

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.01.2016032203

李成, 张雪娜, 师耀龙, 等. 分子印迹固相萃取-气相色谱/质谱联用法测定污泥中多环芳烃[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 190-197.

LI Cheng, ZHANG Xuena, SHI Yaolong, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge by molecular imprinting solid phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 190-197.

分子印迹固相萃取-气相色谱/质谱联用法 测定污泥中多环芳烃*

李 成^{1,2} 张雪娜² 师耀龙³ 贾海滨² 石 维² 王 伟² 杨志新^{2**}

(1. 河北农业大学科学技术研究院, 保定, 071000; 2. 河北农业大学资源与环境科学学院, 河北省农田生态环境重点实验室, 保定, 071000; 3. 中国环境监测总站国家环境保护环境监测质量控制重点实验室, 北京, 100012)

摘 要 本研究建立了检测污泥中 16 种多环芳烃(PAHs)的气相色谱-质谱测定方法,对该介质中 16 种多环芳烃(PAHs)的提取、净化和色谱质谱条件进行了优化.采用 100 mL 正己烷:丙酮(V:V, 50:50)混合溶剂索式提取样品中的待测组分,经分子印迹固相萃取柱(MIPs/SPE)净化,内标法定量.结果表明,分子印迹固相萃取柱(MIPs/SPE)对 PAHs 单体专一吸附效果显著,对中环、高环 PAHs 的吸附明显,并且基质效应减弱.16 种多环芳烃的线性范围为 10—5000 ng·mL⁻¹,相关系数(R²)不低于 0.9978,加标水平为 50、250、500 ng·mL⁻¹时,基质平均加标回收率分别为 60%—105%,58%—121%和 63%—115%,相对标准偏差(RSDs, n = 6)为 3.8%—9.4%.该方法快速、准确、灵敏度高、重现性好.

关键词 多环芳烃, 污泥, 分子印迹固相萃取, 气相色谱-质谱联用仪.

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge by molecular imprinting solid phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry

LI Cheng^{1,2} ZHANG Xuena² SHI Yaolong³ JIA Haibin² SHI Wei²
WANG Wei² YANG Zhixin^{2**}

(1. Institute of Science and Technology, Agricultural University of Hebei, Baoding, 071000, China;

2. College of Resources and Environmental Science, Agricultural University of Hebei, Key Laboratory for Farmland Eco-environment of Hebei Province, Baoding, 071000, China;

3. State Environmental Protection Key Laboratory of Quality Control in Environmental Monitoring, China National Environmental Monitoring Centre, Beijing, 100012, China)

Abstract: A GC-MS method was developed and validated for the determination of sixteen PAHs in sludge. The PAHs extraction and purification, as well as chromatographic and mass spectrometric parameters were optimized. The samples were extracted by soxhlet with 100 mL hexane : acetone (V:V, 50:50), and purified by molecular imprinted column (MIPs/SPE). The internal standard method was used for quantitative analysis. The results show that molecular imprinted column (MIPs/SPE) has a significant effect on the adsorption of PAHs' monomer, and the adsorption of PAHs on central and high ring is obvious, and the matrix effect is weakened. The calibration curves

2016 年 3 月 22 日收稿 (Received: March 22, 2016).

* 河北省高层次人才项目(2013-2016), 河北省教育厅项目(Z2013058)和 863 项目(2012AA101403-3)资助.

Supported by Program of High level Talent Support of Hebei Province (2013-2016), Program of Education Department of Hebei Province (Z2013058) and 863 Program of China (2012AA101403-3).

** 通讯联系人, Tel: 0312-7528260, E-mail: yangzhixin@126.com

Corresponding author, Tel: 0312-7528260, E-mail: yangzhixin@126.com

of 16 PAHs were linear in the range of 10—5000 ng·mL⁻¹ with correlation coefficients (R^2) not less than 0.9978. The average spiked recoveries at the spiked levels of 50, 250 and 500 ng·mL⁻¹ were in the range of 60%—105%, 58%—121% and 63%—115%, respectively, with relative standard deviations (RSDs, $n=6$) in the range of 3.8%—9.4%. The results showed that the method is rapid, accurate, sensitive and reliable.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, sludge, molecular imprinting solid phase extraction, gas chromatography and mass spectrometry.

