

环境中多环芳烃前处理和分析方法

孟凡生¹, 陈晶^{1,2}, 王业耀¹

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:多环芳烃(PAHs)是一类广泛存在于大气、水体、土壤、沉积物中的持久性有机污染物,对环境和生物体存在较大危害。介绍了国内外部分水体中 PAHs 的污染状况,对液态和固体 PAHs 的主要前处理方法和分析方法进行了比较和归纳,展望了环境样品中 PAHs 的前处理和分析方法的发展方向。

关键词:多环芳烃;前处理;分析;方法

中图分类号:O 658.2, O 657.3

文献标识码:A

文章编号:1674-6732(2011)-01-0012-05

Review of Pretreatment and Analysis Methods of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Environment

MENG Fan-sheng¹, CHEN Jing^{1,2}, WANG Ye-yao¹

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Civil and Environment Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a class of persistent organic pollutants which widely exist in the atmosphere, water, soil and sediment, and have been considered hazardous to the environment and biota. The total PAHs concentrations in some river in the world are introduced in detail, and the main pretreatment and analysis methods of liquid and solid PAHs are systematically compared and generalized. Finally, Some comments on the future expectation are also presented.

KEY WORDS: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); pretreatment; analysis; methods

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是指由2个或2个以上苯环连在一起的,在环境中较为稳定的一类持久性有机污染物,主要来自人工合成,如化石燃料燃烧、机动车尾气、石油提炼、垃圾焚烧等^[1],普遍存在于大气、水、土壤和沉积物中。PAHs虽然在环境中的含量很低,但人们能够通过大气、水和食物摄取并在体内富集,是引起癌症的主要因素,世界各国对其在环境中的含量作出严格的限制。世界卫生组织拟定饮用水中苯并[a]芘最高质量浓度为 $0.7 \mu\text{g}/\text{L}$ ^[2];美国EPA将萘、荧蒽、苯并[a]芘等16种PAHs确定为环境优先控制污染物,要求总量小于 $0.2 \mu\text{g}/\text{L}$ ^[3];中国将7种多环芳烃列为优先控制污染物,规定饮用水中苯并[a]芘的质量浓度应小于 $0.01 \mu\text{g}/\text{L}$ ^[4]。PAHs的分布特征、污染水平和生态风险评价已成为当前环境领域的热门话题,而选择适当的分析测定方法,是完成上述工作的重要前提条件。在此介绍部分水体中PAHs的污染水平,并

对当前主要的PAHs前处理和检测方法进行对比归纳,为今后PAHs的污染控制和治理工作提供技术支持。

1 PAHs 污染水平

PAHs具有疏水性、水溶性低等特点,通过大气沉降、地表径流和污水排放等途径进入水体后,很快被悬浮颗粒物、沉积物和生物体吸收,难以发生化学反应和生物降解,导致在水体中持久存在。多数国家已开展相关研究工作(表1)。

表1显示,国内外水体中均可检出PAHs。对沉积物中的PAHs进行生态风险评价发现,厦门湾、加拿大基提马特港和松花江沉积物中的PAHs

收稿日期:2010-07-04; 修订日期:2010-07-27

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2009ZX07207-001)。

作者简介:孟凡生(1979—),男,助理研究员,博士,从事水环境污染控制与修复研究。

可能对生物产生毒性作用,其他水体表层沉积物中 PAHs 具有一定的潜在生态风险,但不会产生急性毒性效应^[18]。

水体中 PAHs 的污染日趋严重,对水生生物

和人体健康已构成了一定的威胁,引起各国研究人员的普遍关注。而研究 PAHs 的污染状况,必须以准确、可靠的分析手段为前提。因此,PAHs 的分析方法成为学者们普遍关注的焦点。

