

固相微萃取法测定 白酒中 BHC, DDT 的应用研究^①

朱克永, 方 燕, 胡继红

四川工商职业技术学院 酒类与食品工程系, 四川 都江堰 611830

摘要: 利用农残六六六(BHC)、滴滴涕(DDT)等成分在特定固定相中吸附能力强、易解吸的特点, 用固相微萃取(SPME)提取经预处理后白酒中的 BHC 与 DDT, 用 GC 分析, 不同类型的 BHC 和 DDT 检测限量为 $0.02 \sim 1 \mu\text{g/L}$, 平均回收率在 $92.38\% \sim 101.36\%$ 之间, 相关系数 R^2 均大于 0.999, 该方法准确可靠, 满足白酒中微量 BHC 与 DDT 的分析.

关键词: BHC, DDT 残留; 不同类型白酒; 固相微萃取; 气相色谱法

中图分类号: TS261.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2018)06-0084-04

中国白酒种类繁多, 白酒也是中国老百姓非常喜爱的饮品. 由于其酿造工艺及原料不同, 其香味与口感皆有明显不同. 究其化学组成, 其中 98% 以上是乙醇与水, 在这 2% 左右的微量成分中绝大部分是具有挥发性的呈香呈味的风味物质, 但也包括了一定的污染物, 这些污染物主要来自原料和水质, 而原料和水中的农药残留, 很有可能被迁移到白酒中. 特别是六六六(BHC)、滴滴涕(DDT), 虽然在我国早已禁止使用, 但由于其在环境中分布广, 保存时间长, 较难降解^[1]. 因此在粮食、水质等检测中被列为重要检测项目. 而白酒中 BHC, DDT 的检测报告很少. 由于用常规的 GC 分离方法很难测定其含量, 而采用固相微萃取的前处理检测方法就不同了, 它吸附能力强、又易解吸. SPME 也由此被誉为 21 世纪分析方法的发展方向^[2]. 笔者对 10 种不同类型的白酒进行实验, 取得了较好的效果, 为白酒中 BHC, DDT 的测定提供了一种高效、可靠的检测方法.

1 实验材料与方法

1.1 材料与试剂

4 种不同香型品牌白酒(超市购买)、6 种散装白酒(市场购买), 5 mL 带塑料密封垫样品瓶, NaCl (A. R), 无水 Na_2SO_4 (A. R), 丙酮(A. R), 石油醚(A. R), 标准溶液各单标质量浓度均为 1mg/mL , 再用石油醚溶解为质量浓度 $10\mu\text{g/mL}$ 的混合溶液. 使用前用石油醚稀释成各种工作液.

1.2 仪器与设备

岛津 GC-2014 气相色谱仪(配电子捕获检测器), 岛津企业管理(中国)有限公司; 固相微萃取装置(SPME 手柄、75 μm PDMS 萃取头、纤维固定液为聚丙烯酸酯类), 上海析达仪器有限公司; 高速离心机,

① 收稿日期: 2017-11-26

基金项目: 四川省科技厅应用基础研究计划项目(05JY029-030).

作者简介: 朱克永(1964-), 男, 硕士研究生, 副教授, 主要从事食品发酵分析检测技术的研究.

北京时代北利离心机有限公司; 超声波震荡器, 上海生析超声仪器有限公司.

1.3 样品前处理^[3]

将白酒样品 50 mL 加入提取器中, 加热挥发至干涸, 再加入丙酮—石油醚(3 : 7)混合 200 mL, 提取 2 h. 将提取液浓缩到 5 mL 后, 倒入分液漏斗, 用石油醚少量多次洗涤提取瓶, 洗液并入分液漏斗中, 加入 20 mL 浓硫酸, 振荡后静置分层, 弃下层酸液. 按上述操作重复 3 次. 用 2% 硫酸钠溶液洗涤石油醚液, 振荡静置分层, 弃去水层, 然后将石油醚液通过 5 cm 高的无水硫酸钠柱脱水, 用石油醚洗涤数次, 收集浓缩液 3~5 mL, 供测定用试样.

