

沉积物中 12 种羟基多环芳烃的分析*

唐念¹, 原珂², 李丽¹, 周永言¹, 王宇¹, 栾天罡², 王晓玮³

(1. 广东电网公司电力科学研究院, 广东 广州 510080;

2. 中山大学生命科学学院, 广东 广州 510275;

3. 中山大学海洋学院, 广东 广州 510275)

摘要: 建立了一种同时检测沉积物中 12 种羟基化多环芳烃代谢物 (OH-PAHs) 的方法。样品经冷冻干燥后, 分别采用加速溶剂萃取 (ASE)、固相萃取 (SPE) 及衍生化进行样品前处理, 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 进行分析测定。通过单因子优化后, 12 种代谢物的方法检出限 (LODs) 均达到 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 级别, 并且重现性较好。通过加标回收的方法, 在样品中加入 12 种代谢物至质量分数均为 $10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 以评价方法的回收率, 结果发现除了 9-羟基菲较低外 (39.5%), 其余待测组分的回收率均在 60% 以上。所建立的分析方法最终被应用于检测珠江虎门河口沉积物中的 12 种羟基化多环芳烃, 其中 10 种待测组分被检出, 并且质量分数介于 0.58 (4-羟基菲) $\sim 2.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (6-羟基屈) 之间。

关键词: 多环芳烃代谢物; 衍生化; 固相萃取 (SPE); 加速溶剂萃取 (ASE)

中图分类号: O657; X833 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2015) 02-0077-06

Determination of 12 Hydroxylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment Samples

TANG Nian¹, YUAN Ke², LI Li¹, ZHOU Yongyan¹, WANG Yu¹, LUAN Tiangang², WANG Xiaowei³

(1. Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Corporation, Guangzhou 510080, China;

2. School of Life Science, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

3. School of Marine Science, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A sample pretreatment method was developed for 12 hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons (OH-PAHs) in sediment samples. The OH-PAHs was extracted by accelerated solvent extraction (ASE) from sediment matrix and clean up by solid phase extraction (SPE), the target compounds were finally analyzed by GC-MS after derivatization by BSTFA. Several parameters, including the extraction solvent for ASE, alumina oxide sorbent for SPE and derivatization time that affected the proposed method, were optimized. The results showed that the LODs of the target analytes were $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ level and the RSDs were acceptable ($< 10\%$) when using methanol as ASE extraction reagent at 60°C for 60 min and alumina oxide as SPE sorbent. Moreover, the recoveries of the analytes were higher than 60% except for 9-hydroxy-phenanthrene (39.5%). The proposed method was applied to determine 12 hydroxylated PAHs in sediments of Humen estuary, south China and 10 hydroxylated PAHs were detected with the concentrations ranging from 0.58 (4-hydroxy-phenanthrene) to $2.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (6-hydroxy-chyrene).

Key words: hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons; derivatization; solid phase extraction (SPE); accelerated solvent extraction (ASE)

* 收稿日期: 2014-09-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21307167); 教育部博士点基金资助项目 (20130171120038)

作者简介: 唐念 (1983 年生), 男; 研究方向: 环境化学; 通讯作者: 王晓玮; E-mail: wangxw5@mail.sysu.edu.cn

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 的生物降解作用为去除环境中多环芳烃的重要途径之一^[1]。然而, 很多微生物不能彻底降解多环芳烃, 而是降解为诸如羟基化多环芳烃 (Hydroxylated PAHs, OH-PAHs) 等多种不同的代谢产物, 这些代谢物可能具有比母体更强的毒性^[2]。基于多环芳烃代谢物可能对生物体具有更强的毒性作用, 以及抑制多环芳烃降解作用^[3-4], 建立一种检测方法来检测环境中多环芳烃代谢物的浓度非常必要。

