

Research Advances on Methods for Simultaneous Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Soil and Sediment

Chaoqun Li, Liping Liu, Jinhua Zhao, Yingjun Ren, Jingsi Jiang, Zhiyong Xiao

Hunan Province Geological Testing Institute, Changsha Hunan
Email: lichaoqun65@163.com

Received: Nov. 15th, 2019; accepted: Nov. 29th, 2019; published: Dec. 6th, 2019

Abstract

The methods reported in the literature were summarized for the simultaneous extraction, synchronous cleanup and continuous analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in soil and sediment samples. The technical characteristics of each step during sample pretreatment process and instrumental analysis process were reviewed in detail. Compared with the use of different group-specific analytical methods for different target compounds in soil and sediment, the continuous analytical method was a viable approach for the simultaneous determination of different classes of persistent organic pollutants employing less analytical efforts. The simultaneous extraction and no separation of the analytes were performed before the GC analysis in order to save time and materials. The method recoveries yielded good results. No serious interferences were encountered and good selectivity was achieved. The protocol should be applicable for reliable analysis of a high number of samples in a short period while requiring a small amount of sample. Combined with the actual situation, some prospects for the future developments of simultaneous determination techniques for these pollutants were put forward.

Keywords

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Biphenyls, Soil and Sediment, Simultaneous Determination Method, Pretreatment

土壤和沉积物中多环芳烃和多氯联苯同时检测方法的研究进展

李超群, 刘立平, 赵锦华, 任颖俊, 蒋敬思, 肖智勇

文章引用: 李超群, 刘立平, 赵锦华, 任颖俊, 蒋敬思, 肖智勇. 土壤和沉积物中多环芳烃和多氯联苯同时检测方法的研究进展[J]. 农业科学, 2019, 9(12): 1120-1128. DOI: 10.12677/hjas.2019.912159

湖南省地质测试研究院, 湖南 长沙
Email: lichaoqun65@163.com

收稿日期: 2019年11月15日; 录用日期: 2019年11月29日; 发布日期: 2019年12月6日

摘要

对文献中报道的土壤和沉积物中多环芳烃、多氯联苯同时提取技术、同时净化技术和同时测定技术分别进行了总结, 详尽评述了前处理过程和仪器分析过程中各步骤的技术特点。与土壤和沉积物中目标物各自单独分析比较, 采用连续分析方法可较易实现同时检测多种不同类别的有机污染物, 目标物能同时萃取且上机分析前不用分离, 能节省时间和材料, 回收率高, 干扰少, 选择性好, 该方案能适用于短时间内对大量样品进行可靠分析, 且所需样品量少, 并结合实际提出了今后的发展前景。

关键词

多环芳烃, 多氯联苯, 土壤和沉积物, 同时测定方法, 前处理

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

土壤和沉积物是多环芳经(PAHs)和多氯联苯(PCBs)迁移转化的载体和归宿, 研究他们的含量可以为来源解析和区域环境治理提供基础数据, 也是生产生活环境风险评估的一个重要标准。土壤和沉积物中 PAHs 和 PCBs 的检测, 已有较为完整的分析方法, 但大都是对两类化合物分别进行提取、净化与测定[1][2][3][4][5], 造成材料和试剂消耗大, 分析步骤多, 作业工作量大, 测试周期长, 影响样品分析的进度, 进而难以满足当前环境地质调查大批样品的分析测试时效性需求。近年来, 同时前处理和检测这两类化合物已有诸多尝试, 取得了一定的效果, 也发表了相关论文, 但文献分散且很少有综述性文章发表[6]。本文综述了土壤和沉积物中 PAHs 和 PCBs 的同时前处理和分析方法, 并对这些方法进行了分类整理, 希望为环境化学分析工作者选择测定土壤和沉积物中 PAHs 和 PCBs 的合适方法和继续完善和研发新的快速和经济的分析方法提供方便。

