

· 专论与综述 ·

食品与环境样本中有机氯农药残留的 净化技术研究进展

宋淑玲*, 饶竹

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 在查阅大量相关文献并结合作者自身研究工作经验的基础上, 根据介质中干扰物的种类和特点, 按照不同介质进行分类, 重点介绍了填充柱、固相萃取、凝胶色谱、磺化和基质固相分散等净化技术在检测分析水、土壤、沉积物、茶叶、中药以及脂肪性样本中有机氯农药残留中的应用。认为将净化技术与提取技术或分析技术有效结合, 提高样品净化效率及整体分析速度将是未来净化技术的主要发展趋势。

关键词: 有机氯农药; 残留; 净化分析; 介质

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2011.05.01

中图分类号: O652.6 文献标志码: A 文章编号: 1008-7303(2011)05-0439-09

Application of clean-up and determination techniques for analysis of organochlorine pesticides in different matrix

SONG Shu-ling*, RAO Zhu

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: Different clean-up methods including packing column, solid phase extraction, gel permeation chromatography, sulfonation, mixture solid phase disperse and so on, were introduced. Then, the utilized of those clean-up techniques in the residue analysis of organochlorine pesticides (OCPs) in water, soil, sediment, tea-leaf, Chinese medicine and fatty sample were introduced according to the type of the matrix after consulting lots of literatures and author's work experience. It was believed that various purification techniques could be well combined with extraction techniques or detection techniques. This is useful to increase the whole analysis speed and will be the development trend of purification technique for OCPs.

Key words: organochlorine pesticides; residue; clean-up techniques; matrix

有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 主要包括已大范围禁用的滴滴涕 (DDT)、六六六 (hexachlorocyclohexane)、七氯 (heptachlor)、艾氏剂 (aldrin)、狄氏剂 (dieldrin)、异狄氏剂 (endrin) 和毒

杀芬 (toxaphene), 以及目前仍在使用的百菌清 (chlorothalonil) 和三氯杀螨醇 (dicofol) 等, 曾作为杀虫剂在全球范围内广泛推广使用, 特别是六六六和滴滴涕, 使用范围广、历史长。自 20 世纪 70 年代

收稿日期: 2010-12-14; 修回日期: 2011-05-13.

作者简介: * 宋淑玲 (1978-), 女, 通讯作者 (Author for correspondence), 陕西延安人, 助理研究员, 从事有机污染物研究工作, 电话: 010-68999599, E-mail: songshuling163@163.com

基金项目: 中国地质调查局矿产调查与评价研究项目 (1212011120274).

起 研究者发现 OCPs 在环境中的残留毒性远远超出人们的想象,主要表现为:1) 稳定性很强,几乎不能在自然条件下降解^[1-2];2) 可通过大气和水进行长距离迁移^[3-8];3) 能通过食物链在生物体内运输和富集;4) 脂溶性很强,能在动物脂肪中富集,具有类激素作用,对高等动物的神经系统和生殖系统造成损害^[6-8]。因此自 20 世纪 70 年代以来,世界各国相继停止了六六六和滴滴涕等的生产和使用^[8-11]。尽管如此,目前在各种食品和环境样本,如蔬菜、粮食、土壤、水、空气^[11]以及肉类食品、奶制品、茶叶、中药材、动物组织或体液等中仍可检测到 OCPs。

在分析不同介质中残留的 OCPs 时,须先对样本进行有效的净化,以去除基质干扰物,提高分析的灵敏度和定性、定量的准确性。目前,报道中常见的净化技术有:填充柱(packing column)法、固相萃取(solid phase extraction, SPE)法、磺化(sulfonation)法、凝胶色谱(gel permeation chromatography, GPC)

法、基质固相分散(mixture solid phase disperse, MSPD)法和单液滴萃取(single-drop microextraction, SDME)法等。如何针对不同样本的特点及目标待测物的特性选用合理的净化技术是 OCPs 残留分析的关键。本文通过对 OCPs 分析中涉及的常见样本进行分类,就各种样本中的干扰物质及其适宜的净化方法进行了介绍,通过具体实例对各种净化方法的优缺点及适用性进行了详细的分析和比较,并对 OCPs 净化技术的未来发展趋势进行了展望。

1 不同样本的净化方法

1.1 检测蔬菜中 OCPs 时的样本净化方法

蔬菜中主要的干扰物质是甾醇类、脂肪酸和大分子的色素类化合物。甾醇类和脂肪酸类化合物易对目标物的检测产生干扰,而色素类物质会因其在汽化室碳化而对某些 OCPs 产生吸附作用或加速其降解。蔬菜样本中 OCPs 残留检测时常用的净化方法^[12-22]及其主要优缺点比较见表 1。

表 1 蔬菜中残留有机氯农药检测时的净化方法比较

Table 1 The comparison of different clean-up method for OCPs residues in vegetables

方法 Methods	优点 Advantages	缺点 Disadvantages
填充柱法 ^[12] Packing column	样本承载量大(20~50 g),成本低,填料可选择范围广 Big bearing capacity, low cost and multi-sorbent	自动化程度低,有机溶剂用量大(20~100 mL) Low automation and high solvent cost
磺化法 ^[13-15] Sulfonation	净化彻底 Complete clarification	不适用于含有 C=C 或 C=O 基团的化合物 Not applicable to compounds with C=C or C=O group
固相萃取法 ^[16-17] SPE	自动化程度高,有机溶剂消耗少,柱子类型多,结果重现性好 Automatable, less solvent and good reproducibility	成本偏高,柱承载量小(小于 20 g) High cost and small capacity
基质固相分散法 ^[18-19] MSPD	有机溶剂消耗少(毫升级),操作简单 Easy operation and less solvent	适用于含水量小的样本 Applicable to sample with low moisture content
单液滴微萃取法 ^[20-21] SDME	操作步骤少,基本实现有机溶剂零消耗 Easy operation and less solvent	适用于基质简单的样本,结果重现性较差 Applicable to simple matrix and reproducibility
凝胶色谱法 ^[22] GPC	根据化合物空间体积或分子量大小进行选择分离 Separating compounds by their molecular weight	净化不彻底,需要与其他技术联用,有机溶剂消耗量大 Apply with other techniques and use lots of solvent

