

文章编号: 0254-5357(2010)02-0104-05

加速溶剂萃取提取土壤中正构烷烃的方法研究

石丽明¹, 刘美美¹, 王晓华², 孙青^{1*}, 储国强²

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029)

摘要: 建立了加速溶剂萃取技术提取-柱色谱分离-气相色谱分析土壤样品中正构烷烃的方法。优化了压力、温度、静态时间、循环次数等参数。随着温度、静态时间、循环次数和压力的增加, 正构烷烃短碳链、长碳链和总正构烷烃的量逐渐增加。加速溶剂萃取提取土壤中正构烷烃的条件是: 萃取温度 150 °C, 萃取压力 10.3 MPa, 循环 2 次, 静态提取时间 10 min。加速溶剂萃取-柱色谱分离-气相色谱法测定土壤中正构烷烃的方法精密度(RSD)为 8% ~ 23%。加速溶剂萃取法提取总正构烷烃量、短碳链正构烷烃量显著高于索氏抽提法的提取量。

关键词: 加速溶剂萃取; 索氏抽提; 正构烷烃; 土壤

中图分类号: O658.2; O623.11; S151.93 文献标识码: A

Study on Accelerated Solvent Extraction of *n*-alkanes in Soil Samples

SHI Li-ming¹, LIU Mei-mei¹, WANG Xiao-hua², SUN Qing^{1*}, CHU Guo-qiang²

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: The paper described the determination of *n*-alkanes in soil samples by gas chromatography with accelerated solvent extraction (ASE) for sample pretreatment. The main factors which affect the extraction yield of *n*-alkanes by ASE, such as the temperature, pressure, static time and cycle times were discussed. The results showed that the optimum parameters for *n*-alkanes extraction from soil samples were: temperature of 150 °C, pressure of 10.3 MPa, static time of 10 min and 2 cycles. The precision of method was 8% to 23% RSD. The results also showed that the extraction efficiency of total *n*-alkanes and short carbon chain *n*-alkanes by ASE was superior to the conventional Soxhlet extraction.

Key words: accelerated solvent extraction; Soxhlet extraction; *n*-alkanes; soil

正构烷烃具有较高的稳定性, 广泛存在于土壤、沉积物、石油和煤等地质体中^[1], 其分布特征和稳定碳同位素组成可以追踪有机污染物的来源^[2], 指示有机质的沉积环境^[3]。

在活的生物体中, 正构烷烃对微环境、微气候的变化反应比较敏感^[4], 保存在地层和近代沉积物中的正构烷烃的分布特征已为近百万年来古气

候变化研究以及沉积物中有机质来源、古植被历史恢复、沉积环境恢复提供了良好依据^[1]。

环境样品中正构烷烃的提取方法主要有索氏提取、超声提取、微波消解、超临界流体萃取、加速溶剂萃取(ASE)等。索氏提取是经典的生物标志化合物提取方法, 提取效率高; 但提取时间长, 有机试剂用量大, 成本较高。超声提取设备相对简单;

收稿日期: 2009-02-11; 修订日期: 2009-12-10

基金项目: 国家自然科学基金资助(40772119; 40972121); 国土资源部百人计划项目资助; 国家地质实验测试中心基本科研业务费项目资助; 国土资源部地质大调查项目资助(1212350816015)

作者简介: 石丽明(1978-), 女, 黑龙江铁力市人, 硕士研究生, 古生物学与地层学专业。

E-mail: shiliming1027@sina.com.cn

通讯作者: 孙青(1967-), 女, 安徽寿县人, 研究员, 地球化学专业。E-mail: sunqingemail@yahoo.com.cn

但多次萃取费时费力,而且成本较高^[5]。微波消解、超临界流体萃取技术用于提取沉积物中类脂化合物没有得到广泛的应用^[6]。ASE是在提高温度和压力的条件下,用有机溶剂萃取的自动化方法^[7]。与索氏提取相比,ASE突出的优点是自动化程度高、有机溶剂用量少、速度快、基体影响小、萃取效率高、选择性好^[5-21]。虽然ASE在生物标志化合物研究中得到了较广泛的应用;但方法研究并不多。本文优化了萃取条件,建立了用ASE技术快速提取、柱色谱分离、气相色谱分析土壤样品中正构烷烃的方法。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

