

土壤中 13 种有机氯农药超声波提取方法研究

郎印海^{1,2}, 蒋 新^{1*}, 赵振华¹, 赵其国¹ (1. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008;
2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266003)

摘要:应用超声波提取江西红壤和南京黄棕壤中的 13 种有机氯农药(α-、β-、γ-和 δ- HCH, 2,4- DDT, 2,4- DDE, 4,4- DDT, 4,4- DDE, 4,4- DDD, γ- endosulfan, dieldrin, endrin, HCB), 固相萃取柱进行纯化, 气相色谱进行定量分析. 对不同提取溶剂(正己烷、二氯甲烷、正己烷和甲醇、正己烷和丙酮、正己烷和二氯甲烷)、提取时间(0.5~2 h)、提取次数(1~5 次)与提取效率的关系进行了研究. 研究表明以正己烷/甲醇(4:1)作为混合提取溶剂, 超声提取一次, 提取 2 h 能取得较高的提取效率. 此技术节省溶剂且提取方法简单.

关键词:超声波提取; 有机氯农药; 土壤; 气相色谱

Studies on the ultrasonic extraction and GC determination of 13 organochlorine pesticides in two soils

LANG Yin Hai^{1,2}, JIANG Xin^{1*}, ZHAO Zhenhua¹, ZHAO Qiguo¹ (1. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008; 2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003)

Abstract: Ultrasonic extraction and purification using solid phase extraction (SPE) column for the determination of 13 organochlorine pesticides from the red soil (Jiangxi) and yellow brown soil (Nanjing) was investigated in this study. Pesticides were determined by Gas Chromatography with micro-cell electron capture detector (GC-μECD). The extraction technique was optimized using several organic solvents (including hexane, dichloromethane, hexane and methanol, hexane and acetone, hexane and dichloromethane), the duration of ultrasonic and the steps of extraction. Results showed that the satisfactory extraction efficiencies of different organochlorine pesticides can be obtained by ultrasonic extraction using the mixture of hexane and methanol in one extraction step for 2 h. The ultrasonic extraction method exhibited low solvent consumption and simple operation.

Key words: ultrasonic extraction; organochlorine pesticides; soil; GC

现代农业生产大量使用农药来控制田间杂草和害虫. 进入环境中的农药有些被降解产生无毒或毒性更强的代谢产物, 有些在环境中大量残留. 有机氯农药在我国虽然已经被禁用多年, 但由于这类农药脂溶性高, 化学性质稳定难于降解, 因而在土壤、水以及空气中仍被检出^[1,2]. 随着环境样品复杂性的增加, 越来越多的研究要求分析方法简便且具有较低的检测限, 选择合适的样品前处理和净化程序是分析复杂样品的先决条件, 发展快速简单的提取和净化方法来同时分析环境中的多种污染物非常重要. 对于土壤中农药的提取和净化方法已有大量报道, 作为传统提取方法的索氏提取无疑具有较好的提取效率, 但具有耗时(通常为 10~24 h)、需要大量的提取溶剂(50~400 mL)和不利于批量处理大量样品等不足. 长时间的索氏提取过程也会造成某些有机污染物的分解, 从而影响了测定结果的准确性^[3]. 为了解决传统提取方法的不足, 相应地发展了一系列具有较高提取效率且自动化程度较高的提取技术. 超临界流

收稿日期: 2003-03-10; 修订日期: 2003-05-26

基金项目: 国家杰出青年科学基金(40325001); 国家重点基础研究发展规划项目(批准号: 2002CB410805)

作者简介: 郎印海(1973—), 男, 博士; *通讯联系人

体提取具有较高的提取效率,但是仪器复杂且花费较高;微波提取能在 30 min 内完成对样品的提取,但要严格控制提取时的压力和温度;加速溶剂提取技术测定结果准确,但一次性设备投资较大,因而在日常分析中这些提取技术并不普遍应用^[4~7]. 超声波技术可以有效地提取环境中有机污染物,同索氏提取相比,超声波提取时间短,提取效率较高且设备花费较低,因而此技术大量应用于环境样品提取^[8~10].

超声波提取土壤中的多种有机氯农药时,超声波产生巨大压力对土壤直接反复冲击,能破坏土壤与有机氯农药的表面吸附,其产生的微波与辐射力也起到了一种搅拌作用,使得土壤不断与新鲜溶剂充分接触,从而加速有机氯农药在有机相中的溶解. 本文应用超声波提取江西红壤和南京黄棕壤的 13 种有机氯农药,应用气相色谱进行定量分析. 对不同有机溶剂提取用量、超声时间以及提取次数对提取效率的影响进行研究,从而确定了超声波提取的最优条件.

