

测定植物油中甲萘威和克百威农药残留的高效液相色谱法

黎其万¹ 刘宏程²

1(农业部农产品质量监督检验测试中心,昆明,650223) 2(云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所,昆明,650223)

摘要 采用高效液相色谱法测定植物油中甲萘威和克百威农药残留。样品通过乙腈提取,固相萃取(SPE)净化,采用 Waters carbamate analysis (3.9 mm×150 mm, 4 μm)柱,水:乙腈(体积比 68:32)为流动相,柱温 30℃,流速 1.0 mL/min 进行分离,2 487 紫外检测器进行检测,波长 280 nm,进样 20 μL。回收率为 89.7%~98.9%;RSD 为 3.9%~4.8%;检测限为 0.01 μg/mL。

关键词 甲萘威,克百威,植物油,高效液相色谱

甲萘威(carbaryl)和克百威(carbofuran)属于氨基甲酸酯类杀虫剂,具有良好杀虫、杀螨效果,是我国使用量较大的广谱性农药,在农作物种植中广泛使用。甲萘威和克百威在农作物中残留量的检测已有较多报道^[1,2],在动物组织中残留量的检测也有报道^[3,4],但在植物油中测定甲萘威和克百威残留的方法至今未见报道。因为反相色谱柱对油、脂肪等极性小的物质有较强吸附,污染比较严重,所以对植物油中各种残留的 HPLC 分析,是目前食品分析的一个难题。文中利用反相键合硅胶对油、脂肪等极性小的物质有较强吸附的原理,采用固相萃取(SPE)对色谱柱污染比较严重的油、脂肪进行吸附,甲醇洗脱,从而建立了一种操作简单,准确可靠的植物油中残留农药的处理方法。回收率在 89.7%~98.9%,相对标准偏差为 3.9%~4.8%,最低检测限为 0.01 μg/mL。

1 仪器及试剂

Waters alliance 2695 高效液相色谱仪,配置四元泵溶剂淋洗系统,自动进样系统,2 487 双通道紫外检测器,旋转蒸发仪(heidolph),固相萃取装置(supelco)及 SPE-C₁₈小柱(phenomenex, 500 mg/3 mL),超声清洗器。试剂:甲萘威(carbaryl)和克百威(carbofuran)标准液均为 100 μg/mL(农业部环境保护科研监测所),甲醇(fisher, HPLC 级),经 0.45 μm 滤膜过滤。

2 色谱条件

色谱柱是 Waters 公司专为分离氨基甲酸酯类杀虫剂而生产的色谱柱 carbamate analysis (3.9 mm×150 mm, 4 μm),流动相:水:乙腈体积比=68:32,柱

温 30℃,流速 1.0 mL/min,2 487 紫外检测器,波长为 280 nm,进样量 20 μL。

3 线性关系

分别取 1 mL 甲萘威和克百威标准溶液(100 μg/mL),混合,用甲醇定容至 10 mL(容量瓶),再分别稀释为 0.05、0.1、0.25、0.5 μg/mL 的混合溶液,取 20 μL 进样,测定峰面积,以峰面积对浓度作曲线。

甲萘威和克百威在 0.05~0.5 μg/mL 的浓度范围内线性关系良好,在此范围内定量准确。在所选条件下,回归方程为 $C = 5.40e + 002X - 1.64e + 002$ ($r = 0.9936$)(甲萘威); $C = 5.43e + 002X - 25.30e + 002$ ($r = 0.9979$)(克百威) C 为待测组分浓度(ng/μL), X 为峰面积(mV·s), r 为回归方程的相关系数;甲萘威和克百威的检出限均为 0.01 μg/mL,标准谱图见图 1。

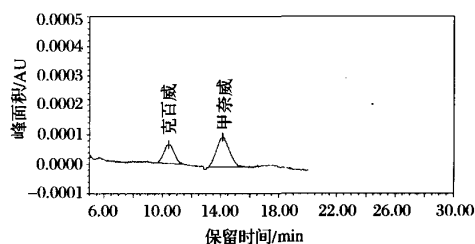


图1 标准样品色谱图

4 样品溶液制备及测定

准确称取 5.0 g 样品于 250 mL 锥型瓶中,加 10 mL 正己烷溶解,手振混合均匀,倒入分液漏斗中,加 30 mL 乙腈,激烈振荡,静止分层,收集乙腈层(下层),再用 30 mL 乙腈萃取,合并乙腈在旋转蒸发仪上浓缩至近干。取 SPE-C₁₈小柱,依次通过 5 mL 甲醇、5 mL 水,吹干,1 mL 甲醇溶解上样,用体积分数

