

# 气相色谱-质谱法测定乙螨唑在苹果和土壤中的残留及消解动态

官 帅<sup>a</sup>, 张树秋<sup>a,b</sup>, 李慧冬<sup>a</sup>, 杜红霞<sup>b</sup>,  
方丽萍<sup>b</sup>, 董 焜<sup>b</sup>, 陈子雷<sup>\*,b</sup>

(山东省农业科学院 a. 农业质量标准与检测技术研究所, b. 山东省食品质量与安全检测技术重点实验室, 济南 250100)

**摘 要:**采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)法,测定了乙螨唑在苹果和土壤中的残留及消解动态。土壤样品经丙酮提取,苹果样品经 V(丙酮):V(乙酸乙酯)=1:1混合溶液提取,两者均无需净化,采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)仪测定。结果表明:在 0.01、0.1 和 1 mg/kg 3 个添加水平下,乙螨唑在苹果中的平均回收率为 93%~96%,相对标准偏差(RSD)为 2.8%~8.0%;在土壤中的平均回收率为 91%~104%,RSD 为 0.70%~8.3%;最小检出量为 0.001 ng,最低检测浓度为 0.01 mg/kg。国际食品法典委员会(CAC)、中国和美国均未制定乙螨唑在苹果上的最大残留限量值(MRL),日本规定乙螨唑在苹果上的 MRL 值为 2.0 mg/kg。本研究参考日本规定,采用 150 g/L 乙螨唑悬浮剂按有效成分 30 mg/L 剂量(推荐剂量的 1.5 倍)施药,其在苹果和土壤中的半衰期分别为 7.4~14.2 d 和 4.2~18.1 d,施药后 21 d 苹果中乙螨唑的最终残留量 $\leq$ 1.65 mg/kg。

**关键词:**乙螨唑;苹果;残留;气相色谱-质谱

中图分类号:O657.63;TQ450.2

文献标志码:A

文章编号:1008-7303(2015)04-0480-06

## Residues and decline study of etoxazole in apple and soil by gas chromatography-mass spectrometry method

Guan Shuai<sup>a</sup>, Zhang Shuqiu<sup>a,b</sup>, Li Huidong<sup>a</sup>, Du Hongxia<sup>b</sup>,  
Fang Liping<sup>b</sup>, Dong Zhan<sup>b</sup>, Chen Zilei<sup>\*,b</sup>

(a. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products, b. Shandong Provincial Key Laboratory of Test Technology on Food Quality and Safety, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Ji'nan 250100, China)

**Abstract:** A gas chromatography-mass spectrometry (GS-MS) method was developed for determining etoxazole residues in apple and soil. The soil samples were extracted with acetone and the apple samples were extracted with a mixture of proportionate acetone and ethyl acetate(1:1, V/V). All the samples were tested by GC-MS without cleanup. Results showed that the ranges of average recoveries and relative standard deviations of the method were 93% to 96% in apple and 91% to 104% in soil, 2.8% to 8.0% in apple and 0.70% to 8.3% in soil respectively, at fortified levels of 0.01 to 1 mg/kg. The limit of detection was estimated to be 0.001 ng, and the limit of quantification was

收稿日期:2015-03-03;录用日期:2015-05-18.

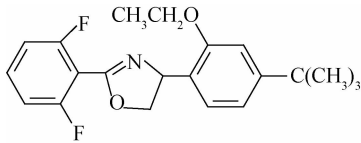
作者简介:官帅,男,硕士,研究实习员,主要从事农药残留检测研究, E-mail:563780708@qq.com; \* 陈子雷,通信作者(Author for correspondence),男,硕士,研究员,主要从事食品质量安全和农药残留快速检测研究, E-mail:czl7274@163.com

基金项目:山东省农业重大应用技术创新课题;山东省农业科学院重大科技成果培育计划(2015CGPY04).