Dionex ASE200 加速溶剂萃取仪(美国 Dionex 公司);FINNIGAN Trace GC Ultra 气相色谱仪(美国 Thermo 公司)。

气相色谱条件:DB-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国 J&W 公司),载气为 N₂,恒流模式,流速 1.0 mL/min。进样口温度 300℃;无分流。柱温:初始温度 80℃,以 3℃/min 升温至 300℃。氢火焰离子化检测器(FID)温度 330℃。

Sil 60 硅胶(0.037~0.063 mm,德国 Merck 公司)。

二氯甲烷、丙酮、甲醇均为色谱纯。

1.2 样品采集和处理

试验用土壤采自北京玉渊潭公园松树下。

样品经干燥、磨碎、过筛,称量,在不同条件下用 ASE 进行萃取,萃取温度为 80℃、110℃、150℃,静态萃取时间 5 min、10 min,循环次数 1、2 次,压力约为 5.52 MPa、8.27 MPa、10.3 MPa。

将萃取液吹干,加入 1 mL 60 g/L KOH-甲醇溶液,过夜,加入 7 mL 正己烷,4 次萃取中性类脂,合并萃取液,氮气吹近干,过硅胶柱色谱,用正己烷淋洗液洗脱烷烃,氮气吹干。

加入 C₃₆ 正构烷烃作为内标,用正己烷定容,气相色谱定量分析。

1.3 数据

按样品中每种正构烷烃与 C₃₆ 正构烷烃的响应因子为 1,计算正构烷烃的含量。计算公式为:

正构烷烃的含量 = C₃₆ 正构烷烃含量 × 正构烷烃的峰面积 / C₃₆ 正构烷烃的峰面积。

C₁₆~C₂₁ 正构烷烃含量之和与 C₂₂~C₃₃ 正构烷烃含量之和的比值(ΣnC₂₁- / ΣnC₂₂+),可以反映

低等菌藻类生物与高等植物的相对变化^[22-27]。本文以 C₂₁ 为界,把碳数 16~33 的正构烷烃划分为短碳链和长碳链正构烷烃。

2 结果与讨论

2.1 索氏抽提提取正构烷烃

索氏提取是传统的萃取方法。本文以索氏提取方法作为标准,研究 ASE 提取生物标志化合物的效果。

图 1 对比研究了两种不同萃取液二氯甲烷-甲醇(体积比 9:1)和二氯甲烷-丙酮(体积比 1:1)提取土壤中正构烷烃的能力,发现二氯甲烷-甲醇萃取液提取正构烷烃总量整体上高于二氯甲烷-丙酮萃取液提取量;对短碳链 C₁₆~C₂₁ 正构烷烃的提取量略低于二氯甲烷-丙酮溶剂,但两者在误差范围内;对长碳链 C₂₂~C₃₃ 的提取量则显著高于二氯甲烷-丙酮溶剂。由于二氯甲烷-甲醇溶剂的提取量较高,本文选择二氯甲烷-甲醇溶剂对 ASE 萃取条件进行优化。

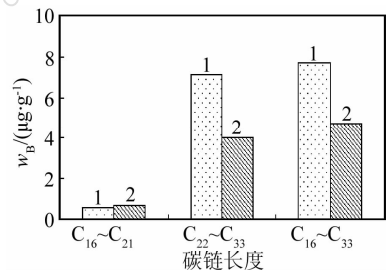


图 1 不同溶剂对提取效率的影响

Fig. 1 Effect of solvent on extraction efficiency

1—二氯甲烷-甲醇溶剂(体积比 9:1);

2—二氯甲烷-丙酮溶剂(体积比 1:1)。

2.2 萃取条件优化

2.2.1 萃取温度

固定压力 10.3 MPa,静态萃取时间 10 min,1 次循环,改变萃取温度(80℃、110℃、150℃)。图 2 显示,随着温度的增加,短碳链正构烷烃的量(0.876 μg/g、1.674 μg/g、1.932 μg/g),长碳链的量(5.868 μg/g、7.368 μg/g、7.50 μg/g)和总正构烷烃的量(6.744 μg/g、9.042 μg/g、9.432 μg/g)逐渐增加;150℃的提取量高于 80℃、110℃ 两个温度时的提取量。这可能是由于在合适的条件下,温度升高提高了分析物的溶解性,帮助克服基体效应,溶剂的萃取能力增加^[10,28-29]。

