

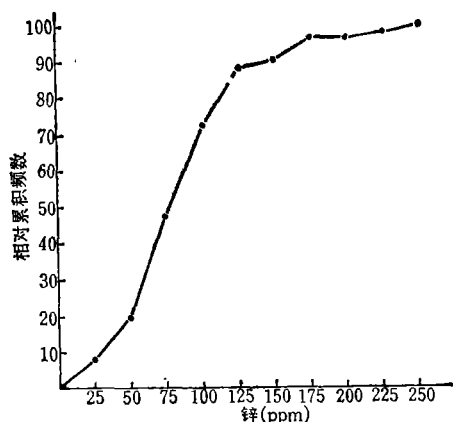


图 4 土壤含锌量的百分位数图解法

频数分布类型而异才合理。鉴别频数分布类型的方法也不止一种。我们认为,图示法既能满足鉴别频数分布类型的要求,又能求出

平均值和标准差,而且比较简便,工作量小。对数正态以外的偏态分布,欲求其平均值和标准差,必须经过正态化处理,而且比较复杂。因此,我们建议,对这类偏态分布可以用百分位数法求得的中位数和平均差来表示,而且也能满足土壤环境背景值统计的要求。

参 考 文 献

- [1] 若月利之等,日本土壤肥料学雑誌, 49 (6), 507 (1978).
- [2] 唐诵六,环境中若干元素的自然背景值及其研究方法,第 9 页,科学出版社,1982 年.
- [3] 辞海,上海辞书出版社,587 页,1812 页,1979 年.
- [4] Vistelius, A. B., *J. Geod.*, 68, 1 (1960).
- [5] 杨国治,环境中若干元素的自然背景值及其研究方法,第 82 页,科学出版社,1982 年.
- [6] 上海第一医学院卫生统计学教研组,医学统计方法,上海科学技术出版社,1978 年.

奶样中有机氯农药与多氯联苯的快速色谱分离测定法

王庭栋 郭彩霞 阎惠珍

(中国医学科学院卫生研究所)

世界卫生组织/联合国环境规划署(WHO/UNEP)于 1978 年成立全球环境监测系统,该组织要求各参加国(我国于 1980 年参加)应完成并通过国际分析质量控制——一系列生物奶样中未知有机氯农药与多氯联苯的考核。为了适应国际质控样的分析,我们对国外现行方法^[1-4]进行了全面的研究与简化,对可能产生误差的每个环节做了改进。用修改后的方法分析国际质控样品,分析质量误差一般在 10% 以下,达到了国际分析质量优良级,现将方法介绍如下:

测 定 方 法

(一) 仪器与色谱条件

1. 2308 型色谱仪(⁶³Ni): 内填 1.5% OV-17+1.95% QF-1/Chromosorb W. AW-DMCS 80—100 目的 2 米玻璃柱。柱温 210℃,鉴定器温度 250℃,进样温度 250℃,N₂ 36 毫升/分,脉冲 200μs,衰减 2×2,纸速 4 毫米/分。

2. 高速分散搅动器或超声波振荡器。

(二) 溶剂与试剂

1. 丙酮、己烷、乙醚。均为分析纯,均用装置干燥管(盛活性炭)的全玻蒸馏器重蒸,色谱验证无杂峰。

2. 硫酸、无水硫酸钠。均为分析纯。

3. 硅胶 70—130 目,于马福炉(360℃)中烘烤过夜,然后放在干燥器中冷却至室温。称取 100 克硅胶,加入 3 毫升水,机械振动 2 小时,密封贮存。

4. 标准溶液的配制用十万分之一克的天平精确称取 α -BHC、 γ -BHC、 β -BHC、 p, p' -DDE、 p, p' -DDT、PCB₁₂₆₀ 各 10 毫克,分别用重蒸己烷稀释至 50.0 毫升,每毫升含有机氯 200 微克,再以重蒸己烷稀释至每毫升含有机氯 10 微克,分装于安培瓶中,存于冰箱作为贮备标准液。以重蒸己烷将贮备标准液分别或混合稀释至气相色谱所需浓度,作为应用标准液,置冰箱待用。

(三) 样品的提取与奶脂的测定

1. 用千分之一克的天平称取 10.00 克匀质奶样置于 50 毫升离心管中,加入 20 毫升 1:1 的丙酮/己烷溶液,用超声波振荡器振荡 1 分钟(或用高速分散搅动器)。

