

固相萃取/气相色谱 - 串联质谱法测定竹笋产地土壤中 42 种持久性有机污染物

张延平¹, 陈振超¹, 孙晓薇², 沈丹玉¹, 钟冬莲¹, 莫润宏¹, 汤富彬^{1*}

(1. 中国林业科学研究院 亚热带林业研究所, 浙江 杭州 311400; 2. 河南省林业科学研究院, 河南 郑州 450008)

摘要: 建立了同时测定竹笋产地土壤中 8 种多环芳烃 (PAHs)、18 种多氯联苯 (PCBs) 和 16 种有机氯农药 (OCPs) 的方法。样品经丙酮 - 正己烷 (1 : 1, 体积比) 大功率超声提取, 复合弗罗里硅土柱固相萃取净化、氮吹浓缩后, 利用气相色谱 - 三重四极杆质谱 (GC - MS/MS) 测定。结果表明, 42 种持久性有机污染物 (POPs) 在 35 min 内得到分离, 在 2.0 ~ 2 000.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 相关系数 (r^2) 为 0.995 2 ~ 0.999 8; 方法的加标回收率为 62.3% ~ 128%, 相对标准偏差 (RSD) 为 0.5% ~ 15.8%, 检出限 ($S/N = 3$) 为 0.070 ~ 6.902 $\mu\text{g/kg}$ 。该法操作简便, 准确度好, 灵敏度高, 可用于竹笋产地土壤样品中 42 种 POPs 的同时测定。
关键词: 多环芳烃; 多氯联苯; 有机氯农药; 竹笋产地土壤; 固相萃取; 气相色谱 - 串联质谱 (GC - MS/MS)

中图分类号: O657.63; X132 文献标识码: A 文章编号: 1004 - 4957(2018)12 - 1431 - 08

Determination of 42 Persistent Organic Pollutants in Geographical Original Soil of Bamboo Shoot by Gas Chromatography - Tandem Mass Spectrometry with Solid Phase Extraction

ZHANG Yan-ping¹, CHEN Zhen-chao¹, SUN Xiao-wei², SHEN Dan-yu¹,
ZHONG Dong-lian¹, MO Run-hong¹, TANG Fu-bin^{1*}

(1. Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Hangzhou 311400, China;
2. Henan Academy of Forestry, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: A method of gas chromatography - tandem mass spectrometry (GC - MS/MS) was developed for the determination of 8 polyaromatic hydrocarbons (PAHs), 18 polychlorinated biphenyls (PCBs) and 16 organochlorine pesticides (OCPs) in geographical original soil of bamboo shoot. The samples were extracted with acetone - hexane (1 : 1, by volume) in an superpower ultrasonic bath, then purified with a Florisil composite column. The eluant was concentrated by N_2 blowing, finally determined by GC - MS/MS. 42 persistent organic pollutants (POPs) were efficiently separated within 35 min, and there were good linearities for the analytes in the concentration range of 2.0 - 2 000.0 $\mu\text{g/L}$ with their correlation coefficients (r^2) of 0.995 2 - 0.999 8. The spiked recoveries ranged from 62.3% to 128% with relative standard deviations of 0.5% - 15.8%, and the limits of detection ($S/N = 3$) were 0.070 - 6.902 $\mu\text{g/kg}$. With the characteristics of easy operation, high sensitivity and accuracy, the method could be applied in the simultaneous detection of 42 POPs in original soil of bamboo shoot.

Key words: polyaromatic hydrocarbons (PAHs); polychlorinated biphenyls (PCBs); organochlorine pesticides (OCPs); original soil of bamboo shoot; solid phase extraction; gas chromatography - tandem mass spectrometry (GC - MS/MS)

持久性有机污染物 (POPs) 是指长期存在于土壤、水、底泥、空气等自然环境中, 难以降解并对人类和生物造成危害的有机污染物^[1]。常见的 POPs 有多环芳烃 (PAHs)、多氯联苯 (PCBs) 和有机氯农药

收稿日期: 2018 - 02 - 27; 修回日期: 2018 - 08 - 12

基金项目: 浙江省科技厅公益技术应用研究项目 (2017C32062); 中国林科院基本科研业务费专项资金 (CAFYBB2017SZ002)

* 通讯作者: 汤富彬, 硕士, 研究员, 研究方向: 经济林产品质量安全及检测技术, E - mail: tfb22@163.com

(OCPs)等。PAHs 是 2 个及 2 个以上的苯环以稠环形式相连的化合物,主要来源于化石燃料的加工和使用、生物质和有机物的不充分燃烧^[2]。PCBs 因具有良好的热导性、半挥发性、结构稳定性及耐酸碱碱性,在 20 世纪 70 年代曾被广泛应用于冷凝器、变压器、印染及塑料等工业产品的生产和制造,造成了 PCBs 向环境中的排放与污染^[3]。而 OCPs 也因其高效、低成本和广谱杀虫的特点,在 20 世纪 50 ~ 80 年代被广泛使用^[4]。虽然 OCPs 因具有高毒性、高蓄积性和迁移性已被禁用,但目前在环境介质中仍被检出^[5]。PAHs、PCBs 和 OCPs 均具有较强的致癌、致畸和致突变性,因此建立有效检测环境中 POPs 的分析方法显得十分重要。

土壤是 PAHs、PCBs、OCPs 等 POPs 的主要汇聚地,同时也是将 POPs 传递到其他环境介质中的天然缓冲带^[6]。目前开展 PAHs、PCBs 和 OCPs 研究的土壤类环境介质包括水体沉积物^[7-9]、室内灰尘^[10-11]、土壤^[12-13]等。沈丹玉等^[8]采用索氏提取法提取了杭州西溪湿地沉积物中的 OCPs,比较了不同固相萃取柱的净化效果,并建立了同时测定 16 种 OCPs 的 GC/ECD 方法。王道玮等^[14]建立了加速溶剂萃取-固相萃取净化/气相色谱-三重四极杆质谱联用同时测定沉积物中 16 种 PAHs 和 28 种 PCBs 的方法,并用该方法测定了滇池东部捞鱼河入湖口处的表层沉积物。Sazakli 等^[15]采用索氏抽提法提取、弗罗里硅土柱净化、气相色谱-质谱(GC-MS)测定了阿索波斯河流域土壤及底泥中的 16 种 PAHs、7 种 PCBs 及 16 种 OCPs。

