

高脂肪样品中 PCBs 和 OCPs 分离方法研究

宫福强¹, 包姣灵², 王迎春¹, 吕晓宁², 孙梦雪², 李清波^{2*}

(1.大连市环境监测中心, 辽宁 大连 116026; 2.大连海事大学环境科学与工程学院, 辽宁 大连 116026)

摘要:研究开发了用于分离高脂肪样品中 21 种多氯联苯(PCBs)和 22 种有机氯农药(OCPs)的分离柱填料,以及利用该填料分离含脂肪的动物组织样品中 PCBs 或 OCPs 的方法。该填料按质量百分比由硅胶-弗罗里硅土混合物 30%~35%、酸性改性硅胶 50%~60%和无水硫酸钠 10%~15%组成,并使用自主研发的四通道色谱分离仪对样品进行分离和净化。利用本方法的填料分离 PCBs 或 OCPs,分离方法高效、快速、工艺简单,可在成本较低的条件达到显著分离效果。PCBs 化合物柱回收率可达 96.4%~119%,对鱼脂肪组织加标回收率可达 74.4%~100%;OCPs 化合物柱回收率可达 78.4%~103%,对鱼脂肪组织加标回收率可达 78.3%~102%。结果表明该填料可用于分离 PCBs 或 OCPs,色谱分离效果良好,可以满足高脂肪样品中 OCPs 和 PCBs 的监测分离需要。

关键词:填料;多氯联苯;有机氯农药;分离方法

中图分类号:X830.2

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2014)05-0461-09

doi: 10.13254/j.jare.2014.0163

A Method for Separating PCBs and OCPs in Biota Samples

GONG Fu-qiang¹, BAO Jiao-ling², WANG Ying-chun¹, LÜ Xiao-ning², SUN Meng-xue², LI Qing-bo^{2*}

(1.Dalian Environmental Monitoring Center, Dalian 116026, China; 2.Department of Environmental Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: Chromatographic fraction and cleanup method was developed for PCBs and OCPs in biota samples, using a self-developing chromatographic fraction instrument and solid phase mixture. The solid phase was composed of florasil (30%~35%), acid-treated silica gel (50%~60%) and anhydrous sodium sulphate (10%~15%). The recoveries of spiked PCBs and OCPs in column ranged from 96.4% to 119% and from 78.4% to 103% respectively, while in fish fat tissue ranged from 74.4% to 100% and from 78.3% to 102% respectively. This approach was proved to be an efficient, fast, simple and cost-effective method for fraction and cleanup of PCBs and OCPs in biota samples.

Keywords: solid phase; polychlorinated biphenyls; organochlorine pesticides; fraction

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是联苯苯环上的氢被氯取代而形成的,对生物体有积蓄性毒害作用的一类持久性有机污染物。有机氯农药(organochlorine pesticide, OCPs)是一类人工合成的杀虫广谱、毒性较强、残效期长的化学杀虫剂。二者均为国际上关注的持久性有机污染物(POPs),都具有高毒性、半挥发性和亲脂性和生物累积性等特点,因此易被脂肪组织吸收。POPs通过食物链传递,可在浮游生物、鱼类、哺乳类动物,以及处于食物链顶端的人类体内富集,浓度可以达到环境背景浓度的1万倍^[1]。POPs对生物体具有致癌、致畸、致突变的“三致效应”,严重影响了生态平衡和人类的生命安全^[2-4]。近年

来,大气中持久性有机污染物的分析研究工作受到世界各国的重视,相关的文献报道较多^[5-8]。我国针对 POPs 在大气中分布特征的研究起步相对较晚,且相对较少。高脂肪食品 PCBs 和 OCPs 的污染直接影响了海产品安全从而危及人类健康,因此,高脂肪含量样品 PCBs 和 OCPs 的快速检测方法一直受到广泛的关注。

现阶段技术条件下对高脂肪含量样品预处理过程中净化阶段主要有固相萃取(SPE),凝胶渗透色谱(GPC)和层析色谱分离法3种常用方法。固相萃取(SPE)过程可分为吸附和洗脱两个部分。在吸附过程中,目标物质被选择性地吸附在吸附床上进行了富集。该方法存在个别组分定量回收不全,分析结果不够稳定,相对标准偏差不稳定的缺点^[9],不能用于萃取沸点高于溶剂脱附温度的不完全挥发性物质或非挥发性物质,应用受到一定限制等缺点^[10]。凝胶渗透色谱(GPC)的核心是一根化学惰性的中空小球填充而

收稿日期:2014-06-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40671166,41371448)

作者简介:宫福强(1978—),男,辽宁大连人,硕士研究生,主要从事环境监测领域研究。E-mail: gongfuqiang2003@163.com

*通信作者:李清波 E-mail: drliqb@gmail.com

成的柱子,样品随流动相流经填料时,大分子物质由于无法进入小球的微孔而导致流经行程比小分子的短,先于流出,分子最小的最后流出。GPC 对于 PCBs、OCPs 等小分子物质的分离效果一般,且系统的设备体积较大,设备成本较高,使用运行成本也较高,难以大范围推广。层析色谱分离法,利用层析色谱分离柱中填料物质吸附待测目标物质,去除杂质,而后使用洗脱液洗脱分离柱,将待测目标物质洗脱出,从而实现从提取液中分离净化出待测目标物的目的。柱层析法虽具有较好的回收率和净化效果,但对于其中一些成分的净化效果不够理想,如有机氯农药(OCPs)中带有极性的甲氧氯和 δ -六六六,回收率会变差,常规改善的途径是加大洗脱剂的用量,或适当增加洗脱剂的极性强度,造成溶剂用量大,分离时间长等缺点^[1]。对于高脂肪含量样品,基质复杂,组织样品中含有色素类物质,需要开发对多数动物组织样品同时有很好的分离效果、使用溶剂量少、分离周期短的分净化方法。

