



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

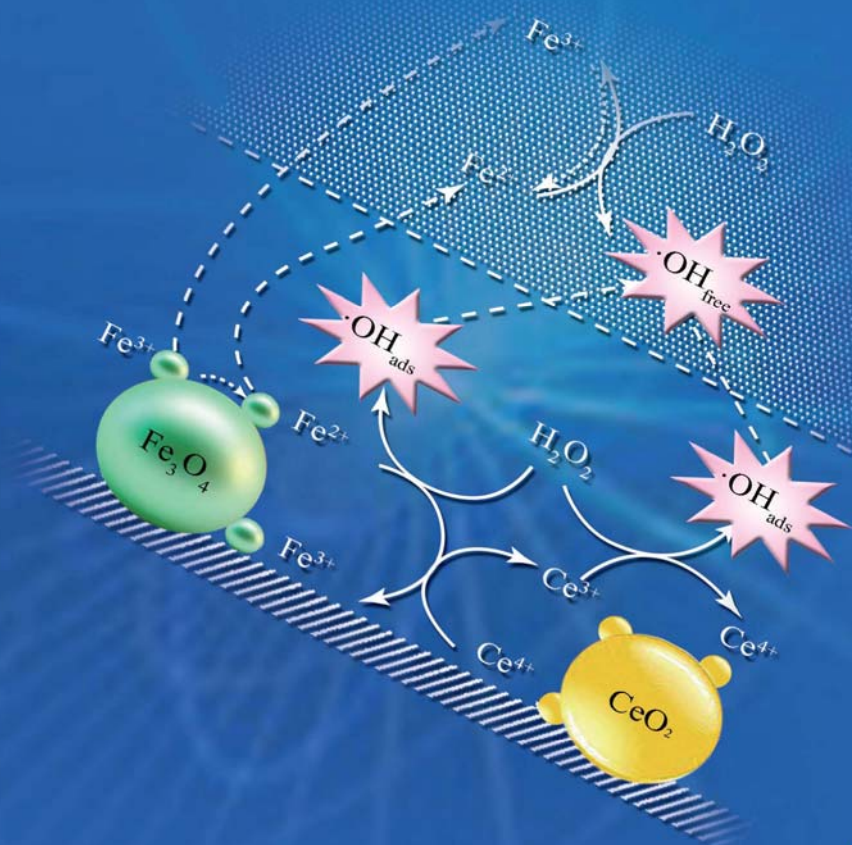
环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering

封面文章

磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备及在水处理中的应用

展思辉, 张宇, 朱丹丹, 等, 2016, 10(1): 1-11



中国科学院
生态环境研究中心

主办



科学出版社

出版

Vol. 10 No. 1

2016.1

目 次

综 述

磁性 Fe₃O₄ 纳米颗粒的制备及在水处理中的应用 展思辉 张 宇 朱丹丹 邱明英 于雯超 史 强(1)

