

气相色谱-四极杆/飞行时间质谱筛查确证辣椒中 244种农药残留及其代谢物

曹琦, 张亚珍, 朱正伟, 吴婉琴, 江丰, 余婷婷*

(湖北省食品质量监督检验研究院, 湖北省食品质量安全检测工程技术研究中心, 湖北 武汉 430075)

摘要:建立了辣椒中244种农药残留的QuEChERS前处理结合气相色谱-四极杆/飞行时间质谱(GC-Q-TOF/MS)快速筛查确证方法。鲜辣椒和干辣椒样品分别采用经-20℃冷冻的乙腈和1%(v/v)乙酸化乙腈提取,经盐析分层、分散固相萃取净化和浓缩后加入内标并复溶,HP-5MS UI色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)分离,程序升温不分流进样,GC-Q-TOF/MS全扫描模式采集,内标法定量。比较了分析保护剂(AP)和基质匹配校准法对基质效应的补偿效果,最终选择采用基质匹配校准法来补偿基质效应并进行样品中农药残留的校准定量。设置定性筛查中的保留时间最大偏差为±0.25 min,精确质量偏差阈值为±20×10⁻⁶。对鲜辣椒中244种农药残留和干辣椒中222种农药残留进行了定量方法验证,实验结果表明,采用建立的数据库和分析方法可以对辣椒进行农药残留的高通量筛查和定量分析。在空白辣椒样品中添加不同水平的目标化合物,以信噪比S/N≥10对应的添加水平作为定量限(LOQ)。鲜辣椒中最大残留限量(MRL)≤0.05 mg/kg的44种农药在鲜辣椒中LOQ≤0.010 mg/kg,线性范围在0.01~1.00 mg/L,在1倍和2.5倍LOQ添加水平下,回收率在60%~120%的农药种类占比分别为88.64%和100%;鲜辣椒中暂无MRL规定或MRL>0.05 mg/kg的200种农药在鲜辣椒中LOQ≤0.025 mg/kg,线性范围在0.05~1.00 mg/L,在1倍、2倍和10倍LOQ添加水平下,回收率在60%~120%的农药种类占比分别为49.50%、87.00%和89.50%;244种农药的线性相关系数(r²)均大于0.99。222种农药在干辣椒中LOQ≤0.15 mg/kg,线性范围在0.04~1.00 mg/L, r²≥0.99的比例为95.46%,在1倍、2倍和10倍LOQ添加水平下,回收率在60%~120%占比分别为72.52%、73.42%和81.53%。应用建立的筛查确证方法对市售的12份鲜辣椒样品和14份干辣椒样品进行农药残留筛查分析,从9份鲜辣椒样品和3份干辣椒样品中筛查出8种农药化合物,经人工鉴定均为阳性,定量结果显示,8种农药化合物均未超过其在GB 2763-2019《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》所规定的MRL。方法快速、简单、高效、可靠,适用于鲜辣椒及干辣椒中多种农药残留的筛查分析。

关键词: QuEChERS; 气相色谱-四极杆/飞行时间质谱; 农药残留; 数据库; 辣椒; 筛查确证

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2021)05-0494-16

Screening and confirmation of 244 pesticide residues in chilli by gas chromatography-quadrupole time- of-flight mass spectrometry

CAO Qi, ZHANG Yazhen, ZHU Zhengwei, WU Wanqin, JIANG Feng, YU Tingting*

(Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Hubei Provincial Engineering and
Technology Research Center for Food Quality and Safety, Wuhan 430075, China)

Abstract: QuEChERS pretreatment combined with gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (GC-Q-TOF/MS) has been investigated for application in screening 244 pesticide residues in chilli. Fresh chilli samples were extracted with acetonitrile, and dried chilli samples were extracted using an acetonitrile/acetic acid (99:1, v/v) mixture. The two extraction solvents were stored at -20℃. After salting out and cleaning by dispersive solid

收稿日期: 2020-11-23

* 通讯联系人. Tel: (027) 87705361, E-mail: cugytt@163.com.

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1602302); 湖北省重点研发计划项目(2020BCA091).

Foundation item: National Key Research and Development Project (No. 2018YFC1602302); Key Research and Development Project of Hubei Province (No. 2020BCA091).

phase extraction (dSPE), heptachlor epoxide B was added as an internal standard, and the resulting residues were dissolved in 1.00 mL acetone. The dissolved sample solution was loaded onto an HP-5MS UI column (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) and eluted by GC-Q-TOF/MS with a programmable temperature vaporizer and splitless injection in the full-scan mode. The compensation effects of the analytical protectant (AP) and matrix-matched calibration method on the matrix effect were established. AP could be used in the fresh chilli matrix to compensate for matrix effects, but it was not effective in the dried chilli matrix. The matrix-matched calibration method was effective in both matrices, which was selected for the quantification of pesticide residues in the samples. Because of the existence of the isomers of one compound and the same characteristic ions of different compounds, analyte detection was based on a flexible retention time deviation of ±0.25 min and accurate mass deviation of ±20×10⁻⁶. Screening was performed by the software in the automatic matching mode. Compound identification and quantitation were based on a database and calibration curve established with reference materials. Suspicious samples were subjected to manual analysis. Quantitative analysis of 244 pesticide residues in fresh chilli and 222 pesticide residues in dried chilli was performed. The results showed that the developed database and method can provide a reference for the high-throughput screening and quantitation of fresh and dried chilli. Different levels of pesticides were added to the blank chilli samples, and the addition level corresponding to a signal-to-noise ratio (S/N) of 10 was used as the limit of quantification (LOQ). The LOQs of 44 pesticides with a maximum residue limit (MRL) ≤0.05 mg/kg in fresh chilli did not exceed 0.010 mg/kg. The linear ranges of these 44 pesticides were 0.01–1.00 mg/L. At spiked levels of the LOQ and 2.5 times the LOQ, the ratios of the 44 pesticides with recoveries of 60% to 120% were 88.64% and 100%, respectively. The LOQs of 200 pesticides with MRLs ≥0.05 mg/kg or without MRLs in fresh chilli did not exceed 0.025 mg/kg. The linear ranges of these 200 pesticides were 0.05–1.00. At spiked levels of the LOQ, twice the LOQ, and 10 times the LOQ, the ratios of the 200 pesticides with recoveries of 60% to 120% were 49.50%, 87.00%, and 89.50%, respectively. The linear correlation coefficients (r^2) of the 244 pesticides in fresh chilli were greater than 0.99. The LOQs of 222 pesticides in dried chilli were less than 0.15 mg/kg, and the linear ranges were 0.04–1.00 mg/L. The ratios of these 222 pesticides with r^2 greater than 0.99 was 95.46%. At spiked levels of the LOQ, twice the LOQ and 10 times the LOQ in dried chilli, the ratio of the 222 pesticides with recoveries of 60% to 120% were 72.52%, 73.42%, and 81.53%, respectively. The established screening and confirmation method was used to analyze 12 fresh chilli samples and 14 dried chilli samples. Eight pesticides were found in nine fresh chilli samples and three dried chilli samples, all of which were confirmed to be positive after manual identification. The concentrations of these pesticides were lower than the MRLs required by GB 2763-2019: National Food Safety Standard — Maximum Residue Limits for Pesticides in Food. The results demonstrate that the established method is rapid, easy to execute, efficient, and reliable. It can be used for the high-throughput screening and quantitation of pesticide residues in fresh and dried chilli.

Key words: QuEChERS; gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (GC-Q-TOF/MS); pesticide residues; database; chilli; screening and confirmation

辣椒(*Capsicum* spp.)作为一种重要的蔬菜和调味品,在我国种植面积超过 200 万公顷,在我国

蔬菜作物中种植面积位居第一^[1]。当前,应用于农业生产的农药种类超过 1 000 种,我国于 2020 年发

布实施的 GB 2763-2019《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》中^[2],规定了辣椒中 136 种及干辣椒中 70 种农药残留的最大残留限量 (MRL)。我国标准体系中检测这些具有 MRL 的农药残留方法主要包括气相色谱-质谱法 (GC-MS) 和液相色谱-串联质谱法 (LC-MS/MS) 等,例如 GB/T 20769-2008 和 GB 23200.8-2016 等现行标准虽然也能够对农药残留的种类有较大范围的覆盖,但其前处理一般耗时较长,且需标准品对照,用于定性测定的快速筛查时效率不高。四极杆/飞行时间质谱 (Q-TOF/MS) 作为典型的高分辨质谱技术,相比于四极杆、三重四极杆质谱,具有质量精度更高、通量更大、全质量数采集、数据库匹配检索等优势,定性确证能力更强,在多农残检测领域的应用越来越广^[3-6]。QuEChERS 前处理方法具有快速、方便、便宜、高效、耐用等优点,结合高分辨质谱技术能够对样品中农兽药残留^[7-16]、生物毒素等^[17-22]进行快速准确的筛查确证,欧盟、美国发布的 EN 15662:2018、AOAC Official Method 2007.01 均采用 QuEChERS 前处理进行农药残留的分析,我国发布的 GB 23200.113-2018 也将 QuEChERS 方法作为农药残留的前处理方式。本文将 QuEChERS 前处理与 GC-Q-TOF/MS 结合,能够对辣椒及干辣椒中的农药多残留进行快速、准确的筛查。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

农药混合标准品 (批号 S040267 (含 113 种农药)、批号 S039681 (含 109 种农药)),质量浓度均为 100 mg/L,溶剂为乙酸乙酯;环氧七氯 B (批号 S035355),质量浓度为 100 mg/L,溶于甲醇,均购自日本岛津公司;其余 44 种固体农药标准品,纯度 $\geq 95\%$,购自美国 A. Chemtek 公司,均为认证标准物质。L-古洛糖酸内酯、D-山梨醇,分析纯,购自加拿大 TRC 公司;乙腈、丙酮、乙酸等有机溶剂均为色谱纯 (德国 Merck 公司),水为实验室所制得的一级水,提取盐包 (I:含 4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠;II:含 6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠)、净化包 (I:含 900 mg 硫酸镁、150 mg N-丙基乙二胺 (PSA);II:含 1 200 mg 硫酸镁、400 mg PSA、400 mg C₁₈、200 mg 石墨化炭黑 (GCB))均购自上海安谱公司;鲜辣椒及干辣椒购自武汉各大实体超市及网上超市,产地包括湖北、四

川、重庆、河南、陕西、山东等省份。

1.2 仪器及设备

7890B-7200B 气相色谱-四极杆飞行时间质谱联用仪 (GC-Q-TOF/MS,美国安捷伦公司),配有 EI 源;Talboys 涡旋振荡仪 (美国 Troemner 公司);Allegra X-15R 离心机 (美国 Beckman Coulter 公司);Milli-Q 超纯水仪 (德国 Merck Millipore 公司);N-evap 112 氮吹仪 (美国 Organomation 公司);ME204/02 电子天平 (瑞士梅特勒-托利多公司)。

1.3 标准溶液的配制

标准储备液:分别准确称取固态标准品 10.0 mg,加入丙酮将其溶解并定容至 10.0 mL,得到 1.0 g/L 的 44 种单标储备液;购买的液态混合标准溶液也作为部分参考标准物质的储备液,液态混合标准储备液分为 A 组和 B 组,分别有 113 种和 109 种。

混合标准中间液 (10 mg/L):共 3 组,分别移取 1 mL A 组和 B 组标准储备液于 10.0 mL 棕色容量瓶中,加入丙酮定容至刻度,得到 A 组和 B 组各自的混合标准中间液;分别准确移取 44 种各农药单标储备液 100 μ L 于 10.0 mL 棕色容量瓶中,加入丙酮定容至刻度,得到 C 组的混合标准中间液。

