

◆ 环境与残留 ◆

吡唑醚菌酯在水稻中的最终残留研究

韩 凯,徐炜枫,刁春友

(江苏省农产品质量检验检测中心,南京 210036)

摘要:建立了液相色谱-串联质谱法测定吡唑醚菌酯在水稻中的最终残留量。试验结果表明,在质量浓度为0.01~2.00 mg/L,吡唑醚菌酯的线性相关系数为0.999。方法具有较高的准确度和精密度,满足残留分析要求。末次药后5、15、25 d,吡唑醚菌酯在糙米中的最终残留量为未检出到0.110 mg/kg,在稻壳中的最终残留量为未检出到0.830 mg/kg。

关键词:吡唑醚菌酯;液相色谱-串联质谱;水稻;最终残留

中图分类号:TQ 450.2⁺63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2019.01.007

Study on the Residue of Pyraclostrobin in Rice

Han Kai, Xu Wei-feng, Diao Chun-you

(Jiangsu Agro-Product Quality Test Center, Nanjing 210036, China)

Abstract: To determine pyraclostrobin residues in brown rice and rice hull, a method was established by LC-MS/MS. The results showed that the correlation coefficient was 0.999 at the concentration of 0.01-2.00 mg/L. The accuracy and the precision of the method were high. When the interval to harvest were 5, 15, 25 d, the final residues in brown rice and rice hull were no more than 0.110 mg/kg and 0.830 mg/kg, respectively.

Key words: pyraclostrobin; LC-MS/MS; rice; final residue

吡唑醚菌酯(pyraclostrobin)为甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,由德国巴斯夫公司发现,2002年在欧洲首先上市。2016年其全球销售额为7.65亿美元。吡唑醚菌酯为线粒体呼吸抑制剂,通过抑制孢子萌发和菌丝生长而致效。其具有保护、治疗、铲除、叶片渗透作用,在小麦、大麦、大豆、蔬菜等众多作物上均有广泛应用^[1-2]。我国尚未制定吡唑醚菌酯在水稻和小麦上的最大残留限量(MRL),其在CAC小麦上的MRL值为0.2 mg/kg。

目前,文献报道的吡唑醚菌酯残留检测方法主要有气相色谱法^[3-4]、高效液相色谱法(HPLC)^[5]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[6]、液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[6-7]等,涉及的作物有谷物^[3]、咖啡^[4]、蔬菜^[3,7-8]、水果^[5-6,9]等。吡唑醚菌酯在水稻中的残留测定方法鲜有报道,本试验采用乙腈提取水稻中吡唑醚菌酯,经液相色谱-串联质谱检测,考察吡唑醚菌

酯在水稻中的最终残留量。

1 材料与方法

1.1 田间试验

试验农药为25%稻瘟灵·吡唑醚菌酯水乳剂(21%稻瘟灵+4%吡唑醚菌酯),由江苏龙灯化学有限公司提供。

按《农药残留试验准则》要求设计试验。2015—2016年分别在江苏省句容市华阳镇、湖南省宁乡县历经铺乡、黑龙江省肇东市五站镇进行田间试验。试验设低有效成分用量处理(300 g/hm²)、高有效成分用量处理(450 g/hm²)、空白对照。小区面积30 m²,每处理重复3次,随机区组排列,小区间设保护带。施药2~3次,施药间隔10 d。末次施药后5、15、25 d采集水稻样品进行残留测定。供试水稻品种为秀水123(江苏)、湘晚粳17号(湖南)、吉粳301(黑龙江)。

收稿日期:2018-08-03

作者简介:韩凯(1982—),男,江苏省淮安市人,硕士研究生,主要从事农药残留研究。E-mail: hkn_y_99@126.com

1.2 检测方法

1.2.1 仪器和试剂

Agilent 1200-6460液相色谱-串联质谱仪,美国安捷伦科技(中国)有限公司;PL602E电子天平,梅特勒-托利多公司;β-30K高速冷冻离心机,德国Sigma公司;T-25高速匀浆机,德国IKA公司。

甲酸(色谱纯),德国Sigma公司;乙腈(色谱纯),德国默克公司;氯化钠、乙酸铵(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;吡唑醚菌酯标准溶液(1 000 mg/L),农业部环境保护科研监测所。

1.2.2 样品前处理

称取5.0 g粉碎糙米于50 mL聚丙烯离心管中,加入5 mL去离子水浸泡2 h。先加入10 mL乙腈,匀浆机高速匀浆,再加入6 g氯化钠剧烈振荡,冷冻离心机7 000 r/min离心3 min,移取上清液过0.22 μm有机滤膜,待测。

