

水稻土中有机氯农药残留测定方法比较^①

王霞^{1,2} 董元华¹ 安琼¹ 王辉¹

(1 中国科学院南京土壤研究所 南京 210008; 2 江苏省环境监测中心 南京 210036)

摘要 研究国标方法对土壤中有机氯农药六六六、DDT 残留的测定结果, 并与美国国家环境保护总局 USEPA 8080 方法进行比较。结果表明, 本研究条件下 USEPA 8080 方法对土壤中有机氯农药残留的测定结果显著高于国标方法, 但 USEPA 8080 方法测定结果仅比国标方法测定结果高 14%, 可以认为两种方法都适用于一般性的研究。

关键词 有机氯农药; 气相色谱; 土壤

中图分类号 O657.7

分析土壤等样品中的有机氯农药六六六、滴滴涕(DDT)残留, 常用的分析方法有我国的国标方法(GB/T 14550-93)和美国国家环境保护总局制定的 USEPA 8080 方法^[1,2]。USEPA 8080 方法是萃取土壤样品中有机氯农药的经典方法, 此方法提取时间长, 溶剂耗量大, 对实验人员健康危害较大^[3,4]。本文以苏南某市农田土壤为代表, 研究了 GB/T 14550-93 方法对土壤中有机氯农药的提取效果, 并与 USEPA 8080 方法进行了比较。

1 实验部分

1.1 供试土壤的采集与保存

在本实验室相关研究的基础上, 选取苏南某市曾被有机氯农药污染的水稻田为调查区域。按梅花式布点法多点(6~10点)采集耕层(0~20 cm)土壤, 混匀, 置入布质土样袋。样品置冰箱冷藏室中密封低温保存。一部分土样风干, 磨碎, 过 60 目筛, 待测有机氯农药残留量; 另一部分土壤仍以鲜样保存, 待测有机氯农药残留量。

1.2 试剂和仪器

标准化合物: 含待测有机氯农药六六六和 DDT (α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT) 的标准液购于中国标准研究所, 各组分浓度均为 100 $\mu\text{g/ml}$ (正己烷); 以石油醚逐步稀释至各组分浓度范围为 1.0 ~ 200 ng/ml , 用于制作工作曲线。含 16 个组分的有机氯农药 (α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、

p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT、Hep-tachlor、Aldrin、Hepchlorepoxyde、Dieldrin、Endrin、Endosulfan I、Endrin aldehyde、Endosulfan sulfate), 购于 Supelco 公司, 以石油醚配制成各种农药浓度均为 2000 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准储备液, 取此混合标准储备液以正己烷逐步稀释, 配制成校正曲线工作液。

浓硫酸、丙酮、石油醚(重蒸馏)均为分析纯。无水硫酸钠为分析纯试剂, 650 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4h 纯化, 储于密闭容器中。硅藻土为试剂级, 硅胶(100~200目)为色谱层析用试剂, 于 105 $^{\circ}\text{C}$ 活化 24h 待用。氟罗里硅土, 60~80 目, 650 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 6h, 冷却后储于密闭容器内备用, 使用前于 130 $^{\circ}\text{C}$ 活化 4h。

实验仪器包括: 水浴锅、脂肪提取器、蒸发浓缩器(K-D)、旋转浓缩蒸发仪。

1.3 样品的提取与净化

1.3.1 国家标准有机氯农药测定方法(GB/T 14550-93) 称取 20 g 土壤样品(风干, 过 60 目筛), 无损地移入滤纸筒内, 放入索氏提取器中。加 100 ml 石油醚-丙酮(1:1)浸泡 12 h。水浴加热(63~64 $^{\circ}\text{C}$)回流提取 6 h, 将提取烧瓶中的土壤提取液转移至 250 ml 分液漏斗中, 用 10 ml 石油醚分 3 次洗涤提取烧瓶, 洗涤液并入分液漏斗中。向分液漏斗中加入 100 ml 硫酸钠溶液(浓度为 60 g/L), 振摇 1 min, 静置分层后, 弃去水相。留下的石油醚提取液待净化。向分液漏斗中加入 5 ml 浓硫酸, 慢慢振摇。静置分层后, 弃去硫酸层。此过程反复进行数次,

