

土壤中有有机氯农药残留分析用标准样品的制备

曹丹丹, 田文*, 封跃鹏, 刘海萍, 邱赫男, 吴忠祥

(环境保护部标准样品研究所, 北京 100029)

摘要 :介绍了土壤中有有机氯农药残留分析用标准样品的制备方法。土壤样品经风干、研磨、筛分、混匀后装瓶。样品经索氏提取、佛罗里硅土小柱净化后,采用气相色谱-质谱法对残留的有机氯农药进行测定。结果表明,采自沈阳地区的土壤中的有机氯农药含量分布较为均匀,是一种理想的环境标准样品候选物样品。该研究为土壤中有有机氯农药残留分析用标准样品的研制奠定了基础。

关键词 :气相色谱-质谱法;有机氯农药;标准样品;土壤

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2010)05-0483-04

Preparation of soil candidate reference materials for the analysis of organochlorine pesticides in soils

CAO Dandan, TIAN Wen*, FENG Yuepeng, LIU Haiping, QIU Henan, WU Zhongxiang

(Institute for Environmental Reference Materials of Ministry of Environmental Protection, Beijing 100029, China)

Abstract : The preparation method of new soil candidate certified reference materials (CRM) for the analysis of organochlorine pesticides in soils has been developed. The soil sample was dried, ground, homogenized and packed. After Soxhlet extraction and Florisil purification, the organochlorine pesticides in soil candidate were further determined using gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that the soil collected from Shenyang was an ideal soil candidate material for organochlorine pesticide analysis. This method established a foundation for the development of soil reference materials for the analysis of organochlorine pesticides.

Key words : gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); organochlorine pesticides; reference material; soil

有机氯农药是一类用于防治病虫害的含氯有机化合物的统称,主要分为以环戊二烯为原料的氯丹、七氯、艾氏剂,以苯为原料的滴滴涕(DDT)和六六六,以及以松节油为原料的毒杀芬等三大类。有机氯农药的毒性较大,化学性质比有机磷农药稳定、难以降解,且易在生物体内聚集和进行长距离迁移,造成全球性影响,因而是一类重要的持久性有机污染物^[1]。在2001年《关于持久性有机污染物斯德哥尔摩公约》中首批控制的12种持久性有机污染物中就有9种为有机氯农药。因此,近些年来国内外均大规模地开展了有关有机氯农药残留的监测和研究。

研究表明,各类有机氯农药在我国的污染非常普遍^[2-5]。有机氯农药在多种环境介质,如大气^[6]、

水体^[7]、土壤^[8]、沉积物^[9]和生物体^[10]中均有广泛的分布^[11]。其中土壤是有机氯农药残留的重要介质之一^[12]。

环境基质有机氯农药标准样品的研制对于建立并完善有机氯农药环境标准样品体系具有重要的意义,为环境中有机氯农药残留的调查、研究和监测等提供了技术支撑和质量保证。近年来,许多国家对各种基质的有机氯农药标准样品展开了研究,主要包括鱼油^[13]、脂肪^[14,15]、饲料^[16]、鱼肉^[17]、贻贝^[17]、沉积物^[18]以及土壤^[19]等。目前,我国尚无完善的环境基质有机氯农药分析用标准样品,此类产品主要依赖于国外进口。

本文建立了土壤中有有机氯农药残留分析用标准样品的制备与测定方法。对采自中国典型污染地区

* 通讯联系人:田文,研究员,主要从事环境标准样品研究。E-mail: tian.wen@ierm.com.cn.

基金项目:环境保护部环境保护公益项目(No. 200709042).

