

# 稻渔综合种养模式下多菌灵的残留现状研究进展

李亚梦<sup>1,2</sup>, 李晋成<sup>2</sup>, 李芹<sup>1,2</sup>, 田娟娟<sup>2</sup>, 解超男<sup>2</sup>, 吴立冬<sup>2</sup>, 刘欢<sup>2\*</sup>

(1. 上海海洋大学水产与生命学院, 上海 201306;

2. 中国水产科学研究院, 农业农村部水产品质量安全控制重点实验室, 北京 100141)

**摘要:**稻渔综合种养是一种将水稻与水产养殖动物协调共作的复合型生态农业模式,多菌灵是一种常用于预防水稻稻瘟病的杀菌剂。本研究介绍了多菌灵的理化性质、毒性分析、迁移转化规律及其在水稻、土壤和田水中的检测方法、消解动态及在水生生物中的毒性研究。研究发现,食品中关于多菌灵的残留分析对象主要集中在水果、蔬菜及水稻等作物,而针对水产品中多菌灵的残留测定方法研究尚属空白。本研究可为开展稻渔综合种养模式下多菌灵在水产品中的检测技术研究 and 该模式下多菌灵使用规范的制定提供理论依据。[中国渔业质量与标准,2019,9(4):64-70]

**关键词:**多菌灵;稻渔综合种养;检测技术;残留;水产品;毒性;现状

**中图分类号:**S96

**文献标志码:**A

**文章编号:**2095-1833(2019)04-0064-07

稻渔综合种养是一种水稻与水产养殖动物协调共作的稻田生态养殖模式,该模式可利用生物与环境的耦合作用,将有限的土地资源和水资源合理配置,实现稻渔互利共生、稻渔互补的整体目标<sup>[1]</sup>。按照水产养殖对象的不同可划分为:稻-鱼类(鲤、鲫、泥鳅及黄鳝等)、稻-甲壳类(虾、蟹,其中虾又分为青虾、罗氏沼虾及小龙虾等)、稻-两栖类(蛙类,包括青蛙、牛蛙及石蛙等)和稻-爬行类(龟、鳖等)<sup>[2]</sup>。其中,取得较大成功的模式主要有稻-虾(小龙虾)、稻-蟹(河蟹)和稻-鳖3种。这3种模式成功的主要原因在于与稻共养的养殖对象具有较高的经济价值,且与水稻具有稳定的共生关系,并对水稻有显著的促进作用等。稻渔综合种养模式改善了稻田生态系统中的物质循环过程,可对土壤的理化及生物性状产生显著影响<sup>[3]</sup>。

多菌灵(carbendazim)是一种农业上常用的内吸性杀菌剂,具高效、低毒等特点,除铜制剂外,其可与多种农药混合使用<sup>[4]</sup>。其杀菌的机理是通过干扰病原菌有丝分裂过程中纺锤体的形成,影响细胞分裂,进而起到杀菌作用<sup>[5]</sup>。在农作物生产过程中,多菌灵主要用于防治水稻纹枯病<sup>[6]</sup>、稻瘟病<sup>[7]</sup>、菌核病<sup>[8]</sup>以及由子囊菌、半知菌和担子菌引起的作用于大田作物、蔬菜和水果等作物的多种病害<sup>[9]</sup>。目前,多菌灵

在水稻生产过程中使用广泛,使用方法主要为拌种、叶面喷洒和土壤处理,其进入水源环境后,会对处于生长时期的鱼、虾及蟹等品种产生不良影响。中国在国家标准 GB 2763—2016《食品中农药最大残留限量》中规定了多菌灵可作为杀菌剂用于多种作物,其最大残留限量范围为 0.020 0 ~ 20.000 0 mg/kg<sup>[10]</sup>。然而,在动物源性食品中,由于暂没有多菌灵残留量检测的标准方法,所以欧洲食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)认为尚不能制定该化合物在动物源性食品中的最大残留限量(maximum residue limit, MRL)<sup>[11]</sup>。已有动物实验表明,多菌灵具有急性肾毒性,对动物生殖系统的影响尤为明显,浓度过高更易损伤某些动物的睾丸导致其不孕不育,或诱导动物的内分泌系统紊乱<sup>[12]</sup>。人体摄入过量多菌灵会产生头昏、恶心和呕吐等症状<sup>[13]</sup>。近年来,随着多菌灵在农业生产过程中使用时间和使用剂量的不断累积,其对水域生态系统的危害已不容忽视。

