

气质联用测定海洋沉积物中 8 种除草剂的含量

戴娟, 郝青*, 郭远明, 缪诗超, 孙秀梅, 李铁军, 金衍建

(浙江省海洋水产研究所, 浙江海洋大学海洋与渔业研究所, 浙江省海水增殖重点实验室, 浙江舟山 316000)

摘要 [目的] 通过比较不同固相萃取小柱对除草剂的净化效果, 建立 8 种除草剂残留的气相色谱分析方法。[方法] 样品依次经 15 mL 正己烷和 15 mL 乙酸乙酯超声波萃取, 再经中性氧化铝固相萃取小柱(1 g, 6 mL)净化, 用 DB-35MS 毛细管气相色谱柱分离质谱检测器检测。[结果] 8 种除草剂的质量浓度在 5~500 $\mu\text{g/L}$ 与相应的峰面积呈线性关系。对样品进行加标回收试验, 回收率为 93%~112%。[结论] 该方法可以用于海洋沉积物中 8 种除草剂的检测。

关键词 固相萃取; 除草剂; 沉积物; 气相色谱质谱法

中图分类号 X592 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2019)18-0204-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2019.18.056



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Determination of 8 Herbicides in Marine Sediments by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

DAI Juan, HAO Qing, GUO Yuan-ming et al (Marine Fishery Institute of Zhejiang Province, Marine and Fishery Research Institute of Zhejiang Ocean University, Key Laboratory of Mariculture and Enhancement of Zhejiang Province, Zhoushan, Zhejiang 316000)

Abstract [Objective] By comparing the purification effects of different solid phase extraction cartridges on herbicides, a gas chromatographic analysis method for 8 herbicides residues was established. [Method] The sample was ultrasonically extracted with 15 mL of n-hexane and 15 mL of ethyl acetate, and then purified by a neutral alumina solid phase extraction cartridge (1 g, 6 mL), and detected by a DB-35MS capillary gas chromatography column mass spectrometer. [Result] The mass concentration of the 8 herbicides was linear with the corresponding peak area in the range of 5-500 $\mu\text{g/L}$. The samples were spiked and recovered, and the recovery rate was 93% - 112%. [Conclusion] This method can be used for the detection of eight herbicides in marine sediments.

Key words SPE; Herbicides; Sediment; GC-MS

除草剂是一种在农业生产生活中的常见农药。2,4-D 是第一个被合成的有机除草剂, 自此以后, 种类越来越广泛, 主要有三嗪类、酰胺类、磺酰胺类和苯氧羧酸类^[1]。目前为止, 中国农药市场的除草剂产品有近百种。三嗪类、酰胺类的除草剂如莠去津、扑草净、乙草胺、丁草胺等, 对鱼类、甲壳类有高毒性。有研究表明, 大规模使用除草剂会对渔业水质、沉积物和生物体造成伤害, 对生态安全和食品安全存在潜在威胁。比如水体和土壤中的丁草胺、乙草胺的残留可对水产养殖环境和生态环境造成破坏^[2-3], 甲草胺和乙草胺因其对环境和生物的影响在 20 世纪 90 年代被美国环保局定为 B-2 类致癌物质; 三氮苯类除草剂阿特拉津, 有类似于苯环的结构, 光解和水解速度缓慢并且使用量较大, 使其持久性吸附于土壤, 残留于湖泊、河流、海洋生态环境中, 其活性可保持数年, 极易造成环境污染, 甚至危害人类健康^[4-5]; 除草剂二甲戊乐灵残留影响动物和人类激素的分泌和代谢, 干扰内分泌系统, 引发相关疾病^[6-7]。由于生产生活的需要, 这些除草剂仍在继续使用, 当然对环境造成的破坏也在继续, 该研究中选择的 8 种除草剂均是海洋和渔业活动中常见的除草剂, 在近几年仍具有现实意义和研究价值。

据目前的研究来看, 国内外对除草剂的研究一直没有间断, 现在了解到的检测方法有气相色谱法^[8]、液相色谱法^[9-10]、气相色谱质谱法^[11]和液相色谱串联质谱法^[12]等, 提

