

QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定粮谷中 吡嘧草胺的残留

王东斌, 汪春明*

[中检科(北京)测试技术有限公司, 北京 100123]

摘要: **目的** 建立高效液相色谱-串联质谱法测定粮谷中吡嘧草胺的分析方法。**方法** 样品经酸化乙腈[含0.5%(V/V)乙酸的乙腈]提取, 优化的 QuEChERS(400 mg C₁₈、400 mg 无水硫酸镁)方法净化, 净化液经离心后, 直接过膜上机检测。高效液相色谱-串联质谱法以 0.1%(V/V)甲酸水-乙腈为流动相, 流速为 0.3 mL/min 梯度洗脱, 采用 C₁₈ 色谱柱进行分离, 电喷雾正离子电离, 多反应监测检测, 基质匹配外标法定量。**结果** 在 11 种基质(大豆、大麦、大米、高粱、黑麦、苦荞、土壤、小麦粉、小麦、燕麦、玉米)中, 吡嘧草胺在 0.001~0.03 µg/mL 质量浓度与其对应的峰面积之间线性关系良好, r^2 均大于 0.996, 在 0.005、0.01 和 0.05 mg/kg 3 个添加水平下, 吡嘧草胺的平均回收率为 90.3%~112.3%, 相对标准偏差为 1.1%~7.9%。**结论** 该方法准确度、精密度和灵敏度均符合农药残留检测的要求。

关键词: 吡嘧草胺; 粮谷; 高效液相色谱-串联质谱法

Determination of pyroxsulam in the grain crops by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

WANG Dong-Bin, WANG Chun-Ming*

(CAIQTEST Beijing CO., Ltd., Beijing 100123, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for the determination of pyroxsulam in grain by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The sample was extracted with acidic acetonitrile (containing 0.5% acetic acid), and purified by optimization of QuEChERS (400 mg C₁₈, 400 mg anhydrous magnesium sulfate) method, and then the extracting solution was centrifuged and filtrated before detection. The extract was separated in a C₁₈ reversed-phase column with gradient elution of acetonitrile and 0.1% formic acid as the mobile phase, at a flow rate of 0.3 mL/min and detected in multiple reaction monitoring, matrix matching external standard method were applied for samples analysis. **Results** In 11 substrates (soybean, barley, rice, sorghum, rye, Tartary buckwheat, soil, wheat flour, wheat, oat, corn), the linear relationship between the concentration of pyroxsulam and its corresponding peak area was good at 0.001–0.03 µg/mL. r^2 were greater than 0.996. At 3 supplemental levels of 0.005, 0.01 and 0.05 mg/kg, the average recoveries of pyroxsulam were 90.3%–112.3%, and the relative standard deviations were 1.1%–7.9%. **Conclusion** The accuracy, precision and sensitivity of this method are in line with the requirements of pesticide residue detection.

KEY WORDS: pyroxsulam; grain crops; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

*通信作者: 汪春明, 硕士, 主要研究方向为农药残留检测。E-mail: wangchunming@caiqtest.com

*Corresponding author: WANG Chun-Ming, Master, CAIQTEST Beijing CO., Ltd., Beijing 100123, China. E-mail: wangchunming@caiqtest.com

0 引言

啶磺草胺(pyroxsulam), 中文化学名: N-(5,7-二甲氧基[1,2,4]三唑[1,5- α]嘧啶-2-基)-2-甲氧基-4-(三氟甲基), 英文化学名: N-(5,7-dimethoxy[1,2,4]triazolo[1,5- α]pyrimidin-2-yl)-2-methoxy-4-(trifluoromethyl)-3-pyridinesulfonamide。化学结构式如图 1 所示, 是美国科迪华(原陶氏益农)开发的磺酰胺类内吸传导型、选择性小麦苗后除草剂, 试验代号 XDE-742。继 2007 年在智利以商品名“Admitt”获得全球首个批准后, 现已在北美(商品名 PowerFlex)、英国(商品名 Broadway Star)、智利(商品名 Admitt)、阿根廷(商品名 Merit Gold)、澳大利亚(商品名 Crusader)、巴西(商品名 Tricea)和土耳其等国家和地区上市, 目前国内登记的啶磺草胺制剂商品名有优先、麦咏^[1-3]。

啶磺草胺对多花黑麦草、日本看麦娘、硬草、野燕麦等恶性禾本科杂草有优异的防效; 同时对狗尾草、卷茎蓼、阔叶杂草如繁缕、黄鼠狼花、猪殃殃、反枝苋等也具有一定的防效。且该除草剂与炔草酯、精喹禾草灵等无交互抗性。啶磺草胺是三唑啶磺酰胺类乙酰乳酸合成酶(acetolactate synthetase, ALS)抑制剂, 作用机制是通过抑制杂草体内的乙酰乳酸合成酶, 使靶标植物无法合成支链氨基酸缬氨酸、亮氨酸和异亮氨酸, 进而影响蛋白质合成, 影响杂草细胞分裂, 使杂草停止生长, 黄化, 最后死亡。乙酰乳酸合成酶是一种生物合成支链氨基酸时必需的酶, 存在于植物、真菌、细菌之中, 但在动物体内不存在。啶磺草胺一般用量在 9~18.75 g/公顷之间^[4-6]。为达到兼治、增效和扩大防止范围, 陶氏益农开发了啶磺草胺与其他有效成分的复配产品, 尤其是与氟氯吡啶酯(haloxifen-methyl)^[7]、氯氨吡啶酸(aminopyralid)^[8]、双氟磺草胺(florasulam)^[9]和吡草醚(pyraflufen-ethyl)^[10]等的复配。啶磺草胺自上市以来, 其销售额逐年增长。

