

## 固相萃取-高效液相色谱法测定甘蔗和 土壤中二甲四氯的残留量

傅强, 杨仁斌\*, 徐浩然, 廖海玉, 杨周宁

(湖南农业大学 资源环境学院, 湖南 长沙 410128)

**摘要:**建立了固相萃取-高效液相色谱法(SPE-HPLC)测定甘蔗和土壤中二甲四氯残留量。样品采用 0.04 mol/L NaOH 提取,中性氧化铝固相萃取柱净化,HPLC-UV 检测。二甲四氯在 0.05~10 mg/L 线性关系良好( $R^2=0.9993$ );最低检出浓度为 0.01 mg/kg,添加水平为 0.05、0.1、1.0 mg/kg 时,甘蔗和土壤中回收率为 82.2%~89.1%,变异系数小于 10%。在甘蔗植株中,二甲四氯的消解半衰期为 1.78~2.69 d;土壤样品中,二甲四氯的消解半衰期为 2.40~3.64 d。

**关键词:**二甲四氯;甘蔗;土壤;固相萃取;高效液相色谱

中图分类号:S482.4<sup>+</sup>9 文献标志码:A 文章编号:1007-1032(2011)05-0554-04

### Determination of MCPA residue in sugarcane and soil by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography

FU Qiang, YANG Ren-bin\*, XU Hao-ran, LIAO Hai-yu, YANG Zhou-ning

(College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

**Abstract:** An analytical method was developed to extract and determine 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid(MCPA) residue in sugarcane and soil using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography (SPE-HPLC). The MCPA residue in sugarcane and soil was dissolved in 0.04 mol/L sodium hydroxide aqueous solution, and purified through basic alumina-SPE column. Then the sample was detected by HPLC-UV. The method could be used to determine the MCPA residue in sugarcane and soil with fine linear relationship ( $R^2=0.9993$ ) when the concentration range of MCPA was 0.05-10 mg/L and the limit of detection was 0.01 mg/kg. The recovery rates of MCPA from sugarcane and soil fortified with MCPA at 0.05,0.1,1.0 mg/kg were 82.2%-89.1% and 84.0%-85.7% respectively, with relative standard deviation <10%. The results showed that the half-life of degradation for MCPA was 1.78-2.69 d in sugarcane, 2.40-3.64 d in soil.

**Key words:** 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid(MCPA); sugarcane; soil; solid-phase extraction; high performance liquid chromatography

2-甲基-4-氯苯氧乙酸(简称二甲四氯)为苯氧乙酸类选择性内吸传导激素型除草剂,易被植物根和叶吸收和传导,主要用于防治小麦田、稻田等中阔叶生杂草和莎草<sup>[1]</sup>。近年来,随着该类除草剂使

用量的增加及使用范围的日益扩大,二甲四氯在作物中的残留及对人类健康和环境造成的危害也越来越大<sup>[2-3]</sup>。目前,关于二甲四氯的检测主要采用高效液相色谱法<sup>[4-8]</sup>和液质联用法<sup>[9-10]</sup>。笔者对二甲

收稿日期:2011-03-31

基金项目:农业部农药检定所项目(NCR09091)。

作者简介:傅强(1983—),男,湖南湘乡人,博士研究生,主要从事农药残留方面研究, fuqiang0410@163.com; \*通信作者, yrb4806@yahoo.com.cn

四氯在甘蔗叶和土壤中的分析方法和残留消解进行了研究,现将结果报道如下。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

二甲四氯标准品,纯度 98.2%,由农业部农药检定所提供;中性氧化铝固相萃取净化柱(Welch Materials Inc.生产)。

在湖南和海南的甘蔗试验小区,用 55%二甲四氯可湿性粉剂施药 1 次,施药量(有效成分)为 472.5 g/hm<sup>2</sup>,于施药后 1 h、1、2、3、5、7、10、14 d 采集甘蔗叶和土壤样品。同时采集未施药甘蔗和土壤样品作为对照。

土壤样品:去除砂石和动植物残体等非土壤组分,混匀,过孔径为 830 μm 筛,用四分法取 150 g 两份,贮于玻璃瓶中(-20 ℃保存),备用;甘蔗叶样品:从试验小区取回的甘蔗叶切成 0.5 cm 大小的小块,用四分法取 150 g 两份,贮于塑料瓶中(-20 ℃保存)备用。

