

毒性与残留

高效液相色谱法测定大白菜中阿维菌素的残留

张慧霞, 胡德禹, 卢平, 焦阳, 李飞飞, 罗红敏, 黄荣茂

(贵州大学精细化工研究开发中心, 贵阳 550025)

摘要: 建立了高效液相色谱仪检测蔬菜中阿维菌素的残留分析方法。用石油醚-丙酮(体积比8:2)提取大白菜样品中残留的阿维菌素, 石油醚萃取, 经弗罗里硅土和活性炭柱净化, 高效液相色谱法(二极管阵列检测器)进行检测, 以甲醇-水(体积比86:14)为流动相, 流速1.0 mL/min, 检测波长245 nm。方法的回收率为80.27%~99.54%, 相对标准偏差在2.1%~4.8%之间。

关键词: 阿维菌素; 高效液相色谱; 大白菜; 残留

中图分类号: TQ450.2 文献标志码: A 文章编号: 1006-0413(2010)03-0204-02

Determination of Abamectin Residue in Cabbage by HPLC

ZHANG Hui-xia, HU De-yu, LU Ping, JIAO Yang, LI Fei-fei, LUO Hong-min, HUANG Rong-mao

(Center of Research and Development of Fine Chemicals, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: A quantitative high performance liquid chromatography method has been studied for the determination of abamectin in cabbage. Abamectin was extracted from the samples by petroleum ether-acetone (8:2, by vol), and further extracted with petroleum ether by liquid-liquid extraction, purified with florisil and activated carbon column, and determined by high performance liquid chromatography with diode-array detector. The mobile phase was methanol-water (86:14, by vol), with the flow rate 1.0 mL/min, and the wavelength was 245 nm. The results showed that the average recoveries ranged from 80.27 to 99.54%, with a coefficient variation between 2.1 and 4.8%.

Key words: abamectin; HPLC; cabbage; residue

阿维菌素是一种安全、高效、广谱的大环内酯类生物农药^[1-6]。天然阿维菌素有8种组分, 分别用下列组合来表示: A1a、A1b、A2a、A2b、B1a、B1b、B2a、B2b, 其中以B1a活性最强。阿维菌素具触杀和胃毒作用, 无内吸性, 有较强的渗透作用, 与有机磷、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯农药无交互抗性^[7], 大量用于农作物害虫、害螨的防治, 对防治大白菜田间小菜蛾效果很好。随着阿维菌素的广泛使用, 为保证人们的蔬菜食用安全, 有必要建立起能够准确、快速检测蔬菜中阿维菌素残留量的实验方法。本文探索了一种适用于检测蔬菜中阿维菌素残留的反相高效液相色谱法。

1 实验部分

1.1 仪器

高效液相色谱: 安捷伦1100-二极管阵列检测器, 色谱柱: Eclipse XDB-C₁₈ 反相柱(5 μm 4.6 mm × 150 mm); 艾柯超纯水机: AKJY-10(台湾艾柯, 成都唐氏康宁科技发展有限公司); 旋转蒸发器: BUCHI R-210(瑞士BUCHI公司); 超声波清洗池: HY-4型调速多用震荡器; 氮吹仪(DC-12); 托盘天平; 梨形分液漏斗(聚四氟乙烯活塞); 三角瓶等分析常用玻璃仪器。

1.2 试剂

阿维菌素标样(纯度 99.4%, 北京北化恒信生物技术有限公司提供); 甲醇(色谱纯); 丙酮、石油醚、无水乙醇(分析纯, 经重蒸处理); 饱和氯化钠水溶液, 超纯水, 无水硫酸钠(分析纯, A50 烘烤4 h, 于干燥器中保存备用); 弗罗里硅土(650 烘5 h, 5%水失活)。

1.3 实验方法

1.3.1 大白菜样品的前处理方法

准确称取20.0 g大白菜, 置于150 mL具塞三角瓶中, 加入50 mL石油醚-丙酮(体积比8:2), 超声提取30 min, 减压抽滤, 用30 mL石油醚-丙酮(体积比8:2)分次洗涤滤渣, 将滤液转入250 mL分液漏斗中, 加20 mL饱和食盐水, 20 mL二次蒸馏水, 用40 mL × 3石油醚萃取3次, 合并上层有机相, 旋转蒸发器浓缩(40 °C)近干, 待柱净化。用石油醚湿法上柱, 最下层装少量脱脂棉, 然后自下而上加入1 cm厚度的无水硫酸钠, 5 g弗罗里硅土和0.2 g活性炭, 1 cm无水硫酸钠。用5.0 mL淋洗剂(二氯甲烷-甲醇体积比10:1)预淋柱子, 将上述蒸残留物用2 mL淋洗剂转入柱中, 用60 mL淋洗剂淋洗, 收集洗脱液, 旋转蒸发器浓缩(40 °C)近干, 氮气流吹干, 甲醇定容至1 mL, 待测。

收稿日期: 2010-01-05

基金项目: 农业部农药检定所资助项目(2008P075)