多环芳烃(PAHs)是分子中含有两个或两个以上的苯环结构的一类惰性较强、性质稳定的环境污染物,是煤、石油、煤焦油等有机物的热解或不完全热解或不完全燃烧产物^[1-2]. 1976年,美国环保署(USEPA)将其中16种具有显著的致癌、致畸、致突变作用的PAHs列入优先控制有毒有机污染物黑名单中^[3-4].随着我国工业的快速发展,污水处理量显著增加,污泥污染问题日渐凸显,污泥农用、污泥填埋、污泥焚烧以及污泥建筑材料利用等方式的处理方法导致污泥处置不当,势必给土壤、水、大气带来环境的二次污染^[5-6].因此,污泥中PAHs的监测研究已经引起国内外学者的高度重视^[7].

目前,常用的多环芳烃的测定方法主要有液相色谱法(LC)、气相色谱法(GC)和气相-质谱联用法(GC-MS)等.气相色谱-质谱联用是一种定性定量分析多环芳烃的重要手段,其优势在于在复杂干扰物偏多和多组分背景下可以实现快速定性,通过选择离子扫描(SIM)方式对PAHs单体进行准确定量.近年来,气相色谱-质谱联用仪(GC-EI-MS)、气相色谱-三重四极杆串联质谱(GC-QQQ-MS)技术已应用于土壤中多环芳烃的检测,郭丽等^[8]用气相色谱-质谱联用测定土壤及底泥样品中的多环芳烃和硝基多环芳烃,前处理操作简单,但未优化;王道玮等^[9]用加速溶剂萃取与固相萃取净化法检测沉积物中多氯联苯和多环芳烃,操作简便,但未比较不同填料萃取柱的净化效果.样品前处理的研究成为当今分析化学领域中最活跃的前沿课题之一.目前,已有不少学者对有机污染物的各种萃取方法和净化方法进行了比较探讨.莫李桂等^[10]用索式提取与硅胶柱-双层碳可逆管双重净化检测土壤中氯代多环芳烃和溴代多环芳烃;张茜等^[11]用加速溶剂提取与弗罗里硅土固相萃取净化法检测土壤中的多环芳烃.

分子印迹固相萃取是将MIPs作为固相萃取中的固体吸附剂,是一种对特定化合物具有特异选择性的聚合物.相比传统的固相萃取柱,分子印迹固相萃取柱不但对恶劣环境(如溶剂、离子、酸碱的破坏)具有很强的抵抗力,还可以重复循环使用,大大节省了样品前处理的成本^[12-17].

本研究利用牧草修复污泥中PAHs去除效果对比试验,对污泥中16种多环芳烃(PAHs)的提取溶剂种类及用量、固相萃取净化方法和色谱质谱条件进行优化分析,并利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)建立污泥中16种多环芳烃的检测方法.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪(7890A-5975C,美国Agilent公司);超声清洗器(KQ5200DB,昆山市超声仪器有限公司);旋转蒸发器(RE5299,上海亚荣生化仪器厂);索氏提取器(上海洪记仪器设备有限公司);Si-Cartridge/SPE(CNWBOND 2 g 10 mL)、Florisor/SPE(CNWBOND 2 g 10 mL)、MIPs/SPE(CNWBOND 1 g 10 mL).

混合标准样品16种PAHs:萘(Naph)、蒽(Anth)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、屈(Chry)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蒽(DbA)、苯并[g,h,i]芘(BghiP)和内标萘-D10、菲-D10、蒽-D12、芘-D12、氘代三联苯、4-溴-2-氟联苯(美国Accustandard公司);二氯甲烷、正己烷、丙酮(色谱纯,上海安普公司);无水硫酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司).

1.2 实验方法

1.2.1 污泥样品中PAHs的提取

称取20.00 g污泥样品,加入10.00 g无水硫酸钠,混匀后,加入氘代三联苯、4-溴-2-氟联苯两种替代

物各 20 μL ($10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$),混合均匀后,用铝箔包好放入索式提取管,抽提瓶中分别加入 3 种提取溶剂,70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴提取 12 h.将提取液倒入分液漏斗中,用少量正己烷冲洗抽提瓶,再用 2% 无水硫酸钠溶液冲洗烧瓶,摇匀后静置去除下层液体,重复上述操作,在分液漏斗中加入无水硫酸钠粉末,静置干燥 30 min.将干燥后的溶液旋转蒸发至 5 mL,待净化.

1.2.2 样品净化

固相萃取柱依次加入 15 mL 二氯甲烷淋洗活化,20 mL 正己烷平衡,将 1.2.1 节处理制得的提取液,用 15 mL 提取溶剂进行洗脱,收集洗脱液,再次旋转蒸发至 5 mL,转移至玻璃离心管中,并用少量正己烷冲洗圆底烧瓶,并与玻璃离心管中液体合并,手动氮吹仪氮吹至 0.5 mL 并定容至 1 mL 后低温保存,待测.