以上各方法中, SPE 法应用最为广泛,既可以独立使用,又可与 MSPD 或 GPC 法联用。SPE 技术的关键是柱体中吸附剂种类的选择。在净化蔬菜样本时常用的吸附剂主要有 Florisil、C₁₈、C₈、氧化铝、活性炭、NH₂、SAX (strong anion exchange)、PSA (primary and secondary amino) 和 GCB (graphitized carbon black)。其中 Florisil、C₁₈ 和 C₈ 主要用于吸附非极性基质共提物;氧化铝主要吸附强极性基质共提物;NH₂、SAX 和 PSA 主要吸附脂肪酸;活性炭和 GCB 则主要用于吸附色素类基质共提物^[23-24]。

以上各种基质共提物中,色素类化合物由于难以汽化,通常不会对待测物色谱峰产生干扰;如果采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)法分析待测物,则非极性基质化合物无响应或响应很弱,也不会对待测物色谱峰产生干扰;只有脂肪酸容易对待测物色谱峰产生干扰;因此,采用 NH₂、SAX 和 PSA 净化蔬菜样本时能得到较满意的空白样品色谱图^[25-26]。

1.2 土壤及沉积物样本的净化方法

土壤及沉积物中含有很多极性的基质干扰物,在采用色谱分析时很容易对待测物造成干扰。

美国环境保护署(USEPA)标准 EPA3620B^[27] 和 EPA3640A^[28] 中分别介绍了分析土壤等固体介质中 OCPs 的 Florisil 柱和 GPC 净化法,此外还有一些文献报道了串联 SPE 或混合型 SPE 净化法。例如佟玲等^[29] 报道了分析土壤中 OCPs 和多氯联苯 (polychlorinated biphenyl, PCBs) 的混合填料 SPE 净化方法: 样品采用加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE) 法提取, 提取液浓缩后经 GCB(0.5 g) 和 Florisil(3 g) 2 种混合填料的 SPE 柱净化。结果表明, 该净化方法能有效去除样品中的色素和极性

干扰物质,使 15 种目标物的检出限(limit of detection, LOD) 均达到 0.25 ~ 0.72 ng/g, 回收率在 68% ~ 130% 之间, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) < 25.5%。

沉积物或土壤中广泛存在的硫会对 OCPs 的检测产生干扰,最常用的除硫方法是添加铜粉或铜片。图 1 是笔者对同一样品采用铜粉净化前、后得到的两张色谱图,从中可看出,铜粉能有效减小基质效应和降低本底值。美国环保署标准 EPA3660B^[30] 中详细介绍了沉积物等样本中除硫的操作步骤。

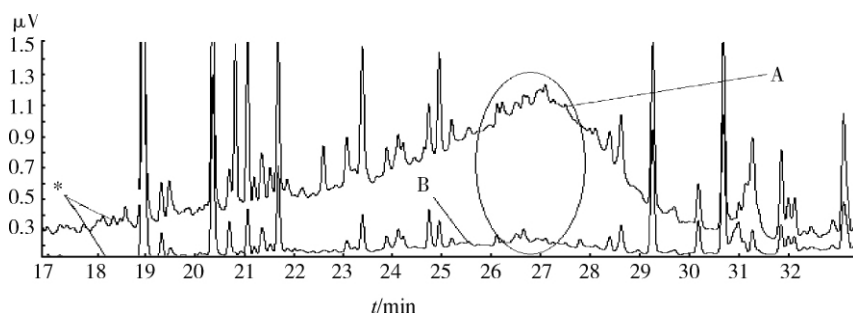


图 1 沉积物样品除硫前(A)和除硫后(B)的色谱对照图

Fig. 1 The comparison of chromatograms of sample with (B) or without (A) copper sheet during extraction

* 基线差异显著。

* Marked difference of baseline.

1.3 脂肪性样本的净化方法

这里所说的脂肪性样本包括谷物、动物饲料、动物脂肪或器官以及含脂量高的食品(如松仁、食用油等)。这类样本中的基质共提物以脂肪类大分子为主,其在色谱分析时会造成很强的基质效应,容易对待测物造成吸附和降解,并对其保留时间、分离度和色谱响应值等产生影响。

由于 OCPs 具有很强的脂溶性,通过柱净化不能将其与脂肪类干扰物质分离,因此目前去除脂肪类干扰物最有效的方法是 GPC 法。例如,康庆贺等^[31] 报道的松仁中 OCPs 以及王云凤等^[32] 报道的动物食品中 OCPs 的检测,均采用了 GPC 法来净化样品中的油脂共提物: 采用 S-X3 凝胶为填料,以环己烷-乙酸乙酯或纯二氯甲烷为流动相,可较好地将油脂和待测物分离。如果不采用 GPC 净化法,对于含脂量高的动物食品样本(如贻贝)还可采用串联 SPE^[32-36] 或磺化法^[37-38] 进行净化。例如美国分析化学家协会(AOAC)在检测鱼肉样本中的 OCPs 等多种农药和兽药残留时,采用串联 SPE 法进行了净化^[36],方法的回收率 > 95.0%, RSD ≤ 5.0%, LOD

可达到 0.01 ~ 0.008 μg/kg。Jacobs 等^[37] 描述了鱼油中 OCPs 残留检测时样本的磺化和 SPE 联用净化法: 先用浓硫酸破坏、去除脂肪性物质,再经中性氧化铝 SPE 柱净化。其优点是对脂肪性物质的去除效果好,目标物的添加回收率高(85.9% ± 1.7% 到 120.7% ± 10.3%), LOD 值可达到 μg/L 水平。

