

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017040601

覃东立, 高磊, 黄晓丽, 等. 水体与底泥中有机氯和除草剂农药残留的气相色谱串联质谱同步测定方法[J]. 环境化学, 2017, 36(11): 2366-2374.

QIN Dongli, GAO Lei, HUANG Xiaoli, et al. Simultaneous determination of organochlorine pesticides and herbicides residues in water and sediment by gas chromatography tandem mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(11): 2366-2374.

水体与底泥中有机氯和除草剂农药残留的气相色谱串联质谱同步测定方法*

覃东立^{1,2**} 高磊¹ 黄晓丽¹ 陈中祥¹ 王鹏¹
郝其睿¹ 吴松¹ 汤施展¹ 白淑艳¹ 黄丽¹

(1. 中国水产科学研究院黑龙江水产研究所, 哈尔滨, 150070; 2. 农业部水产品质量安全控制重点实验室, 北京, 100141)

摘要 本研究建立了水体和底泥中8种有机氯农药和5种除草剂的气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)同步测定分析方法. 水样以甲醇作为基体改进剂, 利用官能化聚苯乙烯/二乙烯苯(PEP)固相萃取柱富集和净化; 底泥样品加乙腈用超声波辅助提取, 二氯甲烷反萃取, 使用氟罗里硅土固相萃取柱净化. 采用DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)色谱柱对待测物进行分离, 多反应监测模式(MRM)测定. 方法的线性相关性均大于0.999. 空白水样在低、中、高等3个加标水平下的平均回收率为71%—115%, 相对标准偏差(RSD)为4.0%—12.6%, 检出限(LOD) 0.12—2.0 ng·L⁻¹. 底泥样品在低、中、高等3个加标水平下, 平均回收率为73%—120%, RSD为4.1%—11.0%, 检出限(LOD) 0.011—0.20 μg·kg⁻¹. 该方法选择性好、灵敏度高且准确可靠, 适合于水体和底泥中常见有机氯农药和除草剂类农药的检测. 应用该方法测定了东北地区养殖池塘及松花江的水体和底泥样品. 结果表明, 莠去津检出率最高(100%), 水体中残留量在11.2—1671 ng·L⁻¹之间, 底泥中残留量在0.35—21.8 μg·kg⁻¹之间. 有机氯β-六六六检出率>80%, 水体中残留量在ND—6.76 ng·L⁻¹之间, 底泥中残留量在ND—4.74 μg·kg⁻¹之间. 底泥样品中滴滴涕农药的残留量未超过我国淡水养殖产地环境限量标准.

关键词 GC-MS/MS, 有机氯, 除草剂, 水体, 底泥.

Simultaneous determination of organochlorine pesticides and herbicides residues in water and sediment by gas chromatography tandem mass spectrometry

QIN Dongli^{1,2**} GAO Lei¹ HUANG Xiaoli¹ CHEN Zhongxiang¹ WANG Peng¹
HAO Qirui¹ WU Song¹ TANG Shizhan¹ BAI Shuyan¹ HUANG Li¹

(1. Heilongjiang River Fishery Research Institute Chinese Academy of Fishery Sciences, Harbin, 150070, China;

2. Key Laboratory of Control of Quality and Safety for Aquatic Products, Ministry of Agriculture, Beijing, 100141, China)

Abstract: A gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) method was developed for the simultaneous determination of eight organochlorine pesticides (OCPs) and five herbicides residues in water and sediment samples. Water samples were mixed with methanol which was a matrix modifier, then extracted and cleaned up by Polar Enhanced Polymer solid-phase extraction

2017年4月6日收稿(Received: April 6, 2017).

* 公益性行业(农业)科研专项(201503108)和中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(HSY2016008)资助.

Supported by the Special Fund for Agro-scientific Research in the Public Interest (201503108) and the Central-Level Non-profit Scientific Research Institutes Special Funds (HSY2016008).

** 通讯联系人, Tel: 0451-87930757, E-mail: qdl978@163.com

Corresponding author, Tel: 0451-87930757, E-mail: qdl978@163.com

cartridge (PEP). Sediment samples were extracted with acetonitrile by ultrasonic wave, back-extracted with dichloromethane, and then cleaned up with Florisil solid-phase extraction cartridge. DB-5MS column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) was used for compounds separation. Mass spectrometric determination was carried out under multiple reactions monitoring (MRM) mode. For all the calibration curves of 13 analytes, the correlation coefficients were all higher than 0.999. Average recoveries of 13 analytes in blank water samples which spiked at three concentration levels were between 71% and 115%, with RSDs of 4.0%—12.6%. The limit of detection (LOD) was 0.12—2.0 ng·L⁻¹. The average recoveries of 13 analytes in sediment samples at three spiked levels ranged from 73% to 120% with RSDs of 4.1%—11.0%. The LOD was 0.011—0.20 μg·kg⁻¹. This method was suitable for the determination of eight OCPs and five herbicides residues in aquatic environmental water and sediment with high sensitivity and selectivity. The method was used for testing the samples collected from aquaculture pond and Songhua River in northeastern China. The results showed that the detection rate of atrazine was 100%, and the residual amount in water and sediment samples were in the range of 11.2—1671 ng·L⁻¹ and 0.35—21.8 μg·kg⁻¹, respectively. Detection rate of β-HCH was more than 80%, and the residue in water and sediment samples were in the range of nd—6.76 ng·L⁻¹ and nd—4.74 μg·kg⁻¹, respectively. The DDT residues in sediment samples were all less than the maximum residue limits in freshwater aquaculture environment.