1 实验部分

1.1 供试土壤

供试土壤为红壤和黄棕壤. 红壤采集自江西鹰潭地区(中国科学院江西红壤生态试验站)的林地,属发育于第四纪红色粘土母质的红壤,其粘土矿物组成以高岭石、铝蛭石为主,含一定量的水云母,极少量的三水铝石和云母. 黄棕壤发育于下蜀层采自于南京. 两种土壤的采样剖面均为 0~20 cm,将土样风干,除去草根、石块等杂物,过 2 mm 筛,土壤基本理化性质如下:红壤 pH 为 4.5,粘粒含量为 16%,有机质含量为 0.43%,阳离子交换量为 10.7 cmol kg⁻¹;黄棕壤 pH 为 5.1,粘粒含量为 41%,有机质含量为 1.22%,阳离子交换量为 14.4 cmol kg⁻¹.

1.2 仪器与试剂

所用试剂均为分析纯或色谱纯,正己烷(分析纯)购自美国天地公司,甲醇(色谱纯),二氯甲烷(分析纯),试验前均经过二次重蒸处理,无水硫酸钠(分析纯),用前过 0.074 mm 筛,105℃下处理 5 h,硅胶购自天津试剂二厂,用前高温活化 15 h. 有机氯农药标样(-、-、-和 -HCH, 2,4-DDT, 2,4-DDE, 4,4-DDT, 4,4-DDE, 4,4-DDD, -endosulfan, dieldrin, endrin, HCB)购于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司.

HP6890 气相色谱仪带⁶³Ni 电子捕获检测器和 HP7683 自动进样器,配 HP 化学工作站(Hewlett-Packard, USA),色谱柱为 HP-5 毛细管柱,30 m × 320 μm × 0.25 μm. 超声波清洗器 HS10260D(购自天津市恒奥科技公司),旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂),高速离心机 Sigma 2-16K(购自德国 Sigma 公司),Visiprep™ 真空固相多歧管萃取装置(美国 Supelco 公司),固相萃取柱(SPE)购自国家色谱中心大连化物所.

1.3 回收率试验

将 13 种有机氯农药(-、-、-和 -HCH, 2,4-DDT, 2,4-DDE, 4,4-DDT, 4,4-DDE, 4,4-DDD, -endosulfan, dieldrin, endrin, HCB)溶于正己烷溶液,然后添加至空白的红壤和黄棕壤中(500 ng mL⁻¹),充分搅拌混匀,待正己烷溶液挥发至干,然后取红壤和黄棕壤进行回收率试验.

1.4 色谱条件

初始炉温为 60℃,保持 1 min,以 20℃ min⁻¹升到 140℃,保持 5 min,然后再以 12℃ min⁻¹升到 280℃,保持 4 min. 不分流进样,进样口温度 220℃,检测器温度为 280℃,载气为高纯氮气(99.999%),柱前压为 50 kPa,进样量为 1 μL,外标法定量计算.

1.5 比较实验

1.5.1 溶剂提取效率比较实验 首先比较不同提取溶剂(正己烷、二氯甲烷、正己烷/甲醇(4 1)、正己烷/丙酮(1 1)、正己烷/二氯甲烷(1 1))对提取效率的影响,分别称取 2 g 添加 13 种有机氯农药的红壤和黄棕壤于 50 mL 具塞离心管中,各加入 25 mL 不同提取溶剂,超声波提取 120 min,为防止水温升高,每 30 min 换水,提取结束后离心 15 min(1500 r min⁻¹),分离上清液在旋转浓缩仪中浓缩至约 1 mL,转移到填有 1 g Na₂SO₄ 和 1 g 硅胶的固相萃取柱作净化处理,用 8 mL(10%)的二氯甲烷和正己烷混合液进行洗脱,收集柱洗脱液浓缩到 1 mL 用于 GC 分析.

1.5.2 提取时间比较实验 对超声提取时间及提取次数进行分析比较,分别取 2 g 添加 13 种有机氯农药的红壤和黄棕壤,各加入 25 mL 正己烷/甲醇(4 1)进行超声提取,超声时间分别为 0.5,1.0,1.5 和 2.0 h,每个样品提取 1 次,所有实验均重复 3 次,其它操作步骤同 1.5.1.

1.5.3 提取次数比较实验 分别取添加 13 种有机氯农药的 2 g 红壤和黄棕壤,各加入 25 mL 正己烷/甲醇(4 1)进行超声提取,超声时间为 2 h,提取次数分别为 1,2,3,4 和 5 次,其它操作步骤同 1.5.1.

