



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107300598 B

(45)授权公告日 2019.09.20

(21)申请号 201710725773.X

(22)申请日 2017.08.22

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107300598 A

(43)申请公布日 2017.10.27

(73)专利权人 福建出入境检验检疫局检验检疫  
技术中心

地址 350003 福建省福州市鼓楼区湖东路  
312号国检广场

(72)发明人 杨方 李捷 陈丽娟

(74)专利代理机构 福州元创专利商标代理有限  
公司 35100

代理人 蔡学俊 林捷

(51)Int.Cl.

G01N 30/06(2006.01) (续)

(56)对比文件

CN 104569254 A,2015.04.29,

CN 104049050 A,2014.09.17,

CN 102706993 A,2012.10.03,

WO 0136067 A1,2001.05.25,

CN 104090057 A,2014.10.08,

CN 106226424 A,2016.12.14,

张媛媛等.QuEChERS方法在茶叶农药残留  
检测中的应用.《食品安全质量检测学报》.2014,  
第5卷(第9期),

刘松南等.QuEChERS净化-液相色谱-串联  
质谱法测定茶叶中氯噻啉.《色谱》.2015,第33卷  
(第11期),

杨永坛等.气相色谱法快速测定茶叶中有  
机氯、拟除虫菊酯和有机磷农药残留.《食品安全  
质量检测学报》.2014,第5卷(第8期), (续)

审查员 潘迪

权利要求书1页 说明书10页 附图4页

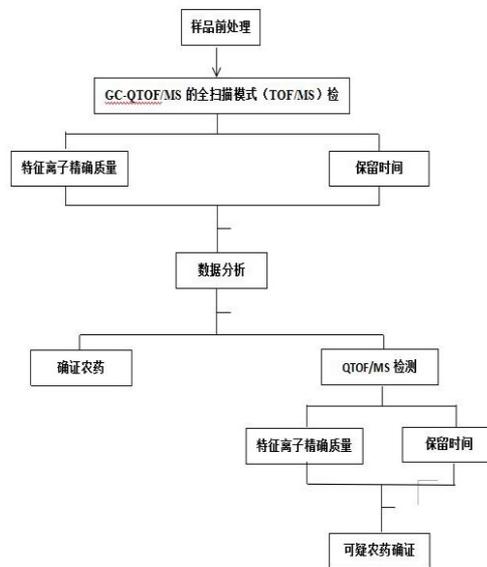
(54)发明名称

一种用于茶叶中多种农药残留检测的前处  
理方法

(57)摘要

本发明属于分析化学领域,提出了一种用于  
茶叶中多种农药残留检测的前处理方法。通过将  
饱和氯化钠溶液加入茶叶样品,涡旋混匀后,浸  
润,以乙腈高速均质提取1 min,离心取上清液,  
残渣再以乙腈涡动提取,合并上清液,合并上清  
液;向上清液加入无水氯化钙涡旋,离心,取上清  
液以氮气吹至近干;然后加入2 mL乙酸乙酯,再  
加入GCB和RG0@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/或PSA,涡旋;用磁铁将固  
体物吸附至离心管底部与侧壁或离心处理;取1  
mL有机相过0.22 μm滤膜,得到用于测定茶叶中  
农药残留的待测液。本发明方法操作简单,快速  
有效,结果可靠,对于基质复杂的茶叶样品,净化  
效果良好,准确度和精密度均满足要求。

CN 107300598 B



[接上页]

(51) Int.Cl.

*G01N 30/14*(2006.01)

(56)对比文件

Mehdi Tavakoli 等.Application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RGO Nanocomposite as a Sorbent of Pesticides.《Chromatographia》.2017,第80卷(第9期),

Ana Lozano 等.Pesticide analysis in teas and chamomile by liquid chromatography and gas chromatography

tandem mass spectrometry using a modified QuEChERS method: Validation and pilot survey in real samples.《Journal of Chromatography A》.2012,第1268卷

Yaling Chen 等.Modified QuEChERS Combination with Magnetic Solid-Phase Extraction for the Determination of 16 Preservatives by Gas Chromatography-Mass Spectrometry.《Food Anal. Methods》.2016,第10卷(第3期),

1. 一种用于茶叶中多种农药残留检测的前处理方法,其特征在于:具体步骤为:

(1) 提取:称取茶叶样品,加入饱和氯化钠溶液,涡旋30 s混匀后,浸润5 min,以乙腈高速均质提取1 min,4000 rpm离心3 min,残渣再以乙腈涡动提取,合并上清液;向上清液加入无水氯化钙,涡旋30 s,4000 rpm离心3 min,取上清液以氮气吹至近干;

(2) 净化:然后向步骤(1)得到的液体加入2 mL乙酸乙酯,再加入RG0@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,再加入石墨化炭黑GCB或N-丙基乙二胺PSA,涡旋30 s;

(3) 将步骤(2)得到的液体用磁铁将固体物吸附至离心管底部与侧壁或采用4000 rpm离心3 min;取1 mL分离后的液体过0.22μm滤膜,得到用于测定茶叶中农药残留的待测液。

2. 根据权利要求1所述的一种用于茶叶中多种农药残留检测的前处理方法,其特征在于:步骤(1)中茶叶与饱和氯化钠溶液的料液比为2:2~5,单位g/mL。

3. 根据权利要求1所述的一种用于茶叶中多种农药残留检测的前处理方法,其特征在于:步骤(1)中茶叶与乙腈的料液比为2:5~10,单位g/mL;提取时间为3min。

4. 根据权利要求1所述的一种用于茶叶中多种农药残留检测的前处理方法,其特征在于:步骤(1)中茶叶与无水氯化钙的质量比为2:1~5。

5. 根据权利要求1所述的一种用于茶叶中多种农药残留检测的前处理方法,其特征在于:茶叶与RG0@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的质量比为2:0.04~0.09。