水 污 染 防 治

人工湿地对水产养殖废水典型污染物的去除	黄翔峰	王 坤	陈国鑫	陆丽君	刘 佳(12)
选矿废水中黄药的生化处理	夏丽娟	胡学伟	张雅琳	靳松望	王亚冰(21)
增强型中空纤维膜生物反应器处理污水	赵 微	肖长发	权 全	胡晓宇	环国兰(27)
TEMPO 氧化微晶纤维素和马来酸酐接枝微晶纤维素的制备及对 Cu ²⁺ 的吸附 ...	杨 阳	王一宁	潘远凤	肖惠宁	(33)
利用活性氧分子消除污水中的 COD	白敏茹	毛首蕾	李超群	周建纲	(38)
污水颗粒尺寸分布对深度过滤中雌激素去除的影响	胡碧波	阳 春	刘 达	(43)	
于桥水库溶解性有机碳分布特征及三卤甲烷的生成势	牛志广	魏晓婷	张 颖	(48)	
不同 pH 下纳米级天然黄铁矿对水中 ReO ₄ ⁻ 的去除规律	丁 峰	钱天伟	丁庆伟	赵东叶	崔晋艳 王莉霄(55)
聚酰胺小球负载 <i>Comamonas</i> sp. (bdq06) 生物降解水中的喹啉	蔺 尧	陈 瑜	郭树君	邵德武	耿 直 霍明昕 刘志强 朱遂一(60)
草酸改性柚子皮对废水中镉离子的吸附性能	毛艳丽	康海彦	吴俊峰	(65)	
合肥城郊典型排水沟渠沉积物磷形态及其释放风险	唐文坤	李如忠	钱 靖	金菊良	常 笑(73)
新型缓释碳源的制备及其性能	王润众	郝瑞霞	赵文莉	(81)	
乳液电纺纤维膜固定化漆酶及其对水中酚类污染物的降解	袁 钰	代云容	宋永会	于彩虹	(88)
螺蚌和沉水植物搭配对微污染水体的净化作用	李雪娟	和树庄	常学秀	谭福广	申 意 陆福田 侯文通(95)
HRT 和 SRT 对 AO 工艺去除四环素及耐药菌的影响	郑 宇	黄满红	陈 亮	徐 奇	(103)
对乙酰氨基磺酰氯生产废水的 UASB 处理及硫酸盐的影响	李伟成	张 红	戚伟康	牛启桂	刘予宇 李玉友 高迎新(110)
炼化污水的厌氧生物预处理技术	王 宇	许双双	阎光绪	王庆宏	李 敏 马文峰 马静园 郭绍辉(115)
多胺改性 PGMA-DAAM 树脂的合成及对 Pb ²⁺ 的吸附性能	杨迎霞	宋明超	陶子元	刘春萍	(121)
光催化剂磷酸钾的制备及结构表征	刘天成	黄家卫	王天丽	唐光阳	贾丽娟 王博涛 王红斌(127)
重庆市加油站周边浅层地下水中石油烃污染调查与特征分析	赵 丽	张 韵	郭劲松	张 丹	邓春光(131)
太湖地区典型降雨水稻田径流污染物输出特点及相关性分析	陈育超	李 阳	于海明	乔 斌	孙井梅(137)
铁屑耦合生物麦饭石的 PRB 系统修复含铬酸根与硝酸根地下水	狄军贞	朱志涛	戴男男	江 富	(145)
山核桃加工废水的成分测定与分析	张贝贝	刘文洪	李俊峰	叶志青	(150)
煤基活性炭的改性及其对含铜废水的吸附性能	吕 游	刘树根	谢容生	宁 平	谷俊杰(157)
以养殖固体废弃物发酵产物为碳源的 SND 系统的脱氮除磷效果	成小婷	罗国芝	李 丽	谭洪新	(163)
石墨烯/TiO ₂ 复合物的制备及其光催化性能	张宏忠	秦小青	王明花	(169)	
剩余污泥对活性黑和酸性大红混合染料的吸附	王春英	黄平清	黄晓霞	刘 茹	(175)
狭叶香蒲活性炭对 Cd ²⁺ 与 Pb ²⁺ 的吸附及机理分析	舒 艳	李科林	宋金凤	李 冰	汤春芳(181)
催化湿式氧化法处理垃圾渗滤液	蔡先明	秦 侠	张 丽	崔红蕊	(189)
印染废水中氮硫形态转化和去除效率	王兴华	李 蕾	刁新星	王 浩	(194)
反硝化生物滤池用于再生水脱氮效能及动力学研究	高建锋	杨碧印	赵建树	张金松	(199)
TiO ₂ 光催化耦合 SO ₄ ²⁻ · 体系对硝基苯酚的降解性能及动力学	唐 海	沙俊鹏	颜酉斌	蔡昌凤	王军刚(205)
铁碳微电解/H ₂ O ₂ 耦合类 Fenton 法预处理高浓度焦化废水	殷旭东	李德豪	毛玉凤	朱越平	刘正辉(212)
生化-Fenton 氧化联合工艺处理石化净化水的回用	王泳超	李玉平	陈 娟	(217)	
模拟优化模型在地下水监测布井中的应用	熊 锋	苏 婧	翟秋敏	孙源媛	吴 超 姜永海 席北斗(223)
活性炭负载 CuO 催化过硫酸盐去除活性艳红 X-3B 染料	王宇轩	王应军	方明珠	(230)	
生物接触氧化法应急处理原水突发性藻类污染	许 骆	罗建中	邓俊强	刘敏强	(237)
次氯酸钠降解水中萘普生的效果	纪夏玲	吕文英	李富华	陈 平	李若白 范斯娜 姚 琨 张祥丹 刘国光(243)

大 气 污 染 防 治

活性炭纤维负载功能化离子液体的脱硫性能	王建英	张丽喆	穆惠英	陈 莹	胡永琪(248)
滤袋式膜生物反应器净化二甲苯	徐孟孟	陈 效	蒋轶锋	吴成强	(257)
电极配置对多针-板脉冲等离子体反应器放电特性的影响 ...	董冰岩	周海金	施志勇	黄尝伟	丁奇岨 王 晖(262)

油茶果壳炭对油烟的吸附性能	刘 超 廖 雷 覃爱苗 周江喜 彭 娟(267)
防止中小型锅炉脱硫除尘一体化系统中引风机积灰振动的研究	吕 太 贺培叶(272)
程序升温脱附法测定活性炭上酯类有机物的脱附活化能	任爱玲 孟少左 田森 张丁超 韩梦非(277)
大流量低浓度 VOCs 气体二次吸附浓缩净化技术开发	苟志萌 李照海 何 娇 羌 宁 覃兰雪 徐素玮 曹 熠(283)

挥发性有机物生物增溶性能及效果	王国惠 许亚楠 李慧敏(289)
制备条件对锰氧化物 SCR 脱硝性能的影响	刘育松 高凤雨 唐晓龙 易红宏 赵顺征 曹雨萌(295)

固体废弃物处置

水泥回转窑共处置含砷污泥	熊正为 朱 雷 杨博豪 戴清伟 陆 森(301)
进出料频率对牛粪两相厌氧发酵特性的影响	王光远 李文哲 李 雷 蔡康妮 王忠江(306)
城市污泥过热蒸汽薄层干燥初始段凝结特性	张绪坤 孙瑞晨 王学成 温祥东 吴 起 邢 普(311)
家电报废量预测模型与安徽省实例分析	刘志峰 张雅堃 黄海鸿 薛亚琼 王 玲(317)
药渣与煤共热解动力学模型及逸出气红外特性分析	刘宝宣 蒋旭光 吕国钧 王 飞 池 涌 严建华(323)
温度对热水解预处理高含固污泥特性的影响	程 瑶 韩 芸 卓 杨 代 璐 彭党聪(330)
疏浚底泥固化改性资源化利用技术	王学涛 张兴宇 徐 斌 柴晓利(335)
利用旋转炉热解城市污泥的产物特性	王学涛 张兴宇 徐 斌 柴晓利(335)
次氯酸钠氧化废轮胎胶粉对改性沥青性能的影响	于 凯 张 琛 王 欢 张 楠 陆宇鹏 李彤彤 李沁宇 刘双喜(350)

