

固相微萃取-气相色谱-质谱联用测定海水和沉积物 间隙水中的痕量多环芳烃*

李庆玲^① 徐晓琴^② 黎先春^{①**} 王小如^{①②}

(① 国家海洋局第一海洋研究所, 青岛 266061; ② 厦门大学 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005)

摘要 建立了固相微萃取(SPME)与气相色谱-质谱(GC-MS)联用同时测定海水中 16 种多环芳烃的分析方法, 研究了萃取时间、盐度条件的影响. 同时用 SPME 的方法研究了海水中的溶解有机物(DOM)对多环芳烃萃取的影响. 计算出不同 DOM 浓度下多环芳烃 K_{DOM} 与 K_{OW} 的关系: $C_{\text{DOM}}=5 \text{ mg/L}$ 时, $\log K_{\text{DOM}} = 0.7944K_{\text{OW}} + 0.773 (R^2 = 0.91)$. $C_{\text{DOM}}=10 \text{ mg/L}$ 时, $\log K_{\text{DOM}} = 0.7905K_{\text{OW}} + 0.668 (R^2 = 0.97)$; $C_{\text{DOM}}=30 \text{ mg/L}$ 时, $\log K_{\text{DOM}} = 0.714K_{\text{OW}} + 1.0407 (R^2 = 0.91)$. 该法对 16 种多环芳烃的检出限为 0.1~3.5 ng/L, 相对标准偏差(RSD, $n=5$)为 4%~23%. 用该法分析海洋环境中的痕量多环芳烃, 16 种多环芳烃的平均回收率为 88.2±20.4%, 方法快速、灵敏、简单, 适用于快速分析海水和沉积物间隙水样中的痕量多环芳烃.

关键词 固相微萃取 多环芳烃 溶解有机物 沉积物间隙水 PAH-DOM 复合物

1 引言

多环芳烃(PAHs)是普遍存在的致癌或致畸的环境污染物. 目前, 列入美国 EPA 优先控制名单的 16 种 PAHs, 均可方便地通过气相色谱方法进行样品分析^[1]. 但进行仪器分析之前必须进行样品前处理. 痕量分析的样品前处理方法是分析过程中的瓶颈和主要误差来源. 传统的液液萃取方法需要大量超纯溶剂, 劳动强度大. 传统固相萃取柱(solid phase extraction, SPE)技术除非应用于常规大量样品分析, 否则

重现性较难控制, 而且样品处理时间较长. 固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)是近年来发展起来的一种无溶剂的高效的样品预处理技术, 集采样、萃取、浓缩、进样于一体, 是一种新型的环境友好的样品预处理技术.

海洋环境中的 PAHs 分布在不同的相中, 包括水相、颗粒物、胶体和沉积物中. 沉积物胶体或大分子往往会吸附或复合溶解在水中的 PAHs 从而影响了它们在环境中的转移、归宿^[2]和生物可利用性, 对于研究 PAHs 在各相中的分布, 尤其是在沉积物及其间隙水

收稿日期: 2005-10-15; 接受日期: 2006-01-07

* 国家高技术研究发展计划(863) (批准号: 2003AA635180)和青岛科技将才计划(批准号: 04-3-JJ-11)资助项目

** 联系人, E-mail: lgl-sky@163.com

SCIENCE IN CHINA Ser. B Chemistry

相中的分布,造成了困难.间隙水中溶解有机物(dissolved organic matter, DOM)含量往往大于表层海水,在间隙水中 PAHs 会紧密地同溶解有机物结合在一起从而提高它们的表现溶解度但是不能用于水和沉积物两相间的分配^[3],而在海洋环境中,只有“真实”溶解在水相中的“游离态”的 PAHs 才会影响生物作用^[4].因此游离态 PAHs 和结合在 DOM 上的 PAHs 的定量就显得特别重要.固相微萃取技术只能萃取出溶解在水环境中未被吸附或结合的部分^[5,6],因此对于沉积物间隙水中“游离态”PAHs 检测及研究 DOM 存在的影响有重要作用.海水中颗粒物对憎水性化合物的吸附和解吸动力学已有研究^[7,8],而有关 DOM 对憎水性较强的挥发性化合物的作用影响研究较少^[9].

本文建立了 SPME-GC-MS 联用测定环境海水水样及沉积物间隙水中痕量 PAHs 的方法.该方法简单、快速、灵敏,可用于海洋环境中尤其是沉积物间隙水中 PAHs 的测定.同时以含有 PAHs 和腐殖酸的标准溶液模拟海水中的 DOM 对 PAHs 的结合,初步研究了 DOM 对 PAHs 的结合动力学,同时考察了不同浓度的 DOM 对 PAHs 的分配影响,得出不同 DOM 浓度下 PAHs 正辛醇-水(K_{ow})和 DOM-水(K_{DOM})分配系数的关系.

