

ICS 65.020.20
B 38
备案号: 36027-2013

DB22

吉 林 省 地 方 标 准

DB 22/T 1736—2012

非林地人参种植 第 1 部分: 产地环境技术条件

Nonforest land plant ginseng—

Part1: Environmental Technology

2012 - 12 - 21 发布

2013 - 01 - 01 实施

吉林省质量技术监督局 发布

前 言

本部分按GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

《非林地人参种植》标准共4部分：

- 第1部分：产地环境技术条件；
- 第2部分：种子、种苗技术要求；
- 第3部分：种植管理技术规范；
- 第4部分：鲜参质量。

本部分为《非林地人参种植》的第1部分

本部分由吉林省质量技术监督局提出。

本部分由吉林省农业委员会归口。

本部分起草单位：吉林省集安益盛药业股份有限公司、吉林农业大学。

本部分主要起草人：张益胜、任跃英、李国君、林成日、张洪娟、白亚静、刘子湫、刘大亮、张明宇、孙立军、徐彤。

非林地人参种植 第1部分：产地环境技术条件

1 范围

本标准规定了非林地人参种植产地环境技术条件的选地、整地、质量要求、检验方法、检验规则、判定规则。

本标准适用于人参主产区非林地人参种植产地环境技术条件的选择。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB 3095 环境空气质量标准
- GB/T 4285 农药安全使用标准
- GB/T 6920 水质 PH值的测定 玻璃电极法
- GB/T 7467 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
- GB/T 7475 水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法
- GB/T 7484 水质 氟化物的测定 离子选择电极法
- GB/T 7485 水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法
- GB/T 14550 土壤中六六六和滴滴涕的测定 气相色谱法
- GB/T 17134 土壤质量 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法
- GB/T 17136 土壤质量 总汞的测定 冷原子原子吸收分光光度法
- HJ 491 土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法
- HJ 597 水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法
- GB/T 17138 土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法
- GB/T 17141 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
- NY/T 395 农田土壤环境质量监测技术规范
- NY/T 396 农田水源环境质量监测技术规范
- NY/T 397 农区环境空气质量监测技术规范
- NY/T 1121.2 土壤检测 第2部分:土壤pH的测定
- NY/T 1121.4 土壤检测 第4部分:土壤容重的测定
- NY/T 1121.6 土壤检测 第6部分:土壤有机质的测定
- NY/T 1604 人参产地环境技术条件
- NY/T 1616 土壤中9种磺酰脲类除草剂残留量的测定 液相色谱-质谱法
- NY/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

非林地 non-forest land

伐林地或林地以外坡度低于25°的土地，如农田地、荒地等。

3.2

基准线 datum line

为确定参床位置，按预做参床走向划出的一条直线。

3.3

端线 end line

在基准线的两端各做一条与其垂直的线。

3.4

土壤质地 soil texture

土壤物理性质之一，不同大小直径的土壤颗粒的组合状况。一定容积的土壤（包括土粒及粒间的孔隙）烘干后的重量与同容积水重的比值。

4 选地

4.1 适宜栽培区

非林地人参适宜栽培区应选择位处15个人参主产区， ≥ 10 °C积温范围为1900 °C-2800 °C，年平均气温1.5 °C-7.5 °C，年降雨量600 mm -1200 mm，无霜期90 d -150 d，年日照时数为2250 h -2500 h。海拔高度100 m-1500 m。

4.2 环境质量

人参生产基地应选择大气、水质、土壤无污染的地区。大气环境标准符合GB 3095中二级标准。灌溉水标准应符合NY/T 1604要求。非林地人参种植土壤质地应为微沙壤土、轻壤土、中壤土、重壤土。土壤中农药残留和重金属限量应符合NY/T 1604中要求。选地前对除草剂限量控制，土壤中不得检出磺酰脲类除草剂、均三氮苯类除草剂、咪唑啉酮类除草剂，选择排水透气性良好，呈弱酸性，pH在5.0-6.5之间。

