

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018050703

雷沛, 潘科, 张洪, 等. 水体沉积物中 16 种优控 PAHs 的快速萃取[J]. 环境化学, 2019, 38(3): 494-502.

LEI Pei, PAN Ke, ZHANG Hong, et al. A device for the rapid extraction of 16 priority PAHs in aquatic sediments[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(3): 494-502.

水体沉积物中 16 种优控 PAHs 的快速萃取*

雷沛^{1,2,3} 潘科¹ 张洪^{3,4**} 周益奇³ 毕见霖³

(1. 深圳大学高等研究院, 深圳, 518060; 2. 深圳大学光电工程学院光电子器件与系统(教育部/广东省)重点实验室, 深圳, 518060; 3. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京, 100085; 4. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘要 本研究设计了一种基于有机提取溶剂进行气态萃取水体和沉积物中有机污染物的快速萃取装置, 通过开展空白加标、基质加标以及环境样品重复性验证来确定该装置对水体沉积物中 16 种优控 PAHs 的前处理效果. 结果表明, 16 种优控 PAHs 基质加标的回收率为 80%—120%, 相对标准偏差(RSD)小于 20%, 符合 US EPA 的要求. 重复性验证结果显示萃取湖泊沉积物中 16 种优控 PAHs 总量(Σ PAHs)的 RSD 小于 10%, 河流沉积物的 RSD 小于 20%. 该装置具有处理时间短(2h)、对低环 PAHs 提取效率高(80%—100%)、可批量化处理等特点. 本研究萃取装置在萃取时间和试剂消耗方面均优于索氏提取; 而在装置操作简便性和分析成本方面也优于微波辅助萃取、加速溶剂萃取. 为不同类别有机污染物的同步前处理应用提供了的可能, 从而为研究污染物的“复合污染效应”提供技术支持.

关键词 沉积物, 多环芳烃, 气相色谱-质谱, 萃取.

A device for the rapid extraction of 16 priority PAHs in aquatic sediments

LEI Pei^{1,2,3} PAN Ke¹ ZHANG Hong^{3,4**} ZHOU Yiqi³ BI Jianlin³

(1. Institute for Advanced Study, Shenzhen University, Shenzhen, 518060, China;

2. Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education and Guangdong Province, College of Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, 518060, China;

3. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: A device for the rapid extraction of organic contaminants solvent and target organic pollutants in aquatic sediments was designed and tested in this study. Taking 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) as the target analytes, a series of experiments, including method detection limits and laboratory method blanks of each target, laboratory fortified blank, recoveries of targets in fortified water and sediment samples and duplicate extraction in aquatic sediments, were conducted to verify the extraction efficiency of the 16 priority PAHs by the device. The results showed that the average recovery for 16 the priority PAHs was between 80% and 120%, and the relative standard deviation (RSD) was less than 20%, which meet the requirements of United States Environmental Protection Agency (US EPA). The RSD for 16 total priority PAHs (Σ PAHs) in lake sediments was found to be less than 10%, while that of the river sediments' was less than 20%. The

2018年5月7日收稿 (Received: May 7, 2018).

* 国家自然科学基金(41877471)和中国博士后科学基金(2017M622782)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41877471) and the China Postdoctoral Science Foundation (2017M622782).

** 通讯联系人, E-mail: hongzhang@rcees.ac.cn

Corresponding author, E-mail: hongzhang@rcees.ac.cn

device was characterized by efficiently extracting organic targets (80%—100% for low rings PAHs) in short time (only for 2 h) on a large scale. This device was superior to Soxhlet extraction in terms of extraction time and reagent consumption and also was superior to microwave assisted extraction (MAE) and supercritical fluid extraction (SFE) in terms of easy operation and low analysis cost. This device may also have the possibility of synchronously extracting different types of organic pollutants, which could provide a technical support for exploring the ecological effect of compound pollution in aquatic environment.

Keywords: sediment, PAHs, GC-MS, extraction.

完整的环境分析包括样品采集、样品前处理、目标污染物测定和数据处理等基本步骤,其中样品采集和前处理是整个分析过程中极其重要的环节。据统计,样品前处理时间约占整个分析时间的 70%以上^[1],且前处理往往也是产生分析误差的主要来源之一。由于环境样品基质复杂、杂质干扰严重、待测目标污染物尤其是有机污染物在环境基质中的含量相对较低(痕量或超痕量),因此,在分析有机污染物时,目标物的萃取和净化等前处理操作十分必要,可以达到富集、浓缩待测组分,消除杂质干扰、提高检测灵敏度的目的^[2]。因此,样品前处理技术对目标有机污染物定性定量检测至关重要。

