

# 毛细管气相色谱法测定海水中有机氯农药的残留量

张海琪<sup>1</sup>,孔祥盈<sup>2</sup>

(1. 浙江省水产技术推广总站,浙江 杭州 310012;2. 杭州商学院食品生物与环境工程学院,浙江 杭州 310011)

**摘要:**采用 DB-1701 毛细管柱气相色谱分析测定了海水中六六六及滴滴涕异构体含量。以正己烷萃取水样,萃取液以浓硫酸净化。采用 DB1701 石英毛细管柱分离样品,GC- $\mu$ ECD 检测农药六六六、滴滴涕的残留量。方法的线性范围为  $1.0 \times 10^{-12} \sim 3.2 \times 10^{-10}$  g/L;加标平均回收率为 85.5%~109.0%,RSD 为 2.86%~6.60%。

**关键词:**毛细管柱;气相色谱;海水;有机氯农药;残留量

**中图分类号:** O658

**文献标识号:** A

**文章编号:** 1671-8798(2003)S0-0029-03

有机氯农药 (Organochlorine pesticides, 简称 OCPs) 是海洋环境中一类难降解的有毒化合物。以六六六 (HCH) 和滴滴涕 (DDT) 为代表的有机氯农药使用历史长、范围广、用量大,虽已禁用多年,但由于半衰期长、化学性质稳定、不易降解和代谢,所以迄今仍可在江河、河口、海湾等水生态系中检出<sup>[1]</sup>。而进入表层水体的 OCPs,除少数被吸附沉淀外,大部分在这一水层内被浮游生物吸收富集,富集系数达  $10^2 \sim 10^4$ ,从而引起生物慢性中毒,并通过食物链的传递危害人类健康<sup>[2]</sup>。有关海水中有机氯残留分析的报道,国标采用的是填充柱气相色谱测定法,也有报道采用固相萃取测定方法<sup>[1~3]</sup>,并非为经济实用的方法。本文采用正己烷萃取水样,萃取液以浓硫酸净化后,用气相色谱仪对海水样品中的 HCH 和 DDT 的残留量进行了分析研究,建立了一套用毛细管柱外标法测定海水中 OCPs 残留量经济实用的检测方法,为海水中 OCPs 残留量的检测提供了技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器设备

HP6890N 气相色谱仪,包括分流/不分流进样系统,配有微池 ECD 检测器,自动进样器;微量注射器:10  $\mu$ L;旋转蒸发器:BüCHI Rotavapor;涡旋振荡器;电动振荡器;玻璃层析柱;氮吹浓缩仪;离心机;具塞三角烧瓶。

### 1.2 试剂

正己烷(分析纯,用前需重蒸馏);无水硫酸钠(650℃烘烤 4 h 以上);浓硫酸(分析纯); $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH、 $\rho,\rho'$ -DDE、 $\rho,\rho'$ -DDD、 $o,\rho'$ -DDT、 $\rho,\rho'$ -DDT 农药标准溶液(国家标准物质研究中心,浓度均为 0.10 mg/mL)。农药标准品用正己烷稀释成 4  $\mu$ g/mL 的标准储备液。混标中  $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH、 $\rho,\rho'$ -DDE、 $\rho,\rho'$ -DDD、 $o,\rho'$ -DDT、 $\rho,\rho'$ -DDT 的含量分别为 0.01,0.035,0.01,0.01,0.035,0.05,0.03,0.08  $\mu$ g/mL,然后根据需要再用正己烷稀释成适当浓度的标准工作液。

### 1.3 分析方法

收稿日期:2003-09-23

作者简介:张海琪(1974—),女,工程师,浙江人,从事水产品质量监等方面的研究。

1.3.1 样品前处理

量取 250 mL 海水样品于 500 mL 具塞三角烧瓶中,加入 25 mL 正己烷,于电动振荡器上振荡 30 min(60 ~ 80 次/min)后,转入 500 mL 分液漏斗中,并用少量正己烷洗涤三角烧瓶三次,一并转入分液漏斗中,静置分层后,弃去水相。用滤纸擦干分液漏斗颈内外的水,然后将提取液缓慢放出,经盛有 10 g 无水硫酸钠的层析柱,滤入 100 mL 浓缩瓶中。再以少量正己烷分三次洗涤分液漏斗、层析柱,洗液并入滤液中,将正己烷浓缩,转入 10 mL 具塞试管中,定容至 2.0 mL。向试管中加入 0.2 mL 浓硫酸,盖上试管塞。振摇数次后,打开塞子放气,然后振摇 0.5 min,于 2000 r/min 离心 15 min,上层清液转入刻度离心管中,浓缩定容至 1.0 mL,供气相色谱法分析用。