Keywords: GC-MS/MS, water, sediment, organ chlorine pesticide, herbicides.

种植业中大量农药的使用,导致了其在环境中的累积和残留,近 80%的农药进入到环境中^[1],其中一部分通过各种方式汇集进入水体,造成水体污染.水体中的残留农药会影响水生生物的生长繁殖,甚至通过食物链富集作用威胁到人类的健康^[2].因此,水体和底泥中的农药残留含量是评价渔业环境质量的重要指标^[3].以六六六、DDT 为代表的持久性有机污染物,及由于使用频繁而持续输入环境的以莠去津为代表的除草剂类农药是渔业环境监测的重点.目前,环境中痕量有机氯农药的检测方法主要有气相色谱法(GC)^[4-6]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[7-9]和气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)^[10-13];环境中除草剂的检测方法包括液相色谱法(LC)^[14]、液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[15-16]、GC^[17]、GC-MS^[18]和 GC-MS/MS^[19].由于环境样品特别是沉积物/底泥样品成分较为复杂,分析干扰较大.串联质谱技术具有高选择性、高灵敏度的特点,在去除样品复杂背景的干扰方面具有较强的优势,已广泛应用于有机氯等农药残留检测领域^[10-13].目前,已有研究均是利用 GC-MS/MS 分别测定水体或土壤中有机氯农药^[11-12]或除草剂类农药^[19]残留,而利用 GC-MS/MS 同步测定环境样品中有机氯和除草剂农药的研究报道较少.

本研究针对成分较为复杂的环境样品,优化了样品前处理过程,建立了水体及底泥中六六六、DDT 和 5 种除草剂(莠去津、2,4-滴丁酯、噻草酮、乙氧氟草醚和噁草酮)的固相萃取-气相色谱串联质谱检测方法,并将该方法应用于渔业水域和自然水体环境样品的有机氯及除草剂类农药残留的检测.同时,结合本地区农药使用情况,初步评估该区域农药污染残留现状.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890B-7000C 气相色谱串联三重四极杆质谱联用仪(美国 Agilent 公司),配有电子轰击(EI)离子源;Allegra X-30R 台式高速离心机(美国 Beckman 公司);PB 602-N 电子天平,感量 0.01 g(瑞士梅特勒-托利多公司);T 25 可调高速匀浆机(德国 IKA 公司);KQ 700E 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);BUCHI syncore 多样品定量浓缩/平行蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司),N-EVAP 112 氮吹仪(美国 Organomation 公司);移液枪(德国 Eppendorf 公司);大体积采样器(天津博纳艾杰尔科技).

α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六、*p*、*p'*-DDE、*p*、*p'*-DDD、*o*、*p'*-DDT、*p*、*p'*-DDT、莠去津、

2,4-D 丁酯、乙氧氟草醚、嗪草酮、噁草酮标准品溶液,浓度均为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (农业部环境保护科研监测所);二氯甲烷、乙腈、丙酮和正己烷均为色谱纯试剂(上海安谱实验科技股份有限公司);氯化钠,无水硫酸钠(650 °C 烘烤 2 h),分析纯(国药化学试剂有限公司).Cleanert® PEP 固相萃取小柱:150 mg/6 mL (天津博纳艾杰尔科技);Cleanert® Florisil 固相萃取小柱:1 g/6 mL(天津博纳艾杰尔科技).试验用水为 Milli-Q 高纯水.

1.2 前处理方法

取 500 mL 经 $0.45 \mu\text{m}$ 尼龙滤膜过滤后的水样,向水中加入甲醇,使甲醇的比例为 5%,摇匀,作为待净化液.将 PEP 小柱依次用 5 mL 甲醇,5 mL 水活化平衡,将上述待净化液以 $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速全部上样于小柱上,弃去流出液.在小柱下方串连一根含 2 g 无水硫酸钠的小柱,再用 10 mL 丙酮和 5 mL 二氯甲烷洗脱小柱,收集流出液,于 40 °C 下氮吹至 0.5 mL 左右,用正己烷定容至 1 mL,过 $0.22 \mu\text{m}$ 有机相滤膜,待测.取娃哈哈纯净水作为空白对照样品,同法处理空白样品.

准确称取经阴干、过筛(孔径 0.15 mm)后的底泥样品 $5.0\pm 0.05 \text{ g}$,置于 50 mL 聚乙烯离心管中,加入 5 mL 纯净水,2 g NaCl,然后加入 10 mL 乙腈,旋涡 2 min,超声萃取 120 min,再向离心管中加入 10 mL 二氯甲烷,旋涡 2 min 后以 $8000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 5 min,取上层清液待净化;弗罗里硅土固相柱内加入 2 g 无水 Na_2SO_4 ,用 10 mL 二氯甲烷和正己烷混合液(1:9)预冲洗,然后加入提取的上层清液,用 10 mL 二氯甲烷和正己烷混合液(1:9)洗脱,收集流出液和洗脱液,用多样品定量浓缩/平行蒸发仪浓缩至约 0.5 mL,加正己烷定容至 1 mL,过 $0.22 \mu\text{m}$ 有机相滤膜,用于仪器分析.取硅藻土作为空白对照样品,同法处理空白样品.

