

超高效液相色谱-串联质谱检测小麦中 唑啉草酯及其代谢物 M4

吴 迟², 何明远^{2,3}, 欧阳小庆², 孙 田²,
王长宾², 才 冰², 孟学林^{1*}

(1. 广西工业职业技术学院, 南宁 530001; 2. 北京依科世福科技有限公司, 北京 101102;
3. 广西思浦林科技有限公司, 南宁 530001)

摘要 本研究采用 QuEChERS 方法进行样品前处理, 优化提取溶剂及净化剂, 建立了超高效液相色谱-串联质谱仪 (UPLC-MS/MS) 对小麦麦粒和秸秆基质中唑啉草酯及其代谢物 M4 的检测方法, 研究表明, 在 0.000 5~0.5 mg/L 范围内, 唑啉草酯及其代谢物 M4 的浓度与色谱峰面积均呈现良好的线性关系。唑啉草酯在麦粒和秸秆中的平均回收率分别为 77.6%~90.4%、76.7%~84.4%, 唑啉草酯代谢物 M4 在麦粒和秸秆中的平均回收率分别为 81.9%~89.4% 和 74.5%~89.2%。唑啉草酯在麦粒、秸秆中的定量限分别为 0.001 mg/kg、0.01 mg/kg; 唑啉草酯代谢物 M4 在麦粒、秸秆中的定量限分别为 0.01 mg/kg、0.05 mg/kg。本研究为准确、高效、经济地检测小麦中唑啉草酯及唑啉草酯代谢物 M4 提供了可靠依据。

关键词 唑啉草酯; 唑啉草酯代谢物 M4; 超高效液相色谱-串联质谱; 小麦

中图分类号: S 481.8 **文献标识码:** A **DOI:** 10.16688/j.zwbh.2020599

Determination of pinoxaden and its metabolite M4 in wheat by UPLC-MS/MS

WU Chi², HE Mingyuan^{2,3}, OUYANG Xiaoqing², SUN Tian², WANG Changbin², CAI Bing², MENG Xuelin^{1*}

(1. Guangxi Vocational & Technical Institute of Industry, Nanning 530001, China; 2. Beijing ECO-SAF Technology Co. Ltd., Beijing 101102, China; 3. Guangxi SPR Technology Co. Ltd., Nanning 530001, China)

Abstract In this study, the QuEChERS method was used for sample pretreatment, and the extraction solvent and purification agent were optimized. An ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method was established for the determination of pinoxaden and its metabolite M4 in wheat grains and straw substrate. In the range of 0.000 5—0.5 mg/L, there was a good linear relationship between the concentration and the peak area. The average recoveries of pinoxaden in wheat and straw were 77.6%—90.4% and 76.7%—84.4%, respectively, and the average recoveries of M4 in wheat and straw were 81.9%—89.4% and 74.5%—89.2%, respectively. The limit of quantitation (LOQ) of pinoxaden in wheat grains and straws were 0.001 mg/kg and 0.01 mg/kg, respectively, while those of pinoxaden metabolite M4 were 0.01 mg/kg and 0.05 mg/kg, respectively. This study provided a reliable basis for the accurate, efficient and economical detection of pinoxaden and its metabolite M4 in wheat.

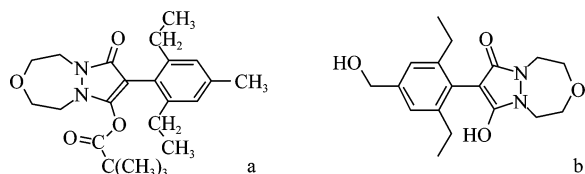
Key words pinoxaden; pinoxaden metabolite M4; UPLC-MS/MS; wheat

唑啉草酯为先正达公司开发的苯基吡唑啉类除草剂, 具有内吸传导性, 作用机理为乙酰辅酶A羧化酶 (ACC) 抑制剂, 造成脂肪酸合成受阻, 使细胞生长分裂停止, 细胞膜含脂结构被破坏, 导致杂草死亡^[1-2]。唑啉草酯主要用于大麦和小麦田防除一年生禾本科

杂草, 如大穗看麦娘 *Alopecurus myosuroides* Huds.、阿披拉草 *Apera spica-venti* L. Beauv.、燕麦 *Avena sativa* L.、黑麦 *Secale cereale* L.、狗尾草 *Setaria viridis* (L.) Beauv. 等主要禾本科杂草, 对小麦安全性高^[3-8]。有研究表明, 5% 唑啉草酯乳油 80、