此外,对于谷物、动物饲料和鱼肉等样本还可采用分散固相萃取(dispersive solid phase extraction, DSPE)^[38] 和 MSPD 法进行净化^[39-43]。Maria 等^[42] 介绍了测定动物饲料中 OCPs 残留时样本的 MSPD 净化法: 将 1 g 样品与 2 g 氧化铝及 200 mg 无水硫酸钠混合,在玻璃研钵中充分混匀后转移至装有 2 g Florisil 填料的萃取小柱上,用 5 mL 乙酸乙酯淋洗,将洗脱液浓缩,采用 GC-ECD 分析,20 种 OCPs 的 LOD 值均 ≤ 0.5 ng/g。该研究结果还表明,与 Florisil 和 C₁₈ 相比,以氧化铝作分散剂能高效萃取样本中的目标物,而 Florisil 比 C₁₈ 和氧化铝去除脂肪共提物的效果更好。Barriada-pereira 等^[43] 报道了检测鱼肉和鱼肝样本中 OCPs 残留时的 MSPD 和 SPE 净化方法,结果表明,以 ENVI-Carb 为分散剂、

ENVI-Florisil 为净化填料、正己烷-乙酸乙酯(8:2, 体积比)为洗脱溶剂时可得到最佳的准确度、精密度和检测灵敏度(LOD < 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。

通过比较上述 SPE^[36]和 MSPD^[42-43]法可以发现,脂肪性样本采用 SPE 净化技术后可得到更好的准确度和更低的检出限。

1.4 水样的净化方法

水体是一种强极性介质,在采用非极性物质(正己烷、 C_{18} -SPE 柱等)提取水体中的 OCPs 时,已经同时去除了大部分的极性干扰物,因此水体中 OCPs 的提取和净化通常是同步完成的。例如采用 C_{18} 萃取柱、萃取膜或萃取盘富集水中的 OCPs 时,通常先依次用洗脱液、甲醇和试剂水活化萃取柱、膜或盘,再以 10~100 mL/min 的速率抽滤,将柱(膜或盘)中的水抽干,最后用 5~20 mL 的淋洗液洗脱待测物。淋洗液一般以正己烷、正己烷-丙酮或正己烷-二氯甲烷的混合溶液为主^[45]。

当然,对于基质较复杂的污水或海水样本,也可采用磺化法或柱层析法进行净化。例如,王燕杰^[46]利用硅胶填充柱净化海水样本的有机溶剂提取液,并通过梯度洗脱将 OCPs 与 PCBs 有效分离,目标物的回收率可达到 70.7%~109.2%。

此外,许多研究者还开发出了测定水中 OCPs 的 SPME 富集与净化方法,该技术是真正意义上的无溶剂萃取和净化技术,同时样本中的待测物被富集后可直接进行色谱分析和定量。如顶空-SPME 方法^[47-48]。

1.5 母乳样本的净化方法

母乳样本中的 OCPs 残留量通常以单位脂肪中 OCPs 的含量来表示,因此,母乳样本的净化方法与脂肪性样本相同,主要有填充柱法、SPE 法、磺化法和 GPC 法。填充柱法^[49-50]和 SPE 法^[51-52]使用的填料以 Florisil 为主(用量一般为 5 g),以去除样品中的脂肪或油脂;磺化法^[53-55]主要用于在强酸条件下稳定的六六六、六氯苯、DDD、DDT、氯丹等;而狄氏剂、异狄氏剂等因容易被氧化而不适用于此种净化方法。Barkatina 等^[55]采用磺化法净化母乳样品,仅检测到了其中的 DDD、DDT 及六六六异构体。而 GPC 法^[56-59]可根据分子体积大小的显著差异将脂肪与 OCPs 分离。例如 Spicer 等^[57]采用 GPC 法将母乳中的 OCPs 与脂肪共提物分离;Van der Hoff 等^[59]采用 GPC 法成功分离母乳样品中的三酸甘油酯等。这些 GPC 净化法中使用的凝胶多为 S-X3,体积排阻范围为 2 000 amu,流动相以环己烷-乙酸

乙酯或二氯甲烷为主。

1.6 血液样本的净化方法

血液样本成分复杂,OCPs 的浓度低,其样本的净化对目标物的检测至关重要,目前多采用柱净化和 GPC 法。若样本提取时需提取的对象是脂肪,并且是用单位脂肪中 OCPs 的含量来表示检测结果,则需要采用 GPC 法净化提取液,以去除样本中的类脂肪等大分子干扰物。Minh 等^[60]介绍了将 GPC 法和 Florisil 填充柱法联用以净化血液样本中的类脂肪物质:首先以 36 mL 乙醇-正己烷(1:3,体积比)混合溶液提取样品中的脂肪,然后以正己烷-二氯甲烷(1:1,体积比)为流动相,采用 GPC 法除去该脂性提取物中的类脂肪物质,最后将 GPC 收集液浓缩后再进行 Florisil(8 g)柱净化,方法中目标物的 LOD 可达到 0.1 ng/g(脂质湿重)水平级。相反,如果样本处理时不需提取脂肪,只计算血液中 OCPs 的浓度,则一般以柱净化法为主^[61-62]。Rathore 等^[62]报道了采用硅胶柱净化血液样本的方法:2 mL 样品依次用 5 mL 甲醇和乙醚-正己烷(1:1,体积比)提取,提取液经 5 g 活化硅胶净化(先用正己烷预淋洗,然后再分别用体积比为 1:1 的正己烷-乙醚和含 1% 甲醇的正己烷淋洗),该方法能有效减少样本中的脂肪,净化效果好。

