

利用化学传感器检测海水中的多氯联苯*

何红萍¹ 周君¹ 张春丹¹ 李晔¹ 黄健²
丁媛¹ 李太武³ 苏秀榕¹

(1. 宁波大学海洋学院 宁波 315211; 2. 北京普析通用仪器有限责任公司 北京 101200;
3. 宁波城市职业技术学院 宁波 315100)

提要 为建立一种简单快捷的多氯联苯检测方法, 本研究应用化学传感器对宁波沿海重点陆源排污口及周边海水中的多氯联苯进行了检测, 采用 HS-SPME-GC-MS(顶空固相微萃取-气质联用)对结果进行了验证。利用化学传感器测定海水中的多氯联苯, 在 LDA(线性判别分析)中, 总判别率为 99.81%。海水体积增大到 5mL 时, LDA 最低检测限达到了 0.01ng/L。建立的模型中, 欧氏距离、相关性、判别函数法和马氏距离对样品浓度鉴别的正确率分别达到了 100%、100%、92%、84%。采用 Loading 分析法简化了传感器阵列, 使 BP 神经网络总的 MSE 达到了 $5.6548e^{-006}$, 总的相关系数 0.99998, 而最大误差只有 $1.0300e^{-002}$ 的水平。HS-SPME-GC-MS 对海水中多氯联苯浓度的检测限最低为 0.001 μ g/L, 远高于化学传感器的 0.01ng/L, 回收率在 100%—120%之间。

关键词 多氯联苯; 顶空固相微萃取-气质联用; 化学传感器; BP 神经网络
中图分类号 P734.4

多氯联苯(Polychlorinated Biphenyls, PCBs)是包含 209 种同类物的一系列氯化联苯化合物的总称, 由于其化学性质稳定, 电导率低, 导热性好, 不易燃, 在 20 世纪 70 年代前在工业生产中有过广泛的用途(邢颖等, 2006)。但因其半衰期长, 化学性质稳定, 不易降解和代谢, 能残留在水溶液中, 并能产生蓄积, 因此研究海水中氯苯类化合物的检测方法非常必要(彭敏等, 2008)。利用质谱进行有机污染物残留检测(甘居利等, 2009; 姚新建, 2009)是近年来的研究热点, 但费用昂贵, 前处理复杂, 不能随船检测。

电子鼻是 20 世纪 90 年代发展起来的一种方便快捷、无损检测技术, 是一种化学传感器, 是能够感知和识别气味的电子系统, 即电子嗅觉系统。一般由气敏传感器阵列、信号处理系统和模式识别系统等 3 大部分组成。工作时, 挥发性物质分子被气敏传感器阵列吸附, 产生的信号被送到信号处理子系统进行加工, 并最终由模式识别子系统对信号处理的结果做

出综合判断(Ameer *et al.*, 2005)。已有牡蛎(刘文等, 2013)、青皮红肉鱼(全晶晶等, 2012; 郑平安等, 2013), 以及甲醛(庞林江等, 2009)、挥发性氯代烃(卜凡阳等, 2011)、大豆油(孙静等, 2013)等方面化学传感器检测的技术研究, 但都未涉及有关海水中多氯联苯的检测技术。本文利用 LDA(线性判别式分析)方法对实验数据进行分析、DFA(判别因子分析)法建立模型对结果进行定性定量, BP 神经网络算法实现对不同浓度的预测、对未知样品的检测和评价, 最后用 HS-SPME-GC-MS(顶空固相微萃取-气质联用)验证了化学传感器检测的准确性。

1 材料与方法

1.1 材料

15mL 螺纹口样品瓶、手动 SPME 进样器、65 μ m 聚二甲基硅氧烷/二乙烯苯(PDMS/DVB)涂层萃取头, 购于美国 SUPELCO 公司。多氯联苯购于国家标准物

* 海洋公益性行业科研专项经费资助项目, 201005016 号; 宁波大学学科项目, 2010597 号。何红萍, 硕士研究生, E-mail: hp8821@126.com