4.3 地势

选择地势平坦，坡度25°以下，不易发生水灾、旱灾、风灾及冻害的地块。

4.4 前茬作物

适宜作物为禾本科（玉米、麦类等）、豆科（大豆等）；不适宜作物为白菜、萝卜等叶类植物。

4.5 场地区划

根据整个场地的地形进行区划，划出整个地块的种植区域及排水沟，确保区划后的场地得到合理利用，既有利于人参生长，合理利用光照，又能防止水土流失。见图1。

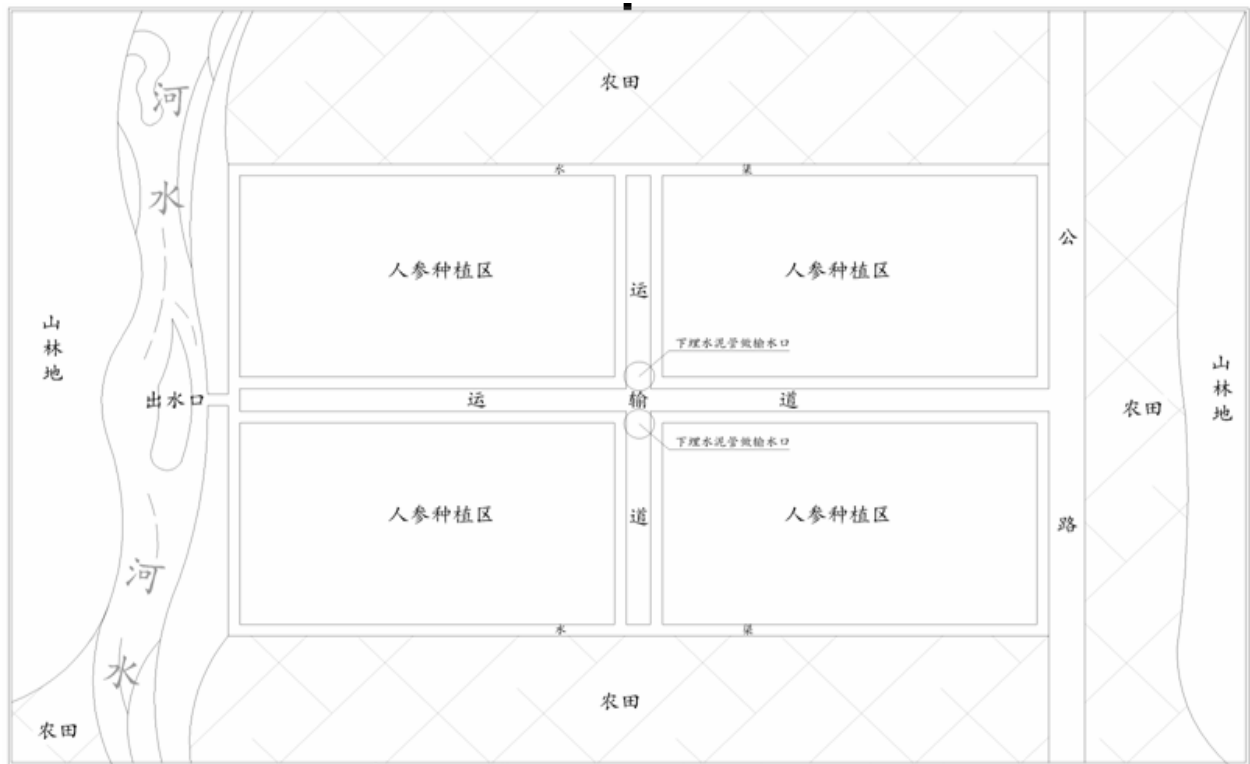


图1 场地区划图

5 整地

5.1 挖排水沟

确定地块后在其周围挖排水沟，排水沟宽度为150 cm -250 cm，深度为150 cm -200 cm。

5.2 土地休闲

休闲时间不得低于1年。

5.3 翻地

每年4月中旬到5月上旬开始，对土地进行翻地，翻地次数累计达到15次以上，每次翻地深度不低于30 cm，相邻两次翻地的方向不能一致，不得遗漏死角。

5.4 旋地

旋地在施用秸秆、有机肥、绿肥、土壤消毒剂之后及做床之前均要进行，旋地后达到地面平整的效果。

5.5 清除杂石

将土壤中直径大于6 cm的石头清除。

5.6 土壤消毒

5.6.1 时间

做床前，结合翻地和旋地进行。

5.6.2 方法

土壤消毒一方面通过翻耕暴晒完成，另一方面通过药剂消毒完成。

5.6.3 要求

药剂的选用应符合GB/T 4285的规定。禁止使用农药参见附录A。

5.7 增施秸秆

5.7.1 种类

采用秸秆进行还田，一般作物有：大豆、玉米、小麦等。

5.7.2 方法

将秸秆切成长度为5 cm-10 cm后施入土壤中。

5.7.3 用量

干秸秆施入量要根据土壤有机质含量确定。具体施用量见表1。

表1 秸秆施入量

有机质含量 g/kg	秸秆施入量 t/ha	有机质含量 g/kg	秸秆施入量 t/ha
21-30	4.5-6	11-20	6-7.5
6-10	7.5-10.5	<6	10.5-13.5