### 1.2 主要仪器与试剂

Agilent-1100 高效液相色谱仪(美国安捷伦公司),配紫外检测器及 LC-Solution 色谱工作站;RE-2000 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);DLSB-5L/25 型低温水循环泵(巩义市予华仪器有限责任公司);SHZ-D 型循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司);THZ-82A 型水浴恒温振荡器(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司);TD5A 型台式多管架离心机(长沙荣泰仪器有限责任公司)。

乙酸乙酯、石油醚、磷酸、氢氧化钠均为分析纯;甲醇为色谱纯。

准确称取二甲四氯标准品 0.050 0 g 于 50 mL 棕色容量瓶中,用甲醇溶解并定容,配制成 1 000 mg/L 的二甲四氯母液,保存于 4 ℃冰箱中。

### 1.3 方 法

#### 1.3.1 色谱条件的建立

色谱柱:ODS(5 μm,4.6 mm×250 mm)不锈钢柱;流动相:甲醇-水(用磷酸调节 pH=3)=70:30(体积比);柱温:25 ℃;流速:1.0 mL/min;波长:230 nm;进样量:20 μL。

#### 1.3.2 标准曲线的绘制

用甲醇稀释二甲四氯母液,分别配制成质量浓度为 0.05、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 mg/L 的二甲四氯系列标准液,按色谱条件测定,以外标法定量,以二甲四氯峰面积与相应的质量浓度进行线性回归,得出回归方程和相关系数;以 3 倍噪声作为检测限。

#### 1.3.3 样品提取与净化

土壤样品:准确称取土壤样品 20 g,置于 100 mL 离心管中,加入 40 mL 0.04 mol/L 氢氧化钠溶液,25 ℃恒温振荡提取 1 h,再超声波提取 5 min。3 500 r/min 离心 5 min,将上清液转移至 100 mL 离心管中,磷酸溶液调节 pH 小于 2,加入 40 mL 乙酸乙酯,剧烈振荡 1 min,3 500 r/min 离心 5 min,放入冰箱中冷冻 2 h,使水相和有机相分离,将乙酸乙酯层倒出至 100 mL 具塞三角瓶中,在旋转蒸发仪上(40 ℃)浓缩近干,用甲醇定容至 2 mL,过 0.45 μm 有机系滤膜,待测。

甘蔗叶样品:准确称取甘蔗叶样品 10 g,置于 250 mL 具塞三角瓶中,加入 80 mL 0.04 mol/L 氢氧化钠溶液,25 ℃恒温振荡提取 1 h,再超声波提取 5 min。减压抽滤,取 40 mL 抽滤液于 100 mL 离心管中,磷酸溶液调节 pH 小于 2,加入 40 mL 乙酸乙酯,剧烈振荡 1 min,3 500 r/min 离心 5 min,放入冰箱中冷冻 2 h,使水相和有机相分离,将乙酸乙酯层倒出至 100 mL 具塞三角瓶中,在旋转蒸发仪上(40 ℃)浓缩近干,用 2 mL 乙酸乙酯-石油醚洗脱液(8:2,体积比)溶解残渣。先以 5 mL 乙酸乙酯-石油醚(8:2,体积比)洗脱液自然流经中性氧化铝固相萃取柱<sup>[11-12]</sup>,当溶剂液面达柱吸附层表面,立即加入残渣液,然后再用 8 mL 洗脱液分 3 次洗涤三角瓶,并转入固相萃取柱中,流出液收集于梨形瓶中,40 ℃减压蒸干,用 2 mL 甲醇溶解残渣,过 0.45 μm 膜,待测。

#### 1.3.4 添加回收率试验

用未施过二甲四氯的空白对照甘蔗试验地土壤、甘蔗叶样品进行 3 个浓度的添加回收率试验,使土壤、甘蔗叶样品中二甲四氯的实际添加量均分别为 0.05、0.1、1.0 mg/kg,每浓度设 5 个平行。按

照上述方法进行样品前处理及分析测定,计算回收率和变异系数。

1.3.5 残留量的计算

试样溶液按上述方法提取并检测,二甲四氯残留量计算公式如下:

$$X = \frac{c \times V}{m}$$

式中:  $X$  为样品中二甲四氯残留量( mg/kg);  $c$  为上机溶液中二甲四氯的质量浓度( mg/L);  $V$  为净化后的溶液定容体积( mL);  $m$  为样品质量( g)。

