

食品中苯并咪唑类农药残留检测方法研究进展

王纪晶^{1,2}, 苗虹^{1*}

(1. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100021; 2. 厦门大学生命科学学院, 厦门 361000)

摘要: 本文综述了食品中多菌灵、苯菌灵、甲基硫菌灵和噁菌灵等苯并咪唑类杀菌剂的残留检测研究现状, 包括食品中残留分析的样品前处理技术和仪器检测技术等。随着新技术的不断发展和完善, 苯并咪唑类杀菌剂残留分析技术将向易于自动化、高灵敏度、现场化等方向发展。

关键词: 多菌灵; 苯菌灵; 甲基硫菌灵; 噁菌灵; 残留; 检测

Progress on residue determination of benzimidazole fungicides in foods

WANG Ji-Jing^{1,2}, MIAO Hong^{1*}

(1. *China National Center of Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China;*
2. *School of Life Sciences, Xiamen University, Xiamen 361000, China*)

ABSTRACT: This paper reviewed the residue detection research status of benzimidazole fungicides which contains carbendazim, benomyl, thiophanate-methyl and thiabendazole in foods, including sample pretreatment techniques and instrument detection technology. With the continuous development and perfection of novel technology, the analysis technology of benzimidazole fungicide residues is being developed with a tendency of easy automation, high sensitivity and on-the-spot operation.

KEY WORDS: carbendazim; benomyl; thiophanate-methyl; thiabendazole; residues; determination

多菌灵、苯菌灵、甲基硫菌灵和噁菌灵均属于苯并咪唑类药物(benzimidazole, BMZs), 是 BMZs 中最常用的4种杀菌剂, 其中多菌灵还是苯菌灵和甲基硫菌灵的代谢转化产物。BMZs 广泛应用于水果等多种作物的生长期和储存期, 可防治真菌性病害, 也可用于防治麦类赤霉病、水稻纹枯病以及许多蔬菜类病害, 如软腐病、黑腐病等^[1]。多菌灵具有一定的致畸作用, 且在土壤和水中性质非常稳定, 降解半衰期较长^[2], 其产生的毒副作用还会通过食物链对人体产生危害^[3]。国际食品法典委员会规定了 BMZs 在农产品中的最大残留限量(MRL): 多菌灵 0.1 mg/kg(花生、甜菜、

油菜籽等); 苯菌灵 5 mg/kg(西红柿、甘蓝类蔬菜、芥菜等); 甲基硫菌灵 2 mg/kg(香豌豆、芹菜、卷心菜等)。另外, 各国对此类杀菌剂的残留限量也有严格标准。欧盟于 1999 年 1 月 1 日开始执行的 EC 1525/98 法规规定, 直接提供给人类食用的食物及组成食品的组分中, 多菌灵的 MRL 为 0.5 mg/kg(鳄梨等)。我国农业部于 2012 年 11 月 16 日发布的食品安全国家标准 GB2763-2012《食品中农药最大残留限量》中规定 BMZs 类杀菌剂在农产品中的 MRL 分别为: 多菌灵 2 mg/kg(大米、辣椒、韭菜)、0.1 mg/kg(花生米、油菜籽等); 苯菌灵 5 mg/kg(柑橘等); 甲基硫菌灵

基金项目: 十二五国家科技支撑计划项目(2011BAK10B06)

Fund: Supported by National Support Program for Science and Technology (2011BAK10B06)

*通讯作者: 苗虹, 研究员, 主要研究方向为食品安全及膳食暴露风险评估。E-mail: miaohong0827@163.com

*Corresponding author: MIAO Hong, Research Fellow, China National Center For Food Safety Risk Assessment, No.7 Panjiayuananli, Chaoyang District, Beijing, 100021, China. E-mail: miaohong0827@163.com

2 mg/kg(辣椒、茄子、西瓜等);噻菌灵 10 mg/kg(柑橘、橙、柠檬等)、5 mg/kg(香蕉、香菇)。

因此,研究此类杀菌剂的准确可靠的检测方法已越来越受到重视。本文对同时检测多菌灵、苯菌灵、甲基硫菌灵和噻菌灵的检测方法进行了综述。

1 毒性危害

苯并咪唑类药物是一类含有两个氮原子的苯并杂环化合物(基本化学结构见图 1),这种特殊的结构可以与生物体内的酶和受体等形成氢键,与金属离子配位以及发生疏水-疏水和 π - π 作用等。更重要的是以苯并咪唑环构筑的药物分子,呈现出广泛的生物活性,尤其是抗寄生虫、抗菌、抗真菌、抗病毒等^[4]。

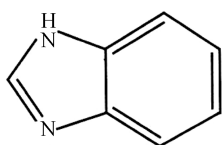


图 1 苯并咪唑类化合物基本化学结构
Fig. 1 Structural formulae of benzimidazole

1.1 多菌灵(carbendazim, MBC)

多菌灵的化学名称为 *N*-(2-苯并咪唑基)氨基甲酸甲酯(图 2),是一种高效、低毒、内吸性杀菌剂,有明显的向顶端传导作用,具有保护和治疗作用。该药防病谱广,对子囊菌纲的某些病原菌和半知菌类的大多数病原菌有效。其主要作用机制是干扰真菌的有丝分裂中纺锤体的形成,从而影响细胞分裂,干扰核酸合成,起到杀菌作用^[5]。主要用于防治瓜类白粉病、疫病,西红柿早疫病,豆类炭疽病、疫病,十字花科蔬菜菌核病、白斑病等^[6]。

