

## 气相色谱-质谱法同时测定资源化 利用畜禽粪污中 16 种多环芳烃

周大颖<sup>1</sup>, 程化鹏<sup>1</sup>, 张慧<sup>1</sup>, 黄富林<sup>2</sup>, 邓帆<sup>1</sup>, 钟宏波<sup>1\*</sup>

(1. 贵州省产品质量检验检测院, 贵州 贵阳 550016;  
2. 中化化肥有限公司, 北京 100031)

**摘要:** 多环芳烃是畜禽粪污中的重要有机污染物, 我国目前尚未建立畜禽粪污中多环芳烃测定的标准方法, 制约了畜禽粪污资源安全利用。建立了气相色谱-质谱法同时测定畜禽粪污中 16 种多环芳烃的新方法。结果表明, 16 种多环芳烃在 0.02 ~ 2.00 mg/L 范围内呈现良好的线性关系, 方法检出限在 0.005 ~ 0.046 mg/kg 之间, 相对标准偏差在 2.0% ~ 9.8% 之间, 加标回收率在 67.5% ~ 111.6% 之间。该方法准确度高, 精密度好, 检出限低, 且操作简便, 适用于资源化利用畜禽粪污中多环芳烃的快速筛查、确证及定量分析。

**关键词:** 畜禽粪污; 多环芳烃; 气相色谱-质谱法

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是由 2 至 7 个不等的苯环组成的芳香族化合物, 广泛分布于大气、水、土壤等环境及生物体内, 是一类重要的全球性环境污染物, 具有致癌、致畸、致突变性, 任何有机物加工、废弃、燃烧或使用的地方都有可能产生 PAHs。PAHs 的物理化学性质稳定, 难以降解, 已成为许多国家优先监测的污染物<sup>[1-4]</sup>。

近年来, 贵州省产品质量检验检测院对不同厂家生产的肥料开展了多环芳烃的检测, 结果表明复混肥料、过磷酸钙、磷酸一铵等无机产品中多环芳烃含量很低, 而有机肥料中多环芳烃含量普遍较高。对含量高的有机肥料的原料进行分析, 普遍含有鸡粪、猪粪、牛粪、羊粪等畜禽粪污。畜禽粪污是最主要的有机肥原料来源, 长期施用多环芳烃含量超标的有机肥, 将对土壤、水体和农产品质量安全带来威胁<sup>[5-7]</sup>。目前, 我国缺乏资源化利用畜禽粪污中多环芳烃测定的国家标准、行业标准及地方标准, 而且畜禽粪污结构和性质也较复杂, 准确测

定具有一定困难。因此, 建立资源化利用畜禽粪污中多环芳烃的测定方法, 是提高资源化利用安全水平和增强监管能力的重要途径。

目前, 检测 PAHs 最广泛的分析方法有液相色谱法、气相色谱法、气相色谱-质谱法、荧光分光光度法、超临界流体色谱等<sup>[8-12]</sup>, 其中以液相色谱法、气相色谱-质谱法较为常用。与液相色谱法相比, 气相色谱-质谱法抗干扰性强、定性准确可靠、检测灵敏度高, 在同时分析多组分多环芳烃方面定性定量优势明显。因此, 本文建立气相色谱-质谱法测定 16 种多环芳烃含量的方法, 为畜禽粪污资源化安全利用和监管提供技术依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 供试材料

供试材料采集于贵州省肥料企业及养殖场, 主要包括鸡粪、猪粪、牛粪、羊粪等畜禽粪污。

16 种多环芳烃标准物质 (萘、苊稀、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并 [a] 蒽、屈、苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽、苯并 [a] 芘、茚并 [1, 2, 3-cd] 芘、二苯并 [a, h] 蒽、苯并 [g, h, i] 芘) 浓度均为 0.1 g/L、氘代内标标准物质苊 -D<sub>10</sub> 浓度为 4 g/L、芘 -D<sub>12</sub> 浓度为 2 g/L, 均购于坛墨质检标准物质中心。准确移取适量的多环芳烃标准物质和内标标准物质混合后配制成 6 个浓度点的标准

收稿日期: 2020-06-23; 录用日期: 2020-08-17

基金项目: 贵州省科技计划项目黔科合基础 [2019]1177 号。

作者简介: 周大颖 (1979-), 女, 黑龙江绥化人, 高级工程师, 硕士, 主要从事化肥产品质量检验及方法研究。E-mail: dayingzhou@163.com。

