

快速溶剂萃取-气相色谱-质谱联用法 测定北京市玉渊潭沉积物中酞酸酯*

本研究使用快速溶剂萃取、佛罗里硅土净化和气相色谱-质谱检测，建立了沉积物中酞酸酯的检测方法，并运用建立的方法测定了北京市玉渊潭表层沉积物中酞酸酯含量，研究其时空分布状况。

1 样品的采集和样品处理

于 2005 年 10 月，以抓斗采泥器采集北京市玉渊潭 5 个表层沉积物样品（0—20 cm），样品采集后，保存于干净的铝盒中，立即送回实验室 - 20℃ 保存。

沉积物在室温下风干 24 h，称取 20 g 沉积物样品与适量的硅藻土混匀，直到呈松散粉末状，然后用丙酮和二氯甲烷（1:1 V/V）对样品进行快速溶剂萃取，萃取前加入回收率指示物邻苯二甲酸苄酯（ $5\mu\text{l} \times 10\mu\text{g} \cdot \text{m l}^{-1}$ ），将萃取液旋转蒸发到 1—2 ml，加入 10 ml 正己烷进行溶剂置换，再旋转蒸发到 1—2 ml 待净化。用 40 ml 正己烷淋洗佛罗铝硅土柱（顶部有约 1 g 无水硫酸钠用于除水），将待净化液过净化柱，再用 40 ml 正己烷淋洗，接着用 100 ml 的正己烷和乙醚混合溶剂（4:1 V/V）淋洗，接收这部分淋洗液。淋洗液旋转蒸发到 1—2 ml，用柔和氮气浓缩到 0.7 ml 左右，加入内标，定容到 1 ml 待测定。

美国 Dionex 公司 ASE-300 型快速溶剂萃取仪。酞酸酯萃取条件：炉温：100℃；压力 10.3M；静态时间：5 min；氮气吹扫：60 s；静态循环：1 次。

美国 Agilent 气相色谱（6890）-质谱（5973N）联用仪，色谱柱为 DB-5M S（30 m × 0.25 mm × 0.25 μm，J&W Scientific），载气为高纯氮气，流速为 $1.0\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ，进样口温度 250℃。升温程序：起始温度 50℃，保留 2 min，以 $25^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度升到 150℃，接着以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 240℃，保留 1 min，然后以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 280℃，保留 3 min。进样量 1 μl。进样方式：无分流进样。

2 酞酸酯分析

标样中 7 种目标化合物，内标（苯甲酸苯甲酯）和回收率指示物（邻苯二甲酸苄酯）在本文仪器条件下峰形较好，能得到较好的分离。为了提高仪器分析的灵敏度，采用选择性离子扫描（SIM）定量分析方式，各目标化合物的保留时间和定量离子见表 1。

表 1 目标化合物、内标和回收率指示物保留时间和定量离子

化合物名称	保留时间 /min	定量离子	化合物名称	保留时间 /min	定量离子
邻苯二甲酸二甲酯	8.76	163 77 194	己二酸二（2-乙基己基）酯	17.75	149 91 206
邻苯二甲酸二乙酯	9.99	149 177	邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	19.55	129 57 70
苯甲酸苯甲酯（内标）	11.69	149	邻苯二甲酸苄酯（回收率指示物）	19.66	149 167
邻苯二甲酸二正丁酯	13.47	105 91 77	邻苯二甲酸二正辛酯	21.85	225 77 149
邻苯二甲酸丁酯苯酯	17.34	149 150			

对酞酸酯的定量采用了 5 个浓度系列： $0.5\mu\text{g} \cdot \text{m l}^{-1}$ ， $1.0\mu\text{g} \cdot \text{m l}^{-1}$ ， $2.0\mu\text{g} \cdot \text{m l}^{-1}$ ， $5.0\mu\text{g} \cdot \text{m l}^{-1}$ 和 $10.0\mu\text{g} \cdot \text{m l}^{-1}$ 。混合标样中 7 种化合物在此范围内有较好的线性关系，曲线拟合度（ R^2 ）> 0.992。

3 仪器检测限和方法检测限

测定标线范围内某个浓度的标准样品，以信噪比的 3 倍作为仪器检测限。6 种酞酸酯和己二酸二（2-乙基己基）酯为 0.35—8.56 pg。

向沉积物基质中添加酞酸酯混合标样，使基质中污染物的浓度为 $100\text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，按照样品处理方法进行分析，平行 6 次，计算方法的检测限。计算公式如下： $\text{MDL} = 3.36S$ （ $n = 6$ ），其中 S 为标准偏差； n 为测定次数；置信水平 99%。6 种酞酸酯和己二酸二（2-乙基己基）酯的方法检测限为 2.5—90.8 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯的检测限最高为 $90.8\text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

4 回收率实验

表 2 列出了空白加标和基质加标（基质加标水平为 $0.5\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ）的实验结果。空白加标中目标化合物的回收率

