

# 团 体 标 准

T/JSSSES XXXX—XXXX

## 土壤环境质量 土壤中多氯联苯生物有效性 测定 吸附材料法

Soil environmental quality —Method for Measuring Bioavailability of PCBs in Soil  
Adsorbent material method

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

江苏省环境科学学会 发布



## 目 次

前言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 原理 .....	1
5 干扰消除 .....	1
6 试剂和材料 .....	1
6.1 试剂 .....	2
6.2 材料 .....	2
6.3 多氯联苯标准溶液 .....	2
7 仪器和设备 .....	2
7.1 仪器 .....	2
7.2 耗材 .....	2
8 样品制备 .....	2
8.1 样品采集和保存 .....	2
8.2 样品的制备 .....	2
8.3 土壤样品中多氯联苯含量的测定 .....	2
9 生物有效性测定步骤 .....	2
9.1 土壤样品中多氯联苯提取 .....	3
9.2 吸附材料相分离 .....	3
9.3 吸附材料中多氯联苯提取 .....	3
9.4 仪器分析 .....	3
9.5 生物有效性计算 .....	3
10 精密度 .....	3
11 质量保证和质量控制 .....	3
11.1 校准 .....	3
11.2 平行试验 .....	3
12 废物处理 .....	3
附录 A (资料性) 吸附材料法测定土壤中多氯联苯的生物有效性与小鼠体内实验结果的相关性 .....	4
附录 B (资料性) 精密度验证 .....	6

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由江苏省环境科学学会提出并归口。

本文件起草单位：南京大学、江苏省环境工程技术有限公司、江阴秋毫检测有限公司。

本文件主要起草人：崔昕毅、孔艺、韩进、蔡冰杰、王长明、王贺、严晓立、武晓文、李晓峰、谷成、历红波、周鹏飞。

# 土壤环境质量 土壤中多氯联苯生物有效性测定 吸附材料法

## 1 范围

本文件规定了利用吸附材料来测定土壤中多氯联苯生物有效性的标准方法。

本文件适用于吸附材料前处理气相色谱质谱法测定土壤中多氯联苯生物有效性，目标分析物包括：PCB-28 (CAS NO. 7012-37-5)；PCB-52 (CAS NO. 35693-99-3)；PCB-101 (CAS NO. 37680-73-2)；PCB-138 (CAS NO. 35065-28-2)；PCB-153 (CAS NO. 35065-27-1)；PCB-180 (CAS NO. 35065-29-3)。土壤中其他多氯联苯的生物有效性的测定经过验证后可参考使用。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 922-2017 土壤沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱法

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

#### 2,6-二苯呋喃多孔聚合物树脂

2,6-二苯呋喃多孔聚合物树脂，CAS号为24938-68-9，化学式为(C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O)<sub>n</sub>。白色颗粒粉末状，表面积约为35 m<sup>2</sup>/g，密度约为0.25 g/cm<sup>3</sup>。广泛应用于气体、液体和固体中的挥发性物质或半挥发性物质的吸附性采集，亦可用于高湿度样品中的挥发物的吸附填充材料。

### 3.2

#### 生物有效性 bioavailability (BA)

土壤被摄入后，可被人体吸收的污染物的量占土壤中污染物总量的百分比。

## 4 原理

污染土壤进入人体消化道后，土壤颗粒结合相对松散的污染物会通过解吸至消化道，进而可能被人体吸收，即生物有效性部分。在模拟人体肠道环境时，2,6-二苯呋喃多孔聚合物树脂作为吸附材料，可以吸附通过解吸后溶解在消化道中的污染物，即吸附材料上吸附的多氯联苯占土壤中总多氯联苯的比例，为土壤中多氯联苯的生物有效性。

## 5 干扰消除

塑料制品可能会吸附多氯联苯，造成干扰。在样品保存和制备过程中，样品瓶、量杯、离心管、滴管等器具应使用玻璃材质，应使用带有聚四氟乙烯隔垫的瓶盖等。所有玻璃器皿在使用前应清洗干净，烘干后在马弗炉中500℃烘烤4 h以上，冷却后使用。

## 6 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，实验用水为GB/T 6682规定的一级水。

## 6.1 试剂

- a) 丙酮 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , CAS No. 67-64-1): 色谱纯。
- b) 正己烷 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , CAS No. 110-54-3): 色谱纯。
- c) 氮气 ( $\text{N}_2$ )。
- d) 多氯联苯 (PCB-28、PCB-52、PCB-101、PCB-138、PCB-153、PCB-180)。

