高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

基于GC-MS与MALDI-MSI多维技术解析抑霉唑在作物中的时空迁移与分布特征

李晓萍，赵翌帆，裘雅渔，黄　琼，何巧红
（浙江大学化学系，杭州 310058）

摘要　建立了一种基于高分辨气相色谱-质谱联用(GC-MS)与基质辅助激光解吸电离质谱成像技术(MALDI-MSI)相结合的多维分析方法，用于解析三唑类杀菌剂抑霉唑(Imazalil)在块根类作物内部的时空迁移与分布特征. 以樱桃萝卜为模型作物，首先通过逐层精细切片(每层厚度约1.5 mm)，结合QuECHERS方法进行样品前处理，然后采用高分辨GC-MS并利用基质匹配外标法进行定性定量分析. 结果表明，抑霉唑在萝卜中的纵深分布随暴露时间呈现显著差异：暴露2 h，仅在表层检测到较高浓度(约30.6 mg/kg)，向内迅速递减；随着暴露时间延长至5，10和24 h，抑霉唑逐渐向深层组织渗透，内层浓度明显上升，整体浓度梯度趋于平缓，展现出“表皮吸附、逐层渗透”动态迁移特征. 进一步利用MALDI-MSI技术对萝卜横切面进行高空间分辨率质谱成像分析，直观呈现了抑霉唑在组织结构中的二维分布特征. 成像结果显示，外皮与皮层区域信号最强，向内逐渐减弱，反映了抑霉唑在组织中的缓慢扩散与积累过程. MALDI成像所得的空间分布趋势与GC-MS定量结果高度一致，两者从空间与定量两个维度共同验证了抑霉唑在萝卜中“由表及里、逐层递减、逐步渗透”的迁移机制. 本研究实现了农药在块根类果蔬中的时空分布可视化与纵深定量一体化分析，为揭示农药在植物体内的迁移行为提供了新的技术路径与实验依据，对农产品安全评估与农药残留风险控制提供了科学支撑.

关键词　高分辨气相色谱-质谱联用；基质辅助激光解吸电离质谱成像；抑霉唑；农药残留；时空分布
中图分类号　O657　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250353

Multi-dimensional Analysis of the Spatiotemporal Migration and Distribution of Imazalil in Crops Based on GC-MS and MALDI-MSI

LI Xiaoping*, ZHAO Yifan, QIU Yayu, HUANG Qiong, HE Qiaohong
(*Department of Chemistry*, *Zhejiang University*, *Hangzhou* 310058, *China*)

Abstract　A multidimensional analytical method based on high-resolution gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry imaging (MALDI-MSI) was established for the systematic analysis of the spatiotemporal migration and distribution characteristics of the triazole fungicide Imazalil within root tuber crops. Using cherry radish as the model crop, a quantitative analysis was first performed through fine layer-by-layer sectioning(*ca.* 1.5 mm per layer), combined with the QuECHERS pretreatment technique and a matrix-matched external standard method. The results revealed significant differences in the depth distribution of Imazalil in radishes depending on the exposure time: after exposure of 2 h, a high concentration (*ca.* 30.6 mg/kg) was detected in the surface layer, decreasing rapidly inward. As the exposure time extended to 5, 10 and 24 h, Imazalil gradually penetrated into deeper tissues, with the inner layer concentration increasing significantly and the overall concentration gradient becoming more gradual, demonstrating a dynamic migration characterized by"epidermal adsorption; layer-by-layer penetration". Furthermore, MALDI-MSI was utilized for high

收稿日期：2025-11-24. 网络首发日期：2026-03-20.
联系人简介：李晓萍，女，博士，实验师，主要从事质谱分析方法开发方面的研究. E-mail：xpli@zju.edu.cn
基金项目：浙江大学实验技术研究项目(批准号：SYBJS202301)资助.
Supported by the Experimental Technology Research Project of Zhejiang University, China(No.SYBJS202301).

spatial resolution imaging analysis of radish cross-sections, visually presenting the two-dimensional distribution characteristics of Imazalil within the tissue structure. The imaging results showed the strongest signals in the epidermis and cortex regions, gradually weakening inward, reflecting the slow diffusion and accumulation process of Imazalil in tissues. The spatial distribution trend obtained from MALDI imaging was highly consistent with the quantitative results from GC-MS. Together, these two approaches validated the migration mechanism of Imazalil in radish from both quantitative and spatial dimensions, characterized by "from surface to inside, decreasing layer by layer, and gradually penetrating." This study achieved the dynamic visualization and in-depth quantitative analysis of the spatiotemporal distribution of pesticides in root crops, providing a new technical approach and experimental basis for revealing pesticide migration behavior in plants, and offering scientific support for agricultural product safety assessment and pesticide residue risk control.

Keywords High-resolution gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry imaging(MALDI-MSI); Imazalil; Pesticide residues; Spatial and temporal distribution

农药在现代农业中既保障着田间管理的生产环节，也维系着采后贮藏的农产品品质. 化学杀菌剂在运输与贮藏期间对抑制病原微生物、调节果蔬代谢及维持品质具有关键作用，如抑霉唑[1,2]、咪鲜胺[3,4]和苯并咪唑衍生物等[5,6]，因具有快速高效、广谱杀菌及不受地域季节限制等优点，被广泛用于采后处理，可显著降低腐烂率.

