

多环芳烃的样品前处理技术研究进展*

何燕¹, 冯琳^{1,2}

(1. 西南大学 化学化工学院, 重庆 400715; 2. 重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047)

摘要: 多环芳烃是一类致癌、致畸、致突变的持久性有机物污染物,它广泛存在于大气、水、土壤和生物等介质中。由于环境介质基体复杂,所含干扰物质多,常规分析方法难以获得令人满意的检测结果,因此需采用适当的样品进行前处理技术以达到环境分析工作的要求。综述了近年来有关液液萃取、索氏提取、超声提取法、固相萃取、固相微萃取、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,重点针对这些技术自身的特点进行了比较和归纳,对2004年后在此领域中出现的一些新方法和装置等改进作了详细的介绍,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: 多环芳烃 样品前处理技术 新进展

中图分类号: X132

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2007)03-0064-05

The Review of Sample Pretreatment Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

HE Yan¹, FENG Lin^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715;

2. College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a kind of persistent organic pollutants known for their carcinogenic and mutagenic properties. PAHs ubiquitously exist in atmosphere, water, soil and biology. It is hard to use routine analytical methods for determining the PAHs, due to amounts of impurities in the environmental samples. Therefore, the sample pretreatment techniques are applied to meet the needs. The main sample pretreatment techniques for PAHs are summarized and compared in this paper. The development of the techniques and equipments during the years 2004-2006 is reviewed in detail. The future developments of sample pretreatment techniques are also presented on the basis of the literature reviewing.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; sample pretreatment techniques; new development

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^[1],肝脏中产生的PAHs代谢物可与DNA、蛋白质相结合,从而引发细胞的突变^[2],母体过多接触PAHs会增加新生儿患白血病的几率。美国环保署(EPA)已将萘、菲、荧蒹、苯并[k]荧蒹、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒹等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。欧盟规定食用鱼中苯

并[a]芘的湿重含量不得超过 $2 \text{ ng/g}^{[3]}$,我国的生活饮用水卫生标准明确指出饮用水中苯并[a]芘含量不得超过 $0.01 \mu\text{g/L}^{[4]}$ 。随着对PAHs研究的日渐广泛和深入,相关的样品前处理技术也在不断的改进。传统的液液萃^[5]取存在溶剂用量大,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^[6-7]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,因此开发和完善更高效、经济的样品前处理技术以适应现代化的分析要求已势在必行。本文对目前主要的

* 收稿日期 2007-01-31

作者简介: 何燕(1983-)女,四川南充人,硕士研究生,研究方向为环境与药物分析。

PAHs 样品前处理技术进行总结,并重点介绍了近3年来国内外学者对这些前处理技术进行的改进,为建立更灵敏、高效的 PAHs 的分析方法提供有力的技术支持。

1 常见的有关 PAHs 样品前处理技术

1.1 超声提取法(Ultrasonic Extraction, UE)

超声提取法是一种较为简单、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从而缩短萃取时间并节省有机溶剂。超声提取的提取效率较传统的索氏提取低^[8],导致提取效率偏低的原因之一是在进行超声萃取时,容易出现超声死区。Capelo 等^[9]就该现象进行探讨并改进了萃取容器的形状及尺寸等条件,他们发现使用平底容器时,颗粒物容易聚集到超声波顶端,从而减弱了空化作用,而锥形底或圆底容器中此现象不明显,同时指出使用大体积的萃取溶剂也是出现超声死区的一个重要原因,他们仅用4 mL乙腈,耗时3 min,成功萃取了0.125 g底泥中的 PAHs,回收率达77%~101%。

1.2 固相萃取(Solid Phase Extraction, SPE)

固相萃取是一种基于液相色谱分离机制,通过目标化合物在流动相与固定相之间的两相分配,实现对样品中有机化合物进行萃取、浓缩及纯化的前处理技术,现已广泛地运用于水和空气等多种样品^[10-12]的分析测定。目前,固相萃取分为离线和在线两种方式,在线固相萃取一般与 HPLC 联用^[13-15],可有效简化操作过程,提高灵敏度。固相萃取吸附剂的性质对富集回收率起着至关重要的作用,常用的吸附剂有 C8、C18 等。近年也有部分学者尝试用香烟过滤嘴^[13]、棉花^[14]等生活中常见的实物作 PAHs 吸附剂并取得了令人满意的结果,回收率均在87%以上, Tsysin 等^[15]用比表面积 8.4 m²/g,颗粒大小 15~30 μm 的多聚体碳氟化合物作吸附剂,与 HPCL-UV 联用测定天然水中的 PAHs,检测限为 5~40 ng/L, Zhou 等^[16]用配合物四水合(4-吡啶基甲酸基)合铜(II)作为吸附剂测定环境介质中的萘、菲、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘等8种 PAHs,与 HPCL-UV 联用检测限达 2~14 ng/L。但总的来说,目前商品化的吸附剂选择性仍然较差,在富集目标物的同时,大量基体干扰物也被富集进而影响到最后的色谱分析,高选择性的吸附剂仍有待开发。

