

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2022008831

化学试剂,2022,44(5),755~761

分析与测试

QuEChERS-分散液液微萃取结合GC-MS测定土壤中的多环芳烃残留

王传咪^{1,2},谭华东^{*2,3},武春媛^{*2,3},翟金玲¹

(1.海南大学热带作物学院,海南 海口 570228;2.中国热带农业科学院环境与植物保护研究所,海南 海口 571101;3.国家农业环境儋州观测实验站,海南 儋州 571737)

摘要:建立了分散液液微萃取(DLLME)结合气相色谱串联质谱(GC-MS)测定土壤中痕量多环芳烃(PAHs)的新方法。采用QuEChERS(Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged和Safe)和DLLME对土壤中的15种PAHs进行了提取与富集,考察提取溶剂、净化剂用量、萃取溶剂种类及用量对提取效果的影响。结果表明,10 g土壤样品以20 mL V(甲醇):V(二氯甲烷)=1:1混合溶剂为提取溶剂、150 mg W(PSA):W(C₁₈)=4:1吸附剂净化,2 mL上清液加100 μ L甲苯作为分散、萃取剂时最佳。所建方法在6~500 μ g/L范围内呈良好的线性关系,且 $R^2 \geq 0.9995$;检测限(LODs)和定量限(LOQs)分别为0.1~1.8、0.3~6.1 μ g/kg。在1、5、25 μ g/kg加标水平下,PAHs回收率为70.23%~108.52%,相对标准偏差(RSDs)为1.04%~11.63%。方法简便、快速、易于提取和富集,适用于包括澄迈县在内土壤中PAHs灵敏测定。

关键词:多环芳烃;QuEChERS;分散液液微萃取;气相色谱串联质谱;土壤

中图分类号:O656.31 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2022)05-0755-07

Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil by QuEChERS-dispersive Liquid-liquid Microextraction Combined with GC-MS WANG Chuan-mi^{1,2}, TAN Hua-dong^{*2,3}, WU Chun-yuan^{*2,3}, ZHAI Jin-ling¹ (1. College of Tropical Crops, Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Institute of Environment and Plant Protection, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China; 3. National Danzhou Observation and Experiment Station for Agricultural Environment, Danzhou 571737, China), Huaxue Shiji, 2022, 44(5), 755~761

Abstract: A new method for the determination of trace polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS) was established. Fifteen PAHs in soil were extracted and enriched by QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) and DLLME. The effects of extraction solvent, decontaminant dosage, type and dosage of extraction solvent on extraction efficiency were investigated. The 10 g soil samples were extracted with 20 mL V(methanol):V(dichloromethane)=1:1 mixed solvent, purified with 150 mg W(PSA):W(C₁₈)=4:1 adsorbent. When 2 mL supernatant was added with 100 μ L toluene as dispersing and extracting agent, the effect was the optimal. There was the good linearity for the established method in the range of 6~500 μ g/L, and $R^2 \geq 0.9995$; the detection limits (LODs) and quantitative limits (LOQs) were 0.1~1.8, 0.3~6.1 μ g/kg, respectively. The recoveries of PAHs ranged from 70.23% to 108.52% and the relative standard deviations (RSDs) ranged from 1.04% to 11.63% at the level of 1, 5 and 25 μ g/kg. The method is simple, rapid, easy to extract and enrich, it is suitable for sensitive determination of PAHs in soil including Chengmai County.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; QuEChERS; dispersive liquid-liquid microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; soil

收稿日期:2021-12-03;网络首发日期:2021-12-29

基金项目:农业农村部财政基金项目(NFZX-2019);国家自然科学基金项目(42107501);海南省自然科学基金项目(420QN316);中国热带农业科学院环境与植物保护研究所基本业务费项目(hzsjy2021001)。

作者简介:王传咪(1995-),女,黎族,海南陵水人,研究生,主要研究方向为土壤中有机污染物的环境行为及效应研究。

通讯作者:谭华东, E-mail: tanhuadong1991@163.com;武春媛, E-mail: wuchunyuan1981@126.com。

引用本文:王传咪,谭华东,武春媛,等.QuEChERS-分散液液微萃取结合GC-MS测定土壤中的多环芳烃残留[J].化学试剂,2022,44(5):755-761。

多环芳烃(PAHs)是一类环境中普遍存在的持久性有机污染物,多数具有显著“三致效应”和内分泌干扰效应,威胁人体健康^[1,2]。研究显示,PAHs在缺少人类强烈活动干扰的土壤环境如海洋岛礁、南北极等仍被频繁检出^[3,4],加之PAHs复合毒性效应显著,使得低水平下PAHs污染带来的风险不可忽视^[1,5]。因此,需建立土壤中PAHs灵敏检测方法。