100 mL/667m² 对小麦田 4~5 叶禾本科杂草(蒺藜草 *Schoenoplectus trigueter* (L.) Palla、看麦娘 *Alopecurus aequalis* Sobol. 为主)防除效果优良,药后 35 d 株防效分别达到 92.9%和 96.1%,鲜重防效分别达到 97.7%和 99.1%^[9]。由于其防效好、安全性高,唑啉草酯发展迅速,先后在美国、英国、加拿大以及澳大利亚取得登记。2010 年唑啉草酯原药单剂和复配制剂在中国取得登记^[4]。唑啉草酯在植物体内迅速代谢为 M2,而后羟基化为代谢物 M4。唑啉草酯及其代谢物 M4 被视为唑啉草酯用以制定其 MRL 值及膳食评估的定义指标。因此,研究建立唑啉草酯及其代谢物 M4 在小麦中的检测方法具有重要意义。

目前,唑啉草酯的残留检测方法主要有液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[10]和高效液相色谱法(HPLC)^[11]。前处理大多采用 QuEChERS 法^[10-12]。国内对于唑啉草酯的测定研究大多是对大麦样品^[10],而对唑啉草酯在小麦上的检测方法研究较少,未见其代谢物 M4 在小麦上的测定研究报道。本文采用超高效液相色谱法-串联质谱法开展了唑啉草酯及代谢物 M4 在小麦上的残留试验,建立了 UPLC-MS/MS 快速检测唑啉草酯和代谢物 M4 在小麦中的残留分析方法,为该药剂在小麦上的安全使用提供方法与依据,为农产品安全监测和膳食评估提供技术支撑。



a: 唑啉草酯; b: 唑啉草酯代谢物 M4
a: pinoxaden; b: pinoxaden metabolite M4

图 1 唑啉草酯和唑啉草酯代谢物 M4 的结构式

Fig. 1 Structural formula of pinoxaden and pinoxaden metabolite M4

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

超高效液相色谱质谱联用仪(Waters Xevo TQD),沃特世科技上海有限公司;色谱柱为 ACQUITY UPLC® BEH C18(2.1 mm×50 mm,1.7 μm),Waters 公司;ACQUITY UPLC® BEH HILIC(2.1 mm×50 mm,1.7 μm),Waters 公司;Insert-Sustain C8(2.1 mm×75 mm,3 μm),GLS Sciences

公司;分析天平(MS105),梅特勒-托利多仪器上海有限公司;电子天平(YP502N),上海菁海仪器有限公司;数控超声波清洗器(KQ-500DE),昆山市超声仪器有限公司;移液器,Eppendorf;台式高速离心机(TG-18),四川蜀科仪器有限公司;0.22 μm 微孔滤膜,天津博纳艾杰尔公司;多管旋涡混合器(UMV-2),北京优晟联合科技有限公司。

唑啉草酯标准品(纯度 99.1%),北京勤诚亦信科技开发有限公司;唑啉草酯代谢物 M4 标准品(纯度 99.7%),上海洲锐生物科技有限公司;N-丙基乙二胺(PSA)、十八烷基硅烷键合硅胶(C18)、石墨化碳黑(GCB)、多壁碳纳米管(MWCNT),天津博纳艾杰尔公司;乙腈、甲酸、乙酸、HCl(色谱纯,分析纯),赛默飞世尔科技有限公司;氯化钠(分析纯)、无水乙酸钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品前处理方法

1.2.1 麦粒中唑啉草酯提取

采用优化的 QuEChERS 方法,称取(10.00±0.05)g 麦粒于 50 mL 离心管中,加入 10.0 mL 去离子水,10.0 mL 0.1%甲酸乙腈,混匀,超声提取 15 min,然后向离心管中加入 6 g 无水 MgSO₄,1.8 g 无水 NaAC,2 400 r/min 涡旋 2 min,4 000 r/min 离心 5 min,上清液待净化。取上清液 1.600 mL 于装有 50 mg PSA 的离心管中,2 400 r/min 涡旋 2 min,10 000 r/min 离心 2 min,取上清过 0.22 μm 微孔滤膜,待测。

1.2.2 麦粒中唑啉草酯代谢物 M4 提取

采用优化的 QuEChERS 方法,称取(5.00±0.05)g 麦粒于 50 mL 离心管中,加入 10.00 mL 1 mol/L HCl,混匀,80℃水浴超声 30 min,加入 10.0 mL 乙腈,80℃水浴超声提取 15 min,冷却至室温后,向离心管中加入 5.00 g NaCl,4.00 g 无水 MgSO₄,2 400 r/min 涡旋 2 min,4 000 r/min 离心 5 min,上清液待净化。取上清液 1.600 mL 于装有 50 mg C18 的离心管中,2 400 r/min 涡旋 2 min,10 000 r/min 离心 2 min,取上清过 0.22 μm 微孔滤膜,待测。

