
	生晒参	0.1	86.50	0.10
		0.2	89.60	0.10
		2	99.88	0.10
	红参	0.1	86.10	0.10
		0.2	90.85	0.10
		2	91.57	0.10
	活性参	0.1	89.10	0.10
		0.2	94.55	0.10
		2	98.35	0.10
	人参蜜片	0.1	84.30	0.10
		0.2	94.40	0.10
		2	97.01	0.10
	人参丁香茶	0.1	83.40	0.10
		0.2	91.85	0.10
		2	92.21	0.10
	人参提取物	0.1	80.00	0.10
		0.2	92.75	0.10
		2	95.46	0.10

表D.2 (续)

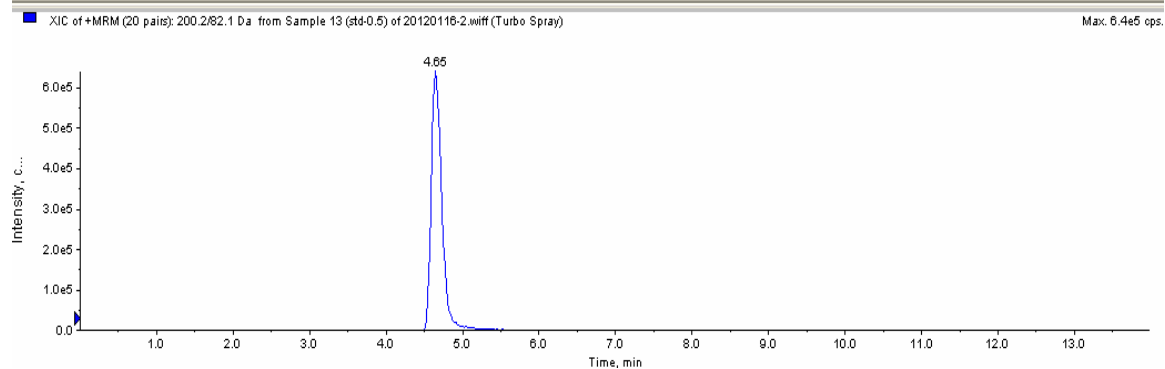
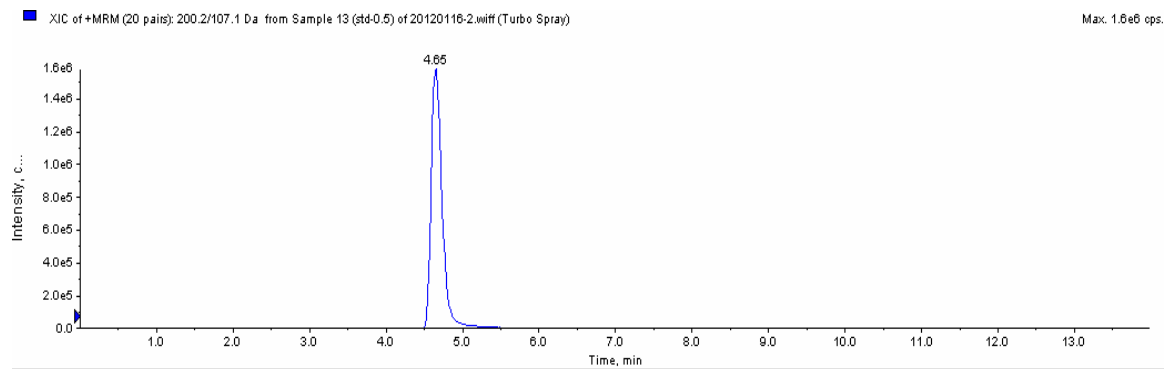
农药种类	样品	添加水平 mg/kg	平均回收率 %	方法定量限 mg/kg
氟菌唑	鲜人参	0.1	85.80	0.10
		0.2	88.95	0.10
		2	93.08	0.10
	生晒参	0.1	85.00	0.10
		0.2	87.25	0.10
		2	89.72	0.10
	红参	0.1	87.50	0.10
		0.2	90.80	0.10
		2	95.44	0.10
	活性参	0.1	81.10	0.10
		0.2	96.30	0.10
		2	94.96	0.10
	人参蜜片	0.1	85.40	0.10
		0.2	88.30	0.10
		2	89.87	0.10
	人参丁香茶	0.1	86.30	0.10
		0.2	89.75	0.10
		2	90.31	0.10
	人参提取物	0.1	85.80	0.10
		0.2	91.00	0.10
		2	92.45	0.10

