

生活饮用水中六六六、滴滴涕、六氯苯测定方法的优化

王 佳¹, 王 珊¹, 郭 爽¹, 高勤叶¹, 赵彩会², 李 宏²

(1. 陕西秦云农产品检验检测有限公司, 陕西 渭南 714000;
2. 农业部饲料质量监督检验测试中心(西安), 陕西 西安 710016)

摘 要: 文章综合现有国标中关于六六六(BHC)、滴滴涕(DDT)和六氯苯(HCB)测定方法, 在此基础上, 通过改变取样量、萃取剂量、分离程序等进行方法优化和验证, 采用时间定性, 外标法定量。实验结果表明, 利用 InertCap 5 石英毛细管柱、电子捕获检测器进行测定, 在 0.025~0.5 μg/L 添加水平下, 六六六、滴滴涕、六氯苯 9 种物质的平均回收率为 92.5%~104.3%, 相对标准偏差为 0.9%~4.5%, 方法检出限为 0.01~0.04 μg/L。优化后的方法具有试剂用量少, 操作简单、快速, 灵敏度、回收率、精密度和准确度高优点, 具有实用价值。

关键词: 气相色谱法; 电子捕获检测器; 有机氯农药

中图分类号: X592

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2020.02.020

Optimization of Determination Methods of BHC, DDT and HCB in Drinking Water

WANG Jia¹, WANG Shan¹, GUO Shuang¹, GAO Qinye¹, ZHAO Caihui², LI Hong²

(1. Shaanxi Qinyun Agricultural Products Inspection and Testing Co. Ltd., Weinan 714000, China; 2. Agriculture and Rural Ministry of Feed Quality Supervision, Inspection and Testing Center (Xi'an), Xi'an 710016, China)

Abstract: In this paper, determination methods of BHC, DDT and HCB in the current national standard are reviewed. The determination methods for BHC, DDT and HCB proposed in this paper are optimized and verified by changing the sampling quantity, the extracting dosage and the separating procedure. And the retention time is used in qualitative detection and the external standard method is used in quantity detection. The experimental results show that the average recovery rates of nine substances for BHC, DDT and HCB are 92.5%~104.3%, and the relative standard deviations are 0.9%~4.5% by using INERTCAP 5 Quartz capillary column and electron capture detector with a reference of 0.025~0.5 μg/L. The limit of detection is 0.01~0.04 μg/L. The optimized method in this paper has the advantages such as a low reagent dosage, the simple operation, a fast detection, a high sensitivity, a high recovery, and a high accuracy, indicating a practical value.

Keywords: Gas Chromatography; Electronic Capture Detectors; Organochlorine Pesticides

CLC number: X592

有机氯农药(Organochlorine Pesticides), 简称 OCPs, 是一类重要的难降解有机物, 具有生物累积性、生物放大和“三致”(致癌、致畸、致突变)作用, 分布面极广, 特别是在迁移和转化过程中, OCPs 可被生物富集放大, 其浓度水平还可能提高数倍至上百倍, 对生态环境和人体健康是一种潜在的威胁, 因而受到人们的普遍关注, 已被列入我国 68 种环境优先控制污染物黑名单之中^[1], 有机氯农药对

人体的危害很大, 可导致痢疾、伤寒和乳腺癌等疾病^[2-3]。

六六六、滴滴涕、六氯苯属于有机氯类杀虫剂, 文献[4]在防止农业病虫害、减轻疟疾、伤寒等蚊蝇传播的疾病中起到了不小的作用, 在农药史中曾是使用量最大、使用历史最长的一大类农药。但是, 随着人们认识程度的提高, 其危害性也日益为人们所熟知, 其对环境污染严重, 目前

收稿日期: 2019-07-17

基金项目: 陕西省创新能力支撑项目(2019PT-20)资助

作者简介: 王 佳(1986-), 女, 硕士研究生。研究方向: 饲料、食品、生活饮用水、废水、土壤、环境、动物疾病等检验检测。
E-mail: 827363520@qq.com

引用格式: 王 佳, 王 珊, 郭 爽, 等. 生活饮用水中六六六、滴滴涕、六氯苯测定方法的优化[J]. 环境保护科学, 2020, 46(2): 103-108.

