

关键字

动物脂肪

动物油脂

Envirobeads S-X3

凝胶渗透色谱

GPC

非离子型氯代农药

PCB

动物脂肪中非离子型氯代烃的多种 残留物分析方法

介绍

大量参考文献中已报道过用凝胶渗透色谱 (GPC) 在分离环境样品中的非离子氯代农药和其它污染物方面的成功应用。本文着重研究了 GPC 在分离动物脂肪中非离子氯代农药的运用。GPC 净化采用 Envirobeads S-X3 柱, 以二氯甲烷做流动相。并在家禽、猪与牛中提取的脂肪样品中添加 15 种非离子氯代农药和两种多氯联苯 (PCB), 以确定此方法的有效性。实验过程中添加浓度范围在 0.03-1.5ppm 之间, 平均回收率 97.6%, 标准偏差为 5.0% (所有分析结果平均)。

实验过程

* 样品制备

将一块 40 克肥肉样品, 放到 8cm 的大玻璃漏斗上, 玻璃漏斗流嘴塞玻璃棉, 漏斗插入置于加热板上的火石玻璃瓶或 250mL 烧杯中, 加热板温度 $\leq 110^{\circ}\text{C}$, 待油脂流尽, 将混合均匀。

称取 2g 脂肪放入 10mL 容量瓶中, 此时可加入用二氯甲烷: 环己烷=1:1 (v/v) 配制的农药, 样品用该溶剂稀释至 10mL, 充分混匀, 如有粒状物出现, 可用 Millipore[®] LC10 漏斗过滤, 或将样品离心分离。

* GPC 净化

GPC 是根据分子尺寸不同将化合物分开的体积排斥色谱方法。GPC 净化在除去共提取的杂质方面表现优异, 如果不除去这些杂质, 它们就会进入高灵敏分析系统后造成设备的损坏或数据质量的下降。此技术已广泛应用于不同基质和化学残留物的分析, 且具有良好的分析物回收率。

进样前必须对 GPC 进行流速校正。Envirobeads S-X3 柱推荐的流速为 4.9-5.0mL/min, 目标残留物的流出曲线的测定并在所有残留物从 GPC 柱中流出时, 收集 10mL 组分进行测定, 残留物由使用 ⁶³Ni 电子捕获检测器的气相色谱进行测定。表 1 列出了所选择的非离子型氯代烃的典型流出体积。

收集的流出液在 $<30^{\circ}\text{C}$ 水浴下用旋转真空蒸发仪浓缩, 用异辛烷定量地移至培养管中, 用干燥 N_2 流浓缩到 5mL, 样品通过配置 ECD 检测器 (⁶³Ni) 的 GC 进行分析, 百分比回收率可用峰高或峰面积与标准相比来计算得到。

结果与讨论

在大多数环境残留污染物分析中, 有效地除去共提取脂肪的影响是最关键的一步, GPC 净化利用的是分子体积大小而不是在很多情况下不能利用的分配和吸附系数, 这样就加上了另一种净化的因素, 所以用 GPC 技术可解决很多从脂肪中分离农药所产生的问题。



表 1 所选非离子型氯代烃的典型 GPC 流出体积:

| Pesticide/Herbicide | Elution Volume (mL) | Pesticide/Herbicide | Elution Volume (mL) |
|-------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Hexachlorobenzene (HCB) | 190–240 | Endrin | 160–220 |
| α -BHC | 180–240 | <i>o,p</i> -DDT | 160–220 |
| γ -BHC (Lindane) | 170–240 | <i>p,p'</i> -DDT | 160–230 |
| Heptachlor epoxide | 160–230 | Mirex | 160–230 |
| Oxychlorthane | 150–200 | Methoxychlor | 160–230 |
| β -Chlordane | 160–230 | Toxaphene | 160–230 |
| α -Chlordane | 160–250 | Arochlor 1016 | 170–210 |
| <i>p,p'</i> -DDE | 160–220 | Arochlor 1260 | 170–210 |
| Dieldrin | 160–230 | | |

样品通过 5mL 进样环注入 GPC 柱, 按照下列参数进行处理, 参数列于表 2。

表 2 GPC 净化参数

| Parameter | Time | Volume |
|-----------|------------|--------|
| Dump | 33 minutes | 165 mL |
| Collect | 28 minutes | 140 mL |

根据分子体积大小进行分离, 适用于分子量在 600–1500 的脂肪和在 200–400 的农药, 多数的氯代农药具有较大的分子量, 氯含量很高, 他们分子体积小, 因此很容易从脂肪中分离。

GPC 农药净化的另一个优点是在多组份分离中, 异构体比例不会有大的变化, GPC 可以定量地回收非离子氯代烃残留物中全部的异构体, 在定量回收 PCB 和非离子氯代农药时, 99%的共提取脂肪和油可被排除在农药组份之外, 排放 165mL 后开始收集流出液, 这时正好大多数的脂肪组份已流出 GPC 柱。