5.8 施肥

5.8.1 种类

选择能够满足人参种植土壤改良对养分及有机质含量基本需求的、完全腐熟的有机肥料。

5.8.2 方法

有机肥在5月-6月整地时施用，要保证撒施均匀；在土壤消毒通过安全间隔期后，进行土壤灌施生物肥料。

5.8.3 用量

有机肥使用量根据土壤有机质含量及有机肥有机质含量一同确定，一般30 t/ha -120 t/ha；生物肥施用量根据不同生物肥料活菌数确定施用量，施用次数2次-3次。

5.9 做床

5.9.1 参床走向

根据坡向确定参床走向，平地参床以东偏南30°为宜。棚式和排水确定参床走向，一般拱形棚根据排水确定参床走向；一面坡参床走向以为优。

5.9.2 定基准线

一般使用罗盘测定，将罗盘放在地块的一端作为端点，使参床要求方向与罗盘指针方向一致，池绳与罗盘指针方向平行后，将池绳两端固定，固定后，沿池绳方向放上白灰即为基准线。

5.9.3 挂端线

从基准线端点起，沿端线方向用池绳标出参床的宽度及作业道宽度，立标杆，以此类推，在端线两端上立好标杆。

5.9.4 方式

在播种或移栽前按照参床规格，用机械或人工做床。

5.9.5 规格

床宽100 cm-150 cm，床高30 cm-50 cm，作业道60 cm-80 cm，床面平整。

5.10 挖排水沟

做床时在运输道两边挖排水沟，排水沟宽度为50 cm -150 cm，深度为50 cm -150 cm。

6 质量要求

改良后土壤有机质含量不低于3%，土壤pH在5.0-6.5之间，土壤容重在0.9-1.0，有效贮水量40%-50%。

7 检验方法

7.1 空气质量

按照GB 3095中二级标准执行。

7.2 灌溉水质量

7.2.1 pH

按照GB/T 6920执行。

7.2.2 总汞

按照HJ 597执行。

7.2.3 总镉、总铅

按照GB/T 7475执行。

7.2.4 总砷

按照GB/T 7485执行。

7.2.5 六价铬

按照GB/T 7467执行。

7.2.6 氟化物

按照GB/T 7484执行。

7.3 土壤质量

7.3.1 质地

土壤质地的分类可以根据测定分析结果确定，也可以用经验法来确定。

7.3.2 容重

土壤容重的测定按NY/T 1121.4 执行。

7.3.3 pH

按NY/T 1121.2方法进行测定。

7.3.4 有机质

按 NY/T 1121.6 方法进行测定。

7.3.5 总汞

按照GB 17136执行。

7.3.6 铅、镉

按照GB 17141执行。

7.3.7 总砷

按照GB 17134执行。

7.3.8 铬

按照HJ 491执行。

7.3.9 六六六、滴滴涕

按照 GB/T 14550 执行。

7.3.10 磺酰脲类除草剂残留量的测定

按照 NY/T 1616 执行。

7.3.11 均三氮苯类除草剂残留量的测定

参照附录 B.1

7.3.12 咪唑啉酮类除草剂残留量的测定

参照附录C.1

8 检验规则

8.1 采样方法

8.1.1 空气质量

按照 NY/T 397 执行。

8.1.2 灌溉水质量

按照 NY/T 396 执行。

8.1.3 土壤质量

按照 NY/T 395 执行。

8.2 检验结果的数值修约

按照 NY/T 8170 执行。

9 判定规则

对所获得的各项检验结果做出分析报告，并进行结果判定。若检验结果均符合本标准要求，则判定该环境适宜非林地人参种植。若检验结果不在合格的指标范围，允许对不合格项目重新取样复测，复测仍为不合格的，则判该环境不适宜非林地人参种植。

附 录 A
(规范性附录)

