阿特拉津及其降解产物对张家口地区 饮用水资源的影响

任 晋 蒋 可*

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085. * 联系人, E-mail: lcms@mail.rcees.ac.cn)

摘要 用磺酸化聚(二乙烯基苯-并-N-乙烯基吡咯烷酮)合物填充的 SPE 小柱提取水中痕量阿特拉津及其代谢物(DEA, DIA, HA, DEDIA), HPLC-APCIMS 联机分离检测, 方法快速、灵敏, 抗化学干扰性好, 该方法检测限为 0.01~0.05 μg/L. 对张家口地区的洋河水系及地下水进行了普查, 检测出了阿特拉津及其代谢物, 发现污染源多年排放使得阿特拉津已进入官厅水库和深入地下水层, 130 m 深的井水中阿特拉津的有毒代谢物 DEA 高达 7.2 μg/L. 地下水中有毒代谢物 DEA 和 DIA 的浓度远远高于母体阿特拉津浓度(6~10 倍), 成为污染地下水质的主要因素.

关键词 阿特拉津及其降解产物 地下水 SPE-HPLC-MS

阿特拉津(Atrazine)是一种广泛应用的化学除草剂, 主要应用于旱田作物. Dodson 等人^[1]发现低浓度 0.5~10 μg/L 阿特拉津的暴露可引起水蚤 *Daphnia* 胚胎雄性后代出生率的增加. Leeuwen 等人^[2]发现 0.05~0.65 μg/L 水平的阿特拉津与胃癌的发生有关(置信度大于 95%). 阿特拉津被认定为有潜在的致癌作用并可影响人体的内分泌系统^[3, 4]. 美国环保局 (USEPA)规定饮用水中阿特拉津的最大允许浓度为 3 μg/L, 欧共体则规定在饮用水中单一农药的浓度不超过 0.1 μg/L. 我国国家环保局规定地表水(1~2 类)中阿特拉津的最大允许浓度为 3 μg/L.

阿特拉津的水溶性使它易于经由渗滤迁移等途径进入江湖和地下水层, 对饮用水源造成污染. 它在环境中的主要降解产物见表 1, 其中 DEA (deethylatrazine), DIA (deisopropylatrazine)具有与阿特拉津类似的毒性, 并具有更高的极性和稳定性, 能

长期留存于地下水层中¹⁾. 意大利和德国等一些欧洲国家已经禁止使用阿特拉津, 将它的两个有毒代谢物也列入饮用水常规检测项目. 美国环保局早已把阿特拉津列入控制使用类农药, 其两种主要代谢物亦被列入环境危害物调查内容^[4].

我国于 20 世纪 80 年代中期开始生产阿特拉津, 用量逐年增加, 现年使用量达 2000 多吨. 由于生产厂家排放不当, 河北张家口、吉林四平及浙江长兴等地区曾出现过大面积农作物减产事件.

常用的富集环境水样中有机物的固相萃取柱为 C18 柱, 但是采用 C18 萃取时, 中等极性的阿特拉津有较好的回收率, 极性大的降解产物则回收率很差^[5]; 文献报道有用石墨碳萃取的, 近年高分子材料用得较多^[5, 6]. 这些固相吸附剂对阿特拉津和代谢物有很好的回收率, 但是不能解决阿特拉津及其代谢物与样品基质中大量存在的腐殖质的共聚问题, 给色谱

表 1 阿特拉津及其主要代谢物的结构与性质

结构	化合物	R2-	R4-	R6-	log <i>P</i> _{oct}	p <i>K</i> _a
阿特拉津 (ATR)	NHCH(CH ₃) ₂	NHC ₂ H ₅	Cl	2.7	1.7
	脱乙基阿特拉津 (DEA)	NHCH(CH ₃) ₂	NH ₂	Cl	1.6	1.3
	脱异丙基阿特拉津 (DIA)	NH ₂	NHC ₂ H ₅	Cl	1.2	1.3
	羟基化阿特拉津 (HA)	NHCH(CH ₃) ₂	NHC ₂ H ₅	OH	1.4	4.9
	脱乙基脱异丙基阿特拉津 (DEDIA)	NH ₂	NH ₂	Cl	0	1.5

1) Ciba-Geigy Corporation. Summary of toxicologic data of atrazine and its chlorotriazine metabolites, Attachment 12, 56FR3526; Ciba-Geigy, 1993

分析带来影响.

