

土壤和沉积物样品中均三嗪类农药测定相关保存条件探究

刘彬, 安莖达, 郭丽*

(湖北省生态环境监测中心站, 湖北 武汉 430072)

摘要:采用加速溶剂萃取-高效液相色谱法探究土壤和沉积物中11种均三嗪类农药测定相关保存条件。结果表明,在4℃以下避光、密封,标准贮备液可保存60d;标准曲线系列溶液可重复使用11d;阿特拉津等6种化合物的土壤样品可保存20d,其他化合物可保存5d~12d;经过冷冻干燥处理,阿特拉津等7种化合物的沉积物样品可保存8d,其他化合物可保存12d;土壤提取液至少可保存60d。

关键词:均三嗪类农药;保存时间;高效液相色谱法;土壤;沉积物

中图分类号:O657.7⁺2

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2021)02-0052-04

Research on Preservation Conditions for Determination of S-Triazine Pesticides in Soil and Sediment

LIU Bin, AN Kun-da, GUO Li*

(Hubei Ecological Environmental Monitoring Central Station, Wuhan, Hubei 430072, China)

Abstract: The preservation conditions for the determination of 11 S-triazine pesticides in soil and sediment by HPLC with ASE were researched. Results showed that under the conditions of 4℃ below, away from light and sealed, the preservation time of the standard solution was 60 d. The period of validity of the standard solutions for determining standard curve was 11 d. The soil samples for determining 6 kinds of compounds such as atrazine could be stored for 20 d, for other compounds it could be 5 d~12 d. After freeze-drying, the sediment samples for determining 7 kinds of compounds such as atrazine could be stored for 8 d, for other compounds it could be 12 d, the soil extract samples could be stored for at least 60 d.

Key words: S-triazine; Preservation time; HPLC; Soils; Sediments

农药被喷洒时,仅有小部分落在作物表面,大部分会进入土壤,还能随降水、淋溶等作用引起水体和沉积物污染^[1-2]。均三嗪类农药是一类传统除草剂^[3-5],对皮肤和眼睛有刺激作用,会干扰内分泌平衡,甚至引起癌症。

我国在《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)(以下简称《标准》)中规定了阿特拉津的风险筛选值和管制值。环境监测是污染防治的基础^[6],而样品保存条件直接影响监测结果准确性^[7]。今采用加速溶剂萃取-高效液相色谱法,首次开展了关于土壤和沉积物中均三嗪类农药测定的相关保存条件探究,旨在为建立可靠的环境监测分析方法、合理制定监测方案提供依据。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 1200型高效液相色谱仪(配有二极管阵列检测器),Eclipse XDB-C₁₈型色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm),美国 Agilent 科技有限公司;FDU-2100型冷冻干燥机,日本东京理化器械株式会社;ASE-350型加速溶剂萃取仪(含配套不锈钢萃取池及填样工具),美国 DIONEX 公司;TurboVap II型氮吹浓缩仪(含配套玻璃氮吹管),美国 Caliper 公

收稿日期:2020-03-11;修订日期:2021-01-04

基金项目:国家环境保护标准制修订基金资助项目(2015-20)

作者简介:刘彬(1987—),女,回族,湖北襄阳人,工程师,硕士,主要从事环境分析化学研究。

*通信作者:郭丽 E-mail: guoli_2008@163.com

司; Visiprep™ DL 固相萃取装置, 美国 SUPELCO 公司; Welchrom Florisil 型硅酸镁小柱 (1 000 mg/6 mL), 上海月旭公司; 针式过滤器 (配有 0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜头), 天津津腾公司。

西玛津、莠去通、西草净、阿特拉津、仲丁通、扑灭通、莠灭净、扑灭津、特丁津、扑草净和去草净 (纯度 > 99%), 德国 Dr. Ehrenstorfer 标准品公司; 乙腈、二氯甲烷 (色谱级), 美国 Thermo Fisher 科技有限公司; 正己烷 (色谱级), 美国 LabServ 公司; 丙酮 (色谱级), 美国 MREDA 溶剂公司; 石英砂、无水硫酸钠、硅藻土 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 屈臣氏蒸馏水。

