

吡唑醚菌酯残留分析研究进展

由 晓, 井乐刚*

(哈尔滨师范大学生命科学与技术学院, 哈尔滨 150025)

摘 要: 吡唑醚菌酯是一种新型甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂, 广泛用于防治水果、蔬菜、谷物等作物中的白粉病、锈病、网斑病、霜霉病、稻瘟病等病害。本文对吡唑醚菌酯的残留分析方法进行了综述。在样品前处理中, 以 octadecyl silica (C_{18})、*N*-丙基乙二胺或石墨化碳黑为填料的固相萃取技术应用最为广泛; 涂装聚二甲基硅氧烷、二乙烯基苯等的固相微萃取技术, 由于具有很高的灵敏度近年来也已大量应用; 基质固相分散、凝胶渗透色谱、分散固相萃取等技术的应用, 使净化效率大大提高。在样品分析中, 传统的气相色谱、高效液相色谱特别是后者虽然仍在大量应用, 但气相色谱-串联质谱、高效液相色谱-串联质谱技术由于具有极高的选择性和灵敏性, 已得到迅速发展和广泛应用。酶联免疫吸附分析、胶束电动毛细管色谱、近红外光谱技术等分析检测技术的应用潜力很大。

关键词: 吡唑醚菌酯; 残留; 分析; 色谱; 质谱

Development of methods for the determination of pyraclostrobin residue

YOU Xiao, JING Le-Gang*

(College of Life Science and Technology, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

ABSTRACT: Pyraclostrobin is a kind of new strobilurin fungicide. It is widely used on a variety of crops, including fruits, vegetables and cereals, to control fungal diseases such as powdery mildew, rust, web blotch, downy mildew, rice blast and so on. In this article, methods for the determination of pyraclostrobin residue were reviewed. Solid-phase extraction (SPE) with standard solid supports such as octadecyl-silica (C_{18}), primary secondary amine (PSA) or graphitized carbon black (GCB) had been widely used in pre-treatment of samples. Recently, solid-phase microextraction (SPME) had also been for the analysis of pyraclostrobin traces using polydimethylsiloxane, divinylbenzene, polyacrylate or carboxen fibers, with excellent sensitivity. The applications of matrix solid-phase dispersion (MSPD), gel permeation chromatography (GPC) and dispersive solid phase extraction (DSPE) had been shown to improve clean-up efficiency greatly. Although traditional gas chromatography and high-performance liquid chromatography especially the latter were still widely used in analysis of samples, gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) and high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) had been developed rapidly and applied widely because of their excellent selectivity and sensitivity. Enzyme-linked immunosorbent assays (ELISA), micellar electrokinetic capillary chromatography (MEKC) and near-infrared spectroscopy (NIR) had great application potentialities.

KEY WORDS: pyraclostrobin; residue; analysis; chromatography; mass spectrometry

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12531177)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Education Department of Heilongjiang Province (12531177)

*通讯作者: 井乐刚, 教授, 主要研究方向为食品化学。E-mail: jlgachxy@126.com

*Corresponding author: JING Le-Gang, Professor, Harbin Normal University, No.1, Shida Road, Harbin Limin Economic and Technological Development Zone, Harbin 150025, China. E-mail: jlgachxy@126.com

1 引言

吡唑醚菌酯又名唑菌胺酯, 开发代号为 BAS 500 F, 英文通用名为 pyraclostrobin, 单剂商品名为 Headline、Insignia、Cabrio、Attitude、凯润、百泰等, CAS(Cheical Abstracts Service) 登录号为 175013-18-0, 化学名为 *N*-{2-[1-(4-氯苯基)-1*H*-吡唑-3-氧甲基]苯基}-(*N*-甲氧基)氨基甲酸甲酯, 结构式见图 1。吡唑醚菌酯原药纯度 97.5%, 为白色或浅棕色晶状固体; 熔点为 63.7~65.2 °C, 沸点为 200 °C(分解); 20 °C 时正辛醇/水分配系数(log K_{ow}) 为 3.99; 20 °C 时在水中的溶解度为 1.9 mg/L, 在甲醇中为 100.8 g/L, 在丙酮、乙酸乙酯、乙腈、二氯甲烷、甲苯中均大于 500 g/L; 在 pH5~7, 25 °C 条件下, 能稳定 30 d 以上, 水中光解 DT_{50} 为 1.7 d^[1]。

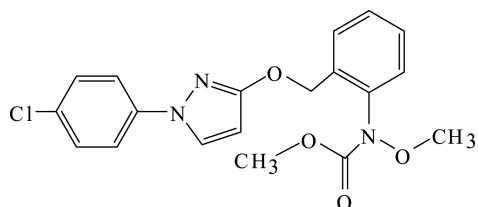


图 1 吡唑醚菌酯的化学结构式
Fig. 1 Chemical structure of pyraclostrobin

吡唑醚菌酯是德国巴斯夫公司于 1993 年开发的一种新型广谱甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂, 具有杀菌谱广、活性高、持效期长、毒性低、对非靶标生物安全等特点, 自 2002 年上市以来已经在 100 多种作物上获准登记应用^[1], 主要用于防治葡萄^[2]、柑桔^[3]、香蕉^[4]、苹果^[5]、草莓^[6]、黄瓜^[7]、马铃薯^[8]、大白菜^[9]、辣椒^[10]、番茄^[11]、小麦^[12]、玉米^[13]、大豆^[14]、甜菜^[15]、水稻^[16,17]及其他大田作物上由子囊菌纲、担子菌纲、半知菌纲和卵菌纲真菌引起的叶枯病、锈病、白粉病、霜霉病、疫病、炭疽病、疮痂病、褐斑病、立枯病、稻瘟病等多种病害。我国规定吡唑醚菌酯的最大残留限量(MRL)在花生仁中为 0.05 mg/kg, 在蔬菜中为 0.02~5 mg/kg, 在水果中为 0.02~2 mg/kg^[18]。关于吡唑醚菌酯的残留分析, 国内外已有一些报道, 但比较零散。为此, 本文进行了系统的归纳总结, 以期对吡唑醚菌酯的残留分析提供参考。

2 气相色谱(gas chromatography, GC)法

吴洁珊等^[3]建立了一种同时测定柑橘中唑菌酯、吡唑醚菌酯、肟菌酯和烯肟菌酯等 4 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留量的气相色谱方法。柑橘中的杀菌剂经乙腈提取、盐析、固相萃取(solid phase extraction, SPE)小柱净化, 采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)进行分离和测定, 外

标法定量。吡唑醚菌酯的检测限为 10 μg/kg, 方法的添加回收率为 75%~95%, 相对标准偏差(RSD)为 4.0%~6.0%。王岩等^[19]建立了甘蓝和土壤中吡唑醚菌酯·烯酰吗啉残留的气相色谱分析方法。采用丙酮和水的混合液提取、二氯甲烷液液分配、中性氧化铝柱净化, GC-μECD 检测。吡唑醚菌酯的最小检出量为 2.0×10^{-11} g, 实际土壤、植株添加的检出限(limit of detection, LOD)均为 0.005 mg/kg。吡唑醚菌酯在土壤和甘蓝植株中的添加回收率分别为 84.8%~104.4%和 96.6%~100.8%, RSD 分别为 1.74%~3.67%和 3.32%~3.87%。吴迪等^[20]对吡唑醚菌酯在土壤中的残留分析方法进行了探讨, 采用乙腈提取、Florisil 小柱净化、GC-μECD 进行检测。吡唑醚菌酯的最小检出量为 1×10^{-11} g, 在土壤样品中的最低检测浓度为 0.02 μg/g, 平均回收率为 82.5%~93.0%, RSD 为 1.9%~4.4%。姚瑛等^[21]建立了吡唑醚菌酯悬浮剂中有效成分的 GC-FID(flame ionization detector, 火焰离子化检测器)检测方法。采用乙腈盐析提取, 毛细管色谱柱分离。吡唑醚菌酯的添加回收率为 98.32%~101.40%, RSD 为 0.48%~1.01%。Munitz 等^[22]建立了一种检测蓝莓中吡唑醚菌酯和啉菌酯残留的 GC 分析方法。样品采用固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)净化, μECD 检测。研究了 pH、纤维涂层、萃取时间、搅拌速度等因素对色谱响应的影响。吡唑醚菌酯的 LOD 为 26.0 μg/kg, 定量限(limit of quantification, LOQ)为 86.0 μg/kg, 回收率为 96%~106%。

