

## 河流底泥沉积物中五氯酚和六氯苯残留的同时测定

王 俊<sup>1</sup>, 孙津生<sup>1,2</sup>

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072)

**摘要:**建立了冷冻干燥, 超声波提取, 佛罗里硅土固相萃取净化 (Florisil SPE cleanup), 气相色谱-质谱 (GC/MS) 检测河流底泥沉积物中五氯酚 (PCP) 和六氯苯 (HCB) 残留的方法。方法加标回收率在 91%~99% 之间, 相对标准偏差小于 10%。检测五氯酚和六氯苯的方法检出限 (干重) 分别为 0.038 3  $\mu\text{g/g}$ 、0.053 2  $\mu\text{g/g}$ 。应用该方法进一步研究了取样点底泥沉积物剖面 PCP、HCB 含量与总有机碳 (TOC) 的分布特征。由此推测 TOC 可能是 PCP 和 HCB 在底泥沉积物剖面中沿纵深向下层迁移的一个重要载体。

**关键词:**固相萃取; 佛罗里硅土; 气相色谱-质谱法; 沉积物; 五氯酚; 六氯苯

**中图分类号:** O657.63; O656.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2006)02-79-05

## Simultaneous Determination of Pentachlorophenol and Hexachlorobenzene in River Sediments

WANG Jun<sup>1</sup>, SUN Jin-sheng<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. National Engineering Research Center for Distillation Technology, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** A method for the determination of pentachlorophenol (PCP) and hexachlorobenzene (HCB) in river sediments was established. Frozen-dried sediments analytes were pre-treated by ultrasonic wave extraction and acetyl derivation, followed by Florisil solid-phase-extraction cleanup (Florisil SPE cleanup), and then detected by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) finally. The results presented a high accuracy and precision with the mean recoveries fell in 91%~99%, relative standard deviation lower than 10%. Method detection limits (dry weight) were 0.038 3  $\mu\text{g/g}$ , 0.053 2  $\mu\text{g/g}$  for PCP and HCB, respectively. Further more, a research was processed on the vertical distribution of PCP, HCB and total organic carbon (TOC) for the sampling sites. Accordingly, it is deduced that TOC is a possible important carrier of PCP and HCB vertical distribution in river sediments.

**Key words:** solid phase extraction (SPE); Florisil PR; gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); sediments; pentachlorophenol; hexachlorobenzene

五氯酚(pentachlorophenol, PCP)和六氯苯(hexachlorobenzene, HCB)是国内外优先监测的持久性有机污染物和有机氯农药<sup>[1-2]</sup>,对皮肤<sup>[3-5]</sup>、肝脏<sup>[6-7]</sup>、新陈代谢<sup>[8]</sup>和中枢及周围神经系统<sup>[9]</sup>都有影响,对哺乳动物的生长及繁衍<sup>[10-11]</sup>极为有害,长期低剂量使用可造成环境及生物积累,它们已成为致癌的可能因素之一。

目前, HCB 在我国的主要用途之一是作为 PCP 和 NaPCP 的工业生产前体, 因此 PCP、HCB 两者共存在空气、河流、土壤等环境中。由于河流底泥沉积物样品具有含水量大、基质复杂、目标化合物 PCP 与 HCB 之间极性差异大等多种特点, 国内外有关河流底泥沉积物中 PCP 和 HCB 的同时测定的方法还未曾有报道。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与装置

HEWLETT PACKARD G1800A GCD SYSTEM 气相色谱-质谱联用仪; 美国惠普公司产品, 配有四极杆质量检测器, 80486 HP Windows 3.1 质谱工作平台; 总有机碳分析仪 TOC-VCPH; 日本岛津公司产品, 配置 SSM-5000A 固体样品燃烧装置; KQ-100 型超声波清洗器; 昆山市超声仪器有限公司产品; Laborota 4000 型真空旋转蒸发仪; 德国 Heidolph 公司产品。

### 1.2 主要材料与试剂

Florisil PR 硅土 60~100 目, 北京康林科技有限责任公司产品; PCP 乙酯: 优级纯, Dr. Ehrenstorfe GmbH 公司产品; 六氯苯甲醇标准溶液 52.6  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; GSB 04-1034-1999, 国家环保标准样品研究所提供; 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、乙酸酐: 分析纯; 丙酮、正己烷、二氯甲烷: 色谱纯, 天津市化学试剂三厂产品; 医用脱脂棉; 实验用水: Milli-Q 超纯水。

