

# 咪鲜胺乳油在温州蜜柑果实中的动态变化

陈 君,蔡富尧,蔡 冲

(中国计量学院 浙江省生物计量及检验检疫技术重点实验室,浙江 杭州 310018)

**摘要:**采用 GC-FID 方法对样品中的咪鲜胺进行分析,研究了温州蜜柑果实中咪鲜胺乳油的动态变化。结果表明:果皮中 4 个浓度处理均能检测出咪鲜胺,且第 2、3 天的变化趋势一致,都是逐渐降解;果肉中只有 25% 咪鲜胺乳油处理在第 3 天能检测出咪鲜胺,可能原因是咪鲜胺在第 1、2 天逐渐从果皮转移到果肉中,且伴随着降解。

**关键词:**GC-FID;咪鲜胺;检测;温州蜜柑

**中图分类号:**S666.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2015)01-0121-03 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2015.01.0121

咪鲜胺(Prochloraz)是一种咪唑类广谱杀菌剂,化学名称为 N-丙基-N-[2-(2,4,6-三氯苯氧基)乙基]-咪唑-1-甲酰胺,因其高效低毒的优点被广泛应用于防治作物或果蔬储藏期的多种病害<sup>[1-2]</sup>。近年来咪鲜胺药剂在国内登记的主要剂型是乳油,不同企业的分析方法不同,多数采用间接检测方法<sup>[3-4]</sup>,为了便于质检部门对农药市场和农产品进行监督抽查,本文采用气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)的直接检测方法,分析咪鲜胺乳油在温州蜜柑果实中的动态变化,该检测方法操作简单,结果重现性好,定量准确。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

咪鲜胺标准品(98.4%,国家标准物质中心),25%咪鲜胺乳油(江苏辉丰农化股份有限公司),丙酮、邻苯二甲酸二异辛酯、浓盐酸、二氯甲烷和硫酸钠均为分析纯。

试验材料为温州蜜柑(*Citrus unshiu* Marc.)果实,于正常食用成熟期采自浙江柑橘研究所,采后当天运达实验室。选择大小均匀、成熟度一致、无机械损伤的果实进行处理。

气相色谱仪 6890N(GC-FID,美国 Agilent 公司);工作站:HP-5 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),柱温 235℃、汽化室温度 260℃、检测室温度 280℃;载气为 N<sub>2</sub> 2.0 mL·min<sup>-1</sup>,燃烧气为 H<sub>2</sub> 40 mL·min<sup>-1</sup>,助燃气为空气 400 mL·min<sup>-1</sup>,尾吹气为 N<sub>2</sub> 25 mL·min<sup>-1</sup>;分流比为 40:1;进样体积为 1.0 μL。操作参数可根据不同仪器特点,适当调整操作参数,以获得最佳检测效果。

收稿日期:2014-09-01

**基金项目:**浙江省重点科技创新团队资助项目(2009R50036);浙江省大学生科技创新活动计划资助项目(2012R409032);浙江省基础课食品质量安全及检测实验教学示范中心资助项目

**第一作者简介:**陈君(1988-),女,浙江省诸暨市人,在读学士,从事农产品质量安全研究。E-mail:670155696@qq.com。  
**通讯作者:**蔡冲(1979-),女,博士,副教授,硕士生导师,从事研究。E-mail:ccjactn@cjlu.edu.cn。

# Analysis on Nutritive Compositions, Amino Acid Content of *Diospyros kaki* cv. Youhou Fruit

XIA Hong-yi, YANG Yong, ZHANG Yong-fang, LI Ya, RUAN Xiao-feng

(College of Horticulture, Northwest Agriculture and Forestry University, Yangling, Shaanxi 712100)

