

# 用毛细色谱及色谱/质谱联用仪 分离鉴定土壤中多环芳烃

吴增彦\* 张雅丽

(中国科学院南京土壤研究所)

## CAPILLARY CHROMATOGRAPHIC AND CHROMATO- MASS-SPECTROGRAPHIC METHODS FOR SEPARATION AND IDENTIFICATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON IN SOIL

Wu Zengyan and Zhang Yali

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

随着工业发展,煤和石油热力能源的消耗与日俱增,多环芳烃(简称 PAH)类化合物,主要是在燃烧不完全时产生。它们排放到大气中与各种类型的尘埃结合在一起,颗粒较大的则随不同风向和风力降到地面,进入土壤,造成土壤污染。因此测定土壤中的 PAH,了解它的状况,进而探测它的迁移、转化、归宿等具有一定意义。

目前,世界上已检出400多种主要可致癌的化合物中,其中有一半以上是多环芳烃及其衍生物<sup>[1]</sup>。关于他们的分离与分析,很多学者已进行过研究,如松下秀鹤<sup>[2]</sup>等用双向双层薄层法,谢重阁等人<sup>[3]</sup>用薄层、纸层结合高压液相色谱法, Lee 等人<sup>[3-5]</sup>用色谱及色谱/质谱法进行分离鉴定。我们采用溶剂萃取,酸、碱处理及柱层析法,即首先将土壤中有机物预分离成脂肪烃类化合物、有机碱类化合物、有机酸类化合物、极性化合物及多环芳烃类化合物,然后将提出的多环芳烃再进行毛细色谱分离及色谱/质谱鉴定。现将试验方法和研究结果报告如下。

### 一、材料和方法

所有溶剂都是分析纯,使用前重蒸馏。滤纸筒用一般粗滤纸迭成,用丙酮浸泡一昼夜后晾干。层析用氧化铝于 160℃ 下活化 4—6 小时,置于干燥器中备用,层析用硅胶经氯仿回流 48 小时后,取出晾干于 160℃ 活化 4 小时,保存于干燥器中。层析柱  $\phi 10\text{mm}$ , 长 25cm。

\* 作者现工作单位:江苏省环境保护监测站。

1) 谢重阁,土壤多环芳烃的分离测定方法及沈阳市土壤中多环芳烃初步调查。中国科学院林土所,1981年。

多环芳烃标样：蒽、菲、萘、联苯为国产生色谱标样。蒽、晕苯、苯并 (a) 蒽、BaP、二苯并 (a-h) 蒽、芘、戊省、邻-三联苯、间-三联苯、对-三联苯、萤蒽、苯并 (g,h,i) 芘, 7, 12-二甲基苯并 (a) 蒽等为进口标样。

仪器：岛津 GC-RIA, FID, 玻璃毛细柱 18m×0.25mm, 天津试剂二厂 SCOT, SE-30 双柱, 不分流。GC/MS, 日本 JEOL, JMS-D300S。GC: SE-30, 35m×0.3mm。

样品的采集：连续两个夏季在 N 市炼油厂厂区, 围绕 I、U 号裂解炉, 距中心点约 100 米, 处于东、南、西、北四点各取 0-15 厘米土层的土样 1 公斤。混合筛分后选取 1 公斤土样, 供试验用, 同时在 N 市远离厂区的同一土壤类型上采取对照样品, 将土晾干, 研磨, 过 60 目筛。

PAH 的提取和分离：称取 30 克土样, 置于处理过的滤纸筒中, 放入索氏抽提器, 装上冷凝管, 下接 120 毫升二氯甲烷的接收瓶, 于 50-60℃ 水浴上回流 6-7 小时, 抽提液用 1N HCl 和 1N NaOH 进行预处理, 除去有机碱和有机酸, 然后浓缩, 将浓缩液经氧化铝、硅胶柱层析, 用正己烷淋洗得脂肪烃类化合物, 用苯淋洗得多环芳烃类化合物, 最后用甲醇淋洗得极性化合物。将苯的淋洗液浓缩蒸去溶剂, 浓缩物定容至 0.1 毫升。