6. 根据权利要求1所述的一种用于茶叶中多种农药残留检测的前处理方法,其特征在于:茶叶与GCB的质量比为2:0.1~0.2。

7. 根据权利要求1所述的一种用于茶叶中多种农药残留检测的前处理方法,其特征在于:茶叶与PSA的质量比为2:0.1~0.2。

## 一种用于茶叶中多种农药残留检测的前处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于分析化学领域,提出了一种用于茶叶中多种农药残留检测的前处理方法。

### 背景技术:

[0002] 茶叶的农药残留问题一直受到重视,各种检测残留的技术也层出不穷。有相当一部分实验室具备了检测多达数百种农药残留的能力,但在实际操作中,由于茶叶基质复杂,所含有机化学成分达450多种,无机矿物元素40多种,用次生代谢产物多,基质效应明显,易对农药残留检测造成干扰。在进行多残留检测时往往需要繁琐的样品提取与净化步骤以去除干扰,使得前处理步骤繁琐、检测成本高、劳动强度大。因此,开发新型新处理技术,实现真正意义上的快速筛查,具有十分重要的意义。

[0003] 黄雪等(改进的石墨烯分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定茶叶中15种氨基甲酸酯类农药的残留量[J],食品安全质量检测学报,2017年第5期)中公开了以石墨烯为吸附剂,建立分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定茶叶中多种氨基甲酸酯类农药残留量,其对茶叶样品前处理是:准确称取茶叶样品1g(精确至0.01g)于50mL塑料离心管中,加入约5mL超纯水,浸泡30rain后,准确加入10mL乙腈和约4g氯化钠,涡旋3min,离心,取上层乙腈约1mL,加入20mg石墨烯,涡旋1min,高速离心,取上层溶液过膜,供液相色谱-质谱/质谱仪测定。

[0004] 专利CN 106124674 A公开了一种快速测定茶叶中农药残留的前处理方法及其定量分析方法,步骤如下:1)提取:将茶叶浸泡于水中,加入乙腈提取农药残留,然后加入醋酸钠进行盐析使有机相和水相进行相分离,所得乙腈层即为茶叶提取液;2)净化:将步骤1)所得茶叶提取液中加入活性炭、N-丙基乙二胺和硫酸镁进行净化,所得上清液即为快速测定茶叶中农药残留的待测液;3)采用标准曲线法经气相色谱-串联质谱进行定量分析。

[0005] 而本发明的样品前处理与前二者有很大的同,首先是本发明中乙腈提取后,经氮吹挥干乙腈后,转换乙酸乙酯溶解残渣,换相过程也是净化过程,可有效去除部分杂质;其次本发明采用无水氯化钙+GCB+磁性还原氧化石墨烯(或PSA),无水氯化钙可与茶叶中主要基质成分多酚类、黄酮类、色素、部分生物碱等形成螯合物沉淀,有效去除相当一部分杂质,提高净化效率,结合GCB+磁性还原氧化石墨烯(或PSA)进一步净化,相较其它净化方式更为高效。

### 发明内容:

[0006] 本发明提出一种用于茶叶中多种农药残留检测的高效前处理方法,结合气相色谱/电喷雾四极杆飞行时间质谱,在1小时内完成茶叶中百余种农药残留的检测,简单快速、准确可靠。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种用于茶叶中多种农药残留检测的前处理方法,具体步骤为:

[0009] (1) 提取:称取茶叶样品,加入饱和氯化钠溶液,涡旋30s混匀后,浸润5min,以乙腈高速均质提取1min,4000rpm离心3min,残渣再以乙腈涡动提取,合并上清液;向上清液加入无水氯化钙,涡旋30s,4000rpm离心3min,取上清液以氮气吹至近干;

[0010] (2) 净化:然后向步骤(1)得到的液体加入2mL乙酸乙酯,再加入RG0@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,再加入GCB或PSA,涡旋30s;

[0011] (3) 将步骤(2)得到的液体用磁铁将固体物吸附至离心管底部与侧壁或采用4000rpm离心3min;取1mL分离后的液体过0.22μm滤膜,得到用于测定茶叶中农药残留的待测液。

[0012] 其中步骤(1)中茶叶与饱和氯化钠溶液的料液比为2:2~5,单位g/mL。

[0013] 其中步骤(1)中茶叶与乙腈的料液比为2:5~10,单位g/mL;提取时间为3min。

[0014] 其中步骤(1)中茶叶与无水氯化钙的质量比为2:1~5。

[0015] 其中茶叶与RG0@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的质量比为2:0.04~0.09。

[0016] 其中茶叶与GCB的质量比为2:0.1~0.2。

[0017] 其中茶叶与PSA的质量比为2:0.1~0.2。

[0018] 本发明的显著优点在于:

[0019] (1) 本发明相对于传统QuEChERS方法及其它茶叶检测中常用的方法相比,在提取过程中的优势在于:A、提取与净化效果更好。经采用阳性样品比较,本法比传统的QuEChERS方法提取回收率高25~40%,且净化效果更好(如图2所示);B、高效普适。本发明在不超过20min内即可满足166种农药的前处理要求(进一步验证后还可扩大化合物种类),操作简便,对试剂消耗少。

[0020] (2) 本发明前处理方法结合气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)对农药进行分离检测,操作简单,快速有效,结果可靠,对于基质复杂的茶叶样品,净化效果良好,准确度和精密度均满足要求。