3 高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)法

郑杨等^[23]建立了同柱分离测定吡唑醚菌酯·烯酰吗啉 18.7%水分散剂中吡唑醚菌酯和烯酰吗啉的 HPLC 方法。以甲醇和水(75:25, v:v)的混合液为流动相, 采用 C_{18} 柱和二极阵列检测器(diode array detector, DAD)。吡唑醚菌酯的平均回收率为 99.92%, 变异系数为 0.45%。王秀云等^[24]建立了 12%己唑醇·吡唑醚菌酯悬浮剂的高效液相色谱-紫外检测器(HPLC-UV)测定方法。以甲醇、乙腈、水(30:40:30, v:v:v)的混合液为流动相。吡唑醚菌酯的平均回收率为 99.3%, 变异系数为 0.82%。雷澍瑛等^[25]建立了在同一色谱条件下测定混剂中吡唑醚菌酯和啉菌酯含量的 HPLC 方法。以甲醇和水(80:20, v:v)的混合液为流动相, 采用 ODS C_{18} 柱和 DAD 检测器。吡唑醚菌酯的平均回收率为 100.28%, 变异系数为 0.68%。鲜艳等^[26]建立了乙唑啉磺酸酯·吡唑醚菌酯 30%微乳剂的 HPLC-UV 分析方法。以甲醇和水(75:25, v:v)的混合液为流动相。吡唑醚菌酯的平均回收率为 99.1%, 变异系数为 0.39%。郑玉等^[27]采用 HPLC-UV 法测定了吡唑醚菌酯 PLGA(poly(lactic-co-glycolic acid), 聚乳酸-羟基乙酸共聚物)微球制剂中有效成分的含量。选用 ODS 柱, 乙腈和水(85:15, v:v)的混合液为流动相。吡唑醚菌酯的平均

回收率为 100.35%, 变异系数为 0.198%。

吴迪等^[28,29]对吡唑醚菌酯在花生仁、花生壳和花生植株中的残留分析方法进行了探讨。对于花生仁和花生壳样品,采用乙腈提取、凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)结合 SPE-NH₂小柱净化;对于花生植株样品,采用乙腈提取、SPE-NH₂小柱净化;均采用 HPLC-UV 检测。在花生仁、壳、植株中的添加回收率分别为 83.2%~101.7%、85.3%~98.1%和 77.0%~84.4%, RSD 分别为 4.3%~8.1%、4.2%~6.0%和 2.1%~6.8%。吡唑醚菌酯在花生仁及壳中的 LOQ 均为 0.05 mg/kg, 在花生植株中的 LOD 为 0.05 μg/g。该方法净化效果较好,能够有效去除花生仁及壳中的蛋白质、脂肪酸、维生素等多种杂质。李瑞娟等^[2]建立了测定葡萄及土壤中吡唑醚菌酯残留的液相色谱检测方法。样品以二氯甲烷提取和 SPE C₁₈柱萃取净化,反相高效液相色谱法测定,乙腈和水(70:30, v:v)的混合液为流动相,C₁₈色谱柱分离,278 nm 紫外定量检测吡唑醚菌酯。吡唑醚菌酯的最小检出量为 2×10⁻¹⁰ g,葡萄及土壤中的添加回收率分别为 80.4%~94.1%和 81.8%~98.4%, RSD 分别为 1.8%~3.8%和 2.6%~3.0%。张志勇等^[30]建立了西瓜和土壤中吡唑醚菌酯残留的检测方法。用乙腈提取西瓜和土壤样品,经硅胶柱净化后,用 HPLC-UV 检测。吡唑醚菌酯在瓜瓢、全瓜和土壤中的添加回收率分别为 81.4%~92.3%、101.1%~102.6%和 80.0%~92.0%; RSD 分别为 3.0%~6.4%、3.9%~7.2%和 4.4%~6.5%; LOD 均为 0.02 mg/kg。周先学等^[31]建立了苹果和土壤中吡唑醚菌酯残留的 HPLC-UV 检测方法。用乙酸乙酯和丙酮(3:1, v:v)的混合液提取苹果和土壤样品。吡唑醚菌酯在苹果和土壤中的最小检出量均为 1×10⁻¹¹ g,最低检出浓度均为 0.01 mg/kg,在苹果和土壤中的添加回收率分别为 86.7%~98.2%和 79.8%~90.5%, RSD 分别为 0.01%~4.1%和 0.2%~2.5%。汤永娇等^[32]建立了同时测定芒果中啶酰菌胺和吡唑醚菌酯残留的超高效液相色谱(ultra performance liquid chromatography, UPLC)方法。样品经乙腈提取,氨基 SPE 小柱净化,以乙腈和水为流动相梯度洗脱,采用双波长紫外检测器检测,外标法定量。吡唑醚菌酯的 LOD 为 0.002 mg/kg,添加回收率为 86.33%~103.00%, RSD 为 1.64%~13.28%。

李亮亮等^[33]利用 HPLC-UV 定量分析了吡唑醚菌酯在辣椒和土壤中的消解动态和最终残留。辣椒样品用丙酮和水(8:2, v:v)的混合液超声提取、二氯甲烷萃取、层析柱净化,土壤样品用乙酸乙酯和石油醚(2:1, v:v)的混合液超声提取、微孔滤膜过滤。吡唑醚菌酯在辣椒和土壤中的添加回收率分别为 79.9%~93.7%和 80.9%~99.1%, RSD 分别为 2.2%~4.0%和 1.8%~2.8%;吡唑醚菌酯的最低检出量为 2×10⁻¹⁰ g,在辣椒和土壤中的最低检测浓度均为 0.01 mg/kg。李亮亮等^[34]还利用 HPLC-UV 定量分析了吡唑醚菌

