

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 200427001

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

海洋环境样品中痕量有机氯和拟除虫菊酯  
农药的测定方法研究

Method Development for Determination of Trace  
Organochlorine and Pyretheroid Pesticides in Marine  
Environmental Samples

谢湘云

指导教师姓名: 弓 振 斌 教授

专业名称: 海 洋 化 学

论文提交日期: 2 0 0 7 年 7 月

论文答辩时间: 2 0 0 7 年 8 月

学位授予日期: 2 0 0 7 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2007 年 8 月

**A Dissertation submitted for the degree of Master of Science**

**Method Development for Determination of  
Trace Organochlorine and Pyrethroid  
Pesticides in Marine Environmental  
Samples**

**By**

**Xiangyun XIE**

**Supervised by**

**Professor Zhenbin GONG**

**College of Oceanography and Environmental Science,**

**Xiamen University, Xiamen**

**August, 2007**

# 厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。  
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（  ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

# 目 录

摘要.....	i
ABSTRACT.....	iii
<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 农药残留问题与现状</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 农药的定义和分类.....	1
1.1.2 有机氯和拟除虫菊酯农药残留概述.....	2
1.1.3 有机氯和拟除虫菊酯农药现状.....	3
<b>1.2 环境地球化学有机氯和拟除虫菊酯农药循环</b> .....	<b>5</b>
<b>1.3 有机氯和拟除虫菊酯农药的测定方法研究进展</b> .....	<b>8</b>
1.3.1 有机氯和拟除虫菊酯农药提取方法.....	8
1.3.2 有机氯和拟除虫菊酯农药净化方法.....	12
1.3.3 有机氯和拟除虫菊酯农药化学测定方法.....	14
<b>1.4 研究目的和意义</b> .....	<b>16</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>18</b>
<b>第二章 固相萃取小柱净化-气相色谱法测定土壤和沉积物中有机氯和拟除虫菊酯农药残留</b> .....	<b>24</b>
<b>2.1 实验部分</b> .....	<b>24</b>
2.1.1 主要仪器与试剂.....	24
2.1.2 样品采集.....	25
2.1.3 样品提取与待测组分的净化.....	25
2.1.4 色谱条件.....	26
<b>2.2 结果与讨论</b> .....	<b>27</b>
2.2.1 样品中待测组分提取.....	27
2.2.2 样品中待测组分净化.....	27
2.2.3 方法精密度.....	34
2.2.4 标准加入回收实验.....	35

2.2.5 方法检出限.....	37
2.2.6 样品测定.....	38
2.3 本章小结 .....	39
参考文献 .....	40
<b>第三章 海洋生物体中痕量有机氯、拟除虫菊酯农药残留的固相</b>	
<b>萃取净化-气相色谱测定 .....</b>	<b>42</b>
3.1 实验部分 .....	42
3.1.1 主要仪器与试剂.....	42
3.1.2 样品采集.....	43
3.1.3 待测组分的提取、净化.....	43
3.1.4 色谱条件.....	44
3.2 结果与讨论 .....	44
3.2.1 样品预处理条件的优化.....	44
3.2.2 方法的精密度.....	50
3.2.3 标准加入回收实验.....	51
3.2.4 方法的检出限.....	53
3.2.5 样品分析.....	54
3.3 本章小结 .....	57
参考文献 .....	58
<b>第四章 近岸及河口水体中有机氯和拟除虫菊酯类农药残留的气</b>	
<b>相色谱法测定 .....</b>	<b>59</b>
4.1 实验部分 .....	60
4.1.1 主要仪器和试剂.....	60
4.1.2 样品采集.....	61
4.1.3 萃取柱的活化.....	61
4.1.4 样品的富集.....	61
4.1.5 样品的洗脱和净化.....	62
4.1.6 样品分析及气相色谱条件.....	63
4.2 样品前处理条件的优化 .....	67

4.2.1 固相萃取小柱填料的比较.....	67
4.2.2 固相萃取小柱填料用量比较.....	68
4.2.3 洗脱液的种类.....	70
4.2.4 洗脱液的体积.....	71
4.2.5 不同盐度对农药残留回收率的影响 .....	74
<b>4.3 实验结果 .....</b>	<b>75</b>
4.3.1 精密度实验.....	75
4.3.2 标准加入回收实验 .....	76
4.3.3 方法的检出限 .....	78
4.3.4 样品分析.....	79
<b>4.4 本章小结 .....</b>	<b>80</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>81</b>
<b>第五章 结论与展望 .....</b>	<b>83</b>
<b>5.1 研究结论与创新 .....</b>	<b>83</b>
<b>5.2 研究展望 .....</b>	<b>83</b>
<b>附表 1: 已发表文章 .....</b>	<b>85</b>
<b>致谢.....</b>	<b>86</b>