[0021] (3) 本发明采用的无水氯化钙+GCB+磁性还原氧化石墨烯(或PSA)相较其它净化方式更为高效。如图3所示,由图可见,无水氯化钙+GCB+磁性还原氧化石墨烯(或PSA)可起到很好的净化效果。这是因为钙离子可与茶叶中主要基质成分多酚类、黄酮类、色素、部分生物碱等形成螯合物沉淀,有效去除相当一部分杂质。而单纯使用GCB、PSA、石墨烯、GCB+PSA或GCB+石墨烯效果均不如无水氯化钙+GCB+磁性还原氧化石墨烯(或PSA)理想。在色谱分离领域,活性炭因活性位点多、作用力复杂,导致回收率低且不稳定,而GCB相比优势明显。化合物在GCB上吸附和洗脱规律较容易掌握,且GCB对色素吸附力很强,只要样品经过GCB处理后肉眼仍可辨别出颜色,就不会对样品中农药残留回收率有影响。

## 附图说明

[0022] 图1为农药数据库检索流程图。

[0023] 图2不同方法净化效果比较图:图A为本发明方法,图B为传统QuEChERS方法。

[0024] 图3为不同净化方式的效果对比:其中各个编号具体样品信息如下:

[0025] 图3中的a图中:A-1为提取液氮吹干后加入2mL乙酸乙酯(其中未添加无水氯化钙);B-1为A-1中加入GCB;C-1为A-1中加入PSA;D-1为A-1中加入RG0@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;E-1为A-1中加入GCB+PSA;F-1为A-1中加入GCB+RG0@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;

[0026] 图3中b图中:A-2为A-1处理中添加无水氯化钙;B-2为A-2中加入GCB;C-2为A-2中加入PSA;D-2为A-2中加入RG0@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;E-2为A-2中加入GCB+PSA;F-2为A-2中加入GCB+RG0@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。

[0027] 图4为不同无水氯化钙添加顺序的前处理方法得到的净化结果:

[0028] 图4中A表示的是均质提取前添加无水氯化钙,B表示的是均质提取后添加无水氯化钙,C表示的是净化后离心分离后添加无水氯化钙。

[0029] 图5为不同无水氯化钙添加顺序的前处理方法得到的检测结果:

[0030] 图5中A表示的是均质提取前添加无水氯化钙,B表示的是均质提取后添加无水氯化钙;

[0031] 图6添加无水氯化钙与无水硫酸镁的净化结果对比图:

[0032] 其中A表示为提取液中加入140mgGCB,离心后取上清液;B表示为A中添加2g无水MgSO<sub>4</sub>;C表示为A中添加2g无水CaCl<sub>2</sub>。

## 具体实施方式

[0033] 为进一步公开而不是限制本发明,以下结合实例对本发明作进一步的详细说明。

[0034] 实施例1

[0035] 1实验部分

[0036] 1.1试剂与材料

[0037] 乙腈、乙酸乙酯、氯化钠、无水无水氯化钙、磁性还原氧化石墨烯(RG0@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、石墨化炭黑(GCB)、N-丙基乙二胺固相吸附剂(PSA)。

[0038] 农药残留标准品,纯度≥97%,购自Dr.Ehrenstorfer GmbH公司。

[0039] 1.2实验仪器

[0040] Agilent 7890A/7200GC-QTOF/MS气相色谱/电喷雾四极杆飞行时间质谱仪,配7693自动进样器、AgilentMassHunter工作站。

[0041] 1.3样品前处理

[0042] (1)称取2g茶叶样品,加入2~5mL饱和氯化钠溶液,涡旋30s混匀后,浸润5min,以5~10mL乙腈涡旋提取3min,4000rpm离心3min,残渣再以乙腈涡动提取,合并上清液;向上清液加入1~5g无水氯化钙,涡旋30s,4000rpm离心3min,取上清液以氮气吹至近干;

[0043] (2)然后向步骤(1)得到的液体加入2mL乙酸乙酯,再加入40~90mgRG0@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,再加入100~200mgGCB或100~200mgPSA,涡旋30s;用磁铁将固体物吸附至离心管底部与侧壁或4000rpm离心3min;

[0044] (3)取1mL步骤(2)得到的有机相过0.22μm滤膜,得到用于测定茶叶中农药残留的待测液。

[0045] 1.4定量分析

[0046] (1)样品前处理;

[0047] (2)以乙酸乙酯配制浓度依次为5、10、20、50、100μg/L的混合标准溶液,在选定的色谱条件和质谱参数下测,以目标化合物定量离子峰面积为纵坐标、浓度为横坐标建立线性标准曲线;

[0048] (3)将步骤(1)所得快速测定茶叶中农药残留的待测液用气相色谱-串联质谱进行

分析,分别根据出峰时间和定性定量离子对确定农药种类,并将其峰面积分别代入对应农药的标准曲线,从而得到待测液中各种农药的含量。

#### [0049] 1.4.1气相色谱条件

[0050] 色谱柱:VF-1701MS柱(30m×0.25mm,0.25μm);色谱柱升温程序:40℃保持1min,然后以30℃/min的升温速率升至130℃,再以5℃/min升温至250℃,而后以10℃/min升温至300℃,保持5min;载气为高纯氦气,流速为1.2mL/min;进样口温度:290℃;进样量:1μL,不分流进样。

#### [0051] 1.4.2质谱条件

[0052] 离子源:EI源;离子化能量:70eV;离子源温度:250℃;气相色谱与质谱接口温度:280℃;溶剂延迟:5min;扫描方式:全扫描与MS/MS扫描;一级质量扫描范围:50~600amu,采集速率2spectra/s;二级质量扫描范围:50~400,采集速率200ms/spectra;m/z分辨率为13500(FWHM);环氧七氯校正保留时间。

