

北京工业废水和城市污水中有机氯农药残留分析

陈明¹, 任仁¹, 王子健², 柳丽丽¹, 林兴桃¹, 武少华¹, 陈莎¹, 张淑芬¹, 王桂华¹

(1. 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 建立了基于 HLB 固相萃取柱和气相色谱-电子捕获(GC-ECD)测定水体中有机氯农药的方法, 并对方法的回收率、灵敏度进行了评价, 同时分析了北京市七类典型污染点源 50 个采样点位有机氯农药的浓度, 检测到的有机氯农药包括 γ -六六六、 β -六六六、4,4'-滴滴涕、 α -六六六、 δ -六六六、硫丹 I、4,4'-滴滴涕、艾氏剂和异狄氏剂, 它们的检出率分别为 90%、60%、50%、46%、26%、8%、6%、2% 和 2%。主要有有机氯农药污染残留为 γ -六六六、 β -六六六和 4,4'-滴滴涕。检出有机氯农药浓度范围是 0.20~76.40 ng/L。方法对有机氯农药的回收率达到 60.93%~141.50%, 方法检测限为 0.27~2.90 ng/L。

关键词: 固相萃取; 气相色谱法; 有机氯农药; 环境激素

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1002-6002(2007)04-0029-04

Residues of organochlorinated pesticides in water from the industrial and urban sewage in Beijing

CHEN Ming¹, et al (1. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: Methods for analyzing the residues of the organochlorinated pesticides (OCPs) in waters by using solid phase extraction (HLB-cartridge) and gas-chromatography/electron-capture detector (GC/ECD) was established. This paper analyzed the residual levels of organochlorinated pesticides in water from seven kinds of important contaminative sewage such as urban sewage, chemical industrial sewage, petrochemical chemical plant, and so on. The result indicated that there were γ -HCH, β -HCH and p, p'-DDT and α -HCH, δ -HCH, Endosulfan I and p, p'-DDE and Aldrin and Endrin which were detected in the industrial and urban sewage water. Their frequency of check-up were respectively 90%, 60%, 50%, 46%, 26%, 8%, 6%, 2% and 2%. It is obviously that the primary residual OCPs were γ -HCH, β -HCH and p, p'-DDT. The concentration of them were 0.20~76.40 ng·L⁻¹. By the analytical method, the recoveries for standard spiking environmental water were 60.93%~141.50%, the Lowest detected Limit of the method were 0.27~2.90 ng·L⁻¹.

Key words: Solid phase extraction; GC/ECD; Organochlorine pesticides; Environmental hormone

环境激素干扰生物体内分泌原本机制, 造成内分泌失调, 可能损害生殖机能或引发恶性肿瘤。环境激素污染问题已严重威胁着人类的持续生存和繁衍。有机氯农药是一类危害人类健康的重要污染物, 具有较高的疏水性, 不易被生物降解, 但容易在生物体内和水体沉积物中大量富集, 长期以来一直受到环境科学家们的高度重视^[1-3]。

本文建立了利用固相萃取前处理技术和高效液相色谱法分析研究北京地区重点污染点源(包括工业废水和城市污水)中有机氯农药残留的新方法。固相萃取是近年来发展起来的一种样品预处理技术, 与传统的前处理方法相比, 具有高效、

快速、方便和高选择性等优点^[4]。调查分析了北京市城市污水处理厂、化工行业、冶金焦化行业、医院及其洗涤中心、印钞行业、食品加工行业和制药行业等七类典型污染点源共 50 个采样点位, 并对测试数据进行了统计分析。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

气相色谱仪: HP6890-⁶⁵Ni 微池电子捕获检测器(GC- μ ECD)(Agilent Technologies, 美国), 使用 Agilent ChemStation for GC Systems 分析处理数据。

收稿日期: 2006-06-14

基金项目: 北京市自然科学基金项目(8000001)、面上项目(8052018)

作者简介: 陈明(1975-), 男, 山东聊城人, 硕士。

通讯作者: 任仁 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

VISIPPEP DL™固相萃取洗脱装置(Supelco 公司, 美国), Waters 公司(美国)的 Oasis HLB 固相萃取柱(6ml, 200mg), 旋转蒸发仪 R200 (BUCHI, 瑞士)。

