

## 微波萃取气相色谱法测定鱼肉中有机氯残留

郑林<sup>1</sup>, 施泽明<sup>1</sup>, 李佳宣<sup>1</sup>, 林清梅<sup>1,2</sup>, 倪师军<sup>1</sup>

(1. 成都理工大学地球化学系, 成都 610051; 2. 福建省核工业 294 大队, 福州 350013)

**摘要:** 探索测定鱼肉中有机氯的快速、准确和价廉的方法。采用微波萃取技术提取鱼肉中的六六六、滴滴涕, 再利用毛细管气相色谱分离, 微电子捕获检测器检测。8 种有机氯农药回收率在 89.3% - 104.2% 之间, 相对标准偏差均小于 10%。说明准确度与精密度较好, 符合农药残留量分析的基本要求。探索了各成分在不同食性鱼肉中的含量特征, 结果显示: 肉食性鱼类 > 杂食性鱼类 > 草食性鱼类。可见, 有机氯农药随着食物链在生物体内富集。

**关键词:** 微波萃取; 气相色谱; 鱼; 有机氯

**中图分类号:** 0656.31

**文献标识码:** A

有机氯农药 (OCPs) 是一类全球性环境污染物, 是历史上最早大规模使用过的高残毒农药, 使用时间长、用量大。在环境中降解缓慢, 滞留时间长, 有半挥发性和较强的亲脂憎水性, 可沿食物链逐级放大并可在环境中远距离迁移, 使存在于大气、水、土壤内的低浓度 OCPs 物质通过食物链对处于高营养级的生物或人类健康造成损害, 并可通过“蒸馏效应”或“蚱蜢跳效应”转移到地球的绝大多数地区, 导致全球范围的污染<sup>[1-3]</sup>。OCPs 物质对人体产生的主要危害可能是对肝、肾等脏器和神经系统、内分泌系统、生殖系统等有急性和慢性毒性作用, 可表现出对试验动物有致癌性、生殖毒性、神经毒性、内分泌干扰毒性等<sup>[4,5]</sup>。

在生态环境中, 鱼类是食物链中的一个重要环节, 因而准确、快速测定鱼组织中有有机氯农药残留具有重要意义。目前, 测定鱼组织样品中 OCPs 的处理方法较多, 主要有溶剂萃取法、固相萃取法、基质固相扩散法 (MSPD) 及超临界液相萃取法等, 但这些方法存在消耗溶剂量大或分析时间长的缺点<sup>[6]</sup>。本文利用微波萃取、层析柱净化, 大大缩短了样品处理时间, 提高了方法的灵敏度和准确度, 适用于大批量食品和生物样品的分析测定。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

微波萃取仪 (MARS) (美国 CEM 公司); Agilent

7890A 系列气相色谱仪带电子捕获检测器 ( $\mu$ -ECD,  $^{63}\text{Ni}$ ) 配 Agilent B 03.02 工作站 (Agilent USA), 所用色谱柱为 HP-5-19091J-413 石英毛细管柱 (0.32mm  $\times$  0.25 $\mu\text{m}$   $\times$  30m, 甲基硅氧烷)。

无水硫酸钠 (分析纯, 650 $^{\circ}\text{C}$  灼烧 4h 贮于密封瓶内备用, 用时先用正己烷淋洗); 浓硫酸 (优级纯); 丙酮 (分析纯, 天津化学试剂厂); 石油醚 (色谱纯, 天津化学试剂厂); 正己烷 (色谱纯, 天津化学试剂厂, 用  $\text{KMnO}_4$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液和  $\text{KMnO}_4$  -  $\text{NaOH}$  水溶液各洗 3 次, 水洗干燥后精馏备用)。

有机氯农药标准:  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\delta$ -HCH, p, p'-DDE, o, p'-DDT, p, p'-DDD, p, p'-DDT 8 种物质混合标准 (国家标准物质中心), 各化合物质量浓度均为 100.00mg/L, 石油醚为溶剂。

溶剂处理: 由于在环境样品中被测组分的浓度一般都较低, 因此分析中必须十分重视溶剂空白问题。根据我们的实验结果, 普通的分析纯试剂即使经过全玻璃系统重蒸馏后也难以得到满意的结果。在溶剂处理方面主要采取氧化洗涤和精馏方法以除去干扰物质<sup>[7]</sup>。