表 1 国内外部分水体中 PAHs 污染状况

水 体	ρ (水相)/ (ng · L ⁻¹)	ω (悬浮,沉积物)/ (ng · g ⁻¹)	分析方法	采样时间	参考文献
塞纳河,法国	4~36	1 000~14 000	LLE-GC/FID(W)超声-GC/FID(S)	1993. 10	[5]
密西西比河,美国	12~25	1 100~1 700	LLE-GC/MS(W)索提-GC/MS(S)	1999. 4	[6]
九龙江口	6. 96~26. 9	59~1 177	SPE-GC/MS(W)超声-GC/MS(S)	1999. 6	[7]
高平河	10~940	8~356	SPME-GC/MS(W)微波-GC/MS(S)	2000. 6	[8]
通惠河	192. 9~2651	127. 1~927. 7	SPE-GC/MS(W)超声-GC/MS(S)	2002. 4	[9]
黄河	179~369	31~133	LLE-HPLC(W)	2004. 6-9	[10]
长江武汉段	321. 8~6 234. 9	72. 4~3 995. 2	LLE-HPLC(W)超声-HPLC(S)	2007	[11]
维多利亚港,香港	—	1 200~14 000	索提-GC/FID(S)	1992. 8-1994. 7	[12]
厦门湾	—	2 900~61 000	索提-GC/FID(S)	1992. 8-1994. 7	[12]
基提马特港,加拿大	—	310~528 000	索提-GC/MS(S)	1995	[13]
托多斯桑托斯湾,墨西哥	—	7. 6~813	超声-GC/MS(S)	1995. 6	[14]
珠江三角洲	—	323~21 290	索提-GC/MS(S)	1997. 3	[15]
长江南京段	—	213. 8~550. 3	超声-HPLC(S)	2000	[16]
辽河新民段	—	27. 45~198. 26	超声-HPLC(S)	2000	[16]
松花江	—	51. 5~55 172. 4	索提-GC/MS(S)	2005. 11-2006. 11	[17]

注:分析方法一栏中,W代表水相分析方法,S代表悬浮物/沉积物分析方法。

2 PAHs 分析前处理方法

自然环境中 PAHs 的质量浓度很低,大概为 10⁻¹²~10⁻⁹g/L,且由于基体的复杂性和大量共存物干扰,样品的前处理成为整个分析过程中的重要组成部分,也成为当代环境分析中的一个前沿课题。

2.1 液态样品 PAHs 前处理方法

2.1.1 液液萃取

液液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)是比较经典、最常用的一种萃取方式。根据待测物质在有机相和水相溶解度的不同进行多次分配,达到分离富集的目的。适用于工业废水等污染物含量较高的样品前处理,不需要特殊的仪器设备,操作简单。但在应用过程中易产生乳化现象和大量有机废液,且劳动强度大、重现性差、误差较大、检出限高。

2.1.2 固相萃取

固相萃取(solid phase extraction, SPE)是 20 世纪 80 年代后期发展起来、建立在传统液液萃取基础上的前处理方法,利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附,与样品基体和干扰化合物分离,然后用洗脱液洗脱或用热解吸的方法解析被测

物质,达到分离和富集目标化合物的目的^[19]。该方法适用于洁净水体和废水中半挥发性/难挥发有机物前处理,与 LLE 相比,SPE 使用有机溶剂量少,无乳化现象产生,便于野外采样,重现性好。但也存在流速较慢,易堵塞的缺点。

针对 SPE 小柱存在的问题,发展了固相萃取圆盘技术。采用盘状结构的薄膜为萃取载体,由于截面积增大,可以采用较高的流量,大大缩短了富集时间,富集水样量可由柱萃取 1 L 提高到 10 L,提高富集倍数。但目前固相圆盘萃取主要存在萃取过程中易发生短流,萃取膜片种类少等问题。

2.1.3 固相微萃取

固相微萃取技术(solid phase micro-extraction, SPME)是在 SPE 的基础上结合顶空分析(Headspace)建立起来的,由加拿大 Waterloo 大学的 PAWLISZYN 等在 20 世纪 90 年代初提出的一种新型的适用于挥发性/半挥发性有机物的前处理方法。集采样、萃取、浓缩和进样于一体,具有分析时间短、灵敏度高、无需有机溶剂等特点。但萃取头成本高、易耗损,不适合批量样品前处理^[20]。

上述几种方法的对比见表 2。

表2 水相中多环芳烃样品前处理方法对比

方法	液液萃取	固相萃取	固相微萃取
原理	多环芳烃类物质易溶于一些有机溶剂	液相色谱分离机理	相似相溶原理
优点	适用范围广;简单、可靠;不需要购置特殊设备	有机溶剂用量少,不产生乳化,萃取回收率高,重现性好;可以批量预处理样品;容易实现自动化	一步完成采样、萃取和浓缩;无需有机溶剂;样品用量少、富集倍数高;快速、操作简便、易实现自动化
缺点	易产生乳化,相分离不完全,富集效率低,定量分析回收率低;产生大量有机废液;玻璃仪器易碎	流速慢,富集大体积水样时间长;水样较脏时易发生堵塞;萃取柱成本较高	萃取涂层易脱落;重现性较差,不适合批量样品处理;萃取装置成本高