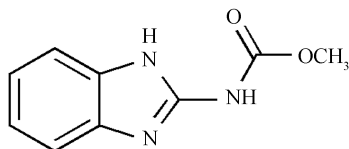


图 2 多菌灵基本化学结构
Fig. 2 Structural formulae of carbendazim

多菌灵化学性质稳定,能被植物的种子、根及叶吸收,残效期较长,大鼠急性经口半数致死量(LD₅₀)>15000 mg/kg,经皮 LD₅₀ 大于 2000 mg/kg^[7],按我国农药毒性分级标准属于低毒杀菌剂。多菌灵在

人体内积累会导致慢性或急性中毒,其毒性作用可通过食道引起兴奋、抽搐、精神恍惚、恶心呕吐、头昏头疼、胸闷、上腹压痛等中毒症状^[8]。WHO/FAO 的农药残留联席会议(JMPR)规定的每日可允许摄入量(ADI)为 0.03 mg/kg 体重。

1.2 苯菌灵(benomyl, BEN)

苯菌灵的化学名称为 1-正丁氨基甲酰-2-苯并咪唑氨基甲酸甲酯(图 3)。苯菌灵是一种高效、广谱、内吸性杀菌剂,并兼具保护、铲除及杀螨卵的作用。它在植物体内代谢为多菌灵及具挥发性的异氰酸丁酯,其杀菌作用方式与多菌灵相同,能抑制病菌细胞分裂中纺锤体的形成,但其产生的异氰酸丁酯易与叶果表皮的角质层、蜡质层结合,所以药效常比多菌灵好^[9]。主要用于防治麦类赤霉病^[6]。原药大鼠急性经口 LD₅₀>1000 mg/kg,小鼠急性经口 LD₅₀>5600 mg/kg^[7]。WHO/FAO 的 JMPR 规定的 ADI 为 0.02 mg/kg 体重。

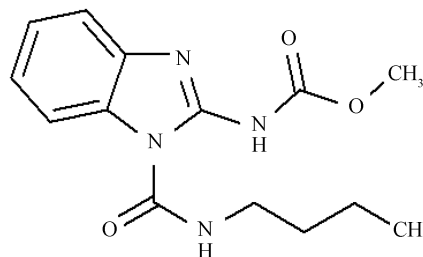


图 3 苯菌灵基本化学结构
Fig. 3 Structural formulae of benomyl

1.3 甲基硫菌灵(thiophanate-methyl, TM)

甲基硫菌灵,化学名称为 1,2-二(3-甲氧羰基-2-硫脲基)苯(图 4),对多种植物病害有预防和治疗作用,其内吸性比多菌灵强,随液流向植株顶部传导,在植物体内可转化为多菌灵,其作用机制也与多菌灵相同,主要用于防治苹果树轮纹病、炭疽病、霉心病和

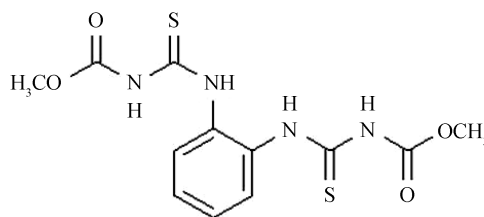


图 4 甲基硫菌灵基本化学结构
Fig. 4 Structural formulae of thiophanate-methyl

白粉病、葡萄黑痘病、炭疽病、灰霉病和褐纹病等^[6]。大鼠急性经口 $LD_{50} > 7500$ mg/kg, 大鼠急性经皮 $LD_{50} > 10000$ mg/kg^[7]。WHO/FAO的JMPR规定的ADI为0.03 mg/kg 体重。

1.4 噻菌灵(thiabendazole)

噻菌灵, 化学名称为 2-(1,3-噻唑-4-基)苯并咪唑(图 5), 是一种广谱、内吸性杀菌剂, 兼有保护和治疗作用, 能向顶传导, 但不能向基传导, 持效期长。它的作用机制是抑制真菌线粒体的呼吸作用和细胞繁殖, 与苯菌灵等有正交互抗性。噻菌灵主要用于柑橘、香蕉贮藏防腐, 防治葡萄灰腐病, 芒果炭疽病, 苹果和梨青腐病、白粉病和炭疽病等^[6]。噻菌灵属于低毒性杀菌剂, 原药大鼠急性经口 $LD_{50} > 6100$ mg/kg^[7]。

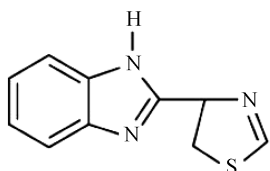


图 5 噻菌灵基本化学结构

Fig. 5 Structural formulae of thiabendazole

1.5 苯菌灵、甲基硫菌灵和多菌灵的转化关系

苯菌灵(BEN)在水溶液条件下, 能通过水解和消除反应快速降解为多菌灵(MBC)。在 pH 为 5 时, 苯菌灵大部分转化成多菌灵; 在 pH 为 9 时, 苯菌灵的主要转化产物为异氰酸丁酯; 在 pH 为 7 时, 转化产物中多菌灵和异氰酸丁酯的比例为 3:1。而在光分解反应中, 苯菌灵几乎都转化为多菌灵, 只有约 1%的转化产物为异氰酸丁酯。另外, 甲基硫菌灵(TM)也能转化为多菌灵(见图 6)。