随着啶磺草胺农药需求量的增加, 其在农副产品中的残留量越来越受到人们的重视。但关于啶磺草胺残留方面的研究较少^[11-12], 为快速高效的检测啶磺草胺, 本研究利用农药残留快速检测前处理方法 QuEChERS, 结合高效液相色谱-串联四极杆质谱法, 建立检测啶磺草胺的分析方法, 以期适用于啶磺草胺的定性、定量分析, 为农药残留的检测提供参考。

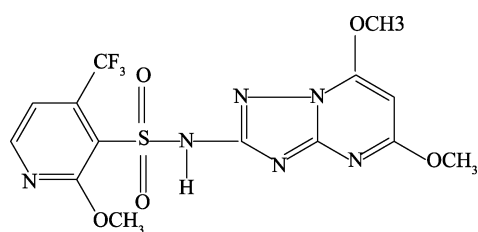


图 1 啶磺草胺的化学结构式

Fig.1 Chemical structural formula of pyroxsulam

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

EXionLC-QTRAP 5500 液相色谱-串联质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); SR-2DS 振荡器(日本 TAITEC 公司); 移液枪(德国 Eppendorf 公司); VORTEX GENIE 2 涡旋混匀器(美国 Scientific Industries 公司); CR21N 离心机(日本 HITACHI 公司); EVA50A 氮吹仪(中国普立泰科公司); XS105&PL303 分析天平(瑞士 METTLER TOLEDO 公司); Milli-Q 超纯水系统(德国 Merck 公司)。

啶磺草胺标准品(纯度 99.1%, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

乙腈、甲醇、甲酸(色谱纯, 德国 Fisher 公司); 无水硫酸镁、氯化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 十八烷基硅烷键合硅胶(C₁₈)、N-丙基乙二胺(N-propylethylenediamine, PSA)、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)(美国 Agilent 科技有限公司); 中性氧化铝(BONDESIL-AL-N)(天津 Bonna-Agela 公司); 0.22 μ m 尼龙滤膜(天津津膜公司); 实验室用水为 Milli-Q 超纯水。

1.2 实验方法

1.2.1 溶液的配制

标准储备液的配制: 准确称取啶磺草胺 19.51 mg 于 10 mL 容量瓶中, 由乙腈定容至刻度, 得到 1933.44 μ g/mL 的标准储备液。

标准中间液的配制: 移取 1933.44 μ g/mL 的标准储备液 51.7 μ L 于 10 mL 容量瓶中由乙腈定容至刻度, 得到 10 μ g/mL 啶磺草胺标准中间液。吸取 10 μ g/mL 啶磺草胺标准中间液 1 mL 于 10 mL 容量瓶中由乙腈定容至刻度, 得到 1.0 μ g/mL 的标准中间溶液。

标准工作溶液的配制: 分别移取 1.0 μ g/mL 的标准中间溶液 10、20、50、100、200、300 μ L 于 10 mL 容量瓶, 由乙腈定容至刻度; 将 1 mL 空白基质溶液氮气吹干, 分别加入 1 mL 上述工作溶液复溶, 得到 1、2、5、10、20、30 ng/mL 基质匹配标准工作溶液。

1.2.2 样品前处理

(1) 采样和试样制备

按照 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[13]的相关规定抽取有代表性的样品, 用高速匀浆机粉碎后装入自封袋中, 备用。

(2) 提取

称取 5.0 g 样品(精确至 0.01 g)于 50 mL 具塞离心管、加入 10 mL 一级水浸泡 30 min, 加入 10 mL 酸化乙腈(含 0.5% 乙酸, V/V), 振荡 20 min, 加入 2.0 g NaCl、4.0 g MgSO₄ 震荡 30 s, 20000 r/min 离心 3 min, 取上清液备用。

(3) 净化

取 2 mL 提取液到内含 400 mg C₁₈、400 mg MgSO₄ 的

5 mL 净化管中,振荡 5 min 使净化完全,12000 r/min 离心 3 min,移取 1 mL 净化液过 0.2 μm 尼龙膜装瓶,待液相色谱-串联质谱仪(LC-MS/MS)测定。

1.2.3 净化填料的处理

基质分散萃取中每毫升提取液加入 50 mg PSA、50 mg C_{18} 、7.5 mg GCB(加 150 mg 干燥剂无水硫酸镁)^[14]。对于谷物类样品,每 2.5 或 5 g 样品,添加 10 mL 水进行提取。结合待研究基质的特点,并参考 GB 23200.113—2018《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》^[15]中 QuEChERS 前处理关于谷物、油料和坚果净化填料的用量。分别准确称取 400 mg PSA、400 mg C_{18} 、400 mg AL-N、30 mg GCB、800 mg MgSO_4 于 5 mL 聚乙烯离心管中,分别加入 2 mL 20 $\mu\text{g/mL}$ 啶磺草胺标准品,振荡 10 min,12000 r/min 离心 3 min,分别取 1 mL 过 0.2 μm 尼龙膜上机测定。