通讯作者: 钟宏波, E-mail: 379053740@qq.com。

溶液, 浓度分别为 0.02、0.05、0.10、0.50、1.00、2.00 mg/L, 内标浓度均为 0.50 mg/L。

环己烷、丙酮、正己烷、二氯甲烷等有机溶剂均为色谱纯; 无水硫酸钠为优级纯, 在马弗炉中 400℃ 烘 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存。

## 1.2 仪器及工作条件

### 1.2.1 仪器

气相色谱—质谱联用仪, 配有电子轰击源 (7890A/5975C); 超声波恒温清洗机 (SBL-30DT); 离心机 (Allegra X-30R); 电子天平 (BS124S); 自动氮吹仪 (Turbo VapLv); 涡旋混匀器 (SK-1); 硅胶固相萃取柱 (硅胶填料 2 g, 柱体积 6 mL)。

### 1.2.2 工作条件

1.2.2.1 色谱条件 色谱柱: HP-5MS 石英毛细管柱, 30 m (长) × 0.25 mm (内径) × 0.25 μm (膜厚); 载气: 氮气 (纯度 ≥ 99.999%), 恒流模式, 流速为 1.0 mL/min; 进样口温度: 290℃; 升温程序: 初始温度 70℃, 保持 2 min, 以 25℃/min 速率升温至 150℃, 然后以 3℃/min 速率升温至 200℃, 再以 8℃/min 速率升温至 280℃, 保持 10 min; 进样量: 1 μL; 进样方式: 不分流进样; 溶剂延迟: 4 min。

1.2.2.2 质谱条件 离子源: EI 源, 70 eV; 质谱接口温度: 280℃; 离子源温度: 230℃; 四级杆温度: 150℃; 质量扫描方式: 选择离子监测模式 (SIM)。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 样品提取

准确称取 1 ~ 5 g (精确至 0.01 g) 畜禽粪污样

品于研钵中, 加入适量无水硫酸钠, 研磨至均化成流沙状。置于 50 mL 具塞棕色离心管中, 准确加入含内标的环己烷—丙酮提取溶剂 30 mL, 密封后避光超声提取 60 min, 以 4500 r/min 离心 10 min。准确吸取上清液 10 mL, 于氮吹管中, 氮吹 (水浴温度控制在 30℃ 以下) 至约 1 mL, 待净化处理。

### 1.3.2 样品净化

依次用 5 mL 二氯甲烷和 5 mL 正己烷对硅胶固相萃取柱进行活化。将浓缩后的样品溶液转移至固相萃取柱中, 用 2 mL 正己烷洗涤氮吹管中残留的多环芳烃, 并将洗涤液转移至固相萃取柱中, 控制流速为 0.5 滴/s, 弃去以上过柱液。用 8 ~ 10 mL 正己烷—二氯甲烷混合溶液进行洗脱, 控制流速为 0.5 滴/s, 收集洗脱液。于 30℃ 水浴氮吹缓慢吹至略少于 2 mL, 用正己烷准确定容至 2 mL, 涡旋振荡 15 s, 过 0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜, 待气相色谱—质谱联用仪测定。

当测定样品无杂质干扰时, 可以不经固相萃取净化处理, 直接将 1.3.1 中浓缩后的溶液定容至 2 mL, 待测。

## 1.4 数据处理

采用 Minitab 17、Excel 2007 软件对所得的实验数据进行分析、处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 提取时间对多环芳烃回收率的影响

以环己烷 + 丙酮为提取溶剂体系, 分别在 30、40、50、60、70、80、90 min 7 个时间进行加标回收实验 (加标量为 1.0 mg/kg), 结果见图 1。