1.2.3 提取溶剂种类的优化实验

称取 20.00 g 石英砂(替代污泥样品),加入 1 mL $1000 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 16 种 PAHs 单体混合标准溶液,分别量取 100 mL 二氯甲烷:正己烷 ($V:V,50:50$)、正己烷:丙酮 ($V:V,50:50$)、二氯甲烷:丙酮 ($V:V,50:50$) 作为提取溶剂,按 1.2.1 节进行提取实验($n=2$).提取液浓缩至 0.5 mL 并定容至 1 mL,待测.

1.2.4 提取溶剂用量的优化实验

称取 20.00 g 石英砂(替代污泥样品),加入 1 mL $1000 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 16 种 PAHs 单体混合标准溶液,分别量取 80 mL、100 mL、120 mL 正己烷:丙酮 ($V:V,50:50$) 作为提取溶剂体积,按 1.2.1 节进行提取实验 ($n=2$),提取液浓缩至 0.5 mL 并定容至 1 mL,待测.

1.2.5 固相萃取柱优化实验

样品参照 1.2.1 节处理后,提取液分别用已活化、平衡(按 1.2.2 节处理)的 Si-Cartridge/SPE、Florisil/SPE 及 MIP/SPE 等 3 种萃取柱净化,重复 3 次,收集洗脱液,待测.

1.3 样品分析

色谱条件:Agilent HP-5MS 色谱柱 ($30 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}\times 0.25 \mu\text{m}$);进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$;程序升温:初始柱温 80 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 140 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min,以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 210 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min,以 $5 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 290 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min;载气:氦气,流速 $1 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;进样方式:不分流进样;进样量:1 μL .

质谱条件:电子轰击离子源模式(EI),离子源温度 260 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,电子能量 70 eV;选择离子监测(SIM)方式.

1.4 基质效应

取空白样品按前处理方法处理后,在空白基质中添加 1 mL 的 $5000 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $500 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的菲-D10 标准品,通过比较样品基质的标准化化合物的峰面积与溶解在纯溶剂中化合物的峰面积之比计算基质效应^[15].

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 提取条件的优化

2.1.1 提取溶剂种类的选择

PAHs 为脂溶性有机化合物,易溶于正己烷、二氯甲烷、丙酮等非极性或中等极性溶剂.筛选合适比例的混合溶剂,有助于提高样品中 PAHs 的提取效率.比较二氯甲烷:正己烷 ($V:V,50:50$)、正己烷:丙酮 ($V:V,50:50$)、二氯甲烷:丙酮 ($V:V,50:50$) 等 3 种不同混合溶剂对样品中 PAHs 提取效果的影响.结果如图 1 可知,正己烷:丙酮 ($V:V,50:50$) 对 16 种 PAHs 的回收率在 73.46%—105.78% 之间,二氯甲烷:丙酮 ($V:V,50:50$) 的回收率在 69.25%—106.70% 之间,二氯甲烷:正己烷 ($V:V,50:50$) 的回收率在 71.05%—106.58% 之间,由此可以看出对研究的 16 种 PAHs 而言,正己烷:丙酮 ($V:V,50:50$) 对 PAHs 提取效率最高且稳定,主要原因是正己烷易于提取非极性或中等极性的 PAHs 单体,而丙酮的强溶解性和极性有利于中环、高环 PAHs 单体的提取.两者协同作用,从而提高了 PAHs 的提取效率^[18].因此,最终选择正己烷:丙酮 ($V:V,50:50$) 为提取溶剂.

2.1.2 提取溶剂用量的选择

正己烷:丙酮 ($V:V,50:50$) 溶液作为提取溶剂,考察不同提取体积对提取效果的影响.由图 2 可知,

提取溶剂用量为 80 mL 回收率偏低,而用量为 100 mL、120 mL 时,回收率接近且较高,用量 100 mL 时对中环、高环 PAHs 单体的提取效率较高且稳定.因此,选择提取溶剂的用量为 100 mL.

