

◆ 环境与残留 ◆

HPLC-MS/MS法测定甲霜灵在马铃薯和土壤中的残留量及消解动态

齐晓雪, 潘金菊, 冯义志, 张爱娟, 梁林, 刘伟*

(山东省农药科学研究院, 济南 250033)

摘要:建立了马铃薯和土壤中甲霜灵残留的高效液相色谱-串联质谱分析方法, 研究甲霜灵在马铃薯和土壤中的残留量及消解动态。试验结果表明, 甲霜灵在马铃薯植株和土壤中消解较快, 半衰期分别为1.5~3.4 d和9.0~13.4 d。马铃薯中甲霜灵最终残留量为 $<0.005\sim0.013$ mg/kg, 低于我国残留限量标准; 土壤中甲霜灵最终残留量为 $0.020\sim0.395$ mg/kg。该方法快速简便、准确可靠。

关键词: 甲霜灵; 马铃薯; 土壤; 残留量; 消解动态

中图分类号: TQ 450.2+63 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1671-5284.2018.05.010

Residues and Degradation Dynamics of Metalaxyl in Potato and Soil by HPLC-MS/MS

Qi Xiao-xue, Pan Jin-ju, Feng Yi-zhi, Zhang Ai-juan, Liang Lin, Liu Wei*

(Shandong Academy of Pesticide Sciences, Jinan 250033, China)

Abstract: To identify the residual behavior of metalaxyl in potato and soil, an efficient residual analytical method was established by HPLC-MS/MS. The results showed that the half-life values of metalaxyl in potato and soil were 1.5-3.4 d and 9.0-13.4 d, respectively. The final residues of metalaxyl in potato and soil were $<0.005\sim0.013$ mg/kg and $0.020\sim0.395$ mg/kg, respectively. The final residues of metalaxyl in potato were below the MRL value. The method was fast, simple, accurate and reliable.

Key words: metalaxyl; potato; soil; residue; degradation dynamics

马铃薯是仅次于玉米、小麦、水稻的世界第四大粮食作物, 世界上大约有160个国家和地区种植马铃薯。中国是世界第一大马铃薯生产国, 马铃薯种植面积和产量约占20%^[1]。然而, 随着马铃薯种植规模的扩大, 马铃薯晚疫病的发生也日趋普遍, 严重影响马铃薯品质和产量^[2-3]。

甲霜灵为苯基酰胺类高效、低毒、低残留杀菌剂^[4-5]。其主要用于防治瓜果、蔬菜的霜霉病及马铃薯晚疫病等^[6]。目前, 已有国外文献报道了甲霜灵在水果、蔬菜等作物上的最终残留及降解规律, 而在马铃薯作物上的研究较少^[7-10]。精甲霜灵为甲霜灵的R型旋光异构体, 因此, 精甲霜灵的残留分析方法对

甲霜灵同样适用。国内有关精甲霜灵残留检测的文献有限。陈莉等^[11-13]建立了液相色谱法测定精甲霜灵残留, 并对精甲霜灵在西瓜、葡萄、黄瓜和土壤中的消解动态与最终残留量进行了研究。韩丙军等^[14]用气相色谱氮磷检测器测定精甲霜灵在番茄中的消解动态及最终残留量。以上诸多方法各有利弊, 而近些年普及应用的分散固相萃取(QuEChERS)方法相比其他方法更加高效、简便, 且成本较低, 有利于样品的高通量检测。本文采用分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱建立了马铃薯、土壤和植株中甲霜灵的残留分析方法, 开展了甲霜灵在马铃薯和土壤中的消解动态及最终残留研究, 为其安全使

收稿日期: 2018-05-04

基金项目: 山东省农业科学院农业科技创新工程(CXGC2018E19)

作者简介: 齐晓雪, 女, 工程师, 主要从事农药残留分析工作。E-mail: qixiaoxue1688@163.com

通讯作者: 刘伟, 女, 研究员, 主要从事农药残留分析工作。E-mail: liuwuwx1988@163.com

用提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

LCMS-8030液相色谱-质谱联用仪,日本SHIMADZU公司;TDL-5-A低速台式离心机,上海安亭科学仪器厂;XBLL-25A多功能食品加工机,上海帅佳电子科技有限公司;QL-861涡旋仪,江苏海门其林贝尔仪器制造公司;JA21002电子天平,上海精密科学仪器有限公司;AL204101电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