竹笋是受大众欢迎的竹林蔬菜,对竹笋中 POPs 的测定已有相关研究^[16],但同时竹笋产地土壤中 PAHs、PCBs 和 OCPs 污染状况的研究尚未见报道,且土壤中 PAHs、PCBs 和 OCPs 同时测定的气相色谱-串联质谱法报道也很少。而竹笋产地土壤中 POPs 的污染水平可能与竹笋中 POPs 含量有关,因此有必要对竹笋产地土壤 POPs 的污染水平进行研究。气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)的选择性强、灵敏度高,能够很大程度地消除基质效应,对于基质复杂的土壤样品可有效排除假阳性^[17-18],本文建立了竹笋产地土壤中 42 种 POPs 的 GC-MS/MS 检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AR5120 电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司),PHOENIX 微波马弗炉(美国培安有限公司),KQ-3000B 大功率超声波清洗仪(功率 3 000 W,清洗频率 40 kHz,昆山市超声仪器有限公司),Biofuge Stratos 高速冷冻离心机(美国热电公司),IKA RV10 旋转蒸发器(德国艾卡公司),Waters 固相萃取装置(美国沃特世公司),HGC-24A 干式氮吹仪(天津恒奥科技发展有限公司),XW-80A 涡旋混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司),7000B-QQQ 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司)。

8 种 PAHs 混标: Phe、An、Flu、Pyr、BaA、Chr、Bkfl、BaP,质量浓度均为 200 mg/L,购于美国 o2si 公司;18 种 PCBs 混标: PCB28、PCB52、PCB101、PCB81、PCB77、PCB123、PCB118、PCB114、PCB153、PCB105、PCB138、PCB126、PCB167、PCB156、PCB157、PCB180、PCB169、PCB189,质量浓度均为 100 mg/L,购于美国 o2si 公司;16 种 OCPs 混标: 灭蚊灵(100 mg/L),顺-氯丹、反-氯丹(质量浓度均为 200 mg/L), α -硫丹、 β -硫丹、六六六的 4 种异构体(α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC)、滴滴涕的 4 种异构体(*o*, *p*'-DDT、*p*, *p*'-DDT、*p*, *p*'-DDD、*p*, *p*'-DDE)、七氯、艾氏剂、狄氏剂(质量浓度均为 1 000 mg/L),购于国家标准物质中心。

丙酮(分析纯,浙江汉诺化工科技有限公司);正己烷(色谱纯)、弗罗里硅土柱(1 000 mg/6 mL Florisil),购于美国赛默飞世尔科技有限公司;多壁碳纳米管(MWCNT,粒径 5 nm)、石墨化炭黑(GCB,粒径 38 ~ 120 μ m,天津艾杰尔科技有限公司),SBEQ-CA1301 硅胶(Si,粒径 40 ~ 63 μ m,德国安谱有限公司),N-丙基乙二胺吸附剂(PSA,粒径 45 μ m)、十八烷基键合硅胶吸附剂(C_{18} ,粒径 45 μ m,月旭科技(上海)股份有限公司),无水硫酸钠(Na_2SO_4 ,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);空白土壤样品由竹笋产地土壤样品在 600 $^{\circ}C$ 马弗炉内灼烧 2 h 而得。

1.2 实验方法

1.2.1 混合标准储备液的配制 42 种 POPs 标准品先分别经正己烷稀释 10 倍得中间储备溶液,再准

确吸取8种PAHs、18种PCBs、顺-氯丹和反-氯丹各2.5 mL, 七氯、灭蚁灵、 α -硫丹、 β -硫丹、 δ -六六六各0.5 mL, 狄氏剂0.375 mL, 艾氏剂、 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、*o*、*p*'-滴滴涕、*p*、*p*'-滴滴涕和*p*、*p*'-滴滴涕各0.25 mL, *p*、*p*'-滴滴涕伊0.125 mL于25 mL容量瓶中, 以正己烷定容至刻度, 得混合标准储备液。

1.2.2 样品制备 采集纵向深度为0~30 cm的竹笋土壤样品1.5 kg, 用塑料袋密封, 除去枯枝落叶、石子瓦砾后, 将土壤样品在干燥通风自然条件下阴干, 干燥后的土壤经四分法缩分, 过筛(筛孔径250 μ m), 筛下部分的土样收集至自封袋中密封, 置于阴凉干燥条件下储存。

1.2.3 样品前处理 称取10 g(精确至0.01 g)土壤样品于100 mL离心管中, 加入50.0 mL丙酮-正己烷(1:1, 体积比), 加盖后振摇3 min, 大功率超声45 min后冷却, 5 000 r/min离心5 min, 移取10.0 mL上清液于150 mL烧瓶中, 在30 $^{\circ}$ C水浴条件下旋转蒸发至近干, 待过复合Florisor固相萃取小柱(从下至上依次为成品Florisor固相萃取小柱, 100 mg C_{18} 和100 mg PSA混合吸附剂, 1 000 mg Na_2SO_4)净化。固相小柱先用5 mL正己烷活化预淋洗, 弃去预淋洗液, 然后在烧瓶中加入4 mL正己烷, 涡旋混合器振荡溶解提取物, 倒入固相小柱中淋洗, 流速控制在1滴/s。再在烧瓶中加入3 mL丙酮-正己烷(1:19), 振荡溶解后加入小柱中淋洗, 重复3次, 合并4次淋洗液于15 mL小管中, 以柔和 N_2 吹干, 正己烷定容至1.0 mL, 涡旋1 min, 待测。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 HP-5MS毛细管柱(30 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m), 载气为高纯氮气(纯度 \geq 99.999%), 恒压, 柱压力为74.35 kPa, 进样口温度250 $^{\circ}$ C, 不分流进样, 进样体积1 μ L。程序升温: 初始温度70 $^{\circ}$ C, 保持2 min, 以25 $^{\circ}$ C/min升至150 $^{\circ}$ C, 再以3 $^{\circ}$ C/min升至200 $^{\circ}$ C, 最后以8 $^{\circ}$ C/min升至250 $^{\circ}$ C, 保持10 min。