吉林省人参安全优质规范化生产禁用农药名录

表A.1 吉林省人参安全优质规范化生产禁用农药名录

种类	农药名称	禁用原因
有机氯杀虫剂	滴滴涕、六六六、林丹、艾氏剂、狄试剂	高残毒
有机磷杀虫剂	甲拌磷、乙拌磷、久效磷、对硫磷、甲基对硫磷、甲胺磷、甲基异柳磷、治螟磷、氧化乐果、磷铵、地虫硫磷、灭克磷(益收宝)、水胺硫磷、氯唑磷、硫线磷、杀扑磷、特丁硫磷、克线丹、苯线磷、甲基硫环磷	剧毒、高毒
氨基甲酸酯杀虫剂	涕灭威、克百威、灭多威、丁硫克百威、丙硫克百威	剧毒、高毒或代谢物高毒
二甲基甲脒类杀虫杀螨剂	杀虫脒	慢性毒性、致癌
卤代烷类熏蒸杀虫剂	二溴乙烷、环氧乙烷、二溴氯丙烷、溴甲烷	致癌、致畸、高毒
无机砷杀虫剂阿维菌素	砷酸钙、砷酸铅	高毒
有机砷杀菌剂	甲基砷酸锌(稻脚青)、甲基砷酸钙(稻宁)、甲基砷酸铁铵(田安)、福美甲肿、福美肿	高残毒
有机汞杀菌剂	氯化乙基汞(西力生)、醋酸苯汞(赛力散)	剧毒、高毒
氟制剂	氟化钙、氟化钠、氟乙酸钠、氟氯酸胺、氟硅酸钠	剧毒、高毒,易产生药害
有机氯杀螨剂	三氯杀螨醇	我国产品含滴滴涕
有机磷杀菌剂	稻瘟净、异稻瘟净(异嗅米)	高毒
取代苯类杀菌剂	五氯硝基苯、稻瘟醇(五氯苯甲醇)	致癌、高残留
有机锡杀菌剂	三苯基醋酸锡(薯瘟锡)、三苯基氯化锡、三苯基氢基锡(毒菌锡)	高残留、慢性毒性
2,4D类化合物	除草剂,或植物生长调节剂	杂质致癌
克螨特		慢性毒性
拟除虫菊酯杀虫剂	所以拟除虫菊酯类杀虫剂	对水生物毒性大
二苯醚类除草剂	除草醚、草枯醚	慢性毒性
植物生长调节剂	有机合成的植物生长调节剂	

附 录 B (资料性附录)

高效液相色谱法测定土壤中均三氮苯类除草剂

B.1 材料与amp;方法

B.1.1 主要仪器与试剂

高效液相色谱仪；二极管阵列检测器；色谱柱：Waters Symmetry®C18, 5 μm, 4.6 mm×250 mm；索氏提取器：250 mL；旋转蒸发器；氮吹仪；瓷制研磨器；250 mL广口棕色玻璃瓶(聚四氟乙烯衬里)；固相萃取小柱：中性氧化铝, 3cc 1 000 mg。

标准物质：含西玛津、莠去津、扑灭通、莠灭净、扑灭津、扑草净、去草净, 质量浓度均为100 mg/L；溶剂：甲醇、乙腈(流动相)(色谱纯), 水为Milli-Q纯水；提取试剂：乙腈(农残级)或甲醇-乙腈(体积比3:7)(农残级)；硫酸钠, 用二氯甲烷洗涤, 置浅盘中在400 °C加热4 h进行纯化。

B.1.2 样品采集、保存与处理

采集适量土壤于采样瓶中, 4 °C冷却, 最多可保存14 d；土壤样品如含水较多, 倾斜弃去样品上面的水层, 慢慢沥干水分, 充分混合样品, 弃去异物；适合研磨的土壤样品, 用瓷制研磨器研磨, 使其通过1 mm的标准筛。

测定水分百分率：某些情况下, 样品结果要求以干重计, 若需要这种数据, 则应在称取作分析测定用样品的同时, 称取一份样品进行水分测定。水分测定方法：在称取用于提取的样品之后, 立即称取5-10 g样品于一个称重过的坩埚中, 在105 °C烘干过夜以测定其水分百分率。在称重前放于干燥器中冷却30 min。

