

离子色谱法测定土壤中草甘膦的提取溶液选择

童彩环, 秦海芝, 万喜喜

(宁波市华测检测技术有限公司, 浙江 宁波 315000)

摘要:以辽宁棕壤等 10 种土壤为样品, 探讨了水和 pH 值 = 9.00 ~ 14.00 的氢氧化钠 (NaOH) 作为提取液对草甘膦分析的影响。结果表明, 以水为提取液, 仅石灰性紫色土和灰钙土能获得较高的回收率, 其他所测土壤尤其是 pH 值 < 8.00 的土壤其回收率较低, 提取效果受土壤理化性质影响明显。以 pH 值 = 9.00 ~ 14.00 的 NaOH 为提取液, 随着提取液 pH 值的提高, 所测土壤的回收率均随之提高, 达到一定的 pH 值后, 回收率随之提高不明显, 但干扰会增多。当已知土壤相关理化性质时, 可以参考回收率相关性分析选择合适的提取液。

关键词:草甘膦; 离子色谱; 土壤; 提取溶液

中图分类号: X833; O657.7⁺⁵

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2021)0035-05

Selection of Extraction Solution for Determination of Glyphosate in Soil by Ion Chromatography

TONG Cai-huan, QIAN Hai-zhi, WAN Xi-xi

(Centre Testing International (Ningbo) Corporation, Ningbo, Zhejiang 315000, China)

Abstract: 10 soil samples such as Liaoning brown soil were used to explore the influence of water and NaOH with pH range of 9.00 – 14.00 as extraction solutions on the analysis. The results showed that only calcareous purple soil and sierozem could obtain a higher extraction rate with water as the extraction solution. Other tested soils, especially soils with pH < 8, showed lower extraction rates, indicating that the extraction effect of water is affected by the physical and chemical properties of the soil. When NaOH, with pH value in the range of 9.00 – 14.00, was used as the extraction solution, as the pH value increased, the extraction efficiency increased. Once pH reached a certain value, the extraction efficiency would not increase significantly, but the interference would increase. Therefore, when the physical and chemical properties of the soil are available, suitable extraction solution can be selected referring to the correlation analysis of the extraction rate.

Key words: Glyphosate; Ion chromatography; Soil; Extraction solution

草甘膦是一种非选择性的广谱除草剂, 自上市以来, 在我国范围内得到广泛应用^[1]。与其他农药不同, 草甘膦具有 3 种极性官能团 (氨基、磷酸和亚基), 易被土壤中的有机物、矿物质和金属离子吸附^[2-3]。草甘膦在多种土壤中降解半衰期从几天到几个月甚至几年不等^[4-5], 从而延长了其向农作物、地下水和地表水中转移的风险期^[6-8]。因此, 有必要对土壤中残留的草甘膦进行精确测定, 以便预测其对周围环境的潜在影响。草甘膦是一种多元酸, 在 pH 值为 4.00 ~ 14.00 的条件下, 以阴离子的形式存在, 不溶于有机溶剂, 缺乏荧光团和

发色团, 采用气相色谱法、气相色谱-串联质谱法、高效液相色谱法、高效液相色谱-串联质谱法、紫外-可见分光光度法等方法进行分析时须进行复杂的衍生过程^[7-9], 相比之下, 离子色谱法可避免复杂的衍生过程, 直接对样品进行分析, 虽然其不适用于部分食品中草甘膦的分析, 但可用于大量的土壤样品检测^[10-12]。

目前, 用于提取土壤中草甘膦的溶剂主要有水、磷酸、碱 (氢氧化钾、氢氧化钠、氨水、硼酸钠、磷酸二氢钾) 和混合溶液 (四硼酸钠和磷酸钾溶液、磷酸钠和柠檬酸三钠水溶液) 等^[9, 13-15], 其中

