

# 高效液相色谱法测定柑橘及橘园土壤中乙撑硫脲残留

王钟<sup>1</sup>, 杨仁斌<sup>1</sup>, 李欢<sup>1,2</sup>, 傅强<sup>1</sup>, 王静<sup>2</sup>

(1. 湖南农业大学农业环境保护研究所, 湖南 长沙 410128;

2. 长沙环境保护职业技术学院, 湖南 长沙 410004)

**摘要:**建立了高效液相色谱测定柑橘及橘园土壤中乙撑硫脲残留的方法,优化了试验条件。方法在 0 mg/L ~ 5.35 mg/L 范围内线性良好,橘园土壤、橘皮、橘肉样品的检出限(以鲜重计)分别为 0.006 mg/kg, 0.008 mg/kg, 0.006 mg/kg, 样品测定的 RSD 5.1%, 加标回收率为 82.9% ~ 92.8%。

**关键词:**乙撑硫脲; 高效液相色谱法; 柑橘; 土壤

**中图分类号:** O657.7<sup>+</sup>2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2008)05-0030-03

## Analytical Method for Determination of Ethylenethiourea in Citrus and Soil with Liquid Chromatography

WANG Zhong<sup>1</sup>, YANG Ren-bin<sup>1</sup>, LI Huan<sup>1,2</sup>, FU Qiang<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>2</sup>

(1. Institute of Agro-Environmental Protection, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128,

China; 2. Changsha Environmental Protection College, Changsha, Hunan 410004, China)

**Abstract:** The method was established for determination of ethylenethiourea in citrus and soil of citrus garden. The test was optimized and good linear relations were obtained in range from 0 mg/L to 5.35 mg/L. The detection limits (fresh Wgt) of soil, citrus pulp and citrus peel were 0.006 mg/kg, 0.008 mg/kg and 0.006 mg/kg respectively. The RSDs of samples were 5.1% and recoveries from 82.9% to 92.8%.

**Key words:** Ethylenethiourea; HPLC; Citrus; Soil

乙撑硫脲(Ethylenethiourea, ETU)是二硫代氨基甲酸酯类杀菌剂即代森类杀菌剂(EBDCs)的主要降解产物及产品中的杂质,具有致癌性、致突变性和致畸性<sup>[1-5]</sup>。ETU的测定有薄层层析色谱法(TLC)、气液相色谱法(GLC)、高效液相色谱法(HPLC)及放射性测定法,其中以GLC法为主。目前报道的GLC法主要是将ETU衍生,以衍生物形式定量分析,操作程序复杂,衍生不完全容易带来误差<sup>[6-7]</sup>。今采用HPLC法<sup>[8]</sup>测定柑橘及橘园土壤中ETU,方法简便,结果令人满意。

仪器厂;SHY-2AS型水浴恒温振荡器,金燕公司;MP-502B型电子天平(精确至0.01g),上海经科天平厂;玻璃层析柱(1.5cm×20cm)。

乙撑硫脲标准品(纯度>99.0%),美国杜邦公司;428mg/L乙撑硫脲标准溶液:准确称取乙撑硫脲标准品21.4mg于50mL容量瓶中,用甲醇定容后置冰箱中保存;甲醇,分析纯、色谱纯;石油醚,沸程60~90;乙醇、丙酮、二氯甲烷,分析纯;氟罗里硅土(60目~80目),Acros Organics公司;中性氧化铝、无水硫酸钠,分析纯。

### 1.2 色谱条件

ODS色谱柱(4.0mm×25cm×10μm);紫外

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

HP-1100型高效液相色谱仪,紫外检测器,美国惠普公司;AM-9型组织匀浆机,上海季诺科贸有限公司;RE-2000型旋转蒸发器,上海亚荣生化

收稿日期:2007-12-06;修订日期:2008-06-26

基金项目:农业部(中美合作)基金资助项目(CN060027)

作者简介:王钟(1984—),女,湖南益阳人,在读硕士生,研究方向为环境污染物质检测技术。

检测器;柱温 30 ;流动相为  $V(\text{甲醇}) : V(\text{水}) = 45 : 55$ ;流量 0.8 mL/min;检测波长 240 nm;进样体积 20  $\mu\text{L}$ 。

### 1.3 样品测定

#### 1.3.1 样品制备

土壤样品:在未使用过代森类杀菌剂的橘园取 0 cm ~ 20 cm 耕作层土壤至少 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,置冷藏室中备用。

