

# 底泥中多环芳烃提取方法评述

张 路, 范成新

(中国科学院南京地理与湖泊研究所, 江苏 南京 210008)

**摘 要:** 总结了底泥中多环芳烃(PAHs)提取的处理流程和国内外多种提取方法, 比较了几种在我国较为常用的提取方法的效率。同时还提出了PAHs分离纯化的方法和步骤, 并指出了提取过程中影响实验回收率的几个因素。

**关键词:** 底泥; 多环芳烃; 提取

中图分类号: O 652. 6

文献标识码: A

文章编号: 1006- 2009(2001) 05- 0008- 05

## A Discussion about PAHs Extraction in Sediments

ZHANG Lu, FAN Cheng-xin

(Nanjing Institute of Geography and Limnology, CAS, Nanjing, Jiangsu 210008, China)

**Abstract:** The procedure of PAHs extraction in sediments and several extraction methods were summarized here. Extraction efficiency of different methods frequently used in China was also compared. The procedure of separating PAHs were brought forward in this thesis. Meanwhile, some important issues were raised which can be responsible for the recovery ratio of PAHs extraction.

**Key words:** Sediment; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs); Extraction

多环芳烃(PAHs)是一类具有多个苯环的芳香族有机化合物, 也是最早被发现具有“三致”作用的环境污染物之一<sup>[1]</sup>。近年来, 对环境介质中PAHs的关注越来越多, 主要原因是:

(1) 种类繁多。PAHs包括稠环型和非稠环型, 只要是含有两个或两个以上苯环的芳香烃, 都统称为多环芳烃, 其总数在几千种以上。

(2) 分布范围广。存在于空气、水体、土壤中。

(3) 危及人类的日常生活。存在于人们日常接触的物质如食物、饮用水和装饰材料中。

(4) 保留时间长。多数PAHs类化合物很难被降解, 因此在环境中能存在很长时间。

(5) 很多种类的PAHs具有致癌活性。

因此, 美国环境保护署(EPA)所公布的优先污染物中, PAHs就有16种, 在我国国家环保局第一批公布的68种优先污染物中, PAHs有7种<sup>[2]</sup>。

PAHs最主要的污染来源为各种化石燃料的不完全燃烧、森林火灾和火山爆发。这些天然和人类活动形成的PAHs最终通过降水和地表径流汇入到地表水体中。PAHs在水体中的溶解度极小,

辛醇-水分配系数( $K_{ow}$ )很高, 属于地表水中滞留性毒性有机污染物。由于具有强烈的憎水性和吸附性, PAHs在湖泊、海洋、河流等水体环境中大部分吸附在颗粒物上或转移至生物有机体内, 并最终进入沉积物中。作为一个良好的环境污染程度指示因子, 从表层底泥PAHs的种类和含量, 可以了解湖泊的水体环境质量和底泥中污染的种类和程度; 从垂直底泥柱样的PAHs分布可以进一步了解环境状态随历史的变迁情况以及人类活动对环境的影响。因此, 测定底泥中PAHs的种类和含量正逐渐成为水环境质量评价的重要内容和水体污染评估的重要指标: 如 Pavoni 提出的可用 $(\sum PAHs)_{\text{表层}}/(\sum PAHs)_{\text{底层}}$ 来估计各时期水体污染程度; Paul 提出用 $\sum PAHs/TOC$ 来估计PAHs的历史变化及来源<sup>[3]</sup>。

收稿日期: 2001- 05- 17

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2- 31- 02) 资助

第一作者简介: 张 路(1975- ), 男, 硕士研究生, 主要从事环境水化学及湖泊水土界面物质交换研究。

国外已经在多种沉积物环境介质中开展了 PAHs 的调查和评估研究, 包括现代湖泊沉积物<sup>[4]</sup>、河口湾沉积物<sup>[5]</sup> 和海湾沉积物<sup>[6]</sup> 等等, 对 PAHs 在沉积物中的行为、性质积累了较丰富的资料。我国对这方面的研究尚处起步阶段。目前对 PAHs 的分析一般采用液相色谱或气相色谱-质谱联用技术, 分析技术已基本形成规范, 但是对样品的提取方法则较为多样, 表现为经典和现代方法并存, 各有优劣。

