

气相色谱 / 质谱法测定白酒中的有机氯农药残留

王 蓉, 袁 东, 付大友, 李艳清, 谭文渊, 吴芳碧

(四川理工学院材料与化学工程系, 四川 自贡 643000)

摘 要: 建立了色谱-质谱、选择离子检测法(GC-MS-SIM)测定白酒中有机氯农残的分析方法。白酒样品用 Florisil 固相萃取净化、氮吹浓缩,经 HP-5MS 弹性石英毛细管柱分离后进行质谱分析,采用选择离子监测模式,以保留时间和特征离子的丰度比定性,外标法定量。在最佳实验条件下,方法的检出限为 0.4~1.2 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 2.3%~8.8%, 样品加标回收率为 81.0%~106.3%。该方法的灵敏度、准确度和精密度均能满足白酒中有机氯农残分析的要求。

关键词: 色谱-质谱法; 有机氯农药; 固相萃取; 白酒

中图分类号: O657.63; TS261.7 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2007)12-0102-03

Determination of Organochlorine Pesticides in Liquor by Gas Chromatography- Mass Spectrometry

WANG Rong, Yuan Dong, FU Da-you, LI Yan-qing, TAN Wen -yuan and WU Fang-bi

(Material and Chemical Engineering Dept., Sichuan University of Science and Engineering, Zigong, Sichuan 643000, China)

Abstract: A method (GC-MS-SIM, gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring mode) for the determination of organochlorine pesticide in liquor was developed. The sample was purified by Florisil solid phase extraction column and then the eluate was evaporated to dryness with nitrogen, and then separated on HP-5MS capillary column and determined by mass spectrography. Compounds were identified and quantified by external standard method based on retention times and characteristic ions in selected ion monitoring mode (SIM). Under the optimal conditions, the detection limit of the method was 0.4 $\mu\text{g/L}$ ~ 1.2 $\mu\text{g/L}$, the recovery of standard addition was 81.0% ~ 106.3% and the relative standard deviation was from 2.3% ~ 8.8%. Therefore, the sensitivity, the accuracy and the precision of the method could meet the requirements of organochlorine pesticide analysis in liquor.

Key words: Gas Chromatography-Mass Spectrometry; organochlorine Pesticides; solid phase extraction; liquor

有机氯农药因杀虫效果好,在 20 世纪 50~80 年代被大量使用。有机氯农药大多具有“三至”(致癌、至畸、至突变)效应,虽已被禁用多年,但由于其化学性质稳定,难以被降解,至今仍在全球范围的各种环境介质中广泛存在^[1~3]。近年来在葡萄酒、水果、茶叶、大米等食品中均有有机氯农残检出。白酒是以高粱等粮食为主要原料经发酵、蒸馏而成,虽然经过发酵、蒸馏过程,减少了农药的残留量,但仍有一部分会残余在酒中,对人身健康有潜在的威胁。因此,建立一种快速、准确、灵敏的分析白酒中有机氯残留的检测方法具有重要的意义。

目前,国内外有关有机氯农残检测的研究报道很多,主要以 GC-ECD^[4~5]、GC-MS^[6~8]为主。样品前处理是农残检测的关键步骤,液态样品的前处理方法主要有固

相萃取^[9]、固相微萃取^[9]、基质固相分散^[9]等。本文在前人工作的基础上,采用 Florisil 固相萃取处理样品,建立了气相色谱-质谱、选择离子检测法测定白酒中有机氯残留的方法,方法简便、快捷,定性准确,灵敏度和准确度均满足农残分析要求。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890-5973NGC-MS 联用仪,配有 HP-5MS 毛细管色谱柱,电子轰击电离源(EI)和自动进样器;RE-2000 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);ASE-12 固相萃取装置(天津奥特赛恩斯仪器有限公司);MTN-2800D 氮吹浓缩装置(天津奥特赛恩斯仪器有限公司);