1.2.4 提取溶剂的处理

称取 5.0 g 小麦,加入 10 mL 一级水浸泡 30 min,10 mL 不同提取溶剂,振荡 20 min 后,加入 2.0 g NaCl、4.0 g MgSO_4 ,振摇 30 s,20000 r/min 离心 3 min,取 2 mL 提取液到内含 400 mg C_{18} 、400 mg MgSO_4 的 5 mL 净化管中,振荡 5 min 使净化完全,12000 r/min 离心 3 min,移取 1 mL 乙腈、酸化乙腈、甲醇净化液过 0.2 μm 尼龙膜装瓶,移取 1 mL 丙酮和乙酸乙酯净化液 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴氮吹至近干,1 mL 乙腈复溶,过 0.2 μm 尼龙膜装瓶。

1.2.5 液相色谱-串联质谱条件

(1)液相色谱条件

色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C_{18} (100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm);柱温箱温度为 40 $^{\circ}\text{C}$;进样量为 1.0 μL 。流动相 A 路为 0.1% 甲酸水溶液, B 路为乙腈,流速为 0.3 mL/min;梯度洗脱程序为: 0~0.50 min, 10% B 相; 0.5~1 min, 10%~90% B 相; 1~2.5 min, 90% B 相; 2.5~3.8 min, 90%~10% B 相; 3.8~5.3 min, 10% B 相。

(2)质谱条件

电喷雾正离子模式(electrospray positive ion mode, ESI⁺);多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM);气帘气压力: 30 psi;碰撞气压力: Medium;电喷雾电压: 5500 V;离子源温度: 500 $^{\circ}\text{C}$;喷雾器压力: 50 psi;辅助加热器压力: 50 psi;驻留时间 120 ms;多反应监测离子对为 m/z 435.1>195.1,碰撞能量 35 eV,去簇电压 80 V; m/z 435.1>258.0,碰撞能量 30 eV,去簇电压 80 V; m/z 435.1>166.0,碰撞能量 40 eV,去簇电压 80 V;其中定量离子对为 m/z 435.1>195.1。

2 结果与分析

2.1 啶磺草胺及其代谢物

农药母体产生的代谢物受到人们的重视。小麦中啶磺

草胺(XDE-742)的主要代谢方式是通过嘧啶环的 5 或 7 醚基去甲基形成 5-OH-XDE-742 和 7-OH-XDE-742, 5-OH-XDE-742 和 7-OH-XDE-742 再进一步转化为 5,7-OH-XDE-742。啶磺草胺及其代谢物的转化相对较快,从牧草和干草中只检测到低剂量的存在。XDE-742 也会在吡啶和三唑并嘧啶杂环之间的磺酰胺氮的两侧断裂,形成一些小代谢物,如三唑并嘧啶(2-Amino-5,7 -dimethoxy -1,2,4-triazolo, ADTP)、XDE-742 磺酸和 XDE-742 磺酰胺,详见图 2。醚基去甲基形成羟基、磺酰胺氮键两侧断裂是三唑并嘧啶磺酰胺类化合物(如双氟磺草胺、五氟磺草胺、双氯磺草胺等)常见的代谢方式^[16-18],这种相对固定的代谢方式,可为研究新开发三唑并嘧啶磺酰胺类化合物的代谢产物提供参考。

查询 PubChem database 后发现 5-OH-pyroxusulam (5-OH-XDE-742),但是尚未有对应的 CAS 号,且目前尚无 5-OH-XDE-742 或 7-OH-XDE-742 标准物质。鉴于此,本研究只对啶磺草胺母体进行检测。

2.2 检测基质及添加水平的确立

2.2.1 粮谷类

啶磺草胺的开发者 DOW 在技术通报上注明其能在谷物作物中提供广谱的一年生禾草和阔叶杂草的防治。因此,本研究选取大豆(soybean)、大麦(barley)、大米(rice)、高粱(sorghum)、黑麦(rye)、苦荞(tartary buckwheat)、小麦粉(wheatmeal)、小麦(wheat)、燕麦(oats)、玉米(corn)作为研究基质。

2.2.2 土壤

土壤是比较特殊的样品,许多农药能与土壤产生较强的耦合作用,比动植物组织的提取更困难。土壤中的水分、有机质、极性化合物以及其他因素的不同,使农药与土壤的结合也不同,一般粘土高沙土低。

土壤中好氧微生物是啶磺草胺的主要降解途径,20 $^{\circ}\text{C}$ 温度下,在实验室环境中的平均半衰期为 3 d。啶磺草胺与土壤有机质的结合比与黏土更紧密,溶解度随着 pH 的增加而增加,在 pH 值较高、有机质含量较低的情况下,降解速率通常更快。

为更好的研究啶磺草胺在土壤中的残留情况,本研究同时选择土壤作为研究对象,研究对象 pH 值为 8.6,有机质含量 12.9 g/kg。

2.2.3 添加回收水平

不同国家制定啶磺草胺的最大残留限量详见表 1,为满足不同国家残留限量的需求,本研究向样品中准确添加标准溶液的最低添加水平为 0.005 mg/kg,并选择 1、2 和 10 倍 3 个水平添加标准溶液,每个水平重复 6 次,按 1.2.2 和 1.2.5 节的条件进行前处理和仪器测定,计算回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