聚乙烯醇/超细羽绒粒子共混膜的制备及其染料吸附动力学	陈凤翔 谢文雅 董兵海 王世敏 赵 丽 许祖勋 万 丽(355)
----------------------------------	----------------------------------

以粉煤灰为原料制备高纯度 NaP 型分子筛	周慧云 徐婷婷 陈彦广 解聪浩 宋 华(360)
核桃壳骨架构建剂对污泥脱水性能的影响	董凌霄 丁绍兰 谢林花 蔡 丽 杨慧佳(365)
巢湖蓝藻酸提取液提高玉米秸秆的酶解效率	吴玉杰 王 进 崔康平 洪天求 岳正波(370)
稻壳基高比表面积介孔活性炭的制备与表征	薛广钊 侯贵华 乔仁静 董鹏玉 张勤芳(375)
改性油菜秸秆对 Co(II) 的吸附	汪 洋 吴 纓(379)
化工污泥基轻质填料的制备及其应用	俞敏洁 胡 俊 孙 婧 李 溪 徐炎华(385)
不同碱剂对污泥与餐厨垃圾联合厌氧发酵产氢余物产甲烷的影响	郑育毅 林 鸿 林志龙 罗鸿信 刘常青(393)
废弃 LCD 面板金属铜的超声协同浸出	庄绪宁 李英顺 杨义晨 胡冰倩 赵颖璠(399)
脉冲电场在污泥处理中的应用	姜俊杰 梁美生 李 伟 裴旭倩(405)

土壤污染防治

外源铅在不同类型土壤的形态转化	宋 波 曾炜铨(410)
荧光假单胞菌产铁载体对油菜麦吸收砂基和水基中镉的影响	晋银佳 刘 文 朱 跃 王丰吉(415)
再生水灌溉区土壤对头孢噻肟的吸附特征	虞敏达 张 媛 张 慧 檀文炳 高如泰 席北斗 杨津津(421)
化学氧化法治理焦化厂 PAHs 污染土壤	杨 勇 张蒋维 陈 恺 李忠博 李洪旺 牛 静 王瑜瑜(427)
循环流化床燃煤固硫灰改良云南红粘土	李勇辉 王群英 邓庆德 景文斌 张石华(432)

生态修复工程

不同沉水植物组配对北大港水库水体净化效果的影响	常素云 吴 涛 赵静静(439)
生态修复工程对城市内河水体细菌多样性的影响	唐方园 张秋芳 周阳靖 陈力行 徐继荣 程军蕊(445)
组合型生态浮床处理农家乐污水	王 郑 崔康平 许为义 孟 蓉 孙 鹏 陈鸿汉(455)
微宇宙法研究环境因子对南方典型梯级水库群藻类生长的影响	周 利 朱嘉成 朱 佳 高静思(461)

环境生物技术

水葫芦多环芳烃含量及其与脂肪含量的关系	杨海燕 郭金鹏 卢少勇 曲洁婷 贾九敏(467)
金鱼藻对不同扰动方式下悬浮物的生理响应	张翠英 王丽萍 万 蕾 张后虎(473)
以不同底物和苯胺为燃料的微生物燃料电池的产电特性	佟海龙 黄力群 何 燕 刘解答 刘承鸿 于 荆(480)
含固率和电极间距对牛粪发酵产电性能的影响	王成显 张艺臻 吴淑娜 张小梅 沈建国 丁仕林 辛言君(485)

工程实例

城镇污水处理厂的综合绩效评价	魏 亮 陈 滢 刘 敏 翟宇超(490)
膜工艺在电镀废水处理工程中的应用	夏仙兵 蔡邦肖 缪 佳 林建平 倪 政(495)

环境监测与评价

SPE-HPLC 法检测环境水样中的痕量三氯卡班	朱开抗 曾庆玲 沈春花 周真明 李 飞(503)
--------------------------------	--------------------------

SPE-HPLC 法检测环境水样中的痕量三氯卡班

朱开杭 曾庆玲* 沈春花 周真明 李 飞

(华侨大学土木工程学院, 厦门 361021)

摘 要 建立了环境水样中三氯卡班(TCC)的预处理和测定方法。考察了3种固相萃取(SPE)小柱、5种洗脱液对TCC回收率的影响。结果表明,采用ENVI-18 SPE小柱、以乙酸乙酯/乙腈(1:1)为洗脱液、高效液相色谱仪-紫外检测器(HPLC-UV)检测,以蒸馏水为背景溶液TCC的加标回收率高达95%,仪器检出限与定量限分别为2.37与7.89 $\mu\text{g/L}$ 。该方法用于实际环境水样,TCC加标浓度1~10 $\mu\text{g/L}$ 、污水厂进水、出水与地表水中TCC的加标回收率分别在89.38%~96.90%、87.74%~94.34%与83.64%~94.61%之间,表明所建立的SPE-HPLC法适合城市生活污水和地表水中痕量TCC的检测。运用该方法测定实际环境水样中的TCC含量,集美污水处理厂进水与出水中TCC浓度分别为1.35与0.22 $\mu\text{g/L}$;华大污水厂进水与出水中TCC浓度分别为1.05与0.53 $\mu\text{g/L}$;白鹭湖水样中的TCC浓度为1.11 $\mu\text{g/L}$ 。