1.3 仪器分析条件

GC 条件:色谱柱:DB-5MS ($30 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}\times 0.25 \mu\text{m}$);色谱柱升温程序:70 °C 保持 2 min,以 $25 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至 150 °C,以 $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至 200 °C,以 $8 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至 280 °C 保持 10 min.载气:高纯氮气($\geq 99.999\%$),流速 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样口温度:280 °C;进样量:1 μL ;进样方式:无分流进样,0.75 min 后打开分流阀和隔垫吹扫阀,吹扫流量 $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,2 min 后打开载气节省,流量 $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

MS/MS 条件:采用电子轰击离子源(EI),一级质谱电离能:70 eV;离子源温度:300 °C;四极杆温度:180 °C;采集数据方式:多反应监测模式(MRM),碰撞气为高纯氮气($\geq 99.999\%$);GC-MS/MS 接口温度:280 °C;溶剂延迟时间:8.00 min.其它质谱参数见表 1.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 色谱及质谱条件的优化

在已有文献的研究基础上^[11-12]优化气相分离条件,如 1.3 节所示.分离原则为各组分在保留时间上尽量分开,若有重叠,需保证重叠组分的监测离子对不同(表 1).从保留时间看,莠去津和 β -六六六未完全分开(图 1),但两者的监测离子对不同,所以两者的定性和定量不受影响.

使用 MRM 模式测定目标化合物时,主要是针对特征离子对和碰撞能量进行优化.首先在全扫描模式下,通过选择质谱图中的基峰或较大峰,尽量选择较大的分子离子峰得到母离子;然后在 Daughter 模式下扫描得到子离子,一个母离子和一个子离子组成一对特征离子对.一般选择两对特征离子对,其中一对作为定量离子对,另一对作为定性离子对.选定特征离子对后,为达到最佳灵敏度,必须优化碰撞能量^[10].在 MRM 模式下,通过设定不同的碰撞能量(范围 5—40 eV)扫描化合物,根据目标离子对的丰度值大小,确定一个最佳的碰撞能量.通过优化,确定六六六、DDT 和 5 种除草剂的 MRM 条件,见表 1.

2.2 水体样品中目标化合物的提取与净化

水体样品中目标化合物的含量极低,需高倍富集才能满足仪器检出限和测量范围的要求.前处理方法包括液液萃取法^[5]、固相萃取法^[4,6,15,20]、固相微萃取法^[9,18,21]和液液微萃取法^[7,22].液液萃取法虽然具有耗时短、富集效率较高的优点,但有机溶剂用量大,且提取液如不经过净化进行检测,会导致仪器污染,检测结果不准确等问题.固相微萃取和液液微萃取因试剂用量少,操作简单,检测快捷,是目前讨论

较多的方法,但这两种方法对某些化合物的富集效率不高,且对试剂耗材和仪器配置有特殊要求,导致检测成本较高.固相萃取法克服了上述各种方法的诸多缺点,能够对水体中目标化合物进行高倍富集,定向去除样品中的各种杂质干扰,借助实验室常备仪器固相萃取仪、氮吹仪等,可以对样品进行批量处理.方法简单、准确、可靠而且高效,是实验室开展水体中农药残留检测前处理方法的首选.

固相萃取柱的选择:固相萃取介质选择是决定水体中痕量目标化合物有效富集的关键因素.此前针对水体中农药化合物,使用最多的固相萃取介质为 C18^[6,21],其次为 Oasis HLB(二乙烯基苯-N-乙烯基吡咯烷酮共聚物)^[4,15].本实验采用 Cleanert® PEP(polar enhanced polymer)官能化聚苯乙烯/二乙烯基苯固相萃取柱,固相萃取介质 PEP 表面同时具有亲水性和憎水性基团,从而对各类极性、非极性化合物具有较均衡的吸附.其吸附能力和样品容量远高于 C18 键合硅胶(3—10 倍).且 pH 使用范围广(1.0—14.0).许多在 C18 难以保留的强亲水性化合物(如莠去津),在 PEP 上仍有较好的回收率.实验在空白水样中添加 10 ng·L⁻¹莠去津,分别采用 C18 柱和 PEP 柱做固相萃取,平行测定 7 次,结果使用 C18 柱的样品莠去津的平均回收率为 73%,而使用 PEP 柱的样品莠去津的平均回收率为 98%.对比空白水样和加标水样的处理分析结果(见图 1a 和 b),可以看出,PEP 能够有效地富集水体中 8 种有机氯和 5 种除草剂农药,且净化效果较好.