试剂: 二氯甲烷(Dichloromethane)为农残级, 甲醇(Methanol)为 HPLC 级, 正己烷(*n*-Hexane)为农残级(全部为美国 Fisher Scientific 公司生产)。

1.2 有机氯农药标准物质

α -六六六(α -HCH)、 β -六六六(β -HCH)、 γ -六六六(γ -HCH)、 δ -六六六(δ -HCH)、4, 4'-滴滴滴(p, p' -DDD)、4, 4'-滴滴伊(p, p' -DDE)、4, 4'-滴滴涕(p, p' -DDT)、艾氏剂(Aldrin)、狄氏剂(Dieldrin)、异狄氏剂(Endrin)、硫丹 I (Endosulfan I)、硫丹 II (Endosulfan II)、硫丹硫酸酯(Endosulfan sulfate)、异狄氏剂醛(Endrin aldehyde)、七氯(Heptachlor)、七氯环氧(Heptachlor epoxide)、甲氧滴滴涕(Methoxychlor)共 17 种有机氯农药组成的混合标样, 购自美国 Supelco 公司。

1.3 样品采集

分别采集 50 个采样点位的水样各 5L。采用 5L 配有玻璃塞的玻璃瓶, 依次经铬酸洗液、自来水、蒸馏水洗涤后烘干待用。采样时先用被采集的水样荡洗采样瓶两三次, 采样和装填样品时, 避免采样人员的手套接触样品产生污染, 样品中添加 5% 的甲醇, 以抑制微生物的生长, 并注明采样时间、采样点位、样品编号、污水性质、污水排放量和采样人姓名等。样品运回实验室后, 置于冰箱(4℃)中保存。样品应存放在没有有机气体干扰的区域, 以免交叉污染。样品在 7 天内前处理完毕, 一个月内分析完毕。

1.4 样品预处理

每个工艺段的水样各 1L 用玻璃纤维滤膜(Whatman 公司, GF/F, 150mm ϕ)过滤后, 用 HLB 柱进行固相萃取。HLB 柱是 Waters 公司最新研制出的一种固相萃取柱。HLB (hydrophilic and lipophilic balance)指亲水-亲脂平衡, 它采用的大而多孔的聚合物, 既有亲水的特性, 可以与水保持润湿, 又有亲脂的特性, 可以保留亲水和亲脂两方面的化合物。

首先安装好真空抽滤装置(Yamato, MINIVAC PD-52), 依次用二氯甲烷、甲醇、蒸馏水各 5ml 清洗小柱, 加液后保持 5min, 调节好真空度, 使水样过柱的流速恒定在 5ml/min。每个小柱各处理 500ml 过滤水样。富集完毕后, 将水抽干, 以 10ml

二氯甲烷为淋洗剂分三次淋洗, 淋洗液收集于 K-D 浓缩器刻度量管, 吹氮浓缩至 1ml 后, 加载硅胶柱上进行净化(顶部有约 1g 无水硫酸钠用于除水), 用正己烷和二氯甲烷(7:3)的混合液 70ml 洗脱, 洗脱液以 100ml 鸡形瓶收集并在旋转蒸发仪上浓缩至约 1ml, 以 10ml 正己烷定量转移至 K-D 浓缩器刻度量管, 柔和氮气吹至 0.5ml。

1.5 色谱条件

采用 HP-6890 型气相色谱仪和 HP-5 石英毛细管柱(30m \times 0.32mm \times 0.25 μ m)进行有机氯农药残留分析。仪器运行条件: 进样口温度 250℃; 检测器温度 280℃; 高纯氮气作载气; 柱头压 20psi; 无分流, 进样体积 1 μ l。采用程序升温方式, 在 85℃停留 2min; 然后升至 180℃, 升温速率为 10℃/min, 停留 15min; 升至 280℃, 升温速率为 20℃/min, 停留 3.5min。

