

◆ 环境与残留 ◆

# 固相萃取-气相色谱法测定油料和植物油中草除灵

韦丹青, 胡永健, 杨亚琴, 刘进玺, 王会锋, 冯书惠, 曹秀, 钟红舰\*

(河南省农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所, 郑州 450002)

**摘要:**建立了固相萃取-气相色谱法测定油料和植物油中草除灵残留量。油料和植物油中草除灵残留分别经乙腈、正己烷饱和乙腈溶液提取, 弗罗里硅土固相萃取柱净化, 气相色谱-电子捕获检测器检测, 外标法定量。结果表明, 在0.001~0.10 mg/L范围内, 草除灵的峰面积与质量浓度呈良好的线性关系, 相关系数为0.999 4。草除灵在2种不同基质中的平均回收率为74.4%~110.9%, 相对标准偏差为3.1%~6.8%, 方法的定量限为0.05 mg/kg。本方法为油料和植物油中草除灵残留量的有效检测方法。

**关键词:**草除灵; 油料; 植物油; 固相萃取; 气相色谱

中图分类号: TQ 450.2+63 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2018.02.013

## Determination of Benazolin-ethyl Residues in Oilseed and Oil by Solid Phase Extraction-Gas Chromatography

WEI Dan-qing, HU Yong-jian, YANG Ya-qin, LIU Jin-xi, WANG Hui-feng, FENG Shu-hui, CAO Xiu, ZHONG Hong-jian\*  
(Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** A method was developed by solid phase extraction-gas chromatography for determination of benazolin-ethyl in oilseed and oil. The analytes were extracted with acetonitrile, acetonitrile/*n*-hexane saturated solution, cleaned up on Florisil SPE column, then analyzed by GC-ECD. The results demonstrated that the calibration curve was linear with the correlation coefficient of 0.999 4. The average recoveries of benazolin-ethyl in two matrixes were 74.4%-110.9%, and the relative standard deviations were 3.1%-6.8%. The limit of quantification (LOQ) of the method was 0.05 mg/kg. This method was suitable and effective for the determination of benazolin-ethyl residues in oilseed and oil.

**Key words:** benazolin-ethyl; oilseed; oil; solid phase extraction; gas chromatography

草除灵(benazolin-ethyl)化学名称为4-氯-2-氧代苯并噻唑-3-基乙酸乙酯, 分子式为 $C_{11}H_{10}ClNO_3S$ , 商品名好实多、高特克等。其为选择性、内吸传导型芽后除草剂, 用于油菜、苜蓿等防除多种一年生阔叶杂草<sup>[1]</sup>。草除灵对油菜田猪殃殃和繁缕等高效, 对油菜安全<sup>[2-3]</sup>。虽然草除灵相对安全, 但长期使用也会造成一定的污染, 国内国际相关限量标准也相继出台。我国规定草除灵在油菜籽中的最大残留限量为0.2 mg/kg<sup>[4]</sup>。2004年, 草除灵被欧盟列入禁止销售和使用的农药。有关草除灵原药及制剂的液相、气

相色谱检测方法已有报道<sup>[5-7]</sup>, 但是对草除灵残留量的测定及其降解的研究甚少<sup>[8-10]</sup>。本文中草除灵残留采用乙腈提取, 弗罗里硅土柱净化, 气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)测定, 建立气相色谱定量分析油料和植物油中草除灵残留量的方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

固相萃取(SPE)柱(弗罗里硅土, 1 000 mg, 6 mL), 上海月旭公司。油菜籽、大豆油, 市售产品。草

收稿日期: 2017-11-14

基金项目: 2017年河南省农业科学院自主创新专项基金(2017ZC62)

作者简介: 韦丹青(1990—), 女, 河南省许昌市人, 硕士, 主要从事农产品安全研究工作。E-mail: weidq0125@foxmail.com

通讯作者: 钟红舰(1971—), 男, 广州市人, 副研究员, 硕士, 主要从事农产品安全研究工作。E-mail: 80456811@163.com

除灵标准品(>99.5%),德国Dr. Ehrenstorfer公司;乙腈(色谱纯)默克化工技术(上海)有限公司;正己烷(色谱纯)赛默飞世尔科技(中国)有限公司;丙酮(色谱纯)美国J. T. Baker公司;其余试剂为分析纯,超纯水由Milli-Q超纯水系统制。