2 前处理方法

样品前处理在检测过程中十分重要, 直接关系到结果的准确性和灵敏度。据统计, 在农药残留分析中, 有 2/3 的时间都用在样品前处理上。因此, 选择正确、快速的样品前处理方法在建立检测方法时尤为重要。

2.1 样品提取

在食品中 BMZs 农药残留的分析检测中, 样品

提取应用了一些新技术, 如超声波提取法、超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)、微波辅助萃取(microwave assisted extraction, MAE)等。这些技术大大简化了样品前处理过程, 缩短了分析时间, 也减少了溶剂消耗, 有利于环境保护。

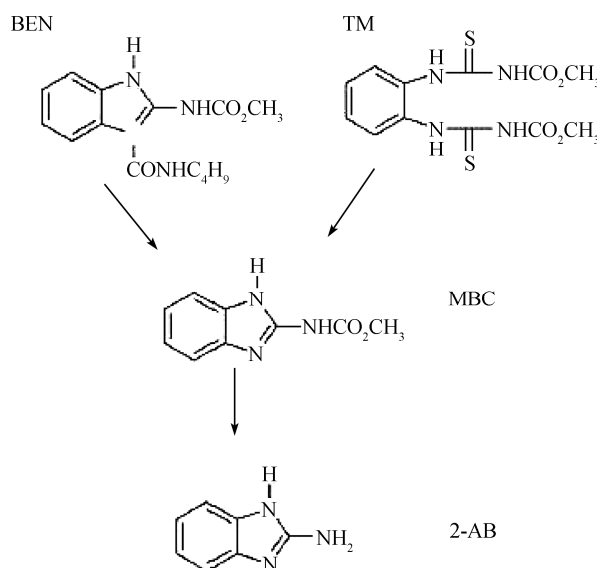


图 6 苯菌灵、甲基硫菌灵与多菌灵的转化关系

Fig. 6 Transformation of benomyl, thiophanate-methyl and carbendazim

2.1.1 超声波提取

超声波提取法具有提取效率高、提取温度低、适应性广、运行成本低、操作简单等优点, 广泛应用于各种农药残留的提取。赵科华等^[10]以甲醇为溶剂, 采用超声波提取法从砂糖橘中提取多菌灵残留, 经液-液萃取净化, 并采用液相色谱法测定砂糖橘样品中多菌灵的残留量, 最低检测浓度为 0.01 mg/kg, 添加回收率为 83.40%~92.87%。

2.1.2 超临界流体萃取

超临界流体萃取以液态 CO_2 或 N_2O 为流动相进行萃取, 避免了使用有机溶剂, 能选择性地萃取待测组分并将干扰成分减到最小程度, 可实现操作自动化, 目前已用于杀菌剂残留提取^[11,12]。

2.1.3 微波辅助溶剂提取

微波辅助溶剂提取法是 Ganzler 等^[13]于 1986 年首先提出的。由于其特殊的加热机制可以在很大程度上缩短提取时间^[14], 同时还可以减少溶剂消耗, 并且适用于提取不同极性的农药。刘凌等^[15]采用微波辅助溶剂提取法从土壤中提取残留的多菌灵、噻菌灵,

同时采用水相、有机相两相进行提取,使提取、净化一步完成,并以反相液相色谱-荧光检测器进行检测。最低检出质量浓度多菌灵为 3.63×10^{-4} mg/L, 噻菌灵为 5.20×10^{-5} mg/L。同时将其回收率与振荡提取法比较,两种方法回收率相当。

2.2 样品净化

常用的食品中 BMZs 的净化方法包括液液萃取、固相萃取、固相微萃取、基质固相分散等。

2.2.1 液液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)

LLE 是食品中农药残留检测中最常见的净化技术。Garrido 等^[16]利用乙酸乙酯液-液分配净化,测定了水果中的多菌灵,回收率不低于 77%。Prousalis 等^[17]将柠檬中的 BMZs 由含 0.5%三氟乙酸的乙腈离心提取,残渣用乙酸乙酯/石油醚萃取 2 次后,水相溶液加氨水后依次进行水、0.003 mol/L SDS 水溶液的乙腈的液液分配,将乙腈相上 Oasis HLB 固体萃取柱,先后用 1 mL 含 0.003 mol/L SDS 水溶液的乙腈以及 2 mL 含 20%乙腈(v/v)、0.001 mol/L $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_4$ 、0.003 mol/L SDS 水溶液淋洗,1 mL 乙腈定容残留物, HPLC 测定,多菌灵、噻菌灵检测限分别 0.21 mg/kg 和 0.27 mg/kg,回收率分别为 81%~85%和 96%~98%。

液液萃取法净化的缺点为操作过程烦琐,多次重复操作不仅需要花费大量时间,消耗溶剂量较大,同时还会产生大量废弃的有机溶剂,对环境不友好。随着样品前处理技术的发展,液液分配萃取的方法逐渐被新兴的萃取方法所取代^[18]。

2.2.2 固相萃取(solid phase extraction, SPE)