1.6 红壤及黄壤中 13 种有机氯农药分析

根据比较试验的得出的最佳提取条件,分取称取 2 g 红壤和黄棕壤,各加入 25 mL 正己烷/甲醇(4 1)进行超声提取(提取 120 min,提取 1 次),其它操作同 1.5.1,测定两种土壤中 13 种有机氯农药含量.

2 结果与讨论

2.1 有机氯农药的色谱分离测定

取 13 种有机氯农药标样贮备液,制备一系列浓度(20,50,100,300,500,800 ng mL⁻¹)的待测液进行测定.分别以标样峰高(峰面积)对浓度作线性拟合,线性方程的相关系数均高于 0.999.以正己烷和甲醇(4 1)混合溶剂超声提取红壤及黄棕壤,13 种有机氯农药谱图如下(图 1 和图 2).

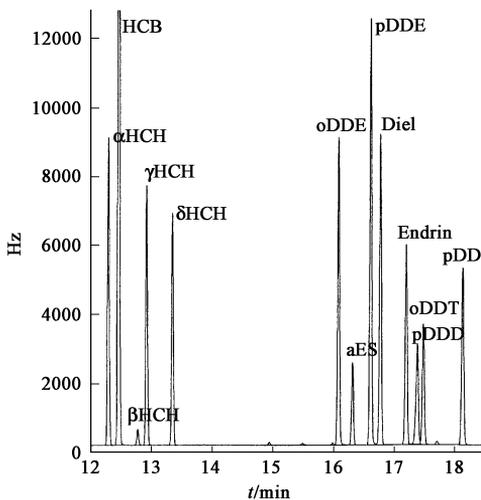


图 1 江西红壤 13 种有机氯农药色谱图

Fig. 1 chromatogram of organochlorine pesticides of red soil

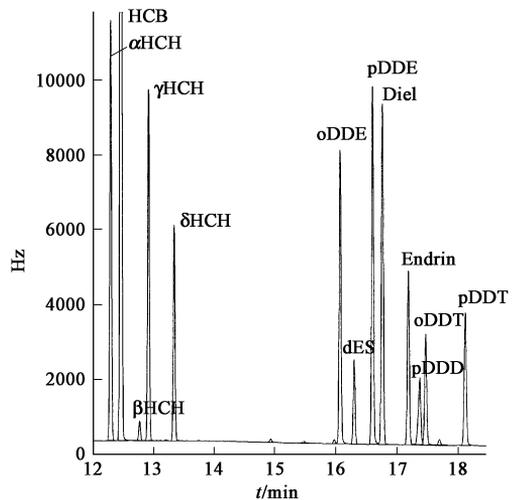


图 2 南京黄棕壤 13 种有机氯农药色谱图

Fig. 2 chromatogram of organochlorine pesticides of yellow brown soil

2.2 土壤有机氯农药的回收率

空白红壤和黄棕壤中添加 13 种有机氯农药,在上述的提取和分离条件下,进行回收率试验.红壤和黄壤中绝大部分有机氯农药回收率分别高于 84 %和 87 %.

2.3 不同提取溶剂提取效率的比较

超声波提取方法简单且成本较低,它可以广泛用来提取土壤和植物中的有机污染物.提取土壤样品中有机氯农药时,溶剂的选择非常重要.我们以回收率作为不同溶剂提取效率的表征,比较了不同提取溶剂的提取效率.以正己烷、正己烷/甲醇(4:1)、正己烷/丙酮(1:1)、正己烷/二氯甲烷(1:1)、二氯甲烷超声提取江西红壤 2 h,各提取溶剂的回收率分别为 52.2 % ~ 98.9 %,74.7 % ~ 105.0 %,60.2 % ~ 89.0 %,53.3 % ~ 98.0 %和 51.4 % ~ 89.3 %;提取南京黄棕壤时回收率分别为 72.6 % ~ 108.8 %,81.7 % ~ 110.0 %,72.3 % ~ 102.8 %,67.1 % ~ 103.5 %和 65.1 % ~ 102.3 %.结果表明以正己烷/甲醇(4:1)作为提取溶剂时有机氯农药的回收率最高,除(-HCH回收率较低外(红壤和黄棕壤分别为 74.7 %和 81.7 %),其余 12 种有机氯农药的回收率均高于 83.1 %(图 3、图 4).这说明此技术可以提取两种具有不同的理化性质土壤的 13 种有机氯农药.