本研究开发的层析色谱分离柱的填料,适用于分离高脂肪含量样品中 PCBs 或 OCPs 的方法。采用不同吸附性质的混合填料,使高脂肪含量样品中的非目标物质吸附于分离柱填料上,使目标物透过分离柱,实现目标物与非目标物(杂质)分离的目的,从而快速、准确地分离高脂肪样品中 PCBs 和 OCPs 混合物,为分离高脂肪含量样品中 PCBs 或 OCPs 提供方法依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器设备

超声仪(KQ-500DE),旋转蒸发仪(EYELA SB-2000,上海爱郎仪器有限公司),氮吹仪(EYELA MG-2200),气相色谱(GC-ECD 5890N,美国 Agilent),DB35-MS 色谱柱(J&W Scientific 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),色谱分离仪(CHRO-400,赛茨科技大连有限公司)。

1.1.2 试剂

石油醚、丙酮、正己烷、二氯甲烷等(均为色谱纯),硅胶(200~300 目),浓硫酸改性硅胶(100~200 目)、无水硫酸钠、中性氧化铝(100~200 目)、佛罗里硅土(60~100 目)。

1.1.3 标品

21 种多氯联苯(PCBs)(Accustandard),22 种有机

氯(OCPs)(Accustandard)。

1.1.4 填料

硅胶-佛罗里硅土(Florisil)混合物 30%~35%、浓硫酸改性硅胶 50%~60%和无水硫酸钠 10%~15%组成;其中硅胶-佛罗里硅土混合物中硅胶与佛罗里硅土的质量比为 1:1,浓硫酸改性硅胶中浓硫酸与硅胶的质量比为 45:55。在上述填料中物质需分别经预处理活化后再按配比混合均匀或用于改性。

1.1.5 样品采集

本研究调查了脊索动物门鱼类样品 4 种(小黄鱼 *Pseudosciaena polyactis*、黑鱼 *Channidae*、鳙鱼 *Aristichthys nobilis*、箭头鱼 *Callionymus beniteguri*);样品采集地点包括辽东半岛海域的营口、旅顺、庄河和锦州 4 个港口,样品采集后用自封袋密封,冷冻保存,直至分析。

1.1.6 仪器分析条件的确定

进样口温度 240 $^{\circ}$ C;检测器温度:300 $^{\circ}$ C;升温程序:80 $^{\circ}$ C 不保持,以 24 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹ 升高到 200 $^{\circ}$ C 保持 1 min,再以 5 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹ 升高到 280 $^{\circ}$ C 保持 13 min;不流进样;载气为高纯氮气,恒流方式 1 mL \cdot min⁻¹。

1.2 方法

1.2.1 鱼脂肪组织中 PCBs 和 OCPs 提取方法

称取小黄鱼脂肪组织样品(样品实验前经冷冻干燥处理)分为实验组 1 和实验组 2,实验组 1 设 8 个平行试验,实验组 2 设 4 个平行试验。各实验组分别加入 5 g 鱼脂肪组织于三角烧瓶中,其中实验组 1 的三角烧瓶中再加入浓度为 100 μ g \cdot L⁻¹ 的 PCBs 或 OCPs 混标溶液 1 mL。实验组 1 和实验组 2 的三角烧瓶中分别加入丙酮/石油醚($V_1/V_2=1:1$)20 mL,在 25 $^{\circ}$ C、超声波提取 15 min 后收集提取液,将提取液通过放有无水硫酸钠的漏斗过滤,收集于三角烧瓶中。再用少量丙酮/石油醚($V_1/V_2=1:1$)溶液冲洗漏斗中无水硫酸钠,重复上述提取过程 3 次,合并所有提取液。将提取液在 60 $^{\circ}$ C 水浴中旋转蒸发浓缩至 1 mL 左右,得待测样品。

1.2.2 鱼脂肪组织中 PCBs 和 OCPs 净化方法

1.2.2.1 仪器方法

仪器方法即采用自主研发的四通道色谱净化仪,工作系统处于密闭状态,可以同时净化 4 个样品^[2]。净化溶剂置于 2 L 棕色试剂瓶中,瓶口密封,防止溶剂挥发。仪器可产生恒定的正压力,将固定体积的溶剂通过导液管压入色谱分离净化柱中。色谱净化柱为长 22.7 cm,直径 10 mm 的玻璃柱,经安装口固定在仪

器内部,上端与导液管相连,下端通过直径为 1 mm 的小孔与收集瓶相连。净化过程中,仪器真空泵产生恒定负压状态,使固定体积的净化溶剂以恒定速率通过色谱净化柱进入收集瓶,快速净化、洗脱目标污染物^[13-15]。

具体操作规程如下:将 3 g 硅胶-弗罗里硅土混合物、5 g 浓硫酸改性硅胶、1 g 无水硫酸钠,依次填充于垂直放置的赛茨四通道色谱分离仪分离柱(分离柱内径为 10 mm,长度为 230 mm,末端放有筛板防止填料漏出)中,其在分离柱中分别形成下层、中间层和上层。干法装柱,装柱时将填料自然放置于分离柱中即可,不需压实。装柱后,负载填料的床直径/床高为 1:16。分离柱上端单次加入 2 mL 正己烷-二氯甲烷(100:0),在洗脱压力 75 kpa 下洗脱,洗脱时间为 47 s,反复洗脱 6~8 次,使分离柱达到平衡。