目前,国内尚没有关于多菌灵在水产品中检测方法的标准,因此,开展其在水生生物特别是水产品中的残留动态研究仍困难重重。为解决上述问题,本文在总结多菌灵的性质和检测技术现状的基础上,概述了多菌灵在农作物、环境中的残留情况,旨在为开发多菌灵在水产品中的检测技术和进一步开展稻渔综

收稿日期:2018-12-26;接收日期:2019-03-27

资助项目:中国水产科学研究院基本科研业务费资助(2018HY-ZD0607);现代农业产业技术体系建设专项资金资助(CARS-48)

第一作者:李亚梦,女,在读硕士,研究方向为水产品质量与安全,18846170480@163.com

通信作者:刘欢,研究员,博士,研究方向为水产品质量安全监管及检测技术研究,liuh@cafs.ac.cn

合种养模式下多菌灵在水产品中的污染特征、归趋和富集效应研究提供参考,同时,为提高稻渔综合种养过程中农药监控与防控能力,科学管理水稻、水产经济养殖品种生产区和保障食品消费安全提供参考。

## 1 多菌灵概述

### 1.1 物理及化学性质

多菌灵又名棉萎灵、苯并咪唑44号,属于苯并咪唑类药物,是一种常用的高效低毒杀菌剂,也是苯菌灵、甲基硫菌灵等苯并咪唑类杀菌剂的降解物。其化学名为2-(N-苯并咪唑基)氨基甲酸甲酯,化学结构式见图1。分子式为 $C_9H_9N_3O_2$ ,相对分子质量为191,不溶于水,微溶于丙酮等有机溶剂,可溶于无机酸等,并形成相应的盐<sup>[15]</sup>。其化学性质稳定,可在热、酸环境中稳定存在,干燥条件下,原药可有效贮存2~3年。

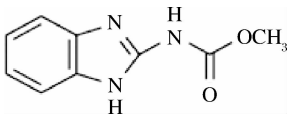


图1 多菌灵的化学结构式<sup>[14]</sup>

Fig. 1 Chemical structure of carbendazim<sup>[14]</sup>

### 1.2 毒理学性质

按照国家农药毒性分级标准划分,多菌灵属于低毒杀菌剂,其对人类、牲畜、鱼类等生物均表现出较低毒性,但若长期暴露仍会导致慢性或急性中毒<sup>[16]</sup>。研究表明,多菌灵对哺乳动物有一定的毒性,每日可允许最大摄入量为0.03 mg/kg b. w.<sup>[17]</sup>;对鼠类、鸟类等有生殖毒性作用,可导致动物精子数量降低、睾丸重量减少<sup>[18-20]</sup>;对日本青鳉(*Oryzias latipes*)成鱼和幼鱼表现出低毒性,可引起幼鱼的成活率降低、胚胎孵化时间增加及幼鱼体态畸变等现象<sup>[21]</sup>。

### 1.3 迁移转化规律

多菌灵化学性质稳定,在生态环境中难降解。贺君等<sup>[22]</sup>研究了水解条件、pH以及光解等条件对多菌灵降解率的影响。结果表明,水解对其降解率影响不显著;在酸性或碱性环境中多菌灵有所降解,pH为12时降解率最高,为0.16%;而在有氧基团存在的自然光条件下,多菌灵降解率高达23.15%。因此,多菌灵迁移转化的主要途径为光降解。目前,缺乏环境生物对多菌灵的代谢和降解影响的研究,刘超等<sup>[23]</sup>

利用可模拟新陈代谢的计算机模型模拟并预测了多菌灵微生物降解过程和其在哺乳动物代谢途径以及其代谢产物,不同的软件工具分析结果表明多菌灵的主要代谢产物为2-氨基苯并咪唑(2-AB),而其急性毒性比原药多菌灵高。

## 2 多菌灵残留检测技术研究进展

目前,多菌灵残留检测技术主要有高效液相色谱法<sup>[24-25]</sup>、液相色谱串联质谱法<sup>[26-27]</sup>、免疫分析法<sup>[28-29]</sup>以及分光光度法<sup>[30-31]</sup>等。但近年来,相关研究主要集中于多菌灵在水果<sup>[32-33]</sup>、蔬菜<sup>[34-35]</sup>及水稻<sup>[36]</sup>等作物中的残留分析方法研究,水产品中多菌灵的残留测定方法尚未报道。