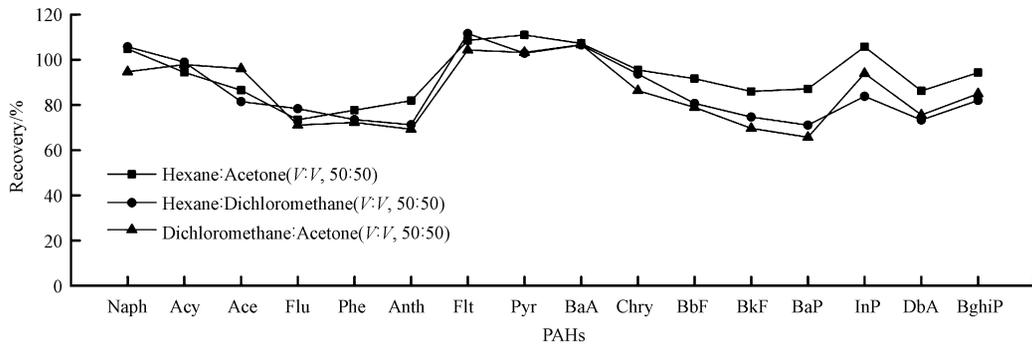


图 1 不同种类提取溶剂对 PAHs 提取效果比较

Fig.1 Comparison of the effect of extraction solvents on the extraction efficiency of PAHs

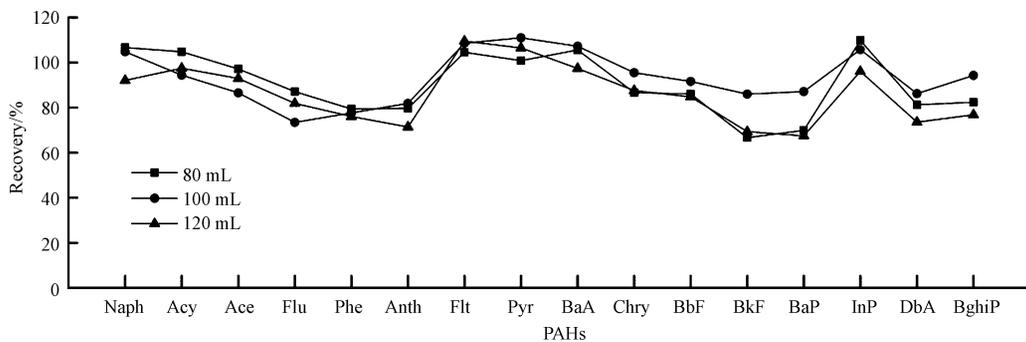


图 2 不同体积提取溶剂对 PAHs 提取效果比较

Fig.2 Comparison of the effect of extraction solvent volumn on the extraction efficiency of PAHs

2.2 固相萃取条件的优化

考察样品中 PAHs 在不同填料中的保留能力及净化效果.数据经 SPSS StatisticsV17.0 分析,由图 3 可知,分子印迹柱对 PAHs 单体专一吸附效果显著,尤其是对中环、高环 PAHs 的吸附明显,且样品色谱图最干净,杂质的去除效果最好,这与分子印迹柱中填料对 PAHs 的特异选择性有关.硅胶柱对 PAHs 单体的吸附相对较差,弗罗里硅土柱吸附效果居中.因此,最终选用分子印迹萃取柱.

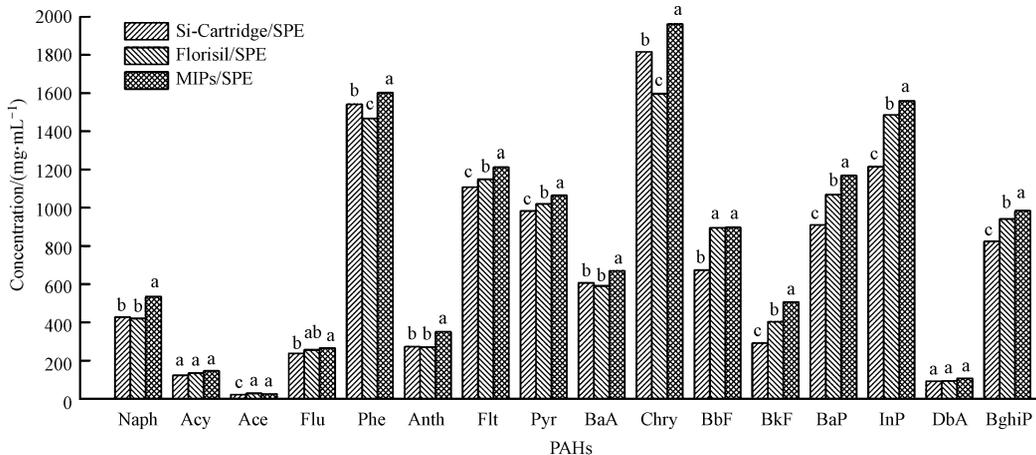


图 3 Si-Cartridge/SPE、Florisil/SPE、MIPs/SPE 三种固相萃取柱对 PAHs 单体吸附浓度的比较

注:同一多环芳烃单体中不同小写字母表示三个处理间差异显著 ($P < 0.05$)