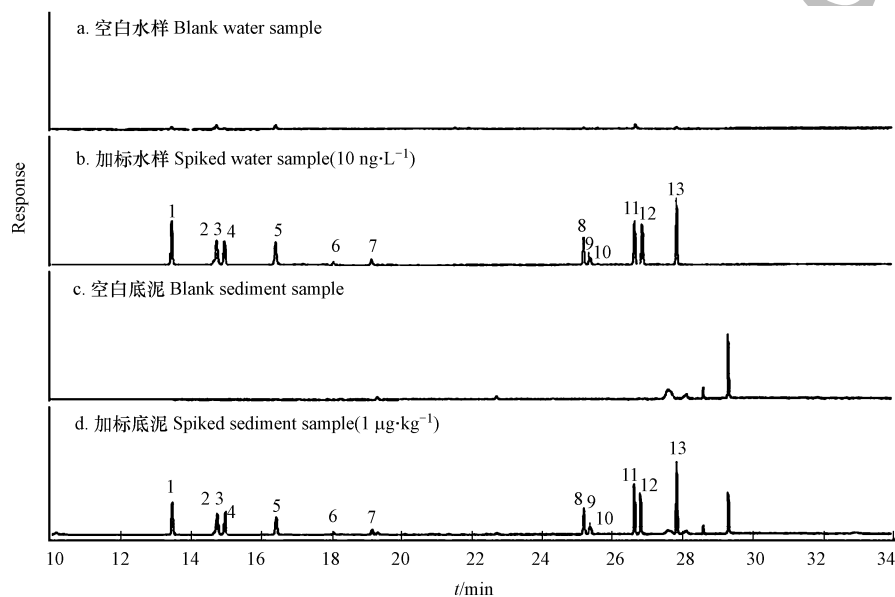


图 1 空白样品与加标样品对比色谱图

1. α -六六六, 2. 莠去津, 3. β -六六六, 4. γ -六六六, 5. δ -六六六, 6. 2,4-D 丁酯, 7. 噻草酮,
8. *p,p'*-DDE, 9. 噁草酮, 10. 乙氧氟草醚, 11. *p,p'*-DDD, 12. *o,p'*-DDT, 13. *p,p'*-DDT

Fig. 1 Chromatograms from the GC-MS/MS analysis of the control and spiked samples

1. α -HCH, 2. atrazine, 3. β -HCH, 4. γ -HCH, 5. δ -HCH, 6. 2,4-D butyl ester, 7. metribuzin,
8. *p,p'*-DDE, 9. oxadiazon, 10. oxyfluorfen, 11. *p,p'*-DDD, 12. *o,p'*-DDT, 13. *p,p'*-DDT

水体中含有的六六六、DDT 等疏水性化合物容易被容器壁吸附.此外,如果大量水样直接通过固相萃取柱,会降低固相填料的活化性能,使萃取效率降低.本实验采用甲醇作为基体改进剂,可消除器壁影响,并有效保证固相填料的活化性能,提高固相萃取效率.考察了甲醇添加量对实验结果的影响:分别在 500 mL 的空白加标水样(100 ng·L⁻¹)中加入 0、5% 和 10% 的甲醇,按 1.2 节水样前处理方法提取和净化,然后上机检测,以 4 种六六六和除草剂莠去津为例,结果见图 2.由图 2 可见,除莠去津外,其它化合物随水样中甲醇体积分数增加,各物质响应峰面积均有增加,尤其在 0—5% 阶段增加明显.综合考虑回收率、成本、环保等因素,实验选择在水体中添加 5% 甲醇.

上样完成后,在固相萃取柱上会保留少量的水分,处理后的样品若含水会对色谱柱造成伤害,导致柱效低,有流失峰等.为去除萃取柱内水分,通常的做法是用固相萃取仪的吹干程序除去水^[4],但实验结果显示,莠去津在吹干过程中会损失 10%—20%.考虑很多实验采用无水硫酸钠脱除有机溶液中的水

分^[11-12], 本方法选择不吹干, 上样后立即洗脱, 最后使用无水硫酸钠进行脱水处理。

分别采用正己烷、甲醇、乙腈、丙酮和二氯甲烷进行洗脱, 结果显示丙酮和二氯甲烷组合对 13 种目标化合物的洗脱率较为理想(均大于 70%)。将 500 mL 的空白加标水样($100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)按照“1.2”节方法过柱后, 持续加入 10 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷洗脱, 分别用过滤管收集流出液, 每 5 mL 收集 1 管。40 °C 下氮吹至 0.5 mL 左右, 用正己烷定容至 1 mL, 过 0.22 μm 有机相滤膜后, 上机检测。发现 15 mL 以后的洗脱液中, 13 种农药组分的检测值均为“ND”, 说明 15 mL 洗脱液已将目标物完全洗脱。因此, 选择 10 mL 丙酮和 5 mL 二氯甲烷为洗脱溶剂。

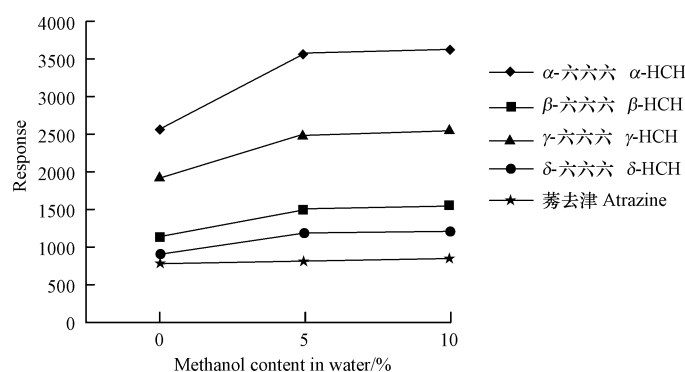


图 2 甲醇对水体样品分析实验的影响

Fig.2 Effect of methanol on the water samples analysis

2.3 底泥中目标化合物的提取与净化

目前报道的土壤和底泥中农药的提取方式主要有索氏提取、机械振荡法、超声波提取法、加速溶剂萃取法(ASE)^[10,12]和分散固相萃取法^[13,16]等。索氏提取时间长, 溶剂消耗大, 不适合样品的批量检测。机械振荡法对目标化合物的提取不充分。加速溶剂萃取可以使样品在高温、高压条件下实现快速高效的提取, 但需要配置加速溶剂萃取仪, 一般实验室难以满足要求。分散固相萃取虽然操作简单, 但提取液未经浓缩, 方法的检出限偏高, 往往难以满足环境样品中痕量农药残留的检测需求。超声波提取法对实验仪器的配置要求低, 操作简单, 提取效率高, 且适合样品的大批量处理, 一般实验室配置均能满足要求。