2. 土壤和沉积物中 PAHs 和 PCBs 的同时提取方法

土壤和沉积物中的基质较为复杂, 测定其中痕量和超痕量水平的 PAHs 和 PCBs, 存在大量的基质干扰, 难以直接测定, 需要应用适当的提取技术, 从样品中提取出来。土壤和沉积物中 PAHs 和 PCBs 的同时提取方法主要有: 索氏提取(S Soxhlet Extraction, SE)、超声提取(Ultrasonic Assisted Extraction, UAE)、快速溶剂萃取(Accelerated Solvent Extraction, ASE)、振荡提取(Shaking Extraction, SE)和微波辅助萃取(Microwave Assisted Extraction, MAE)等[7]。

2.1. 索氏提取

索氏提取是最经典和行之有效的前处理方法, 利用溶剂回流及虹吸原理, 使土壤或沉积物中目标物

连续不断地被溶剂萃取出来。Sosa 等[8]用正己烷作溶剂,用索氏方法对古巴哈瓦那城郊地区土样中的 16 种多环芳烃和 7 种多氯联苯进行同时提取,每次取样 10 g 样品、提取时间 36 h。检测结果用于对污染物可能排放源进行量化和分析,评价高动态城市环境中的土壤污染状况和制定土壤中有机污染物的环境质量标准。郑亚楠[9]用正己烷-二氯甲烷(1:1)作溶剂,在 80℃ 恒温水浴中回流 48 h,提取环渤海区域的沉积物样品中 24 种 PAHs、28 种 PCBs 和 31 种有机氯农药(OCPs)。

2.2. 超声萃取

Errekatxo 等[10]将聚焦超声固液萃取(FUSLE)技术应用于沉积物样品中 PAHs、PCBs、邻苯二甲酸酯(PAEs)和壬基酚(NPs)的同时提取,应用多变量数据分析和实验设计软件对萃取实验参数进行优化设计,选取提取时间、功率和循环次数分别为 2 min、20%功率和 7 个周期,萃取在冰水浴中(0℃)进行,萃取剂为丙酮或丙酮中加入 0.5 g 正己烷、体积恒定 10 mL。用 NIST-1944 标准物质对 PAHs 和 PCBs 的萃取方法进行了验证,并与微波辅助萃取的结果进行了比较。郑亚楠[9]在水浴温度 25℃ 的超声仪器中,用二氯甲烷-正己烷(1:1)萃取沉积物样品 30 min,重复提取 3 次。田福林等[11]对土壤中 16 种 PAHs 和 15 种 PCBs 两类污染物的定性定量分析中,超声萃取所用溶剂是正己烷和丙酮(体积比 1:1)混合液 20 mL,取样 5 g,两次萃取,每次超声 15 min。

2.3. 快速溶剂萃取

Albero 等[12]通过对干燥分散剂、溶剂、温度、时间、压力和循环次数的试验选择,建立了在土壤中同时提取不同化学类别的 40 种有机污染物的方法,1 g 样品与 7 g 干燥分散剂 Speed™ (一种清洁筛分的硅藻土)混合,选用乙酸乙酯-甲醇(9:1)混合物为萃取溶剂,萃取压力为 120 bar,在温度 80℃ 时循环提取两次,每次 10 min。Martínez 等[7]基于加压液体萃取原理,同时从农业土壤样品中提取 PCBs 和 PAHs,取干土 6 g 与硅藻土均匀混合后,引入到 34 mL 萃取池密封,萃取溶剂是正己烷、体系压力 1500 psi、温度 150℃、静态萃取时间 5 min、一次萃取,总提取时间为 16 min,方法简便、快速。Pintado-Herrera 等[13]建立和优化了一种同时测定海洋沉积物样品中 PAHs、PCBs、有机磷阻燃剂以及多种农药等 97 种污染物的方法。在 100℃ 和 1500 psi 条件下用二氯甲烷萃取 3 个周期(每周期 5 min),在萃取池内加入净化剂(1 g 氧化铝),将萃取和净化结合在一起,该方法已用于 Andalusia (西班牙)沿海地区的沉积物样品分析。Sucharová 等[14]通过采集公路附近空气和森林苔藓样本,分析 PAHs 和 PCBs 的浓度梯度和在背景参考区的季节变化。Aichner 等[15]重点考察了土壤中 PAHs 和 PCBs 对尼泊尔首都加德满都环境的影响。

