DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260409002
引用格式: 祝世军, 史美佳, 郭海波, 等. 气相色谱法和气相色谱-质谱法检测果蔬中咪鲜胺及其代谢物残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(17): 93–101.
Zhu Shijun, Shi Meijia, Guo Haibo, et al. Determination of prochloraz and its metabolite residues in fruits and vegetables by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(17): 93–101. (in Chinese with English abstract).

气相色谱法和气相色谱-质谱法检测果蔬中咪鲜胺及其代谢物残留

祝世军, 史美佳, 郭海波, 严卓彦, 罗海军, 吴益春, 张 微, 鲁 华, 陆羚子, 蒋玲波, 吴豪益*

(舟山市食品药品检验检测研究院, 舟山 316021)

摘 要: 目的 建立改进的样本前处理步骤结合气相色谱法(gas chromatography, GC)结合电子捕获检测器(electron capture detector, ECD)以及气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)测定果蔬中咪鲜胺及其代谢物含量的方法。**方法** 以无水乙醇、二氯甲烷为基础的提取溶液来萃取样品中的咪鲜胺及其代谢物, 经旋转蒸发机试剂、无水硫酸镁配合吡啶盐酸盐水解、二氯甲烷复萃取、硫酸净化, 浓缩处理后用甲基叔丁基醚+抗坏血酸饱和丙酮溶液(9:1, *V*:*V*)定容, 针式滤膜过滤后测定。**结果** 采用本方案对果蔬中咪鲜胺进行加标回收测定, 其中 GC 结合 ECD 法测定回收率为 95%~118%, 相对标准偏差为 3.95%~4.89% (*n*=6); 检出限 0.01 mg/kg; GC-MS 加标回收率为 92%~108%, 相对标准偏差为 3.39%~4.35% (*n*=6); 检出限 0.001 mg/kg。**结论** 与当前 GB 23200.121—2021《食品安全国家标准 植物源性食品中 352 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》相比, 该方法能够在较短时间内完成果蔬中咪鲜胺及其代谢物残留量分析, 且在灵敏度、精确度、检测成本等方面更具技术优势, 为果蔬基质中咪鲜胺及其代谢物残留量检测提供了可靠的技术方案和研究思路。

关键词: 咪鲜胺; 气相色谱法; 气相色谱-质谱法
中图分类号: TS255.7; TS207.3 **文献识别码:** A **文章编号:** 2095–0381(2026)17–0093–09

Determination of prochloraz and its metabolite residues in fruits and vegetables by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry

ZHU Shi-Jun, SHI Mei-Jia, GUO Hai-Bo, YAN Zhuo-Yan, LUO Hai-Jun, WU Yi-Chun, ZHANG Wei, LU Hua, LU Ling-Zi, JIANG Ling-Bo, WU Hao-Yi*

(*Zhoushan Institute for Food and Drug Control*, *Zhoushan* 316021, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish an improved sample pretreatment procedure combined with gas chromatography (GC) coupled with an electron capture detector (ECD) and gas chromatography-tandem mass

收稿日期: 2026-04-09
第一作者: 祝世军(1972—), 男, 工程师, 主要研究方向为渔农产品质量检测。E-mail: zhushijun9007@qq.com
***通信作者:** 吴豪益(1999—), 男, 硕士, 主要研究方向为生物与医药。E-mail: 18758121895@163.com

spectrometry (GC-MS) for the determination of prochloraz and its metabolites in fruits and vegetables. **Methods** Prochloraz and its metabolites were extracted from samples using a solvent mixture based on anhydrous ethanol and dichloromethane. The extract was subjected to rotary evaporation, followed by hydrolysis with anhydrous magnesium sulfate in the presence of pyridine hydrochloride, re-extraction with dichloromethane, purification with sulfuric acid, and concentration. The final residue was reconstituted with a mixture of methyl tert-butyl ether and ascorbic acid-saturated acetone solution (9:1, *V*:*V*), filtered through a syringe filter and analyzed. **Results** The spiked recoveries of prochloraz and its metabolites in fruits and vegetables were determined using the proposed method. The GC-ECD method exhibited recoveries ranging from 95% to 118%, with relative standard deviations of 3.95%–4.89% (*n*=6) and limit of detection of 0.01 mg/kg. The GC-MS method achieved recoveries of 92%–108%, with relative standard deviations of 3.39%–4.35% (*n*=6) and an limit of detection of 0.001 mg/kg. **Conclusion** Compared with the current national food safety standard GB 23200.121—2021 *National standard for food safety food-Determination of residues of 352 pesticides and their metabolites in plant-derived foods-Liquid chromatography-tandem mass spectrometry*, this method enables the analysis of prochloraz and its metabolite residues in fruits and vegetables within a shorter time frame while offering advantages in terms of sensitivity, accuracy and cost. It provides a reliable technical approach and research foundation for the detection of prochloraz and its metabolites in complex fruit and vegetable matrices.

KEY WORDS: prochloraz; gas chromatography; gas chromatography-mass spectrometry

0 引 言

咪鲜胺是一种由英国 Boots 公司(现德国艾格福公司)于 1974 年合成、1977 年商品化的咪唑类广谱杀菌剂。其通过抑制麦角甾醇的生物合成, 对多种由子囊菌和半知菌引起的作物病害表现出显著防效, 广泛应用于禾谷类、果树、蔬菜、蘑菇及观赏植物等病害的防治, 并可作为采前喷洒与采后浸渍处理的保鲜剂[1–3]。然而, 其在农产品中的过量或违规使用导致的残留问题, 可能对人体健康构成潜在风险[4–5]。研究显示, 咪鲜胺具有一定的内分泌干扰活性, 可影响生物体内正常的激素调节功能[6–8]; 同时, 其代谢产物也可能带来额外的毒理学关注[9–10]。这导致咪鲜胺的过量或违规使用已成为农产品质量安全关注的重点之一。咪鲜胺在施用后会发生代谢降解, 先后生成两种初级代谢产物——N-丙基-N-脲和 N-醛基-N-丙基-N-脲, 并进一步转化为次级代谢产物 2,4,6-三氯苯酚[11–13]。因此, 实际样品中可能同时存在咪鲜胺及其 3 种代谢物, 对“咪鲜胺残留”的检测应涵盖这 4 种形态的总和。