2.2 固体样品 PAHs 前处理方法

由于 PAHs 具有疏水性强,辛醇-水分配系数高,沉积物-水分配系数高等性质,因此在土壤、沉积物、颗粒物中的含量较高,相应地提出一系列适合于固体样品中 PAHs 的前处理方法,如索氏提取、超声提取、加速溶剂萃取等(表3)。

2.2.1 索氏提取

索氏提取(soxhlet extraction, SE)是从固相(土壤、底泥、颗粒物)中提取 PAHs 的最经典常用方法(US EPA 3541),不需要特殊的仪器设备,适用于各种固体样品中有机化合物的提取,具有较高的回收率,经常被用于其他方法的验证。但因其操作繁琐、提取时间长、消耗有机溶剂量大,又提出了一些更为快速、环保的固体样品前处理技术。

2.2.2 超声萃取

超声萃取(ultrasonic extraction, UE)是一种较为简单、快速的固体样品前处理技术,它利用超

声波辐射产生的强烈空化效应、机械振动,加速目标化合物进入萃取溶剂。整个萃取过程操作简单、快速,可实现多个样品同时处理,有机溶剂用量少。PINO V 利用超声波提取海洋沉积物中的 PAHs,平均回收率 86.7%~106.6%^[21]。

2.2.3 加速溶剂萃取

加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)是近年来发展起来的一种样品前处理技术,在提高温度和压力的条件下,加快待测物质在溶剂中的溶解度,进而提高溶剂对物质的提取效率。与传统的索氏提取法相比,ASE 具有萃取速度快、有机溶剂使用量少、自动化程度高等优点,已广泛地应用于固体和半固体样品前处理工作中,美国 EPA 已建立用 ASE 进行前处理的有机物分析方法(US EPA 3545)。王潇磊等对 ASE 提取土壤中多环芳烃的效果进行了验证,温度 80~110℃,压力 6 895~13 790 kPa 均适用于提取土壤中多环芳烃^[22]。

表3 固体样品中多环芳烃前处理方法对比

	索氏提取	超声萃取	加速溶剂萃取	微波辅助萃取	超临界流体萃取
原理	多环芳烃易溶于一些有机溶剂	利用超声波振动加速溶解过程	通过升温、加压加速溶解过程	利用微波选择性地将样品中目标成分萃取出来	超临界流体的溶解能力及高扩散性能实现待测组份分离
适用范围	土壤、沉积物、水体悬浮物、大气颗粒物	土壤、沉积物、水体悬浮物、大气颗粒物、液体样品	土壤、沉积物、水体悬浮物、大气颗粒物、液体样品	土壤、沉积物、生物、大气颗粒物、木材	土壤、沉积物、污泥、大气颗粒物
优点	回收率高;适用范围广;操作简便,一般实验室均可采用	快速、省时;有机溶剂用量比索氏提取少;可用于大批量样品的前处理	溶剂用量少;快速、可同时处理多个样品;操作简便、自动化程度高;回收率高、重现性好	简便快速;试剂用量少;回收率高;处理批量大	回收率高;溶剂用量少;速度快;不需要净化
缺点	消耗大量有机溶剂,耗时长	有机溶剂扩散严重;重现性较低,共提取物较多;需要购置专用设备	需要购置专用设备	需要后续净化;需要购置专用设备	需要购置专用设备

2.2.4 微波辅助萃取

1986年GANZLER首次提出微波辅助萃取(microwave assisted extraction, MAE),最初应用于无机领域,而最近逐渐用到有机萃取中。与索氏提取相比,MAE具有萃取速度快、溶剂用量少、萃取效率高等优点。其中,选择合适的萃取剂至关重要。VAZQUEZ等对微波萃取海洋沉积物中PAHs的条件进行了优化,采用丙酮-正己烷(体积比为1:1)为萃取剂,在500 W的微波功率下萃取6 min,PAHs的回收率为92%~106%^[23]。

2.2.5 超临界流体萃取

超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)是以超临界条件下的流体作为萃取剂,利用超临界流体的溶解能力及高扩散性能实现待测组分分离的技术。目前多采用CO₂作为萃取溶剂,不使用有机溶剂,对人体伤害少,而且萃取速度快,对于复杂基质有很好的萃取效果,可与其他分析仪器联用,易于自动化,得到越来越多环境工作者的关注。美国EPA应用SFE建立了分析PAHs的3个标准方法:US EPA 3560, 3561, 3562。但也存在一些不足,如需要专门仪器,成本较高而且在高压下操作具有一定的危险性,不能得到普遍应用。