贺行良等[16][17]进行了海洋沉积物中 16 种 PAHs、28 种 PCBs 与 21 种 OCPs 等 65 种有机污染物的 ASE 同时提取方法研究,分别考察了萃取温度、萃取时间、冲洗体积、循环次数和氮气吹扫时间等因素的影响,优化后的萃取条件是:用正己烷-丙酮(1:1)作提取溶剂,萃取池压力 10.5 Mpa,加热温度 100℃,静态萃取时间 5 min,淋洗体积为萃取池体积的 60%,循环 1 次,氮气吹扫 60 s。王薛平[18]通过对沉积物、滤膜样并结合表层水样中 PAHs 与 PCBs 的同时萃取检测,全面分析了上海市地表水体中 PAHs 和 PCBs 的污染水平与时空分布规律,探讨了 PAHs 和 PCBs 的污染分布及分配行为与环境因子间的耦合关系,解析了其来源与来源贡献率。此外,陈园园等[19]、王道玮等[20][21]、郑亚楠[9]也应用快速萃取法同时检测了土壤和沉积物的 PAHs、PCBs 和其它有机污染物。

2.4. QuEChERS

QuEChERS 是近年来国际上最新发展起来的一种用于农产品检测的快速样品前处理技术,Ben 等[22]采用 QuEChERS 方法同时分析沉积物中的 16 种 PAHs、12 种 PCBs 和 9 种 OCPs,通过溶剂筛选,确定二氯甲烷-丙酮(1:1)混合物是同时萃取 PAHs、PCB 和 OCPs 的最佳溶剂,超声萃取对 PAHs 和 PCBs

的提取效果优于手工搅拌, 还从准确度、线性和定量限等方面对分析性能进行了评价, 通过对参考海洋沉积物有证标准物质材料(SRM 1941b)的分析, 验证了该方法的有效性。该方法已在突尼斯的 Bizerte Lagoon/Ichkeul 湖的沉积物分析中推广应用。

2.5. 其它提取方法

Wolska [23]取 1 g 沉积物样与 5 mL 二氯甲烷, 振荡 24 小时, 用振荡方法能同时提取样品中高含量 PAHs 和低含量 PCBs 的沉积物。

Bartolomé 等[24]采用封闭微波辅助系统同时提取沉积物中的 PAHs、PCBs、PAEs、NPs、壬基苯酚单乙氧基化物(NP1Eos)和壬基苯酚二乙氧基化物(NP2EOs)。萃取池中加入沉积样品和活性铜粉各 1 g、微波功率 80%、丙酮 15 ml, 在 21 psi 条件下提取 15 min, 可同时进行 12 个样品的提取。Halfadji 等[25]利用微波辅助萃取技术提取土壤中的有机污染物, 从而确定阿尔及利亚西北部用于不同土地用途的表层土壤中 16 种 PAHs 和 7 种 PCB 的潜在来源和浓度。

2.6. 各种提取方法比较分析

索氏提取方法是最经典的前处理方法, 常被作为其他方法提取效果的评价标准。索氏提取法具有提取样品范围广、易于操作、设备投入低、回收率高等优点, 但萃取时间长, 一般超过 16 小时, 溶剂使用量大、自动化程度低, 易对环境造成污染[3] [4] [5] [8] [9] [20]。因此, 索氏提取不能满足现代分析化学高效、快速、绿色的发展趋势, 不宜用于大批量样品的提取。

超声萃取操作简单, 萃取时间短, 效率高; 萃取温度较低, 适合热敏目标物的提取。但超声波在不均匀介质中会发生散射衰减, 影响提取效果, 也容易出现因超声死区导致的提取不完全的情况, 当样品粒度较大时, 超声萃取效率也会明显降低。超声萃取时间是一个很重要的控制条件, 尤其是在处理被长时间污染的土壤样品时, 分析结果受到影响。除此之外, 超声萃取完成后还需进一步分离固体相和有机相, 消耗大量时间。