^①国家基金面上项目(40171084), 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410805), 中国科学院创新方向性项目(KZCX3-SW-427), “江苏省农产品清洁生产创新研究与实施”和江苏省环境保护厅重点项目(2002012)共同资助。

直至浓硫酸层呈现无色为止。再向分液漏斗中的石油醚层加入其体积量一半左右的硫酸钠溶液, 振摇 2 min。放置分层后, 弃去水相。如此重复 (3 次以上) 到提取液呈中性 (水相 $\text{pH} \geq 5$) 时止。石油醚提取液再经无水 Na_2SO_4 柱脱水后, 滤入适当规格的 K-D 浓缩瓶中, K-D 浓缩, 定容至 10 ml, 混匀, 为待测液。待测液置入冰箱中密封避光低温保存, 1 周内完成气相色谱测定。

1.3.2 美国环境保护局有机氯农药测定方法 (USEPA 8080) 将 10 g 土壤样品和 10 g 无水硫酸钠混合, 转入滤纸筒中, 将滤纸筒装入索氏提取器中, 在 500 ml 圆底烧瓶中加入 300 ml 石油醚-丙酮(1: 1)提取剂, 在 50 ~ 65°C 恒温水浴上加热提取 24 h, 冷却后, 将提取液移入 500 ml 的分流漏斗中, 用 10 ml 石油醚分 3 次冲洗提取器, 洗液并入烧瓶中。用旋转蒸发浓缩仪将样品浓缩至 10 ml。向玻璃层析柱(2 cm × 25 cm)中加 60 ml 石油醚, 依次加入 1 cm 高无水硫酸钠, 20 g 氟罗里硅土和 1 cm 高无水硫酸钠, 以 5 ml/min 的流速预洗脱柱子, 弃掉淋出液。将 500 ml K-D 浓缩瓶置于层析柱下, 打开层析柱活塞, 将浓缩的样液转移入柱内, 用 2 ml 石油醚冲洗浓缩瓶 2 ~ 3 次, 一并移入层析柱, 最后加 200 ml 含 60 ml/L 乙醚的石油醚溶液 (V/V) 以大约 5 ml/min 的流速洗脱柱子, 收集全部洗脱液。用旋转蒸发浓缩仪, 于 40°C 水浴浓缩洗脱物, 最后调整体积至 10 ml, 供气相色谱测定。

1.4 色谱分析

气相色谱仪: Agilent HP-6890 气相色谱仪, 配微池电子捕获检测器 ($\mu\text{-ECD}$), 以及 7683 自动进样系统和色谱工作站; 色谱柱为 DB-1701 型石英毛细管色谱柱 (30 m × 0.32 mm ID, 膜厚 0.25 μm)。

工作条件: 载气为 He, 流速 2 ml/min, 辅助气为高纯 N_2 , 流速 60 ml/min; 进样量: 1 μl , 不分流进样, 柱前压为 8.10 psi。进样口温度 210°C, 检测器温度 320°C, 柱温 165°C, 保持 2 min, 以 6°C/min 的速度升温至 265°C, 保持 2 min。以峰高外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 两种方法的概述

GB/T 14550-93 方法和 USEPA 8080 方法在土壤样品的提取、净化方面均有较大差异。主要体现为

两者所需样品量、提取剂用量及提取时间不同; 净化样品所选用的手段不同: 国标方法是利用磺化手段净化样品, 而 USEPA 方法是利用吸附柱层析法 (氟罗里硅土) 净化样品。而且 USEPA 方法是对新鲜的土壤样品进行分析, 而国标方法选取的分析对象则是风干土壤。

