

· 专论与综述 ·

# 酚类化合物检测方法研究进展

周艳玲

(上海市宝山区环境监测站, 上海 200030)

**摘要:** 酚类化合物对环境污染严重, 并危害人类的健康。定量检测酚类化合物浓度在环境监测、废物管理和临床毒理学等方面有重要的应用。酚类化合物的传统检测方法比如分光光度法和色谱法等灵敏度较高但是费用昂贵, 需要专业人员在实验室内完成。近年来蓬勃发展的快速检测方法, 特别是生物传感器因具有特异性、廉价、方便使用和可实时在线测定等特点而具有广阔的应用前景。

**关键词:** 酚类化合物; 检测方法; 进展

中图分类号: O625.31<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1006-2009(2011)S<sub>0</sub>-0070-08

## Progress in Research on Detection of Phenolic Compounds

ZHOU Yan-ling

(Environmental Monitoring Station of Bao Shan District, Shanghai, 200030 China)

**Abstract:** Pollution of environment with toxic phenolic compounds represents a severe health risk. The detection and quantification of phenolic compounds play an important role in many applications, including environmental monitoring, waste management and clinical toxicology. Conventional analytical techniques for phenolic compounds such as spectrophotometry and chromatography have strong accuracy but suffer from their own disadvantages of high cost, the need for trained personnel and the fact that they are mostly laboratory bound. Express analysis especially biosensors have the great potential for the advantages of specificity, low cost, ease of use and real time detection.

**Key words:** Phenolic compounds; Detection; Analysis

工业的发展, 在改善人类生活的同时, 对环境带来的危害也是巨大的。在水体污染中, 有机污染物是最主要的污染之一, 并成为全球水资源污染的一个普遍问题<sup>[1]</sup>。

2011年6月4日晚, 浙江建德苯酚泄漏随雨水流入新安江造成水体污染, 引发了人们对酚类污染物的关注。苯酚及其衍生物作为化工合成的基础原料, 广泛应用于炼油、炼焦、造纸和化工行业。环境中酚类化合物的来源十分广泛, 包括化工及制药行业废水、有机农药的降解、汽车尾气等。酚类化合物通过空气及水传播, 可长期残留于土壤中, 并具有致癌、致畸、致突变等潜在毒性<sup>[2]</sup>, 对生态环境、动植物和人体健康会造成严重的危害。美国国家环保局 (Environmental Protection Agency, EPA) 公布的致癌物质中就包括酚类物质, 因此, 早

在上世纪 70 年代中期, 美国就将 11 种酚类化合物列入 129 种环境优先控制污染物之中。中国也于 20 世纪 80 年代末提出了环境优先控制污染物, 其中包括 6 种酚类化合物<sup>[3]</sup>。中国环境监测总站确定的“水中优先控制污染物黑名单”中也包括苯酚及其化合物<sup>[4]</sup>。中国酚类化合物的污染十分严重。根据国家环境保护部 2010 年 2 月发布的《第一次全国污染源普查公报》, 重点流域 (海河、淮河、辽河、太湖、巢湖、滇池) 工业污染源的挥发酚排放量高达 1 938.63 万 t, 居于各类污染物排放之首。由此可见, 酚类化合物的监测和治理工作任重道远, 而及时准确测定环境中酚类化合物的浓度是

收稿日期: 2011-11-10

作者简介: 周艳玲 (1983—), 女, 河北沧州人, 助理工程师, 硕士研究生, 从事环境监测综合分析工作。

预防、控制和治理酚类化合物污染的基础和前提。

进入 21 世纪,国际上发表的有关酚类化合物检测和分析的研究论文逐年快速增加,见图 1(a)(b)。由图 1 可见,该领域的研究十分活跃。

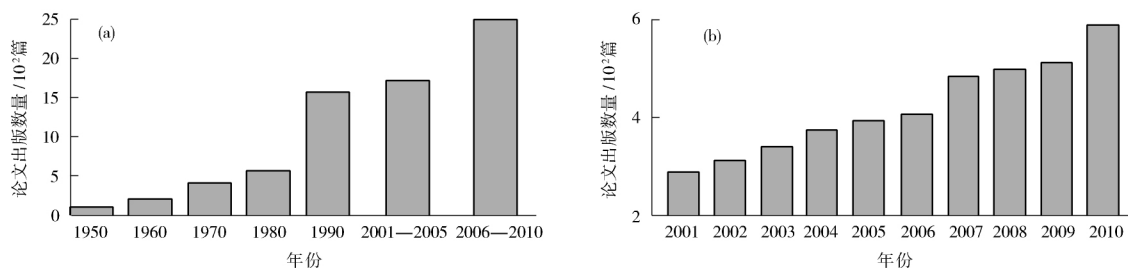


图 1 酚类化合物检测分析研究论文变化趋势

(论文检索数据库:ISI Web of Knowledge;检索范围:在摘要中检索相应的关键词;

检索关键词:Phenolic compounds、Detection、Analysis)

