

莱州湾海域表层海水中三嗪类除草剂的分布特征

徐英江¹ 刘慧慧¹ 任传博² 孙岩¹ 李凡¹
徐炳庆¹ 邓旭修² 张华威² 王茂剑^{1*}

(¹山东省海洋资源与环境研究院 山东省海洋生态修复重点实验室,烟台 264006)

(²烟台山水海产有限公司,烟台 264006)

摘要 采用液相色谱串联质谱法对莱州湾海域43个站位表层海水中13种三嗪类除草剂及脱乙基阿特拉津进行了调查研究。14种物质中,阿特拉津、扑草净、扑灭津、莠灭净及脱乙基阿特拉津被检出,分析了被检出物质的水平分布特征。阿特拉津、扑草净、扑灭津、莠灭净、脱乙基阿特拉津的检出率分别为100%、97.7%、51.2%、100%和93.0%,平均浓度分别为31.3、6.49、1.57、12.4和9.14 ng/L。受陆源输入和海水交换速率的影响,被检出的三嗪类除草剂呈现出湾内高于湾口、湾西部高于东部的特点;脱乙基阿特拉津和阿特拉津的分布呈现显著正相关($R = 0.336, n = 43, P = 0.034$)。各站位阿特拉津的风险熵值均小于0.01,生态风险处于可以忽略水平。

关键词 三嗪类除草剂;莱州湾;表层海水;分布;液相色谱串联质谱法;生态风险
中图分类号 S949 **文献标志码** A **文章编号** 1000-7075(2014)03-0034-06

Distributions of the triazine herbicides in the surface seawater of Laizhou Bay

XU Ying-jiang¹ LIU Hui-hui¹ REN Chuan-bo² SUN Yan¹ LI Fan¹
XU Bing-qing¹ DENG Xu-xiu² ZHANG Hua-wei² WANG Mao-jian^{1*}

(¹Shandong Provincial Key Laboratory of Restoration for Marine Ecology,

Shandong Marine Resource and Environment Research Institute, Yantai 264006)

(²Yantai Shanshui Seafood Co. Ltd, Yantai 264006)

ABSTRACT Many studies have been conducted to investigate the pollution status of herbicides in rivers and groundwater; however, the pollution status of seawater is still unclear. In the present study, we established an ultra performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry (MS) method to determine 13 triazine herbicides and atrazine-desethyl in seawater. Samples were collected from the surface seawater of 43 stations in Laizhou Bay, China, filtrated and purified through the HLB solid phase extraction cartridges and separated by Acquity™ UPLC HSS C₁₈ column (2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm), and then the analytes were confirmed and quantified using MS/MS system in multiple reaction modes. Only atrazine, prometryn, propazine, ametryn and atrazine's metabolite atrazine-desethyl were detected, and the detection rates and average concentrations were 100% (31.3 ng/L), 97.7% (6.49 ng/L), 51.2% (1.57 ng/L), 100% (12.4 ng/L), and

山东省现代农业产业技术体系“刺参产业创新团队项目”、烟台市科技发展计划项目(2012134)、水生动物营养与饲料泰山学者岗位和山东省科学技术发展计划项目(2012GHY11517)共同资助

* 通讯作者。E-mail: wangmaojian@126.com

收稿日期:2013-06-09;接受日期:2013-08-14

作者简介:徐英江(1979-),男,助理研究员,主要从事海洋生态研究。E-mail: xuyingjiang@yeah.net

93.0% (9.14 ng/L), respectively. The concentrations of the triazine herbicides in the bay were higher than those in the bay-mouth, which may be due to the different seawater exchange rates and terrigenous inputs. The concentrations in the western stations were higher than those in the eastern stations. The concentration of atrazine was significantly correlated with the concentration of atrazine-desethyl ($R = 0.336$, $n = 43$, $P = 0.034$). The risk entropy of atrazine was less than 0.01 in all stations, and the ecological risk can be neglected theoretically.

