

液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速筛查与 确证紫甘蓝中 415 种农药残留

谢瑜杰¹, 陈 辉^{1*}, 盖丽娟², 霍思宇², 范春林¹, 吕美玲³

(1. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176; 2. 北京合众恒星检测科技有限公司, 北京 100176;
3. 安捷伦科技(中国)有限公司, 北京 100102)

摘要:应用液相色谱-四极杆-飞行时间质谱(LC-QTOF/MS)建立了一次进样可同时对紫甘蓝中 415 种农药残留进行快速筛查和准确确证的分析方法。实验采用 1% (v/v) 醋酸乙腈溶液提取, 无水硫酸镁和氯化钠进行盐析, ZORBAX SB-C18 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 3.5 μm)分离, 以 0.1% (v/v) 甲酸水溶液(含 5 mmol/L 乙酸铵)-乙腈为二元流动相进行梯度洗脱, 应用 LC-QTOF/MS 在电喷雾电离、全离子 MS/MS(All Ions MS/MS)扫描正模式下进行检测, 基质匹配外标法定量分析。通过优化全自动 MS/MS 采集模式(Auto MS/MS)和全离子 MS/MS 采集模式下的不同参数, 得到每种采集模式下的最佳条件。然后在 2 种不同采集模式的最佳条件下对比, 最终选取 All Ions MS/MS 采集模式。实验结果表明, 采用所建立的分析方法可以准确定性和定量筛查紫甘蓝中 415 种农药残留, 所有 415 种农药在各自的范围内线性相关系数(r^2)均大于 0.990, 其中 411 种农药的筛查限(SDL)≤5 μg/kg, 413 种农药的定量限(LOQ)≤10 μg/kg。在 1 倍、2 倍和 10 倍 LOQ 添加水平下, 农药的回收率分别为 65.7%~118.4%、72.0%~118.8% 和 70.2%~111.2%, 相对标准偏差分别为 0.9%~19.7%、0.2%~19.9% 和 0.6%~19.9%。将该方法应用于 2019 年欧盟能力验证项目的紫甘蓝样品中未知农药残留筛查方法和定量方法考核样的检测, 所有添加农药均被准确定性筛查和定量检测, 没有假阳性和假阴性。结果表明, 该方法快速、准确、可靠, 适用于对紫甘蓝中多种农药残留的高通量定性筛查和准确定量, 可以扩展到其他果蔬基质中多农残的高通量筛查。

关键词:液相色谱-四极杆-飞行时间质谱; 筛查与确证; 欧盟能力验证; 农药残留; 紫甘蓝

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-8713(2021)03-0301-15

Rapid screening and confirmation of 415 pesticide residues in red cabbages by liquid chromatography-quadrupole-time of flight-mass spectrometry

XIE Yujie¹, CHEN Hui^{1*}, GE Lijuan², HUO Siyu², FAN Chunlin¹, Lü Meiling³

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China;

2. Beijing Usi-Star Inspection Technology Co., Ltd., Beijing 100176, China;

3. Agilent Technologies (China) Limited, Beijing 100102, China)

Abstract: An analytical method for the simultaneous rapid screening and accurate confirmation of 415 pesticide residues in red cabbages was established using liquid chromatography-quadrupole-time of flight-mass spectrometry (LC-QTOF/MS) with single acquisition. In the established method, the pesticides in red cabbage were extracted using acetonitrile-acetic acid (99:1, v/v) and salted-out using anhydrous magnesium sulfate and sodium chloride. The resultant solution was then cleaned-up by automatic solid phase extraction using a Carbon/NH₂ cartridge. The SPE cartridge was activated with 4 mL acetonitrile-toluene (3:1, v/v) and the effluents were

收稿日期: 2020-05-08

* 通讯联系人. Tel: (010) 53897243, E-mail: ciqhuichen@163.com.

基金项目: 中国检科院基本科研业务费项目(2020JK009); 国家重点研发计划项目(2017YFF0211304).

Foundation item: Fundamental Research Funds for the Public Research Institutes of Chinese Academy of Inspection and Quarantine (No. 2020JK009); National Key Research and Development Program of China (No. 2017YFF0211304).

discarded. The resultant solution was transferred to the Carbon/ NH_2 cartridge, using 3×2 mL acetonitrile-toluene (3:1, v/v) to wash the test sample concentrate bottle, and waited until the surface of the test sample concentrate liquid reached the top layer of anhydrous Na_2SO_4 before transferring the washing liquid to the cartridge. A 30-mL reservoir was attached to the upper part of the SPE cartridge and 25 mL acetonitrile-toluene (3:1, v/v) was used to wash the SPE cartridge again. The eluent was evaporated in the glass tube in a water bath at 37 °C and shaking speed 150 r/min to reduce the volume to 0.5 mL. Nitrogen was used to dry the concentrates, and the residues were dissolved in 1.0 mL acetonitrile-water (3:2, v/v), homogenized by ultrasonication, and passed through 0.22- μm filtering membrane before determination. The dissolved sample solution was loaded onto a ZORBAX SB-C18 column (100 mm×2.1 mm, 3.5 μm) and separated under gradient elution using 0.1% (v/v) formic acid aqueous solution containing 5 mmol/L ammonium acetate and acetonitrile as the binary mobile phase. The eluent from the column was further detected by QTOF/MS under electrospray positive ionization in the MS/MS scanning mode. A matrix-matched external calibration method was used for quantitation. By optimizing the different parameters under Auto MS/MS and All Ions MS/MS acquisition modes, the optimal conditions for All Ions MS/MS under each acquisition mode were obtained, which were then compared for selection of a better mode. The results demonstrated that the developed method can be used to accurately screen and quantify all 415 pesticides in red cabbage. The linear regression correlation coefficients (r^2) for the 415 pesticides were all greater than 0.990 in the corresponding linear concentration range. In addition, the screening detection limits (SDL) of 411 pesticides were no more than 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the limits of quantification (LOQs) of 413 pesticides were no more than 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. At the spiked levels of LOQ, two-fold LOQ, and 10-fold LOQ, the recoveries were in the ranges of 65.7%–118.4%, 72.0%–118.8% and 70.2%–111.2%, with relative standard deviations (RSDs) in the ranges of 0.9%–19.7%, 0.2%–19.9% and 0.6%–19.9%, respectively. The method was applied to detect pesticide residues in the red cabbage samples provided by the 2019 European proficiency test project for unknown pesticide screening (EUPT-SM-11) and accurate quantitation (EUPT-FV-21). For EUPT-SM-11, all the spiked and incurred pesticides in red cabbage were qualified accurately, without false positives or false negatives. This is completely consistent with the final results published by the EU official. For EUPT-FV-21, there were 19 non-volatile pesticides that can be detected by LC-MS, which were then accurately quantitated with the corresponding pesticide standard. The results demonstrate that the proposed method is accurate and reliable. It is also rapid and time-saving, and can be used for high-throughput screening and quantitative determination of pesticide residues in cabbage. It can also be extended to other fruits and vegetable matrices.

Key words: liquid chromatography-quadrupole-time of flight-mass spectrometry (LC-QTOF/MS); screening and confirmation; European proficiency test; pesticide residues; red cabbage

农药残留是食品安全领域长期关注的问题之一。传统的农药残留主流检测技术有气相色谱-质谱法^[1]、气相色谱-三重四极杆质谱法^[2-7]和液相色谱-三重四极杆质谱法等^[8-14]。随着农药种类的不断增多,目前世界常用农药已经增加到 1 100 多种^[15],传统农药残留检测技术已经不能满足实际检

测需求。

高分辨质谱以其精确质量数、高分辨率和不依赖标准品进行定性的优势^[16,17],在食品中农药残留高通量筛查方法中得到了广泛应用^[18,19]。例如,赵志远等^[20]应用液相色谱-四极杆-飞行时间质谱(LC-QTOF/MS)建立 281 种农药的一级精确质量

数据库和二级谱图库,并采用该数据库和谱图库检索的方式,实现了苹果、番茄和甘蓝中281种农药残留的快速筛查。宋伟等^[21]应用LC-QTOF/MS建立了204种农药的一级精确质量数据库和二级谱图库,通过化合物的精确质量数、保留时间、同位素比值等信息对检测结果进行自动检索,从而在无对照标准品的情况下实现了204种农药的定性鉴定。在这些方法中,通常需要2次进样筛查,即第一次进样后通过加合离子、保留时间等信息对化合物进行初步筛查,第二次则是针对初筛化合物建立二级采集方法,通过与二级谱图库比对进行化合物确证。尽管这种方式进行农残筛查可以获得较高的灵敏度,但是从快速、高效和节约成本的角度考虑,建立一次进样的筛查方法可以显著提高筛查效率^[22]。

全自动MS/MS采集模式(Auto MS/MS)和全离子MS/MS采集模式(All Ions MS/MS)是LC-QTOF/MS中只需要一次进样便可对化合物进行筛查的两种采集模式。在Auto MS/MS模式中,输入加合离子信息和碰撞能后,质谱在一个循环时间内交替对一级质谱和二级质谱进行扫描,根据一级和二级质谱匹配情况对化合物进行确证^[23]。在All Ions MS/MS采集模式中,选择多个碰撞能通道进行采集,通过分析各通道化合物共流出的特征,得到加合离子和碎片离子的共流出关系,根据目标物的保留时间、加合离子和碎片离子的精确分子量等信息与数据库进行检索比对,最终对化合物进行确证^[24,25]。

紫甘蓝是一种常见的蔬菜,常见于蔬菜沙拉等非加热类菜品中,在其种植过程中通常会施用多种农药。研究表明,紫甘蓝属于碱性蔬菜,其紫红色叶片中色素含量非常丰富,不易净化。紫甘蓝由于自身基质的复杂性,对其残留的农药进行准确筛查的难度相对较大。本文以可筛查农药种数和假阴性农药种数作为指标,考察了Auto MS/MS和All Ions MS/MS两种不同采集模式,最终选择All Ions MS/MS采集模式。然后在选择的采集模式下,建立了基于LC-QTOF/MS的紫甘蓝中415种农药残留快速筛查方法。将该方法应用于2019年能力验证紫甘蓝中农药残留的筛查和定量,对该方法的准确性和可靠性进行了考察和验证。与传统两次采集进行筛查的方法相比,本文建立的一次进样对紫甘蓝中农药多残留进行定性筛查和定量测定的方法,提高了农药残留筛查的效率,可以为水果和蔬菜中农药多残留的快速筛查提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

Agilent 1290 Infinity II LC-6545 Q-TOF/MS液相色谱-质谱联用仪,配有双喷射电喷雾电离源(美国Agilent公司),AH-30全自动均质仪、Fotector Plus高通量全自动固相萃取仪、高通量真空平行浓缩仪(中国睿科仪器有限公司),SR-2DS水平振荡器(日本Tatec公司),KDC-40低速离心机(安徽中佳公司),N-EVAP 112氮吹浓缩仪(美国Organomation Associates公司),Milli-Q超纯水机(美国Millipore公司),PL602-L电子天平(瑞士Mettler-Toledo公司)。

415种农药标准品纯度均 $\geq 95\%$ (中国阿尔塔科技有限公司);甲酸和乙酸铵均为质谱纯;乙腈、甲苯为色谱纯(美国Fisher公司);乙酸、氯化钠、无水硫酸钠和无水硫酸镁均为分析纯(中国安谱公司);Carbon/NH₂柱(美国Agilent公司)。

1.2 标准溶液的配制

称取10 mg(精确至0.01 mg)标准品,置于10 mL棕色容量瓶中,以甲醇定容至刻度,配制单标准储备液,于-18 ℃避光保存;根据需要,移取适量储备液,用甲醇稀释,配制所需浓度的标准工作液,于4 ℃避光保存。