抑霉唑作为一种内吸性广谱杀菌剂，对多种果蔬和观赏植物的真菌病害具有良好的防治效果. 其施药方式灵活，可采用50~500 mg/L药液浸果1~2 min，或配制0.1%涂抹剂处理，施药后晾干储运. 然而，研究表明，人体长期摄入抑霉唑可能导致内分泌系统功能紊乱，并对神经系统及肝脏造成潜在损害[1,7,8]. 常规认知中通常认为削皮后的果蔬因为去除了表皮，食用安全性会大大提高，但并没有清晰的数据指出应该削去表面多厚的区域才能真正达到安全的标准. 块根的表皮、皮层和维管柱等组织结构因解剖特征(如角质层厚度、细胞间隙)与生理功能差异，可能影响农药的富集与迁移行为. 目前，关于农药在玉米与稻谷酿酒过程中的迁移与降解[9]、以及在番茄[10]、小麦[11,12]、黄瓜[13,14]和冬枣[15]等作物中的迁移规律已有报道. 然而，对于农药在果蔬内部、特别是沿纵深方向的分布特征仍缺乏系统研究. 因此，揭示农药在组织内部随时间变化的渗透与累积规律及探究农药在作物纵深方向上的分布规律，对精准评估食用风险、优化施药策略具有重要意义[16,17].

在农药残留分析中，气相色谱-质谱联用(GC-MS)与液相色谱-质谱联用(LC-MS)是主流检测技术，其中GC-MS因分离效率高、定性能力强，被广泛用于低极性、易挥发性农药的检测[18~20]. 传统“整根匀浆”的检测方法忽视了内部空间异质性，可能导致“整体达标但局部超标”或“整体超标但局部安全”的误判. 并且，现有研究多集中于叶片、果实等地上部分，对地下块根类作物仅进行表皮或肉质部的粗略划分测定，缺乏基于解剖结构的系统分层分析，针对块根类作物纵深分布的研究仍存在明显空白.

GC-MS能够提供样品的平均浓度数据，难以直观反映化合物在组织内部的空间分布. 目前，基质辅助激光解吸电离质谱成像(MALDI-MSI)技术在微米级空间分辨率下实现分子在组织切片中的应用日益增多[21~26]，将其与高分辨GC-MS定量技术结合的多维分析策略仍鲜见报道，其在解析农药纵深渗透与时空分布规律方面的潜力尚待充分挖掘.

为此，本文建立了一种基于高分辨GC-MS与MALDI-MSI联用的多维分析策略，系统解析了抑霉唑在块根类果蔬中的时空迁移与分布规律. 以樱桃萝卜为模型作物，通过逐层精细切片结合高分辨GC-MS进行定性定量分析，并利用高空间分辨率MALDI-MSI技术对萝卜的横向切片进行成像分析，实现了农药在纵深尺度上分布状态的全面表征. 本文提出的多维分析方法不仅为农药在植物体内的迁移行为研究提供了新的技术路径，也为农产品质量安全评估与农药残留风险管控提供了科学依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

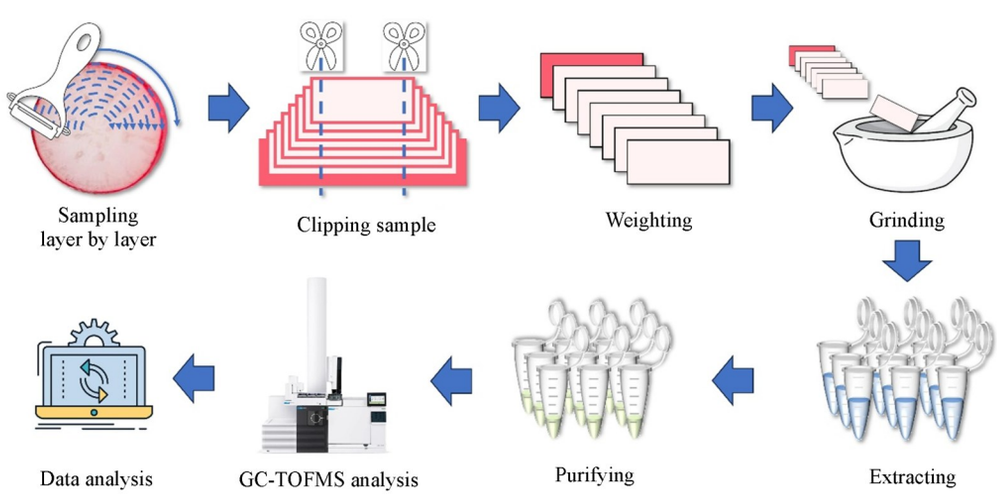
抑霉唑标准品(纯度≥99%)、氯化钠、柠檬酸钠、柠檬酸氢二钠和无水硫酸镁，分析纯，上海阿拉

丁生物技术有限公司；硫酸镁和*N*-丙基乙二胺(PSA)分散试剂盒，美国Agilent公司；α-氰基-4-羟基肉桂酸(质谱级)和乙腈(色谱纯)，德国Sigma公司；抑霉唑乳油型农药(浓度22.2%)，山东东和生物科技有限公司；高纯氦气(纯度≥99.999%)，杭州今工特种气体有限公司；樱桃萝卜，单颗重15 g，杭州市西湖区农贸市场.

