

高效液相色谱法测定番茄与土壤中双胍三辛烷苯基磺酸盐残留量

吴珉, 李振, 胡秀卿, 苍涛

(浙江省农业科学院 农产品质量标准研究所, 杭州 310021)

摘要:建立了一种用高效液相色谱测定番茄与土壤中双胍三辛烷苯基磺酸盐的定量分析方法。番茄样品用正丁醇和正己烷提取, 然后加三乙胺溶液进行液液分配, 经硅胶柱层析净化; 土壤样品用氢氧化钠-甲醇溶液提取, 然后加三氯甲烷进行液液分配, 经硅胶柱层析净化。甲醇-水-氨水作流动相, 荧光检测器检测, 外标法定量。番茄添加水平为0.2~5.0mg/kg时, 回收率为70%~88%, 变异系数2.1%~8.7%; 土壤添加水平为0.2~5.0mg/kg时, 回收率为62%~95%, 变异系数3.3%~4.9%; 对番茄和土壤的最低检出浓度分别是0.05、0.10mg/kg。

关键词: 高效液相色谱法; 双胍三辛烷苯基磺酸盐; 残留

中图分类号: TQ450.2 文献标识码: A 文章编号: 1006-0413(2006)11-0775-03

HPLC studies on quantitative determination of iminoctadine tris(albesilate) in tomato and soil

WU Min, LI Zhen, HU Xiu-qing, CANG Tao

(Institute of Quality and Standard for Farm Products, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: A HPLC method for the determination of iminoctadine tris(albesilate) residue in tomato and soil was established. Tomato were extracted with n-butanol and n-hexane, then liquid-liquid partitioned with triethylamine solution, and cleaned up through silica gel. Soil were extracted with sodium hydroxide-methanol, then liquid-liquid partitioned with chloroform, and cleaned up through silica gel. Samples were detected with fluoroscope, the mobile phase was methanol-water and ammonia solution. Iminoctadine tris(albesilate) was added with 0.2 to 5.0mg/kg in spacing tomato, the average recoveries ranged from 70 to 88%. The RSD was 2.1 to 8.7% iminoctadine tris(albesilate) was added with 0.2 to 5.0mg/kg in spacing soil, the average recoveries ranged from 62 to 95%. The RSD was 3.3 to 4.9%. The detection limits of the method were 0.05, 0.10mg/kg.

Key words: HPLC; iminoctadine tris(albesilate); residue

双胍三辛烷苯基磺酸盐iminoctadine tris(albesilate)商品名百可得(Belkute), 化学名称1,1'-亚氨基(辛基亚甲基)双胍三(烷基苯基磺酸盐), 结构式见图1。

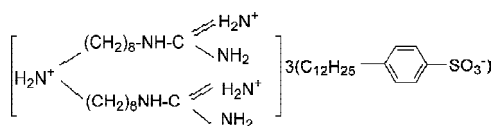


图1 双胍三辛烷苯基磺酸盐结构式

双胍三辛烷苯基磺酸盐是触杀和预防型杀菌剂, 主要对真菌类酯化合物的生物合成和细胞膜机能起作用, 抑制孢子萌发、芽管伸长、附着孢和菌丝的形成, 可防治由大多数子囊菌和半知菌引起的真菌病害。可广泛用于防治水果、蔬菜以及多种农作物的灰霉病、白粉病、菌核病、蔓枯病、炭疽病、叶斑病和果实软腐病等病害。欧盟委员会于2002年11月20日发布了欧盟第2076/2002号法规[Commission regulation (EC) NO 2076/2002], 该法规列出了2003年12月31日前应停止使

用的320种农药, 我国涉及的63种农药中双胍三辛烷苯基磺酸盐也在其中^[1]。随着我国加入WTO 全球经济一体化的加速, 食品中农药残留量的高低将决定我国优势农产品的出口命运、市场份额、农民增收、国民经济的持续发展和国家的长治久安^[2]。

目前国内尚未制定双胍三辛烷苯基磺酸盐在任何作物上的最高允许残留限量, 也未制定双胍三辛烷苯基磺酸盐的残留检测标准。日本虽然制定有双胍辛胺(iminoctadine, 与双胍三辛烷苯基磺酸盐有相同官基团的一种农药)在番茄中的最高残留限量0.3mg/kg, 但也未制定双胍三辛烷苯基磺酸盐在任何作物上的最高允许残留限量。因此研究双胍三辛烷苯基磺酸盐残留量的分析方法迫在眉睫。本文建立了一种用高效液相色谱法测定番茄与土壤中双胍三辛烷苯基磺酸盐的残留量, 为制定双胍三辛烷苯基磺酸盐检测标准提供了依据。