**Abstract:** In order to ascertain nutritional value of *Diospyros kaki* cv. Youhou, the nutritive compositions were determined, while the VC content, mineral substance and trace element, amino acid content and composition were compared to other eleven kinds of fruit. The results showed that the water content, crude fiber, fat, protein, ash, tannin and total sugar were 80.7, 1.2, 0.1, 0.6, 0.4, 0.2 and 11.4 g·(100 g)<sup>-1</sup>, respectively. VC content was 59.5 mg·(100 g)<sup>-1</sup> ranking in the third. The rank of K, Na, Ca, Mg and Fe were the fourth, seventh, seventh, third and twelfth. The *Diospyros kaki* cv. Youhou fruit contained 18 kinds of amino acids which the total amino acid content was 339 mg·(100 g)<sup>-1</sup>, but Met and Cys were very low. The E/T value was 34%, the E/N value was 52%, and the CE/T value was 12%, they were ranked at 5, 5, 4, respectively. In *Diospyros kaki* cv. Youhou fruit, the delicate taste, the sweet taste and the aromatic amino acid contents ranked 8, 8 and 9. The percentage of human essential amino acid content in *Diospyros kaki* cv. Youhou fruit including Thr, Val, Ile, Leu, Phe+Tyr and Lys to the total amino acid content were in according with the pattern spectrum which FAO/WHO revised in 1973, only Cys+Met was lacked. In general, *Diospyros kaki* cv. Youhou fruit had relatively high nutritional value.

**Keywords:** *Diospyros kaki* cv. Youhou; nutritive compositions; amino acid; fruits

## 1.2 方法

**1.2.1 样品制备** 内标溶液的配制:称取 0.5 g (精确至 0.000 1 g) 邻苯二甲酸二异辛酯置于 100 mL 容量瓶中,用丙酮溶解稀释、定容、摇匀备用。标准样品的制备:称取咪鲜胺标准样品 0.1 g (精确至 0.000 1 g),置于具塞试管中,加入 10 mL 内标溶液,摇匀备用。待测样品的制备:称取咪鲜胺乳油样品 0.1 g (精确至 0.000 1 g),置于具塞试管中,加入 10 mL 内标溶液,摇匀备用。

**1.2.2 温州蜜柑果实处理** 咪鲜胺乳油处理:25%咪鲜胺乳油分别按 0、5、10、20 倍稀释成所需的防腐保鲜剂溶液,果实完全浸入配制好的防腐保鲜剂溶液中,1 min 后捞出,晾干。处理后的果实于  $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  贮藏,相对湿度为 92%~98%。贮藏后 1、2、3 d 随机取样。果实分果皮和果肉两部分取样。果实样品的提取:将温州蜜柑果皮(果肉)样品,放入捣碎机中匀浆,准确称取果皮(果肉)10 g (精确到 0.001 g),置于 250 mL 具塞三角瓶中,加入 5 mL  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸,加入 40 mL 丙酮浸泡过夜;用超声波震荡 10 min,过滤,再用 40 mL 丙酮淋洗残渣和残液,合并滤液,用旋转蒸发器浓缩近 40 mL。浓缩液转入置 250 mL 分液漏斗中,分液,加入 40 mL 二氯甲烷溶液,萃取 2 次(若出现乳化不能完全分层,加入 20~30 mL  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸钠水溶液);弃去水相,合并有机相,有机相经过无水硫酸钠干燥,转入圆底烧瓶中,用旋转蒸发器蒸干,待用。

**1.2.3 果实样品的制备** 称取 1.2.2 中待用样品咪鲜胺 0.1 g (精确至 0.000 1 g),放置于具塞试管中,加入 10 mL 内标溶液,摇匀,待测定。

**1.2.4 计算** 试样中咪鲜胺质量分数  $w_1(\%)$ , 计算公式:

$$w_1(\%) = (r_2 \times m_1 \times w) / (r_1 \times m_2)$$

式中: $w_1$  为试样中咪鲜胺质量分数,%; $r_1$  为标准样品溶液中咪鲜胺与内标物峰面积比的平均值; $r_2$  为试样溶液中咪鲜胺与内标物峰面积比的平均值; $m_1$  为标准样品的质量,g; $m_2$  为试样的质量,g; $w$  为标准样品中咪鲜胺的质量分数,%。

## 2 结果与分析

### 2.1 内标物的选择

咪鲜胺与邻苯二甲酸二异辛酯在检测条件下,出峰时间相近,且无干扰,符合内标法分析的要求,可以满足对咪鲜胺乳油进行定量分析的要求(见图 1、图 2)。从图 1 中可以看出,邻苯二甲酸二异辛酯出峰时间为 7.070 min,咪鲜胺标准样品出峰时间为 11.368 min;图 2 中,邻苯二甲酸二异辛酯出峰时间为 7.088 min,25%咪鲜胺

