

高效液相色谱法测定南瓜中吡虫啉等 6 种农药残留

李雪¹, 杨文娟¹, 仙米斯娅·塔依甫¹, 冯悦²

(1. 新疆维吾尔自治区农药检定所, 新疆乌鲁木齐 830049; 2. 中华人民共和国乌鲁木齐海关, 新疆乌鲁木齐 830011)

摘要 [目的] 建立高效液相色谱法测定南瓜中吡虫啉等 6 种农药残留的分析方法。[方法] 样品经粉碎匀浆, 乙腈提取, 经 C₁₈ 粉和 PSA 粉净化处理, 取上清液待测。[结果] 6 种农药分离效果良好, 平均回收率为 82.7%~107.4%; RSD 为 1.0%~5.6%, 决定系数均不小于 0.995 7。[结论] 该方法可同时测定南瓜中吡虫啉等 6 种农药残留, 具有操作简便、快捷、分析速度快、准确度高优点。

关键词 高效液相色谱法; 南瓜; 农药残留; 测定

中图分类号 TS207.5⁺3 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2021)12-0202-02

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.12.053

开放科学(资源服务)标识码(OSID): 

Determination of Imidacloprid and Other 6 Pesticide Residues in Pumpkin by High Performance Liquid Chromatography

LI Xue, YANG Wen-juan, Xianmisiya · tayifu et al (Institute for the Control of Agrochemicals of Xinjiang Uygur Autonomous Region, Urumqi, Xinjiang 830049)

Abstract [Objective] To establish a HPLC method for the determination of imidacloprid and other 6 pesticide residues in pumpkin. [Method] The samples were homogenized, extracted with acetonitrile, purified with C₁₈ powder and PSA powder, and the supernatant was taken to be measured. [Result] The separation effect of six pesticides was good, with average recovery rates of 82.7%~107.4%. RSD was 1.0%~5.6%, and the determination coefficient was not less than 0.995 7. [Conclusion] This method can simultaneously determine imidacloprid and other six pesticide residues in pumpkin, and has the advantages of simple operation, rapid analysis, fast analysis speed and high accuracy.

Key words High performance liquid chromatography; Pumpkin; Pesticide residues; Determination

南瓜 [*Cucurbita moschata* (Duch. ex Lam.) Duch. ex Poiret] 别名番瓜、倭瓜、番南瓜等, 为葫芦科南瓜属一年生蔓生草本植物。它含有丰富的膳食纤维和胡萝卜素, 对预防和治疗便秘、缓解眼疲劳、提高视力效果良好, 还能加工成南瓜浆、南瓜汁、速溶粉及各种糕点。早在 2007 年, 我国南瓜种植面积已达 32.8 万 hm², 总产量达到 631 万 t, 占世界总产量的 30%, 成为南瓜的主要生产和消费国家^[1-4]。在南瓜种植过程中经常会受到马铃薯瓢虫、蚜虫、白粉虱、蔓枯病、白粉病、霜霉病等病虫害的影响, 导致产量明显下降^[5-9]。在防治病虫害、提高产量方面, 农药起到了非常重要的作用。但是一些农药施用后不易分解, 残留在南瓜上, 造成南瓜质量安全隐患, 成为威胁人们身体健康的隐形“杀手”, 因此建立南瓜中农药残留检测方法是必要的^[10-12]。该研究通过优化提取剂、提取方法、净化方法等, 利用高效液相色谱法对南瓜中吡虫啉、啉虫脒、多菌灵、啉啉灵、苯醚甲环唑、啉霉胺 6 种农药残留进行测定。

1 材料与方

1.1 材料

1.1.1 主要仪器。 高效液相色谱仪(安捷伦 1260, 紫外检测器), C₁₈ 色谱柱(150 mm×4.6 mm×5 μm); KQ-500DE 型数控超声波清洗器; BP221S 型天平(0.1 mg); FSH-2A 型可调高速匀浆机; KQ-500DE 型数控超声波清洗器; GL-88B 型旋涡混合器。

1.1.2 主要试剂。 1 000 mg/L 吡虫啉、啉虫脒、多菌灵、啉啉灵、苯醚甲环唑、啉霉胺标准品, 农业农村部环境质量监督检验测试中心(天津); 乙腈, 色谱纯, 美国 SIGMA; 甲醇, 色

