

# 土壤中拟除虫菊酯类残留农药的气相色谱测定方法研究\*

陈莉<sup>1</sup> 章钢娅<sup>2</sup> 靳伟<sup>2</sup> 胡锋<sup>1</sup>

(1 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

(2 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

**摘要** 建立了土壤中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯的提取、净化以及毛细管气相色谱的测定方法。运用石油醚-丙酮(V/V, 2:1)混合溶剂提取,用氟罗里硅土进行层析净化,60 ml 石油醚/乙酸乙酯(V/V, 9:1)进行洗脱,电子捕获-气相色谱测定,单点外标法定量。实验表明:土样中添加 0.08 mg kg<sup>-1</sup>的氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯 3 种农药混标时,方法回收率为 89.67%~90.62%,添加 0.40 mg kg<sup>-1</sup>时,方法回收率为 91.07%~93.02%;操作中相对标准偏差(RSD)为 2.02%~3.70%,最小检出量可达 1.00 pg。在检测色谱精度实验中,5 次测定 3 种农药混标,相对标准偏差(RSD)为 1.37%~2.88%。实验表明,该法具有灵敏度高、操作简便、净化效果好、重现性好等特点。

**关键词** 土壤;拟除虫菊酯;残留量;气相色谱法

**中图分类号** X131.3

**文献标识码** A

拟除虫菊酯农药是国内代替有机氯农药和其他剧毒长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<sup>[1]</sup>。良好杀虫效果的广谱性农药,在药材、果蔬种植中被广泛应用。因此,在农作物、土壤以及水体中均有大量的残留。

拟除虫菊酯类农药在农作物中以及水体中的残留测定方法已有报道<sup>[2~7]</sup>,其溶剂系统有丙酮-己烷、丙酮-石油醚、乙腈-己烷、乙腈-石油醚等;净化手段有硅胶、氧化铝、氧化铝-氟罗里硅土(Florisil)、Florisil、Florisil-活性炭等。现有文献中有关土壤中拟除虫菊酯类农药残留量检测的报道很少,土壤由于自身成分复杂,以及其他农药组分的残留,使得此类农药的提取、分离、净化与富集的难度加大,并且分析测定中试剂的消耗量大,提取、净化过程较为繁琐<sup>[8~11]</sup>。

本研究建立了土壤样品中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯的净化、富集、毛细管气相色谱的测定方法。与其他方法相比,检测前处理步骤较为简便、快捷,测定结果准确可靠,回收率较高,重现性好,灵敏度高,可同时进行土壤中多种拟除虫菊酯农药残留的快速分析,具有良好的应用前景,也有助于评价与监测土壤中拟除虫菊酯类农药残留状况,为合理而

有效地使用此类农药提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

**1.1.1 仪器** HP-5890A 型气相色谱仪(配有 ECD 检测器),HP-5 (5% 苯基甲基硅氧烷)毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),旋转蒸发仪,超声清洗仪,玻璃层析柱(20 cm × 1.5 cm)。

**1.1.2 试剂** 丙酮、石油醚(30~60)、乙酸乙酯等均为分析纯,重蒸后经气相色谱分析,确认为符合残留检测的要求。无水硫酸钠:在 500 高温炉中烘制 4 h,冷至室温后,收集于广口玻璃瓶中密封贮存备用。氟罗里硅土(60~100 目)650 灼烧 4 h,使用前 130 烘 4 h,在干燥器内冷却至室温,并加 5% 水失活,备用。

农药标准品氯氰菊酯(Cypermethrin)、氰戊菊酯(Fenvalerate)、溴氰菊酯(Deltamethrin)均购于美国 Sigma-Aldrich 公司,纯度大于 98%。

**1.1.3 供试土壤样品** 土样(0~20 cm)取自中国科学院常熟生态实验站,土壤类型为黄泥土(普通水稻土),风干、研碎、过 60 目筛后备用。将过筛后的土壤,外源添加 3 种拟除虫菊酯农药混标,使得供

\* 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410805)资助

作者简介:陈莉(1981~),女,硕士研究生,主要研究方向为污染生态学。E-mail:lchen1231@163.com

收稿日期:2005-05-11;收到修改稿日期:2005-09-28

试土壤中的氯氰菊酯、氰戊菊酯以及溴氰菊酯浓度 均为  $0.25 \text{ mg kg}^{-1}$ 。土壤基本理化性质见表 1。

表 1 供试土样基本理化性质

Table 1 Chemical and physical properties of soil samples

供试土壤样品 Soil	有机质 OM ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	粘粒 Clay $<5\mu\text{m}$ (%)	粉粒 Silt $5\sim 50\mu\text{m}$ (%)	沙粒和石砾等 Sand $>50\mu\text{m}$ (%)	pH	阳离子交换量 CEC ( $\text{cmol kg}^{-1}$ )
黄泥土 Yellow soil	40.79	28	57	15	6.96	21.79

## 1.2 样品分析测定实验

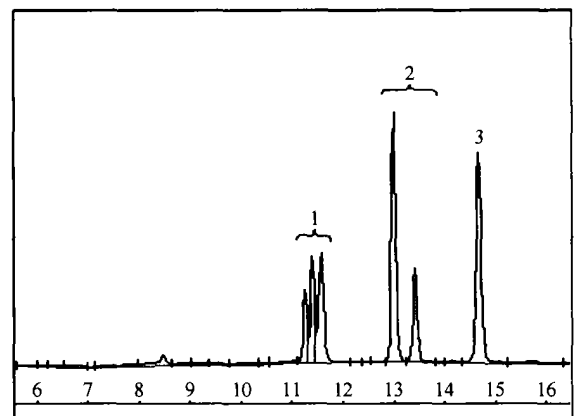
**1.2.1 不同有机提取剂的提取效率实验** 称 10.00 g 土样若干份,分别置于 250 ml 具塞三角瓶中,加适量蒸馏水调节水分含量为饱和含水量的 60%。设置了 3 个处理(每处理 20 个重复): (1) 10.00 g 土壤样品中加入 50 ml 石油醚作为提取剂;(2) 10.00 g 土壤样品中加入 50 ml 石油醚/丙酮(V/V, 1:1)作为提取剂;(3) 10.00 g 土壤样品中加入 50 ml 石油醚/丙酮(V/V, 2:1)作为提取剂;浸泡过夜后,各处理均超声萃取 30 min。待静置分层后,将 30 ml 上清液转移到 250 ml 分液漏斗中,加入 100 ml 2% 硫酸钠水溶液,振摇后去丙酮及水溶性杂质。收集上层有机相。有机相经无水硫酸钠干燥后,40~45 条件下旋转蒸发浓缩至 2 ml。

**1.2.2 不同净化填料的净化能力实验** 在玻璃层析柱(20 cm  $\times$  1.5 cm)底部垫少量玻璃棉,再从下至上依次装入 2 cm 无水硫酸钠,3 g 填料,2 cm 无水硫酸钠。设置了 2 个不同填料的处理(每处理 10 个重复):(1) 填入 3 g 氟罗里硅土;(2) 填入 3 g 硅胶。轻轻敲击管壁使充实,用 10 ml 石油醚预淋洗层析柱,通过调节活塞使淋出液流出速度约为  $4 \text{ ml min}^{-1}$ ,弃去预淋液,待无水硫酸钠表面刚露出液面时,关闭活塞。将方法 1.2.1 所得的 3 组浓缩提取液,每组均加入到这两种不同填料的层析柱。之后用 1 ml 石油醚分 3 次洗涤浓缩瓶,使之完全转移。打开活塞,弃去流出液(流出速度约为  $4 \text{ ml min}^{-1}$ )。当浓缩提取液下降到硫酸钠表面时,关闭活塞。

**1.2.3 不同淋洗液对回收率的影响实验** 设置 2 个处理(每处理 5 个重复):(1) 层析柱加入 100 ml 石油醚作为淋洗液;(2) 加入 100 ml 石油醚/乙酸乙酯(V/V, 9:1)作为淋洗液。将两种不同的淋洗液加入方法 1.2.2 的各层析柱内,此时开始收集洗脱液,并于 40~45 条件下旋转蒸发浓缩至 2 ml 待测。

**1.2.4 气相色谱检测** 柱前压为 50 kPa,载气为高纯氮气,流速  $40 \text{ ml min}^{-1}$ ;进样口和检测器的温度分别为 270、320;柱一级升温程序:初始温度

210,保持 1 min,以  $10 \text{ min}^{-1}$  升至 285,保持 10 min。恒压方式,不分流进样,进样量为  $1 \mu\text{l}$ <sup>[12]</sup>。配制好的 3 种拟除虫菊酯类农药混合标样,气相色谱分析图谱见图 1。



1. 氯氰菊酯 Cypermethrin; 2. 氰戊菊酯 Fenvalerate;  
3. 溴氰菊酯 Deltamethrin

图 1 氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯分析气相色谱图

Fig. 1 Typical gas chromatograms of Cypermethrin, Fenvalerate and Deltamethrin

## 1.3 样品定量

样品的定性分析采用与 3 种农药标样的保留时间相对照的方法,单点峰面积外标法定量。公式如下:

$$C_x = \frac{A_x \times C_s \times V_s}{A_s \times V_x}$$

式中,  $C_x$  为待测样品中农药浓度 ( $\text{mg kg}^{-1}$ );  $C_s$  为标样中农药的浓度 ( $\text{mg kg}^{-1}$ );  $A_x$  为待测样品的出峰面积(由于色谱柱的分析能力,氯氰菊酯的同分异构体只能分出 3 个峰,因此在计算其含量时,以 3 个峰的峰面积相加进行浓度换算。同样,氰戊菊酯也将 2 个同分异构体峰面积相加进行换算);  $A_s$  为标样的峰面积,由仪器所配工作站自动完成。  $V_x$  为待测样品进样体积 ( $\mu\text{l}$ );  $V_s$  为标品取样体积 ( $\mu\text{l}$ )。

## 1.4 标准曲线绘制

分别准确吸取氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯 ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) 2 ml 置 10 ml 容量瓶中,加石油醚溶解

并稀释至刻度,制成单标储备液。再分别准确吸取 1 ml 储备液于 25 ml 容量瓶中,用石油醚稀释成混合标准品溶液(氯氰菊酯  $0.8 \text{ mg L}^{-1}$ 、氰戊菊酯  $0.8 \text{ mg L}^{-1}$ 、溴氰菊酯  $0.8 \text{ mg L}^{-1}$ )。

将上述农药混合标准品逐级稀释为 5 个浓度梯度:0.008、0.016、0.08、0.16、 $0.8 \text{ mg L}^{-1}$ ,进样  $1 \mu\text{l}$ ,测定峰面积,绘制标准曲线并计算回归方程。

### 1.5 回收率计算

将按照方法 1.2~1.3,气相色谱所检测出的 3 种拟除虫菊酯浓度,与实际添加到土壤中的浓度进行比较,得出不同处理方法的回收率,以比较各种方法的效率。

## 2 结果与讨论

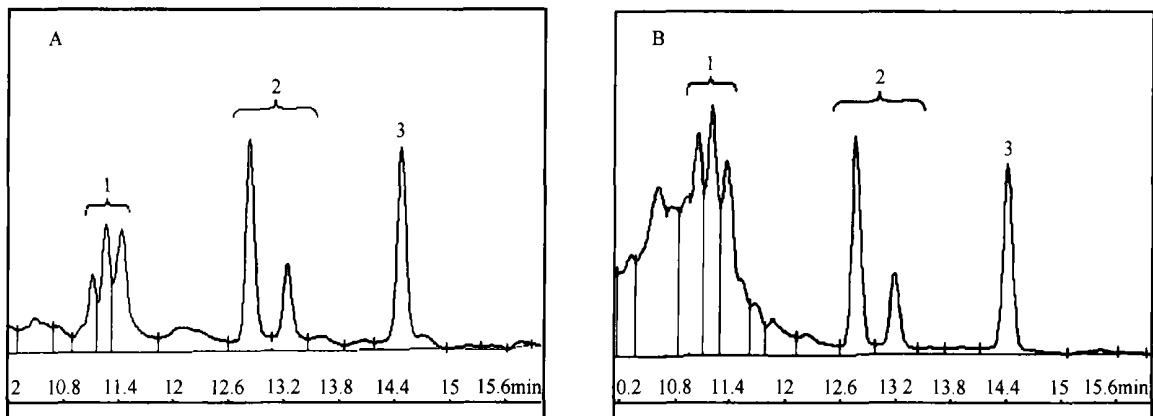
国家标准和行业标准一般只涉及到一种或几种化学性质相近的农药残留组分的检测,对土壤中菊酯类农药残留的检测目前还没有相应的标准,因此本实验只能参照食品中该类农药残留的测定方

法<sup>[2,4,12]</sup>。

### 2.1 不同提取剂的提取效率

仅用石油醚提取土壤中的氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯,由于石油醚疏水性较强,不能到达土壤组织的内部,从而使它的提取效率较低,回收率很低,只有 30%~40%。在参考有关资料<sup>[8~11]</sup>的基础上,选择用石油醚/丙酮的混合溶剂作为土壤样品的提取液,回收率可达 85%以上。

另外,在考虑提取液中石油醚、丙酮的比例方面,从图 2B 可以明显看出,石油醚/丙酮(V/V,1:1)作为提取剂,当丙酮含量过高,增加了土壤提取液中极性大分子物质的干扰,即使使用净化效果最为理想的氟罗里硅土,仍不能除去这些杂质,加大了前处理的难度,影响色谱柱的分离,对测定结果不利。相比之下,使用石油醚/丙酮(V/V,2:1)作为提取剂,干扰杂质明显减少,起到了较为理想的提取效果,见图 2A 所示。本实验结果表明石油醚/丙酮(V/V,2:1)对于土壤中多种拟除虫菊酯类农药有较好的提取效果。



A. 石油醚/丙酮(V/V,2:1)作为提取剂 Extracted by petroleum ether-acetone(2:1); B. 石油醚/丙酮(V/V,1:1)作为提取剂 Extracted by petroleum ether-acetone(1:1)

1. 氯氰菊酯 Cypermethrin; 2. 氰戊菊酯 Fenvalerate; 3. 溴氰菊酯 Deltamethrin

图 2 提取剂中不同丙酮含量的影响

Fig. 2 Effect of content of acetone in the extractant on gas chromatograms

### 2.2 不同净化填料、洗脱液对回收率的影响

在前人研究的基础上<sup>[11,14~16]</sup>,根据 2.1 的结论,选择 50 ml 石油醚/丙酮(V/V,2:1)作为提取液的前提下,本研究对比了以下几组净化及洗脱条件:(1)3 g 氟罗里硅土作为填料净化,以 100 ml 石油醚洗脱;(2)3 g 硅胶净化,以 100 ml 石油醚洗脱;(3)3 g 氟罗里硅土净化,以 100 ml 石油醚/乙酸乙酯(V/V,9:1)洗脱;(4)3 g 硅胶净化,以 100 ml 石油醚/乙酸乙酯(V/V,9:1)洗脱。实验结果见图 3 所示。

根据上述实验的结果,可以明显看出,方法(3)、(4)的回收率远高于方法(1)、(2)。在使用相同的填料净化条件下,用 100 ml 石油醚/乙酸乙酯(V/V,9:1)洗脱,回收率基本在 90%以上,远远高于用 100 ml 石油醚洗脱时的回收率,这是由于洗脱液中加入乙酸乙酯的原因,由于这 3 种菊酯类农药具有弱极性,加入一定量的乙酸乙酯调节洗脱液的极性,有利于提高回收率。因此,通过这两种方法的比较,石油醚/乙酸乙酯(V/V,9:1)作为洗脱液有

较好的洗脱效果。

而方法(2)、(4)使用硅胶净化,虽然回收率与氟罗里硅土相差不大,但是通过比较净化效果(见图4),能够明显看出,硅胶的净化能力弱于氟罗里硅土。氟罗里硅土是分析环境样品中农药残留量最常用的一种净化剂,其净化机制主要是对不同极性组

分吸附强弱程度不一。首先将吸附性弱的干扰组分淋洗排出,再选择适当极性的洗脱液将待测组分选择性地从吸附柱中洗脱出来,而吸附性强的干扰组分依然留在柱中,从而达到净化待测组分的目的<sup>[17]</sup>。因此,选择氟罗里硅土能够对多种拟除虫菊酯农药有较好的净化效果。

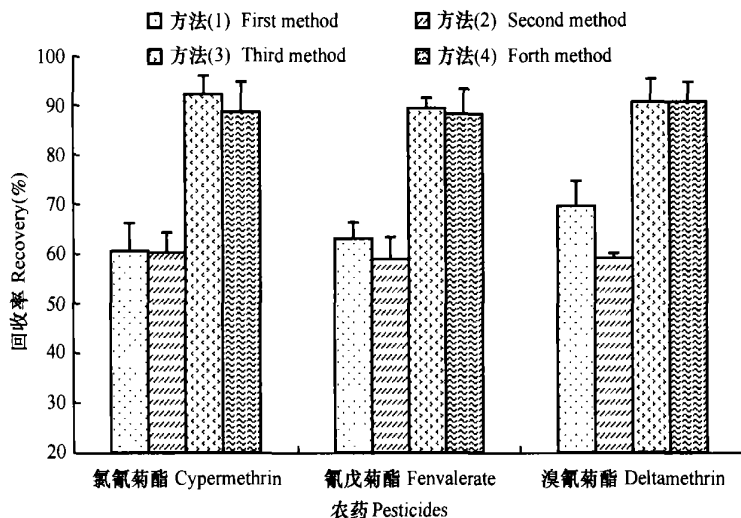
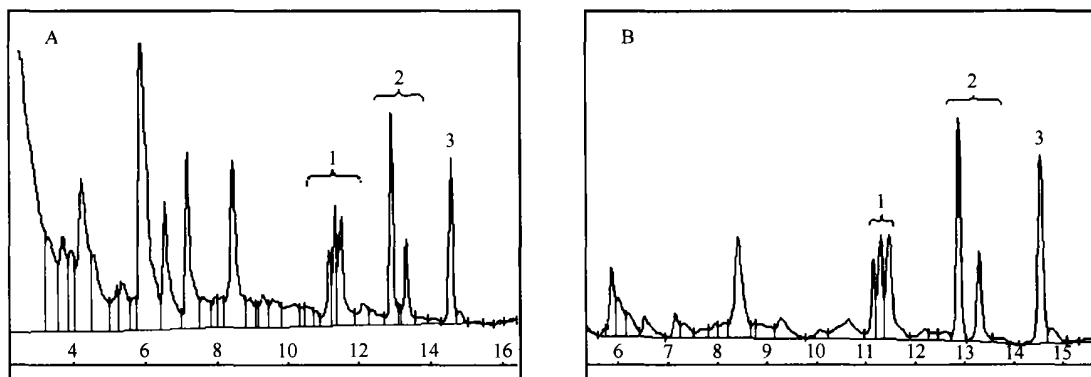


图3 不同净化填料、洗脱液的回收率 (n=5)

Fig. 3 Recovery of eluent in different cleaning conditions (n=5)



A. 硅胶净化 Silica gel; B. 氟罗里硅土净化 Florisil

1. 氯氰菊酯 Cypermethrin; 2. 氰戊菊酯 Fenvalerate; 3. 溴氰菊酯 Deltamethrin

图4 不同净化填料的净化效果

Fig. 4 Effect of different fillings on purification

### 2.3 洗脱液体积对回收率的影响

从实际操作方面考虑,在洗脱液用量实验中用100 ml 石油醚/乙酸乙酯(V/V, 9/1)分5批(每批20 ml)洗脱并接收,后浓缩至2 ml 测定。从测定结果来看,在前3批(3×20 ml)已经全部洗脱,后40 ml 中已检测不到待测物,见图5所示。

### 2.4 标准曲线的绘制

分别准确吸取氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯(100 mg L<sup>-1</sup>) 2 ml 置10 ml 容量瓶中,加石油醚溶解并稀释至刻度,制成单标储备液。再分别准确吸取1 ml 储备液于25 ml 容量瓶中,用石油醚稀释成混合标准品溶液(氯氰菊酯 0.8 mg L<sup>-1</sup>、氰戊菊酯

0.8 mg L<sup>-1</sup>、溴氰菊酯 0.8 mg L<sup>-1</sup>。

将上述农药混合标准品逐级稀释为 5 个浓度梯度: 0.008、0.016、0.08、0.16、0.8 mg L<sup>-1</sup>, 进样 1 μl,

测定峰面积, 绘制标准曲线并计算回归方程。以峰面积计算, 得到相应农药的回归方程, 见表 2。其中  $Y$  为峰面积,  $X$  为农药含量 (pg)。

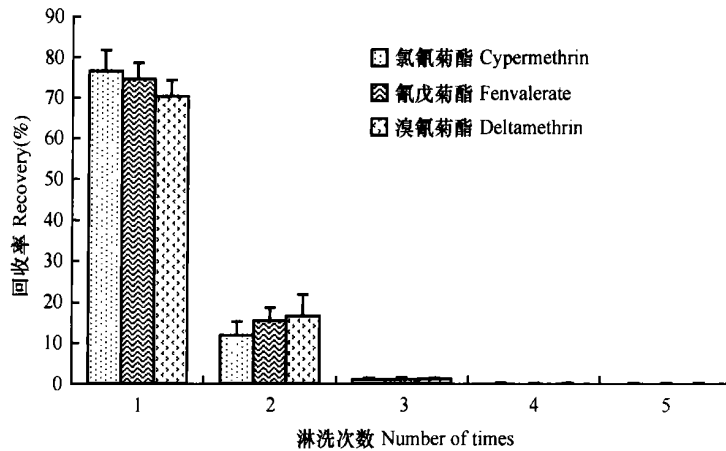


图 5 洗脱液用量对氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯回收率的影响

Fig. 5 Effect of volume of eluent on recoveries of cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin

表 2 氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯的回归方程

Table 2 Regression equation of cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin

农药 Pesticides	保留时间 Retention time (min)	线性方程 Linear equation	相关系数 $r$ Correlation coefficient $r$	最小检出量 Minimum detectable quantity (pg)
氯氰菊酯 Cypermethrin	11.32	$Y = 48681 X - 106316$	0.9997	1.00
氰戊菊酯 Fenvalerate	13.96	$Y = 47095 X - 27608$	0.9999	1.00
溴氰菊酯 Deltamethrin	14.64	$Y = 40341 X - 1303.6$	0.9998	1.00

## 2.5 精密度

对于仪器重现性进行考察。取 3 种农药的混合标准品溶液 (0.08 mg L<sup>-1</sup>) 1 μl 注入气相色谱仪, 测

定峰面积 ( $n = 5$ ), 计算 5 次重复进样的相对标准偏差 (RSD)。得: 氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯分别为 2.88%、2.84%、1.37%, 见表 3 所示。

表 3 精密度试验结果 ( $n = 5$ )

Table 3 Result of the precision test ( $n = 5$ )

农药 Pesticides	加标量 Added (mg L <sup>-1</sup> )	检出值 Found (mg L <sup>-1</sup> )					标准偏差 Standard deviation (%)	相对标准偏差 RSD (%)
		1	2	3	4	5		
氯氰菊酯 Cypermethrin	0.08	0.080	0.076	0.078	0.082	0.080	0.228	2.88
氰戊菊酯 Fenvalerate	0.08	0.080	0.084	0.078	0.080	0.079	0.228	2.84
溴氰菊酯 Deltamethrin	0.08	0.079	0.080	0.080	0.082	0.080	0.110	1.37

## 2.6 回收率

为了验证本实验所得结果的可靠性, 按照上述 2.1 ~ 2.3 所得出的结论进行操作, 选择石油醚/丙酮 (V/V, 2:1) 作为提取液, 3 g 氟罗里硅土作为净化填料, 用 60 ml 石油醚/乙酸乙酯 (V/V, 9:1) 进行洗脱。在供试土壤中外源添加两个浓度 (0.08、

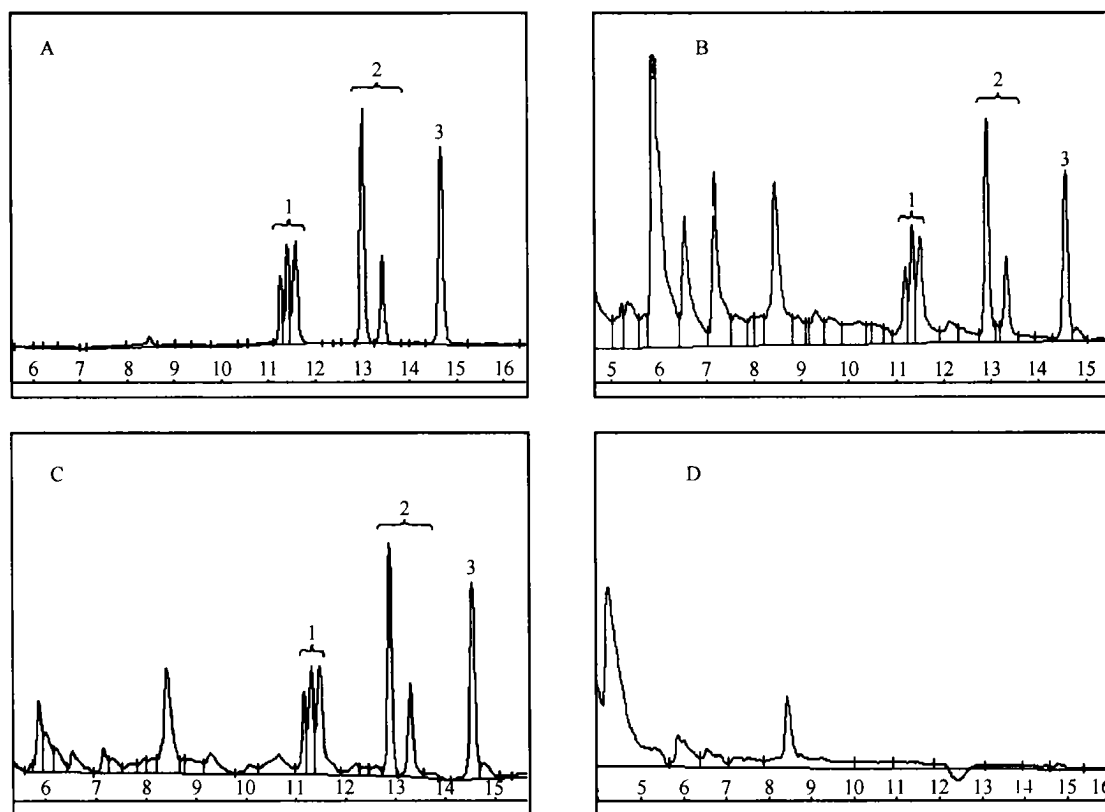
0.40 mg kg<sup>-1</sup>)、5 次重复的添加回收率实验。结果见表 4, 样品中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯的添加回收率分别为 90.10% ~ 93.02%、90.62% ~ 91.07% 和 89.67% ~ 91.53%; 相对标准偏差 (RSD) 分别为 2.02% ~ 2.49%、2.51% ~ 3.70% 和 3.08% ~ 3.42%。

表 4 土壤中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯回收率 ( $n=5$ )Table 4 Recovery rates of cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin ( $n=5$ )

农药 Pesticides	加标量 Added ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	回收率 Recovery(%)					平均回收率 Mean recovery(%)	相对标准偏差 RSD(%)
		1	2	3	4	5		
氯氰菊酯 Cypermethrin	0.08	90.23	91.86	88.51	87.26	92.65	90.10	2.49
	0.40	90.21	95.39	93.66	93.24	92.58	93.02	2.02
氰戊菊酯 Fenvalerate	0.08	89.46	87.02	94.28	88.28	94.05	90.62	3.70
	0.40	92.58	92.07	93.17	89.94	87.61	91.07	2.51
溴氰菊酯 Deltamethrin	0.08	85.94	94.27	90.54	88.39	89.23	89.67	3.42
	0.40	90.28	95.49	93.33	90.07	88.49	91.53	3.08

选择本研究所得出的最优方法:50 ml 石油醚/丙酮(V/V,2:1)作为提取液,3 g 氟罗里硅土作为净化填料,60 ml 石油醚/乙酸乙酯(V/V,9:1)作为洗脱液,对土壤中拟除虫菊酯农药进行提取、净化,所得提取液气相色谱仪分析测定,实验结果如图 6 所示,图 6B 为未经过氟罗里硅土净化的土壤农药提取液的气相色谱图,图 6C 为

经过最优方法净化的土壤农药提取液的气相色谱图,两者相比,后者杂峰明显少于前者,达到理想的效果。图 6D 为不添加 3 种菊酯农药的空白土壤的提取结果,图 6A 为 3 种菊酯农药标准品的气相色谱图。可见该方法对于同时测定土壤中 3 种拟除虫菊酯农药是可行的,符合农药残留量测定的要求。



A. 3 种农药混合标准品 Standard mixture of the 3 pyrethroids; B. 未净化 Unpurified sample; C. 净化 Purified sample; D. 空白供试土壤 Blank sample

1. 氯氰菊酯 Cypermethrin; 2. 氰戊菊酯 Fenvalerate; 3. 溴氰菊酯 Deltamethrin

图 6 氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯分析气相色谱图

Fig. 6 Typical gas chromatograms of Cypermethrin, Fenvalerate and Deltamethrin

### 3 结 论

50 ml 石油醚/丙酮(V/V, 2:1)作为提取液,氟罗里硅土用量 3 g 为净化剂,可满足净化而待测农药损失较小的要求;选择 60 ml 石油醚/乙酸乙酯(V/V, 9:1)作为洗脱液,既达到洗脱完全的效果又节省了试剂;提取液气相色谱仪测定最小检出量可达到 1.00 pg,灵敏度高,回收率基本达 90%以上,且重现性好。此方法较为简便、快捷,测定结果准确可靠,且可同时进行土壤中多种拟除虫菊酯农药残留的快速分析,具有良好的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] 丁海涛,李顺鹏,沈标,等. 拟除虫菊酯类农药残留降解菌的筛选及其生理特性研究. 土壤学报,2003,40(1):123~129. Ding H T, Li S P, Shen B, *et al.* Isolation of pyrethroids degrading strain and its physiological characteristic (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(1): 123~129
- [2] 罗苹. 农产食品中菊酯类农药残留量的气相色谱快速分析方法. 化学研究与应用, 1999, 11(6): 691~693. Luo P. Rapid gas chromatographic method for the determination of pyrethroids pesticide residues in foods (In Chinese). *Chemical Research and Application*, 1999, 11(6): 691~693
- [3] Jalal A M Awadh, Lou J, Zhao D S, *et al.* Determination of multiple pyrethroids insecticides in chrysanthemum flower. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2001, 3(4): 81~85
- [4] Chanarri MJ, Herrera A, Arino A. Pesticide residues in field-sprayed and processed fruits and vegetables. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2004, 84(10): 1253~1259
- [5] Chen A W, Fink J M, Letinski D J, *et al.* Residue of cypermethrin and its major acid metabolites in milk and tissues from dairy bovines treated with cypermethrin. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1997, 45(12): 4850~4855
- [6] 高天兵,张曙明,田金改. 中药材中拟除虫菊酯类农药残留量的毛细管气相色谱测定方法. 分析测试学报, 1999, 18(2): 6~9. Gao T B, Zhang S M, Tian J G. Determination of cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin residues in Chinese herbal medicines by capillary gas chromatography (In Chinese). *Journal of Instrumental Analysis*, 1999, 18(2): 6~9
- [7] 胡冠九,刘建琳. 毛细管柱气相色谱法测定水中痕量拟除虫菊酯杀虫剂. 中国环境监测, 2001, 17(2): 45~46. Hu G J, Liu J L. Determination of synthesized pyrethroids in water by capillary gas chromatography (In Chinese). *Environmental Monitoring in China*, 2001, 17(2): 45~46
- [8] Vig K, Singh D K, Agarwal H C, *et al.* Insecticide residues in cotton crop soil. *Journal of Environmental Science and Health B*, 2001, 36(4): 421~434
- [9] 朱九生,乔雄梧,秦曙. 固相萃取净化气相色谱法快速测定土壤中的氯氰菊酯残留. 环境化学, 1997, 16(2): 116~118. Zhu J S, Qiao X W, Qin S. Solid-phase extraction and gas chromatographic determination of cypermethrin residues in soils (In Chinese). *Environmental Chemistry*, 1997, 16(2): 116~118
- [10] Jin H, Webster G R B. GC-ECD determination of cypermethrin and its major metabolites in soil, elm bark, and litter. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1998, 360(5): 573~579
- [11] 俞飞,蔡道基,武志林,等. 毛细管气相色谱法测定水体及土壤中溴氰菊酯农药的残留量. 分析测试学报, 1997, 16(1): 51~53. Yu F, Cai D J, Wu Z L, *et al.* Capillary gas chromatographic determination of pesticide residues of brofluthrin in water and soil (In Chinese). *Journal of Instrumental Analysis*, 1997, 16(1): 51~53
- [12] 苏小川. 气相色谱单柱快速分离多种菊酯类农药的研究. 农药, 1995, 34(4): 16~17. Su X C. Rapid separation of multi-pyrethroids insecticides by gas chromatography with single packed column (In Chinese). *Pesticides*, 1995, 34(4): 16~17
- [13] 吕澳生,祝孝撰,张临夏. GB/T 14929. 4294 食品中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯残留量测定方法. 国家质量技术监督局,北京,1994. Lu A S, Zhu X Z, Zhang L X. GB/T 14929. 4294 Determination of Cypermethrin, Fenvalerate and Deltamethrin Residues in Food (In Chinese). National Quality Engineering Supervision Bureau, Beijing, 1994
- [14] Wang L G, Jiang X, Yan D Y, *et al.* Comparison of two procedures for extraction and clean-up of organophosphorus and pyrethroid pesticides in sediment. *Pedosphere*, 2004, 14(2): 229~234
- [15] Vladimir K, Jana H, Katerina H, *et al.* Stability of pesticides in plant extracts used as calibrants in the gas chromatographic analysis of residues. *J. Chromatography A*, 1998, 800: 297~304
- [16] Pang G F, Zhao T S, Chao Y Z, *et al.* Cleanup with two florasil columns for gas chromatographic determination of multiple pyrethroid insecticides in products of animal origin. *Journal of AOAC International*, 1994, 177(6): 1634~1638
- [17] 安琼,骆永明,靳伟,等. 水田土壤中除草剂丁草胺的测定方法及应用. 土壤, 2000, 32(2): 107~111. An Q, Luo Y M, Jin W, *et al.* Determination of butachlor in the soil of paddy field (In Chinese). *Soils*, 2000, 32(2): 107~111

## DETERMINATION OF RESIDUES OF PYRETHROID INSECTICIDES IN SOIL BY CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY

Chen Li<sup>1</sup> Zhang Gangya<sup>2</sup> Jin Wei<sup>2</sup> Hu Feng<sup>1</sup>

(1 College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

(2 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

**Abstract** A method for extracting, clearing off and determining residues of cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin in soil has been developed. The method uses petroleum ether-acetone (V/V, 2:1) mixture to extract residues of the pesticides in soil samples, a column (20 cm × 1.5 cm) packed with 3 g Florisil to clear the mixture of the residues, and petroleum ether-ethyl acetate (V/V, 9:1) to elute the residues from the column. Then the eluent is determined by gas chromatography (ECD-GC) with a HP-5 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) capillary column and quantified by the single point external standard method. In an experiment of using this method, the recovery rates of cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin were found to be 90.10% ~ 93.02%, 90.62% ~ 91.07% and 89.67% ~ 91.53% respectively with RSD being 2.02% ~ 2.49%, 2.51% ~ 3.70% and 3.08% ~ 3.42%, respectively in the operation. And the minimum detectable quantity was 1.00 pg. The relative standard deviations ( $n=5$ ) of the equipment ranges from 1.37% to 2.88%. This method is proved to be easy in operation, and high in sensitivity, reproductivity and selectivity.

**Key words** Soil; Synthetic pyrethroids; Residues; Gas Chromatography