#### [0053] 1.4.3数据库建立与检索

[0054] 采用全扫描模式针对农药标准品建立一级精确质量数据库,包括每种农药的保留时间、特征分子离子式与相应的精确质量数,每种农药包含3~5个特征分子离子。

[0055] 对每种农药采集最佳CID(诱导碰撞解离)下的二级质谱图,每种农药选择1个丰度最高(当丰度最高的离子质量数较低时,为获取准确的二级质谱信息,采用丰度次高但质量数较大的特征离子作为母离子)的特征离子作为母离子进行二级质谱采集。

[0056] 农药检索流程见图1。

### [0057] 2结果分析

#### [0058] 2.1净化方法的比较

[0059] 本发明对所使用的各种净化材料无水氯化钙、GCB、磁性还原氧化石墨烯及PSA的净化效果及不同材料的组合效果进行了探讨。结果见图3。由图中可见,单独的一种材料或常见的GCB+PSA净化均不能起到良好的净化效果,本发明提出的无水氯化钙+GCB+磁性还原氧化石墨烯(或PSA)效果最为理想。

[0060] 本发明还对添加无水氯化钙的操作节点进行了探讨。分别选择均质前(本发明方案中步骤(1)提取之前加入)、均质后(本发明方案)以及离心分离后(本发明方案中步骤(3)离心分离后添加)等3个节点添加无水氯化钙。从图4净化结果来看,在均质前、后添加的效果基本相当,而离心后添加净化效果相对较差。但是对均质前和均质后两种添加无水CaCl<sub>2</sub>方式的结果进行上机对比检测结果,图5为其中23种代表性农药残留的检测效果图。从图5中可以看出,均质后添加无水CaCl<sub>2</sub>的提取效率要比较高,而且净化效果也比较好,故选择在均质后添加无水CaCl<sub>2</sub>。

[0061] 有多种金属离子可以与多酚类等化合物螯合甚至生成不溶络合物,经典的QUECHERS方法中,通常采用无水硫酸镁作为吸水剂。本发明也比较了无水氯化钙与无水硫酸镁的效果。在提取液中加入GCB后,分别加入无水氯化钙与无水硫酸镁,从图6中可以看出,使用无水氯化钙的效果比无水硫酸镁更好。

#### [0062] 2.2基质效应考察

[0063] 农药分析的基质效应是指样品中除分析物之外其它基质成分对待测物测定值的影响。在气相色谱分析中,由于基质成分的存在减少了色谱系统中活性位点与待测物分子

作用的机会,通常会表现为基质增强效应。茶叶基质复杂,含有大量多酚类、脂质、植物碱、糖类等。需要开发有效的净化方法以去除基质干扰。

[0064] 本发明对开发的高效净化方法对166种农药残留的基质效应进行了评价。采集未施药的茶青制成成品,经检测未检出含有农药残留。以此样品作为空白样品,按1.3步骤进行样品前处理,获得待测液,以此配制浓度为20 $\mu$ g/L的基质标准溶液,与同浓度的纯溶剂标准溶液进行比较,基质效应按以下公式计算:基质效应ME(%) =  $| (A2-A1) | / A1 \times 100\%$ ,其中A1为乙酸乙酯溶液中农药的响应值,A2为茶叶空白样品溶液中农药的响应值。

[0065] 表1基质效应考察

农药数量	基质效应		
	$\leq 10\%$	$> 10\%,$ $\leq 20\%$	$> 20\%,$ $\leq 50\%$
166	144	20	2

[0067] 基质效应处于0~20%为弱基质效应,20~50%为中等基质效应,大于50%为强基质效应,由表1可见,本发明开发的前处理方法能有效去除茶叶样品的基质干扰。

[0068] 2.3回收率和精密度

[0069] 按1.3步骤所述的样品前处理方法,对空白茶叶样品进行添加回收实验。加标量为20 $\mu$ g/kg,以3次重复测定结果的平均值作为回收率数据,以其相对标准偏差(RSD)值作为精密度数据,结果见表2。

[0070] 表2方法的回收率和精密度

[0071]

序号	CAS	中文名	英文名	回收率 (%)	RSD (%)
1	2008-58-4	2,6-二氯苯甲酰胺	2,6-Dichlorobenzamide	57.46	14.15
2	2686-99-9	3,4,5-混杀威	3,4,5-Trimethacarb	64.85	13.68
3	34256-82-1	乙草胺	Acetochlor	96.77	14.82
4	101007-06-1	氟菊酯	Acrinathrin	63.70	9.56
5	15972-60-8	甲草胺	Alachlor	103.58	12.54
6	309-00-2	艾氏剂	Aldrin	103.07	14.88
7	584-79-2	右旋烯丙菊酯	Allethrin	110.87	11.37
8	319-84-6	$\alpha$ -六六六	alpha-HCH	98.65	15.60
9	1912-24-9	阿特拉津	Atrazine	62.36	14.49
10	4658-28-0	叠氮津	Aziprotryne	54.80	12.24
11	131860-33-8	腈嘧菌酯	Azoxystrobin	58.26	13.86
12	71626-11-4	苯霜灵	Benalaxyl	89.33	14.91
13	22781-23-3	噁虫威	Bendiocarb	124.29	14.95
14	1861-40-1	氟草胺	Benfluralin	99.80	11.95
15	68505-69-1	三氮杂苯	benfuresate	104.63	14.80
16	28249-77-6	杀草丹	Benthiocarb	66.61	14.56
17	22212-55-1	新燕灵	Benzoylprop-ethyl	93.83	20.64
18	33213-65-9	$\beta$ -硫丹	beta-Endosulfan	103.79	12.71
19	319-85-7	$\beta$ -六六六	beta-HCH	101.79	14.02
20	82657-04-3	联苯菊酯	Bifenthrin	72.06	8.74
21	28434-01-7	右旋反灭虫菊酯	Bioresmethrin	77.85	14.89
22	33399-00-7	溴苯烯磷	Bromfenvinfos	82.97	14.00

[0072]