待分离柱平衡后向分离柱上端缓慢添加 PCBs 或 OCPs 混标溶液 1 mL,用正己烷-二氯甲烷体积比为 100:0 的混合溶液洗脱,洗脱压力为 75 kpa,每次洗脱时间为 70 s,每次加 2 mL 的洗脱液,共收集 8 次洗脱液共计 16 mL 于同一个收集管中;将 16 mL 洗脱液在 60 °C 水浴中旋转蒸发浓缩至 1 mL 左右,用氮气吹干,再加入 1 mL 正己烷溶解后再次用氮气浓缩,反复 3 次后用正己烷定容至 1 mL。

分离鱼脂肪组织中 PCBs 混合物和 OCPs 混合物样品则将提取后得到的各实验组的待测样品分别全部添加至平衡后的分离柱上端,用以上方法分离。

1.2.2.2 常规方法

常规方法即采用柱层析法,分离方法参见 1.2.2.1,其中分离过程为将分离柱垂直夹在铁架台上分离。

1.2.3 测定

将得到的待测样品溶液用气相色谱仪(GC-ECD)测定,并计算 PCBs 混标和 OCPs 混标溶液中各成分的回收率。

1.3 回收率和相对标准偏差计算方法

1.3.1 填料加标回收率和相对标准偏差计算方法

加标回收率计算方法如式(1):

$$\text{回收率} = \frac{\text{净化后样品中目标物的色谱峰面积}}{\text{标准样品中目标物的色谱峰面积}} \times 100\% \quad (1)$$

标准偏差(STD)计算方法如式(2):

$$STD = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad (2)$$

式中: X_i 为单次实验测量值, \bar{X} 为多次实验取的平均值, N 为实验次数。

相对标准偏差(RSD)计算方法如式(3):

$$RSD = \frac{\text{标准偏差}(STD)}{\text{回收率的算术平均值}} \times 100\% \quad (3)$$

1.3.2 样品加标回收率和相对标准偏差计算方法

$$\text{未加标鱼样中目标物色谱峰面积平均值} = \frac{\sum \text{单次实验目标物色谱峰面积}}{\text{空白对照实验次数}} \times 100\% \quad (4)$$

回收率=(加标鱼样中目标物色谱峰面积-未加标鱼样中目标物色谱峰面积平均值)/标准样品中目标物色谱峰面积 $\times 100\%$

STD 计算方法同式(2),RSD 计算方法同式(3)。

2 结果与分析

2.1 PCBs 和 OCPs 常规法

2.1.1 鱼脂肪组织中 PCBs 混合物的分离

从表 1 可知,填料在不使用色谱分离仪的条件下,21 种 PCBs 回收率在 81.3%~104%之间,RSD 小于 8.1%。符合 US-EPA(Method3550,3500b,3500c,3535a,3600c,3620b 等)标准及中国国标(GB/T 9695.10—2008,GB/T 5009.19—2008,GB/T 5009.190—2006 等)要求,能够实现对鱼脂肪组织中 PCBs 的分离净化和杂质(脂肪)起到净化作用,尤其能对脂肪起到消除作用,重现性良好,填料不使用色谱分离的情况下仍能获得良好的回收率,但是较仪器条件下略低。重现性稳定,可以对鱼类组织等高脂肪含量样品中 PCBs 的分离净化。

2.1.2 分离鱼样组织中 OCPs 混合物结果

采用本填料的分离柱在不使用色谱分离仪的条件下分离 22 种 OCPs 化合物,其中 18 种 OCPs 化合物回收率良好,aldrin、isodrin、dieldrin 和 endrin 4 种物质受浓硫酸磺化作用损失严重,回收率较低,不能实现分离目的(表 2)。填料能够对其中 18 种物质起到良好的分离净化效果,回收率在 70.3%~104%之间,RSD 值小于 6.2%,符合 US-EPA(Method3550,3500b,3500c,3535a,3600c,3620b 等)标准及中国国标(GB/T 9695.10—2008,GB/T 5009.19—2008,GB/T 9675—1998 等)。分离柱性质稳定,重现性良好,可以用于鱼脂肪组织等高脂肪含量样品中 OCPs 的分离净化。

2.2 PCBs 和 OCPs 仪器分离法

2.2.1 柱头加标 PCBs 混合物回收分离

从表 3 可知,采用该填料的分离柱分离以上 21 种

表 1 鱼脂肪组织中 21 种 PCBs 平均回收率和相对标准偏差(%)
Table 1 The average recovery and relative standard deviation of 21 PCBs in fish tissue (%)

化合物	平均回收率		相对标准偏差	
	填料加标	样品加标	填料加标	样品加标
PCB8	77.3	87.7	6.2	7.9
PCB18	86.5	81.3	5.7	4.1
PCB28	102	81.9	2.8	6.7
PCB52	101	84.5	7.4	6.4
PCB44	102	85.4	7.0	6.6
PCB77	112	83.8	4.3	6.8
PCB101	115	86.1	5.2	7.3
PCB66	108	83.2	7.7	7.1
PCB126	115	88.7	3.4	6.6
PCB153	117	97.3	2.3	7.4
PCB118	113	88.7	4.1	6.1
PCB138	118	93.6	3.7	8.1
PCB105	115	92.1	5.0	6.4
PCB187	109	90.4	5.1	6.0
PCB128	117	89.8	3.4	5.7
PCB180	120	98.2	5.9	6.1
PCB170	119	94.9	5.4	6.0
PCB195	117	94.1	5.1	6.2
PCB200	110	99.5	5.4	6.3
PCB206	114	104	6.1	5.9
PCB209	115	101	6.2	5.0

表 2 鱼脂肪组织中 22 种 OCPs 平均回收率和相对标准偏差(%)
Table 2 The average recovery and relative standard deviation of 22 OCPs in fish tissue (%)