1.3 固相微萃取(Solid Phase Microextraction, SPME)

固相微萃取是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的,它无需使用有机溶剂,极大地改善了操作人员的工作环境,而且操作简便,无需任何后处理,大大节省了处理时间,因此越来越受分析工作者青睐。目前商品化的固相微萃取的涂层较少、价格较高,而且使用寿命较短, Hu 等^[17]用苯胺甲基三乙氧基硅烷(AMTEOS)制备了苯胺甲基三乙氧基硅烷/聚氧基硅氧烷(AMTEOS/PDMS)新涂层,与聚氧基硅氧烷(PDMS)相比,其使用寿命更长,热稳定性更好,该涂层对河水中萘、芘、苊、菲、荧蒽、芘5种 PAHs 的萃取回收率达 95.2%~113.0%; Abdorreza 等^[18]将铂丝放入含有吡咯和十二烷基硫酸钠的水溶液中,通过电沉积方法制备了 PPy-DS 涂层用于测定萘、芘等8种 PAHs,结果显示 PPy-DS 涂层比 PDMS 涂层更适于萃取分子量小的 PAHs,实际水样的萃取回收率为 83%~108%; Hsieh 等^[19]研发了全氟磺酸离子交换膜支撑离子液体固相微萃取,他们先在石英纤维上涂一层全氟磺酸离子交换膜,再将离子液体作为涂层附着于膜上制成萃取头,此萃取头的吸附量比一般萃取头高出 2~3 倍。实验同时比较了不同离子液体的萃取效率,结果表明,1-甲基-3-辛基咪唑鎓三氟甲磺酸的萃取效率最好,加标回收率达 80%~110%。常规石英纤维萃取头易被折断而且涂层用量有限而易达到吸附饱和,因此研制新型涂层载体已成为固相微萃取研究的一个重要方向。Hu 等^[20]用萃取膜代替萃取纤维头,并以二甲基硅氧烷/ β -环糊精(PDMS/ β -CD)作为涂层,制成固相微萃取膜,此萃取膜不仅可以增大萃取容量、降低成本,而且还可以在甲醇、乙腈和丙酮等有机溶剂中保持良好的萃取特性,该萃取膜对水样中的萘、芘、苊、菲、蒽、荧蒽、芘7种 PAHs 的加标回收率达 82.3%~100.2%。Ghiasvand 等^[21]研制了一种新型的顶空固相微萃取装置,可以在加热样品的同时冷却萃取头,以此增加样品基质和萃取头之间的温差,其结果既提高了 PAHs 的萃取分配系数又有利于 PAHs 的解析进程,为建立更高效的固相微萃取装置提供了新思路。该装置与 GC-FID 联用分析了固体样品中的萘、芘、芘烯、苊、蒽、荧蒽、芘7种 PAHs,在样品温度为 150 °C、萃取头温度冷却至 5 °C 的条件下进行萃取,结果得到了较宽的线性范围 0.0009~1000 ng/g,前5种 PAHs 均可以很好地定量萃取,需要改进的是荧蒽和芘的回收率较低约为 30%;此外, Martin

等^[22]研发了一种直接从固体样品中萃取挥发性物质而不破坏样品的固相微萃取装置,该装置有个内腔,内腔上有很多供挥发性物质进出的小孔,萃取时直接将装置插入固体样品,萃取头暴露于内腔中直接萃取样品里的 PAHs,该装置与 GC-MS 联用检测限达 0.008 ~ 0.138 ng/mL,由于受到目标化合物挥发性的制约,该装置对于低分子量的 PAHs 萃取效果更好。

1.4 超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extraction, SFE)

