

同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定 土壤中痕量有机氯农药残留

黄文军^{1,2}, 高丽荣^{1*}, 弓爱君², 李成¹, 王璞¹,
付珊¹, 肖珂¹, 张兵¹, 刘文彬¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 北京科技大学应用科学学院化学系, 北京 100083)

摘要 :建立了同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱测定土壤中痕量有机氯农药残留的分析方法。采用加速溶剂法萃取土壤样品,以正己烷/丙酮(体积比为1:1)为提取溶剂,提取液经过 Florisil 硅土固相萃取小柱净化后,采用高分辨 DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)分离,以保留时间和同位素特征离子丰度比定性,同位素峰面积比定量。实验结果表明,方法的回收率为 77.3% ~ 114.5%,相对标准偏差(RSD) ≤ 10.81% (n = 5),检出限均小于 0.04 pg/g。应用该方法检测某地区表层土壤中的有机氯农药,结果表明该方法适合测定环境土壤背景中痕量有机氯残留。

关键词 :高分辨气相色谱-高分辨质谱;同位素稀释;有机氯农药;土壤

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2010)05-0460-05

Determination of trace organochlorine pesticides in soil using isotope dilution-high resolution gas chromatography- high resolution mass spectrometry

HUANG Wenjun^{1,2}, GAO Lirong^{1*}, GONG Aijun², LI Cheng¹, WANG Pu¹,
FU Shan¹, XIAO Ke¹, ZHANG Bing¹, LIU Wenbin¹

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

2. Department of Chemistry, School of Applied Science, University of Science
and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract : A method for the determination of trace organochlorine pesticides (OCPs) in soil using isotope dilution and high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry (ID-HRGC-HRMS) was developed. The sample was extracted by accelerated solvent extractor (ASE) and cleaned-up by a Florisil solid phase extraction (SPE) cartridge. The analytes were separated by HRGC on a DB-5MS column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) and determined by HRMS. The identifications of OCPs were based on the retention time of ¹³C-labelled standard and the abundance ratio of the two exact mass-to-charge ratios. The quantitative analysis was performed using the ratios of the integrated areas of the ¹³C-labelled standards. This method has the recoveries ranging from 77.3% to 114.5% and the relative standard deviations (RSD) less than 10.81% (n = 5). The limits of detection (LODs) of this method for all OCPs were lower than 0.04 pg/g. The results indicated that the method is rapid, selective and sensitive for precise determination requirements of organochlorine pesticides at trace level in soil.

Key words : high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS); isotope dilution; organochlorine pesticide; soil

* 通讯联系人:高丽荣,博士,副研究员,从事持久性有机污染物分析方法及环境行为研究。Tel:(010)62849356, E-mail:gaolrong@yahoo.com.cn.

基金项目:国家科技支撑计划项目(No. 2007BAC27B01)和科技基础性工作专项资金项目(No. 2008FY210100).

收稿日期:2010-01-14

持久性有机污染物(POPs)具有高毒性和难降解等特点,并易于在人体和生物体内富集,从而给人类和生态环境带来危害。《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》于 2004 年 11 月对我国正式生效。认识我国 POPs 环境污染现状,提出适合我国国情的 POPs 环境污染控制战略是我国作为缔约方履约的重要内容。

首批列入斯德哥尔摩公约的 12 种持久性有机污染物包括六氯苯、滴滴涕、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、毒杀芬、七氯、氯丹、灭蚊灵类等 9 种有机氯农药(OCPs)。目前,国内外对环境介质中痕量的有机氯农药的残留分析已有很多文献报道,其中主要采用加速溶剂萃取法(ASE)^[1-5]和固相萃取(SPE)技术^[6-9]对样品进行前处理,采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)或气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行检测^[10-12]。GC-ECD 具有较高的灵敏度和检出限,但 ECD 只能利用保留时间定性,而环境样品基质复杂,其他干扰物有可能干扰目标物的测定,从而引起测定结果偏高。目前,环境背景中有机氯农药的检测主要利用气相色谱或者气相色谱-低分辨质谱联用技术^[9-15],但气相色谱-低分辨质谱对环境样品中有机氯农药的检出限偏高,而大部分样品中有机氯农药残留水平低于检出限,因而难以满足环境样品中痕量有机氯农药分析测试的需求。同位素稀释-高分辨气相色谱-高分辨质谱法(ID-HRGC-HRMS)具有高灵敏度、高质量测量精度、低检出限、低定量限和高选择性等优势,成为痕量 POPs 分析的“终极定值法”。本文采用加速溶剂萃取(ASE)技术对样品中的有机氯农药进行提取,利用 SPE 技术对提取液进行净化,采用 ID-HRGC-HRMS 进行分析,并对方法的回收率、精密度、空白和基质加标等进行了考察。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