3 PAHs分析检测方法

随着科技的进步和人们对多环芳烃及其衍生物性质的不断了解,PAHs的检测方法也在不断地发展。主要有高效液相色谱法、气相色谱法、气相色谱/质谱联用法、发光光谱法。

3.1 高效液相色谱法

高效液相色谱法(HPLC)具有可在常温下工作、对PAHs分辨率和灵敏度高、柱后馏分便于收集、适合荧光检测器分析等优点,已广泛应用于PAHs的分离和定量中,特别对多环、高相对分子质量的PAHs具有优势。美国EPA推荐使用乙腈和水作为HPLC的流动相,但乙腈价格较贵,且有毒性,贾瑞宝采用甲醇和水作为流动相进行梯度淋洗,16种PAHs的加标回收率为79%~104%,相对标准偏差5.2%~19.5%,适于PAHs的检测^[24]。林琳等采用微波提取高效液相色谱法测定土壤中的多环芳烃,检出限为0.10~0.80 μg/kg,相对标准偏差为0.60%~4.60%,回收率为58.1%~97.8%^[25]。陶敬奇等采用固相微萃取-高效液相色谱联用测定

水样中8种多环芳烃,通过对萃取和解吸条件的优化,方法的检出限为0.002~0.180 μg/L,相对标准偏差为4.4%~12.2%,回收率为91.1%~115.8%,是一种快速分析环境水样中痕量多环芳烃的方法^[26]。

3.2 气相色谱法

气相色谱法也是PAHs分析的一种主要方法,常用氢火焰离子化检测器(FID)。邹辉等采用加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤16种多环芳烃,检出限为0.000 04~0.02 mg/kg,相对标准偏差为4%~15%,回收率58%~106%。而对于环境中复杂的未知样品,气相色谱/质谱联用技术则表现出了不可比拟的优势。质谱检测器可以通过特征离子碎片和保留时间对样品进行定性和定量分析,具有高灵敏度^[27]。陈慧等建立了固相萃取-气相色谱/质谱联用技术测定水中多环芳烃的方法,回收率80.4%~115%,相对标准偏差7.03%~18.5%,检出限0.010~0.020 μg/L,可以实现对环境水体中痕量多环芳烃的定性和定量分析^[28]。

3.3 发光光谱法

根据PAHs的荧光特性,再结合一些辅助技术如基体隔离、选择性猝灭、导数技术等,使得发光光谱在PAHs检测上逐步发展^[29]。章汝平等建立了胶束溶液中多环芳烃混合物同步荧光分析法^[30],何立芳等利用导数恒能量同步荧光对4种PAHs进行测定,检出限分别为0.013~3.2 ng/mL和0.22~0.52 ng/L^[31]。

4 展望

PAHs分布广、毒性大,已经受到人们的普遍关注。对于未知样品,质谱定性和高灵敏度成为分析的首选方法;而对于某一特定样品,尤其是对多环、高相对分子质量PAHs,高效液相色谱具有优势,与荧光技术联用将是高效液相色谱今后的发展方向。PAHs前处理方法一直是广大科研人员关注的热点和难点。上述SPE、SPME已有取代传统LLE的趋势。ASE因具有萃取时间短、回收率高、有机溶剂用量少、操作自动化等优点正逐步取代传统的SE法。此外,选择性高、稳定性好的免疫亲和萃取,快速、环境友好的微波辅助提取也开始应用于PAHs前处理中,超临界流体萃取技术也将随着机理研究的深入和设备的普及得到更为

广泛的应用^[32-34]。今后,样品的前处理技术将向着高效、快捷、自动化方向发展。样品在线前处理-检测联用技术将成为今后该领域的主要发展方向。

[参考文献]

