

文章编号: 0254-5357(2013)06-0952-07

土壤和沉积物中 22 种有机氯农药和 8 种多氯联苯的气相色谱分析

魏 峰, 沈小明, 陈海英, 沈加林

(中国地质调查局南京地质调查中心, 江苏 南京 210016)

摘要:近年来地下水、土壤和沉积物等介质中有机氯农药和多氯联苯分析方法的改善主要集中在样品前处理和分析测试条件等方面,而探讨布点、采样等方面的整套方法较少。本文建立了一套适用性较广的气相色谱法同时测定土壤和沉积物中 22 种有机氯农药和 8 种多氯联苯,方法检出限为 0.09 ~ 0.48 ng/g,平均空白回收率为 58.7% ~ 133.7%。针对布点、采样、运输、保存、提取、净化、浓缩、仪器测试、数据处理和提交报告整个过程阐述了方法的有效性和实用性;并对提取、净化、测试等多个环节提供了两种或更多的选择,使方法具有更大的灵活性。本文提出,布点前应根据踏勘样品和前人资料考虑采集不同深度的样品;样品的布点、采集和制备均需选择样品,它们共同决定了样品的代表性;分析方法要灵活运用,对于很少检出的目标化合物可采用允许共峰但分析快速的方法,如果有检出再采用针对性的方法分别测定;样品的测定序列不应为了节约分析成本而过于简单。

关键词:土壤;沉积物;有机氯农药;多氯联苯;布点;样品采集;气相色谱法

中图分类号: S151.93; S482.32; O625.21; O657.71

文献标识码: A

分析测试技术的进步,推动了环境、地质等学科的发展。有机氯农药(OCPs)和多氯联苯(PCBs)等有机污染物曾经被大量合成并将在环境中长久存在,有些甚至在禁用几十年后仍然在世界上无处不在^[1]。近年来学者们对各种土壤和沉积物等介质中的持久性有机污染物的研究持续升温,这也促使相应的分析测试方法得到了不断的改进^[2-5]。分析方法正朝着快速、痕量、准确、自动、环保的方向发展,研究重点越来越精细到前处理、仪器条件甚至特殊的萃取或净化材料等^[6-9]。但是这些成果大多集中在实验室样品前处理和分析测试条件,很少从布点和采集等方面全面论述一个完整方法的有效性和实用性。这可能是由两个原因造成的:一是大部分分析测试工作都是在实验室完成的,例如样品前处理和测试条件优化;二是完成样品布点、采集等工作的野外工作人员很少发表测试方法类文章,而撰写测试方法文章的分析测试人员通常不从事样品的布点和采集等工作。此外,数据处理也易被忽视。事实上,一个测试方法的误差也很可能来自布点、采

样、保存和数据处理等环节^[10-11]。因此,从测试方法的整个过程讨论土壤和沉积物中的 OCPs 和 PCBs 的气相色谱法很有必要。

本文采集长江入海口附近的浅层土壤和沉积物样品,借助配置电子捕获器的气相色谱仪(GC- μ ECD),建立了同时检出 22 种 OCPs 和 8 种 PCBs 的分析方法,测试方法包含布点、采样、运输、保存、制备、提取、净化、浓缩、仪器测试、数据处理和提交报告整个过程。考虑到各个实验室的条件不同,本方法提出了一些推荐条件,同时对容易被忽视的环节提出建议。

1 实验部分

1.1 仪器及设备

Agilent 6890N 气相色谱仪(美国 Agilent 公司):配 μ ECD 检测器和自动进样器。

ASE-300 快速溶剂萃取仪及配套产品(美国 Dionex 公司)。

Milli-Q 超纯水纯化设备(美国 Millipore

收稿日期: 2013-05-13; 接受日期: 2013-06-20

基金项目: 江苏沿海经济区地质环境调查评价项目(1212011220004)

作者简介: 魏峰,博士,高级工程师,从事环境化学研究工作。E-mail: nnwind@163.com。

公司)。
氮吹浓缩仪(北京康林公司)。
马弗炉(上海申光公司)。
氮气:纯度 $\geq 99.999\%$ (上海 BOC 公司)。
气密性微量注射器:1 mL, 500 μL , 100 μL , 10 μL (美国 Hamilton 公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