## 6.2 材料

- 6.2.1 吸附材料: 2,6-二苯吡喃多孔聚合物树脂 (CAS No. 24938-68-9, 180-250 微米)。
- 6.2.2 定性滤纸。

## 6.3 多氯联苯标准溶液

6.3.1 单物质标准贮备液:  $\rho = 10000 \text{ mg/L}$ 。可直接购买经国家认证并授予标准物质证书的单物质标准贮备液, 或用标准物质和正己烷 (6.1) 配制。贮备液使用棕色钳口瓶密封保存,  $-20^\circ\text{C}$  存放或参照制造商产品说明。使用时应恢复至室温, 并摇匀。

6.3.2 多物质混合标准使用液: 用正己烷 (6.1) 稀释单物质标准贮备液配制成多物质混合标准使用液。按实际需要浓度进行混合配制, 标准曲线使用液样点数  $\geq 5$ 。使用液使用棕色钳口瓶密封保存,  $-20^\circ\text{C}$  存放或参照制造商产品说明。使用时应恢复至室温, 并摇匀。存放期限 30 天。

## 7 仪器和设备

### 7.1 仪器

- a) 恒温振荡培养箱: 能满足振荡频率 200 r/min, 控制温度  $37 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。
- b) 氮吹仪, 或能达到浓缩样品至近干的旋转蒸发仪。
- c) 低速离心机 (转速  $\leq 4000 \text{ r/min}$ )。
- d) 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS), 配有电子轰击 (EI) 电离源。
- e) 分析天平, 精度为  $\pm 0.0001\text{g}$ 。
- f) 超声仪, 工作条件为 25 kHz 40% 功率。

### 7.2 耗材

- 7.2.1 色谱柱: (5%-苯基)-甲基聚硅氧烷毛细管柱或具有相同分离效果的气相色谱柱。
- 7.2.2 针式过滤器:  $0.22 \mu\text{m}$  孔径聚四氟乙烯滤膜。

## 8 样品制备

### 8.1 样品采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求进行采集和保存。样品采集、运输和保存过程应避免沾污和待测物质损失。

### 8.2 样品的制备

除去样品中的异物 (枝棒、叶片、石子等), 按照 HJ/T 166 的要求, 将采集的样品在实验室中风干、破碎、过 60 目筛, 保存备用。样品的制备过程应避免沾污和待测物质损失, 避免日光直接照射及样品间的交叉污染。

### 8.3 土壤样品中多氯联苯含量的测定

土壤样品中多氯联苯含量测定参考 HJ 922-2017。使用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 测定多氯联苯含量。土壤中  $^{13}\text{C}$  标记的 PCB-52 和 PCB-153 的基质加标回收率为 95.4%-108.2%, 相对标准偏差为 0.1%-5.1%。土壤中 6 种目标多氯联苯的检出下限为 0.32-1.40 ng/mL, 结果见附录 A。

## 9 生物有效性测定步骤

### 9.1 土壤样品中多氯联苯提取

准确称取0.1 g制备好的土壤样品（8.2）置于10 mL配有聚四氟乙烯盖子的玻璃瓶中，加入10 mL水，0.1 g 吸附材料。然后在37℃恒温震荡培养箱中以200 r/min的转速避光振荡培养24 h。

### 9.2 吸附材料相分离

土壤样品提取结束后（9.1），将上层漂浮的吸附材料通过滤网过滤，冲洗后转移至滤纸上。将转移后的吸附材料避光风干24 h以去除水分。

### 9.3 吸附材料中多氯联苯提取

转移风干后的吸附材料（9.2）至玻璃离心管中，加入10 mL 丙酮：正己烷（V：V=1：1），在25 kHz 40%功率下超声提取10 min。将超声提取结束的样品离心，转移上层有机上清液至干净的玻璃离心管中。重复上述提取步骤2次，合并3次的提取液。将合并后的提取液在氮吹仪下吹至近干。使用1.0 mL 正己烷（6.1）复溶样品，过0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜（7.2）后上机测定。

### 9.4 仪器分析

仪器分析条件参考HJ 922-2017，使用GC-MS测定9.3定容后的样品中多氯联苯的含量。

### 9.5 生物有效性计算

土壤中多氯联苯的生物有效性（BA）以（%）表示，按照公式1计算：

$$BA = (M/T) \times 100\% \quad (1)$$

式中：

BA：生物有效性（%）；

M：吸附材料中吸附的多氯联苯的质量（μg），等于9.4中测定结果乘以体积1 mL；

T：土壤试样中多氯联苯的质量（μg），等于土壤样品量乘以土壤中多氯联苯浓度。

## 10 精密度

在95%置信区间下，同一实验室、同一操作者使用相同设备，按本文件的测定方法，在短时间内对同一样品相互独立进行测定获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的10%，结果见附录B。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 校准

