

文章编号: 1000-5471(2007)03-0102-04

香蕉中丙环唑残留的分析方法研究^①

高立明, 陈丙坤, 万莉, 吴春先, 王广成

四川省农药检定所, 四川 成都 610041

摘要: 采用乙腈提取香蕉中的丙环唑的农药残留, 用 SPE 弗罗里硅柱净化, 气相色谱法(μ -ECD 检测器)进行测定. 该方法的线性相关系数为 0.999 4, 回收率在 92.4~112.8%之间, 变异系数 1.3~11.7%, 果皮和果肉丙环唑的最低检出限为 0.01 mg/kg.

关键词: 丙环唑; 残留; 香蕉; 气相色谱; 固相萃取

中图分类号: S668.1

文献标识码: A

丙环唑是农业上常用的内吸、广谱、毒性低的三唑类杀菌剂, 既是水果防腐保鲜剂, 又是禾谷类作物和蔬菜的杀菌剂, 且对小麦具有一定的调节作用^[1]. 香蕉是一种营养丰富的高产值热带水果, 香蕉叶斑病的发生严重影响其产量和品质, 丙环唑作为一种具有保护和治疗作用的内吸性杀菌剂, 是防治香蕉叶斑病的主要农药品种之一, 在生产实际中被大量使用^[2-5]. 美国环保总署制定的香蕉中丙环唑残留限量为 0.1 mg/kg^[6], 欧盟标准中的残留限量为 0.05 mg/kg^[7]. 可见, 香蕉中丙环唑农药残留直接影响到产品的质量及出口. 因此, 建立香蕉中丙环唑残留的快速检测方法具有重要的现实意义.

国外有关丙环唑在水果及食品中的残留检测方法已有报道. 新西兰卫生部推荐分光光度法进行测定食品中丙环唑的残留, 但该方法需要对样品进行 4 步提取, 前处理繁杂^[8]. 近年来, 液相-质谱(LC-MS)、凝胶色谱-液相-质谱(GPC-LC-MS)、液相-质谱-质谱(LC-MS-MS)等开始应用于蔬菜、水果和食品中丙环唑残留检测^[9], 这些方法虽然准确可靠, 但仪器昂贵, 难以普及应用. 本文首次建立了香蕉中检测丙环唑残留 SPE-GC 检测方法, 该方法简单、快速、准确, 实用效果好, 易于推广.

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

丙环唑, 纯度 $\geq 99\%$ (国家农药质量检测中心); 乙腈、丙酮、正己烷; 色谱纯(Fisher 公司); 氯化钠, 分析纯; 于 150 °C 烘 4 h, 置于干燥器(成都天华科技公司)内保存.

Agilent6890 气相色谱仪, μ -ECD 检测器, 自动进样器及化学工作站(美国 Agilent 公司); PL303 天平(Mettler Toleolo 公司), 氮吹仪(北京康林科技公司); 弗罗里硅 SPE 柱(1000 mg/6 mL)(美国 Agilent 公司); 高速匀浆机(Kika 公司); 旋涡振荡器(江苏海门麒麟医用仪器厂).

1.2 分析方法

1.2.1 样品提取

将香蕉果皮和果肉分别于匀浆机内, 捣碎, 制成待测样品. 称取样品 25.00 g 试样于 250 mL 的三角瓶

① 收稿日期: 2007-03-23

作者简介: 高立明(1964-), 男, 重庆垫江人, 高级农艺师, 从事农药质量及残留分析.