1.3 样品前处理

提取:称取紫甘蓝样品10 g,置于80 mL离心管中,加入1%醋酸乙腈40 mL,以13 500 r/min均质1 min,加入1 g氯化钠、4 g无水硫酸镁,振荡10 min,以4 200 r/min离心5 min,取上清液20 mL,在37 ℃、150 r/min条件下蒸发浓缩至约2 mL,待净化。

净化:在Carbon/NH₂柱中加入约2 cm无水硫酸钠,将Carbon/NH₂柱放到自动固相萃取仪上。用4 mL乙腈-甲苯(3:1, v/v)活化SPE柱,并弃去流出液,每次用2 mL乙腈-甲苯(3:1, v/v)洗涤液瓶3次,并将洗涤液移入Carbon/NH₂柱中。再用25 mL乙腈-甲苯(3:1, v/v)洗脱,合并洗脱液,置于试管中。在37 ℃、150 r/min条件下蒸发浓缩至约0.5 mL,并将浓缩液置于氮气下吹干,加入1 mL乙腈-水(3:2, v/v)混匀,经0.22 μm滤膜过滤后,定容。

1.4 仪器条件

色谱柱:ZORBAX SB-C18柱(100 mm×2.1

mm, 3.5 μm); 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 流动相: A 相为 0.1% (v/v) 甲酸水溶液 (含 5 mmol/L 乙酸铵), B 相为乙腈; 流速: 0.4 mL/min。梯度洗脱程序: 0~3 min, 1% B; 3~6 min, 1%~30% B; 6~9 min, 30%~40% B; 9~15 min, 40% B; 15~19 min, 40%~60% B; 19~23 min, 60%~90% B; 23~23.01 min, 90%~1% B; 23.01~27.01 min, 1% B。进样体积: 5 μL 。

离子源: 双通路喷射流电喷雾电离 (Dual AJS

ESI) 源; 扫描方式: 正离子全扫描; 全扫描范围: m/z 50~1 000; 毛细管电压: 4 000 V; 雾化气体: 氮气; 雾化气压力: 0.14 MPa; 鞘气温度: 375 $^{\circ}\text{C}$; 鞘气流速: 11.0 L/min; 干燥气流速: 12.0 L/min; 干燥气温度: 325 $^{\circ}\text{C}$; 碎裂电压: 145 V。

All Ions MS/MS 模式条件: 0 min 时, 碰撞能为 0 V; 0.5 min 时, 碰撞能分别为 0、15 和 35 V。其他质谱参数见表 1。

表 1 415 种农药的分子式、保留时间 (t_{R})、加合离子、定量离子和定性离子

Table 1 Formulas, retention times (t_{R}), adduct ions, quantitative ions and product ions of the 415 pesticides

No.	Compound	Formula	t_{R}/min	Adduct ion (m/z)	Quantitative ion (m/z)	Product ion (m/z)
1	1,3-diphenyl urea (双苯基脲)	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	7.076	$[\text{M}+\text{H}]^+$	213.1061	94.0642
2	1-naphthyl acetamide (萘乙酰胺)	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$	4.514	$[\text{M}+\text{H}]^+$	186.0912	141.0695
3	abamectin (阿维菌素)	$\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{O}_{14}$	18.715	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	895.4816	321.9302
4	acetamiprid (啉虫脒)	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{C}_1\text{N}_4$	3.974	$[\text{M}+\text{H}]^+$	223.0745	126.0105
5	acetochlor (乙草胺)	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2$	12.623	$[\text{M}+\text{H}]^+$	270.1255	133.0886
6	acibenzolar-S-methyl (苯并噁二唑)	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{OS}_2$	9.212	$[\text{M}+\text{H}]^+$	210.9991	55.0552
7	alachlor (甲草胺)	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2$	12.576	$[\text{M}+\text{H}]^+$	270.1255	238.0993
8	aldimorph (4-十二烷基-2,6-二甲基吗啉)	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NO}$	13.024	$[\text{M}+\text{H}]^+$	284.2948	57.0699
9	ametocradin (唑啉菌胺)	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_5$	13.312	$[\text{M}+\text{H}]^+$	276.2183	176.0931
10	ametryn (莠灭净)	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_5\text{S}$	6.713	$[\text{M}+\text{H}]^+$	228.1277	186.0808
11	amidithion (赛硫磷)	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{PS}_2$	4.342	$[\text{M}+\text{H}]^+$	274.0331	198.9647
12	aminocarb (灭害威)	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	2.151	$[\text{M}+\text{H}]^+$	209.1285	137.0835
13	ancymidol (环丙嘧啶醇)	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	5.223	$[\text{M}+\text{H}]^+$	257.1281	81.0435
14	anilofos (莎稗磷)	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClNO}_3\text{PS}_2$	14.790	$[\text{M}+\text{H}]^+$	368.0299	198.9631
15	athidathion (乙基杀扑磷)	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{PS}_3$	13.354	$[\text{M}+\text{H}]^+$	331.0004	145.0066
16	atraton (莠去通)	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}$	4.314	$[\text{M}+\text{H}]^+$	212.1506	68.0243
17	atrazine (莠去津)	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$	6.441	$[\text{M}+\text{H}]^+$	216.1010	174.0541
18	azaconazole (氧环唑)	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{C}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$	6.110	$[\text{M}+\text{H}]^+$	300.0301	158.9763
19	azadirachtin (印楝素)	$\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{O}_{16}$	6.509	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	743.2517	665.2204
20	azimsulfuron (四唑嘧磺隆)	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_{10}\text{O}_5\text{S}$	6.673	$[\text{M}+\text{H}]^+$	425.1099	182.0560
21	azinphos-ethyl (益棉磷)	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}_2$	13.380	$[\text{M}+\text{H}]^+$	346.0443	77.0389
22	azoxystrobin (啞菌酯)	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$	11.168	$[\text{M}+\text{H}]^+$	404.1241	329.0795
23	beflubutamid (氟丁酰草胺)	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{F}_4\text{NO}_2$	14.382	$[\text{M}+\text{H}]^+$	356.1268	91.0542
24	benalaxyl (苯霜灵)	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_3$	14.105	$[\text{M}+\text{H}]^+$	326.1751	91.0542
25	benazolin-ethyl (草除灵)	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ClNO}_3\text{S}$	10.128	$[\text{M}+\text{H}]^+$	272.0143	169.9821
26	bendiocarb (噁虫威)	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$	5.827	$[\text{M}+\text{H}]^+$	224.0917	81.0335
27	benodanil (麦锈灵)	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{INO}$	8.392	$[\text{M}+\text{H}]^+$	323.9880	230.9301
28	bensulfuron-methyl (苄嘧磺隆)	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_7\text{S}$	7.884	$[\text{M}+\text{H}]^+$	411.0969	149.0597
29	benthiavalicarb-isopropyl (苯噁菌胺)	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{FN}_3\text{O}_3\text{S}$	9.387	$[\text{M}+\text{H}]^+$	382.1595	116.0708
30	benzobicyclon (双环磺草酮)	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClO}_4\text{S}_2$	13.065	$[\text{M}+\text{H}]^+$	447.0488	229.0316
31	benzofenap (吡草酮)	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{C}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$	16.231	$[\text{M}+\text{H}]^+$	431.0931	105.0702
32	benzovindiflupyr (苯并烯氟菌唑)	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{C}_{12}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}$	14.427	$[\text{M}+\text{H}]^+$	398.0640	159.0360
33	bitertanol (联苯三唑醇)	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$	12.765	$[\text{M}+\text{H}]^+$	338.1863	70.0400
34	bixafen (联苯吡菌胺)	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{N}_3\text{O}$	13.596	$[\text{M}+\text{H}]^+$	414.0384	394.0317
35	boscalid (啉酰菌胺)	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$	11.302	$[\text{M}+\text{H}]^+$	343.0399	271.0866
36	bromacil (除草定)	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2$	4.840	$[\text{M}+\text{H}]^+$	261.0233	131.9443
37	bromfenvinfos-methyl (甲基溴苯烯磷)	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BrCl}_2\text{O}_4\text{P}$	11.125	$[\text{M}+\text{H}]^+$	374.8950	127.0155
38	bromobutide (溴丁酰草胺)	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BrNO}$	13.796	$[\text{M}+\text{H}]^+$	312.0959	196.0149
39	brompyrazon (溴莠敏)	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrN}_3\text{O}$	3.812	$[\text{M}+\text{H}]^+$	265.9924	92.0495
40	bromuconazole (糠菌唑)	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BrCl}_2\text{N}_3\text{O}$	10.459	$[\text{M}+\text{H}]^+$	375.9614	158.9763
41	bupirimate (乙嘧酚磺酸酯)	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$	12.612	$[\text{M}+\text{H}]^+$	317.1642	44.0495