1.2 样品采集与前处理

在湖北省仙桃市郊农田采集种植花生的土壤样品 (砂土, 干物质质量分数为 92.3%), 将样品放在搪瓷盘上, 混匀, 除去枝棒、叶片、石子等异物, 于 4 ℃ 以下密封保存。于汉江武汉段采集河流沉积物样品, 将其放入冷冻干燥机中脱水, 干燥后的样品密封保存于干燥器中。因部分均三嗪类农药具有一定光敏性^[8] (西玛津、阿特拉津、扑灭津、特丁津含有 C—Cl 键, 在紫外光照射下易发生断裂, 光降解较快^[9]), 所以保存过程应避光。

加速溶剂萃取: 称取 10 g 样品与 10 g 左右硅藻土搅拌均匀, 将萃取池组装完成后, 下部垫适量石英砂, 将待萃取样品全部转入, 于上部铺一层石英砂并加盖滤纸片, 转入加速溶剂萃取仪中。用丙酮-二氯甲烷混合溶剂 (体积比为 1:1) 静态萃取 3 次后收集提取液。萃取条件: 载气压力 0.8 MPa, 加热温度 100 ℃, 萃取压力 1.03×10^7 Pa, 预加热平衡 5 min, 静态萃取 5 min, 溶剂淋洗 60% 池体积, 氮气吹扫 60 s。

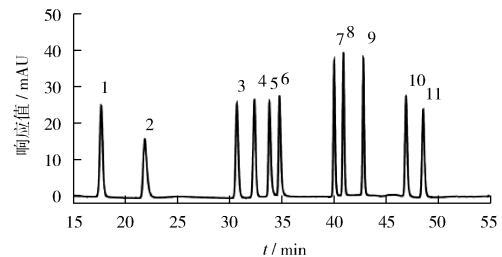
萃取液脱水、浓缩: 在玻璃漏斗内垫一层玻璃棉, 加入适量无水硫酸钠, 将提取液过滤到氮吹管中。再用 2 mL ~ 3 mL 丙酮-二氯甲烷混合溶剂 (体积比为 1:1) 洗涤提取容器并冲洗漏斗, 一并收集到氮吹管中。将脱水后的提取液浓缩至约 0.5 mL, 加入约 5 mL 正己烷并浓缩至约 1 mL, 将溶剂完全转换为正己烷, 待净化。

萃取液的净化: 将硅酸镁小柱固定在固相萃取装置上。依次用 5 mL 丙酮和 10 mL 正己烷活化萃取柱, 保持柱头浸润。在溶剂流干之前, 将浓缩后的约 1 mL 提取液转入柱内, 开始收集流出液, 用 3 mL 正己烷分 3 次洗涤浓缩容器, 洗液全部移入柱内, 用

10 mL 丙酮-正己烷混合溶剂 (体积比为 1:9) 洗脱, 收集全部洗脱液。将该洗脱液浓缩至约 0.5 mL, 加入 3 mL 乙腈, 再浓缩至约 0.5 mL, 将溶剂完全转换为乙腈, 并用乙腈定容至 1.0 mL, 待测。

1.3 仪器条件

高效液相色谱仪流动相: 流动相 A 为水, 流动相 B 为乙腈, 初始 φ (A) 为 75%, φ (B) 为 25%; 20 min 时 φ (A) 为 75%, φ (B) 为 25%; 30 min 时 φ (A) 为 65%, φ (B) 为 35%; 40 min 时 φ (A) 为 50%, φ (B) 为 50%; 44 min 时 φ (A) 为 50%, φ (B) 为 50%; 45 min 时 φ (A) 为 75%, φ (B) 为 25%。流量为 1.0 mL/min, 柱温为 30 ℃, 进样体积为 10 μL, 检测波长为 222 nm, 辅助定性波长为 231 nm。5.00 mg/L 的标准溶液化合物出峰情况见图 1。



