

苯并[a]芘含量测定的前处理方法研究进展

王亚萍 (中国林业科学研究院亚热带林业研究所, 浙江富阳 311400)

摘要 回顾了近年来研究人员在苯并[a]芘检测过程中的前处理方法的研究概况, 对比了各方法的优缺点。苯并[a]芘检测过程中的前处理方法主要有液液萃取、索氏提取、固相萃取、凝胶渗透色谱净化、超声萃取、微波辅助萃取等, 检测涉及的样品主要为水、油、土壤及各种食品等。每种前处理方法都有一定的适用范围, 在实际检测过程中可根据样品的性状以及苯并[a]芘在该样品中的存在形态选择合适的检测方法。

关键词 苯并[a]芘; 含量测定; 前处理; 研究进展

中图分类号 S-3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2016)11-096-03

Research Advances of Pretreatment Methods for Determination of Benzo(a)Pyrene Content

WANG Ya-ping (Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Fuyang, Zhejiang 311400)

Abstract The paper reviewed pretreatment methods during benzo(a)pyrene test process, and analyzed advantages and disadvantages of each method. Pretreatments mainly included liquid-liquid extraction, Soxhlet extraction, solid-phase extraction, gel permeation chromatography ultrasonic extraction, and microwave-assisted extraction. The main samples were water, oil, soil, and food etc. Each pretreatment had a certain scope of application, which can be selected according to the sample's property and benzo(a)pyrene exist state in the sample.

Key words Benzo(a)pyrene; Content determination; Pretreatment; Research advance

苯并芘(Benzopyrene)是苯与芘稠合而成的一类多环芳烃, 根据稠合位置的不同, 有苯并[a]芘和苯并[e]芘 2 种异构体, 其中最常见的是苯并[a]芘^[1]。苯并[a]芘主要存在于煤焦油、各类炭黑和煤、石油等燃烧产生的烟气、香烟烟雾、汽车尾气中, 焦化、炼油、沥青、塑料等工业污水中, 以及一些受污染的食物、经久炼制的食用油中^[2]。有研究表明, 苯并[a]芘是一种高活性致癌物质和致突变原^[3-4], 在日光照射下, 大气中的苯并[a]芘化学半衰期不足 24 h, 但在没有日光照射时为数日, 如在土壤中苯并[a]芘的降解速度 8 d 为 53%~82%。长期生活在含苯并[a]芘的环境中, 会造成慢性中毒, 如空气中的苯并[a]芘是导致肺癌的最重要因素之一^[5]。已有动物试验证明, 苯并[a]芘具有致癌、致畸、致突变性。可见, 苯并[a]芘毒性大、在环境中广泛存在, 而且较稳定, 严格控制其在人们日常生活环境及食品中的含量非常必要。同时苯并[a]芘与其他多环芳烃的含量有一定的相关性, 测定苯并[a]芘的含量可用于估算其他多环芳烃含量, 因此, 近年来对苯并[a]芘检测分析方法的报道越来越多, 特别是在样品的前处理方面^[6-10]。笔者仅对目前国内外测定各样品中苯并[a]芘含量的提取、纯化方法予以概述, 以期检验人员提供更多、更好的检测方法信息供择优选用, 同时也为研究苯并[a]芘更为便捷的检测分析技术、制定相应的卫生标准奠定良好的理论基础。

鉴于苯并[a]芘所存在的载体的性质、形状各种不同, 前处理提取过程差别较大, 笔者对当前研究较多的几种前处理方法进行了综述, 主要包括液液萃取、索氏提取、固相萃取、超声萃取、微波辅助萃取等。

1 液液萃取

通过相似相溶原理, 用选定的溶剂分离载体中苯并[a]芘, 溶剂必须与被萃取的混合液体不相溶, 具有选择性的溶解能力, 而且有良好的热稳定性和化学稳定性, 通常用到的提取溶剂有石油醚、二氯甲烷、环己烷、N, N-二甲基甲酰胺等^[11-14]。薛鸣等用环己烷提取黄鱼中的苯并[a]芘等多环芳烃, 经液相分离、荧光检测, 添加不同浓度的苯并[a]芘的加标回收率均在 90% 左右, 且明显高于超声波萃取, 但又略低于微波辅助萃取^[15]。齐邦峰等选用二甲亚砜作为萃取溶剂, 提取微晶蜡中微量苯并[a]芘, 经紫外吸收光谱法测定结果表明, 苯并[a]芘含量在 50~3 000 ng/g 的范围内呈良好的线性关系, 方法重复性好, 回收率在 97.0%~99.4%^[16]。季雨等采用二氯甲烷为萃取溶剂提取并通过薄层色谱分离-荧光分光光度计测定了柴油机排微粒中可溶性有机成分及苯并[a]芘含量^[17]。张朝青等采用正己烷提取水中的苯并[a]芘等多环芳烃, 提取液经无水硫酸钠脱水处理、浓缩后直接上液相色谱测定, 方法检出限可达 1 μg/L^[18]。在苯并[a]芘的前处理中, 采用液液萃取为前处理方法的研究有很多, 该方法具有处理量大、分离效果好、回收率高、可连续操作以及自动控制等特点, 因此得到了广泛的应用。

