

# 气相色谱法检测地下水中六六六和滴滴涕

黄玉娟<sup>1</sup>, 吴春发<sup>1</sup>, 罗飞<sup>1,2</sup>, 宋静<sup>1,2</sup>, 骆永明<sup>1,2,3\*</sup>, 韦婧<sup>1,2</sup>

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 南京土壤研究所, 江苏 南京 210008

2 中国科学院研究生院, 北京 100049, 3 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003)

**摘要:** 采用环己烷萃取、浓硫酸净化, 联合气相色谱电子捕获检测器分析地下水中的六六六和滴滴涕, 优化了升温程序、进样口温度、衬管等分析参数。8 种组分在 8.6 min 内完全分离, 在 0.001 mg/L~0.200 mg/L 范围内标准工作曲线线性良好, 检出限为 0.03 μg/L~0.38 μg/L, 标准溶液平行测定的 RSD 为 0.1%~4.8%, 加标回收率为 90.0%~131%。

**关键词:** 六六六; 滴滴涕; 液液萃取; 气相色谱法; 地下水

中图分类号: O657.7<sup>+</sup> 1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2011)03-0081-04

## Determination of HCH and DDT in Groundwater by Gas Chromatography

HUANG Yu-juan<sup>1</sup>, WU Chun-fa<sup>1</sup>, LUO Fei<sup>1,2</sup>, SONG Jing<sup>1,2</sup>, LUO Yong-ming<sup>1,2,3\*</sup>, WEI Jing<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, Jiangsu 210008, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences,

Beijing 100049, China; 3. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences,

Yantai, Shandong 264003, China)

**Abstract** Using cyclohexane extraction and sulfuric acid purification, a method of detecting HCH and DDT in groundwater was established by gas chromatography with ECD. The chromatography parameters were optimized such as temperature program, inlet temperature, liner tube, and so on. The method could rapidly separate the 8 OCPs in 8.6 minutes completely and good linearity in ranging from 0.001 mg/L to 0.200 mg/L with the detection limits of 8 OCPs from 0.03 μg/L to 0.38 μg/L, RSDs of parallel standard solution between 0.1% and 4.8%, recoveries between 90.0% and 131%.

**Key words** HCH; DDT; Liquid-liquid extraction; Gas chromatography; Groundwater

六六六 (HCH) 和滴滴涕 (DDT) 是广谱杀虫剂, 药效强而持久, 曾广泛用于杀灭农业害虫。二者属于持久性有机污染物, 在水中溶解度小, 化学性质稳定, 难以降解, 在环境中可以保持很长一段时间<sup>[1]</sup>, 并可以进一步在食物链中积累, 从而增加对人类健康的风险<sup>[2]</sup>。一直以来, 有机氯农药在环境中的赋存状态和污染水平都是学者研究的热点<sup>[3-5]</sup>。建立灵敏、快速、高效的有机氯农药残留检测方法, 可为环境监测与管理提供技术支持, 也为其他农药残留测定方法的建立奠定了基础。目前测定六六六和滴滴涕的方法较多, 如酶联免疫法、光学免疫法、气相色谱法、气质联用法等<sup>[6-8]</sup>, 其中气相色谱法因具有经济、分离效果好、灵敏度

高、分析速度快等特点而被广泛利用<sup>[9-12]</sup>。以往的分析方法多应用于土壤或植物中有机氯农药的测定, 地下水有机氯农药污染水平相对较低, 对检测方法灵敏度的要求较高。今采用环己烷萃取、浓硫酸净化, 联合气相色谱电子捕获检测器 (GC-ECD) 分析地下水中的六六六和滴滴涕, 8 种有机

收稿日期: 2011-04-25

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项课题基金资助项目 (2008ZX07101-006-05); 中国科学院创新项目群基金资助项目 (KZCX2-YW-Q02-02-01); 国家环境保护公益性基金资助项目 (2010467016)

