

# 液相色谱法检测韭菜中阿维菌素残留 方法的改进

王洁莲\*, 田子卿

(山西省农产品质量安全检验监测中心, 太原 030025)

**摘要:** **目的** 改进韭菜中阿维菌素农残分析方法。**方法** 采用乙腈提取韭菜中的阿维菌素, 用氨基柱对样品进行净化, 利用液相色谱作为检测手段, 紫外检测器进行定性定量分析。**结果** 这种前处理方法经过氨基柱的回收率在 98.11%~102.23%, 相对标准偏差为 5.31%~6.76%, 最低检出限为 0.01 mg/kg。**结论** 韭菜中阿维菌素的残留检测操作简单、灵敏度高、添加回收率理想。

**关键词:** 阿维菌素; 韭菜; 液相色谱法

## Improved detection method of abamectin residue in leek by liquid chromatography method

WANG Jie-Lian\*, TIAN Zi-Qing

(Agricultural Products Quality Safety Monitoring Center of Shanxi Province, Taiyuan 030025, China)

**ABSTRACT: Objective** To improve the analysis method of abamectin residue in leek. **Methods** The samples were extracted with acetonitrile, and purified by amino column. The liquid chromatography was used as a detection method, by using UV-detector for qualitative and quantitative analysis. **Results** The recovery of this pre-treatment method through recovering amino column was 98.11%~102.23%, and the relative standard deviations were from 5.31%~6.76%. The lowest detection limit was 0.01 mg/kg. **Conclusion** This detection method is simple, sensitive, accurate and reproducible, and can be used to detect the residues of abamectin in leek.

**KEY WORDS:** avermectin; leek; liquid chromatography

## 1 引言

阿维菌素是一种生物农药, 在土壤中吸附不会移动, 并且易被微生物分解, 在环境中无累积作用, 对作物亦较安全<sup>[1]</sup>, 阿维菌素逐步取代高剧毒农药防治韭菜最易产生的韭蚜虫害。目前阿维菌素的残留检测主要以质谱方法为主<sup>[2-4]</sup>, 昂贵的仪器及运行成本很难在普通的分析实验室普及。SN/T2114-2008 是液

相色谱<sup>[5]</sup>(HPLC)的检测方法, 本研究采用了与SN/T2114-2008完全不同的前处理方法, 韭菜样品用乙腈匀浆提取, 利用液相色谱作为检测手段, 紫外检测器进行定性定量分析。

## 2 材料与方法

### 2.1 供试农药与试剂

农药: 1000 mg/L 阿维菌素标准品, 购自农业部

\*通讯作者: 王洁莲, 硕士, 主要研究方向为农产品质量安全检验。E-mail: agilent2006@163.com

\*Corresponding author: WANG Jie-Lian, Agricultural Products Quality Safety Monitoring Center of Shanxi Province, Taiyuan 030025, China. E-mail: agilent2006@163.com

天津环保所。准确移取适量标品,用甲醇溶解,配置成 100 mg/L 阿维菌素标准品储备液。

试剂:氯化钠(天津市风船化学试剂有限公司),于 450 °C 灼烧 4 h 后备用,乙腈、甲醇、二氯甲烷均为色谱纯(赛默飞世尔)。Cleanert PSA(40~60  $\mu\text{m}$ , 美国 Agilent 公司); Cleanert Pesti Carb(120~400  $\mu\text{m}$ , 美国 Agilent 公司); 一级水<sup>[6]</sup>,氨基固相萃取柱(美国 Agilent 公司)规格为 1000 mg/mL。

## 2.2 试验仪器与设备

Thermo UltiMate 3000 (赛默飞世尔), MULTIFUGE X3R 高速离心机(美国热电), T25basic 高速匀浆机, RV05basic 旋转蒸发仪, TKA MS3 旋窝混匀器均为德国 IKA 公司。

## 2.3 供试作物

韭菜,示范基地栽培。

## 2.4 实验方法

### 2.4.1 标准溶液的配制

将质量浓度为 100 mg/mL 的标准储备液用甲醇:水(3:2, v:v)逐级稀释成 0.03、0.05、0.08、0.10、1.00 mg/mL 的标准使用溶液。