使用 GB/T 14550-93 方法时, 浓硫酸的磺化会使狄氏剂、异狄氏剂等酸不稳定的农药分解, 环氧七氯也会部分进入磺化层造成回收率偏低, 所以该方法通常仅被用来测定六六六和 DDT。而只要选择合适极性的混合液作为洗脱液的 USEPA 8080 方法可以同时包括六六六、DDT 在内的 16 种有机氯农药进行测定, 因此被公认为是提取土壤中有机氯农药的经典方法; 但此方法却要耗费更多的有机溶剂, 可能对环境造成二次污染, 实验耗时较长, 而且所用氟罗里硅土较贵。

从另一角度讲, 六六六和 DDT 是我国农业环境中的主要有机氯污染物^[5], 一般的调查研究选用 GB/T 14550-93 即可达到目的。如果需要研究七氯等有机氯农药则需要选择 USEPA 8080 方法。鉴于上述情况, 本研究仅就两种方法对六六六和 DDT 的测定情况进行了比较。8 种有机氯农药的色谱峰见图 1。

2.2 两种方法对土壤测定结果的差异

对于土壤中有机氯农药残留量常用的分析方法有我国的 GB/T 14550-93 方法和美国国家环境保护总局制定的 USEPA 8080 方法。随着目前国内外科技交往日益密切, 为了使国内外的研究数据具有可比性, 有必要将国标法同国际标准方法进行比较。在相关研究的基础上, 本研究选取了有机氯农药污染程度不同的 3 个样点, 分别用 GB 方法和 USEPA 方法对样品进行分析。经统计检验, 虽然 USEPA 方法的测定结果比 GB 方法高, 差异达极显著水平 (表 1), 但两者的相对偏差为 14%, 在规定的平行误差容许范围内。说明在一定浓度范围内,

表 1 统计检验 USEPA 方法和 GB 方法的差异 (n=3)

方法	ΣOCP ($\mu\text{g}/\text{kg}$, dw)	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
USEPA	173.3	a	A
GB	151.5	b	B
LSD		11.88	16.76

注: ΣOCP : 8 种有机氯农药含量之和; dw: 干重。

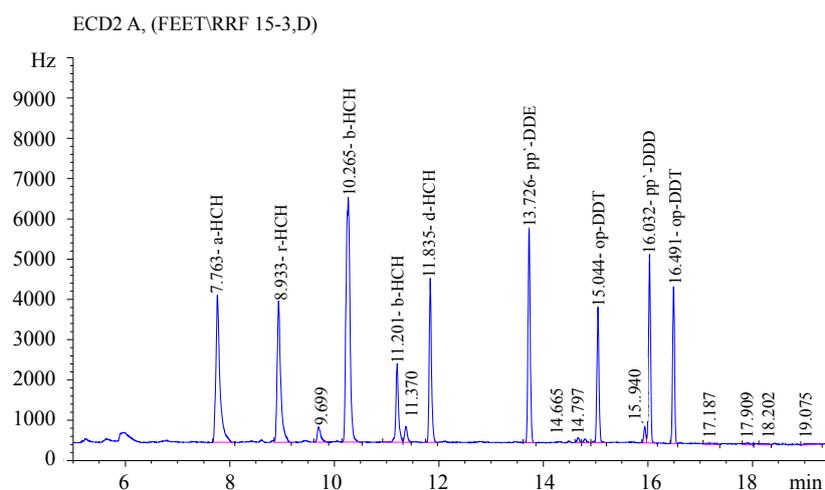


图 1 8 种农药成分色谱图

Fig. 1 Chromatogram of HCHs and

测定六六六和 DDT 时两种方法都可以使用。另外, 为了简化实验, 本研究在使用国标方法时, 并未在土壤中添加硅藻土, 这可能是使用国标方法对土壤测定结果偏低的原因之一。