作者简介: 黄玉娟 (1984-), 女, 海南乐东人, 研究员, 硕士, 主要从事环境污染物分析检测的研究。

\* 通讯作者: 骆永明 Email ymlu@issas.ac.cn

氯农药在 8.6 min 内能完全分离, 方法操作简便、快速。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

Varian CP 3800 型气相色谱仪, 配 ECD 检测器和 CP 8410 型自动进样器, 美国 Varian 公司; 850 型旋转蒸发器, 瑞士 BÜCHI 公司; Milli-Q Academic 超纯水仪, 美国 MILLIPORE 公司; KQ-600DB 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; SHB-III<sub>s</sub> 循环水式真空泵, 郑州长城科工贸有限公司。

8 种有机氯农药 (OCPs) 混合标准品 ( $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH、 $\alpha$ - $p'$ -DDT、 $p$ - $p'$ -DDD、 $p$ - $p'$ -DDE、 $p$ - $p'$ -DDT, 100 mg/L, 1 mL), 购自德国 Dr 公司; 环己烷 (分析纯), 上海国药集团化学试剂有限公司; 正己烷 (色谱纯), 美国 TEDIA 公司; 其他试剂均为分析纯。

### 1.2 标准溶液配制

取 8 种有机氯农药混合标准品一支, 用正己烷定容至 50.0 mL 容量瓶中, 配制成 2.00 mg/L 母液, 分装在 10 mL 安瓿瓶中, 封口, 置冰箱中于 4 °C 保存。

### 1.3 样品来源及前处理

样品来源于浙江嵊州某农业用地。

样品前处理步骤:

(1) 过滤: 将采集的原始水样用循环水式真空泵抽滤, 过 0.45  $\mu$ m 水相滤膜, 滤液用干净的三角瓶接收。

(2) 萃取: 将摇匀的 250 mL 水样倒入 500 mL 分液漏斗, 加入 25 mL 环己烷, 先人工振荡, 再于振荡机上振荡, 静置分层, 弃水相, 得环己烷提取液。

(3) 净化: 将 2 mL~2.5 mL 浓硫酸注入环己烷提取液中, 振荡后静置分层, 弃去下层硫酸。重复上述操作数次, 至硫酸层无色为止。

(4) 浓缩: 在净化过的有机相中加入 25 mL 硫酸钠水溶液, 洗涤有机相两次, 弃去水相。让有机相通过铺有 5 mm~8 mm 厚无水硫酸钠的三角漏斗脱水, 用尾型瓶接收有机相, 经旋转蒸发器浓缩至 1 mL~2 mL, 用正己烷定容至 2 mL 待测。

### 1.4 色谱分析条件

DB-5MS 弹性石英毛细管柱 (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m); 进样口温度 240 °C; 检测器温度 280 °C; 无分流进样; 程序升温: 初始温度

80 °C, 以 100 °C/min 升至 240 °C, 再以 5 °C/min 升至 270 °C, 保持 0.5 min; 载气为高纯氮气 (纯度 99.999%); 进样体积 1  $\mu$ L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析条件优化

在实际操作中, 改变仪器分析条件, 8 种有机氯农药会有不同的测定结果。如升温程序改变会导致保留时间改变, 进样口温度改变会导致峰面积改变等, 以致影响整个分析方法和速度。以 0.050 mg/L 8 种有机氯农药混合标准溶液为考察对象, 对每种组分的峰面积积分, 根据连续进 7 针的峰面积响应均值和相对标准偏差, 逐个优化分析参数。

