

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第5期

Vol.34 No.5

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于过氧化物的消毒技术研究进展	习海玲,赵三平,周文 (1645)
环境损害评估:国际制度及对中国的启示	张红振,曹东,於方,王金南,齐霖,贾倩,张天柱,骆永明 (1653)
不同国家基于健康风险的土壤环境基准比较研究与启示	徐猛,颜增光,贺萌萌,张超艳,侯红,李发生 (1667)
蚯蚓堆肥及蝇蛆生物转化技术在有机废弃物处理应用中的研究进展	张志剑,刘萌,朱军 (1679)
基于生态分区的我国湖泊营养盐控制目标研究	刁晓君,席北斗,何连生,邓祥征,吴锋,王鹏腾 (1687)
我国东北地区地表水酸化现状	徐光仪,康荣华,罗遥,段雷 (1695)
西安市对渭河水质的影响分析	于婕,李怀恩 (1700)
极端干旱水文年(2011年)夏季珠江口溶解氧的分布特征及影响因素研究	叶丰,黄小平,施震,刘庆霞 (1707)
应用相平衡分配法建立湘江衡阳段沉积物重金属质量基准	韩超南,秦延文,郑丙辉,张雷,曹伟 (1715)
长江口海域底栖生态环境质量评价——AMBI和M-AMBI法	蔡文倩,孟伟,刘录三,朱延忠,周娟 (1725)
温州城市降雨径流中BOD ₅ 和COD污染特征及其初始冲刷效应	王骏,毕春娟,陈振楼,周栋 (1735)
影响悬浮颗粒物吸收系数测量的相关因素研究	余小龙,沈芳,张晋芳 (1745)
香溪河库湾春季pCO ₂ 与浮游植物生物量的关系	袁希功,黄文敏,毕永红,胡征宇,赵玮,朱孔贤 (1754)
紊流脉动强度对藻类生长及水环境的影响研究	雷雨,龙天渝,伞磊,安强,黄允秋 (1761)
高铁酸钾对水中藻类及其次生臭味污染物二甲基三硫醚同步去除研究	马晓雁,张泽华,王红宇,胡仕斐,李青松 (1767)
纳米Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ 非均相Fenton反应催化氧化邻苯二酚	何洁,杨晓芳,张伟军,王东升 (1773)
水中茶普生的紫外光降解机制及其产物毒性研究	马杜娟,刘国光,吕文英,姚锐,周丽华,谢成屏 (1782)
酸活化赤泥催化臭氧氧化降解水中硝基苯的效能研究	康雅凝,李华楠,徐冰冰,齐飞,赵伦 (1790)
镉污染应急处置含镉絮体稳定性实验研究	柳王荣,魏清伟,杨仁斌,许振成,曾东 (1797)
基于光学在线监测及形态学研究的絮凝体强度分析方法	金鹏康,冯永宁,王宝宝,王晓昌 (1802)
不同电子供体下三氯苯酚的还原脱氯机制研究	万金泉,胡梦蝶,马邕文,黄明智 (1808)
壳聚糖季铵盐磁性颗粒的制备及其对甲基橙的吸附效果	张聪璐,胡筱敏,英诗颖,王芳 (1815)
城市污水二级出水超滤膜污染与膜特性的研究	孟晓荣,张海珍,王磊,王旭东,赵亮 (1822)
倒置A ² /O-MBR处理城市污水的中试研究	张健君,邹高龙,杨淑芳,丁星,王莉,毛乾庄,杨丹 (1828)
不同电子供体的硫自养反硝化脱氮实验研究	袁莹,周伟丽,王晖,何圣兵 (1835)
短程同步硝化反硝化过程的脱氮与N ₂ O释放特性	梁小玲,李平,吴锦华,王向德 (1845)
基于固相萃取的水中多种有毒有害有机污染物富集方法优化	张明全,李锋民,吴乾元,胡洪营 (1851)
多环麝香污染胁迫对蚯蚓特异性蛋白基因表达的影响	陈春,刘潇威,郑顺安,周启星,李松 (1857)
浙江省制药行业典型挥发性有机物臭氧产生潜力分析及健康风险评价	徐志荣,王浙明,许明珠,何华飞 (1864)
苯系物光催化开环降解产物低级醛类的健康效应	赵伟荣,廖求文,杨亚楠,戴九松 (1871)
四川妇女血清中多溴联苯醚的浓度水平与组成特征	邵敏,陈永亨,李晓宇 (1877)
咪唑类离子液体毒性的QSAR/QSPR研究	赵继红,赵永升,张宏忠,张香平 (1882)
宁夏石嘴山河滨工业园区表层土壤重金属污染的时空特征	樊新刚,米文宝,马振宁,王婷玉 (1887)
内蒙古包头白云鄂博矿区及尾矿区周围土壤稀土污染现状和分布特征	郭伟,付瑞英,赵仁鑫,赵文静,郭江源,张君 (1895)
福建省重点城市路面尘负荷及化学组成研究	郑桢,杨冰玉,吴水平,王新红,陈晓秋 (1901)
重金属污染场地电阻率法探测数值模拟及应用研究	王玉玲,能昌信,王彦文,董路 (1908)
丛枝菌根真菌对稀土尾矿中大豆生长和稀土元素吸收的影响	郭伟,赵仁鑫,赵文静,付瑞英,郭江源,张君 (1915)
海洋细菌N3对几种赤潮藻的溶藻效应	史荣君,黄洪辉,齐占会,胡维安,田梓杨,戴明 (1922)
1株分离自煤矿废水的铁硫氧化细菌LY01的鉴定及其氧化特性研究	刘玉娇,杨新萍,王世梅,梁银 (1930)
1株苯并[a]芘高效降解菌的筛选与降解特性	蔡瀚,尹华,叶锦韶,常晶晶,彭辉,张娜,何宝燕 (1937)
2,2',4,4'-四溴联苯醚的好氧微生物降解	张姝,Giulio Franco,李晓豹,卢晓霞,侯珍,杨君君 (1945)
养猪废水培养微生物絮凝剂产生菌群B-737及发酵特性	裴瑞林,信欣,张雪乔,周迎芹,姚力,羊依金 (1951)
1997~2011年北京市空气中酸性物质与降水组分变化趋势的相关性分析	陈圆圆,田贺忠,杨懂艳,邹本东,鹿海峰,林安国 (1958)
黄山降水酸度及电导率特征分析	石春娥,邓学良,吴必文,洪杰,张苏,杨元建 (1964)
夏季黄山不同高度大气气溶胶水溶性离子特征分析	文彬,银燕,秦彦硕,陈魁 (1973)
广州秋季灰霾污染过程大气颗粒物有机酸的污染特征	谭吉华,赵金平,段菁春,马永亮,贺克斌,杨复沫 (1982)
福建省三大城市冬季PM _{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征	陈衍婷,陈进生,胡恭任,徐玲玲,尹丽倩,张福旺 (1988)
上海市含碳大气颗粒物的粒径分布	袁宁,刘卫,赵修良,王广华,姚剑,曾友石,刘遂庆 (1995)
上海市浦东城区二次气溶胶生成的估算	崔虎雄,吴迺名,段玉森,伏晴艳,张懿华,王东方,王茜 (2003)
沙尘暴期间上海市大气颗粒物元素地球化学特征及其物源示踪意义	钱鹏,郑祥民,周立旻 (2010)
厦门秋季近郊地面CO ₂ 浓度变化特征研究	李燕丽,穆超,邓君俊,赵淑惠,杜可 (2018)
GC-MS和GC-ECD同时在线观测本底大气中的HCFC-142b	郭立峰,姚波,周凌晔,李培昌,许林 (2025)
城市居家环境空气真菌群落结构特征研究	方治国,欧阳志云,刘芃,孙力,王小勇 (2031)
城市污水处理厂挥发性芳香烃的气味指纹及定量评价研究	郭薇,王伯光,唐小东,刘舒乐,何洁,张春林 (2038)
内河多点分散码头大气污染叠加影响特征	刘建昌,李兴华,徐洪磊,程金香,王忠岱,肖杨 (2044)
义马煤中铅的热稳定性及转化行为研究	刘瑞卿,王钧伟 (2051)
基于能源消费情景模拟的北京市主要大气污染物和温室气体协同减排研究	谢元博,李巍 (2057)
《环境科学》征订启事(1652) 《环境科学》征稿简则(1789) 信息(1807,1821,1881,1987) 专辑征稿通知(1863)	

