

文章编号: 0254-5357(2013)02-0319-06

气相色谱-高分辨质谱联用测定地下水中 16 种典型痕量含氯持久性有机污染物

宋淑玲¹, 郭晓辰¹, 胡小键², 李鸿枝³

- (1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
2. 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所, 北京 100021;
3. 首都师范大学化学系, 北京 100048)

摘要: 9 种有机氯农药 (α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、六氯苯、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT 和 p,p' -DDT) 和 7 种指示性多氯联苯 (PCB 28、PCB 52、PCB 101、PCB 118、PCB 138、PCB 153 和 PCB 180) 是我国地下水水质调查的必测和选测的持久性有机污染物。目前采用的气相色谱-电子捕获检测器和气相色谱-质谱-选择离子监测分析技术, 无法对地下水中这 16 种痕量和超痕量典型含氯持久性有机污染物进行准确的定性和定量分析。本文建立了地下水中 16 种典型含氯持久性有机污染物的固相圆盘萃取-气相色谱-高分辨质谱分析方法, 目标物检出限为 0.10~0.20 ng/L, 基体加标回收率为 61.9%~93.3%, 精密度 (RSD, $n=5$) 为 2.41%~20.0%, 能够对地下水中痕量目标物进行准确定性和定量。应用该方法检测了两个地区 16 个地下水样品中的目标物。结果表明, 两地实际样品中均未检出多氯联苯, 而普遍检出急性毒性最强的 γ -HCH 和致癌活性最高的 α -HCH, 根据 α -HCH 和 γ -HCH 浓度的比值可以初步判断, 两个地区的地下水样品有受到新的 HCH 排放源污染的可能性。

关键词: 地下水; 有机氯农药; 多氯联苯; 气相色谱-高分辨质谱法

中图分类号: S482.32; O625.21; O657.63 **文献标识码:** A

地下水资源是人类赖以生存的、不可再生的淡水资源。为了更好地保护和利用地下水资源, 国土资源部中国地质调查局在“十一五”和“十二五”期间持续开展了全国地下水水质调查和污染评价工作。其中斯德哥尔摩公约受控的 9 种有机氯农药 (OCPs): α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT、六氯苯和 7 种指示性多氯联苯 (PCBs): PCB 28、PCB 52、PCB 101、PCB 118、PCB 138、PCB 153 和 PCB 180 这 16 种持久性有机污染物 (POPs) 被定为必测和选测污染物^[1]。由于六六六 (HCHs) 禁用多年^[2-4], 包括地下水在内的各种环境介质中 HCHs 的浓度总体已呈降低趋势。而 PCBs 正表现出从土壤、地表水、大气颗粒物等环境介质中逐渐向地下水中渗透、转移, 浓度有逐渐升高的趋势。

目前, 地下水中 9 种 OCPs 或 7 种 PCBs 的检测

方法较多, 缺少 16 种 POPs 同时测定的高灵敏度分析方法。而普遍采用的气相色谱-电子捕获检测器 (GC-ECD) 或气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 分析方法^[5-8]存在两个不足。第一, 方法的灵敏度有限 (检出限 1.0~5.0 ng/L), 难以对痕量的 16 种典型含氯化合物 POPs 准确定量。例如, 环境中的 α -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH 通过异构体转化和分解等作用, 浓度逐渐降低^[9-10], 而稳定性最强和存留期最长的 β -HCH 成为环境中 HCHs 的残留主体^[11-12]。我国华北、华中、西南、东北等地区地下水调查结果也表明 β -HCH 的检出率和检出浓度最高, 而鲜有急性毒性最强的 γ -HCH 和强致癌性^[13-14]的 α -HCH 检出。事实上, 包括我国在内的许多国家饮用水等水质评价更加关注 γ -HCH, γ -HCH 的允许残留浓度比 HCHs 总量低 1~2 数量级^[15-18]。此外, α -HCH 与 γ -HCH 浓度的比值通

收稿日期: 2012-07-04; 接受日期: 2012-11-27
基金项目: 中国地质大调查项目 (1212011120274)
作者简介: 宋淑玲, 副研究员, 从事环境中有机污染物分析研究。E-mail: songshuling163@163.com。

