

高效液相色谱法测定芦荟中多菌灵的残留量

杨 俊*, 王文辉, 王 齐, 孙晓东, 陈 伟

(昆明理工大学分析测试研究中心, 昆明 650093)

摘 要: 建立了一种测定芦荟中多菌灵残留量的高效液相色谱分析方法。芦荟样品经乙酸乙酯提取、过滤、固相萃取小柱净化后, 用配有紫外检测器的液相色谱仪检测, 外标法定量。以 $V(\text{甲醇}) : V(\text{水}) = 45 : 55$ 为流动相, 在 1.0 mL/min 下等度洗脱, 于 282 nm 波长下检测。在 $0.05 \sim 1.0 \text{ mg/L}$ 范围内, 多菌灵的峰面积与其浓度呈良好的线性关系, 最低检出限均可达到 0.008 mg/kg , 回收率为 $84.1\% \sim 88.3\%$, 相对标准偏差低于 2.6% 。

关键词: 高效液相色谱; 芦荟; 多菌灵; 残留

芦荟 (*Aloe*) 系百合科芦荟属多年生常绿肉质草本植物, 又名龙角、油葱, 原产非洲, 广泛分布于热带、亚热带地区。芦荟是集医疗、美容、保健、观赏于一身的神奇植物, 是药食兼用的常用中药材。随着现代科学对芦荟的逐步认识和不断研究、开发, “芦荟热”正在全世界兴起, 目前芦荟已广泛应用于制药、保健食品、化妆品等领域^[1]。为了防止芦荟出现根腐病和黑斑病, 近些年大量使用 50% 多菌灵可湿性粉剂, 由此而造成的农药残留成为影响芦荟安全使用的重要因素。

多菌灵 (*Carbendazim*) 属苯并咪唑类杀菌剂, 是高效、低毒和广谱的内吸性杀菌剂, 并具有预防和治疗作用。这类杀菌剂广泛应用于水果等多种作物生长期和储存期真菌性病害的防治, 若使用不当, 会在水果及其制品中残留。我国对水果及蔬菜中多菌灵的残留量十分重视, 并制定了多菌灵的残留限量标准, 最低残留限量为 0.5 mg/kg ^[2]。目前测定水果蔬菜中多菌灵残留量的方法主要有紫外可见分光法、气相色谱法、高效液相色谱法、液相色谱质谱法等^[3~7], 紫外可见分光法选择性不高, 易受样品本底干扰; 气相色谱需衍生, 操作繁琐; HPLC-MS 虽然有较高的准确性和灵敏度, 但使用仪器昂贵, 操作复杂, 故不适合常规分析。目前国内尚无芦荟中多菌灵残留量的检验标准, 而对于芦荟中多菌灵的残留检测也未见有文献报

道。本文旨在建立一种操作简单, 易于推广应用, 并可满足芦荟中多菌灵残留量测定的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 Waters 600 四元泵、717plus 自动进样器、2487 双波长紫外检测器及 M32 色谱数据处理工作站, 多菌灵对照品购自农业部环境保护科研监测所 (100 mg/L); 甲醇 (色谱纯, Fisher 公司), 水为双蒸水, 其余试剂除非特别说明, 均为分析纯。 $V(\text{丙酮}) : V(\text{正己烷})$ 溶液 = $10 : 90$, $V(\text{甲醇}) : V(\text{丙酮溶液}) = 50 : 50$ 。

1.2 色谱条件

色谱柱为 Waters Nova-Pak C_{18} 柱 ($150 \text{ mm} \times 3.9 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$); 流动相为 $V(\text{甲醇}) : V(\text{水}) = 45 : 55$; 流速为 1.0 mL/min ; 色谱柱温度为 30°C ; 进样量为 $20 \mu\text{L}$; 检测波长为 282 nm 。

1.3 对照品工作液的制备

准确移取对照品溶液 (100 mg/L) 0.25 mL , 用甲醇定容到 50.0 mL , 浓度为 0.5 mg/L (对照品工作液需用现配)。

1.4 样品的提取及净化

样品提取: 准确称取 10.0 g 试样至 150 mL 烧杯中, 加入 60 mL 乙酸乙酯, 用匀浆机匀浆提取 2 min , 然后用滤纸过滤, 收集滤液于 100 mL 具塞量筒中, 用 40 mL 乙酸乙酯分 3 次洗涤残渣, 过滤,

* 作者简介: 杨 俊 (1974 -), 男, 工程师; E-mail: yjun7401@163.com

滤液合并于同一具塞量筒中,混匀,静置 10 min,使乙酸乙酯和水分层(如果出现乳化现象,可加入饱和无水硫酸钠溶液)。准确吸取 50.0 mL 乙酸乙酯溶液于 45 旋转蒸发仪浓缩至近干,用氮气吹干后,加入 2 mL 丙酮-正己烷溶液溶解,待净化。