KEY WORDS Triazine herbicides; Laizhou Bay; Surface seawater; Distribution; Ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry; Ecological risk

三嗪类除草剂(Triazine herbicides)是一种传统的高效除草剂,早在20世纪50年代就已开始使用。常见的三嗪类除草剂有阿特拉津(又名莠去津)、扑草净、莠灭净和西玛通等。该类除草剂用量大、残留时间长、水溶性好,使用时极易对土壤、农作物、地表水造成污染,排放入海也会对海洋环境和生态造成严重的危害(王晓春等 2011),其中阿特拉津还被划分为环境激素类物质(刘欣梅 2004)。法国从2003年6月起禁止使用阿特拉津和西玛津,比利时随后限制使用阿特拉津、敌草隆和西玛津(沈大忠 2011)。尽管如此,目前其用量仍在各大类除草剂中排第5位(张一宾 2006)。

研究表明,阿特拉津及其脱氯与脱烷基代谢产物为美国、澳大利亚、南非以及许多欧洲国家江河及地下水的严重污染物(Bowmer 1991; Friesel *et al.* 1986; Loch *et al.* 1989; Yassir *et al.* 1999; Pick *et al.* 1992)。海水与地表、地下水通过海陆水循环紧密联系,陆地上大量使用的除草剂会通过河流、地下水进入海洋中,造成海洋环境的污染。莱州湾是一个半封闭式海湾,有黄河、小清河、潍河等大小河流注入,其沿岸为重要的农业区,每年有大量除草剂残留通过河流最终进入海洋环境中。本研究首次以海水为研究对象,对莱州湾海域表层水中13种三嗪类除草剂的含量和分布特征进行调查,进而对其生态风险进行评估,为三嗪类除草剂对该海域的生态效应及水质影响提供科学数据。

1 材料与方法

1.1 实验仪器与材料

超高效液相色谱-串联质谱仪(Quattro Premier XE, Waters, 美国),超纯水仪(MilliQ Gradient, Millipore, 法国),高速离心机(TGL-10C, 安亭科学仪器厂, 上海),氮吹仪(N-EVAPTM112, Organomation Associates, 美国),旋转蒸发仪(Laborota 4001, Heidolph, 德国),全自动固相萃取仪(ASPEC XL4+, GILSON, 法国)。

甲醇、乙腈、甲酸均为色谱级;乙酸铵为优级纯;所用水为超纯水;阿特拉津、扑草净、扑灭津、莠灭净、环嗪酮、敌草净、嗪草酮、苯嗪草酮、草净津、西玛津、特丁津、仲丁通、特丁净和脱乙基阿特拉津标准品(纯度 $\geq 98.5\%$)。

1.2 实验方法

1.2.1 监测站位与样品采集

2012年6月,在莱州湾海域按均匀布设原则,设置了43个站位,见图1。海水样品采用5 L卡盖式采水器,采集海水表层0.1-1 m范围内的海水。转入棕色玻璃瓶,每个站位采集1瓶,4℃冷藏保存。

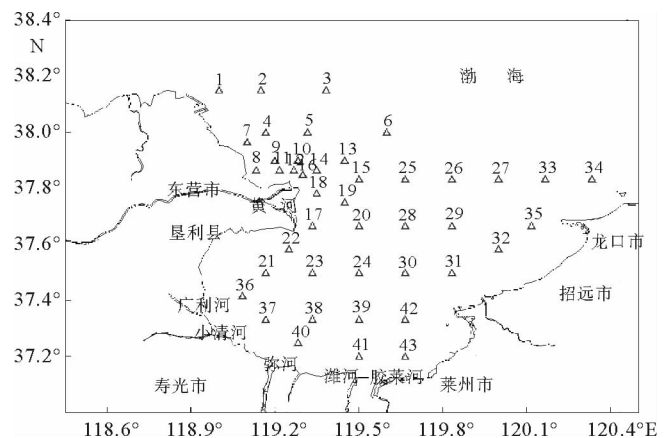


图1 取样站位

Fig. 1 Sampling stations

1.2.2 样品前处理

准确量取海水 500 ml,经 0.22 μm 纤维素滤膜过滤后,加入甲醇 50 ml,用预先以甲醇、水各 3 ml 活化的 HLB 小柱对样品进行富集,3 ml 超纯水淋洗小柱,甲醇 9 ml 洗脱,接收洗脱液于 10 ml 玻璃离心管中,于 40 $^{\circ}\text{C}$ 下氮气吹干,用 50% 乙腈/水(v/v , 1/1)溶液 1 ml 定容,超高效液相色谱串联质谱测定。