乙腈(色谱纯),美国Fisher公司;乙腈(分析纯)、氯化钠(分析纯),国药集团化学试剂公司;N-丙基乙二胺(PSA)、石墨化炭黑(GCB)(40~60 μm),天津博纳艾杰尔科技有限公司。

甲霜灵标准品(99.0%),购于Sigma-Aldrich公司。以乙腈为溶剂,将标准品配制成质量浓度为1 000 mg/L标样母液,置于4℃冰箱中保存。使用前用乙腈稀释成所需浓度的标样工作溶液,现用现配。

1.2 田间试验设计

田间试验于2016—2017年在山东淄博和吉林双辽进行,选择未施用过甲霜灵的马铃薯田块,供试农药为56%丙森·甲霜灵可湿性粉剂(50%丙森锌+6%甲霜灵)。按照《农药残留试验准则》^[15]和《农药登记残留田间试验标准操作规程》^[16]要求设试验小区,小区面积30 m²,重复3次,随机排列,小区间设保护带,同时设空白对照小区。

1.2.1 消解动态试验

马铃薯植株消解动态试验按制剂用量1 125 g/hm²(甲霜灵有效成分用量67.5 g/hm²)于马铃薯块茎形成中期均匀喷雾施药,分别于施药后2 h、1、3、5、7、14、21、28、35、42 d采集马铃薯植株样品。每个点分别取2 kg,用四分法处理样品,最后取200 g装入样品袋,贴好标签后立即放入-20℃冰柜中保存,待测。

土壤消解动态试验单独施药,施药量与马铃薯植株消解动态试验相同,施药后2 h、1、3、5、7、14、21、28、35、42 d,用土钻采集0~10 cm土壤样品2 kg。除去土壤中的碎石、植物根茎等杂物,混匀后采用四分法留样200 g,装入样本容器中,贴好标签,于-20℃冰柜中保存,待测。

1.2.2 最终残留试验

最终残留试验设2个施药剂量:低剂量(750

g/hm²,甲霜灵有效成分用量45 g/hm²)和高剂量(1 125 g/hm²,甲霜灵有效成分用量67.5 g/hm²)。试验于马铃薯块茎形成中期开始喷雾施药,设施药3次和4次处理。每个处理3次重复,设空白对照小区。施药间隔7 d,末次施药后7、14、21 d分别采集马铃薯和土壤样品。马铃薯和土壤最终样品随机取样,其中土壤最终样品取0~15 cm土层,马铃薯样品去除表面土壤。用四分法缩分样品,最后取200 g装入样本容器中,贴好标签,于-20℃冰柜中保存,待测。

1.3 分析方法

1.3.1 色谱测定条件

色谱柱 Shim-pack XR-ODS II 色谱柱(75 mm×2.0 mm,2.2 μm);柱温:室温;样品室温度:15℃;进样体积:1 μL ;流速:0.4 mL/min。采用0.10%甲酸水溶液(A)和乙腈(B)组成的流动相进行梯度洗脱。洗脱程序:0~0.7 min,90%→10%(A);0.7~1.5 min,10%(A);1.5~2.0 min,10%→90%(A);2.0~2.5 min,90%(A)。质谱条件:电喷雾离子源ESI(+);毛细管电压3.5 kV;加热块温度400℃;干燥气温度250℃;干燥气流量1.5 L/min;雾化气流量:3 L/min;反应气(Ar)压力230 kPa。甲霜灵定量离子色谱图见图1。

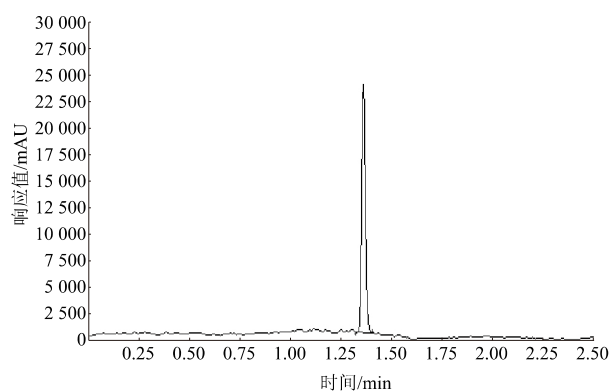


图1 甲霜灵定量离子色谱图(0.002 mg/L)