气相色谱分离及色谱/质谱鉴定：将上述所得浓缩液进行毛细管色谱分离, 柱温 230℃, 注射器温

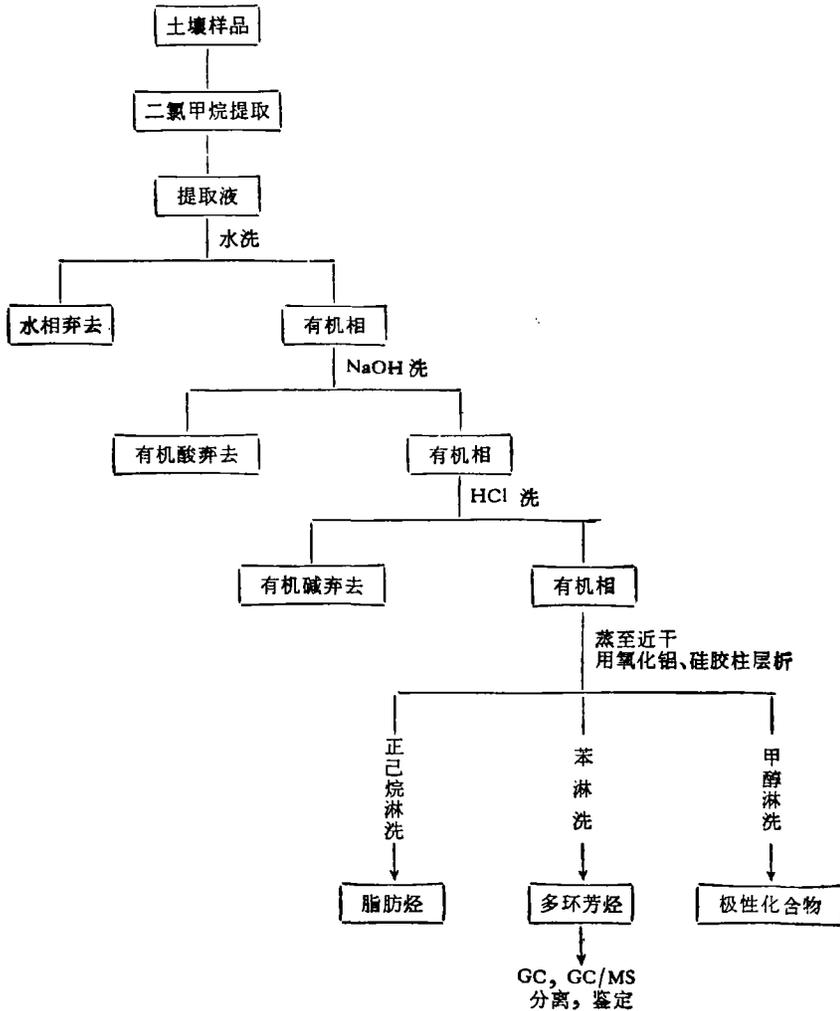


图 1 试验流程示意图

度 260℃, 衰减 3, 纸速 2, 程序升温 95—230℃, 恒温 3 分钟, 以 4℃/分升至 230℃, 载气 N<sub>2</sub> 3.5ml/分, H<sub>2</sub> 50ml/分, 空气 500ml/分, 进样 0.6ml, 全程 45—50 分钟。应用微型计算机处理数据(保留时间, 峰面积及相对峰面积百分比)。在进行土壤提取样之前, 先进行单个标样试验, 找出保留时间, 然后进标样混合样, 利用相对保留时间定出土壤样品中多环芳烃化合物。

色谱/质谱条件: GC, 柱前压为 0.75kg/cm<sup>2</sup>, 载气为 氦气。尾吹为 0.25kg/cm<sup>2</sup>, 程序升温 95—260℃, 速率 8℃/分, 注入口温度为 280℃, MS 条件: 电子倍增器 1.30kV, 发射电流 0.62mA, 电离电压 70eV, 分辨率 500, 离子源温度 200℃, 电离电流 300μA, 扫描范围 45—300 质量数, 灯丝电流 0.46μA。

