

GC-MS测定土壤中阿特拉津、六氯苯等十种农药残留^{*}

王万红^{1, 2} 王颜红^{1* *} 王世成¹ 张 红¹ 王 莹¹ 曾 青¹

(1 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳, 110016 2 中国科学院研究生院, 北京, 100049)

摘 要 建立了气相色谱-质谱-选择离子监测(GC-MS-SM)同时测定土壤中 10 种农药(三嗪类除草剂、酰胺类除草剂和有机氯农药)的多残留分析方法. 样品采用正己烷-丙酮(1:1, V/V)超声提取、氟罗里硅土柱层析净化、GC-MS-SM 测定. 10 种农药在 0.01 (0.02) — 1.0 (2.0) mg·g⁻¹ 范围内线性良好, 相关系数介于 0.9963—0.9998 之间; 在 10–50 和 250 ng·g⁻¹ 添加水平下, 平均回收率介于 81%—117% 之间, 相对标准偏差均小于 14.4%; 方法检出限达到 ppb 至 sub-ppb 级(0.1—1.3 ng·g⁻¹). 将此方法应用于辽宁省不同性质土壤中 70 个实际土壤样品的分析, 阿特拉津、乙草胺、六氯苯、丁草胺、狄氏剂和艾氏剂有检出, 该法对不同性质土壤具有广泛适用性.

关键词 除草剂, 有机氯农药, 土壤, 质谱, 多残留分析.

三嗪类和酰胺类除草剂是世界各国目前长期大面积使用的两类除草剂, 有机氯农药(OCPs)是全球曾经大范围大量使用的杀虫剂. 其中阿特拉津因其毒性和长残效性^[1], 近年来被部分国家严格控制或完全禁用^[2]. 而乙草胺则在上世纪 90 年代就被美国环保局(USEPA)确定为 B-2 类致癌物. OCPs 虽然在我国已禁用 20 多年, 但是近年来在我国部分地区土壤仍有检出报道^[3–4]. 阿特拉津、乙草胺、丁草胺和有机氯农药主要通过土壤传输给农产品, 影响农产品安全, 因此建立土壤中 3 种除草剂和 7 种有机氯农药多残留分析方法对加强土壤农药残留检测、确保农产品安全具有重要意义.

国内外土壤中农药残留检测主要采用气相色谱法和气相色谱-质谱法, 以气相色谱法居多. 由于土壤基质复杂, 不同种类农药性质差异较大, 目前土壤农药残留分析主要集中于单一种类农药分析, 不过近年来国内外也有少量土壤中多种类农药残留分析的报道^[5–8], 但是有些方法前处理需要昂贵的仪器、操作条件苛刻、成本较高, 有些采用气相色谱法, 抗干扰能力差, 定性定量分析准确度不高. 而国内目前尚未见到同时测定土壤中三嗪类、酰胺类除草剂和有机氯农药的多残留分析报道.

本实验采用超声萃取、柱层析净化、气相色谱-质谱-选择离子监测(GC-MS-SM)同时对土壤中三嗪类除草剂(阿特拉津)、酰胺类除草剂(乙草胺、丁草胺)和有机氯农药(六氯苯、五氯硝基苯、七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹(包括 α 、 β 两种同分异构体))残留量进行了测定.

1 实验部分

1.1 样品前处理

称取 5 g 过 20 目筛的土壤(精确至 0.001 g)测定土壤含水量. 同时称取 5 g 过 20 目筛的土壤(精确至 0.005 g), 加入 15 ml 正己烷:丙酮(1:1, V/V), 超声 20 min, 上清液过装有少量无水硫酸钠(分析纯, 600℃灼烧 4h)的漏斗至鸡形瓶, 重复两次, 合并滤液, 40℃旋转蒸发至近干, 2 ml 正己烷溶解后转移至层析柱净化. 层析柱(0.8 cm × 30 cm)自下而上依次装入少量脱脂棉、1 cm 无水硫酸钠、1 g 氟罗里硅土、1 cm 无水硫酸钠, 预先用 5 ml 正己烷:丙酮(9:1, V/V)、5 ml 正己烷依次淋洗, 弃去淋洗液. 加入样品, 当溶液液面到达吸附层表面时, 用 5 ml 正己烷:丙酮(9:1, V/V)清洗烧杯后淋洗层析柱, 重复一次, 收集所有洗脱液, 40℃氮吹至近干, 正己烷(色谱纯)定容至 1 ml 待分析.