酯在大蒜和土壤中的消解动态和最终残留。大蒜及植株样品用乙腈和水(8:2, v:v)的混合液超声提取、乙腈饱和的正己烷及正己烷饱和的乙腈液-液分配、C₁₈小柱净化,土壤样品用甲醇和水(8:2, v:v)的混合液超声提取、二氯甲烷萃取、正己烷饱和乙腈液-液分配、C₁₈小柱净化。吡唑醚菌酯在植株、大蒜和土壤中的添加回收率分别为 94.0%~103.2%、83.9%~91.5%和 87.5%~106.0%, RSD 分别为 5.4%~8.5%、3.4%~6.0%和 4.6%~6.6%;吡唑醚菌酯的最小检出量为 4×10⁻¹⁰ g,在植株、大蒜和土壤中的最低检出质量分数均为 0.02 mg/kg。张少军等^[9]利用 HPLC-UV 研究了吡唑醚菌酯在大白菜中的消解动态和最终残留。样品用丙酮提取、二氯甲烷萃取、硅胶柱净化。吡唑醚菌酯在大白菜中的添加回收率为 70%~106%, RSD 为 6.6%~10.0%,最低检出浓度为 0.04 mg/kg。闫晓阳等^[35]建立了测定吡唑醚菌酯在烟叶和土壤中残留及消解动态的 HPLC 分析方法。样品用乙腈提取,经固相萃取柱 SPE-C₁₈和 SPE-PSA(primary secondary amine, N-丙基乙二胺)净化, HPLC-DAD 检测。吡唑醚菌酯在烟叶和土壤中的 LOQ 均为 0.01 mg/kg,平均回收率分别为 97.5%~101.9%和 93.4%~101.2%, RSD 分别为 4.8%~6.8%和 1.5%~10.5%。石凯威等^[36]建立了测定吡唑醚菌酯在苹果和土壤中残留及消解动态的分析方法。样品经乙腈超声辅助提取、PSA 净化,用 HPLC-UV 检测。吡唑醚菌酯的 LOQ 为 0.05 mg/kg,添加回收率为 90.8%~94.2%, RSD 为 0.9%~2.1%。李瑞娟等^[37]建立了一种 HPLC-UV 检测 60%唑醚·代森联水分散剂中吡唑醚菌酯在葡萄和土壤中残留的方法。样品经二氯甲烷超声辅助提取,过 SPE-C₁₈柱净化。吡唑醚菌酯在葡萄和土壤中的平均回收率分别为 83.5%~91.7%和 84.7%~96.2%,变异系数分别为 1.8%~3.8%和 2.6%~3.0%,最小检出量为 2×10⁻¹⁰ g,最低检测浓度为 0.01 mg/kg。张志恒等^[38]利用高效液相色谱-光电二极管阵列检测器(photo diode array, PDA)研究了吡唑醚菌酯在草莓中的残留并进行了风险评估。样品用乙腈提取。吡唑醚菌酯的添加回收率为 83%~95%, RSD 为 0.7%~1.3%。

De Melo Abreu 等^[39]建立了一种同时测定吡唑醚菌酯、啶菌酯、醚菌酯、拜耳、噁唑菌酮和咪唑菌酮等 6 种杀菌剂在葡萄和葡萄酒中残留的液相色谱检测方法。样品经乙酸乙酯-正己烷(50:50, v:v)溶液提取后,用液相色谱配 DAD 检测器分析。吡唑醚菌酯在葡萄和葡萄酒中的 LOD 分别为 0.2 mg/kg 和 0.2 mg/L, LOQ 分别为 0.6 mg/kg 和 0.8 mg/L;在葡萄和葡萄酒中的添加回收率为 97%~102%, RSD<12.7%。Esteve-Turrillas 等^[40]开发了一种通过免疫亲和色谱(immunoaffinity chromatography, IAC)柱提取,然后用 HPLC-UV 分析苹果汁和红葡萄汁中吡唑醚菌酯残留的检测方法。评价了与吡唑醚菌酯具有不同亲和力的 3 种单克隆抗体,制备了不同的免疫吸附剂,并从结合能力、洗脱

条件及可重复利用性等方面对免疫吸附剂进行了表征,选出了和吡唑醚菌酯具有最高亲和力的抗体。用该抗体与 Sepharose-CNBr(溴化氰)凝胶共价偶联后制备的 IAC 柱,对添加吡唑醚菌酯、啶酰菌胺和啉菌酯红葡萄酒中的吡唑醚菌酯具有高度的选择性。用该柱对添加吡唑醚菌酯的苹果汁和红葡萄酒提取净化,然后用 HPLC-UV 分析的研究结果表明,苹果汁中吡唑醚菌酯的回收率为 92.5%~104.0%, RSD 为 0.9%~3.1%;红葡萄酒中吡唑醚菌酯的回收率为 93.1%~101.6%, RSD 为 1.3%~4.2%;吡唑醚菌酯的 LOD 为 5 $\mu\text{g/L}$, LOQ 为 10 $\mu\text{g/L}$;当样品中按 1 mg/L 添加吡唑醚菌酯时,该 IAC 柱可重复使用 4~6 次。为研究吡唑醚菌酯在甘蔗田土壤中的消解动态, Fulcher 等^[41]利用 DSPE(dispersive solid phase extraction, 分散固相萃取)/HPLC-UV 法分析了吡唑醚菌酯在甘蔗土壤中的消解率,以及经历冲洗后在甘蔗叶上的残留情况。该方法的添加回收率为 97%($\pm 6\%$)。Reddy 等^[42]采用 HPLC-UV 法研究了水分、有机质、微生物菌群和添加水平对吡唑醚菌酯在土壤中消解的影响。仪器的检测限为 0.005 $\mu\text{g/mL}$, 吡唑醚菌酯回收率为 87.9%~96.2%, LOQ 为 0.01 $\mu\text{g/g}$ 。

4 气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法

薄海波等^[43]建立了一种 GC-MS 分析方法,用于检测水果、蔬菜、饮料、粮谷类、坚果类、肉、蛋、奶类等多种类型食品中吡唑醚菌酯、啉菌酯、醚菌胺、啉啉酯、氟啉菌酯、醚菌酯、Z-苯氧菌胺、E-苯氧菌胺、肟醚菌胺、

啉氧菌酯和肟菌酯等 11 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的残留。对于不同类型的样品,使用不同有机溶剂进行超声波提取,经 GPC 对样品提取液进行净化、富集,采用 GC-MS 以选择离子监测(selective ion monitoring, SIM)模式进行定性,外标法定量。各杀菌剂在空白样品中的添加回收率在 60.3%~120.0%之间, RSD 为 1.54%~13.41%。吡唑醚菌酯在 0.10~5.0 mg/L 浓度范围内呈线性,相关系数 R 为 0.998, LOD 为 0.004 mg/kg, LOQ 为 0.010 mg/kg。

Lagunas-Allué 等^[44]建立并优化了检测葡萄酒和葡萄酒中吡唑醚菌酯、烯菌酮、抑菌灵、戊菌唑、克菌丹、啉氧灵、氟查唑、啉酰菌胺等 8 种杀菌剂残留的 GC-MS 分析方法。10 mL 葡萄酒或葡萄酒样品,经以 5 mL 二氯甲烷作为洗脱溶剂的 C_{18} 柱提取、净化后,用气相色谱-单级四极杆质谱进行分离和最后测定。吡唑醚菌酯在葡萄酒和葡萄酒中的添加回收率分别为 91%~96%和 98%~99%, LOD 分别为 1.1 $\mu\text{g/L}$ 和 1.3 $\mu\text{g/L}$, LOQ 分别为 3.3 $\mu\text{g/L}$ 和 3.1 $\mu\text{g/L}$ 。Lagunas-Allué 等^[45]还通过微波辅助提取(microwave-assisted extraction, MAE)、基质固相分散(matrix solid-phase dispersion, MSPD)、乙酸乙酯固-液浸提(solid-liquid extraction, SLE)和 QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe, 快速、方便、廉价、有效、稳定和安全)4 种不同的提取方法,用 GC-MS 法测定了葡萄酒中吡唑醚菌酯、烯菌酮、抑菌灵、戊菌唑、克菌丹、啉氧灵、氟查唑、啉酰菌胺等 8 种杀菌剂在葡萄酒中的残留。对研究结果(见表 1)进行统计分析表明,用这 4 种方法提取吡唑醚菌酯时无显著性差异。

表 1 用四种方法从葡萄中提取吡唑醚菌酯的比较
Table 1 Comparison of four methods for the extraction of pyraclostrobin in grapes