常被用来评价环境中是否有新的污染源输入。我国一些地区土壤、河水或沉积物中 HCHs 的残留分布特征调查表明,这些地区可能存在新的 HCHs 污染源^[11,19-22]。因此,地下水中 HCHs 残留调查时,痕量的 γ -HCH 和 α -HCH 的残留浓度更应受到关注。第二,方法定性的准确度较差,容易有假阳性检出。GC-ECD 仅采用保留时间定性,准确度和排除干扰能力差。当样品中存在其他含氯农药,特别是 PCBs 的其他异构体时(PCB 有 209 种异构体),目标物之间、目标物与同分异构体之间容易共流出,假阳性检出率较高;GC-MS 采用保留时间和特征离子定性,一定程度上能排除干扰和减少假阳性检出,但由于方法本身灵敏度偏低,往往造成痕量目标物的特征离子间的比例波动大,目标物难以准确定性。

近年来,气相色谱-高分辨质谱法(GC-HRMS)广泛应用于环境中痕量和超痕量 POPs 的检测^[23-24]。本文针对地下水中 16 种 POPs 的检测技术存在的问题和地下水水质调查中需要进一步解决的问题,充分利用 GC-HRMS 灵敏度高、强排除干扰能力和准确定性的优点,并结合固相圆盘萃取技术(SPDE),建立了 SPDE-GC-HRMS 测定地下水中 16 种典型的痕量含氯 POPs 分析方法。采用该方法分析实际地下水样品可应用于地下水中痕量目标物的检测。

1 实验部分

1.1 仪器及主要设备

Waters AutoSpec Premier 型气相色谱-高分辨质谱仪(美国 Waters 公司)。

6 位圆盘固相萃取装置(美国 3M 公司)。

LABORATA4003 型旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司)。

KL512/509J 型氮吹仪(中国康林公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

8 种 OCPs 混合标准溶液(中国计量科学研究院国家标准物质研究中心)。

六氯苯(中国计量科学研究院国家标准物质研究中心)。

7 种 PCBs 混合标准溶液(中国计量科学研究院国家标准物质研究中心)。

正己烷、甲醇(色谱纯,J&K Scientific 公司)。

无水硫酸钠(分析纯,北京化学试剂厂)。

C₁₈固相萃取膜(直径 47 mm,美国 3M 公司)。

1.3 样品前处理方法

取 1000 mL 地下水样品,样品中加入 10 mL 甲醇,摇匀。分别用 10 mL 正己烷-丙酮洗脱液(体积比 3:2)、10 mL 甲醇和 10 mL 屈臣氏水依次活化 C₁₈固相萃取膜(此过程中,要确保 C₁₈萃取膜不与空气接触)。当将样品转移到储液器中,打开真空系统,让样品以 15~20 mL/min 速度通过固相萃取膜。当萃取膜上的样品剩余 3~5 mm 时,关闭真空泵,停止抽滤,放好接收瓶。并将约 5 mL 丙酮加入储液器中,浸泡萃取膜 5 min,打开真空,使丙酮以 1 滴/秒的速度通过萃取膜。待萃取膜上的丙酮剩余约 3 mm 时,将 20 mL 洗脱液分两次淋洗萃取膜,控制淋洗速度为 1~3 滴/秒。将洗脱液加无水硫酸钠除水后,经旋转蒸发仪和氮吹仪浓缩至 1.0 mL,待 GC-HRMS 分析。

1.4 气相色谱-高分辨质谱分析条件

气相色谱分析条件:进样口温度 290℃;无分流进样;载气(高纯氦气,99.999%)流速 1.2 mL/min。色谱柱 DB-5MS(60 m×0.25 mm×0.25 μm)。色谱柱升温程序:初始 80℃保持 2.0 min,以 15℃/min 升温至 150℃,再以 15℃/min 升温至 270℃保持 3 min,最后以 15℃/min 升温至 300℃保持 1.0 min。传输线温度 250℃。

高分辨质谱条件:电子轰击(EI)离子源能量 35 eV;温度 280℃;检测方式为多离子检测(MID);加速电压 8000 V;分辨率用全氟煤油 PFK 调谐到 10000 以上。

2 结果与讨论

2.1 目标物洗脱液的选择

正己烷、二氯甲烷通常是脂溶性强、富含氯的 OCPs 和 PCBs 化合物的良好溶剂。本方法首先考察了两种溶剂对膜上 16 种目标物的洗脱效果。结果表明,大量的水通过 C₁₈膜后,形成一个极性“界面”,极性较弱的正己烷和二氯甲烷均不能快速浸湿和浸透膜的极性“界面”,从而不能有效地接触、洗脱膜中富集的目标物,16 种目标物的回收率范围在 20%~50%。根据以上实验结果,本文选择与水有良好互溶性的丙酮作为辅助溶剂,将丙酮与正己烷不同比例的混合溶剂作为洗脱液,通过洗脱溶剂极性和洗脱体积的优化选择最佳的洗脱体系。实验结果表明,向正己烷中加入丙酮,提高洗脱溶剂的极性,能显著提高 OCPs 的回收率,当正己烷-丙酮比