化合物	平均回收率		相对标准偏差	
	填料加标	样品加标	填料加标	样品加标
hexachlorobenzene	89.2	89.4	5.2	3.2
α-HCH	98.4	81.1	3.4	3.4
γ-HCH	106	102	5.2	1.1
β-HCH	109	100	4.7	1.9
heptachlor	107	83.9	5.9	6.2
δ-HCH	110	90.3	2.3	5.3
heptachlor epoxid	110	89.7	5.4	4.0
o,p'-DDE	109	89.9	4.2	4.4
chlordane	102	92.0	6.0	4.8
endosulfan-1	100	104	4.1	2.3
p,p'-DDE	108	94.3	2.4	1.4
dieldrin	—	—	—	—
p,p'-DDD	97.8	97.4	3.8	5.0
endrin	—	—	—	—
o,p'-DDT	89.1	70.3	5.2	6.2
o,p'-DDD	92.4	87.2	5.9	2.8
endosulfan-2	93.8	100	4.3	2.2
aldrin	—	—	—	—
isodrin	—	—	—	—
p,p'-DDT	95.3	88.8	5.7	3.0
methoxychlor	96.9	92.3	2.0	1.3
mirex	98.2	89.2	3.4	2.8

PCBs 化合物,能够得到良好的分离净化效果,回收率在 96.4%~119%之间,RSD 值小于 8.3%,符合 US-EPA (Method3550, 3500b, 3500c, 3535a, 3600c, 3620b 等)标准及中国国标(GB/T 9695.10-2008,GB/T 5009.19-2008,GB/T 9675-1998 等)。分离柱性质稳定,重现性良好,可以用于含 PCBs 样品的分离净化。

2.2.2 鱼样加标 PCBs 混合物回收分离

从表 3 可知,采用本研究填料的分离柱分离鱼脂肪组织中 21 种 PCBs 化合物,能够得到良好的分离净化效果,回收率在 74.4%~100%之间,RSD 值小于 15%,符合 US-EPA (Method3550, 3500b, 3500c, 3535a, 3600c, 3620b 等)标准及中国国标(GB/T 9695.10—2008,GB/T 5009.19—2008,GB/T 9675—1998 等)。分离柱能够对鱼脂肪组织中 PCBs 起到分离净化作用,并且能够排除鱼脂肪组织中其他物质(脂肪)的干扰作用,实现对 PCBs 化合物的针对性净化分离,重现性良好,可以用于鱼脂肪组织等高脂肪含量样品中 PCBs 的分离净化。PCBs 标准物质和鱼脂肪样品气相色谱图如图 1、图 2 所示。

2.2.3 柱头加标 OCPs 混合物回收分离

从表 4 可知,采用本研究填料的分离柱分离 22 种 OCPs 化合物,其中 18 种 OCPs 化合物回收率良好,aldrin、isodrin、dieldrin 和 endrin 4 种物质受浓硫酸磺化作用损失严重,回收率较低,不能实现分离目的。填料能够对其中 18 种物质起到良好的分离净化效果,回收率在 78.4%~103%之间,RSD 值小于 11%,符合 US-EPA (Method3550, 3500b, 3500c, 3535a, 3600c, 3620b 等)标准及中国国标(GB/T 9695.10—2008,GB/T 5009.19—2008,GB/T 9675—1998 等)。分离柱性质稳定,重现性良好,可以用于鱼类组织等高脂肪含量样品中 OCPs 的分离净化。

2.2.4 鱼样加标 OCPs 混合物回收分离

从表 4 可知,采用本研究填料的分离柱分离 22 种 OCPs 化合物,其中 18 种 OCPs 化合物回收率良好,aldrin、isodrin、dieldrin 和 endrin 4 种物质受浓硫酸磺化作用损失严重,回收率较低。填料能够对其中 18 种物质起到良好的分离净化效果,回收率在 78.3%

表 3 21 种 PCBs 平均回收率和相对标准偏差(%)

Table 3 The average recovery rate and relative standard deviation of 21 kinds of PCBs (%)

化合物	平均回收率		相对标准偏差	
	填料加标	样品加标	填料加标	样品加标
PCB8	96.4	93.2	4.4	2.1
PCB18	106	86.3	8.3	2.3
PCB28	102	91.4	3.2	15
PCB52	119	100	8.2	13
PCB44	100	95.9	1.9	1.0
PCB77	101	74.4	7.3	4.0
PCB101	100	90.3	1.4	10
PCB66	98.9	96.1	1.1	5.3
PCB126	99.3	100	3.4	1.4
PCB153	99.0	96.7	2.2	1.0
PCB118	98.7	86.8	1.5	13
PCB138	98.6	92.2	1.1	3.3
PCB105	99.2	90.1	2.9	13
PCB187	98.5	89.7	2.0	5.0
PCB128	99.4	86.3	2.2	13
PCB180	100	93.2	1.0	5.8
PCB170	98.9	95.6	2.1	3.7
PCB195	98.8	94.1	2.0	1.0
PCB200	100	92.4	1.9	5.4
PCB206	103	99.2	5.4	6.3
PCB209	99.2	87.0	4.2	3.2

表 4 22 种 OCPs 平均回收率和相对标准偏差(%)

Table 4 The average recovery rate and relative standard deviation of 22 kinds of OCPs (%)