20 种 OCPs 混合标准溶液(美国 Supelco 公司)。
HCB、*o*, *p*' - DDT 和 PCBs 单标(美国 Accustandard 公司)。替代物标准:2,4,5,6 - 四氯 - 间 - 二甲苯(TCMX,美国 Supelco 公司)和 PCB 204(美国 Accustandard 公司)。

正己烷和丙酮:农残级或色谱级(美国 Tedia 公司)。

乙醚、浓硫酸和浓硝酸:优级纯。
无水硫酸钠和石英砂:分析纯,在 400℃下烘 6 h,放入干燥器中冷却后装入磨口玻璃瓶中存放。

佛罗里硅土:650℃烘 3 h,然后保存在 130℃烘箱中,使用前加入 5% 的纯水降活 2 h。

铜粉:优级纯,使用前稀硝酸浸泡活化,纯水冲洗后用丙酮清洗,平缓氮气吹干。

2 样品采集的野外工作

2.1 收集资料,科学布点

科学布点对于整个研究非常重要,这一点容易被忽视。绝大多数的科学研究只能选择一部分样品来代表整个研究区域,如果选择的样品不能比较准确地代表研究区域,那么由此得出的研究成果难免有失偏颇,甚至使整个研究耗费大量人力、物力却毫无价值。布点选择具有代表性的样品点是方法研究中一个不容忽视的重要环节^[11-12]。

布点之前要全面收集调查区域的资料,详细研究前人的工作。例如污染物历史来源及排放量,目标化合物的分布规律,是否处于污染源下风向,水土利用情况,地球化学背景等,进而考虑布点的位置、密度、深度和频率等^[13-14]。虽然通常采集 0 ~ 20 cm 的表层土来代表整个地区的土壤,但是由于人类活动和耕作措施的缘故,表层土有时难以准确代表研究区域情况。本研究结果表明,农田土壤中滴滴涕组分的最高浓度可能出现在 20 ~ 40 cm、40 ~ 60 cm 甚至 60 ~ 80 cm 的层位(见表 1),总滴滴涕最高浓度也可能出现在 20 ~ 40 cm 或 40 ~ 60 cm 等层位。之前研究也表明:污染物的最高浓度可能出现

在土壤或沉积物的不同层位^[15-16]。由此可见,仅仅用 0 ~ 20 cm 的表层样品代表整个地区污染情况并不恰当,因此在一些人类活动频繁的地区采样,必须要考虑采样的深度。为了布点的准确性,应该在初期野外踏勘时采集一些前期样品进行分析测试,在初步分析了解污染物的扩散情况和污染程度后再科学布点。

表 1 不同深度的土壤中 DDTs 的浓度

化合物	土壤样品 1 (数据单位:ng/g 干重)				土壤样品 2 (数据单位:ng/g 干重)			
	0 ~ 20	20 ~ 40	40 ~ 60	60 ~ 80	0 ~ 20	20 ~ 40	40 ~ 60	60 ~ 80
	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm
<i>p</i> , <i>p</i> '-DDE	5.04	0.41	23.73	19.76	179.86	233.61	46.01	3.93
<i>p</i> , <i>p</i> '-DDD	1.40	<0.10	2.27	3.96	1.44	10.43	0.94	<0.10
<i>o</i> , <i>p</i> '-DDT	2.50	<0.10	<0.10	<0.10	6.19	7.00	<0.10	0.33
<i>p</i> , <i>p</i> '-DDT	15.11	<0.10	4.18	3.94	42.41	85.10	7.85	1.33
Σ DDTs	24.05	0.41	30.18	27.66	229.90	336.14	54.80	5.59

2.2 样品的采集、运输与保存

在现有的国内外标准分析方法中,通常对采样的频率有一些要求,而对采样的时间说明不太详细,这可能是要求将采用时间要和采样目的结合起来考虑^[17]。不同的季节和月份会有不同的光强、温度、湿度、风力和风向等差异,河流存在丰水期和枯水期的差异,海水和滩涂等也会有涨潮和落潮的差异。这些因素不同程度地影响样品的代表性。此外,涨潮、雨季等因素可能会直接导致无法按时采样。因此,确定采样时间需要综合考虑。

