

• 监测技术 •

高效液相色谱法测定土壤中阿维菌素残留

徐浩然, 杨仁斌*, 廖海玉, 唐贞, 付强

(湖南农业大学 农业环境保护研究所, 湖南 长沙 410128)

摘要: 采用高效液相色谱法紫外检测器测定土壤中的阿维菌素残留, 选择丙酮为提取剂、二氯甲烷为萃取剂, 优化了色谱条件。方法在 0 mg/L ~ 12.1 mg/L 范围内线性良好, 检出限为 0.014 mg/kg, 空白土壤加标样品平行测定的 RSD ≤ 6.5%, 回收率为 78.6% ~ 83.1%, 残留试验表明阿维菌素在土壤中消解速率较快。

关键词: 阿维菌素; 高效液相色谱法; 土壤

中图分类号: O657.7⁺2 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2011)01-0051-03

Determination of Abamectin in Soil by HPLC

XU Haoran, YANG Renbin*, LIAO Haiyu, TANG Zhen, FU Qiang

(Institute of Agro-environment Protection, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China)

Abstract The Abamectin in soil was detected by HPLC with ultraviolet detector. It selected acetone and methylene chloride as extraction solutions. By optimization of chromatography conditions, good linearity was obtained in range from 0 mg/L to 12.1 mg/L, the detection limits 0.014 mg/kg. RSDs of blank soils spiked standard samples with in 6.5%, and the recoveries from 78.6% to 83.1%. The results showed that molecular of Abamectin in soil was decomposed rapidly.

Key words Abamectin; HPLC; Soils

阿维菌素作为杀虫剂广泛应用于蔬菜、果树、棉花和花卉的保护, 杀虫活性强、谱广^[1], 对鱼类、水生生物和蜜蜂高毒, 对鸟类低毒^[2]。目前阿维菌素残留检测大多采用高效液相色谱法(HPLC)^[3], 配以紫外检测器(UVD)或者荧光检测器(FD)。关于阿维菌素残留分析的报道多见于畜产品或果蔬产品^[4-7], 有研究者采用柱前衍生 HPLC-FD 法测定果蔬产品中的阿维菌素残留^[3-7], 方法操作程序复杂, 耗时长, 衍生不完全容易带来误差, 检测成本高。今采用 HPLC-UVD 法测定土壤中的阿维菌素残留, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent-1100 型高效液相色谱仪(带可变波长紫外检测器), 美国 Agilent 公司; CSF-1A 型超声波发生器, 上海超声波仪器厂; SHA-B 型水浴恒温振荡器, 金坛市医疗仪器厂; SHB-II 型循环

水式多用真空泵, 郑州长城科工贸有限公司; 旋转蒸发仪; 紫外分光光度计; 实验室常用玻璃器皿。

20% 阿维菌素·三唑磷微乳剂(阿维菌素 0.2%), 农业部农药质量检测中心; 甲醇, 分析纯、色谱纯; 丙酮、二氯甲烷、三氯甲烷、石油醚、氯化钠、无水硫酸钠, 均为分析纯。

1.2 色谱条件

ODS 色谱柱(4.0 mm × 25 cm × 10 μm); 紫外检测器; 柱温 30 °C; 流动相为甲醇/水混合溶液(体积比为 91:9); 流量 0.6 mL/min; 检测波长 245 nm; 进样体积 20 μL。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备

收稿日期: 2010-08-26 修订日期: 2010-11-30

基金项目: 农业部农药残留基金资助项目(NRC20088037)

作者简介: 徐浩然(1986-), 女, 河北正定人, 在读硕士研究生, 主要研究方向为环境污染物及检测技术。

* 通讯作者: 杨仁斌, 教授, 博士生导师。

选择未施用过阿维菌素的土壤, 取 0 cm ~ 20 cm 耕作层至少 10 个点, 去掉植物根系、石块等非土壤部分, 混合均匀, 过 40 目筛, 置冷藏室备用^[8]。

1.3.2 样品提取与净化

准确称取土壤样品 20.0 g 置于 250 mL 磨口具塞三角瓶中, 加入 50 mL 丙酮, 于 25 °C 振荡提取 1 h, 减压抽滤, 滤渣用 30 mL 丙酮分 3 次洗涤。合并抽滤液于 500 mL 分液漏斗中, 加入 20 mL 50 g/L NaCl 溶液, 分别用 30 mL、20 mL、20 mL 二氯甲烷萃取 3 次, 收集下层二氯甲烷相, 旋蒸浓缩至近干, 用色谱纯甲醇定容至 50 mL, 摇匀待测。