中,加入约10 mL水,准确加入50 mL乙腈,在高速匀浆机中匀浆2~3 min后用滤纸过滤,滤液收集到装有6 g氯化钠的100 mL具塞量筒中,剧烈振荡1 min后于室温下静止10 min,使乙腈相和水相分层。

1.2.2 样品净化

从100 mL具塞量筒中准确移取10.00 mL乙腈溶液,放入具塞试管中,于80 °C水浴中加热,用氮气吹至近干,加入2 mL正己烷溶解。将SPE弗罗里硅柱依次用5.0 mL丙酮+正己烷(10:90)、5.0 mL正己烷预淋洗,样品溶液全部转移至柱上,用10 mL丙酮+正己烷(10:90)分2次淋洗,洗脱液收集于试管中,于60 °C水浴中氮气吹至近干,用正己烷定容成2 mL,在旋涡混合器上混匀,待测。

1.2.3 气相色谱条件

色谱柱:HP-5柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm);载气为氮气,流量为2.0 mL/min;进样口温度为260 °C;检测器温度为300 °C;程序升温初始温度120 °C,保留2 min,10 °C/min升温至250 °C,保留10 min;进样量:1 μL,不分流。

1.2.4 标准曲线制作

准确称取丙环唑标准物质配置成100 mg/L的丙环唑正己烷标准溶液,将其稀释成为6个浓度梯度(0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 mg/L),分别进样,重复3次,以峰面积对进样绝对量做标准曲线。

1.2.5 方法的添加回收率实验

准确添加丙环唑的标准溶液于空白香蕉果肉和果皮中,分别设3个添加浓度,每浓度设3个重复,振荡混合平衡15 min后,按上述方法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 线性范围

以1.2.4节中所配制的丙环唑浓度梯度分别进样,求得线性回归方程为 $y=32.856x-440.04$,相关系数 $r=0.9994$,线性范围:25~1 000 ng。

2.2 准确度

测定结果(表1)表明,香蕉果肉中丙环唑添加回收率范围在92.4%~96.2%,果皮中添加回收率范围在98.9%~112.8%,均符合农药残留分析的要求。变异系数在1.3%~11.72%之间。色谱图见图2、3、4、5和图6。

