

雷琪, 于福利, 王素琴, 等. 多杀霉素在花椰菜中的残留量分析与评价[J]. 农药, 2016, 55(5): 374-376.

## 多杀霉素在花椰菜中的残留量分析与评价

雷琪, 于福利, 王素琴, 王旭

(陕西省农药管理检定所, 西安 710003)

**摘要** [目的]建立花椰菜中多杀霉素残留的液质串联快速分析检测方法,评价多杀霉素在花椰菜上的消解趋势、残留水平。[方法]采用乙腈匀浆后,用碳酸钠调pH值为10,再超声提取,抽滤浓缩后用饱和氯化钠盐析,二氯甲烷萃取、有机相浓缩至近干,甲醇定容后过0.22 μm滤膜,采用液相色谱-质谱法进行检测。[结果]该分析方法的多杀霉素在花椰菜植株中的添加回收率为85.6%~90.3%,相对标准偏差为2.2%~4.1%;在花椰菜中的添加回收率为85.1%~101.7%,相对标准偏差为2.5%~4.3%,最低检出质量分数为0.02 mg/kg。[结论]方法简便、快速、准确度高、精密度好。

**关键词** 多杀霉素;花椰菜;残留量;分析;评价

中图分类号:TQ450.2 文献标志码:A 文章编号:1006-0413(2016)05-0374-03

DOI:10.16820/j.cnki.1006-0413.2016.05.019

## Analysis and Evaluation of Spinosad Residues in Cauliflower

LEI Qi, YU Fu-li, WANG Su-qin, WANG Xu

(Institute for the Control of Agrochemicals of Shaanxi Province, Xi'an 710003, China)

**Abstract:** [Aims] The aims were to establish a method for rapid analysis of spinosad by LC-MS/MS, and evaluate the degradation trend and residues of spinosad in cauliflower. [Methods] The samples were extracted with acetonitrile, and the pH value of homogenate was adjusted to 10 with sodium carbonate solution, then the homogenate was suction filtration concentrated, salted out with saturated sodium chloride solution extracted by dichloromethane, finally, organic phase was evaporated to near dryness, filtered after constant volume with methanol, detected by LC-MS/MS. [Results] The recovery rate of spinosad in cauliflower plant was 85.6-90.3%, the relative standard deviation was 2.2-4.1%. The recovery rate of spinosad in cauliflower was 85.1-101.7%, the relative standard deviation was 2.5-4.3%, and the limit of detection was 0.02 mg/kg. [Conclusions] The method has the advantage of fast, simple, accurate and good repeatability.

**Key words:** spinosad; cauliflower; residue; analysis; evaluation

多杀霉素(spinosad)是在刺糖多胞菌(*Saccharopolyspora spinosa*) 发酵液中提取的一种大环内酯类无公害高效生物杀虫剂。产生多杀霉素的亲本菌株土壤放线菌多刺糖多胞菌(*Saccharopolyspora spinosa* Metz & Yao)最初分离自加勒比的一个废弃的酿酒场<sup>[1]</sup>。多杀霉素的作用方式新颖,可以持续激活靶标昆虫乙酰胆碱烟碱型受体,但其结合位点不同于烟碱和吡虫啉。多杀霉素也可以影响GABA受体,但作用机制不清楚。目前还不知道是否与其他类型的杀虫剂有交互抗性。多杀霉素可以引起靶标植食性昆虫如毛虫、潜叶虫、蓟马和食叶性甲虫迅速死亡,尽管管理部门强烈要求在抗性未出现时使用,该化合物的中度残留活性降低了抗性和群发生的可能性。当以有效成分12~150 g a.i./hm<sup>2</sup>应用时,未发现有害害。它是现今使用广泛的一种低毒、低残留、广谱、触杀性杀虫剂。与多杀霉素相关的分析方法主要包括对原药含量及残留量的检测,如高效液相色谱法<sup>[2-3]</sup>、免疫法<sup>[4]</sup>以及高效