内标使用液 (9 mg/L):准确移取 0.9 mL 环氧七氯 B 标准品 (100 mg/L) 于 10.0 mL 棕色容量瓶中,加入丙酮稀释定容至刻度。

1.4 样品前处理

鲜辣椒样品经切碎、匀浆,干辣椒样品经粉碎后充分混匀得到试样。采用 GB 23200.113-2018 中的前处理方式并做部分改进。称取 10 g 鲜辣椒试样 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 离心管中,加入 10 mL $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 乙腈和提取盐包 I,剧烈振荡 1 min 后 4 000 r/min 离心 5 min,吸取 6 mL 上清液于装有净化包 I 的 15 mL 离心管中,涡旋混匀 1 min 后 4 000 r/min 离心 5 min,准确吸取 2 mL 上清液于 15 mL 离心管中,35 $^{\circ}\text{C}$ 下氮气吹至近干,加入 20 μ L 内标使用液、50 μ L 分析保护剂 (AP, 20 g/L L-古洛糖酸内酯和 10 g/L D-山梨糖醇混合溶液)、1 mL 丙酮复溶,过 0.22 μ m 有机微孔滤膜后上机测定。称取 2 g 干辣椒试样 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 水涡旋混匀 1 min 后静置 30 min,加入 15 mL 乙腈-乙酸溶液 (99:1, v/v,使用前放入 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中冷冻过夜) 和提取盐包 II,剧烈振荡 1 min 后 4 000 r/min 离心 5 min,吸取 8 mL 上清液于装

有净化包Ⅱ的15 mL离心管中,涡旋混匀1 min后4 000 r/min离心5 min,准确吸取2 mL上清液于15 mL离心管中,35 °C下氮气吹至近干,加入20 μL内标使用液,1 mL丙酮复溶,过0.22 μm有机微孔滤膜后上机测定。

1.5 仪器条件

色谱 色谱柱为HP-5MS UI(30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国安捷伦公司);初始柱温60 °C,升温程序:60 °C保持1 min,40 °C/min升温至120 °C,再以5 °C/min升温至310 °C;载气:氮气,碰撞气:氮气,纯度均≥99.999%;载气流速0.997 mL/min;进样口温度:290 °C;进样量:1 μL,不分流进样。

质谱 离子源:EI源,电压70 eV;离子源温度:230 °C;GC-MS接口温度:280 °C;数据扫描方式:Scan全扫描,分辨率≥20 000,质量扫描范围 m/z 45~550,采集速率:5质谱图/s,200 ms/质谱图;数据采集存储格式:轮廓图和质心图;溶剂延迟:3.5 min。

1.6 定性和定量分析

数据采集和处理通过Agilent MassHunter Workstation(Quantitative Analysis 10.1和Qualitative Analysis 7.0)软件完成,通过MassHunter PCDL Manager(B.08.00)建立个人化合物数据库和谱图库(PCDL)。采用Quantitative Analysis 10.1运用建立好的PCDL库对GC-Q-TOF/MS采集的数据进行检索匹配定性分析。特征离子的检索匹配参数:保留时间最大偏差0.25 min,精确质量最大偏差 20×10^{-6} (20 ppm)。化合物检出判定条件:至少2个特征离子检出,综合得分>60分。检出的化合物采用基质匹配标准曲线进行定量分析。

2 结果与讨论

实验共选择244种农药作为研究对象,涵盖了GB 2763-2019中规定的辣椒及其制品中残留限量的79种(类)采用气相色谱或气相色谱-质谱联用检测的农药,以及一些其他常见但未在辣椒及干辣椒中规定残留限量的农药,种类包括有机磷类、有机氯类、氨基甲酸酯类和拟除虫菊酯类等。在鲜辣椒中进行了244种农药的定性和定量方法的考察,包含44种在鲜辣椒中MRL≤0.05 mg/kg的农药及200种在鲜辣椒中无MRL规定或MRL>0.05 mg/kg的农药;在干辣椒中进行了222种农药的定性和定量方法的考察。

2.1 数据库的建立

采用GC-Q-TOF/MS对配制的混合标准溶液(0.5 mg/L)进行分析,在1.3.3节预设的实验条件下完成数据采集,得到特征离子精确质量数、保留时间等信息。每种化合物选择丰度最高的特征离子作为定量离子,另选择至少2个特征离子作为定性离子,保留时间、特征离子等参数见表1。244种农药中有10种(占比4.1%)农药采用分子离子作为定量离子,这10种农药的分子离子丰度在其特征离子丰度中为最高,其余的234种(占比95.9%)农药均采用碎片离子作为定量离子。244种农药的保留时间范围为5.563~37.047 min,保留时间分布情况见图1。收集每个化合物的名称、分子式、CAS号、保留时间、特征离子精确质量数和质谱图等信息,导入MassHunter PCDL Manager软件,建立PCDL库。

2.2 基质效应与实验条件的优化

2.2.1 基质效应

基质中的共提取物会干扰目标化合物的离子化,使目标化合物在仪器上的响应发生增强或抑制,这种干扰称为基质效应。分别用丙酮和空白基质提取液配制其中222种标准物质6个质量浓度(0.05、0.10、0.20、0.25、0.50、1.00 mg/L)的混合标准溶液,并建立标准曲线,比较两条曲线斜率的差异,从而判断基质效应的强弱,计算公式为:基质效应=[(基质匹配标准曲线斜率/溶剂标准曲线的斜率)-1]×100%。结果如图2所示,鲜辣椒基质的基质效应以基质增强效应为主,有200种农药表现出较强的基质增强效应,干辣椒基质的基质增强和基质抑制效应均存在,分别有59种和90种,可以看出两类基质中基质效应均显著存在。

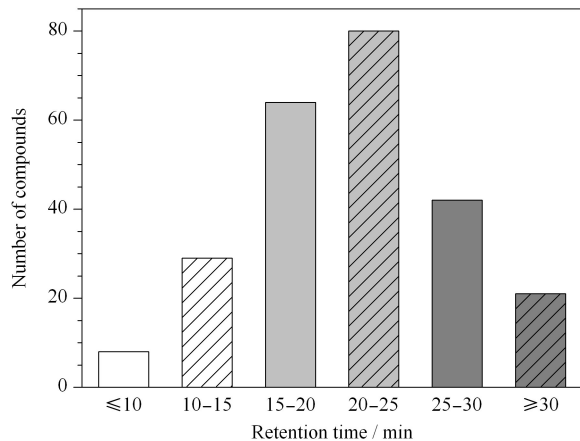


图1 244种农药的保留时间分布

Fig. 1 Distribution of retention times of the 244 pesticides

表 1 244 种农药化合物的分子式、精确质量数、特征离子、保留时间 (t_R)、线性相关系数 (r^2)、线性相关系数 (r^2) 和定量限 (LOQ)

No.	Group	Compound	Molecular formula	Exact mass/u	Characteristic ions (m/z)	t_R /min	r^2		LOQs/(mg/kg)	
							Fresh chilli	Dried chilli	Fresh chilli	Dried chilli
1	A	acephate (乙酰甲胺磷)	C ₄ H ₁₀ NO ₃ PS	183.0119	136.0147*, 78.9942, 94.0045	9.206	0.9992	0.9993	0.025	0.15
2	A	acetochlor (乙草胺)	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269.1183	146.0959*, 162.0910, 132.0803	18.028	0.9999	0.9994	0.025	0.15
3	A	acetonifen (苯草醚)	C ₁₂ H ₉ ClN ₂ O ₃	264.0302	264.0293*, 77.0377, 194.0470	24.909	0.9998	0.9992	0.025	0.15
4	A	alachlor (甲草胺)	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269.1183	160.1120*, 188.1071, 146.0961	18.406	0.9992	0.9994	0.025	0.15
5	A	allethrin (右旋烯丙菊酯)	C ₁₉ H ₂₆ O ₃	302.1882	123.1164*, 91.0533, 79.0540	21.623	0.9997	0.9994	0.025	0.15
6	A	alpha-BHC (α -六六六)	C ₆ H ₆ Cl ₆	287.8601	180.9369*, 182.9339, 218.9108	14.316	0.9992	0.9995	0.025	0.15
7	B	beta-BHC (β -六六六)	C ₆ H ₆ Cl ₆	287.8601	180.9369*, 218.9110, 108.9602	15.370	0.9993	0.9990	0.025	0.15
8	B	gamma-BHC (γ -六六六)	C ₆ H ₆ Cl ₆	287.8601	180.9369*, 218.9104, 108.9600	15.566	0.9997	0.9993	0.025	0.15
9	B	delta-BHC (δ -六六六)	C ₆ H ₆ Cl ₆	287.8601	180.9369*, 218.9108, 108.9601	16.514	0.9962	0.9999	0.025	0.15
10	A	beta-endosulfan (β -硫丹)	C ₉ H ₆ Cl ₂ O ₃ S	403.8169	159.9834*, 236.8405, 206.9436	24.478	0.9995	0.9948	0.025	0.15
11	A	alpha-endosulfan (α -硫丹)	C ₉ H ₆ Cl ₂ O ₃ S	403.8169	236.8406*, 194.9451, 159.9836	22.405	0.9994	0.9978	0.025	0.15
12	A	anilofos (莎稗磷)	C ₁₃ H ₁₉ ClNO ₃ PS ₂	367.0233	124.9815*, 183.9976, 226.0449	28.783	0.9997	0.9993	0.025	0.15
13	A	atrazine-desethyl (脱乙基莠去津)	C ₈ H ₁₀ ClN ₃	187.0625	172.0380*, 187.0611, 145.0158	13.560	0.9991	0.9995	0.025	0.15
14	A	bifenthrin (联苯菊酯)	C ₂₃ H ₂₂ ClF ₃ O ₂	422.1260	181.1068*, 166.0778, 182.1043	28.249	0.9964	0.9995	0.025	0.15
15	A	boscalid (啞酰菌胺)	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	342.0327	139.9896*, 111.9945, 141.9866	33.304	0.9994	0.9993	0.025	0.15
16	A	bromacil (除草定)	C ₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	260.0160	204.9607*, 206.9586, 119.9203	19.278	0.9990	0.9996	0.025	0.15
17	A	bromfenvinfos (溴苯烯磷)	C ₁₂ H ₁₄ BrCl ₂ O ₄ P	401.9190	266.9375*, 323.0000, 122.9992	23.006	0.9996	0.9991	0.025	0.15
18	A	bromophos (溴硫磷)	C ₃ H ₈ BrCl ₂ O ₃ PS	363.8492	330.8780*, 328.8803, 124.9817	20.575	0.9992	0.9998	0.025	0.15
19	A	bromopropylate (溴磷酯)	C ₁₇ H ₁₆ Br ₂ O ₃	425.9466	182.9437*, 340.8997, 154.9486	28.044	0.9991	0.9999	0.025	0.15
20	A	bupirimate (乙噻啉磺酸酯)	C ₁₃ H ₂₄ N ₄ O ₃ S	316.1569	208.1443*, 273.1015, 166.0971	23.968	0.9991	0.9995	0.025	0.15
21	A	carbophenothion (三硫磷)	C ₁₁ H ₁₆ ClO ₂ PS ₃	341.9739	156.9870*, 96.9504, 124.9818	25.838	0.9994	0.9994	0.025	0.15
22	A	chlorthiophos (虫磷磷)	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₂ O ₃ PS ₂	359.9577	268.9258*, 96.9504, 324.9884	25.248	0.9992	0.9993	0.025	0.15
23	A	cycloate (环草敌)	C ₁₁ H ₂₁ NOS	215.1344	154.1228*, 83.0853, 55.0543	12.996	0.9991	0.9997	0.025	0.15
24	A	cyflufenamid (环氟菌胺)	C ₂₀ H ₁₇ F ₂ N ₂ O ₂	412.1210	188.0111*, 91.0539, 157.0127	24.356	0.9986	0.9996	0.025	0.15
25	A	cypermethrin (氯氰菊酯)	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	415.0742	163.0071*, 206.0598, 127.0290	33.297-33.688	0.9991	0.9995	0.025	0.15
26	A	tribufos (脱叶磷)	C ₁₂ H ₂₇ OP ₃	314.0962	57.0700*, 146.9154, 168.9904	23.420	0.9994	0.3358	0.025	0.15
27	A	deltamethrin (溴氰菊酯)	C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ NO ₃	502.9732	181.0649*, 171.9875, 173.9855	36.414	0.9991	0.9998	0.025	0.15
28	A	dichlofenthion (除线磷)	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₂ O ₃ PS	313.9700	222.9385*, 279.0009, 96.9504	17.756	0.9992	0.9996	0.025	0.15
29	A	dichlorobenzonitrile (敌草腈)	C ₇ H ₃ Cl ₂ N	170.9643	170.9639*, 172.9603, 100.0177	7.703	0.9990	0.9999	0.025	0.15
30	A	dichlorvos (敌敌畏)	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	219.9459	109.0043*, 184.9759, 78.9939	6.188	0.9991	0.9998	0.025	0.15
31	A	dichloran (氯硝胺)	C ₆ H ₄ Cl ₂ N ₂ O ₂	205.9650	123.9943*, 205.9640, 175.9662	14.776	0.9988	0.9995	0.025	0.15
32	A	dicofol (三氯杀螨醇)	C ₁₄ H ₉ Cl ₃ O	367.9096	138.9946*, 110.9993, 75.0232	19.988	0.9993	0.9948	0.025	0.15
33	A	dimethoate (乐果)	C ₃ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	228.9996	87.01330*, 124.9816, 93.0096	14.900	0.9997	0.9993	0.025	0.15
34	A	dioxathion (敌恶磷)	C ₁₂ H ₂₆ O ₆ P ₂ S ₄	456.0087	96.9505*, 271.0228, 124.9827	32.136	0.9980	0.9998	0.025	0.15
35	A	ditalimfos (灭菌磷)	C ₁₂ H ₁₄ NO ₄ PS	299.0381	130.0291*, 148.0388, 242.9748	22.701	0.9994	0.9991	0.025	0.15

