

加速溶剂萃取-气相色谱质谱法测定土壤中 多环芳烃的含量

平 华, 李 杨, 潘立刚, 陆安祥, 马智宏, 栾云霞, 王纪华*

(北京农产品质量检测与农田环境监测技术研究中心, 北京 100097)

摘 要: **目的** 建立土壤中7种多环芳烃(PAHs)的气相色谱质谱测定方法。**方法** 采用加速溶剂萃取法(ASE), 以二氯甲烷和丙酮(1:1, v/v)为溶剂, 萃取液通过弗罗里硅土固相萃取柱净化后, 用GC/MS检测, 检测模式为选择离子监测(SIM)模式, 利用保留时间和特征离子进行定性, 外标法定量。**结果** 7种多环芳烃线性关系良好, 相关系数均大于0.995, 加标回收率均在87.2%~129%范围内, 最低检出限在0.096~1.48 μg/kg之间。**结论** 该方法操作方便、灵敏度高、重现性好, 可用于土壤中痕量多环芳烃的测定。

关键词: 土壤; 多环芳烃; 加速溶剂萃取法; 固相萃取; 气相色谱质谱法

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons residues in soil by GC/MS equipped with accelerated solvent extraction

PING Hua, LI Yang, PAN Li-Gang, LU An-Xiang, MA Zhi-Hong, LUAN Yun-Xia, WANG Ji-Hua*

(Beijing Research Center for Agri-food Testing and Farmland Monitoring, Beijing 100097, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of seven polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) residues in soil by GC/MS. **Methods** The soil samples were extracted with accelerated solvent extraction (ASE) using a mixture of dichloromethane and acetone(1:1, v/v), purified with solid phase extraction (SPE) and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) under selected ion mode (SIM). Retention time and characteristics ions were used for qualification and external standard method was used for quantitation. **Results** All of the seven PAHs standards showed a good linearity ($r > 0.995$). The recoveries were between 87.2% and 129% and the detection limits were 0.096~1.48 μg/kg. **Conclusion** This method is simple, sensitive and reproductive, and it is suitable for the determination of seven PAHs residues in soil.

KEY WORDS: soil; polycyclic aromatic hydrocarbons; accelerated solvent extraction; solid phase extraction; gas chromatography-mass spectrometry

1 引 言

多环芳烃(PAHs)是重要的环境和食品污染物, 具有致癌、致畸及致突变效应, 对生物降解、光解和化学分解作用有较强的抵抗能力, 可以在环境中长期存在^[1]。它不仅可以通过呼吸道、皮肤、消化道直

接进入人体, 也可以通过生物链间接进入人体, 极大地威胁着人类的健康。PAHs的监测已越来越受到人们的重视, 各国制定了相关法律来控制PAHs对人类生活环境的危害。

由于土壤样品基体较为复杂而且PAHs的浓度很低, 因此需要对样品作预处理以富集待测组分, 消

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201003008)、北京市农林科学院科技创新能力建设专项(KJCX201103001、KJCX201203002)

*通讯作者: 王纪华, 研究员, 主要研究方向: 农产品质量检测技术与信息技术的交叉与集成。 E-mail: wangjh@nrcita.org.cn

除基体的干扰,以提高检测的灵敏度、降低检测限。目前土壤样品提取方法主要有索氏提取法^[2]、超声波提取法^[3]、机械搅拌法^[4]、加速溶剂萃取法^[5]、超临界流体萃取法^[6]、微波辅助萃取法^[7]等。其中加速溶剂萃取法具有溶剂用量少、提取时间短和样品提取自动化的优点,已被美国 EPA 收录为处理固体样品的标准方法之一。国内外常用的净化方法有柱层析、固相萃取净化和凝胶色谱法等。PAHs 的检测方法也在不断地发展,从最早的柱吸附色谱、纸色谱、薄层色谱(TLC)和凝胶渗透色谱(GPC)发展到现在常用的高压液相色谱(HPLC)^[8]、气相色谱(GC)^[9]及气相色谱质谱联用(GC/MS)^[10]等技术。本文将加速溶剂萃取与固相萃取净化技术相结合,用气相色谱质谱仪测定土壤中的 7 种多环芳烃,可有效地消除土壤基体干扰,提高方法灵敏度,并对不同类型土壤样品中的 7 种多环芳烃含量进行比较。

