

加速溶剂萃取 气相色谱-质谱测定海洋沉积物中的痕量多环芳烃

李庆玲¹, 徐晓琴², 黎先春¹, 王小如^{1,2}

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

摘要: 建立了用加速溶剂萃取技术提取含硫沉积物中痕量多环芳烃的可靠方法, 优化了不同萃取剂, 不同提取程序等萃取条件, 研究了沉积物中的硫化物对色谱分离的影响。15种多环芳烃的检出限为 0.09~1.34 ng/g, 相对标准偏差(RSD, $n=6$)为 12.5%~23.9%, 15种多环芳烃的低浓度加标回收率在 74%~138%之间。高浓度加标回收率除吡啶为 62%外, 其余都在 80%~122%之间。基本上达到了痕量分析的要求。用该方法分析山东半岛近岸海域沉积物中多环芳烃的含量, 测得 15种 PAHs 的总量为 273~579 ng/g, 与其它地区沉积物中多环芳烃含量相比, 属轻-中度污染。

关键词: 加速溶剂萃取; 沉积物; 多环芳烃

中图分类号: O657.63 O625.15 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2006)05-0033-05

The Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments with ASE GC-MS

LI Qing ling¹, XU Xiao qin², LEE Sen chun¹, WANG Xiao ru^{1,2}

(1. Material Transport & Transformation in Environmental & Life Processes Lab, the First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao 266061, China; 2. Department of Chemistry and Key Laboratory of Analytical Science of the Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: An accelerated solvent extraction method for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments was developed. The extraction conditions such as extraction solvent and program were optimized. The effects of sulfide on chromatographic separation were studied. The detection limits for the fifteen PAHs were 0.09–1.34 ng/g, and the relative standard deviations (RSDs) ranged from 12.5% to 23.9%. The recoveries of high level concentration ranged from 62% to 122% and those of low level concentration ranged from 74%–138%. The contents of PAHs in sediment samples collected in the coastal regions off the Shandong peninsula, China were analyzed by this method. The PAHs in these samples ranged from 273 ng/g to 579 ng/g. Overall, the PAHs levels were comparable to those reported in the literature for sediment samples collected from similar environments around the world.

Key words: Accelerated solvent extraction; Sediment; Polycyclic aromatic hydrocarbons

沉积物是多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 在环境中迁移归趋的一个重要的汇^[1]。沉积物中多环芳烃的提取方法主要有索氏提取、超声波提取、微波萃取、加速溶剂提取及超临界流体萃取等。其中加速溶剂提取 (accelerated solvent extraction, ASE) 由于提取速度快, 溶剂消耗量少, 操作步骤简化以及分析过程带来的损失少, 在近来的研究中应用广泛^[2]。加速溶剂提取技术虽然在生物环境与食品分析中已广泛应用, 但应用于海洋沉积物分析的可靠性仍有待确定。本实验以 PAHs 为指标, 研究了其在海洋沉积物中的提取效率。海洋沉积物中含大量的硫化物, 一般在预分离时以铜粉装柱, 本工作以加速溶剂萃取技术进行海洋沉积物中痕量多环芳烃的分析, 并在萃取样品中直接加入铜粉脱硫, 有效地改善了色谱峰的分离。应用该方法, 测量并比较了山东半岛近岸海域沉积物中的多环芳烃的含量及分布。同时该实验还可用于生物体和土壤中多环芳烃的测定。

收稿日期: 2005-09-29 修回日期: 2005-11-29

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 基金项目 (2003AA635180); 青岛科技将才计划基金项目 (04-3-JJ-11)

作者简介: 李庆玲 (1982-), 女, 山东菏泽人, 硕士研究生; 王小如, 联系人, Tel: 0532-88963253 E-mail: m_tzelp@fio.org.cn

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

加速溶剂萃取装置 (DDNEX ASE100), Agilent 6890 GC-MS HP-5MS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