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

16 种 PAH 标准:萘(naphthalene, 99.6%, Alfa), 二氢萘(acenaphthylene, Sup), 萘(acenaphthene, 97%, Alfa), 芴(flourene, Alfa), 菲(phenanthrene, Alfa), 蒽(anthracene, Alfa), 荧蒽(fluoranthene, 98.0+%, Alfa), 芘(pyrene, Alfa), 苯并蒽(benzo[a]anthracene, Alfa), 蒾(chrysene, 95+%, Alfa), 苯并[b]荧蒽(benzo[b]-fluoranthene, Alfa), 苯并[k]荧蒽(benzo[k]fluoranthene, Alfa), 苯并[a]芘(benzo[a]pyrene, Alfa), 二苯并[a, h]蒽(bibenz[a, h]anthracene, 97%, Aldrich), 苯并[g, h, i]芘(benzo[g, h, i]perylene, Alfa), 茚并[1, 2, 3-cd]芘(indeno[1, 2, 3-cd]pyrene, Accu)溶解在色谱纯丙酮中配成浓度为 84~200 mg/L 的标准储备液.腐植酸标准

(购自 Sigma, 分子量范围为 532~55556 DA, 本实验中用来模拟海水中 DOM 的标准, 腐植酸标准储备液浓度为 100 mg/L. 实验用水为超纯水.

SPME 装置及 100 μm 聚二甲基硅氧烷萃取纤维(PDMS)购自 SUPELCO; 磁力搅拌器(常州国华电器有限公司); 15 mL 顶空瓶; Agilent 气相色谱-质谱仪(Agilent 6890N GC-5973N MS); HP-5MS 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm (id) \times 0.25 μm).

2.2 GC-MS 条件

载气: 氦气, 流速为 1 mL/min, 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 传输线温度为 300 $^{\circ}\text{C}$. 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$. 升温程序为: 初温 70 $^{\circ}\text{C}$, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 120 $^{\circ}\text{C}$, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保留 7 min. 进样量 1 μL , 不分流进样, 扫描方式为 SIM 方式.

2.3 样品采集

所有盛装样品的玻璃容器均在采样前经重铬酸钾浸泡, 自来水、MilliQ 水及 HPLC 级丙酮荡洗, 封存. 表层海水和沉积物样品分别采样于 2005 年 3 月和 5 月. 3 个表层海水样品的采集地点分别位于胶州湾海泊河、田家窑和莱州湾东营养殖区. 水样装于已处理好的棕色玻璃瓶中, 0.7 μm 玻璃纤维滤膜过滤. 过滤后的水样置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存. 表层沉积物采自胶州湾 10 个站点. 抓泥器采集, 不锈钢小勺小心刮出表层约 1 cm 厚度的沉积物, 装于处理好的棕色玻璃瓶中, 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存. 返回实验室后, 沉积物以 3000 r/min 转速离心, 分离出沉积物间隙水.

2.4 实验过程

SPME 萃取: SPME 纤维在使用前先在 280 $^{\circ}\text{C}$ 的 GC-MS 进样口活化 2 h. 15 mL SPME 萃取瓶中加入 14 mL 水样, 放入磁力搅拌子, 用顶端带有孔和聚四氟乙烯隔垫的盖子密封, 调节并固定磁子转速为 1000 r/min. 将活化好的 SPME 萃取纤维穿过隔垫插入萃取瓶中, 使针管处于萃取瓶的中间位置, 推出针管内的纤维使其完全浸没于萃取溶液中, 并开始计时. 准确采样 1 h 后, 将纤维收回到针管内, 取出固

相微萃取装置进样. 进样时, 将 SPME 纤维直接插入气相色谱进样口热解吸 5 min 后收回纤维并取出萃取针头. GC-MS 进行定性和定量分析.

DOM 对 PAH 的缔合实验: SPME 萃取瓶中准确加入 14 mL 超纯水, 并加入 DOM 标准溶液使水样中 DOM 浓度分别为 0, 5, 10, 20, 50, 100 mg/L, PAH 与 DOM 的长期平衡缔合实验加入 DOM 标准溶液使水样中 DOM 浓度为 0, 5, 10, 30 mg/L, 同时加入 PAHs 标准, 最终浓度为 2~5 $\mu\text{g/L}$. 室温下放置于黑暗中.

3 结果与讨论

3.1 实验条件的优化

水环境中 PAHs 的 SPME 萃取影响因素很多, 包括 pH 值、温度、萃取时间等, 已有文章^[10-12]对这些条件的影响和优化做了研究. 本实验在文献报道的基础上, 采用萃取时间为 60 min, 温度为室温, pH 值为 8.2 左右(海水 pH 值), 同时实验了海水中盐度增加对 PAHs 的影响, 并优化了解析时间.

3.1.1 盐度的选择

海水的盐度为 30 左右. 实验了盐度的增加对萃取效率的影响. 水样中分别加入 NaCl, 使其盐度值达到 60, 120, 180, 同时测定了淡水中的萃取效率. 结果如图 1 所示, 与淡水相比, 萘、芴烯和芴、芴的吸附量都有随着盐度增加而增加的趋势, 盐度增大到一定值后(本实验所加 NaCl 浓度为 12%), 对四种 PAHs 的影响变化不大, 其余 PAHs 的萃取效率都有

随着盐度增大而减小的趋势. 分析物受盐度的影响与它的极性和在水中的溶解度有关^[13]. 根据疏溶剂作用理论, 溶质分子与纤维键合相表面的烷基之间的疏溶剂化作用是溶质分子与键合烷基之间的一种可逆缔合作用, 加入 NaCl 后, 溶剂的盐浓度增加, 溶质 PAHs 与萃取纤维表面的疏水相互作用强度增加, PAHs 更容易被吸附. 另一方面, 盐的加入可能会改变涂层表面静态液层的物理结构, 从而降低扩散速度, 降低吸附量和萃取效率. 比较淡水和盐度为 30 的海水, 盐度的增加对萃取效率有一定影响, 但是由于各种因素相互影响和竞争, 对于 16 种 PAHs, 所受影响不尽相同. 总体来看, 盐度的增加对提高 PAHs 萃取效率和吸附量没有起明显作用, 有些 PAHs 的吸附量反而降低. 因此, 实验选择不另外加盐.