处理方法：将10 g样品和10 g无水硫酸钠混合, 放于提取套筒中, 于250 mL圆底烧瓶中, 加入3-4粒沸石, 加入150 mL提取溶剂, 将烧瓶连接在提取器上, 提取样品16-24 h, 提取完成后, 让提取液冷却, 取下圆底烧瓶；将250 mL圆底烧瓶连接在旋转蒸发器上, 以60 °C水浴, 减压浓缩至5 mL以下。转移浓缩液至氮吹管中, 再用5 mL提取液分2-3次洗涤烧瓶, 一并将洗涤液转移至氮吹管中；在60 °C水浴中, 将浓缩液用氮气吹至近干, 加二氯甲烷4 mL至氮吹管中, 充分溶解。用6 mL二氯甲烷活化氧化铝小柱, 淋洗液弃去, 在氧化铝填料快要露出二氯甲烷液面时, 将氮吹管中二氯甲烷浓缩液上柱, 让其依靠重力作用缓慢流下, 收集流出液, 再加6 mL二氯甲烷分两次对氮吹管进行洗涤, 一并上柱, 收集洗脱液至氮吹管中；在35 °C左右水浴中, 用氮气将二氯甲烷吹至近干, 用甲醇定容至1 mL, 供液相色谱分析。

B.1.3 仪器条件

流动相为A乙腈、B纯水, 梯度淋洗, 梯度洗脱见表B.1。脱气方式为在线脱气；色谱柱温：35 °C；进样量：10 μL；二极管阵列检测器, 检测波长224 nm。

表 B.1 流动相梯度表

时间 min	流量 ml·min ⁻¹	A(乙腈) %	B(水) %	曲线
-	1.00	20	80	-

表B.1 流动相梯度表(续)

时间 min	流量 ml·min ⁻¹	A(乙腈) %	B(水) %	曲线
2.00	1.00	20	80	6
11.00	1.00	35	65	6
12.00	1.00	43	57	6
16.00	1.00	43	57	6
30.00	1.00	60	40	6
31.00	1.00	65	35	6
38.00	1.00	75	25	6
43.00	1.00	100	0	6
55.00	1.00	20	80	10

B.2 结果

B.2.1 标准曲线的制作

配制7种均三氮苯类除草剂标准溶液,质量浓度范围分别为0.10~2.00 mg/L。检测结果表明,均三氮苯类除草剂各组分的标准曲线相关系数均在0.9992以上,见表B.2。

表B.2 标准曲线与方法检出限

除草剂	标准曲线	相关系数 r	检出限 μg·kg ⁻¹
西玛津	$1.07 \times 10^5 x - 7.03 \times 10^2$	0.9997	1.68
莠去津	$1.01 \times 10^5 x + 2.22 \times 10^3$	0.9997	0.84
扑灭通	$7.99 \times 10^4 x - 2.53 \times 10^3$	0.9992	2.07
莠灭净	$9.45 \times 10^4 x - 5.65 \times 10^2$	0.9996	1.65
扑灭津	$9.78 \times 10^4 x - 3.84 \times 10^2$	0.9990	0.84
扑草净	$9.57 \times 10^4 x - 1.37 \times 10^3$	0.9997	1.68
去草净	$9.13 \times 10^4 x - 1.06 \times 10^3$	0.9996	1.77

B.2.2 方法检出限

在10 g土壤中添加各类除草剂0.1 μg,使得土壤中各类除草剂质量分数均为10.0 μg/kg,按照土壤处理方法平行分析7份加标样品,计算检出限,结果见表2。

B.2.3 方法回收率、精密度

方法的精密度和回收率试验结果见表B.3。

表 B.3 精密度、回收率试验 (n=7)

除草剂	添加量 0.1 μg		添加量 0.5 μg	
	平均回收率 %	RSD %	平均回收率 %	RSD %
西玛津	105.0	5.33	106.9	5.02
莠去津	103.1	2.72	97.8	2.27
扑灭通	101.0	6.83	100.9	5.60
莠灭净	100.0	5.50	97.1	3.92
扑灭津	95.3	2.95	95.0	1.24
扑草净	100.0	5.60	101.0	5.20
去草净	96.5	6.15	98.0	5.10

B.2.4 提取方法和提取溶剂的选择

提取溶剂为正己烷-丙酮(体积比1:1), 甲醇-乙腈(体积比3:7), 乙腈。提取方法: 超声仪超声萃取和索氏提取, 结果见表B.4。结果表明, 超声萃取先用提取溶剂浸提20 h, 超声波萃取20 min, 无论采用哪种溶剂效果都不理想。索氏提取时间为16~20 h, 经反复试验正己烷-丙酮萃取效果较差。最终选取乙腈或甲醇-乙腈(体积比3:7)作为提取溶剂, 两种提取溶剂的提取结果几乎一致。