0.01 mg/kg. International codex alimentarius commission (CAC), China and the United States do not stipulate the MRL of etoxazole in apple but the MRL is 2.0 mg/kg in Japan. Refer to the stipulation, sprayed with high dosage of 30 mg (*a. i.*)/L for etoxazole 150 g/L EW, the results of residue dynamics indicated that the half-lives of etoxazole in apple and soil were 7.4 – 14.2 d and 4.2 – 18.1 d, respectively. Terminal residues in apples were less 1.65 mg/kg after 21 days.

**Keywords:** etoxazole; apple; residue; gas chromatography-mass spectrometry

乙螨唑化学名称为(*RS*)-5-叔丁基-2-[2-(2,6-二氟苯基)4,5-二氢-1,3-噁唑-5-基]苯乙醚,结构式见 **Scheme 1**,是日本八洲化学公司于1994年开发的新颖噁唑类触杀型杀螨剂,可抑制螨正常蜕皮过程并具有杀卵活性,能有效控制螨的整个幼龄期(卵和若螨),此外还对雌性成螨有不育作用<sup>[1]</sup>。乙螨唑具有高效、低毒和对非靶标生物安全的特性,符合当今绿色杀虫剂的要求<sup>[2]</sup>。



**Scheme 1**

有关乙螨唑对螨虫的防治效果已有较多研究报告<sup>[3-7]</sup>,但其检测方法及其在不同作物上残留消解动态研究报道较少<sup>[8-11]</sup>。目前,中国<sup>[12]</sup>、国际食品法典委员会(CAC)和美国均未制定乙螨唑在苹果中的最大残留限量值(MRL值),日本规定苹果中乙螨唑的MRL值为2.0 mg/kg。鉴于此,笔者采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)法,测定了乙螨唑在苹果及土壤中的残留及消解动态,以期对乙螨唑在苹果上的合理使用及其MRL值的制定提供基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

99.1%乙螨唑(etoxazole)标准品,购自Dr. Ehrenstorfer GmbH公司。150 g/L乙螨唑悬浮剂,由深圳诺普信农化股份有限公司提供。氯化钠(用前烘干)及其余试剂均为分析纯。6890-5973气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司);IKA-T25高速匀浆机(德国艾卡公司);Heidolph LABOROTA 4001旋转浓缩蒸发器(德国海道夫公司)。

### 1.2 田间试验

田间试验分别于2012和2013年在山东省济南市和河南省焦作市进行。济南属暖温带大陆性季风气候,年日照总时数2 491~2 737 h,年平均日照百

分率为56%~62%。年平均气温14℃,年平均降水量650~700 mm。试验地土壤类型为砂壤,pH值为7.1~7.2,有机质含量0.9%~1.0%,各小区栽培条件一致。焦作的气候和土质条件跟济南类似。

土壤样本的采集:随机取点5~10个,用土钻采集深度为0~10 cm的土壤1~2 kg,除去碎石、杂草和植物根茎等杂物,混匀后采用四分法留样500 g,于-20℃条件下保存,备用。

苹果样本的采集:随机在试验小区内6~12个采样点采集2 kg生长正常、无病害、半成熟或成熟的苹果果实,采集部位遍及果树上中下部,切碎、混匀后采用四分法留样500 g,于-20℃条件下保存,备用。

1.2.1 乙螨唑在苹果中的消解动态试验 于苹果生长到成熟个体一半大小时喷施150 g/L乙螨唑悬浮剂。施药剂量为有效成分30 mg/L(推荐最高剂量的1.5倍),每小区施药量2 L。分别于施药后2 h及1、2、3、5、7、10、14、21、30、45 d采集苹果样品,每处理重复3次,结果取平均值。3棵苹果树作为一个小区,每小区面积30 m<sup>2</sup>。处理间设保护隔离区,另设空白对照。

1.2.2 乙螨唑在土壤中的消解动态试验 另选一块30 m<sup>2</sup>的地块,与苹果树同期施药,施药剂量为30 g(150 g/L乙螨唑悬浮剂制剂用量)。分别于施药后2 h及1、2、3、5、7、10、14、21、30、45、56 d采集土壤样品,另设空白对照。

