

# 超声辅助碱解消除沉积物样品多氯联苯检测中 有机氯农药的干扰\*

段晓勇 李先国\*\* 李艳霞 唐旭利

(中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛, 266100)

**摘要** 将超声辅助碱液分解杂质与溶剂萃取相结合,建立了一种快速高效净化、萃取沉积物中多氯联苯(PCBs)的气相色谱分析方法.超声辅助条件下,在 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH甲醇溶液中超声10 min,利用NaOH甲醇溶液的碱解作用即可使有机氯农药(OCPs)完全分解,在利用有机溶剂萃取沉积物中PCBs的同时消除OCPs等干扰.在优化的实验条件下,PCBs各单体的回收率在72.1%—113.7%,相对标准偏差在0.4%—6.3% ( $n=6$ )之间.气相色谱图显示,碱解净化后杂质含量显著减少,基线得以明显改善,能满足定性定量检测的要求.利用建立的方法测定了长江口以南海域表层沉积物中PCBs的含量及其分布,24种PCBs的总含量在 $39.7\text{—}493.4\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,总体上表现为近岸含量较高,同时自长江口沿闽浙沿岸自北向南呈现增高趋势.

**关键词** 超声辅助碱解净化,多氯联苯,有机氯农药,气相色谱.

由于较高的脂溶性和持久性等特点,多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)对环境 and 生物体具有极大毒性<sup>[1]</sup>,是持久性有机污染物(POPs)研究的热点之一.环境介质中PCBs的含量极低且存在大量干扰物质(如有机农药、色素、脂类等),萃取后样品的净化成为PCBs检测的关键.有机氯农药(Organochlorine pesticides, OCPs)因与PCBs性质相似,对PCBs检测的干扰最为严重<sup>[2]</sup>,因此OCPs干扰的消除成为样品净化的难点.

对沉积物中PCBs的检测,目前样品净化一般采用浓硫酸或碱液洗涤、凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography, GPC)净化<sup>[3]</sup>等,再结合多层复合硅胶柱层析净化来消除干扰,此方法能够消除大多数的干扰物,也能部分消除OCPs干扰.但浓硫酸洗涤会导致PCBs的回收率偏低,GPC净化成本也较高,多层复合硅胶柱净化则需耗费大量的溶剂且耗时,不利于大量样品的检测.另外针对DDT的干扰,曾有研究者采用10%的 $\text{AgNO}_3$ 硅胶使其分解<sup>[4]</sup>,但 $\text{AgNO}_3$ 硅胶不仅成本较高,改性过程的操作也较复杂,因而实际应用较少.

与酸洗样品相比较,碱液处理样品消除干扰的效果更好.EPA方法1668<sup>[5]</sup>推荐使用 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH水溶液洗涤萃取液,以消除色素等的干扰(无法消除OCPs).GB13015—91<sup>[6]</sup>推荐使用水蒸汽蒸馏萃取,利用KOH水溶液加热回流,达到同时消除OCPs和萃取的目的,但由于加热时间过长、装置复杂,较难推广,且PCBs回收率也不理想.

本方法利用NaOH-甲醇溶液作为碱解介质,在超声辅助条件下使OCPs等干扰物在强碱性溶液中分解,再结合溶剂萃取沉积物中的PCBs,达到同时净化和萃取的目的,解决了硅胶柱层析不能完全消除OCPs干扰的难题.该方法操作简单、成本低且回收率稳定,可满足大批量样品检测的需求.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

使用Agilent 6890A气相色谱仪-微池电子捕获检测器对样品进行检测.

24种PCB标准物质:PCB5、18、28、31、44、52、66、77、87、101、110、112、118、138、141、151、153、155、

2011年12月18日收稿.

\* 国家重点基础研究发展计划(973计划,2010CB428901)资助.

\*\* 通讯联系人, Tel:0532-66782215; E-mail:lixg@ouc.edu.cn

170、180、183、187、198、206(数字为 IUPAC 编号),以及回收率内标:2,4,5,6-四氯间二甲苯(TCMX)和 PCB209,均购自 Accustandard(美国).