1.3.2 样品前处理

称取混匀样品10.0 g(植株5.0 g)于50 mL具塞离心管内,加入5 mL去离子水、10 mL含有1.5%氨水的乙腈溶液,涡旋2 min,加入6 g氯化钠,剧烈振摇1 min,4 000 r/min下离心5 min。植株样品取上清液约1 mL,转移至装有30 mg GCB的2 mL离心管内,涡旋1 min,静置后,取上清液过0.22 μm 有机滤膜,待测;马铃薯和土壤样品取上清液约1 mL,转移至装有50 mg PSA的2 mL离心管内,涡旋1 min,静置后,取上清液过0.22 μm 有机滤膜,待测。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的确定

采用直接进样,在电喷雾电离ESI(+)方式下对甲霜灵标样溶液进行全扫描(m/z 50~500)。试验结果表明:正离子扫描模式可使甲霜灵具有较好的电离效果,并获得特征离子峰 $[M+1]$ (m/z 280.35)为母离子。通过进一步优化碰撞电压等参数,分别获得定量离子对(m/z) 280.35/192.15和定性离子对(m/z) 280.35/220.10、280.35/150.15,质谱图见图2。

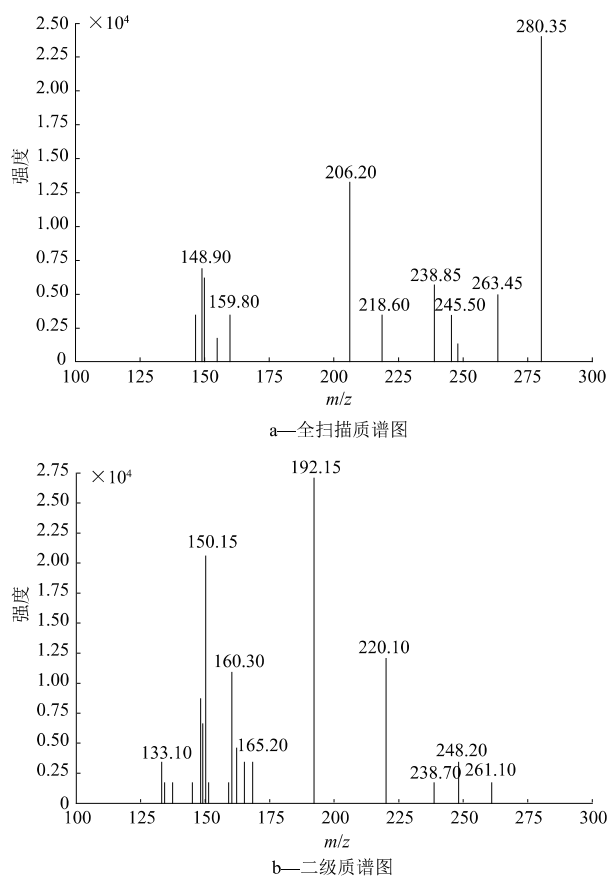


图2 甲霜灵的全扫描质谱图和二级质谱图

2.2 线性范围及定量限

将1 000 mg/L甲霜灵标样母液,用乙腈稀释配制2.5、0.5、0.1、0.01、0.002 mg/L系列标样工作溶液。按1.3.1色谱条件进样,重复3次。以进样质量浓度为横坐标,对应峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。甲霜灵质量浓度为0.002~2.5 mg/L时,线性关系良好,线性方程为 $y=8\,700\,044x+586\,114$,相关系数为0.996 0。通过最小添加水平得到甲霜灵在马铃薯、马铃薯植株、土壤中的定量限(LOQ)为0.005 mg/kg。

2.3 添加回收率和精密度

在马铃薯、土壤和植株空白样品中,分别添加

不同质量浓度的甲霜灵标样溶液,进行回收率试验(见表1)。结果表明,甲霜灵在马铃薯、土壤和植株中的回收率为80.2%~104.9%,相对标准偏差(RSD)为0.6%~7.3%,符合农药残留分析标准要求。

