

# 水体中有机磷农药分析方法述评

## ANALYSIS METHODS OF OPPS IN WATER: A REVIEW

赵润德<sup>1</sup> 杨桂朋<sup>1</sup> 吴萍<sup>1</sup> 邱旭光<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>中国海洋大学化学化工学院 青岛 266003)

(<sup>2</sup>即墨市环境保护局 即墨 266300)

中图分类号 S912 文献标识码 A 文章编号 1000-3096(2003)06-0042-03

有机磷农药是应用最广的一类农药,其对环境特别是水体的污染已引起高度重视,其测定方法多种多样,本文旨在对各种方法作以综述。

### 1 水体环境中有机磷农药的来源与分布

有机磷等农药喷洒在作物上时一般只有 10%~20%附着,其余大部分残留在土壤和漂浮在空气中,通过降雨、沉降和径流的冲刷而进入地下水、河流、湖泊和海洋,造成水体污染。

相对于内陆的河流湖泊,海洋中的有机磷农药的含量是很低的,但具有重大的意义。大多数的有机磷农药进入水体中,脂溶性强,即使是微量的,对生物体也有影响。有人于 1997,1998 年在墨西哥加利福尼亚海湾的 Ensenada del Pabellon 和 Bahia de Santa Maria 海岸沉物物中检测出的有机磷农药有一六〇五(parathion)、乙拌磷(disulfoton),海水中检测到的除了上两种外还有三九一一(phorate)、乙氨磺酸(famphur),但未在小虾(shrimp)体内发现有有机磷农药的富集。农药的污染是造成该地区养殖小虾大量死亡和致病的主要原因,可能使该地区的生态系统达到了危险的境地<sup>[1]</sup>。

### 2 分析方法

目前常见的的分析方法为色谱法,另外还有化学比色法、薄层分析法。新发展的有酶法(包括酶传感器法)、匈曼反应分光光度法等,常用的为色谱法和酶法。

#### 2.1 气相色谱法

国外应用气相色谱法测定有机磷始于 60 年代,但不是用于环境水体中的农药残留测定,理论上讲,要用于水体,只需换一下提取萃取剂即可。检测器最早用的是火焰光度检测器(FPD)。但 FPD 线性活动范围较窄,为  $10^{-3}$  左右,有时在其它组份(如烃类)的干

扰下,会出现“淬灭”现象。后来相继出现其他的更好的检测器:火焰热离子鉴定器(FID)。杨益林等<sup>[2]</sup>对二者进行了比较实验,证明 FID 和 FPD 均有较好的回收率,都是比较可靠的分析方法,FID 有高灵敏度,稳定性好,最小检测限低的长处,可以在分析较高的样品时使用,而 FPD 可在常规的产品分析鉴别,以及一般的农药残留分析中采用较合适;电子捕获检测器(ECD),对高极性的有机物的灵敏度要高于 FPD<sup>[3]</sup>。李秀兰等<sup>[4]</sup>的实验比较证明 ECD 的检测限要比 FPD 低一个数量级;氮磷检测器(NPD)比 FPD 灵敏度大为提高,定量范围广,动态范围  $10^4$  左右,且具有特效性,对大多数的有机溶剂没有反应,操作简单,不易受干扰。

#### 2.1.1 色谱柱的选择

填充柱现在研究得比较少了,需要配合好担体和填充液,确保好的分离效果。国标 GB3192-91《水质 有机磷农药的测定》标准分析方法和推荐分析方法还都是用的是填充柱。

现在研究较多的是毛细管气相色谱法。像乐果和甲拌磷、对硫磷和马拉硫磷是较难分离的两组化合物,敌敌畏的沸点和上述 4 种的沸点相差很大,在气相色谱法中使用一般填充柱同时完成这 5 种物质分离和鉴定比较困难。周建科等运用了非极性弹性石英毛细管柱,长柱恒柱温操作下可将 5 种物质很好的基线分离。再者对于一些极性较强的有机磷农药,例如甲胺磷、敌敌畏和敌百虫等,常用的填充柱对他们与其他农药的分离效果不甚理想,表现为出峰过快和溶剂峰重叠,或色谱峰有严重拖尾现象。80 年代中期出