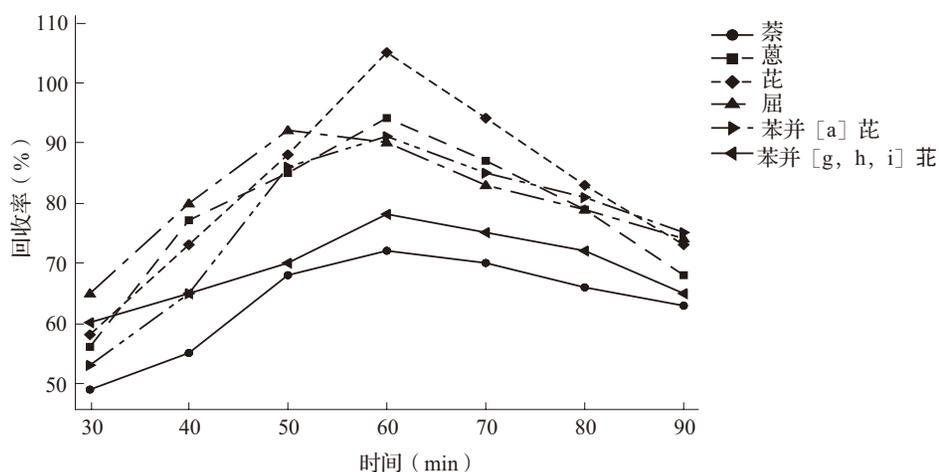


图 1 不同提取时间对多环芳烃回收率的影响

提取时间决定目标化合物在固液相间达到平衡的效果。从图 1 可以看出,提取时间为 60 min 时,多环芳烃加标回收率最高,提取效果最佳。提取时间小于 60 min 时,PAHs 组分未得到充分提取,但提取时间过长则杂质含量增加,目标化合物含量随

之下降。因此,本方法选择 60 min 时为最佳提取时间。

## 2.2 16 种多环芳烃和 2 种内标的选择离子色谱图

采用选择离子监测模式,16 种多环芳烃和 2 种内标的选择离子色谱图结果见图 2。

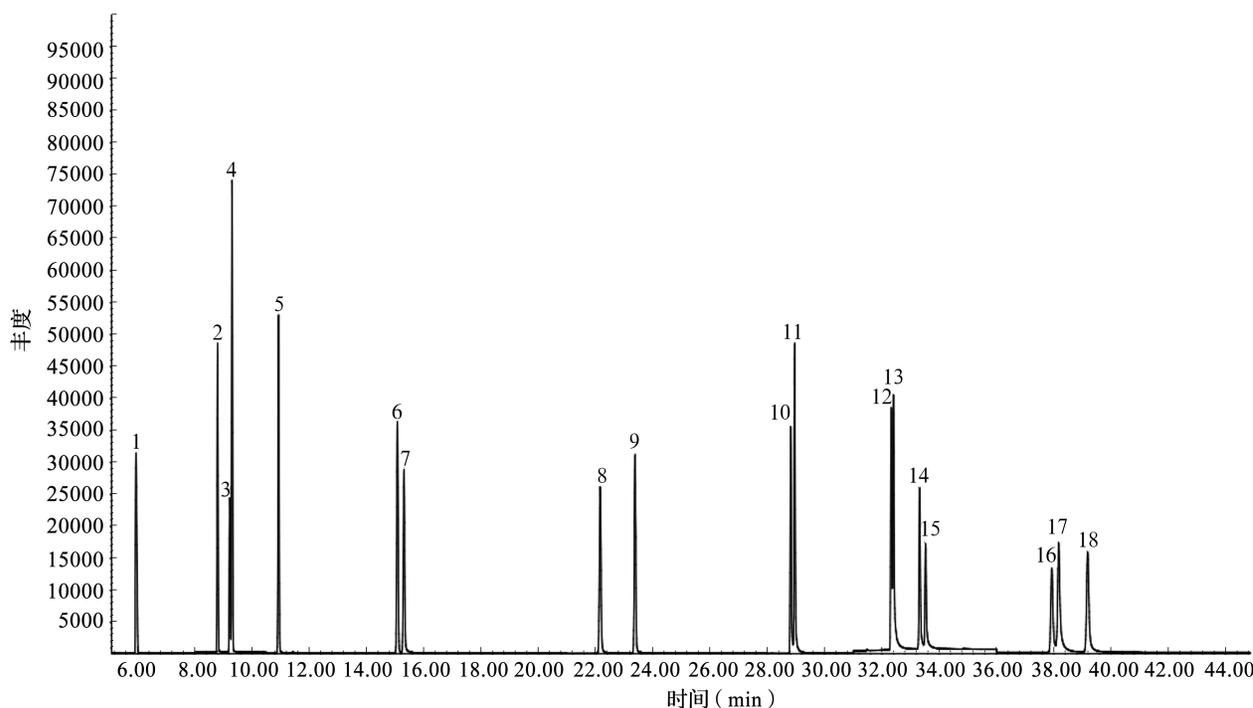


图 2 16 种多环芳烃和 2 种内标的选择离子色谱图

注: 1: 萘; 2: 苊烯; 3: 苊-D<sub>10</sub> (内标); 4: 苊; 5: 芴; 6: 菲; 7: 蒽; 8: 荧蒽; 9: 䓬; 10: 苯并[a]蒽; 11: 屈; 12: 苯并[b]荧蒽; 13: 苯并[k]荧蒽; 14: 苯并[a]䓬; 15: 䓬-D<sub>12</sub> (内标); 16: 茚并[1, 2, 3-cd]䓬; 17: 二苯并[a, h]蒽; 18: 苯并[g, h, i]䓬。