项目	MAE	MSPD	QuEChERS	SLE
LOD($\mu\text{g/kg}$)	1.7	2.6	4.3	4.1
LOQ($\mu\text{g/kg}$)	5.8	8.7	14.3	13.6
RSD(%)	6.6	6.7	10.1	8.3
Horwitz ratio	0.41	0.29	0.44	0.34
样品量(g)	2	0.5	10	15
提取时间(min)	10(另加 5 用于升温, 30 用于冷却)	120	90	90
提取温度($^{\circ}\text{C}$)	105	25	25	25
溶剂	己烷:丙酮(1:1, v:v)	二氯甲烷:乙酸乙酯(1:1, v:v)	乙腈, 1.0%(v:v)乙酸	乙酸乙酯
溶剂用量(mL)	10	10	10	12
设备成本	高	低	低	低

注: Horwitz ratio 为相对标准偏差和预测的相对标准偏差的比值,代表实验室内的重复性

González-Rodríguez 等^[46]建立了用气相色谱-离子阱质谱(GC-ITMS)同时测定葡萄和葡萄酒中苯霜灵、精苯霜灵、啶酰菌胺、氟霜唑、噁唑菌酮、咪唑菌酮、氟查唑、异丙菌胺、吡唑醚菌酯、肟菌酯和苯酰菌胺等 11 种杀菌剂残留的方法。用乙酸乙酯和己烷(1:1, v:v)的混合液提取样品, 用石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)/PSA SPE 柱净化, 用乙腈和甲苯(3:1, v:v)的混合液为洗脱剂。为避免基质效应对定量分析准确性的影响, 在最后的提取物中加入分析保护剂(3-乙氧基-1,2-丙二醇、D-山梨醇和 L-古洛糖酸- γ -内酯的混合物), 使葡萄和葡萄酒中吡唑醚菌酯回收率均接近 100%(未添加保护剂时均大于 1000%), RSD 均小于 16%。葡萄和葡萄酒中吡唑醚菌酯的 LOD 为 0.001~0.004 mg/kg, LOQ 为 0.002~0.007 mg/kg。Viñas 等^[47]用浸入式固相微萃取(direct immersion solid-phase microextraction, DI-SPME)-气相色谱-质谱(DI-SPME-GC-MS)法, 以 SIM 模式检测了吡唑醚菌酯、啞菌酯、苯氧菌胺、醚菌酯、肟菌酯、啶氧菌酯、醚菌胺等 7 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂在婴儿食品中的残留。所用分析样品的质量均为 2 g, 样品提取液体积为 14 mL, 用 pH 为 5 的磷酸盐溶液缓冲。最佳提取条件是: 用聚二甲基硅氧烷-二乙烯基苯(polydimethylsiloxane-divinylbenzene, PDMS-DVB)纤维在连续搅拌及 60 °C 下提取 40 min, 240 °C 下洗脱 4 min。吡唑醚菌酯的 LOD 为 30 pg/mL, LOQ 为 0.4 ng/g, 平均回收率为 106%, RSD 为 3%。该方法快捷、安全, 大大降低了检出限。Reilly 等^[48]用 GC-MS(EI, electron ionization, 电子轰击离子源)法分析了地表水和地下水中吡唑醚菌酯等 33 种杀菌剂的残留情况。样品经 SPE 柱净化。

5 液相色谱-质谱(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)法

王云凤等^[49]建立了一种测定果蔬中吡唑醚菌酯、Z-苯氧菌胺、E-苯氧菌胺、啞菌酯、氟啞菌酯、醚菌酯、啶氧菌酯、肟菌酯等 8 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留量的液相色谱-质谱检测方法。样品经乙腈提取, SPE 柱净化, 液相色谱分离, 选择离子监测-大气压化学电离(SIM-APCI)质谱测定。8 种被测物在 0.05~5 mg/L 范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.9953。方法的 LOD 为 0.01 mg/kg。吡唑醚菌酯在桃、葡萄和白菜中的添加回收率为 79.4%~84.2%, RSD 为 4.9%~8.4%。徐英江等^[50]建立了一种测定黄瓜和芹菜中吡唑醚菌酯残留的 UPLC-MS/MS(ESI⁺, electrospray ionization, 电喷雾电离正离子; MRM, multiple reaction mode, 多反应监测)检测方法。样品经乙腈提取, 用 Bond Elut PlexaTM 柱净化。蔬菜中吡唑醚菌酯的 LOD 为 0.3 ng/kg, LOQ 为 1.0 ng/kg。吡唑醚菌酯在黄瓜和芹菜中的添加回收率分别为 72%~92%和 77%~91%, RSD 分别为 3.9%~10.7%和 5.8%~7.4%。刘军等^[51]建立了 HPLC-MS(ESI⁺, SIM)法检

测柑橘中吡唑醚菌酯残留量的方法。柑橘经乙腈提取, Carbon/NH₂ 柱净化。吡唑醚菌酯的最低检出量为 3.4×10^{-13} g, 最低检出浓度为 0.02 mg/kg, 添加回收率为 101%~115%, RSD 为 1.3%~4.7%。邵辉等^[52]建立了同时检测黄瓜中吡唑醚菌酯和烯酰吗啉残留的方法。样品经丙酮和二氯甲烷提取、氧化铝柱纯化后, 用 HPLC-MS/MS 法分析。吡唑醚菌酯的最低检出量为 1.0×10^{-12} g, LOD 为 6.0 μ g/kg, 平均回收率为 83.0%~98.0%, RSD 为 1.1%~5.2%。徐娟等^[53]采用 UPLC-MS/MS 法在 15 min 内同时定性定量检测了果蔬中有机磷、氨基甲酸酯及其代谢物、磺酰胺类、酰胺类、吡啶类、苯氧羧酸类等 230 种农药残留。试样用 QuEChERS 方式进行前处理, UPLC-MS/MS(ESI⁺)法测定, 外标法定量。230 种分析物在 0~15 μ g/L 范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.996。80%以上目标物(包括吡唑醚菌酯)的 LOQ 可达 1.0 μ g/kg; 添加回收率为 60%~120%, RSD 值小于 20%。该方法引入了一种新的 MRM 监测模式(S-MRM), 突破了传统 MRM 模式在多目标化合物检测时存在的化合物数据点数少、响应值低的局限。

洪文英等^[7]用 HPLC-MS(ESI⁺, SIM)对吡唑醚菌酯在黄瓜中的消解动态和最终残留进行了研究。吡唑醚菌酯的添加回收率为 88.6%~91.8%, RSD 为 2.9%~7.3%, LOD 为 0.0006 mg/kg, LOQ 为 0.002 mg/kg。Zhang 等^[54]开发出了一种相对简单而又快速的 QuEChERS-LC-MS/MS(MRM)方法, 以测定土壤和花生中吡唑醚菌酯的消解动态和最终残留。吡唑醚菌酯在土壤、植株、壳和花生中的 LOD 分别为 0.00057、0.00026、0.003 和 0.0037 mg/kg, LOQ 分别为 0.57、0.26、3.0 和 3.7 μ g/kg。吡唑醚菌酯在所有样品中的添加回收率为 80.3%~109.4%, RSD 为 1.1%~8.2%。王燕等^[55]用 HPLC-MS/MS 法研究了吡唑醚菌酯在人参根、茎、叶和土壤中的残留动态及最终残留量。样品经丙酮提取, 用 PSA 固相萃取柱净化。吡唑醚菌酯的 LOD 为 0.001 mg/kg, 在人参根、茎、叶和土壤中的平均回收率为 85.8%~94.8%, RSD 为 5.32%~9.39%。