关键词 三氯卡班 固相萃取 高效液相色谱 回收率

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)01-0503-06

Determination of trace triclocarban in environmental water samples by SPE-HPLC

Zhu Kaihang Zeng Qingling Shen Chunhua Zhou Zhenming Li Fei

(College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract A method for the pretreatment and determination of triclocarban(TCC) in environmental water samples was developed. Two factors that affect TCC recovery(3 kinds of solid phase extraction(SPE) columns and 5 kinds of eluents) were investigated. With the ENVI-18 as the SPE column and ethyl acetate/acetonitrile(1:1) as the eluent, the recovery rate of TCC was 95% by high performance liquid chromatography with UV-detection(HPLC-UV). The detection and quantitative limits of the instrument were 2.37 and 7.89 $\mu\text{g/L}$, respectively with the distilled water as the background solution. The actual environmental water samples were also analyzed with the established method. Samples, which were collected from the influent and effluent of sewage plant and surface water, were spiked with 1~10 $\mu\text{g/L}$ TCC. The recovery rates were 89.38%~96.90%, 87.74%~94.34% and 83.64%~94.61%, respectively. The results demonstrated that the SPE-HPLC method was feasible for the detection of trace TCC in municipal wastewater and surface water. The method was used to determine TCC content in the actual environmental water samples. The TCC concentrations of influent and effluent of Jimei sewage treatment plant were 1.35 and 0.22 $\mu\text{g/L}$, respectively. And that from the influent and effluent of Huaqiao University wastewater treatment plant were 1.05 and 0.53 $\mu\text{g/L}$. The TCC concentration of water sample from the Egrets Lake of Huaqiao University was 1.11 $\mu\text{g/L}$.

Key words triclocarban; SPE; HPLC; recovery rate

三氯卡班(triclocarban, TCC),作为一种高效、广谱的抗菌剂,在低浓度时对十几种致病性细菌以及甲肝、乙肝病毒,仍具有抑杀作用,被广泛运用于日化用品中^[1]。随着各类抗菌剂的大量使用,TCC在各种环境介质和生物体中被频繁的检出。近年来,在地表水、污水、污泥和土壤中检出TCC的报道越来越多。孙静等^[2]在黄河、小清河、济南大明湖

等水样中均检测出TCC,浓度在20~600 ng/L之

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51208215, 51378227, 51408243);福建省自然科学基金项目(2015J01213)

收稿日期: 2015-05-16; **修订日期:** 2015-08-22

作者简介: 朱开杭(1989—),男,硕士研究生,主要从事污水处理理论与技术研究工作。E-mail: zkh19890720@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: zerozql@163.com

间。Chalew T. E. A. 等^[3]对污水厂进水水样进行检测,TCC的检出浓度为0.4~5 $\mu\text{g/L}$ 。McClellan K. 等^[4]通过对美国EPA采集的污水处理厂110份活性污泥进行检测,检测出多达72种PPCPs,浓度最高的是TCC,达到441 mg/kg。Cha J. 等^[5]研究表明,土壤在使用了美国密歇根州污水处理厂的活性污泥后,2007年和2008年TCC检测浓度分别达到了1.24~7.01和1.20~65.10 ng/g。研究发现,过量的接触三氯卡班会对哺乳动物和水生生物具有慢性毒性^[6]。TCC与非固醇类分子结合,影响固醇类受体信号系统,从而引发包括癌症、生殖功能障碍以及发育异常等疾病在内的人类健康问题^[7]。由于TCC呈现出越来越多的负面影响,恶化水环境,在生物体内大量富集^[8],威胁人类的健康,因此,环境水样中TCC的检测是十分必要的。

环境水样中TCC的浓度低,因此研究富集浓缩预处理技术显得尤为重要,目前测试痕量污染物的预处理技术主要包括液液萃取、固相萃取、液液微萃取等^[9-12],相比于传统的液液萃取技术,固相萃取技术(SPE)在实现目标物的富集的同时也具有净化的效果。目前,三氯卡班的检测方法主要有高效液相色谱法、气相色谱法(GC)、液相色谱-质谱法(LC-MS)、气相色谱法-质谱法(GC-MS)、毛细管电泳仪法等^[13-16],其中GC、GC-MS和LC-MS法操作比较复杂繁琐、实验条件不易控制,所以应用有限,毛细管电泳法虽然试剂和样品消耗少、成本低,但灵敏度较低^[15]。本研究采用固相萃取的方法对水样进行富集,并采用高效液相色谱法检测TCC。

1 材料与方法

1.1 实验材料

固相萃取小柱为LC-18(Supelco, 500 mg/3 mL);ENVI-18(Supelco, 500 mg/3 mL);HLB(Supelco, 60 mg/3 mL)。三氯卡班标准品购于德国CNW,纯度>98%,色谱级甲醇(购自Sigma-Aldrich),乙腈、乙酸乙酯、二氯乙烷、丙酮、异丙醇和无水乙醇均为分析纯。实验用水为蒸馏水。

1.2 标准溶液的配制

准确称取0.25 g三氯卡班标准品于250 mL容量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度,配制成1 000 mg/L标准储备液,用锡箔纸包裹后,保存在4℃的冰箱中。准确吸取标准储备液10.0 mL于1 000 mL容量瓶中,用甲醇定容至刻度,配制成10.0 mg/L标

