

苹果及土壤中二氰蒽醌残留量的高效液相色谱分析

王晓菁, 吴燕*, 牛艳, 赵子丹 (宁夏农林科学院, 宁夏银川 750002)

摘要 [目的]建立苹果及土壤中二氰蒽醌残留量的高效液相色谱分析方法。[方法]苹果、土壤样品在酸性条件下用乙腈提取,经 C_{18} 净化后,以水-乙腈为流动相(3:7, V/V),在检测波长254 nm条件下采用HPLC-UV测定了其中二氰蒽醌残留量。[结果]方法的检出限为 $9.5 \mu\text{g}/\text{kg}$,平均添加回收率为82.8%~92.4%,相对标准偏差为0.8%~7.2%。[结论]方法快速、准确度高,适用于苹果及土壤中二氰蒽醌残留量的测定。

关键词 高效液相色谱; 二氰蒽醌; 苹果; 土壤; 残留

中图分类号 S482.2 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)31-10936-02

Determination of Dithianon Residue in Apple and Soil by HPLC

WANG Xiao-jing, WU Yan*, NIU Yan et al (Ningxia Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Yinchuan, Ningxia 750002)

Abstract [Objective] To establish HPLC method for determining dithianon residue in apple and soil. [Method] Soil and apple samples were extracted with acetonitrile, after purification by C_{18} , with water-acetonitrile as mobile phase (3:7, V/V), under the detection wavelength of 254 nm, dithianon residue was determined by HPLC. [Result] The method detectable limit is $9.5 \mu\text{g}/\text{kg}$, the average recovery rate is 82.8% - 92.4%, the relative standard deviation is 0.8% - 7.2%. [Conclusion] The method is fast, simple and sensitive with good accuracy.

Key words HPLC; Dithianon; Apple; Soil; Residue

二氰蒽醌(Dithianon)是一种保护性杀菌剂,主要通过干扰细胞呼吸而抑制各种真菌酶,最后导致病害的死亡,同时具有保护活性和治疗活性。它可防治苹果、梨黑星病,苹果轮纹病,柑橘疮痂病、锈病,草莓叶斑病,樱桃锈病、炭疽病等^[1-3]。随着二氰蒽醌的广泛使用,其在农作物、环境中的残留及对人类健康和环境的危害也越来越引起关注,为了全面评价二氰蒽醌的环境效应,指导其科学使用,建立二氰蒽醌的残留分析方法显得十分重要。目前,关于二氰蒽醌残留的分析方法有QuEChERS前处理、高效液相色谱测定水果中残留量^[4-7]。笔者建立了在酸性条件下以乙腈为提取溶剂,经 C_{18} 净化,采用HPLC-UV测定苹果和土壤中二氰蒽醌残留的分析方法,旨在为二氰蒽醌的残留测定及安全使用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试剂。乙腈(色谱纯)、硫酸(96%,优级纯)、氯化钠(分析纯)、无水硫酸镁(分析纯)、去离子水、 C_{18} (DIKMA公司)和二氰蒽醌原药(纯度为96%,山东青岛海利尔药品有限公司提供)。

1.1.2 仪器。匀浆机(TI8basic型,德国IKA公司)、旋转蒸发器(R-215型,瑞士步琪公司)、离心机(TD-40L,上海安亭科学仪器厂)、电子天平(精度0.01 g, PL202-L型,瑞士梅特勒-托利多仪器公司)和高效液相色谱仪(UV检测器,20A型,日本岛津公司)。

1.2 样品分析 从试验小区取回土壤样品除去杂草、碎石,过筛。苹果打成浆状,备用。

1.2.1 苹果样品分析。称取苹果样品10.0 g于50 ml离心管中,加入1.0 mol/L硫酸2 ml摇匀10 min后,再加入20 ml

乙腈,高速匀浆2 min,加入3.0 g氯化钠,盖上盖子,振摇约1 min,于4 000 r/min下离心5 min。取上清液2 ml于盛150 mg无水硫酸镁及150 mg C_{18} 的15 ml离心管中,涡旋1 min,上清液过0.22 μm 滤膜,待测。

1.2.2 土壤样品分析。称取土壤样品10.0 g于50 ml离心管中,加入1.0 mol/L硫酸5 ml放置10 min,再加入20 ml乙腈,振荡30 min,加入3.0 g氯化钠,盖上盖子,振摇约1 min,于4 000 r/min离心5 min,上清液过0.22 μm 滤膜,待测。

