

气相色谱法结合固相微萃取技术分析土壤中多环芳烃的分布特征及污染风险评估

唐雪

盛京息壤(辽宁)环保科技有限公司, 中国·辽宁 沈阳 110179

摘要: 多环芳烃(PAHs)是土壤中常见的持久性有机污染物,有致癌、致畸和生物累积性,危害生态环境和人类健康。气相色谱法(GC)是PAHs检测的核心技术,固相微萃取(SPME)能快速富集分离土壤中的PAHs,二者结合解决了传统检测方法前处理复杂、溶剂消耗大、周期长等问题。本文综述了GC-SPME在土壤PAHs分析中的应用进展,从技术原理、方法优化、分布特征和污染风险评估等方面展开,为土壤PAHs污染监测、溯源和防控提供参考,助力土壤环境质量改善。

关键词: 气相色谱法; 固相微萃取; 土壤; 分布; 污染风险评估

Analysis of the Distribution Characteristics and Pollution Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Using Gas Chromatography Combined with Solid-Phase Microextraction Technology

Tang Xue

Shengjing Xirang (Liaoning) Environmental Protection Technology Co., Ltd., China Liaoning Shenyang 110179

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are common persistent organic pollutants in soil, with carcinogenic, teratogenic, and bioaccumulative properties, posing threats to the ecological environment and human health. Gas chromatography (GC) is the core technology for PAH detection, while solid-phase microextraction (SPME) can rapidly enrich and separate PAHs in soil. The combination of the two addresses the issues of complex pretreatment, high solvent consumption, and long cycles in traditional detection methods. This paper reviews the application progress of GC-SPME in soil PAH analysis, covering technical principles, method optimisation, distribution characteristics, and pollution risk assessment, providing references for soil PAH pollution monitoring, tracing sources, and prevention and control, thereby contributing to the improvement of soil environmental quality.

Keywords: Gas chromatography; Solid-phase microextraction; Soil; Distribution; Pollution risk assessment

0 引言

土壤是生态系统核心,关乎人类生存发展,其质量影响农产品安全、地下水补给和生态系统稳定^[1]。多环芳烃(PAHs)是持久性有机污染物,主要源于人类活动,自然过程也会产生少量,其在土壤中稳定累积,可通过食物链进入人体,损害健康,威胁生态环境。全球工业化和城市化加速,土壤PAHs污染问题凸显,准确分析其含量、分布和污染来源,评估风险是治理修复的前提,但传统检测方法存在不足。气相色谱法(GC)是检测有机污染物的经典技术,固相微萃取(SPME)是新型无溶剂前处理技术,GC-SPME结合构建了“快速富集-高效分离-精准检测”体系,成为土壤PAHs检测的重要方向。本文基于国

内外研究,阐述GC-SPME的原理和方法优化,分析其在土壤PAHs分布特征解析中的应用,探讨污染风险评估体系,为技术推广和防控提供参考。

1 气相色谱法结合固相微萃取技术要点

1.1 固相微萃取(SPME)技术

SPME基于目标分析物在样品基质与纤维涂层间分配平衡,实现样品前处理与进样一体化。其纤维涂层由石英纤维载体与吸附材料组成,按吸附机制分吸附型(如PDMS、PA)与分配型(如PDMS/DVB、CAR/PDMS),选涂层要依PAHs理化性质。操作方式上,Direct-SPME适用于简单液体样品;HS-SPME吸附样品顶空目标物,减少基质干扰,是土壤PAHs检测常用方式;Membrane-

SPME 用多孔膜分离样品与涂层, 提高选择性^[2]。

1.2 气相色谱法 (GC)

GC 分离原理是目标分析物在固定相与流动相间分配系数不同, 样品气化后随载气进色谱柱分离, 再进检测器分析。土壤 PAHs 检测常用 GC 检测器有 FID、ECD 与 MS。FID 对含碳有机化合物灵敏度高、成本低, 适合定量但定性弱; ECD 对电负性化合物选择性高, 适合含氯、氮等 PAHs 衍生物检测; MS 能分析质谱图, 高灵敏度、高选择性, 可解决复杂基质定性难题, 是首选, 常与 GC 联用。

1.3 SPME-GC 联用技术优势

SPME 与 GC 联用优势明显: 无溶剂污染, 符合绿色理念; 操作简便快速, 缩短分析周期; 富集效率高, 提高检测灵敏度; 样品用量少, 适合珍贵或微量污染样品; 一体化操作, 减少损失与误差。

2 PAHs 检测 SPME-GC 技术改进策略

土壤成分复杂, 包含大量有机质、矿物质及水分, 这些成分可能干扰 PAHs 的萃取与检测过程。为提升 SPME-GC 技术在土壤 PAHs 检测中的精确度与稳定性, 需对样品预处理、SPME 萃取参数及 GC 分离条件进行全面优化。