2. 离心 (2000r.p.m) 5 分钟,分出有机相。

3. 残留液中加入 10 毫升己烷*, 重复提取一次。

4. 合并提取液于比色管中,以无水硫酸钠脱水(脱水时要常倒动) 30 分钟,然后用漏斗(颈中置放玻璃棉、上铺无水硫酸钠)过滤,再脱水一次。

5. 在低温(45℃)下,缓缓通 N_2 以挥去有机溶剂(或以室温负压挥去有机溶剂)。

6. 称重奶脂,计算奶油百分含量。

(四) 净化与测定

1. 用己烷分数次洗出脂肪(控制量约为 50 毫克脂肪/1 毫升己烷),定容至 5.0 毫升。

2. 将 5.0 毫升洗出液置于具塞试管中,加入浓硫酸 5 毫升,加塞后上下倒动 20—25 次。在有塑料薄膜封口的情况下离心 (2000

r. p. m) 3 分钟(注意此时不能用玻塞,以防硫酸的痕量残留毒害色谱柱)。

3. 分出己烷层注入色谱仪得图 1(此部份含六六六、DDT 各异构体及 PCBs)。

(五) 主要有机氯农药与 PCBs 的分离(以 WHO/UNEP-AQA 考核样品为例)

1. 取 3.5 克硅胶,以少量己烷制成浆状,用滴管将浆状液冲入直径 1 厘米的玻璃管柱中。

2. 取经硫酸处理过的提取液 1.00 毫升,过柱,以 10 毫升己烷洗脱,收集全部流出液,以(三)节中 5 的方式挥至 1 毫升,定容积为 1.00 毫升,注入色谱仪得图 2(此部份含六氯苯, p, p' -DDE 及 PCBs)。

3. 改变流动相,以 10 毫升 25% 乙醚/己烷(V/V)洗脱,再收集全部洗脱液,以(三)节中 5 的方式挥至 1.0 毫升,注入色谱仪得图 3(此部分含 BHC 与 p, p' -DDT)。

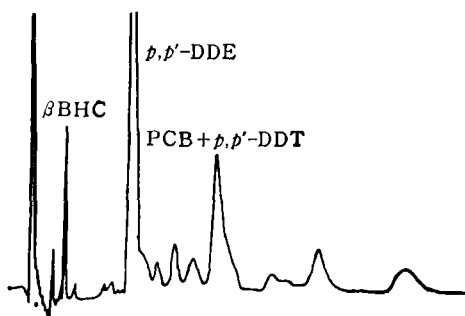


图 1 硫酸净化后

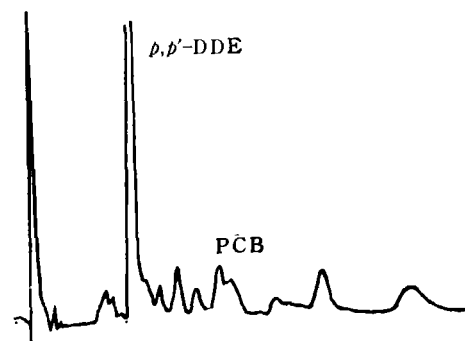


图 2 硅胶柱分离的组分(1)

* 长期存放的奶样在萃取时易形成奶酪胶冻,影响分离,改用 10 毫升 1:1 丙酮/己烷即能消除胶冻影响。

(六) 定性定量

1. 注入一系列适量的农药与多氯联苯标准样(如图 4、5 和表 1)。

2. 从图 1 定量 β -BHC, p, p' -DDE。

3. 从图 2 定量 PCBs。

4. 从图 3 定量 p, p' -DDT。

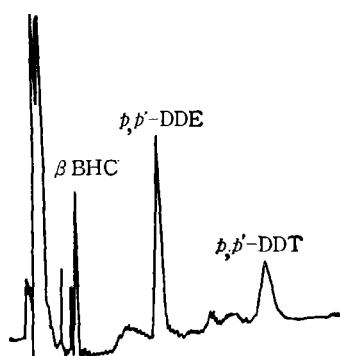


图 3 硅胶柱分离的组分 (2)

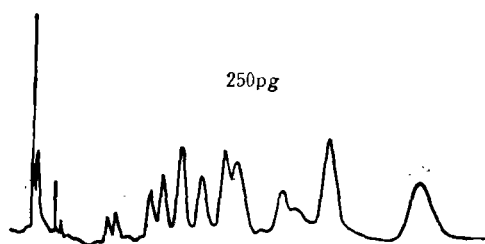


图 4 (1) PCB₁₂₆₀ 标准(1)

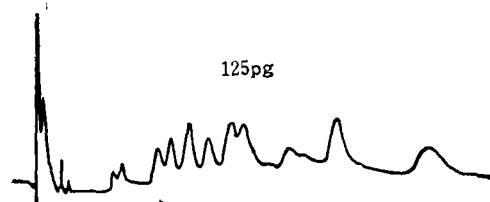


图 4 (2) PCB₁₂₆₀ 标准(2)