## 1.2 仪器与设备

岛津GC-2010 Plus气相色谱仪(配ECD检测器),日本Shimadzu公司;色谱柱TR-5ms(30 m×0.25 mm,0.25 μm)美国Thermo Fisher Scientific公司;分析天平(精度0.000 1 g)瑞士Sartorius公司;分析天平(精度0.01 g)英国艾德姆衡器(武汉)有限公司;自动均质仪,美国Tomtec公司;Milli-Q超纯水发生器,美国Millipore公司;RE-52AA型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;QGC-12T氮气吹干仪,上海全岛公司;HY-6双层摇瓶机,金坛市医疗仪器厂;GL-21B高速冷冻离心机,上海安亭科学仪器厂;SK-1快速混匀器,金坛市中大仪器厂;SHB-循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司。

## 1.3 试验方法

### 1.3.1 溶液的配制

称取草除灵标准品10 mg(精确至0.000 1 g),用丙酮溶解并定容至10 mL,制得1 g/L的标样储备液,于4℃避光储存。根据需要,将储备液用正己烷稀释成不同质量浓度的标样工作溶液,即用即配。

2%丙酮正己烷溶液:量取丙酮2 mL,用正己烷溶解并定容至100 mL。

6%丙酮正己烷溶液:量取丙酮6 mL,用正己烷溶解并定容至100 mL。

### 1.3.2 样品前处理

#### 1.3.2.1 样品的提取

将油料样品粉碎,使其通过425 μm的标准网筛。称取粉碎油料样品5.00 g(精确至0.01 g)于100 mL均质瓶中,加入20 mL水浸泡2 h。加入50 mL乙腈,在匀浆机中高速匀浆2 min后过滤,滤液收集到装有5~7 g氯化钠的100 mL具塞量筒中,盖上塞子,剧烈振荡1 min,在室温下静置30 min,使乙腈相和水相分层。从具塞量筒中吸取10 mL乙腈溶液,转入圆底烧瓶,40℃水浴旋转蒸发至近干,加入2.0 mL正己烷,盖上铝箔,待净化。

称取搅拌均匀的植物油样品2.00 g(精确至0.01 g)于100 mL离心管中,加入10 mL正己烷溶解后,再加入50 mL正己烷饱和乙腈溶液,充分混合后振荡30 min,3 000 r/min离心5 min,吸取10 mL乙腈溶液,转入圆底烧瓶中,40℃水浴旋转蒸发至近干,加入

2.0 mL正己烷,盖上铝箔,待净化。

#### 1.3.2.2 样品的净化

将弗罗里硅土萃取柱(1 000 mg,6 mL)依次用5 mL丙酮+正己烷(体积比为1:9)、5 mL正己烷活化,当溶剂液面至柱吸附层表面时,立即倒入1.3.2.1中待净化溶液,用5 mL 2%丙酮正己烷溶液冲洗烧杯后淋洗弗罗里柱,然后用10 mL 6%丙酮正己烷溶液洗脱,收集全部洗脱液,40℃水浴中氮气吹干,用正己烷定容至2.0 mL,待GC-ECD测定。

#### 1.3.3 色谱条件

色谱柱:TR-5ms柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm);检测器:ECD检测器,温度310℃。载气为N<sub>2</sub>(>99.999%)。流速1.0 mL/min。进样体积1 μL,不分流模式进样,进样口温度280℃。升温程序:初始柱温为120℃,保持1 min;然后以20℃/min升至240℃;再以3℃/min升至270℃,保持1 min;最后以20℃/min升至290℃,保持1 min。在上述色谱条件下,草除灵的保留时间为9.958 min。0.01 mg/L草除灵标样溶液色谱图见图1。

