

葡萄中嘧菌环胺的气相色谱分析

潘 东^{1,2}, 杨 红¹, 刘贤进²

(1. 南京农业大学植物保护学院, 江苏 南京 210095; 2. 江苏省农业科学院食品质量安全与检测研究所, 江苏 南京 210014)

关键词: 葡萄; 嘧菌环胺; 残留检测

中图分类号: X839.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-4440 (2009) 05-1199-02

Gas Chromatographic Determination of Cyprodinil in Grape

PAN Dong^{1,2}, YANG Hong¹, LIU Xian-jin²

(1. College of Plant Protection, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Institute of Food Quality Safety and Detection, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Key words: grape; cyprodinil; residue determination

嘧菌环胺是一种新型的嘧啶胺类杀菌剂, 化学名称 4-环丙基-6-甲基-N-苯基嘧啶-2-胺。它是由瑞士诺华公司(现先正达公司)创制, 主要用于防治灰霉病、白粉病、黑星病、网斑病、颖枯病以及小麦眼纹病等。但是大量、广泛、长期使用嘧菌环胺会对环境和人类造成较为严重的影响。近年来, 国外报道了环境中嘧菌环胺的残留分析方法, 如高效液相色谱^[1]、毛细管电泳^[2]、气质联用^[3-4]、液质联用^[5-6]等分析方法检测嘧菌环胺的残留量。用气相色谱分析葡萄中嘧菌环胺残留很少见报道。为此, 我们拟研究一种适用于葡萄中嘧菌环胺残留快速检测的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890型气相色谱仪(配有NPD检测器), HP-5 (5%苯基甲基聚硅氧烷)毛细管柱(30 m × 320 μm × 1 μm), Organomation-24氮吹仪, Beckman离心机, TD-1型固相萃取仪(美国Agilent公司产品), 0.45 μm滤膜, CF-1型高速分散器, 超声清洗仪。硅胶柱: 10 ml, 500 mg, 99%嘧菌环胺标样(购于Sigma公司), 丙酮、石油醚、乙腈均为分析纯(扬州沪宝化学试剂有限公司产品); 甲醇为色谱纯。

收稿日期: 2009-03-24

作者简介: 潘 东 (1983-), 男, 江苏溧阳人, 硕士, 主要从事农药残留与环境毒理研究。

通讯作者: 刘贤进, (E-mail) jaasliu@jaas.ac.cn

1.2 试验方法

1.2.1 标准溶液的配制 准确称取40.0 mg嘧菌环胺样品置于100 m容量瓶中, 用甲醇定容至刻度作为标准溶液的储备液。

1.2.2 提取方法 10.0 g葡萄样品分别以50.0 m丙酮、石油醚、乙腈作为提取溶剂, 高速匀浆, 超声10 min后, 过滤于锥形瓶中, 锥形瓶中加入5 g NaCl, 振荡, 吸取上层有机相10 m在水浴50 °C下N₂吹干待净化。

1.2.3 净化方法 硅胶柱先用5.0 m正己烷预淋活化, 当溶剂液面到达柱吸附层表面时, 立即倒入待净化样品溶液, 用玻璃管接收洗脱液, 用5 m丙酮和正己烷混合液(体积比1:9)作为洗脱液淋洗硅胶柱, 并重复1次, 收集洗脱液。将盛有洗脱液的玻璃管置于氮吹仪上, 在水浴50 °C条件下用N₂吹干, 用甲醇准确定容至1.0 ml, 在旋涡混合器上混匀, 过0.45 μm滤膜, 待测。

1.2.4 气相色谱检测条件 进样口温度: 240 °C; 检测器温度: 325 °C; 不分流进样。载气: 高纯氮气(纯度99.99%), 流速65 ml/min, 尾吹30 ml/min。升温程序: 初始温度50 °C, 保持1 min; 10 °C/min升至275 °C, 保持5 min; 进样体积: 1.0 μl。

1.2.5 样品添加回收率测定 向3份空白葡萄样品中分别添加浓度为8 mg/L、4 mg/L和2 mg/L的嘧菌环胺标准溶液, 使葡萄样品中嘧菌环胺浓度分别为0.8 mg/kg、0.4 mg/kg和0.2 mg/kg, 每个浓度处理重复3次。采用上述1.2.2和1.2.3的试验方法提取和净化, 1.2.4方法色谱检测。