2 结果与讨论

2.1 提取与净化

目前报道的阿维菌素类药物的前处理方法主要有: 李晶等^[9]用甲醇提取梨中的阿维菌素; 孙世伟等^[10]用丙酮提取黄精中的阿维菌素; 张少华等^[11]用乙腈提取葱中的阿维菌素。该试验分别采用二氯甲烷、丙酮、甲醇作为提取剂, 提取土壤中的阿维菌素, 结果见表 1。

表 1 不同提取剂对阿维菌素的提取效果

Table 1 Extractive effects of different solution on Abamectin

提取剂	体积 V/mL	土壤质量 m/g	添加质量比 w/(mg·kg ⁻¹)	提取效率 /%
二氯甲烷	50.0	20.0	1.00	66.5
丙酮	50.0	20.0	1.00	82.7
甲醇	50.0	20.0	1.00	72.4

由表 1 可见, 在几种提取剂中, 丙酮的提取效率最高, 甲醇次之, 二氯甲烷的提取效果不佳。综合考虑所用试剂的沸点、提取效率及对后续处理的影响, 该试验选择丙酮为土壤中阿维菌素的提取剂。

丙酮对于土壤中的大多数有机物均有提取作用, 而基体干扰是影响检测灵敏度的一个重要因素, 因而提取液的净化步骤必不可少。该试验分别选择石油醚、二氯甲烷、三氯甲烷作为萃取剂, 萃取土壤中的阿维菌素, 结果表明, 三者的萃取率分别为 67.8%、86.2%、70.4%。综合考虑二氯甲烷萃取率高且毒性比三氯甲烷低的优点, 选择二氯甲烷为萃取剂。

2.2 色谱分离

土壤样品基体比较复杂, 测定时需避免干扰物质影响。通过空白试验和加标试验, 对样品提取、净化后, 采用 ODS 色谱柱, 考察流动相体系 (甲醇/水体积比分别为 91:9、92:8、95:5)、流量 (0.8 mL/min、0.6 mL/min、0.4 mL/min) 和柱温 (20 °C、25 °C、30 °C) 对阿维菌素保留时间和分离效果的影响。试验结果表明, 阿维菌素在 245 nm 波长处有较强吸收, 甲醇/水体积比为 91:9 流量为 0.6 mL/min 柱温为 30 °C 时, 阿维菌素在 C₁₈ 柱上可获得较好的分离和较高的灵敏度。阿维菌素标准色谱峰见图 1。

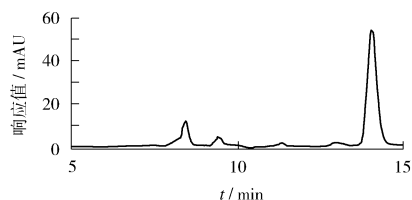


图 1 阿维菌素标准色谱峰

Fig 1 Chromatogram of Abamectin

2.3 方法线性与检出限

用色谱纯甲醇配制 0 mg/L、0.060 mg/L、0.241 mg/L、0.603 mg/L、2.41 mg/L、6.03 mg/L、12.1 mg/L 阿维菌素标准溶液系列, 以未施用过阿维菌素的空白土样为土壤样品, 根据样品制备方法制备标准土壤系列。用该方法测定阿维菌素标准土壤系列, 以质量比为横坐标、峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 线性方程为 $y = 3.51x + 5.10$ 相关系数 $R^2 = 0.9984$ 。

最低检出限 (LOD) 指在色谱图上可清楚确认分析目标物色谱峰的下限, 通常为噪声的 3 倍 ($S/N = 3$)^[12]。按照信噪比 $S/N = 3$ 采用逐级稀释的方法, 得该方法测定土壤中阿维菌素的检出限为 0.014 mg/kg。

2.4 精密度与加标回收试验

在空白土壤样品中添加 3 个水平的阿维菌素标准溶液, 添加质量比分别为 0.010 mg/kg、0.100 mg/kg 和 1.00 mg/kg 用该方法重复测定 5 次, 结果见表 2。

2.5 土壤样品测定

选择未施用过阿维菌素的田块进行 2 a 的田

间试验, 于施药后不同时间, 采集土壤 (0 cm ~ 10 cm) 样品, 缩分后留样 200 g 于 -20 °C 低温保存待测。土壤样品测定结果见表 3 色谱峰见图 2。