超临界流体萃取是一种清洁的样品前处理技术,它是利用超临界流体良好的溶解能力和高扩散性来实现对实际样品中目标化合物的萃取分离,现已在空气^[23]、沉积物、土壤^[24]、植物油^[25]等各介质的 PAHs 分析中得到了很好的应用。然而,超临界流体萃取也存在缺点,如需要专门的而且较为复杂的装置,而且在高压下操作有一定的危险性,加之成本较高,其实际应用受到限制。Chiu 等^[26]采用干冰作为原料制备萃取所需的超临界 CO₂,结果有效地减除了装置中的高压泵,而且外围用电设备也得到了简化,此新装置只需两个不锈钢容器,分别用于盛干冰和样品,另设两个水浴加热槽用于控温,在与 GC-MS 联用测定土壤样品中的萘、菲、屈、芘 4 种 PAHs 时,除萘回收率偏低 47.8% 以外,其他 3 种 PAHs 的回收率均较高,达 97.3% ~ 106.0%。

1.5 微波辅助萃取(Microwave Assisted Extraction, MAE)

微波辅助萃取是通过微波能加热萃取溶剂,从而加速目标化合物与样品基体的分离,特别适合快速处理大量样品,由于具有高效、节能、环境友好等优点,近年微波辅助萃取技术已被应用于多种固体样品中 PAHs 的分析测定。在采用微波辅助萃取分析生物样品中的 PAHs 时,通常要先对样品进行皂化以除去脂质然后再进行微波辅助萃取。Pena 等^[27]直接将 1 g 鲜鱼放入 4 mL 饱和氢氧化钾的甲醇溶液和 10 mL 正己烷中,在 129 °C 下微波萃取 17 min,即将样品的皂化和微波辅助萃取这两步操作同时进行,由此大大简化了操作步骤,减轻了工作量。研究结果表明,该方法对不同含脂量水平的鱼样的萃取效率没有明显差异,所得回收率较好,达 85% ~ 100%。在进行微波辅助萃取时,样品温度往往会急剧升高,因此萃取完毕后需要较长的冷却时间,而且样品中可能含有的杂质如含铁、含碳物质容易形

成局部热点而带来安全隐患。Karthikeyan 等采用低温微波辅助萃取法,分析了大气颗粒物中萘、蒽、苯并[a]芘、苯并[k]荧蒽等 PAHs 的含量,即在萃取溶剂温度约为 50 ~ 55 °C,微波功率 120 W 的条件下,萃取 20 min,所得回收率为 79% ~ 22%。

1.6 加速溶剂萃取(Accelerated Solvent Extraction, ASE)

加速溶剂萃取又名压力流体萃取(Pressurized Liquid Extraction, PLE)是一种新兴、快速、全自动的固体样品前处理方法,主要通过施加高压来增强溶剂的溶解性能和加速分析物的分离热力学过程。Olivella^[28]对加速溶剂萃取装置进行改进,研究出了一种新的萃取大体积水样中 PAHs 的方法,他们是将 XAD-2 树脂装入加速溶剂萃取柱内,并用两个高 13.2 mm 的钢环将其固定于玻璃过滤管和不锈钢管之间,由此活化、上样、淋洗等操作便可以在一根柱子内全部完成,从而使操作更简洁、快速,重现性也得到了改善。需要指出的是, XAD-2 树脂的活化是在加速溶剂萃取装置内进行的,与传统的活化技术相比,这种活化方式具有处理及时,可自动化,节省有机溶剂等优点,在测定实际水样时,回收率达到了 86%。Li 等^[29]将超临界流体装置加以改装用于加速溶剂萃取,他们在样品萃取管下游安装了一个手动的静态/动态萃取阀,用一根直径 0.25 mm 的不锈钢毛细管将静态阀出口与萃取液的收集容器连接起来。萃取时,高压泵将溶剂输送到样品萃取管中,压力保持 100 ~ 150 atm,温度升至 150 °C,静态萃取 15 min,循环萃取 2 ~ 3 次,所得回收率大于 75%。

2 结语

人们对 PAHs 造成的环境污染的重视程度已日益增加^[30-31]。目前,包括 PAHs 在内的有机污染物的样品前处理技术已成为科学工作者们关注的难点和热点之一,它仍是分析复杂样品的瓶颈,制约着分析科学的发展,而且往往是测定误差的主要来源。但是值得肯定的是近年来,有关 PAHs 的样品前处理技术得到了长足的进展。除了上述样品前处理技术外,还涌现了搅拌棒萃取^[32]、浊点萃取^[3]、离散液液微萃取^[34]、液相微萃取^[25]等样品前处理技术,固相萃取已有取代传统液液萃取的趋势,加速流体萃取因具有萃取时间短、溶剂消耗少、萃取回收率高等优点,正迅速取代传统的索氏、超声提取等技术,选择性高、稳定性好的免疫亲和固相萃取也将在 PAHs