23	74712-19-9	溴丁酰草胺	Bromobutide	95.68	14.57
24	1715-40-8	溴烯杀	Bromocyclen	94.58	11.41
25	69327-76-0	噻嗪酮	Buprofezin	102.30	17.15
26	23184-66-9	去草胺	Butachlor	94.97	11.54
27	134605-64-4	氟丙嘧草酯	Butafenacil	99.29	12.20
28	36335-67-8	丁胺磷	Butamifos	67.06	14.45
29	95465-99-9	硫线磷	Cadusafos	119.86	13.15
30	122453-73-0	虫螨腈	Chlorfenapyr	70.90	12.54
31	80-06-8	杀螨醇	Chlorfenethol	91.21	17.55
32	14437-17-3	燕麦酯	Chlorfenprop-methyl	116.98	14.77
33	470-90-6	毒虫畏	Chlorfenvinphos	83.52	15.54
34	24934-91-6	氯甲磷	Chlormephos	136.52	12.66
35	2921-88-2	毒死蜱	Chlorpyrifos-ethyl	66.83	12.79
36	5598-13-0	甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-methyl	68.14	14.19
37	1861-32-1	氯酞酸甲酯	Chlorthal-dimethyl	95.38	10.94
38	299-86-5	育畜磷	Crufomate	71.50	14.31
39	2636-26-2	杀螟腈	Cyanophos	83.52	14.97
40	63935-38-6	乙氰菊酯	Cycloprothrin	103.92	9.35
41	22936-86-3	环草津	Cyprazine	90.07	9.15
42	69581-33-5	酯菌胺	Cyprofuram	88.46	15.43
43	319-86-8	$\delta$ -六六六	delta-HCH	96.47	8.07
44	126-75-0	内吸磷(S)	Demeton-S	84.74	15.12
45	30125-63-4	去乙基特丁津	Desethylterbuthylazine	69.09	8.62
46	141-03-7	丁二酸二丁酯	Dibutyl succinate	114.36	14.07
47	97-17-6	除线磷	Dichlofenthion	72.00	9.59
48	1085-98-9	抑菌灵	Dichlofluanid	103.98	21.64
49	139920-32-4	双氯氰菌胺	Diclocymet	76.03	13.51
50	51338-27-3	禾草灵	Diclofop-methyl	64.23	11.31
51	60-57-1	狄氏剂	Dieldrin	90.70	8.71
52	38727-55-8	甘草锁	Diethyl-ethyl	93.62	12.11
53	50563-36-5	克草胺	Dimethachlor	108.99	14.25
54	87674-68-8	二甲吩草胺	Dimethenamid	119.00	13.63
55	63837-33-2	二苯丙醚	Diofenolan	57.03	15.06
56	3811-49-2	蔬果磷	Dioxabenzofos	72.82	21.98
57	78-34-2	敌恶磷	Dioxathion	82.12	13.84
58	957-51-7	草乃敌	Diphenamid	96.42	15.38
59	4147-51-7	杀草净	Dipropetryn	65.86	12.53
60	298-04-4	乙拌磷	Disulfoton	105.95	9.73
61	5131-24-8	灭菌磷	Ditalimfos	65.49	9.99
62	97886-45-8	氟氯草定	Dithiopyr	104.47	14.50
63	1031-07-8	硫丹硫酸盐	Endosulfan-sulfate	99.19	11.68
64	7421-93-4	异狄氏醛	Endrim-aldehyde	77.65	15.33

[0073]

65	72-20-8	异狄氏剂	Endrin	97.10	10.02
66	53494-70-5	异狄氏剂酮	Endrin-ketone	94.96	14.17
67	85785-20-2	禾草畏	Esprocarb	80.27	13.51
6	563-12-2	乙硫磷	Ethion	84.88	25.89
69	26225-79-6	唑啉草	Ethofumesate	102.55	8.01
70	2593-15-9	氯唑灵	Etridiazole	92.28	10.72
71	52-85-7	伐灭磷	Famphur	95.06	10.36
72	161326-34-7	咪唑菌酮	Fenamidone	84.42	15.46
73	299-84-3	皮蝇磷	Fenclorphos	63.42	9.66
74	64257-84-7	甲氰菊酯	Fenpropathrin	74.01	12.51
75	55-38-9	倍硫磷	Fenthion	70.91	14.80
76	120068-37-3	氟虫腈	Fipronil	98.66	15.27
77	52756-22-6	氟燕灵	Flamprop-isopropyl	101.83	14.47
7	52756-25-9	甲氟燕灵	Flamprop-methyl	99.58	11.05
79	70124-77-5	氟氰菊酯	Flucythrinate	81.54	12.46
80	142459-58-3	氟噻草胺	Flufenacet	96.34	15.57
81	62924-70-3	氟节胺	Flumetralin	88.90	12.45
82	61213-25-0	氯咯草酮	Fluorochloridone	86.07	15.02
83	944-22-9	地虫磷	Fonofos	78.39	15.50
84	57646-30-7	呋霜灵	Furalaxyl	98.77	14.52
85	65907-30-4	呋线威	Furathiocarb	75.72	8.36
86	76703-62-3	超高效三氟氯 氰菊酯	gamma-Cyhalothrin	77.04	8.56
87	69806-34-4	吡氟氯禾灵	Haloxypop-choxyethyl (Haloxypop)	84.79	13.66
88	69806-40-2	精氟吡甲禾灵	Haloxypop-methyl	89.96	10.92
89	51235-04-2	六嗪同	Hexazinone	86.89	14.04
90	144171-61-9	茚虫威	Indoxacarb	83.63	15.41
91	42509-80-8	氯唑磷	isazofos	91.22	15.11
92	297-78-9	碳氯灵	isobenzan	90.04	9.88
93	465-73-6	异艾氏剂	Isodrin	102.51	13.68
94	31120-85-1	氧异柳磷	Isofenphos oxon	64.41	15.38
95	33820-53-0	异乐灵	Isopropalin	100.11	8.22
96	50512-35-1	稻瘟灵	Isoprothiolane	96.68	12.53
97	163520-33-0	双苯恶唑酸	Isoxadifen-ethyl	85.26	16.18
98	143390-89-0	苯氧菊酯	Kresoxim-methyl	87.64	14.50
99	58-89-9	D-六六六	Lindane	96.93	16.35
100	121-75-5	马拉硫磷	Malathion	97.06	15.37
101	135590-91-9	吡咯二酸二乙 酯	Mefenpyr-diethyl	93.35	15.00
102	57837-19-1	甲霜灵	Metalaxyl	99.80	14.33
103	67129-08-2	吡草胺	Metazachlor	91.12	13.03
104	62610-77-9	虫螨畏	Methacrifos	71.46	8.32

