

· 监测技术 ·

GC - ECD 双柱分析浦东新区河道鱼体中有机氯杀虫剂残留

张小莉

(上海市浦东新区环境监测站, 上海 200135)

摘要:使用凝胶渗透色谱净化 - 气相色谱电子捕获检测器双柱分析, 同时测定新鲜鱼肉样品中 18 种有机氯杀虫剂。采用双柱定性, 内标法定量, 线性关系、精密度及代用品回收率均良好, 同时对浦东内河区域野生鱼样中 18 种有机氯杀虫剂残留作了定性与定量分析。

关键词:有机氯杀虫剂; 气相色谱法; 电子捕获检测器; 双柱分析; 鱼肉

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2011) S₀-0057-05

Determination of Organochlorine Pesticides Residues in Fish in Rivers of Pudong New Area by GC - ECD and Dual-column Analysis System

ZHANG Xiao-li

(Pudong New Area Environmental Monitoring Station, Shanghai 200135, China)

Abstract: 18 organochlorine pesticides residues in fresh fish have been determined by GC - ECD at one time. Qualitative analysis was performed by dual-column, and quantitative analysis was performed by internal standard method with good linear relation. The recoveries of surrogate standards were good. The organochlorine pesticides residues of wild fish samples obtained in the rivers of Pudong New Area were analyzed qualitatively and quantitatively.

Key words: Organochlorine pesticides; Gas chromatography; Electron capture detector; Dual-column; Fish fillet

有机氯杀虫剂在环境中半衰期长, 降解缓慢, 可在土壤和水体中长期滞留。其中 DDT(包括 DDD 和 DDE)、六氯苯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、氯丹、七氯等属于持久性有机污染物(POPs), 具有神经毒性、内分泌干扰毒性和“三致”效应, 并且可以沿食物链生物累积, 逐级放大, 严重威胁野生动物和人类的生存繁衍。国内对于有机氯杀虫剂目前仅有水质检测方法^[1], 对有机氯农药残留的调查和测定也多集中在水和土壤环境^[2-6]。而在实际工作中, 地表水中有机氯的检出率往往很低, 难以准确反应实际水体污染状况。鱼类处于水生环境食物链的顶端, 能较好地反映水体中有机氯残留的污染水平及对人类健康的潜在威胁。今参照 EPA 方法^[7-9], 采用超声波萃取 - 凝胶渗透色谱(GPC)净化 - 气相色谱 - 电子捕获检测器(GC -

ECD)双柱分析浦东新区地表水中野生鱼样的肉食部分, 对 18 种有机氯杀虫剂残留作定性与定量测定。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

POLYTRON* PT2100 型台式通用型匀质器; SONICS VCX - 500 型超声波破碎机; TURBO VAP II 型氮吹浓缩仪; AUTOPREP 2000 型凝胶渗透色谱(OI 公司); Agilent 6890N 型气相色谱仪(双进样塔, 双柱, 双 ECD 检测器); 容量瓶(10 mL)若干; 微量注射器若干。

二氯甲烷(农残级, 美国 TEDIA 公司); 异辛烷

收稿日期: 2011 - 11 - 08

作者简介: 张小莉(1976-), 女, 湖北枝江人, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

(农残级,美国 TEDIA 公司);无水硫酸钠(分析纯,经 400 °C 烘烤 6 h);GPC 校准混标(玉米油 250 g/L,邻苯二甲酸酯 10 g/L,甲氧滴滴涕 2 g/L,二萘嵌苯 200 mg/L,硫 800 mg/L,二氯甲烷溶剂,美国 ACCUSTANDARD 公司);内标(五氯硝基苯 5 000 mg/L,甲醇溶剂,使用前用异辛烷配制成 50.0 mg/L,美国 SUPELCO 公司);代用品标准(2,4,5,6-四氯间二甲苯 200 mg/L,十氯联苯 200 mg/L,丙酮溶剂,美国 SUPELCO 公司);有机氯杀虫剂校准 8081 混标 [200 mg/L, V(正己烷):V(甲苯) = 50:50 溶剂,美国 SUPELCO 公司];高纯氮(99.999%)。

