

近海贻贝、牡蛎中有机氯农药和多氯联苯的气相色谱法测定

于 强¹, 李亚明¹, 张 华¹, 钟虹敏¹, 丛丽英¹,
罗丽梅¹, 王克强¹, 徐学仁², 刘现明²

(1. 大连理工大学 化工学院 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012

2. 大连海洋环境保护研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要: 应用毛细管柱气相色谱技术对大连近海的贻贝、牡蛎体中的有机氯农药和多氯联苯进行了分析研究: 贻贝、牡蛎样品中有机氯和多氯联苯经超声提取、柱色谱分离后, 由 GC-ECD 测定, 检出了 8 种有机氯农药 (α -666, β -666, γ -666, δ -666, o, p' -DDE, p, p' -DDE, p, p' -DDD, p, p' -DDT) 和 10 种多氯联苯 (PCB28, PCB52, PCB155, PCB101, PCB112, PCB118, PCB153, PCB138, PCB180, PCB198); 有机氯农药含量分布在 $0.16 \times 10^{-9} \sim 37.9 \times 10^{-9}$ (w) 之间, 回收率为 77% ~ 89%; 多氯联苯含量分布在 $0.03 \times 10^{-9} \sim 28.9 \times 10^{-9}$ (w) 之间, 回收率为 75% ~ 101%。

关键词: 气相色谱法; 多氯联苯; 有机氯农药; 贻贝; 牡蛎

中图分类号: Q178.53 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2002)02-0091-03

多氯联苯 (PCBs), 是人工合成的有机化合物, 很难在自然条件下分解, 在环境中很高的残留性, 通过生物链在动植物的脂肪内富集, 有致畸、致癌和致突变性^[1]。而有机氯农药 (OCPs) 曾是各国使用最广泛的一类杀虫剂, 难降解, 残留量高, 慢性富集毒性大。通过测定海洋生物中的双壳软体动物如贻贝、牡蛎等体内污染物的含量, 可以了解被监测水域的污染情况。国外对生物体内的 PCBs 和 OCPs 含量的测定报道较多^[2], 而国内报道较少。本研究采用毛细管柱、电子捕获检测器 (ECD)- 气相色谱法^[3] 测定了采自大连近海的贻贝、牡蛎体内的 PCBs 和 OCPs。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

HP6890 系列气相色谱仪, 美国 Agilent 公司产品。正己烷、丙酮、二氯甲烷均为分析纯, 使用前重蒸; 硫酸钠, 分析纯, 400 °C 烘 4 h; 中性氧化铝, 色谱纯; OCPs 和 PCBs 标准溶液购自 CHEMSER VICE 公司; 贻贝、牡蛎采自大连湾近海。

1.2 色谱条件

毛细管柱: HP_5 型, $30\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$; 色谱柱温: 初始温度 120 °C, 保持 1 min, 以 150 °C/min 升温至 210 °C, 然后以 20 °C/min 升温到 230 °C, 保持 3 min, 接着以 5 °C/min 升温到 260 °C, 保持 3 min, 再以 10 °C/min 升温到 280 °C, 最后以 20 °C/min 升温到 300 °C, 保持 10 min; 载气 (N₂) 流速: 15.4 mL/min; 进样温度: 250 °C; 检测器: ECD; 检测室温度: 350 °C; 进样量: 1 μL。

收稿日期: 2001-05-14 修回日期: 2002-01-04

作者简介: 于 强(1976-), 男, 吉林白山人, 硕士研究生; 李亚明, 联系人。

(上接 90 页)

Abstract: The fingerprint of raw Radix Astragali has been studied by HPLC-UV-MS. In order to differentiate *Astragalus* species from various places, it is necessary to establish an international standard method for its quality control. Satisfactory separation of constituents in Radix Astragali extracts by HPLC is reported. UV and MS detectors provided sufficient and supplementary characteristics of different types of compounds. Under the selected chromatographic conditions, good HPLC fingerprints and base MS peaks of Radix Astragali were obtained. The method is simple, and might be applied to identify *Astragalus* from different sources.

