

文章编号: 0254-5357(2010)03-0241-04

我国南海海鱼中有机氯农药残留分析

曾凡刚

(中国人民大学环境学院, 北京 100872)

摘要: 建立了凝胶渗透色谱前处理, 毛细管气相色谱测定我国南海海鱼中 11 种有机氯农药的方法。分析了油鲈鱼块、鲷鱼片、银鳕鱼、哈哈鱼块、海鳗鱼中的有机氯农药残留情况, 发现在禁用 20 多年后, 六六六 (HCHs)、滴滴涕 (DDTs)、狄氏剂、环氧七氯在鱼肉中均有不同程度的检出, 其中滴滴涕的残留水平最高达到 26.73 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。研究发现我国南海海鱼中 4 种 HCH 的总残留量高于北京市场上的淡水鱼的残留水平; 多数有机氯农药残留污染的平均水平也高于英国和巴西等国鱼类的水平。南海海鱼中有机氯农药残留水平具有指示环境污染的意义。

关键词: 凝胶渗透色谱; 毛细管气相色谱法; 南海; 海鱼; 有机氯农药残留

中图分类号: O657.71; S482.32; S922.95 文献标识码: A

Analysis of Organochlorine Pesticide Residues in Marine Fishes from South China Sea

ZENG Fan-gang

(School of Environment and Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

Abstract: A sensitive method based on gel permeation chromatography (GPC) and capillary gas chromatography was developed for the determination of 11 kinds of organochlorine pesticide residues in marine fishes from South China Sea. Hexachlorocyclohexane (HCHs), dichloro-diphenyl-trichloroethane (DDTs), dieldrin and heptachlor epoxide were detected out in these fishes. The residue level of DDTs is up to 26.73 $\mu\text{g}/\text{kg}$. 4 kinds of HCH residues in marine fishes from South China Sea were higher than those in fresh water fishes from Beijing market. The average residue level of DDTs was higher than those in fishes from Britain and Brazil. The results from the study show that organochlorine pesticide residues in marine fishes from South China Sea can be used as an indicator for environmental quality assessment of this area.

Key words: gel permeation chromatography; capillary gas chromatography; South China Sea; marine fish; organochlorine pesticide residue

有机氯农药 (OCPs) 曾是杀虫剂的骨干品种, 尽管我国于 1983 年停止有机氯农药的生产和使用, 但是由于过去长达 30 年的使用历史, 再加上有机氯农药的化学性质稳定, 在环境中难以降解, 能在水、土壤和生物体内长期贮存, 这使得环境中仍

存在有机氯农药残留, 并通过食物链的富集作用, 造成对食品的危害^[1]。2000 年中国总膳食研究结果显示, 六六六 (HCH) 和滴滴涕 (DDT) 仍是我国膳食中农药残留的主要监测品种^[1]。

国内外对凝胶渗透色谱作为农药残留分析的

收稿日期: 2009-12-18; 修订日期: 2010-03-29

基金项目: 北京市自然科学基金项目资助 (8042014)

作者简介: 曾凡刚 (1965 -), 男, 湖北荆州人, 教授, 从事环境监测方面教学和科研工作。E-mail: zengfg@ruc.edu.cn。

净化方法和色谱测定农药残留已有广泛的报道^[2-4]。本文采用凝胶渗透色谱(GPC)对鱼肉中六六六、滴滴涕、异狄氏剂、环氧七氯等有机氯农药进行净化处理,并用毛细管气相色谱法(GC)对我国南海几种海鱼中有机氯农药残留进行分析研究。

1 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪(Varian GC:CP3800,配电子捕获检测器)。

DM-5 石英弹性毛细管色谱柱。

旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司)。

凝胶净化柱:长 30 cm,内径 2.5 cm,具活塞玻璃层析柱,柱底垫少许玻璃棉。用乙酸乙酯-环己烷(体积比 1:1)洗脱剂浸泡的凝胶以湿法装入柱中,柱床高约 26 cm,胶床始终保持在洗脱液中。

1.2 主要试剂

丙酮、石油醚(沸程 30~60℃)、乙酸乙酯、环己烷:均为分析纯,重蒸。正己烷(农残级,J.T. Baker 公司)。氯化钠(分析纯),无水硫酸钠(分析纯)。乙酸乙酯-环己烷(体积比 1:1)。

