

Pretreatment Studies for PAH Assays in Soil

Pengyu Fan

Ningbo Xinjie Testing Technology Co., Ltd., Ningbo, Zhejiang, 315100, China

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a class of persistent organic pollutants widely present in the environment, with “three” effects and pose a serious threat to human health and ecological environment. Accurate determination of PAHs in soil is essential to assess their contamination status and risk. However, due to the complex nature of soil matrix and the diverse occurrence of PAHs in soil, the traditional determination methods have problems such as long sample pretreatment, large consumption of organic solvents and easy to cause secondary contamination. This paper summarizes the progress of sample pretreatment techniques for PAHs in soil, focuses on the new extraction techniques such as accelerated solvent extraction, microwave assisted extraction and ultrasound assisted extraction and their application in PAHs determination in soil, and compares the advantages and disadvantages of different extraction techniques. On this basis, suggestions are proposed to further optimize the pretreatment method for determining PAHs in soil, in order to provide a reference for research in related fields.

Keywords

soil; accelerated solvent extraction; microwave-assisted extraction; ultrasound-assisted extraction

土壤中多环芳烃测定的前处理研究

樊鹏宇

宁波新节检测技术有限公司, 中国·浙江 宁波 315100

摘要

多环芳烃 (PAHs) 是一类广泛存在于环境中的持久性有机污染物, 具有“三致”效应, 对人体健康和生态环境构成严重威胁。准确测定土壤中PAHs含量对评估其污染状况和风险至关重要。然而, 由于土壤基质复杂, PAHs在土壤中的赋存形态多样, 传统的测定方法存在样品前处理耗时长、有机溶剂消耗大、易造成二次污染等问题。论文综述了土壤中PAHs测定的样品前处理技术研究进展, 重点探讨了加速溶剂提取、微波辅助提取、超声辅助提取等新型提取技术及其在土壤中PAHs测定中的应用, 并对比分析了不同提取技术的优缺点。在此基础上, 提出了进一步优化土壤中PAHs测定前处理方法的建议, 以期为相关领域的研究提供参考。

关键词

土壤; 加速溶剂提取; 微波辅助提取; 超声辅助提取

1 引言

多环芳烃 (PAHs) 是一类由两个或多个苯环稠合而成的有机化合物, 主要来源于化石燃料的不完全燃烧、森林火灾、工业活动以及机动车尾气排放等。PAHs 具有持久性、生物累积性和生物毒性等特点, 被公认为一类环境内分泌干扰物和致癌、致畸、致突变物质。随着工农业的快速发展和城市化进程的不断推进, PAHs 在土壤环境中的污染日益严重, 已经成为当前亟待解决的重大环境问题之一。

2 土壤中 PAHs 测定概述

2.1 土壤中 PAHs 的来源与危害

多环芳烃 (简称 PAHs) 是一类由两个或多个苯环稠合

而成的有机化合物, 主要来源于人类活动和自然过程。在人类活动方面, 化石燃料的不完全燃烧是土壤中 PAHs 的主要来源, 如煤炭、石油等的燃烧, 机动车尾气的排放, 以及钢铁、有色金属冶炼等工业过程。在自然过程方面, 森林火灾、火山喷发等高温裂解过程也能产生大量的 PAHs, 通过大气迁移和沉降进入土壤环境中^[1]。

土壤中的 PAHs 具有持久性、生物累积性和生物毒性等特点, 对土壤生态系统和人体健康构成严重威胁。PAHs 在土壤中难以被微生物降解, 可以在环境中持续存在数十年甚至上百年。同时, PAHs 具有疏水性, 易于被植物根系吸收累积或通过食物链富集, 最终进入人体。许多研究表明, PAHs 具有致癌、致畸、致突变效应, 能引起人体多种器官的肿瘤。例如, 苯并芘被国际癌症研究机构列为一类致癌物, 可引起皮肤癌、肺癌等恶性肿瘤。

PAHs 还会对土壤生态系统产生负面影响。一方面,

【作者简介】樊鹏宇 (1992-), 男, 中国甘肃定西人, 本科, 工程师, 从事生态环境监测与分析研究。

PAHs 能够抑制土壤微生物的生长繁殖,降低土壤的自净能力。另一方面,PAHs 会改变土壤的理化性质,如降低土壤的透水性和通气性,影响植物的生长发育。当土壤中 PAHs 含量超过一定阈值时,还可能导致农作物减产,危及粮食安全。

2.2 土壤中 PAHs 测定的意义

准确测定土壤中 PAHs 含量是开展土壤污染调查与评估、污染治理与修复的基础。通过对土壤中 PAHs 含量的测定,可以全面掌握区域土壤 PAHs 的污染水平和空间分布特征,识别潜在的污染源和高风险区,为制定土壤环境管理政策和污染防治规划提供科学依据。