3.1.2 解吸时间

在其他实验条件相同的情况下, 实验了 SPME 纤维解吸 5, 7 min 后纤维上的残留量. 实验所用的聚二甲基硅氧烷萃取纤维对 PAHs 的吸附能力较强, 很难解吸完全而没有残留. 实验证明, 当 SPME 纤维解吸 5 min 时, 纤维上 PAHs 的残留量为总量的 0.9%~9.0%. 解吸时间延长至 7 min 时, 纤维上 PAHs 的残留量为总量的 0%~6.7%, 残留量与解吸 5 min 相比并没有显著的变化. 解吸时间为 5 min 时, 虽然纤维上的 PAHs 不能完全被解吸, 但相对于总量来讲, 未解吸的 PAHs 误差很小, 而且用于做标准曲线的标准样品也是在相同条件下解吸, 因此定量结果可以校正. 若 SPME 的纤维解吸时间过长, 纤维表面的涂层容易流

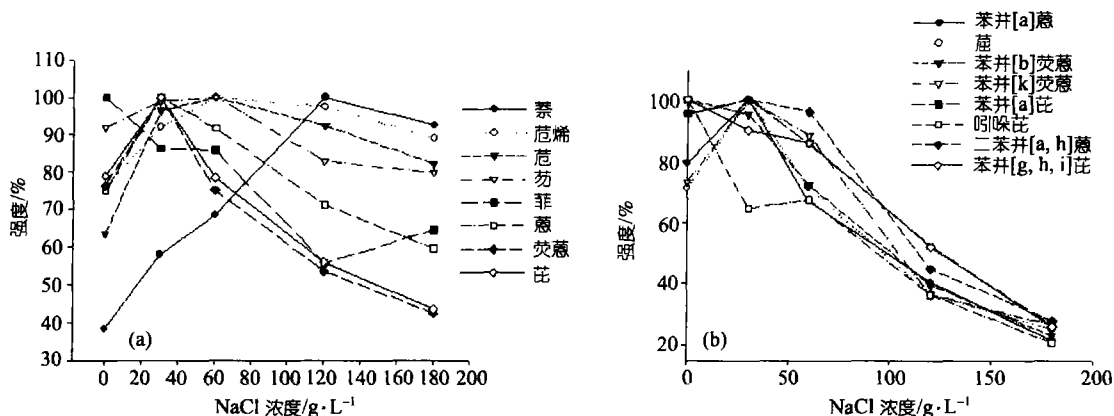


图 1 盐度对 PAHs 萃取效率的影响

失, 其使用寿命会被缩短. 综合考虑, 实验选用解吸时间为 5 min.

3.2 海水 DOM 的影响

SPME 检测到的是溶解在水中的“游离态”有机污染物, 海洋环境中溶解的 PAHs 容易与海水 DOM 相互作用形成 PAH-DOM 缔合物或复合物(PAH-DOM complex), 从而影响 PAHs 总量的检测(水环境中的 DOM 可能会吸附在 SPME 纤维上, 但是这个吸附过程很慢, 而且吸附量不大, 不会影响 SPME 对 PAHs 的吸附^[14]). 海洋水环境中的溶解有机碳浓度大约为 5~10 mg/L, 间隙水或较深的沉积物层可达到 40~60 mg/L^[3]. 我们研究了不同浓度 DOM(0~100 mg/L)对 PAHs 的短期缔合影响, 如图 2 所示. 在本文的实验条件下, 所研究的 DOM 与 PAHs 形成缔合作用的时间(PAH 加入和被萃取出相隔的时间)较短, 大约为 24 h.

由图 2(以不含 DOM 的超纯水中的萃取量为 100%进行归一)可以看出随着 DOM 浓度的升高, PAHs 的萃取效率下降, 尤其是 DOM 的浓度在 0~10 mg/L 之间时, 萃取效率下降速率较快. 当 DOM 浓度较高时, 短时间内 PAHs 被缔合的量没有继续增加. 这个结果与文献的报道是一致的^[3,14].

DOM 对 PAHs 的结合(缔合)作用在短时间内达到一个较高值后是一个缓慢的过程, 本实验也研究

了 DOM 对 PAHs 的长期缔合作用. 如图 3 所示.

SPME 纤维吸附的 PAHs 量很小, 不会打破水-DOM 分配平衡. 图 3 给出了水环境中“游离态”PAHs 随时间的强度变化. 由图 3 可以看出, PAHs 和海水中的 DOM 的缔合过程较缓慢, 需 6~8 天才能达到两相平衡. 这可能是因为 DOM 对 PAHs 的缔合开始阶段是一个物理过程, 不需要较高的能量, 因此是一个较快的过程^[9]. DOM 对 PAHs 的缔合现象与对金属的缔合现象相似^[15], 有两种方式. 一种是不稳定和较松动的结合, 这是一个较快的过程. 另一方式是 DOM 具体位点对金属离子强烈的化学络合, 这是一个比较慢的作用过程. 但是金属离子与 DOM 的两个结合阶段已经有明确的物理解释, 即是简单离子的静电反应和金属离子与腐植酸电解质之间的螯合作用. 对于有机污染物, 其机理比金属复杂得多, 其受到的影响包括憎水性有机化合物的结构, DOM 的来源, 芳香性等^[16,17], 整个复合作用过程包括物理和化学的过程, 确切的原理还需要进一步研究. 一般来讲, PAHs 和 DOM 的相互反应可描述为