柑橘果皮和果肉样品:在未使用过 ETU 的橘园随机摘取近成熟的柑橘果实 2.0 kg,将果皮和果肉分开,果皮切碎成  $< 0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$  的碎块,混合均匀后备用,果肉匀浆后将匀浆液混合备用。

#### 1.3.2 提取和净化

土壤样品:准确称取土壤样品 10 g (精确至 0.01 g),置于 150 mL 磨口具塞三角瓶中,加入 50 mL 重蒸甲醇,于 30 震荡提取 1 h,减压抽滤,滤渣用 30 mL 甲醇分 3 次洗涤。合并抽滤液于 250 mL 分液漏斗中,加入 5 mL 重蒸去离子水,分别用 40 mL、40 mL、30 mL 重蒸石油醚萃取 3 次,收集下层甲醇水相,旋蒸浓缩至近干,转移到刻度管中,用甲醇定容至 10 mL,摇匀待测。

柑橘果皮和果肉样品:准确称取果皮或果肉样品 10 g (精确至 0.01 g),置于 150 mL 磨口具塞三角瓶中,加入 50 mL 甲醇,于 30 震荡提取 1 h,减压抽滤,滤渣用 30 mL 甲醇分 3 次洗涤。合并抽滤液于 250 mL 分液漏斗中,加入 5 mL 重蒸去离子水,分别用 40 mL、40 mL、30 mL 重蒸石油醚萃取 3 次,收集下层甲醇水相。将收集液合并于圆底烧瓶中,旋蒸浓缩至近干,用 1 mL 甲醇溶解并无损转入层析柱,依次加入无水硫酸钠 (2 cm)、混合吸附剂 (包括 6 g 氟罗里硅土、1.5 g 中性氧化铝、0.5 g 硅胶)、无水硫酸钠 (2 cm),用 50 mL 二氯甲烷、乙醇混合溶液 (体积比为 95 : 5) 淋洗,洗脱液旋蒸浓缩至 2 mL,转移到刻度管中,用甲醇定容至 10 mL,摇匀待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

用该方法测定 0 mg/L ~ 5.35 mg/L 乙撑硫脲标准溶液系列,以峰面积对质量浓度绘制标准曲线,回归方程为  $y = 146.54x + 27.749$ ,相关系数  $r^2 = 0.9995$ 。

### 2.2 淋洗曲线

用 20 mL 石油醚淋洗层析柱,待液面至无水硫酸钠层时,加入 42.8 mg/L 乙撑硫脲标准溶液 1 mL,用 25 mL 石油醚、丙酮混合溶液 (体积比为 4 : 1) 多次洗涤烧瓶和层析柱,弃去流出液。用 80 mL 二氯甲烷、乙醇混合溶液 (体积比为 95 : 5) 淋洗,以 10 mL 为单位依次收集淋洗液,浓缩定容后测定。以淋出液体积对乙撑硫脲回收率作柱层析淋洗曲线,结果表明,乙撑硫脲主要集中在 20 mL ~ 50 mL 被淋出,用 60 mL 淋洗液即可将 98.9% 的乙撑硫脲从层析柱中淋洗下来。该试验选用 50 mL 淋洗液。淋洗曲线见图 1。

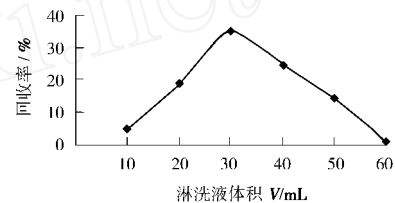


图 1 淋洗曲线

### 2.3 检出限

用该方法从高至低依次测定乙撑硫脲标准溶液系列,峰面积依次减小,将最小峰面积所对应的标准溶液质量浓度作为此检测条件下乙撑硫脲的检出限,为 0.005 mg/L。在该试验条件下,橘园土壤、橘皮、橘肉样品的检出限 (以鲜重计) 分别为 0.006 mg/kg、0.008 mg/kg、0.006 mg/kg。

### 2.4 精密度与加标回收试验

在空白对照样品中添加不同质量浓度的乙撑硫脲标准溶液,作精密度与加标回收试验,测定结果符合农药残留量分析的技术要求<sup>[7]</sup>。精密度与加标回收试验结果见表 1。乙撑硫脲标样、空白样、加标样高效液相色谱峰见图 2(a)(b)(c)。

表 1 精密度与加标回收试验结果 ( $n = 5$ )