1.2.3 测定条件

1.2.3.1 色谱条件

色谱柱: C_{18} (2.1 mm \times 100 mm, 1.8 μm);柱温:40 $^{\circ}\text{C}$;流动相 A 相:乙腈,流动相 B 相:5 mmol 乙酸铵水溶液(含 0.1% 甲酸),进行梯度洗脱(表 1)。

表 1 液相梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program in LC experiments

时间 Time (min)	流速 Flow rate (ml/min)	流动相组成 Composition of the mobile phase	
		A (%)	B (%)
0.00	0.250	5	95
1.00	0.250	5	95
1.10	0.250	95	5
4.00	0.250	95	5
5.00	0.250	5	95

1.2.3.2 质谱条件

电离方式:正离子(ESI $^{+}$);电离电压:2.50 kV;锥孔电压:30 V;离子源温度:110 $^{\circ}\text{C}$;锥孔反吹气流速:50 L/h;脱溶剂气温度:350 $^{\circ}\text{C}$;脱溶剂气流速:700 L/h;氦气流速:0.14 ml/min,其他参数见表 2。

表 2 UPLC-ESI MS/MS 仪器参数

Table 2 Parameters of UPLC-ESI MS/MS

化合物 Compounds	母离子 Parent ion (m/z)	子离子 Daughter ion (m/z)	锥孔电压 Cone voltage (V)	碰撞能量 Collision energy (eV)
阿特拉津 Atrazine	216.1	174.1、94.1*	33	18、23
扑草净 Prometryn	242.0	158.0、200.1*	26	25、17
扑灭津 Propazine	230.2	146.1*、188.1	40	24、18
莠灭净 Ametryn	228.1	186.1*、68.1	32	18、36
脱乙基阿特拉津 Atrazine-desethyl	188.0	146.0*、78.9	34	16、26
环嗪酮 Hexazinone	253.1	171.1*、71.0	35	16、30
敌草净 Deametryn	214.1	172.1*、82.1	32	20、30
噻草酮 Metribuzin	215.0	131.0*、89.0	35	18、20
苯噻草酮 Metamitron	203.1	175.1*、104.0	28	16、22
草净津 Cyanazine	241.0	214.0*、96.0	35	17、25
西玛津 Simazine	202.0	124.0、96.0*	34	16、22
特丁津 Terbutylazine	230.0	174.0*、96.0	28	16、28
仲丁通 Secbumeton	226.2	170.2*、100.2	30	19、28
特丁净 Terbutryn	242.1	186.1*、91.0	34	20、28

* 代表定量离子 * represents ion

1.3 质量控制

1.3.1 空白试验

量取超纯水 500 ml 转入棕色玻璃瓶中,按样品前处理方法进行提取检测。每批次设 3 个空白样品。若空白样品出现异常,该批次需重新检测。

1.3.2 方法准确度

加标回收试验采用在超纯水中加入混合标准品的方式进行,在 10、25、50 ng/L 添加浓度下,14 种物质回收率介于 75.6% - 89.2%。

1.3.3 方法灵敏度

以信噪比(S/N)为 10 计,本方法定量限为 10 ng/L。

1.3.4 方法精密度

每批次样品加做一个浓度的添加样品,设 5 个平行,批内相对标准偏差为 3.3% - 5.6%;6 批次批间相对标准偏差为 6.7%。

1.3.5 实测样品

每个实测样品设两个平行,若两个平行样品结果差异较大,需重新分析。

2 结果与讨论

2.1 莱州湾海域表层海水中三嗪类除草剂的浓度

本研究对莱州湾海域 43 个站位表层海水中 13 种三嗪类除草剂(阿特拉津、扑草净、扑灭津、莠灭净、环嗪酮、敌草净、噻草酮、苯噻草酮、草净津、西玛津、特丁津、仲丁通、特丁净)及阿特拉津代谢产物之一脱乙基阿特拉津的浓度进行了测定。阿特拉津、扑草净、扑灭津、莠灭净和脱乙基阿特拉津 5 种物质均有检出,环嗪酮、敌草净等其他 9 种除草剂均未检出,各站位三嗪类除草剂浓度及检出率见表 3。