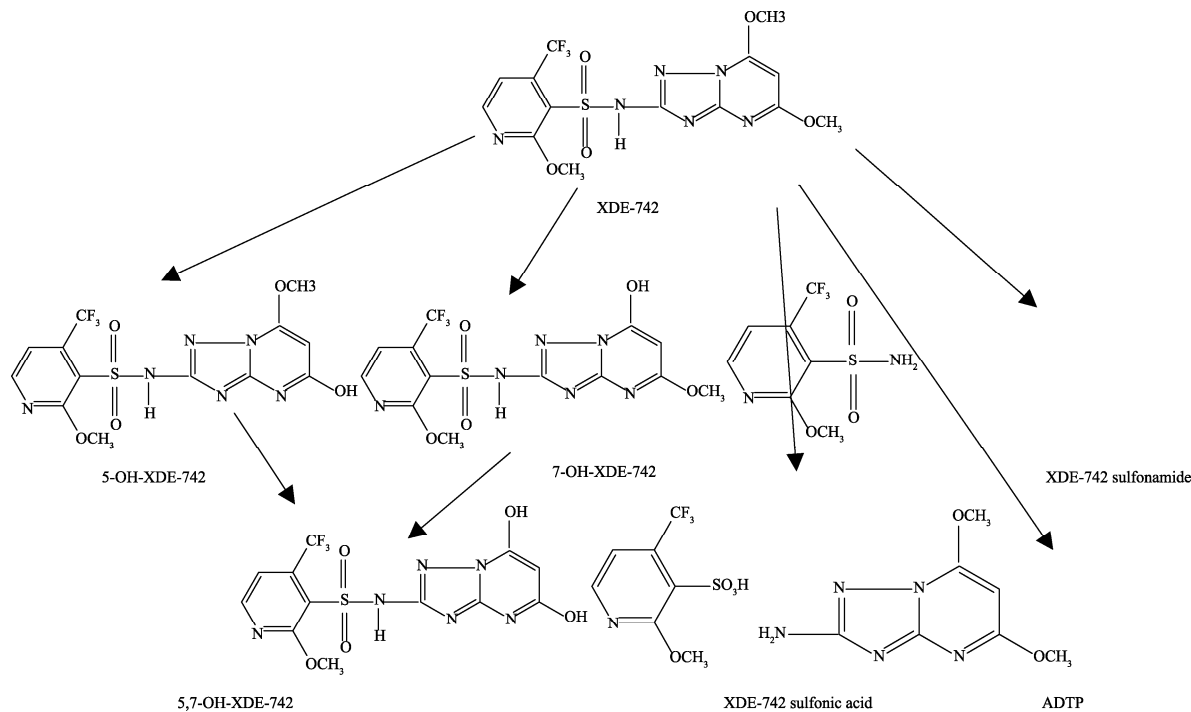


图 2 XDE-742 在小麦基质中的代谢特征
Fig.2 Proposed metabolic profile of XDE-742 in wheat matrices

表 1 不同国家制定的啉磺草胺最大残留限量
Table 1 Maximum residue limits of insulfonamide established by different countries

名称	最大残留限量/(mg/kg)			
	美国	加拿大	欧盟	澳大利亚
小麦、饲料	0.06			0.1
小麦、谷物	0.01	0.01	0.01	0.01
小麦、干草	0.01			0.1
小麦、秸秆	0.03			0.1
可食用内脏(哺乳动物)			0.01	0.01
家禽、可食用内脏			0.01	0.01
家禽、肉类			0.01	0.01
肉(哺乳动物)			0.01	0.01
鸡蛋			0.01	0.01
牛奶			0.01	0.01

2.3 仪器条件的优化

配制 0.5 mg/L 啉磺草胺标准溶液，分别采用电喷雾正离子模式(ESI⁺)和负离子模式(ESI⁻)对其进行母离子扫描。结果表明，啉磺草胺较适合于 ESI⁺，其准分子离子峰 [M+H]⁺为 *m/z* 435.1。进一步对子离子、碰撞能量(collision energy, CE)、去簇电压(declustering potential, DP)等参数进行优化，获得啉磺草胺二级质谱图见图 3。参照国际食品

法典委员会 CAC/GL 90-2017^[19]质谱分析方法鉴定点数至少需要 1 个母离子和 2 个子离子才能满足 4 点鉴定法。本研究选择离子丰度最高、基体干扰最小的 3 个离子对作为表征化合物的特征离子对，其中选择信号强度更大的离子对作为定量离子。最终确定啉磺草胺的特征离子对为 *m/z* 435.1>195.1，碰撞能量 35 eV，去簇电压 80 V；*m/z* 435.1>258.0，碰撞能量 30 eV，去簇电压 80 V；*m/z* 435.1>166.0，碰撞能量 40 eV，去簇电压 80 V；其中定量离子对为 *m/z* 435.1>195.1。

采用正离子模式进行样品分析时，在流动相中加入适量的酸(甲酸、乙酸等)可提供目标化合物形成[M+H]⁺离子，加入适量的碱(甲酸铵、乙酸铵或氨水)可以减少[M+Na]⁺、[M+K]⁺的形成，从而提高目标离子的灵敏度。本研究比较纯水、甲酸水、乙酸铵水、甲酸-乙酸铵水所组成的无机相(A 相)；甲醇、乙腈所组成有机相(B 相)。通过 A、B 2 项不同的组合比较分析发现，0.1%甲酸为 A 相时，B 相无论是甲醇还是乙腈，啉磺草胺的离子化效率最佳。进一步确定 A 相和 B 相的比例，结果如图 4 所示：甲醇与 0.1%甲酸水在等度(4:6、5:5，*V/V*)条件下的响应低于在梯度条件下的响应，乙腈同样如此；同时当 B 相为乙腈时，啉磺草胺的响应远高于甲醇。故本研究选择 1.2.5 节所述的梯度洗脱程序。