	105	40596-69-8	烯虫酯	Methoprene	100.70	9.64
	106	51218-45-2	丙草安、杜耳	Metolachlor	100.01	15.27
	107	113-48-4	增效胺	mgk 264	96.62	14.94
	108	2385-85-5	灭蚁灵	Mirex	100.41	14.26
	109	7287-36-7	庚酰草胺	Monalide	91.41	12.61
	110	10552-74-6	酞菌酯	Nitrothal-isopropyl	75.81	15.16
	111	18530-56-8	草完隆	Noruron	72.96	14.24
	112	53-19-0	米托坦	o,p'-DDD	101.08	10.64
	113	3424-82-6	3-邻氯苯基-2-对氯苯-1,1'-二乙烯	o,p'-DDE	103.35	17.97
	114	29082-74-4	八氯苯乙烯	Octachlorostyrene	102.17	12.73
	115	58810-48-3	呋酰胺	Ofurace	90.25	9.74
	116	19666-30-9	噁草酮	Oxadiazon	100.83	14.82
	117	77732-09-3	噁霜灵	Oxadixyl	93.29	14.97
	118	72-54-8	4,4-滴滴滴	p,p'-DDD	96.87	16.63
	119	2307-68-8	蔬草灭	Pentanochlor	58.08	13.54
	120	72-56-0	乙滴涕	Perthane	101.75	14.54
	121	2588-04-7	甲拌磷砒	Phorate-sulfone	98.79	13.01
	122	84-74-2	邻苯二甲酸二丁酯	Phthalic acid, dibutyl ester	93.86	13.61
[0074]	123	84-61-7	邻苯二甲酸二环己酯	Phthalic acid, dicyclohexyl ester	77.09	12.91
	124	117428-22-5	啉氧菌酯	Picoxystrobin	92.40	7.51
	125	23103-98-2	抗蚜威	Pirimicarb	80.75	10.72
	126	23505-41-1	乙基虫螨磷	Pirimiphos-ethyl	90.85	13.34
	127	29232-93-7	虫螨磷	Pirimiphos-methyl	94.49	8.56
	128	51218-49-6	丙草胺	Pretilachlor	95.53	15.59
	129	32889-48-8	环丙腈津	procyazine	83.03	11.10
	130	32809-16-8	杀菌利	Procymidone	73.64	11.36
	131	1918-16-7	毒草安	Propachlor	102.88	13.67
	132	7292-16-2	丙虫磷	Propaphos	62.40	15.69
	133	139-40-2	扑灭津	Propazine	97.11	15.34
	134	31218-83-4	烯虫磷	Propetamphos	83.42	13.27
	135	86763-47-5	异丙草胺	Propisochlor	107.44	12.72
	136	52888-80-9	苜草丹	Prosulfocarb	84.06	13.49
	137	88678-67-5	稗草畏	pyributicarb	96.54	12.23
	138	96489-71-3	哒螨酮	Pyridaben	93.22	13.40
	139	7286-69-3	另丁津	Sebuthylazine	67.84	14.56
	140	148477-71-8	螺螨酯	Spirodiclofen	98.46	14.53
	141	283594-90-1	螺甲螨酯	Spiromesifen	96.64	15.26
	142	35400-43-2	乙丙硫磷	Sulprofos	55.76	10.18
	143	102851-06-9	氟胺氰菊酯	Tau-fluvalinate	83.58	13.71

	144	119168-77-3	吡蚜胺	Tebufenpyrad	79.70	9.36
	145	96182-53-5	丁基嘧啶磷	Tebupirimfos	82.07	11.65
	146	79538-32-2	七氟菊酯	Tefluthrin	104.27	14.35
	147	1918-11-2	特草灵	Terbucarb	94.35	11.56
	148	13071-79-9	特丁磷	Terbufos	93.46	13.99
	149	5915-41-3	特丁津	Terbuthylazine	86.71	12.32
	150	22248-79-9	杀虫畏、杀虫威	Tetrachlorvinphos	63.93	12.36
	151	116-29-0	三氯杀螨砒、涕滴恩	Tetradifon	81.60	15.64
	152	96491-05-3	甲氧噻草胺	Thenylchlor	88.49	10.81
	153	117718-60-2	噻草定	Thiazopyr	99.40	8.56
	154	36756-79-3	仲草丹	Tiocarbazil	91.04	14.08
[0075]	155	57018-04-9	甲基立枯磷	Tolclofos-methyl	64.93	12.04
	156	87820-88-0	三甲苯草酮	Tralkoxydim	69.27	16.12
	157	5103-74-2	$\gamma$ -氯丹	trans-Chlordane	102.43	17.85
	158	118712-89-3	四氟菊酯	Transfluthrin	99.65	10.39
	159	39765-80-5	反式九氯	Trans-Nonachlor	102.74	14.48
	160	2303-17-5	野麦畏	Triallate	75.40	11.76
	161	78-48-8	1,2,4-三丁基三硫磷酸酯	tribufos	82.42	17.98
	162	1912-26-1	草达津	Trietazine	60.97	14.46
	163	1420-06-0	N-三苯甲基吗啉	Trifenmorph	81.35	12.31
	164	141517-21-7	肟菌酯	Trifloxystrobin	76.93	13.98
	165	1929-77-7	灭草猛	Vernolate	73.80	13.27
	166	50471-44-8	烯菌酮	Vinclozolin	107.89	10.80