1.4 色谱条件

石英毛细管色谱柱(KB-5MS, 50 m×0.25 mm×0.25 μm); 载气(高纯 N₂, 99.999%); 进样模式: 不分流进样, 1 min 后进样阀打开; 进样口温度: 270 ℃; 柱温: 程序升温, 初温 35 ℃, 保持 2 min, 以 2 ℃/min 速率升至 40 ℃, 保持 2 min 后以 2 ℃/min 速率升至 65 ℃, 保持 2 min, 以 5 ℃/min 速率升至 150 ℃, 保持 2 min, 以 10 ℃/min 速率升至 270 ℃, 保持 30 min. 检测器温度 280 ℃.

1.5 测定方法

准确移取收集浓缩液试样 2 mL 于 5 mL 样品瓶中, 并加入 2% 的 NaCl, 将样品瓶密封并放入 40 ℃ 的水浴中, 将装有萃取头的 SPME 手柄插入样品瓶, 平衡 15 min 后再推出萃取头萃取 15 min, 萃取头距离试样 2 mm 左右. (萃取头在使用前已于气质联用仪进样口 250 ℃ 下老化 20 min), 萃取完成后缩回萃取头, 取出手柄, 再将手柄插入 GC-2014 气相色谱进样口, 推出萃取头, 于 270 ℃ 解吸 5 min, 解吸同时启动 GC-2014 进行分析.

2 结果与分析

2.1 混合标准样品色谱图

在上述色谱条件下, 混合标准样品色谱图(图 1), 各组分的出峰顺序: 1 为 α-BHC; 2 为 γ-BHC; 3 为 β-BHC; 4 为 δ-BHC; 5 为 PP'-DDE; 6 为 OP'-DDT; 7 为 PP'-DDD; 8 为 PP'-DDT(各组分质量浓度均为 0.01 μg/L). 各组分均可达到良好的分离效果.

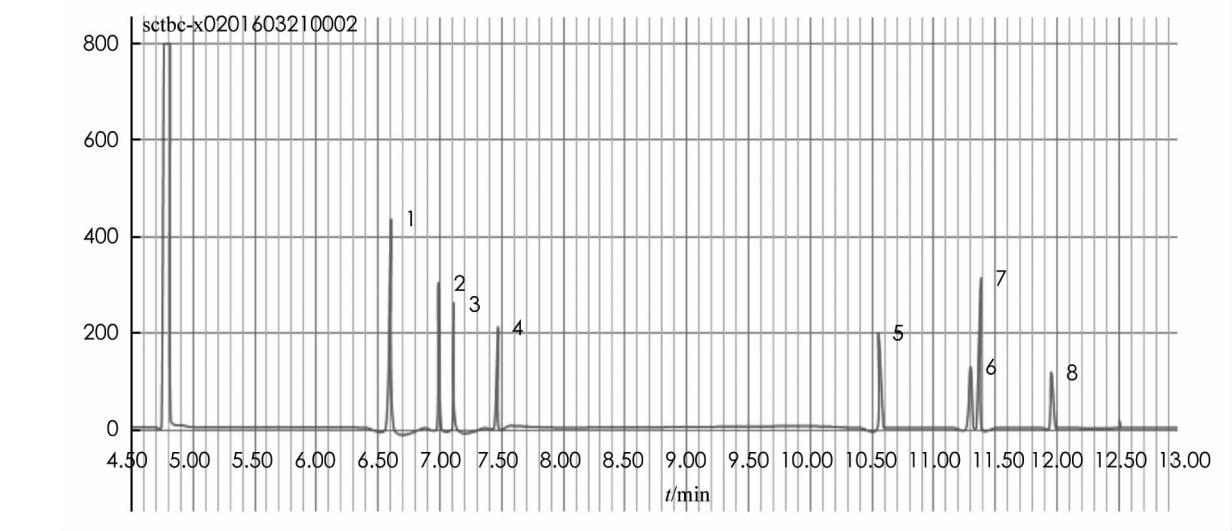


图 1 混合标准样品 BHC, DDT 色谱图

2.2 标准曲线的线性方程及线性范围

通过对标准混合液的测定, 该组混合液标准曲线线性关系较好(表 1), 相关系数在 0.999 1~0.999 9 之间, 大于 0.999.