2 结果与分析

2.1 二甲四氯浓度与峰面积线性关系

在本试验色谱条件下,二甲四氯质量浓度为 0.05~10.0 mg/L 时与色谱峰面积呈良好的线性关系,线性回归方程  $y=31.785x - 0.6359, R^2=0.9993$ 。

2.2 最低检出限

本试验条件下,二甲四氯的保留时间为 5.5 min

左右,最小检出量为  $1.0 \times 10^{-9}$  g,最低检出限为 0.01 mg/kg。二甲四氯标准色谱图见图 1。

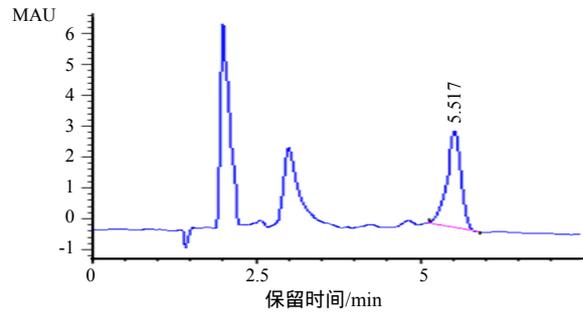


图 1 二甲四氯标样色谱图

Fig.1 Chromatograph of MCPA standard-solution

2.3 加标回收率测定结果

加标回收率试验结果表明(表 1) 二甲四氯在甘蔗,土壤、甘蔗叶中的添加回收率分别为 84.0%~85.7%和 82.2%~89.1%,变异系数分别为 3.71%~9.42%和 5.12%~7.25%,符合农药残留分析方法的要求,土壤和甘蔗样品中二甲四氯的色谱图见图 2。

表 1 二甲四氯在甘蔗叶和甘蔗土壤中的添加回收率

Table 1 Recovery rates of MCPA in sugarcane and soil fortified with MCPA

样 品	添加水平/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	回收率/%					平均	变异系数/%
		I	II	III	IV	V		
土 壤	0.05	83.9	85.2	95.6	73.6	81.7	84.0	9.42
	0.10	84.8	81.7	88.4	89.5	84.3	85.7	3.71
	1.00	88.7	84.4	86.1	80.1	86.3	85.1	3.76
甘蔗叶	0.05	80.1	73.3	86.3	82.9	88.6	82.2	7.25
	0.10	82.7	87.2	80.6	91.5	82.8	85.0	5.12
	1.00	91.4	96.3	85.6	83.7	88.5	89.1	5.56