1—西玛津; 2—莠去通; 3—西草净; 4—阿特拉津; 5—仲丁通; 6—扑灭通; 7—莠灭净; 8—扑灭津; 9—特丁津; 10—扑草净; 11—去草净。

图 1 均三嗪类农药标准溶液色谱峰

Fig. 1 Chromatogram of S-triazine pesticides standard solution

1.4 测定

标准贮备液: 准确称取 11 种均三嗪类农药纯品各 0.010 0 g (精确至 0.000 1 g) 置于进样小瓶中, 用乙腈溶解后转入 10 mL 容量瓶中, 并用乙腈稀释至刻度线后摇匀, 配制成 1 000 mg/L 的贮备液, 混匀后转入具塞玻璃瓶, 于 4 ℃ 以下避光保存。间隔一段时间取出 100 μL, 用乙腈稀释成 100 mg/L 的使用液 (3 个为 1 组) 在 1.3 条件下测定, 计算当日化合物质量浓度与初始质量浓度的比值 C/C_0 。

用乙腈稀释 11 种均三嗪类农药贮备液或使用液, 配制成 1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、40.0 mg/L、50.0 mg/L、80.0 mg/L、100 mg/L、250 mg/L 的标准系列, 分别于 4 ℃ 以下避光保存。间隔一段时间取出, 在 1.3 条件下测定, 计算化合物峰面积响应值与初始值的比值 A/A_0 , 并考察标准曲线相关系数 R 的变化。

分别称取若干份土壤和沉积物样品,每份10 g,每3个为1组。在每份样品中加入11种均三嗪类农药标准溶液,加标后各化合物质量比均为4 mg/kg,充分混匀后用锡箔纸包裹,于4℃以下避光保存。间隔一段时间取出1组样品在1.3条件下测定,计算当日化合物测定值与初始值的比值 C/C_0 。

制备大量土壤样品提取液,加入标准溶液使11种均三嗪类农药质量浓度均为4 mg/L,于4℃以下密封避光保存。间隔一段时间取出适量在1.3条件下测定(每次分析平行3份),计算当日化合物测定值与初始值的比值 C/C_0 。

2 结果与讨论

2.1 贮备液保存时间

贮备液的保存时间会影响检测成本,一般认为当贮备液中化合物质量浓度对初始浓度的变化率达10%时,对定量结果准确性影响较大,不适宜继续保存使用。均三嗪类农药具有稳定的均三氮苯结构,熔沸点高、化学性质稳定、半衰期长,避光能够长期存在于作物和环境^[10]。结果表明,11种均三嗪类农药标准贮备液($\rho = 1\ 000\ \text{mg/L}$)在60 d保存时间内的质量浓度变化率保持在10%以内。

2.2 标准曲线系列溶液保存时间

标准曲线系列溶液在11 d保存时间内,所有化合物峰面积响应变化率 $< 10\%$,相关系数 R 保持在0.999 9以上。当保存至第31天时,虽然所有化合物保留时间没有明显偏移,但部分化合物的标准曲线相关性变差,相关系数 R 低于0.995,且最高质量浓度点溶液(250 mg/L)化合物峰面积响应变化率均 $> 60\%$ 。随着保存时间的延长,除莠去通和西草净的个别低质量浓度点溶液(2.50 mg/L)峰面积响应变化率偏大外,其他化合物峰面积响应变化均呈现高质量浓度点大于低质量浓度点的趋势。这可能与化合物及溶剂的损失情况有关:高、低质量浓度点溶液中化合物损失量和溶剂损失体积相当,对低质量浓度溶液的质量浓度影响不大;对高浓度点溶液而言,化合物总量较大,保存过程中的损失并未引起总量的明显变化,导致化合物质量浓度随着溶剂体积的损失而升高,带来响应值的差异。另外,标准曲线系列溶液的保存时间明显短于标准贮备液,可能与标准曲线系列溶液的重复检测有关,每次检测都要恢复至室温,且仪器进样器会多次抽吸样品引起损失。