因基质复杂,土壤中PAHs等痕量物质的分析仍然面临诸多挑战^[6,7]。为了消除基质干扰,操作便捷、具备基质去除能力且处理效率高的QuEChERS技术应用广泛^[8,9]。然而,该技术呈现较低的富集效率,因此具备高富集能力预处理技术被广泛使用,如液液萃取、液相微萃取(LPME)等^[10,11],但这仍需消耗大量有机溶剂且耗时。为此,如单滴微萃取(SDME)^[12]、中空纤维保护液相微萃取(HF-LPME)^[13]和溶剂棒微萃取(SBME)^[14]被开发出来,但要达到令人满意的检测灵敏度,往往需要较长提取时间。分散液液微萃取(DLLME)是Assadi等^[15]和Nowak等^[16]开发的集萃取、浓缩于一体的样品前处理技术,具有富集倍数高特点。因此,建立DLLME与QuEChERS二元预处理技术,有助于改善QuEChERS技术富集能力不足,进而提升土壤等环境介质中PAHs痕量分析能力。

本工作将QuEChERS和分散液液微萃取(DLLME)技术结合起来,采用气相色谱-质谱(GC-MS)测定土壤中痕量PAHs。该方法简单易行、高灵敏、高富集,在海南省澄迈县5个土壤中PAHs残留分析结果良好。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

ThermoTRACE GC 1310型气相色谱仪(配有ISQ 7000质谱检测器(MS)与Thermos AS/AS 1310型自动进样器)、色谱柱为TG-5MS石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)(美国Thermo Scientific科技公司);ME204E型电子天平(瑞士Mettler Toledo公司);JL-721DTH型数控超声波清洗器(中国南京科捷分析仪器有限公司);OA-sys型氮吹仪(美国Organomation公司);Centrifuge 5417R型台式冷冻离心机(德国Eppendorf有限公司);RS200型土壤研磨仪(德国Retsch公司);微

量进样针(美国Thermo Fisher公司)。

15种PAHs混标溶液目标物包括萘烯(Acenaphthylene, ANY)、萘(Acenaphthene, ANA)、芴(Fluorene, FLU)、菲(Phenanthrene, PHE)、蒽(Anthracene, ANT)、荧蒽(Fluoranthene, FIT)、芘(Pyrene, PYR)、苯并[a]蒽(Benzo(a)anthracene, BaA)、蒾(Chrysene, Chr)、苯并[b]荧蒽(Benzo(b)fluoranthene, BbF)、苯并[k]荧蒽(Benzo(k)fluoranthene, BkF)、苯并[a]芘(Benzo(a)pyrene, BAP)、茚并[1,2,3-c,d]芘(Indeno(1,2,3-c,d)pyrene, IPY)、二苯并[a,h]蒽(Dibenzo(a,h)anthracene, DBA)、苯并[g,h,i]芘(Benzo(g,h,i)perylene, BPE)(坛墨质检科技股份有限公司);正己烷(色谱纯)、高纯度氮(美国Thermo Fisher公司);乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)分散剂、C₁₈分散剂(分析纯,中国Biocomma生物技术有限公司);甲苯、1-十二醇、1-正辛醇、正庚烷、正己烷、甲醇、乙醇、乙腈、无水MgSO₄、NaCl(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 标准溶液配制

以正己烷稀释PAHs混标至浓度为100.0 mg/L,于-18℃条件下避光保存。试验前,参考Hosseini等^[17]的方法,去除土壤中的石头和植株残体,然后将土壤样品粉碎,过60目筛,用水和丙酮洗涤后,在105℃条件下烘干24 h制得空白土壤样品。用空白土壤基质溶液配制用于绘制校准曲线的标准溶液。然后用空白基质匹配溶液逐级稀释成低浓度混合标准工作溶液,浓度梯度为0、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0、500 μg/L 7个质量浓度,现配现用。