附 录 E
(资料性附录)

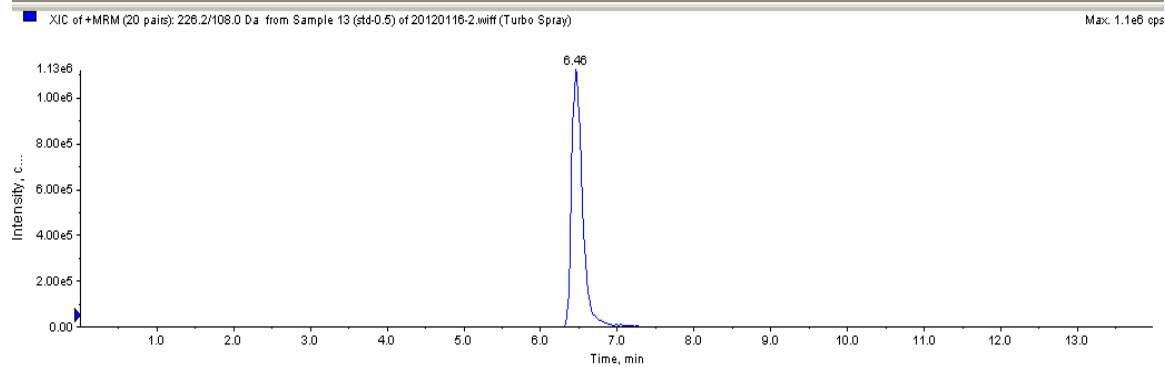
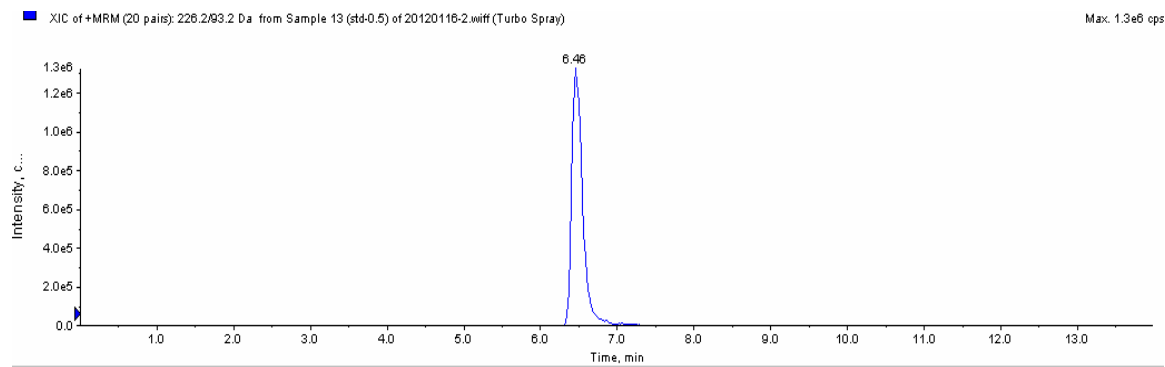
啉菌环胺等 11 种农药标准物液相色谱-质谱/质谱多反应检测 (MRM) 色谱图