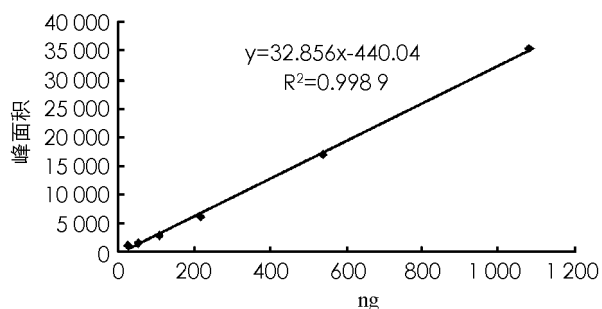


图1 丙环唑线性关系图

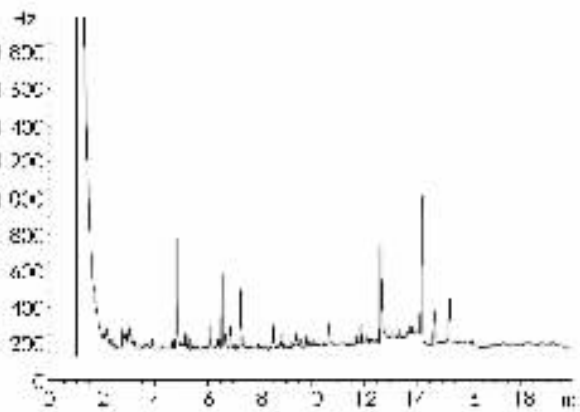


图2 香蕉果肉空白色谱图

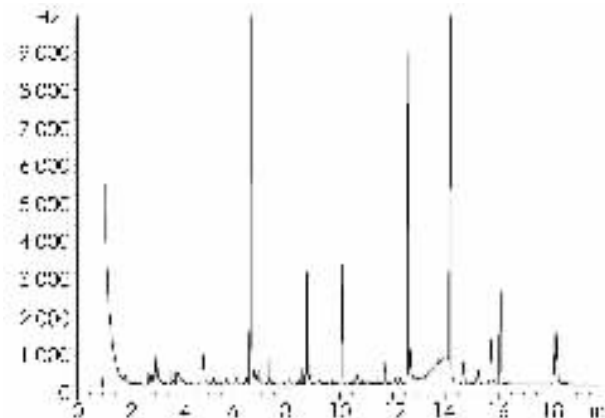


图3 香蕉果皮空白色谱图

表 1 香蕉中丙环唑的添加回收率结果

药剂	添加量 (mg/kg)	回收率				变异系数 %
		1	2	3	平均	
果肉	0.01	105.2	88.1	85.0	92.77	11.72
	0.1	89.6	92.6	100.6	94.26	6.03
	0.5	92.7	90.8	93.6	92.37	1.92
果皮	0.01	106.4	108.1	115.1	109.9	4.19
	0.1	102.7	93.0	101.2	98.97	5.28
	0.5	111.1	113.9	113.5	112.83	1.34

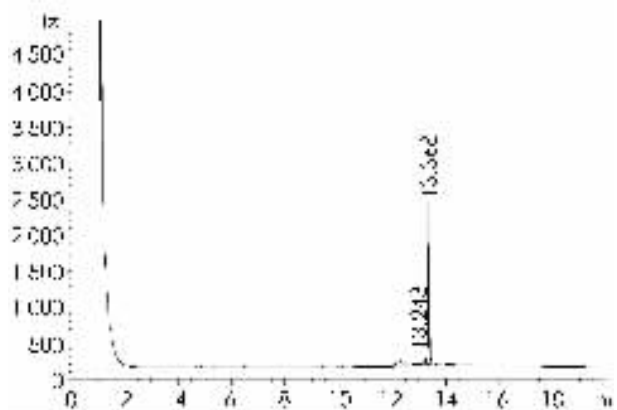


图 4 丙环唑标样色谱图

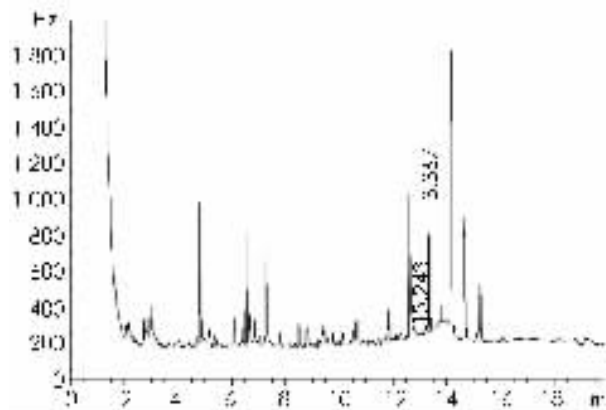


图 5 香蕉果肉中添加 0.01 mg/kg 回收实验色谱图

2.3 精密度和最低检出浓度

从表 1 可以看出,香蕉果肉中丙环唑添加浓度 0.01~0.5 mg/kg 范围内,变异系数在 1.9%~11.7% 之间;以 3 倍基线噪音作为其最小检出限(LOD),其 LOD 为 5×10^{-12} g,最低检测浓度(LOQ)为 0.01 mg/kg。果皮中丙环唑添加浓度 0.01~0.5 mg/kg 范围内,变异系数在 1.3%~5.3% 之间;其 LOD 和 LOQ 为 5×10^{-12} g 和 0.01 mg/kg。

3 讨论

由于香蕉含水量偏低,黏度较大,加入乙腈匀浆时,呈胶悬状粘附在瓶壁上,影响有机溶剂对丙环唑的提取,样品中加入 10 mL 水后再加入有机溶剂,易于混合匀浆,克服了上述现象。在实验过程中发现,匀浆时间应大于 2 min,若低于 2 min,严重影响丙环唑的提取,回收率仅为 70% 左右。