目前国内报道的对于咪鲜胺及其残留的检测技术十分有限并且存在一定的局限性, 常规液相色谱-质谱法[14–16](如 GB 23200.121—2021《食品安全国家标准 植物源性食品中 352 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》)和气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)[17–19](如 GB 23200.8—2016《食品安全国家标准 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法》以及 NY/T 1456—2007《水果中咪鲜胺残留量的测定 气相色谱法》)仅针对咪鲜胺检测, 未针对次级代谢物进行方法优化, 无法准确反应样品中咪鲜胺及其代谢产物的真实水平[20–21]。此外, 当前常规方法在实际应用中还存在前处理耗时长(12~16 h)、溶剂消耗量大、操作烦琐、回收率低等局限性[22–23]。但是随着监测数据的积累, 山药等药食同源农产品中咪鲜胺违规添加问题日益凸显[24–25], 但由于当前果蔬类基质的法定检测方法在实际中存在的种种掣肘, 导致监管难以有效实施。

与液相色谱法相比, GC 在此类含卤素农药的检测中具有更好的数据准确度[26–29]; 特别是 GC-MS, 凭借选择性离子监测可有效应对复杂基质干扰, 而电子轰击源提供的特征质谱图则能实现可靠的定性确证, 大幅降低假阳性风险, 展现出显著的综合优势[30–31]。因此, 为了提升前处理效率、降低检测成本、改善回收率与适用性, 进而更准确地评估膳食暴露风险、加强残留监管并打击非法添加行为, 本研究系统建立了一种基于水解衍生的蔬菜与水果中咪鲜胺及其代谢物总残留测定方法。该方法利用吡啶盐酸盐在 210~240 ℃条件下将咪鲜胺及其代谢物全部水解为 2,4,6-三氯苯酚, 采用气相色谱(gas chromatography, GC)法和 GC-MS 测定该水解物, 并通过 2,4,6-三氯苯酚的含量统一换算咪鲜胺及其代谢物的总残留量。该方法可为咪鲜胺残留的风险监测与执法监管提供更高效、准确的技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蔬菜样品(山药、芹菜)购自舟山南珍农贸市场; 水果(砂糖橘)样品购自舟山东河农贸市场。

咪鲜胺标准品(纯度 98.4%, 上海安谱实验科技股份有限公司); 无水硫酸镁、吡啶盐酸盐(分析纯)、碳酸氢钠(优级纯)、铜粉(100 目)(上海阿拉丁生化科技股份有限公

司); 二氯甲烷、甲基叔丁基醚、丙酮(色谱纯, 国药集团化学试剂有限公司); 无水乙醇、*L*(+)-抗坏血酸(分析纯)、盐酸、硫酸(优级纯)、碱性氧化铝(色谱层析用 100~200 目)(国药集团化学试剂有限公司)。

1.2　仪器与设备

7890B 型气相色谱仪、7890B-7000C 型三重四级杆气相色谱-质谱联用仪、HP-5 柱(30 m×0.32 mm, 0.25 μm)、DB-5MS 柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国 Agilent 公司); Multi Reax 型多孔位漩涡振荡器、Hei-VAP Precision 型旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司); 舒美 KQ-600DV 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); Centrifuge 5920R 型离心机(德国 Eppendorf 公司)。

1.3　实验方法

1.3.1　标准溶液配制

咪鲜胺标准储备液(质量浓度 100 μg/mL): 准确移取 500 μL 咪鲜胺标准品(质量浓度 1 mg/mL)于 5 ml 容量瓶中, 用丙酮稀释并定容至刻度, –20 ℃储存备用, 有效期 3 个月。

咪鲜胺标准使用液(质量浓度 10 μg/mL): 准确移取 500 μL 咪鲜胺标准储备液(质量浓度 100 μg/mL)于 5 ml 容量瓶中, 用丙酮稀释并定容至刻度, –20℃储存备用, 有效期 1 个月。

1.3.2　样品制备

将蔬菜、水果可食部分以对角线分割法切碎混匀, 放入多功能破壁料理机粉碎匀浆, 制成待测样, 放入分装容器中, 于–20 ℃条件下保存, 备用。

1.3.3　样品前处理优化

(1)称取 2.00 g 样本于 50 mL 离心管中, 加入 100 μL 盐酸、5 mL 无水乙醇、5 mL 二氯甲烷, 盖塞后旋涡振荡 10 min。继续往离心管内加入 30 mL 无水乙醇, 剧烈振摇 5 min, 4000 r/min 离心 5 min, 将上层液转移至 100 mL 磨口圆底烧瓶中, 55 ℃水浴旋转蒸发去除有机相。

(2)往圆底烧瓶中依次加入 5 g 吡啶盐酸盐、5 g 无水硫酸镁, 轻轻旋转圆底烧瓶, 使得无水硫酸镁完全覆盖吡啶盐酸盐、加入沸石。将磨口圆底烧瓶与冷凝管连接(建议冷凝水温 10 ℃), 电热套加热至液体呈微沸状水解 1 h, 冷却后用 20 mL 超纯水冲洗冷凝管, 盖紧塞子, 超声溶解磨口圆底烧瓶内含物。

(3)将样液转移至 250 mL 分液漏斗中, 用 25 mL 超纯水润洗磨口圆底烧瓶后转入分液漏斗中, 重复操作一次。往分液漏斗中加入 40 mL 二氯甲烷振摇萃取 3 min(注意期间不断放气), 静置分层, 下层黑色液体转移至 50 mL 离心管中, 4000 r/min 离心 5 min。

(4)去除离心管内上层水相, 将漂浮于二氯甲烷相上层的黑色物质全量转移入玻璃层析柱中(预先往层析柱中加入 2 g 碱性氧化铝), 层析柱下端另接一 50 mL 离心管, 用力挤压洗耳球使玻璃层析柱内所有液体流出, 将接收液合并入原 50 mL 离心管中, 并除去残留水相。