收稿日期: 2007-08-13

作者简介:王蓉,女,四川邛崃人,讲师,在读硕士,研究方向:农残检测。

分析天平: AB265- S。

农残标准品: 六六六的 4 种异构体 α -666、 β -666、 γ -666 和 δ -666; DDT 的 4 种异构体: P,P'-DDT、O,P'-DDT、P,P'-DDE 和 P,P'-DDD, 购于中国农业部环境保护科研监测所。

有机氯农药混合标样: 准确称取农药标准品, 用正己烷溶解, 配成 20 mg/L 的标准储备液, 贮存于冰箱中。

乙酸乙酯、正己烷、丙酮均为色谱纯; 白酒在市场购得。

1.2 样品前处理

用 5 mL 甲醇活化 Florisil 固相萃取小柱, 再使用 5 mL 甲醇和水(1:4)平衡柱子并除去杂质。将 200 mL 酒样以 5 mL/min 的速度连续通过已活化的固相萃取柱, 用 4 mL 正己烷淋洗小柱, 弃取流出液, 然后用 10 mL 丙酮/正己烷(3/7, v/v)洗脱样品, 收集洗脱液于 15 mL 试管中, 在 50 °C 氮吹仪上吹至近干, 用正己烷溶解定容至 0.5 mL, 供 GC-MS 分析。

1.3 气相色谱-质谱条件

气相色谱条件为: HP-5MS, 30 m $\times$ 0.25 mm i.d $\times$ 0.25 μ m; 载气为氦气, 流速 1 mL/min; 进样方式: 不分流进样; 进样量 1 μ L; 进样口温度: 柱温: 初温 80 °C, 保持 1 min, 以 20 °C/min 的速率升温至 140 °C, 又以 8 °C/min 的速率升温至 200 °C, 保持 5 min, 再以 2 °C/min 的速率升温至 220 °C, 最后以 5 °C/min 的速率升温至 240 °C, 结束分析。

质谱条件: EI 源, 70 eV; 离子源温度: 220 °C; 4 节杆温度: 150 °C, 全扫描方式的质量扫描范围: 40 ~ 400 u, 溶剂延迟: 5 min, 采集方式: SIM; 整个分析过程的时间分成 2 个窗口, 每个窗口扫描 4 种农药, 用选择离子(SIM)模式扫描, 每个化合物选择一个定量离子, 两个定性离子。8 种有机氯农药的分组情况、保留时间、定性特征离子、定量特征离子见表 1。

表 1 8 种有机氯农药的分组情况、保留时间、监测离子

组	农药名称	t_R (min)	监测离子	
			定性	定量
1	α -666	8.581	135, 109	181
1	β -666	9.198	181, 183	219
1	γ -666	9.356	183, 219	181
1	δ -666	9.923	219, 183	181
2	P, P' -DDE	15.792	248, 318	246
2	P, P' -DDD	20.202	237, 165	235
2	O, P' -DDT	20.377	237, 165	235
2	P, P' -DDT	22.694	237, 165	235

2 结果与分析

2.1 固相萃取条件的选择

2.1.1 萃取小柱的选择

由于白酒中含有大量高沸点的酯, 经旋转蒸发很难除去, 因此需要用固相萃取净化去除大部分的酯醇等干扰物质, 减小背景干扰, 提高方法灵敏度。本文以回收率和净化效果为考察依据, 比较了 Florisil 硅土、中性氧化铝、活性炭 3 种固相萃取柱的萃取效果。实验结果表明, Florisil 固相萃取小柱的萃取效果最好。