快速溶剂萃取是在较高的温度和压力下进行, 强化了溶剂的溶解性能和土壤、沉积物中待萃物的分离热力学和萃取动力学过程, 是实现高效、快速萃取样品中有机物的方法。温度的提高, 一方面削弱了范德华力、氢键以及溶剂分子和基质部分的偶极吸引力, 另一方面降低了溶剂、溶质和基质的表面张力, 从而有效增加了分析物在溶剂中的溶解度以及溶剂扩散到样品基质的速率, 使萃取效率提高。压力的提高可使溶剂在温度升高后仍保持液态, 保持与土壤或有机物样品的充分接触, 可使溶剂迅速进入到基质的各个部位, 从而保证了目标化合物有效提取。它突出的特点是自动化程度高、溶剂消耗量小、萃取效率高、测定样品多、测试成本低、结果准确度和回收率高, 环境污染小, 是目前提取土壤及沉积物中有机污染物主要的前处理方法。

振荡提取设备简单、操作简便, 但提取时间长, 溶剂需求量大, 提取效率低, 回收率低, 对环境有污染, 难以满足大批量样品分析的需要。

微波辅助萃取工艺简单, 萃取速度快, 试剂用量少, 加热均匀, 污染小, 回收率高, 容易实现自动控制, 极利于萃取热不稳定的物质。但非极性溶剂不吸收微波能, 因此微波萃取溶剂应具有一定的极性。

QuEChERS 是集提取、净化一步完成的技术。装置简单、操作简便、有机溶剂使用量小、精确度和准确度高、分析速度快、分析范围广和成本较低, 已用于提取与净化土壤等复杂基质中的有机污染物。

Lehnik-Habrink 等人[26]用 6 种方法对德国森林土壤中 16 种 PAHs、6 种 PCBs 和 8 种 OCPs 进行了提取对比分析, 提取效率结果是: 快速溶剂萃取 > 索氏提取 > 流化床萃取 ≥ VDLUFA 萃取[27] > 声波萃取 > 振荡萃取。其中声波萃取、振荡萃取方法提取结果不满意。

3. 提取液的净化技术

在提取土壤和沉积物的分析目标物过程中, 有大量的干扰杂质会在一定程度上被同时萃取, 这些共萃物对后续定量和仪器维护造成影响, 严重时还可使气相色谱的柱效减低, 污染分析柱和检测器或离子源, 如果干扰峰正落在目标物的保留窗口中, 会使目标物定量偏大。净化就是用化学或物理方法除去提取物中对测定有干扰的杂质的过程, 一直是分析方法中至关重要的步骤。净化的原则是尽量除去干扰物, 而使待测物尽量少损失[28] [29]。土壤和沉积物中 PAHs 和 PCBs 共萃液中净化方法主要有吸附层析法和凝胶渗透色谱法。

3.1. 吸附层析法

根据萃取液的组分极性等不同, 选择合适的吸附材料, 将一定极性范围的目标物与共萃液中其他组分分离, 除去或降低杂质干扰, 提高检测灵敏度。层析法集样品富集及净化于一体, 常用的吸附材料有硅胶、弗罗里硅土、氧化铝和活性炭等。

Aichner 等[15]将 PAHs 和 PCBs 提取液脱水浓缩后至 1 mL, 用固相柱净化(柱中下部是 2 g 硅胶, 上部是 2 g Al_2O_3 , 二者都要用 5%去离子水去活化), 洗脱液依次为 15 mL 正己烷、5 mL 正己烷 - 二氯甲烷 (9:1)和 20 mL 正己烷 - 二氯甲烷(4:1), 然后在旋转蒸发仪上用甲苯浓缩(控制温度为 35°C, 压力为 280 mbar), 加标定量后进入气相色谱检测多环芳烃。对于 PCBs 的检测, 为了消除非极性物质引起的干扰峰, 对 PAHs 检测后的溶液继续净化, 方法是净化柱上填装 9 cm 高 33%去活性 NaOH-硅胶, PCBs 用 60 mL 正己烷洗脱, 在 35°C、280 mbar 条件下浓缩。

王道玮等[20] [21]将 PAHs 和 PCBs 共萃液脱水, 换相、浓缩至 1~2 mL。然后活化硅胶-Florisil 固相复合柱, 装载浓缩液, 冲洗杂质和洗脱目标化合物, 再经氮吹浓缩、正己烷换相和定容后, 上机分析。实验发现, 改良后的硅胶-Florisil 固相复合柱的净化能力有了明显提高, 洗脱液中流出的色素及其它杂质成分明显减少, 获得了较理想的净化效果和稳定的回收率。