## 1 酚类化合物的测定方法

酚类是指苯及其稠环的羟基衍生物,不同的酚类化合物具有不同的沸点。根据其能否与水蒸气一起挥发而分为挥发酚与不挥发酚。挥发酚通常是指沸点在 230 ℃ 以下的酚类。

对污染物的测定主要依靠于分析方法的可靠性和准确性。对于酚类化合物的检测分析,除了传统的福林-西莫卡特比色法(Folin-Ciocalteu colorimetry)<sup>[5]</sup>,许多方法是基于紫外分光光度法(UV-vis spectrophotometry)<sup>[6-7]</sup>、近红外分光光度法(Near-Infrared Spectrometry)<sup>[8]</sup>、远红外分光光度法(Far-Infrared Spectrometry)<sup>[9]</sup>、毛细管电泳法(Capillary Electrophoresis)<sup>[10]</sup>、气相色谱法(Gas Phase Chromatography)<sup>[11]</sup>、高效液相色谱法(High Performance Liquid Chromatography)<sup>[12]</sup>和气相色谱-质谱联用(Gas Chromatography-Mass Spectrometry)<sup>[13-15]</sup>等分析方法发展起来。

### 1.1 分光光度法

早在 1926 年,Stenstrom 等<sup>[16]</sup>就提出使用紫外分光光度法测定水中的酚类化合物,之后使用 Folin-Ciocalteu 试剂通过显色反应的比色法也得到了广泛的应用<sup>[17]</sup>。

目前采用的以  $K_3(Fe(CN)_6)$  为氧化剂的 4-氨基安替吡啉(4-aminoantipyrine, 4-AAP) 分光光度法由于具有适宜的检出限和检测稳定性,是各国普遍采用的测定水中挥发酚的方法。中国的国

对近年来酚类化合物的分析检测方法研究进展及其特点进行回顾和总结,并对这一领域的发展趋势予以展望。

家标准 GB 7490-1987、ISO 标准 6439-1984 和美国 APHA 标准 5530-1993 等均采用此种方法。此外,中国的行业标准<sup>[18]</sup>,水产标准<sup>[19]</sup>,城镇建设行业标准<sup>[20]</sup>也以此方法为基础。由于此方法应用广泛,人们在实践中也提出了很多改进意见。

该法所生成的络合物在水溶液中很不稳定,通常 30 分钟后即分解。吴士兰等人以  $(NH_4)_2S_2O_8$  为氧化剂代替  $K_3(Fe(CN)_6)$  在相同的条件下解决了络合物稳定性问题。实验证明其准确度高,最低检测浓度为  $6 \mu g/L$ <sup>[21]</sup>。此法中需用三氯甲烷萃取苯酚衍生后的产物,但氯仿毒性大,会污染环境,同时也对操作者的健康有害。陈辉等采用污染小的正丙醇-盐-水新型萃取体系代替氯仿萃取测定衍生化的苯酚,获得了与氯仿相似的萃取效果,检出限达到  $0.007 mg/L$ ,测定自来水和纯净水的回收率在 95%~106% 之间<sup>[22]</sup>。测定高浊度的工业污水,时常因废水中富含表面活性剂出现大的泡沫导致试验终止。实验发现加入适量的硬脂酸,可有效地抑制蒸馏时泡沫的产生及水样的迸溅,且硬脂酸无毒性,性质很稳定,不易随水蒸气蒸出,对显色测定无干扰<sup>[23]</sup>。孙翠玲等人采用加入消泡剂硅油 I 也可有效地抑制蒸馏时泡沫的产生,且硅油 I 性质稳定,不干扰显色测定<sup>[24]</sup>。造纸工业废水中常含有大量  $SO_2$  干扰测定,采用  $H_2O_2$  (wt 30%) 将其氧化转化为  $H_2SO_4$ ,对分析挥发酚无干扰<sup>[25]</sup>。4-AAP 在贮存过程中易被氧化生成安替比林红而使

空白颜色变深。常用氯仿萃取,活性炭吸附,以及苯浸洗来提纯 4 - AAP 试剂,但这些方法均有其各自的优缺点<sup>[26-27]</sup>。关宇等人采用氟罗里硅土 (FIORIS II) 或硅镁型吸附剂对 4 - AAP 进行吸附处理,获得较理想的结果<sup>[28]</sup>。张俊玲等人采用大孔树脂吸附法可有效降低试剂空白值,且操作简便,对人体没有危害,具有应用前景<sup>[29]</sup>。张洪菊等人采用高粘度聚乙烯醇溶液代替蒸馏水配制 4 - AAP,增加了试剂的稳定性,延长了显色反应的时间,精密度和准确度均符合要求<sup>[30]</sup>。此外,为简化测试步骤,在一定条件下,采用直接分光光度法,也可得到准确度良好的测定结果<sup>[31-32]</sup>。

### 1.2 溴化容量法

4 - APP 分光光度法测定下限为 0.001 mg/L,测定上限为 0.04 mg/L,对于挥发酚浓度较高的试样,可以采用溴化容量法<sup>[33]</sup>。国家标准 GB 7490 - 1987 也采用此方法,测定上限为 49 mg/L。在此方法的基础上,黄郁应用化学放大原理将测定灵敏度提高 6 倍<sup>[34]</sup>。

