

QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定 小麦及土壤中环丙唑醇的残留

贾惠言, 王全胜, 付岩, 凌淑萍, 张亮, 吴银良*

(宁波市农业科学研究院, 宁波 315040)

摘要: **目的** 建立 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)快速测定小麦及土壤中环丙唑醇的残留的方法。**方法** 小麦籽粒与秸秆及土壤经纯水浸泡、乙腈振荡提取并离心后, 上清液加乙二胺-N-丙基硅烷(primary-secondary amine, PSA)和硫酸镁混合净化, 高速离心后取净化上清液用流动相定容, 经 0.22 μm 尼龙膜过滤后上机检测。**结果** 本方法在 0.001~0.400 mg/L 浓度范围内线性响应均良好, 相关系数在 0.9994~0.9997 之间。环丙唑醇在小麦籽粒中的添加水平为 0.010~1.000 mg/kg, 平均回收率为 92%~98%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)均不超过 1.6% ($n=5$); 在小麦秸秆中的添加水平为 0.010~5.000 mg/kg, 平均回收率为 72%~104%, RSDs 均不超过 1.7% ($n=5$); 在土壤中的添加水平为 0.010~5.000 mg/kg, 平均回收率为 91%~103%, RSDs 均不超过 2.1% ($n=5$)。**结论** 本方法简单快速、灵敏度高、准确度和精密度好, 能满足小麦及土壤中环丙唑醇残留分析的需要。

关键词: 环丙唑醇; 小麦; 土壤; QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱法

Rapid detection of cyproconazole in wheat and soil by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

JIA Hui-Yan, WANG Quan-Sheng, FU Yan, LING Shu-Ping, ZHANG Liang, WU Yin-Liang*

(Ningbo Academy of Agricultural Science, Ningbo 315040, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the rapid determination of cyproconazole residues in wheat and soil by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** After wheat seeds, straw and soil were soaked in pure water, extracted by acetonitrile oscillation and centrifuged, the supernatant was mixed with primary secondary amine (PSA) and magnesium sulfate for purification. After high-speed centrifugation, the purified supernatant was fixed to volume with mobile phase and purified by 0.22 μm nylon membrane and tested for on-line detection. **Results** This method had good linear responses in the range of 0.001–0.400 mg/L, and the correlation coefficients were 0.9994–0.9997. When the addition levels of cyproconazole were 0.010–1.000 mg/kg in wheat grain, the average recoveries were 92%–98%, and relative standard deviations (RSDs) were no more than 1.6% ($n=5$); when the addition levels were 0.010–5.000 mg/kg in wheat straw, the average recoveries were 72%–104%, and RSDs were no more than 1.7% ($n=5$); when the addition levels were 0.010–

基金项目: 宁波市农业科学研究院创新工程项目(2019CXGC007)

Fund: Supported by the Ningbo Academy of Agricultural Sciences Innovation Project (2019CXGC007)

*通信作者: 吴银良, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: wupaddyfield@sina.com

*Corresponding author: WU Yin-Liang, Ph.D, Professor, Ningbo Academy of Agricultural Sciences, No.19, Dehou Road, Yinzhou District, Ningbo 315040, China. E-mail: wupaddyfield@sina.com

5.000 mg/kg in wheat straw, the average recoveries were 91%–103%, and RSDs were no more than 2.1% ($n=5$).

Conclusion This method is simple, fast, sensitive, accurate and reliable, which is suitable for the detection of cyproconazole residues in wheat and soil.

KEY WORDS: cyproconazole; wheat; soil; QuEChERS; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

0 引言

环丙唑醇 (cyproconazole), 中文化学名称为 (2*RS*,3*RS*;2*RS*,3*SR*)-2-(4-氯苯基)-3-环丙基-1-(1-1,2,4-三唑-1-基)丁-2-醇, 有 2 个碳手性中心, 2 对对映异构体^[1-2]。该药是瑞士先正达公司开发的一种内吸性三唑类杀菌剂, 具有杀菌谱广、持效期长、高效低毒等特点^[3-5], 通过抑制细菌内甾醇生物合成起作用^[6]。目前环丙唑醇已在中国、法国、意大利、日本和美国等国家被广泛用于谷物、大豆、棉花、咖啡、其他果蔬等作物中白粉病菌、镰刀菌、弧菌、锈病菌的防治^[7-9]。此外还大量用于园艺、森林、木材防腐等非农领域。环丙唑醇的广谱性及优良的配伍性, 使其成为谷物及大豆用杀菌剂的领先品种。由于该药具有内吸性, 且施用过程中容易进入土壤环境, 会导致其在食品和环境中有大量残留^[10-12]。