2.4 前处理条件优化

2.4.1 净化填料的优化

QuEChERS 方法常用的净化填料有 PSA、C₁₈、GCB，

NaCl 盐析, 无水 MgSO_4 除水。其中 PSA 主要用于净化有机酸、金属离子、色素以及一些糖类、酚类和脂肪酸; C_{18} 去除脂肪和脂类等非极性干扰物; GCB 去除色素、甾醇类非极性

干扰物。研究不同类型固相萃取柱的除油效果时, 发现相同填料质量的 AL-N 的除油效果优于 C_{18} , 考虑到研究对象富含脂肪较多, 本研究引入 AL-N 作为待考察净化填料。

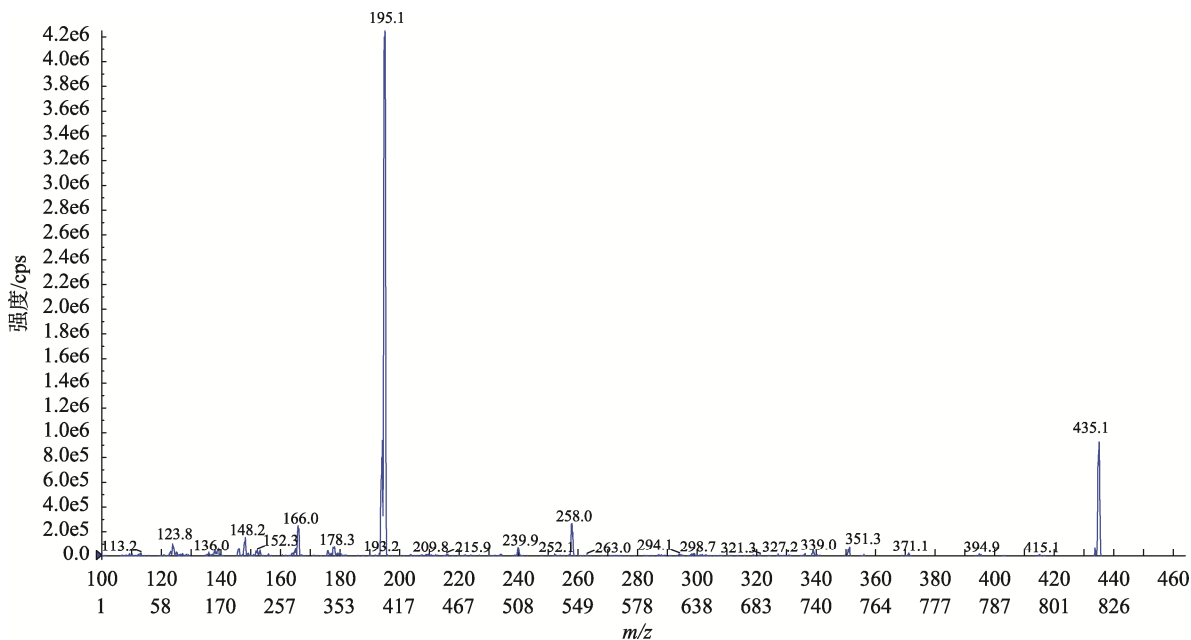
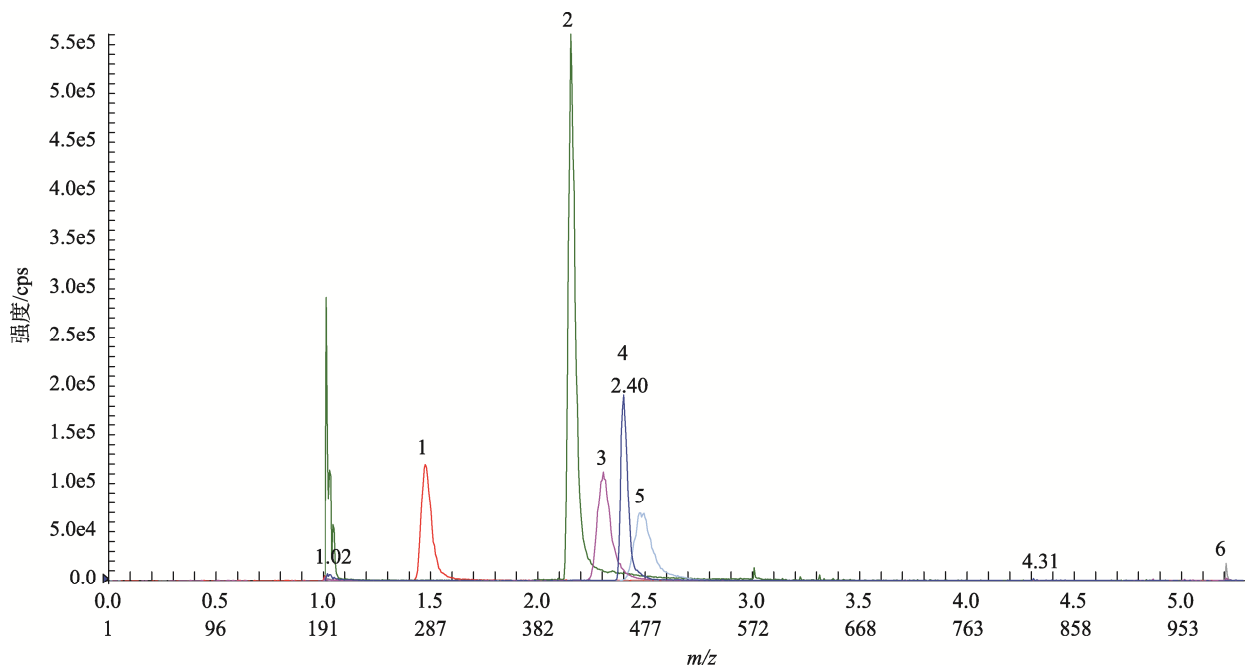