Fig.3 Comparison of PAHs monomer adsorption concentration with Si-Cartridge/SPE, Florisil/SPE and MIP/SPE solid phase extraction column

2.3 基质效应的比较

考察了 MIPs/SPE 固相萃取柱的净化效果,以基质效应定量表示样品溶液的净化效果,分别使用 Si-Cartridge/SPE、Florisisil/SPE 及 MIPs/SPE 等 3 种固相萃取柱对紫花苜蓿污泥样品进行前处理,基质效应依次是 85.23%—135.36%、87.52%—126.11%、90.43%—122.13%,相比于其他两种萃取柱,MIPs/SPE 基质效应减弱。

2.4 气相色谱、质谱条件的优化

运用全扫描(Scan)模式对 16 种 PAHs 进行初步分析,根据目标化合物的分离度和峰形,确定气相色谱分析条件,发现程序升温对 PAHs 各组分的分离度有较大影响,通过逐步降低程序升温速率有利于菲和蒽,苯并[a]蒽和蒽,苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽和苯并(a)芘、茚并[1,2,3-cd]芘和苯并[g,h,i]芘等 4 组同分异构体的分离^[19]。在全扫描(Scan)的基础上,确定每种化合物的定量特征离子和碎片离子以及扫描时间。由于 PAHs 的高环单体的沸点较高难免导致色谱峰的拖尾现象存在,为改善色谱峰形,提高离子源温度至 260 °C 有利于 PAHs 中高沸点组分流,采用选择离子监测模式(SIM)对目标特征离子和碎片离子分时分组监测,排除了其他化合物的干扰,且背景干净,提高了方法的灵敏度(见图 4),最终确定 16 种 PAHs 气相、质谱参数及方法。

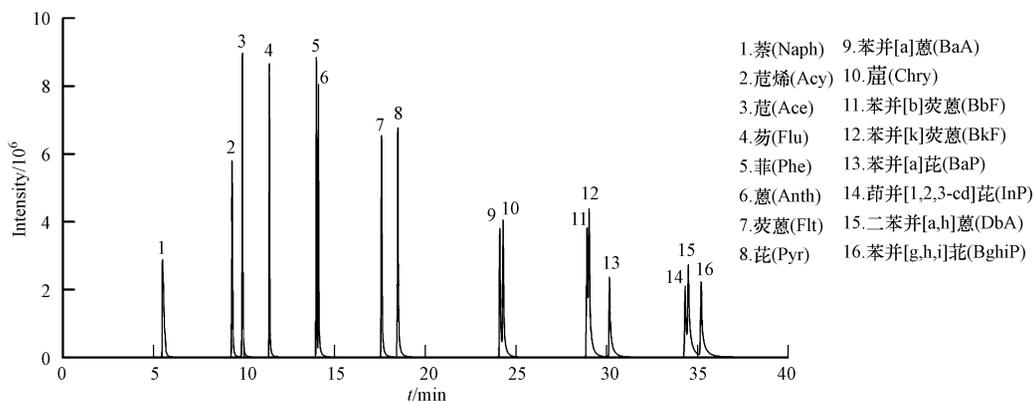


图 4 16 种 PAHs 混合标准溶液的选择离子色谱图

Fig.4 Selective ion monitoring(SIM) chromatograms of 16 PAHs mixed standard solution

2.5 方法的线性范围与检出限

用正己烷配制成 16 种 PAHs 质量浓度分别为 5000、1000、500、250、50、10 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和含内标物质的量浓度为 200 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准工作溶液,在上述优化色谱条件下进行分析。以目标物与其对应的内标物的定量离子峰面积比值为纵坐标,对应的质量浓度为横坐标进行线性回归分析。以信噪比(S/N)为 3,计算检出限(LOD),以信噪比(S/N)为 10,计算定量限(LOQ)。结果表明,16 种 PAHs 在 10—5000 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 质量浓度范围内与其响应值呈良好的线性关系,相关系数(R^2)不低于 0.9978。方法的线性方程、相关系数、检出限、检测限见表 1。

2.6 回收率与精密度

将污泥提取样品制得浓度为 50、250、500 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 等 3 个加标水平的加标样品,通过基质加标(SSM)样品进行评价,重复平行测定 6 次。由表 2 可知,50、250、500 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 3 个加标水平平均回收率分别为 60%—105%、58%—121%、63%—115%,相对标准偏差(RSD)分别为 3.8%—8.9%、3.8%—9.4%、3.2%—8.5%(表 2)。其中,氘代三联苯、4-溴-2-氟联苯两种替代物用于监测样品分析过程的 PAHs 损失、评价前处理的提取效率,其回收率分别为 62.84%—96.07%和 79.35%—101.29%。日间重复平行测定 6 次,取平均值计算相对标准偏差(RSD)为 1.6%—9.8%。

