

# 用气相色谱法同时测定海洋沉积物中 666, DDT 和多氯联苯\*

张添佛 徐贤义 古堂秀

(中国科学院海洋研究所)

666, DDT 和多氯联苯 (PCBs) 是海洋沉积物中的重要污染物质。在常规分析中, 虽然氯化烃农药和 PCBs 一起被提取, 但因一些 PCBs 峰的保留时间与一些氯化烃农药峰的保留时间相同, 故不能同时用气相色谱测定。关于分离测定氯化烃农药和 PCBs, 近年来国外已有一些文献报道<sup>[3,7,13,14]</sup>, 其方法一般使用两个层析柱, 操作麻烦而且费时。

作者在上述方法的基础上, 进一步研究了沉积物样品共提物的净化和分离条件, 从而建立一个较为简便的方法。本法用石油醚 (30—50°C 馏分)-丙酮提取沉积物中的氯化烃农药和 PCBs, 用无水硫酸钠-弗罗里土-氧化铝-硅胶混合层析柱一次净化和分离, 然后用石油醚洗脱 PCBs, 用 30% 乙醚-石油醚洗脱氯化烃农药, 得到较为满意的结果。

## 一、装置和试剂

### 1. 仪器装置

Perkin-Elmer F-17 气相色谱仪; <sup>63</sup>Ni 电子捕获检测器; 层析柱 (50cm × 0.9cm); 三球浓缩装置。

### 2. 试剂和材料

各种农药标准——99%, 用处理过的丙酮配制成 20ng/μl 标准液; 多氯联苯标准——Aroclor 1254, 用处理过的丙酮配制成 60ng/μl 的标准液, 在冷暗处保存; 丙酮——分析纯, 用全玻分馏器分馏两次; 石油醚——分析纯, 分馏两次, 取 30—50°C 馏分; 乙醚——分析纯, 分馏两次; 玻璃棉——用处理过的正己烷在索氏提取器提取 12 小时, 在 200°C 加热 12 小时, 硅烷化处理; 无水硫酸钠——分析纯, 用处理过的正己烷在索氏提取器提取 24 小时, 并在 350°C 加热 12 小时, 用磨口棕色瓶在干燥器保存; 中性氧化铝——分析纯, 在 600°C 加热 4 个小时, 冷却后用 5% 重量的、去有机物的蒸馏水振动 30 分钟, 局部去活化, 在密封条件下保存; 弗罗里土——在 600°C 加热 4 小时, 冷却后用 5% 重量的、去有机物的蒸馏水局部去活化, 在密封条件下保存; 硅胶——在 350°C 加热 8 小时, 在 130°C 加热 12 小时, 用 3% 重量的、去有机物的蒸馏水局部去活化, 在密封条件下保存。

### 3. 气相色谱条件

色谱柱——2m × 3.2mm (内径) 环形玻璃柱; 载体——Chromosorb W AW DMCS

\* 中国科学院海洋研究所调查报告第 1021 号。  
本工作是在纪明侯教授指导下完成的, 特此致谢。  
收稿日期: 1982 年 9 月 10 日。

80—100 目; 固定液——1.5%OV-17 + 1.95%QF-1; 载气——高纯氮气; 流速 80ml/min; 柱温——200℃; 注入口温度——250℃; 检测器温度——250℃。

## 二、实验操作

### 1. 样品的处理和提取

沉积物样品用采泥器取样, 除去石砾、贝壳和粗大的有机物, 冰冻干燥或在盖下空气干燥。用研钵捣碎, 在铝箔中保存。

称取 10.00g 样品, 加入到 100ml 的锥形瓶中 (具有磨口玻璃塞), 加入 10ml 丙酮, 振摇 10 分钟, 加入 10ml 石油醚 (30—50℃ 馏分) 重新振摇 20 分钟, 静止过夜。把萃取液倾入试管内, 再加 10ml 石油醚到锥形瓶中 (重复三次上述操作), 将合并的萃取液在三球浓缩装置中浓缩至 1ml。