### 1.3 实验条件

#### 1.3.1 固相萃取条件

(1) 材料的预处理。Florisil PR 硅土先经马弗炉 675  $^{\circ}\text{C}$  灼烧活化 4 h 并封闭冷却, 再经烘箱 140  $^{\circ}\text{C}$  加热约 16 h, 冷却后每 100 g Florisil PR 硅土加入 3 mL 去离子水脱活, 放置过夜使之达到平衡。为除去硅土表面的结合水, 使用前将 Florisil PR 硅土盛于表面皿中并用一层铝箔密封, 加热 130  $^{\circ}\text{C}$  过夜, 冷却待用; 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  经抽提后在通风橱中晾干, 再经马弗炉 400  $^{\circ}\text{C}$  加热

4 h 后, 储于干燥器中备用; 医用脱脂棉经正己烷充分浸洗待用。

(2) Florisil SPE cleanup 净化柱的制备。采用正己烷湿法装柱。准确称取无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  2 g、4 g 和弗罗里硅土 8 g, 分别用正己烷充分浸泡 0.5 h。装柱时, 取干净的 20 mL 玻璃注射管, 依次向其中装入少许医用脱脂棉, 2 g 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 8 g 弗罗里硅土, 4 g 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。装填过程应不断轻敲管壁使各种填料均匀装填。净化装置如图 1 所示。

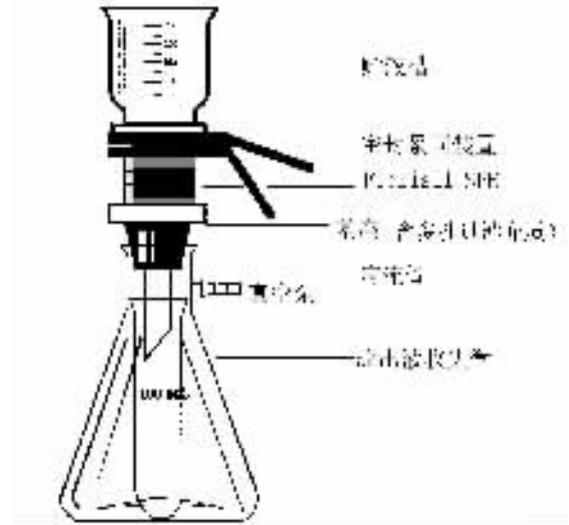


图 1 弗罗里硅土固相净化装置图

Fig. 1 Apparatus for Florisil SPE Cleanup

1.3.2 气相色谱条件 色谱柱: HP-5 石英毛细柱 (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ , 5% Phenyl Methyl-Siloxane); 升温程序: 柱温 40  $^{\circ}\text{C}$  保持 3 min, 以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 250  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 2 min; 汽化室温度: 240  $^{\circ}\text{C}$ ; 载气、尾吹气均为 He, 载气流速为 1.0 mL/min; 吹扫尾气流量为 1.0 mL/min; 不分流手动进样, 进样体积为 1  $\mu\text{L}$ 。

1.3.3 质谱条件 电子轰击 (EI) 离子源, 电离能量 70 eV, 色谱质谱接口温度为 260  $^{\circ}\text{C}$ , 溶剂延迟时间为 3 min, 质谱检测方式是在  $m/z$  10~400 范围内进行全扫描。

### 1.4 实验方法

1.4.1 TOC 测定 取 50 g 河流底泥沉积物冷冻干燥, 用陶瓷研钵捣碎至 80 目, 取 0.1 g 样品两份, 在 TOC-V<sub>CPH</sub> 总有机碳分析仪上分别测定总碳 (TC) 和无机碳 (IC)。TOC 用公式  $\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$  计算求得。

1.4.2 超声波萃取 取 50 g 含水底泥沉积物

冷冻干燥,用陶瓷研钵捣碎至 80 目。准确称取此干燥样品 20 g 置于 250 mL 具塞锥形瓶中,加入 100 mL 丙酮-正己烷(体积比为 1:1)。用特氟隆胶布密封后置于超声波发生器中萃取 3 h<sup>[12]</sup>。自制循环水系统,保证萃取在室温下进行,防止萃取液高温膨胀使瓶塞崩出引起样品损失。