2.7 实际样品的测定结果

通过采用已优化的前处理方法和色谱/质谱方法,分别对种植紫花苜蓿、无芒雀麦的污泥样品进行检测,结果见表 3。样品中 16 种 PAHs 组分均被检出,种植紫花苜蓿和无芒雀麦污泥中的 PAHs 总量分别为 713.39 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、933.39 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其中,4 种较高含量的 PAHs 单体,其含量依次为苯并[a]蒽、蒽、荧蒽、

菲,污泥中 2 环—4 环的多环芳烃含量较高,种植紫花苜蓿的污泥中 PAHs 总量低于种植无芒雀麦的污泥。

表 1 16 种多环芳烃的保留时间、定性和定量离子、内标物、线性方程、相关系数、检出限及定量限

Table 1 Retention time, qualitative and quantitative analysis of 16 PAHs, internal standard, linear equation, correlation coefficient, detection limit and quantitative limit

序号 No.	多环芳烃 PAHs	保留时间 Retention time <i>t</i> /min	定量离子 Qualitative ions <i>m/z</i>	内标物 Internal standard	线性方程 Linear equation	相关系数 R^2	检出限 LOD/ (ng·mL ⁻¹)	定量限 LOQ/ (ng·mL ⁻¹)
1	Naphthalene	5.556	128 * ,127,129	Acenaphthene-D10	$Y=0.0111X+0.179$	0.9999	0.062	0.18
2	Acenaphthylene	9.395	152 * ,151,153	(164 * ,162,160)	$Y=0.011X-0.7002$	0.9999	0.046	0.15
3	Acenaphthene	9.969	154 * ,153,152	9.847	$Y=0.0076X-0.1149$	0.9999	0.035	0.12
4	Fluorene	11.441	166 * ,165,167		$Y=0.0075X-0.2297$	0.9999	0.048	0.16
5	Phenanthrene	13.994	178 * ,179,176	Phenanthrene-D10	$Y=0.0088X-0.5207$	0.9999	0.046	0.15
6	Anthracene	14.170	178 * ,179,176	(188 * ,184,189)13.932	$Y=0.0087X-0.2848$	0.9998	0.058	0.19
7	Fluoranthene	17.625	202 * ,203,101	Chrysene-D12	$Y=0.005X+0.4224$	0.9998	0.025	0.08
8	Pyrene	18.521	202 * ,200,203	(240 * ,236,241)	$Y=0.0057X+0.7782$	0.9992	0.0069	0.02
9	Benzo[a]anthracene	24.133	228 * ,226,229	24.181	$Y=0.0025X-0.2338$	0.9978	0.0051	0.016
10	Chrysene	24.300	228 * ,226,229		$Y=0.0048X+0.6526$	0.9999	0.006	0.02
11	Benzo[b]fluoranthene	28.915	252 * ,253,125	Perylene-D12	$Y=0.0064X-0.5121$	0.9986	0.02	0.068
12	Benzo[k]fluoranthene	29.017	252 * ,253,125	(264 * ,260,265)	$Y=0.0029X-0.0362$	0.9994	0.011	0.038
13	Benzo[a]pyrene	30.180	252 * ,253,125	30.516	$Y=0.0073X-0.1775$	0.9996	0.036	0.12
14	Indeno[1,2,3-ed]pyrene	34.352	276 * ,138,277		$Y=0.0034X-0.2652$	0.9988	0.074	0.25
15	Dibenzo[a,h]anthracene	34.552	278 * ,279,138		$Y=0.0052X-0.2507$	0.9988	0.029	0.096
16	Benzo[g,h,i]perylene	35.212	276 * ,138,277		$Y=0.0079X+0.1091$	0.9999	0.034	0.11

注: * 定量离子 Quantitative ion.