(5)离心管中加入 10 mL 浓硫酸, 待其温和冷却后小心振摇 2 min, 4000 r/min 离心 5 min。将上层二氯甲烷相转移至新的 50 mL 离心管中, 加入 2 mL 饱和碳酸氢钠溶液, 旋涡振荡 2 min, 4000 r/min 离心 5 min, 弃去上层水相; 往离心管内加入 1 g 铜粉, 振摇 2 min, 4000 r/min 离心 3 min。

(6)将离心管中二氯甲烷相全量转入 100 mL 鸡心瓶中, 旋转蒸发干, 往鸡心瓶内分别加入 1.8 mL 甲基叔丁基醚和 0.2 mL *L*-抗坏血酸饱和丙酮溶液, 充分溶解目标物, 样液经 0.22 μm 针式有机相滤膜过滤入样品瓶供气相色谱仪以及三重四极杆气相色谱-质谱联用仪分析用。

上述操作中涉及浓硫酸的部分均在穿戴防爆护罩和耐酸手套的条件下进行, 加热吡啶盐酸盐在通风橱中进行。

1.3.4　仪器条件参考

(1) GC 条件

毛细管色谱柱: HP-5 柱(30 m×0.32 mm, 0.25 μm); 电子捕获检测器(electron capture detecto, ECD): 进样口温度: 240 ℃; 不分流进样模式; 载气: N_2; 恒定流量模式, 载气流量: 2.5 mL/min; 进样量 1.0 μL。柱箱温度: 初始温度 70 ℃, 程序升温 40 ℃/min 至 245 ℃, 维持 2 min, 继续程序升温 30 ℃/min 至 280 ℃, 维持 1 min。检测器温度: 300 ℃。恒定尾吹气流量: 30 mL/min。进样结果表明目标物出峰时间为 3.3~3.5 min。

(2) GC-MS 条件

毛细管色谱柱: DB-5MS 柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)。进样口温度: 280 ℃; 不分流进样模式; 载气: He; 恒定流量模式, 载气流量: 2 mL/min; 进样量 1.0 μL。柱箱温度: 初始 70 ℃维持 1 min, 程序升温 40 ℃/min 至 300 ℃, 维持 1 min。后运行: 反吹温度 310 ℃, 反吹时间 2 min。电子轰击离子源(electron impact ion source, EI 源)温度: 280 ℃; 电离电压 70 ev; 辅助通道温度 280 ℃。四极杆温度 150℃; 发射电压: 1500 ev; 碰撞池淬灭气: 氦气, 2.25 mL/min; 碰撞气: 氮气, 1.5 mL/min; 扫描方式: 多反应离子监测(dynamic multiple reaction monitoring, dMRM)模式; 溶剂延迟: 3 min; 相关监测离子与碰撞能量信息见表 1。

表 1　咪鲜胺的保留时间、检出限、监测离子与碰撞能量
Table 1　Retention time, limit of detection, monitor ion and collision energy of prochloraz

检验项目	保留时间/min	母离子(*m*/*z*)	子离子(*m*/*z*)	碰撞能量/eV
咪鲜胺	4.552	195.8	97.0*	40
			62.1	60
		197.8.	97.0	40
			62.1	60

注: *为定量离子。

1.3.5 校正用标准品及标准曲线的制备

对于 GC 检测, 采用多点标准曲线法进行定量: 准确吸取 1 mL 质量浓度为 10 μg/mL 的咪鲜胺标准使用液, 置于 100 mL 圆底烧瓶中, 其后步骤与样品前处理程序完全一致, 定容至 2 mL。通过逐级稀释得到质量浓度约为 10、50、100、200、500、1000、2000、3000 ng/mL 的系列标准工作液, 并同步制备试剂空白。

对于三重四极杆气相色谱-质谱联用检测, 采用多点标准曲线法进行定量: 准确吸取 2 mL 的 10 μg/mL 咪鲜胺标准使用液, 经旋转蒸干后, 严格遵循样品水解流程(加入吡啶盐酸盐、无水硫酸镁及沸石), 水解产物使用甲基叔丁基醚与 *L*(+)-抗坏血酸饱和丙酮溶液的混合液(9:1, *V*:*V*)溶解并定容至 2 mL, 得到质量浓度约为 10 μg/mL 的标准储备液。随后, 通过逐级稀释该储备液, 配制成质量浓度为 5、10、50、100、1000、3000、4500 及 6000 μg/L 的系列标准工作溶液, 用于建立标准曲线。所有标准系列均同步设置试剂空白。

1.3.6 方法学验证

(1)特异性

比对咪鲜胺标准品、溶剂空白、空白基质三者色谱图, 观察溶剂空白与空白基质在咪鲜胺 出峰时间处是否存在明显干扰, 验证方法的特异性。

(2)精密度与准确度

对咪鲜胺的 GC 及三重四极杆气质联用两种分析检测方法进行验证: 参照 1.3.2 与 1.3.3 节所述流程, 选取芹菜与砂糖橘两种代表性果蔬基质进行方法学验证。具体包括: (1)精密度验证: 在空白基质样品添加适量的咪鲜胺标准使用液, 平行测定 6 次, 计算其检测结果的相对标准偏差; (2)准确度验证: 在两种基质中进行 3 d 6 次两水平的加标回收实验, 加标水平设置为 50%与 100%, 并计算平均回收率。

(3)检出限及定量限

采用信噪比法估算检出限及定量限, 并向空白基质添加定量限浓度的目标分析物标准品进行 3 d 6 次加标测定, 对估算的定量限进行验证。

1.4 数据处理

由(水解后)咪鲜胺标准品的峰面积响应值作为定量标准, 根据样品峰面积响应值仪器自动计算出样液中的目标物浓度, 再将计算结果转换成质量分数, 以 *W* 计, 单位以 mg/kg 表示, 其计算公式如(1)所示。

$$W=(2\ \text{mL}\times\rho)/(m\times1000) \quad (1)$$

式中: ρ 为由样品峰面积响应值定量计算, 得到的被测样液的质量浓度, ng/mL; m 为试样的质量, g。

所有实验均至少进行了 3 组。结果以均值±标准偏差的形式呈现。不同组之间的差异通过单因素方差分析进行测定。$P<0.05$ 被认为具有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 样品前处理方案优化

