气相色谱法同时测定火龙果中三唑酮·异菌脲和醚菌酯残留

义国通,陆 燕,农时锋 (南宁市农产品质量安全检测中心,广西南宁 530001)

摘要 [目的]建立气相色谱同时测定火龙果中三唑酮、异菌脲和醚菌酯残留的分析方法。[方法]样品用乙腈提取,经弗罗里夕柱净化,气相色谱检测,外标法定量。[结果]在0.05~0.50 mg/kg添加水平范围内,三唑酮、异菌脲和醚菌酯的平均回收率在89.2%~104.6%,相对标准偏差(RSD)在5.7%~8.8%(n=6);检出限分别为0.001、0.002、0.006 mg/kg。[结论]该方法前处理简便快捷,具有灵敏度高、检出限低和重现性好的特点,可满足火龙果中三唑酮、异菌脲和醚菌酯残留检测的要求。

关键词 气相色谱;三唑酮;异菌脲;醚菌酯;残留;火龙果
中图分类号 TS 207.5^{+}3 **文献标识码** A
文章编号 0517-6611(2020)10-0171-02
doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2020.10.046
开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Simultaneous Determination of Triadimefon, Iprodione and Kresoxim-methyl Residues in *Hylocereus undatus* by Gas Chromatography

YI Guo-tong, LU Yan, NONG Shi-feng (Agricultural Products Quality and Safety Testing Center of Nanning, Nanning, Guangxi 530001)

Abstract [Objective] The research aimed to establish an analytical method for the simultaneous determination of triadimefon, iprodione and kresoxim-methyl residues in *Hylocereus undatus* by gas chromatography. [Method] The samples were extracted with acetonitrile, purified by Florissian column, detected by gas chromatography, and quantified by external standard method. [Result] The average recoveries of triadimefon, iprodione and kresoxim-methyl were 89.2%-104.6% when the spiked level range from 0.05 to 0.50 mg/kg, with relative standard deviations (RSD) in the range of 5.7%-8.8% (n=6). The limit of detection of triadimefon, iprodione and kresoxim-methyl were 0.001, 0.002, 0.006 mg/kg, respectively. [Conclusion] The method has the advantages of simple and fast pretreatment, high sensitivity, low detection limit and good reproducibility, and can meet the requirements for the detection of triadimefon, iprodione and kresoxim-methyl residues in *Hylocereus undatus*.

Key words Gas chromatography (GC); Triadimefon; Iprodione; Kresoxim-methyl; Residues; *Hylocereus undatus*

火龙果(*Hylocereus undatus* Britt.)又名红龙果,是原产于中美洲的热带亚热带水果。20世纪90年代初引进我国南方试种,经改良后不断推广栽培。随着种植面积的不断扩大,火龙果病害发生日趋严重,其常见病害有茎腐病、软腐病、炭疽病、溃疡病、黑斑病等,这些病害通常依赖杀菌剂进行防治[1-2]。三唑酮(triadimefon)、异菌脲(iprodione)和醚菌酯(kresoxim-methyl)是目前常用杀菌农药,分别属于三唑类、二甲酰亚胺类和甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂。这3种农药均为高效、低毒、内吸性强、持效期长的广谱性杀菌剂,在农业中广泛应用于致病菌引起的病害防治[3]。

目前,三唑酮、异菌脲和醚菌酯残留常用的检测方法有气相色谱法(GC)[4-6]、气相色谱-质谱法(GC-MS)[7-9]、气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)[10-11]、液相色谱法(LC)[12-14]和液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)[15-17],但鲜见有利用气相色谱法同时测定火龙果中三唑酮、异菌脲和醚菌酯残留的报道。该试验采用乙腈提取、弗罗里夕柱净化,气相色谱电子捕获检测器(GC-ECD)检测,建立同时测定火龙果中三唑酮、异菌脲和醚菌酯残留量的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器 7890A气相色谱仪(美国Agilent公司);L530离心机(湖南湘仪公司);T25高速分散机(德国IKA公司);EH20D电热板(北京莱伯泰科公司);N-EVAP-112氮吹仪(美国Organomation公司);VORTEX-GENIE2漩涡混匀器(美国SI公司)。

