

土壤挥发酚分析方法验证及影响因子的探讨

许亚琪*

江苏省南通环境监测中心 江苏南通 226001

摘要: 环境保护部《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)中规定的土壤监测项目选测项目中含有挥发酚的监测,频率为三年一次,因此准确测定土壤和沉积物中挥发酚的质量分数对土壤和沉积物的环境保护具有十分重要的意义。2018年颁布了新标准《土壤和沉积物 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》(HJ 998-2018)^[1],文章对该方法进行了检出限和质控实验,并对挥发酚类的提取、前处理以及土壤中挥发酚的质量分数与有机质含量的关系等几个方面进行了探讨,确认该方法的适用性以及可行性,使其能够满足生态环境管理工作对土壤和沉积物挥发酚的测定要求。

关键词: 挥发酚; 检出限; 有机质; 提取

一、挥发酚的来源、危害及分布情况

1. 挥发酚的来源^[6]

酚类为原生质毒,属高毒物质。酚类化合物在自然的土壤中普遍存在,种类很多、变化复杂,主要来源于石油化工行业、煤气炼制、造纸等行业排放废水流经的土壤及废水排放渠道下面的沉积物中。由于动物、植物、微生物的生命活动和生物的腐解,使土壤中都含有一定的酚。

2. 挥发酚的危害

^[9]残留在土壤和沉积物中的酚类物质会影响土壤环境的正常功能,引起土壤环境的生态变异或破坏生态系统的物质平衡,最终会导致农作物减产甚至枯死。有数据表明当水稻土含酚量达0.5毫克/公斤、黄瓜土含酚在0.3毫克/公斤时,就抑制植株的生长,影响发根,出现植物受害的症状。在适当条件下,被土壤或沉积物吸附累积的酚类化合物还会重新释放出来,成为二次污染源,残留富集在土壤和沉积物中的酚类化合物会通过食物链的富集作用最终影响到人体健康。

3. 挥发酚在土壤中的分布

调查研究发现:酚类化合物主要分布在于0-50厘米的土表层,50厘米以下的土层含酚量极少。土壤中酚含量一般随季节而变化,夏季灌溉次数多、灌量大时含酚量明显增高。但是土壤对酚有较强的吸附和分解能力,由于夏季温度高,土壤微生物活跃,吸附和残留的酚类化合物又会受到土壤微生物的分解而减少。

4. 土壤监测中挥发酚监测的必要性

作者简介: 许亚琪(1991-02),女,汉族,江苏南通,本科,工程师,从事环境监测分析及质量控制10年。

根据环保部《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)土壤监测项目含有挥发酚的监测,关于挥发酚中的单一酚类的限值规定有多个相关的环境质量标准^[7],土壤和沉积物种挥发酚的监测为土壤挥发酚质量标准的建立提供了技术支持。

二、实验部分

1. 方法原理^[1]

用碱性溶液提取土壤和沉积物中的酚类化合物,提取液在碱性条件下蒸馏,馏出液中的挥发酚在铁氰化钾存在的碱性溶液中与4-氨基安替比林反应成橙红色的叫哌酚安替比林,于波长510nm处测量吸光度,在一定浓度范围内,挥发酚含量与吸光度值成正比。

2. 仪器操作条件

- (1) 分光光度计: 配备10mm光程比色皿。
- (2) 超声波仪: 功率不低于200W。
- (3) 全自动智能蒸馏仪。
- (4) 分析天平: 感量为0.001g和0.01g。
- (5) 广口聚乙烯瓶: 500mL, 具螺旋盖。
- (6) 一般实验室常用仪器和设备。

三、方法验证^[2]

1. 方法检出限测定或计算方法

方法检出限:(对20.0g空白石英砂加入浓度为10.0mg/L的酚标准使用液2.00ml,得到质量分数为1.0mg/kg的样品)(见表1)

表1 方法检出限

测试类别	空白						
	1	2	3	4	5	6	7
试液编号							
浓度(mg/Kg)	0.88	0.99	1.09	0.88	0.99	0.99	1.09
仪器信号值(A)	0.007	0.008	0.007	0.007	0.006	0.006	0.007

空白批内标准差 (mg/Kg)	0.088					
实验检出限 (mg/Kg)	MLD=t(n-1, 0.99) × S=3.143 × 0.088=0.28 低于方法检出限0.3mg/kg					
测试类别	标准系列					
试液编号	1	2	3	4	5	6
酚含量 (ug)	0.00	5.00	20.0	50.0	100	250
仪器信号值 (A)	0.002	0.010	0.058	0.141	0.282	0.675
校准曲线	y=0.0010+0.0027x r=0.9998					