1.7 茶叶、中药材等样本的净化方法

在检测茶叶、蜂蜜和中药材等样本中的 OCPs 残留时,通常以超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)法对 OCPs 进行提取。采用该方法提取 OCPs 时,一般会在第二步用 Florisil 等吸附剂将待测物从超临界流体中吸附和富集出来,再由 SFE 系统自动选用适当的淋洗液淋洗,待分析。

如果采用其他提取方法,则需要对样品进行多步净化。胡贝贞等^[63]报道了茶叶中 OCPs 的 ASE 提取法,以及 GPC 和 SPE(Carb-NH₂-Florisil)联用的净化方法;Chen 等^[64]介绍了蜂胶中 OCPs 的脉冲涡旋振荡提取法和 SPE 双柱净化法:样品经正己烷提取、离心后取上清液,浓缩,用 GCB + Florisil 串联柱净化,淋洗液为 6 mL 的乙酸乙酯-正己烷(2:8,体积比);Guo 等^[65]介绍了中药淫羊藿 *Herba epimedii* 中 20 种 OCPs 的 SPE 萃取和净化方法,最后采用气相色谱-负化学源电离质谱(GC-NCI-MS)法进行分析,方法的 LOD 和定量限(LOQ)分别达到 0.056~5.88 ng/g 和 0.12~17.93 ng/g。此外,Abhilash 等^[66]报道了多种药用植物中 8 种 OCPs 残留检测时的 MSPD 提取和净化方法:5 g 样品与 0.5 g

Florisil(用3%丙酮灭活)混合研磨3 min,加入1 g硫酸镁和0.5 g氯化钠,混匀;将研磨、混匀后的样品转移至装有2 g中性氧化铝和0.5 g无水硫酸钠的填充小柱中,用10 mL×2的正己烷-乙酸乙酯(7:3,体积比)淋洗;收集洗脱液,采用GC-ECD法分析。作者将该方法与欧洲药典中的标准方法进行对比,结果表明,采用MSPD法比溶剂提取法和填充柱净化法可显著减少有机溶剂用量、缩短样品处理周期,提高整个分析过程的效率。

1.8 多氯联苯(PCBs)类干扰化合物的净化方法

在采用色谱法分析OCPs时,含氯的持久性有机污染物PCBs通常会对目标物的定性和定量产生干扰。这类干扰化合物有很多异构体,与OCPs有着非常相似的化学特性和环境行为,通常也广泛存留于沉积物、土壤、脂肪及母乳等样本中。在进行色谱分析时,由于PCBs与OCPs不能被完全分离,因而会对待测物的定性和定量造成干扰。例如当色谱柱为30 m,采用RTX-CPPII柱时,PCB138与 p,p' -DDT、PCB101与 γ -氯丹的色谱峰不能完全分离;采用VF-4701柱时,PCB153与 p,p' -DDD的色谱峰完全重叠;采用DB5柱时,则PCB118与 p,p' -DDD、PCB138与 p,p' -DDT的色谱峰有重叠。因此,需要在净化步骤中将PCBs与OCPs分离开。Russo^[36]介绍了采用SPE柱对海洋沉积物及贻贝中的OCPs和PCBs进行吸附、富集,随后用串联的SPE柱再对两者进行分离的方法:先让样品提取浓缩液稳速通过NH₂柱,将其富集到NH₂柱上;将NH₂柱与C₁₈柱连接,用25 mL含60%甲醇的水溶液淋洗串联的SPE柱,此时PCBs仍保留在NH₂柱上,而OCPs则从NH₂柱转移到了C₁₈柱上;最后再分别用500 μ L的乙酸乙酯洗脱NH₂和C₁₈柱上的PCBs和OCPs。分析结果表明,PCBs和OCPs能被分步洗脱、收集。

2 对净化技术的需求及其未来发展趋势

随着提取及检测技术的快速发展,以及分析人员对快速、环保等分析手段要求的提高,净化技术未来的发展趋势将是更好地与提取技术或检测技术相结合,最终实现简化或省略净化步骤的目标。

2.1 净化技术与提取技术相结合

即将净化与样品提取步骤合二为一。目前已成功得到应用的这类技术包括SPME、SDME、MSPD、ASE在线提取和净化技术以及动态微波辅助提取法(dynamic microwave assisted extraction, DMAE)。

SPME和SDME技术非常适用于水体等液态样

品中OCPs的检测。其中SPME是将待测物吸附在针型萃取材料上后直接热脱附进样分析;SDME的原理则是用微量注射器将与水不互溶的有机溶剂液滴悬浮在水溶液中,当水溶液高速运动时其中的弱极性或非极性化合物会因为浓度梯度变化而不断从水相中被转移、富集到有机溶剂液滴中,最后用注射器取有机相液滴直接进样分析^[67]。

MSPD、ASE和DMAE技术适用于固体样品中OCPs的提取和净化。MSPD和ASE技术是在样品提取时同步加入净化填料,可实现提取后直接在线净化样品;而DMAE最大的优点是可连续、动态提取以及在线净化和在线检测。Chen等^[68]报道了谷物中OCPs的DMAE净化方法:用一定能量的微波连续将提取溶剂乙腈输送到样品池中,使携带有待测物的提取液连续流过SPE柱并在其上不断富集,最后用水将基质干扰物洗脱下来,而待测物经淋洗后自动从SPE柱输送到分析柱上进行高效液相色谱-紫外(HPLC-UV)检测。

2.2 净化技术与检测技术相结合

目前,已报道的OCPs检测技术主要包括气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)、气相色谱-选择离子监测质谱(GC-MS/SIM)、气相色谱-负化学源质谱(GC-NCI-MS)、气相色谱-二级质谱(GC-MS/MS)^[41,69]以及气相色谱-高分辨质谱(GC-HRMS)法等。表2是12种OCPs在相同色谱条件下,分别采用GC-NCI-MS、GC-MS、GC-MS/MS与GC-ECD检测时的灵敏度比较^[70]。