2.1.2 洗脱剂及用量的选择

洗脱剂的选择关系到方法的回收率, 洗脱剂极性太弱, 有些组分不能被洗脱完全, 回收率低; 洗脱剂极性太强, 会将一些更强保留的干扰成分洗脱, 净化效果不好。由于待测的有机氯农药为非极性和弱极性农药, 实验分别用不同配比的正己烷-丙酮和正己烷-乙酸乙酯洗脱剂淋洗富集有一定量有机氯农药的 Florisil 固相萃取柱, 考察回收率和净化效果。结果表明, 体积比为 4:1 的正己烷-丙酮混合溶剂洗脱效果最好, 当洗脱剂用量为 6 mL 时, 待测的各种农药的洗脱率均在 85 % 以上, 因此选用 6 mL 正己烷-丙酮混合溶剂为洗脱溶剂。

2.2 定性、定量特征离子的选择

在全扫描模式(SCAN)下, 所有离子的响应信号都被采集, 但每个离子的采集时间短, 而在选择离子检测下, 仅对待测组分的定性和定量离子信号进行采集, 因而大大提高了灵敏度, 降低了检出限, 减少了杂质峰的干扰。按实验方法 1.3 的色谱-质谱条件, 对 8 种有机氯混合标样进行气相色谱-质谱全扫描测定, 结果见图 1。根据每一种农药的保留时间和相应的质谱图, 确定 8 种有机氯农药 SIM 模式下分组情况、保留时间、监测离子, 见图 1。

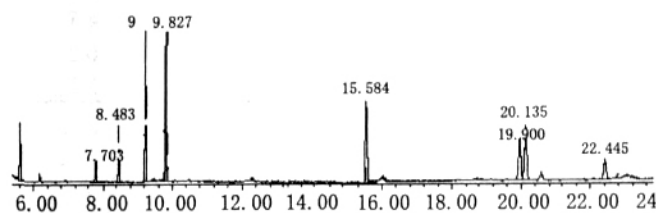


图 1 有机氯标样的总离子流色谱图

2.3 标准曲线、最低检出限

将标准储备液用正己烷稀释成一系列不同浓度的标准工作液, 按上述条件进样分析。分别以每种标样的峰面积(y)对其进样浓度(x, μ g/mL)绘制标准曲线, 结果见表 2, 相关系数均在 0.99 以上。最低检出限按 3 倍噪声计算, 结果见表 2。

2.4 方法的回收率和精密度

分别向空白酒样中添加 0.05 mg/L 和 0.5 mg/L 2 个不同浓度水平的有机氯农药混合标样, 进行加标回

表 2 标准工作曲线、相关系数、线性范围及最低检出限

农药	回归方程	r	线性范围 (mg/L)	最低检出限 (μg/L)
α-BHC	Y=640.63X-18.126	0.9988	0.01~5.0	0.4
β-BHC	Y=328.23X+12.948	0.9978	0.05~5.0	1.2
γ-BHC	Y=1548.7X-172.92	0.9981	0.05~5.0	1.1
δ-BHC	Y=1608X-348.07	0.9969	0.01~5.0	0.5
O, P' -DDE	Y=3621X-834.12	0.9976	0.02~5.0	0.4
P, P' -DDD	Y=2343.8X-716.07	0.9974	0.05~5.0	1.0
O, P' -DDT	Y=2397.6X-657.67	0.9966	0.01~5.0	0.5
P, P' -DDT	Y=947.53X-289.36	0.9968	0.01~5.0	0.4

收实验。按 1.2 和 1.3 所列的实验条件进行样品处理、测定,每个浓度水平平行测定 6 次。利用保留时间和特征离子的丰度比定性,采用峰面积外标法定量,计算回收率及相对标准偏差。回收率实验结果见表 3。在 2 个浓度水平上,有机氯农药的平均回收率在 81.0 % ~ 106.3 % 之间,相对标准偏差(RSD)为 2.3 % ~ 8.8 %,符合农药多残留分析的要求。

表 3 8 种农药的回收率和精密度 (n=6)

