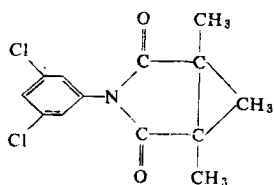


# 微量化学法气相色谱快速测定葡萄酒中腐霉利残留量

黄志强 熊芳 彭三和 聂洪勇

(湖南进出口商品检验局,长沙,410007)

腐霉利(Procymidone)又名速克灵(Sumilex),其结构式为:



它是一种杀菌剂,主要用于农作物、水果和蔬菜。美国FDA规定葡萄酒中腐霉利最高限量为0.2mg/kg。FAO/WHO食品法典委员会也规定了腐霉利在水果和蔬菜中的指导性限量<sup>[1]</sup>。关于腐霉利残留量的测定报道甚少<sup>[2,3]</sup>。本文采用微量化学法<sup>[4]</sup>,建立了葡萄酒中腐霉利残留量的气相色谱快速测定方法,方法灵敏、简单、快速、准确。

## 实验部分

### (一)仪器与试剂

1. 气相色谱仪 Shimadzu GC-9AM 气相色谱仪配备 Ni63 电子俘获检测器(ECD),C-R3A 色谱数据处理机及通用汉化色谱工作站 V2.0 版(中科院大连化学物理研究所研制)。2. 1m×3mm(i.d.)玻璃柱,内填 0.17%OV-17+2.8%OV-210/Chromosorb WHP 80~100 目,载气为高纯氮气,流速 50ml/min,柱温 200℃,检测器、进样口为 250℃。

2. 气相色谱-质谱联用仪 Shimadzu QP-1000A 气相色谱-质谱联用仪。2. 1m×3mm(i.d.)玻璃柱,内填 0.17%OV-17+2.8%OV-210/Chromosorb WHP 80~100 目;载气为高纯氮气,流速 50ml/min;电离方式:EI,电离能量 70eV,扫描速度:8 档;质量扫描范围 10~350 AMU;增益:2.2;离子源温度:250℃;柱温 200℃。

3. 试剂 石油醚(60~90℃)、硼砂均为分析纯;水为二次蒸馏水;石油醚在分析条件下,进样 5μl 无干扰峰。

4. 标准溶液 准确取 50mg 腐霉利纯品(99%),用少量丙酮溶解,用石油醚定容至 50ml,得到 1mg/ml 的标准贮备溶液。根据需要稀释至适当浓度作为标准工作液。

### (二)操作步骤

移取 1.00g 葡萄酒样于 10ml 离心管中,准确加入 1.00ml 石油醚于快速混匀器上混匀 1min,在离心机上以 3000r/min 离心 2min。用尖嘴吸管吸去水层,向石油醚层加入 1ml 0.1mol/ml 硼砂水溶液,混匀 30s,在离心机上以 3000r/min 离心 1min。将石油醚层转移至另一具塞离心管中,加入 0.1g 无水硫酸钠脱水,进样 2μl 作气相色谱测定,外标法定量。

## 结果与讨论

### (一)色谱条件的选择

为了方便,我们选用通常分析 BHC 和 DDT 的色谱柱分离。在正常分析 BHC 和 DDT 的色谱柱温下(170℃),腐霉利保留时间较长,色谱峰很宽,灵敏度较低。为保证一定的灵敏度和色谱峰形,适当提高柱温可达到分析腐霉利的要求。但柱温不能超过 OV-210 最高使用温度(250℃),否则可能造成固定液流失,污染 ECD。另外本文使用的色谱柱在 220℃时,腐霉利和 *p,p*-DDT 峰有重叠,分离度  $R=0.51$ ;柱温为 220℃时, $R=1.66$ ,二者完全分离。色谱图如图 1。

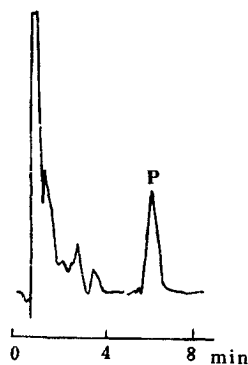


图1 酒样中腐霉利色谱图  
P. 腐霉利.

