

DB22

吉 林 省 地 方 标 准

DB 22/T 1976—2013

人参中 11 种农药残留量的测定 高效液相 色谱-质谱/质谱法

Determination of Residues of 11 pesticides in Ginseng High Performance Liquid
Chromatography -Tandem Mass Spectrometry

2013 - 12 - 18 发布

2013 - 12 - 31 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：吉林农业大学、吉林省参茸办公室、吉林出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：许允成、王燕、崔丽丽、王雪、杨丽娜、马浴斌、姜云、陈晓琳、陈长卿、白庆荣、王春伟、卢宝慧、李爱军、高洁。

人参中 11 种农药残留量的测定 高效液相色谱-质谱/质谱法的测定

高效液相色谱-质谱/质谱法

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了人参中丙环唑、戊唑醇、腈菌唑、多菌灵、福美双、氟吗啉、吡唑醚菌酯、异菌脲、咪鲜胺、霜脲氰和霜霉威残留量的高效液相色谱-质谱/质谱测定方法。

本标准适用于鲜人参根、茎、叶中丙环唑、戊唑醇、腈菌唑、多菌灵、福美双、氟吗啉、吡唑醚菌酯、异菌脲、咪鲜胺、霜脲氰和霜霉威残留量的测定。

本标准方法定量限：0.05 ng~0.5 ng。

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 6379 测试方法与结果的准确度（准确度与精密度）

GB/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 原理

试料中的丙环唑、福美双、吡唑醚菌酯、腈菌唑、戊唑醇、异菌脲、霜脲氰、氟吗啉用丙酮提取，咪鲜胺、霜霉威用乙腈提取，多菌灵用0.1%甲酸水提取；试料中的丙环唑、腈菌唑、咪鲜胺、霜霉威、戊唑醇、吡唑醚菌酯、异菌脲、霜脲氰、氟吗啉经PSA固相萃取小柱净化，多菌灵经复合固相萃取小柱净化，福美双经活性碳固相萃取小柱净化；多菌灵用乙腈-0.1%甲酸水混合溶液（3+1）洗脱，其余10种农药用乙腈-甲苯混合溶液（3+1）洗脱，用高效液相色谱-质谱/质谱仪检测，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）：优级纯。

4.2 甲苯（C₇H₈）：优级纯。

4.3 丙酮（C₃H₆O）：优级纯。

4.4 甲酸（HCOOH）：色谱纯。

4.5 乙腈-甲苯混合溶液（3+1）：量取 3 份乙腈和 1 份甲苯，混匀。

4.6 0.1%甲酸水溶液配制：1 份甲酸+999 份水。

- 4.7 乙腈-0.1%甲酸 (3+1): 量取 3 份乙腈和 1 份 0.1%甲酸水, 混匀。
- 4.8 有机相微孔滤膜: 0.22 μm 。
- 4.9 PSA 固相萃取柱: 500 mg/6 mL 或相当者; 使用前, 用 10 mL 乙腈-甲苯 (4.5) 活化, 其主要成分为, N—丙基乙二胺。
- 4.10 GPR 固相萃取柱: 1500 mg/12 mL 或相当者; 使用前, 用 10 mL 乙腈-甲苯 (4.5) 活化, 其主要成分活性炭, N—丙基乙二胺, C_{18} 。
- 4.11 活性碳固相萃取柱, 500 mg/6 mL。使用前, 用 10 mL 乙腈-0.1%甲酸 (4.7) 活化, 其主要成分为活性炭。
- 4.12 农药标准品
- 4.12.1 丙环唑 ($\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$, 纯度为 99.9%, CAS No. 60207-90-1)。
- 4.12.2 福美双 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$, 纯度为 98.9%, CAS No. 137-26-8)。
- 4.12.3 吡唑醚菌酯 ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_4$, 纯度为 99.5%, CAS No. 175013-18-0)。
- 4.12.4 腈菌唑 ($\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$, 纯度为 98.5%, CAS No. 88671-89-0)。
- 4.12.5 戊唑醇 ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}$, 纯度为 99.8%, CAS No. 107534-96-3)。
- 4.12.6 咪鲜胺 ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2$, 纯度为 99.0%, CAS No. 67747-09-5)。
- 4.12.7 异菌脲 ($\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$, 纯度为 99.5%, CAS No. 36734-19-7)。
- 4.12.8 霜脲氰 ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$, 纯度为 99.4%, CAS No. 57966-95-7)。
- 4.12.9 霜霉威 ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$, 纯度为 98.5%, CAS No. 24579-73-5)。
- 4.12.10 氟吗啉 ($\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NFO}_4$, 纯度为 97.0%, CAS No. 211867-47-9)。
- 4.12.11 多菌灵 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, 纯度为 98.2%, CAS No. 10605-21-7)。
- 4.13 标准储备液: 分别称取上述丙环唑等 11 种农药标准品 10.0 mg (精确至 0.1 mg), 分别置于 100 mL 棕色容量瓶中, 用乙腈 (多菌灵用 0.1%甲酸水) 溶解, 并定容配制成浓度 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液, -18°C 以下保存, 可保存 6 个月。
- 4.14 标准工作液的制备: 准确移取标准储备溶液, 用乙腈 (多菌灵用 0.1%甲酸水) 稀释、定容, 配制成需要的工作标准溶液, 现用现配。

5 仪器

- 5.1 高效液相色谱仪。
- 5.2 三重四级杆质谱联用仪。
- 5.3 天平: 感量为 0.001 g 和 0.0001 g。
- 5.4 高速离心机: 10 000 r/min。
- 5.5 涡旋混合器。
- 5.6 旋转蒸发仪。
- 5.7 组织捣碎机。
- 5.8 高速粉碎机。

6 试样制备

- 6.1 人参根、茎、叶: 取不少于 200 g 试样, 置于组织捣碎机中捣碎、混匀, 装入聚乙烯塑料袋中, 密封, 于 -20°C 保存。

6.2 干人参样品制备：取不少于 200 g 试样，置于高速粉碎机中粉碎、混匀，装入聚乙烯塑料袋中，密封，于-20℃保存。

7 分析步骤

7.1 试料称量

鲜样称量：在常温下解冻并均匀混合后，称取约4.0 g，精确到1.0 mg，于50 mL离心管中。

干样称量：称取约1.0 g，精确到0.1 mg。

7.2 测定

7.2.1 提取

7.2.1.1 丙环唑、福美双、吡唑醚菌酯、腈菌唑、戊唑醇、异菌脲、霜脲氰、氟吗啉：取称量好的试料，加入丙酮 20 mL，涡旋混合 1 min 后，以 8000 r/min 离心 5 min，取上清液，移至浓缩瓶中，再加入 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（4.5）5 mL 溶解，待净化。

7.2.1.2 咪鲜胺、霜霉威：取称量好的试料，加入乙腈 20 mL，涡旋混合 1 min 后，以 8000 r/min 离心 5 min，取上清液，移至浓缩瓶中，再加入 20 mL 乙腈，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（4.5）5 mL 溶解，待净化。

7.2.1.3 多菌灵用 0.1%甲酸水提取，加入 0.1%甲酸（4.6）20 mL，涡旋混合 1 min 后，以 8000 r/min 离心 5 min，取上清液，移至浓缩瓶中，再加入 20 mL 0.1%甲酸（4.6），重复提取一次，合并上清液，于 35 ℃下旋转浓缩至近干，加入 0.1%甲酸水（4.6）5 mL 溶解，待净化。

7.2.2 净化

7.2.2.1 丙环唑、腈菌唑、咪鲜胺、霜霉威、戊唑醇、吡唑醚菌酯、异菌脲、霜脲氰、氟吗啉：用 10 mL 乙腈-甲苯（4.5）预淋洗固相萃取柱（4.9），淋洗液弃去。将 2.5 mL 提取液（7.2.1.1 或 7.2.1.2）倾入固相萃取柱中，用 20 mL 乙腈-甲苯（4.5）进行洗脱。收集全部洗脱液于 250 mL 浓缩瓶中，于 35 ℃水浴中旋转浓缩至近干。准确加入 2.0 mL 乙腈，加盖充分溶解，经 0.22 μm 滤膜过滤后于 1.5 mL 进样瓶中，供液相色谱-质谱/质谱测定。

7.2.2.2 多菌灵：用 10 mL 乙腈-0.1%甲酸（4.7）预淋洗复合固相萃取柱（4.10），弃去淋洗液。将 2.5 mL 提取液（7.2.1.3）倾入固相萃取柱中，用 20 mL 乙腈-0.1%甲酸（4.7）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。准确加入 2 mL 0.1%甲酸（4.6），加盖充分溶解，经 0.22 μm 滤膜过滤后于 1.5 mL 进样瓶中，供液相色谱-质谱/质谱测定。

7.2.2.3 福美双：用 10 mL 乙腈-甲苯（4.5）预淋洗活性碳固相萃取柱（4.11），弃去流出液。将 2.5 mL 提取液（7.2.1.1）倾入固相萃取柱中，用 20 mL 乙腈-甲苯（4.5）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。准确加入 2.0 mL 乙腈，加盖充分溶解，经 0.22 μm 滤膜过滤后于 1.5 mL 进样瓶中，供液相色谱-质谱/质谱测定。

7.2.3 测定

色谱参考条件：

- a) 色谱柱：C₁₈（φ2.1 mm×150 mm，粒径 5 μm）或相当者；
- b) 流动相及流速见表 1；
- c) 色谱柱柱温度：40 ℃；
- d) 离子源温度：725 ℃；
- e) 进样量：10 μL；

表1 流动相及流速选择

步骤	总时间 (min)	流速 (μL/min)	0.1%甲酸水溶液 (%)	乙腈 (%)
1	0.0	250	50	50
2	8.0	250	10	90
3	12.0	250	10	90
4	12.1	250	50	50
5	18.0	250	50	50

质谱参考条件:

- 扫描方式: 正离子扫描, 多反应监测 MRM;
- 离子源温度 (TEM): 725 °C
- 电离方式: 电喷雾 ESI;
- 电喷雾电压: 5.5 kV;
- 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 2。

表2 选择监测离子(m/z)、碰撞气能量及去簇电压等参数

农药名称	保留时间/ (min)	定量离子对/ ($m>z$)	定性离子对/ ($m>z$)	去簇电压/ (V)	碰撞气能量/ (eV)
丙环唑	10.70	342.1>159.1	342.1>159.1 342.1>205.1	52	38;20
戊唑醇	9.40	308.2>125.1	308.2>70.1 308.2>125.1	27	19;36
腈菌唑	8.92	289.1>125.1	289.1>125.1 289.1>194.1	25	16;34
多菌灵	1.94	192.1>160.1	192.1>160.1 192.1>132.1	27	25;41
福美双	6.29	263.0>143.0	263.0>143.0 263.0>88.0	45	17;45
氟吗啉	5.59	371.9>284.9	371.9>284.9 371.9>164.8	50	14;26
吡唑醚菌酯	12.14	388.0>194.0	388.0>194.0 388.0>163.0	6	19;29
异菌脲	9.80	330>244.9	330.0>244.9 330.0>287.9	25	15;13
咪鲜胺	7.32	376.1>308.0	376.1>308.0 376.1>266.0	31	17;22
霜脲氰	3.54	199.3>128.1	199.3>110.9 199.3>128.1	50	21;12
霜霉威	1.80	188.9>101.7	188.9>101.7 188.9>143.7	25	17;12

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。

7.2.3.1 最低检出限和检出浓度

在上述条件下，最低检出量为0.05 ng~0.5 ng，最低检出浓度为0.005 mg/kg~0.05 mg/kg。测试方法与结果的准确度参照GB/T 6379进行。

7.2.3.2 标准曲线线性关系

在本方法所确定的LC-MS/MS检测条件下，分别对人参中11种农药在0.01 µg/mL~1.0 µg/mL浓度范围内制备5个~7个不同浓度水平的标准溶液进行测定，以浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标进行线性回归分析。

