

◆ 残留与环境 ◆

HPLC-MS/MS法检测葡萄中嘧菌酯的残留量

马新刚, 张爱娟, 梁 林, 左伯军*

(山东省农药科学研究院 山东省化学农药重点实验室, 济南 250033)

摘要:建立了高效液相色谱-串联质谱法检测葡萄中嘧菌酯的残留分析方法。样品经乙腈和水混合溶液提取, 净化后高效液相色谱-串联质谱仪检测, 外标法定量。结果表明, 嘧菌酯在葡萄中平均添加回收率为98.8%~105.4%, 变异系数为0.5%~1.0%。

关键词: HPLC-MS/MS; 嘧菌酯; 葡萄; 残留

中图分类号: TQ 450.2⁺63 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2020.01.011

Determination of Azoxystrobin Residue in Grape by HPLC-MS/MS

MA Xingang, ZHANG Aijuan, LIANG Lin, ZUO Bojun*

(Key Laboratory for Chemical Pesticide of Shandong Province, Shandong Academy of Pesticide Sciences, Jinan 250033, China)

Abstract: The method for determining azoxystrobin residue in grape was established based on HPLC-MS/MS. The sample was extracted with acetonitrile and water mixture, purified, and detected. The quantitative analysis of external standard calibration curves was used. The results showed that the average recoveries of azoxystrobin in grape were 98.8%-105.4%, the relative standard deviations were 0.5%-1.0%. The limit of quantification for azoxystrobin in grape was 0.02 mg/kg.

Key words: HPLC-MS/MS; azoxystrobin; grape; residue

嘧菌酯(azoxystrobin), 别名阿米西达(amistar), 化学名称为(*E*)-2-[2-[6-(2-氰基苯氧基)嘧啶-4-基氧]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯, 分子式为C₂₂H₁₇N₃O₅, CAS登录号为31860-33-8。嘧菌酯是新型高效、广谱、内吸性杀菌剂, 对白粉病和霜霉病防治效果较好, 且与现有杀菌剂无交互抗性, 在果蔬、谷物等作物的病虫害防治上应用广泛^[1-2]。目前, 已有其在人参、小麦、水稻、茶叶、水果和蔬菜等作物中的残留检测报道, 采用的方法主要为气相色谱-火焰光度检测法、气相色谱-氮磷检测法、气相色谱-电子捕获检测法^[3-5]、液相色谱-紫外线检测法^[6-7]、气相色谱-串联质谱法和液相色谱-串联质谱法^[8-13], 但嘧菌酯在葡萄中的残留检测未见报道。

本文参考QuEChERS方法, 结合高效液相色谱-串联质谱仪, 建立了嘧菌酯的残留量在葡萄中分析

检测方法, 该方法处理样品快速、简便、灵敏度高, 嘧菌酯的定性定量准确。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 1290 II-6460高效液相色谱-串联质谱仪, 美国安捷伦公司; Sorvall ST16型台式通风离心机, 赛默飞世尔科技有限公司; XBLL-25A型多功能食品加工机, 上海市帅佳电子科技有限公司; QL-861型高速涡旋混合仪, 上海书培实验设备有限公司; JA21002型电子精密天平, 上海赛德利思精密仪器仪表有限公司。

乙腈(色谱纯和分析纯), 德国默克公司和天津市科密欧化学试剂有限公司; 氯化钠(分析纯), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; *N*-丙基乙二胺固

收稿日期: 2019-11-29

基金项目: 山东省农业科学院农业科技创新工程(CXGC2018E19)

作者简介: 马新刚(1985—), 男, 山东济南人, 本科, 工程师, 主要从事农药残留分析工作。E-mail: maxingang2000@163.com

通信作者: 左伯军(1971—), 男, 山东菏泽人, 博士, 研究员, 主要从事农药合成及分析工作。E-mail: 1121378261@qq.com

相吸附剂(PSA)、石墨化碳黑(GCB)、十八烷基硅烷(C_{18}),粒径均为40~60 μm ,天津市博纳艾杰尔科技有限公司;嘧菌酯标准品(98.7%),上海市农药研究所有限公司。

1.2 标准溶液配制

称量嘧菌酯标准品0.023 2 g,转移至25 mL容量瓶中,使用乙腈将标准品完全溶解,准确定容得916 mg/L嘧菌酯标准溶液,置于4℃冰箱中保存。

1.3 试验样品的前处理

用食品调理仪将葡萄粉碎,称取10.0 g,置于50 mL具塞式塑料离心管中,加入10 mL乙腈和5 mL超纯水,高速涡旋4 min,加入5 g氯化钠,剧烈振荡30 s,以4 500 r/min的转速离心4 min至液面分层,取上清液1 mL至装有40 mg PSA的2 mL塑料离心管中,高速涡旋30 s,静置1 min,上清液过0.22 μm 有机系微孔滤膜,待检测。

