

# 高效液相色谱法同时测定牛肉及其制品中 敌草隆、绿麦隆的残留量

韩红岩 李军民<sup>1</sup> 曹生君<sup>1</sup> 黄化成

(山东农业大学 泰安 271018) <sup>1</sup>(山东菏泽商检局 菏泽 274016)

**提 要** 介绍了用高效液相色谱同时测定牛肉及其制品中脲类除草剂——敌草隆、绿麦隆残留量的方法。色谱柱为 Selectosil C<sub>18</sub>柱,流动相为甲醇-水(60:40, V/V),UV-245nm 检测。最小检测量:敌草隆为 0.4ng,绿麦隆为 0.5ng。线性范围均为 0.05~10mg/L。回收率:敌草隆为 87.34%~87.64%,绿麦隆为 88.78%~91.94%。

**关键词** 高效液相色谱法, 脲类除草剂, 敌草隆, 绿麦隆, 牛肉及牛肉制品

分类号 O658/TQ45/TS2

## 1 前言

脲类除草剂——敌草隆(diu ron)和绿麦隆(chlortoluron)是农业上广泛用于杀除玉米、甘蔗、柑桔田(园)杂草的一类除草剂。25℃时,敌草隆及绿麦隆在水中的溶解度分别为 4.2mg 和 1.0mg,并有一定的致癌性<sup>[1]</sup>,在土壤中能存留一个季度左右。对它们在土壤、水、食品中的残留量进行分析有着一定的意义。我们运用高效液相色谱法测定牛肉及其制品中敌草隆、绿麦隆的残留量,灵敏度、准确度均较好。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

日立 655A 高效液相色谱仪,配有紫外-可见分光检测器、655-51 微处理器;TAL-S12 型振荡机;高速组织捣碎机。甲醇、乙腈、氯仿、石油醚、无水硫酸钠及氯化钠均为分析纯。有机溶剂用前均经过重蒸。蒸馏水为二次水。敌草隆标准品纯度大于或等于 98%,绿麦隆标准品为高效液相色谱纯。标准溶液均用乙腈-甲醇(50:50, V/V)溶解配制。

### 2.2 样品溶液的制备与纯化

将牛肉或牛肉制品用组织捣碎机捣碎,准确称取 10.0g 放入研钵中,加少许乙腈-甲醇(50:50, V/V,下同)研磨至糊状后转入具塞锥形瓶中。用乙腈-甲醇冲洗研钵几次,其乙腈-甲醇溶液总用量应不少于 60mL。将具塞锥形瓶放在振荡机上振荡 30min,取下过滤,收集滤出液。再用 15mL 乙腈-甲醇分 3 次(5,5,5mL)冲洗残渣和漏斗等。合并滤出液,用石油醚脱脂 3 次(25,20,20mL)。经脱脂后的滤出液加水 22mL 及 1% 氯化钠 3mL,摇匀后用氯仿萃取 3 次(25,20,20mL)。收集氯仿层,合并后用 3g 无水硫酸钠脱水,经旋转蒸发(45℃)至干。残渣用 3mL 乙腈-甲醇溶解后过中性氧化铝小柱(1g 重,用前经 6~8mL 乙腈-甲醇预处理),收集流出液。再用乙腈-甲

醇洗柱 3 次(每次约 2mL),收集洗出液。二液合并后定容至 10mL,供色谱分析用。

## 3 结果与讨论

### 3.1 色谱条件

色谱柱为 Selectosil C<sub>18</sub>(250mm×4.6mm i.d.),流动相为甲醇-水(60:40),流速 0.6mL/min,检测波长 UV-245nm,进样量 10μL。图 1 是浓度为 0.5mg/L 的标准溶液色谱图(使用 0.01Aufs)。

### 3.2 样品预处理条件的选择

根据 Burke 等<sup>[2]</sup>提出的乙腈提取法,我们发现在本色谱条件下,敌草隆峰后有一干扰峰。若向乙腈中添加甲醇,随着甲醇量的增加,干扰峰会降低;当甲醇加至 50%时,干扰峰完全消失,回收率也较好(见表 1 与图 2)。

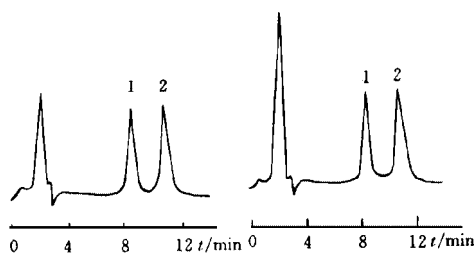


图 1(左) 标准色谱图

Fig. 1(L) Standard chromatogram

图 2(右) 添加除草剂的样品用乙腈-甲醇萃取后的色谱图

Fig. 2(R) Chromatogram of spiked herbicides after extraction with acetonitrile-methanol (50:50, V/V)