图 3 吡啶草胺的子离子扫描质谱图
Fig.3 Chromatogram of product ion scan pyroxsulam



注: 1: 乙腈:0.1%甲酸水=5:5; 2: 乙腈:0.1%甲酸水=梯度; 3: 乙腈:0.1%甲酸水=4:6; 4: 甲醇:0.1%甲酸水=梯度; 5: 甲醇:0.1%甲酸水=5:5; 6: 甲醇:0.1%甲酸水=4:6。

图 4 0.1%甲酸溶液与-乙腈、0.1%甲酸溶液与甲醇的体积比对吡啶草胺的分离效果的影响
Fig.4 Effects of different proportion of 0.1% formic acid aqueous solution and acetonitrile, 0.1% formic acid aqueous solution and methanol on separation of pyroxsulam

评估不同净化填料(PSA、C₁₈、AL-N、GCB)及除水剂对吡磺草胺产生的吸附或干扰。由于加入 MgSO₄后,某些农药的响应信号下降^[20],故选择无水 MgSO₄ 作为除水剂的同时也考察其对回收率的影响。回收率详见图 5。

过 PSA 和 AL-N 填料后,吡磺草胺没有回收。PSA 可与含有酸基的农药结合,例如苯氧羧酸类除草剂,包括 2,4-D、2 甲 4 氯酸(methylchloric acid, MCPA)、2 甲 4 氯丙酸(methylopropionic acid, MCPP)、2 甲 4 氯丁酸(methylchlorobutyric acid, MCPB);同时 PSA 也是碱性吸附剂,可使在碱性环境中不稳定的农药像克菌丹、灭菌丹、敌菌丹的降解。本研究认为吡磺草胺在碱性吸附剂 PSA 中无回收,可能因其发生降解。氧化铝可以通过铝金属中心与化合物羟基的氢形成氢键并将化合物吸附,或通过铝原子中心与带负电荷的杂原子(杂环化合物)作用,例如 N、O、P、S,也可与富电的芳香族化合物作用,由此推测,吡磺草胺被 AL-N 吸附是其回收率低的主要原因。

过 GCB 净化填料后,回收率在 67%左右,表明 GCB 对吡磺草胺部分吸附,GCB 本身独特的平面结构可与色素发生不可逆吸附,与此同时 GCB 会对某些平面结构的农药包括多菌灵、噻菌灵、吡嗪酮、嘧菌环胺、百菌清和蝇毒磷造成 25%左右的损失。

C₁₈ 和无水 MgSO₄ 对吡磺草胺没有影响。

综上所述,本研究选择 C₁₈ 和无水 MgSO₄ 作为净化填料。

2.4.2 提取溶剂的选择

农药残留检测常用的提取溶剂有乙腈、酸化乙腈、正己烷、乙酸乙酯、丙酮及其他不同比例混合提取液。正己烷在提取高油脂含量样品时,提取溶液油脂含量高,增加后续净化难度,故除去。本研究在上述研究基础上,以小麦为基质,比较乙腈、酸化乙腈(含 0.5%乙酸,V/V)、甲醇、

丙酮、乙酸乙酯作为提取溶剂对提取效率的影响。回收率见图 5。

由图 5 可知,乙腈、酸化乙腈、乙酸乙酯作为提取溶剂,能够满足方法验证学要求,回收率从大到小依次为乙酸乙酯>酸化乙腈>乙腈,同时结合样品前处理过程发现,乙酸乙酯共萃取物多,仪器干扰严重,综合考虑,选择酸化乙腈作为提取溶剂。

2.5 基质效应、标准曲线和定量限

基质通常对目标物的分析产生显著干扰,并影响分析结果的准确性,这些干扰或影响被称为基质效应(matrix effect, ME)^[21]。基质效应的强弱与被研究基体种类有关,不同农药在不同基质中,产生的基质效应不同。此外,基质效应与被分析物本身的结构、浓度等理化性质相关。与此同时,外部环境如分析过程中使用的缓冲溶液、试剂、前处理方法等也会对基质效应产生影响^[22]。因此有必要对基质效应进行评价。配制溶剂标准曲线和基质匹配标准曲线,用以评价方法的基质效应,基质效应系数以 η 表示: $\eta=(\text{基质匹配标准曲线的斜率}-\text{溶剂标准曲线的斜率})/\text{溶剂标准曲线的斜率}$ 。当 $|\eta|<10\%$,表明无明显的基质效应;反之,则具有明显的基质增强或减弱效应^[23]。按 1.2.2 节处理空白样品,获得空白基质提取液,取 1 mL 空白基质提取液,氮气吹至近干,分别加入 1 mL 0.5、1、2、5、10、20、30、40 ng/mL 标准工作溶液,获得基质匹配标准曲线溶液;同时取 1 mL 0.5、1、2、5、10、20、30、40 ng/mL 标准工作溶液,获得溶剂标准曲线溶液,结果见表 2 可知,吡磺草胺在不同的样品基质中基质效应明显,且差异巨大,其中大米的基质增强效应达到了 100.9%;大麦的基质减弱效应达到了 62.7%。鉴于此,本研究采用基质匹配校准曲线。