2 材料与方方法

2.1 仪器与试剂

加速溶剂萃取仪(300, Dionex); 旋转蒸发仪(R-200, Büchi); 气相色谱质谱联用仪(QP 2010, 岛津)。

二氯甲烷、正己烷、丙酮、乙腈和甲醇均为色谱纯; 罗里硅土固相萃取柱(填充物 1000 mg, 容积 6 mL)。

多环芳烃混合标准物质溶液(中国计量科学研究院, 批号: BW5068), 其中包括萘、荧蒹、苯并(b)荧蒹、苯并(k)荧蒹、苯并(a)芘、茚并(1,2,3-cd)芘、苯并(g,h,i)芘。

2.2 仪器工作条件

GC/MS 条件:

毛细管柱: DB-5MS(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度: 280 °C; 柱箱升温程序: 60 °C 保持 1 min,

10 °C/min 升至 240 °C, 保持 4 min, 3 °C/min 升至 280 °C, 保持 6 min, 20 °C/min 升至 300 °C, 保持 5 min; 柱流速: 1.5 mL/min; 离子源温度: 230 °C; 接口温度: 280 °C; 溶剂切割时间: 5 min; 氦气纯度: 99.999%。

2.3 实验方法

2.3.1 土壤样品提取

将土壤样品风干研磨后过 60 目筛, 准确称取 10 g 过筛土壤样品与硅藻土混匀后填入 34 mL 萃取池中进行加速溶剂萃取。萃取条件: 以二氯甲烷和丙酮混合液(1: 1, v/v)为溶剂萃取; 提取温度 140 °C; 系统压强 10.3 MPa; 加热时间 7 min; 静态萃取时间 5 min; 其后用溶剂快速冲洗样品, 冲洗体积为 60%; 氮气吹扫 60 s; 循环提取 2 次, 收集全部提取液。将提取液用旋转蒸发仪浓缩至近干, 加入 2 mL 正己烷超声溶解, 待净化。

2.3.2 土壤样品净化

将弗罗里硅土固相萃取柱依次用 5 mL 丙酮/正己烷混合液(1: 9, v/v), 5 mL 正己烷预淋洗活化, 当溶剂液面到达小柱吸附层表面时, 立即加入上述待净化溶液, 用鸡心瓶收集洗脱液, 用 5 mL 丙酮/正己烷混合液(1: 9, v/v)冲洗容器后淋洗小柱, 重复一次。将洗脱液用旋转蒸发仪浓缩至近干, 加入 1 mL 乙腈超声溶解, 待测。

3 结果与讨论

3.1 各组分的定性及定量离子的选择

监测离子的选择方法通常是选择分子离子, 或具有特征的、质量大、强度高的离子, 这样既能排除其它组分干扰, 又可降低检出限。利用保留时间和特征离子进行定性, 采用外标法定量。7 种多环芳烃对应的特征离子和定量离子见表 1。

表 1 7 种多环芳烃的特征离子和定量离子
Table 1 Characteristic and quantitative ions of seven PAHs

序号	化合物名称	英文名称	保留时间(min)	定量离子	定性离子
1	萘	Naphthalene	8.053	128.00	127.00, 129.00
2	荧蒹	Fluoranthene	18.63	202.00	200.00, 203.00
3	苯并(b)荧蒹	Benzo[b] fluoranthene	29.313	252.00	250.00, 253.00
4	苯并(k)荧蒹	Benzo[k] fluoranthene	29.478	252.00	250.00, 253.00
5	苯并(a)芘	Benzo [a] pyrene	31.065	252.00	250.00, 253.00
6	茚并(1,2,3-cd)芘	Indeno [1,2,3-cd] pyrene	37.243	276.00	277.00, 138.00
7	苯并(g,h,i)芘	Benzo[g, h, i] perylene	38.677	276.00	138.00, 277.00

3.2 方法的线性关系和检出限

分别测定 5 个不同浓度的多环芳烃混合标准溶液的峰面积, 采用外标法定量。以标准品浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标作图, 得到回归方程, 如表 2 所示, 7 种多环芳烃在 0.005~1.41 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内, 均有良好的线性关系, 相关系数均在 0.995 以上。在此条件下 7 种多环芳烃方法最低检出限($S/N=3$)在 0.096~1.48 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 最低定量限($S/N=10$) 在 0.320~4.93 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。