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是石油、木材、煤、烟草以及有机高分子化合物等有机物不完全燃烧产生的含有两个及以上苯环的碳氢化合物,普遍存在于大气、水、土壤和沉积物等环境介质中。PAHs 的种类包含有数百种,其中,有 16 种被美国国家环保署(US EPA)列为优先控制污染物名单(即 16 种优控 PAHs)。PAHs 具有致癌、致畸、致突变作用(“三致”效应),PAHs 母体及其取代物也会对水生态系统的健康带来风险^[3-4]。

目前,PAHs 分析一般采用液相色谱或气相色谱-质谱联用来测定,有相对比较成熟的技术规范和使用标准^[5-6]。对于环境样品中 PAHs 预处理方法也有很多种,传统方法和新兴技术并存^[7],但传统的样品预处理方法存在一些不足。如索氏提取的前处理时间较长,消耗大量有机溶剂,产生大量废液导致前处理成本高,可能产生新的试剂污染^[8];超声萃取需要在萃取结束后将有机溶剂和颗粒物进行分离,影响萃取时间和效率^[9]。加速溶剂萃取仪器比较昂贵,实验操作相对复杂;另外,若用极性溶剂萃取的含水样品,使用无水硫酸钠等分散剂可能会堵塞管路。当前这些萃取技术进行沉积物中 PAHs 萃取时,沉积物样品和有机提取溶剂多为固液、液液两相接触,接触面积相对较小,萃取效率和目标物的回收率相对较低。基于此,本研究设计一种萃取装置^[10],使有机提取溶剂对沉积物中 16 种优控 PAHs 以气态形式进行反复萃取,以用于后续样品中 PAHs 浓缩和上机测试。

1 实验部分(Experimental section)

1.1 实验试剂与仪器

以 US EPA 16 种优控 PAHs 作为目标污染物,来验证水体沉积物有机物快速萃取装置的萃取效果。16 种优控 PAHs,包括萘(naphthalene, Nap)、萘烯(acenaphthylene, Acy)、萘(acenaphthene, Ace)、芴(flourene, Fluo)、菲(phenanthrene, Phe)、蒽(anthracene, Ant)、荧蒽(fluoranthene, Flua)、芘(pyrene, Pyr)、苯并[*a*]蒽(benz[*a*]anthracene, BaA)、蒽(Chrysene, Chry)、苯并[*b*]荧蒽(benzo[*b*]fluoranthene, BbF)、苯并[*k*]荧蒽(benzo[*k*]fluoranthene, BkF)、苯并[*a*]芘(benzo[*a*]pyrene, BaP)、茚并[1,2,3-*c*,*d*]芘(indeno[1,2,3-*c*,*d*]pyrene, IncdP)、二苯蒽(dibenz[*a*,*h*]anthracene, DBA)、苯并(*g*, *h*, *i*)芘(benzo[*g*, *h*, *i*]perylene, BghiP),购买 16 种 PAHs 混合标准溶液(1 mL, 200 mg·L⁻¹, AccuStandard, New Haven, USA)作为标准储备液,标准物质均贮存在 4 °C 冰箱中保存。

二氯甲烷(DCM)、正己烷(HEX)、甲醇(MeOH)、丙酮(ACE)(均为 HPLC 级,4 L)均购于美国 J.T.Baker 公司。无水硫酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)在使用前预先用马弗炉 450 °C 下灼烧 4 h,冷却至室温后移至于干燥器中待用,无水硫酸钠活性保持一周。铜粉(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)使用前依次用稀盐酸,丙酮、正己烷清洗。镊子、剪刀、玻璃棒等使用前用正己烷超声清洗。所有的

玻璃仪器(圆底烧瓶、冷凝管、回流萃取分离系统、KD浓缩瓶)均先用在铬酸洗液(重铬酸钾:水:硫酸比为1:2:20)中浸泡4 h,然后用自来水和蒸馏水将残液清洗干净.大型玻璃仪器再利用二次回收有机溶液超声处理,分别用自来水、超纯水冲洗干净,在烘箱150℃下2 h烘干待用.圆底烧瓶、KD浓缩瓶等小型玻璃仪器置于马弗炉中450℃焙烧4 h待用.

采用GC-MS(Clarius 680-SQ 8型,PekinElmer)分析16种PAHs,配以分流/不分流进样口和自动进样器.选用DB-5MS石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,Agilent 19091S-436型,J&W Scientific).离子源为电子轰击EI源,电子能量70 eV.使用全氟三丁胺(PFTBA)作为调谐液,以m/z 69、219、502为调谐质量.用旋转蒸发器(RE-52AA型,上海振捷实验设备有限公司)和氮吹仪(KL512型,江苏盛蓝仪器制造有限公司)对收集的有机相进行浓缩.