土壤和底泥中农药的萃取溶剂有二氯甲烷和丙酮混合溶液^[10]、正己烷和丙酮混合溶液^[12,23]、乙腈^[16]、甲醇和丙酮混合溶液^[18]等。本实验采用乙腈和二氯甲烷作为萃取溶剂, 两者在样品提取前不混合, 而是先后加入。提取原理为: 在样品中先加入乙腈, 使底泥中的目标化合物溶解到乙腈溶液中, 然后用二氯甲烷将乙腈中的目标化合物反萃取到二氯甲烷溶液中, 最后将二氯甲烷提取液进一步浓缩和净化。乙腈与水互溶, 可以很好地渗透到样品中, 对目标化合物进行充分提取。二氯甲烷不但能够反萃取乙腈中的目标化合物, 而且利用其疏水性能, 可以将乙腈中的水分脱除。实验考察了乙腈和二氯甲烷的体积比分别为 3:2、1:1 和 2:3 时的提取效果, 在加标水平为 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 目标组分平均回收率分别为 87%、102% 和 93%。可见, 乙腈与二氯甲烷采用 1:1 比例效果较好。单次提取和两次重复提取对比, 结果表明, 两者的样品加标回收率无显著差别。

底泥基质复杂, 含有腐殖质和色素等杂质, 在萃取过程中也会被提取, 萃取液如不经过净化, 容易污染仪器的进样系统、色谱柱和检测器等重要部位, 同时还会影响样品的检测结果, 造成假阳性等。本实验选择佛罗里硅土固相萃取柱对底泥提取液进行净化, 空白与样品测试结果表明没有明显杂质干扰峰(见图 1c 和 d)。

此外, 底泥沉积物中含有大量硫元素, 在进行气相色谱分析(使用 ECD 为检出器)时会产生一个很大的硫峰, 使得在该时间范围内流出的有机氯组分无法检测出, 因此需要对样品进行除硫净化^[24]。但采用气相色谱-串联质谱仪进行样品分析时, 由于 MRM 模式排除基质干扰的能力和专属性很强, 硫干扰可以被屏蔽。出于对色谱系统的保护, 可以在提取液中加入适量铜粉除硫^[24]。

2.4 方法线性关系及检出限

在优化条件下, 考察了 13 种目标化合物的线性范围(表 1), 结果显示乙氧氟草醚在 2.0—

200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 噻草酮和 2,4-D 丁酯在 0.5—200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 其它 10 种农药在 0.1—200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内与峰面积呈良好的线性关系, r 均大于 0.999 (表 1)。

参照文献[11-12]按照 HJ 168—2010 的规定计算各农药组分的检出限. 在空白样品中加入极少量各目标化合物(浓度值或含量为估计方法检出限值的 2—5 倍). 空白水样中 8 种有机氯和莠去津及噻草酮的添加量为 0.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 2,4-滴丁酯和噻草酮的添加量为 2.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 乙氧氟草醚的添加量为 5.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 空白底泥中 8 种有机氯和莠去津及噻草酮的添加量为 0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 2,4-滴丁酯和噻草酮的添加量为 0.20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 乙氧氟草醚的添加量为 0.50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 按照样品分析的全部步骤, 对样品进行 7 次平行测定, 计算出各目标化合物的标准偏差(s), 以 3.143 倍标准偏差计算方法的检出限(3.143 s). 结果 13 种农药在水体中的检出限为 0.12—2.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 在底泥中的检出限为 0.011—0.20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 1)。

表 1 多反应监测模式下 13 种农药的保留时间、监测离子对、碰撞电压、线性范围、相关系数及方法检出限

Table 1 Retention time, monitoring ion pairs and collision energies, linear ranges, correlation coefficients and limits of detection (LOD) of 13 pesticides in multiple reaction monitoring (MRM) mode

农药名称 Pesticides	保留时间 Retention time/min	监测离子对 Monitoring ion-pair (m/z)	碰撞能量 Collision energy/eV	线性范围 Linear range/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	相关系数 Correlation coefficient (r)	LOD	
						水 Water/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	底泥 Sediment/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
α -HCH	13.48	216.9/181.0; 218.9/183.0	5;5	0.1—200	0.9991	0.13	0.012
Atrazine	14.68	214.9/58.1; 214.9/200.2	10;5	0.1—200	0.9995	0.15	0.013
β -HCH	14.75	181.0/145.0; 216.9/181.1	15;5	0.1—200	0.9998	0.12	0.011
γ -HCH	14.97	216.9/181.0; 181.0/145.0	5;15	0.1—200	0.9998	0.20	0.015
δ -HCH	16.46	217.0/181.1; 181.1/145.1	5;15	0.1—200	0.9995	0.22	0.020
2,4-D butyl ester	18.10	184.9/154.9; 174.9/111.0	15;10	0.5—200	0.9998	0.50	0.040
Metribuzin	19.19	198.0/82.0; 198.0/55.0	15;30	0.5—200	0.9999	0.73	0.041
p,p' -DDE	25.27	246.0/176.2; 248.0/176.2	30;30	0.1—200	0.9998	0.20	0.020
Oxadiazon	25.55	174.9/112.0; 174.9/76.0	15;35	0.1—200	0.9999	0.15	0.018
Oxyfluorfen	25.68	252.0/196.0; 252.0/146.0	20;20	2.0—200	0.9997	2.00	0.200
p,p' -DDD	26.66	235.0/165.2; 237.0/165.2	20;20	0.1—200	0.9998	0.15	0.020
o,p' -DDT	26.78	235.0/165.2; 237.0/165.2	20;20	0.1—200	0.9998	0.14	0.020
p,p' -DDT	27.95	235.0/165.2; 237.0/165.2	20;20	0.1—200	0.9999	0.20	0.024

