

测定文蛤中 666 和 DDT 残留量的 快速、简易方法*

张添佛 古堂秀 徐贤义

(中国科学院海洋研究所)

生物样品中有机氯农药的测定,已有很多报道^[1,2,4-6]。本文提供一个快速、简易的测定方法,用较少的样品和药物即可得到较满意的结果。

一、试验部分

1. 仪器装置

实验使用了 Perkin-Elmer F-17 气相色谱仪(带 Ni^{63} 电子捕获检测器)、层析柱(15 厘米×1 厘米)、三球浓缩装置(如图 1 所示)和高速组织捣碎器。

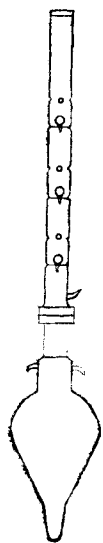


图 1 三球浓缩装置

2. 试剂和材料

(1) 各种农药标准——纯度 99%,用重蒸丙酮配成 100ng/10 μ l 标准液;(2) 丙酮——分析纯,用全玻分馏器分馏两次;(3) 石油醚——分析纯,2 次分馏,取 30—50℃ 馏分;(4) 正己烷——分析纯,处理方法同丙酮;(5) 异辛烷——分析纯,处理同丙酮;(6) 无水硫酸钠——分析纯,用纯化的正己烷在索氏提取器中提取 12 小时,并在 350℃ 加热 12 小时。在密封容器中保存;(7) 玻璃棉——处理同无水硫酸钠;(8) 去有机物的蒸馏水——重蒸馏水通过 XAD-2 树脂柱;(9) 中性氧化铝——分析纯,在 600℃ 活化 8 小时,冷却后,加 5% 重量的去有机物的蒸馏水,振摇 30 分钟,保存于密闭容器中;(10) 弗罗里土——60—100 目,在 650℃ 加热 8 小时,在 130℃ 加热 8 小时,冷却后,加 5% 重量的去有机物的蒸馏水部分去活化;(11) 玻璃器皿用洗衣粉充分洗净,自来水冲洗,再用热铬酸洗液洗,自来水冲洗,再用去有机物的蒸馏水冲洗三次,然后在 300℃ 烘 4 小时,最后用丙酮冲洗;(12) 色谱柱充分洗净后,作硅烷化处理。

3. 气相色谱条件

(1) 色谱柱——2 米×3.2 毫米(内径)环形玻璃柱;(2) 载体——Chromosorb W AW DMCS80—100 目;(3) 固定液——1.5%OV-17+1.95%QF-1;(4) 载气——高纯氮(99.99%);(5) 柱温——200℃;(6) 注入口温度——250℃;(7) 检测器温度——

* 中国科学院海洋研究所调查报告第 770 号。
本工作是在纪明侯教授指导下完成的,特此致谢。
本刊编辑部收到稿件日期:1980 年 8 月 5 日。

250℃。

4. 分析步骤

(1) 样品的制备: 将活的文蛤割断闭壳肌, 取 20 克新鲜肌肉, 用滤纸吸去粘液。剪碎后, 在高速组织捣碎器 (12,000 转/分) 中捣碎 10 分钟。小心取出肉浆备用。

(2) 样品的提取: 准确称取 1 克肉浆, 置于 10 毫升带标准磨口塞 (14 号) 的试管中, 加 10 毫升丙酮-石油醚 (1+9), 盖紧塞子, 强烈振摇 10 分钟, 静置 1 小时后, 小心倾析出有机溶剂。残渣用 5 毫升丙酮-石油醚 (1+9) 重复提取 2 次。合并提取液, 用浓缩装置 (图 1) 浓缩至 2 毫升。

(3) 无水硫酸钠-弗罗里土-氧化铝混合柱的净化: 在内径 1 厘米的层析柱底部, 填上玻璃棉, 依次加 1 克去活化的氧化铝、0.5 克去活化的弗罗里土和 1 克无水硫酸钠。将浓缩后的提取液转移到层析柱。用 2 毫升丙酮-石油醚 (1+9) 洗容器, 洗液加入层析柱。然后用 20 毫升含 6% 乙醚的石油醚洗脱氯化烃农药。

(4) 洗脱液的浓缩: 洗脱液用图 1 的装置, 依次在 40℃, 50℃ 和 60℃ 的水浴中蒸发至干。准确加入 0.2 毫升异辛烷, 充分混合后, 立即注入色谱仪。

(5) 回收实验: 1 克文蛤肌肉样品, 加入 20ng 各种农药标准 (丙酮溶液), 让其与样品充分混合 1 小时后, 操作测定回收率同上。

用内标法进行定量 (O, P, P'-DDE 为内标物)