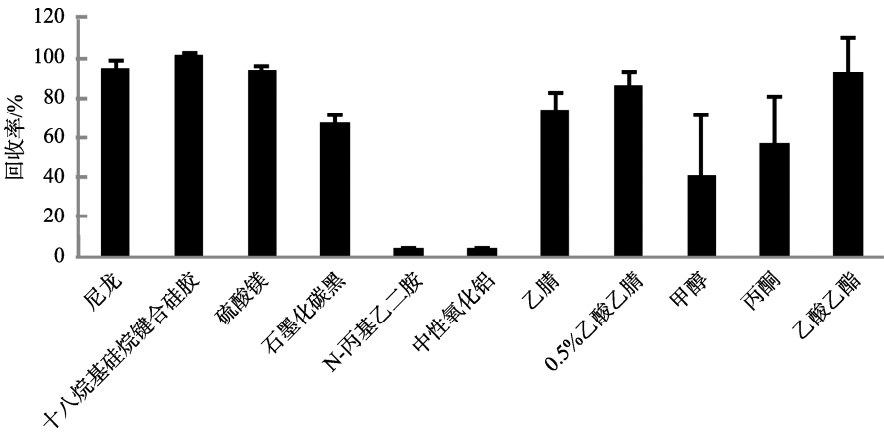


图 5 不同处理材料和提取溶剂对吡磺草胺的提取效率($n=4$, 质量浓度为 0.02 mg/kg)
Fig.5 Extraction efficiencies of pyroxsulam in different treatment materials and extraction solvents ($n=4$, the mass concentration was 0.02 mg/kg)

表 2 啶磺草胺的线性方程、基质效应、添加平均回收率和相对标准偏差(n=6)
Table 2 Calibration curve, matrix effects, recoveries and relative standard deviations of pyroxsulam (n=6)

基质	线性方程	r ²	基质效应/%	0.005 mg/kg		0.01 mg/kg		0.05 mg/kg	
				回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
大豆	Y=34705X-12373	0.996	46.1	112.3	1.5	110.2	5.1	104.7	3.7
大麦	Y=8870X+1207	0.998	-62.7	98.6	2.4	102.6	3.1	99.8	1.7
大米	Y=47727X-13073	0.998	100.9	104.0	3.0	103.2	4.0	96.7	2.4
高粱	Y=36369X-2153	0.997	53.1	106.2	6.6	102.9	7.9	95.3	3.6
黑麦	Y=20776X+4353	0.999	-12.5	102.5	2.8	107.2	3.1	101.8	4.4
苦荞	Y=20963X-482	0.999	-11.7	102.7	3.0	102.5	1.1	99.5	3.0
土壤	Y=26577X-590	0.997	11.9	101.5	3.8	94.7	3.6	90.3	2.1
小麦粉	Y=40197X-6194	0.999	69.2	112.1	6.8	109.3	4.8	100.8	4.2
小麦	Y=38630X-9933	0.997	62.6	109.7	2.5	109.3	2.0	103.5	3.7
燕麦	Y=27600X+7606	0.998	16.2	96.7	6.4	97.3	7.0	102.1	5.7
玉米	Y=31354X-5304	0.998	32.0	107.3	6.4	107.0	5.4	105.7	6.9

2.6 回收率及精密度实验

依 1.2.2 和 1.2.5 节, 对大豆、大麦、大米、高粱、黑麦、苦荞、土壤、小麦粉、小麦、燕麦、玉米样品进行前处理及上机检测, 选择 $S/N < 3$, 且不含啶磺草胺的样品作为空白, 以 0.005、0.01 和 0.05 mg/kg 为加标水平, 进行回收实验。所有样品添加啶磺草胺标准溶液后, 静置 30 min, 待样品充分吸收农药后, 同样按照 1.2.2 和 1.2.5 节条件对样品进行处理和测定, 每个水平重复 6 次。由表 2 可知, 啶磺草胺的平均回收率为 90.3%~112.3%, 相对标准偏差为 1.1%~7.9%, 满足 GB/T 27404—2008 的相关检测要求, 方法准确度和精密度均符合农药残留检测的要求。

2.7 实际样品测定

采用本方法对市售的 10 种粮谷(大豆、大麦、大米、高粱、黑麦、苦荞、小麦粉、小麦、燕麦、玉米)共计 30 份样品进行啶磺草胺残留量检测。结果显示, 所测样品均未检出啶磺草胺。

3 结 论

本研究采用酸化乙腈作为提取溶剂, 样品经硅胶键合 C₁₈、无水硫酸镁吸附剂净化, 优化液相色谱和质谱条件, 建立了高效液相色谱-串联质谱法检测粮谷中啶磺草胺的残留量, 方法准确度和精密度和灵敏度均符合农药残留检测的要求, 为有效防范健康风险, 提供了一种高效和可靠的分析手段。

参考文献

[1] International union of pure and applied chemistry: Material safety data

sheet of pyroxsulam [DB/OL]. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/1133.htm>

[2] 啶磺草胺[J]. 农药科学与管理, 2010, 31(2): 60.
Pyroxsulam [J]. PesticSci Admin, 2010, 31(2): 60.

