

◆ 农药分析 ◆

气相色谱-质谱联用检测环境水体中的 三嗪类除草剂

杨 梅^{1,2}, 林忠胜¹, 姚子伟¹, 马永安¹

(1. 国家海洋环境监测中心, 国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室, 辽宁大连 116023; 2. 大连水产学院生命科学与技术学院, 辽宁大连 116023)

摘要: 研究了用气相色谱-质谱联用技术检测环境水中三嗪类除草剂的分析方法, 被测物质包括阿特拉津、西玛津、氰草津及阿特拉津的两种代谢产物去乙基阿特拉津和去异丙基阿特拉津。外标法定量, 液-液萃取分析 500 mL 水样, 加标浓度分别为 0.2, 0.5, 1.0 $\mu\text{g/L}$ 时, 回收率在 51.75%~125.05% 之间, 两种代谢物的回收率相对较低。理论方法检出限为 0.01~0.06 $\mu\text{g/L}$, 线性范围为 0.01 $\mu\text{g/mL}$ ~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 。用该方法可实现对环境水体中痕量三嗪类除草剂的检测。

关键词: 三嗪除草剂; 色谱-质谱; 环境水体

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1671-5284(2007)01-0023-04

Determination of Triazine Herbicide in Environmental Water by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

YANG Mei^{1,2}, LIN Zhong-sheng¹, YAO Zi-wei¹, MA Yong-an¹

(1. National Marine Environmental Monitoring Center, Coastal Ecology Key Laboratory, Liaoning Dalian 116023, China; 2. School of Life Science and Technology, Dalian Fishery University, Liaoning Dalian 116023, China)

Abstract: An analytic method is developed for determination of atrazine, simazine, cyanazine, as well as the degradation products of atrazine, such as desethylatrazine and desisopropylatrazine in environmental water by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). It is quantified by the external standard method, 500 mL water sample is extracted by liquid-liquid extraction. When triazine herbicides in water at the concentrations of 0.2, 0.5, and 1.0 $\mu\text{g/L}$, the extraction recoveries are in the range of 51.75% to 125.05% and the recoveries of two degradation products are obviously affected by the polar solvent of extraction. The theoretical method detection limits for atrazine, simazine, cyanazine, desethylatrazine and desisopropylatrazine are 0.01, 0.02, 0.04, 0.02 and 0.06 $\mu\text{g/L}$, respectively. The linear range is between 0.01 $\mu\text{g/mL}$ and 1.0 $\mu\text{g/mL}$. It is confirmed that the proposed method can be applied in environmental water analysis.

Key word: triazine herbicides; GC-MS; environmental water

阿特拉津和其它三嗪类除草剂西玛津、氰草津等作为防除农田杂草生长的农药在全世界范围广泛使用。由于农药的流失及代谢物的产生, 在施用除草剂区域的地表水中常常可检测到三嗪类除草剂, 因此环境部门对自然水域中三嗪类除草剂的监测非常重视, 其中以阿特拉津为重点监测物质^[1-2]。

阿特拉津会影响人体的内分泌系统, 能够产生畸形, 诱导有机体突变, 是可能的致癌物质, 其在环境中的主要降解产物去乙基阿特拉津和去异丙基阿特拉津也具有类似的毒性, 因此, 阿特拉津的环境效应和对人类的威胁越来越受到人们的重视。

目前, 水样中三嗪类除草剂以对阿特拉津的

收稿日期: 2006-08-21

作者简介: 杨梅 (1974—), 女, 满族, 辽宁抚顺人, 在读硕士研究生, 研究方向为环境分析化学。Tel: 0411-84782633; E-mail: lnyangmei@163.com

研究为最多^[3],方法也较成熟,其中的一些方法已收入美国EPA方法中。常用的检测方法有仪器分析法^[4-5]和生物化学法^[6],仪器分析法包括气相色谱法、高效液相色谱法及气谱-质谱联用法等;生物化学法中最常用的是免疫分析技术法。许多研究工作都是以阿特拉津为研究主体,但将三嗪类物质一起研究的只有少量文献报导^[7-8]。本文研究了用气相色谱-质谱联用法检测环境水体中三嗪类除草剂的分析方法。采用液-液萃取法对水体中的痕量三嗪类除草剂进行提取,用毛细管柱进行分离,质谱检测器检测。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

Agilent 6890/5973N 气相色谱-质谱联用仪,毛细管柱 (HP-5, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 旋转蒸发装置, 氮吹装置, 分液漏斗 (1 L), KS-型康氏振荡器, 浓缩瓶。

1.1.2 试剂和样品

二氯甲烷 (色谱级, Tedia, USA); 乙酸乙酯 (分析纯, 天津科密欧公司); 水 (Millipore 系统超纯水); 氮气 (99.99%, 大连光明气体研究所); 无水硫酸钠 (300 °C 下加热 4 h, 干燥器中保存); 氯化钠 (分析纯)。