贺行良等[16] [17]使用自制的硅胶 - 氧化铝固相萃取柱, 实现了 28 种 PCBs 与大部分 PAHs、OCPs 的分离和有效净化样品基体杂质, 通过有证标准参考物质、海洋沉积物基体加标样品和实际样品的验证, 净化效果满意。

田福林和陈园园等[11] [19]认为, 加载样品后保持 SPE 柱上表面湿润, 对实验获得良好回收率非常重要; 此外, 在洗脱之前用 3 mL 正己烷冲洗样品可有效去除样品中的杂质, 消除干扰, 增加分析的准确性。

3.2. 凝胶渗透色谱

凝胶渗透色谱(GPC)是采用多孔微粒分离不同体积的分子, 即利用被分离物质分子量大小的不同和在多孔材料上渗透程度的差异, 使得不同体积的分子随着淋洗液的流出顺序先后不同而达到分离化合物中各组分目的。

Lehnik-Habrink 等[26]利用凝胶渗透色谱净化森林土壤腐殖质中 PAHs, PCBs 和 OCPs 共萃液, 以 Bio beads SX-3 (500 × 25 mm)为填料柱、环己烷 - 乙酸乙酯(1:1, 流速 5 mL/min)为流动相、洗脱时间 19~31 min, 标准溶液回收实验结果表明, 16 种 PAHs、6 种 PCBs 和 8 种 OCPs 的回收率为 92.4%~105.84%。该方法应用于德国 Hohenfinower 和 Bavaria 两个林区采集的土壤样品分析。

3.3. 两种净化方法比较分析

吸附层析法通常是利用填料、样品和淋洗剂之间极性的差别来达到分离目的, 淋洗溶剂的极性对分

离的影响起决定作用；GPC 则是利用被分离物质分子量大小的不同和在填料上渗透程度的不同，从而淋出顺序不同而达到分离目的。GPC 柱子可以重复使用，降低分析成本。

4. 分析方法

测定环境样品中 PAHs 的仪器分析方法主要有气相色谱 - 质谱法(GC-MS) [3]和高效液相色谱法(HPLC) [4]; PCBs 的仪器分析手段主要有气相色谱 - 质谱法[5]。近年来, 气相色谱 - 串联质谱(GC-MS/MS)技术的应用, 提高了对环境样品中目标化合物的筛查灵敏度和选择性以及对痕量化合物的准确定量。与 GC-MS 相比, GC-MS/MS 多离子反应监测模式(MRM)的信噪比要高于 GC-MS 选择离子扫描模式(SIM), 在分析基质复杂样品时, GC-MS/MS 能够检出某些 GC-MS 无法检测的低浓度目标物, 假阳性出现率也更低, 同时检测的化合物种类也越来越多。对于土壤和沉积物中 PAHs 和 PCBs 同时检测的主要方法是 GC-MS 和 GC-MS/MS。

4.1. 气相色谱 - 质谱法

王薛平[18]在配备 Agilent 7890A/5975C 型气质联用仪上, 采用全扫描模式(SCAN)确定目标化合物的出峰顺序及保留时间, 在 SIM 模式下根据目标化合物的保留时间及特征离子质荷比, 采用内标法定量分析了上海市地表水体中 PAHs 与 PCBs, 并对环境行为与风险进行了评价。其中表层沉积物中 PAHs 检出限(信噪比为 3, 下同)在浓度 0.01~1 mg/L 范围为 0.01~0.13 ng/g, 相关系数(R^2)为 0.9981~0.9999, 在线性范围为 0.01~0.9 mg/L 时, 沉积物中 PCBs 检出限为 0.001~0.08 ng/g, R^2 为 0.9974~0.9999。颗粒态及沉积物中 PAHs、PCBs 回收率分别为 59.03%~97.61%和 61.33%~82.09%, RSD 分别为 3.79%~13.11%和 8.29%~13.21%。上海市地表水体表层沉积物中 16 种 PAHs 和 14 种 PCBs 总量范围分别为 7.23~19480.04 ng/g 和 0.99~46.11 ng/g。