**1.4.3 衍生化实验<sup>[13]</sup>** 1.4.2 样品经 6 000 r/min 离心分离 10 min,有机相转移至 250 mL 梨型分液漏斗中,同时加入 0.25 mL 乙酸酐将五氯酚乙酰化,剧烈振荡 10 min,静置 30 min,然后用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥,70 °C 旋转蒸发浓缩至约 3 mL。

**1.4.4 Florisil SPE cleanup 净化** 用 20 mL 正己烷预淋洗净化柱,然后将 1.4.3 浓缩液定量上样。保持浓缩液充分浸润 Florisil PR 硅土约 5 min。在上层无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 即将干燥之前,以 1 mL/min 的体积流量依次用 15 mL 二氯甲烷-正己烷(体积比为 26:74)和 10 mL 二氯甲烷-乙酸乙酯(体积比为 10:90)洗脱。收集各个洗脱组分,旋转蒸发至约 5 mL 后用高纯氮气吹扫近干,正己烷定容至 2 mL 以供色谱联用仪检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工作曲线的确定

将标准贮备液稀释成 2.63, 5.26, 10.52, 21.04, 42.08, 52.6 μg/mL 标准工作液,进样体积 1 μL。以色谱出峰面积为纵坐标,五氯酚乙酯和六氯苯绝对量(ng)为横坐标绘制工作曲线。获得五氯酚乙酯和六氯苯工作曲线方程分别为:

$$y = 2\,084.664\,54x + 481\,389.776\,36 (R^2 = 0.998\,65, n = 6), \text{线性范围为: } 1.00 \mu\text{g/mL} \sim 350 \mu\text{g/mL};$$

$$y = 2\,436.677\,32x + 417\,051.118\,21 (R^2 = 0.999\,73, n = 6), \text{线性范围为: } 2.00 \mu\text{g/mL} \sim 270 \mu\text{g/mL}.$$

以仪器信噪比 S/N=10 时所对应的成分含量计算,得到仪器对五氯酚乙酯和六氯苯的检出限(IDL)分别为 0.3 μg/mL 和 0.5 μg/mL。

### 2.2 样品测定

底泥沉积物样品采自天津市南排污河若干断面:马厂减桥,盐厂实验场,铁矛桥,万年桥,东沽出海口等。采集上述各个断面的 0~40 cm 底

泥约 1 kg,万年桥和东沽纵深为 1.2 m 的柱状样品各一个。按照建立的分析方法,测得样品总离子流图、质谱图如图 2、3 所示。

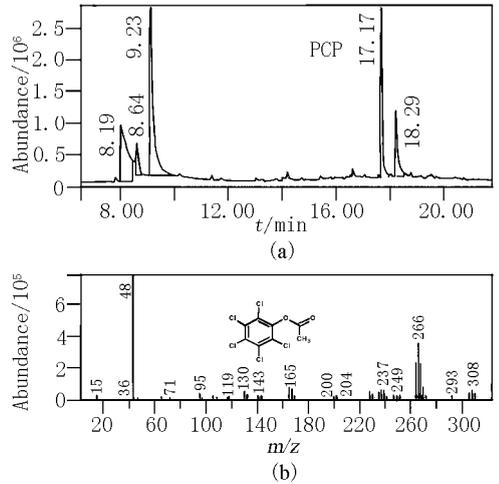


图 2 五氯酚总离子流图(a)及质谱图(b)

Fig. 2 (a) Total ion current chromatogram and (b) MS spectrum of PCP

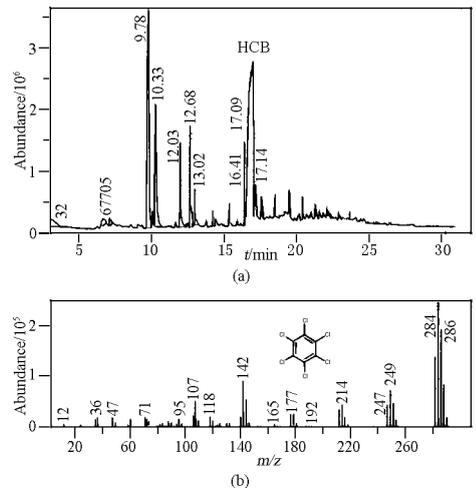


图 3 六氯苯总离子流图(a)及质谱图(b)