表1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Compound	Formula	t_R /min	Adduct ion (m/z)	Quantitative ion (m/z)	Product ion (m/z)
42	buprofezin (噻嗪酮)	$C_{16}H_{23}N_3OS$	17.415	$[M+H]^+$	306.1635	57.0699
43	butachlor (丁草胺)	$C_{17}H_{26}ClNO_2$	17.522	$[M+H]^+$	312.1727	238.0998
44	butafenacil (氟丙嘧草酯)	$C_{20}H_{18}ClF_3N_2O_6$	14.209	$[M+NH_4]^+$	492.1157	331.0092
45	butamifos (抑草磷)	$C_{13}H_{21}N_2O_4PS$	16.502	$[M+H]^+$	333.1035	180.0600
46	butocarboxim-sulfoxide (丁酮威亚砷)	$C_7H_{14}N_2O_3S$	2.165	$[M+H]^+$	207.0798	46.9950
47	butoxycarboxim (丁酮砷威)	$C_7H_{14}N_2O_4S$	2.571	$[M+H]^+$	223.0747	44.0495
48	buturon (炔草隆)	$C_{12}H_{13}ClN_2O$	8.039	$[M+H]^+$	237.0789	53.0386
49	cadusafos (硫线磷)	$C_{10}H_{23}O_2PS_2$	14.780	$[M+H]^+$	271.0950	96.9508
50	cafenstrole (唑草胺)	$C_{16}H_{22}N_4O_3S$	12.847	$[M+H]^+$	351.1491	100.0759
51	carbaryl (甲萘威)	$C_{12}H_{11}NO_2$	6.291	$[M+H]^+$	202.0863	127.0542
52	carbetamide (双酰草胺)	$C_{12}H_{16}N_2O_3$	4.663	$[M+H]^+$	237.1234	72.0808
53	carbofuran (克百威)	$C_{12}H_{15}NO_3$	5.869	$[M+H]^+$	222.1125	123.0441
54	carbofuran-3-hydroxy (三羟基克百威)	$C_{12}H_{15}NO_4$	3.604	$[M+H]^+$	238.1074	107.0491
55	carboxin (萎锈灵)	$C_{12}H_{13}NO_2S$	6.540	$[M+H]^+$	236.0740	93.0573
56	carpropamid (环丙酰菌胺)	$C_{15}H_{18}Cl_3NO$	14.682	$[M+H]^+$	334.0524	336.0494
57	chlorantraniliprole (氯虫苯甲酰胺)	$C_{18}H_{14}BrCl_2N_5O_2$	8.358	$[M+H]^+$	481.9781	283.9216
58	chlorbenzuron (灭幼脲)	$C_{14}H_{10}Cl_2N_2O_2$	12.952	$[M+H]^+$	309.0193	156.0205
59	chlorbromuron (氯溴隆)	$C_9H_{10}BrClN_2O_2$	9.879	$[M+H]^+$	292.9687	203.9205
60	chlorfenvinphos (毒虫畏)	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$	13.776	$[M+H]^+$	358.9768	98.9843
61	chlorimuron-ethyl (氯嘧磺隆)	$C_{15}H_{15}ClN_4O_6S$	10.766	$[M+H]^+$	415.0474	186.0060
62	chlomequat (矮壮素)	$C_5H_{13}ClN$	0.750	M^+	122.0731	58.0657
63	chlorotoluron (绿麦隆)	$C_{10}H_{13}ClN_2O$	6.149	$[M+H]^+$	213.0789	72.0449
64	chloroxuron (枯草隆)	$C_{15}H_{15}ClN_2O_2$	10.156	$[M+H]^+$	291.0895	72.0449
65	chlorpyrifos (毒死蜱)	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	17.762	$[M+H]^+$	349.9336	96.9508
66	cinosulfuron (醚磺隆)	$C_{15}H_{19}N_5O_7S$	5.766	$[M+H]^+$	414.1078	183.0499
67	clethodim-sulfoxide (烯草酮亚砷)	$C_{17}H_{26}ClNO_4S$	4.386	$[M+H]^+$	376.1344	206.1177
68	clofentezine (四螨嗪)	$C_{14}H_8Cl_2N_4$	15.403	$[M+H]^+$	303.0199	102.0338
69	clomazone (异噁草酮)	$C_{12}H_{14}ClNO_2$	7.997	$[M+H]^+$	240.0786	125.0153
70	clomeprop (氯甲酰草胺)	$C_{16}H_{15}Cl_2NO_2$	16.600	$[M+H]^+$	324.0562	120.0807
71	cloquintocet-mexyl (解草酯)	$C_{18}H_{22}ClNO_3$	16.812	$[M+H]^+$	336.1361	179.0128
72	clothianidin (噻虫胺)	$C_6H_8ClN_5O_2S$	3.538	$[M+H]^+$	250.0160	131.9669
73	coumaphos (蝇毒磷)	$C_{14}H_{16}ClO_5PS$	15.614	$[M+H]^+$	363.0217	226.9926
74	coumaphos-oxon (蝇毒磷-OXON)	$C_{14}H_{16}ClO_6P$	8.411	$[M+H]^+$	347.0442	211.0146
75	coumatetralyl (杀鼠醚)	$C_{19}H_{16}O_3$	11.620	$[M+H]^+$	293.1172	91.0542
76	coumoxystrobin (丁香菌酯)	$C_{26}H_{28}O_6$	17.537	$[M+H]^+$	437.1963	145.0649
77	crimidine (鼠立死)	$C_7H_{10}ClN_3$	4.115	$[M+H]^+$	172.0636	67.0291
78	crotoxyphos (巴毒磷)	$C_{14}H_{19}O_6P$	9.667	$[M+NH_4]^+$	332.1259	127.0158
79	cruformate (育畜磷)	$C_{12}H_{19}ClNO_3P$	10.826	$[M+H]^+$	292.0862	108.0192
80	cumyluron (二苯隆)	$C_{17}H_{19}ClN_2O$	11.013	$[M+H]^+$	303.1265	119.0855
81	cyanazine (氰草津)	$C_9H_{13}ClN_6$	5.221	$[M+H]^+$	241.0963	214.0854
82	cyantraniliprole (溴氟虫酰胺)	$C_{19}H_{14}BrClN_6O_2$	6.976	$[M+H]^+$	473.0123	285.9197
83	cyazofamid (氟霜唑)	$C_{13}H_{13}ClN_4O_2S$	14.264	$[M+H]^+$	325.0521	108.0109
84	cyclosulfamuron (环丙嘧磺隆)	$C_{17}H_{19}N_5O_6S$	12.312	$[M+H]^+$	422.1130	261.0286
85	cycloxydim (噻草酮)	$C_{17}H_{27}NO_3S$	16.374	$[M+H]^+$	326.1784	107.0491
86	cycluron (环莠隆)	$C_{11}H_{22}N_2O$	6.487	$[M+H]^+$	199.1805	72.0444
87	cyenopyrafen (腈吡螨酯)	$C_{24}H_{31}N_3O_2$	18.653	$[M+H]^+$	394.2489	254.1285
88	cymiazole (螨唑)	$C_{12}H_{14}N_2S$	3.840	$[M+H]^+$	219.0950	77.0386
89	cyprazine (环丙津)	$C_9H_{14}ClN_5$	6.454	$[M+H]^+$	228.1007	186.0535
90	cyproconazole (环丙唑醇)	$C_{15}H_{18}ClN_3O$	9.316	$[M+H]^+$	292.1211	70.0400
91	cyprodinil (啉菌环胺)	$C_{14}H_{15}N_3$	11.762	$[M+H]^+$	226.1339	93.0573
92	cyprofuram (酯菌胺)	$C_{14}H_{14}ClNO_3$	6.940	$[M+H]^+$	280.0735	69.0340
93	cyprosulfamide (环丙磺酰胺)	$C_{18}H_{18}N_2O_5S$	6.040	$[M+H]^+$	375.1020	135.0443

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Compound	Formula	t_R /min	Adduct ion (m/z)	Quantitative ion (m/z)	Product ion (m/z)
94	cyromazine (灭蝇胺)	$C_6H_{10}N_6$	0.800	$[M+H]^+$	167.1036	68.0246
95	daimuron (杀草隆)	$C_{17}H_{20}N_2O$	11.259	$[M+H]^+$	269.1656	151.0863
96	demeton-S-sulfoxide (内吸磷-S-亚砷)	$C_8H_{19}O_4PS_2$	3.602	$[M+H]^+$	275.0529	140.9761
97	desmetryn (敌草净)	$C_8H_{15}N_5S$	5.228	$[M+H]^+$	214.1121	172.0651
98	diazinon (二嗪磷)	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	15.088	$[M+H]^+$	305.1083	96.9508
99	diclosulam (双氯磺草胺)	$C_{13}H_{10}Cl_2FN_5O_3S$	8.244	$[M+H]^+$	405.9938	160.9794
100	dicyclanil (环虫腈)	$C_8H_{10}N_6$	1.930	$[M+H]^+$	191.1040	92.0243
101	diethofencarb (乙霉威)	$C_{14}H_{21}NO_4$	9.580	$[M+H]^+$	268.1543	124.0393
102	diethyltoluamide (避蚊胺)	$C_{12}H_{17}NO$	6.717	$[M+H]^+$	192.1383	91.0542
103	difenoconazole (苯醚甲环唑)	$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$	14.631	$[M+H]^+$	406.0721	251.0021
104	difenoxuron (枯莠隆)	$C_{16}H_{18}N_2O_3$	7.095	$[M+H]^+$	287.1390	72.0444
105	difenzoquat (野燕枯)	$C_{17}H_{17}N_2^+$	4.570	$[M+H]^+$	249.1386	130.0651
106	diflufenican (吡氟酰草胺)	$C_{19}H_{11}F_3N_2O_2$	16.410	$[M+H]^+$	395.0813	266.0412
107	dimefuron (噁唑隆)	$C_{15}H_{19}ClN_4O_3$	8.120	$[M+H]^+$	339.1218	72.0449
108	dimepiperate (哌草丹)	$C_{15}H_{21}NOS$	16.076	$[M+H]^+$	264.1417	146.0634
109	dimethachlor (二甲草胺)	$C_{13}H_{18}ClNO_2$	7.736	$[M+H]^+$	256.1099	148.1121
110	dimethametryn (异戊乙净)	$C_{11}H_{21}N_5S$	10.877	$[M+H]^+$	256.1590	186.0808
111	dimethenamid (二甲吩草胺)	$C_{12}H_{18}ClNO_2S$	9.773	$[M+H]^+$	276.0820	244.0557
112	dimethoate (乐果)	$C_5H_{12}NO_3PS_2$	3.831	$[M+H]^+$	230.0069	198.9647
113	dimethomorph (烯酰吗啉)	$C_{21}H_{22}ClNO_4$	8.457	$[M+H]^+$	388.1310	165.0546
114	E-dimethylvinphos (E-甲基毒虫畏)	$C_{10}H_{10}Cl_3O_4P$	11.580	$[M+H]^+$	330.9455	127.0153
115	Z-dimethylvinphos (Z-甲基毒虫畏)	$C_{10}H_{10}Cl_3O_4P$	10.593	$[M+H]^+$	330.9455	204.9370
116	dimetilan (敌蝇威)	$C_{10}H_{16}N_4O_3$	3.858	$[M+H]^+$	241.1295	72.0444
117	dimoxystrobin (醚菌胺)	$C_{19}H_{22}N_2O_3$	13.187	$[M+H]^+$	327.1703	116.0495
118	diniconazole (烯啶醇)	$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O$	13.054	$[M+H]^+$	326.0821	70.0403
119	dinotefuran (呋虫胺)	$C_7H_{14}N_4O_3$	2.332	$[M+H]^+$	203.1139	58.0526
120	diphenamid (双苯酰草胺)	$C_{16}H_{17}NO$	7.950	$[M+H]^+$	240.1383	134.0964
121	dipropyl isocinchomeronate (吡啶酸双丙酯)	$C_{13}H_{17}NO_4$	10.321	$[M+H]^+$	252.1240	164.0702
122	disulfoton sulfone (乙拌磷磺)	$C_8H_{19}O_4PS_3$	8.561	$[M+H]^+$	307.0253	96.9512
123	disulfoton sulfoxide (砒拌磷)	$C_8H_{19}O_3PS_3$	6.378	$[M+H]^+$	291.0304	156.9538
124	ditalimfos (灭菌磷)	$C_{12}H_{14}NO_4PS$	7.500	$[M+H]^+$	300.0454	130.0287
125	dithiopyr (氟硫草定)	$C_{15}H_{16}F_5NO_2S_2$	17.197	$[M+H]^+$	402.0618	354.0578
126	diuron (敌草隆)	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	6.721	$[M+H]^+$	233.0243	72.0449
127	edifenphos (敌瘟磷)	$C_{14}H_{15}O_2PS_2$	13.535	$[M+H]^+$	311.0324	109.0107
128	enestroburin (烯肟菌酯)	$C_{22}H_{22}ClNO_4$	16.986	$[M+H]^+$	400.1311	145.0646
129	epoxiconazole (氟环唑)	$C_{17}H_{13}ClFN_3O$	11.270	$[M+H]^+$	330.0806	121.0447
130	esprocarb (戊草丹)	$C_{15}H_{23}NOS$	17.208	$[M+H]^+$	266.1575	91.0546
131	etaconazole (乙环唑)	$C_{14}H_{15}Cl_2N_3O_2$	11.068	$[M+H]^+$	328.0614	158.9745
132	ethaboxam (噁唑菌胺)	$C_{14}H_{16}N_4OS_2$	6.696	$[M+H]^+$	321.0838	183.0587
133	ethiofencarb (乙硫苯威)	$C_{11}H_{15}NO_2S$	6.614	$[M+H]^+$	226.0896	107.0491
134	ethiofencarb-sulfone (乙硫苯威砒)	$C_{11}H_{15}NO_4S$	3.572	$[M+NH_4]^+$	258.0795	107.0491
135	ethiprole (乙虫腈)	$C_{13}H_9Cl_2F_3N_4OS$	9.409	$[M+H]^+$	396.9899	254.9693
136	ethirimol (乙嘧酚)	$C_{11}H_{19}N_3O$	3.566	$[M+H]^+$	210.1601	98.0600
137	ethoprophos (灭线磷)	$C_8H_{19}O_2PS_2$	10.958	$[M+H]^+$	243.0637	96.9508
138	etoxazole (乙螨唑)	$C_{21}H_{23}F_2NO_2$	18.179	$[M+H]^+$	360.1770	141.0146
139	etrimfos (乙嘧硫磷)	$C_{10}H_{17}N_2O_4PS$	14.606	$[M+H]^+$	293.0719	124.9821
140	famphur (伐灭磷)	$C_{10}H_{16}NO_5PS_2$	9.454	$[M+H]^+$	326.0280	93.0100
141	fenamidone (咪唑菌酮)	$C_{17}H_{17}N_3OS$	10.942	$[M+H]^+$	312.1165	92.0495
142	fenaminstrobin (烯肟菌胺)	$C_{21}H_{21}Cl_2N_3O_3$	16.335	$[M+H]^+$	434.1034	170.9763
143	fenamiphos (苯线磷)	$C_{13}H_{22}NO_3PS$	10.595	$[M+H]^+$	304.1131	201.9848
144	fenamiphos-sulfone (苯线磷砒)	$C_{13}H_{22}NO_5PS$	5.648	$[M+H]^+$	336.1029	266.0247
145	fenamiphos-sulfoxide (苯线磷亚砒)	$C_{13}H_{22}NO_4PS$	4.652	$[M+H]^+$	320.1080	108.0573