1 材料与方法

收稿日期: 2005-12-26, 修返日期: 2006-03-08

作者简介: 吴珉(1977-), 男, 浙江平湖入, 助理研究员, 从事农药残留与农业环境评价研究。电话: 0571-86404054, E-mail: wumin_hz@yahoo.com.cn。

1.1 仪器与试剂、标准品

仪器：Shimadzu LC-4A 液相色谱仪、Shimadzu RF-535 荧光检测器、THZ-82A 台式恒温振荡器、金叶 RE52CS 旋转蒸发器、国华 HH-2 型数显恒温水浴锅、XHBA 循环水真空泵、玻璃层析柱。

试剂：甲醇、正己烷、正丁醇、三氯甲烷、氢氧化钠、盐酸胍、石油醚(b.p. 60 ~90 °C)、硅胶(150 目, 3~5h)、无水硫酸钠(以上均为 A.R. 级), 色谱纯甲醇, 蒸馏水, 三乙胺溶液(40g 氢氧化钠和 0.8mL 三乙胺用蒸馏水定容至 1L), 乙酸-甲醇溶液(0.1mol/L), 乙酸钠缓冲溶液(0.1mol/L, 用乙酸调节 pH 至 6.5)、氢氧化钠-甲醇溶液(2mol/L), 盐酸-甲醇溶液(0.1mol/L), 氢氧化钠溶液(0.5mol/L), 水合茚三酮溶液(0.15%)。

标准品：双胍三辛烷苯基磺酸盐标准品(纯度 99.0%, 日本油墨化学工业公司)。

1.2 高效液相色谱分析条件

色谱柱：Inertsil ODS-2(150mm × 4.6mm × 5μm); 流动相：甲醇-水-氨水(体积比为 32 : 67 : 1, 用高氯酸调节 pH 至 2.5); 流速：0.7mL/min; 柱温：50 °C; 激发波长：395nm, 荧光波长：500nm; 进样量：200μL; 柱后衍生试剂：0.5mol/L 氢氧化钠溶液, 流速：0.7mL/min; 反应池温度：55 °C; 显色剂：0.15% 水合茚三酮溶液, 流速：0.7mL/min; 保留时间：8.6min^[3]; 外标法定量。

1.3 标准储备液的配制

准确称取双胍三辛烷苯基磺酸盐标准品 10.0mg, 置于 100mL 容量瓶中, 加甲醇溶解定容, 得浓度为 100mg/L 的双胍三辛烷苯基磺酸盐标准储备溶液, 置于冰箱中保存备用。

1.4 实验方法

1.4.1 样品的提取

番茄：称取番茄样品(切碎)20.0g 于 250mL 具塞三角瓶中, 加入盐酸胍^[4]5.0g、氯化钠 5.0g、三乙胺溶液 10mL、50mL 正丁醇-正己烷(体积比为 1 : 1)振荡提取 0.5h, 静置后过滤, 残渣再加 20mL 正丁醇-正己烷(体积比为 1 : 1)振荡提取 1 次, 合并滤液至分液漏斗中, 加 40mL 三乙胺溶液进行液液分配, 弃去水相, 用乙酸-甲醇溶液调节有机相 pH 值至 7.0。

土壤：称取土壤样品(过 20 目筛)10.0g 于 250mL 具塞三角瓶中, 加入盐酸胍 0.7g、2mol/L 氢氧化钠-甲醇溶液^[3-4]80mL 水浴加热回流 0.5h, 冷却用布氏漏斗抽滤, 并用 2mol/L 氢氧化钠-甲醇溶液 20mL 和三氯甲烷 100mL 分数次洗涤残渣后过滤, 合并滤液至分液漏斗中, 加 100mL 蒸馏水进行液液分配, 分出三氯甲烷层, 水层中再加 50mL 三氯甲烷进行萃取, 合并三氯甲烷层, 并加