丙环唑等11种农药线性方程和相关系数见附录A。

7.2.3.3 定性测定

按照液相色谱-质谱/质谱条件测定试料和标准工作溶液，试料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；且试料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，则可判定试料中存在对应的被测物。

表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%（总粒子流强度）	>10%至20%（定性）	≤10%（定性）
允许的相对偏差	±20%	±30%	±50%

7.2.3.4 定量测定

根据试料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，对于高浓度试料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。

7.3 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验。

7.4 空白试验

称取空白试料，采用完全相同的步骤进行平行操作。

8 结果计算

按式（1）计算试料中每种农药残留含量：

$$X_i = \frac{A_i \times c_{is} \times V}{A_{is} \times m / 2} \dots\dots\dots(1)$$

式中：X_i——试料中农药*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_{is}——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）；

2 ——分取倍数。

注：计算结果保留小数点后2位有效数字，计算结果应扣除空白值。数值约修与极限数值的表示和判定依照GB/T 8170数值修约规则与极限数值的表示和判定进行。测试方法与结果的准确度参照GB/T 6379进行。

9 精密度

9.1 重复性

对人参的根、茎、叶添加3个不同的浓度，回收率和变异系数见附录B。

9.2 再现性

5家检测单位对人参的根、茎、叶添加3个不同的浓度，回收率和变异系数见附录C。

附 录 A
(资料性附录)

丙环唑等 11 种农药线性方程和相关系数

表A.1 丙环唑等 11 种农药线性方程和相关系数

农药名称	线性方程	相关系数 (r)
丙环唑	$y=2.04 \times 10^6 x + 3.04 \times 10^4$	0.9993
福美双	$y = 1.72 \times 10^5 x + 5.65 \times 10^2$	0.9945
吡唑醚菌酯	$y=1.74 \times 10^7 x + 6.84 \times 10^5$	0.9973
腈菌唑	$y=3.27 \times 10^6 x + 2.72 \times 10^4$	0.9996
戊唑醇	$y=1.3 \times 10^6 x + 7.87 \times 10^3$	0.9999
咪鲜胺	$y=4.98 \times 10^6 x + 7.21 \times 10^4$	0.9993
异菌脲	$y = 4.6 \times 10^6 x + 2.13 \times 10^4$	0.9998
霜脲氰	$y = 1.51 \times 10^7 x + 4.65 \times 10^3$	0.9997
霜霉威	$y = 3.91 \times 10^6 x + 1.31 \times 10^4$	0.9961
氟吗啉	$y = 1.51 \times 10^7 x + 4.65 \times 10^2$	0.9986
多菌灵	$y=9.54 \times 10^6 x + 3.11 \times 10^5$	0.9985

附 录 B
(资料性附录)

丙环唑等 11 种农药添加浓度范围、回收率及变异系数

表B.1 丙环唑等 11 种农药添加浓度范围、回收率及变异系数

农药种类	试料	添加水平 (mg/kg)	平均回收率 (%)	变异系数 (%)	农药种类	试料	添加水平 (mg/kg)	平均回收率 (%)	变异系数 (%)
丙环唑	人参根	0.01	89.0	3.65	戊唑醇	人参根	0.01	89.0	6.36
		0.02	92.0	6.36			0.02	90.5	6.71
		0.20	87.5	6.98			0.20	88.5	5.26
	人参茎	0.01	91.0	8.76		人参茎	0.01	88.0	6.19
		0.02	88.5	6.13			0.02	91.0	5.64
		0.20	89.7	5.55			0.20	89.5	7.64
	人参叶	0.01	91.0	7.70		人参叶	0.01	88.0	6.81
		0.02	87.5	5.57			0.02	87.5	6.82
		0.20	89.9	6.16			0.20	89.4	4.67
腈菌唑	人参根	0.01	91.0	6.36	多菌灵	人参根	0.01	89.5	5.41
		0.02	91.5	5.01			0.02	91.0	8.35
		0.20	90.5	6.80			0.20	90.5	6.18
	人参茎	0.01	91.0	7.75		人参茎	0.01	90.0	6.02
		0.02	87.0	6.65			0.02	91.0	5.77
		0.20	87.7	7.18			0.20	88.5	9.16
	人参叶	0.01	88.0	5.87		人参叶	0.01	89.2	8.08
		0.02	87.5	5.52			0.02	89.0	6.95
		0.20	93.1	5.61			0.20	90.5	5.43
福美双	人参根	0.05	89.0	5.79	氟吗啉	人参根	0.01	90.5	7.91
		0.10	86.3	5.58			0.02	93.0	6.96
		0.50	84.4	6.59			0.20	93.5	5.72
	人参茎	0.05	94.2	6.39		人参茎	0.01	87.1	6.26
		0.10	84.8	7.93			0.02	91.0	5.39
		0.50	95.6	5.69			0.20	83.0	5.89
	人参叶	0.05	91.2	7.32		人参叶	0.01	89.3	17.78
		0.10	86.0	6.39			0.02	86.0	7.08
		0.50	93.7	4.62			0.20	89.0	4.42

续表 B.1 丙环唑等 11 种农药添加浓度范围、回收率及变异系数

农药种类	试料	添加水平 (mg/kg)	平均回收率 (%)	变异系数 (%)	农药种类	试料	添加水平 (mg/kg)	平均回收率 (%)	变异系数 (%)
吡唑醚菌酯	人参根	0.01	91.0	7.32	异菌脲	人参根	0.01	93.0	6.30
		0.02	89.5	7.66			0.02	87.5	5.57
		0.20	91.5	5.01			0.20	88.9	6.57
	人参茎	0.01	92.0	6.78		人参茎	0.01	91.0	6.51
		0.02	92.0	5.57			0.02	89.5	5.57
		0.20	92.0	6.18			0.20	91.3	7.37
	人参叶	0.01	88.0	5.05		人参叶	0.01	93.0	7.70
		0.02	91.5	5.85			0.02	91.0	6.49
		0.20	89.2	6.56			0.20	88.8	7.02
咪鲜胺	人参根	0.01	92.0	7.41	霜脲氰	人参根	0.01	88.0	6.12
		0.02	92.5	6.13			0.02	92.0	7.50
		0.20	88.6	7.25			0.20	90.4	6.08
	人参茎	0.01	90.0	7.95		人参茎	0.01	88.0	4.88
		0.02	87.0	6.59			0.02	92.0	6.67
		0.20	89.6	6.20			0.20	91.0	5.58
	人参叶	0.01	93.0	5.33		人参叶	0.01	86.0	5.54
		0.02	90.0	6.54			0.02	90.0	7.73
		0.20	92.9	6.13			0.20	92.5	6.42
霜霉威	人参根	0.01	93.0	7.03					
		0.02	86.0	5.45					
		0.20	91.0	3.11					
	人参茎	0.01	91.0	6.51					
		0.02	92.0	8.12					
		0.20	94.5	7.01					
	人参叶	0.01	91.6	4.95					
		0.02	91.0	7.36					
		0.20	91.5	6.04					

附 录 C
(资料性附录)

液相色谱-质谱/质谱法测定的验证试验结果

表C.1 液相色谱-质谱/质谱法测定的验证试验结果

农药 种类	试 料	添加水 平 (mg/kg)	沈阳出入境检验检疫局		黑龙江出入境检验检疫局		中国检验检疫科学研究院综合检查中心		吉林省疾病预防控制中心		吉林省产品质量监督检验院		平均回 收率(%)	平均值	变异系 数 CV (%)
			平均值 (mg/kg)	回收率 (%)	平均值 (mg/kg)	回收率 (%)	平均值 (mg/kg)	回收率 (%)	平均值 (mg/kg)	回收率 (%)	平均值 (mg/kg)	回收率 (%)			
丙 环 唑	人 参	0.01	0.0091	90.6	0.0085	85.4	0.0092	91.6	0.0088	88.2	0.0095	94.6	90.08	0.0090	4.25
		0.02	0.0192	95.9	0.0188	94.0	0.0187	93.6	0.0172	85.9	0.0172	86.0	91.08	0.0182	5.21
		0.20	0.1734	86.7	0.1825	91.2	0.1781	89.0	0.1813	90.6	0.1714	85.7	88.64	0.1773	2.73
	叶	0.01	0.0090	90.2	0.0091	91.0	0.0091	90.6	0.0088	88.2	0.0088	88.0	89.6	0.0090	1.69
		0.02	0.0178	89.2	0.0184	91.9	0.0185	92.3	0.0188	93.9	0.0185	92.5	91.96	0.0184	2.00
		0.20	0.1794	89.7	0.1875	93.8	0.1737	86.9	0.1800	90.0	0.1840	92.0	90.48	0.1809	2.87
	茎	0.01	0.0089	89.0	0.0091	90.6	0.0090	90.0	0.0085	85.0	0.0088	88.0	88.52	0.0089	2.60
		0.02	0.0176	87.9	0.0182	91.2	0.0176	87.9	0.0180	90.2	0.0182	90.8	89.6	0.0179	1.69
		0.20	0.1848	92.4	0.1838	91.9	0.1851	92.5	0.1835	91.7	0.1795	89.8	91.66	0.1833	1.23
戊 唑 醇	人 参	0.01	0.0092	92.2	0.0092	91.8	0.0088	88.4	0.0092	92.0	0.0088	88.4	90.56	0.0090	2.42
		0.02	0.0187	93.3	0.0177	88.5	0.0184	92.2	0.0186	93.0	0.0185	92.3	91.86	0.0184	2.16
		0.20	0.1821	91.0	0.1788	89.4	0.1795	89.8	0.1805	90.3	0.1742	87.1	89.52	0.1790	1.66
	叶	0.01	0.0090	89.6	0.0086	85.6	0.0092	92.4	0.0095	94.6	0.0085	85.0	89.44	0.0090	4.64
		0.02	0.0175	87.5	0.0179	89.5	0.0176	88.2	0.0186	92.9	0.0192	95.8	90.78	0.0182	3.98
		0.01	0.1784	89.2	0.1892	94.6	0.1803	90.2	0.1856	92.8	0.1800	90.0	91.36	0.1827	2.48
	茎	0.05	0.0089	88.6	0.0086	86.0	0.0093	93.0	0.0093	92.8	0.0091	91.2	90.32	0.0090	3.28
		0.10	0.0178	89.2	0.0182	91.0	0.0186	93.0	0.0174	87.0	0.0176	87.9	89.62	0.0179	2.69
		0.50	0.1823	91.1	0.1831	91.5	0.1776	88.8	0.1904	95.2	0.1767	88.3	90.98	0.1820	3.00
腈 菌 唑	人 参	0.01	0.0090	89.6	0.0091	90.8	0.0091	90.6	0.0089	89.0	0.0089	88.8	89.76	0.0090	1.11
		0.02	0.0190	95.1	0.0174	87.2	0.0185	92.7	0.0176	88.0	0.0176	87.8	90.16	0.0180	3.85
		0.20	0.1748	87.4	0.1824	91.2	0.1803	90.1	0.1693	84.7	0.1731	86.5	87.98	0.1760	3.04
	叶	0.01	0.0091	91.4	0.0085	85.2	0.0089	89.4	0.0093	93.4	0.0089	89.0	89.68	0.0089	3.32
		0.02	0.0183	91.5	0.0179	89.4	0.0175	87.6	0.0175	87.6	0.0181	90.5	89.32	0.0179	2.00
		0.20	0.1773	88.6	0.1865	93.3	0.1830	91.5	0.1772	88.6	0.1805	90.2	90.44	0.1809	2.19
	茎	0.01	0.0089	89.4	0.0081	81.4	0.0093	93.0	0.0095	95.2	0.0090	90.4	89.88	0.0090	5.99
		0.01	0.0173	86.5	0.0186	92.9	0.0186	92.8	0.0175	87.5	0.0190	95.0	90.94	0.0182	4.13
		0.02	0.1774	88.7	0.1847	92.3	0.1859	92.9	0.1883	94.2	0.1719	85.9	90.8	0.1816	3.74