GC-ECD技术灵敏度高(LOD约为 10^{-12} g),但定性准确性差。为了提高检测的灵敏度和准确性,该技术更适合于:1)与大体积进样(LVI)或SMPE技术联用,分析简单基质中超低含量的OCPs,如用于分析水^[71-72]中的待测物时LOD可达到pg/L~ng/L级;2)与磺化法和MSPD净化法匹配使用,检测复杂基质中的OCPs,如Abhilash等^[66]采用MSPD法净化后,有效地去除了中药材中大量的基质干扰物,经GC-ECD法检测,LOD达到0.05 ng/g。

GC-MS/SIM技术定性准确,但灵敏度欠佳(LOD约为 10^{-10} g)。为了提高分析的灵敏度,Barriada-pereira等^[73]将SBSE-LD(stir bar sorptive extraction with liquid desorption)-LVI技术与GC-MS/SIM技术联用,分析了蔬菜中残留的OCPs,LOD达到了 μ g/kg级。

GC-MS/MS(LOD约为 10^{-13} ~ 10^{-14} g)、GC-NCI-

MS(LOD 约为 $10^{-13} \sim 10^{-14}$ g)、GC-HRMS(LOD 约为 $10^{-13} \sim 10^{-14}$ g) 和气相色谱飞行时间质谱(GC-TOF-MS)(LOD 约为 $10^{-12} \sim 10^{-14}$ g) 技术在选择性、灵敏度和准确性方面表现卓越。将几种高灵敏度的检测技术与快速、简单的净化技术联用,可满足对鱼肉、动物饲料、茶叶和沉积物等复杂基质中 OCPs 高灵敏度和低 LOD 的分析需求。如将 GPC 与 GC-MS/MS 技术联用:先采用 GPC 技术在线去除鱼肉中的大分子干扰物后,样品不需经过浓缩或二次净化,可直接采用 GC-MS/MS 分析其中残留的

OCPs^[67];将 DSPE 与 GC-MS/MS 技术联用分析饲料中的 OCPs^[41];将 SPE 与 GC-NCI-MS 技术联用分析中药材中的 OCPs^[63];将 GPC-DSPE 与 GC-TOF-MS 技术联用分析饲料中的 OCPs^[74] 等。由于目前尚未对 OCPs 的 LOD 提出过高的要求,再加上仪器价格昂贵等原因,HRMS 和 TOF-MS 技术在 OCPs 残留分析中的应用仍鲜见报道。相信随着对低 LOD 和快速分析要求标准的不断提高,TOF-MS 和 HRMS 也将会在 OCPs 的分析中得到广泛的应用。

表 2 不同检测技术对有机氯农药的检测灵敏度比较

Table 2 The comparison of detection limit of OCPs by different detecting techniques

化合物 Compounds	GC-ECD 检出限 LOD on GC-ECD /(ng/mL)	GC-EI-MS 检出限 LOD on GC-EI-MS /(ng/mL)	GC-NCI-MS 检出限 LOD on GC-NCI-MS /(ng/mL)	GC-MS-MS 检出限 LOD on GC-MS-MS /(ng/mL)
α -六六六 α -BHC	1.0	10.0	0.10	0.10
γ -六六六 γ -BHC	1.0	10.0	0.10	0.10
β -六六六 β -BHC	2.0	10.0	0.10	0.10
δ -六六六 δ -BHC	1.0	10.0	0.10	0.10
六氯苯 HCB	1.0	3.00	0.05	0.05
七氯 Heptachlor	1.0	10.0	0.10	0.10
4,4'-滴滴伊 <i>p,p'</i> -DDE	1.0	10.0	0.10	0.10
4,4'-滴滴滴 <i>p,p'</i> -DDD	1.0	10.0	0.10	0.10
2,4'-滴滴涕 <i>o,p'</i> -DDT	1.0	10.0	0.10	0.10
4,4'-滴滴涕 <i>p,p'</i> -DDT	1.0	10.0	0.10	0.10
γ -氯丹 γ -chlordane	1.0	10.0	0.10	0.10
α -氯丹 α -chlordane	1.0	10.0	0.10	0.10

2.3 展望

第一,净化技术与样本类型之间的匹配性和专属性会越来越明显。即需要根据不同样本的物理状态、样本中的主要干扰物和分析灵敏度的要求选择合适的净化方法,才能得到满意的分析结果。

第二,SPE、SPME、SDME、MSPD 和 DSPE 等技术的应用会更加广泛,从而大大提高净化方法的效率。例如具有新型纳米填料、聚合材料的复合型和特殊功能的 SPE、SPME 或 SDME 产品大大提高了分析人员的工作效率,拓展了应用领域。

第三,净化技术将与提取技术和检测技术更好地结合,使整个分析方法朝着环保、低排放方向发展。结合样本种类和净化方法选择合适的检测技术,最大限度减少分析步骤、有机溶剂用量和提高分析的灵敏度。如将 SPME 与 GC-ECD 或 GC-MS 联用,GPC 与 GC-MS/MS 联用以及 SPE 与 GC-NCI-MS 联用等等。

随着分析人员和整个社会对分析化学要求的不断提高,相信农药残留检测中样本的净化技术也必将朝着高效、环保、低碳的方向快速发展。

参考文献:

- [1] HE J, BALASUBRAMANIAN R, KARTHIKEYAN S, *et al.* Determination of semi-volatile organochlorine compounds in the atmosphere of Singapore using accelerated solvent extraction[J]. *Chemosphere* 2009, 75(5): 640-648.
- [2] NIKANOROV A M, KOROTOVA L G, KLIMENKO O A. Estimation of long-term trends in the discharge of organochlorine pesticides into seas by rivers of Russia[J]. *Water Resources*, 2007, 34(4): 415-422.
- [3] SUA Y S, HUNG H L, BLANCHARD P, *et al.* A circumpolar perspective of atmospheric organochlorine pesticides (OCPs): results from six arctic monitoring stations in 2000-2003[J]. *Atmos Environ* 2008, 42(19): 4682-4698.
- [4] WURL O, OBBARD J P. Organochlorine compounds in the marine atmosphere of Singapore[J]. *Atmos Environ*, 2005,