### 2. 样品的脱水、净化、分离和浓缩

在一根长 50cm, 内径 0.9cm 层析柱下端填小量玻璃棉, 依次加入 8g 硅胶, 1g 中性氧化铝, 1g 弗罗里土和 1g 无水硫酸钠。装好的层析柱用 40ml 石油醚预洗, 当液面到无水硫酸钠层顶部时, 加入浓缩的萃取液, 并用 1ml 石油醚洗容器, 重复洗三次。当液面到无水硫酸钠层顶部时, 加 60ml 石油醚 (30—50℃ 馏分) 以重力流速洗脱, 弃去前面 10ml, 收集后面 50ml, 该洗脱液包含 PCB<sub>s</sub> 和 P, P'-DDE。再加 100ml 乙醚-石油醚 (30:70) 以重力流速洗脱, 洗脱液包含氯化烃农药, 将洗脱液用三球浓缩装置依次在 40℃, 50℃ 和 60℃ 的水浴中蒸发至干。准确加入 0.2ml 苯, 充分混合后, 立即注入色谱仪, 分别测定 PCB<sub>s</sub> 和氯化烃农药。

用去氯化烃的沉积物作回收实验, 操作同前。666 和 DDT 用校准曲线法定量; PCB<sub>s</sub> 用 5 个峰高和定量。

## 三、结果和讨论

666, DDT 和 PCB<sub>s</sub> 的分离实验, 是用 666, DDT 及它们异构体的标准和 Aroclor1254, 在混合层析柱 (1g 无水硫酸钠, 1g 弗罗里土, 1g 氧化铝和 8g 硅胶) 中进行。分别用石油醚和乙醚-石油醚 (30:70) 以重力流速洗脱。从层析柱分离的色谱图可看出, 绝大部分的 PCB<sub>s</sub> (包括 P, P'-DDE) 在 20—60ml 的石油醚洗脱馏分, 666, DDT 及其异构体在乙醚-石油醚洗脱馏分。分离的结果是满意的。

表 1 表示加 666, DDT 和 PCB<sub>s</sub> 标准的沉积物 (去氯化烃), 经过实验全过程 (包括样品处理、提取、净化、分离和浓缩) 的回收率。Teichman<sup>[3]</sup> 方法中对氯化烃农药和 PCB<sub>s</sub> 的回收范围是 68.2—100%, 本法的回收范围是 53.3—87.0%。本法的回收率偏低。用本法同时测定沉积物中 666, DDT 和 PCB<sub>s</sub> 的结果见表 2。

上述结果表明, 这种混合层析柱不但能很好地净化样品, 而且能有效地一次分离 666, DDT 及其异构体和 PCB<sub>s</sub>。由于净化和分离一步完成, 可使操作简便和缩短分析时间。

国外报道的沉积物常规分析方法中, 常用湿法萃取, 样品要先加 10—20% 的水混合后, 再用有机溶剂萃取, 溶剂浓缩使用 KD 浓缩装置。本文则采用干法, 从沉积物中提取

氯化烃农药和 PCBs 是用丙酮-石油醚, 萃取溶剂分开加入。因丙酮是亲水性的有机溶剂, 能渗透到沉积物里, 破坏沉积物和有机质的聚合, 使样品呈现完全分散状态, 再加入石油醚, 这样有利于萃取沉积物中的氯化烃农药和 PCBs。由于本法使用低沸点的石油醚, 空白较易降低, 浓缩时不需要使用

表 1 666, DDT 和 PCBs 的回收率\*

名 称	平均回收率(%)
$\alpha$ -666	53.3
$\gamma$ -666	59.5
$\beta$ -666	77.4
$\delta$ -666	87.0
P,P'-DDE	77.9
O,P'-DDT	74.3
P,P'-DDD	80.3
P,P'-DDT	60.8
PCBs	82.0

