

HRGC/ECNI-LRMS 测定大辽河入海口表层沉积物中短链氯化石蜡

高媛, 王成, 张海军, 邹黎黎, 田玉增, 陈吉平*

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要:联合使用酸化硅胶层析柱和中性氧化铝层析柱净化处理沉积物样品中的短链氯化石蜡(SCCPs),并对净化条件进行优化,在此基础上,建立了沉积物中SCCPs的高分辨气相色谱/电子捕获负离子化-低分辨质谱(HRGC/ECNI-LRMS)分析方法.应用该方法分析研究了大辽河入海口表层沉积物中SCCPs的含量和各同系物组分的分布模式.结果表明,大辽河入海口表层沉积物中SCCPs以 C_{10} -SCCPs和 C_{11} -SCCPs为主,含量在64.9~407.0 ng/g之间,且随着向海洋方向延伸,SCCPs含量呈现下降趋势.

关键词:短链氯化石蜡;沉积物;分析方法;高分辨气相色谱/电子捕获负离子化-低分辨质谱

中图分类号:X832 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)08-1904-05

Analysis of Short-chain Chlorinated Paraffins in Sediment Samples from the Mouth of the Daliao River by HRGC/ECNI-LRMS

GAO Yuan, WANG Cheng, ZHANG Hai-jun, ZOU Li-li, TIAN Yu-zeng, CHEN Ji-ping

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract:An analytical method for quantifying short-chain chlorinated paraffins (SCCPs) by high-resolution gas chromatography/electron capture negative ion low-resolution mass spectrometry (HRGC/ECNI-LRMS) was presented. The cleanup procedure with an acid silica gel column and activated neutral alumina column was optimized to remove the interferences. As illustration of the application of the method to environmental samples, it is found that lower chlorinated C_{10} and C_{11} compounds were the main SCCPs compounds in six sediment samples from the mouth of the Daliao River. The concentrations of SCCPs in sediments were determined to be in the range of 64.9-407.0 ng/g and showed a decreasing tendency from the shore to the remote location.

Key words:short-chain chlorinated paraffins (SCCPs); sediment; analytical method; HRGC/ECNI-LRMS

短链氯化石蜡(short-chain chlorinated paraffins, SCCPs)是碳链长度约定为10~13个碳原子的正构烷烃的氯化衍生物,氯化程度在30%~72%之间(按质量计)^[1].自20世纪30年代以来,氯化石蜡被广泛用于金属加工液、密封剂、橡胶和纺织品的阻燃剂、皮革加工以及涂料中.已有研究表明,SCCPs具有类似POPs的特性,易于在生物体内富集并通过食物链生物放大^[2,3],能够持久地存在于环境中并能进行长距离迁移^[4~6].2000年,欧盟水框架指令禁止使用SCCPs,并将其列为水中的首要危险物质之一^[7];2007年由欧盟及其成员国提议,在联合国环境规划署UNEP/POPS/COP.3/12文件中把SCCPs列入POPs候选清单^[8].

SCCPs~复杂,有数千个异构体,其准确定量分析仍然存在诸多困难,环境领域专家对此还不能达成一致,尚没有标准的分析方法^[9].Bayen等^[10]总结了现有的分析方法,其中,最常用的是气相色谱/电子捕获负离子化-低分辨质谱(HRGC/ECNI-

LRMS)法.该方法灵敏度高、选择性强,且分析成本相对较低^[11],最有可能成为未来的常规环境监测方法.但它的缺点之一是,环境中广泛存在的有机氯污染物,如多氯联苯(PCBs)、氯苯、六六六等有机氯农药会干扰SCCPs的定量分析^[12],因此样品的净化处理非常重要.目前已有的报道中,SCCPs的净化处理通常单用硅胶柱^[13,14]或Florisil柱^[12,15],净化效果不甚理想^[16].本实验基于国外已有的关于SCCPs的HRGC/ECNI-LRMS定量分析方法研究成果,联合使用酸化硅胶层析柱和中性氧化铝层析柱提高环境样品中SCCPs的净化,对样品净化程序和仪器分析条件进行优化,并将优化后的分析方法用于分析研究大辽河入海口表层沉积物中SCCPs的污染水平和分布特征.