很多国家和地区已经禁止使用,但由于其稳定性好、半衰期长等特点,再加上个别农药滥用的情况,在水、土壤和动植物体中仍然残留有机氯农药。

现用《生活饮用水标准检验方法 有机物指标: GB/T 5750.8—2006》、《生活饮用水标准检验方法 农药指标: GB/T 5750.9—2006》提供了生活饮用水中六六六、滴滴涕和六氯苯的标准检验方法^[5-6],方法中规定柱温为 210 °C,汽化室、检测器温度为 260 °C,应用环己烷或石油醚 3 次萃取等,但存在取样量大、前处理繁琐等问题。我们根据工作实践作了一些简化,经简化后的检测方法,在样品取样量、萃取剂使用量等方面大幅减少,同时缩短了峰保留时间,增加了峰分离度值,且峰型良好对称,分辨率高、精密度高,适合生活饮用水及水源的测定。

1 材料与方 法

1.1 原理

本方法采用正己烷或石油醚为萃取剂,加入萃取剂萃取水中的有机氯农药,经旋转蒸发器浓缩,应用毛细管色谱柱及带电子捕获检测器的气相色谱仪分析和测定。

1.2 仪器和试剂

气相色谱仪(日本岛津 GC2014),具有 ECD 检测器和自动进样器;色谱柱 InertCap 5 0.25 mm×30 m×0.25 μm 石英毛细管柱;旋转蒸发器;100、250 和 500 mL 分液漏斗;2 mL 容量瓶;玻璃漏斗;脱脂棉;2 mL 自动进样小瓶。

无水硫酸钠,在 300 °C 烘 4 h,放入干燥器中冷却至室温,装入瓶中备用。标准物质:α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六,p,p'-DDE、o,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDT,浓度为 1 000 μg/mL,六氯苯(HCB)浓度为 100 μg/mL,石油醚(色谱纯)、正己烷(色谱纯),氮气纯度 99.99%,其他常用试剂为 AR 级。

1.3 气相色谱条件

基本条件:进样口温度:240 °C;检测器温度:300 °C;分流进样:分流比 1:10,分流时间 1.0 min;载气流速:1.0 mL/min;柱压:100.0 kPa;进样体积:1 μL。

本实验的气相色谱条件方面主要在程序升温与非程序升温上进行了比较,同时在程序升温过程中的条件进行优化和选择,其余基本的色谱条件未进行较大的改动。恒温程序:210 °C(保持 20 min)。程序升温 I:110 °C(保持 2 min)→20 °C/min→210 °C→2 °C/min→230 °C(保持 5 min)。程序升温 II:110 °C→20 °C/min→210 °C→2 °C/min→230 °C(保持 5 min)。

1.4 样品测定

取一定量的样品于分液漏斗中,加入萃取剂萃取,静置分层,无水硫酸钠脱水后浓缩,供气相色谱测定。实验采取对比 500 mL 石油醚进行分批和未分批萃取,正己烷和石油醚作为萃取剂及其比例进行比较实验,具体实验情况见表 1。

表 1 实验中所进行的样品取样量、萃取剂及其比例表

编号	取样量 /mL	萃取剂	萃取剂量 /mL	样品量:萃取剂 /V:V	分批与否
1	500	石油醚	70	7:1	分3批次
2	500	石油醚	70	7:1	未分批
3	100	石油醚	10	10:1	未分批
4	100	正己烷	10	10:1	未分批
5	50	石油醚	10	5:1	未分批
6	50	石油醚	5	10:1	未分批
7	50	正己烷	10	5:1	未分批
8	50	正己烷	5	10:1	未分批

1.5 标准溶液的配 置

将六六六、滴滴涕标准溶液稀释成 20 μg/mL 的中间液,再将中间液稀释成浓度为 5、10、20、50 和 100 ng/mL 的工作液,将六氯苯标准液稀释成浓度为 1.0 μg/mL 的中间液,再将中间液稀释成浓度为 0.01、0.02、0.1、0.5 和 1.0 μg/mL 工作液,结果 R 值在 0.999 0~0.999 8 范围内,线性良好。各检测组分具体标准曲线回归方程、萃取剂的选取及加入方式、样品取样量与萃取剂加入比例的对比结果见表 2,实验结果色谱图见图 1。

本实验探讨生活饮用水有机氯农药污染,采取本地区生活应用水(陕西省渭南市临渭区)做检测,其未发现水质出现污染,所以本实验均采用添加标准目标进行方法筛选,本地区生活饮用水检测本底色谱图见图 2。