第一作者:硕士,研究员(刘宏程为通讯作者)。

收稿日期:2005-05-12,改回日期:2005-07-08

90%甲醇/水溶液 4 mL 洗脱,控制流速在 1 mL/min,收集洗脱液于 10 mL 离心管中,准确定容 5 mL,经 0.2 μ m 有机相滤膜过滤,取 20 μ L 进样,测定峰面积,按外标法定量。

5 结果与讨论

5.1 固相萃取洗脱剂的选择

为了尽可能减少油脂等杂质的干扰并得到最大回收率,加入 1 mL 含 1.0 μ g/mL 的甲萘威和克百威的农药标准混合溶液到样品中,参照 4 样品处理方法,浓缩后过固相萃取柱,分别以 50%、70%、90% 甲醇/水和 100% 甲醇作为淋洗剂,测定洗脱液中甲萘威和克百威的含量,计算回收率。50%、70%、90% 甲醇/水和 100% 甲醇作为淋洗剂时对应的甲萘威和克百威回收率分别为 48.5% 和 39.6%, 67.9% 和 65.8%, 90.4% 和 89.5%, 91.3% 和 90.2%。从结果可知,使用 90% 甲醇/水作为淋洗剂可以得到很好的回收率。

5.2 检测波长的选择

从文献[4]可知,甲萘威的最大吸收波长为 224 和 280 nm,克百威的最大吸收波长为 206 和 276 nm,比较 210 和 280 nm 下植物油中背景的干扰情况,由于在 210 nm 波长下,由于很多物质有吸收,基线波动较大,因此,选择 280 nm 作为检测波长。

5.3 色谱柱的选择

此色谱柱是 Waters 公司专为分离氨基甲酸酯类杀虫剂而生产的色谱柱(carbmate analysis),它的专用性强,主要用于多种氨基甲酸酯类杀虫剂的分离,分离度高,峰型好。

5.4 精密度和回收率实验

取菜籽油和大豆油 5 份,做重复实验。取菜籽油

和大豆油各 5 份,分别加入 1 mL 标准溶液甲萘威和克百威 1.0 μ g/mL,进行回收率实验,计算平均回收率和精密度(RSD)和结果见表 1。

表 1 甲萘威和克百威的回收率和 RSD 实验(n=5)

样品名称	加标量/ μ g	甲萘威		克百威	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
菜籽油	1.0	89.7	3.9	90.3	4.5
大豆油	1.0	98.9	4.8	92.4	4.6

5.5 样品测定结果

对某品牌进行绿色食品认证的菜籽油、大豆油和花生油等 10 个样品,分别按照上述方法进行处理和分析,均未检测出甲萘威农药残留。

5.6 小结

通过乙腈萃取,SPE- C_{18} 净化处理,其优点是对油脂的吸附效果好,净化效率高,对色谱柱起到更好的保护作用。各类样品的回收率和精密度实验结果理想,适用于植物油中甲萘威和克百威的测定方法。

参 考 文 献

- Krause Richard T. High-performance liquid chromatographic determination of aryl N-methylcarbamate residue using post-column hydrolysis electrochemical detection [J]. J Chromatogr, 1988, 442: 333
- 于文莲,王超,储晓刚.高效液相色谱法测定谷物中 9 种氨基甲酸酯类农药及 3 种代谢物残留量[J]. 色谱, 1998,16(5):430~432
- 周东海,郭定宗,杨世锦,等.动物肝组织中西维因残留的检测——HPLC 法研究[J]. 中国兽医学报,2003,23(5): 487~489
- 李萍,王绪卿.肉及蛋类食品中氨基甲酸酯类农药多组分残留高效液相色谱分析[J]. 卫生研究,2002,31(6):465~467

Determination the Residue of Carbaryl and Carbofuran in Vegetable Oil by HPLC

Li Qiwan¹ Liu Hongcheng²

1(Supervision & Testing Center for Farm Product Quality, Ministry of Agriculture, Kunming, 650223, China

2(Yunnan Academy of Agriculture Science, Kunming, 650223, China)

ABSTRACT To determine the residues of carbaryl and carbofuran in vegetable oil by HPLC, the sample was extracted by acetonitrile, purified by Solid Phase Extract (SPE), separated with Waters carbmate analysis column (3.9 mm \times 150 mm, 4 μ m), water-acetonitrile(68:32) as mobile phase at column temperature of 30 $^{\circ}$ C and a flow rate of 1.0 mL/min, detected with 2487 Ultraviolet detector, and the wavelength was 280nm. The recoveries were 89.7%~98.9%, corresponding RSDs were 3.9%~4.8% and the detection limit was 0.01 μ g/mL.

Key words carbaryl, carbofuran, vegetable oil, HPLC