与传统的 LLE 相比, SPE 技术溶剂使用量减少,选择性提高,消除了乳化现象,更易于实现自动化、规模化。

Zamora 等^[19]利用 SPE 法处理水样品,测定水中的多菌灵、噻菌灵残留。地下水样品上 C_{18} 柱,依次用 40 mL 甲醇、10 mL 甲醇/水(1:1, v/v)、10 mL 水淋洗,用 5 mL 甲醇洗脱,荧光分光光度法测定,多菌灵和噻菌灵的回收率为 97%~102%。刘晓松等^[20]采用混合相固相萃取小柱(Oasis MCX, 150 mg, 6 mL),依次用氨水、氨水-甲醇、甲醇淋洗,再用氨水-甲醇洗脱, HPLC 法测定浓缩菠萝汁中噻菌灵和多菌灵残留。噻菌灵的最低检出限为 0.020 mg/kg,回收率为 75.7%~93.3%;多菌灵的最低检出限为 0.020 mg/kg,回收率为 80.8%~99.2%。何强等^[21]采用 SCX 固相萃

取柱,依次用水、甲醇、洗涤,再用氨水-甲醇洗脱, LC-SCX 离子交换色谱柱分离,以 KH_2PO_4 -乙腈为流动相,检测苯菌灵、多菌灵和噻菌灵在浓缩苹果汁中的残留,最低检出限均可达到 0.004 mg/kg,回收率为 94.2%~100.4%。

2.2.3 固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)

SPME 由加拿大科学家 Pawliszyn 等于 1989 年首先提出,属于非溶剂型选择性萃取法^[22]。该技术集采样、萃取、浓缩于一体,且无需溶剂的样品前处理。近年来 SPME-HPLC 联用技术在农残检测方面得到了较快发展^[23]。胡彦学等^[24]采用 65 μm 聚二甲基硅氧烷/二乙烯苯(PDMS/DVB)萃取纤维,萃取溶液中加入 100 g/L NaCl,在室温搅拌(1100 r/min)状态下进行 SPME 萃取, HPLC 检测,分析番茄中多菌灵和噻菌灵的残留量。多菌灵和噻菌灵的检出限分别为 0.003 mg/kg 和 0.001 mg/kg,回收率分别为 83.5%和 85.6%。

固相微萃取法有自身难以克服的缺点,如纤维头成本较高、萃取涂层易磨损、使用寿命短、仪器联用的过程中具有记忆效应、多次使用还存在交叉污染问题等,使 SPME 技术的应用受到限制。

2.2.4 基质固相分散(matrix solid phase dispersion, MSPD)

MSPD 由 Barker 等^[25]人在 1989 年提出,包括基质分散和色谱分散两部分,在固相基质分散中样品与适合的反相吸附剂(C_{18} 、硅胶等)一起研磨,使样品均匀分散于吸附剂固定相颗粒的表面,制成半固态装柱,然后采用类似 SPE 的操作进行洗涤和洗脱,从而将待测物提取出来。MSPD 浓缩了传统的样品前处理中所需的样品匀化、组织细胞裂解、提取、净化等过程,避免了样品均化、转溶、乳化、浓缩等造成的待测物损失。Michel 等^[26]采用 MSPD 法萃取谷物中的多菌灵,并与 LLE、SPE 萃取法对比,检出限皆为 0.02 mg/kg,三种方法的回收率相当,均在 70%~100%之间。

2.2.5 分散液相微萃取(dispersive liquid-liquid microextraction, DLLM)

2006 年, Rezaee 等^[27]首次报道了 DLLM 技术,它相当于微型化的液液萃取,是基于目标分析物在样品溶液和小体积的萃取剂之间平衡分配的过程。首先在样品溶液中加入数十微升萃取剂和一定体积分散剂,混合液经轻轻振荡后即形成一个水/分散剂/萃

取剂的乳浊液体系,再经离心分层,用微量进样器取出萃取剂直接进样分析。该方法集采样、萃取和浓缩于一体,避免了固相微萃取中可能存在的交叉污染,是一种操作简单、快速、成本低、富集效率高且对环境友好的样品前处理新技术,在痕量分析领域具有广泛的应用前景。

Wu等^[28]采用DLLME-HPLC法测定环境样品中的多菌灵、噻菌灵,回收率分别为84.0%~94.0%和86.0%~92.5%。Ravelo-Pérez等^[29]采用DLLME法测定了葡萄和李子中的甲基硫菌灵残留,检出限分别为4.21 mg/kg和5.01 mg/kg,平均回收率分别为64%~70%和60%~65%。

分散液相萃取只适用于亲脂性高或极性中等的分析物,对于高度亲水的中性分析物是不适用的。

3 仪器检测与分析方法

3.1 气相色谱法(GC)和气质联用法(GC-MS)

GC对于沸点高或热稳定性差的农药不能进行分离检测,需衍生化处理^[30]。目前常用的检测器有电子捕获检测器(ECD)、氮磷检测器(NPD)、火焰光度检测器(FPD)等。GC和GC-MS是农药检测中最常用的检测仪器。