本文采用化合物的回收率和对照脂类的色谱来评估 GPC 淋洗的可靠性, 总平均回收率为 97.6%, 标准偏差 5.0%, 回收率在 81.0–111%范围内, 表 3 所示为家禽、猪肉、牛肉脂肪各自的回收率数据。图 1–3 所示为猪肉、牛肉样品的 GPC 样谱。

表 3 家禽、猪肉、牛肉脂肪样品 GPC 回收率测定数据

| Compound | Fortification Level (ppm) | Percent Recovery | | | Average (%) | % S.D. | | | |
|-------------------------|---------------------------|------------------|------------|------------|-------------|--------|------|------|-----|
| | | Poultry Lipid | Pork Lipid | Beef Lipid | | | | | |
| α -BHC | 0.03 | 93.5 | 94.2 | 94.8 | 91.4 | 94.0 | 81.0 | 91.5 | 5.2 |
| Oxychlordane | 0.12 | 93.2 | 92.4 | 95.8 | 95.2 | 101 | 94.0 | 95.3 | 3.1 |
| β -Chlordane | 0.14 | 94.8 | 94.0 | 94.7 | 94.2 | 100 | 95.8 | 95.6 | 2.2 |
| <i>p,p'</i> -DDE | 0.15 | 92.9 | 94.6 | 87.6 | 87.0 | 99.4 | 93.5 | 92.5 | 4.6 |
| Dieldrin | 0.16 | 93.2 | 97.1 | 97.0 | 97.6 | 98.2 | 92.9 | 96.0 | 2.3 |
| <i>o,p'</i> -DDT | 0.24 | 100 | 100 | 96.2 | 96.2 | 105 | 99.2 | 99.4 | 3.2 |
| <i>p,p'</i> -DDT | 0.26 | 101 | 101 | 95.9 | 95.1 | 110 | 104 | 101 | 5.5 |
| Methoxychlor | 0.42 | 102 | 105 | 100 | 103 | 111 | 105 | 104 | 3.8 |
| Hexachlorobenzene | 0.03 | 98.0 | 96.4 | 88.9 | 91.7 | 94.2 | 89.5 | 93.1 | 3.7 |
| γ -BHC (Lindane) | 0.05 | 101 | 98.0 | 90.0 | 94.6 | 99.1 | 97.2 | 96.6 | 3.9 |
| Heptachlor epoxide | 0.10 | 104 | 100 | 95.1 | 98.6 | 94.8 | 92.2 | 97.4 | 4.3 |
| α -Chlordane | 0.10 | 98.8 | 97.6 | 93.1 | 96.6 | 95.8 | 97.9 | 96.6 | 2.0 |
| Endrin | 0.26 | 104 | 103 | 103 | 107 | 103 | 107 | 104 | 2.0 |
| <i>p,p'</i> -DDD | 0.30 | 98.1 | 100 | 87.5 | 91.2 | 86.2 | 89.0 | 92.0 | 5.7 |
| Mirex | 0.26 | 96.1 | 96.1 | 98.9 | 101 | 95.8 | 98.6 | 97.8 | 2.1 |
| Arochlor 1016 | 1.49 | 99.8 | 99.8 | 100 | 100 | 98.2 | 99.0 | 99.5 | 0.7 |
| Arochlor 1016 | 0.30 | 94.5 | – | 105 | 97.4 | 101 | 99.1 | 99.4 | 3.9 |
| Arochlor 1260 | 1.50 | 97.4 | – | 102 | 102 | 100 | 102 | 101 | 2.0 |
| Arochlor 1260 | 0.30 | 101 | 106 | 99.4 | 104 | 99.7 | 102 | 102 | 2.6 |

| | Poultry Lipid | Pork Lipid | Beef Lipid |
|---------------------|---------------|------------|------------|
| Average %Recovery | 98.3 | 96.5 | 98.0 |
| %Standard Deviation | 3.7 | 5.0 | 6.0 |