Lesueur 等^[56]建立了用 HPLC-MS 测定葡萄、柠檬、洋葱和西红柿中吡唑醚菌酯等 46 种农药多残留的方法。样品经 QuEChERS 法提取后, 用 HPLC/IT(ion trap, 离子阱)-MS 分析。吡唑醚菌酯在葡萄、柠檬、洋葱、西红柿中的添加回收率分别为 92%~95%、79%~85%、62%~86%、91%~117%, RSD 分别为 3.0%~6.5%、3.1%~4.9%、3.4%~3.6%、3.0%~4.3%。Banerjee 等^[57]建立了一种用乙酸乙酯提取、DSPE 净化、HPLC-MS/MS 测定葡萄中吡唑醚菌酯等 82 种农药多残留分析的方法。吡唑醚菌酯的 LOD 为 1.0 ng/g, LOQ 为 2.5 ng/g; 添加回收率为 78.2%~91.0%, HorRat(25 ng/g 时)值为 0.24。该方法的一个显著优点是样品和乙酸乙酯的用量(分别为 10 g 和 10 mL)都很少。Hetherington 等^[58]建立了一种用于苹果、桔子和莴苣中吡唑醚

菌酯等 73 种农药及其代谢物多残留分析的 HPLC-MS/MS 检测方法。样品用乙腈提取, 无需净化步骤。吡唑醚菌酯在桔子、苹果和莴苣中的添加回收率为 97%~119%, RSD 为 2%~6%。Zhang 等^[59]建立了一种进行葡萄酒中吡唑醚菌酯等 72 种农药多残留分析的方法。样品经硫酸镁和氯化钠饱和的乙腈提取, PSA 和 GCB 吸附剂及甲苯进行固相分散净化, 用 UPLC-MS/MS 分析。吡唑醚菌酯在红葡萄酒和白葡萄酒中的 LOD 均为 1.0 $\mu\text{g/L}$, LOQ 分别为 1.3 $\mu\text{g/L}$ 和 1.7 $\mu\text{g/L}$; 在溶剂乙腈中的 LOD 为 0.7 $\mu\text{g/L}$, LOQ 为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 。吡唑醚菌酯在红葡萄酒和白葡萄酒中的添加回收率分别为 71%~79%和 76%~80%, RSD 分别为 2%~6%和 2%~4%。Pan 等^[60]建立了一种测定油料作物(花生、大豆和棉花)中吡唑醚菌酯和氟环唑残留的 UPLC-MS/MS(ESI⁺, MRM)检测方法, 并且评价了低温沉淀、DSPE 和 GPC 等 3 种净化方法的效果。结果表明, GPC 法去除高分子量脂类和天然色素的效果最好; 该分析方法对于吡唑醚菌酯的 LOD 为 0.06~0.46 $\mu\text{g/kg}$, LOQ 为 0.19~1.54 $\mu\text{g/kg}$; 吡唑醚菌酯在三种基质中的回收率为 74.7%~92.5%, RSD 为 1.0%~8.0%。You 等^[61]建立了一种测定吡唑醚菌酯及其代谢物 BF-500-3 在玉米中消解和残留的 HPLC-MS/MS(ESI⁺, MRM)方法。样品用乙腈提取, DSPE C₁₈ 柱萃取净化。吡唑醚菌酯在玉米植株和玉米谷粒中的添加回收率分别为 87.3%~95.1%和 89.4%~104.9%, RSD 分别为 4.0%~10.0%和 2.3%~3.5%, LOD 分别为 0.005 mg/kg 和 0.00045 mg/kg, LOQ 分别为 0.02 mg/kg 和 0.002 mg/kg。

6 其他方法

Schurek 等^[62]建立了用实时直接分析(direct analysis in a real time, DART)-飞行时间(time-of-flight, TOF)质谱(DART-TOF MS)测定小麦中吡唑醚菌酯和啉菌酯、啉菌酯、醚菌胺、醚菌酯、肟菌酯等 6 种甲氧基丙烯酸酯类农药残留的分析方法, 并用解析电喷雾电离(desorption electrospray ionization, DESI)-线性离子阱(linear ion trap, LIT)串联质谱(DESILIT MSⁿ)进行了验证性分析。待测样品需用乙酸乙酯提取。用 DART-TOF MS 法分析时, 吡唑醚菌酯的 LOQ 为 12 $\mu\text{g/kg}$, 添加回收率为 78%, RSD 为 11%, 与 LC-MS/MS 法的分析结果一致, 但该方法在总成本、劳动强度及分析时间方面更具优势。Mauriz 等^[63]建立了一种表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)免疫传感方法, 对苹果汁、葡萄汁和蔓越莓汁中的吡唑醚菌酯进行残留分析。样品无需费时的提取净化步骤, 只需用缓冲液把果汁按 1:5 的比例稀释, 就可以实时在线检测, 使包括再生循环在内的样品分析时间减少到 25 min。吡唑醚菌酯在苹果汁、葡萄汁和蔓越莓汁中的 LOD 为 0.16~0.20 $\mu\text{g/L}$, 平均添加回收率为 98%~103%, RSD 为 1%~18%。Mercader 等^[64]通过合成功能性的半抗原并制备

单克隆抗体, 开发出了检测吡唑醚菌酯残留的酶联免疫吸附分析(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)方法, 得到的 LOD 低于 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。Mercader 等^[65]还将开发出的竞争性酶联免疫吸附分析(competitive enzyme-linked immunosorbent assay, cELISA)法和 QuEChERS 提取法相结合, 应用于蓝莓、草莓、树莓、桃、杏、李子等 6 种果酱中吡唑醚菌酯的残留量的检测。De Souza 等^[66]建立了一种测定尿液中吡唑醚菌酯和啉菌酯的胶束电动毛细管色谱(micellar electrokinetic capillary chromatography, MEKC)分析方法。该方法采用 SPE C₁₈ 柱净化样品, 通过在线富集分析物(on-line analyte concentration)及增加光程, 使吡唑醚菌酯的 LOQ 达到 1.8×10^{-7} mol/L。Acharya 等^[67]以芒果、苹果和西红柿为试验对象, 对用近红外干燥提取技术分析水果表面吡唑醚菌酯等农药的污染情况进行了评价。研究结果表明, 该技术只能作为一种快速筛查工具, 对于可疑样品还需用 GC-MS 法进一步分析。

7 结语

吡唑醚菌酯属新一代甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂, 不仅高效、低毒, 而且具有保健、增产作用。良好的保护活性、治疗活性和内吸传导性, 使其应用前景广阔。吡唑醚菌酯残留的检测方法, 依基质特点、仪器条件和目标要求而异。在样品前处理过程中, 乙腈是最常用的提取溶剂。以 C₁₈、PSA 或 GCB 为填料的 SPE 已经广泛应用, 采用双柱净化的效果比单柱好^[35]。SPME、MSPD、GPC 等净化技术, 也已成为前处理过程中的常用技术。DSPE 作为一种新的样品前处理技术, 较好地解决了水果、蔬菜多种类、多残留农药分析中提取和净化过程出现的问题, 具有很好的发展前景和推广价值。在样品分析过程中, 由于吡唑醚菌酯的熔点、沸点较高, 因此多采取液相色谱法进行检测。而传统的 HPLC 虽仍然在广泛应用, 但已越来越多地被选择性和灵敏度极高的 HPLC-MS/MS 或 UPLC-MS/MS 所代替。免疫分析、胶束电动毛细管色谱、近红外光谱技术等分析检测技术, 由于成本较高、灵敏度较低、准确性较差等原因, 目前应用还比较少。但随着技术的进步, 将来这些技术的应用也会越来越普及。