二、结果和讨论

表 1 表明加农药标准 (666, DDT 及其异构体) 的文蛤样品, 经过实验全过程的农药回收率, 除 O, P'-DDT, P, P'-DDD 和 P, P'-DDT 外, 其余全部加标准样品的回收率高于 80%。最低的 O, P'-DDT 也在 72% 以上。

本法测定文蛤肌肉样品的氯化烃农药的结果, 已列入表 2。图 2 是文蛤样品的氯化烃农药的色谱图。

表 1 氯化烃农药的回收率

农药名称	平均回收率* (%)
α -666	88.3
β -666	82.0
γ -666	83.2
δ -666	87.7
P, P'-DDE	83.5
O, P'-DDT	72.2
P, P'-DDD	78.5
P, P'-DDT	79.3

* 7 次回收实验的平均值, 浓度均为 20.0PPb。

表 2 文蛤肌肉中氯化烃农药的含量

农药名称	农药平均浓度* (PPb)	标准偏差 (PPb)
α -666	23.1	1.16
β -666	13.8	0.92
γ -666	3.7	0.08
δ -666	22.5	0.48
P, P'-DDE	4.1	0.04
O, P'-DDT	3.6	0.17
P, P'-DDD	2.7	0.05
P, P'-DDT	10.9	0.37

* 7 个样品, 14 次测量结果。

以上结果表明, 本法对海洋动物的氯化烃农药的测定是满意的。

作者比较了提取氯化烃农药的不同方法: (1) 1 克无水硫酸钠 + 10 毫升乙腈; (2) 7.5 毫升石油醚 + 2.5 毫升乙腈; (3) 10 毫升丙酮-石油醚 (1+9); (4) 1 毫升 60% 硫

酸+10毫升石油醚,提取液加1毫升5%碳酸钾;(5)1毫升甲酸+10毫升石油醚,提取液加1毫升5%碳酸钾。试验表明,用10毫升丙酮-石油醚的提取方法,效果最好。

同时,作者也比较了净化提取液的不同方法:(1)1克无水硫酸钠+1克5%水去活化的弗罗里土;(2)1克无水硫酸钠+2克5%水去活化的弗罗里土;(3)1克无水硫酸钠+1克5%水去活化的氧化铝;(4)1克无水硫酸钠+1克5%水去活化的弗罗里土+1克5%水去活化的氧化铝;(5)1克无水硫酸钠+0.5克5%水去活化的弗罗里土+1克5%水去活化的氧化铝。试验表明方法(5)效果最好。

因此,本法用丙酮-石油醚(1+9)提取农药;用1克无水硫酸钠-0.5克弗罗里土(5%水去活化)-1克氧化铝(5%水去活化)混合柱净化提取液。

由于使用了石油醚(非极性)和丙酮(极性)混合溶剂,故对生物样品的666及DDT类的提取率都较高。本法省去了常规方法中的过滤、离心和反萃取等步骤。实验证明,小量样品用混合溶剂提取,放置1小时后,用倾析法可把溶剂分出,而残渣留在试管内。这样既可节省试剂和器材,同时又可大大缩短分析时间。