1.3 样品前处理

参考文献[17]、[18]方法并有所调整,将10.0 g土壤样品置于50 mL离心管,加入10 mL V(甲醇):V(二氯甲烷)=1:1混合溶液涡旋30 s并离心;加入5 mL甲醇和二氯甲烷混合溶液涡旋30 s,离心;再加入5 mL甲醇和二氯甲烷混合溶液涡旋30 s,离心后合并3次提取溶液;于含有3次提取溶液的离心管中加入4 g无水MgSO₄和2 g NaCl涡旋30 s,以4 000 r/min离心5 min;将所有提取溶液转移到15 mL含有150 mg W(PSA):W(C₁₈)=4:1的离心管中,涡旋30 s,以4 000 r/min离心5 min,减压浓缩至2 mL;取2 mL上清液于10 mL离心管中,迅速向离心管中加入2 mL

水和 100 μL 甲苯,于 40 $^{\circ}\text{C}$ 超声提取 10 min,以 12 000 r/min 离心 5 min;用 80 μL 正己烷稀释 20 μL 上清液有机相。最后,进行 GC-MS 分析。

1.4 GC-MS 分析条件

土壤中 PAHs 分析采用 Thermo TRACE 1310 GC-MS 测定。以高纯氮(99.999%)为载气,流速为 1.0 mL/min;进样口温度:300 $^{\circ}\text{C}$,进样量为 1 μL ,不分流进样。接口温度:300 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 。程序升温:初始温度为 70 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,其后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 320 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。出峰顺序如图 1 所示。

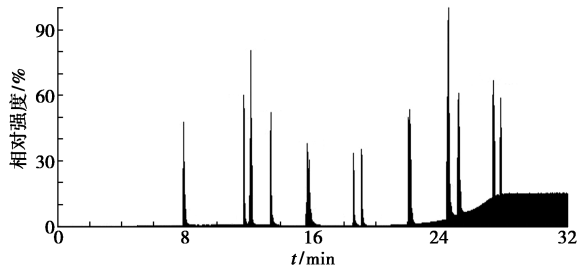


图 1 15 种目标 PAHs 的分离色谱图

Fig.1 Separation chromatogram of 15 target PAHs

表 1 15 种目标 PAHs 的保留时间、定性离子和定量离子

Tab.1 Retention time, qualitative and quantitative ions of 15 target PAHs

多环芳烃	缩写	保留时间/ min	定性离子 m/z	定量离子 m/z
萘	ANY	11.70	152	151、153
苊	ANA	12.17	154	153、152
芴	FLU	13.42	166	165、167
菲	PHE	15.72	178	179、176
蒽	ANT	15.85	178	179、176
芘	PYR	18.62	202	200、203
荧蒽	FIT	19.14	202	200、203
苯并[a]蒽	BaA	22.06	288	226、229
蒾	Chr	22.16	288	226、229
苯并[b]荧蒽	BbF	24.53	252	126、253
苯并[k]荧蒽	BkF	24.58	252	126、253
苯并[a]芘	BaP	25.21	252	126、253
苯并[g,h,i]芘	BPE	27.38	276	138、277
二苯并[a,h]蒽	DBA	27.41	278	276、279
茚并[1,2,3-c,d]芘	IPY	27.85	276	277、274

2 结果与讨论

2.1 QuEChERS-DLLME 优化

采用 10.0 g 空白土壤样品,以 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 剂

量添加目标物进行优化。QuEChERS 参数(提取溶剂种类、PSA 含量)按照已报道的方法进行评估^[8,19];采用 QuEChERS 步骤获得的提取上清液作为 DLLME 步骤中的分散溶剂,体积固定 2 mL,考察萃取溶剂种类、萃取溶剂体积对 DLLME 萃取、富集效率的影响。以单因素实验方法优化条件参数。

2.1.1 提取溶剂选择

在 QuEChERS 提取、净化过程中,提取获得含有目标物的上清液作为后续 DLLME 过程的分散剂溶液,因此提取溶剂是影响目标物精密度和准确度的关键因素之一。预实验时,观察到甲醇和二氯甲烷(甲醇、乙醇、乙腈)混合溶剂均显示具有一定提取 PAHs 能力。为此,考察这 4 种溶剂对 PAHs 回收率的影响。如图 2 所示,以甲醇和二氯甲烷混合溶剂提取目标物效果最佳,回收率达到 71.0%~102.6%。因此,选择甲醇和二氯甲烷混合溶剂作为最佳的提取溶剂。

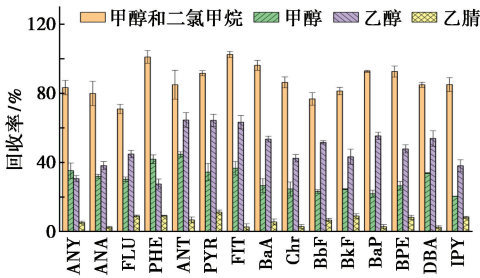


图 2 QuEChER 过程中提取溶剂对目标物回收率的影响

Fig.2 Effects of extraction solvent on the recovery of target substance in QuEChER process