- [1] MAI B X, ZENG E Y, LOU X J, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region of Macao, China: assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis[J]. *Environmental Science Technology*, 2003, 37(21):4855-4863.
- [2] WHO. Guidelines for Drinking-water Quality; 3rd edition[R]. 2004.
- [3] US EPA. Drinking Water Standards and Health Advisories [S]. 2004.
- [4] GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S].
- [5] FERNANDES M B, BOIREAU M A S A, TRONCZYNSKI J. Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, 34(11):857-867.
- [6] MITRA S, BIANCH T S. A preliminary assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in the lower Mississippi River and Gulf of Mexico[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3-4):273-288.
- [7] MASKAOUIA K, ZHOUB J L. Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong River Estuary and Western Xiamen Sea, China[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118(1):109-122.
- [8] RUEY A D, YU T L. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan[J]. *Water Research*, 2004, 38(7):1733-1744.
- [9] ZHANG Z L, HUANG J, YU G, et al. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 130(2):249-261.
- [10] LI G C, XIA X H. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(3):985-993.
- [11] TANG Z W, YANG Z F, SHEN Z Y, et al. Pentachlorophenol residues of organochlorine pesticides in sediments from typical catchment of Yangze River Catchment of Wuhan, China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, 2007, 78(2):148-152.
- [12] HONG H, XU L, ZHANG L, et al. Special guest paper: Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria Harbours[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, 31(4-12):229-236.
- [13] SIMPSON C D, MOSI A A, CULLEN W R, et al. Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbor, Canada [J]. *The Science of the Total Environment*, 1996, 181(3):265-278.
- [14] MACIAS Z J V, MENDOZA V E, VILLAESCUSA C J A. PAHs composition of surface marine sediments: a comparison to potential local sources in Todos Santos Bay, B. C., Mexico [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(3):459-468.
- [15] MACIAS Z J V, MENDOZA V E, VILLAESCUSA C J A. PAHs composition of surface marine sediments: a comparison to potential local sources in Todos Santos Bay, B. C., Mexico [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(3):459-468.
- [16] 许士奋, 蒋新, 王连生, 等. 长江和辽河沉积物中的多环芳烃类污染物[J]. *中国环境科学*, 2000, 20(2):128-131.
- [17] 范丽丽. 松花江流域底泥沉积物中多氯联苯和多环芳烃的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2007.
- [18] LONG E R, MACDONALD D D, SMITH S L. Incidence of adverse biological effects with ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments[J]. *Environmental Management*, 1995, 19(1):81-97.
- [19] 江桂斌. 环境样品前处理技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [20] ZHANG Z Y, YANG M J, PAWLISZYN J. Solid-phase micro extraction. A solvent-free alternative for sample preparation[J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66(17):844A-854A.
- [21] PINO V, AYALA J H, AFONSO A M, et al. Ultrasonic micellar extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments[J]. *Talanta*, 2001, 54(1):15-23.
- [22] 王潇磊, 王玲玲, 李斐. 土壤中多环芳烃的 ASE 前处理方法研究[J]. *环境科学导刊*, 2009, 28(5):1-2.
- [23] VAZQUEZ B E, LOPEZ M P. Optimization of Microwave-assisted extraction of hydrocarbons in marine sediments: comparison with the soxhlet extraction method[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 366(3):283-288.
- [24] 贾瑞宝. 水中痕量多环芳烃(PAHs)类环境污染物检测方法的研究[J]. *中国环境监测*, 1999, 15(1):40-41.
- [25] 林琳, 王海, 缪丽娜, 等. 微波提取高效液相色谱法测定土壤中 15 种痕量多环芳烃[J]. *中国环境监测*, 2009, 25(2):86-89.
- [26] 陶敬奇, 王超英, 李碧芳, 等. 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[J]. *色谱*, 2003, 21(6):599-602.
- [27] 邹辉, 罗岳平, 陈一清, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中 16 种多环芳烃[J]. *分析实验室*, 2008, 27(S1):37-39.
- [28] 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]. *环境污染防治*, 2004, 26(1):72-74.
- [29] 王连生, 周爱和, 江善根. 发光光谱在多环芳烃分析中的进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 1987, 7(1):12-20.
- [30] 章汝平, 何立芳. 多环芳烃混合物的快速同步荧光光谱分析[J]. *分析科学学报*, 2008, 24(4):437-440.
- [31] 何立芳, 林丹丽, 李耀群. 多环芳烃混合物的快速导数-恒能量同步荧光光谱分析[J]. *应用化学*, 2004, 21(9):937-941.
- [32] BARCELO B, OUBINA A, SALAU J S, et al. Determination of PAHs in river water samples by ELISA[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 376(1):49-53.
- [33] PENA T, PENSAL L, CASAS C, et al. Optimization of a microwave-assisted extraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons from fish samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1121(2):163-169.