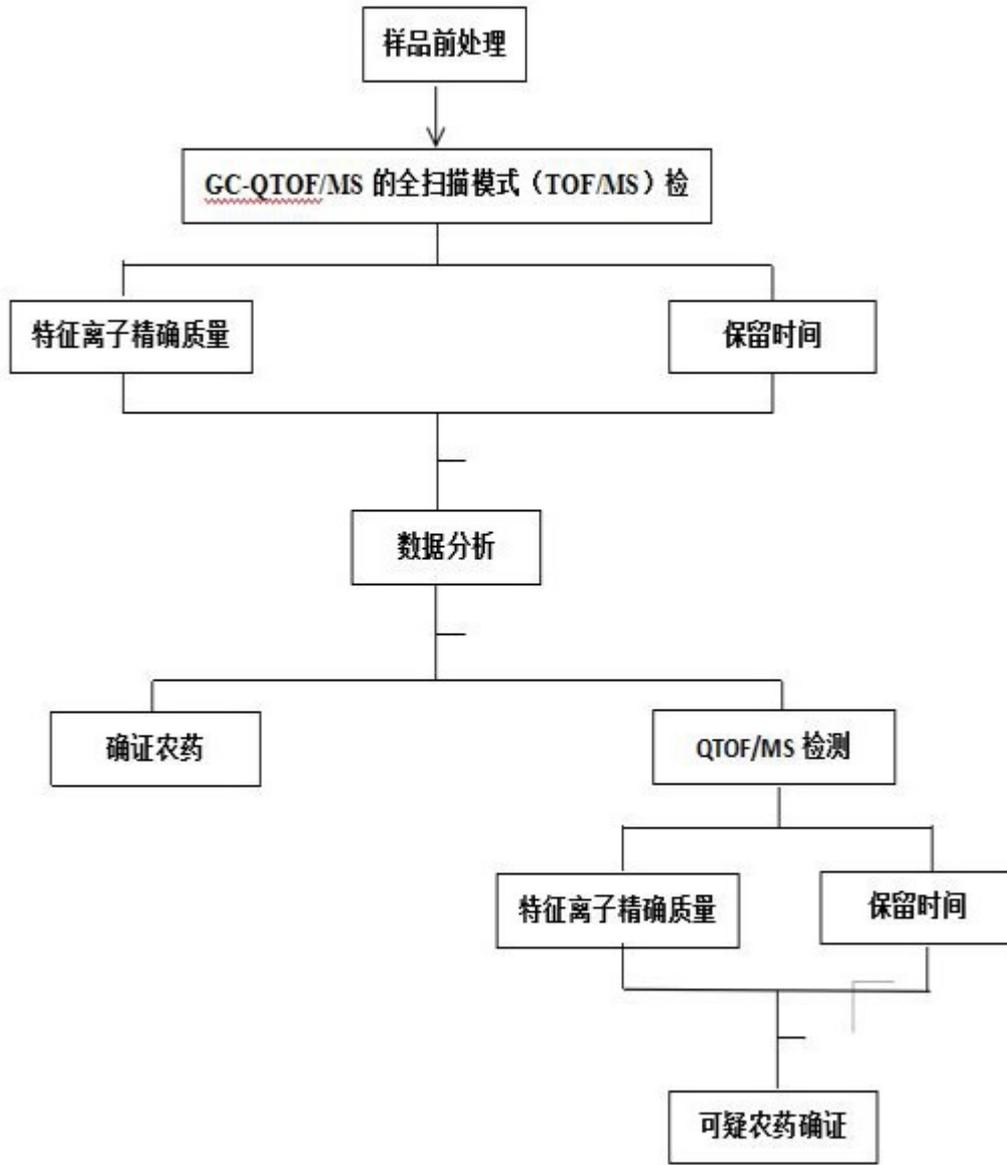


图1

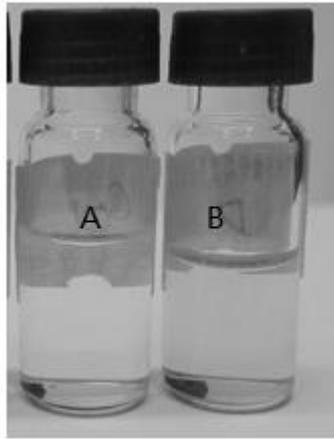


图2

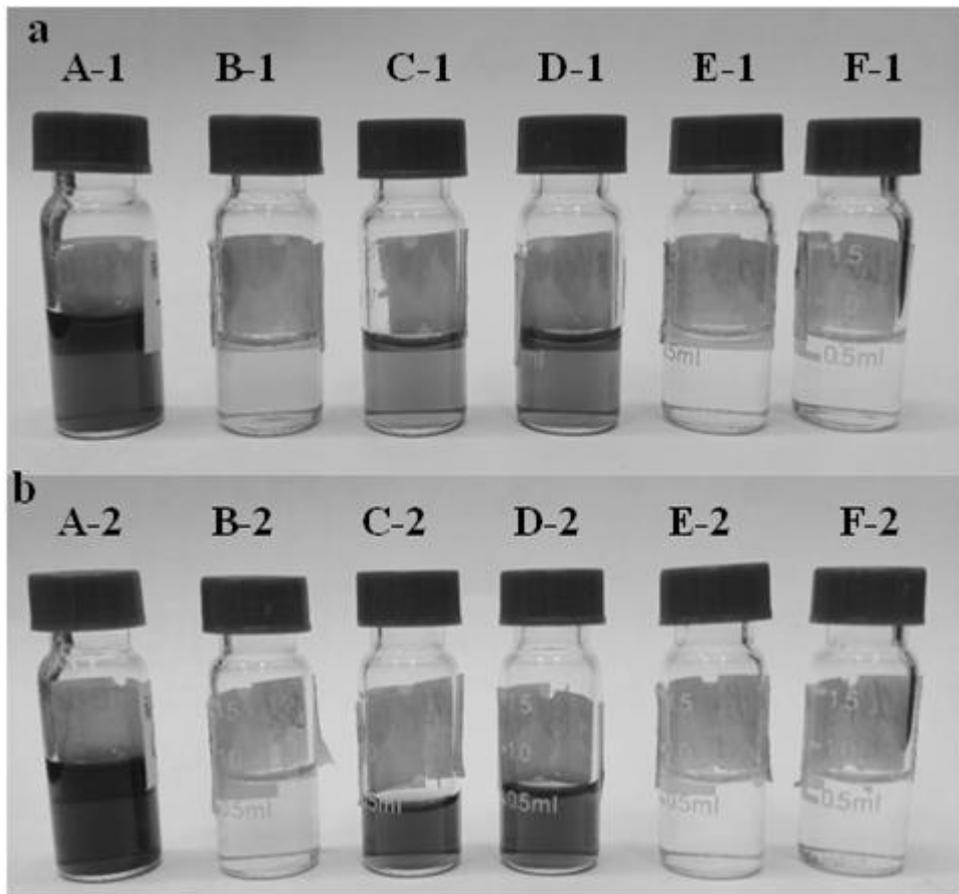


图3

