

气相色谱–质谱法测定含油污泥污染土壤中的多环芳烃^①

孙剑英^{1,2}, 刘五星^{2*}, 骆永明², 丁琳琳^{1,2}, 马婷婷², 黄玉娟², 徐旭士¹, 李振高²

(1 南京师范大学生命科学学院, 江苏省生物多样性与生物技术重点实验室, 江苏省微生物资源产业化工程技术研究中心, 南京 210046;

2 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要:按照实验室测定油泥污染土壤等复杂介质样品中的多环芳烃分析要求, 从消除背景干扰、提高测定数据质量出发, 对样品前处理和仪器分析的各环节进行了系统的试验研究, 建立了该类污染土壤中多环芳烃的气相色谱–质谱(GC-MS)测定方法, 并对该方法进行了质量控制研究。结果表明: 针对含油污泥污染土壤中的多环芳烃, 该方法对 16 种多环芳烃的相关系数为 0.999 3 ~ 0.999 7, 各化合物线性关系良好; 最低检出限为 0.11 ~ 2.54 ng/ml; 回收率为 70.5% ~ 107.0%; 相对标准偏差为 0.09% ~ 3.15%。本方法能够满足油泥污染土壤等复杂介质样品中的多环芳烃分析要求。

关键词:油泥; 污染土壤; 气相色谱–质谱联用仪; 多环芳烃

中图分类号: X502

含油污泥(简称油泥)是在石油开采、运输、炼制及含油污水处理过程中产生的含油固体废物。油泥中含有一些有机污染物, 其中主要污染物有饱和烷烃、多环芳烃(PAHs)等。油泥的不当处置势必导致这些污染物在土壤中的积累, 引起土壤结构与性质改变、微生物群落变化、土壤酶活性降低、植被破坏和生态变异, 威胁农业生产安全。特别是油泥中的 PAHs, 不仅影响土壤的正常功能, 降低土壤的环境质量, 而且这类致癌和致突变的有机污染物进入农田生态系统后, 在动植物体内逐渐富集, 并通过食物链传递给人类, 进而威胁人类的健康和生存^[1-4], 而且还会产生类似环境荷尔蒙的作用^[5]。因此, 我国将油泥列入国家危险废物名录, 并对其排放有严格的限制。

目前国内对于环境中 PAHs 的分析方法主要有气相色谱法(GC)^[6-7]、气相色谱–质谱法(GC-MS)、高效液相色谱法(HPLC)^[8-11]等。GC 和 HPLC 法主要针对污染程度较轻的土壤、水体等 PAHs 成分较为单纯的介质。油泥中的原油含量通常在 10% ~ 30% 之间, 而原油组成非常复杂, 其中 PAHs 除了纯的环烷芳香烃外, 还有各种结构形式。例如, 它们的各种衍生物, 以及双环的茚满、萘满(四氢化萘)等。相比较而言, GC-MS 法比较适合复杂环境中的 PAHs 检测。但目前国内尚没有成熟的针对油泥等复杂介质中

PAHs 的 GC-MS 测定方法。本文采用 GC-MS 法和选择离子监测(SIM)模式, 针对美国环保局优控的 16 种 PAHs, 建立了油泥污染土壤中 PAHs 的前处理及 GC-MS 测定方法。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

索氏提取仪, 旋转蒸发仪(BUSHI 公司, 瑞士), 氮吹仪(北京帅恩科技有限责任公司), 气相色谱–质谱联用仪(7890N-5975B, Agilent, 美国); 含 16 种 PAHs 的标准品购自美国 Supelco 公司, 替代物(替代标准)D10-萘、D10-菲、D12-屈、D12-芘均购自百灵威公司, 系列浓度的标准储备液用正己烷配置。

1.2 色谱/质谱条件

1.2.1 色谱条件 色谱柱: DB-5 石英毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样口温度: 250℃; 升温程序: 初始温度 50℃, 保持 1 min, 以 25℃/min 升至 200℃, 以 8℃/min 升至 280℃, 以 1℃/min 升至 283℃, 以 2℃/min 升至 290℃; 载气(He)流速 1 ml/min, 进样量 1 μl; 不分流进样。