凝胶(Bio-Beads S-X3,200~400目)。

氮气(≥99.5%)。

1.3 农药标准品和标准溶液

标准溶液的配制:分别准确称取六六六、滴滴涕、六氯苯、五氯硝基苯、七氯、环氧七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、氯丹、硫丹农药标准品(纯度>99%,国家标准物质研究中心),用少量苯溶解,再以正己烷稀释成一定浓度的储备溶液。根据各农药在仪器上的响应情况,以正己烷配制混合标准溶液。

1.4 样品处理与提取

取我国南海油鲈鱼块、鲷鱼片、银鲳鱼、哈哈鱼块、海鳗鱼等海鱼,去鱼皮,取脊背鱼肉,去除杂质后切成小块,制成肉糜,称取 20.0 g 备用。

称取 20.0 g(精确至 0.01 g)鱼肉样品,加 15 mL 去离子水(视样品水分含量加水,使总水量约 20 g)。加 40 mL 丙酮,振摇 30 min,加 6 g NaCl,充分摇匀,再加 30 mL 石油醚,振摇 30 min。静置分层后,将有机相全部转移至 100 mL 具塞锥形瓶中经无水 Na₂SO₄干燥过夜,取 35 mL 上清液于旋转蒸发瓶中,浓缩至约 1 mL,加 2 mL 乙酸乙酯-环己烷再浓缩,如此重复 3 次,浓缩至约 1 mL

并转移至 GPC 自动进样系统配套试管中,用乙酸乙酯-环己烷洗涤旋转蒸发瓶数次,将洗涤液合并至试管中,定容至 10 mL。

1.5 净化

鱼肉样品通过 5 mL 样品环注入 GPC 柱,泵流速 5.0 mL/min,弃去 0~7.5 min 流分,收集 7.5~15 min 流分,15~20 min 冲洗 GPC 柱。洗脱液为乙酸乙酯-环己烷混合溶液。将收集的流分旋转蒸发浓缩至约 1 mL,用氮气吹至近干,以正己烷定容至 1 mL,待 GC 分析。

1.6 色谱条件

色谱柱:DM-5 石英弹性毛细管柱,30 m × 0.32 mm × 0.25 μm。柱温:程序升温为 90℃ 保持 1 min,以 40℃/min 速度升温至 170℃,以 2.3℃/min 升温至 230℃,保持 13 min,再以 40℃/min 升温至 280℃,保持 5 min。进样口温度 280℃。电子捕获检测器(ECD)300℃。载气(N₂)流速 1 mL/min,柱前压 0.5 MPa/cm²,不分流进样。

色谱分析:分别量取 1 μL 混合标准溶液及样品净化液注入气相色谱仪中,以保留时间定性,以试样和标准样品的峰面积比较定量。

2 结果与讨论

2.1 南海海鱼中有机氯农药的浓度

对油鲈鱼块、鲷鱼片、银鲳鱼、哈哈鱼块、海鳗鱼等海鱼按上述方法测定各鱼肉中主要有机氯农药含量,结果列于表 1(由于七氯与环氧七氯、艾氏剂与狄氏剂在色谱中共溢出,故表 1 中只能列出其总和)。

表 1 我国南海几种海鱼中 OCPs 的浓度

Table 1 Concentration of organochlorine pesticides in some salty fishes from South China Sea

农药	缩写	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$					
		油鲈鱼块	鲷鱼片	银鲳鱼	哈哈鱼块	海鳗鱼	平均值
六六六	HCHs	3.40	0.48	0.44	0.45	0.31	1.02
滴滴涕	DDTs	26.73	0.74	1.38	3.31	15.26	9.48
六氯苯	HCB	2.78	0.27	0.33	0.14	0.52	0.81
五氯硝基苯	PCNB	1.43	0.55	0.73	0.43	1.32	0.89
七氯+环氧七氯	HEPT+HCE	1.33	0.96	1.64	0.41	0.92	1.05
艾氏剂+狄氏剂	ALD+DIE	1.45	0.16	0.29	0.08	0.70	0.53
异狄氏剂	END	8.01	0.27	0.09	0.09	0.23	1.74
氯丹	CHL	4.11	0.20	0.36	0.02	0.27	0.99
硫丹	SUL	3.04	0.10	0.13	0.00	0.44	0.74