目前已有一些用于多环芳烃代谢物检测的方法, 如与荧光检测器或质谱检测器联用的高效液相色谱 (HPLC)、气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 以及液相色谱-质谱/质谱联用仪 (LC-MS/MS) 等^[5-8]。近年来, 虽然分析仪器取得了较大的发展, 但是大部分的分析仪器还是不能直接对复杂的原始样品进行分析测定。因此, 建立快速, 准确, 选择性高的样品前处理方法已成为分析化学研究的重点^[9]。

对于羟基多环芳烃的研究主要集中在生物样本如人体尿液、鱼胆汁、蟹尿液、海洋多毛类组织、菌液中代谢物的检测, 并作为生物体多环芳烃暴露程度的指标^[10-11]。已建立的前处理方法主要包括液液萃取 (LLE)、固相萃取 (SPE) 和固相微萃取 (SPME)、毛细管微萃取毛细管区带电泳 (in-capillary microextraction capillary zone electrophoresis) 等^[2,5,8-10]。而对于固体样品, 如土壤或沉积物样品和悬浮颗粒物样品的研究还比较少, 检测方法多为索氏萃取^[11], 对单个样品的处理时间往往超过 24 h, 操作也比较繁琐, 样品多时很难短期内完成。加速溶剂萃取 (ASE) 是在较高的温度和压力下用有机溶剂萃取固体或半固体的自动化方法。具有有机溶剂用量少、快速、回收率高和重现性好等优点。然而加速溶剂萃取的选择性较差, 萃取后的样品中杂质较多, 会影响之后的衍生化反应及仪器分析效果。而 SPE 技术则具有较高的选择性, 能够有效的将待测组分与干扰组分分离, 因此常被用于样品的分离、纯化和浓缩^[12]。

综上所述, 本研究将建立固体样品中多环芳烃代谢物的加速溶剂萃取方法, 并利用固相萃取对萃取后的样品进行纯化、富集, 然后通过衍生化反应提高待测组分的挥发性, 以便最后通过气相色谱-质谱联用仪分析。

1 试验部分

1.1 主要仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪 (Agilent, 6890N GC-5973 MS); 色谱柱型号为 DB-5ms (J&W, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 加速溶剂萃取仪 (DI-ONEX, ASE 350); 冻干机 (Labconco)。实验中所用到的 SPE 小柱 (500 mg, 3 mL) 均购自 CNW; 衍生化试剂为双 (三甲基硅烷基) 三氟乙酰胺 (BSTFA, $w = 99%$, 其中包括 $w = 1%$ TMSI); 羟基多环芳烃及其内标物分别为 1-羟基萘、2-羟基萘、2-羟基茚、9-羟基茚、3-羟基菲-d₉, 4-羟基菲、9-羟基菲、1-羟基芘和 1-羟基芘-¹³C₆, 均购自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA, 3-羟基茚购自 MRI (Middlewest Research Institute, Kansas, MO, USA), 2-羟基菲、3-羟基菲、3-羟基茚、6-羟基茚购自 Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany)。实验中所用到的溶剂如丙酮、甲醇、乙腈、二氯甲烷等均为色谱纯 (Sigma-Aldrich)。

1.2 标准溶液以及加标样品的配制

首先配制 12 种羟基多环芳烃 100 mg · L⁻¹ 丙酮储备液, 再稀释至 10 mg · L⁻¹ 该混标储备液并于 -20 °C 避光保存。使用前稀释至需要的浓度。配制 3-羟基菲-d₉ 和 1-羟基芘-¹³C₆ 两种内标物的质量浓度均为 2 mg · L⁻¹ 丙酮溶液并于 -20 °C 避光保存。本实验中所涉及的沉积物样品采自珠江虎门河口 (E 22°47'59", N 113°36'07"), 样品采集后经过冷冻干燥, 过 0.125 mm 的金属筛并放置于 -20 °C 冰箱保存, 加标样品在精确称取 10 g 沉积物样品后分别加入 1 mg · L⁻¹ 羟基化多环芳烃混标 100 μL 以及 2 mg · L⁻¹ 内标 50 μL, 使得沉积物样品中各待测组分质量分数均为 10 μg · g⁻¹, 内标质量分数均为 10 μg · g⁻¹。