贺行良等[16]用 SIM 模式和内标法定量方式, 同时测定了海洋沉积物中 28 种 PCBs、16 种 PAHs 和 21 种 OCPs, 总分析时间为 50 min。在 PAHs、PCBs 和 OCPs 分别为 0.05~5.00 mg/L、5.0~500.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0~500.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围, R^2 均大于 0.99, 检出限分别为 0.03~0.11 $\mu\text{g/kg}$ 、0.04~0.73 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.06~0.48 $\mu\text{g/kg}$, 平均加标回收率为 70%~146%, 方法的相对标准偏差($n=6$)为 1.2%~17.3%。通过海洋沉积物基体加标样品、有证标准参考物质及实际样品的分析验证, 结果表明该方法可有效提高检测效率, 降低测试成本, 适用于海洋沉积物中 65 种 PCBs、PAHs 和 OCPs 的同时快速测定。

4.2. 气相色谱 - 串联质谱法

王道玮等[21]在 7890A-7000 型气相色谱 - 三重四极杆串联质谱联用仪上, 建立了 GC-MS/MS 方法同时检测滇池表层沉积物中 28 种 PCBs 和 16 种 PAHs。通过滇池沉积物基体加标、标准物质及实际样品的分析验证, PCBs 和 PAHs 在 2~500 $\mu\text{g/L}$ 和 5~1000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内的线性相关系数分别为 0.9987~0.9999 和 0.9939~0.9999; PCBs 和 PAHs 方法检出限分别为 0.001~0.08 ng/g 和 0.07~0.45 ng/g; 定量限分别为 0.003~0.25 ng/g 和 0.24~1.67 ng/g; 实际样品平均加标回收率分别为 95.6%~125.7%和 70.4%~124.7%; 方法相对标准偏差($n=6$)分别为 0.7%~6.4%和 1.1%~12.8%。结果表明, 本方法准确度较高, 重复性较好, GC-MS/MS 的使用提高了方法的灵敏度。

田福林等[11]在优化色谱、质谱和碰撞电压等条件后, 用 7890A 气相色谱仪-7000B 串联质谱仪建立了土壤中 16 种 PAHs 和 15 种 PCBs 的同时分析方法, 测试结果表明: 出峰尖锐分离度较好, 标准曲线线性相关系数 $R^2 > 0.999$, 方法的检出限为 0.1~2.5 $\mu\text{g/kg}$, 16 种 PAHs 的加标回收率为 62.5%~113.5%, 相对标准偏差在 2.3%~8.2%之间; 15 种 PCBs 的加标回收率为 62.6%~91.4%, 相对标准偏差在 5.2%~7.8%

之间。通过对沈阳城区土壤样品的测定,该方法高效快速、准确度好,具有较低的检出限及较强的抗干扰能力,适合土壤中 PAHs 和 PCBs 的测定。为区域环境治理和来源解析提供基础数据。陈园园等[19]在分析时间 40 min 内,完成了 16 种 PAHs 和 15 种 PCBs 的同时检测,各组分具有良好的分离度和响应性,方法快速高效,准确,适用于土壤中 PAHs 和 PCBs 的测定。

Albero 等[12]采用气相色谱-串联质谱联用仪,测定了土壤中的 PAHs、PCBs 等七大类别的 40 种有机污染物,所建立的检测方法的检出限为 0.1~2.5 ng/g,在研究浓度范围内的线性相关系数大于 0.99,回收率 > 70% (萘为 44%),日内精度和日间精度(RSD)分别低于 12%和 17%。对在不同农田采集的土壤样品的分析证实了所研究的污染物的存在。

Martínez 等[7]采用气相色谱-串联质谱联用技术分离和测定了农业土壤样品中提取的 PCBs 和 PAHs。通过选择性反应监测,对目标化合物进行了电子冲击检测,优化了质谱条件,提高了选择性和灵敏度。当空白样品加入 2.5 µg/kg PAHs 和 PCBs 时,回收率为 70%~112% (萘的回收率接近 40%)。重复性和日间精度分别为 0.9%~16.8%和 1.6%~22.3%。定量限为 0.07~2.5 0 µg/g。将该方法应用于从西班牙 Almeria 采集的农业土壤样品中,检测到某些土壤中 PAHs 和 PCBs 在 0.1~210 µg/g 浓度范围内。