#### 2.1.1 升温程序的选择

为了使 8 种结构有差异的有机氯农药在较快的时间内全部分离、出峰, 综合考虑色谱柱的最高承受温度为 320 °C, 该试验采用程序升温方式, 并不断调节升温速度和温度的保持时间。试验还发现, 载气流量对出峰时间、峰形和分离度均有影响。在恒流状态下, 当载气流量为 0.5 mL/min 时, 出峰较慢; 当流量为 1.2 mL/min 时,  $p$ - $p'$ -DDD 和  $p$ - $p'$ -DDT 不能获得良好分离。因此, 该试验选择载气流量为 0.8 mL/min, 按色谱分析条件中设置的升温程序, 8 种有机氯农药在 8.6 min 内得到良好的分离 (见图 1), 出峰顺序为  $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH、 $p$ - $p'$ -DDE、 $p$ - $p'$ -DDD、 $\alpha$ - $p'$ -DDT、 $p$ - $p'$ -DDT。

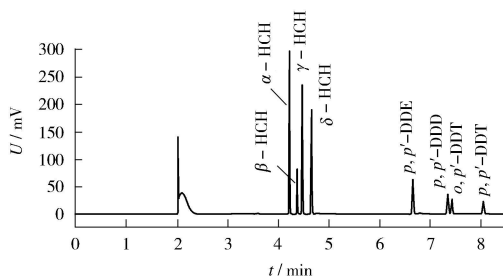


图 1 8 种有机氯农药混标 (50.0  $\mu$ g/L) 色谱峰  
Fig 1 Chromatogram of a mixture of the 8 Ocps standards (50.0  $\mu$ g/L)

#### 2.1.2 进样口温度的选择

进样口温度是液体样品气化的关键参数<sup>[13]</sup>。试验发现, 当温度过低 (200 °C) 时, 会导致样品气

化不完全, 峰面积响应值明显降低; 当温度过高 (280 °C) 时, 峰面积的相对标准偏差较大 (特别是 DDT), 可能是因为温度过高致使组分产生“样品歧视”现象 (发生分解或降解)。因此, 该试验选择进样口温度为 240 °C。

### 2.1.3 衬管的选择

衬管是液体样品气化的关键部位。试验了 3 种不同类型的衬管, 分别为 4 mm 内径空心、4 mm 内径带玻璃纤维和 2 mm 内径空心, 发现采用带有玻璃纤维的衬管, 样品气化比较充分, 峰面积响应值较高, 但会引起  $\alpha, p' - DDT$  和  $p, p' - DDT$  分解; 2 mm 内径衬管比 4 mm 内径衬管效果更佳。因此, 该试验选择 2 mm 内径的空心衬管。

### 2.2 标准工作曲线与检出限

将 2.00 mg/L 母液用正己烷逐级稀释配制成 0.001 mg/L, 0.005 mg/L, 0.010 mg/L, 0.025 mg/L, 0.050 mg/L, 0.100 mg/L, 0.200 mg/L 标准溶液系列, 在上述条件下测定, 用峰面积对应质量浓度绘制标准工作曲线, 结果表明各组分线性关系良好 (见表 1)。以  $SN = 3$  确定检出限, 结果见表 1。

表 1 标准工作曲线与检出限

Table 1 Standard curve and detect limits

有机氯农药	回归方程	相关系数	检出限 $\rho$
		$r$	$/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
$\alpha - \text{HCH}$	$y = 1.15 \times 10^4 x - 2.24 \times 10^3$	0.999 7	0.03
$\beta - \text{HCH}$	$y = 3.42 \times 10^3 x + 2.18 \times 10^3$	0.998 9	0.12
$\gamma - \text{HCH}$	$y = 1.00 \times 10^4 x - 9.90 \times 10^3$	0.999 8	0.04
$\delta - \text{HCH}$	$y = 7.36 \times 10^3 x + 3.20 \times 10^4$	0.997 7	0.05
$p, p' - \text{DDE}$	$y = 2.25 \times 10^3 x - 3.24 \times 10^3$	0.999 8	0.14
$p, p' - \text{DDD}$	$y = 2.28 \times 10^3 x - 863$	0.999 8	0.27
$\alpha, p' - \text{DDT}$	$y = 2.53 \times 10^3 x + 7.09 \times 10^3$	0.999 2	0.31
$p, p' - \text{DDT}$	$y = 4.26 \times 10^3 x + 5.63 \times 10^3$	0.999 7	0.38