2mL 乙酸-甲醇溶液使溶液成清澈透明。

1.4.2 柱层析净化

层析柱内装填硅胶 0.7g, 轻轻敲实。用 5mL 石油醚预淋后, 番茄或土壤提取液转移至柱中。用 5mL 甲醇、5mL 乙酸钠缓冲溶液淋洗并弃去, 再用 20mL 盐酸-甲醇溶液淋洗并收集淋洗液, 浓缩近干, 用流动相定容至 4mL, 供液相色谱分析。

1.5 测定

在上述色谱条件下, 待仪器稳定后, 注入数针标准溶液, 当前后两次峰高的标准偏差小于 1.0% 时, 即可按标准溶液与样品溶液交替进样的方式进样测定。双胍三辛烷苯基磺酸盐的色谱图见图 3a。

1.6 计算

残留量计算公式：

$$R = \frac{C_{\text{标}} \cdot V_{\text{标}} \cdot H_{\text{样}} \cdot V_{\text{终}}}{V_{\text{样}} \cdot H_{\text{标}} \cdot W}$$

式中：R 为样本中农药残留量(mg/kg)

$C_{\text{标}}$ 为标准溶液浓度(mg/L)

$V_{\text{标}}$ 为标准溶液进样量(μL)

$V_{\text{终}}$ 为样本溶液最终定容体积(mL)

$V_{\text{样}}$ 为样本溶液进样体积(μL)

$H_{\text{样}}$ 为注入标准溶液的峰高(mV)

$H_{\text{标}}$ 为注入样本溶液的峰高(mV)

W 为称样重量(g)

2 结果与讨论

2.1 线性关系和检出限

准确吸取标准储备液 0.25、0.50、0.75、1.25、2.50、5.00mL 置于 100mL 容量瓶中, 配制成 0.25、0.50、0.75、1.30、2.50、5.00mg/L 双胍三辛烷苯基磺酸盐标准工作溶液, 按上述色谱条件测定。以峰高为纵坐标, 进样浓度为横坐标绘制标准曲线。双胍三辛烷苯基磺酸盐回归方程： $y=107279x+14795$, $r=0.9989$ 。此标准曲线呈良好的线性关系(见图 2)。番茄和土壤中双胍三辛烷苯基磺酸盐的最低检出限分别为 0.05mg/kg 和 0.10mg/kg, 完全能满足样品对双胍三辛烷苯基磺酸盐的检出要求。

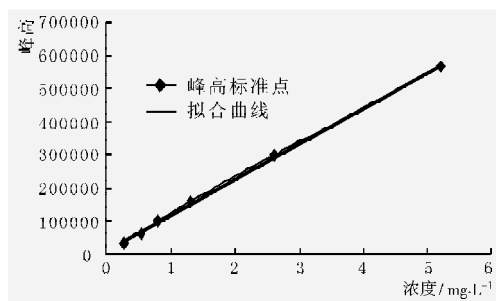
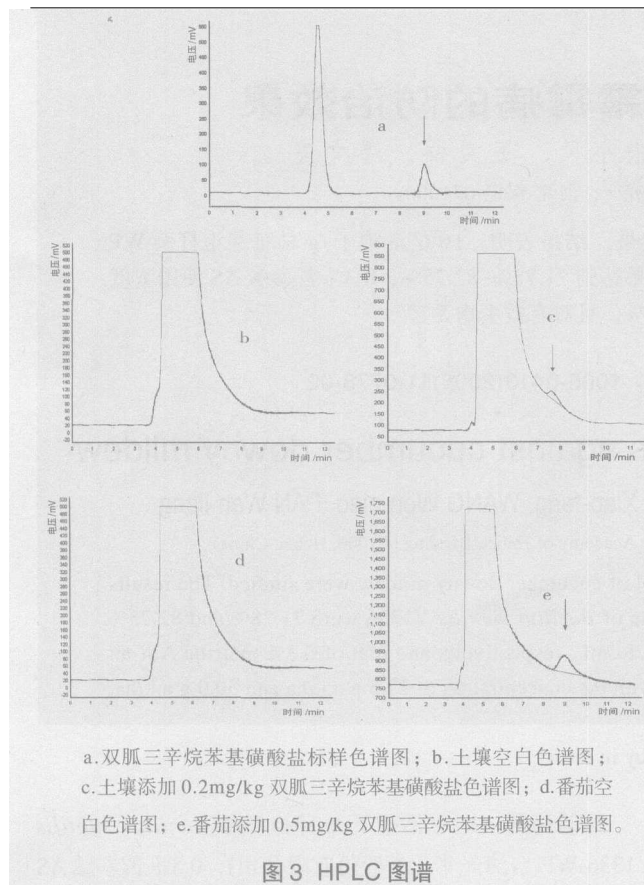