1.2.3 秸秆中唑啉草酯提取

采用优化的 QuEChERS 方法,称取(1.00±0.05)g 秸秆于 50 mL 离心管中,加入 10.0 mL 去离子水,10.0 mL 0.1%醋酸乙腈,混匀,超声提取 15 min,然后向离心管中加入 6 g 无水 MgSO₄,1.8 g

无水 NaAC,2 400 r/min 涡旋 2 min,4 000 r/min 离心 5 min,上清液待净化。取上清液 1. 600 mL 于装有 50 mg PSA 的离心管中,2 400 r/min 涡旋2 min,10 000 r/min 离心 2 min,取上清过 0. 22 μm 微孔滤膜,待测。

1. 2. 4 秸秆中唑啉草酯代谢物 M4 提取

采用优化的 QuEChERS 方法,称取(1. 00±0. 05)g 秸秆于 50 mL 离心管中,加入 10. 00 mL 1 mol/L HCl,混匀,80℃水浴超声 30 min,加入 10. 0 mL 乙腈,80℃水浴超声提取 15 min,冷却至室温后,向离心管中加入 5. 00 g NaCl,4. 00 g 无水 MgSO₄,2 400 r/min 涡旋 2 min,4 000 r/min 离心 5 min,取上清 4. 000 mL,旋蒸近干,用 1. 000 mL 乙腈定容,待净化。将旋蒸瓶中溶液分别转移至装有 50 mg C18 的离心管中,2 400 r/min 涡旋 2 min,10 000 r/min 离心 2 min,取上清过 0. 22 μm 微孔滤膜,待测。

1. 3 唑啉草酯及其他代谢物 M4 的检测

1. 3. 1 色谱柱和净化剂的选择

本研究考察了 3 种色谱柱 C18(2. 1 mm×50 mm, 1. 7 μm)、C8 柱(2. 1 mm×75 mm,3 μm)和 LCHILIC (2. 1 mm×50 mm,1. 7 μm)对唑啉草酯和唑啉草酯代谢物保留和响应的影响。当流动相为乙腈—水相(70:30),且水相中含有 0. 01%的甲酸时,采用上述色谱柱分别对 0. 25 mg/L 的唑啉草酯和唑啉草酯代谢物标准溶液进行分析测定。麦粒和秸秆基质中唑啉草酯分别采用乙腈、甲醇、0. 1%甲酸乙腈和 0. 1%的醋酸乙腈提取,麦粒和秸秆中唑啉草酯代谢物 M4 分别采用乙腈、0. 1%甲酸乙腈、0. 1%醋酸乙腈、10 mL 1 mol/L HCl+10 mL 乙腈提取,80℃水浴中

超声辅助提取,以 PSA 为净化材料,选择最优提取剂。

1. 3. 2 色谱条件

色谱柱为 ACQUITY UPLC® BEH C18(2. 1 mm×50 mm,1. 7 μm),柱温为 40℃。唑啉草酯流动相为乙腈和 0. 01%甲酸水溶液(70. 0/30. 0)等度洗脱,流速为 0. 4 mL/min;进样量为 2 μL。唑啉草酯代谢物 M4 流动相为乙腈和 0. 01%甲酸水溶液二元梯度洗脱,流速 0. 4 mL/min;进样量为 5 μL;梯度洗脱条件见表 1。

表 1 唑啉草酯代谢物 M4 梯度洗脱条件

Table 1 Conditions for gradient elution of pinoxaden metabolite M4

时间/min Time	流速/mL·min ⁻¹ Flow rate	乙腈/% MeCN	0. 01%甲酸水溶液/% 0. 01% formic acid solution
0. 00	0. 40	10. 00	90. 00
2. 00	0. 40	90. 00	10. 00
2. 50	0. 40	90. 00	10. 00
3. 00	0. 40	10. 00	90. 00
4. 00	0. 40	10. 00	90. 00

1. 3. 3 质谱条件

电喷雾离子源,正离子电离模式(ESI⁺)。离子源温度 150℃,去溶剂温度 500℃,去溶剂气(N₂)流量 1 000 L/Hr,锥孔反吹气(N₂)流量 50 L/Hr。唑啉草酯毛细管电压 1. 99 kV,唑啉草酯代谢物 M4 毛细管电压 3. 80 kV。采用 MRM 多重反应监测,以保留时间和离子对(母离子和 2 个子离子)信息比较进行定性分析;以母离子和响应值最高的子离子进行定量分析。具体质谱参数见表 2。