2 索氏提取

该方法主要用来提取固体物质中苯并[a]芘, 即用溶剂将固体长期浸润而将所含苯并[a]芘浸提出来, 也可叫长期浸出法。杨洪彪等以石油醚为提取剂提取谷物中的苯并[a]芘, 经索氏提取回流 8 h 后, 用中性氧化铝净化, KD 浓缩器浓缩经液相-荧光检测器检测, 该法可测定谷物中苯并[a]芘最小含量为 90 ng/kg, 加标回收率在 89.5%~102.0%^[19]。段家修等采用索氏提取法萃取了柴油机排气微粒样品中的可溶性有机成分, 萃取液经 KD 浓缩器浓缩后用层析分离其中的多环芳香烃, 最后使用荧光光度计测出苯并[a]芘的浓度后换算成排气中的苯并[a]芘的浓度, 并得出柴油机排气

基金项目 浙江省重点科技创新团队计划项目(2011R50031); 科技部农业科技成果转化资金项目(2012GB24320593)。

作者简介 王亚萍(1978-), 女, 陕西临潼人, 助理研究员, 硕士, 从事经济林产品的质量控制研究。

收稿日期 2016-03-18

中苯并[a]芘含量比某些国家标准高出数百倍甚至上千倍,对大气污染严重^[20]。尽管索氏提取法提取效率相对较高,但由于提取速度慢、时间长,现在并不常用于苯并[a]芘的测定中。

3 固相萃取

固相萃取是一种用途广泛而且越来越受欢迎的样品前处理技术,它建立在传统的液-液萃取基础上,结合物质相互作用的相似相溶机理和目前广泛应用的 HPLC、GC 中的固定相基本知识逐渐发展起来的一种萃取技术。目前国内将该方法应用于水中苯并[a]芘提取的研究较多。杨文珍等以 C₁₈ 键相作为固相萃取吸附剂萃取饮用水中苯并[a]芘,对有机改性剂和抽滤速度对固相萃取效率的影响进行研究^[21]。在优化的固相萃取条件下平均回收率为 89%,回收率相对偏差为 4.8%。田树盛采用 Blue Rayon 人造纤维来富集提取原油-水混合物中的芘、苯并[a]芘,经二氯甲烷洗脱,GC-FID 检测,结果表明,Blue Rayon 在大量石油烃类杂质的存在下,可以选择性地富集芘、苯并[a]芘等多环芳烃,为诸如海洋污染物中及其他环境中痕量多环芳烃的监测提供了一种有效的富集方法^[22]。贾瑞宝等采用 C₁₈ 键相吸附剂富集水中痕量苯并[a]芘,主要考察了水样中离子强度对及苯并[a]芘浓度对回收率的影响,结果表明,样品中氯化钠的质量浓度为 10 g/L 时,回收率较好;苯并[a]芘的质量浓度在 20~1 000 ng/L 范围内变化时,对回收率没有明显影响,但随着样品中浓度的降低,相对标准偏差逐渐增大^[23]。王春华等采用玻璃纤维滤膜富集沥青加工车间和筑路沥青施工现场沥青烟雾中 3,4 苯并芘,并通过高效液相色谱-荧光检测器分析,克服了常用的气相色谱测定样品组分富集效率低、色谱分离度差的不足,同时排除了其他芳香烃类化合物的干扰^[24]。武晓剑等采用 C₁₈ 固相萃取富集柱分离富集反应香精中的苯并[a]芘,经液相色谱检测,并与皂化法的前处理进行了比较,得出固相萃取优于皂化法^[25]。黄鸾玉等采用 Florisil 固相萃取柱纯化样品,建立了高效液相色谱-荧光法测定水产品中苯并[a]芘的方法,样品以正己烷为提取剂,净化、蒸发浓缩后用流动相溶解,方法最低检测限为 90 ng/kg^[8]。贾涛在检测饲料用油中苯并芘时采用氧化铝作为固相萃取材料,结合液相荧光检测器进行分析测定,检测的回收率为 90.0%~95.3%,回收率标准偏差≤1.1%,苯并芘重复性试验中变异系数≤2.03%^[26]。固相萃取克服了液液萃取技术及一般柱层析的缺点,较液液萃取可节省时间和溶剂约 90%。萃取过程简单快速、节省溶剂、重现性好、回收率高,减少了杂质的引入,减轻了有机溶剂对试验人员和环境的影响。