2.1.1 行业标准缺陷分析

根据 NY/T 1456—2007 的操作规范, 水果样品取样量为 40 g, 最终定容体积为 2 mL。该方案在实际应用中存在显著的不合理性, 主要体现在以下几个方面。

按此标准, 若样品中咪鲜胺含量为 1.5 mg/kg, 则样品瓶内目标物理论质量浓度将达 30000 ng/mL, 远超仪器检测合理范围。然而实际操作中并未出现检测器过载, 原因可能在于大量色素随提取过程被富集, 在盐酸吡啶水解步骤中受热碳化, 与咪鲜胺水解产物 2,4,6-三氯苯酚紧密结合并沉积于烧瓶壁, 难以被超纯水超声溶解, 导致提取效率极低。因此, 通过加大取样量提高灵敏度的策略适得其反: 取样量越大, 色素干扰越严重, 回收率越低, 重现性越差。

该标准规定检出限为 0.005 mg/kg, 按取样量 40 g、定容 2 mL 计算, 检测器中目标物质量浓度需达 100 ng/mL 方可检出。而本研究发现, 气相色谱-电子捕获检测器法(gas chromatography-electron capture detector, GC-ECD)对咪鲜胺的检出限为 10 ng/mL, 三重四极杆质谱 dMRM 模式可达 1 ng/mL, 表明该前处理方法严重限制了检测灵敏度。

2.1.2 条件优化

(1)称样量优化

咪鲜胺的良好检测结果并不依赖于过长的提取时间, 10 min 的提取时间已完全满足要求, 关键在于解决水解过程中目标物因碳化而附壁的问题。降低取样量是缓解该问题的有效途径之一。通过比较取样量为 1 g 和 2 g 的空白加标实验, 发现二者回收率均显著提高且数值接近。为兼顾提取效率与样品代表性(避免因目标物分布不均对检测平行性造成不利影响), 最终确定取样量为 2 g。表 2 展示了在相同加标质量浓度(1 mg/kg)下, 不同取样量对应的提取效率。研究表明, 即使降低取样量, 若单纯使用 5 g 盐酸吡啶进行水解, 附壁现象仍无法完全消除; 进一步实验表明, 即使是无色素基质干扰的咪鲜胺标准品, 其水解过程同样存在附壁损失, 提示该现象与水解反应本身特性密切相关。

表 2 不同取样量对目标物提取效率的影响

Table 2 Effects of different sampling volumes on the extraction efficiency of the target substance

取样量/g	水解方式	咪鲜胺提取效率/%
2.00	以本研究方案执行水解操作	100.0
1.00	以本研究方案执行水解操作	100.0
2.00	以 NY/T 1456—2007 执行水解操作	65.2
1.00	以 NY/T 1456—2007 执行水解操作	67.8

(2)目标物附壁问题优化

表 2 结果表明, 降低取样量可在一定程度上提高咪鲜胺的检出效率。然而, 鉴于实测样本与标准品在水解过程

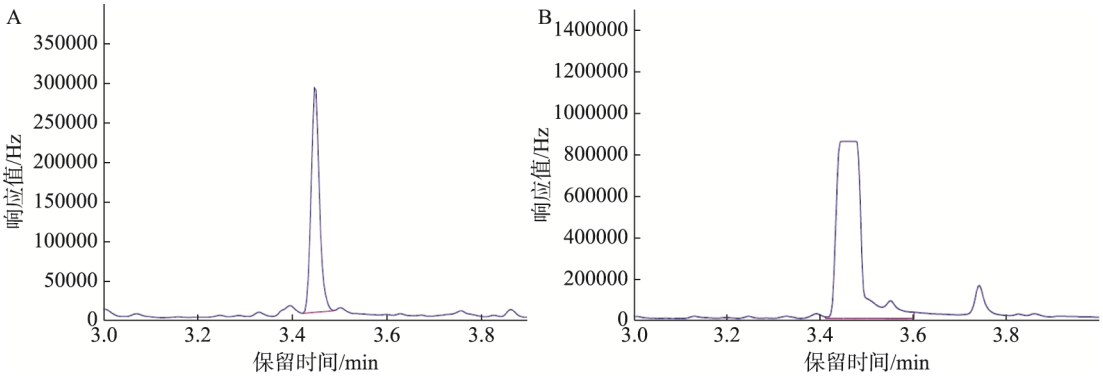
中均存在附壁现象, 单纯采用 5 g 盐酸吡啶作为水解剂可能难以获得理想的提取效果。为此, 本研究尝试在水解体系中额外添加 5 g 无水硫酸镁, 结果表明该处理可有效消除附壁现象。其作用机制推测为: 置于磨口圆底烧瓶底层的盐酸吡啶被无水硫酸镁覆盖, 在加热沸腾过程中, 碳化产物被无水硫酸镁吸附锁定; 部分无水硫酸镁溶解于盐酸吡啶熔融液中, 使蒸腾冷凝循环过程中无固体颗粒参与或附着于瓶壁。因此, 水解完成后, 目标物可被超纯水在超声条件下充分溶解, 提取效率得到显著提升。

(3)平头峰优化

本研究发现, 优化后样本采用 GC-ECD 测定时, 色谱图较大概率出现平头峰。正己烷稀释样本虽可消除但需要将其稀释至足够低, 失去实际意义。推测为含硫化合物干扰导致出现平头峰的现象, 本研究在浓缩前向离心管中加入 1 g 铜粉振摇 2 min。结果表明, 经该处理后平头峰现象不再出现, 干扰得到有效消除, 见图 1。