2.1 样品预处理改进

土壤样品预处理质量影响 PAHs 的萃取与检测结果。先对土壤风干、研磨、过筛, 去除杂质, 保证样品均匀; 再冷冻干燥或自然风干减少水分, 必要时加干燥剂; 有机质含量高的土壤, 可加分散剂破坏 PAHs 与有机质结合, 提高解吸效率。此外, 样品粒径影响萃取效率, 通常选过 100 目筛的样品, 增大比表面积, 促进 PAHs 释放。

2.2 SPME 萃取参数调整

2.2.1 纤维涂层选择

纤维涂层是 SPME 萃取效率关键, 需依 PAHs 理化特性选。低分子量、易挥发的 PAHs (如萘、苊), 选极性涂层 (如 PA); 高分子量、疏水性强的 PAHs (如苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘), 选非极性涂层 (如 PDMS) 或混合涂层 (如 CAR/PDMS)。混合涂层协同作用, 可同时富集不同分子量 PAHs。例如, CAR/PDMS 涂层对低、中、高分子量 PAHs 富集效果好, 是常用涂层^[3]。

2.2.2 萃取温度与时间控制

萃取温度影响 PAHs 在土壤与纤维涂层间的分配, 适当升温可促进解吸, 但过高会降低纤维涂层吸附能力。通常土壤 PAHs 萃取温度设定在 40 - 60℃, 可通过吸附动力学实验确定最佳时间。

2.2.3 搅拌速率与盐效应应用

搅拌可加速 PAHs 在样品基质中传质, 提高萃取效率。常用磁力搅拌与超声搅拌, 速率控制在 300 - 800 r/min, 避免损坏纤维涂层。盐效应通过加电解质改变离子强度, 降低 PAHs 在水相溶解度, 促进其向纤维涂层转移。土壤水浸提液样品加电解质可提高萃取效率; 直接顶空萃取的土壤样品, 盐效应影响小, 需依样品处理方式决定是否加电解质。

2.3 GC 分离与检测条件优化

色谱柱选择直接影响 PAHs 分离效果, 常用 GC 色谱柱包括非极性、弱极性与极性柱, PAHs 为疏水性有机化合物, 非极性色谱柱是土壤 PAHs 检测首选, 色谱柱规格也影响分离效果, 通常选 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm 毛细管色谱柱; 柱温程序是关键因素, 需根据目标 PAHs 沸点范围设计升温程序, 通常采用程序升温模式, 合理柱温程序可避免峰重叠, 提高分离效能与检测准确性; 不同检测器参数设置影响检测灵敏度与定量准确性, FID 检测器需优化气体流量比与检测器温度, MS 检测器需选择合适离子源、电离能量、扫描模式, 优化相关温度。

3 土壤中 PAHs 的分布与影响因素

3.1 分布特征

3.1.1 含量分布

土壤中 PAHs 含量分布空间差异明显, 受污染源、人类活动及地理环境影响。工业区、交通枢纽、垃圾填埋场及污水处理厂周边土壤 PAHs 含量高于农业区与郊区, 部分污染严重区域含量可达 mg/kg 级, 超标严重。土壤中以 2-4 环 PAHs 为主, 占 60%-80%, 易通过大气沉降、地表径流进入土壤; 高环 PAHs (5-6 环) 因挥发性低、疏水性强, 更易累积, 生态与健康风险更高。

3.1.2 空间分布

土壤 PAHs 以污染源为中心向周边递减, 工业企业、交通干线周边含量最高, 随距离增加而降低。垂直方向上, PAHs 主要集中在表层 (0-20cm) 土壤, 占 70%-90%, 因大气沉降、地表径流输入及表层土壤有机质吸附能力强; 深层土壤 PAHs 含量低, 主要来源于表层迁移, 迁移能力与土壤质地、孔隙度、含水量有关^[4]。

3.2 影响因素

3.2.1 污染源

污染源类型与排放强度是核心因素。工业污染源排放高环 PAHs, 使周边土壤高环 PAHs 占比升高; 交通污染源排放 2-4 环 PAHs, 交通干线周边土壤低、中环 PAHs 含

量高; 农业活动引入少量 PAHs, 影响农业区分布。排放强度与时间越长, 土壤 PAHs 含量越高。

3.2.2 土壤理化性质

土壤理化性质影响 PAHs 吸附、迁移与转化。有机质含量越高, 吸附能力越强, 土壤 PAHs 含量越高, 且对高环 PAHs 吸附选择性更强; 黏土土壤吸附能力强于砂土与壤土, PAHs 含量相对较高; 土壤 pH 值影响 PAHs 化学形态与吸附性能, 酸性土壤中 PAHs 更易被吸附, 碱性土壤中迁移能力较强。

3.2.3 气候与水文

气候与水文条件影响 PAHs 迁移与转化。降水通过地表径流与淋溶作用, 将表层 PAHs 迁移至深层或地下水, 导致扩散; 气温影响 PAHs 挥发性与生物降解速率, 高温下挥发性增强, 生物降解加快, 降低土壤 PAHs 含量; 风速与风向影响大气扩散范围, 主导风向下游区域土壤 PAHs 含量高于上游。

