

土壤挥发性有机物分析方法概述

梅 明, 郭兆云

(武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:为了解土壤挥发性有机物(VOCs)环境监测分析方法及其控制要点,综述了土壤中 VOCs 的监测分析方法的研究进展,对土壤中挥发性有机物(VOCs)的监测分析和污染控制有一定指导意义.国内外相关研究成果表明:根据土壤挥发性有机物易挥发、易损失的特性,土壤 VOCs 样品的采样、运输保存及样品前处理均应受到严格控制,避免 VOCs 组分的挥发损失,造成分析结果的偏差.采样时应获取连续土壤心样,并使样品不被交叉污染,土样尽量不受扰动;样品应低温保存运输,并在保存时间内尽快进行前处理及分析测试;样品的前处理方法有常规溶剂萃取、吹扫捕集、静态顶空、固相微萃取等,其中常规溶剂萃取法造成组分损失最少的为常温振荡法,吹扫捕集法和静态顶空法近年来研究与应用均较为广泛,固相微萃取法处理土壤 VOCs 样品以进行分析的方法有待进一步研究;样品的分析测定常采用气相色谱(GC)或气相色谱-质谱联用法(GC-MS),可直接进样(萃取法),也可利用吹扫捕集或静态顶空等方法自动进样.

关键词:土壤;挥发性有机物;监测;采样;前处理;分析方法

中图分类号:X502

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.03.004

0 引 言

挥发性有机化合物(Volatile organic compounds, VOCs),按世界卫生组织等机构从物理层面的定义是指在标准大气压下,室温下饱和蒸气压超过 133.32Pa,常温下能以气体的形式存在于空气中的易挥发性有机化合物^[1-2],美国环境保护署(EPA)则从化学层面将其定义为:除一氧化碳、二氧化碳、碳酸、金属碳化物、碳酸盐和碳酸铵之外,可以参与大气光化学反应的碳化合物的总称^[3-4].VOCs 种类繁多,按其化学结构的不同,可以进一步分为八类:烷类、芳烃类、烯类、卤烃类、酯类、醛类、酮类和其他.

VOCs 来源分为天然源和人为源.天然源释放的 VOCs 均来自于绿色植被,是不可控排放源.人为源 VOCs 的来源复杂,包括交通、燃烧、工业和居民生活等,其中又以工业源为主要人为源.主要来自于石油炼制与石油化工、交通运输设备制造、VOCs 类物质(如油品、有机化工原料、燃气)储运、燃料不完全燃烧、合成材料生产、交通运输、有机溶剂散逸等行为和领域^[3,5-8].VOCs 对人体健康和环境的危害主要表现在:挥发性有机物为亲脂性物质,具有较强的毒性和刺激性,对皮肤黏膜有刺激作用,可损害神经系统^[9-12],相当一部分 VOCs 甚至具有致癌性、遗传中毒性,同时对肝

脏、肾脏有毒性作用^[5,13-14];大多数 VOCs 化合物具有大气化学反应活性,是光化学烟雾的重要前体污染物^[5,15-16].

随着我国经济社会的发展,公众对环境 VOCs 的关注越来越多.目前我国针对 VOCs 环境污染的监测与研究侧重于大气环境和水环境,对于土壤 VOCs 污染监测的研究不多.而且国际国内虽然建立了一系列土壤样品 VOCs 分析检测方法标准,但是对于土壤 VOCs 监测全过程却缺乏严格的质量控制指标体系.VOCs 在土壤中含量小,且易挥发,监测过程需严格控制细节,本研究旨在从采样及运输、样品前处理和分析检测等土壤环境监测的全过程,找到相对合理的土壤 VOCs 监测分析方法.

1 土壤 VOCs 污染特性及特征

1.1 污染特性

VOCs 污染土壤具有以下特性^[17-18]:

a. 隐蔽性^[19-20].土壤中存在气、液、固三相平衡,VOCs 在土壤中与其吸附结合,从而隐匿其中.

b. 挥发性.VOCs 具有强挥发性.因而,在一定的温度、气压等条件及土层扰动情况下,可以从土壤中直接解吸附,进入大气中^[17,19].