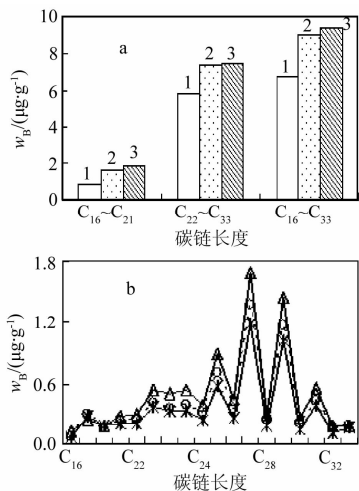


图2 温度对提取效率的影响

Fig.2 Effect of temperature on extraction efficiency

图2a—温度对短碳链(C₁₆~C₂₁)、长碳链(C₂₂~C₃₃)和总正构烷烃(C₁₆~C₃₃)的提取效率;

1—萃取温度80℃,2—萃取温度110℃,3—萃取温度150℃;

图2b—萃取温度对正构烷烃(C₁₆~C₃₃)的提取效率;

※—萃取温度80℃,○—萃取温度110℃,△—萃取温度150℃。

2.2.2 静态萃取时间

固定压力10.3 MPa、温度110℃,1次循环,改变静态萃取时间(5 min、10 min)。图3显示,随着静态时间的增加,短碳链正构烷烃的量(1.524 µg/g、1.674 µg/g),长碳链的量(6.372 µg/g、7.368 µg/g)和总正构烷烃的量(7.896 µg/g、9.042 µg/g)逐渐增加。静态时间10 min的提取量高于5 min的提取量。

2.2.3 循环次数

固定压力10.3 MPa、温度110℃、静态时间5 min,改变循环次数。图4显示,随着循环次数的增加,短碳链、长碳链和总正构烷烃的提取量均呈升高趋势。在温度150℃、静态时间10 min时,其他条件不变,重复以上操作,可得到同样结论:循环2次的提取量高于循环1次的提取量。

2.2.4 萃取压力

固定温度110℃、静态时间10 min,1次循环,改变萃取压力(5.52 MPa、8.27 MPa和10.3 MPa),ASE提取正构烷烃的量分别是短碳链(1.332 µg/g、1.416 µg/g、1.674 µg/g),长碳链(4.944 µg/g、5.856 µg/g、7.368 µg/g)和总正构烷烃(6.276 µg/g、7.272 µg/g、9.042 µg/g)。随着压力的增加,正构烷烃的提取量增加,压力10.3 MPa的提取量普遍高于压力5.52 MPa、8.27 MPa。

压力的作用不仅是维持高温下溶剂以液态方式存在,对提取效率也有影响。图5显示,增高压

力可增加土壤中正构烷烃的提取效率,可能是因为随着压力的升高,提取溶剂的极性降低。根据相似相溶原则,非极性的正构烷烃在溶剂中的溶解度增加,提高了提取效率。

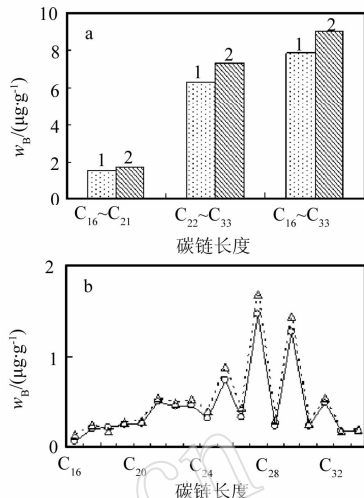


图3 静态时间对提取效率的影响

Fig.3 Effect of static time on extraction efficiency

图3a—静态时间对短碳链(C₁₆~C₂₁)、长碳链(C₂₂~C₃₃)和总正构烷烃(C₁₆~C₃₃)的提取效率;

1—静态时间5 min,2—静态时间10 min;

图3b—静态时间对正构烷烃(C₁₆~C₃₃)的提取效率;

○—静态时间5 min,△—静态时间10 min。

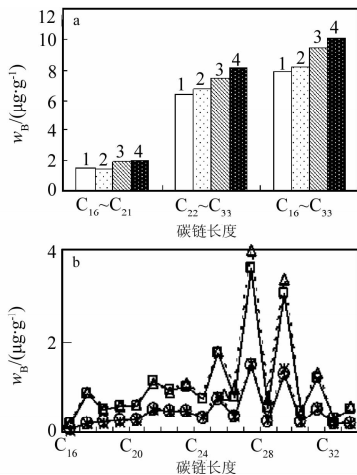


图4 循环次数对提取效率的影响

Fig.4 Effect of cycle times on extraction efficiency

图4a—循环次数对短碳链(C₁₆~C₂₁)、长碳链(C₂₂~C₃₃)和总正构烷烃(C₁₆~C₃₃)的提取效率;