表1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Compound	Formula	t_R /min	Adduct ion (m/z)	Quantitative ion (m/z)	Product ion (m/z)
146	fenarimol (氯苯嘧啶醇)	$C_{17}H_{12}Cl_2N_2O$	10.688	$[M+H]^+$	331.0399	81.0447
147	fenazaquin (啞螨醚)	$C_{20}H_{22}N_2O$	18.442	$[M+H]^+$	307.1805	57.0699
148	fenbuconazole (腈苯唑)	$C_{19}H_{17}ClN_4$	12.495	$[M+H]^+$	337.1219	70.0402
149	fenfuram (甲呋酰胺)	$C_{12}H_{11}NO_2$	6.755	$[M+H]^+$	202.0863	109.0284
150	fenothiocarb (苯硫威)	$C_{13}H_{19}NO_2S$	12.999	$[M+H]^+$	254.1209	72.0441
151	fenpropidin (苯锈啶)	$C_{19}H_{31}N$	7.623	$[M+H]^+$	274.2529	147.1168
152	fenpyrazamine (胺苯吡菌酮)	$C_{17}H_{21}N_3O_2S$	11.914	$[M+H]^+$	332.1427	216.1128
153	fensulfothion (丰索磷)	$C_{11}H_{17}O_4PS_2$	7.526	$[M+H]^+$	309.0379	140.0290
154	fensulfothion-oxon (氧丰索磷)	$C_{11}H_{17}O_3PS$	4.071	$[M+H]^+$	293.0607	157.0312
155	fensulfothion-oxon-sulfone (氧丰索磷砒)	$C_{11}H_{17}O_6PS$	4.856	$[M+H]^+$	309.0565	252.9932
156	fenthion-oxon (氧倍硫磷)	$C_{10}H_{15}O_4PS$	7.270	$[M+H]^+$	263.0501	44.9793
157	fenthion-oxon-sulfoxide (氧倍硫磷亚砒)	$C_{10}H_{15}O_3PS$	3.560	$[M+H]^+$	279.0451	264.0216
158	fenthion-sulfoxide (倍硫磷亚砒)	$C_{10}H_{15}O_4PS_2$	6.057	$[M+H]^+$	295.0222	109.0049
159	fentrazamide (四唑酰草胺)	$C_{16}H_{20}ClN_5O_2$	15.270	$[M+Na]^+$	350.1378	55.0542
160	flamprop-isopropyl (麦草氟异丙酯)	$C_{19}H_{19}ClFNO_3$	15.141	$[M+H]^+$	364.1110	105.0335
161	flamprop-methyl (麦草氟甲酯)	$C_{17}H_{15}ClFNO_3$	12.283	$[M+H]^+$	336.0797	105.0335
162	flazasulfuron (啞啞磺隆)	$C_{13}H_{12}F_3N_5O_5S$	7.965	$[M+H]^+$	408.0584	182.0558
163	florasulam (双氟磺草胺)	$C_{12}H_8F_3N_5O_3S$	5.927	$[M+H]^+$	360.0373	129.0385
164	fluacrypyrim (啞啞酯)	$C_{20}H_{21}F_3N_2O_5$	16.712	$[M+H]^+$	427.1475	145.0648
165	fluazifop (吡氟禾草酸)	$C_{15}H_{12}F_3NO_4$	9.090	$[M+H]^+$	328.0791	91.0542
166	fluazifop-butyl (吡氟禾草灵)	$C_{19}H_{20}F_3NO_4$	17.726	$[M+H]^+$	384.1417	91.0542
167	fluazuron (啞啞脲)	$C_{20}H_{10}Cl_2F_5N_3O_3$	17.427	$[M+H]^+$	506.0092	141.0135
168	flubendiamide (氟苯虫酰胺)	$C_{23}H_{22}F_7IN_2O_4S$	14.682	$[M+H]^+$	705.0125	530.9770
169	flucyclozuron (氟环脲)	$C_{25}H_{20}ClF_2N_3O_3$	17.844	$[M+H]^+$	484.1242	132.0437
170	flufenacet (氟噁草胺)	$C_{14}H_{13}F_4N_3O_2S$	13.108	$[M+H]^+$	364.0737	124.0557
171	flufenpyr-ethyl (氟啞啞草酯)	$C_{16}H_{13}ClF_4N_2O_4$	13.922	$[M+NH_4]^+$	409.0573	335.0200
172	flumetsulam (啞啞磺草胺)	$C_{12}H_9F_2N_5O_2S$	4.162	$[M+H]^+$	326.0518	129.0385
173	flumiclorac-Pentyl (氟烯草酸)	$C_{21}H_{23}ClFNO_5$	17.508	$[M+H]^+$	441.1584	354.0539
174	flumorph (氟吗啉)	$C_{21}H_{22}FNO_4$	7.106	$[M+H]^+$	372.1606	285.0909
175	fluometuron (氟草隆)	$C_{10}H_{11}F_3N_2O$	6.330	$[M+H]^+$	233.0896	72.0444
176	fluopicolide (氟吡菌胺)	$C_{14}H_8Cl_3F_3N_2O$	11.969	$[M+H]^+$	382.9727	172.9556
177	fluopyram (氟吡菌酰胺)	$C_{16}H_{11}ClF_6N_2O$	12.235	$[M+H]^+$	397.0537	173.0209
178	fluoroglycofen-ethyl (乙羧氟草酸)	$C_{18}H_{13}ClF_3NO_7$	17.175	$[M+H]^+$	465.0672	343.9925
179	fluoxastrobin (氟啞菌酯)	$C_{21}H_{16}ClFN_4O_5$	13.543	$[M+H]^+$	459.0866	188.0380
180	fluquinconazole (氟啞啞)	$C_{16}H_8Cl_2FN_5O$	11.518	$[M+H]^+$	376.0162	349.0043
181	fluridone (氟啞草酮)	$C_{19}H_{14}F_3NO$	9.350	$[M+H]^+$	330.1100	309.0960
182	flurochloridone (氟咯草酮)	$C_{12}H_{10}Cl_2F_3NO$	13.147	$[M+H]^+$	312.0164	53.0386
183	flurprimidol (啞啞醇)	$C_{15}H_{15}F_3N_2O_2$	9.461	$[M+H]^+$	313.1158	270.0613
184	flurtamone (啞草酮)	$C_{18}H_{14}F_3NO_2$	10.082	$[M+H]^+$	334.1049	247.0729
185	flusilazole (氟硅唑)	$C_{16}H_{15}F_2N_3Si$	12.450	$[M+H]^+$	316.1076	165.0697
186	fluthiacet-methyl (啞草酸甲酯)	$C_{15}H_{15}ClFN_3O_3S_2$	13.855	$[M+H]^+$	404.0300	214.9831
187	flutolanil (氟酰胺)	$C_{17}H_{16}F_3NO_2$	12.970	$[M+H]^+$	324.1206	262.0663
188	flutriafol (粉啞醇)	$C_{16}H_{13}F_2N_3O$	6.458	$[M+H]^+$	302.1099	70.0400
189	fluxapyroxad (氟啞菌酰胺)	$C_{18}H_{12}F_5N_3O$	11.577	$[M+H]^+$	382.0973	362.0922
190	fosthiazate (啞啞磷)	$C_9H_{18}NO_3PS_2$	6.440	$[M+H]^+$	284.0538	104.0165
191	furalaxyl (啞霜灵)	$C_{17}H_{19}NO_4$	9.383	$[M+H]^+$	302.1387	95.0128
192	furametpyr (福拉比)	$C_{17}H_{20}ClN_3O_2$	6.732	$[M+H]^+$	334.1326	157.0163
193	furathiocarb (啞线威)	$C_{18}H_{26}N_2O_5S$	17.305	$[M+H]^+$	383.1635	195.0474
194	furmecycloz (拌种胺)	$C_{14}H_{21}NO_3$	13.167	$[M+H]^+$	252.1594	55.0542
195	griseofulvin (灰黄霉素)	$C_{17}H_{17}ClO_6$	7.090	$[M+H]^+$	353.0786	69.0335
196	halosulfuron-methyl (氯吡啞啞磺隆)	$C_{13}H_{15}ClN_6O_7S$	10.124	$[M+H]^+$	435.0484	182.0560
197	haloxyfop-2-ethoxyethyl (氟吡乙禾灵)	$C_{19}H_{19}ClF_3NO_5$	17.115	$[M+H]^+$	434.0977	91.0542

