

文章编号: 1004-4353(2016)01-0056-04

气相色谱法测定人参土壤中 有机氯农药残留量

汪浩, 刘洪亮, 陶晓杰, 赵宇飞, 池善女
(延边朝鲜族自治州产品质量检验所, 吉林 延吉 133000)

摘要: 建立了人参土壤中 9 种有机氯农药残留量的气相色谱分析方法. 样品用丙酮-石油醚提取, 提取液用浓硫酸酸化, 经 HP-5 石英毛细管柱分离后, 用 GC-ECD 内标法定量. 9 种农药在 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{g/mL}$ 范围内线性良好, 相关系数均大于 0.990 8, 样品在 2 个添加水平时的回收率为 $82\% \sim 108\%$, 相对标准偏差(RSD)为 $1.3\% \sim 8.1\%$, 检出限为 $0.001 \sim 0.002 \text{ mg/kg}$. 本文利用该方法对敦化市人参土壤中六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)和五氯硝基苯(CPCNB)的残留情况进行了分析, 结果表明该方法准确可靠、快速灵敏, 可用于土壤中残留农药的检测.

关键词: 人参土壤; 有机氯农药; 农药残留; 气相色谱法

中图分类号: O656.31

文献标识码: A

Determination of organochlorine pesticides residues in Ginseng soil by chromatography

WANG Hao, LIU Hongliang, TAO Xiaojie, ZHAO Yufei, CHI Shannuv
(*Institute for Product Quality Supervision & Inspection of Yanbian Korean
Autonomous Prefecture, Yanji 133000, China*)

Abstract: A gas chromatography (GC) method was developed for the determination of 9 pesticides residues in Ginseng soil. The sample was extracted by mixture of acetone and petroleum ether and acidized by concentrated sulfuric acid. After separated on HP-5 capillary column, the analytes were detected by the electron capture detector. The quantitation for all the compounds was carried out using internal standard method (GC-ECD). The results showed good linearity for each pesticide at the range of $0.01 \sim 1.0 \mu\text{g/mL}$ with correlation coefficient larger than 0.990 8. The recoveries of the pesticides spiked to sample at two levels varied from 82% to 108% , with the repeatability RSD from 1.3% to 8.1% . The detection limits for 9 pesticides were $0.001 \sim 0.002 \text{ mg/kg}$. The established method was used to detect the residues of HCHs, DDTs, PCNB in Ginseng soil of Dunhua city. The results show that the method was accurate and reliable, rapid and sensitive, and it can be used for the detection of pesticide residue in the soil.

Keywords: Ginseng soil; organochlorine pesticides; pesticides residues; gas chromatography

有机氯农药如六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)是 20 世纪 50 年代生产并使用的一类人工合成的农药, 由于其高效、低毒、低成本、杀虫谱

广、使用方便等特点, 被广泛用于防治农作物、森林和牲畜的虫害. 我国在 20 世纪 80 年代已全面禁止使用有机氯农药, 但由于其难降解、残留期很

久,致使这类农药在环境中仍有残留;因此对其的研究受到学界的广泛关注^[1-6].土壤是有机氯农药在环境中迁移转化的最重要的环境介质.在被污染的土壤中栽种人参,农药通过人参根系吸收并随水分蒸腾作用而迁移到其他部位,并在人参体内积累^[7],严重影响人参产品质量;所以,检测人参土壤中六六六、滴滴涕、五氯硝基苯的残留量是非常必要的.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂有:石油醚(色谱纯),丙酮(色谱纯),浓硫酸(H₂SO₄),无水硫酸钠(Na₂SO₄),混合标准溶液[取各农药(α-BCH、β-BCH、γ-BCH、δ-BCH、op'-DDT、pp'-DDD、pp'-DDE、pp'-DDT、PCNB)的标准储备液 100 μg/mL,以石油醚配制成混合标准溶液,其浓度为 1.0 μg/mL].仪器有:安捷伦 GC7890 气相色谱仪,旋转蒸发器,水浴锅.

1.2 人参土壤样品的制备 准确称取 10 g 样品置于 250 mL 锥形瓶中,加蒸馏水 1 mL,加 50 mL 石油醚-丙酮(体积比 1 : 1),摇匀,过夜.将提取液移入 250 mL 的分液漏斗中,用 10 mL 石油醚分 3 次冲洗锥形瓶,将洗液并入分液漏斗中,加入

50 mL Na₂SO₄ 溶液(20 g/L),振荡 1 min,静置分层后,弃去下层丙酮水溶液,留下石油醚提取液待净化.在分液漏斗中加入 5 mL H₂SO₄,振摇 1 min,静置分层后,弃去硫酸层(用 H₂SO₄ 净化过程中,为防止发热爆炸,加 H₂SO₄ 后,开始时慢慢振摇,不断放气,然后较快振摇).然后向弃去硫酸层的石油醚提取液中加入其体积量一半左右的 Na₂SO₄ 溶液(20 g/L),振摇 10 余次,待其静置分层后弃去水层.重复 1 次以上操作.石油醚提取液再经装有少量无水 Na₂SO₄ (加入 1 μg 内标环氧七氯)的漏斗脱水,滤入 100 mL 锥形瓶中,水浴加热,供气相色谱测定.