\* 分析用的 666 和 DDT 的浓度为 4ppb, PCBs 浓度为 30ppb; 回收率为 5 次回收实验平均值。

表 2 沉积物中 666, DDT 和 PCBs 的测量结果\*

名 称	平均浓度 (ppb)	标准偏差 (ppb)
$\alpha$ -666	2.10	$\pm 0.19$
$\gamma$ -666	0.52	$\pm 0.04$
$\beta$ -666	11.40	$\pm 1.93$
$\delta$ -666	0.37	$\pm 0.05$
P,P'-DDE	0.14	$\pm 0.02$
P,P'-DDD	0.27	$\pm 0.01$
P,P'-DDT	0.21	$\pm 0.04$
PCBs	14.19	$\pm 2.24$

\* 5 个样品, 25 次测量。

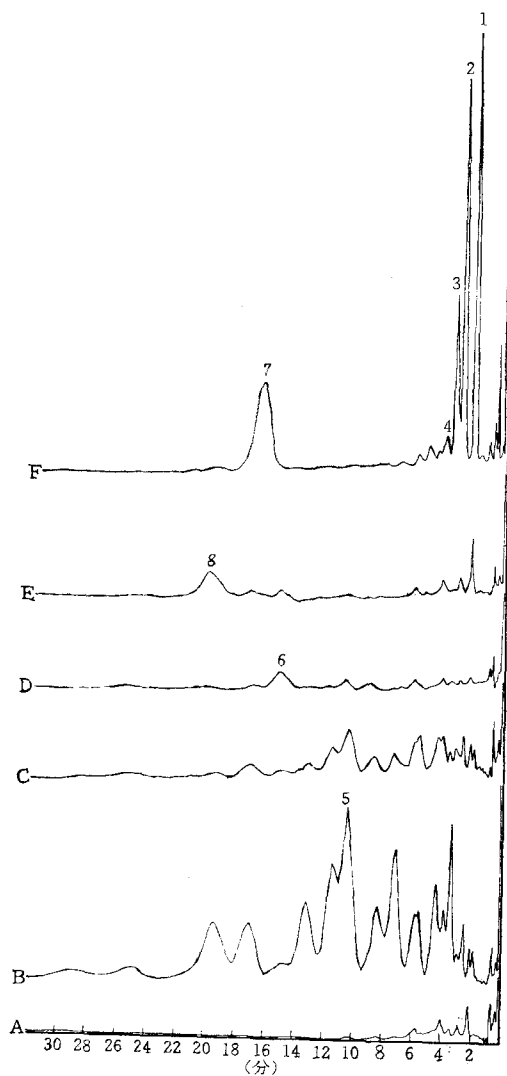


图 1 混合层析柱分离的色谱图

A. 馏分 1, 10ml 石油醚; B. 馏分 2, 25ml 石油醚; C. 馏分 3, 25ml 石油醚; D. 馏分 4, 25ml 乙醚-石油醚 (30:70); E. 馏分 5, 25ml 乙醚-石油醚 (30:70); F. 馏分 6, 50ml 乙醚-石油醚 (30:70)。峰 1 为  $\alpha$ -666; 峰 2 为  $\gamma$ -666; 峰 3 为  $\beta$ -666; 峰 4 为  $\delta$ -666, 峰 5 为 P,P'-DDE; 峰 6 为 O,P'-DDT; 峰 7 为 P,P'-DDD; 峰 8 为 P,P'-DDT; 馏分 2 和馏分 3 的峰为 PCBs。