## 1 PAHs 分析流程及预处理

### 1.1 分析流程

底泥中 PAHs 分析流程包括提取和分离两部分, 见图 1。

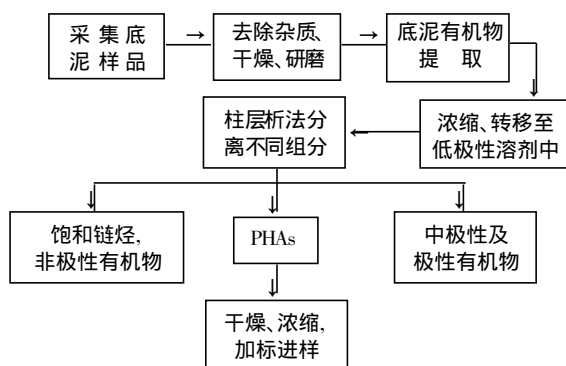


图 1 底泥 PAHs 分析的样品处理流程

### 1.2 预处理

采集好的泥样在室温下自然风干, 或通过冷冻干燥器冻干。由于低温降低了有机物蒸气压从而减少了有机物损失, 同时不易破坏有机物的原有结构, 所以冷冻干燥法对结构不稳定的有机物干燥尤为有利, 缺点是需要专门的冷冻设备。分子量较大的 PAHs 沸点一般比较高, 采用自然风干法是可行的。但是对于小分子量 PAHs 来说, 如果采用自然风干法, 应该做回收率试验<sup>[7]</sup>。

在对样品提取前, 应研磨至 100 目, 去除底泥中的植物根系、底栖生物残余物及其他杂质, 并且应在干燥和研磨后尽快进行 PAHs 的提取, 以减少损失。

## 2 提取剂的选择

### 2.1 常规有机溶剂

常规提取剂一般选择二氯甲烷、甲醇、丙酮等较强极性的一种或几种有机溶剂, 也有再加入一些极性较弱的有机溶剂来调节极性的。如王玉萍等<sup>[8]</sup> 在苏州河底质有机物研究中提取 PAHs 采用丙酮-正己烷(1+1)的混合提取剂提取 24 h(索氏提取器)。瞿文川等<sup>[9]</sup> 在太湖底质有机物研究中, 采用(2+1)的三氯甲烷和甲醇混合提取剂, 连续提取 72 h(索氏提取器)。王新红<sup>[10]</sup> 在厦门湾底质 PAHs 垂直分布研究中采用(2+1)的三氯甲烷和甲醇混合提取剂提取 40 min(超声波提取法)。Trapido<sup>[11]</sup> 在 Estonian 的土壤 PAHs 调查中, 采用正己烷超声波提取法, 也获得了较好的回收率。

### 2.2 N,N-二甲酰胺(DMF)

采用 DMF 为萃取剂提取 PAHs 在文献中并不多见。但是 Danuta Bodzek 和 Beata Janoszka<sup>[12]</sup> 在波兰 Silesia 地区污泥中 PAHs 含量的调查研究中使用 DMF 作为提取剂获得了良好的回收率(使用液固搅拌法)。

### 2.3 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O

超临界流体萃取法采用的是 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O 等无机萃取剂, 毒性小, 价格便宜, 后处理简单, 回收率高。其优点是显而易见的。

## 3 PAHs 的提取方法

底泥中 PAHs 提取最经典的方法是使用索氏提取器(Soxxhlet)<sup>[8,9,13]</sup> 提取。超声波提取法的运用也越来越多<sup>[10,11,15]</sup>。液固萃取法是所有提取方法中操作最简单的<sup>[12]</sup>, 对设备的要求也最低。也有使用水蒸气蒸馏法进行提取的<sup>[16]</sup>。超临界流体萃取法和快速溶剂萃取系统是近年来新出现的 PAHs 提取方法, 提取速度快, 加标回收率高。

### 3.1 索氏提取法

经典的索氏提取法回收率较高<sup>[8]</sup>, 但是提取时间较长, 操作也相对较烦琐, 一般需要连续提取 24 h<sup>[13]</sup>, 甚至 72 h<sup>[9]</sup>, 且溶剂的使用量较大。

