

时磊, 孙艳艳, 沈小明, 等. 全二维气相色谱 – 电子捕获检测器测定复杂基质土壤中 24 种有机氯和拟除虫菊酯类农药[J]. 岩矿测试, 2020, 39(6): 856 – 865.

SHI Lei, SUN Yan – yan, SHEN Xiao – ming, et al. Determination of 24 Organochlorine Pesticides and Pyrethroids in Complex Matrix Soils by Comprehensive Two – dimensional Gas Chromatography with Micro – electron Capture Detector[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(6): 856 – 865.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2019060900082】

全二维气相色谱 – 电子捕获检测器测定复杂基质土壤中 24 种有机氯和拟除虫菊酯类农药

时磊, 孙艳艳, 沈小明, 吕爱娟, 蔡小虎, 刘娇, 沈加林
(中国地质调查局南京地质调查中心, 江苏 南京 210016)

摘要: 目前针对环境样品中有机氯和拟除虫菊酯类农药的检测方法主要有气相色谱法和气相色谱 – 质谱法(GC – MS), 由于气相色谱法采用电子捕获检测器从而具有较高的灵敏度, 在污染物的环境行为研究中得到广泛应用, GC – MS 法的定性效果好, 但检测灵敏度相对偏低。本文研究了 2018 年土壤详查江苏地区样品中有机氯农药和拟除虫菊酯的残留状况, 结果显示, 即使经过多次净化仍有 20% 的样品存在假阳性或基质干扰现象。为了提高定性准确度, 同时保证检测灵敏度, 实验建立了复杂基质土壤中 20 种有机氯农药和 4 种拟除虫菊酯的全二维气相色谱 – 电子捕获检测器检测方法, 最终选择中等极性的 TG – 35MS 为第一色谱柱, 非极性的(DB – 1)为第二色谱柱, 将鲜样与无水硫酸钠混合均匀后, 以正己烷 – 丙酮(1: 1, V/V)为提取剂进行索氏提取, 采用全二维气相色谱 – 电子捕获检测器进行检测, 外标法定量。各物质的质量浓度均在 1.0 ~ 500 μg/L 内与其峰面积呈线性关系, 相关系数均大于 0.995, 检出限为 0.02 ~ 0.17 μg/kg。用标准加入法进行回收实验, 测得回收率为 80.7% ~ 103.5%, 测定值的相对标准偏差($n = 6$)为 1.84% ~ 10.12%。本方法将高灵敏度检测器与全二维色谱相结合, 在保证检测灵敏度的同时增加了峰容量, 有效去除了基质干扰。相比 2018 年土壤详查参考方法 HJ 835—2017 的检出限 0.02 ~ 0.09 mg/kg(全扫模式), 本方法检出限显著降低, 且操作简单, 可为复杂基质样品中的痕量超痕量检测提供参考。

关键词: 全二维气相色谱法; 索氏提取; 有机氯农药; 拟除虫菊酯; 土壤

- 要点:**
- (1) 增加的峰容量有效消除了基质干扰, 提高了定性、定量准确度。
 - (2) 相比《土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱 – 质谱法》(HJ 835—2017), 本方法检出限降低。
 - (3) 中等极性色谱柱与非极性色谱柱串联使用, 峰容量得到显著提高。

中图分类号: S151.93; O657.63 **文献标识码:** B

有机氯农药(OCPs)是一种持久性有机污染物(POPs), 由于其强烈的“三致”作用和持久稳定性, 对人类健康和环境的危害极大^[1-5]。在 20 世纪 70 年代, 西方发达国家已经开始禁用 OCPs, 我国也于 1983 年禁止其生产和使用^[6-8], 但由于使用量大, 在环境中降解缓慢、滞留时间长, 使得 OCPs 仍然是

在环境中检出率最高的一类 POPs^[9]。拟除虫菊酯类农药是我国代替有机氯农药和其他剧毒杀残留杀虫剂的主要农药类型之一, 其品种数和使用量仅次于有机磷农药, 占杀虫剂市场的第二位^[10-16]。它的开发被称作杀虫剂农药的一个新的突破, 被认为是杀虫剂历史上的第三个里程碑^[17]。但菊酯类农药

收稿日期: 2019 – 06 – 09; 修回日期: 2019 – 09 – 30; 接受日期: 2020 – 10 – 12
基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFF0206804)
作者简介: 时磊, 硕士, 工程师, 从事环境有机污染物分析研究。E – mail: njdkssl@163.com。

与 OCPs 存在相似的神经系统作用机制,都有一定蓄积性,以及致癌、致畸、致突变作用^[18-23]。

全二维气相色谱是 20 世纪 90 年代发展起来的一种分析方法,是利用两根色谱柱间的极性差异,实现待测物质的正交分离,能够较好地解决复杂样品的分离和定性问题^[24-26]。该方法凭借其高峰容量、高分辨率、高灵敏度等特点,近几年被广泛应用于各类复杂样品的分析。张兵等^[27]建立了全二维气相色谱-电子捕获检测器(GC×GC-μECD)检测土壤中 23 种毒杀芬同类物的方法,检测灵敏度明显高于全二维气相色谱飞行时间质谱(GC×GC-TOFMS)。时秋娜等^[28]应用全二维气相色谱结合质谱对动植物油中的 37 种脂肪酸甲酯进行了测定,该法与普通气相色谱-质谱法相比,分离效果更好。Silva 等^[29]应用 GC×GC-TOFMS 在巴西凝析油中不仅鉴定出单金刚烷和双金刚烷,还对三金刚烷和四金刚烷类化合物作了定性和定量研究。由于 μECD 对 OCPs 和拟除虫菊酯具有很高的灵敏度^[30-31],将其与全二维色谱结合使用,既可以保证较高的灵敏度,又能解决单一色谱柱峰容量有限的问题,从而适用于复杂基质样品的检测。