续表 C.1 液相色谱-质谱/质谱法测定的验证试验结果

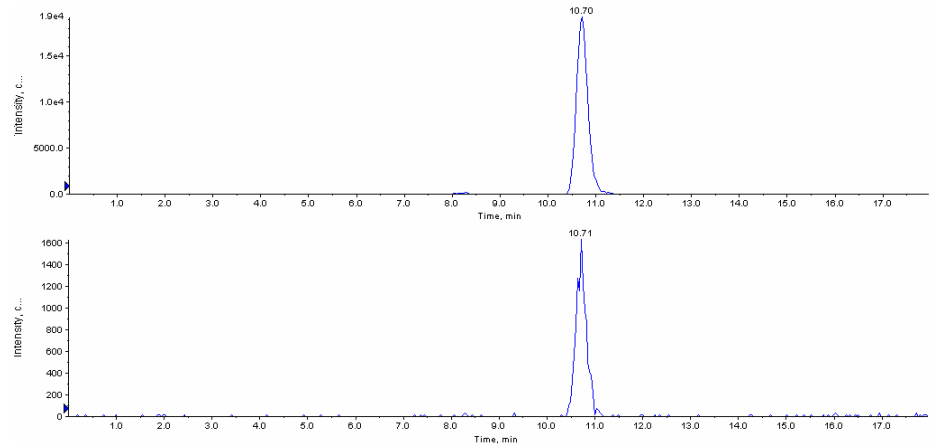
农药 种类	试 料	添加水 平 (mg/kg)	沈阳出入境检验 疫局		黑龙江出入境检 验检疫局		中国检验检疫科学研 究综合检查中心		吉林省疾病预防 控制中心		吉林省产品质量 监督检验院		平均回 收率 (%)	平均值	变异系 数 CV (%)
			平均值 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均值 (mg/kg)	回收率 (%)	平均值 (mg/kg)	回收率 (%)	平均值 (mg/kg)	回收率 (%)	平均值 (mg/kg)	回收率 (%)			
多 菌 灵	人 参	0.01	0.0092	92.2	0.0092	91.8	0.0096	96.4	0.0094	93.8	0.0086	86.0	92.04	0.0092	4.07
		0.02	0.0181	90.4	0.0177	88.4	0.0181	90.7	0.0189	94.4	0.0182	91.0	90.98	0.0182	2.39
		0.20	0.1776	88.8	0.1857	92.8	0.1709	85.4	0.1774	88.7	0.1859	93.0	89.74	0.1795	3.54
	叶	0.01	0.0090	89.8	0.0092	92.4	0.0090	89.6	0.0087	87.2	0.0092	91.6	90.12	0.0090	2.27
		0.02	0.0185	92.5	0.0172	86.2	0.0179	89.3	0.0182	90.8	0.0182	90.8	89.92	0.0180	2.75
		0.20	0.1812	90.6	0.1723	86.1	0.1846	92.3	0.1794	89.7	0.1907	95.4	90.82	0.1816	3.73
	茎	0.01	0.0091	90.6	0.0088	87.8	0.0084	84.0	0.0090	90.0	0.0088	87.8	88.04	0.0088	3.04
		0.02	0.0185	92.3	0.0172	86.2	0.0176	88.2	0.0183	91.5	0.0184	92.1	90.06	0.0180	3.17
		0.20	0.1815	90.8	0.1835	91.8	0.1750	87.5	0.1833	91.7	0.1713	85.7	89.5	0.1789	3.06
福 美 双	人 参	0.05	0.043	89.0	0.045	89.6	0.041	90.6	0.045	90.2	0.049	88.8	89.64	0.0442	3.75
		0.10	0.096	87.7	0.096	86.7	0.090	86.8	0.098	87.7	0.089	85.8	89.2	0.0446	6.65
		0.50	0.484	93.4	0.486	91.5	0.491	93.5	0.463	91.5	0.491	91.5	93.8	0.0938	4.29
	叶	0.05	0.044	90.6	0.041	89.0	0.045	92.6	0.048	90.4	0.045	89.2	96.6	0.4830	2.40
		0.10	0.089	87.5	0.089	87.3	0.091	87.7	0.099	87.3	0.087	87.3	89.2	0.0446	5.63
		0.50	0.478	78.5	0.478	78.4	0.487	78.5	0.498	78.5	0.475	78.5	91.0	0.0910	5.15
	茎	0.05	0.043	89.0	0.045	89.6	0.043	90.6	0.048	90.2	0.047	88.8	96.6	0.4832	1.95
		0.10	0.096	87.7	0.098	86.7	0.096	86.8	0.096	87.7	0.05	85.8	90.4	0.0452	5.05
		0.50	0.484	93.4	0.481	91.5	0.494	93.5	0.480	91.5	0.47	91.5	93.2	0.0932	7.97
氟 吗 啉	人 参	0.01	0.0093	93.2	0.0091	90.6	0.0086	85.6	0.0094	94.2	0.0089	88.8	90.48	0.0091	3.54
		0.02	0.0180	90.0	0.0180	90.2	0.0185	92.6	0.0189	94.4	0.0174	87.2	90.88	0.0182	3.13
		0.20	0.1792	89.6	0.1826	91.3	0.1719	86.0	0.1761	88.1	0.1886	94.3	89.86	0.1797	3.54
	叶	0.01	0.0089	89.2	0.0086	86.0	0.0090	90.2	0.0090	90.2	0.0093	92.8	89.68	0.0090	2.80
		0.02	0.0173	86.5	0.0172	86.1	0.0145	72.7	0.0181	90.4	0.0179	89.3	85	0.0170	8.52
		0.20	0.1784	89.2	0.1759	87.9	0.1814	90.7	0.1829	91.4	0.1874	93.7	90.58	0.1812	2.43
	茎	0.01	0.0087	87.2	0.0086	86.4	0.0088	87.6	0.0087	86.8	0.0088	88.2	87.24	0.0087	0.96
		0.02	0.0184	92.2	0.0177	88.4	0.0179	89.6	0.0178	89.0	0.0185	92.6	90.36	0.0181	2.02
		0.20	0.1753	87.7	0.1858	92.9	0.1746	87.3	0.1867	93.3	0.1715	85.7	89.38	0.1788	3.90
吡 唑 醚 菌 酯	人 参	0.01	0.0092	91.6	0.0094	94.0	0.0088	88.4	0.0091	91.0	0.0089	89.2	90.84	0.0091	2.63
		0.02	0.0179	89.3	0.0175	87.4	0.0182	91.1	0.0173	86.7	0.0180	90.1	88.92	0.0178	2.08
		0.20	0.1798	89.9	0.1666	83.3	0.1703	85.1	0.1855	92.7	0.1719	86.0	87.4	0.1748	4.39
	叶	0.01	0.0084	84.4	0.0089	88.8	0.0089	88.8	0.0089	89.4	0.0086	86.0	87.48	0.0087	2.63
		0.02	0.0170	85.2	0.0184	91.8	0.0183	91.5	0.0185	92.6	0.0181	90.3	90.28	0.0181	3.38
		0.20	0.1712	85.6	0.1775	88.8	0.1782	89.1	0.1816	90.8	0.1782	89.1	88.68	0.1773	2.14
	茎	0.01	0.0093	92.6	0.0091	91.2	0.0087	87.4	0.0080	80.0	0.0085	85.0	87.24	0.0087	5.87
		0.02	0.0190	95.1	0.0183	91.3	0.0174	87.1	0.0178	89.0	0.0176	87.9	90.08	0.0180	3.56
		0.20	0.1922	96.1	0.1810	90.5	0.1813	90.7	0.1626	81.3	0.1849	92.4	90.2	0.1804	6.06