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Compound	Formula	t_R /min	Adduct ion (m/z)	Quantitative ion (m/z)	Product ion (m/z)
198	haloxyfop-methyl (氟吡甲禾灵)	$C_{16}H_{13}ClF_3NO_4$	16.301	$[M+H]^+$	376.0546	316.0352
199	hexaconazole (己唑醇)	$C_{14}H_{17}Cl_2N_3O$	12.285	$[M+H]^+$	314.0825	70.0407
200	hexazinone (环嗪酮)	$C_{12}H_{20}N_4O_2$	4.727	$[M+H]^+$	253.1659	71.0604
201	imazamethabenz-methyl (咪草酸)	$C_{16}H_{20}N_2O_3$	4.857	$[M+H]^+$	289.1540	144.0437
202	imazethapyr (咪唑乙烟酸)	$C_{15}H_{19}N_3O_3$	4.448	$[M+H]^+$	290.1499	69.0699
203	imibenconazole (亚胺唑)	$C_{17}H_{13}C_3N_4S$	16.493	$[M+H]^+$	410.9999	125.0152
204	imidacloprid-urea (吡虫啉脲)	$C_9H_{10}ClN_3O$	3.303	$[M+H]^+$	212.0585	128.0261
205	imidaclothiz (氯噻咪)	$C_7H_8ClN_5O_2S$	3.855	$[M+H]^+$	262.0158	181.0537
206	indaziflam (三嗪茚草胺)	$C_{16}H_{20}FN_5$	9.190	$[M+H]^+$	302.1782	145.1007
207	ipconazole (种菌唑)	$C_{18}H_{24}ClN_3O$	14.230	$[M+H]^+$	334.1681	70.0400
208	ipfencarbazone (三唑酰草胺)	$C_{18}H_{14}Cl_2F_2N_4O_2$	14.896	$[M+H]^+$	427.0532	156.0255
209	iprobenfos (异稻瘟净)	$C_{13}H_{21}O_3PS$	12.403	$[M+H]^+$	289.1022	91.0542
210	iprovalicarb (缙霉威)	$C_{18}H_{28}N_2O_3$	10.604	$[M+H]^+$	321.2173	119.0855
211	isocarbamid (丁咪酰胺)	$C_8H_{15}N_3O_2$	3.597	$[M+H]^+$	186.1237	87.0553
212	isofenphos-oxon (氧异柳磷)	$C_{15}H_{24}NO_3P$	9.728	$[M+H]^+$	330.1465	121.0284
213	isomethiozin (丁嗪草酮)	$C_{12}H_{20}N_4OS$	13.424	$[M+H]^+$	269.1431	57.0699
214	isoprocab (异丙威)	$C_{11}H_{15}NO_2$	7.113	$[M+H]^+$	194.1176	95.0491
215	isopropalin (异丙乐灵)	$C_{15}H_{23}N_3O_4$	18.829	$[M+H]^+$	310.1761	188.1308
216	isoprothiolane (稻瘟灵)	$C_{12}H_{18}O_4S_2$	12.291	$[M+H]^+$	291.0719	144.9776
217	isoproturon (异丙隆)	$C_{12}H_{18}N_2O$	6.733	$[M+H]^+$	207.1492	72.0444
218	isopyrazam (吡唑萘菌胺)	$C_{20}H_{23}F_2N_3O$	15.738	$[M+H]^+$	360.1895	250.0976
219	isouron (异噁隆)	$C_{10}H_{17}N_3O_2$	5.075	$[M+H]^+$	212.1387	72.0451
220	isoxaben (异噁酰草胺)	$C_{18}H_{24}N_2O_4$	12.128	$[M+H]^+$	333.1809	165.0546
221	isoxadifen-ethyl (双苯噁唑酸)	$C_{18}H_{17}NO_3$	14.478	$[M+H]^+$	296.1281	232.0757
222	isoxathion (噁唑磷)	$C_{13}H_{16}NO_4PS$	16.343	$[M+H]^+$	314.0610	96.9508
223	kadethrin (噁噁菊酯)	$C_{23}H_{24}O_4S$	17.450	$[M+H]^+$	397.1468	128.0621
224	karbutilate (特胺灵)	$C_{14}H_{21}N_3O_3$	5.606	$[M+H]^+$	280.1656	72.0444
225	lactofen (乳氟禾草灵)	$C_{19}H_{15}ClF_3NO_7$	17.771	$[M+NH_4]^+$	479.0821	343.9917
226	linuron (利谷隆)	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$	9.223	$[M+H]^+$	249.0192	132.9606
227	malaoxon (马拉氧磷)	$C_{10}H_{19}O_7PS$	5.769	$[M+H]^+$	315.0662	99.0077
228	malathion (马拉硫磷)	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	12.600	$[M+H]^+$	331.0433	99.0077
229	mandipropamid (双炔酰菌胺)	$C_{23}H_{22}ClNO_4$	11.947	$[M+H]^+$	412.1310	125.0153
230	matrine (苦参碱)	$C_{15}H_{24}N_2O$	0.794	$[M+H]^+$	249.1967	148.1117
231	mecarbam (灭蚜磷)	$C_{10}H_{20}NO_3PS_2$	13.874	$[M+H]^+$	330.0593	142.9385
232	mefenacet (苯噻酰草胺)	$C_{16}H_{14}N_2O_2S$	10.954	$[M+H]^+$	299.0849	120.0808
233	mefenpyr-diethyl (吡唑解草酯)	$C_{16}H_{18}Cl_2N_2O_4$	15.624	$[M+H]^+$	373.0716	159.9715
234	mefluidide (氟磺酰草胺)	$C_{11}H_{13}F_3N_2O_3S$	5.765	$[M+H]^+$	311.0672	135.0917
235	mepanipyrim (嘧菌胺)	$C_{14}H_{13}N_3$	11.591	$[M+H]^+$	224.1182	77.0386
236	mephosfolan (地胺磷)	$C_8H_{16}NO_3PS_2$	4.928	$[M+H]^+$	270.0382	139.9566
237	mepiquat (甲哌)	$C_7H_{16}N$	0.785	M^+	114.1283	98.0968
238	mepronil (灭锈胺)	$C_{17}H_{19}NO_2$	12.270	$[M+H]^+$	270.1489	91.0542
239	mesosulfuron-methyl (甲基二磺隆)	$C_{17}H_{21}N_5O_9S_2$	6.811	$[M+H]^+$	504.0853	182.0533
240	metaflumizone (氟氟虫脒)	$C_{24}H_{16}F_6N_4O_2$	17.444	$[M+H]^+$	507.1250	178.0463
241	metalaxyl (甲霜灵)	$C_{15}H_{21}NO_4$	6.759	$[M+H]^+$	280.1543	45.0335
242	metamitron (苯噻草酮)	$C_{10}H_{10}N_4O$	3.527	$[M+H]^+$	203.0927	104.0495
243	metazachlor (吡唑草胺)	$C_{14}H_{16}ClN_3O$	7.546	$[M+H]^+$	278.1055	134.0964
244	metconazole (叶菌唑)	$C_{17}H_{22}ClN_3O$	12.544	$[M+H]^+$	320.1524	70.0400
245	methabenzthiazuron (甲基苯噻隆)	$C_{10}H_{11}N_3OS$	6.008	$[M+H]^+$	222.0696	165.0481
246	methamidophos (甲胺磷)	$C_2H_8NO_2PS$	0.809	$[M+H]^+$	142.0086	63.9947
247	methidathion (杀扑磷)	$C_6H_{11}N_2O_4PS_3$	9.202	$[M+H]^+$	302.9691	58.0287
248	methoprotryne (甲氧丙净)	$C_{11}H_{21}N_5OS$	6.563	$[M+H]^+$	272.1540	170.0495
249	methoxyfenozide (甲氧虫酰肼)	$C_{22}H_{28}N_2O_3$	12.574	$[M+H]^+$	369.2173	91.0542

表1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Compound	Formula	t_R /min	Adduct ion (m/z)	Quantitative ion (m/z)	Product ion (m/z)
250	metobromuron (溴谷隆)	$C_9H_{11}BrN_2O_2$	7.123	$[M+H]^+$	259.0077	91.0416
251	metolachlor (异丙甲草胺)	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	12.407	$[M+H]^+$	284.1412	252.1150
252	metoxuron (甲氧隆)	$C_{10}H_{13}ClN_2O_2$	4.627	$[M+H]^+$	229.0738	72.0444
253	metrafenone (苯菌酮)	$C_{19}H_{21}BrO_5$	16.315	$[M+H]^+$	409.0645	209.0808
254	monocrotophos (久效磷)	$C_7H_{14}NO_5P$	2.809	$[M+H]^+$	224.0682	58.0287
255	monolinuron (绿谷隆)	$C_9H_{11}ClN_2O_2$	6.649	$[M+H]^+$	215.0582	98.9996
256	monuron (灭草隆)	$C_9H_{11}ClN_2O$	5.005	$[M+H]^+$	199.0633	72.0444
257	myclobutanil (腈菌唑)	$C_{15}H_{17}ClN_4$	10.672	$[M+H]^+$	289.1215	70.0400
258	naproanilide (萘丙胺)	$C_{19}H_{17}NO_2$	13.581	$[M+H]^+$	292.1334	171.0791
259	napropamide (敌草胺)	$C_{17}H_{21}NO_2$	11.717	$[M+H]^+$	272.1645	171.0804
260	neburon (草不隆)	$C_{12}H_{16}Cl_2N_2O$	13.219	$[M+H]^+$	275.0712	57.0699
261	norflurazon (氟草敏)	$C_{12}H_9ClF_3N_3O$	7.148	$[M+H]^+$	304.0459	140.0306
262	noruron (草完隆)	$C_{13}H_{22}N_2O$	7.336	$[M+H]^+$	223.1811	89.0713
263	nuarimol (氟苯嘧啶醇)	$C_{17}H_{12}ClFN_2O$	7.391	$[M+H]^+$	315.0694	252.0816
264	ofurace (呋酰胺)	$C_{14}H_{16}ClNO_3$	6.722	$[M+H]^+$	282.0891	160.1121
265	omethoate (氧乐果)	$C_5H_{12}NO_4PS$	2.101	$[M+H]^+$	214.0297	182.9875
266	orbencarb (坪草丹)	$C_{12}H_{16}ClNOS$	14.900	$[M+H]^+$	258.0714	125.0153
267	orysastrobin (脞醚菌胺)	$C_{18}H_{25}N_5O_5$	10.332	$[M+H]^+$	392.1941	116.0497
268	oxadixyl (噁霜灵)	$C_{14}H_{18}N_2O_4$	5.056	$[M+H]^+$	279.1339	132.0808
269	oxasulfuron (环氧嘧磺隆)	$C_{17}H_{18}N_4O_6S$	5.326	$[M+H]^+$	407.1020	150.0662
270	oxaziclofome (噁嗪草酮)	$C_{20}H_{19}Cl_2NO_2$	17.367	$[M+H]^+$	376.0866	161.0589
271	oxycarboxin (氧化萎锈灵)	$C_{12}H_{13}NO_4S$	4.462	$[M+H]^+$	268.0638	175.0060
272	oxydemeton-methyl (亚砷磷)	$C_6H_{15}O_4PS_2$	2.656	$[M+H]^+$	247.0222	169.0083
273	paclobutrazol (多效唑)	$C_{15}H_{20}ClN_3O$	8.772	$[M+H]^+$	294.1368	70.0400
274	paraoxon-ethyl (对氧磷)	$C_{10}H_{14}NO_6P$	7.135	$[M+H]^+$	276.0632	94.0413
275	paraoxon-methyl (甲基对氧磷)	$C_8H_{10}NO_6P$	5.066	$[M+H]^+$	248.0319	109.0049
276	penconazole (戊菌唑)	$C_{13}H_{15}Cl_2N_3$	9.981	$[M+H]^+$	284.0716	70.0400
277	pencycuron (戊菌隆)	$C_{19}H_{21}ClN_2O$	15.770	$[M+H]^+$	329.1415	125.0153
278	pendimethalin (二甲戊灵)	$C_{13}H_{19}N_3O_4$	17.746	$[M+H]^+$	282.1448	92.0495
279	penflufen (氟唑菌苯胺)	$C_{18}H_{24}FN_3O$	13.044	$[M+H]^+$	318.1989	141.0460
280	penoxsulam (五氟磺草胺)	$C_{16}H_{14}F_5N_5O_5S$	7.855	$[M+H]^+$	484.0709	195.0751
281	penthiopyrad (吡噻菌胺)	$C_{16}H_{20}F_3N_3OS$	14.565	$[M+H]^+$	360.1362	256.0350
282	pethoxamid (烯草胺)	$C_{16}H_{22}ClNO_2$	12.450	$[M+H]^+$	296.1412	91.0542
283	phenamacril (氟烯菌酯)	$C_{12}H_{12}N_2O_2$	5.815	$[M+H]^+$	217.0970	104.0497
284	phorate-oxon-sulfoxide (氧甲拌磷亚砷)	$C_7H_{17}O_4PS_2$	3.497	$[M+H]^+$	261.0385	243.0270
285	phorate-sulfone (甲拌磷砷)	$C_7H_{17}O_4PS_3$	8.647	$[M+H]^+$	293.0097	171.0230
286	phorate-sulfoxide (甲拌磷亚砷)	$C_7H_{17}O_3PS_3$	6.366	$[M+H]^+$	277.0150	96.9508
287	phosalone (伏杀硫磷)	$C_{12}H_{15}ClNO_4PS_2$	16.038	$[M+H]^+$	367.9941	110.9996
288	phosfolan (硫环磷)	$C_7H_{14}NO_3PS_2$	4.190	$[M+H]^+$	256.0217	139.9563
289	phosmet (亚胺硫磷)	$C_{11}H_{12}NO_4PS_2$	10.336	$[M+H]^+$	318.0018	160.0393
290	phosmet-oxon (氧亚胺硫磷)	$C_{11}H_{12}NO_5PS$	4.781	$[M+H]^+$	302.0252	160.0397
291	phosphamidon (磷胺)	$C_{10}H_{19}ClNO_5P$	4.730	$[M+H]^+$	300.0762	127.0155
292	benzyl butyl phthalate (邻苯二甲酸丁苯酯)	$C_{19}H_{20}O_4$	16.681	$[M+H]^+$	313.1437	91.0547
293	dicycloethylphthalate (邻苯二甲酸二环己酯)	$C_{20}H_{26}O_4$	18.785	$[M+H]^+$	331.1906	149.0229
294	picaridin (埃卡瑞丁)	$C_{12}H_{23}NO_3$	6.739	$[M+H]^+$	230.1751	130.1226
295	picolinafen (氟吡酰草胺)	$C_{19}H_{12}F_4N_2O_2$	17.093	$[M+H]^+$	377.0908	238.0474
296	picoxystrobin (啮氧菌酯)	$C_{18}H_{16}F_3NO_4$	14.799	$[M+H]^+$	368.1104	145.0648
297	piperalin (哌丙灵)	$C_{16}H_{21}Cl_2NO_2$	6.045	$[M+H]^+$	330.1033	172.9554
298	piperonyl butoxide (增效醚)	$C_{19}H_{30}O_5$	17.115	$[M+NH_4]^+$	356.2423	177.0898
299	piperophos (哌草磷)	$C_{14}H_{28}NO_3PS_2$	16.251	$[M+H]^+$	354.1321	142.9385
300	pirimicarb (抗蚜威)	$C_{11}H_{18}N_4O_2$	4.424	$[M+H]^+$	239.1503	72.0444