1.3 气相色谱条件

气相色谱条件:DB-5 石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm);⁶³Ni 电子捕获器;载气为高纯氮(纯度>99.999%),流速为 2.0 mL/min⁻¹;进样口温度为 260 ℃;检测器温度为 300 ℃;尾吹氮气流速为 60 mL/min⁻¹.采用程序升温:起始温度为 80 ℃,保留 1 min;15 ℃/min 升温至 160 ℃,保留 3 min;15 ℃/min 升温至 200 ℃,保留 15 min;20 ℃/min 升温至 280 ℃,保留 0 min.色谱图见图 1.

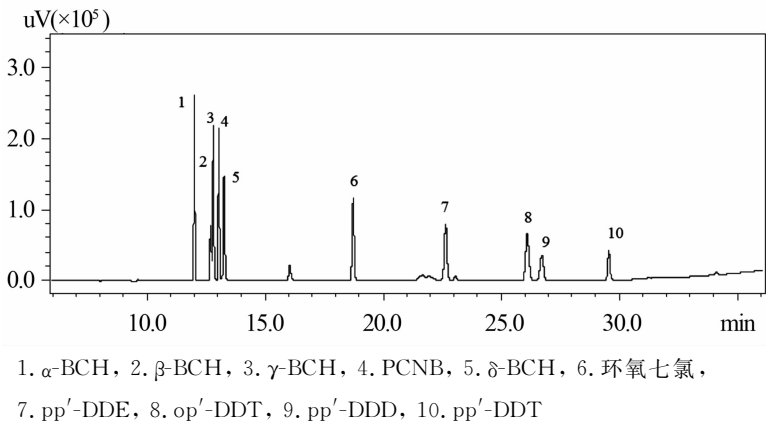


图 1 混合标样典型色谱图

2 结果与讨论

2.1 线性关系考察

分别量取适量的混合标准溶液,用石油醚逐步稀释成浓度为 0.01、0.02、0.04、0.08、1.0 μg/mL

的混合有机氯农药对照品溶液,按上述色谱条件进样分析,建立以峰面积对浓度的线性回归模型,分析并得到相应的回归方程,结果见表 1.由表可知,9种农药在0.01~1.0μg/mL范围内线性关系

良好,相关系数均大于 0.990 8.

表 1 9 种有机氯农药的回归方程及相关系数

出峰 顺序	农 药	保留时间/ min	回归 方程	相关系数 (r^2)
1	α -BCH	12.004	$y=184\,737\,x-140\,943$	0.990 8
2	β -BCH	12.696	$y=80\,381\,x-59\,366$	0.993 6
3	γ -BCH	12.805	$y=180\,438\,x-125\,985$	0.995 4
4	PCNB	13.044	$y=169\,325\,x-115\,948$	0.994 8
5	δ -BCH	13.259	$y=148\,958\,x-103\,978$	0.994 7
6	pp'-DDE	22.648	$y=144\,120\,x-91\,527$	0.998 2
7	op'-DDT	26.104	$y=158\,247\,x-98\,310$	0.999 0
8	pp'-DDD	26.718	$y=86\,609\,x-55\,725$	0.997 5
9	pp'-DDT	29.563	$y=59\,751\,x-35\,088$	0.999 2

2.2 加标回收试验

称取无农药残留的人参土壤样品 10 g,以 2 个添加水平,加入混合标准溶液,高水平加 0.5 mL,低水平加 0.2 mL.按人参土壤样品的制备方法制备加标的样品溶液.每一水平重复测定 5 次,取平均值,计算加样回收率.通过对不断稀释混合样品溶液的测定及仪器的最低响应值,获得方法的最低检出限(LOD),以此考证方法的灵敏度,结果见表 2.

表 2 人参土壤加标 9 种农药混标的回收率、检出限及相对标准偏差($n=5$) %

出峰 顺序	农 药	LOD/ (mg/kg)	添加 0.2 μ g		添加 0.5 μ g	
			回收率	RSD	回收率	RSD
1	α -BCH	0.002	87.9	1.3	88	1.7
2	β -BCH	0.002	90.5	2.6	90.7	2.3
3	γ -BCH	0.002	88.3	3.3	89.2	2.9
4	PCNB	0.000 7	95.4	3.2	93.8	3.7
5	δ -BCH	0.002	90.6	5.1	91.1	4.9
6	pp'-DDE	0.002	89.7	6.4	90.0	6.6
7	op'-DDT	0.002	91.2	4.7	89.6	3.9
8	pp'-DDD	0.002	90.8	2.8	88.7	3.0
9	pp'-DDT	0.002	88.9	6.0	91.5	5.8

2.3 实际样品中的测定

本实验中的人参种植土壤分别取自敦化市大石头镇河北村、额穆镇民众村和翰章乡大兴村.人参土壤样品处理后,按上述分析流程进行处理,用 GC-ECD 检测,检测结果见表 3.实验中检测了 9 种有机氯农药,由表 3 可知:PCNB 为优势污染物,检出率为 83.3%,并且 2 个采自额穆镇及 4 个采自翰章乡的土壤中其残留量均超出了国家规定的最大残留限量(0.3 mg/kg);HCHs、DDTs 的残留量均达到了国家规定的最大残留限量(分别为 0.4 mg/kg 和 0.5 mg/kg).

