

高效液相色谱法测定稻米和稻田水土中多菌灵残留

刘双双 杨仁斌* 傅强 陈海平

(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测定稻米和稻田水土中的多菌灵残留,用稀盐酸溶液提取,经液液分配净化,外标法定量。多菌灵的峰面积与进样质量在 0.15 ng ~ 220 ng 范围内呈线性相关。在稻田水、土壤和稻米中的最低检出质量比分别为 0.01 mg/kg、0.01 mg/kg 和 0.02 mg/kg。3 个质量水平的加标回收试验结果表明,多菌灵在稻田水样中的平均回收率为 87.1% ~ 93.0%, RSD 为 3.3% ~ 3.8%; 在土壤中的平均回收率为 84.8% ~ 91.9%, RSD 为 1.4% ~ 4.1%; 在稻米中的平均回收率为 83.9% ~ 89.6%, RSD 为 1.8% ~ 5.5%。

关键词: 多菌灵; 高效液相色谱法; 稻米; 水质; 土壤

中图分类号: O657.7⁺²

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2012)05-0049-04

Determination of Carbendazim Residue in Paddy Water , Soil and Rice by HPLC

LIU Shuang-shuang , YANG Ren-bin* , FU Qiang , CHEN Hai-ping

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

Abstract: A method for determining carbendazim residue in water , soil , and rice was developed by HPLC using external standard method for quantitation. Samples were extracted with the mixed solution of methanol and dilute hydrochloric acid. The extracts cleaned up by liquid to liquid separation. The relation of carbendazim peak area and sample injective quality exhibited linearity in a range between 0.15 ng and 220 ng. The minimum detection mass ratio of carbendazim for paddy water was 0.01 mg/kg , for soils 0.01 mg/kg and for rice 0.02 mg/kg. Test results of spiked recoveries of 3 levels indicated that average spiked recoveries of carbendazim in paddy water ranged between 87.1% and 93.0% , in soils between 84.8% and 91.9% , and in rice between 83.9% and 89.6% . The RSD of carbendazim in paddy water ranged 3.3% and 3.8% , in soils between 1.4% and 4.1% , and in rice between 1.8% and 5.5% .

Key words: Carbendazim; High performance liquid chromatography; Rice; Water quality; Soils

多菌灵 (Carbendazim) 是一种高效、低毒、广谱、内吸性苯并咪唑类杀菌剂,其作用机理是干扰病原菌有丝分裂中纺锤体的形成,影响细胞分裂,起到杀菌作用。多菌灵能防治水稻、棉花、蔬菜、果树等多种作物的多种病害,尤其对子囊菌和半知菌引起的病害有较好的防治效果^[1],与此同时,它对哺乳动物有一定的毒性^[2]。因此,农产品中多菌灵残留检测越来越受到重视^[3]。水稻作为人类的主要粮食作物,栽种面积广泛,其病害防治大量使用多菌灵,若操作不当,则会在稻米中残留。我国、日本及欧盟都分别制定了多菌灵的残留限量标

准^[4-5],最低残留限量为 0.1 mg/kg。

水稻中多菌灵残留分析暂未见报道,有文献报道多菌灵在油菜^[6]、小麦^[7-8]等作物上的残留检测。目前测定多菌灵残留量的主要方法有紫外-可见分光光度法、气相色谱法、高效液相色谱法、液质联用法等^[9-12]。紫外-可见分光光度法选择性

收稿日期: 2011-06-09; 修订日期: 2012-06-26

基金项目: 农业部农药残留基金资助项目(2009F246)

作者简介: 刘双双(1985—),女,四川绵阳人,在读硕士,研究方向为环境污染治理。

* 通讯作者: 杨仁斌 E-mail: yrb4806@yahoo.com.cn

差 样品前处理复杂 检测周期长; 气相色谱法需衍生 操作步骤繁琐; 液质联用法虽然准确度和灵敏度高, 但仪器价格昂贵。今采用高效液相色谱法^[13-14]测定稻米和稻田水土中的多菌灵残留, 方法简便实用。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

HP-1100 型高效液相色谱仪, 带紫外检测器和 HP 化学工作站, 美国惠普公司; SHY-2AS 型水浴恒温振荡机, 江苏环保仪器厂; PYS-DHG-9101-1SA 型电热恒温鼓风干燥箱, 广东韶关科力实验仪器有限公司; RE-52 型旋转蒸发器, 上海青浦沪西仪器厂。

多菌灵标准品(纯度 >99.0%), 农业部农药检定所提供; 甲醇, 色谱纯; 盐酸、乙酸乙酯、二氯甲烷、氢氧化钠、无水硫酸钠, 均为分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 样品前处理

