

色谱法测定氯苯胺灵在土豆上的残留量

安凤春¹, 莫汉宏¹, 王天华², 吴京科², 邓文红², 何艺兵³

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 中国林业大学生物实验中心, 北京 100083; 3. 农业部农药检定所, 北京 100026)

摘要:报道了用气相色谱(GC)与液相色谱(HPLC)法测定抑芽剂氯苯胺灵在土豆上残留量的方法。样品用正己烷振荡提取, GC – NPD 或 HPLC 法测定, 提取液不需要净化处理。结果表明, 该法在添加浓度为 0.5—50 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 平均回收率为 96.0% $\pm$ 3.9%, 变异系数为 4.1%。GC 法的最小检测浓度为 0.2 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, HPLC 法为 3 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词:氯苯胺灵; 土豆; 气相色谱; 液相色谱

中图分类号:X839.2 文献标识码:A 文章编号:1000 – 0267(2002)05 – 0462 – 03

GC and HPLC Methods for Determination of Chlorpropham Residue in Potato

AN Feng-chun, MO Han-hong, WANG Tian-hua, WU Jing-ke, DENG Wen-hong, HE Yi-bing

(1. Research Center for Eco – Environmental Sciences, CAS, Beijing 100085; 2. Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 3. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100026, China)

Abstract: A method was developed for determination residue of chlorpropham [CIPC] as an antispouting agent in potato in this paper. The CIPC in sample was extracted with hexane, and was analyzed by either a gas chromatograph with nitrogen phosphorus detector or a high performance liquid chromatograph with no further clean – up step. It has been found that average recoveries for the fortified samples with CIPC were (96.0 $\pm$ 3.9)% with 4.1% coefficient of variation (0.5—50 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$). The detected limit was 0.2 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ for GC, and 3 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ for HPLC, respectively.

Keywords: chlorpropham; potato; GC; HPLC

氯苯胺灵的化学名称为 3 – 氯苯基氨基甲酸异丙酯, 英文名为 isopropyl 3 – chlorophenylcarbamate, 简称 CIPC, 通用名为 chlorpopham, 是一种选择性的芽前除草剂, 应用于旱地作物除草; 也可作为植物生长调节剂用于土豆在储藏中抑制其发芽^[1], 已在我国注册登记用于土豆抑芽剂, 据资料报道, 氯苯胺灵在水、土壤和作物中残留量测定的方法有 GC – FID、GC – ECD 与 HPLC – UVD 法等^[2–8]。本研究采用 GC – NPD 与 HPLC 法测定了土豆中氯苯胺灵的残留量。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

氯苯胺灵标准品: 美国北美埃尔夫阿托公司 (ELF Atochem North America Inc.) 提供; 甲醇; 正己烷 (分析纯, 重蒸馏)。用正己烷配制约 1000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

的 CIPC 标准溶液, 测定时再配制成约 1—10 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准工作溶液。

Trace 2000 气相色谱仪 (美国); LC – 3A 液相色谱仪 (岛津), C – R1B 微处理机; QZX – C 空气浴振荡器 (哈尔滨市东明医疗仪器厂); ZFQ 85A 旋转蒸发器 (上海医械专机厂); K. D. 浓缩器。

1.2 样品的前处理

土豆削皮去肉后将皮切碎。取 25 g 经切碎的土豆皮置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 100 mL 正己烷, 盖上塞子, 室温下在振荡器上振荡过夜后, 倾出正己烷至另一个 500 mL 烧瓶中, 残渣分别用 50 mL 正己烷洗涤两次, 每次洗涤振荡 0.5 h, 合并所有的正己烷提取液, 过无水硫酸钠柱干燥, 在低于 40 $^{\circ}\text{C}$ 下于旋转挥发器上浓缩至约 5 mL, 继后在 K. D. 浓缩器上浓缩并定容至 1 mL, GC 法测定。若采用 HPLC 法测定, 则将溶液挥发干后, 用甲醇定容。

1.3 气相色谱测定条件

Trance 2000 气相色谱仪 (美国); NPD 检测器;

收稿日期: 2001 – 11 – 13

作者简介: 安凤春 (1949—), 女, 中国科学院生态环境研究中心副研究员。

BP-5 毛细管色谱柱(15 m×0.25 mm)。气化室温度 240℃,检测室温度 300℃;程序升温,35℃下恒温 2 min,以 30℃·min⁻¹ 的速率升至 220℃后,再以 20℃·min⁻¹ 的速率升至 280℃。载气:氮气 1 mL·min⁻¹;氢气 2.5 mL·min⁻¹;空气 60 mL·min⁻¹;尾吹(氮气) 15 mL·min⁻¹。CIPC 的保留时间为 7.86 min,外标法峰面积定量。