2.5 方法准确度和精密度

采用加标回收的方式, 在环境水样和底泥中加入低、中、高 3 个浓度水平的混合标准溶液, 按实验方法平行测定 7 次, 13 种农药在养殖环境水体中的平均添加回收率和相对标准偏差见表 2, 13 种农药在养殖环境底泥中的平均添加回收率和相对标准偏差见表 3。

由表 2 和表 3 可见, 13 种农药在环境水体中的平均回收率为 71%—115%, 相对标准偏差 (RSD) 为 4.0%—12.6%; 13 种农药在环境底泥中的平均回收率为 73%—120%, RSD 为 4.1%—11.0%, 满足检测要求。

2.6 实际样品检测结果

采用该实验方法, 于 2016 年 7—8 月份, 对东北地区养殖池塘以及松花江哈尔滨江段的水样和底泥

进行了采样分析,共采集养殖池塘水样和底泥各 45 份,江水水样和底泥各 12 份.分析结果显示,在该地区,六六六、滴滴涕等历史使用农药以及当今使用的莠去津、2,4-D 丁酯、噻草酮、嘧草酮和乙氧氟草醚等除草剂农药均有一定浓度的检出.有机氯检出率最高的为 β -六六六,其在水体和底泥中的检出率均超过 80%,水体中最高含量达 $6.76 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,底泥中最高含量达 $4.74 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.除草剂检出率最高的是莠去津,其在水体和底泥中的检出率均为 100%,水体中含量在 $11.2\text{--}1671 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,底泥中含量在 $0.35\text{--}21.8 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间(表 4).

表 2 13 种农药在养殖环境水体中的平均添加回收率和相对标准偏差 ($n=7$)

Table 2 Recoveries and relative standard deviations of 13 pesticides in aquatic water ($n=7$)

农药名称 Pesticides	低水平 Low level			中水平 Medium level			高水平 High level		
	添加量 Spiked/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 Recovery/%	RSD/%	添加量 Spiked/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 Recovery/%	RSD/%	添加量 Spiked/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 Recovery/%	RSD/%
α -HCH	1	77	4.6	10	91	5.2	100	89	4.5
Atrazine	1	89	5.5	10	98	4.4	100	95	4.0
β -HCH	1	76	4.6	10	99	4.3	100	94	5.4
γ -HCH	1	80	7.9	10	103	5.7	100	94	6.7
δ -HCH	1	83	8.5	10	106	5.0	100	95	5.6
2,4-D butyl ester	2	84	9.5	10	114	7.3	100	103	4.7
Metribuzin	2	100	11.6	10	115	9.2	100	106	6.2
<i>p,p'</i> -DDE	1	75	8.5	10	71	4.8	100	82	5.6
Oxadiazon	1	89	5.2	10	99	4.9	100	94	4.4
Oxyfluorfen	5	104	12.6	10	112	8.7	100	98	7.5
<i>p,p'</i> -DDD	1	77	6.0	10	109	4.8	100	101	9.5
<i>o,p'</i> -DDT	1	76	5.7	10	108	4.1	100	96	9.6
<i>p,p'</i> -DDT	1	87	7.2	10	102	5.1	100	86	8.2

表 3 13 种农药在养殖环境底泥中的平均添加回收率和相对标准偏差 ($n=7$)

Table 3 Recoveries and relative standard deviations of 13 pesticides in aquatic sediment ($n=7$)

农药名称 Pesticides	低水平 Low level			中水平 Medium level			高水平 High level		
	添加量 Spiked/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 Recovery/%	RSD/%	添加量 Spiked/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 Recovery/%	RSD/%	添加量 Spiked/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 Recovery/%	RSD/%
α -HCH	0.10	73	5.1	1.0	89	5.6	10.0	87	5.2
Atrazine	0.10	78	5.4	1.0	90	5.5	10.0	96	6.3
β -HCH	0.10	75	4.7	1.0	86	6.8	10.0	94	5.8
γ -HCH	0.10	92	4.1	1.0	99	7.3	10.0	97	6.5
δ -HCH	0.10	88	6.9	1.0	97	5.2	10.0	95	5.8
2,4-D butyl ester	0.20	117	5.5	1.0	115	5.9	10.0	106	5.7
Metribuzin	0.20	119	5.5	1.0	111	5.6	10.0	104	6.4
<i>p,p'</i> -DDE	0.10	94	5.2	1.0	100	5.2	10.0	84	6.0
Oxadiazon	0.10	111	5.1	1.0	118	7.4	10.0	110	5.8
Oxyfluorfen	0.50	120	10.5	1.0	120	8.8	10.0	112	9.6
<i>p,p'</i> -DDD	0.10	112	5.6	1.0	114	6.2	10.0	91	5.4
<i>o,p'</i> -DDT	0.10	112	5.6	1.0	115	5.4	10.0	95	5.2
<i>p,p'</i> -DDT	0.10	119	6.4	1.0	75	11.0	10.0	94	9.3