水样: 取稻田水, 经定性快速滤纸过滤后, 准确量取 50 mL 于 250 mL 分液漏斗中。添加 60 mL 0.1 mol/L 盐酸溶液, 充分摇动混合, 依次加入 30 mL、20 mL、20 mL 乙酸乙酯, 振荡萃取 3 次, 弃去有机相。用 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液调节水相 pH 值至 6.5~7, 再依次加入 30 mL、20 mL、20 mL 乙酸乙酯, 振荡萃取 3 次, 合并萃取液, 经旋转蒸发器蒸至近干, 用甲醇定容至 5 mL 待测。

土壤、稻米样品: 取稻田土样, 除去砂砾及植物残体, 将稻米粉碎。准确称取制备好的土样 50 g、稻米 10 g, 分别置于 250 mL 具塞三角瓶中。添加 60 mL 0.1 mol/L 盐酸溶液, 于 30 °C 恒温振荡提取 1 h, 经布氏漏斗减压过滤后, 滤液转移至 250 mL 分液漏斗中, 后续处理步骤同水样。

1.2.2 液相色谱条件

不锈钢色谱柱(250 mm × 4 mm), 内填充 ODS Hypersid(5 μm); 流动相为甲醇/水混合溶液(体积比 1:1); 流量 0.8 mL/min; 柱温 25 °C; 检测波长 280 nm; 进样体积 20 μL。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理条件优化

2.1.1 溶剂选择

多菌灵微溶于丙酮、乙酸乙酯、氯仿等有机试

剂, 可溶于无机酸和乙酸等有机酸。参考文献[6-8]通过多次试验, 比较了稀盐酸、甲醇、乙酸乙酯、二氯甲烷、丙酮、乙腈等溶剂对稻田水、土壤和稻米中多菌灵的提取及净化效果。结果表明, 以稀盐酸为提取剂, 提取系统偏酸性, 提取效果很好, 经添加乙酸乙酯液液分配, 能达到较好的净化效果。该方法可省略文献[6-8]报道的多菌灵残留分析中采用的过柱操作, 节约了试剂, 简化了操作步骤, 缩短了测试时间。

2.1.2 溶剂用量

比较了不同体积(40 mL、50 mL、60 mL、70 mL、80 mL)稀盐酸溶液对多菌灵提取效果的影响。结果表明, 随着试剂体积增加, 多菌灵的加标回收率逐渐升高; 当试剂体积为 60 mL 时, 回收率均达 80% 以上; 继续增加试剂体积, 提取效果无明显变化。

2.1.3 提取时间

比较了不同提取时间(0.5 h、1 h、2 h、6 h、12 h、24 h)对提取效果的影响。结果表明, 无论低浓度还是高浓度加标试样, 采用稀盐酸溶液振荡提取 1 h, 多菌灵基本完全提取, 不需要因浓度增加而延长提取时间。相比甲醇加碱液^[7]提取, 该方法缩短了测试时间, 节约了能源。

2.2 标准曲线与色谱图

多菌灵标准色谱峰见图 1, 其相对保留时间为 7.513 min。在上述色谱条件下, 多菌灵峰面积与进样质量在 0.15 ng ~ 220 ng 范围内线性关系良好, 回归方程为 $y = 87.4x + 5.29$, 相关系数 $R^2 = 0.9999$ 。

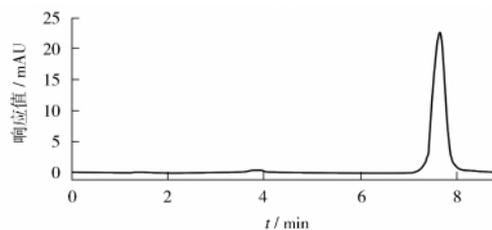


图 1 多菌灵标准色谱峰

Fig. 1 Chromatogram of carbendazim

2.3 方法灵敏度

在上述色谱条件下, 多菌灵的最低检出质量为 1×10^{-10} g ($S/N = 3$), 通过最低浓度添加试验得到样品最低检出质量比为 0.01 mg/kg。游子涵

等^[6]报道油菜中多菌灵的最低检出质量为 2×10^{-10} g,最低检出质量比为 0.01 mg/kg;余向阳等^[7]报道小麦中多菌灵的最低检出质量为 1.5×10^{-10} g 样品最低检出质量比为 0.015 mg/kg。表明该方法的灵敏度符合农药残留分析的要求。

2.4 精密度与加标回收试验

按 0.050 mg/kg、0.500 mg/kg、1.00 mg/kg 3 个水平分别对空白稻田水、土壤和稻米样品加标,用上述方法进行前处理和高效液相色谱测定,外标法定量,平行测定 5 次,结果见表 1。