2.3 土壤样品保存时间

虽然以本身含有目标化合物的实际样品开展样品保存试验是最优方案,但通过前期调查和监测发现,相关农用地土壤和生产企业周边土壤中大多只能检出1~3种均三嗪类农药,且仅涉及西玛津、阿特拉津、莠灭净、特丁津、扑草净和去草净等6种,各化合物含量水平也较为悬殊,开展试验有很大难度,故使用在实际土壤样品中加标的方法。《标准》中阿特拉津第一类用地风险筛选值为2.6 mg/kg,第二类用地风险筛选值为7.4 mg/kg,折中选择4 mg/kg为11种均三嗪类农药的加标量。为保证化合物在土壤样品中的均匀性,筛选出1.2所述干物质含量较高的砂质土壤作为基质。试验结果表明,上述6种化合物至少可保存20 d, C/C_0 值在0.8~1.2之间;当保存至第8天时,莠去通损失已达35%,故保存时间在5 d以内;当保存至第12天时,莠灭净和扑草净的损失分别达27%和23%,故保存时间都在8 d以内;当保存至第16天时,扑灭通和特丁津的含量也都下降了24%,故保存时间在12 d以内。

2.4 沉积物样品保存时间

水系沉积物样品一般含有大量水分(甚至有明显水相)^[11],以新鲜样品加标的方法开展保存试验难度较大。近期国家发布的土壤和沉积物中三嗪类农药分析方法标准^[12]中可使用冷冻干燥处理方法,故以冷冻干燥样品开展试验。试验结果表明,冷冻干燥后的沉积物样品保存至第12天,西玛津、莠去通、西草净、阿特拉津、扑灭通、扑灭津、特丁津等7种均三嗪类农药的含量已下降至初始含量的80%以下,故最佳保存时间在8 d以内;仲丁通、莠灭净、扑草净和去草净等4种均三嗪类农药的保存时间可延长至12 d。

2.5 土壤提取液保存时间

土壤提取液在60 d保存时间内的浓度变化率保持在10%以内。用于测定11种均三嗪类农药的土壤样品可以先进行样品提取得到提取液,在60 d以内完成净化和仪器测定即可,有助于分析人员合理安排时间,统筹完成工作任务。

3 结语

采用加速溶剂萃取-高效液相色谱法,首次开展了关于土壤和沉积物中均三嗪类农药测定的相关保存条件探究,涉及标准贮备液、标准曲线系列

溶液、土壤、沉积物和土壤提取液。结果表明,在4℃以下避光、密封,11种均三嗪类农药标准贮备液可保存60d;标准曲线系列溶液可重复使用11d,所有化合物峰面积响应变化率<10%,相关系数R保持在0.9999以上;阿特拉津等6种均三嗪类农药的土壤样品可保存20d,其他均三嗪类农药可保存5d~12d;经过冷冻干燥处理,阿特拉津等7种均三嗪类农药的沉积物样品可保存8d,其他均三嗪类农药可保存12d;土壤提取液至少可保存60d。

[参考文献]

- [1] 王庆海,李翠,郑瑞伦,等.我国农田农药流失现状及减控策略[J].环境监测管理与技术,2018,30(1):11-15.
- [2] 刘彬,郭丽,贺小敏.土壤中均三嗪类农药提取方法的比较[J].中国卫生检验杂志,2018,28(24):2953-2955,2959.
- [3] 孙克.全球十大杀虫剂的市场与展望[J].农药,2013,52(9):625-631,655.
- [4] YANG Q, CHEN B B, HE M, et al. Sensitive determination of seven triazine herbicide in honey, tomato and environmental water samples by hollow fiber based liquid-liquid-liquid microextraction combined with sweeping micellar electrokinetic capillary chroma-