2. 精密度和准确度测定^[4]

方法精密度的测定:

样品	A	B	C
1 (mg/Kg)	未检出	2.78	4.52
2 (mg/Kg)	未检出	2.72	4.48
3 (mg/Kg)	未检出	2.66	4.68
4 (mg/Kg)	未检出	2.60	4.66
5 (mg/Kg)	未检出	2.78	4.72
6 (mg/Kg)	未检出	2.66	4.57
\bar{x} (mg/Kg)	未检出	2.70	4.61
swb (mg/Kg)	0.00	0.07	0.10
CV (%)	0.0	2.7	2.2

方法的准确度:

样品	A	B	C
1 (mg/Kg)	未检出	2.78	4.52
2 (mg/Kg)	未检出	2.72	4.48
3 (mg/Kg)	未检出	2.66	4.68
4 (mg/Kg)	未检出	2.60	4.66
5 (mg/Kg)	未检出	2.78	4.72
6 (mg/Kg)	未检出	2.66	4.57
\bar{x} (mg/Kg)	未检出	2.70	4.61
swb (mg/Kg)	0.00	0.07	0.10
CV (%)	0.0	2.7	2.2
加标量 (mg/Kg)	1.50	3.00	5.00
回收量 (mg/Kg)	1.22	2.44	4.11
加标回收率 (%)	81.3	81.5	82.2

A为20g土样, 实验室编号: Z2021-23, B、C分别为20g空白石英砂加入浓度为10.0mg/L的酚标准使用液6ml、10ml得到的质量分数为3.0mg/kg、5.0mg/kg的样品。

A样品均未检出, 加标量为10.0mg/L的酚标准使用液3.00mL; B加标量为10.0mg/L的酚标准使用液6mL; C加标量为10.0mg/L的酚标准使用液10.0mL。

实验结果表明: 土壤平行样相对偏差满足HJ/T 166中规定的土壤监测平行样最大允许相对偏差(±20%)

的要求, 加标回收率在80%~110%之间, 精密度与准确度均满足质量控制的要求。

四、结果与讨论

1. 酚类的提取方式^[5]

土壤中挥发酚类物质的提取方法主要有: 加酸蒸馏法、加水提取法和加碱提取法^[8]。HJ998-2018选用加碱提取法(超声或水平振荡)作为土壤中挥发酚提取的前处理方法。由于中国幅员辽阔, 各个地区土壤的性质不同, 为了验证该方法的普遍适用性以及对其农作物的影响, 我们分别选取了肥力较好的东北黑土、四川紫色土、江南红壤、山东棕壤、以及秦岭黄棕壤等五种类型的土壤进行土壤中挥发酚的测定及加标回收率实验(超声法), 其具体结果见表2。

表2 五种类型土壤的加标回收

土壤类型	黑土	紫色土	红壤	棕壤	黄棕壤
样品酚类本底浓度 (mg/Kg)	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND
	ND	ND	ND	ND	ND
加标后测定浓度 (mg/Kg)	2.85	2.56	2.5	2.95	2.69
	2.98	2.55	2.53	2.92	2.68
	2.95	2.65	2.48	2.85	2.61
\bar{x} (mg/Kg)	2.93	2.59	2.50	2.91	2.66
s_{wb} (mg/Kg)	0.07	0.06	0.03	0.05	0.04
CV (%)	2.3	2.1	1.0	1.77	1.64
加标量 (mg/Kg)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
加标回收率 (%)	97.6	86.2	83.4	96.9	88.7

由表2可以看出, 针对不同类型性质的土壤, 采用加碱提取法(超声)的回收率均可以满足实验要求。但在同等的实验条件下黑土及棕壤的回收率很高, 黄棕壤的回收率也较好。为此我们查阅文献对这五种肥力较好的土壤进行了一些了解:

黑土地是在寒冷气候条件下, 地表植被死亡后经过长时间腐蚀形成腐殖质后演化而成的, 以其有机质含量高、土壤肥沃、土质疏松、最适宜耕作而闻名于世, 素有“谷物仓库”之称。

紫色土土层浅薄, 通常不到50厘米, 超过1米者甚少, 一般含碳酸钙, 呈中性或微碱性反应。有机质含量低, 磷、钾丰富。

红壤属于酸性土壤, 铁的游离度较高, 土壤中腐殖质少, 土性较粘。

棕壤的特点是土壤中的粘化作用强烈, 还产生较明显的淋溶作用, 使钾、钠、钙、镁都被淋失, 粘粒向下淀积。土层较厚, 质地比较粘重, 表层有机质含量较高, 呈微酸性反应。