续表 C.1 液相色谱-质谱/质谱法测定的验证试验结果

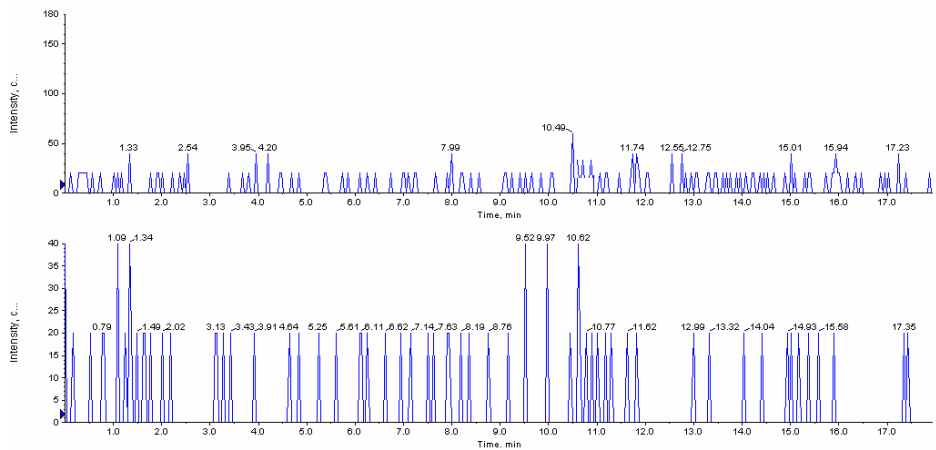
农药 种类	试 料	添加水 平 (mg/kg)	沈阳出入境检验 检疫局		黑龙江出入境检 验检疫局		中国检验检疫科学研 究综合检查中心		吉林省疾病预防 控制中心		吉林省产品质量 监督检验院		平均回 收率 (%)	平均值	变异系 数 CV (%)
			平均值 (mg/kg)	回收 率 (%)	平均值 (mg/kg)	回收率 (%)	平均值 (mg/kg)	回收率 (%)	平均值 (mg/kg)	回收率 (%)	平均值 (mg/kg)	回收率 (%)			
异 菌 脲	人 参	0.01	0.0092	91.8	0.0095	94.8	0.0092	91.8	0.0091	90.8	0.0091	91.0	92.04	0.0092	1.78
		0.02	0.0177	88.4	0.0184	92.2	0.0190	95.1	0.0187	93.6	0.0176	87.8	91.42	0.0183	3.36
		0.20	0.1857	92.8	0.1877	93.9	0.1793	89.6	0.1796	89.8	0.1808	90.4	91.3	0.1826	2.10
	叶	0.01	0.0092	92.4	0.0089	89.2	0.0093	92.6	0.0088	88.2	0.0094	93.8	91.24	0.0091	2.84
		0.02	0.0172	86.2	0.0176	87.9	0.0171	85.7	0.0173	86.3	0.0177	88.4	86.9	0.0174	1.49
		0.20	0.1723	86.1	0.1777	88.9	0.1732	86.6	0.1781	89.0	0.1844	92.2	88.56	0.1771	2.72
	茎	0.01	0.0088	87.8	0.0089	88.8	0.0090	90.2	0.0086	86.0	0.0089	89.4	88.44	0.0088	1.72
		0.02	0.0172	86.2	0.0184	91.8	0.0186	92.8	0.0177	88.6	0.0180	89.9	89.86	0.0180	3.11
		0.20	0.1835	91.8	0.1863	93.1	0.1838	91.9	0.1897	94.8	0.1706	85.3	91.38	0.1828	3.97
咪 鲜 胺	人 参	0.01	0.0093	93.2	0.0094	93.6	0.0088	88.2	0.0089	88.6	0.0092	92.2	91.16	0.0091	2.84
		0.02	0.0177	88.5	0.0181	90.7	0.0172	85.9	0.0153	76.6	0.0177	88.4	86.02	0.0172	6.45
		0.20	0.1683	84.1	0.1870	93.5	0.1813	90.6	0.1715	85.8	0.1852	92.6	89.32	0.1787	4.67
	叶	0.01	0.0089	89.4	0.0087	87.0	0.0088	88.2	0.0089	88.8	0.0094	93.8	89.44	0.0089	3.02
		0.02	0.0182	90.9	0.0187	93.6	0.0188	93.9	0.0179	89.6	0.0179	89.4	91.48	0.0183	2.35
		0.20	0.1802	90.1	0.1779	88.9	0.1800	90.0	0.1886	94.3	0.1837	91.9	91.04	0.1821	2.31
	茎	0.01	0.0088	87.8	0.0093	93.4	0.0085	85.0	0.0092	91.8	0.0089	89.4	89.48	0.0089	3.59
		0.02	0.0177	88.5	0.0170	84.9	0.0180	90.2	0.0182	90.9	0.0183	91.5	89.2	0.0178	2.93
		0.20	0.1860	93.0	0.1761	88.0	0.1835	91.7	0.1767	88.3	0.1824	91.2	90.44	0.1809	2.40
霜 脲 氰	人 参	0.05	0.0090	89.6	0.0090	90.2	0.0090	89.6	0.0090	90.4	0.0088	88.4	89.64	0.0090	1.00
		0.10	0.0185	92.7	0.0180	89.9	0.0184	92.0	0.0177	88.7	0.0179	89.5	90.56	0.0181	1.87
		0.50	0.1781	89.1	0.1745	87.3	0.1797	89.8	0.1904	95.2	0.1706	85.3	89.34	0.1787	4.17
	叶	0.05	0.0091	90.8	0.0085	84.6	0.0090	90.4	0.0089	88.8	0.0096	96.0	90.12	0.0090	4.39
		0.10	0.0175	87.5	0.0185	92.5	0.0180	90.0	0.0188	93.8	0.0184	92.1	91.18	0.0182	2.76
		0.50	0.1809	90.5	0.1765	88.3	0.1840	92.0	0.1793	89.7	0.1916	95.8	91.26	0.1825	3.17
	茎	0.01	0.0086	86.0	0.0088	87.8	0.0088	88.2	0.0090	90.2	0.0086	86.0	87.64	0.0088	1.91
		0.02	0.0177	88.5	0.0176	88.0	0.0181	90.7	0.0184	92.1	0.0184	92.1	90.28	0.0180	2.10
		0.20	0.1862	93.1	0.1834	91.7	0.1784	89.2	0.1839	92.0	0.1740	87.0	90.6	0.1812	2.72
霜 霉 威	人 参	0.01	0.0094	94.2	0.0087	87.2	0.0090	90.4	0.0093	93.4	0.0088	88.2	90.68	0.0090	3.37
		0.02	0.0189	94.4	0.0181	90.5	0.0182	91.0	0.0175	87.4	0.0182	90.8	90.82	0.0182	2.73
		0.20	0.1761	88.1	0.1817	90.9	0.1780	89.0	0.1785	89.3	0.1741	87.1	88.88	0.1777	1.60
	叶	0.01	0.0090	90.2	0.0091	91.0	0.0093	92.8	0.0087	86.8	0.0088	87.8	89.72	0.0090	2.66
		0.02	0.0181	90.4	0.0182	91.0	0.0184	91.8	0.0176	88.0	0.0184	92.1	90.66	0.0181	1.81
		0.20	0.1829	91.4	0.1808	90.4	0.1921	96.1	0.1756	87.8	0.1861	93.0	91.74	0.1835	3.35
	茎	0.01	0.0087	86.8	0.0090	90.0	0.0088	87.6	0.0089	88.8	0.0088	88.0	88.24	0.0088	1.29
		0.02	0.0178	89.0	0.0175	87.3	0.0183	91.5	0.0174	86.8	0.0183	91.3	89.18	0.0179	2.40
		0.20	0.1867	93.3	0.1743	87.2	0.1813	90.7	0.1786	89.3	0.1749	87.5	89.6	0.1792	2.84

附 录 D
(资料性附录)

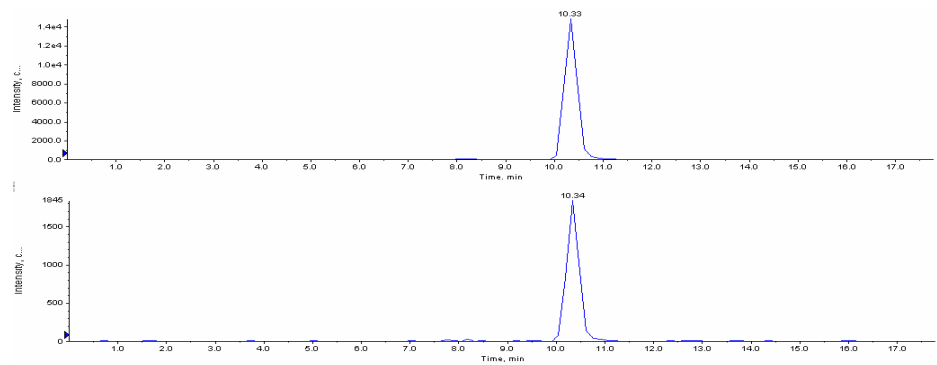
丙环唑等 11 种农药标准物液相色谱-质谱/质谱多反应检测 (MRM) 色谱图



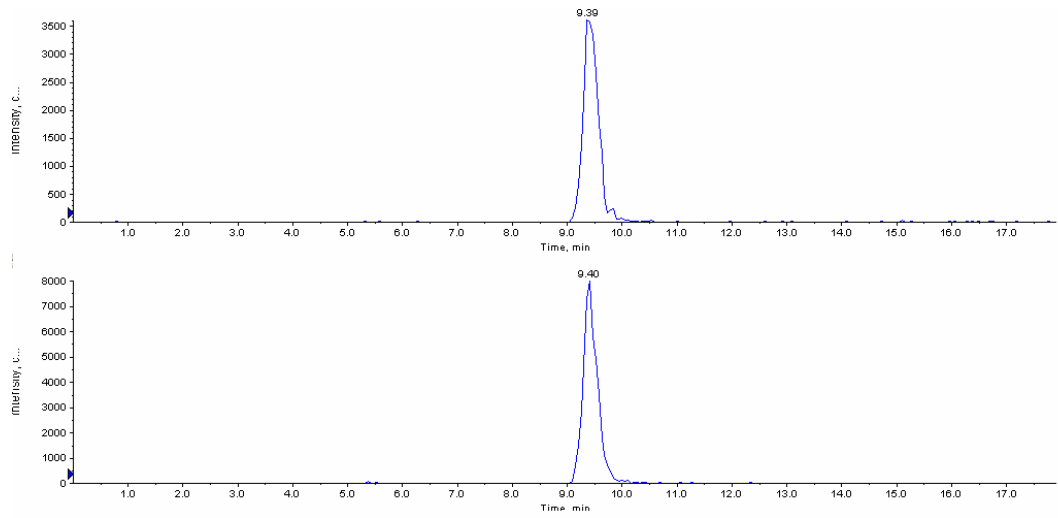
图D.1 人参中丙环唑的标准品液相色谱-质谱/质谱多反应监测 (MRM) 色谱图 (0.01mg/L)



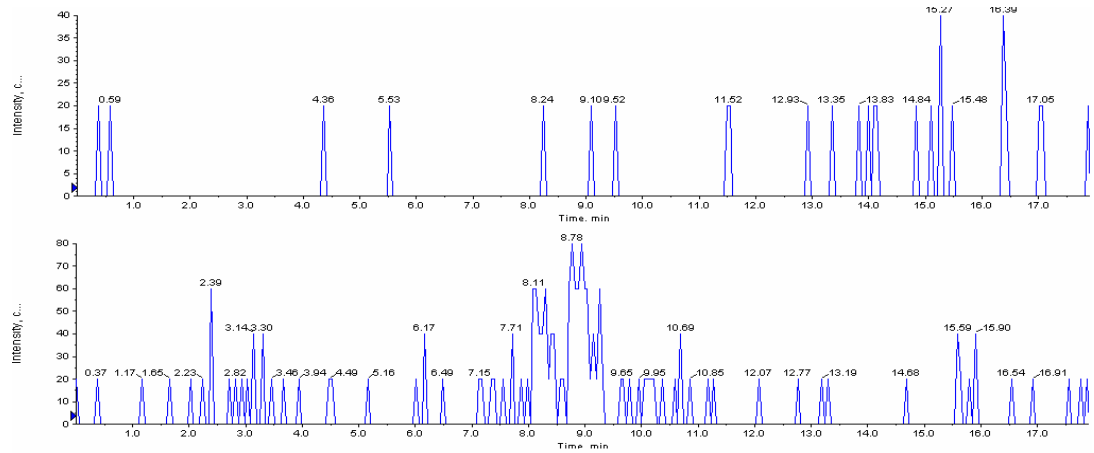
图D.2 鲜人参空白试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测 (MRM) 色谱图



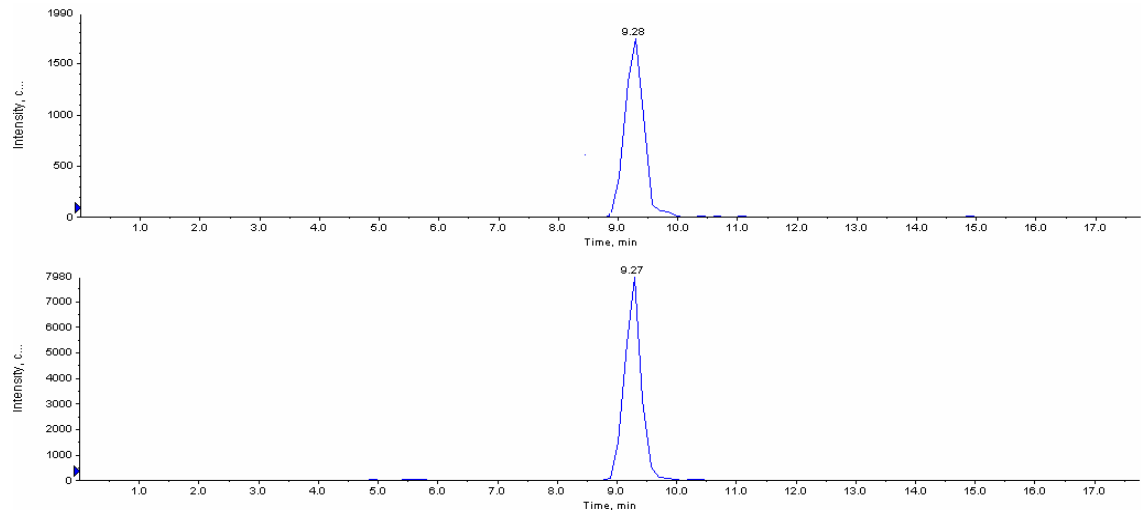
图D.3 鲜人参添加试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测 (MRM) 色谱图