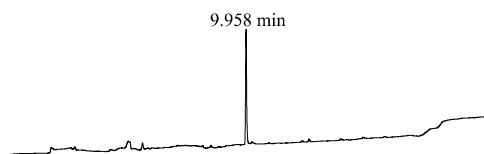


图1 0.01 mg/L 草除灵标样溶液谱图

## 2 结果与分析

### 2.1 提取溶剂的选择

在农药残留分析中,常以甲醇、乙腈、丙酮、乙酸乙酯等作为提取溶剂。由于乙腈对农药的提取效率高,并能有效减少油脂与色素的干扰,且在氯化钠饱和的状态下,乙腈能与水清晰分层,而不需要引入非极性溶剂<sup>[1]</sup>。因此,本试验选择乙腈作为提取溶剂。油料选取油菜籽样品,植物油选取大豆油样品进行试验。试验结果证明:乙腈对油菜籽样品中草除灵的提取效果很好,能满足农药残留检测的要求。乙腈提取大豆油样品时会溶解部分油脂,对样品净化及分析造成一定的干扰,因此使用正己烷饱和乙腈溶液作为提取溶剂,则提取液中的油脂含量大大减少。

### 2.2 净化柱及淋洗液的选择

弗罗里硅土柱又称硅镁复合吸附剂,可从非水溶液中吸附低极性和中等极性化合物,具有灵敏度高,吸附容量大,稳定性好等特点<sup>[12]</sup>。其常用于农

药残留检测的净化、分离等,尤其适用于有机氯类农药。采用不同洗脱溶剂进行弗罗里硅土柱净化效果验证。选用弗罗里硅土柱(1 000 mg, 6 mL),依次用5 mL丙酮+正己烷(体积比1:9)、5 mL正己烷活化,将2 mL质量浓度0.025 mg/L的草除灵标样溶液(正己烷为溶剂)转入弗罗里硅土柱,然后用5 mL不同体积分数的丙酮正己烷溶液洗脱,收集洗脱液,蒸干后用正己烷溶解,待GC-ECD测定。回收率结果见表1。

表1 不同体积分数的丙酮正己烷溶液洗脱对回收率的影响 %

洗脱溶剂	正己烷	2%丙酮 正己烷	4%丙酮 正己烷	6%丙酮 正己烷	8%丙酮 正己烷
回收率	0	13	85	98	104

由表1可知,5 mL 6%丙酮正己烷溶液可将目标物洗脱完全,8%丙酮正己烷溶液极性更大,会有相对多的杂质被洗脱。

### 2.3 线性相关性测定

用1 mg/L标样储备液配制质量浓度分别为0.001, 0.005, 0.01, 0.02, 0.06, 0.10 mg/L草除灵标样溶液,各取1  $\mu$ L进行气相色谱测定。以草除灵色谱峰的峰面积为纵坐标,标样溶液质量浓度为横坐标,绘制标准曲线(见图2)。结果显示,草除灵的质量浓度与峰面积呈良好的线性关系,线性方程为 $y=7\ 233\ 498\ x+15\ 621$ ,相关系数为0.999 4。

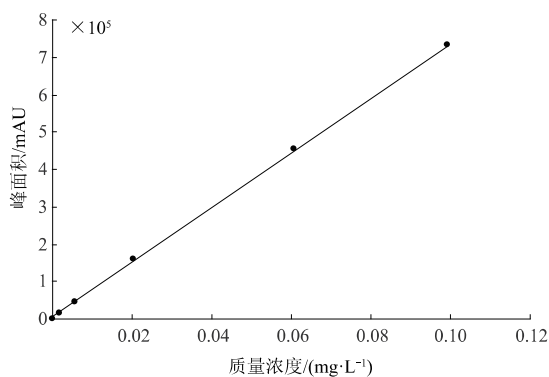


图2 草除灵标准曲线

在上述色谱条件下,草除灵的最小检出量为 $1.0 \times 10^{-12}$  g;在上述提取方法和测定条件下,草除灵的定量限(LOQ)为0.05 mg/kg。