### 1.3 色谱法

苯酚作为分光光度法的标准物质,通过显色反应测定的其他酚类均以苯酚计<sup>[35]</sup>。酚类化合物中的酚羟基会抑制对位取代反应的进行,4 - AAP 分光光度法可测定苯酚与邻、间位取代酚,但不能测定对位取代以及芳基、硝基、苯酰基或醛基取代的酚类<sup>[36]</sup>,因此这种方法测出的只是溶液中最小的酚类化合物的浓度。比如对甲苯酚和邻硝基苯酚是常见的工业污染物,但这种方法不能测定<sup>[37]</sup>。此外,对于饮用水,分光光度法的检出限偏高。饮用水中酚浓度超过 0.002 mg/L 时用氯消毒就会产生氯酚味<sup>[38]</sup>。因此,美国和欧盟环境保护法分别规定水中总酚的限值为 10  $\mu\text{g/L}$  和 0.5  $\mu\text{g/L}$ <sup>[39]</sup>,低于分光光度法的检出限,需要灵敏度和准确度更高的检测方法来测定水体中的酚类化合物,其中毛细管气相色谱和高效液相色谱由于实用,应用最为广泛。

酚类化合物在水样中浓度较低且环境水样复杂,通常需要预先富集和净化。常用的预富集和净化方法有液液萃取 (Liquid-Liquid Extraction, LLE) 和固相萃取 (Solid-Phase Extraction, SPE)。LLE 费时、富集效果差,且有机溶剂用量大。与 LLE 相比, SPE 的有机溶剂用量少、富集倍数高<sup>[10]</sup>。气相色谱分析法一般通过 SPE 对水样直接萃取从而省

去样品的预蒸馏步骤<sup>[40]</sup>,但凝块、渗漏也是 SPE 常遇到的问题<sup>[41]</sup>。固相微萃取 (Solid-phase Microextraction, SPME) 是由 Pawliszyn 等人发明的一种快速、简便、灵敏和价廉的提取技术,可以在实验室温度下提取且不需要使用超纯溶剂<sup>[42]</sup>。SPME 与气相色谱联用可用来分析水体、土壤、酒和食物中的酚类化合物。该方法已经作为美国 EPA 废水分析方法 604 和 625 酸态提取的替代方法,检出限为 ng/L 级,相对标准偏差 5%<sup>[43]</sup>。试样通过一薄层聚丙烯酸酯吸附剂包覆的二氧化硅纤维被提取,之后纤维通过注射口进入气相色谱,加热之后分析物被释放出,进而通过气相色谱分析。该方法可以分析硝基苯酚等化合物,并可分析复杂试样,比如土壤、食物和生物样品,特别是血样和尿样<sup>[44]</sup>。为使测定更具选择性,可选择使用不同的纤维,比如聚丙烯酸酯 (PA)、聚二甲硅氧烷 (PDMS) 等。根据相似相容原理,极性较强的纤维适合提取酚类化合物,其中 PA 应用最为广泛<sup>[11]</sup>。SPME 易造成样品不完全脱附或样品过载,中空纤维支撑的有机液膜液液微萃取 (Liquid-Liquid-Liquid Microextraction, LLLME) 在样品预处理中表现出优良的预富集和净化能力<sup>[10]</sup>。此外,单液滴微萃取 (Single-Drop Microextraction, SDME)、微波辅助提取 (Microwave-Assisted Extraction, MAE)、加速溶剂提取 (Accelerated Solvent Extraction, ASE)、超临界液相萃取 (Supercritical Fluid Extraction, SFE)<sup>[45]</sup>、亲脂性树脂提取 (Lipophilic Resin Extraction, LRE)、实时分散液液微萃取 (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, DLLME) 也是近年来新兴的分离提取技术。

采用 SPME 一般可以得到良好的检测结果,但是对于具有高极性和低蒸气压的酚类化合物,以及在过低浓度下,如不进行预衍生化,常常产生拖尾现象和峰的展宽<sup>[46]</sup>。由于可以提高保留时间或得到更尖锐的峰,采用合适的衍生化试剂预衍生化会提高检测的灵敏性和分辨能力<sup>[47]</sup>。使用不同的衍生化试剂,经气相色谱分析会得到不同检出限<sup>[48]</sup>。但是衍生化通常需要较长时间,由此提出了原位衍生化。许多衍生化试剂比如重氮甲烷、乙酸酐和氟基苯等常用于此。乙酰化是常用到的步骤,可以将酚类化合物转化为极性更小的化合物,从而可以提高提取效率<sup>[49]</sup>。

高效液相色谱法使用条件较气相色谱,具有准

确度高、重现性好、操作简单等优点<sup>[50]</sup>, 等度洗脱或梯度洗脱广泛用于分离酚类化合物<sup>[51]</sup>。固相微提取和高效气相色谱联用可得到足够低的检出限以及在一定的动态范围内良好的线性关系<sup>[52]</sup>。Sokhranyaeva 使用 N-乙烯基-2-吡咯烷酮(N-vinyl-2-pyrrolidone, Strata-X) 化学修饰聚苯乙烯在线吸附 11 种优先控制的酚类化合物, 并使用高效液相色谱测定, 检出限可达到 0.3  $\mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[53]</sup>。为提高检测的灵敏性和选择性, 在液相色谱中柱前和柱后衍生化均被采用。为提高回收率, 酚类化合物使用苯甲酰氯进行柱前衍生化使用反相液相色谱(Reversed Phase Liquid Chromatography) 检测, 检出限可至  $\mu\text{g}/\text{L}$  水平, 且回收率可达到 90%<sup>[47]</sup>。Achilli 等人将试样进行固相提取后, 通过有机物修饰和反离子组成的反相液相色谱柱, 检出限 < 0.0005  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 总的分析时间少于 63 min。该方法适于检测自来水和矿泉水等酚类化合物浓度较低的试样<sup>[54]</sup>。