8890-7250型气相色谱-飞行时间质谱联用仪(GC-TOFMS)和HP-5MS色谱柱，美国Agilent公司；TIMSTOF FLEX MALDI-2型离子淌度飞行时间质谱(MALDI-2)，德国Bruker公司；NewClassic MS型电子天平，瑞士Mettler Toledo公司；Velocity 15 Pro型高速离心机，中国上海天美仪拓实验室设备有限公司；NX70型冷冻切片机，德国Thermo Fisher公司；HTX M3型基质喷涂仪，美国HTX公司.

1.2 实验过程

1.2.1 样品的制备 参考多款市售抑霉唑农药产品的推荐使用浓度(0.2~5 g/L)，并结合实际生产中常用的采后处理施药场景，实验中将施药浓度设定为0.2 g/L. 以新鲜樱桃萝卜为实验对象，采用浸泡法施药(抑霉唑乳油型农药). 将樱桃萝卜表面清洗干净后，浸泡于药液中2 min，取出后于室温下晾干并静置. 分别于施药后2，5，12和24 h取样. 取样前以清水冲洗萝卜表面，去除附着的残留药液. 采样时环绕萝卜纵轴方向，自外表皮向内逐层切取不同深度的组织切片，每层厚度约1.5 mm，共获取7层样本. 将各样本切片对齐后，依次从相同取样位置收集不同深度的切片，分别标记为第1层至第7层. 针对樱桃萝卜高水分和高糖的基质特性，采用QuECHERS方法进行前处理[27,28]. 具体流程如下：首先进行提取操作，精确称取各深度切片样品0.4 g，置于2 mL离心管中，研磨均匀. 依次加入1 mL乙腈、0.4 g无水硫酸镁、0.1 g氯化钠、0.1 g柠檬酸钠和0.05 g柠檬酸氢二钠，密封离心管，涡旋振荡1 min，随后在6000 r/min转速下离心5 min. 然后进行净化操作，移取上层清液，转移至装有150 mg硫酸镁和25 mg PSA吸附剂的2 mL离心管中，涡旋振荡1 min后，在相同转速下再次离心5 min. 取层上清液经0.22 μm有机系微孔滤膜过滤，所得滤液即为待测溶液，用于后续GC-TOFMS定量分析，GC-TOFMS实验流程图如Scheme 1所示.



Scheme 1 Flow chart of the GC-TOFMS experiment

1.2.2 GC-TOFMS检测 将待测溶液注入GC-TOFMS中进行分析. 测试条件如下：HP-5 MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)毛细管柱；载气为高纯氦气，流量1.0 mL/min；不分流进样，进样量为1 μL；溶剂延迟时间为3.5 min；进样口温度250 ℃；接口温度250 ℃. 色谱柱初始温度为60 ℃，保持1 min，以10 ℃/min升至160 ℃，再以2 ℃/min速率升至230 ℃，保持10 min，最后以15 ℃/min速率升至300 ℃，保持6 min. MS条件：离子源为电子轰击源，电子能量70 eV；离子源温度250 ℃；四极杆温度150 ℃；传输线温度250 ℃；溶剂延迟3.5 min；质量扫描范围50~500 amu.

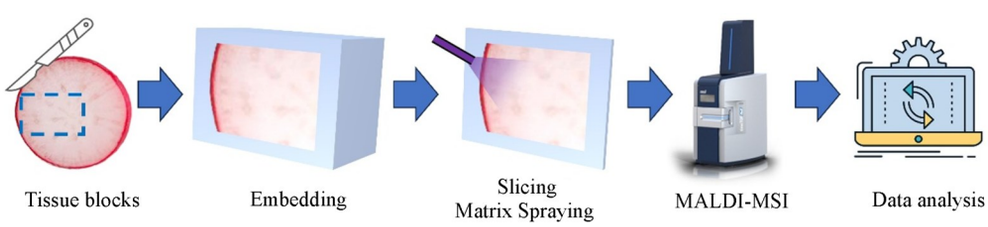
1.2.3 标准溶液配制及标准曲线定量方法 将抑霉唑标准储备液用空白基质溶液稀释，配制成浓度分别为0.5，1.0，5.0，10及25 μg/mL的系列基质匹配标准工作溶液，临用新制，在既定仪器条件下依次

进样分析. 采用外标法定量，以标准工作溶液的质量浓度(μg/mL)为横坐标，抑霉唑特征离子峰面积(*m/z* 215.0020)为纵坐标，绘制标准曲线，计算线性方程和相关系数. 采用Agilent Q-TOF Quantitative Analysis软件进行数据定量分析，用Origin 2023软件绘制含量/深度分布曲线.

1.2.4 加标回收实验 向空白萝卜分层样品中分别添加低(2.5 mg/kg)、中(12.5 mg/kg)、高(37.5 mg/kg)3个浓度水平的抑霉唑标准溶液，每个浓度设置3个平行样本，按照样品前处理与检测方法进行测定，计算回收率与相对标准偏差(RSD).