11.1.1 每批样品应建立标准曲线，样点数≥ 5，相关系数应≥ 0.99，否则需重新绘制标准曲线。

11.1.2 每 10 个样品或每批次（≤10 个样品/批）应测定一个工作曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在±20%之内。

### 11.2 平行试验

11.2.1 生物有效性测定中应使用至少 2 个平行样品，平行样测定结果相对偏差应小于 20%。

11.2.2 每 10 个样品或每批次（≤10 个样品/批）至少测定一个平行样。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于其算术平均值的 20%。

## 12 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

## 附录 A (资料性)

### 吸附材料法测定土壤中多氯联苯的生物有效性与小鼠体内实验结果的相关性

A.1 当体外-体内实验测得的生物有效性结果之间的线性相关性系数  $R^2 \geq 0.6$ ，斜率在 0.8 到 1.2 之间时，认为体外方法能够代替动物实验，用于预测污染物生物有效性。本研究选择 7 个多氯联苯污染土壤，分别利用吸附材料方法测定生物有效性的体外结果，以及利用小鼠实验测定体内的生物有效性结果，然后对体外生物有效性和体内生物有效性进行相关性分析，见图 A.1。体外与体内的结果斜率为  $0.952 \pm 0.208$ ，相关系数  $R^2$  为 0.769，其线性相关系数和斜率符合要求（即  $R^2 \geq 0.6$ ，斜率在 0.8 到 1.2 之间），说明了吸附材料提取方法测定污染土壤中多氯联苯生物有效性的准确性。