单一使用气相色谱或高效液相色谱测定酚类化合物存在许多缺陷, 由于直接检测最高允许质量浓度水平(0.1  $\mu\text{g}/\text{L}$  ~ 1  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) 的试样比较困难, 且灵敏度不够高, 因此, 联用技术得到了广泛应用。近年来气相色谱-质谱联用分析和高效液相色谱-质谱(High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry) 联用分析已经成为气相色谱和高效液相色谱的替代方法<sup>[52, 55-56]</sup>。许多其他的联用方法也发展起来。SPE 提取后, 通过气相色谱与火焰离子化(Flame Ionization Detection, FID) 联用分析可以测定水样中 6 种酚类化合物<sup>[11]</sup>。实时分散液液微提取分离后进行衍生化, 之后通过气相色谱-电子捕获探测器(electron-capture detection) 联用可分析水样中 10 种氯酚类化合物, 检测范围为 0.01  $\mu\text{g}/\text{L}$  ~ 2.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 且回收率可达 80% 以上<sup>[49]</sup>。气相色谱-离子阱质谱联用(Ion Trap Mass Spectrometry) 可分析质量浓度在 0.1  $\text{mg}/\text{L}$  ~ 1 000  $\text{mg}/\text{L}$  之间的多种酚类化合物<sup>[57]</sup>。气相色谱-电子轰击质谱(Electron Impact Mass Spectrometry, EIMS) 也是一种新兴的痕量酚类化合物的分析方法<sup>[58]</sup>。

液相色谱与紫外分光光度法相比检出限更低, 但测试酚类化合物时, 由于使用高电位会产生高的背景, 特别是梯度提取时。对于极性很强的酚类化合物, 在一定的浓度条件下, 紫外分光光度法会给

出更好的检测结果。因此, 为得到更高的检测灵敏度, 常用的解决方法是将液相色谱和紫外分光光度法联用<sup>[59]</sup>。毛细管高效液相色谱与紫外分光光度法联用可定量检测水样中 13 种酚类污染物, 检出限为 0.10  $\text{pg}/\text{nL}$  ~ 0.81  $\text{pg}/\text{nL}$ , 回收率可达到 75% ~ 103%<sup>[51]</sup>。试样通过 85  $\mu\text{m}$  聚丙烯酸酯纤维进行 SPME 提取之后, 通过高效液相色谱-紫外电化学检测可用于分析 EPA 确定的 11 种优先控制的酚类污染物, 每个样品的分析时间只需要 47 min<sup>[60]</sup>。基于浊点萃取法使用非离子表面活性剂寡甘醇单烷基醚(Oligoethylene Glycol Monoalkyl Ether) 作为 SPE 提取剂, 之后采用高效液相色谱和紫外分光光度法, 对于酚类化合物的检出限可低于 10  $\mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[41]</sup>。

#### 1.4 快速分析技术

目前, 检测酚类化合物的常用方法有分光光度法、溴化容量法、液相色谱法和气相色谱法等。前两种方法只能检测水样中的总酚含量, 而后两种方法不适合现场快速检测<sup>[61]</sup>。

流动注射分析(Flow Injection Analysis, FIA) 是近年发展起来的一种较为成熟的分析技术, 具有分析速度快、准确度和精密度高、操作简单、可在线进行样品前处理和测试等特点<sup>[62]</sup>。FIA 在封闭的管道中和流动的载流下, 完成样品注入和前处理、试剂加入、样品与试剂混合及反应, 并最后流经检测器完成检测和信号记录<sup>[3]</sup>。采用 FIA 技术进行国标法 4-APP 分光光度法分析, 可省去三氯甲烷萃取步骤, 且水样的蒸馏、显色和检测均是在线完成, 充分满足了国家标准和国际标准在显色后 30 分钟内完成的要求。在碱性过氧化氢介质中, 基于酚类化合物可淬灭化学荧光物 p-chlorobenzenediazonium 的流动注射化学荧光淬灭法, 可测定废水中酚类化合物(包括邻硝基苯酚, 对甲苯酚, 2,4-二甲苯酚)的浓度, 相对标准偏差小于 3.0%<sup>[37]</sup>。此外, 基于高效液相色谱和流动注射分析测定酚类化合物的技术也有许多文献报道<sup>[63]</sup>。

与之相似的连续流动分析(Continuous Flow Analysis, CFA) 技术也得到了迅速发展, 整套装置一般由自动进样器、高精度蠕动泵、化学分析模块、比色计和数据处理系统组成<sup>[64]</sup>。基于 CFA 技术的很多方法已得到美国公职分析化学师协会(AOAC) 和国际标准化组织(ISO) 的认可<sup>[65]</sup>。张文改等人在经典 CFA 技术的基础上增加在线蒸馏

和长光程比色池技术对饮用水中的挥发酚进行检测,在  $0 \mu\text{g/L} \sim 10 \mu\text{g/L}$  范围内标准曲线线性关系良好 ( $R = 0.9998$ ),检出限为  $0.35 \mu\text{g/L}$ <sup>[66]</sup>。电动流动分析 (Electrokinetic Flow Analysis, EFA) 是将顺序注射分析、多通道切换分析和电渗泵驱动结合,已成功应用于在线样品处理<sup>[10]</sup>。