Key words: Radix Astragali; HPLC-MS; Gradient elution

1.3 样品制备方法

准确称取贻贝或牡蛎干样 5.000 g, 加入 60 mL 正己烷和丙酮(体积比 1:1), 放置过夜; 用超声波仪超声 1 h, 将超声液定量转入装有 50 mL 无水硫酸钠水溶液分液漏斗内, 用正己烷洗涤 3 次, 合并转移至同一分液漏斗内, 萃取, 分层; 将经萃取处理的有机相定量转移至氧化铝层析柱中, 用 30 mL 的正己烷和二氯甲烷混合液(体积比 1:1)淋洗两次, 蒸发溶剂, 定容至 1.00 mL。

2 结果与讨论

2.1 多氯联苯及有机氯农药的标准色谱

用正己烷将标准物质稀释到指定含量, 进样。标准物质的气相色谱图见图 1、图 2。

2.2 定性定量分析

根据标准色谱图中各组分的保留时间, 对被测试样中的各组分进行定性分析。

采用单点外标峰面积计算法进行定量分析。

2.3 方法的精密度

本实验分别对 8 种有机氯农药和 10 种 PCBs 的混合标准样品进行了 3 次平行测定, 其相对标准偏差 $\leq 2\%$ 。

2.4 方法的回收试验

分别准确量取 OCPs 和 PCBs 标样, 加标测定回收率。每个组分的回收率分别见表 1、表 2。从回收率数据可以看出, 此法具有较好的准确度。本法的测定限为 $0.021 \times 10^{-9} (w)$ 。

表 1 OCPs 回收率测定

Table 1 Determination of OCPs recoveries

OCPs	α -666	β -666	γ -666	δ -666	α, ρ' -DDE	p, p' -DDE	p, p' -DDD	p, p' -DDT
Added $m_A/\mu\text{g}$	0.120	0.112	0.180	0.200	0.220	0.240	0.275	0.250
Found $m_F/\mu\text{g}$	0.102	0.089	0.138	0.174	0.181	0.204	0.245	0.220
Recovery $R/\%$	85	80	77	87	82	85	89	88

表 2 PCBs 回收率测定

Table 2 Determination of PCBs recoveries

PCBs	PCB28	PCB52	PCB155	PCB101	PCB112	PCB118	PCB153	PCB138	PCB180	PCB198
Added $m_A/\mu\text{g}$	0.100 0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Found $m_F/\mu\text{g}$	0.095 5	0.964	0.993	0.754	1.001	0.988	1.006	0.980	1.005	0.999
Recovery $R/\%$	96	96	99	75	100	99	101	98	100	100

2.5 实际样品的测定

准确称取贻贝、牡蛎样品, 按上述方法处理, 其结果见表 3、表 4。

表 3 和表 4 的分析结果表明, 在牡蛎和贻贝样品中检测到了 8 种 OCPs 和 10 种 PCBs, 不同的牡蛎和贻贝样品的 OCPs 含量和 PCBs 含量有差别, 含量分布在 $0 \sim 45 \times 10^{-9} (w)$ 之间。根据美、德、法、加等国对海产品有毒污染物含量的法定限定值标准, 以及我国海岸带和海涂资源综合调查中采用的海洋生物评价的标准^[4], 大连近海的牡蛎和贻贝样品中的 OCPs 含量和 PCBs 含量未超过限定标准。