本工作应用新型阳离子交换剂 MCX 固相萃取柱取代常用的 C18 柱提取水中痕量阿特拉津及其代谢物, 得到了满意的回收率, 用高效液相色谱-大气压化学电离质谱(HPLC/APCIMS)联机分离鉴定, 水中阿特拉津及其代谢物检测限为 0.01~0.05 $\mu\text{g/L}$. 此方法适用于超痕量内分泌干扰剂阿特拉津及其代谢物的准确可靠分析.

对洋河水域进行了调研, 并对官厅水库中阿特拉津的污染来源以及阿特拉津及其代谢物对洋河流域饮用水资源的影响进行了研究.

1 实验

(i) 材料与试剂. 阿特拉津(ATR)标样购自全国标准样品中心. 阿特拉津主要代谢物的标样包括 DEA (Deethylatrazine), DIA (Deisopropylatrazine), HA (Hydroxyatrazine), DEDIA (Deethyldeisopropylatrazine) 由 T. R. Stehmer 教授相赠, W. J. Hickey 赠送混标溶液. 它们的结构式及相关性质见表 1. 甲醇、乙腈(色谱纯), 盐酸(优级纯), 氨水和醋酸胺(分析纯), 所需溶液均由二次双蒸水配制.

2000 年 12 月在洋河水库采样, 2001 年 7 月在某农药厂附近机井和自来水采样, 图 1 是洋河流域与官厅水库位置简图. 取样点平行取两份样品($2 \times 500 \text{ mL}$), 玻璃瓶装冰箱 4°C 保存, 7 天内分析. 空白水样取北京市自来水.

图 1 洋河流域和官厅水库位置简图

(ii) 仪器. HP1050 高压液相色谱仪, Vydac C18 $5 \mu\text{m}$, $\phi 4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 色谱柱, 离线使用的 SPE 柱(MCX, 3 cm, 60 mg, Waters), 在线使用的 SPE 柱($\phi 3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ C18, Phenomenex), Waters510 恒流泵(由 Waters 公司提供), VG Platform II 质谱仪(大气压化学电离(APCI)接口), UV 和 MS 串联方式连接.

(iii) SPE-LC-MS 在线分析水样中的阿特拉津^[7]. 水样经孔径为 $0.45 \mu\text{m}$, $\phi 47 \text{ mm}$ 的过滤膜过滤; SPE 柱依次用 3.0 mL 的乙腈流动相(乙腈/水=40/60)清洗并活化, 流速 3.0 mL/min; 然后 10~50 mL 水样以 5.0 mL/min 流速通过 SPE 柱进行富集. 通过六通阀的转换, 改变流动相的方向, 使流动相通过 SPE 柱进行洗脱. 连续扫描: 正离子 m/z : 100~430, 扫描周期: 1.05 s; 选择离子监测(SIR): $[\text{M}+\text{H}]^+$, m/z 216(阿特拉津); m/z 218(氯的同位素峰). 停留时间 0.10 s.

(iv) 阿特拉津及其降解产物的 SPE 富集. 水样经孔径为 $0.45 \mu\text{m}$, $\phi 47 \text{ mm}$ 的过滤膜过滤, 用 HCl 调 PH 为 1.5, 3 mL MCX 小柱(Waters, 3 cm, 60 mg)以甲醇和水活化、润湿, 上水样 100~500 mL, 分别用 2 mL 的 PH = 1 纯净水和甲醇淋洗, 3 mL 的 4% 氨水甲醇液洗脱. 洗脱液在室温下以氮气吹, 浓缩到 0.1 mL, 取 10 μL 进行色谱分析.

(v) HPLC-MS 分析. HPLC 梯度条件: 0 min 乙腈/水(10/90), 5 min 乙腈/水(20/80), 20 min 乙腈/水(80/20), 流速 0.8 mL/min, 醋酸胺缓冲溶液浓度为 1.0 mmol/L; UV 检测 220 nm; MS 检测条件: 连续扫描: cone 电位 14 V; 正离子连续扫描 m/z : 100~300, 扫描周期: 0.3~1.05 s, 选择离子监测程序(SIR, 14V): DIA: 8.0~11.0 min, m/z : 174 及 176; HA: 9.0~13.5 min, m/z 198; DEA: 11.0~14.5 min, m/z 188 及 190; A: 15.0~19.0 min, m/z : 216 及 218(阿特拉津). 源内碰撞诱导解离(in-source CID, cone 电位 36 V)的选择离子检测程序: DIA: 8.0~11.0 min, m/z : 174 及 132; HA: 9.0~13.5 min, m/z : 198 和 156; DEA: 11.0~14.5 min, m/z : 188 及 146; A: 15.0~19.0 min, m/z : 216 及 174.