收稿日期:2010-01-14

的土壤样品进行了制备,并对土壤中有有机氯农药残留含量进行了测定,为土壤中有有机氯农药残留分析用标准样品的研制奠定了基础。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)(Agilent 6890/5973N,美国安捷伦公司),配有电子轰击(EI)离子源;索氏提取恒温水浴(日本柴田科学器械工业株式会社);旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司);氮吹浓缩仪(N-EVAP 111,美国 Organomation Associates 公司);微型涡轮装置(QL-901,海门市其林贝尔仪器)。

所用玻璃器皿经正己烷、丙酮、甲醇依次清洗后,再用自来水、蒸馏水冲洗,然后自然风干,待用。

农残级丙酮与正己烷均购自美国 J. T. Baker 公司;色谱纯甲醇购自美国 Fisher 公司;分析纯铜片,临用前先用 6 mol/L 的盐酸去除其氧化层,用去离子水洗至中性,然后依次用甲醇、丙酮、正己烷各洗涤 3 次;分析纯无水硫酸钠购自北京化学试剂有限公司,于 400 °C 下烘 4 h,冷却后储于密闭容器中;高纯硅胶购自 Merk 公司,依次用甲醇、二氯甲烷洗涤,在 110 °C 下烘干过夜;使用前在 250 °C 下烘 24 h,冷却后储于密闭容器中;1 000 mg Florisil 小柱(6 mL)购自美国 Supelco 公司。

20 种有机氯农药混合标准溶液(溶剂为正己烷/甲苯(体积比为 1:1)):含有 α -六六六(α -hexachlorocyclohexane, α -HCH)、 β -六六六(β -hexachlorocyclohexane, β -HCH)、 γ -六六六(γ -hexachlorocyclohexane, γ -HCH)、 δ -六六六(δ -hexachlorocyclohexane, δ -HCH)、硫丹 II(endosulfan II)、硫丹 I(endosulfan I)、顺式氯丹(*cis*-chlordane)、反式氯丹(*trans*-chlordane)、七氯(heptachlor)、环氧七氯(heptachlor epoxide)、狄氏剂(dieldrin)、艾氏剂(aldrin)、异狄氏剂(endrin)、硫丹硫酸盐(endosulfan sulfate)、异狄氏剂醛(endrin aldehyde)、异狄氏剂酮(endrin ketone)、甲氧滴滴涕(methoxychlor)、*p*、*p'*-DDT、*p*、*p'*-DDD、*p*、*p'*-DDE 标准品(美国 AccuStandard 公司);*o*、*p'*-DDT 和灭蚊灵(mirex)标准溶液(溶剂为正己烷,环境保护部标准样品研究所);以 α -六六六- d_6 、 γ -六六六- d_6 、硫丹 I- d_4 与 *p*、*p'*-DDE- d_8 4 种有机氯农药标准溶液为回收率指示物,以六氯苯- $^{13}C_6$ 为进样内标(美国 AccuStandard 公司)。

1.2 样品的制备

1.2.1 土壤原料样品的采集

在天津、沈阳、南京等有机氯农药污染严重的区域共采集土壤样品 300 kg。

1.2.2 土壤原料样品的粉碎干燥

采用自然通风干燥,结合高铝瓷球磨处理方法对土壤原料样品进行干燥和粉碎研磨处理。经测定,干燥后土壤原料样品的含水率均小于 3.2%。

1.2.3 土壤原料样品的筛分和混匀

利用 80 目筛对土壤原料样品进行筛分处理,对颗粒较大的原料样品进行再次球磨筛分,最终确保全部土壤原料样品的粒径小于 80 目。然后对筛分的土壤原料样品进行混匀处理。

1.2.4 土壤原料样品的分装

对完成混匀处理的原料样品,以每瓶 45 g 的装样量分装于洁净的玻璃样品瓶中,其中沈阳的土壤样品分装 1 650 瓶,南京的土壤样品分装 1 750 瓶,天津的土壤样品分装 1 650 瓶。

1.2.5 样品的灭菌处理

分装完成的瓶装土壤样品,采用 Co60 γ -射线照射进行样品的灭菌处理。辐照后经过对土壤样品抽样检验,表明样品灭菌均匀彻底,效果良好,满足研制标准样品的技术要求。