Fig. 3 (a) Total ion current chromatogram and (b) MS spectrum of HCB

### 2.3 准确度与精密度

为了考虑基质对测定的影响,采用基质加标回收率来衡量实验数据的准确性,采用基质加标样品测定结果的相对标准偏差 RSD 来表示精密度。

$$\text{加标回收率 } R = \frac{(X_i - X_i^0)}{\Gamma}$$

$$\text{加标 RSD} = \frac{\sqrt{\frac{(X_i - \bar{X})^2}{N-1}}}{\Gamma}$$

公式中:

$\bar{X}$ ——加标样品测定平均值;

$X_i^0$ ——样品真实含量测定值;

$X_i$ ——加标样品测定值;

$\Gamma$ ——加标量;

$N$ ——重复测定次数。

按上式计算不同断面样品回收率与精密度,结果见表 1。

不同断面底泥沉积物加标回收率均在 91%~99% 之间,相对标准偏差均小于 10%。证明本文建立的五氯酚和六氯苯同时测定方法准确度和精密度高,方法可行。

## 2.4 方法检出限试验

参照 US EPA 检出限的方法<sup>[14]</sup>,即

$$MDL = s \times t(n-1, 1-\alpha=0.99)$$

式中  $s$ ——试验的标准偏差;

$n$ ——重复试验次数;

$t(n-1, 1-\alpha=0.99)$ ——自由度为  $n-1$ ,置信度为 99% 的 students- $t$  值。

取底泥沉积物样品于 300 °C 烘干 10 h 制备空白样品,经测定表明具有较小的背景值,符合空白样品的需要。重复测定 7 个空白基质加标样品,实验结果列于表 2。

## 2.5 PCP 与 HCB 在底泥沉积物剖面的纵向分布特征

按实验方法测试万年桥和东沽采样点柱状样品,不同深度底泥沉积物中 PCP、HCB 含量与 TOC 关系曲线如图 4 所示。从图 4 可看出底泥沉积物剖面上的变化特征是:PCP 和 HCB 含量

表 1 采样断面五氯酚、六氯苯回收率与精密度

Table 1 Recoveries and precisions of the sampling sediments analyses for PCP and HCB

采样断面名称	五氯酚 PCP			
	测定次数 $N$	加入量 $\Gamma$ (干重)/( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	回收率 $R/\%$	相对标准偏差 $RSD/\%$
	Times	Amount spiked	Recovery	Relative standard deviation
马厂减桥	5	40	91.8	9.86
盐厂实验场	5	40	96.3	6.56
铁矛桥	5	40	98.1	4.74
万年桥	5	40	94.8	4.23
东沽出海口	5	40	93.9	5.13
采样断面名称	六氯苯 HCB			
	测定次数 $N$	加入量 $\Gamma$ (干重)/( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	回收率 $R/\%$	相对标准偏差 $RSD/\%$
	Times	Amount spiked	Recovery	Relative standard deviation
马厂减桥	5	50	96.3	2.13
盐厂实验场	5	50	95.8	4.56
铁矛桥	5	50	94.2	3.52
万年桥	5	50	96.5	3.26
东沽出海口	5	40	96.2	7.78

表 2 方法检出限

Table 2 Method detection limits

化合物 Compound	空白基质加标浓度(干重)							标准偏差 $s$ Standard deviation	方法检出限(干重)MDL Method detection limits /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )
	Blank spiked amount / ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )								
	1	2	3	4	5	6	7		
五氯酚 PCP	1.01	1.02	1.01	1.00	1.02	1.02	1.00	0.012 4	0.038 3
六氯苯 HCB	2.01	2.02	2.03	2.01	2.02	2.01	2.00	0.017 6	0.053 2