取方法和净化方法有液液萃取^[13]、固相萃取^[14-15]、凝胶色谱净化^[16-17]等。其中气相色谱法和液相色谱法是较传统的方法, 质谱分析方法前处理的优点是条件简单、选择性好、检测限低, 与其他比较起来气相色谱质谱仪维护简单, 使用成本较低, 被广泛使用于痕量经超声提取和固相萃取净化的样品。该研究采用气相色谱质谱法测定海洋沉积物中 8 种除草剂的回收率。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器、试剂。 MS3 涡旋振荡器(德国 IKA 公司); 7890B/5977A 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 科技有限公司); R-215 旋转真空蒸发仪(瑞士 Buchi 公司); Centrifuge5810 台式高速离心机(德国艾本德公司); 氮吹仪(美国 Inc 公司); 烘箱(上海一恒仪器有限公司)。丙酮、正己烷、二氯甲烷(均为色谱纯); 无水硫酸钠; CNWBOND 硅胶 SPE 小柱(1 g/6 mL); CNWBOND 弗罗里硅土 SPE 小柱(1 g/6 mL); CNWBOND 中性氧化铝 SPE 小柱(1 g/6 mL)。

1.1.2 样品来源。 样品采集自浙江省三门及乐清的养殖区, 采集时间为 2017 年 4 月, 经冷冻干燥、研磨、过筛后密封保存于干燥器内待检测。

1.1.3 标准品。 8 种除草剂标准品: 氟乐灵、莠去津、西玛津、甲草胺、乙草胺、扑草净、二甲戊灵、丁草胺溶液浓度均为 100 mg/L。试验用水为二次蒸馏水。

1.2 标准储备液配制

1.2.1 标准储备液。 8 种除草剂 100 mg/L 标准溶液用移液枪各取 300 μL , 置于容量瓶中, 加 27 600 μL 的正己烷溶液, 配制成 1 mg/L 的除草剂标准溶液, 储存于 4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中。

基金项目 浙江省科技厅院所项目(2018F10012); 舟山市科技计划项目(2017C32074)。

作者简介 戴娟(1995—), 女, 江苏扬州人, 硕士研究生, 研究方向: 渔业环境监测。*通信作者, 助理研究员, 博士, 从事环境中污染物迁移转化等研究。

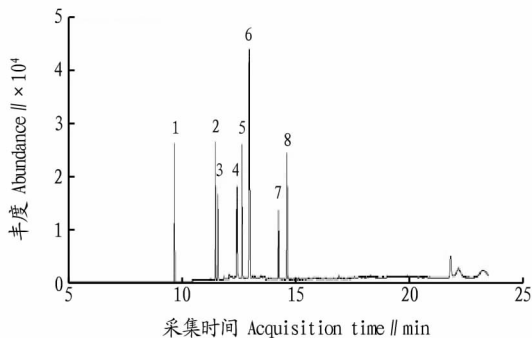
收稿日期 2019-04-02

1.2.2 标准工作溶液。取 1 mg/L 标准溶液,配制成浓度梯度为 20、50、100、200、500 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液。

1.3 样品前处理 称取样品多份,各 5 g,放入离心管中,样品中均加入 1 mg/L 的除草剂 100 μL ,各加 15 mL 的乙酸乙酯溶液,用涡旋振荡器振荡 2 min,用离心机以 5 000 r/min 的转速离心 5 min,提取上层清液于旋蒸瓶中。样品中再加 15 mL 正己烷,重复以上操作,提取上层清液于相应的旋蒸瓶中。旋蒸瓶中各加少量铜粉,静置 24 h。将提取液在水浴 40 $^{\circ}\text{C}$ 的水中用旋蒸仪蒸发至干,用 1 mL 的正己烷定容,用涡旋振荡器振荡。

取 1 g 中性氧化铝固相萃取柱,加 0.2 g 的活性炭,先用 5 mL 的正己烷活化,配制的二氯甲烷:正己烷:丙酮(2:1:1)的洗脱液,活化萃取柱后接上旋蒸瓶,将浓缩的提取液转移至萃取柱中,加入 4 mL 洗脱液进行洗脱。将收集到的滤液进行氮吹,用 1 mL 正己烷定容,使用涡旋振荡器振荡确保检测样品能充分溶解在正己烷中,将定容后的溶液收集于 1 mL 气相小瓶,用气质联用仪测定。

1.4 气相色谱-串联质谱分析条件 色谱柱的规格是 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ,并进行分离分析,载气使用高纯氮气(纯度为 99.99%),选用 EI 离子源,选择离子扫描模式(SIM),脉冲不分流方式进样,进样量为 1 μL ,进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$,四级杆温度为 150 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度为 280 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度为 300 $^{\circ}\text{C}$,升温程序:70 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$,再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,再以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min。8 种除草剂的选择离子气相色谱图如图 1 所示。