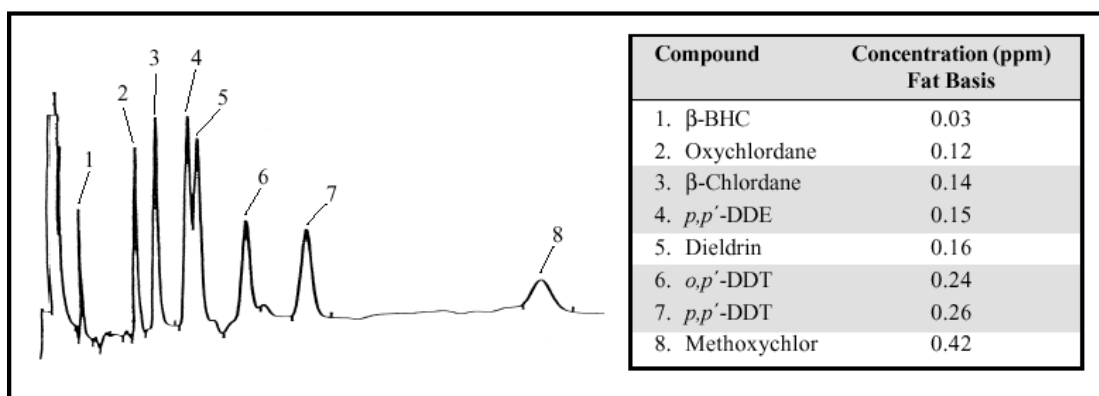


图 1 猪肉样品经 GPC 净化后添加氯代烃的气相色谱图

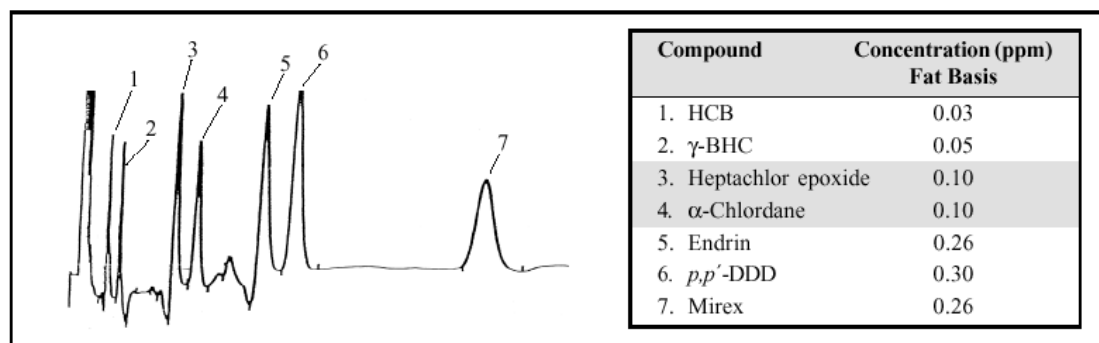


图 2 牛肉样品经 GPC 净化后添加氯代烃的气相色谱图

结论

数据证明了采用 GPC 净化家禽、猪肉、牛肉脂肪用于非离子氯代烃的定量分析的可靠性。GPC 可以提高分析效率，降低样品损失和误差，提高回收率。

参考文献

1. Ault, J.A. ; Schofield, M.S. ; Johnson, L.D. ; Waltz, R.H. Automated Gel Permeation Chromatographic Preparation of Vegetables, Fruits, and Crops for Organophosphate Residues Determination Utilizing Flame Photometric Detection. *J. Agricultural and Food Chem.* 1979, *27*, 825.
2. Fehringer, N.V. Determination of Polybrominated Biphenyl Residues in Dairy Products. *J. A. O. A. C.* 1975, *58(5)*, 978.
3. Hopper, M.L. Evaluation of Gel Permeation Chromatography (GPC) as a General Cleanup Tool in FDA' s Multiresidue Methodology. FDA Kansas City District, Final Report, SARP No. 78 - 76, 1979.
4. Johnson, L.D. ; Waltz, R.H. ; Ussary, J.P. ; Kaiser, F.E. Automated Gel Permeation Chromatographic Cleanup of Animal and Plant Extracts for Pesticide Residue Determination. *J. A. O. A. C.* 1976, *59(1)*, 174.
5. Moseman, R.F. ; Ward, M.K. ; Christ, H.L. ; Zehr, R.D. Kepone in Human Blood and Environmental Samples. *J. Agri. Food Chem.* 1978, *26*, 965.
6. Reickel, W.L. ; Kolbe, E. ; Stafford, C.J. Gas-Liquid Chromatographic and Gas-Liquid Chromatographic-Mass Spectrometric Determination of Fenvalerate and Permethrin Residues in Grasshoppers and Duck Tissue Samples. *J. A. O. A. C.* 1981, *64(5)*, 1196 - 1200.
7. Stalling, D.L. ; Johnson, J. ; Huckens, J.N. Automated Gel Permeation-Carbon Chromatographic Cleanup of Dioxins, PCB' s, Pesticides, and Industrial Chemicals. *Environ. Qual. and Safety Supplement, Volume III*, IUPAC Third International Congress of Pesticide Chemistry, Helsinki, 3 - 9 July, 1974.
8. Stalling, D.L. ; Tindle, R.C. ; Johnson, J.L. Cleanup of Pesticide and Polychlorinated Biphenyl Residues in Fish Extracts by Gel Permeation Chromatography. *J. A. O. A. C.* 1972, *55(1)*, 32.

EnviroSep-ABC 是 Phenomenex 公司的注册商标

Sephadex 是 Amersham Biosciences AB 公司的注册商标

RapidVap 是 Labconco 公司的注册商标



P.O. Box 9010
College Station, Texas 77842-9010
Tel: (979) 690-1711 • FAX: (979) 690-0440 • www.oico.com