定量内标五氯硝基苯(PCNB)和有机氯农药标准: $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\delta$ -HCH(六六六)、 $\gamma$ -HCH(林丹)、2,4'-DDT、4,4'-DDT 均购自 Dr. Ehrenstorfer-Schäfers 公司(德国).

## 1.2 样品采集及处理

### 1.2.1 样品采集

于 2010 年 3 月搭载藻华 973(资助号:2010CB428701)航次,在长江口以南海域用箱式采泥器采样,站位如图 1 所示.取表层 2 cm 沉积物,锡纸包裹,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  冷冻保存,运回实验室处理、分析.

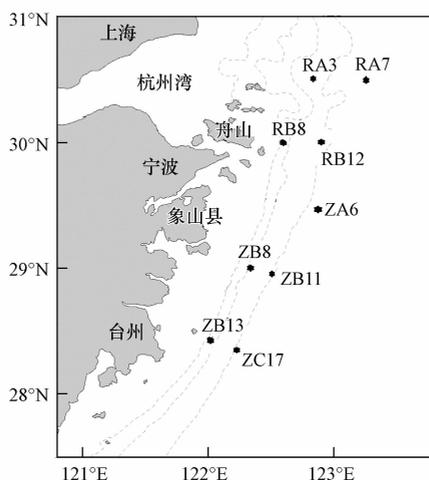


图 1 采样区域示意图

Fig. 1 Illustration of the sampling sites

### 1.2.2 样品前处理

样品除去树叶、贝壳等后冷冻干燥,研磨过 80 目筛备用.

空白基质:冻干后的表层沉积物用正己烷-丙酮混合溶剂(1:1, V:V)洗涤至无 PCBs 检出,且杂质含量较少,再在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  烘干,作为空白基质备用.

超声辅助碱解萃取:准确称取 10.0 g 沉积物,加入回收率内标 TCMX 和 PCB209、30 mL NaOH 甲醇溶液( $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),混匀后超声 20 min. 然后加入一定量的水,盐酸中和;再加入 40 mL 正己烷,漩涡混合 1 min,离心,分离出正己烷相,经旋转蒸发浓缩至约 2 mL,然后柱层析净化.

超声萃取:作为比较,准确称取 10.0 g 沉积物,加入 TCMX 和 PCB209、铜粉、20 mL 正己烷-丙酮混合溶剂(1:1, V:V),超声萃取 20 min,离心分离后取液相;重复萃取 3 次,合并萃取液,旋转蒸发浓缩至约 2 mL,加入约 10 mL 正己烷,继续浓缩至约 2 mL,达到溶剂置换(除去丙酮)的目的,然后柱层析净化.

### 1.2.3 柱层析净化

选用 ID 1.5 cm  $\times$  L 30 cm 玻璃层析柱,正己烷湿法装柱.层析柱自上而下依次为 2.0 g 无水硫酸钠、7.0 g 活化硅胶(活化过程参考文献[5]).将浓缩后的萃取液转入层析柱顶端,50 mL 正己烷一次洗脱.洗脱液经旋蒸浓缩至约 1 mL,再经氮吹浓缩至近干,加入定量内标 PCNB,异辛烷定容,然后进样分析.

## 1.3 色谱分析

DB-5MS(UI)毛细管柱(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ),色谱条件及定量方法参考文献[4].

## 2 结果与讨论

### 2.1 碱液及超声时间对 OCPs 去除效果的影响

比较了不同浓度的 NaOH 甲醇溶液和水溶液对 OCPs 去除效果的影响.将 24 种 PCBs 和 6 种 OCPs

各 10.0 ng 直接加入 30 mL 碱液中,超声一定时间后加入 30 mL 水,40 mL 正己烷萃取.萃取液经分离,水洗至中性,浓缩定容进样检测.

实验结果表明,所用 6 种 OCPs 中 2,4'-DDT 分解最慢,下面仅以其为例进行讨论.如图 2 所示,2,4'-DDT 的去除率随碱液浓度升高和超声时间延长而提高,且相同条件下在 NaOH 甲醇溶液中去除率明显高于水溶液中的.2.0 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 甲醇溶液中超声 10 min 即可完全去除 2,4'-DDT;但在 NaOH 水溶液中,即使浓度达到 7.0 mol·L<sup>-1</sup>,超声 30 min 时 2,4'-DDT 仍有 7.2% 残留.