其中, PAH_{free} , 实际溶解在水中的 PAHs; PAH_{DOM} , 吸附在 DOM 上的 PAHs. 因此, PAH 在 DOM 和水中的分配系数可以用下式计算:

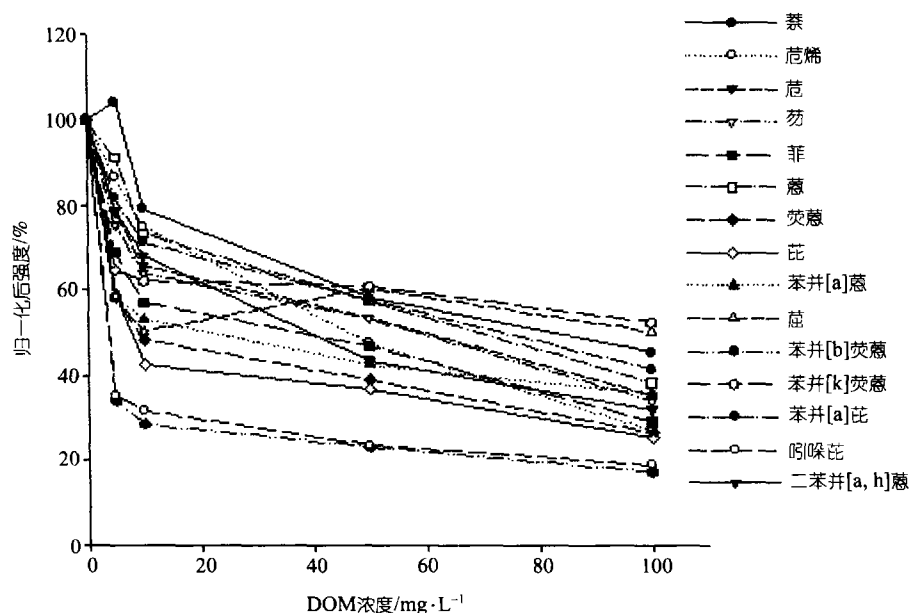


图 2 DOM 浓度对 PAHs 萃取效率的影响

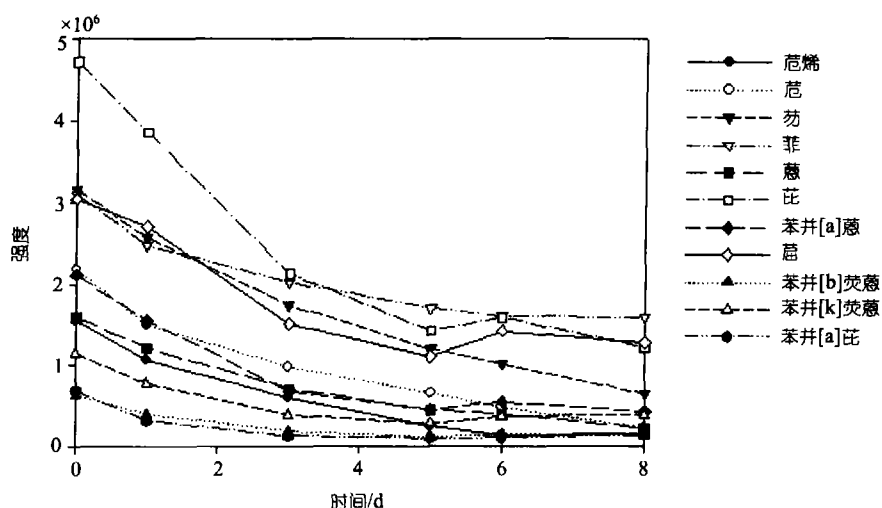


图3 PAHs 分配平衡曲线

$$K_{\text{DOM},i} = \frac{C_{\text{bound},i}}{C_{\text{free},i}} \times \frac{1}{C_{\text{DOM}}} = \frac{C_{\text{total},i} - C_{\text{free},i}}{C_{\text{free},i}} \times \frac{1}{C_{\text{DOM}}} \\ = \frac{C_{\text{blank},i} - C_{\text{free},i}}{C_{\text{free},i}} \times \frac{1}{C_{\text{DOM}}} \quad (1)$$

其中, $C_{\text{bound},i}$ 吸附在 DOM 上的 PAHs; $C_{\text{blank},i}$ ($C_{\text{blank},i}$), 未加入 DOM 的溶液中 PAH 含量; $C_{\text{free},i}$, 实际溶解在水中的 PAHs; C_{DOM} , 海水中 DOM 浓度。

根据文献 [18] 报道, DOM-水 (K_{DOM}) 和正辛醇-水分配系数 (K_{OW}) 之间存在相互关系:

$$\log K_{\text{DOM}} = a \log K_{\text{OW}} + b.$$

回归系数 a 和 b 是经验值, 没有具体的物理或化学意义. $K_{\text{DOM}}-K_{\text{OW}}$ 关系式意味着在所研究的吸着物和 DOM 的复合或吸附过程中, 非极性反应而不是极性作用力占主要地位. 因为 K_{OW} 反应了有机污染物的性质, 所以 $K_{\text{DOM}}-K_{\text{OW}}$ 关系式对研究 DOM 对憎水性有机污染物的缔合作用是一个有用的工具.

