环境样品中多环芳烃的前处理技术研究进展

马 珞,王晓昌,刘俊建
(西安建筑科技大学 环境与市政工程学院,西北水资源与环境生态教育部重点实验室,陕西 西安 710055)

摘 要: 多环芳烃是一类广泛存在于大气、水、土壤和生物等介质中的持久性有机污染物。环境样品中的多环芳烃含量非常低(痕量),直接采用现代色谱技术测定很困难,需对样品进行适当前处理。介绍了近年来有关固相萃取、固相微萃取、超声提取、超临界流体萃取、微波辅助萃取、加速溶剂萃取等多环芳烃的前处理技术,对这些技术自身的特点进行了比较和归纳,在此基础上对多环芳烃前处理技术的发展进行了展望。

关键词: 环境样品;多环芳烃;前处理技术
中图分类号: X830.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 1004-275X(2009)03-0066-05

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是一类含两个或两个以上苯环的碳氢化合物,主要由含碳有机物在高温下不完全燃烧产生。PAHs是最早被发现的具有"致癌、致畸、致突变"效应的有机污染物之一。PAHs的致癌性随着苯环数的增加而增加[1]。当 PAHs与 —NO_2、—OH、—NH_2 等发生作用时,会生成致癌性更强的 PAHs衍生物[2]。美国环保署(EPA)已将萘、菲、荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a, h]蒽等 16种 PAHs确定为环境优先控制污染物,其中苯并[a]芘被指定为衡量 PAHs总量的指标。

由于环境样品基体复杂且 PAHs的浓度很低(痕量),稳定性差,以及存在潜在的多种干扰物,因此需要对样品作预处理,达到富集待测组分、消除基体干扰、提高检测灵敏度、降低检测限的目的。EPA推荐的样品前处理采用传统的液液萃取(LLE)技术[3],但该技术存在溶剂用量大,对操作人员有害,易造成二次污染等缺点,已不能满足"绿色"化学的要求。经典的索氏提取虽然具有较高的回收率,但也因操作繁琐、耗时长、有机溶剂用量大等缺点而无法达到快速、节能的目的。因此,随着对 PAHs研究的日渐广泛和深入,开发和完善更高效、更经济的样品前处理技术来适应现代化的分析要求已势在必行。本文对近 5年来 PAHs的预处理技术进行了总结和评述,为监测环境有机污染状况,进行污染趋势分析及研究控制对策提供可靠的科学依据。

1 固相萃取

固相萃取(Solid Phase Extraction, SPE)是一种基于液固分离萃取的试样预处理技术,由液固萃取和柱液相色谱技术相结合发展而来。该技术通过颗粒细小的多孔固相吸附剂选择性地吸附溶液中的被测物质,被测物质被定量吸附后,用体积较小的另一种溶剂洗脱或用热解析的方法解析被测物质,在此过程中达到分离富集被测物质的目的[4]。该方法现已广泛地运用于水和大气等多种样品的分析测定[5,6]。与液液萃取等传统的分离富集方法相比,固相萃取具有高的富集倍数,有机溶剂的用量少,不易乳化,操作简单、快速,易于实现自动化等诸多优点。然而由于 PAHs可溶性低,使其解吸十分困难。为了增加可溶性,通常需要在样品中加入有机溶剂,如甲醇、乙腈、异丙醇或表面活性剂等。SPE的萃取效果受多种因素影响,如吸附剂类型和用量、洗脱剂性质、样品的体积、上样流速、不同的样品基体等。俞红俭等[7]研究了洗脱溶剂、上样流度、小柱填料三个因素对固相萃取水中 PAHs回收率的影响。结果显示,以

收稿日期: 2009-03-18 **稿件修回日期**: 2009-05-11
作者简介:马珞(1984-),女,陕西宝鸡人,硕士研究生,研究方向为污水处理过程中持久性有机污染物的迁移转化。
导师简介:王晓昌(1953-),男,四川成都人,教授,博士生导师,研究方向为水和废水处理、污水再生利用以及环境健康风险评价。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

10 mL /min流速上样,用 4 mL二氯甲烷洗脱含碳量 17%～18%的 C_{18}固相萃取小柱时的样品回收率最高。

SPE与 GC、HPLC等色谱技术的联用实现了样品的前处理及分离分析的优化组合。李竺等[8]采用固相萃取富集水样中的 PAHs,串联 HPLC的 PDA和 FLD检测器作为分析手段,在 FLD提高仪器灵敏度的同时, PDA能对待测物质进行定性分析,检出限达 ng·L^{-1}级。陈慧等[9]用 SPE-GC/MS联用技术测定水中 PAHs,优化了固相萃取条件。平均回收率为 80.4%～115%,方法的检出限在 0.010～0.020 μg/L之间。通过实际样品中 PAHs的分析表明,该法快速,溶剂用量少,能满足痕量分析的要求。