2 结果与讨论

2.1 SPE 萃取净化, HPLC-MS 联机分析环境水样中的阿特拉津及其代谢物

阿特拉津的代谢物大多极性大, 水中溶解度大, 易于与水中大量存在的腐殖酸形成共聚物. 检测小于 $0.1 \mu\text{g/L}$ 浓度时必须富集大量的水样, 因此减少干

扰物的影响和对分析物的有效提取、纯化和富集是提高灵敏度和准确度的首要问题。

本实验选用了新型固相萃取材料(混合阳离子交换剂 MCX), 聚(二乙烯基苯-并-N-乙基吡咯烷酮)合物上键合磺酸基, 选择性地萃取碱性的阿特拉津及其代谢物, 得到满意的回收率. 代谢物(DEA, DIA, HA)的穿透体积大于 400 mL. 500 mL 的 0.05 $\mu\text{g/L}$ 加标水样回收率大于 80%.

分析物在高效液相色谱仪的 C18 反相柱上分离. 这几个化合物极性差异较大, 有效分离必须采用梯度洗脱. HA 的 $\text{pK}_a \geq 4.9$, 洗脱时要加缓冲溶液控制流动相 $\text{pH} > 6.5$. 缓冲溶液的成分和浓度对质谱的测定常有影响, 文献中多采用磷酸盐缓冲液以改善 HPLC 的分离效果, 但磷酸盐的存在会对质谱的检测有影响. 本文改用醋酸胺缓冲液, 并尽量降低它的浓度以减少对质谱测定的影响. HPLC-MS 的联机检测可用化合物特征离子的质量色谱保留值(UV 及 2~3 个特征离子质量色谱峰的保留值)和氯同位素峰的丰度比(含一个氯原子时 $[\text{M}+\text{H}+2]/[\text{M}+\text{H}] \approx 1/3$)定性, 还可利用 CID 碎片谱图, 进一步确证化合物的结构^[8], 保证分析结果的可靠性. Antonio 等人^[9]采用 HPLC-ESIMS 同时监测了阿特拉津和它的 6 个主要降解产物^[9]. Imma 等人^[10]用免疫吸附剂萃取和 HPLC-APCIMS 在线检测了水中痕量的 A 和 DEA. ESI 需要配用微径 HPLC 柱才能检测低浓度水样, 且分析一个样品往往需要 1 h 左右. 因此本文采用了较快速的 HPLC-APCIMS 检测阿特拉津和它的 3 个主要降解物, 大大缩短了分析时间, 分析谱图见图 2. 在进行 0.01 $\mu\text{g/L}$ 水平水中有有机物检测时, 由于多种微量干扰物的客观存在, 经常会影响到 HPLC/UV 测定结果的可靠性. 利用特征离子的质量色谱峰定量分析物可以减少样品溶液中杂质的干扰, 在复杂环境样品的超痕量分析时, 应用多个质量色谱峰则可以有效地避免其他化合物的干扰, 准确进行化合物的定量分析.

大气压化学电离质谱作为 HPLC 的检测器, 采用选择离子监测(SIR)方式具有更高的灵敏度, 阿特拉津及其降解物的检测限在 0.012~0.054 ng 之间, 500 mL 水样检测浓度可低到 10~20 ng/L, RSD% 小于

图 2 水中加标样阿特拉津及其代谢物 CID 的全扫描谱图 (a) 被分析物的总离子流图: DEDIA 4.48 min, DIA 9.71 min, HA 11.00 min, DEA 12.18 min, 阿特拉津 17.54 min; (b)~(f) 阿特拉津的分子离子质量色谱图; (g) 和 (h) 分别为分子离子 $m/z = 212$, 170 的质量色谱图, 可能为阿特拉津代谢物(注: 根据碎片裂解情况和文献报道推断, $m/z = 170$ (8.48 min), $m/z = 212$ (15.85 min) 为另外两个阿特拉津代谢物, 分别为 DEHA (Deethylatrazine-2-OH) 和 Deethylhydroxyatrazine^[11] (4-amino-2-hydroxy-6-(isopropylamino)-s-triazine))

7.0%, 满足欧共体饮用水中有机污染物的检测标准 (0.1 $\mu\text{g/L}$). 此外, 应用 HPLC/APCI/CID/MS 检测了化合物的 CID 谱, 选择相应化合物的主要碎片离子进行选择离子检测, 此方法的检测限略高, 检测限范

围为 0.25~0.6 ng, 500 mL 样品检测浓度为 50~120 ng/L, 可以进一步保证分析结果的准确性.