### 3.2 超声波提取法

超声波提取法是美国国家环保局推荐的 PAHs 提取方法之一(EPA SW846-3550), 但是超声波可能会破坏不稳定化合物的原有结构, 故用超声波提取结构不稳定的化合物是不合适的。PAHs 结构比较稳定, 可以采用超声波提取, 其方法简单,

速度较快, 一般需要几个小时, 对 PAHs 的提取也有较好的回收率<sup>[10, 11, 14]</sup>。

### 3.3 液固搅拌提取法

该提取方法最为简单, 对设备的要求最低, 但回收率与其他几种提取方法相比较低。利用磁力搅拌装置, 以二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )或 DMF 等有机溶剂为萃取剂, 在常温下连续搅拌 10 h, 就可以完成萃取过程<sup>[12]</sup>。

### 3.4 水蒸气蒸馏法

此方法和液固搅拌提取法效果差不多, 但是处理过程要比后者复杂得多<sup>[15]</sup>。使用该方法的不多。

### 3.5 超临界流体萃取法和快速溶剂萃取系统

如果不考虑仪器设备的制约, 超临界流体萃取法(Supercritical Fluid Extraction, SFE)和快速溶剂萃取系统(Accelerated Solvent Extraction System, ASE)是技术比较先进的方法, 在所有文献报道过的提取方法中最简便、快速, 回收率也较高。

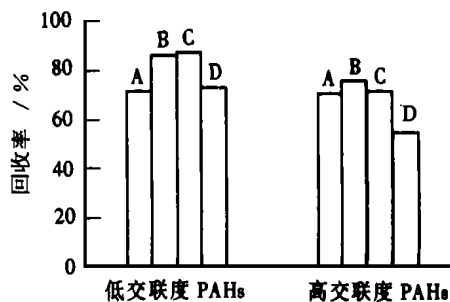
SFE<sup>[16]</sup>不仅能满足理想萃取方法的要求, 同时, 还能与多种近代分析仪器联机使用, 如 GC、GC/MS、HPLC、超临界流体色谱(SFC)等。超临界流体(SF)被称为“超级溶剂”, 溶质在超临界流体中扩散系数更高, 粘度更低, 因此更易分散至底泥颗粒中。用液体进行 PAHs 提取通常要几小时(超声波提取法)、几十小时(搅拌法)甚至几天(索氏提取法), 采用 SFE 方法萃取, 只需要 10 min~60 min 就能完成。更值得注意的是 SF 的溶剂强度非常容易控制, 可以很容易地实现梯度萃取, 不像普通溶剂那样无法改变其溶剂强度而只能通过多种不同强度的溶剂混合达到。由于 SF 通常是由惰性、高纯、无毒的  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$  组成, 溶剂在常温下会自动挥发, PAHs 萃取后几乎不需要任何浓缩过程, 也不会造成 PAHs 的损失, 因此, SFE 法的回收率高达 94%~96% (标准偏差为 7%~14%)<sup>[17]</sup>。美国 EPA 已准备以 SFE 代替  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  液萃取法提取 PAHs。此方法惟一的缺点是需要使用专门的设备进行萃取。

ASE 采用的提取剂是  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 但是用量很小, 一般只需要十几毫升到几十毫升。将样品和专用的水化填充物充分混合以完全去除样品中含有的水分, 装入到 ASE 系统的小室中, 溶剂( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )从

小室中提取后流入到收集腔。整个提取过程约 45 min, PAHs 的提取率约 90%。进行第 2 次提取后, 提取率很令人满意<sup>[18]</sup>。目前已经有 Dionex 等公司生产成熟的 ASE 设备。

### 3.6 几种提取方法回收率的比较

Dietmar Knopp<sup>[19]</sup>等比较了索氏提取法、超声波提取法和液固搅拌法在土壤样品 PAHs 提取中的回收率, 见图 2。



- A: 索氏提取法 150 mL 四氢呋喃, 连续提取 24 h;  
 B: 超声波提取法 10 mL 四氢呋喃, 超声波水浴中连续提取 1 h;  
 C: 超声波提取法 10 mL 乙腈, 超声波水浴中连续提取 1 h;  
 D: 液固搅拌法 10 mL 乙腈, 连续搅拌 2 min, 放置 30 min 后, 再次搅拌 2 min。