1.2.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源; 电子能量 70 eV; 传输线温度 260℃; 离子源温度 230℃; 质量扫描范围(m/z)60 ~ 640 amu。

①基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KSCX2-YW-G-053, KZCX2-YW-Q02-02)、国家自然科学基金项目(41001182)和环境保护公益性行业科研专项基金项目(201009015)资助。

* 通讯作者(liuwuxin@issas.ac.cn)

作者简介: 孙剑英(1985—), 女, 山东德州人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境生物修复方面的研究。E-mail: jianbing-sun@163.com

1.3 样品的预处理

1.3.1 索氏提取 取 2 g 冷冻干燥后的油泥(60 目),加入等体积无水硫酸钠(400℃下 8 h 烘干),用 80 ml 二氯甲烷,索氏萃取 24 h,将萃取后有机溶剂旋转蒸发至干,添加 2 ml 环己烷溶解。

1.3.2 净化 选内径为 1 cm 的玻璃层析柱,用 10 ml 正己烷湿法装入 1 g 硅胶,取 0.5 ml 萃取液通过层析柱,并用体积比为 1 : 1 的正己烷二氯甲烷洗脱多环芳烃组分,洗脱液于氮吹仪上吹干,上机前用 2 ml

正己烷溶解。

2 结果与讨论

2.1 PAHs 的定性

利用 GC-MS 的 SCAN 方式对 16 种 PAHs 进行全扫描,得到各化合物总离子图谱(图 1),然后根据各化合物的保留时间质谱图建立选择离子监测(SIM)的时间与定性定量离子(表 1)。最后选择选择离子扫描模式进行检测。

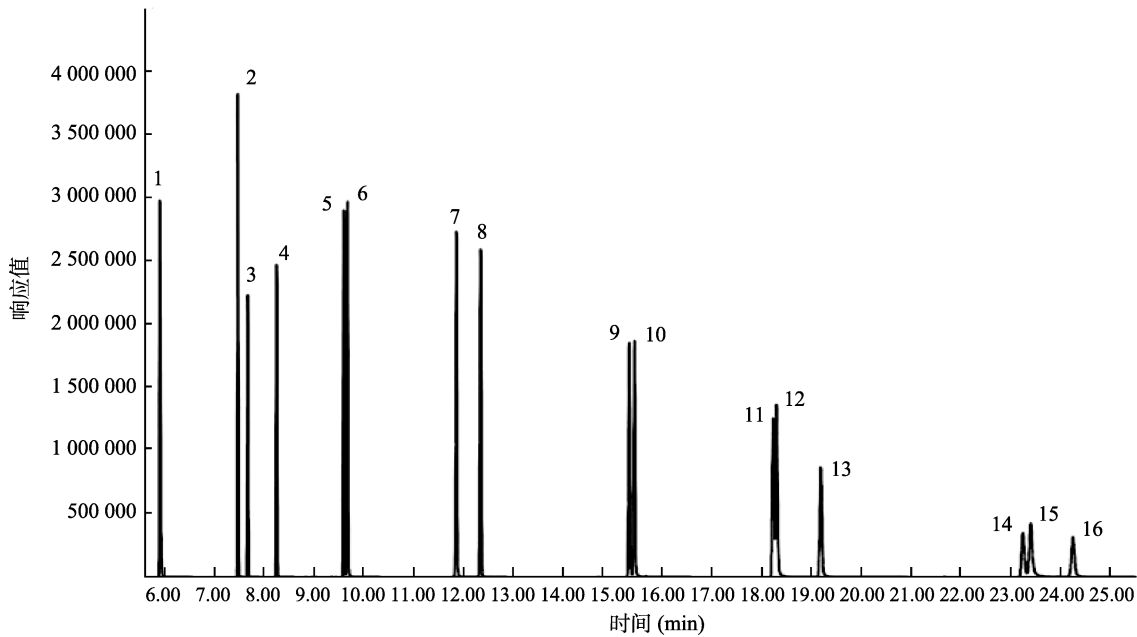


图 1 16 种多环芳烃的标准 GC-MS(SIM)谱图
Fig. 1 GC/MS (SIM) chromatogram of standard 16 PAHs

表 1 16 种多环芳烃的定性定量分析参数
Table 1 Parameters of qualitative and quantitative analysis for 16 PAHs