对于无标样的未知物(如在土壤中被检出物相对峰面积为 70% 以上的未知物) 重点进行质谱鉴定。试验流程见图 1。

## 二、试验结果

1. 土壤中有机物非常复杂, 欲想从土壤中分离多环芳烃, 必须将土壤中其他有机成分区分开来。本试验用柱色谱结合其他方法预先将土壤样品分离成: 有机酸类、有机碱类、脂肪烃类、极性化合物和多环芳烃五大类。这样对进一步用色谱/质谱分离、鉴定多环芳烃是有效的, 可以排除其他有机物对分离多环芳烃时所产生的干扰。

2. 土壤中的多环芳烃的测定, 国内一般采用薄层法及高效液相色谱法较多<sup>[2,4]</sup>, 这些方法操作麻烦, 分辨率较低, 且对未知峰无法鉴定。本试验用毛细色谱及色谱/质谱/计算机联用, 可获得较高的分辨本领, 一次可将土壤中多环芳烃类化合物进行分离, 得到 47 个峰(图 2)。已分离出 N 市炼油厂土壤中含有联苯、菲、蒽、萤蒽、二苯并(a,h)蒽、苯并(a)芘+苯并(e)芘, 二甲基本并(a)蒽、芘、苯并(g,h,i)芘及邻苯二甲酸(二)辛酯化合物(表 1)。

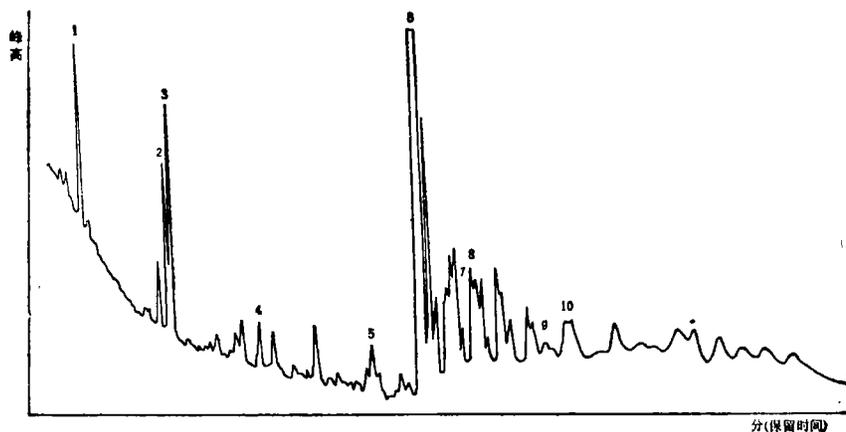


图 2 N 市炼油厂夏季污染土色谱图

从主要多环芳烃的定量来看, 其中二苯并(a,h)蒽及二甲基苯并(a)蒽的含量分别为对照土的四倍, 邻苯二甲酸(二)辛酯为对照土的四倍(表 2), 其他致癌多环芳烃在对照土中均未检出。说明炼油厂土壤已被污染。这主要是石油或重油在热加工过程中, 由于

表 1 N 市炼油厂土壤中的多环芳烃

峰号	PAH 名称	分子量	标样相对保留	样品相对保留	样品峰面积 (%)
			时间(分)	时间(分)	
1	联苯	154	9.74	9.54	1.217
2	菲	178	15.29	15.11	0.7951
3	蒽	178	15.54	15.36	1.1503
4	萤蒽	202	21.47	21.21	0.3393
5	二苯并(a,h)蒽	278	28.99	28.71	0.5139
6	邻苯二甲酸(二)辛脂	390	—	32.12	73.0571
7	苯并(a)蒽+苯并(e)蒽	252	35.31	35.33	0.3769
8	二甲基苯并(a)蒽	258	35.72	35.74	1.2478
9	芘	252	41.22	41.21	0.2221
10	苯并(g,h,i)芘	276	42.07	42.18	0.6022

裂解或聚合作用产生各种多环芳烃，它们降落到土壤中所造成。其污染情况与国内外其他类似厂相一致。

表 2 多环芳烃在土壤中的含量 (ppb)