1.3 实验步骤

将冷冻干燥并研磨好的样品用甲醇进行加速溶剂萃取, 再将萃取出的样品旋转蒸发浓缩后, 以正己烷再次溶解并过中性氧化铝柱; 以含 $\varphi = 2%$ 醋酸的二氯甲烷作为洗脱溶剂, 重复洗脱两次, 每次 5 mL; 洗脱出来的样品用氮气吹干后加入 30 μL 衍生化试剂 N, O-双 (三甲基硅烷基) 三氟乙酰胺 (BSTFA), 于 60 °C 水浴锅中反应 60 min; 反应结束后将剩余的衍生化试剂用氮气吹干; 最后用 100 μL

丙酮将衍生化产物溶解后，取 2 μL 进入 GC-MSD 分析，得到的结果代入标准曲线计算最终浓度。

1.4 GC 分离条件及混标色谱图

气相色谱的升温程序，初始温度 70 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 min，以 30 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$ ，再以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 310 $^{\circ}\text{C}$ ，并保持 10 min；不分流进样；载气，氦气；载气流速，1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ；气相色谱进样口温度为 310 $^{\circ}\text{C}$ ；质谱离子源能量，70 eV。待测组分的总离子流图如图 1 所示，各组分的 m/z 和相对分子质量见表 1。

2 结果与讨论

2.1 加速溶剂萃取溶剂的优化

影响加速溶剂最主要的因素包括萃取溶剂、萃取温度以及萃取时间。加速溶剂萃取的方法为 100 $^{\circ}\text{C}$ 炉温，压力 1 500 psi，静态萃取 10 min。根据目标物质的不同性质选择相应的萃取溶剂，可使萃取更完全，本研究比较了四种萃取溶剂的萃取效果，结果如图 2 所示，甲醇的萃取效率明显高于其他 3 种萃取溶剂，因此确定甲醇为最佳萃取溶剂。

2.2 固相萃取条件的优化

由于衍生化效果会受到杂质的影响，所以衍生化之前需要对样品进行纯化。纯化的方法为固相萃取。根据羟基化多环芳烃代的极性相对较大的特性，本实验选用了 3 种正相 SPE 柱（丙胺、中性氧化铝和酸性氧化铝）进行了效果比较。上样溶剂为非极性的正己烷，可促进代谢物分子与吸附剂通过极性作用力相结合。结果发现，待测组分通过 3 种 SPE 柱后均无穿透现象发生，可完全保留于 SPE 柱中。

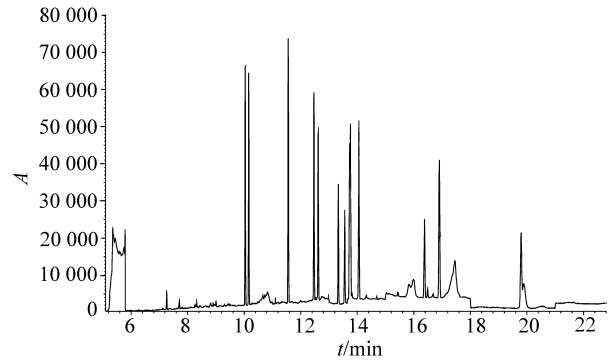


图 1 12 种羟基化多环芳烃及 2 种内标的 TMS 衍生化产物的总离子流图（质量浓度为 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ）
Fig. 1 The total ion chromatogram of the 12 hydroxylated PAHs and 2 internal standards after silylation

图中的出峰顺序分别为：1-OH-nap、2-OH-nap、2-OH-fluo、3-OH-fluo、9-OH-fluo、3-OH-phe-d₉、4-OH-phe、9-OH-phe、3-OH-phe、2-OH-phe、1-OH-pyr、3-OH-flan、1-OH-pyr-¹³C₆、6-OH-chyr

