

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2021008361

化学试剂 2021 43(12) 1711~1716

LLE-GC-MS 法测定地表水中 23 种痕量含氯有机污染物

巩文静,张厚磊,王诗雨,韩晓梦,孔维珠,张永昊,崔文*

(济宁医学院 法医学与医学检验学院,山东 济宁 272067)

摘要:建立了以液液萃取(LLE)-气相色谱-质谱-SIM扫描(GC-MS-SIM)技术同时检测城区河道表层水样中16种有机氯农药和7种多氯联苯残留的分析方法。样本量为200 mL时,方法检出限($S/N \geq 3$)为0.5~12.5 ng/L,空白水样平均加标回收率在77.8%~110.1%之间,线性范围内方法准确度和精密度范围分别为89.4%~103.5%($n=6$)和0.7%~9.9%($n=18$),满足方法学要求。采用该方法对流经济宁市境内3条河流表层水样进行检测,结果显示17个站位表层水样中普遍检出艾氏剂、 α -氯丹、 γ -氯丹、 p' -DDT和PCB 52,部分站点污染程度超出GB 3838—2002标准限值。该方法结果准确可靠,具有较高的灵敏度和准确度,且操作简便、成本较低,能够满足地表水水质监测的需要。

关键词:液液萃取;气相色谱-质谱;有机氯农药;多氯联苯;地表水

中图分类号:O657.63 文献标识码:A 文章编号:0258-3283(2021)12-1711-06

Simultaneous Determination of 23 Trace Chlorinated Organic Pollutants in Surface Water with LLE-GC-MS Method

GONG Wen-jing, ZHANG Hou-lei, WANG Shi-yu, HAN Xiao-meng, KONG Wei-zhu, ZHANG Yong-hao, CUI Wen* (Institute of Forensic Medicine and Laboratory Medicine, Jining Medical University, Jining 272067, China), Huaxue Shiji 2021 43(12) 1711~1716

Abstract: A method for detecting 16 organochlorine pesticides (OCPs) and 7 polychlorinated biphenyl (PCBs) residues in surface water in urban rivers simultaneously using the liquid-liquid extraction (LLE) method, combined with gas chromatography-mass spectrometry-SIM scanning (GC-MS-SIM), was established. For 200 mL of detecting samples, the detection limits of the method ($S/N \geq 3$) were 0.5~12.5 ng/L, and the average recoveries ranged from 77.8% to 110.1%. The accuracy and precision of the method were in the range of 89.4%~103.5% ($n=6$) and 0.7%~9.9% ($n=18$), respectively, which met the methodological requirements among the range of the linear relationship. The method was then used to detect the surface water samples of three rivers in Jining City, Shandong Province. The results showed that aldrin, α -chlordane, γ -chlordane, p' -DDT, and PCB 52 were generally detected in the surface water samples of 17 stations, and the pollution degree of some stations exceeded the standard limit of GB 3838—2002. The pollution degrees of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDTs) and PCBs exceeded the corresponding environmental thresholds and are urgently paid social attention and treated. It can be concluded that the method developed has high sensitivity and accuracy as well as simple operation and low cost, that could meet the needs of quality monitoring in surface water.

Key words: liquid-liquid extraction; gas chromatographic mass spectrometry; organochlorine pesticides; polychlorinated biphenyls; surface water

有机氯农药 (Organochlorine pesticides, OCPs) 和多氯联苯 (Polychlorinated biphenyls, PCBs) 作为两类典型的含氯持久性有机污染物 (Persistent organic pollutants, POPs), 具有长期残留性和生物蓄积性, 可以通过蒸发-冷凝等过程沿各种环境介质 (大气、水、生物体等) 长距离迁移并对人和生物体产生致癌、致畸、致突变效应^[1-2]。OCPs 常以增加产量的目的用作保护农作物免受病菌、昆虫和杂草的侵害, 于上世纪 60~90 年代在我国国内大量生产并广泛使用, 代表种类包括滴滴涕 (Dichlorodiphenyltrichloroethane,