1.2.3 乙螨唑的最终残留试验 设高剂量有效成分30 mg/L(推荐高剂量的1.5倍)和低剂量有效成分20 mg/L(推荐高剂量)两个施药剂量,同时设1次施药和2次施药两个处理,每处理重复3次。3棵苹果树作为一个小区,每个小区面积30 m<sup>2</sup>。施药间隔期7 d。采样时间距离最后一次施药的间隔时间为7、14、21和28 d,另设空白对照。

### 1.3 分析方法

1.3.1 气相色谱-质谱检测条件 DB-5MS色谱柱(30 m × 0.32 mm, 0.25 μm);柱温80℃保持2 min,以20℃/min的速率升温至150℃,再以

6 °C/min升温至 280 °C,保持 1min;进样口温度 270 °C;进样量 1 μL;离子源为 EI 源;离子源温度 230 °C;保留时间 23.30 ~ 23.40 min;选择离子 ( $m/z$ ) 为 300、359 和 330,其中 330 为定量离子;碰撞能量 70 eV。

1.3.2 样品提取与净化 苹果样品:称取苹果样品 25 g,加入 100 mL  $V$ (乙酸乙酯): $V$ (丙酮) = 1:1 的混合溶液,高速匀浆 60 s,转移至加有 10 g 氯化钠的 100 mL 具塞量筒中,摇匀,静置 1h。准确移取 20 mL 上层提取液,旋蒸浓缩至近干,用丙酮定容至 5.0 mL,待 GC-MS 检测。

土壤样品:称取土壤样品 20 g,依次加入 10 mL 水和 40 mL 丙酮,超声提取 15 min;分两次加入丙酮各 30 mL,分别超声提取 15 min。合并提取液至加有 10 g 氯化钠的 100 mL 具塞量筒中,摇匀,静置 1 h。准确移取 2 mL 上层液,待 GC-MS 检测。

#### 1.4 标准曲线的制作与添加回收试验

1.4.1 标准曲线制作 称取 10.1 mg 乙螨唑标准品于 10 mL 容量瓶中,用丙酮定容至刻度,再用丙酮稀释成 100.0、10.0、5.0、2.0、1.0、0.5、0.1 和 0.01 μg/mL 的系列标准溶液,按 1.3.1 节的条件测定,以乙螨唑标准溶液质量浓度为横坐标,以其离子峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

1.4.2 添加回收试验 分别在空白苹果和土壤样品中添加 0.01、0.1 和 1 mg/kg 3 个水平的乙螨唑标准溶液,每个水平重复 5 次,按 1.3.1 节的条件测定,计算添加回收率及相对标准偏差 ( $RSD$ )。

## 2 结果与分析

### 2.1 标准曲线和方法的灵敏度

结果表明:在 0.01 ~ 2.0 μg/mL 范围内,乙螨唑的峰面积( $y$ )与其质量浓度( $x$ )间呈良好的线性

相关性,线性方程为  $y = 15\ 689x - 705.14$ ,相关系数 ( $r$ ) 为 0.998 4。按 3 倍信噪比 ( $S/N$ ) 计算得到仪器对乙螨唑的最小检出量为 0.001 ng。

### 2.2 方法的准确度和精密度

添加回收试验结果(表 1)显示:在 0.01 ~ 1 mg/kg 3 个添加水平下,乙螨唑在苹果中的平均回收率介于 93% ~ 96% 之间, $RSD$  为 2.8% ~ 8.0%;在土壤中的平均回收率介于 91% ~ 104% 之间, $RSD$  为 0.7% ~ 8.3%。均满足残留分析的要求。由最低添加水平得到乙螨唑苹果和土壤中的最低检测浓度均为 0.01 mg/kg。相关色谱图见图 1。