### 2.4 方法准确度和精密度测定

选取油菜籽和大豆油空白样品,以0.05, 0.10, 0.20, 0.40 mg/kg为添加水平进行回收率试验。样品添加草除灵后,涡旋30 s,静置30 min,待草除灵被样品充分吸收后,按照上述样品前处理方法和仪器条

件进行测定,每个水平重复5次,结果见表2。

表2 方法加标回收率和相对标准偏差( $n=5$ )

基质	添加水平/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	回收率/%					平均回 收率/%	RSD/ %
		1	2	3	4	5		
油菜籽	0.05	85.3	76.0	78.1	85.5	74.1	79.8	6.6
	0.10	71.3	83.3	82.4	78.3	81.9	79.5	6.2
	0.20	75.5	77.5	73.1	71.6	75.4	74.6	3.1
	0.40	73.0	73.5	79.8	70.3	75.2	74.4	4.7
大豆油	0.05	100.2	92.0	100.7	111.3	103.0	101.4	6.8
	0.10	102.1	110.5	106.1	101.0	103.8	104.7	3.6
	0.20	117.0	116.9	111.0	105.5	104.0	110.9	5.5
	0.40	104.6	110.8	110.5	117.2	105.5	109.7	4.6

由表2可知:草除灵的平均回收率为74.4%~110.9%,相对标准偏差为3.1%~6.8%。方法符合农药残留检测的要求。油菜籽和大豆油空白样品及添加色谱图见图3~图6。

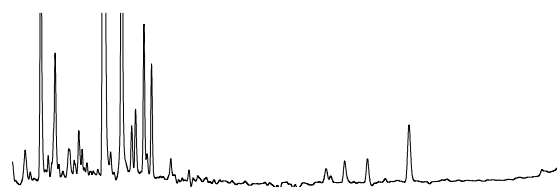


图3 油菜籽空白谱图

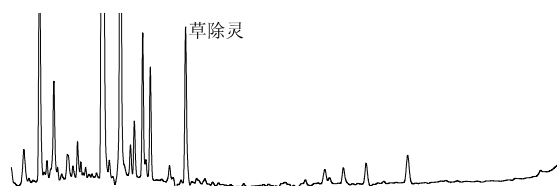


图4 油菜籽添加草除灵(0.1 mg/kg)谱图



图5 大豆油空白谱图

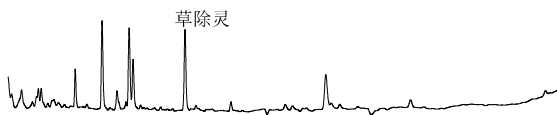


图6 大豆油添加草除灵(0.1 mg/kg)谱图

## 3 结论

本文建立了油料和植物油中草除灵残留量的气相色谱检测方法。此方法的回收率为74.4%~110.9%,相对标准偏差为3.1%~6.8%,LOQ为0.05 mg/kg。结果表明,本方法可满足油料和植物油中草

(下转第53页)

### 2.3 对玉米的安全性

施药后观察发现,各处理区玉米生长正常,与空白对照区相比无明显差异。结果表明,在试验剂量下,各药剂处理对鲜食玉米生长安全。

### 3 小结与讨论

2017年首次开展无人机防治鲜食玉米灌浆期病虫害试验。试验发现,使用无人机进行鲜食玉米灌浆期病虫害的防治能解决玉米灌浆期施药困难的问题,20%氯虫苯甲酰胺SC对为害鲜食玉米雌穗的主要害虫有较好的防治效果,显著提高了鲜食玉米的商品性,300 g/L苯甲·丙环唑EC对玉米南方锈病有较好的防治效果。20%氯虫苯甲酰胺SC、300 g/L苯甲·丙环唑EC对玉米安全,可以在生产上推广

应用。

此试验对使用无人机防治普通玉米后期病虫害有一定的借鉴意义,能够解决玉米后期因为玉米植株高、环境郁闭无法开展人工防治的难题。

#### 参考文献

- [1] 赵士文,陈秀琳,陈丽慧,等.陕西省关中夏玉米后期钻蛀性害虫的发生及不同玉米品种的抗虫性调查[J].植物保护,2017,43(5):164-168.
- [2] 刁春友,朱叶芹,等.农作物主要病虫害预测预报与防治[M].南京:江苏科学技术出版社,2006.
- [3] 张泽溥.应用新复极差分析方法一例——一答读者问[J].植物保护,1991,17(3):36-37.