1.2.5 成像样品的制备 用于MALDI-MSI分析的萝卜样本，在施药浓度与处理方式上与GC-TOFMS定量实验完全一致. 取经浸泡法施药后的萝卜样本，沿横向切面修整为包含中心组织结构的小块. 将修整后的组织块置于50 mg/mL的明胶包埋剂中，于−20 ℃下快速冷冻固化. 随后在−20 ℃环境下使用冷冻切片机切片，设定厚度为40 μm. 将完整且结构清晰的萝卜横切面切片平整贴附于ITO涂层导电玻片上，并于−80 ℃条件下保存，以备后续质谱成像分析. 上机测定前采用α-氰基-4-羟基肉桂酸(CHCA)作为基质，配制浓度为7 mg/mL(溶剂为含0.2%三氟乙酸的50%乙腈溶液). 使用商用基质喷涂系统(HTX M3)对萝卜组织切片进行均匀喷涂. 喷涂参数如下：流速0.12 mL/min，气压10 psi，喷嘴移动速度1200 mm/min，干燥时间0 s，扫描间距3 mm，喷涂头温度75 ℃，喷涂循环数为4次，所得样品用于后续MALDI质谱成像分析.

1.2.6 质谱成像条件 MALDI质谱成像实验使用TIMSTOF FLEX MALDI-2型商用仪完成. 质谱扫描范围设置为*m/z* 50~1000，正离子模式采集. MALDI激光频率为10000 Hz，激光光斑尺寸设置为100 μm，激光能量为50%，多极杆射频电压220 Vpp，漏斗射频电压220 Vpp，碰撞池射频电压520 Vpp，漏斗二射频电压220 Vpp，传输时间65 μs. 每像素点累加200次激光. 使用SCiLS Lab软件(2025b Core版本)处理所有质谱成像原始数据. MALDI成像实验流程图如Scheme 2所示.



Scheme 2 Flow chart of the MALDI-MSI experiment

1.2.7 MALDI-MSI检出限及精密度实验 将抑霉唑标准品用甲醇溶解并稀释，配制浓度分别为0.05，0.1，0.25，0.5，1.0，2.5，5.0，10，25及50 μg/mL的系列浓度梯度的标准溶液. 取各浓度标准溶液2 μL，分别与2 μL浓度为7 mg/mL(含0.2%三氟乙酸)的CHCA基质溶液充分混合；随后取0.5 μL混合液点样于MALDI靶板上，室温下自然挥干，形成均匀的共结晶样品斑. 每个浓度平行制备6个样品斑用于评估精密度. 采用与质谱成像相同的采集参数对各样品斑进行测定.

2 结果与讨论

2.1 GC-TOFMS定性分析

实验中高分辨GC-TOFMS分析，采用全扫描采集模式，以全面获取目标化合物及碎片的精确质量信息. 图1(A)为抑霉唑($C_{14}H_{14}Cl_2N_2O$，$[M]^+$，*m/z*：296.0478)标准溶液的质谱图，可观测到的主要碎片离子包括*m/z* 261.0781($C_{14}H_{14}ClN_2O^+$)，240.0207($C_{11}H_{10}Cl_2N_2^+$)，215.0020($C_{10}H_9Cl_2O^+$)，172.9551($C_7H_3Cl_2O^+$)，158.9597($C_6H_3Cl_2^+$)和81.0444($C_4H_5N_2^+$). 图1(B)的黑色曲线为抑霉唑在萝卜基质中的总离子流图，可见萝卜基质内存在大量的内源性色谱峰. 提取抑霉唑的特征分子离子(*m/z* 296.0478，质量精度±10 ppm)的离子流色谱图(EIC)如图1(B)红色曲线所示. 结果显示，样品中抑霉唑的保留时间为11.24 min，与标准品完全一致，且所得高分辨EIC谱图背景洁净，信噪比显著提高，目标峰峰形尖锐，清晰可辨. 进一步对扣除背景的目标峰质谱图进行NIST标准谱库检索，其结果与抑霉唑标准谱图

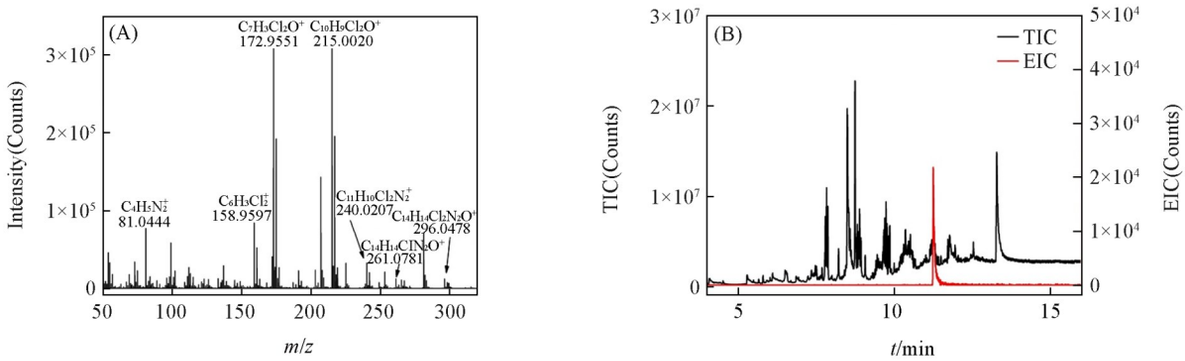


Fig. 1 Mass spectrum of Imazalil(A) and TIC of the matrix standard solution(black line), EIC of Imazalil (red line)(B)