表 2 各检测组分不同处理方式的结果对比

检测组分	保留时间/min	标准曲线回归方程	相关系数	萃取剂分批加入	萃取剂直接全部加入	萃取剂为石油醚	萃取剂为正己烷	样品量:萃取剂 10:1/V/V	样品量:萃取剂 5:1/V/V
				检测回收率/%	检测回收率/%	检测回收率/%	检测回收率/%	检测回收率/%	检测回收率/%
α -666	9.992	$Y=2\ 021.63x+14\ 048.9$	0.999 6	92.1	92.3	87.9	98.6	98.6	98.8
β -666	10.529	$Y=986.543x+12\ 203.1$	0.999 7	91.3	98.2	91.5	96.9	96.9	96.5
γ -666	10.691	$Y=1\ 500.48x+9\ 590.63$	0.999 8	94.6	92.4	99.3	97.6	97.6	92.5
δ -666	11.213	$Y=1\ 507.34x+7\ 326.64$	0.999 8	89.3	90.8	98.1	98.5	98.5	102.4
p,p'-DDE	17.588	$Y=1\ 967.43x-194.453$	0.999 8	98.2	95.5	103.2	104.2	104.2	94.3
o,p'-DDT	19.709	$Y=987.892x-5\ 924.45$	0.999 7	92.9	91.2	106.6	102.4	102.4	104.3
p,p'-DDD	19.914	$Y=1\ 090.87x+5\ 340.71$	0.999 3	102.1	103.1	103.2	103.1	103.1	99.6
p,p'-DDT	21.959	$Y=731.834x-13\ 681.1$	0.999 0	89.7	88.2	92.1	94.3	94.3	99.7
六氯苯	10.188	$Y=1\ 558\ 700x+23\ 391.9$	0.999 7	94.9	96.4	90.6	101.8	101.8	102.0

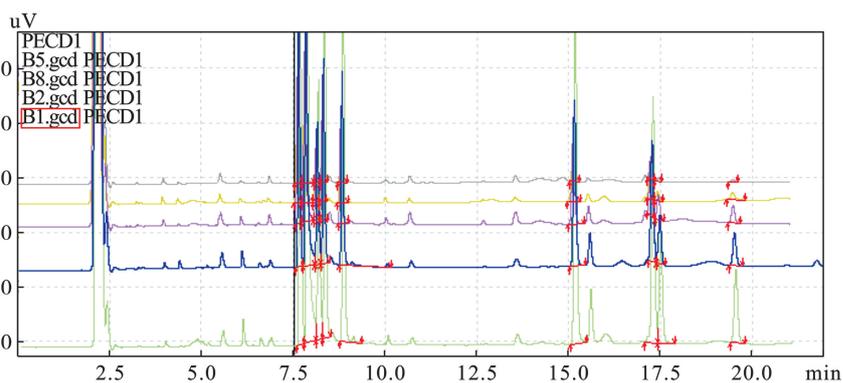


图 1 各物质标准曲线的 GC-ECD 色谱图

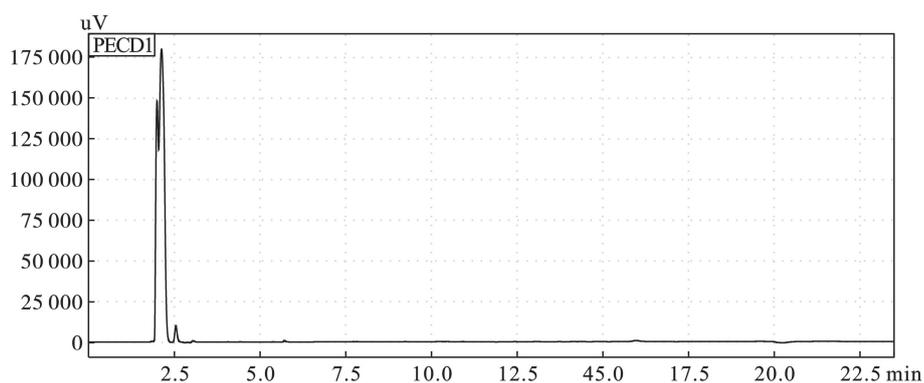


图 2 生活饮用水本底的 GC-ECD 色谱图

2 结果与讨论

2.1 萃取剂分批与否

本实验采用文献 [6] 中毛细管柱气相色谱法中规定的,应用石油醚为萃取剂进行实验,按照标准把萃取剂分多次加入样品进行萃取,与按照样品处理把

萃取剂直接全量加入样品中萃取有机氯农药,进行了实验比对,发现分批次加入萃取剂萃取样品中有机氯农药合并测定结果的检测回收率在 89.2% ~ 102.1%,直接全部加入萃取剂萃取得到的检测结果回收率在 88.2% ~ 103.1%,两者检测结果回收率相差不大,2 种不同萃取剂加入方法检测回收结果图见图 3。