(4)水解后样液中目标物提取方案优化

NY/T 1456—2007 推荐使用石油醚作为水解后样液的



注: A. 加入铜粉后 2,3,6 三氯苯酚的谱图; B. 未加入铜粉出现平头峰。

图 1　GC-ECD 色谱图

Fig.1　Chromatograms of GC-ECD

萃取溶剂。石油醚与水相分层清晰, 便于操作, 且与高纯度盐酸吡啶配合使用时可获得较满意的提取效果。然而, 实验结果表明, 市售盐酸吡啶试剂因品牌和纯度差异较大, 当采用纯度较低的产品时, 加标回收率往往不理想, 因此石油醚并非普适性最优萃取溶剂。

为优化萃取条件, 本研究比较了 6 种萃取溶剂体系对相同浓度咪鲜胺标准品峰面积的影响, 包括三氯甲烷、二氯甲烷、石油醚、二氯甲烷+石油醚(1:3, *V*:*V*)、三氯甲烷+石油醚(1:3, *V*:*V*)及乙醚+石油醚(1:3, *V*:*V*), 用量均为 40 mL。结果表明, 二氯甲烷萃取所得峰面积最大; 二氯甲烷+石油醚(1:3, *V*:*V*)与石油醚单独使用时的萃取效果基本相当; 三氯甲烷+石油醚(1:3, *V*:*V*)略优于石油醚; 三氯甲烷萃取效果较差; 乙醚+石油醚(1:3, *V*:*V*)效果最差。因此, 本研究确定二氯甲烷为最佳萃取溶剂。以二氯甲烷的提取效率为基准(100.00%), 各萃取溶剂的相对提取效率如表 3 所示。

(5)定容溶剂优化

本研究在优化过程中发现采用正己烷、丙酮等常规溶剂作为样品定容溶剂时, 连续进样所得色谱峰面积响应值波动显著, 呈明显递增趋势, 严重影响定量分析的准确性和精密度。经综合比较不同溶剂的稳定性表现, 甲基叔丁基醚被确定为较为理想的定容溶剂, 其对应的峰面积递增趋势相对平缓。进一步研究发现, 在样液中添加 *L*(+)-抗坏血酸可有效抑制定容体系的微环境波动, 提高检测结果的平行性。因此, 本研究最终确定定容溶剂为甲基叔丁基醚与 *L*(+)-抗坏血酸饱和丙酮溶液的混合液(9:1, *V*:*V*)。

表 3　不同萃取溶剂体系对目标物提取效率的影响

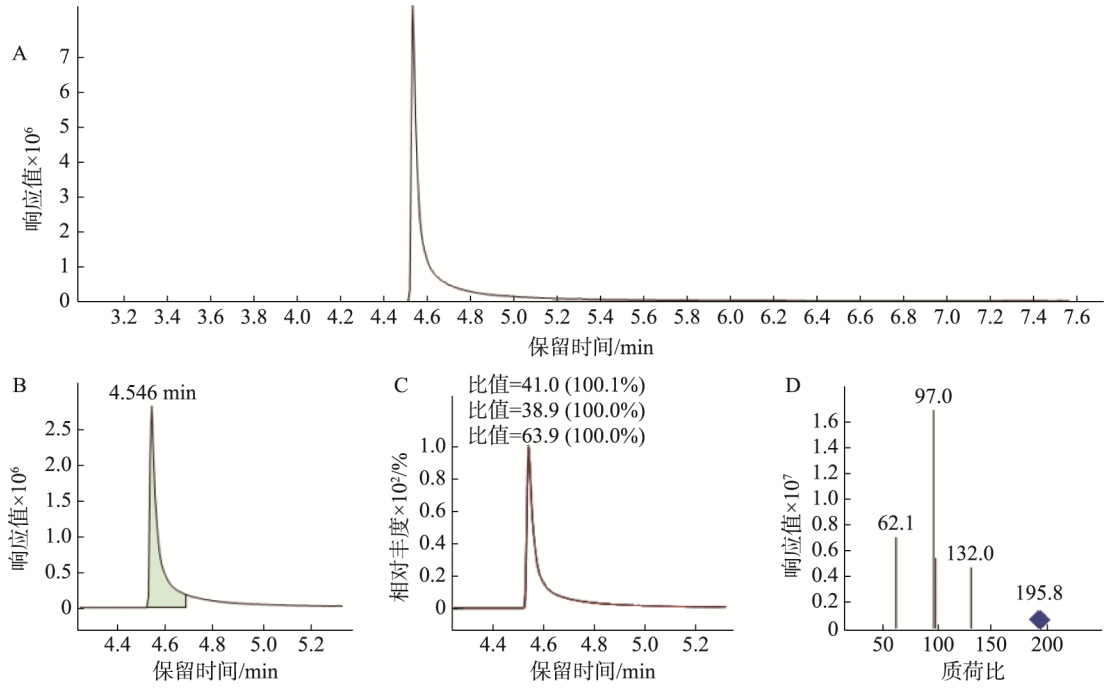
Table 3　Effects of different extraction solvent systems on the extraction efficiency of target analytes

萃取溶液	萃取体积/mL	咪鲜胺提取效率/%	有机相较水相所处位置
二氯甲烷	40	100.00	下层
三氯甲烷	40	10.90±0.56	下层
二氯甲烷+石油醚	10+30	56.10±2.37	上层
三氯甲烷+石油醚	10+30	68.00±3.53	上层
石油醚	40	57.20±2.74	上层
乙醚+石油醚	10+30	1.60±0.06	上层

2.2　方法学评价

2.2.1　线性范围及检出限

参照 1.3.4 述 GC-ECD 条件下, 以 3 倍信噪比(*S*/*N*=3)确定方法检出限为 0.01 mg/kg, 标准溶液色谱图如图 2 所示。结果表明, 在标准溶液浓度为 10~3000 ng/mL(相当于样品质量浓度 0.010~0.300 mg/kg)范围内, 目标物呈现良好的线性关系, 线性决定系数(r^2)均大于 0.999, 满足定量分析的要求。