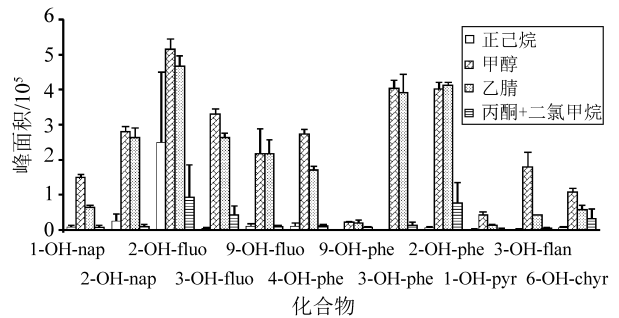


图 2 不同 ASE 萃取溶剂的对沉积物中羟基化多环芳烃（1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ）萃取效果比较

Fig. 2 Effect of ASE extraction solvent on the 12 hydroxylated PAHs in sediment samples with the concentrations of 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

表 1 羟基多环芳烃与内标的相对分子质量及其三甲基硅烷基（TMS）衍生化产物的选择离子 m/z 与保留时间

Table 1 Basic information of 12 hydroxylated PAH metabolites and 2 internal standards; selected ions m/z and retention time of TMS derivatives

化合物	英文缩写	M_r	衍生化产物选择离子 m/z	t_R/min
1-羟基萘	1-OH-nap	144	185, 201, 216	10.068
2-羟基萘	2-OH-nap	144	185, 201, 216	10.191
2-羟基芴	2-OH-fluo	182	165, 239, 254	11.583
3-羟基芴	3-OH-fluo	182	165, 239, 154	12.492
9-羟基芴	9-OH-fluo	182	165, 239, 154	12.643
内标	3-OH-phe-d ₉	203	260, 274, 275	13.740
4-羟基菲	4-OH-phe	194	235, 251, 266	13.354
9-羟基菲	9-OH-phe	194	235, 251, 266	13.581
3-羟基菲	3-OH-phe	194	235, 251, 266	13.784
2-羟基菲	2-OH-phe	194	235, 251, 266	14.084
1-羟基芘	1-OH-pyr	218	259, 275, 290	16.389
3-羟基荧蒽	3-OH-flan	218	259, 275, 290	16.916
内标	1-OH-pyr- ¹³ C ₆	224	281, 290, 296	16.918
6-羟基屈	6-OH-chyr	244	285, 301, 316	19.838

通过不同极性溶剂的洗脱发现, 丙胺柱中的羟基化多环芳烃完全不能洗脱, 说明丙胺柱极性太强, 不适用于羟基化多环芳烃的纯化。两种氧化铝柱中吸附的 OH-PAHs 都可以被洗脱, 根据洗脱效果, 最终选择中性氧化铝柱进行后续实验。

为了将保留在 SPE 柱中的代谢物全部洗脱, 需要选择合适的洗脱溶剂。本实验选了不同极性的 3 种有机溶剂 (甲醇、乙腈和二氯甲烷) 进行洗脱, 并比较洗脱效果, 结果如图 3 所示。二氯甲烷对于 12 种代谢物都具有较好的萃取效果, 因此选择二氯甲烷作为洗脱溶剂。由于羟基化多环芳烃与中性氧化铝之间是通过极性作用力相结合, 在洗脱溶剂中适量加入酸可以破坏这种结合力, 从而进一步提高洗脱效果。本研究比较了加入醋酸的二氯甲烷的萃取效果 (图 4), 结果发现酸性的二氯甲烷具有更好的洗脱效果。因此最终选择含有 $\varphi = 2\%$ 醋酸的二氯甲烷作为洗脱溶剂, 重复洗脱两次, 每次 5 mL。