离子迁移谱技术 (Ion Mobility Spectrometry, IMS) 是一种非常适合挥发性物质现场快速检测的方法。李庄等人利用二维扫描高场不对称离子迁移谱技术,可以检测苯酚、2-甲酚、3-甲酚和 4-甲酚等常见挥发酚污染物,具有良好的分辨率和准确度<sup>[61]</sup>。

近年来,分析仪器联用测定水样中酚类化合物的技术由于具有高的灵敏性和准确度而发展迅速,但是这些方法均需要笨重的大型分析仪器和复杂的样品前处理,且无法进行在线监测。因此,发展操作简单、价廉、集灵敏性和选择性于一体的快速检测技术具有重要的应用意义,其中由于生物传感器 (Biosensor) 自身独特的优势而被广泛关注、研究。目前研究最为广泛的生物传感器主要是基于氧化还原酶 (Oxidoreductases) 和电流分析法 (Amperometry),即通过不同的方法跟踪酶的反应并将此转化为电化学信号<sup>[67]</sup>。文献报道的用于酚类化合物分析的酶类传感器大致可分为两类,一种是基于酚氧化酶,比如酪氨酸酶<sup>[68]</sup>和过氧化物酶<sup>[69]</sup>;另一种是基于苯醌还原酶,比如葡萄糖脱氢酶和纤维二糖脱氢酶<sup>[70]</sup>。酚类化合物在辣根过氧化物酶 (Horseradish Peroxidase, HRP) 催化下与过氧化物反应可以作为电子供体,因此,HRP 修饰的电极可以用来定量测定酚类化合物的质量,检出限可达到  $10 \mu\text{mol} \sim 20 \mu\text{mol}$  水平<sup>[71]</sup>。

此外,直接荧光分光光度法 (Fluorospectrophotometry) 由于操作简单,且不但可测定苯酚及邻位、对位和间位取代的甲酚、一氯酚、二氯酚等,还可测定极性较强的硝基苯酚等酚类化合物,近年来也得到了研究者关注<sup>[36,72]</sup>。

## 2 总结与展望

由于酚类化合物种类数量众多,且痕量及具有高毒性,因此准确灵敏地从样品基底中提取回收以及检测酚类化合物是至关重要的。溴化容量法用于测定浓度高的酚类化合物试样,但操作步骤繁杂,精度不高;4-APP 分光光度法是挥发酚检测的

标准方法,但分析速度慢,需要大量的有机萃取溶剂,且与溴化容量法一样,只能测定总酚的含量;气相色谱和高效液相色谱则具有更高的灵敏度和准确性,基于此,许多微提取技术和仪器联用技术也得到了广泛的发展。但这些方法均需要大型分析仪器,不能在线快速测定。因此,一些快速分析技术,比如流动注射分析和连续流动分析技术得到迅速发展。特别是生物传感器技术,通过不断提高检测的灵敏性和便捷性,具有广阔的应用前景。

酚类化合物检测方法发展迅速,以下几个方面可能会成为今后研究的主要方向:

(1) 为了将痕量的分析物富集以提高检测的灵敏性,许多新型的功能化的高分子吸附剂和交联度高的高分子已成为传统 SPE 的替代材料。分子印迹聚合物 (Molecularly Imprinted Polymer, MIP) 是其中一种新型的对目标化合物具有高选择性的聚合物吸附剂。MIP 是具有特定识别部位的聚合物大分子,可以基于分子识别机理对有机污染物分子进行识别。目前许多针对优先控制的酚类污染物的 MIP 已被合成出来<sup>[73]</sup>。大部分合成的 SPE 吸附剂被用作选择提取分析物的 SPE 吸附剂并可用于在线和离线测试<sup>[74]</sup>。离子液体 (Ionic Liquids) 由于具有良好的萃取效果和可以循环使用而被广泛的研究关注<sup>[75]</sup>。基于新型材料的更加高效优良的微提取技术是酚类化合物检测方法发展的主要方向之一。

(2) 色谱分析法与分光光度法相比具有简单、高效、灵敏度和准确度高等优点,但目前国内没有酚类化合物的色谱分析技术标准方法,王红云等<sup>[40]</sup>在此方面进行了深入研究,具有借鉴意义。

(3) 重金属离子在土壤中的积累和转换已被广泛研究,但是酚类化合物比如五氯苯酚在土壤中的转换过程尚未深入研究,由此带来的生态后果未引起足够的重视<sup>[48]</sup>。国内只对挥发酚分布做过初步探索,但研究并不深入<sup>[76]</sup>。

(4) 应急监测是污染物监测发展的一个重要趋势,比如新安江苯酚污染事件就是对污染物应急监测系统的一个重大考验。阙付有等<sup>[77]</sup>以苯酚为代表性污染物,以活性炭纤维为吸附剂,研究了活性炭纤维对苯酚的吸附过程,为苯酚类污染物的应急处理提供理论依据。酚类化合物的应急监测以及河流突发污染事故应急处理方法也是今后研究的重点。