基于固相萃取的水中多种有毒有害有机污染物富集方法优化

张明全^{1,2}, 李锋民^{1*}, 吴乾元^{2,3*}, 胡洪营^{2,3}

(1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100; 2. 清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 3. 清华大学深圳研究生院国家环境保护环境微生物利用与安全控制重点实验室, 深圳 518055)

摘要: 以降低固相萃取杂质、提高目标化合物的回收率为目的, 提出了一种基于固相萃取的水中多种有毒有害有机污染物富集方法。用丙酮和二氯甲烷等溶剂洗脱未上样的固相萃取柱, 评价了固相萃取各个环节对正构烷烃、酞酸酯等杂质浓度的贡献值, 发现 85% 杂质来自填料的溶出物 (以 Waters Oasis HLB 为例)。填料经二氯甲烷、丙酮、甲醇依次索氏提取 24 h 后, 填料的溶出物明显减少, 气相色谱图中杂质峰的数量和强度均明显降低。比较了 6 种常用固相萃取填料在索氏提取后对 $\lg K_{ow}$ 1.46 ~ 8.1 之间的农药、多环芳烃、酚、酞酸酯等 40 种目标化合物的回收率, 发现 Waters Oasis HLB 在改性聚苯乙烯-二乙烯基苯填料中回收率最高, 平均为 77%; Waters SepPak AC-2 在活性炭填料中回收率最高, 对农药的平均回收率为 74%。Waters Oasis HLB 和 Waters SepPak AC-2 固相萃取柱串联后, 目标化合物的回收率明显提高, 平均为 87%。

关键词: 固相萃取; 气相色谱质谱联用; 酚; 酞酸酯; 多环芳烃

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)05-1851-06

Optimization of Solid-Phase Extraction for Enrichment of Toxic Organic Compounds in Water Samples

ZHANG Ming-quan^{1,2}, LI Feng-min¹, WU Qian-yuan^{2,3}, HU Hong-ying^{2,3}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. State Environmental Protection Key Laboratory of Microorganism Application and Risk Control (MARC), Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: A concentration method for enrichment of toxic organic compounds in water samples has been developed based on combined solid-phase extraction (SPE) to reduce impurities and improve recoveries of target compounds. This SPE method was evaluated in every stage to identify the source of impurities. Based on the analysis of Waters Oasis HLB without water samples, the eluent of SPE sorbent after dichloromethane and acetone contributed 85% of impurities during SPE process. In order to reduce the impurities from SPE sorbent, soxhlet extraction of dichloromethane followed by acetone and lastly methanol was applied to the sorbents for 24 hours and the results had proven that impurities were reduced significantly. In addition to soxhlet extraction, six types of prevalent SPE sorbents were used to absorb 40 target compounds, the $\lg K_{ow}$ values of which were within the range of 1.46 and 8.1, and recovery rates were compared. It was noticed and confirmed that Waters Oasis HLB had shown the best recovery results for most of the common testing samples among all three styrenedivinylbenzene (SDB) polymer sorbents, which were 77% on average. Furthermore, Waters SepPak AC-2 provided good recovery results for pesticides among three types of activated carbon sorbents and the average recovery rates reached 74%. Therefore, Waters Oasis HLB and Waters SepPak AC-2 were combined to obtain a better recovery and the average recovery rate for the tested 40 compounds of this new SPE method was 87%.