3.3 加标回收率试验

取一定量的土壤样品研磨, 过 60 目筛, 置于坩锅中, 在 650 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中锻烧 2 h, 自然冷却, 放入干燥器中作为空白土壤样品备用。准确称取 10 g 空白土壤样品 6 份, 加入一定质量浓度的多环芳烃混合标准物质溶液, 与硅藻土混匀后装入 34 mL 萃取池中进行加速溶剂萃取, GC/MS 测定。加标回收率结果见表 3, 从表 3 中可以看出, 该方法提取土壤中的 PAHs 的回收率在 87.2%~129% 之间, 回收率符合要求。

表 2 7 种多环芳烃方法线性方程、相关系数和检出限
Table 2 Linear equations, correlation coefficients and detection limits of seven PAHs

序号	化合物	回归方程	相关系数 r	最低检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)	最低定量限($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	萘	$Y = 396718X - 5484.1$	0.9960	0.169	0.564
2	荧蒽	$Y = 399030X - 758.24$	0.9952	0.096	0.320
3	苯并(b)荧蒽	$Y = 420615X + 37.16$	0.9979	0.218	0.726
4	苯并(k)荧蒽	$Y = 437297X - 5951.9$	0.9963	0.272	0.906
5	苯并(a)芘	$Y = 1000000X - 2666.9$	0.9956	0.130	0.432
6	茚并(1,2,3-cd)芘	$Y = 199946X - 1492.4$	0.9970	0.720	2.40
7	苯并(g,h,i)芘	$Y = 377192X - 2059.3$	0.9966	1.48	4.93

表 3 GC/MS 测定土壤多环芳烃加标回收率($n=6$)
Table 3 The average recoveries of seven PAHs by GC/MS($n=6$)

化合物名称	加标量(mg/kg)	测得量(mg/kg)	回收率 (%)
萘	0.141	0.123	87.2
	0.212	0.188	88.7
	0.282	0.273	96.8
荧蒽	0.097	0.123	127
	0.146	0.188	129
	0.194	0.237	122
苯并(b)荧蒽	0.043	0.049	114
	0.065	0.079	122
	0.086	0.092	107
苯并(k)荧蒽	0.051	0.058	115
	0.076	0.092	122
	0.101	0.117	116
苯并(a)芘	0.024	0.028	116
	0.036	0.046	128
	0.048	0.056	116
茚并(1,2,3-cd)芘	0.024	0.030	123
	0.037	0.041	112
	0.048	0.060	125
苯并(g,h,i)芘	0.051	0.061	119
	0.077	0.083	108
	0.103	0.112	109

3.4 精密度试验

取同一份多环芳烃混合标准品溶液,按上述色谱条件进行检测,连续进样6次,结果测得7种多环芳烃峰面积的RSD值在1.03%~6.12%之间,表明该方法重现性良好。

3.5 总离子流图

在离子监测(SIM)模式下,得到7种多环芳烃混合标准品总离子流图(图1),加标土壤样品总离子流图(图2),加标土壤样品离子峰与杂质峰得到了很好的分离,有利于定性和定量的准确性。

3.6 实际样品测定

用建立的分析方法测定农田、公路边、公园土壤样品中7种多环芳烃的含量,每份样品平行测定2次。由表4可看出,三份土壤样品中均检测到7种多环芳烃,浓度在2.48~239 μg/kg之间,除萘外,含量大小均为公路边>农田>公园。

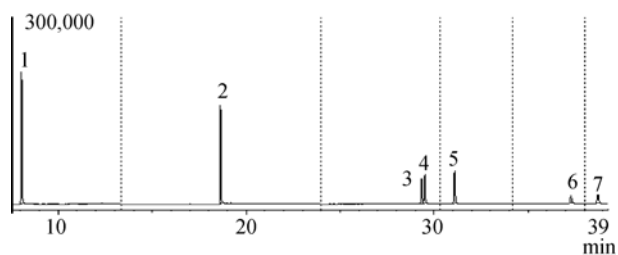


图1 7种多环芳烃混合标准品总离子流图

Fig. 1 The total ion chromatogram of seven PAHs standards
1: 萘; 2: 荧蒹; 3: 苯并(b)荧蒹; 4: 苯并(k)荧蒹; 5: 苯并(a)芘; 6: 茚并(1,2,3-cd)芘; 7: 苯并(g,h,i)芘