固相膜萃取是继固相柱萃取后发展起来的一种新的固相萃取技术,它是将固相萃取吸附剂附载于微孔滤膜制成。由于薄膜状介质截面积大,吸附剂的粒径较小且分布均匀,常用于处理大体积水样。膜片 0.45 μm的孔径对过滤悬浮颗粒或微生物也有很好的效果,是 EPA推荐的样品预处理技术之一(EPA525),并已开始在国内应用。王玉璠等[10]用 C_{18}固相膜萃取法富集大量地下水样中 PAHs等半挥发性有机污染物,并以 GC-MS完成其定性及定量测定。对 SPE的多项参数,诸如萃取率、检出限以及准确度和精密度均作了测试。方法非常适合于大量水样中有机污染物的现场取样处理。

2　固相微萃取

固相微萃取(Solid Phase Microextraction, SPME)是在 SPE的基础上发展起来的一种新型的无溶剂样品处理技术,具有操作时间短、样品量小、装置简单、分析快速、高效、无需有机溶剂、易于自动化等特点。根据萃取头的结构, SPME分为纤维针式固相微萃取(Fiber SPME)、管内固相微萃取(In-tube SPME)和固相微萃取搅拌棒技术(SBSE)。萃取纤维是固相微萃取头的常规形式,它是将不同的固定液或吸附材料涂渍于纤维状支撑物表面,通过目标物在样品基质以及石英纤维表面的涂层之间进行两相分配来完成萃取。 In-tube SPME使用一根内部涂有固定相的开管毛细管柱富集目标化合物。 SBSE用涂有固定相的搅拌棒代替了 Fiber SPME的涂层纤维。萃取时吸附搅拌棒自身完成搅拌,这样就避免了 Fiber SPME中搅拌子的竞争吸附。 SBSE固定相的体积一般为 55～250 mL,比 Fiber SPME和一般的 In-tube SPME萃取固定相体积大 50倍以上,因此富集倍数相应提高,适合于样品中痕量组分的分析。

SPME已经广泛地用于水体中 PAHs的前处理,很容易实现和 GC、HPLC的在线联用。罗世霞等[11]采用 SPME与 GC联用方法分析了饮用水源水中 16种 PAHs,并对 SPME的萃取条件进行了优化,发现萃取量不仅取决于萃取头上纤维涂层的极性和厚度,还与其操作条件密切相关,诸如萃取时间、搅拌条件、萃取温度、pH值、离子强度等都对萃取能力、萃取灵敏度及选择性起着决定性的作用。杨蕾等[12]应用 SBSE热脱附(TDS)-GC/MS联用技术测定了滇池水系中 16种 PAHs,该方法快速简便,无有机溶剂污染,最低检出限为 1.0～468.8 pg,理论回收率在 90%以上,加标回收率为 83.1%～109.4%,相对标准偏差小于 10%。

SPME用于水体中 PAHs的分析关键在于石英纤维上涂层的选择。由于 PAHs是一类非极性化合物,通常选用非极性的聚氧基硅氧烷(PDMS)涂层材料。目前商品化的固相微萃取的涂层较少、价格较高、使用寿命较短,因而大大限制了它的应用范围。许多研究者致力于新型涂层材料的研究,其中溶胶-凝胶法制得的萃取头具有高热稳定性、高耐溶剂性和使用寿命长的特点,该法已广泛地用于固相微萃取涂层的涂渍。张廉奉等[13]采用溶胶-凝胶方法制备了三甲基杯[6]芳烃-羟基硅油(C[6]/OH-TSO)固相微萃取探头,通过与 GC-FID联用测定了土壤中的 PAHs,检出限低,重现性好(RSD <7%),回收率在 70.20%～105.1%之间。杯[6]芳烃探头对 PAHs的萃取量是 PDMS的 2～6倍,并且具有耐高温(380℃)、使用寿命长(7200次)等特点。王小军等[14]采用溶胶-凝胶法制备了以端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS)为固定相的石英探针萃取头,该萃取头的萃取量与商用萃取头相当,可在 10～15 min内达到萃取平衡,解吸速度快,有较低的检出限。另外,王丹华等[15]采用溶胶-凝胶技术,加入自制的新化合物端羟基冠醚,成功地涂制了固相微萃取涂层。用多环芳烃评价了涂层的基本性能,与商用 PDMS涂层相比,耐温、使用寿命和萃取能力等都显示了较优异的性能,显示了很好的应用前景。为了满足各种分析的需要,将会有更多的新型涂层出现,尤其是高选择性的涂层将是今后的研究热点。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 微波辅助萃取、超声提取及超声波-微波协同萃取