Key words: solid-phase extraction (SPE); GC-MS; phenol; PAEs; PAHs

现用的化学品有 7 万多种, 其生产数量和种类均迅速增长^[1]。微量有毒有害有机污染物随城市和工业出水进入环境中, 具有浓度低、种类多、容易在环境和生物体内积累等特点, 对生态系统和人类健康造成不良影响^[2]。美国环境保护署 (USEPA) 于 1976 年公布的 129 种优先控制污染物名单^[3]中包含 114 种有机污染物, 我国 68 种优先控制污染物名单^[4]中有机污染物有 58 种, 这些有机污染物主要包括挥发性卤代烃、酚类、多环芳烃、农药、硝基苯

等。随着研究的深入以及各国相关法律法规的完善, 检测的有毒有害有机污染物的数量在不断增加, 但现有的污染物检测大都针对某一类物质, 如多环芳烃^[5]、多氯联苯^[6]、有机氯农药^[7]、有机磷农

收稿日期: 2012-07-24; 修订日期: 2012-10-24

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项 (201109015); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07302002)

作者简介: 张明全 (1986 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为有机污染物的分析测定, E-mail: ningspring521@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: lfm01@ouc.edu.cn; wuqianyan@mail.tsinghua.edu.cn

药^[8]、酞酸酯^[9]、酚类^[10]等. 仅有少数报道对多类污染物开展了同步分析研究^[11], 但标准品的获得、配制、保存需花费大量人力财力, 这限制了污染物同时分析的数量. 自动识别与定量分析数据库(AIQS-DB)是 Kadokami 等^[12] 基于气相色谱质谱联用技术建立的适用于水中有毒有害有机污染物的分析方法, 通过标线数据库内置和同位素内标校正, 不需要标样即可同时获得近千种污染物的定性定量结果. 目前, 该方法在农药多组分残留分析^[13] 和水环境中潜在有机物^[14, 15] 的检测等方面已经有应用, 在污染物的快速筛查等方面具有广阔的应用前景.

在污染物多组分分析的各个环节中, 样品前处理是影响分析方法准确度和重现性的重要环节^[16]. 多组分污染物的极性分布范围广, 在前处理中多采用液液萃取. 液液萃取溶剂使用量大、费时费力、效率低, 而且有些萃取剂具有致癌性, 不利于操作人员的身体健康. 与之相比, 固相萃取(SPE)具有溶剂使用量小、操作耗时少、易商品化等优点, 在环境领域中得到了普遍的应用^[17].

在多组分污染物的固相萃取中, 钟文珏等^[18] 建立了一种适用于再生水中有毒有害有机污染物的固相萃取方法并将之应用于天津空港地区再生水中污染物的筛查. 该方法采用十八烷基反相键合硅胶(C18)柱串联聚苯乙烯-二乙烯基苯-乙烯吡咯烷酮(Waters Oasis HLB)柱对污染物进行富集, 对 $\lg K_{ow}$ 分布在 1.48 ~ 6.41 之间的污染物回收率为 52.1% ~ 138%. 2011 年, Jinya 等^[19] 开发了一种基于 AIQS-DB 的固相萃取方法, 该方法选取聚苯乙烯-二乙烯基苯柱(SDB)和活性炭柱串联的萃取模式, 对 $\lg K_{ow}$ 分布在 -0.65 ~ 8.74 之间的污染物的回收率平均为 96%. 该方法满足不同种类多组分污染物检测的前处理要求, 但存在固相萃取柱价格昂贵、易被洗脱出较高浓度的正构烷烃、酞酸酯等杂质的缺点, 为此本研究在前人的基础上提出了一种适用性强且回收率高的固相萃取方法.

1 材料与方法

1.1 实验仪器和材料

GC-MS: Shimadzu QP-2010 GC-MS(Shimadzu 公司); 氮吹仪: DC-12(上海安谱科学仪器有限公司); 大容量采样器(上海安谱科学仪器有限公司); 固相萃取装置 12 位(Supelco); 索氏提取器; 玻璃纤维滤膜: GF/F, 孔径 0.7 μm (Whatman); 聚苯乙烯-二乙烯基苯-乙烯吡咯烷酮填料(HLB, 厂家

Waters Oasis, 平均粒径 60 μm)、官能化聚苯乙烯-二乙烯基苯(SDB-A, 平均粒径 60 μm)、聚苯乙烯-二乙烯基苯-氨基(SDB-B, 平均粒径 60 μm)、活性炭-A(材质为椰壳质活性炭, 粒径 48 ~ 150 μm)、活性炭-B(材质为椰壳质活性炭, 粒径 120 ~ 180 μm)和活性炭-C(Waters SepPak AC-2, 平均粒径 85 μm)填料; 6 mL 聚丙烯固相萃取柱空柱管(Agela); 20 μm 聚丙烯筛板(Agela).

1.2 化学试剂

丙酮、甲醇、正己烷和二氯甲烷均为农残级(J. T. Baker); 分析纯无水硫酸钠(北京化工厂); Milli-Q 高纯水; 内标混合液(Restek Corporation)包括氘代 4-氯甲苯、氘代 1,4-二氯苯、氘代萘、氘代菲、氘代苊、氘代荧蒽、氘代芘和氘代蒽, 浓度为 10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; 性能检查标准液(Restek Corporation)包括 25 种正构烷烃(C9-C33)、十氟三苯基磷(DFTPP)和 *p,p'*-DDT, 浓度为 1 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. 回收率实验目标化合物包括农药(AccuStandard)、多环芳烃(Supelco)、酚(AccuStandard)和酞酸酯(Supelco), 具体组分如表 1 所示.

1.3 固相萃取柱的制备

选取 6 mL 体积规格的固相萃取柱空柱管, 在柱管底部垫上筛板, 然后在柱管中加入改性聚苯乙烯-二乙烯基苯填料 200 mg 或活性炭 400 mg, 在上层用筛板压平. 填料在加入柱管前依次用二氯甲烷、丙酮、甲醇三种溶剂各索氏提取 24 h, 之后风干备用.

1.4 回收率实验

取高纯水 0.5 L 调节 pH = 7, 加入 0.25 μg 回收率实验目标化合物. 依次用 5 mL 二氯甲烷、丙酮、甲醇和 10 mL 高纯水活化各个固相萃取小柱, 流速为 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 水样以 5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 流速通过小柱, 氮气吹干小柱 40 min. 用 5 mL 丙酮和 5 mL 二氯甲烷洗脱固相萃取柱, 流速为 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 在固相萃取柱串联实验中将固相萃取柱分开并分别洗脱, 合并洗脱液. 在洗脱液中加入无水硫酸钠脱水, 将脱水后的洗脱液温和氮吹至 1 mL, 加入 5 mL 正己烷, 温和氮吹至 0.5 mL, 加入 100 μL 内标待测. 每组实验做两个平行.