样品采集:样品的采集容易带入污染,应该注意避免采样过程中的各种污染源。研究认为水样的有机污染来源主要来自三个方面,即空气、不洁净的工具设备和不周全的采样运输过程^[18]。在沉积物和土壤样品的样品采集中,这三个方面的污染源同样存在。不洁净的采样工具和样品袋(瓶)、过多暴露在环境中(特别是天气恶劣时)、不合适的采样方式等都可能产生假阳性和假阴性问题。采样工具可采用专用的采样器,而贮存容器通常可采用专用的棕色磨口样品瓶,也可采用棉布袋等保存样品,整个采样过程(包括采样辅助设备)应避免使用塑料、橡胶等制品。此外,采样应做好现场记录,对于一些污染严重的采样区域应详细注明场地周边的污染情况。

样品运输与保存:相比于容易挥发的挥发性有机物和怕见光的多环芳烃等物质,有机氯和多氯联苯的运输和保存要求不高。通常要求采样后低温(0 ~

4℃)保存,并尽快送到实验室低温贮藏,14天内进行提取,提取液在40天内完成上机分析。本研究结果表明,与常温保存相比,-20℃保存的样品中有机氯的降解速度更快,这可能是由于常温采样、冷冻保存再到常温制备样品的温度多次变化导致了有机氯的降解速度加快,其机理尚不清楚。研究表明,样品送往实验室后直接阴干,并尽早分析有利于结果的准确性。此外,如果沉积物样品含水量较大,冷冻保存时温度不宜过低,以防止结冰导致样品瓶胀裂。

总之,在样品的采集、运输和保存中,既要防止待测组分发生化学变化和丢失,又要避免污染物的引入^[19]。

3 实验室样品制备和分析测试

3.1 样品的制备、提取、净化与浓缩

样品制备和样品中待测组分的提取、净化与浓缩统称为样品前处理。研究表明,一个完整的样品分析过程可大致分为4个步骤,这些步骤所占全部分析时间的比例分别为:样品采集6%,样品前处理61%,分析测试6%,数据处理与报告27%。可见2/3的时间都用于样品的前处理,分析过程中产生的误差至少有1/3来自样品前处理^[20]。样品前处理技术往往成为一个分析方法的瓶颈而受到了广泛的重视。近年来,很多萃取、净化等新技术得到了广泛的应用,在这方面国内外学者做了大量有价值的工作^[21-24]。

3.1.1 样品的制备

有机氯农药和多氯联苯类化合物在环境中难以降解,且相当稳定,因而样品制备要求相对不是很高。可将沉积物或者土壤样品阴干后研磨,过0.246 mm(60目)筛后保存在干燥器中备用。值得注意的是,用四分法等选择需要研磨的样品也存在一个样品代表性的问题。可见,样品的布点、采集和制备共同决定了样品是否具有代表性。

3.1.2 样品中目标化合物的提取

浅层土壤和沉积物中目标化合物的萃取,推荐使用快速溶剂萃取(ASE),与经典的索氏提取效果相当,但是更加节省时间和试剂^[25]。基本步骤为:准确称量10.0 g(或20.0 g)样品,加入适量替代物溶液、2 g活化过的铜粉和1 g佛罗里硅土充分混匀,无损转入萃取池(34 mL),加洁净石英砂填满。ASE萃取条件为:使用正己烷与丙酮作为提取溶剂(体积比1:1),系统压力 1.3×10^5 Pa(1500 psi),加热5 min,温度为100℃,静态提取5 min,冲洗体

积为60%萃取器体积,循环2次。

ASE萃取应注意防止污染物的带入,特别是石英砂和设备的清洗。市售的石英砂很可能含有一些干扰物质,甚至多次清洗后仍不洁净。可用洁净水、丙酮和正己烷等依次清洗后高温烘烤处理(建议400℃下烘烤3 h以上),并需要通过仪器验证后方可使用。除了ASE系统程序的清洗,萃取池需要完全拆卸后仔细清洗(使用洁净水、丙酮和正己烷等依次清洗),垫圈等配件可在干净丙酮溶液中短时多次浸泡,金属配件和收集瓶清洗后要高温烘烤(建议110℃下烘烤2 h以上)。

3.1.3 萃取液的净化

萃取液的净化首推浓硫酸磺化法,该方法对8种PCBs和大部分OCPs的回收率高,但是对狄氏剂、异狄氏剂、异狄氏剂醛等有明显的降解(见表2),如果需要测定这几个指标,可使用弗罗里硅土柱净化法。