参考文献

- [1] 张梅凤, 吕秀亭. 2011 年-2015 年专利到期的农药品种之吡唑醚菌酯[J]. 今日农药, 2012, (8): 36-38.
Zhang MF, Lv XT. Pyraclostrobin: one of patent-expired pesticides between 2011 and 2015 [J]. Agrochem Today, 2012, (8): 36-38.
- [2] 李瑞娟, 于建垒, 宋国春. 葡萄和土壤中吡唑醚菌酯的高效液相色谱残留分析方法[J]. 农药科学与管理, 2010, 31(6): 33-36.
Li RJ, Yu JL, Song GC. Determination of pyraclostrobin Residues in Grape and Soil by HPLC [J]. Pest Sci Admin, 2010, 31(6): 33-36.
- [3] 吴洁珊, 冯家望, 任永霞, 等. 气相色谱测定柑橘中多种甲氧基丙烯酸

- 酯类杀菌剂的残留量[J]. 农药, 2011, 50(10): 754-755, 766.
- Wu JS, Feng JW, Ren YX, *et al.* Determination of strobilurin fungicide residues in oranges by GC [J]. *Agrochemicals*, 2011, 50(10): 754-755, 766.
- [4] 彭埃天, 李鑫, 刘景梅, 等. 25%吡唑醚菌酯乳油对香蕉黑星病毒力测定与防治试验[J]. 植物保护, 2008, 34(2): 134-137.
- Peng AT, Li X, Liu JM, *et al.* Toxicity and effectiveness of 25% pyraclostrobin emulsifiable concentrate against *Macrophoma musae* [J]. *Plant Prot*, 2008, 34(2): 134-137.
- [5] 段俊飞, 赵绪生, 胡同乐, 等. 25%吡唑醚菌酯乳油对苹果斑点落叶病及轮纹病的毒力和田间药效试验[J]. 中国果树, 2012, (4): 40-43.
- Duan JF, Zhao XS, Hu TL, *et al.* Toxicity and field efficacy of 25% pyraclostrobin emulsifiable concentrate against apple alternaria blotch (*Alternaria mali*) and apple ring rot (*Botryosphaeria berengeriana*) [J]. *China Fruits*, 2012, (4): 40-43.
- [6] Rebollar-Alviter A, Madden LV, Ellis MA. Efficacy of azoxystrobin, pyraclostrobin, potassium phosphite, and mefenoxam for control of strawberry leather rot caused by *Phytophthora cactorum* [J]. *Online. Plant Health Progress* doi:10.1094/PHP-2005-0107-01-RS.
- [7] 洪文英, 吴燕君, 章虎, 等. 啞菌酯和吡唑醚菌酯在黄瓜中的残留降解行为及安全使用技术[J]. 浙江农业学报, 2012, 24(3): 469-475.
- Hong WY, Wu YJ, Zhang H, *et al.* Degradation behavior and safely applying technology of azoxystrobin and pyraclostrobin in cucumber [J]. *Acta Agric Zhejiang*, 2012, 24(3): 469-475.
- [8] 张鹏. 氟吡菌胺与吡唑醚菌酯对马铃薯晚疫病菌的联合毒力及混配制剂研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2013.
- Zhang P. Studies on co-fungitoxicity against *Phytophthora infestans* and preparation of mixed formulation of flupicolide and pyraclostrobin [D]. Baoding: Agricultural University of Hebei, 2013
- [9] 张少军, 郑振山, 陈勇达, 等. 杀菌剂吡唑醚菌酯在大白菜上的残留动态[J]. 中国蔬菜, 2011, (18): 77-80.
- Zhang SJ, Zheng ZS, Chen YD, *et al.* Residue dynamics of fungicide pyraclostrobin on Chinese cabbages [J]. *China Veget*, 2011, (18): 77-80.
- [10] 陈春利, 李金华, 王绍敏, 等. 四种杀菌剂对辣椒苗期猝倒病的防治效果评价[J]. 山东农业科学, 2009, (7): 91-92.
- Chen CL, Li JH, Wang SM, *et al.* Evaluation of control of four fungicides against pepper damping-off during seedling stage [J]. *Shandong Agric Sci*, 2009, (7): 91-92.
- [11] 李长松, 徐作斑, 王绍敏, 等. 吡唑醚菌酯等对番茄灰叶斑病菌的抑菌活性与防治试验[J]. 山东农业科学, 2012, 44(5): 103-105, 119
- Li CS, Xu ZT, Wang SM, *et al.* Antibacterial activity and control of pyraclostrobin against *Stemphylium solani* [J]. *Shandong Agric Sci*, 2012, 44(5): 103-105, 119
- [12] Forster WA, Zabkiewicz JA, Liu Z. Cuticular uptake of xenobiotics into living plants. part 2: Influence of the xenobiotic dose on the uptake of bentazone, epoxiconazole and pyraclostrobin, applied in the presence of various surfactants, into *Chenopodium album*, *Sinapis alba* and *Triticum aestivum* leaves [J]. *Pest Manag Sci*, 2006, 62(7): 664-672.
- [13] 王绍敏. 吡唑醚菌酯对玉米大、小斑病的防效及增产效果评价[J]. 山东农业科学, 2010, (9): 75-76.
- Wang SM. Evaluation of control of pyraclostrobin against northern and southern corn leaf blights and its effect on yield increase [J]. *Shandong Agric Sci*, 2010, (9): 75-76.
- [14] 陈雨, 张爱芳, 夏本勇, 等. 吡唑醚菌酯对大豆炭疽病防效及保健增产作用[J]. 农药, 2011, 50(9): 697-699.
- Chen Y, Zhang AF, Xia BY, *et al.* Efficacy of pyraclostrobin in controlling soybean anthracnose and its effects on the health protection and yield increase [J]. *Agrochemicals*, 2011, 50(9): 697-699.
- [15] Karadimos DA, Karaoglanidis GS, Tzavella-Klonari K. Biological activity and physical modes of action of the Qo inhibitor fungicides trifloxystrobin and pyraclostrobin against *Cercospora beticola* [J]. *Crop Prot*, 2005, 24(1): 23-29.
- [16] 潘海清, 郑礼旺, 郑圣发. 25%凯润(吡唑醚菌酯)防治水稻穗瘟及保健增产试验研究[J]. 现代农业科技, 2010, (22): 155, 159.
- Pan HQ, Zheng LW, Zheng SF. Efficacy of 25% pyraclostrobin in controlling rice ear blast disease and its effects on the health protection and yield increase [J]. *Mod Agric Sci Technol*, 2010, (22): 155, 159.
- [17] 冯爱卿, 朱小源, 曾列先, 等. 新型药剂对水稻叶瘟病预防和治疗作用研究[J]. 广东农业科学, 2012, (19): 81-82, 92.
- Feng AQ, Zhu XY, Zeng LX, *et al.* The preventive and therapeutic effects of new fungicide to rice leaf blast [J]. *Guangdong Agric Sci*, 2012, (19): 81-82, 92.
- [18] GB2763-2014 食品安全国家标准——食品中农药最大残留限量[S]. GB2763-2014 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [19] 王岩, 姚威风, 梁爽, 等. 甘蓝和土壤中吡唑醚菌酯·烯酰吗啉残留分析[J]. 农药, 2011, 50(1): 46-47, 57
- Wang Y, Yao WF, Liang S, *et al.* Residues determination of pyraclostrobin-dimethomorph in cabbage and soil [J]. *Agrochemicals*, 2011, 50(1): 46-47, 57.
- [20] 吴迪, 聂向云, 张希跃, 等. 土壤中吡唑醚菌酯的残留分析方法和消解动态研究[J]. 农药科学与管理, 2012, 33(7): 25-28.
- Wu D, Nie XY, Zhang XY, *et al.* GC determination of pyraclostrobin residues in soil [J]. *Pest Sci Admin*, 2012, 33(7): 25-28.
- [21] 姚瑛, 陈九星, 李涛, 等. 吡唑醚菌酯悬浮剂的气相色谱分析[J]. 精细化工中间体, 2013, 43(3): 65-67, 72.
- Yao Y, Chen JX, Li T, *et al.* Determination of pyraclostrobin SC by gas chromatography [J]. *Fine Chem Intermed*, 2013, 43(3): 65-67, 72.
- [22] Munitz MS, Resnik SL, Montti M IT, *et al.* Validation of a SPME-GC method for azoxystrobin and pyraclostrobin in blueberries, and their degradation kinetics [J]. *Agric Sci*, 2014, 5(11): 964-974.
- [23] 郑杨, 戴海波, 刘运凤, 等. 吡唑醚菌酯·烯酰吗啉18.7%水分散粒剂高效液相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2008, 29(12): 9-12.
- Zheng Y, Dai HB, Liu YF, *et al.* Determination of pyraclostrobin-dimethomorph 18.7% WG by HPLC [J]. *Pest Sci Admin*, 2008, 29(12): 9-12.
- [24] 王秀云, 叶进刚, 张晓茹, 等. 12%己唑醇·吡唑醚菌酯悬浮剂的高效液相色谱分析[J]. 世界农药, 2014, 36(2): 55-57.
- Wang XY, Ye JG, Zhang XR, *et al.* Analysis of hexaconazole and pyraclostrobin 12% SC by HPLC [J]. *World Pest*, 2014, 36(2): 55-57.
- [25] 雷澍瑛, 邢攀攀, 张菲, 等. 吡唑醚菌酯·噁唑菌酮30%水分散粒剂高效液相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2014, 35(4): 56-58.
- Lei SY, Xing PP, Zhang F, *et al.* Analysis of pyraclostrobin and famoxadone 30% WG by HPLC [J]. *Pest Sci Admin*, 2014, 35(4): 56-58.