1.4 液相色谱测定条件

LC-3A 液相色谱仪;C18-DB 不锈钢柱(25 cm×0.46 cm);UVD254nm 紫外检测器;C-R1B 微处理器;流动相为甲醇:水(体积比为 80:20),流速为 1 mL·min⁻¹。CIPC 的保留时间为 5.19 min,外标法峰面积定量。

2 结果与讨论

2.1 CIPC 标准工作曲线

2.1.1 CIPC 的气相色谱标准工作曲线

分别配制 0、0.5、1.0、5.0、10、20、40、60、80 与 100 μg·mL⁻¹ 的 CIPC 标准溶液,进样 1 μL,实验结果见图 1。结果表明,在所试验的进样量为 0—100 ng 的范围内,CIPC 的峰面积与进样量呈很好的线性关系。线性方程为:

$$Y = 3 \times 10^6 X + 402\,627$$
(相关系数 r 为 0.998 5)

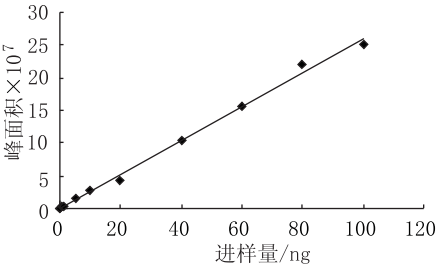


图 1 CIPC 气相色谱标准工作曲线
Figure 1 The standard GC curve of CIPC

2.1.2 CIPC 的液相色谱标准工作曲线

分别配制 0、0.5、1.0、5.0、10、20、40、60、80 与 100 μg·mL⁻¹ 的 CIPC 标准溶液,进样 20 μL,实验结果见图 2。结果表明,在所试验的进样量为 0—2 000 ng 的范围内,CIPC 的峰面积与进样量呈很好的线性关系。线性方程为:

$$Y = 387.06 X + 25\,412$$
(相关系数 r 为 0.998 6)

2.2 回收率测定

表 1 为在土豆皮上添加 CIPC 回收率的测定结果。在添加浓度为 0.5—50 μg·mL⁻¹ 时,CIPC 的平

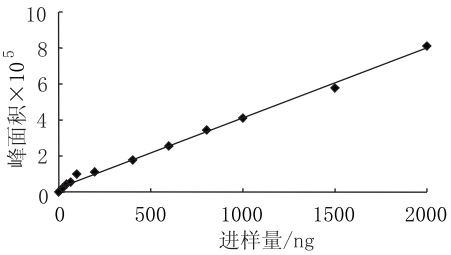


图 2 CIPC 液相色谱标准工作曲线
Figure 2 The standard HPLC curve of CIPC

表 1 CIPC 在土豆皮上残留测定的回收率

Table 1. The recovery of CIPC from the fortified potato peel

添加浓度 / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	回收率/%			平均回收率 /%	变异系数 /%
	1	2	3		
0.5	95.4	90.6	97.5	94.5 ± 3.5	3.7
5.0	94.7	95.2	96.8	95.6 ± 1.1	1.2
50	104.7	92.3	96.4	97.8 ± 6.3	6.4

均回收率为 96.0%±3.9%,变异系数为 4.1%。

2.3 最小检测量

GC 法对 CIPC 的最小检测量为 4×10^{-12} g,当试样为 25 g,浓缩至 1 mL,进样量为 1 μL 时,最低检测浓度为 0.2 ng·g⁻¹。HPLC 法对 CIPC 的最小检测量为 2×10^{-10} g,当试样为 25 g,浓缩至 1 mL,进样量为 20 μL 时,最低检测浓度为 3 ng·g⁻¹。

2.4 氯苯胺灵在土豆上残留量的测定

表 2 为氯苯胺灵在土豆样品上残留量的测定结果。A 与 B 分别为用 2.5% 戴科粉剂的 15 mg·kg⁻¹ 与 30 mg·kg⁻¹ 浓度处理土豆,室温下储存,定期取样检测。图 3 与图 4 分别为样品的 GC 与 HPLC 色谱图。

表 2 氯苯胺灵在土豆上的残留量(mg·kg⁻¹ 干重)

Table 2 The residues of CIPC in the storage potato

样品号	储存日期 /d	施药量 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	残留量	
			皮	全土豆
A-1	30	15	33.926	4.868
A-2	60		22.094	3.502
A-3	90		24.163	4.632
A-4	120		17.446	3.550
A-5	150		6.865	1.330
B-1	30	30	34.653	5.198
B-2	60		19.920	3.328
B-3	90		31.316	5.759
B-4	120		16.977	3.470
B-5	150		11.322	2.487