1.2 试剂 三唑酮、异菌脲、醚菌酯标准溶液(100 mg/L)均购于天津阿尔塔科技公司;乙腈、丙酮、正己烷均为美国TEDIA公司色谱纯试剂;弗罗里夕固相萃取柱、复合石墨胺基柱均为美国Agilent公司生产;氯化钠为分析纯试剂。

1.3 样品前处理

1.3.1 样品提取。准确称取20.00 g制备好的火龙果样品于100 mL螺口塑料离心管中,加入40.0 mL乙腈,于分散机上10 000 r/min匀浆1 min后加入7 g氯化钠继续匀浆1 min,然后以5 000 r/min离心5 min,取10.00 mL上清液于50 mL烧杯中,在70 ℃下蒸发近干,加入3 mL正己烷待净化。

1.3.2 样品净化。依次用丙酮与正己烷(1∶9)混合液5 mL、正己烷5 mL预淋洗活化固相萃取(SPE)柱,待溶剂液面到达固相吸附剂表面时,立即加入"**1.3.1**"中待净化溶液,用15 mL比色管收集洗脱液,用5 mL丙酮与正己烷(1∶9)混合液冲洗烧杯后淋洗SPE柱,并重复1次。将收集完淋洗液的比色管置于氮吹仪上50 ℃氮吹至溶液小于5 mL,待比色管冷却至室温后用正己烷定容至5.0 mL,在漩涡混匀器上混匀,装入样品瓶待测。

1.4 气相色谱条件 色谱柱:DB-17MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度:250 ℃;分流比:10∶1;初始温度150 ℃,保持2 min,以10 ℃/min的速率升至280 ℃,保持5 min;载气:高纯氮;柱流量:1.5 mL/min;检测器温度:320 ℃;尾吹气流量:60 mL/min;进样量1 μL。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂的选择 分别选取乙腈、丙酮、正己烷作为提取溶剂,以火龙果加标样品回收率为指标,比较不同溶剂对3种杀菌剂的提取效率。结果发现,乙腈提取3种农药加标回

基金项目 南宁市科技项目(20193110)。
作者简介 义国通(1984—),男,广西富川人,工程师,从事农产品质量检测工作。
收稿日期 2019-11-17

收率都在 80%以上;丙酮提取时存在回收率偏高问题(大于 120%),且杂峰较多影响测定;正己烷提取时有回收率低于 80%现象。因此,该试验选取乙腈作为提取溶剂。

2.2 净化柱的选择 该试验选取弗罗里夕柱(Florisil)、复合石墨胺基柱(Carbon/NH_2)作为净化柱,以对火龙果样品净化效果和加标回收率为考察指标,比较这 2 种常见固相萃取柱的净化效果。结果发现,经 2 种固相萃取柱净化后,加标样品中各添加组分都能很好出峰,样品基质干扰较少,3 个不同水平(0.05、0.10、0.50 mg/kg)的加标回收率结果见图 1。由图 1 可见,三唑酮和异菌脲的加标回收率均在 80%以上,且相差不大;醚菌酯经弗罗里夕柱净化后的回收率都在 80%以上,而过复合石墨胺基柱后存在回收率低于80%的情况,且整体比过弗罗里夕柱的回收率偏低。因此该试验最终选择弗罗里夕柱(Florisil)作为净化柱。