收稿日期:2009-10-13;修订日期:2010-01-11

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2009CB421602)

作者简介:高媛(1982~),女,博士研究生,主要研究方向为环境分析化学,E-mail:acyoyo@dicp.ac.cn

* 通讯联系人,E-mail:chenjp@dicp.ac.cn

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

正己烷、二氯甲烷、丙酮(J. T. Baker, USA)均为农残级. 活性硅胶(PCB 专用, Wako, 日本)采用加速溶剂萃取(ASE 350, Dionex, USA)进行净化处理, 萃取溶剂为二氯甲烷, 萃取温度 120℃, 3 次循环, 使用前于 130℃ 在烘箱中活化 10 h, 置于干燥器中保存. 44% 酸化硅胶的制备方法为: 将 200 g 活性硅胶和 157 g 浓硫酸放于棕色瓶内, 充分振荡 2~3 h, 置于干燥器中保存. 活性中性氧化铝(activated, Sigma-Aldrich, USA)的净化处理方式同活性硅胶, 使用前于 180℃ 在烘箱中活化 10 h, 置于干燥器中保存.

3 种不同氯含量的 SCCPs 混合物标准样品购于 Labor Dr. Ehrenstorfer-Schäfers (Augsburg, Germany), 其氯含量分别为 51.5%、55.5% 和 63%, SCCPs 含量为 100 ng/μL, 溶解在环己烷中. 此外, 由氯含量为 51.5% 和 55.5% 按 1:1 (体积比) 混合得到氯含量为 53.5% 的 SCCPs 混合物标准样品; 由氯含量为 55.5% 和 63% 按 1:1 (体积比) 混合得到氯含量为 59% 的 SCCPs 混合物标准样品.

标准储备液的配制: 分别取不同氯含量的 SCCPs 标准样品 1 mL, 转移到 5 mL 容量瓶中, 用壬烷稀释定容, 配成 20 mg/L 的标准储备液, 低温冷藏保存.

采用¹³C₁₀-反式氯丹和¹³C₆-六氯苯作为提取内标和回收率内标, 均购于 Cambridge Isotope Laboratories(USA), 用壬烷分别配制成 20 μg/L 的提取内标溶液和 60 μg/L 的回收率内标溶液, 低温冷藏保存.

1.2 样品的采集与净化

1.2.1 样品的采集

采用抓斗采样器采集近海表层沉积物, 6 个沉积物样品采自辽宁省营口市大辽河入海口, 采样时间为 2009 年 5 月, 采样点位置为 1 号(N40°L39.010', E122°L7.792')、2 号(N40°L40.088', E122°L5.093')、3 号(N40°L39.026', E122°L5.072')、4 号(N40°L37.619', E122°L6.123')、5 号(N40°L39.026', E122°L3.569')、6 号(N40°L37.514', E122°L4.063'). 冷冻干燥后置于棕色瓶低温保存.

1.2.2 样品的提取与净化

准确称取 10 g 左右的样品置于玻璃质滤纸筒, 加入 10 μL 提取内标溶液, 置于索氏提取器中, 加入 250 mL 1:1 正己烷/丙酮(体积比)混合溶液萃取 24

h. 萃取后将提取液置于旋转蒸发器上浓缩, 将铜粉加到酸化硅胶层析柱的柱头上除硫, 然后依次经过酸化硅胶层析柱(从下往上依次为 5 g 无水 Na₂SO₄、2 g 硅胶、4.5 g 44% 酸化硅胶、6 g 无水 Na₂SO₄)和中性氧化铝层析柱(从下往上依次填入 5.4 g 无水 Na₂SO₄、5 g 中性氧化铝和 5 g 无水 Na₂SO₄)净化处理. 将收集液旋转蒸发至 1 mL, 氮气吹干, 加入回收率内标溶液定容至 10 μL, 振荡混匀.