DFS 高分辨气相色谱-高分辨质谱联用仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);ASE300 加速溶剂萃取仪(美国 Dionex 公司);氮吹浓缩仪(美国 Organomation Associates 公司);旋转蒸发仪(瑞士 BüCHI 公司);固相萃取装置(美国 Supelco 公司);Florisil 固相小柱(500 mg, 6 mL,天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

¹³C 标记的 OCPs 标准溶液(LCS,含 23 种 ¹³C 标记的 OCPs)、内标溶液(ISS,含 ¹³C 标记的 PCB15, PCB70)以及校正标准溶液(CS,包括 CS1,

CS2, CS3, CS4, CS5, CS6,含 LCS 和 ISS),纯度均高于 98%(美国 CIL 公司)。甲醇、丙酮、二氯甲烷、正己烷及甲苯均为农残级(美国 J. T. Baker 公司);无水硫酸钠(分析纯,天津市津科精细化工研究所),在 660 °C 下灼烧 8 h 后置于干燥器中备用。

1.2 样品前处理

1.2.1 样品提取的 ASE 条件

土壤样品经冷冻干燥后充分研磨,准确称取 2.0 g,并加入 2.0 μL 的 LCS,静置平衡 2 h,与 2.0 g 硅藻土混匀,置于 33 mL 的不锈钢萃取池中进行 ASE 处理。萃取溶剂为正己烷和丙酮(体积比为 1:1),温度为 100 °C,压力为 10.34 MPa(1 500 psi),静态萃取时间为 8 min,循环 2 次,淋洗溶剂的体积为 60% 萃取池体积,氮气吹扫时间为 120 s。得到的萃取液待净化。

1.2.2 样品净化

将萃取液旋转蒸发浓缩至 2 mL,转移至经 12 mL 二氯甲烷/丙酮(体积比为 9:1)溶液淋洗的 Florisil 小柱进行净化处理。用 10 mL 正己烷/丙酮(体积比为 9:1)溶液洗脱,接收洗脱液并用氮气吹至约 0.2 mL,转移到样品瓶中,然后用细小的氮气流将样品吹至近干,最后加入 1.0 ng 的 ¹³C 标记的 ISS 和 10 μL 壬烷,混匀后供分析。

1.3 HRGC-HRMS 条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱:DB-5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,安捷伦公司);载气:氦气(纯度 ≥ 99.999%);恒流模式,流速 1.0 mL/min,进样方式:不分流进样。进样量:1 μL;进样口温度 260 °C,传输线温度:270 °C;色谱柱升温程序:初始温度 60 °C,保持 1.5 min,以 12 °C/min 的升温速率升至 140 °C,再以 6 °C/min 的升温速率升至 300 °C,保持 1 min。图 1 为 200 μg/L 23 种有机氯农药标准溶液的总离子流色谱图。

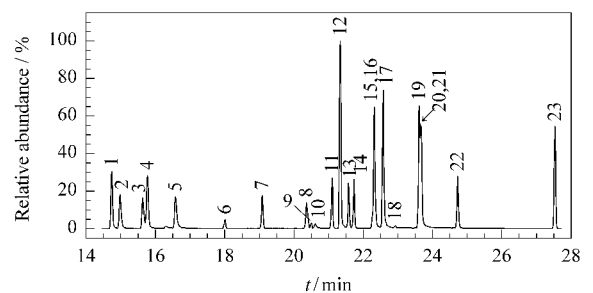


图 1 有机氯农药标准溶液(200 μg/L)的总离子流色谱图
Fig. 1 Total ion current chromatogram of 200 μg/L organochlorine pesticide standard solution
For peak identifications, see Table 2.