温度110℃时,1—循环1次,2—循环2次;

温度150℃时,3—循环1次,4—循环2次;

图4b—循环次数对正构烷烃(C₁₆~C₃₃)的提取效率;

温度110℃时,※—循环1次,○—循环2次;

温度150℃时,□—循环1次,△—循环2次;

图中□与△放大2倍。

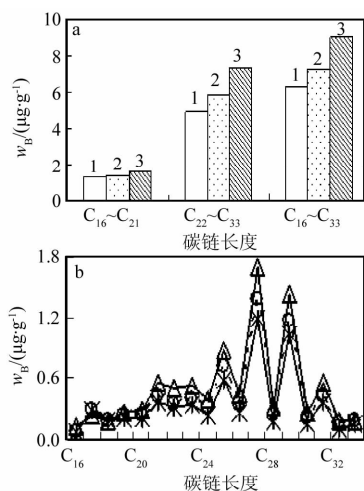


图 5 萃取压力对提取效率的影响

Fig. 5 Effect of pressure on extraction efficiency

图 5a—压力对短碳链(C₁₆~C₂₁)、长碳链(C₂₂~C₃₃)和总正构烷烃(C₁₆~C₃₃)的提取效率;

1—压力 5.52 MPa, 2—压力 8.27 MPa, 3—压力 10.3 MPa;

图 5b—压力对正构烷烃(C₁₆~C₃₃)的提取效率;

*—压力 5.52 MPa, O—压力 8.27 MPa, Δ—压力 10.3 MPa。

2.3 方法精密度

选取 ASE 提取土壤中的正构烷烃优化条件为:压力 10.3 MPa, 温度 150 °C, 静态时间 10 min, 循环 2 次。在选定的条件下重复操作 5 次, 方法精密度(RSD)为 8%~23% (见表 1)。

表 1 方法精密度

Table 1 Precision test of the method

组分	测定平均值 $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	RSD/%	组分	测定平均值 $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	RSD/%
C ₁₆	0.09	12	C ₂₇	2.00	8
C ₁₇	0.45	15	C ₂₈	0.37	17
C ₁₈	0.26	10	C ₂₉	1.68	13
C ₁₉	0.30	17	C ₃₀	0.22	23
C ₂₀	0.31	8	C ₃₁	0.67	11
C ₂₁	0.54	11	C ₃₂	0.14	19
C ₂₂	0.45	13	C ₃₃	0.28	10
C ₂₃	0.54	10	C ₁₆ ~C ₂₁	1.95	9
C ₂₄	0.40	10	C ₂₂ ~C ₃₃	8.13	10
C ₂₅	0.89	9	C ₁₆ ~C ₃₃	10.08	9
C ₂₆	0.49	18			

3 实际样品分析

采集北京市区不同位置的土壤样品 3 个, 按上述实验方法提取、分析土壤中的正构烷烃, 每个样品平行处理 3 份, 测定结果列于表 2, 方法精密度(RSD)符合美国马萨诸塞州、新泽西州环保局可抽提石油烃分析标准中正构烷烃分析对 RSD ≤ 25% 的要求^[30-31]。

表 2 样品中正构烷烃的分析

Table 2 Analytical results of *n*-alkanes in samples

组分	样品 1		样品 2		样品 3	
	平均值 $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	RSD/ %	平均值 $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	RSD/ %	平均值 $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	RSD/ %
C ₁₇	0.18	17	0.24	11	0.27	3
C ₁₈	0.14	23	0.15	5	0.18	4
C ₁₉	0.41	22	0.16	8	0.20	8
C ₂₀	0.20	16	0.16	5	0.22	1
C ₂₁	0.34	13	0.19	8	0.26	10
C ₂₂	0.22	10	0.17	14	0.27	12
C ₂₃	0.32	14	0.26	12	0.34	11
C ₂₄	0.26	12	0.20	14	0.25	14
C ₂₅	0.56	6	0.64	4	0.46	14
C ₂₆	0.33	17	0.28	12	0.28	24
C ₂₇	1.30	12	2.00	4	0.81	14
C ₂₈	0.34	2	0.47	4	0.26	16
C ₂₉	1.77	9	3.97	3	1.84	10
C ₃₀	0.29	14	0.49	2	0.25	13
C ₃₁	1.73	7	6.38	1	1.65	9
C ₃₂	0.15	1	0.48	1	0.16	8
C ₃₃	0.75	4	3.79	1	0.76	9
C ₁₆ ~C ₂₁	1.27	18	0.90	12	1.13	15
C ₂₂ ~C ₃₃	8.02	8	19.13	6	7.33	15
C ₁₆ ~C ₃₃	9.29	9	20.03	6	8.46	15