1.2 试验方法

1.2.1 样品处理与萃取

鲜鱼解剖后去皮、去骨、去内脏,取全部鱼肉匀浆处理后,分成 30 g 每份,冷冻保存。

取 30 g 鱼浆,自然解冻后加入 60 g 无水硫酸钠,搅拌至样品变干,成松散砂粒状。加入代用品标准 40 ng(加标质量比 1.33 μg/kg 湿重),再加入 100 mL 二氯甲烷,经超声波破碎碎萃取后,过滤取滤液。重复 3 次,合并滤液,浓缩定容至 10 mL。

1.2.2 GPC 净化

将 10 mL 萃取液转移到 GPC 进样管中,按照 GPC 校准后设定的条件净化样品。20 °C 下的参考操作条件如下:倾倒 28 min,收集 17 min,清洗 10 min,载液流量 5 mL/min。

净化前应使用 GPC 校准混标进行校准,确定净化收集时间为:邻苯二甲酸酯出峰之后开始收集,至硫出峰之前停止收集,即去除邻苯二甲酸酯与之前的大分子干扰,以及硫与之后的小分子干扰,有机氯杀虫剂在两者之间流出。

应控制实验室恒温(20 ± 1) °C,否则需重新校准。经 GPC 净化后,由于样品环为 5 mL,因而进样时样品体积应减半。

1.2.3 溶剂转换及浓缩

经 GPC 净化后的萃取液为二氯甲烷,加入 20 mL 异辛烷,用氮吹浓缩仪在 40 °C 下浓缩至 0.5 mL。重复一次,定容至 1 mL,加入 1 μL 内标(50 ng),用于 GC 分析。

1.2.4 色谱分析

使用双塔双柱进样分析,两根色谱柱分别为前柱 DB-1701(30 m × 0.32 mm × 1.0 μm) 和后柱 DB-608(30 m × 0.32 mm × 1.0 μm)。

色谱条件优化为:载气为高纯氮,流量为 3 mL/min,不分流进样;进样口温度 250 °C;检测器温度 300 °C;进样体积 1 μL;初始温度 150 °C,升温速率 4 °C/min,终温 275 °C,保持 30 min。

1.2.5 计算公式

鱼样中有机氯杀虫剂的计算公式为:

$$C_s = \frac{C_1 \times 1 \text{ mL}}{W_s} \times 2$$

式中: C_s 为鱼样中有机氯杀虫剂的质量比(μg/kg); C_1 为萃取液中有机氯杀虫剂质量浓度(μg/L); W_s 为鱼样湿重(g); 1 mL 为萃取液定容体积; 2 倍是由于 GPC 进样时萃取液减半。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线与检出限

配制 1.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L 有机氯杀虫剂标准溶液系列,1 mL 定容,加入 1 μL 内标(50 ng),GC 双柱分析,用内标法拟合曲线,得到各目标物的线性方程与相关系数,结果见表 1 和表 2。

连续测定 7 个 0.500 μg/L 有机氯杀虫剂标准溶液,以 3.143s 计算仪器检出限(IDL)。按全程序操作步骤,重复 7 次空白加标试验,加标质量 1 ng,以样品质量 30 g 计算结果,以 3.143s 计算方法检出限(MDL),结果见表 1 和表 2。

试验结果表明,18 种有机氯杀虫剂和 2 种代用品标准(2,4,5,6-四氯间二甲苯和十氯联苯)在双柱上均呈现良好的线性,DB-608 柱相关系数在 0.999 3 ~ 0.999 9 之间,DB-1701 柱相关系数在 0.999 5 ~ 0.999 9 之间;DB-608 柱 IDL 为 0.02 μg/L ~ 0.20 μg/L,MDL 为 0.02 μg/kg ~ 0.18 μg/kg;DB-1701 柱 IDL 为 0.05 μg/L ~ 0.59 μg/L,比 DB-608 柱高。因此,该试验选择 DB-608 为定量柱,DB-1701 为定性确认柱。

表 1 有机氯杀虫剂在 DB-608 柱上的保留时间、线性方程、相关系数、IDL 和 MDL

Table 1 Retention times, linear equations, instrument detection limits and method detection limits for chlorinated pesticides mix on DB-608 column