1.6 质量保证

回收率实验用二次蒸馏水 1L, 加入 17 种有机氯农药混标, 加标浓度与实际水样中待测物的浓度接近, 按照实际水样的预处理方法和分析方法进行分析。结果表明, 该方法对有机氯农药的回收率达到 60.93%~141.50%, 符合美国环保局(EPA)分析方法对有机氯农药分析回收率的要求。对此固相萃取-气相色谱法做灵敏度试验, 方法检测限为 0.27~2.90ng/L, 方法检测限的公式:

$$(\text{MDL}) = t(n-1, 0.99) \times s$$

式中, n 为样品数量, s 为标准偏差。

每个工作日在分析有机氯农药之前, 若校正曲线测得值和实际值的误差范围在 $\pm 15\%$ 以内时, 开始分析实际样品。以外标峰面积法定量样品中各目标化合物含量。

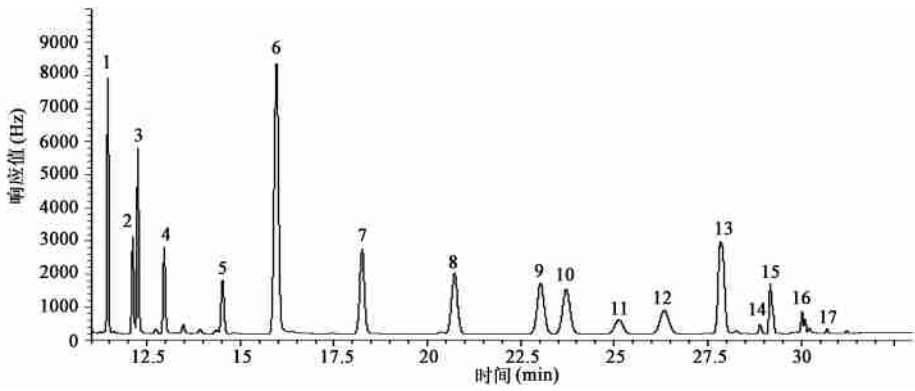
2 结果与讨论

2.1 有机氯农药标样的气相色谱图

用微量进样器取 17 种混合标样(浓度各为 20 μ g/L)1.0 μ l 进样, 分离效果见图 1。从图中可以看出, 谱图清晰, 没有明显的杂质干扰。

2.2 实际样品中有机氯农药的检测

检测到的有机氯农药包括: γ -六六六、 β -六六六、4, 4'-滴滴涕、 α -六六六、 δ -六六六、硫丹 I、4, 4'-滴滴伊、艾氏剂和异狄氏剂, 它们的检出率分别为 90%、60%、50%、46%、26%、8%、6%、2%和 2%。主要有有机氯农药污染残留为 γ -



1. α -六六六, 2 β -六六六, 3 γ -六六六, 4. δ -六六六, 5 七氯, 6 艾氏剂, 7. 七氯环氧, 8. 硫丹 I, 9. 狄氏剂, 10 4,4'-滴滴伊, 11. 异狄氏剂, 12 硫丹 II, 13. 4,4'-滴滴涕, 14. 异狄氏剂醛, 15 硫丹硫酸酯, 16. 4,4'-滴滴涕, 17 甲氧滴滴涕
图 1 有机氯农药混标的气相色谱图

六六六、 β -六六六和 4,4'-滴滴涕。检出有机氯农药浓度范围是 0.20 ~ 76.40ng/L。

2.3 浓度频数分布图

对测出的所有数据进行统计, 得到所测到有机氯农药的浓度频数分布图, 横坐标是企事业单

位废水中检出有机氯农药的点位数占有所有采样点位(50个)的百分数, 纵坐标是浓度。图中各点显示检出有机氯农药的浓度, 按从小到大排列, 相邻两点之间直线相连。浓度频数分布图如图 2~图 8 所示:

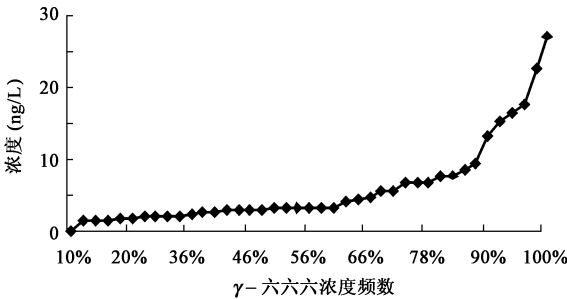


图 2 企事业污水中 γ -六六六浓度频数分布

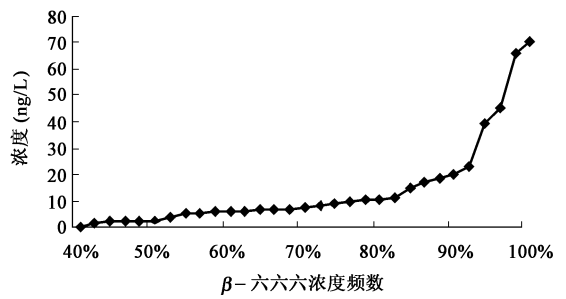


图 3 企事业污水中 β -六六六浓度频数分布

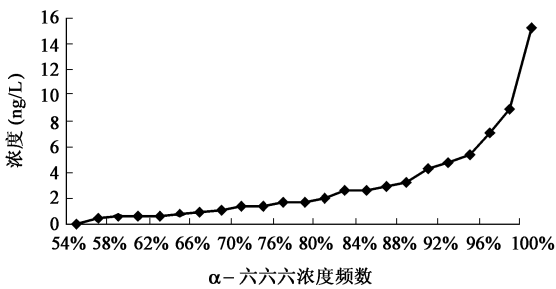


图 4 企事业污水中 α -六六六浓度频数分布

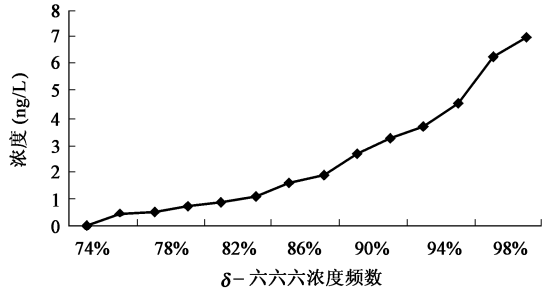


图 5 企事业污水中 δ -六六六浓度频数分布

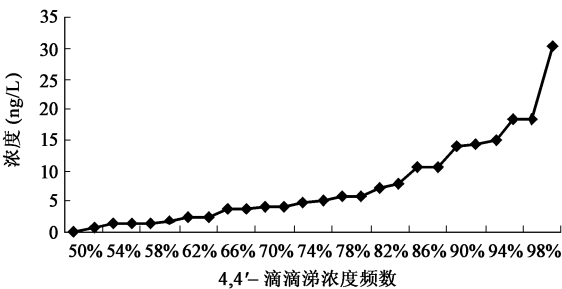


图 6 企事业污水中 4,4'-滴滴涕浓度频数分布

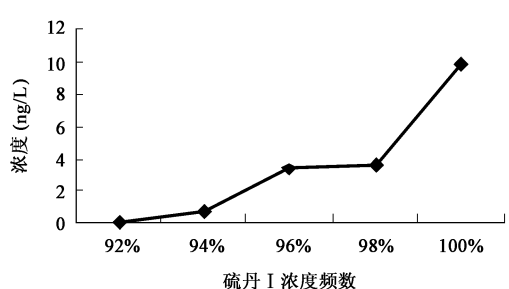


图 7 企事业污水中硫丹 I 浓度频数分布

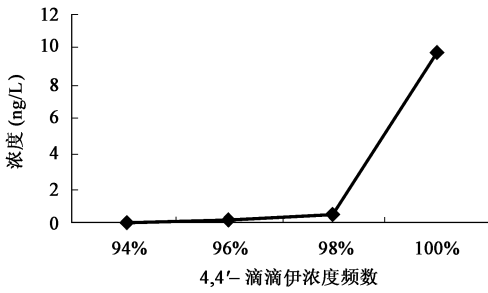


图8 企事业污水中4,4'-滴滴伊浓度频数分布

3 结论

通过北京市七类典型污染点源共50个采样点位中有机氯农药的残留分析,HLB小柱作为样品前处理技术所得到的回收率比较理想。检测到的有机氯农药包括 γ -六六六、 β -六六六、4,4'-滴滴涕、 α -六六六、 δ -六六六、硫丹I、4,4'-滴滴伊、艾氏剂和异狄氏剂;检出有机氯农药浓度

范围是0.20~76.40ng/L;滴滴涕和六六六在废水排放中的达标率为100%。

参考文献:

[1] Spyros K G., Anastasia D N, Mania N K et al. Organochlorine Pesticides in the Surface Waters of Northern Greece[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(4): 507-516.