表 1 乙螨唑在苹果和土壤中的添加回收试验结果

样品 Sample	添加水平 Fortified level/(mg/kg)	平均回收率 Average recovery/%	相对标准 偏差 $RSD$ /%
苹果 Apple	0.01	96	8.0
	0.1	94	2.8
	1	93	3.7
土壤 Soil	0.01	104	8.3
	0.1	103	4.0
	1	91	0.7

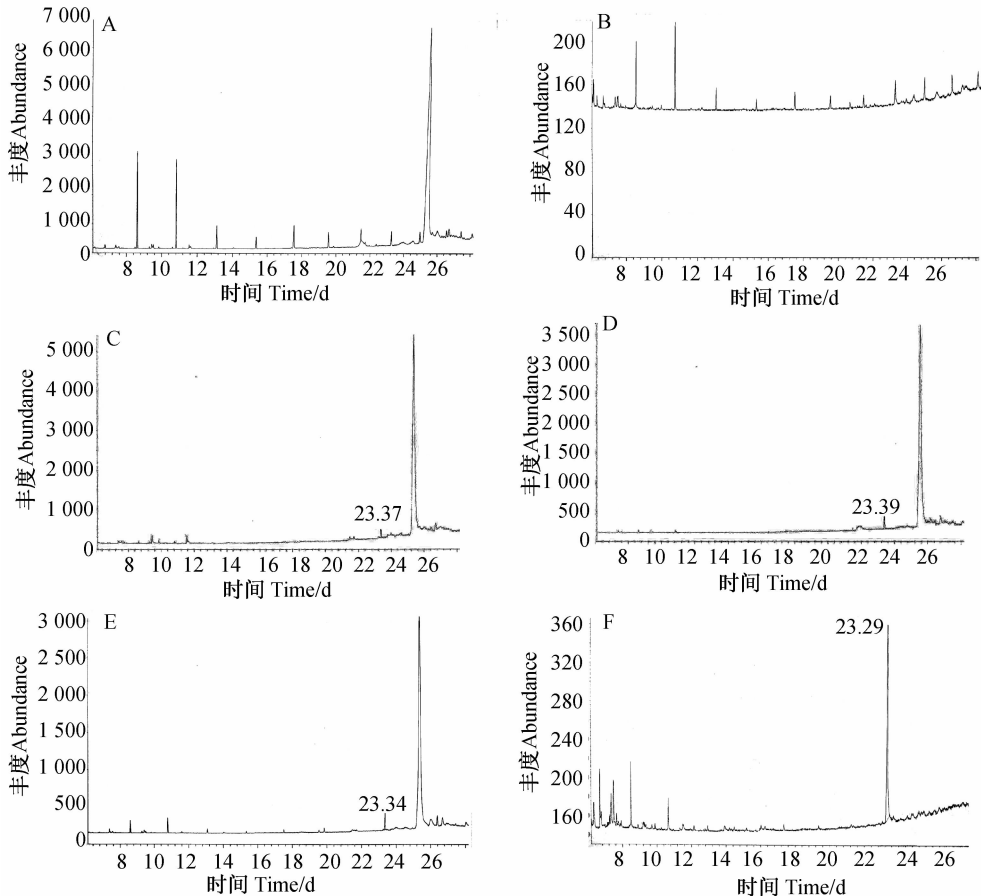
### 2.3 乙螨唑在苹果和土壤中的消解动态

从两年两地的试验数据(表 2 和图 2)可以看出:乙螨唑在苹果和土壤中的残留量均随着时间的延长而降低。药后 10 d 其在苹果和土壤中的消解率分别大于 68.53% 和 71.16%;药后 45 d 在苹果中的消解率达 90.37% 以上;药后 56 d 在土壤中的消解率达 95.71% 以上。消解曲线均符合一级反应动力学方程。其在苹果和土壤中的降解半衰期分别为 7.4 ~ 14.1 d 和 4.2 ~ 18.1 d,属易降解农药 ( $t_{1/2} \leq 30$  d)<sup>[13]</sup>。