例提高到3:2(体积比)时,PCBs的回收率普遍提高。通过对洗脱体积的优化,当洗脱体积为20 mL时,16种目标物的洗脱回收率 $\geq 62\%$ (除六氯苯平均洗脱回收率为56%)。图1是分别采用正己烷、正己烷-丙酮(体积比3:1)和正己烷/丙酮(体积比3:2)洗脱时,16种 POPs 的回收率。因此,本方法选择正己烷-丙酮(体积比3:2)为洗脱溶剂,并进行方法精密度和添加回收实验。

2.2 方法检出限、精密度与回收率

按照样品前处理方法,以1000 mL 屈臣氏纯净水为基体,向基体中加入不同体积的9种OCPs混合标准溶液(100 ng/mL)和7种PCBs混合标准溶液(150 ng/mL),配制16种目标物浓度为1.0、5.0和20.0 ng/L的添加样品,每个添加浓度重复4次。并采用添加浓度为1.0 ng/L样品中目标物性噪比 $S/N=10$ 计算16种化合物的检出限。

表1是16种目标物的HRMS定性定量离子、检出限和3个添加浓度的平均添加回收率及相对标准偏差(RSD)。可以看出采用 C_{18} 膜萃取16种目标物时,回收率能达到60%,比传统的液液萃取技术(LLE)中目标物的回收率低(通常 $\geq 70\%$)。但该前处理方法的优点是有机试剂用量小、样品处理速度快,溶剂浓缩本底低。 C_{18} 膜萃取技术与GC-HRMS检测方法结合,方法的分析灵敏度比液液萃取-GC-ECD或液液萃取-GC-MS方法相比提

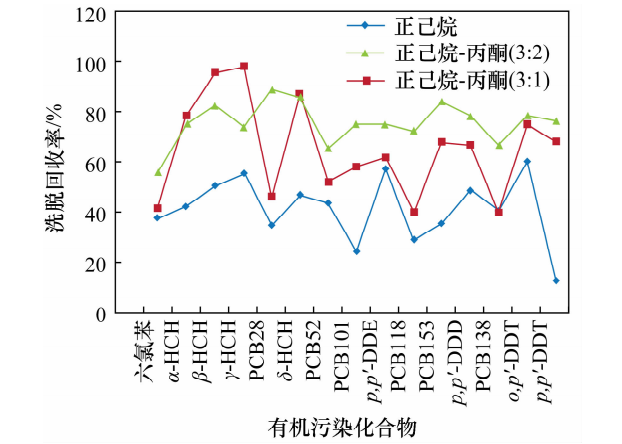


图1 不同洗脱溶剂对目标物洗脱回收率比较
Fig. 1 Comparison of analytical results of different eluents

高5~10倍^[5,7],GC-HRMS将目标物的特征离子的 m/z 值精确到小数点后四位,大大提高了定性的准确度,降低了假阳性,更适合于地下水中超痕量及各异构体间浓度相差较大的典型含氯POPs的准确定性和定量分析。

3 实际地下水样品检测

3.1 实际样品中16种目标物的检测

采用建立的SPED-GC-HRMS分析方法对东北某地区不同深度6个地下水样品进行了分析。与传统的液液萃取-GC-ECD或液液萃取-GC-MS

表1 目标物的GC-HRMS方法参数、添加回收率和相对标准偏差
Table 1 Detection limits, parameters, and recovery tests of the method