1.5 仪器分析条件及参数

参考 Kadokami 等^[12] 的研究结果, 仪器分析条件及参数如下: 色谱柱型号为 J&W DB-5 ms (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm), 载气为高纯氮气, 载气线速度为 40 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. 柱温箱升温程序为 40 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)

表 1 回收率实验目标化合物及其 lgK_{ow} 值^[20]

Table 1 Target compounds and their lgK _{ow} used in the recovery test			
项目	化合物	CAS 编号	lgK _{ow}
农药	γ-六六六	58-89-9	3.72
	β-六六六	319-85-7	3.78
	α-六六六	319-84-6	3.8
	α-硫丹	959-98-8	3.83
	β-硫丹	33213-65-9	3.83
	δ-六六六	319-86-8	4.14
	甲氧滴滴涕	72-43-5	5.08
	异狄氏剂	72-20-8	5.2
	狄氏剂	60-57-1	5.4
	p,p'-DDD	72-54-8	6.02
	七氯	76-44-8	6.1
	p,p'-DDT	50-29-3	6.91
多环芳烃	萘	91-20-3	3.3
	芘	83-32-9	3.92
	芘烯	208-96-8	3.94
	芴	86-73-7	4.18
	蒽	120-12-7	4.45
	菲	1985-1-8	4.46
	芘	129-00-0	4.88
	荧蒽	206-44-0	5.16
	苯并[a]蒽	56-55-3	5.76
	䓛	218-01-9	5.81
酚	苯并[a]芘	50-32-8	6.13
	苯酚	108-95-2	1.46
	2-硝基苯酚	88-75-5	1.79
	4-硝基苯酚	100-02-7	1.91
	2-甲基苯酚	95-48-7	1.95
	3-甲基苯酚	108-40-4	1.96
	2-氯苯酚	95-57-8	2.15
	2,6-二氯苯酚	87-65-0	2.75
	2,4-二氯苯酚	120-83-2	3.06
	4-氯-3-甲基苯酚	59-50-7	3.1
	2,4,6-三氯苯酚	1988-6-2	3.69
	2,4,5-三氯苯酚	95-95-4	3.72
酞酸酯	2,3,4,6-四氯酚	58-90-2	4.45
	酞酸二甲酯	131-11-3	1.6
	酞酸二乙酯	84-66-2	2.42
	酞酸丁苯酯	85-68-7	4.73
	酞酸二(2-乙基己)酯	117-81-7	7.6
	酞酸二正辛酯	117-84-0	8.1

——→ 8℃·min⁻¹——→ 310℃ (5 min), 进样口、传输线和离子源(EI)温度分别为 250、300 和 200℃. 质谱采集方式为 m/z 从 33 ~ 600 u 的全扫描模式. 样品为不分流进样, 进样量为 1 μL. 数据的采集及处理采用自动识别与定量分析数据库(AIQS-DB)^[21].

2 结果与讨论

2.1 固相萃取体系中杂质的去除

在采用 AIQS-DB 检测污染物时, 前处理过程中引入的正构烷烃、酞酸酯等杂质易被检出, 对目标污染物的检测影响较为显著. 图 1 给出了 HLB 填料索氏提取前后洗脱液的色谱图, 索氏提取前洗脱液色谱图中杂峰较多、响应强度大, 某些杂峰的响应强度甚至接近 10⁷, 容易引起质谱检测器的饱和, 缩短质谱灯丝和质谱检测器的寿命.

固相萃取前处理通常包括固相萃取柱活化、样品经固相萃取柱吸附萃取、固相萃取柱干燥、固相萃取柱洗脱及洗脱液浓缩等几个步骤, 杂质主要来源于洗脱及浓缩两个步骤. 将洗脱和浓缩中可能的杂质来源细分为固相萃取填料溶出、固相萃取柱空柱管及筛板溶出、无水硫酸钠脱水和氮吹等 4 个来源, 并对每个可能污染源进行了正构烷烃、酞酸酯等杂质检测. 图 2 给出了利用 HLB 小柱进行固相萃取实验时各污染源对固相萃取体系杂质的贡献率, 约有 85% 的贡献来自于填料溶出. 因此, 本研究采用了索氏提取对填料进行净化. 图 1 给出了 HLB 填料索氏提取后洗脱液的气相色谱图. HLB 填料经索氏提取后, 洗脱出的杂峰的数量和强度均明显降低, 大于 10⁵ 强度的峰由索氏提取前的 17 个降低至索氏提取后的 1 个, 色谱峰 1、2、3、4 的峰强分别从索氏提取前的 5.4 × 10⁶、6.2 × 10⁶、4 × 10⁶、3.5 × 10⁶ 降至索氏提取后的 1 × 10⁴, 约降低了 400 倍.

2.2 单一填料对目标化合物的回收率

本研究比较了 3 种改性聚苯乙烯-二乙烯基苯

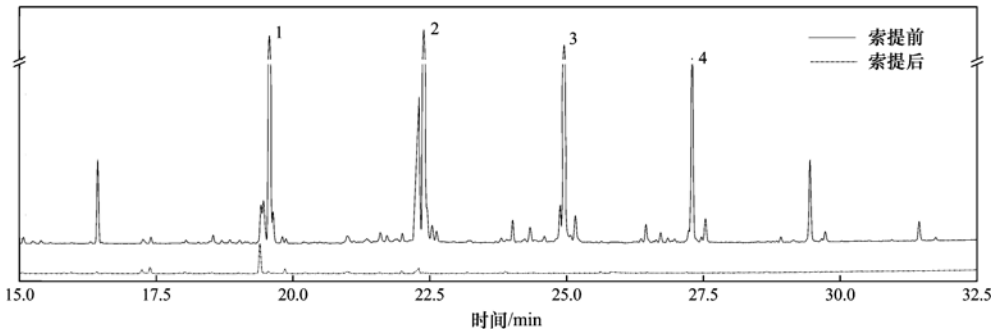


图 1 HLB 填料索氏提取前后洗脱液的色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of HLB eluent pre and post soxhlet extraction