随着配伍品种的增加, 应用范围的扩大, 病原菌对环丙唑醇抗性的出现不容忽视。欧盟《全球化学品统一分类和标签制度》将环丙唑醇归为对人类具有生殖发育毒性(类别 1B, 依赖对动物研究和对人类危害的有限证据)、特异性靶器官反复接触毒性(类别 2)、经口急性毒性(类别 3)。从 2018 年开始, 欧盟开始要求对农药和消毒剂产品进行内分泌干扰物识别, 初步表明不排除环丙唑醇存在潜在的内分泌干扰。另外, 环丙唑醇在环境中降解缓慢, 在土壤中 90%降解时间最长超过 1000 d, 且对水生生物的急慢性毒性都很高(均为类别 1)。目前, 环丙唑醇在我国的登记作物有小麦、花椒和草坪, 其中小麦是我国主要的粮食作物之一, 食用和饲用量都很大。我国 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定小麦中的最大残留限量为 0.2 mg/kg, 稻谷、高粱和粟中的最大残留限量为 0.08 mg/kg, 大豆油中的最大残留限量为 0.1 mg/kg。

对于环丙唑醇的残留分析方法, 国内外文献报道主要有气相色谱法^[13-14]、气相色谱-电子轰击离子源质谱法^[15-16]、液相色谱法^[17]和液相色谱-串联质谱法^[18]。但上述方法中, 大多是用气相色谱法和气相色谱-电子轰击离子源质谱法检测, 前处理烦琐、耗时长、灵敏度低、定量限差。另外, 提取液一般是丙酮或甲醇, 丙酮提取用量较大且杂质较多, 后期净化复杂; 而甲醇提取则需要旋蒸, 效率低。王冬兰等^[17]建立的液相色谱-串联质谱法采用氨基

固相萃取柱进行净化, 过程中需要 2 次旋转蒸发和 1 次氮吹, 处理时间长, 且峰型为 2 个没有完全分开异构体, 结果需要以 2 个异构体峰面积之和进行定量。

鉴于此, 本研究建立 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)快速测定小麦及土壤中环丙唑醇的残留的方法, 以期对小麦的安全保障提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

小麦和土壤样品采自宁波市农产品质量检测中心。籽粒: 将麦穗样本脱粒, 而后磨成粉末, 备用。秸秆: 用切刀将秸秆切成 0.5 cm 左右的小段, 备用。土壤: 样品去除杂草、碎石, 干燥后敲碎混匀备用。

环丙唑醇(98.54%)(德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司); 0.22 μm 有机滤膜(天津津膜公司); 甲醇、乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); 氯化钠、无水硫酸镁(分析纯, 杭州瓶窑和顺化工试剂厂); 40~63 μm 的乙二胺-N-丙基硅烷(primary-secondary amine, PSA)(上海安谱公司); 甲酸[色谱纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司]

1.2 仪器与设备

Acquity Xevo TQ-S 超高效液相色谱-串联四级杆质谱仪、Waters Acquity UPLC BEH C_{18} 色谱柱(100 mm \times 2.1 mm, 1.7 μm)、Waters Acquity UPLC BEH SHield RP18 色谱柱(100 mm \times 2.1 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); XPE205 电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司); GENIUS3 旋涡混合器(德国 IKA 公司); 3K15 高速离心机(德国 Sigma 公司); Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

分别称取小麦籽粒和土壤样品 5.00 g、小麦秸秆样品 2.00 g(精确至 0.01 g)置于聚四氟乙烯 50 mL 离心管中, 加入 10.0 mL 超纯水浸泡 10 min, 再加入 10.0 mL 色谱纯乙腈。上述离心管中混合物在旋涡混合器上振荡提取 1 min, 加入 5 g NaCl 后再振荡 1 min 后, 离心机 9000 r/min 离心 5 min。取 2.0 mL 最上层的上清液(注意乙腈与水的分层区)至已盛有 100 mg PSA 和 200 mg 无水硫酸镁的聚四氟乙烯 15 mL 塑料离心管中, 涡旋 1 min 后, 9000 r/min 离心