注: A. 总离子流图; B. MRM 提取离子流图定量离子谱图; C. 多离子叠加的 MRM 提取粒子流图(定性/确认离子通道); D. 碎片离子质谱图。

图 2 咪鲜胺标准品 GC-MS 色谱图

Fig.2 GC-MS chromatograms of prochloraz standard

参照 1.3.4 所述三重四极杆质谱动态 dMRM 模式下, 方法检出限(S/N=3)为 0.001 mg/kg。结果表明, 在标准溶液质量浓度为 1~6000 μg/L(相当于样品质量浓度 0.001~6.000 mg/kg)范围内, 目标物呈现良好的线性关系, 线性决定系数(r^2)均大于 0.990, 满足定量分析的要求。

2.2.2 准确度及精密度评价

在空白蔬菜、水果样本中添加适当体积的咪鲜胺标准使用溶液, 使添加水平均分别为 0.02、0.50、1.00 mg/kg 各 6 个平行样, 分别由气相色谱仪及三重四级杆气相色谱-质谱联用仪进行检测, 由表 4 可知, 咪鲜胺的平均加标回收率在 92%~114% 之间 (GC-ECD 为 95%~114%, GC-MS 为 92%~108%), RSDs 在 3.39%~4.89% 之间 (GC-ECD 为 3.95%~4.89, GC-MS 为 3.39~4.35%), 方法具有较好的回收率和重现性。

2.3 标准方法比对

为比较不同前处理方法的分析效能, 本研究选取两份质量浓度均为 1000 μg/L 的咪鲜胺标准溶液, 分别按 NY/T 1456—2007 与本研究优化方案进行前处理, 对有机试剂消耗量、前处理耗时及目标物提取效率等指标进行了系统比较(表 5)。实验中发现, NY/T 1456—2007 方法采用石油醚萃取水解液时, 需先保留下层水相并进行二次萃取, 操作步骤较为烦琐且耗时; 此外, 分液漏斗及其颈部易残留水相, 而该方法推荐通过振摇使硫酸与石油醚充分接触以实现净化, 添加浓硫酸时易导致体系放热沸腾, 存在安全隐患。同时, 静置分层时间较长, 严重影响实验效率。综上, 采用分液漏斗进行硫酸磺化处理在实际操作中可行性较低。

表 4 空白样本中添加咪鲜胺回收率和精密度(n=6)

Table 4 Recovery rate and precision of prochloraz in blank samples (n=6)

样品类型	加标量/(mg/kg)		空白样品含量/(mg/kg)	平均回收率/%		RSDs/%	
	GC	GC-MS/MS		GC	GC-MS/MS	GC	GC-MS/MS
芹菜	0.02	0.02	ND	95	92	3.99	3.53
	0.50	0.50		103	99	3.95	3.39
	1.00	1.00		105	102	4.21	4.01
砂糖橘	0.02	0.02	ND	98	93	4.14	3.93
	0.50	0.50		114	108	4.36	4.11
	1.00	1.00		108	101	4.89	4.35

注: ND 为未检出, 下同。RSD 为相对标准偏差(relative standard deviation)。

表 5　农业标准和本研究的前处理过程与结果数据比较

Table 5　Comparison of the pretreatment process and result data of agricultural standards and this study

检测方法	取样量/g	有机试剂消耗总量/mL				浓硫酸消耗量/mL	标准品质量浓度/(ng/mL)	提取效率/%	实验耗时/h
		丙酮	二氯甲烷	石油醚	无水乙醇				
NY/T 1456—2007	40	>120	>80	100	ND	15	1000	66	>12
本研究方案	2	ND	40	0	35	10	1000	100	2

2.4　实际样品测定

运用所建立的方法对实际样品进行检测分析。蔬菜类样品(芹菜、青菜)及水果类样品(沃柑、粑粑柑、砂糖橘)中均未检出咪鲜胺残留。对 14 批次山药样品的检测结果表明, 其中 5 批次未检出, 其余 9 批次均有检出, 样品检出率为 64.3%; 且所有检出样品中咪鲜胺残留量均超出规定的最大残留限量(0.3 mg/kg), 不合格率为 100%(表 6)。

表 6　市售山药中咪鲜胺的 GC-ECD 与三重四极杆 dMRM 法实测数据

Table 6　Measured data of prochloraz in commercially available *Dioscorea polystachya* Turcz. by GC-ECD and triple quadrupole dMRM

样品类型	加标质量浓度/(mg/kg)		测定值/(ng/mL)		样本实际含量/(mg/kg)		加标回收率/%	
	GC	GC-MS	GC	GC-MS	GC	GC-MS	GC	GC-MS
山药样本 1 号	/	/	427.100	401.373	0.43	0.40	/	/
山药样本 2 号	/	/	577.270	540.633	0.58	0.54	/	/
山药样本 3 号	/	/	523.143	499.757	0.52	0.50	/	/
山药样本 4 号	/	/	1673.746	1593.323	1.67	1.59	/	/
山药样本 5 号	/	/	1725.173	1673.366	1.73	1.67	/	/
山药样本 6 号	/	/	1429.954	1340.858	1.43	1.34	/	/
山药样本 7 号	/	/	ND	ND	ND	ND	/	/
山药样本 8 号	/	/	ND	ND	ND	ND	/	/
山药样本 9 号	/	/	2155.973	2027.643	2.16	2.03	/	/
山药样本 10 号	/	/	ND	ND	ND	ND	/	/
山药样本 11 号	/	/	387.897	374.625	0.39	0.37	/	/
山药样本 12 号	/	/	ND	ND	ND	ND	/	/
山药样本 13 号	/	/	ND	ND	ND	ND	/	/
山药样本 14 号	/	/	1517.744	1432.654	1.52	1.43	/	/
山药样本 14 号加标	1.00	1.00	2571.906	2388.263	2.57	2.39	105	96
山药样本 8 号加标	0.50	0.50	585.074	539.965	0.59	0.54	118	108