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Group	Compound	Molecular formula	Exact mass/u	Characteristic ions (m/z)	t _R /min	r ²		LOQs/(mg/kg)	
							Fresh chilli	Dried chilli	Fresh chilli	Dried chilli
36	A	edifemphos (敌瘟磷)	C ₁₄ H ₁₅ O ₂ PS ₂	310.0251	109.0105*, 172.9820, 201.0133	25.994	0.9997	0.9991	0.025	0.15
37	A	endrin (异狄氏剂)	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	377.8706	262.8567*, 280.9260, 244.9505	24.123	0.9990	0.9993	0.025	0.15
38	A	EPN (苯硫磷)	C ₁₄ H ₁₄ NO ₄ PS	323.0381	156.9869*, 141.0095, 169.0412	28.077	0.9953	0.9994	0.025	0.15
39	A	ethalfuralin (乙丁烯氟灵)	C ₁₃ H ₁₄ F ₃ N ₃ O ₄	333.0936	276.0586*, 316.0902, 292.0535	13.580	0.9994	0.9991	0.025	0.15
40	A,C	ethoprophos (灭线磷)	C ₈ H ₁₉ O ₂ PS ₂	242.0564	157.9616*, 96.9503, 126.9970	13.036	0.9996	0.9992	0.010	0.15
41	A	fenamidone (咪唑菌酮)	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ OS	311.1092	238.1099*, 268.0902, 77.0383	28.564	0.9998	0.9995	0.025	0.15
42	A	fenarimol (羧苯嘧啶醇)	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	330.0327	138.9943*, 107.0236, 219.0317	30.259	0.9991	0.9991	0.025	0.15
43	A	fenothiocarb (苯硫威)	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂ S	253.1137	72.0452*, 160.0788, 120.0567	22.323	0.9992	0.9995	0.025	0.15
44	A	fensulfthion (丰索磷)	C ₁₁ H ₁₇ O ₄ PS ₂	308.0306	96.9505*, 292.0348, 156.0058	24.783	0.9994	0.9993	0.025	0.15
45	A,C	fenthion (倍硫磷)	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂	278.0200	278.0202*, 124.9815, 169.0133	19.885	0.9956	0.9991	0.010	0.15
46	B,C	fenthion sulfoxide (倍硫磷亚砷)	C ₁₀ H ₁₅ O ₄ PS ₂	294.0149	278.0192*, 124.9819, 169.0051	24.776	0.9988	0.9987	0.010	0.15
47	B,C	fenthion sulfone (倍硫磷砷)	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂	310.0099	310.0088*, 281.0510, 109.0052	24.974	0.9998	0.9998	0.010	0.15
48	A	fenvalerate (氰戊菊酯)	C ₂₅ H ₂₂ ClNO ₃	419.1288	157.0456*, 199.0924, 225.0774	35.012	0.9992	0.9973	0.025	0.15
49	A	flutolanil (氟酰胺)	C ₁₇ H ₁₆ F ₃ NO ₂	323.1133	173.0258*, 145.0258, 281.0659	23.112	0.9993	0.9996	0.025	0.15
50	A,C	fonofos (地虫磷)	C ₁₀ H ₁₅ OPS ₂	246.0302	108.9869*, 137.0179, 246.0294	15.938	0.9952	0.9993	0.010	0.15
51	A	formothion (安硫磷)	C ₆ H ₁₂ NO ₄ PS ₂	256.9945	93.0096*, 124.9817, 78.9939	17.288	0.9991	0.9991	0.025	0.15
52	A	fosthiazate (噁唑磷)	C ₉ H ₁₈ NO ₃ PS ₂	283.0466	96.9505*, 93.0095, 165.9715	20.595	0.9993	0.9991	0.025	0.15
53	A	hexachlorobenzene (六氯苯)	C ₆ Cl ₆	284.8131	283.8104*, 248.8406, 141.9361	14.575	0.9995	0.9996	0.025	0.15
54	A	hexazinone (环嗪酮)	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂	252.1586	171.0877*, 71.0602, 83.0239	26.654	0.9996	0.9998	0.025	0.15
55	A	inazail (抑霉唑)	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	296.0483	172.9542*, 174.9512, 215.0017	23.223	0.9990	0.9676	0.025	0.15
56	A	iprobenfos (异稻瘟净)	C ₁₃ H ₂₁ O ₃ PS	288.0949	91.0543*, 204.0005, 122.0179	17.142	0.9998	0.9999	0.025	0.15
57	A	isofenphos (异柳磷)	C ₁₅ H ₂₄ NO ₄ PS	345.1164	213.0311*, 184.9997, 121.0278	21.543	0.9998	0.9991	0.025	0.15
58	A,C	isofenphos-methyl (甲基异柳磷)	C ₁₄ H ₂₂ NO ₄ PS	331.1007	199.0158*, 121.0281, 230.9884	20.963	0.9995	0.9995	0.010	0.15
59	A	isoprocarb (异丙威)	C ₁₄ H ₂₂ NO ₄ PS	331.1007	121.0649*, 136.0877, 91.0536	11.139	0.9949	0.9975	0.025	0.15
60	A	isoxathion (噁唑磷)	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	193.1103	105.0330*, 77.0381, 177.0238	24.140	0.9993	0.9021	0.025	0.15
61	A	kresoxim-methyl (醚菌酯)	C ₁₃ H ₁₆ NO ₄ PS	313.0538	116.0495*, 131.0724, 206.0811	24.027	0.9942	0.9994	0.025	0.15
62	A	mepanipyrim (啉菌胺)	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	313.1314	222.1030*, 207.0788, 110.5469	22.585	0.9993	0.9991	0.025	0.15
63	A	mephosfolan (啉菌胺)	C ₁₄ H ₁₃ N ₃	223.1110	139.9562*, 167.9880, 196.0189	21.550	0.9990	0.9991	0.025	0.15
64	A	metalaxyl (甲霜灵)	C ₃ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	228.9996	160.1118*, 206.1173, 132.0802	18.638	0.9996	0.9993	0.025	0.15
65	A	methacrifos (虫螨畏)	C ₇ H ₁₃ O ₃ PS	240.0221	207.9948*, 179.9999, 124.9813	10.456	0.9991	0.9994	0.025	0.15
66	A,C	methamidophos (甲胺磷)	C ₂ H ₈ NO ₂ PS	141.0013	141.0006*, 95.0128, 63.9949	6.062	0.9999	0.9996	0.010	0.15
67	A	metolachlor (异丙甲草胺)	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283.1339	162.1292*, 238.0992, 146.0956	19.772	0.9929	0.9992	0.025	0.15
68	A	metribuzin (噁草酮)	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	214.0888	198.0696*, 82.0648, 144.0460	17.832	0.9997	0.9996	0.025	0.15
69	A	mevinphos (速灭磷)	C ₇ H ₁₃ O ₆ P	224.0450	127.0150*, 109.0043, 164.0225	9.096	0.9999	0.9994	0.025	0.15
70	A	molinate (禾草敌)	C ₉ H ₁₇ NOS	187.1031	126.0915*, 55.0542, 98.0958	11.066	0.9998	0.9994	0.025	0.15