4 几种提取方法的综合应用

提取样品中苯并芘方法常被综合运用,取长补短。杨占南等通过先超声提取,后皂化处理提取了贵阳市油炸食品中的苯并[a]芘,并建立高效液相色谱法测定食用油炸食品中苯并[a]芘的测定方法^[27]。苏旭等以玻璃纤维滤膜采样,微波萃取洗脱,氮吹浓缩后用高效液相色谱荧光检测器进行空

气中 3,4-苯并芘的分离测定,研究结果表明,微波萃取洗脱效率>95%,方法精密度的相对标准偏差(RSD)为 1.2%~4.4%,检出限 0.01 μg/mL,且该方法溶剂用量少,操作时间短^[28]。王浩等建立了植物油中苯并芘高效液相色谱-串联质谱测定方法,以乙酸乙酯-环己烷(1:1)提取样品,凝胶渗透色谱净化,结果表明,苯并芘在 0.3~25.0 μg/kg 范围内呈良好线性,加标回收率为 80.3%~106.8%,相对标准偏差为 4.0%~10.0%^[29]。何智慧等建立了凝胶渗透色谱-气质联用法测定卷烟主流烟气中苯并[a]芘的方法,卷烟烟气样品经环己烷超声萃取,凝胶渗透色谱系统分离纯化后,经浓缩后用气质联用分析测定,并与经固相萃取分离纯化的样品进行比较,结果表明,通过 GPC 系统处理后,卷烟烟气样品的干扰峰大大减小,样品谱图干净^[30]。

5 结语

关于苯并[a]芘的提取方法有很多种,每种都有其相应的优点,但也有一定的适用范围和缺陷。如液液萃取,通常适用于提取液态样品中的苯并[a]芘,如水、油,同时该法所用试剂量大,对环境产生较大的污染,因此在选择使用提取剂时,在保证提取率高的同时应优先考虑无毒或低毒、环保且可重复利用的萃取剂。索氏提取法提取样品中苯并[a]芘,提取溶剂可反复利用,节省了萃取剂,提升萃取率,但该方法相对较为耗时,仅适用于提取溶解度较小的物质中的苯并[a]芘,且当物质受热易分解和萃取剂沸点较高时,不宜用此种方法。固相萃取法提取样品中苯并[a]芘具有可同时完成样品富集与净化,大大提高检测灵敏度,比液液萃取更快,更节省溶剂,可自动化批量处理,重现性好,但固相萃取不适于萃取固体样品中的苯并[a]芘,对于固体,如塑料制品,必须将其先制备为液体形态才能进行固相萃取操作,这一方面就远不如液体萃取简单方便。可见,测定样品中的苯并[a]芘含量时,应根据样品的性状、苯并[a]芘在该样品中的存在状态,合理地选择适用的前处理方法。

参考文献

- [1] KIRA S, KATSUSE T, NOGAMI Y, et al. Measurement of benzo(a)pyrene in sea water and in mussels in the Seto Inland Sea, Japan[J]. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 2000, 65(5): 631-637.
- [2] PEKEY B, KARAKAS D, AYBERK S. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Izmit Bay, Turkey [J]. Chemosphere, 2007, 67(3): 537-547.
- [3] GALVEZ-PERAHA M, SHI Z Q, CHEN J, et al. Oral benzo[a]pyrene in Cyp1a1 bl (-/-) double-knockout mice: Microarray analysis during squamous cell carcinoma formation in preneoplastic gland duct[J]. International journal of cancer, 2013, 132(9): 2065-2075.
- [4] 樊大江, 彭景. 烹调方法与致癌、致突变作用[J]. 中国烹饪研究, 2000, 17(2): 24-25.
- [5] 张根生. 食品中有害化学物质的危害与检测[M]. 北京: 中国计量出版社, 2006: 24-25.
- [6] 刘艳琴, 王浩, 杨红梅. 凝胶渗透色谱-高效液相色谱法测定植物油中苯并芘[J]. 食品科技, 2013, 38(1): 327-329.
- [7] 张哲. 固相萃取技术在环境监测领域中的应用及研究进展[J]. 现代科学仪器, 2013(3): 33-36.
- [8] 黄鸾玉, 黎小正, 秦振发. 固相萃取/高效液相色谱荧光法测定水产品中苯并芘[J]. 分析试验室, 2009, 28(12): 63-65.
- [9] 徐国涛, 李淑忠, 王悦. 气相色谱-质谱法测定高炉炮泥结合剂中的苯并芘含量[J]. 耐火材料, 2010, 44(1): 71-72.
- [10] 胡加文, 李天宝, 王春利, 等. 固相萃取-液相色谱法测定方便面中苯并芘[J]. 化学分析计量, 2014, 23(3): 25-27.
- [11] 刘玉兰, 张小涛, 赵欢欢. 液相色谱-串联质谱法检测食用油脂中苯

并芘[J]. 粮油加工, 2012(10): 45-47.