1.2 样品采集与预处理

2013—2014年分别在某城市河流和某浅水湖泊采集表层沉积物样和表层水样.利用不锈钢抓斗采泥器采集表层沉积物样品(0—20 cm),用锡箔纸包裹,装入预先用正己烷超声清洗干净的铝盒,置于车载冰箱运回实验室后在-20℃条件冷冻保存;分析前冷冻干燥(FD-1型真空冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司)后在玛瑙研钵中研磨、过100目不锈钢筛,4℃下保存,备用.表层水样用不锈钢采水器采集,储存于预先清洗干净的4 L棕色玻璃瓶中,运回实验室后经玻璃纤维滤膜抽滤,4℃避光保存,在一周内完成相应的分析.采集的样品置于没有有机气体干扰的区域,以免交叉污染.

1.3 样品的萃取

设计的水体沉积物中PAHs快速萃取装置由三个部分组成,加热系统、回流萃取分离系统和冷凝系统(图1).该装置基本原理为,对烧瓶内沉积物/超纯水混合物和有机提取溶剂分别进行加热,挥发性目标有机污染物和有机溶剂分别形成蒸汽并由玻璃回流管导流至上端冷凝管中.在回流萃取分离系统的顶端中部萃取腔室内,有机溶剂对目标有机污染物以气态形式进行萃取,部分混合蒸汽上升进入蛇形球形一体化冷凝管中,在循环冷却水作用下冷凝回落到回流萃取分离系统中的“U”型管中.由于有机相和水相存在密度差异而得到有效的分层,经过不同倾斜角度的回流导管,水相和有机相均可再次回流到对应的圆底烧瓶中进行再次蒸发萃取.如此反复,使目标有机污染物不断地被纯的溶剂提取,确保环境介质中的目标物能够被提取完全.萃取结束后将含有目标物的有机相经分液阀放出并收集,同时隔离水相,从而实现对沉积物样品中目标有机污染物进行有效的提取.

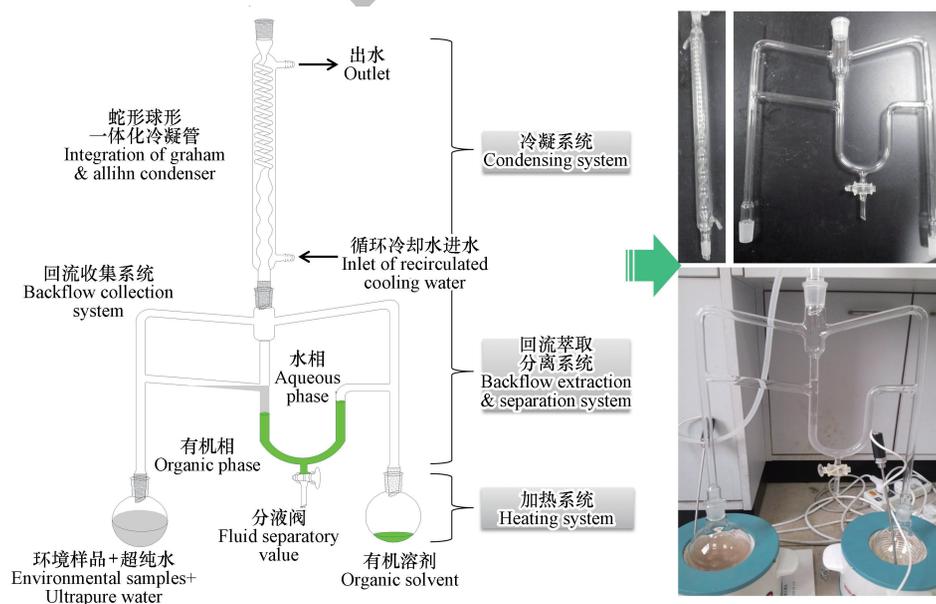


图1 沉积物有机物快速萃取装置^[10]

Fig.1 A device used for the rapid extraction of organic pollutants in aquatic sediments^[10]

萃取固相样品时,向圆底烧瓶中添加 2.000 ± 0.005 g 沉积物和 500 mL 超纯水,并加入 0.5 g 铜粉以去除沉积物中硫的干扰.萃取液相样品时向圆底烧瓶中加入 1000 mL 水样.在另一个圆底烧瓶中添加 15 mL 二氯甲烷(DCM)作为有机提取溶剂.实验开始前将萃取装置的各个部分都按照要求洗净、烘干,并如图 1 所示进行组装.通过使用橡胶管和“Y”型三通可对多套萃取装置的循环冷却水进行串联,实现样品的批量化处理.提前开启循环冷却水(温度设置为 $6\text{ }^{\circ}\text{C}$),然后分别开启电加热套对装环境样品和有机提取溶剂的圆底烧瓶加热(温度分别设置为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$).从萃取室中出现回流液滴时开始计时,加热 2 h;关掉加热套电源,保持循环冷却水运行 1 h,确保所有目标物都进入有机相中.萃取结束后,让水从水相回流导管缓慢回流进入装有样品的圆底烧瓶;取下装有有机提取溶剂圆底烧瓶,置于“U”型管下端出口,打开聚四氟分液阀,使剩余含有目标有机物的有机相进入圆底烧瓶.向装有有机相的圆底烧瓶中加入一定量的无水硫酸钠脱水,再将有机相进行旋转蒸发后并转移至 K-D 浓缩瓶中,进行氮吹浓缩、定容,最后进行在 GC-MS 上进行上机测试.