在微波能的作用下,选择性地将样品中的目标组分以其初始形式萃取出来的技术称为微波辅助萃取(Microwave Assisted Extraction,MAE)技术。根据容器的不同,微波萃取可以分为开放式微波萃取和高压密闭微波萃取。开放式微波萃取是在常压下进行的,萃取的最高温度由萃取溶剂的沸点决定,萃取完成后萃取容器无需长时间降温冷却。由于开放式微波萃取一般在聚焦微波系统中进行,样品的加热均一而且高效。Shu等[16]用开放式聚焦微波萃取技术分析大气颗粒物中的PAHs,并对影响萃取效率的参数(萃取剂组成、萃取时间、萃取功率等)进行了优化,方法的回收率达77%～116%,RSD为2%～18%。高压密闭微波萃取将微波萃取技术推进了一大步。由于在密闭的系统中,没有溶剂的挥发,所以溶剂的消耗量较少;萃取溶剂可以被加热到常压下的沸点以上,从而有效地提高萃取效率;它还可以同时处理多个样品,减少了总的萃取时间。Villar等[17]用高压密闭微波萃取富集污泥中的PAHs,萃取剂为正己烷-丙酮混合液[v(正己烷)∶v(丙酮)=(1∶1)],萃取剂体积为20 mL,微波辐射功率150 W的条件下萃取2 min。由于MAE条件得到了充分的优化,浓缩的萃取液不需要净化可直接用LC-DAD或LC-FL分析检测。

超声提取法(Ultrasonic Extraction, UE)是一种较为简单、快速的固体样品前处理技术,它利用了超声波产生的强烈振动、高加速度、空化现象等效应,加速目标物进入萃取溶剂,缩短萃取时间并节省有机溶剂。超声萃取的最大优点是萃取速度快,操作简便,而且不需要特殊的仪器设备,被应用于多种固体样品中PAHs的分析测定。黄宏等[18]采用丙酮作为萃取溶剂,在超声波作用下萃取出泥样中的PAHs,萃取液经浓缩后直接进行高效液相色谱分析。经对色谱条件和萃取条件进行优化后,各PAHs组分的线性范围为1～500 ng之间,相关系数为0.9921～0.999,检出限达0.1～4.6 ng,达到海洋沉积物中PAHs的检测要求。

超声波-微波协同萃取(Co-assisted Ultrasonic and Microwave Techniques)新技术充分利用超声波振动的空化作用以及微波的能作用,克服了常规超声波和微波萃取之不足,实现了低温常压条件下,对固体样品进行快速、高效、可靠的预处理,提高萃取效率,减少萃取时间,并提高萃取操作的安全性。邹世春等[19]研制了超声波-微波协同萃取相关仪器装置,将其用于土壤中微量PAHs的萃取。结果表明,在60 mL混合萃取剂[v(二氯甲烷)∶v(正已烷)=(1∶1)]100 W微波辐射功率(超声振动功率固定为50 W),萃取9～10 min的条件下,土壤中PAHs回收率达86.6%。刘春娟等[20]把超声波-微波协同萃取技术与经典索氏萃取、开放式微波萃取和高压密闭微波萃取进行比较。试验中发现密闭微波萃取过程溶剂很容易泄漏,从而导致回收率降低、重现性变差;传统的索氏抽提所用的时间最长,消耗的溶剂最多,而萃取效率最低;常压条件下的超声-微波协同萃取,两种能量协同作用加速了目标物从固相进入溶剂的过程,在萃取效率上明显地超越单独的开放式微波萃取,回收率最高。

4 加速溶剂萃取

加速溶剂萃取(Accelerated Solvent Extraction, ASE)又称压力流体萃取(Pressurized Liquid Extraction, PLE),是根据溶质在不同溶剂中溶解度不同的原理,利用快速溶剂萃取仪在较高的温度和压力下,选择合适的溶剂,实现高效、快速萃取固体或半固体样品中有机物的方法。在高温下,待测物从基体上的解吸和溶解动力学过程加快,可大大缩短提取时间。由于加热的溶剂具有较强的溶解能力,因此可减少溶剂的用量。在萃取过程中保持一定压力可提高溶剂的沸点,提高萃取效率,保证萃取过程的安全性。与传统液固萃取方法相比,ASE的优点显著,被美国国家环保局批准为EPA3545号标准方法。Mark等[21]用ASE萃取-SPE净化-全扫描GC/MS提取测定土壤和沉积物中的PAHs,与索氏抽提所作的对比试验得到的结果表明,ASE法较索氏抽提具有样品回收率高、样品前处理时间短、有机溶剂消耗量少、萃取效率高等优势。Wang等[22]分别用ASE、MAE、索氏抽提萃取土壤中的PAHs、DDTs和HCHs,从方法的检测限、回收率、重现性、溶剂用量、萃取时间等系统地比较了3种方法的萃取效果,结果显示ASE的萃取效果最好。