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Group	Compound	Molecular formula	Exact mass/u	Characteristic ions (m/z)	t _R /min	r ²		LOQs/(mg/kg)	
							Fresh chilli	Dried chilli	Fresh chilli	Dried chilli
71	A, C	monocrotophos (久效磷)	C ₇ H ₁₄ NO ₅ P	223.0610	127.0154*, 164.0237, 109.0039	14.124	1.0000	0.9991	0.010	0.15
72	A	o,p'-DDT (2,4'-滴滴涕)	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	351.9147	235.0076*, 165.0695, 199.0307	24.992	0.9992	0.9993	0.025	0.15
73	A	o,p'-DDD (2,4'-滴滴滴)	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	317.9537	235.0077*, 165.0697, 199.0307	23.669	0.9996	0.9994	0.025	0.15
74	A	o,p'-DDE (2,4'-滴滴伊)	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	315.9380	246.0023*, 176.0614, 317.9346	22.205	0.9951	0.9995	0.025	0.15
75	A	p,p'-DDD (4,4'-滴滴滴)	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	317.9537	235.0079*, 165.0695, 199.0307	24.986	0.9956	0.9973	0.025	0.15
76	B	p,p'-DDT (4,4'-滴滴涕)	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	351.9147	235.0073*, 165.0694, 199.0299	26.208	0.9996	0.9945	0.025	0.15
77	A	p,p'-DDE (4,4'-滴滴伊)	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	315.9380	245.9996*, 317.9350, 176.0616	23.374	0.9991	0.9963	0.025	0.15
78	A	oxadiazon (恶草酮)	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₃	344.0695	174.9587*, 258.0321, 302.0223	23.626	0.9996	0.9993	0.025	0.15
79	A	oxyfluorfen (乙氧氟草醚)	C ₁₅ H ₁₁ ClF ₃ NO ₄	361.0329	252.0391*, 300.0030, 317.0060	23.845	0.9992	0.9959	0.025	0.15
80	A	paraoxon (对氧磷)	C ₁₀ H ₁₄ NO ₆ P	275.0559	109.0270*, 98.9840, 149.0469	18.635	1.0000	0.9991	0.025	0.15
81	A	paraoxon-methyl (甲基对氧磷)	C ₈ H ₁₀ NO ₆ P	247.0246	109.0045*, 230.0212, 95.9968	16.529	0.9997	0.9970	0.025	0.15
82	A, C	parathion (对硫磷)	C ₁₀ H ₁₄ NO ₃ PS	291.0330	96.9504*, 109.0045, 291.0324	19.977	0.9998	0.9965	0.010	0.15
83	A	penconazole (戊菌唑)	C ₁₀ H ₁₄ NO ₃ PS	291.0330	158.9761*, 248.0949, 160.9728	21.205	0.9996	0.9997	0.025	0.15
84	A	permethrin (氯菊酯)	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃	390.0790	183.0799*, 163.0069, 127.0301	31.513, 31.765	0.9994	0.9994	0.025	0.15
85	A	phorate sulfone (甲拌磷磺)	C ₇ H ₁₇ O ₄ PS ₃	292.0027	124.9794*, 96.9487, 198.9999	19.756	0.9993	0.9991	0.025	0.15
86	B, C	phorate (甲拌磷)	C ₇ H ₁₇ O ₄ PS ₃	260.0128	230.9732*, 128.9229, 260.0116	14.206	0.9992	0.9980	0.010	0.15
87	A	phorate sulfoxide (甲拌磷亚磺)	C ₇ H ₁₇ O ₄ PS ₂	276.0077	96.98076*, 142.9384, 124.9821	19.490	0.9965	0.9935	0.025	0.15
88	A	piperonyl butoxide (增效醚)	C ₁₀ H ₃₀ O ₅	338.2093	176.0831*, 149.0589, 131.0484	27.152	0.9997	0.9994	0.025	0.15
89	A	piperophos (哌草磷)	C ₁₄ H ₂₈ NO ₃ PS ₂	353.1248	122.0960*, 140.1063, 320.1445	28.293	0.9955	0.9985	0.025	0.15
90	A	pirimicarb (抗蚜威)	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	238.1430	166.0986*, 72.0440, 238.1423	17.381	0.9990	0.9998	0.025	0.15
91	A	pirimiphos-methyl (甲基嘧啶磷)	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ PS	305.0963	290.0725*, 276.0568, 233.0143	19.288	0.9993	0.9993	0.025	0.15
92	A	pretilachlor (丙草胺)	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₂	311.1652	176.1065*, 162.1271, 238.0989	23.414	0.9992	0.9992	0.025	0.15
93	A	profluralin (环丙氟灵)	C ₁₄ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	347.1093	318.0693*, 330.1056, 264.0222	16.055	0.9998	0.9993	0.025	0.15
94	A	propazine (扑灭津)	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	229.1094	214.0850*, 172.0383, 229.1085	15.507	0.9995	0.9999	0.025	0.15
95	A	propetamphos (胺丙畏)	C ₁₀ H ₂₀ NO ₄ PS	281.0851	138.0136*, 193.9792, 109.9821	15.955	0.9995	0.9994	0.025	0.15
96	A	propoxur (残杀威)	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	209.1052	110.0370*, 152.0825, 81.0329	12.592	0.9990	0.9985	0.025	0.15
97	A	pyrazophos (吡菌磷)	C ₁₄ H ₂₀ N ₃ O ₅ PS	373.0861	221.0794*, 232.1078, 265.0879	30.611	0.9996	0.9988	0.025	0.15
98	A	pyridaben (吡蚜灵)	C ₁₉ H ₂₅ ClN ₂ O ₅	364.1376	147.1167*, 117.0693, 105.0693	31.719	0.9990	0.9961	0.025	0.15
99	A	pyriproxyfen (吡丙醚)	C ₂₀ H ₁₉ NO ₃	321.1365	136.0762*, 96.0439, 78.0341	29.543	0.9998	0.3770	0.025	0.15
100	A	quinalphos (喹硫磷)	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS	298.0541	146.0469*, 156.0678, 118.0520	21.610	0.9999	0.9989	0.025	0.15
101	A	quinoxifen (唑氧灵)	C ₁₅ H ₈ Cl ₂ FNO	306.9967	237.0583*, 272.0266, 306.9959	25.991	1.0000	0.9997	0.025	0.15
102	A, C	sulfotep (治螟磷)	C ₈ H ₃₀ O ₅ P ₂ S ₂	322.0227	145.9257*, 201.9882, 237.9284	14.095	0.9998	0.9991	0.010	0.15
103	A	tebuconazole (戊唑醇)	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	307.1451	125.0147*, 250.0738, 83.0468	26.734	0.9930	0.9991	0.025	0.15
104	A	tebufenpyrad (吡蚜胺)	C ₁₈ H ₂₄ ClN ₃ O	333.1608	171.0317*, 318.1367, 276.0898	28.558	0.9982	0.9998	0.025	0.15
105	A	tebupirimfos (丁基嘧啶磷)	C ₁₃ H ₂₃ N ₂ O ₃ PS	318.1167	234.0221*, 152.0939, 261.0454	17.146	0.9996	0.9975	0.025	0.15

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Group	Compound	Molecular formula	Exact mass/u	Characteristic ions (m/z)	t _R /min	r ²		LOQs/(mg/kg)	
							Fresh chilli	Dried chilli	Fresh chilli	Dried chilli
106	A, C	terbufos (特丁硫磷)	C ₉ H ₂₁ O ₂ PS ₃	288.0441	174.9109*, 128.9229, 124.9819	15.856	0.9999	0.9996	0.010	0.15
107	A	terbufos sulfone (特丁硫磷砜)	C ₉ H ₂₁ O ₄ PS ₃	320.0340	96.9501*, 199.0023, 153.0123	21.238	0.9990	0.9984	0.025	0.15
108	A	tetradifon (三氯杀螨砜)	C ₁₂ H ₆ Cl ₄ O ₂ S	353.8843	110.0370*, 152.0825, 81.0329	28.959	0.9993	0.9964	0.025	0.15
109	A	tetramethrin (拟除虫菊酯)	C ₁₉ H ₂₅ NO ₄	331.1784	221.0794*, 232.1078, 265.0879	27.977, 28.233	0.9964	0.9991	0.025	0.15
110	A	thiobencarb (禾草丹)	C ₁₂ H ₁₆ CINOS	257.0641	290.0728*, 276.0572, 233.0142	19.281	0.9896	0.9998	0.025	0.15
111	A	triadimefon (三唑酮)	C ₁₄ H ₁₆ CIN ₃ O ₂	293.0931	208.0270*, 128.0019, 181.0162	20.087	0.9999	0.9969	0.025	0.15
112	A	triadimenol (三唑醇)	C ₁₄ H ₁₈ CIN ₃ O ₂	295.1088	112.0501*, 168.1128, 128.0019	21.623	0.9956	0.9981	0.025	0.15
113	A	triallate (野麦畏)	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₃ NOS	303.0018	268.0326*, 86.0597, 142.9215	16.817	0.9991	0.9974	0.025	0.15
114	A	triazophos (三唑磷)	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS	313.0650	161.0580*, 172.0863, 257.0018	25.616	0.9997	0.9992	0.025	0.15
115	A	trifloxystrobin (呋菌酯)	C ₂₀ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₄	408.1297	116.0492*, 131.0725, 190.0495	26.432	0.9996	0.9982	0.025	0.15
116	A	vinclozolin (乙炔菌核利)	C ₁₂ H ₉ Cl ₂ NO ₃	284.9960	212.0026*, 178.0414, 197.9869	18.104	0.9998	0.9975	0.025	0.15
117	B	acrinathrin (氟丙菊酯)	C ₂₆ H ₂₁ F ₆ NO ₅	541.1324	181.0648*, 93.0695, 141.0692	30.629	0.9959	0.9994	0.025	0.15
118	B	aldrin (艾氏剂)	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	361.8757	91.0537*, 292.9265, 186.0224	19.552	0.9993	0.9966	0.025	0.15
119	B	ametryn (莠灭净)	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	227.1205	227.1202*, 212.0964, 170.0508	18.464	0.9992	0.9978	0.025	0.15
120	B	atraton (莠去通/阿特拉通)	C ₉ H ₁₇ N ₅ O	211.1433	196.1187*, 169.0952, 211.1422	14.955	0.9997	0.9990	0.025	0.15
121	B	atrazine (莠去津/阿特拉津)	C ₈ H ₁₄ CIN ₃	215.0938	200.0695*, 173.0458, 202.0664	15.327	0.9935	0.9987	0.025	0.15
122	B	azinphos-ethyl (益棉磷)	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS ₂	345.0371	132.0440*, 160.0500, 104.0491	30.560	0.9991	0.9981	0.025	0.15
123	B	beflubutamid (氟丁酰草胺)	C ₁₈ H ₁₇ F ₄ NO ₂	355.1195	91.0547*, 176.1069, 193.0268	21.668	0.9991	0.9993	0.025	0.15
124	B	benalaxyl (苯霜灵)	C ₂₀ H ₂₃ NO ₃	325.1678	148.1136*, 91.0537, 176.1066	25.936	0.9965	0.9978	0.025	0.15
125	B	benfluralin (乙丁氟灵)	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	335.1093	292.0545*, 264.0221, 206.0293	14.013	0.9942	0.9998	0.025	0.15
126	B	bifenox (甲氧除草醚)	C ₁₄ H ₉ Cl ₂ NO ₅	340.9858	340.9848*, 189.0094, 173.0147	28.699	0.9995	0.9989	0.025	0.15
127	B	biphenyl (联苯)	C ₁₂ H ₁₀	154.0783	154.0776*, 128.0613, 115.0537	8.269	0.9999	0.9972	0.025	0.15
128	B	bromophos-ethyl (乙基溴硫磷)	C ₁₀ H ₁₂ BrCl ₂ O ₃ PS	391.8805	302.8460*, 96.9503, 358.9085	22.192	0.9933	0.9966	0.025	0.15
129	B	butachlor (丁草胺)	C ₁₇ H ₂₆ CINO ₂	391.8805	176.1068*, 160.1118, 146.0958	22.666	1.0000	0.9911	0.025	0.15
130	B	butamifos (抑草磷)	C ₁₃ H ₂₁ N ₃ O ₄ PS	332.0960	286.1024*, 95.9662, 200.0104	22.968	0.9990	0.9936	0.025	0.15
131	B, C	carbofuran (克百威)	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	221.1052	149.0591*, 131.0483, 103.0537	15.207	0.9987	0.9996	0.010	0.15
132	B	trans-chlordane (反式-氯丹)	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	405.7978	372.8256*, 236.8403, 271.8095	21.950	0.9969	0.9994	0.025	0.15
133	B	chlorfenson (杀螨酯)	C ₁₂ H ₈ Cl ₂ O ₃ S	301.9571	174.9614*, 110.9997, 98.9990	22.825	0.9746	0.9996	0.025	0.15
134	B	chlorfenvinphos (毒虫畏)	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₃ P	357.9695	266.9376*, 323.0001, 294.9685	21.532	0.9950	0.9998	0.025	0.15
135	B	chlorobenzilate (乙酯杀螨醇)	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ O ₃	324.0320	138.9953*, 251.0034, 110.9989	24.570	0.9998	0.9941	0.025	0.15
136	B	chloroneb (氯苯甲醚)	C ₈ H ₈ Cl ₂ O ₂	205.9901	190.9669*, 205.9893, 112.9784	10.568	0.9951	1.0000	0.025	0.15
137	B	chlorpropham (氯苯胺灵)	C ₁₀ H ₁₂ CINO ₂	213.0557	127.0178*, 171.0076, 213.0548	13.334	0.9994	0.9994	0.025	0.15
138	B	chlorpyrifos (毒死蜱)	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	348.9263	96.9503*, 196.9192, 257.8940	19.660	0.9993	0.9994	0.025	0.15
139	B	chlorpyrifos-methyl (甲基毒死蜱)	C ₇ H ₇ Cl ₃ NO ₃ PS	320.8950	285.9268*, 124.9819, 109.0046	18.086	0.9994	0.9992	0.025	0.15
140	B	clomazone (异噁草酮)	C ₁₂ H ₁₄ CINO ₂	239.0713	125.0162*, 204.1030, 127.0122	15.390	0.9991	0.9941	0.025	0.15