无水硫酸钠: 600 °C 马弗炉中烘烤 4 h 冷却后置于干燥器中。铜粉: 优级纯。色谱层析用硅胶: 160 °C 过夜活化。用前加 3% 水去活。二氯甲烷, 正己烷, 丙酮均为色谱纯。PAH 标样 (购自 Alfa) 溶解在丙酮中配成质量浓度为 100 mg/L 的标准储备液。

标准替代物 (surrogate standard): 茈 - d₁₀ (acenaphthene - d₁₀), 茈 - d₁₂ (perylene - d₁₂), 萘 - d₈ (naphthalene - d₈) 购自 Alfa 作为内标监控方法回收率。

1.2 样品采集与处理

沉积物分别于 2004 年 10 月取自龙口市某电镀厂 (DJ 经度: 120°54', 纬度: 37°40'), 东营养殖区 (DYC 经度: 119°06', 纬度: 37°53'), 挑河河口 (HAC 经度: 118°32', 纬度: 38°05'), 刁口码头 (HMC) 4 个站位近岸海域, 站点位于渤海莱州湾。表层沉积物用抓斗采泥器采集。沉积物样品立即在 -20 °C 下冷冻, 分析前经冷冻干燥 24 h 成粉末状, 研磨后过筛孔直径为 0.154 mm 的筛子。

1.3 色谱条件

70 °C 初温, 以 20 °C/min 升至 150 °C, 再以 7 °C/min 升至 300 °C, 保留 7 min 不分流进样, 进样口温度为 250 °C, 传输线温度为 280 °C, 载气为氦气, 电子轰击离子源模式, 进样量为 1 μL。检测方式为 SM 方式, 15 种多环芳烃的色谱图见图 1。

1.4 实验方法

样品 ASE 预处理: 称取过筛后的沉积物样 5.0 g 加入到 34 mL 的萃取池中, 并加入 0.5 g Cu 粉除硫和标准替代物。所用溶剂为二氯甲烷, 温度 100 °C, 压力为 11 724 kPa 预热 5 min 静态萃取 7 min 用溶剂快速冲洗样品一次或多次, 冲洗液体积为样品池体积的 60%~80%, 氮气吹扫收集全部提取液, 加上系统清洗液, 总计每个样品用溶剂 96 mL, 耗时 25 min 提取液于旋转蒸发器上蒸发浓缩至尽干, 换成正己烷溶剂。

样品净化: 硅胶柱净化, 色谱层析用硅胶 160 °C 过夜活化, 活化后的硅胶加入 3% 的超纯水去活。干法装柱。玻璃棉净化后填在柱底端, 再依次加入 6 g 硅胶, 1 g 无水硫酸钠。浓缩后的提取液上柱, 然后用 25 mL 二氯甲烷洗脱。洗脱液氮气吹至 500 μL, 进气相色谱-质谱仪检测。

2 结果与讨论

2.1 标准替代物的回收率

所有实际海水沉积物样品在前处理开始时都加入了标准替代物, 分析结果表明经过复杂的前处理后, 3 种标准替代物的平均回收率为: 萘 - d₈ (58 ± 6)%; 茈 - d₁₀ (75 ± 8)%; 茈 - d₁₂ (126 ± 19)%。所得数据在环境痕量分析可接受范围内。

2.2 萃取条件的比较

本实验在戴安公司给出的参照方法的基础上, 对萃取条件做了改进, 使回收率有所提高。

2.2.1 不同溶剂的比较 在众多的 PAH 分析方法中^[3-4], 较普遍应用的萃取溶剂是使用一定配比的混合溶剂来萃取多环芳烃, 本实验比较了用二氯甲烷单一溶剂和二氯甲烷-正己烷 (体积比 2:1) 的配比萃取 15 种多环芳烃, 比较结果可以看出, 使用二氯甲烷-正己烷 (体积比 2:1) 混合溶剂的萃取回收率为二氯甲烷萃取回收率的 60%~91%, 混合溶剂的萃取回收率平均值低于二氯甲

