

加速溶剂萃取技术在土壤有机污染分析中的应用

肖彦春, 沈宏伟

(1. 辽宁农业职业技术学院农产品质量检测中心, 辽宁营口 115009; 2. 大连轻工业学院生物与食品工程学院, 辽宁大连 116034)

摘要 介绍了加速溶剂萃取技术(ASE)的基本原理和在土壤有机污染分析中的应用, 并且对其在土壤有机污染分析检测中的应用前景进行了展望。

关键词 加速溶剂萃取; 有机污染物; 土壤

中图分类号 X131.3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)19-05815-02

Application of Accelerated Solvent Extraction in Analysis of Organic Pollutant in Soil

MAO Yan chun et al (Center of Agricultural Products Quality Detection, Liaoning Agricultural Vocational College, Yingkou, Liaoning 115009)

Abstract The principle and application of accelerated solvent extraction(ASE) in analysis of organic pollutant in soil were studied. And the prospect of application in analysis of organic pollutant in soil was introduced.

Key words Accelerated solvent extraction; Organic pollutant; Soil

土壤中有机污染物的分析监测一直是环境监测中的重要内容。大多数有机物,特别是农药与土壤有较强的耦合^[1]。土壤表面的有机污染物有吸附态和沉积态2种状态^[2]。其中,沉积态的有机污染物通过溶解即可被萃取出来;而由于吸附态的有机污染物与土壤之间化学作用力的存在,萃取过程要受到吸附-解吸平衡的控制。所以,有机污染物的提取仍是分析工作的薄弱环节。

传统的提取方法有液-液萃取、超声波法和索氏提取法等。这些方法存在着明显的缺点,即提取时间长、萃取溶剂用量多、分析人员劳动强度大、回收率及精确度不够高等。在有机分析中,很少有普遍适用于土壤有效处理的自动萃取体系。索氏提取法虽然是在实验室中使用最多的方法,但是其萃取时间太长,溶剂用量很大,使用效果不理想。其他方法虽能部分克服索氏提取的缺点,但它们本身也存在一些问题。1995年Richter等提出了一种全新的萃取方法——加速溶剂萃取法(Accelerated Solvent Extraction, ASE)^[3]。美国Dionex公司于1996年推出了加速溶剂萃取仪。ASE是一种在较高的温度(50~200℃)和压力(10.3~20.6 MPa)条件下用常规溶剂对固体或半固体样品进行萃取的前处理方法。ASE萃取速度快,溶剂用量少,操作简单,功能强大,萃取效率高,使用方便灵活,操作安全可靠,萃取残留少。目前,ASE的萃取效率已得到国内外的广泛认可。它可以代替索氏提取法,且已经被美国国家环保局批准为EPA3545号标准方法^[4]。为此,笔者主要介绍了加速溶剂萃取技术的原理和在土壤有机污染方面的应用。

1 萃取原理

1.1 温度在萃取过程中的作用 在溶剂体系温度升高的时候,被提取物的溶解度也随之增大。Etzer研究表明,当温度从50℃升至150℃时,蒎在氯甲烷中的溶解度提高约15倍,烃类(如正十二烷)的溶解度提高了数百倍^[5]。Sekire等研究表明,有机溶剂中水的溶解度随着温度的上升而增加,而在低温、低压下溶剂易从“水封微孔”中被排斥出来;当温度

升高时,水在有机溶剂中的溶解度增加,有利于利用这些微孔^[6]。温度的提高能极大地减弱分子间范德华力、氢键、溶质与基质之间的相互作用力,能使溶质从基质中解析并快速进入溶剂,能降低溶剂和样品基质之间的表面张力,使溶剂更好地进入样品基质,有利于被萃取物与溶剂的接触。已有报道表明,当温度从25℃升至150℃时,溶剂的扩散系数可提高2~10倍。