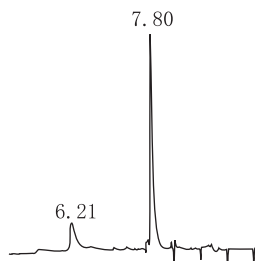


图 3 含 CIPC 土豆样品的 GC 色谱图

Figure 3 The GC chromatogram of CIPC in potato sample

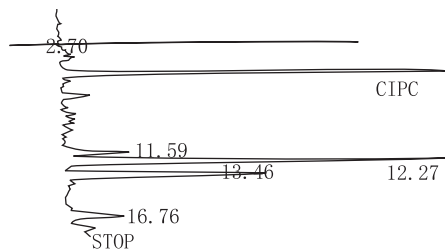


图 4 含 CIPC 土豆样品的 HPLC 色谱图

Figure 4 The HPLC chromatogram of CIPC in potato sample

3 小结

本方法测定 CIPC 在土豆上的残留量, 操作简便, 灵敏度高, 满足农药残留分析的要求。样品提取液不需要净化程序, 无论从 GC 或 HPLC 的色谱图来看, CIPC 的色谱峰与样品中的杂质峰都能很好地分离。对于使用氮磷检测器的气相色谱而言, 由于其具有高度的选择性, 因而其杂峰干扰更小; 此外,

GC - NPD 法的检测限优于 HPLC - UVD 法。

参考文献:

- [1] Randhawa K S, khurana D S, Bajaj K L. Effect of CIPC on total nitrogen content and polyphenol oxidase activity in relation to processing of potatoes stored under different conditions[J]. *Qual plant - plant Foods Hum Nutr*, 1986, **36**(3): 207 - 212.
- [2] Wang W K, Huang S D. Analysis of seven herbicides by GC[J]. *J Chin Chem Soc(Taipei)*, 1989, **36**(6): 531 - 537.
- [3] Scaroni I, Baldi M. Previati M P et al. Determination of antisprouting agents in potatoes[J]. *Ind Aliment(pinerolo, Italy)*, 1991, **30**(294): 551 - 553.
- [4] Ruggieri V, Ferrara A, Piombino O et al. Carbamate sprout - inhibitor residues in potato foods[J]. *Boll Chim Ig part Sci*, 1991, **41**(56): 563 - 568.
- [5] Reuke S and Hauck H E. Thin - layer chromatography as a pilot technique for HPLC determined with pesticide samples[J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1995, **351**(8): 739 - 744.
- [6] Kleinkopf G E, brandt T L, Frazier M J, et al. CIPC residues on stored resset burbank potatoes: 1. Maximum label application[J]. *Am Potato J*, 1997, **74**(2): 107 - 117.
- [7] Beil D, Moller M, Paschke A et al. Detection and determination of plant protective residues by HPLC and GC[J]. *Disch Lebensm - rundsch*, 1997, **93**(8): 242 - 247.
- [8] Shibata Y, Oyana M, Sato H, et al. Simultaneous cleanup method for multi pesticide residue analysis by GC and HPLC[J]. *Shokuhim Ei-seigaku Zasshi*, 1998, **39**(4): 241 - 250.

致谢: 北京市农林科学院环保所提供所试验的土豆样品, 在此一并表示谢意。

(上接第 458 页)

质含量有望得到提高。

3 小结

(1) 乳制品厂污水经过适当处理可以用于螺旋藻的培养, 添加培养液实验结果表明, 可以不向污水中添加任何营养成分而实现螺旋藻的全污水培养。

(2) 在优化后的实验条件下(全污水, 停留时间为 1 d), 用自制的培养装置实现螺旋藻的高密度培养。最高藻密度达到 $3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3) 在利用乳制品厂污水获得廉价单胞藻蛋白的同时污水中的氮磷也得到了很好的去除。总氮和总磷的去除率分别达到 85% 和 50%。

(4) 乳制品厂污水养殖螺旋藻的质量基本达到国

家食品级螺旋藻标准。为污水培养的螺旋藻的进一步综合利用提供了可靠的依据。

参考文献:

- [1] 陈慈美, 曾庆娟. 生活污水中螺旋藻的生长及其去除氮、磷及有机质的作用[J]. *海洋环境科学*, 1990, **9**(4): 11 - 17.
- [2] Olguin E J, Galacia S, Camacho R. Simultaneous high - biomass protein production and nutrient removal using *Spirulina maxima* in sea water supplemented with anaerobic effluents[J]. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 1994, **10**: 576 - 578.
- [3] 刘如冰, 马金才, 马维琦, 等. 乳制品厂污水养殖螺旋藻的研究[J]. *海洋通报*, 2000, **19**(1): 68 - 72.
- [4] 食品卫生国家标准汇编(1)[M]. 北京: 中国标准出版社, 1992.
- [5] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.