1.4 色谱和质谱检测条件

色谱柱:Eclipse plus C_{18} RRHD型色谱柱(50 mm×2.1 mm,1.8 μm);柱温为室温;进样体积1 μL ;流动相:0.1%甲酸水溶液+乙腈(体积比30:70);流速0.3 mL/min。

质谱条件:电喷雾离子源ESI(+);流速11 L/min;干燥器温度300℃;雾化气压力103 kPa;毛细管电压4 kV;干燥气 N_2 ;碰撞气 N_2 。

2 结果与分析

2.1 仪器检测条件确定

使用1 mg/L嘧菌酯标准溶液,采用电喷雾电离ESI(+/-)模式下进行全扫描(m/z 80~520),保留时间为0.747 min,驻留时间为200 ms。根据扫描结果,选择合适的分子离子峰和电喷雾电离方式。结果表

明,在ESI(+)采集模式下,嘧菌酯 $[M+1]$ 峰(m/z 403.9)响应值最高。选择母离子(m/z 403.9)进行子离子扫描,不断优化碎裂电压和碰撞能量等相关参数,最终获得嘧菌酯的定量离子对 m/z 403.9>372.0和定性离子对 m/z 403.9>343.9,相应的碎裂电压为100 V,碰撞能量均为20 V。

在0.3 mL/min流速、0.1%甲酸水溶液+乙腈(体积比30:70)流动相下,嘧菌酯有效成分基线平稳,峰形对称,与其余杂质分离较好。

2.2 提取方法

试验结果表明,PSA和 C_{18} 对嘧菌酯没有吸附,GCB对嘧菌酯的吸附在10%以内。PSA对样品中有机酸、糖类、色素和金属离子等吸附作用明显; C_{18} 对富含脂肪和醇类物质的样品有很好的吸附效果;GCB去除色素效果好。因葡萄样品中糖类和有机酸含量高,综合分析,最终选定PSA作为葡萄的净化剂。该方法操作简单,去除糖类和有机酸效果好,回收率高,耗时短,适用于大批量葡萄样品的检测。

2.3 嘧菌酯的线性范围

将嘧菌酯标准溶液(50 mg/L)用乙腈稀释配得0.02、0.10、0.50、2.50、5.00 mg/L的系列标准溶液。按1.4色谱和质谱条件测定,横坐标为标准溶液浓度,纵坐标为定量离子对峰面积,每个质量浓度进样3次,根据试验结果绘制工作曲线。在0.02~5.00 mg/L范围内,嘧菌酯在乙腈中线性关系良好,曲线方程为 $y=10\,545x+1\,509$,相关系数为0.994 9。

2.4 嘧菌酯的添加回收试验和精密度

葡萄中嘧菌酯的添加回收率及变异系数见表1。嘧菌酯在葡萄中添加回收率为98%~107%,变异系数为0.5%~1.0%,结果满足农药残留的分析要求。目标峰无杂质干扰,峰形好(图1)。

表1 葡萄中嘧菌酯的添加回收率及变异系数

农药名称	基质	添加水平/(mg·kg ⁻¹)	添加回收率/%					平均回收率/%	变异系数/%
			1	2	3	4	5		
嘧菌酯	葡萄	0.02	99	99	99	99	98	98.8	0.5
		0.50	103	106	105	106	107	105.4	1.0
		5.00	102	103	103	104	104	103.2	1.0

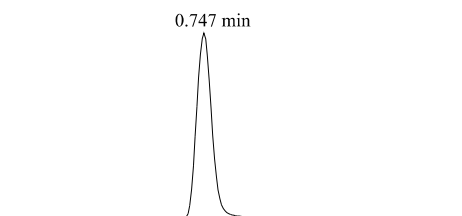


图1 嘧菌酯在葡萄中的添加色谱图(添加水平 0.5 mg/kg)

2.5 方法定量限

以最低添加水平作为方法的定量限,嘧菌酯在葡萄中的定量限为0.02 mg/kg。

3 结论

本文参照QuEChERS方法,建立了嘧菌酯在葡萄中的检测方法,该方法操作简单,回收率高,精密度好。(下转第49页)

ductive Toxicology, 2017, 72: 97-105.

- [5] KHALID M, ZHANG H, JIANG X, et al. Ligustrazine recovers thiram-induced tibial dyschondroplasia in chickens: involvement of new molecules modulating integrin beta 3 [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 168: 205-211.
- [6] CHEN X, FANG M L, MELISSA C, et al. The case for thyroid disruption in early life stage exposures to thiram in zebrafish (*Danio rerio*) [J]. General and Comparative Endocrinology, 2019, 271: 73-81.
- [7] 江泽军, 张鹏, 李永飞, 等. 分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定水稻和土壤中的福美双与甲霜灵残留[J]. 农药学报, 2015, 17(3): 313-320.
- [8] 李伟华, 胡小宁, 吕雪霞, 等. 比色法快速测定小麦中福美双的残留量[J]. 农药, 2011, 50(3): 213-214.
- [9] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部, 国家食品药品监督管理总局. GB 2763—2016 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国计量出版社, 2016.