准中间液,备用。

1.3 水样的采集

从白鹭湖中取水点、污水处理厂进水口及出水口采集水样并调节pH至2~3,水样装在棕色玻璃瓶中,保存于4℃的冰箱中,24 h内分析完毕。

1.4 样品预处理

采用固相萃取对样品进行富集。取一定体积的水样先用定性滤纸过滤后,再用0.45 μm 水系滤膜过滤。固相萃取前,先用10 mL乙酸乙酯/甲醇(1:1)混合液和10 mL纯水活化萃取小柱,然后以4 mL/min的流速上样,上样完毕后取5%的甲醇水5 mL淋洗,后用8 mL乙酸乙酯/乙腈(1:1)混合液洗脱固相萃取柱上的三氯卡班,将洗脱液置于吹氮仪中,在40℃下用柔和的氮气吹干后,加入1 mL甲醇,针式过滤器过滤后进行HPLC分析。

1.5 样品的测定

采用Agilent 1260高效液相色谱仪-紫外检测器(HPLC-UV),对环境样品中的TCC进行检测。色谱柱:ZORBAX Eclipse Plus C18柱(250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm),流动相为乙腈:水=75:25(V/V),进样量20 μL ,检测波长为265 nm,流速为0.8 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

TCC紫外波长扫描图显示(图1),在190~400 nm的紫外区范围内,TCC在200和265 nm处均有较强的紫外吸收峰,265 nm处的紫外吸收峰更强、峰形好、相应度高、溶剂干扰较小,因此本研究选择的检测波长为265 nm。

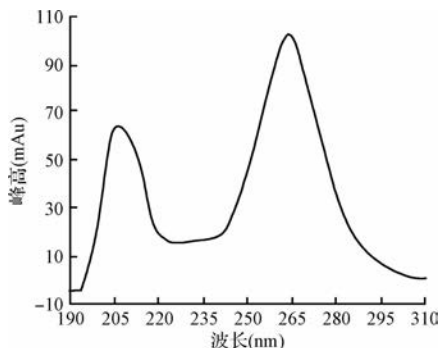


图1 TCC全波长扫描图

Fig. 1 Figure of ultraviolet full wavelength scanner

本实验选择用2 mg/L的TCC标准溶液优化流动相以及比例,采用乙腈-水为流动相,分别考察了不同比例的乙腈-水流动相对测定结果的影响。经

过实验发现:随着乙腈比例的增加,出峰时间缩短,但 TCC 难与溶剂峰以及杂质分离;水相比比例增加,出峰时间延长,但 TCC 与杂质分离效果较好。经过反复实验,最终选择乙腈:水 = 75 : 25 (V/V),峰形对称性好,出峰效果好,出峰时间为 8.8 min。

2.2 线性范围和检出限

在优化实验条件下,用甲醇液逐级稀释成 50、100、250、500、1 000、2 000、3 000、4 000 和 5 000 μg/L 系列三氯卡班标准溶液,用 HPLC-UV 检测,其质量浓度(y , μg/L)与峰面积(x , mAu · s)有良好的线性关系,拟合方程为 $y = 4.4734x - 3.7613$, R^2 为 0.9988。用低浓度的标液,按照实验得到最优检测条件下测定峰值,以 $S/N = 3$ 计算得到仪器检出限为 2.37 μg/L,以 $S/N = 10$ 计算得到仪器定量限为 7.89 μg/L;样品浓缩 200 倍,方法检出限达到 11.85 ng/L,方法定量限为 39.45 ng/L。

2.3 固相萃取条件的优化

固相萃取中对 TCC 的富集影响较为显著的是洗脱剂种类和萃取小柱类型。本实验选择了 HLB、ENVI-18、LC-18 三种萃取小柱和乙酸乙酯、二氯甲烷、甲醇、乙腈以及乙酸乙酯/乙腈(1:1)混合液 5 种洗脱剂对水溶液中的 TCC 做加标实验,每个样品做 3 组平行样,水样体积 200 mL,样品的 pH 为 2 ~ 3,洗脱体积为 8 mL。不同固相萃取小柱在 5 种洗脱液下对 TCC 的回收率结果见图 2 ~ 4。

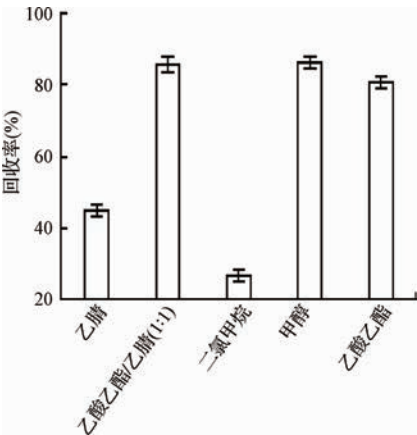


图 2 HLB 萃取小柱在 5 种洗脱液下对 TCC 的回收率
Fig.2 Recovery rates of HLB SPE cartridges for TCC with five eluents

由此可知,不同类型洗脱液对不同萃取小柱上的 TCC 均有一定的洗脱效果,但差异显著。HLB 萃取小柱对 TCC 的回收率在 26.87% ~ 86.28% 之间,其中洗脱效果较好的是乙酸乙酯/乙腈(1:1)和甲

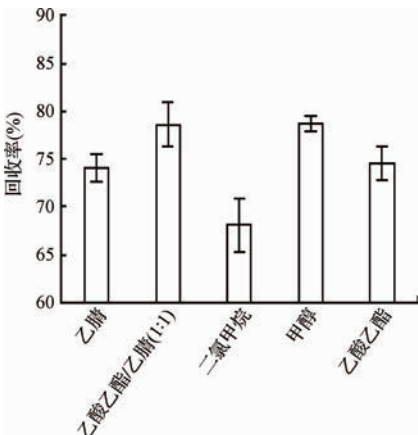


图 3 LC-18 萃取小柱在 5 种洗脱液下对 TCC 的回收率
Fig.3 Recovery rates of LC-18 cartridges for TCC with five eluents