1.4 利用 GC-MS 对 16 种优控 PAHs 进行测定

GC-MS 的分析条件如下:以高纯 He 作为载气,流速为 $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量为 $1\text{ }\mu\text{L}$,不分流进样.设置进样口、离子源和传输线的温度分别为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.GC 的升温程序设置为:初始温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,保留 1 min;以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,保留 6 min;再按 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率增加至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,并保留 12 min;最后,以 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 $290\text{ }^{\circ}\text{C}$,保留 6 min;溶剂延迟时间设定为 6 min.

16 种优控 PAHs 混合标样($500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)首先以全扫描模式(Scan)(扫描质荷比范围为 50—500)进行扫描,根据 NIST 谱库对目标物定性,采用选择离子模式(Selected ion monitoring, SIM)进行定量.标准曲线要求各目标物浓度梯度的相对标准偏差(RSD)值小于 20%.每次测样前使用已建立的标准曲线测定已经浓度的标准溶液,要求测定值和配制的浓度值偏差小于 20%,否则就重新建立标准曲线.在此基础上,进一步建立定量分析方法.配制含这些目标化合物的标准溶液,设置 7 个样点浓度(10、20、50、100、200、500、1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),以外标法进行建立标准曲线.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 16 种 PAHs 的定性与定量的检出

全扫描获取的总离子色谱图显示 16 种 PAHs 出峰效果良好,各 PAH 单体能得到有效的分离(图 2),各 PAH 单体的保留时间、定性和定量离子如表 1 所示.16 种 PAHs 标准曲线 R^2 值大部分高于 0.999(表 1).

对本水体沉积物中 16 种优控 PAHs 快速萃取装置的效果验证包括方法空白(method blanks)、实验室空白加标(laboratory fortified blank, LFB)、基质加标(fortified sample matrix, FM)以及重复样(duplicates)等内容.

2.2 检出限与方法空白

方法空白为是将空白样品(水相为超纯水、固相为无水硫酸钠)在实验室内按照整个样品前处理流程操作,包括使用相同的玻璃瓶、仪器、溶剂、药品等.以 3 倍信噪比的浓度(进样浓度为 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)为加标量,做 10 个基质加标样品,并以 3.14 倍的相对标准偏差为检出限.结果显示 1 L 水相中 16 种 PAHs 检出限为 $0.35\text{—}5.54\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 2 g 固相样品中 16 种目标物检出限为 $0.96\text{—}5.78\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 2).以 1 L 超纯水作为水相空白,2 g 无水硫酸钠为固相空白,进行相同的前处理,来看测定方法空白的实验室本底是否满足要求.结果显示,水相中仅有 Phe 在空白样品中检出($13.91\pm 0.16\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),这可能与大气中该物质背景值相对较高,且挥发性强有关,所以在前处理过程中可能将环境中的少量目标污染物引入了样品^[11].后续计算中,水相中 Phe 浓度为扣除空白检出浓度后的校正浓度.

表 1 SIM 模式下 16 种 PAHs 的保留时间、定性定量离子和标准曲线

Table 1 Retention time, qualitative & quantitative ion and calibration curve of 16 priority PAHs in the SIM mode

目标物 Targets	保留时间 Retention time/min	定量(*)/定性离子(m/z) Qualitative(*) & quantitative ion	标线范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	标准曲线 $y=ax+b$ (R^2) Calibration curve
NaP	4.628	128*, 102	10—1000	$y=690x+705$ (0.9993)
Acy	7.847	152*, 76, 126	10—1000	$y=542x+1054$ (0.9994)
Ace	8.471	154*, 76, 126	10—1000	$y=368x+199$ (0.9994)
Fluo	10.934	166*, 165, 115	10—1000	$y=406x+24.0$ (0.9994)
Phe	14.773	178*, 89, 152	10—1000	$y=588x-154$ (0.9991)
Ant	14.936	178*, 89, 152	10—1000	$y=550x-1487$ (0.9973)
Flua	18.327	202*, 200, 203	10—1000	$y=569x-1875$ (0.9988)
Pyr	18.894	202*, 101, 202	10—1000	$y=598x-2342$ (0.9988)
BaA	22.222	228*, 113, 200	10—1000	$y=374x-2307$ (0.9960)
Chry	22.347	228*, 113, 200	10—1000	$y=434x-2829$ (0.9960)
BbF	27.168	252*, 126, 224	10—1000	$y=342x-2133$ (0.9987)
BkF	27.338	252*, 126, 224	10—1000	$y=358x-2584$ (0.9974)
BaP	29.244	252*, 126, 224	10—1000	$y=282x-1872$ (0.9947)
Incdp	34.998	276*, 138, 277	10—1000	$y=258x-1464$ (0.9970)
DBA	35.148	278*, 139, 279	10—1000	$y=244x-1725$ (0.9963)
Bghip	35.723	278*, 137, 138	10—1000	$y=289x-1475$ (0.9991)