乳油样品出峰时间为 11.223 min。

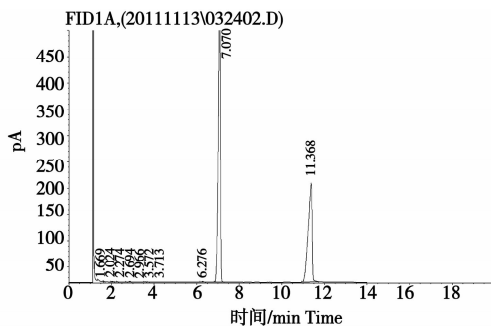


图 1 咪鲜胺标样色谱图

Fig. 1 Chromatograms of prochloraz sample

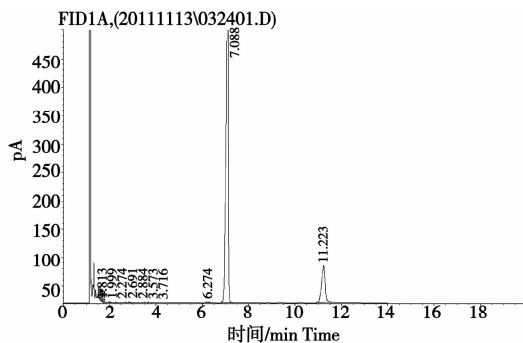


图 2 25%咪鲜胺乳油样品色谱图

Fig. 2 Chromatograms of 25% prochloraz sample

### 2.2 咪鲜胺标准品检测体系

利用内标法标准曲线法对咪鲜胺进行定量分析,咪鲜胺标准品浓度分别为 1 000、500、250、125、100 和 50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,以咪鲜胺与内标物峰面积比为纵坐标,以咪鲜胺浓度  $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$  为横坐标,作图得标准曲线,回归方程:  $y = 0.3296x - 6.4303$ ,相关系数  $R^2 = 0.9994$ 。表明在所选定的质量之比范围内,线性关系良好,可以对咪鲜胺乳油进行定性和定量分析。

### 2.3 温州蜜柑果实中咪鲜胺乳油溶液检测及其动态变化

由图 3 可知,温州蜜柑果皮中邻苯二甲酸二异辛酯出峰时间为 7.063 min,25%咪鲜胺乳油样品出峰时间为 11.161 min。温州蜜柑果肉中邻苯二甲酸二异辛酯出峰时间为 7.039 min,25%咪鲜胺乳油样品出峰时间为 11.160 min(见图 4)。表明 GC-FID 法可以对温州蜜柑果实样品中的咪鲜胺乳油进行定性和定量分析。

温州蜜柑果实中咪鲜胺乳油溶液的动态变化见表 1、表 2,果皮中 4 个浓度处理均能检测出咪鲜胺,且第 2、3 天的变化趋势一致,都是逐渐降解;而在 4 个处理的第 1 天检测的咪鲜胺质量分数均比第 2 天少,可能是浸泡处理后短时间内,咪鲜胺还没有完全进入到果皮中,覆盖在果皮表面,