匹配良好，相似度较高．综上，将目标物的保留时间、高分辨质谱提供的精确质量数(包括分子离子与特征碎片离子)以及谱库检索三者进行相互印证，可实现萝卜基质中抑霉唑的准确定性鉴定，充分表明了该方法在复杂基质中精准识别目标物的有效性与可靠性．

2.2 GC-TOFMS定量分析方法学考察

2.2.1 基质效应 基质效应(ME)会显著影响农药残留检测的准确性，因此评估了该方法在萝卜样本中的基质效应．吸取一定量的抑霉唑储备液，分别用空白基质溶液及乙腈溶剂稀释，配制成质量浓度分别为0.50，1.0，5.0，10及25 μg/mL的基质匹配标准溶液和溶剂标准溶液，随后按1.2.2节实验条件进样分析，分别绘制基质标准曲线和溶剂标准曲线(图2)．以公式ME=[(*A*-*B*)/*B*]×100%评价基质效应(其中，*A*为基质标准曲线斜率；*B*为溶剂标准曲线斜率)．ME<0，表明存在基质抑制效应；ME>0为基质增强效应；|ME|≤20%为弱基质效应；20%<|ME|≤50%为中等基质效应；|ME|>50%则为强基质效应．实验结果显示，抑霉唑的ME值为5.2%，表明其在该分析体系中表现为弱基质增强效应．本研究采用基质匹配标准曲线法进行定量分析，以消除其干扰．

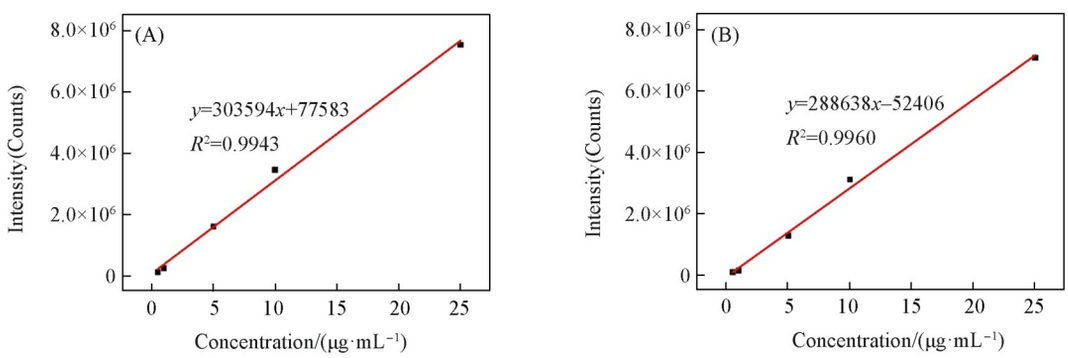


Fig. 2 Matrix standard curve(A) and solvent standard curve(B) of Imazalil

2.2.2 线性关系、检出限与回收率 抑霉唑的基质标准曲线如图2(A)所示，在0.5~25 μg/mL范围内，该方法表现出良好的线性关系，相关系数r^2>0.99．方法的检出限(LOD)及定量限(LOQ)分别基于3倍信噪比(S/N)和10倍信噪比(S/N)进行计算，结果分别为0.125和0.425 mg/kg．在低(2.5 mg/kg)、中(12.5 mg/kg)和高(37.5 mg/kg)3个加标水平下进行的回收率实验表明，抑霉唑的回收率为76.3%~112.5%，日内相对标准偏差(RSD，n=3)为6.8%．

2.3 基于GC-TOFMS分析抑霉唑在萝卜内的深度分布特征

抑霉唑在萝卜组织中的残留量随深度增加呈显著递减趋势，图3(A)示出了不同暴露时间下抑霉唑浓度与深度的关系．结果表明，抑霉唑主要富集于表皮层(27.84~37.28 mg/kg)，即使在短时间暴露(2 h)条件下，表皮中即可达到较高浓度．随着深度增加，内部组织中抑霉唑浓度迅速下降至约1 mg/kg，未观察到明显的由表及里的迁移现象．当暴露时间延长至5 h，内层组织中抑霉唑浓度显著升