化合物	平均回收率		相对标准偏差	
	填料加标	样品加标	填料加标	样品加标
hexachlorobenzene	89.2	87.4	3.1	7.4
α-HCH	95.4	88.8	6.2	10
γ-HCH	94.3	94.7	5.2	8.2
β-HCH	91.8	94.4	7.0	13
heptachlor	78.4	83.1	6.1	6.3
δ-HCH	103	89.2	8.3	4.0
heptachlor epoxid	80.1	78.3	6.7	7.8
o,p'-DDE	89.4	94.1	7.1	5.1
chlordane	87.9	87.3	6.9	6.4
endosulfan-1	94.2	93.1	5.3	4.3
p,p'-DDE	95.4	85.6	13	10
dieldrin	—	—	—	—
p,p'-DDD	98.9	82.3	3.3	4.4
endrin	—	—	—	—
o,p'-DDT	92.1	102	6.4	6.8
o,p'-DDD	91.3	81.3	9.0	6.2
endosulfan-2	98.4	93.2	11	8.1
aldrin	—	—	—	—
isodrin	—	—	—	—
p,p'-DDT	99.1	87.0	5.3	9.4
methoxychlor	95.3	88.2	11	3.1
mirex	97.2	92.9	4.0	8.7

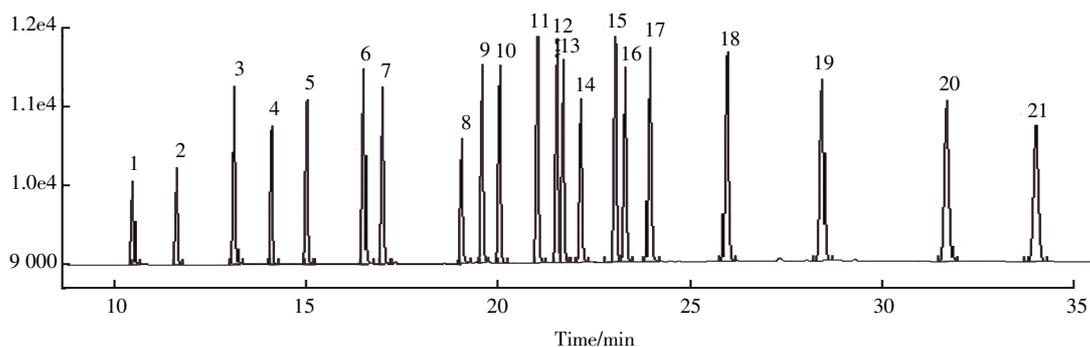


图 1 PCBs 标准样品图谱

Figure 1 Standard spectrogram of PCBs

~102% 之间, *RSD* 值小于 13%, 符合 US-EPA (Method-3550, 3500b, 3500c, 3535a, 3600c, 3620b 等) 标准及中国国标 (GB/T 9695.10—2008, GB/T 5009.19—2008, GB/T 9675—1998 等), 分离柱性质稳定, 重现性良好, 可以用于鱼类组织等高脂肪含量样品中 OCPs 的分离净化。OCPs 标准物质和鱼脂肪样品气相色谱图如图 3、图 4 所示。

2.3 两种分离方法的比较

2.3.1 分离 PCBs 方法比较

选用常规法、仪器法分别对鱼类样品进行净化(图 5), 结果显示, 四通道色谱分离仪净化法相较于层析柱法, 明显缩短了单个样品平均净化时间, 且消耗溶剂的体积最少, 回收率也更高(表 5)。且采用本方法洗脱液对分离柱进行洗脱, 将目标物有选择性地