[2] Assem O B, Moonkoo K, Yoarong Q et al. Organochlorine Pesticides and PCB Residues in Sediments of Alexandria Harbor, Egypt[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44(12): 1426-1434.

[3] Ruey-An Doong, Chin-Kai Peng, Yuh-Chang Sun et al. Composition and Distribution of Organochlorine Pesticide Residues in Surface Sediments from the Wu-Shi River Estuary[J]. *Taiwan. Marine Pollution Bulletin*, 2002, 45(1-12): 246-253.

[4] JARA S. Determination of phthalates in water samples using polystyrene solid-phase extraction and Liquid chromatography quantification [J]. *Analytica Chem.*, 2000, 407: 165-171.

(上接第28页)

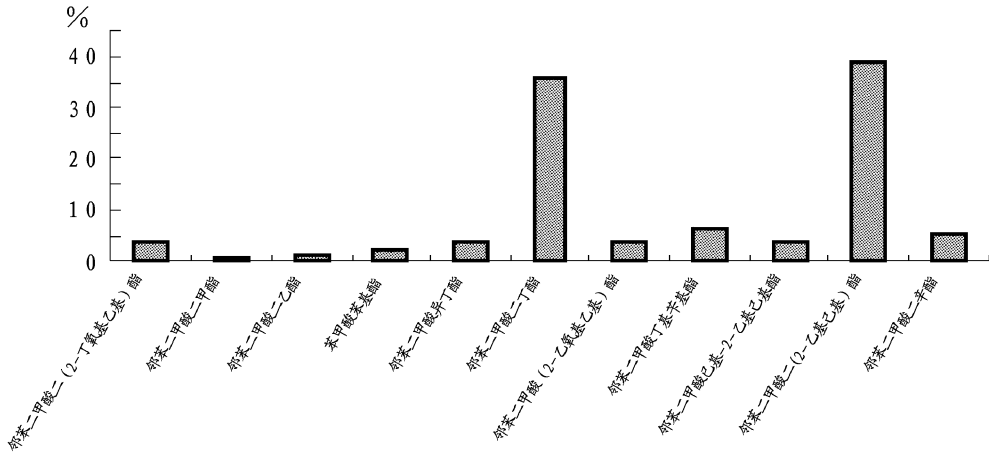


图4 二类区平均检出11种酞酸酯的成分比

而福州区域二类区细粒子DBP的平均测值为34.92ng/m³,而DEHP的平均测值则为44.34ng/m³,说明两市细粒子DBP的污染水平相当,而福州市细粒子PM_{2.5}中DEHP的污染相对较重。这从DEHP占总酞酸酯的含量(44%)也可看出。

4 小结

通过选择17种酞酸酯的目标化合物的特征离子对PM_{2.5}样品进行特征离子的扫描,有效建立了高灵敏度的酞酸酯(PAE)的GC-MS-SIM的测定方法,方法检出限均达到了ng级水平。

气溶胶中PM_{2.5}酞酸酯(PAE)的污染特征主要以邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻

苯二甲酸二丁酯(DBP)为主,两者占总酞酸酯近80%,污染源主要来自塑料制品工业的排放,排除燃料源的排放造成的影响。

参考文献:

[1] 戴树桂. 环境化学进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 347.

[2] 陈晓秋等. 分析测试技术与仪器[J]. 2005, 11(2): 123-127.

[3] 曾鸣等. 安徽大学学报(自然科学版)[J]. 2006, 30(4): 88-90.

[4] 李金. 有害物质及其检测[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002.

[5] 全青, 冯沈迎等. 环境科学学报[J]. 1999, 19(2): 159-163.