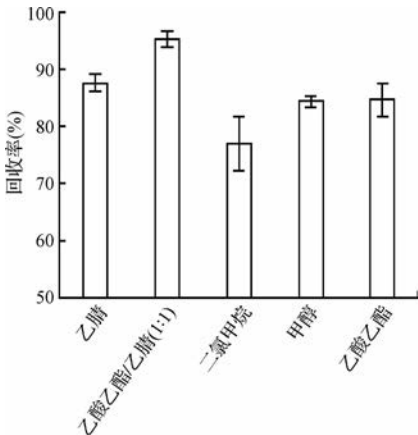


图 4 ENVI-18 萃取小柱在 5 种洗脱液下对 TCC 的回收率
Fig.4 Recovery rates of ENVI-18 cartridges for TCC with five eluents

醇,分别达到 85.95% 和 86.28%,洗脱效果最差的是二氯甲烷,只有 26.87%,不同洗脱液对 TCC 的回收率相差 60% 左右,说明洗脱液类型对富集在 HLB 小柱上的 TCC 的洗脱效果影响很大。LC-18 萃取小柱对 TCC 的回收率在 68.10% ~ 78.68% 之间,其中乙酸乙酯/乙腈(1:1)和甲醇洗脱效果较好,对 TCC 的回收率均在 78% 左右,不同洗脱液对 TCC 的回收率相差约 10%,说明洗脱液类型对 LC-18 小柱上 TCC 的洗脱效果无显著影响。ENVI-18 萃取小柱对 TCC 的回收率在 76.87% ~ 95.18% 之间,其中乙酸乙酯/乙腈(1:1)对 TCC 的洗脱效果显著,回收率达到 95.18%,不同洗脱液对 TCC 的回收率相差 20% 左右。综合比较,3 种 SPE 小柱中选择 ENVI-18 小柱时,不同洗脱液对 TCC 的洗脱效果均较好。

当采用乙酸乙酯/乙腈(1:1) 为洗脱剂时,3 种萃取小柱对 TCC 都有较高的回收率,分别为 85.95% (HLB)、78.68% (LC-18) 和 95.18% (ENVI-18),其中 ENVI-18 的回收率最好。

本实验确定 TCC 预处理的固相萃取小柱为 ENVI-18 萃取小柱,乙酸乙酯/乙腈(1:1) 为洗脱剂,按照所确定的预处理条件平行处理 5 次,回收率在 92.05% ~96.98% 之间,平均值是 95.18%,RSD 为 2.35%,回收率高,重线性好。

2.4 污水和地表水中 TCC 的回收率

取厦门市集美区污水厂进水和出水、华侨大学附近地表水水样,进行常规水质指标的测定,并利用所建立的固相萃取和分析检测 TCC 方法测定 TCC 含量。在污水厂进出水和地表水水样中加入 TCC 标准溶液,加标浓度分别为 1、5 和 10 μg/L,按照上述方法分别平行处理和分析 6 次,测定方法的回收率,计算其相对标准偏差(RSD),水质检测结果列于表 1,TCC 测定和加标实验结果列于表 2。由表 1 可知,此次采集的水样 COD 在 8.00 ~224.00 mg/L 之间、总氮在 7.88 ~28.40 mg/L 之间、氨氮在 2.03 ~18.10 mg/L、总磷在 0.34 ~3.24 mg/L 之间。污水

表 1 水样常规水质指标
Table 1 Conventional water quality parameters
(mg/L)

水样来源	COD	总 氮	氨 氮	总 磷
污水厂(进水)	224	28.4	18.1	3.24
污水厂(出水)	8.00	7.88	2.03	0.34
华大白鹭湖湖水	13.00	12.54	3.78	2.82

表 2 污水和地表水中 TCC 的回收率和 RSD
Table 2 Recovery rates and RSD of TCC
in wastewater and surface water

水样来源	原含量 (μg/L)	加标量 (μg/L)	测定值 (μg/L)	回收率 (%)	RSD (%) (n = 6)
污水厂 进水	1.29	1.00	2.26	96.90	8.56
		5.00	5.76	89.38	1.86
		10.00	10.50	92.08	7.91
污水厂 出水	0.25	1.00	1.19	94.34	7.42
		5.00	4.64	87.74	4.15
		10.00	9.50	92.50	2.64
地表水	1.07	1.00	1.95	88.25	5.70
		5.00	5.25	83.64	5.22
		10.00	10.53	94.61	2.36

厂进水中的 COD、总氮、氨氮和总磷指标都在一个较高的水平,污水厂出水和地表水中 COD、总氮、氨氮、总磷处于一个较低的水平。

虽然各水样水质指标差异明显,但通过本研究中建立的 SPE-HPLC 检测方法对 TCC 均有较高的加标回收率,重现性好,满足实际水样分析要求。污水厂进水中 TCC 的加标回收率在 89.38% ~96.90% 之间,RSD 在 1.86% ~8.56% 之间;出水中 TCC 的加标回收率在 87.74% ~94.34% 之间,RSD 在 2.64% ~7.42% 之间;地表水中 TCC 加标回收率在 83.64% ~94.61% 之间,RSD 在 2.36% ~5.70% 之间。结果表明,所建立的 SPE-HPLC 法适合城市生活污水和地表水中痕量 TCC 的检测。