表 2 唑啉草酯多重反应监测(MRM)质谱参数¹⁾

Table 2 Multiple reaction monitoring (MRM) MS parameters of pinoxaden

检测对象 Test compound	离子类型 Ion type	质荷比 Mass-to-charge ratio	锥孔电压/V Cone voltage	碰撞能/eV Collision energy	保留时间/s Retention time
唑啉草酯 pinoxaden	母离子 Parent ion	401. 332 0	—	—	0. 750
	子离子 1 Daughter ion 1	317. 244 3	38	20	
	子离子 2 Daughter ion 2	131. 096 1*	38	58	
代谢物 M4 pinoxaden metabolite M4	母离子 Parent ion	333. 142	—	—	1. 550
	子离子 1 Daughter ion 1	100. 993	34	26	
	子离子 2 Daughter ion 2	303. 174 *	34	16	

1) * 定性离子。
* Qualitative ion.

1. 4 方法验证

1. 4. 1 标准曲线绘制

采用麦粒、秸秆基质空白提取液做溶剂,分别稀

释唑啉草酯标准溶液和唑啉草酯代谢物 M4,得到浓度为 0. 000 5、0. 001、0. 002、0. 005、0. 01、0. 02、0. 05、0. 1、0. 2、0. 5 mg/L 的基质标准溶液,现配现

用。采用麦粒基质空白提取液做溶剂,稀释标准溶液,得到浓度为 0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 mg/L 的麦粒基质标准溶液。采用秸秆基质空白提取液做溶剂,稀释标准溶液,得到浓度为 0.002、0.05、0.1、0.2、0.5 mg/L 的秸秆基质标准溶液。按 1.3 条件进行检测,分别以唑啉草酯和唑啉草酯代谢物 M4 的质量浓度为横坐标,相应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

1.4.2 添加回收以及精密度准确度

在空白麦粒中添加 3 个水平浓度的唑啉草酯标准溶液,添加水平分别为 0.001、0.01 mg/kg 和 0.1 mg/kg。在空白秸秆中添加 3 个水平浓度唑啉草酯标准溶液,添加水平分别为 0.01、0.1 mg/kg 和 1.00 mg/kg。在空白麦粒中添加 3 个水平浓度的唑啉草酯代谢物 M4 标准溶液,添加水平分别为 0.01、0.1 mg/kg 和 1.0 mg/kg。在空白秸秆中添加 3 个水平浓度唑啉草酯代谢物 M4 标准溶液,添加水平分别为 0.05、0.1 mg/kg 和 0.5 mg/kg,每个添加水

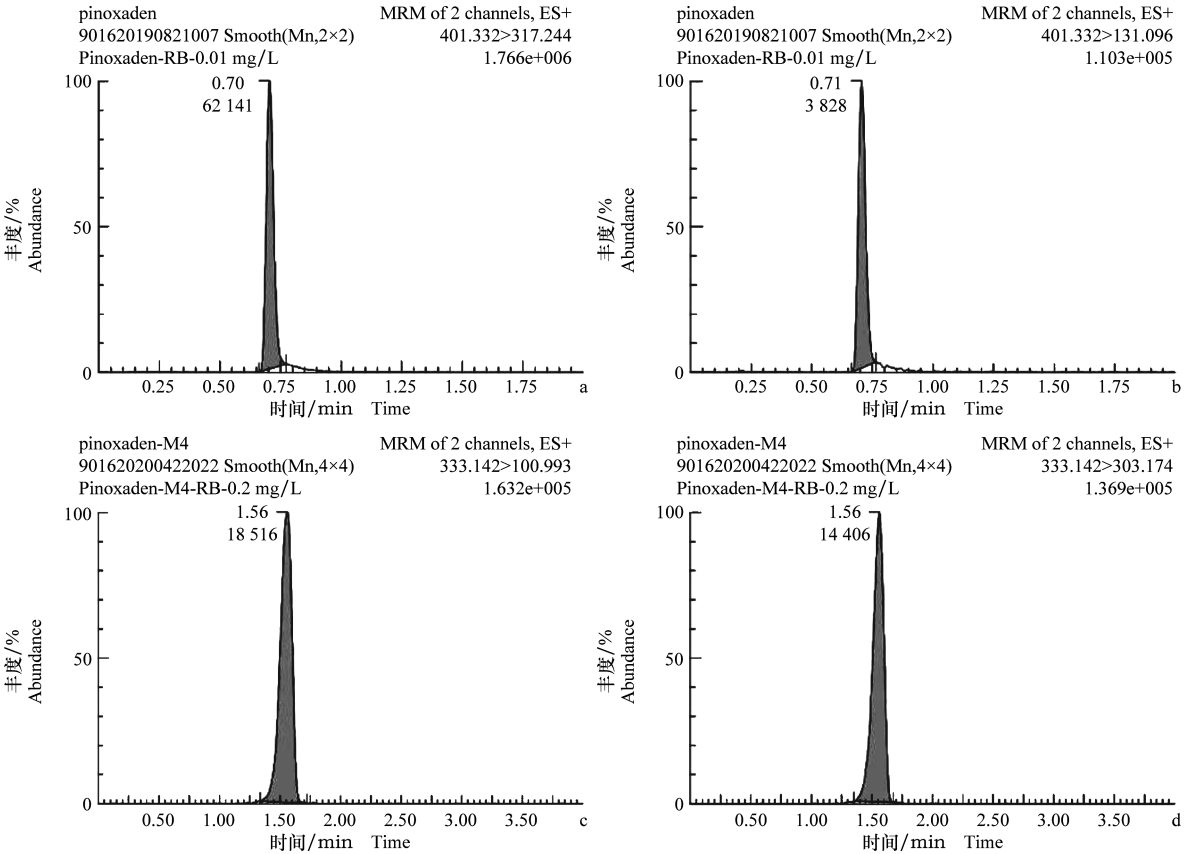
平浓度重复 5 次。按 1.3 条件进行检测,计算添加回收率及相对标准偏差(RSD)。