### 2.1 高效液相色谱法在多菌灵残留检测研究中的运用

目前,液相色谱法是测定多菌灵残留的常用方法。GB/T 23380—2009<sup>[37]</sup>中推荐使用高效液相色谱法为水果、蔬菜中多菌灵残留的测定方法,该方法的检出限为0.02 mg/kg。刘双双等<sup>[38]</sup>以甲醇和盐酸的混合液为提取剂,使用液-液萃取净化和高效液相色谱法、紫外分光光度法研究了多菌灵在稻田水、土壤和糙米中的消解动态。结果表明,多菌灵在田水、土壤和糙米中添加浓度范围为0.05~1.00 mg/kg时,回收率为83.16%~95.44%,最低检出含量依次为:田水(0.005 mg/L)、土壤(0.005 mg/kg)、糙米(0.025 mg/kg);多菌灵在不同研究基质中的半衰期依次为田水(2.53~3.41 d)、土壤(6.12~6.25 d)和糙米(3.27~3.91 d)。

### 2.2 气相色谱法在多菌灵残留检测研究中的运用

相比较于液相色谱,气相色谱具有检测限低、准确度高及灵敏度高优点。李贝妮等<sup>[39]</sup>通过衍生碳纤维固相微萃取前处理技术建立了气相色谱法测定水果中多菌灵组分的分析方法,检出限为0.002 μg/L。许行义等<sup>[40]</sup>以二氯甲烷为提取剂,用液-液萃取法提取,经五氟苄基溴(PFB-Br)衍生化处理,建立了气相色谱-质谱法测定水样中多菌灵的定量检测方法,该方法的最低检出水平为0.1 μg/L。

### 2.3 液质联用法在多菌灵残留检测研究中的运用

与液相色谱法相比,液质联用法具有灵敏度高、

适用范围广和选择性高等优点。Dong 等<sup>[41]</sup>采用 QuEChERS 前处理技术建立了液相色谱串联质谱法,测定葡萄和土壤中的多菌灵的分析方法。结果表明,该方法对葡萄和土壤的检测限分别为 0.24  $\mu\text{g/L}$  和 0.13  $\mu\text{g/L}$ 。Gao 等<sup>[42]</sup>采用高效液相色谱-高分辨质谱联用分散微固相萃取法测定了葡萄酒和啤酒中多菌灵的残留量,检测限均为 0.06  $\mu\text{g/L}$ 。

## 2.4 分光光度法在多菌灵残留检测研究中的运用

分光光度法可用于果蔬<sup>[43]</sup>、食用油<sup>[44]</sup>中多菌灵的测定。Chen 等<sup>[45]</sup>应用荧光分光光度法测定了食用油(菜籽油和花生油)中多菌灵的残留量。研究表明,该方法的检测限为菜籽油 0.707  $\text{mg/L}$ ,花生油 0.928  $\text{mg/L}$ 。在采用分光光度法测定多菌灵残留时,需要通过计算校正吸光度和多菌灵含量的关系,对多菌灵进行定量分析,计算误差一般较大。因此,与色谱法相比,分光光度法测定多菌灵的残留时,灵敏度和检测限有一定的局限性。

## 2.5 免疫分析法在多菌灵残留检测研究中的运用

免疫分析法具有方便快捷,灵敏度高等优点,适用于水、土壤及食品中多菌灵的残留检测。Itak 等<sup>[46]</sup>利用酶免疫分析技术检测了水、果汁和土壤中的多菌灵含量,其检测水平分别为 0.1、300 和 37.5  $\text{ng/mL}$ 。

综上,目前对于多菌灵的研究多用色谱法检测水果、蔬菜以及饮料等农产品中多菌灵的残留含量,而对于多菌灵在动物食源性产品中的测定研究较少,Satapornvanit 等<sup>[47]</sup>的研究虽涉及到多菌灵在水产养殖上的应用,但未能对其影响进行量化研究。国内关于多菌灵在水产品中的检测技术研究也尚未见报道。

# 3 多菌灵在水稻、稻田土壤、田水及水生动物中的残留研究现状

## 3.1 多菌灵在水稻中的残留研究现状

多菌灵在水稻中的残留量受施药量、施药次数、施药时期、早晚稻品种和天气等因素的影响。

多菌灵及其代谢产物在水稻各部位的残留量随施药量和施药次数的增大而逐渐增加。刘双双等<sup>[48]</sup>开展了 30% 戊唑·醇多菌灵悬浮剂(含多菌灵 22%) 在稻田水、土壤和稻米中的残留消解动态和最终残留