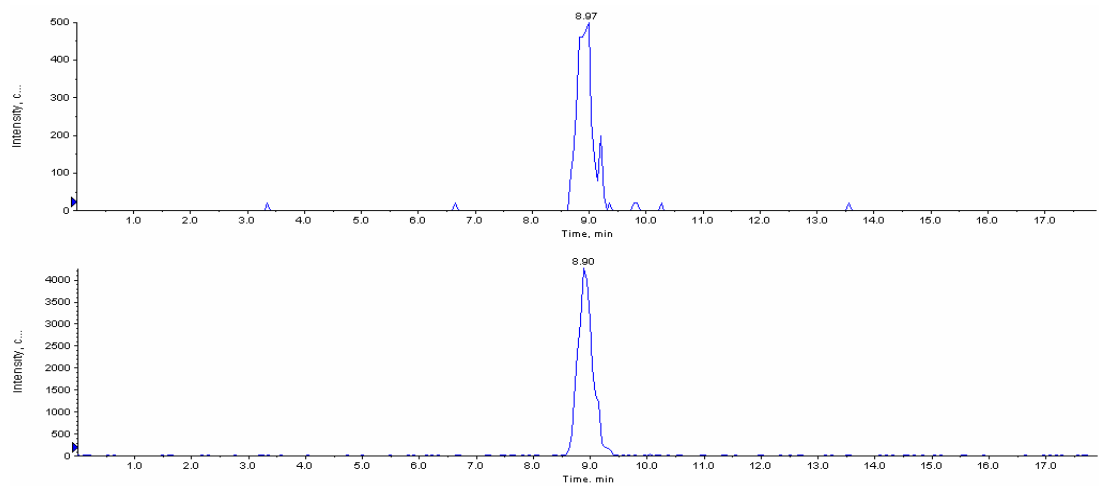
图D.4 人参中戊唑醇的标准品液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图（0.01mg/L）



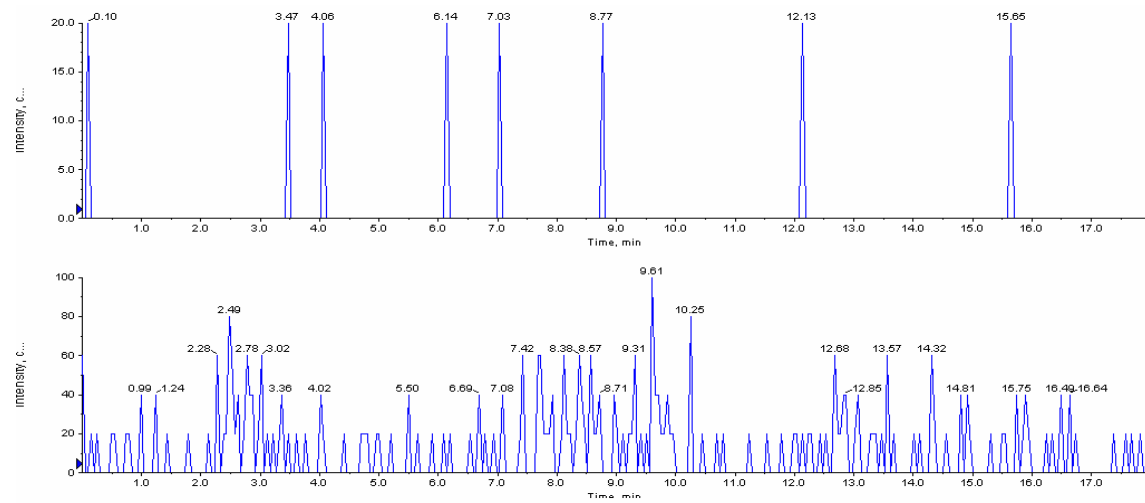
图D.5 鲜人参空白试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



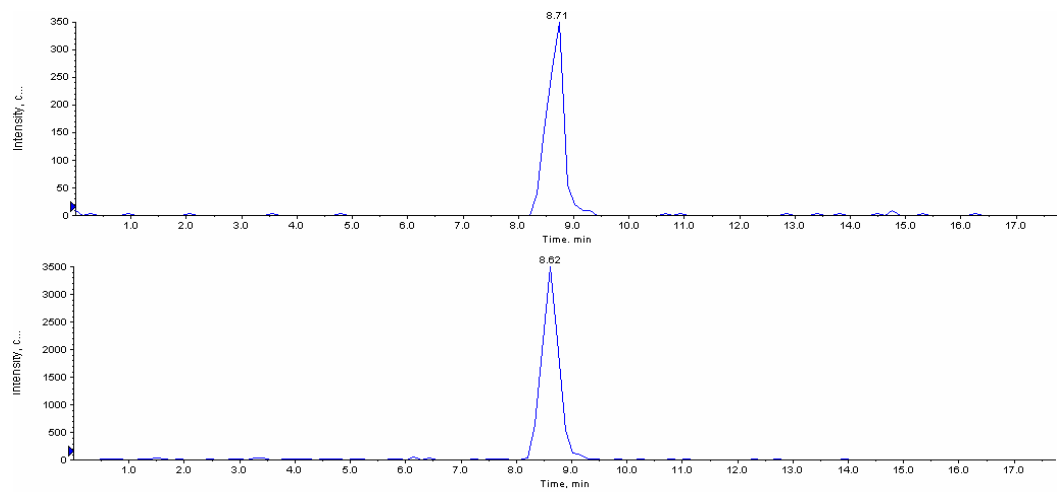
图D.6 鲜人参添加试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



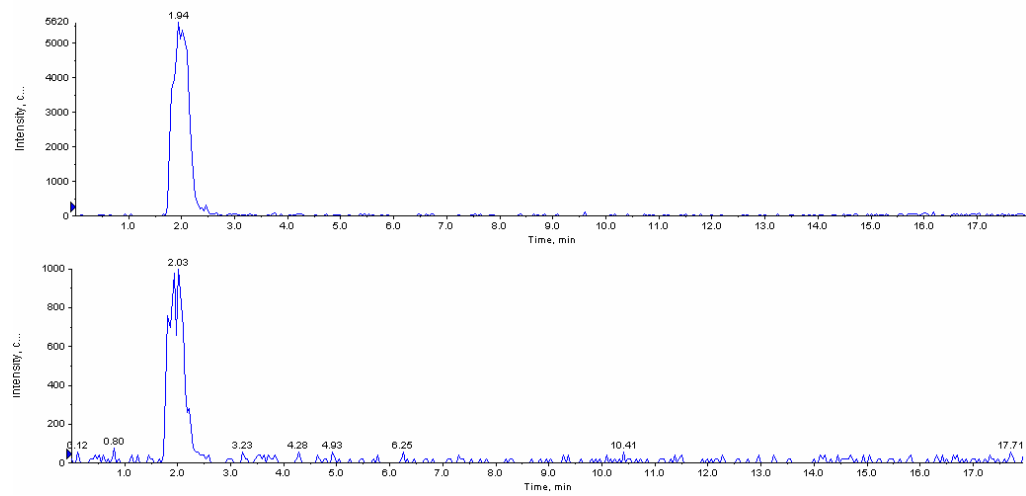
图D.7 人参中腈菌唑的标准品液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图（0.01mg/L）



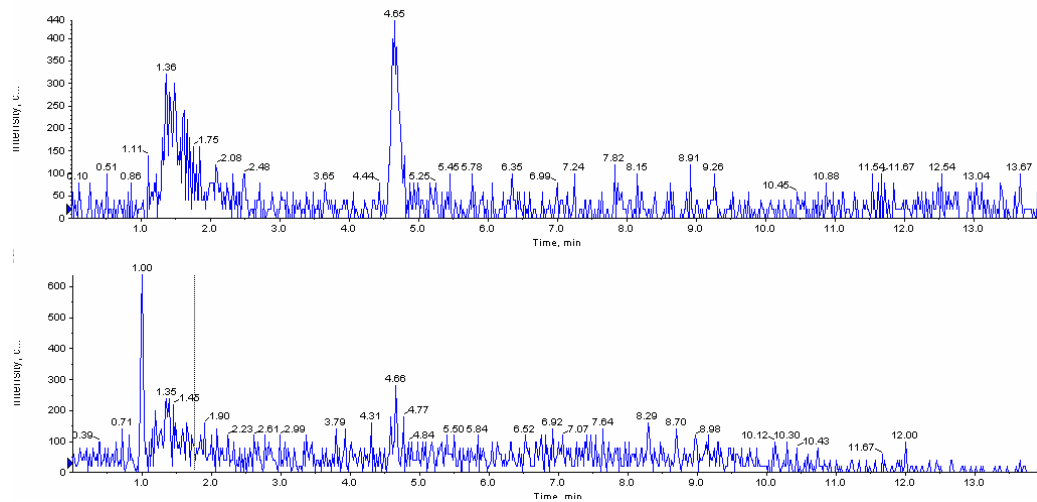
图D.8 鲜人参空白试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



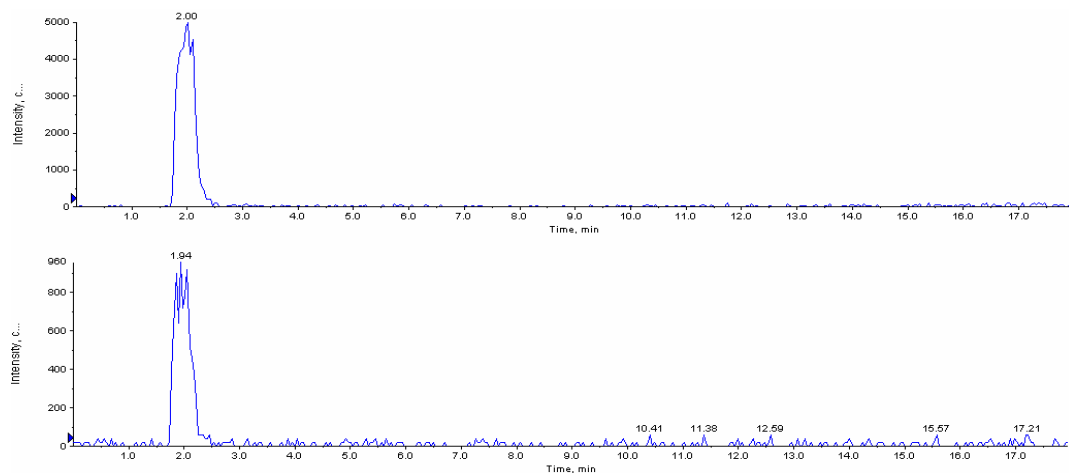
图D.9 鲜人参添加试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



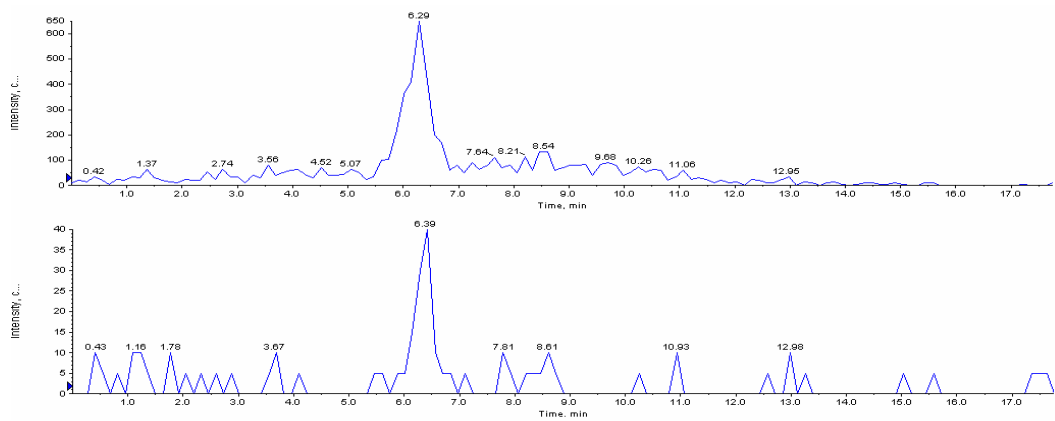
图D.10 人参中多菌灵的标准品液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图（0.01mg/L）