在样品提取过程中损失了。

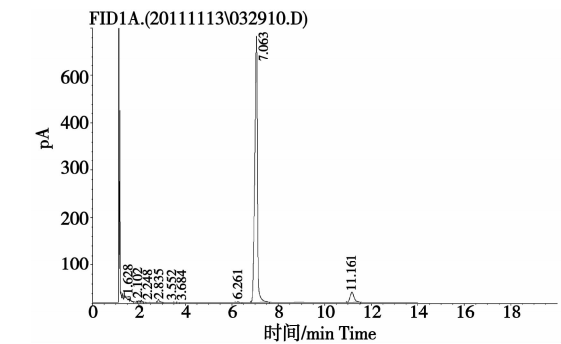


图3 温州蜜柑果皮中 25%咪鲜胺乳油溶液色谱图

Fig. 3 25% prochloraz solution chromatograms of citrus unshiu peel

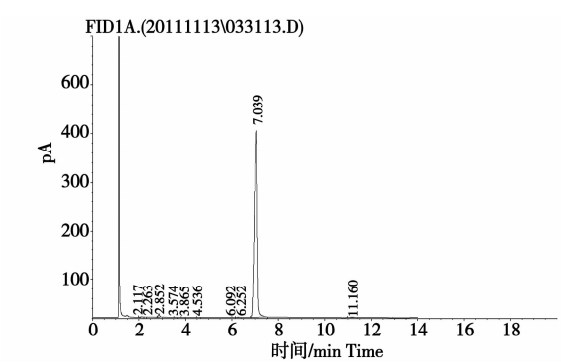


图4 温州蜜柑果肉中 25%咪鲜胺乳油溶液色谱图

Fig. 4 25% prochloraz solution chromatograms of citrus unshiu fruit

表1 温州蜜柑果皮中 25%咪鲜胺乳油溶液的动态变化

Tabel 1 25% prochloraz solution dynamic change of <i>Citrus unshiu</i> peel			
稀释倍数	咪鲜胺质量分数/% Prochloraz mass fraction		
Dilution ratio	1 d	2 d	3 d
0	0.0905	0.3071	0.2271
5	0.0114	0.0219	0.0138
10	0.0040	0.0119	0.0070
20	0.0030	0.0084	0.0053

温州蜜柑果肉中 4 个浓度处理,只有未经稀释的 25%咪鲜胺乳油处理在第 3 天能检测出咪鲜胺,而该处理的第 1、2 天未能检测出咪鲜胺,可能原因是咪鲜胺逐渐从果皮转移到果肉中,且伴随着降解;其它 3 个处理(即 25%咪鲜胺乳油稀释 5、10、20 倍处理)在第 1、2、3 天中均未能检测出咪鲜胺。

表2 温州蜜柑果肉中 25%咪鲜胺乳油溶液的动态变化

Tabel 2 25% prochloraz solution dynamic change of *Citrus unshiu* fruit

稀释倍数	咪鲜胺质量分数/% Prochloraz mass fraction		
Dilution ratio	1 d	2 d	3 d
0	0	0	0.0068
5	0	0	0
10	0	0	0
20	0	0	0

3 结论

本研究以邻苯二甲酸二异辛酯为内标物,通过 HP-5 毛细管柱分离,采用 GC-FID 方法对样品中的咪鲜胺进行分析,研究了温州蜜柑果实中咪鲜胺乳油溶液的动态变化。结果表明,果皮中 4 个浓度处理均能检测出咪鲜胺,且第 2、3 天的变化趋势一致,都是逐渐降解;果肉中 4 个浓度处理,只有 25%咪鲜胺乳油处理在第 3 天能检测出咪鲜胺,而该处理的第 1、2 天未能检测出咪鲜胺,可能原因是咪鲜胺逐渐从果皮转移到果肉中,且伴随着降解。

参考文献:

[1] 陈平,柳训才.咪鲜胺的应用概况及其残留检测研究[J].湖北农业科学,2007,46(3): 478-480.

[2] 张世瑞,袁宏球.咪鲜胺对采后番石榴防腐保鲜的药效试验[J].广东农业科学,2010(9): 147-148.

[3] 尹桂豪,韩红新,袁宏球.气相色谱法测定芒果中咪鲜胺残留[J].华南热带农业大学学报,2007,13(3): 15-17.

[4] Wu J L,Zhao J,Wang T Y,et al. Gas chromatographic determination of prochloraz in ten herbal medicines [J]. Pharmaceutica Analytica Acta,2011,2(5): 128-134.

Dynamic Change of Prochloraz EC in *Citrus unshiu* Fruit

CHEN Jun,CAI Fu-yao,CAI Chong

(Zhejiang Province Key Laboratory of Biometrology and Inspection and Quarantine, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018)

**Abstract:** The prochloraz in sample were analyzed by GC-FID method to study the dynamic change of prochloraz emulsifiable concentrates in *Citrus unshiu* fruit. The results showed that all prochloraz were detected in the peel of four concentrations,change of prochloraz in the second and the third day were consistent and gradually degraded;only 25% prochloraz EC of the pulp in the third day could detect prochloraz,the reason might be gradually transferred to the pulp from the pericarp with the degradation in the first and the second day.

**Keywords:** GC-FID; prochloraz; detection; *Citrus unshiu* Marc