

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

谢湘云^{1, 2} 沈爱斯² 叶江雷² 弓振斌^{1, 2*}
(1 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门, 361005 2 厦门大学海洋与环境学院, 厦门, 361005)

摘 要 建立了毛细管气相色谱法测定土壤和沉积物中 α -六六六, β -六六六, γ -六六六, δ -六六六, 硫丹, p,p' -DDE, p,p' -DDD, α,p' -DDT, p,p' -DDT, 三氯杀螨醇, 甲氰菊酯, 氯氰菊酯, 联苯菊酯, 氟氯氰菊酯, 氰戊菊酯, 溴氰菊酯等 16 种农药残留量的方法. 16 种农药的残留组分在 25 min 内能很好分离. 标准加入回收率在 81.2%—111.9% 之间; 方法变异系数 2.9%—14.9% ($0.01\text{--}0.1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $n=6$), 检出下限在 $0.08\text{--}0.44\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间.
关键词 土壤, 沉积物, 有机氯, 拟除虫菊酯, 气相色谱, 固相萃取.

环境样品中有机氯农药和拟除虫菊酯类农药残留量, 在一定程度上直接或间接反映了土壤、水体、植物的农药污染水平^[1-10]. 本工作的目的是建立土壤、沉积物基质中多种有机氯、拟除虫菊酯农药残留的同时测定方法.

1 样品的采集与分析

用金属器具或玻璃器皿采集、保存土壤和沉积物样品. 将土壤或沉积物样品置于干净的瓶子中, 在 -20℃ 下冷冻 24 h 后, 再冷冻干燥 96 h. 取出样品, 用研钵磨细, 过 80 目筛, 保存于干净的广口瓶中, 并保持干燥.
称取 2.5 g 土壤或沉积物样品和 1.5 g 处理过的铜粉置于 50 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL 乙酸乙酯-正己烷 (1:1, V:V) 混合提取液, 于 42℃ 的摇床中振荡提取 60 min. 用固相萃取小柱 (70 mm $\times$ 5 mm) 净化, 使用前用 3.0 mL 正己烷-乙酸乙酯 (3:1, V:V) 预淋洗萃取柱. 取 1 mL 提取液注入萃取柱, 用 5 mL 乙酸乙酯淋洗, 最后用正己烷定容至 1.0 mL 后进行 GC-ECD 测定.

Agilent 6890 气相色谱仪, 配电子捕获检测器 (ECD); HP-35 石英毛细管柱 (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm); 载气为高纯氮气; 载气流速 1.6 mL $\cdot$ min⁻¹; 进样口温度 265℃, 检测器温度 300℃. 柱升温程序: 起始温度 80℃, 保持 0.5 min, 以 25℃ $\cdot$ min⁻¹ 的速度升温至 200℃, 保持 0.5 min, 再以 7℃ $\cdot$ min⁻¹ 的速度升温至 250℃, 最后以 15℃ $\cdot$ min⁻¹ 升温至 280℃, 恒温 10 min, 直至待测样品组分全部流出. 采用无分流进样方式, 进样量为 1.0 μL .

在优化实验条件下, 待测组分混合标准色谱图、沉积物样品以及沉积物样品中添加混合标准色谱图如图 1 所示.

2 方法精密度

准确称取 6 份沉积物样品置于 50 mL 具塞锥形瓶中, 分别加入一定量的待测农药混合标准溶液: α -六六六, β -六六六, γ -六六六, δ -六六六, 硫丹, p,p' -DDE, p,p' -DDD, α,p' -DDT 和 p,p' -DDT 各 2.0 ng, 三氯杀螨醇、甲氰菊酯、氯氰菊酯、联苯菊酯、氟氯氰菊酯、溴氰菊酯和氰戊菊酯各 40.0 ng, 溴氰菊酯 250 ng. 按操作步骤进行目标物的提取、净化和色谱分析, 结果列入表 1 中.
实验结果表明, 甲氰菊酯、三氯杀螨醇、 α,p' -DDT 的相对标准偏差在 14.0%—14.9% 之间, 其余农药组分的相对标准偏差在 2.9%—12.4% 之间, 可以满足痕量组分测定的要求.

3 标准加入回收实验

准确称取 5 份沉积物样品置于 50 mL 具塞锥形瓶中, 分别加入 16 种农药的混合标准溶液, 使 α -六

* 联系人.