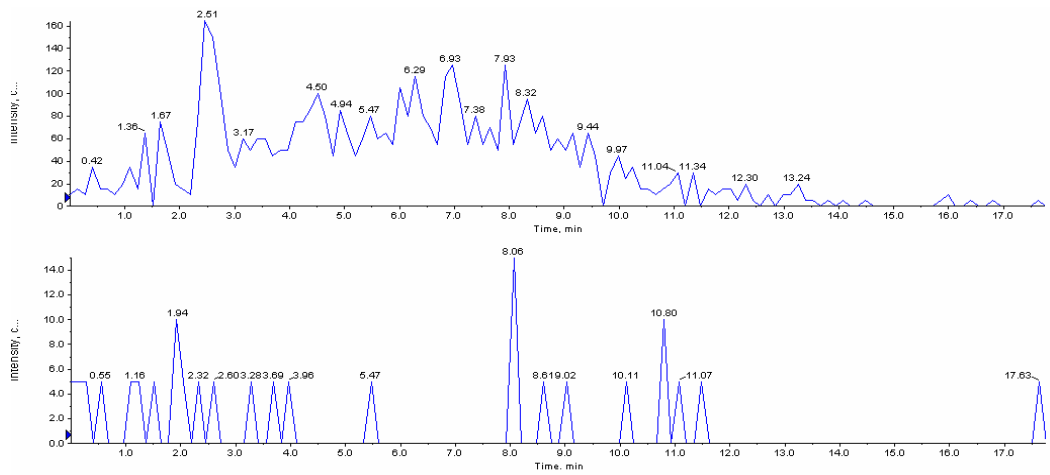
图D.11 鲜人参空白试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



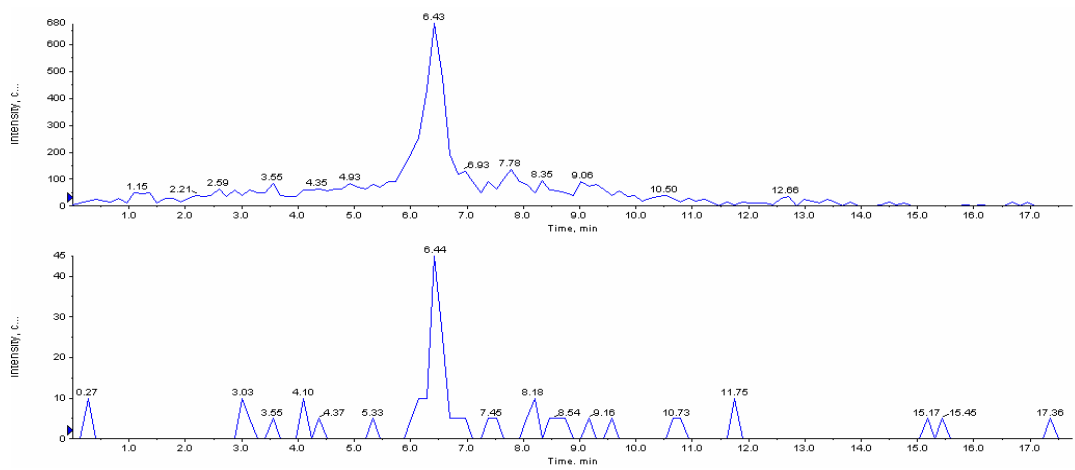
图D.12 鲜人参添加试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



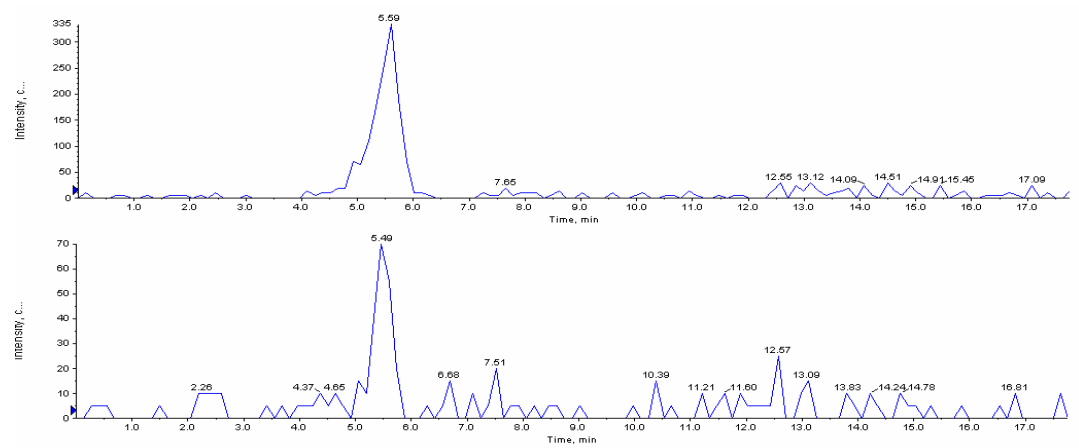
图D.13 人参中福美双的标准品液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图（0.05mg/L）



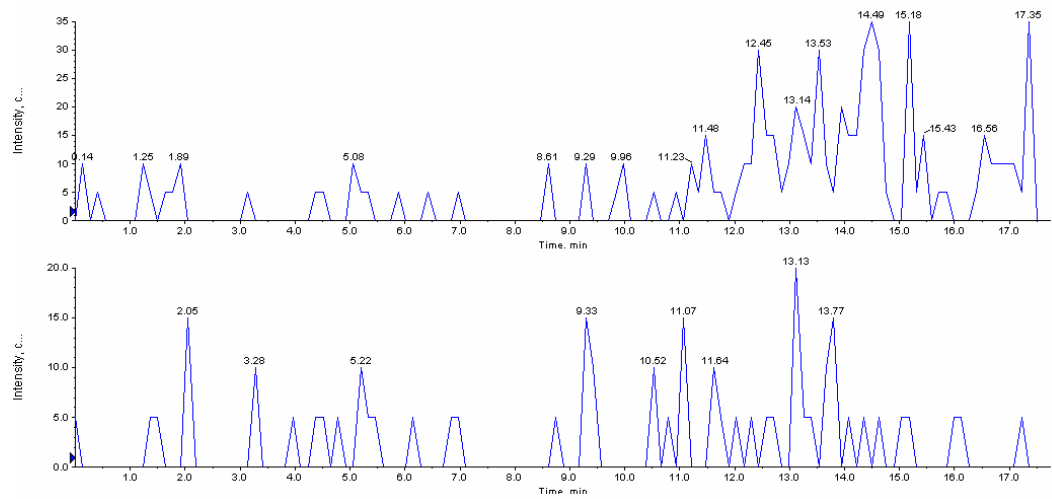
图D.14 鲜人参空白试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



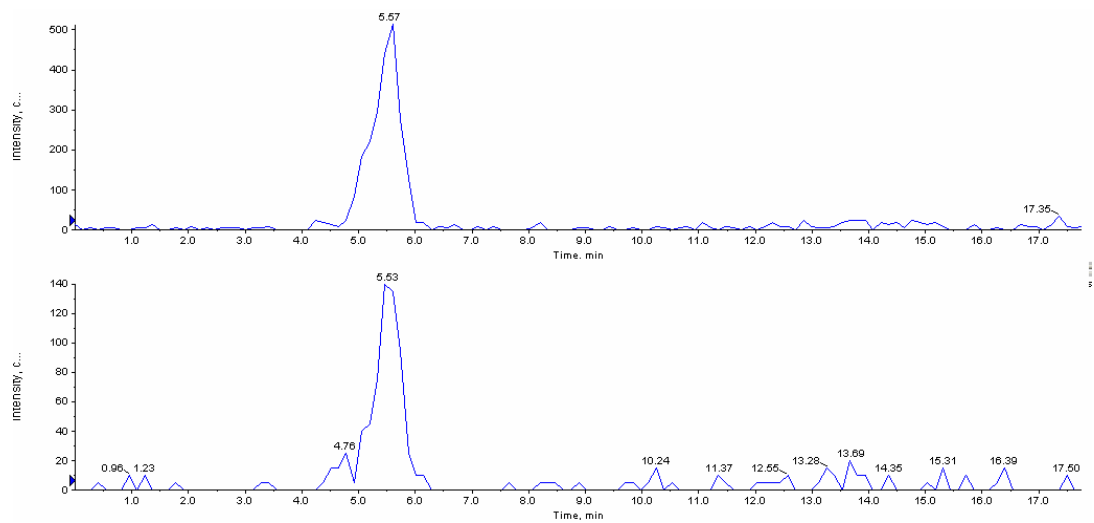
图D.15 鲜人参添加试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



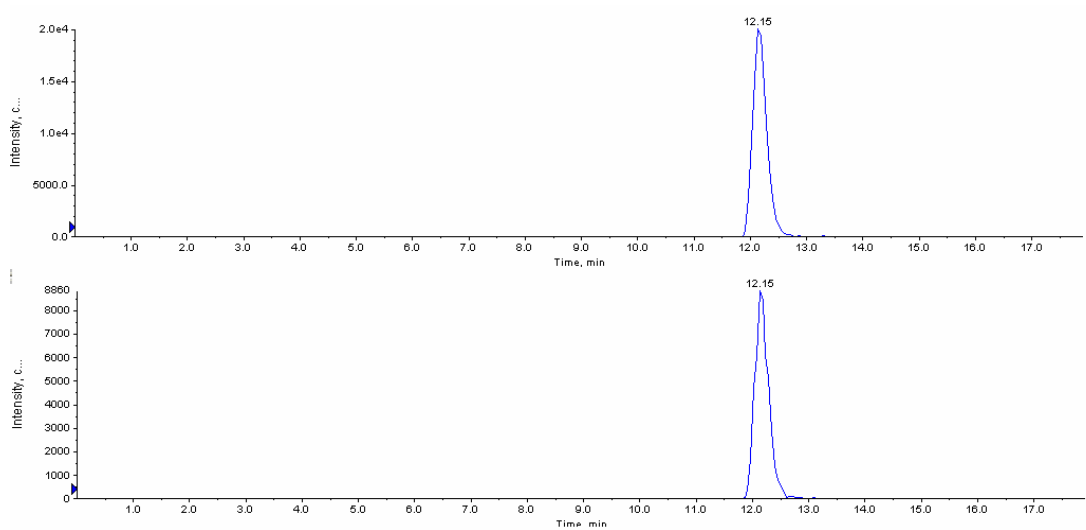
图D.16 人参中氟吗啉的标准品液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图（0.01mg/L）



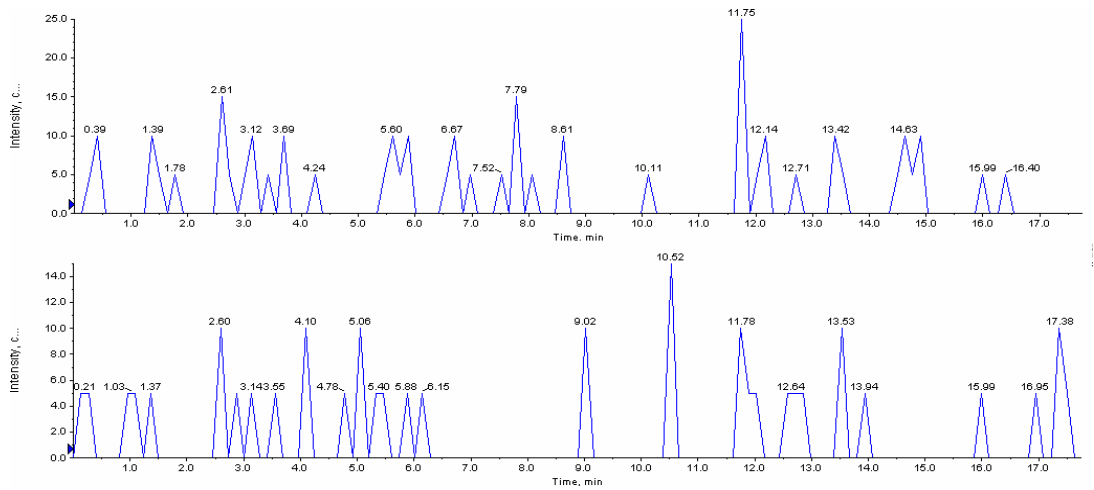
图D.17 鲜人参空白试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