1.3 液相色谱条件 采用Agilent ZORBAX SB- C_{18} 色谱柱(4.6 mm \times 250 mm, 5 μm);检测波长:254 nm;流动相:水-乙腈(3:7, V/V),等度洗脱;流速:1.0 ml/min;进样量:5 μl 。

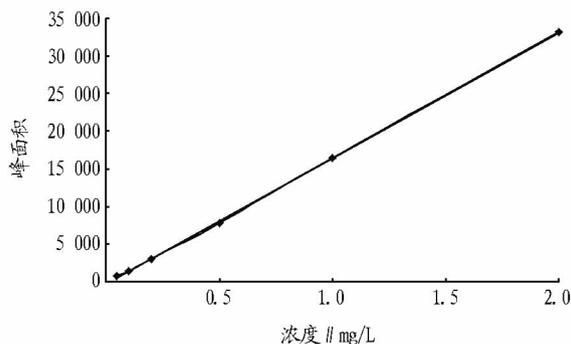


图1 二氰蒽醌标准曲线

2 结果与分析

2.1 标准工作曲线 称取二氰蒽醌原药0.010 4 g,用乙腈定容至10 ml,得浓度为1 000.00 mg/L的标准溶液。将上述标准溶液用乙腈稀释成0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 mg/L系列标准工作液,在“1.3”色谱条件下,对标准工作液和样品等体积进样进行测定。以二氰蒽醌标准溶液浓度与相对应的峰面积做线性分析(图1),得回归曲线 $y = 16\ 662x - 247.37$,相关系数(r)为0.999 9($n = 6$),表明在该浓度范围内呈良好的线性关系。二氰蒽醌标准系列图谱见图2。

2.2 回收率和精密度 分别在空白苹果和土壤样品中添加

基金项目 农业部农药残留课题资助项目(2012F273)。

作者简介 王晓菁(1972-),女,宁夏固原人,副研究员,硕士,从事食品检验及农药残留分析研究。*通讯作者,实验师,从事食品检验及农药残留分析研究。

收稿日期 2014-09-25

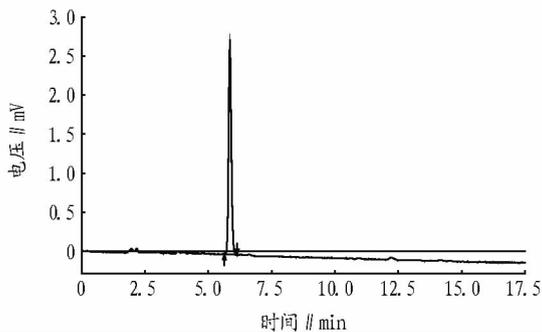


图2 二氟苄醌标准图谱(0.50 mg/L)

0.05、0.20、1.00 mg/kg 3 个水平质量浓度的二氟苄醌标准溶液,每个添加水平重复 5 次,在“1.3”色谱条件下测定回收率,同时测定苹果和土壤空白样品。由表 1 可知,苹果中二氟苄醌回收率为 82.8% ~ 87.2%,变异系数为 1.3% ~ 2.3%;土壤中回收率为 88.7% ~ 92.4%,变异系数为 0.8% ~ 7.2%,回收率、精密度均符合检测要求。以添加 1.00 mg/kg 二氟苄醌为例,苹果和土壤图谱见图 3 ~ 6。

表 1 二氟苄醌在苹果、土壤中添加回收率和 RSD(n=5) %

试样	添加 0.05 mg/kg		添加 0.20 mg/kg		添加 1.00 mg/kg	
	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD
苹果	87.2	1.3	82.8	2.2	86.2	2.3
土壤	92.4	7.2	88.8	0.8	88.7	1.0