表 1 多菌灵在稻田水、土壤和稻米中的回收率

Table 1 Recoveries of carbendazim in rice field, soils and rice samples

样品	添加质量比 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	回收率/%					平均回收率/%	RSD/%
水样	0.050	91.2	88.3	92.9	97.3	95.1	93.0	3.7
	0.500	90.2	85.9	93.3	90.2	87.1	89.3	3.3
	1.00	84.2	88.7	89.2	90.5	82.7	87.1	3.8
土壤	0.050	92.5	89.9	93.2	92.7	91.4	91.9	1.4
	0.500	90.6	88.5	83.2	87.4	92.8	88.5	4.1
	1.00	82.8	86.1	88.4	84.9	81.6	84.8	3.2
稻米	0.050	89.4	87.8	88.4	90.6	91.8	89.6	1.8
	0.500	88.7	82.6	82.9	91.9	92.8	87.8	5.5
	1.00	82.5	84.6	81.9	90.5	80.2	83.9	4.8

2.4.1 稻田水中多菌灵加标回收试验

采用 0.1 mol/L 盐酸溶液提取,调节水样 pH 值呈酸性,可大幅提升多菌灵的加标回收率。用乙酸乙酯多次萃取,能很好地去除杂质。多菌灵在稻田水样中的平均加标回收率为 87.1% ~ 93.0%,RSD 为 3.3% ~ 3.8%。空白水样和加标样品色谱峰见图 2(a)(b)。

适量的稀盐酸溶液能很好地从土壤样品中提取出多菌灵,经乙酸乙酯萃取,可省去复杂的过柱操作,净化效果不受影响。多菌灵在稻田土壤样品中的平均加标回收率为 84.8% ~ 91.9%,RSD 为 1.4% ~ 4.1%。空白土壤和加标样品色谱峰见图 3(a)(b)。

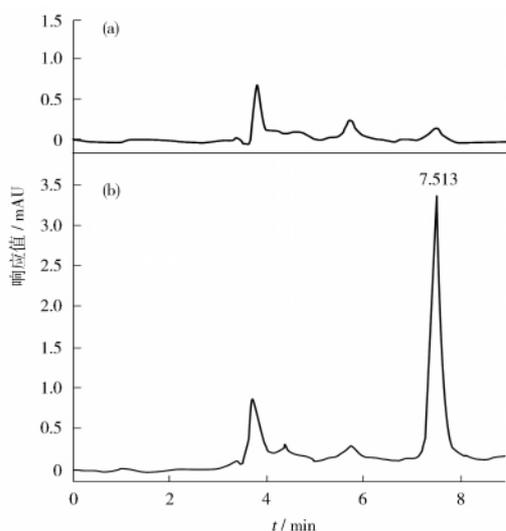


图 2 空白水样和加标样品色谱峰

Fig. 2 Chromatogram of blank water and spiked water samples

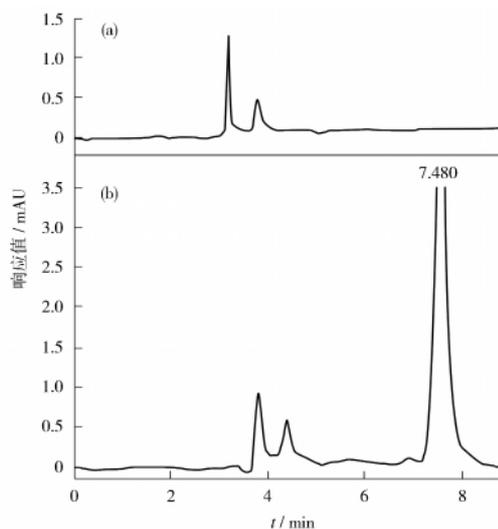


图 3 空白土壤和加标样品色谱峰

Fig. 3 Chromatogram of blank soils and spiked soil samples

2.4.2 稻田土壤中多菌灵加标回收试验

2.4.3 稻米中多菌灵加标回收试验

适量的稀盐酸从稻米中提取多菌灵的效果很

好 经乙酸乙酯多次萃取,多菌灵检测不受杂质影响。多菌灵在稻米中的平均加标回收率为 83.9% ~ 89.6%,RSD 为 1.8% ~ 5.5%。空白稻米和加标样品色谱峰见图 4(a)(b)。