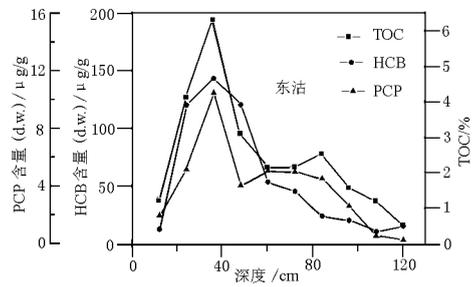
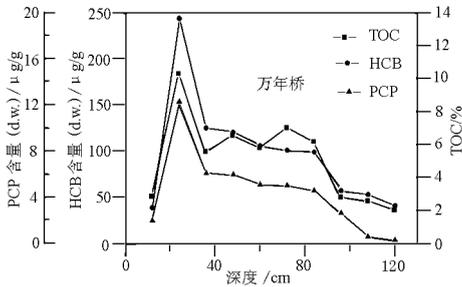


图 4 取样点底泥沉积物剖面 PCP、HCB 含量与 TOC 的分布特征

Fig. 4 Vertical distribution of PCP &amp; HCB and TOC for the sampling sites

峰值位于 10~40 cm 次表层底泥中,干重分别达到 243.201  $\mu\text{g/g}$  和 12.21  $\mu\text{g/g}$ ,随着剖面的加深,PCP 和 HCB 含量逐渐减少。剖面 48 cm 以下,PCP 和 HCB 的含量变化很小。TOC 在剖面中的分布规律与 PCP 和 HCB 一致。PCP 和 HCB 含量和总有机碳(TOC)含量之间有显著的相关性,计算结果显示相关系数  $\gamma^2 = 0.84 \sim 0.96 (p < 0.01)$ ,表明采样点中 TOC 影响着 PCP 和 HCB 在底泥沉积物剖面中的向下迁移。

HCB 是非极性疏水组分,较容易吸附到土壤中的有机碳颗粒上<sup>[15]</sup>。当 HCB 吸附到这些可溶的有机物或有机胶体上时,这部分 HCB 就会与可溶性的有机物一起发生迁移,这就大大提高了 HCB 向下迁移的能力。而 PCP 是极性疏水性较差的组分,会随着河流发生淋溶或扩散。河流水体的扰动引起的生物扰动和底泥颗粒随水向下迁移促进了 PCP 的向下迁移活动。因此,TOC 可能是 PCP 和 HCB 在底泥沉积物中向下迁移的一个重要载体。

### 3 结 论

采用超声波萃取(ultrasonic wave extraction)/乙酸酐衍生化(acetyl derivation)/佛罗里硅土固相萃取土净化(Florisil SPE cleanup)/气相色谱-质谱法(GC/MS)测定河流底泥沉积物中五氯酚和六氯苯,具有操作简单,准确度和精密度高,检出限低的特点,适合于河流底泥沉积物中痕量五氯酚和六氯苯的同时测定。

#### 参考文献:

- [1] 联合国环境规划署. 关于对某些持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约[Z]. 斯德哥尔摩:联合国环境规划署,2001.
- [2] 余 刚,黄 俊,张彭义. 持久性有机污染物:倍受

关注的全球性环境问题[J]. 环境保护,2001,4:37-39.

- [3] van der Pluijm G, van Beek E, Löfwik C, et al. Bisphosphonates Inhibit the Adhesion of Breast Cancer Cells to Bone in Vitro [J]. Bone, 1995, 17 (6): 617.
- [4] Tasanen K, Hämäläinen E R, Oikarinen A. Measurement of Collagen mRNA Levels in Skin Biopsies by Quantitative PCR [J]. Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology, 1995, 5: 137-138.
- [5] Michielsen, Carola P P C, Bloksma N, et al. Hexachlorobenzene-Induced Eosinophilic and Granulomatous Lung Inflammation Is Associated with in Vivo Airways Hyperresponsiveness in the Brown Norway Rat [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2001, 172(1): 11-20.
- [6] Andrea S R, Spinelli F, Ferramola de Sancovich AM, et al. Effect of in Vivo administered Hexachlorobenzene on Epidermal Growth Factor Receptor Levels, Protein Tyrosine Kinase Activity, and Phosphotyrosine Content in Rat Liver [J]. Biochemical Pharmacology, 2003, 65 (9): 1 495-1 506.
- [7] Savinova T N, Poldar A, Gabrielsen G W, et al. Chlorinated Hydrocarbons in Seabirds from the Barents Sea Area [J]. Science of the Total Environment, 1995, 160-161:497-504.
- [8] Cochón, Adriana C, González, et al. Effects of the Porphyrinogenic Compounds Hexachlorobenzene and 3,5-diethoxycarbonyl-1,4-dihydrocolidine on Polyamine Metabolism [J]. Toxicology, 2002, 176(3): 209-219.