纯, 美国 FISHER; 氯化钠, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; C₁₈ 粉, 分析纯, 天津博纳艾杰尔科技有限公司; PSA 粉, 分析纯, 天津博纳艾杰尔科技有限公司; 乙酸铵, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 方法

1.2.1 试样制备。 将南瓜样品按照四分法缩分至 300 g, 将此样品分成 2×150 g 两份, 用食品加工机匀浆, 待用。

1.2.2 样品前处理。 称取 10.0 g 已制备好的试样于 50 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 15 000 r/min 匀浆 1.0 min, 加入 2.0 g 氯化钠, 涡旋后, 用离心机在 5 000 r/min 离心 5 min, 取上清液 2.0 mL 于另外一塑料离心管中, 待净化。在上清液中加入 C₁₈ 粉和 PSA 粉各 100 mg, 涡旋 30 s, 5 000 r/min 离心 5 min, 取上层溶液过 0.22 μm 滤膜, 待测。

1.2.3 仪器测定条件。 色谱柱为 C₁₈ 柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm); 柱温 30 ℃; 流速 1.0 mL/min; 进样量 10 μL; 流动相为甲醇-水, 梯度洗脱程序和检测波长见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution procedure

时间 Time//min	甲醇 Methanol//%	水 Water//%	检测波长 Detection wavelength//nm
0.00	45	55	270
4.00	60	40	270
7.00	88	12	270
9.00	88	12	230
15.00	88	12	230
15.01	45	55	270
16.00	45	55	270

2 结果与分析

2.1 提取溶剂和方法的选择 该研究分别采用乙酸乙酯和乙腈对样品进行提取, 结果表明, 采用乙腈进行提取, 回收率

作者简介 李雪(1981—), 女, 河北保定人, 高级农艺师, 硕士, 从事农产品质量安全工作。

收稿日期 2021-02-24

效果较好,且乙腈的挥发性小于乙酸乙酯,有利于环保,因此最终确定乙腈作为提取溶剂。选择超声提取法和匀浆提取法进行比较后,匀浆提取法回收率和平行性优于超声提取法,适合大批量样品的检测。净化过程中,选取弗罗里硅土固相萃取柱、N-丙基乙二胺(PSA)粉和 C_{18} 粉混合物去除提取液中的杂质,经过对比,PSA 粉和 C_{18} 粉混合物法回收率高,最终确定用 100 mg PSA 粉和 100 mg C_{18} 粉混合物进行净化。

2.2 液相色谱条件的选择 该试验考察了乙腈-水、甲醇-水、乙酸铵(10 mmol/L)-甲醇、甲醇-乙腈-水 4 种流动相体系,结果表明,利用甲醇-水体系梯度洗脱,可以将 6 种农药组分良好分离,见表 1 和图 1。

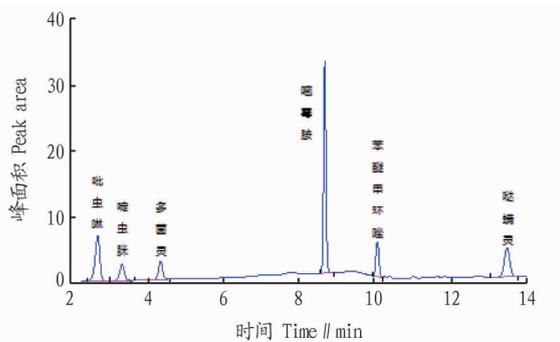


图 1 混合标准溶液色谱图

Fig.1 Chromatogram of mixed standard solution

2.3 方法的线性范围 在“1.2.3”的检测条件下,测定 0.05、0.10、0.50、1.00、5.00 mg/L 系列混合标准溶液峰面积,以进样浓度(mg/L)为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线,计算回归方程。从表 2 可以看出,吡虫啉、啶虫脞、多菌灵、啞螨灵、苯醚甲环唑、嘧霉胺在 0.05~5.00 mg/L 峰面积与进样浓度线性关系良好($R^2 \geq 0.9957$)。