样品	加标值 / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回收率 /%					平均回收率 /%	RSD /%
土壤	0.100	81.6	81.3	80.8	86.8	88.0	83.7	2.9
	0.500	82.2	85.8	75.6	93.1	89.6	85.3	5.1
	4.00	81.7	85.4	79.5	81.9	89.1	83.5	1.9

续表

样品	加标值 / (mg · L <sup>-1</sup> )	回收率 / %					平均回收率 / %	RSD / %
橘肉	0.100	80.8	81.4	84.3	86.0	82.1	82.9	1.8
	0.500	83.3	80.1	96.3	85.3	84.7	85.9	4.1
	4.00	87.2	91.4	103	91.7	85.8	91.8	4.5
橘皮	0.100	85.3	81.7	84.6	85.2	83.3	84.0	1.1
	0.500	81.3	85.6	89.4	98.3	86.1	88.1	4.5
	4.00	101	95.4	86.2	91.3	90.2	92.8	4.4

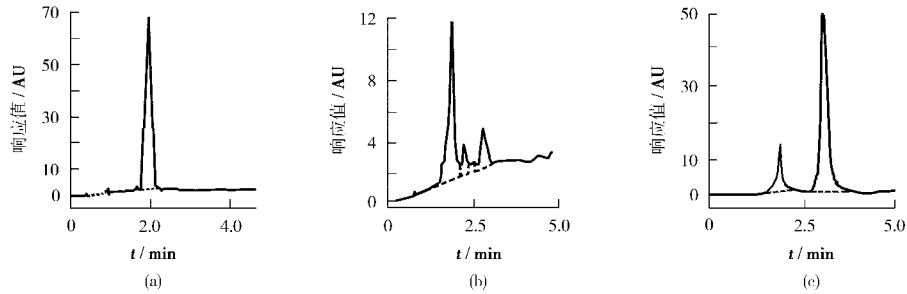


图 2 乙撑硫脲标样、空白样、加标样高效液相色谱谱峰

### 3 结论

采用高效液相色谱法测定柑橘果皮、果肉及橘园土壤中的乙撑硫脲残留,方法简便快速,精密度与准确度均符合要求,可用于其他水果、蔬菜的农药残留及环境检测。

#### [参考文献]

[1] 杨仁斌,郭正元,刘毅华,等. 速霸螨水乳剂在柑橘及土壤中的残留动态研究 [J]. 农药学学报, 2004 (6): 58 - 62.  
 [2] 丁夏萍,王万友,许梅. 农药代森锰锌中杂质 ETU 的高效液相色谱分析 [J]. 农药分析, 2007 (2): 32 - 33.  
 [3] APREA C, BETTA A, CATENACCI G, et al. Urinary excretion

of ethylenethiourea in five volunteers on a controlled diet (multicentric study) [J]. Sci Total Environ, 1997 (203): 167 - 179.

[4] NEBBIA C, FNK-GREMMELS J. Acute effects of low doses of zineb and ethlenethiourea in the male rat [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1996 (56): 847 - 852.  
 [5] 任铁真,岳永德. 乙撑硫脲的降解和残留分析研究 [J]. 安徽农业大学学报, 2001, 28 (3): 242 - 245.  
 [6] 樊德方. 农药残留量分析与检测 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1982: 18 - 20.  
 [7] 曹爱华,徐光军,李义强,等. 代森锰锌在烟草中的残留分析 [J]. 烟草科技, 2005 (7): 24 - 26.  
 [8] 陆梅,丁长春. 高效液相色谱法测定水中 4 种酰胺类除草剂 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19 (3): 35 - 36.

#### (上接第 24 页)

compounds [J]. Inter J Environ Anal Chem, 1983, 11 (4): 251 - 262.  
 [15] 傅家谟,盛国英,成玉,等. 粤港澳地区大气环境中有机污染物特征与污染源追踪的初步研究 [J]. 气候与环境研究, 1997, 2 (1): 16 - 22.  
 [16] 张枝焕,陶澍,叶必雄,等. 土壤和沉积物中烃类污染物的主要来源与识别标志 [J]. 土壤通报, 2004, 35 (6): 793 - 798.  
 [17] PEROLA C V, DAVIZ, MARIA F P, et al. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from

the metropolitan area of São Paulo City, Brazil [J]. Atmospheric Environment, 2003 (37): 3009 - 3018.

[18] WITT G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea [J]. Mar Pollut Bull, 1995, 31 (4 - 12): 237 - 248.  
 [19] LONG E R, MACDONALD D D, SMITH S L, et al. Incidence of adverse biological effects with ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. Environ Manage, 1995, 19 (1): 81 - 97.