结果与讨论

1. 采用本法测定 WHO/UNEP AQA(世界卫生组织/联合国环境规划署分析质量控制)的加标奶样品(即质控考核样品),其结果(表 2)符合国际质控要求。

2. 鲜奶样的保存: 在 10 毫升鲜奶中加

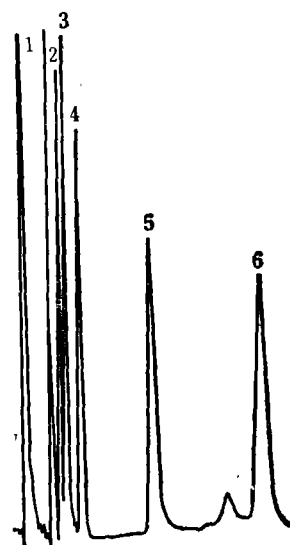


图 5 (1)有机氯农药标准(1)

1. α -BHC 20pg.
2. γ -BHC 20pg.
3. β -BHC 50pg.
4. 艾氏剂 20pg.
5. p, p' -DDE 50pg.
6. p, p' -DDT 120pg.

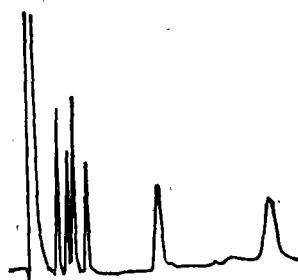


图 5 (2)有机氯农药标准(2)

入 50 微升甲醛(分析纯, 32—33%), 室温(30℃)放置二周, 未发现样品变质。如有需要亦可以安培瓶封装奶样, 在 55℃ 水浴中消毒 30 分钟。或以丙酮/己烷提取后保存(可保存较长时间)。一般以冰箱保存。

3. 样品中同时存在有机氯农药与多氯联苯时, 过柱与洗脱应通过自己试验, 对每批脱活硅胶的最佳洗脱容积量要进行选择, 这点至关重要, 它关系有机氯农药与多氯联苯的准确定量。

表 1 常见有机氯农药的色谱保留时间

农药名称	保留时间	相对于艾氏剂的保留时间
六 氯 苯	1'02''	0.54
α -BHC	1'11''	0.62
γ -BHC	1'27''	0.76
β -BHC	1'38''	0.86
七 氯	1'41''	0.89
艾 氏 剂	1'54''	1.00
环氧八氯	2'36''	1.37
环氧七氯	2'52''	1.51
超 九 氯	3'18''	1.74
o,p' -DDE	3'31''	1.85
狄 氏 剂	3'55''	2.06
p,p' -DDE	4'12''	2.21
o,p' -DDT	5'53''	3.10
p,p' -DDD	6'22''	3.35
p,p' -DDT	7'36''	4.00
PCB ₁₂₆₀	14 个组分	
PCB ₁₂₅₄	18 个组分	

4. 萃取后的溶剂要彻底脱水, 否则在挥干时(测奶油百分含量)油水相混, 再排水很困难。如果提高挥发温度, 将使部分低沸点 BHC 严重损失。国外曾介绍加入无水乙醇, 在 85℃ 水浴上挥去溶剂^[1], 发现含高油脂的样品易暴沸, 低沸物严重损失。

5. 关于多氯联苯的定量, 国外采用 FDA 法^[2]。先测定每个色谱峰的平均重量的百分系数, 以单峰浓度为基础确定样品中 PCBs 总量。也有的采用微库仑鉴定器与质谱定量法, 检出 PCBs 14 个峰的每个峰浓度, 将样品中每个峰的峰高与相应的标准比较, 计算出每个峰的浓度, 其总和即总 PCBs 含量^[1]。我们认为这两种方法烦琐费时, 其选择的固定相虽对 PCBs 有较好的分离效果^[1,3], 但对样品中同时存在的一般有机氯农药的分离较差, 因而如果在同一仪器同一柱上对 PCBs、

表 2 WHO/UNEP AQA 加标奶样的分析结果

项 目	WHO/UNEP 考核样真值	我们测定值	误差 (%)	均差	国际评 比名次
3B 奶脂	2.5%	2.3%	-8		
β -BHC	0.5ppm	0.42ppm	-16		
p,p' -DDE	1.5ppm	1.3ppm	-13	13%	2
p,p' -DDT	0.5ppm	0.48ppm	-4		
PCB ₁₂₆₀	2.0ppm	1.6ppm	-20		
3B 全奶					
β -BHC	12ppb	9.6ppb	-20		
p,p' -DDE	37ppb	30ppb	-19	17%	3
p,p' -DDT	12ppb	11ppb	-8		
PCB ₁₂₆₀	50ppb	38ppb	-24		
3C 奶脂	2.5%	2.3%	-8		
β -BHC	0.60ppm	0.53ppm	-12		
p,p' -DDE	2.0ppm	2.0ppm	0	4.8%	1
p,p' -DDT	0.66ppm	0.68ppm	+3		
PCB ₁₂₆₀	2.5ppm	2.4ppm	-4		
3C 全奶					
β -BHC	15ppb	12.2ppb	-19		
p,p' -DDE	50ppb	46ppb	-8	10%	2
p,p' -DDT	16ppb	15.6ppb	-3		
PCB ₁₂₆₀	62ppb	56ppb	-10		
4B 奶脂	2.7%	2.5%	-7		
β -BHC	0.80ppm	0.84ppm	+5		
p,p' -DDE	3.0ppm	3.0ppm	0	6.5%	2
p,p' -DDT	0.81ppm	0.73ppm	-10		
PCB ₁₂₆₀	2.20ppm	2.44ppm	+11		
4B 全奶					
β -BHC	22ppb	21ppb	-4		
p,p' -DDE	81ppb	75ppb	-7	7.6%	2
p,p' -DDT	22ppb	18.3ppb	-17		
PCB ₁₂₆₀	59ppb	61ppb	+3		