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Compound	Formula	t_R /min	Adduct ion (m/z)	Quantitative ion (m/z)	Product ion (m/z)
301	pirimicarb-desmethyl-formamido (去甲基-甲酰氨基-抗蚜威)	$C_{11}H_{16}N_4O_3$	5.135	$[M+H]^+$	253.1295	72.0444
302	pirimiphos-ethyl (噻啉磷)	$C_{13}H_{24}N_3O_3PS$	17.883	$[M+H]^+$	334.1349	198.1059
303	pirimiphos-methyl (甲基噻啉磷)	$C_{11}H_{20}N_3O_3PS$	15.909	$[M+H]^+$	306.1036	164.1182
304	pirimiphos-methyl- <i>N</i> -desethyl (甲基噻啉磷- <i>N</i> -去乙基)	$C_9H_{16}N_3O_3PS$	7.500	$[M+H]^+$	278.0723	67.0297
305	pretilachlor (丙草胺)	$C_{17}H_{26}ClNO_2$	16.252	$[M+H]^+$	312.1725	252.1150
306	primisulfuron-methyl (甲基氟嘧磺隆)	$C_{15}H_{12}F_4N_4O_7S$	12.051	$[M+H]^+$	469.0436	254.0179
307	prochloraz (咪鲜胺)	$C_{15}H_{16}Cl_3N_3O_2$	13.124	$[M+H]^+$	376.0381	70.0287
308	prodiamine (氨基丙氟灵)	$C_{13}H_{17}F_3N_4O_4$	17.238	$[M+H]^+$	351.1278	309.0766
309	profenofos (丙溴磷)	$C_{11}H_{15}BrClO_3PS$	16.193	$[M+H]^+$	372.9424	96.9509
310	prometon (扑灭通)	$C_{10}H_{19}N_5O$	5.303	$[M+H]^+$	226.1662	142.0723
311	prometryn (扑草净)	$C_{10}H_{19}N_5S$	8.679	$[M+H]^+$	242.1434	68.0243
312	propachlor (毒草胺)	$C_{11}H_{14}ClNO$	7.458	$[M+H]^+$	212.0837	94.0651
313	propamocarb (霜霉威)	$C_9H_{20}N_2O_2$	2.164	$[M+H]^+$	189.1598	74.0237
314	propaphos (丙虫磷)	$C_{13}H_{21}O_4PS$	13.191	$[M+H]^+$	305.0971	44.9793
315	propaquizafop (嘧草酸)	$C_{22}H_{22}ClN_3O_5$	16.957	$[M+H]^+$	444.1321	56.0495
316	propiconazole (丙环唑)	$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$	13.161	$[M+H]^+$	342.0771	69.0699
317	propisochlor (异丙草胺)	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	14.387	$[M+H]^+$	284.1412	224.0832
318	propoxur (残杀威)	$C_{11}H_{15}NO_3$	5.734	$[M+H]^+$	210.1125	65.0386
319	propoxycarbazono (丙苯磺隆)	$C_{15}H_{18}N_4O_7S$	6.080	$[M+NH_4]^+$	399.0951	199.0045
320	propyzamide (炔苯酰草胺)	$C_{12}H_{11}Cl_2NO$	11.122	$[M+H]^+$	256.0290	189.9821
321	proquinazid (丙氧喹啉)	$C_{14}H_{17}IN_2O_2$	18.294	$[M+H]^+$	373.0407	330.9938
322	prothioconazole-desthio (脱硫丙硫唑啉)	$C_{14}H_{15}Cl_2N_3O$	10.546	$[M+H]^+$	312.0664	70.0405
323	prothoate (发硫磷)	$C_9H_{20}NO_3PS_2$	7.874	$[M+H]^+$	286.0695	96.9508
324	pyraclofos (吡唑硫磷)	$C_{14}H_{18}ClN_2O_3PS$	14.722	$[M+H]^+$	361.0537	138.0103
325	pyraclonil (双唑草腈)	$C_{15}H_{15}ClN_6$	8.320	$[M+H]^+$	315.1123	169.0523
326	pyraclostrobin (吡唑醚菌酯)	$C_{19}H_{18}ClN_3O_4$	15.474	$[M+H]^+$	388.1059	194.0812
327	pyrametostrobin (唑胺菌酯)	$C_{21}H_{23}N_3O_4$	12.579	$[M+H]^+$	382.1769	163.0621
328	pyraoxystrobin (唑菌酯)	$C_{22}H_{21}ClN_2O_4$	14.946	$[M+H]^+$	413.1272	145.0649
329	pyrazolynate (吡唑特)	$C_{19}H_{16}Cl_2N_2O_4S$	15.916	$[M+H]^+$	439.0281	172.9552
330	pyrazoxyfen (苯草唑)	$C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$	13.948	$[M+H]^+$	403.0612	105.0335
331	pyridaben (哒螨灵)	$C_{19}H_{25}ClN_2OS$	18.854	$[M+H]^+$	365.1449	147.1168
332	pyridaphenthion (哒嗪硫磷)	$C_{14}H_{17}N_2O_4PS$	11.685	$[M+H]^+$	341.0719	92.0498
333	pyrifenoxy (啶斑肟)	$C_{14}H_{12}Cl_2N_2O$	9.539	$[M+H]^+$	295.0391	93.0575
334	pyrimethanil (嘧霉胺)	$C_{12}H_{13}N_3$	7.556	$[M+H]^+$	200.1182	77.0386
335	pyrimidifen (嘧螨醚)	$C_{20}H_{28}ClN_3O_2$	16.048	$[M+H]^+$	378.1943	184.0631
336	Z-pyriminobac-methyl (Z-嘧草醚)	$C_{17}H_{19}N_3O_6$	9.298	$[M+H]^+$	362.1338	330.1078
337	pyrimitate (嘧硫磷)	$C_{11}H_{20}N_3O_3PS$	14.728	$[M+H]^+$	306.1034	170.0748
338	pyrimorph (丁吡吗啉)	$C_{22}H_{25}ClN_2O_2$	13.457	$[M+H]^+$	385.1677	57.0710
339	pyriproxyfen (吡丙醚)	$C_{20}H_{19}NO_3$	17.556	$[M+H]^+$	322.1438	96.0444
340	pyroquilon (咯啉酮)	$C_{11}H_{11}NO$	4.911	$[M+H]^+$	174.0913	117.0573
341	pyroxsulam (啶磺草胺)	$C_{14}H_{13}F_3N_6O_5S$	5.892	$[M+H]^+$	435.0693	195.0751
342	quinochlor (灭藻醌)	$C_{10}H_6ClNO_2$	5.164	$[M+H]^+$	208.0160	77.0386
343	quinoxifen (喹氧灵)	$C_{15}H_8Cl_2FNO$	16.822	$[M+H]^+$	308.0040	196.9789
344	rabenzazole (吡咪唑)	$C_{12}H_{12}N_4$	6.540	$[M+H]^+$	213.1135	118.0526
345	rotenone (鱼藤酮)	$C_{23}H_{22}O_6$	13.259	$[M+H]^+$	395.1489	191.0703
346	saflufenacil (苯嘧磺草胺)	$C_{17}H_{17}ClF_4N_4O_5S$	11.031	$[M+NH_4]^+$	501.0617	459.0151
347	sebuthylazine (另丁津)	$C_9H_{16}ClN_5$	7.983	$[M+H]^+$	230.1167	174.0541
348	sebuthylazine-desethyl (去乙基另丁津)	$C_7H_{12}ClN_5$	4.580	$[M+H]^+$	202.0854	146.0228
349	secbumeton (仲丁通)	$C_{10}H_{19}N_5O$	5.242	$[M+H]^+$	226.1662	170.1036