5 min。吸取 0.5 mL 离心后的上清液至 1.5 mL 塑料离心管, 再加入 0.5 mL 0.1% (V/V) 甲酸溶液, 终体积为 1.0 mL, 涡旋均匀后过尼龙膜待测。

1.3.2 标准溶液的配制

称取 10 mg 环丙唑醇, 用 10 mL 乙腈溶解并定容, 即配成 1000 mg/L 的标准储备液, 保存于 -20 °C 冰箱。

用乙腈 10 倍梯度稀释 1000 mg/L 的环丙唑醇标准储备液至 10、1 mg/L, 保存于 4 °C 冰箱。

用制备好的小麦籽粒、秸秆和土壤的基质空白溶液: 0.1% 甲酸溶液梯度稀释 1 mg/L 的环丙唑醇标准溶液, 配成终浓度为 0.001、0.005、0.010、0.050、0.100、0.400 mg/L 的梯度标准工作液。

1.3.3 仪器条件

(1) 液相色谱条件

色谱柱选择 Waters Acquity UPLC BEH SHield RP18 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 与 Acquity UPLC BEH C₁₈ (50 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 进行比较, 流动相为 0.1% 甲酸溶液与乙腈, 样品室温度为 10 °C, 柱温为 35 °C, 梯度洗脱条件见表 1, 进样量为 5 μL。

表 1 流动相及流速
Table 1 Mobile phase and the flow rates

梯度	时间/min	流速/(mL/min)	A/%	B/%
1	0.00	0.300	50.0	50.0
2	0.50	0.300	50.0	50.0
3	0.60	0.300	10.0	90.0
4	3.00	0.300	10.0	90.0
5	3.10	0.300	50.0	50.0
6	6.00	0.300	50.0	50.0

(2) 质谱条件

电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI), 正离子扫描 ESI⁺, 多反应监测模式, 质谱分析参数见表 2; 雾化气温度为 500 °C, 毛细管电压为 3.20 kV; 雾化气流速为 1000 L/h, 锥孔气流速为 150 L/h。

1.3.4 加标回收实验

添加回收实验用于衡量分析方法的精密度和准确度。分别在小麦籽粒、秸秆和土壤空白样品中添加梯度浓度(每个梯度浓度设置 5 个重复)的环丙唑醇标准中间液, 在小麦

籽粒中添加 0.010、0.100、1.000 mg/kg 3 档浓度, 在小麦秸秆和土壤中分别添加 0.010、0.500、5.000 mg/kg 3 档浓度。

1.3.5 残留量计算公式

残留量计算公式如公式 1 所示。

$$w = \frac{\rho \times V_1 \times V_3 \times V_4 \times A_1}{m \times V_2 \times V_5 \times A} \quad (1)$$

式中, w 为小麦或土壤样品中环丙唑醇残留量, mg/kg; ρ 为环丙唑醇标样浓度, mg/L; V_1 为提取液乙腈体积, mL; V_3 为检测前定容体积, mL; V_4 为标样进样体积, μL; A_1 为样品中环丙唑醇峰面积; m 为样品质量, g; V_2 为前处理分取体积, mL; V_5 为样品进样体积, μL; A 为标样中待测物的峰面积。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的优化

由于环丙唑醇分子结构中含有 N 原子, 所以采用 [M+H]⁺ 模式, 即电喷雾正离子模式。对 5 mg/L 的环丙唑醇标准溶液做全扫描后, 确定母离子为 292.11, 然后进行二级质谱的扫描, 慢慢改变碰撞电压, 挑选响应较高且稳定的 2 个离子作为子离子。最后对选取的离子对进行锥孔电压和碰撞电压的优化, 最终的质谱参数见表 2。

2.2 色谱条件的优化

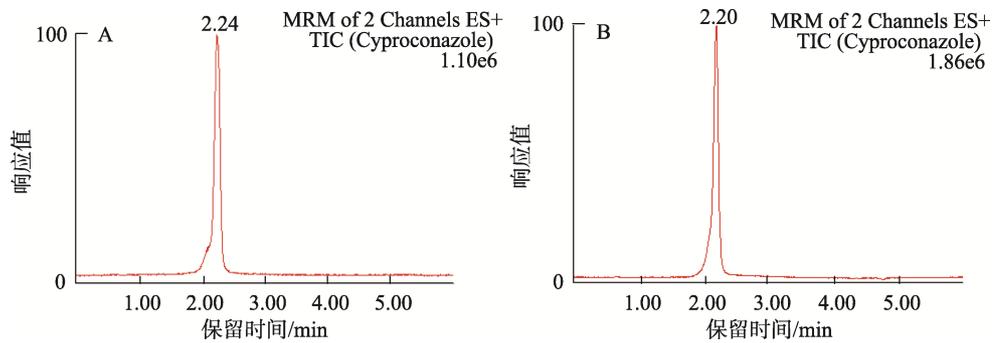
为了获得单一且无拖尾的峰形和较高的信号值, 本研究设置了 2 种有机相(乙腈和甲醇)与 0.1% 甲酸组成的流动相体系, 分别用这 2 组流动相检测浓度为 0.010 mg/L 的标样, 结果表明乙腈与 0.1% 甲酸组成的流动相比甲醇与 0.1% 甲酸组成的流动相出峰拖尾稍改善一些, 信号更高且峰形更好, 见图 1。因此确定乙腈与 0.1% 甲酸溶液为最终流动相体系。

为进一步改善拖尾现象以及提高信号值, 本研究比较了 Waters 品牌的 Acquity UPLC BEH SHield RP18 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)与 Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 2 种柱子。Waters Acquity UPLC BEH SHield RP18 色谱柱通过 0.05 mg/L 的环丙唑醇标准溶液上机, 目标峰保留时间为 2.20 min, 峰形稍有拖尾。换成 Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱, 其他参数不变, 目标物保留时间为 2.22 min, 信号值增加 2 倍, 且拖尾改善, 故选择 Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱作为色谱柱, 见图 2。

表 2 质谱分析参数
Table 2 Mass spectrometry analysis parameters

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	驻留时间/s	锥孔电压/V	碰撞电压/eV
环丙唑醇	292.11	125.04	0.19	86.00	14.00
		70.00*	0.19	86.00	28.00

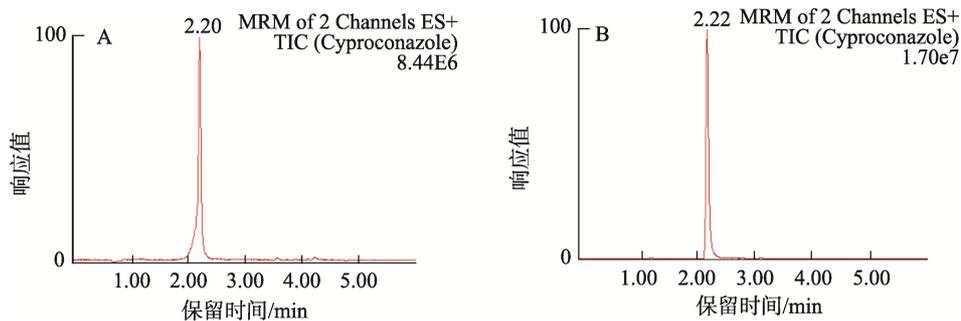
注: *为定量离子。



注: A 甲醇与 0.1%甲酸流动相; B 乙腈与 0.1%甲酸流动相。

图 1 不同流动相色谱图

Fig.1 Chromatograms of different mobile phase



注: A Acquity UPLC BEH SHield RP18 色谱柱; B Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱。

图 2 不同色谱柱色谱图

Fig.2 Chromatograms of different chromatographic column

2.3 方法前处理的优化

2.3.1 提取剂的选择

由于小麦籽粒中含有多糖、蛋白质和脂肪,小麦秸秆含有较多的纤维和色素,会在一定程度上影响提取效果,因此本研究比较了乙腈和甲醇 2 种不同的提取剂的提取效果。小麦籽粒、秸秆与土壤样品各分 4 份,均添加 0.1 mg/kg 环丙唑醇标准品。2 份加入 25 mL 乙腈、另 2 份加入 25 mL 甲醇进行提取,分别涡旋提取 1 min 后离心,各取 0.5 mL 上清液,并用 0.1%甲酸溶液定容至 1 mL,过滤后上机检测。用相同基质、相近浓度的标准工作液计算回收率。结果显示,甲醇回收率为 70%,乙腈的回收率为 82%,故本研究选择乙腈作为提取剂。

本研究还比较了在小麦和土壤样品中直接加乙腈提取和先添加纯水浸泡再加乙腈 2 种提取方法。向小麦籽粒、土壤及秸秆样品中分别加入 50 和 20 μ L 质量浓度为 100 mg/L 的标准工作液,静置 30 min 后,一份直接加入 25 mL 乙腈,另一份先加 15 mL 纯水浸泡 10 min,再加入 15 mL 乙腈振荡提取,离心、定容、过滤后上机计算回收率。回收率结果显示,直接加乙腈提取回收率为 81%~90%,先加纯水浸泡

再加乙腈提取回收率在 83%~88%,差别不大,所以最终确定先加纯水 10 mL 浸泡再加 15 mL 乙腈的提取方法。

2.3.2 净化剂的选择

已报道的环丙唑醇残留检测的文献都是用固相萃取柱进行净化^[13-18]。固相萃取柱净化效果虽然较好,但是在使用过程中容易产生大量有机废液,而且等待时间比较长。本研究尝试使用分散固相萃取法进行净化,分别在小麦籽粒、土壤和秸秆提取液中添加 50 和 20 μ L 质量浓度为 100 mg/L 的标准工作液,对净化吸附剂 PSA、C₁₈ 的用量(50、100、150 mg)进行了研究。结果表明,使用 PSA 时,改变 PSA 使用量对小麦籽粒和土壤的净化效果不明显,回收率均在 90%左右;但对小麦秸秆的净化效果很明显,不加 PSA 时回收率为 62%,PSA 量为 100 mg 时,净化效果最好,回收率为 96%。C₁₈ 对小麦籽粒、小麦秸秆和土壤的净化效果都不明显。

2.4 方法学验证

分别用小麦籽粒、秸秆和土壤空白样品提取液加 0.1% 甲酸作为稀释液,对环丙唑醇标准工作液进行梯度稀释,最终质量浓度为 0.001、0.005、0.010、0.050、0.100、

0.400 mg/L, UPLC-MS/MS 上机检测。结果表明, 环丙唑醇在 0.001~0.400 mg/L 质量浓度范围内, 小麦籽粒、秸秆和土壤基质的系列标曲浓度与峰面积线性关系良好, 相关系数在 0.9994~0.9997 之间。

分别在小麦籽粒、秸秆和土壤空白样品中添加 0.01 mg/kg 环丙唑醇, 提取、净化、检测后计算回收率与信噪比计算。结果表明 0.01 mg/kg 环丙唑醇在各基质中的回收率为 72%~92%, 且信噪比大于 10。因此, 当环丙唑醇的定量限设置为 0.01 mg/kg 时, 可以满足检测的要求。丙唑醇的标准曲线和定量限见表 3。

表 3 环丙唑醇的标准曲线、定量限及基质效应
Table 3 Standard curves, limits of quantification and matrix effects of cyproconazole

样品基质	标准曲线方程	定量限 (mg/kg)	基质效应
小麦籽粒	$Y=28686084X+97638$	0.01	0.94
小麦秸秆	$Y=25380886X+130979$	0.01	0.83
土壤	$Y=29126478X+203907$	0.01	0.96
纯溶剂乙腈	$Y=30491143X-12427$	/	/

注: /表示无相应数据。

2.5 基质效应

在 LC-MS 中, 基质效应是由于分析物和其他内源性物质造成的。虽然它们产生基质效应的机理不同, 但是含有 P-O、-O-CO-NH、-OH、-NH、-NH-CO-NH 等基团的农药通常会表现出基质效应^[19], 因此需要研究环丙唑醇在小麦籽粒、秸秆和土壤中的基质效应。基质效应一般用基质标准曲线斜率与纯溶剂标准曲线斜率的比值来表示。当比值大于 0 时, 表示基质对待测物有基质增强效应; 当比值小于 0 时, 表示基质对待测物有基质抑制效应。比值的绝对值小于 20%, 可认为该基质没有基质效应; 若比值的绝对值在 20%~50% 之间, 则表明该基质有中等基质效应; 若比值的绝对值大于 50%, 则表明基质效应很强^[20-22]。实验结果表明, 净化后的 3 种基质比值的绝对值均在 0.8~1.2 之间, 即均小于 20%, 见表 3。结果表明基质效应不明显。

2.6 回收率和精密度

利用添加回收率来衡量该方法的准确度和精密度, 实验结果见表 4, 环丙唑醇在小麦籽粒中的添加浓度为 0.010~1.000 mg/kg, 平均回收率在 92%~98% 之间, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)均不超过 1.6% ($n=5$)。在小麦秸秆中的添加水平为 0.010~5.000 mg/kg, 平

均回收率为 72%~104%, RSDs 均不超过 1.7% ($n=5$); 在土壤中的添加水平为 0.010~5.000 mg/kg, 平均回收率为 91%~103%, RSDs 均不超过 2.1% ($n=5$)。结果表明, 该方法在 3 种基质中的准确度和精密度均较好。

表 4 环丙唑醇在小麦籽粒、秸秆和土壤基质中的回收率($n=5$)
Table 4 Recoveries of cyproconazole in wheat grain, straw and soil ($n=5$)

样品基质	添加浓度 (mg/kg)	平均回收率 /%	相对标准偏差 /%
小麦籽粒	0.010	98	0.9
	0.100	92	1.6
	1.000	92	0.8
小麦秸秆	0.010	72	1.7
	0.500	104	0.7
	5.000	91	1.5
土壤	0.010	91	1.1
	0.500	103	2.1
	5.000	92	0.8

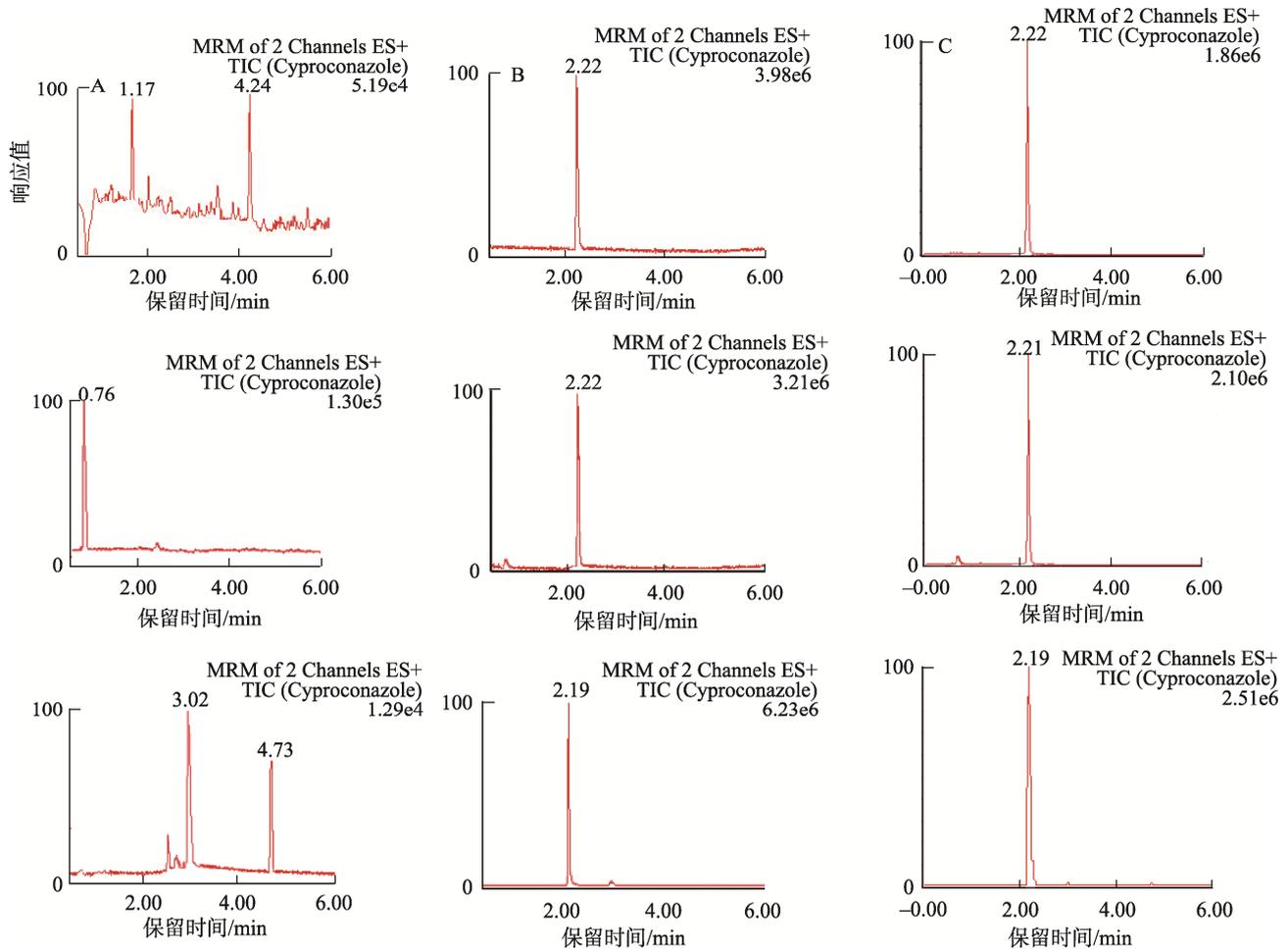
2.7 实际样品分析

为验证该方法的应用效果, 于当地市场购买了含小麦麸皮的面粉 20 份, 在基地采集秸秆和土壤各 20 份, 用外标法进行分析和计算。结果表明, 市场采购的面粉样品中均未检出环丙唑醇残留, 检出率为 0%; 基地秸秆检出率为 25%, 最高检出量为 0.52 mg/kg; 土壤中也未检出环丙唑醇残留, 检出率为 0%。色谱图见图 3。

3 结论与讨论

本研究建立了 QuEChERS-UPLC-MS/MS 快速测定小麦及土壤中环丙唑醇的残留的检测方法。本方法选取乙腈进行提取, 提取效率比甲醇稍有增加, 并且避免了甲醇提取后的旋蒸步骤, 并减少了有机溶剂乙腈的使用量; 再次, 基于 QuEChERS 的分散固相萃取前处理方法只需要约 20 min, 无需旋蒸和氮吹, 大大节约了时间成本, 提高了检测方法的便捷度及时效性。而且该方法灵敏度、准确度和精密度都较高, 可满足其残留风险监控的需要, 为实际检测工作提供了技术支持, 且该方法分析实际样品应用效果较好。此外, 本研究通过降低有机相比例(50%水相+50%有机相)将 2 个峰合为 1 个峰, 相比王冬兰等^[17]研究, 计算结果更为精确。

综上所述, 本方法简单快速、灵敏度高、准确度和精密度好, 能满足小麦及土壤中环丙唑醇残留分析的需要。



注: 从上到下依次为小麦籽粒、小麦秸秆、土壤样品。从左到右依次为 A: 空白样品; B: 相近浓度基质标准溶液; C: 添加 0.01 mg/kg 环丙唑醇的各样品。

图3 实际样品色谱图

Fig.3 Chromatograms of actual samples

参考文献

- [1] 穆朋倩, 徐娜娜, 贾琪, 等环丙唑醇对映体的反相高效液相色谱分离及其热力学研究[J]. 农药学报, 2015, 17(5): 555-562.
MU PQ, XU NN, JIA Q, *et al.* Enantiomeric separation and thermodynamic investigation of cyproconazole by reverse-phase high-performance liquid chromatography [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2015, 17(5): 555-562.
- [2] 蔡智华, 郭正元. 三唑类杀菌剂的研究进展[J]. 农化新世纪, 2006, (3): 17-18.
CAI ZH, GUO ZY. Research progress of triazole fungicides [J]. *New Pestic*, 2006, (3): 17-18.
- [3] 王佳韵, 张一宾. 全球三唑类杀菌剂的市场概况及发展趋势[J]. 农药, 2017, (2): 30-31.
WANG JY, ZHANG YB. Market and development tendency of global triazole fungicides [J]. *Agrochemicals*, 2017, (2): 30-31.
- [4] 周子燕, 李昌春, 高同春, 等. 三唑类杀菌剂的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2008, 36 (27): 11842-11844.
ZHOU ZY, LI CC, GAO TC, *et al.* Research progress of triazole fungicides [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2008, 36(27):11842-11844.
- [5] 胡春红, 钱立东, 许永进, 等. 33%环丙唑醇·丙环唑乳油的气相色谱分析[J]. 农药, 2010, 49(5): 347.
HU CH, QIAN LD, XU YJ, *et al.* Determination of cyproconazole and propiconazole 33% EC by GC [J]. *Agrochemicals*, 2010, 49(5): 347.
- [6] ZHANG Q, ZHANG Z, TANG B, *et al.* Mechanistic insights into stereospecific bioactivity and dissipation of chiral fungicide triticonazole in agricultural management [J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(28): 7286-7293.
- [7] LUDOVIC L, STEPHAN B, DOMINIQUE W. Photocatalytic degradation of a triazole pesticide, cyproconazole in water [J]. *J Photochem Photobiol A*, 2007, 188: 34-42.
- [8] 王爱玲, 侯生英, 张贵, 等. 40%环丙唑醇悬浮剂防治小麦条锈病的效果[J]. 江苏农业科学, 2010, 5(41): 176-177.
WANG AIL, HOU SY, ZHANG G, *et al.* Effect of cyproconazole suspension on wheat stripe rust [J]. *J Jiangsu Agric Sci*, 2010, 5(41): 176-177.
- [9] IMRAN A, HASSAN Y, ABOUL E. Determination of chiral ratio of o,p-DDT and o,p-DDD pesticides on polysaccharides chiral stationary