### 1.2 样品分析

#### 1.2.1 样品处理

用分析天平准确称取 1.000g 鱼肉样, 装入萃取罐。加入 10.0mL 萃取液 (正己烷: 丙酮 = 1: 1), 100 $^{\circ}\text{C}$  萃取 30min 后将上清液倒入离心管。残渣再萃取一次, 以确

收稿日期: 2009-12-02

基金项目: 中国地质调查局“成都经济区城市生态地球化学调查与评价”和国家环保部“汶川特大地震造成矿山破坏对农田土壤污染评估与应对措施”联合资助 (200314200015)

作者简介: 郑林 (1983-), 男, 湖南常德人, 硕士生, 主要从事环境地球化学方面的研究。http://www.cnki.net

保农残完全被萃取出, 最后将 20.0mL 萃取后的溶液用离心机 (4500r/min) 进行离心 5m in, 经无水硫酸钠脱水, 于旋转蒸发器中浓缩。将浓缩液用正己烷定量转移至 10mL 具有刻度试管中定容至 5.0mL, 小心加入 1.0mL 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的硫酸, 振摇 1m in, 以 3000 r/min 离心 10m in, 取上清液至层析柱 (层析液: 正己烷: 丙酮 = 9: 1), 收集洗脱液 (正己烷: 丙酮 = 4: 1), 浓缩, 定容至 1.0mL 于样品瓶中, 待 GC 测试。

1. 2. 2 仪器条件

GC 操作条件: 进样口温度 260℃, 检测器温度 320℃。采用程序升温, 初始温度 80℃, 保持 1m in 后以 10℃ /m in 升至 200℃, 保持 2m in, 4℃ /m in 升至 250℃, 保持 2m in, 10℃ /m in 升至 280℃, 保持 10m in。气体流速: 氮气 60.0mL/m in, 尾吹气 20.0mL/m in, 脉冲不分流进样, 柱流速 3.8mL/m in, 柱压: 8.586Pa。

2 结果与讨论

2. 1 方法性能及指标考察

2. 1. 1 8 种有机氯农药的标准色谱图

8 种有机氯农药 (1000μg/L) 的标准色谱图如图 1 所示, 从图 1 可以看出各化合物实现了有效分离, 图 2 为实际样品中有机氯农药残留的色谱图。

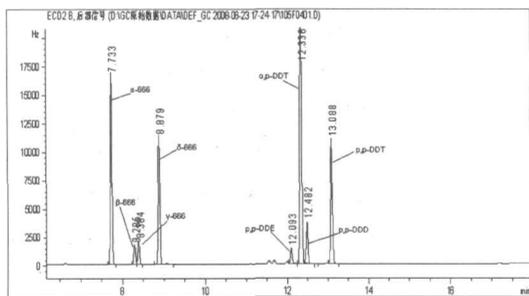


图 1 有机氯农药混合标样色谱图

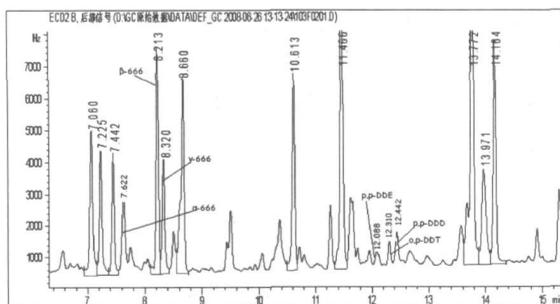


图 2 鱼样中有机氯农药残留的色谱图

2. 1. 2 标准曲线及线性范围

将有机氯混合标样用正己烷溶解配成 10.0mg/L 标准储备液, 保存于 3℃ 冰箱中, 取配好的标准储备液, 用正己烷分别稀释成 5μg/L、50μg/L、100μg/L、1000μg/L, 进样 2μL。根据浓度与峰面积的关系作标准曲线 (见表 1)。