- [12] 赵欢欢, 刘玉兰, 张小涛. 吸附法脱除芝麻油中苯并芘及脱色效果研究[J]. 粮油食品科技, 2013, 21(4): 29-33.
- [13] CEJPEK K, HAJSLOVA J, KOEUREK V, et al. Changes in PAH levels during production of rapeseed oil[J]. Food additives and contaminants, 1998, 15(5): 563-574.
- [14] 董广彬, 李鹏, 姜俊. 食用植物油中苯并(a)芘检测结果分析[J]. 粮油加工, 2009(7): 67-68.
- [15] 薛鸣, 张虹. 食品中多环芳烃残留分析前处理方法的研究[J]. 食品与发酵工业, 2008, 34(7): 141-145.
- [16] 齐邦峰, 张会成, 陈立仁, 等. 萃取-紫外分光光度法测定微晶蜡中3,4-苯并芘含量[J]. 分析测试技术与仪器, 2003, 9(3): 169-172.
- [17] 季雨, 彭美春, 张华, 等. 柴油机排气微粒中可溶有机成分及苯并(a)芘的实验测定[J]. 内燃机学报, 1990, 8(3): 203-208.
- [18] 张朝青, 邢雁, 余雷. 高效液相色谱法测定水源中苯并芘的方法研究[J]. 广东化工, 2014, 41(8): 151-152, 146.
- [19] 杨洪彪, 刘欣欣. 稻谷中苯并(a)芘的测定[J]. 食品科学, 2000, 21(9): 45-47.
- [20] 段家修, 许斯都, 宋崇林, 等. 柴油机微粒和苯并(a)芘排放特性的研究[J]. 内燃机学报, 1997, 15(2): 192-198.
- [21] 杨文珍, 张新文, 贾瑞宝. 饮用水中痕量苯并[a]芘的测定方法研究

[J]. 山东化工, 1998(5): 53.

- [22] 田树盛. Blue Rayon 人造纤维对多环芳烃的富集作用[J]. 分析化学, 2002, 30(11): 1404.
- [23] 贾瑞宝, 孙韶华. C_{18} 键合相吸附剂富集水中痕量苯并[a]芘[J]. 色谱, 1998, 16(5): 462.
- [24] 王春华, 洪抒, 董丽波, 等. 高效液相色谱测定沥青烟雾中3,4-苯并芘[J]. 环境与职业医学, 2007, 24(4): 443-445.
- [25] 武晓剑, 李琼, 费玟, 等. 高效液相色谱法测定反应香精中的3,4-苯并芘[J]. 食品科技, 2008(4): 192-194.
- [26] 贾涛. 液相色谱法检测饲料用油中苯并芘的方法研究[J]. 饲料广角, 2014(13): 37-39.
- [27] 杨占南, 彭全材, 罗世琼, 等. 贵阳市油炸食品中苯并芘的测定及其安全评价[J]. 食品科学, 2008, 29(10): 449-452.
- [28] 苏旭, 王英杰, 张玉贞, 等. 空气中3,4-苯并芘的微波萃取-高效液相色谱测定法[J]. 中国工业医学杂志, 2009, 22(1): 64-65.
- [29] 王浩, 杨红梅, 郭启雷, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定植物油中苯并芘与黄曲霉毒素 B_1, B_2, G_1, G_2 [J]. 分析测试学报, 2014, 33(8): 911-916.
- [30] 何智慧, 练文柳, 蒋腊梅, 等. GPC-气相色谱质谱法测定卷烟主流烟气中的苯并[a]芘[J]. 湖南文理学院学报(自然科学版), 2009, 21(1): 42-46.

(上接第74页)

2.3 质量对混合成型燃料燃烧特性的影响

2.3.1 燃烧过程分析.