本方法在 EPA8081a 和《土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 835—2017)基础上,以污染区农田土壤为研究对象,将含干扰物多且难以净化去除的土壤定义为“复杂基质土壤”,优化了全二维分析参数,通过双色谱柱串联扩大了峰容量,有效分离了干扰物,建立了应用 GC×GC-μECD 分析 20 种 OCPs 和 4 种拟除虫菊酯类农药的测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

Agilent 6890N 型气相色谱仪,配有电子捕获检测器(μECD);全二维气相色谱固态热调制器(Canvas SSM1800);索氏抽提器 250mL;HH-1-6 型恒温水浴锅;KL512J 数控氮吹浓缩仪;DLSB-10/20 型低温冷却液循环泵;WH-3 型漩涡振荡仪。

有机氯农药 20 种混标(Supelco,47426-U):α-六六六、γ-六六六、β-六六六、七氯、δ-六六六、艾氏剂、环氧七氯、γ-氯丹、α-氯丹、硫丹 I、滴滴伊、狄氏剂、异狄氏剂、滴滴滴、硫丹 II、p,p'-滴滴涕、异狄氏剂醛、硫酸硫丹、甲氧滴滴涕、异狄氏剂酮,质量浓度 2000μg/mL;胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯、氟氯氰菊酯,质量浓度 100μg/mL;替代物

2,4,5,6-四氯间二甲苯(Supelco),质量浓度为 500μg/L;无水硫酸钠(分析纯,400℃烘烤 4h);正己烷、丙酮均为色谱纯;铜片(经稀硝酸活化);弗罗里硅土净化柱(1000mg/6mL);高纯氮气(>99.999%)。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 全二维气相色谱条件

一维色谱柱(TG-35MS,30m×0.25mm×0.25μm),二维色谱柱(DB-1,0.8m×0.18mm×0.18μm)。进样口温度 250℃,ECD 检测器温度 315℃。载气为氮气(纯度 99.999%),载气流量 1.0mL/min,不分流进样,进样量 1.0μL。升温程序:初始温度 150℃,以 3℃/min 升温至 240℃,以 4℃/min 升温至 300℃,后运行温度 310℃,保持 3min。以保留时间定性和峰面积外标法定量。

1.2.2 GC-MS 验证实验条件

气相色谱条件:TG-5SILMS 石英毛细管柱,进样口温度 280℃,高纯氮气载气(>99.999%),恒流方式,流速 1.2mL/min,不分流进样,进样量 1μL。升温程序:初始温度 120℃,保持 2min,以 12℃/min 升温至 180℃,保持 5min,以 5℃/min 升温至 280℃,保持 5min。质谱条件:电子轰击电离(EI)模式,电离能量 70eV,离子源温度 280℃,传输线温度 300℃,全扫描 Scan 或选择离子模式(SIM)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

土壤样品为 2018 年全国农用地详查样品,主要采自江苏扬州、宿迁等地,样品运送至实验室后放置于零下 10℃冰柜保存,室温下解冻后置于搪瓷盘中,除去石子、枝片等异物,充分混合均匀。称取 10.0g 样品,加入适量无水硫酸钠,搅拌均匀,研磨成细粒状。同时另取土壤样品一份,用于含水率测定。

1.3.2 提取与净化

将研磨均匀的样品全部装入滤纸套筒中,放入索氏提取器中,加入正己烷-丙酮(1:1,V/V)混合溶剂 200mL,提取 10h,回流速率控制在 6 次/h 左右,冷却后收集所有提取液待净化。

将活化后的铜片加入提取液放置 4~6h 以除去硫化物,如铜片全部变黑需补加,直至铜片不变色为止。将玻璃漏斗上垫一层玻璃棉,加入约 5g 无水硫酸钠,将提取液过滤至浓缩器皿中。再用少量正己烷-丙酮混合溶剂洗涤提取容器 3 次,洗涤液并入漏斗中过滤,最后再用少量正己烷-丙酮混合溶剂冲洗漏斗,全部收集至浓缩器皿中,氮吹浓缩至约

0.5mL 后经弗罗里硅土固相萃取小柱净化,净化柱上端加入 1~2g 无水硫酸钠,净化前需对固相萃取柱进行活化:依次使用正己烷-丙酮(9:1,V/V)和正己烷各 10mL 对固相萃取柱进行洗脱。活化完毕后上样,用正己烷-丙酮(9:1,V/V)混合液 15mL 进行洗脱,40℃下氮吹浓缩、正己烷定容至 1mL,按仪器工作条件进行测定。

1.3.3 质量控制

每批样品(不超过 20 个样品)需做 1 个空白样、1 个平行样、1 个空白加标和 1 个基质加标样。空白样品的测定结果中目标物浓度不应超过方法检出限;平行样测定结果相对偏差应小于 35%;空白加标和基质加标样品回收率控制范围为 60%~140%;替代物为 2,4,5,6-四氯间二甲苯,回收率控制范围为 60%~140%;进样口惰性检查:滴滴涕到滴滴伊和滴滴涕的降解率应不超过 15%。如果滴滴涕衰减过多或出现较差的色谱峰,则需要清洗或更换进样口,同时还要截取毛细管前端的 5cm,重新校准。