BHC、DDT 及它们的异构体进行分离测定, 则将出现较大误差。经我们研究改进后, 固定相既对一般有机氯农药有很好的分辨力, 又不影响 PCBs 的准确定量。其方法为在 p,p' -DDE 后未受干扰的 PCBs 的几个特征峰(它们在 PCBs 总量中保持有恒定的比例关系), 以剪图称重, 或以峰高或峰面积总量与相应的标准进行比较。实践证明方法简便准确。我们分析 WHO/UNEP-AQA 加标奶样,

PCBs 的定量误差平均为 10%，完全符合国际 AQA 要求，分析质量属国际优良级。

目前国际上推荐以 PCB₁₂₆₀ (即碳数量为 12, 含氯量为 60% 的联苯化物) 为 PCBs 统一一定量的基准物^[4], 但考虑到我国多氯联苯的生产条件, 氯化程度与国外比较, 可能存在少许差异, 在定性定量时分析者应注意此问题。

6. 丙酮/己烷 (1:1) 是优选的溶剂, 能加强对脂肪球的溶解渗透。它可以得到最高的回收与最小的乳化。硫酸净化采用超量, 要求操作者按文中要求上下倒动, 如果强烈振摇则产生浑悬胶冻, 严重影响离心分离。

参 考 文 献

[1] Reggie Vaz, *Analytical Methodology Used at the Swedish National Food Administration for Analysis of Organochlorine Residues in Human*

Milk (Working Paper), 1980.

- [2] Takashi Kashimoto, *J. Food Hyg. Soc. Jpn.*, **20**(1), 1(1979).
- [3] L. D. Sawyer, *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, **61**(2), 272—281 (1978).
- [4] WHO/UNEP Report of a Consultation on the Organochlorine Compound Components, Geneva, Nov. 18—21, 1980.
- [5] 许征帆, 环境保护, **3**, 26—28 (1982).
- [6] Calabrese, E. J., *Reviews on Environ. Health*, **2**(4), 285 (1977).
- [7] Doguchi, M., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **13**, 57—63 (1975).
- [8] Holden, A. V., *Nature*, **228**, 1220—1221 (1970).
- [9] Noren, K., *Acta Chem. Scand.*, **22**, 2289—2293 (1968).
- [10] Porter, M. L., *J. Am. Off. Anal. Chem.*, **53**, 1300—1303 (1970).
- [11] Stalling, D. L., *Environ. Health Perspect.*, **1**, 159—164 (1972).
- [12] Westoo, G., *Acta Chem. Scand.*, **24**, 1639—1644 (1970b).

含氮化合物在土壤和地下水中的迁移转化和积累

——生活污水中含氮化合物进入土壤后的动态研究

江德爱 王永华 唐懿达 杨劲松* 张洪业*

(北京大学地理系)

本研究模拟用生活污水灌溉农田, 探讨各种形态的含氮化合物在土壤中的迁移、转化规律以及对地下水硝酸盐含量的影响。

一、材料和方法

我们设计了两种类型的土壤柱试验和一组有机氮的培养试验。

(一) 一类土柱(第 1、2 号土柱)

1. 第 1 号土柱 采北京西郊双清路清灌菜园土壤, 按其原来层次和容重, 装填成 120 厘米厚的土壤柱(置内径 10 厘米的聚氯乙烯

管中)。在该柱的 15、60、105 厘米深处, 分别设测试 Eh 的小孔。用北京西郊一亩园污水泵站的生活污水淋溶土柱(见图 1), 持续淋溶一个月后, 取历次淋溶液测定氨态氮、硝态氮、有机氮、亚硝态氮、pH、Eh 等。

2. 第 2 号土柱 采双清路附近林中土壤, 装填成 40 厘米厚的土壤柱(置内径 8 厘米的聚氯乙烯管中), 用 100 毫克/升的氨态氮溶液淋溶。共进行 9 次淋溶, 取历次淋出

* 本系 77 级毕业生。