由图5可以看出,混合成型燃料燃烧过程大致分为2个阶段。混合成型燃料的快速燃烧时间为0~360 s,燃尽时间为360~1 200 s。当混合成型燃料质量增加时,成型燃料的燃烧最大峰逐渐向前移动,燃尽时间也明显缩短,主要原因是在相同炉内温度下,混合成型燃料的质量增大时,挥发分析出加快越显著。

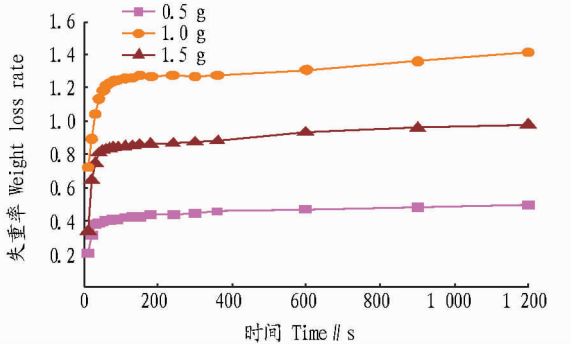


图5 不同质量下玉米秸秆与含油污泥混合成型燃料燃烧失重曲线

Fig.5 Corn straw and oily sludge mixed briquette fuel burning weight loss curve under different quality

2.3.2 燃烧速率.

由图6可以看出,当混合成型燃料质量增大时其燃烧速率也明显增大,主要是因为质量越大,在短时间内挥发分就会迅速析出并燃烧。

3 结论

(1)当混合成型燃料中废弃油泥所占比例增加时,混合成型燃料的燃烧最大峰明显向前移动,燃烧速率逐渐提高,燃尽时间也缩短。

(2)当马弗炉内炉温升高时,混合成型燃料的燃烧最大峰明显向前移动,且燃烧速率逐渐提高,燃尽时间也缩短。

(3)当混合成型燃料质量增加时,混合成型燃料的燃烧最大峰明显向前移动,且燃烧速率逐渐提高,燃尽时间也

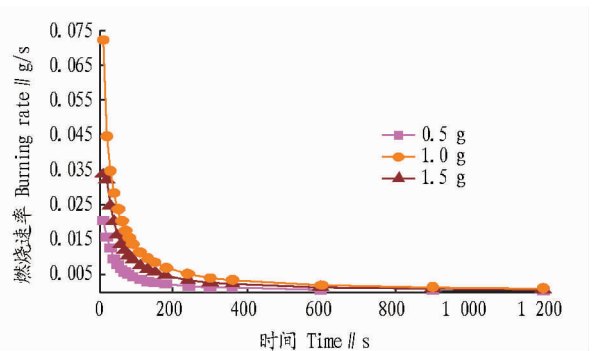


图6 不同质量下玉米秸秆与含油污泥混合成型燃料燃烧速率曲线
Fig.6 Corn straw and oily sludge mixed briquette fuel burning rate curve under different quality

缩短。

由于该成型燃料引入了废弃油泥,在成型燃料燃烧过程中会产生对环境有害的气体,因此需对此开展进一步研究。

参考文献

- [1] 闫文刚, 俞国胜, 张海鹰, 等. 生物质致密成型技术研究[J]. 黑龙江农业科学, 2010(7): 135-138.
- [2] 周中仁, 吴文良. 生物质能研究现状及展望[J]. 农业工程学报, 2005, 21(12): 12-15.
- [3] 侯振东, 田潇瑜, 徐杨. 秸秆固化成型工艺对成型块品质的影响[J]. 农业机械学报, 2010, 41(5): 86-89.
- [4] 田宜水, 赵立欣, 孙丽英, 等. 农业生物质能资源分析与评价[J]. 中国工程科学, 2011(2): 24-28.
- [5] 刘圣勇, 陈开璇, 张百良. 国内外生物质成型燃料及燃烧设备研究与开发现状[J]. 可再生能源, 2002(4): 14-15.
- [6] 周利坤. 油罐底泥清洗技术研究现状及展望[J]. 油气储运, 2013(3): 229-235.
- [7] 李建柱, 李晓鸡, 封瑞江, 等. 油泥及其处理工艺发展现状[J]. 炼油技术与工程, 2009(12): 1-4.
- [8] 赵东风, 赵朝成, 路帅. 集化法处理含油污泥工艺流程研究[J]. 环境科学研究, 2000(2): 55-57.
- [9] 林伟帮, 蒋伟芬, 郑刚. 油泥处理技术研究新进展[J]. 广州化工, 2013(15): 14-15.
- [10] 孔令荣, 夏福军, 荆国林. 国内含油污泥的综合利用方法[J]. 能源环境保护, 2011(3): 1-4.
- [11] 杨双春, 刘国斌, 张金辉, 等. 国内外含油污泥处理技术研究进展[J]. 现代化工, 2012(11): 36-39.