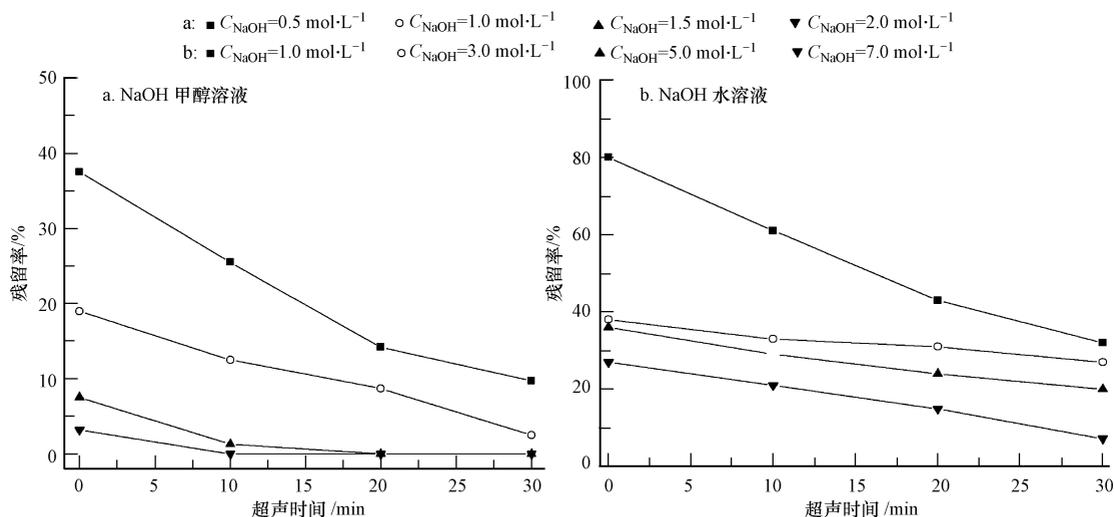


图 2 碱性溶液中 2,4'-DDT 残留量随超声时间的变化趋势

Fig. 2 The variation of 2,4'-DDT residual content with ultrasonification time in alkaline solution

据文献报道<sup>[4]</sup>,AgNO<sub>3</sub>改性硅胶对 HCH 及 DDT 有较好的去除效果,但始终无法完全去除(残留 1.8%—8.2%).由此可见,就 PCBs 检测过程中 OCPs 干扰的消除来说,NaOH 甲醇溶液的净化效果明显优于 AgNO<sub>3</sub>改性硅胶.

考虑到实际样品基质复杂,且共存杂质较多,选择超声处理 20 min,以达到完全去除 OCPs 干扰的目的.

## 2.2 碱解对 PCBs 回收率的影响

在甲醇溶液中超声 20 min,PCBs 各单体的回收率在 64.6%—95.4% 之间,随单体不同有所差异,但没有因 NaOH 浓度的不同而发生显著变化(图 3a),TCMX 回收率在 69.1%—77.9% 之间.而在 NaOH 水溶液中 PCBs 回收率则随碱浓度增加而明显降低(图 3b),可能是在高浓度的碱液中,随碱浓度的增高和超声时间延长,导致部分 PCBs 分解<sup>[5]</sup>,回收率偏低.