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Group	Compound	Molecular formula	Exact mass/u	Characteristic ions (m/z)	t _R /min	r ²		LOQs/(mg/kg)	
							Fresh chilli	Dried chilli	Fresh chilli	Dried chilli
141	B, C	coumaphos (蝇毒磷)	C ₁₄ H ₁₆ ClO ₂ PS	362.0145	362.0152*, 225.9855, 109.0052	31.913	0.9971	0.9999	0.010	0.15
142	B	cyfluthrin (氟氰菊酯)	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ FNO ₃	433.0648	163.0071*, 206.0598, 127.0290	32.692-33.093	0.9968	0.9924	0.025	0.15
143	B	cyproconazole (环丙唑醇)	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	291.1138	222.0424*, 138.9940, 125.0146	24.155	0.9993	0.9995	0.025	0.15
144	B	cyprodinil (啉菌环胺)	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	225.1266	224.1232*, 210.1021, 131.0599	20.885	0.9933	0.9991	0.025	0.15
145	B	desmethryn (敌草净)	C ₈ H ₁₅ N ₃ S	213.1048	213.1044*, 198.0807, 171.0571	17.638	0.9986	0.9998	0.025	0.15
146	B	diazinon (二嗪磷)	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	304.1011	137.0707*, 179.1179, 199.0626	16.405	0.9995	0.9995	0.025	0.15
147	B	diclofop-methyl (禾草灵)	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ O ₄	340.0269	252.9827*, 340.0264, 120.0564	26.875	0.9966	0.9998	0.025	0.15
148	B	dicrotofos (百治磷)	C ₈ H ₁₆ NO ₃ P	237.0766	127.0140*, 109.0038, 67.0173	13.846	0.9978	0.9879	0.025	0.15
149	B	dieldran (狄氏剂)	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	377.8706	262.8563*, 79.0540, 236.8404	24.123	0.9967	0.9993	0.025	0.15
150	B	difenoconazole (苯醚甲环唑)	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	405.0647	323.0237*, 264.9818, 325.0199	35.862	0.9972	0.9925	0.025	0.15
151	B	diniconazole (烯啶醇)	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O	325.0749	268.0035*, 232.0270, 70.0397	24.776	0.9958	0.9968	0.025	0.15
152	B	diphenylamine (二苯胺)	C ₁₂ H ₁₁ N	169.0892	169.0920*, 83.5360, 141.0688	12.727	0.9980	0.9898	0.025	0.15
153	B	dipropetryn (异丙净)	C ₁₁ H ₂₁ N ₃ S	255.1518	255.1515*, 184.0649, 240.1276	19.585	0.9959	0.9991	0.025	0.15
154	B	ethiolate (硫草敌)	C ₇ H ₁₂ NOS	161.0874	100.0759*, 72.0443, 161.0864	5.563	0.9991	0.9953	0.025	0.15
155	B	ethion (乙硫磷)	C ₃ H ₂₂ O ₄ P ₂ S ₄	383.9876	230.9739*, 96.9505, 124.9815	25.137	0.9995	0.9993	0.025	0.15
156	B	ethofumesate (乙氧呋草黄)	C ₁₃ H ₁₈ O ₃ S	286.0875	161.0596*, 207.1015, 137.0592	19.300	0.9993	0.9980	0.025	0.15
157	B	etoxazole (乙螨唑)	C ₂₁ H ₂₃ F ₂ NO ₂	359.1697	141.0142*, 187.1113, 204.1382	28.533	0.9994	0.9998	0.025	0.15
158	B	etridazole (土菌灵)	C ₃ H ₅ Cl ₃ N ₂ OS	245.9188	182.9176*, 210.9490, 139.9118	9.546	0.9976	0.9994	0.025	0.15
159	B	etrinfos (乙噻硫磷)	C ₁₀ H ₁₇ N ₂ O ₄ PS	292.0647	153.0656*, 181.0970, 292.0641	16.955	0.9969	0.9984	0.025	0.15
160	B	famphur (伐灭磷)	C ₁₀ H ₁₆ NO ₃ PS ₂	325.0208	218.0156*, 93.0092, 124.9812	25.830	0.9959	0.9998	0.025	0.15
161	B	fenbuconazole (腈苯唑)	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₄	336.1142	129.0569*, 198.0898, 103.0535	32.629	0.9988	0.9970	0.025	0.15
162	B	fenitrothion (杀螟硫磷)	C ₉ H ₁₂ NO ₃ PS	277.0174	124.9816*, 260.0140, 109.0046	19.154	0.9933	0.9992	0.025	0.15
163	B	fenobucarb (仲丁威)	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	207.1259	121.0648*, 150.1033, 91.0537	12.510	0.9997	0.9971	0.025	0.15
164	B	fenpropathrin (甲氧菊酯)	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃	349.1678	181.0647*, 97.1007, 125.0955	28.444	1.0000	0.9982	0.025	0.15
165	B, C	fipronil (氟虫腴)	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ OS	435.9387	366.9429*, 212.9479, 350.9473	21.635	0.9994	0.9966	0.010	0.15
166	B	fluzafop-butyl (吡氟禾草灵)	C ₁₉ H ₂₀ F ₃ NO ₄	383.1344	282.0741*, 254.0419, 383.1336	24.414	0.9935	0.9990	0.025	0.15
167	B	flucythrimate (氟氧戊菊酯)	C ₂₆ H ₂₅ F ₂ NO ₄	451.1595	157.0456*, 199.0924, 225.0774	33.720, 34.092	0.9968	0.9997	0.025	0.15
168	B	fludotoxonil (咯菌腈)	C ₁₂ H ₆ F ₂ N ₂ O ₂	248.0397	248.0392*, 127.0409, 154.0517	23.409	0.9992	0.9990	0.025	0.15
169	B	fluorodifen (三氟硝草醚)	C ₁₃ H ₇ F ₃ N ₂ O ₅	328.0307	190.0106*, 126.0144, 146.0209	23.058	0.9992	0.9984	0.025	0.15
170	B	epoxiconazole (氟环唑)	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	329.0731	192.0325*, 138.0104, 165.0215	27.364	0.9995	0.9993	0.025	0.15
171	B	fluquinconazole (氟唑唑)	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ FN ₅ O	375.0090	340.0397*, 108.0238, 298.0176	31.876	0.9954	0.9985	0.025	0.15
172	B	fluvinalate (氟胺氰菊酯)	C ₂₅ H ₂₂ ClNO ₃	502.1271	250.0600*, 205.9980, 181.0644	35.422, 35.548	0.9992	0.9995	0.025	0.15
173	B	hexaconazole (己唑醇)	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O	313.0749	213.9932*, 83.0473, 215.9899	22.988	0.9966	0.9994	0.025	0.15
174	B	iprodione (异菌脲)	C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₃	329.0334	314.0091*, 186.9577, 243.9791	27.747	0.9961	0.9990	0.025	0.15
175	B, C	isazophos (氯唑磷)	C ₉ H ₁₇ ClN ₃ O ₃ PS	313.0417	118.9878*, 96.9504, 161.0347	16.869	0.9997	0.9995	0.010	0.15

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Group	Compound	Molecular formula	Exact mass/u	Characteristic ions (m/z)	t _R /min	r ²		LOQs/(mg/kg)	
							Fresh chilli	Dried chilli	Fresh chilli	Dried chilli
176	B, C	isocarbophos (水胺硫磷)	C ₁₁ H ₁₆ NO ₄ PS	289.0538	135.9977*, 121.0281, 112.9994	20.225	1.0000	0.9996	0.010	0.15
177	B	isofenphos-oxon (氧异柳磷)	C ₁₅ H ₂₄ NO ₃ P	329.1392	229.0257*, 200.9941, 121.0268	20.360	0.9988	0.9921	0.025	0.15
178	B	isoprothioline (稻瘟灵)	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ S ₂	290.0647	117.9903*, 161.9799, 188.9672	23.214	0.9991	0.9994	0.025	0.15
179	B	cyhalothrin (高效氯氟氰菊酯)	C ₂₃ H ₁₉ ClF ₃ NO ₃	449.1006	181.0646*, 197.0338, 141.0511	30.198, 30.633	0.9980	0.9994	0.025	0.15
180	B	leptophos (溴苯磷)	C ₁₃ H ₁₀ BrCl ₂ O ₂ PS	409.8700	171.0023*, 376.8978, 155.0248	29.386	0.9979	0.9998	0.025	0.15
181	B	malaaxon (马拉氧磷)	C ₁₀ H ₁₉ O ₇ PS	314.0589	127.0362*, 99.0071, 141.9844	18.269	0.9994	0.9999	0.025	0.15
182	B	malathion (马拉硫磷)	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330.0361	127.0384*, 173.0804, 99.0072	19.628	0.9978	0.9991	0.025	0.15
183	B	metenacet (苯噻酰草胺)	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	298.0776	192.0110*, 136.0211, 120.0801	29.717	0.9995	0.9994	0.025	0.15
184	B, C	methidathion (杀扑磷)	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃	301.9619	145.0063*, 85.0392, 58.0290	22.073	0.9998	0.9993	0.010	0.15
185	B	methoprene (烯虫酯)	C ₁₉ H ₃₄ O ₃	310.2508	111.0440*, 73.0648, 55.0542	21.934	0.9958	0.9942	0.025	0.15
186	B	methoxychlor (甲氧滴滴涕)	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ O ₂	344.0138	227.1066*, 152.0615, 195.0801	28.308	0.9999	0.9927	0.025	0.15
187	B	monolinuron (绿谷隆)	C ₉ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	214.0509	152.9971*, 90.0334, 125.0015	15.280	0.9999	0.9988	0.025	0.15
188	B	myclobutanil (腈菌唑)	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄	288.1142	179.0240*, 150.0099, 137.0144	23.708	0.9993	0.9993	0.025	0.15
189	B	naled (二溴磷)	C ₄ H ₇ Br ₂ Cl ₂ O ₄ P	377.7826	109.0043*, 144.9806, 184.9751	13.480	0.9995	0.9972	0.025	0.15
190	B	napropamide (敌草胺)	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	271.1572	72.0807*, 128.1065, 100.1115	22.928	0.9965	0.9974	0.025	0.15
191	B	nitrofen (除草醚)	C ₁₂ H ₇ Cl ₂ NO ₃	282.9803	282.9793*, 202.0173, 139.0528	24.122	0.9995	0.9988	0.025	0.15
192	B, C	omethoate (草乐果)	C ₃ H ₁₂ NO ₄ PS	213.0225	110.0120*, 156.0002, 78.9940	12.282	0.9995	0.9955	0.010	0.15
193	B	oxadixyl (噁霜灵)	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄	278.1267	132.0803*, 163.0986, 105.0693	25.084	0.9943	0.9964	0.025	0.15
194	B	paclobutrazol (多效唑)	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₃ O	293.1295	236.0583*, 125.0147, 167.0254	22.265	0.9983	0.9969	0.025	0.15
195	B, C	parathion-methyl (甲基对硫磷)	C ₈ H ₁₀ NO ₃ PS	263.0017	263.0010*, 109.0051, 233.0253	18.086	0.9993	0.9969	0.010	0.15
196	B	pentimethalin (二甲戊灵)	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	281.1376	252.0982*, 162.0778, 191.0690	21.157	0.9998	0.9975	0.025	0.15
197	B	pentachloroaniline (五氯苯胺)	C ₆ H ₂ Cl ₅ N	262.8630	264.8600*, 191.9165, 229.8901	17.310	0.9993	0.9997	0.025	0.15
198	B	pentachloronitrobenzene (五氯硝基苯)	C ₆ Cl ₅ NO ₂	292.8372	236.8407*, 213.8717, 248.8407	15.765	0.9974	0.9996	0.025	0.15
199	B	phosalone (伏杀硫磷)	C ₁₂ H ₁₅ ClNO ₄ PS ₂	366.9869	181.9999*, 121.0408, 96.9502	29.329	0.9962	0.9998	0.025	0.15
200	B, C	phosfolan (硫环磷)	C ₇ H ₁₄ NO ₃ PS ₂	255.0153	139.9565*, 167.9874, 196.0185	21.429	0.9980	0.9663	0.010	0.15
201	B	phosmet (亚胺硫磷)	C ₁₁ H ₁₂ NO ₄ PS ₂	316.9945	160.0395*, 77.0380, 133.0274	27.920	0.9990	0.9995	0.025	0.15
202	B, C	phosphamidon (磷胺)	C ₁₀ H ₁₉ ClNO ₃ P	299.0689	127.0153*, 264.0994, 109.005	16.438	0.9995	0.9999	0.010	0.15
203	B	pirimiphos ethyl (啞啞磷)	C ₁₃ H ₂₄ N ₃ O ₃ PS	333.1276	168.0589*, 318.1040, 304.0879	20.869	0.9997	0.9998	0.025	0.15
204	B	procymidone (腐霉利)	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	283.0167	96.0567*, 283.0164, 67.0542	21.811	0.9996	0.8399	0.025	0.15
205	B	profenofos (丙溴磷)	C ₁₁ H ₁₅ BrClO ₃ PS	371.9351	207.9102*, 96.9503, 336.9655	23.270	0.9999	0.9972	0.025	0.15
206	B	prometryn (扑草净)	C ₁₀ H ₁₉ N ₃ S	241.1361	184.0663*, 241.1358, 226.1122	18.620	0.9949	0.9691	0.025	0.15
207	B	propyzamide (炔苯腓草胺)	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO	255.0218	172.9565*, 144.9602, 254.0132	15.993	0.9995	0.9964	0.025	0.15
208	B	propanil (敌稗)	C ₉ H ₉ Cl ₂ NO	217.0061	160.9792*, 162.9761, 217.0056	17.173	0.9983	0.9995	0.025	0.15
209	B	propiconazole (丙环唑)	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	341.0698	172.9552*, 259.0282, 190.9653	26.158, 26.352	0.9991	0.9997	0.025	0.15
210	B	prothiofos (丙硫磷)	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₂ O ₂ PS ₂	343.9628	112.9275*, 308.9937, 266.9464	23.141	0.9993	0.9997	0.025	0.15