作者简介: 张慧霞(1985—), 女, 河南周口人, 硕士研究生, 从事农药残留分析研究。

通讯作者: 胡德禹, 女, 研究员, 主要研究方向: 农药分析、农药合成。

1.3.2 色谱分析条件

流动相为甲醇-水(体积比86:14),流速1.0 mL/min,波长245 nm,柱温25℃,进样量20 μL。阿维菌素色谱图见图1、2。

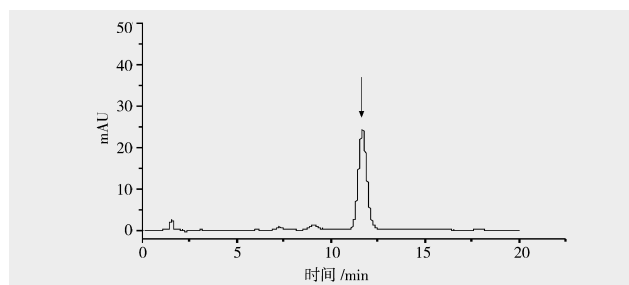


图1 阿维菌素标样色谱图(20.2 mg/L)

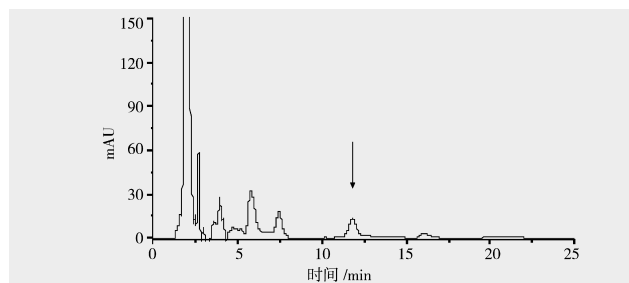


图2 阿维菌素样品色谱图

2 结果与分析

2.1 实验条件选择

2.1.1 流动相的选择

分别以甲醇-水、乙腈-水作为流动相进行分离,考察分离度。结果发现:用甲醇和乙腈作为流动相时,分离度均可达到农药残留分析的基本要求。考虑到乙腈成本比甲醇高,采用甲醇-水为流动相。实验证明当甲醇与水的体积比为86:14时,阿维菌素峰形好,对称,且能有效地分离杂质,所以将流动相定为甲醇-水(体积比86:14)。

2.1.2 提取溶剂的选择

提取剂的选择是根据相似相溶的原理,所以选择的提取剂应与待测农药的极性相似,且要求溶剂不能与样品发生反应,毒性低、价格便宜、对含水量较高的样品,要选择与水互溶的溶剂,如甲醇、丙酮、乙腈等。通过多次实验选择石油醚-丙酮(体积比8:2)为提取溶剂。

2.1.3 净化条件的选择

在实验过程中,净化要求比较高,要消除杂质对阿维菌素的干扰,采用弗罗里硅土和活性炭进行净化,以二氯甲烷-甲醇体积比10:1作为淋洗剂,能很好的消除杂质对阿维菌素的干扰。

2.2 方法的准确度及精密度

大白菜添加质量分数为0.010~0.10 mg/kg时,平均回收率为80.27%~99.54%,相对标准偏差为2.1%~4.8%。方法的精密度和准确度较好,符合残留分析的要求(见表1)。

表1 大白菜中的阿维菌素回收率与相对标准偏差实验结果 (n=5)

添加质量分数/ (mg·kg ⁻¹)	回收率/%					RSD/ %	
	1	2	3	4	5		
0.010	81.08	79.73	78.38	78.38	83.78	80.27	2.8
0.050	86.28	89.33	86.28	80.18	90.24	86.66	4.8
0.10	102.90	97.26	99.39	99.54	98.63	99.54	2.1

2.3 标准曲线及回归方程

配制0.202、2.02、8.08、10.1、20.2 mg/L质量浓度系列的标准溶液在上述条件下进行测定,以峰面积(y)对质量浓度(x)做线性回归,得标准曲线方程 $y=37.74x-5.19$,相关系数 $r=0.99989$ 。表明阿维菌素在0.202~20.2 mg/L的质量浓度范围线性关系良好,能较好的达到外标法定量分析的目的。

3 讨论

实验结果表明,对大白菜中阿维菌素进行提取、净化的前处理过程方法简单、科学、灵敏度高、回收率高,且阿维菌素色谱峰面积与质量浓度之间有较好的线性关系,各项技术指标均符合农药残留检测的基本要求。我国规定阿维菌素在蔬菜中的最大残留限为0.050 mg/kg(MRL值)^[8],用本方法检测阿维菌素在收获期的大白菜中的最终残留均小于0.010 mg/kg,因此该方法适用于阿维菌素在大白菜上的残留量检测。

参考文献:

- [1] 李俊锁,钱传范. 抗阿维菌素抗体的研制[J]. 畜牧兽医学报, 1996, 27(6): 531-538.
- [2] 莫云,朱蓓蕾. 兔组织中阿维菌素残留的高效液相色谱法测定研究[J]. 畜牧兽医学, 1999, 30(5): 438-443.
- [3] 韩丽娟,顾中言,周士良,等. 阿维菌素复配剂防治水稻二化螟田间应用评价[J]. 农药, 2003, 42(6): 29-30.
- [4] COBIN J A, JOHNSON N A. Liquid Chromatographic Method for Determination of Total Avermectin B1a and 8,9-Z-Avermectin B1 Residues in Hops[J]. Journal of AOAC International, 1996, 79(2): 503-507.
- [5] DISERENS H, HENZELIN M. Determination of Abamectin Residues in Fruits and Vegetables by High-performance Liquid Chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 833(5): 13-18.
- [6] 张少华,皇甫伟国,何新华,等. 高效液相色谱法检测葱中阿维菌素的残留量[J]. 农药, 2006, 45(4): 263-265.
- [7] 吴文君. 农药学原理[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 181.
- [8] 农业部农药检定所. 农药合理使用准则实用手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 1-2.

责任编辑: 李新