2.1.2 净化剂含量

PSA、 C_{18} 和 GCB 是 QuEChERS 过程中最为常用的净化剂。PSA 在去除土壤/植物等中的色素效果明显, C_{18} 和 GCB 在去除植物中脂肪等成分中效果良好^[8,15]。因土壤基质复杂,为更好的消除基质干扰,采用混合吸附剂(PSA+ C_{18})净化土壤基质,鉴于 GCB 对 PAHs 具有一定的吸附作用,着重考察 $W(\text{GCB}):W(\text{PAHs})=4:1$ 、 $1:1$ 、 $1:4$ 及含量 50、100、150、200 mg 混合分散净化剂的影响^[20,21]。如图 3a 所示,PSA 和 C_{18} 比例不同净化后 PAHs 的回收率不同,当 $W(\text{PSA}):W(\text{C}_{18})=4:1$ 时,有最佳的回收率 71.0%~97.0%;此外,如图 4b 所示,随着净化剂用量 50~150 mg 的增加,土壤中色素杂质的去除效率提高,干扰峰降低,但是随着净化剂用量进一步增加至 150~200 mg,尽

管杂质去除明显,回收率有所下降,因此 150 mg W(PSA):W(C_{18})=4:1 净化剂效果最佳。

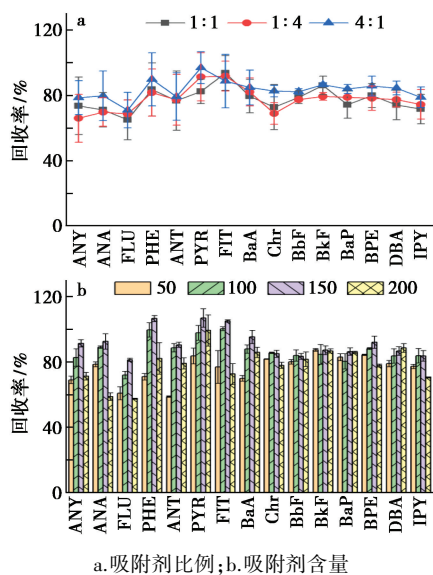


图 3 QuEChER 过程中吸附剂比例及含量对目标回收率的影响

Fig.3 Effects of sorbent ratio and content on target recovery in QuEChER process

2.1.3 萃取溶剂种类

萃取溶剂的选择是 DLLME 过程中关键影响因素,溶剂物理性质决定了其萃取能力。通常, DLLME 萃取溶剂应具备以下特征^[22,23]:1) 密度比水低;2) 对目标化合物的萃取能力强;3) 与水不相容;4) 良好的色谱性能。本研究考察了具有不同极性和水溶解度值的 5 种低密度有机溶剂(1-辛醇,1-十二醇,1-十一醇,正己烷,正庚烷和甲苯)的萃取能力对目标物及富集效果的影响。如图 4 所示,使用正辛醇和十二醇作为萃取溶剂时,能形成小液滴,但富集效果不佳,导致回收效果不理想。对于正己烷,回收率效果仅次于甲苯,但由于未形成小液滴不利于后续操作。而正庚烷

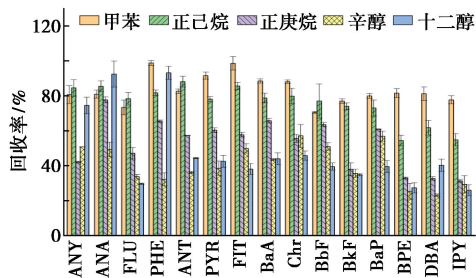


图 4 DLLME 过程萃取溶剂种类对目标回收率的影响

Fig.4 Effects of solvent types on target recovery in DLLME process

对目标物回收效果也不佳且未形成小液滴。在使用甲苯作为萃取的过程中,出现大量小液滴,富集能力强,回收率效果较高(70.6%~98.6%),此外在离心管壁上成环状,显而易见,易于后续操作;并且甲苯有机溶剂结构中的芳香基团有利于对分子结构中含有芳香基团的多环芳烃的萃取。因此,选择甲苯作为最佳富集萃取溶剂。