注: /表示未添加该溶剂或无有效数据。

3　结　论

本研究建立的方法在测定蔬菜、水果中咪鲜胺残留量方面, 较现行标准(NY/T 1456—2007)具有操作简便、分析周期短、精密度高及检测成本低等优势。具体改进如下: 样品前处理过程中, 有机试剂(如丙酮、二氯甲烷等)用量显著减少, 提取与净化步骤的可操作性更强; 采用无水乙醇振荡提取, 不仅有效萃取目标物, 同时促使样本基质沉降, 离心后有机相与固相分离完全, 可直接转移至磨口圆底烧瓶, 避免了传统过滤操作中因滤纸吸附导致的目标物损失; 无水硫酸镁与盐酸吡啶联用, 可有效解决水解过程中目标物因碳化附壁难以洗脱的问题, 同时无水硫酸镁还能延缓盐酸吡啶的潮解, 从而延长旋蒸结束至水解加热之间的样品搁置时间, 提高操作灵活性。

经 GC-ECD 及 GC-MS/MS 验证, 本方法在加标浓度为 0.001~6.000 mg/kg 范围内, 回收率为 92%~114% (GC-ECD 为 95%~114%, GC-MS 为 92%~108%), RSDs 小于 5% (GC-ECD 为 3.95%~4.89, GC-MS 为 3.39~4.35%), 满足方法学要求。综上, 该法准确可靠、实用性强, 适用于蔬菜、水果中咪鲜胺的批量检测, 具备良好的推广应用价值。

参考文献

[1] 李勇峰, 何志明, 叶铁军, 等. 氟唑菌酰羟胺复配咪鲜胺对油菜菌核病

的防治效果[J]. 安徽农学通报, 2026, 32(1): 68–70.
Li Yongfeng, He Zhiming, Ye Tiejun, et al. Control efficacy of pydiflumetofen combined with prochloraz on rapeseed *Sclerotinia stem* rot [J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2026, 32(1): 68–70.

[2] 张国彦, 郭珺, 冯贺奎, 等. 戊唑·咪鲜胺添加助剂防治小麦赤霉病及耐雨水冲刷效果[J]. 中国植保导刊, 2025, 45(5): 74–77.
Zhang Guoyan, Guo Jun, Feng Hekui, et al. Effect of pentazole and prochloraz additive on controlling wheat scab and rain erosion resistance [J]. China Plant Protection, 2025, 45(5): 74–77.

[3] 左丽姿, 王馨禾, 郝中娜, 等. 唑类药物防治真菌病害的应用研究进展[J]. 浙江农业学报, 2026, 38(2): 397–404.
Zuo Lizi, Wang Xinhe, Hao Zhongna, et al. Research progress on the application of azole antifungals in fungal disease control [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2026, 38(2): 397–404.

[4] Tian Fajun, Lu Junfeng, Qiao Chengkui, et al. Effects of storage and processing on the residual distribution and behavior of five preservatives and their metabolites in pomegranate [J]. Food Chemistry, 2024, 455: 139905.

[5] Alkassab A T, Kunz N, Bischoff G, et al. Large-scale study investigating the effects of a tank mixture containing thiacloprid-prochloraz on honey bees (*Apis mellifera*) [J]. Chemosphere, 2023, 313: 137396.

[6] Hu Junhe, Liu Chang, Zeng Xianghui, et al. Prochloraz induced alterations in the expression of mRNA in the reproductive system of male offspring mice [J]. PeerJ, 2024, 12: e17917.

[7] Liu Xinju, Jia Fangzhao, Lv Lu, et al. Joint toxic mechanism of clothianidin and prochloraz in the earthworm (*Eisenia fetida*) [J]. Chemosphere, 2024, 359: 142250.

[8] Chen Liping, Jin Jiansheng, Shao Kan, et al. Mixture toxic mechanism of phoxim and prochloraz in the hook snout carp *Opsariichthys bidens* [J]. Chemosphere, 2024, 364: 143217.

[9] Jäger M C, Patt M, González-Ruiz V, et al. Extended steroid profiling in H295R cells provides deeper insight into chemical-induced disturbances of steroidogenesis: exemplified by prochloraz and anabolic steroids [J]. Molecular and Cellular Endocrinology, 2023, 570: 111929.

[10] 杜文瑜, 赵新玉, 韩鑫峰, 等. 异菌脲、咪鲜胺及其代谢物在哈密瓜贮藏保鲜中的降解动态及安全评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(7): 62–67.
Du Wenyu, Zhao Xinyu, Han Xinfeng, et al. Degradation dynamics and risk assessment of dietary exposure to iprodione, prochloraz and its metabolites during fresh-keeping storage of Hami cantaloupe [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(7): 62–67.

[11] 龚道新, 汪传刚, 邹雅竹, 等. 咪鲜胺及其三种主要代谢物在六种水稻土中的吸附[J]. 土壤学报, 2007, 44(1): 90–97.
Gong Daoxin, Wang Chuangang, Zou Yazhu, et al. Adsorption of prochloraz and its major metabolites in paddy soils [J]. Acta Pedologica Sinica, 2007, 44(1): 90–97.

[12] Lim H J, Kim Y S, Lim C H. Residual characteristics and safety assessments of prochloraz and its metabolites in *Aster yomena* using QuEChERS and LC-MS/MS [J]. Korean Journal of Agricultural Science, 2024, 51(2): 205–216.

[13] Fang Qingkui, Yao Gengyou, Shi Yanhong, et al. Residue dynamics and risk assessment of prochloraz and its metabolite 2, 4, 6-trichlorophenol in apple [J]. Molecules, 2017, 22(10): 1780.

[14] 沈丹丹, 杜功名, 叶剑, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定水稻中咪鲜胺的残留总量[J]. 现代农药, 2024, 23(3): 76–80.
Shen Dandan, Du Gongming, Ye Jian, et al. Determination of the total residue of prochloraz in rice by UPLC-MS/MS [J]. Modern Agrochemicals, 2024, 23(3): 76–80.

[15] 赵金利, 黄小清, 王宇, 等. QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法测定柑橘类水果中咪鲜胺及其代谢物残留[J]. 农药, 2022, 61(11): 818–821.
Zhao Jinli, Huang Xiaoqing, Wang Yu, et al. Simultaneous determination of prochloraz and its metabolite in cirtus *via* QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. Agrochemicals, 2022, 61(11): 818–821.