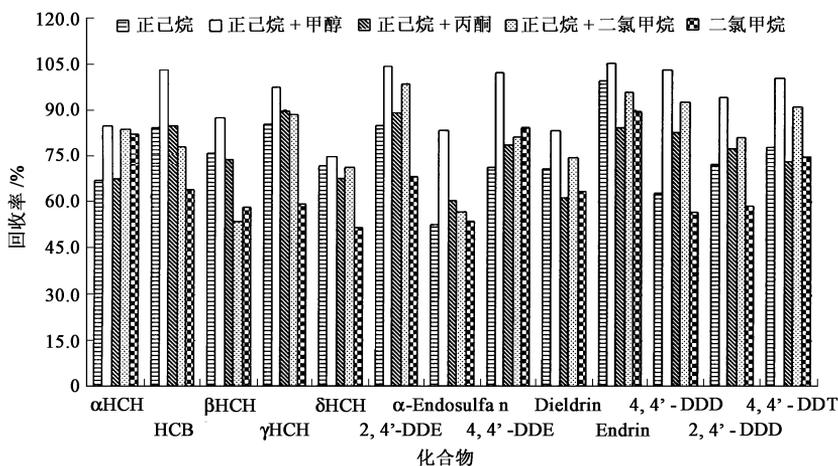


图 3 不同有机溶剂提取对江西红壤中 13 种有机氯农药提取效率的影响

Fig. 3 Effect of different solvents on the efficiency of the 13 organochlorine pesticides in red soil from Jiangxi

2.4 不同提取时间提取效率的比较

不同的超声时间可以直接影响溶剂与土壤的接触程度,从而影响提取效率.我们以正己烷/甲醇(4:1)作为提取溶剂,分别超声提取 0.5,1,1.5 和 2.0 h,结果表明超声 2 h 后 13 种有机氯农药的回收率最高(>84 %).虽然较长时间的超声提取会降低易挥发有机污染物(氯代苯和萘等)的提取效率,但由于有机氯农药本身性质稳定,长时间的超声提取保证了溶剂与土壤充分接触,从而取得较好的分析结果.

2.5 提取次数提取效率的比较

在取得较高回收率的前提下,合适的提取次数可以节省溶剂和样品处理时间.对红壤和黄棕壤分别超声提取 1~5 次,分别收集不同提取次数提取液进行分析,结果表明不同提取次数的回收率相同.我们确定最适提取次数为 1 次(表 1).

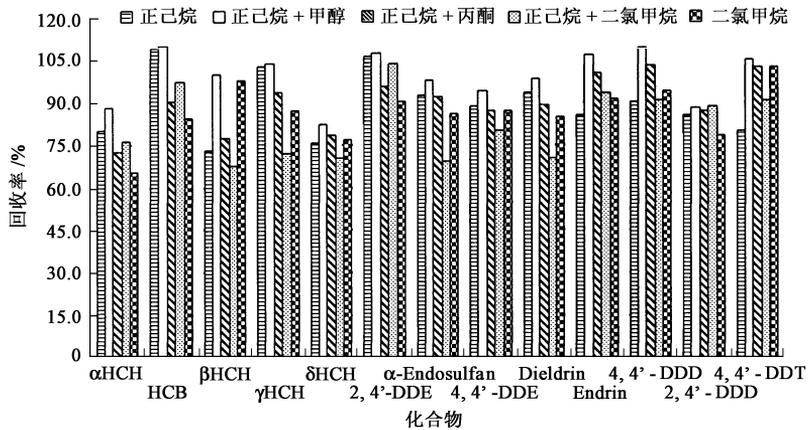


图 4 不同有机溶剂提取对南京黄棕壤中 13 种有机氯农药提取效率的影响

Fig. 4 Effect of different solvents on the efficiency of the 13 organochlorine pesticides in yellow brown soil of Nanjing

表 1 不同提取次数时土壤中有有机氯农药的回收率¹⁾

Table 1 Recovery of pesticides from the soil in different extraction steps

化合物	%									
	江西红壤提取次数					南京黄棕壤提取次数				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
-HCH	86.7	84.8	87.5	83.6	81.7	89.6	87.6	82.3	85.8	58.1
HCB	104.2	103.0	94.6	98.0	93.6	108.8	110.0	93.0	97.1	94.2
-HCH	87.6	87.1	83.3	93.3	87.9	92.6	89.4	86.8	87.0	91.3
-HCH	95.0	97.0	99.0	98.0	99.2	102.5	103.5	93.4	94.6	96.8
-HCH	71.2	74.7	77.3	71.0	81.4	81.7	75.1	77.8	79.7	76.3
2,4-DDE	104.4	104.0	98.9	98.0	98.0	107.3	106.0	95.3	103.5	99.8
α -Endosulfan	82.2	83.0	80.2	86.4	83.1	90.3	91.9	91.6	88.8	85.6
4,4-DDE	100.8	102.0	100.1	91.0	84.0	93.8	88.0	86.4	89.8	86.8
Dieldrin	86.5	83.0	90.9	84.0	83.2	93.0	90.1	88.6	89.7	84.3
Endrin	98.9	95.0	93.8	95.3	92.3	96.5	95.0	100.3	93.0	91.1
4,4-DDD	102.5	103.0	92.2	92.5	96.4	104.5	90.1	102.8	90.7	93.8
2,4-DDT	91.8	94.0	97.1	91.0	88.3	85.1	87.9	86.7	88.2	87.9
4,4-DDT	98.0	100.0	93.1	91.0	94.8	105.0	97.8	102.4	90.4	102.3