收稿日期: 2021-04-30; 网络首发日期: 2021-10-06

基金项目: 山东省大学生创新创业训练计划项目 (S2019-10443034); 山东省医药卫生科技发展计划项目 (2017WS224); 济宁医学院青年教师科研扶持基金项目 (JY2017FY009)。

作者简介: 巩文静 (1989-), 女, 山东济宁人, 博士, 讲师, 主要从事环境污染监测及损害鉴定研究。

通讯作者: 崔文, E-mail: cuiwenmdd@163.com。

引用本文: 巩文静, 张厚磊, 王诗雨, 等. LLE-GC-MS 法测定地表水中 23 种痕量含氯有机污染物 [J]. 化学试剂, 2021, 43(12): 1711-1716。

DDTs)、六六六(Hexachlorocyclohexane, HCHs)、六氯苯、艾氏剂等^[3]。PCBs 以其稳定的化学性质和优良的绝缘性能,广泛应用于多种生产制造业中电力设备的绝缘材料^[4]。大量 OCPs 和 PCBs 会在生产和使用过程中挥发并蓄积在大气、水体和土壤中,从而对生态环境和人体健康构成潜在威胁。目前,地表水中有机氯农药和多氯联苯的检测和监测工作已被列入国家水质评价标准的范畴^[5,6]。

水体中 OCPs 和 PCBs 的检测方法主要包括气相色谱法(GC-ECD)^[7]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[8]和气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)^[9]。其中 GC-ECD 在检测水体中 OCPs 和 PCBs 时,虽然灵敏度较高,但专属性较差,易受基质背景的干扰而出现假阳性结果^[10]。GC-MS/MS 是近年来新兴的分析方法,其灵敏度高、选择性强,但仪器造价较高,难以在一般实验室普及。通常 GC-MS 对 OCPs 和 PCBs 检测的灵敏度较低,但通过结合选择离子扫描模式(SIM)可以有效提高仪器灵敏度和准确性。因此通过优化样品液液萃取前处理方法和色谱质谱条件,建立了 GC-MS-SIM 法同时测定地表水中 16 种 OCPs 和 7 种 PCBs 的检测方法,方法灵敏度高、重现性好,且成本较低、操作简便,普遍适用于地表水中痕量含氯有机污染物的分析检验。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

7890B-5977A 型气相色谱-质谱联用仪、HP-5 型弹性石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm)(美国 Agilent 公司);Florisil SPE 型固相萃取小柱(1 g/6 mL)、0.22 μm 有机系针式过滤器(德国 CNW 公司);Elix Essential 3.5.10.15 型纯水仪(德国 Merck Millipore 公司);BIO-DL 型单通道移液器(芬兰 Genex 公司);MTN-2800 型氮吹仪(天津奥特赛恩斯仪器有限公司);0.45 μm×47 mm 型玻璃纤维滤膜(英国 Whatman 公司)。

16 种有机氯农药标准溶液(纯度>98%,德国 Dr.Ehrenstorfer 公司);7 种多氯联苯标准混合溶液、PCB 209 标准溶液(纯度>98%,美国 AccuStandard 公司);2,4,5,6-四氯间二甲苯(TCMX)标准溶液(纯度>98%,德国 CNW 公司);甲醇(色谱纯,美国 Sigma-Aldrich 公司);二氯甲烷、正己烷(色谱纯,天津科密欧化学试剂有

限公司)。其他试剂均为分析纯,去离子水由 Elix Essential 超纯水系统制得。

1.2 样品采集与预处理

样品采集地点位于山东省济宁市境内。实验于 2018 年 11 月至 12 月分别自京杭大运河济宁段主航道(A)、京杭大运河济宁市内航道(B)及济宁市洸府河流域(C)3 段河道采集表层水样。采样时将 1 L 棕色玻璃瓶浸入水面下 0.1 m 左右,自然盛满后塞紧瓶口并密封。水样立即送回实验室,置于 4 ℃条件下保存备检。