2.3 对同一样点风干土壤和新鲜土壤测定结果的差异

用 USEPA 方法和 GB 方法测定每个样点的风干土样和新鲜土样, 结果表明, 两种方法对新鲜土样中有机氯农药残留的提取量高于对风干土样中有机氯农药残留的提取量, 但统计检验表明, USEPA 方法(表 2)和 GB 方法(表 3)对新鲜土样和风干土样的测定结果没有显著差异。说明测定土壤有机氯农药残留时, 用风干土样或新鲜土样都是可行的。

表 2 统计检验 USEPA 方法测定干、鲜土样的差异(n=3)

Table 2 Statistical difference between dry soil and fresh soil with USEPA 8080 (n=3)

土样	$\Sigma\text{OCP}(\mu\text{g}/\text{kg}, \text{dw})$	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
鲜土	173.3	a	A
风干土	168.3	a	A
LSD		8.02	11.14

表 3 统计检验 GB 方法测定干、鲜土样的差异(n=3)

Table 3 Statistical difference between dry soil and fresh soil with GB/T 14550-93 (n=3)

土样	$\Sigma\text{OCP}(\mu\text{g}/\text{kg}, \text{dw})$	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
鲜土	165.7	a	A
风干土	151.5	a	A
LSD		17.56	25.55

3 结语

本研究条件下, USEPA 方法的测定结果显著高于国标方法, 但两者的偏差在平行样误差容许范围之内。同种方法对新鲜土样的测定比风干土样高, 差异不显著。故两种方法均适用于一般性研究, 可以根据不同的研究目的, 选择其中之一作为研究土壤有机氯农药残留的方法。

此外, 本研究调查区域受有机氯污染程度较轻, 所以无法判断在污染程度较重的地区, 采用 GB/T 14550-93 和 USEPA 8080 方法进行室内化学分析, 得到的结果之间差异是否较大, 这是一个值得深入研究下去的课题。

参考文献

- 1 国家进出口商检局编. 农药残留量气相色谱法. 北京: 中国对外经济贸易出版社, 1986, 427
- 2 美国环境保护局编(中国环境监测总站译). 固体废弃物试验分析评价手册. 北京: 中国环境科学出版社, 1992, 208
- 3 Luquede Castro MD, Garcia Ayuso LE. Soxhlet extraction of solid materials: An outdated technique with a promising in novative future. *Analytica Chimica acta*, 1998, 369 (12): 1 ~ 10
- 4 Arments. Automated soxhlet extraction. *LC GC*, 1999, 7 (6): 38 ~ 42
- 5 杨惠兰. 化学农药的施用与环境保护, 河北农业大学学报, 1994, 17 (增刊): 187 ~ 189

DIFFERENCE IN ANALYZING ORGANOCHLORINES BETWEEN USEPA 8080 AND GB/T 14550-93

WANG Xia^{1,2} DONG Yuan-hua¹ AN Qiong¹ WANG Hui¹

(1 *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008*; 2 *Jiangsu Environment Monitoring Center, Nanjing 210036*)

Abstract Residues of HCHs and DDTs in the soils were determined with the national standard method and the USEPA 8080 method of the US Environment Protection Bureau. The results show that the value obtained with the latter were significantly higher than that with the former. Since the difference was only 14%, it is suggested that both methods are suitable for ordinary determination of HCHs and DDTs residues in soils.

Key words Organochlorine pesticide, Gas chromatography, Soil

快 讯

据 2004 年版“中国科技期刊引证报告”统计 (1576 种中国科技论文统计源期刊): 2003 年《土壤学报》影响因子为 1.154, 总排序为第 46 位, 在农学类期刊排序为第 3 位; 总被引频次为 1422, 总排序为第 52 位, 在农学类期刊排序为第 3 位。2003 年《土壤》影响因子为 0.686, 总排序为第 162 位, 在农学类期刊排序为第 10 位; 总被引频次为 552, 总排序为第 275 位, 在农学类期刊排序为第 12 位。