4 加速溶剂提取与索氏抽提比较

图 6 显示, ASE 对总正构烷烃、短碳链正构烷烃的提取量显著高于索氏抽提的提取量; 对长碳链正构烷烃量相差不大, 在误差范围内。短碳链正构烷烃提取量显著高于索氏抽提, 可能是因为 ASE 采用密闭系统, 降低了短碳链易挥发组分的损失。

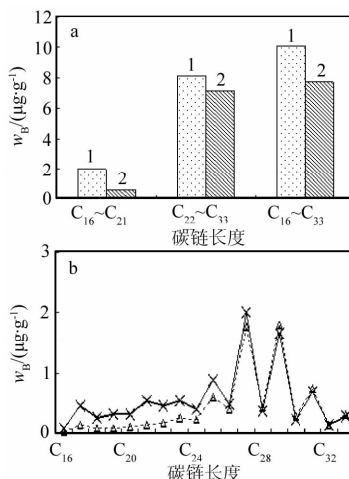


图 6 ASE 与索氏抽提的提取效率比较

Fig. 6 Comparison of extraction efficiency of *n*-alkanes with ASE and Soxhlet extraction

图 6a—两种提取方法对短碳链、长碳链和总正构烷烃的提取效率;

1—加速溶剂萃取, 2—索氏抽提;

图 6b—提取正构烷烃(C₁₆~C₃₃);

*—加速溶剂萃取, Δ—索氏抽提。

5 结语

通过优化萃取压力、温度、静态时间、循环次数等参数,建立了加速溶剂萃取快速提取,气相色谱分析土壤样品中正构烷烃的方法。加速溶剂萃取提取土壤中正构烷烃的实验条件是:温度 150 ℃,压力 10.3 MPa,循环 2 次,静态提取时间 10 min,方法精密度(RSD)为 8%~23%。实际样品分析结果表明,加速溶剂萃取提取土壤中正构烷烃的方法切实可行。加速溶剂萃取法对样品中正构烷烃的提取量高于索氏抽提法的提取量。