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Compound	Formula	t_R /min	Adduct ion (m/z)	Quantitative ion (m/z)	Product ion (m/z)
350	sedaxane (氟唑环菌胺)	$C_{18}H_{19}F_2N_3O$	11.926	$[M+H]^+$	332.1575	159.0361
351	sethoxydim (烯禾啉)	$C_{17}H_{29}NO_3S$	17.213	$[M+H]^+$	328.1941	107.0491
352	silthiofam (硅噻菌胺)	$C_{13}H_{21}NOSSi$	13.434	$[M+H]^+$	268.1186	73.0468
353	simazine (西玛津)	$C_7H_{12}ClN_5$	5.039	$[M+H]^+$	202.0854	132.0323
354	simeconazole (硅氟唑)	$C_{14}H_{20}FN_3OSi$	7.355	$[M+H]^+$	294.1432	70.0400
355	simeton (西玛通)	$C_8H_{15}N_5O$	3.563	$[M+H]^+$	198.1344	100.0509
356	simetryn (西草净)	$C_8H_{15}N_5S$	5.182	$[M+H]^+$	214.1121	68.0243
357	spinetoram (乙基多杀菌素)	$C_{42}H_{69}NO_{10}$	16.074	$[M+H]^+$	748.4994	142.1228
358	spinosyn A (多杀菌素 A)	$C_{41}H_{65}NO_{10}$	12.820	$[M+H]^+$	732.4681	142.1226
359	spinosyn D (多杀菌素 D)	$C_{42}H_{67}NO_{10}$	14.443	$[M+H]^+$	746.4838	142.1226
360	spiromesifen (螺甲螨酯)	$C_{23}H_{30}O_4$	18.836	$[M+H]^+$	371.2217	67.0542
361	spirotramat (螺虫乙酯)	$C_{21}H_{27}NO_5$	10.192	$[M+H]^+$	374.1962	302.1751
362	spirotramat-enol (螺虫乙酯-烯醇)	$C_{18}H_{23}NO_3$	5.330	$[M+H]^+$	302.1758	216.1017
363	spirotramat-keto-hydroxy (羟基螺虫乙酯酮)	$C_{18}H_{23}NO_4$	5.883	$[M+H]^+$	318.1702	268.1333
364	spirotramat-mono-hydroxy (单羟基螺虫乙酯)	$C_{18}H_{25}NO_3$	4.673	$[M+H]^+$	304.1915	131.0853
365	sulfentrazone (甲磺草胺)	$C_{11}H_{10}Cl_2F_2N_4O_3S$	6.425	$[M+H]^+$	386.9891	306.9944
366	sulfometuron-methyl (甲磺隆)	$C_{15}H_{16}N_4O_5S$	5.950	$[M+H]^+$	365.0923	150.0660
367	sulfoxaflor (氟啉虫胺脒)	$C_{10}H_{10}F_3N_3OS$	4.567	$[M+H]^+$	278.0569	174.0517
368	tebufenpyrad (吡螨胺)	$C_{18}H_{24}ClN_3O$	16.687	$[M+H]^+$	334.1681	117.0209
369	tebupirimfos (丁基嘧啶磷)	$C_{13}H_{23}N_2O_3PS$	17.615	$[M+H]^+$	319.1240	153.1022
370	tebutam (牧草胺)	$C_{15}H_{23}NO$	12.433	$[M+H]^+$	234.1852	91.0542
371	tebuthiuron (丁噻隆)	$C_9H_{16}N_4OS$	4.589	$[M+H]^+$	229.1118	172.0903
372	tembotrione (环磺酮)	$C_{17}H_{16}ClF_3O_6S$	10.078	$[M+NH_4]^+$	458.0646	262.0388
373	tepraloxymid (吡喃草酮)	$C_{17}H_{24}ClNO_4$	5.459	$[M+H]^+$	342.1467	250.1444
374	terbucarb (特草灵)	$C_{17}H_{27}NO_2$	15.808	$[M+H]^+$	278.2116	166.0858
375	terbufos-oxon (氧特丁硫磷)	$C_9H_{21}O_3PS_2$	10.630	$[M+H]^+$	273.0745	57.0704
376	terbufos-oxon-sulfone (氧特丁硫磷磺)	$C_9H_{21}O_5PS_2$	5.246	$[M+H]^+$	305.0635	230.9912
377	terbufos-oxon-sulfoxide (氧特丁硫磷亚磺)	$C_9H_{21}O_4PS_2$	4.168	$[M+H]^+$	289.0700	114.9613
378	terbufos-sulfone (特丁硫磷磺)	$C_9H_{21}O_4PS_3$	11.802	$[M+H]^+$	321.0412	114.9612
379	terbufos-sulfoxide (特丁硫磷亚磺)	$C_9H_{21}O_3PS_3$	8.401	$[M+H]^+$	305.0465	130.9382
380	terbumeton (特丁通)	$C_{10}H_{19}N_5O$	5.613	$[M+H]^+$	226.1662	69.0083
381	terbutylazine (特丁津)	$C_9H_{16}ClN_5$	8.898	$[M+H]^+$	230.1167	174.0541
382	terbutryn (特丁净)	$C_{10}H_{19}N_5S$	9.090	$[M+H]^+$	242.1434	186.0808
383	tetrachlorvinphos (杀虫威)	$C_{10}H_9Cl_4O_4P$	12.805	$[M+H]^+$	364.9065	127.0155
384	tetraconazole (四氟醚唑)	$C_{13}H_{11}Cl_2F_4N_3O$	11.915	$[M+H]^+$	372.0290	158.9752
385	tetramethrin (胺菊酯)	$C_{19}H_{25}NO_4$	17.089	$[M+H]^+$	332.1853	286.1806
386	thenylchlor (噻吩草胺)	$C_{16}H_{18}ClNO_2S$	13.032	$[M+H]^+$	324.0819	127.0209
387	thiacloprid (噻虫啉)	$C_{10}H_9ClN_4S$	4.552	$[M+H]^+$	253.0309	126.0087
388	thiazafurion (噻氟隆)	$C_6H_7F_3N_4OS$	5.141	$[M+H]^+$	241.0365	74.0059
389	thiazopyr (噻唑烟酸)	$C_{16}H_{17}F_5N_2O_2S$	15.484	$[M+H]^+$	397.0997	335.0464
390	thiobencarb (禾草丹)	$C_{12}H_{16}ClNOS$	15.229	$[M+H]^+$	258.0714	125.0153
391	tiadinil (噻酰菌胺)	$C_{11}H_{10}ClN_3OS$	10.272	$[M+H]^+$	268.0306	101.0170
392	tiocarbazil (仲草丹)	$C_{16}H_{25}NOS$	18.314	$[M+H]^+$	280.1724	91.0533
393	tolfenpyrad (唑虫酰胺)	$C_{21}H_{22}ClN_3O_2$	16.957	$[M+H]^+$	384.1477	197.0956
394	triadimefon (三唑酮)	$C_{14}H_{16}ClN_3O_2$	11.262	$[M+H]^+$	294.1004	57.0699
395	triamphos (威菌磷)	$C_{12}H_{19}N_6OP$	5.538	$[M+H]^+$	295.1431	135.0679
396	triapenthenol (抑芽唑)	$C_{15}H_{25}N_5O$	11.446	$[M+H]^+$	264.2066	70.0387
397	triasulfuron (醚苯磺隆)	$C_{14}H_{16}ClN_5O_5S$	6.076	$[M+H]^+$	402.0633	141.0771
398	triazophos (三唑磷)	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS$	12.826	$[M+H]^+$	314.0723	119.0604
399	tributyl phosphate (磷酸三丁酯)	$C_{12}H_{27}O_4P$	14.854	$[M+H]^+$	267.1710	98.9840
400	tricypyricarb (氯啉菌酯)	$C_{15}H_{13}Cl_3N_2O_4$	16.682	$[M+H]^+$	391.0005	210.1487
401	tricyclazole (三环唑)	$C_9H_7N_3S$	4.286	$[M+H]^+$	190.0433	136.0215

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Compound	Formula	t_R/min	Adduct ion (m/z)	Quantitative ion (m/z)	Product ion (m/z)
402	trietazine (草达津)	$C_9H_{16}ClN_5$	11.432	$[M+H]^+$	230.1167	71.0604
403	trifloxystrobin (肟菌酯)	$C_{20}H_{19}F_3N_2O_4$	16.782	$[M+H]^+$	409.1370	145.0260
404	trifloxysulfuron (三氟啶磺隆)	$C_{14}H_{14}F_3N_5O_6S$	6.848	$[M+H]^+$	438.0690	182.0560
405	triflumuron (杀铃脲)	$C_{15}H_{10}ClF_3N_2O_3$	14.570	$[M+H]^+$	359.0405	138.9938
406	triflurosulfuron-methyl (氟胺磺隆)	$C_{17}H_{19}F_3N_6O_6S$	12.000	$[M+H]^+$	493.1112	264.0698
407	tri-Isobutyl phosphate (三异丁基磷酸盐)	$C_{12}H_{27}O_4P$	14.537	$[M+H]^+$	267.1730	98.9847
408	trinexapac-ethyl (抗倒酯)	$C_{13}H_{16}O_5$	7.595	$[M+H]^+$	253.1071	69.0335
409	triphenyl phosphate (磷酸三苯酯)	$C_{18}H_{15}O_4P$	14.998	$[M+H]^+$	327.0781	77.0386
410	triticonazole (灭菌唑)	$C_{17}H_{20}ClN_3O$	6.954	$[M+H]^+$	318.1368	70.0400
411	tritosulfuron (三氟甲磺隆)	$C_{13}H_9F_6N_5O_4S$	9.762	$[M+H]^+$	446.0352	145.0258
412	uniconazole (烯效唑)	$C_{15}H_{18}ClN_3O$	10.667	$[M+H]^+$	292.1213	70.0402
413	valifenalate (霜霉灭)	$C_{19}H_{27}ClN_2O_5$	10.311	$[M+H]^+$	399.1681	116.0741
414	vamidothion (蚜灭磷)	$C_8H_{18}NO_4PS_2$	3.422	$[M+H]^+$	288.0488	58.0287
415	warfarin (杀鼠灵)	$C_{19}H_{16}O_4$	9.151	$[M+H]^+$	309.1121	163.0390

2 结果与讨论

2.1 高分辨质谱数据库的建立

在 LC-QTOF/MS 的一级采集模式下,分别确定每种农药在指定色谱、质谱条件下的保留时间和该农药的离子化形式。大部分农药化合物分子含有较强的电负性元素,如氧原子、氮原子等,在 ESI⁺ 模式下,农药分子中的这些强电负性元素可以和喷雾液滴中的 H⁺ 形成加合离子 ($[M+H]^+$),从而实现检测。样品玻璃瓶和溶剂中会存在微量钠离子,使得一些分子可能与 Na⁺ 也形成较强的加合离子 ($[M+Na]^+$),从而降低了基于 $[M+H]^+$ 的检测灵敏度。为此,在流动相的水相中加入适量 NH₄⁺,可以抑制 $[M+Na]^+$ 的形成,从而提高检测 $[M+H]^+$ 的灵敏度。在所有考察的 415 种化合物中,有 401 种化合物可以采用 $[M+H]^+$ 检测。另外,有 9 种化合物需要使用 $[M+NH_4]^+$ 检测,3 种化合物使用 $[M+Na]^+$ 检测,2 种化合物本身在溶液中带正电荷,可以直接检测 M⁺。所有 415 种农药的分子式、加合离子的精确质量数和保留时间等信息,导入 MassHunter PCDL Manager 软件,形成一级精确质量数据库 (PCD 库)。在此基础上,在二级采集模式下,分别采集每种农药的母离子在 4 个不同碰撞能 (10、20、30 和 40 V) 下的碎片离子质谱图,并将每个化合物的质谱图导入到上述的 PCD 库中相应的化合物条目下,从而形成含有二级质谱信息的库—精确质量数据库与谱图库 (PCDL)。

2.2 采集模式的选择和参数优化

在基于 QTOF/MS 的高分辨质谱中,要实现同

时采集获取一级质谱和二级质谱信息,可以通过两种方式实现。一种是数据依赖的采集模式,如 Auto MS/MS 采集模式;另外一种是非数据依赖的模式,如 All Ions MS/MS 采集模式。本文分别对两种模式下的参数进行优化,并在各自最优的条件下进行比较。

2.2.1 Auto MS/MS 采集参数的优化

Auto MS/MS 采集模式中,可以允许系统根据质谱图中 m/z 的响应强度来自动选择母离子进行二级质谱扫描,同时允许对指定化合物列表优先进行二级质谱扫描。为了保证优化效果,本文根据农药化学性质分类,选择 PCDL 库中的 214 种农药放入指定列表,并在其相应的保留时间窗口优先采集其二级质谱图。在固定标准混合溶液质量浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 条件下,对 Auto MS/MS 采集模式的参数进行优化。结果显示,在固定一级质谱采集速率下,随着二级质谱采集速率从 2 spectra/s 增加到 6 spectra/s,筛查出的农药占比逐渐下降,同时假阴性农药的占比逐渐增加,采集速率为 2 spectra/s 时的筛查结果相对最佳,筛查出农药占比可以达到 79.91%。因此,在采用 Auto MS/MS 模式时,二级采集速率建议设定为 2 spectra/s,以尽可能提升检出的农药占比,降低假阴性率。

2.2.2 All Ions MS/MS 优化

数据非依赖的 All Ions MS/MS 模式是近年来发展起来的一种高效采集模式,采集时无需事先设置加合离子信息,可以针对采集的数据,依据保留时间、加合离子和二级碎片离子的共流出轮廓匹配情况对化合物进行定性。因此,至少需要高低两个能

量通道以满足定性和定量数据的同时采集。碰撞能和采集速率是影响 All Ions MS/MS 采集模式性能的重要参数,本文分别对二者进行了优化。

实验首先对碰撞能进行了优化。在 All Ions MS/MS 模式中需要设置碰撞能 0 V 以获得化合物的加合离子信息,设置 0 V 以上的碰撞能以获得二级质谱的信息。本实验选择前述 214 种代表性农药进行碰撞能优化。碰撞能较低时,采集到的碎片离子较少,用于定性的离子可能会偏少,导致定性信息不充分。如果碰撞能较高,化合物的主要定性离子强度降低,同时相对分子量较低的碎片离子增加,而基质中的干扰峰通常位于低相对分子量端,这会对化合物的定性产生干扰。因此,本文在固定采集速率为 2 spectra/s 的条件下,对比了在 0 V 和 15 V 双碰撞能通道下和 0、15 和 30 V 三碰撞能通道下,以及 0、15 和 35 V 三碰撞能通道下采集所筛出农药和假阴性农药的占比情况(见图 1)。可以看出,在 0、15 和 35 V 三碰撞能通道下,可筛出农药的占比明显高于其他情况,这主要是因为,同时在 0、15 和 35 V 三碰撞能通道下采集,可以使得一些相对稳定的化合物产生相对较强的二级碎片离子,有助于对化合物进行同时基于母离子和二级碎片离子的准确性。