水样处理步骤参照环保部水质标准 HJ 699—2014^[6]。首先用孔径为 0.45 μm 的玻璃纤维滤膜过滤 200 mL 水样并置于 500 mL 分液漏斗中,加入回收率指示物(TCMX、PCB 209)和约 10 g 氯化钠,摇匀。完全溶解后加入 20 mL 二氯甲烷,用手振摇 30 s 排气,随后振荡萃取 10~15 min(期间注意排气),静置 15 min 使溶液完全分层。将下层二氯甲烷萃取液转移至尖底玻璃试管中,并重复上述萃取步骤。将两次萃取溶液合并,加入 1 g 无水碳酸钠粉末,用于吸除溶液中的水分,随后使用 Florisil 固相萃取小柱萃取净化。萃取小柱经二氯甲烷活化后以 1 mL/min 流速上样,随后使用正己烷洗脱。收集合并样品流出液和洗脱液于玻璃试管中,借助氮吹仪 40 ℃条件下浓缩至近干。向玻璃试管内加入 1 mL 甲醇复溶,经 0.22 μm 针式过滤器过滤后,转移至 1.5 mL 棕色进样小瓶中备检。每组样品均设置两个平行样品。

1.3 仪器条件

1.3.1 气相色谱条件

色谱柱:HP-5 弹性石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm);载气:氦气,纯度 99.999%;恒流模式,柱流量:1.0 mL/min;进样口温度:250 ℃,不分流进样,进样体积:1 μL。升温程序:初始温度 80 ℃,以 20 ℃/min 升至 120 ℃,再以 5 ℃/min 升至 180 ℃,保持 2 min,再以 1 ℃/min 升至 200 ℃,保持 2 min,再以 10 ℃/min 升至 300 ℃,保持 5 min。单个样品总分析时间为 50 min。

1.3.2 质谱条件

电离方式:电子轰击源(EI),离子源电子能量 70 eV;传输线温度:300 ℃;离子源温度:300 ℃;色谱-质谱接口温度:280 ℃;溶剂延迟时间:5 min;数据采集方式:选择离子模式(SIM)分

组分扫描。

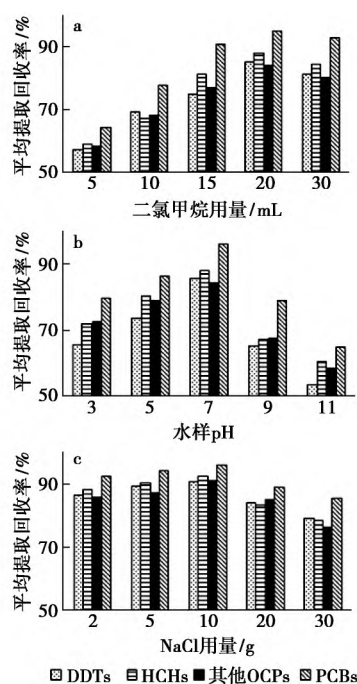
2 结果与讨论

2.1 方法优化

2.1.1 萃取条件优化

通过单因素试验,对萃取溶剂类型和体积、水样 pH 值及离子强度影响因素进行了优化。首先对比了不同有机溶剂的提取效率。水样经正己烷、乙醚和二氯甲烷萃取后,目标化合物的提取回收率范围依次为 66.8%~84.3%、49.3%~55.6% 和 75.2%~118.4%,其中正己烷和二氯甲烷的提取效率较高。在萃取过程中,由于二氯甲烷较易分离收集,且沸点较低易于挥发,因此本研究选择二氯甲烷作为液液萃取的提取溶剂,以及用二氯甲烷作为稀释溶剂建立标准曲线。