1.2 气相色谱-质谱条件

2009 年 3 月 3 日收稿.

* 财政部社会公益科研项目 (2007-10); 沈阳市科技支撑计划 (1081197-3-00); 沈阳市大型仪器共享项目 (2008gx-034).

* * 通讯联系人, Tel: 024-83970388 E-mail: wangyh@iae.ac.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

Finnigan TRACE GC 2000 MS 气相色谱-质谱联用仪, 配备 AS-3000 自动进样器. Varian-5MS 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm), 柱初始温度为 60℃, 保持 1 min, 以 15℃ · min⁻¹ 的速度升到 250℃, 保持 4 min. 不分流进样, 进样量 1 μl. 载气为高纯氦气, 流速 1.2 ml · min⁻¹, 进样口温度 260℃, GC-MS 接口温度 280℃, 离子源温度 230℃, 发射电流 150 μA, EI 电子能量 70 eV, 溶剂延迟时间 6 min, 选择离子监测 (SM).

2 结果与讨论

2.1 质谱条件选择

通过 GC-MS 全扫获得的 10 种农药质谱图, 10 种农药保留时间及相应选择离子如表 1 所示. 按此方法 16 min 内完成 10 种目标化合物的分析测定. 图 1 给出了加标土壤样品的 GC-MS-SM 总离子色谱图及对应的定量离子色谱图, 可以看出选择离子监测具有较好的选择性, 采用定量离子定量能非常好的屏蔽杂质峰, 减少土壤样品中复杂基质的干扰, 提高分析灵敏度.

表 1 10 种农药 GC-MS-SM 分析条件
Table 1 GC-MS-SM conditions for the 10 pesticides analysis

峰号	农药	保留时间 /min	扫描时间段 /min	定量离子 /m/z	定性离子 (m/z) 及相对丰度比 (%)
1	六氯苯	11.27	10.0—12.0	284	284 (100), 286 (93), 249 (19)
2	阿特拉津	11.48		200	200 (100), 215 (42), 173 (33)
3	五氯硝基苯	11.62		265	265 (100), 237 (20), 295 (14)
4	乙草胺	12.39	12.0—13.0	146	146 (100), 162 (88), 174 (58)
5	七氯	12.70		100	100 (100), 272 (52), 274 (41)
6	艾氏剂	13.20	13.0—13.6	66	66 (100), 263 (59), 265 (34)
7	丁草胺	14.01	13.6—14.5	176	176 (100), 160 (60), 146 (27)
8	α-硫丹	14.28		241	195 (100), 170 (88), 241 (88)
9	狄氏剂	14.72	14.5—14.9	79	79 (100), 263 (12), 279 (8)
10	异狄试剂	15.12	14.9—16.0	263	245 (100), 317 (75), 263 (71)
11	β-硫丹	15.33		241	195 (100), 170 (80), 241 (67)

2.2 提取溶剂选择

USEPA 发布的 EPA 3500 系列方法^[9]推荐的主要提取溶剂是正己烷/丙酮 (1:1, V/V), 认为其低毒且便于后续处理; 而另有报道^[10]认为在多种类农药残留分析中乙腈相对于其它有机溶剂最适宜, 选择性最佳. 本实验对正己烷/丙酮 (1:1, V/V) 和乙腈的提取效率进行考察. 两种有机溶剂对土壤中 10 种农药提取回收率如图 2 所示, 正己烷/丙酮 (1:1, V/V) 作为提取溶剂时提取效率最佳.