2 结果与分析

2.1 唑啉草酯及其代谢物 M4 的检测

2.1.1 检测条件优化

为获取唑啉草酯、唑啉草酯代谢物 M4 多反应监测参数,采用在质谱直接进标准品的方式,在 100~500 m/z 范围内扫描,对正离子电离(ESI^+)和负离子电离(ESI^-)同时进行监测。结果表明,在 ESI^+ 模式下,唑啉草酯和唑啉草酯代谢物 M4 具有明显的特征离子峰 $[\text{M}+\text{H}]$ 。再调整合适的锥孔电压选定母离子,调节碰撞能量,进一步获得定量和定性离子及相应的碰撞能量,最终优化条件如 1.3 所示。进一步优化色谱条件,最终唑啉草酯、唑啉草酯代谢物 M4 均采用乙腈—0.01%甲酸水溶液体系为流动相,在所设梯度洗脱条件下得到较好的灵敏度、重现性及峰形(图 2)。



a: 0.01 mg/kg 唑啉草酯标准品; b: 在麦粒基质中添加 0.01 mg/kg 唑啉草酯; c: 0.05 mg/kg 唑啉草酯代谢物 M4 标准品; d: 在秸秆基质中添加 0.05 mg/kg 唑啉草酯代谢物 M4
a: 0.01 mg/kg standard pinoxaden; b: 0.01 mg/kg pinoxaden in wheat grains; c: 0.05 mg/kg standard pinoxaden metabolite M4; d: 0.05 mg/kg pinoxaden metabolite M4 in straw substrate

图 2 唑啉草酯和唑啉草酯代谢物 M4 标准品色谱图
Fig. 2 Chromatograms of pinoxaden and pinoxaden metabolite M4

2.1.2 色谱柱选择

唑啉草酯及其代谢物 M4 在 LCHILIC 柱上的保留时间有所增加,色谱峰形较差,为准确定量带来困难。二者在 C18、C8 色谱柱上的保留时间相当,但在 C8 色谱柱上的响应明显不如于 C18 色谱柱。因此,选取 C18 色谱柱用于唑啉草酯及其代谢物的分析测定。

2.2 麦粒和秸秆样品前处理方法的优化

2.2.1 提取溶剂的选择

以添加回收率为指标,结果表明,0.1%甲酸

乙腈对麦粒中唑啉草酯的提取效果最佳,0.1%醋酸乙腈对秸秆中唑啉草酯的提取效果最佳,在 80℃ 水浴中加热超声辅助条件下,10 mL 1 mol/L HCl+10 mL 乙腈对麦粒与秸秆中唑啉草酯代谢物 M4 提取效果最佳。相对于乙腈,酸化乙腈的提取效率更高。唑啉草酯代谢物 M4 存在游离态与共轭态,添加 1 mol/L HCl,以水浴加热超声辅助提取,更有利于样本中共轭态 M4 游离,结果见表 3。