三嗪除草剂标准溶液: 阿特拉津 (Atrazine, ATR)、去乙基阿特拉津 (Desethylatrazine, DEA)、去异丙基阿特拉津 (Desisopropylatrazine, DIA)、西玛津 (Simazine, SIM)、氰草津 (Cyanazine, CYA), 购自国家标准物质中心。

1.1.3 水样的采集

污水于 2006 年 4 月采自大连某入海排污口; 雨水于 2006 年 7 月采自国家海洋环境监测中心附近; 地表水于 2006 年 7 月采自辽宁丹东和庄河郊区农田附近。采集的水样装入棕色玻璃瓶中, 4 °C 保存, 7 d 内分析。

1.2 水样的前处理

取 500 mL 水样放入到 1 L 分液漏斗中, 加入 50 mL 乙酸乙酯萃取, 振荡 5 min, 静置 10 min, 乙酸乙酯层过装有无水硫酸钠的玻璃小柱并收集在浓缩瓶中。再按上述方法, 分别加入 20 mL 乙酸乙酯, 重复萃取两次, 合并萃取液, 稍微振荡后, 放置 2 min。经旋转蒸发浓缩至约 1 mL, 再用氮吹装置吹脱浓缩至净干, 乙酸乙酯定容至 1 mL, 待测。

1.3 仪器条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱: HP-5, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm; 载气: 高纯氦气; 柱流速: 1 mL/min; 检测器: 质谱检测器; 进样口温度: 260 °C; 进样方式: 无分流进样; 进样量: 1 μL。

柱温条件: 60 $\xrightarrow{30\text{ }^\circ\text{C/min}}$ 180 (2 min) $\xrightarrow{10\text{ }^\circ\text{C/min}}$ 240 $\xrightarrow{30\text{ }^\circ\text{C/min}}$ 270 (2 min)

1.3.2 质谱条件

离子源: 四级杆离子源; 质量扫描范围 m/z: 50 ~ 550 amu; 电离方式: EI; 电子能源: 70 eV; 接口温度: 280 °C; 离子源温度: 230 °C; 四极杆温度: 150 °C; 扫描方式: SIM。

2 结果与讨论

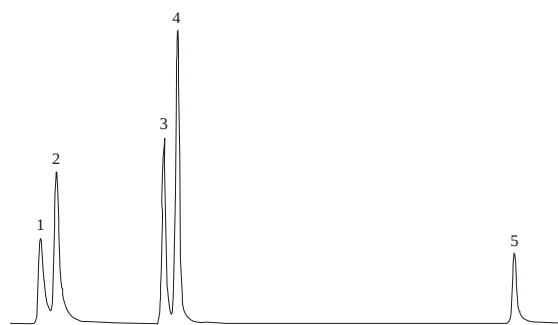
2.1 仪器条件的确定

2.1.1 三嗪类除草剂的全扫描方法

全扫描方法 (FULL SCAN) 通常用于定性分析, 可以通过谱图确定化合物的结构信息和保留时间。表 1 按照出峰顺序列出了 5 种三嗪类除草剂的保留时间。

2.1.2 三嗪类除草剂的单离子扫描方法

单离子扫描方法 (SIM) 是在已知化合物的结构信息和保留时间的情况下, 在特定时间内只对化合物的目标离子进行扫描, 主要用于定量分析, 5 组分三嗪类除草剂的目标离子见表 1。5 组分三嗪类除草剂标准品单离子扫描的谱图见图 1。



1- 去异丙基阿特拉津 (DIA); 2- 去乙基阿特拉津 (DEA); 3- 西玛津 (SIM); 4- 阿特拉津 (ATR); 5- 氰草津 (CYA)

图 1 5 组分三嗪类除草剂标准品单离子扫描谱图

2.2 GC-MS 检测三嗪类除草剂的检出限

利用 GC-MS 进行定量检测主要是采用单离子扫描的方式, 以信噪比 > 3 作为可检出的标准, 得

出本仪器对三嗪类除草剂各组分的检出限。分析 500 mL 水样, 浓缩至 1 mL, 取 1 μ L 进样, 假定前处理过程中分析物 100% 回收, 可得出理论方法检出限。三嗪类除草剂各组分在本仪器上的检出限和理论方法检出限见表 1。

表 1 保留时间和检出限

序号	化合物	保留时间/min	目标离子	仪器检出限/(pg/ μ L)	理论方法检出限/(ng/L)
1	去异丙基阿特拉津	6.96	158、173	30	60
2	去乙基阿特拉津	7.08	172、187	10	20
3	西玛津	7.86	186、201	10	20
4	阿特拉津	7.96	200、215	5	10
5	氟草津	10.43	212、225、240	20	40

