

图4 钢厂、气象站数次降水中六六六残留量的变化

降水中六六六残留量与降水量和降水次数有关,如气象站7月27日降水中六六六残留量为 6.0 ppb,经过 9 次降水淋洗后,到 8 月13日降水中六六六残留量减至 3.24ppb,比第一次降水中六六六残留量减少了 46%,气象站 9 次降水中六六六残留量曲线平缓下降,图形趋于平直。

从图 4 得知,经过数次降水淋洗大气中

六六六残留量出现一个不易洗脱的基值,钢厂为 3.26 ppb,气象站为 3.24 ppb,该基值可能与馆稔等人提出的半径小于 0.1 微米的微粒有关<sup>[4]</sup>,它将在大气中维持较长的时间,不易被降水淋洗下来,并在大气中扩散。

综上所述,初步结论为: 1. 降水中六六六残留量受农业喷施农药量、降水量、降水次数、风向和风速的明显影响; 2. 降水中六六六残留量郊区一般高于市区; 3. 大气中六六六残留量经数次降水淋洗后,有一个难于净化的基值,半径小于 0.1 微米的微粒,在很大区域中扩散; 4. 降水中六六六残留量 100% 的被检出,又汇集于江、河、湖、海,逐渐被生物富集,因此对水体生态环境将产生污染和危害。

### 参 考 文 献

- [1] 樊德方、黄幸舒,农药的污染与防治,53 页科学出版社,1982 年。
- [2] Higging, I.J. et al., *The Chemistry and Microbiology of Pollution*, pp55, Academic Press INC USA 1975.
- [3] 王阶标、胡志芬,环境化学 2(2)60 (1983).
- [4] 薛德裕等译,环境的科学,科学出版社,489 页 1982 年。

## 加热对棉油中六六六蒸发作用的实验观察

周 敬 思

(湖北省襄樊市卫生防疫站)

高温烹调对棉油中六六六残留量有一定的降解作用<sup>[1]</sup>。进一步探讨引起这种降解作用的原因,对于合理利用加热烹调方法,减少食用油中六六六的残留量有实际意义。

### 一、实验方法

#### (一) 油样来源

六六六污染了的市售棉油。

#### (二) 实验设计

试验在实验室进行。方法均为自己设计的。

1. 全密封加热试验: 取 25 毫升优质移液吸管,在距胖肚两端 3—4 厘米处拆断。在酒精喷灯上灼烧密封一端,自然冷却后注入

20 毫升热棉油,再于喷灯上灼烧完全密封另一端。封装 8 支放入铁丝篓中,置入 220°C 电热干燥箱中加热 1 小时后,取出铁丝篓。冷却后打开容器一端,称取 1.0 克油样,用 25 毫升重蒸馏的正己烷分数次转入 60 毫升分液漏斗中。加浓硫酸净化 2 次,每次 3 毫升<sup>[2]</sup>。由分液漏斗上口将正己烷转入 25 毫升具塞比色管中,用正己烷定容至刻度。将比色管置入 LXJ-II 型离心机内,以 2500 转/分的速度离心 2 分钟。取上清液 1—5 微升进色谱仪测定六六六的含量。以未加热棉油作对照。

2. 不同油层表面积蒸发试验: 于 50 毫升容量瓶、直径 9.5 厘米培养皿中,分别加入 45 毫升棉油。同时置入电热干燥箱的上层,将容量瓶与培养皿交错排列,使之受热温度均匀一致。容量瓶不盖瓶塞。在 220°C 下加热 1 小时后同时取出容量瓶及培养皿。分别称取加热处理及未加热油样 1.0 克,照上法净化测定六六六含量。

3. 油水混合煮沸蒸馏收集试验: 称取 8.0 克棉油于 500 毫升全玻蒸馏器中,加蒸馏水 300 毫升。瓶口用硅橡胶剪成的塞密封。在电炉上加热至沸,保持强沸腾状态 1 小时。其间用注射器穿过硅橡胶塞注入蒸馏水 2 次,每次 100 毫升。从冷凝管出口处收集馏出液约 300 毫升。将瓶内残留液及馏出液分别用 100 毫升正己烷萃取 3 次以提取六六六。定容后取 25 毫升正己烷照上法净化测定其六六六含量。