表 3 不同提取剂对麦粒与秸秆中唑啉草酯和唑啉草酯代谢物 M4 的提取效果¹⁾

检测对象 Test compound	基质 Matrix	提取剂 Solvent	添加回收率/% Recovery
唑啉草酯 pinoxaden	麦粒	10 mL 乙腈	51.3~68.5
		10 mL 甲醇	42.7~65.8
		10 mL 0.1%甲酸乙腈	71.5~77.9
		10 mL 0.1%醋酸乙腈	65.9~79.1
	秸秆	10 mL 乙腈	55.8~67.2
		10 mL 甲醇	38.2~41.0
		10 mL 0.1%甲酸乙腈	63.3~69.9
		10 mL 0.1%醋酸乙腈	73.8~78.4
唑啉草酯代谢物 M4 pinoxaden metabolite M4	麦粒	10 mL 乙腈	33.5~39.6
		10 mL 0.1%甲酸乙腈	33.5~47.1
		10 mL 0.1%醋酸乙腈	36.9~45.0
		10 mL 1 mol/L HCl+10 mL 乙腈	72.0~77.2
	秸秆	10 mL 乙腈	32.1~41.5
		10 mL 0.1%甲酸乙腈	25.3~45.7
		10 mL 0.1%醋酸乙腈	38.2~47.9
		10 mL 1 mol/L HCl+10 mL 乙腈	69.3~75.8

1) 添加浓度均为 0.1 mg/kg。
Spiked concentration for all test compounds and matrices is 0.1 mg/kg.

2.2.2 净化剂的选择

唑啉草酯分别采用 GCB、PSA、多壁碳纳米管净化,唑啉草酯代谢物 M4 分别采用 PSA、C18 和 GCB 净化。净化后,上清液均变澄清,说明 4 种净化方式都能很好地去除色素。不同净化剂对麦粒和秸秆基质中 0.100 mg/kg 添加浓度的唑啉草酯及唑啉草酯代谢物 M4 的回收率影响不同。50 mg GCB、50 mg PSA、10 mg 多壁碳纳米管净化后,麦粒基质中唑啉草酯的回收率范围分别为 70.3%~79.1%、71.9%~77.3%、65.2%~73.7%,秸秆基质中唑啉草酯的回收率分别为 58.9%~64.8%、72.0%~77.1%、40.2%~57.1%;50 mg C18、50 mg GCB、50 mg PSA 净化后,麦粒基质中唑啉草酯代谢物 M4 的回收率分

别为 70.3%~78.1%、69.2%~77.3%、55.2%~62.3%。秸秆基质中唑啉草酯代谢物 M4 的回收率分别为 78.9%~84.8%、72.0%~77.1%、59.5%~65.4%。结果表明,麦粒与秸秆基质中,选用 PSA 为净化剂唑啉草酯添加回收均满足要求,选用 C18 为净化剂唑啉草酯代谢物 M4 添加回收均满足要求(回收率在 70%~120%之间)。结果见图 3。

2.3 方法验证

2.3.1 基质标准曲线绘制

基质匹配外标法定量分析,结果表明在 0.000 5~0.5 mg/L 的质量浓度范围内,唑啉草酯和唑啉草酯代谢物 M4 的峰面积(y)与其质量浓度(x)呈现良好的线性关系。

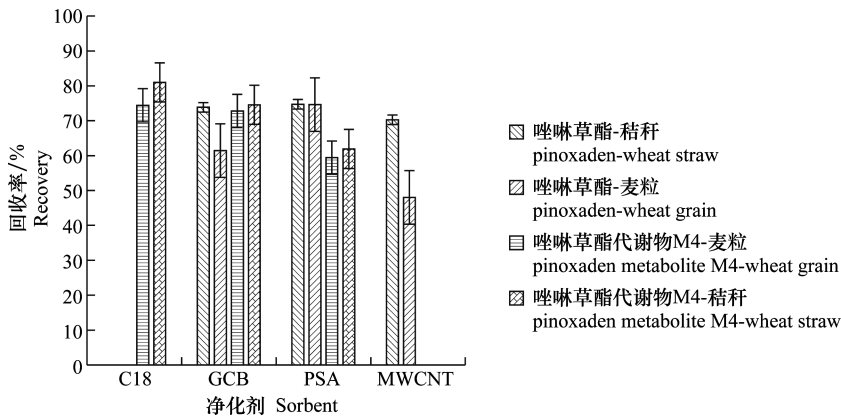


图 3 不同净化剂下麦粒及秸秆中唑啉草酯及其代谢物 M4 的添加回收率($n=3$)

Fig. 3 Effects of different sorbents on the recoveries of pinoxaden and pinoxaden metabolite M4 ($n=3$)

表 4 唑啉草酯和唑啉草酯代谢物 M4 在小麦中的基质标准曲线

Table 4 Standard curves of pinoxaden and pinoxaden metabolite M4 in wheat

化合物 Compound	基质 Matrix	回归方程 Regression equation	相关系数 R^2
唑啉草酯 pinoxaden	麦粒	$y=877\ 900.408\ 1x+2\ 897.682\ 1$	0.999 5
	秸秆	$y=192\ 410.772\ 3x+18\ 698.386\ 2$	0.996 2
唑啉草酯代谢物 M4 pinoxaden metabolite M4	麦粒	$y=62\ 761.397\ 4x+29.880\ 5$	0.999 9
	秸秆	$y=36\ 317.159\ 5x-252.652\ 4$	0.999 9