图 2 不同交联度 PAHs 的 4 种提取方法回收率比较<sup>①</sup>

不同 PAHs 的回收率不尽相同。以 EPA16 种优先检测的 PAHs 作为回收率测定目标, 4 种提取方法对不同 PAHs 组分的提取效率有所不同, 以 4 种提取方法的平均回收率计, 回收率在 60% (苯并 [ghi] 芘) 到 102% (萘和芘)。这个结论和 Jacob<sup>[20]</sup> 的实验结果基本一致。根据所得的回收率对提取法的结果进行比较表明:

(1) 超声波提取法的回收率稍高于其他两种方法。特别是在低交联度的 PAHs 的提取上, 超声波提取法的优势较为明显。采用四氢呋喃和乙腈作为提取剂的效果差别不大。

(2) 液固搅拌法的提取效率比其他两种方法低, 并且这种差别在交联度较高的 PAHs 上表现较为明显。

(3) 4 种提取方法总体提取效率为 55% ~

①注: 低交联度 PAHs 组分包括: 萘、苊、芴、菲、蒽、苯并(a) 蒽、屈、二苯并(ah) 蒽共 8 种物质; 高交联度 PAHs 组分包括: 荧蒽、芘、苯并(b) 蒽、苯并(k) 荧蒽、苯并(a) 芘、苯并(ghi) 芘、茚并(1, 2, 3-cd) 芘共 7 种物质。

88%, 低交联度 PAHs 总体回收率要比高交联度 PAHs 高 10% 左右。

## 4 提取液的浓缩纯化

### 4.1 浓缩

底质中 PAHs 的含量很低, 一般为  $\mu\text{g}/\text{L}$  级, 最高不超过  $\text{mg}/\text{L}$  级。除了超临界流体萃取法外, 一般提取得到的抽提液体积都比较大, 绝对浓度较低, 不利于提高仪器的分析准确度。因此都需要在进样分析前进一步浓缩至较小体积。一般使用 K-D 浓缩器或旋转蒸发器。

使用 K-D 浓缩器浓缩时需注意不能加热过快, 以防止溶质损失, 在加热时也不能使用太高的蒸发温度, 一般只需略高于溶剂的沸点即可。控制溶剂的蒸发速度十分重要。实践表明溶剂蒸发速率控制在  $1.0 \text{ mL}/\text{min}$  时, 浓缩回收率可以达到 95%。当浓缩体积达到  $0.5 \text{ mL}$  时, 停止加热, 撤去水浴使其迅速冷却, 并冲洗玻璃器皿, 尽量减少 PAHs 损失<sup>[21]</sup>。K-D 浓缩器浓缩最终液体只有几毫升。

使用旋转蒸发器浓缩时, 水浴温度应控制在低于溶剂沸点, 有助于减少 PAHs 损失, 提高回收率。浓缩完毕同样应冲洗玻璃器皿。旋转蒸发器浓缩时间短, 但小分子量的 PAHs 组分损失较使用 K-D 浓缩器大。

如果需要将提取液进一步浓缩, 一般的方法是将高纯氮或高纯氩等惰性气体以缓慢的速度吹过提取液表面进行干缩, 但是小分子量的 PAHs 有可能挥发损失。也有使用斯奈德柱的, 比吹气法回收率高。

### 4.2 纯化

由于提取剂通常是非选择性的, 因此, 除了目标的 PAHs 外, 其他有机污染物同样也被提取出来, 因此有机提取液是一种成分复杂、种类多、极性各不相同的混合物。在太湖中, 曾经检测出超过 800 种有机化合物<sup>[22]</sup>, 包括 84 种优先化合物(EPA 标准)。为了提高底泥样品的色谱分析准确度, 防止 PAHs 峰和杂峰相重叠而导致误差, 在进样前需进行纯化。纯化分离的好坏直接关系到最后定性和定量的准确性。由于通常最后的鉴定是用色谱或色谱-质谱联机等方法来测定的, 因此进样之前的纯化应采用极性较小的环己烷或其他极性较小的溶剂。有人使用高效液相色谱来达到分离纯化