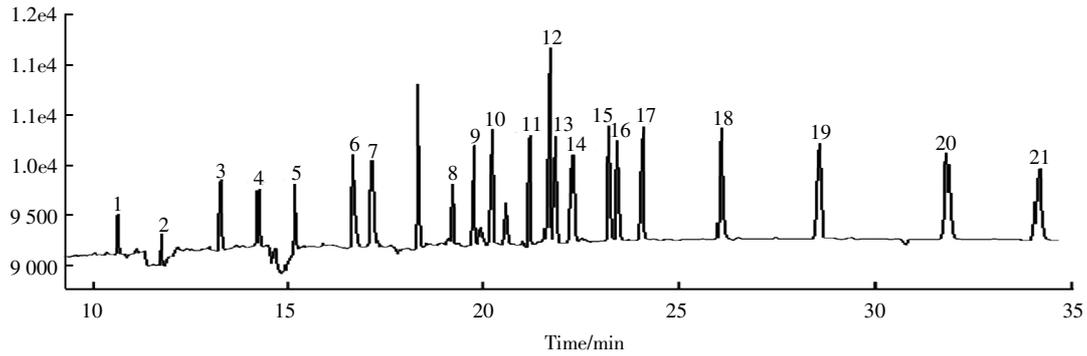


图 2 PCBs 鱼脂肪组织样品图谱

Figure 2 PCBs fat tissue samples spectrogram

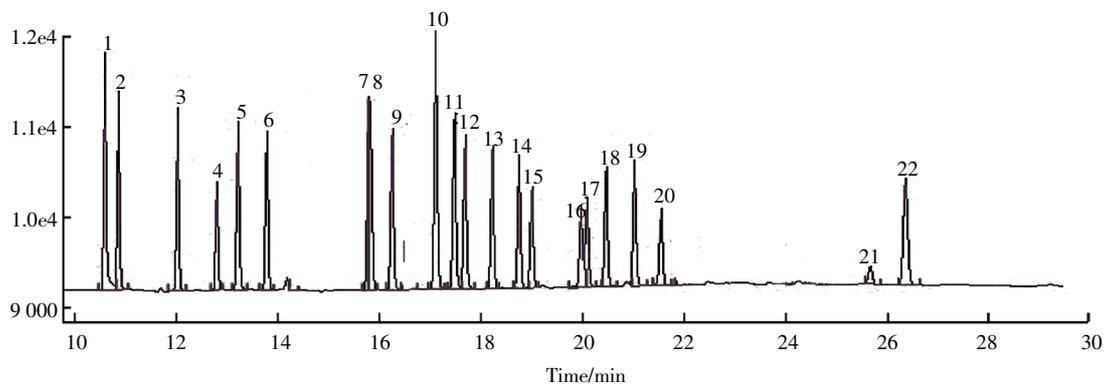


图 3 OCPs 标准样品图谱

Figure 3 OCPs standard spectrogram

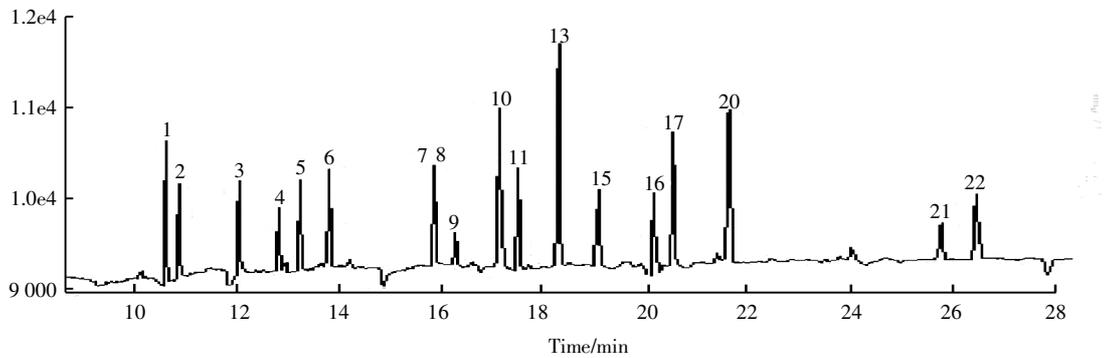


图 4 OCPs 鱼脂肪组织样品图谱

Figure 4 OCPs fat tissue samples spectrogram

洗脱出。同时,酸性改性硅胶可以对样品中的脂肪碳化消除干扰,弗罗里硅土对样品中色素进行吸附,排除干扰,实现了分离柱填料对高脂肪样品中PCBs 或 OCPs 的高选择性分离净化,减少了对干扰物洗脱这一阶段而直接对目标物进行洗脱,提高分离效果和回收率。使用发明的填料及流动相,常规方法下 21 种 PCBs 的基质加标回收率在 81.3%~104%之间,仪器法 21 种 PCBs 的基质加标回收率在 74.4%~100%之

间。仪器法分离 PCBs 回收率较常规法更稳定。

2.3.2 分离 OCPs 方法比较

选用常规法、仪器法分别对鱼类样品进行净化(图 6),结果显示,常规法 OCPs 的基质加标回收率在 70.3%~104%之间,仪器法 OCPs 的基质加标回收率在 78.3%~102%之间。仪器法分离 OCPs 较常规法缩短了净化时间,减少了消耗溶剂和收集的洗脱液体积,且回收率更高。

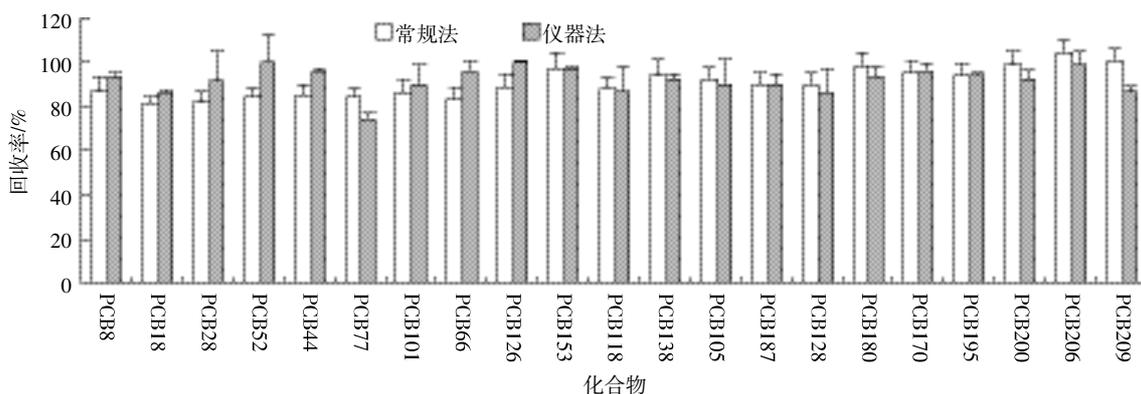


图 5 不同方法下 PCBs 的回收率

Figure 5 The recovery rate of PCBs under different methods

表 5 两种净化方法比较

Table 5 Comparison of two purification methods

净化方法	单个样品平均净化时间 /min	消耗溶剂体积 /mL	收集的洗脱液体积 /mL	净化回收率 /%
柱层析法	>15	40	30	70.3~104
色谱分离仪净化法	≈ 4	16	10	78.3~102