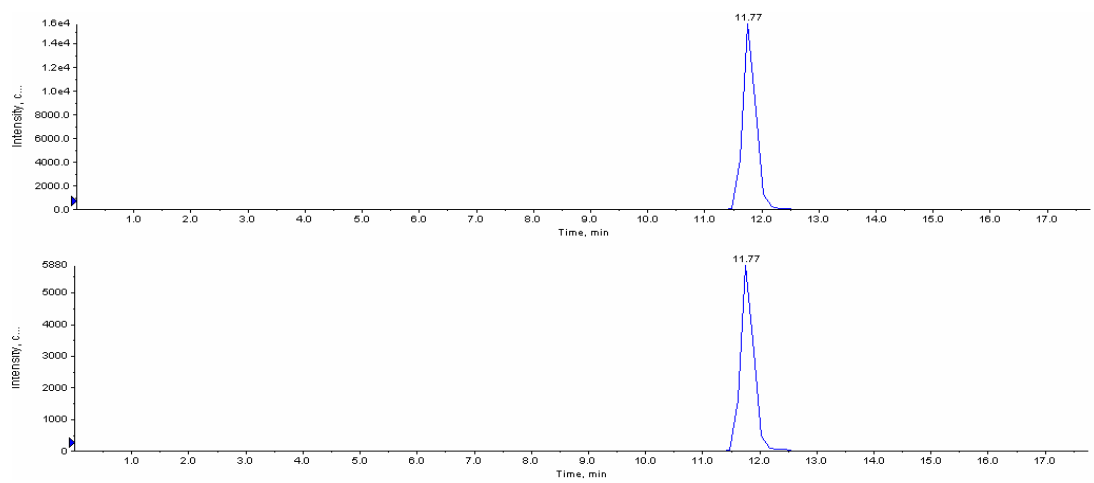
图D.18 鲜人参添加试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



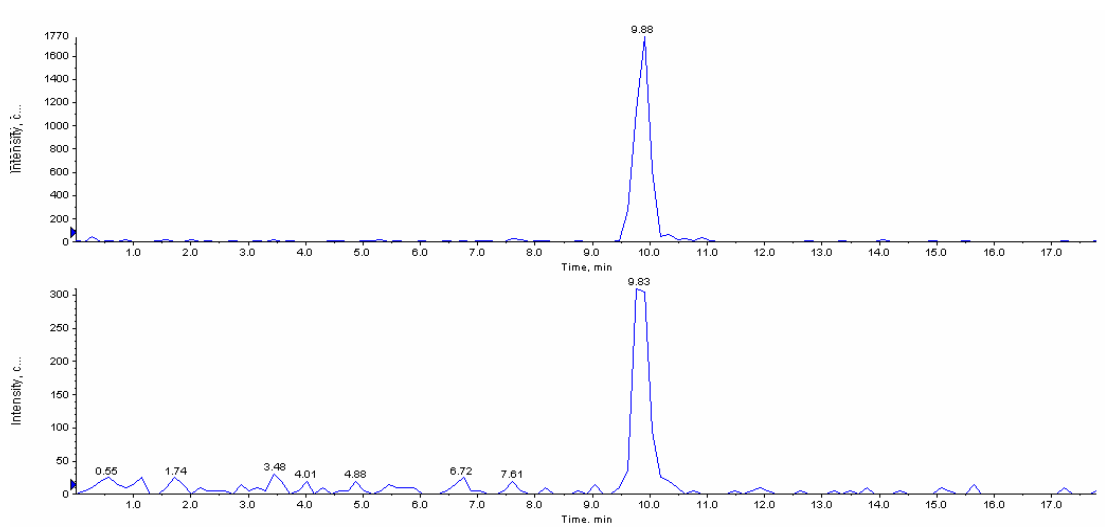
图D.19 人参中吡唑醚菌酯的标准品液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图（0.01mg/L）



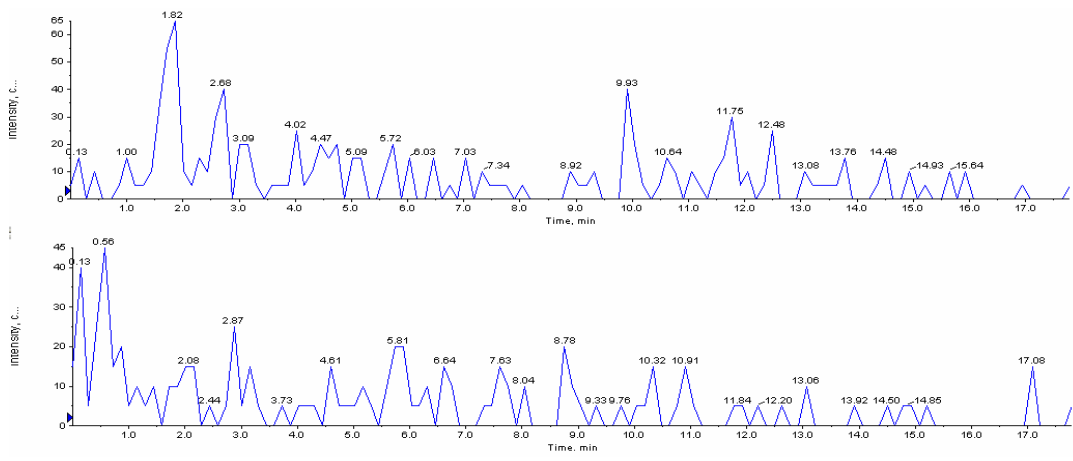
图D.20 鲜人参空白试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



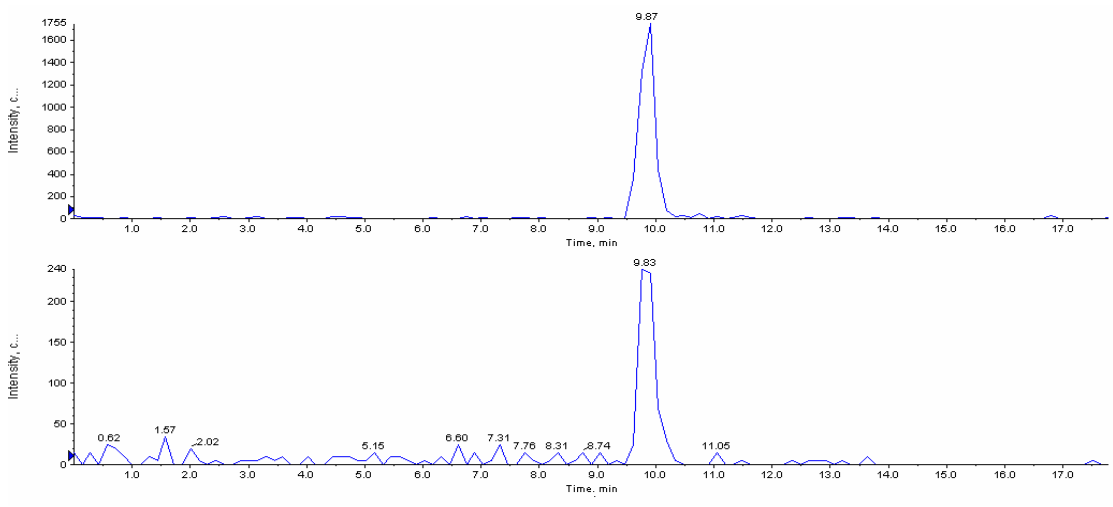
图D.21 鲜人参添加试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



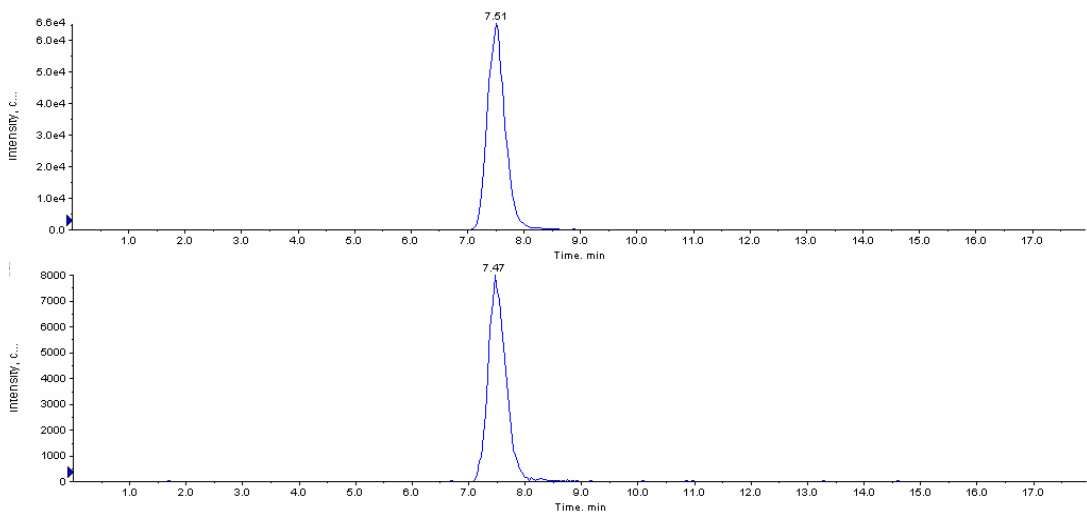
图D.22 人参中异菌脲的标准品液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图（0.01mg/L）



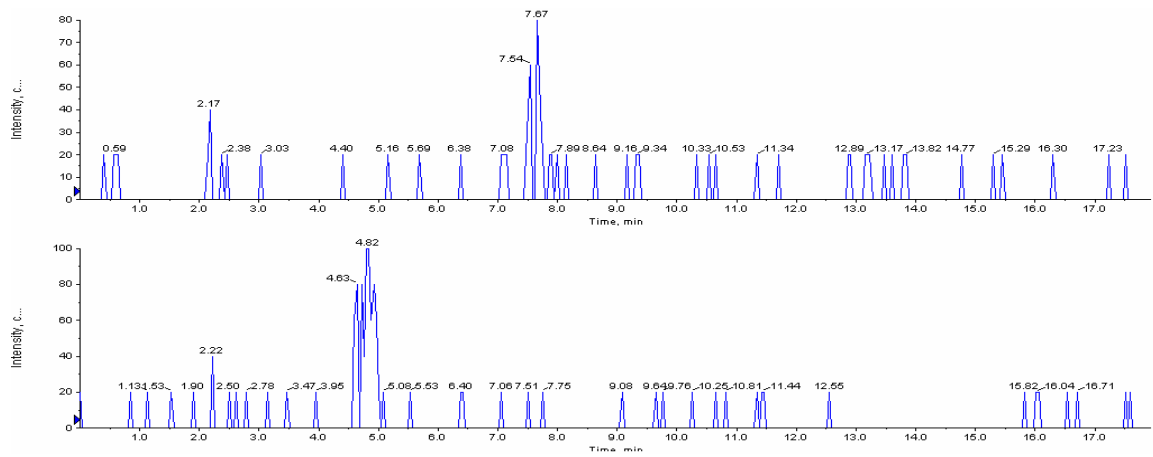
图D.23 鲜人参空白试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