2.3 三嗪类除草剂的校准曲线

用乙酸乙酯分别配制不同浓度的 5 组分三嗪类除草剂标准液, 浓度为 0.01 mg/L ~ 1.0 mg/L, 利用单离子扫描方法进行检测, 每组检测 3 次, 取其平均值。以峰面积和浓度计算, 得到各组分的回归方程, 结果见表 2。

表 2 三嗪类除草剂各组分的回归方程及相关系数

序号	化合物	回归方程	相关系数
1	去异丙基阿特拉津	$y = 813.54x - 65\ 300$	0.984 6
2	去乙基阿特拉津	$y = 1397.9x - 45\ 978$	0.991 9
3	西玛津	$y = 1174.5x - 66\ 485$	0.991 3
4	阿特拉津	$y = 1780.8x - 73\ 276$	0.993 4
5	氟草津	$y = 590.07x - 21\ 456$	0.992 9

由表 2 可见, 三嗪除草剂的校准曲线相关系数范围在 0.984 6 ~ 0.993 4 之间, 在 0.01 mg/L ~ 1.0 mg/L 范围内呈现良好的线性。

2.4 不同萃取溶剂对回收率的影响

从表 3 中可看出, 用乙酸乙酯作为萃取溶剂的回收率高于二氯甲烷, 尤其是对于中等极性的两种代谢产物。因此本试验选用乙酸乙酯作为萃取溶剂。

2.5 方法的回收率和精密度

采用标准加入法向 500 mL 纯水中加入 3 种不同

量的三嗪除草剂标准, 按照前处理的方法进行处理后分析测定, 其平均回收率和相对标准偏差见表 4。

表 3 不同萃取溶剂对回收率影响

序号	化合物	平均回收率/%	
		乙酸乙酯	二氯甲烷
1	去异丙基阿特拉津	58.67	15.33
2	去乙基阿特拉津	82.75	44.19
3	西玛津	110.91	94.87
4	阿特拉津	106.66	97.24
5	氟草津	125.05	107.37

表 4 加标回收实验

序号	化合物	加标浓度/ (μ g/L)	加标 次数	平均回 收率/%	RSD/ %
1	去异丙基阿特拉津	0.2	5	51.75	4.26
		0.5	5	55.02	3.77
		1.0	3	58.67	8.10
2	去乙基阿特拉津	0.2	5	71.93	5.03
		0.5	5	72.21	9.14
		1.0	3	82.75	8.36
3	西玛津	0.2	5	96.86	6.59
		0.5	5	96.11	4.24
		1.0	3	110.91	0.18
4	阿特拉津	0.2	5	95.29	7.04
		0.5	5	96.37	1.34
		1.0	3	106.66	0.48
5	氟草津	0.2	5	111.57	11.31
		0.5	5	123.75	4.45
		1.0	3	125.05	3.03

2.6 环境水样的测定

利用所建立的方法分析了大连某入海排污口污水样、国家海洋环境监测中心附近雨水水样、辽宁丹东和庄河农田地区地表水水样中的三嗪类除草剂。在大连入海排污口和雨水水样中未检测到三嗪除草剂, 在辽宁丹东和庄河农田水水样中均检测到不同浓度的阿特拉津, 另外在庄河农田水样中还检测到了阿特拉津的降解产物——去乙基阿特拉津。图 2 是辽宁丹东和庄河农田水样品的单离子扫描色谱图, 其浓度分别为 0.073 μ g/L 和 3.44 μ g/L, 代谢物的浓度为 0.29 μ g/L。

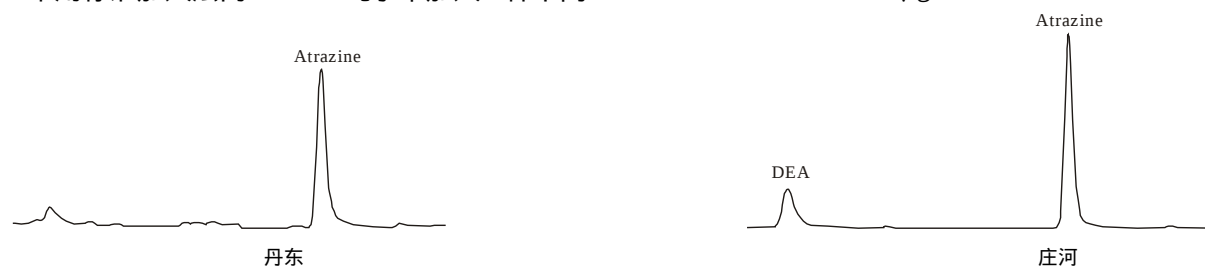


图 2 实际水样单离子扫描谱图

3 结论

本实验将气相色谱与质谱技术相结合,建立了测定环境水样中痕量三嗪类除草剂的分析方法。该方法方便快捷、灵敏准确,能够满足检测环境水中痕量三嗪类除草剂的要求。利用该方法测定污水、雨水中三嗪除草剂的残留均低于方法的检出限。农田地表水中的阿特拉津的残留为 $0.073\text{ }\mu\text{g/L}$ 和 $3.44\text{ }\mu\text{g/L}$, 代谢物为 $0.29\text{ }\mu\text{g/L}$, 其中部分已超过我国 2002 年制定的标准,即、类地表水中阿特拉津的残留不得超过 $3\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