PAH 名称	N 市炼油厂区土壤	对照土壤
二苯并(a,h)蒽	22.40	0
苯并(a)蒽+苯并(e)蒽	15.07	3.76
二甲基苯并(a)蒽	22.40	0
芘	118.43	29.50
苯并(g,h,i)芘	90.00	0
	115.82	0

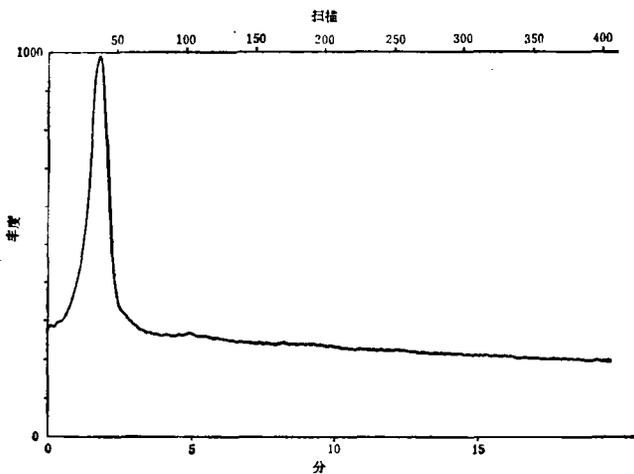


图 3 6 号峰总离子流色谱图

3. 从土壤样品的色谱(图 2)看出,存在一个峰面积百分比较高的未知峰,我们重点进行了质谱鉴定<sup>[6-7]</sup>,该未知物为邻苯二甲酸(二)辛酯(图 3、4),分子量为 390,分子式为

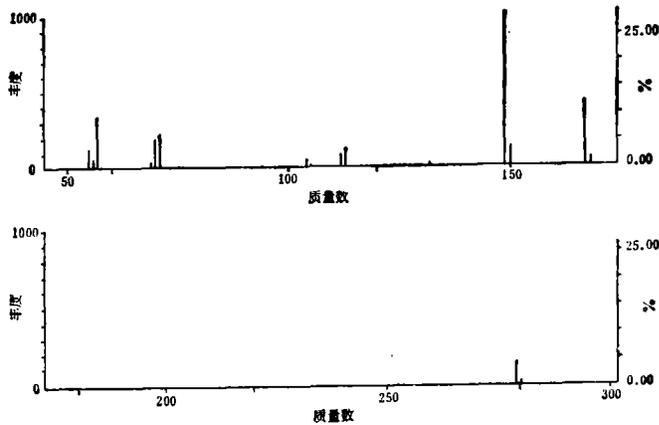
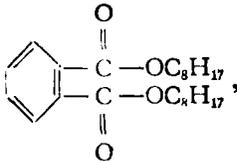


图4 6号峰质谱图



此化合物由于在质谱离子源中进行裂解和分子重排, 得到质量数为

279, 167, 149 的特征碎片峰, 因此无 390 质量数的分子离子峰。这符合质谱图解释。

## 参 考 文 献

- [1] 徐瑞薇, 1981: 土壤中的苯并(a)芘。土壤学进展, 第3页, 7页。
- [2] 松下秀鹤等, 1975: 土壤中多环芳烃的简易测定法。环境污染译文集, 第5集, 102页。
- [3] Lee, M. L., 1979: Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Anal. Chem.* 51(6): 168.
- [4] Dennis Schoetzle, Pranks C. Lee et al. 1981: The identification of polynuclear aromatic hydrocarbon derivatives in mutagenic fractions of diesel particulate extracts. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Vol. 9, No. 2, pp. 93-144.
- [5] Lao, R. C., and Thomen, R. S., et al., 1973: Application of a gas chromatograph-mass spectrometer-data processor combination to the analysis of the PAH content of airborne pollutants. *Anal. Chem.*, Vol. 45, No. 6, p. 908.
- [6] Heller, S. R., and Milne, Epalnih, G. W. A., 1978: Mass spectral, *Date Base*. Vol. 4, 3042.
- [7] Eight., 1974: Peak index of mass spectral. Vol. 11, p. 1112, (Second Edition). Published by mass spectrometry Data centre, in the U. S. A. Pendragon house Inc.