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Group	Compound	Molecular formula	Exact mass/ <i>u</i>	Characteristic ions (<i>m/z</i>)	<i>t_R</i> /min	<i>r</i> ²		LOQs/(mg/kg)	
							Fresh chilli	Dried chilli	Fresh chilli	Dried chilli
211	B	pyridaphenthion (吡嗪硫磷)	C ₁₄ H ₁₇ N ₂ O ₄ PS	340.0647	199.0859*, 96.9502, 340.0634	27.906	0.9958	0.9998	0.025	0.15
212	B	pyrimethanil (嘧霉胺)	C ₁₂ H ₁₃ N ₃	199.1110	198.1093*, 183.0786, 91.0411	16.176	0.9970	0.9962	0.025	0.15
213	B	fenchlorphos (皮蝇磷)	C ₈ H ₈ Cl ₃ O ₃ PS	319.8997	284.9318*, 124.9817, 78.9941	18.633	0.9969	0.9993	0.025	0.15
214	B	simazine (西玛津)	C ₇ H ₁₂ CIN ₅	201.0781	201.0770*, 186.0536, 173.0455	15.105	0.9992	0.9969	0.025	0.15
215	B	tecnazene (四氧硝基苯)	C ₆ HCl ₄ NO ₂	258.8761	202.8794*, 214.8794, 260.8722	12.418	0.9994	0.9981	0.025	0.15
216	B	terbutylazine (特丁津)	C ₉ H ₁₆ CIN ₅	229.1094	214.0856*, 173.0466, 138.0769	15.877	0.9995	0.9989	0.025	0.15
217	B	terbutryn (特丁净)	C ₁₀ H ₁₉ N ₃ S	241.1361	185.0737*, 170.0494, 226.1120	19.081	0.9966	0.9999	0.025	0.15
218	B	tetrachlorvinphose (杀虫畏)	C ₁₀ H ₉ Cl ₄ O ₄ P	363.8993	328.9299*, 109.0043, 239.8870	22.510	0.9995	0.9999	0.025	0.15
219	B	tetraconazole (四氟醚唑)	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ F ₄ N ₃ O	371.0215	336.0526*, 170.9760, 158.9749	20.355	0.9983	0.9949	0.025	0.15
220	B	thionazin (虫线磷)	C ₈ H ₁₃ N ₂ O ₃ PS	248.0385	107.0595*, 96.9502, 142.9999	12.475	0.9997	0.9989	0.025	0.15
221	B	tolclofos-methyl (甲基立枯磷)	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ O ₃ PS	299.9544	264.9895*, 124.9816, 249.9613	18.245	1.0000	0.9936	0.025	0.15
222	B	trichloronat (毒壤磷)	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₃ O ₂ PS	331.9361	108.9869*, 268.9354, 296.9668	20.394	0.9998	0.9988	0.025	0.15
223	C	amitraz (双甲脒)	C ₁₉ H ₂₃ N ₃	293.1886	132.0805*, 162.1151, 147.0915	29.927	0.9964		0.010	
224	C	azoxystrobin (啉菌酯)	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	403.1168	344.1022*, 388.0916, 360.0973	37.047	0.9998		0.010	
225	C	bifenazate (联苯肼酯)	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₃	300.1468	258.0993*, 300.1458, 196.0753	28.345	0.9991		0.010	
226	C	buprofezin (噁嗪酯)	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ OS	305.1562	175.0864*, 105.0574, 119.0365	23.771	0.9999		0.010	
227	C	butralin (仲丁灵)	C ₁₄ H ₂₁ N ₃ O ₄	295.1532	266.1143*, 220.1075, 250.1183	20.584	0.9995		0.010	
228	C	cadusafos (硫线磷)	C ₁₀ H ₂₃ O ₂ PS ₂	270.0877	158.9697*, 130.9384, 113.9356	14.067	0.9999		0.010	
229	C	captan (克菌丹)	C ₉ H ₈ Cl ₃ NO ₂ S	298.9336	149.0463*, 113.9089, 235.9686	21.380	0.9929		0.010	
230	C	carbaryl (甲萘威)	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	201.0790	144.0568*, 115.0534, 116.0611	18.269	0.9999		0.010	
231	C	chlorothalonil (百菌清)	C ₈ Cl ₄ N ₂	263.8810	263.8807*, 265.8777, 228.9113	16.777	1.0000		0.010	
232	C	chlordimeform (杀虫脒)	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂	196.0762	181.0526*, 117.0606, 152.0256	13.478	0.9955		0.010	
233	C	fenamiphos (苯线磷)	C ₁₃ H ₂₂ NO ₃ PS	303.1058	154.0442*, 303.1033, 260.0501	23.068	0.9999		0.010	
234	C	fenamiphos sulfoxide (苯线磷亚砷)	C ₁₃ H ₂₂ NO ₄ PS	319.1007	154.0445*, 122.0362, 139.0202	27.964	0.9950		0.010	
235	C	fenamiphos sulfone (苯线磷砷)	C ₁₃ H ₂₂ NO ₃ PS	335.0951	292.0399*, 320.0711, 214.0619	28.020	0.9997		0.010	
236	C	fluzinam (氟啶胺)	C ₁₃ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ O ₄	463.9508	417.9589*, 371.9627, 336.9944	21.470	0.9999		0.010	
237	C	fluopyram (氟吡菌酰胺)	C ₁₆ H ₁₁ ClF ₆ N ₂ O	396.0464	173.0211*, 145.0259, 223.0241	21.626	0.9999		0.010	
238	C	heptachlor (七氯)	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	369.8205	271.8098*, 236.8410, 336.8483	18.239	0.9999		0.010	
239	C	indoxacarb (苜虫威)	C ₂₂ H ₁₇ ClF ₃ N ₃ O ₇	527.0707	218.0425*, 264.0294, 527.0713	36.397	0.9943		0.010	
240	C	mirex (灭蚊灵)	C ₁₀ H ₆ NO ₂ SF ₁₇	526.9848	271.8110*, 236.8408, 331.8091	29.499	0.9998		0.010	
241	C	picoxystrobin (啉菌酯)	C ₁₈ H ₁₆ F ₃ NO ₄	367.1026	145.0654*, 303.1022, 335.0763	23.015	0.9997		0.010	
242	C	tolylfluanid (甲苯氟磺胺)	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₂ FN ₂ O ₂ S ₂	345.9774	137.0309*, 181.0792, 237.9651	21.321	0.9999		0.010	
243	C	trifluralin (氟乐灵)	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	335.1093	264.0233*, 306.0699, 248.0278	13.915	0.9991		0.010	
244	C	dichlofluanid (苯氟磺胺)	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ FN ₂ O ₂ S ₂	331.9618	123.0139*, 167.0634, 223.9493	19.397	1.0000		0.010	
IS		heptachlor epoxide b (环氧七氯 b)	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	385.8160	352.8431*, 354.8405, 262.8551	21.043				

Group: group of reference material solution. * Quantitative ion.