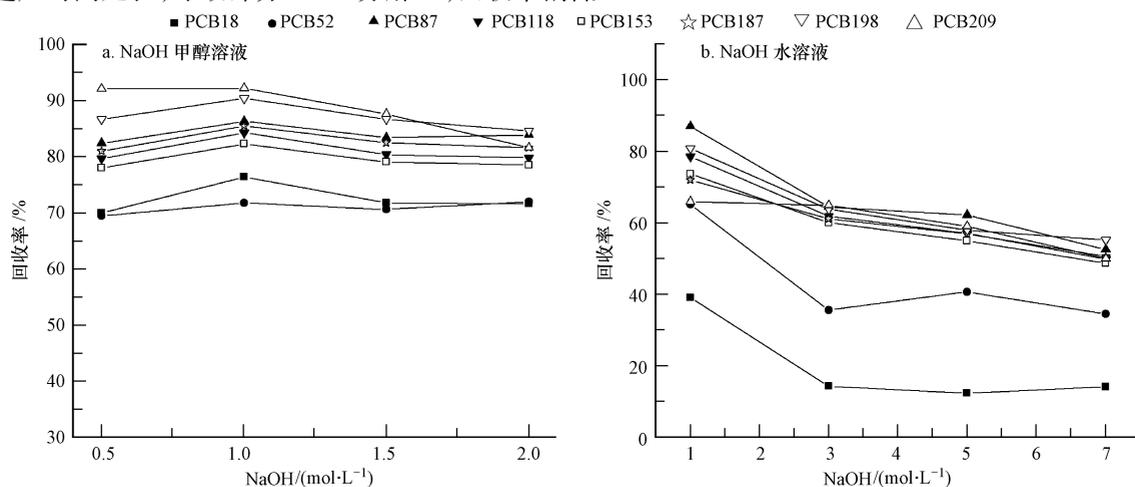


图 3 不同浓度的碱液中超声 20 min 时 PCBs 部分单体的回收率

Fig. 3 Recoveries of PCB congeners treated in alkaline solution by 20 minutes ultrasonification

同时,自碱液中萃取 PCBs 后,萃取液中残留的碱需要水洗除去,多次水洗一定程度上降低了回收率.实验结果表明,向碱解液中加水,加盐酸中和后再用正己烷萃取,免除水洗除碱的操作,PCBs 各单体回收率可以提高 1.2%—7.1%.

上述过程中采用碱液中直接添加目标物,忽略了基质对回收率的影响.作为比较,取 10.0 g (PCBs 及 OCPs 各单体含量为  $1.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 加标沉积物,在不同浓度各碱液中分别超声 10 min. 经过上述同样操作后,与碱液中直接添加目标物时各单体的回收率进行对比.结果表明 NaOH 甲醇溶液中两种目标物添加方式未导致各单体回收率出现显著差别,但在 NaOH 水溶液中使用加标沉积物进行实验时导致 PCBs 各单体回收率较碱液直接添加偏低(2.1%—20.7%),而 OCPs 各单体残留稍有增加.

由此可见,在 NaOH 甲醇溶液中沉积物的基质效应可以忽略,但在水溶液中影响较大.可能是因在甲醇溶液中吸附在沉积物表面的 PCBs 及 OCPs 能够在甲醇的作用下完全释放到溶液中,但是水溶液对 PCBs、OCPs 等溶解能力较差,难以使有机物在短时间内释放到水溶液中,因而趋向于吸附在基质表面,从而导致 PCBs 萃取效率降低,OCPs 等主要处于吸附态未与碱液充分作用,使 OCPs 的去除效率降低,对有机质含量较高的实际样品这种基质效应可能更加明显.

### 2.3 加水量对 PCBs 回收率的影响

研究发现,直接从甲醇碱解液萃取 PCBs,回收率偏低,主要是因为甲醇和正己烷有一定程度的互溶.通过向甲醇溶液中加入水可以降低溶剂互溶,提高正己烷萃取效率.在  $30 \text{ mL } 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 甲醇溶液中直接加入 24 种 PCBs 单体各 10.0 ng,超声 20 min,再向碱液中加水、盐酸中和、正己烷萃取.PCBs 回收率随加水量的变化如图 4 所示.

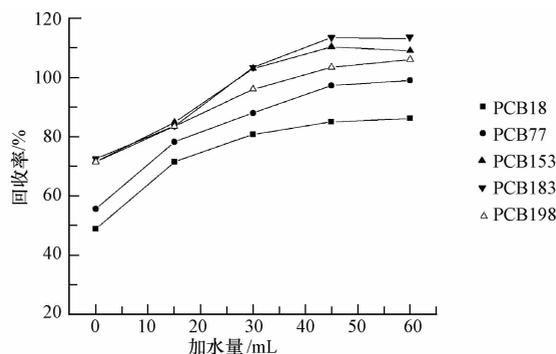


图 4 PCBs 部分单体回收率随加水量的变化

Fig. 4 The variation of recoveries of PCB congeners with volume of water addition

可以看到,随加水量增加,PCBs 回收率开始时明显增加;加水超过 45 mL 后,PCBs 各单体回收率变化不大,因单体不同回收率稳定在 72.1%—113.7% 之间,相对标准偏差在 0.4%—6.3% ( $n=6$ ) 之间,完全满足定量检测的要求.优于或达到了 GPC<sup>[3]</sup>、AgNO<sub>3</sub> 改性硅胶<sup>[4]</sup> 等高成本净化方法同样的效果.

