

红树林沉积物中痕量多氯联苯的分析方法^{*}

陈 耿^{1,2,3}, 伍卡兰^{1,2,3}, 黄雄飞^{1,2}, 李旭林^{1,2,3}, 陈桂珠^{1,2,3}

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275;

2. 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广东 广州 510275;

3. 中山大学湿地研究中心, 广东 广州 510275)

摘 要: 多氯联苯(PCBs)对红树林生态系统存在着一定的生态风险,对红树林沉积物中PCBs的监测有重要意义。报道了一种适用于红树林沉积物样品痕量PCBs的分析方法,并对其质量保证与质量控制(QA/QC)进行了研究。分别采用超声萃取(USE)和微波辅助萃取(MAE)对沉积物样品进行提取,针对样品的特点,联合运用铜片超声、酸洗和中性氧化铝—改性硅胶复合层析柱对PCBs纯化分离,以气相色谱—质谱联用仪(GC/MS)和外标法进行定量。实验结果表明,两种萃取方法与GC/MS联用均有较高的回收率,超声萃取的回收率为47.45%~100.76%,微波辅助萃取的回收率为77.04%~98.00%,但微波辅助萃取的精确度更高;方法检测限前者为0.30~1.74 ng/g,后者为0.30~0.47 ng/g。故选用微波辅助萃取—GC/MS联用的分析方法更优。

关键词: 多氯联苯;红树林沉积物;超声萃取;微波辅助萃取;GC/MS;质量保证/质量控制

中图分类号: X832 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2009)03-0116-06

Determination of Trace PCBs in Mangrove Sediments

CHEN Geng^{1,2,3}, WU Kalan^{1,2,3}, HUANG Xiongfei^{1,2}, LI Xulin^{1,2,3}, CHEN Guizhu^{1,2,3}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Guangzhou 510275; 3. Wetland Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: As polychlorinated biphenyls (PCBs) in mangrove ecosystem may cause ecological risk, monitoring of PCBs in sediments is of great importance. This work presents the determination of trace PCBs in mangrove sediment samples, under the condition of quality assurance/quality control (QA/QC). In this study, both ultrasonic extraction (USE) and microwave-assisted extraction (MAE) are tried. According to properties of the samples, PCBs are cleaned up with copper, sulfuric acid and alumina-silica chromatography column. Then, PCBs are detected by the apparatus of GC/MS. The results show that both USE and MAE have high recoveries. The recoveries of the whole analysis range from 47.45% to 100.76% by USE and from 77.04% to 98.00% by MAE, respectively, and MAE has higher accuracy. The method detection limits for PCBs range from 0.30 to 1.74 ng/g by USE and from 0.30 to 0.47 ng/g by MAE. So MAE is a better choice.

Key words: PCBs; mangrove sediments; ultrasonic extraction; microwave-assisted extraction; GC/MS; quality assurance/quality control

多氯联苯(PCBs)是一类普遍存在的具有高持久性、毒性和生物积累性的憎水性有机氯化

物^[1],在我国近岸水域生态系统中广泛存在,并且在某些区域污染严重^[2]。红树林是许多海洋动

^{*} 收稿日期: 2008-07-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40576057); 教育部博士点基金资助项目(200538010)

作者简介: 陈耿(1985年生),男,硕士研究生; 通讯作者: 陈桂珠; E-mail: chenguizhu@yeah.net

物栖息和觅食的理想生境,也是全球水鸟迁徙的歇脚站和繁殖地^[3]。对红树林沉积物中 PCBs 进行监测,研究其迁移转化规律,对保障生态安全、水产品安全等具有重要意义。

红树林生长在热带、亚热带海岸和河口潮间带,这种陆海交汇的环境,容易受到石油泄漏、船舶运输、沿海城市生活垃圾、工业废弃物、生产生活废水、农业面源等输入的污染^[4]。由于有机污染物难溶于水且具有亲脂性,易被悬浮颗粒物吸附,而红树林的根系极其发达,能够促进淤积作用^[3],故红树林的沉积物是有机污染物蓄积及降解的场所。同时,红树林土壤被定义为酸性硫酸盐土,是由红树残体埋藏后发育的一种特殊土壤类型,全硫含量很高^[5]。因此,红树林沉积物样品具有有机污染成分复杂、含硫量高的特点,对痕量 PCBs 的分析测定干扰很大。目前,我国尚无针对沉积物中多氯联苯的标准测定方法^[6],而专门针对红树林沉积物中 PCBs 的分析方法更少见报道。