1.3.2 质谱条件 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C; 四极杆温度: 150 $^{\circ}$ C; 电离模式: 电子轰击离子源(EI), 电子能量: 70 eV; 溶剂延迟时间: 5.00 min; 碰撞气: 高纯氮气(\geq 99.999%), 流量2.168 mL/min; Q1峰宽: 0.7, Q2峰宽: 0.7; 峰驻留时间: 20 ms; 数据采集模式: 多反应监测模式(MRM)。其他参数如表1所示。

表1 42种POPs的保留时间、特征离子对及碰撞能量
Table 1 Retention times, characteristic ion pairs and collision energies of 42 POPs

No.	Compound	Retention time (min)	Characteristic ion pairs (<i>m/z</i>)	Collision energy (eV)
1	α -BHC(α -六六六)	12.320	180.9/145.0*, 180.9/108.9, 180.9/74.0	10, 30, 40
2	β -BHC(β -六六六)	13.429	180.9/145.0*, 180.9/108.9	15, 30
3	γ -BHC(γ -六六六)	13.683	180.9/144.9*, 180.9/108.9	10, 35
4	Phe(菲)	14.077	178.0/152.0*, 178.0/128.0	30, 45
5	An(蒽)	14.295	178.0/152.0*, 178.0/128.0, 178.0/102.0	25, 40, 50
6	δ -BHC(δ -六六六)	14.766	182.9/73.8*, 182.9/108.9, 182.9/146.9	45, 35, 10
7	PCB28(2, 4, 4'-三氯联苯)	16.321	255.9/185.9*, 255.9/150.9	30, 40
8	Heptachlor(七氯)	16.965	271.7/236.6*, 271.7/100.0	20, 35
9	PCB52(2, 2', 5, 5'-四氯联苯)	18.050	291.9/221.9*, 291.9/256.8	40, 10
10	Aldrin(艾氏剂)	18.660	262.8/192.5*, 262.8/227.7	20, 35
11	Flu(荧蒹)	20.918	202.1/152.0*, 202.1/176.0	40, 35
12	<i>trans</i> -Chlordane(反-氯丹)	22.053	372.8/265.5*, 372.8/263.4	35, 40
13	Pyr(芘)	22.249	202.1/151.0*, 202.1/175.0	50, 50
14	α -Endosulfan(α -硫丹)	22.625	194.9/124.8*, 194.9/159.9, 194.9/89.7	25, 15, 45
15	PCB101(2, 2', 4, 5, 5'-五氯联苯)	22.628	325.9/255.6*, 325.9/290.6	45, 15
16	<i>cis</i> -Chlordane(顺-氯丹)	22.814	372.9/265.4*, 372.9/336.2	30, 10
17	Dieldrin(狄氏剂)	23.809	262.7/190.7*, 262.7/79.0	20, 25
18	PCB81(3, 4, 4', 5-四氯联苯)	23.800	291.9/221.7*, 291.9/184.9, 291.9/150.0	30, 45, 45
19	<i>p</i> 、 <i>p</i> '-DDE(<i>p</i> 、 <i>p</i> '-滴滴伊)	23.968	246.0/175.9*, 246.0/149.0	30, 45
20	PCB77(3, 3', 4, 4'-四氯联苯)	24.202	291.9/219.8*, 291.9/184.7, 291.9/149.7	35, 45, 45
21	β -Endosulfan(β -硫丹)	25.038	206.8/136.0*, 206.8/190.7, 206.8/171.9	20, 40, 40
22	PCB123(2', 3, 4, 4', 5-五氯联苯)	25.126	325.9/255.6*, 325.9/184.0	30, 25
23	PCB118(2, 3', 4, 4', 5-五氯联苯)	25.217	325.9/255.6*, 325.9/184.0	40, 30

(续表 1)

No.	Compound	Retention time (min)	Characteristic ion pairs (m/z)	Collision energy (eV)
24	<i>p, p'</i> -DDD(<i>p, p'</i> -滴滴涕)	25.549	235.0/198.8*, 235.0/165.0	15, 30
25	PCB114(2, 3, 4, 4', 5-五氯联苯)	25.601	325.9/255.7*, 325.9/218.6	25, 45
26	<i>o, p'</i> -DDT(<i>o, p'</i> -滴滴涕)	25.628	235.0/165.3*, 235.0/200.2	20, 10
27	PCB153(2, 2', 3, 4, 4', 5'-六氯联苯)	26.021	359.9/289.5*, 359.9/324.5	30, 20
28	PCB105(2, 3, 3', 4, 4'-五氯联苯)	26.131	325.9/255.6*, 325.9/184.0	20, 30
29	<i>p, p'</i> -DDT(<i>p, p'</i> -滴滴涕)	26.789	235.0/164.9*, 235.0/198.9	30, 10
30	PCB138(2, 2', 3, 4, 4', 5'-六氯联苯)	26.900	359.9/289.6*, 359.9/324.5	25, 15
31	PCB126(3, 3', 4, 4', 5'-五氯联苯)	27.175	325.9/255.6*, 325.9/218.5	25, 45
32	PCB167(2, 3', 4, 4', 5, 5'-六氯联苯)	27.762	359.8/289.6*, 359.8/218.0	30, 25
33	BaA(苯并[a]蒽)	28.050	228.1/202.0*, 228.1/213.0, 228.1/189.0	35, 35, 45
34	Chr(蒽)	28.189	228.1/202.0*, 228.1/213.0, 228.1/189.0	35, 30, 35
35	PCB156(2, 3, 3', 4, 4', 5-六氯联苯)	28.400	359.8/289.6*, 359.8/287.0	30, 25
36	PCB157(2, 3, 3', 4, 4', 5'-六氯联苯)	28.558	359.9/289.7*, 359.9/287.5	45, 20
37	PCB180(2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯)	28.867	395.8/325.5*, 395.8/360.3, 395.8/323.3	45, 25, 25
38	PCB169(3, 3', 4, 4', 5, 5'-六氯联苯)	29.412	359.8/289.6*, 359.8/287.5	40, 30
39	Mirex(灭蚊灵)	29.458	271.8/236.7*, 271.8/143.0, 271.8/118.7	20, 40, 40
40	PCB189(2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-七氯联苯)	30.370	393.8/323.5*, 393.8/253.8	45, 30
41	Bkf(苯并[k]荧蒽)	31.685	252.1/226.0*, 252.1/202.0	40, 40
42	BaP(苯并[a]芘)	32.450	252.1/226.1*, 252.1/202.0	40, 45