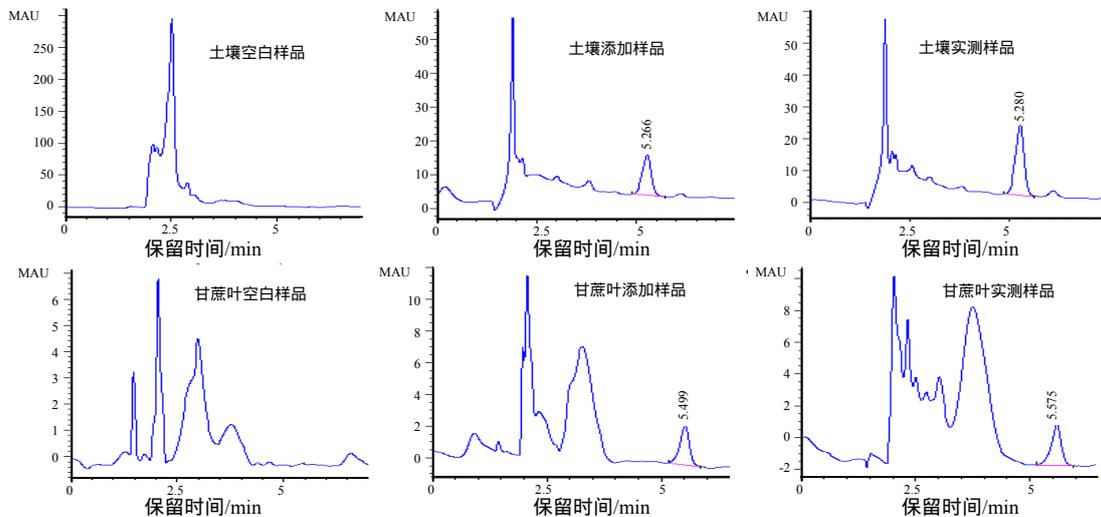


图 2 土壤和甘蔗叶样品色谱图

Fig.2 Chromatograph of MCPA in soil and sugarcane

2.4 二甲四氯在甘蔗土壤和甘蔗叶中的消解动态  
由表 2 可知,甘蔗叶中二甲四氯的消解半衰期为 1.78~2.69 d;土壤样品中二甲四氯的消解半衰

期为 2.40~3.64 d。二甲四氯在甘蔗土壤和甘蔗叶中消解较快。

表 2 二甲四氯在甘蔗叶和甘蔗土壤中的消解动力学

Table 2 The residue dynamic of MCPA in sugarcane and soil

年份	样品来源	样品类型	消解动力学方程式	相关系数	消解半衰期/d
2009	湖南	甘蔗叶	$C=0.8270e^{-0.2577t}$	0.9861	2.69
		甘蔗土壤	$C=0.3308e^{-0.1933t}$	0.9738	3.59
	海南	甘蔗叶	$C=0.8185e^{-0.2927t}$	0.9932	2.37
		甘蔗土壤	$C=0.2139e^{-0.2092t}$	0.9806	3.31
2010	湖南	甘蔗叶	$C=2.9754e^{-0.3202t}$	0.9693	2.16
		甘蔗土壤	$C=0.2729e^{-0.1902t}$	0.9369	3.64
	海南	甘蔗叶	$C=0.7543e^{-0.3897t}$	0.9840	1.78
		甘蔗土壤	$C=0.3517e^{-0.2889t}$	0.9556	2.40

### 3 结 论

采用甘蔗和土壤样品,用氢氧化钠溶液提取,提取液用磷酸调节 pH 小于 2,用乙酸乙酯萃取,在冷冻条件下使水相和有机相分离,用中性氧化铝固相萃取柱净化,其准确度和精密度能满足要求,并且分析速度快。该方法更加高效、经济、环保,通过使用该方法进行实际样品的检测,确证其完全可以用来分析检测甘蔗和土壤样品中二甲四氯的残留量,简便快速,具有可行性。含二甲四氯的农药防治在甘蔗田中杂草,二甲四氯在甘蔗叶和土壤中的消解比较快,在生长周期较长的甘蔗上使用是安全的。

#### 参考文献:

- [1] 朱文达,宋志红,张宏军.56%二甲四氯钠粉剂对稻田 3 种杂草的防治效果[J].华中农业大学学报,2010,29(4):444-446.
- [2] 徐义方.二甲四氯急性中毒 5 例报告[J].中国实用内科杂志,2000,20(6):355.
- [3] Van Ravenzwaay B, Pigott G, Leibold E. Absorption, distribution, metabolism and excretion of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in rats[J]. Food and Chemical Toxicology, 2004, 42(1): 115-125.
- [4] 张浩,王岩,逯忠斌,等.莎阔丹除草剂在稻田环境

- 中的残留动态研究[J].农药学报,2003,5(2):64-68.
- [5] 徐妍,杜微.25%磺草酮-2 甲 4 氯水剂高效液相色谱分析[J].农药,2006,45(5):329-330.
- [6] 曲金玲,于文全.利用高效液相色谱法测定 37.5%苯-二甲水剂中苯达松和二甲四氯含量[J].牡丹江师范学院学报:自然科学版,2005(4):25.
- [7] 王颜红,杨玉兰,李卉.稻田除草剂 2 甲 4 氯的分析[J].农业环境保护,2000,19(3):171-172.
- [8] Cai Kai, Zhang Yu-ping, Bhadury P, et al. Derivatization and determination of MCPA in soil by GC [J]. Chromatographia, 2010, 72(9): 933-939.
- [9] 赵善仓,朱爱国,王建,等.2-甲基-4-氯苯氧乙酸在玉米植株、籽粒和土壤中的残留[J].农药,2009,48(11):816-817,826.
- [10] Charlton AA, Vicki S, Sykes MD. Determination of the phenoxyacid herbicides MCPA, mecoprop and 2,4-D in kidney tissue using liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry[J]. Bulletin of Environment Contamination and Toxicology, 2009, 82(6): 711-715.
- [11] 陈曦,龙晓蕾,王志宏,等.高效液相色谱法测定金银花中木犀草素含量[J].湖南农业大学学报:自然科学版,2009,35(2):127-129.
- [12] 刘明洋,龚道新,任竞,等.葡萄和土壤中霜脲氰的残留分析方法[J].湖南农业大学学报:自然科学版,2009,35(2):195-199.

责任编辑:刘目前