1.3.2 色谱条件

色谱柱:DB1701,30 m×0.32 mm(id)×0.25 μm 石英毛细管柱;柱温:70℃保持 1 min,以 15℃/min 升至 220℃,保持 10 min;进样口温度:250℃;检测器温度:300℃;载气:高纯氮气 2.0 mL/min;辅助气:氮气,流速 60 mL/min;进样量:1.0 μL,外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线与线性范围

以正己烷将标准物质稀释到指定含量,取 1 μL 进样,标准物质的气相色谱图见图 1。标准曲线方程、线性相关系数及线性范围见表 1。

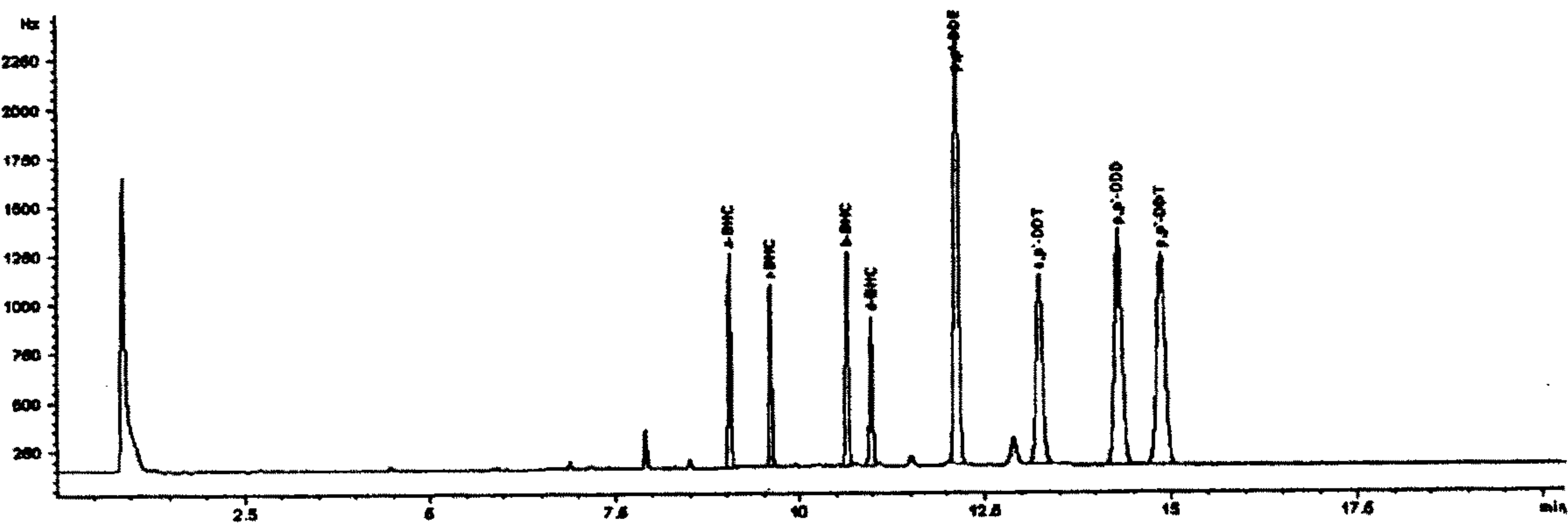


图 1 有机氯农药标准色谱图

表 1 标准曲线方程、线性相关系数及线性范围

农药	标准曲线方程	线性相关系数	线性范围/μg/L
α-HCH	$Y = 0.000\ 003\ 86X + 0.000\ 304$	0.999 78	$1.0 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-4}$
β-HCH	$Y = 0.000\ 004\ 52X + 0.000\ 173$	0.999 84	$2.0 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-4}$
γ-HCH	$Y = 0.000\ 013\ 4X + 0.000\ 134$	0.999 91	$3.5 \times 10^{-6} \sim 1.4 \times 10^{-4}$
δ-HCH	$Y = 0.000\ 004\ 42X + 0.000\ 410$	0.999 55	$2.0 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-4}$
ρ,ρ'-DDE	$Y = 0.000\ 003\ 75X + 0.000\ 133$	0.999 99	$2.0 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-4}$
ρ,ρ'-DDD	$Y = 0.000\ 008\ 09X + 0.000\ 104$	0.999 92	$6.0 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-4}$
o,ρ'-DDT	$Y = 0.000\ 004\ 34X + 0.000\ 360$	0.999 98	$1.0 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-4}$
ρ,ρ'-DDT	$Y = 0.000\ 007\ 91X + 0.005\ 19$	0.999 18	$1.6 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-4}$