注: $y=ax+b$, 其中 x 为目标物浓度, 单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; y 为 GC-MS 对目标物的响应值, 无量纲; a , b 分别为标准曲线的斜率和截距。

Notes: $y=ax+b$, where x is the concentration of the target analyte ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), y is the response value of the target analyte according to GC-MS (dimensionless). a and b are the slope and intercept of the standard curve, respectively.

表 2 目标物检出限和方法空白

Table 2 The method detection limits and laboratory method blanks of each target

目标物 Target	方法检出限 Method detection limits		实验室空白 ($n=6$) Laboratory method blanks	
	液相 Liquid phase/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	固相 Solid phase/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	液相 Liquid phase/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	固相 Solid phase/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
NaP	3.23	4.03	ND ^a	ND
Acy	1.59	5.16	ND	ND
Ace	2.25	2.28	ND	ND
Fluo	3.88	1.24	ND	ND
Phe	6.54	2.25	13.91 \pm 0.16 ^b	ND
Ant	1.23	0.96	ND	ND
Flua	0.41	2.14	ND	ND
Pyr	0.96	1.53	ND	ND
BaA	2.21	2.18	ND	ND
Chry	2.23	2.04	ND	ND
BbF	1.82	3.15	ND	ND
BkF	1.21	5.27	ND	ND
BaP	0.35	5.78	ND	ND
Incdp	0.54	3.56	ND	ND
DBA	0.35	3.17	ND	ND
Bghip	0.69	2.88	ND	ND

注: ^a ND, Not detected, 未检出; ^b 平均值 \pm 标准偏差 (mean \pm SD), 下同

2.3 空白加标

空白加标要求在空白水样(即超纯水)或空白固相样(即无水硫酸钠颗粒)进行加标实验, 本实验中加标浓度为 20 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 前者空白加标 16 种优控 PAHs 平均加标回收率为 89%—

134%之间,其中 Phe 和 BbF 回收率超过了 130%,其余目标物的加标回收率均低于 120%;后者平均加标回收率为 75%—128%之间,其中 Incdp 和 DBA 回收率超过了 120%,其它目标物均低于 120%.两个浓度加标回收率的相对标准偏差(RSD)均小于 20%,且高浓度($100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)的 RSD 要大于低浓度($20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)(表 3).

表 3 16 种优控 PAHs 空白加标结果

Table 3 Results of laboratory fortified blank of 16 priority PAHs

目标物 Targets	$20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 空白水样加标回收率(% , $n=9$)				$100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 空白水样加标回收率(% , $n=9$)			
	Laboratory fortified blank within $20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$				Laboratory fortified blank within $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$			
	最小值 Min	最大值 Max	平均值 Mean	相对标准偏差 RSD	最小值 Min	最大值 Max	平均值 Mean	相对标准偏差 RSD
NaP	84	112	93	10.8	65	86	75	10.7
Acy	61	111	89	16.5	66	95	79	11.7
Ace	65	119	95	17.7	68	98	83	10.8
Fluo	67	124	99	19.1	64	96	88	13.5
Phe	94	160	134	17.7	82	110	97	10.7
Ant	64	125	101	17.1	67	88	77	9.15
Flua	77	135	115	14.8	85	114	102	10.2
Pyr	73	155	118	19.5	84	115	100	10.9
BaA	81	129	118	12.4	92	135	111	11.8
Chry	83	135	118	13.0	85	125	107	11.4
BbF	109	140	131	7.82	98	137	119	10.7
BkF	97	138	117	9.29	95	132	116	11.3
BaP	75	143	118	18.7	83	120	96	11.8
Incdp	87	145	114	17.9	90	147	123	18.6
DBA	81	146	113	18.7	87	155	128	21.1
Bghip	72	122	99	16.7	73	127	103	19.9

2.4 基质加标

环境水样和沉积物均采集自某浅水湖泊,水样基质加标每个单体 PAH 加标浓度为 $20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$;沉积物样基质加标每个单体 PAH 加标浓度为 $50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.由图 2 可看出,两种基质中 16 种 PAHs 的平均加标回收率均在 80%—120%之间,尤其对于 Nap、Acy 这种挥发性强的低环类 PAHs,仍有 80%加标回收率,说明该装置对这类低环类的物质也有较好的萃取回收率.所有 16 种目标回收率的相对标准偏差(RSD)基本都小于 20%,符合 USEPA 推荐的标准.沉积物中 PAHs 加标回收率表现出较高的异质性,这可能与沉积物基质相对复杂、受更多的因素影响有关.