土壤中 PAHs 测定数据是进行土壤环境质量评价的重要指标。我国已经将 PAHs 列入 GB36600—2018《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》和 GB15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》,作为评估建设用地和农用地土壤污染风险的重要指标之一^[2]。通过测定土壤中 PAHs 含量并与标准值进行比较,可以判断土壤是否存在污染风险,并采取相应的风险管控措施。

在实施土壤修复工程之前,需要通过测定土壤中 PAHs 含量来确定具体的修复目标和修复范围。在修复过程中,需要定期监测土壤中 PAHs 含量的变化,评估修复工艺的效果。修复完成后,也需要对土壤中 PAHs 含量进行检测,验证修复效果是否达到预期目标。

由于土壤是 PAHs 进入水环境的重要源,土壤中 PAHs 含量的高低直接影响着地表径流和地下水中 PAHs 的浓度。通过整合分析土壤和水体中 PAHs 的监测数据,可以揭示土壤—水体系统中 PAHs 的迁移转化规律,为流域水环境综合管理提供依据。

3 土壤中 PAHs 测定的传统前处理方法

3.1 索氏提取法

索氏提取法利用索氏提取装置,通过加热回流的方式,使有机溶剂在土壤样品中不断循环,从而达到提取目标物的目的。

具体操作步骤如下:将风干后的土壤样品过筛,取一定量样品置于提取器中,加入一定量的提取溶剂(如二氯甲烷),装好索氏提取装置。在加热回流条件下进行提取,提取时间一般为 24 小时左右^[3]。提取完成后,将提取液转移至浓缩瓶中,在旋转蒸发仪上浓缩定容,经净化处理后,采用气相色谱—质谱联用仪(GC-MS)或高效液相色谱仪(HPLC)进行分析测定。

索氏提取法的优点是提取效率高,适用于不同类型的土壤样品。经过长时间的加热回流,土壤中的 PAHs 可以充分溶解于提取溶剂中,提取率可达到 90% 以上。此外,索氏提取装置结构简单,操作相对容易掌握。

3.2 机械振荡提取法

机械振荡提取法是土壤中 PAHs 测定的另一种常用前处理方法。该方法利用机械振荡的方式,使土壤样品与提取溶剂充分混合,促进目标物从土壤基质中析出,从而达到提取的目的。与索氏提取法相比,机械振荡提取法具有操作简单、提取时间短等优点,在土壤样品前处理中得到了广泛应用。

具体操作步骤如下:首先,将风干后的土壤样品过筛,称取一定量样品置于离心管或具塞锥形瓶中,加入一定量的提取溶剂,一般为二氯甲烷、丙酮等。然后,将离心管或锥形瓶置于振荡器上,在一定温度下振荡提取,提取时间一般为 30min~2h。提取完成后,将提取液过滤或离心,转移至浓缩瓶中,在旋转蒸发仪上浓缩定容,经净化处理后,采用 GC-MS 或 HPLC 进行分析测定。

与索氏提取法相比,机械振荡提取法的最大优点是提取时间短,一般只需要 1~2h 即可完成提取过程,大大提高了分析效率^[4]。此外,机械振荡提取法所需的有机溶剂用量相对较少,一般为 10~50mL,减少了有机废液的产生,具有环保、经济的优势。

3.3 传统前处理方法存在的问题

由于土壤基质复杂,PAHs 在土壤中的赋存形态多样,传统提取方法往往难以达到理想的提取效果。以索氏提取法为例,虽然通过长时间的加热回流,可以有效提取土壤中游离态和弱吸附态的 PAHs,但对于强吸附态和结合态的 PAHs,提取率往往不够理想。而机械振荡提取法由于振荡强度有限,对于粘粒含量高的土壤样品,也难以达到满意的提取效果。

传统的提取方法,尤其是索氏提取法,通常需要数小时甚至数十小时才能完成提取过程,严重影响了分析效率。在实际的环境监测和科研工作中,常常需要在短时间内完成大量样品的分析,传统提取方法的低效率已经难以满足现代环境分析的需求。

传统提取方法需要大量的有机溶剂,如二氯甲烷、丙酮等。一方面,大量使用有机溶剂不仅增加了分析成本,还带来了环境污染和人体健康危害等问题。另一方面,有机溶剂的大量使用也加大了后续浓缩和净化等步骤的工作量,延长了整个分析过程的时间。

由于土壤中含有大量的腐殖质、矿物质等杂质,在提取过程中容易与目标物一起被提取出来,造成基质效应,影响分析结果的准确性。因此,如何选择高选择性的提取方法,减少基质干扰,提高分析结果的可靠性,是传统前处理方法需要解决的另一个问题。

针对上述问题,近年来发展了一系列新的样品前处理技术,如加速溶剂提取、微波辅助提取、超声辅助提取等,这些新技术具有提取效率高、分析速度快、试剂用量少、自动化程度高等优点,为土壤中 PAHs 的测定开辟了新的途径。