(责任编辑:顾林玲)

(上接第47页)

除灵残留量的分析要求。

#### 参考文献

- [1] Schnitzler F, Lavorenti A, Berns A E, et al. The Influence of Maize Residues on the Mobility and Binding of Benazolin: Investigating Physically Extracted Soil Fractions [J]. Environmental Pollution, 2007, 147 (1): 4-13.
- [2] 张宏军,朱文达,喻大昭,等.烯草酮·草除灵防除油菜田杂草的效果[J].湖北农业科学,2008,47(4):424-426.
- [3] 杨赉,施娟娟,李明,等.草除灵废水可生物降解性及共基质代谢作用快速测定研究[J].现代农药,2002,1(2):30-33.
- [4] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,中华人民共和国农业部,国家食品药品监督管理总局.GB 2763—2016 食品中农药最大残留限量[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [5] 魏翔.草除灵的液相色谱分析[J].山东化工,2003,32(1):30-32.
- [6] Cai T M, Qian L H, Cai S, et al. Biodegradation of Benazolin-ethyl

by Strain *Methyloversatilis* sp. cd-1 Isolated from Activated Sludge [J]. Current Microbiology, 2011, 62: 570-577.

- [7] 杨开莲,谢承礼,周岳明.草除灵的气相色谱分析[J].云南化工,2007,34(1):58-59.
- [8] 孙惠青,李义强,徐广军,等.高效液相色谱法测定草除灵在土壤中降解规律[J].农药,2012,51(8):587-589.
- [9] 黄雪,罗俊凯,龚道新,等.高效液相色谱法测定土壤中草除灵和高效氯吡甲禾灵的残留量[J].农药学报,2013,15(1):125-128.
- [10] 孙惠青,李义强,徐广军,等.草除灵在油菜植株、油菜籽及土壤中残留分析方法研究[J].农药科学与管理,2012,33(8):22-24.
- [11] Beyer A, Biziuk M. Applications of Sample Preparation Techniques in the Analysis of Pesticides and PCBs in Food [J]. Food Chem, 2008, 108 (2): 669-680.
- [12] Doong R A, Lee C Y. Determination of Organochlorine Pesticide Residues in Foods Using Solid-Phase Extraction Cleanup Cartridges [J]. Analyst, 1999, 124 (9): 1287-1289.

(责任编辑:柏亚罗)

## 陶氏杜邦除草剂 Loyant(25.2 g/L 氯氟吡啶酯)在美国上市

陶氏杜邦水稻田除草剂Loyant于2018年在美国上市,Loyant有效成分为氯氟吡啶酯(florpyrauxifen,商标名Rinskor)。2017年,基于氯氟吡啶酯的4个产品在美国登记,Loyant是其中之一。

氯氟吡啶酯为激素类除草剂,具有新颖芳基吡啶甲酸酯结构。氯氟吡啶酯是陶氏益农继氯氟吡啶酯之后开发的第2个芳基吡啶甲酸酯结构除草剂。该除草剂主要用于水稻,防除禾本科杂草、阔叶杂草、莎草以及水生杂草。氯氟吡啶酯作用机理新颖,能够解决已知的抗性问题,对草甘膦抗性杂草,对三嗪类除草剂、乙酰乳酸合成酶(ALS)抑制剂类除草剂、乙酰辅酶A羧基酶(ACCCase)抑制剂类除草剂、原卟啉原氧化酶(PPO)抑制剂类除草剂抗性杂草,以及对其它合成激素类除草剂如二氯喹啉酸等产生抗性的杂草有效。此外,氯氟吡啶酯对稻田难防杂草稗草(*Echinochloa crus-galli*)有特效。

(顾林玲译自《AGROW》)