基于以上结果,选择  $30 \text{ mL } 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 甲醇溶液作为碱解介质,超声 20 min 去除 OCPs 等杂质;然后加水 45 mL,盐酸中和,再用 40 mL 正己烷涡旋 1 min 萃取,即可达到萃取 PCBs 同时完全消除 OCPs 等干扰的目的.

### 2.4 超声碱解净化效果

准确称取 10.0 g 空白基质,加入 PCBs 及 OCPs 单体各 10.0 ng,选择上述最优条件进行超声碱解萃取,萃取液经柱层析净化后进样检测,考察样品的净化效果,同时与常规超声萃取进行了对比.结果见图 5.由图 5 可见,经超声碱解净化,2,4'-DDT 等峰消失,PCB 与 OCP 共流出峰峰高显著降低,杂质含量显著减少,色谱图基线也得到明显改善.两种方法中各 PCBs 单体的回收率均无显著差别,在 70.2%—105.3% 范围内,TCMX 回收率在 67.9%—79.3% 之间.

### 2.5 实际样品检测

利用所建立的方法对长江口邻近海域表层沉积物进行了检测,同时与 EPA 方法 1668<sup>[5]</sup> 多层复合硅胶柱层析净化法进行了对比,样品经超声萃取、浓硫酸洗至无色、再经柱层析(层析柱自下而上依次为 1.0 g 活化硅胶,4.0 g 33% 碱性硅胶,1.0 g 活化硅胶,8.0 g 40% 酸性硅胶,2.0 g 活化硅胶,4.0 g 无水

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). 样品 ZC17 的气相色谱图见图 6.

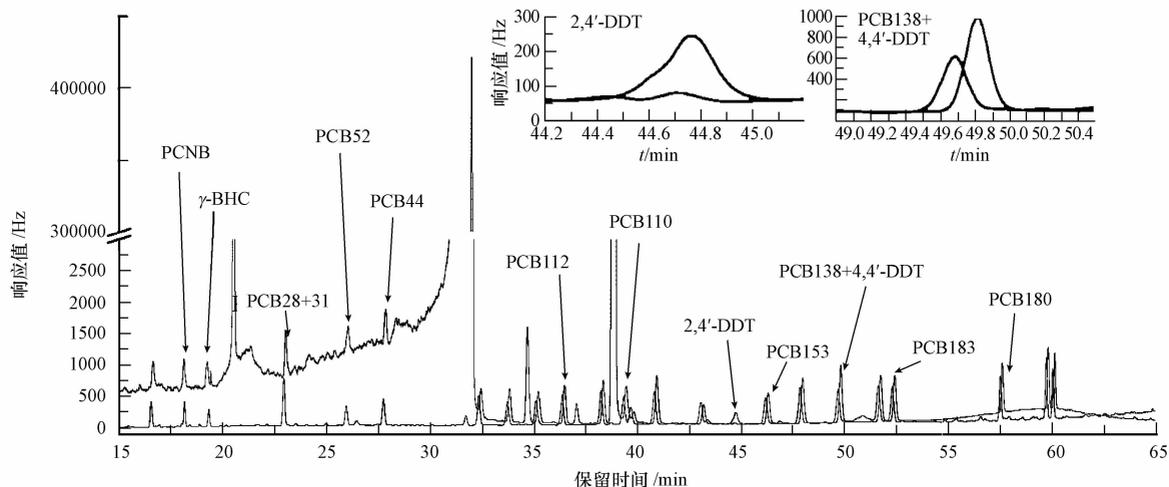


图 5 空白基质加标超声萃取与超声碱解萃取净化效果对比(仅标示几种典型 PCBs 和 OCPs)