4. 不同温度蒸发收集试验: 于 250 毫升三角烧瓶中,加入 100 毫升棉油(含六六六

5.40 毫克/公斤)。用内径 0.8 厘米弯玻璃管将烧瓶与 2 支泡式气体吸收管相连。瓶口用硅橡胶塞密封。在塞上插入一支医用注射针头作通气导管,再插入一支温度计至油层以测量油温。将 2 支泡式吸收管串联,内装正己烷作六六六的吸收液。用控温电炉加热。从 160°C 开始,油温每升高 10°C,维持半小时。用大气采样器抽取逸出物于吸收液中。加热至 230°C 为止,分段作 8 次收集。在实验地点用同一装置抽取空气半小时作空白对照。各次吸收液及对照液照 1 法用浓硫酸净化后,用色谱仪对六六六进行定性定量分析。

### (三) 色谱分析

用附有电子捕获检测器(氟氘源)的上分 103 型气相色谱仪,对试样中六六六进行定性定量分析。色谱操作条件: 长 2 米、内径 3.5 毫米玻璃柱,固定相为 2% QF-1 + 1.5% OV-17/Chromosorb W. AW-DMCS 60—80 目,进样温度 240°C,柱温 185°C,检测器温度 220°C,高纯氮作载气,55 毫升/分。用外标峰高法定量。

## 二、结果与讨论

### (一) 六六六定性

六六六标准试样及棉油样经上述实验处理后的六六六色谱图见图 1。在相同色谱条件下,将六六六各异构体的保留时间列于表 1。

对 II—V 中的 1—4 号色谱峰分别在试样中加入六六六异构体标准增加峰高,定性分析结果表明 II—V 中的 1—4 号色谱峰分别为

表 1 六六六四种异构体的色谱保留时间

色谱图峰号	标准 (图 I I)		试 样			
	组 份	保留时间	图 I II	图 I III	图 I IV	图 I V
1	$\alpha$ -BHC	2'04"	2'05"	2'04"	2'04"	2'05"
2	$\gamma$ -BHC	2'44"	2'44"	2'45"	2'44"	2'45"
3	$\beta$ -BHC	3'15"	3'18"	3'17"	3'18"	3'19"
4	$\delta$ -BHC	3'50"	3'52"	3'53"	3'52"	3'53"

表 2 220℃全密封加热对棉油中六六六含量的影响

实验序号	加热前六六六含量 (ppm)	加热后六六六含量 (ppm)	六六六存留率 (%)
1	5.40	5.24	97.0
2	5.40	4.97	92.0
3	5.40	5.30	98.1
4	5.40	5.19	96.1
5	5.40	5.28	97.8
均 值	5.40	5.20	96.2

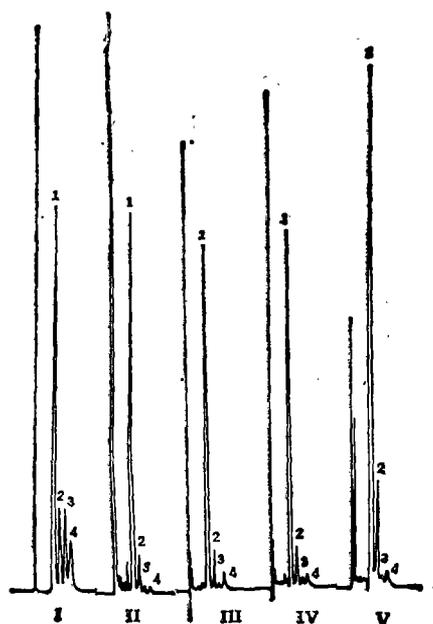


图 1 各处理六六六色谱图

I 六六六标准, II 220℃蒸发的六六六, III 未加热棉油中的六六六, IV 220℃密封加热后的六六六, V 水煮沸蒸发的六六六。

$\alpha$ -、 $\gamma$ -、 $\beta$ -、 $\delta$ -BHC。

(二) 全密封加热对棉油中六六六含量的影响

将棉油全密封在玻璃容器中, 220℃ 下加热 1 小时, 结果见表 2。

在加热棉油的容器完全密封的条件下, 六六六不能逸出于器外。从表 2 可见密封加热后棉油中六六六的存留率达 96.2%, 其含量与加热前无明显差异。密封加热后六六六的色谱图(图 1, IV) 与未加热的(图 1, III) 基本相同。表明棉油中六六六在 220℃ 下加热