表 2 16 种多环芳烃的加标回收率和相对标准偏差 ($n=6$)

Table 2 Recovery and relative standard deviation of 16 PAHs ($n=6$)

多环芳烃 PAHs	50 ng·mL ⁻¹		250 ng·mL ⁻¹		500 ng·mL ⁻¹	
	回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差
	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
Naphthalene	60	5.6	58	7.5	63	3.2
Acenaphthylene	85	6.7	82	8.4	87	6.5
Acenaphthene	89	3.8	81	5.1	92	7.4
Fluorene	71	4.3	74	4.1	76	6.9
Phenanthrene	86	4.5	80	5.7	83	8.5
Anthracene	81	5.8	92	7.3	90	5.5
Fluoranthene	90	8.5	95	7.4	91	4.6
Pyrene	92	7.6	108	8.1	102	3.5
Benzo[a]anthracene	85	6.8	89	7.8	87	5.0
Chrysene	105	8.9	121	4.5	115	6.8
Benzo[b]fluoranthene	98	7.7	106	9.4	112	6.5
Benzo[k]fluoranthene	97	6.2	93	3.8	96	4.1
Benzo[a]pyrene	92	7.1	87	6.1	89	4.9
Indeno[1,2,3-ed]pyrene	98	5.9	95	7.8	95	6.0
Dibenzo[a,h]anthracene	87	6.9	91	5.5	93	8.4
Benzo[g,h,i]perylene	65	5.3	60	6.7	63	8.1

表 3 污泥中 PAHs 浓度的测定结果($n=6$, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)Table 3 Determination of PAHs concentration in sludge ($n=6$, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

多环芳烃 PAHs	紫花苜蓿污泥 <i>Alfalfa</i> sludge	无芒雀麦污泥 <i>Bromus inermis</i> sludge
Naphthalene	30.52	39.64
Acenaphthylene	11.84	13.39
Acenaphthene	4.49	4.97
Fluorene	13.51	16.52
Phenanthrene	79.05	92.48
Anthracene	26.66	29.38
Fluoranthene	84.95	101.92
Pyrene	57.41	81.36
Benzo[a]anthracene	61.85	77.79
Chrysene	107.23	148.94
Benzo[b]fluoranthene	114.19	155.78
Benzo[k]fluoranthene	17.21	20.41
Benzo[a]pyrene	32.89	41.64
Indeno[1,2,3-ed]pyrene	50.05	73.42
Dibenzo[a,h]anthracene	11.87	13.99
Benzo[g,h,i]perylene	9.67	21.75
Total PAHs	713.39	933.39

3 结论 (Conclusion)

(1) 通过对污泥中 16 种多环芳烃 (PAHs) 提取条件的优化, 确定了混合溶剂的种类、配比及用量。

(2) 对比 Si-Cartridge/SPE、Florasil/SPE 及 MIPs/SPE 等 3 种固相萃取柱对污泥中 PAHs 的吸附效率和基质效应, 分子印迹固相萃取柱 (MIPs/SPE) 具有对多环芳烃特异性吸附的优势。

(3) 通过对色谱质谱条件的优化, 建立了气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 检测污泥中 16 种多环芳烃的方法, 实现了污泥中多环芳烃的特异性富集、分离检测。方法中萃取、净化效果较好, 溶剂用量较少, 灵敏度、准确度较高, 重复性较好, 达到分析质量控制要求。

参考文献 (References)

- [1] MIRSADeghi S A, ZAKARIA M P, YAP C K, et al. Risk assessment for the daily intake of polycyclic aromatic hydrocarbons from the ingestion of cockle (*Anadara granosa*) and exposure to contaminated water and sediments along the west coast of *Peninsular Malaysia* [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(2): 336-345.
- [2] ARIAS A H, SPETTER C V, FREIJE R H, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, mussels (*Brachidontes* sp., *Tagelus* sp.) and fish (*Odontesthes* sp.) from Bahı́a Blanca Estuary, Argentina [J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2009, 85(1): 67-81.
- [3] WILSON S C, JONES K C. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons: A review [J]. *Environmental Pollution*, 1993, 81: 229-249.
- [4] CARMİ CHAEL L M, CHRISTMAN R F, PFAENDER F K. Desorption and mineralization kinetics of phenanthrene and chrysene in contaminated soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31: 126-132.
- [5] 王坤红, 孟玉, 邹建勇, 等. 城市污水厂污泥处理处置技术现状及对策 [J]. *中国资源综合利用*, 2012, 30(6): 44-46.
WANG K H, MENG Y, ZOU J Y, et al. Current situation and countermeasure of city sewage plant sludge treatment and disposal technology [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2012, 30(6): 44-46 (in Chinese).
- [6] 王硕, 鲍建国, 刘成林. 城市污泥特性研究与园林绿化利用前景分析 [J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(6): 238-241.
WANG S, BAO J G, LIU C L. The study on characteristics of municipal sewage sludge and analysis of the prospects for landscaping use [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(6): 238-241 (in Chinese).
- [7] 平立凤, 李振, 赵华, 等. 土壤样品中多环芳烃分析方法研究进展 [J]. *土壤通报*, 2007, 38(1): 179-184.
PING L F, LI Z, ZHAO H, et al. Advance in analytical methods for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(1): 179-184 (in Chinese).