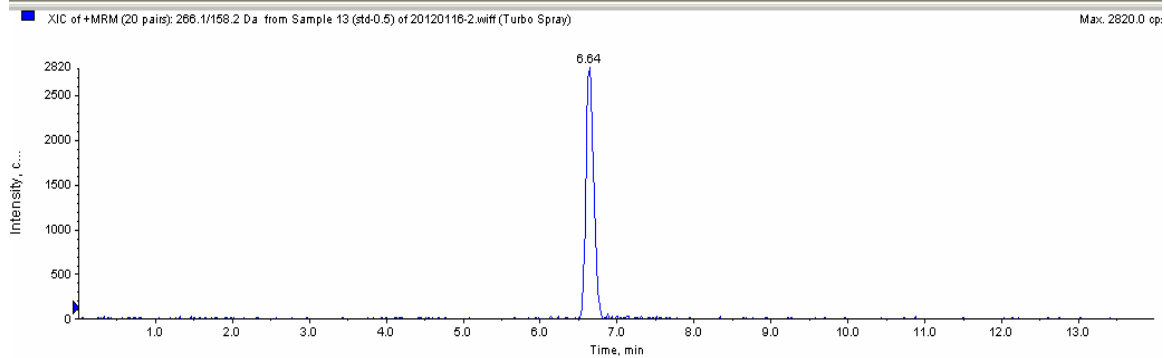
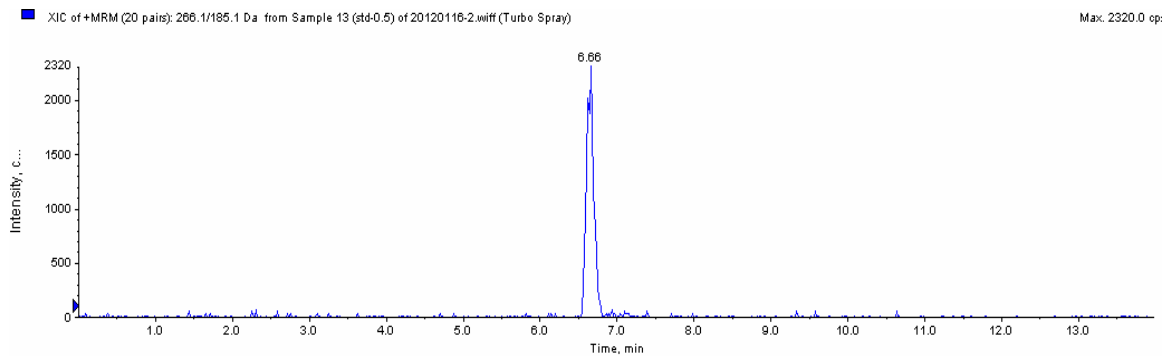
甲霜灵标准品多反应检测 (MRM) 色谱图 (0.01mg/kg)



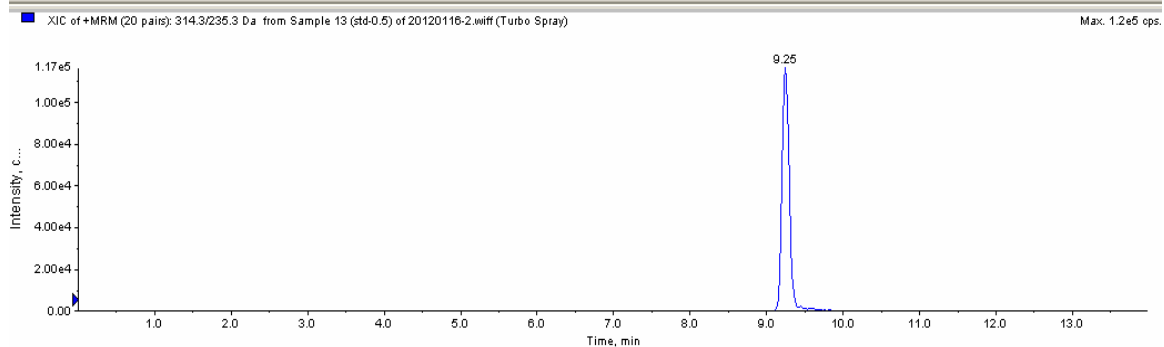
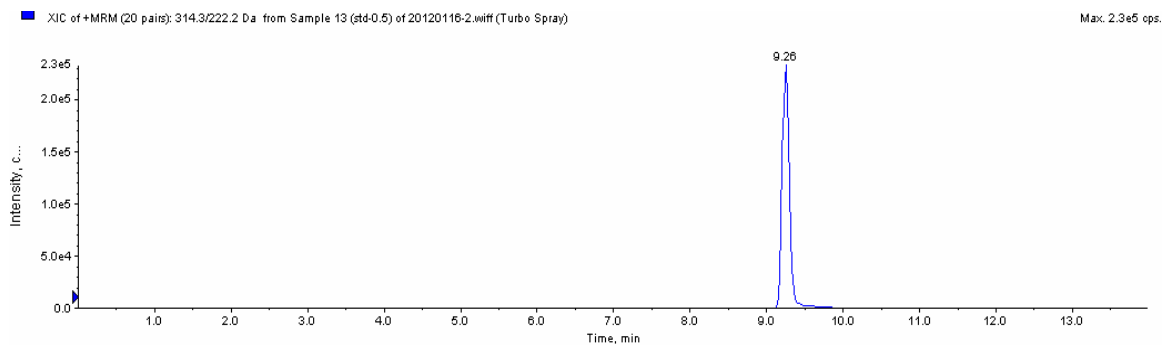
嘧霉胺标准品多反应检测（MRM）色谱图（0.01mg/kg）