六六, β-六六六, γ-六六六, δ-六六六, 硫丹、*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDT 的浓度依次为 0.0 0.002 0.005 0.01 和 0.02μg•mΓ⁻¹, 三氯杀螨醇、甲氰菊酯、氯氰菊酯、联苯菊酯、氟氯菊酯和氰戊菊酯为 0.0 0.02 0.05 0.1 和 0.2μg•mΓ⁻¹, 溴氰菊酯为 0.0 0.05 0.125 0.25 和 0.5μg•mΓ⁻¹, 然后进行提取、净化及气相色谱测定, 并计算出样品中标准加入回收情况.

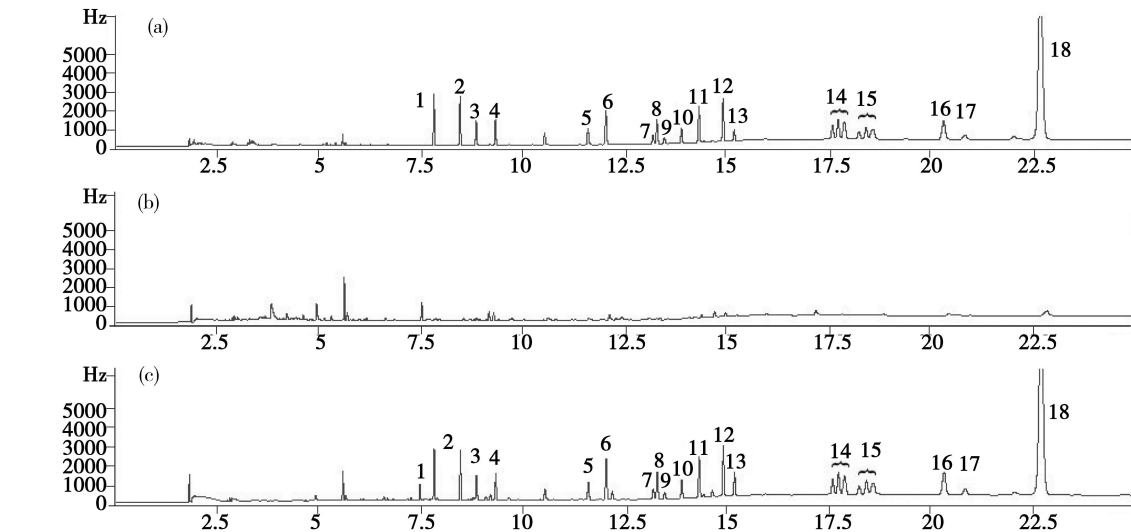


图 1 混合标准 (a)、沉积物 (b)以及添加混合标准的沉积物 (c)的色谱图
α-六六六, 2 β-六六六, 3 γ-六六六, 4 δ-六六六, 5 三氯杀螨醇, 6 硫丹 I 7. *p,p'*-DDE,
8. *o,p'*-DDT, 9. *p,p'*-DDD, 10. 硫丹 II, 11 *p,p'*-DDT, 12 联苯菊酯,
13. 甲氰菊酯, 14 氟氯菊酯, 15. 氯氰菊酯, 16 氰戊菊酯 I, 17. 氰戊菊酯 II, 18. 溴氰菊酯

Fig 1 Chromatogram for pesticides standard(a), sediment(b), and pesticides standard spiked sediment(c)

表 1 方法的精密度 (n= 6)					
Table 1 Measurement precisions for developed method (n= 6)					
组份	标准加入量 /ng	相对标准偏差 /%	组份	标准加入量 /ng	相对标准偏差 /%
α-六六六	2	7.4	<i>p,p'</i> -DDD	2	10.2
β-六六六	2	7.0	<i>p,p'</i> -DDT	2	8.3
γ-六六六	2	6.7	联苯菊酯	40	10.7
δ-六六六	2	11.4	甲氰菊酯	40	14.0
三氯杀螨醇	40	14.6	氟氯菊酯	40	12.4
硫丹	2	8.0	氯氰菊酯	40	8.1
<i>p,p'</i> -DDE	2	6.1	氰戊菊酯	40	10.2
<i>o,p'</i> -DDT	2	14.9	溴氰菊酯	250	2.9

表 2列出了样品中标准加入量的范围和标准加入量与回收量之间的线性回归参数. 实验结果表明, 在添加标准浓度的范围内, 加入的标准呈线性回收, 说明当标准加入量在一定浓度范围变化时, 待测组分能以稳定的回收率回收. 表中同时还列出了样品中添加标准的回收率.

4 方法检出下限

方法检出下限定义为空白样品 (或待测目标物含量较低的样品) 多次平行测定 (n≥5) 标准偏差 3倍所对应的浓度. 表 3列出本次实验建立的方法对各农药残留组分的检出下限.