称取10.0 g粉碎稻壳于250 mL具塞三角瓶中,

加入10 mL去离子水浸泡30 min,再加入20 mL乙腈浸泡过夜。超声提取30 min,过滤,滤液转入装有6 g氯化钠的离心管中,剧烈振荡,冷冻离心机7 000 r/min离心3 min,移取上清液过0.22 μm有机滤膜,待测。

1.2.3 色谱条件

色谱柱:Agilent poroshell 120 C₁₈柱(50 mm×2.1 mm, 2.7 μm);流动相:乙腈+水(0.01%甲酸、5 mmol/L乙酸铵)溶液;进样量:1.0 μL;流速:0.30 mL/min。

梯度洗脱 0~0.5 min, V(乙腈):V(水)=25:75; 2.0~3.0 min, V(乙腈):V(水)=75:25; 4.0~5.0 min, V(乙腈):V(水)=25:75。

1.2.4 质谱条件

正离子电离(ESI⁺),采用MRM多反应监测;毛细管温度:325℃;气体流量:10 L/min;电喷雾压力:241 kPa;鞘气温度:350℃;鞘气流量:12 L/min;毛细管电压:4 kV。MRM条件见表1。

表1 吡唑醚菌酯的MRM条件

农药	保留时间/min	定量			定性		
		离子对	碎裂电压/V	碰撞能量/eV	离子对	碎裂电压/V	碰撞能量/eV
吡唑醚菌酯	3.28	388/194	120	10	388/163	120	20

2 结果与分析

2.1 方法的线性关系

吸取0.8 mL标准溶液于25 mL容量瓶,用乙腈定容,配制质量浓度为32 mg/L标样储备液。使用时用乙腈稀释成质量浓度分别为0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.50 mg/L、2.00 mg/L的标样工作溶液。以进样质量浓度为横坐标,对应的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,外标法定量。标准曲线见图1。

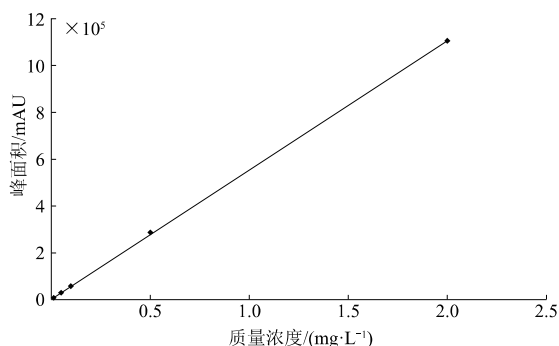


图1 吡唑醚菌酯标准曲线

在质量浓度为0.01~2.00 mg/L时,吡唑醚菌酯的质量浓度与对应的峰面积呈良好的线性关系,线

性回归方程为 $y=55\,130x+2\,952$, $R^2=0.999$ 。

2.2 方法的准确度、精密度和检出限

分别向糙米和稻壳样品中添加一定量的标准溶液,使其质量分数为0.01、1.00、2.00 mg/kg,进行方法准确度和精密度测定,结果见表2。吡唑醚菌酯在糙米、稻壳中的平均回收率为90.3%~112.8%,变异系数为5.9%~9.6%。方法的最低检测质量分数为0.010 mg/kg。

表2 添加回收率与精密度试验结果($n=5$)

样品	质量分数/(mg·kg ⁻¹)	平均回收率/%	标准偏差	变异系数/%
糙米	0.01	98.3	9.1	9.3
	1.00	112.8	7.2	6.4
	2.00	94.8	7.0	7.4
稻壳	0.01	90.3	6.9	7.6
	1.00	110.0	6.5	5.9
	2.00	95.9	9.2	9.6

2.3 吡唑醚菌酯在水稻中的最终残留测定结果

吡唑醚菌酯在糙米和稻壳中的最终残留量见表3。

最后1次施药后5、15、25 d,糙米中吡唑醚菌酯

的残留量分别为未检出至0.110 mg/kg、未检出至0.039 mg/kg、未检出至0.028 mg/kg;稻壳中吡唑醚菌酯的残留量分别为0.100~0.830 mg/kg、0.050~0.240 mg/kg、未检出至0.070 mg/kg。且随着采收时

间的延长,糙米和稻壳中吡唑醚菌酯的残留量逐渐降低。参照CAC制定的小麦中吡唑醚菌酯最大残留限量0.2 mg/kg,当安全间隔期为5 d时,糙米中吡唑醚菌酯的残留量均低于0.2 mg/kg。

表3 糙米和稻壳中吡唑醚菌酯的最终残留量

样品	采收间隔期/d	残留量/(mg·kg ⁻¹)	残留中值/(mg·kg ⁻¹)
糙米	5	<0.01(4)、0.020、0.024、0.029、0.031、0.038、0.040、0.041、0.043(3)、0.051(2)、0.056、0.059(2)、0.063、0.067、0.073、0.092、0.110	0.043
	15	<0.01(9)、0.025、0.026、0.027、0.029(2)、0.031、0.032、0.034(3)、0.035、0.036、0.038、0.039(2)	0.028
	25	<0.01(20)、0.021、0.022、0.023、0.028	0.010
稻壳	5	0.100、0.180、0.190、0.200、0.220、0.230(2)、0.250(2)、0.260、0.270、0.280、0.290、0.310、0.320(2)、0.370、0.380、0.420、0.450、0.580(2)、0.830	0.270
	15	0.050、0.063、0.070(3)、0.080(5)、0.091、0.092、0.100、0.110、0.120、0.130、0.140、0.150、0.160(2)、0.180、0.200、0.220、0.240	0.086
	25	<0.01(14)、0.022、0.029、0.030、0.034、0.038、0.040、0.050、0.060、0.070(2)	0.010

注:表中括号内数字为该残留量数据的重复次数。

3 结论

本文建立了吡唑醚菌酯在糙米和稻壳中的残留检测方法。该方法准确度、精密度高,符合农药残留检测要求。

根据试验结果,糙米中吡唑醚菌酯的残留最大值为0.110 mg/kg,稻壳中吡唑醚菌酯的残留最大值为0.830 mg/kg,糙米中吡唑醚菌酯的残留量低于稻壳中的残留量。本试验确定的残留中值、残留量最大值为长期膳食风险、急性膳食风险评估数据的完善,为我国制定吡唑醚菌酯最大残留限量提供了必要的的数据支持。同时,目前尚未见稻壳饲料中吡唑醚菌酯的最大残留限量,稻壳中吡唑醚菌酯残留数据也为制定稻壳饲料中吡唑醚菌酯的最大残留限量提供了数据支持。

参考文献

- [1] 杨丽娟,柏亚罗. 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂——吡唑醚菌酯[J]. 现代农药, 2012, 11(4): 46-50; 56.
- [2] 严明,柏亚罗. 甲氧基丙烯酸酯类等四大类杀菌剂市场概况及前景展望[J]. 现代农药, 2016, 15(6): 1-9.

- [3] 由晓,井乐刚. 吡唑醚菌酯残留分析研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(3): 863-871.
- [4] Oliveira L A, Pacheco H P, Scherer R. Flutriafol and Pyraclostrobin Residues in Brazilian Green Coffees [J]. Food Chemistry, 2016, 190: 60-63.
- [5] Fu J T, Li Z H, Huang R L, et al. Dissipation, Residue, and Distribution of Pyraclostrobin in Banana and Soil Under Field Conditions in South China [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2016, 96(14): 1367-1377.
- [6] Machado I, Gerez N, Piston M, et al. Determination of Pesticide Residues in Globe Artichoke Leaves and Fruits by GC-MS and LC-MS/MS Using the Same QuEChERS Procedure [J]. Food Chemistry, 2017, 227: 227-236.
- [7] Jankowska M, Kaczynski P, Hrynko L, et al. Dissipation of Six Fungicides in Greenhouse-Grown Tomatoes with Processing and Health Risk [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(12): 11885-11900.
- [8] 邵辉,刘磊,李娜,等. 黄瓜中吡唑醚菌酯和烯酰吗啉的测定方法[J]. 农药, 2014, 53(7): 500-501.
- [9] Sada O S, Szpyrka E, Piechowicz B, et al. Reduction of Captan, Boscalid and Pyraclostrobin Residues on Apples Using Water Only, Gaseous Ozone, and Ozone Aqueous Solution [J]. Ozone Science & Engineering, 2016, 39(2): 97-103. (责任编辑:顾林玲)

在美国申请登记的新有效成分

美国 EPA 收到基于农药新有效成分的多个登记申请。美国 Plant Health Care 公司申请登记 Ea Peptide 91398,这是一种生长调节剂,能刺激作物生长,提高作物防御能力,增强抗逆性。

住友化学子公司美国 Valent 已经申请登记基于 inpyrfluxam 的3款产品,商标名 Indiflin。产品 S-2399 2.84 SC (inpyrfluxam 31.25%)用于玉米、大豆、花生、水稻、甜菜和苹果。产品 S-2399 3.2 FS (inpyrfluxam 34.05%)是款种子处理剂,用于谷物、油菜、豆类蔬菜和甜菜。产品 V-10417 FS (4.71% inpyrfluxam + 7.07% 噁唑菌胺 + 1.89% 甲霜灵)也是款种子处理剂,用于除豇豆和紫花豌豆外的豆类蔬菜。EPA 计划在2019年11月做出登记决定。(顾林玲译自《AGROW》)