通讯作者: 苏秀榕, 教授, 博士生导师, E-mail: suxiurong@nbu.edu.cn

收稿日期: 2012-04-18, 收修改稿日期: 2012-07-12

质中心, 浓度为 $2\mu\text{g/mL}$ 。海水取自浙江省宁波市宁海颜公河入海排污口及其附近海域。

1.2 方法

1.2.1 样品的制备 准确量取 $0.5\mu\text{L}$ 的标准品, 用空白海水定容至 1mL , 配成 $1\mu\text{g/L}$ 的标准储备液, 根据实际需要, 逐级稀释成不同水平的标准工作溶液, 使海水中的多氯联苯浓度分别为 $0.001\mu\text{g/L}$ 、 $0.002\mu\text{g/L}$ 、 $0.005\mu\text{g/L}$ 、 $0.01\mu\text{g/L}$ 、 $0.1\mu\text{g/L}$ 、 0.001ng/L 、 0.01ng/L 、 0.1ng/L 、 0.2ng/L 、 20ng/L 和空白对照组, 所有浓度样品总体积均固定为 1mL 和 5mL 两个体积, 每组 5 个平行, 旋紧瓶盖。

1.2.2 化学传感器测定

检测: 将各样品瓶在 $55\text{--}60^\circ\text{C}$ 恒温水浴中加热保温 30min , 室温下冷却 15min , 使瓶中顶空气体平衡后利用电子鼻 (PEN 3, 梅克伦堡州, Airsense 公司, 德国) 检测, 数据采集时间为 200s , 清洗时间为 300s , 进气量为 300mL/min 。

数据分析: LDA 分析、DFA 分析和 Loading 分析均采用系统软件, 也利用 Matlab 7.11.0 作 BP 神经网络分析。

1.2.3 HS-SPME-GC-MS 测定

萃取: 将萃取头在气相色谱的进样口 250°C , 老化 0.5h 后, 插入样品瓶于 55°C 水浴吸附 30min , 然后用气质联用仪 (GC-MS 联用仪, 美国安捷伦科技公司,

北京普析通用仪器有限责任公司) 进样口于 220°C 解吸附 5min , 启动气质联用仪采集数据。

色谱条件: DB-5 毛细管色谱柱 ($30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 2.5\mu\text{m}$); 载气 He 流速 1mL/min ; 不分流模式进样, 时间 3min , 恒流 1mL/min ; 进样口温度 220°C ; 程序升温: 起始柱温 100°C 保持 3min , 以 20°C/min 升至 200°C , 保留 15min , 再以 10°C/min 升至 250°C , 保持 10min 。

质谱条件: 离子源为电子轰击源 (EI), 电离电压 70eV , 离子源温度 250°C , 传输线温度为 250°C , 扫描范围 $45\text{--}450\text{u}$ 。

数据分析: 通过计算机检索 NIST 谱库相互匹配进行定性分析, 对谱库中化合物相似度高于 80 的组分加以标定, 按照峰面积归一化法计算各组分相对百分含量 (黄健等, 2012)。

2 结果与分析

2.1 化学传感器检测的结果

2.1.1 多氯联苯检测模板的构建 图 1 是 1mL 海水中多氯联苯的化学传感器 LDA 分析结果, 其中每个椭圆代表一个检测到的多氯联苯浓度。经分析可得, 判别函数 LD1、LD2 的方差贡献率分别为 81.92% 和 11.11% , 总贡献率为 93.03% , 分辨效果明显, 不同浓度多氯联苯在 LDA 分析图中呈现有一定的聚类特性, 仅空白组与 0.2ng/L 组在空间分布上有微小的交集。