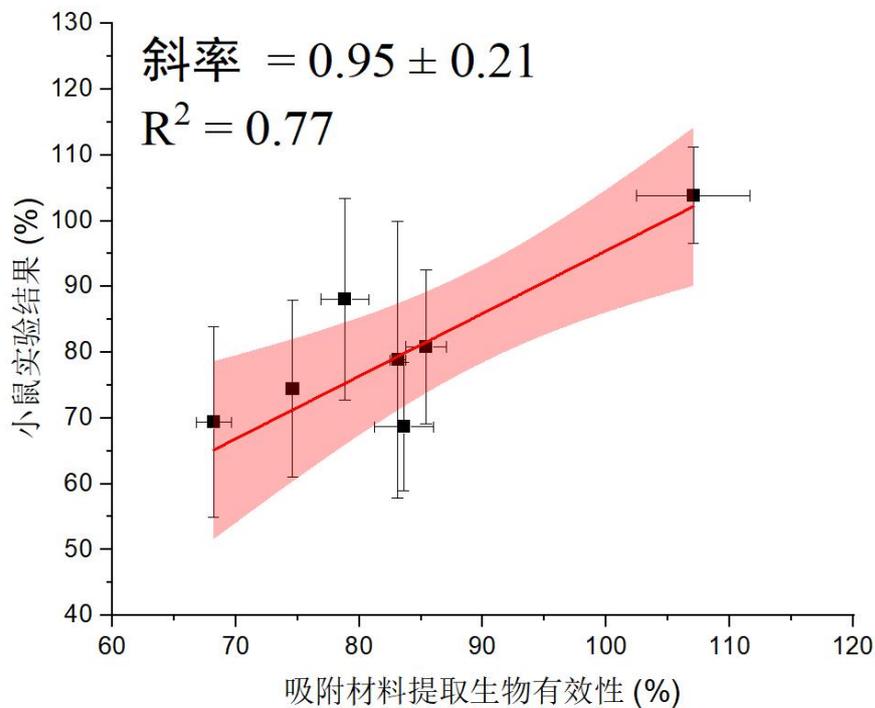


图 A.1 吸附材料提取污染土壤中多氯联苯生物有效性结果与小鼠实验结果的相关性分析

表 A.1 土壤浓度信息

土壤样品	PCB 浓度 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )					
	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-138	PCB-153	PCB-180
Soil #1	1231 ± 2.74	1281 ± 18.2	1518 ± 36.9	1596 ± 40.4	1640 ± 40.7	1652 ± 40.7
Soil #2	2372 ± 110	2488 ± 78.2	2797 ± 28.8	3248 ± 25.6	3315 ± 14.2	3332 ± 20.0
Soil #3	3273 ± 90.3	3459 ± 60.5	3919 ± 75.0	4151 ± 69.9	4242 ± 66.2	4225 ± 76.3
Soil #4	4423 ± 52.3	4557 ± 10.2	4987 ± 73.9	5260 ± 50.4	5336 ± 4.70	5388 ± 59.0
Soil #5	4286 ± 83.3	4153 ± 93.9	4729 ± 111	5204 ± 99.3	5292 ± 87.3	5312 ± 113
Soil #6	7161 ± 190	4551 ± 371	2888 ± 19.3	1647 ± 88.8	2062 ± 7.25	792.1 ± 0.388
Soil #7	4973 ± 126	1720 ± 37.3	718.9 ± 15.2	1940 ± 28.2	228.8 ± 2.19	70.81 ± 0.147

表 A. 2 土壤理化信息

土壤样品	TOC (%)	BC (%)	pH
Soil #1	0.51	0.15	7.36
Soil #2	0.63	0.04	7.27
Soil #3	0.78	0.09	7.26
Soil #4	0.9	0.08	7.32
Soil #5	1.5	0.26	7.44
Soil #6	1.28	0.15	7.43
Soil #7	2.19	0.28	4.82

附录 B  
(资料性)  
精密度验证

表 B.1 吸附材料提取 7 种污染土壤中多氯联苯生物有效性精密度验证

土壤样品	多氯联苯浓度 (mg/kg)	生物有效性平均值 (%)	相对标准偏差 (%)
Soil #1	8.92	107.08	4.29
Soil #2	17.55	78.85	2.45
Soil #3	23.27	85.43	1.91
Soil #4	29.95	68.20	2.06
Soil #5	28.98	83.13	0.76
Soil #6	19.10	83.61	2.87
Soil #7	9.65	74.6	0.01

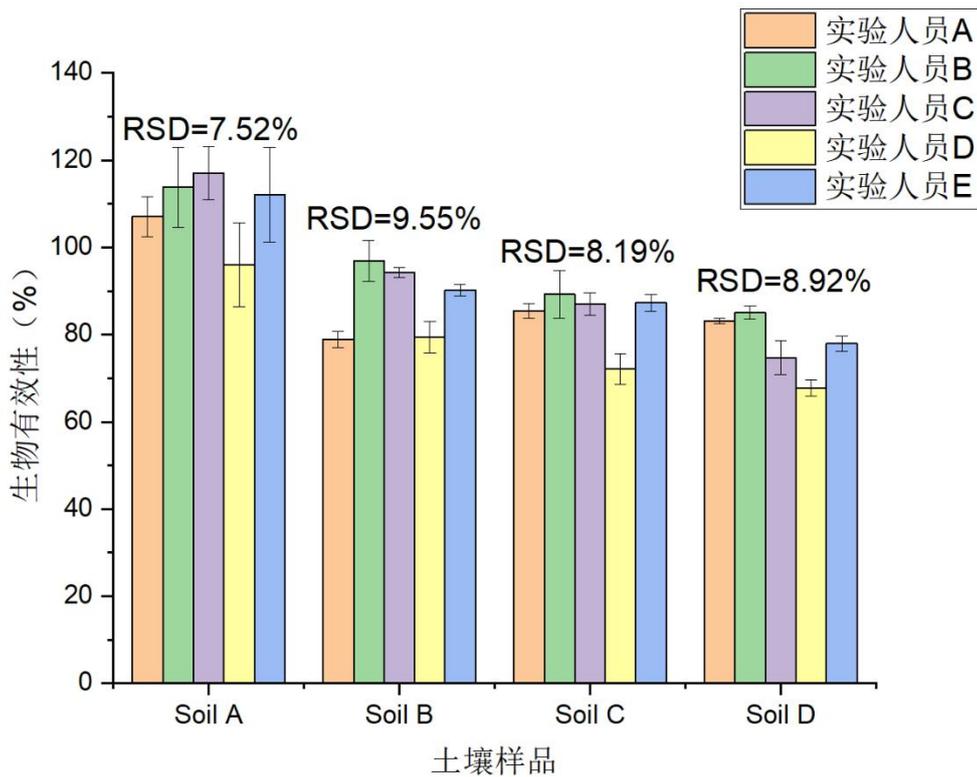


图 B.1 测试者独立使用本标准方法提取 4 种土壤中多氯联苯的生物有效性