

GC 法检测醚菌酯在黄瓜中的残留

醚菌酯 (kresoxim-methyl) 又称苯氧菌酯, 是巴斯夫公司开发的一种 strobilurin 类杀菌剂, 化学名称为 (E)-2-甲氧亚胺基-[2-(邻甲基苯氧基甲基)苯基]乙酸甲酯, 分子式为 $C_{18}H_{19}NO_4$ 。Alberto Navalon 等报道了醚菌酯在植物样本中的 GC-MS 检测方法, Paolo Cabras 报道了醚菌酯在葡萄、蘑菇和酒中的检测及其在葡萄和酒中的降解, Anna Sannino 等报道了醚菌酯在水果蔬菜中的 HPLC-MS 检测方法。

本文建立了测定黄瓜中醚菌酯残留量的方法。样品用丙酮超声提取, 固相萃取柱净化, 气相色谱进行分析。

1 实验方法

准确称取黄瓜样品 20.0g 置于 100ml 具塞三角瓶中, 加入 50ml 丙酮, 用组织捣碎机粉碎, 超声提取 30min 后, 抽滤。提取液转移至 250ml 分液漏斗, 加入 80ml 3% 硫酸钠溶液, 用 3×30 ml 二氯甲烷萃取。有机相经 5g 无水硫酸钠干燥后转移到圆底烧瓶, 于 50℃ 减压旋转蒸发, 氮气吹干, 用甲苯定容至 5ml。

固相萃取柱上层装入 0.5cm 高的无水硫酸钠。用 4ml 甲苯洗涤固相萃取柱, 弃去淋出液。向固相萃取柱中加入 1ml 上述样品溶液, 用 6ml 甲苯 + 乙酸乙酯 (15 + 1) 混合液淋洗, 收集全部淋出液。淋洗液用 KD 浓缩器在 50℃ 浓缩至 1ml 左右, 氮气吹干, 丙酮定容至 1ml, 供分析。

气相色谱仪 (VARIAN GC 3800) 带有氮磷检测器, 毛细管柱 (Supelco equity - 5) $30m \times 0.25mm$, 膜厚 0.25 μm 。进样口温度 250℃; 检测器 (NPD) 300℃; 载气为氮气, 流速 1ml $\cdot$ min⁻¹。程序升温 (初始 110℃, 保留 1min, 以 5℃ $\cdot$ min⁻¹ 升至 260℃, 保留 5min)。

2 工作标准曲线

醚菌酯标样 (巴斯夫公司提供) 99.9%。准确配制 0.05, 0.5, 2, 10, 20 $\mu g \cdot ml^{-1}$ 标准溶液, 进样 2 μl , 醚菌酯保留时间为 15.82min。

以进样量为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制醚菌酯工作标准曲线。回归方程为: $y = 22672x - 2272.4$, $r^2 = 0.9997$ 。

3 添加回收率

准确添加醚菌酯标准溶液于空白黄瓜中, 室温震荡 15min 使其混合均匀, 按上述方法操作, 测定回收率。其结果如表 1 所示, 在 0.02mg $\cdot$ kg⁻¹—2mg $\cdot$ kg⁻¹ 范围内, 醚菌酯在黄瓜中的添加回收率为 89.4%—99.0%, 相对标准偏差为 2.4%—6.7%。本方法最小检出量为 $9 \times 10^{-12}g$, 最低检出浓度为 0.0011mg $\cdot$ kg⁻¹。

表 1 醚菌酯的添加回收率

添加浓度/mg $\cdot$ kg ⁻¹	回收率/%			平均值	标准偏差/%
	1	2	3		
0.02	84.4	94.5	89.4	89.4	5.6
0.5	92.7	95.5	105.2	97.8	6.7
1	97.4	98.0	101.8	99.0	2.4
2	99.4	93.1	104	98.8	5.5

4 提取溶剂选择

选择丙酮和乙腈两种溶剂, 按上述方法测定回收率 (醚菌酯标准溶液添加浓度为 0.5mg $\cdot$ kg⁻¹), 结果表明, 用丙酮 (97.8%) 和乙腈 (95%) 提取都可以达到较满意的回收率, 但是乙腈提取净化后杂质干扰较多, 毒性较大, 因此, 选用丙酮作为提取剂。

5 淋洗液的选择

选择石油醚-乙酸乙酯 (95 + 5) 和甲苯-乙酸乙酯 (15 + 1) 两种淋洗液, 结果发现, 用石油醚-乙酸乙酯体系淋洗液用量较多, 达 25ml 左右, 而用甲苯-乙酸乙酯淋洗则用量较少, 操作简便, 净化效果也相对较好。

综上所述, 在 0.02mg $\cdot$ kg⁻¹—2mg $\cdot$ kg⁻¹ 范围内, 醚菌酯在黄瓜中的添加回收率为 89.4%—99.0%, 变异系数为 2.4%—6.7%, 最小检出量为 $9 \times 10^{-12}g$, 最低检出浓度为 0.0011mg $\cdot$ kg⁻¹。该方法具有回收率高、分析误差小、灵敏度高的优点。

吴 宪 李建中 胡继业 王会利 陈长龙 供稿

(中国科学院生态环境研究中心生物农药室, 北京, 100085)