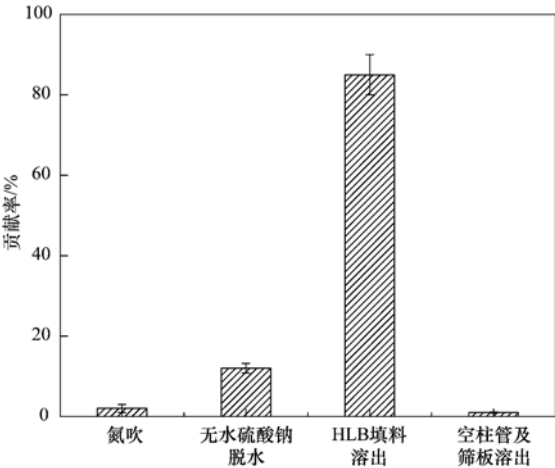


图2 固相萃取各污染源引入杂质的贡献率
Fig. 2 Contribution rate of impurities in every source of solid phase extraction

填料(HLB、SDB-A、SDB-B)和3种活性炭填料(活性炭-A、活性炭-B、活性炭-C)在索氏提取后对农药、多环芳烃、酚、酞酸酯等40种目标化合物的回收率,结果如图3所示. 3种改性聚苯乙烯-二乙烯基苯填料中,HLB回收率最高,平均回收率为77%;SDB-A和SDB-B回收率次之,平均回收率分别为51%和44%. 改性聚苯乙烯-二乙烯基苯填料对水中极性 & 非极性的物质的回收效果良好. HLB对lgK_{ow}1.46~5.81之间的目标化合物有较好回收率,平均回收率为84%;但对lgK_{ow}大于5.81目标化合物回收率较差,平均回收率为33%. SDB-A和SDB-B对lgK_{ow}1.95~4.88之间的目标化合物有较好的回收率,平均回收率分别为61%和54%;但对lgK_{ow}小于1.95的目标化合物回收率较差,平均回收率分别为46%和44%;对lgK_{ow}大于4.88的目标化合物回收率也较差,平均回收率分别为30%和23%. 综合以上结果,HLB在3种改性聚苯乙烯-二乙烯基苯填料中回收率最佳.

与改性聚苯乙烯-二乙烯基苯填料相比,活性炭对40种目标化合物的回收率相对较差. 活性炭可富集污染物的极性分布较窄,对lgK_{ow}3.72~3.83之间的农药回收率较好,活性炭-A、活性炭-B和活性炭-C平均回收率分别为70%、68%和74%. 活性炭对lgK_{ow}大于6.02的目标化合物同样具有较好的回收率,活性炭-A、活性炭-B和活性炭-C的平均回收率分别为34%、59%和36%. 3种活性炭中,活性炭-C对甲氧滴滴涕、狄氏剂、异狄氏剂和七氯等农药的回收率要优于另外两种. Jinya等^[19]在文中指出活性炭-C对分布在lgK_{ow}-0.65~1.46的亲

水性物质有着较好的回收率,结合3种活性炭对分布在lgK_{ow}1.46~8.1的目标化合物的回收率,发现活性炭-C回收率最佳.

2.3 组合填料对目标化合物的回收率

水环境中化合物种类多、极性分布广,单一的固相萃取填料对目标化合物的回收率相对较低. 因此,本研究将索氏提取后的HLB和活性炭-C两种固相萃取柱串联进行固相萃取以进一步提高固相萃取对目标化合物的回收率. 表2给出了串联固相萃

表2 Waters Oasis HLB-Waters SepPak AC-2 串联固相萃取的回收率

Table 2 Target compound recoveries obtained by solid phase extraction with Waters Oasis HLB-Waters SepPak AC-2		
项目	化合物	回收率/%
农药	γ-六六六	65
	β-六六六	69
	α-六六六	63
	α-硫丹	75
	β-硫丹	136
	δ-六六六	72
	甲氧滴滴涕	106
	异狄氏剂	65
	狄氏剂	124
	p,p'-DDD	77
	七氯	40
	p,p'-DDT	91
多环芳烃	萘	82
	蒽	62
	苊烯	50
	苊	78
	蒽	88
	菲	88
	芘	90
	荧蒽	87
	苯并[a]蒽	74
	䓑	74
酚	苯并[a]芘	52
	苯酚	77
	2-硝基苯酚	154
	4-硝基苯酚	87
	2-甲基苯酚	77
	3-甲基苯酚	75
	2-氯苯酚	82
	2,6-二氯苯酚	72
	2,4-二氯苯酚	67
	4-氯-3-甲基苯酚	77
酞酸酯	2,4,6-三氯苯酚	94
	2,4,5-三氯苯酚	94
	2,3,4,6-四氯酚	121
	酞酸二甲酯	106
	酞酸二乙酯	107
	酞酸丁苄酯	137
	酞酸二(2-乙基己)酯	127
	酞酸二正辛酯	55

