

气相色谱法测定2,4-滴丁酯在水果中的残留

周艳明, 李冬烨, 胡睿

(沈阳农业大学 分析测试中心, 沈阳 110161)

摘要:建立了气相色谱测定水果中2,4-滴丁酯残留量的简单快速的方法。水果样品经提取、净化、浓缩后,用带有ECD检测器的气相色谱仪检测2,4-滴丁酯的残留量。方法的最低检出限0.005 mg/kg,样品中2,4-滴丁酯平均添加回收率在74.60%~99.70%之间,变异系数在3.12%~7.76%之间。

关键词:气相色谱; 2,4-滴丁酯; 水果; 残留量

中图分类号:TQ450.2 文献标志码:A 文章编号:1006-0413(2010)01-0039-02

Determination of the Residues of 2,4-D Butylate in Fruits by GC

ZHOU Yan-ming, LI Dong-ye, HU Rui

(Analysis and Test Center, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

Abstract: A simply and rapid method was established for determining acetamiprid residues in fruits through the experiment by gas chromatography. Sample were extracted, cleaned up, derivatived and subjected to gas chromatography with ECD detection. The lowest detectable concentration in fruits samples were 0.005 mg/kg. Sample recoveries ranged from 74.60 to 99.70%. The coefficients of variation from 3.12 to 7.76%.

Key words: GC; 2,4-D butylate; fruits; residue

2,4-滴丁酯是一种选择性强且具有内吸传导作用的农田除草剂。主要防除禾本科作物田中双子叶杂草、莎草及某些恶性杂草。对棉花、大豆、马铃薯等有药害。我国是一个农业大国,2,4-滴丁酯使用广泛,中毒患者比较多见。由于在水果中使用2,4-滴丁酯而造成其残留药害,严重影响水果等作物的质量。人过多的摄入2,4-滴丁酯可有致畸作用。而目前我国标准中只有对粮谷中2,4-滴丁酯残留的检测方法^[1],尚无水果中2,4-滴丁酯残留量的检测方法。本文制定一系列实验建立了气相色谱法测定水果中2,4-滴丁酯残留量的方法,简便、快速、准确^[2-4]。

1 材料与方法

1.1 实验材料

气相色谱仪:Agilent 6890N气相色谱仪配有电子捕获检测器(ECD)及7683B自动进样器,美国Agilent公司;分析天平:感量0.0001、0.01 g;数控超声波清洗器:KQ-500DB,昆山市超声仪器有限公司;匀浆机;旋转蒸发仪:RE-52AA,上海亚荣生化仪器厂。

石油醚、丙酮(分析纯),正己烷(色谱纯),氯化钠,无水硫酸钠、弗罗里硅土(均650 °C灼烧4 h备用),2,4-滴丁酯标准品(纯度≥99%,农业部环境保护科研检测所)。

水果样品:苹果、桃、菠萝、梨、葡萄(市售)。

1.2 色谱条件

色谱柱:HP-1(30 m×0.32 mm×0.25 μm);载气(氮气)流速2.0 mL/min;进样口温度250 °C;检测器温度350 °C;

程序升温:120 °C保持1.0 min,以15 °C/min升至260 °C,保持6 min;进样量1 μL;不分流进样。质量浓度为0.1 mg/L的2,4-滴丁酯标准溶液色谱图见图1。

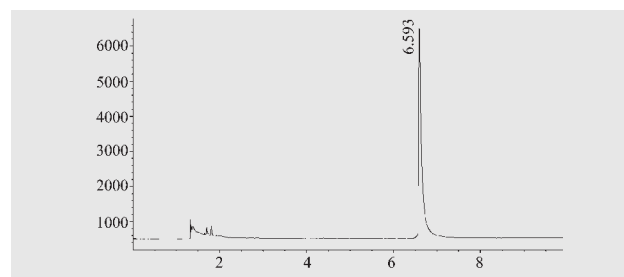


图1 2,4-滴丁酯标准溶液色谱图(0.1 mg/L)

1.3 分析步骤

1.3.1 提取

称取20 g(精确至0.01 g)样品于100 mL三角瓶中,加入石油醚50 mL,摇匀,20 °C超声振荡20 min,静置,取出上清液过滤,置于分液漏斗中,在滤液中加入50 g/L氯化钠50.30 mL石油醚,充分振荡2 min,静置待分层,重复1次,合并上层有机相,并在50 °C旋转蒸发仪下,浓缩至1 mL。

1.3.2 柱层析净化

玻璃层析柱(内径10 mm)从上至下装入2 cm无水硫酸钠、4 g弗罗里硅土、2 cm无水硫酸钠,10 mL石油醚淋洗柱子,将上述样品浓缩液上柱,加入滤液20 mL石油醚-丙酮(体积比95:5)洗脱,收集洗脱液于鸡心瓶中,50 °C旋转蒸发仪下浓缩近干,1 mL正己烷(色谱纯)定容,待气