### (二)提取与净化

文献[2]中先加入亲水的溶剂-乙腈振荡后,再用石油醚提取。本法不加乙腈也可获得很高的回收率和精密度。

### (三)线性及检出限

分别注入 0.05、0.10、0.5、1.0ng 腐霉利,以峰高(A)对进样量(ng)作线性回归分析,回归方程为  $Y = -185.9 + 15631.3X$ ,  $r = 0.9999$ 。二倍噪声以 10%FSD 计,其检出限可达 0.05ng。取样 1g,定容至 1ml,进样 2μl,方法检出限可达 25μg/kg。

表1 方法回收率与精确度(n=6)

样品	本底值 (mg/kg)	添加量 (mg/kg)	实测值(mg/kg) (Mean±SD)	变异系数 CV(%)	回收率 (%)
白葡萄酒	0	0.1	0.103±0.002	2.1	99.7~105
葡萄酒	0	0.5	0.491±0.022	4.4	94.2~103
红葡萄酒	0	0.1	0.0971±0.004	4.0	90.5~102
葡萄酒	0	1.0	0.985±0.054	5.5	90.4~105

(四)方法的准确度和精密度

在不同酒样中添加不同水平的腐霉利进行测定,结果如表1。从表1可知,方法的精密度和准确

度完全符合残留分析要求。用本法测定中国产葡萄酒,均未检出腐霉利残留。

(五)微量化学法与常量法的比较

本法样品量仅为常规法<sup>(2)</sup>的1/500,有机溶剂仅为常量法的1/450,分析速度可比常规法提高10倍以上。

(六)腐霉利的GC/MS鉴定

将腐霉利添加于一葡萄酒样中,按前述的条件进行GC/MS分析,碎片图如图2。

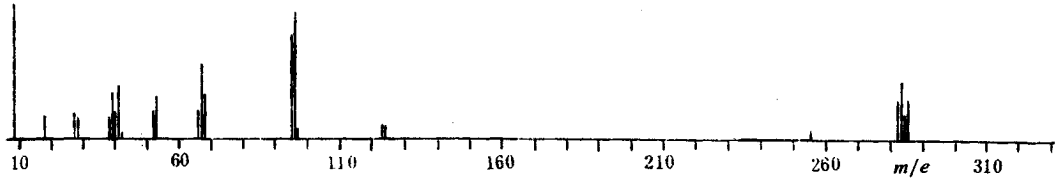


图2 腐霉利GC/MS碎片图

检索时,谱库中未发现该化合物,经人工解析,并与文献<sup>(3)</sup>对照,证实为腐霉利。

参考文献

- (1) Joint FAO/WHO Food Standards Programme Codex Alimentarius Commission, Guideline Levels For Pesticide Residues CAC/PR3-1985, Rome, 1985.
  - (2) U. S. A. Food and Drug Administration, Pesticides Analytical Manual, Vol. I, 1987.
  - (3) T. L. Barry et al., Bull. Environm. Contam. Toxicol., 29,611(1982).
  - (4) 聂洪勇,黄志强,现代商检科技,1(3).1(1991).
- (收稿日期:1992年2月15日,修回日期:4月22日)

Rapid Determination of Procymidone Residue in Grape Wine by Gas Chromatography with Microchemical Method Huang Zhiqiang, Xiong Fang,

Peng Sanhe and Nie Hongyong, Hu'nan Import & Export Commodity Inspection Bureau of P. R. C., Changsha, 410007

In this paper, the determination of procymidone residue in wine using microchemical method is described. The pesticide in samples is directly extracted by petroleum ether, washed by 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, and determined by gas chromatography with ECD. The recoveries are within 90.4~105%, with a coefficient of variation between 0.1 and 5.5%. The determination limit is 25 µg/kg; The linearity in the range of 0.05 to 1.0 ng is satisfactory (γ=0.9999). Procymidone residue in samples is identified by GC/MS.

## 毛细管色谱法测定乙酸邻叔丁基环己酯

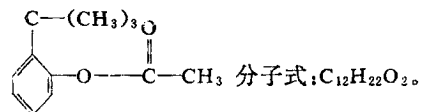
杨寅章 杨在生\*

(大连油脂化学厂,116011)

刘淑军

(大连市中心医院,116033)

乙酸邻叔丁基环己酯是一种新型合成香料,它是由邻叔丁基酚经催化加氢制得邻叔丁基环己醇与醋酸酐酯化而成,其化学结构式:



\* 现于大连发电总厂工作