

饮用水中低于 ppb 水平除草剂的检测*

任晋 蒋可

(中科院生态环境研究中心, 北京 100085)

近两年, 化学合成物的低剂量长暴露可能会给人类的健康带来严重影响, 这一点已成为不争的事实。目前国际环境化学和毒理学研究的热点是内分泌干扰剂类化合物(EDC, endocrine disrupting chemical)。已有大量的实验数据和流行病学研究证明此类化合物的低剂量(ppb 或更低)长暴露会引起生物体内生殖系统的异常病变, 从而造成一系列的影响。此类化合物广泛分布于人类生活环境中, 如农药、塑料添加剂、防腐剂 and 表面活性剂等等。饮用水、食物及空气都是对生物体造成慢性毒害的可能途径。ppb-ppt 级水平的残留研究带来了很大的困难。美国在九十年代初期中西部地下水测出 ppb 水平的除草剂阿特拉津(Atrazine, 已被确认为 EDC 类化合物, 美国 MDL 限为 3 ppb)。我们实验室正在研究准确高效地检测饮用水中低于 ppb 水平的污染物。

三嗪类除草剂非常易溶于水, 在它被使用于土壤时, 一部分降解代谢为极性更大的化合物, 降解产物和母体化合物下渗或迁移进入地下水层。地下水及饮用水中此类化合物通常浓度极低, 采用 SPE(固相萃取)富集样品是较理想的选择。SPE 在现场采样、样品运输和贮存方面有很大优势。SPE 和样品的分离和检测的在线(On-line)联接省去因蒸发溶剂而带来的分析物损失, 大大减少了操作者与有害物质的接触, 节省了时间, 提高了效率、可靠性和灵敏度。水中污染物种类很多, GC-MS 可以直接分析具挥发性和半挥发性的有机污染物, 难挥发、强极性和热稳定性差的污染物的分离测定需要 HPLC-MS。所以 90 年代出现的 SPE/LC/MS 联用技术, 成为快速、灵敏、可靠分析水体中难挥发强极性有机污染物的理想方法。本实验室利用自制的 SPE-LC 联机装置, 建立了 SPE/LC/MS 联机分析方法, 可用于测定饮用水中的痕量除草剂。用 1~50ml 水样在 35 分钟以内就可完成饮用水中小于 0.1 $\mu\text{g/l}$ 水平的 8 种除草剂快速准确的测定。当水样中农药浓度很低时, UV 信号较弱, 易受到其它化合物的干扰, 往往难以辨别目标分析物的弱信号与相近的杂质信号, 所以它的最低检出浓度稍大于 SPE/LC/MS。这也体现了以 MS 作检测器的抗干扰的优越性。On-line SPE/LC/MS 方法的检测限低于欧共体所要求的标准(单种农药浓度小于 0.1 $\mu\text{g/l}$), 已用于张家口地区洋河痕量除草剂阿特拉津含量测定。

张家口地区的宣化、下花园、怀来等区县分别在 1988, 1992, 1993 年发生农田大面积枯死事件, 洋河水污灌和农药厂排放入洋河的废水中的阿特拉津和乙草胺被列为地面水和地下水中重要检测对象。我们自己测试了 80 多个水样, 其中阿特拉津含量为 0.22-24.7 ppb, 乙草胺含量为 0.09-21.5 ppb, 检测限为 0.01 $\mu\text{g/l}$ 。

SPE/LC/MS 联用弥补了 SPE-GC-MS 方法的不足, 在环境检测方面应用正在飞速

*国家自然科学基金, 中科院重大项目

增长,尤其是在水中难挥发、强极性和热稳定性差的有机污染物及其降解代谢产物的直接测定方面有极大的优势。

Determination of Herbicides in Drinking Water by SPE/LC/MS

Ren Jin , Jiang Ke

(Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Science, Beijing 100850)

Abstract

The micro-pollution of herbicides of surface and ground water of Yanghe areas have been studied. Solid -Phase extraction with C-18 cartridge, followed by HPLC with UV and MS detection were used to analysis herbicides. The detection limits obtained was lower than 0.01 μ g/l. This method was rapid and effective.