液相色谱质谱联用法<sup>[5-8]</sup>。

本文采用超高效液相色谱-串联质谱对目标化合物在花椰菜上的残留进行检测与分析,质谱法有效分离由于样品基质的复杂性所带来的干扰,实验结果表明方法简便、快速、定量准确,灵敏度和各项技术指标均满足残留检测的要求。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要仪器

液相色谱-质谱联用仪3200 Q-Trap,美国AB Sciex公司;液相色谱仪LC-20ADXR,日本岛津公司;电子天平BP 211D,德国赛多利斯公司;电子天平TD 5102,余姚金诺天平仪器公司;超声波清洗器TCQ-250,北京医疗设备二厂;实验室超纯水机Dura 12FV,泽拉布仪器科技(上海)有限公司。

收稿日期 2016-02-25 修返日期 2016-04-18

作者简介:雷琪(1982—)女,陕西丹凤人,主要从事农药质量与残留检测工作。Tel:029-87337703 E-mail:1094543812@qq.com。

1.2 主要试剂

多杀霉素标准品 94.0%, 德国Labor Dr. Ehrenstorfer-Schafers公司; 甲醇、二氯甲烷: 色谱纯, 天津科密欧公司; 乙腈: 色谱纯, 美国TEDIA公司; 氯化钠、碳酸钠: 分析纯, 广州市金华大化学试剂有限公司, 150 °C烘箱中烘4 h。

1.3 样品处理

准确称取试样20.0 g于组织捣碎机中, 加入100.0 mL乙腈, 匀浆后调pH值为10后, 恒温(30 °C)超声提取1~1.5 h, 将上清液抽滤至500 mL平底烧瓶, 再分别用100 mL乙腈分3次清洗残渣, 一并滤入平底烧瓶, 在45 °C水浴中减压浓缩至约10 mL。将该浓缩液转入250 mL分液漏斗, 再加入100.0 mL饱和氯化钠溶液, 混合均匀, 用二氯甲烷萃取3次, 每次50 mL, 合并二氯甲烷相, 在40 °C水浴中减压浓缩至近干。用甲醇转移定容于5 mL刻度试管中, 过0.22 μm滤膜待测。

1.4 检测条件

1.4.1 液相色谱条件

色谱柱: Thermo Hypersil Gold C<sub>18</sub> 2.1 mm × 150 mm, 5 μm; 流动相: 乙腈-水(体积比80:20); 柱流速: 0.15 mL/min; 柱温: 室温; 进样体积: 5.0 μL。

1.4.2 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(ESI源); 扫描方式: 正离子模式; 电离电压: 5.4 kV; 雾化器压力: 379.2 kPa; 辅助气压力: 69.0 kPa; 毛细管温度: 350 °C; 扫描模式: 选择反应监测(SIM); 二级质谱碰撞能量: 20 eV; 二级质谱扫描离子带宽: *m/z* 3.0; 定量监测离子: *m/z* 732/142。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理条件的选择

花椰菜样品中含有一定量的水分, 因多杀霉素在水中的溶解度低, 易溶于乙腈和甲醇等有机溶剂, 所以采用饱和氯化钠溶液与乙腈溶液进行提取达到最佳分层效果。

2.2 测试条件的选择

在正离子模式下, 通过离子监测的方式选择合适的碎裂电压, 比较发现540 V的灵敏度较高; 再通过离子扫描方式, 首先确定母离子为732, 通过击碎母离子确定子离子142, 选择定量离子对为732/142, 多杀霉素保留时间约为3.4 min。

2.3 标准曲线

在上述质谱条件下, 对不同质量浓度标样溶液分别进样, 得到响应值, 以多杀霉素标准溶液质量浓度为横坐标(*x*)、峰面积为纵坐标(*y*)绘制标准曲线。多杀霉素的线性方程为  $y = 5\ 832\ 810\ x - 239\ 596$  相关系数为  $R^2 = 0.9967$ 。