1.3 土壤样品中有有机氯农药的提取与分析

1.3.1 样品前处理

取活化过的硅胶适量(2~3 g)和 150 mL 正己烷/丙酮(体积比为 1:1)于索氏提取器中,连续提取 7~8 h。提取水浴温度保持在 60 °C,冷却循环水温度调节为 10 °C,预淋洗完成后弃去提取液。

称取土壤样品 10 g 和活化的无水 Na_2SO_4 10 g,置于烧杯中充分混匀,转移至索氏抽滤筒中,准确加入 4.4 mg/L 的氘代回收率指示物 100 μ L,加入约 2 cm 高的无水 Na_2SO_4 ,以 150 mL 正己烷/丙酮(体积比为 1:1)连续索氏提取 24 h。提取温度保持在 60 °C,冷却循环水温度调节为 10 °C。

提取完成后,待提取液冷却至室温后,在提取液中加入适量(4 片,每片长约 4 cm,宽约 0.5 cm)已活化的铜片,静置约 40 min 脱硫,然后用旋转蒸发仪将提取液浓缩至 1~2 mL,再向烧瓶中加入 20 mL 正己烷,用旋转蒸发仪浓缩至 1~2 mL。该步骤连续重复两次以完成溶剂置换。

1.3.2 弗罗里硅土小柱净化

弗罗里硅土(Florisil)小柱先用 10 mL 丙酮洗涤,再用 20 mL 正己烷活化;将待净化的浓缩液转移至已活化的 Florisil 小柱上,加入 12 mL 丙酮/正

己烷(体积比为 2:98)混合溶剂洗脱,用 K-D 管接收全部洗脱液,洗脱液用氮吹仪浓缩,然后加入适量的六氯苯-¹³C₆ 内标溶液混匀,用正己烷定容至 1 mL,转移至进样瓶中供 GC-MS 分析。

1.3.3 气相色谱-质谱分析条件

色谱柱:HP-5MS 柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),进样口温度 220 °C;柱温升温程序:初始温度 90 °C,保持 1 min,然后以 40 °C/min 速率升温到 170 °C,再以 2 °C/min 速率升温到 235 °C,保持 3 min;离子源温度 230 °C;电离模式:EI;测量方法:选择离子监测(SIM),进样量 1 μL。

2 结果与讨论

2.1 采样地点的选择

为了满足不同土壤类型、不同有机氯污染物程度等要求,分别采集了松辽平原、长江三角洲、珠江三角洲以及天津等地域的包含了水稻田、苗圃、菜地、工厂用地等 12 个土壤样品,并对采集样品进行了分析。根据测定结果,确定在天津、沈阳和南京等 3 个地点进行土壤标准样品制备的原料样品的采集。这些土壤样品符合《一级标准样品技术规范(JJG 1006-1994)》要求,适合用作有机氯农药分析质量控制的环境标准样品候选物。

2.2 分析过程的质量控制

在实验测定过程中,每批测定均进行空白样品测定,结果表明空白样品中有机氯农药浓度均低于检出限。同时对美国 APG 公司研制的土壤有机氯农药标准样品进行了测定(结果见表 1),测定结果与标准值符合良好,说明本方法准确可靠。

表 2 不同土壤候选物中回收率指示物的测定结果($n=3$)

Table 2 Recoveries and RSDs of the recovery indicators in different soil candidate reference materials %

Recovery indicator	Soil from Tianjin		Soil from Nanjing		Soil from Shenyang	
	Recovery	RSD($n=3$)	Recovery	RSD($n=3$)	Recovery	RSD($n=3$)
α -HCH-d ₆	70.2	8.6	83.2	5.1	81.7	4.8
γ -HCH-d ₆	65.6	8.0	85.4	4.6	82.4	4.4
Endosulfan I-d ₄	59.7	8.1	83.9	3.7	81.9	4.1
<i>p p'</i> -DDE-d ₈	68.8	1.2	78.0	4.6	80.0	3.4