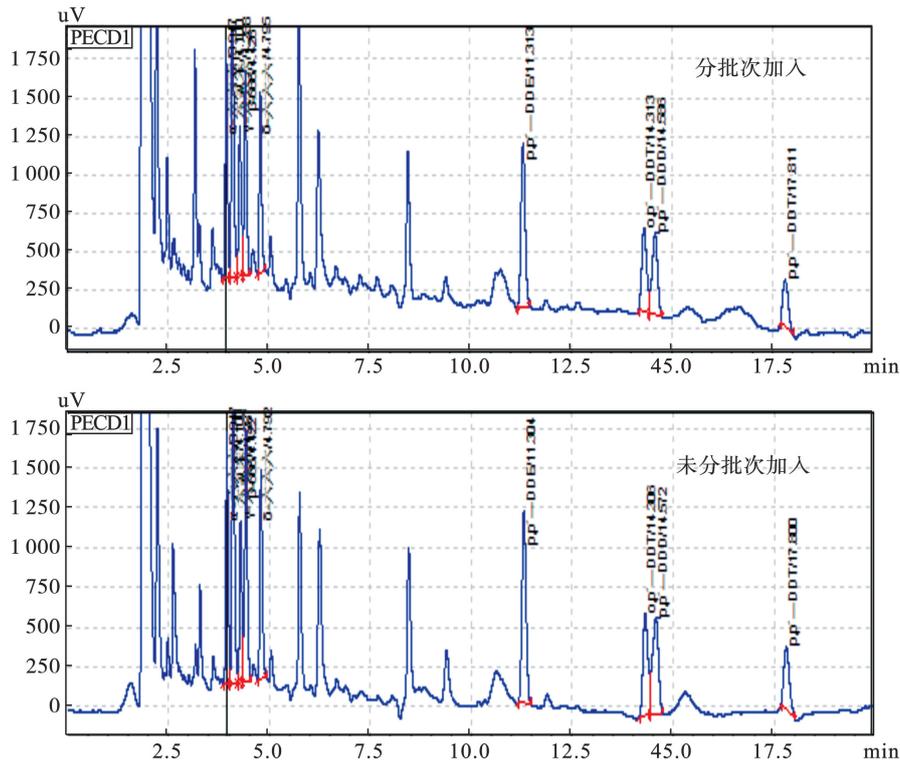


图 3 萃取剂分批次加入与直接全部加入得到检测回收结果的 GC-ECD 色谱图

图 3 可见,萃取剂的分批次加入与否对检测结果的影响不大,所以可以采取直接加入一定量的萃取剂直接萃取,这样可以避免繁琐的重复萃取步骤,同时还可以缩短样品前处理时间,避免在重复萃取过程中转移不充分造成结果有误差等,对专门从事大批量检验检测活动的质检机构及第三方检测机构,可大大缩短前处理时间,提高工作效率,在实验室值得推广。

2.2 柱温条件选择

按照文献 [6] 中规定的采用恒温程序,柱温 210 ℃,保持 20 min,样品中所测有机氯农药在 20 min 内出峰,结果:样品中的目的峰没有完全分离开来。采用程序升温 I 进行检测,样品中所测有机氯农药在 22 min 内出峰,结果:样品中的目的峰完全分离开来。采用程序升温 II 进行检测,样品中所测有机氯农药在 20 min 内出峰,结果:样品中的目的峰完全分离开来,其具体的检测色谱图见图 4。

图 4 可见,采取程序升温能够将生活饮用水中有机氯农药残留的物质很好的分离出来,其优于非程序升温方式,同时优化程序升温条件,在 110 ℃ 取消保持 2 min 程序,实验结果表明程序升温 II 优

于程序升温 I, 其将每个样品的检测时间提前 2 min, 在大批量检测任务中将有效缩短检测时间, 提高检测效率, 降低实验耗材的浪费。

2.3 样品量与萃取剂比例

对比文献 [6] 中给出的取样量 500 mL, 萃取剂 70 mL, 我们进行了一系列的样品取样量和萃取剂加入量的实验, 同时还设计了采用石油醚和正己烷两种不同萃取剂进行实验对比。通过对比发现, 样品量: 萃取剂 (V/V) 等于 10:1 时, 检测回收率在 94.3% ~ 104.2%, 样品量: 萃取剂 (V/V) 等于 5:1 时, 检测回收率在 92.5% ~ 104.3%, 采用石油醚作为萃取剂其检测回收率在 87.9% ~ 103.2%, 采用正己烷作为萃取剂其检测回收率在 94.3% ~ 104.2%, 检测结果见图 5。