本实验的重点是对沉积物样品中 PCBs 的分离净化,并对超声萃取和微波辅助萃取 2 种方法进行比较。样品经提取后加铜片超声去除样品中的硫,用浓硫酸磺化去除脂肪、油脂、蜡质等有机杂质减轻层析柱的负担,选择氧化铝-改性硅胶复合层析柱分离样品中主要干扰物石油烃和有机氯农药,实现 PCBs 的纯化,最后在 GC/MS 上进行测定。本研究采用 3 种 PCBs 同族体作为混标加入基质中,对 PCBs 分析中各项指标,包括回收率、方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样等质控措施进行研究,结果证明,两种前处理方法的回收率均较高,层析柱的分离净化效果很好,具有较好的精密度。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪 (Thermo Trace GC Ultra-DSQ), 美国 Thermo 公司;微波消煮仪 (ETHOS-1), 意大利 MILESTONE 公司;超声清洗器 (AS3120A), 天津 AutoSCIENCE 公司;冷冻干燥机;冷冻离心机;旋转蒸发仪;氮吹仪;涡旋振荡机。

PCBs 混合标样 (美国 AccuStandard Inc. 公司): 3 种 PCBs 同族体的混合物,包括 PCB5 (2.0 mg/mL)、PCB31 (2.5 mg/mL)、PCB52 (1.0 mg/mL) (数字为 IUPAC 编号),分别表示: 2, 3 - 二

氯联苯、2, 4', 5 - 三氯联苯、2, 2', 5, 5' - 四氯联苯。

主要溶剂: 正己烷, 农残级; 丙酮, 农残级; 二氯甲烷, 农残级; 石油醚, 色谱纯。

多级硅胶、中性氧化铝的制备方法如下:

浓硫酸硅胶: 于硅胶内加入浓硫酸, 振摇混合均匀, 平衡 2 ~ 3 h; 硝酸银硅胶: 将 AgNO₃ 溶液加入硅胶中振摇使均匀, 于 30 °C 烘烤 5 h, 然后逐渐升温到 120 °C 过夜, 冷却至室温后避光保存; 去活化硅胶: 将硅胶用二氯甲烷抽提 2 次, 于 60 °C 下烘干, 经 120 °C 活化 12 h, 冷却后加入纯水去活化, 平衡过夜; 中性氧化铝: 将中性氧化铝用二氯甲烷抽提 2 次, 于 60 °C 下烘干, 经 180 °C 活化 12 h, 冷却后加入纯水去活化, 平衡过夜。

其他: 超纯硅胶 (60 ~ 200 μm)、中性氧化铝 (100 ~ 200 目)、硫酸、硫酸钠、硝酸银、氯化钠均为分析纯。无水硫酸钠的准备: 于马弗炉 400 °C 下焙烧 4 h, 密封保存。纯水: 美国 MilliPore 超纯水系统出水。铜片: 剪成碎屑状, 以稀盐酸除锈活化, 纯水洗涤干燥、丙酮洗涤、干燥备用。

1.2 样品前处理

样品制备: 取沉积物样品约 50 g, 冷冻干燥, 磨粉后过 100 目筛, 用铝箔包起备用;

取 5.00 g 样品加 0.200 mL 浓度为 200 ng/mL 的标准样品, 在涡旋振荡机上混匀, 于避光处平衡 24 h 以上。

超声萃取: 加 20 mL 正己烷: 丙酮 (1:1, V:V) 有机溶剂及 5 g 铜片, 超声萃取 30 min, 离心后收集上清液, 加有机溶剂重复超声一次, 将收集液混匀; 微波辅助萃取: 加入 15 mL 有机溶剂, 在微波消煮仪上微波辅助萃取 30 min (10 min 升温至 115 °C, 保持 10 min, 10 min 降温至 50 °C), 离心, 取上清液加 5 g 铜片超声 10 min。