(1) 浓硫酸磺化法

向去除丙酮的萃取液中加入5 mL浓硫酸,开始轻轻振荡,然后激烈振荡5~10 s,静置分层后弃去下层硫酸。再重复操作数次,直到硫酸层为无色透明为止。净化后向有机层中加入20 g/L无水硫酸钠溶液25 mL洗涤3次,弃去水相,有机层过无水硫酸钠柱干燥后待浓缩。该过程一定要注意及时放气,要注意佩戴乳胶手套等防护工具,及时用湿抹布清除滴落的浓硫酸等,将浓硫酸可能造成的危害降至最低。

(2) 弗罗里硅土柱净化法

可采用正己烷湿法装柱。先在柱子(1 cm×25 cm)中加入15 cm正己烷(如果柱子底部无阻隔物,需加入脱脂棉少许),柱子底层为2 cm无水硫酸钠,中间为5 cm佛罗里硅土,上层为2 cm无水硫酸钠。装柱子时要轻微敲打使界面平齐,装好后将正己烷流到液面接近无水硫酸钠处。将去除丙酮的萃取液浓缩至约1 mL,倒入柱子,当液面接近无水硫酸钠时,用含6%乙醚的正己烷溶液冲洗柱子,流速为每分钟60~90滴。收集约150 mL萃取液备用。

3.1.4 萃取液的浓缩

将净化好的萃取液过无水硫酸钠干燥后氮吹浓缩,在水浴温度为35℃左右浓缩,浓缩液剩下约5 mL溶剂时,需转移至10 mL离心管中,加入2 mL正己烷,分三次洗涤三角烧瓶,洗涤液均转入离心管中缓和氮气吹拂浓缩,浓缩体积定容为1.0 mL,转入小瓶中待测。

表 2 不同净化处理的方法回收率

Table 2 Method recoveries for OCPs and PCBs with different clean-up procedures

有机氯农药 化合物	方法回收率/%		多氯联苯 化合物	方法回收率/%	
	浓硫酸 磺化法	佛罗里 硅土柱法		浓硫酸 磺化法	佛罗里 硅土柱法
α-HCH	89.8	85.8	PCB 28	92.7	82.9
β-HCH	90.0	80.8	PCB 52	92.9	83.9
γ-HCH	89.2	84.3	PCB 103	92.7	88.6
δ-HCH	105.7	86.1	PCB 101	93.7	86.5
p,p'-DDE	111.4	96.4	PCB 118	96.5	94.1
p,p'-DDD	110.4	100.5	PCB 153	96.0	90.3
o,p'-DDT	117.7	94.0	PCB 138	96.9	94.7
p,p'-DDT	115.0	112.5	PCB 180	99.0	93.7
HCB	87.3	82.4			
七氯	108.7	118.0			
艾氏剂	85.5	76.7			
环氧七氯	85.2	95.7			
γ-氯丹	86.8	91.9			
α-硫丹	86.2	84.1			
α-氯丹	87.9	106.3			
狄氏剂	27.3	97.9			
异狄氏剂	41.7	123.6			
β-硫丹	85.9	90.0			
异狄氏剂醛	30.4	58.7			
硫丹硫酸酯	78.1	86.7			
异狄氏剂酮	95.7	88.0			
甲氧滴滴涕	75.2	133.7			

虽然氮吹浓缩系统会带入多环芳烃污染,但是尚未发现带入有机氯类化合物和多氯联苯类化合物污染,浓缩过程主要应注意防止待测物质的损失^[26]。氮气流速要缓和而不可迅猛,以吹动液面形成小坑为宜。水浴温度不可过高,以 40℃ 以下为宜。离心管定容一定要准确,否则会引起较大的误差,建议在使用之前校准离心管的 1 mL 刻度线位置。

样品的提取和净化是前处理的重点,在整个实验分析中也举足轻重,因此一直备受关注。近年来固相微萃取技术的进步和新的净化材料的出现推动了样品提取和净化发展,但是由于技术和成本等方面的限制,短期内还难以普及^[22-23]。