表1 甲霜灵在马铃薯、土壤和植株中添加回收率试验结果

基质	添加质量分 数(mg·kg ⁻¹)	回收率/%					平均值	RSD/%
		1	2	3	4	5		
马 铃 薯	0.005	91.2	81.5	82.4	80.2	81.6	83.4	5.3
	0.050	95.4	93.8	97.6	90.2	86.9	92.8	4.6
	0.500	103.9	94.0	96.4	87.4	87.6	93.8	7.3
土 壤	0.005	98.4	99.3	98.2	99.0	89.7	96.9	4.2
	0.050	98.4	101.0	98.9	98.8	95.7	98.6	1.9
	1.000	103.3	103.7	104.9	103.3	103.6	103.8	0.6
植 株	0.005	96.2	95.8	98.4	98.0	89.5	95.6	3.7
	0.050	91.7	90.8	92.9	93.3	94.2	92.6	1.5
	5.000	93.1	95.1	101.4	101.9	101.3	98.6	4.2

2.4 在植株和土壤中的消解动态

消解动态试验结果表明:甲霜灵在植株及其土壤中降解均较快,消解动态符合一级动力学方程,结果见表2。甲霜灵在植株中的半衰期为1.5~3.4 d,在土壤中的半衰期为9.0~13.4 d。

表2 甲霜灵在植株和土壤中的消解动态

试验年份	基质	试验地	消解动态方程	相关系数	半衰期/d
2016	植株	山东	$C=1.772 e^{-0.2032t}$	-0.930	3.4
		吉林	$C=1.747 e^{-0.2964t}$	-0.969	2.3
	土壤	山东	$C=0.340 e^{-0.0518t}$	-0.961	13.4
		吉林	$C=0.074 e^{-0.0592t}$	-0.981	11.7
2017	植株	山东	$C=2.398 e^{-0.3411t}$	-0.859	2.0
		吉林	$C=5.406 e^{-0.0454t}$	-0.990	1.5
	土壤	山东	$C=0.515 e^{-0.0766t}$	-0.956	9.0
		吉林	$C=0.149 e^{-0.0559t}$	-0.959	12.4

2.5 在马铃薯和土壤中的最终残留

最终残留试验结果显示,甲霜灵在土壤中的残留量为0.020 8~0.395 0 mg/kg,马铃薯中甲霜灵残留量均处于较低水平,为<0.005~0.013 6 mg/kg。相比于生长于地下的马铃薯,土壤中甲霜灵残留较高。因此,马铃薯样品缩分时应去除表面土壤,避免土壤中甲霜灵带入到马铃薯样品中。

3 结论与讨论

研究建立了采用分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱测定马铃薯和土壤中甲霜灵残留量的分析方法。结果表明:甲霜灵在马铃薯、植株和土壤中的定量限(LOQ)均为0.005 mg/kg。在3种基质中,不同添加水平下甲霜灵回收率为80.2%~104.9%,相

对标准偏差为0.6%~7.3%。本研究采用QuEChERS方法提取净化,HPLC-MS/MS法快速检测马铃薯及土壤中甲霜灵,在提高方法灵敏度的同时,也提高了前处理的提取及净化效率。方法具有快速、简单、高效、成本低等特点,适用于在大量样品下快速、准确检测甲霜灵在马铃薯和土壤中的残留。甲霜灵在马铃薯植株和土壤中的残留消解均符合一级动力学方程,半衰期分别为1.5~3.4 d和9.0~13.4 d,甲霜灵在马铃薯植株和土壤中的降解速率均较快。马铃薯中甲霜灵最终残留量为<0.005~0.013 6 mg/kg,低于我国规定的马铃薯中甲霜灵最大残留限量(0.05 mg/kg)。本次试验供试农药为56%丙森·甲霜灵可湿性粉剂,但只研究了甲霜灵残留情况,丙森锌在马铃薯中的残留、消解情况需进一步研究。