在旋转蒸发仪上将有机溶剂旋蒸浓缩至 1 mL 左右。转移到分液漏斗中, 加入 20 mL 浓硫酸酸洗, 重复洗至浓硫酸层无色, 弃去浓硫酸层。用 10% 氯化钠溶液洗两次, 弃去氯化钠溶液。通过无水硫酸钠层过滤, 再浓缩至 1 mL 左右。

采用内径 20 mm 层析柱, 以正己烷湿法装柱, 从上到下依次为: 1 cm 浓硫酸硅胶、2 cm 硝酸银硅胶、0.5 cm 去活化硅胶、2 cm 中性氧化铝。分别用 25 mL 石油醚、10 mL 正己烷、50 mL 正己烷二氧化碳 (V:V = 1:3) 淋洗, 弃掉前 25 mL 淋洗液, 收集之后的淋洗液。

浓缩至 0.5 mL 左右, 用柔和氮气吹干, 定容

到0.200 mL,待测。

1.3 GC/MS的分析条件

升温程序:50℃保留1 min;以10℃/min的速度升温至150℃,保留2 min;以6℃/min的速度升温至280℃,保留10 min。

其它条件:进样口温度280℃、传输线温度280℃、离子源温度220℃。

色谱柱类型:非极性,TR-5ms,30 m×0.32 mm×0.25 μm。

选择离子范围:222-223(二氯)、256-257(三氯)、290-292(四氯)。

定性和定量方法:根据GC/MS仪器的谱图库进行定性;计算峰面积,利用标准曲线进行定量。

1.4 标准曲线绘制

用正己烷配制40、80、120、160和200 ng/mL的混合标准溶液系列,按上述色谱条件测定,以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

1.5 质量保证与质量控制(QA/QC)

在样品分析过程中,采用方法空白、加标空白、基质空白、基质加标、基质加标平行样进行质控。

2 结果与讨论

2.1 红树林沉积物样品PCBs的纯化

红树林沉积物中含有大量有机硫化物,萃取时会被一起提取出来,对测定PCBs产生干扰;而且其含硫量高,柱层析时会严重污染硝酸银硅胶,同时,氮吹过程中可能会出现结晶现象。本实验在提取时加入活化铜片超声除硫有效解决了这个问题。

PCBs耐酸、耐氧化,用浓硫酸洗涤可去除大量类脂化合物,从而保证柱层析的效果^[7]。

柱层析采用了4种吸附剂:浓硫酸硅胶、硝酸银硅胶、去活化硅胶和中性氧化铝,对含有大量有机杂质的沉积物样品中的PCBs具有很好的分离净化效果。浓硫酸硅胶可有效地吸附具有2~4个苯环的PAHs^[8],还起到浓硫酸的作用,通过脱水、氧化及酸催化缩合反应等去除脂肪、油脂、蜡质等干扰物^[9];硝酸银硅胶可有效去除一些含硫化合物^[9],分离PCBs和 p,p' -DDE,破坏DDT、DDD、DDE等有机氯农药^[10];去活化硅胶的吸附容量大,可以吸附大分子有机化合物但不吸附PCBs^[11-12];红树林中一般存在较严重的石油烃污染,对于这类干扰物只能利用其与多氯联苯介电常数的不同,用中性氧化铝分离^[13]。利用极性逐渐增大的三种有机溶剂按一定的量进行淋洗,可将吸附于柱中的

PCBs基本洗脱下来。

除了在柱层析中使用硝酸银硅胶来去除有机氯农药,也有研究者微波萃取时往萃取罐中加入1 mol/L的氢氧化钾甲醇溶液与有机溶剂混合,以去除有机氯农药的干扰并可同时皂化脂肪^[14]。这种方法可以省去酸洗的步骤,但对于有机污染严重的样品,酸洗仍是必要的。

为了证明复合层析柱净化效果,用实际红树林沉积物样品进行测定,采用了另外一种较为常用的硅胶柱A(上:8 cm酸性硅胶;下:4 cm去活化硅胶)与本实验的复合层析柱B进行比较。经过柱A与柱B层析净化后测定得到的气相色谱图如图1。可以看到,气相色谱图1(a)中石油烃的峰(圈出来部分)对PCBs的干扰很大,而图1(b)中则能够较好的检测出沉积物样品中五氯联苯和六氯联苯的存在,说明复合层析柱B具有更好的净化效果。对复合层析柱的回收率进行了实验,计算得到复合层析柱B的回收率是:PCB5为99.88%,PCB31为102.14%,PCB52为100.73%。