3.2 色谱分析测试

3.2.1 色谱柱的选择和分析条件

使用 Agilent 6890N 气相色谱仪(配 μECD 检测器和自动进样器)检测 OCPs 和 PCBs 可采用多种色谱柱,由于旧色谱柱通常因截柱子而更短,与新色谱柱条件分析条件略有差异,最好在标准溶液的色谱峰不理想时进行微调。各色谱柱分析条件可根据色谱柱公司提供的资料修改,也可参考以下分析条件。

HP-5 毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm):不分流进样,进样量 1.0 μL,载气为高纯氮(99.999%),载气流速 1.6 mL/min,进样口温度 250℃,检测器温度 320℃,柱前压 61.8 Pa(8.96 psi)。色谱柱升温条件为:100℃ 保持 2 min,15℃/min 升温到 160℃,再以 5℃/min 升温到 260℃,285℃ 保持 5 min。

DB-35ms 毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm):不分流进样,进样量 1.0 μL,载气为高纯氮(99.999%),载气流速 1.6 mL/min,进样口温度 250℃,检测器温度 340℃,柱前压 63.1 Pa(9.15 psi)。色谱柱升温条件为:100℃ 保持 1 min,以 15℃/min 升温到 160℃,再以 5℃/min 升温到 285℃,柱后 310℃ 保持 5 min。

SPB-608 毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm):不分流进样,进样量 1.0 μL,载气为高纯氮(99.999%),载气流速 1.0 mL/min,进样口温度 220℃,检测器温度 300℃,柱前压 109.6 Pa(9.15 psi)。色谱柱升温条件为:150℃ 保持 1 min,8℃/min 升温到 262℃,再以 2℃/min 升温到 280℃,柱后 290℃ 保持 1 min。此方法分析迅速但不能将 o,p'-DDT 和 p,p'-DDD 分开,如果该处有物质检出,可采用下面的方法将这两种物质分开。

SPB-608 毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm):不分流进样,进样量 1.0 μL,载气为高纯氮(99.999%),载气流速 1.4 mL/min,进样口温度 220℃,检测器温度 300℃,柱前压 137.9 Pa(20 psi)。色谱柱升温条件为:150℃ 保持 1 min,以 2℃/min 升温到 240℃。

在建立分析方法时,有时很难一次性将所有的目标化合物逐一分开,或者即使全部分开也将花费很大的代价或较长的时间,这时可以采用两次分析的办法。对于在共峰处有检出的单个样品的确增加了工作量和时间,但是对于只有少数在共峰处检出的大批量样品,反而节约了时间。因此建议根据样品灵活选择分析方法,节约时间,提高效率。

3.2.2 色谱仪器的性能要求

每一次上机分析之前,都应该确保仪器处在一个正常稳定的工作状态。仪器性能的优劣通常体现在仪器检出限、方法检出限、空白、分离度等方面。这几个方面如果有问题通常比较容易被发现,但是进样口裂解的问题需要专门的步骤来验证。在进样口的高温下滴滴涕和异狄氏剂都容易裂解,裂解产物分别为 DDE、DDD 和异狄氏剂醛、异狄氏剂酮。

一般要求 p, p' - DDT 和异狄氏剂的降解率应分别低于 20%, 两者之和低于 30%。宋淑玲等验证了衬管有玻璃毛会增加降解率^[27], 本文推荐使用无玻璃毛并进行惰性处理的衬管(如 3316i 衬管)。

3.2.3 样品测定序列

样品测定序列是一个容易被忽视的环节。好的测定序列有利于维护仪器的稳定性, 有利于减少样品之间的交叉污染, 有利于定量的准确性, 因此不应为节约成本而过于简化测定序列。本文推荐表 3 的样品测定序列。如果校准溶液使用次数较多, 进样瓶垫片可能因多次扎针, 空隙变大而导致溶液浓度变化(通常偏高), 而清洗分析系统多次使用的正己烷溶液也可能导致交叉污染, 所以均应准备几个重复样品溶液。

表 3 样品测定序列

Table 3 Sequence of sample for detection

序列次序	分析内容	序列次序	分析内容
1	进样口裂解监测溶液	8	连续校准溶液 1
2	正己烷溶液 1	9	正己烷溶液 3
3	标准曲线序列 (一般 4~7 个标准)	10	样品组 2 (一般 10~20 个样品)
4	正己烷溶液 2	11	连续校准溶液 2
5	实验室空白	12	正己烷溶液 4
6	野外空白	13	重复 7~12
7	样品组 1 (一般 10~20 个样品)	14	重复 3 和 4