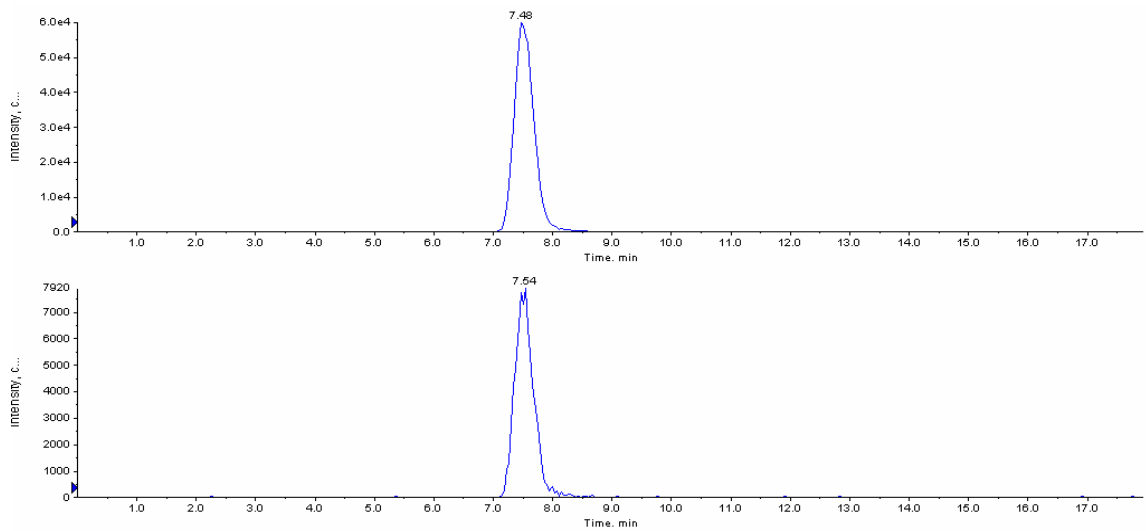
图D.24 鲜人参添加试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



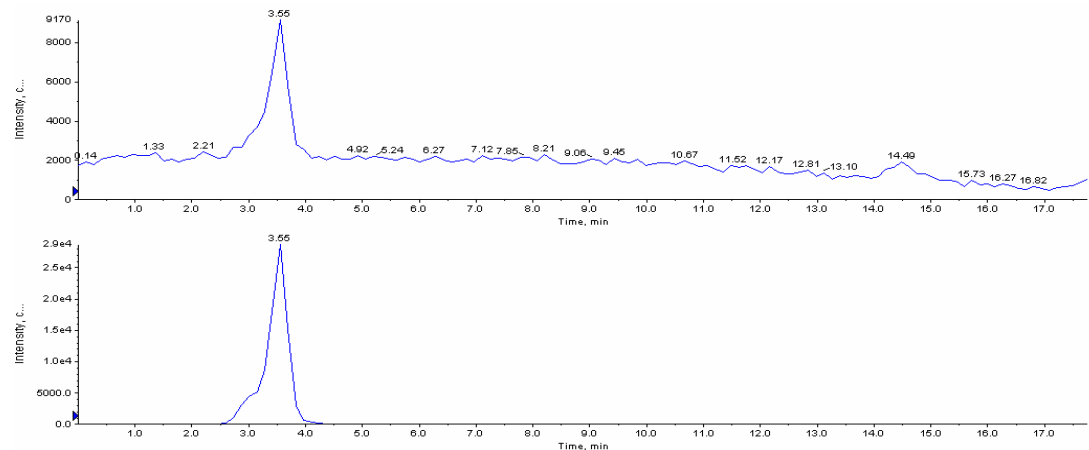
图D. 25 人参中咪鲜胺的标准品液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图（0.01mg/L）



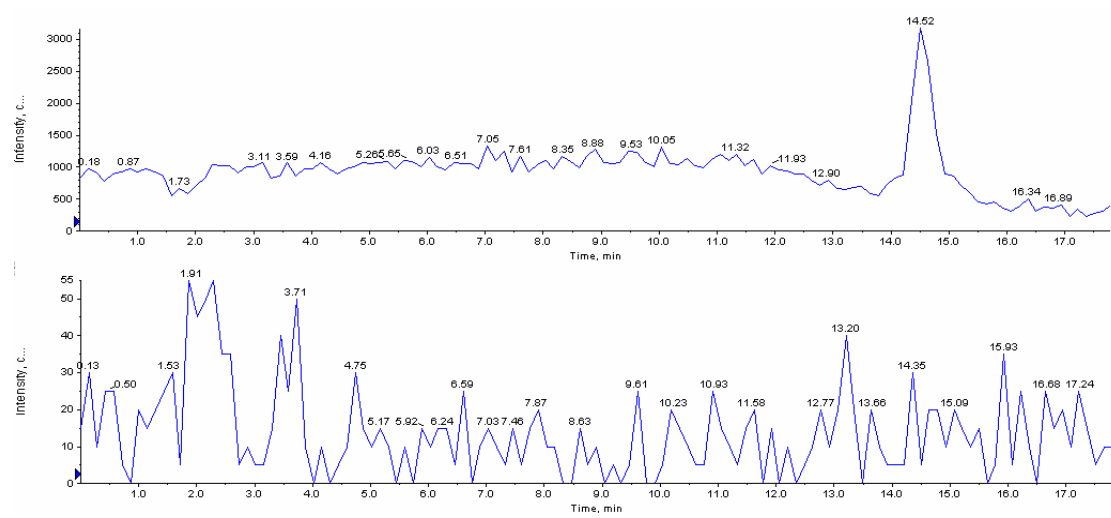
图D. 26 鲜人参空白试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



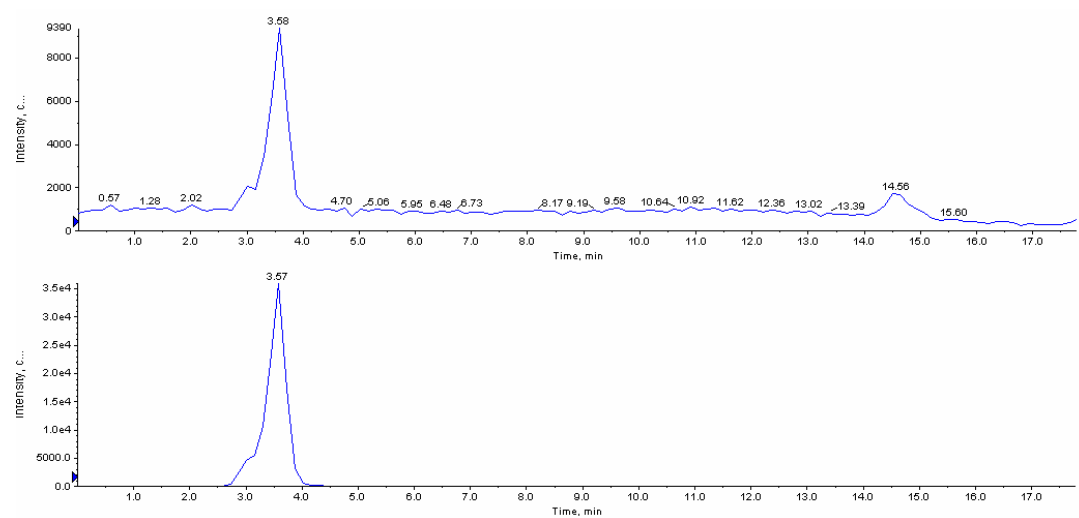
图D. 27 鲜人参添加试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



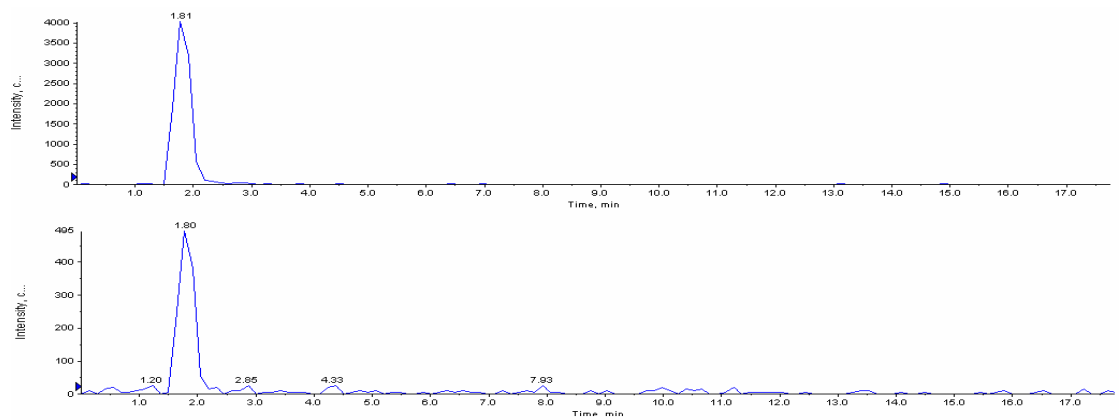
图D.28 人参中霜脉甙的标准品液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图（0.01mg/L）



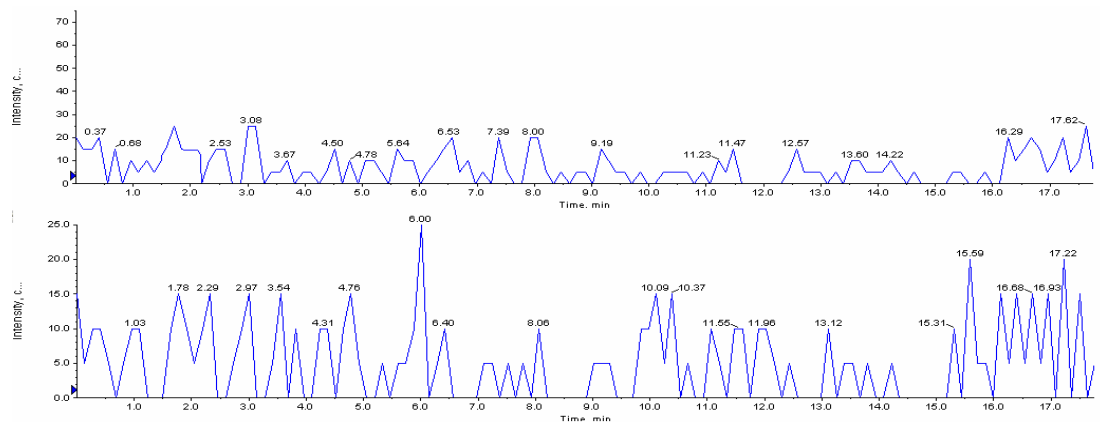
图D.29 鲜人参空白试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



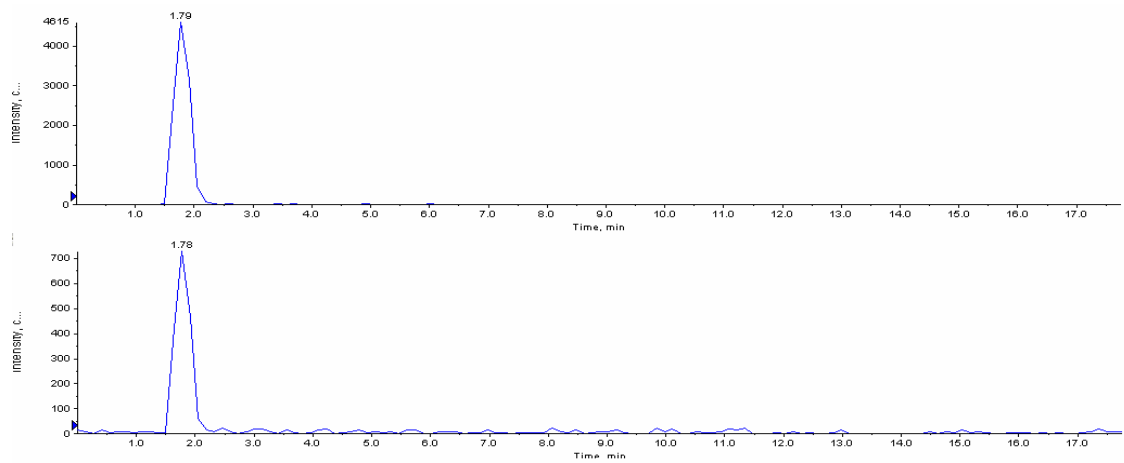
图D.30 鲜人参添加试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



图D.31 人参中霜霉威的标准品液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图（0.01mg/L）



图D.32 鲜人参空白试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图



图D.33 鲜人参添加试料的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图