2.2 超声萃取与微波辅助萃取的比较

两种萃取方法原理不同,超声萃取的原理是机械振动,而微波辅助萃取则是利用微波电磁场使极性分子极化产生剧烈运动与升温^[15]。两者都具有快速省时的优点,并可以一次提取多个样品。从本实验来看,超声萃取一般在90~120 min可以完成样品的提取,而微波辅助萃取则仅需60~90 min,更节约时间;超声萃取操作简便,而微波辅助萃取相对比较复杂,但却省去了一步离心分离有机相的操作;从有机溶剂的用量来看,微波辅助萃取更加节约,其用量仅为超声萃取用量的1/3,在大批量处理样品时,此优点更为明显;同时,微波辅助萃取具有更高的自动化程度,可精确地控制萃取罐内的高温高压条件,保证目标化合物与溶剂的充分接触;微波辅助萃取还具有气密性好的优点,减少了萃取过程中目标化合物的损失。

2.3 两种萃取方法PCBs的回收率的比较

GC/MS的分析结果(表1)表明,采用超声萃取和微波辅助萃取均有较高的回收率,提取效果都比较理想,但两者在精确度上有所差异。超声萃取的回收率在47.45%~100.76%之间,波动范围比较大。相对标准偏差(RSD)变化幅度较大,提取PCB52时,RSD最小(2.23%);但提取PCB5时,RSD却是16.22%。微波辅助萃取的回收率在77.04%~98.00%之间,波动范围比较小。相对标准偏差(RSD)均较小,提取PCB52时RSD最大,

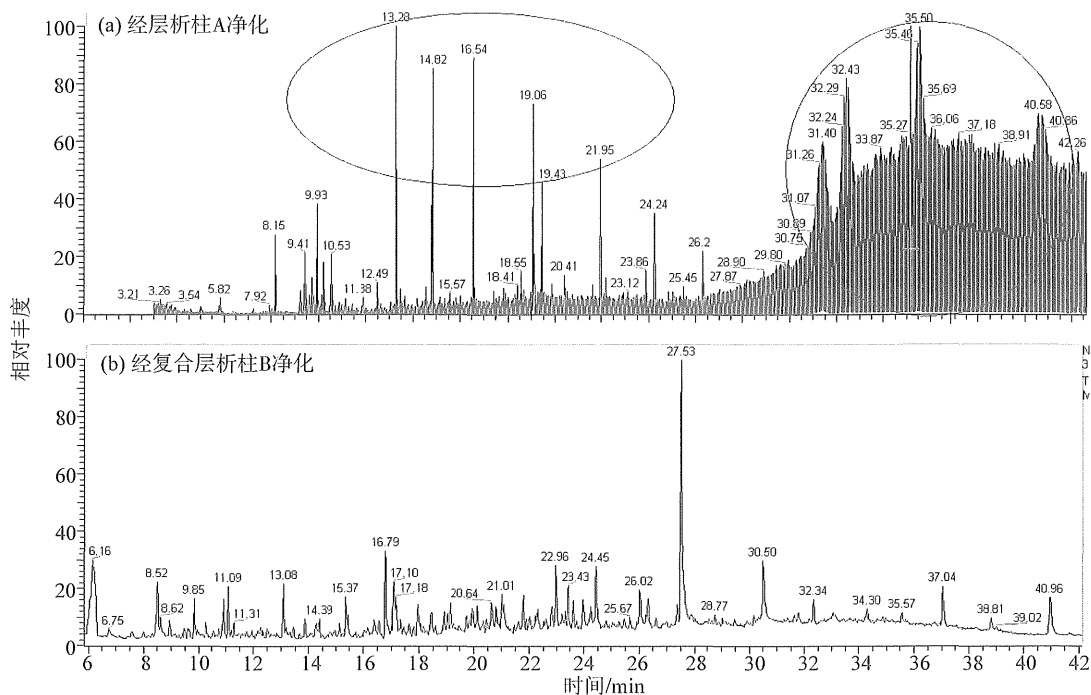


图1 红树林沉积物中 PCBs 气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of PCBs fraction in mangrove sediment sample