第一作者:赵润德,出生于 1978 年,硕士研究生。E-mail: jorende@mail.ouqd.edu.cn

收稿日期:2001-09-06;修回日期:2001-10-10

现的 530  $\mu\text{m}$  的大口径毛细管柱 (普通毛细管柱的内径 0.2~0.32 mm) 则可以很好的分离, 具有毛细管和填充柱的各自优点。与普通毛细管柱相比, 其固定液液膜厚度大大超过普通毛细管柱的液膜厚度, 提高了柱的容量, 于是在实际测定中样品的进样量可接近于一般填充柱, 加快了分析速度。或者这些极性较强的有机磷农药用高效液相色谱分离。

### 2.1.2 萃取操作

经典的方法是液-液萃取法 (LLE)<sup>[5]</sup>。用得较多的萃取剂有三氯甲烷、二氯甲烷和环己烷等。综合来讲, 三氯甲烷的萃取率最高, 用得较多。以有机溶剂萃取有机物含量高的水样时, 易有大量乳状液产生, 常见的破乳方法是加入 NaCl, 增加水相比重, 便于分层。所以测定海水中有机磷农药的含量, 海水的高盐分并不影响<sup>[6]</sup>。但此萃取方法尚存一些问题, 如果水体中的有机磷农药含量极低, 需要采集大量的样品, 前处理工作较繁杂; 大溶剂量时有蒸发, 萃取过程有干扰等。固相萃取法 (SPE) 具有“溶剂用量少、提取速度快、仪器简单、操作方便、固定相高效、高选择性”等特点, 并且易于自动化, 因而近年来国外在这方面的研究很多<sup>[7]</sup>。超临界萃取 (SFE), 固相微萃取 (SMPE) 方法也已经用于环境农药的监测<sup>[8,9]</sup>, SMPE 相比于 LLE, 不使用溶剂, 对全试样进行分析, 注入剂量少, 可重复使用效率高。康跃惠等<sup>[10]</sup>采用商品化 47 mm 固相  $\text{C}_{18}$  萃取盘萃取水中的有机污染物, 以大口径毛细管柱气相色谱法测定水中的有机磷农药, 研究了 10 种有机磷农药的气相色谱分析条件, 对加标回收率和方法的最低检测限等进行了研究。在 13 min 内对 10 种有机磷农药进行了有效的组分分离, 峰形很好, 做到了基线分离, 检出限在  $\text{ng/L}$  水平。SPE 法是当前的热点。

此外, 直接进样技术也研究得较多, 大口径 530  $\mu\text{m}$  弹性石英柱的出现也促进了直接进样的应用。问题的焦点在于大量进样对各种检测器性能有无影响, 长期进水对检测器有无损害。侯定远等实验了直接进水样技术, 以 ECD 和 NPD 检测水中的有机污染物, 与其他方法相比, 优点是准确度大大提高, 测定简便、快速、费用低廉, 避免了由萃取、净化、浓缩等预处理步骤而可能引入的干扰和误差。但是含量低时, 作者还是推荐萃取操作。李秀兰等<sup>[4]</sup>的分析证明直接进样法对 ECD 的性能不产生影响。用乙酸乙酯萃取水中甲基对硫磷及对硫磷与直接进样测定同一水样进行比较, 萃取法的结果仅为直接进样法的 75% 和 63% (一次萃取)。实际上, 对于痕量的有机磷测定, 现在通用 SPE 吸附洗脱分析。通常的液液萃取法, 只一次萃取