* quantitative ion pair

2 结果与讨论

2.1 固相萃取净化方式的优化

2.1.1 提取方式与提取条件的选择 土壤或沉积物中 POPs 最常用的提取方法为加速溶剂萃取法、索氏提取法、超声提取法等。加速溶剂萃取法的提取过程中, 整个体系封闭, 且有机溶剂用量少, 对环境污染小, 但氮气用量较大, 仪器设备成本高^[19]。索氏提取法操作繁琐、溶剂消耗量大、毒性强、耗时长, 不适用于多个样品的提取, 且易对环境造成污染^[20]。而超声提取法可加速土壤中 POPs 的溶出^[21], 成本低, 因此本实验采用该法提取土壤中的 POPs。

目前土壤或沉积物中 POPs 常用的提取溶剂为丙酮-正己烷(1:1)^[14-15,21], 本实验亦选其作为提取溶剂, 并考察了超声时间(30、45、60 min)对 42 种 POPs 提取效率的影响。结果显示, 42 种 POPs 在 3 种超声时间下的回收率差异不大, 回收率为 60.0%~130% 的分析物数量分别为 39、42 和 40 个。但当超声时间为 30 min 时, γ -BHC 的回收率仅 58.2%, Pyr 和 PCB189 的回收率分别为 133% 和 131%; 当超声时间为 60 min 时, BaA 的回收率仅 58.0%, *p, p'*-DDT 的回收率为 132%; 而超声时间为 45 min 时, 所有 POPs 的回收率均在 60.0%~130% 范围内。故最终选择最佳超声提取时间为 45 min。

2.1.2 固相萃取小柱净化方式的优化 经过超声提取后, 土壤提取液呈深黄绿色, 考虑到竹笋产地土壤可能含有较丰富的有机杂质, 参照文献[14], 采取复合 Florisil 小柱对土壤提取液进行净化。依次在 6 mL/1 000 mg 的 Florisil 柱中分别填入吸附剂(500 mg C₁₈、500 mg Si、500 mg PSA、500 mg GCB 和 100 mg MWCNT)与 1 000 mg 的 Na₂SO₄, 用真空泵抽取 2 min 压实。结果显示, C₁₈、Si、PSA、GCB 和 MWCNT 吸附剂下回收率在 60.0%~130% 范围内的化合物分别为 34、31、40、20 和 18 个。因此实验选择将 C₁₈ 和 PSA 分别按照 150 mg + 150 mg、100 mg + 200 mg 和 200 mg + 100 mg 的配比混合, Na₂SO₄ 的量保持为 1 000 mg。结果显示回收率在 60.0%~130% 范围内的化合物分别为 41、37 和 39 个, 其中以 150 mg C₁₈ + 150 mg PSA 为吸附剂时, *p, p'*-DDT 的回收率 < 60.0%; 以 100 mg C₁₈ + 200 mg PSA 为吸附剂时, Phe、An、PCB28、七氯和 *p, p'*-DDT 的回收率均 < 60.0%; 以 200 mg C₁₈ + 100 mg PSA 为吸附剂时, Phe、An 和 *p, p'*-DDT 的回收率均 < 60.0%。因此以 150 mg C₁₈ + 150 mg PSA 吸附剂的净化效果最佳, 进一步降低用量, 发现当吸附剂为 100 mg C₁₈ + 100 mg PSA 时, 回收率在 60.0%~130% 范围的化合物为 42 个; 当吸附剂为 50 mg C₁₈ + 50 mg PSA 时, β -硫丹和 *p, p'*-DDD 的回收率 > 130%, 回收率在 60.0%~130% 范围的化合物为 40 个。故最终选择 100 mg C₁₈ + 100 mg PSA 为最佳吸附剂。

2.1.3 净化上清液体积及洗脱液比例的选择 采用实际土壤样品进行试验。分别移取 5.0、10.0、15.0、20.0 mL 的上清液进行固相萃取,发现移取 5.0 mL 上清液时的回收率偏低,有 7 个化合物的回收率 < 60.0%; 而移取 15.0 mL 和 20.0 mL 上清液时,净化后的滤液呈黄绿色,为避免柱子污染、柱效变差,选择移取 10.0 mL 上清液进行净化。

考虑到 42 种 POPs 既有极性组分,又有非极性组分,选择丙酮-正己烷作为洗脱液,并考察了不同体积比(1:1、1:9、1:15、1:19、0:1)的丙酮-正己烷对 42 种 POPs 回收率的影响。结果显示,当两者的体积比为 1:19 时,所有 POPs 的回收率均为 60.0%~130%,而当体积比为 1:1、1:9、1:15、0:1 时回收率在 60.0%~130% 范围的化合物分别有 36、37、40 和 38 个。故选择丙酮-正己烷(1:19)作为洗脱液。