序号	目标化合物	保留时间 t/min	线性方程	相关系数 r	IDL $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	MDL $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
1	2,4,5,6-四氯间二甲苯	7.770	$Y=0.806X-0.002$	0.999 9	0.04	0.12
2	α -BHC	10.786	$Y=0.836X-0.008$	0.999 4	0.04	0.14
3	γ -BHC	12.568	$Y=1.01X-0.010$	0.999 6	0.03	0.06
4	β -BHC	12.942	$Y=0.505X-0.002$	0.999 8	0.03	0.04
5	七氯	14.006	$Y=0.817X-0.007$	0.999 7	0.02	0.04
6	δ -BHC	14.613	$Y=0.999X-0.007$	0.999 5	0.11	0.04
7	艾氏剂	15.492	$Y=0.917X-0.006$	0.999 9	0.05	0.08
8	环氧七氯	18.137	$Y=0.860X-0.003$	0.999 9	0.09	0.10
9	γ -氯丹	18.891	$Y=0.866X-0.002$	0.999 9	0.04	0.06
10	4,4'-DDE	20.958	$Y=0.830X-0.003$	0.999 8	0.05	0.02
11	狄氏剂	21.152	$Y=0.854X-0.001$	0.999 9	0.05	0.10
12	异狄氏剂	22.802	$Y=0.430X+0.001$	0.999 9	0.14	0.02
13	4,4'-DDD	23.500	$Y=0.719X-0.002$	0.999 9	0.08	0.02
14	硫丹 II	23.671	$Y=0.780X-0.001$	0.999 9	0.03	0.02
15	4,4'-DDT	24.859	$Y=0.550X-0.007$	0.999 3	0.17	0.06
16	异狄氏醛	25.216	$Y=0.726X-0.002$	0.999 9	0.07	0.04
17	硫丹硫酸盐	25.764	$Y=0.747X-0.002$	0.999 9	0.09	0.18
18	甲氧滴滴涕	28.914	$Y=0.310X-0.003$	0.999 4	0.20	0.14
19	异狄氏酮	29.196	$Y=0.980X-0.005$	0.999 8	0.07	0.06
20	十氯联苯	34.833	$Y=0.955X+0.009$	0.999 8	0.13	0.02

表 2 有机氯杀虫剂在 DB-1701 柱上的保留时间、线性方程、相关系数和 IDL

Table 2 Retention times, linear equations and instrument detection limits for chlorinated pesticides mix on DB-1701 column

序号	目标化合物	保留时间 t/min	线性方程	相关系数 r	IDL $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
1	2,4,5,6-四氯间二甲苯	10.898	$Y=0.795X+0.001$	0.999 9	0.56
2	α -BHC	15.400	$Y=0.808X-0.008$	0.999 8	0.06
3	γ -BHC	17.353	$Y=0.857X-0.002$	0.999 9	0.37
4	七氯	18.328	$Y=0.833X+0.001$	0.999 9	0.06
5	艾氏剂	19.668	$Y=0.938X+0.001$	0.999 9	0.05
6	β -BHC	20.865	$Y=0.505X+0.002$	0.999 9	0.16
7	δ -BHC	22.068	$Y=0.648X-0.001$	0.999 9	0.15
8	环氧七氯	22.866	$Y=0.896X+0.003$	0.999 9	0.30
9	γ -氯丹	24.374	$Y=0.886X+0.004$	0.999 9	0.12
10	4,4'-DDE	25.003	$Y=0.809X+0.002$	0.999 9	0.17
11	狄氏剂	25.858	$Y=0.876X+0.004$	0.999 9	0.15
12	异狄氏剂	26.814	$Y=0.677X+0.006$	0.999 7	0.51
13	4,4'-DDD	28.636	$Y=0.631X+0.004$	0.999 8	0.27
14	硫丹 II	29.010	$Y=0.802X+0.008$	0.999 7	0.19
15	4,4'-DDT	29.380	$Y=0.446X-0.003$	0.999 9	0.28
16	异狄氏醛	30.967	$Y=0.292X-0.002$	0.999 9	0.59
17	甲氧滴滴涕	32.114	$Y=0.275X-0.001$	0.999 9	0.17
18	硫丹硫酸盐	32.361	$Y=0.669X+0.006$	0.999 8	0.23
19	异狄氏酮	34.641	$Y=0.795X+0.551$	0.999 9	0.14
20	十氯联苯	39.930	$Y=0.951X+0.017$	0.999 5	0.54