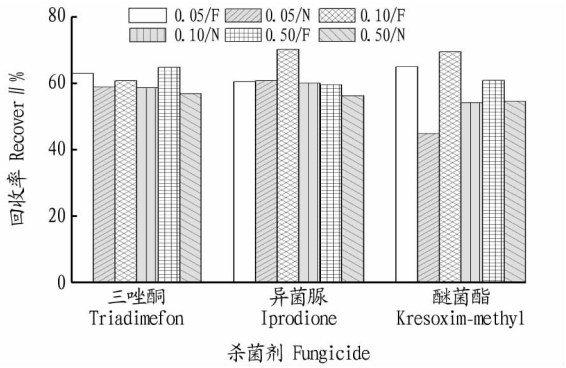


图 1 弗罗里夕柱(F)和复合石墨胺基柱(N)净化加标样品(0.05、0.10、0.50 mg/kg)效果对比(n=6)

Fig.1 Effect comparison of Florisil SPE(F) and Carbon/NH2 SPE(N) cleanup spiked samples(0.05,0.10,0.50mg/kg)(n=6)

2.3 方法线性范围和检出限 分别配制 0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 mg/L 浓度的 3 种杀菌剂混合标准溶液,按"**1.4**"条件测定,以各农药峰面积(Y)对其质量浓度(X,mg/L)作标准曲线,将标液用样品基质稀释以 3 倍信噪比(S/N=3)测定检出限(LOD)。结果表明(表 1),在 0.01~1.00 mg/L 浓度范围内三唑酮、异菌脲和醚菌脂这 3 种杀菌剂线性关系良好,相关系数(r)均大于 0.999,检出限分别为 0.001、0.002、0.006 mg/kg。

表 1 3 种杀菌剂的线性回归方程、相关系数和检出限

Table 1 Linear regression equations,correlation coefficients and limits of detection of the three fungicides

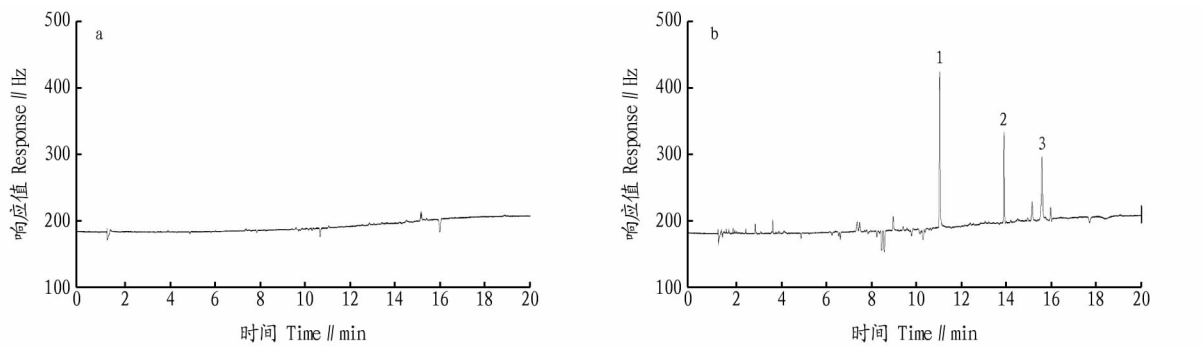
杀菌剂 Fungicide	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数 Correlation coefficient(r)	LOD mg/kg
三唑酮 Triadimefon	Y=5 382.3X+51.307	0.999 8	0.001
异菌脲 Iprodione	Y=3 020.8X+32.304	0.999 7	0.002
醚菌酯 Kresoxim-methyl	Y=3 031.8X+43.354	0.999 3	0.006

2.4 方法回收率和精密度 称取火龙果空白样品,分别添加 3 个不同浓度(0.05、0.10、0.50 mg/kg)的 3 种杀菌剂混合标准溶液,按"**1.3**"方法提取、净化和检测,每个水平做 6 份平行试验,计算各添加水平的回收率和精密度,结果见表 2。由表 2 可见,在 3 个添加水平下,3 种杀菌剂的平均回收率在 89.2%~104.6%,相对标准偏差(RSD)为 5.7%~8.8%,说明该试验方法具有较好的准确度和精密度,能够满足日常检测分析需求。图 2 为火龙果空白样品和加标样品的色谱图。