表1 方法精密度和回收率实验

Table 1 Precision and recovery tests of the method

化合物	加标量(1.0μg/kg)						加标量(20.0μg/kg)					
	索氏提取		加速溶剂提取		超声波提取		索氏提取		加速溶剂提取		超声波提取	
	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
α-六六六	90.1	7.93	84.4	7.49	82.0	11.66	94.3	4.58	93.4	8.66	87.6	7.24
γ-六六六	92.9	10.12	95.0	11.91	79.6	14.37	93.9	5.18	97.0	7.23	85.2	8.68
β-六六六	87.8	6.06	85.1	7.43	80.7	6.34	97.2	6.44	96.3	5.85	90.3	3.75
七氯	84.3	4.82	86.7	6.07	78.3	7.81	95.8	8.38	94.9	6.83	82.9	8.32
δ-六六六	93.6	8.45	87.6	10.07	85.1	12.30	92.3	8.51	91.4	3.69	85.7	5.44
艾氏剂	86.1	7.39	85.8	6.90	83.4	10.99	94.7	6.94	93.8	8.91	83.9	10.23
环氧七氯	92.8	4.31	81.0	5.50	88.6	11.17	96.1	2.62	97.2	4.83	89.2	6.48
γ-氯丹	90.7	7.39	85.9	8.90	87.4	10.99	94.8	2.79	93.9	3.62	90.1	5.37
α-氯丹	89.6	5.52	80.9	6.84	82.4	8.67	89.4	6.52	86.4	6.44	83.0	7.95
硫丹 I	94.0	7.59	89.3	8.12	90.0	11.24	98.6	5.61	97.7	9.18	91.6	10.47
滴滴伊	88.2	4.53	93.8	5.75	85.5	7.45	103.5	4.56	98.6	5.13	96.2	6.75
狄氏剂	91.5	7.93	79.5	7.49	78.0	11.66	85.8	7.12	89.8	4.33	79.5	6.02
异狄氏剂	82.1	4.02	86.7	4.18	84.3	6.82	95.8	2.87	102.9	4.80	78.9	3.70
滴滴涕	94.4	3.64	91.8	4.77	83.5	8.34	101.3	3.44	93.4	6.60	94.1	8.10
硫丹 II	84.4	6.69	83.5	6.13	75.0	14.12	92.2	1.84	91.3	7.69	85.6	4.52
p,p'-滴滴涕	82.5	8.31	87.8	9.91	89.4	12.13	96.9	9.39	90.0	3.16	90.0	7.70
异狄氏剂醛	80.9	3.94	90.7	5.10	76.1	6.72	82.7	3.25	84.6	4.34	76.6	6.03
联苯菊酯	87.9	3.81	82.5	4.95	80.9	8.56	87.9	4.28	86.9	6.17	81.5	5.88
硫酸硫丹	84.1	5.89	80.3	7.25	79.8	9.13	88.8	6.52	91.8	3.95	82.4	4.76
胺菊酯	80.7	6.82	85.0	8.27	82.6	10.28	93.9	2.65	93.0	5.83	82.2	8.32
甲氰聚酯	82.6	5.37	81.3	6.67	74.7	11.49	84.4	3.37	83.4	3.59	72.3	5.34
甲氧滴滴涕	87.8	6.11	77.5	7.49	78.9	9.40	85.7	5.50	84.7	4.92	79.4	3.81
异狄氏剂酮	82.3	4.99	84.1	3.25	80.5	8.02	84.2	8.21	80.2	3.09	78.1	4.88
氟氯氟菊酯 (总量)	88.4	5.27	80.4	5.56	70.9	6.36	88.9	5.06	87.9	2.46	82.5	5.22
最大值	94.4	10.12	95.0	11.91	90.0	14.37	103.5	9.39	102.9	9.18	96.2	10.47
最小值	80.7	3.64	77.5	3.25	70.9	6.34	82.7	1.84	80.2	2.46	72.3	3.70

2 结果与讨论

2.1 提取方法的优化

选择苏北地区农田土壤作为实验对象,由于含水量较大,提取前需加入大量无水硫酸钠混合均匀,采用超声或振荡方式提取,基体容易结块,严重影响提取效率。实验比较了索氏提取、加速溶剂提取和超声波提取 3 种方式的提取效率。选择空白样品分成两组,每组 3 份进行回收实验,一组添加浓度为 1.0μg/kg,另一组添加浓度为 20.0μg/kg。以正己烷-丙酮(1:1,V/V)为提取溶剂,按上述 3 种方法进行提取,结果表明:索氏提取不论是高浓度还是低浓度都表现出较高的回收率,分别为 80.7%~94.4%和 82.7%~103.5%(表 1)。加速溶剂萃取效率总体与索氏提取相当,但由于个别高浓度样品含水率大,带来的管路残留难以消除,需要多次清洗才能满足后续实验。所以,最终选择索氏提取为实验的提取方法,通过实验比较索氏提取时间和提取效率的关系,按每小时回流 6 次左右的提取速率,提取 10h,效率基本达到饱和。另外,索氏提取主要为

过夜提取,节省了大量工作时间,尤其是承担大批量样品时,能大大提高工作效率。

2.2 净化条件的优化

工业区农业土壤中不仅有机质含量多,而且常含有硫化物,硫化物的存在不仅会污染进样口和色谱柱,还会使ECD过载,将目标物的色谱峰掩盖,严重影响定性定量分析。实验时先将活化后的铜片加入提取液静置3~4h以除去硫化物(如铜片变黑,需补加至不变色为止);浓缩后用商品弗罗里硅土固相萃取小柱(填料6cm)净化,由于部分样品含水率较高,浓缩后明显含有水分,需在净化柱上端补加1~2g无水硫酸钠除去剩余的水分,最后用正己烷-丙酮(9:1,V/V)混合液15mL进行洗脱。

2.3 调制周期的选择

全二维气相色谱的调制器主要起浓缩、聚焦、再进样的作用,合适的调制周期有利于化合物更好地分离,降低目标物的检出限。如果调制周期过短,会使第一维流出的组分未能在同一周期内完成调制就进入下一周期,影响目标物的定性和定量;如果调制周期过长,减少了一维峰的切割次数,易出现共流出现象,从而导致一维色谱分辨率下降。所以在满足分离度的条件下,应选择尽可能短的调制周期。本实验考察了调制周期分别为1s、2s、3s、4s时的分离效果,发现当调制周期为4s时,全部目标物均能在同一周期流出且分离度最好,故选择调制周期为4s(图1d)。