黄棕壤的特点是既具有黄壤与红壤富铝化作用的特点, 又具有棕壤粘化作用的特点。呈弱酸性反应, 自然肥力比较高。

发现黑土、棕壤以及黄棕壤有一个普遍的共同点就是有机质含量较高, 由于本方法的检出限为0.3 mg/Kg, 可能存在土壤本底值较高但低于检出限的情况, 因此初步判定, 土壤肥沃、有机质多、土壤含酚量高, 土壤稀薄、有机质少、土壤含酚量小。

2. 土壤含酚量与有机质的关系^[7]

土壤有机质是土壤的重要组成部分, 是生物循环中的一个重要环节, 土壤有机质在保持某些养分、避免淋溶损失方面起着明显的作用。土壤质地与有机质含量, 会影响除草剂在土壤中的吸附性与淋溶性。就吸附性而言, 有机质含量高的粘性土壤吸附除草剂的量多, 而有机质含量低的砂性土壤吸附除草剂的量少。而在农业除草剂、杀虫剂和杀菌剂等农药中也存在挥发酚。可以认为土壤有机质可以增加土壤含酚量, 有机质值和土壤含酚量存在一定的关系。

因此我们从东北黑土、江南红壤、山东棕壤这三类土壤样品得到的有机质值和挥发酚值做了比较。(见表3)

表3 三种类型土壤样品含酚量及有机质值

土壤类型	红壤	黑土	棕壤
挥发酚含量 (mg/Kg)	1.98	2.12	2.51
	2.05	2.05	2.32
	2.14	1.98	2.45
有机质值 (%)	2.3	6.0	4.0
	2.5	5.9	3.5
	2.8	5.5	3.9

表3显示了同类型土壤有机质含量与土壤挥发酚的相关性, 两者呈正相关关系, 相关系数较高。因此可以判定有机质含量多的土壤, 土壤的含酚量也较高。但有有机质值在4%以下时, 与其相对应的有机质含量有较好的相关性, 随着有机质值得提高, 相关系数降低。不同类型的土壤之间不存在相关性。可以认为这种线性关系并不是可以在所有土壤类型中建立的, 即使是同一种土壤类型也并不一定能在所有层次中建立这种线性关系。

五、结论

本文对检出限、精密度、准确度和加标回收率3个指标进行了验证, 测定土壤中的挥发酚(以苯酚计)的

检出限为0.28mg/kg, 小于方法检出限0.3 mg/kg, 测定回收率为81.3%~82.2%, 平行性也较好, 验证结果均符合土壤中挥发酚的测试要求。

针对不同类型性质的土壤, 采用加碱提取法(超声)的回收率为83.4%~97.6%, 均可以满足实验要求。

土壤中都含有一定量的酚类化合物, 不同类型的土壤对酚类的吸附能力不同, 所以土壤含酚量也不同, 实验表明土壤含酚量与有机质含量存在一定的相关性, 但由于实验数据的缺乏, 不同类型之间的相关性还有待进一步研究考证。

参考文献:

- [1]HJ998-2018 土壤和沉积物 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法[S].
- [2]城乡建设环境保护部环境保护局 环境监测分析方法编辑组. 环境监测分析方法[M]. 北京, 中国环境科学出版社, 1983.
- [3]韩伟, 于福涛. 4-氨基安替比林比色法测定土壤中挥发酚含量探讨[J]. 干旱环境监测, 2003, 17(3): 186-188
- [4]齐占虎. 土壤中挥发酚的测定[J]. 河北化工, 2009, 32(9): 72-73.
- [5]张吉喆. 土壤挥发酚测定前处理方法的比较[J]. 环境保护与循环经济, 2014, 34(10): 60-62.
- [6]环境保护部. HJ 503-2009. 水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [7]张辰, 王磊, 谭学军, 王逸贤, 王磊磊. 我国重点流域城市污泥有机污染物含量与溯源研究[J]. 中国给水排水, 2018, 34(24): 37-42.
- [8]马龙利, 卢业友. 碱法提取-流动注射检测仪测定土壤中的挥发酚[J]. 化学分析计量, 2022, 31(04): 65-68.
- [9]刘同喆. 济南市某镇地下水挥发酚污染源调查与评价[J]. 吉林大学, 2019.
- [10]ISO 14402-1999 Water quality-Determination of phenol index by flow analysis[S].
- [11]ISO 6439-1990 Water quality-determination of phenol index 4-aminoantipyrine spectrometric methods after distillation [S].