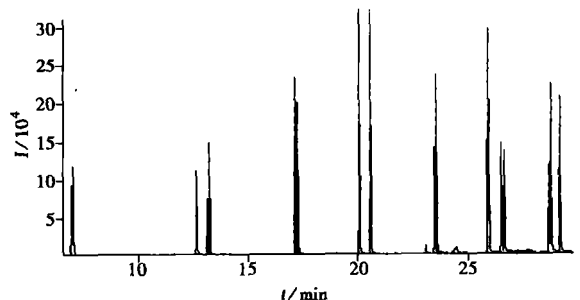


图 1 15 种多环芳烃的 GC-MS 分离色谱图
Fig 1 Chromatogram of 15 PAHs with GC-MS SM

烷平均值约 20%~25%。实验证明, 沉积物中多环芳烃用二氯甲烷单一溶剂萃取的效率较高, 而且操作简单方便, 是一个较理想的萃取溶剂。

2.2.2 不同冲洗体积和静态萃取时间, 循环次数的比较 在同一萃取条件(温度 100 °C, 压力为 11 724 kPa, 预热 5 min, 萃取时间为 7 min)下, 用标准替代物代替 PAH 标样加入空白沉积物样品中, 比较了 3 种标准替代物在 4 种不同萃取次数及冲洗体积下的回收率, 结果如表 1 所示, 比较结果表明, 萃取 3 次, 萃取完后冲洗萃取池的溶剂体积为萃取池体积(34 mL)的 70% 是最佳条件。

表 1 不同萃取条件的比较

Table 1 Comparison of the recoveries of surrogates using different extraction procedures

	Extract time / flush volume	60% (萃取次数=1, 冲洗体积为 60%)	Recovery R / %		
			Naphthalene-d ₈	Acenaphthene-d ₁₀	Perylene-d ₁₂
Extract time 3	flush volume 60%	60% (萃取次数=3, 冲洗体积为 60%)	46	57	42
Extract time 3	flush volume 70%	70% (萃取次数=3, 冲洗体积为 70%)	18	61	54
Extract time 3	flush volume 80%	80% (萃取次数=3, 冲洗体积为 80%)	55	86	94
Extract time 3	flush volume 80%	80% (萃取次数=3, 冲洗体积为 80%)	48	39	29

2.3 沉积物中硫的影响

沉积物中含有大量元素硫(S₈)及硫化物, 会严重干扰多环芳烃的分析。由于硫化物与多环芳烃的柱保留性和溶解特性相似, 进行残留分析时常常成为多环芳烃的共提物, 用柱层析方法很难去除。高含量硫会造成一段时间内峰的拖尾和基线的突起(如图 2), 并干扰分析物的测定(图 2 可以看出, 20 min 时有硫化物的峰, 而荧蒹的保留时间为 20.12 min, 干扰分析物的测定)。本实验在萃取池中加入 0.5 g 高纯铜粉, 有效的去除硫所产生的干扰。不需要进一步在层析柱上加铜粉脱硫。方法简单实用, 脱硫后, 色谱峰得到改善。

2.4 相关系数、回收率与精密度

取 15 种多环芳烃标准贮备液, 稀释成系列浓度的多环芳烃标液, 以 GC-MS/MS 模式进行测定。各组分的保留时间与出峰顺序由相应的质谱图及单标工作液对照分析确定。以峰面积计算, 得到各多环芳烃组分的回归方程(Y 为峰面积, X 为质量浓度 mg/L)和相关系数。对样品分 2 个水平(100 μg/L, 1 000 μg/L)添加混合标准溶液(添加 1 mL 混合标准溶液至 5 g 沉积物样品中), 按上述优化好条件提取、净化、测定并计算了 6 个回收率。表 2 给出了 15 种多环芳烃的检出限(根据 3 倍信噪比计算确定)、加标回收率, 并给出由加标回收计算得到的精密度。由回收率数据可看出, 15 种多环芳烃的低浓度加标回收在 74%~138% 之间。高浓度加标回收率除吡咯喹啉为 62% 外, 其余都在 80%~122% 之间。低浓度加标的回收率普遍高于高浓度加标回收, 这可能是因为低浓度多环芳烃的色谱峰峰面积过小时积分产生的误差。加标回收的相对标准偏差在 12.5%~23.9% 之间, 在痕量分析的可接受范围内。