3.2.4 质量保证和质量控制

质量保证和质量控制是分析测定中的关键问题, 历来受重视^[28~29], 表 4 仅简述了检出限这个重要指标。替代物回收率应在 60%~120% 之间, 加标回收率应在 60%~130% 之间(如果个别难处理, 可例外)。

3.3 数据处理与提交报告

数据处理的方法相对固定, 创新不多, 容易受到忽视。数据处理过程中存在一些比较普遍的问题, 可能会影响结果的准确性, 例如校准曲线的建立, 最好按数量级分段绘制校准曲线来提高数据准确性^[30]。有了合适的校准曲线, 也应该注意一些谱图是否需要手动积分处理。因为土壤和沉积物样品中基质的干扰可能比较大, 每一个目标化合物的色谱峰最好放大后仔细查看, 有时插在样品中间的连续校准标准谱图或最后的标准谱图也需要手动积分。当最初的和最后的系列标准谱图在峰高或峰面积方面出现较明显的差异时, 应该结合连续校准的标准

来建立校准曲线, 并用此校准曲线来定量二者之间的样品。这样定量的好处是可以及时跟踪仪器的性能变化, 使得误差最小化。在 Excel 表格中进行数据处理时, 可能会因数据较多或步骤较多等发生操作失误, 最好形成一个固定的步骤或模板, 这样有利于减少偶然性失误。

表 4 土壤和沉积物中 22 种有机氯农药和 8 种多氯联苯的方法检出限

Table 4 Method detection limits of 22 OCPs and 8 PCBs in soils and sediments

序号	目标化合物	方法检出限 /(ng · g ⁻¹)	序号	目标化合物	方法检出限 /(ng · g ⁻¹)
1	α - HCH	0.14	16	狄氏剂	0.24
2	β - HCH	0.17	17	异狄氏剂	0.28
3	γ - HCH	0.15	18	β - 硫丹	0.30
4	δ - HCH	0.18	19	异狄氏剂醛	0.48
5	p, p' - DDE	0.14	20	硫丹硫酸酯	0.27
6	p, p' - DDD	0.20	21	异狄氏剂酮	0.29
7	o, p' - DDT	0.29	22	甲氧滴滴涕	0.34
8	p, p' - DDT	0.38	23	PCB 28	0.11
9	HCB	0.15	24	PCB 52	0.13
10	七氯	0.11	25	PCB 103	0.09
11	艾氏剂	0.12	26	PCB 101	0.12
12	环氧七氯	0.15	27	PCB 118	0.15
13	γ - 氯丹	0.14	28	PCB 153	0.18
14	α - 硫丹	0.26	29	PCB 138	0.10
15	α - 氯丹	0.24	30	PCB 180	0.12

同样, 简明清晰的流程化步骤也同样适用于报告的提交工作。提交报告意味着最终的结果, 不容有失, 要慎之又慎, 要对一些异常值进行复查, 对一些异常现象进行确认。除了实验室内部的质量保证外, 有时需要咨询采样人员找出异常的原因。对于质量可靠的“异常”进行探讨研究, 可能会发现令人兴奋的新的科学问题。提交的报告除了要符合实验室的质量要求之外, 最好尽量满足客户的需求, 在提交报告中提高服务质量和降低成本将有助于实验室的良性发展^[31]。此外, 已经提交的报告也应分类保存或建立数据库。

4 结语

在分析土壤或沉积物中的有机氯农药或多氯联苯过程中, 为了使实验结果能够更好地反映研究区域的真实状况, 应科学布点选出有代表性的样品, 并在恰当时间零污染采集和运输, 在前处理过程中尽量避免产生假阳性和假阴性问题, 最终经过符合规范的仪器分析和数据处理后提交报告。

通常采集 0 ~ 20 cm 的表层土可代表整个研究区域的土壤,但本文推荐布点前应该根据踏勘样品的结果和前人资料,考虑采集不同深度的样品。在样品的采集、运输和保存中应尽量避免目标化合物的量变和质变,低温保存的样品可能因为增加了冰冻和解冻过程导致有机氯农药降解更快。对于样品中目标化合物的提取,推荐使用快速溶剂萃取仪,但是要防止萃取池和垫圈等交叉污染。对于样品萃取液的净化,推荐使用浓硫酸磺化法和弗罗里硅土柱净化法净化,氮吹仪浓缩。对于大批量样品的色谱仪器分析,可针对很少检出的目标化合物采用允许共峰但快速的方法,如果有检出再采用其他方法分开,这样虽然个别样品分析时间增加但是可以节约总的分析时间;样品的测定序列应重视校准溶液和正己烷溶液,多次使用时应增加重复样品溶液。