表 2 乙螨唑在苹果和土壤中的消解动力学参数

Table 2 Kinetic equation parameters of etoxazole in apple and soil

样品 Sample	试验地点 Location	年份 Year	原始沉积量 Original residue/(mg/kg)	消解动力学方程 Decline dynamics equation	相关系数, $r$ Correlation coefficient, $r$	半衰期 Half-lives/d
苹果 Apple	山东	2012	0.73	$c_t = 0.362\ 9e^{-0.093\ 5t}$	-0.79	7.4
		2013	1.01	$c_t = 2.412\ 9e^{-0.066\ 6t}$	-0.94	10.4
	河南	2012	3.18	$c_t = 0.636\ 8e^{-0.048\ 7t}$	-0.88	14.2
		2013	1.86	$c_t = 1.086\ 8e^{-0.049\ 1t}$	-0.85	14.1
土壤 Soil	山东	2012	7.26	$c_t = 5.809\ 2e^{-0.123\ 3t}$	-0.92	5.6
		2013	8.11	$c_t = 6.110\ 3e^{-0.050\ 9t}$	-0.87	13.6
	河南	2012	9.87	$c_t = 3.623\ 8e^{-0.0384t}$	-0.88	18.1
		2013	3.66	$c_t = 2.258\ 8e^{-0.165\ 8t}$	-0.83	4.2



A. 苹果空白样品;B. 土壤空白样品;C. 苹果中添加乙螨唑(0.01 mg/kg);  
D. 土壤中添加乙螨唑(0.01 mg/kg);E. 苹果实际检测样品;F. 土壤实际检测样品。  
A. Apple blank; B. Soil blank;C. Apple sample fortified with 1 mg/kg etoxazole;  
D. Soil sample fortified with 1 mg/kg etoxazole;E. Sample of apple;F. Sample of soil.

图1 乙螨唑标准品和苹果、土壤样品的总离子流图

Fig. 1 TIC of etoxazole standard and difference sample of apple and soil

## 2.4 乙螨唑在苹果和土壤中的最终残留量

两年两地的试验结果(表3)表明:乙螨唑在苹果和土壤中的残留量均随着采收间隔期的延长而降低。采用150 g/L乙螨唑悬浮剂分别按有效成分20和30 mg/L的剂量对苹果施药1次和2次,距最后一次施药7、14、21和28 d时,苹果中乙螨唑的残留量范围分别为0.231~4.688、0.047~2.968、<0.01~1.650和<0.01~0.876 mg/kg;土壤中7和14 d时的分别为<0.01~2.222和<0.01~0.098 mg/kg,21和28 d时,均小于0.01 mg/kg。

## 3 结论与讨论

本研究建立了一套较为简便的提取苹果和土壤中乙螨唑残留的前处理和检测方法。与液相色谱-串联质谱法<sup>[9]</sup>相比,采用丙酮和V(乙酸乙酯):

V(丙酮)=1:1的混合溶液分别提取土壤和苹果中的乙螨唑,前处理过程简单,无需硅胶柱净化。与乙腈相比,丙酮和乙酸乙酯价格较低廉,成本低。选择GC-MS检测,乙螨唑出峰良好,抗杂质干扰能力强,具有操作简单、重现性好、检测灵敏度较高,符合农药残留分析要求,但出峰时间长,灵敏度相对较低。

鉴于CAC、美国和中国均未制定苹果上乙螨唑最大残留限量值。本研究参考日本规定苹果上乙螨唑最大残留限量值2.0 mg/kg,采用150 g/L乙螨唑悬浮剂按推荐高剂量(推荐剂量1.5倍)施药1~2次。施药后21 d,苹果中乙螨唑的残留量最高为1.65 mg/kg,低于日本规定的MRL值。因此,在苹果上使用150 g/L乙螨唑悬浮剂时,建议施药剂量最高为有效成分30 mg/L,施药1~2次,采收间隔期为21 d。