的目的, 但更为通用的纯化方法是柱层析法。常用的柱层析吸附剂有 3 种。

#### 4.2.1 中性氧化铝

一般不单纯使用氧化铝作层析, 而是用硅胶和氧化铝以一定比例做成混合硅胶柱。但是中性氧化铝对烷烃的去除并不十分有效。因此一般不建议单独使用中性氧化铝来纯化 PAHs。

#### 4.2.2 弗罗里土柱层析

萃取后的提取液经脱水(一般用无水硫酸钠)处理后直接通过弗罗里土, 提取液中的 PAHs 及其他干扰组分都将吸附在弗罗里土上。然后用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -丙酮(1+1)浸泡再洗脱。洗脱液经浓缩至小体积后进样分析。一般应先用标样做试验, 以了解能否达到较好的分离目的和较高的回收率。弗罗里土柱层析法操作简单, 重复性较高, 分析多苯环的 PAHs 比较适合, 但小环数的 PAHs 可能会有损失。

#### 4.2.3 硅胶柱层析

该方法在 PAHs 的纯化分离中应用最为广泛<sup>[23]</sup>。硅胶需先活化, 可以采用  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  下活化  $2 \text{ h}$ <sup>[21]</sup>, 也可以采用在  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  下活化  $16 \text{ h}$ <sup>[21]</sup>。进行层析的溶液需以环己烷或正戊烷低极性有机物为溶剂。将提取物完全转移至层析柱后, 先用正戊烷或石油醚洗脱饱和烃类化合物, 再用环己烷或苯洗脱 PAHs, 剩下的以中极性和极性有机物占多数, 用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  和甲醇洗脱<sup>[12, 18, 19]</sup>。

## 5 浓缩, 加标进样

为了防止色谱柱被污染, 采用液相色谱或气相色谱-质谱联用技术进行 PAHs 分析时, 溶剂不宜使用强极性试剂。一般在层析分离后将各组分的溶剂改成中低极性。为了提高色谱及质谱分析的灵敏度, 经过柱层析分离纯化后的 PAHs 组分需要再次浓缩到小体积, 并加入内标进样分析。

## 6 处理过程中需要注意的问题

(1) 采样时应尽量避免使用塑料容器和塑料工具。塑料通常是聚氯乙烯或聚乙烯等聚合物制成, 本身比较稳定, 不易污染样品, 但是塑料中含有的添加剂, 例如一些酯类化合物会污染样品, 容易造成最后在 GC/MS 测定时, 杂峰响应过强掩盖 PAHs 响应。

(2) 除了超临界流体萃取法外, 若需要用其他

提取方法进一步浓缩,则在浓缩过程中尽量不要将溶剂全部蒸发,以免蒸发过程造成 PAHs 的损失。

(3) 注意样品前处理过程中非线性效应的影响。非线性效应是指样品分子和基体成分在色谱分离发生的竞争作用使吸附等温线转为非线性,导致峰高或峰面积与浓度不呈现线性的定量关系<sup>[24]</sup>。PAHs 提取中常采用层析色谱法来分离不同极性的组分,因此洗脱剂的使用量就存在着这种问题:洗脱剂量过少,可能洗脱不完全,洗脱剂量过多,则会导致非线性效应的产生。应该进行吸附解析预实验,寻找完全洗脱被测组分的最小洗脱剂量。

(4) 保证所使用的玻璃仪器经过蒸馏水洗涤,以及用丙酮或二氯甲烷淋洗干燥过。由于 PAHs 在环境中含量只在 mg/L 级甚至  $\mu\text{g/L}$  级,在处理中的任何一点失误都可能造成被测组分的损失。

## 7 小结

从 PAHs 提取的效率和易操作性来看,以  $\text{CO}_2$  为提取剂的超临界流体萃取法是至今最先进、最便于后续分离处理的方法;从我国的实际出发,采用超声波提取法来提取底泥中的 PAHs,提取剂可以采用常规有机溶剂,与其他几种常用的提取方法相比较,操作较简便,回收率相对较高,在实践上亦易于实施。