1 小时未发生化学降解。

(三) 油层表面积对六六六蒸发作用的影响

容量瓶与培养皿中的棉油在 220℃ 下加热 1 小时后, 六六六含量的变化结果列于表 3。

容量瓶中棉油表层在量瓶的刻度线附近, 蒸发面积只有 0.78 cm<sup>2</sup>。加热后棉油中六六六的存留率仍达 95.3%, 与全密封加热的结果基本相同。培养皿中棉油的油层薄, 表面积达 69.2 cm<sup>2</sup>, 在受热温度、时间相同的条件下, 六六六只存留 14.8%。可以认为是因培养皿的蒸发面积比容量瓶大其蒸发作用较强所致。

(四) 水煮沸状态下六六六的蒸发作用  
将棉油与蒸馏水一起在蒸馏烧瓶内煮沸 1 小时, 收集全部馏出液, 六六六的蒸发情况见表 4。

表 4 结果表明, 水的蒸发作用可以促使部分六六六蒸发。我国居民最常用的烹调方法是水煮法。煮沸烹调对减少食油中六六六残留量有一定的作用。

将图 1, V 与图 1, III 比较可看出, 水煮沸蒸发的六六六, 主要为  $\alpha$ -BHC,  $\gamma$ -BHC 亦可蒸出一部分。这一结果与六六六异构体的理化性质相符<sup>[3]</sup>。

(五) 不同加热温度对棉油中六六六蒸发作用的影响

从图 2 可以看出, 温度在 200℃ 以下, 正己烷吸收液中六六六含量极少, 表明棉油中六六六极少蒸发。当油温加热至 200℃ 以

表 3 棉油表层面积对六六六蒸发作用的影响

加热前六六六含量 (ppm)	容器种类	实验序号	油层表面积 (cm <sup>2</sup> )	加热后六六六含量 (ppm)	六六六存留率 (%)
12.84	容量瓶	1	0.79	12.39	96.5
		2	0.78	12.26	95.5
		3	0.73	12.15	94.6
		4	0.81	12.14	94.5
		均 值	0.78	12.23	95.3
	培养皿	1	69.4	1.830	14.3
		2	69.5	1.710	13.3
		3	69.0	2.021	15.7
		4	69.1	2.013	15.7
		均 值	69.2	1.916	14.8

表 4 水煮沸状态下棉油中六六六的蒸发作用

实验序号	加入六六六量 (μg)	烧瓶内六六六残留量* (μg)	馏出液中六六六含量 (μg)	六六六蒸出率 (%)
1	102.7	83.1	18.3	17.8
2	102.7	79.5	22.5	21.9
3	102.7	84.0	18.0	17.5
4	102.7	80.4	21.4	20.8
5	102.7	78.5	23.9	23.3
均 值	102.7	81.1	20.8	20.3

\* 煮沸用 500 毫升蒸馏水中六六六含量为 0.25 微克,已扣除。

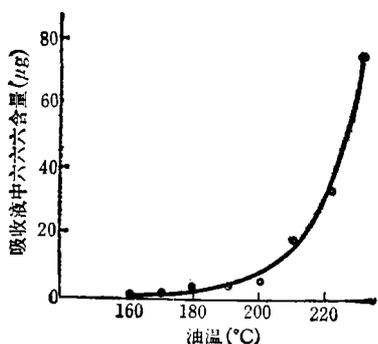


图 2 不同温度对棉油中六六六蒸发作用的影响  
(吸收液中六六六的含量已扣除空白对照)

上,可见棉油表层起“青烟”现象,表明棉油中逸出物大量增加,吸收液中六六六含量亦显著增高,六六六的蒸发速度随油温的升高而加快。200°C 是棉油中六六六蒸发作用强弱的分界点。

有文献报道,大米、面粉烹调成米饭、馒头后,六六六残留量无变化<sup>[4]</sup>。在同样温度下,煮沸又可促使棉油中六六六的蒸发(表 4)。这些实验表明,试样中六六六的蒸发作用,除温度条件外,还与试样的物理状态及理化性质有关。在一定的温度条件下,试样物质的分子能大量蒸发,试样中的六六六亦随之被蒸发。

## 参 考 文 献

- [1] 周敬思,环境科学,5(2),44(1984)。
- [2] 卫生部,食品卫生检验方法(理化部分),42—46 页,技术标准出版社,北京,1979 年。
- [3] П.В. ПОПОВ 著,王智增译,农药手册,224—225 页,化学工业出版社,北京,1960 年。
- [4] 中国医科院卫生研究所食品卫生研究室,中华预防医学杂志,12(2),77(1978)。