表 1 BHC,DDT 的线性方程和线性范围

组分	保留时间/min	线性方程	相关系数(R^2 值)	线性范围/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
α -BHC	6.596	$y=226.12x-356.23$	0.999 5	0~400
γ -BHC	6.981	$y=236.74x-616.02$	0.999 6	0~400
β -BHC	7.108	$y=221.72x+114.29$	0.999 9	0~400
δ -BHC	7.466	$y=231.25x-188.99$	0.999 8	0~400
PP'-DDE	10.546	$y=214.56x-139.54$	0.999 7	0~400
OP'-DDT	11.292	$y=212.13x-214.66$	0.999 5	0~400
PP'-DDD	11.378	$y=221.22x+320.60$	0.999 1	0~400
PP'-DDT	11.946	$y=215.34x-302.81$	0.999 3	0~400

2.3 萃取酒样中 BHC,DDT 分析条件选择

根据文献^[4]介绍及做对比实验发现,NaCl 的加入对实验结果影响明显,在相同条件下,加入 NaCl 可使检出物质种类明显增加,检测出同一物质含量增大,加入 20% 的 NaCl 效果最佳.平衡温度 40℃ 最佳,温度过低,检测出物质含量低,温度过高,虽物质挥发能力增强,但解吸能力也同时增大,同样会出现检测物质含量低的问题^[5].如图 2,因此在实验中选择平衡温度为 40℃,NaCl 加入量为 20%,平衡时间 15 min,吸附时间 15 min.

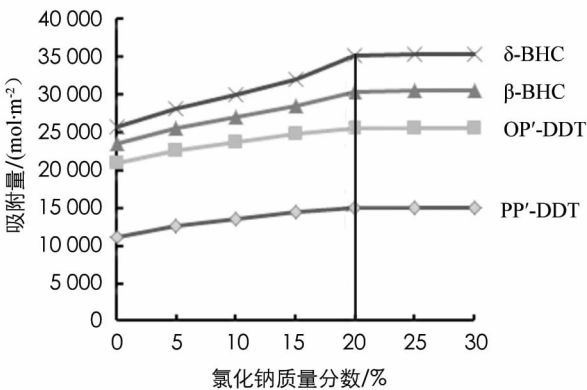


图 2 不同质量分数的氯化钠对 SPME 吸附被测物质量的影响

2.4 结果分析

对 4 种不同香型的品牌白酒和 6 种散装白酒进行了测定,利用面积归一化法对检出物质进行分析,得出 10 种白酒的 BHC,DDT 成分的相对质量浓度,相关数据如表 2.

表 2 4 种不同香型白酒和 6 种散装白酒的 BHC 和 DDT 残留量的测定结果 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

白酒 香型	酒精度 /%	BHC					DDT				
		α -BHC	γ -BHC	β -BHC	δ -BHC	Σ BHC	PP'-DDE	OP'-DDT	PP'-DDD	PP'-DDT	Σ DDT
酱香型 1	53	0.05	未检出	未检出	0.03	0.08	未检出	0.02	未检出	0.02	0.04
浓香型 2	52	0.02	未检出	未检出	0.03	0.05	未检出	0.03	未检出	未检出	0.03
米香型 3	52	0.08	未检出	0.04	0.05	0.13	未检出	未检出	未检出	0.03	0.03
清香型 4	53	0.16	0.02	0.08	0.10	0.36	未检出	0.10	未检出	0.03	0.13
小曲酒 5	60	0.28	0.10	0.12	0.11	0.61	未检出	0.12	0.08	0.03	0.23
小曲酒 6	52	0.14	0.04	0.07	0.05	0.30	0.02	0.16	0.07	0.02	0.25
小曲酒 7	45	0.09	未检出	0.03	0.04	0.15	0.05	0.16	0.09	0.04	0.29
大曲酒 8	62	0.24	0.11	0.05	0.07	0.47	0.12	0.15	0.09	0.04	0.28
大曲酒 9	52	0.25	0.13	0.10	0.14	0.62	0.12	0.14	0.10	0.05	0.29
大曲酒 10	45	0.21	0.10	0.09	0.12	0.52	0.15	0.15	0.10	0.05	0.30