也用得很少。

### 2.1.3 进样与载气

气相色谱分析中尤其是毛细管气相色谱, 热不稳定化合物如有机磷农药的测定受到了一定限制。程序升温或冷柱头进样的进样方式能在低温和常温柱上进样, 减少样品的热分解, 但需要配专门的进样口。根据在毛细管气相分析时, 氢气可在较高的流速下保持一定的柱效的特点, 利用常规进样口采用高流速氢气为载气, 缩短待测物在高温进样衬管中的停留时间, 这样就可以减少分解。研究也表明不管是用填充柱还是用毛细管柱, 用氢作为载气的效果都优于用氮作载气。用氢气作载气可在较低柱温下进行分析, 有效地防止热稳定性较差的农药在分析过程中发生的分解, 线性范围也增加。惠普公司的带有电子压力控制 (EPC) 的毛细管分流/不分流进样口, 能够以电子压力编程 (EPP)、恒流 (CF) 恒压和真空补偿等多种方式来控制柱前压。周昱等比较了 EPP 和 CF 两种柱前压控制方式, 表明在选定的色谱条件下, 两种方式的分离效果和所需时间差别不大, 但灵敏度却有相当大的差异。

### 2.1.4 色质联用

气相色谱/质谱联机系统具有毛细管柱气相色谱的高分离效能和质谱能从微量试样中获得化学结构丰富信息的优点, 赵仕林等<sup>[11]</sup>作了 GC/MS 分析方法研究。水样经萃取后低温浓缩残留物, 用 GC/MS 联用仪以 SIM 方式测定。不仅可同时对多种有机磷农药残留物进行定性和定量, 而且对具有色谱峰重叠的不同组分也可进行分析和测定, 选择具有特征性高、质量数高、对称性高且稳定性好的非基峰离子作为定量依据, 消除了重叠干扰。前面所介绍的大口径毛细管色谱实际上对于大部分难分离的农药组分可以很好的分离鉴定, 气相色谱联用技术并未得到广泛的应用, 为了检测难分离的组分, 高效液相色谱联用的较多。

袁东星<sup>[12]</sup>等研究了毛细管电泳 GC-FPD 测有机磷农药方法。毛细管电泳 (CE) 技术分离效率高, 分析时间短, 进样量少, 只是因为检测手段的不足而在其他方面受到限制。此研究中毛细管电泳的接地电极接口采用的是毛细管裂缝处裹醋酸纤维膜的方法, 而毛细管电泳和火焰光度检测器接口借用气相色谱的进样口, 使火焰光度检测器作为毛细管电泳的在线检测器。在线检测是当前检测工作的研究方向。

## 2.2 高效液相色谱法

几乎所有的 GC 能够分析的有机磷农药, HPLC 也能够分析并且比 GC 法易于实现。徐炜<sup>[13]</sup>用高效液相色谱, 双波长检测器检测, 可以在 6 min 内实现 6 种

有机磷和 2 种氨基甲酸酯类农药的同时分离测定,方法简单快速,灵敏度高。针对 GC/MS 分析存在的热分解和气相色谱柱上的吸附不足,潘元海等<sup>[14]</sup>采用了高效液相色谱/质谱分析方法。HPLC 与 SPE 联用,将 HPLC 分离热不稳定,强极性或难挥发有机物的优点和质谱的高灵敏度、高选择性结合起来,对不适用于 GC/GC/MS 分析测定的有机磷农药如敌敌畏、敌百虫等的鉴定显示了其独特的优越性。国外运用预先富集色谱柱进行预富集,通入洗脱液,将富集的样品洗脱下来,进入色谱柱检测。预先富集色谱柱的重复使用大大加快了分析速度,而且在进行液相色谱分析之前,并不需要对其进行干燥,这一点是气相色谱中用 SPE 富集,在线或非在线检测所达不到的。