1.3 仪器分析条件

利用高效气相色谱仪(Thermo Trace GC Ultra, USA)进行分离, 采用的色谱柱为 DB-5 MS 毛细管柱(30 m, 0.25 mm i. d., J&W Scientific, USA), 进样量 1 μL, 不分流进样, 进样口温度为 250℃. 气相分离升温程序为: 100℃ 保持 1 min, 以 7℃/min 升至 260℃, 保持 8 min. 以高纯 He 气作载气, 流速为 0.8 mL/min.

低分辨质谱(Thermo Trace DSQ II, USA), 电离模式: ECNI, 以甲烷作为反应气, 离子源温度 150℃, 电子能量 70 eV, 传输线温度 250℃, 溶剂延迟 5 min. 选择性离子扫描(SIM)模式检测 SCCPs 相对丰度最高的[M-Cl]⁻离子^[11,12]、¹³C₁₀-反式氯丹和¹³C₆-六氯苯的[M]⁻离子^[17]. 检测的 SCCPs 碎片离子 20 个, 对应的 SCCPs 组分分别为 C₁₀H₁₇Cl₅~C₁₀H₁₂Cl₁₀、C₁₁H₁₉Cl₅~C₁₁H₁₄Cl₁₀、C₁₂H₂₀Cl₆~C₁₂H₁₆Cl₁₀和 C₁₃H₂₁Cl₇~C₁₃H₁₉Cl₉, 如图 1 所示.

2 结果与讨论

2.1 柱分离条件的优化和回收率

采用酸化硅胶层析柱和中性氧化铝层析柱联用的方法分离纯化沉积物样品中的 SCCPs. 将氯含量为 55.5% 的 SCCPs 标准储备液和提取内标溶液混合后分别加到酸化硅胶层析柱和中性氧化铝层析柱的柱头, 通过考察不同淋洗方式下 SCCPs 和提取内标的洗脱曲线, 并考虑 SCCPs 分析的主要干扰物质, 如 PCBs、氯苯和有机氯农药等在两层析柱上的分离过程, 优化沉积物样品中 SCCPs 的分离纯化方法.

确定的酸化硅胶层析柱分离纯化 SCCPs 洗脱程序为: 首先用 50 mL 正己烷淋洗层析柱, 去除脂类化合物和 PCBs、氯苯、六六六等有机氯农药^[12], 有少量 SCCPs 也被洗脱下来, 约占加入量的 0.5%~7.3% 之间, 此部分溶液作为弃液, 记为 F1; 然后用 100 mL 1:1 正己烷/二氯甲烷混合溶液进行洗脱, 洗脱液(F2)中主要是 SCCPs 和¹³C₁₀-反式氯丹; 最后用 50 mL 1:2 正己烷/二氯甲烷混合溶液进一步洗