峰号	化合物	保留时间(min)	选择离子
1	萘	5.91	128
2	萘烯	7.47	152
3	萘	7.67	153
4	芴	8.25	166
5	菲	9.6	178
6	蒽	9.68	178
7	荧蒽	11.86	202
8	芘	12.35	202
9	苯并[a]蒽	15.34	228
10	屈	15.44	228
11	苯并[b]荧蒽	18.22	252
12	苯并[k]荧蒽	18.29	252
13	苯并[a]芘	19.18	252
14	茚并[1,2,3-c,d]芘	23.24	276
15	二苯并[a,h]蒽	23.40	278
16	苯并[g,h,i]芘	24.24	276

2.2 线性与检测限

在实验设定的气质条件下,用 7 个浓度 PAHs 标准溶液做标准曲线,标准混合溶液的浓度分别为 :10、20、50、100、200、500、1 000 ng/ml。实验得到 16 种 PAHs 的线性方程及各组分校正曲线的相关系数,由表 2 可以看出各物质的相关性均在 0.999 以上。

连续分析 10 ng/ml 的标准液 7 次,根据 Chemstation 的 Signal-to-Noise 方法获得 7 次进样的信噪比,计算这种分析条件的仪器的检测限($D = 3NQ/I$, 其中 Q 为进样浓度, N 为噪音值, I 为信号值)^[12-13],结果见表 3。由表 3 可知:仪器对 16 种物质的检测限在 0.11 ~ 2.54 ng/ml 之间,说明这种分析条件能够满足环境中 PAHs 物质的痕量分析要求。

2.3 回收率

取空白土壤加入 PAHs 替代标准,经过上述前处理过程,上机检测,结果显示,替代标准的回收率在 70.5% ~ 107.0% 之间(表 4),符合质量控制标准的要求。

表 2 16 种 PAHs 标准曲线方程
Table 2 The calibration curve equations of 16 PAHs

峰号	化合物	回归方程	相关系数
1	萘	$Y = 1\,750X - 4\,379$	0.999 6
2	萘烯	$Y = 1\,864X - 11\,080$	0.999 7
3	萘	$Y = 1\,131X - 4\,210$	0.999 5
4	芴	$Y = 1\,337X - 6\,915$	0.999 6
5	菲	$Y = 1\,881X - 14\,160$	0.999 4
6	蒽	$Y = 1\,970X - 13\,060$	0.999 3
7	荧蒽	$Y = 2\,053X - 13\,900$	0.999 4
8	芘	$Y = 2\,074X - 12\,870$	0.999 4
9	苯并[a]蒽	$Y = 1\,643X - 14\,870$	0.999 7
10	屈	$Y = 1\,734X - 12\,610$	0.999 6
11	苯并[b]荧蒽	$Y = 1\,482X - 14\,150$	0.999 6
12	苯并[k]荧蒽	$Y = 1\,661X - 16\,050$	0.999 5
13	苯并[a]芘	$Y = 1\,247X - 13\,280$	0.999 6
14	茚并[1,2,3-c,d]芘	$Y = 679.4X - 9\,070$	0.999 4
15	二苯并[a,h]蒽	$Y = 751.2X - 12\,360$	0.999 4
16	苯并[g,h,i]芘	$Y = 720X - 6\,055$	0.999 7

表 3 16 种 PAHs 的仪器检测限
Table 3 The Instrument Detection Limit (IDL) of 16 PAHs

峰号	信噪比	仪器检测限 (ng/ml)	峰号	信噪比	仪器检测限 (ng/ml)
1	226.7	0.13	9	93.4	0.32
2	272.5	0.11	10	104	0.29
3	184.9	0.16	11	36.2	0.83
4	173.1	0.17	12	29.3	1.02
5	204.6	0.15	13	34.8	0.86
6	159.3	0.19	14	11.8	2.54
7	184.3	0.16	15	12.3	2.44
8	189.1	0.16	16	14.7	2.04