## [参考文献]

- [1] 金相灿. 沉积物污染化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [2] 战培荣, 王海涛, 陈中祥, 等. 鱼体中挥发酚的提取与残留分析[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 801-804.
- [3] 田芹, 江林, 王丽平. 水体中挥发酚测定中的流动注射分光光度法研究进展[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 161-168.
- [4] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定[J]. 环境科学研究, 1991, 4(6): 9-12.
- [5] IKAWA M, SCHAPER D T, DOLLARD A C, et al. Utilization of folin-Ciocalteu phenol reagent for the detection of certain nitrogen compounds [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(7): 1811-1815.
- [6] GOTTLIEB S, MARSH B P. Quantitative determination of phenolic fungicides [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1946, 18(1): 16-19.
- [7] KIDDER A G. Determination of Yellow Color in Raw Rubber Latex Films and Crepes [J]. Analytical Chemistry, 1954, 26(2): 308-311.
- [8] TRAN D C, LACERDA H D P S. Determination of binding constants of cyclodextrins in room-temperature ionic liquids by near-Infrared spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2002, 74(20): 5337-5341.
- [9] SIMARD G R, HASEGAWA I, BANDARUK W, et al. Infra-red spectrophotometric determination of oil and phenols in water [J]. Analytical Chemistry, 1951, 23(10): 1384-1387.
- [10] 付国妮, 何友昭, 韩芳, 等. 在线液液微萃取-电动流动分析系统测定水中挥发酚类化合物总量[J]. 分析化学研究简报, 2008, 36(10): 1415-1418.
- [11] ZHOU F R, LI X J, ZENG Z R. Determination of phenolic compounds in wastewater samples using a novel fiber by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 538(1-2): 63-70.
- [12] SUN A L, LI J, LIU R M. High-performance liquid chromatographic determination of phenolic compounds in natural water coupled with on-line flow injection membrane extraction-preconcentration [J]. Journal of Separation Science, 2006, 29(7): 995-1000.
- [13] SARAJI M, BAKHSHI M. Determination of phenols in water samples by single-drop microextraction followed by in-syringe derivatization and gas chromatography-mass spectrometric detection [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1098(1-2): 30-37.
- [14] FARAJI H.  $\beta$ -Cyclodextrin-bonded silica particles as the solid-phase extraction medium for the determination of phenol compounds in water samples followed by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometry detection [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1087(1-2): 283-288.
- [15] KENNISON R K, GIBBERD R M, POLLNITZ P A, et al. Smoke-derived taint in wine: The release of smoke-derived volatile phenols during fermentation of merlot juice following grapevine exposure to smoke [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(16): 7379-7383.
- [16] STENSTROM W, GOLDSMITH N. Determination of the dissociation constants of phenol and the hydroxyl group of tyrosine by means of absorption measurements in the ultra-violet [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1926, 30(12): 1683-1687.
- [17] ATANASSOVA D, KEFALAS P, PETRAKIS C, et al. Sonochemical reduction of the antioxidant activity of olive mill wastewater [J]. Environment International, 2005, 31(2): 281-287.
- [18] 中国环境保护部. HJ 503-2009 水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [19] 中华人民共和国农业部. SCT 3031-2006 水产品中挥发酚残留的测定 分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [20] 中华人民共和国建设部. CJ/T 58-1999 城市污水 挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [21] 吴士兰, 孙云霞, 乔艳红. 废水中挥发酚测定方法的改进[J]. 分析化学, 1995, 23(3): 362.
- [22] 陈辉, 张红医, 盖丽娟. 一种新的 4-氨基安替比林萃取光度法测定水中挥发酚[J]. 广东化工, 2010, 36(6): 102-103.
- [23] 范少强, 马运宏, 肖立军. 硬脂酸在工业废水挥发酚测定中的应用[J]. 干旱环境监测, 1999, 13(1): 52-54.
- [24] 范俊峰, 阿颖, 胡林阁, 等. 黑液中挥发酚测定时干扰物 SO<sub>2</sub> 的排除[J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(3): 39.
- [25] 孙翠玲, 苏爱梅, 韩静. 挥发酚测定过程中有关问题的探讨[J]. 环境工程, 2001, 19(2): 42-43.
- [26] 罗婕. 4-AAP 试剂提纯对水样挥发酚测定的影响[J]. 株洲师范高等专科学校学报, 2007, 12(5): 26-27.
- [27] 平乃凡, 汪兰荪. 挥发酚测定中降低空白值的各种方法比较[J]. 中国环境监测, 1994, 10(2): 36-38.
- [28] 关宇, 江美玲. 氟罗里硅土处理挥发酚测定中的 4-氨基安替比林显色剂[J]. 环境监测管理与技术, 1994, 6(4): 52.
- [29] 张俊玲, 吴航. 挥发酚测定中降低试剂空白值的有关方法的探讨[J]. 湖南医学高等专科学校学报, 2002, 4(1): 30-31.
- [30] 张洪菊. 挥发酚测定过程中 4-氨基安替比林的新型配制方法[J]. 贵州环保科技, 2003, 9(2): 38-40.
- [31] 张志贵, 王雪, 郑芝, 等. 紫外分光光度法测定水中挥发酚的研究. 干旱环境监测, 2007, 21(4): 13-16.
- [32] 韩伟, 王信悟, 张亮. 水体中高浓度挥发酚测定方法的改进[J]. 环境研究与监测, 2006, 19(32-34): 32.
- [33] JOINT A. B. C. M. S. A. C. Committee on methods for the analysis of trade effluents. Methods for the determination of phenols and sulphide [J]. Analyst, 1957, 82(976): 518-521.