- [8] 郭丽,惠亚梅,郑明辉,等.气相色谱-质谱联用测定土壤及底泥样品中的多环芳烃和硝基多环芳烃[J].环境化学,2007,26(2):192-196.
GUO L,HUI Y M,ZHENG M H,et al.Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and sediment by gas chromatography-mass spectrometry[J].Environmental Chemistry,2007,26(2):192-196(in Chinese).
- [9] 王道玮,赵世民,金伟,等.加速溶剂萃取-固相萃取净化-气相色谱/质谱法测定沉积物中多氯联苯和多环芳烃[J].分析化学,2013,41(6):861-868.
WANG D W,ZHAO S M,JIN W,et al.Simultaneous determination of 28 polychlorinated biphenyls and 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments using ASE-SPE-GC-QqQ-MS/MS[J].Chinese Journal of Analytical Chemistry,2013,41(6):861-868(in Chinese).
- [10] 莫李桂,马盛韬,李会茹,等.气相色谱/三重四极杆串联质谱法检测土壤中氯代多环芳烃和溴代多环芳烃.[J]分析化学,2013,41(12):1825-1830.
MO L G,MA S T,LI H R,et al.Determination of chlorinated- and brominated-polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples by gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry[J].Chinese Journal of Analytical Chemistry,2013,41(12):1825-1830(in Chinese).
- [11] 张茜,刘潇威,罗铭,等.快速溶剂(ASE)提取、凝胶渗透色谱(GPC)联合固相萃取(SPE)净化,高效液相色谱测定土壤中多环芳烃[J].环境化学,2011,30(4):771-777.
ZHANG Q,LIU X W,LUO M,et al.Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by ASE-GPC-SPE purification and HPLC detection[J].Environmental Chemistry,2011,30(4):771-777(in Chinese).
- [12] 闫宏远,杨更亮.分子印迹固相萃取技术在动物源食品中药物残留检测中的应用进展[J].色谱,2011,29(7):572-579.
YAN H Y,YANG G L.Application of molecularly imprinted solid-phase extraction on drug residues in animal source foods[J].Chinese Journal of Chromatography,2011,29(7):572-579(in Chinese).
- [13] SONG X L,LI J H,XU S F,et al.Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater using molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J].Talanta,2012,99:75-82.
- [14] YU Y,WANG Y,JIN Q Z,et al.Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils: Analysis by molecularly imprinted solid-phase extraction with HPLC-FLD [J].Agro Food Industry Hi Tech,2014,25(3):19-22.
- [15] 胡艳云,徐慧群,姚剑,等.分子印迹固相萃取-液相色谱-质谱法测定果蔬中 20 种三唑类农药残留 [J].分析化学,2014,42(2):227-232.
HU Y Y,XU H Q,YAO J,et al.Selective detection of 20 triazoles residues in food using molecularly imprinted solid phase extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry [J].Chinese Journal of Analytical Chemistry,2014,42(2):227-232(in Chinese).
- [16] BALTRONS O,LÓPEZ-MESAS M,PALET C,et al.Molecular imprinted polymer-liquid chromatography/fluorescence for the selective clean-up of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons in soils[J].Analytical Methods,2013(5):6297-6305.
- [17] 王培龙,范理,苏晓鸥,等.分子印迹固相萃取-气相色谱-质谱法测定猪尿中 4 种 β -受体激动剂 [J].分析化学,2012,40(3):470-473.
WANG P L,FAN L,SU X O,et al.Determination of four kinds of β -agonists in swine urine by molecularly imprinted solid phase extraction followed gas chromatography coupled mass spectrometry[J].Chinese Journal of Analytical Chemistry,2012,40(3):470-473(in Chinese).
- [18] 黄东勤,王盛才,陈一青,等.加速溶剂萃取-高效液相色谱法测定土壤中 16 种多环芳烃 [J].中国环境监测,2008,24(3):26-29.
HUANG D Q,WANG S C,CHEN Y Q,et al.Determination of 16 PAHs in soil samples using accelerated solvent extraction and HPLC[J].Environmental Monitoring in China,2008,24(3):26-29(in Chinese).
- [19] 孙闰霞,柯常亮,林钦,等.超声提取/气相色谱-质谱法测定海洋生物中的多环芳烃 [J].分析测试学报,2013,32(1):57-63.
SUN R X,KE C L,LIN Q,et al.Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in marine organisms by ultrasonic extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J].Journal of Instrumental Analysis,2013,32(1):57-63(in Chinese).