2.3.2 添加回收试验的准确度和精密度

在 0.001、0.010mg/kg 和 0.100 mg/kg 添加水平下,唑啉草酯在麦粒中的平均回收率为 77.6%~90.4%,RSDs 为 1.71%~3.64%;在 0.010、0.100 mg/kg 和 1.000 mg/kg 添加水平下唑啉草酯在秸秆中的平均回收率为 76.7%~84.4%,RSDs 为 4.35%~9.36%。在 0.010、0.100 mg/kg 和 1.000 mg/kg 添加水平下,唑啉草酯代谢物 M4 在麦粒中的平均回收率为 81.9%~89.4%,RSDs

为 5.51%~13.90%。在 0.050、0.100 mg/kg 和 0.500 mg/kg 添加水平下,唑啉草酯代谢物 M4 在秸秆中的平均回收率为 74.5%~89.2%,RSDs 为 3.14%~15.60%(表 5)。唑啉草酯在麦粒、秸秆中的定量限分别为 0.001 mg/kg 和 0.01 mg/kg;唑啉草酯代谢物 M4 在麦粒、秸秆中的定量限分别为 0.01 mg/kg 和 0.05 mg/kg,该方法的回收率、准确度、精密度、灵敏度均满足《农作物中农药残留试验准则》^[13]的检测要求。

表 5 唑啉草酯及其代谢物 M4 在小麦中的添加回收率及相对标准偏差($n=5$)

Table 5 Recoveries and relative standard deviations(RSDs) of pinoxaden and pinoxaden metabolite M4 in wheat ($n=5$)

化合物 Compound	基质 Matrix	添加水平/mg·kg ⁻¹ Spiked	平均回收率/% Average recovery	相对标准偏差/% RSD
唑啉草酯 pinoxaden	麦粒	0.001	90.4	3.64
		0.010	77.6	2.43
		0.100	83.3	1.71
	秸秆	0.010	84.4	9.36
		0.100	76.7	4.35
		1.000	83.4	5.92
唑啉草酯代谢物 M4 pinoxaden metabolite M4	麦粒	0.010	81.9	13.90
		0.100	87.0	10.30
		1.000	89.4	5.51
	秸秆	0.050	89.2	15.60
		0.100	83.9	8.67
		0.500	74.5	3.14

3 结论与讨论

本研究采用 QuEChERS 方法进行样品前处理,建立了 UPLC-MS/MS 测定小麦麦粒和秸秆中唑啉草酯及其代谢物 M4 的残留分析方法。提取溶剂的选择与目标化合物的溶解性质以及目标化合物存在的基质有关^[14]。常用的有机提取溶剂有乙腈、甲醇、正己烷、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷等^[14],其中乙腈对大多数农药具有良好的溶解性以及较小的杂质溶出度,甲醇也是一种比较好的提取溶剂,但其挥发性较大,而且与水互溶,往往容易造成提取后共存的水分难以除去^[15]。而提取溶剂酸化具有保证目标物的稳定性,提高提取效率的作用^[16]。QuEChERS 方法常用的净化材料有 C18、PSA、GCB、无水硫酸镁和多壁碳纳米管等,其中 C18 可吸附样品中的脂肪和蛋白质,PSA 主要吸附样品中的脂肪酸和糖类杂质,GCB 主要去除植物中的叶绿素等杂质,无水硫酸镁可去除样品中的水分^[17-19]。本文筛选了唑啉草酯与唑啉草酯代谢物 M4 在麦粒和秸秆基质中最佳提取溶剂与最佳净化剂。在 0.000 5~0.5 mg/L 范围内,唑啉草酯和唑啉草酯代谢物 M4 的浓度与色谱峰面积均呈现良好的线性关系;在 0.001、0.010 mg/kg 和 0.100 mg/kg 添加水平下,唑啉草酯在麦粒中的平均回收率为 77.6%~90.4%,RSDs 为 1.71%~3.64%;在 0.010、0.100 mg/kg 和 1.000 mg/kg 添加水平下唑啉草酯在秸秆中的平均回收率为 76.7%~84.4%,RSDs 为 4.35%~9.36%。在 0.010、0.100 mg/kg 和 1.000 mg/kg 添加水平下,唑啉草酯代谢物 M4 在麦粒中的平均回收率为 81.9%~89.4%,RSDs 为 5.51%~13.90%。在 0.050、0.100 mg/kg 和 0.500 mg/kg 添加水平下,唑啉草酯代谢物 M4 在麦粒中的平均回收率为 74.5%~89.2%,RSDs 为 3.14%~15.60%。唑啉草酯在麦粒、秸秆中的定量限分别为 0.001 mg/kg 和 0.01 mg/kg;唑啉草酯代谢物 M4 在麦粒、秸秆中的定量限分别为 0.01 mg/kg 和 0.05 mg/kg。与韩何丹^[10]等建立的 HPLC-MS/MS 测定唑啉草酯的方法相比,本研究的定量限更低,灵敏度更高。该方法快速简便,准确可靠。与 JMPR 上提供的 HPLC-MS/MS 测定唑啉草酯代谢物 M4 的方法相比,该方法经济快速,操作简单。