表 2 标准曲线方程、相关系数

Table 2 Standard curve equation and correlation coefficient

农药 Pesticide	标准曲线方程 Standard curve equation	R^2
吡虫啉 Imidacloprid	$y = 62.07x + 6.5$	0.9957
啶虫脞 Acetamiprid	$y = 20.13x + 5.8$	0.9990
多菌灵 Carbendazim	$y = 18.02x + 4.2$	0.9969
嘧霉胺 Pyrimethanil	$y = 141.14x + 0.7$	0.9999
苯醚甲环唑 Difenoconazole	$y = 30.29x + 1.5$	0.9982
啞螨灵 Pyridaben	$y = 44.35x + 2.5$	0.9993

2.4 回收率和精密度 在空白样品中,按照 0.1、0.5、1.0 mg/kg 的添加水平进行加标回收试验,每个水平重复测定 5 次,计算平均回收率,并求得 RSD 值。结果显示(表 3),南瓜中吡虫啉、啶虫脞、多菌灵、啞螨灵、苯醚甲环唑、嘧霉胺 6 种农药的平均回收率在 82.7%~107.4%,RSD 为 1.0%~5.6%,表明回收率和精密度良好。

表 3 回收率和精密度测定结果($n=5$)

Table 3 Results of recovery rate and precision determination

农药 Pesticide	添加水平 Adding level mg/kg	平均回收率 Average recovery rate // %	RSD %
吡虫啉	0.1	90.3	2.8
Imidacloprid	0.5	94.2	2.6
	1.0	97.2	1.9
啶虫脞	0.1	101.7	4.5
Acetamiprid	0.5	100.6	3.1
	1.0	92.0	3.7
多菌灵	0.1	102.4	4.1
Carbendazim	0.5	87.4	3.8
	1.0	96.6	4.1
嘧霉胺	0.1	104.6	1.5
Pyrimethanil	0.5	106.1	1.0
	1.0	107.4	1.4
苯醚甲环唑	0.1	82.7	3.2
Difenoconazole	0.5	99.0	2.6
	1.0	100.7	3.5
啞螨灵	0.1	101.0	5.6
Pyridaben	0.5	96.2	2.4
	1.0	84.2	1.4

3 结论

该研究中利用高效液相色谱仪,按照出峰顺序,合理设置检测波长,配合梯度洗脱,同时检测南瓜中吡虫啉、啶虫脞、多菌灵、啞螨灵、苯醚甲环唑、嘧霉胺 6 种农药残留,平均回收率为 82.7%~107.4%;RSD 为 1.0%~5.6%。该方法操作简便、快速,准确度与灵敏度良好,可同时测定南瓜中吡虫啉等 6 种农药残留。

参考文献

- [1] 李新峰,杜晓华,孙涌栋,等.中国南瓜主要经济性状的灰色关联分析[J].东北农业大学学报,2009,40(11):38-42.
- [2] 梁莉,程晨,张柳茵,等.乳酸菌和酵母菌复合发酵南瓜汁工艺研究[J].食品研究与开发,2016,37(13):88-92.
- [3] 翟玮玮.速溶南瓜粉生产工艺改进研究[J].食品科学,2008,29(10):228-230.
- [4] 江娅梅,周裔彬,于雷,等.油炸南瓜饼的制作及其品质分析[J].安徽农业科学,2016,44(6):78-82.
- [5] 董永辉,王静超,孟金祥.南瓜病虫害防治[J].陕西农业科学,2011,57(3):277-278.
- [6] 罗跃,韩磊,姚小龙,等.南瓜常见虫害为害特征及防控措施[J].长江蔬菜,2021(3):55-59.
- [7] 王凯,沈颖,黄智文,等.蜜本南瓜栽培技术及主要病虫害防治[J].蔬菜,2018(9):53-55.
- [8] 汪芙蓉,邱炼.南瓜病虫害无害化防治技术[J].上海蔬菜,2014(4):84-85.
- [9] 张东海,张莉,杨德松,等.第十师籽用南瓜病虫害调查及防治[J].新疆农业科技,2018(3):45-46.
- [10] 李静.啶虫脞在南瓜上的残留及消解动态研究[D].济南:山东大学,2020:22-33.
- [11] 王东.吡虫啉在南瓜叶片和花朵中的残留行为及对蜜蜂的影响[D].大连:大连工业大学,2015:14-26.
- [12] 张仙,胡西洲,彭西甜,等.有关果蔬农药残留问题的探讨[J].湖北农业科学,2019,58(S2):393-397.