收稿日期: 2020-12-02; 修订日期: 2021-03-10

作者简介: 童彩环 (1986—), 女, 工程师, 硕士, 从事环境分析与场地调查工作。

多数不能适用于离子色谱法。现选择我国较典型的辽宁棕壤、河南黄潮土、四川紫色土、湖北水稻土、江西红壤、广东水稻土、黑龙江黑土、新疆灰钙土、陕西黄绵土和安徽潮土 10 种土壤作为样品,以水和氢氧化钠 (NaOH) (pH 值 = 9.00 ~ 14.00) 作为提取液,采用离子色谱法对草甘膦进行分析,以为不同类型的土壤中草甘膦提取液的选择提供参考。

1 材料与方法

1.1 土壤样品

选用辽宁棕壤、河南黄潮土等 10 种我国较为典型的土壤样品,认定机构为中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所和农业部全国农业技术推广服务中心,其基本理化性质见表 1。

表 1 实验土壤理化性质

编号	土壤类型	pH 值	ω (有机质)/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	阳离子 交换量/ ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)
GBW07412a(ASA-1a)	辽宁棕壤	6.80	10.0	21.6
GBW07413a(ASA-2a)	河南黄潮土	8.15	13.2	12.8
GBW07414a(ASA-3a)	四川紫色土	8.18	14.6	17.0
GBW07415a(ASA-4a)	湖北水稻土	6.08	33.3	19.0
GBW07416a(ASA-5a)	江西红壤	4.71	7.3	10.0
GBW07417a(ASA-6a)	广东水稻土	6.80	38.5	31.0
GBW07458(ASA-7)	黑龙江黑土	6.14	34.5	31.0
GBW07459(ASA-8)	新疆灰钙土	8.61	12.7	13.8
GBW07460(ASA-9)	陕西黄绵土	8.50	10.3	9.6
GBW07461(ASA-10)	安徽潮土	8.18	17.0	20.0

1.2 仪器与试剂

仪器:ICS-1100 型离子色谱仪(美国 Dionex 公司);L550 型高速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);SB25-12DT 型超声波清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司);FiveEasy PlusTM FE28 型 pH 计[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]。

试剂:草甘膦标准品(1 000 mg/L,分析纯,美国 O2si 公司);实验用水均为去离子水。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

准确称取 5.0 g 土壤样品(精确至 0.01 g)于 50 mL 具塞聚乙烯离心管中,加入 30 mL 提取液,充分振荡 5 min,超声提取 30 min,以 4 000 r/min

离心 20 min,将上清液转移至另一支离心管中,用水定容至 50 mL,经 0.22 μm 一次性水系微孔滤膜针筒过滤器过滤。当样品中氯离子、硫酸根离子和有机物浓度过大影响测定时,还须经 Ag 柱、Ba 柱和 C18 柱进行预处理。

1.3.2 仪器条件

IonPac AS11-HC 分析柱(4 mm $\times$ 250 mm), IonPac AS11-HC 保护柱(4 mm $\times$ 50 mm),AERS-4 mm 阴离子电化学抑制器,均购自美国戴安公司;抑制电流:75 mA;柱温:35 $^{\circ}\text{C}$;NaOH 淋洗液浓度:30 mmol/L;洗脱方式:等度洗脱;进样方式:自动进样;流量:1.5 mL/min;定量环进样量:250 μL ;单个样品的运行时间:15 min;检测方式:电导检测;定量方式:峰面积定量。

2 结果与讨论

2.1 以水作为提取液

以水作为提取液对 10 种土壤样品进行分析和加标回收实验,在 10 种土壤样品中均未检出草甘膦,加标实验结果见表 2。由表 2 可见,新疆灰钙土和四川紫色土(石灰性紫色土)的加标回收率最高,分别为 90% 和 79%,而其他土壤的加标回收率均 < 60%,其中辽宁棕壤、湖北水稻土、江西红壤、广东水稻土和黑龙江黑土的回收率均 < 10%。

