

高效液相色谱法测定玉米作物中苯并 (a) 芘

李旭华^{1,2}, 段宁², 刘景洋², 郭玉文², 王心义³

(1. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875; 2 中国环境科学研究院国家环境保护生态工业重点实验室, 北京 100012; 3. 河南理工大学资源与环境工程学院, 河南 焦作 454000)

摘要: 采用超声提取 - 高效液相色谱法测定玉米作物中苯并 (a) 芘, 优化了试验条件。方法在 0 mg/L ~ 100 mg/L 范围内线性良好, 检出限为 0.15 mg/L, 玉米样品测定的相对标准偏差为 5.3% ~ 10.0%, 加标回收率 > 86.9%。

关键词: 苯并 (a) 芘; 高效液相色谱法; 玉米

中图分类号: O657.7⁺2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006 - 2009(2008)06 - 0043 - 02

Determination of Benzo(a) Pyrene in Maize by HPLC

LI Xu-hua^{1,2}, DUAN Ning², LIU Jing-yang², GUO Yu-wen², WANG Xin-yi³

(1. Ministry of Education College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2 Key Joint Laboratory on Eco-Industry of State Environmental Protection Administration of China,

China Research Academy of Environment Science, Beijing 100012, China; 3 Resource and Environment

Technology College, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan 454000, China)

Abstract: A method was established to determine benzo(a) pyrene in the maize by HPLC. The test conditions were optimized to obtain following results: good linearity from 0 mg/L to 100 mg/L; the limits of detection at 0.15 mg/L; the RSD of the maize samples from 5.3% to 10.0%; the recoveries over 86.9%.

Key words: Benzo(a) pyrene; HPLC; Maize

苯并 (a) 芘是一种强致癌物质, 简称 BaP, 分子式为 C₂₀H₁₂, 是美国环保局 (EPA) 公布的优先检测的 16 种多环芳烃 (PAHs) 中危害最大的一种^[1-2], 也是“中国环境优先监测黑名单”中 7 种 PAHs 之一^[3], 引起了各国环境科学家的极大关注。苯并 (a) 芘在环境中残留周期较长^[4], 易对周围生态环境造成污染。粮食作物中苯并 (a) 芘残留主要来源于环境对作物的污染^[5], 国标采用荧光分光光度法测定, 操作繁琐, 准确度较低。今采用高效液相色谱法测定玉米作物中苯并 (a) 芘, 方法快速精确, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 1100 型液相色谱仪, 配 DAD 检测器, 美国 Agilent 公司; 荧光检测器, 日本岛津公司; KQ - 500 型水浴式超声波仪, 昆山超声仪器有限公司;

Hitachi 超速离心机, 日本日立公司; RV06ML 型旋转蒸发仪, 德国 IKA 公司。

苯并 (a) 芘标准品, 国家标准物质采购中心; 1 000 mg/L 苯并 (a) 芘标准储备液, 于冰箱中 3 ~ 5 保存; 甲醇, 色谱纯; 玻璃纤维棉; 无水硫酸钠, 优级纯, 于 400 烘 8 h, 冷却后装入磨口瓶, 于干燥器中保存; 环己烷、二氯甲烷, 分析纯; 硅胶, 于 300 活化 2 h, 置烧杯中加 10 mL 环己烷浸泡 15 min, 待装柱。

1.2 样品采集与预处理

在农作物种植区, 采集成熟期玉米作物, 取籽实装入纸袋中, 在半小时内用自来水洗净 (以防时间过长发生霉变), 然后用蒸馏水清洗, 放入干燥箱中于 80 烘干, 用万能粉碎机粉碎, 过 10 目筛,