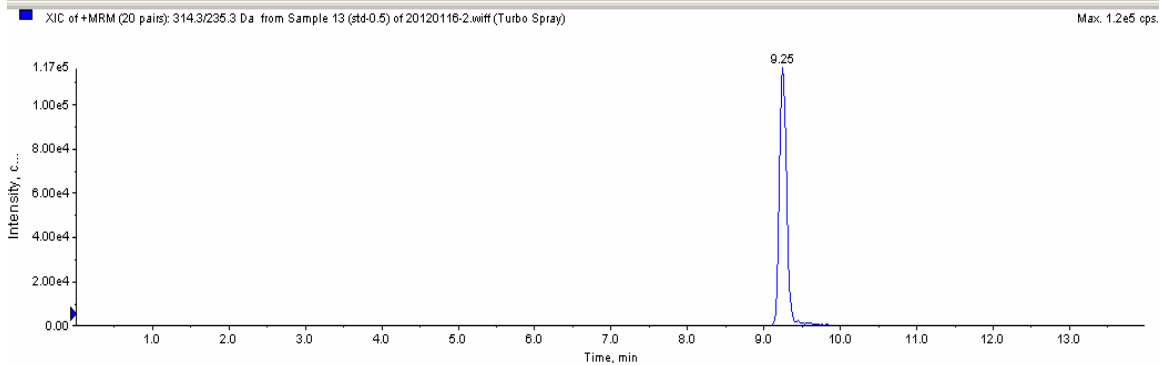
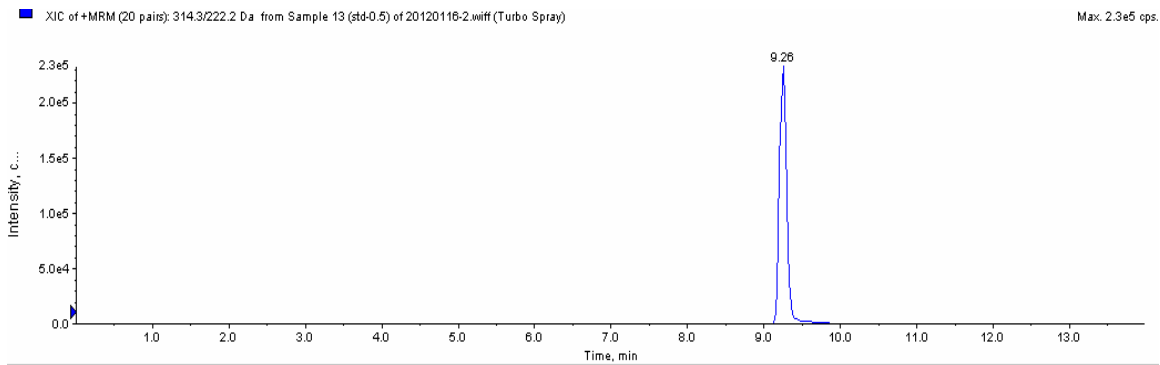
嘧菌环胺标准品多反应检测（MRM）色谱图（0.01mg/kg）