天津土壤样品中 4 种同位素指示物的回收率为 59.7% ~ 70.2%,平行测定 3 次的相对标准偏差(RSD)小于 8.6%;南京土壤样品的回收率为 78.0% ~ 85.4%,平行测定 10 次的 RSD 小于 5.1%;沈阳土壤样品的回收率为 80.0% ~ 82.4%,平行测定 10 次的 RSD 小于 4.8%。虽然回收率略低,但基本满足土壤样品中有机氯农药残留的分析测定要求。

表 1 APG 公司的土壤样品中有机氯农药标准样品的测定结果
Table 1 Results of organochlorine pesticides in soil reference materials from APG μg/kg

Organochlorine	Acceptable concentration range	Certified value	Determined value
α -HCH	64.1 - 305	150	157
β -HCH	17.9 - 190	80.4	123
δ -HCH	55.2 - 329	161	133
Heptachlor	44.9 - 213	113	177
Aldrin	77.1 - 344	171	158
<i>trans</i> -Chlordane	179 - 540	252	299
Endosulfan I	5.39 - 71.5	53.9	44
<i>cis</i> -Chlordane	107 - 417	192	220
Dieldrin	177 - 615	282	336
<i>p p'</i> -DDE	25.5 - 145	66.6	91
Endrin	202 - 582	260	266
Endosulfan II	7.29 - 80.2	72.9	52
<i>p p'</i> -DDD	85.6 - 363	160	179
Endosulfan sulfate	89.8 - 578	264	70
<i>p p'</i> -DDT	98.9 - 555	237	255
Endrin ketone	34.3 - 214	95.3	107
Methoxychlor	36.7 - 539	206	212

在实验中发现硫丹硫酸盐和硫丹 II 测定值偏低,这是因为本研究采用的弗罗里硅土属正相吸附剂,硫丹 II 和硫丹硫酸盐的极性较强,在弗罗里硅土净化柱上保留很强,而洗脱液丙酮/正己烷(体积比为 2:98)混合液的极性较弱,导致硫丹硫酸盐和硫丹 II 未能完全洗脱,导致测定值偏低。

2.3 回收率

向土壤样品中加入了 4 种同位素回收率指示物用来指示样品前处理,包括提取、净化、氮吹浓缩等过程中可能引起的有机氯农药的损失。每种同位素回收率指示物用来指示与其性质和保留时间相近的几种有机氯农药组分。测定结果见表 2。

2.4 土壤样品中有机氯农药的测定结果

对天津、南京、沈阳三地所采集的土壤标准样品候选物进行了 10 次重复测定,结果见表 3。其中 13 种有机氯农药测定的 RSD 均小于 20%,而对于浓度较高的 *o p'*-DDT 和 *p p'*-DDT 以及硫丹 II 测定的 RSD 分别为 24%、37% 和 40%,其原因可能是因为硫丹 II 洗脱不完全影响了重复测定的平行性。

表 3 土壤候选物中有机氯农药的测定结果(n = 10)
Table 3 Results of organochlorine pesticides in soil candidate reference materials (n = 10)

Organochlorine pesticide	Soil from Tianjin		Soil from Nanjing		Soil from Shenyang	
	Found/ (μg/kg)	RSD/ %	Found/ (μg/kg)	RSD/ %	Found/ (μg/kg)	RSD/ %
α-HCH	239	14	53	8.2	54	4.0
β-HCH	304	7.9	47	3.1	239	5.3
γ-HCH	308	12	51	3.7	65	3.6
δ-HCH	200	14	48	2.7	54	5.5
Heptachlor	N. D.	-	228	13	N. Q.	-
Heptachlor epoxide	N. D.	-	57	1.7	N. D.	-
trans-Chlordane	93	4.8	1383	4.5	186	4.8
Endosulfan I	104	9.2	420	4.8	140	5.1
cis-Chlordane	99	5.5	1329	4.5	232	4.6
p p'-DDE	47677	11	227	4.9	168	3.4
Endosulfan II	255	40	1637	4.6	999	39
p p'-DDD	17205	11	123	4.2	103	12
o p'-DDT	24172	9.0	416	24	123	24
Endosulfan sulfate	N. D.	-	210	17	N. D.	-
p p'-DDT	61623	8.2	1093	17	448	37
Mirex	167	9.3	34919	16	57	18