1.3.2 质谱条件

采用电子轰击离子源(EI),电子能量 :35 eV ;离子源温度 :230 ℃ ;采用选择离子监测(SIM)方式 ,对[M]⁺、[M + 2]⁺和[M + 4]⁺特征离子(见表

1)进行精确选择检测^[16] ,通过各个目标化合物(包括同位素内标物)的保留时间、特征离子及其特征离子峰之间的比值进行定性分析 ;通过同位素的峰面积比值进行定量分析。

表 1 ID-HRGC-HRMS 中有机氯农药的同位素特征离子
Table 1 Mass parameters for major organochlorine pesticides by ID-HRGC-HRMS

Pesticide	[M] ⁺ (m/z)	[M + 2] ⁺ (m/z)	[M + 4] ⁺ (m/z)
HCB	-	283. 8102	285. 8073
¹³ C ₆ -HCB	-	289. 8303	291. 8273
Aldrin (-C ₅ H ₆ Cl) , dieldrin , endrin (-C ₅ H ₆ ClO)	-	262. 8570	264. 8541
¹³ C ₁₂ -Aldrin (-C ₅ H ₆ Cl) , dieldrin , endrin (-C ₅ H ₆ ClO)	-	269. 8804	271. 8775
Chlordane (-Cl)	-	372. 8260	374. 8231
¹³ C ₁₀ -Chlordane (-Cl)	-	382. 8595	384. 8565
Nonachlor (-Cl)	-	406. 7870	408. 7841
¹³ C ₁₀ -Nonachlor (-Cl)	-	416. 8205	418. 8175
Oxychlordane (-Cl)	-	386. 8053	388. 8024
¹³ C ₁₀ -Oxychlordane (-Cl)	-	396. 8387	398. 8358
Heptachlor (-C ₅ H ₅ Cl)	-	271. 8102	273. 8072
¹³ C ₁₀ -Heptachlor (-C ₅ H ₅ Cl)	-	276. 8269	278. 8240
Mirex (-C ₅ Cl ₆)	269. 8131	271. 8102	-
¹³ C ₁₀ -Mirex (-C ₅ Cl ₆)	276. 8269	278. 8240	-
Heptachlor epoxide (-Cl)	-	352. 8442	354. 8413
¹³ C ₁₀ -Heptachlor epoxide (-Cl)	-	362. 8777	364. 8748
DDE (-Cl ₂)	246. 0003	247. 9975	-
¹³ C ₆ -DDE (-Cl ₂)	258. 0405	260. 0376	-
DDD (-CHCl ₂) , DDT (-CCl ₃)	235. 0081	237. 0053	-
¹³ C ₁₂ -DDT (-CCl ₃)	247. 0483	249. 0454	-
HCH (-H ₂ Cl ₃)	180. 9379	182. 9349	-
¹³ C ₆ -HCH (-H ₂ Cl ₃)	186. 9580	188. 9550	-
¹³ C ₁₂ -2, 3' A' 5-TeCB	301. 9626	303. 9597	-

2 结果和讨论

2.1 样品的净化

对多种有机氯农药进行同步净化的方法要不使分析物产生分解。目前,有机氯农药提取后的净化方法主要有柱色谱法、浓硫酸磺化法等。实验中发现磺化法不适合于狄氏剂、异狄氏剂,而使用柱色谱净化可选用硅胶或 Florisil 硅土进行净化。Florisil 硅土可分离基质中的非平面多氯联苯(PCBs)、非极性化合物、联苯类、氯苯、酚类、多环芳烃

(PAHs)、滴滴伊(DDE)、灭鼠灵及其他农药等 ;未键合的活性硅胶具有一定的酸性 ,适合分离结构相似的化合物。通过比较不同色谱柱的净化效果 ,发现使用 Florisil 硅土对有机氯农药具有较好的净化和分离效果。

2.2 回收率和精密度

取 10. 0 g 石英砂与 10. 0 g 的硅藻土混匀 ,加入 50 μL 10 μg/L 的标准溶液和同位素标记物 ,按照以上实验方法对其进行分析 ,平行测定 5 组 ,计算各目标物的回收率和相对标准偏差(RSD) ,结果见表 2。