表 1 八种有机氯农药的分析灵敏度

化合物	保留时间 (m in)	曲线方程	相关系数	平均回收率 (%)	标准偏差 (%)	检出限 (μg/kg)
α-666	7.733	y = 193.78x + 919.6	0.999946	89.3	6.4	0.082
β-666	8.285	y = 66.60x + 376.3	0.999979	92.4	5.7	0.075
γ-666	8.384	y = 158.88x + 882.3	0.999938	96.7	3.8	0.091
δ-666	8.879	y = 137.84x + 689.2	0.999942	104.2	4.1	0.113
p,p-DDE	12.093	y = 125.85x + 426.3	0.999974	90.5	5.1	0.078
o,p-DDT	12.376	y = 57.81x + 562.8	0.999875	88.4	6.2	0.055
p,p-DDD	12.482	y = 75.23x - 460.3	0.999965	94.1	4.3	0.076
p,p-DDT	13.088	y = 74.707763x - 1150	0.99959	97.8	3.9	0.081

2. 1. 3 微波萃取回收率实验

微波萃取可以达到常压下使用同样溶剂所达不到的萃取温度。用某一鱼肉样做萃取回收率实验, 结果见表 2。

表 2 微波萃取回收率

成分	回收率 (%)	成分	回收率 (%)
α-666	93	p,p-DDE	86
β-666	97	o,p-DDT	93
γ-666	103	p,p-DDD	89
δ-666	95	p,p-DDT	82

2. 1. 4 加标回收率和精密度

在鱼肉样品中添加 8 种有机氯农药的标准溶液, 每种农药进行 5 次回收试验, 其回收率和相对标准偏差 (RSD) 见表 1, 8 种有机氯农药回收率在 89.3% - 104.2% 之间, 相对标准偏差均小于 10%。符合农残检测的要求。说明准确度与精密度较好, 符合农药残留量分析的基本要求。

2. 1. 5 检出限

在加标鱼肉样品中, 以各目标组分的 3 倍信噪比为检出限 (LOD), 获得该方法的 LOD (见表 1)。

2. 1. 6 定性分析

根据各组分的保留时间进行定性, 各组分的出峰顺序分别为: α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH、p,p(-DDE)、o,p(-DDT)、p,p(-DDD)、p,p(-DDT)。

2. 1. 7 定量分析

用峰面积外标法进行定量分析, 计算方法为:

$$R_i = A_i \times W_s \times V / A_s \times V_i \times G$$

式中:

R<sub>i</sub>—样品中 i 组分农药的含量, mg/kg

A<sub>i</sub>—样品中 i 组分农药的峰面积;

W<sub>s</sub>—样品中 i 组分农药的量, ng

V—样品定容体积, mL;

A<sub>s</sub>—样品中 i 组分农药的峰面积;

V<sub>i</sub>—样品的进样量, μL;

G—样品的重量, g

2. 2 测试结果与分析

不同种类鱼的鱼肉中 8 种有机氯含量, 结果见表 3。

表 3 不同鱼类有机氯残留平均含量

鱼肉	$\alpha$ -666	$\beta$ -666	$\gamma$ -666	$\delta$ -666	$\Sigma$ HCH	$p$ '-DDE	$o$ , $p$ '-DDT	$p$ '-DDD	$p$ '-DDT	$\Sigma$ DDT
鲫鱼 (n= 23)	0.0130	0.1287	0.0093	0.0205	0.1714	0.0439	0.0094	0.0082	0.1620	0.2235
鲢鱼 (n= 6)	0.0316	0.1764	0.0349	0.0759	0.3188	0.0742	0.2144	0.0046	0.0754	0.3687
草鱼 (n= 5)	0.0115	0.0002	0.0111	0.0168	0.0395	0.0454	0.0424	0.0042	0.0099	0.1020
鲤鱼 (n= 12)	0.0186	0.1201	0.0117	0.0161	0.2564	0.0595	0.0845	0.0085	0.1503	0.3028

由表 3可知,从市场上购买的各种鱼中有机氯农药残留量都未超过国家标准  $0.1\text{mg}/\text{kg}$ <sup>[8]</sup>,这说明成都市东郊市场上此类食品是安全的。不同种类鱼体内 8种有机氯农药含量有一定的差异,由高到低依次为:鲢鱼 > 鲤鱼 > 鲫鱼 > 草鱼。