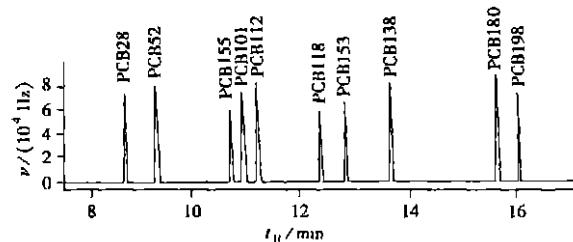


图 1 PCBs 标准色谱图
Fig. 1 Chromatogram of standard PCBs

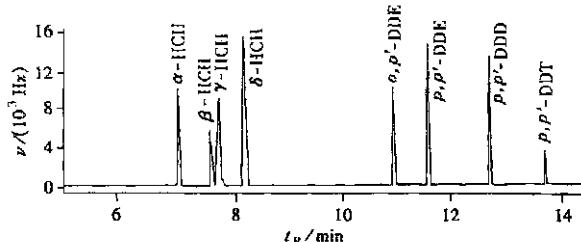


图 2 有机氯农药标准色谱图
Fig. 2 Chromatogram of standard OCPs

表3 OCPs 含量测定(n= 3)

Table 3 Determination of OCPs contents (n= 3)

Sample	α _666	β _666	γ _666	δ _666	o, p' _DDE	p, p' _DDE	p, p' _DDD	p, p' _DDT	w / 10^{-9}
Mussel(贻贝)	0.78	1.39	1.32	0.62	1.07	19.7	28.3	37.9	
Oyster(牡蛎)	1.04	5.67	0.91	0.16	6.33	21.5	8.22	14.3	

表4 PCBs 含量测定(n= 3)

Table 4 Determination of PCBs contents (n= 3)

w / 10^{-9}

Sample	PCB28	PCB52	PCB155	PCB101	PCB112	PCB118	PCB153	PCB138	PCB180	PCB198
Mussel(贻贝)	0.13	0.49	1.12	2.41	1.13	0.94	1.09	28.9	0.49	6.18
Oyster(牡蛎)	0.03	0.28	0.22	3.85	0.19	0.62	0.66	0.64	0.69	2.54

参考文献:

- [1] 储少岗, 徐晓白, 蔡美琳. 环境样品中非邻位取代共平面多氯联苯的测定[J]. 环境化学, 1997, 16(4): 327- 332.
[2] SERICANO J L, WADE T L, ATLAS E L. Historical perspective on the environmental bioavailability of DDT and its derivatives to gulf of Mexico oysters[J]. Environ Sci Technol, 1990, 24(10): 1541- 1548.
[3] HONG C S, XIAN J, BUSH B . Environmental occurrence and potential toxicity of planar, mono_and di_ortho polychlorinated biphenyls in the Biota[J]. Chemosphere, 1998, 36(7): 1637- 1651.
[4] 王初升, 徐章程, 郑金树. 研究海洋环境质量生物标准的意义及其内容[J]. 海洋环境科学, 1999, 18(3): 22- 27.

Determination of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Mussel and Oyster by Gas Chromatography

YU Qiang¹, LI Ya_ming^{1*}, ZHANG Hua¹, ZHONG Hong_min¹, CONG Li_ying¹,
 LUO Li_mei¹, WANG Ke_qiang¹, XU Xue_ren², LIU Xian_ming²

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;
 2. Dalian Institute of Marine Environmental Protection, Dalian 116023, China)

Abstract: A method for determining contents of organochlorine pesticides(OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in mussel and oyster has been developed by capillary gas chromatography. OCPs and PCBs in mussel and oyster samples taken from the coast of Dalian were ultrasonically extracted by *n*-hexane- acetone mixture, and isolated by column chromatography. The analytes were measured by capillary GC- ECD. Eight organochlorine pesticides(α _666、 β _666、 γ _666、 δ _666、 o, p' _DDE、 p, p' _DDE、 p, p' _DDD、 p, p' _DDT) and ten poly-chlorinated biphenyls(PCB28、PCB52、PCB155、PCB101、PCB112、PCB118、PCB153、PCB138、PCB180、PCB198) were identified and quantitated. The contents of OCPs ranged from 0.16×10^{-9} to 37.9×10^{-9} (w), and the recoveries of OCPs ranged from 77% to 89%. The contents of PCBs ranged from 0.03×10^{-9} to 28.9×10^{-9} (w), and the recoveries of PCBs ranged from 75% to 101% .

Key words: Gas chromatography; Organochlorine pesticide; Polychlorinated biphenyls; Mussel; Oyster

* Corresponding author