目前,ASE在固体样品预处理中得到广泛应用。黄东勤等[23]研究了土壤中16种PAHs的提取和测定方法。用ASE提取仪在100℃,10 mL萃

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

取剂[v(二氯甲烷):v(丙酮)=1:1]提取 5min,再经硅胶柱净化,正己烷-二氯甲烷混洽溶液洗脱[v(正己烷):v(二氯甲烷)=3:2],25℃氮吹,浓缩后用高效液相色谱测定。方法回收率在 58%～106%之间,检测限为 1.4×10^{-4}～3.6×10^{-2} mg/kg。周延生等[24]建立了微池加压溶剂萃取(μ-PLE)-GC在线联用测定可吸入固体颗粒物(PM10)中 PAHs的方法和装置。通过对萃取池小型化,利用毛细管气相色谱大体积柱内进样技术,实现了两者的在线联用。将萃取液全部转移到气相色谱中,样品利用率达到 80%以上,检出灵敏度比现有样品预处理方法提高 100倍以上,可以监测大气颗粒中短时间化学变化的有机成分。

除了以上几种前处理方法以外,超临界流体萃取(SFE)也常被用作 PAHs的样品前处理。SPE目前多采用二氧化碳作为萃取溶剂,其本身无毒,也不会像有机溶剂萃取那样导致毒性溶剂残留,是一种理想、清洁的样品前处理技术。美国 EPA应用 SFE建立了分析 PAHs的标准方法。基于中空纤维的液相微萃取(HFLPME)用作 PAHs的样品前处理方法也有报道[25],该方法集采样、萃取和浓缩于一体,具有成本低、装置简单、易与 GC、HPLC、毛细管电泳(CE)联用等优点。Magdalini等[26]用 HFLPME技术富集污水厂废水中的低分子量 PAHs,GC/MS作为分析手段,检出限达到 0.005～0.011 μg·L^{-1}。另外,连续流液相微萃取(CHME)也可以用来富集水中的 PAHs。CHME是基于液相微萃取的一种新技术,它大大改善了有机萃取剂和样品溶液之间的质量传递,提高了萃取效率。Liu等[27]首次建立了 CHME-GC-MS分析测定水中 PAHs的方法,该方法可靠、快速、便捷,尤其对小于四个环的 PAHs具有良好的萃取效果和高的富集倍数。找到新的适合于四环以上 PAHs的萃取溶剂需要进一步探索,从而提高该方法的灵敏度和精确度。

5　结语

目前,随着工业化程度的提高,煤、石油等化石燃料的广泛使用,使得环境中 PAHs及其衍生物的含量逐步提高,PAHs的污染已成为世界各国共同关注的课题。由于环境基体复杂、干扰物质多,对于样品中 PAHs的分析测定,预处理过程十分关键。从大量的文献可以看出,近几年来,SPE、SPME、MAE、ASE、SFE等新的样品前处理技术有了很大发展,不但操作简单快速、选择性好,而且自动化程度越来越高,与常规的索氏萃取或 LLE相比有很多优势,它们在环境介质中 PAHs萃取方面的应用越来越广泛。最终,样品预处理的发展将趋于更高效、快捷、小型化、自动化、微量化、无毒化的方向,尤其是在线样品前处理技术将会越来越引起人们的关注。

参考文献:

[1] Jacob K W. Polycyclic aromatic hydrocarbons of environmental and importance[J]. Fresenius J Anal Chem, 1986, 323: 1-10.

[2] Grote M, Schuurmann G, Altenburger R. Modeling photoinduced algal toxicity of PAHs[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(11): 4141-4149.

[3] 国家环保局,水和废水监测分析方法编委会编. 水和废水监测分析方法(第三版)[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1989.

[4] 江桂斌. 环境样品前处理技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.

[5] Lubov O, Mikhail S, Grigoriy T, et al. On-line solid-phase extraction and HPLC determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using fluorocarbon polymer sorbents[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 538: 35-40.