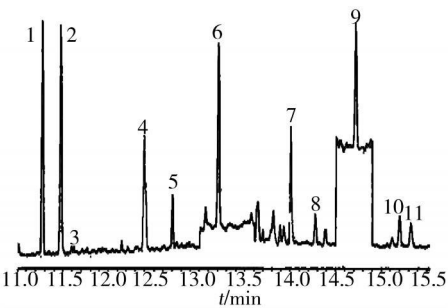


图 1 加标土壤样品 (40 ng · g⁻¹) GC-MS-SM 总离子色谱图 (1—11 农药序号同表 1)
Fig 1 GC-MS-SM TIC chromatogram of the spiked soil sample

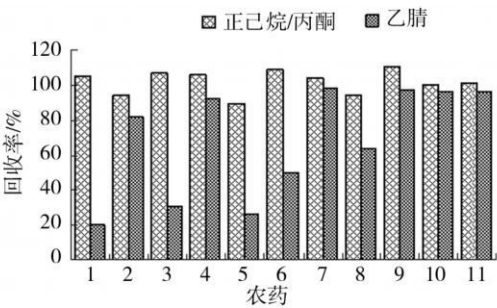


图 2 溶剂对提取效率的影响 (1—11 农药序号同表 1)
Fig 2 Effect of the solvents on the efficiency of extraction

2.3 净化条件优化

采用柱层析法净化, 考察了氟罗里硅土 (60—100目)和中性氧化铝 (100—200目)吸附剂的净化效果. 研究发现两者回收率没有显著差异, 但是采用氟罗里硅土时, 洗脱剂依靠重力流动速度快, 且氟罗里硅土能有效地吸附土壤中的色素等有机化合物, 因此选择氟罗里硅土作为填充柱材料. 另外实验发现, 10 ml正己烷 丙酮 (9: 1, V/V) 能有效洗脱出 10种农药, 加大洗脱剂用量, 回收率有微弱上升, 但色谱图杂质峰显著增多, 因此认为 10ml为最佳洗脱剂用量.

2.4 线性范围、回收率、精密度和检出限

在最优色谱质谱条件下, 对配制的 5种不同浓度的混合标准溶液进行测定, 以质谱定量离子色谱峰面积 (Y)对浓度 (X, $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) 绘制标准曲线, 线性范围、线性方程及相关系数见表 2 六氯苯、阿特拉津、乙草胺、七氯、艾氏剂、丁草胺、狄氏剂 7种农药在 $0.01\text{--}1.0 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 范围内线性良好, 相关系数均高于 0.9963 五氯硝基苯、硫丹、异狄试剂 3种农药在 $0.02\text{--}2.0 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 范围内线性良好, 相关系数均高于 0.9986

表 2 土壤中农药残留分析方法有效性验证参数
Table 2 Validation parameters of the method used for pesticide analysis in soil samples

农药	线性范围 / $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	线性方程	相关系数	添加量 ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率 / $\%$ ($n = 6$)	相对标准偏差 / $\%$ ($n = 6$)	检出限 ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)	定量限 ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)
六氯苯	0.01—1.0	$Y = 1022480X + 4791$	0.9997	10	81	10.4	0.1	0.4
				50	91	8.3		
				250	98	8.0		
阿特拉津	0.01—1.0	$Y = 208131X - 4035$	0.9972	10	93	14.1	0.1	0.4
				50	85	14.4		
				250	97	10.0		
五氯硝基苯	0.02—2.0	$Y = 20932X - 158$	0.9986	10	96	4.3	1.0	3.4
				50	104	6.0		
				250	107	5.5		
乙草胺	0.01—1.0	$Y = 147616X - 3497$	0.9967	10	102	14.0	0.4	1.3
				50	109	10.1		
				250	107	9.7		
七氯	0.01—1.0	$Y = 451551X - 8835$	0.9971	10	101	6.6	0.7	2.3
				50	109	9.0		
				250	117	2.3		
艾氏剂	0.01—1.0	$Y = 457629X + 4650$	0.9997	10	89	10.9	0.4	1.3
				50	91	7.8		
				250	99	5.1		
丁草胺	0.01—1.0	$Y = 117830X - 3434$	0.9963	10	96	12.3	0.2	0.7
				50	100	8.6		
				250	94	9.7		
硫丹	0.02—2.0	$Y = 56494X - 701$	0.9997	10	97	9.0	1.3	4.3
				50	103	7.7		
				250	98	6.3		
狄氏剂	0.01—1.0	$Y = 776883X + 682$	0.9998	10	104	12.2	0.7	2.3
				50	98	7.3		
				250	99	5.9		
异狄试剂	0.02—2.0	$Y = 33518X + 484$	0.9996	10	108	8.6	1.0	3.4
				50	114	5.3		
				250	103	10.4		