张友松等^[31]以丙酮为提取剂,用气相色谱仪NPD检测器测定香菇中的噻菌灵残留量,最低检出浓度为0.01 mg/kg。李贝妮等^[32]采用活性炭纤维衍生化固相微萃取气相色谱测定法测定了水果中多菌灵的残留量,最低检出限为0.002 μg/kg,加标回收率为89%~95%,相对标准偏差为5.6%。

Albero等^[33]研究了一种快速检测红萝卜汁、葡萄汁和多种蔬菜混合汁中15种除草剂的多残留分析方法。该方法基于利用弗罗里硅土对果汁进行固相分散萃取,然后采用GC-MS选择离子监测来分析果汁样品中农药的多残留情况。该方法的最低检测浓度在0.1~1.6 mg/L之间,回收率在82%~11.5%之间,相对标准偏差均小于或等于10%。

3.2 液相色谱法和液相色谱-质谱联用法(HPLC和LC-MS)

液相色谱分析方法是目前测定多菌灵残留应用最多的一种方法。Veneziano等^[34]采用HPLC法对意大利进口香蕉中多菌灵的残留量进行了分析,以液-液萃取的样品前处理方法,采用u-Bondapak C₁₈色

谱柱,甲醇/水-0.6% NH₃(50:50, v: v)混合溶液作为流动相,检测波长为288 nm,测得多菌灵最低检出量为1~20 μg/kg,回收率为85.3%~88.2%。纪淑娟等^[35]采用HPLC法测定了甘蓝中多菌灵的残留量,用乙腈提取,弗洛里硅土固相萃取柱净化后,经C₁₈色谱柱分离,以甲醇+水(7:3, v: v)为流动相,在0.3 mL/min条件下洗脱,于286 nm波长下用紫外检测器进行检测,多菌灵最低检出限可达0.008 mg/kg,回收率为84.9%~89.4%。

相对于HPLC而言,LC-MS法不仅提高了选择性,并且具备丰富的定性和定量信息及优异的灵敏度,扩大了适用性。除能够实现复杂样品中农药的检测,还能提供可以识别化合物的结构信息^[36]。Nozal等^[37]采用固相萃取法对葡萄酒样品进行前处理,采用LC-MS测定多菌灵等9种农药残留量,其中多菌灵的最低检出限为9~31 μg/L,回收率为102.5%~108.8%。吴永江等^[38]采用LC-MS检测了铁皮石斛、西洋参药材及其制剂中的多菌灵农药残留量,在酸性条件下以甲醇提取样品中的多菌灵,采用分析色谱柱Diamonsil C₁₈净化,以4%四氢呋喃水溶液-甲醇梯度洗脱,选择离子监测模式,检出限为0.015 mg/kg,定量限为0.022 mg/kg,平均回收率在95.6%以上。

3.3 分光光度法和荧光分光光度法

相对于液相色谱分析法,分光光度法快捷实用,操作简便,对仪器的要求相对不高。在GB/T 5009.188-2003^[39]中,采用紫外分光光度法测定果蔬中的多菌灵、甲基硫菌灵残留。李俊凯等^[40]采用分光光度法对柑橘中多菌灵的残留量作了分析测定,样品的检出限为0.048 mg/kg,回收率达97.8%~102.6%。范宁云等^[41]采用分光光度法测定蔬菜中多菌灵残留,通过优化测定条件,样品的检出限为0.026 mg/kg,平均加标回收率达92.8%~96.6%。

荧光分光光度法能提供激发光谱、发射光谱、发光强度等信息,已成为一种重要的痕量分析方法^[42],具有灵敏度高、选择性高、专一性强等优点。SN0606-1996^[43]采用乙酸乙酯提取,荧光分光光度法测定,对出口乳及乳制品中噻菌灵残留进行了分析,测定低限为0.02 mg/kg,添加浓度为0.02~0.10 mg/kg,回收率为96.5%~102%。Pozo等^[44]采用荧光法测定桔子中的多菌灵残留,样品经基质固相分散技术进行净化,检出限为0.10 mg/kg。

3.4 毛细管电泳(capillary electrophoresis, CE)

Silva 等^[45]采用在线富集手段-毛细管电泳分离检测技术对蔬菜中包括多菌灵在内的 9 种农药残留量进行了测定,得到了理想的实验结果,最低检测限为 35~43 $\mu\text{g/L}$ 。Rodriguez 等^[46]采用固相萃取,胶束电动毛细管电泳法对农药残留进行分析,测得果蔬中多菌灵、甲基硫菌灵和噁菌灵的检出限分别为 0.3~1.0 mg/kg、0.2~1.0 mg/kg 和 0.1~0.4 mg/kg。Cacho 等^[47]采用分子印迹技术和毛细管电色谱技术分析了柑橘和柠檬样品中的噁菌灵残留,样品中的添加回收率范围为 85%~105%,检出限为 0.04~0.18 mg/kg。

3.5 其他检测方法

近年来也有采用同位素标记法分析测定多菌灵残留的报道。刘振坤等^[48]采用同位素 ^{14}C 示踪技术对云杉幼苗及土壤中多菌灵残留进行了分析研究,平均回收率为 91%。