表 B.4 提取方法和提取溶剂的选择

除草剂	超声萃取回收率 %		索式提取回收率%		
	乙腈	正己烷-丙酮	乙腈	甲醇-乙腈	正己烷-丙酮
西玛津	7.6	ND	106.9	105.0	59.2
莠去津	25.4	8.4	97.8	103.1	71.6
扑灭通	ND	ND	100.9	101.1	56.2
莠灭净	9.7	ND	97.1	100.0	62.8
扑灭津	60.4	27.7	95.0	95.3	82.0
扑草净	37.7	11.6	101.0	100.0	109.2
去草净	20.1	6.5	98.0	96.5	76.4

注: 正己烷-丙酮(体积比为1:1); 甲醇-乙腈(体积比为3:7)。

B.3 结论

采用索氏提取法可以将土壤中均三氮苯类除草剂污染物有效提取; 中性氧化铝柱分离可较好净化提取液; 采用高效液相色谱对均三氮苯类除草剂的定性、定量有良好的抗干扰能力, 而且具有操作简便、分离完全、峰形好、线性范围宽、精密度好、灵敏度和准确度高等特点, 是分析土壤中均三氮苯类除草剂的一种较为理想的方法。

附录 C (资料性附录)

固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中咪唑乙烟酸的残留量

C.1 材料与方法

C.1.1 仪器与药剂

咪唑乙烟酸标准品(纯度99.0%); 甲醇、甲酸为色谱纯; 水(超纯水); C18 (AGT/Cleanert ODS-SPE) SPE 柱; 正己烷和二氯甲烷为分析纯。

超高效液相色谱-串联四极杆液质联用仪; Acquity UPLC R BEHC18 色谱柱 $1.7\ \mu\text{m}$, $2.1\ \text{mm}\times 50\ \text{mm}$ (Waters); KQ-500型超声波清洗器; TG16-WS 台式高速离心机; BF-2000 氮气吹干仪; Filter Unit 滤膜 ($0.22\ \mu\text{m}$, MILLEX-GV)。

C.1.2 液相色谱/质谱检测条件

C.1.2.1 液相色谱条件

柱温 $45\ ^\circ\text{C}$; 流动相为VA (甲醇): VB (0.2%甲酸水溶液); 流速 $0.3\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 进样量 $3\ \mu\text{L}$ 。二元梯度洗脱分离: 0-2.5 min, 10%A; 2.5-2.6 min, 90%A; 2.6-4.6 min, 10%A。

C.1.2.2 质谱条件

电喷雾离子源, 正离子电离 (ESI+); 毛细管电压 $3.0\ \text{kV}$; 离子源温度 $120\ ^\circ\text{C}$; 去溶剂温度 $350\ ^\circ\text{C}$; 去溶剂气流量 $N_2=500\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$; 锥孔反吹气 $N_2=50\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$; 碰撞气为氩气。定性离子对 $290>245$ 、定量离子对 $290>176$, 采用 MRM 多反应离子检测模式。

C.1.3 标样溶液的配制

准确称取咪唑乙烟酸 (99.0%) 标准品 $0.0101\ \text{g}$, 用甲醇 (色谱纯) 做溶剂定容到 $100\ \text{mL}$, 配置成浓度为 $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的储备液, 置于 $4\ ^\circ\text{C}$ 冰箱保存。准确移取适量标准储备液, 配置浓度为 0.01 、 0.02 、 0.05 、 0.1 、 0.5 、 $2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的咪唑乙烟酸标准溶液系列。

C.1.4 样品前处理方法

提取: 准确称取土壤样品 $10\ \text{g}$ 于 $50\ \text{mL}$ 聚四氟乙烯具塞离心管中, 加入 $25\ \text{mL}\ 0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯化铵与氨水缓冲液 ($\text{pH}=10$), 涡旋振荡 $1\ \text{min}$, 超声波提取 $20\ \text{min}$, 置于台式高速离心机以 $6000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度离心 $3\ \text{min}$, 抽取 $10\ \text{mL}$ 上清液于试管中, 加盐酸酸化到 $\text{pH}=2$, 待用。净化: $500\ \text{mg}/6\ \text{mL}$ C18 (AGT/Cleanert ODS-SPE) SPE 柱依次用 $6\ \text{mL}$ 正己烷、二氯甲烷、甲醇、水、 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸水溶液活化, 上样 $5\ \text{mL}$ 。然后用 $6\ \text{mL}$ 水、 $6\ \text{mL}$ 正己烷洗涤, 抽干 $30\ \text{s}$ 。最后用 $13\ \text{mL}$ 二氯甲烷洗脱至具塞试管中, 氮吹至干, 用甲醇定容, 过 $0.22\ \mu\text{m}$ 有机系滤膜于自动进样瓶中, 待测。