1.2 压力在萃取过程中的作用 压力的增加能够使溶剂的沸点也相应地增加,从而使溶剂在萃取的过程中始终保持液态,而液体对溶质的溶解能力远远大于气体。例如,丙酮在常压下的沸点为56.3℃,而在5个大气压下沸点高于100℃。

2 在土壤有机污染分析中的应用

2.1 在土壤有机农药污染分析方面的应用 土壤是农药的集散地和仓储库。施入农田的大部分农药都残留在土壤中,对土壤造成了极大的污染。已有数据显示,对作物起作用的农药只占施用量的10%~30%,而20%~30%进入大气和水体,50%~60%则残留在土壤中^[7]。由于农药种类多,且以不同途径与土壤结合,因此对土壤中有机农药的提取一直以来是分析检测工作的重点和难点。加速溶剂萃取法是近几年发展起来的一种新的提取方法。由于其具有省时、省溶剂、提取效率高、对操作人员相对安全等优点,被认为是提取土壤中有机农药残留的有效方法。

2.1.1 有机氯农药。 ASE技术可一次性提取土壤中多种有机氯农药,且对土壤中滴滴涕的回收率明显高于索氏提取法,对土壤中BHC的提取能力与索氏提取法相当;对于-p-BHC、p,p'-DDD和o,p'-DDT等索氏提取法的回收率相对较低的农药,加速溶剂萃取的结果也有明显改善^[8],且溶剂用量少,萃取速度快,无需净化^[9]。Hubert等研究也取得了同样的结果^[10]。此外,Tao等利用ASE从麦地中提取滴滴涕,取得了令人满意的结果^[11]。但ASE不适于提取挥发性有机氯农药。

2.1.2 有机磷农药。 与超声提取法相比,采用ASE提取土壤中速灭磷、久效磷和二嗪磷的提取效果明显好于超声提取^[12]。有机磷农药性质不够稳定,较高的温度下会发生分解,甚至个别农药如甲胺磷和磷胺等在60℃时就有部分分

解^[13]。David 等也对索氏提取、超临界萃取和加速溶剂萃取从土壤中萃取有机磷农药的效果进行了比较。试验表明,3种萃取方法的提取效果相当,但 ASE 更节省时间、溶剂用量更少、成本更低^[14]。

2.1.3 其他有机农药。应用加速溶剂萃取仪提取土壤中菊酯类农药能够实现一步完成提取和净化工作。加速溶剂萃取对菊酯类农药的回收率较为理想,精密度和灵敏度好,最低检出限低,方法可靠,重现性好,结果能够满足分析工作的需要^[15-16]。

平立凤等对加速溶剂萃取技术与传统提取方法(超声波萃取、振荡提取和索氏萃取)提取土壤样品中吡虫啉进行了对比研究,提取条件为温度 80℃、溶剂甲醇、系统压力 10 MPa、加热时间 2 min、稳定时间 5 min、清洗时间 1 min、氮气吹除时间 1 min,发现 ASE 回收率高于超声波萃取、振荡提取,其重现性、回收率与索氏萃取相当甚至更好,而且 ASE 避免了使用超声波萃取和振荡提取所带来的多次清洗问题,节省溶剂,比索氏提取节省时间^[17]。

2.2 在土壤多氯联苯污染分析方面的应用 土壤中的多氯联苯(PCBs)主要来自于空气中的颗粒沉降,另外也有少部分来自用作有机肥料的污泥、填埋场所的渗漏以及在农药配方中使用的多氯联苯。土壤中多氯联苯常用的提取方法主要有索氏提取、微波辅助萃取、超声波辅助提取和超临界流体萃取等。加速溶剂萃取技术作为在近几年发展起来的新方法,已在多氯联苯的提取中受到广泛的关注。一些研究表明,加速溶剂萃取的提取效率明显优于索氏提取和其他提取法。