2 结果

2.1 线性回归方程与最低检出限

将标准样品的储备液分别稀释成质量浓度为 8.0 mg/L、4.0 mg/L、2.0 mg/L、1.0 mg/L、0.5 mg/L、0.1 mg/L 的标准溶液,按 1.2.4 色谱操作条件进行测定。以标准样品的质量浓度为横坐标,相应的峰面积为纵坐标,得标准曲线为 $A = 78.778 C + 1.1964$,相关系数 $r = 0.9999$,线性关系良好,其最低检出限 ($S/N = 3$) 为 0.01 mg/L。

2.2 提取溶剂的选择

本试验分别选用丙酮、石油醚、乙腈作为葡萄中嘧菌环胺的提取溶剂。在相同试验条件下,对添加了不同浓度嘧菌环胺的葡萄样品进行回收率测定。结果表明,选用石油醚作为提取溶剂时,嘧菌环胺在葡萄中的添加回收率最低,为 68.1% ~ 80.8% (相对标准偏差为 2.3% ~ 7.1%);以丙酮作为提取溶剂时,嘧菌环胺在葡萄中的添加回收率为 84.4% ~ 97.8% (相对标准偏差为 2.2% ~ 4.8%);以乙腈作为提取溶剂时,嘧菌环胺在葡萄中的添加回收率为 91.3% ~ 96.7% (相对标准偏差为 2.9% ~ 11.0%) (表 1)。但乙腈毒性较大,且乙腈的成本较高不适合大批量处理样品,所以选用丙酮作为提取溶剂。

2.3 准确度和精密度

结果 (表 1) 表明,葡萄样品中的加标回收率为 84.4% ~ 97.8%,相对标准偏差为 2.3% ~ 11.0%,因此本方法满足农药残留定量分析的要求。

表 1 嘧菌环胺在葡萄中的添加回收率 ($n = 3$)

Table 1 Recoveries of cyprodinil residues from grape ($n = 3$)

提取溶剂	添加浓度 (mg/L)	回收率 (%)			平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSD (%)
		1	2	3		
丙酮	8	98.7	92.9	101.7	97.8	4.6
	4	91.2	93.8	85.4	90.2	4.8
	2	83.0	83.7	86.5	84.4	2.2
石油醚	8	86.9	79.9	75.5	80.8	7.1
	4	75.4	81.7	79.8	79.0	4.1
	2	68.4	66.4	69.5	68.1	2.3
乙腈	8	99.8	95.7	94.4	96.7	2.9
	4	93.5	92.9	87.7	91.3	3.5
	2	84.4	90.1	1.0	92.9	11.0

3 结论

本研究建立了气相色谱测定葡萄中杀菌剂嘧菌环胺的分析方法。葡萄样品用丙酮提取,硅胶固相萃取小柱分离净化,避免了大量有机溶剂的使用,缩短了检测时间,且测定结果准确可靠。此研究结果为葡萄中嘧菌环胺残留量测定提供了有效的前处理方法和检测手段。

参考文献:

- [1] BAGGANI C, BARAVALLE P, GRAUDIG, et al. Molecularly imprinted solid-phase extraction method for the high-performance liquid chromatographic analysis of fungicide pyrimethanil in wine [J]. Journal of Chromatography, 2007, 1141: 158-164.
- [2] MOLINA-MAYO C, HERNÁNDEZ-BORGES J, BORGESMQUE TM, et al. Determination of pesticides in wine using micellar electrokinetic chromatography with UV detection and sample stacking [J]. Journal of Chromatography, 2007, 1150: 348-355.
- [3] GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ M, RIAL-OTERO R, CANCHO-GRANDE B, et al. Determination of 23 pesticide residues in leafy vegetables using gas chromatography-ion trap mass spectrometry and anolyte protectants [J]. Journal of Chromatography, 2008, 1196-1197: 100-109.
- [4] RIAL-OTERO R, YAGÜE RUIZ C, CANCHO GB, et al. Solid-phase microextraction gas chromatographic mass spectrometric method for the determination of the fungicides cyprodinil and fludioxonil in white wines [J]. Journal of Chromatography, 2002, 942: 41-52.
- [5] KANG K H, DEC J, PARK H, et al. Effect of phenolic mediators and humic acid on cyprodinil transformation in presence of bimessite [J]. Water Research, 2004, 38: 2737-2745.
- [6] ROMERO-GONZÁLEZ R, GARRIDO F A, MARTÍNEZ V J L. Multiresidue method for fast determination of pesticides in fruit juices by ultra performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. Talanta, 2008, 76: 211-225.