- 39(38):7207-7216.
- [5] BATTERMAN S A, CHERNYAA S M, GOUNDEN Y, *et al.* Organochlorine pesticides in ambient air in Durban, South Africa [J]. *Sci Total Environ* 2008, 397(1-3):119-130.
- [6] LOGANATHAN G B, KANNAN K. Global organochlorine contamination trends: an overview [J]. *AMBIO*, 1994, 23(3):187-190.
- [7] JONES K C, VOOGT P D E. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science [J]. *Environ Pollut*, 1999, 100(1-3):209-221.
- [8] KADOKAMI K, TAKEISHI M, KURAMOTO M *et al.* Maternal transfer of organochlorine pesticides, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and coplanar polychlorinated biphenyls in frogs to their eggs [J]. *Chemosphere* 2004, 57(5):383-389.
- [9] KRAUTHACKER B, ROMANICÁS H, REINER E. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in vegetation samples collected in Croatia [J]. *Bull Environ Contam Toxicol* 2001, 66(3):334-341.
- [10] BARRIADA-PEREIRA M, GONZÁLEZ-CASTRO M J, SOLEDAD M L, *et al.* Organochlorine pesticides accumulation and degradation products in vegetation samples of a contaminated area in Galicia (NW Spain) [J]. *Chemosphere* 2005, 58(11):1571-1578.
- [11] ZHANG H, LU Y L, DAWSON R W, *et al.* Classification and ordination of DDT and HCH in soil samples from the Guanting Reservoir, China [J]. *Chemosphere* 2005, 60(6):762-769.
- [12] QUAN L, LI S F, TIAN S J, *et al.* Determination of organochlorine pesticides residue in Ginseng Root by orthogonal array design soxhlet extraction and gas chromatography [J]. *Chromatographia*, 2004, 59(1-2):89-93.
- [13] TAO Chuan-jiang(陶传江), ZHENG Shan-shan(郑姗姗), LIU Wei(刘伟) *et al.* 蔬菜样本柱层析净化方法研究 [J]. *Pestic Sci Admin* (农药科学与管理) 2001, 22(2):18-20.
- [14] SUN Jun(孙军), PAN Yu-xiang(潘玉香), DONG Jing(董静) *et al.* 气相色谱法检测蔬菜中有机氯和菊酯类残留的脱色方法 [J]. *Inspecc Quar Sci* (检验检疫科学) 2007, 17(1-2):89-90.
- [15] GB/T 5009.19-2003, Detection of HCH and DDT residues in foods(食品中六六六、滴滴涕残留量的测定) [S]. 2003-08-11.
- [16] GB/T 14550-2003, Method of gas chromatographic for determination of BHC and DDT in soil(土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法) [S]. 2003-10-11.
- [17] ZAWIYAH S, CHEMAN Y B, NAZIMAH S A H, *et al.* Determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in fruit and vegetables using solid phase extraction clean-up cartridges [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 27(1-2):254-261.
- [18] SUN Yan-yan(孙艳艳), WANG Han(王菡), CHEN Xiao-hui(陈晓辉) *et al.* 基质固相分散法测定大蒜中11种有机氯农药残留 [J]. *Modern Sci Instru* (现代科学仪器) 2009(3):55-57.
- [19] CHEE K K, WONG M K, LEE H K, *et al.* Determination of organochlorine pesticides in water by membranous solid-phase extraction, and in sediment by microwave-assisted solvent extraction with gas chromatography and electron-capture and mass spectrometric detection [J]. *J Chromatogr A*, 1996, 736(1-2):211-218.
- [20] ZHANG M S, HUANG J R, WEI C L, *et al.* Mixed liquids for single-drop microextraction of organochlorine pesticides in vegetables [J]. *Talanta* 2008, 74(4):599-604.
- [21] ELSHAHAWI M S, HAMZA A, BASHAMMAKH A S, *et al.* Analysis of some persistent organic chlorinated pesticides in marine water and food stuffs by different pulse-cathodic stripping voltammetry [J]. *Talanta* 2010, 80(5):1587-1597.
- [22] ANTONIO G, BEATRIX P, SIMONA T, *et al.* Multiresidue analysis of pesticides in fruits and vegetables by gel permeation chromatography followed by gas chromatography with electron-capture and mass spectrometric detection [J]. *J Chromatogr A*, 1997, 782(1):105-122.
- [23] SONG Shu-ling(宋淑玲), LI Chong-jiu(李重九), MA Xiaodong(马晓东). 蔬菜农药多残留分析中基质共提物净化方法的研究 [J]. *J Instrum Anal* (分析测试学报) 2008, 27(8):795-799.
- [24] SONG Shu-ling(宋淑玲), LI Chong-jiu(李重九), MA Xiaodong(马晓东) *et al.* 蔬菜中残留农药的石墨化碳黑净化和气相色谱质谱检测方法 [J]. *Chinese J Anal Chem* (分析化学) 2008, 36(11):1526-1530.
- [25] ZAWIYAH S, CHEMAN Y B, NAZIMAH S A H, *et al.* Determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in fruit and vegetables using SAX/PSA clean-up column [J]. *Food Chemistry*, 2007, 102(1):98-103.
- [26] BEYER A, BIZIUK M. Comparison of efficiency of different sorbents used during clean-up of extracts for determination of polychlorinated biphenyls and pesticide residues in low-fat food [J]. *Food Res Int*, 2010, 43(3):831-837.
- [27] US. EPA 3620B, Florisil cleanup, revision 6 [S]. 2004-11.
- [28] US. EPA 3640A, Gel-permeation cleanup, revision 6 [S]. 2004-11.
- [29] TONG Ling(佟玲), HUANG Yuan-ying(黄园英), ZHANG Ling-jin(张玲金) *et al.* 气相色谱-质谱法测定土壤中有机氯农药及多氯联苯 [J]. *Phys Test: Chem Anal* (理化检验化学分册) 2009, 45(7):858-861.
- [30] US. EPA 3660B, Sulfur cleanup, revision 6 [S]. 2004.
- [31] KANG Qing-he(康庆贺), WU Yan(吴岩), GAO Kai-yang(高凯扬) *et al.* 固相萃取在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法测定松子仁中的28种有机氯农药和拟除虫菊酯类农药 [J]. *Chromatogr* (色谱) 2009, 27(2):181-185.
- [32] WANG Yun-feng(王云凤), CHANG Chun-yan(常春艳), CHEN Qi-yong(陈其勇) *et al.* 凝胶渗透色谱和气相色谱-质谱法测定动物食品中27种有机氯和15种拟除虫菊酯类农药残留量 [J]. *J Instrum Anal* (分析测试学报) 2007, 26(Suppl):253-256.
- [33] CHEE K K, WONG M K, LEE H K. Determination of organochlorine pesticides in water by membranous solid-phase