由于多菌灵中含有 N 元素,因此还可以采用改进的凯氏定氮法对其含量进行测定。李子江等^[49]将多菌灵在硫酸钾与硫酸铜混合物催化作用下,用浓硫酸将样品中的氮定量地转化为硫酸铵,从碱性溶液中蒸馏氨,并吸收在过量的硫酸标准溶液中,在甲基红指示剂存在下,用氢氧化钠标准溶液反滴定测定其含量。该方法有较好的准确度和精密度,实验回收率为 99.1~100.2%,可用于多菌灵原药及其制剂中多菌灵的含量测定。

另外,也有采用伏安法分析测定土壤和水中多菌灵残留量的相关报道。Li 等^[50]选用多壁碳纳米管-聚甲基红膜修饰电极研究了多菌灵的电化学行为,进而定量分析多菌灵残留含量。Manisankar 等^[51]测出水及土壤样品的电压和电流值,再根据已做出的标准工作曲线上求得多菌灵浓度,实验结果也比较理想。

4 前景展望

由于 BMZs 类杀菌剂的广泛使用,残留危害也日趋严重,对其残留的分析也越来越重要,因此,对农药残留的分析检测提出了更高的要求,其检测方法也在向高灵敏度和高选择性的方向发展,以满足快速分析、准确分析的要求,应对日益苛刻的残留限量标准。随着新技术的不断完善和发展,BMZs 杀菌剂残留分析技术将向易于自动化、高灵敏度、现场化

等方向发展。开发简便高效液相色谱、气相色谱-质谱联用、液相色谱-质谱联用等仪器,便于现场操作;开发免疫分析、生物传感等试剂盒和芯片技术,对于快速、准确和实时监测植物性食品中 BMZs 类杀菌剂,具有重要意义。

参考文献

- [1] 林郁. 农药应用大全[M]. 北京: 农业出版社, 1989.
Lin Y. Nongyao yingyong daquan [M]. Beijing: Agricultural Press, 1989.
- [2] 黄玉杰, 张新建, 任艳, 等. 多菌灵降解菌的分离、鉴定及其降解特性研究[J]. 山东科学, 2011, 24(2): 28-34.
Huang YJ, Zhang XJ, Ren Y, *et al.* Isolation and identification of a carbendazim-degrading strain and its degrading characteristics [J]. Shandong Sci, 2011, 24(2): 28-34.
- [3] 刘琪, 朱馨乐, 孙雷, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测猪肝中苯并咪唑类药物及其代谢物的残留量[J]. 中国兽药杂志, 2010, 44(2): 1-6.
Liu Q, Zhu XL, Sun L, *et al.* Simultaneous Determination of Benzimidazoles and Their Metabolites Residues in Pig Liver by HPLC-MS/MS [J]. Chin J Vet Drug, 2010, 44(2): 1-6.
- [4] 孟江平, 耿蓉霞, 周成合, 等. 苯并咪唑类药物研究进展[J]. 中国新药杂志, 2009, 18(16): 1505-1514.
Meng JP, Geng RX, Zhou CH, *et al.* Advances in the research of benzimidazole drugs [J]. Chin J New Drugs, 2009, 18(16): 1505-1514.
- [5] 刘长令. 世界农药大全-杀菌剂卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
Liu CL. Shijie nongyao daquan: fungicide [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [6] 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.
- [7] 张一宾, 陈怿. 农药[M]. 北京: 中国物资出版社, 1997.
Zhang YB, Chen Y. Nongyao [M]. Beijing: China Logistics Publishing House, 1997.
- [8] 于功昌, 王筱芬. 多菌灵的毒理学研究发展[J]. 职业与健康, 2008, 24(17): 1834-1835.
Yu GC, Wang XF. Research Progress of Toxicology of Carbendazim [J]. Occup Health, 2008, 24(17): 1834-1835.
- [9] <http://new.nongyao001.com/show.php?itemid=39646>.
- [10] 赵科华, 车军, 黄安太, 等. 高效液相色谱法分析砂糖橘中多菌灵的残留[J]. 湖北农业科学, 2010, 49(5): 1193-1195.
Zhao KH, Che J, Huang AT, *et al.* Determination of Residual Carbendazim in the Sugar Orange by HPLC [J]. Hubei Agric Sci,