图 5 可见, 样品量: 萃取剂 (V/V) 等于 5:1 时就能达到最大效果的萃取程度, 这样单次实验就可以节省一半的有机试剂使用量, 降低了检测成本, 避免试剂浪费。同时验证了, 采用石油醚与正己烷作为萃取剂, 正己烷的检测回收率比以石油醚为萃取剂的检测回收率要好, 鉴于目前市面上石油醚的价格较正己烷要贵一些, 所以采用正己烷为萃取剂最为经济实惠。

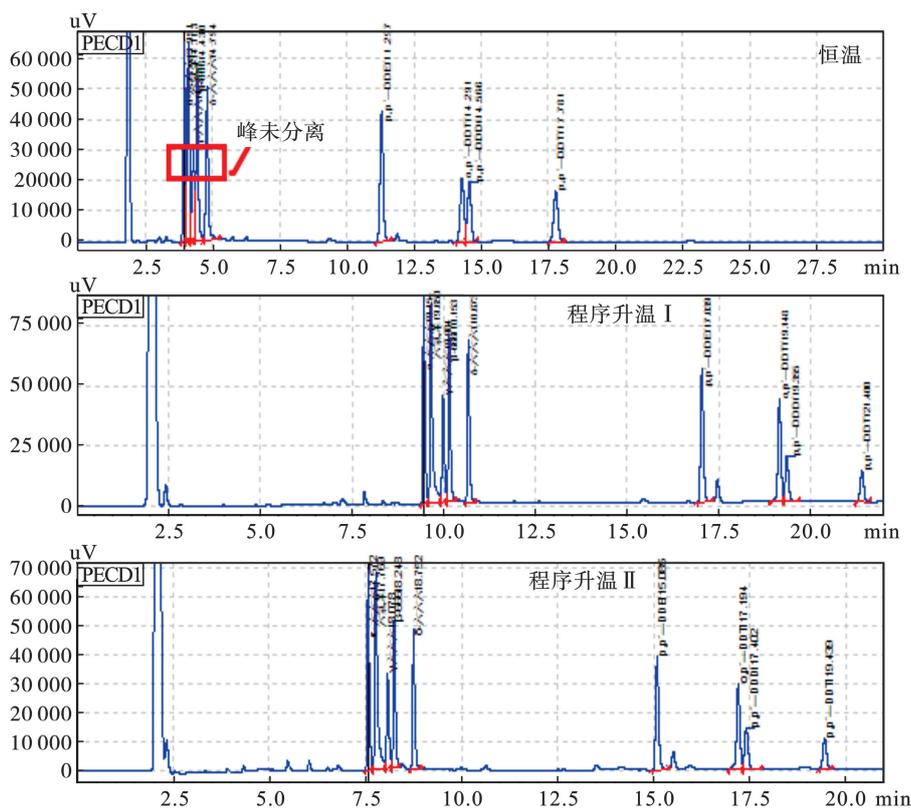


图 4 采用恒温程序、程序升温 I、程序升温 II 检测的 GC-ECD 结果色谱图

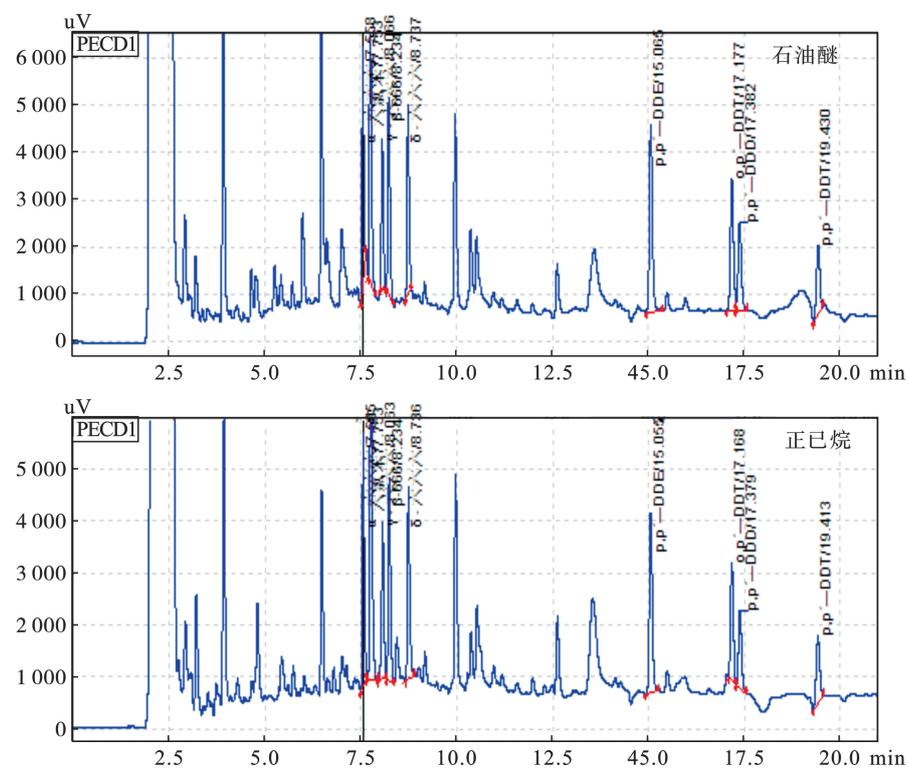


图 5 以石油醚及正己烷为萃取剂检验的 GC-ECD 结果色谱图

2.4 精密度、检出限及加标回收率

取同一个添加浓度得样品，重复测定 6 次，其各种有机氯农药在水样中的添加回收率、方法检出限及 RSD，测定结果见表 3。两种添加浓度平均回

收率为 95.7% ~ 104.3%，相对标准偏差为 0.9% ~ 4.5%，方法检出限 0.01% ~ 0.04%，检出限按信噪比 3 倍条件计算。

表 3 方法回收率、方法检出限及相对标准偏差检测结果

检测组分	添加浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	平均回收率/%	RSD/%	添加浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	平均回收率/%	RSD/%	方法检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
α -666	0.025	95.7	1.9	0.1	98.8	1.1	0.01
β -666	0.025	98.4	2.7	0.1	102	0.9	0.02
γ -666	0.025	99.3	3.3	0.1	96.5	2.4	0.01
δ -666	0.025	102.7	2.0	0.1	92.5	2.2	0.01
p,p'-DDE	0.050	96.8	4.5	0.5	102.4	2.3	0.01
o,p'-DDT	0.050	102.7	2.8	0.5	94.3	3.3	0.01
p,p'-DDD	0.050	103.1	3.2	0.5	104.3	2.7	0.01
p,p'-DDT	0.050	99.6	3.7	0.5	99.6	2.6	0.04
六氯苯	0.050	100.5	1.8	0.5	99.7	1.5	0.03

3 结果与结论