### 2.4.2 样品的提取

准确称取 35 g 均匀试样于烧杯中,准确加入 70 mL 乙腈,于 10000 r/min 下匀浆 2 min,抽滤于加入 10~15 g NaCl 的具塞量筒中,剧烈振摇 1 min,静置 30 min。移取 1 份 20 mL 乙腈层加入有 Cleanert PSA (0.1 g)和 Cleanert Pesti Carb (0.1 g)的离心管中,5000 r/min 离心 5 min,准确移取上清液 10 mL 在 40 °C 下旋蒸至近干,加入 2 mL 二氯甲烷:甲醇(95:5, v:v)待过氨基柱净化,每个样品平行 3 次。

### 2.4.3 样品的净化

取氨基固相萃取柱,用 5 mL 二氯甲烷:甲醇(95:5, v:v)预淋洗柱子,待液面降至柱顶部时,将 2 mL 二氯甲烷:甲醇(95:5, v:v)净化溶液转移至柱中,用 12 mL 二氯甲烷:甲醇(95:5, v:v)洗脱,收集净化液与洗脱液,40 °C 氮吹净干,甲醇:水(3:2, v:v)准确定容至 2.5 mL,混匀,上机待测。

### 2.4.4 色谱条件

色谱柱:资生堂 CAPCELL PAK C18(3 mm $\times$ 250 mm, 5  $\mu\text{m}$ ); 流动相:甲醇:水(85:15, v:v)流速:0.8 mL/min; 柱温:40 °C; 波长:245 nm; 进样量:20  $\mu\text{L}$ ; 检测器:紫外检测器。

## 3 结果与讨论

### 3.1 提取剂的选择

本研究对韭菜的基质样品中阿维菌素分别采用乙腈、正己烷、丙酮进行提取,发现正己烷提取效率差,丙酮提取不完全,正己烷和丙酮不适宜这两种前处理方法,本研究最终选用了乙腈提取样品,因提取效率高,提取液中相对杂质少,回收率符合要求。

### 3.2 净化方法的选择

比较文献<sup>[6-15]</sup>的净化方法,本研究分别考察了直接上样、弗罗里硅柱、氨基柱等净化方法,直接上样基质干扰严重,后续工作的复杂;弗罗里硅柱对阿维菌素的吸附性强,用二氯甲烷:甲醇(95:5, v:v)不能将其直接洗脱下来;采用氨基固相萃取小柱净化,二氯甲烷:甲醇(95:5, v:v)可将阿维菌素洗脱下来,得到满意的回收。淋洗液的比例也做了选择比较,结果见表 1。

表 1 氨基柱淋洗液的选择

Table 1 The silicon column eluent selection of florisol

二氯甲烷:甲醇	100:0	95:5	85:15
回收率(%)	142	105	139

### 3.3 定容溶剂的选择

参考文献<sup>[12-15]</sup>,比较了甲醇,甲醇:水(3:2, v:v),基质溶液的定容效果,甲醇定容的阿维菌素标品拖尾,甲醇:水(3:2, v:v)峰形好;基质溶液和甲醇:水(3:2, v:v)溶液标准品的峰面积相差不大,基质溶液不如甲醇:水(3:2, v:v)溶液方便,本研究选用甲醇:水(3:2, v:v)溶液作为定容溶剂。

### 3.4 色谱条件的选择

将阿维菌素的标准溶液于 190~400 nm 范围内进行扫描测定,在 245 nm 波长处有强吸收,同时杂质的干扰也不大。因此选择检测波长为 245 nm。以甲醇和水为流动相,比较了不同比例的甲醇:水(85:15, v:v)、甲醇:水(90:10, v:v)、甲醇:水(95:5, v:v)、甲醇:水(85:15, v:v)峰形好,杂质干扰小。标准溶液色谱图见图 1。添加样品色谱图见图 2。

### 3.5 线性范围和定量限

分别对 0.03、0.05、0.08、0.10 和 1.00 mg/L 系列质量浓度的阿维菌素标准溶液进行测定,以阿维菌素的峰面积  $Y$  对质量浓度 (mg/L) 绘制标准曲线,得到的