Fig. 5 Comparison of purification effect of standard-spiked blank matrix between different pretreatment methods

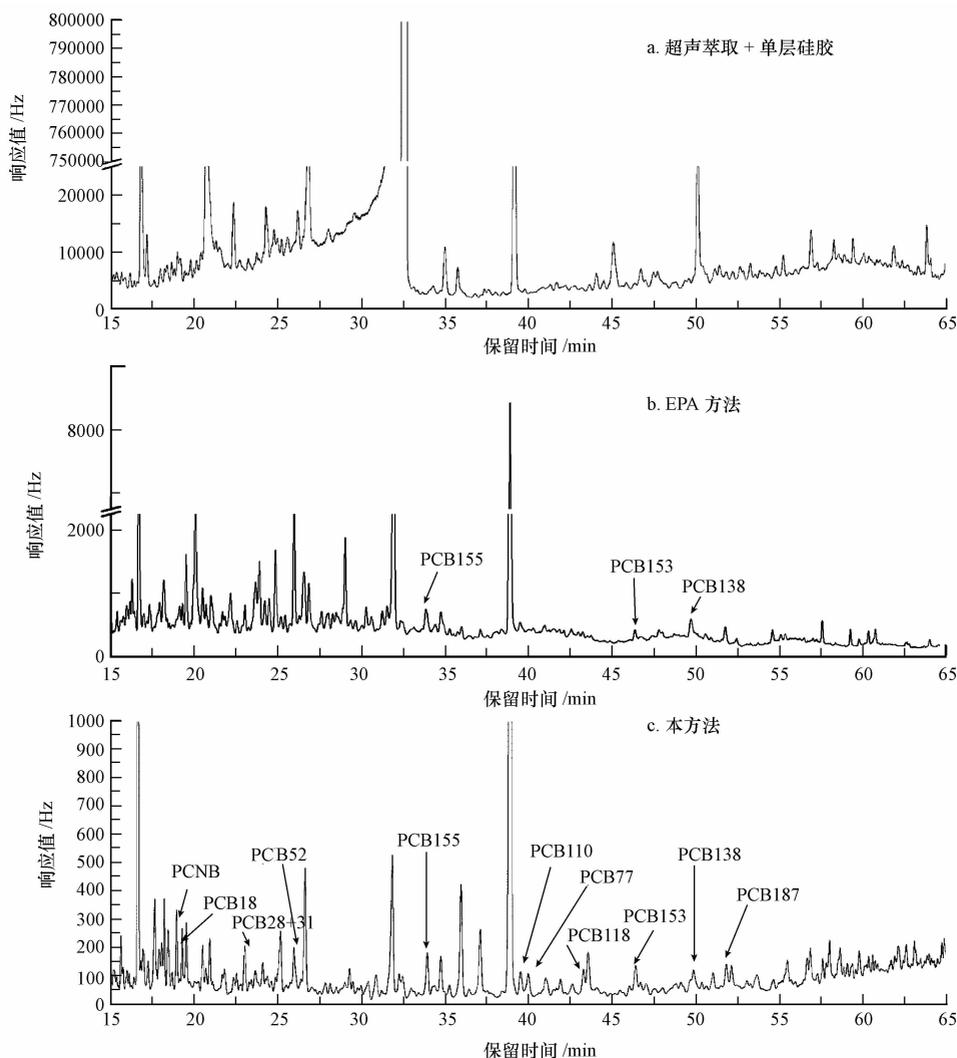


图 6 实际样品不同前处理方法净化效果对比

Fig. 6 Comparison of purification effect of real samples between different pretreatment methods

可以看到,常规超声萃取结合单层硅胶柱层析净化的效果很差,基线漂移严重,且目标峰完全被杂质峰掩盖(图 6a);经 EPA 方法净化后,基线得到显著改善,高温部分杂质含量显著减少,但是相对环境中痕量 PCBs 定性、定量检测基线仍然过高,大部分目标物峰被掩盖(图 6b),且在实验中发现当使用 EPA 方法中多层复合硅胶柱净化时,净化效果受硅胶柱装填以及淋洗速度影响较大,重现性较差. 而经过超声碱解萃取,再结合硅胶柱层析净化,杂质含量显著减少,基线降低(图 6c),典型 PCBs 单体出峰明显,净化效果受柱层析影响较小,稳定性好. 在所有样品检测中,PCB209 回收率 84.1%—99.4%,TCMX 回收率 72.0%—84.7%,完全满足定量检测要求.