农药	添加水平(mg/L)	回收率	RSD
α-BHC	0.05	89.4	6.4
	0.5	95.3	3.5
β-BHC	0.05	83.3	3.0
	0.5	91.0	8.3
γ-BHC	0.05	88.0	8.8
	0.5	83.0	7.4
δ-BHC	0.05	87.0	4.2
	0.5	94.4	3.7
P, P' -DDD	0.05	88.2	6.4
	0.5	81.0	2.3
O, P' -DDE	0.05	81.7	3.4
	0.5	82.3	2.7
O, P' -DDT	0.05	81.9	3.2
	0.5	92.1	4.5
P, P' -DDT	0.05	106.3	6.2
	0.5	82.4	5.2

2.5 样品分析

运用本方法对 12 种市售白酒进行检测,结果有 1 种白酒中检测出 p, p'- DDT、O, P'- DDE, 含量分别为 0.032 mg/L 和 0.047 mg/L,其余酒样中均未检出目标分析物。

3 结论

建立了白酒中 8 种有机氯农残的检测方法,在拟定的实验条件下,此 8 种有机氯农药得到了很好的分离,分析方法的检测限、回收率和灵敏度均满足痕量农药残留分析技术的要求。此方法既可用于检测白酒中有机氯农残,也适用于酒精性饮料中的多种有机氯农药残留的快速、准确检测。

参考文献:

[1] R. Jayashree, N. Vasudevan, Organochlorine pesticide residues in ground water of Thiruvallur district, India[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2007, 128(3): 209- 215.

[2] Sun JH, Wang GL, Zhang G, Li J, et al, Distribution of organochlorine pesticides in surface sediments from the middle and lower reaches of the Yellow River [J]. Huan Jing Ke Xue. 2007, 28(6): 1332- 1338.

[3] 邱黎敏, 张建英, 骆永明. 浙北农田土壤中 HCH 和 DDT 的残留及其风险[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(6): 1161- 1165.

[4] SN 0166- 92, 出口酒中六六六、滴滴涕残留量检验方法[S].

[5] 朱学良, 戚向阳, 岳晶念, 等. 基质固相分散气相色谱电子捕获检测器测定葡萄酒中 5 种农药残留[J]. 分析化学, 2007, 35(2): 259- 262.

[6] 林竹光, 金珍, 马玉, 等. 气相色谱- 质谱法分析蜂蜜中多种有机氯农药残留[J]. 分析实验室, 2006, 26(6): 12- 17.

[7] F- HZ- HJ- SZ- 0174, 水质- 有机氯农药的测定- 毛细管气相色谱质谱法[S].

[8] 赵琼晖, 靳保辉, 谢丽琪, 等. 气相色谱- 质谱法测定茶叶中的 25 种有机氯农药残留[J]. 色谱, 2006, 24(6): 629- 632.

[9] 董春洲, 王文芳. 顶空固相微萃取气相色谱法测定水中有机氯农药及类似物[J]. 化学分析计量, 2006, 15(1): 27- 29.

酿酒科技杂志社邮购书刊

书刊名	邮购价	书刊名	邮购价
《酿酒科技精选 (1980~1985)》	20 元/册	《酿酒科技》2007 年合订本	190 元/套
《酿酒科技》2000 年合订本	65 元/册	《酿酒科技》2008 年 (月刊)	144 元/年
《酿酒科技》2001 年合订本	70 元/册	《酿酒活性干酵母的应用与生产技术》	12 元/册
《酿酒科技》2002 年合订本	75 元/册	《世界蒸馏酒的风味》	6 元/册
《酿酒科技》2003 年合订本	80 元/册	《中国酒曲》	35 元/册
《酿酒科技》2004 年合订本	80 元/册	《生料酿酒技术》	42 元/册
《酿酒科技》2005 年合订本	120 元/套	《酿酒科技》世纪光盘 (1980~2000 年)	380 元/套
《酿酒科技》2006 年合订本	150 元/套		

需订阅以上书刊者, 请直接汇款到本刊社邮购。地址: 贵州省贵阳市沙冲中路 58 号 (550007); 电话: (0851) 5796163; 传真: (0851) 5776394; 联系人: 吴萍。