## 图目录

图 1.1 农药在环境中的循环.....	6
图 2.1 铜粉添加方式的优化.....	27
图 2.2 加标沉积物样品在不同洗脱液配比的条件下的加标回收率.....	30
图 2.3.A 混合标准色谱图.....	31
图 2.3.B 沉积物样品色谱图.....	32
图 2.3.C 添加混合标准的沉积物样品色谱图.....	33
图 3.1.A 混合标准色谱图.....	45
图 3.1.B 海洋生物样品色谱图.....	46
图 3.1.C 添加混合标准海洋生物样品色谱图.....	47
图 3.2 不同配比活性炭对加标农药组分回收率的影响.....	49
图 3.3 不同配比淋洗液对待测农药组分回收率的影响.....	50
图 4.1 海水固相萃取装置图.....	62
图 4.2.A 混合农药标准色谱图.....	64
图 4.2.B 海水样品标准色谱图.....	65
图 4.2.C 海水添加混合农药标准色谱图.....	66
图 4.3 加标海水样品在不同重量 C18 条件下的峰面积.....	69
图 4.4 加标海水样品的洗脱曲线.....	72
图 4.5 不同盐度海水加标样品的加标回收率.....	75



## 表目录

表 2.1 GC 测定条件.....	26
表 2.2 加标沉积物样品在不同弗罗里硅土条件下的加标回收率.....	28
表 2.3 加标沉积物样品在不同洗脱液配比的条件下的加标回收率.....	29
表 2.4 方法的精密度.....	34
表 2.5 标准加入回收实验结果.....	36
表 2.6 添加标准农药组分的回收率.....	37
表 2.7 方法的检出限.....	38
表 2.8 典型土壤、沉积物样品中农药残留分析结果.....	39
表 3.1 不同活性炭用量对农药组分回收率的影响.....	48
表 3.2 方法的精密度.....	51
表 3.3 添加标准农药组分的回收率.....	52
表 3.4 样品添加标准回收曲线.....	53
表 3.5 方法的检出下限.....	54
表 3.6 6 种海洋藻类样品的检测结果.....	55
表 3.7.1 几种海洋鱼类、贝类样品的检测结果 1.....	56
表 3.7.2 几种海洋鱼类、贝类样品的检测结果 2.....	57
表 4.1 海水样品在不同吸附剂条件下的加标回收率.....	67
表 4.2 加标海水样品在不同重量 YWG-C18 条件下的峰面积.....	68
表 4.3 加标海水样品在不同洗脱条件下的加标回收率.....	71
表 4.4 加标海水样品在不同洗脱剂体积条件下的加标回收率.....	73
表 4.5 方法的精密度.....	76
表 4.6 样品添加标准回收曲线.....	77
表 4.7 添加标准农药组分的回收率.....	78
表 4.8 方法的定量检出下限.....	79
表 4.9 海水中农药残留检测结果.....	80

# CATALOGUE

<b>ABSTRACT (in Chinese)</b> .....	i
<b>ABSTRACT (in English)</b> .....	iii
<b>Chapter 1 Prolegomenon</b> .....	1
<b>1.1 Pesticide residues</b> .....	1
1.1.1 Definition and classification of pesticide.....	1
1.1.2 Introduction of organochlorine and pyrethroid pesticides residues.....	2
1.1.3 Organochlorine and pyrethroid pesticides .....	3
<b>1.2 Environmental geochemical recycle of organochlorine and pyrethroid pesticides</b> .....	5
<b>1.3 Analytical methods for organochlorine and pyrethroid pesticide residues measurement</b> .....	8
1.3.1 Analytes extraction from sample matrix .....	8
1.3.2 Purification and separation of analytes .....	12
1.3.3 Measurement method.....	14
<b>1.4 Objectives and contents of this research</b> .....	16
<b>References</b> .....	18
<b>Chapter 2 Determination of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in soil and sediment by capillary gas chromatography with solid-phase-extraction purification</b> .....	24
<b>2.1 Experiments</b> .....	24
2.1.1 Instruments and chemical reagents .....	24
2.1.2 Samples collection. ....	25
2.1.3 Purification and separation .....	25
2.1.4 GC determination.....	26
<b>2.2 Results and Discussion</b> .....	27
2.2.1 Extraction.....	27
2.2.2 Analytes purification and separation.....	27
2.2.3 Precisions .....	34

2.2.4 Recoveries of spiked standards .....	35
2.2.5 Limits of detection .....	37
2.2.6 Applications .....	38
<b>2.3 Conclusions.....</b>	<b>39</b>
<b>References.....</b>	<b>40</b>