5 实际样品测定

实际样品的测定结果如表 4所示. 结果表明 α-六六六, β-六六六, γ-六六六, δ-六六六, 硫丹和溴氰菊酯在样品中均被检出; 部分样品中 *p,p'*-DDE, 三氯杀螨醇, *p,p'*-DDD被检出; *o,p'*-DDT以及其它菊酯类农药在样品中未检出.

表 2 标准加入回收实验结果

Table 2 Analytical result for standard spiked samples

组份	添加标准 / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$						线性回归方程*	相关系数	回收率 /%
α -六六六	0.0	0.002	0.005	0.01	0.02		$Y=7\times10^7X-184894$	0.9711	92.1
β -六六六	0.0	0.002	0.005	0.01	0.02		$Y=8\times10^7X-231982$	0.9859	91.4
γ -六六六	0.0	0.002	0.005	0.01	0.02		$Y=2\times10^7X+25818$	0.9818	97.7
δ -六六六	0.0	0.002	0.005	0.01	0.02		$Y=2\times10^7X-29722$	0.9205	88.7
三氯杀螨醇	0.0	0.02	0.05	0.1	0.2		$Y=4\times10^6X+2924.7$	0.9207	81.2
硫丹	0.0	0.002	0.005	0.01	0.02		$Y=5\times10^7X-42183$	0.9909	96.6
p,p' -DDE	0.0	0.002	0.005	0.01	0.02		$Y=7\times10^6X-128166$	0.9836	95.5
α,p' -DDT	0.0	0.002	0.005	0.01	0.02		$Y=3\times10^6X+15232$	0.9811	97.3
p,p' -DDD	0.0	0.002	0.005	0.01	0.02		$Y=3\times10^6X+3550.4$	0.968	89.9
p,p' -DDT	0.0	0.002	0.005	0.01	0.02		$Y=3\times10^7X-42050$	0.9927	111.9
联苯菊酯	0.0	0.02	0.05	0.1	0.2		$Y=3\times10^6X+103955$	0.9927	87.8
甲氰菊酯	0.0	0.02	0.05	0.1	0.2		$Y=5\times10^6X+196596$	0.9673	104.5
氟氯氰菊酯	0.0	0.02	0.05	0.1	0.2		$Y=1\times10^7X-81907$	0.9941	93.8
氯氰菊酯	0.0	0.02	0.05	0.1	0.2		$Y=9\times10^6X-84636$	0.9852	97.8
氰戊菊酯	0.0	0.02	0.05	0.1	0.2		$Y=5\times10^6X-62960$	0.9935	101.9
溴氰菊酯	0.0	0.05	0.125	0.25	0.5		$Y=2\times10^7X-216523$	0.982	93.0

* Y: 峰面积; X: 质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

表 3 方法的检出限 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $n=5$, 干重)

Table 3 Limits of detection for developed method ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $n=5$, dry matter)

农药	α -六六六	β -六六六	γ -六六六	δ -六六六	三氯杀螨醇	硫丹	p,p' -DDE	p,p' -DDT	p,p' -DDD	α,p' -DDT	联苯菊酯	甲氰菊酯	氟氯氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
检出限	0.12	0.16	0.08	0.08	0.44	0.20	0.16	0.32	0.36	0.20	0.16	0.28	0.16	0.16	0.12	0.36

表 4 典型土壤、沉积物样品中农药残留分析结果 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 干重)

Table 4 Analytical result for typical samples ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, dry matter)

农药组分	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	SS-1	SS-2	SS-3
α -六六六	4.6	4.0	1.1	25.1	ND*	ND	ND
β -六六六	6.8	5.7	5.6	4.3	6.8	5.3	5.8
γ -六六六	174.5	211.1	93.7	201.9	85.0	136.9	130.7
δ -六六六	12.6	12.5	8.8	11.8	12.0	13.7	12.5
三氯杀螨醇	57.9	28.9	29.4	42.6	ND	ND	ND
硫丹	18.8	3.9	4.4	26.3	4.3	6.7	1.9
p,p' -DDE	9.4	6.4	1.0	15.7	ND	3.8	ND
α,p' -DDT	ND	1.6	ND	ND	ND	ND	ND
p,p' -DDD	4.6	3.0	1.1	11.9	ND	ND	ND
p,p' -DDT	10.6	12.2	ND	ND	ND	ND	ND
联苯菊酯	22.4	7.1	ND	ND	ND	ND	ND
甲氰菊酯	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
氟氯氰菊酯	ND	2.4	ND	ND	ND	ND	ND
氯氰菊酯	34.1	14.4	18.7	32.9	ND	ND	ND
氰戊菊酯	46.7	ND	ND	50.5	ND	ND	ND
溴氰菊酯	25.7	25.2	46.8	22.0	ND	ND	ND