### [参考文献]

- [1] SEARLE C E. Chemical carcinogens [M]. Second Edition, Washington, DC: American Chemical Society, 1984.
- [2] 周文敏,寇洪如,王湘君,等. 环境优先污染物[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [3] 赵学坤,杨桂朋. 海洋沉积物中稠环芳烃的研究进展[J]. 海洋科学, 2000, 24(12): 16~ 20.
- [4] WAKEHAM S G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments: I compounds having anthropogenic origins[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1980, 44: 403~ 413.
- [5] SHIARIS M P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Boston Harbor Massachusetts[J]. USA Marine Pollution Bulletin, 1986, 17(10): 469~ 472.
- [6] WINDSOR J G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Gulf of marine sediments and Nova Scotia soils[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1979, 43: 27~ 33.
- [7] 伊甘 H. 环境样品中多环芳烃的分析[M]. 赵炳成,王干峰译. 北京: 人民卫生出版社, 1984.
- [8] 王玉萍,苏克曼,胡慧廉,等. 苏州和底质中有机污染物的定性鉴定[J]. 中国环境科学, 1992, 12(2): 145~ 149.
- [9] QU Wenchuan, MIKE Dickman, WANG Sumin, et al. Evidence for an aquatic plant origin of ketones found in Taihu Lake sediments[J]. Hydrobiologia, 1999, 397: 149~ 154.
- [10] WANG Xinhong, XU Li, CHEN Weiqi, et al. The vertical distribution and sources of PAHs in sediment of Xiamen Bay[J]. Chin J Oceanol Limnol, 1999, 17(3): 247~ 251.
- [11] TRAPIDO M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil: contamination and profiles[J]. Environmental Pollution, 1999, 105: 67~ 74.
- [12] DANUTA Bodzek and BEATA Janoszka. Comparison of Polycyclic Aromatic Compounds and heavy metals contents in sewage sludges from Industrialized and non-Industrialized Region[J]. Water Air and Soil Pollution, 1998, 106: 359~ 369.
- [13] 周永武,胡慧廉,施月儿,等. 苏州河底质中优先有机污染物的定量测定方法研究[J]. 中国环境科学, 1992, 12(5): 343~ 347.
- [14] 许士奋,蒋新,王连生,等. 长江河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.
- [15] 戴树桂,王菊先,吴拉朵,等. 天津南排污河水及底泥中有机污染物的 GC/MS 鉴定[J]. 中国环境科学, 1987, 7(1): 49~ 53.
- [16] 陈楚良. 超临界流体萃取法[J]. 上海环境科学, 1994, 13(4): 19~ 21.
- [17] STEVEN D, THOMAS and QING X Li. Immunoaffinity Chromatography for analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in corals[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(12): 2649~ 2654.
- [18] STACI L, SIMONICH, WILLIAM M, et al. Trace analysis of fragrance materials in wastewater and treated wastewater[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(6): 959~ 965.
- [19] DIETMAR Knopp, MARTIN Seifert, VIRPI Vaananen, et al. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in contaminated water and soil samples by Immunological and Chromatographic methods[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34: 2035~ 2041.
- [20] JACOB J, GRIMMER G, HANSEN H. Polycyclic Aromatic Compounds[M]. New York: Masson Publishing, 1993. 5, 209~ 217.
- [21] 魏复盛,徐晓白,阎吉昌,等. 水和废水监测分析方法指南[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [22] ZOU Huixian, SHENG Guangyao, SUN Cheng, et al. Distribution of organic contaminants in Lake Taihu[J]. Water Resource, 1996, 30(9): 2003~ 2008.
- [23] 詹姆斯 E. 朗博顿,詹姆斯 J,等. 城市和工业废水中有机化合物分析[M]. 北京: 学术期刊出版社, 1989.
- [24] 黄骏雄. 色谱痕量分析中的非线性效应及影响[J]. 上海环境科学, 1997, 16(10): 37~ 39.