表 3 莱州湾海域三嗪类除草剂浓度及检出率

Table 3 Concentrations of triazine herbicides in different waters

除草剂 Herbicides		浓度范围(ng/L) Range of concentration	均值 Average(ng/L)	检出率 Detection rate(%)
阿特拉津	Atrazine	6.82 - 83.0	31.3 ± 20.7	100
莠灭净	Ametryn	3.46 - 29.4	12.4 ± 7.47	100
扑草净	Prometryn	N. D. - 21.2	6.49 ± 4.73	97.7
扑灭津	Propazine	N. D. - 7.02	1.57 ± 1.29	51.2
脱乙基阿特拉津	Atrazine-desethyl	N. D. - 25.6	9.14 ± 6.11	93.0
环嗪酮	Hexazinone	N. D.	N. D.	0
敌草净	Deametryn	N. D.	N. D.	0
噻草酮	Metribuzin	N. D.	N. D.	0
苯噻草酮	Metamitron	N. D.	N. D.	0
草净津	Cyanazine	N. D.	N. D.	0
西玛津	Simazine	N. D.	N. D.	0
特丁津	Terbutylazine	N. D.	N. D.	0
仲丁通	Secbumeton	N. D.	N. D.	0
特丁净	Terbutryn	N. D.	N. D.	0

目前三嗪类除草剂污染调查以地下水、地表水、河流及湖泊等陆地水居多。2007年辽宁地区农田水、地表水和水库水(杨梅等 2008)检出阿特拉津、脱乙基阿特拉津、西草净、扑草净和乙草胺,浓度为67.4–3357 ng/L; 2002年和2004年北京官厅水库(任晋等 2002、2004)阿特拉津残留量分别为670–3900、155–11400 ng/L; 辽河流域旱田分布区和非旱田分布区地表水(严登华等 2005)阿特拉津的平均含量分别为9710 ng/L和8854 ng/L,在除草剂使用密集月份,流域地表水中阿特拉津含量可达18930 ng/L;长江南京段和泰州-南通段干流(杨敏娜等 2006)阿特拉津浓度分别为N. D. –27.8 ng/L(检出率33%)、101–64490 ng/L(检出率100%);2005–2006年北美五大湖区(Kurt-Karakus *et al.* 2010)阿特拉津浓度与本调查结果接近,但2007年五大湖之一的安大略湖(Byer *et al.* 2011)阿特拉津浓度明显增高。可见陆地水中三嗪类除草剂的含量直接反应了该区域除草剂使用情况,且在时间上具有累积性。与以上调查结果相比,莱州湾表层海水中除草剂含量低2–3个数量级,海洋水体大且流动性强,海洋水中污染物的浓度与陆地水中污染物浓度之间可比性较差,但该调查结果除了显示该海域近岸农田除草剂使用情况外,4种除草剂及脱乙基阿特拉津的高检出率也折射出该海域入海河流、排污口等水体的安全隐患。

2.2 莱州湾海域表层海水中三嗪类除草剂的水平分布

莱州湾海域表层海水中4种除草剂在该海域的分布整体呈现湾内高于湾口、西部高于东部的分布趋势。莱州湾处于半封闭的地理位置(刘慧慧等 2013),海水交换能力较差,而湾底海域水体的交换又明显小于湾口地区,所以除草剂的分布呈现湾内高于湾口的趋势;同时莱州湾西部临海为平原区,而农业非常发达,农田过施的除草剂通过附近广利河、小清河、弥河、羊角沟等入海河流最终汇入莱州湾,其东部地区为龙口、招远、莱阳市辖区,以港口、矿业和工业为主,除草剂的陆源输入明显比西部少,因此除草剂的分布也呈现了西部高于东部的分布趋势。总之,莱州湾半封闭的地理位置和临海地区陆源输入是影响除草剂水平分布的主要因素。

阿特拉津分布整体也呈现湾内高于湾口、西部高于东部的分布趋势,受入海河流影响在小范围内出现高值区和低值区,如图2所示。小清河位于莱州湾西南,为莱州湾主要入海河流之一。6–9月其流域多大雨、暴雨,降水量达全年的73.5%,农田地表径流使大量农田污水汇入小清河(惠二青 2003;夏斌等 2009),进而入海,受之影响,在小清河口邻近海域阿特拉津浓度出现最高值;莱州湾西北部为黄河入海口,黄河下游是地上河,没有农业污水汇入,输入莱州湾中的冲淡水主要对阿特拉津起稀释作用,所以黄河口邻近海域阿特拉津浓度较低。