2.2 与国内淡水鱼中有机氯农药污染状况的对比

油鲮鱼块中4种HCH(α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH)总残留量较高,为3.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$,比北京市场上3种淡水鱼鲢鱼(2.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、草鱼(2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和鲤鱼(2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[5]中HCHs总残留量都要高。

表1清楚地表明这些南海海鱼中DDTs的残留量大大超过其他一些动物性食品中DDTs的残留量^[6-8],这表明鱼比其他生物基质更易富集DDTs。

2.3 与国外鱼中有机氯农药污染状况的对比

从现有的资料来看,与欧洲的英国^[9]、拉美的巴西^[10]等国相比,我国南海油鲮鱼块、鲷鱼片、银鲳鱼、哈哈鱼块、海鳗鱼等海鱼中DDTs的污染状况较为严重,不仅所检测的最高浓度值比较高,而且其平均浓度接近英国的3倍;六氯苯的平均浓度是英国的2倍多;七氯+环氧七氯两种农药平均浓度是巴西的2倍多;艾氏剂+狄氏剂两种农药平均浓度是巴西的7倍多,是英国的一半;氯丹的平均浓度也低于英国。英国早在20世纪70年代就已开始禁用HCHs,而我国直到80年代初才开始禁用,再加上部分地区违禁使用,因此污染状况要比英国严重,但与巴西相比则很接近。因为我国未曾使用艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、七氯等OCPs,所以此类农药的含量较低,污染较少。美国和英国的艾氏剂+狄氏剂和氯丹这两类农药的污染状况要比我国国内严重些^[9]。

我国南海油鲮鱼块、鲷鱼片、银鲳鱼、哈哈鱼块、海鳗鱼等海鱼中11种有机氯农药都未超过国家标准限量0.1 mg/kg ^[11],其残留量远低于国家最大残留限量标准(MRLs),这说明我国南海这5种海鱼是安全的。同时,这5种海鱼中11种有机氯农药100%的检出率也说明了我国南海海鱼长期检测的必要性。

2.4 讨论

随着HCHs和DDTs残留量的发现,它们在环境中的迁移与归宿亦引起人们的关注。早在20世纪60年代,国外就开始研究HCHs和DDTs在环境中的分布动态和降解过程。研究表明,在限制或禁止使用有机氯农药的最初几年中,鱼体内农药残留量明显降低,之后残留量趋于稳定^[12-13];但也有研究发现在禁止使用有机氯农药后,鱼体内农药残留量反而略有增加的现象^[14]。近年来全球有机氯农药残留量下降不明显,据分析是由于它们自赤道地

带的污染源经大气扩散沉降造成的^[15-17]。至1973年止,全世界至少有20个国家限制或禁止使用DDTs;但据世界粮农组织统计表明,在1992年,发展中国家确认的HCHs总存量达3 000~10 000 t^[18]。这意味着在今后若干年内,有机氯农药还将通过大气扩散迁移而引起全球性污染^[19-20]。因此,HCHs和DDTs在样品中均有检出,由于DDTs的半衰期比HCHs长(表2)^[21],所以DDTs的残留量要远大于HCHs。

表2 六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)的衰减期^[21]

Table 2 Declining period of HCHs and DDTs

农药	半衰期	95% 衰减期
六六六	1.2 a	6.5 a
滴滴涕	2.8 a	10.0 a

鱼肉对水中DDTs及其衍生物的浓缩因子较之其他OCPs要大得多。DDTs的浓缩因子为2014~19410,HCHs为1 112~5 710^[14,22]。文献[23-24]报道,鱼类对有机物的浓缩通常与化合物的疏水性 K_{ow} (分配系数)有关。DDTs及其衍生物的 K_{ow} 为 1×10^6 ,而 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH的 K_{ow} 均为 7.18×10^3 , δ -HCH的 K_{ow} 为 1.14×10^4 ,因此鱼类对DDTs及其衍生物的富集能力通常高于HCHs及其他OCPs。

3 结语

本文分析了我国南海油鲮鱼块、鲷鱼片、银鲳鱼、哈哈鱼块、海鳗鱼中11种有机氯农药残留情况,发现在禁用近30年后,六六六、滴滴涕、狄氏剂、环氧七氯在鱼肉中均有不同程度的检出,其中滴滴涕的残留水平最高达到26.73 $\mu\text{g}/\text{kg}$,不过这些海鱼中11种有机氯农药都未超过国家标准限量0.1 mg/kg ^[11],其残留量远低于国家最大残留限量标准。但值得注意的是,我国南海海鱼中4种HCH的总残留量高于北京市场淡水鱼的残留水平;多数有机氯农药污染的平均水平也高于英国、巴西等国鱼类的水平。我国南海有机氯农药的污染应引起足够重视。