仅为4.33%。实验结果证明了微波辅助萃取的重现性优于超声萃取,这是由于微波辅助萃取有准确的控温程序,在调节微波加热参数后,微波辅助萃取可将萃取液瞬间加热到常压沸点以上,密闭的萃取罐内压可达 10^6 Pa以上,因此溶剂沸点比常压下高许多,又不至于分解目标成分,缩短了萃取时间,提高了样品中 PCBs 的萃取效率;而且其自动化程度很高,基本消除了人为因素所造成的误差。超声萃取的原理是液/固两相的分配,一次萃取效率较低,一般需要分2~3次提取,最后合并提取液,在此过程中人为误差较大。

2.4 质量保证与质量控制 (QA/QC) 报告

2.4.1 方法检测限 采用超声萃取进行了7次平行加标回收实验和测样,在90%的置信水平下,平行测样7次时 t 值为1.943,分析方法的检测限为 $MDL = 1.943 \times SD$,式中 SD 为标准偏差;采用微波辅助萃取进行了5次平行加标回收实验和测样,在90%的置信水平下,平行测样5次时 t 值为2.132,分析方法的检测限为 $MDL = 2.132 \times SD$ 。结果如表2所示。

2.4.2 方法空白和加标空白 方法空白和加标空白实验是用来控制整个分析方法实验流程中是否有人为因素污染及操作过程的准确性。在方法空白中检出了痕量的目标化合物 PCBs,但其检出浓度很小,均低于基质加标检出浓度的1/10,说明方法

表1 超声萃取与微波辅助萃取方法的回收率

Table 1 Recoveries for PCBs by USE and MAE

项目	PCB5	PCB31	PCB52
U1	73.71	89.14	87.78
U2	81.40	88.49	86.11
U3	75.46	79.40	83.75
U4	67.46	83.72	83.15
U5	62.58	100.76	87.96
U6	73.73	79.28	87.31
U7	47.45	88.25	86.61
Ave	68.83	87.00	86.09
SD (USE) / %	11.16	7.37	1.92
RSD (USE) / %	16.22	8.47	2.23
M1	77.22	86.47	89.75
M2	83.32	82.53	87.49
M3	77.04	89.60	98.00
M4	78.15	86.99	92.34
M5	80.98	83.80	93.58
Ave	79.34	85.88	92.23
SD (MAE) / %	2.73	2.78	3.99
RSD (MAE) / %	3.44	3.24	4.33

注:表中U1~7是超声萃取7次加标回收分析的结果;M1~5是微波辅助萃取5次加标回收分析的结果;Ave为平均值;SD为分析的标准偏差;RSD为相对标准偏差。

空白实验的结果符合分析要求,实验流程中基本不引入 PCBs。加标空白的加标浓度是8 ng/g, PCBs 的回收率除了超声萃取处理的 PCB5 为55.32%,

其他均在 90% 以上;微波辅助萃取的回收率均高于超声萃取的回收率。结果如表 3 所示。整个实验中,超声萃取 PCB5 都出现回收率偏低的现象,这

可能与 PCB5 挥发性较强的性质有关,而超声萃取气密性不够好,导致部分 PCB5 挥发损失。

表 2 基质加标 QA/AC 报告 (加入浓度 8ng/g)

Table 2 QA/QC results of PCBs matrix spike by USE and MAE

项目	U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7	回收率/%	SD	MDL	RSD/%
PCB5	5.76	6.37	5.90	5.26	4.87	5.76	3.66	68.83	0.893	1.74	16.64
PCB31	7.28	7.23	6.50	6.85	8.21	6.49	7.21	87.00	0.590	1.15	8.29
PCB52	6.99	6.85	6.66	6.62	7.00	6.95	6.89	86.09	0.154	0.30	2.25

项目	W1	W2	W3	W4	W5	回收率/%	SD	MDL	RSD/%
PCB5	6.38	6.87	6.36	6.45	6.68	79.34	0.218	0.47	3.33
PCB31	6.89	6.58	7.14	6.94	6.68	85.88	0.222	0.47	3.25
PCB52	7.18	7.00	7.84	7.39	7.49	92.23	0.319	0.30	4.33