2.4 全二维气相色谱分离柱的选择

由于目标化合物较多,土壤样品基质复杂,各物质完全分离的难度很大,因此选择极性柱与非极性柱搭配的方式。待测物在极性的一维柱上,按沸点规律分离,而流出物经调制器聚焦后迅速升温送入二维柱,并在二维色谱柱上按物质极性的差异分离。实验选择3根不同极性的一维色谱柱(TG-35MS,30m×0.25mm×0.25μm;HP-1701,30m×0.25mm×0.25μm;HP-5,30m×0.25mm×0.25μm)分别与非极性二维色谱柱(DB-1,0.8m×0.18mm×0.18μm)进行组合。结果表明,TG-35MS柱和DB-1柱组合分离效果最好,每个待测目标物都有独立的一维和二维的保留时间,另两种组合分离效果相对较差,容易出现多个峰的重叠。因此,确定采用TG-35MS柱和DB-1柱组合的方式建立分析方法。

2.5 分析技术评价

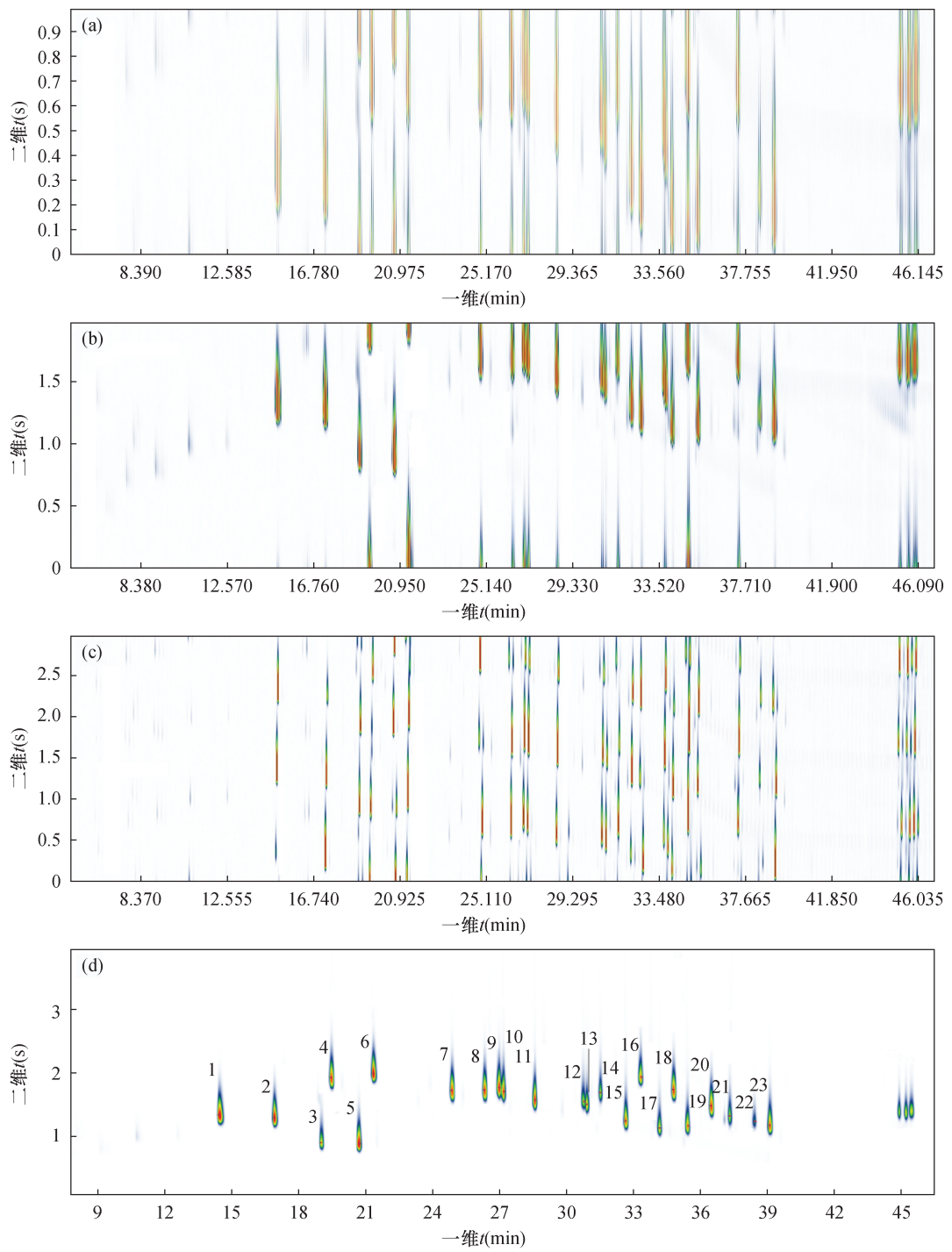
2.5.1 标准曲线和检出限

按仪器工作条件测定20种有机氯农药和4种

拟除虫菊酯混合标准溶液,浓度为50.0μg/L,采用外标法定量,在优化的条件下获得的全二维气相色谱图分离效果好(图1d)。按色谱条件对1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0、500μg/L的混合标准溶液进行测定,以各化合物的质量浓度为横坐标,对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线,其中氟氯氰菊酯存在多个异构体,本实验以其质量浓度对应的多个异构体的总峰面积来计算总量。结果表明:各物质的质量浓度均在1.0~500.0μg/L范围内呈线性,相关系数(*r*)为0.995~0.998。在10.0g石英砂样品中加入低浓度20种有机氯农药和4种拟除虫菊酯混合标准溶液,平行7份,按实验方法进行测定,计算标准偏差*s*,按照检出限为3.14*s*计算,各物质检出限为0.02~0.17μg/kg(结果见表2),远低于HJ835—2017标准中各物质的检出限20.0~

表2 标准曲线线性方程、相关系数、检出限及线性范围
Table 2 Linear regression equations, correlation coefficients, detection limits and linear ranges