(下转第 89 页)

- 1 201A-1 209A.
- [4] Myung S, Lee Y J, Moon M H, et al. Development of High-Sensitivity Ion Trap Ion Mobility Spectrometry Time-of-flight Techniques; A High-throughput Nano-LC-IMS-TOF Separation of Peptides Arising from a Drosophila Protein Extract [J]. *Anal Chem*, 2003, 75: 5 137-5 145.
- [5] Beegle L W, Kanik I, Matz L, et al. Electrospray Ionization High-Resolution Ion Mobility Spectrometry for the Detection of Organic Compounds, 1. Amino Acids[J]. *Anal Chem*. 2001, 73: 3 028-3 034.
- [6] Revercomb H E, Mason E A. Theory of Plasma Chromatography/Gaseous Electrophoresis. *Anal Chem*, 1975, 47: 970-983.
- [7] Katritzky A R, Maran U, Lobanov V S, et al. Structurally Diverse Quantitative Structure-Property Relationship Correlations of Technologically Relevant Physical Properties [J]. *J Chem Inf Comput Sci*, 2000, 40: 1-18.
- [8] Hansch C; Hoekman D, Leo A, et al. Cheminformatics: Comparative QSAR at the Interface between Chemistry and Biology [J]. *Chem Rev*, 2002, 102: 783-812.
- [9] Pauling L. The Nature of Chemical Bond IV. Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms[J]. *J Am Chem Soc*, 1932, 54: 3 570-3 582.
- [10] Mosier P D, Counterman A E, Jurs P C, et al. Prediction of Peptide ion Collision Cross Sections from Topological Molecular Structure and Amino Acid Parameters [J]. *Anal Chem*, 2002, 74: 1 360-1 370.
- [11] Wold S. Cross-validation Estimation of the Number of Components in Factor and Principal Components Models [J]. *Technometrics*, 1978, 20: 897-903.
- [12] Golbraikh A, Tropsha A. Beware of  $q^2$  ! [J]. *J Mol Graphics Mod*, 2002, 20: 269-276.
- [13] Tropsha A, Gramatica P, Gombar V K. The Importance of being Earnest: Validation is the Absolute Essential for Successful Application and Interpretation of QSPR Models [J]. *QSAR Comb Sci*, 2003, 22: 69-77.
- [14] Gramatica P, Pilutti P, Papa E. Validated QSAR Prediction of OH Tropospheric Degradation of VOCs: Splitting into Training-test Sets and Consensus Modeling [J]. *J Chem Inf Comput Sci*, 2004, 44: 1 794-1 802.

=====  
 (上接第 83 页)

- [9] Carlsson A. The Dopamine and Glutamate Hypotheses of Schizophrenia - Therapeutic Implications of an Integrated View [J]. *European Neuropsychopharmacology*, 1995, 5(3): 160.
- [10] Weinbach E C. The Effect of Pentachlorophenol on Oxidative Phosphorylation [J]. *J Biol Chem*, 1954, 210:545-550.
- [11] 常 浩,金泰虞. 五氯酚的内分泌干扰作用研究进展[J]. *环境与健康杂志*,2002,19(3):279-281.
- [12] 万大娟,李顺义,舒月红,等. 超声波法提取土壤样品中 1-2-4 三氯苯和 GC 测定[J]. *辽宁城乡环境科技*,2005,17(2):102-104.
- [13] Becker R, Buge H G, Win T. Determination of Pentachlorophenol (PCP) in Waste Wood- method Comparison by a Collaborative Trial [J]. *Chemosphere*, 2002, 47: 1 001-1 006.
- [14] Munch J W. Method 508.1 Gas Determination of Chlorinated Pesticides, Herbicides and Organohalides by Liquid-solid Extraction and Electron Capture Chromatography [Z]. U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Ohio 45268, 1995.
- [15] Iwata H, Tanabe S, Sakai N, et al. Persistent Organochlorine Residues in Sediments From the Chukchi Sea, Bering Sea and Gulf of Alaska [J]. *Oceanographic Literature Review*, 2002, 47: 1 001-1 006.