表 3 人参土壤中有有机氯农药的残留状况 μ g/kg

地点	α -BCH	β -BCH	γ -BCH	PCNB	δ -BCH	pp'-DDE	op'-DDT	pp'-DDD	pp'-DDT
大石头镇	—	—	—	0.74	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	0.89	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
额穆镇	—	—	—	37.9	—	—	—	—	—
	—	—	—	135.24	—	—	—	—	—
	—	—	—	1 186.03 *	—	—	—	—	—
	—	—	—	516.14 *	—	—	—	—	—
翰章乡	—	12.21	—	9 937.86 *	—	—	—	57.03	—
	—	4.51	—	4 062.04 *	—	—	—	39.06	—
	—	—	—	365.44 *	—	—	—	—	—
	—	—	—	671.20 *	—	—	—	13.11	—

注:“—”表示未检出,“*”表示有机氯农药残留超标.

3 结论

本文建立了人参土壤中 9 种有机氯农药残留

量气相色谱分析方法,9 种有机农药标准曲线线性关系良好,方法检出限、回收率、相对标准偏差符合农药残留量指标中灵敏度、准确度和精确度

的要求.运用本文方法,对采自敦化地区 3 个乡镇人参土壤样品中有机氯农药残留量进行了检测分析,结果显示土壤中 PCNB 的残留量超出了国家规定的最大残留限量,HCHs、DDTs 的残留量均达到了国家规定的最大残留限量,这些药物残留对人参质量的影响有待于进一步研究.本文方法具有成本低、分析简便、快速等优点,因此适合批量样品的检测分析.

参考文献:

[1] Jiang Yufeng, Wang Xuetong, Jia Ying, et al. Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,170:989-997.

[2] Tao S, Xu F L, Wang X J, et al. Organochlorine

pesticides in agricultural soil and vegetables from Tianjin, China[J]. Environmental Science & Technology, 2005,39:2494-2499.

[3] Patlak M. Estrogens may link pesticides, breast cancer[J]. Environmental Science & Technology, 1996,30(5):210A-211A.

[4] Zhang Lifei, Dong Liang, Shi Shuangxin, et al. Organochlorine pesticides contamination in surface soils from two pesticide factories in Southeast China [J]. Chemosphere, 2009,77:628-633.

[5] 杨国义,万开,张天彬,等.广东省典型区域农业土壤中有有机氯农药含量及其分布特征[J].农业环境科学学报,2007,26(5):1619-1623.

[6] 吴志昇,谢光炎,杨国义,等.广州市农业土壤中六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)的残留特征[J].生态环境学报,2009,18(4):1256-1260.

[7] 赵晓松,李香丹,王玉军,等.关于人参中有有机氯农药残留的分析[J].人参研究,1995(4):23-25.

(上接第 22 页)

[6] 长城,刘文丛,李伟,等. HPLC 和 GC 分析人参中腐霉利残留含量[J]. 人参研究,2011,23(4):16-19.

[7] 郑龙,周敏. 气相色谱-质谱联用法测定蔬菜中的腐霉利残留试验[J]. 广东农业科学,2009,3:155-156.

[8] Li Y, Kim M R, Lee K B, et al. Determination of procymidone residues in ginseng by GC-ECD and GC-MS equipped with a solvent-free solid injector [J]. Food Control, 2007,18(4):364-368.

[9] 李莉,赵晓松. 吉林省东部山区人参栽培基地土壤污染现状与评价[J]. 农业环境科学学报,2005,24(2):403-406.

[10] 任刚,廖卫波,胡志成,等. 人参提取物中腐霉利残留的 HPLC 分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(23):107-110.

[11] 康燕玉. 微生物对腐霉利在土壤中降解的影响研究[J]. 现代农业科技,2012,22:209-210.

[12] 王凡,洪葵. CTAB 法提取野野村菌基因组 DNA [J]. 微生物学通报,2010,37(8):1211-1215.

[13] Thompson J D, Gibson T J, Plewniak F, et al. The ClustalX windows interface: flexible strategies for multiple sequence alignment aided by quality analysis tools[J]. Nucleic Acids Reseach, 1997,25(24):4876-4882.

[14] Tamura K, Dudley J, Nei M, et al. MEGA 4: molecular evolutionary genetics analysis (MEGA) software version 4. 0[J]. Molecular Biology and Evolution, 2007,24(8):1596-1599.

[15] Saitou N, Nei M. The neighbour-joining method: a new method for reconstructing phylogenetic trees [J]. Molecular Biology and Evolution, 1987, 4(4):406-425.