峰号	化合物	线性方程	相关系数 (<i>r</i>)	检出限 (μg/kg)	线性范围 (μg/L)
1	α-六六六	$y=0.1779\rho+3.3523$	0.997	0.02	1~500
2	γ-六六六	$y=0.2032\rho+3.2468$	0.997	0.06	1~500
3	β-六六六	$y=0.5557\rho+2.7595$	0.996	0.07	1~500
4	七氯	$y=0.282\rho+4.8937$	0.996	0.04	1~500
5	δ-六六六	$y=0.2158\rho+3.0318$	0.997	0.02	1~500
6	艾氏剂	$y=0.2096\rho+2.5236$	0.998	0.03	1~500
7	环氧七氯	$y=0.2605\rho+1.8427$	0.998	0.05	1~500
8	γ-氯丹	$y=0.2245\rho+3.0113$	0.996	0.04	1~500
9	α-氯丹	$y=0.2671\rho+3.0861$	0.996	0.07	1~500
10	硫丹 I	$y=0.2539\rho+1.5625$	0.998	0.04	1~500
11	滴滴伊	$y=0.2561\rho+2.8981$	0.996	0.03	1~500
12	狄氏剂	$y=0.6797\rho+1.2195$	0.996	0.04	1~500
13	异狄氏剂	$y=0.4769\rho+2.9551$	0.995	0.05	1~500
14	滴滴滴	$y=0.6506\rho+1.0183$	0.996	0.07	1~500
15	硫丹 II	$y=0.3233\rho+1.8304$	0.997	0.07	1~500
16	<i>p,p'</i> -滴滴涕	$y=0.2124\rho+4.7591$	0.995	0.09	1~500
17	异狄氏剂醛	$y=0.3804\rho+2.0699$	0.996	0.05	1~500
18	联苯菊酯	$y=0.2661\rho+1.9909$	0.997	0.16	2~500
19	硫酸硫丹	$y=0.2032\rho+3.2468$	0.997	0.07	1~500
20	胺菊酯	$y=0.2435\rho+0.4325$	0.997	0.17	2~500
21	甲氧聚酯	$y=0.2793\rho+0.4871$	0.998	0.13	2~500
22	甲氧滴滴涕	$y=12.02\rho+6.4300$	0.995	0.08	1~500
23	异狄氏剂酮	$y=0.2992\rho+0.8135$	0.997	0.04	1~500
24	氟氯氰菊酯 (总量)	$y=0.8195\rho+1.8471$	0.995	0.15	2~500



a—调制周期为 1s；b—调制周期为 2s；c—调制周期为 3s；d—调制周期为 4s(峰号所对应的化合物名称见表 2)。

图1 24 种混合标准溶液 4 种调制周期色谱图

Fig. 1 Gas chromatograms (GC×GC-μECD) of 24 mixed standard solution in 4 cycles

90.0μg/kg。马玲等^[32]采用超声波提取-硫酸净化-气相色谱/质谱法同时测定土壤样品中 23 种有机氯农药,方法检出限为 0.10~4.0μg/kg;李俊等^[13]使用加速溶剂萃取-气相色谱/质谱法(选择离子监测模式)同时测定土壤中拟除虫菊酯类农药,检出限为 0.11~3.4μg/kg。本方法检出限较低的原

因主要是由于索氏提取效率高并且稳定性好,另一方面全二维气相色谱与电子捕获检测器结合具有良好的灵敏度。Senar 等^[33]使用超声波提取结合气相色谱电子捕获检测器测定土壤中的有机氯类农药,检出限能达到 0.02~1.34μg/kg,这一结果与本方法较为接近。

2.5.2 方法精密度和回收率

选用实际空白土壤样品作为基质,分别添加1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 两个浓度水平混合标准溶液,按实验方法进行前处理,平行测定6次,计算回收率及测定值的相对标准偏差(RSD)。由表1中的数据可知,2个浓度水平的加标回收实验中,索氏提取法对各物质的回收率在80.7%~103.5%之间,ASE与索氏提取基本相当,仅个别物质回收率略低,超声波提取的回收率和精密度明显低于前两种方法。主要考虑以下两个因素:第一,本地区农田土壤含水率较大,尽管提取前加入足量无水硫酸钠混合分散,但超声时还是极易结块,从而影响回收率和精密度。第二,索氏提取使用了250mL索氏套筒,空间较大,一方面可添加足量无水硫酸钠混合分散,另一方面较大的套筒空间使得回流频率降低,增加了样品在溶剂中的浸泡时间,这使得索氏提取法的优势更加明显。这也可能是本方法回收率和精密度均优于马玲等^[32]采用的超声波提取法的原因。

2.6 实际样品测定

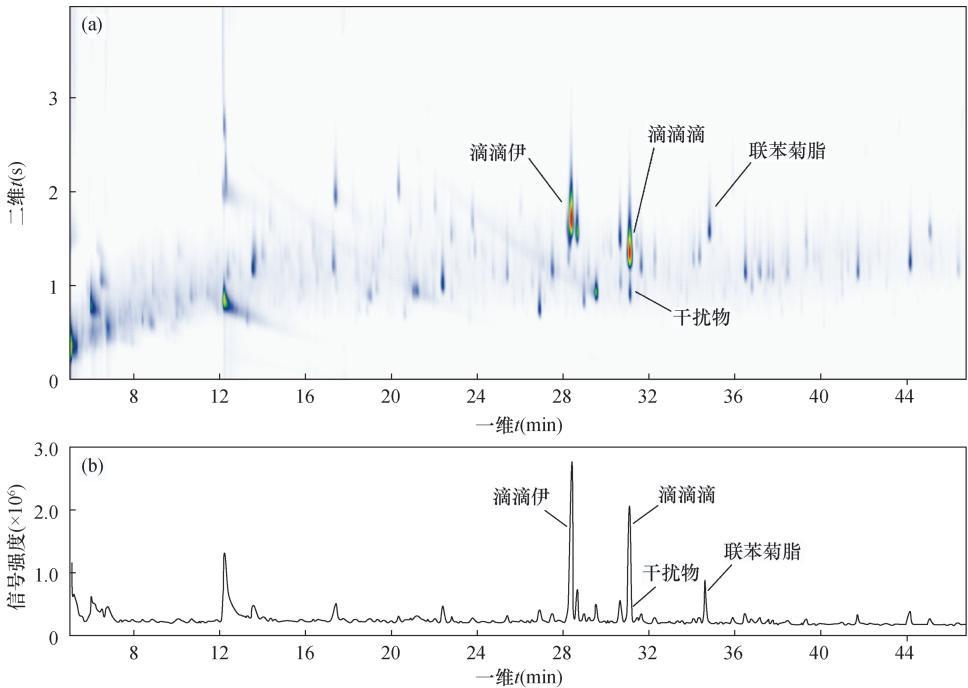
应用该方法测定2018年全国土壤详查江苏地区土壤样品56份,其中21份样品检出有机氯农药,检出物主要为滴滴伊、 α -六六六、 β -六六六和 p,p' -滴滴涕,少量样品检出六氯苯,拟除虫菊酯类

农药检出率较低,仅1份样品检出少量联苯菊酯。对比样品5的一维气相色谱图(图2b),可见全二维色谱法在二维图谱上成功分离了干扰物,保证了定量准确度(图2a),平行样的相对偏差低于25%,能够满足2018年全国土壤详查样品检测的质控要求,检测结果用GC-MS法进行验证(表3),同一样品检出物均一致,检出值的相对偏差在3.55%~23.08%之间,56份样品未出现1例假阳性结果。

3 结论

本工作建立了复杂基质土壤中24种有机氯和拟除虫菊酯类农药的全二维气相色谱检测方法,经实际样品的验证,证实该方法可有效改善基质干扰物和目标物的分离效果,准确度和灵敏度均较高,对于干扰物较多的样品具有一定实用性。

目前本方法只使用了一根二维色谱柱与三种一维柱进行优化,从色谱峰的分离效果来看仍有较大改进空间,后期将购买不同类型二维柱进行比较试验,针对高污染、多干扰的样品提供有效的解决方案。值得注意的是,尽管全二维气相色谱在一定程度上增加了峰容量,提高了分离度,但前期的净化仍至关重要,否则过多的干扰物会污染仪器,同时影响检测准确性。



a—样品5全二维气相色谱图;b—样品5一维气相色谱图。

图2 样品5的全二维色谱图与一维色谱图比较

Fig. 2 Comparison of GC x GC - μECD chromatogram and GC - μECD chromatogram of Sample No. 5

表 3 样品验证结果对比

Table 3 Comparison of analytical results by GC × GC – μECD and GC – MS

化合物	全二维气相色谱检测结果(μg/kg)					GC – MS 检测结果(μg/kg)				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
α – 六六六	ND	0.34	0.40	0.48	ND	ND	0.29	0.35	0.43	ND
β – 六六六	0.30	0.75	1.30	0.83	ND	0.28	0.78	1.14	0.78	ND
滴滴伊	6.89	1.65	11.79	10.86	2.06	6.37	1.71	10.82	9.79	1.98
滴滴滴	0.35	ND	3.29	1.72	0.97	0.31	ND	3.07	1.70	0.94
p,p' – 滴滴涕	3.39	ND	4.46	3.72	ND	3.15	ND	4.29	3.44	ND
联苯菊酯	ND	ND	ND	ND	0.47	ND	ND	ND	ND	0.42

4 参考文献

[1] Mohammad A, Masarrat J Y, Sohail S, et al. Serum organochlorine pesticides residues and risk of cancer; A case – control study [J]. Saudi Journal of Biological Sciences,2018,25(7):1284 – 1290.

[2] Harriet K M, Sampson M A, Linda M N P, et al. Determination of organochlorine pesticide residue in sediment and water from the Densu River Basin, Ghana [J]. Chemosphere,2012,86(3):286 – 292.

[3] 赵玲,滕应,骆永明. 我国有机氯农药场地污染现状与修复技术研究进展 [J]. 土壤, 2018, 50 (3): 435 – 445.
Zhao L, Teng Y, Luo Y M. Status of organochlorine pesticide contaminated sites in China and advances in site remediation[J]. Soils,2018,50(3):435 – 445.

[4] 朱帅,沈亚婷,贾静,等. 环境介质中典型新型有机污染物分析技术研究进展[J]. 岩矿测试,2018,37(5): 586 – 606.
Zhu S, Shen Y T, Jia J, et al. Review on the analytical methods of typical emerging organic pollutants in the environment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37 (5):586 – 606.

[5] 时磊,孙艳艳,吕爱娟,等. 长三角部分地区土壤中 22 种有机氯农药的分布特征[J]. 岩矿测试,2016,35 (1):75 – 81.
Shi L, Sun Y Y, Lü A J, et al. Distribution characteristics of 22 organochlorine pesticides in soils from some areas of the Yangtze River Delta [J]. Rock and Mineral Analysis,2016,35(1):75 – 81.

[6] 雷云,吴珊月,刘文菁,等. SPME – GC – ECD 法测定含硫蔬菜中的有机氯农药[J]. 化学研究与应用, 2018,30(9):1560 – 1565.
Lei Y, Wu S Y, Liu W J, et al. Determination of organochlorine pesticides in sulfur – containing vegetables with SPME – GC – ECD [J]. Chemical Research and Application,2018,30(9):1560 – 1565.

[7] 于英鹏,刘敏. 太湖流域水源有机氯农药分布特征与生态风险评价[J]. 环境污染与防治,2017,39(8): 829 – 834.

[8] 鲁垠涛,薛宏慧,张士超,等. 长江流域岸边土中 OCPs 的残留特征、来源及风险评价[J]. 中国环境科学, 2019,39(9):3897 – 3904.

[9] Tsygankov V Y, Boyarova M D. Sample preparation method for the determination of organochlorine pesticides in aquatic organisms by gas chromatography [J]. Achievements in the Life Sciences,2015,9(1):65 – 68.

[10] 李晓晶,于鸿,黄聪,等. QuEChERS – 气相色谱法测定蔬菜中有机磷和拟除虫菊酯类农药残留量[J]. 理化检验(化学分册),2011,47(11):1316 – 1319.

[11] 万益群,陈宗保. 土壤中多种有机氯及拟除虫菊酯类农药的 GC – ECD 测定[J]. 分析试验室,2006,25 (9):60 – 63.

[12] 成昊,张丽君,张磊,等. 基质固相分散萃取 – 分散液相微萃取 – 气相色谱质谱法测定土壤中拟除虫菊酯类农药[J]. 分析化学,2015,43(1):137 – 140.

Cheng H, Zhang L J, Zhang L, et al. Determination of

- three pyrethroids in soil by matrix solid phase dispersion extraction – dispersed liquid phase microextraction – gas chromatography mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(1): 137 – 140.
- [13] 李俊,肖雅雯,王震,等. 加速溶剂萃取-气相色谱/质谱法同时测定土壤中拟除虫菊酯类等 18 种农药残留[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 590 – 595.
- Li J, Xiao Y W, Wang Z, et al. Simultaneous determination of pesticide residues including pyrethroids in soils by gas chromatography – mass spectrometry with accelerated solvent extraction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(5): 590 – 595.
- [14] 黄旭,张兵,邓泽元. 超声波提取-气相色谱法同时检测白菜中拟除虫菊酯残留[J]. 中国食品学报, 2018, 18(2): 238 – 243.
- Huang X, Zhang B, Deng Z Y. Simultaneous determination of pyrethroid residue in cabbage using ultrasonic extraction GC – ECD[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(2): 238 – 243.
- [15] 黄微,李娜,徐瑞晗,等. 加速溶剂萃取-固相萃取净化-气相色谱-串联质谱法检测茶叶中 9 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 色谱, 2018, 36(12): 1303 – 1310.
- Huang W, Li N, Xu R H, et al. Determination of nine pyrethroid pesticide residues in tea by gas chromatography – tandem mass spectrometry combined with accelerated solvent extraction and solid phase extraction [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(12): 1303 – 1310.
- [16] 焦慧泽,陆世清,侯迪,等. 加速溶剂萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中拟除虫菊酯类农药残留[J]. 色谱, 2019, 37(6): 605 – 611.
- Jiao H Z, Lu S Q, Hou D, et al. Determination of pyrethroid pesticides in tea by accelerated solvent extraction and ultra – performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(6): 605 – 611.
- [17] 张聪,周常义,江锋,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定动物性食品中 10 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 分析测试学报, 2018, 37(8): 887 – 893.
- Zhang C, Zhou C Y, Jiang F, et al. Determination of 10 pyrethroid pesticide residues in animal foods by ultra performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(8): 887 – 893.
- [18] 符靖雯,林玉婵,黄梅花,等. QuEChERS 萃取结合 GC – ECD 测定甜玉米中多种有机氯及拟除虫菊酯类农药残留[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(9): 1036 – 1041.
- Fu J W, Lin Y C, Huang M H, et al. Determination of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in sweet corn by GC – ECD with QuEChERS extraction method [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(9): 1036 – 1041.
- [19] 沈丹玉,袁新跃,刘毅华,等. 分散固相净化与气相色谱测定竹笋中 21 种农药残留[J]. 食品科学, 2017, 38(16): 268 – 273.
- Shen D Y, Yuan X Y, Liu Y H, et al. Determination of 21 pesticide residues in bamboo shoots by dispersive solid phase extraction cleanup and gas chromatography [J]. Food Science, 2017, 38(16): 268 – 273.
- [20] 刘丽,张琦,王海雁,等. 串联双柱固相萃取-气相色谱-串联质谱法检测茶叶中拟除虫菊酯[J]. 色谱, 2017, 35(8): 860 – 866.
- Liu L, Zhang Q, Wang H Y, et al. Determination of pyrethroid pesticides in tea by series two – solid phase extraction – columns cleanup and gas chromatography – tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(8): 860 – 866.
- [21] 史晓梅,章晴,杨永坛,等. 凝胶渗透色谱净化结合气相色谱-三重四极杆质谱法测定植物油中多农药残留量[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(10): 156 – 162.
- Shi X M, Zhang Q, Yang Y T, et al. Determination of multi – pesticides residues in vegetable oil by gel permeation chromatography purifying method combined with gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2017, 32(10): 156 – 162.
- [22] 邢燕,曹楷华,刘玉栋,等. 超声波辅助提取 GC/MS 法测定蔬菜中 18 种农药[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(15): 171 – 175.
- Xing Y, Cao K H, Liu Y D, et al. Ultrasonic assisted extraction – gas chromatography – mass spectrometry method for the determination of 18 kinds of pesticides in vegetables [J]. Food Research and Development, 2016, 37(15): 171 – 175.
- [23] 彭晓俊,梁优珍,梁伟华,等. QuEChERS 结合气相色谱-质谱法测定农产品中杀螨剂和拟除虫菊酯农药残留[J]. 分析科学学报, 2017, 33(6): 863 – 868.
- Peng X J, Liang Y Z, Liang W H, et al. Determination of acaricide and pyrethroid pesticides residues in farm produce by QuEChERS and gas chromatography – mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Science, 2017, 33(6): 863 – 868.
- [24] Higgins K E A, Jenkins C L, Davis T J, et al. Advances

- in the application of comprehensive two - dimensional gas chromatography in metabolomics [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2018, 109: 275 - 286.
- [25] Jáčová J, Gardlo A, Dimandja J M D, et al. Impact of sample dimensionality on orthogonality metrics in comprehensive two - dimensional separations [J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1064: 138 - 149.
- [26] 战楠, 朱帅, 郭峰, 等. 顶空 - 固相微萃取 - 全二维气相色谱 - 飞行时间质谱测定水中短链氯化石蜡 [J]. 分析化学, 2018, 46(12): 2004 - 2010.
- Zhan N, Zhu S, Guo F, et al. Determination of short - chain chlorinated paraffins in water by headspace solid phase micro - extraction and comprehensive two - dimensional gas chromatography time - of - flight mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018, 46(12): 2004 - 2010.
- [27] 张兵, 郑明辉, 刘国瑞, 等. 全二维气相色谱 - 电子捕获检测器法分析土壤中毒杀芬同类物的残留 [J]. 分析化学, 2012, 40(8): 1213 - 1218.
- Zhang B, Zheng M H, Liu G R, et al. Comprehensive two - dimensional gas chromatography with micro - electron capture detector for analysis of toxaphene congeners in soil [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(8): 1213 - 1218.
- [28] 时秋娜, 刘占芳, 朱军, 等. 全二维气相色谱 - 质谱法检测动植物油 [J]. 中国油脂, 2017, 42(6): 138 - 142.
- Shi Q N, Liu Z F, Zhu J, et al. Detection of fatty acids in animal fats and vegetable oils by comprehensive two - dimensional gas chromatography coupled with mass spectrometry [J]. China Oils and Fats, 2017, 42(6): 138 - 142.
- [29] Silva R C, Silva R S F, Castro E V R, et al. Extended diamondoid assessment in crude oil using comprehensive two - dimensional gas chromatography coupled to time - of - flight mass spectrometry [J]. Fuel, 2013, 112(5): 125 - 133.
- [30] 郭晓辰, 饶竹, 高冉. 气相色谱法测定地下水中拟除虫菊酯有机氯百菌清等 24 种农药残留 [J]. 岩矿测试, 2014, 33(3): 406 - 412.
- Guo X C, Rao Z, Gao R. Determination of 24 pesticides including pyrethroids, organochlorines and chlorothalonil in underground water by gas chromatography [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(3): 406 - 412.
- [31] 魏峰, 沈小明, 陈海英, 等. 土壤和沉积物中 22 种有机氯农药和 8 种多氯联苯的气相色谱分析 [J]. 岩矿测试, 2013, 32(6): 952 - 958.
- Wei F, Shen X M, Chen H Y, et al. Method for the analysis of 22 organochlorine pesticides and 8 polychlorinated biphenyls in soils and sediments using gas chromatography [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(6): 952 - 958.
- [32] 马玲, 秦婷, 周晨忱, 等. 超声波提取 - 硫酸净化 - 气相色谱/质谱法同时测定土壤样品中 23 种有机氯农药 [J]. 分析试验室, 2019, 38(3): 346 - 350.
- Ma L, Qin T, Zhou C C, et al. Simultaneous determination of twenty - three organochlorine pesticides in soil by ultrasonic extraction - sulfuric acid purification - gas chromatograph/mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2019, 38(3): 346 - 350.
- [33] Senar O, Ali T, Mehmet E A. Application of miniaturised ultrasonic extraction to the analysis of organochlorine pesticides in soil [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 640: 52 - 57.

Determination of 24 Organochlorine Pesticides and Pyrethroids in Complex Matrix Soils by Comprehensive Two – dimensional Gas Chromatography with Micro – electron Capture Detector

SHI Lei, SUN Yan – yan, SHEN Xiao – ming, LÜ Ai – juan, CAI Xiao – hu, LIU Jiao, SHEN Jia – lin

(Nanjing Center of Geological Survey, China Geological Survey, Nanjing 210016, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The method can effectively remove matrix interference and improve the accuracy of qualitative and quantitative measurement.
- (2) Compared with ‘*Soil and Sediment—Determination of Organochlorine Pesticides—Gas Chromatography/Mass Spectrometry*’ (HJ 835—2017), the detection limit of this method is lower.
- (3) The peak capacity is improved significantly by using medium – polar column and non – polar column.

ABSTRACT

BACKGROUND: Currently the analysis methods of organochlorine pesticides and pyrethroids in environment samples are gas chromatography and gas chromatography – mass spectrometry (GC – MS). Gas chromatography with electron capture detector has been widely used in the study of environmental behavior of pollutants due to its high sensitivity. GC – MS has good qualitative results, but the detection sensitivity is relatively low.

OBJECTIVES: To establish an easy, highly efficient and precise method for determination of 20 organochlorine pesticides and 4 pyrethroids in complicated matrix soils.

METHODS: The residues of organochlorine pesticides and pyrethroids in samples from Jiangsu Province in 2018 were studied. In order to improve the qualitative accuracy and ensure the detection sensitivity, a comprehensive two – dimensional gas chromatography – electron capture detector detection method for determination of 20 organochlorine pesticides and 4 pyrethroids in complex – matrix soils was established. TG – 35MS column (30m × 0.25mm × 0.25μm) was chosen as the column for the first dimension, and a DB – 1 column (0.8m × 0.18mm × 0.18μm) was chosen as the column for the second dimension. The fresh sample was mixed with anhydrous sodium sulfate and extracted with hexane – acetone (1 : 1, V/V), subsequently purified by activated sheet copper. The analysis was conducted by GC × GC – μECD, qualified by retention time and quantified by external standard.

RESULTS: The proposed method showed good linearity with correlation coefficients (r) higher than 0.995 in the concentration range of 1.0 – 500μg/L, with the detection limits of 0.02 – 0.17μg/kg. The recovery of standard addition method ranged from 80.7% to 103.5%, and the relative standard deviations ($n = 6$) were 1.84% – 10.12%.

CONCLUSIONS: The proposed method combined high sensitivity detector with comprehensive two – dimension gas chromatography overcomes the matrix interference in complex sample, which shows a good detection sensitivity and peak capacity. The detection limit of the method is far lower than that of HJ 835—2017 standard (0.02 – 0.09). This method can provide reference for the analysis of multiple organochlorine pesticides and pyrethroids in complex – matrix soil.

KEY WORDS: comprehensive two dimensional gas chromatography; Soxhlet’s extraction; organochlorine pesticides; pyrethroids; soils