萃取溶剂的用量对提取回收率有一定影响。对比了 200 mL 加标水样中分别使用 5、10、15、20、30 mL 二氯甲烷作为萃取溶剂的提取效率,结果见图 1a。实验数据表明,随着二氯甲烷用量的增加,水样中各化合物的平均提取回收率逐渐增加;当用量大于 20 mL 后,继续增加溶剂体积对回收率没有明显的影响。因此提取溶剂的体积确定为 20 mL。



a. 萃取溶剂用量; b. 水样 pH; c. 无机盐 NaCl 用量

图 1 不同萃取条件对加标水样中 OCPs 和 PCBs 提取回收效率的影响

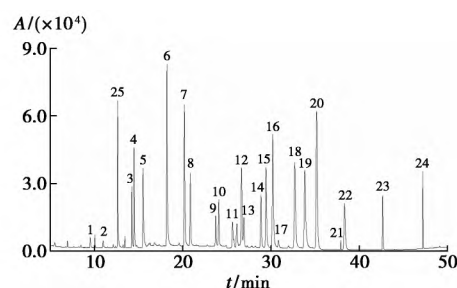
Fig.1 Effect of different conditions on the recovery of OCPs and PCBs in the spiked water samples

通常分子态化合物更加易于被有效提取,化合物的离子化程度越高,提取的难度越大。溶液的 pH 影响着水中化合物的水解、电离等程度,从而对提取效率产生一定的影响。为对比不同 pH 条件下水样中各化合物的提取回收率,研究使用 1% NaOH 和 0.1% HCl 调节水样溶液 pH 依次为 3、5、7、9、11。实验结果如图 1b 所示,水样 pH 变化对提取效率可产生明显影响。当水样 pH 呈碱性时,多数 OCPs 和 PCBs 的回收率显著低于中性和酸性条件;中性条件下各化合物的平均回收率普遍高于酸性条件(除艾氏剂外)。因此在萃取前无需调节水样 pH。

萃取过程加入适量 NaCl 可以提高水相离子强度,并有利于两相分层。图 1c 为 200 mL 加标水样中分别加入 2、5、10、20、30 g NaCl 后使用 20 mL 二氯甲烷的萃取结果。结果显示,水样中各化合物的平均提取回收率随 NaCl 用量的逐渐增加呈先升高后降低的变化趋势,其中 NaCl 用量为 10 g 时达到最大值。因此本研究将 NaCl 用量确定为 10 g。

2.1.2 色谱条件优化

23 种含氯有机化合物 1 $\mu\text{g/mL}$ 混标溶液的色谱总离子流图见图 2。由于 OCPs 中化合物同分异构体结构较为相似,保留时间比较接近,因此为了使化合物之间能够完全分离,在 HJ 699—2014 标准方法仪器参数基础上,减缓了梯度升温的速率并延长了保持时间,以实现化合物的有效分离。



峰号 1~25 所对应的化合物名称及保留时间见表 1

图 2 OCPs 和 PCBs 标准物质色谱峰

Fig.2 Chromatographic peaks of OCPs and PCBs standard materials

2.1.3 质谱条件优化

为提高仪器灵敏度,本研究采用选择离子模式分段扫描。根据各化合物保留时间,将整个质谱分析过程分为 5 个时间段,每个时间段仅扫描该时间段出峰的目标化合物的特征离子。具

体 SIM 扫描分段设置见表 1。通过提高扫描频率,增强化合物信号强度,同时削弱基质中其他噪音信号,得到较为理想的出峰峰形以及较低的检出限。

表 1 SIM 扫描分段设置参数

Tab.1 Segment parameters of SIM scanning

SIM 时间段/ min	序号	目标 化合物	保留时间/ min	扫描离子 m/z
5~16	1	林丹	9.535	181,109
	2	Δ -666	10.986	181,111
	3	α -666	14.246	181,219,109
	4	六氯苯	14.501	284,142
	5	β -666	15.522	181,111
16~25	25	TCMX	12.644	207,244,136
	6	PCB 28	18.220	256,258,260
	7	PCB 52	20.213	292,290,294
	8	艾氏剂	20.873	66,79,91,220
	9	环氧七氯 B	23.745	81,353,217,183
25~30	10	环氧七氯 A	24.100	81,183,217,353
	11	γ -氯丹	25.658	375,237
	12	PCB 101	26.683	326,328,324
	13	α -氯丹	26.940	375,237
	14	狄氏剂	28.884	79,81
30~35	15	p - p' -DDE	29.458	246,318,176
	16	o - p' -DDT	30.206	235,165,199
	17	异狄氏剂	30.863	81,67
	18	PCB 118	32.711	326,328,324
	19	p - p' -DDD	33.839	235,165
35~50	20	PCB 138	35.188	360,362,364
	21	p - p' -DDT	37.695	235,165
	22	PCB 153	38.351	360,362,364
	23	PCB 180	42.664	394,396,398
	24	PCB 209	47.227	498,214