- 2010, 49(5): 1193-1195.
- [11] Dean JR, Barnabas IJ, Owen SP. Influence of pesticide-soil interactions on the recovery of pesticides using supercritical fluid extraction [J]. *Analyst*, 1996, 121(4): 465.
- [12] Frost S P, Dean J R, K. P. Evans, *et al.* Extraction of hexaconazole from weathered soils: a comparison between soxhlet extraction, microwave-assisted extraction, supercritical fluid extraction and accelerated solvent extraction [J]. *Analyst*, 1997, 122(9): 895.
- [13] Ganzler K, Salgó A, Valkó K. Microwave extraction: a novel sample preparation method for chromatograph [J]. *J Chromatogr A*, 1986, 371(1): 299.
- [14] Camel V. Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples [J]. *Trends Anal Chem*, 2000, 17(1): 229-248.
- [15] 刘凌, 裴志国, 刘准, 等. 微波辅助溶剂提取法对土壤中残留苯并咪唑类农药的测定[J]. *分析实验室*, 2004, 23(4): 34-37.
- Liu L, Pei ZG, Liu Z, *et al.* Determination of benzimidazole in soils using microwave-assisted solvent extraction [J]. *Chin J Anal Lab*, 2004, 23(4): 34-37.
- [16] Garrido J, Alba MD, Jimenez I, *et al.* Chromatographic analysis of imazalil and carbendazim in fruits method. Validation and Residue Monitoring Program [J]. *J Chromatogr A*, 1997, 765(1): 91-97.
- [17] Prousalis KP, Polygenis DA, Lamari AS, *et al.* Determination of carbendazim, thiabendazole, and o-phenylphenol residues in lemons by HPLC following sample clean-up by ion-pairing [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2004, 379(3): 458-463.
- [18] Otero RR, Grande BC, Gándara JS. Multiresidue method for fourteen fungicides in white grapes by liquid-liquid and solid-phase extraction followed by liquid chromatography-diode array detection [J]. *J Chromatogr A*, 2003, 992(1/2): 121-131.
- [19] Zamora DP, Martnez-Vida JL, Galera MM, *et al.* Correction of predicted concentration in the use of solvent-based calibration lines for determining carbendazim, fuberidazole and thiabendazole in water after a SPE step [J]. *Talanta*, 2003, 60(2/3): 335-344.
- [20] 刘晓松, 高欣, 董张法, 等. 固相萃取-HPLC 法测定浓缩梨汁中噻菌灵、多菌灵的残留量[J]. *分析测试技术与仪器*, 2006, 12(3): 131-135.
- Liu XS, Gao X, Tong ZF, *et al.* Simultaneous Determination of Thiabendazole and Carbendazim Residues in Concentrated Pear Juice by Solid Phase Extraction-HPLC [J]. *Anal Test Technol Instrum*, 2006, 12(3): 131-135.
- [21] 何强, 孔祥虹, 赵洁, 等. 固相萃取-离子交换色谱法测定浓缩苹果汁中残留的苯菌灵、多菌灵、噻菌灵[J]. *色谱*, 2008, 26(5): 563-567.
- He Q, Kong XH, Zhao J, *et al.* Determination of benomyl, carbendazim and thiabendazole in apple juice concentrate using solid-phase extraction coupled with ion exchange chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2008, 26(5): 563-567.
- [22] C Arthur, J Pawliszyn. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers [J]. *Anal Chem*, 1990, 62(19): 2145-2148.
- [23] Aulakh JS, Malik AK, Kaur V, *et al.* A review on solid phase microextraction-high performance liquid chromatography (SPME-HPLC) analysis of pesticides [J]. *Crit Rev Anal Chem*, 2005, 35(1): 71-85.
- [24] 胡彦学, 杨秀敏, 王志, 等. 固相微萃取-高效液相色谱-荧光检测法测定番茄中的多菌灵和噻菌灵[J]. *色谱*, 2005, 23(6): 581-584.
- Hu YX, Yang XM, Wang Z, *et al.* Determination of Carbendazim and thiabendazole in tomatoes by solid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography and fluorescence detection [J]. *Chin J Chromatogr*, 2005, 23(6): 581-584.
- [25] Barker SA, Long AR, Short CR. Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion [J]. *J Chromatogr* 1989, 475: 353-361.
- [26] Michel M, Gnusowski B, Buszewski B. Comparison of various extraction techniques to determine fungicide residue in wheat grain [J]. *J Liq Chromatogr Related Technol*, 2006, 29(2): 247-261.
- [27] Rezaee M, Assadi Y, Milani Hosseini MR, *et al.* Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1116: 1-9.
- [28] Wu QH, Li YP, Wang C, *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography-fluorescence detection for the determination of carbendazim and thiabendazole in environmental samples [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 638(2): 139-145.
- [29] Ravelo-Pérez LM, Hernández-Borges J, Herrea-Herrera AV, *et al.* Pesticide extraction from table grapes and plums using ionic liquid based dispersive liquid-liquid micro-extraction [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2009, 395(7): 2387-2395.
- [30] 刘新艳. 逆固相基质分散净化-色质联机测定草莓和枸杞中农药多残留[D]. 中国农业大学, 2006.
- Liu XY. Multi-residue analysis in strawberry and lyceum by reverse solid phase matrix dispersive cleanup [D]. *China Agricultural*