Ben 等[22]同时分析了沉积物中的 16 种 PAHs、12 种 PCBs 和 9 种 OCPs。从准确度、线性和定量限等方面对分析性能进行了评价。通过对海洋沉积物有证标准物质(SRM 1941b)的分析,验证了该方法的有效性。所得浓度与标准值吻合较好,PAHs、PCBs 和 OCPs 的定量限范围分别为 0.02~9.64 ng/g、0.02~1.15 ng/g、0.01~1.27 ng/g。PAHs 回收率在 60%~103%之间,相对标准偏差小于 10%; PCBs 和 OCPs 的回收率分别为 76%~131%、81%~137%。将该方法应用于 Bizerte Lagoon/Ichkeul 湖(突尼斯)水系沉积物的分析,证明 Bizerte 湖主要受 PAHs 污染,而 Ichkeul 湖主要受 OCPs 污染。

5. 结论

通过环境样品更好地了解 PAHs、PCBs 等持久性有机污染物的生态循环,进行可持续风险评估,可靠的监测数据是必不可少的。我国对环境保护日益重视,相继开展了环境地质调查、土壤污染详查和工业建设用地调查工作,对土壤和沉积物中这些化合物的检测,旨在监测人为和自然因素对生态系统状况和发展的影响。由于大量的有机污染物具有不同的物理化学性质,土壤组成复杂,没有一种处理方法能适合各种不同的样品或不同的被测对象。有机污染物的现有分析方法,通常根据所测定的目标物类型,采用不同的有机溶剂单独提取、净化和分析,溶剂消耗大、工艺步骤多、分析周期长、作业工作量大,测试成本高,不仅容易带来二次污染,而且严重制约样品测试的规模和时效性,因此,在土壤中建立不同化学类别的有机污染物多组分同时分析技术具有重要意义,对提高检测效率、降低分析成本也是有好处的。

深入了解有机污染物的理化特性以及土壤的性质,详细探讨土壤中的待测组分、干扰组分之间的作用规律以及与基体结合方式,有利于选择更加合适的前处理方法和仪器分析参数,突破传统测试技术的制约,并结合检测仪器的更新换代,开发出流程简单、准确度高、精密度高、自控程度高的高效、绿色的同时检测技术,联测的化合物种类也将会越来越多,有效排除环境基体和杂质干扰,提高分析的选择性和灵敏度;大大增强结构解析和定性能力,有利于准确对所测样品的定性和定量,量化和评价环境中的土壤污染,查找有机污染物的分布规律以及来源。有助于制定土壤中有机污染物的环境质量标准,为国家环境地质调查提供更好的技术支撑,对生产生活环境风险评估、环境执法、环境治理提供基础数据。