根据公式(1), 实验测定了平衡后 DOM 浓度为 5, 10, 30 mg/L 时, PAHs 浓度为 2~5 $\mu\text{g/L}$ 时的 13 种 PAHs 的分配系数, 并与文献进行了比较, 如表 1 所示. 从表 1 可以看出, PAHs 的 K_{DOM} 值与文献值有微小的差异, 但基本上还是很相近的. 微小差异的原因可能是由于实验所用的 DOM 的来源不同, 所用的检测 K_{DOM} 的方法也不一样. 从表 1 中还可以看出 DOM 浓度对于平衡后 PAHs 分配系数的影响: 随着 DOM 浓度的增加, PAHs 的分配系数呈略微下降的趋势. 当

DOM 浓度从 5 增加到 30 mg/L 时, 13 种 PAHs 分配系数的平均下降因子为 1.04 ($K_{\text{DOM}, \text{CDOM}=5\text{mg/L}} / K_{\text{DOM}, \text{CDOM}=30\text{mg/L}}$). 其他憎水性有机化合物比如多氯联苯 (PCB) 和有机氯农药 DDT 也得到了类似的结果 [19]. 为了解释这个现象, Landrum 等 [19] 认为由于 DOM 是大分子的聚合物, 当浓度升高时, 其结构形态发生变化而引起结合有机污染物分子能力的变化. 但是这个解释与最近报道的 DOM 的化学性质不符 [20]. 分配系数计算公式的简化模型是 DOM 分子与有机污染物分子以 1:1 的比例结合, 而实际海洋环境中的 DOM 是聚合物, 分子量较大, 分散的范围也比较宽 (如本实验中 DOM 分子量范围为 532~55556 Da, 约为 PAHs 分子的 1~100 倍). 因此, 我们的结果进一步验证了推测 [21], 即在实际情况下, 一个腐植酸分子可能会结合一个或几个污染有机物分子, 从而导致被结合的 PAHs 等有机污染物并没有随着 DOM 浓度的增加而线性的增加. 从以上结果可以看出, DOM 浓度的影响不是很大, 但仍然是存在的. 因此, 当考察 DOM 对 PAHs 的结合影响时, 检测分配系数所用的样品应该接近于实际环境样品.

根据 PAHs 的 K_{OW} 值我们计算出了不同 DOM 浓度下, K_{OW} 与 K_{DOM} 的相关系数方程: $C_{\text{DOM}}=5 \text{ mg/L}$ 时, $\log K_{\text{DOM}} = 0.7944 \log K_{\text{OW}} + 0.773$ ($R^2 = 0.91$); $C_{\text{DOM}}=10 \text{ mg/L}$ 时, $\log K_{\text{DOM}} = 0.7905 \log K_{\text{OW}} + 0.668$ ($R^2 = 0.97$); $C_{\text{DOM}}=30 \text{ mg/L}$ 时, $\log K_{\text{DOM}} = 0.714 \log K_{\text{OW}} +$

表1 不同浓度 DOM 存在下 PAHs 的 $\log K_{\text{DOM}}$ 值

化合物	$\log K_{\text{ow}}^{[22]}$	$\log K_{\text{DOM}}$			参考文献值
		$C_{\text{DOM}} = 5 \text{ mg/L}$	$C_{\text{DOM}} = 10 \text{ mg/L}$	$C_{\text{DOM}} = 30 \text{ mg/L}$	
萘	3.3	3.14	3.29	3.85	3.29 ^{a)}
萘烯	4	3.88	3.92	3.82	3.96 ^{b)}
萘	3.92	3.80	3.77	3.76	3.67 ^{a)}
芴	4.18	3.94	3.86	3.86	3.86 ^{a)}
菲	4.45	4.56	4.14	4.03	4.29 ^{a)}
蒽	4.46	4.74	4.21	4.13	4.42 ^{a)}
荧蒽	5.16	5.10	4.83	4.66	4.86 ^{a)}
芘	5.18	5.04	4.73	4.58	4.62 ^{b)}
苯并[a]蒽	5.91	5.22	5.14	5.10	5.15 ^{b)}
蒽	5.86	5.23	5.11	5.09	5.16 ^{b)}
苯并[b]荧蒽	5.8	5.31	5.41	5.46	5.70 ^{b)}
苯并[k]荧蒽	6	5.26	5.36	5.42	5.56 ^{b)}
苯并[a]芘	6.04	5.86	5.70	5.64	5.68 ^{b)}

a) 数据参考文献[23], b)数据参考文献[21]

1.0407($R^2 = 0.91$).

利用 $K_{\text{DOM}}-K_{\text{ow}}$ 关系式, 若已知有机污染物的正辛醇-水分配系数(K_{ow}), 即可求出一定 DOM 存在下的 DOM-水分配系数 (K_{DOM}). 可以看出, PAHs 的 K_{DOM} 值随着 K_{ow} 值的增大而增大, 即 PAHs 与 DOM 的结合强度与 PAHs 的憎水性有关, 憎水性越强, 化合物越易于结合在 DOM 上.