图2 双胍三辛烷苯基磺酸盐标准曲线

2.2 分析方法准确度和精密度



在番茄和土壤的空白样品中分别添加 0.2、0.5、5.0mg/kg 的双胍三辛烷苯基磺酸盐标液,按上述方法提取、净化和测定,每个添加浓度重复 3 次,计算回收率。在 0.2mg/kg 水平,番茄和土壤的平均回收率分别为 70% 和 95%,变异系数分别为 8.7% 和 3.4%;在 0.5mg/kg 水平,

番茄和土壤的平均回收率分别为 75% 和 63%,变异系数分别为 2.1% 和 3.3%;在 5.0mg/kg 水平,番茄和土壤的平均回收率分别为 88% 和 62%,变异系数分别为 2.4% 和 4.9%。结果表明本检测方法有较高的准确度和较好的精密度,均在农药残留检测所允许的范围。液相色谱图见图 3b~3e。

2.3 盐酸胍的作用

样品提取时都加入了一定量的盐酸胍,主要目的是为了除去样品中的糖分物质,以减少糖分对测定的干扰。

2.4 pH 值

样品在柱层析净化前,溶液的 pH 值必须调整到 7.0。pH 值高了,会淋洗出杂质,影响测定;pH 值低了,双胍三辛烷苯基磺酸盐就很难淋洗下来,影响回收率。

3 结论

采用高效液相色谱法测定番茄和土壤中双胍三辛烷苯基磺酸盐残留量,在检测灵敏度、准确度和精密度等方面均符合农药残留检测的技术要求。

参考文献:

- [1] 章强华, 陆剑飞. 欧盟 2076/2002 号法规评析[J]. 技术壁垒资讯与研究, 2003, (11): 6-9.
- [2] 戴廷灿, 倪永年, 卢普滨, 等. 我国农药残留检测技术现状[J]. 农药, 2004, 43(9): 398-393.
- [3] 明九雪, 高晓辉, 唐吉新. 培福朗(iminoctadine triacetate)在苹果和土壤中的残留及消解动态的测定[J]. 北京农业大学学报, 1992, 18(2): 197-202.
- [4] 李振, 叶兴祥, 包环玉. 抑霉唑和双胍三辛胺在浙江柑桔中的降解与残留[J]. 浙江农业学报, 2000, 12(6): 397-399.

责任编辑: 夏彩云

《新编农药商品手册》开始征订

《农药商品手册》自 1985 年出版以来,深受广大读者欢迎。经过多年资料收集整理,新版《新编农药商品手册》终于问世了。

《新编农药商品手册》共收集农药品种 525 个,其中杀虫剂(包括杀虫剂、杀虫剂增效剂、杀螨剂、杀软体动物剂、杀线虫剂)196 个,杀鼠剂 8 个,熏蒸剂 7 个,杀菌剂 169 个,除草剂 107 个,植物生长调节剂 38 个;近几年国内创制的农药新品种基本收录在内;由于农药名称繁多,给使用者带来极大的不便,给农药市场带来很大混乱,在此次手册编辑过程中,我们将各种农药名称尽可能收集齐全,以方便读者;各种农药品种的生产厂家收集较全,同时每个品种(包括原药、各种规格单剂、各种规格混剂)的后面均给出生产厂家;混剂列入各农药品种中,使读者查找更方便。新版《农药商品手册》设有品种的中、英文通用名称、其它名称和商品名称、化学结构式、理化性质、毒性、应用、生产厂家等条目。书后附有中、英文农药名称索引,该索引中文按汉语拼音顺序排列,英文按字母顺序排列。附录中列出了全国农药生产厂家、全国县以上植保站、各省市农区农资公司、全国农药科研单位等农药相关单位的通讯地址、邮政编码、电话。

《新编农药商品手册》全书共 1078 页,16 开本,每本定价 248 元(含邮费),邮局汇款寄:沈阳市铁西区沈辽东路 8 号 沈阳化工研究院农药信息中心白洪华收 邮编:110021。