1. 绿麦隆(chlortoluron), 2. 敌草隆(diu ron)。

### 3.3 线性范围与最小检测量

用敌草隆、绿麦隆浓度均为 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0mg/L 的标准液,进样 10μL,以所得峰面积(Y)与浓度(X, mg/L)进行回归分析,得敌草隆与绿麦隆的回归方程分别为:  $Y_D = 0.3742 + 3.082 \times$

表 1 牛肉和清蒸牛肉罐头的分析结果

Table 1 Analytical results of beef and canned steamed beef

杀虫剂 Herbicide	10g 牛肉(Beef)					10g 清蒸牛肉罐头(Canned steamed beef)				
	加入值 added ( $\mu\text{g}$ )	测定值 found ( $\mu\text{g}$ )	SD ( $\mu\text{g}$ )	CV (%)	平均回收率 av. recov. (%)	加入值 added ( $\mu\text{g}$ )	测定值 found ( $\mu\text{g}$ )	SD ( $\mu\text{g}$ )	CV (%)	平均回收率 av. recov. (%)
敌草隆 Diuron	0	0	—	—	—	0	0	—	—	—
	10	8.57, 9.07, 8.34 9.04, 8.86, 8.49 8.88, 8.86, 8.89 8.74	0.23	2.65	87.64	5	4.40, 4.38, 4.23 4.33, 4.33, 4.44 4.36, 4.39, 4.29 4.52	0.0076	1.74	87.36
绿麦隆 Chlortoluron	0	0	—	—	—	0	—	—	—	—
	10	8.86, 8.65, 8.77 8.63, 9.18, 9.23 8.34, 8.88, 9.32 8.92	0.28	3.24	88.78	5	4.58, 4.83, 4.78 4.49, 4.74, 4.51 4.49, 4.62, 4.55 4.38	0.014	2.99	91.94

$10^{-5}X$ ,  $r_D = 0.9992$ ;  $Y_C = 0.3884 + 2.692 \times 10^{-5}X$ ,  $r_C = 0.9994$ 。可见当浓度为  $0.05 \sim 10.0 \text{ mg/L}$  时, 线性关系良好。当信噪比(S/N)为 2:1 时, 敌草隆、绿麦隆的最小检测量分别为  $0.4 \text{ ng}$  和  $0.5 \text{ ng}$ 。

### 3.4 分析结果的准确度与精密度

我们用本法对泰安出口的冻牛肉及长城牌清蒸牛肉罐头进行测定, 均未检出这两种除草剂, 见图 3。我们在这些样品中分别添加  $10 \mu\text{g}$  和  $5 \mu\text{g}$  的两种除草剂, 再用本法测定, 其回收率、标准偏差、变异系数见表 1。从表 1 结果可看出, 方法的准确度、精密度均较好, 可用于牛肉或牛肉制品中敌草隆、绿麦隆的残留量分析。

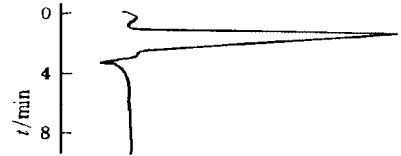


图 3 样品的色谱图

Fig. 3 Chromatogram of sample

### 参 考 文 献

- 1 Martinez Gaera M, Martinez Vidal J L, Garrido Frenich A et al. J Assoc Off Anal Chem, 1995, 78(2): 423-430
- 2 Burke J A, Porter M L. J Assoc Off Anal Chem, 1966, 49: 1157

## The Determination of Diuron and Chlortoluron Residues in Beef and Beef Products by High Performance Liquid Chromatography

Han Hongyan<sup>1</sup>, Li Junmin<sup>2</sup>, Cao Shengjun<sup>2</sup> and Huang Huacheng<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Shandong Agricultural University, Tai'an, 271018)

<sup>2</sup>(Heze Imp. & Exp. Commodity Inspection Bureau, Heze, 274016)

**Abstract** A method for the determination of diuron and chlortoluron in beef and beef products with high performance liquid chromatography is described. The sample was extracted with a mixture of acetonitrile and methanol (50: 50, V/V). After filtration, the filtrate was defatted with petroleum ether, then water was added and further extracted with chloroform. The chloroform collected was evaporated in a rotary evaporator (45°C). The residue was dissolved in acetonitrile-methanol(50: 50, V/V) mixture, poured into an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  column and eluted with the same mixture. The eluate was collected for HPLC analysis. The analytical column was Selectosil  $\text{C}_{18}$  ( $5 \mu\text{m}$ ,  $250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm i.d.}$ ), mobile phase was methanol-water(60: 40, V/V) and detection wavelength was UV-245nm. The minimum amounts of detection were  $0.4 \text{ ng}$  for diuron and  $0.5 \text{ ng}$  for chlortoluron. Recoveries were 87.34%-87.64% for diuron and 88.78%-91.94% for chlortoluron.

**Key words** high performance liquid chromatography, phenylurea herbicide, diuron, chlortoluron, beef and beef products