

官厅水库水中阿特拉津残留的分析及污染来源

任晋¹, 蒋可¹, 周怀东² (1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085, E-mail: jiangke@mail.rcees.ac.cn; 2. 水利部水环境监测中心, 北京 100038)

摘要: 利用固相萃取-高效液相-质谱联用方法直接分析饮用水中超痕量的内分泌干扰剂阿特拉津. 仅用 10~50 ml 水样, 只需 40 min 就可完成联机分析, 检测限为 10 ng/L. 在官厅水库水中检测出痕量污染物阿特拉津残留, 浓度为 0.67~3.9 μg/L, 并对其污染的来源进行了调查, 认为水库上游洋河边的一家生产阿特拉津的农药厂为污染的主要来源.

关键词: 阿特拉津; 官厅水库; 内分泌干扰剂; 固相萃取-高效液相-质谱

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)01-03-0126

The Concentration and Source of Atrazine Residue in Water of Guanting Reservoir

Ren Jin¹, Jiang Ke¹, Zhou Huaidong² (1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China E-mail: jiangke@mail.rcees.ac.cn; 2. Water Environment Monitoring Assessment and Research Center, Ministry of Water Resources)

Abstract: The atrazine in water was determined by SPE-LC-MS. It only took 40 min to analysis a sample. The detection limit was 10 ng/L. Atrazine was detected in water of Guanting reservoir. The concentration of atrazine in water samples of Guanting reservoir was 0.67~3.9 μg/L. The source of atrazine in water was discussed. A plant situated at upstream of Yanghe River was thought a primary source of atrazine in Guanting reservoir.

Keywords: atrazine; Guanting reservoir; endocrine disrupting chemical; SPE-HPLC-MS

阿特拉津是一种三嗪类除草剂, 对人体有中等偏低的毒性. 它具有较大的极性, 在环境中较为稳定, 容易污染地表水和地下水. 曾经大量使用阿特拉津的国家已在地表水和地下水中发现阿特拉津的残留. 美国、欧共体和日本等国均把它列入内分泌干扰剂化合物名单. 美国 EPA 规定饮用水中的阿特拉津不可超过 3 μg/L, 欧共体规定为 0.1 μg/L. 我国则在 1998 年制定阿特拉津在 I、II 类地表水中的标准为 3 μg/L.

官厅水库是北京市主要地面水源之一, 其上游曾发生过大面积农田的阿特拉津污染. 本研究建立快速固相萃取-高效液相色谱-质谱(SPE-HPLC-MS)分析方法直接测定水样, 最低检测限为 10 ng/L 水, 达到了欧共体对饮用水的检测要求, 检测出水体水中阿特拉津的残留量(0.67~3.9 μg/L)并追溯了其可能的污染源.

1 实验

(1) 试剂和样品 甲醇、乙腈(北京昌化精细化工厂); 蒸馏水(科生公司生产的纯净水经全玻璃装置二次重蒸); 溶剂微孔过滤膜(水系)直径 47 mm, 孔径 0.45 μm (天津市色谱科学技术公司产品开发部).

标准样品: 阿特拉津(atrazine; MW: 215.1), 为白色结晶固体, 20℃时水中溶解度为 28 mg/L, 熔点 176℃, 溶于甲醇、乙腈、二氯甲烷、丙酮等溶剂.

(2) 仪器 HPI050 组合式高效液相色谱仪, 色谱柱 Vydac C18 5 μm 250 × 4.6 mm i.d.

在线使用的 SPE 柱(4 mm × 3 mm I.D. C18, phenomenex), Waters510 恒流泵(由 Waters 公司提供), 紫外检测(UV)波长 220 nm; 六通阀 型号: 7000 (Rheodyne 公司生产).

英国 VG Platform II 质谱仪[大气压化学电离(APCI)接口, 电喷雾电离(ESI)接口].

(3) 取样 分别于 2000 年枯水期(5 月)和丰水期(11 月)取泃水河、洋河的官厅水库入口(八号桥)、官厅水库(坝前和坝后)4 个点, 每次取 2 份平行样品(见图 1), 样

基金项目: 国家自然科学基金项目(29977023); 中国科学院重大项目(KT951-A1-507)

作者简介: 任晋(1973~), 博士生, 研究方向为痕量有机污染物的环境行为.