从表 1 可知,24 种 PCBs 的总含量在 39.7—493.4  $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 各站位中 PCBs 以低氯取代的 PCB52、PCB28 + 31 为主,与我国工业合成 PCBs 以低氯取代为主的特征相吻合. 所检测的样品中除 RB8 站位以外,其余样品均以 PCB52 为主,与长江口潮滩表层沉积物中以 PCB52 累积为主<sup>[7]</sup>的特征相符合,因此推测该区域 PCBs 主要受长江的影响,但 RB8 站位有较多的 PCB28 输入,可能是因该站位离岸较近,受当地人为活动<sup>[8]</sup>影响较大. 测试结果表明,该海域沉积物中 PCBs 整体浓度与长江口潮滩表层沉积物<sup>[7]</sup>以及浙江近岸生物体<sup>[9]</sup>中 PCBs 含量相当. PCBs 整体分布规律为近岸较高,同时自长江口沿闽浙沿岸自北向南呈现增高趋势.

表 1 样品中几种典型 PCB 单体含量(总含量指 24 种 PCB 单体总量,  $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 1 The concentration of several typical PCB congeners in real samples  
(The total concentration includes the concentrations of 24 PCB congeners)

单体	站位								
	RA3	RA7	RB8	RB12	ZA6	ZB8	ZB11	ZC13	ZC17
PCB28 + 31	20.0	5.6	18.1	4.3	14.9	18.8	12.4	28.7	51.7
PCB52	34.5	23.7	11.8	14.8	35.0	302.4	23.7	93.5	78.8
PCB110	8.2	1.4	8.2	3.1	7.7	25.1	8.2	18.8	15.7
PCB138		3.5				13.8			
PCB153			0.9	1.1	28.0	45.4	4.0	6.2	6.1
PCB170	3.1			2.3			2.9	3.1	
PCB187		2.6	5.5	1.3			1.7		
总含量	78.3	66.7	89.7	39.7	126.9	493.4	78.3	200.1	212.4
回收率(PCB209)/%	89.7	99.4	94.3	93.7	96.4	88.1	98.8	84.1	98.2

近岸受人为活动影响显著,陆源径流输入导致 PCBs 含量相对较高<sup>[10]</sup>. 自北向南的变化趋势则主要受沉积物粒径影响,RA、RB 断面受长江冲淡水的强烈冲刷作用,沉积物主要以沙质为主,有机质含量相对较低,不利于 PCBs 的吸附<sup>[11]</sup>,因此呈现较低的 PCBs 含量;长江冲淡水冲出口门之后,受台湾暖流的阻挡作用和闽浙沿岸流的携带作用影响,长江水携带的颗粒物主要沿闽浙沿岸沉积<sup>[12]</sup>,且自北向南沉积物颗粒逐渐减小<sup>[13]</sup>,至 ZB 断面以泥质为主,PCBs 含量明显增高. 此外,闽浙沿岸各陆源径流的直接输入和不断添加,可能也是沉积物中 PCBs 含量自北向南呈现增高趋势的另一个主要原因. ZB8 站位的高值主要体现了象山港和航道的影晌.

### 3 结论

将超声碱液分解杂质与溶剂萃取相结合建立了一种高效净化、检测沉积物中 PCBs 的方法. 该方法对 OCPs 的消除效果显著优于  $\text{AgNO}_3$  改性硅胶,同时 PCBs 的回收率也能够达到定量检测要求. 利用该方法测定了长江口邻近海域表层沉积物中 PCBs 的含量. 主要结论如下:

(1) NaOH 甲醇溶液对 OCPs 的消除效果显著优于 NaOH 水溶液,且 PCBs 各单体的回收率不因碱液浓度改变而发生显著变化;向碱解液中加水后用酸中和,可以免除水洗除碱操作,提高 PCBs 各单体回收率. 在优化的实验条件下,OCPs 的干扰完全消除,PCBs 各单体的回收率在 72.1%—113.7%,相对标准偏差在 0.4%—6.3% ( $n=6$ ) 之间.