从图 2 可以看出,通过优化升温程序中的温度、保持时间、升温速率等参数使 16 种多环芳烃的测定可在 40 min 内完成,16 种多环芳烃的目标化合物和 2 种内标离子峰实现了基线分离,各组分具有良好的分离度及响应值,排除了杂质干扰,提高了分析的准确性。

## 2.3 本方法的准确性和精密度

以纵坐标 Y 为多环芳烃与内标定量离子的峰面积比,横坐标 X 为多环芳烃的浓度绘制标准曲线。其中,萘、苊烯、苊、芴以苊-D<sub>10</sub> 为内标,其余的多环芳烃以䓬-D<sub>12</sub> 为内标。根据标准曲线求得样品溶液中多环芳烃的浓度。以 3 倍信噪比 (S/N)

计算 16 种多环芳烃的方法检出限。在相同的实验条件下,取已知目标物含量的同一样品 3 份,按照低浓度、中浓度、高浓度 3 个加标水平对目标物进行加标回收实验,每个加标水平重复实验 3 次,内标法定量,结果见表 1。

由表 1 可知,16 种多环芳烃在 0.02 ~ 2.00 mg/L 范围内线性浓度关系良好,相关系数  $\geq 0.9985$ ,方法检出限 0.005 ~ 0.046 mg/kg,相对标准偏差为 2.0% ~ 9.8%,加标回收率为 67.5% ~ 111.6%,均满足定量分析的要求。可见,该方法所得的标准曲线线性关系良好,检出限低,准确度高,精密度好,可在畜禽粪污多环芳烃检测中推广应用。

表 1 16 种多环芳烃标准曲线、相关系数、方法的回收率和精密度

序号	化合物名称	标准曲线	相关系数 (R)	检出限 (mg/kg)	加标量 0.1 mg/kg		加标量 0.5 mg/kg		加标量 1.0 mg/kg	
					回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
1	萘	Y=1.489X+0.0064	0.9995	0.009	67.5	6.4	70.6	5.1	71.9	3.8
2	苊稀	Y=1.372X-0.0116	0.9995	0.023	77.3	4.9	79.0	3.8	80.2	3.2
3	苊	Y=1.356X-0.0068	1.0000	0.005	75.7	5.2	77.8	4.5	78.3	3.5
4	芴	Y=1.457X-0.0167	0.9995	0.017	81.3	6.8	83.8	5.4	85.9	4.2
5	菲	Y=3.356X-0.0138	0.9995	0.005	90.2	4.1	92.8	2.9	95.1	2.0
6	蒽	Y=2.921X-0.0353	0.9985	0.021	89.6	4.6	91.0	3.4	94.2	2.5
7	荧蒽	Y=2.722X-0.0254	0.9990	0.015	91.6	6.3	111.6	5.4	102.5	4.5
8	芘	Y=2.790X-0.0261	0.9990	0.019	109.1	6.9	96.2	5.6	105.4	4.8
9	苯并[a]蒽	Y=1.616X-0.0248	0.9985	0.024	76.5	6.1	87.5	4.7	91.7	3.6
10	屈	Y=2.016X-0.0314	0.9985	0.025	75.9	6.2	85.1	4.2	90.0	3.4
11	苯并[b]荧蒽	Y=0.7243X-0.0066	0.9995	0.031	84.3	7.2	106.9	5.6	102.3	4.1
12	苯并[k]荧蒽	Y=1.119X-0.0206	0.9990	0.029	85.1	7.9	105.5	5.9	103.5	4.8
13	苯并[a]芘	Y=0.6193X-0.0080	0.9990	0.018	87.6	4.3	90.0	3.2	91.1	2.9
14	茚并[1, 2, 3-cd]芘	Y=0.1319X-0.0033	0.9990	0.046	76.2	8.5	78.5	6.3	76.9	5.2
15	二苯并[a, h]蒽	Y=0.1067X-0.0020	0.9990	0.036	76.4	9.8	77.8	6.9	78.9	6.0
16	苯并[g, h, i]芘	Y=0.1762X-0.0013	0.9995	0.025	76.8	8.1	78.2	6.4	77.8	5.5