[3] 肖石基. 一款杀草谱极广的冬小麦田苗后除草剂—啶磺草胺[J]. 农药市场信息, 2020, (2): 35.
XIAO SJ. A post seedling herbicide for winter wheat-pyroxsulam [J]. Pestic Mark News, 2020, (2): 35.

[4] Pyroxsulam technical bulletin [R]. Dow Agro Sciences

[5] Pyroxsulam specimen label [R]. Dow Agro Sciences

[6] 高兴祥, 李美, 葛秋岭, 等. 啶磺草胺等 8 种除草剂对小麦田 8 种禾本科杂草的生物活性[J]. 植物保护学报, 2011, 38(6): 557-562.
GAO XX, LI M, GE QL, *et al*. Biological activity of eight herbicides to eight species of major grasses in wheat fields [J]. J Plant Prot, 2011, 38(6): 557-562.

[7] 李美, 高兴祥, 房锋, 等. 氟氯吡啶酯和啶磺草胺复配制剂不同条件下除草效果评价[J]. 山东农业科学, 2016, 48(8): 120-127.
LI M, GAO XX, FANG F, *et al*. Weed control effect of halauxifen-methyl compounded with pyroxsulam in wheat field under different conditions [J]. Shandong Agric Sci, 2016, 48(8): 120-127.

[8] PRATAP SV, DHYANI VC, SINGH SP, *et al*. Bioefficacy of pyroxsulam (XDE-742) for weed control in wheat (*Triticumaestivum* L.) [J]. Indian J Weed Sci, 2010, 42(1, 2): 95-97.

[9] https://www.dowagro.com/content/dam/hdas/Dowagro_ireland/pdfs/broadwaylabel.pdf. [Z].

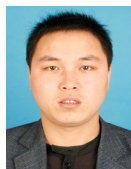
[10] 商贺阳. 啶磺草胺与吡草醚混用的联合作用[J]. 农业科学研究, 2017, 38(4): 84-86.
SHANG HY. The combination effect of pyroxsulam with pyraflufen-ethyl [J]. J Agric Sci, 2017, 38(4): 84-86.

[11] 梅文泉, 黎其万, 董丰收, 等. 7. 5%甲氧磺草胺水分散粒剂的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2008, (4): 267-268.
MEI WQ, LI QW, DONG FS, *et al*. HPLC Analysis of pyroxsulam 7. 5%

- water dispersible granule [J]. *Agrochemicals*, 2008, (4): 267–268.
- [12] BI YY, HAN LJ, SONG SY, *et al.* Method validation, storage stability and field trial for residues of florasulam and pyroxsulam in cereal by liquid chromatography with tandem mass spectrometry. [J]. *Food Additcontam A*, 2020, 37: 793–803.
- [13] GB 2763—2019 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763—2019 National food safety standard—Maximum residue limits for pes-ticides in food [S].
- [14] STEVEN J, RONALD E, MICHELANGELO A. QuEChERS, a sample preparation technique that is "Catching On": An Up-to-Date interview with the inventors [J]. *LC-GC North Am*, 2010, 28(7): 504–516.
- [15] GB 23200.113—2018 食品安全国家标准植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定气相色谱-质谱联用法[S].
GB 23200.113—2018 National food safety standard—Determination of 208 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin Gas chromatography-tandem mass spectrometry method [S].
- [16] European Food Safety Authority. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance florasulam [J]. *EFSA J*, 2015, 13(1): 3984.
- [17] European Food Safety Authority. Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance penoxsulam [J]. *EFSA Sci Report*, 2009, 343: 1–90.
- [18] BATZER FR, BLAKESLEE BA, DUEBCLBCIS DO. Determination of residues of diclosulam and the amino sulfonyl triazolo pyrimidine (ASTP) degradate in soil by capillary gas chromatography with mass selective detection [J]. *Enviro-Bio-Tech*, 1997, 1: 33–59.
- [19] CCPR. Guidelines on performamnce criteria for methods of analysis for the determianion of pesticide residues in food and feed: CAC/GL 90-2017 [S].
- [20] 粟有志, 李芳, 赵光跃, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定植物源食品中环磺酮残留[J]. *分析化学*, 2017, 45(1): 118–123.
SHU YZ, LI F, ZHAO GY, *et al.* Determination of tembotrione in vegetative foods by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2017, 45(1): 118–123.
- [21] CHAMBERS E, WAGROWSKI-DIEHL DM, LU Z, *et al.* Systematic and comprehensive strategy for reducing matrix effects in LC/MS/MS analyses [J]. *J Chromatogr B*, 2007, 852(1-2): 22–34.
- [22] 许晓敏, 李凌云, 林桓, 等. 基质效应对液相色谱串联质谱分析农药残留的影响研究[J]. *农产品质量与安全*, 2019, (6): 11–15, 20.
XU XM, LI LY, LIN H, *et al.* Influence of matrix effects on determination of pesticide residue by LC-MS/MS [J]. *Qual Saf Agro-Prod*, 2019, (6): 11–15, 20.
- [23] ZHU YL, LIU XG, XU J, *et al.* Simultaneous determination of spirotetramat and its four metabolites in fruits and vegetables using a modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method and liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1299: 71–77.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



王东斌, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: wangdongbin@caiqtest.com



汪春明, 硕士, 主要研究方向为农药残留检测。

E-mail: wangchunming@caiqtest.com