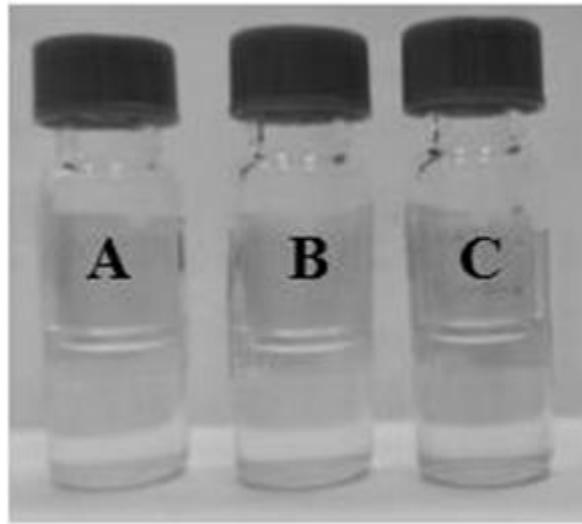


图4

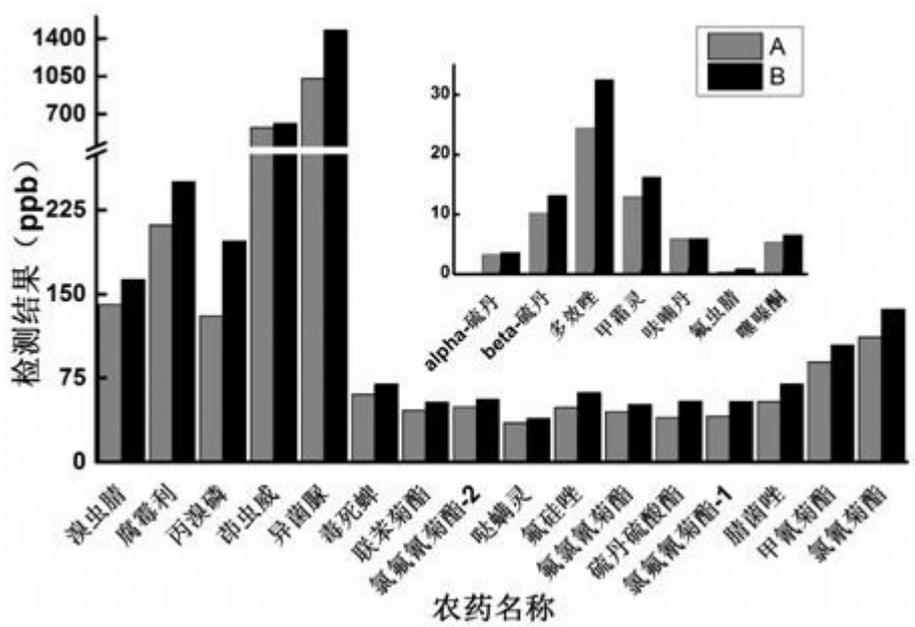


图5

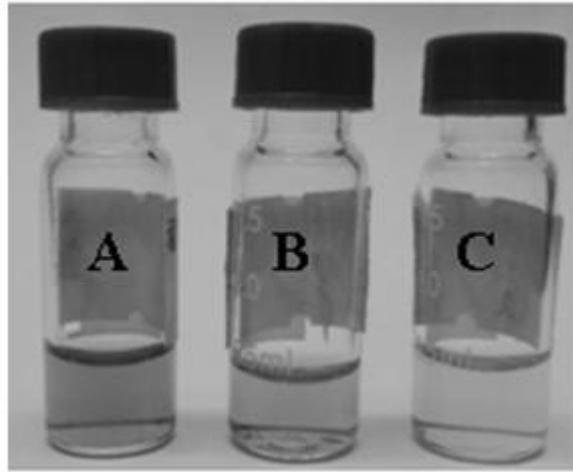


图6