表 3 150 g/L 乙螨唑悬浮剂在苹果和土壤中的最终残留量  
Table 3 Terminal residues of etoxazole 150 g/L SC in apple and soil

	施药有效剂量 Dosage, a. i. / (mg/L)	施药次数/次 Times	采样间隔期 Harvest interval/d	残留量 Residue/(mg/kg)			
				2012		2013	
				山东 Shandong	河南 He'nan	山东 Shandong	河南 He'nan
苹果 Apple	20	1	7	0.231	0.644	0.568	2.953
			14	0.047	0.572	0.367	1.226
			21	<0.01	0.342	0.061	1.049
			28	<0.01	0.241	<0.01	0.279
		2	7	0.241	1.186	1.789	2.452
			14	0.168	0.398	0.580	0.728
	30	1	7	0.310	1.373	2.020	4.688
			14	0.285	1.103	0.593	2.790
			21	0.152	0.649	0.250	0.322
			28	0.107	0.546	<0.01	0.235
		2	7	0.574	2.794	3.245	4.760
			14	0.273	0.980	1.368	2.968
土壤 Soil	20	1	7	<0.01	0.508	0.076	<0.01
			14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			28	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		2	7	<0.01	0.160	0.060	0.395
			14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			28	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	30	1	7	<0.01	1.271	<0.01	2.222
			14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			28	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
2	7	0.184	0.983	0.181	1.520		
	14	0.098	<0.01	<0.01	<0.01		
	21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		
	28	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		

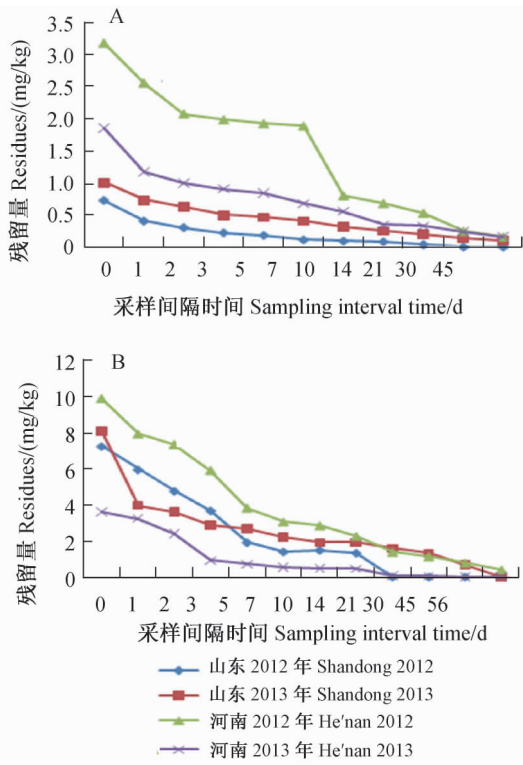


图2 乙螨唑在苹果(A)和土壤(B)中的残留消解曲线

Fig. 2 Residue decline curve of etoxazole in apple(A) and soil(B)

## 参考文献 (Reference):

- [1] 戴伟镔, 程志明. 新穎杀螨剂——乙螨唑的合成[J]. 浙江化工, 2009, 40(7): 7-9.  
Dai Wei'e, Cheng Zhiming. The synthesis of the new acaricide-etoxazole[J]. *Zhejiang Chem Ind*, 2009, 40(7): 7-9. (in Chinese)
- [2] 李永强, 于秀玲, 刘玉秀, 等. 新型2,4-二苯基-1,3-噁唑啉类杀螨剂的研究进展[J]. 农药学报, 2014, 16(6): 619-634.  
Li Yongqiang, Yu Xiuling, Liu Yuxiu, et al. Progress in the studies on 2,4-diphenyl-1,3-oxazoline acaricide [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2014, 16(6): 619-634. (in Chinese)
- [3] 黄美玲. 几种杀螨剂对柑橘红蜘蛛的防效对比[J]. 中国热带农业, 2014(3): 47-49.  
Huang Meiling. Several kinds of acaricide control effect of citrus red spider[J]. *China Tropic Agric*, 2014(3): 47-49. (in Chinese)
- [4] 王学贵, 张敏, 蒋素蓉. 乙螨唑及其复配剂防治柑桔全爪螨的田间试验初报[J]. 现代农药, 2005, 4(3): 33-35.  
Wang Xuegui, Zhang Min, Jiang Surong. The field trial of the etoxazole and its mixing with fenpropathrin against *Panoneychus citri* [J]. *Modern Agrochem*, 2005, 4(3): 33-35. (in Chinese)
- [5] 何淑青, 王守平, 王强. 苹果树山楂叶螨和金纹细蛾的药剂