在实际海水样品分析中, 溶解在水中和吸附在 DOM 上的 PAHs 已经达到平衡, 利用 SPME 萃取, “游离态”PAHs 和总 PAHs 含量可以分别通过外标法和内标法校正算出^[5]. 根据公式(1)可以计算的 K_{DOM} 值并比较不同海洋环境下的 DOM 对 PAHs 的吸附性能.

3.3 方法的线性范围、检出限和精密度

在优化的实验条件下, 以峰面积对浓度作工作曲线, 以不含有 PAHs 的实际海水配制 160~320 ng/L 的 PAHs 标准溶液平行测定 5 次, 外标法定量. 方法的线性范围, 检出限(LOD), 回收率和精密度见表 2. 测定海水的 DOM 浓度小于 5 mg/L. 由回收率可以看出, 除非外, 其余 PAHs SPME 萃取受海水基体效应影响不大. 测得 PAHs 的相对标准偏差(RSD)值范围为 4%~23%.

4 实际水样分析

在优化的实验条件下, 测定了青岛和东营养殖区近岸海水中 PAHs 的含量、青岛胶州湾沉积物间隙

水中的 PAHs 含量, 并于厦门马銮湾养殖区 PAHs 含量进行比较. 其中海泊河附近海域位于胶州湾, 东营养殖区海域位于莱州湾. 实际海水样品(海泊河附近海域)的分析色谱图如图 4 所示. 分析结果列于表 3 和 4. 由表 3 可以看出, 青岛近岸海水总的 PAHs 含量分别为 472.2, 587.1, 674.8 ng/L, 远远高于马銮湾的 PAHs 含量. 3 个地方萘含量占的比例都很高, 分别占总量的 75.7%, 80.6%, 30.7%. 已测站中萘、芴与蒽等小分子环 PAH 为主要污染成分, 其含量占总量的绝大部分, 也远高于马銮湾相应 PAHs 的含量. 4 环以上 PAHs 只占很小一部分. 苯并[a]芘均未检出.

间隙水中的 PAHs 可以通过扩散、吸附、沉积等过程重新进入水体或沉积物, 因此间隙水中 PAHs 的定量对于估计它的迁移就很重要. 由表 4 可以看出, 胶州湾 10 个站位间隙水中总 PAHs 含量的范围为: 23.8~1004.0 ng/L. 10 个站位的总 PAHs 的平均含量为 305.7 ng/L. 与青岛附近 3 个站点 PAHs 含量比较稍低. 但是含有 PAHs 的种类要多于青岛附近的 3 个站点. 与马銮湾相比, PAHs 含量远远高于马銮湾. 除 HP-3, HP-4 站位, 其余站位均为 2~3 环 PAHs 占主要部分, 百分比为 67.3%~97.6%. 其中萘的含量 HP-05 站位最高. HP-7, HP-8, HP-10 站位菲的含量较高. 芴的含量为 HP-06 和 HP-09 站位含量最高. 蒽除了 HP-07, HP-08, HP-09 站位外, 其他站位均未找到. HP-03, HP-04 站位 4~6 环 PAHs 含量占主要部分. 苯并[a]芘

表 2 方法的线性范围、检出限和精密度

PAHs	保留时间/min	相关系数	检测限	RSD (n=5)/%	回收率/%
萘	8.96	0.9979	0.2	4	87.5
苊烯	14.32	0.9981	0.7	4	88.3
苊	14.83	0.9999	0.3	10	85.4
芴	16.26	0.9979	0.2	12	75.6
菲	18.7	0.9902	0.2	17	52.5
蒽	18.83	0.9993	0.4	11	89
荧蒽	21.63	0.9973	0.1	9	79.5
芘	22.15	0.9979	0.1	7	78.7
苯并[a]蒽	25.08	0.9946	0.1	21	89.2
蒾	25.16	0.9804	0.3	17	76.8
苯并[b]荧蒽	27.49	0.9895	0.8	8	81.3
苯并[k]荧蒽	27.55	0.9959	1.7	12	85.7
苯并[a]芘	28.16	0.9915	1.1	6	98.3
吖啶芘	30.91	0.9882	1.0	19	97.1
二苯并[a, h]蒽	31.01	0.9002	3.5	23	138.5
苯并[g, h, i]花	31.64	0.9583	1.4	11	107.4
平均值			0.76	11.9	88.2

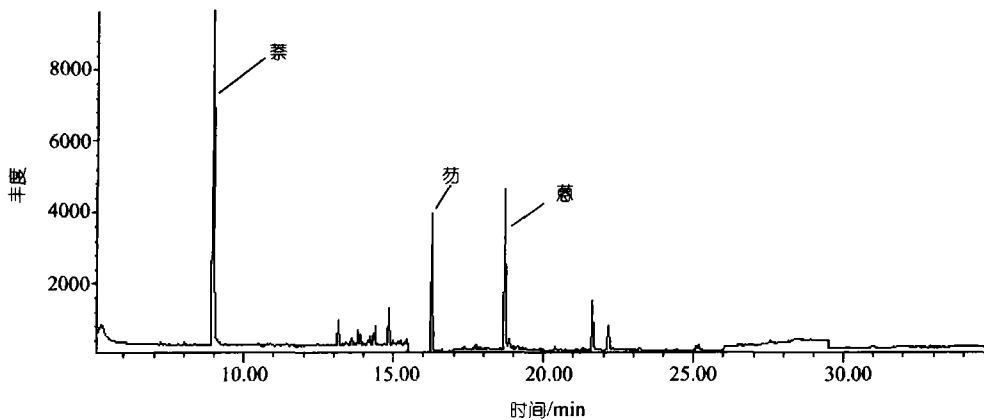


图 4 海泊河附近海域的样品分析色谱图

和苯并[a]蒽所有站位均未检测到。10 个站位里, HP-03 站位总 PAHs 含量最高, 为 1004.0 ng/L, 其次为 HP-10 站位, 为 815.7 ng/L