表 2 火龙果样品中 3 种杀菌剂的加标回收率及精密度(n=6)

Table 2 Spike recoveries and precision of three fungicides in pitaya sample (n=6) %

杀菌剂 Fungicide	0.05 mg/kg		0.10 mg/kg		0.50 mg/kg	
	回收率 Recovery	RSD	回收率 Recovery	RSD	回收率 Recovery	RSD
三唑酮 Triadimefon	94.2	6.9	91.0	6.2	97.2	7.9
异菌脲 Iprodione	90.5	6.4	104.6	8.4	89.2	8.8
醚菌酯 Kresoxim-methyl	97.3	7.5	104.1	5.7	91.1	7.4



注:1.三唑酮;2.异菌脲;3.醚菌酯

Note:1.Triadimefon;2.Iprodione;3.Kresoxim-methyl

图 2 火龙果空白样品(a)和加标样品(0.05 mg/kg)(b)的色谱图

Fig.2 Chromatograms of a blank sample (a) and a pitaya sample spiked at 0.05 mg/kg(b)

(下转第 177 页)

岸生态设计的研究对于保护城市滨水区生态系统有着重要的意义。水生植物应用于公园水体的净化具有良好的研究和应用前景。但水生植物应用于公园水体净化还存在一些待解决的问题,包括:①植物处理效果受环境因子影响较大且处理周期长;②需不断寻找和选育适应性强、净化效果好的植物;③对于不同污染水体,如何搭配植物形成稳定高效的生态系统是一个难点。

参考文献

[1] 戴明荣.水景驳岸的形式及植物配置[J].现代农业科技,2018(18):165,168.
[2] 颜晓雯,张书鸿.城市滨水区驳岸空间竖向处理方法研究[J].住宅与房地产,2017(12):257.
[3] 徐燃.特色野生地被植物筛选与应用[J].新农业,2019(17):60-61.
[4] 杨雁辉.三维植被网在水利工程中的具体运用分析[J].建筑技术开发,2017,44(14):89-90.
[5] 管佩弦,于成景,李雪艳.生态石笼在城市公园水体修复设计中的审美探讨[J].大众文艺,2019(16):100-101.
[6] 胡茜嚟,金晶,兰燕月,等.6 种挺水植物对水位梯度的响应研究[J].水生态学杂志,2019,40(3):49-57.
[7] 曹位.微观空间尺度景观生态设计要素及技术要点分析[J].城市管理与科技,2017,19(4):60-61.
[8] 张秀梅.常见生态植物在不同水深中生长适应性分析[J].资源节约与环保,2014(2):134,139.
[9] 黄亮,吴乃成,唐涛,等.水生植物对富营养化水系统中氮、磷的富集与转移[J].中国环境科学,2010,30(S1):1-6.
[10] 董仕萍,冯义龙.五种水生植物对城市公园水体净化的初步研究[J].南方农业,2014,8(7):9-11.
[11] 周宁晖.应用水生植物去除水中氮、磷及重金属的研究[D].南京:南京理工大学,2012.
[12] 王敏,唐景春,王斐.常见水生植物对富营养化和重金属复合污染水体的修复效果研究[J].水资源与水工程学报,2013,24(2):50-56.
[13] 杨帆,刘赢男,焉志远,等.阿什河流域 10 种水生植物对水质氮磷的净化能力比较[J].环境科学研究,2018,31(4):708-714.
[14] 戴全裕.水生高等植物对太湖重金属的监测及其评价[J].环境科学学报,1983,3(3):213-221.
[15] 潘义宏,王宏镔,谷兆萍,等.大型水生植物对重金属的富集与转移[J].生态学报,2010,30(23):6430-6441.
[16] 张芳.不同水生植物对富营养化水体净化效果和机理的比较[D].南京:南京理工大学,2016.
[17] 元文革,郑建伟,谷建才,等.滦河上游 4 种水生植物的水质净化研究[J].环境科学与技术,2018,41(1):109-114.