2.5 重复性验证

重复性验证是将同一分样品分成彼此独立的几份,按照相同的实验操作步骤进行样品前处理,用于检测前处理方法的稳定性和精密度.表 4 结果显示,5 个取自河流、湖泊沉积物样品中检测 16 种 PAHs 总量(ΣPAHs)范围在 $545\text{—}1301 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,有部分 PAH 单体未检出(如 Acy、BaP、Incdp 和 DBA).其中河流沉积物 ΣPAHs 含量的 RSD 小于 20%,而湖泊沉积物中 ΣPAHs 含量的 RSD 小于 10%.相比于河流水流对其沉积物由较强的冲刷作用,湖泊具有更良好的沉积环境,其沉积物均一性更好^[12],可能导致测定 PAHs 相对偏差更小.

2.6 不同 PAHs 前处理方法效果的比较

将本研究的处理效果与当前已有的 PAHs 前处理技术进行汇总比较,结果见表 5.可以发现,本研究萃取装置在萃取时间和试剂消耗方面均优于索氏提取^[13].同时,本研究萃取装置在低环 PAHs 回收率方面相比于超声波提取具有优势(尤其是挥发性较强 NaP 和 Acy 的回收率能超过 80%)^[14].而微波辅助萃取、加速溶剂萃取以及超临界流体提取等技术虽然在萃取时间和萃取效果方面有良好的保证^[13,15-16],但因需要相对专业的设备和操作,过高装置投资、分析成本也限制其应用和推广^[17].此外,本萃取装置在批量化处理、装置投资和分析成本方面也具有一定的优势.当然,本方法只是一种具有新理念萃取方式

的探索,为水体沉积物 PAHs 前处理,甚至是沉积物中多类型有机污染物同步前处理、同步测定^[18-19] 提供了可能,而在操作过程规范化、标准化及其应用推广还需要做大量基础实验研究(表 5). 而从发展趋势来看,未来研发微型化、在线化、自动化的样品前处理技术是未来 PAHs 及其衍生物检测应该关注的重点^[20].

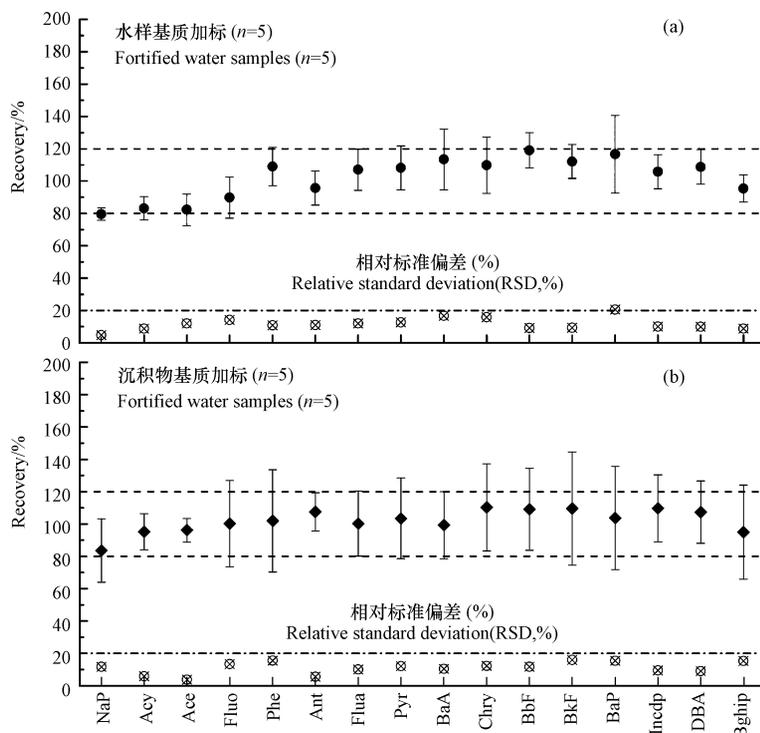


图 2 16 种优控 PAHs 标准物质水样基质加标 (a) 和沉积物样基质加标回收率 (b) ($n=5$)

Fig.2 Recoveries of 16 priority PAHs in fortified water (a) and sediment samples (b) ($n=5$)