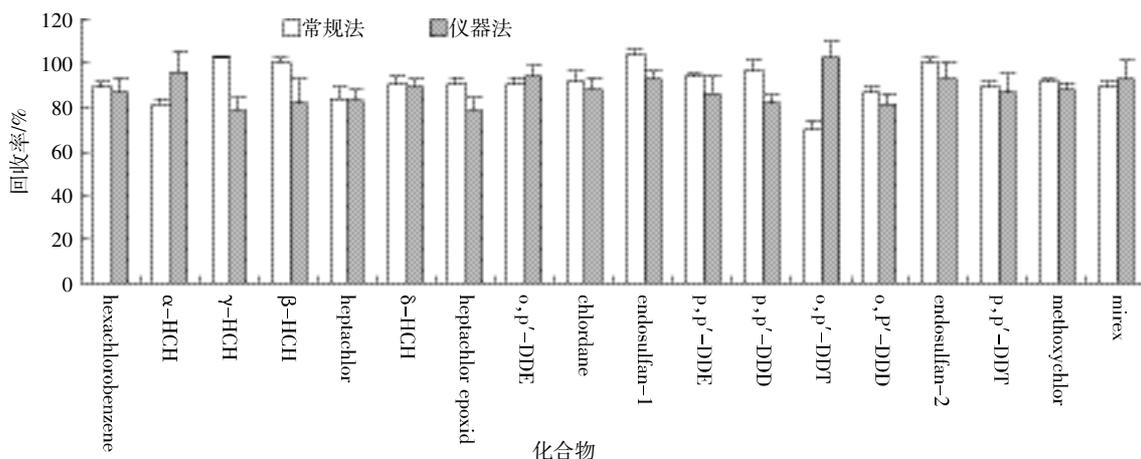


图 6 不同方法下 OCPs 的回收率

Figure 6 The recovery rate of OCPs under different methods

2.4 鱼脂肪组织中 PCBs 的残留情况

由表 6 可见,使用该填料,仪器方法检测辽东半岛海域鱼脂肪组织,其中 21 种 PCBs 共检出 17 种,检出率较高,其中小黄鱼和黑鱼为 PCB187 残留量最高,分别为 40.53、44.37 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;鳙鱼 PCB180 残留量最高,为 10.73 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;箭头鱼 PCB8 残留量最高,为 3.63 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。结果表明该填料能够对其中 21 种 OCPs 化合物起到良好的分离净化效果,可用于鱼脂肪组织 PCBs 残留量的检测。

2.5 鱼脂肪组织中 OCPs 的残留情况

由表 7 可见,使用该填料,仪器方法检测辽东半

岛海域鱼脂肪组织,其中 22 种 OCPs 共检出 14 种,检出率较高,其中小黄鱼 p,p'-DDD 残留量最高,为 67.04 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;鳙鱼、黑鱼、箭头鱼均为 δ-HCH 残留量最高,分别为 90.79、174.62、45.58 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。结果表明该填料能够对其中 22 种 OCPs 化合物起到良好的分离净化效果,可用于鱼脂肪组织 OCPs 残留量的检测。

3 结论

本研究在美国 EPA 方法和现有的 PCBs 和 OCPs 检测方法的基础上,开发了用于分离 PCBs 或 OCPs

表 6 调查区鱼脂肪组织中 PCBs 的残留情况($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 6 The PCBs residues of adipose tissue of fish in investigate sites ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

化合物	小黄鱼	鳙鱼	黑鱼	箭头鱼
PCB8	5.45	1.99	4.67	3.63
PCB18	ND	ND	ND	0.28
PCB28	ND	5.76	6.97	0.68
PCB52	ND	ND	5.04	0.45
PCB44	ND	ND	ND	ND
PCB77	ND	ND	ND	ND
PCB101	0.47	ND	ND	1.05
PCB66	2.14	ND	5.19	0.72
PCB126	ND	0.27	ND	ND
PCB153	ND	3.34	ND	ND
PCB118	0.48	ND	ND	0.68
PCB138	11.36	2.59	7.75	1.06
PCB105	ND	ND	ND	0.76
PCB187	40.53	2.29	44.37	1.15
PCB128	0.33	0.37	2.96	0.86
PCB180	ND	10.73	ND	0.63
PCB170	ND	ND	ND	0.86
PCB195	ND	ND	ND	ND
PCB200	0.51	ND	ND	0.97
PCB206	ND	ND	ND	1.19
PCB209	ND	7.53	9.46	1.35

注:ND 表示样品中 PCBs 含量低于检出限;浓度值均以湿质量计,下同。

的填料,并采用柱层析法和赛茨四通道色谱分离仪法进行层析色谱分离,分离方法具有高效、快速、工艺简单、成本低的特点,符合 EPA 有关方法回收率和相对标准偏差的限定要求。对于动物组织中的 21 种 PCBs 或 18 种 OCPs 均有很好的分离效果和回收率,其成分范围覆盖了目前动物样品中常见的大部分 PCBs 和 OCPs 化合物。PCBs 化合物柱回收率可达 96.4%~119%,对鱼脂肪组织加标回收率可达 74.4%~100%;OCPs 化合物柱回收率可达 78.4%~103%,对鱼脂肪组织加标回收率可达 78.3%~102%。结果表明该填料可用于分离 PCBs 或 OCPs。本研究的方法适用于多种高脂肪含量样品中 PCBs 和 OCPs 化合物的分离与检测。

参考文献:

[1] 汪雨. 土壤和水中有有机氯农药的分析方法研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2006.
WANG Yu. Method for analysis of organochlorine pesticides in soil and

表 7 调查区鱼脂肪组织中 OCPs 的残留情况($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 7 The OCPs residues of adipose tissue of fish in investigate sites ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

化合物	小黄鱼	鳙鱼	黑鱼	箭头鱼
hexachlorobenzene	8.05	0.65	ND	5.34
α -HCH	ND	3.14	ND	2.72
γ -HCH	ND	ND	ND	ND
β -HCH	1.05	2.30	ND	1.97
heptachlor	ND	ND	8.52	ND
δ -HCH	1.71	90.79	174.62	45.58
aldrin	ND	ND	ND	ND
isodrin	ND	ND	ND	ND
heptachlor epoxid	ND	ND	ND	26.60
o,p'-DDE	ND	ND	ND	ND
chlordan	1.37	ND	ND	ND
endosulfan-1	0.58	ND	2.94	ND
p,p'-DDE	0.64	ND	ND	ND
dieldrin	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDD	67.04	30.76	87.06	4.72
endrin	ND	ND	ND	ND
o,p'-DDT	2.18	ND	ND	ND
o,p'-DDD	ND	ND	ND	ND
endosulfan-2	9.36	16.39	36.83	ND
p,p'-DDT	31.90	30.09	65.64	ND
methoxychlor	ND	ND	ND	ND
mirex	53.21	17.17	94.12	ND