收稿日期: 2001-01-16; 修订日期: 2001-07-03

* 通讯联系人

品装入洗净的矿泉水瓶中,冰箱 4℃保存,7d 内分析。

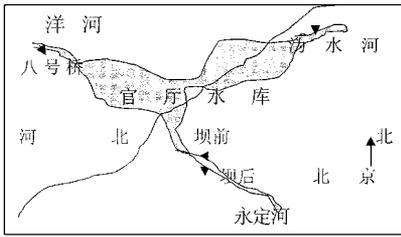


图 1 官厅水库采样点分布图

Fig.1 Distribution of sampling sites of Guanting Reservoir

(4) 实验过程 空白水样:去离子双蒸水,北京市自来水。

对照样品:密云水库水样(2000-05)。

水样处理:水样经孔径为 0.45μm,φ47mm 的过滤膜过滤。

SPE 条件:依次用 3.0ml 乙腈流动相(乙腈/水 40/60)清洗并活化 SPE 柱,流速 3.0ml/min;然后用 10~50ml 水样以 5.0ml/min 流速通过 SPE 柱进行富集,然后转换六通阀,改变流动相的方向,使流动相通过 SPE 柱进行洗脱。

HPLC 条件:乙腈/水(1:1),流速 0.8ml/min。

MS 条件:连续扫描(Scan):正离子 m/z :100~430,扫描周期:1.05s;选择离子监测(SIR): $[M+H]^+$ m/z 216; m/z 218。

2 结果和讨论

2.1 3 种不同方法提取和富集 20ml 加标水中痕量阿特拉津的比较

实验比较了液液萃取,离线 SPE 和在线 SPE 3 种不同方法提取富集 20ml 加标水中痕量阿特拉津水样(1.65μg/L)的溶剂消耗量、阿特拉津回收率、精密度和消耗时间,结果见表 1。从表 1 可以看出,在线 SPE 方法不仅大大降低了分析时间和溶剂的消耗量,而且数据重现性更好,三者回收率则差异不大^[3]。

表 1 在线-SPE、离线-SPE 及液液萃取水中痕量阿特拉津

Table 1 Comparison of extracting Atrazine method by liquid-liquid extraction, on-line SPE and off-line SPE

萃取方法	所需时间/h	使用溶剂量/ml	回收率/%	RSD/%	是否自动化可行
液液萃取	12	500	90.5	7.8	否
离线-SPE	4	30	92.5	7.0	否
在线 SPE	0.2	10	94.6	4.7	是

在分析官厅水库水样时,10ml 水样,在线 SPE 萃取,流动相直接洗脱样品进入色谱柱后进入质谱检测,40min 内就可完成。阿特拉津的最低检出浓度可低至 0.012μg/L,采用 SIR 技术还可将此浓度降低到 0.008μg/L。检测限可达到欧共体饮用水的监测标准(单个农药为 0.1μg/L)。阿特拉津的线性范围为 HPLC/APCI-SIR-MS (0.05~10ng), $y = 16230x + 7560$, $r^2 = 0.9996$ 。

SPE 在线分析环境水样过程中,复杂基质中待测物的 UV 信号较弱,MS 检测比起紫外检测有很大的优越性。采用质谱检测,应用特征离子的质量色谱来定性定量,受化学干扰影响极小。如阿特拉津的 UV 谱图(图 2),阿特拉津的峰(8.77min)旁有一较大干扰峰(7.78min)与阿特拉津部分重叠,难以准确定量阿特拉津含量。图 3 官厅水库坝前水样 SPE-LC-MS 谱图,阿特拉津的准分子离子 $[M+H]^+$ m/z 216 质量色谱峰不但具有极好的信噪比,而且不受化学干扰,可以准确地定量,而且具有非常好的灵敏度。

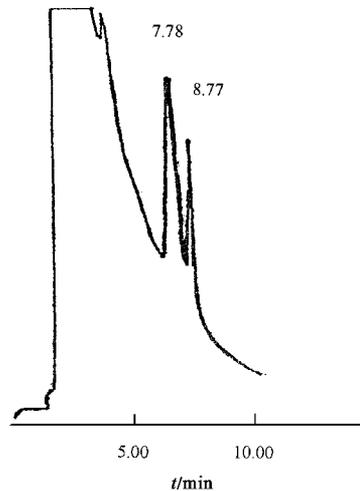


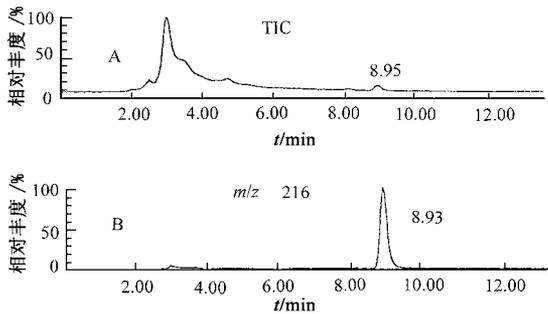
图 2 官厅水库坝前水样 LC-UV 谱图

Fig.2 The LC-UV spectrum of water samples of Guanting reservoir

2.2 官厅水库各处水样中阿特拉津含量的测定

应用 SPE-LC-MS 方法,分析了官厅水库的水样,一年中测定 2 次,共 4 个点,结果见图 4。

从图 4 可以看出,官厅水库的水体中已含有阿特拉津残留,浓度为 0.08~3.9μg/L,枯水期(5 月)各点浓度均高于丰水期。大部分检测结果显示阿特拉津残留并未超出我国地表水的标准,但已超出欧共体饮用水