当浓度达到 1ng/L 以上时, 区分效果很明显。

图 2 是 5mL 海水中多氯联苯的化学传感器 LDA 分析结果, 其中每个椭圆代表一个检测到的多氯联苯浓度。分析可得, LD1、LD2 的方差贡献率分别为 74.79% 和 9.32% , 总贡献率为 84.11% , 分辨效果明显。从图 2 可以看出, 空白组只与 0.001ng/L 组的图形有重叠, 当浓度为 0.01ng/L 以上时, 区分效果很明显。与图 1 比较, 5mL 海水中的多氯联苯能检测到更低浓度。

2.1.2 利用模型识别多氯联苯的浓度 为检验所建模型对样品的判别效果, 选择 5mL 体积的 5 组样品, 运用欧氏距离、马氏距离、判别函数法和相关性对不同的样品进行鉴别验证。结果显示: 欧氏距离、相关

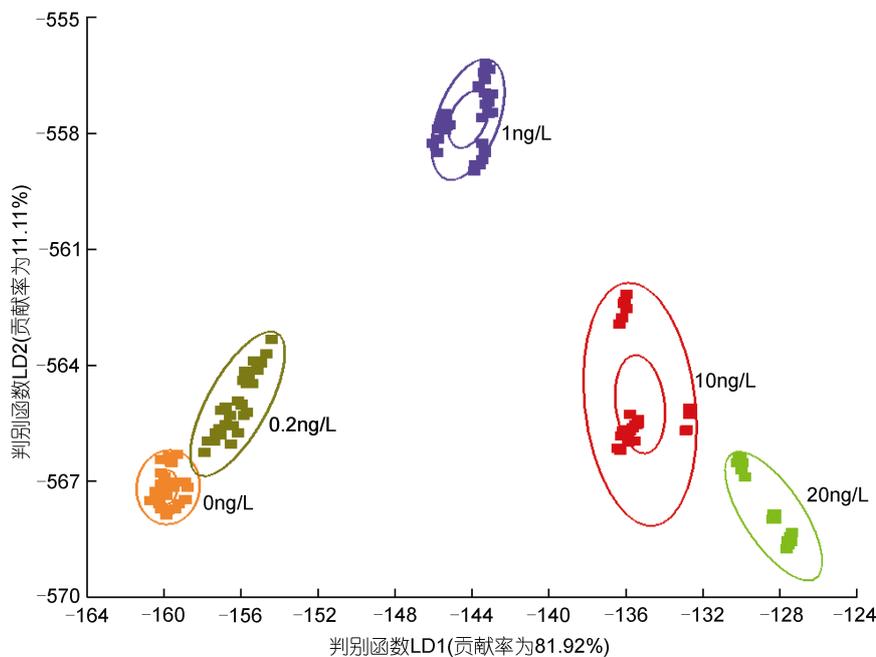


图 1 1mL 海水中的多氯联苯浓度的 LDA 分析
Fig.1 LDA for PCBs concentration in 1mL seawater

性、判别函数法、马氏距离等方法的识别率分别为 100%、100%、92%、84%。运用欧氏距离和相关性可以鉴别各浓度组；随着浓度增加，马氏距离的鉴别率有所下降，而判别函数法的鉴别准确性提高。四种方法总的鉴别率均达到 80% 以上，可以较准确地对样品进行验证(见表 1)。

2.1.3 传感器的优化组合 对传感器阵列所得的原始数据进行标准化处理后再进行传感器阵列的优化。Loading 分析用于反应因子与各个变量间的密切程度，常应用于指标(变量)分类。在化学传感器应用中把各个传感器当成变量，通过 Loading 分析可以直观的对传感器进行分类，为传感器取舍提供依据(宋伟等, 2012)。Loading 分析结果如图 3 所示，传感器 W2S 和 W6S 在坐标轴上距离较近，分为一类；W5C、W3C、W1C 和 W2W 为一类。优化后的传感器阵列为 W3S、W3C、W1W、W2S、W1S 和 W5S，是对氮氧化合物比较敏感的；而去掉的传感器 W2W、W5C、W1C 均是感受芳香成分的和是非芳香或者少芳香类物质的情况。