2.2 方法学验证

实验参照向平等^[11](2009)建立的方法有效性验证体系,分别检验该分析方法的选择性、线性、检出限、定量限、准确度、精密度和提取回收率。

2.2.1 选择性

分别对 6 个不同来源的空白纯水样品按已建立的方法进行分析,考察水样中内源性物质对 23 种目标化合物是否存在干扰。结果显示,空白水样中的内源性物质不会对目标物的检测造成干扰。

2.2.2 工作曲线和检出限

向空白纯水加入目标化合物的混标溶液,依次按照 1.2 和 1.3 的方法对样品进行预处理和仪器分析。根据化合物的保留时间和特征离子碎片定性,以信噪比 $S/N \geq 3$ 计算方法检出限(LOD),以信噪比 $S/N \geq 10$ 为定量限(LOQ),以目标物峰

面积为纵坐标(y),以各组分目标物在纯水中的质量浓度为横坐标(x),采用加权($W=1/x$)最小二乘法回归运算,求得线性方程。各目标物 LOD、LOQ 和线性结果见表 2。由表得出,纯水样品中 23 种目标化合物在质量浓度范围内线性良好,相关系数 $r > 0.9$ 。对比先前文献中单独测定 OCPs 和 PCBs 的方法报道,陆华^[12]使用液液萃取-气相色谱法测定地表水中 17 种 OCPs 残留,LOD 为 15~62 ng/L。胡恩宇等^[13]使用液液萃取法-气相色谱法测定地下水 28 种 PCBs 单体,得到 LOD 为 1.0~2.0 ng/L。本方法中 16 种 OCPs 的 LOD 为 0.5~12.5 ng/L,7 种 PCBs 的 LOD 为 0.5~1.0 ng/L,均低于上述类似研究。因此本研究建立的方法检出限能够满足实际工作中对同时检测水体中多种痕量 OCPs 和 PCBs 的要求。

表 2 23 种目标化合物的线性和检出限

Tab.2 Linearity and method detection limits of

23 target compounds

标号	化合物	线性范围/ (ng·L ⁻¹)	线性方程
1	林丹	50~1 000	$y = 516.581x + 27.316$
2	Δ -666	50~1 000	$y = 697.716.3x + 33.005$
3	α -666	50~1 000	$y = 845.183x + 30.181$
4	六氯苯	10~500	$y = 1.999.102.53x + 99.420.16$
5	β -666	50~1 000	$y = 1.158.257.97x + 34.177.51$
6	PCB 28	10~500	$y = 3.285.040.9x + 120.292.4$
7	PCB 52	10~500	$y = 1.737.603.8x + 75.681.0$
8	艾氏剂	50~1 000	$y = 1.881.514.24x + 107.368.42$
9	环氧七氯 B	50~1 000	$y = 1.061.497.02x + 39.332.12$
10	环氧七氯 A	50~1 000	$y = 1.485.995.31x + 51.317.82$
11	γ -氯丹	50~1 000	$y = 955.564x + 44.780$
12	PCB 101	10~500	$y = 2.396.336.9x + 117.208.8$
13	α -氯丹	50~1 000	$y = 974.175x + 33.560$
14	狄氏剂	10~500	$y = 2.665.449.46x + 117.670.69$
15	p - p' -DDE	10~500	$y = 2.617.709x + 63.713$
16	o - p' -DDT	10~500	$y = 2.909.899.14x + 83.923.65$
17	异狄氏剂	50~1 000	$y = 607.747x - 13.253$
18	PCB 118	10~500	$y = 2.258.971.9x + 62.545.3$
19	p - p' -DDD	10~500	$y = 314.684x + 82.258$
20	PCB 138	10~500	$y = 1.688.924.9x + 46.279.7$
21	p - p' -DDT	50~1 000	$y = 83.197x + 51.888$
22	PCB 153	10~500	$y = 2.885.538.1x + 70.616.6$
23	PCB 180	10~500	$y = 935.868x + 24.832$