汤桦等分别采用加速溶剂萃取和索氏提取的方法对土壤中 7 种多氯联苯(PCB)进行提取比较试验,发现在净化条件相同的情况下加速溶剂萃取的提取效率和精密度均优于索氏提取^[18]。Sparring 等对经典索氏提取法、改进索氏提取法、超声波萃取法、超临界流体萃取法、微波辅助萃取法和加速溶剂萃取法等 6 种方法进行了比较,结果表明各种方法在最合适的条件下提取多氯联苯都可以得到满意的结果,但是加速溶剂萃取更节省溶剂和时间^[19]。

2.3 在土壤多环芳烃污染分析方面的应用 ASE 是一种有效提取多环芳烃(PAHs)及其衍生物的方法。Tao 等采用加速溶剂萃取提取土壤中多环芳烃,结果表明最适条件为提取温度 140℃,二氯甲烷、丙酮(1:1, V/V)混合物为溶剂萃取 5 min^[20]。Zuloaga 等研究了不同溶剂和不同类型的土壤对加速溶剂萃取法提取 PHAs 的影响,结果表明丙酮、异己烷(1:1, V/V)混合物为最佳溶剂,粘土和有机质含量对提取效果有较大的影响^[21]。Bergknut 等对煤气厂附近土壤中的多环芳烃和多环芳烃衍生物的提取方法进行了研究,发现加速溶剂萃取法的提取率可达 97%,表明加速溶剂萃取是一种提取煤气厂附近土壤中的多环芳烃及其衍生物的有效方法^[22]。

2.4 在土壤二噁英污染分析方面的应用 在土壤的加速溶剂萃取法和索氏提取法提取多氯二苯并二噁英/呋(PCDD/Fs)对比研究方面,Knoth 对不同浓度的 PCDD/Fs 标准物质的提取试验表明,ASE 的提取效率明显高于索氏提取率^[23];但 Ryub 对焚烧炉附近土壤以及背景地区土壤中 PCDD/Fs 的研究表明,索氏提取效率要高于 ASE 提取效

率^[24]。此外,Nordng 等的研究表明,加速溶剂萃取—酶联免疫吸附测定是进行大规模筛选 PCDDs 和 PCDFs 污染土壤的一种行之有效的方法^[25]。李伟等用加速溶剂萃取方法测定土壤中二噁英类物质,特别对与提取效率相关的条件如提取次数等进行研究,发现土壤中二噁英类物质各异构体的提取效率与提取次数有关,提取 3 次后提取率达 99% 以上,且时间仅需 1 h^[26]。

3 应用前景

加速溶剂萃取技术是一种在高温、高压条件下对固体或者半固体进行萃取的新技术。该技术提取效率高,提取速度快,对操作人员毒害小,能够自动化,适用范围广。在土壤有机污染的分析检测中,ASE 技术已经是一种较为成熟的技术。随着 ASE 技术的不断地推广,它在土壤有机污染的分析检测中会得到更为广泛的应用。