2.1.4 BP 神经网络法预测多氯联苯浓度 BP 神经网络，也称误差反向传播神经网络，是由非线性神经元组成的多层前馈网络。与统计模式识别算法相比，BP 算法最大的优点是它可以实现输入与输出数据之间的非线性映射(黄小燕等, 2008)，这就使得 BP 算法应用广泛，且效果良好。它的学习规则是使用最速下降法，通过反向传播来不断调整网络的权值和阈值，

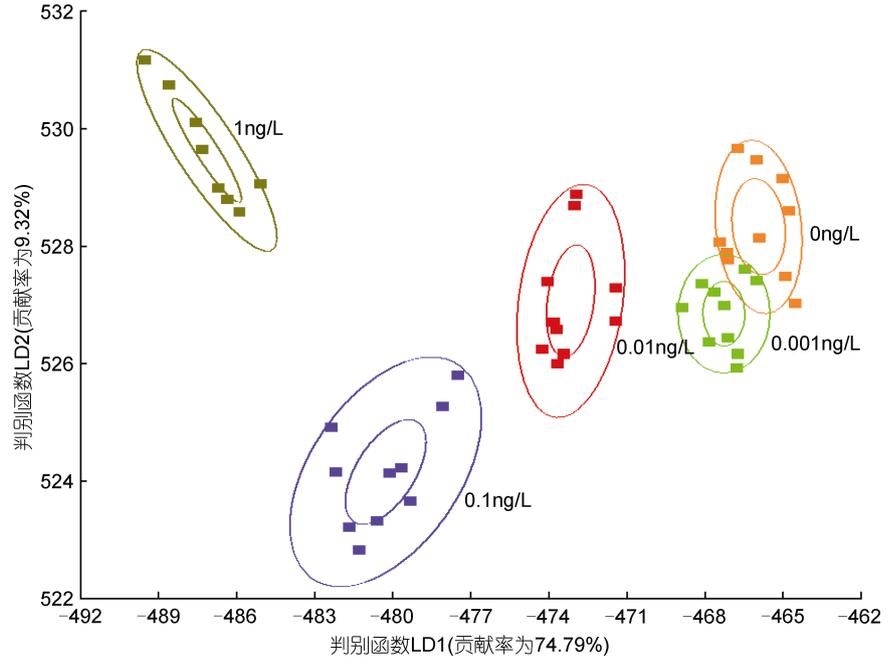


图 2 5mL 海水中的多氯联苯的 LDA 分析

Fig.2 LDA for PCBs in 5mL seawater

使网络的误差平方和最小。样品被分为 3 个部分：即训练集 1、测试集 1、测试集 2。根据化学传感器对多氯联苯的响应信号，从每个传感器的响应曲线上分别提取第 196—200s 的稳定数值作为其特征向量，5 个浓度样本，每个样本 5 组对照，可得到 125 个特征值，其中 60 组作为训练集，30 组作为测试集 1，30 组作为测试集 2。网络输入层神经元数等于 6，即优化后的传感器数目；输出层神经元等于 1，即样品的浓度；隐层神经元数通过多次训练测试结果比较，加上通过对网络训练时间和所需训练步数的比较来确定。综合考虑，网络结构设计为：15-10-1，输入层传递函数是 tansig (tan-sigmoid 传递函数)，在神经网络中被应用的训练算法是 trainlm (Levenberg-Marquardt 方法)。

表 1 4 种模型对多氯联苯浓度识别结果
Tab.1 Identification results of PCBs concentrations in four models

浓度(ng/L)	识别方法			
	欧氏距离	马氏距离	相关性	判别函数法
0	+++++	+++++	+++++	++++
0.001	+++++	+++++	+++++	++++
0.01	+++++	+++++	+++++	+++++
0.1	+++++	+++++	+++++	+++++
1	+++++	+	+++++	+++++
识别率	100%	84%	100%	92%