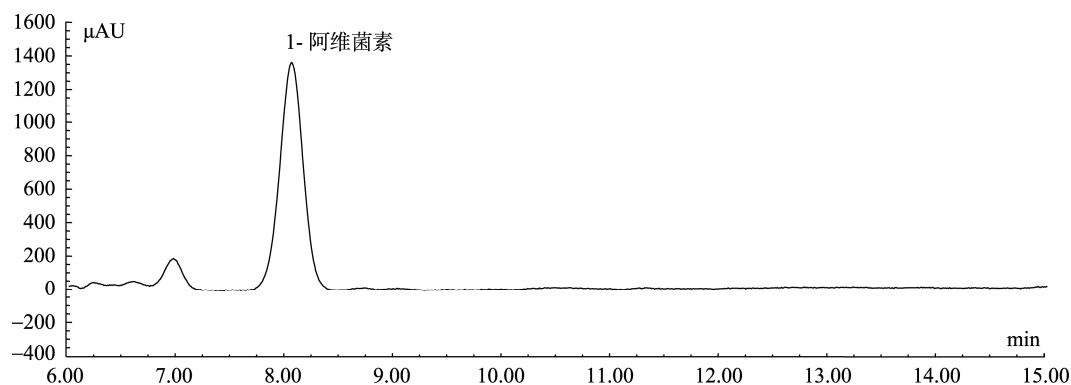


图 1 阿维菌素标准溶液色谱图

Fig. 1 Chromatogram of abamectin standard solution

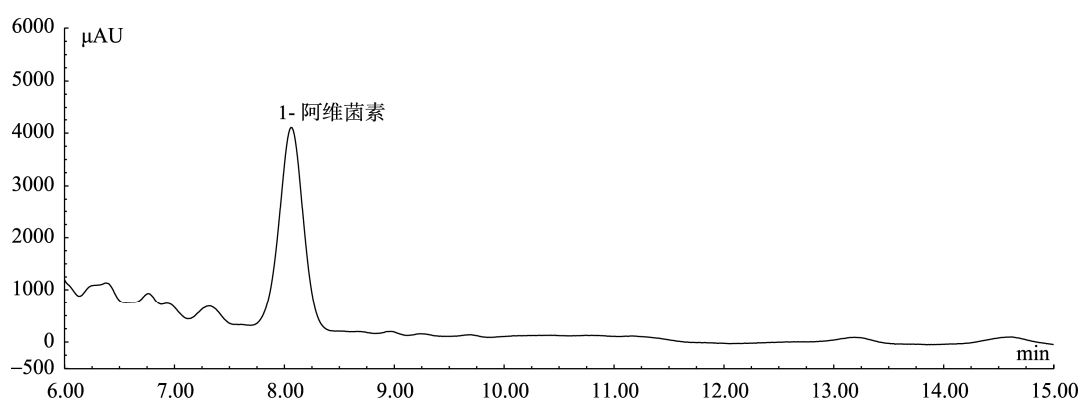


图 2 阿维菌素添加样品色谱图

Fig. 2 Chromatogram of abamectin added sample

线性方程为  $Y=263.63X-169.3$ , 相关系数  $r$  为 0.9996, 表明在 0.03~1.00 mg/L 范围内有良好的线性关系。以信噪比( $S/N$ )=3 计算, 方法的检出限为 0.01 mg/L, 以信噪比( $S/N$ )=10 计算, 方法的定量限为 0.009 mg/L。

### 3.6 加标回收率和精密度

在韭菜中分别添加 0.05、0.10、1.00 mg/L 的阿维菌素标准品, 进行添加回收率试验, 每个添加水平重复测定 3 次, 外标法定量, 试验结果见表 2。

表 2 阿维菌素在韭菜上的添加回收率试验( $n=3$ )  
Table 2 Abamectin in leek on add recovery test ( $n=3$ )

添加浓度	回收率(%)	精密度
0.05	98±0.11	5.31
0.10	100±0.41	6.76
1.00	102±0.23	5.72

## 4 结 论

本试验采用乙腈提取韭菜中的阿维菌素, 用氨基柱进行净化, 利用液相色谱作为检测手段, 紫外检测器进行定性定量分析。氨基柱节省溶剂, 不需要大体积上样, 回收率为 98.11%~102.23%, 相对标准偏差为 5.31%~6.76%, 符合我国农药残留检测要求。

### 参考文献

- [1] 何晓明, 关亚鹏, 徐亲民. 生物农药阿维菌素的发展[J]. 河北化工, 2007, 3(9): 9-11.  
He XM, Guan YP, Xu QM. The development of bio pesticide Avermectin [J]. Hebei Chem Ind, 2007, 3(9): 9-11.
- [2] SN/Y1973-2007 进出口食品中阿维菌素残留量的检测方法 高效液相色谱-质谱质谱法[S].  
SN/T1973-2007 Determination of abamectin residues in food for import and export-HPLC-MS/MS method [S].