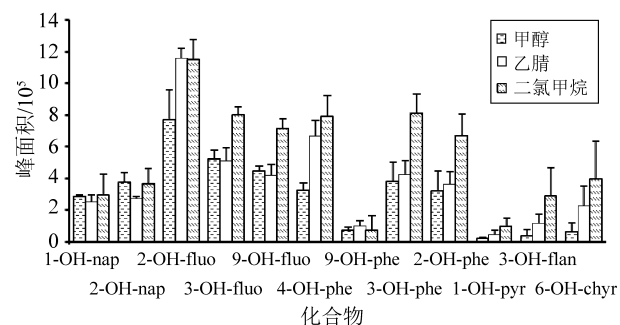


图 3 不同固相萃取洗脱溶剂对结果的影响, 待测组分质量浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig. 3 Effect of different elution solvent of SPE on the peak area of the TMS derivatives of 12 hydroxylated PAHs

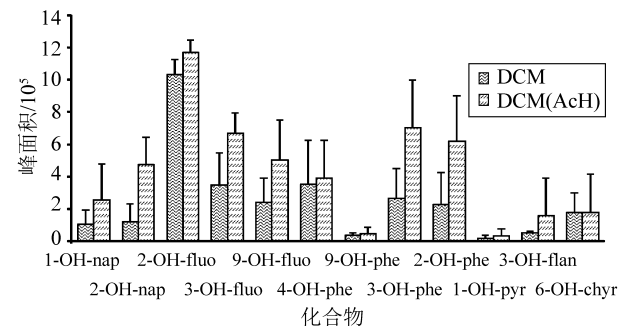


图 4 二氯甲烷加入 $\varphi = 2\%$ 醋酸对洗脱效果的影响

Fig. 4 Effect of $\varphi = 2\%$ acetic acid on the elution efficiency of the TMS derivatives of 12 hydroxylated PAHs

2.3 衍生化条件的优化

硅烷化反应 (Silylation) 是气相色谱常用的衍生化方法之一。为了找到最佳的衍生化时间, 本实验比较了 0.5, 1 和 1.5 h 的衍生化效果。结果如图 5 所示, 随着衍生化时间的增加, 1-羟基萘的响应值略微下降, 2-羟基萘的响应值变化不明显, 其他 9 种物质的响应值略有提高。综合考虑衍生化效果及总体实验时间, 本研究采取 1 h 作为后续实验的衍生化时间。

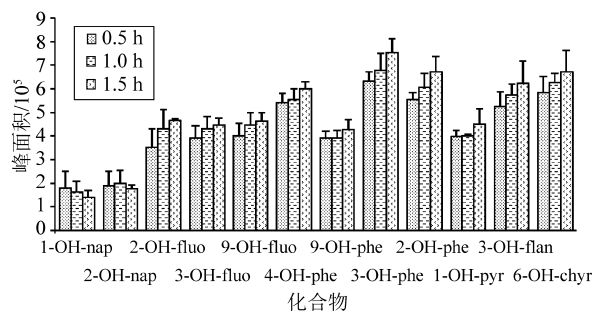


图 5 不同衍生化时间的对衍生化产物响应值的影响, $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的待测组分与 BSTFA 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中分别反应 0.5、1、1.5 h

Fig. 5 The effects of reaction time 12 hydroxylated PAHs of with BSTFA under $60 \text{ }^\circ\text{C}$, the concentrations of target compounds was $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the reaction time was 0.5, 1, 1.5 h, respectively

由于衍生化产物不稳定, 所以必须在产物降解之前进行 GC-MS 分析。为了确定 GC 进样的最佳时间, 本实验对 12 种衍生化产物的降解情况进行了研究, 其降解曲线如图 6 所示。在衍生化之后的 28 h 内, 12 种衍生化产物均未出现明显的降解, 所以, 可以认为衍生化之后的 28 h 内进样可以保证衍生化效果。

