

· 研究简报 ·

逆固相基质分散净化和气质联机 检测土壤中的六氯苯残留

张卢军¹, 潘灿平^{* 1}, 郝向红¹, 赵玉珍¹, 马婧玮¹, 宗伏霖²

(1. 中国农业大学 理学院, 北京 100094; 2 农业部农药检定所, 北京 100026)

摘要:建立了逆固相基质分散净化和气质联机法(GC-MS)快速、简便测定土壤中六氯苯(HCB)残留量的方法。以丙酮-正己烷(1:1, 体积比)为提取剂, 采用超声波萃取, 经固相基质PSA(primary secondary amine)吸附净化后采用GC-MS选择离子模式检测。结果表明, 六氯苯在0.05~5 mg/L浓度范围内呈现出较好的线性关系, 相关系数 $R^2 = 0.9995$; 方法检测限为0.3 $\mu\text{g/kg}$ 定量限为0.9 $\mu\text{g/kg}$ 在0.89、1.78和8.90 mg/kg 3个添加水平上的平均回收率分别为106.6%、108.2%和108.1%。用该方法测定了天津某生产厂厂区地下1~10 m深的土壤样本, 发现六氯苯的残留量在2.3~25.912 mg/kg之间, 表现出显著的空间变异趋势。该方法快速、简便、经济、高效、实用并且安全, 适合大批量样本中六氯苯的快速检测。

关键词: 六氯苯; 气质联机; 逆固相基质分散净化; 土壤

中图分类号: S481.8 O657.71

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2007)01-0100-03

Determination of Hexachlorobenzene in Soils by Dispersive Solid-phase Extraction and Gas Chromatography-mass Spectrometry

ZHANG Lu-jun¹, PAN Can-ping^{* 1}, HAO Xiang-hong¹, ZHAO Yu-zhen¹,
MA Jing-wei¹, ZONG Fu-lin²

(1. College of Sciences, China Agricultural University, Beijing 100094, China;

2. Institute of the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100026, China)

Abstract A quick, easy, cheap, effective, rugged and safe method was improved to analyze hexachlorobenzene (HCB) residues in soils by dispersive solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). HCB residues in soils was extracted with acetone/hexane (1:1, v/v) under ultrasonic extraction, and cleaned up on primary secondary amine (PSA) by removing the polar matrix components or interferences. GC-MS was then used for quantitative and confirmatory analysis of HCB. Linear calibration curves were obtained for HCB with a concentration range of 0.05~5 mg/L ($R^2 = 0.9995$). The limit of detection (LOD) of this method is 0.3 $\mu\text{g/kg}$. LOQ is 0.9 $\mu\text{g/kg}$. Recoveries of 106.6%, 108.2% and 108.1% have been achieved at three concentrations of 0.89, 1.78 and 8.90 mg/kg respectively. Using this method we got the information of HCB residue in the soils from HCB manufacturing factories. The sample sites were below the soil surface from depth of 1 m to 10 m. The

收稿日期: 2006-05-08 修回日期: 2006-12-30

作者简介: 张卢军(1979-), 男, 硕士, E-mail: zlujun@gmail.com; * 通讯作者: 潘灿平(1970-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事农药残留与环境毒理研究。联系电话: 010-62733219; E-mail: canping@cau.edu.cn

基金项目: 全球环境保护基金项目——GEF项目(GF/CPR/04/002)。

results showed the concentration of HCB in the soils at the residue levels from 2.3 mg/kg to 25.912 mg/kg. Most concentrations of these HCB samples exceeded the MRLs of HCB for agricultural soils.

Key words hexachlorobenzene; gas chromatography-mass spectrometry; PSA; soil

六氯苯 (hexachlorobenzene, HCB) 是联合国环境计划 (UNEP) 国际公约中首批控制的 12 种 POPs 之一, 目前已被列入环境内分泌干扰物, 其对人类健康的危害已越来越引起人们广泛的重视^[1]。

目前, 土壤中 HCB 等有机氯农药的检测方法主要有 GC-ECD、GC-FID、GC-MS 等; 前处理方法主要有索氏提取、固相萃取和微波萃取等方法^[2-3]。但这些方法均存在样本前处理步骤繁琐、时间长、试剂消耗量大等缺点, 经济实用性较差。

QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe) 方法^[4-5]是由美国农业部农业研究所东部地区研究中心、公共卫生协会和美国食品药品监督管理局等多家单位共同开发的简便、快速、经济的前处理方法, 适用于水果、蔬菜样本中农药的多残留检测。目前尚未见将其用于土壤中 HCB 等有机氯农药残留分析的报道。作者采用改进的超声提取法和改良的 QuEChERS 逆固相基质分散净化法 (dispersive solid-phase extraction), 通过 GC-MS 技术在选择离子模式下建立了土壤中 HCB 残留的分析方法, 并用该方法检测了某生产厂厂区地下 1~10 m 深的土壤样本, 旨在为中国 POPs 废弃物和污染场地清单调查研究提供支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N-Agilent 5973 气相色谱-质谱联用仪 (美国 Agilent 公司); 配有 7673 型自动进样器; Sigma 3K15 离心机 (德国 Sigma 公司); 昆山舒美 KQ-300DB 超声波 (江苏昆山, 昆山超声仪器有限公司); QL-901 涡旋振荡仪 (江苏海门, 其林贝尔仪器制造有限公司); 标准检验筛 200 × 50 GB6003.1-1997 方孔 1 mm (浙江上虞, 上虞市公路仪器厂)。

六氯苯 (hexachlorobenzene, HCB) 标样 (纯度 ≥ 99%, Sigma 公司); PSA (primary secondary amine, 伯仲胺) (40 μm, Dikma 公司); 丙酮、正己烷 (色谱纯, 北京化学试剂公司); 无水硫酸铜、

无水硫酸镁均为分析纯。

1.2 样品的提取和净化

分别参考美国环境保护总署 (EPA) 的超声波提取法^[6-7]和改良的 QuEChERS 逆固相基质分散净化法^[5]进行, 并加以改进。

土样风干后磨碎过筛 (1 mm), 取其 10 g (± 0.1 g) 加入到 50 mL 具塞离心管中, 加入 20 g 无水硫酸钠和 20 mL 丙酮-正己烷 (1:1, 体积比), 先涡旋 1 min 混匀后超声提取 5 min, 再涡旋 1 min 超声波提取 5 min。在 5 000 r/min 下离心 5 min, 取上清液 1 mL 至 2 mL 具塞离心管中, 加入 50 mg PSA 和 100 mg 无水硫酸镁, 先涡旋 1 min 后超声 5 min, 再在 6 000 r/min 下离心 1 min。取上清液进气相色谱-质谱 (GC-MS) 分析。

1.3 仪器分析条件

色谱柱为 DB-5ms 30 m × 0.25 mm (i.d.) × 0.25 μm (美国 Agilent 公司)。进样口温度 250℃, 色谱柱初始温度 60℃, 保持 1 min, 以 20℃/min 升温至 200℃, 保持 0.5 min, 再以 10℃/min 升温至 250℃, 保持 5 min。载气为高纯氦气, 流速 1 mL/min, 采用不分流进样模式, 进样量 1 μL。

质谱电离方式: 电子轰击离子源 (EI); 电子能量: 70 eV; 离子源温度: 230℃; 接口温度: 280℃; 扫描范围 (m/z): 50~500; 电子倍增器电压: 250 V; 选择离子模式, 溶剂延迟时间: 4 min。

1.4 样品采集

采取打孔取样的方式, 在 HCB 生产厂厂区内共选十个打孔点, 每个点分别取 1 m、6 m 和 10 m 深土样。厂内水泥路面和厂房已经经过固化处理, 不适合打孔采样, 而厂内绿化带分布均匀基本可以反应厂区的污染程度, 不同深度的土壤可以反应污染程度随时间的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 样品的提取和净化方法优化

样本提取时参考 EPA 介绍的有机氯农药常用

提取剂,用丙酮-正己烷(1:1,体积比)替代 QuEChERS方法中的乙腈为提取剂。加入无水硫酸钠用以吸收样本中的水份,还可以使土壤均匀分散,提高回收率。有关提取方法,文献中采用涡旋后超声提取 3 min,本实验则改为涡旋后先超声提取 5 min,然后又涡旋 1 min,再超声提取 5 min,以达到充分提取的目的。

若提取样本的浓度太低,则可用 20 mL 提取剂(丙酮-正己烷)同法再提取一次。合并提取剂,浓缩,定容至 1 mL,转移到 2 mL 具塞离心管中待净化。若提取的样本浓度太高,则可将样本量减少至 2 g,加入 4 g 无水硫酸钠,同样用 20 mL 丙酮-正己烷提取后净化,但在 GC-MS 分析前应根据需要稀释一定倍数。