注:1.氟乐灵;2.莠去津;3.西玛津;4.乙草胺;5.甲草胺;6.扑草净;7.二甲戊灵;8.丁草胺

Notes: 1. Trifluralin; 2. Atrazine; 3. Simazine; 4. Acetochlor; 5. Alachlor; 6. Prometryn; 7. Pendimethalin; 8. Butachlor

图 1 8 种除草剂的选择离子色谱图(200 $\mu\text{g/L}$)

Fig.1 SIM chromatograms of 8 herbicides (200 $\mu\text{g/L}$)

2 结果与分析

2.1 萃取剂的选择 选用 15 mL 正己烷+15 mL 乙酸乙酯先后萃取 2 次和 15 mL 正己烷+15 mL 丙酮先后萃取 2 次,结果发现(图 2),使用 15 mL 正己烷+15 mL 乙酸乙酯萃取时,8 种除草剂的浓度和回收率都相对较高(98%~105%),而使用 15 mL 正己烷+15 mL 丙酮萃取时,整体的回收率相对较低(68%~102%)。因此试验中依次采取 15 mL 正己烷+15 mL 乙酸乙酯超声波萃取 2 次。

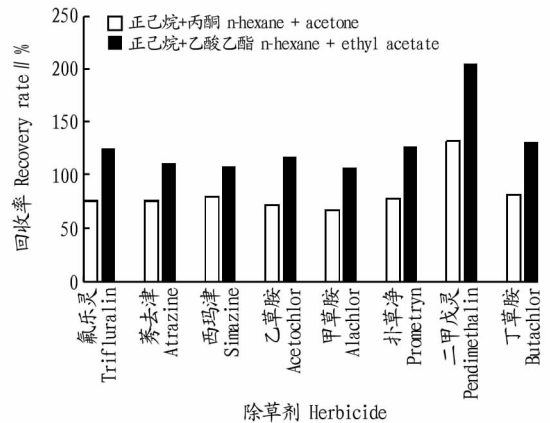


图 2 2 种萃取剂对 8 种除草剂的萃取效果

Fig.2 Extraction effect of two extractants on 8 herbicides

2.2 固相萃取小柱的选择 沉积物样品基质较为复杂,所以选择合适的固相萃取柱净化试样,减少对仪器的污染和检测物质的干扰是十分有必要的。在前处理过程中通常加入活化铜粉脱硫。在农残检测中,使用的固相萃取柱大多是佛罗里硅土柱、硅胶柱和氧化铝柱。此次试验对比了同等容量的 3 种柱子在相似的净化条件下对试样中杂质的去除效率及 8 种除草剂的回收率,结果表明(图 3),使用硅胶 SPE 小柱时,8 种除草剂的回收率为 68%~83%;使用弗洛里硅土 SPE 小柱时回收率相对较低,为 66%~79%;中性氧化铝固相萃取柱效果最好,整体的回收率为 79%~95%。加入 20 mg 石墨化炭黑,可以更好地净化样品中的杂质。

经过比对分析数据发现,使用 1 g 中性氧化铝固相小柱净化效果较好,再加 20 mg 的碳粉有效去除沉积物中色素、腐殖酸等杂质,加标回收率高。最终,试验中选用 1 g 中性氧化铝 SPE 小柱。

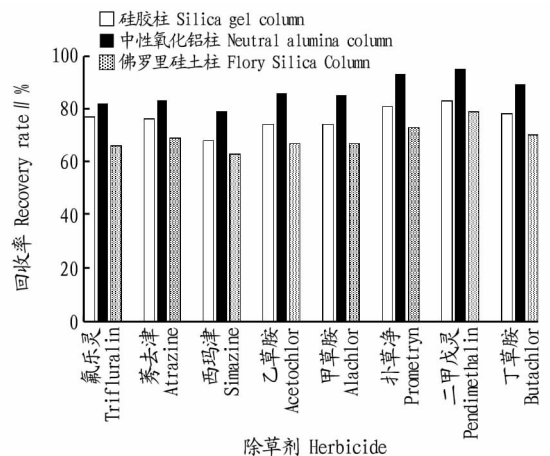


图 3 3 种固相萃取小柱对 8 种除草剂的萃取效果

Fig.3 Extraction effect of three solid phase extraction cartridges on eight herbicides

2.3 洗脱剂的选择 试验中使用 1 g 中性氧化铝固相萃取小柱,关于洗脱剂的选择,进行了多组对比试验,结果表明(图 4),使用二氯甲烷:正己烷:丙酮(2:1:1, V/V/V)的混合溶液 4 mL 洗脱总体的回收率相对较高(92%~109%);使用二氯甲烷:正己烷(1:1, V/V)的混合溶液洗脱时,除了氟乐