本文推荐的色谱分析方法的检出限为 0.09 ~ 0.48 ng/g,空白回收率为 58.7% ~ 133.7%,并对提取、净化、测试等多个环节提供了 2 种或更多的选择,使得方法具有更大的灵活性。本方法采用的均是比较成熟的技术,而对于新的设备和新的提取、净化方法,认识尚待积累提高。

5 参考文献

[1] Turusov V, Rakitsky V, Tomatis L. Dichlorodi-phenyl-trichloroethane (DDT): Ubiquity, persistence, and risks [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2002, 110 (2): 125 - 128.

[2] Concha-Graña E, Fernández-González V, Grueiro-Noche G, Muniategui-Lorenzo S, López-Mahía P, Fernández-Fernández E, Prada-Rodríguez D. Development of an environmental friendly method for the analysis of organochlorine pesticides in sediments [J]. *Chemosphere*, 2010, 79(7): 698 - 705.

[3] Smalling K L, Kuivila K M. Multi-residue method for the analysis of 85 current-use and legacy pesticides in bed and suspended sediments [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1210(1): 8 - 18.

[4] 佟玲,吴淑琪,杨佳佳,张玲金. 土壤中 25 种有机氯农药和多氯联苯的气相色谱分析方法研究[J]. 岩矿测试, 2010, 29(3): 277 - 281.

[5] 蒋雯菁,庞伟,祝艳涛,周淑春. 地表水中 24 种有机氯农药和 19 种多氯联苯的自动 SPE - GC - MS/MS 分析[J]. 环境化学, 2012, 31(9): 1458 - 1459.

[6] 汪雨,支辛辛,张玲金. 利用碳纳米管固相萃取气相色谱法对水中有机氯农药和多氯联苯的测定[J]. 分析测试学报, 2008, 27(5): 493 - 496.

[7] 史双昕,张烜,董亮,周丽,张利飞,黄业茹. 降尘/沉积物样品中多环芳烃(PAHs)和有机氯农药(OCPs)同时测定的固相萃取小柱净化条件[J]. 环境化学, 2011, 30(3): 632 - 637.

[8] 佟玲,黄国英,张玲金,吴淑琪. 土壤中持久性有机污染物分析的前处理方法[J]. 岩矿测试, 2008, 27(2): 81 - 86.

[9] Luo Y B, Yuan B F, Yu Q W, Feng Y Q. Substrateless graphene fiber: A sorbent for solid-phase microextraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1268: 9 - 15.

[10] 李春江,陈式. 论地下水水质监测中的布点与采样[J]. 水文地质工程地质, 1998(2): 49 - 50.

[11] 张文平. 环境监测采样的误差来源及其质量保证[J]. 中国环境监测, 1991, 7(4): 11 - 14.

[12] 陈辉,张广鑫,惠怀胜. 污染场地环境调查的土壤监测点位布设方法初探[J]. 环境保护科学, 2010, 36(2): 61 - 64.

[13] 刘素云. 农田土壤监测样点布设与样品采集[J]. 农业环境科学学报, 1987, 6(5): 24 - 26.

[14] HJ/T 166—2004, 土壤环境监测技术规范[S].

[15] Zhang H B, Luo Y M, Li Q B. Burden and depth distribution of organochlorine pesticides in the soil profiles of Yangtze River Delta Region, China: Implication for sources and vertical transportation [J]. *Geoderma*, 2009, 153: 69 - 75.

[16] 甘志芬,赵兴茹,梁淑轩,高世珍,张雷,秦延文,郑丙辉. 天津塘沽海滨浴场沉积物中 POPs 的垂直分布[J]. 环境科学研究, 2010, 23(2): 152 - 157.

[17] NY/T 395—2000, 农田土壤环境质量监测技术规范[S].

[18] Capdeville M J, Budzinski H. Trace-level analysis of organic contaminants in drinking waters and groudwaters [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2011, 30(4): 586 - 606.