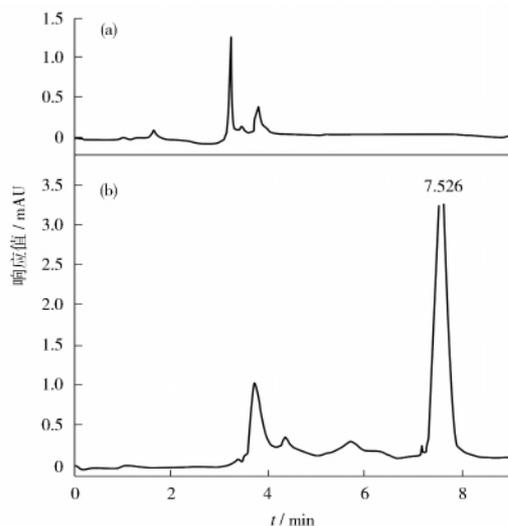


图4 空白稻米和加标样品色谱峰

Fig. 4 Chromatogram of blank rice and spiked rice samples

3 结语

多菌灵属于弱碱性有机物,可以在酸性条件下成盐而溶于水。利用该性质,采用适量稀盐酸提取稻田水、土壤和稻米样品中的多菌灵,继而进行酸碱分配净化,提取和净化效果较好,省去了繁琐的过柱步骤,降低了试验成本。

采用高效液相色谱法测定多菌灵,最小检出质量为 1×10^{-10} g。多菌灵在稻田水、土壤和稻米中的最低检出质量比分别为 0.01 mg/kg、0.01 mg/kg 和 0.02 mg/kg,3 个质量水平加标的平均回收率为 83.9% ~ 93.0%,RSD 为 1.4% ~ 5.5%。该方法的灵敏度、精密度与准确性均符合农药残留分析的

要求,适用于水稻中多菌灵农药残留量的检测与安全监控。

[参考文献]

- [1] 刘乾开,朱国念. 新编农药使用手册[M]. 2版. 上海: 上海科学技术出版社,1999: 309.
- [2] 吴丽明,黄伯俊. 多菌灵对小鼠精子形态及雄鼠生育力的影响[J]. 职业医学,1992,19(1): 11-12.
- [3] 任晓萍,余向阳,蔺经,等. 桃中多菌灵残留动态和最终残留分析[J]. 江苏农业学报,2009,25(3): 665-667.
- [4] 王海萍,杨仁斌,余佳荣,等. 20%高渗乙蒜素乳油在水稻植株、稻米、稻壳、稻田水及土壤中的残留检测及消解动态[J]. 农药学报,2008,10(4): 455-459.
- [5] 张志恒. 农药合理使用规范和最高残留限量标准[M]. 北京: 化学工业出版社,2007: 41-47.
- [6] 游子涵,陈智东,柳训才,等. 油菜植株及其土壤中多菌灵残留检测及动态[J]. 农药,2006,45(8): 552-553.
- [7] 余向阳,骆爱兰,刘贤进. 小麦中多菌灵残留量的 HPLC 分析方法研究[J]. 现代农药,2004,3(1): 17-19.
- [8] 张玉婷,郭永泽,刘磊,等. 50%多菌灵 WP 在小麦和土壤中残留动态研究[J]. 天津农业科学,2007,13(4): 52-54.
- [9] 中华人民共和国国家进出口商品检验局. SN 0220-93 出口水果中多菌灵残留量检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社,1994.
- [10] 刘晓松,童张法,郑玲,等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定噻菌灵和多菌灵在浓缩萝卜汁中的残留量[J]. 分析科学学报,2007,23(3): 311-314.
- [11] 中华人民共和国农业部. NY/T 1453-2007 蔬菜及水果中多菌灵等 16 种农药残留测定 液相色谱-质谱-质谱联用法[S]. 北京: 中国标准出版社,2007.
- [12] VENEZIANO A, VACCA G, ARANA S, et al. Determination of carbendazim, thiabendazole and thiophanate-methyl in banana (*Musa acuminata*) samples imported to Italy[J]. Food Chem, 2004, 87(3): 383-386.
- [13] 徐浩然,杨仁斌,廖海玉,等. 高效液相色谱法测定土壤中阿维菌素残留[J]. 环境监测管理与技术,2011,23(1): 51-53.
- [14] 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.

· 简讯 ·

日本研究人员发现碳纤维净水的机制

新华网消息 碳纤维能够附着微生物和污泥,净化水质的能力非常强。日本名古屋大学等机构研究人员日前报告说,他们弄清了碳纤维容易吸附微生物的工学机制。

研究人员发现,碳纤维与丙烯纤维、聚酰胺纤维和聚乙烯纤维等合成纤维相比,对微生物的吸附速度是后者的 1.5 倍至 10 倍。研究人员检测了水中微生物和纤维表面的电性,结果发现它们都是带负电,所以互相排斥的力在发挥作用,但碳纤维所带的负电比丙烯纤维、聚酰胺纤维和聚乙烯纤维要少得多,碳纤维和微生物之间互相吸引的“分子间力”则比其他纤维要强,所以微生物更易附着。

摘自 www.jshb.gov.cn 2012-09-03