表 4 河流、湖泊沉积物萃取重复性效果验证

Table 4 Results of duplicate extraction for 16 priority PAHs in the sediments from rivers and lakes

目标物 Targets	平均值±标准偏差 ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) ($n=3$)				
	湖泊 A Lake A	湖泊 B Lake B	湖泊 C Lake C	河流 A River A	河流 B River B
NaP	258±24.7	255±8.30	252±9.30	257±53.5	56.6±14.2
Acy	10.6±1.37	ND	12.5±3.35	8.55±0.76	12.6±1.70
Ace	15.3±7.92	9.85±0.93	20.9±1.19	16.0±0.63	16.3±8.58
Fluo	39.3±6.24	22.4±1.09	40.8±10.4	32.8±4.47	24.8±2.82
Phe	146±17.1	67.6±4.04	141±34.3	103±16.1	82.0±19.7
Ant	41.2±6.09	5.85±2.16	23.0±4.38	15.3±4.79	7.05±3.76
Flua	113±2.51	81.5±12.8	80.7±11.5	22.8±7.44	22.2±3.50
Pyr	112±9.27	57.4±19.2	86.8±16.8	33.6±17.9	23.1±5.84
BaA	47.1±1.49	23.3±14.5	33.5±7.04	11.5±3.50	6.65±1.94
Chry	83.8±6.65	38.1±14.7	49.3±10.9	19.2±4.29	22.1±9.07
BbF	174±18.6	85.8±15.6	148±56.7	187±39.4	126±17.8
BkF	232±18.4	10.7±2.73	292±73.9	188±47.6	123±17.1
BaP	12.1±6.62	10.1±1.31	ND	ND	ND
Incdp	3.70±2.12	ND	4.47±0.58	ND	4.17±0.74
DBA	7.17±5.40	5.30±0.82	12.7±5.99	ND	12.9±4.49
Bghip	4.90±1.78	3.65±0.93	3.70±2.70	3.97±0.58	4.97±2.01
ΣPAHs(16 种 PAHs 总和)	1301±80.2	676±58.0	1204±97.9	898±183	545±47.7
相对标准偏差(RSD)	6.16%	8.95%	8.14%	20.4%	12.1%

表 5 水体沉积物 PAHs 不同前处理技术比较

Table 5 Evaluation of PAHs extractoion used in aquatic environment

特点 Characteristics	索氏提取 Soxhlet extraction (SE)	超声波提取 Ultrasonic extraction (UE)	加速溶剂萃取 Accelerated solvent extraction (ASE)	微波辅助提取 Microwave assisted extraction (MAE)	超临界流体提取 Supercritical fluid extraction (SFE)	回流式萃取 Recirculated extraction
检出限	NA	沉积物: 0.34—1.52 ng·g ⁻¹	水: 0.02—6.83 ng·L ⁻¹ 沉积物: 0.75—4.20 ng·g ⁻¹	NA	NA	水: 0.35—6.54 ng·L ⁻¹ 沉积物: 0.96—5.78 ng·g ⁻¹
样品预处理时间	24 h	1 h	20 min (120 °C)	30 min (150 °C)	2 h	2 h (120 °C)
预处理试剂消耗	150 mL HEX/ACE (1:1)	30 mL DCM/ACE (1:1)	DCM/ACE (1:1)	30 mL DCM/EtAc (1:1)	CO ₂ , HEX/ACE (1:1)	15 mL DCM
低环 PAHs 回收率	60%—70%	57%—93%	50%—115%	50%—70%	88%—94%	80%—100%
高环 PAHs 回收率	75%—85%	83%—103%	81%—114%	65%—80%	90%—100%	90%—110%
样品预处理简便性	+	++	++	+	×	+
样品处理批量化	×	++	++	++	++	++
操作规范化、标准化	++	+	++	+	+	×
装置投资成本	++	++	×	×	×	++
样品预处理成本	++	++	×	×	×	++
技术应用和推广	++	+	++	++	×	++
参考文献	[13]	[14]	[15]	[13]	[16]	本研究

注:HEX 为正己烷,ACE 为丙酮,DCM 为二氯甲烷,EtAc 为乙酸乙酯;+,很好;+,一般;×,不合适;内容经文献[17]、[20]整理形成。Notes: N-hexane (HEX), acetone (ACE), dichloromethane (DCM), Ethyl acetate (EtAc). ++, very good; +good; ×, not suitable; this table was revised from reference [17] and [20].