表 2 有机氯农药的线性范围、保留时间、回收率、精密度、检出限及线性相关系数
Table 2 Linear ranges , retention times (t_R) , recoveries , precisions (RSD) , limits of detection (LOD) and correlation coefficients (r) of OCPs

No. *	Pesticide	t _R /min	Linear range/(μg/L)	r	Recovery/%	RSD/%	LOD/(pg/g)
1	α-BHC	14. 74	0. 4 - 800	1. 0000	92. 8	4. 86	0. 03
2	hexachlorobenzene	14. 98	0. 4 - 800	0. 9999	102. 7	6. 36	0. 001
3	β-BHC	15. 62	0. 4 - 800	0. 9993	98. 6	7. 64	0. 03
4	lindane	15. 77	0. 4 - 800	0. 9994	95. 1	6. 71	0. 03
5	δ-BHC	16. 57	0. 4 - 800	0. 9993	99. 7	7. 11	0. 03
6	heptachlor	18. 01	0. 4 - 800	0. 9998	92. 2	9. 53	0. 01
7	aldrin	19. 10	0. 4 - 800	0. 9999	77. 3	10. 05	0. 01
8	oxychlordane	20. 41	0. 4 - 800	0. 9997	99. 6	6. 42	0. 006

表 2 (续)
Table 2 (Continued)

No. *	Pesticide	t_R /min	Linear range/($\mu\text{g/L}$)	r	Recovery/%	RSD/%	LOD/(pg/g)
9	<i>trans</i> -heptachlor epoxide	20.50	0.4 - 800	0.9995	101.4	4.76	0.005
10	<i>cis</i> -heptachlor epoxide	20.77	0.4 - 800	0.9999	80.9	9.89	0.03
11	<i>trans</i> -chlordane	21.11	0.4 - 800	0.9998	87.4	6.98	0.001
12	2 A' -DDE	21.35	0.4 - 800	0.9996	111.2	4.13	0.02
13	<i>cis</i> -chlordane	21.58	0.4 - 800	0.9998	108.4	8.93	0.002
14	<i>trans</i> -nonachlor	21.74	0.4 - 800	1.0000	83.6	4.43	0.003
15	dieldrin	22.28	0.4 - 800	1.0000	82.9	10.81	0.03
16	4 A' -DDE	22.33	0.4 - 800	0.9999	96.3	5.75	0.02
17	2 A' -DDD	22.57	0.4 - 800	0.9999	85.4	3.28	0.01
18	endrin	22.93	0.4 - 800	0.9998	83.8	9.32	0.03
19	4 A' -DDD	23.61	0.4 - 800	0.9998	91.4	7.53	0.01
20	<i>cis</i> -nonachlor	23.65	0.4 - 800	1.0000	79.5	5.52	0.006
21	2 A' -DDT	23.68	0.4 - 800	0.9997	88.9	4.63	0.01
22	4 A' -DDT	24.72	0.4 - 800	1.0000	114.5	3.95	0.04
23	mirex	27.54	0.4 - 800	0.9999	84.1	8.12	0.002

* The peak Nos. are the same as in Fig. 1.

2.3 线性范围、相关系数和检出限

用系列校正标准溶液(质量浓度分别为 0.4, 2, 10, 40, 200, 800 $\mu\text{g/L}$)进样,利用同位素内标法,以目标化合物与同位素指示物的峰面积比 Y 对其质量浓度 X ($\mu\text{g/L}$) 进行线性回归。根据 3 倍信噪比(S/N)计算方法的检出限,各目标化合物的线性范围、相关系数和检出限见表 2。

从表 2 可以看出,在 0.4 ~ 800 $\mu\text{g/L}$ 范围内,23 种有机氯农药呈现出良好的线性关系,方法的回收率为 77.3% ~ 114.5%, $RSD \leq 10.81\%$,准确度和精

密度均达到农药残留检测的要求。

2.4 实际样品分析

将所建立的方法用于 3 份实际土壤样品的分析,实验过程中 ^{13}C 标记有机氯农药同位素内标的回收率为 55.7% ~ 109.4%,实际土壤样品中 OCPs 的检测结果见表 3。从检测结果来看,七氯、艾氏剂、顺式环氧七氯和异狄氏剂均未检出;有机氯农药在 2 号样品中的检出含量相对较小,因此,该方法能够适用于实际样品中痕量水平的有机氯农药残留检测。

表 3 实际土壤样品中有机氯农药的含量
Table 3 Contents of OCPs in soil samples

Pesticide	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Pesticide	Sample 1	Sample 2	Sample 3
α -BHC	1393.08	3.93	61.22	<i>cis</i> -Chlordane	38.45	ND	249.30
Hexachlorobenzene	29067.61	5.63	45.34	<i>trans</i> -Nonachlor	25.20	2.75	935.08
β -BHC	3852.21	96.89	24.62	Dieldrin	ND	1.06	49.76
Lindane	705.33	14.46	57.93	4 A' -DDE	13320.16	36.25	8863.71
δ -BHC	1246.53	ND	ND	2 A' -DDD	18520.41	ND	38.77
Heptachlor	ND	ND	ND	Endrin	ND	ND	ND
Aldrin	ND	ND	ND	4 A' -DDD	32940.48	0.09	606.68
Oxychlordane	ND	1.59	50.81	<i>cis</i> -Nonachlor	ND	0.58	375.74
<i>trans</i> -Heptachlor epoxide	ND	ND	ND	2 A' -DDT	7100.06	0.23	222.31
<i>cis</i> -Heptachlor epoxide	ND	0.85	27.54	4 A' -DDT	18310.48	1.47	730.90
<i>trans</i> -Chlordane	34.77	ND	60.32	Mirex	ND	0.27	2953.48
2 A' -DDE	1287.33	0.07	28.74				

ND: not detected.

3 结语

本文建立了同位素稀释-高分辨气相色谱-高分辨质谱测定土壤中多种有机氯农药残留的方法。方法具有灵敏度高、选择性强、质量检测精度高的特点。通过实际样品的分析验证,表明该方法能够适用于土壤中痕量水平有机氯农药残留的分析。

参考文献:

- [1] Hussen A, Westbom R, Megersa N, et al. Anal Bioanal Chem, 2006, 386(5): 1525
- [2] Wang X, Piao X, Chen J, et al. Chemosphere, 2006, 64(9): 1514
- [3] Hussen A, Westbom R, Megersa N, et al. J Chromatogr A, 2007, 1152: 247
- [4] He J, Balasubramanian R, Karthikeyan S, et al. Chemo-

- sphere ,2009 ,75(5) :640
- [5] Barriada-Pereira M , Gonz C M , Muniategui-Lorenzo S , et al. Talanta ,2007 ,71(3) :1345
- [6] Kang J H , Park H , Chang Y S , et al. Chemosphere ,2008 ,73(10) :1625
- [7] Vagi M C , Petsas A S , Kostopoulou M N , et al. Desalination ,2007 ,210 :146
- [8] Santos F J , Galceran M T. Trends Anal Chem ,2002 ,21 :672
- [9] Barriada-Pereira M , González-Castro M J , Muniategui-Lorenzo S , et al. J Chromatogr A ,2004 ,1061 :133
- [10] Rubio M G , Medina A R , Reguera M I. Microchem J ,2007 ,85(2) :257
- [11] Guo Q , Lv X , Tan L , et al. Chin J Nat Med ,2009 ,7(3) :210
- [12] Jia L J , Deng Y Y. Chinese Journal of Chromatography(贾丽娟 , 邓芸芸. 色谱) ,2008 ,26(6) :697
- [13] Chang S , Doong R. Chemosphere ,2006 ,62(11) :1869
- [14] Zou X M , Lin Z G , Peng S N , et al. Chinese Journal of Chromatography(邹西梅 , 林竹光 , 彭淑女 , 等. 色谱) ,2009 ,27(2) :169
- [15] Lou Z Y , Chen Z M , Luo F J , et al. Chinese Journal of Chromatography(楼正云 , 陈宗懋 , 罗逢健 , 等. 色谱) ,2008 ,26(5) :568
- [16] Kumar K S , Watanabe K , Takemori H , et al. Arch Environ Contam Toxicol ,2005 ,48(4) :538