

使用 Agilent 8860 GC 与 Agilent 5977B GC/MSD 和 SureTarget 解卷积工具对草莓进行农药筛查

作者

Anastasia A. Andrianova,
Bruce D. Quimby,
Jessica L. Westland
安捷伦科技有限公司

摘要

利用 Agilent 8860 GC 与 Agilent 5977B GC/MSD 系统对草莓中的农药进行筛查。这套经济有效的系统与适当的样品前处理、操作条件和软件工具相结合，为鉴定复杂基质（如食品）中的农药及其他污染物提供了一种实用的方法。该仪器配置将脉冲不分流进样、不锈钢 EI 离子源和保留时间纳入农药和环境污染物数据库中。完整分析分两个步骤完成。首先使用 Agilent MassHunter 未知物分析软件对样品进行筛查。该软件提供了自动化解卷积和谱库搜索功能，可鉴定任何目标农药或其他相关化学物质。然后，基于筛查结果分析样品以定量发现的任何目标化合物。利用购自当地杂货店的草莓样品来证明该方法的能力。

前言

食品供应中的痕量农药和环境污染物仍然是全球关注的问题，这使研究人员对更快速、更可靠分析方法的需求不断增加。挑战在于找出能够筛查复杂食品基质中的数百种农药、多环芳烃 (PAH) 及其他目标物的技术。通常，分析方法针对的是食品中常见的特定化合物列表。这些方法可能很有效，但可能会忽略非特异性靶向的残留物。

本方法旨在使用多步法找出尽可能多的目标化合物。第一步是利用 GC/MSD 系统在保留时间锁定 (RTL) 至包含 1000 多种化合物的农药和环境污染物谱库的情况下获得样品的质谱扫描数据。然后在 Agilent MassHunter 定量分析 10 未知物分析软件中对扫描数据进行处理，该软件可提供简化的自动化解卷积和谱库搜索功能。先前用于处理扫描数据以进行谱库扫描的方法，依赖于对经过基线扣除的峰的峰顶点谱图与参比谱图进行比较。当色谱峰不存在色谱干扰时，该方法非常有效。但是，食品样品中通常包含大量基质化合物，这些化合物会干扰分析过程，从而使分析物鉴定具有挑战性。

质谱解卷积是一种长期使用的从分析物质谱图中去除共洗脱化合物离子的软件方法。在解卷积中，在扫描范围内的所有质量处提取离子色谱图。将具有相同峰形和保留时间 (RT) 的色谱峰的离子分为各种组分。使用与色谱积分仪类似的过程，将多个重叠峰中存在的离子响应分配至每个

峰。然后根据组分创建质谱图。解卷积过程大大减少或消除了分析物质谱图中的干扰离子。

MassHunter 定量分析 10 未知物分析软件具有一组功能强大的工具，可以对扫描文件中的质谱图进行解卷积，并在谱库中搜索组分。然后，将谱库匹配得分较高的峰作为可能的匹配结果进行检查。如果谱库中包含 RT 或保留指数 (RI) 信息，则这些信息可用于筛选搜索结果，并进一步证明化合物的存在。一般而言，谱库匹配得分 (LMS) 越高，RT 匹配度越接近，化合物存在的可能性就越高。利用包含在 RTL 条件下采集的 RT 或 RI 质谱库以及锁定至相同时间范围的扫描数据，能够最有效地完成这一筛查。借助 RTL，RT 与谱库内的 RT 的差异通常在 0.1 分钟以内甚至更小。本应用简报将包含 1000 多种化合物的质谱库（其 RT 锁定至安捷伦农药与环境污染物 MRM 数据库^[1] 和 Agilent MassHunter 农药个人化合物数据库与谱库 (PCDL)）与 GC/Q-TOF 工作流程相结合^[2]。MassHunter 未知物分析软件可在几分钟内自动处理完整的扫描文件，并生成 LMS 和 RT 匹配数据的报告，然后检查该报告以确定存在的化合物。

通过在 NIST 谱库中搜索解卷积的组分，可完成进一步筛查。NIST 17 谱库包含在本研究中用于许多条目的半标准非极性色谱柱上通过实验确定的 RI。利用 RTL 农药方法运行烷烃 RI 校准混标，并用其创建 RI 校准文件。然后，MassHunter 未

知物分析软件在 NIST 17 中搜索解卷积的质谱图，并列出了匹配结果的 LMS 和 RI 值以及 NIST RI 值（如有）。此工具非常强大，但是由于它搜索所有基质组分，因此可能导致需要检查的匹配结果列表很长。

一旦根据样品筛查确定了化合物列表，即可创建一种单独的方法，用于定量分析目标化合物以及待监测的任何其他化合物。

为证明该方法的实用性，从美国加利福尼亚州库比蒂诺周围的多家杂货店和农贸市场购得 16 个草莓样品，并利用该方法进行分析。草莓通常需要使用农药才可成功长成合格产品。利用 QuEChERS 方法萃取草莓样品，以乙腈作为溶剂得到提取物。