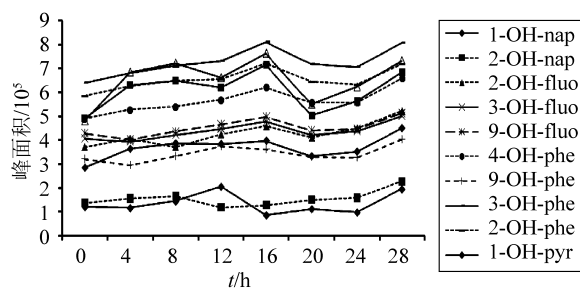


图 6 12 种羟基化 PAHs 衍生化产物的降解曲线, 其质量浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig. 6 Stability of TMS derivatives of 12 hydroxylated PAHs under the concentrations of $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ after silylation

2.4 方法评价

通过实验和数据处理得到方法的线性范围、相关系数 (r^2)、相对标准偏差 (RSD)、检测限 (LOD)、定量限 (LOQ) 和回收率, 并以此为依据评价本方法。将 12 种代谢物的混标稀释成梯度浓度, 并加入统一的内标 ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 衍生化

反应后进入 GC-MSD 分析, 作为标准曲线。LOD 和 LOQ 的计算是基于国际通用的 3 倍信噪比 (3σ) 和 10 倍信噪比 (10σ)。结果如表 2 所示, 方法的 LOD 介于 $0.8 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ (2-羟基萘) 至 $7.8 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ (1-羟基萘) 之间。

表 2 方法的检测范围、检出限、定量限、回收率及实际样品检测结果

Table 2 Calibration ranges, detection and quantification limits, recoveries of 12 target compounds and their analytical results detected in real sample

名称	计算范围/ ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)	相关系数 r^2	检出限/ ($\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$)	定量限/ ($\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率/%	相对标准差/%	实际样品检测结果/ ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)
1-羟基萘		0.995	7.8	25.9	112.8	5.1	0.79
2-羟基萘		0.997	3.2	10.6	134.4	7.8	0.80
2-羟基芴		0.999	2.5	8.4	68.6	1.3	0.78
3-羟基芴		1.000	1.8	6.0	92.8	1.2	0.60
9-羟基芴		0.997	1.4	4.5	75.5	17.4	0.71
4-羟基菲	0.01 ~ 10	0.988	1.3	4.3	81.5	4.4	0.58
9-羟基菲		0.985	1.2	4.1	39.5	11.1	0.77
3-羟基菲		0.968	2.2	7.2	86.4	9.6	0.81
2-羟基菲		0.971	0.8	2.6	93.4	1.6	ND ^a
1-羟基芘		0.999	1.3	4.2	65.3	27.4	ND
3-羟基蒽		1.000	1.1	3.8	102.1	25.4	1.4
6-羟基屈	0.05 ~ 10	1.000	1.7	5.8	102.4	19.3	2.4

^a ND 表示没有检出

为检验本文所建方法是否适用于实际环境样品中 12 种代谢物的检测, 使用优化后的方法分析了珠江虎门河口表层沉积物样品。采集的沉积物样品经过冷冻干燥后研磨成粉末 (过 0.125 mm 筛), 称取 10 g 样品, 加入 $50 \mu\text{L}$ 内标 ($2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 后用建立的方法进行分析测定。将经过预处理后的虎门河口沉积物样品加入 12 种代谢物和 2 种内标至 14 种物质的质量分数均为 $10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 然后用建立的方法处理, 重复 3 次后计算出每种代谢物的质量浓度 $\rho_{\text{加标}}$, 再根据公式 1 计算出加标回收率 (表 2)。方法的回收率除了 9-羟基菲 (39.5%) 外, 其余均大于 60% 。重复 3 次后计算出每种代谢物的平均质量浓度 $\rho_{\text{本底}}$ 和相对标准偏差, 由结果可知, 方法的 RSD 则介乎于 1.2% (3-羟基芴) 至 27.4% (1-羟基芘)。而虎门河口沉积物样品中 12 种羟基化多环芳烃有 10 种被检出, 质量分数介于 0.58 (4-羟基菲) ~ $2.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (6-羟基屈) 之间。

$$\text{回收率} = \frac{\rho_{\text{加标}} - \rho_{\text{本底}}}{0.5} \times 100\% \quad (1)$$