- tural University, 2006.
- [31] 张友松,徐烽,杜少容. 杀菌剂噻菌灵在香菇上残留量测定[J]. 农药, 1996, 35(5): 34.
Zhang YS, Xu F, Du SR. Determination of fungicide residues of thiabendazole in mushroom [J]. Agrochemicals, 1996, 35(5): 34.
- [32] 李贝妮,王亚林,贾金平. 水果中多菌灵的衍生碳纤维固相微萃取气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2008, 25(3): 255-256.
Li BN, Wang YL, Jia JP. Determination of carbendazim in Fruits using novel activated carbon fiber solid phase microextraction coupled with gas chromatography [J]. J Environm Health, 2008, 25(3): 255-256.
- [33] Albero B, Sánchez-Brunete C, Donoso A, *et al.* Determination of herbicide residues in iuice by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2004(1043): 127-133.
- [34] Veneziano Attilio, Giovanni Vacca, Swizly Arana, *et al.* Determination of carbendazim, thiabendazole and thinphanate-methyl in banana (*Musa acuminata*) samples imported to Italy [J]. Food Chem, 2004, 87: 383-386.
- [35] 纪淑娟,于基成,高兴,等. 高效液相色谱法测定甘蓝中多菌灵残留[J]. 食品与机械, 2011, 27(2): 65-67.
Ji SJ, Yu JC, Gao X, *et al.* Determination of carbendazim residues in cabbage by HPLC [J]. Food Mach, 2011, 27(2): 65-67.
- [36] Hogendoor E, Zoonen PV. Recent and future developments of liquid chromatography in pesticide trace analysis [J]. J Chromatogr A, 2000, 892(1/2): 435-453.
- [37] Nozal MJ, Bemal JL, Jiménez JJ, *et al.* Determination of azolic fungicides in wine by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography-atomspheric pressure chemical ionization-mass spectrometry [J]. Chromatography, 2005, 1076: 90-96.
- [38] 吴永江,朱炜,程翼宇. 液质联用法测定铁皮石斛和西洋参及制剂中多菌灵残留[J]. 分析化学研究简报, 2006(2): 235-238.
Wu YJ, Zhu W, Cheng YY. Determination of carbendazim residues in dendrobium candidum wall exlindl, panax quinquefolium and their preparations by high performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2006(2): 235-238.
- [39] 中华人民共和国卫生部食品卫生监督检验所. GB/T 5009.188-2003 蔬菜、水果中甲基托布津、多菌灵的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2004.
Institute of Food Safety Control and Inspection, Ministry of Public Health, the People's Republic of China. GB/T 5009.188-2003 Determination of thiophanate-methyl, carbendazim in vegetables and fruits [S]. Beijing: China Biaozhun Publishing House, 2004.
- [40] 李俊凯,易金兰,程玲. 柑橘中多菌灵残留量紫外光谱分析[J]. 湖北农学院学报, 2001, 21(2): 131-134.
Li JK, Yi JL, Cheng L. Determination of Carbendazim Remains in Orange by UV Spectral photometry [J]. J Hubei Agric Coll, 2001, 21(2): 131-134.
- [41] 范宁云,蔡兴,李彩霞. 分光光度法测定蔬菜中多菌灵残留量新方法的研究[J]. 甘肃科技, 2009, 25(2): 52-53.
Fan NY, Cai X, Li CX. Research of spectrophotometric determination of carbendazim residues in vegetables [J]. Gansu Sci Technol, 2009, 25(2): 52-53.
- [42] 崔立超. 荧光光谱法在农药残留检测中的应用研究[D]. 燕山大学, 2005.
Cui LC. Application study of fluorescent spectroscopy on pesticide residues detection [D]. Yanshan University, 2005.
- [43] 中华人民共和国广东进出口商品检验局. SN 0606-1996 出口乳及乳制品中噻菌灵残留量检验方法荧光分光光度法[S]. 北京:中国标准出版社, 1997.
Guangdong Commodity Inspection Bureau, the People's Republic of China. SN 0606-1996 Method for the determination of thiabendazole residues in milk and milk products for export-fluorescence spectrophotometry[S]. Beijing: China Biaozhun Publishing House, 1997.
- [44] Pozo MD, Hernández L, Quintana C. A selective spectrofluorimetric method for carbendazim determination in oranges involving inclusion-complex formation with cucurbituril [J]. Talanta, 2010, 81(4/5): 1542-1546.
- [45] Silva Clóvis L da, Elizabete C de Lima, Marina FeM Tavares. Investigation of preconcentration strategies for the trace analysis of multi-residue pesticides in real samples by capillary electrophoresis [J]. J Chromatogr A, 2003, 1014: 109-116.
- [46] Rodriguez R, Pico Y, Font G, *et al.* Analysis of post-harvest fungicides by micellar electrokinetic chromatography [J]. J Chromatogr A, 2001, 924(1/2): 387-396.
- [47] Cacho C, Schweitz L, Turiel E, *et al.* Molecularly imprinted capillary electrochromatography for selective determination of thiabendazole in citrus samples [J]. J Chromatogr A, 2008, 1179(2): 216-223.
- [48] 刘振坤,岳朝阳,张新平. 多菌灵在云杉幼苗及土壤中残留动态的研究[J]. 林业科学, 1994, 30(1): 4449.
Liu ZK, Yue CY, Zhang XP. Studies on residue dynamics of carbendazim in spruce seedling and soil [J]. Sci Silv Sin, 1994, 30(1): 4449.

- [49] 李子江, 姜玉兰, 杨春荣. 多菌灵含量定氮测定法[J]. 辽宁化工, 1996, (1): 60-61.
Li ZJ, Jiang YL, Yang CR. Determination of carbenozim by Kjeldahl method [J]. Liaoning Chem Ind, 1996, (1): 60-61.
- [50] Li J, Chi Y. Determination of carbendazim with multiwalled carbon nanotubes-polymericmethyl red film modified electrode [J]. Pestic Biochem Physiol, 2009, 93: 101-104.
- [51] Manisankar P, Selvanathan G, Vedhi C. Utilization of sodium montmorillonite clay-modified electrode for the determination of isoproturon and carbendazim in soil and water samples [J]. Appl Clay Sci, 2005, 29: 249-257.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



王纪晶, 本科生, 研究方向: 食品安全与毒理。

E-mail: janet8829@hotmail.com



苗虹, 博士, 研究员, 研究方向: 食品安全及膳食暴露风险评估。

E-mail: miaohong0827@163.com