2.4 添加回收率与精密度

分别在空白花椰菜、花椰菜植株样品中添加3个质量分数的多杀霉素标准溶液, 每个质量分数重复5次, 用上述分析方法测定回收率。添加色谱图见图1。

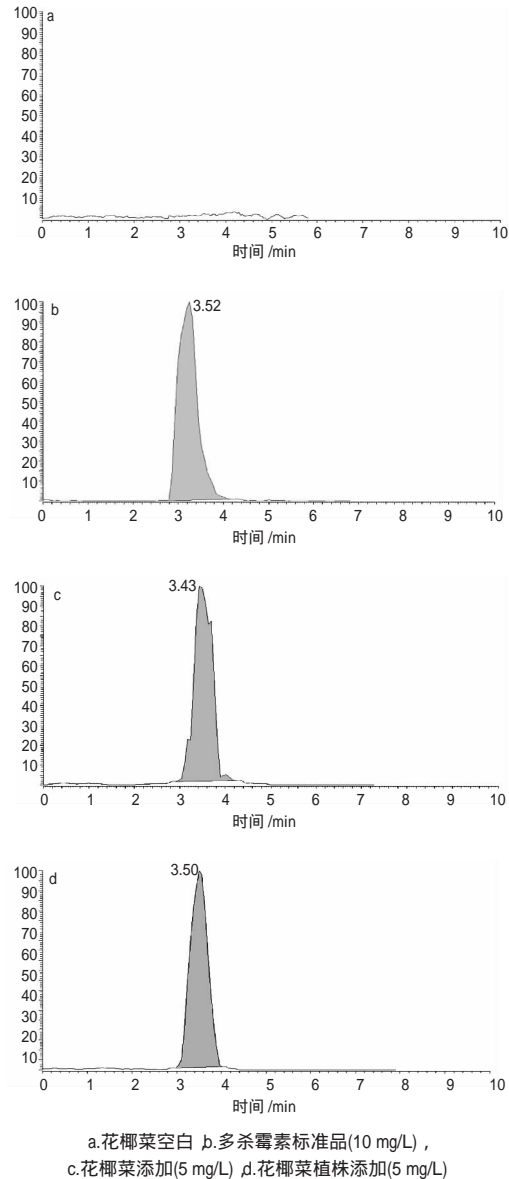


图1 多杀霉素在样品中的典型色谱图

由表1和表2可见, 多杀霉素在花椰菜植株中添加0.2~5.0 mg/kg, 回收率85.6%~90.3%, 相对标准偏差小于4.1%; 在花椰菜中添加0.2~5.0 mg/kg, 回收率85.1%~101.7%, 相对标准偏差小于4.3%。

表1 花椰菜植株中多杀霉素的添加回收率

化合物	添加质量分数 / (mg·kg <sup>-1</sup> )	回收率 /%					RSD/ %	
		1	2	3	4	5		
多杀霉素	0.2	83.4	86.2	85.8	88.2	84.3	85.6	2.2
	2.0	88.3	89.6	94.3	84.2	88.1	88.9	4.1
	5.0	92.4	85.1	89.2	90.2	94.4	90.3	3.9

表2 花椰菜中多杀霉素的添加回收率

化合物	添加质量分数 / (mg·kg <sup>-1</sup> )	回收率 /%					RSD/ %	
		1	2	3	4	5		
多杀霉素	0.2	86.5	81.9	85.4	84.4	87.2	85.1	2.5
	2.0	89.6	90.6	94.2	99.8	92.4	93.3	4.3
	5.0	102.2	99.1	105.3	98.8	103.0	101.7	3.0

### 2.5 最低检出量和最低检出质量分数

仪器对多杀霉素的最低检出量为0.25 ng 根据添加回收率实验,在上述色谱条件下多杀霉素在花椰菜、花椰菜植株中的最低检出质量分数均为0.05 mg/kg。

### 2.6 多杀霉素在花椰菜植株中的消解速率评价

试验结果表明:多杀霉素在花椰菜植株中的原始沉积量较小,在0.188~0.631 mg/kg之间,1 d时降解50%以上,所以判定半衰期均很小,在花椰菜上属于消解较快的农药。

### 2.7 试验影响因子与残留量相关性分析

从多杀霉素在花椰菜植株中的消解动态试验数据来看,多杀霉素在花椰菜植株上原始沉积量较小,这主要是由于多杀霉素用药量小。多杀霉素在植株中降解很快,应该与多杀霉素见光易分解、水解较快的化学性质有关。