考虑到许多农药具有活性，因此应当优化进样口和进样技术的选择。在本例中，发现脉冲热不分流进样可提供良好的分析结果。对于所用的色谱柱，不适合使用乙腈作为溶剂通过脉冲热不分流进样至 GC 中。经常出现峰形较差的问题。该方法使用低压降 (LPD) 进样口衬管并更改柱温箱的初始温度和保持时间，可解决这些问题。

为防止后续运行中在分析物之后洗脱的高沸点基质污染物产生鬼峰，延长了烘烤时间。连续使用时，沸点最高的污染物会沉积在柱头，导致 RT 漂移、峰形变差和响应降低。这个问题可通过修剪色柱头并使用 RTL 软件工具重新锁定 RT 而得到解决。

实验部分

本研究所用的系统被配置用于鉴定草莓提取物中的农药。所用的重要技术包括：

- **脉冲不分流进样：**借助脉冲不分流进样，在进样过程中流过进样口和色谱柱的流量增加。与正常的分流方式相比，增加的流量将分析物更快地吹扫出进样口，从而减少分析物在进样口高温下的暴露。这样减少了活性农药的分解
- **RTL：**RTL 是安捷伦提供的一项功能，其中在系统上运行锁定化合物（在本例中为甲基毒死蜱），软件确定为得到与锁定条件下采集的质谱库完全相同的 RT 所需的色谱柱流速。此功能可在多种仪器和平台上为农药提供几乎相同的 RT，从而使数据分析和方法维护更加轻松。在筛查过程中，精确 RT 是一种实用的筛选工具
- **质谱解卷积：**MassHunter 定量分析 10 未知物分析软件中的质谱解卷积功能提供了一种自动化方法，该方法使用谱库匹配得分和精确 RT 匹配（如有）快速鉴定高基质样品中的化合物

图 1 示出本研究所用的系统配置。

表 1 列出了仪器操作参数。利用脉冲不分流进样，可将农药（尤其是活性农药）最大程度地转移至色谱柱中。最初，由于使用乙腈作为进样溶剂，分析物峰形出现问题。已知乙腈在分流进样至所用的半非极性色谱柱中会带来麻烦。安捷伦单锥超高惰性不分流衬管（部件号 5190-2293）（图 2 的上图）广泛用于不分流进样，并

适合与大多数常见的 GC 溶剂一起使用。但是，使用乙腈时，脉冲不分流进样会使每种分析物产生多个峰。实验发现，将安捷伦超高惰性通用低压降进样口衬管（部件号 5190-2295）（图 2 的下图）与调整初始柱温和保持时间相结合，能够消除这一问题。在所有后续分析中，均使用该方法。请注意，这个问题与体积相关，此处将进样量限制为 1.0 μL 。

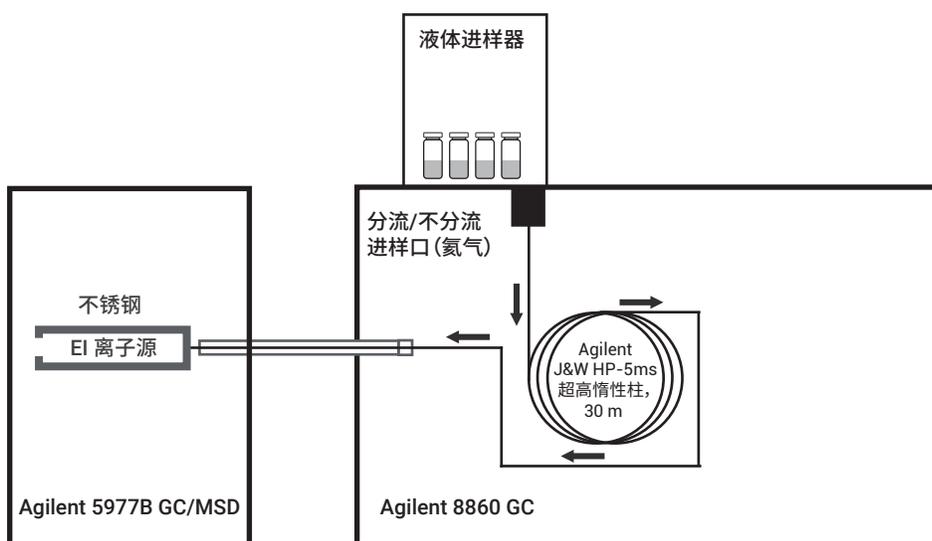


图 1. Agilent 8860 GC 和 Agilent 5977B GC/MSD 系统的配置

超高惰性不分流进样口衬管，部件号 5190-2293



超高惰性通用低压降进样口衬管，部件号 5190-2295



图 2. 评估的用于脉冲不分流进样的安捷伦进样口衬管

样品前处理

从当地的零售商店和农贸市场购得 16 种不同包装的有机和非有机草莓。将草莓切成小块，冷冻，并在液氮下混合（首先将有机样品混合）。所用的 QuEChERS 样品前处理方法如下。称取 10 g 各个样品置于 50 mL 离心管中。将两粒陶瓷

均质子加入每个离心管中，然后向每个离心管中加入 10 mL 乙腈（HPLC 级）。在 1500 次冲程/分钟下，将样品机械振摇 3 分钟。将 EN 方法 15662 QuEChERS 萃取盐包（部件号 5982-6650）加入每个离心管中。在 1500 次冲程/分钟下，将样品机械振摇 3 分钟，然后在 5000 rpm

下离心 5 分钟。将 6 mL 提取物转移至 QuEChERS 分散 SPE 15 mL 管（一般水果和蔬菜，部件号 5982-5056）中。在 1500 次冲程/分钟下，将样品涡旋混合 3 分钟，然后在 5000 rpm 下离心 5 分钟。然后将样品提取物转移至带标记的自动进样器样品瓶中进行分析。

表 1. 农药筛查的 GC/MS 条件

GC	
配备自动进样器和样品盘的 Agilent 8860 气相色谱系统	
进样口	
	分流/不分流进样口
模式	脉冲不分流
进样脉冲压力	50 psi, 持续至 0.75 分钟
分流出口吹扫流速	0.7 分钟时, 50 mL/min
进样量	1.0 µL
进样口温度	280 °C
载气	氦气
进样口衬管	安捷伦带玻璃毛的低压降 (LPD) 衬管 (部件号 5190-2295)
柱温箱	
初始柱温箱温度	80 °C
初始柱温箱温度保持时间	1.5 分钟
升温速率 1	40 °C/min
最终温度 1	120 °C
最终保持时间 1	0 分钟
升温速率 2	5 °C/min
最终温度 2	310 °C
最终保持时间 2	10 分钟
总运行时间	50.5 分钟
后运行时间	0 分钟
平衡时间	0.25 分钟

色谱柱	
类型	Agilent J&W HP-5ms 超高惰性柱 (部件号 19091S-433UI)
长度	30 m
直径	0.25 mm
膜厚	0.25 µm
控制模式	恒流
流速	1.374 mL/min
进样口连接	分流/不分流
出口连接	MSD
MSD	
型号	Agilent 5977B GC/MSD
离子源	不锈钢
真空泵	高性能涡轮泵
调谐文件	Atune.U
模式	扫描
扫描范围	45–550 amu
溶剂延迟	4 分钟
电子倍增器电压增益模式	1.0
TID	开
四极杆温度	150 °C
离子源温度	280 °C
传输线温度	280 °C

结果与讨论

筛查扫描数据：RTL 农药谱库

图 3 示出样品 21 提取物的扫描总离子流色谱图 (TIC)。尽管 QuEChERS 萃取过程可有效地回收草莓中的农药，但它仍然带来了许多基质化合物，如图 3 所示。

然后，通过 MassHunter 未知物分析软件运行提取物 21 的扫描文件，在 RTL 农药谱库中搜索解卷积的组分。图 4 示出生成的报告。该报告可以按任意列进行排序，此处显示为按 LMS 递减排序，此处显示为按 LMS 递减排序。

以第五项环酰菌胺为例，它具有较高的 LMS (91.9)，其 RT 处于 RTL 谱库中 RT 的 0.0619 分钟以内，因此存在该化合物的可信度很高。该报告显示，9 种农药的 LMS 值均大于 65，且 RT 匹配度接近。图 5 示出提取物 21 的 TIC 的一部分，其中鉴定出的组分显示为绿色，而环酰菌胺组分显示为红色。TIC 表明，存在与环酰菌胺共洗脱的大量基质干扰物质。

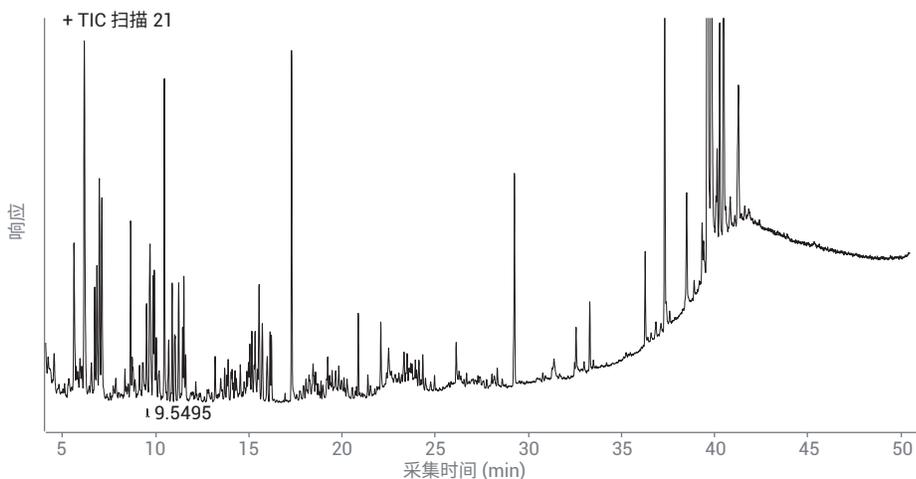


图 3. 样品 21 的提取物的 TIC

Components					
Component RT	Compound Name	Match Factor	Delta RT	Formula	Base Peak Area
9.9284	Tetrahydrophthalimide, cis-1,2,3,6-	96.9	0.0756	C8H9NO2	71101.6
20.8760	Cyprodinil	96.7	0.0270	C14H15N3	61475.7
23.3407	Fludioxonil	96.6	0.0513	C12H6F2N2O2	15070.2
16.1407	Pyrimethanil	94.2	0.0153	C12H13N3	66782.7
26.1321	Fenhexamid	91.9	0.0619	C14H17Cl2NO2	35885.2
21.3895	Captan	89.1	0.0395	C9H8Cl3NO2S	13758.1
19.3621	Di-n-butylphthalate	86.4	0.0199	C16H22O4	6234.7
12.3959	Fonicamid	85.0	0.0131	C9H6F3N3O	5788.6
8.2805	Novaluron	84.4	0.0425	C17H9ClF8N2O4	2973.1
20.7134	Sulfur (S8)	80.5	-0.1854	S8	4940.3
10.4643	Cashmeran	75.9	0.0377	C14H22O	249203.7
17.5668	Diisobutyl phthalate	73.5	0.0152	C16H22O4	2909.3
28.2554	Bifenazate	70.8	0.0706	C17H20N2O3	949.3
12.8967	Benzophenone	69.4	0.0223	C13H10O	4619.0
5.0282	2,4-Dimethylphenol	67.3	-0.0732	C8H10O	3014.1
12.1536	Diethyl phthalate	65.3	0.0194	C12H14O4	5618.9

检出的农药

←

←

←

图 4. 样品 21 在 RTL 农药谱库中的搜索结果

图 6 示出在 MassHunter 未知物分析软件中检查匹配结果（在本例中为环酰菌胺）时所示的信息。图 6A 将软件鉴定为质谱图的一部分的离子的 EIC 叠加。检查该叠加图，查看 EIC 是否具有与此处所示相同的峰形和 RT。图 6B 的质谱图是该峰组分曲线上的原始谱图的平均值。目的是显示来自共洗脱化合物的干扰离子的干扰程度。该质谱图表明存在干扰物质，如图 5 中的 TIC 所示。

图 6C 示出在环酰菌胺的 RT 处发现的组分的解卷积质谱图与反向谱库参比谱图的比较。解卷积过程去除了干扰离子，产生了 91.9 的高质量 LMS。考虑到精确的时间匹配，样品 21 中存在环酰菌胺的可信度很高。

针对 MassHunter 未知物分析软件中发现的所有匹配结果，重复检查过程，生成目标化合物列表以进行定量分析。

决定将哪种化合物添加到列表中取决于多个因素，例如 LMS、RT 匹配度、对特定化合物的关注程度等。

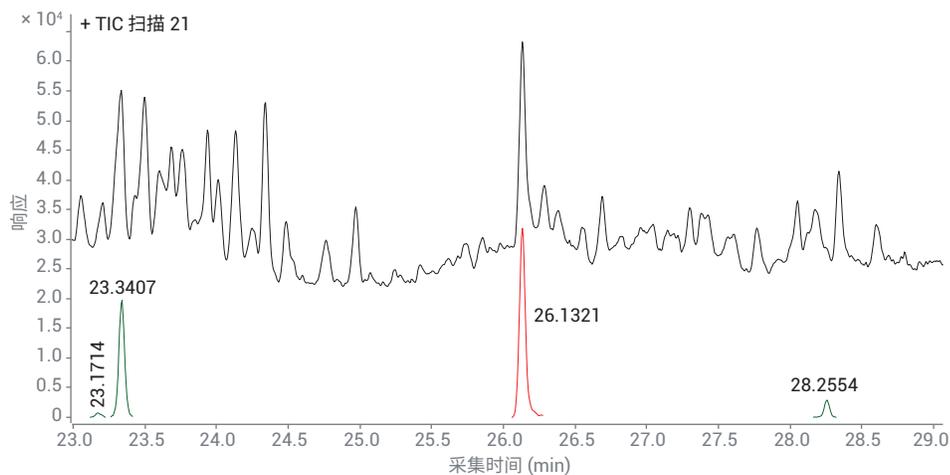


图 5. 样品 21 的提取物的 TIC（黑色迹线）：鉴定出的组分（绿色迹线）和环酰菌胺组分（红色迹线）

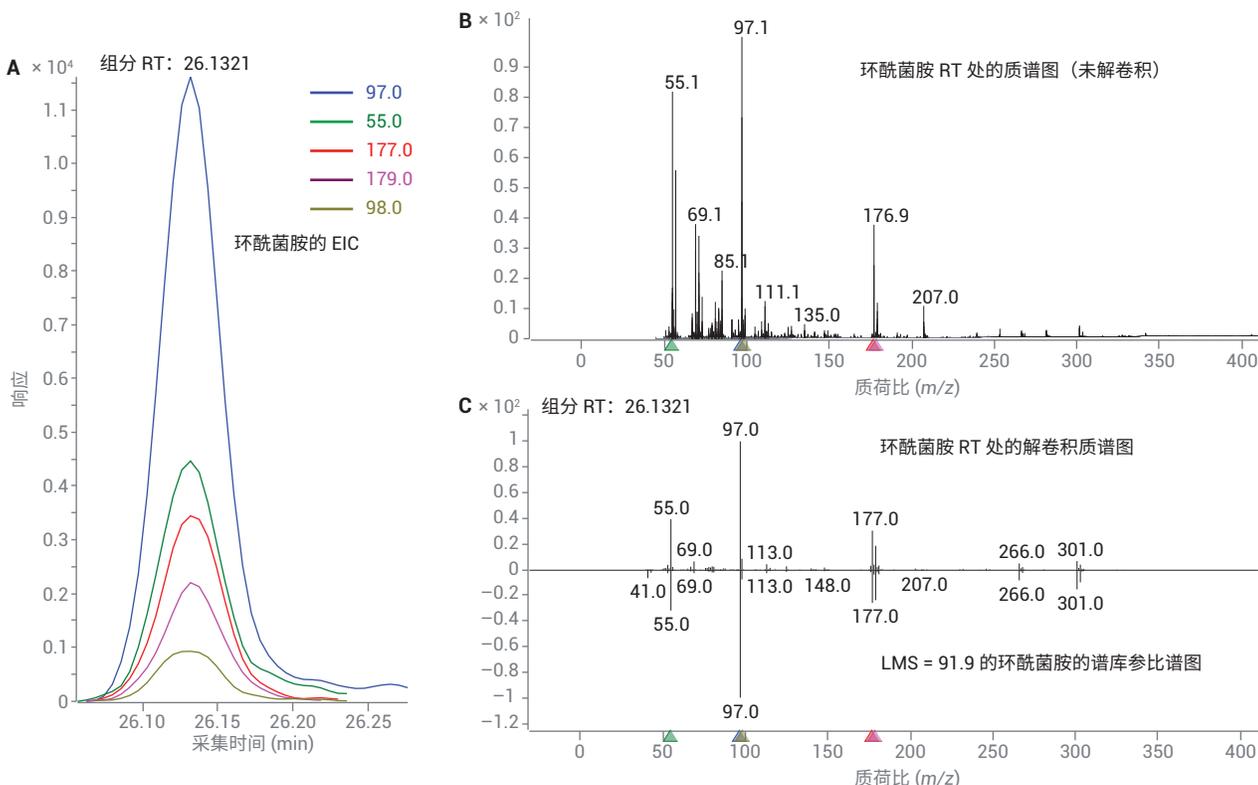


图 6. 利用 MassHunter 未知物分析软件在提取物 21 中鉴定出环酰菌胺

“基峰面积”项还可以用于指示列出的匹配结果的响应的相对大小。通常，将忽略 LMS 得分低于 65 的化合物，除非该化合物是重点关注的化合物。

为说明对具有边际 LMS 的匹配结果的检查，样品提取物 19 中的环酰胺含量大大低于样品 21 中的含量。图 7 示出 MassHunter 未知物分析软件中显示的匹配结果的质谱图信息。仅基于谱图匹配得分，该匹配结果可能会被拒绝。但是，由于三种主要离子以大致正确的比例存在，且 RT 与 RTL 谱库中 RT 的差异在 0.066 分

钟以内，因此，该匹配结果可能值得添加到待定量分析的化合物列表中。

筛查扫描数据：NIST 17 谱库

包含 1000 多种化合物的 RT 谱库便于筛查，因为 RT 匹配度非常出色，且待检查的匹配结果数量有限。但是，在某些情况下可能需要更大范围的筛查，例如在评估新供应商的情况下。

MassHunter 未知物分析软件还可用于在包含超过 260000 幅质谱图的 NIST 17 谱库搜索解卷积的组分。NIST 17 包含在本

文用于许多条目的半标准非极性色谱柱上通过实验确定的 RI。利用 RTL 农药方法运行烷烃 RI 校准混标，并用其创建 RI 校准文件。然后，MassHunter 未知物分析软件在 NIST 17 中搜索解卷积的质谱图，并列出现匹配结果的 LMS 和 RI 值以及 NIST RI 值（如有）。这是一种非常强大的工具，但是由于它搜索所有基质组分，因此可能导致需要检查的匹配结果列表很长。例如，草莓提取物的筛查通常会产生 400 多个 LMS 值 > 65 的匹配结果。