参考文献

- [1] 魏复盛,徐晓白,阎青昌,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,1997:339.
- [2] ERKEY C, MADRAS G, OREJUELA M, et al. Supercritical carbon dioxide extraction of organics from soil[J]. Environ Sci Technol, 1993, 27: 1225-1231.
- [3] RICHTER B E, EZZELL J L, FEIX X J, et al. A comparison of accelerated solvent extraction for organophosphorus pesticides and herbicides[J]. LC GC, 1995, 13: 390-398.
- [4] US EPA SW-846. Method 3545. Test methods for evaluating solid waste[S]. Washington DC: US GPO, 1995, 7: 1-12.
- [5] HITZER K S. Thermodynamics[M]. New York: McGraw Hill, 1961: 118.
- [6] SEKINE T, HASEGAWA Y. Solvent extraction chemistry[M]. New York: Marcel Dekker, 1977: 49.
- [7] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 275.
- [8] 朱雪梅, 崔艳红, 郭丽青, 等. 用加速溶剂萃取仪提取污染土壤中的有机氯农药[J]. 环境科学, 2002, 23(5): 113-116.
- [9] 高芸, 朱晓兰, 林辉, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中有机氯农药残留[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(8): 1625-1626.
- [10] HUBERT A, WENZAL K D, MANZ M, et al. Hg extraction efficiency for PCBs in real contaminated soil samples using accelerated solvent extraction[J]. Analytical Chemistry, 2000, 72: 1294-1300.
- [11] TAO S, GUO L Q, WANG X J, et al. Use of sequential ASE extraction to evaluate the bioavailability of DDT and its metabolites to wheat roots in soils with various organic carbon contents[J]. The Science of the Total Environment, 2004, 320: 1-9.
- [12] 朱晓兰, 蔡继宝, 杨俊, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中的有机磷农药残留[J]. 分析化学, 2005, 33(6): 821-824.
- [13] HRQIYAKA O, KOSUKE K, MASAHIRO O, et al. Determination of organophosphorus pesticides in foods using an accelerated solvent extraction system[J]. Analyst, 1997, 122(3): 217-220.
- [14] DAVID M D, SHIBER J N. Comparison of extraction techniques including supercritical fluid, high pressure solvent, and Soxhlet for organophosphorus hydraulic fluids from soil[J]. Analytical Chemistry, 1996, 68: 3038-3044.
- [15] 高芸, 申中兰, 林辉, 等. 用加速溶剂萃取仪提取土壤中菊酯类农药的分析[J]. 农药, 2005, 44(5): 215-218.
- [16] 孙长恩, 顾爱国, 高巍. 加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中菊酯类农药残留[J]. 江苏农业科学, 2006, 6: 399-401.
- [17] 平立凤, 朱亚红, 赵华, 等. 土壤中吡虫啉加速溶剂萃取和传统提取方法对比研究[J]. 分析化学, 2006, 34(10): 1437-1440.
- [18] 汤桦, 陈大舟, 邵明武, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱-质谱法分析土壤中多氯联苯[J]. 质谱学报, 2004, 25(S): 85-86.
- [19] SPORRING S, BOWADT S, SVENSMARK B, et al. Comprehensive comparison of classic Soxhlet extraction with Soxtec extraction, ultrasonication extraction, supercritical fluid extraction, microwave assisted extraction and accelerated solvent extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in soil[J]. J Chromatogr A, 2005, 1090(1/2): 1-9.
- [20] TAO S, CU Y H, CAO J, et al. Determination of PAHs in wastewater irrigated agricultural soil using accelerated solvent extraction[J]. J Environ Sci Health B, 2002, 37(2): 141-150.
- [21] ZULOAGA O, HITZPATRICK L J, ETXEBARRIA N, et al. Influence of solvent and soil type on the pressurized fluid extraction of PAHs[J]. J Environ Monit, 2000, 2(6): 634-638.

(上接第5816 页)

- [22] BERGKNUT M, KTH A, LUNDSTEDT S, et al .Assessment of the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasworks soil using different extraction solvents and techniques[J] . Environ Toxicol Chem,2004 ,23(8) :1861 - 1866 .
- [23] WILHELM K. Comparison of pressurized fluid (PFE) and Soxhlet extraction of PCDD/F from soil samples[J] . Organohalogen Compounds ,1999 ,40 :173 - 176 .
- [24] CHEOL R, JUNG H U, YOUNG L, et al . Comparison of the extraction effi-

ciency of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from soils using ASE & Soxhlet[J] . Organohalogen Compounds ,2000 ,45 :78 - 81 .

- [25] NORDING M, NCHKOVA M, SHINNEL E, et al . Haglund P rapid screening of dioxin-contaminated soil by accelerated solvent extraction/ purification followed by immunochemical detection[J] . Anal Board Chem, 2006 ,385(2) :357 - 366 .
- [26] 李伟, 陈左生, 李常青, 等. 土壤中二噁英类物质的ASE高效提取法[J] . 环境科学研究,2004 ,17(2) :61 - 70 .