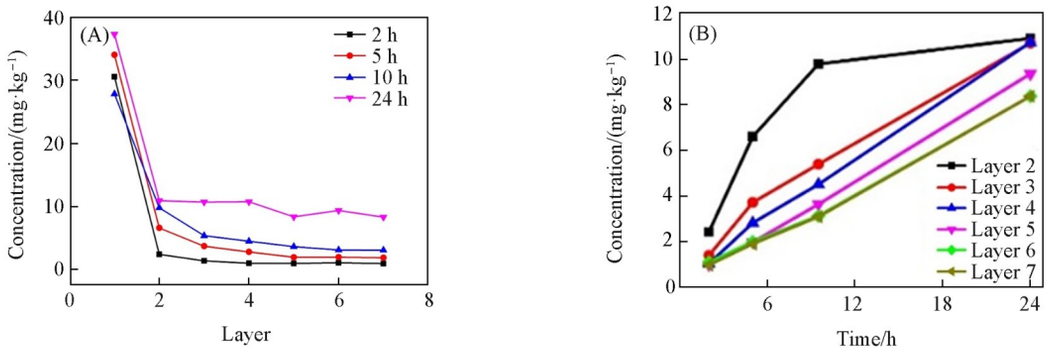


Fig. 3 Relationship between depth and pesticide concentration under different exposure time(A) and relationship between pesticide concentration and exposure time at different layers(B)

高，第二层浓度增加至6.62 mg/kg，表明该化合物已开始穿透表皮并向内部组织扩散．暴露10 h，内部浓度继续升高，中层区域（第三至第五层）达到4~5 mg/kg，浓度梯度趋于平缓．暴露至24 h后，整体残留水平显著提升，各层间浓度差异明显减小，表皮与中心区域浓度比降至约4.5∶1，说明抑霉唑在长时间暴露下已实现深层渗透，并趋于相对均衡分布．另一方面，通过对比相同深度下抑霉唑浓度随暴露时间的变化趋势[图3(B)]可见，3 mm深度处的浓度呈现饱和趋势，而4.5~10.5 mm深度范围内的浓度相近且变化趋势一致，且浓度与时间呈良好线性关系．由此可见，抑霉唑在樱桃萝卜中的迁移行为表现为初期主要滞留于表皮，随时间推移逐步向内扩散，最终在长时间暴露后形成均匀的纵深分布，整体呈现“由表及里、缓慢渗透、逐渐平衡”的迁移特征．

2.4 MALDI-MSI检出限及精密度考察

采用逐级稀释的抑霉唑标准溶液进行MALDI-MSI分析，以信噪比$S/N\geq3$对应的浓度作为检出限(LOD)．提取抑霉唑的质子化离子峰([M+H]$^+$，m/z 297.056)的平均信号强度，并结合相邻背景区域的噪音计算信噪比．经测定和计算得出该方法下的检出限为0.05 μg/mL；同时，通过6次平行测定考察方法的精密度，计算得出相对标准偏差(RSD，n=6)为4.5%．

2.5 基于MALDI-MSI分析抑霉唑在萝卜内的深度分布特征

为进一步探究抑霉唑在萝卜内部的迁移行为，采用MALDI质谱成像技术对暴露2，5，10和24 h后的萝卜中心横截面进行了空间分布可视化分析．图4(A)，(C)，(E)和(G)为所选成像区域的光学照片，图4(B)，(D)，(F)和(H)为抑霉唑特征离子([M+H]$^+$，m/z 297.056)的质谱成像图．结果表明，暴露2 h，抑霉唑信号主要局限于表皮层，尚未发生明显的内向迁移；暴露5 h，信号开始向皮层内部扩散；暴露10 h，抑霉唑向中心区域的扩散范围进一步扩大，信号覆盖面积显著增加；暴露24 h，信号在中心区域的分布更为广泛且趋于均匀，表明抑霉唑随暴露时间延长逐渐由外层向内层迁移并扩散．总体而言，各时间点抑霉唑信号主要富集于表皮及其邻近皮层组织，中心区域浓度低于外层，该趋势与GC-TOFMS逐层定量分析所得的纵深浓度变化规律一致．进一步对比不同暴露时间下的MALDI-MSI发现，随着暴露时间的延长，抑霉唑信号在更深层组织中逐渐增强，呈现由外至内的径向扩散特征，分布更趋均匀，表明该化合物在植物组织中具有缓慢而持续的渗透行为，这一趋势也与GC-TOFMS分析得到的更深层组织中浓度与时间呈良好线性关系的实验结果相吻合．此外，MALDI-MSI提供了农药在萝卜横截面上的信号空间异质性信息，局部区域出现的信号强弱分布现象提示某些微结构区域（如皮层区、局部维管束密集区）可能成为农药优先迁移的通道．从组织结构角度进一步分析，萝卜外层由致密的栓皮组织及富含质外体运输通道的皮层构成，更易于吸附和滞留外源农药分子；而向内逐渐过渡至维管束与贮藏薄壁组织，细胞间隙减少、扩散阻力增大，从而减弱了农药向内部组织的迁移速率．因此，抑霉唑在萝卜中呈现外层信号强、内层信号弱的分布模式，体现了植物组织结构在调控农药迁移过程中所具有的天然物理屏障作用．但随着暴露时间的持续延长，最终趋于全果均匀分布．这些空间分布特征是常规逐层匀浆化分析方法难以捕捉的，凸显了成像技术在揭示微区分布差异与潜在迁移路径方面的重要价值．