### 3 结论

本文明确了超声提取的最佳时间, 通过优化升温程序实现了 16 种多环芳烃目标化合物的基线分离, 建立了气相色谱-质谱法同时测定资源化利用畜禽粪污多种多环芳烃的新方法, 并进行了准确性和精密度的验证和评价, 均满足定量分析的要求。该方法操作简单、检测范围宽、定性定量结果准确, 填补了对资源化利用畜禽粪污中多种多环芳烃测定的空白, 利于生产控制与产品快速检测, 可为禽畜粪污资源安全利用和管理提供技术依据。

### 参考文献:

- [1] 尚庆彬, 段永红, 程荣. 中国农业土壤多环芳烃污染现状及来源研究[J]. 山东农业科学, 2019, 51(3): 62-67.
- [2] 李海燕, 李楠. 微波萃取-气质联用测定土壤中的 16 种多环芳烃[J]. 环境监测与预警, 2010(2): 20-23.
- [3] 成海容, 张干, 刘向, 等. 青海瓦里关大气中多环芳烃的研究[J]. 中国环境科学, 2006, 26(6): 646-649.
- [4] Sun P, Weavers L K, Taerakul P, et al. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on lime spray dryer (LSD) ash using different extraction methods [J]. Chemosphere, 2006, 62(2): 265-274.
- [5] 何思远, 王德全, 宋伟明, 等. 畜禽粪便中磺胺类抗生素及其 N 4-乙酰代谢物残留特征的分析[J]. 分析科学学报, 2017, 33(1): 121-125.
- [6] 杜为研, 唐杉, 汪洪. 我国有机肥资源及产业发展现状[J]. 中国土壤与肥料, 2020(3): 210-219.
- [7] 周继豪, 沈小东, 张平, 等. 基于好氧堆肥的有机固体废物资源化研究进展[J]. 化学与生物工程, 2017, 34(2): 17-18.
- [8] 郭萌萌, 吴海燕, 杨帆, 等. 改进的 QuEChERS-高效液相色谱法测定水产品中 16 种多环芳烃[J]. 环境化学, 2013(6): 1025-1031.
- [9] 宋超, 瞿建宏, 明俊超, 等. 固定波长荧光分光光度法测定鲫鱼和罗非鱼胆汁中的多环芳烃代谢物: 内滤效应、功效分析与源解析[J]. 生态与农村环境学报, 2014, 30(1):

- 107-112.
- [ 10 ] 孙云鹏, 孙传经. 多环芳烃的超临界流体色谱分离研究 [ J ]. 色谱, 1995, 13 ( 5 ): 398-399.
- [ 11 ] Ozcan S, Tor A, Aydi N M E. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by miniaturized ultrasonic extraction and gas chromatography-mass selective detection [ J ]. Clean -Soil Air Water, 2009, 37 ( 10 ): 811-817.
- [ 12 ] 王成云, 褚乃清, 谢堂堂, 等. 微波辅助萃取 / 气相色谱 - 质谱法同时测定纸质食品接触材料中 18 种多环芳烃 [ J ]. 分析测试学报, 2013, 32 ( 12 ): 1453-1459.

**The determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in livestock manure by gas chromatography-mass spectrometry**

ZHOU Da-ying<sup>1</sup>, CHENG Hua-peng<sup>1</sup>, ZHANG Hui<sup>1</sup>, HUANG Fu-lin<sup>2</sup>, DENG Fan<sup>1</sup>, ZHONG Hong-bo<sup>1\*</sup> ( 1. Guizhou Product Quality Inspection and Testing Institute, Guiyang Guizhou 550016; 2. Sinochem Fertilizer Co. Ltd., Beijing 100031 )

**Abstract:** Polycyclic aromatic hydrocarbons are important organic pollutants in livestock and poultry manure, my country has not yet established a standard method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in livestock and poultry manure, which restricts the safe use of livestock and poultry manure resources. Therefore, a new method for simultaneous determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in livestock and poultry manure was established by gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that the 16 polycyclic aromatic hydrocarbons showed good linear relationship in the range of 0.02 ~ 2.00 mg/L, the detection limit was 0.005 ~ 0.046 mg/kg, the relative standard deviation was 2.0% ~ 9.8%, and the standard recovery was 67.5% ~ 111.6%. The method has the advantages of high accuracy, high precision, low detection limit, and simple operation. It is suitable for quick screening, confirmation and quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in resource utilization livestock and poultry manure.

**Key words:** livestock manure; polycyclic aromatic hydrocarbons; gas chromatography-mass spectrometry