A: SPE-LC-MS 的总离子流图(TIC)
 B: 阿特拉津的特征离子 m/z 216 质量色谱图(SIR 方法测定), 阿特拉津出峰时间 8.9 min
 由于 UV 和 MS 之间为串联, 质谱信号滞后于 UV 信号约 10s

图 3 官厅水库坝前水样中阿特拉津 (0.67 $\mu\text{g/L}$) 的 SPE-LC-MS 测定

Fig.3 The SPE-LC-MS determination of atrazine in Baqian sample

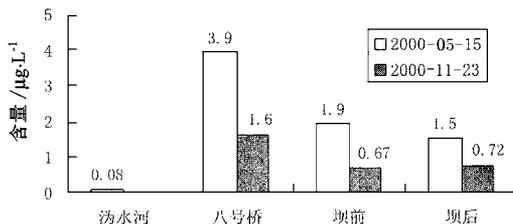


图 4 官厅水库各处水样中阿特拉津的含量

Fig.4 The concentration of atrazine of water samples in Guanting reservoir

的标准(0.1 $\mu\text{g/L}$)。据查官厅的主要水源洋河上的农药厂一直在生产阿特拉津(已有 12 年历史),并向洋河排放含较高浓度的阿特拉津废水,在 1988,1992,1995 年时曾发生大面积农田污染事件,当时所测洋河水中阿特拉津严重超标(1987 年 1137 $\mu\text{g/L}$,1994 年 523 $\mu\text{g/L}$),尽管大部分阿特拉津已经在环境中降解,雨季的入库水量会将阿特拉津稀释,由于多年的积累排放源没有消除,再加上近年干旱水库入水量减少,使得超量量的阿特拉津可能长期残留于水库之内。汾水河为官厅

水库另一水源,实验测得该河水阿特拉津的浓度为 0.08 $\mu\text{g/L}$,笔者认为该处测得的阿特拉津应是官厅水库扩散作用形成,所以阿特拉津的污染来源应该是洋河流域。

检测了官厅水库的出水口,即入永定河处坝前坝后,枯水期阿特拉津浓度为 1.5 $\mu\text{g/L}$ 左右,丰水期在 0.6~0.75 $\mu\text{g/L}$ 之间。根据官厅水库出水口处阿特拉津的平均浓度和官厅水库储水量可推出水体中含有的阿特拉津总量:5 月储水量为 4.38 亿 m^3 ,水库水中共有 6.6kg 阿特拉津,同年 11 月储水量为 4.14 亿 m^3 ,阿特拉津共计 2.5kg,11 月总量低是由于水库在 5~12 月期间,7~9 月雨季放水 1 亿 m^3 ,10~12 月枯水期从白河堡水库补给 1 亿 m^3 水量,所以水库中的阿特拉津得到稀释。

密云水库为北京的主要地表饮用水源,所采水样经检测,本方法未检出阿特拉津残留(低于检测限 0.01 $\mu\text{g/L}$)符合欧共体对该化合物的饮用水标准。

3 小结

应用 SPE/HPLC/MS 分析方法测出北京市官厅水库水中含有痕量的阿特拉津残留,虽然含量尚未超过我国的现行标准,但低剂量长期作用也会对人体内分泌系统,免疫系统及神经系统产生影响,考虑到官厅水库将要成为北京市的重要饮用水源,测定结果将对未来水源地的保护和治理具有重要意义。

参考文献:

- 任晋,蒋可. 内分泌干扰剂研究进展. 化学进展, 2001, 13(2):135~144.
- Sanchez-Brunete C et al. Determination of Corn Herbicides by GC-MS and GC-NPD in environmental Samples. J. Agri. Food Chem., 1994, 42(8): 2210~2214.
- 黄翠玲,潘元海,徐文菁. 现代有机质谱及应用. 北京:中国人民公安出版社,1999. 134~138.
- Damia Baceolo, Marie-Claire Hennion. On-line sample handling strategies for the trace-level determination of pesticides and their degradation products in environmental waters. Analytica Chimica Acta, 1995, 318: 1~41.
- Marie-Claire Hennion. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. Journal of Chromatography A, 1999, 856:3~64.