c. 毒害性.VOCs 多具毒性^[21],有些 VOCs 在光照条件下发生光化学反应,可导致光化学烟雾、

二次有机气溶胶和大气有机酸的浓度升高,影响人体健康和大气环境^[5,9,15-16]。

d. 持久性. 在土壤对化学物质的吸附影响下, VOCs 不易被清除,将在一段较长时间内缓慢释放. 其浓度并不一定很高,但随着 VOCs 的日积月累,经过长期低浓度释放,最终将对人体健康造成威胁^[17-19]。

e. 多样性. VOCs 种类繁多,大多数时候在环境中并非单一存在. 多种 VOCs 混和存在且总浓度达到一定值时,尽管其中单一组分浓度未达到相应限值,仍会对人体造成伤害,且危害程度更大^[17,22]。

1.2 VOCs 在土壤中的分布及迁移特征

VOCs 在土壤中主要以气相和液相两种相态存在,并在土壤中滞留或通过挥发、渗滤和由浓度梯度产生扩散等运移或逸入空气、水体中,或被生物吸收迁出土体之外,进而对大气、水体、生态系统和人类生命造成危害^[23]。同时土壤环境对 VOCs 也具有一定的降解作用,主要通过光解、水解和氧化-还原等非生物降解和微生物降解实现^[19]。被污染的土壤中 VOCs 含量水平总是处于动态变化过程中,挥发作用是其主要迁移方式,固相吸附是其在土壤中的重要存在形式^[24-25]。

2 采样及样品保存、运输

2.1 样品采集

由于环境土壤中 VOCs 含量低,且易挥发的特性,采样过程的控制直接关系到测定结果的可靠性和准确性. 因此,土壤样品的采集应尽可能要求样品完整、未扰动、未受污染、代表性好,需要采用土壤污染调查原状取样技术采集样品^[26]。

由于 VOCs 的迁移作用,其污染一般不仅限于土壤表层,容易滞留在土壤的含水层,必须使用钻孔采样法^[27]。为减少对土样的扰动,最好选择无循环钻进方法,主要包括:螺旋钻进法、直推(冲击)钻进法、声频振动钻进法等. 其中,螺旋钻进取样时采用空心螺旋取样钻具,适用于松散、软土和砂层,取样质量较另外两种方法差. 直推(冲击)钻进利用密封取样孔,无回转静压力压入岩土,可取得连续的土壤心样,确保所取样品不被交叉污染. 但该方法目前仅适用于浅层取样(<1 m),缺乏深层钻探所需钻机等配套设备. 声频振动钻进依靠声频振动器产生高频振动和低速回转作用,加上向下的压力,使钻头和钻柱向下推动. 该方法亦可获取真正的连续非扰动柱状样品,且比常规钻探方法速度快 2~3 倍,可在卵砾石、砂层和风化岩

层中快速钻进. 但是目前可选用的声频振动钻机种类少. 在进行土壤污染调查取样时,考虑方法的方便性、简易性,为便于野外取样,应优先考虑直推(冲击)钻进法^[26]。

2.2 样品保存与运输

VOCs 易挥发,样品采集、运输、保存过程中可能损失. 低温通常能够更好保存 VOCs,减少其挥发. 但也有学者指出冷却(4 °C)没有抑制微生物对 VOCs 的降解作用^[28-29]。因此,在完成样品采集工作后应尽快进行分析。

对于土壤 VOCs 常规性监测取样,我国相关标准^[30]及美国 EPA8260^[31]均推荐采取低温保存运输的方法,尽快送至实验室分析测试. 要求采用棕色玻璃瓶装满装实并密封,于低于 4 °C 的温度下运输保存^[32],可保存时间不超过 7 天. 测定应使用原始土壤,不能风干^[27]。

3 样品处理及分析检测方法

土壤为固体,无法直接分析,且土壤样品中 VOCs 易挥发,浓度较低,一般为 $\mu\text{g/L}$ 水平,所以在检测分析之前对样品进行适当的前处理是非常必要的。

3.1 前处理方法

选取合适的方法将 VOCs 从土壤样品中提取出来,是整个土壤样品分析过程中非常重要的一步. 最佳的样品提取技术能减少挥发,减少错误,提高分析精度。

目前处理土壤 VOCs 样品的常用提取技术有:

a. 溶剂萃取法^[33-34] (Solvent extraction)

萃取溶剂的选择,根据“相似相溶”的原理,尽量选择与待测物质极性相近的有机溶剂. 且要求能与样品很好的分离,不能与样品发生作用,毒性低、价格便宜^[30]。孙静^[35]选择了水、甲醇、环己烷、正己烷、乙醚等 5 种溶剂,并将正己烷和乙醚按 5 种不同的比例进行配比,对土壤中卤代烃、苯系物等挥发性有机物进行了提取测试分析,结果显示在常温振荡、加温振荡、超声波提取等 3 种溶剂萃取方法下,乙醚和甲醇表现出了较好的提取能力和普遍较高的提取浓度. 但乙醚挥发性强,又具有一定的毒性,而甲醇是普遍使用的有机溶剂,较乙醚安全,故推荐使用甲醇作为提取溶剂^[35]。