检测结果与实际调查结果相符.有机氯六六六、滴滴涕为持续性有机污染物,因历史上有过大量使用,至今在我国各地均有不同程度的检出和较高的检出率^[4,8,10]. β -六六六检出率高是因为该异构体是最稳定的,在环境中不易降解.本研究调查的 5 种除草剂在当地农业中普遍使用,水体中浓度最高值出现在用药高峰期.分析农药可能由雨水冲刷和大气沉降等途径进入水体环境.与其它 4 种除草剂相比,莠

去津在环境中残留周期长,不易降解,在环境中检出率最高.与养殖水体相比,江水具有流动性,因此松花江水中农药含量总体低于养殖水体.但松花江沿岸多为粮食生产区,面源污染多,故松花江底泥中农药残留量总体高于本地区池塘养殖水体(表4).自然和养殖环境底泥中4种 DDT 总量 ND—4.36 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,均低于我国淡水养殖产地环境限量标准(20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[3].

表4 东北地区渔业环境水体和底泥中13种农药残留量
Table 4 13 pesticides in aquatic water and sediment of the Northeast China

农药名称 pesticides	养殖水 Aquaculture water/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	松花江水 Songhua River water/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	养殖底泥 Aquaculture Ponds Sediments/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	松花江底泥 Songhua River Sediments/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
α -HCH	ND—0.56	ND—0.42	ND—0.16	ND—0.54
Atrazine	55.4—1671	11.2—890	0.35—7.08	0.52—21.8
β -HCH	ND—6.76	ND—1.55	ND—2.18	ND—4.74
γ -HCH	ND	ND	ND—0.23	ND—0.24
δ -HCH	ND	ND	ND—0.14	ND—0.36
2,4-D butyl ester	ND—288.4	ND—201.8	ND—3.69	ND—101
Metribuzin	ND	ND	ND—0.51	ND—0.52
<i>p,p'</i> -DDE	ND	ND	ND—0.19	ND—0.75
Oxadiazon	ND—97.6	ND—75.9	ND—0.78	ND—0.91
Oxyfluorfen	ND—160	ND	ND—0.51	ND—0.50
<i>p,p'</i> -DDD	ND	ND	ND—0.19	ND—1.78
<i>o,p'</i> -DDT	ND	ND	ND—0.13	ND—1.78
<i>p,p'</i> -DDT	ND	ND	ND—0.05	ND—0.05

注:ND, 未检出.ND, not detected.

3 结论 (Conclusion)

本研究建立了气相色谱-串联质谱法同时测定渔业环境水体和底泥中8种有机氯农药、5种除草剂的方法.方法对水体中农药的检测限为0.12—2.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,对底泥中农药的检出限为0.011—0.20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,方法的回收率均在70%—120%之间.与国内外相关文献相比,其方法前处理简单,快捷,且适合样品的批量处理,一般实验室配置均能满足操作要求.本方法灵敏度高,回收率好,适用于环境中痕量有机氯和除草剂的多残留测定.

参考文献 (References)

- [1] 孙肖瑜,王静,金永堂.我国水环境农药污染现状及健康影响研究进展[J].环境与健康杂志,2009,26(7):649-652.
SUN X Y, WANG J, JIN Y T. Advances in research on pesticide pollution to the aquatic environment and health impact in China[J]. Journal of Environment and Health, 2009, 26(7): 649-652 (in Chinese).
- [2] 余德琴,吴波,郭匿春,等.水生生物监测农药毒性效应研究进展[J].生物灾害科学,2015,38(2):86-91.
YU D Q, WU B, GUO N C, et al. Status quo and future of biological monitoring of pesticides' toxicity on aquatic organisms[J]. Biological Disaster Science, 2015, 38(2): 86-91 (in Chinese).
- [3] NY/T 5361—2016 无公害农产品 淡水养殖产地环境条件[S].北京:中国农业出版社,2016.
NY/T 5361—2016 Safety qualification for agricultural product environmental requirements for origin of non-environmental pollution aquatic products[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2016 (in Chinese).
- [4] 孔德洋,何健,许静,等.串联固相萃取-气相色谱法同时测定水体中25种有机氯农药痕量残留[J].环境化学,2013,32(12):2398-2399.
SUN D Y, HE J, XU J, et al. GC determination of 25 organochlorine pesticides in water with solid phase extraction[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(12): 2398-2399 (in Chinese).
- [5] 陆华.液液萃取-气相色谱法测定地表水中17种有机氯农药研究[J].环境科学与管理,2014,39(2):94-96.
LU H. Determination of 17 organochlorine pesticides in surface water by liquid-liquid extraction and gas chromatography [J]. Environmental Science and Management, 2014, 39(2): 94-96 (in Chinese).
- [6] 李宏亮,詹铭,蒋志华,等.固相萃取-气相色谱法测定饮用水中12种农药[J].理化检验-化学分册,2014,50(12):1513-1516.