的研究中崭露头角。发展高通量、高选择性和高效率的样品前处理技术,特别是在线样品前处理技术已成为此研究领域的一个重要的发展方向。

参考文献:

- [1] BAUME J. Polycyclic Hydrocarbons and Cancer[M]. New York :Academic Press ,1978.
- [2] STAHL W , EISENBRAND G , MACRAE R. HPLC in Food Analysis [M]. London :Academic Press ,1988.
- [3] European Commission. Scientific Committee on Food SCF/CS/CNTM/PAH/29Final4 December 2002 :Opinion of the Scientific Committee on Food on the Risk to Human Health to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food [EB/OL]. [2007-05-08]. <http://europe.eu.int/comm/food/food/chemicalsafety/contaminants/out153.en.pdf>.
- [4] 《生活饮用水卫生标准》修订组. GB5749-85 生活饮用水卫生标准 [S]. 北京 :中国标准出版社 ,1986.
- [5] JONKER T , KOELMANS A. Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soot and Sediment Solvent Evaluation and Implications for Sorption Mechanism [J]. Environ Sci Technol ,2002 ,36 :107-113.
- [6] BUCO S , MORAGUES M , DOUMENQ P , et al. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Contaminated Soil by Curie Point Pyrolysis Coupled to Gas Chromatography - mass Spectrometry , an Alternative to Conventional Methods [J]. J Chromatogr A ,2004 ,1026 :223-29.
- [7] VIVES I , GRIMALT J O. Method for Integrated Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Compounds in Fish Liver [J]. J Chromatogr B ,2002 ,768 :247-54.
- [8] SUN P , WEAVERS L K , TAERAKUL P , et al. Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) on Lime Spray Dryer (LSD) Ash Using Different Extraction Methods [J]. Chemosphere ,2006 ,62 :265-274.
- [9] CAPELO J L , GALESIO M M , FELISBERTO G M , et al. Micro-focused Ultrasonic Solid-liquid Extraction (μ FUSLE) Combined with HPLC and Fluorescence Detection for PAHs Determination in Sediments : Optimization and Linking with the Analytical Minimalism Concept [J]. Talanta 2005 ,66 :1272-1280.
- [10] BUSETTI F , HEITZ A , CUOMO M. Determination of Sixteen Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous and Solid Samples from an Italian Wastewater Treatment Plant [J]. J Chromatogr A ,2006 ,1102 :104-115.
- [11] XIE M X , XIE F , DENG Z W. Determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Aerosol by Solid-phase Extraction and Gas Chromatography/mass Spectrum [J]. Talanta ,2003 ,60 :1245-1257.
- [12] CORTAZAR E , BARTOLOME L , DEUSTO M , et al. Comparison of Solid Phase Extraction Saponification and Gel Permeation Chromatography for the Clean-up of Microwave-assisted Biological Extracts in the Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons [J]. J Chromatogr A ,2006 ,1128 :10-16.
- [13] LIANG H D , HANA D M , YAN X P , Cigarette Filter as Sorbent for On-line Coupling of Solid-phase Extraction to High-performance Liquid Chromatography for Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water [J]. J Chromatogr A 2006 ,1103 :9-14.
- [14] LIU J , CHI Y , JIANG G , et al. Use of Cotton as a Sorbent for On-line Precolumn Enrichment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Waters Prior to Liquid Chromatography Determination [J]. Microchemical Journal ,2004 ,77 :19-22.
- [15] STAKUS M , TSYVIN G , et al. On-line Solid-phase Extraction and HPLC Determination of Polycyclicaromatic Hydrocarbons in Water Using Fluorocarbon Polymer Sorbents , Lubov Olinerova [J]. Anal Chim Acta ,2005 ,538 :35-40.
- [16] ZHOU Y Y , YAN X P , KIM K N , et al. Exploration of Coordination Polymer as Sorbent for Flow Injection Solid-phase Extraction On-line Coupled with High-performance Liquid Chromatography for Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Materials [J]. J Chromatogr A ,2006 ,1116 :172-178.
- [17] HU Y L , FU Y L , LI G K. Preparation of Anilinemethyltriethoxysilane/polydimethylsiloxane Sol-gel Coatings for Solid-phase Microextraction of Aromatic Compounds [J]. Anal Chim Acta ,2006 ,567 :211-217.
- [18] MOHAMMADI A , YAMINI Y , ALIZADEH N. Dodecylsulfate-doped Polypyrrole Film Prepared by Electrochemical Fiber Coating Technique for Headspace Solid-phase Microextraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons [J]. J Chromatogr A ,2005 ,1063 :1-8.
- [19] HSIEH Y N , HUANG P C , SUN I W , et al. Nafion Membrane-supported Ionic Liquid-solid Phase Microextraction for Analyzing Ultra Trace PAHs in Water Samples [J]. Anal Chim Acta ,2006 ,557 :321-328.
- [20] HU Y L , YANG Y Y , HUANG J X , et al. Preparation and Application of Poly(dimethylsiloxane)/ β -cyclodextrin Solid - phase Microextraction Membrane [J]. Anal Chim Acta ,2005 ,543 :17-24.
- [21] GHIASVAND A , HOSSEINZADEH S , PAWLISZYN J. New Cold-fiber Headspace Solid-phase Microextraction Device for Quantitative Extraction of Polycyclic Aromatic