参考文献

- [1] 刘洋,高明杰,罗其友,等.世界马铃薯消费基本态势及特点[J].世界农业,2014(5):119-124.
- [2] 冯立志,金杰,潘金菊,等.HPLC-MS/MS法快速测定氟啶胺在马铃薯及土壤中的残留[J].农药科学与管理,2017,38(12):25-34.
- [3] 黄冲,刘万才.近几年我国马铃薯晚疫病流行特点分析与监测建议[J].植物保护,2016,42(5):142-147.
- [4] 刘西莉,马安捷,林吉柏,等.精甲霜灵与外消旋体甲霜灵对掘氏疫霉菌的抑菌活性比较[J].农药学报,2003,5(3):45-49.
- [5] 曹爱华,李义强,孙惠青,等.烟草及土壤中精甲霜灵残留分析方法和降解规律研究[J].中国烟草科学,2007,28(3):35-37;42.
- [6] 王爱民.几种药剂防治马铃薯晚疫病效果比较试验[J].农药科学与管理,2012,33(10):45-49.
- [7] Wang M Y, Zhang Q, Cong L J, et al. Enantioselective Degradation of Metalaxyl in Cucumber, Cabbage, Spinach and Pakchoi [J]. Chemosphere, 2014, 95: 241-246.
- [8] Malhat M F. Persistence of Metalaxyl Residues on Tomato Fruit Using High Performance Liquid Chromatography and QuEChERS Methodology [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2017, 10 (S1): 765-768.
- [9] Farajzadeh M A, Hojghan A S, Mogaddam M R A. Development of a New Temperature-Controlled Liquid Phase Microextraction Using Deep Eutectic Solvent for Extraction and Preconcentration of Diazinon, Metalaxyl, Bromopropylate, Oxadiazon, and Fenazaquin Pesticides from Fruit Juice and Vegetable Samples Followed by Gas Chromatography-Flame Ionization Detection [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2018, 66: 90-97.
- [10] Liu C Y, Wan K, Huang J X, et al. Behavior of Mixed Formulation of Metalaxyl and Dimethomorph in Grape and Soil Under Field Conditions [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 84: 112-116.
- [11] 陈莉,贾春虹,朱晓丹,等.精甲霜灵在西瓜和土壤中的残留动态[J].农药,2010,49(4):282-283.
- [12] 陈莉,贾春虹,戴荣彩,等.精甲霜灵水分散粒剂在葡萄和土壤中的残留试验[J].农药,2008,47(3):195-197.
- [13] 陈莉,朱晓丹,贾春虹,等.精甲霜灵与百菌清在黄瓜和土壤中的残留降解规律研究[J].安徽农业科学,2011,39(27):16626-16628;16647.
- [14] 韩丙军,汤建彪,彭黎旭,等.精甲霜灵在西红柿上的降解残留研究[J].热带农业科学,2009,29(1):52-53.
- [15] 中华人民共和国农业部. NY/T 788—2004 农药残留试验准则[S].北京:中国农业出版社,2004.
- [16] 农业部农药检定所. 农药登记残留田间试验标准操作规程[M].北京:中国标准出版社,2007:48-52. (责任编辑:顾林玲)

《农药》杂志(中文核心)2019年征订启事

《农药》是由沈阳化工研究院主办的全国性综合农药技术刊物,1958年创刊,月刊,中文核心期刊,中国科技核心期刊,美国《化学文摘》信息源期刊,国内外公开发行。

《农药》杂志遵循“研究推广农药技术,推动农药科技进步,提高农业环保意识,促进农业可持续性发展”的办刊宗旨,本着普及与提高相结合原则,报道农药科研、生产、加工、分析、应用等方面的成果、技术、信息、动态、经验以及农药生产过程的三废治理及副产物的综合利用,国内外农药新品种、新剂型和新用法,国内病虫害发生趋势,农药药效试验、田间应用、使用技术改进及毒性、作用机制、残留动态等内容。

《农药》多年来深受科研、生产及植保工作者的厚爱,成为农药研究、生产、销售、应用部门的知心朋友,荣获全国石油和化工行业优秀报刊一等奖。

全国各地邮局订阅 邮发代号 8-60,每册定价 30 元,全年定价 360 元。

编辑部订阅 沈阳市铁西区沈辽东路 8 号 《农药》编辑部 邮编:110021

电话(传真):024-85869187 E-mail: nongyao@sinochem.com

开户行:工行北京复外支行 账号:0200048519200575803 单位名称:沈阳化工研究院有限公司

汇款时一定注明 农药杂志刊款。

请订户汇款之后将刊款所开发票抬头、杂志邮寄地址、联系人及电话发到 nongyao@sinochem.com。