和定量限, 实验土壤中 10种农药检出限介于 0.1—1.3 ng• g⁻¹之间、定量限介于 0.4—4.3 ng• g⁻¹之间(表 2). 按照最优分析方法, 在土壤空白样品中添加 3个水平 (10 ng• g⁻¹, 50 ng• g⁻¹, 250 ng• g⁻¹) 10种农药混和标准溶液进行回收率实验, 每个水平重复 6次. 结果表明, 各种农药平均回收率介于 81%—117%, 相对标准偏差(RSD)均小于 14.4%(表 2), 说明方法准确度和精密度较好, 满足土壤中 10种农药残留分析要求.

以加标土壤样品(10 ng• g⁻¹) 定量离子色谱图的 3倍信噪比和 10倍信噪比分别计算方法检出限和定量限, 实验土壤中 10种农药检出限介于 0.1—1.3 ng• g⁻¹之间、定量限介于 0.4—4.3 ng• g⁻¹之间(表 2). 按照最优分析方法, 在土壤空白样品中添加 3个水平 (10 ng• g⁻¹, 50 ng• g⁻¹, 250 ng• g⁻¹) 10种农药混和标准溶液进行回收率实验, 每个水平重复 6次. 结果表明, 各种农药平均回收率介于 81%—117%, 相对标准偏差(RSD)均小于 14.4%(表 2), 说明方法准确度和精密度较好, 满足土壤中 10种农药残留分析要求.

2.5 方法应用

在辽宁省东北部区域(铁岭市、抚顺市、本溪市)和西南部区域(盘锦市、营口市)蔬菜地、水稻地和玉米地土壤样品中 3种除草剂和 7种有机氯农药的分析, 这两个区域土壤主要有棕壤、草甸土、水稻土、风沙土等类型. 结果显示, 70个土壤样品中阿特拉津、乙草胺、六氯苯检出率高达 95%以上, 丁草胺、狄氏剂、艾氏剂部分检出, 其它未检出. 图 3给出了一个土壤样品的 GC-MS-SM 总离子色谱图, 图中 1, 2, 4, 7分别代表六氯苯(1.01 ng• g⁻¹)、阿特拉津(13.29 ng• g⁻¹)、乙草胺(29.48 ng• g⁻¹)和丁草胺(19.97 ng• g⁻¹). 实际土壤样品的分析说明建立的方法具有广泛的适用性, 能够用于实际样品中目标化合物的定性定量分析.

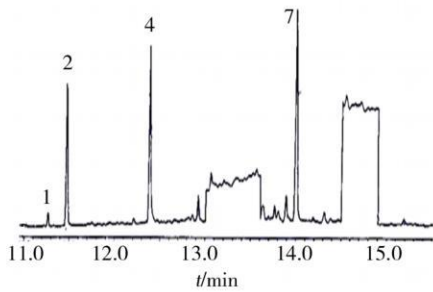


图 3 土壤样品 GC-MS-SM 总离子色谱图
Fig 3 TIC of a soil sample

3 结论

为满足土壤中 3种除草剂和 7种有机氯农药残留监测的需要, 建立了以正己烷-丙酮(1:1, V/V)超声提取、氟罗里硅土柱层析净化、GC-MS-SM 定性定量分析为手段的农药残留分析方法. 方法线性良好、精密度和准确度高、检出限低、峰形好、分离完全, 完全满足农药残留分析的要求.