water[D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2006.(in Chinese)
[2] 李燕群, 张渝, 钱蜀, 等. 全二维气相色谱-质谱法定性分析土壤中有有机氯农药、酞酸酯和多氯联苯[J]. 分析试验室, 2013(2): 109-113.
LI Yan-qun, ZHANG Yu, QIAN Shu, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry qualitative analysis of organochlorine pesticides, phthalates and polychlorinated biphenyls in soil comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. *Analysis of the Test Chamber*, 2013(2): 109-113.(in Chinese)
[3] 刘祥, 崔进, 佟丽丽, 等. 食品印刷包装材料中多氯联苯的气相色谱-串联质谱法测定及其基质效应探讨[J]. 分析试验室, 2014(1): 30-34.
LIU Xiang, CUI Jin, TONG Li-li, et al. Determination by gas chromatography tandem mass spectrometry and discussion of matrix effects of polychlorinated biphenyls in food's printing and packaging materials[J]. *Analysis of the Test Chamber*, 2014(1): 30-34.(in Chinese)
[4] 李丽君, 王娜, 王海娇, 等. 索氏提取-气质联用同时测定土壤中 7 种多氯联苯[J]. 分析试验室, 2009(S2): 4-7.
LI Li-jun, WANG Na, WANG Hai-jiao, et al. Determination of 7 polychlorinated biphenyls in soil through the method of soxhlet extraction and GC-MS[J]. *Analysis of the Test Chamber*, 2009(S2): 4-7.(in Chinese)
[5] Jaward F M, Farrar N J, Harner T, et al. Passive air sampling of PCBs,

- PBDEs, and organochlorine pesticides across Europe[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(1): 34-41.
- [6] H ayakawa K, Taka tsuki H, Watanabe I, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(5): 343-356.
- [7] Shen L, Wania F, Lei Y D, et al. Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the North American atmosphere[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(2): 434-444.
- [8] Cleverly D, Ferrario J, Byrne C, et al. A general indication of the contemporary background levels of PCDDs, PCDFs and coplanar PCBs in the ambient air over rural and remote areas of the United States[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(5): 1537-1544.
- [9] 姚子伟, 赵冬梅, 马新东, 等. 海水中痕量有机污染物分析前处理技术研究进展[J]. *海洋环境科学*, 2011(3): 447-450.
YAO Zi-wei, ZHAO Dong-mei, MA Xin-dong, et al. Progress in the pretreatment technique of trace organic pollutants in seawater[J]. *The Marine Environment and Science*, 2011(3): 447-450.(in Chinese)
- [10] 曹菱, 王焰新. 环境有机污染物检测的前处理技术的进展[J]. *实验技术与管理*, 2009(3): 228-230.
CAO Ling, WANG Yan-xin. Progress in the pretreatment technique for the detection of organic pollutants in the environment[J]. *Experimental Technology and Management*, 2009(3): 228-230.(in Chinese)
- [11] 董亮, 王秀琴, 张焯, 等. 环境介质中有机污染物分析前处理方法概述[J]. *现代科学仪器*, 2010(5): 120-125.
DONG Liang, WANG Xiu-qin, ZHANG Ting, et al. Pretreatment method of analysis of organic pollutants in environmental media[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2010(5): 120-125.(in Chinese)
- [12] 李清波, 骆永明. 四通通道色谱分析仪[P]. 2004200542365. 2006-08-16.
LI Qing-bo, LUO Yong-ming. Four channel chromatographic separation instrument[P]. 2004200542365. 2006-08-16.(in Chinese)
- [13] Li Q B, Wang X Y, Song J, et al. Seasonal and diurnal variation in concentrations of gaseous and particulate phase endosulfan[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 46: 620-626.
- [14] 隋红, 吴鹏, 宋静, 等. 土壤样品中低浓度滴滴涕分析方法的前处理研究[N]. *分析测试学报*, 2013(11): 1369-1373.
SUI Hong, WU Peng, SONG Jing, et al. Study on the pretreatment analysis method of low concentration of DDT in soil sample[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2013(11): 1369-1373.(in Chinese)
- [15] Field J A, Sierra-Alvarez R. Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls review[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 155(1): 1-12.

欢迎订阅 2015 年《农产品质量与安全》

中国科技核心期刊

主管: 中华人民共和国农业部

主办: 中国农业科学院

支持单位: 农业部农产品质量安全监管局

协办单位: 农业部农产品质量安全中心 中国绿色食品发展中心

承办单位: 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所

主要栏目: 本刊特稿、本刊专稿、政策法规、质量安全监管、无公害农产品、绿色食品、有机农产品、农产品地理标志、农业标准化、检验检测、学科建设与发展、研究与探讨、安全生产技术、地方经验交流、海外博览、农业标准公告、信息与动态等。

读者对象: 与农产品质量安全、农业质量标准和检验检测有关的各级行政管理、科研教学、检验监测、技术推广、生产企业等部门的相关人员。

本刊为双月刊,逢双月 10 日出版。大 16 开本,彩色四封,80 页。全国各地邮局(所)均可订阅,也可直接到本刊编辑部办理订阅手续。邮发代号:82-223。每册定价:10.00 元,全年共 60.00 元。

通讯地址: 北京市中关村南大街 12 号中国农科院质标所《农产品质量与安全》编辑部,邮政编码:100081。

联系电话 / 传真: (010)82106521、82106522 E-mail: aqs@caas.cn

欢迎各界朋友订阅、赐稿和刊登广告