- phases by HPLC under reversed phase mode [J]. *Environ Toxicol*, 2002, 17: 329–333.
- [10] CULBREATH A, CHANDLER L, SUMMER HR. Chemigation and ground-spray applications of cyproconazole for control of late leaf spot of peanut [J]. *Plant Dis*, 1993, 77: 505–507.
- [11] DONG F, LI J, CHANKVETADZE B, *et al.* Chiral triazole fungicide difenoconazole: Absolute stereochemistry, stereoselective bioactivity, aquatic toxicity, and environmental behavior in vegetables and soil [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(7): 3386–3394.
- [12] EUPHEMIA PM, KOTOPOULOU A. Dissipation of cyproconazole and quinalphos on/in grapes [J]. *Pestic Sci*, 1995, 45(2): 111–116
- [13] 吴绪金, 马婧玮, 张军锋, 等. 小麦和土壤中环丙唑醇残留消解动态及膳食摄入评估[J]. *中国生态农业学报*, 2015, 23(3): 337–344.
WU XJ, MA JW, ZHANG JF, *et al.* Analysis of wheat and soil cyproconazole dissipation under field conditions and risk for dietary residue intake [J]. *Chin J Eco-agric*, 2015, 23(3): 337–344.
- [14] JIMÉNEZ JJ, BERNAL JL, DEL MJ, *et al.* Use of SPE-GC/EIMS for residue analysis in wine elaborated from musts spiked with formulations of chlorpyrifos-methyl, methiocarb, dicofol, and cyproconazole [J]. *J Sep Sci*, 2007, 30(4): 547–556.
- [15] MOMOHARA I, OHMURA W. Quantitative determination of cyproconazole, as a wood preservative, by gas chromatography-mass spectrometry analysis: Matrix effect observed in determining cyproconazole and efficacy of adding analyte protectant [J]. *J Wood Sci*, 2014, 60(1): 80–85.
- [16] MIYAUCHI T, MORI M, ITO K. Application of solid-phase extraction to quantitatively determine cyproconazole and tebuconazole in treated wood using liquid chromatography with UV detection [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1063(1/2): 137–141.
- [17] 王冬兰, 龚勇, 李拥兵, 等. 环丙唑醇在黄瓜和土壤中的残留[J]. *江苏农业学报*, 2011, 27(6): 1371–1375.
WANG DL, GONG Y, LI YB, *et al.* Detection of residues of cyproconazole in cucumber and soil [J]. *Jiangsu J Agric Sci*, 2011, 27(6): 1371–1375.
- [18] 徐炎炎, 李森, 张芹, 等. 气质联用和液质联用中基质效应的分析和总结[J]. *农药*, 2017, 56(3): 162–167.
XU YY, LI S, ZHANG Q, *et al.* Analysis and summary of matrix effects in GC/MS and LC/MS [J]. *Pesticide*, 2017, 56(3): 162–167.
- [19] PUCCI V, PALMA SD, ALFIERI A, *et al.* A novel strategy for reducing phospholipid-based matrix effect in LC-ESI-MS bioanalysis by means of hybrid SPE [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2009, 50(5): 867–871.
- [20] MASTOVSKA K, LEHOTAY SJ, ANASTASSIADES M. Combination of analyte protectants to overcome matrix effects in routine GC analysis of pesticide residues in food matrices [J]. *Anal Chem*, 2005, 77(24): 8129–8137.
- [21] FERRER C, LOZANO A, AGUERA A, *et al.* Overcoming matrix effects using the dilution approach in multiresidue methods for fruits and vegetables [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 7634–7639.
- [22] HE RJ, MAI BL, FAN J, *et al.* Identification, quantification, and stereoselective degradation of triazole fungicide cyproconazole in two matrices through chiral liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67: 10782–10790.

(责任编辑: 李磅礴 郑 丽)

作者简介



贾惠言, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: jhynku@163.com



吴银良, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: wupaddyfield@sina.com