2.1.4 萃取溶剂体积

为了获得最佳的甲苯萃取溶剂使用量,考察 40~100 μ L 溶剂对目标物回收与富集效果的影响。预实验显示,在 40~100 μ L 之间回收率变化不大($p>0.05$)。此外,当甲苯体积小于 100 μ L 时,不利于操作及收集。因此,选择 100 μ L 的甲苯作为最佳萃取溶剂体积。

2.2 分析方法特性

如表 2 所示,在最佳条件下,目标物的校正曲线均具有良好的线性关系,多数线性范围为 1~500 μ g/L,相关系数在 0.999 5~1.000 0 之间。检测限(LOQs, $S/N=10$)和定量限(LODs, $S/N=3$)为 0.1~1.8 μ g/kg 和 0.3~6.1 μ g/kg。相较于报道的方法检测限,所建方法可检测土壤中的痕量 PAHs(表 4),为开展澄迈县等 PAHs 残留提供有效的检测方法。

表 2 所建方法的分析特性

Tab.2 Analytical parameters of the established method

名称	保留时间/ min	线性范围
萘烯 (ANY)	11.70	$y = -140\ 143 + 30\ 429.5x$
萘 (ANA)	12.17	$y = -35\ 083.7 + 39\ 307.6x$
芴 (FLU)	13.42	$y = -359\ 623 + 68\ 077.9x$
菲 (PHE)	15.72	$y = -58\ 478.7 + 89\ 439x$
蒽 (ANT)	15.85	$y = -156\ 546 + 53\ 502.2x$
芘 (PYR)	18.62	$y = -4\ 643.42 + 29\ 279.7x$
荧蒽 (FIT)	19.14	$y = 78\ 203.7 + 31\ 220x$
苯并(a)蒽 (BaA)	22.06	$y = 20\ 946.1 + 34\ 694.2x$
蒽 (Chr)	22.16	$y = -326\ 563 + 58\ 171.3x$
苯并(b)荧蒽 (BbF)	24.53	$y = 41\ 465.8 + 16\ 962.6x$
苯并(k)荧蒽 (BkF)	24.58	$y = -123\ 291 + 27\ 550.8x$
苯并(a)芘 (BaP)	25.21	$y = 137\ 390 + 49\ 973.9x$
苯并(g,h,i)芘 (BPE)	27.38	$y = 14\ 066 + 26\ 867.4x$
二苯并(a,h)蒽 (DBA)	27.41	$y = -133\ 672 + 64\ 668.3x$
茚并(1,2,3-cd)芘 (IPY)	27.85	$y = 69\ 853.4 + 27\ 784.9x$

续表

名称	相关系数	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	检测限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	定量限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
萘烯 (ANY)	0.999 8	1~500	0.5	1.5
萘 (ANA)	0.999 8	1~500	0.8	2.8
芴 (FLU)	0.999 9	1~500	0.5	1.6
菲 (PHE)	0.999 9	5~500	1.8	6.1
蒽 (ANT)	0.999 8	1~500	0.4	1.4
芘 (PYR)	1.000 0	1~500	0.4	1.3
荧蒽 (FIT)	0.999 8	1~500	0.3	1.1
苯并(a)蒽 (BaA)	0.999 8	5~500	0.5	1.6
蒾 (Chr)	0.999 8	1~500	0.3	0.9
苯并(b)荧蒽 (BbF)	0.999 8	1~500	0.3	0.9
苯并(k)荧蒽 (BkF)	0.999 9	1~500	0.1	0.4
苯并(a)芘 (BaP)	0.999 8	3~500	0.2	0.6
苯并(g,h,i)芘 (BPE)	0.999 8	6~500	0.2	0.6
二苯并(a,h)蒽 (DBA)	0.999 5	6~500	0.2	0.7
茚苯(1,2,3-cd)芘 (IPY)	0.999 9	3~500	0.1	0.3

2.3 准确度和精密度

根据 1.3 操作步骤在空白土壤开展加标回收实验,使用平均回收率和相对标准偏差(RSDs)评估方法准确性和精密度。如表 3 所示,所建方法的平均回收率为 70.23%~108.52%,RSDs 为 1.04%~11.63%,表明该方法的准确性和精密度良好。

表 3 所建方法的加标回收率实验结果

Tab.3 Results of recovery of the established method (n=3)