* ND: 未检出

6 结论

对土壤和沉积物中的 A2六六六, B2六六六, C2六六六, D2六六六, 硫丹, p,p' -DDE, p,p' -DDD,

α 、 p -DDT, p 、 p -DDT, 三氯杀螨醇, 甲氰菊酯, 氯氰菊酯, 联苯菊酯, 氟氯氰菊酯, 氰戊菊酯和溴氰菊酯等 16 种农药残留的测定, 建立了乙酸乙酯-正己烷 (1:1, V/V) 混合溶剂提取、活性炭和氟罗里硅土固相萃取小柱净化、乙酸乙酯淋洗、HP235 毛细管色谱柱分离、电子捕获检测器检测的方法. 方法的检出下限在 0.08) 0.144 Lg# kg⁻¹ (干重) 之间, 变异系数 21%) 141% (0.01) 0.11 Lg# m l⁻¹, $n= 6$), 可满足环境化学样品分析的要求.

致谢: 土壤、沉积物样品由国家海洋局第三研究所张元标工程师提供.

参 考 文 献

[1] 袁东星, 杨东宁, 陈猛等, 厦门西港及闽江口表层沉积物中多环芳烃和有机氯污染物的含量及分布 [J]. 环境科学学报, 2001, **21** (1) B 107) 112

[2] 麦碧娴, 林峰, 张干等, 珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究))) 多环芳烃和有机氯农药的分布及特征 [J]. 环境科学学报, 2000, **20** (2) B 192) 197

[3] Covaci A, Gheorghe A, Hulea O et al., Levels and Distribution of Organochlorine Pesticides Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic aromatic Hydrocarbons in Sediments and Biota from the Danube Delta, Romania [J]. *Environmental Pollution*, 2006, **140**(B) 149

[4] Xu S, Jiang X, Wang X et al., Persistent Pollutants in Sediments of Yangtze River [J]. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, 2000, **64** B 176

[5] Pandit G G, Sahu S K, Sharma S et al., Levels and Distribution of Organochlorine Pesticides Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic aromatic Hydrocarbons in Sediments and Biota from the Danube Delta, Romania [J]. *Environment International*, 2006, **32**(B) 243

[6] 康跃惠, 麦碧娴, 盛国英等, 珠江三角洲河口及邻近海区沉积物中含氯有机污染物的分布特征 [J]. 中国环境科学, 2000, **20** (3) B 245) 249

[7] Browka H, Browka L, Bzik M et al., Solid Phase Extraction Cleanup of Soil and Sediment Extracts for the Determination of Various Types of Pollutants in a Single Run [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, **1003** B 29) 42

[8] Mark D M, Steve J G, The Relationship Between Land Use and Organochlorine Compounds in Streambed Sediments and Fish in the Central Columbia Plateau, Washington and Idaho, USA [J]. *Environmental Toxicology*, 1997, **16** (9) B 1877) 1887

[9] Yang Y, Liu M, Xu S et al., HCHs and DDTs in Sediment Dwelling Animals from the Yangtze Estuary, China [J]. *Chemosphere*, 2006, **62**(B) 389

[10] 俞飞, 蔡道基, 王志林等, 毛细管气相色谱法测定水体及土壤中溴氟菊酯农药的残留量 [J]. 分析测试学报, 1997, **16**(1) B 51) 53

DETERMINATION OF ORGANOCHLORINE AND PYRETHROID PESTICIDE RESIDUES IN SOLID AND SEDIMENT BY CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY WITH SOLID PHASE EXTRACTION PURIFICATION

XIE Xiangyun^{1, 2} SHEN Aizi² YE Jianglei² GONG Zhenbin^{1, 2}
(1 State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen, 361005, China;
2 College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen, 361005, China)

ABSTRACT

A quantitative method has been developed for measurement of A2BHC, B2BHC, C2BHC, D2BHC, endosulfan, α 、 p . DDT, p 、 p . DDT, p 、 p . DDD, p 、 p . DDE, dicofol, cypermethrin, cyfluthrin, bifenthrin, fenpropathrin, fenvalerate, deltamethrin in soil and sediment samples. The recoveries for standard spiked sediment sample were in the range of 81.2%) 111.9%. The RSDs were 21%) 141% (0.01) 0.11 Lg# m l⁻¹, $n= 6$) and the detection limits were 0.08) 0.144 Lg# kg⁻¹ (dry matter).

Keywords soil, sediment, pesticide residues, gas chromatography, solid phase extraction