续表

标号	化合物	回归系数	检出限/ (ng•L ⁻¹)	定量限/ (ng•L ⁻¹)
1	林丹	0.949 7	10	25
2	Δ-666	0.958 1	10	25
3	α-666	0.967 1	5	20
4	六氯苯	0.964 4	1	5
5	β-666	0.969 5	10	30
6	PCB 28	0.959 7	0.5	2
7	PCB 52	0.948 7	1	3.5
8	艾氏剂	0.948 7	5	10
9	环氧七氯 B	0.969 5	10	25
10	环氧七氯 A	0.974 7	10	25
11	γ-氯丹	0.958 7	10	30
12	PCB 101	0.965 2	1	3.5
13	α-氯丹	0.974 8	5	15
14	狄氏剂	0.960 9	2.5	10
15	<i>p p'</i> -DDE	0.973 3	0.5	2
16	<i>o p'</i> -DDT	0.974 7	2.5	10
17	异狄氏剂	0.988 7	12.5	40
18	PCB 118	0.977 3	0.5	2
19	<i>p p'</i> -DDD	0.963 1	0.5	2.5
20	PCB 138	0.981 1	0.5	2
21	<i>p p'</i> -DDT	0.951 5	5	20
22	PCB 153	0.956 6	1	4
23	PCB 180	0.980 3	1	3.5

2.2.3 回收率、准确度和精密度

取目标化合物线性范围内低、中、高 3 个质量浓度(50、200、500 ng/L) 的空白加标样品进行回收率、准确度和精密度分析,每个浓度设置 6 个平行样品。提取回收率通过计算目标化合物加标水样进样浓度与空白水样提取后添加标准品浓度之比求得,准确度为目标化合物加标水样的测定平均值与参考值的百分比,而精密度反映的是日内和日间同一组样品重复测定结果的随机误差。各目标物平均加标回收率、方法准确度和精密度结果见表 3。23 种化合物的平均回收率为 77.8%~110.1%,回收率均大于 50%;准确度范围为 89.4%~103.5%,满足方法准确度在 85%~115%之间的要求;日内精密度和日间精密度分别为 0.7%~9.9%和 2.9%~9.3%,满足方法精密度在±15%之内的要求。上述结果表明,该方法提取回收率良好,方法准确度和精密度符合检测要求,适用于水样中 OCPs 和 PCBs 的提取和检测。