阎妮等^[36]进一步利用顶空进样-气相色谱/质谱联用法对 2.5%、5%、100% 等不同浓度的甲醇提取效果进行测试,发现不同浓度的甲醇提取获得了不同的提取率,尤其是对烷烃类和苯类有明

显的差异.原因是甲醇极性比水弱,烷烃和苯类的极性比甲醇更弱,根据相似相溶原理,100%甲醇极性弱于 2.5%和 5% 甲醇,所以 100%甲醇提取率更高.同时,阎妮等指出不加硫酸等对样品进行酸化提取效果优于酸化后提取结果.

常见的溶剂萃取辅助方法有溶剂振荡萃取、超声波萃取、微波萃取、快速溶剂萃取和索氏抽提等^[32-34].微波萃取目前应用于土壤中多氯联苯、多环芳烃等非挥发性有机物及重金属提取的研究常见报道,对 VOCs 的提取研究报道不常见,有待进一步研究^[37-38].索氏抽提可使机体中 VOCs 含量尽量低^[33],但易造成挥发损失,更适用于从土壤中提取非挥发及半挥发有机物^[30].孙静^[35]等的研究还发现,在常规溶剂萃取法中,加温时 VOCs 挥发严重,结果不稳定,效果并不如常温水浴振荡,而超声振荡条件下出现了忽高忽低的浓度趋势,降低了实验的精密度.故出于环境保护、操作人员健康以及实验平行性和精密度的考虑,推荐使用常温振荡法.

b. 吹扫捕集 (Purse and Trap technique, P&T)

吹扫捕集法利用惰性气体连续通过样品,将 VOCs 组分吹扫出来后在吸附剂或冷阱中捕集,然后再把吸附剂加热,使被待测组分脱附,用载气带进气相色谱柱中进行分析.该方法是一种非平衡态的连续萃取,又称为动态顶空浓缩法.适用于从液体或固体样品中萃取沸点低于 200 °C,溶解度小于 2% 的挥发性或半挥发性有机物^[39],广泛用于食品与环境监测、临床化验等部门^[40].

早前出现的吹扫捕集技术将土壤中的有机物提取到溶剂中,再对溶液进行吹扫捕集后连接 GC/MS 进行测定.这种测定方法是利用吹扫捕集作为前处理进行水样分析的扩展方法^[33,41-44].由于挥发性有机物易挥发的性质,在经过这种复杂前处理后,极易产生损失,不利于样品的准确测定^[41].但是近年来针对新型吹扫捕集仪器的研究越来越多,贾静等^[41,45]、陈勇等^[46]、秦宏兵等^[47]利用新型吹扫捕集仪器,优化气相色谱质谱的分析条件,对土壤样品中 VOCs 进行了测定,测定结果的精密度和加标回收率均满足质量控制要求.因此,随着其技术的不断完善,目前美国、日本等发达国家在挥发性有机物的测定中让该技术得到了广泛的应用^[48].美国 EPA5035 方法就专门对采用吹扫捕集装置对固体样品的处理方法进行了规定^[49],我国也于近年建立了土壤挥发性有机物吹扫捕集一气相色谱质谱法测定方法的标准^[50].

c. 静态顶空法 (Static Headspace)

所谓静态顶空是指将样品密封于顶空瓶中,一定温度下气液两相达到热力学动态平衡后,取气相部分进入气相色谱仪 (GC) 分析^[39].该方法避免了从基体中直接萃取被分析物,减少了溶剂对环境的污染;能获得较纯净的组分,基体干扰小;能缩短前处理时间,减少对进样系统的维护^[51].