表 2 方法的回收率、检出限、相关系数和精密度

Table 2 The recoveries, detection limits, correlation coefficient and precision of the method

PAHs	Correlation coefficient r	Recovery R / % ($n=3$)		Average recovery R / %	LOD w (ng·g ⁻¹)	RSD s_r / %
		High level	Low level			
Naphthalene(萘)	0.999 8	98	101	99	0.31	16.2
Acenaphthylene(芴烯)	0.997 6	82	97	89	0.26	20.7
Acenaphthene(芴)	0.999 5	102	116	109	0.44	16.9
Phenanthrene(菲)	0.996 2	81	88	85	0.10	15.6
Anthracene(蒽)	0.997 3	97	123	110	0.14	20.2
Fluoranthene(荧蒹)	0.997 2	106	117	111	0.10	12.5
Pyrene(芘)	0.998 1	122	138	130	0.17	13.6
Benz[a]anthracene(苯并(a)蒽)	0.989 0	102	114	108	0.15	17.3
Chrysene(䓐)	0.998 0	82	91	87	0.36	12.7
Benz[b]fluoranthene(苯并(b)荧蒹)	0.994 3	80	91	86	0.09	17.1
Benz[k]fluoranthene(苯并(k)荧蒹)	0.999 0	122	129	125	0.35	15.2
Benz[a]pyrene(苯并(a)芘)	0.992 6	94	106	100	0.45	17.2
Indeno[1,2,3-cd]pyrene(吡咯喹啉)	0.993 2	62	74	68	0.90	23.9
Dibenz[a,h]anthracene(二苯并(a,h)蒽)	0.997 7	109	118	114	1.34	14.6
Benz[ghi]perylene(苯并(ghi)芘)	0.998 1	102	114	108	0.93	14.0

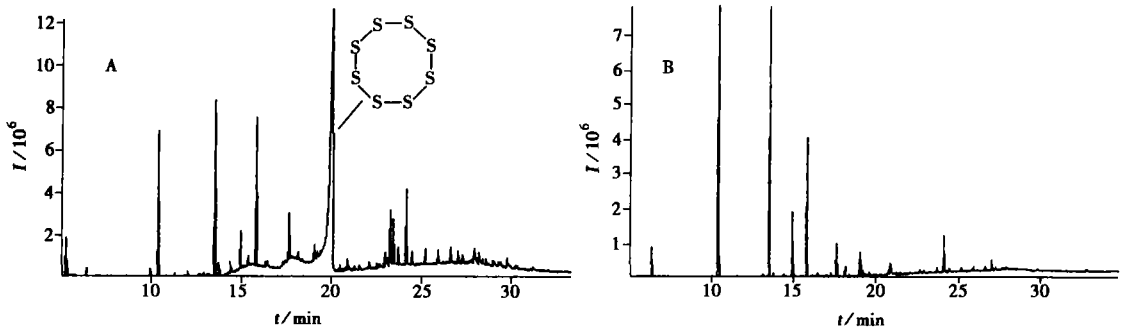


图 2 除硫前 (A)及除硫后 (B)的总离子流色谱图

Fig 2 Total ion current chromatogram (A) without desulfurization and (B) with desulfurization

2.5 海水沉积物样品的测定

加速溶剂萃取与气相色谱相结合, 测定了东营养殖区、电镀厂、挑河、刁口码头 4 个站位沉积物中多环芳烃含量 (图 3)。并用马銮湾、珠江三角洲的相同种类 15 种多环芳烃含量进行了比较, 并且对比了白令海的 16 种多环芳烃总量。由表 3 可以看出 (DYC 东营养殖区沉积物, DJC 电镀厂近岸海域沉积物, HAC 挑河近岸海域沉积物, HMC 刁口码头近岸海域沉积物), 青岛附近 4 个地区沉积物中多环芳烃的含量在 273 ~ 579 ng/g 之间, 略