灵、二甲戊灵和丁草胺的回收率相对较高(108%、109%、95%),莠去津、西玛津、乙草胺、甲草胺、扑草净的回收率相对较低(4%~49%)。最终洗脱时先加5 mL正己烷,再加二氯甲烷:正己烷:丙酮(2:1:1, V/V/V)的混合溶液4 mL。

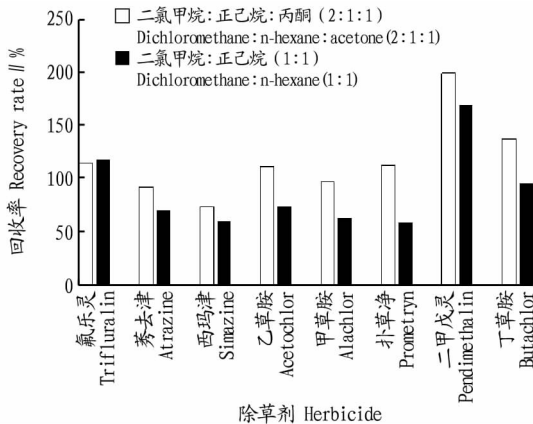


图4 2种洗脱剂对8种除草剂的萃取效果

Fig.4 Extraction of eight herbicides by two eluents

2.4 方法的检出限、定量限及线性范围 配制除草剂标准工作溶液,准确移取适量除草剂标准使用溶液用正己烷分别配制成浓度为5、10、20、50、100、200和500 $\mu\text{g/L}$ 的8种除草剂

标准混合工作溶液,供气相色谱-质谱分析,以标准溶液中被测组分峰面积为纵坐标、被测组分浓度为横坐标绘制标准曲线,计算得出回归方程及决定系数(R^2)。结果发现,8种除草剂标准工作溶液线性范围均为5~500 $\mu\text{g/L}$,此方法线性范围广,均达到相关标准, R^2 为0.997~0.999。

2.5 样品分析 分别对待检的海洋沉积物进行分析检测,检测结果见表1。结果表明,沉积物中扑草净和二甲戊灵均有检出,含量较少,氟乐灵有少量检出。

2.6 基质分析 参照 Matuszewski 等^[18]建立的方法考察基质效应的影响,选择几个沉积物作为代表,每个样品做6个平行样,分别测定了8种除草剂标准品溶液的色谱峰面积和(S_1)和空白样品基质提取液添加标准溶液后的色谱面积(S_2),以 S_2/S_1 (%)的比值来评价绝对基质效应^[19]。试验结果表明,氟乐灵的基质效应为97%~102%,莠去津的基质效应为99%~108%,西玛津的基质效应为99%~107%,甲草胺的基质效应为99%~108%,乙草胺的基质效应为99%~106%,扑草净的基质效应为68%~97%,二甲戊灵的基质效应为40%~63%,丁草胺的基质效应为98%~109%。扑草净和二甲戊灵的基质效应波动较大,所以该试验的标准曲线采用空白样品基质提取液添加标准溶液的方法。

表1 样品分析结果

Table 1 The results of the samples

目标化合物 Target compound	氟乐灵 Trifluralin	莠去津 Atrazine	西玛津 Simazine	乙草胺 Acetochlor	甲草胺 Alachlor	扑草净 Prometryn	二甲戊灵 Pendimethalin	丁草胺 Butachlor
样品1 Sample 1	1.31	—	—	2.43	—	6.05	14.09	—
样品2 Sample 2	—	—	—	2.30	—	9.78	13.08	—
样品3 Sample 3	1.64	—	—	—	—	7.01	14.37	—
样品4 Sample 4	1.83	—	—	—	—	2.79	16.25	—
样品5 Sample 5	1.40	—	—	—	—	10.97	17.75	—
样品6 Sample 6	—	—	—	—	—	5.27	19.20	—
样品7 Sample 7	1.44	—	—	—	—	19.10	14.87	—
样品8 Sample 8	1.50	—	—	—	—	8.34	30.44	—
样品9 Sample 9	1.43	—	—	—	—	14.37	32.21	—
样品10 Sample 10	1.68	—	—	—	—	11.59	17.67	—
样品11 Sample 11	1.23	—	—	—	—	20.62	12.71	—
样品12 Sample 12	1.22	—	—	—	—	11.45	23.95	—