N. D. : not detected. N. Q. : not quantitated because of low signal.

在天津、南京和沈阳土壤中分别检出了 13、16 和 13 种有机氯农药组分。沈阳土壤中虽检出了七氯,但是因其浓度太低,故未能准确定量。天津土壤中 13 种有机氯农药组分的含量水平差别较大, p, p'-DDE、p p'-DDD、o p'-DDT、p p'-DDT 4 种组分的含量比其他组分的含量高数十倍到数百倍。南京土壤中灭蚁灵的含量较高,为 34 919 μg/kg,其他有机氯农药组分的含量在数十至一千多 μg/kg。沈阳土壤中有机氯农药含量均为数十至数百 μg/kg,含量分布相对较为均匀,是一种理想的环境标准样品候选物样品。

3 结论

本文介绍了土壤中有机氯农药残留分析用标准样品的制备与测定方法。3 个土壤样品分别来自天津、沈阳和南京等有机氯农药污染地区。结果表明,沈阳土壤中的有机氯农药含量分布较为均匀,是一种理想的环境标准样品候选物样品。该研究为土壤中残留有机氯农药分析用标准样品的研制奠定了基础。

参考文献:

[1] Wong M H, Leung A O W, Chan J K Y, et al. Chemosphere, 2005, 60 : 740
[2] Wang X, Ren N Q, Qi H, et al. J Environ Sci, 2009, 21 : 1386
[3] Fu S, Cheng H X, Liu Y H, et al. Chemosphere, 2009, 75 :

588
[4] Tao S, Liu W X, Li Y, et al. Environ Sci Technol, 2008, 42 : 8395
[5] Liu X, Zhang G, Li J, et al. Environ Sci Technol, 2009, 43 : 1316
[6] Li Y M, Zhang Q H, Ji D S, et al. Environ Sci Technol, 2009, 43 : 1030
[7] Wang J X, Bi Y, Pfister G, et al. Chemosphere, 2009, 75 : 1119
[8] Sun K, Zhao Y, Gao B, et al. Chemosphere, 2009, 77 : 1199
[9] Hu L M, Zhang G, Zheng B H, et al. Chemosphere, 2009, 77 : 663
[10] Qiu Y W, Zhang G, Guo L L, et al. Estuar Coast Shelf Sci, 2009, 85 : 265
[11] Zhu Y F, Xu X B, Xi Z Q. Progress in Natural Science (朱优峰, 徐晓白, 习志群. 自然科学进展), 2003, 13 : 910
[12] You Y H, Qi S H, Ye Q, et al. Resources Environment & Engineering (游远航, 祁士华, 叶琴, 等. 资源环境与工程), 2005, 19 : 115
[13] Nerin C, Domeno C, Echarri I, et al. Quim Anal, 1997, 16 : 101
[14] van der Paauw C G, Rietveld A M J, Maarse H, et al. Fresenius J Anal Chem, 1992, 344 : 297
[15] van der Paauw C G, Maarse H, Griepink B, et al. Fresenius J Anal Chem, 1993, 345 : 564
[16] Tuinstra L G M T, Roos A H, Griepink B, et al. Fresenius J Anal Chem, 1997, 357 : 1035
[17] van Leeuwen S P J, van Cleuvenbergen R, Abalos M, et al. Trends Anal Chem, 2006, 25 : 397
[18] Yarity T, Takatsu A, Inagaki K, et al. Accredited Qual Assur, 2007, 12 : 156
[19] Ulberth F. Anal Bioanal Chem, 2006, 386 : 1121