(上接第 172 页)

3　结论

该研究建立了气相色谱电子捕获检测器(GC-ECD)同时测定火龙果中三唑酮、异菌脲及醚菌酯 3 种杀菌剂残留的方法。该方法前处理简便快捷,具有灵敏度高、检出限低及重现性好的特点,各项技术指标都满足果蔬中农药残留量的分析要求,适用于火龙果样品中 3 种杀菌剂的快速定性定量检测。

参考文献

[1] 王会会,符碧海,戴俊,等.火龙果溃疡病菌的鉴定及室内药剂筛选[J].中国南方果树,2016,45(1):8-12,17.
[2] 韦文添.几种杀菌剂对火龙果镰刀菌果腐病菌的室内毒力测定[J].中国南方果树,2016,45(2):87-88.
[3] 柏亚罗.Strobilurins 类杀菌剂研究开发进展[J].农药,2007,46(5):289-295,309.
[4] 陈静,杨韶松,金玉琪,等.气相色谱法测定香料烟中三唑酮残留量[J].理化检验(化学分册),2011,47(10):1225-1226.
[5] 赵子丹,牛艳,姜瑞,等.黄瓜及土壤中异菌脲残留量的气相色谱分析[J].湖北农业科学,2015,54(10):2483-2485.
[6] RAHMAN M M,JANG J,PARK J H,et al.Deter mination of kresoxim-methyl and its thermolabile metabolites in pear utilizing pepper leaf matrix as a protectant using gas chromatography[J].Journal of advanced research,2014,5(3):329-335.
[7] 周懿,张丽君,张占恩.分散液液微萃取-气相色谱-质谱法测定水样中 4 种环境激素[J].理化检验(化学分册),2013,49(3):316-319.
[8] 胡珅,杨长志,魏冬旭,等.气相色谱-质谱法测定植物源食品中异菌脲残留量[J].检验检疫学刊,2013,23(4):57-60,12.
[9] NAVALÓN A,PRIETO A,ARAUJO L, et al.Deter mination of pyrimethanil and kresoxim-methyl in green groceries by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J].Journal of chromatography A,2002,975(2):355-360.
[10] 张群,吴南村,张月,等.气相色谱-串联质谱法测定韭菜中的三唑酮和腐霉利残留[J].农药学学报,2016,18(3):397-401.
[11] PÁLENÍKOVÁ A,MARTÍNEZ-DOMÍNGUEZ G,ARREBOLA F J,et al.Multifamily deter mination of pesticide residues in soya-based nutraceutical products by GC/MS-MS[J].Food chemistry,2015,173:796-807.
[12] 高林,王姣姣,高文惠.多梯度-高效液相色谱-DAD 法检测粮油作物中多种农药残留[J].粮食与油脂,2015,28(9):62-64.
[13] 潘城,胡朝阳,吴凌,等.高效液相色谱法测定蔬菜中异菌脲残留量的不确定度分析[J].食品科学,2017,38(24):235-240.
[14] DE MELO ABREU S,CABONI P,CABRAS P, et al.Validation and global uncertainty of a liquid chromatographic with diode array detection method for the screening of azoxystrobin, kresoxim-methyl, trifloxystrobin, famoxadone, pyraclostrobin and fenamidone in grapes and wine[J].Analytica chimica acta,2006,573/574:291-297.
[15] 李菊颖,郭欣妍,何健,等.玉米粉中吡虫啉、三唑酮、乙草胺与异丙甲草胺的 QuEChERS/高效液相色谱-串联质谱快速检测[J].分析测试学报,2017,36(6):783-787.
[16] 梁林,张爱娟,潘金菊,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定黄瓜及番茄中异菌脲残留[J].农药科学与管理,2014,35(4):45-48.
[17] 周瑶,杨惠琴,时逸吟,等.超高效液相色谱-串联质谱法检测水果中 6 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂及其质谱裂解规律[J].色谱,2017,35(9):970-979.