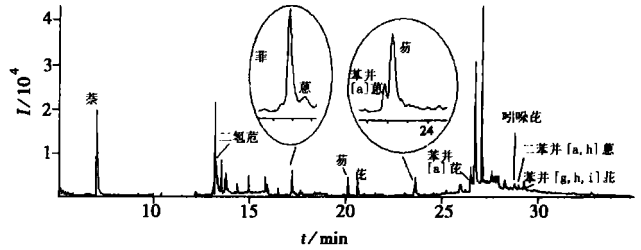


图 3 沉积物中多环芳烃 GC-MS/MS 检测色谱图 (挑河口附近海域)

Fig 3 Chromatogram for a typical marine sediment collected near Tiao River

大于湄洲湾的 PAH 含量。与污染比较严重的珠江三角洲相比, 4 个地区的多环芳烃污染较轻, 但是远远大于人为污染较少的白令海 PAH 含量 (表 4)。根据 Long 等人 (1995) 的研究, 环境中 PAHs 的浓度若低于生物的低效应范围值 (effects range-low, ERL) 4 022 ng/g 对生物的毒副作用不明显; PAHs 的浓度若高于生物的中效应范围值 (effects range-medium,ERM) 44 792 ng/g^[5], 对生物会产生毒副作用。对青岛附近 4 个地区沉积物中多环芳烃的含量调查表明, 其 PAHs 含量并没有达到对生物造成不利影响的浓度。同时 4 个地区 PAHs 的含量低于美国国家环保局在 1993 年制定的关于荧蒽 (3 000 ng/g)、芘 (2 400 ng/g) 和菲 (2 400 ng/g) 在沉积物中的质量标准^[6]。

表 3 不同地点沉积物中多环芳烃的含量 (ng/g n=3)

Table 3 Levels of PAHs in sediments collected from different locations (ng/g n=3)

PAHs	Retention time	DYC	HMC	DJC	HAC
	t/min				
Naphthalene(萘)	7.10	22.3±5.4	57.6±7.8	82.7±10.0	70.9±10.1
Acenaphthylene(芘)	12.71	ND	ND	21.1±4.3	ND
Acenaphthen(菲)	13.29	28.6±4.9	84.5±15.2	88.4±10.7	102.0±17.2
Phenanthrene(菲)	17.20	44.3±10.2	18.5±5.2	76.6±14.4	32.8±9.2
Anthracene(蒽)	17.31	25.2±5.0	ND	23.0±6.1	15.4±4.2
Fluoranthene(荧蒽)	20.12	30.0±5.5	14.5±3.7	32.2±6.0	21.5±4.9
Pyrene(芘)	20.62	39.7±6.8	18.0±4.4	40.4±7.1	27.3±5.4
Benz[a]Anthracene(苯并(a)蒽)	23.52	36.3±6.5	18.3±5.0	29.5±4.6	21.1±5.0
Chrysene()	23.62	29.1±5.0	11.5±3.6	68.5±17.9	25.3±6.8
Benz[b]fluoranthene(苯并(b)荧蒽)	25.93	41.6±11.2	19.7±6.8	ND	29.7±7.5
Benz[k]fluoranthene(苯并(k)荧蒽)	25.98	ND	ND	37.6±12.5	ND
Benz[a]pyrene(苯并(a)芘)	26.56	35.0±7.4	20.0±6.0	33.2±7.8	18.1±5.7
Indeno[1,2,3-cd]pyrene(喹啉芘)	28.70	ND	ND	ND	22.2±4.8
Dibenz[a,h]anthracene(二苯并(a,h)蒽)	28.79	ND	ND	24.7±5.5	18.7±5.5
Benz[ghi]perylene(苯并(g,h,i)芘)	29.20	21.0±5.8	9.8±3.3	21.0±6.7	15.3±4.3

表 4 不同地点多环芳烃含量的比较 (ng/g)

Table 4 Comparison of PAHs concentrations in sediments from different locations (ng/g)