4 土壤中 PAHs 测定的新型前处理技术

4.1 加速溶剂提取技术

加速溶剂提取技术利用高压条件增强溶剂的渗透性和溶解能力,从而加速目标物质的提取过程。该技术的核心部件是特制的提取池和加速溶剂提取仪。提取池采用耐高压、耐高温材料制成,内部设有过滤装置,可有效防止样品污染和溶剂损失。提取仪则由高压泵、加热系统和控制单元等组成,可精确调控提取过程中的压力、温度等参数。

具体操作时,首先将经过预处理的土壤样品装入提取池,加入选定的提取溶剂,如二氯甲烷、丙酮等。提取池密封后,置于提取仪中,在设定的高温高压条件下进行提取。高压环境通常达到数百个大气压,使溶剂始终保持液态,并在高温条件下不断穿透土壤颗粒,与多环芳烃分子充分接触,实现快速溶解和提取。整个提取过程自动化程度高,可通过控制系统实时监测和调节温度、压力等关键参数,确保提取的稳定性和重复性。

与传统的索氏提取、超声提取等方法相比,加速溶剂提取技术具有诸多优势。首先,高温高压条件显著提高了提取效率,大幅缩短了提取时间,通常只需 20~40min 即可完成提取过程。其次,密闭的提取环境和循环使用的提取溶剂大幅减少了溶剂用量和废弃物产生,符合绿色化学的理念。最后,该技术操作简便,全程自动控制,避免了人工操作的误差,提高了分析结果的准确性和精密度。因此,加速溶剂提取技术已成为土壤中多环芳烃检测的重要前处理方法,为环境污染监测和土壤修复提供了有力的技术支撑。

4.2 微波辅助提取技术

微波辅助提取系统通常由微波发生器、微波腔、消解罐等组成。消解罐采用耐高温、高压和透微波材料制成,内部安装有温度传感器和压力安全阀,可实时监测和控制提取过程。在提取操作中,将土壤样品与提取溶剂按一定比例混合,装入消解罐密封,然后置于微波腔内,设定适宜的微波功率和提取时间。在微波辐射下,溶剂迅速升温,产生高温高压环境,同时微波能量直接作用于土壤基质,破坏其结构,促进多环芳烃等目标物质快速溶解于提取液中。提取完成后,待消解罐冷却至室温,抽滤提取液即可进行后续的分纯化化和检测分析。

微波辅助提取技术的优势在于显著提高了提取效率,缩短了提取时间。得益于微波能量的穿透性和选择性加热特性,土壤样品可在数分钟内完成加热提取过程,且提取效率可达到或超过传统方法数小时的提取效果。同时,微波辅助

提取对仪器设备要求相对简单,操作方便,可实现一定程度的自动化,减少人工操作的误差。与加速溶剂提取等技术相比,微波辅助提取仪器成本较低,溶剂用量更少,更加环保经济。因此,微波辅助提取技术特别适用于土壤中痕量多环芳烃的快速检测,在环境污染监测与分析领域有着广泛的应用前景。

4.3 超声辅助提取技术

超声辅助提取技术是一种利用超声波能量促进目标物质提取的新型前处理方法。超声波在液体中传播时,会引起空化现象,产生大量微小气泡。这些气泡不断生成、成长和崩溃,在崩溃时会产生高温高压和强烈的湍流,对样品基质产生强烈的机械作用,使其破碎,加速目标物质的溶解和扩散,从而达到提高提取效率的目的。具体操作时,将土壤样品与提取溶剂混合,置于超声波清洗器或探头中,在设定的超声频率和功率下进行提取。提取过程可控制温度,也可根据需要添加适量的分散剂或缓冲溶液,以优化提取条件。与传统的机械振荡等方法相比,超声辅助提取技术操作简单,提取效率高,可大幅缩短提取时间,减少溶剂用量,已在土壤中多环芳烃分析中得到广泛应用,是一种极具发展潜力的样品前处理技术。

5 结语

土壤中多环芳烃污染已成为威胁人类健康和生态环境安全的重大环境问题。开展土壤中 PAHs 测定方法的研究,对于全面掌握土壤环境质量状况,评估其生态风险,进而采取有针对性的治理措施至关重要。未来,我们要进一步加强土壤中 PAHs 测定方法的研究,提高检测的灵敏度和准确性,为环境管理和污染防治提供更加科学、准确的数据支撑。同时,我们要加强与其他学科领域的交叉融合,借鉴现代分析技术的最新成果,不断优化完善土壤中 PAHs 的检测方法和技术体系。

参考文献

- [1] 杨越.利用气相色谱-质谱联用仪测定土壤中多环芳烃的含量研究[J].山西化工,2024,44(4):68-69+80.
- [2] 马俊超,高彦征,秦超.土壤多环芳烃生物可给性测定的体外胃肠模拟法研究进展[J].土壤,2023,55(6):1161-1169.
- [3] 陈瑶,黄孝明,潘琳琳,等.土壤中多环芳烃分析测定方案优化[J].高师理科学刊,2023,43(7):52-58.
- [4] 曹巍,豆俊峰,王营营.土壤中多环芳烃前处理与分析测定研究进展[J].环境科学与技术,2018,41(S2):221-226.