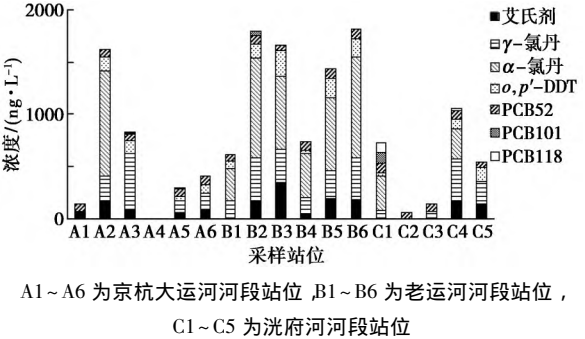
表 3 23 种目标化合物的回收率、准确度和精密度

Tab.3 Recovery accuracy and precision for 23 target compounds

化合物	平均回收率/%	准确度/%	精密度/%	
			日内(<i>n</i> = 6)	日间(<i>n</i> = 18)
林丹	79.6	89.4	4.7	5.9
Δ-666	82.0	92.2	4.4	5.3
α-666	84.7	89.4	4.7	4.4
六氯苯	77.8	96.3	3.6	3.3
β-666	93.2	89.7	9.9	3.2
PCB 28	85.1	98.6	3.3	3.4
PCB 52	91.1	103.5	4.9	3.4
艾氏剂	98.4	100.4	1.8	4.8
环氧七氯 B	94.4	100.1	2.2	5.9
环氧七氯 A	98.8	99.5	2.0	3.0
γ-氯丹	94.5	100.6	2.4	6.9
PCB 101	87.6	99.7	4.0	2.9
α-氯丹	95.8	100.8	1.7	5.0
狄氏剂	94.5	101.0	1.9	3.0
<i>p p'</i> -DDE	96.9	99.9	0.7	3.6
<i>o p'</i> -DDT	97.8	99.6	3.2	3.1
异狄氏剂	89.6	99.0	3.9	9.3
PCB 118	93.2	100.5	2.6	3.3
<i>p p'</i> -DDD	97.2	99.6	1.7	4.8
PCB 138	110.1	101.2	3.3	4.1
<i>p p'</i> -DDT	99.2	100.0	3.3	8.1
PCB 153	89.5	95.8	5.7	3.5
PCB 180	91.1	93.4	4.9	3.7

2.3 实际样品测定

对流经济宁市境内 3 条河流(京杭大运河、老运河和洸府河) 共 17 个采样位点表层水样进行采集。借助上述前处理和仪器分析方法对各站位水样进行检测,结果见图 3。水样检测结果显示,17 个站位表层水样中普遍检出艾氏剂、γ-氯



A1~A6 为京杭大运河河段站位, B1~B6 为老运河河段站位, C1~C5 为洸府河河段站位

图 3 17 个采样站位表层水中 OCPs 和 PCBs 的浓度水平

Fig.3 Levels of OCPs and PCBs in surface water of 17 sampling sites

丹、*o*-*p'*-DDT 和 PCB 52(检出率 $\geq 70\%$) ,9 个站位检出 α -氯丹 ,另外还有少数站位检出 PCB 101 和 PCB 118 ,其余 12 种 OCPs 和 4 种 PCBs 均未检出。各站位检出 OCPs 和 PCBs 总量范围分别为:未检出(ND)~1720 ng/L 和 ND~285 ng/L ,其中 DDTs 总浓度范围为 ND~245 ng/L。OCPs 和 PCBs 污染程度最大值分别检自 B6 站位(老洋桥内运河河段)和 C1 站位(金色兰庭浣府河段);A4 站位(港王运河河段)污染程度较轻 ,未检出上述 23 种化合物。

根据 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》^[5] ,集中式生活饮用水地表水中 DDTs 和 PCBs 总量的标准限值分别为 200 ng/L 和 50 ng/L。本研究中部分站位 DDTs 和 PCBs 污染程度超出 GB 3838—2002 标准限值。对比先前文献报道 ,叶凯等^[14]测定岩溶地下水水体中 24 种 OCPs 和 6 种 PCBs 残留浓度范围分别为 34.8~623.2 ng/L 和 6.0~40.7 ng/L ,其中 DDTs 总浓度范围为 4.5~363.7 ng/L。李斌等^[15]检测广州地区水样中 20 种 OCPs 含量范围为 104.88~191.02 ng/L。本研究的检测结果普遍高于其他地区检测结果。先前研究表明 ,DDTs 和其他类 OCPs 主要来源于工业非法使用、农业活动输入和大气沉降 ,PCBs 主要来自企业生产排污及历史使用残留 ,其中我国 PCBs 产品以低氯代 PCBs 组分为主 ,因此环境中低氯代 PCBs 占主导地位^[16,17]。这一结论也在本研究中得到证实。研究结果得出 ,济宁市境内 3 条主要河道表层水中普遍存在多种 OCPs 和 PCBs 污染 ,其中 DDTs 和 PCBs 的污染程度超出环境阈值 ,亟需引起社会关注和治理。

3 结论

建立了液液萃取-GC-MS 法同时测定地表水中 16 种 OCPs 和 7 种 PCBs 的分析方法。该方法具有操作简便、成本较低且灵敏度高、各组分化合物定性定量准确等优点。23 种化合物的样品加标回收率为 77.8%~110.1% ,检出限范围为 0.5~12.5 ng/L ,线性范围内定量结果准确可靠 ,具有较高的准确度和精密度。在实际水样应用分析中 ,能够满足对地表水水质监测的需要。

参考文献:

- [1] CHUIKO G M , ZAKONNOV V V , MOROZOV A A et al. Spatial distribution and qualitative composition of poly-

chlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in bottom sediments and bream (*Abramis brama* L.) from the rybinsk reservoir [J]. *Aquat. Toxicol.* ,2010 ,**3**(2): 193-202.

