

超声波提取—气相色谱法测定土壤中残留六六六和滴滴涕

杨丽莉, 邓廷慧

(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

摘要: 采用气相色谱法毛细管色谱柱分离、电子捕获检测器检测土壤中残留的六六六和滴滴涕含量。取风干过筛的土壤样品, 用丙酮、石油醚(1:1)浸泡, 超声波提取, 浸泡液经浓硫酸净化后进样测定。当土壤样品取样量为 10 g 时, 方法检测限: α -六六六、 γ -六六六为 0.001 mg/kg, β -六六六、 δ -六六六、 op' -DDT 和 pp' -DDT 为 0.004 mg/kg, pp' -DDE、 pp' -DDD 为 0.002 mg/kg。加标回收率在 77%~100% 之间, 相对标准偏差为 2.5%~8.5%。方法简便、灵敏。

关键词: 气相色谱法; 六六六; 滴滴涕; 土壤

中图分类号: O657.71

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2002)03-0033-02

Detection of Residual BHC and DDT in Soil Using Ultrasonic Extraction – GC

YANG Li-li, DENG Yan-hui

(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: Residual BHC and DDT in soil was detected with separated by capillary GC and traced by electronic capture detector. For sample of 10g weight, the detection limit was 0.001mg/kg for α -BHC and γ -BHC, 0.004mg/kg for β -BHC, δ -BHC, op' -DDT and pp' -DDT, 0.002mg/kg for pp' -DDE and pp' -DDD. Sample recovery rate was 77%~100%, relative standard deviation was 2.5%~8.5%.

Key words: GC; BHC; DDT; Soil

六六六和滴滴涕为高毒性有机氯农药, 虽然从 80 年代初就已禁用, 但由于其化学性质稳定, 半衰期长, 土壤中还有残留。随着生态农业的发展, 对土壤中的六六六和滴滴涕的监测仍是环境监测中的重要内容。今采用超声波萃取替代传统的索氏提取, 用毛细管柱气相色谱法测定土壤中的六六六和滴滴涕的残留量, 能满足环境监测的要求。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

GC-14C 气相色谱法, ^{63}Ni 电子捕获检测器; CBP10 石英毛细管柱, $15\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$, 100 mg/L α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、 pp' -DDE、 op' -DDT、 pp' -DDD、 pp' -DDT 标准溶液, 国家标准物质研究中心; 混合标准工作溶液: 准确吸取各标准溶液, 并用异辛烷将其稀释成

质量浓度均为 4.0 mg/L 的混合标准工作液。

1.2 色谱条件

进样口温度 260 °C, 检测器温度 260 °C, 柱温 $180\text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}} 200\text{ }^\circ\text{C} (1\text{ min}) \xrightarrow{8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}} 230\text{ }^\circ\text{C} (3\text{ min})$, 载气高纯氮(99.999%), 柱头压 60 kPa, 尾吹 30 mL/min, 分流比 10:1。

1.3 样品预处理

准确称取经风干、研细、过 60 目筛土壤样品 10 g, 于具塞三角瓶中, 用丙酮:石油醚=1:1 溶剂 15 mL 浸泡 0.5 h, 超声波提取 10 min, 静置。取浸泡液 5 mL 于离心管中, 用 1 mL 水清洗 1 次, 上清液用浓硫酸 0.5 mL 净化, 弃去磺化层, 再用 1 mL 水清洗 1 次, 取上层液 2.0 μL 进气相色谱仪分析。

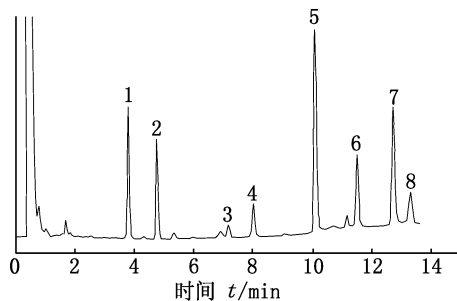
收稿日期: 2002-02-01

作者简介: 杨丽莉(1968-), 女, 江苏沛县人, 工程师, 本科, 从事环境监测工作。

2 结果与讨论

2.1 色谱图

在选定的毛细管柱和色谱条件下, 8 种化合物得到了较好的分离, 其出峰顺序为 α - 六六六、 γ - 六六六、 β - 六六六、 δ - 六六六、 pp' - DDE、 op' - DDT、 pp' - DDD、 pp' - DDT, 空白土壤样加标色谱图见图 1。