根据同分异构体的比值, 可以判断 PAHs 的来源。菲/蒽 <10, 荧蒽/芘 >1 指示 PAHs 的燃烧来源, 菲/蒽 >10, 荧蒽/芘 <1 指示 PAHs 的石油来源。由表 4 可以看出, 只有 HP-07, HP-08, HP-09 三个站位找到了蒽, 菲/蒽比值除了 HP-07 站位小于 10, 为 8.38, HP-09, HP-10 均大于 10, 为 10.50 和 18.46。所有站位荧蒽与芘比值均大于 1。这可能是由于胶州湾 PAHs 来源比较复杂, 并不是单一来源, 胶州湾附近有码头, 会有油污染, 同时周围的化工厂及燃料厂可能会是

PAHs 的燃烧来源。

而且, 沉积物间隙水中的 PAHs 污染可导致鱼类及贝类的富集, 进而影响食用者的身体健康。国际生物学组织或国家因此制定了评价水生生物暴露于水体的安全食用标准^[24], 胶州湾间隙水中各种 PAHs 的含量与此相比虽未超标(表 4), 但个别组分如蒽(HP-07, HP-08, HP-09 站位)已达到生态毒理评价标准, HP-03 站位苯并[g,h,i]花的含量达到 156.1 ng/L, 远高于爱尔兰制定最高允许浓度 20 ng/L。

5 结论

建立了 SPME-GC-MS 联用分析海洋水环境中 16

表3 青岛附近3个站点水样中PAHs含量及其与马銮湾的比较(ng/L)^{a)}

化合物	海泊河	田家窑	东营养殖区	马銮湾 ^[25]
萘	357.5	473.1	207.14	2
萘烯	ND	ND	437.26	4
萘	ND	ND	ND	ND
芴	97.2	35.4	ND	12.3
菲	ND	ND	ND	13.6
蒽	17.5	16.5	ND	ND
荧蒽	ND	62.1	ND	2.8
芘	ND	ND	ND	3
苯并[a]蒽	ND	ND	ND	ND
蒾	ND	ND	ND	17.9
苯并[b]荧蒽	ND	ND	30.41	1.1
苯并[k]荧蒽	ND	ND	ND	0.4
苯并[a]芘	ND	ND	ND	1
吖啶	ND	ND	ND	1.6
二苯并[a, h]蒽	ND	ND	ND	2.1
苯并[g, h, i]花	ND	ND	ND	1.7
总计	472.2	587.1	674.8	63.5
2~3环PAHs含量	472.2	525.0	644.4	31.9
2~3环PAHs百分含量/%	100	89.4	95.5	50.2
萘百分含量/%	75.7	80.6	30.7	31.5

a) ND: 未检出(检出限见表2)

表4 青岛胶州湾间隙水中PAHs含量(ng/L)^{a)}

化合物	站点										环境质量标准 /μg·L ⁻¹
	HP-01	HP-02	HP-03	HP-04	HP-05	HP-06	HP-07	HP-08	HP-09	HP-10	
萘	16.8	11.7	47.3	11.0	251.1	10.2	33.8	74.7	18.2	213.5	1.0~10 ^{b)}
萘烯	1.6	2.7	2.9	4.5	8.8	1.6	6.6	25.0	3.2	35.6	
萘	5.3	2.6	3.8	4.2	18.0	ND	22.1	26.4	9.1	67.1	
芴	14.0	5.9	10.3	21.3	25.0	19.0	78.3	25.7	29.2	94.5	
菲	6.0	ND	15.0	ND	18.4	ND	79.2	171.0	ND	353.8	2.0 ^{c)}
蒽	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9.4	16.3	ND	19.2	0.005~0.05 ^{b)}
荧蒽	8.0	ND	8.2	20.6	6.8	7.1	24.3	9.4	9.1	18.4	0.5 ^{c)}
芘	1.1	0.9	1.6	1.6	1.3	1.7	5.3	5.4	1.9	9.7	
苯并[a]蒽	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2 ^{c)}
蒾	1.6	ND	81.8	8.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
苯并[b]荧蒽	ND	ND	2.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1 ^{c)}
苯并[k]荧蒽	ND	ND	12.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1 ^{c)}
苯并[a]芘	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01~0.1 ^{b)}
吖啶	ND	ND	440.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
二苯并[a, h]蒽	10.5	ND	220.8	14.8	ND	ND	6.0	2.9	1.3	4.0	
苯并[g, h, i]花	ND	ND	156.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02 ^{c)}
总计	65.0	23.8	1004.0	86.1	329.4	39.6	264.9	356.7	72.0	815.7	
2~3环百分比/%	67.3	96.1	7.9	47.5	97.6	77.7	86.6	95.0	83.0	96.1	
菲/蒽	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8.38	10.50	ND	18.46	
荧蒽/芘	7.4	ND	5.00	12.80	5.31	4.15	4.57	1.74	4.93	1.90	

a) ND: 未检出; b) 奥斯罗和巴黎委员会生态毒理评价标准; c) 爱尔兰最大允许浓度

种痕量 PAHs 的分析方法,优化了 SPME 的解析时间。研究了海水中盐度和 DOM 对 SPME 萃取方法的影响。检测实际海水或沉积物间隙水样品时,“游离态”(freely dissolved)和结合在 DOM 上的 PAH 已达到了平衡,萃取出的为游离态 PAHs。该方法将采样、萃取、进样、分析融为一体,快速、灵敏,适合于海洋环境中痕量 PAHs 的快速分析,可以满足痕量分析的要求。SPME 技术对于研究海水中憎水性化合物的迁移、归宿和生物可利用性有重要的意义。