2.5 重现性和回收率试验

取同一品牌白酒样品 12 份,分 4 组,分别添加不同水平的 BHC 和 DDT 混合标准液,进行加标回收试验^[6],测定结果如表 3.重现性好,回收率高,回收率在 82.64%~107.62%之间,平均回收率在 92.38%~101.36%之间.

表 3 不同浓度的 BHC, DDT 回收率

名称	加入混合标准的量(mL, 10 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)				平均回收率/%
	0.1	0.2	0.4	0.6	
	回收率/%				
α -BHC	96.85	83.64	100.27	98.63	94.85
γ -BHC	92.61	106.54	107.62	98.65	101.36
β -BHC	100.25	85.99	100.63	82.64	92.38
δ -BHC	103.46	101.02	83.96	99.92	97.09
PP'-DDE	95.64	96.11	99.05	100.34	97.79
OP'-DDT	88.82	93.46	87.61	99.02	92.23
PP'-DDD	98.97	98.14	97.25	101.03	98.85
PP'-DDT	91.36	95.78	92.72	95.46	93.83

3 结 论

采用固相微萃取-气相色谱法对白酒中 BHC, DDT 残留成分进行分析, 萃取无须溶剂, 方法简单可行. 测定结果线性关系好, 相关系数 R^2 均大于 0.999, 检测限量为 $0.02\sim1\mu\text{g/L}$, 平均回收率在 $92.38\%\sim101.36\%$ 之间. 重现性和回收率都能满足白酒中微量 BHC, DDT 的检测要求.

参考文献:

[1] 张道宁, 周志平, 吴采樱, 等. 固相微萃取与色谱联用方法分析水中 12 种有机氯化物 [J]. 分析化学, 1999, 27(7): 768—772.

[2] 魏复盛, 徐晓白, 阎吉昌, 等. 水和废水监测分析方法指南(下册) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.

[3] 夏晶晖, 吴中军, 胡 华. 蔬菜有机磷农药残留检测分析 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2008, 30(6): 126—128.

[4] 张明霞, 赵旭娜, 杨天佑, 等. 顶空固相微萃取分析白酒香气物质的条件优化 [J]. 食品科学, 2011, 32(12): 49—53.

[5] 田 明, 余定学, 王 欣, 等. 饮用水中 BHC、DDT 的固相微萃取法 [J]. 中国给水排水, 2001, 17(7): 62—64.

[6] 朱克永, 胡继红, 方 燕. 白酒挥发成分测定的研究 [J]. 食品研究与开发, 2015, 36(21): 146—149.

On Application of Volatile Components in White Spirit by HS-SPME

ZHU Ke-yong, FANG Yan, HU Ji-hong

Wine and Food Engineering, Sichuan Technology and Business College, Dujiangyan Sichuan 611830, China

Abstract: Residue pesticide such as benzenehexachloride (BHC) and Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) can be well absorbed on the specific stationary phase, on the other hand, they are easy be released out under another condition. Taking advantage of these features, we applied solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatograph (GC) to analyze trace pesticide in white wine, The results show the analytic method is reproducible and reliable one, and it is satisfy to check trace pesticide in white wine; the limit of detection is $0.02\text{—}1\mu\text{g/L}$, average recovery ratio is $92.38\text{—}101.36\%$, correlation coefficient R^2 is over 0.999.

Key words: residue of BHC and DDT; white wine; solid phase microextraction; gas chromatography method