2.2 张家口地区饮用水资源中的阿特拉津及其降解产物

内分泌干扰剂对人体健康的潜在影响受到越来越多的重视^[4], 对饮用水中阿特拉津残留调研时已不能再忽略与其具有相似毒性的降解产物 DEA 和 DIA.

位于洋河中上游的某农药厂生产阿特拉津已有十几年的历史, 曾经发生过周围农田的污染事故^[12]. 我们检测了工厂附近饮用水源(地表水和地下水)中阿特拉津及其代谢物的残留水平, 地表水供牲畜饮用和农田灌溉, 深井水作为饮用水(按院村 130 m 深井水, 曾发现污染现已停止使用).

本研究利用 SPE/HPLC/MS 在线萃取和检测环境水样, 测出位于农药厂下游的北京市官厅水库水中含有 0.67~3.9 μg/L 的阿特拉津^[8](对照的密云水库水中阿特拉津浓度小于检测限 0.01 μg/L). 表 2 数据显示在农药厂附近的地表水(洋河水库)中检测出阿特拉津和 DEA, DIA 和 HA, 浓度在 1.7~8.6 μg/L 之间, 阿特拉津超出我国地表水的标准. 地下深水井中除 HA 未检出外, 阿特拉津和 DEA, DIA 均被检出, 浓度在 0.03~7.2 μg/L 之间, DEA 和 DIA 浓度远高于母体阿特拉津的浓度. 130 m 井水中阿特拉津虽未超标, 但 DEA 含量高达 7.2 μg/L, 超标.

水中阿特拉津经光作用、细菌作用和其他化学作用降解, 形成主要的代谢产物 DEA, DIA 和 HA, 洋河水库水中均有检出. 其中羟基代谢产物 HA 浓度较高. 阿特拉津向地下迁移时也不断降解, 多年后到达地下水层. HA 与土壤颗粒吸附作用较强且难溶于水, 在土壤层中迁移较慢, 地下水中很少检出^[13]. 代谢物 DEA 和 DIA 因极性大、亲水性好故迁移较快. 浅

层地下水主要受到代谢物的影响. 本工作中发现 130 m 井水污染较重, ATR, DEA 和 DIA 均检出且浓度较高. 380 m 的井水只检出 DEA 和 DIA, 浓度为 130 m 井水的 1/100~1/10. 可见地下水层中 DEA 为主要污染物, 其次为 DIA 和阿特拉津.

长期地面污染导致地下水中代谢物的浓度远远超出了母体阿特拉津的浓度, 因为 HA 毒性很小, 我们只讨论有类似阿特拉津毒性的代谢物 DEA 和 DIA. 表 2 中地下水的(DEA + DIA)/ATR > 3.5, 显然阿特拉津单一指标不能真正反映地下水的污染情况. 我们将地下水中阿特拉津的浓度和有毒污染物的总浓度 SUM(DEA+DIA+ATR)做了比较, 地表水中三者的总量大于 11 μg/L (是阿特拉津浓度 2 倍), 130 m 地下水也达到 9 μg/L (是阿特拉津浓度的 12 倍), 分析谱图见图 3. 因此评价阿特拉津对地下水的影响时不能忽略其有毒代谢物的影响.

图3 按院村 130 m 井水 150 mL 中的阿特拉津及其代谢物的质量色谱图
检测发现阿特拉津和 2 个阿特拉津的主要代谢物(DEA, DIA)

表 2 环境水样中阿特拉津及其代谢物的含量(μg/L)

	ATR	DEA	DIA	HA	SUM	SUM/ATR	(DEA+DIA)/ATR
洋河水库	6.7 ^{a)} b)	1.7	3.2	8.6	11.6 ^{a)} b)	1.73	0.73
按院村 130 m 井	0.72 ^{a)}	7.2	1.24	ND	9.16 ^{a)} b)	12.7	11.7
宣化区自来水	0.03	0.106	ND	ND	0.136 ^{a)}	4.5	3.5
按院村 380 m 井	ND	0.046	0.13	ND	0.176 ^{a)}	∞	∞
密云水库	ND	ND	ND	ND	—	—	—

a) 超出欧共体检测标准(0.1 μg/L), b) 超出我国标准(3 μg/L) (阿特拉津代谢物尚无标准, 因其毒性近似于阿特拉津, 故 SUM 是否超标参照阿特拉津标准). SUM: ATR + DEA + DIA; ND: 浓度低于检测限. 各化合物检测限为阿特拉津: 0.01 μg/L; HA: 0.06 μg/L; DEA, DIA: 0.05 μg/L