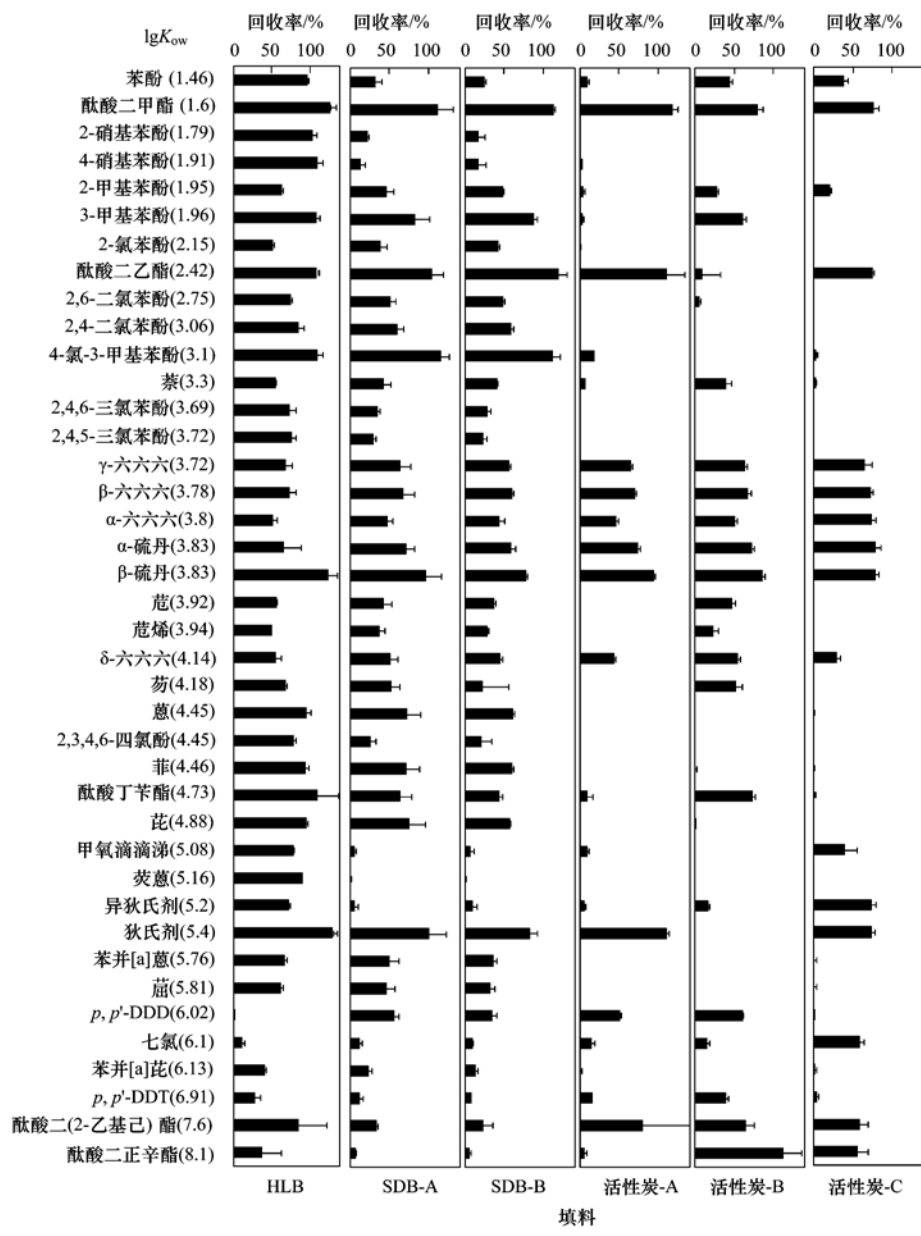


图3 不同固相萃取填料对目标化合物回收率的比较(n=2)

Fig. 3 Comparison of the target compound recoveries obtained by solid phase extractions using different sorbents

取对目标化合物的回收率,该方法对 $\lg K_{ow}$ 1.46 ~ 8.1 之间的亲水性、疏水性污染物均有较好的回收率. 串联后 40 种目标化合物的回收率在 52% ~ 125% 之间,平均回收率为 87%,显著高于 HLB 和活性炭-C 的平均回收率.

Jinya 等^[19]将聚苯乙烯-二乙烯基苯-乙烯基酰胺(PLS3)和活性炭-C 小柱串联提高了固相萃取的回收率,但固相萃取柱填料易被洗脱出的杂质较多,而且 PLS3 为日本 GL Science 公司生产,价格昂贵,在国内不易购买. 与其相比,本研究的方法平均回收率相近,但固相萃取柱填料洗脱出的杂质少且可节省成本 25%.

3 结论

在固相萃取体系中,正构烷烃、酞酸酯等杂质主要来自于固相萃取填料的溶出物. 以 HLB 为例,填料溶出物的杂质贡献率为 85%. 填料经二氯甲烷、丙酮、甲醇依次索氏提取 24 h 可有效降低填料的杂质. Waters Oasis HLB 在 3 种聚苯乙烯-二乙烯基苯填料中对目标化合物的回收率最高,平均为 77%; Waters SepPak AC-2 在 3 种活性炭填料中对目标化合物的回收率最高,对农药的平均回收率为 74%. Waters Oasis HLB 和 Waters SepPak AC-2 固相萃取柱串联明显改善目标化合物的回收率,平均

为 87%。与文献的方法相比,该方法明显降低了实验的杂质和测试成本。

参考文献:

- [1] OECD environmental outlook for the chemicals industry [R]. Paris: OECD Environment Directorate, Environment, Health and Safety Division, 2001. 1-20.
- [2] 胡洪营, 吴乾元, 黄晶晶, 等. 再生水水质安全评价与保障原理[M]. 北京: 科学出版社, 2011. 142-162.
- [3] Keith L H, Telliard W A. ES&T Special Report: Priority pollutants: I-a perspective view[J]. Environmental Science and Technology, 1979, **13**(4): 416-423.
- [4] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单[J]. 中国环境监测, 1990, **6**(4): 1-3.
- [5] 罗孝俊, 陈社军, 余梅, 等. 多环芳烃在珠江口表层水体中的分布与分配[J]. 环境科学, 2008, **29**(9): 2385-2391.
- [6] 李昆, 赵高峰, 周怀东, 等. 长江中游干流及 22 条支流表层水中多氯联苯的分布特征及其潜在风险[J]. 环境科学, 2012, **33**(5): 1676-1681.
- [7] 杨清书, 麦碧娴, 罗孝俊, 等. 澳门水域水体有机氯农药的垂线分布特征[J]. 环境科学学报, 2004, **24**(3): 428-434.
- [8] 张祖麟, 余刚, 洪华生, 等. 河口水体中有机磷农药的环境行为及其风险影响评价[J]. 环境科学, 2002, **23**(增刊): 73-78.
- [9] 田福林, 李红, 刘成雁, 等. 气相色谱/串联质谱法分析水中痕量酞酸酯[J]. 环境科学与技术, 2012, **35**(3): 143-146.
- [10] Zhong W J, Wang D H, Xu X W, *et al.* Screening level ecological risk assessment for phenols in surface water of the Taihu lake[J]. Chemosphere, 2010, **80**(9): 998-1005.
- [11] Muller B, Berg M, Yao Z, *et al.* How polluted is the Yangtze river? Water quality downstream from the Three Gorges Dam[J]. Science of the Total Environment, 2008, **402**(2-3): 232-247.
- [12] Kadokami K, Tanada K, Taneda K, *et al.* Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants[J]. Journal of Chromatography A, 2005, **1089**(1-2): 219-226.
- [13] 曹磊. 岛津 GCMS 在农残分析中的最新应用技术[J]. 现代科学仪器, 2006, **1**(1): 17-19.
- [14] 张利飞, 周丽, 史双昕, 等. 利用 compound composer 软件实现水体中潜在有机污染物的监测[A]. 见: 中国化学会. 中国化学会第 27 届学术年会第 02 分会场摘要集[C]. 北京: 化学工业出版社, 2010. 31.
- [15] 李维美, 李雪花, 乔显亮, 等. 应用自动识别与定量分析数据库筛查黄河和长江水中有机污染物[J]. 环境科学, 2010, **31**(11): 2627-2632.
- [16] 邵鸿飞. 分析化学样品前处理技术研究进展[J]. 化学分析计量, 2007, **16**(5): 81-83.
- [17] 陈小华, 汪群杰. 固相萃取技术与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2010. 8-14.
- [18] 钟文珏, 王东红, 王子健, 等. 再生水中优先控制有毒污染物的筛查方法[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(2): 332-339.
- [19] Jinya D, Iwamura T, Kadokami K, *et al.* Development of a comprehensive analytical method for semi-volatile organic compounds in water samples by a combination of solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry database system[J]. Journal of Environmental Chemistry, 2011, **21**(1): 35-48.
- [20] U. S. National Library of Medicine: Toxicology Data Network [EB/OL]. <http://toxnet.nlm.nih.gov/index.html>, 2010.
- [21] 門上希和夫, 棚田京子, 種田克行, 等. 有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフィー/質量分析法 データベースの開発[J]. Bunseki Kagaku, 2004, **53**(6): 581-588.