化合物	特征离子	检出限/ (ng·L ⁻¹)	1.0 ng/L		5.0 ng/L		20 ng/L	
			回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
α-HCH	216.9145, 218.9116	0.20	78.2	10.6	75.8	4.09	88.8	17.0
β-HCH	216.9147, 218.9116	0.20	83.5	10.6	68.6	2.75	71.5	10.9
γ-HCH	216.9147, 218.9116	0.20	83.1	11.4	65.7	12.7	84.4	12.5
δ-HCH	216.9147, 218.9116	0.20	87.4	8.48	72.3	10.4	74.7	16.3
六氯苯	283.8102, 285.8072	0.10	72.1	9.06	65.8	2.81	61.9	9.32
p,p'-DDE	246.0003, 247.9975	0.20	71.6	7.98	62.4	3.69	82.3	8.03
p,p'-DDD	235.0081, 237.0053	0.20	74.8	10.0	68.4	9.77	68.2	6.98
o,p'-DDT	235.0081, 237.0053	0.20	93.3	12.8	76.2	2.41	63.5	10.5
p,p'-DDT	235.0081, 237.0053	0.20	79.0	12.0	79.0	11.5	73.5	20.0
PCB 28	255.9613, 257.9584	0.20	78.9	6.26	62.7	10.6	79.3	5.71
PCB 52	289.9224, 291.9194	0.20	67.0	12.1	65.8	7.94	64.4	12.6
PCB 101	323.8834, 325.8804	0.20	62.6	11.4	62.6	7.16	74.5	2.69
PCB 118	323.8843, 325.8804	0.20	75.0	12.3	66.9	7.81	87.4	4.98
PCB 138	359.8415, 361.8386	0.20	67.3	9.47	83.2	14.0	86.6	7.09
PCB 153	359.8415, 361.8386	0.20	70.2	13.0	63.1	5.38	87.9	11.5
PCB 180	393.8025, 395.7995	0.20	80.5	13.2	64.2	2.68	83.6	8.59

方法相比,单个样品的分析时间由原来的 4 h 减少到 2 h;有机溶剂消耗从 150 mL 减少到 50~60 mL。

6 个样品均为井水,取样深度分别为 4、8、8、8、40 和 80 m,前 2 个为浅层灌溉水,剩余 4 个为饮用水。分析结果显示(见表 2),深层饮用水总体上比浅层灌溉水洁净,4 个饮用水中 16 种目标物的检出浓度均 ≤ 0.2 ng/L。与饮用水相比,2 个浅层灌溉用井水中均有痕量的 HCHs 和 PCBs 检出,浓度范围在 0.20~3.0 ng/L,HCHs 以 β -HCH 为主,PCBs 以低氯代为主,浅层灌溉水中 HCHs 残留浓度明显高于深层灌溉水中 PCBs 残留浓度。其中 4 m 灌溉水中 α -HCH、 β -HCH 和 γ -HCH 均有检出, α -HCH/ γ -HCH 的浓度比值小于 1^[11],且有 PCB 28 和 PCB 153 检出,可初步推断该采样点表层地下水中有新的 γ -HCH 污染物输入和 PCBs 污染源。

表 2 东北某地地下水中 16 种目标物的分析结果

Table 2 Analytical results of target compounds in groundwater from northeast areas of China

化合物	$\rho_B/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$					
	灌溉水 (4 m)	灌溉水 (8 m)	饮用水 (8 m)	饮用水 (8 m)	饮用水 (40 m)	饮用水 (80 m)
α -HCH	0.30	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
β -HCH	3.00	1.48	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
γ -HCH	0.50	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
δ -HCH	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
六氯苯	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
p,p' -DDE	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
p,p' -DDD	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
o,p' -DDT	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
p,p' -DDT	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
PCB 28	0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
PCB 52	<0.20	0.22	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
PCB 101	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
PCB 118	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
PCB 138	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
PCB 153	0.37	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
PCB 180	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20

3.2 实际样品中痕量目标物的筛查

采用以上建立的 GC-HRMS 方法,分析了仅有 β -HCH 检出(采用 GC-ECD 方法分析)的西南某农业耕种地区 10 个地下水样品。分析结果显示,10 个地下水样品中没有 PCBs 的检出,但由于 GC-HRMS 将检出限降低至 0.20 ng/L,能有效筛查出样品中痕量的 HCHs 异构体。其中 α -HCH 的检出率为 100%, γ -HCH 的检出率为 60%,某样品中 α -HCH/ γ -HCH 的浓度比值小于 1.0,可初步判

断该地区地下水中有新的 γ -HCH 输入^[11-12,25]。图 2 是采用 GC-HRMS 方法检出某一地下水样品中痕量的 α -HCH、 γ -HCH 与标准溶液中待测物的色谱对照图。其中 α -HCH、 β -HCH 和 γ -HCH 浓度分别为 0.80 ng/L、12.0 ng/L 和 1.0 ng/L。建议及时寻找新的污染源,进行有效防控,同时加大 HCHs 各异构体浓度的监控频率,确保该地区用水安全。