表 2 以水作为提取液时草甘膦加标回收实验结果($n=3$)^①

样品	pH 值	加标回收率/%	RSD/%
辽宁棕壤	6.80	< 10	30.5
河南黄潮土	8.15	59	20.8
四川紫色土	8.18	79	19.7
湖北水稻土	6.08	< 10	/
江西红壤	4.71	< 10	/
广东水稻土	6.80	< 10	/
黑龙江黑土	6.14	< 10	/
新疆灰钙土	8.61	90	9.2
陕西黄绵土	8.50	37	11.0
安徽潮土	8.18	36	15.1

①“/”表示不计算相对标准偏差。

由以上实验可知,pH 值较大的土壤其回收率相对较高,pH 值 < 8.00 的土壤其回收率均 < 10%,这与已有的研究结果一致。Druart 等^[16]研究发现,当土壤样品 pH 值 = 8.387 时,采用水作

为提取液效果较好; Gill 等^[9]研究发现, 当土壤样品 pH 值 = 8.70 ~ 9.50 时, 采用水作为提取液效果较好; 刘拉平等^[17]研究发现, 当土壤样品 pH 值分别为 6.80, 7.99 和 7.97 时, 采用水作为提取液其回收率 = 14%。Gimsing 等^[18]认为土壤的 pH 值似乎是决定土壤吸附草甘膦的量的唯一重要因素, 而其他因素如有机质、黏土含量和黏土组分对草甘膦的吸附没有影响。但陕西黄绵土的 pH 值比四川紫色土和河南黄潮土大, 回收率却较低, 可见以水作为提取液时, 除土壤 pH 值外, 土壤中其他因素也会影响草甘膦的浸出。

根据影响草甘膦吸附的 3 个主要因素(土壤

pH 值、有机质和阳离子交换量), 通过 R 语言进行相关性分析, 得到公式(1), $R^2 = 0.748\ 4$, 调整后 R^2 为 0.622 6。

$$\text{提取率} = 19.659\ 4(\text{pH}_{\text{土}} - \text{pH}_{\text{提取液}}) - 0.274\ 9 \times \text{OM} - 0.993\ 0 \times \text{CEC} + 50.385\ 4 \quad (1)$$

式中: $\text{pH}_{\text{土}}$ ——土壤的 pH 值; $\text{pH}_{\text{提取液}}$ ——提取液的 pH 值; OM——有机质的质量分数, g/kg; CEC——阳离子交换量, cmol/kg。

2.2 以 NaOH 溶液作为提取液

因多数土壤的 pH 值 = 4.00 ~ 9.00, 所以选择 pH 值 = 9.00 ~ 14.00 的 NaOH 溶液作为提取液, 加标实验结果见表 3。

表 3 以 NaOH 作为提取液时草甘膦加标回收实验结果 ($n = 3$)^①

样品	本底值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	pH 值													
		= 9.00		= 10.00		= 11.00		= 12.00		≈ 12.40		≈ 12.60		≈ 12.80	
		加标 回收 率/%	RSD/ %	加标 回收 率/%	RSD/ %	加标 回收 率/%	RSD/ %	加标 回收 率/%	RSD/ %	加标 回收 率/%	RSD/ %	加标 回收 率/%	RSD/ %	加标 回收 率/%	RSD/ %
辽宁棕壤	<0.04	11	20.5	20	10.3	24	10.8	89	8.6	92	5.2	94	5.4	96	4.7
河南黄潮土	<0.04	79	14.2	82	9.4	91	9.6	98	7.6	100	6.4	105	6.2	-	/
四川紫色土	<0.04	80	10.3	83	8.2	85	6.4	85	5.2	89	4.5	99	5.2	-	/
湖北水稻土	<0.04	0	/	0	/	55	9.3	94	6.1	96	7.3	-	/	-	/
江西红壤	<0.04	0	/	0	/	0	/	96	7.2	98	3.9	-	/	-	/
广东水稻土	<0.04	8	13.0	20	12.5	59	9.5	94	6.2	96	5.6	-	6.7	-	/
黑龙江黑土	<0.04	0	/	0	/	33	8.9	89	8.3	95	6.1	-	/	-	/
新疆灰钙土	<0.04	91	8.6	93	7.9	96	8.5	97	7.2	98	5.6	95	6.9	-	/
陕西黄绵土	<0.04	36	15.2	45	12.5	66	9.8	66	8.4	76	5.9	90	5.8	95	4.3
安徽潮土	<0.04	21	13.3	49	10.8	71	8.3	90	7.8	93	8.2	-	/	-	/