研究试验,结果表明,多菌灵在水稻中的残留规律为:低浓度、两次施药的残留量低于高浓度、三次施药的残留量。当施药次数为 2 时,施药后的第 7 天稻米中未有多菌灵检出。当施药量为 346.5  $\text{g/hm}^2$ ,施药次数为 3 时,施药后的第 7 天稻米中多菌灵的残留量为 0.041  $\text{mg/kg}$ ,低于国际食品法规委员会(CAC)的残留限量值(2  $\text{mg/kg}$ )。分别在水稻的分蘖期、破肚期和齐穗期施药 1 次后,测定大米中多菌灵的残留量,结果发现,施药时间分别为分蘖期、破肚期和齐穗期时,收获时期的糙米中多菌灵残留量分别为 0.126、0.143 和 0.321  $\text{mg/kg}$ 。当施药量、施药次数和施药时期相同时,早稻中多菌灵的残留量高于晚稻。施药时期和早晚稻品种对水稻中多菌灵残留量存在差异,主要在于施药时期离稻米收获间隔天数不同,间隔天数越小,收获期稻米中的多菌灵残留量越大。此外,多菌灵在水稻各部位中的残留量受雨水影响也很大,尤其是喷药后的首次降雨<sup>[49]</sup>。

## 3.2 多菌灵在稻田土壤、田水中的残留研究现状

在农药的使用过程中,大量农药未能起到防治靶标的作用,而是直接散落到环境中<sup>[50]</sup>。适宜的水体和土壤条件是水稻生长的必要条件,也是养殖经济品种活动的场所,综合种养模式下土壤与水体中多菌灵的残留量较高。由于多菌灵不易降解、残留期较长且易对土壤及水体等造成污染,分散于田水、土壤中的多菌灵会单独或与其他污染物混合后共同对水体中的动植物产生影响,并可能发生迁移转化进入养殖水产品中,甚至通过食物链威胁到人体健康。

多菌灵在土壤中很难移动,大部分残留积累于土壤上层 0~5 cm 中。覃慧丽等<sup>[51]</sup>对稻田土壤进行多菌灵的残留消解动态试验和最终残留试验,采用甲醇与 0.1  $\text{mol/mL}$  HCl 的混合液作为提取液,用石油醚、乙酸乙酯萃取净化,建立了高效液相色谱法测定多菌灵在水稻土壤中残留量的定量检测方法。结果表明,分别使用以最大推荐剂量(131.25  $\text{g/hm}^2$ )和 1.5 倍最大推荐剂量(196.88  $\text{g/hm}^2$ )的 25% 咪鲜多菌灵可湿性粉剂在水稻拔节期连续施药 2~3 次,在水稻收获期前 14 天的稻田土壤中,多菌灵的残留量为 0.050~0.637  $\text{mg/kg}$ 。刘双双等<sup>[48]</sup>研究了多菌灵在稻田土壤中的消解动态试验。研究表明,用施药量分别为 231  $\text{g/hm}^2$  和 346.5  $\text{g/hm}^2$  的 30% 戊唑醇·多菌灵可湿性粉剂在水稻苗期(移栽期)施药 2~3 次,在水稻收获期前 14 天的土壤中,多菌灵的残留量为 0.009~

0.012 mg/kg。多菌灵在稻田土壤中的残留量随施药量、施药次数及施药期改变而存在差异,残留量随施药量的增大而增高,此外,施药时期离稻米收获间隔时间越短,残留量越高。目前,对于多菌灵在稻田水中的残留动态研究较少。王青霞<sup>[52]</sup>用液相色谱-质谱联用技术分析了三氯生在地下水中的残留量。多菌灵在田水中消解较快,研究显示,在水稻生长期时,以高剂量多菌灵(462 g/hm<sup>2</sup>)用水稀释后喷施1次,结果表明,施药后1h,田水中的多菌灵残留量为0.179~0.188 mg/kg;施药1d后,残留降解率为33%;施药14d后,田水中未检出多菌灵<sup>[38]</sup>。陈曦<sup>[53]</sup>研究了长沙、杭州和长春3地不同自然生态环境下多菌灵在稻田水中的消解动态规律。结果表明,多菌灵在稻田水中消解较快,且受不同地区气温和降雨量的影响,半衰期由短到长依次为:杭州<长沙<长春,田水中残留量由低到高依次为:杭州<长沙<长春。刘双双等<sup>[48]</sup>采用田间试验方法,研究了多菌灵在田水和土壤中的消解动态及最终残留。结果表明:多菌灵在田水和土壤中的消解动态受原始积累量、施药量和施药次数的影响,其半衰期分别为3.07~3.25d和6.12~6.25d。