2.5 实际水样分析

利用已建立并优化的 TCC 测定方法,分析厦门市两座污水厂进水、出水和地表水中 TCC 的存在情况,水样的分析结果见图 5。污水厂进出水和华侨大学附近地表水中均存在不同浓度的 TCC。图 6 和 7 为华侨大学白鹭湖和华大污水厂出水中 TCC 的

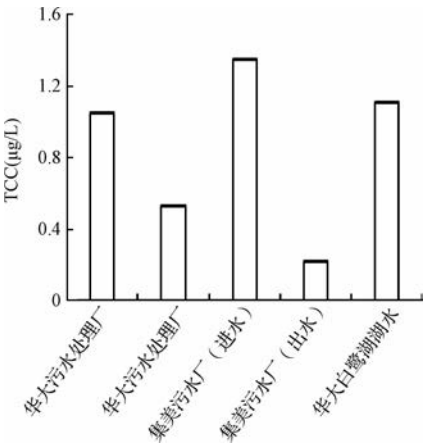


图 5 实际水样中三氯卡班的含量

Fig.5 TCC concentration in actual water samples

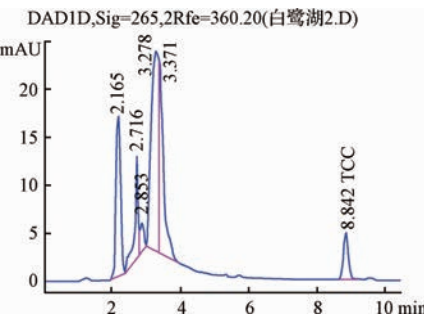


图 6 华侨大学白鹭湖水样中 TCC 的 HPLC-UV 色谱图

Fig.6 HPLC-UV chromatogram of TCC in water sample from Egrets Lake of Huaqiao University

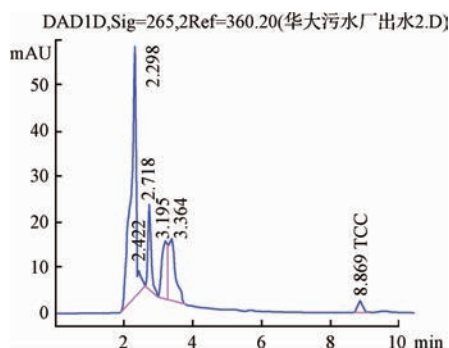


图 7 华侨大学污水厂出水中 TCC 的 HPLC-UV 色谱图

Fig. 7 HPLC-UV chromatogram of TCC in effluent from Huaqiao University wastewater treatment plant

HPLC-UV 色谱图, 目标物质出峰时间 8.8 min。由色谱图可知, 污水和湖水中虽然有杂质干扰, 但目标物质与杂质可以有效分离, 分离度好、峰形尖锐、对称性好, 该检测方法适合城市生活污水和地表水中痕量 TCC 检测。

虽然两个污水厂进水和出水中均检测出 TCC, 但是出水中 TCC 浓度较进水中低很多, 说明经过污水厂常规处理工艺能去除部分 TCC。集美污水处理厂对 TCC 的去除达到 83.7%, 华大污水处理厂对 TCC 的去除达到 49.5%。集美污水厂的处理工艺的核心是氧化沟, 污水来源是城市生活污水, 污水处理后达标排放。华大污水厂核心处理工艺是 XUCE-MBR, 污水来源是学校的生活污水, 经常规处理后, 进入 CMF 膜过滤系统, 过滤和消毒后的水用于景观用水和冲厕用水。污水厂核心处理工艺不同, 对 TCC 的去除率也不同, 由图 5 可知, 氧化沟对 TCC 的去除效果优于 XUCE-MBR 法。

污水厂出水中含有 TCC, 随着污水排放 TCC 进入环境水体中, 造成了水环境的污染。水环境中的 TCC 逐渐显现出对微生物、水生生物以及动植物的生态毒性, 对人类也具有潜在的风险。研究 TCC 的分析检测技术, 有助于调查水环境中 TCC 的残留浓度, 为后续的研究工作提供理论基础与技术支持。

3 结 论

建立了 SPE-HPLC-UV 测定实际水样中 TCC 的分析方法。首先, 建立了 TCC 的固相萃取预处理方法, 以 ENVI-18 为固相萃取小柱, 8 mL 乙酸乙酯/乙腈(1:1) 为洗脱液; 然后, 建立了 HPLC-UV 测定实际水样中 TCC 的检测方法。该方法对 TCC 的仪器

检出限为 2.37 $\mu\text{g/L}$, 定量限为 7.89 $\mu\text{g/L}$; 样品浓缩 200 倍时, 方法的检出限达 11.85 ng/L; 定量限为 39.45 ng/L。该方法应用于实际环境水样, 城市污水厂进水、出水与地表水中 TCC 加标溶液的回收率都较好, 在 83.64% ~ 96.90% 之间。该方法检出限低, 重现性好, 灵敏度高, 可用于城市生活污水和地表水中痕量 TCC 的检测。利用已建立并优化的 TCC 测定方法, 在厦门市两座污水厂进水、出水和地表水中均检测出不同浓度的 TCC。