2.2 实际样品测定

加标回收率来控制,加标质量比 1.33 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 湿重,结果见表 4。

实际样品由水务部门配合,从浦东新区多条河道中采集,测定结果见表 3。准确度由代用品全程

表 3 野生鱼样中有机氯杀虫剂残留测定结果 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 湿重
Table 3 Determination results for chlorinated pesticides in wild fish samples $\mu\text{g}/\text{kg}$ wet weight

目标化合物	样 1 鲤鱼(580 g)	样 2 鲤鱼(560 g)	样 3 鲫鱼(330 g)	样 4 鲤鱼(1 600 g)	样 5 鲤鱼(415 g)	样 6 鲫鱼(320 g)	样 7 鲤鱼(380 g)	样 8 鲫鱼(260 g)	平均值
α -BHC	0.28	0.36	0.54	1.46	1.98	1.82	0.42	0.32	0.90
γ -BHC	—	—	—	—	—	—	—	—	—
β -BHC	1.76	1.32	2.24	3.08	2.78	3.48	1.38	—	2.29
七氯	—	—	—	—	—	—	—	—	—
δ -BHC	—	0.28	0.05	0.62	0.88	0.16	—	0.52	0.42
艾氏剂	—	—	—	—	—	—	—	—	—
环氧七氯	—	—	—	—	—	—	—	—	—
γ -氯丹	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 A' -DDE	15.7	8.88	0.42	8.60	6.06	0.76	16.1	13.5	8.75
狄氏剂	—	—	—	—	—	—	—	—	—
异狄氏剂	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 A' -DDD	4.48	4.54	0.20	4.22	2.94	0.84	2.80	5.24	3.16
硫丹 II	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 A' -DDT	0.54	0.24	—	0.60	—	0.60	0.34	0.64	0.49
异狄氏醛	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硫丹硫酸盐	—	—	0.46	—	—	1.46	2.54	—	1.49
甲氧滴滴涕	—	—	—	—	—	—	—	—	—
异狄氏酮	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BHCs ^①	2.04	1.96	2.83	5.16	5.64	5.46	1.80	0.84	3.61
DDTs ^②	20.7	13.7	0.62	13.4	9.00	2.20	19.2	19.4	12.4

①BHCs 为 α -BHC、 γ -BHC、 β -BHC、 δ -BHC 之和; ②DDTs 为 4 A' -DDE、4 A' -DDD、4 A' -DDT 之和。

表 4 野生鱼样测定中代用品全程加标回收率结果 %

Table 4 Surrogate spike recovery in determination for wild fish samples %

代用品标准	样 1	样 2	样 3	样 4	样 5	样 6	样 7	样 8	平均回收率
2 A 5 β -四氯间二甲苯	109	105	94.7	69.8	69.5	87.8	79.5	64.4	85.0
十氯联苯	93.6	102	93.7	76.6	73.9	97.5	99.2	72.6	88.6

由表 3 可见,在 18 种有机氯杀虫剂中,11 种未检出,7 种有不同程度的检出,其中 α -BHC、4 A' -DDE 和 4 A' -DDD 的检出率为 100%; β -BHC 的检出率为 87.5%; δ -BHC 和 4 A' -DDT 的检出率为 75.0%;硫丹硫酸盐的检出率为 37.5%。在检出的杀虫剂中 4 A' -DDE 的质量比最高,平均值 8.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$,最高值达 16.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。平均质量比从高到低顺序依次为:4 A' -DDE > 4 A' -DDD > β -BHC > 硫丹硫酸盐 > α -BHC > 4

4' - DDT > δ -BHC。

由此可见,浦东河道鱼体中的有机氯残留主要是 DDTs 和 BHCs,质量比范围 DDTs 为 0.62 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~ 20.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$,BHCs 为 0.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~ 5.64 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。BHCs 的检出质量比较 DDTs 低一个数量级,其中毒性最强的 γ -BHC(又称林丹)检出率为 0。实际样品中 DDE、DDD 和 DDT 占 DDTs 的平均比例分别为 63.9%、27.9% 和 5.2%(见表 5)。

表 5 野生鱼样中 DDE、DDD 和 DDT 占 DDTs 的比例 %
Table 5 Ratio of DDE, DDD and DDT to the total DDTs respectively %