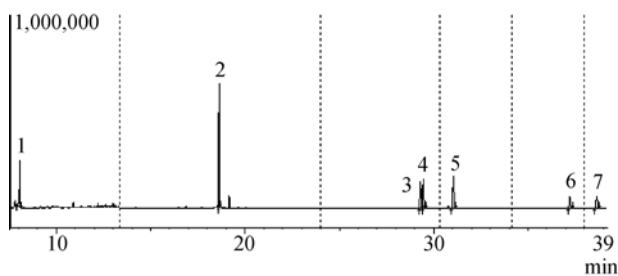


图2 加标土壤样品总离子流图

Fig. 2 The total ion chromatogram of soil added seven PAHs standards

1: 萘; 2: 荧蒹; 3: 苯并(b)荧蒹; 4: 苯并(k)荧蒹; 5: 苯并(a)芘; 6: 茚并(1,2,3-cd)芘; 7: 苯并(g,h,i)芘

4 结论

利用加速溶剂萃取技术提取土壤样品中多环芳

表4 实际土壤样品中7种多环芳烃的含量(n=2)

Table 4 Concentration of seven PAHs in soils(n=2)

序号	化合物名称	测得值 (μg/kg)		
		农田	公路边	公园
1	萘	38.3	6.74	2.48
2	荧蒹	113.7	233.8	34.4
3	苯并(b)荧蒹	92.5	239.2	28.3
4	苯并(k)荧蒹	25.6	62.9	9.86
5	苯并(a)芘	12.8	37.4	5.08
6	茚并(1, 2, 3-cd)芘	71.5	229.4	23.9
7	苯并(g, h, i)芘	41.1	145.9	16.7

烃,有机溶剂用量少,提取效率高,选择性好,回收率高,自动化程度高,每个样品仅需20 min即可完成,缩短了每批样品分析周期并降低了分析成本^[11],提高了样品分析通量,能够很好地满足地质大调查大批量样品分析测试需求。同时,该方法减少了因使用大量溶剂对环境造成的二次污染。

实验结果表明,将ASE提取、固相萃取净化技术与GC/MS结合,操作方便、分析时间短、方法检出限低、加标回收率高、重现性好和结果准确,可快速分析土壤中痕量多环芳烃。

参考文献

- [1] 岳敏,谷学新,邹洪,等.多环芳烃的危害与防治[J].首都师范大学学报:自然科学版,2003,24(3):40-44.
- [2] 李丽君,王娜,王海娇,等.索氏提取-气质联用同时测定土壤中7种多氯联苯[J].分析实验室,2009,28:4-7.
- [3] 孙福生.反相高效液相色谱测定土壤中多环芳烃(II)-固相萃取浓缩分离测定土壤中多环芳烃[J].苏州城建环保学院学报,2001,14(4):1-5.
- [4] Lau EV, Gan S. Extraction techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons in soils [J]. Int J Anal Chem, 2009, 8: 1-8.
- [5] Hubert A, Wenzel KD. High extraction efficiency for POPs in real contaminated soil samples using accelerated solvent extraction [J]. Anal Chem, 2000, 72: 1294-1300.
- [6] 张路,范成新.底泥中多环芳烃(PAHs)提取方法[J].土壤与环境,2001,10(3):242.
- [7] 李核,李攻科.微波辅助萃取-气相色谱-质谱法测定大气可吸入颗粒物中痕量多环芳烃[J].分析化学,2002,30(9):1058.

- [8] Busetti F, Heitz A, Cuomob M, *et al.* Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1102: 104–115.
- [9] 罗世霞, 朱淮武, 张笑一. 固相微萃取-气相色谱法联用分析饮用水源水中的 16 种多环芳烃[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(1):0395-0400.
- [10] Senar O, Ali T, Mehmet EA. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in waters by ultrasound-assisted emulsification-microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 665: 193–199.
- [11] 江奎, 汪雨, 支辛辛, 等. 加速溶剂萃取/GC/ECD 分析土壤中

多氯联苯的研究[J]. *青岛大学学报*, 2006, 21(1): 18–22.

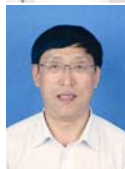
(责任编辑: 赵静)

作者简介



平华, 硕士, 助理研究员。研究方向: 农产品质量分析检测。

E-mail: pingh@nercita.org.cn



王纪华, 博士, 研究员, 主要研究方向: 农产品质量检测技术与信息技术的交叉与集成。

E-mail: wangjh@nercita.org.cn