脱乙基阿特拉津的分布趋势和阿特拉津大致相同,在受小清河冲淡水影响的38站位处出现极大值。Pearson相关性分析显示,脱乙基阿特拉津和阿特拉津存在显著正相关性($R=0.336, n=43, P=0.034$),说明影响海水中脱乙基阿特拉津和阿特拉津分布的过程相似,主要来源于河流输入过程。此外,脱乙基阿特拉津是阿特拉津的降解产物,它的分布除了受河流输入影响之外,也和阿特拉津浓度及其降解过程,如阿特拉津的入海时间、降解途径(毛萌等 2009)等因素有密切的关系。

扑草净、扑灭津、莠灭净含量低、分布规律不明显,但浓度最高站位均出现在小清河淡水冲覆盖区域,表现为明显的陆源输入影响。

2.3 阿特拉津的生态风险分析

藻类是水生态系统的初级生产者,对毒物敏感。在环境安全性评价中,化合物对藻类的毒性是一个必不可少的指标。用阿特拉津对普通小球藻 *C. vul-*

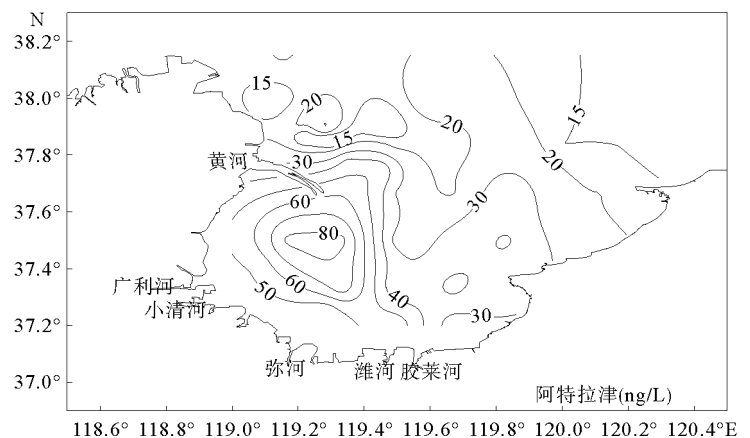


图2 莱州湾表层海水中阿特拉津水平分布

Fig. 2 Horizontal distributions of atrazine in surface seawater of the Laizhou Bay

garis 的 72 h 半效应抑制浓度 (EC_{50}) 值估计其无效应浓度 ($PNEC$)。90% 阿特拉津水分散粒剂对普通小球藻的 72 h EC_{50} 为 84 $\mu\text{g/L}$ (安雪花等 2011)。根据欧盟评价现存化合物技术指南,安全因子 F 为 10,则阿特拉津对小球藻的 $PNEC$ ($PNEC = EC_{50}/F$) 为 8.4 $\mu\text{g/L}$ 。本研究用莱州湾海域表层海水中阿特拉津实测浓度 ($EC = 6.82 - 83.0 \text{ ng/L}$) 代替预测环境浓度 (PEC),莱州湾海水中阿特拉津的风险商 ($RQ = PEC/PNEC$) 的范围为 0.0008 - 0.0099,均小于 0.01,对生态环境的风险处于可以忽略水平。但是随着沿岸农业的发展,除草剂的用量有增大的可能性,对该海域的三嗪类除草剂污染状况进行跟踪监测有助于对该海区整体环境质量进行评价。

3 结论

对莱州湾海域 43 个站位中 13 种三嗪类除草剂及脱乙基阿特拉津进行筛查,阿特拉津、扑草净、扑灭津、莠灭净、脱乙基阿特拉津有检出,检出率分别为 100%、97.7%、51.2%、100%、93.0%,浓度分别为 6.82 - 83.0 ng/L 、N. D. - 21.2 ng/L 、N. D. - 7.02 ng/L 、3.46 - 29.4 ng/L 、N. D. - 25.6 ng/L ,呈现湾内高于湾口、湾西部高于东部的分布趋势。海水交换速率和陆源输入是影响该海域三嗪类除草剂分布的主要因素。结果显示出该海域近岸农田除草剂使用情况。