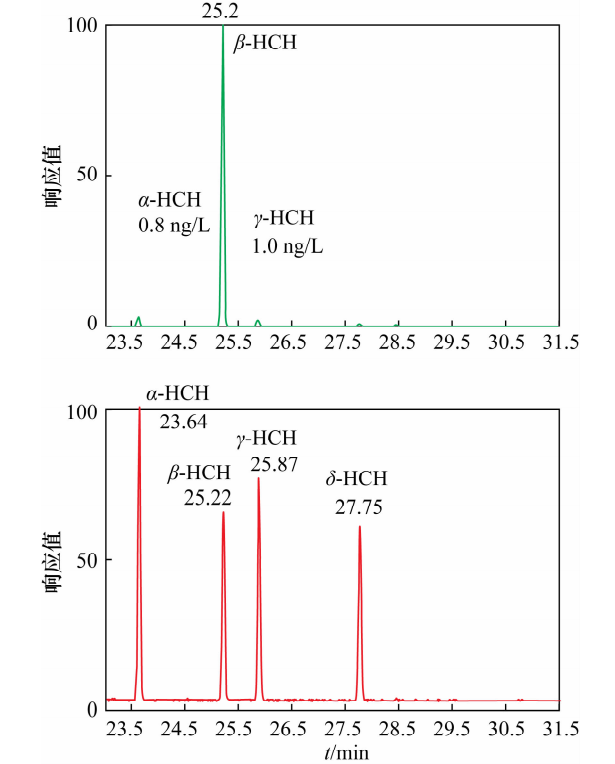


图 2 地下水样品中痕量 α -HCH、 β -HCH 和 γ -HCH 的 GC-HRMS 色谱图

Fig. 2 Analytical results of trace α -HCH, β -HCH and γ -HCH in groundwater sample by GC-HRMS

4 结语

16 种典型的痕量含氯 POPs 是地下水水质调查中关注的污染物。GC-HRMS 是一种灵敏度高,非常适用于环境样品中痕量和超痕量污染物准确定性和定量的检测技术。针对目前地下水中 POPs 残留现状和检测技术的不足,为了更好地满足 POPs 分析的需求,本文采用 GC-HRMS 检测技术与 SPED 样品前处理技术,建立了地下水中 16 种痕量 POPs 的快速、高灵敏度和定性准确的分析方法。该方法样品前处理速度快,有机溶剂用量少,适用于地下水中 16 种 POPs 的同时测定和痕量高毒目标物的准确筛查。

5 参考文献

[1] DD 2008-01,地下水污染地质调查评价规范[S].

[2] 贺璐璐,宋建中,于赤灵,彭平安. 珠江三角洲 4 种代表性土壤和沉积物中自由态与结合态有机氯农药的含量与分布特征[J]. 环境科学,2008,29(12): 3462-3468.

[3] Barriada-Pereira M, González-Castro M J, Muniategui-Lorenzo S, López-Mahía P, Prada-Rodríguez D, Fernández-Fernández E. Organochlorine pesticides accumulation and degradation products in vegetation samples of a contaminated area in Galicia (NW Spain) [J]. *Chemosphere*,2005,58(11): 1571-1578.

[4] Bidlan R, Afsar M, Manonmani H K. Bioremediation of HCH-contaminated soil: Elimination of inhibitory effects of the insecticide on radish and green gram seed germination [J]. *Chemosphere*,2004, 56: 803-811.

[5] 刘清辉,曹敏,马军,李云木子. 气相色谱-质谱法测定水中 8 种多氯联苯[J]. 岩矿测试,2010,29(5): 523-526.

[6] 汪雨,支辛辛,张玲金,杨永亮. C₁₈ 固相萃取膜-气相色谱法测定饮用水中的 12 种有机氯农药[J]. 岩矿测试,2006,25(4): 301-305.

[7] 王娜,王海娇,汪寅夫,李丽君. 液-液萃取-气相色谱法测定水中 9 种有机氯农药[J]. 岩矿测试,2010,29(5): 497-502.

[8] 马晗宇,刘菲,刘玉龙. 气相色谱法测定地下水中有机氯农药和多氯联苯[J]. 岩矿测试,2010,29(5): 527-530.

[9] Sahu S K, Patnaik K K, Bhuyan S, Sreedharan B, Kurihara N, Adhya T K, Sethunathan N. Mineralization of α , γ , and β -isomers of hexachlorocyclohexane by a soil bacterium under aerobic conditions [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,1995, 43(3): 833-837.