表 5 重复样品中 16 种 PAHs 的含量(ng/g)
Table 5 Quantitative analysis of 16 PAHs

化合物	S1	S2	S3	S4	SD	RSD(%)
萘	22.22	22.85	22.29	22.52	0.28	1.25
萘烯	19.04	20.18	19.26	20.24	0.62	3.15
萘	16.57	16.05	16.08	16.16	0.24	1.48
芴	25.53	26.78	25.62	26.07	0.57	2.19
菲	247.69	248.98	246.98	246.78	0.99	0.40
蒽	32.10	32.08	33.00	32.35	0.43	1.33
荧蒽	221.19	220.77	220.17	220.20	0.49	0.22
芘	209.96	209.75	209.69	209.49	0.19	0.09
苯并[a]蒽	59.17	60.12	60.03	60.56	0.58	0.97
屈	461.78	463.29	463.16	462.68	0.68	0.15
苯并[b]荧蒽	226.34	226.48	226.13	227.50	0.61	0.27
苯并[k]荧蒽	203.81	203.18	203.71	204.09	0.38	0.19
苯并[a]芘	319.72	319.01	319.47	319.03	0.35	0.11
茚并[1,2,3-cd]芘	98.17	97.31	97.49	98.21	0.46	0.47
二苯并[a,h]蒽	92.52	93.92	92.86	92.98	0.60	0.65
苯并[g,h,i]芘	231.92	232.58	231.97	232.25	0.31	0.13

表 4 4 种甾代物的定性定量分析参数及平均回收率
Table 4 Parameters of qualitative and quantitative analysis and average recovery for 4 surrogates

峰号	化合物	符号	保留时间 (min)	选择 离子	平均回 收率(%)
1	甾代萘	Ace-d ₁₀	7.59	164	107.0
2	甾代菲	Phe-d ₁₀	9.51	188	70.5
3	甾代屈	Chry-d ₁₂	15.31	240	102.7
4	甾代芘	Pery-d ₁₂	19.28	264	87.0

2.4 油泥污染土壤样品 PAHs 测定实例

索氏提取法是最为常用、最有效的有机萃取方法,该方法使用相对较便宜的玻璃仪器,一次上样,无需手动操作,且几乎不存在影响提取效率的因素。它也是较为成熟的有机萃取方法,萃取效率较高,操作简便^[14]。张谦栋等^[15]证明在溶剂相同情况下,索氏提取在萃取 PAHs 总量上较其他方法高,在各组分 PAHs 萃取效率上,低、高分子量 PAHs 均以索氏提取萃取效果较好。因此本文采用索氏提取对油泥样品进行有机萃取。

由于油泥污染土壤污染较为严重,采用较为常用的色谱方法检测美国环保局(EPA)于 1976 年列为优先控制污染物的 16 种 PAHs 时干扰物质较多,故而本实验采用气相色谱-质谱-选择离子监测模式(GC-MS-SIM)测定方法。采用 GC-MS-SIM 模式,即使在油泥高基质背景的情况下,也能消除背景干扰,改善灵敏度,降低检出限。在该条件下对我国炼油厂油泥污染土壤样品进行了分析,表 5 中的 S1、S2、S3 和 S4 分别代表同一样品,4 次重复测定的结果。

由表 5 可知样品中 16 种 PAHs 含量 4 次重复测定的标准偏差在 0.09%~3.15% 之间,表明该方法用于测定油泥污染土壤样品中 PAHs 稳定性较好。

3 结论

本文建立了油泥污染土壤中 PAHs 的 GC-MS-SIM 外标定量分析法。确定了样品前处理方法和仪器分析条件。结果证明由于 SIM 方法选择性强,克服了背景干扰,提高了方法的灵敏度,该方法的重复性较好,线性范围宽,测量结果较准确,是简单易行的方法,该方法对 16 种 PAHs 的相关系数均在 0.999 以上,各化合物线性关系良好,最低检出限为 0.11~2.54 ng/ml,氘代物回收率为 70.5%~107% 之间。经实例验证,该实验方法针对样品重复性较好、分析精密度和回收率均能满足分析中定性定量的要求,适用于针对油泥污染土壤等复杂介质样品中的 PAHs 分析。