[19] 王立,汪正范,牟世芬,丁晓静. 色谱分析样品处理[M]. 北京:化学工业出版社, 2001: 1 - 8.

[20] 李攻科,胡玉玲,阮贵华. 样品前处理仪器与装置[M]. 北京:化学工业出版社, 2007: 1 - 10.

[21] Ozcan S, Tor A, Aydin M E. Application of miniaturised ultrasonic extraction to the analysis of organochlorine pesticides in soil [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 640(1 - 2): 52 - 57.

[22] Farahani H, Yamini Y, Shariati S, Khalili-Zanjani M R, Mansour-Baghabi S. Development of liquid phase microextraction method based on solidification of floated organic drop for extraction and preconcentration of organochlorine pesticides in water samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 626(2): 166 - 173.

- [23] Ke Y, Zhu F, Zeng F, Luan T, Su C, Ouyang G. Preparation of graphene-coated solid-phase microextraction fiber and its application on organochlorine pesticides determination [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1300: 187 – 192.
- [24] 许桂苹, 欧小辉, 梁柳玲, 秦旭芝. 加速溶剂萃取 – 固相萃取及铜粉净化技术在土壤有机氯农药分析中的应用[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(11): 2250 – 2255.
- [25] 陈卫明, 邓天龙, 张勤, 李庆霞. 土壤中有机氯农药残留的分析技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2009, 28(2): 151 – 156.
- [26] 魏峰, 吕爱娟, 陈海英, 郑荣华, 骆宏玉, 沈加林. 水中多环芳烃前处理过程中的污染来源及去除方法[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(2): 169 – 173.
- [27] 宋淑玲, 饶竹, 赵威, 李松. 地质调查样品中有机氯农药分析存在的困难和解决方法[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(3): 271 – 276.
- [28] 康跃惠, 盛国英, 傅家谟, 麦碧娴. 沉积物内多氯联苯测定中有机氯农药的排除及质量控制/质量保证研究[J]. *分析化学*, 1999, 27(11): 1258 – 1263.
- [29] 林峥, 麦碧娴, 张干, 盛国英, 闵育顺, 傅家谟. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制[J]. *环境化学*, 1999, 18(2): 115 – 121.
- [30] 宋春满, 师君丽, 逢涛. 色谱分析中校准曲线制作的探讨[J]. *光谱实验室*, 2011, 28(5): 2562 – 2565.
- [31] 魏峰, 陈海英, 沈小明, 吕爱娟. 地下水中半挥发性有机污染物痕量分析的 5 个问题探讨[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(6): 1043 – 1049.

Method for the Analysis of 22 Organochlorine Pesticides and 8 Polychlorinated Biphenyls in Soils and Sediments Using Gas Chromatography

WEI Feng, SHEN Xiao-ming, CHEN Hai-ying, SHEN Jia-lin

(Nanjing Center of Geological Survey, China Geological Survey, Nanjing 210016, China)

Abstract: In recent years, the main focus for improving detection methods for organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in groundwater, soils and sediments has focused mainly on pretreatment and analysis conditions. Comprehensive methods including sampling point design and sample collection were seldom studied. A new method has been developed for the simultaneous determination of 22 OCPs and 8 PCBs in soils and sediments by Gas Chromatography coupled with electron capture detection. Method detection limits range from 0.09 ng/g to 0.48 ng/g, and the average recoveries are 58.7% – 133.7%. This developed method seems to be a relatively integrated and widely applicable method, including sampling point design, sample collection, transportation, preservation, extraction, clean-up, concentration, determination, data analysis and reporting. Alternative technologies were recommended for extraction, clean-up and Gas Chromatographic condition, etc, which improves the flexibility of the method. The results show that the sampling point design for the samples collected from different depths should be considered on the basis of scouting samples and pre-existing data since the representativeness of samples comprehensively depends on selecting procedure, sampling point design, sample collection and preparation. A flexible Gas Chromatographic condition can be used for those samples with rare target compounds, and a corresponding Gas Chromatographic condition can be used further if special target compounds need to be separated. Sequence of the samples should not be oversimplified in order to save cost.

Key words: soil; sediment; organochlorine pesticides; polychlorinated biphenyls; sampling point design; sampling; Gas Chromatography