3 结论 (Conclusion)

本研究设计了一种基于有机提取溶剂和目标有机污染物进行气态萃取的水体沉积物有机物快速萃取装置,通过开展空白加标、基质加标以及环境样品重复性验证来确定该装置对水体沉积物中 16 种优控 PAHs 的前处理效果。经过验证,该装置对 16 种优控 PAHs 具有处理时间短、容易控制、提取效率高、可批量化处理等特点,本萃取装置也为沉积物中多类型有机污染物同步前处理甚至同步测定提供了可能,如能实现则可以大大简化实验流程,进而为研究污染物的“复合污染效应”提供了技术支持。

参考文献 (References)

- [1] 国家自然科学基金委员会化学科学部编. 环境化学学科前沿与展望[M]. 北京:科学出版社, 2011. Department of Chemistry, National Natural Science Foundation of China. Frontiers and prospects of environmental chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2011 (in Chinese).
- [2] 王道玮. 沉积物中多环芳烃和多氯联苯分析方法的建立及其应用研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2013. WANG D W. Studies on establishment and application of the analysis method for polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in sediment[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013 (in Chinese).
- [3] BANDOWE B A, MEUSEL H. Nitratated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment-A review[J]. Science of the Total Environment, 2017, 581-582: 237-257.
- [4] KNECHT A L, GOODALE B C, TRUONG L, et al. Comparative developmental toxicity of environmentally relevant oxygenated PAHs[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2011, 271(2): 266-275.
- [5] POSTER D L, SCHANTZ M M, SANDER L C, et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: A critical review of gas chromatographic (GC) methods[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 386(4): 859-881.
- [6] WENZL T, SIMON R, ANKLAM E, et al. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2006, 25(7): 716-725.
- [7] 吕艳菲, 李燕. 水体环境中多环芳烃富集技术和检测方法的研究进展[J]. 能源与环境, 2012, 112(4): 103-104. LV Y F, LI Y. Advances in enrichment technology and detection methods for polycyclic aromatic hydrocarbon and in aquatic environment

- [J]. *Energy and Environment*, 2012, 112(4): 103-104 (in Chinese).
- [8] HAWTHORNE S B, GRABANSKI C B, MARTIN E, et al. Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids; Recovery, selectivity and effects on sample matrix[J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 892(1-2): 421-433.
- [9] BOSSIO J P, HARRY J, KINNEY C A. Application of ultrasonic assisted extraction of chemically diverse organic compounds from soils and sediments[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(5): 858-864.
- [10] 张洪, 雷沛, 周益奇, 等. 一种回流式沉积物有机物萃取装置[P]. 中国专利: 201510164310.1, 2015.
ZHANG H, LEI P, ZHOU Y Q, et al. A recirculated device used for rapidly extracting organic contaminants in the sediments[P]. Chinese Patent: 201510164310.1, 2015 (in Chinese).
- [11] REISEN F, WHEELER S, AREY J. Methyl- and dimethyl-/ethyl-nitronaphthalenes measured in ambient air in Southern California[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(26): 3653-3657.
- [12] 陈聪聪. 闽东南河流-水库系统营养盐限制性研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2015.
CHEN C C. Study on the nutrient limitation for river-reservoir system in Southeast of Fujian Province[D]. Xiamen: Xiamen University, 2015 (in Chinese).
- [13] ITOH N, NUMATA M, AOYAGI Y, et al. Comparison of low-level polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment revealed by Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction, and pressurized liquid extraction [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 612(1): 44-52.
- [14] 冯精兰, 申君慧, 翟梦晓, 等. 超声萃取-高效液相色谱测定沉积物中的多环芳烃[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2011, 39(6): 88-91.
FENG J L, SHEN J H, ZHAI M X, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment using sonicate extraction-high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition)*, 2011, 11(6): 88-91 (in Chinese).
- [15] QIAO M, QI W, LIU H, et al. Simultaneous determination of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in water and solid matrix by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1291(4): 129-136.
- [16] LIBRANDO V, HUTZINGER O, TRINGALI G, et al. Supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments and soil samples[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(8): 1189-1197.
- [17] 宋冠群, 林金明. 环境样品中多环芳烃的前处理技术[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(10): 1287-1296.
SONG G Q, LIN J M. Sample pretreatment techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental matrix[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(10): 1287-1296 (in Chinese).
- [18] PÉREZCARRERA E, LEÓN V M, PARRA A G, et al. Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in seawater and interstitial marine water samples, using stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1170(1-2): 82-90.
- [19] ZHANG L, WANG Y, SUN C, et al. Simultaneous determination of organochlorine, organophosphorus, and pyrethroid pesticides in Bee Pollens by solid-phase extraction cleanup followed by gas chromatography using electron-capture detector[J]. *Food Analytical Methods*, 2013, 6(6): 1508-1514.
- [20] 李荫, 柳叶, 孙晓伟, 等. 多环芳烃的样品前处理技术研究进展[J]. *环境化学*, 2015, 34(8): 1460-1469.
LI Y, LIU Y, SUN X W, et al. Research progress on sample pretreatment techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(8): 1460-1469 (in Chinese).