1- α - 六六六; 2- γ - 六六六; 3- β - 六六六; 4- δ - 六六六;
5- pp' - DDE; 6- op' - DDT; 7- pp' - DDD; 8- pp' - DDT

图 1 空白土壤样品加标色谱峰

2.2 标准工作曲线和检测限

取土壤样置于 350 °C 烘烤 8 h, 放入干燥器中冷却, 作为空白土样备用。取空白土样约 10 g, 分别加入不同体积的六六六、滴滴涕标准工作液, 使其含量分别为 0 μ g、0.04 μ g、0.08 μ g、0.20 μ g、0.40 μ g, 按上述方法分析, 以六六六、滴滴涕的峰高 h 与其含量 m 进行回归分析, 其回归方程见表 1。

以基线噪音的 2.5 倍为检测限, 当取样量为 10 g 时, 方法的检测限见表 1。

表 1 标准工作曲线和检测限

名称	回归方程	相关系数	检测限 $\omega/(mg \cdot kg^{-1})$
α - 六六六	$h = -43.4 + 13\ 657m$	0.999 6	0.001
γ - 六六六	$h = -49.7 + 5\ 514m$	0.999 3	0.001
β - 六六六	$h = -11.5 + 2\ 650m$	0.999 3	0.004
δ - 六六六	$h = 26.5 + 2\ 855m$	0.999 0	0.004
pp' - DDE	$h = -0.25 + 9\ 011m$	0.997 8	0.002
op' - DDT	$h = -54.5 + 4\ 257m$	0.995 6	0.004
pp' - DDD	$h = -67.4 + 7\ 202m$	0.998 8	0.002
pp' - DDT	$h = -25.3 + 2\ 407m$	0.995 6	0.004

2.3 精密度和回收率

在空白土壤样中加入六六六和滴滴涕 0.08 μ g、0.20 μ g 和 0.40 μ g 作精密度和回收率试验, 结果见表 2。

2.4 讨论

采用传统的索氏提取法, 除了提取时间(一般

需 6 h~ 8 h)、溶液的回流速度和滤纸筒的包装方法对提取效果均有影响外, 滤纸本身也会有农药残留, 且操作繁琐, 有机试剂用量大, 对环境造成污染^[1]。采用超声波萃取法, 简便易行, 节约时间, 可以同时多个样品的处理且不需要增加装置, 加标回收率和精密度都能达到分析质量要求。我国土壤环境质量标准 GB 15618- 1985 中, 一级土壤中的六六六和滴滴涕最高容许量都是 0.05 mg/kg, 此方法完全能满足实际需要。它也可以用于测定其他固体样品中的六六六、滴滴涕。

表 2 加入不同量农药的精密度和回收率($n = 6$) %

农药名称	相对标准差			加标回收率		
	0.08 ^①	0.20	0.40	0.08	0.20	0.40
α - 六六六	6.9	4.6	4.4	84	92	91
γ - 六六六	6.3	5.1	5.3	84	90	90
β - 六六六	6.5	5.8	3.4	81	94	98
δ - 六六六	3.9	5.7	4.7	78	80	80
pp' - DDE	4.3	3.5	3.0	91	95	88
op' - DDT	6.0	5.1	3.1	91	95	100
pp' - DDD	4.9	6.1	2.5	96	95	100
pp' - DDT	6.5	8.5	3.9	96	90	98

① 各农药加入量的计量单位为 m/μ g。

2.5 土样测定

取 8 种土壤样进行有机氯农药测定, 结果见表 3。8 个样品中的六六六全部未检出, 6 个样品中有 4 种滴滴涕均有检出, 以 pp' - DDT 残留量最高, 大都在 0.3 mg/kg~ 1.6 mg/kg 之间, 可以看出在某些地区滴滴涕的残留还很严重, 对发展有机食品很为不利。

表 3 土壤样品分析结果 mg/kg

样品	α - 六六六	γ - 六六六	β - 六六六	δ - 六六六	pp' - DDE	op' - DDT	pp' - DDD	pp' - DDT
1	—	—	—	—	0.123	0.093	0.004	0.137
2	—	—	—	—	0.071	0.090	0.041	1.622
3	—	—	—	—	0.111	0.043	0.027	0.508
4	—	—	—	—	0.061	0.018	0.013	0.300
5	—	—	—	—	0.078	0.026	0.024	0.425
6	—	—	—	—	0.030	—	0.002	0.008
7	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—

[参考文献]

[1] 中华人民共和国国家进出口商品检验局. 农药残留量气相色谱法[M]. 北京: 中国对外经济贸易出版社, 1986. 420- 427.

本栏目责任编辑 李延嗣