注:“—”表示未检出

Note: “—” means not detected

3 小结

本研究主要是选择合适的提取剂,再利用固相萃取净化、气相色谱质谱法检测海洋沉积物样品中的除草剂,方案中对提取剂、萃取剂以及固相萃取小柱都进行了优化,并选择合适量的吸附剂含量以及洗脱剂。样品采用先后用15 mL乙酸乙酯和15 mL正己烷超声波萃取2次,提取液在旋蒸蒸干后加二氯甲烷:正己烷:丙酮(2:1:1, V/V/V)的洗脱液,将洗脱液转移至中性氧化铝固相萃取小柱洗脱,另在固相萃取小柱中加0.2 g活性炭净化,用气相色谱质谱仪分析,得出数据计算回收率。通过样品的加标回收检测得到,8种除草剂的回收率为93%~112%;该方法具有方便、精确度高、

灵敏度高、机体干扰小和准确性好等优点,能够满足海洋沉积物样品检测的要求,并可进一步应用于土壤样品检测。

参考文献

- [1] 梁丽娜,郭平毅,李奇峰.中国除草剂产业现状、面临的问题及发展趋势[J].中国农学通报,2005,21(10):321-323.
- [2] 徐蒋来,胡乃娟,张政文,等.两种除草剂对稻田土壤微生物数量和酶活性的影响[J].水土保持通报,2015,35(4):168-171.
- [3] 罗方方,王艳君,叶玫,等.气相色谱-质谱法测定渔业水质中8种除草剂的残留量[J].渔业科学进展,2015,36(4):132-138.
- [4] 吴柳,豆小文,孔维军,等.阿特拉津残留快速检测技术研究进展[J].分析科学学报,2017,33(6):879-884.
- [5] GAO Y P, FANG J G, ZHANG J H, et al. The impact of the herbicide atrazine on growth and photosynthesis of seagrass, *Zostera marina* (L.), seedlings[J]. Marine pollution bulletin, 2011, 62(8):1628-1631.

(下转第221页)

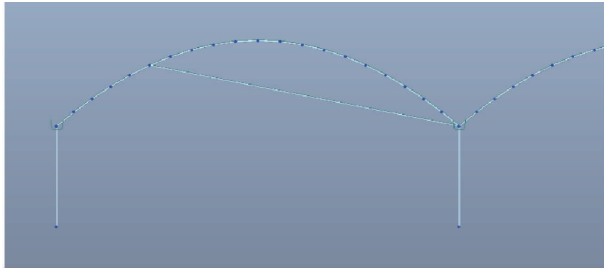


图 8 优化方案示意

Fig.8 The optimized scheme

表 3 结构优化前后对比

Table 3 Comparison of the structure before and after optimization

结构类型 Structure type	梁单元应力最大值 Maximum of beam element stress //MPa	最大综合位移 Maximum integrated displacement //mm
原结构 Original structure	189.43	54.81
优化结构 Optimized structure	172.53	29.86

4 结论

该研究对初步设计的轻简型连栋塑料大棚的荷载分析表明,结构在东西向风荷载控制的荷载工况作用下,出现最大位移 54.81 mm,超出规范许用值。在其他荷载工况下,结构的位移和应力等各项指标均符合要求。针对最不利荷载作用下结构的表现,进行结构优化,在相邻两个主立柱截面正中间处的副立柱截面的拱杆上增加一根腹杆,用来减小结构的最大位移。对采取优化方案后的结构进行计算分析,得到优化方案结果合理可靠的结论,为拟建者提供了合理的优化选择。

优化后的轻简型连栋塑料大棚作为一种新型大棚,与普

通连栋塑料大棚相比,棚室骨架脊高降低 1.0 m;四周的基础由条形基础简化为独立基础;其拉杆和拱杆间的连接杆数量减少 1 倍,东西墙立柱采用尺寸较小的圆形副立柱与矩形立柱结合形式,使得结构自重大大降低,节省了材料,降低了经济成本。

轻简型连栋塑料大棚采用热镀锌轻钢结构装配而成,具有骨架轻、防腐性能好、寿命长、重量轻、安装使用方便和适宜标准化作业的优点。经过近几年的生产实践和推广,轻简型连栋塑料大棚可以作为普通塑料大棚的替代棚型,其应用对提高连栋塑料大棚产投比和河北省蔬菜产业现代化生产具有一定的积极作用。