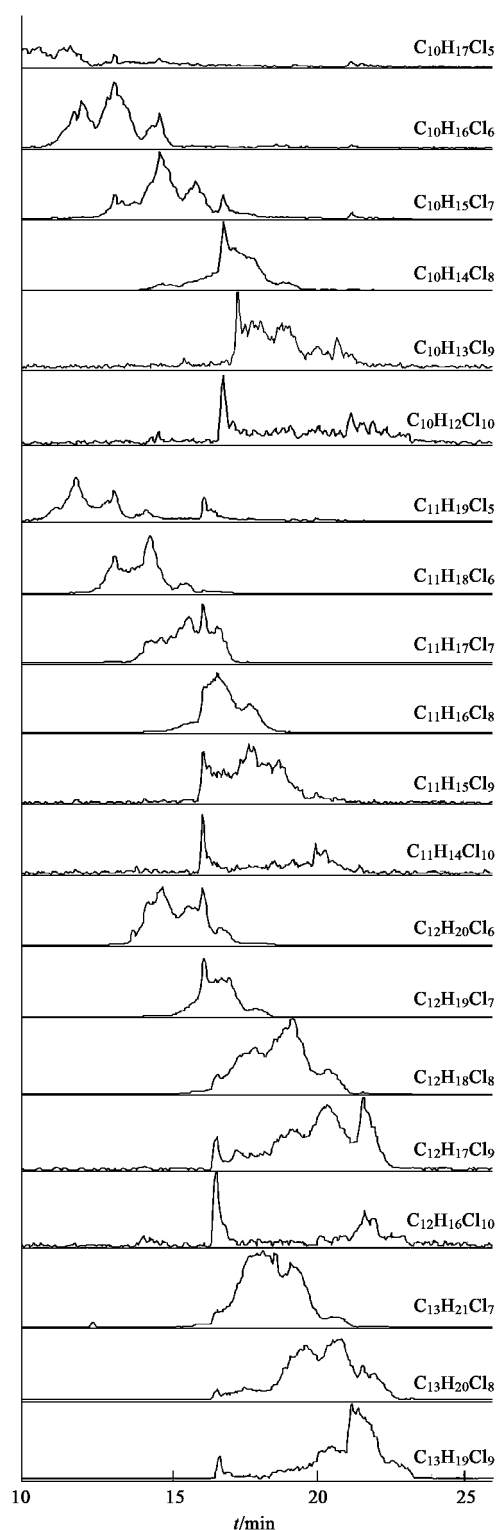


图1 HRGC/ECNI-LRMS 检测的 SCCPs 碎片离子 $[M-Cl]^-$ (氯含量为 55.5% 的 SCCPs 标准储备液)
Fig. 1 HRGC/ECNI-LRMS elution profiles of monitored ions $[M-Cl]^-$ of SCCPs (55.5% chlorine)

脱,记为 F3. 将 F2 和 F3 混合,浓缩定容后进行分析. 得到 SCCPs 在酸化硅胶层析柱上的回收率在

70.2% ~ 122.2% 之间, $^{13}C_{10}$ -反式氯丹的回收率为 60.4% ~ 69.8%.

对沉积物中 SCCPs 分析的结果表明,仅用酸化硅胶层析柱,其净化效果不理想,净化处理后的样品中通常还含有很多未知结构的杂质. 经过一系列筛选,选择活性中性氧化铝对酸化硅胶柱分离纯化的 SCCPs 样品进一步净化处理. 依据所测得的 SCCPs 在中性氧化铝上的洗脱曲线,确定了其洗脱程序: 首先用 60 mL 正己烷淋洗,主要去除与 SCCPs 结构相似的氯代化合物;然后用 120 mL 1:1 正己烷/二氯甲烷混合溶液进行洗脱,得到 SCCPs 馏分.

SCCPs 在酸化硅胶层析柱和中性氧化铝层析柱上的总回收率为 60.3% ~ 128.6%,其中高氯代 SCCPs 组分的回收率较低, $^{13}C_{10}$ -反式氯丹的回收率为 63.0% ~ 67.2%. 净化效果比仅用酸化硅胶层析柱大大提高.

2.2 定量计算方法、最低检出限和精密度

采用 Reth 等^[11]提出的方法定量计算沉积物样品中 SCCPs 的含量. 首先对 5 个氯含量不同的 SCCPs 标准储备液进行分析,计算各储备液中 SCCPs 总响应因子和 ECNI-LRMS 测定的氯含量,并对二者进行线性回归分析,获得回归方程,然后用此方程定量计算待测样品中 SCCPs 的含量. 获得的回归方程如图 2 所示,SCCPs 总响应因子与 ECNI-LRMS 测定的氯含量呈 0.97 水平显著线性相关.

选择 2 号沉积物样品分析该计算方法的精密度,在不同时间分析 4 个平行样中 SCCPs 的含量,得到 SCCPs 含量 (ng/g) 的相对标准偏差 (RSD) 为 18.4%,各同系物组分相对丰度的 RSD 在 0.01% ~ 20% 之间,如图 4 中 2 号沉积物所示. 其精密度能够满足痕量污染物分析的需要. 同时,取含量为 20 mg/L 氯含量为 55.5% 的 SCCPs 标准储备液,经过系列稀释后进行仪器分析,得到仪器对 SCCPs 的检出限 LOD 为 50 $\mu\text{g/L}$ ($S/N \geq 3$),方法检出限为 160 $\mu\text{g/L}$ ($S/N \geq 10$).