由于鲢鱼为底层肉食性鱼类,污染源排入水中的有机氯主要沉积于水底,加之鲢鱼的食物链长,取食含农药量多的动物性饵料,其体内脂肪成分含量较高,体内容易累积较多的有机氯。鲫鱼和鲤鱼为底层杂食性鱼类,食物链较短,鲤、鲫鱼属中下层鱼类,以浮游生物、底栖动物及水草为食,还可从底泥沉积物中吸收有机物,故体内累积的有机氯较鲢鱼少。以水草碎屑及浮游生物为食的草食性鱼类,如草鱼体内积累的有机氯最少。可以看出,不同鱼类总有机氯含量水平由高到低依次为:肉食性鱼类 > 杂食性鱼类 > 草食性鱼类,有机氯在食物链中有逐级富集的趋势。这种比较结果,符合水生生态系统中占据较高生态位的肉食性鱼类更容易富集持久性有机物的规律,和国内外很多学者研究结果一致。窦薇<sup>[9]</sup>对白洋淀几种不同食性鱼类对六六六、滴滴涕的富集研究显示,草食性鱼体内农药残留量最少,其次是杂食性鱼类,肉食性鱼体内农药残留量最高。鲫鱼(杂食)比草鱼(草食)富集系数高与其食性有关<sup>[10]</sup>。董军<sup>[11]</sup>对珠江三角洲淡水养殖沉积物及鱼体中 DDT 和 PAH 的残留分析同样显示,肉食性鱼鳊鱼和鲮鱼有机物质量分数高于杂食性和草食鱼类。此外,施治<sup>[10]</sup>对天津地区鱼塘水、悬浮物、沉积物和鱼体中的 DDT 研究显示,所测鱼体各器官中  $\Sigma$ DDT 含量均高于鱼肉。

### 3 结束语

(1)建立了用微波萃取与 GC-ECD 联用分析测定鱼肉中六六六和滴滴涕的系统分析方法。结果表明利用微波萃取来提取鱼肉中微量六六六、滴滴涕是快速、有效的。如果很好的控制萃取操作条件,消除在分析过程中本底干扰,正确操作 GC,本法具有很好的准确性及精密度。

(2)对鱼体内有机氯含量进行测试,结果表明,各成分都有检出,说明鱼已受到有机氯农药的污染,但其含量远低于食用卫生标准。鱼体内  $\Sigma$ HCH 和  $\Sigma$ DDT 残留量均未超过我国鱼肉食用卫生标准,但其潜在危险不

容忽视。

(3)几种不同食性鱼类中,草食性鱼体内农药残留量最少,其次是杂食性鱼类,肉食性鱼体内农药残留量最高。可见,有机氯农药随着食物链在生物体内富集。

### 参考文献:

- [1] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants[J]. Environmental Science & Technology 1996, 30: 390-396
- [2] Zhang G, Parker A, House A, et al. Sedimentary Records of DDT and HCH in the Pear River Delta, South China [J]. Environ Sci Technol 2003, 36: 3671-3677
- [3] Beyer A, Mackay D, Mathies M, et al. Assessing the Long-range Transport Potential of Persistent Organic Pollutants [J]. Environ Sci Technol 2000, 34: 699-703
- [4] Tatsuo Endo, Adia Okuyama, Yasutaka Matsubara, et al. Relative Concentrations of Organochlorines in Adipose Tissue and Serum among Reproductive Age Woman [J]. Analytica Chimica Acta 2005, 531(1): 7-13
- [5] Atsushi Matsunaga, Akio Yasuhara. Birth Defects Risk Associated with Maternal Sport Fish Consumption: Potential Effect Modification by Sex of Offspring [J]. Chemosphere 2005, 58(7): 897-904
- [6] 刘晨,陈家玮,杨忠芳.地球化学样品中有机农药残留分析预处理方法新进展 [J].地质通报, 2007, 26(11): 1499-1502
- [7] 李攻科,何小青,熊国华,等.用微波消解气相色谱法测定鱼肉中的有机氯农药 [J].分析测试学报, 1999, 18(4): 5-8
- [8] GB 2763-2005 食品中农药的最大残留限量[S].
- [9] 窦薇,赵忠宪.白洋淀几种不同食性鱼类对六六六、DDT的富集 [J].环境科学进展, 1996, 6(4): 51-56.
- [10] 施治,潘波,何新春,等.天津地区鱼塘水、悬浮物、沉积物和鱼体中的 DDT [J].农村生态环境, 2004, 20(4): 1-5
- [11] 董军,栾天罡,邹世春,等.珠江三角洲淡水养殖沉积物及鱼体中 DDTs 和 PAHs 的残留与风险分析 [J].生态环境, 2006, 15(4): 693-696