“+”表示识别程度

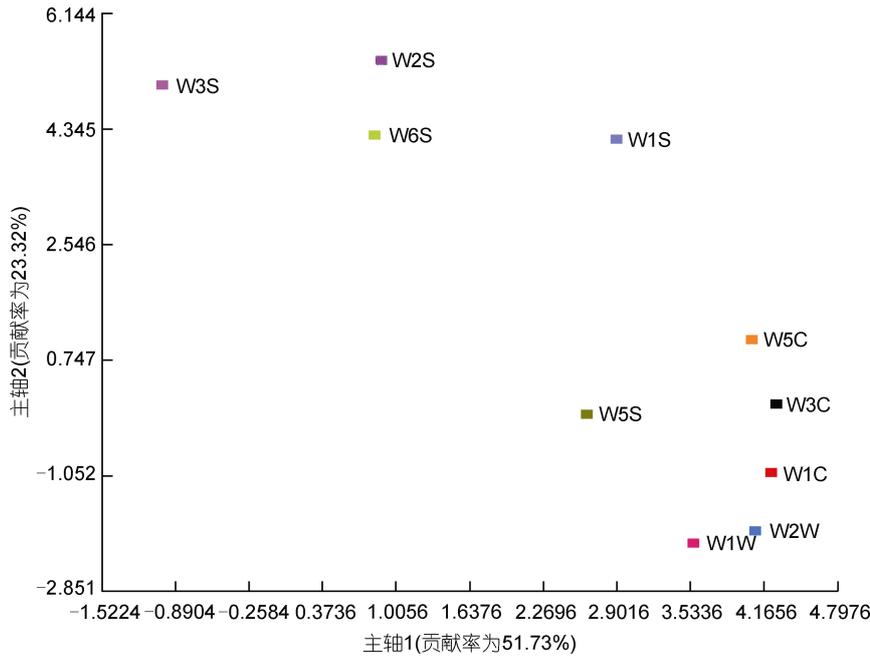


图 3 5mL 海水中多氯联苯浓度的 Loading 分析

Fig.3 Loading analysis of PCBs concentrations in 5mL seawater

W1C: 芳香成分; W5S: 氮氧化物; W3C: 氨水; W6S: 氢气; W5C: 烷烃芳香成分; W1S: 甲烷; W1W: 硫化物; W2S: 乙醇; W2W: 有机硫化物; W3S: 烷烃

训练样品的回判正确率是 100%, 说明训练的网络是可行的。综合表 2 分析, 测试集 1 样品的均方误差 MSE = 5.5610e-006, 方差 VAR = 5.5845e-006, 标准差 STD = 0.0024, 相关系数是 0.99998, 最大的误差是 0.0074, 最小的误差是 0; 测试样品的均方误差 MSE = 1.5329e-005, 方差 VAR = 1.5844e-005, 标准差 STD = 0.0040, 相关系数是 0.99994, 最大的误差是 0.0103, 最小的误差是 0.0002, 说明测试结果良好, 测试效果是可行的。总的测试结果的相关系数是 0.99998, 进行了 23 步网络训练的 MSE 就达到了 5.6548e-006, 并且最大误差也保持在 1.0300e-002 的水平。

2.2 HS-SPME-GC-MS 检测结果

将不同浓度多氯联苯, 在 HS-SPME-GC-MS 建立的全扫描方法下

表 2 神经网络模型对多氯联苯浓度的预测结果(ng/L)

Tab.2 The prediction results of neural network model for PCBs concentrations (ng/L)