结合固相萃取(SPE)技术,国外已经实现地下水中 ng/L 量级的残留量的 HPLC/APCIMS(高效液相色谱/大气压化学电离质谱)鉴定分析。潘元海等<sup>[15]</sup>设计在一根 5 cm 长的反相液谱短柱上实现了 6 种有机磷农药混标的 HPLC/APCIMS 同时正负离子快速分析。在选择离子监测(SIR)方式下,二嗪农和噻硫磷的检出限可低到 0.09 ng 和 0.1 ng。质谱中的源内碰撞诱导解离(CID)技术,可以获得待测化合物的碎片离子谱,通过选择合适的锥体电位,不但获得了化合物的原子量信息,而且得到具有结构特征的碎片离子,增加了结构信息,这使得在定性未知化合物时成为可能。

应用短柱(5 cm)HPLC/APCIMS 进行有机磷农药分析是一种新型技术,在国外已得到了广泛的应用,将 HPLC 和 APCIMS 的优点结合在一起,在快速鉴定热不稳定、较强极性有机磷农药方面较 GC/GC/MS 以及 HPLC/UV 法具有明显优势。HPLC/MS 虽能连续测定多组分混合物,但仪器昂贵,测试费用高,难于适应环境检测和环境科研中大批样品的测定。

### 2.3 酶法与传感器法

酶法测定快速,大部分酶法基于胆碱酯酶被有机磷农药抑制的原理。所用的胆碱酯酶需从马等动物体中或血液中提取,相继有人对此进行改进。韩承辉等<sup>[16]</sup>研究快速测定水中有机磷农药的植物酯酶片和底物片,价格低,易获取,稳定性好。为了进行现场和在线监测,各种各样的酶电极、晶体传感器研制成功。传感器法使用的酶电极用胆碱酯酶膜固定于银基汞膜电极上制成。由伏安曲线建立电流值与农药浓度的定量关系。另外还有测电压的,如曹玲<sup>[17]</sup>的胆碱酯酶活性测定仪。乙酰胆碱在乙酰胆碱酯酶的作用下水解,水解产物的活度变化与电极电压之间符合能斯特公式,生物电化学传感器(BET)可以把此两个量进行转化。指示电极和参比电极之间的电压信号经 8031

单片机转换显示,作出标准浓度工作曲线,未知的浓度就可以比较测定。不用单片机,也有用氢离子敏场效应管( $H^+$ -ISFET)的。可用于测定有机磷农药的 Rainia 电位型传感器<sup>[18]</sup>的突出优点是形成了带有大孔的膜表面,使基质容易渗透,所固定的酶具有广泛的 pH、温度、离子强度适应性。传感器法的灵敏度非常高,对某些强抑制剂(如对硫磷)来说,检测下限可达到  $1 \times 10^{-12}$  mol/L。但酶电极寿命较短,用离子选择性电极跟踪溶液中的酶化学反应是一个注意的方向,如唐闻涛等<sup>[19]</sup>研制的直链烷基苯磺酸盐 PVC 膜酰胆碱电极。酶法不能分辨有机磷农药的种类,但因方法简单,仪器便宜,可现场快速测定。生物传感器利用生物分子的催化作用或特异性结合来检测物质,具有灵敏、快速、选择性高、一般不须对样品进行预处理、适合现场和在线监测等许多优点。但是酶膜的机械强度问题、固定问题、稳定性问题没有得到根本性的解决。

不仅有酶传感器,生物传感器是由分子识别元件(酶、抗体、受体、细胞及组织器官等)与信号转换器(电极、半导体、光导纤维、压点晶体及表面声波、热敏电阻等)结合在一起的装置。刘展眉等<sup>[20]</sup>的压电检测法,利用的是晶体压点现象,存在的问题是线性范围较窄,涂着材料的灵敏度,选择性不够好。

生物传感器法测定方式多样化,灵敏度高,仪器自动化程度高,响应时间短,野外适应能力强。方法的选择性有限和生物材料的失活两大难题阻扰着传感器的市场化。越来越多的科研人员在这方面做着改进,但目前来讲,生物传感器法还是难以取代色谱法的地位。