表 2 精密度与加标回收试验结果

Table 2 Test results of precision and spiked recoveries

添加质量比 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	回收率 %				平均回收 率 %	RSD %	
0.010	70.5	76.6	85.3	82.7	77.8	78.6	6.5
0.100	85.3	75.6	84.2	83.9	74.1	80.6	5.9
1.00	80.7	87.4	82.3	85.8	79.3	83.1	3.7

表 3 土壤样品测定结果

Table 3 Test results of soil samples

施药后时间	土壤中阿维菌素质量比	
	2007 年	2008 年
1 h	0.030	0.035
1 d	0.032	0.033
2 d	0.026	0.020
3 d	0.019	0.014
5 d	0.014	—
7 d	—	—
10 d	—	—
14 d	—	—
21 d	—	—
28 d	—	—
35 d	—	—
45 d	—	—

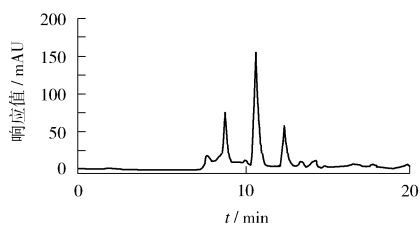


图 2 土壤样品色谱峰

Fig 2 Chromatogram of soil sample

试验结果表明, 田间施药后, 随着时间延长, 阿维菌素在土壤中的残留量大体呈逐渐下降趋势。

2 a 试验结果表明, 消解趋势较为一致。

3 结语

(1) 在色谱峰良好分离、避免杂质干扰和分析时间尽可能短的前提下, 试验了多种甲醇与水流动

相的配比和流量, 结果表明, 最佳流动相为甲醇/水混合溶液 (体积比为 91:9), 当流量为 0.6 mL/min, 柱温为 30 °C 时, 在波长 245 nm 处, 阿维菌素有最大吸收, 且其他杂质在此条件下无干扰。

(2) 采用丙酮提取, 减少了样品中杂质的提出。采用二氯甲烷萃取, 液-液分配能够对提取液净化, 去除杂质干扰, 避免了在样品前处理过程中的柱层析净化步骤, 也降低了土壤中的水分对前处理过程的影响, 简化了操作程序, 提高了工作效率。

(3) 采用高效液相色谱法测定, 土壤中阿维菌素的最低检出限为 0.014 mg/kg, 阿维菌素添加质量比在 0.010 mg/kg、0.100 mg/kg、1.00 mg/kg 3 个水平的平均回收率分别为 78.6%、80.6%、83.1%, RSD 分别为 6.5%、5.9%、3.7%。

(4) 通过 2 a 的田间试验, 表明阿维菌素在土壤中的消解速率较快, 在土壤中的持久性短。

[参考文献]

- [1] FISHER M H. Ivermectin and avermectin chemistry [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1989: 1-23.
- [2] MILLER T W. Avermectin: a new family of potent anthelmintic agents producing organism and fermentation, antinicrob [J]. Agents Chemother, 1997, 15: 368-371.
- [3] 谢显传, 张少华, 王冬生, 等. 柱前衍生高效液相色谱法测定果蔬产品阿维菌素及其有毒代谢物的残留量 [J]. 中国农业科学, 2005, 38(11): 2254-2260.
- [4] 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.
- [5] 孙明娜, 王梅, 段劲生, 等. 阿维菌素残留检测技术研究 [J]. 安徽农业科学, 2006, 34(12): 2778-2779, 2842.
- [6] 高国文. 高效液相色谱法检测大白菜中阿维菌素残留量 [J]. 农药科学与管理, 2005, 26(11): 8-9.
- [7] 陈勇达, 张少军, 钱训, 等. 1.8% 阿维菌素乳油在黄瓜上的消解动态研究 [J]. 河北农业科学, 2004, 8(2): 113-115.
- [8] 王钟, 杨仁斌, 李欢, 等. 高效液相色谱法测定柑橘及橘园土壤中乙撑硫脲残留 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(5): 12-14.
- [9] 李晶, 董丰收, 刘新刚, 等. 高效液相色谱检测梨中阿维菌素残留方法研究 [J]. 农药科学与管理, 2008, 29(2): 17-22.
- [10] 孙世伟, 李修炼, 李科明, 等. 黄精中阿维菌素残留量检测方法研究 [J]. 西北植物学报, 2007, 27(6): 1151-1155.
- [11] 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): 263-268.
- [12] 王惠云, 张爱美, 刘永波. 固相萃取-GCMS法测定蔬菜水果中烯酰吗啉残留量 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(5): 49-51.