防治试验[J]. 中国植保导刊, 2013, 33(11): 69-71.

He Shuqing, Wang Shouping, Wang Qiang. Apple trees *Tetranychus viennensis* and *Lithocolletis ringoniella* control test [J]. *China Plant Protect*, 2013, 33(11): 69-71. (in Chinese)

- [6] 何建红, 柯汉云, 洪文英, 等. 联苯肼酯等新型杀螨剂对草莓红蜘蛛的控制作用[J]. 浙江农业科学, 2012(11): 1546-1548.  
He Jianhong, Ke Hanyun, Hong Wenying, et al. Bifenazate such as a new kind of acaricide strawberry starscream control function[J]. *J Zhejiang Agric Sci*, 2012(11): 1546-1548. (in Chinese)
- [7] 岳建苏, 李鸿筠, 冉春. 乙螨唑及其复配剂对柑桔全爪螨田间药效试验[J]. 中国南方果树, 2013, 42(6): 54-55.  
Yue Jiansu, Li Hongjun, Ran Chun. Etoxazole and dispensing of *Panonychus citri* field efficacy trials[J]. *J Southern China Fruit Tree*, 2013, 42(6): 54-55. (in Chinese)
- [8] 姜宜飞, 李友顺, 王小丽. 乙螨唑110克/升悬浮剂高效液相色谱分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2009, 30(12): 36-38.  
Jiang Yifei, Li Youshun, Wang Xiaoli. Analytical method for the determination of etoxazole 110g/L SC by HPLC[J]. *Pestic Sci Admin*, 2009, 30(12): 36-38. (in Chinese)
- [9] 王蒙岑, 吴慧明, 刘少颖, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法分析乙螨唑在柑桔和土壤中的残留消解动态[J]. 农药学报, 2009, 11(4): 456-461.  
Wang Mengcen, Wu Huiming, Liu Shaoying, et al. Residue decline dynamics of etoxazole in orange and soil by UPLC-MS/MS[J]. *Chin J Pestic Sci*, 2009, 11(4): 456-461. (in Chinese)
- [10] Jin Jang, Rahman M M, El-Aty A M A, et al. Analysis of etoxazole in red pepper after major modification of QuEChERS for gas chromatography-nitrogen phosphorus detection [J]. *Biomed Chromatogr*, 2014, 28(6): 767-773.
- [11] Malhat F, Badawy H, Barakat D, et al. Determination of etoxazole residues in fruits and vegetables by SPE clean-up and HPLC-DAD [J]. *J Environ Sci Health, B; Pestic, Food Contam, Agric Wastes*, 2013, 48(5): 331-335.
- [12] GB 2763—2014, 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.  
GB 2763—2014, National food safety standard-maximum residue limits for pesticides in food [S]. Beijing: China Standard Press, 2014. (in Chinese)
- [13] 国家环境保护总局. 化学农药环境安全评价试验准则[Z]. 北京: 国家环境保护总局, 2003.  
State Environmental Protection Administration. Test guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides[Z]. Beijing: State Environmental Protection Administration, 2003. (in Chinese)

(责任编辑: 曲来娥)