3.2.4 植被与生物

植被覆盖影响 PAHs 大气沉降、地表径流与生物降解。植被叶片吸附大气 PAHs, 落叶分解输入土壤, 根系分泌改变土壤理化性质, 促进生物降解; 土壤微生物群落结构与活性影响生物降解效率, 微生物丰富、活性高的土壤中 PAHs 降解速率快, 含量低。

4 土壤 PAHs 污染风险评估体系

土壤 PAHs 污染风险评估是衡量土壤污染程度、制定治理策略的关键, 涵盖生态与健康两大风险评估, 通过科学方法与指标量化 PAHs 对生态和人类健康的潜在危害。

4.1 生态风险评估

土壤 PAHs 生态风险评估聚焦其对土壤生态系统(植物、动物、微生物)的潜在威胁。常用方法包括商值法、效应区间低/中值法(ERL/ERM)、风险商(RQ)法及物种敏感性分布(SSD)法。商值法: 通过实测浓度与标准限值比值判断污染程度, 比值 ≥ 1 有风险, 越大风险越高。ERL/ERM法: 划分 PAHs 浓度效应区间, 低于 ERL 风险低, 介于 ERL 与 ERM 间可能有害, 高于 ERM 风险高。RQ法: 计算暴露浓度与预测无效应浓度(PNEC)比值, $RQ \geq 1$ 表明有生态风险。SSD法: 构建物种敏感性曲线, 计算危害浓度(HCp), 评估保护水平, 是较科学的评估方法^[9]。

4.2 健康风险评估

土壤 PAHs 健康风险评估关注其通过经口摄入、皮肤接触、呼吸吸入等途径对人类健康的潜在危害, 包括致癌

与非致癌风险, 常用美国环境保护署(USEPA)推荐模型。评估流程含四步: 暴露评估计算人体对 PAHs 的暴露剂量; 毒性评估明确毒性参数; 剂量-反应关系评估建立关联; 风险表征量化健康风险。非致癌风险商(HQ) < 1 可忽略, ≥ 1 有风险。致癌风险值(CR)以 10^{-6} 为可接受水平, $CR < 10^{-6}$ 可接受, $10^{-6} \leq CR < 10^{-4}$ 有潜在风险, $CR \geq 10^{-4}$ 风险高, 需治理。

4.3 风险评估的不确定性分析

土壤 PAHs 污染风险评估存在不确定性, 源于暴露参数、毒性参数、检测数据及模型假设等。暴露参数个体与区域差异导致暴露剂量计算误差; 毒性参数外推至人类存在种间与个体差异; 检测数据准确性受分析方法、样品代表性影响; 模型假设与实际情况可能偏差。故需进行不确定性分析, 用敏感性分析、蒙特卡洛模拟等方法量化影响, 提升评估科学性与可靠性。

5 技术应用与趋势

气相色谱法结合固相微萃取技术是土壤 PAHs 检测的高效手段, 在土壤污染调查、溯源及治理评估等方面应用前景广阔, 可快速检测大规模样品, 掌握 PAHs 含量与分布, 识别污染源, 实时监测修复效果。未来, 该技术将研发新型 SPME 纤维涂层, 提升吸附选择性 with 富集效率; 向自动化、智能化发展, 减少误差, 提高检测准确性与可靠性; 向多技术联用与全组分分析发展, 提供更全面的技术支撑; 开发原位 SPME-GC 检测技术, 实现现场快速检测, 构建时空动态监测网络, 实现实时监控与风险预警。

6 结语

气相色谱法结合固相微萃取技术凭借诸多优势, 已成为土壤 PAHs 检测的核心技术, 为精准监测与风险评估提供有力支撑。该技术通过优化条件, 可有效解决土壤基质复杂等问题, 实现快速富集与精准检测。

土壤 PAHs 分布受多种因素影响, 呈现空间差异性与环数分布规律。通过科学评估体系, 可量化污染危害, 为治理与修复提供依据。

未来, 随着新型涂层研发、自动化与智能化技术发展、多技术联用体系构建及原位检测技术突破, 该技术将在土壤 PAHs 检测中发挥更大作用, 提供更全面、精准的技术支持。同时, 需加强技术标准化研究, 完善检测方法与风险评估体系, 推动规范化与广泛应用, 为全球土壤 PAHs 污染防控做出贡献。

参考文献:

[1] 刘晶. 跨学科理念下探究土壤生态环境的教学实践

[1]. 生物学通报, 2024,59(10):65-68.

[2] 侯思维, 牛雅新, 张广录等. 固相微萃取与质谱联用技术在环境检测中的应用[J/OL]. 大学化学: 1-10.25-5-29.

[3] 张馨月. 基于多孔材料的固相微萃取技术用于一些半挥发性有机污染物的分析研究[D]. 河北农业大学: 2024.

[4] 卞雯茹, 王东红, 杜川等. 农业机械化作业对三江平原农田土壤 PAHs 分布特征的影响及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2025,44(03):685-695.

[5] 田慧敏. 生态风险评估综述[J]. 广东化工, 2023,50(08):177-180.

作者简介: 唐雪 (1994.03.08), 女, 辽宁本溪市, 满, 本科, 副高, 研究方向: 生态环境工程色谱分析。