参考文献

- [1] 张亚. 河北省设施蔬菜生产现状及发展对策[J]. 吉林农业, 2011(3): 25.
- [2] 张亚红, 陈青云. 中国连栋温室采暖期的确定及采暖能耗分布[J]. 农业工程学报, 2006, 22(2): 147-152.
- [3] 曹晓波, 王双喜. 北方地区连栋温室节能技术发展现状与展望[J]. 现代农业科技, 2014(23): 212-213, 218.
- [4] 刘佳, 崔涛, 王朝栋, 等. 连栋温室夏季降温技术研究[J]. 农机化研究, 2018(2): 262-268.
- [5] 樊平声, 沙国栋, 张戟, 等. 经济实用型连栋温室结构及使用技术[J]. 江苏农业科学, 2011, 39(2): 503-504.
- [6] 王昌兴. MIDAS/Gen 应用实例教程及疑难解答[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010.
- [7] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 农业温室结构荷载规范: GB/T 51183—2016[S]. 北京: 中国计划出版社, 2016.
- [8] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 建筑结构荷载规范: GB 50009—2012[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2012.
- [9] 曹晓波. 大开间连栋温室结构的受力分析与优化设计[D]. 太谷: 山西农业大学, 2016.
- [10] 闫俊月, 周磊, 周长吉, 等. 塑料大棚设计中基本风压取值方法[J]. 农业工程学报, 2014, 30(12): 171-176.
- [11] 邵九龙. 中原型连栋温室抗雪荷载分析及优化设计研究[D]. 重庆: 西南大学, 2014.
- [12] 平华, 马智宏, 王纪华, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定农田土壤中 12 种除草剂残留[J]. 农药, 2015, 54(2): 122-125.
- [13] 王晓春, 刘庆龙, 杨永亮. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定农田土壤中 31 种三嗪类除草剂残留[J]. 分析化学, 2014, 42(3): 390-396.
- [14] XU X Q, YANG H H, WANG L, et al. Analysis of chloroacetanilide herbicides in water samples by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analytica chimica acta, 2007, 591(1): 87-96.
- [15] 任传博, 田秀慧, 张华威, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定海水中 13 种三嗪类除草剂残留[J]. 质谱学报, 2013, 34(6): 353-361.
- [16] 张华威, 刘慧慧, 田秀慧, 等. 凝胶色谱-固相萃取-气相色谱串联质谱法测定水产品中 9 种三嗪类除草剂[J]. 质谱学报, 2015, 36(2): 177-184.
- [17] 陈溪, 刘梦遥, 曲世超, 等. 海产品、底泥、海水中扑草净药物残留量的液相色谱-串联质谱检测[J]. 化学通报, 2013, 76(2): 183-186.
- [18] MATUSZEWSKI B K, CONSTANZER M L, CHAVEZ-ENG C M. Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS[J]. Analytical chemistry, 2003, 75(13): 3019-3030.
- [19] 李佩佩, 张小军, 严忠雍, 等. 免疫亲和柱净化-超高效液相色谱-串联质谱检测鱼虾中 3-甲基-咪唑啉-2-羧酸[J]. 食品科学, 2016, 37(24): 257-261.

(上接第 206 页)

- [6] DANION M, LE FLOCH S, LAMOUR F, et al. Effects of *in vivo* chronic exposure to pendimethalin on EROD activity and antioxidant defenses in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2014, 99: 21-27.
- [7] DANION M, LE FLOCH S, KANAN R, et al. Effects of *in vivo* chronic exposure to pendimethalin/Prowl 400® on sanitary status and the immune system in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. Science of the total environment, 2012, 424: 143-152.
- [8] 李卫建, 聂志强, 蔡彦明, 等. 气相色谱法同时测定农田土壤中 13 种三嗪类除草剂残留量的方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(1): 211-215.
- [9] 李爱强, 陈军, 张宗祥. 高效液相色谱法测定土壤中三嗪类除草剂[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(3): 44-46.
- [10] 杨志富, 高川, 韦婧, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时检测土壤中 4 种咪唑啉酮类除草剂残留[J]. 农药学报, 2014, 16(4): 433-438.
- [11] CAMINO-SÁNCHEZ F J, ZAFRA-GÓMEZ A, PÉREZ-TRUJILLO J P, et al. Validation of a GC-MS/MS method for simultaneous determination of 86 persistent organic pollutants in marine sediments by pressurized liquid extraction followed by stirbar sorptive extraction[J]. Chemosphere, 2011, 84(7): 869-881.
- [12] 平华, 马智宏, 王纪华, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