优化条件下,42 种 POPs 混合标准储备液的气相色谱-串联质谱图如图 1 所示。

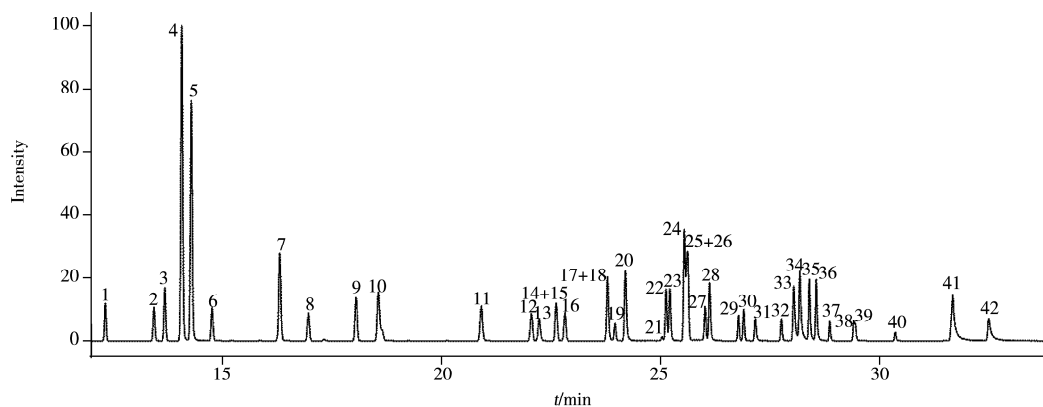


图 1 42 种 POPs 的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of 42 persistent organic pollutants
peak numbers correspond to compounds in Table 1

2.2 方法学考察

2.2.1 线性关系与检出限 采用经马弗炉灼烧 2 h 后的土壤样品作为空白土壤,在优化条件下,用丙酮-正己烷(1:1)提取的空白土壤样品提取液将 42 种 POPs 混合标准溶液依次稀释 2 倍、5 倍、10 倍、20 倍、50 倍、100 倍,分别进行测定,以每种 POPs 定量离子对的峰面积(y)对其质量浓度(x , $\mu\text{g/L}$)绘制标准曲线,结果见表 2。42 种 POPs 在各自线性范围内均呈良好的线性关系,相关系数(r^2)不低于 0.995 2。向空白土壤中逐级添加低浓度的标准品,以 3 倍信噪比($S/N \geq 3$)时空白土壤加标后的质量浓度为检出限(LOD),得到 LOD 为 0.070~6.902 $\mu\text{g/kg}$;以 $S/N \geq 10$ 计算得定量下限(LOQ)为 0.232~23.005 $\mu\text{g/kg}$ 。

表 2 42 种 POPs 的线性范围、回归方程、相关系数、检出限及定量下限

Table 2 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients, LODs and LOQs of 42 POPs in soil

Compound	Linear range($\mu\text{g/L}$)	Regression equation	r^2	LOD($\mu\text{g/kg}$)	LOQ($\mu\text{g/kg}$)
α -BHC	10.0~1 000.0	$y = 410.17x - 2 829.3$	0.999 7	0.593	1.977
β -BHC	10.0~1 000.0	$y = 289.04x - 3 612.1$	0.999 7	0.359	1.195
γ -BHC	10.0~1 000.0	$y = 336.82x - 2 831.7$	0.999 6	0.475	1.582
Phe	20.0~2 000.0	$y = 3 365.9x - 1.179 6 \times 10^5$	0.999 2	3.347	11.157
An	20.0~2 000.0	$y = 2 511.0x - 1.218 6 \times 10^5$	0.998 1	1.716	5.719
δ -BHC	20.0~2 000.0	$y = 174.67x - 3 586.7$	0.999 6	1.465	4.882
PCB28	10.0~1 000.0	$y = 2 121.0x - 39 310$	0.998 8	0.947	3.157
Heptachlor	20.0~2 000.0	$y = 408.16x - 26 509$	0.996 6	1.119	3.730
PCB52	10.0~1 000.0	$y = 669.39x - 6 183.5$	0.999 7	0.757	2.524
Aldrin	10.0~1 000.0	$y = 103.15x - 2 146.0$	0.997 4	0.514	1.712
Flu	20.0~2 000.0	$y = 279.55x - 17 322$	0.995 2	1.607	5.356
<i>trans</i> -Chlordane	20.0~2 000.0	$y = 112.59x - 5 922.4$	0.996 2	1.315	4.385
Pyr	20.0~2 000.0	$y = 184.54x - 11 022$	0.996 1	1.971	6.570
α -Endosulfan	20.0~2 000.0	$y = 47.733x - 1 460.0$	0.999 4	1.060	3.532
PCB101	10.0~1 000.0	$y = 461.48x - 5 434.4$	0.999 5	0.658	2.193

(续表 2)