### 2.3 精密度试验

配制 50.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  8 种有机氯农药混合标准溶液, 重复测定 7 次, 计算各组分的相对标准偏差 (RSD) 在 0.1% ~ 4.8% 之间。

### 2.4 加标回收试验

在已知样品中加入 40.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  8 种有机氯农药混合标准溶液, 按样品同样方法前处理后测定, 计算各组分的回收率, 结果见表 2。

表 2 加标回收试验结果

Table 2 Test results of spiked recovery

有机氯农药	$\alpha - \text{HCH}$	$\beta - \text{HCH}$	$\gamma - \text{HCH}$	$\delta - \text{HCH}$	$p, p' - \text{DDE}$	$p, p' - \text{DDD}$	$\alpha, p' - \text{DDT}$	$p, p' - \text{DDT}$
回收率 %	90.0~109	98.0~116	98.0~112	102~130	102~126	102~131	114~131	106~131

### 2.5 实际水样测定

取浙江嵊州某农业用地 20 个点位的地下水样各 250 mL, 液液萃取后浓缩定容至 2 mL, 用上述方

法测定, 根据保留时间定性, 峰面积外标法定量, 结果见表 3。

表 3 实际水样测定结果<sup>①</sup>

Table 3 Test results of water samples<sup>①</sup>

样品	$\Sigma \text{HCH}$					$\Sigma \text{DDT}$				
	$\alpha - \text{HCH}$	$\beta - \text{HCH}$	$\gamma - \text{HCH}$	$\delta - \text{HCH}$	$\Sigma \text{HCH}$	$p, p' - \text{DDE}$	$p, p' - \text{DDD}$	$\alpha, p' - \text{DDT}$	$p, p' - \text{DDT}$	$\Sigma \text{DDT}$
1S	1.07	1.75	1.45	2.48	6.75	2.08	1.60	9.23	2.17	15.1
2S	1.56	—	1.15	4.88	7.59	1.23	1.04	7.69	5.03	15.0
3S	1.76	1.91	1.63	5.87	11.2	1.57	—	5.63	1.83	9.03
4S	1.34	2.59	4.29	6.31	14.5	3.18	3.52	8.77	3.34	18.8
5S	0.62	1.51	2.21	2.36	6.70	0.32	—	—	5.23	5.55
6S	0.29	0.54	1.33	4.28	6.44	1.14	3.13	22.2	2.93	29.4
7S	1.74	—	4.26	3.49	9.49	2.87	4.76	5.08	5.10	17.8
8S	2.11	0.64	1.65	7.09	11.5	—	—	1.16	—	1.16
9S	0.32	0.74	2.40	3.87	7.33	2.24	—	2.16	1.74	6.14
10S	0.39	0.41	1.22	4.63	6.65	4.57	2.98	18.7	5.56	31.8
11S	0.38	2.72	1.13	9.89	14.1	2.98	1.32	16.3	4.62	25.2
12S	2.31	3.30	1.69	1.59	8.89	0.75	0.74	2.53	3.65	7.67

续表

样品	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\delta$ -HCH	$\Sigma$ HCH	$p, p'$ -DDE	$p, p'$ -DDD	$o, p'$ -DDT	$p, p'$ -DDT	$\Sigma$ DDT
13S	0.49	1.86	2.49	1.62	6.46	0.72	—	—	—	0.72
14S	0.48	0.85	2.42	2.49	6.24	0.44	—	1.49	1.72	3.65
15S	0.31	—	1.36	2.56	4.23	3.24	1.54	9.48	4.02	18.3
16S	1.03	1.85	1.36	3.13	7.37	3.13	1.01	6.09	2.10	12.3
17S	0.75	1.71	1.57	5.04	9.07	5.04	3.72	8.66	1.64	19.1
18S	0.69	1.67	1.54	4.16	8.06	4.16	1.45	3.81	1.54	11.0
19S	1.39	0.55	1.62	2.96	6.52	2.96	4.64	12.3	2.91	22.8
20S	1.15	1.23	1.54	2.67	6.59	2.67	0.69	9.47	2.44	15.3