### 3 小结

综上所述并加以比较,在经济实用,适合多种有机磷农药分离检测方面,色谱法为好,且已经发展成熟,最常用;在快速准确现场测定,不追求样品的分离方面,酶传感器法更胜一筹,且正不断地完善。两种方法有各自的优缺点,国内由于仪器及技术水平的限制,研究各种有机磷农药的不同的色谱分析条件的很多。国外现已侧重于快速准确的新的酶电极的研制,配合电子自动化技术,使测定越来越方便准确。而国内这方面做的创新工作很少。

### 参考文献

- 1 Guillermo G R, Cecilio V L, Guadalupe L A. Environmental condition and pesticide pollution of two coastal ecosystems in the gulf of California, Mexico. *Ecotoxicogy and Environmental Safety*, 1999, 44: 280-286

- 2 杨益林. 火焰热离子鉴定器同时测定 7 种有机磷农药残留量. 广西科学, 1996, 3(4): 12-14
- 3 国家环保局《水和废水监测方法》编委会. 水和废水监测方法. 北京: 中国环境科学出版社. 1989. 399-401
- 4 李秀兰, 高凤霞, 侯定远. 气相色谱法测定水中有机磷农药. 环境监测管理与技术, 1997, 9(5): 26-29
- 5 虞云龙, 陈鹤鑫, 樊德方. 快速净化法测定水、土壤中的有机磷和农药. 矿物岩石地球化学通报, 1996, 15(4): 263-266
- 6 孙 耀, 杨琴芳. 养殖海水中有机磷农药的毛细管气相色谱分析. 海洋环境科学, 1996, 15(4): 48-51
- 7 Viana E, Redondo M J, Font G. Disks versus column in the solid-phase extraction of pesticides from water. J Chromatography A, 1996, 733(1-2): 267-274
- 8 Beltran J, Lopez F J, Cepria O. Solid-phase microextraction for quantitative analysis of organophosphorous pesticides in environmental water samples. J Chromatography A, 1998, 808(1/2): 257-263
- 9 Choudhury T K, Gerhardt K O, Mawhinney T P. Solid-phase microextraction of nitrogen-and phosphorous-containing pesticides from water and gas chromatographic analysis. Environ Sci Technol, 1996, 30(11): 3 259-3 265
- 10 康跃惠. 固相萃取法测定水源水中的有机磷农药. 中国环境科学, 2000, 20(1): 1-4
- 11 赵仕林. 水中 27 种有机磷农药 GC/MS 分析方法研究. 四川师范大学学报, 1997, 20(6): 70-79
- 12 袁东星. 毛细管电泳和火焰光度检测器的联用研究. 分析化学, 1998, 26(4): 378-382
- 13 徐 炜. 高效液相色谱法测定环境水体中 8 种农药残留量. 环境与健康杂志, 2000, 17(6): 362-363
- 14 潘元海. 水中痕量有机磷农药的高效液相色谱/质谱分析. 环境科学进展, 1999, 7(1): 32-40
- 15 潘元海, 金 军, 蒋 可. 高效液相色谱/大气压化学电离质谱快速分析水中痕量有机磷农药. 分析化学, 2000, 28(6): 666-671
- 16 韩承辉. 快速测定水中有机磷农药方法的研究. 环境化学, 2000, 19(2): 187-189
- 17 曹 玲. 胆碱酯酶活性检测仪的研制. 武汉汽车工业大学学报, 1997, 19(5): 52-55
- 18 李元光, 罗 毅. 生物传感器在有机磷农药及神经性毒剂检测中的应用. 化学传感器, 1997, 17(3): 161-170
- 19 唐闻涛, 陈梅英. PVC 膜苯甲酰胆碱药物电极的研制与应用. 衡阳医学院学报, 1996, 24(3): 211-212
- 20 刘展眉. 有机磷农药的压电检测法的研究. 华南师范大学学报, 1998, 3: 35-38

(本文编辑:张培新)