(下转第 68 页)

- [3] 史丰华. 贯叶连翘中有效成分的分离纯化工艺及其检测方法的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2005
- [4] 汪茂田, 谢培山, 王忠东, 等. 天然有机化合物提取分离与结构鉴定[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [5] Suen S Y. A comparison of Isotherm and kinetic models for binary solute adsorption to affinity membranes[J]. J Chem Technol Biotechnol 1996 (65): 249-257.
- [6] Kim Y, Kim C, Choi J et al Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method[J]. Environ Sci Technol 2004 (38): 924-931
- [7] Ana G L Sorption of antimony on to hydroxyapatite[J]. Environment Science and Technology 2001 35 (2): 3669-3675
- [8] 孙磊, 王玉蓉, 李维峰. 大孔吸附树脂吸附远志总皂苷的吸附热力学和动力学研究[J]. 北京中医药大学学报, 2006 29(11): 772-775
- [9] 孔凡彬, 徐瑞富, 谢国红, 等. 两种大孔树脂对水溶液中克百威的吸附行为[J]. 山西农业科学, 2007 35(5): 66-69
- [10] 张磊, 徐环昕, 刘坐镇. HZ816大孔树脂对番茄红素的吸附特性研究[J]. 现代食品科技, 2009 25(3): 232-236
- [11] Bell J P, Tsezos M. Removal of hazardous organic pollutants by biomass adsorption[J]. J Water Pollut Control Fed 1987, 59: 191.
- [12] Kunib E, Fusheng L, Yoshihiro A, et al Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water[J]. Wat Res 2001, 35(1): 167.

### Thermodynamic Research on Adsorption of Hypericin on Macroporous HZ8160 Resin

ZHANG Li<sup>1</sup>, LIU Chunxin<sup>2</sup>, FENG Xiuwen<sup>2</sup>, HE Yong<sup>1</sup>, HE Lingxing<sup>1</sup>

(1 School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering Sichuan University of Science & Engineering Zigong 643000 China

2 School of Material and Chemical Engineering Sichuan University of Science & Engineering Zigong 643000 China)

**Abstract** The adsorption thermodynamics of hypericin in solution was studied. Studies indicate that hypericin adsorption onto HZ8160 resin conforms to Freundlich adsorption isotherm equation, with  $n > 1$ ,  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta G < 0$  and  $\Delta S < 0$  which showed that the adsorption process of hypericin on macroporous resin HZ8160 was a spontaneous, exothermic and favourable process which belongs to the physical adsorption.

**Key words** hypericin; macroporous resin; thermodynamics

(上接第 64 页)

### Analysis of Organic Chlorinated Pesticides in Fish by Microwave Extraction / Capillary GC

ZHENG Lin<sup>1</sup>, SHI Zeming<sup>1</sup>, LI Jia-xuan<sup>1</sup>, LI N Qing-mei<sup>1,2</sup>, NI Shi-jun<sup>1</sup>

(1. Department of Geochemistry Chengdu University of Technology Chengdu 610051, China

2 No. 294 Geological Party of Fujian Provincial Nuclear Industry Fuzhou 350013 China)

**Abstract** The aim was to explore the quick, exact and cheap method for detection on fish. The organic chlorinated pesticides (HCHs and DDTs) in fish were extracted by microwave extraction and analyzed by capillary GC with  $\mu$ ECD. The extraction recovery was 89.3% -104.2%, and RSD was less than 10%. Accuracy and precision which were better accorded to the requirements of analysis of pesticide residues. Explored the content characteristics of organochlorine in kinds of fish. The results showed that flesh-eat fish > omnivorous fish > herbivorous fish. Obviously organochlorine pesticides enriched in the organisms body with the food chain.

**Key words** microwave extraction; GC-ECD; fish; organochlorine