参 考 文 献

- 1 高冠法, 候一壮, 王 忠. 水中多环芳烃痕量富集技术进展. 山东环境, 1999, 3: 30—31
- 2 Li N, Lee H K. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water: negative effect of humic acid. *J Chromatogr A*, 2001, 921: 255—263
- 3 King A J, Readman J W, Zhou J L. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Anal Chim Acta*, 2004, 523: 259—267
- 4 Ditoro D M, Zarba C S, Hansen D J, Berry W J, Swartz R C, Cowan C E, Pavlou S P, Allen H E, Thomas N A, Paquin N A. Technical basis for establishing sediment quality criteria for non-ionic organic chemicals by using equilibrium partitioning. *Environ Toxicol Chem*, 1991, 10: 1541—1583
- 5 Porschmann J, Kopinke F-D, Pawliszyn J. Solid-phase microextraction for determining the binding state of organic pollutants in contaminated water rich in humic organic matter. *J Chromatogr A*, 1998, 816: 159—167
- 6 陶敬奇, 王超英, 李碧芳, 李攻科. 固相微萃取-高效液相色谱联用分析环境水样中的痕量多环芳烃. 色谱, 2003, 21 (6): 599—602
- 7 Ball W P, Roberts P V. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium. *Environ Sci Technol*, 1991, 25: 1223—1236
- 8 Grathwohl P, Reinhard M. Desorption of trichloroethylene in aquifer material: Rate limitation at the grain scale. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 2360—2366
- 9 Poerschmann J, Zhang Z, Kopinke F-D, Pawliszyn J. Solid phase microextraction for determining the distribution of chemicals in aqueous matrices. *Anal Chem*, 1997, 69: 597—600
- 10 Doong R A, Chang S M, Sun Y C. Solid-phase microextraction for determining the distribution of sixteen US Environmental Protection Agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *J Chromatogr A*, 2000, 879: 177—188
- 11 Popp P, Bauer C, Moder M, Paschke A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in waste water by off-line coupling of solid-phase microextraction with column liquid chromatography. *J Chromatogr A*, 2000, 897: 153—159
- 12 Negro M R, Alpendurada M F. Solvent-free method for the determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in waste water by solid-phase microextraction-high-performance liquid chromatography with photodiode-array detection. *J Chromatogr A*, 1998, 823: 211—218
- 13 Jinno K, Muramatsu T, Saito Y, Kiso Y, Magdic S, Pawliszyn J. Analysis of pesticides in environmental water samples by solid phase microextraction/high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr A*, 1996, 754: 137—144
- 14 Ramos E U, Meijer S N, Vaes W H J, Verhaar H J M, Hermens J L M. Using solid phase microextraction (SPME) to determine partition coefficients to humic acids and bioavailable concentrations of hydrophobic chemicals. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 3430—3435
- 15 Morehead N R, Eadie B J, Lake B, Landrum P F, Berner D. The sorption of PAH onto dissolved organic matter in Lake Michigan waters. *Chemosphere*, 1986, 4: 403—412
- 16 Gauthier T D, Seltz W R, Grant C L. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene Koc values. *Environ Sci Technol*, 1987, 21(3): 243—248
- 17 Schlautman M A, Morgan J J. Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 961—969
- 18 Kopinke F-D, Porschmann J, Stottmeister U. Sorption of organic pollutants on anthropogenic humic matter. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 941—950
- 19 Landrum P F, Nihart S R, Eadie B J, Gardner W S. Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon in natural waters. *Environ Sci Technol*, 1984, 18: 187—192
- 20 Myneni S C B, Brown J T, Martinez G A, Meyer-Ilse W. Imaging of humic substance macromolecular structures in water and soils. *Science*, 1999, 286: 1335—1337
- 21 Li N, Lee H K. Tandem-cartridge solid-phase extraction followed by GC/MS analysis for measuring partition coefficients of association of polycyclic aromatic hydrocarbons to humic acid. *Anal Chem*, 2000, 72: 5272—5279
- 22 Mackay D, Shiu W Y, Ma K C. *Illustrated Handbook of Physical Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemical*. Vol. II. Chelsea: Lewis Publisher, 1992
- 23 Georgi A, Kopinke F-D. Validation of a modified flory-huggins concept for description of hydrophobic organic compound sorption on dissolved humic substances. *Environ Toxicol Chem*, 2002, 21(9): 1766—1774
- 24 Law R J, Dawes V J, Woodhead R J. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in seawater around England Wales. *Mar Pollut Bull*, 1993, 34(5): 306—322
- 25 田 蕴, 郑天凌, 王新红. 厦门马銮湾养殖海区多环芳烃的污染特征. *海洋环境科学*, 2003, 22(1): 29—33