3 结 论

本研究建立了一种灵敏度高, 重现性好, 可以同时检测土壤或沉积物样品中 12 种多环芳烃代谢物的分析方法, 包括样品的前处理和仪器分析。优化后的方法具有较高的灵敏度, 12 种代谢物的检出限均达到 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 级别, 重现性良好。通过加标回收的方法, 在样品中加入 12 种待测组分至质量分数均为 $10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 进行分析, 其回收率除 9-羟基菲较低外, 均在 60% 以上。用建立的方法检测珠江虎门河口沉积物中的 12 种代谢物, 其中 10 种有检出, 质量分数范围为 $0.58 \sim 2.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] KUANG Y W, ZHOU G Y, WEN D Z, et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in tree-rings of Masson pine (*Pinus massoniana* L.) from two industrial sites in the Pearl River Delta, south China [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13: 2630–2637.
- [2] CHAN S M N, LUAN T G, WONG M H, et al. Removal and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by

- Selenastrum capricornutum* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(7): 1772–1779.
- [3] SEPIC E, BRICELJ M, LESKOVSEK H. Toxicity of fluoranthene and its biodegradation metabolites to aquatic organisms [J]. *Chemosphere*, 2003, 52: 1125–1123.
- [4] WANG L R, WANG Y, CHEN J W, et al. A structure-based investigation on the binding interaction of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons with DNA [J]. *Toxicology*, 2009, 262: 250–257.
- [5] CHETIYANUKORNKUL T, A TORIBA, T KAMEDA, et al. Simultaneous determination of urinary hydroxylated metabolites of naphthalene, fluorene, phenanthrene, fluoranthene and pyrene as multiple biomarkers of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 386(3): 712–718.
- [6] FILLMANN G, WATSON G M, HOWSAM M, et al. Urinary PAH metabolites as biomarkers of exposure in aquatic environments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38: 2649–2656.
- [7] LUAN T G, FANG S H, ZHONG Y, et al. Determination of hydroxy metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons by fully automated solid-phase microextraction derivatization and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1173(1/2): 37–43.
- [8] RAMSAUER B, STERZ H K, HAGEDORN W, et al. A liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) method for the determination of phenolic polycyclic aromatic hydrocarbons (OH-PAH) in urine of non-smokers and smokers [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 399(2): 877–889.
- [9] THEODORIDIS G, KOSTRE E H M, DE JONG G J. Solid-phase microextraction for the analysis of biological samples [J]. *Journal of Chromatography B*, 2000, 745(1): 49–82.
- [10] WANG H Y, KNOBEL G, WILSON W B, et al. Gold nanoparticles deposited capillaries for in-capillary microextraction capillary zone electrophoresis of monohydroxy-polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Electrophoresis*, 2011, 32(6/7): 720–727.
- [11] SHIN H S, LIM H. Simultaneous determination of 2-naphthol and 1-hydroxy pyrene in urine by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2011, 879(7/8): 489–494.
- [12] WALGRAEVE C, DEMEESTERE K, DEWULF J, et al. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(15): 1831–1846.

~~~~~  
(上接第 76 页)

- [14] 张志, 齐虹, 刘丽艳, 等. 中国生产的多氯联苯 (PCBs) 组分特征 [J]. *黑龙江大学学报: 自然科学版*, 2009, 26(6): 809–815.
- [15] ZHOU Q X, WU W, XIAO J P. Solid phase extraction with silicon dioxide microspheres for the analysis of polychlorinated biphenyls in environmental water samples prior to gas chromatography with electron capture detector [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2013, 93(8): 894.
- [16] NIE Xiangping, LAN chongyu, WEI Taili, et al. Distribution of polychlorinated biphenyls in the water, sediment and fish from the Pearl River estuary, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50(5): 537–5465.
- [17] 李小胜, 陈珍珍. 如何正确应用 SPSS 软件做主成分分析 [J]. *统计研究*, 2010, 27(8): 105–108.