**Chapter 3 Determination of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in marine organism by capillary gas chromatography with solid-phase-extraction purification .....**

<b>3.1 Experiments.....</b>	<b>42</b>
3.1.1 Instruments and chemical reagents .....	42
3.1.2 Sample collection.....	43
3.1.3 Analytes purification and separation.....	43
3.1.4 GC determination.....	44
<b>3.2 Results and Discussion.....</b>	<b>44</b>
3.2.1 Optimization of operating conditions for sample pretreatment .....	44
3.2.2 Precisions .....	50
3.2.3 Recoveries of spiked standards .....	51
3.2.4 Limits of detection .....	53
3.2.5 Applications .....	54
<b>3.3 Conclusions.....</b>	<b>57</b>
<b>References .....</b>	<b>58</b>

**Chapter 4 Determination of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in coastal and estuarine water by capillary gas chromatography with solid-phase-extraction enrichment....**

<b>4.1 Experimental .....</b>	<b>60</b>
4.1.1 Instruments and chemical reagents .....	60
4.1.2 Sample collection.....	61
4.1.3 Activation of SPE .....	61
4.1.4 Analytes pre-concentration .....	61
4.1.5 Elution and purification of analytes .....	62

4.1.6 GC determination .....	63
<b>4.2 Optimization of operating conditions for analytes pretreatment.....</b>	<b>67</b>
4.2.1 Comparison of different SPEs .....	67
4.2.2 Weight of C <sub>18</sub> .....	68
4.2.3 Selection of Eluants .....	70
4.2.4 Volume of Eluant .....	71
4.2.5 Effect of water salinity on determination.....	74
<b>4.3 Results and discussion .....</b>	<b>75</b>
4.3.1 Precisions .....	75
4.3.2 Recoveries of spiked standards .....	76
4.3.3 Limits of detection .....	78
4.3.4 Applications .....	79
<b>4.4 Conclusions.....</b>	<b>80</b>
<b>References.....</b>	<b>81</b>
<b>Chapter 5 Conclusions and perspectives .....</b>	<b>83</b>
5.1 Conclusions.....	83
5.2 Discussion and Perspectives.....	83
<b>Appendix 1: Publications during study for master of science degree..</b>	<b>85</b>
<b>Acknowledgement.....</b>	<b>86</b>

## FIGURE CATALOGUE

Fig.1.1 Pesticides transferred sketch map.....	6
Fig.2.1 Optimized the additive copper power.....	27
Fig 2.2 Recoveries of spiked standards by different proportions of eluant .....	30
Fig.2.3.A Chromatogram for pesticides standard .....	31
Fig.2.3.B Chromatogram for sediment sample.....	32
Fig.2.3.C Chromatogram for pesticides standard spiked sediment sample .....	33
Fig.3.1.A Chromatogram for pesticides standard .....	45
Fig.3.1.B Chromatogram for marine organism sample .....	46
Fig.3.1.C Chromatogram for spiked marine organism sample.....	47
Fig.3.2 Recoveries of pesticides to using different weight of actived carbon .....	49
Fig.3.3 Recoveries rate alteration of pesticides to using different elute fluids.....	50
Fig.4.1 Schematic representation of SPE.....	62
Fig.4.2.A Chromatogram for pesticides standards.....	64
Fig.4.2.B Chromatogram for seawater sample .....	65
Fig.4.2.C Chromatogram for spiked standards of seawater sample .....	66
Fig.4.3 Peak areas of spiked standards by different weight of C18.....	69
Fig.4.4 Peak area values of spiked standards by different volume of hexane .....	72
Fig.4.5 Recoveries of spiked standard by different salinity of seawater .....	75