基金项目

湖南省科技厅社会发展支撑计划资助项目(2015SK2052-1)。

参考文献

- [1] US EPA (2007) Method 8082a, Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Gas Chromatography.
- [2] US EPA (2007) Method 8310, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
- [3] 环境保护部. HJ805-2016 土壤和沉积物多环芳烃的测定气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [4] 环境保护部. HJ784-2016 土壤和沉积物多环芳烃的测定高效液相色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [5] 环境保护部. HJ743-2015 土壤和沉积物多氯联苯的测定气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [6] 贺行良, 徐婷婷, 张媛媛, 等. 环境样品中多环芳烃、多氯联苯和有机氯农药同时检测的分析方法[J]. 岩矿测试, 2010, 29(6): 757-762.
- [7] Martínez, V.J.L., Garrido, F.A., Barco, B.M.L., Romero-González R. and Padilla Sánchez, J.A. (2009) Simultaneous Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Agricultural Soils by Pressurized Liquid Extraction and Determination by Gas Chromatography Coupled To Tandem Mass Spectrometry. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, **395**, 1551-1562. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3111-3>
- [8] Sosa, D., Hilber, I., Faure, R., et al. (2019) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Urban and Semi-Urban Soils of Havana, Cuba. *Journal of Soils and Sediments*, **19**, 1328-1341. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2137-6>
- [9] 郑亚楠. 沉积物中持久性有机污染物的检测[D]: [硕士学位论文]. 淮南: 安徽理工大学, 2012.
- [10] Errekatox, A., Prieto, A., Zuloaga, O., et al. (2008) Simultaneous Extraction of Several Persistent Organic Pollutants in Sediment Using Focused Ultrasonic Solid-Liquid Extraction. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, **392**, 1471-1478. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2441-x>
- [11] 田福林, 刘成雁, 王志嘉, 等. 气相色谱-串联质谱法测定土壤中多环芳烃和多氯联苯[J]. 分析科学学报, 2017, 33(2): 212-216.
- [12] Albero, B., Sánchez-Brunete, C., Miguel, E., Pérez, R.A. and Tadeo, J.L. (2012) Determination of Selected Organic Contaminants in Soil by Pressurized Liquid Extraction and Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry with *in Situ* Derivatization. *Journal of Chromatography A*, **1248**, 9-17. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.05.078>
- [13] Pintado-Herrera, M.G., Gonzã, L.E. and Lara-Marta, N.P.A. (2016) In-Cell Clean-up Pressurized Liquid Extraction and Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Determination of Hydrophobic Persistent and Emerging Organic Pollutants in Coastal Sediments. *Journal of Chromatography A*, **1429**, 107-118. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.040>
- [14] Sucharová, J. and Holá, M. (2014) PAH and PCB Determination of the Concentration Gradient in Moss *Pleurozium schreberi* Near a Highway, and Seasonal Variability at the Background Reference Site. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **94**, 712-727. <https://doi.org/10.1080/03067319.2014.900675>
- [15] Aichner, B., Glaser, B. and Zech, W. (2007) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Urban Soils from Kathmandu, Nepal. *Organic Geochemistry*, **38**, 700-715. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.11.002>
- [16] 贺行良, 夏宁, 张媛媛, 等. ASE/GC-MS 法同时测定海洋沉积物中 65 种多氯联苯、多环芳烃与有机氯农药[J]. 分析测试学报, 2011, 30(2): 152-160.
- [17] 贺行良, 夏宁, 王江涛, 等. 海洋沉积物中多氯联苯、多环芳烃和有机氯农药的同时净化与分离[J]. 岩矿测试, 2011, 30(3): 251-258.
- [18] 王薛平. 上海市地表水体中多环芳烃与多氯联苯的环境行为与风险研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2017.
- [19] 陈园园, 李胜生. 串联质谱法测定土壤中多环芳烃和多氯联苯的分析[J]. 西部资源, 2018, 85(4): 168-170.
- [20] 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]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [21] 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.
- [22] Ben, S.F., Ben, S.O., Duran, R., et al. (2016) Validation of an Adapted QuEChERS Method for the Simultaneous Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Sediment by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, **96**, 678-684.
- [23] Wolska, L. (2002) Miniaturised Analytical Procedure of Determining Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Bottom Sediments. *Journal of Chromatography A*, **959**, 173-180. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00309-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00309-6)

- [24] Bartolomé, L., Cortazar, E., Raposo, J.C., *et al.* (2005) Simultaneous Microwave-Assisted Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Biphenyls, Phthalate Esters and Nonylphenols in Sediments. *Journal of Chromatography A*, **1068**, 229-236. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.02.003>
- [25] Halfadji, A., Touabet, A., Portetkotalo, F., *et al.* (2017) Concentrations and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Agricultural, Urban/Residential, and Industrial Soils, East of Oran (Northwest Algeria). *Polycyclic Aromatic Compounds*, **1**, 1-12.
- [26] Lehnik-Habrink, P., Hein, S., Win, T., *et al.* (2010) Multi-Residue Analysis of PAH, PCB, and OCP Optimized for Organic Matter of Forest Soil. *Journal of Soils & Sediments*, **10**, 1487-1498.
- [27] VDLUFA (2008) Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchsund Untersuchungsmethodik. Bd. VII, 3 rd Edition, VDLUFA Verlag, Darmstadt.
- [28] 陈玲, 郜洪文, 陈皓, 等. 现代环境分析技术[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [29] 段学堂. 土壤中半挥发性有机物前处理方法研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学, 2007.