①“-”表示草甘膦的定量开始受样品中其他离子的影响,“/”表示不计算相对标准偏差。

由表 3 可见, 随着提取液 pH 值的升高, 10 种土壤样品的回收率出现了不同程度的升高, 且每种土壤出现较大回收率 ($\geq 80\%$) 所需提取液的 pH 值各不相同, 其中新疆灰钙土和四川紫色土在提取液 pH 值 = 9.00 时, 开始出现较高的回收率 (91% 和 80%), 河南黄潮土在提取液 pH 值 = 10 时, 开始出现较高的回收率 (82%), 陕西黄绵土在提取液 pH 值 ≈ 12.60 时, 才开始出现 90% 的回收率, 其余所测土壤在提取液 pH 值 = 12.00 时, 均达到 85% ~ 98% 的回收率。随着提取液 pH 值的升高, 自身 pH 值较小的土壤回收率变化幅度较大, 江西红壤变化最大。

所测土壤一旦达到较大的回收率, 随着提取液 pH 值的进一步提高, 回收率也不会出现下降的现象。Gimsing 等^[18]、WANG 等^[19]、杨宏伟等^[20]和

Zhou 等^[21]研究发现, 不同土壤在 pH 值 = 6.00 ~ 8.00, 1.00 ~ 12.00, 3.00 ~ 9.00 和 2.00 ~ 10.00 的条件下, 草甘膦的吸附量与 pH 值呈负相关, 这与杨宏伟等^[20]发现 pH 值 = 9.10 的杭锦 2 号土壤在提取液 pH 值 = 3.00 ~ 9.00 时, 回收率先增大后减小的结论不同。因为本实验所用提取液 pH 值均 > 土壤 pH 值, 没有出现类似的现象。

通过 R 语言进行相关性分析, 得到公式(2), R^2 为 0.646 4, 调整后 R^2 为 0.614 9。

$$\text{提取率} = 19.468\ 6 \times \text{pH}_{\text{提取液}} + 12.148\ 9 \times \text{pH}_{\text{土}} + 0.239\ 9 \times \text{OM} - 0.679\ 7 \times \text{CEC} - 228.855\ 1 \quad (2)$$

但当提取液 pH 值从 12 继续上升时, 随着样品中其他各离子提取量的增加, 会影响草甘膦的分离, 以 pH 值 = 12.0 ~ 13.0 的 1.0 g/L (pH 值 ≈ 12.40), 1.5 g/L (pH 值 ≈ 12.60) 和 2.5 g/L (pH

值 ≈ 12.80)的 NaOH 溶液为提取液,不同土壤的色谱图见图 1(a)(b)(c)。由图 1 可见,当提取液的质量浓度为 1.5 g/L 时,部分土壤样品中草甘膦的分离度开始受影响,至提取液为 2.5 g/L 时,多数土壤样品中草甘膦的分离均受影响。杨健等^[11]发

现使用 1% 的氢氧化钾作为提取液,提取后干扰较多,不适用于草甘膦的提取。其他研究也表明,高浓度的碱(pH 值 > 13.00)作为提取液对草甘膦的提取也存在干扰^[16,22-23],所以提取液的 pH 值应选择能达到较高提取率的最小 pH 值为宜。