## TABLE CATALOGUE

Table 2.1 GC condition .....	26
Table 2.2 Recoveries of spiked standards by different Florisils .....	28
Table 2.3 Recoveries of spiked standards by different proportions of eluant .....	29
Table 2.4 Relative standard deviation ( RSD) of developed method( $n=6$ ) .....	34
Table 2.5 Analytical result for standard spiked sample .....	36
Table 2.6 Recoveries of spiked standard in sediment .....	37
Table 2.7 Limits of detection for developed method .....	38
Table 2.8 Analytical result for typical samples .....	39
Table 3.1 Recoveries of pesticides by different mass active carbon .....	48
Table 3.2 Relative standard deviation( RSD) of developed method .....	51
Table 3.3 Recoveries of spiked standards in marine organism .....	52
Table 3.4 Linear regression equation and correlation coefficient .....	53
Table 3.5 Limit of detection (LOD) .....	54
Table 3.6 Analytical results of 6 marine algae samples .....	55
Table 3.7.1 Analytical results of several marine algae samples .....	56
Table 3.7.2 Analytical results of several marine algae samples .....	57
Table 4.1 Recoveries of spiked standards by different kinds of sorbent .....	67
Table 4.2 Peak values of spiked standards by different weight of YWG-C18 .....	68
Table 4.3 Recoveries of spiked standards eluted by different kinds of eluent .....	71
Table 4.4 Recoveries of spiked standards eluted by different volumes of eluant .....	73
Table 4.5 Relative standard deviation (RSD) of developed method .....	76
Table 4.6 Linear regression equation and correlation coefficient( $r$ ) .....	77
Table 4.7 Recoveries of spiked standards in seawater .....	78
Table 4.8 Limit of detection for developed method .....	79
Table 4.9 Analytical results for pesticide residues in seawater samples .....	80

## 摘 要

有机氯和拟除虫菊酯是陆地农业生产活动中大量使用的农药。虽然已经被禁止使用,但残留在环境中的农药通过大气沉降、河流输送、生物利用等过程传输、迁移至海洋环境,进而危害海洋生态系统。近岸及河口区的沉积物、水体、生物体、悬浮颗粒物等是陆源输入农药的受体,农药在各相态间迁移、转化、分配等过程的研究是海洋地球化学、环境地球化学、环境化学等学科重要地研究内容,也是海洋水产品食用安全性研究的关键。针对海洋环境样品中有机氯、拟除虫菊酯农药残留分析方法缺乏的现状,本文研究并建立了典型海洋环境样品——沉积物、海洋生物体、近岸及河口水体中有机氯、拟除虫菊酯农药残留的测定方法,并应用于实际样品分析。

论文由以下五部分组成:

1) 在查阅文献的基础上对农药残留现状、对海洋生态系统的影响以及不同样品基质中有机氯、拟除虫菊酯的提取、净化、测定方法进行了综述,并提出了研究工作的目标。

2) 根据沉积物、土壤样品中共存有机化物基质的特点,建立了沉积物/土壤中 16 种有机氯、拟除虫菊酯类农药的固相萃取净化、毛细管气相色谱测定方法。乙酸乙酯-正己烷混合提取液(1:1, v/v) 恒温振荡提取,在提取时添加经活化的铜粉,以活化的 60-80 目的弗罗里硅土净化待测样品,在洗脱步骤中优化讨论了洗脱剂的种类和配比。方法的标准加入回收率 81.2%—111.8%, 变异系数 2.9%—14.9% ( $n = 6$ ), 检出下限  $0.08\text{--}0.44\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$  ( $3\sigma$ )。

3) 建立了海洋生物体中 16 种有机氯、拟除虫菊酯类农药的固相萃取净化、毛细管气相色谱测定方法。采用恒温振荡提取, 60~80 目活化的弗罗里硅土吸附除杂,无水硫酸钠干燥,乙酸乙酯洗脱,对藻类干货与鱼类贝类分别进行了讨论。样品中添加待测农药标准,标准加入回收率 91.8%—112.1%,方法变异系数 3.5%—14.9% ( $n = 6$ ), 检出限  $0.05\text{--}8.8\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$  ( $3\sigma$ )。

4) 建立了适用于近岸、河口区水体的 16 种有机氯农药、拟除虫菊酯类农药的固相萃取富集、毛细管气相色谱测定方法。通过对几种不同固相萃取填料富集效果的比较,建立了 C<sub>18</sub> 小柱富集、乙酸乙酯 (3 mL) 和正己烷 (20 mL) 分步洗脱,可富集不同盐度、大体积 (最大至 300 mL) 水样中 16 种农药的样品前处理方法,待测农药使用毛细管气相色谱法测定。方法的标准加入回收率 73.9%–93.1%,变异系数 2.3%–12.8% ( $n = 6$ ),方法的检出限 0.08-0.14 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $3\sigma$ )。

5) 总结了研究工作取得的主要成果,并指出了研究工作不足之处、需要进一步深入深究的地方。

论文主要创新点在于,针对海洋地球化学、环境地球化学、环境化学研究工作的需要,系统地研究并建立了海洋环境样品中多种有机氯、拟除虫菊酯农药残留的测定方法,为进一步研究近岸、河口区海洋生态系统中有机氯、拟除虫菊酯农药的迁移、转化以及海洋水产品食用安全性研究等提供准确、可靠的测定方法。

**关键词** 有机氯,拟除虫菊酯,固相萃取净化,固相萃取富集,沉积物,海洋生物,水体,气相色谱。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库