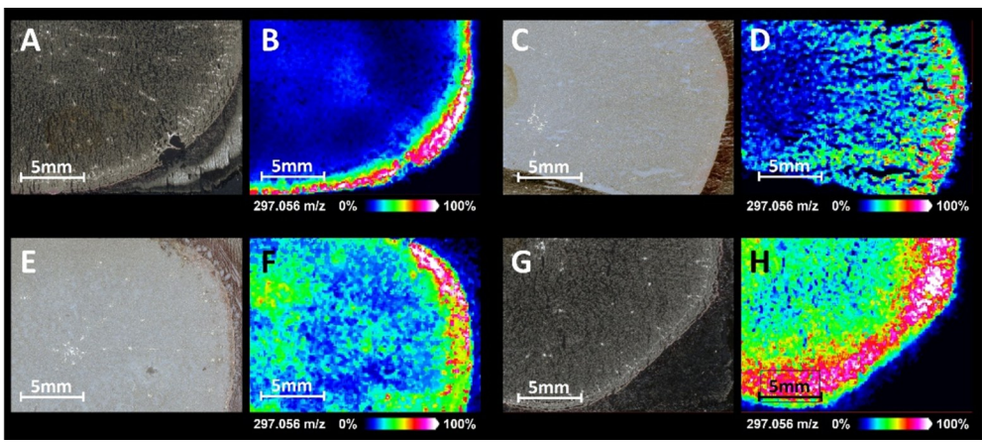


Fig. 4 Optical images(A, C, E, G) and corresponding MALDI-MS images(B, D, F, H) of Imazalil distribution in cherry radish sections after 2, 5, 10, 24 h treatment

将实验结果与已有报道进行对比，可进一步理解农药迁移的共性规律. Zhang等[29]考察了香蕉果实中内吸性农药(丙环唑、吡虫啉及吡唑醚菌酯)的迁移行为，结果显示，这3类农药在施药后2 h开始向果肉渗透，6 h后发生纵向迁移，8 h后可在果实核心部位检测到残留，表明其由果皮向果肉迁移的过程具有一致性. 此外，Wu等研究了嘧菌酯在草莓和黄瓜中的迁移规律. 在草莓中，嘧菌酯并未以均匀速度穿透果皮，施药后12 h内仅分布于表皮及邻近果肉区域，24 h扩展至中心部位，32 h后趋于全果均匀分布；在黄瓜中，施药后12 h检测到嘧菌酯进入果肉，随后向种子腔迁移，48 h后在果实中心均匀分布[30]. 本文研究的抑霉唑在樱桃萝卜中的迁移趋势与上述作物进行对比，发现迁移规律具有一致性：即农药首先在皮层累积，随后逐步向组织内部扩散，最终实现整个器官内的浓度均匀化. 此结果进一步支持了农药在果蔬中的迁移存在较为普遍的时空规律.

综合来看，GC-TOFMS与MALDI-MSI两种方法共同证实了抑霉唑在萝卜中主要富集于表皮并逐步向内迁移的整体趋势. 其中，GC-TOFMS更适用于获取逐层定量的浓度梯度信息，而MALDI成像则能够直观呈现农药在横截面上的分布异质性与局部富集现象. 二者结合使用，既可获得农药浓度随深度变化的整体规律，还能清晰展示其空间分布特征，从而为全面理解农药在块根类果蔬中的迁移与富集行为提供更为系统的证据.

3 结　　论

建立了一种结合高分辨GC-TOFMS和MALDI-MSI的多维分析策略，实现了对农药在块根类果蔬中的时空分布与纵深浓度的一体化解析. 在该策略中，GC-TOFMS提供了精确的逐层浓度梯度信息，可准确定量抑霉唑在萝卜中的纵深残留分布；而MALDI-MSI则揭示了其在横截面上的空间异质性与局部富集特征. 二者结合，系统阐明了抑霉唑在块根类作物内部的迁移与分布行为. 实验结果表明，抑霉唑在萝卜中的分布随暴露时间延长呈现显著差异. 初期主要富集于表皮，随后逐渐向内扩散，最终在长时间暴露后形成均匀的纵深分布. 此过程得到了GC-TOFMS定量数据与MALDI-MSI成像结果的高度印证. 本研究为块根类果蔬中农药残留的精准监测与风险管控提供了有效的方法支撑，也为探究农药在植物体内的迁移机制积累了重要实验依据.

参　考　文　献

[1] Sergent T., Dupont I., Jassogne C., Ribonnet L., van der Heiden E., Scippo M. L., Muller M., McAlister D., Pussemier L., Larondelle Y., *Toxicol. lett.*, **2009**, *184*(3), 159—168
[2] Zega G., de Bernardi F., Groppelli S., Pennati R., *Aquat. Toxicol.*, **2009**, *91*(3), 255—261
[3] Zhang R., Zhang Y. C., Xu Q. R., Li J. H., Zhu F. X., *Plant Dis.*, **2019**, *103*(3), 546—554
[4] Vinggaard A. M., Hass U., Dalgaard M., Andersen H. R., Bonefeld-Jørgensen E., Christiansen S., Laier P., Poulsen M. E., *Int. J. Androl.*, **2006**, *29*(1), 186—192