样品净化:预先将固相萃取小柱(硅胶填料,500 mg,6 mL)顺序用 10 mL 丙酮、5 mL 正己烷进行预处理。然后把上述得到的溶液上固相萃取小柱,用丙酮-正己烷溶液淋洗小柱,弃去淋洗流出液,整个淋洗过程的流速控制在 3 mL/min 以内。最后用 20 mL 甲醇-丙酮溶液洗脱柱子,收集洗脱

液,于 45 用旋转蒸发仪浓缩至近干,用氮气吹干后。用 2.0 mL 甲醇溶解并转移至 2 mL 容量瓶中,定容后经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后,供液相色谱测定用。

2 结果与讨论

2.1 系统适用性试验

将样品溶液及对照品溶液依次进样,得色谱图(图 1),从图中可看出,应用此色谱条件多菌灵可获得良好的分离,出峰时间和峰形对称性较理想,出峰不受干扰。

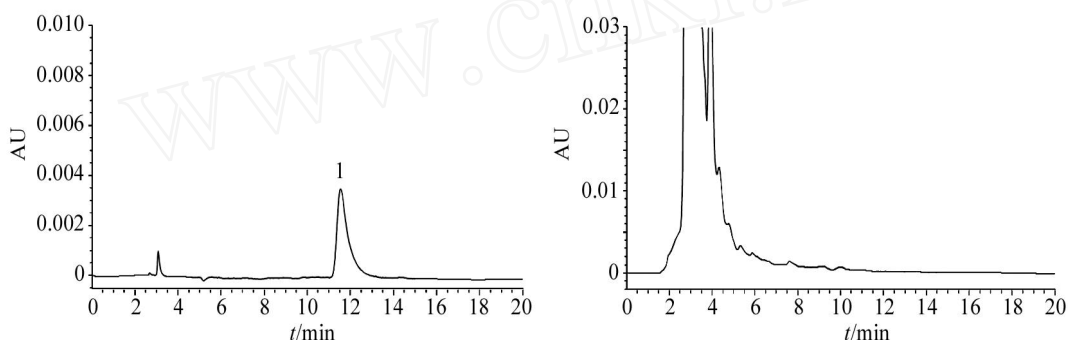


图 1 多菌灵对照品(a)和芦荟样品(b)的色谱图

1- 多菌灵

2.2 线性关系考察

精密吸取多菌灵对照品工作液 2.0、5.0、10.0、15.0、20.0、40.0 μL 按“1.2”项下色谱条件进样测定,以标准溶液的质量浓度 $X(\text{mg/L})$ 为横坐标,峰面积 Y 为纵坐标作图,同时用最小二乘法进行线性回归,得到的多菌灵的标准曲线回归方程为 $Y = 186.4X - 1.526$ ($r = 0.9993$)。结果表明,在 0.05 ~ 1.0 mg/L 范围内,多菌灵的质量浓度与峰面积具有良好的线性关系。

本方法中多菌灵的最小检出浓度为 0.02 mg/L ($S/N = 3$)。以称取 10.0 g 芦荟样品计算,多菌灵的最低检出限为 0.008 mg/kg。

2.3 精密度与重现性

取多菌灵标准工作溶液连续进样 6 次,多菌灵峰面积的相对标准偏差(RSD)为 0.62%,表明方法的精密度良好。按照“1.4”项下方法,取加标芦荟供试品各 6 份,制备供试品溶液,依法进样测定,计算含量。多菌灵含量的 RSD 为 2.7%,表明方法的重现性良好。

2.4 回收率实验

分别称取 9 份空白芦荟样品(即不含多菌灵残留)进行加样回收试验,对照品加入水平为 0.20, 0.40, 0.60 mg/kg, 每个水平 3 个平行样品,并按“1.4”项下的方法进行样品的提取和净化,通过外标法定量,得到相应的平均回收率,结果如表 1 所示,回收率符合农药残留检测要求。

表 1 多菌灵的回收率 ($n = 6$)

组分	Spiked/(mg/kg)	回收率/%	RSD/%
多菌灵	0.20	88.3	2.6
	0.40	84.1	2.0
	0.60	86.5	2.5

3 结论

本文所建立的方法具有简单、快速、准确的特点,具有很强的实用性,对芦荟中多菌灵的分离良好,多菌灵的回收率及重现性均符合农药残留测定要求,可作为快速测定芦荟中多菌灵残留量的方法,同时可为其他农产品及食品中多菌灵

残留的检测提供参考。

参考文献

- [1] 聂凌鸿. 食品研究与开发, 2006, 27(2): 144
- [2] GB2763-2005 食品中农药的最大残留限量. 中国标准出版社. 2006
- [3] GB/T5009.188-2003 蔬菜、水果中甲基托布津、多菌灵的测定. 中国标准出版社. 2004
- [4] Steinwandter H. Anal Chem, 321(6): 599
- [5] SN0220-93 出口水果中多菌灵残留量检测方法. 中国标准出版社. 1994
- [6] 刘晓松, 童张法, 郑玲等. 分析科学学报, 2007, 23(3): 311
- [6] NY/T1453-2007 蔬菜及水果中多菌灵等 16 种农药残留测定液相色谱-质谱-质谱联用法. 中国标准出版社. 2007

www.cnki.net