参 考 文 献

- [1] 赵惠清, 苏军, 李伟, 等. 高效液相色谱法检测化妆品中的三氯生、三氯卡班. 中国卫生检验杂志, **2014**, 24(20): 2915-2917
- [2] Zhao Huiqing, Su Jun, Li Wei, et al. Triclosan and triclocarban detection of cosmetics with high performance liquid chromatography. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, **2014**, 24(20): 2915-2917 (in Chinese)
- [3] 孙静, 赵汝松, 王霞, 等. 液液萃取-HPLC-ESI-MS 法同步测定环境水样中的三氯卡班和三氯生. 山东轻工业学院学报, **2011**, 25(1): 35-37
- [4] Sun Jing, Zhao Rusong, Wang Xia, et al. Simultaneous determination of triclosan and triclocarban in environmental water samples by liquid extraction combined with HPLC-ESI-MS. Journal of Shandong Polytechnic University, **2011**, 25(1): 35-37 (in Chinese)
- [5] Chalew T. E. A., Halden R. U. Environmental exposure of aquatic and terrestrial biota to triclosan and triclocarban. Journal of the American Water Resources Association, **2009**, 45(1): 4-13
- [6] McClellan K., Halden R. U. Pharmaceuticals and personal care products in archived U. S. biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey. Water Research, **2010**, 44(2): 658-668
- [7] Cha J., Cupples A. M. Detection of the antimicrobials triclosan and triclocarban in agricultural soils following land application of municipal biosolids. Water Research, **2009**, 43(9): 2522-2530
- [8] Ying Guangguo, Yu Xiangyang, Kookana R. S. Biological degradation of triclocarban and triclosan in a soil under aerobic and anaerobic conditions and comparison with environmental fate modelling. Environmental Pollution, **2007**, 150(3): 300-305
- [9] Chen Jiangang, Ahn K. C., Gee N. A., et al. Triclocarban enhances testosterone action: A new type of endocrine disruptor? Endocrinology, **2008**, 149(3): 1173-1179

- [8] Coogan M. A., La Point T. W. Snail bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyltriclosan in a north Texas, USA, stream affected by wastewater treatment plant runoff. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2008**, 27 (8): 1788-1793
- [9] 江静,邵晓玲,常真,等.中空纤维支载离子液体液液微萃取法检测环境水体中的三氯生. *分析化学*, **2012**, 40 (8): 1257-1261
Jiang Jing, Shao Xiaoling, Chang Zhen, et al. Hollow fiber supported ionic liquid liquid-liquid micro-extraction for determination of triclosan in environmental water samples. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, **2012**, 40 (8): 1257-1261 (in Chinese)
- [10] 周雪飞,陈家斌,周世兵,等.三氯生检测方法的建立与优化. *中国给水排水*, **2010**, 26(12): 126-129
Zhou Xuefei, Chen Jiabin, Zhou Shibing, et al. Determination of triclosan in wastewater and sludge treatment by USE/SPE-HPLC. *China Water & Wastewater*, **2010**, 6 (12): 126-129 (in Chinese)
- [11] 张兰河,丘晓春,薛成,等. SPE 和 LC-MS/MS 联用同时检测水体中的 15 种抗生素. *环境工程学报*, **2013**, 7 (11): 4326-4332
Zhang Lanhe, Qiu Xiaochun, Xue Cheng, et al. Simultaneous detection of 15 antibiotics in water by SPE and LC-MS/MS. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2013**, 7(11): 4326-4332 (in Chinese)
- [12] 吕保玉,欧小辉,白海强,等.有机改性剂对水中有机氯农药提取效率的影响研究. *环境工程学报*, **2012**, 6(1): 246-252
Lü Baoyu, Ou Xiaohui, Bai Haiqiang, et al. Effect of organic modifiers on extraction of organochlorine pesticides in water. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2012**, 6(1): 246-252 (in Chinese)
- [13] 刘湘军,赵妍,赵珊,等.超高效液相色谱-串联质谱法同时测定日化产品中的三氯生与三氯卡班. *分析测试学报*, **2013**, 32(1): 64-68
Liu Xiangjun, Zhao Yan, Zhao Shan, et al. Simultaneous determination of triclosan and triclocarban in daily chemical products by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Instrumental Analysis*, **2013**, 32(1): 64-68 (in Chinese)
- [14] 石莹,张晶,卢丽彬,等.固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定人指甲中的三氯生和三氯卡班. *色谱*, **2013**, 31(11): 1040-1045
Shi Ying, Zhang Jing, Lu Libin, et al. Determination of triclosan and triclocarban in human nails by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Chinese Journal of Chromatography*, **2013**, 31(11): 1040-1045 (in Chinese)
- [15] 解娜,丁晓静,宋宝花,等.胶束电动毛细管色谱法同时测定复方化学消毒剂及日化产品中邻苯二甲醛、对氯间二甲基苯酚及三氯生. *色谱*, **2013**, 31(1): 64-70
Xie Na, Ding Xiaojing, Song Baohua, et al. Simultaneous determination of o-phthalaldehyde, p-chloro-mxylenol and triclosan in compound chemical disinfectants and daily chemicals by micellar electrokinetic chromatography. *Chinese Journal of Chromatography*, **2013**, 31(1): 64-70 (in Chinese)
- [16] 周海东,黄霞,文湘华.城市污水中有关新型微污染物 PPCPs 归趋研究的进展. *环境工程学报*, **2007**, 1(12): 1-9
Zhou Haidong, Huang Xia, Wen Xianghua. Progress of the studies on occurrence and fate of new emerging micro-pollutants-PPCPS in municipal wastewaters. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2007**, 1(12): 1-9 (in Chinese)