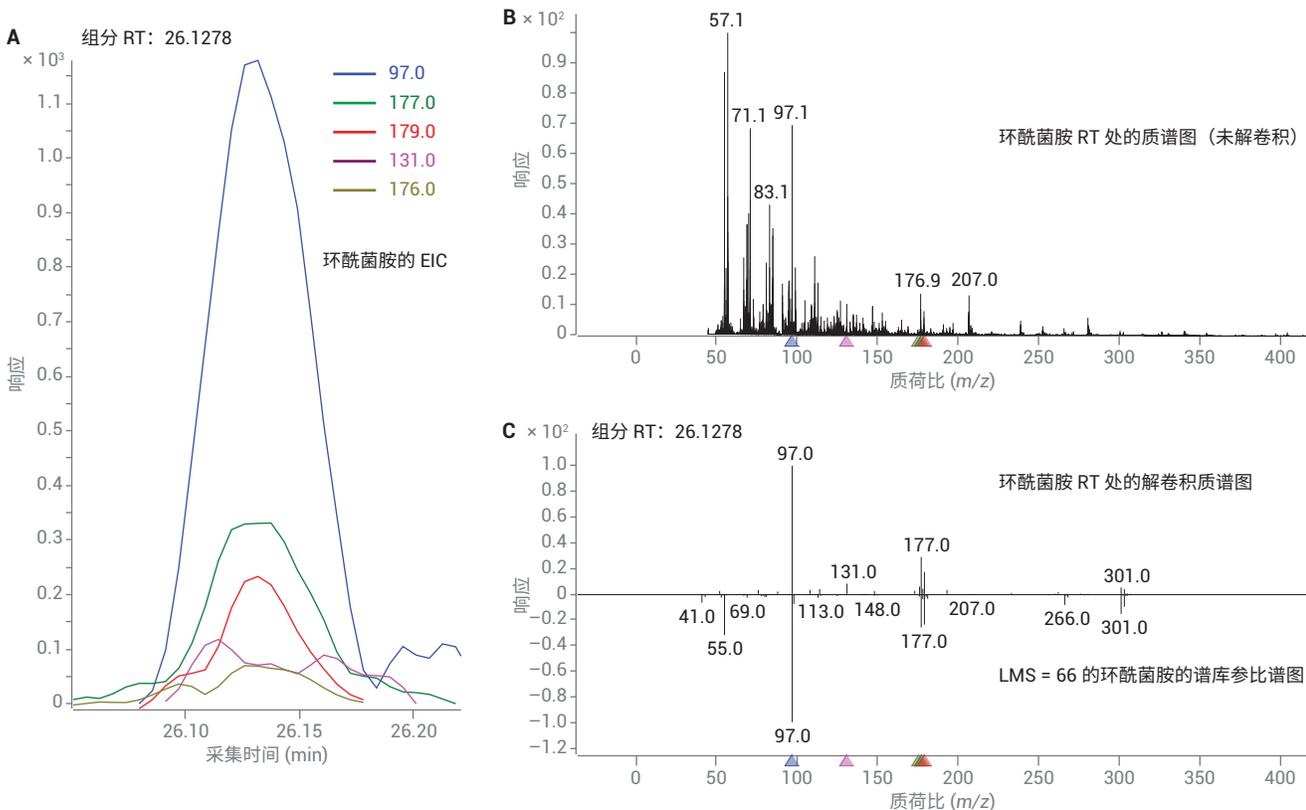


图 7. 提取物 19 中的环酰胺组分。以较低含量存在，导致匹配得分较低

图 8 示出由 NIST 17 得到的提取物 21 的筛查结果的一部分。使用烃类 RI 校准计算出组分 RI。谱库 RI 取自 NIST 条目，为半标准非极性相的实验 RI（如有）或根据分子参数计算出的理论值。请注意，后者的价值有限，因为预测 RI 的误差通常很大。

审查 NIST 17 结果时，考虑到 LMS 和 Δ RI 值。如果 LMS 较高， Δ RI 占 RI 的一小部分，且 NIST RI 通过实验确定，则有确凿的证据表明该化合物存在。

NIST 17 筛查可用于多种用途：

- 确认通过 RTL 农药谱库筛查发现的化合物的鉴定结果
- 查找具有可疑的 LMS 值的 RTL 筛查匹配结果的替代鉴定结果
- 鉴定 RTL 筛查未鉴定出的目标化学物质

在图 8 中，发现环酰菌胺具有较高的 LMS 值 (93.7)，但相比于 RI 2349， Δ RI 值（估计的类型）较大，达到 159。在本例中，由于 LMS 很高且估计的谱库 RI 值

不确定，因此认为可能存在环酰菌胺。

RTL 农药谱库筛查已确认存在该化合物。NIST 17 搜索结果还表明，嘧菌环胺、嘧霉胺和咯菌腈具有非常高的 LMS 值和非常低的实验型 Δ RI 值，从而确认了通过 RTL 农药谱库筛查鉴定出的这些化合物。

在审查提取物 19 的 NIST 17 搜索结果时，列出了被鉴定为沙林的匹配结果，其 LMS 为 78.1。这一 LMS 值足够高，需要由数据审查人员进行进一步检查。由于沙林是一种化学战剂，因此如果它存在于食品中，将受到最高程度的关注。