- [26] 鲜艳, 张少峰, 周艳丽, 等. 乙唑磷磺酸酯·吡唑醚菌酯 30%微乳剂高效液相色谱分析方法[J]. 农药科学与管理, 2013, 34(8): 48-50.
Xian Y, Zhang SF, Zhou YL, *et al.* Analytical method of the bupirimate-pyraclostrobin 30% ME by HPLC [J]. Pest Sci Admin, 2013, 34(8): 48-50.
- [27] 郑玉, 尹明明, 陈福良. 吡唑醚菌酯 PLGA 微球的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2014, 53(2): 107-108.
Zheng Y, Yin MM, Chen FL. Analysis of pyraclostrobin PLGA microsphere by HPLC [J]. Agrochemicals, 2014, 53(2): 107-108.
- [28] 吴迪, 莘婧, 潘洪吉, 等. 凝胶渗透色谱-固相萃取-高效液相色谱法测定花生中的吡唑醚菌酯残留[J]. 农药学报, 2012, 14(6): 681-684.
Wu D, Shen J, Pan HJ, *et al.* Determination of pyraclostrobin residues in peanut and peanut hull by gel permeation chromatography-solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. Chin J Pest Sci, 2012, 14(6): 681-684.
- [29] 吴迪, 莘婧, 潘洪吉, 等. 花生中吡唑醚菌酯残留分布[J]. 中国植保导刊, 2014, 34(3): 9-12.
Wu D, Xin J, Pan HJ, *et al.* Pyraclostrobin residual distribution in peanuts [J]. China Plant Prot, 2014, 34(3): 9-12.
- [30] 张志勇, 王冬兰, 刘贤进. 西瓜与土壤中吡唑醚菌酯残留的分析方法[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(34): 19386-19387.
Zhang ZY, Wang LD, Liu XJ. Determination of pyraclostrobin residues in watermelon and soil [J]. J Anhui Agric Sci, 2010, 38(34): 19386-19387.
- [31] 周先学, 刘传德, 鹿泽启, 等. 苹果与土壤中吡唑醚菌酯残留分析方法研究[J]. 中国农学通报, 2014, 30(10): 312-315.
Zhou XX, Liu CD, Lu ZQ, *et al.* Study on residual analytical method of pyraclostrobin in fruits and soil [J]. Chin Agric Sci Bull, 2014, 30(10): 312-315.
- [32] 汤永娇, 袁宏球, 朱珠, 等. 超高效液相色谱法测定芒果中啶酰菌胺和吡唑醚菌酯[J]. 食品科学, 2014, 35(20): 175-179.
Tang YJ, Yuan HQ, Zhu Z, *et al.* Determination of boscalid and pyraclostrobin in mango by ultra performance liquid chromatography [J]. Food Sci, 2014, 35(20): 175-179.
- [33] 李亮亮, 王明林, 于建垒, 等. 60%唑醚·代森联水分散剂中吡唑醚菌酯在辣椒和土壤中的残留测定[J]. 山东农业科学, 2012, 44(12): 81-84.
Li LL, Wang ML, Yu JL, *et al.* Residue determination of pyraclostrobin from 60% pyraclostrobin & metiram in pepper and soil [J]. Shandong Agric Sci, 2012, 44(12): 81-84.
- [34] 李亮亮, 王明林, 于建垒, 等. 60%唑醚·代森联 WG 在大蒜及土壤中的残留[J]. 农药, 2013, 52(2): 116-118.
Li LL, Wang ML, Yu JL, *et al.* Residue of pyraclostrobin·metiram 60% WG in garlic and soil [J]. Agrochemicals, 2013, 52(2): 116-118.
- [35] 闫晓阳, 徐金丽, 徐光军, 等. 高效液相色谱法检测吡唑醚菌酯在烟叶和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2013, 15(5): 528-533.
Yan XY, Xu JL, Xu GJ, *et al.* Residue and dissipation of pyraclostrobin by high performance liquid chromatography in tobacco and soil [J]. Chin J Pest Sci, 2013, 15(5): 528-533.
- [36] 石凯威, 郑尊涛, 马成, 等. 吡唑醚菌酯在苹果和土壤中的消解及安全性评价[J]. 农药, 2015, 54(1): 45-47.
Shi KW, Zheng ZT, Ma C, *et al.* Dissipation and safety evaluation of pyraclostrobin in apple and soil [J]. Agrochemicals, 2015, 54(1): 45-47.
- [37] 李瑞娟, 于建垒, 宋国春, 等. 60%唑醚·代森联水分散剂中吡唑醚菌酯在葡萄和土壤中的残留分析[J]. 环境化学, 2010, 29(4): 619-622.
Li RJ, Yu JL, Song GC, *et al.* Residue dynamics of pyraclostrobin in pyraclostrobin + metiram in grape and soil [J]. Environ Chem, 2010, 29(4): 619-622.
- [38] 张志恒, 李红叶, 吴珉, 等. 百菌清、腈菌唑和吡唑醚菌酯在草莓中的残留及其风险评估[J]. 农药学报, 2009, 11(4): 449-455.
Zhang XH, Li HY, Wu M, *et al.* Residue and risk assessment of chlorothalonil, myclobutanil and pyraclostrobin in greenhouse strawberry [J]. Chin J Pest Sci, 2009, 11(4): 449-455.
- [39] De Melo Abreu S, Caboni P, Cabras P, *et al.* Validation and global uncertainty of a liquid chromatographic with diode array detection method for the screening of azoxystrobin, kresoxim-methyl, trifloxystrobin, famoxadone, pyraclostrobin and fenamidone in grapes and wine [J]. Anal Chim Acta, 2006, 573-574: 291-297.
- [40] Esteve-Turrillas FA, Mercader JV, Agulló C, *et al.* Development of immunoaffinity columns for pyraclostrobin extraction from fruit juices and analysis by liquid chromatography with UV detection [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218(30): 4902-4909.
- [41] Fulcher JM, Wayment DG, White PM, *et al.* Pyraclostrobin wash-off from sugarcane leaves and aerobic dissipation in agricultural soil [J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(10): 2141-2146.
- [42] Reddy SN, Gupta S, Gajbhiye VT. Effect of moisture, organic matter, microbial population and fortification level on dissipation of pyraclostrobin in soils [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2013, 91(3): 356-361.
- [43] 薄海波, 王金花, 郭春海, 等. 气相色谱/质谱法测定食品中甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留[J]. 分析化学, 2008, 36(11): 1471-1475.
Bo HB, Wang JH, Guo CH, *et al.* Determination of strobilurin fungicide residues in food by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2008, 36(11): 1471-1475.
- [44] Lagunas-Allué L, Sanz-Asensio J, Martínez-Soria MT. Optimization and validation of a simple and fast method for the determination of fungicides in must and wine samples by SPE and GC/MS [J]. J AOAC Inter, 2012, 95(5): 1511-1519.
- [45] Lagunas-Allué L, Sanz-Asensio J, Martínez-Soria MT. Comparison of four extraction methods for the determination of fungicide residues in grapes through gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2012, 1270: 62-71.
- [46] González-Rodríguez RM, Cancho-Grande J, Simal-Gándara J. Multiresidue determination of 11 new fungicides in grapes and wines by liquid-liquid extraction/clean-up and programmable temperature vaporization injection with analyte protectants/gas chromatography/ion trap mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2009, 1216(32): 6033-6042.
- [47] Viñas P, Campillo N, Martínez-Castillo N, *et al.* Method development and validation for strobilurin fungicides in baby foods by solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2009, 1216(1): 140-146.
- [48] Reilly TJ, Smalling KL, Orlando JL, *et al.* Occurrence of boscalid and other selected fungicides in surface water and groundwater in three targeted use areas in the United States [J]. Chemosphere, 2012, 89(3): 228-234.
- [49] 王云凤, 葛宝坤, 高建会, 等. 液相色谱-质谱法测定果蔬中 8 种甲氧