	Concentration of PAH in different sites				Concentrations of PAH reported in different districts		
	DYC	HMC	HAC	DJC	Meizhou bay (湄洲湾) ^[7]	Zhujiang delta (珠江三角洲) ^[8]	Bailing sea (白令海) ^[9]
Total PAHs	353	273	420	579	193~294	381~2171	61±34

3 结 论

加速溶剂萃取省时, 省力, 又节省溶剂, 用以萃取沉积物中的多环芳烃可以满足痕量分析的要求, 可用于环境沉积物的分析。本方法亦可用于土壤中多环芳烃的测定, 萃取时不加高纯铜粉亦可用于生物组织中 PAH 的测定。所测站点与文献报道与环保法规质量标准比较显示 PAHs 污染属于轻-中度范围, 但具体环境效应仍有待大量环境监测数据的收集及毒性研究。

参考文献:

- [1] KING A J, READMAN JW, ZHOU JL. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment porewater as investigated by solid phase microextraction [J]. *Analytica Chimica Acta* 2004 523: 259-267.
- [2] 施治, 潘波, 范巍, 等. 含硫沉积物中有机氯农药的样品提取、净化与测定 [J]. *农业环境科学学报*, 2003 22(6): 689-692.
- [3] 崔艳红, 朱雪梅, 郭丽青, 等. 天津污灌区土壤中多环芳烃的提取、净化和测定 [J]. *环境化学*, 2002 21(4): 392-396.
- [4] 崔艳红, 巨天珍, 曹军, 等. 加速溶剂提取法测定蔬菜中的多环芳烃和有机氯化物 [J]. *农业环境科学学报*, 2003 22(3): 364-367.
- [5] 田蕴, 郑天凌, 王新红. 厦门西港表层沉积物中多环芳烃 (PAHs) 的含量、分布及来源 [J]. *海洋与湖沼*, 2004 35(1): 15-20.
- [6] TAM N F Y, KE L, WANG X H. Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps [J]. *Environmental Pollution* 2001 114: 255-263.
- [7] 林建清, 王新红, 洪华生, 等. 湄洲湾表层沉积物中多环芳烃的含量分布及来源分析 [J]. *厦门大学学报: 自然科学版*, 2003 42(5): 633-638.
- [8] 麦碧娴, 林峰, 张干, 等. 珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究 [J]. *环境科学学报*, 2000 20(2): 192-197.
- [9] SAVINOV V M, SAVINOVA T N, CARROLL J et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the White Sea, Russia [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2000 40(10): 807-818.

(上接第 32 页)

的丙酮和正己烷洗脱。实验发现, 洗脱溶剂的种类和水样的 pH 值均对有机氯农药的回收率有较大的影响。炭石灰与 C₁₈商品柱相比, 具有较好的吸附性能。

参考文献:

- [1] BRIAN W W, ENRIQUE F S, GERMAN E M B et al. Relative concentrations of organochlorines in adipose tissue and serum among reproductive age women [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 2005 2(19): 203-213.
- [2] 刘丰茂, 钱传范, 江树人. 水中 12 种农药的固相萃取及 GC-MS 测定方法研究 [J]. *农药学报*, 2000 2(2): 89-94.
- [3] 于彦彬, 万述伟, 谭培功, 等. PSA 分散固相萃取液相色谱荧光法测定蔬菜和水果中的灭定威 [J]. *分析测试学报*, 2005 24(5): 75-77.
- [4] ČONKA K, DROBNÁ B, KOČAN A, et al. Simple solid phase extraction method for determination of polychlorinated biphenyls and selected organochlorine pesticides in human serum [J]. *J Chromatogr A* 2005 1084(1-2): 33-38.
- [5] 熊飞, 陈玲, 马娜. 水中几种有机污染物的 SPE-HPLC 联用测定技术 [J]. *环境科学与技术*, 2002 25(5): 17-19.
- [6] 张玲金, 谢文明. 多壁纳米碳管固相萃取测定水中的有机氯农药 [J]. *分析测试学报*, 2004 23(5) 增刊: 258-261.