2.3 大辽河入海口表层沉积物中 SCCPs 的定量分析

大辽河流域化工厂众多,并且有 2 家氯化石蜡生产厂家,在生产使用过程中不可避免地会有 SCCPs 释放到周围环境并通过河流最终迁移到入海口. 因此,大辽河入海口沉积物中 SCCPs 的含量能够指示大辽河流域 SCCPs 的污染水平. 本研究在大辽河入海口处采集 6 个沉积物样品,并采用上述方法分析样品中 SCCPs 含量和各同系物组分的分布

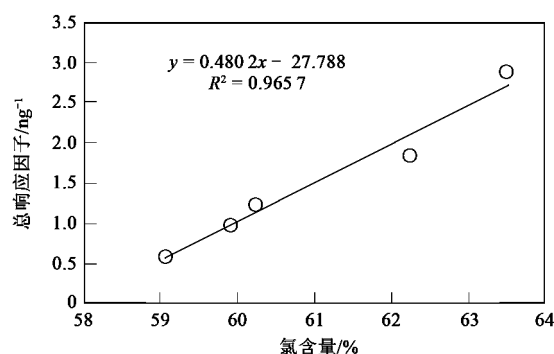


图2 SCCPs 总响应因子与 ECNI-LRMS 测得的氯含量关系曲线

Fig. 2 Dependence of total response factor on the chlorine content of SCCPs determined by ECNI-LRMS

特征. ECNI-LRMS 测得 6 个样品中 SCCPs 的氯含量为 58.9% ~ 60.3%, SCCPs 的含量在 64.9 ~ 407.0 ng/g 之间. 由图 3 采样点的分布可以看出, 随着采样点位置向海洋方向延伸, 沉积物中 SCCPs 的含量呈现下降趋势. 目前为止, 有关环境中 SCCPs 污染水平的数据十分有限, 其中几篇文献的数据为 HRGC/ECNI-LRMS 分析结果, 可与本实验数据进行对比. Marvin 等^[5] 分析检测了加拿大 Ontario 湖沉积物中 SCCPs 的含量, 其范围在 49 ~ 410 ng/g 之间; Hüttig 等^[18] 测得北海和波罗的海沉积物中 SCCPs 含量为 5 ~ 377 ng/g; 在捷克, Příbylová 等^[19] 对境内 11 条

河流的沉积物进行分析检测, 发现 SCCPs 的含量在未检出 ~ 347 ng/g 之间. 本研究测得大辽河入海口沉积物的 SCCPs 含量与上述报道处于同一污染水平.

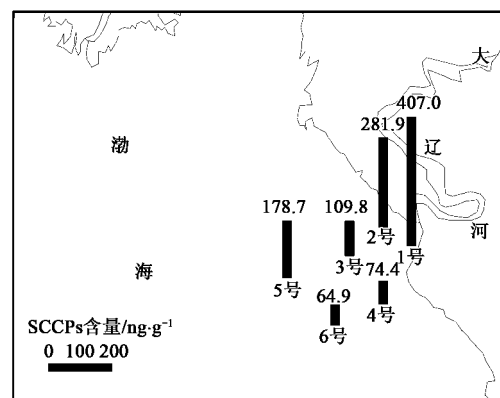


图3 沉积物采样点位置及 SCCPs 含量分布

Fig. 3 Distribution of sampling sites showing concentrations of SCCPs in surface sediments from the mouth of the Daliao River

图 4 为 1 ~ 6 号沉积物中 SCCPs 各同系物组分的分布模式, 其中近海岸的 1 号和 2 号采样点沉积物中 SCCPs 各同系物组分的分布模式几乎相同, 以碳原子数为 10 和 11 的低氯代 SCCPs 为主. 随着向海洋方向延伸, 沉积物样品中碳原子数为 12 和 13 的 SCCPs 相对丰度逐渐增大, 检测到的高氯代 SCCPs 也逐渐增加.