1) 每种提取次数均以正己烷/甲醇(4:1)作为提取溶剂,超声提取 2 h

2.6 两种土壤中 13 种有机氯农药含量

用所确定的提取方法对江西红壤和南京黄棕壤进行了提取和测定,结果见表 2.

3 小结

现代环境污染已有单一型转向复合型污染,土壤中大量污染物的同时存在迫切需要发展简便快速的提取技术.本文研究表明从土壤提取 13 种有机氯农药的最佳条件是以正己烷/甲醇(4:1)作为提取溶剂超声提取 1 次,提取 2 h,可以有效地提取土壤中的 13 种有机氯农药.此技术提取时间短,节省提取溶剂且提取效率高.

表 2 两种土壤中 13 种有机氯农药的含量

Table 2 The levels of 13 organochlorine pesticides in two soils

化合物	江西红壤			南京黄棕壤		
	检测限/ (ng mg ⁻¹)	本底值/ (ng mg ⁻¹)	精密度 (RSD)/%	检测限/ (ng mg ⁻¹)	本底值/ (ng mg ⁻¹)	精密度 (RSD)/%
-HCH	0.5	3.36	4.1	0.5	8.76	7.3
HCB	0.5	3.64	4.7	0.5	1.10	5.9
-HCH	0.5	4.52	5.2	0.5	8.94	5.7
-HCH	0.5	2.78	4.3	0.5	7.30	5.0
-HCH	0.5	5.51	6.7	0.5	7.51	5.3
2,4 -DDE	1.5	2.71	5.3	1.5	10.6	7.0
α-Endosulfan	1.5	6.70	4.0	1.5	9.10	5.0
4,4 -DDE	1.5	9.28	5.2	1.5	8.80	4.3
Dieldrin	1.5	3.60	4.9	1.5	9.00	5.5
Endrin	1.5	4.70	4.1	1.5	9.40	4.3
4,4 -DDD	1.5	9.10	4.9	1.5	9.00	7.3
2,4 -DDT	1.5	5.62	4.6	1.8	8.79	5.4
4,4 -DDT	1.5	8.85	6.2	1.5	9.78	5.3

参考文献:

- [1] Ejobi F, Kanja W, Kyule MN, *et al.* Organochlorine pesticide residues in cow 's milk in Uganda[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1996, 56: 551—557
- [2] Tsipi D, Hiskia A. Organochlorine pesticides and triazines in the drinking water of Athens[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1996, 57: 250—257
- [3] Cicero A M, Pietrantonio E, Romanelli G, *et al.* Comparison of Soxhlet, shaking, and microwave assisted extraction techniques for determination of PCB congeners in a marine sediment[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2000, 65: 307—313
- [4] Pastor A, Vazquez E, Ciscar R, *et al.* Efficiency of the microwave-assisted extraction of hydrocarbons and pesticides from sediments [J]. Anal Chim Acta, 1997, 344: 241—249
- [5] 梁 玮, 崔兆杰. 超临界流体萃取在环境污染物分析中的应用[J]. 山东师范大学学报(自然科学版), 1997, 12(4): 432—435
- [6] 邱月明, 温可可, 白 桦. 超临界流体萃取-气相色谱法测定粮谷和茶叶中有机氯农药残留量[J]. 分析化学, 1997, 25(12): 1391—1394
- [7] Gan L, Papiermik S K, Koshinen W C, *et al.* Evaluation of accelerated solvent extraction (ASE) for analysis of pesticide residues in soil[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 3249—3253
- [8] 杨丽莉, 邓延慧. 超声波提取-气相色谱法测定土壤中残留六六六和滴滴涕[J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(3): 33—34
- [9] 任丽萍, 周启星, 宋玉芳, 等. 污染土壤和底泥中可提取态有机卤化物的分析方法研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(6): 701—705
- [10] 郑和辉, 叶常明. 环境样品中乙草胺和丁草胺的残留分析[J]. 中国环境科学, 2001, 21(3): 217—220