- [10] 陈丹. 小麦粉生产过程中微生物污染关键控制点综述[J]. 现代食品, 2018(4): 138-140.
- [11] 陈漾, 李攻科, 胡玉玲. 表面增强拉曼光谱法快速定量分析食品中福美双、二氰蒽醌和灭蝇胺的残留[J]. 分析科学学报, 2015, 31(3): 307-312.
- [12] 文长春, 覃江克, 蒋庆科, 等. 基于银纳米表面增强拉曼光谱快速检测水果中有机硫农药残留[J]. 食品科技, 2016, 41(4): 305-309.
- [13] 何书海, 张鸣珊, 李腾崖, 等. 自动顶空气相色谱法测定土壤和沉积物中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药[J]. 环境化学, 2018, 37(8): 1880-1883.
- [14] 刘骞, 程运斌, 沈菁. 高效液相色谱法同时测定克百威、福美双和萎锈灵[J]. 安徽化工, 2017, 43(5): 117-120.
- [15] 袁京群, 吴筱丹, 李士敏, 等. 超声辅助提取-高效液相色谱-串联质谱法测定豆芽中福美双的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2017, 53(5): 569-571.
- [16] 武彤, 徐文野, 赵慧, 等. 液相色谱-质谱法测定橡胶制品中的福美双[J]. 化学分析计量, 2018, 27(1): 64-67.

(责任编辑:石凌波)

(上接第45页)

萄中的残留分析检测方法, 试验样品用水和乙腈提取, 以PSA为净化剂, 高效液相色谱-串联质谱仪快速检测。该方法通用性强, 样品处理快速、简单、重现性较好, 噻菌酯在葡萄中的定量限、准确度和精密度均满足农药残留分析要求。

参考文献

- [1] 刘长令, 关爱莹, 张明显. 广谱高效杀菌剂噻菌酯 [J]. 世界农药, 2002, 24(1): 46-49.
- [2] 柏亚罗. Strobilurins类杀菌剂研究开发进展[J]. 农药, 2007, 46(5): 289-295.
- [3] 尹丰平, 卢植新, 林明珍. 气相色谱法测定噻菌酯在黄瓜和土壤中的残留方法研究[J]. 农药科学与管理, 2004, 26(2): 17-20.
- [4] 黄海波. 气相色谱法检测番茄果实中的噻菌酯残留[J]. 南方农业, 2006, 10(6): 168-170.
- [5] 王思威, 刘艳萍, 孙海滨. 噻菌酯在荔枝上的消解动态及最终残留的研究[J]. 福建农业学报, 2014, 29(2): 168-171.

- [6] 石峰, 赵科华, 车军, 等. 高效液相色谱法分析砂糖桔中噻菌酯残留[J]. 河北农业科学, 2010, 14(2): 161-163.
- [7] 赵来成, 陈源, 王莉莉, 等. 24%己唑·噻菌酯悬浮剂的高效液相色谱分析[J]. 现代农药, 2014, 13(2): 35-36; 39.
- [8] 薄海波. 固相萃取-气相色谱/质谱法分析水果和蔬菜中残留的噻菌酯[J]. 色谱, 2007, 25(6): 898-901.
- [9] 林童, 魏玉海, 凤晓博, 等. 超高效液相色谱-串联质谱测定枸杞中常见的5中农药残留[J]. 现代农药, 2015, 14(1): 37-39; 49.
- [10] 龙家寰, 郭刚, 张盈, 等. 超高效液相色谱-串联质谱快速检测辣椒与土壤中农药残留[J]. 贵州农业科学, 2017, 45(11): 52-54.
- [11] 王全胜, 付岩, 张亮, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定杨梅中噻菌酯残留[J]. 浙江农业科学, 2018, 59(11): 2089-2091.
- [12] 杜鑫, 李国烈, 苏旭, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定草莓中噻菌酯的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2018, 54(12): 1445-1448.
- [13] 陈勇达, 钱训, 郑振山, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定黄瓜中噻菌酯残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(10): 2955-2960.

(责任编辑:范小燕)

富美实除草剂烯草胺在加拿大登记

加拿大有害生物管理局 (PMRA) 已批准富美实公司的除草剂480 g/L烯草胺EC登记, 用于防治玉米田和大豆田杂草。

烯草胺 (pethoxamid), 化学名称为2-氯-N-(2-乙氧基乙酯)-N-(2-甲基-1-苯基-丙基)乙酰胺, 试验代号为TKC-94, 属乙酰氯苯胺类除草剂, 长效且具有内吸性, 毒性为低毒。

烯草胺在加拿大是个新有效成分, 仅用于土壤表面的芽前处理, 能够有效防除狗尾草、马唐等禾本科杂草和藜、豚草等阔叶杂草。

(石凌波译自《AGROW》)