参考文献

- [1] 弓爱君, 叶常明. 除草剂阿特拉津 (Atrazine) 的环境行为综述 [J]. 环境科学进展, 1997, 5 (2): 37–47.
- [2] 刘志骏. 关注莠去津国际发展动向应对调整策略 [J]. 农药科学与管理, 2004, (26) 2: 36–38.
- [3] 杨挺, 赵丽, 朱念国. 水样中莠去津分析技术进展 [J]. 农药科学与管理, 2001, 22 (3): 18–22.
- [4] 王东冬, 田芹, 赵继红. 环境水体中痕量阿特拉津的检测 [J]. 北方工业大学学报, 2004, 16 (3): 49–52.
- [5] 任晋, 黄翠玲, 赵国栋, 等. 固相萃取–高效液相色谱–质谱联机在线分析水中痕量除草剂 [J]. 分析化学, 2001, 8: 876–880.
- [6] 邓安平, Franek Milan. 酶联免疫吸附分析法测定水样中的阿特拉津 [J]. 分析化学研究报告, 1998, 26 (1): 29–33.
- [7] Thurman E M, Meyer M T, Pomes M L, *et al.* Enzyme-linked Immunosorbent Assay Compared with Gas Chromatography/Mass Spectrometry for the Determination of Herbicides in Water [J]. Anal Chem, 1990, 62: 2043–2048.
- [8] Zongwei Cai, Dongli Wang, W T Ma. Gas Chromatography/Ion Trap Mass Spectrometry Applied for the Analysis of Triazine Herbicides in Environmental Waters by an Isotope Dilution Technique [J]. Anal Chim Acta, 2004, 503 (2): 263–270.

◆ 试验简报 ◆

溴苯腈防除大蒜田杂草试验

王立亚¹, 孙艾萍², 徐东祥², 高源²

(1. 江苏省阜宁县陈良镇农技站, 江苏阜宁 224400; 2. 江苏省阜宁县植保植检站, 江苏阜宁 224400)

中图分类号: S 482.4*1 文献标识码: D

22.5%溴苯腈乳油 (EC) 是江苏辉丰农化股份有限公司提供的蒜田阔叶杂草除草剂, 为了解该产品对大蒜田杂草的防除效果和使用技术, 我们于 2005 年 11 月进行了田间试验。

1 材料与方法

试验设计: 试验在江苏省阜宁县东沟镇进行。试验地为沙土, pH 值 7.8, 土壤肥力中等。试验大蒜品种为二水早, 9 月 11 日播种, 供试时大蒜 3~4 叶期, 长势均匀, 试验于 11 月 8 日下午进行, 试验期间 (11 月 8 日~12 月 18 日), 日平均温度 5.34°C , 未降雨。

试验设每亩用溴苯腈 100 mL、125 mL、150 mL, 24%乙氧氟草醚 EC 40 mL (江苏省激素研究所产品) 及空白对照 (喷清水) 共 5 个处理, 4 次重复, 共 20 个小区, 小区面积 30 m^2 , 小区按随机区组排列。用卫士牌 WS-16 型背负式手动喷雾器均匀喷雾, 用药液量 $50\text{ kg}/667\text{ m}^2$ 。

调查方法: 于施药前和施药后 20、40 d 各调查 1 次, 采用 5 点取样法, 每小区调查 1 m^2 , 每点 0.2 m^2 , 计数各种杂草数量, 药后 40 d 并拔除称其鲜重。根据各处理区的除草效果与相应的空白对照比较, 计算校正防治, 采用 “DMRT” 法进行显著性测定。

2 结果与分析

试验结果表明, 每亩用溴苯腈 100、125、150 mL, 处理药后 20 d 的除草效果为 47.12%、57.93%、67.78%, 药后 40 d 为 58.48%、69.15%、79.52%, 其中对芥菜、铁苋的防效均在 95%左右, 鲜重防效为 66.47%、75.39%、82.60%。方差分析结果, 各药剂处理间均在 0.01 水平上差异显著。

3 小结

试验结果表明, 用溴苯腈防除大蒜田阔叶杂草具有较好的防治效果, 对作物安全, 建议在大蒜 3~4 叶期、杂草 2~3 叶期施药, 每亩以 22.5%溴苯腈乳油 125 mL 左右为宜。