- tography[J]. Talanta, 2018, 186(15):88-96.
- [5] REN X M, MING X C, ZHAO Y C, et al. Simultaneous determination of triazine herbicides in rice by high-performance liquid chromatography coupled with high resolution and high mass accuracy hybrid linear ion trap-orbitrap mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 706(1):149-156.
- [6] 朱静,雷晶,张虞,等.关于中国土壤环境监测分析方法标准的思考与建议[J].中国环境监测,2019,35(2):6-17.
- [7] 陈雅涵,谢宗强.保存过程对土壤生化指标的影响及保存土样的应用[J].土壤学报,2018,55(4):783-796.
- [8] LANYI K, DINYA Z. Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine-, urea- and thiocarbamate-type herbicides[J]. Microchem Journal, 2005, 80(1):79-87.
- [9] 刘超,强志民,张涛,等.紫外光和基于紫外光的高级氧化工艺降解农药的研究进展[J].环境科学学报,2011,31(2):225-235.
- [10] 李小蒙,吴格格,高仕谦,等.聚乙二醇/无机盐双水相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定环境水体中5种三嗪类除草剂残留量[J].理化检验(化学分册),2019,55(5):106-110.
- [11] 陈秋兰. LC-MS/MS法测定沉积物中磺胺类和四环素类抗生素[J].环境监测管理与技术,2019,31(3):49-52.
- [12] 生态环境部. HJ 1052—2019 土壤和沉积物 11 种三嗪类农药的测定 高效液相色谱法[S].北京:中国环境科学出版社,2019.

(上接第48页)

表2 实验室模拟样品精密度测定结果

Table 2 Test results of precision of laboratory simulated samples

化合物名称	采样体积 V/L	质量比 w /($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$\delta^{13}\text{C}$ 平均值 /‰	RSD/%
苯	2	50	-25.181	0.3
甲苯	2	1 000	-28.851	2.6
间(对)二甲苯	6	4 000	-28.604	1.7
邻二甲苯	6	4 000	-27.337	0.7

3 结语

建立了一种热脱附进样 GC-C-IRMS 检测苯系物的单体碳同位素比值的方法。通过色谱条件的优化,并考察热脱附方法直接测定过程中解吸温度对不同化合物的解吸效果及稳定性的影响,确定苯系物的最佳解吸条件,依据苯系物的同源性分析需求,实现了多组分苯系物的单组分同时测定,方法的检出限、检测范围和偏差均符合测定的要求。

[参考文献]

- [1] 施维林,马锡英,陈洁,等.某场地土壤苯系物空间分布特征和健康风险评价[J].资源节约与环保,2018(3):54-58.

- [2] 夏凤英.石油类场地典型挥发/半挥发性污染物分布及环境风险研究[D].北京:北京工商大学,2007.
- [3] 王兴利,吴晓晨,颜为军,等.环境损害鉴定评估领域难点探讨[J].中国环境管理,2019,11(2):87-93.
- [4] 於方,张衍桑,齐霁,等.环境损害鉴定评估关键技术问题探讨[J].中国司法鉴定,2016(1):18-25.
- [5] 张慧,文建,朱晨,等.不同类型企业周边土壤中多环芳烃来源解析与风险评价[J].环境监测管理与技术,2019,31(4):28-32.
- [6] 陆燕,王小云,曹建平,等.沉积物中16种多环芳烃单体碳同位素 GC-C-IRMS 测定[J].石油实验地质,2018,40(4):532-537.
- [7] 王佳妮,张晗,洪振宇,等.热脱附-单体稳定同位素技术测定挥发性有机物[J].分析化学,2016,44(9):1342-1347.
- [8] 钟岩.顶空-气相色谱法测定焦化污染土壤中苯系物的方法研究[J].广东化工,2017,44(7):235-236.
- [9] 龙欢.气相色谱法检测空气中苯系物方法研究[J].辽宁化工,2015,44(6):754-756.
- [10] 林文伟.气相色谱法测定苯系物毛细管色谱柱的选择[J].环境与发展,2019(2):97-98.
- [11] 郭莉华,何新星,丁军平,等. Tenax-TA 吸附联合气相色谱-质谱仪测定密闭环境苯系物[J].航天医学与医学工程,2012,25(2):70-72.
- [12] 陈瑶.热脱附-气相色谱质谱联用法测定空气中苯系物[J].黑龙江环境通报,2017,41(2):63-68.
- [13] 张志众,李云凯,李兵,等.热脱附-GC/MS法测定垃圾填埋场周围空气中氯代烃[J].环境监测管理与技术,2019,31(6):46-48.