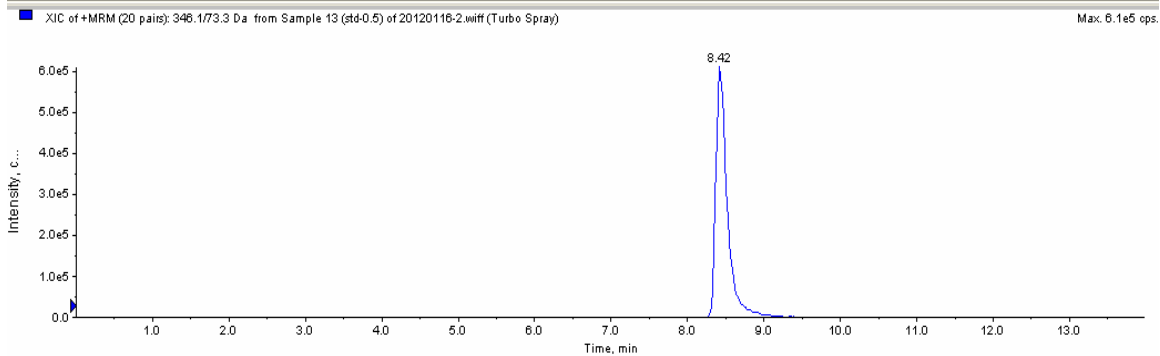
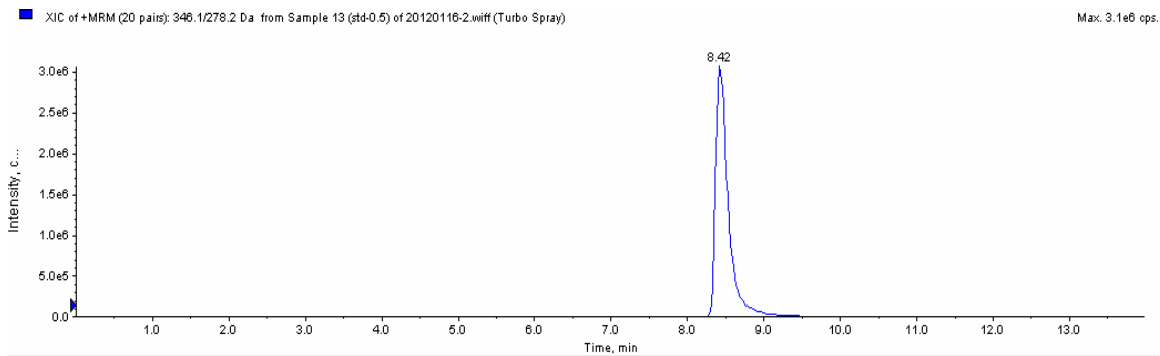
咯菌腈标准品多反应检测 (MRM) 色谱图 (0.01mg/kg)



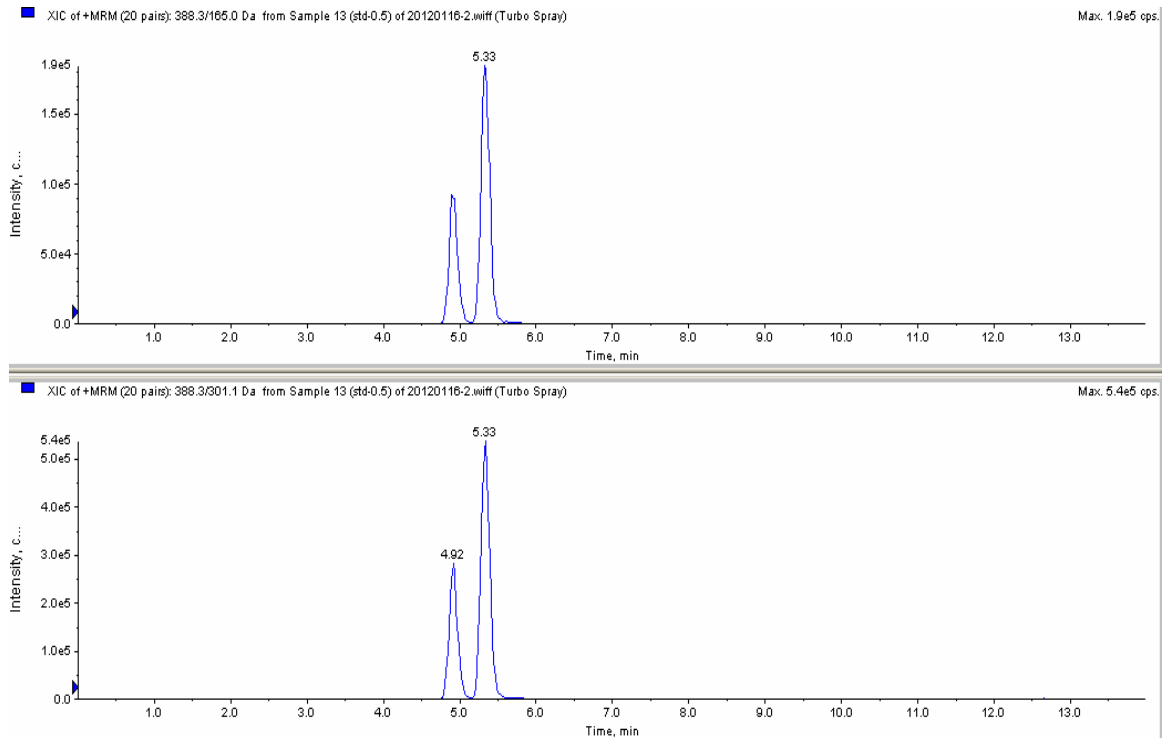
醚菌酯标准品多反应检测 (MRM) 色谱图 (0.01mg/kg)