- [34] 黄郁. 应用化学放大原理测定水中的挥发酚[J]. 甘肃环境研究与监测, 2001, 14(2): 79.
- [35] FIEHN O, JEKEL M. Analysis of phenolic compounds in industrial wastewater with highperformance liquid chromatography and post-column reaction detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 1997, 769(2): 189–200.
- [36] 幸成, 陈煜辉. 荧光分光光度法与 4-AAP 萃取光度法测定挥发酚的对比与改进[J]. 广东水利水电, 2001(3): 48–49.
- [37] ZHUANG H S, ZHANG F, Wang Q E. Determination of volatile phenols by a flow injection chemiluminescent quench method[J]. *Analyst*, 1995(120): 121–124.
- [38] 中华人民共和国卫生部, 国家标准化管理委员会. GB 5749–2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [39] LUPTTI O K, ROCHA R P F, FILHO F O. An improved flow system for phenols determination exploiting multicommution and long pathlength spectrophotometry[J]. *Talanta*, 2004, 62(3): 463–467.
- [40] 王红云, 王安群, 周敏. 挥发酚的气相色谱分析法研究[J]. 环境保护科学, 2008, 34(4): 58–60.
- [41] SANTANA M C, FERRERA S Z, RODRIQUEZ S J J. Use of non-ionic surfactant solutions for the extraction and preconcentration of phenolic compounds in water prior to their HPLC-UV detection[J]. *Analyst*, 2002, 127(8): 1031–1037.
- [42] FERREIRA V, LOPEZ R, ESCUDERO A, et al. Quantitative determination of trace and ultratrace flavour active compounds in red wines through gas chromatographic-ion trap mass spectrometric analysis of microextracts[J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 806(2): 349–354.
- [43] BUCHHOLZ D K, PAWLISZYN J. Determination of Phenols by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatographic Analysis[J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27(13): 2844–2848.
- [44] BARTAK P, CAP L. Determination of phenols by solid-phase microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 1997, 767(2): 171–175.
- [45] CHEN J L, LIU C Y. Optimization of preconcentration and isolation for the determination of 15 phenols by supercritical-fluid extraction and gas chromatography with metallomesogenic stationary phase[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 528(1): 83–88.
- [46] LIU C Y, HU C C, CHEN J L, et al. Metallomesogens as stationary phases for the separation of phenols by gas chromatography[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 384(1): 51–62.
- [47] ASAN A, ISIDAK I. Determination of major phenolic compounds in water by reversedphase liquid chromatography after pre-column derivatization with benzoyl chloride[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 988(1): 145–149.
- [48] LIU Y, WEN B, SHAN X Q. Determination of pentachlorophenol in wastewater irrigated soils and incubated earthworms[J]. *Talanta*, 2006, 69(5): 1254–1259.
- [49] FATTAHI N, ASSADI Y, HOSSEINI M R M, et al. Determination of chlorophenols in water samples using simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization followed by gas chromatography-electron-capture detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1157(1–2): 23–29.
- [50] 秦樊鑫, 吴迪, 张明时, 等. 气相色谱法测定空气中的 4 种挥发酚[J]. 现代农业科技, 2009(8): 270–272.
- [51] ANDRES P S M, GONZALEZ E L M, ARRIBAS V P L, et al. Determination of pollutant phenols by capillary high-performance liquid chromatography with UV detection[J]. *Journal of High Resolution Chromatography*, 2000, 23(5): 367–372.
- [52] MODER M, SCHRADER S, FRANCK U, et al. Determination of phenolic compounds in waste water by solid-phase microextraction[J]. *Journal of Analytical Chemistry*. 1997, 357(3): 326–332.
- [53] SOKHRANYAEVA S A, STATKUS A M, TSIZIN I G, et al. Determination of phenols by liquid chromatography after online adsorption preconcentration on the strata-x adsorbent[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 65(11): 1155–1163.
- [54] ACHILLI G, DERIL G M, BIRD S, et al. Simultaneous determination of 27 phenols and herbicides in water by high-performance liquid chromatography with multielectrode electrochemical detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 1995, 697(1–2): 357–362.
- [55] LEE H B, PEART E T, SVOBODA L M. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1094(1–2): 122–129.
- [56] SCHIEBER A, KELLER P, CARLE R. Determination of phenolic acids and flavonoids of apple and pear by high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 910(2): 265–273.
- [57] FERREIRA V, LOPEZ R, ESCUDERO A, et al. Quantitative determination of trace and ultratrace flavour active compounds in red wines through gas chromatographic-ion trap mass spectrometric analysis of microextracts[J]. *Journal of Chromatography A* 1998(806): 349–354.
- [58] BOUTOU S, CHATONNET P. Rapid headspace solid-phase microextraction/gas chromatographic/mass spectrometric assay for the quantitative determination of some of the main odorants causing off-flavours in wine[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1141(1): 1–9.
- [59] MANGAS J J, RODRIGUEZ R, SUAREZ B, et al. Study of the phenolic profile of cider apple cultivars at maturity by multivariate techniques[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, 47(10): 4046–4052.
- [60] PENALVER A, POCURULL E, BORRULL F, et al. Solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography to determine phenolic compounds in water samples