- [2] PAWELCZYK A. Assessment of health risk associated with persistent organic pollutants in water [J]. *Environ. Monit. Assess.* ,2013 ,**185**: 497-508.
- [3] 宋晓娟 ,贺心然 ,尹明明 ,等.快速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法同时测定土壤中有有机氯及有机磷农药 [J]. *色谱* ,2018 ,**36**(10): 1 038-1 044.
- [4] 穆熙 ,李尧捷 ,曹红梅 ,等.中国西部某规模化电子垃圾拆解厂多氯联苯排放污染特征及职业呼吸暴露风险 [J]. *环境科学学报* ,2019 ,**39**(8): 2 800-2 810.
- [5] 国家环境保护总局.《地表水环境质量标准》: GB 3838—2002 [S].北京:中国环境科学出版社 ,2002-04-02.
- [6] 环境保护部.《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》: HJ 699—2014 [S].北京:中国环境科学出版社 ,2014-03-31.
- [7] 陈蓓蓓.双柱双检测器-气相色谱法同时测定污染土壤中的有机氯和多氯联苯 [J]. *理化检验(化学分册)* ,2014 ,**50**(6): 675-680.
- [8] 王宇 ,朱成华 ,邹晓莉 ,等.溶剂去乳化-悬浮固化分散液液微萃取-气相色谱-质谱联用测定水中的有机氯农药 [J]. *色谱* ,2013 ,**31**(11): 1 076-1 080.
- [9] 陈峰 ,张宝锋 ,何平 ,等.液液萃取-程序升温大体积进样-气相色谱串联质谱法测定地表水中 25 种痕量有机氯农药 [J]. *分析试验室* ,2020 ,**39**(8): 969-973.
- [10] 吕爱娟 ,时磊 ,沈小明 ,等.索氏提取-全二维气相色谱法测定化工区江滩沉积物中 20 种有机氯农药和 7 种多氯联苯的含量 [J]. *理化检验(化学分册)* ,2020 ,**56**(1): 20-25.
- [11] 向平 ,沈敏 ,卓先义.液相色谱-质谱联用技术在药物和毒物分析中的应用 [M].上海:上海科学技术出版社 ,2009.
- [12] 陆华.液液萃取-气相色谱法测定地表水中 17 种有机氯农药研究 [J]. *环境科学与管理* ,2014 ,**39**(2): 94-96.
- [13] 胡恩宇 ,杨丽莉 ,王美飞 ,等.气相色谱法同时测定水中 28 种多氯联苯单体 [J]. *环境监测管理与技术* ,2010 ,**22**(1): 44-48.
- [14] 叶凯 ,孙玉川 ,贾亚男 ,等.岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评估 [J]. *环境科学* ,2020 ,**41**(12): 5 448-5 457.
- [15] 李斌 ,解启来 ,刘昕宇 ,等.自动固相萃取-GC/MS 测定水中多环芳烃和有机氯农药 [J]. *环境科学与技术* ,2014 ,**37**(5): 102-106.
- [16] 王会霞 ,马玉龙 ,李光耀 ,等.黄河流域有机氯农药的浓度水平及污染特征 [J]. *环境科学与技术* ,2017 ,**40**(11): 160-166.
- [17] LI Q Y , WU J L , SAKIEV K. Organochlorine pesticides (OCPs) in soils near and around lake son-kul in the western Tian Shan Mountains ,Central Asia [J]. *J. Soil Sediment.* ,2019 ,**19**: 1 685-1 696.