[10] Johri A K, Dua M, Tuteja D, Saxena R, Saxena D M, Lal R. Degradation of alpha, beta, gamma and delta-hexachlorocyclohexanes by *Sphingomonas paucimobilis* [J]. *Biotechnology Letters*,1998,20(9): 885-887.

[11] 孔祥胜,祁士华,Oramah I T,张原,黄保健. 广西百朗地下河水和沉积物中有机氯农药的分布特征[J]. 中国岩溶,2010,29(4): 363-371.

[12] 孙可,刘希涛,高博,张哲赞,孙雷,赵烨,李军,冉勇,邹梦遥. 北京通州灌区土壤和河流底泥中有机氯农药残留的研究[J]. 环境科学学报,2009,29(5): 1086-1093.

[13] 周韞珍,黄连珍,杨磊,梁驹卿,虎凤仙. 六六六的毒性研究[J]. 环境科学与技术,1984(2): 12-19.

[14] Toxicological Profile for Hexachlorohexane[EB/OL] //http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles. 2005.

[15] GB 3838—2002,地表水环境质量标准[S].

[16] GB/T 14848—93,中华人民共和国地下水质量标准[S].

[17] US EPA. Current Drinking Water Standards National Primary and Secondary Drinking Water Regulations[S].

[18] GB 5750—2006,生活饮用水标准检测方法[S].

[19] 吴志异,谢光炎,杨国义,张天彬,高原雪,万洪富. 广州市农业土壤中六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)的残留特征[J]. 生态环境学报,2009,18(4): 1256-126.

[20] Cui W W, Zhang Q B, Zhu X L, Wan Y Y, Zhang Z H. Determination of HCH and DDT in soils following Wenchuan 5. 12 Violent Earthquake in China [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2011,30(1): 125-131.

[21] 朱广灿. 盐城滩涂土壤中六六六和滴滴涕的残留量测定[J]. 污染防治技术,2011,24(2): 80-84.

[22] 裴国霞,张岩,马太玲,田春元,任智辉. 黄河内蒙古段水体中六六六和多氯联苯的分布特征[J]. 水资源与水工程学报,2010,21(4): 25-33.

[23] 任曼,彭平安,张素坤,邓芸芸,麦碧娴,盛国英,傅家谟. 气相色谱/高分辨质谱联用测定环境样品中的二噁英和类二噁英多氯联苯[J]. 分析化学,2007,35(2): 176-180.

[24] Baeyens W, Leermakers M, Elskens M, van Larebeke N, de Bont R, Vanderperren H, Fontaine A, Degroodt J M, Goeyens L, Hanot V, Windal I. PCBs and PCDD/FS in fish and fish products and their impact on the human body burden in Belgium [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 52(4): 563-571.

[25] 庞绪贵,王红晋,高宗军,代杰瑞,王存龙. 山东烟台市土壤中有机氯农药的分布特征[J]. 物探与化探,2011,35(5): 671-673.

Determination of 16 Typical Chlorinated Persistent Organic Pollutants in Groundwater by Gas Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry

SONG Shu-ling¹, GUO Xiao-chen¹, HU Xiao-jian², LI Hong-zhi³

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Institute of Environmental Health and Related Product Safety, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100021, China;

3. Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: 9 kinds of organochlorine pesticides (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, hexachlorobenzene, p,p' -DDE, p,p' -DDD, o,p' -DDT and p,p' -DDT) and 7 kinds of polychlorinated biphenyls (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 and PCB 180) were the target compounds of national ground water quality investigation. Until now, the low sensitivity of Gas Chromatography with Electron Capture Detector (GC-ECD) and Gas Chromatography-Mass Spectrometry/Selected Ion Monitoring (GC-MS/SIM) technique have been applied to monitor the quality of ground water, however, these analysis methods are unable to monitor trace and ultra-trace the persistent organic pollutants targeted in ground water. In this paper, a high sensitivity analysis method of the target compounds in groundwater by solid phase disk extraction coupled with Gas Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry (GC-HRMS) is described. The detection limits for the target compounds were 0.10–0.20 ng/L, the recovery with standards were 61.9%–93.3% and RSD ($n=5$) were 2.41%–20.0%. The method was applied for detection of the target compounds in groundwater using samples from two different areas of China. The analytical results show that no PCBs were detected in any of the samples, but two water samples may be contaminated with a new γ -hexachlorocyclohexane emission source according to the detection of α -hexachlorocyclohexane and γ -hexachlorocyclohexane and their residual concentration ratios.

Key words: groundwater; organochlorine pesticides; polychlorinated biphenyls; Gas Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry