

土壤中有机农药荧光检测研究

王忠东, 闫铁, 王宝辉

大庆石油学院, 黑龙江 大庆 163318

摘要 根据有机物受激发荧光的基本原理, 研究了氨基甲酸酯类有机杀虫剂西维因的荧光特性。利用荧光光谱对西维因及其水解物的溶液进行了研究, 获得了不同浓度条件下的荧光光谱图, 考察了荧光强度与浓度的关系。结果表明, 西维因及其水解物在一定的土壤环境中受紫外光激发时也能够发出很强的荧光, 而且在溶剂中和土壤中的荧光光谱基本相同。它们的荧光光谱波长都位于可见光区的 400~750 nm 波段之间, 波形平滑, 分辨率高, 适于农药的定性定量分析。实验证明利用荧光光谱法对土壤中的有机农药进行直接或间接的检测分析是可行的。

关键词 土壤; 有机农药; 西维因; 荧光光谱; 农药检测

中图分类号: S482.3, O621.2 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0479-04

引言

随着农业经济的发展, 大量农药的应用导致土壤环境中农药含量超标, 对人类的生存环境产生了严重的危害。我国每年由于农药污染的中毒事件屡屡发生^[1, 2]。因而, 人们对各种农药污染越来越警惕, 对农药污染的检测技术发展越来越重视。

当前, 用于对生命环境中的农药污染进行检测的技术主要有生物传感技术、免疫检测技术、分光光度技术等^[3, 4]。但这些方法都存在着前期处理烦琐、精度低、使用成本高等缺点。而荧光分析法以灵敏度高、操作简便、分析快速等优点在当今检测技术领域成为研究的热点^[4, 5]。本文在分析常用的有机杀虫剂西维因的化学结构及其荧光机理的基础上, 提出利用荧光法对西维因进行检测分析, 并通过实验考察了西维因在溶剂介质和土壤介质中的荧光特性。

1 实验仪器及试剂材料

实验系统采用英国 Edinburgh Instruments 公司生产的 FS920 型稳态荧光光谱仪, 光谱范围为 190~2600 nm, 适用于紫外(UV)、可见光(Vis)和红外(IR)光谱区, 分辨率可达 1 nm, 适合于有机物荧光光谱检测。

纯度 99.8% 的西维因、NaOH、甲醇(分析纯)、去离子

水、土壤。

2 实验与分析

2.1 西维因的荧光光谱

取适量西维因, 溶于甲醇并转移至 50 mL 容量瓶中, 然后用去离子水进行稀释, 配制成浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液。实验温度为 20 °C。

(1) 取少量溶液用荧光光谱仪进行扫描, 图 1 为西维因的激发光谱, 其激发光谱峰在 295~335 nm 之间, 位于紫外波谱区域, 分别在 318 和 332 nm 波长处有两个波峰, 波形清楚, 分辨率很高; 以最大峰值波长 318 nm 为激发波长扫描

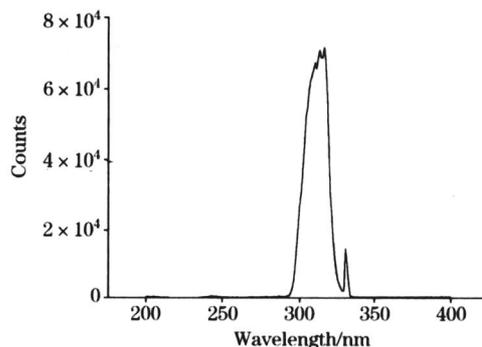


Fig 1 Excitation spectrum of carbaryl in methanol

收稿日期: 2007-10-12, 修订日期: 2008-01-16

基金项目: 中国石油天然气中青年创新基金项目(07e1011), 黑龙江省自然科学基金项目(F200607), 中国博士后科学基金项目(20080430953)和黑龙江博士后基金项目(LBH-Z07262)资助

作者简介: 王忠东, 1968年生, 大庆石油学院秦皇岛分院教授 e-mail: dqpiwzd39@126.com

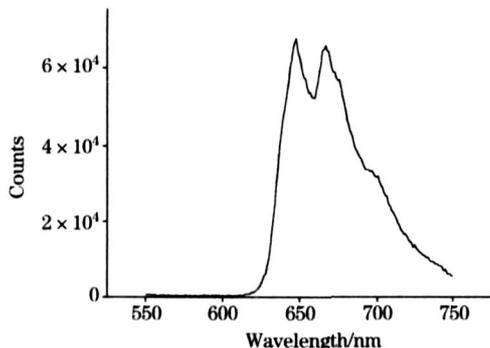


Fig 2 Fluorescence spectrum of carbaryl in methanol

获得西维因的荧光光谱(图 2), 荧光位于可见光区域, 在 647 和 675 nm 处各有一个波峰, 可以此作为定量分析的取值点。

(2) 将西维因的标准溶液制成 $0.005 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的不同浓度的溶液进行实验, 对荧光强度进行计算, 获得了西维因的浓度与荧光强度的关系曲线, 如图 3 所示。结果表明, 随着西维因浓度的增加, 其荧光强度也呈线性增加, 符合朗伯比尔定律^[6-15]。

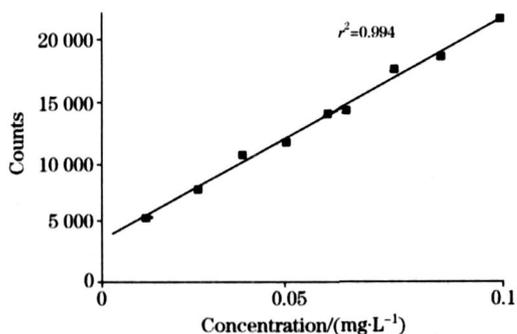


Fig 3 Relation between carbaryl concentration and fluorescence intensity

2.2 西维因水解产物的荧光实验

因为西维因施入田间后会发生分解生成水解产物。因而有必要对西维因衍生物的荧光特性进行分析。由文献[4-6]知, 西维因在碱性条件下水解成萘酚, 而萘酚具有更强的荧光特性, 适合用荧光法测量。

取适量西维因标准溶液, 加入适量氢氧化钠(使 pH 13)和去离子水后, 加热进行水解。反应一段时间后, 西维因全部生成萘酚。将试样瓶取出冷却后, 配成不同浓度用于荧光光谱仪检测。获得萘酚的激发光谱图和荧光光谱如图 4 和图 5 所示。从图中可见, 萘酚的激发光谱是一宽带光谱, 最大激发波长为 335 nm, 较图 1 中最大激发波长略有红移。比较图 2 和图 5 的荧光光谱可见, 萘酚的荧光光谱是一个宽带谱, 相对西维因波段蓝移, 同西维因的光谱带宽并不重合, 这有利于进行对物质类别及含量的分析处理。实验获得的萘酚的浓度与荧光强度的关系如图 6 所示。结果表明, 随着西维因水解产物浓度的增加, 其荧光强度也呈线性增加, 符合朗伯一比尔定律。可见, 通过对衍生物萘酚的检测也可以间接实现对西维因的测量。

2.3 在纯净土壤中西维因的荧光光谱

因土壤是非透明物质, 不能像液体那样直接用光谱仪检测。采取将混合了农药的土壤涂到玻璃片上, 再放入光谱仪中检测的方法。

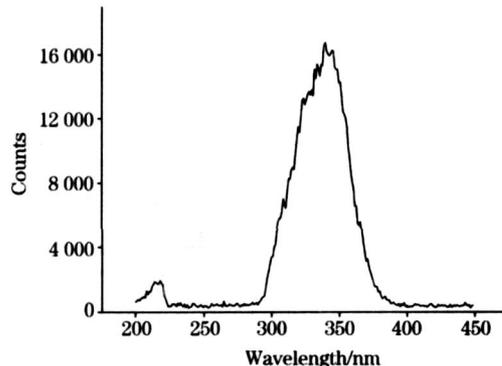


Fig. 4 Excitation spectrum of naphthol

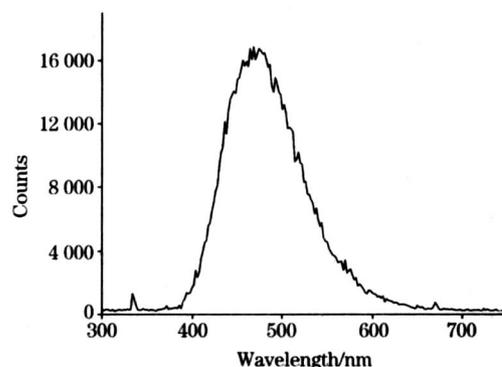


Fig. 5 Fluorescence spectrum of naphthol

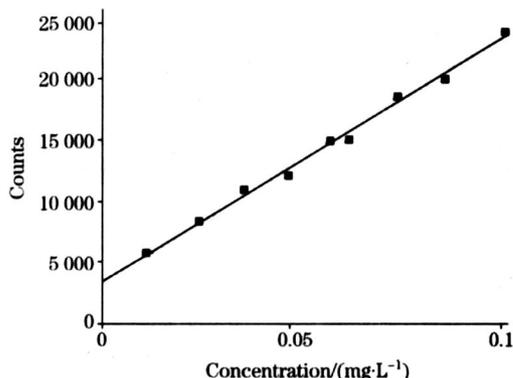


Fig. 6 Relation between the concentration and fluorescence intensity of naphthol

先取一定量的干净土壤, 进行去酸去腐处理, 得到酸碱度呈中性的纯净土壤。然后将标准农药溶液与之混合, 配成不同含量的农药土壤混合物, 阴干至环境湿度再涂于载物片上插入荧光仪检测。其他实验条件同上。土壤中西维因及其水解物萘酚的荧光光谱, 分别如图 7 和图 8 所示。

图 7 和图 8 是由仪器获取的土壤中的西维因和萘酚的原始荧光光谱。由于土壤中的杂质的影响, 农药所发荧光中混

有一定的高频和低频的背景噪声等, 表现为谱线上有大量的毛刺、波动。为了能有效地去除信号中的无用噪声, 得到平滑、不失真的信号, 可以采用小波变换技术对光谱进行平滑, 滤波、去噪和重构等处理后再进行定性定量分析。

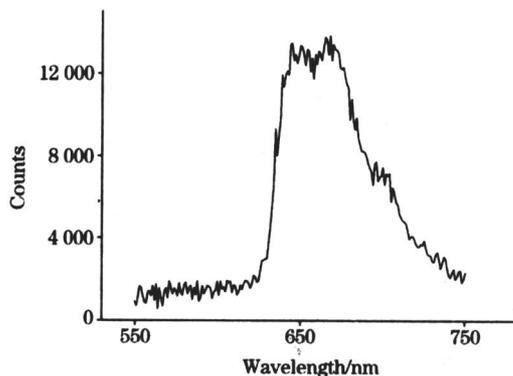


Fig 7 Fluorescence spectrum of carbaryl in soil

通过对比图 2 与图 7 的光谱可知, 西维因在溶剂中和土壤中的荧光光谱形状基本相同, 只是后者波峰较前者稍有变化, 在其他波段内有几个小的波峰, 可能是由仪器及溶剂等所引起的噪声, 但这并没有破坏西维因的整体波形, 也不影响对其进行定量分析。从图 5 与图 8 的萘酚的荧光光谱可以看出, 它们的荧光光谱相似, 光谱都为单峰, 最大峰波长为

510 nm, 波形好, 分辨率高。

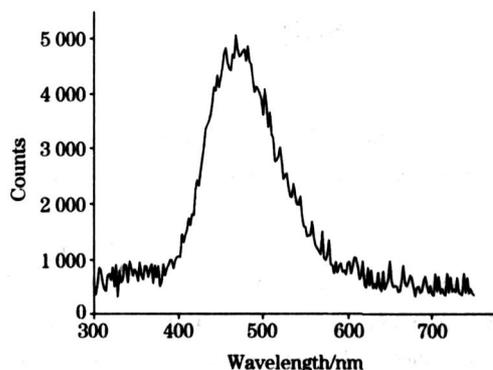


Fig 8 Fluorescence spectrum of naphthol in soil

3 结 论

利用荧光光谱仪对西维因和它的水解产物在溶剂和土壤两种介质中分别进行了荧光检测实验, 并对荧光光谱、荧光强度与农药浓度的关系进行了比较和分析。实验证明有机农药西维因及其水解物当受紫外光激发时, 不仅在一定的溶剂介质中能发出很强的荧光, 而且在土壤介质中也能激发出足够强度的荧光。表明可以通过荧光方法对土壤中的有机农药进行直接或间接的检测分析。

参 考 文 献

- [1] HUA Xiao mei, JIANG Xi liu(华小梅, 江希流). Environment Science Research(环境科学研究), 2002, 13(3): 40.
- [2] GUO Li, ZHANG Qing-min(郭立, 张清敏). Journal of Tianjin Agricultural University(天津农学院学报), 2001, 8(4): 15.
- [3] XIAO Yi lin, ZHANG Peng-xiang, QIAN Xiao-fan(肖怡琳, 张鹏翔, 钱晓凡). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(5): 68.
- [4] WANG Zhong-dong, WANG Yu-tian(王忠东, 王玉田). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1647.
- [5] TANG Chu-chi, LI Yu-chang, CHEN Bin, et al(唐除痴, 李煜昶, 陈彬, 等). Pesticide Chemistry(农药化学). Tianjin: Nankai University Press(天津: 南开大学出版社), 2000. 140.
- [6] WANG Zhong-dong, WANG Yu-tian(王忠东, 王玉田). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2005, 26(1): 121.
- [7] SU Yu, LIAO Xiao-wei, LI Shu-wei, et al(苏宇, 廖显威, 李树伟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 137.
- [8] ZHANG Shu, LIU Shan, SU Yu(张姝, 刘珊, 苏宇). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(7): 1385.
- [9] WANG Yu-tian, WANG Zhong-dong. Proceedings of the Third International Symposium on Instrumentation Science and Technology, Xian, 2004, 3: 701.
- [10] WANG Zhongdong, LI Dongming, WU Jin ling. ISPM' 2006. Urumqi Xinjiang, China, 2006, 6280: 62802Q1.
- [11] WANG Zhong-dong, WU Jiu-ling, LI Dong-ming(王忠东, 武金玲, 李东明). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2006, 33(7): 141.
- [12] WANG Yu-tian, LI Chang-wu, LI Yan-chun(王玉田, 李长吾, 李艳春). Acta Metrologica Sinica(计量学报), 2008, 29(1): 86.
- [13] Andy Baker. Water Research, 2002: 36(1): 189.
- [14] Jiji R D, Cooper G A, Booksh K S. Analytica Chimica Acta, 1999, 397(1): 61.
- [15] Salah Hasoon, Israel Schechter. Analytica Chimica Acta, 2000, 405(2): 9.

Study on Experiment of Fluorescence Spectra Detection of Organic Pesticides in Soil

WANG Zhong-dong, YAN Tie, WANG Bao-hui

Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China

Abstract The fluorescence characteristics of carbamate pesticide, namely carbaryl, was studied based on the basic theory that organic molecules can emit fluorescence as they are excited by rays. Consequently, a fluorescence spectrograph was applied to conduct fluorescence spectrum experiments with standard solution of carbaryl and the hydrolyzed carbaryl, the fluorescence spectra were obtained under the condition of different concentration, and the relation between their fluorescence intensity and concentration was also analyzed. On the basis of this, using the soil as a medium, the fluorescence characteristics of carbaryl and the hydrolyzed carbaryl in the soil were researched as well. The experiment results show that carbaryl and the hydrolyzed carbaryl in the soil can also emit intensive fluorescence which is similar to that in solution as being excited by UV rays. The fluorescence spectra are located between 400 and 750 nm and they all have smooth spectrum forms and fine resolution, so the spectra are suitable for qualitative and quantitative analysis of carbaryl. As a result, it is feasible to carry out the detection and analysis of the concerned pesticides in soil directly or indirectly by fluorescence spectral analysis.

Keywords Soil; Organic pesticides; Carbaryl; Fluorescence spectrum; Pesticide detecting

(Received Oct. 12, 2007; accepted Jan. 16, 2008)