浓度	测试 1 浓度	误差	浓度	测试 2 浓度	误差
0.0000	-0.0015	0.0015	0.0000	0.0009	-0.0009
0.0000	0.0009	-0.0009	0.0000	0.0002	-0.0002
0.0000	0.0001	-0.0001	0.0000	0.0027	-0.0027
0.0000	0.0019	-0.0019	0.0000	0.0031	-0.0031
0.0000	0.0041	-0.0041	0.0000	-0.0007	0.0007
0.0000	0.0005	-0.0005	0.0000	-0.0038	0.0038
0.0010	0.0007	0.0003	0.0010	-0.0001	0.001
0.0010	-0.0008	0.0018	0.0010	-0.0002	0.0012
0.0010	-0.0073	0.0017	0.0010	-0.0009	0.0019
0.0010	0.0004	0.0006	0.0010	0.0075	-0.0065
0.0010	0.0009	0.0001	0.0010	0.0052	-0.0042
0.0010	0.0038	-0.0028	0.0010	-0.0040	0.0050
0.0100	0.0116	-0.0016	0.0010	0.0032	-0.0022
0.0100	0.0094	0.0006	0.0100	0.0110	-0.0010
0.0100	0.0081	0.0019	0.0100	0.0086	0.0014
0.0100	0.0100	0.0000	0.0100	0.0110	-0.0010
0.0100	0.0098	0.0002	0.0100	0.0074	0.0026
0.0100	0.0084	0.0016	0.0100	0.0066	0.0034
0.0100	0.0141	-0.0041	0.1000	0.1069	-0.0069
0.1000	0.1024	-0.0024	0.1000	0.0958	0.0042
0.1000	0.0968	0.0032	0.1000	0.1103	-0.0103
0.1000	0.1074	-0.0074	0.1000	0.0943	0.0057
0.1000	0.0983	0.0017	0.1000	0.1007	-0.0007
0.1000	0.0987	0.0013	0.1000	0.0996	0.0004
0.1000	0.0976	0.0024	0.1000	0.0986	0.0014
1.0000	0.9983	0.0017	1.0000	1.0045	-0.0045
1.0000	1.0037	-0.0037	1.0000	0.9995	0.0005
1.0000	1.0002	-0.0002	1.0000	0.9997	0.0003
1.0000	1.0020	-0.0020	1.0000	0.9911	0.0089
1.0000	1.0010	-0.0010	1.0000	1.0017	-0.0017

表 3 GC-MS 法的回收率
Fig.3 The recovery rate of GC-MS method

浓度水平(μg/L)	定量值(μg/L)	偏差	回收率(%)	浓度水平(μg/L)	定量值(μg/L)	偏差	回收率(%)
对照	0.0000	0.0000	—	0.005	0.0060	0.0010	120.0
0.001	0.0011	0.0001	110.0	0.01	0.010	0.0000	100.0
0.002	0.0022	0.0002	105.0	0.1	0.10	0.0000	100.0

测定峰面积,以浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线和柱形图。其中,回归方程是 $y = 5.57252e + 005x + 1548.73677$, $R^2 = 0.9982$ 。表 3 为根据方程所得的定量值、偏差和回收率。在各浓度水平下,回收率保持在 100%—120%之间。

3 讨论

本研究结果表明,化学传感器能够快速检测海水中的多氯联苯,检测限可以达到 0.01ng/L,检测时间仅用 10min。应用软件 LDA,判断正确率达到了 93.03%;并且随着检测海水体积的增大,检测的信号越强烈,辨别效果越好,当海水体积为 5mL 时,最小辨别浓度达到了 0.01ng/L。利用欧氏距离和相关性的正确率均达到了 100%,说明应用化学传感器本身能够实现对不同多氯联苯浓度的快速检测。LDA 法和判别函数对化学传感器的检测结果实现了定性。

利用 Loadings 分析,可判断出具有相似信号的传感器,通过删减,保留具有重要影响的传感器信号。BP 神经网络模型拓扑结构包括输入层、隐层和输出层。在 BP 神经网络的建立中以优化的传感器信号为输入层神经元,简化了实验步骤,实现了对化学传感器检测结果的定量。总的均方误差达到了 $5.6548e-006$,相关系数 0.99998,而最大误差只有 $1.0300e-002$ 的水平。

利用 HS-SPME-GC-MS 检测海水中多氯联苯浓度时,回收率保持在 100%—120%之间,但是检测的最低限度 0.001μg/L,远高于化学传感器的检测水平 0.01ng/L。