- [3] GB/T20769-2008 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].  
GB/T20769-2008 Determination of 450 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-LC-MS-MS method [S].
- [4] 赵肖华, 曹赵云, 牟仁祥, 等. 液相色谱-串联质谱法测定蔬菜、水果中 5 种阿维菌素类药物残留量[J]. 分析测试学报, 2012, 31(10): 1266-1269.  
Zhao XH, Cao ZX, Mu RX, *et al.* Liquid chromatography tandem mass spectrometry method for the determination of vegetables, fruits in 5 species of avermectin residues [J]. J Instrum Anal, 2012, 31(10): 1266-1269.
- [5] SN/T2114-2008 进出口水果中阿维菌素残留量检测方法 液相色谱法[S].  
SN/T2114-2008 Determination of abamectin residues in fruit and vegetable for import and export-LC method [S].
- [6] GB/T6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法[S].  
GB/T6682-2008 Specifications and test methods for laboratory water analysis [S].
- [7] 张文娟, 连庚寅, 郭晓喜, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定 10 种食品中的阿维菌素类药物残留[J]. 食品科学, 2012, (8): 226-231.  
Zhang WJ, Lian GY, Guo XX, *et al.* Ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry method for the determination of 10 kinds of avermectins residues in food [J]. Food Sci, 2012, (8): 226-231.
- [8] 傅若农. 色谱分析样品处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.  
Fu RN. Chromatographic analysis of sample treatment [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [9] 胡恩宇, 杨丽莉, 王美飞, 等. 液液萃取-高效液相色谱法测定地表水中阿维菌素[J]. 现代科学仪器, 2014, (1): 125-128.  
Hu EY, Yang LL, Wang MF, *et al.* Determination of avermectins in surface water using HPLC coupled with liquid-liquid extraction [J]. Mod Sci Instrum, 2014, (1): 125-128.
- [10] 吴绪金, 李萌, 周玲, 等. 2%阿维菌素微乳剂在棉花和土壤中的残留分析及消解动态研究[J]. 河南农业科学, 2014, 41(3): 98-101.  
Wu XJ, Li M, Zhou L, *et al.* 2% microemulsion avermectin residues in cotton and soil degradation dynamics analysis and research [J]. Henan Agr Sci, 2014, 41(3): 98-101.
- [11] 赵银宝, 牛艳, 王少辉, 等. 阿维菌素在枸杞鲜果中残留试验研究[J]. 宁夏农林科技, 2013, 54(11): 79-81.  
Zhao YB, Niu Y, Wang SH, *et al.* Experimental study of avermectin residues in fresh fruit wolfberry [J]. Agr For Sci Tech, 2013, 54(11): 79-81.
- [12] 杨方, 杨守深, 林永辉, 等. 超高效液相色谱-电喷雾电离串联质谱联用法检测茶叶中阿维菌素类药物残留[J]. 色谱, 2009, 27(2): 152-157.  
Yang F, Yang SS, Lin YH, *et al.* Determination of avermectin residues in tea by ultra-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2009, 27(2): 152-157.
- [13] 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.  
Sun SW, Li XL, Li KM, *et al.* Quantitative determination of avermectins residue in polygonatum sibiricum [J]. Northwest Bot, 2007, 27(6): 1151-1155.
- [14] 张晓彤, 云自厚. 液相色谱检测方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.  
Zhang XT, Yun ZH. HPLC assay method [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [15] 卢双. 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐高效液相色谱分析方法研究[J]. 化学工程师, 2007, (9): 19-21.  
Lu S. Study on analysis method of emamectin benzoate by HPLC [J]. Chem Eng, 2007, (9): 19-21.

(责任编辑: 张宏梁)

## 作者简介

王洁莲, 硕士, 主要研究方向为农产品质量安全检验。  
E-mail: agilent2006@163.com