Compound	Linear range ($\mu\text{g/L}$)	Regression equation	r^2	LOD ($\mu\text{g/kg}$)	LOQ ($\mu\text{g/kg}$)
<i>cis</i> -Chlordane	20.0~2 000.0	$y = 123.43x - 5 571.5$	0.998 2	1.032	3.441
Dieldrin	15.0~1 500.0	$y = 17.769x - 359.70$	0.999 8	1.184	3.948
PCB81	10.0~1 000.0	$y = 685.96x - 17 517$	0.997 5	0.741	2.470
<i>p</i> , <i>p'</i> -DDE	5.0~500.0	$y = 767.85x - 9 297.4$	0.997 7	0.355	1.185
PCB77	10.0~1 000.0	$y = 697.46x - 21 652$	0.995 8	0.864	2.880
β -Endosulfan	20.0~2 000.0	$y = 20.212x - 650.51$	0.999 3	6.902	23.005
PCB123	10.0~1 000.0	$y = 629.91x - 16 394$	0.997 7	0.695	2.317
PCB118	10.0~1 000.0	$y = 523.98x - 16 181$	0.995 4	0.690	2.301
<i>o</i> , <i>p'</i> -DDT	10.0~1 000.0	$y = 819.48x - 29 065$	0.996 0	0.618	2.060
<i>p</i> , <i>p'</i> -DDD	10.0~1 000.0	$y = 536.09x - 11 513$	0.998 8	0.703	2.344
PCB114	10.0~1 000.0	$y = 794.00x - 15 993$	0.999 0	0.673	2.243
PCB153	10.0~1 000.0	$y = 502.03x - 11 452$	0.998 2	0.609	2.030
PCB105	10.0~1 000.0	$y = 574.65x - 9 965.7$	0.999 3	0.765	2.551
<i>p</i> , <i>p'</i> -DDT	10.0~1 000.0	$y = 418.67x - 16 112$	0.996 0	0.957	3.190
PCB138	10.0~1 000.0	$y = 406.27x - 8 249.3$	0.998 7	0.620	2.065
PCB126	10.0~1 000.0	$y = 496.15x - 12 554$	0.997 7	0.637	2.124
PCB167	10.0~1 000.0	$y = 467.82x - 12 169$	0.997 0	0.669	2.231
BaA	20.0~2 000.0	$y = 606.03x - 40 147$	0.995 6	6.405	21.351
Chr	20.0~2 000.0	$y = 877.56x - 57 979$	0.995 6	1.613	5.376
PCB156	10.0~1 000.0	$y = 531.14x - 15 134$	0.996 6	0.570	1.900
PCB157	10.0~1 000.0	$y = 365.37x - 11 858$	0.995 5	0.607	2.024
PCB180	10.0~1 000.0	$y = 156.79x - 3 308.2$	0.998 4	0.563	1.875
PCB169	10.0~1 000.0	$y = 308.70x - 9 612.1$	0.995 3	0.619	2.063
Mirex	2.0~200.0	$y = 1 027.9x - 2 481.7$	0.999 6	0.070	0.232
PCB189	10.0~1 000.0	$y = 192.99x - 5 654.1$	0.995 8	0.623	2.075
Bkf	20.0~2 000.0	$y = 426.47x - 25 694$	0.996 3	1.034	3.448
BaP	20.0~2 000.0	$y = 151.76x - 8 887.9$	0.996 0	1.072	3.574

2.2.2 回收率与精密度 在空白土壤样品中添加 42 种 POPs 混合标准物质进行 2 个水平的加标回收试验, 加标浓度见表 3, 每个水平做 3 个平行。结果显示, 42 种 POPs 的加标回收率为 62.3%~128%, 相对标准偏差(RSD)为 0.5%~15.8% (见表 3)。表明该方法的回收率较好, 精密度高。

表 3 不同加标水平下 42 种 POPs 的加标回收率与相对标准偏差($n=3$)
Table 3 Recoveries and RSDs of 42 POPs in soil at two spiked levels($n=3$)

Analyte	Spiked ($\mu\text{g/kg}$)	Recovery (%)	RSD (%)	Analyte	Spiked ($\mu\text{g/kg}$)	Recovery (%)	RSD (%)
α -BHC	12.5, 200.0	80.8, 64.6	14.2, 4.7	PCB123	12.5, 200.0	110, 87.8	13.0, 3.5
β -BHC	12.5, 200.0	73.6, 68.7	8.4, 1.5	PCB118	12.5, 200.0	107, 90.3	13.9, 0.5
γ -BHC	12.5, 200.0	76.0, 62.3	13.3, 4.6	<i>o</i> , <i>p'</i> -DDT	12.5, 200.0	101, 89.9	11.2, 3.6
Phe	25.0, 400.0	128, 69.0	1.0, 7.2	<i>p</i> , <i>p'</i> -DDD	12.5, 200.0	113, 85.1	14.3, 2.7
An	25.0, 400.0	97.3, 72.4	11.2, 5.0	PCB114	12.5, 200.0	94.8, 78.3	13.5, 3.1
δ -BHC	25.0, 400.0	71.1, 64.7	14.8, 2.4	PCB153	12.5, 200.0	104, 86.9	12.6, 2.0
PCB28	12.5, 200.0	103, 79.6	9.8, 4.3	PCB105	12.5, 200.0	102, 81.4	10.4, 1.7
Heptachlor	25.0, 400.0	103, 80.8	10.1, 3.9	<i>p</i> , <i>p'</i> -DDT	12.5, 200.0	108, 94.6	10.0, 6.1
PCB52	12.5, 200.0	99.9, 75.8	14.2, 3.0	PCB138	12.5, 200.0	105, 87.0	12.1, 2.0
Aldrin	12.5, 200.0	113, 98.0	11.2, 2.8	PCB126	12.5, 200.0	111, 87.6	14.3, 2.3
Flu	25.0, 400.0	96.7, 91.6	12.8, 2.4	PCB167	12.5, 200.0	114, 94.9	10.6, 2.4
<i>trans</i> -Chlordane	25.0, 400.0	109, 95.9	10.2, 1.0	BaA	25.0, 400.0	118, 96.9	8.6, 6.0
Pyr	25.0, 400.0	110, 106	11.1, 2.5	Chr	25.0, 400.0	107, 84.4	10.4, 3.5
α -Endosulfan	25.0, 400.0	105, 82.7	10.1, 2.9	PCB156	12.5, 200.0	104, 86.7	12.5, 2.5
PCB101	12.5, 200.0	89.9, 73.2	11.4, 2.6	PCB157	12.5, 200.0	110, 93.8	12.6, 2.0
<i>cis</i> -Chlordane	25.0, 400.0	95.6, 86.4	14.3, 1.8	PCB180	12.5, 200.0	104, 89.9	11.7, 1.7
Dieldrin	18.8, 300.0	122, 91.1	11.2, 1.5	PCB169	12.5, 200.0	119, 106	3.5, 3.1
PCB81	12.5, 200.0	106, 90.8	4.6, 2.4	Mirex	2.5, 40.0	89.3, 76.2	11.5, 1.9
<i>p</i> , <i>p'</i> -DDE	6.3, 100.0	104, 83.5	12.0, 2.2	PCB189	12.5, 200.0	128, 114	6.3, 4.9
PCB77	12.5, 200.0	114, 91.7	12.1, 2.6	Bkf	25.0, 400.0	106, 90.7	10.8, 1.3
β -Endosulfan	25.0, 400.0	121, 93.9	12.3, 1.1	BaP	25.0, 400.0	115, 95.8	15.8, 4.8