收稿日期: 2008 - 07 - 10; 修订日期: 2008 - 10 - 09

作者简介: 李旭华 (1980—), 女, 河南商丘人, 在读博士, 主要研究领域为有机物残留检测。

置样品瓶中密封备用。

准确称取 5.0 g 上述样品,放入 50 mL 玻璃离心管中,加入 30 mL 甲醇,水浴超声提取 20 min 后放入离心机内,以 2 500 r/min 离心,然后将上清液转移至装有玻璃纤维棉和无水硫酸钠的漏斗中过滤,滤液转移至 250 mL 带盖茄形瓶中。向离心管中加入 20 mL 甲醇再次超声提取,重复 3 次,合并有机相。将有机相于 50 旋转蒸发仪中浓缩至干,加入 2 mL 环己烷溶解后,吸取 0.5 mL 过硅胶柱,用环己烷-二氯甲烷混合溶液(体积比为 1:1)洗脱。取 2 mL 洗脱液于刻度试管中,高纯氮气吹干,加 2 mL 乙腈定容,经 0.45 μm 滤膜过滤后待测。

1.3 色谱条件

色谱柱:反相 C₁₈ 烷基硅烷化填料柱 [(150 ~ 250) mm × 4.6 mm, 5 μm]; 柱温 40 ; 流动相: V(乙腈) : V(水) = 7 : 3, 梯度淋洗 32 min; 流量 1.0 mL/min; 荧光检测器激发波长 296 nm, 发射波长 404 nm; 进样体积 10 μL。

1.4 定性定量方法

采用标准物质保留时间对样品峰定性,外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

准确移取 0 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、

8.0 mL、10.0 mL 苯并 (a) 芘标准储备液于 100 mL 容量瓶中,用乙腈定容至标线,配制 0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、40.0 mg/L、80.0 mg/L、100 mg/L 苯并 (a) 芘标准溶液系列,用该方法测定,以质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线,回归方程为 $y = 0.53x + 25.5$, 相关系数 $r = 0.9999$ 。苯并 (a) 芘标准色谱峰见图 1。

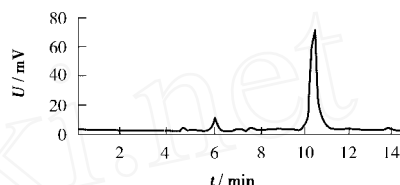


图 1 苯并 (a) 芘标准色谱峰

2.2 检出限

取 10.0 mg/L 苯并 (a) 芘标准溶液作系列梯度稀释。分别以信噪比 (S/N) > 5 和 > 10 时所检测的苯并 (a) 芘质量浓度为检出限和定量下限,得该方法检出限为 0.15 mg/L, 定量下限为 0.5 mg/L。

2.3 精密度试验

在实验室内,对采集的不同玉米样品平行测定 5 次,检验方法的重复性,结果见表 1。

表 1 精密度试验结果 (n = 5)

样品	测定值 / (mg · kg ⁻¹)					平均值 / (mg · kg ⁻¹)	标准差 s / (mg · kg ⁻¹)	RSD / %
1#	1.15	1.05	1.11	1.02	0.993	1.06	0.114	6.1
2#	1.11	1.03	1.25	1.20	1.14	1.15	0.112	10.0
3#	0.904	0.869	1.03	1.00	0.979	0.956	0.068	7.1
4#	0.869	0.735	0.871	0.835	0.814	0.825	0.056	6.7
5#	0.635	0.632	0.711	0.642	0.630	0.650	0.034	5.3

2.4 加标回收试验

准确称取 5 备用样品 5.0 g,放入玻璃离心管中,加入 1.0 mL 200 μg/L 苯并 (a) 芘标准溶液,用该方法测定,同时作空白试验。试验表明,样品加标回收率 > 86.9%, RSD 为 2.9% (n = 5)。

[参考文献]

[1] VERSHUEREN K Handbook of environmental data on organic chemicals [M]. 4th ed New York: Van Nostrand Reinhold,

2001: 295 - 305.

[2] 汪立河. 马鞍山市大气环境中苯并 (a) 芘分布与变化规律研究 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(5): 14 - 17.
 [3] 张强华, 石莹莹, 李东, 等. 淮南市典型地区土壤中多环芳烃污染调查 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(6): 22 - 24.
 [4] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.27 - 2003 食品中苯并 (a) 芘的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
 [5] 张建立, 潘懋, 钟佐燊, 等. 山东淄博煤矿区环境中多环芳烃的初步研究 [J]. 煤田地质与勘探, 2002, 30(2): 7 - 9.