- 基丙烯酸酯类杀菌剂残留量[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(4): 130-133.
- Wang YF, Ge BK, Gao JH, *et al.* Determination of 8 strobilurins in fruits and vegetables by liquid chromatography-mass spectrometer [J]. Food Res Devel, 2009, 30(4): 130-133.
- [50] 徐英江, 耿金培, 张秀珍, 等. 液相色谱串联质谱测定蔬菜中残留的唑菌胺酯[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(12): 1704-1707.
- Xu YJ, Geng JP, Zhang XZ, *et al.* Determination of pyraclostrobin in vegetables by LC-MS/MS [J]. Chem Res Appl, 2009, 21(12): 1704-1707.
- [51] 刘军, 张仙, 沈菁, 等. 液相色谱-质谱法对柑橘中吡唑醚菌酯残留的检测[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(19): 4698-4700.
- Liu J, Zhang X, Shen J, *et al.* Determination of pyraclostrobin residue in citrus by LC-MS [J]. Hubei Agric Sci, 2014, 53(19): 4698-4700.
- [52] 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.
- Shao H, Liu L, Li N, *et al.* Detection method of pyraclostrobin and dimethomorph in cucumber [J]. Agrochemicals, 2014, 53(7): 500-501.
- [53] 徐娟, 陈捷, 王岚, 等. QuEChERS提取与超高效液相色谱-电喷雾电离串联质谱联用法检测果蔬中的230种农药残留[J]. 分析测试学报, 2013, 23(3): 293-301.
- Xu J, Chen J, Wang L, *et al.* Large-scale analysis of pesticides in fruits and vegetables by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry with QuEChERS as cleanup step [J]. J Instrum Anal, 2013, 23(3): 293-301.
- [54] Zhang F, Wang L, Zhou L, *et al.* Residue dynamics of pyraclostrobin in peanut and field soil by QuEChERS and LC-MS/MS [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2012, 78(4): 116-122.
- [55] 王燕, 王春伟, 高洁, 等. 高效液相色谱-串联质谱法研究吡唑醚菌酯在人参根、茎、叶和土壤中的残留动态及最终残留量[J]. 华南农业大学学报, 2014, 35(3): 69-73.
- Wang Y, Wang CW, Gao J, *et al.* Determination of residual dynamics and final residues of pyraclostrobin EC in the ginseng root, stem, leaf and soil by HPLC-MS/MS [J]. J South China Agric Univ, 2014, 35(3): 69-73.
- [56] Lesueur C, Knittl P, Gartner M, *et al.* Analysis of 140 pesticides from conventional farming foodstuff samples after extraction with the modified QuEChERS method [J]. Food Control, 2008, 19(9): 906-914.
- [57] Banerjee K, Oulkar DP, Dasgupta S, *et al.* Validation and uncertainty analysis of a multi-residue method for pesticides in grapes using ethyl acetate extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2007, 1173(1-2): 98-109.
- [58] Hetheron CL, Sykes MD, Fussell RJ, *et al.* A multi-residue screening method for the determination of 73 pesticides and metabolites in fruit and vegetables using high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spect, 2004, 18(20): 2443-2450.
- [59] Zhang K, Wong JW, Hayward DG, *et al.* Multiresidue pesticide analysis of wines by dispersive solid-phase extraction and ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2009, 57(10): 4019-4029.
- [60] Pan XL, Dong FS, Xu J, *et al.* Comparison of different cleanup procedures for oil crops based on the development of a trace analytical method for the determination of pyraclostrobin and epoxiconazole [J]. J Sep Sci, 2014, 37(24): 3669-3676.
- [61] You XW, Liu CY, Liu FM, *et al.* Dissipation of pyraclostrobin and its metabolite BF-500-3 in maize under field conditions [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2012, 80: 252-257.
- [62] Schurek J, Vaclavik L, Hooijerink H D, *et al.* Control of strobilurin fungicides in wheat using direct analysis in real time accurate time-of-flight and desorption electrospray ionization linear ion trap mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2008, 80(24): 9567-9575.
- [63] Mauriz E, García-Fernández C, Mercader JV, *et al.* Direct surface plasmon resonance immunosensing of pyraclostrobin residues in untreated fruit juices [J]. Anal Bioanal Chem, 2012, 404(10): 2877-2886.
- [64] Mercader JV, Suárez-Pantaleón C, Agulló C, *et al.* Production and characterization of monoclonal antibodies specific to the strobilurin pesticide pyraclostrobin [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(17): 7682-7690.
- [65] Mercader JV, Agulló C, Esteve-Turrillas FA, *et al.* Immunoassays for pyraclostrobin analysis in processed food products using novel monoclonal antibodies and QuEChERS-based extracts [J]. Food Control, 2013, 32(1): 42-48.
- [66] De Souza CF, Da Cunha ALMC, Aucélio RQ. Determination of picoxystrobin and pyraclostrobin by MEKC with on-line analyte concentration [J]. Chromatographia, 2009, 70(9-10): 1461-1466.
- [67] Acharya UK, Subedi PP, Walsh KB. Evaluation of a dry extract system involving NIR spectroscopy (DESIR) for rapid assessment of pesticide contamination of fruit surfaces [J]. Am J Anal Chem, 2012, 3(8): 524-533.

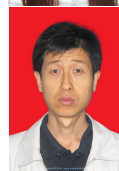
(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



由晓, 硕士研究生, 主要研究方向为农药残留分析。

E-mail: 765618258@qq.com



井乐刚, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为食品化学。

E-mail: jlgachxy@126.com