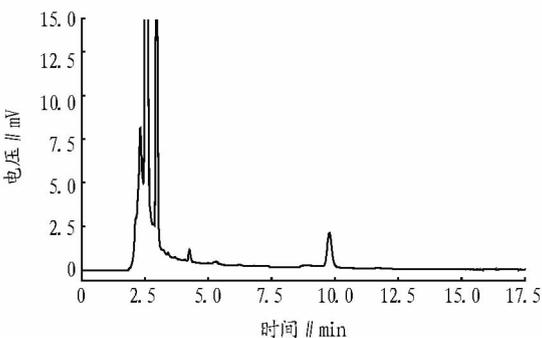


图3 苹果样品空白图谱

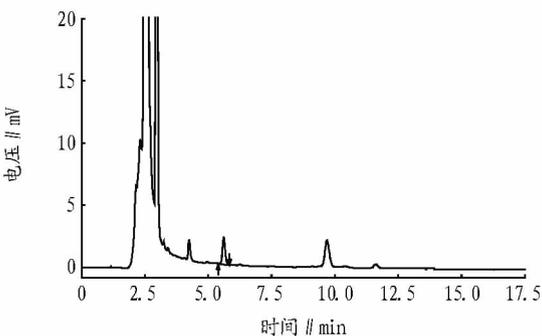


图4 苹果样品添加 1.00 mg/kg 二氟苄醌图谱

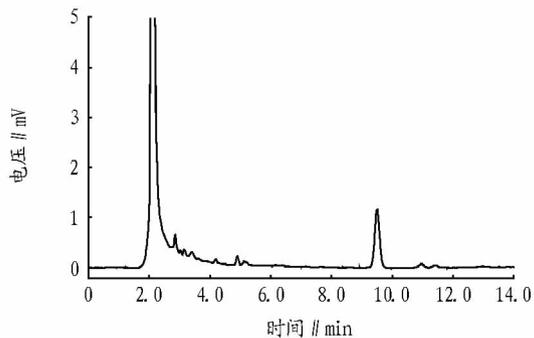


图5 土壤样品空白图谱

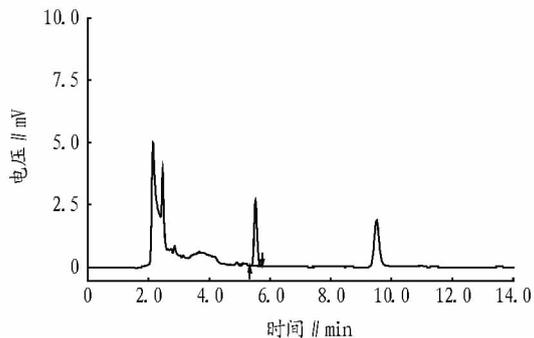


图6 土壤样品添加 1.00 mg/kg 二氟苄醌图谱

3 结论

试验建立了在酸性条件下用乙腈提取、 C_{18} 净化的前处理方法和高效液相色谱—紫外检测器测定苹果和土壤中二氟苄醌残留量的检测方法,并对方法的回收率、精密度进行分析研究。该方法能有效去除干扰,具有较好的精密度和准确度,符合农残分析的要求^[8-9]。

参考文献

- [1] MAYUMI U, GRAEME A, YASMIN K, et al. Environmental fate of pesticides used in Australian viticulture: Behaviour of dithianon and vinclozolin in the soils of the South Australian Riverland [J]. *Chemosphere*, 1997, 35 (12): 2915 - 2924.
- [2] RALF U, MICHAEL M B. Effects of fungicide and insecticide mixtures on apple tree canopy photosynthesis, dark respiration and carbon economy [J]. *Crop Protection*, 2004, 23: 1001 - 1006.
- [3] 伏松平, 谢谦, 魏支林, 等. 22.7% 二氟苄醌悬浮剂防治苹果炭疽病田间试验结果初报 [J]. *甘肃农业科技*, 2003 (10): 45 - 47.
- [4] 李彩霞, 王雅东. 分散固相萃取—高效液相色谱法测定水果中的二氟苄醌残留 [J]. *广东农业科学*, 2013 (3): 110 - 117.
- [5] 焦少俊, 石利利, 单正军, 等. 二氟苄醌在几种典型土壤中的降解吸附和移动特性 [J]. *农药科学与管理*, 2012, 33 (11): 23 - 27.
- [6] 石洁, 徐亮, 姜辉, 等. 二氟苄醌的水解、光解和挥发性 [J]. *农药*, 2010, 49 (1): 23 - 25.
- [7] 金铨. 新型杀菌剂二氟苄醌残留与光解研究 [D]. 杭州: 浙江大学农药与生物技术学院, 2007.
- [8] 李本昌. 农药残留量实用检测方法手册 (第 1 卷) [M]. 北京: 中国农业出版社, 1995: 28 - 31.
- [9] 樊德方. 农药残留量分析与检测 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982: 18 - 20.