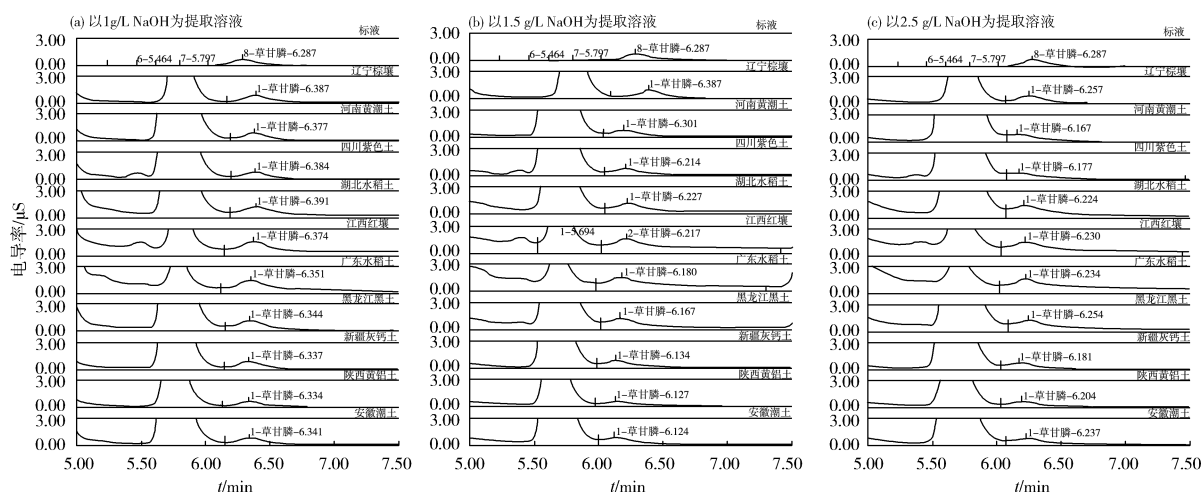


图 1 不同 pH 值的 NaOH 提取液用于多种土壤样品提取的离子色谱图

3 结语

以水和 NaOH (pH 值 = 9.00 ~ 14.00) 作为提取液对 10 种土壤样品中草甘膦进行加标回收实验。其中石灰性紫色土和灰钙土以水为作为提取液可获得较高的提取率,但其他土壤,尤其是 pH 值 < 8 的土壤其提取率较低。采用 pH 值 = 9.00 ~ 14.00 的 NaOH 作为提取液,随着提取液 pH 值的提高,土壤的回收率随之提高,一旦到达较大提取率,随着 pH 值的升高,回收率不会继续提高,但干扰会增多。因此针对不同土壤的理化性质,可以参考回收率相关性分析选择适合的提取液。

[参考文献]

- [1] YANG X, WANG F, MENG L, et al. Farmer and retailer knowledge and awareness of the risks from pesticide use: a case study in the Wei River catchment[J]. Science of the Total Environment, 2014, 497-498:172-179.
- [2] BORGGARD O K, GIMSING A L. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters a review [J]. Pest Management Science, 2008, 64:441-456.
- [3] YANG X M, WANG F, CÉLIA P M, et al. Decay characteristics and erosion-related transport of glyphosate in Chinese loess soil under field conditions[J]. Science of the Total Environ-

ment, 2015, 530-531:87-95.