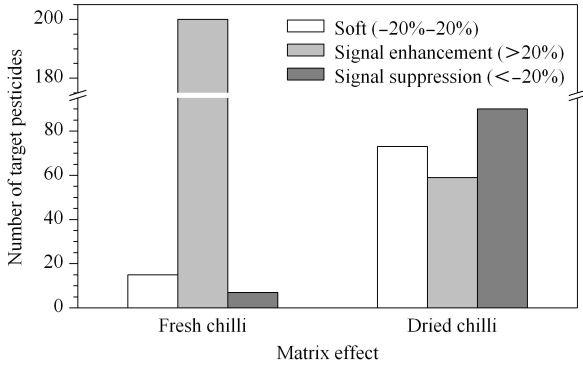


图 2 222 种农药在辣椒中的基质效应分布

Fig. 2 Distribution of matrix effects of the 222 pesticides in chili

2.2.2 基质效应的补偿及实验条件的优化

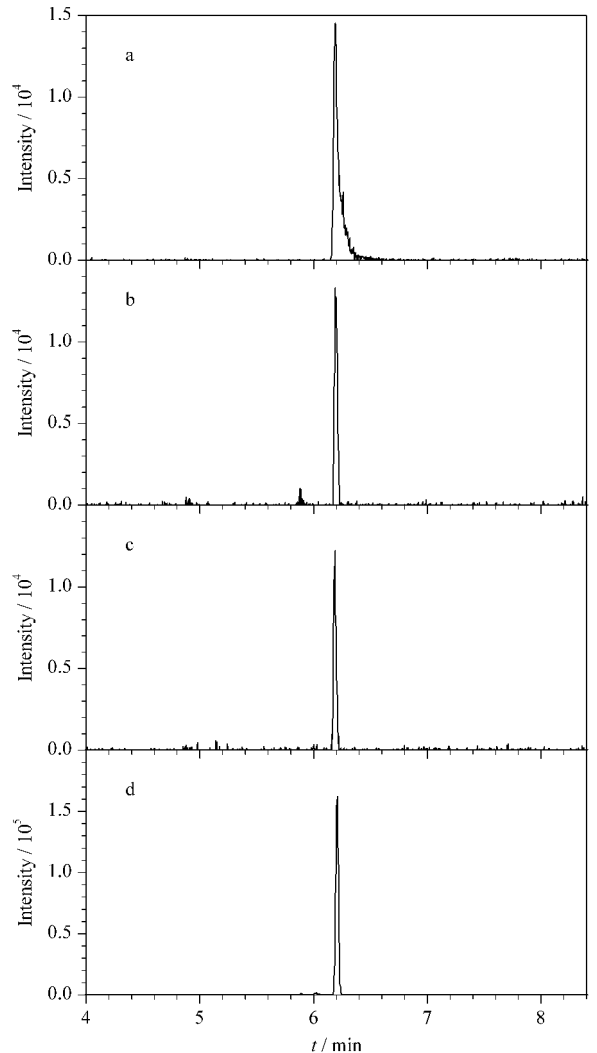
目前常用的补偿基质效应的方法主要有基质净化、加入 AP 和基质匹配校准法等。基质匹配标准溶液应用最为广泛,但其要求有严格匹配的空白基质。AP 已被证明能够有效解决有机磷和拟除虫菊酯等类农药残留分析中基质效应导致的诱导增强、峰形拖尾、灵敏度差、重现性差及线性差等问题,常用的 AP 有 L-古洛糖酸内酯、D-山梨醇、乙二醇、聚乙二醇和橄榄油等^[22-26]。分别用丙酮、加入 AP 的丙酮溶液和两种空白基质提取液配制质量浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 A、B 两组的农药混合标准溶液,比较其中有机磷类农药响应和峰形的差异。结果显示,与未添加 AP 的标准溶液相比,添加 AP 的标准溶液中敌敌畏的响应有所降低,但添加 AP 的标准溶液中敌敌畏的峰形更好,且没有了拖尾现象;添加 AP 的标准溶液与鲜辣椒基质匹配标准溶液中敌敌畏的峰形、响应均相当;干辣椒基质匹配标准溶液中敌敌畏的响应远高于另外 3 种标准溶液中敌敌畏的响应,峰面积差别达 10 倍以上(见图 3)。其他有机磷类农药如甲胺磷、乙酰甲胺磷等均具有类似的结果。说明 AP 能够用于鲜辣椒中补偿基质效应,这与文献报道^[22-24]以及本实验室在进行果蔬鲜样的农药残留分析时的结果相一致,可以在没有对应的空白鲜辣椒基质时应用 AP 来进行农药的筛查分析;而在干辣椒中,AP 补偿基质效应的效果有限,不适宜将 AP 用于干辣椒中农药的筛查分析,实际应用时,基质匹配标准溶液所得到的结果更为准确。基于此,本方法采用基质匹配校准法来补偿基质效应并对样品中的农药进行校准定量。

在前处理过程中,对 GB 23200.113-2018 中的

QuEChERS 前处理方法进行了改进。保持整个提取过程的非高温环境,从而减少低挥发性农药的损失,采用过夜冷冻 ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) 后的提取溶剂进行提取,防止提取过程中因盐包吸水放热使体系温度过高;离心机温度和氮吹水浴温度分别不超过 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$,氮气气流尽量放缓。在提取液及标准溶液中加入固定含量内标 ($0.18\text{ }\mu\text{g}$ 环氧七氯 B),比较在每次进样时内标物的响应变化,对设备稳定性进行校正,避免仪器波动对结果的干扰。

2.3 定性方法的建立

本文通过采集样品的轮廓质谱图 (profile) 获取分析物离子的峰形和原始分辨率信息,应用

图 3 不同基质中敌敌畏 ($100\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$) 的色谱图Fig. 3 Chromatograms of dichlorvos at $100\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ in different matrices

a. acetone; b. $1\text{ g}/\text{L}$ L(+)-gulonic acid gamma-lactone and $0.5\text{ g}/\text{L}$ D-sorbitol in acetone; c. blank matrix of fresh chilli; d. blank matrix of dried chilli.

Monitoring ion; m/z 109.0043, retention time 6.188 min.

MassHunter 软件对所采集的轮廓质谱图数据进行 SureMass 转换后,借助建立的 PCDL 库进行目标物的筛查匹配,主要筛查参数为保留时间最大偏差、目标物特征离子精确质量偏差范围、特征离子匹配数量。

保留时间偏差是筛查检测的一个重要参数。保留时间偏差设置过宽或过窄可能会造成假阳性或假阴性。在实际方法建立与筛查过程中发现,在设备、色谱柱、环境正常的情况下,色谱系统稳定性较高,保留时间偏差一般不超过 0.1 min,本工作中这种稳定性也不受基质的影响,但因为同分异构体的存在,不同化合物对保留时间偏差设置的要求存在差异。氯氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯配制于不同的混合标准溶液中,在实验条件下有完全相同的特征离子(见表 1, m/z 163.0071, 206.0598, 127.0290),由图 4 可知,在 31~34 min 的窗口时间内,3 种物质裂解得到的特征离子 m/z 163.0071 有共计 10 个未完全分离的色谱峰,如果保留时间偏差范围设置过宽,这些色谱峰相互之间容易有干扰导致假阳性和定量不准,增加后期人工手动鉴定和精确定量的工作量;同时,上述 3 种农药化合物以及丙环唑、氟胺氰菊酯、氯氟氰菊酯存在同分异构体,同分异构体之间因为特征离子相同、保留时间接近而导致色谱峰分离度不佳,保留时间偏差如果设置过窄将导致漏报使结果出现假阴性。针对上述情形,在对保留时间进行设定时,拟除虫菊酯类农药和丙环唑的保留时间设定为其所有异构体保留时间的中间点,偏差范围设置为 ± 0.25 min。同时,在设备使用前及时后进行设备维护和保留时间锁定,保证目标物保留时间的稳定性。

目标物的精确质量作为筛查分析的关键参数,是高分辨质谱(HRMS)的最大优势,其偏差范围代表着筛查的选择性和特异性范围。农业农村部公告第 312 号和欧盟 SANTE/12682/2019 均要求目标物质量偏差低于 5×10^{-6} 。本文实验发现,纯溶剂配制的目标农药质量偏差能够始终保持在 5×10^{-6} 以内,但是两种空白基质提取液配制的目标农药质量偏差有较多大于 5×10^{-6} 甚至 10×10^{-6} ,例如甲胺磷在鲜辣椒和干辣椒中的质量偏差分别达到了 11.4×10^{-6} 和 12.1×10^{-6} ,如果将质量偏差范围设置为 5×10^{-6} 以内,在借助建立的 PCDL 库进行筛查时,容易出现假阴性,基于此,本工作将目标农药的精确质量偏差阈值设置为 20×10^{-6} 。

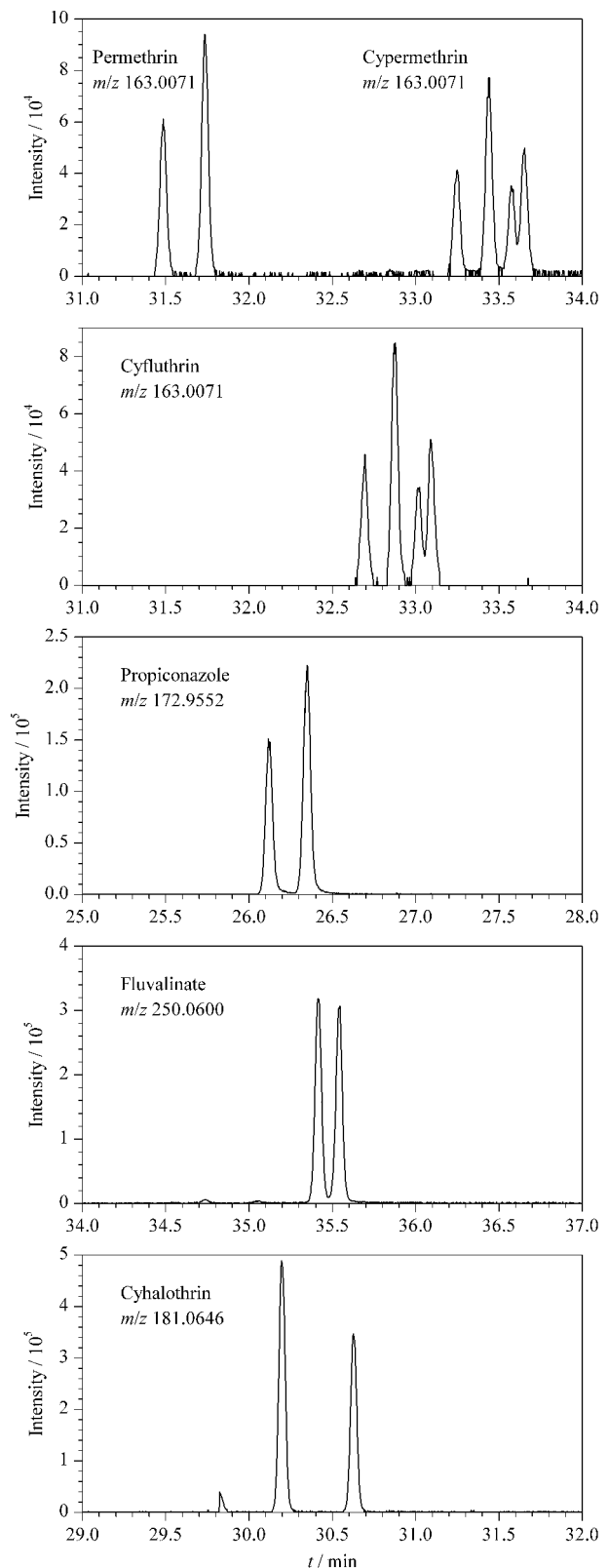


图 4 丙酮中丙环唑和 5 种拟除虫菊酯类农药标准溶液 (200 $\mu\text{g/L}$) 的特征离子色谱图

Fig. 4 Characteristic ion chromatograms of standard solutions of propiconazole and five pyrethroid pesticides at 200 $\mu\text{g/L}$ in acetone

特征离子的数量是影响结果准确性的一项重要参数。表 1 中给出了利用参考标准物质所构建的数据库当中的化合物的 3 个特征离子信息,目标化合物裂解得到的片段数量一般多于 3 个,给出的 3 个特征离子为该化合物在实验条件下响应最高的特征离子,数据库中实际保留更多的特征离子数量以提高定性筛查的准确性。

为尽量降低假阴性,本文给出的保留时间和精确质量数阈值较宽,会在一定程度上增加假阳性报告的概率。在软件给出筛查结果后,还需手动对可疑检出农药进行人工鉴定和确证。包括考察目标物的峰形、离子相对丰度等。

2.4 定量方法的验证

本文在对样品进行复溶时加入了等量的内标,内标法所得校正曲线的线性相关系数和定量结果与外标法相比并无显著差异,但是通过每次进样时内标物响应的变化,能够对仪器的稳定性进行判断,必要时对设备进行维护保养。对样品进行测定时使用的校正曲线为内标法校正所得,用以抵消设备稳定性变化对定量结果带来的影响。鲜辣椒基质中 244 种农药的线性相关系数 r^2 均大于 0.99,线性范围在 0.05~1.00 mg/L (200 种)、0.01~1.00 mg/L (44 种);干辣椒基质中 222 种农药的线性相关系数 $r^2 \geq 0.99$ 的比例为 95.46%,线性范围在 0.04~1.00 mg/L,方法线性良好。