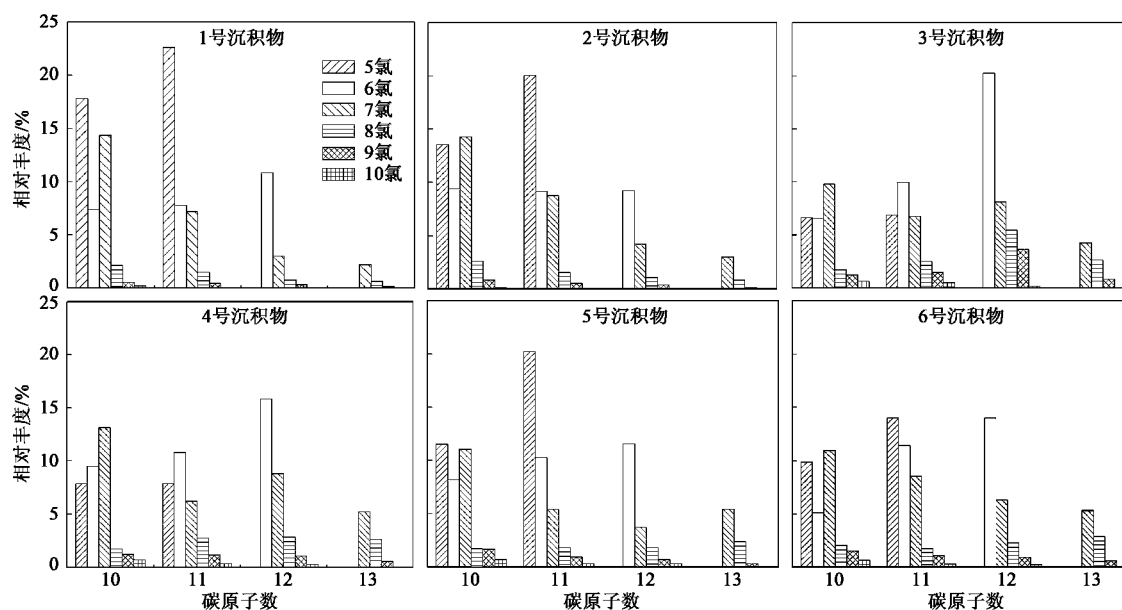


图4 基于 ECNI-LRMS 测定的大辽河河口沉积物 SCCPs 同系物组分分布

Fig. 4 Homologue pattern (C_{10} - C_{13}) of SCCPs in surface sediments from the mouth of the Daliao River determined by ECNI-LRMS

3 结论

(1)建立了酸化硅胶和中性氧化铝层析柱联用的净化程序和 HRGC/ECNI-LRMS 分析方法,获得了较好的分离纯化效果.采用该净化程序,SCCPs 各同系物组分在层析柱上的总回收率在 60.3% ~ 128.6% 之间,其中高氯代 SCCPs 组分的回收率较低.该方法的检出限为 160 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差(RSD)为 18.4%.

(2)采用该定量方法检测大辽河入海口处表层沉积物中 SCCPs 的含量,SCCPs 在入海口附近的采样点的含量最高,为 407.0 ng/g .随着向海洋方向的延伸,含量有降低趋势,测得的最低含量为 64.9 ng/g .该污染浓度范围与已有研究报道数据处于同一水平.6 个沉积物样品的 ECNI-LRMS 测定氯含量在 58.9% ~ 60.3% 之间.近海岸的 2 个采样点沉积物中 SCCPs 各同系物组分的分布模式几乎相同,以碳原子数为 10 和 11 的低氯代 SCCPs 为主;随着向海洋方向延伸,沉积物样品中碳原子数为 12 和 13 的 SCCPs 相对丰度逐渐增大,检测到的高氯代 SCCPs 也逐渐增加.

(3)SCCPs 组分复杂,它的精确定量分析检测还相当困难,检测仪器、定量标准和定量计算方法都会对结果产生影响.目前实验分析采用的标准样品与实际环境介质中 SCCPs 同系物组分分布模式还存在较大的差异,而在定量过程中,并没有考虑这种组分分布模式的差异带来的定量偏差,因此获得的结果并不能代表 SCCPs 在环境介质中的绝对量,只具有相对比较意义.而减小这种定量偏差、建立 SCCPs 的精确定量分析方法还需要更进一步的研究.