- [4] CASSIGNEUL A, BENOIT P, BERGHEAUD V, et al. Fate of glyphosate and degradates in cover crop residues and underlying soil: A laboratory study[J]. Science of the Total Environment, 2016, 545-546:582-590.
- [5] AL-RAJAB A J, AMELLAL S, SCHIAVON M. Sorption and leaching of ^{14}C -glyphosate in agricultural soils[J]. Agronomy for Sustainable Development, 2008, 28(3):419-428.
- [6] MUÑOZA R, GUEVARA-LARAA A, SANTOSB J L M, et al. Determination of glyphosate in soil samples using CdTe/CdS quantum dots in capillary electrophoresis [J]. Microchemical Journal, 2019, 146:582-587.
- [7] 张伟,王进军,高立明,等. 草甘膦在水-土壤系统中的环境行为及研究进展[J]. 农药, 2006, 45(10):649-654.
- [8] RIAH W, LAVAL K, LAROCHE-AJZENBERG E, et al. Effects of pesticides on soil enzymatic activities: general trends[J]. Environmental Chemistry Letters, 2014, 12:257-273.
- [9] GILL J P K, SETHI N, MOHAN A. Analysis of the glyphosate herbicide in water, soil and food using derivatising agents [J]. Environmental Chemistry Letters, 2017, 15:85-100.
- [10] DIMITRAKOPOULOS I K, THOMAIDIS N S, MEGOULAS N C, et al. Effect of suppressor current intensity on the determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid by suppressed conductivity ion chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217:3619-3627.
- [11] 杨健,李振宇,祝艳,等. 磁固相萃取/离子色谱法测定土壤中

- 草甘膦[J]. 分析测试学报, 2018, 37(9): 1051 – 1055.
- [12] 卫生部. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2019[S]. 北京: 中国农业出版社, 2019.
- [13] KOSKINEN W C, MAREKB L J, HALLA K E. Analysis of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water, plant materials and soil[J]. Pest Management Science, 2016, 72: 423 – 432.
- [14] OKADA E, COSTA J L, BEDMAR F. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no – till and conventional tillage[J]. Geoderma, 2016, 263: 78 – 85.
- [15] SUN L S, KONG D Y, GU W D, et al. Determination of glyphosate in soil/sludge by high performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1502: 8 – 13.
- [16] DRUART C, DELHOMME O, VAUFLEURY A, et al. Optimization of extraction procedure and chromatographic separation of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in soil[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 399: 1725 – 1732.
- [17] 刘拉平, 武瑜, 王玉堂, 等. 柱前衍生高效液相色谱 – 串联质谱法测定土壤中草甘膦及其主要代谢物氨基膦酸[J]. 农药学报, 2015, 17(4): 439 – 446.
- [18] GIMSING A L, BORGGAARD O K, BANG M. Influence of soil composition on adsorption of glyphosate and phosphate by contrasting Danish surface soils[J]. European Journal of Soil Science, 2004, 55(1): 183 – 191.
- [19] WANG Y J, ZHOU D M, SUN R J. Effects of phosphate on the adsorption of glyphosate on three different types of Chinese soils[J]. Journal of Environmental Sciences, 2005(5): 711 – 715.
- [20] 杨宏伟, 郭博书, 嘎尔迪. 除草剂草甘膦在土壤中的吸附行为[J]. 环境科学, 2004, 25(5): 158 – 162.
- [21] ZHOU D M, WANG Y J, CANG L, et al. Adsorption and cosorption of cadmium and glyphosate on two soils with different characteristics[J]. Chemosphere, 2004, 57: 1237 – 1244.
- [22] TODOROVIC G R, MENTLER A, POPP M, et al. Determination of glyphosate and AMPA in three representative agricultural Austrian soils with a HPLC – MS/MS method[J]. Soil Sediment Contam, 2013, 22: 332 – 350.
- [23] RIGOBELLOMASINI M, PEREIRA E A O, ABATE G, et al. Solid phase extraction of glyphosate in the analyses of environmental, plant, and food samples[J]. Chromatographia, 2019, 82: 1121 – 1138.

栏目编辑 周立平

声 明

本刊已加入中国学术期刊网络出版总库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据 – 数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库和中文科技期刊数据库。凡被本刊录用的稿件将同时通过因特网进行网络出版或提供信息服务, 稿件一经刊用将一次性支付作者著作权使用报酬, 如作者不同意将自己的文章被以上期刊数据库收录, 请在来稿中声明, 本刊将作适当处理。