(2) 长江口邻近海域表层沉积物中,24 种 PCBs 的总含量在 39.7—493.4  $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$  之间,其分布总体上表现为近岸含量较高,同时自长江口沿闽浙沿岸自北向南呈现增高趋势。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Yoshimura T. Yusho in Japan[J]. *Industrial Health*, 2003, 41: 139-148
- [ 2 ] 徐恒振,宣秋江,周传光,等. 10 种多氯联苯和 16 种有机氯农药的分离与检测[J]. *环境化学*,2009,28(4):585-589
- [ 3 ] 张蓬. 渤海黄海沉积物中的多环芳烃和多氯联苯及其与生态环境的耦合解析[D]. 青岛:中国科学院海洋研究所博士学位论文,2009
- [ 4 ] 康跃惠. 珠江三角洲一些水体沉积物中毒害有机污染物分析及其分布特征研究[D]. 广州:中国科学院广州地球化学研究所博士学位论文,1999
- [ 5 ] EPA Method 1668, Revision A, Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS [S]. August 2003
- [ 6 ] GB13015—91,含多氯联苯废物污染控制标准[S]. 1991
- [ 7 ] 杨毅,刘敏,许世远,等. 长江口潮滩表层沉积物中 PCBs 和 OCPs 的分布[J]. *中国环境科学*,2003,23(2):215-219
- [ 8 ] 杨志军,倪余文,张智平,等. 不同垃圾焚烧炉产生的 PCDD/Fs 和 PCBs 同类物的分布[J]. *环境化学*,2005,24(1):63-67
- [ 9 ] 何闪闪,何闪英,王晓宇. 浙江沿海海洋水产动物的多氯联苯检测分析[J]. *水生态学杂志*,2010,3(4):96-101
- [ 10 ] Gioia R, Eckhardt S, Breivik K, et al. Evidence for major emissions of PCBs in the West African region[J]. *Environment. Science and Technolodge*, 2011, 45: 1349-1355
- [ 11 ] Chen M R, Yu L Z, Xu S Y, et al. Spatial distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) contaminants in the tidal-flat sediments of Yangtze estuary[J]. *Marine Science Bulletin*, 2003,5(2): 22-28
- [ 12 ] 刘莹,翟世奎,李军. 长江口与闽浙沿岸泥质区现代沉积记录及其影响因素[J]. *海洋地质与第四纪地质*,2010,30(5):1-10
- [ 13 ] 石学法,刘升发,乔淑卿,等. 东海闽浙沿岸泥质区沉积特征与古环境记录[J]. *海洋地质与第四纪地质*,2010,30(4):19-29

## Ultrasonically assisted alkaline degradation method for the elimination of organochlorine pesticides interference on the determination of polychlorinated biphenyls in sediment

DUAN Xiaoyong    LI Xianguo\*    LI Yanxia    TANG Xuli

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China)

### ABSTRACT

For the determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in marine sediments based on gas chromatography, we proposed a rapid and effective procedure for simultaneous sample extraction and purification, in which an ultrasonically assisted alkaline hydrolysis was combined with solvent extraction. The organochlorine pesticides (OCPs) were completely hydrolyzed under ultrasonic treatment in 2.0 mol·L<sup>-1</sup> NaOH-methanol solution for 10 minutes, to realize the elimination of interference from OCPs in the determination of PCBs while extracting PCBs effectively at the same time. Under the optimized conditions, the recoveries of PCB congeners were between 72.1% and 113.7%, and the RSDs were between 0.4%—6.3% ( $n=6$ ). It was shown from the chromatograms that the content of impurities was reduced significantly and the baseline was improved greatly. The contents and distribution of PCBs in the surface sediments collected in the south of Yangtze estuary were determined by using the developed method. The total amount of 24 PCBs was between 39.7 to 493.4  $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ , with higher content near the coast and increasing southward from Yangtze estuary off Fujian and Zhejiang coastline.

**Keywords:** ultrasonically assisted alkaline hydrolysis, polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, gas chromatography.