Component RT	Compound Name	Match Factor	CAS#	Formula	Component RI	Library RI	Delta RI	Base Peak Area
10.4643	2,4-Di-tert-butylphenol	99.0	96-76-4	C14H22O	1512	1519	7	249203.7
8.6566	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol	98.9	126-86-3	C14H26O2	1414	1407	-7	89233.1
37.3234	Vitamin E	98.9	59-02-9	C29H50O2	3137	3136	-1	328658.4
29.2587	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	98.7	117-81-7	C24H38O4	2548	2529	-19	169492.9
39.6297	gamma-Sitosterol	98.6	83-47-6	C29H50O	3321	3321	0	425291.4
20.8760	Cyprodinil	98.2	121552-61-2	C14H15N3	2045	2037	-8	61471.9
11.5135	1,6,10-Dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trim...	98.2	40716-66-3	C15H26O	1565	1564	-1	38323.6
6.1720	Benzene, 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)-	98.1	1014-60-4	C14H22	1256	1249	-7	482927.1
39.8264	Stigmasta-5,24(28)-dien-3-ol, (3-beta)	98.1	481-14-1	C29H48O	3337	3343	6	350648.9
9.9284	1,2,3,6-Tetrahydrophthalimide	98.1	85-40-5	C8H9NO2	1483	1470	-13	71101.6
4.2235	Benzaldehyde, 4-methyl-	97.1	104-87-0	C8H8O	1085	1079	-6	35691.6
16.1407	Pyrimethanil	96.9	53112-28-0	C12H13N3	1797	1793	-4	66788.4
23.3407	Fludoxonil	96.3	131341-86-1	C12H6F2N2O2	2183	2169	-14	15070.2
36.2745	gamma-Tocopherol	95.7	7616-22-0	C28H48O2	3054	3074	20	70828.8
17.2976	Acetic acid, 10,11-dihydroxy-3,7,11...	94.6	1000194-28-5	C17H30O4	1856	2103	247	80191.2
22.0848	Phytol	93.9	150-86-7	C20H40O	2111	2114	3	34328.4
5.6150	Benzofuran, 2,3-dihydro-	93.9	496-16-2	C8H8O	1214	1224	10	159798.8
4.4648	Benzene, 1-isocyano-3-methyl-	93.9	20600-54-8	C8H7N	1110			17760.3
26.1321	Fenhexamide	93.7	126833-17-8	C14H17Cl2NO2	2349	2508	159	35885.2
9.5096	Dodecane, 4,6-dimethyl-	93.7	61141-72-8	C14H30	1461	1325	-136	47311.5
33.2985	Squalene	93.3	111-02-4	C30H50	2828	2832	4	41092.9

NIST 17 中的实验 RI

NIST 17 中的实验 RI
NIST 17 中的实验 RI

NIST 17 中的估计 RI

图 8. 样品 21 在 NIST 17 谱库中的搜索结果

Component RT	Compound Name	Match Factor	CAS#	Formula	Component RI	Library RI	Delta RI	Base Peak Area
8.0918	4-Chlorobutyric acid, 4-isopropylphenyl ester	58.2	100035...	C13H17Cl...	1382	1813	431	518.2
8.1053	Octanoic acid, 4-isopropylphenyl ester	65.8	100033...	C17H26O2	1382	1905	523	531.8
8.2121	5-(4-Butyl-4-methylimidazole	56.6	146979...	C8H14N2	1389	1140	-249	1145.0
8.3395	Sarin	78.1	107-44-8	C4H10FO2P	1397	820	-577	3723.8
8.3507	Undecane, 4,7-dimethyl-	79.2	17301-3...	C13H28	1397	1185	-212	19703.0
8.3507	Tetradecane	92.4	629-59-4	C14H30	1397	1400	3	19703.0
8.3789	Dimethyl-(allyl)silyloxybenzene	56.9	66998-6...	C11H16O2Si	1399	1232	-167	279.8
8.4180	3,5-Dibutoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5-bis...	61.3	72439-8...	C20H54O...	1401	2001	600	1302.9