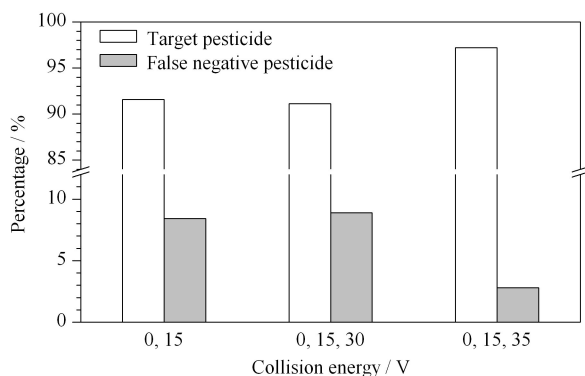


图 1 不同碰撞能下准确筛查出的农药和假阴性农药占比

Fig. 1 Percentage of accurately screened and false-negative pesticides using different collision energies

在选定的 0、15 和 35 V 三碰撞能通道下,针对这 214 种农药,对采集速率进行优化。图 2 给出了 2、3、4、5 和 6 spectra/s 等 5 种采集速率下,筛出农药和假阴性农药的占比情况。从图 2 可以看出,对于采集速率 2、3 和 4 spectra/s,随着采集速率的增加,可筛查出的农药占比增加,采集速率为 4 spectra/s 时,所有农药均能筛出,但是当采集速率设置为 5 spectra/s

和 6 spectra/s 时,可筛出农药数量的占比有所下降。同时,由于在 All Ions MS/MS 模式中两个通道交替采集,采集速率逐渐增加,每个采集点的扫描时间下降,使得加合离子的响应逐渐下降,在保证每个色谱峰采集点数满足准确定量的前提下,采集速率为 4 spectra/s 时的筛查结果最佳。

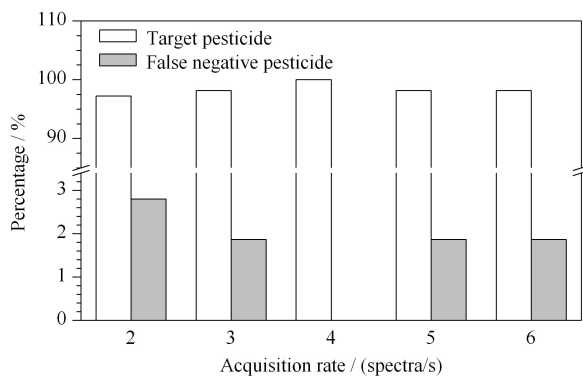


图 2 不同采集速率下准确筛查出的农药和假阴性农药占比

Fig. 2 Percentage of accurately screened and false-negative pesticides using different acquisition rates

2.2.3 不同采集模式的比较

在 Auto MS/MS 和 All Ions MS/MS 两种采集模式的条件下,分别对 214 种农药的筛查情况进行比较。结果表明,214 种农药在 All Ions MS/MS 采集模式下的筛出农药数量占比为 100%,远高于在 Auto MS/MS 采集模式下的检出率(79.91%)。结合前述分析,Auto MS/MS 采集模式下的筛出农药占比均低于 All Ions MS/MS 采集模式任一碰撞能下的检出率,说明 All Ions MS/MS 采集模式更加灵敏,假阴性率明显降低,优于 Auto MS/MS 采集模式。因此,本文选择 All Ions MS/MS 采集模式中 0、15 和 35 V 三碰撞能通道和采集速率 4 spectra/s 作为最佳条件,建立紫甘蓝中 415 种农药的高通量筛查方法。

2.3 方法学验证

2.3.1 线性范围、筛查限与定量限

称取 6 份空白紫甘蓝样品,按 1.3 节描述进行前处理后,分别加入不同浓度的混合标准工作液,建立基质匹配标准曲线。应用 All Ions MS/MS 模式测定目标化合物,以加合离子的质量浓度对其峰面积绘制标准曲线,415 种农药在各自范围内线性关系良好,相关系数(r^2)均高于 0.990(见附表 1,详见 <http://www.chrom-China.com/>)。

关于筛查限(SDL)的确定,参照欧盟指南文件

SANTE/12682/2019 的要求,在一系列浓度水平上做添加回收试验,每个水平制备 20 个平行样,按照 1.3 节描述进行前处理后进行检测。如果在某添加水平下,某个化合物在 19 个紫甘蓝样品中均能被定性筛查出来,则该浓度被确定为该化合物在紫甘蓝中的筛查限。附表 1 给出了 415 种农药的筛查限,为 1~20 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其中 411 种农药的筛查限小于等于 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

按照 1.3 节描述对紫甘蓝样品进行前处理,向空白样品中添加不同水平的目标化合物,在前述最佳条件下进行测定,以信噪比 $S/N \geq 10$ 对应的添加水平作为定量限(LOQ),结果见附表 1,紫甘蓝中 415 种农药的定量限为 1~20 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其中 413 种农药的 $\text{LOQ} \leq 10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.3.2 回收率与精密度

为了考察方法的准确度和精密度,对空白紫甘蓝样品进行添加回收试验。分别选择 1 倍、2 倍和 10 倍 LOQ 的混合标准工作液作为添加水平,按前述方法进行前处理,每个添加水平制备 5 个平行样品。同时进行空白实验,扣除本底值后计算添加回收率和相对标准偏差。紫甘蓝中 415 种农药在 1 倍、2 倍和 10 倍 LOQ 添加水平下的回收率分别为 65.7%~118.4%、72.0%~118.8% 和 70.2%~111.2%,相对标准偏差分别为 0.9%~19.7%、0.2%~19.9% 和 0.6%~19.9%,结果见附表 1。说明该方法的准确度和精密度满足准确定量的要求。

2.4 欧盟能力验证样品测定

2019 年欧盟组织了紫甘蓝中农药残留检测的能力验证,包括定性筛查(EUPT-SM-11)和定量筛查(EUPT-FV-21)两方面内容。将本文建立的筛查方法应用于该能力验证项目提供的紫甘蓝样品中农药残留的定性筛查和准确定量,评估了该方法的定性可靠性和定量准确性。样品前处理按照 1.3 节描述进行,用 All Ions MS/MS 模式在最佳参数条件下进行数据采集。

定性筛查 EUPT-SM-11 未给定紫甘蓝样品中添加农药的范围,重点考察筛查出农药的种类,定量仅做参考,而且要求收到样品 72 h 内上报结果。结果显示,本实验室应用本文开发的方法筛出了添加的 16 种农药,没有假阳性结果。与欧盟官方最终公布结果完全一致。

关于定量筛查 EUPT-FV-21,组织方提供了强制和自愿农药清单,要求首先对紫甘蓝中在清单范围内的农药进行筛查,再对筛查出的农药准确定量。

要求检测范围覆盖强制农药清单的 90%,检出所添加农药种类的 90% 或以上并能准确定量,并且不能出现假阳性结果。

应用本文建立的方法首先进行定性筛查,准确筛查出了其中可以采用基于液相色谱-质谱技术检测的 19 种非挥发性农药,并采用相应的标准品进行进一步的准确定量。结果表明,本文建立的紫甘蓝中农药多残留筛查方法定性能力强,没有假阳性,而且定量结果准确可靠,所有筛查出的化合物的定量结果均在验证样品的标准值允许误差范围内。

3 结论

通过对比不同采集模式,优化采集参数,本文应用液相色谱-四极杆-飞行时间质谱建立了紫甘蓝中 415 种农药残留的高通量定性筛查与准确定量方法。将该方法应用于 2019 年欧盟组织的紫甘蓝中农药残留能力验证,结果表明,基于 All Ions MS/MS 采集模式的一次进样便可快速定性和定量的方法,具有非常强的定性筛查能力,同时可以对筛查出的化合物进行准确定量。该方法具有简单、快速的特点,适用于对紫甘蓝中多种农药残留的快速筛查,可以为其他水果蔬菜中农药残留的高通量筛查提供参考。

参考文献:

- [1] Pang G F, Fan C L, Chang Q Y, et al. Food Science, 2012, 33(S1): 1
庞国芳, 范春林, 常巧英, 等. 食品科学, 2012, 33(S1): 1
- [2] Shendy A H, Al-Ghobashy M A, Mohammed M N, et al. J Chromatogr A, 2015, 1427(1): 142
- [3] Garcia M D, Duque S, Fernández, A B, et al. Talanta, 2017. 163(2): 54
- [4] Sapozhnikova Y, Lehotay S J. J Agric Food Chem, 2015, 63(21): 5163
- [5] Zeying H, Lu W, Yi P, et al. Food Chem, 2015, 169(4): 372
- [6] Chang Q Y, Pang G F, Fan C L, et al. J AOAC Int, 2016, 99(4): 1049
- [7] Chen Y, Lopez S, Hayward D G, et al. J Agric Food Chem, 2016, 64(31): 6125
- [8] Dias Jonatan V, Cutillas V, Lozano A, et al. J Chromatogr A, 2016, 1462(1): 8
- [9] Wang J, Cheung W. J AOAC Int, 2016, 99(2): 539
- [10] Hanot V, Gosciny S, Deridder M, et al. J Chromatogr A, 2015, 1384(1): 53
- [11] Zhao M A, Feng Y N, Zhu Y Z, et al. J Agric Food Chem, 2014, 62(47): 11449
- [12] Morris B D, Schriener R B. J Agric Food Chem, 2015, 63(21): 5107

- [13] Jadhav M R, Oulkar D P, Ahammed S T P, et al. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(18): 4449
- [14] Gomezperez M L, Romerogonzalez R, Martinez V J, et al. *Talanta*, 2015, 131(1): 1
- [15] Liesner M. *Chem Unserer Zeit*, 2003, 37(2): 155
- [16] Wang Z B, Chang Q Y, Kang J, et al. *Anal Methods*, 2015, 7(15): 6385
- [17] Wang Z B, Cao Y Z, Ge N, et al. *Anal Bioanal Chem*, 2016, 408(27): 7795
- [18] Botitsi H V, Garbis S D, Economou A, et al. *Mass Spectrom Rev*, 2011, 30(5): 907
- [19] Gómez-Ramos M M, Ferrer C, Malato O, et al. *J Chromatogr A*, 2013, 1287(1): 24
- [20] Zhao Z Y, Shi Z H, Kang J, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2013, 31(4): 372
- 赵志远, 石志红, 康健, 等. *色谱*, 2013, 31(4): 372
- [21] Yu L, Song W, Lü Y N, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2015, 33(6): 597
- 余璐, 宋伟, 吕亚宁, 等. *色谱*, 2015, 33(6): 597
- [22] Kang J, Fan C L, Cao Y F, et al. *Anal Methods*, 2014, 6(20): 8337
- [23] Broecker S, Herre S, Bernhard W, et al. *Anal Bioanal Chem*, 2011, 400(1): 101
- [24] Zhou X J, Chen Y, Yang S J, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2017, 35(8): 787
- 周秀锦, 陈宇, 杨赛军, 等. *色谱*, 2017, 35(8): 787
- [25] Liu Y Q, Liu S, Xu W J, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2017, 35(9): 941
- 刘永强, 刘胜, 许文娟, 等. *色谱*, 2017, 35(9): 941