KD 浓缩装置, 而用简单的三球浓缩装置就可在低温下完成。既简便又可减少样品的丢失。

本法前处理使用的装置和设备较为简单, 净化和分离步骤一次完成, 这对于海洋环境监测和海上调查是方便可行的。

## 参 考 文 献

- [1] 日本分析化学会関東支部编, 1972。公害分析指针。共立出版株式会社。10: 45—56。
- [2] Ahling, B. and S. Jensen, 1970. Reversed liquid-liquid partition in determination of polychlorinated biphenyl (PCBs) and chlorinated pesticides in water. *Anal. Chem.* 42: 1483—1486.
- [3] Armour, J. A. and Y. A. Burke, 1970. Method for separating polychlorinated biphenyls from DDT and its analogs. *J. AOAC.* 53: 761—768.
- [4] Aue, W. A., 1977. Choice of detectors and columns for the analysis pesticides by GLC. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 5: 1—24.
- [5] Basturk, O., M. Dogan, I. Salihoglu et al., 1980. DDT, DDE and PCB residues in fish crustaceans and sediments from the eastern Mediterranean coast of Turkey. *Mar. Poll. Bull.* 17(7): 191—195.
- [6] Chau, A. S. Y. and L. J. Babjak, 1979. Column chromatographic determination of mirex, phtomirex and polychlorinated biphenyls in lake sediments. *J. AOAC.* 68(1): 107—113.
- [7] Coburn, J. A., I. A. Valdmanis and A. S. Y. Chau, 1977. Evaluation of XAD-2 for multiresidue extraction of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls from natural waters. *ibid.* 60(1): 224—228.
- [8] Furr, A. K., A. W. Lawrence, S. S. C. Tong et al., 1976. Multielement and chlorinated hydrocarbon analysis of municipal sewage sludges of American cities. *Environ. Sci. Technol.* 10: 683—687.
- [9] Leoni, W., G. Puccetti, A. M. Dovidio et al., 1976. The use of Tenax for the extraction of pesticides and polychlorinated biphenyls from water. II. Tests with artificially polluted and natural waters. *J. chromatogr.* 125: 399—407.
- [10] Menasveta, P. and V. Cheevapanapiwat, 1981. Heavy metals, organochlorine pesticides and PCBs in green mussels, mullets and sediments of river mouths in Thailand. *Mar. Poll. Bull.* 12(1): 19—25.
- [11] Shaw, G. R. and D. W. Connell, 1980. Polychlorinated biphenyls in the brisbane river estuary, Australia. *ibid.* 11(12): 356—358.
- [12] Stimac, R. M., 1979. Rapid florisil clean-up method for analysis of chlorinated pesticide residues. *J. AOAC.* 62(1): 85—88.
- [13] Teichman, J., A. Bevenue and J. W. Hylin, 1978. Separation of polychlobiphenyls from chlorinated pesticides in sediment and oyster samples for analysis by gas chromatography. *J. Chromatogr.* 151: 155—161.
- [14] Wells, D. E. and S. T. Johnstone, 1977. Method for the separation of organochlorine residues before gas-liquid chromatographic analysis. *ibid.* 140: 17—28.
- [15] West, R. H. and P. G. Hatcher, 1980. Polychlorinated biphenyls in sewage sludge and sediments of the New York bight. *Mar. Poll. Bull.* 11(5): 126—129.

**GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHIC SIMULTANEOUS  
DETERMINATION OF BHC, DDT  
AND PCBs IN SEDIMENTS\***

Zhang Tianfu, Xu Xianyi and Gu Tangxiu

*(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)*

ABSTRACT

A method for the detection of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments is described. The method involves quantitative extraction of sediments with acetone-petroleum ether (30—50°C fraction). The pesticide and PCBs residues are followed by cleanup with an anhydrous sodium sulfate-florisil-alumina-silica column chromatography, and elution with petroleum ether and 30% mixtures of ethyl ether-petroleum ether. Compounds are quantitated by gas chromatography using a  $^{63}\text{Ni}$  electron-capture detector.

This study presents a sensitive and reliable procedure for the determination of BHC, DDT and PCBs in sediments.

---

\* Contribution No. 1021 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.