[16] 魏畅, 傅红, 郑俊超, 等. QuECHERS-液质联用同步检测蘑菇中多菌灵等 3 种杀菌剂残留[J]. 中国食品学报, 2016, 16(11): 189–195.
Wei Chang, Fu Hong, Zheng Junchao, et al. Simultaneous determination of carbendazim and two other residues in mushrooms by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2016, 16(11): 189–195.

[17] Fan Xueqi, Zhao Shengming, Chen Xiaoxin, et al. Simultaneous determination of pyraclostrobin, prochloraz, and its metabolite in apple and soil *via* RRLC-MS/MS [J]. Food Analytical Methods, 2018, 11(5): 1312–1320.

[18] 高萨, 史冉冉, 滕玲, 等. 二氯异氰尿酸钠、咪鲜胺及其代谢物在杨梅贮藏保鲜中的消解动态及安全评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(12): 97–105.
Gao Sa, Shi Ranran, Teng Ling, et al. Degradation dynamics and safety evaluation of sodium dichloroisocyanurate, prochloraz and its metabolites in *Myrica rubra* Sieb. & Zucc storage and preservation [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(12): 97–105.

[19] 龙家寰, 高迪, 魏进, 等. 气相色谱法检测苹果中氟环唑、咪鲜胺及其代谢物的残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(3): 1083–1087.
Long Jiahuan, Gao Di, Wei Jin, et al. Determination of epoxiconazole, prochloraz and their metabolites residues in apple by gas chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(3): 1083–1087.

[20] 谭红, 郭正元, 周验旭, 等. 气相色谱法同时测定稻田中稻瘟酰胺和咪鲜胺残留[J]. 环境监测管理与技术, 2015, 27(1): 42–45.
Tan Hong, Guo Zhengyuan, Zhou Yanxu, et al. Simultaneous determination of fenoxanil and prochloraz residue in paddy field by GC [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2015, 27(1): 42–45.

[21] 尹桂豪, 韩红新, 袁宏球. 气相色谱法测定芒果中咪鲜胺残留[J]. 华南热带农业大学学报, 2007(3): 15–17.
Yin Guihao, Han Hongxin, Yuan Hongqiu. Gas chromatogarph determination of prochloraz in mangoes [J]. Journal of South China University of Tropical Agriculture, 2007(3): 15–17.

[22] 陈克云, 李玲, 鞠香, 等. 蒜苔中咪鲜胺及其代谢物残留检测方法的研究与比较[J]. 色谱, 2020, 38(2): 232–237.
Chen Keyun, Li Ling, Ju Xiang, et al. Study and comparison of detection methods for prochloraz and its metabolite residue in garlic bolting [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(2): 232–237.

[23] 贾蕙榕, 张斌斌, 潘兴鲁, 等. 农产品中农药残留与膳食风险研究进展[J]. 现代农药, 2024, 23(6): 1 13.
Jia Huirong, Zhang Binbin, Pan Xinglu, et al. Research progress on

pesticide residues in agricultural products and dietary risks [J]. Modern Agrochemicals, 2024, 23(6): 1–13.

[24] 纪丽君, 李晟昊, 陆千里, 等. 胶体金免疫层析法快速检测山药中的咪鲜胺[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(17): 39　46.
Ji Lijun, Li Shenghao, Lu Qianli, et al. Rapid detection method of prochloraz in Chinese yam by gold immunochromatographic assay [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2024, 15(17): 39–46.

[25] 吕妍燕, 汪浩, 丁白瑜, 等. 高通量消解仪联合气相色谱高效测定山药中咪鲜胺及其代谢物[J]. 农药, 2025, 64(8): 578　582.
Lyu Yanyan, Wang Hao, Ding Baiyu, et al. Efficient determination of prochloraz and its metabolites in yam by high-throughput digestion instrument combined with gas chromatography method [J]. Agrochemicals, 2025, 64(8): 578–582.

[26] 李少霞, 吕芬, 方磊, 等. QuEChERS-气质测定蔬菜水果中 24 种农药残留[J]. 食品工业, 2024, 45(10): 290–296.
Li Shaoxia, Lü Fen, Fang Lei, et al. Determination of 24 pesticide residues in vegetable and fruit products by QuEChERS-gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry [J]. The Food Industry, 2024, 45(10): 290–296.

[27] 王玮, 赵莹, 郭蓉, 等. QuEChERS-三重四极杆-气质联用法测定西洋参中 227 种农药残留[J]. 药物分析杂志, 2023, 43(11): 1897–1908.
Wang Wei, Zhao Ying, Guo Rong, et al. Determination of 227 pesticide residues in Panacis Quinquefolii *Radix* by QuEChERS-triple quadrupole-gas chromatography [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2023, 43(11): 1897–1908.

[28] 阿不力米提·玉麦尔, 曹续, 崔智超, 等. QuEChERS-气质联用仪测定喀什石榴中 70 种农药残留[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(14): 263–271.
Abulimiti • Yumaier, Cao Xu; Cui Zhichao, et al. Determination of 70 kinds of pesticide residues in Kashi pomegranate by QuEChERS-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(14): 263–271.

[29] 叶学敏. 新型 QuEChERS 方法在果蔬农残分析中的应用研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020: 72-73.
Ye Xuemin. Applications of novel QuEChERS protocols for analysis of pesticide residues in fruits and vegetables [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020: 72-73.

[30] 张慧丽, 王建华, 刘靖靖, 等. 气相色谱–串联质谱在食品农药残留检测中的应用进展[J]. 化学分析计量, 2014, 23(6): 103–106.
Zhang Huili, Wang Jianhua, Liu Jingjing, et al. Research progress on the determination of pesticide residues in food by GC–MS/MS [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2014, 23(6): 103–106.

[31] 潘应拿. 气相色谱-串联质谱技术在农产品质量安全检测中的应用[J]. 现代农业科技, 2025(17): 133–136, 140.
Pan Yingna. Application of gas chromatography-tandem mass spectrometry in quality and safety testing of agricultural products [J]. XianDai NongYe KeJi, 2025(17): 133–136, 140.

(责任编辑: 曹岱琳　安香玉)