[5] Lamberth C., Dinger J., *Bioactive Heterocyclic Compound Classes: Argochemicals*, Wiley-VCH Press, Weinheim, **2012**, 103—118
[6] Bai S., Zhang M., Tang S., Li M., Wu R., Wan S., Chen L., Wei X., Li F., *Molecules*, **2024**, *29*(6), 1218
[7] Jin C., Luo T., Fu Z., Jin Y., *Environ. Toxicol.*, **2018**, *33*(6), 650—658
[8] Tisza B. B., Járomi L., Háhn J., Bérczi B., Horváth-Sarródi A., Gubicskóné Kisbenedek A., Gerencsér G., *Foods*, **2025**, *14*(7), 1264
[9] Liu Z. L., Pan C. P., Han Y. T., Zou N., *J. Food Saf. Qual.*, **2016**, *7*(12), 4858—4863(刘振龙, 潘灿平, 韩永涛, 邹楠. 食品安全质量检测学报, **2016**, *7*(12), 4858—4863)
[10] Wang Z. W., Li F. L., He A. F., Tang Y. L., Qiu Y. P., *J. Agro-Environ. Sci.*, **2011**, *30*(6), 1076—1081(汪志威, 李非里, 何岸飞, 汤宇恋, 邱宇平. 农业环境科学学报, **2011**, *30*(6), 1076—1081)
[11] Ju C., Zhang H. C., Wu R. L., Dong S. X., Yao S. J., Wang F. Y., Cao D. T., Xu S. J., Fang H., Yu Y. L., *Sci. Total Environ.*, **2020**, 703
[12] Ju C., Dong S. X., Zhang H. C., Yao S. J., Wang F. Y., Cao D. T., Xu S. J., Fang H., Yu Y. L., *Chemosphere*, **2020**, 248
[13] Wang X. Y., An K., Guo Y. J., Li Q., Liu T. T., Liu Y. C., Feng X. X., *J. Agr. Food Chem.*, **2023**, *71*(49), 19324—19332
[14] Wang F. Y., Zhao E. C., Pei T., Pan W., Zhao X. J., Meng Z. H., Li L., *J. Agro-Environ. Sci.*, **2025**, *44*(5), 1225—1232(王富芸, 赵尔成, 裴涛, 潘薇, 赵晓军, 孟致衡, 李莉. 农业环境科学学报, **2025**, *44*(5), 1225—1232)
[15] Cui S. Q., Yu Y., Yang S. J., Zhang Z. L., *XIANDAI HORTICULTURE*, **2015**, (22), 7—8(崔社强, 于泳, 杨守军, 张忠兰. 现代园艺, **2015**, (22), 7—8)
[16] Chinchkar A. V., Singh A., Singh S. V., Acharya A. M., Kamble M. G., *J. Food Process. Pres.*, **2022**, *46*(10), e16495
[17] Lučić M., Onjia A., *J. Xenobiotics*, **2025**, *15*(4), 125
[18] Jan I., Rashied F., Malik N. A., Mukhtar M., Dudwal R., Kataria A., *Biomed. Chromatogr.*, **2025**, *39*(11), e70224
[19] Zheng K., Lin R., Liu X., Wu X., Chen R., Yang M., *Molecules*, **2022**, *27*(23), 8419
[20] Vareli C. S., Pizzutti I. R., Gebler L., Cardoso C. D., Fontana M. E., Reichert B., Jänisch B. D., *Anal. Methods*, **2019**, *11*(42), 5455—5463
[21] Pereira I., Banstola B., Wang K., Donnarumma F., Vaz B. G., Murray K. K., *Anal. Chem.*, **2019**, *91*(9), 6051—6056
[22] Annangudi S. P., Myung K., Avila Adame C., Gilbert J. R., *Environ. Sci. & Technol.*, **2015**, *49*(9), 5579—5583
[23] Yang X., Shi M., Hong M., Hui Z., Pan J., Xiu G., Zhou L., *Food Chemistry: X*, **2025**, *25*, 102162
[24] Wang X. Q., Huang G. M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, *41*(12), 2673—2680(王晓群, 黄光明, 高等学校化学学报, **2020**, *41*(12), 2673—2680)
[25] Yang F., Shen J. L., Gong C., Liu Z. X., Guo Q. S., *Chinese J. Anal. Chem.*, **2025**, *53*(2), 204—215(杨帆, 沈钰琳, 龚灿, 刘兆鑫, 郭强胜, 许旭. 分析化学, **2025**, *53*(2), 204—215)
[26] Lyu C. C., Jiang Y. T., Hu Y. H., Wu L. T., Qi K. K., Liu C. Y., Pan Y., *Chinese J. Anal. Chem.*, **2024**, *52*(6), 876—886(吕纯纯, 姜余婷, 胡永华, 吴刘天, 戚可可, 刘成园, 潘洋. 分析化学, **2024**, *52*(6), 876—886)
[27] Machado I., Gérez N., Pistón M., Heinzen H., Cesio M. V., *Food Chem.*, **2017**, *227*, 227—236
[28] Tankiewicz M., Berg A., *Microchem. J.*, **2022**, *181*, 107794
[29] Wang M., Tian Q., Li H., Dai L., Wan Y., Wang M., Han B., Huang H., Zhang Y., Chen J., *J. Hazard. Mater.*, **2023**, *446*, 130665
[30] Qin R., Li P., Du M., Ma L., Huang Y., Yin Z., Zhang Y., Chen D., Xu H., Wu X., *Nanomaterials*, **2021**, *11*(5), 1327

(Ed.: F, K)