名称	加标水平 (1 $\mu\text{g}/\text{kg}$)		加标水平 (5 $\mu\text{g}/\text{kg}$)		加标水平 (25 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	
	回收率/%	RSD	回收率/%	RSD	回收率/%	RSD
萘烯 (ANY)	83.24	8.97	90.57	3.72	83.18	10.26
萘 (ANA)	83.31	5.83	84.70	5.08	90.58	10.78
芴 (FLU)	78.95	7.52	77.55	7.39	78.68	2.81
菲 (PHE)	108.48	9.26	100.24	8.05	97.32	1.35
蒽 (ANT)	88.74	3.56	87.77	1.42	88.74	10.54
芘 (PYR)	90.54	8.30	99.41	6.31	97.20	2.42
荧蒽 (FIT)	95.13	8.56	108.52	3.84	90.89	10.02
苯并(a)蒽 (BaA)	94.50	2.39	97.03	3.24	95.15	3.94
蒾 (Chr)	90.25	6.62	91.29	3.59	96.80	1.04
苯并(b)荧蒽 (BbF)	70.23	11.63	78.99	1.54	79.64	1.31
苯并(k)荧蒽 (BkF)	86.25	2.87	88.09	2.13	100.47	1.74
苯并(a)芘 (BaP)	95.01	9.98	102.91	1.41	91.40	3.58
苯并(g,h,i)芘 (BPE)	91.32	9.55	103.32	7.13	94.57	5.00
二苯并(a,h)蒽 (DBA)	89.92	9.23	85.79	2.75	75.04	5.30
茚苯(1,2,3-cd)芘 (IPY)	81.11	9.02	86.60	1.32	73.25	10.81

2.4 方法比较

为了客观地评价所建立的新方法,在样品量、溶剂消耗量、分析时间、回收率和 LODs 与已报道的方法进行了比较。如表 4 所示,所建方法具有较好的灵敏度,与传统的索氏提取相比,该方法分析时间更短,消耗溶剂更少;与快速溶剂萃取相比,所建立方法消耗溶剂体积较小,且所需设备也较少。总之,该方法是一种测定土壤样品中 PAHs 残留可靠、灵敏、简单且准确性好的方法。

表 4 所建方法与其他色谱检测方法的比较^注

Tab.4 Comparison between the established method and other chromatographic detection methods

方法	样品量/g	消耗溶剂/mL	分析时间/h	回收率/%	检测限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	参考文献
SEM-GC-MS	2	>40	>10	>85	0.5~1	[24]
ASE-GC-MS	20	>30	—	76.6~96.8	1.1~12	[25]
ASE-SPE-GC-MS	20	>30	>2~3	55.4~129.0	4.8~25	[26]
USE-GC-MS	10	<20	—	64.6~134.1	0.9~2.5	[27]
QuEChERS-DLLME-GC-MS	10	<20	3~4	70.2~108.5	0.1~1.8	本文

注:SEM:索氏提取法;ASE:加速溶剂萃取;SPE:固相萃取;USE:超声波萃取。

2.5 实际样品测定

从海南省澄迈县采集土壤样品 5 份,分别采用本文所建方法与已报道的 ASE-GC-MS 方法^[25]测定土壤中 PAHs 残留,对比两种检测方法的检测结果,如表 5 所示,已报道的方法检出水平在 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以上,而所建方法能检出更低的 PAHs 残留水平 0.1~1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$,使得 PAHs 检出频率提高($p<0.05$),显示所建方法在 PAHs 痕量检测方面的优势。

表 5 澄迈县土壤中 PAHs 的检测结果^注

Tab.5 Detection results of PAHs in soil of Chengmai County

PAHs	残留水平($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
ANY	1.1 ^a /ND ^b	1.1 ^a /ND ^b	1.3 ^a /1.6 ^b	0.9 ^a /ND ^b	1.1 ^a /ND ^b
ANA	1.2 ^a /ND ^b	1.3 ^a /1.1 ^b	1.2 ^a /ND ^b	1.1 ^a /ND ^b	0.9 ^a /ND ^b
FLU	0.9 ^a /ND ^b	0.5 ^a /ND ^b	1.3 ^a /ND ^b	0.9 ^a /ND ^b	0.8 ^a /ND ^b
PHE	4.2 ^a /4.5 ^b	10.5 ^a /10.7 ^b	4.4 ^a /4.0 ^b	3.2 ^a /3.5 ^b	3.0 ^a /3.1 ^b
ANT	0.6 ^a /ND ^b	0.8 ^a /ND ^b	0.6 ^a /ND ^b	0.5 ^a /ND ^b	0.9 ^a /ND ^b
PYR	2.3 ^a /2.1 ^b	8.9 ^a /9.0 ^b	1.5 ^a /ND ^b	1.4 ^a /ND ^b	1.2 ^a /ND ^b