参 考 文 献

[1] USEPA, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances. Decision Documents for Atrazine [R]. USA: EPA, 2006

[2] Dagnac A T, Bristeau S, Jeannot R et al., Determination of Chloroacetanilides, Triazines and Phenylureas and Some of Their Metabolites in Soils by Pressurised Liquid Extraction, GC-MS/MS, LC-MS and LC-MS/MS [J]. J. Chromatogr. A, 2005, 1067: 225—233

[3] 朱文转, 李传红, 谭镇等, 惠州市农业土壤中有机氯农药的残留. 环境化学, 2007, 26 (3): 407—408

[4] 陈一清, 李倦生, 吴小平等, 湘江流域土壤中有机氯农药的残留规律 [J]. 环境科学研究, 2008, 21 (2): 63—67

[5] Fernandez-Ararez M, Llompart M, Lamasa J P et al., Simultaneous Determination of Traces of Pyrethroids, Organochlorines and Other Main Plant Protection Agents in Agricultural Soils by Headspace Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography [J]. J. Chromatogr. A, 2008, 1188: 154—163

[6] 谢湘云, 沈爱斯, 叶江雷等, 固相萃取小柱净化-气相色谱法测定土壤和沉积物中有机氯和拟除虫菊酯农药残留. 环境化学, 2006, 25 (3): 347—350

- [7] Schreck E, Geret F, Gontier L et al., Development and Validation of a Rapid Multi-residue Method for Pesticide Determination Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry: a Realistic Case in Vineyard Soils [J]. *Talanta*, 2008, **77**: 298—303
- [8] Goncalves C, Carvalho J J, Azenha M A et al., Optimization of Supercritical Fluid Extraction of Pesticide Residues in Soil by Means of Central Composite Design and Analysis by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry [J]. *J. Chromatogr. A*, 2006, **1110**: 6—14
- [9] USEPA, Method 3500C: Organic Extraction and Sample Preparation [S]. USA: EPA, 2000
- [10] Mastovska K, Lehotay S J. Evaluation of Common Organic Solvents for Gas Chromatographic Analysis and Stability of Multi-class Pesticide Residues [J]. *J. Chromatogr. A*, 2004, **1040**: 259—272

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF 10 HERBICIDES AND ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN SOIL BY GC-MS

WANG Wan-hong^{1, 2} WANG Yan-hong¹ WANG Shi-cheng¹
ZHANG Hong¹ WANG Ying¹ ZENG Qing¹

(1 Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT

A gas chromatography-mass spectrometry-selected ion monitoring (GC-MS-SM) method has been developed for multi-residue analysis of 10 pesticides (triazine herbicides, chloroacetanilide herbicides and organochlorine pesticides) in soil. The method is based on ultrasonic extraction using hexane/acetone (1:1, *V/V*), florisil cleanup and GC-MS-SM determination. The linear ranges of the 10 pesticides were 0.01 (0.02) — 1.0 (2.0) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the correlation coefficients were 0.9963—0.9998. The average recoveries of the 10 pesticides at the three spiked levels (10, 50, 250 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) ranged from 81% to 117% with good precision (< 14.4%) . Pesticides residues could be detected in the low- to sub-ppb range (0.1—1.3 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) . This methodology has been applied to analysis of 70 real soil samples of different characteristics from Liaoning Province in which atrazine, acetochlor, hexachlorobenzene, butachlor, dichlorin and aldrin were detected. It is widely applicable for soil of different properties.

Keywords herbicide, organochlorine pesticides, soil, mass spectrometry, multi-residue analysis