6 参考文献

- [1] 郑艳红,程鹏,周卫建. 正构烷烃及单体碳同位素的古植被与古气候意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2005, 25(1): 99-104.
- [2] 张勇,李吉均,赵志军,宋春晖,张军,张建国. 中国北方新近系红土的正构烷烃构成分析[J]. 湖南文理学院学报, 2007, 19(2): 49-51.
- [3] 吕晓霞,翟世奎. 长江口沉积物中正构烷烃的分布特征及其环境指示意义[J]. 环境科学学报, 2008, 28(6): 1221-1226.
- [4] Prasad R B N, Gülz P G. Developmental and seasonal variations in the epicuticular waxes of beech leaves (*Fagus sylvatica*) [C] // Zeitschrift für Naturforschung, 1990, 45: 805-812.
- [5] 王晓华,石丽明,刘美美,孙青,储国强. 古气候古环境研究中类脂化合物单体同位素分析[J]. 岩矿测试, 2008, 27(4): 435-440.
- [6] Kornilova O, Rosell-Melé A. Application of microwave-assisted extraction to the analysis of biomarker climate proxies in marine sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34: 1517-1523.
- [7] 郭秀春,陈军辉,郑立,韩平,田黎,王小如. 加速溶剂萃取法提取娑罗子中的七叶皂苷[J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(4): 683-687.
- [8] 牟世芬,刘建勇. 加速溶剂萃取的原理及应用[J]. 现代科学仪器, 2001(3): 18-20.
- [9] 李冬梅. 利用加速溶剂萃取仪测定食品中有机磷农药残留方法探讨[J]. 首都公共卫生, 2007, 1(5): 235-236.
- [10] 牟世芬,刘克纳,阎炎,侯小平,宋强,沈冬青. 加速溶剂萃取技术及其在环境分析中的应用[J]. 环境化学, 1997, 16(4): 387-391.
- [11] 苏新国,黄天来,王宁生. 加速溶剂萃取法对苍耳子化学成分提取的研究[J]. 中药新药与临床药理, 2007, 18(2): 141-145.
- [12] Schäfer K. Accelerated solvent extraction of lipids for determining the fatty acid composition of biological material[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 358: 69-77.
- [13] Bruce E Richter, Brian A Jones, John L Ezzell, Nathan L Porter accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation[J]. *Analytical Chemistry*, 1996, 68: 1033-1039.
- [14] 张玉,吴慧明,余建伟,詹士立,王建清. 加速溶剂萃取技术提取柑橘皮中总黄酮的工艺研究[J]. 食品科技, 2007, 2(11): 213-215.
- [15] 王淑红,熊英,王祥红. 加速溶剂萃取法用于灯盏细辛中灯盏乙素的测定[J]. 药物分析杂志, 2006, 26(5): 703-705.
- [16] 黄兰芳,马南南,郭方遒,刘建福,吴名剑,钟科军,戴云辉. 加速溶剂萃取-气相色谱法测定烟叶挥发性成分[J]. 光谱实验室, 2008, 25(4): 572-577.
- [17] 刘伟红,杨丹华,欧阳少伦,高小兰. 加速溶剂萃取-气相色谱法测定 PVC 中增塑剂含量[J]. 科技资讯, 2008(17): 92.
- [18] 李庆玲,徐晓琴,黎先春,王小如. 加速溶剂萃取/气相色谱-质谱测定海洋沉积物中的痕量多环芳烃[J]. 分析测试学报, 2006, 25(5): 33-37.
- [19] 赵士燕,崔兆杰. 加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中的类二噁英多氯联苯[J]. 化工环保, 2006, 26(6): 518-521.
- [20] Wiesenberg G L B, Schwark L, Schmidt M W I. Improved automated extraction and separation procedure for soil lipid analyses[J]. *European Journal of Science*, 2004, 55: 349-356.
- [21] 王玲玲,王潇磊,南淑清,焦飞,邢核,李国刚. ASE 提取土壤中有有机氯农药的方法研究[J]. 中国环境监测, 2006, 22(5): 19-22.
- [22] 谢树成, Evershed R P. 泥炭分子化石记录气候变迁和生物演替的信息[J]. 科学通报, 2001, 46(10): 863-866.
- [23] 谢树成,姚檀栋,康世昌,段克勤,徐柏青, Thompson L G. 青藏高原希夏邦马峰地区雪冰有机质的气候与环境意义[J]. 中国科学:地球科学(D辑), 1999, 29(5): 457-465.
- [24] 王志远,刘占红,易轶,谢树成. 不同气候和植物区现代土壤类脂物分子特征及其意义[J]. 土壤学报, 2003, 40(6): 967-970.
- [25] 谢树成,易轶,刘育燕,顾延生,马振兴,林文姣,王先彦,刘刚,梁斌,朱宗敏. 中国南方更新世网纹红土对全球气候变化的响应:分子化石记录[J]. 中国科学:地球科学(D辑), 2003, 33(5): 411-417.
- [26] Meyer P A, Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry: An overview of indicators of organic matter sources and diagnosis in lake sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 1993, 20(7): 867-900.
- [27] Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments II [J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11(6): 513-527.
- [28] 戴安(中国)有限公司. 用加速溶剂萃取(ASE)技术提取土壤中石油总烃污染物(柴油和废油)[J]. 环境化学, 2007, 26(5): 721-723.
- [29] 宋文斌,姜俊,佟克兴,孙丽,王莉彦,于灵. 测定人参中有机氯农药残留量的样品萃取方法研究[J]. 现代科学仪器, 2007(6): 100-104.
- [30] Massachusetts Department of Environmental Protection. Method for the determination of extractable petroleum hydrocarbon (EPH) [S]. 2004, Revision 1. 1.
- [31] New Jersey Department of Environmental Protection. Analysis of extractable petroleum hydrocarbon compounds (EPH) in aqueous and soil/sediment/sludge matrices [S]. 2009, Version 1. 1.