C.2 结果与分析

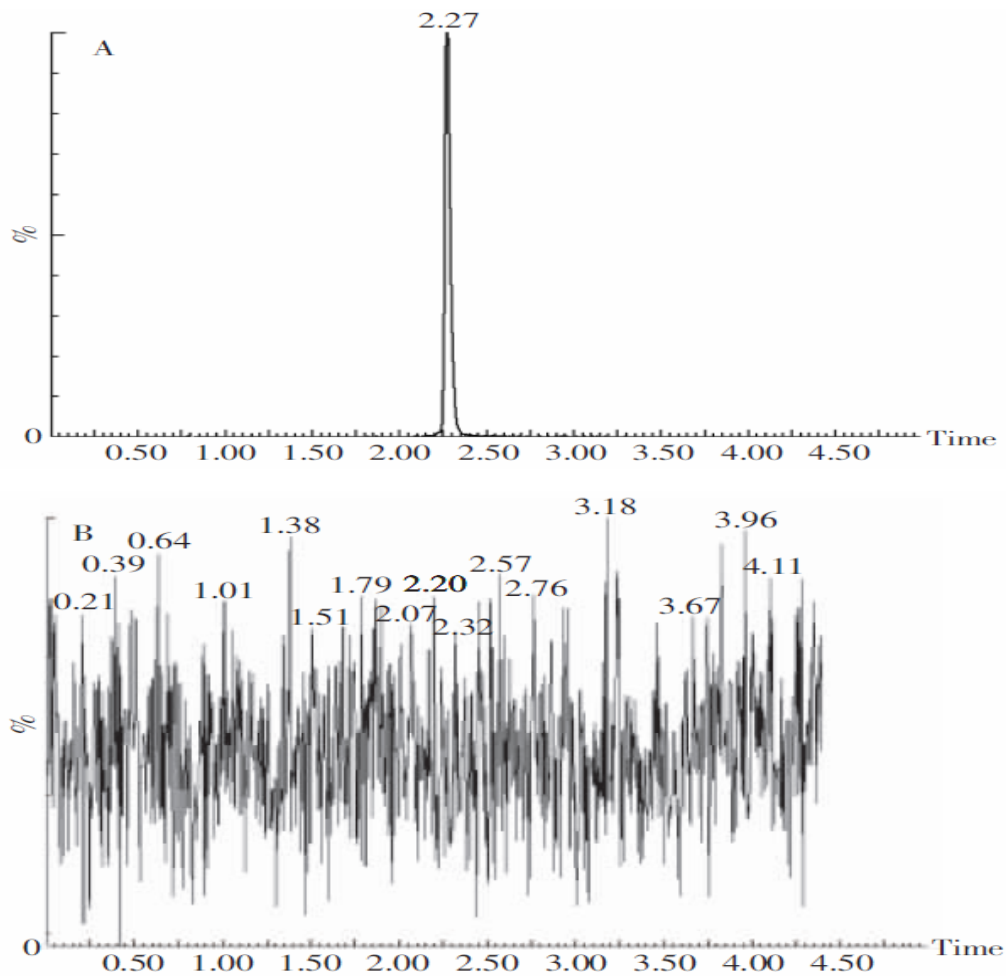
C.2.1 检测条件的选择

为了获得最佳的灵敏度和分离效果, 采用直接进样方式, 扫描范围 m/z 为 $150-650$; 选择的离子源为电喷雾离子源, 正离子电离 (ESI+); 流动相为二元 (甲醇和 0.2% 甲酸水溶液) 梯度洗脱。试验结

果表明，在表 C.1 所示的选择监控离子、锥孔电压及碰撞能量下，电喷雾离子化可使咪唑乙烟酸具有较好的电离效果并获得特征离子峰。在此基础上，进一步优化色谱和质谱参数。通过试验证明，采用甲醇-甲酸水体系为流动相，在梯度洗脱条件下，可得到较高的灵敏度、重现性及峰形（图 C.1）。