本法采用无水硫酸钠-弗罗里土-氧化铝混合净化柱。

由于弗罗里土和氧化铝对脂类、色素等杂质有较高的吸附系数,而农药易被6%乙醚的石油醚洗脱,所以能得到较好的净化效果(见图2)。

净化柱的洗脱剂使用石油醚(非极性、30—50℃馏分)和乙醚(极性)的混合溶剂,对

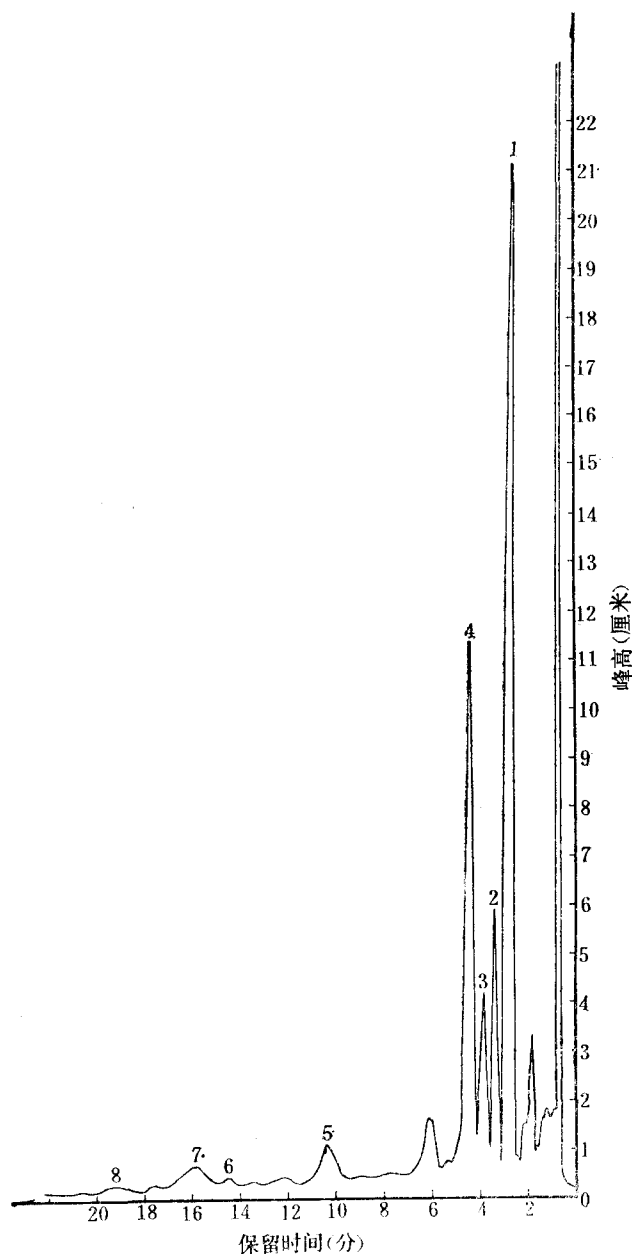


图2 文蛤肌肉样品的氯化烃农药色谱图

1. α -666; 2. γ -666; 3. β -666; 4. δ -666; 5. P, P'-DDE;
6. O, P'-DDT; 7. P, P'-DDD; 8. P, P'-DDT。

666 和 DDT 类都有较好的洗脱效果。由于所用石油醚是低沸点的, 所以能在较低温度 (40—60°C) 快速浓缩, 减少农药的丢失。

总之, 本法设备和操作简单; 样品和化学药品用量小; 分析时间短。是一个简易、快速、经济和有效的测定生物体中 666 和 DDT 残留物的方法, 对于污染监测和海上调查是方便可行的。

参 考 文 献

- [1] 竹下隆三、武田明治、土屋辉悦, 1974. 环境污染分析法。大日本図書株式会社。10: 36—50。
- [2] Ahmad, N., 1979. Cleanup of biological samples for determining P, P'-DDT and its metabolites. *J. AOAC*. 62(5): 1150—1154.
- [3] Aue, W. A., 1977. Choice of detectors and columns for the analysis pesticides by GLC. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 5: 1—24.
- [4] De Faubert Maunder, M. J., H. Egan, E. W. Godly et al., 1964. Clean-up of animal fats and dairy products for the analysis of chlorinated pesticide residues. *Analyst*. 89: 168—174.
- [5] Goldberg, E. D., 1972. Marine pollution monitoring: strategies for a national program. Scripps Institution of Oceanography University of California. pp. 177—189.
- [6] Gupta, R. C., A. B. Karink, S. K. Nigam and S. K. Kashyap, 1978. Comparative laboratory evaluation of some reported methods for the determination of DDT and BHC insecticides in human blood. *Analyst* 103: 723—727.
- [7] Henderson, S. T., J. G. Deboer and H. M. Stahr, 1971. Improved method for determination of chlorinated hydrocarbon pesticide residues in whole blood. *Anal. Chem.* 43: 445—447.
- [8] Rosewell, K. T. and B. E. Baker, 1979. A method for confirming organochlorine pesticide residues in wildlife. *Environm. Contam. Toxicol.* 21: 470—477.
- [9] Stimac, R. M., 1979. Rapid florisil cleanup method for analysis of chlorinated pesticide residues. *J. AOAC*. 62: 85—88.
- [10] Wells, D. E. and S. T. Johnstone, 1977. Method for the separation of organochlorine residues before gas-liquid chromatographic analysis. *J. Chromatogr.* 140: 17—28.

RAPID AND SIMPLE METHOD FOR THE DETERMINATION OF BHC AND DDT PESTICIDE RESIDUES IN *MERETRIX* SP.*

Zhang Tianfo Gu Tangxiu and Xu Xianyi

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

ABSTRACT

A rapid and simple method for the determination of BHC and DDT pesticide residues in *Meretrix* sp. is described. Samples were extracted with petroleum ether-acetone (9 + 1). Extracts were cleaned with anhydrous sodium sulfate-Florisil-alumina chromatographic column. Then pesticides were eluted from the column using the 6% ethyl ether-petroleum ether (30—50°C).

* Contribution No. 770 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.