图 9. 提取物 19 在 NIST 17 谱库中的搜索结果

图 10 示出 MassHunter 未知物分析软件中显示的信息。

沙林的谱库谱图中仅含两种重要的离子，且它们的质量数相当常见。这两种离子主导了 LMS 计算，得到 78.1 分。RI 值与实

测值（实验）RI 之间也存在很大差异。基于 RI 值和相对较差的谱图选择性，最终可以排除沙林的存在。

还将草莓样品的提取物用于一项独立的实验中^[3]，该实验对筛查过程中发现的农药

进行定量分析。通过对筛查结果与定量值进行比较，可以估算通过筛查过程得到鉴定所需的农药的含量。

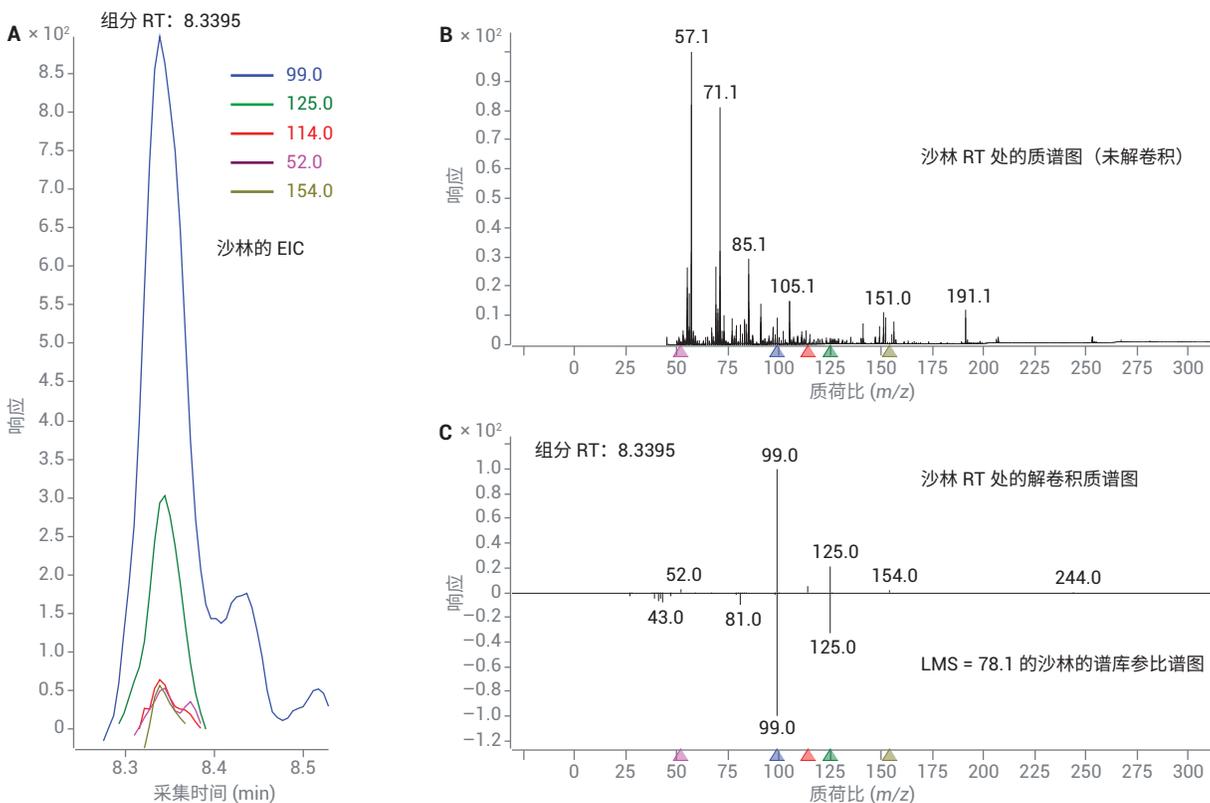


图 10. 检查提取物 19 中通过 LMS 在 NIST 17 中鉴定为沙林的解卷积质谱图

表 2 包含在草莓提取物中鉴定出的农药、US EPA 规定的草莓中农药残留最大浓度容许量^[4,5] 以及通过筛查得到鉴定所需的估算含量。草莓样品中存在的所有农药均可以在容许浓度或更低浓度下得到鉴定。

结论

Agilent 8860 GC 与 Agilent 5977B GC/MSD 系统提供了一种经济有效的鉴定草莓中农药的方法。脉冲不分流进样可在所需的水平上实现适当的样品惰性转移。通过首先使用提供自动化解卷积和谱库搜索功能的 Agilent MassHunter 未知物分析软件在扫描模式下筛查样品提取物，可以检出农药或其他目标化学物质。

使用 RTL 还可轻松地对结果与利用其他仪器和 MS 类型获得的结果进行比较。使用安捷伦农药与环境污染物 MRM 数据库，可以对通过此系统检出的任何目标化合物与通过 GC/MS/MS 获得的结果进行比较。还可以对它们与通过 GC/Q-TOF 和 Agilent MassHunter 定量分析软件以及精确质量农药个人化合物数据库和谱库 (PCDL) 获得的结果进行比较。利用多种平台，为解决食品安全需求提供了一套强大的工具包。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2019
2019 年 10 月 7 日, 中国出版
5994-0916ZH-CN

表 2. 利用该方法实现鉴定所需的估计农药 ppb

化合物	容许浓度 (ppb)	实现鉴定所需的 ppb
啉菌酯	10.000	600
联苯腈酯	1500	500
联苯菊酯	3000	100
克菌丹	20000	2000
顺式-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酰亚胺	25000	500
啉菌环胺	5000	100
乙螨唑	500	300
环酰菌胺	3000	300
氟啶虫酰胺	1500	300
咯菌腈	2000	100
马拉硫磷	8000	150
甲霜灵	10000	100
腈菌唑	500	500
双苯氟脲	500	500
啉霉胺	3000	100
啉氧灵	900	100
氟醚唑	2500	150
肟菌酯	1100	150

参考文献

- Westland, J.; Stevens, J. An Optimal Method for the Analysis of Pesticides in a Variety of Matrices (一种用于多种基质中农药分析的最优方法), 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5991-7303EN, **2017**
- Chen, K.; Nieto, S.; Stevens, J. 使用 GC/Q-TOF MS 监测食品中的农药, 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5991-7691CHCN, **2017**
- Andrianova, A.; Westland, J.; Quimby, B. Quantitation of Pesticides in Strawberries at Tolerance Levels Established by the US EPA Using Agilent 8890/7000D and 8890/7010B triple quadrupole GC/MS systems (使用 Agilent 8890/7000D 和 8890/7010B 三重四极杆气质联用系统对 US EPA 规定的草莓中容许浓度下的农药进行定量分析), 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5994-0799EN, **2019**
- Index to Pesticide Chemical Names, Part 180 Tolerance Information, and Food and Feed Commodities (by Commodity). *US Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs*. December 12, **2012**
- USDA, AMS, S&T, MPD - Pesticide Data Program (PDP). PDP Database Search Application – User Guide. January 2019. <https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/PDPSearchAppUserGuide.pdf>