### 3.3 多菌灵在水生动物中的残留研究现状

目前,关于多菌灵在动物体内的残留研究还处于基础阶段,多数研究主要集中在对动物的毒性研究。已经报道的有对于鱼类、浮游动物和蚯蚓等无脊椎动物的毒性影响研究,为多菌灵的安全使用及其在水生动物中的残留动态研究提供理论依据。

Cuppen等<sup>[54]</sup>研究了不同浓度的多菌灵对无脊椎动物的慢性毒性影响,结果表明,试验中构建的水生态系统在多菌灵质量浓度为3.3、33.0、100.0、330.0和1000.0 μg/L中暴露4周后,系统中部分大型无脊椎动物如甲壳纲、寡毛纲和涡虫纲等的种群结构被严重破坏,其种群数量大幅减少。Brink等<sup>[55]</sup>研究发现,在经质量浓度范围为330.0~10000.0 μg/L的多菌灵环境暴露4周后,试验所构建的水生态系统中枝角类动物大量死亡。张陆伟等<sup>[56]</sup>在多菌灵对日本青鳉(*Oryzias latipes*)的急性毒性试验中发现,多菌灵对日本青鳉成鱼、幼鱼和仔鱼的 $LC_{50}$ (96h)值分别为0.7498、0.4646和0.0512 mg/L。根据现行农药对鱼类毒性的分级标准(高毒, $LC_{50}$ <1.0 mg/L;中毒, $LC_{50}$ 为1.0~10.0 mg/L;低毒, $LC_{50}$ >10.0 mg/L)<sup>[57]</sup>。结果表明,多菌灵对日本青鳉成鱼、幼鱼及仔鱼具有较高毒性。熊昭娣等<sup>[58]</sup>选取青海弧菌Q67(*Vibrio qing-*

*haiense* sp. - Q67)和斑马鱼(*Brachydanio rerio*)作为受试生物,通过微板毒性分析法和急性毒性试验发现22%多菌灵的 $LC_{50}$ (96h)为7.64 mg/L,初步评定22%多菌灵杀菌剂对斑马鱼毒性为中等毒性,且对水生生物具有潜在风险,为多菌灵的安全使用提供借鉴。

综上,在稻渔综合种养模式下,用于防治水稻稻瘟病的典型常用杀菌剂多菌灵在进行叶面喷雾、种子和土壤处理后,残留在水生动物的养殖环境田水及土壤中的多菌灵对生长在水生动物产生毒性作用,影响稻渔综合种养模式下水产品的质量与安全,鉴于目前尚无多菌灵在动物源性食品中残留检测方法,因此,开展多菌灵在水产品中的残留检测方法和残留代谢研究十分必要。

## 4 展望

目前,稻渔综合种养模式丰富多样,包括稻渔共作、稻渔连作和稻渔轮作等<sup>[59]</sup>。其中,稻渔共作是目前提倡实施的新型养殖模式,该模式对稻田的田间改造、水位管理以及农药使用的要求较高。多菌灵是水稻生长过程中常用的农药之一,在稻渔共作模式下,因共生养殖对象的生长季节与水稻的生长季节重合,所以稍有操作失误即会导致水产品中毒甚至死亡。因此,着力于开展稻渔共养模式下多菌灵的使用剂量、方法标准以及在水产品中的检测技术、残留动态等方面的研究具有重要意义。

### 4.1 建立多菌灵在水产品中的检测方法

现有的关于多菌灵残留量测定的研究对象主要针对于水果、蔬菜和水稻等多种农作物,而对于多菌灵在水产品中的残留检测研究尚未见报道。应基于现有的多菌灵在农产品中的样品前处理方法和残留检测技术,结合国标中鱼类苯并咪唑类药物残留量的测定方法,建立水产品中多菌灵残留量的测定方法,以确定其在水产品中的检测限和定量限。

### 4.2 研究多菌灵在水产品中的代谢规律

基于多菌灵在水产品残留检测方法的研究进展,通过室内药浴模拟实验对不同药浴时间下的水产品进行多菌灵的残留测定,进一步深入研究多菌灵在水产品中的残留特征、迁移转化规律及富集效应。明确多菌灵在水产品不同部位中的代谢规律和不同受药时间的残留动态。为养殖户明确安全的捕捞时间,对于保障消费者食用安全,具有重要