- extraction, and in sediment by microwave-assisted solvent extraction with gas chromatography and electron-capture and mass spectrometric detection [J]. *J Chromatogr A*, 1996, 736 (1-2): 211-218.
- [34] SCHENCK F J, CALDERON L, PODHORANIAK L V. Determination of organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in fatty fish by tandem solid-phase extraction cleanup [J]. *J AOAC Int*, 1996, 79(5): 1209-1219.
- [35] SAITO K, SJÖDIN A, SANDAU C D, *et al.* Development of an accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography analytical method for measuring persistent organohalogen compounds in adipose and organ tissue analysis [J]. *Chemosphere*, 2004, 57(5): 373-381.
- [36] RUSSO M V. Fast solid phase extraction of polychlorobiphenyls and chlorinated pesticide residues from mussels using sep-pak cartridges [J]. *Chromatographia* 2000, 51(1-2): 71-76.
- [37] JACOBS M N, SANTILLO D, JOHNSTON P A, *et al.* Organochlorine residues in fish oil dietary supplements: comparison with industrial grade oils [J]. *Chemosphere*, 1998, 37(9-1): 1709-1721.
- [38] BARKATINA E N, ZASTENSKAYA I A, SHULYAKOVSKAYA O V, *et al.* Simultaneous determination of residual polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in fish and fish products by gas-liquid chromatography [J]. *J Anal Chem*, 2007, 62(9): 868-871.
- [39] WALORCZYK S. Development of a multi-residue screening method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1165(1-2): 200-212.
- [40] BARKER S A, LONG A R, SHORT C R. Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion [J]. *J Chromatogr*, 1989, 475(2): 353-361.
- [41] KRISTENSON E M, BRINKMAN U A T, RAMOS L. Recent advances in matrix solid-phase dispersion [J]. *Tr Anal Chem*, 2006, 25(2): 96-111.
- [42] MARIA F A, LLOMPART M, LAMAS J P, *et al.* Development of a matrix solid-phase dispersion method for the simultaneous determination of pyrethroid and organochlorinated pesticides in cattle feed [J]. *J Chromatogr A* 2009, 1216(14): 2832-2842.
- [43] BARRIADA-PEREIRA M, GONZÁLEZ-CASTRO M J, MUNIATEGUI-LORENZO S, *et al.* Sample preparation based on matrix solid-phase dispersion and solid-phase extraction cleanup for the determination of organochlorine pesticides in fish [J]. *J AOAC Int* 2010, 93(3): 992-998.
- [44] SONG Shu-ling(宋淑玲), RAO Zhu(饶竹), MA Xiao-dong(马晓东) *et al.* 不同基质中有机氯农药提取技术及发展趋势 [J]. *J Instrum Anal* (分析测试学报) 2011, 30(1): 108-114.
- [45] WANG Yu(汪雨), ZHI Xin-xin(支辛辛), ZHANG Ling-jin(张玲金) *et al.* C18 固相膜萃取-气相色谱法测定饮用水中 12 种有机氯农药 [J]. *Rock Miner Anal* (岩矿测试) 2006, 25(4): 301-305.
- [46] WANG Yan-jie(王艳洁), LI Li(李莉), MA Xin-dong(马晓东) *et al.* 硅胶分离-气相色谱法测定海水样品中的有机氯农药及多氯联苯 [J]. *Environ Moni China* (中国环境监测), 2009, 25(5): 39-42.
- [47] LI Xiao-jing(李晓晶), HUANG Cong(黄聪), YU Hong(于鸿) *et al.* 水中有机氯农药和氯苯类化合物的顶空固相微萃取-气相色谱测定法 [J]. *J Environ Health* (环境与健康), 2006, 7(26): 626-629.
- [48] DONG Chun-zhou(董春洲), WANG Wen-fang(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]. *Chem Anal Meter* (化学分析计量) 2006, 15(1): 27-29.
- [49] DYMENT P G, HEBERTSON L M, GOMES E D, *et al.* Absence of polychlorinated biphenyls in human milk and serum from Texas and human milk from New Guinea [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1971, 6(6): 532-534.
- [50] YAO Z, ZHANG Y, JIANG G B. Residues of organochlorine compounds in human breast milk collected from Beijing, People's Republic of China [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2005, 74: 155-161.
- [51] SCHADE G, HEINZOW B. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human milk of mothers living in northern Germany: current extent of contamination, time trend from 1986-1997 and factors that influence the levels of contamination [J]. *Sci Total Environ*, 1998, 215(1-2): 31-39.
- [52] AZEREDO A, JOÃO P M T, MÁRLON F F, *et al.* DDT and its metabolites in breast milk from the Madeira River basin in the Amazon, Brazil [J]. *Chemosphere* 2008, 73(1): 246-251.
- [53] KALRA R L, BALWINDER S, BATTU R S. Organochlorine pesticide residues in human milk in Punjab, India [J]. *Environ Pollu*, 1994, 85(2): 147-151.
- [54] KRAUTHACKER B. Levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in human milk and serum collected from lactating mothers in the northern Adriatic area of Yugoslavia [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1991, 46(6): 797-802.
- [55] BARKATINA E N, PERTSOVSKY A L, MUROKH V I, *et al.* Organochlorine pesticide residues in breast milk in the republic of Belarus [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1998, 60(2): 231-237.
- [56] NEOGROHATI S, SARDJOKO UNTUNG K, HAMMERS W E. Impact of DDT spraying on the residue levels in soil, chicken, fish-pond water, carp and human milk samples from malaria infested villages in Central Java [J]. *Toxicol Environ Chem*, 1992, 34(2-4): 237-251.
- [57] SPICER P E, KEREU R K. Organochlorine insecticide residues in human breast milk from a remote area in Papua New Guinea [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1993, 50(4): 540-546.
- [58] SCHOULA R, HAJLSLOVA J, BENCK V, *et al.* Occurrence of persistent organochlorine contaminants in human milk collected in several regions of the Czech Republic [J]. *Chemosphere*, 1996, 33(8): 1485-1494.
- [59] VAN DER HOFF G, VAN ZONEN P. Trace analysis of