[6] Portet-Koltalo F, Oukebdane K, Robin L, et al. Quantification of volatile PAHs present at trace levels in air flow by aqueous trapping-SPE and HPLC analysis with fluorimetric detection[J]. Talanta, 2007, 71: 1825-1833.

[7] 俞红俭,张青,陆峰. 对水中六种多环芳烃固相萃取效率的研究[J]. 长海水务, 2008, 23(4): 14-16.

[8] 李竺,陈玲,郜洪文,等. SPE-PDA/FLD串联 HPLC法测定水样中痕量多环芳烃[J]. 环境化学, 2006, 25(4): 503-507.

[9] 陈慧,黄要红,蔡铁云. 固相萃取-气相色谱/质谱法测定水中多环芳烃[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(1): 72-74.

[10] 王玉璠,刘菲,孙玉梅,等. 固相膜萃取富集大体积地下水中痕量半挥发性有机污染物[J]. 理化检验-化学分册, 2008, 44: 127-130.

[11] 罗世霞,朱淮武,张笑一. 固相微萃取-气相色谱法联用分析饮用水源水中的 16种多环芳烃[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1): 395-400.

[12] 杨蕾,王保兴,侯英,等. 应用搅拌棒吸附萃取-热脱附-气相色谱/质谱法快速测定滇池水系中的 16种多环芳烃[J]. 色谱, 2007, 25(5): 747-752.

[13] 张廉奉,李秀娟,刘翠霞,等. 三甲基杯[6]芳烃固相微萃取-气相色谱法测定土壤中的多环芳烃[J]. 分析化学, 2007, 35(9): 1269-1273.

[14] 王小军,王东新. 固相微萃取中的溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷萃取头的制备与使用[J]. 南京师范大学学报(工程技术版), 2008, 8(1): 59-63.

[15] 王丹华,邢钧,吴采樱. 用自制新型端羟基冠醚固相微萃

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

取涂层快速监测水中痕量多环芳烃[J]. 分析科学学报, 2003, 19(2): 109-112.

[16] Shu Y Y, Tey S Y, Wu D K S. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles using open - vessel focused microwave - assisted extraction[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 495: 99-108.

[17] Villar P, Callejon M, Alonso E, et al. Optimization and validation of a new method of analysis for polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge by liquid chromatography after microwave assisted extraction[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 524: 295-304.

[18] 黄宏, 黄长江, 陈图锋, 等. 超声波萃取-高效液相色谱法在海洋沉积物样品多环芳烃分析中的运用[J]. 海洋技术, 2006, 25(1): 67-72.

[19] 邹世春, 帅率, 栾天罡, 等. 超声-微波协同萃取装置用于土壤中多环芳烃的分析[J]. 分析化学, 2006, 34(6): 889-893.

[20] 刘春娟, 邹世春. 超声-微波协同萃取分离、气相色谱-质谱联用测定土壤中多环芳烃[J]. 理化检验-化学分册, 2008, 44(5): 421-426.

[21] Mark R, Steven D, Teresa L, et al. Pressurized liquid extraction using water/ isopropanol coupled with solid - phase extraction cleanup for semivolatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), and alkylated PAH homolog groups in sediment[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 549: 104-116.

[22] Wang W T, Meng B J, Lu X X, et al. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between soxhlet extraction, microwave - assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 602: 211-222.

[23] 黄东勤, 王盛才, 陈一清, 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): 26-28.

[24] 周延生, 刘文民, 赵景红, 等. 加压溶剂萃取和在线检测可吸入固体颗粒物(PM10)中16种多环芳烃[J]. 分析化学, 2005, 33(9): 1231-1234.

[25] 王春, 吴秋华, 王志, 等. 基于中空纤维的液相微萃取技术的研究进展[J]. 色谱, 2006, 24(5): 516-523.

[26] Magdalini C, Elefteria P, Dionissios M, et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater treatment plant effluents using hollow fibre liquid - phase microextraction[J]. Chemosphere 2005, 60: 690-698.

[27] Liu Y, Hashi Yuki, Lin J M. Continuous - flow microextraction and gas chromatographic - mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in water[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 585: 294-299.

Progress on Sample Pretreatment Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Matrix

MA Luo

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology of Ministry of Education, Xi'an 710055)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are persistent organic pollutants widely existed in atmosphere, water, soil and organisms. The low content of PAHs in environmental samples makes it hard to determine by modern chromatographic techniques, so the samples need pretreatment. The main sample pretreatment techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental matrix were reviewed. The features of these techniques were induced and compared, and future development of sample pretreatment techniques was presented.

Key words: environmental matrix; polycyclic aromatic hydrocarbons; pretreatment

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net