的意义。

### 4.3 研制稻渔综合种养模式下多菌灵残留控制技术规范

在室内药浴模拟实验的研究基础上,通过研究室外自然养殖条件下,多菌灵在稻田水体、底泥及水产品中的残留特征,揭示其迁移转化规律,梳理其关键风险控制点,研制稻渔综合种养模式下典型常用农药多菌灵在水产品中的残留控制技术规范,有助于解决水稻病虫害防治和共生水产品养殖之间的矛盾问题,为预防典型稻田杀菌剂对养殖经济水产品的危害,及稻田综合种养模式的完善与推广提供理论依据,为提高综合种养模式下养殖过程中对于危害物的监控与防控能力,保障水产品消费安全提供参考建议。

合理使用多菌灵农药对实现稻渔综合种养的可持续发展和提升农产品质量和食品安全水平具有积极作用<sup>[60]</sup>。正确评估在水稻中使用多菌灵对养殖经济水产品安全性的影响,科学发展稻渔综合种养模式,有助于推动稻渔综合种养等新型绿色养殖模式发展。因此,建立多菌灵在动物体内的检测方法,对于更深层次地研究多菌灵在动植物体内的污染特征、归趋与富集效应,以及如何减少和分解其在农产品中的残留等问题具有重要的现实意义。

#### 参考文献:

[1] 刘其根, 罗衡. 稻渔综合种养的概念、理念体系及主要模式(上)[J]. 科学养鱼, 2017, 7(10): 21-23.

[2] 刘其根, 罗衡. 稻渔综合种养的概念、理论体系及主要模式(下)[J]. 科学养鱼, 2018, 8(8): 17.

[3] 倡国涵, 彭成林, 徐祥玉, 等. 稻-虾共作模式对涝渍稻田土壤微生物群落多样性及土壤肥力的影响[J]. 土壤, 2016, 48(3): 503-509.

[4] 刘萍, 蒋国振, 刘旭, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定大米中的敌瘟磷、莠去津和多菌灵[J]. 粮食与饲料工业, 2019(2): 53-54.

[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.

[6] 罗帅. 防治水稻主要病虫害适用药[J]. 农药市场信息, 2012, 18: 37.

[7] 吴文平, 陆远强, 汪勇. 稻瘟病药剂防治效果及对稻米品质的影响[J]. 种子, 2008, 27(9): 101-103.

[8] 郭永霞, 侯玉杰, 李梅, 等. 水稻秆腐菌核病药剂防治试验研究[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2001, 14(4): 17-20.

[9] 朱良天. 精细化工产品手册: 农药[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[10] 熊昭娣. 多菌灵对水生态系统的毒性影响研究[J]. 北京农业, 2015, 17: 22.

[11] Authority E F S. Reasoned opinion of EFSA: review of the existing maximum residue levels (MRLs) for thiobencarb according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005[J]. EFSA J, 2011, 9(11): 2454.

[12] Yu G C, Wang X F. Research Progress of Toxicology of Carbendazim[J]. Arch Environ Occup H, 2008(17): 1834-1835.

[13] 魏中华, 徐娟, 郭明霞, 等. 国内多菌灵的研究进展[J]. 安徽农药科学, 2015, 43(3): 125-127.

[14] Zhang X, Song L, Zhao D, et al. Measurement and correlation of solubility of carbendazim in lower alcohols[J]. Therm Anal Calorim, 2018, 659: 172-175.

[15] 宋远超, 于功昌, 王筱芬. 多菌灵生殖毒性研究进展[J]. 中国职业医学, 2010, 37(6): 505-507.

[16] 张一宾, 张恽. 农药[M]. 北京: 中国物资出版社, 1997.

[17] 国家卫生与计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB/T2763—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

[18] Aire T A. Short-term effects of carbendazim on the gross and microscopic features of the testes of Japanese quails (*Coturnix coturnix japonica*)[J]. Anato Embryol, 2005, 210(1): 43-49.

[19] Wills R B H, Mcglasson W B, Graham D, et al. Post-harvest: an introduction to the physiology and handling of fruit, vegetables and ornamentals[J]. J Cheminformatic, 2010, 13(7): 1666-1681.

[20] Sarrif A M, Arce G T, Krahn D F, et al. Evaluation of carbendazim for gene mutations in the Salmonella/Ames plate-incorporation assay: the role of aminophenazine impurities[J]. Mutat Res-Gen Tox En, 1994, 321(1/2): 43-56.