CONTENTS

Advances in Peroxide-Based Decontaminating Technologies	XI Hai-ling, ZHAO San-ping, ZHOU Wen (1645)
Environmental Damage Assessment; International Regulations and Revelation to China	ZHANG Hong-zhen, CAO Dong, YU Fang, <i>et al.</i> (1653)
Human Health Risk-Based Environmental Criteria for Soil: A Comparative Study Between Countries and Implication for China	XU Meng, YAN Zeng-guang, HE Meng-meng, <i>et al.</i> (1667)
Organic Waste Treatment by Earthworm Vermicomposting and Larvae Bioconversion: Review and Perspective	ZHANG Zhi-jian, LIU Meng, ZHU Jun (1679)
Strategies of Nutrients Control in Lakes Based on Ecoregions of Lakes in China	DIAO Xiao-jun, XI Bei-dou, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (1687)
Current Status of Surface Water Acidification in Northeast China	XU Guang-yi, KANG Rong-hua, LUO Yao, <i>et al.</i> (1695)
Impact Analysis of Xi'an to the Water Quality of Weihe River	YU Jie, LI Huai-en (1700)
Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Its Affecting Factors in the Pearl River Estuary During the Summer of the Extremely Drought Hydrological Year 2011	YE Feng, HUANG Xiao-ping, SHI Zhen, <i>et al.</i> (1707)
Application of Equilibrium Partitioning Approach to Establish Sediment Quality Criteria for Heavy Metals in Hengyang Section of Xiangjiang River	HAN Chao-nan, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (1715)
Assessing the Benthic Ecological Status in Yangtze River Estuary Using AMBI and M-AMBI	CAI Wen-qian, MENG Wei, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (1725)
Pollution Load and the First Flush Effect of BOD ₅ and COD in Urban Runoff of Wenzhou City	WANG Jun, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (1735)
Influencing Factors in Measuring Absorption Coefficient of Suspended Particulate Matters	YU Xiao-long, SHEN Fang, ZHANG Jin-fang (1745)
Relationship Between pCO ₂ and Algal Biomass in Xiangxi Bay in Spring	YUAN Xi-gong, HUANG Wen-min, BI Yong-hong, <i>et al.</i> (1754)
Effects of Turbulent Fluctuation Intensity on the Growth of Algae and Water Environment	LEI Yu, LONG Tian-yu, SAN Lei, <i>et al.</i> (1761)
Simultaneous Removal of Algae and Its Odorous Metabolite Dimethyl Trisulfide in Water by Potassium Ferrate	MA Xiao-yan, ZHANG Ze-hua, WANG Hong-yu, <i>et al.</i> (1767)
Catalyzed Oxidation of Catechol by the Heterogeneous Fenton-like Reaction of Nano-Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ System	HE Jie, YANG Xiao-fang, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> (1773)
Photodegradation of Naproxen in Aqueous Systems by UV Irradiation: Mechanism and Toxicity of Photolysis Products	MA Du-juan, LIU Guo-guang, LÜ Wen-ying, <i>et al.</i> (1782)
Catalytic Ozonation of Nitrobenzene in Water by Acidification-activated Red Mud	KANG Ya-ning, LI Hua-nan, XU Bing-bing, <i>et al.</i> (1790)
Experimental Studies on Stability of Floes from Cadmium Pollution Emergency Treatment	LIU Wang-rong, GUO Qing-wei, YANG Ren-bin, <i>et al.</i> (1797)
Evaluation of Floc Strength Based on Morphological Analysis and Optical Online Monitoring	JIN Peng-kang, FENG Yong-ning, WANG Bao-bao, <i>et al.</i> (1802)
Mechanism of Reductive Dechlorination of Trichlorophenol with Different Electron Donors	WAN Jin-quan, HU Meng-die, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (1808)
Preparation of Magnetic Quaternary Chitosan Salt and Its Adsorption of Methyl Orange from Water	ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, YING Shi-ying, <i>et al.</i> (1815)
Membrane Fouling by Secondary Effluent of Urban Sewage and the Membrane Properties	MENG Xiao-rong, ZHANG Hai-zhen, WANG Lei, <i>et al.</i> (1822)
Treatment of Municipal Wastewater Using the Combined Reversed A ² /O-MBR Process	ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, YANG Shu-fang, <i>et al.</i> (1828)
Study on Sulfur-based Autotrophic Denitrification with Different Electron Donors	YUAN Ying, ZHOU Wei-li, WANG Hui, <i>et al.</i> (1835)
Nitrogen Removal and N ₂ O Emission Characteristics During the Shortcut Simultaneous Nitrification and Denitrification Process	LIANG Xiao-ling, LI Ping, WU Jin-hua, <i>et al.</i> (1845)
Optimization of Solid-Phase Extraction for Enrichment of Toxic Organic Compounds in Water Samples	ZHANG Ming-quan, LI Feng-min, WU Qian-yuan, <i>et al.</i> (1851)
Polycyclic Musks Exposure Affects Gene Expression of Specific Proteins in Earthworm <i>Eisenia fetida</i>	CHEN Chun, LIU Xiao-wei, ZHENG Shun-an, <i>et al.</i> (1857)
Health Risk Assessment and Ozone Formation Potentials of Volatile Organic Compounds from Pharmaceutical Industry in Zhejiang Province	XU Zhi-rong, WANG Zhe-ming, XU Ming-zhu, <i>et al.</i> (1864)
Health Effect of Volatile Aldehyde Compounds in Photocatalytic Oxidation of Aromatics Compounds	ZHAO Wei-rong, LIAO Qiu-wen, YANG Ya-nan, <i>et al.</i> (1871)