欧盟指南 SANTE/12682/2019 要求在一系列质量浓度水平进行添加回收试验以确定筛查限 (SDL),农业农村部公告第 312 号中要求对于有参考标准品的化合物需进行方法中筛查检出限的补充,但未给出确定筛查检出限的方法。本文在进行定量方法验证时未参考欧盟指南单独考察 SDL,主要确定了方法的定量限 (LOQ)。考察了 244 种农

药在鲜辣椒基质中的加标回收及检出情况,以信噪比 (S/N) ≥ 10 对应的添加水平作为 LOQ, MRL 高于 0.050 mg/kg 或暂无限量值规定的农药有 200 种,其 $LOQ \leq 0.025$ mg/kg; MRL 不高于 0.050 mg/kg 的有 44 种,其 $LOQ \leq 0.010$ mg/kg。干辣椒中农药残留限值均较高,0.040 mg/L 基质标准溶液相当于样品含量 0.15 mg/kg。考察 222 种农药在干辣椒基质中的加标回收及检出情况,以信噪比 $S/N \geq 10$ 对应的添加水平作为 LOQ,干辣椒基质中 222 种农药的 $LOQ \leq 0.15$ mg/kg。具体化合物信息、分组信息、相关系数 (r^2)、LOQ 等信息见表 1。

对空白鲜辣椒和干辣椒样品进行农药的加标回收试验,每个水平重复 5 次 ($n=5$) 并计算回收率,结果见表 2。鲜辣椒中 MRL 不高于 0.050 mg/kg 的 44 种农药在 1 倍和 2.5 倍 LOQ 即 0.010 和 0.025 mg/kg 两个水平进行加标回收试验,回收率在 60%~120% 的农药种类占比分别为 88.64% 和 100%;鲜辣椒中 MRL 高于 0.050 mg/kg 或暂无限量值规定的 200 种农药在 1 倍、2 倍和 10 倍 LOQ 即 0.025、0.050 和 0.25 mg/kg 3 个添加水平下,回收率在 60%~120% 的农药种类占比分别为 49.50%、87.00% 和 89.50%。干辣椒中 222 种农药在 1 倍、2 倍和 10 倍 LOQ 即 0.15、0.30 和 1.5 mg/kg 3 个添加水平下,回收率在 60%~120% 占比分别为 72.52%、73.42% 和 81.53%。

在定量方法验证中,两种基质中农药的最低添加水平均不高于该农药在该基质中的 MRL,在最低添加水平,虽然部分农药回收率不佳 (回收率 $< 60\%$ 或 $> 120\%$),但所有添加的农药均能在 1.6 节的预设条件下完成定性筛查和确证。在实际应用中,若样品中筛查出的农药有 MRLs 规定,一方面可利用已建立的该农药的校正曲线进行定量分析,另一方面

表 2 244 种农药在鲜辣椒中 4 个水平和干辣椒中 3 个水平下的加标回收率 ($n=5$)

Table 2 Recoveries of 244 pesticides at four levels in fresh chilli and three levels in dried chilli ($n=5$)

Sample	Number of pesticides added	Added/ (mg/kg)	Ratios/%		
			Recovery $< 60\%$	$60\% \leq \text{recovery} \leq 120\%$	Recovery $> 120\%$
Fresh chilli	44 ¹⁾	0.010	6.82	88.64	4.55
		0.025	0	100.00	0
	200 ²⁾	0.025	8.00	49.50	42.50
		0.050	5.50	87.00	7.50
		0.25	1.50	89.50	9.00
Dried chilli	222	0.15	15.32	72.52	12.16
		0.30	14.41	73.42	12.17
		1.5	6.76	81.53	11.71

1) MRL ≤ 0.050 mg/kg; 2) MRL > 0.050 mg/kg.

可再借助气相色谱-质谱联用仪、液相色谱-串联质谱仪等设备,对样品中残留的农药进行检测以进一步定量来满足日常监管工作的需要。

2.5 实际样品检测与分析

采用本文所建立的 GC-Q-TOF/MS 筛查确证技术对市售的辣椒样品进行 244 种农药残留的筛查分析。样品包含 12 个鲜辣椒样品和 14 个干辣椒样品,鲜辣椒样品购于武汉各实体超市,产地为山东和湖北两省;干辣椒样品为网购样品,产地涉及四川、河南、山东、重庆等 8 个省(市)。在 9 个鲜辣椒样品和 3 个干辣椒样品中筛查出 8 种农药化合物,经人工鉴定后确定了该筛查结果,表明这 8 种农药存在于相应样品中。同时,借助建立的标准曲线对这 8 种农药进行了定量,样品中农药残留筛查和定量结果见表 3。

经软件筛查和人工鉴定,在鲜辣椒样品中,确证 7 种农药甲草胺、杀螨酯、烯唑醇、苯醚甲环唑、丙环唑、六氯苯、四氟醚唑共 10 项次;在干辣椒样品中,筛查确证 2 种农药速灭磷、苯醚甲环唑共 4 项次。上述农药用途包括杀菌剂(烯唑醇、苯醚甲环唑、丙环唑、六氯苯、四氟醚唑)、杀虫剂和杀螨剂(杀螨

酯、速灭磷)、除草剂(甲草胺)。在 5 个鲜辣椒样品中分别检出甲草胺、烯唑醇、六氯苯、四氟醚唑和杀螨酯,含量均低于该农药 LOQ;在 2 个鲜辣椒样品中检出丙环唑,含量均低于其 LOQ;在 3 个干辣椒样品中检出速灭磷,含量均低于其 LOQ;在 3 个鲜辣椒样品和 1 个干辣椒样品中检出苯醚甲环唑,含量分别为 0.07、0.09、0.11 和 0.35 mg/kg,低于苯醚甲环唑在鲜辣椒和干辣椒中的 MRL(鲜辣椒 1 mg/kg,干辣椒 5 mg/kg)。

筛查出苯醚甲环唑的 4 个样品中,苯醚甲环唑的定性及定量离子与建立的 PCDL 库中苯醚甲环唑的定性及定量离子的精确质量偏差均小于 2×10^{-6} ,而在建立数据库时,空白溶剂标准溶液与基质匹配标准溶液中的苯醚甲环唑的特征离子精确质量差别超过了 5×10^{-6} ,达到了 8×10^{-6} 。说明基质效应虽然会对农药残留的质量稳定性造成影响,但在同一类基质中,这种影响可能具有相对稳定性,在建立筛查数据库时,若不能很好地排除背景干扰,可依据基质的差异建立基质匹配的数据库,或是适当加宽筛查条件中精确质量的偏差阈值,来保证数据库的准确有效应用。

表 3 辣椒样品中农药残留的筛查及定量结果

Table 3 Screening and quantitative results in chilli samples

Sample	Compound	MRL/(mg/kg)	Content/(mg/kg)	Frequency of detection
Fresh chilli	alachlor (甲草胺)	-	<0.025	1
	chlorfenson (杀螨酯)	-	<0.025	1
	diniconazole (烯唑醇)	-	<0.025	1
	difenoconazole (苯醚甲环唑)	1	0.07, 0.09, 0.11	3
	propiconazole (丙环唑)	-	<0.025	2
	hexachlorobenzene (六氯苯)	-	<0.025	1
	tetraconazole (四氟醚唑)	-	<0.025	1
Dried chilli	mevinphos (速灭磷)	-	<0.15	3
	difenoconazole (苯醚甲环唑)	5	0.35	1

-: No MRL in GB 2763-2019.

3 结论

本实验采用 QuEChERS 前处理方式并结合 GC-Q-TOF/MS 建立了鲜辣椒及干辣椒中的 244 种农药残留精确质量数据库及谱图库,能够对鲜辣椒和干辣椒进行筛查和定量分析,并对市售鲜辣椒和干辣椒样品进行了农药残留的筛查分析。方法快速、简便、高效、准确,在短时间内即可完成样品的前处理及上机操作,并结合所建立的涵盖精确质量数、保留时间、特征离子信息等信息的数据库,实现样品中 244 种农药残留的快速筛查和初步定量工作,并

已在本实验室中获得初步应用,后续针对数据库的扩充和完善,也会让整个筛查方法更为全面,能够为食品安全监管提供有力的技术支撑。

参考文献:

- [1] Wang L H, Ma Y Q, Zhang B X. China Vegetables, 2019(8): 1
王立浩, 马艳青, 张宝玺. 中国蔬菜, 2019(8): 1
- [2] GB 2763-2019
- [3] Guo D D, Yang F, Li J, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2019(10): 9
郭冬冬, 杨方, 李捷, 等. 分析试验室, 2019(10): 9
- [4] Qiao Y S, Wang J H, Qiu Y J, et al. Chinese Journal of

- Chromatography, 2020, 38(12): 1402
乔勇升, 王俊虎, 仇雅静, 等. 色谱, 2020, 38(12): 1402
- [5] Gao S, Chen H, Hu X Y, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(9): 955
高帅, 陈辉, 胡雪艳, 等. 色谱, 2019, 37(9): 955
- [6] Lei R Q, Niu Y M, Guo Q Z, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(7): 805
雷汝清, 牛宇敏, 郭巧珍, 等. 色谱, 2020, 38(7): 805
- [7] Wang J, Ling Y, Deng Y M, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(6): 655
王佳, 凌云, 邓亚美, 等. 色谱, 2020, 38(6): 655
- [8] Ruan H, Rong W G, Song N H, et al. Chinese Journal of Analysis Chemistry, 2014(8): 1110
阮华, 荣维广, 宋宁慧, 等. 分析化学, 2014(8): 1110
- [9] Huang H T, Xie S, Tu X T, et al. Chinese Journal of Analysis Chemistry, 2020, 48(3): 423
黄合田, 谢双, 涂祥婷, 等. 分析化学, 2020, 48(3): 423
- [10] Huang Y S, Shi T, Luo X, et al. Food Chem, 2019, 275: 255
- [11] Xu X, Xu X, Han M, et al. Food Chem, 2019, 276: 419
- [12] Silvina N, Verónica C, Julia H, et al. J Agric Food Chem, 2014, 62(17): 3675
- [13] Wang L D. [MS Dissertation]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019
王立丹. [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2019
- [14] Rúbies A, Guo L, Centrich F, et al. Anal Bioanal Chem, 2016, 408: 5769
- [15] Antonio V, Ana A, Carmen F, et al. J Agric Food Chem, 2010, 58(5): 2818
- [16] Zhang C, Deng Y, Zheng J, et al. TrAC-Trends Anal Chem, 2019, 118: 517
- [17] Rúbie A, Muñoz E, Gibert D, et al. J Chromatogr A, 2015, 1386: 62
- [18] Urairat K, Kunapon S, Natchanun L. Food Chem, 2014, 153: 44
- [19] Xiong X, Liu Q, Zhang G W, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(9): 1008
熊欣, 刘青, 张广文, 等. 分析测试学报, 2018, 37(9): 1008
- [20] Zheng C M, Zhang Y, Wang S X, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2012, 31(4): 383
郑翠梅, 张艳, 王松雪, 等. 分析测试学报, 2012, 31(4): 383
- [21] Rocio F, Maria L, Thierry D. Toxins, 2020, 12(3): 206
- [22] Xu X L, Zhao H X, Li L, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(3): 267
许秀丽, 赵海香, 李礼, 等. 色谱, 2012, 30(3): 267
- [23] Wang J G, Wei Y X. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2016, 26(18): 2603
王建国, 魏玉霞. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(18): 2603
- [24] Ye X, Ye B, Xu J, et al. J Sep Sci, 2020, 43(17): 3546
- [25] Fujiyoshi T, Ikama T, Sato T, et al. J Chromatogr A, 2016, 1434: 136
- [26] Akutsu K, Kitagawa Y, Yoshimitsu M, et al. Anal Bioanal Chem, 2018, 410: 3145