[21] 张陆伟, 蔡磊明, 赵学平, 等. 3种杀菌剂对日本青鳉早期生命阶段毒性效应初步研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(10): 2897-2903.

[22] 贺君, 任小慧, 王帅杰, 等. 农药多菌灵的迁移转化规律研究[J]. 河南农业科学, 2016, 45(10): 80-84.

[23] 刘超, 林文锋, 程树军. 利用专家系统评估多菌灵杀菌剂的安全性[J]. 生物化工, 2018, 4(1): 51-55.

[24] 王军. QuEChERS-高效液相色谱法检测葡萄酒中多菌灵和甲霜灵杀菌剂残留[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(1): 202-206.

[25] Braga J W B, Bottoli C B G, Jardim I C S F, et al. Determination of pesticides and metabolites in wine by high performance liquid chromatography and second-order cali-

- bration methods [J]. *J Chromatogr A*, 2007 (1148): 200-210.
- [26] 李福琴, 石丽红, 王飞, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法同时检测土壤和柑橘中吡唑醚菌酯、甲基硫菌灵及其代谢物多菌灵的残留[J]. *色谱*, 2017, 35(6): 620-626.
- [27] Lacina O, Urbanova J, Poustka J, et al. Identification/quantification of multiple pesticide residues in food plants by ultra-high-performance liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(5): 648-659.
- [28] Bakirci G T, Acay Y D B, BakiRcia F, et al. Pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region Turkey[J]. *Food Chem*, 2014, 160: 379-392.
- [29] Blanca D, Medina A, et al. Novel sequential separation and determination of a quaternary mixture of fungicides by using an automatic fluorimetric optosensor[J]. *Food Addit Contam A*, 2019, 36(2): 278-288.
- [30] 郭爱华, 王玮, 赵媛媛, 等. 高效液相色谱法测定蔬菜中多菌灵的残留量[J]. *中国卫生检验杂志*, 2014, 24(10): 1407-1410.
- [31] Bhandari G, Zomer P, Atreya K, et al. Pesticide residues in Nepalese vegetables and potential healthrisks[J]. *Environ Res*, 2019, 172: 511-521.
- [32] 杨森, 杨金川, 王卉, 等. 高效液相色谱法测定水稻中丙硫多菌灵的残留检测方法及其消解动态研究[J]. *农药科学与管理*, 2012(9): 29-36.
- [33] Mountfort K A, Reynolds S L, Thorpe S A, et al. Comparison of ELISA and HPLC techniques for the analysis of carbendazim and thiabendazole residues in fruit and vegetables[J]. *Food Agr Immunol*, 1994, 6(1): 17-22.
- [34] Filho A M, Fábio Neves dos Santos, Pereira P A D P. Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC-MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples[J]. *Microchem J*, 2010, 96(1): 139-145.
- [35] 范宁云, 蔡兴, 李彩霞, 等. 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.
- [36] Chouteau C, Dzyadevych S, Durrieu C, et al. A bi-enzymatic whole cell conductometric biosensor for heavy metal ions and pesticides detection in water samples[J]. *Biosens Bioelectron*, 2006, 21(2): 273-281.
- [37] 国家质量监督检验检疫总局. 水果、蔬菜中多菌灵残留的测定高效液相色谱法:GB/T 23380—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [38] 刘双双, 杨仁斌, 陈海平, 等. 多菌灵在水稻及土壤中的消解动态和残留规律研究[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(2): 357-361.
- [39] 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): 255-257.
- [40] 许行义, 邹巧莉, 钟光剑, 等. 衍生化气相色谱法测定环境水样中的多菌灵[J]. *中国环境监测*, 2012, 28(1): 41-43.
- [41] Dong B, Yang Y, Pang N, et al. Residue dissipation and risk assessment of tebuconazole, thiophanate-methyl and its metabolite in table grape by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Chem*, 2018, 260: 66-72.
- [42] Gao J, Chen D, Zhao Y. Determination of carbendazim and thiabendazole in wine and beer by ultra high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry coupled with dispersive micro solid-phase extraction. [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 36(2): 143-149.
- [43] 李菊颖, 何健, 孔德洋, 等. 液相色谱串联质谱法测定大米中多菌灵残留量的不确定度分析[J]. *食品科学*, 2015, 36(22): 169-172.
- [44] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. 食品安全国家标准 蔬菜水果中甲基托布津、多菌灵的测定:GB/T 5009.188—2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [45] Chen M, Zhao Z, Chen Y, et al. Determination of Carbendazim and Metiram pesticides residues in rapeseed and peanut oils by fluorescence spectrophotometry [J]. *Measurement*, 2015, 73: 313-317.
- [46] Itak J A, Selisker M Y, Jourdan S W, et al. Determination of benomyl (as carbendazim) and carbendazim in water, soil, and fruit juice by a magnetic particle-based immunoassay[J]. *J Agr Food Chem*, 1993, 41(12): 2329-2332.
- [47] Satapornvanit K, Baird D J, Little D C et al. Laboratory toxicity test and post-exposure feeding inhibition using the giant freshwater prawn *Macrobrachium rosenbergii* [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(9): 1209-1215.
- [48] 刘双双, 杨仁斌, 傅强, 等. 多菌灵在稻田水、土壤及稻米中的残留研究[J]. *环境科学与管理*, 2011, 36(11): 30-33.
- [49] 浙江农科院原子能利用研究所示踪室, 上海原子核所二室. (14)~C-多菌灵的合成及其在水稻和土壤中残留动态的研究[J]. *农药*, 1980(4): 24-27.
- [50] 王献忠. 我国农药生产和使用现状及其展望[J]. *科技信息*, 2011(13): 777.
- [51] 覃慧丽, 梁春意, 高川, 等. 高效液相色谱法测定水稻植株、糙米和土壤中的多菌灵残留量[J]. *现代农*