- Hydrocarbons in Sediment [J]. *J Chromatogr A* ,2006 , 1124 :35-42.
- [22] MARTIN D , RUIZ J. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Solid Matrixes by Solid-phase Microextraction Coupled to a Direct Extraction Device [J]. *Talanta* , 2007 , 71 (2) :751-757.
- [23] SHIMMOA M , ANTILA P , HARTONEN K. Identification of Organic Compounds in Atmospheric Aerosol Particles by On-line Supercritical Fluid Extraction-liquid Chromatography-gas Chromatography-mass Spectrometry [J]. *J Chromatogr A* 2004 , 1022 :151-159.
- [24] LIBRANDO V , HUTZINGER O , TRINGALI G , et al. Supercritical Fluid Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Marine Sediments and Soil Samples [J]. *Chemosphere* 2004 , 54 :1189-1197.
- [25] LAGE YUSTY M A , CORTIZO DAVINA J L. Supercritical Fluid Extraction and High-performance Liquid Chromatography-fluorescence Detection Method for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Investigation in Vegetable oil [J]. *Food Control* , 2005 , 16 :59-64.
- [26] CHIU K H , YAK H K , WAI C M , et al. Dry ice-originated Supercritical and Liquid Carbon Dioxide Extraction of Organic Pollutants from Environmental Samples [J]. *Talanta* , 2005 , 65 :149-154.
- [27] PENA T , PENSADO L , CASAIS C , et al. Optimization of a Microwave-assisted Extraction Method for the Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Fish Samples [J]. *J Chromatogr A* . 2006 , 1121 :163-169.
- [28] OLIVELLA M A. Isolation and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Natural Water Using Accelerated Solvent Extraction Followed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. *Talanta* 2006 , 69 :267-275.
- [29] LI K , LANDRIAULT M , FINGAS M , et al. Accelerated Solvent Extraction (ASE) of Environmental Organic Compounds in Soils Using a Modified Supercritical Fluid Extractor [J]. *J Hazardous Materials* 2003(102) :93-104.
- [30] 刘信安 , 柳志祥. 三峡库区消落带流域的生态重建技术分析 [J]. *重庆师范大学学报(自然科学版)* , 2004 , 21 (2) :60-63
- [31] 廖咏梅. 南充市环境变化对农业生态系统的影响 [J]. *西华师范大学学报(自然科学版)* , 2006 , 27(3) :335-338.
- [32] CANCHO G B , SIMAL G J. Stirring Bar Sorptive Extraction in the Determination of PAHs in Drinking Waters [J] , *M S Garcia-Falcon Wat Res* 2004 , 38 :1679-1684.
- [33] DELGADO B , PINO V , AYALA J H , et al. Nonionic Surfactant Mixtures :A New Cloud-point Extraction Approach for the Determination of PAHs in Seawater Using HPLC with Fluorimetric Detection [J]. *Anal Chim Acta* , 2004 , 518 :165-172.
- [34] REZAEI M , ASSADI Y , HOSSEINI M R. Determination of Organic Compounds in Water Using Dispersive Liquid-liquid Microextraction [J]. *J Chromatogr A* , 2006 , 1116 :1-9.
- [35] CHARALABAKI M , PSILLAKIS E , MANTZAVINOS D , et al. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Wastewater Treatment Plant Effluents Using Hollow Fibre Liquid-phase Microextraction [J]. *Chemosphere* 2005 , 60 (5) :690-698.

(责任编辑 欧红叶)