4 参考文献

- [1] 赵云峰,吴永宁,王绪卿,高俊全,陈君石. 中国居民膳食中农药残留的研究[J]. 中华流行病学杂志,

- 2003,4(8):661.
- [2] 刘咏梅,王志花,储晓刚. 凝胶渗透色谱净化-气相色谱测定糙米中7种常见有机磷农药残留[J]. 农药,2004,43(10):460-462.
- [3] Jones F W. Multiresidue analysis of pesticides in wool, wax and lanolin using gel permeation and gas chromatography [J]. *Journal of Agricultural Food Chemistry*,1996,44:3179-3201.
- [4] 王绪卿,吴永宁. 色谱在食品安全分析中的应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005:12.
- [5] 曾凡刚. 毛细管气相色谱测定淡水鱼中六六六[J]. 农药,2006,45(6):408-409.
- [6] 曾凡刚. 凝胶渗透色谱净化-气相色谱法测定牛奶中10种有机氯农药残留[J]. 中国乳品工业,2006,34(5):52-54.
- [7] 曾凡刚. 凝胶渗透色谱净化-气相色谱法测定肉类食品中有机氯农药残留[J]. 食品与发酵工业,2006,32(5):117-120.
- [8] 曾鸣,曾凡刚. 鸡肉中24种有机氯农药残留的测定方法[J]. 食品科技,2006,31(6):119-121.
- [9] Kelly A G, Campbell D. Persistent organochlorine contaminants in fish and shellfish from Scottish Waters [R]//Scottish Fisheries Research Report. 1994,ISSN:0308 8022.
- [10] Caldas E D, Coelho R, Souza L C K R, Siba S C. Organochlorine pesticide in water, sediment, and fish of Paranoá Lake of Brasília, Brazil[J]. *Environmental Contamination and Toxicology*,1999,62:199-206.
- [11] GB 2763—2005,食品中农药最大残留限量[M].
- [12] Olsson M, Reutergardh L. DDT and PCB pollution trends in the Swedish aquatic environment[J]. *Ambio*, 1986,15:103-109.
- [13] Schmitt C J. National contaminant biomonitoring program; Residues of organochlorine chemicals in U. S. freshwater fish,1976—1984[J]. *Archives of Environment Contamination and Toxicology*,1990,19:748-781.
- [14] Mhlanga A T, Madziva T J. Pesticide residues in lake Mellwaine Zimbabwe[J]. *Ambio*,1990,19:368-372.
- [15] Larsson P, Okla L. Atmospheric transport of chlorinated hydrocarbons to Sweden in 1985 compared to 1973[J]. *Atmosphere Environment*,1989,23:1699-1711.
- [16] Ochme M. Further evidence for long range air transport of polychlorinated aromates and pesticides: North America and Eurasia to the Arctic[J]. *Ambio*,1991,20:193-297.
- [17] Tatsukawa R. Contamination of chlorinated organic substances in the ocean ecosystem[J]. *Water Science Technology*,1992,25:1-8.
- [18] 孙晶(译). 农业积压的防范——全球操作是防止危险的关键[J]. 农药译丛,1996,18(1):57-58.
- [19] Iwata H. Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania and their implications for global redistribution from lower latitudes [J]. *Environmental Pollution*, 1994,85:15-33.
- [20] Preston M R. The interchange of pollutants between the atmosphere and ocean [J]. *Marine Pollution Bulletin*,1992,24:477-483.
- [21] Shem O Wandiga. Use and distribution of organochlorine pesticides. The future in Africa[J]. *Pure and Applied Chemistry*,2001,73:1147-1155.
- [22] Agarwal H C. DDT residues in the river Jamuna in Delhi, India[J]. *Water, Air and Soil Pollution*,1986,28:89-104.
- [23] 朱志宁. 12种有机物在鲤鱼体内富集与释放行为的研究[J]. 环境科学学报,1987,7(3):339-345.
- [24] Gobas F A. Bioconcentration of hydrophobic chemicals in fish: Relationship with membrane permeation[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1986,5:637-646.