农药厂附近按院村的农民反映,前几年以 130 m 机井水灌溉曾造成蔬菜减收. 我们认为此井水中阿特拉津及其有毒代谢物的总浓度为 $9.16 \mu\text{g/L}$, 但作为灌溉用水并不算高. 有可能是蔬菜地上大量的灌溉-蒸发的循环过程, 造成了土壤中阿特拉津及其代谢物的浓缩, 可能影响了某些蔬菜品种生长.

当地农民并无施用除草剂的习惯, 所以农药厂周围地表水和地下水中阿特拉津污染来源是来自农药厂的长期排放. 地下水中的污染物由于处于一个相对封闭的状态, 痕量污染物会长期留存而造成饮用水源污染, 对人体的内分泌系统造成不利影响.

3 结论

建立了适用于水中痕量内分泌干扰剂阿特拉津及其代谢物的测定方法, 该方法利用新型磺酸化高分子材料固相萃取小柱萃取, LC-APCI-MS 分离检测, 具有高选择性和高回收率的特点. 张家口地区水资源的研究发现, 洋河水域阿特拉津排放已对北京市官厅水库水质造成影响, 导致深井水中阿特拉津及其有毒代谢物的存在, 有毒代谢物为主要污染物. 该污染源已对官厅水库及张家口地下水资源造成潜在的威胁.

致谢 本工作为国家自然科学基金项目(批准号: 29977023)和中国科学院重大项目(KT951-A1-507).

参 考 文 献

- 1 Dodson S L, Merritt C M, Shannahan J P. Low exposure concentrations of atrazine increase male production in *Daphnia*. *Environ Toxicol & Chemistry*, 1999, 18 (7): 1568 ~ 1573
- 2 van Leeuwen J A, Walnter-Toews D, Abernathy T. Associations between stomach cancer incidence and drinking water contamination with atrazine and nitrate in Ontario (Canada) agroecosystems, 1987 ~ 1991. *International Journal of Epidemiology*, 1999, 28(5): 836 ~ 840
- 3 Nalina S, Elizabeth D. A review of epidemiologic studies of triazine herbicides and cancer. *Critical Reviews in Toxicology*, 1997, 27(6): 599 ~ 613
- 4 任晋, 蒋可. 内分泌干扰剂的研究进展. *化学进展*, 2000, 13(2): 135 ~ 144
- 5 Nouri B, Toussaint G, Chambon P. Application of a new polymeric adsorbent to isolate chlorotriazines and their dealkylated degradation products from water samples. *Analyst*, 1995, 120(12): 2683 ~ 2687
- 6 Hassan S, Roger J, Bernard R. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. *Journal of Chromatography A*, 2000, 885: 217 ~ 236
- 7 任晋, 黄翠玲, 赵国栋, 等. 饮用水中除草剂的 SPE-HPLC-APCIMS 方法检测. *分析化学*, 2001, 29(8): 876 ~ 880
- 8 任晋, 蒋可. 官厅水库中阿特拉津的污染及其来源调查. *环境科学*, 2002, 23(1): 126 ~ 128
- 9 Antonio D C, Carlo C, Ettore G et al. Ultratrace determination of atrazine and its six major degradation products in water by solid-phase extraction and liquid chromatography-electrospray/mass spectrometry. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(6): 1658 ~ 1663
- 10 Imma F, Marie-Claire H, Damia B. Immunosorbents coupled on-line with liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization/mass spectrometry for the part per trillion level determination of pesticides in sediments and natural waters using low preconcentration volumes. *Anal Chem*, 1997, 69(22): 4508 ~ 4514
- 11 Sylvie N, Maciej S, Jacques E. Tandem solid-phase extraction of atrazine ozonation products in water. *Journal of Chromatography A*, 2000, 866: 195 ~ 201
- 12 Ren J, Jiang K. The adverse impact of atrazine disposal on the water resources of Yang River in Zhangjiakou Area in China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2002, 68(6): 723~730
- 13 Robert N L, William W D, Li Youngxi, et al. Hydroxylated atrazine degradation products in a small missouri stream. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(11): 2759 ~ 2768

(2002-01-15 收稿, 2002-04-03 收修改稿)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2002-47-10-758>