氟硅唑标准品多反应检测（MRM）色谱图（0.01mg/kg）

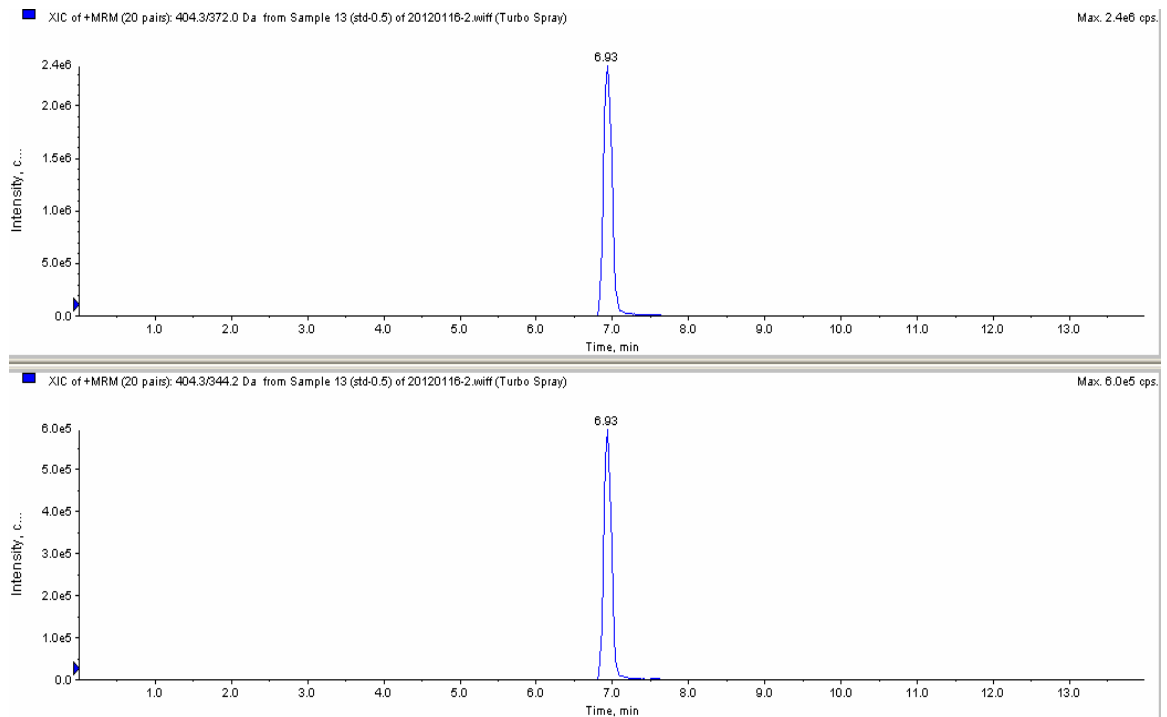


氟菌唑标准品多反应检测（MRM）色谱图（0.01mg/kg）

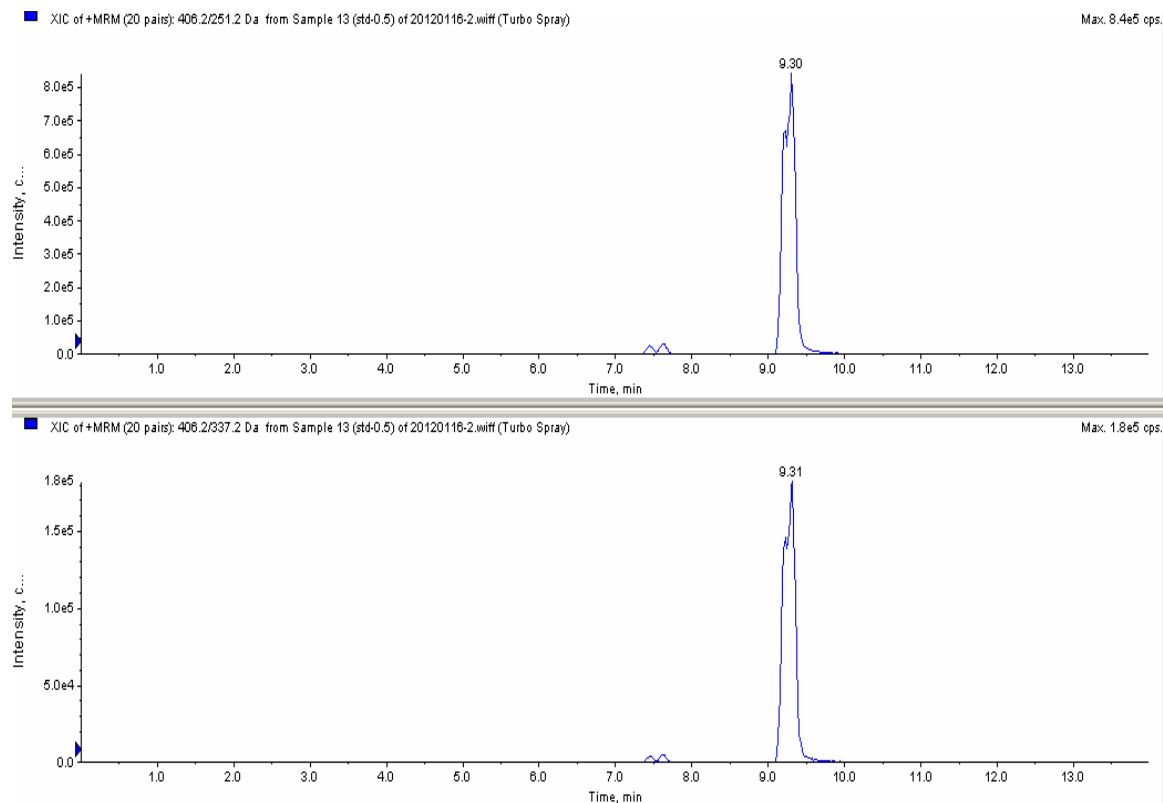


注：烯酰吗啉为同分异构体，故出现双峰。

烯酰吗啉标准品多反应检测（MRM）色谱图（0.01mg/kg）