- 药, 2013, 12(5): 38-40.
- [52] 王青霞. 多菌灵在地下水中的残留分析[J]. 河南农业, 2012, 11: 38-39.
- [53] 陈曦. 西瓜、水稻中多菌灵的 HPLC 测定方法和消解动态及最终残留规律研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2014.
- [54] Cuppen J G, Pj V D B, Camps E, et al. Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. I. Water quality, breakdown of particulate organic matter and responses of macroinvertebrates[J]. *Aquat Toxicol*, 2000, 48(2/3): 233-250.
- [55] Brink P J V D, Hattink J, Bransen F, et al. Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. II. Zooplankton, primary producers and final conclusions [J]. *Aquat Toxicol*, 2000, 48(2/3): 251-264.
- [56] 张陆伟, 蔡磊明, 赵学平, 等. 3种杀菌剂对日本青鳉的急性毒性研究[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(10): 2897-2903.
- [57] 化学农药环境安全评价试验准则[J]. *农药科学与管理*, 1990, 2: 1-5.
- [58] 熊昭娣, 周梦颖, 高翔, 等. 多菌灵杀菌剂对青海弧菌和斑马鱼的急性毒性研究[J]. *安徽农业科学*, 2017, 45(33): 103-105.
- [59] 钟小庆. 稻渔综合种养模式及技术[J]. *渔业致富指南*, 2018(6): 37-38.
- [60] 夏际春, 熊飞虎, 尚云龙, 等. 大力发展稻田套养小龙虾综合种养模式[J]. *江西农业*, 2017(5): 55.

## Detection Technology of Carbendazim and Its Residual in Integrated Aquaculture in Rice Field

LI Yameng<sup>1,2</sup>, LI Jincheng<sup>2</sup>, LI qin<sup>1,2</sup>, TIAN Juanjuan<sup>2</sup>, XIE Chaonan<sup>2</sup>, WU Lidong<sup>2</sup>, LIU Huan<sup>2\*</sup>

(1. College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Key Laboratory of Quality and Safety for Aquatic Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Chinese Academy of Fishery Sciences, Beijing 100141, China)

**Abstract:** The integrated aquaculture in rice field is a kind of comprehensive ecological agriculture mode, which harmonizes rice with aquatic animals. Carbendazim is a typical fungicide used to prevent rice blast. This paper not only introduces the physicochemical properties, toxicity analysis, migration and transformation rules of carbendazim, but also summarizes the detection methods and digestion dynamics of carbendazim in rice, soil and field water, as well as toxicological research in aquatic animal. It is found that the residue analysis methods of carbendazim in food are mainly focused on fruits, vegetables, rice and other crops, and there is a gap in the study of residue determination methods of carbendazim in aquatic products. This paper aims to provide a theoretical basis for the research on the detection technology of carbendazim in aquatic products and formulate specifications for the use of typical pesticides under the integrated aquaculture in rice field. [Chinese Fishery Quality and Standards, 2019, 9(4): 64-70]

**Key words:** carbendazim; integrated aquaculture in rice field; detection method; residual; aquatic product; toxicity; current situation

**Corresponding author:** LIU Huan, liuh@cafs.ac.cn

(责任编辑:李晔)