与国内外陆地水相比,本研究海域表层海水中三嗪类除草剂含量很低,但其高检出率折射出该海域入海河流、排污口的安全隐患。相关性分析显示脱乙基阿特拉津和阿特拉津显著正相关性,海水中脱乙基阿特拉津来源于阿特拉津的降解。

本研究海域各站位表层海水中阿特拉津的风险商均小于 0.01,生态风险处于可以忽略水平。但是随着环湾地区农业的发展,应逐步把三嗪类除草剂作为日常监测指标进行跟踪监控。

参 考 文 献

- 毛萌,任理. 2009. 阿特拉津的主要降解产物在土壤中转化与运移的研究进展. 中国农业科学,42(5): 1690-1697
- 王晓春,王广,焦杏春. 2011. 三嗪类除草剂分析方法研究进展. 农药, 5(5): 320-324
- 安雪花,陈丽萍,吴声敢. 2011. 莠去津与其混配农药对普通小球藻的毒性效应. 见:中国毒理学会环境与生态毒理学专业委员会第二届学术研讨会暨中国环境科学学会环境标准与基准专业委员会 2011 年学术研讨会会议论文集
- 刘欣梅. 2004. 环境激素马拉硫磷和阿特拉津对鱼类细胞毒理学效应及其机制研究. 见:浙江大学硕士研究生学位论文
- 刘慧慧,徐英江,邓旭修,宫向红,宋秀凯,李凡,张焕君,田秀慧,张秀珍. 2013. 莱州湾海域双酚 A 污染现状调查. 渔业科学进展,34(4):16-20
- 任晋,蒋可,周怀东. 2002. 官厅水库水阿特拉津残留的分析及污染来源. 环境科学, 23(1): 126-128
- 任晋,蒋可. 2004. 官厅水库水中莠去津及其降解产物残留的分析. 分析实验室, 23(12): 17-20
- 沈大忠. 2011. 除草剂的危害及预防措施. 农技服务, 28(12): 1688-1689
- 张一宾. 2006. 世界三嗪类除草剂的发展概况. 中国农药, 2: 25-26
- 严登华,何岩,王浩. 2005. 东辽河流域地表水体中 Atrazine 的环境特征. 环境科学, 26(3):203-208
- 杨梅,马永安,林忠胜,姚子伟. 2008. 环境水体中三嗪和酰胺类除草剂的固相萃取/气相色谱-质谱测定. 分析测试学报, 27(1):38-41
- 杨敏娜,周芳,孙成,胡冠九,沈幸,陈海东,塔娜,鲜啟鸣,张利民. 2006. 长江江苏段有毒有机污染物的残留特征及来源分析. 环境化学, 25(3): 375-376
- 夏斌,张晓理,崔毅,陈碧鹏,陈聚法,过锋,张艳,黄翠玲. 2009. 夏季莱州湾及附近水域理化环境及营养现状评价. 渔业科学进展,30(3):103-111
- 惠二青. 2003. 小清河流域陆源无机氮非点源如何通量研究. 见:中国海洋大学硕士研究生学位论文
- Bowmer KH. 1991. Atrazine persistence and toxicity in two irrigated soils of Australia. Australian Journal of Soil Research 29(2): 339-350
- Byer JD, Struger J, Sverko E and 2 others. 2011. Spatial and seasonal variations in atrazine and metolachlor surface water concentrations in Ontario (Canada) using ELISA. Chemosphere 82(8): 1155-1160
- Friesel P, Milde G, Stock R and 3 others. 1986. Impact of agricultural pesticide application on ground water in westem Germany. In Proceedings 13th International Congress of Soil Science 856-871
- Loch JP, van Dijk Looyard A, Zoetman BC. 1989. Organics in ground water. Proc. IAWPRC Conference Guidford UK 1: 39-54
- Kurt-Karakus PB, Muir DC, Bidleman TF and 3 others. 2010. Metolachlor and Atrazine in the Great Lakes. Environ Sci Technol 44(12): 4678-4684
- Pick FE, van Dyk LP, Botha E. 1992. Atrazine in ground and surface water in maize production areas of the Transvaal, South Africa. Chemosphere 25(3): 335-341
- Yassir A, Lagacherie B, Houot S and 1 other. 1999. Mircobial aspects of atrazine biodegradation in relation to history of soil treatment. Pesticide Science 55 (8): 779-809