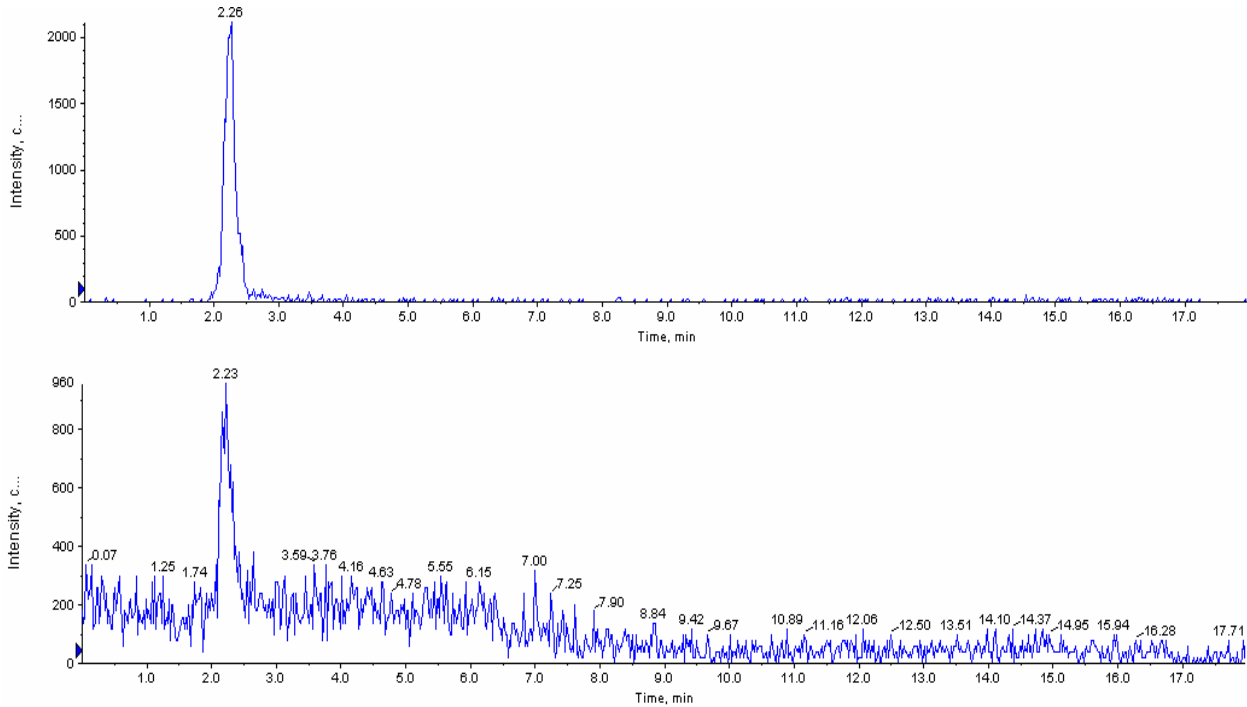


啉菌酯标准品多反应检测（MRM）色谱图（0.01mg/kg）



注：苯醚甲环唑为同分异构体，但二者未完全分开。

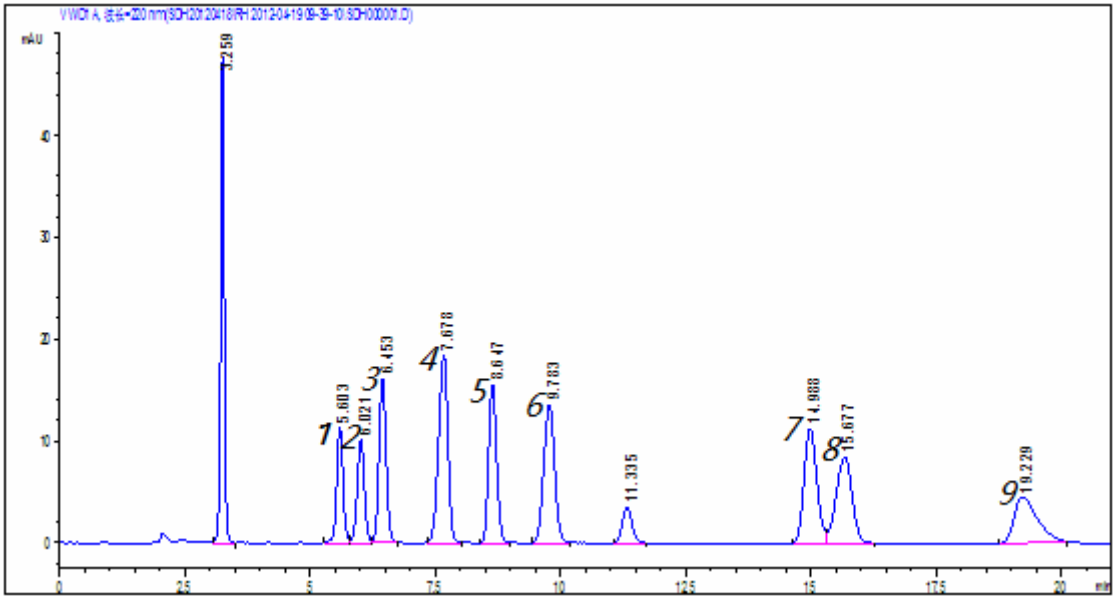
苯醚甲环唑标准品多反应检测（MRM）色谱图（0.01mg/kg）



噁霉灵标准品多反应检测（MRM）色谱图（0.01mg/kg）

图E.1 啉菌环胺等 11 种农药标准物液相色谱-质谱/质谱多反应检测（MRM）色谱图

液相色谱法 啉菌环胺等 6 种农药标准物的液相色谱图



图E. 2 液相色谱法 啉菌环胺等 6 种农药标准物的液相色谱图（2mg/L）

1甲霜灵、2，3烯酰吗啉、4咯菌腈、6氟硅唑、7啉菌环胺、9氟菌唑