续表

PAHs	残留水平($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
Flt	1.9 ^a /ND ^b	7.5 ^a /7.3 ^b	0.9 ^a /ND ^b	0.8 ^a /ND ^b	1.1 ^a /ND ^b
BaA	ND ^a /1.5 ^b	ND ^a /1.5 ^b	ND ^a /1.5 ^b	ND ^a /1.5 ^b	ND ^a /1.5 ^b
Chr	0.9 ^a /ND ^b	1.1 ^a /ND ^b	0.8 ^a /ND ^b	0.7 ^a /ND ^b	0.6 ^a /ND ^b
BbF	0.9 ^a /ND ^b	0.3 ^a /ND ^b	0.4 ^a /ND ^b	0.7 ^a /ND ^b	0.8 ^a /ND ^b
BkF	0.4 ^a /ND ^b	ND ^a /1.5 ^b	0.2 ^a /ND ^b	0.3 ^a /ND ^b	0.4 ^a /ND ^b
BaP	0.5 ^a /ND ^b	0.2 ^a /ND ^b	0.4 ^a /ND ^b	0.4 ^a /ND ^b	0.3 ^a /ND ^b
BPE	0.8 ^a /ND ^b	0.2 ^a /ND ^b	0.6 ^a /ND ^b	1.0 ^a /ND ^b	1.1 ^a /ND ^b
DBA	0.4 ^a /ND ^b	0.4 ^a /ND ^b	0.3 ^a /ND ^b	0.3 ^a /ND ^b	0.5 ^a /ND ^b
IPY	0.3 ^a /ND ^b	0.3 ^a /ND ^b	0.1 ^a /ND ^b	0.4 ^a /ND ^b	0.6 ^a /ND ^b
$\Sigma_{15}\text{PAHs}$	16.4 ^a /8.1 ^b	33.1 ^a /31.1 ^b	14 ^a /7.1 ^b	12.6 ^a /5 ^b	13.3 ^a /4.6 ^b

注:ND:未检出;a 为本方法;b 为王新成等(2014)^[25]。

3 结论

本研究建立了基于 QuEChERS-DLLME 结合 GC-MS 同时测定土壤中痕量 15 种 PAHs 方法。方法 LODs 和 LOQs 值分别为 0.1~1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.3~6.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$,回收率在 70.23%~108.52%之间,RSDs 均小于 11.7%。该方法简便、快速、灵敏度高、精密度高,可用于实际土壤样品中痕量 PAHs 的测定。

参考文献:

- [1] NOVÁKOVÁ Z, NOVÁK J, KITANOVSKI Z, et al. Toxic potentials of particulate and gaseous air pollutant mixtures and the role of PAHs and their derivatives [J]. *Environ. Int.*, 2020, **139**: 105 634.
- [2] TAN H, LI R, ZHU Y, et al. In situ quantitative and visual investigation of the retention of polycyclic aromatic hydrocarbons on the root surface of *Kandelia obovata* using a microscopic fluorescence spectral analysis method [J]. *Talanta*, 2017, **167**: 86-93.
- [3] VODOPIVEZ C, CURTOSI A, PELLETIER E, et al. Low levels of PAHs and organotin compounds in surface sediment samples from a broad marine area of 25 de Mayo (King George) Island, South Shetland Islands [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2021, **785**: 147 206.
- [4] SHIMADA K, NOHCHI M, YANG X, et al. Degradation of PAHs during long range transport based on simultaneous measurements at Tuoji Island, China, and at Fukue Island and Cape Hedo, Japan [J]. *Environ. Pollut.*, 2020, **260**: 113 906.
- [5] ROCHA M J, RIBEIRO A B, CAMPOS D, et al. Temporal-spatial survey of PAHs and PCBs in the Atlantic Iberian northwest coastline, and evaluation of their sources and risks for both humans and aquatic organisms [J]. *Chemosphere*, 2021, **279**: 130 506.
- [6] ZHANG C, DENG Y, ZHENG J, et al. The application of the QuEChERS methodology in the determination of antibiotics in food: A review [J]. *TrAC-Trend. Anal. Chem.*, 2019, **118**: 517-537.
- [7] SAJID M, ALHOOSHANI K. Dispersive liquid-liquid microextraction based binary extraction techniques prior to chromatographic analysis: A review [J]. *TrAC-Trend. Anal. Chem.*, 2018, **108**: 167-182.
- [8] TAN H, LI Q, ZHANG H, et al. Pesticide residues in agricultural topsoil from the Hainan tropical riverside basin: Determination, distribution, and relationships with planting patterns and surface water [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2020, **722**: 137 856.
- [9] KIM L, LEE D, CHO H K, et al. Review of the QuEChERS method for the analysis of organic pollutants: Persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, and pharmaceuticals [J]. *Trend. Environ. Anal. Chem.*, 2019, **22**: e00063.
- [10] WANG M, PENG B, ZHAO N, et al. Multiresidue analysis of tetracycline and β -receptor agonists in chicken by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Comparison with QuEChERS extraction method and ultrasound assisted extraction [J]. *J. Food Compos. Anal.*, 2020, **85**: 103 339.
- [11] DURAK B Y, CHORMEY D S, FIRAT M, et al. Validation of ultrasonic-assisted switchable solvent liquid phase microextraction for trace determination of hormones and organochlorine pesticides by GC-MS and combination with QuEChERS [J]. *Food Chem.*, 2020, **305**: 125 487.
- [12] CHULLASAT K, HUANG Z, BUNKOED O, et al. Bubble-in-drop microextraction of carbamate pesticides followed by gas chromatography-mass spectrometric analysis [J]. *Microchem. J.*, 2020, **155**: 104 666.
- [13] RATOLA N, ALVES A, KALOGERAKIS N, et al. Hollow-fibre liquid-phase microextraction: A simple and fast cleanup step used for PAHs determination in pine needles [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2008, **618**(1): 70-78.
- [14] VÁLLEZ-GOMIS V, GRAU J, BENEDÉ J L, et al. Reduced graphene oxide-based magnetic composite for

- trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in cosmetics by stir bar sorptive dispersive microextraction[J]. *J. Chromatogr A*, 2020, **1 624**:461-229.
- [15] REZAEI M, ASSADI Y, HOSSEINI M, et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *J. Chromatogr A*, 2006, **1 116**(1/2): 1-9.
- [16] RYKOWSKA I, ZIEMBLIŃSKA J, NOWAK I. Modern approaches in dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) based on ionic liquids: A review [J]. *J. Mol. Liq.*, 2018, **259**:319-339.
- [17] HOSSEINI M H, REZAEI M, MASHAYEKHI H A, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples using flotation-assisted homogeneous liquid-liquid microextraction [J]. *J. Chromatogr A*, 2012, **1 265**: 52-56.
- [18] MAO X, WAN Y, LI Z, et al. Analysis of organophosphorus and pyrethroid pesticides in organic and conventional vegetables using QuEChERS combined with dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic droplet [J]. *Food Chem.*, 2020, **309**: 125-155.
- [19] 赵洁, 何强, 姚秉华, 等. 改进 QuEChERS-气相色谱-质谱法快速分析测定农用土壤中多环芳烃 [J]. *分析试验室*, 2012, **31**(2): 33-37.
- [20] 谭华东, 张汇杰, 武春媛. QuEChERS/UPLC-MS/MS 法快速测定土壤中吡虫啉、啉虫脒与阿维菌素残留 [J]. *农药*, 2019, **58**(1): 45-49.
- [21] CHIANG C F, HSU K C, TSAI T Y, et al. Evaluation of optimal QuEChERS conditions of various food matrices for rapid determination of EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons in various foods [J]. *Food Chem.*, 2021, **334**: 127-141.
- [22] AHMAD W, AL-SIBAAI A A, BASHAMMAKH A S, et al. Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction for pesticide analysis [J]. *TrAC-Trend. Anal. Chem.*, 2015, **72**: 181-192.
- [23] REZA E E M, YAMINI Y, FARAJI M. Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method [J]. *J. Chromatogr A*, 2010, **1 217**(16): 2 342-2 357.
- [24] GUERIN T F. The extraction of aged polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues from a clay soil using sonication and a Soxhlet procedure: A comparative study [J]. *J. Environ. Monit.*, 1999, **1**: 5.
- [25] 王新成, 赵金, 赵汝松, 等. 加速溶剂提取气-质联用分析土壤中的多环芳烃 [J]. *中国环境监测*, 2014, **3**: 5.
- [26] 董希良, 刘玲玲, 赵传明. 加速溶剂萃取-固相萃取净化-气相色谱/质谱法测定土壤中的多环芳烃 [J]. *分析试验室*, 2021, **40**(2): 140-144.
- [27] 车凯, 郑宇超, 范辉, 等. 超声波萃取-气相色谱-质谱法同时测定土壤中 16 种多环芳烃和 18 种多氯联苯 [J]. *中国测试*, 2021, **47**(5): 68-75.