注:Y-标准品浓度,X-标准品峰面积

2.2 溶剂空白

由于微池 ECD 的高灵敏性,因此必须保证萃取溶剂正己烷无干扰测定的杂质。本实验中,在分析样品前先用 25 mL 正己烷,按样品浓缩步骤浓缩净化,定容至 1.0 mL,进样 1.0 μL,发现无干扰杂质峰,说明溶剂合格。

2.3 方法加标回收率和精密度

准确量取同一海水样品 6 份,分别加入一定量的标准溶液,3 个添加水平,每个水平 2 份,按上述操作进



行测定,计算平均回收率及相对标准偏差。结果见表2。

表2 回收率测定结果

农药	回收率/%						平均回收率/%	RSD/%
	I	II	III	IV	V	VI		
$\alpha$ -HCH	97.3	106.6	93.4	103.6	102.5	93.5	99.5	5.07
$\beta$ -HCH	92.0	103.1	101.7	107.4	103.2	100.4	101.3	4.68
$\gamma$ -HCH	89.6	96.6	92.9	99.5	93.5	94.6	94.5	3.08
$\delta$ -HCH	96.5	108.3	109.0	112.0	115.8	112.4	109.0	6.10
$\rho,\rho'$ -DDE	88.1	93.5	97.8	101.0	105.7	101.2	97.9	5.73
$\rho,\rho'$ -DDD	91.8	96.0	95.3	98.9	100.8	97.7	96.8	2.86
$o,\rho'$ -DDT	93.9	102.3	107.0	109.3	113.7	111.5	106.3	6.60
$p,\rho'$ -DDT	80.1	84.4	82.7	85.8	91.9	88.3	85.5	3.81

## 2.4 实际样品的测定

对采自不同海域的8份海水样品按照上述步骤进行测定,以外标法定量,测得海水中 $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH、 $\rho,\rho'$ -DDE、 $\rho,\rho'$ -DDD、 $o,\rho'$ -DDT、 $p,\rho'$ -DDT平均残留量分别为2.9,0.4,1.1,3.5,0.9,0,0.7,2.2 ng/L。

## 2.5 讨论

有机氯农药的净化一般采用磺化法、固相萃取法(SPE)、和固相微萃取法(SPME),其中SPME成本最高,SPE居中,磺化法最便宜。文献报道的磺化方法采用分液漏斗法,浓硫酸的用量大(10 mL左右),且操作不便。本研究浓硫酸的用量不到1 mL,降低了测试成本,减少了环境污染,为海水样品中有机氯农药残留量的测定提供了一套实用的检测方法。

## 参考文献:

- [1] 丘耀文,周俊良,Maskaoui.K,等. 大亚湾海域多氯联苯及有机氯农药研究[J]. 海洋环境科学,2002,21(1):46-51.
- [2] 吕景才,赵元凤,徐恒振,等. 大连湾、辽东湾养殖水域有机氯农药污染状况[J]. 中国水产科学,2002,9(1):21-23.
- [3] 北京市环境保护监测中心负责起草.GB7492-1987水质 六六六、滴滴涕的测定 气相色谱法[S]. 北京:中国标准出版社,1987.

# Determination of residues of organochlorine pesticides in sea water by capillary gas chromatography

ZHANG Hai-qi, KONG Xiang-ying

(Zhejiang Fishery Technical Extension Center, Hangzhou 310012, China; College of Food, Biology & Environment Engineering,  
Hangzhou University of Commerce, Hangzhou 310011, China)

**Abstract:** The residues of organochlorine pesticides in sea water were determined by capillary gas chromatography. The organochlorine pesticide residues were extracted from sea water with Acetone, cleaned up by concentrated sulfuric acid, separated by capillary column DB-1701 (30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m) and detected by GC- $\mu$ ECD. The other conditions are as follows: carrier gas  $N_2$  (99.999%, 2.0 mL/min); splitless inlet; injector temperature 250  $^{\circ}$ C; detector temperature 300  $^{\circ}$ C; column temperature program: 80  $^{\circ}$ C (hold 1 min), rate of 15  $^{\circ}$ C min $^{-1}$  to 220  $^{\circ}$ C (hold 10 min). The average recoveries were within 85.5% ~ 109.0%, and RSD 2.86% ~ 6.60%.

**Key words:** Capillary column; gas chromatography; sea water; organochlorine pesticide; residue