2.3 实际土壤样品的测定

分别采用环境标准 HJ 505-2016、HJ 922-2017 和 HJ 921-2017 方法以及本方法测定 1 个竹笋产

地土壤样品中的42种POPs, 测定结果差异不大, 但3种环境标准方法的工作量大, 而本方法则可以实现检测与数据分析同时进行。

采用本方法对杭州市临安区30个竹笋产地土壤中的42种POPs进行测定, POPs化合物的检出率为10.0%~100%, Phe、Flu、Pyr和 α -BHC在所有土壤样品中均有检出, 检出率为100%。其中PAHs的含量为0~1 172.829 $\mu\text{g}/\text{kg}$, PCBs为0~2.636 $\mu\text{g}/\text{kg}$, OCPs为0~265.172 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (表4)。说明竹笋产地土壤中的PAHs及OCPs污染应引起关注。

表4 30个竹笋地样品的检测结果
Table 4 Detection results of 30 geographical origin soil of bamboo shoot samples

Compound	Average ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Max ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Min ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Detection rate/%	Compound	Average ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Max ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Min ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Detection rate/%
Phe	45.508	794.873	3.347	100.0	PCB156	-	2.107	ND	30.0
An	5.611	77.811	ND	76.7	PCB157	-	2.096	ND	30.0
Flu	52.627	1 172.829	1.607	100.0	PCB180	-	2.588	ND	20.0
Pyr	40.118	826.265	1.971	100.0	PCB169	-	2.161	ND	26.7
BaA	16.259	323.260	ND	26.7	PCB189	-	2.617	ND	26.7
Chr	25.947	483.995	ND	96.7	α -BHC	14.803	265.172	0.593	100.0
Bkf	23.102	400.094	ND	96.7	β -BHC	-	2.981	ND	16.7
BaP	22.093	477.022	ND	76.7	γ -BHC	-	2.588	ND	20.0
PCB28	-	2.335	ND	26.7	δ -BHC	-	3.197	ND	16.7
PCB52	-	2.636	ND	26.7	Heptachlor	-	8.871	ND	16.7
PCB101	-	2.436	ND	23.3	Aldrin	-	3.186	ND	20.0
PCB81	-	2.126	ND	30.0	<i>trans</i> -Chlordane	-	9.939	ND	10.0
PCB77	-	2.132	ND	30.0	α -Endosulfan	-	6.078	ND	10.0
PCB123	-	2.283	ND	30.0	<i>cis</i> -Chlordane	-	4.386	ND	13.3
PCB118	-	2.267	ND	30.0	Dieldrin	1.609	18.324	ND	26.7
PCB114	-	2.172	ND	30.0	<i>p, p'</i> -DDE	0.607	3.026	ND	53.3
PCB153	-	2.420	ND	20.0	β -Endosulfan	-	11.246	ND	16.7
PCB105	-	1.906	ND	26.7	<i>p, p'</i> -DDD	-	3.378	ND	16.7
PCB138	-	2.486	ND	23.3	<i>o, p'</i> -DDT	-	3.035	ND	20.0
PCB126	-	1.956	ND	30.0	<i>p, p'</i> -DDT	2.168	24.486	ND	56.7
PCB167	-	2.329	ND	23.3	Mirex	0.104	1.122	ND	30.0

“ND” represents not detected; “-” means average values less than LOD

3 结论

本文建立了大功率超声提取, 复合固相弗罗里硅土柱净化, GC-MS/MS同时测定竹笋产地土壤中42种POPs的方法。优化了提取方式、提取溶剂、提取时间, 以及洗脱液的比例, 最终确定添加100 mg C₁₈和100 mg PSA为吸附剂, 丙酮-正己烷(1:19)为洗脱液。该方法操作方便易行, 平行性、准确度好, 灵敏度高, 可用于批量样品的处理, 同时也为竹笋产地土壤的POPs污染水平监控提供了数据基础。

参考文献:

- [1] Flores - Ramírez R, Medellín - Garibay S E, Castillo C G, Ilizalturri - Hernández C A, Zuki - Orozco B A, Batres - Esquivel L, Díaz - Barriga F. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **2015**, 95(2): 207 - 214.
- [2] Zhang H Q, Rao Z, Wang X C, Xu D D, Gu Z X, Qin K, Guo F, Zhan N. *J. Instrum. Anal.* (张红庆, 饶竹, 王晓春, 许丹丹, 谷子欣, 秦恺, 郭峰, 战楠. 分析测试学报), **2017**, 36(10): 1197 - 1202.
- [3] Krzemień - Konieczka I, Buszewski B. *Pol. J. Environ. Stud.*, **2015**, 24(5): 2029 - 2033.
- [4] Da C N, Liu G J, Deng C X, Liu H Q, Yuan Z J. *Environ. Chem.* (笪春年, 刘桂建, 邓呈逊, 柳后启, 袁自娇. 环境化学), **2017**, 36(5): 1056 - 1063.
- [5] Xu P, Feng Y P, Fan J, Liu H P, Lu B W, Liu F, Chen H H. *J. Agrochem.* (徐鹏, 封跃鹏, 范洁, 刘海萍, 鲁炳闻, 刘菲, 陈红汉. 农药), **2014**, 53(3): 164 - 166.
- [6] Cetin B. *Sci. Total Environ.*, **2016**, 560/561: 160 - 169.
- [7] Hu X M, Pan Y L, Zhang Q H, Wang X H, Lei H, Huang B, Yu Z F, Zhou B. *Mar. Environ. Sci.* (胡小萌, 潘玉良, 张庆红, 王晓华, 雷惠, 黄备, 于之锋, 周斌. 海洋环境科学), **2017**, 36(1): 107 - 113.