参 考 文 献

- 卜凡阳,文晓刚,万梅等,2011.电子鼻检测污染土壤中挥发性氯代烃的适用性研究.环境科学,32(12):3641—3646
- 甘居利,贾晓平,林钦,2009.中国海洋贻贝观察:华南沿海近江牡蛎(*Crassostrea rivularis*)体多氯联苯含量时空变化.海洋与湖沼,40(6):726—731
- 邢颖,吕永龙,刘文彬等,2006.中国部分水域沉积物中多氯联苯污染物的空间分布、污染评价及影响因素分析.环境科学,27(2):228—234
- 全晶晶,侯云丹,黄健等,2012.加工温度对鲤鱼挥发性成分的影响.中国食品学报,12(8):221—228
- 刘文,张悦容,张腾军等,2013.牡蛎体液风味物质的 GC-MS 分析.核农学报,27(1):81—87
- 孙静,黄沁怡,李芳等,2013.应用化学传感器和 GC-MS 研究加热温度与大豆油挥发物质的关系.中国粮油学报,28(1):122—128
- 宋伟,谢同平,张美玲等,2012.应用电子鼻判别不同储藏条件下粳稻谷品质的研究.中国粮油学报,27(5):92—96
- 庞林江,王允祥,王俊等,2009.电子鼻技术在香菇甲醛识别中的应用.食品与机械,25(3):101—102
- 郑平安,孙静,全晶晶等,2013.贮藏温度对鲑鱼品质的影响研究.核农学报,27(1):75—80
- 姚新建,2009.蔬菜中有机磷的测定研究.粮油加工,2:113—115
- 黄健,王霞,侯云丹等,2012.加热温度对牡蛎挥发性风味成分的影响.核农学报,26(2):311—317
- 黄小燕,赵向阳,方智勇,2008.电子鼻在气体检测中的应用研究.传感器与微系统,27(6):47—52
- 彭敏,周亚民,祝慧,2008.饮用水中氯苯类化合物的吹扫捕集与气相色谱-质谱联用测定法.环境与健康杂志,25(3):253—254
- Ameer Q, Adeloju S B, 2005. Polypyrrole-based electronic noses for environmental and industrial analysis. Sensors and Actuators B: Chemical, 106(2): 541—552

STUDY ON THE DETECTION OF PCBs IN SEAWATER BY CHEMICAL SENSORS

HE Hong-Ping¹, ZHOU Jun¹, ZHANG Chun-Dan¹, LI Ye¹, HUANG Jian²,
DING Yuan¹, LI Tai-Wu³, SU Xiu-Rong¹

(1. *School of Marine Sciences, Ningbo University, Ningbo, 315211*; 2. *Beijing Purkinje General Instrument Co., Ltd., Beijing, 101200*; 3. *Ningbo College of Vocational Technology, Ningbo, 315100*)

Abstract To establish a method for detecting polychlorinated biphenyls simply and quickly. In this research, Chemical sensor was applied to detect PCBs in Ningbo key coastal land-based sewage outfall and the surrounding seawater, and the classification results were verified by HS-SPME-GC-MS. The concentration of PCBs were determined by chemical sensors, with the method of LDA, the total variance rate was 99.81%. When the volume of water increased to 5mL, the minimum detection limit reach to 0.01ng/L. In the established model, the correctness rate of verification of the Euclidean distance, correlation, discriminant functions and Mahalanobis distance reached 100%, 100%, 92%, 84%, respectively. The sensor array was simplified by using the method of Loading analysis and the total MSE reached 5.6548e-006 in BP neural network, and the total correlation coefficient was 0.99998, while the maximum error was 1.0300e-002. HS-SPME-GC-MS detection results show that the lowest detected limit of PCBs concentration in seawater reached 0.001 μ g/L, and the estimated value is much higher than 0.01ng/L which was chemical sensors detected, besides that the discovery rate between 100%—120%.

Key words PCBs; HS-SPME-GC-MS; chemical sensors; BP neutral net