化合物	样 1	样 2	样 3	样 4	样 5	样 6	样 7	样 8	平均值
DDE	75.8	64.8	51.2	64.2	67.3	34.5	83.9	69.6	63.9
DDD	21.6	33.1	24.4	31.5	32.7	38.2	14.6	27.0	27.9
DDT	2.6	1.8	0	4.5	0	27.3	1.8	3.3	5.2

环境中的 DDT 经受一系列较为复杂的生物学和环境降解变化,主要反应是脱去氯化氢生成 DDE。DDE 几乎不为生物和环境所降解,因而是贮存在组织中的主要残留物。在生物系统中,DDT 也可被还原脱氯而生成 DDD,DDD 不如 DDT 和 DDE 稳定,而且是动物和环境降解途径的第一步。由此说明,环境中的 DDTs 主要降解为 DDE,近年来浦东河道中没有新的 DDT 输入。

美国各大州湖泊肉食鱼类鱼肉中 DDTs 质量比范围为 0.77 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~ 1 481.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$,中值为 1.47 $\mu\text{g}/\text{kg}$;底栖鱼类全鱼中 DDTs 质量比范围为 0.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~ 1 760.57 $\mu\text{g}/\text{kg}$,中值为 12.68 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (2000 年—2003 年采样)^[10]。该试验实际样品中 DDTs 的质量比水平与美国鱼体中值水平相当,低于美国 EPA 发布的鱼体中 DDTs 人类健康阈值 (69 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[11]。

3 结语

有机氯农药自问世以来,在对抗细菌、杀灭病虫害等方面得到了广泛应用,特别是 DDT 和 BHC (俗称滴滴涕和六六六),在世界各地广泛使用。然而,由于有机氯农药在环境中降解缓慢,不易流失,并且具有生物累积效应和“三致”效应,其中多种物质都被列入持久性有机污染物名单。因此,我国也在 20 世纪 80 年代开始禁用有机氯农药,但其持续性污染至今仍可在土壤、水体^[2-6]等介质中检出。随着我国环境监测部门工作职能的日益加强,检测项目逐渐从一般化学物质向复杂的有机物发展,检测领域也从水质、空气向土壤、生物发展,并逐步完善对环境污染的全方位监控。

该方法利用有机氯杀虫剂的生物累积性,采用 GC - ECD 双柱分析方法,对浦东地区河道中野生鱼样采样分析。结果表明,虽然该地区地表水中滴

滴滴涕和六六六检出率很低,但在鱼体中的检出率为 100%。采用该方法对鱼体作分析,可以提高目标化合物的检出率,对水体及底质等的污染状况提供更具参考性的依据,也可为所检测区域的安全性提供参考数据。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社 2002.
- [2] 李倦生, 陈一清, 吴小平, 等. 洞庭湖流域土壤中有机氯杀虫剂的残留规律研究 [J]. 中国环境监测, 2008, 24(3): 74 - 79.
- [3] 史双昕, 邵丁丁, 周丽, 等. 安徽省土壤中有机氯杀虫剂的残留状况研究 [J]. 环境科学学报, 2007, 27(9): 1534 - 1541.
- [4] 马云云, 王斌之, 时杰, 等. 微波萃取 - 气相色谱法测定土壤中有有机氯残留 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(4): 56 - 58.
- [5] 董冀川, 杨琼. 气相色谱法同时分析测定土壤中 15 种有机氯农药残留 [J]. 中国环境监测, 2009, 25(4): 7 - 10.
- [6] 郑江, 王灵, 刘宁, 等. 乌鲁木齐地表水饮用水源地水体有机氯农药健康风险评估 [J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(5): 26 - 30.
- [7] U. S. EPA. EPA method 8081B [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 2000.
- [8] U. S. EPA. EPA method 3500C [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 2007.
- [9] U. S. EPA. EPA method 3640A [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 1994.
- [10] U. S. EPA. The national study of chemical residues in lake fish tissue, EPA - 823 - R - 09 - 006 [R]. Washington D. C.: U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water, 2009.
- [11] U. S. EPA. Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fish advisories. Volume 2: Risk assessment and fish consumption limits, EPA - 823 - B - 97 - 009 [R]. Second Edition. Washington D. C.: U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water, 1997.