Compositions and Distribution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in Serum of Women from Sichuan Province	SHAO Min, CHEN Yong-heng, LI Xiao-yu (1877)
QSAR/QSPR for Predicting the Toxicity of Imidazolium Ionic Liquids	ZHAO Ji-hong, ZHAO Yong-sheng, ZHANG Hong-zhong, <i>et al.</i> (1882)
Spatial and Temporal Characteristics of Heavy Metal Concentration of Surface Soil in Hebin Industrial Park in Shizuishan Northwest China	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ning, <i>et al.</i> (1887)
Distribution Characteristic and Current Situation of Soil Rare Earth Contamination in the Bayan Obo Mining Area and Baotou Tailing Reservoir in Inner Mongolia	GUO Wei, FU Rui-ying, ZHAO Ren-xin, <i>et al.</i> (1895)
Road Dust Loading and Chemical Composition at Major Cities in Fujian Province	ZHENG An, YANG Bing-yu, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (1901)
Numerical Simulation and Application of Electrical Resistivity Survey in Heavy Metal Contaminated Sites	WANG Yu-ling, NAI Chang-xin, WANG Yan-wen, <i>et al.</i> (1908)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Rare Earth Elements Uptake of Soybean Grown in Rare Earth Mine Tailings	GUO Wei, ZHAO Ren-xin, ZHAO Wen-jing, <i>et al.</i> (1915)
Algicidal Activity Against Red-tide Algae by Marine Bacterial Strain N3 Isolated from a HABs Area, Southern China	SHI Rong-jun, HUANG Hong-hui, QI Zhan-hui, <i>et al.</i> (1922)
Isolation, Identification and Oxidizing Characterization of an Iron-Sulfur Oxidizing Bacterium LY01 from Acid Mine Drainage	LIU Yu-jiao, YANG Xin-ping, WANG Shi-mei, <i>et al.</i> (1930)
Isolation of an Effective Benzo[a]pyrene Degrading Strain and Its Degradation Characteristics	CAI Han, YIN Hua, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1937)
Aerobic Microbial Degradation of 2,2',4,4'-Tetrabrominated Diphenyl Ether	ZHANG Shu, Franco Giulio, LI Xiao-bao, <i>et al.</i> (1945)
Piggery Wastewater Cultivating Biofloculant-Producing Flora B-737 and the Fermentation Characteristics	PEI Rui-lin, XIN Xin, ZHANG Xue-qiao, <i>et al.</i> (1951)
Correlation Between Acidic Materials and Acid Deposition in Beijing During 1997-2011	CHEN Yuan-yuan, TIAN He-zhong, YANG Dong-yan, <i>et al.</i> (1958)
Characteristics of Precipitation pH and Conductivity at Mt. Huang	SHI Chun-e, DENG Xue-liang, WU Bi-wen, <i>et al.</i> (1964)
Chemical Characteristics of Water-Soluble Components of Aerosol Particles at Different Altitudes of the Mount Huang in the Summer	WEN Bin, YIN Yan, QING Yan-shuo, <i>et al.</i> (1973)
Pollution Characteristics of Organic Acids in Atmospheric Particles During Haze Periods in Autumn in Guangzhou	TAN Ji-hua, ZHAO Jing-ping, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (1982)
Characterization of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in Three Major Cities in Fujian Province, China	CHEN Yan-ting, CHEN Jin-sheng, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1988)
Size Distribution of Carbonaceous Particulate Matter in Atmosphere of Shanghai, China	YUAN Ning, LIU Wei, ZHAO Xiu-liang, <i>et al.</i> (1995)
Secondary Aerosol Formation Through Photochemical Reactions Estimated by Using Air Quality Monitoring Data in the Downtown of Pudong, Shanghai	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (2003)
Geochemical Characteristics and Sources of Atmospheric Particulates in Shanghai During Dust Storm Event	QIAN Peng, ZHENG Xiang-min, ZHOU Li-min (2010)
Near Surface Atmospheric CO ₂ Variations in Autumn at Suburban Xiamen, China	LI Yan-li, MU Chao, DENG Jun-jun, <i>et al.</i> (2018)
<i>In-situ</i> Measurement of Background Atmospheric HCFC-142b Using GC-MS and GC-ECD Method	GUO Li-feng, YAO Bo, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (2025)
Airborne Fungal Community Composition in Indoor Environments in Beijing	FANG Zhi-guo, OUYANG Zhi-yun, LIU Peng, <i>et al.</i> (2031)
Study on Quantification Assessment and Odor Fingerprint of Volatile Aromatic Hydrocarbons from Sewage Treatment Plant	GUO Wei, WANG Bo-guang, TANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (2038)
Superposition Impact Character of Air Pollution from Decentralization Docks in a Freshwater Port	LIU Jian-chang, LI Xing-hua, XU Hong-lei, <i>et al.</i> (2044)
Thermal Stability and Transformation Behaviors of Pb in Yima Coal	LIU Rui-qing, WANG Jun-wei (2051)
Synergistic Emission Reduction of Chief Air Pollutants and Greenhouse Gases Based on Scenario Simulations of Energy Consumptions in Beijing	XIE Yuan-bo, LI Wei (2057)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年5月15日 34卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 5 May 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行