收稿日期:2009-09-24,修返日期:2009-09-30

作者简介:周艳明,女,教授,研究方向:食品质量与控制。E-mail:syauzym@163.com。

相色谱测定。

2 结果与分析

2.1 洗脱液配比的选择

选择石油醚-丙酮的混合液作为洗脱液,以20 mL用量分别测定了不同配比洗脱液的回收率,结果见图2。

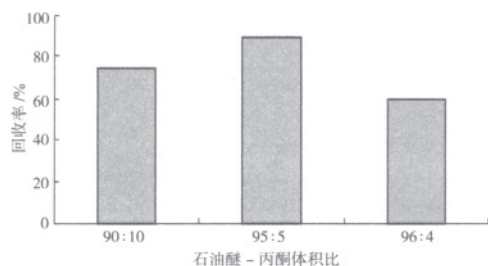


图2 不同配比石油醚-丙酮洗脱液的回收率

综合比较添加回收率及净化效果,最终确定石油醚-丙酮洗脱液的体积比为95:5。

2.2 2,4-滴丁酯的标准曲线和线性范围

标准储备液的制备:准确量取100 mg/L 2,4-滴丁酯标准样品1 mL,用正己烷(色谱纯)定容到10 mL容量瓶中,得到质量浓度为10 mg/L的2,4-滴丁酯的标准储备液。再用正己烷(色谱纯)定容,得到质量浓度为10、1、0.1、0.05、0.02、0.01、0.005 mg/L的系列标准溶液,然后分别进样1 μL测定其峰面积。以峰面积为纵坐标(y),质量浓度为横坐标(x)绘制工作曲线,并计算相关系数。回归方程 $y=21257x+2058.4$,相关系数为 $r^2=0.9996$,在0.01~10 mg/L范围内线性关系良好。

2.3 精密度和回收率

在5种水果中分别添加3个质量浓度水平,分别为0.01、0.05、0.1 mg/L,每个水平3次重复,考察其回收率和精密度(见表1)。回收率为74.60%~99.70%,变异系数为3.12%~7.76%。

表1 回收率与RSD值

试样	添加量1/ (mg·L ⁻¹)	回收率/%		添加量2/ (mg·L ⁻¹)	回收率/%		添加量3/ (mg·L ⁻¹)	回收率/%	
		平均值	变异系数		平均值	变异系数		平均值	变异系数
苹果	0.01	75.83	4.21	0.05	84.05	5.60	0.1	93.79	3.23
桃	0.01	74.60	4.63	0.05	83.45	4.51	0.1	94.00	3.94
菠萝	0.01	76.47	5.06	0.05	90.89	3.95	0.1	96.50	3.77
梨	0.01	76.54	5.09	0.05	90.16	3.89	0.1	93.09	3.12
葡萄	0.01	75.70	6.75	0.05	83.44	7.76	0.1	99.70	4.60

2.4 检出限

方法灵敏度用最低检出限来衡量。在上述色谱条件下,2,4-滴丁酯方法的检出限为0.005 mg/kg。桃子空白样品色谱图、桃子添加2,4-滴丁酯标准品的色谱图见图3。

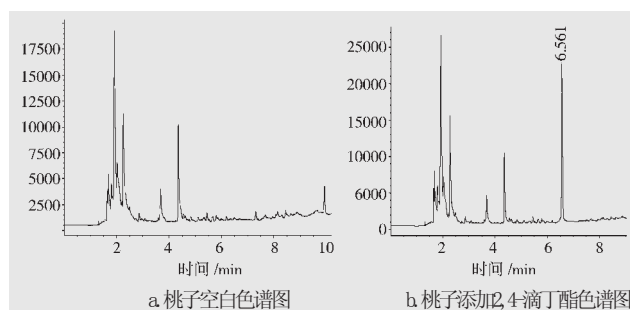


图3 桃中2,4-滴丁酯的色谱图

3 结论

上述实验结果表明该方法快速、灵敏度高、精密度好、

准确度高。2,4-滴丁酯的检出限为0.005 mg/kg,各质量浓度水平的添加回收率范围为74.60%~99.70%,相对标准偏差范围为3.12%~7.76%,符合现代农残分析技术的要求^[2,5]。

参考文献:

- [1] 赵立文, 康君行, 张莹. GB/T 5009.165-2003. 食品中2,4-滴丁酯的测定[S]. 北京市卫生防疫站和卫生部食品卫生监督检查所, 2003.
- [2] 姚建国, 周卯星, 冯瑜. 蔬菜水果中的农药残留分析进展[J]. 山西农业科学, 2003, 31(2): 54-56.
- [3] 曹喆. 美国FDA和欧盟农残检测技术及最新进展[J]. 现代科学仪器, 2005(1): 5-6.
- [4] 中国食品安全资源数据库[EB/OL]. [2009-07-15]. <http://www.fsr.org.cn/index.asp>.
- [5] 李海屏. 20世纪80年代以来世界除草剂新品种开发进展及特点(一)[J]. 农药科学与管理, 2004, 25(4): 25-28.

责任编辑: 李新

杀菌剂丙硫菌唑获准用于孢子甘蓝

大田蔬菜用杀菌剂Rudis(有效成分:丙硫菌唑)日前已获准用于孢子甘蓝。参照韭葱和卷心菜的标准,孢子甘蓝允许的最大单独施药量为0.4 L/hm²。

拜耳的蔬菜水果产品经理Nathan Whitehouse表示:Rudis明显不同于农民们经常使用的DMI产品,像strobilurins类杀菌剂一样,Rudis带来的是更绿色的提高产量的方法。

Allium and Brassica Centre的Andy Richardson称:他们的实验证明Rudis对孢子甘蓝的4种主要的叶斑病(如白粉病)具有很强的预防和治疗活性。Rudis的适用范围扩大无疑是一个好消息,因为孢子甘蓝的真菌性疾病是最难防控的。(ZP)