农药已经广泛应用于农业生产,在防治病虫害鼠害等方面发挥着显著的作用,如果不科学、不合理的使用农药,就会造成农产品和环境的污染。现在随着社会经济的飞速发展及人民生活水平的快速提高,人们对与生活息息相关的水质、环境、食品等的安全卫生越来越重视,农药残留问题也越来越引起人们的关注,所以建立一个准确、快速、经济可行的检测方法尤为重要。

本研究经过实验优化了文献 [6] 中有机氯农药的检测方法,根据现有的仪器设备以及高纯试剂,大大简化了实验步骤、缩短了检测时间。随着我国对生态环境保护力度地不断加强及各项政策的出台,必将全面改善生态环境质量。本实验优化后的方法,适用范围更加广泛,可进一步提高工作效率,为社会提供出高效、精准的检测数据。

参考文献

- [1] 林玉锁,龚瑞忠. 农药与生态保护[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [2] HOPE B, SCATOLINI S, TITUS E, et al. Distribution patterns of polychlorinated biphenyl congeners in water, sediment and biota from Midway Atoll(North Pacific Ocean)[J]. *Mar Poll Bull*, 1997, 34: 548 - 563.
- [3] 林毅雄. DDT,BHC 对小球藻氨基酸含量的影响[J]. 海洋与湖沼, 1987, 18(2): 145 - 150.
- [4] Pham T, Lum k, Lemieux C. Seasonal variation of DDT and its metabolites in the ST. Lawrence Reiver(Canada)and four of its tributaries[J]. *The science of the total environment*, 1996, 179: 17 - 26.
- [5] 中华人民共和国卫生部, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 有机物指标 GB/T 5750.8—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [6] 中华人民共和国卫生部, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 农药指标 GB/T 5750.9—2006[S].北京: 中国标准出版社, 2007.