目前,我国暂未制定多杀霉素在花椰菜上的最高残留限量标准,在结球甘蓝、芸薹属蔬菜中的残留限量标准为2.0 mg/kg(GB 2763—2014)。欧盟在花椰菜上的残留限量为2 mg/kg。暂以2.0 mg/kg为标准,多杀霉素无论低剂量(有效成分30 g a.i./hm<sup>2</sup>)还是高剂量(有效成分45 g a.i./hm<sup>2</sup>),施药2~3次,间隔3、5、7 d后,多杀霉素在花椰菜上的残留

量均低于我国多杀霉素在结球甘蓝、芸薹属蔬菜中的残留限量标准和欧盟的标准2.0 mg/kg。

## 3 小结

根据残留试验结果,并结合已经登记的多杀霉素的使用方法,建议5%多杀霉素悬浮剂防治花椰菜小菜蛾,推荐有效成分用药量为22.5~30 g a.i./hm<sup>2</sup>,每季最多使用2次,安全间隔期5 d。

### 参考文献:

- [1] 杨成对, 宋莉辉. 多杀霉素及其光照降解产物分析[J]. 高等学校化学学报, 2007, 11(28): 2056-2059.
- [2] 许爽, 杨仁斌, 谢莉, 等. 多杀霉素在甘蓝环境中的残留分析方法[J]. 农药, 2012, 53(3): 504-505.
- [3] 熊健, 李能威, 叶君, 等. 多杀霉素的高效液相色谱测定[J]. 现代食品科技, 2009, 25(6): 704-706.
- [4] DEBRA L Y, CHARLES A M, SHELDON D W, *et al.* Determination of Shinosad and Its Metabolites in Food and Environmental Matrices.3. Immunoassay Methods [J]. J Agric Food Chem, 2000, 48: 5146-5153.
- [5] 袁文悦. 超高效液相色谱-串联质谱检测蔬果中多杀霉素的残留[J]. 农药, 2014, 53(7): 504-505.
- [6] 孙敏, 曹赵云, 刘慧, 等. PSA分散固相萃取和高效液相色谱-质谱法测定蔬菜中多杀霉素的残留量 [J]. 分析试验室, 2010(8): 76-80.
- [7] 张缙, 杨黎忠, 林立毅, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食品中多杀菌素A和D的残留量[J]. 色谱, 2011(7): 75-80.
- [8] 王凯, 李建中, 宋祥梅, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定多杀霉素在甘蓝和土壤中的残留及消解动态 [J]. 农药学报, 2012, 14(4): 435-439.

责任编辑 李新

## 先正达在新加坡开放种子健康研究中心支撑亚太地区业务

先正达近日在新加坡正式开放一处种子健康研究中心,该中心是先正达在全球的第十二处以及在亚太地区的第二处研究中心,将致力于为南亚和东南亚市场服务。该中心将成为种子处理技术以及产品应用、质量管控、培训、种子科学和产品支持的集成化中心。

新加坡种子健康研究中心位于科学园区 II Kendall 实验室,将为该区域的所有农民、种子公司以及渠道合作者带去综合技术和经验。中心将支撑当地市场的需求,帮助商业伙伴提高种子处理的技术水平,解决疑难,理解法规要求,从而提高他们的种子品质,实现产量最大化。

先正达种子健康全球主管 Ioana Tudor 表示,“先正达的种子健康品牌是全球种子处理的领先品牌,可提供产品、应用和服务的独特组合。这一举措可确保高效使用我们的种子处理产品,使得种子的遗传潜力发挥到最大。新的研究中心将进一步扩大我们在亚太地区的业务能力,支撑客户的需求。”

“帮助种植者增加产量,生产可靠和高品质的农作物是我们在亚太地区开展业务的立足点。”先正达亚太区主管 Tina Lawton 说道,“我们相信技术是一切的基础。拥有了新加坡种子健康研究中心之后,我们可以向种植者拓展我们的解决方案,一同面对农田挑战。该中心同时也对我们的绿色增长计划给予支持。”