注:表中回收率是指回收率的平均值,MDL 为方法的检测限,U1~7、W1~5、SD、MDL 的单位都为 ng/g。

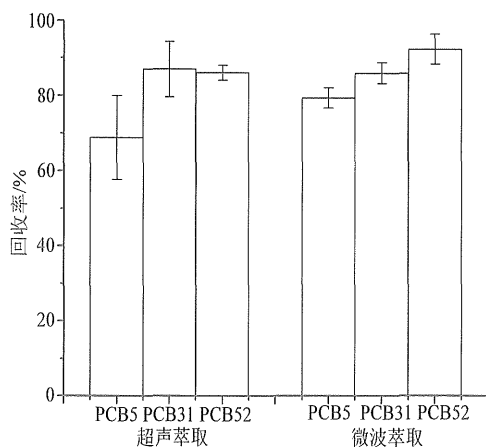


图 2 回收率与标准偏差比较

Fig. 2 Comparison of recoveries and Stdev between USE and MAE

表 3 方法空白的测定值及加标空白的回收率

Table 3 Method blank data and recoveries of blank spike

项目	测定值/(ng · mL ⁻¹)		回收率/%	
	UMB	MMB	USB	MSB
PCB5	9.47	8.39	55.32	92.94
PCB31	4.10	7.02	93.01	95.59
PCB52	1.82	1.90	92.68	96.82

注:表中 UMB、MMB 分别为超声萃取、微波辅助萃取方法空白的测定值;USB、MSB 分别为两方法加标空白的回收率。

2.4.3 基质加标 基质加标在控制实验流程的基础上还考虑了基质对实验数据的影响,GC/MS 测出基质中标样的含量及其回收率结果如表 2 所示。基质加标基本上稍低于加标空白的回收率,但相差值均不超过 15%,表明了本分析方法对 PCBs 的净化措施可以较好地消除红树林沉积物基质对仪器分

析的干扰;微波辅助萃取方法的测定值及回收率的标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD)的变化幅度范围均小于超声萃取方法,精确度更高。

3 结 论

近年来,一些新萃取技术的应用逐渐增加,如加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)、超临界流萃取(supercritical fluid extraction, SFE)、固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)等^[16]。这些新技术都有减少有机溶剂用量,缩短萃取时间,得到更加纯净的目标化合物的特点。但 SFE、ASE 的萃取装置昂贵,而固相微萃取的萃取效率通常低于传统技术,因此其应用都存在一定的局限性。同时,在处理干扰物复杂的样品时,不仅要求准确地控制萃取条件,而且往往需要进一步的纯化分离。相比之下,用微波辅助萃取和超声萃取提取此类样品中的 PCBs 提取效果均比较理想,更加容易普及。两种萃取方法中,微波辅助萃取精确度更高,更节约时间及有机溶剂,在萃取低氯的多氯联苯时萃取效率明显高于超声萃取;而超声萃取尽管存在人为误差与方法固有局限性的影响,但在较短时间内有较高的回收率,不失为一种相对经济的提取技术。

本实验结果表明,联合运用铜片超声、酸洗和氧化铝—改性硅胶复合层析柱对 PCBs 纯化分离,对有机污染成分复杂、含硫量高的红树林沉积物样品中的 PCBs 具有很好的分离净化效果。经最优化的层析柱对石油烃的分离作用显著,且对脂类、其它有机氯化物有很好的去除效果,极大地减少了干扰物对目标化合物测定的影响。

通过方法空白、加标空白、基质空白、基质加标、基质加标平行样等质控样品的分析研究,得出分析方法中,超声萃取与 GC/MS 联用的回收率为 47.45% ~ 100.76%,微波辅助萃取与 GC/MS 联用的回收率为 77.04% ~ 98.00%;方法检测限前者为 0.30 ~ 1.74 ng/g,后者为 0.30 ~ 0.47 ng/g。该分析方法回收率高,检测限较低,适用于红树林沉积物样品痕量 PCBs 的分析。对于相同的基质,加标等量的标准物质,在除萃取步骤不同,其它条件均保持一致的条件下,微波辅助萃取优于超声萃取,具有更高的精密度和重现性。

参考文献:

- [1] HOWELL N L, SUAREZ M P, RIFAI H S, et al. Concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water, sediment, and aquatic biota in the Houston Ship Channel, Texas [J]. *Chemosphere*, 2008, 70: 593 - 606.
- [2] 陈桂珠,刘亚云. 利用红树植物修复多氯联苯可行性研究[J]. *毒理学杂志*, 2005, 19(3): 312.
CHEN G Z, LIU Y Y. Feasibility study on remediation of polychlorinated biphenyls (PCBs) with mangrove [J]. *Journal of Toxicology*, 2005, 19(3): 312.
- [3] 林鹏. 中国红树林湿地与生态工程的几个问题[J]. *中国工程科学*, 2003, 5(6): 32 - 38.
LIN P. The characteristics of mangrove wetlands and some ecological engineering questions in China [J]. *Engineering Science*, 2003, 5(6): 32 - 38.
- [4] 孙娟,郑文教,陈文田. 红树林湿地多环芳烃污染研究进展[J]. *生态学杂志*, 2005, 24(10): 1211 - 1214.
SUN J, ZHENG W J, CHEN W T. Research advance in ecological effects of polynuclear aromatic hydrocarbons in mangrove wetland [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24(10): 1211 - 1214.
- [5] 龚子同,张效朴. 中国的红树林与酸性硫酸盐土[J]. *土壤学报*, 1994, 31(1): 86 - 93.
GONG Z T, ZHANG X P. Mangrove and acid sulphate soils in China [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1994, 31(1): 86 - 93.
- [6] 刘雯,李娟. 微波萃取-双 ECD 气相色谱法测定土壤中的多氯联苯[J]. *中国环境监测*, 2007, 23(2): 11 - 16.
LIU W, LI J. Detection of PCBs in soil using microwave extraction dual-ECD [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2007, 23(2): 11 - 16.
- [7] EPA. Method 3665, Revision 3. Sulfuric Acid/Permanganate Cleanup[S]. USA: EPA, 1996.
- [8] SMITH L M, STALLING D L, JOHNSON J L. Determination of part-per-trillion levels of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in environmental samples [J]. *Anal Chem*, 1984, 56: 1830.
- [9] 李灵军,陈宇东,周祎鹏,等. 多级硅胶/氧化铝柱和 GC/MS 法测定焚烧炉固体排放物中的痕量 PCBs [J]. *环境化学*, 1995, 14(4): 322 - 328.
LI L J, CHEN Y D, ZHOU W P, et al. Determination of residual PCBs in the solid wastes of incinerator [J]. *Environmental Chemistry*, 1995, 14(4): 322 - 328.
- [10] NEEDHAM L L, SMERK A L, HEAD S L, et al. Column chromatography separation of polychlorinated biphenyls from dichlorodiphenyl trichloroethane and metabolites [J]. *Anal Chem*, 1980, 52: 2227 - 2229.
- [11] 谢武明,胡勇有,刘焕彬,等. 城市污水中 PCBs 的分析及其 QA/QC 研究 [J]. *中国环境监测*, 2005, 21(3): 35 - 39.
XIE W M, HU Y Y, LIU H B, et al. Quality assurance/quality control for determination of PCBs in municipal wastewater [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2005, 21(3): 35 - 39.
- [12] EPA. Method 3630, Revision 3. Silica Gel Cleanup [S]. U. S. : EPA, 1996.
- [13] EPA. Method 3610, Revision 3. Alumina Cleanup [S]. USA: EPA, 1996.
- [14] XIONG G H, HE X Q, ZHANG Z X. Microwave-assisted extraction or saponification combined with microwave-assisted decomposition applied in pretreatment of soil or mussel samples for the determination of polychlorinated biphenyls [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 413: 49 - 56.
- [15] 吴永宁,江桂斌. 重要有机污染物痕量与超痕量检测技术 [M]. 北京:化学工业出版社, 2006.
- [16] 李敬光,吴永宁. 食品中多氯联苯分析前处理技术进展 [J]. *中国食品卫生杂志*, 2004, 16(6): 540 - 545.
LI J G, WU Y N. Progress in pretreatment for determination of polychlorinated biphenyls from food matrices [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2004, 16(6): 540 - 545.