- LI H L, ZHAN M, JIANG Z H, et al. GC determination of 12 pesticides in drinking water with solid phase extraction[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2014, 50(12):1513-1516(in Chinese).
- [7] 陈潇,李妍,王宇,等.轻质萃取剂-溶剂去乳化分散液相微萃取-气相色谱质谱法测定水样中有机氯农药[J]. *现代预防医学*,2015, 42(4):701-704.
- CHEN X, LI Y, WANG Y, et al. Low-density solvent-based solvent demulsification dispersive liquid-liquid microextraction coupled with GC-MS for the determination of organochlorine pesticides in water samples [J]. *Modern Preventive Medicine*, 2015, 42(4):701-704(in Chinese).
- [8] 邵阳,杨国胜,韩深,等.加速溶剂萃取-硅胶萃取净化-气相色谱/质谱法检测地表水中有机氯农药和多氯联苯[J]. *分析化学*,2016, 44(5):698-706.
- SHAO Y, YANG G S, HAN S, et al. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surface water using accelerate solvent extraction coupling with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44(5):698-706(in Chinese).
- [9] TAGHANI A, GOUDARZI N, BAGHERIAN G. Application of multiwalled carbon nanotubes for the preconcentration and determination of organochlorine pesticides in water samples by gas chromatography with mass spectrometry [J]. *J Sep Sci*, 2016, 39:4219-4226.
- [10] 黄思静,汪义杰,许振成.快速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法测定底泥中的有机氯农药[J]. *中国环境监测*,2013,29(4):130-134.
- HUANG S J, WANG Y J, XU Z C. ASE-GC-MS/MS for determination of organochlorine pesticides in sediment [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2013, 29(4):130-134(in Chinese).
- [11] 王姗姗,李刚,高丽娜,等.液液萃取分离-气相色谱-串联质谱法同时测定水中 12 种有机氯农药[J]. *理化检验-化学分册*,2016,52(4):384-387.
- WANG S S, LI G, GAO L N, et al. GC-MS/MS determination of 12 organochlorine pesticides in water with separation by liquid-liquid extraction [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2016, 52(4):384-387(in Chinese).
- [12] 姚常浩,王妍,杜英秋,等.加速溶剂萃取-串联质谱法测定土壤中 20 种农药方法优化[J]. *环境化学*,2016,35(4):840-842.
- YAO C H, WANG Y, DU Y Q, et al. Determination of 20 pesticides in soils using gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with accelerated solvent extraction was optimized[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(4):840-842(in Chinese).
- [13] RASHID A, NAWAZ S, BARKER H, et al. Development of a simple extraction and clean-up procedure for determination of organochlorine pesticides in soil using gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(17):2933-2939
- [14] SAFARI M, YAMIN Y, TAHMASEBI E, et al. Magnetic nanoparticle assisted supramolecular solvent extraction of triazine herbicides prior to their determination by HPLC with UV detection[J]. *Microchim Acta*, 2016, 183(1):203-210
- [15] RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ N, BECEIRO-GONZÁLEZ E, GONZÁLEZ-CASTRO M J, et al. On-line solid-phase extraction method for determination of triazine herbicides and degradation products in seawater by ultra-pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1470:33-41.
- [16] PANG N N, WANG T L, HU J Y. Method validation and dissipation kinetics of four herbicides in maize and soil using QuEChERS sample preparation and liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2016, 190:793-800.
- [17] 王琳,柴继业,史志志,等.超声辅助分散液液微萃取-气相色谱质谱法检测海水中 5 种除草剂[J]. *世界科技研究与发展*,2016,38(5):1076-1112.
- WANG L, CHAI J Y, SHI X Z, et al. Determination of five herbicides in seawater by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with GC-MS [J]. *World Sci-Tech R & D*, 2016, 38(5):1076-1112(in Chinese).
- [18] DUROVIC-PEJCEV R, DORDEVIC T, BURSIC V. Determination of multi-class herbicides in soil by liquid-solid extraction coupled with headspace solid phase microextraction method [J]. *J Serb Chem Soc*, 2016, 81(8):923-934.
- [19] 雍莉,白利军,任琳,等.气相色谱-串联质谱法快速测定水中五种除草剂[J]. *预防医学情报杂志*,2015,31(10):796-798.
- YONG L, BAI L J, REN L, et al. Simultaneous determination of five herbicides in water with gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Preventive Medicine Information*, 2015, 31(10):796-798(in Chinese).
- [20] YANG B Y, QI F F, LI X Q, et al. Application of nylon6/polypyrrole core-shell nanofibres mat as solid-phase extraction adsorbent for the determination of atrazine in environmental water samples[J]. *Intern J Environ Anal Chem*,2015,95(12):1112-1123.
- [21] LI S Y, LU C W, ZHU F, et al. Preparation of C18 composite solid-phase microextraction fiber and its application to the determination of organochlorine pesticides in water samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 873:57-62.
- [22] WANG K, JIANG J, KANG M Q, et al. Magnetical hollow fiber bar collection of extract in homogenous ionic liquid microextraction of triazine herbicides in water samples[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2017, DOI 10.1007/s00216-017-0201-5.
- [23] CHENG Z P, DONG F S, XU J, et al. Atmospheric pressure gas chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry for simultaneous determination of fifteen organochlorine pesticides in soil and water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1435:115-124.
- [24] 朱恒怡,柳文媛,丁熿宁,等.气相色谱-双柱双电子捕获检测器测定土壤及沉积物中 23 种有机氯农药[J]. *色谱*, 2011, 29(8):773-780.
- ZHU H Y, LIU W Y, DING X N, et al. Determination of 23 organochlorine pesticides in soil and sediment by gas chromatography coupled with dual columns and dual electron capture detectors[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2011, 29(8):773-780(in Chinese).