- [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 953(1-2): 79-87.
- [61] 李庄, 林丙涛, 陈池来, 等. 基于二维扫描高场不对称离子迁移谱技术检测挥发酚[J]. *分析化学研究简报*, 2011, 39(1): 107-110.
- [62] 张会娟, 潘春丽, 杨占鸿, 等. 流动注射分析仪测定高硬度饮用水中的挥发酚[J]. *中国给水排水*, 2006, 22(20): 87-89.
- [63] CHRISTOPHERSEN J M, CARDWELL J T. Determination of total phenols in waters and wastewaters using flow injection with electrochemical detection; an alternative to the standard colorimetric procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1996, 323(1-3): 39-46.
- [64] 崔建华, 杜兵, 张剑, 等. 流动注射在线前处理比色分析法测定水中挥发酚[J]. *中国卫生检验杂志*, 2004, 14(3): 350-351.
- [65] 夏颖毅, 周军, 蒋蕾蕾, 等. AA3 连续流动分析仪测定地表水中挥发酚的方法探讨[J]. *现代科学仪器*, 2008(1): 82-84.
- [66] 张文改, 黄丽, 尹艳梅, 等. 长光程比色-连续流动分析法测定水中挥发酚[J]. *中国卫生检验杂志*, 2010, 20(9): 2146-2148.
- [67] HAGHIGHI B, PANAH R A, SHLEEV S, et al. Carbon ceramic electrodes modified with laccase from *trametes hirsuta*: fabrication, characterization and their use for phenolic compounds detection [J]. *Electroanalysis*, 2007, 19(9): 907-917.
- [68] LI N, XUE M H, YAO H, et al. Reagentless biosensor for phenolic compounds based on tyrosinase entrapped within gelatine film [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 383(7-8): 1127-1132.
- [69] STANCA E S, POPESCU C I, et al. Biosensors for phenol derivatives using biochemical signal amplification [J]. *Talanta*, 2003; 61(4): 501-507.
- [70] CATALIN N, ANDREAS R, MARINELLA F, et al. In-field monitoring of cleaning efficiency in waste water treatment plants using two phenol-sensitive biosensors [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 456(1): 3-17.
- [71] RUZGAS T, EMNEUS J, GORTON L, et al. The development of a peroxidase biosensor for monitoring phenol and related aromatic compounds [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1995, 311(3): 245-253.
- [72] 王才, 顾斌, 袁琳, 等. 荧光分光光度法测定天然水中的挥发酚[J]. *中国环境监测*, 1999, 15(1): 37-39.
- [73] AN F Q, GAO B J, FENG X Q, et al. Adsorption and recognizing ability of molecular imprinted polymer MIP-PEI/SiO<sub>2</sub> towards phenol [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157(2-3): 286-292.
- [74] QI P P, WANG J C, JIN J, et al. 2,4-Dimethylphenol imprinted polymers as a solid-phase extraction sorbent for class-selective extraction of phenolic compounds from environmental water [J]. *Talanta*, 2010, 81(4-5): 1630-1635.
- [75] 董洁, 倪惠琼, 王伟. 离子液体作为萃取剂测量水中挥发酚及回收[J]. *分析化学*, 2009, 37(10): B159.
- [76] 王树功, 谢镜明, 吴群河, 等. 小东江底泥中挥发酚的垂向分布研究[J]. *环境科学研究*, 2001, 14(5): 17-18.
- [77] 阙付有, 曾抗美, 李旭东. ACF 吸附法处理苯酚泄漏造成的河流突发污染事故模拟研究[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(12): 2554-2561.

## · 简讯 ·

## 气候变化威胁非洲河流系统

专家日前表示, 气候变化可能加大世界主要江河流域的平均降雨量, 但天气模式将会变幻无常, 雨季的时间也可能会改变, 从而给农业和畜牧养殖业造成威胁。

据路透社报道, 科学家针对世界 10 大主要江河流域开展的一项研究发现, 在非洲的一些河流系统, 如非洲南部的林波波河、北非的尼罗河和西非的沃尔特河, 降水将少于当前水平, 粮食生产将受到冲击, 国际紧张局势也将因此加剧。林波波河流域雨养农业的前景尤其黯淡, 该河流经博茨瓦纳、南非、莫桑比克和津巴布韦, 养育着 1 400 万人口。

“在林波波河流域的部分地区, 即使大范围采用滴灌等创新技术, 可能还是不足以克服气候变化对水资源供应的负面影响。”国际热带农业中心的西蒙·库克(Simon Cook)说。

令人担忧的还有, 由于全球气温预计将上升 2℃~5℃, 这将导致流经埃塞俄比亚和苏丹后注入埃及的青尼罗河上游河水的蒸发量增加。

全球性的农业科研机构“水和粮食挑战计划”的科学家说, 蒸发会“减少青尼罗河上游流域的水平衡”, 可能使埃及的经济命脉开罗和亚的斯亚贝巴再次陷入剑拔弩张的紧张态势。

研究认为, 从总体而言, 尽管河水的蒸发率将上升, 但由于气候系统会对大气中的水量进行调节, 由此损失的大部分水量可通过年降雨量的增加得以弥补。但研究也补充说, 气候变化可能导致到目前为止很稳定的天气模式“变幻莫测”, 并让几个世纪以来雷打不动的雨季和旱季的到来时间出现细微的调整。

摘自 www.jshb.gov.cn 2011-11-21