- pesticides by gas chromatography [J]. *J Chromatogr A* ,1999 , 843(1 - 2) : 301 - 322.
- [60] MINH T B , WATANABE M , KAJIWARA N , *et al.* Human blood monitoring program in Japan: contamination and bioaccumulation of persistent organochlorines in Japanese residents [J]. *Arch Environ Contam Toxicol* , 2005 , 51 (2) : 296 - 313.
- [61] BUSH B , SNOW J , KOBLINTZ R. Polychlorobiphenyl (PCB) congeners *p p'*-DDE and hexachlorobenzene in maternal and fetal cord blood from mothers in upstate New York [J]. *Arch Environ Contam Toxicol* ,1984 3(13) : 517 - 527.
- [62] RATHORE M , BHATNAGAR P , MATHUR D , *et al.* Burden of organochlorine pesticides in blood and its effect on thyroid hormones in women [J]. *Sci Total Environ* ,2002 ,295(1 - 3) : 207 - 215.
- [63] HU Bei-zhen(胡贝贞) , SHEN Guo-jun(沈国军) , SHAO Tie-feng(邵铁锋) , *et al.* 加速溶剂萃取-气相色谱-负化学源质谱法测定茶叶中有机氯农药和拟除虫菊酯类农药残留量 [J]. *Chinese J Anal Lab(分析实验室)* 2009 28(1) : 80 - 83.
- [64] CHEN F , CHEN L Z , WANG Q , *et al.* Determination of organochlorine pesticides in propolis by gas chromatography-electron capture detection using double column series solid-phase extraction [J]. *Anal Bioanal Chem* 2009 393(3) : 1073 - 1079.
- [65] GUO Q , DENG M , YU B , *et al.* Analysis of the residues of 20 organochlorine pesticides in Herba epimedii , a Chinese herbal medicine , by solid-phase extraction with gas chromatography/negative chemical ionization-mass spectrometry [J]. *J AOAC Int* , 2010 93(1) : 295 - 305.
- [66] ABHILASH P C , SINGH N. DDT , DDE and DDD in human milk from South Africa [J]. *Bull Environ Contam Toxicol* ,2008 , 81(6) : 604 - 607.
- [67] CORTADA C , VIDAL L , TEJADA S , *et al.* Determination of organochlorine pesticides in complex matrices by single-drop microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta* , 2009 638(1) : 29 - 35.
- [68] CHEN L G , DING L , JIN H Y , *et al.* The determination of organochlorine pesticides based on dynamic microwave-assisted extraction coupled with on-line solid-phase extraction of high-performance liquid chromatography [J]. *Anal Chim Acta* , 2007 , 589(2) : 239 - 246.
- [69] AHYA R T , MOHAMMAD F Z , THAER A B. Simultaneous identification and quantitation of selected organochlorine pesticide residues in honey by full-scan gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta* , 2006 , 558(1 - 2) : 62 - 68.
- [70] SONG Shu-ling(宋淑玲) , RAO Zhu(饶竹) , HU Kou-kou(胡蔻蔻) . 程序升温电子捕获气相色谱法测定地下水中有有机氯农药 [J]. *Rock and Mineral Analysis(岩矿测试)* , 2009 28(1) : 21 - 24.
- [71] CONCHA-GRAÑA E , FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ G , FERNÁNDEZ-VILLARRENAGA V , *et al.* A study of large-volume on-column injection GC-ECD for the ultratrace analysis of organochlorine pesticides in water [J]. *Talanta* , 2009 78(3) : 764 - 771.
- [72] QIU C R , CAI M G. Ultra trace analysis of 17 organochlorine pesticides in water samples from the Arctic based on the combination of solid-phase extraction and headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-electron-capture detector [J]. *J Chromatogr A* 2010 1217(8) : 1191 - 1202.
- [73] BARRIADA-PEREIRA M , SERÓDIO P , GONZÁLEZ-CASTRO M J , *et al.* Determination of organochlorine pesticides in vegetable matrices by stir bar sorptive extraction with liquid desorption and large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry towards compliance with European Union directives [J]. *J Chromatogr A* 2010 1217(1) : 119 - 126.
- [74] MARTIJN K , VAN D L , GUIDO V D W , *et al.* Qualitative screening and quantitative determination of pesticides and contaminants in animal feed using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A* , 2008 , 1186(1 - 2) : 325 - 339.

(责任编辑: 唐 静)