①水样中六六六和滴滴涕的实际质量浓度为表中数值的 1/125。

### 3 结论

采用环己烷萃取、浓硫酸净化,联合气相色谱电子捕获检测器分析地下水中的六六六和滴滴涕,得出以下结论:

(1)环己烷液液萃取技术易于掌握,操作简单,萃取较完全,回收率达到 90% ~ 131%。

(2)通过对色谱条件的优化,8种有机氯农药的标准工作曲线线性良好,相关系数 > 0.9975,检出限为 0.03  $\mu\text{g/L}$  ~ 0.38  $\mu\text{g/L}$ ,标准溶液平行测定的 RSD 为 0% ~ 4.8%。

(3)8种有机氯农药在 8.6 min 内能完全分离,分析快速。

因此,该方法具有操作简便、分析时间短、应用范围广等优点,能应用于地下水样品分析,为污染场地监测与管理提供技术支持。

#### [参考文献]

- [1] LI J, ZHANG G, QI SH H, et al Concentrations, enantiomeric compositions and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China [J]. Science of the Total Environment, 2006, 372(1): 215-224
- [2] MURALDHARAN S, DHANAN JAYAN V, JYANTHI P. Organochlorine pesticides in commercial marine fishes of Coimbatore, India and their suitability for human consumption [J]. Environment Research, 2009, 109(1): 15-21.
- [3] 南淑清,周培疆,戎征,等.典型农业生产功能区土壤中六六六、滴滴涕类农药残留及其异构体分布 [J]. 中国环境监测, 2009, 25(6): 81-85
- [4] 杨国义,万开,张天彬,等.广东省典型区域农业土壤中六六

- 六 (HCHs) 和滴滴涕 (DDTs) 的残留及其分布特征 [J]. 环境科学研究, 2008, 21(1): 113-117.
- [5] 乔敏,王春霞,黄圣彪,等.太湖梅梁湾沉积物中有机氯农药的残留现状 [J]. 中国环境科学, 2004, 24(5): 81-84
- [6] MAURIZ E, CALLE A, MANCIUS J J et al Optical immunosensor for fast and sensitive detection of DDT and related compounds in river water samples [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2007, 22(7): 1410-1418
- [7] VALENTINIE, COMPAGNONE D, GRAUD I G, et al Electrochemical ELISA for the screening of DDT related compounds analysis in waste waters [J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 487(1): 83-90
- [8] YANG R Q, YAO Z W, JIANG G B et al HCH and DDT residues in molluscs from Chinese Bohai coastal sites [J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 48(77): 795-805.
- [9] 杨丽莉,邓延慧.超声波提取-气相色谱法测定土壤中残留六六六和滴滴涕 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(3): 33-34.
- [10] 周含英,黄益鸿,王盛才,等.微波萃取-气相色谱法测定土壤中六六六、滴滴涕 [J]. 光谱实验室, 2007, 24(2): 236-238.
- [11] WANG K, YU B Y, GE D M, et al Organochlorine pesticide (DDT and HCH) residues in the Taihu Lake Region and its movement in soil-water system. I. Field survey of DDT and HCH residues in ecosystem of the region [J]. Chemosphere, 2003, 50(6): 683-687
- [12] KUMAR A, DAYAL P, SHUKLA G, et al DDT and HCH residue load in mother's breast milk: A survey of lactating mothers from remote villages in Agra region [J]. Environment International, 2006, 32(2): 248-251
- [13] 武杰,庞增义.气相色谱仪器系统 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.