样品净化时用无水硫酸镁除去水分,用 PSA 除去有机酸、色素和糖等多种极性化合物,以避免基质物质的干扰。传统的 QuEChERS 方法常用于果蔬中的农药残留分析,与果蔬样品相比,土壤中的含水量较小,因此所需的无水硫酸镁的量也比传统方法中的减少。另外,因土壤样本基质比果蔬中的复杂,所以采用改进的 QuEChERS 方法^[5]中 PSA 的用量(50 mg),使净化效果明显改善。

利用这种新方法,每个样本的前处理仅需大约 20 mL 提取剂、20 g 无水硫酸钠、50 mg PSA 和 100 mg 无水硫酸镁,一个熟练的分析化学工作者可以在 0.5 h 内处理一批 6 个样本。与微波萃取和固相萃取法相比,该方法时间短,简单易行,成本低,效率高。

2.2 检测方法的优化

用 GC-MS 全扫描模式确定 HCB 的碎裂方式以后,根据其特征离子再采用选择离子模式可避免基质影响,提高灵敏度。仪器的自动进样装置适合大批量样本的检测。前 4 min 设定溶剂延迟以保护质谱仪,4 min 后抽取 m/z 为 249、284 和 286 的 3 种离子,得到六氯苯选择离子流图。0.89 mg/kg 添加水平测定的 HCB 在土壤样本中添加回收率的选择离子流图见图 1。

梯度稀释 HCB 标准样品做线性实验,在 0.05 ~ 5 mg/L 之间, HCB 浓度与色谱峰面积有很好的线性关系($y = 829.655x - 98.763$, R^2 为 0.9995)。将标准品进行浓度梯度稀释后测定出其仪器检测限为 0.1 $\mu\text{g/L}$,取空白土壤样品作对照,在 0.89、1.78 和 8.9 mg/kg 3 个添加水平上进行回收率测定,其平均添加回收率分别为 106.6%、108.2% 和

108.1%。该方法的检测限(LOD)为 0.3 $\mu\text{g/kg}$ 定量限(LOQ)为 0.9 $\mu\text{g/kg}$ 。

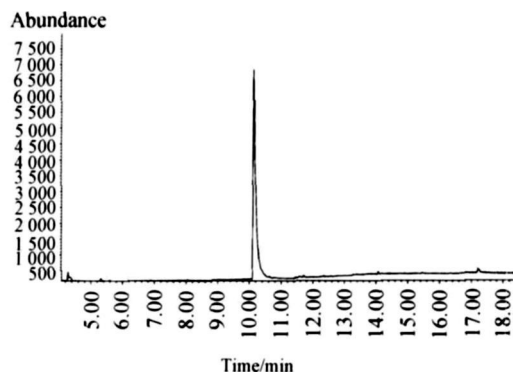


Fig 1 Typical chromatogram of recovery
0.89 mg/kg HCB with GC-MS in soils

用该方法测定的天津某生产厂厂区地下土壤中六氯苯的残留量在 2.3 ~ 25.912 mg/kg 之间,1 米深样本的平均浓度为 3.433.1 mg/kg,6 米深样本为 151.3 mg/kg,10 米深为 59.2 mg/kg。随着采样深度的增加,六氯苯的残留量逐渐减小,表现出显著的空间变异趋势。

致谢:本工作受 GEF 基金(GF/CPR/04/002)资助,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] DING Hui(丁辉), WANG Sheng-qiang(王胜强), SUN Jin-sheng(孙津生), et al. 海河干流底泥中六氯苯残留及其释放规律[J]. Environ Sci(环境科学), 2006, 27(3): 533-537.
- [2] ZHAO Zhen-hua(赵振华), JIANG Xin(蒋新), WANG Fang(王芳), et al. 八种柱填料对土壤中有机氯农药的纯化预处理[J]. China Environ Sci(中国环境科学) 2005, 25(6): 700-704.
- [3] SHEN Yan-hua(沈燕华), CHEN Da-zhou(陈大舟), SHAO Ming-wu(绍明武), et al. 加速溶剂萃取用于有机氯杀虫剂残留分析[J]. Chemical Analysis and Meterage(化学分析计量), 2004, 13(6): 79-80.
- [4] MICHELANGELO A, STEVEN J L. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-phase Extraction", for the Determination of Pesticide Residues in Produce[J]. J AOAC Intern, 2003, 86: 412-431.
- [5] Steven J L, Kateina M, Alan R L. Use of Buffering and Other Means to Improve Results of Problematic Pesticides in a Fast and Easy Method for Residue Analysis of Fruits and Vegetables[J]. J AOAC Intern, 2005, 88: 615-629.
- [6] EPA Method 350B, Ultrasonic extraction[S].
- [7] EPA Method 8081A, Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography[S].

(Ed JN SH)