参考文献:

- [1] Filyk G, Lander L, Eggleton M, *et al.* Short chain chlorinated paraffins (SCCP) substance dossier (final draft II) [R]. Canada: Environment Canada, 2002.
- [2] Nicholls C R, Allchin C R, Law R J. Levels of short and medium chain length polychlorinated n-alkanes in environmental samples from selected industrial areas in England and Wales [J]. *Environ Pollut*, 2001, **114**: 415-430.
- [3] Houde M, Muir D C G, Tomy G T. Bioaccumulation and trophic magnification of short and medium chain chlorinated paraffins in food webs from Lake Ontario and Lake Michigan [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**: 1344-1351.
- [4] Iozza S, Muller C, Schmid P. Historical profiles of chlorinated paraffins and polychlorinated biphenyls in a dated sediment core from Lake Thun (Switzerland) [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**: 1045-1050.
- [5] Marvin C H, Painter S, Tomy G T, *et al.* Spatial and temporal trends in short-chain chlorinated paraffins in Lake Ontario sediments [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**: 4561-4568.
- [6] Wania F. Assessing the potential of persistent organic chemicals for long-range transport and accumulation in polar regions [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**: 1344-1351.
- [7] European Commission. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy [R]. Official Journal of the European Communities, 2000.
- [8] 联合国环境规划署. UNEP/POPS/COP.3/12, 持久性有机污染物审查委员会:引发缔约方大会酌情采取行动的相关事态进展 [R]. 达喀尔: 2007.
- [9] Pellizzato F, Ricci M, Held A, *et al.* Laboratory intercomparison study on the analysis of short-chain chlorinated paraffins in an extract of industrial soil [J]. *Trend Anal Chem*, 2009, **28**: 1029-1035.
- [10] Bayen S, Obbard J P, Thomas G O. Chlorinated paraffins: a review of analysis and environmental occurrence [J]. *Environ Int*, 2006, **32**: 915-929.
- [11] Reth M, Zencak Z, Oehme M. New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2005, **1081**: 225-231.
- [12] Tomy G T, Stern G A, Muir D C G, *et al.* Quantifying C_{10} - C_{13} polychloroalkanes in environmental samples by high-resolution gas chromatography electron capture negative ion high resolution mass spectrum [J]. *Anal Chem*, 1997, **69**: 2762-2771.
- [13] Iion F, Takasuga T, Senthilkumar K, *et al.* Risk assessment of short-chain chlorinated paraffins in Japan based on the first market basket study and species sensitivity distributions [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 859-866.
- [14] Reth M, Zencak Z, Oehme M. First study of congener group patterns and concentrations of short-and medium-chain chlorinated paraffins in fish from the North and Baltic Sea [J]. *Chemosphere*, 2005, **58**: 847-854.
- [15] Thomas G O, Farrar D, Braekevelt E, *et al.* Short and medium chain length chlorinated paraffins in UK human milk-fat [J]. *Environ Int*, 2006, **141**: 30-41.
- [16] Pellizzato F, Ricci M, Held A, *et al.* Analysis of short-chain chlorinated paraffins: a discussion paper [J]. *J Environ Monitor*, 2007, **9**: 924-930.
- [17] Reth M, Oehme M. Limitations of low resolution mass spectrometry in the electron capture negative ionization mode for the analysis of short-and medium-chain chlorinated paraffins [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2004, **378**: 1741-1747.
- [18] Hüttig J, Oehme M. Presence of chlorinated paraffins in sediments from the North and Baltic Seas [J]. *Arch Environ Con Tox*, 2005, **49**: 449-456.
- [19] Příbylová P, Klánová J, Holoubek I. Screening of short-and medium-chain chlorinated paraffins in selected riverine sediments and sludge from the Czech Republic [J]. *Environ Pollut*, 2006, **144**: 248-254.