- [8] Shen D Y, Yuan X Y, Shao X X, Liu Y H, Zhong D L, Mo R H, Tang F B. *Chin. J. Anal. Lab.* (沈丹玉, 袁新跃, 邵学新, 刘毅华, 钟冬莲, 莫润宏, 汤富彬. 分析实验室), **2017**, 36(3): 277–282.
- [9] Wang Y J, Na G S, Wang Z, Yao Z W. *Chin. J. Anal. Chem.* (王艳洁, 那广水, 王震, 姚子伟. 分析化学), **2013**, 41(3): 412–416.
- [10] Wang B L, Zhang X L, Zhang Q, Lu X M, Cui Y, Zhang Z D. *Chin. J. Chromatogr.* (王炳玲, 张晓玲, 张琦, 陆晓梅, 崔媛, 张正东. 色谱), **2014**, 32(1): 74–80.
- [11] Xia H, Ao J J, Yuan T. *Asian J. Ecotoxicol.* (夏慧, 敖俊杰, 袁涛. 生态毒理学报), **2016**, 11(2): 223–230.
- [12] Liu B, Li A M, Zhang Q, He X M. *Environ. Monit. Chin.* (刘彬, 李爱民, 张强, 贺小敏. 中国环境监测), **2016**, 32(3): 87–91.
- [13] Sui H, Wu P, Song J, Huang Y J, Li Q B, Yu H B, Lü M C. *J. Instrum. Anal.* (隋红, 吴鹏, 宋静, 黄玉娟, 李清波, 于海波, 吕明超. 分析测试学报), **2013**, 32(11): 1369–1373.
- [14] Wang D W, Zhao S M, Jin W, Shen Q Y, Hu P, Huang B, Pan X J. *Chin. J. Anal. Chem.* (王道玮, 赵世民, 金伟, 沈秋莹, 胡平, 黄斌, 潘学军. 分析化学), **2013**, 41(6): 861–868.
- [15] Sazakli E, Siavalas G, Fidaki A, Christanis K, Karapanagioti H K, Leotsinidis M. *Toxicol. Environ. Chem.*, **2016**, 98(7): 787–799.
- [16] Zhang Y P, Shen D Y, Chen Z C, Zhong D L, Mo R H, Han Y X, Tang F B. *Chin. J. Anal. Lab.* (张延平, 沈丹玉, 陈振超, 钟冬莲, 莫润宏, 韩永翔, 汤富彬. 分析实验室), **2018**, 37(6): 671–676.
- [17] Wang H F, Dong X H, Jia B, Feng S H, Liu J X, Zhong H J. *Chin. J. Chromatogr.* (王会锋, 董小海, 贾斌, 冯书惠, 刘进玺, 钟红舰. 色谱), **2015**, 33(5): 545–550.
- [18] Cao S R, Xu F, Zhang L, Li X L, Wang G M, Ming D W, Yuan R. *Food Sci.* (曹淑瑞, 徐芬, 张雷, 李贤良, 王国民, 明德旺, 袁若. 食品科学), **2013**, 34(12): 160–164.
- [19] Zhang Y S, Lin Z H, Hu Y L, Li G K. *J. Instrum. Anal.* (张艳树, 林振华, 胡玉玲, 李攻科. 分析测试学报), **2016**, 35(2): 127–136.
- [20] Fan S L, He L Z, Lu K P, Zhang X K, Hu G T, Yu Y, Guo X, Qin H, Wang H L. *J. Environ. Pollut. Control*(樊诗亮, 何丽芝, 陆扣萍, 张小凯, 胡国涛, 于阳, 郭茜, 秦华, 王海龙. 环境污染与防治), **2016**, 38(6): 81–87.
- [21] Guo Y. *Environ. Eng.* (郭艳. 环境工程), **2015**, 33(S31): 750–754.

中科院长春应化所：发现多功能诊疗纳米颗粒

中国科学院长春应用化学研究所研究员田华雨和陈学思报道了一种多功能诊疗纳米颗粒，其可同时实现“增强渗透滞留”（EPR）效应和体内快速清除功能。该成果近期发表在《美国化学学会—纳米》上。

具有诊疗功能的纳米颗粒在临床转化中面临许多挑战。其中，具有适宜尺寸的纳米颗粒可以具有较好的 EPR 效应，从而在肿瘤内蓄积，但可能引起潜在的体内毒性。较小纳米颗粒虽能实现快速肾清除，但其肿瘤蓄积和滞留较差，从而影响治疗效果。因此，EPR 效应和肾清除之间的两难问题限制了纳米颗粒的进一步临床应用。

基于以上背景，陈学思、田华雨团队通过“引入去铁胺(DFO)触发的动态解组装策略”来解决纳米颗粒瘤内蓄积与快速肾清除之间的“两难”问题。这个策略具有如下优点：(1) 纳米颗粒由如下成分构成：食源性蓝靛果中提取的天然花青素、体内本身含有内源性铁以及聚谷氨酸衍生物，可以保证该纳米颗粒体内应用的安全性；(2) 该纳米颗粒具有光声和磁共振双模成像功能，且在此指导下，可实现精准的光热治疗；(3) 该纳米颗粒在 DFO 作用下，具有动态解组装能力。

陈学思表示，该工作为纳米医学临床应用提供了一个有前景的综合解决方案。(沈春蕾, 于洋)
相关论文 DOI 信息: 10.1021/acsnano.8b03525。

(信息来源:《中国科学报》)