2006 年 5 月 30 日收稿。

* 科技部基础性和社会工艺研究专项（2003DIB7J065）。* * 通讯联系人。

为 85.0%—108.9%，标准偏差为 1.4%—9.4%；基质加标中目标化合物的回收率为 76.4%—96.6%，相对标准偏差为 3.5%—17.4%。空白加标和基质加标的回收率为 76.4%—108.9%，相对标准偏差为 1.4%—17.4%，说明此方法适合于测定沉积物中酞酸酯。

表 2 空白加标和基质加标的回收率(%)和相对标准偏差(%)

化合物	空白加标 (n=3)		基质加标 (n=6)		化合物	空白加标 (n=3)		基质加标 (n=6)	
	回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差		回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差
邻苯二甲酸二甲酯	80.5	7.7	82.4	5.4	己二酸二(2-乙基己基)酯	108.9	3.6	92.9	4.6
邻苯二甲酸二乙酯	100.7	9.4	80.7	6.7	邻苯二甲二(2-乙基己基)酯	91.1	1.7	84.1	12.1
邻苯二甲酸二正丁酯	105.2	2.5	88.6	3.5	邻苯二甲酸二正辛酯	86.9	4.9	76.4	17.4
邻苯二甲酸丁酯苯酯	89.6	1.4	96.6	10.0					

5 玉渊潭表层沉积物中酞酸酯的分布

选取了北京市玉渊潭中 5 个表层沉积物进行酞酸酯分析，其中第一点为玉渊潭入水口处，第二点为玉渊潭西湖中央处，第三点为玉渊潭东西湖连接处，第四点为玉渊潭东湖中央处，第五点为玉渊潭出水处。表 3 列出了玉渊潭底泥中 6 种美国环境保护总署中需要检测的酞酸酯和己二酸二(2-乙基己基)酯的含量。酞酸酯和己二酸二(2-乙基己基)酯的总量在 757.2—1595.7 ng•g⁻¹ 之间，平均为 1203.7 ng•g⁻¹。沉积物中最高的酯类为邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯，两种酯类平均占总量的 61.3%，这除了与酞酸酯的生物降解性随烷基链含碳数的增加而降低外，与其大量使用也密切相关。在采集的 5 点中，第三点和第五点的酯类含量最高，分别为 1595.7 ng•g⁻¹ 和 1548.1 ng•g⁻¹。玉渊潭沉积物中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的含量与瑞典(150—62800 ng•g⁻¹)和荷兰(100—70000 ng•g⁻¹)的数据相比并不高；但高于墨西哥海湾(6.6 ng•g⁻¹)的平均含量。沉积物中邻苯二甲酸二正丁酯的含量与英国(70—450 ng•g⁻¹)和德国(90—300 ng•g⁻¹)的一些河流中沉积物中的数据相当。

表 3 玉渊潭表层沉积物中酞酸酯含量 (ng•g⁻¹)

化合物	第一点	第二点	第三点	第四点	第五点	平均含量	最小值	最大值
邻苯二甲酸二甲酯	70.5	64.6	94.1	51.8	67.5	69.7	51.8	94.1
邻苯二甲酸二乙酯	141.5	240.6	270.1	176.4	208.1	207.3	141.5	270.1
邻苯二甲酸二正丁酯	228.8	320.8	488.9	302.4	318.8	331.9	228.8	488.9
邻苯二甲酸丁酯苯酯	12.9	28.4	18.5	16.4	41.7	23.6	12.9	41.7
己二酸二(2-乙基己基)酯	38.1	100.1	108.3	96.7	115.6	91.8	38.1	115.6
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	198.8	271.1	543.1	299.8	716.3	405.8	198.8	543.1
邻苯二甲酸二正辛酯	66.6	75.9	72.7	72.9	80.1	73.6	66.6	80.1
总量	757.2	860.9	1595.7	1016.4	1548.1	1203.7	—	—

综上所述，运用加速溶剂萃取，佛罗铝硅土柱净化和气相色谱-质谱检测沉积物中的酞酸酯。其回收率为 76.4%—108.9%，相对标准偏差为 1.4%—17.4%，方法检测限为 2.5—90.8 ng•g⁻¹，将该方法用于测定北京市玉渊潭沉积物中的酞酸酯。总量在 757.2 ng•g⁻¹—1595.7 ng•g⁻¹ 之间，平均为 1203.7 ng•g⁻¹。沉积物中最高的酯类为邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯，两种酯类平均占总量的 61.3%。由于沉积物中酞酸酯的累积系数较高，对水体的影响具有持久性和生物蓄积性，其对水体生态系统的污染不容忽视。

童宝锋^{1,2} 刘玲花^{2,*} 刘晓茹² 高继军² 周怀东² 朱端卫¹ 供稿

(1 华中农业大学资源与环境学院, 武汉, 430070 2 中国水利水电科学研究院水环境研究所, 北京, 100038)