实验中选用乙酸乙酯、正己烷、石油醚等非极性溶剂,样品提取效果不理想,色素杂质多,干扰较大。采用乙腈做溶剂提取液,杂质含量相对较少,再用 SPE 弗罗里硅柱净化,杂质显著降低,在选定的色谱条件下,丙环唑的保留时间(反式为 13.24 min、顺式为 13.38 min)处未出现干扰峰,目标化合物与杂质分离效果好,添加回收率高。果皮中杂质明显比果肉高,在丙环唑出峰的位置上提取液中的杂质造成基线漂移,致使回收率略偏高,但仍然满足要求。用固相萃取柱净化,省略了液液分配过程,减少了有机溶剂的使用,简便、快速,符合农药残留分析发展的方向。

建立了在香蕉中的残留分析方法,方法的准确度、精密度和灵敏度均达到农药残留分析的要求,简单、快速、实用性强。

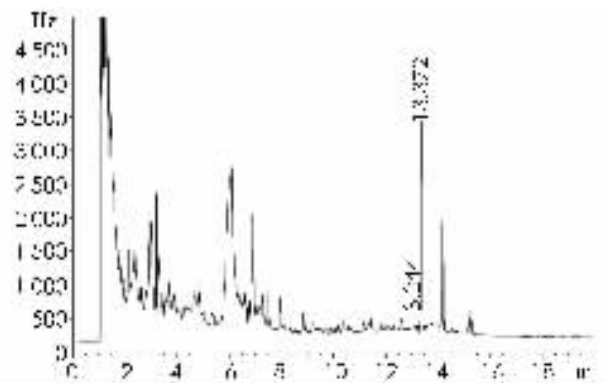


图 6 香蕉果皮中添加 0.1 mg/kg 回收实验色谱图

参考文献:

- [1] Lewis G C, Lavender R H, Martyn T M. The effect of propiconazole on foliar fungal diseases, herbage yield and quality of perennial ryegrass[J]. crop protection, 1996, 15(1): 91 - 95.
- [2] 农业部农药检定所. 新编农药手册. 北京: 中国农业出版社, 1998: 339 - 341.
- [3] 殷平胜, 陆永跃, 吴千山, 等. 25%丙环唑乳油防治香蕉叶斑病的研究[J]. 安徽农业科学, 2003, 31(6): 1060.
- [4] 肖敏, 吉训聪, 陈彩燕, 等. 25%丙环唑乳油防治香蕉叶斑病田间药效试验[J]. 云南农业科技, 2004, 6: 30 - 31.
- [5] 甘泳红, 陆永跃. 25%丙环唑乳油防治香蕉叶斑病药效试验[J]. 江西植保, 2002, 25(4): 107, 115 - 116.
- [6] EPA. Propiconazole: pesticide tolerances for emergency exemptions[EB/OL]. <http://www.epa.gov/>.
- [7] Europa. Commission working document-does not necessarily represent the views of the commission services; review report for the active substance propiconazole[EB/OL]. <http://www.europa.eu/>.
- [8] Ministry of Public Health, Welfare and Sport, General Inspectorate for Health Protection, Analytical Methods for pesticide residue in foodstuffs, sixth ed, the Netherlands, part II. 1996: 1 - 4.
- [9] Zamora T, Pozo O J, Lopez F J, et al. Determination of tridemorph and other fungicide residues in fruit samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1045: 137 - 143.

New Method for Determination of Propiconazole Residue in Banana by GC

GAO Li-ming, CHEN Bing-kun, Wan Li,
WU Chung-xian, WANG Guang-cheng

Institute for the Control of Agrochemicals of Sichuan Province, Chengdu, Sichuan 610041, China

Abstract: In the article, a method for determination of propiconazole in banana is described. The samples are extracted with actontrile and cleaned up with an SPE column. Propiconazole is detected by GC using μ -ECD detector. The average recoveries of the method range from 92.4% to 112.8% and the relative standard deviations are in the range of 1.3% to 11.7%. The linear correlation coefficient is 0.999 4. The limit of detection of propiconazole in the pericarp and the sarcocarp is 0.01 mg/kg.

Key words: propiconazole; residue; banana; gas chromatography (GC); solid phase extraction (SPE)

责任编辑 欧 宾