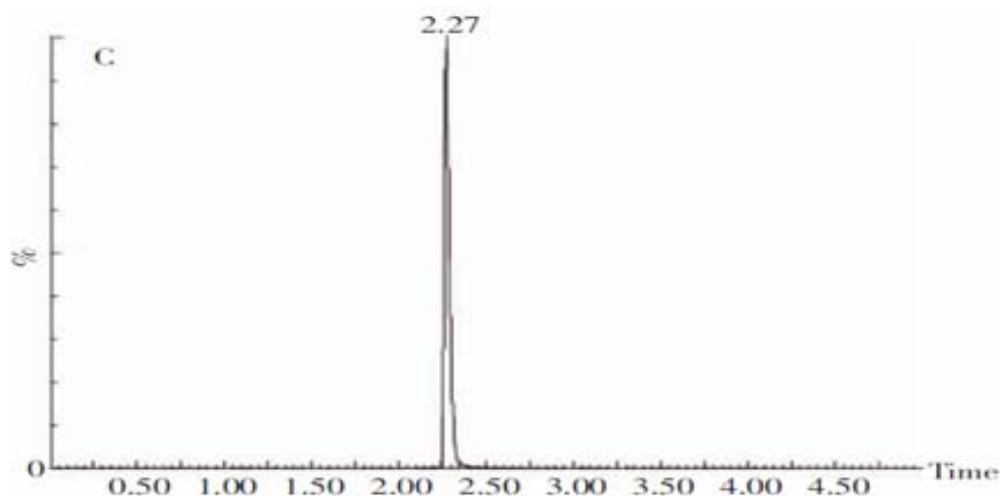
表 C.1 咪唑乙烟酸的选择监控离子、锥孔电压及碰撞能量

项目	母离子 m/z	子离子 m/z	锥孔电压 V	碰撞能量 V
1	290	176	33	22
2	290	245	33	22



注：A为咪唑乙烟酸标准品浓度0.05mg/L，保留时间2.27min；B为土壤空白；C为添加土壤样品0.05mg/kg

图 C.1 咪唑乙烟酸总离子流图



注：A为咪唑乙烟酸标准品浓度0.05mg/L，保留时间2.27min；B为土壤空白；C为添加土壤样品0.05mg/kg

图 C.1 咪唑乙烟酸总离子流图（续）

C.2.2 分析方法线性关系的测定

采用外标法定量，在上述仪器条件下进行测定，以 MS/MS 定量离子色谱峰面积 (y) 对质量浓度 (x) 绘制标准曲线。结果显示，咪唑乙烟酸在 0.01–2 mg · L⁻¹ 范围内线性关系良好，线性方程为 $y=70\,919x+3\,437.4$ ，相关系数 r 为 0.997 9。

C.2.3 方法的回收率和检出限

根据咪唑乙烟酸在 UPLC-MS/MS 的响应情况，在 0.01–0.5 mg · kg⁻¹ 范围内分别设定了 3 种添加浓度，每个添加浓度设 5 个重复。然后按上述提取、净化及测定步骤，进行添加回收率试验。得到土壤样品中咪唑乙烟酸的添加回收率和相对标准偏差 (RSD)，见表 C.2。由表 C.2 可知，咪唑乙烟酸在土壤中的平均回收率为 83.47%–101.70%，相对标准偏差为 4.15%–5.28%。基质的添加回收和空白的色谱图见图 1。以最低添加浓度 0.01 mg · kg⁻¹ 的添加回收率的色谱图进行衡量，该方法的灵敏度以噪音信号的 10 倍确定，得出最低检测浓度 (LOQ) 为 0.075 μg · kg⁻¹。因此该方法完全满足农药残留分析中对准确度、精密度和灵敏度的要求。

表 C.2 咪唑乙烟酸在土壤中的回收率及相对标准偏差 (n=5)

添加浓度 mg/kg	回收率%					平均回收率 %	相对标准偏 差%
	1	2	3	4	5		
0.01	108.34	107.14	95.63	102.14	103.25	101.70	5.28
0.05	81.63	81.63	82.35	86.07	82.83	83.47	4.54
0.5	86.71	86.71	82.45	83.67	81.28	83.87	4.15

C.3 结论

建立了土壤中咪唑乙烟酸残留量的超高压液相色谱-串联四级杆质谱测定方法。该方法咪唑乙烟酸在 0.01–2 mg · L⁻¹ 浓度范围内呈良好的线性关系，在土壤中的平均回收率为 83.47%–101.70%，相对标准偏差为 4.15%–5.28%，最低检测浓度 (LOQ) 为 0.075 μg · kg⁻¹。该方法操作简便，准确可靠、可满足

足农药残留分析的要求，并可用于大量样品的快速检测。