参考文献

[1] 万琴. 除草剂唑啉草酯的合成研究[J]. 现代农药, 2015(2):

25-27.

- [2] 石磊, 沈丹峰, 储寅芳. 唑啉草酯除草剂开发和应用技术研究[C]//第三十届全国植保信息交流会暨农药械交易会, 2014.
- [3] 郭良芝, 郭青云, 魏有海, 等. 50 g/L 唑啉草酯 EC 防除春小麦田野燕麦药效及对作物的安全性研究[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(4):820-822.
- [4] 叶萱. 新颖除草剂——唑啉草酯[J]. 世界农药, 2014, 36(1):60-61.
- [5] CHHOKAR R S, SHARMA R K, VERMA R P S. Pinoxaden for controlling grass weeds in wheat and barley [J]. Indian Journal of Weed Science, 2008, 40(1/2):41-46.
- [6] HOFFER U, MUEHLEBACH M, HOLE S, et al. Pinoxaden for broad spectrum grass weed management in cereal crops [J]. Journal of Plant Diseases and Protection, 2006, 113(20):989-995.
- [7] YADAV D B, PUNIA S S, YADAV A, et al. Pinoxaden: An alternate herbicide against littleseed canary grass (*Phalaris minor*) in wheat (*Triticum aestivum*) [J]. Indian Journal of Agronomy, 2009, 54(4):433-437.
- [8] 甘惠譚, 陆保理, 刘峰, 等. 5%唑啉草酯乳油防除冬小麦田杂草示范试验研究[C]//第三十届全国植保信息交流会暨农药械交易会, 2014.
- [9] MUHAMMAD M, JAN M R, SHAH J, et al. Evaluation and statistical analysis of the modified QuEChERS method for the extraction of pinoxaden from environmental and agricultural samples [J/OL]. Journal of Analytical Science & Technology, 2017, 8(1):12. DOI: 10.1186/s40543-017-0123-z.
- [10] 韩何丹, 余永新, 贺永娟, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同步检测大麦产品中唑啉草酯, 炔草酯及解毒唑的残留量[J]. 食品科学, 2020, 41(6):301-306.
- [11] 武鹏, 于荣. 5%唑啉草酯乳油高效液相色谱分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2016, 37(4):48-50.
- [12] 马娜, 陈玲, 熊飞. 固相萃取技术及其研究进展[J]. 上海环境科学, 2002, 21(3):181-184.
- [13] 中华人民共和国农业农村部. 农作物中农药残留试验准则: NY/T 788-2018[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018.
- [14] 陈小舟. 常用农残分析用高纯溶剂的评价及其纯化工艺研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2018.
- [15] 巩文雯, 刘庆菊, 胡彬, 等. 农产品中新烟碱类杀虫剂噻虫嗪残留分析研究进展[J]. 广东农业科学, 2017, 44(12):103-109.
- [16] WILKOWSKA A, BIZIUK M. Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology [J]. Food Chemistry, 2011, 125(3):803-812.
- [17] 张毅, 岳振峰, 蓝芳, 等. 分散固相萃取净化与液相色谱/串联质谱法测定牛奶中 8 类禁用药物残留[J]. 分析化学, 2012, 40(5):724-729.
- [18] 崔春艳. LC-MS/MS 和 LC-Q-TOF/MS 测定谷物、蔬菜和水果中 27 种新型杀菌剂农药残留[D]. 保定: 河北大学, 2017.
- [19] HRYNKO I, LOZOWICKA B, KACZYNSKI P. Comprehensive analysis of insecticides in melliferous weeds and agricultural crops using a modified QuEChERS/LC-MS/MS protocol and of their potential risk to honey bees (*Apis mellifera* L.) [J]. The Science of the Total Environment, 2019, 657(20):16-27.

(责任编辑: 杨明丽)