参考文献:

- [1] Wang XC, Zhang YX, Chen RF. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor[J]. United States Mar. Pollut. Bull., 2001,42: 1 139-1 149
- [2] Ding KQ, Luo YM, Sun TH, Li PJ. Bioremediation of soil contaminated with petroleum using forced-aeration composting[J]. Pedosphere, 2002, 12(2): 145-150
- [3] Gogoi BK, Dutta NN, Goswami P, Krishna Mohani TR. A case study of bioremediation of petroleum-hydrocarbon contaminated soil at a crude oil spill site[J]. Advances in Environmental Research, 2003, 7(4): 767-782
- [4] 毛健, 骆永明, 滕应, 李振高. 一株副球菌对污染土壤中多环芳烃的降解研究[J]. 土壤, 2009, 41(3): 448-453
- [5] 王磊, 王旭东, 刘莹. 环境荷尔蒙对水体的污染及水污染控制技术的新课题[J]. 西安建筑科技大学学报, 2005, 37(1): 69-73
- [6] 张俊花, 张洪林. 固相微萃取-气相色谱在水中有机污染物测定中的应用[J]. 中国环境监测, 2011, 27(4): 41-44
- [7] Dianne L, Michele M, Lane C. Sander and Stephen A. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: A critical review of gas chromatographic (GC) methods[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 386(4): 859-881
- [8] 刘志超, 胡霞林, 刘景富. 一次性固相萃取-高效液相色谱法测定环境水样中的 3 种多环芳烃[J]. 色谱, 2010, 28(5): 513-516
- [9] 段凤魁, 贺克斌. 大气颗粒物中三类有机组分的萃取分离净化和 GC/MS 测定[J]. 质谱学报, 2010, 31(3): 165-171
- [10] 王忠, 安玉光, 许广举, 王小哲. 不同燃料柴油机多环芳烃排放特征的试验研究[J]. 环境科学, 2011, 32(7): 1 888-1 893
- [11] 潘声旺, 魏世强, 袁馨, 曹生宪, 江韬. 蚯蚓活动对金发草修复土壤菲芘污染的强化作用[J]. 土壤学报, 2011, 48(1): 62-70
- [12] U.S. Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste[M] (3rd Edition). Office of Solid Waste and Emergency Response. U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 1986
- [13] Olof P. Standard Methods[M]. 19th Edition. Government of India and Government of Netherlands, 1995
- [14] 刘学平, 徐文彬, 宾丽英, 郑水生. 河流沉积物中多环芳烃(PAHs)类化合物提取技术的比较研究[J]. 广东化工, 2010, 37(2): 52-54
- [15] 张谦栋, 刘敏, 欧冬妮, 杨毅, 李勇. 不同萃取方法对长江口边滩多环芳烃萃取效果的影响[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(10): 15-18

Determination of PAHs in Oily Sludge-contaminated Soil by Gas Chromatograph-Mass Spectrometry

SUN Jian-ying^{1,2}, LIU Wu-xing^{2*}, LUO Yong-ming², DING Lin-lin^{1,2}, MA Ting-ting²,
HUANG Yu-juan², XU Xu-shi¹, LI Zhen-gao²

(1 *Jiangsu Engineering and Technology Research Center for Industrialization of Microbial Resources, Jiangsu Key Laboratory for Biodiversity and Biotechnology, College of Life Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China;*

2 *Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*)

Abstract: A method was developed in determining 16 PAHs in oily sludge contaminated soil samples and other complex matrices using gas chromatograph-mass spectrometry. In order to meet the requirements of laboratory analysis, elimination of background interference and improvement of the reliability of the data, detailed sample preparation and instrumental analysis were examined, together with quality assurance and quality control (QA/QC) of the method. The results indicated nice correlation coefficient ranged from 0.999 3 to 0.999 7 and low method of detection limits (MDLs) from 0.11 to 2.54 ng/ml with recovery rates and relative standard deviation from 70.5% to 107.0% and 0.09% to 3.15% respectively. These proved the method highly applicable in analyzing soil samples contaminated by PAHs.

Key words: Oily sludge, Contaminated soil, Gas chromatography mass spectrometry, PAHs