静态顶空分析的准确度除与气液体积比、样品机体成分有关外,受平衡时间和平衡温度的影响最大.平衡温度与蒸汽压直接相关,一般温度越高,蒸汽压越高,顶空气体浓度越高,分析灵敏度就越高.实际往往在满足灵敏度的条件下选择较低温度,通常为 70~90 °C^[39,52-53],过高温度可能导致某些组分分解或氧化,还会使系统压力过高,导致漏气.同时将带出水气进而影响电子捕获检测器的灵敏度^[39,54].挥发性物质达到分配平衡需要时间,其本质取决于被测组分分子扩散到气相中去的速度,由于样品及物质差异性,平衡时间很难预测,通常为 50~90 min^[39,53].对样品进行搅拌或振荡,可加速挥发,从而提高检测限^[39,52].

d. 固相微萃取 (SPME)

固相微萃取 (Solid-phase microextraction) 是在固相萃取的基础上发展起来的新型萃取分离技术^[51].该技术利用涂有吸附剂的石英纤维萃取头吸附样品中的待测物,通过样品与固相涂层之间的平衡达到萃取浓缩的目的.它是一种无(少)溶剂样品前处理新技术,集萃取、浓缩、解吸、进样等功能于一体,具有环境友好、操作简便、灵敏度高等优点,不足之处是萃取头使用寿命短,成本高^[55-57].

SPME 方法可分为三种:直接固相微萃取法 (D-SPME 法)、顶空固相微萃取法 (HS-SPME 法) 和膜保护微萃取^[58-59].直接法将石英纤维直接插入样品中对目标物进行萃取,仅适用于气体基体或干净的水样;顶空法将涂有固定吸附剂的石英纤维放在样品的顶空进行萃取,不直接与样品接触,适用于任何基质的样品;膜保护法将萃取头置于样品中,纤维涂层选择性吸附待测物质,然后利用热脱附或用流动相洗脱,再进行测定^[55,57-58].

固相微萃取迄今问世时间不长,最初使用的萃取介质是用熔融石英作为吸附层直接来进行萃取,后来发展到用 PDMS (聚二甲基硅氧烷) 或其它固定吸附剂薄膜^[59],使萃取率得到改善^[56].国外有学者应用 100 μm PDMS 涂层分析土壤样品 VOCs 的情况,最低检测限为 0.002~1 μg/kg^[60],

可满足精度要求. 国内利用 SPEM 处理土壤 VOCs 样品的研究较为落后, 其研究有待加强.

e. 其他方法

土壤挥发性有机物样品前处理技术还有蒸馏萃取法、热脱附技术、超临界流体萃取 (SFE)、膜萃取、微波辅助萃取法 (MAE) 等方法. 但在一般实验室里这些方法并不常见, 国际国内应用最多的方法为吹扫捕集法和静态顶空法, 因此本文对其他方法不做研究.

由于土壤介质复杂, 化合物种类繁多, 有时一种提取技术往往达不到理想的效果, 可采用几种技术结合使用, 例如采用溶剂萃取法结合静态顶空法、多次顶空提取和顶空固相微萃取相结合等方法^[61]来提高回收率.

3.2 检测分析方法

见于报道的可用于测定 VOCs 的方法有分光光度法、气相色谱法、荧光及其传感器法、离子色谱法、反射干涉光谱法等^[62]. 到目前为止, 国际标准化组织推荐的 VOCs 的检测方法依然是基于热解吸原理的气相色谱法 (GC). 气相色谱又常常与质谱联用, 结合顶空、吹扫捕集及其它各种前处理方法, 可对 VOCs 进行定性定量分析.

肖锐敏等^[63]以顶空气相色谱法测定土壤中苯系物, 方法最低检出限为苯 0.5 ng/g, 甲苯 0.8 ng/g, 乙基苯 1.5 ng/g, 二甲苯异构体为 1.55~2 ng/g, 具有较高灵敏度. 孙华^[64]利用顶空-气相色谱-火焰离子检测测定了土壤中 54 种 VOCs, 灵敏度高, 方法简便.

气相色谱-质谱联用也是最常见的一种方法. 钟岩^[65]采用静态顶空进样技术对土壤样品进行处理, 利用气相色谱质谱联用对土壤中 37 种挥发性有机物进行了测定分析, 通过测定得到最低检出浓度为 0.39~1.76 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 加标回收率为 69.8%~110.2%, RSD 为 3.1%~10%. 实验分析时间短, 操作简单, 灵敏及测定结果较为满意. 在气相色谱与质谱联用技术中, 配套前处理技术报道最多的是吹扫捕集方法^[40-48, 66-67]. 静态顶空-气质联用法和吹扫捕集-气相色谱/质谱联用测定土壤挥发性有机物在我国已经正式以国家标准的形式确定下来的方法, 在国际国内都是较为成熟, 应用最广泛的 VOCs 测定方法^[50, 68].

4 结 语

为保证土壤 VOCs 监测分析结果的精度和准确性, 从采样到分析每一个过程均应受到严格的控制. 实际监测活动中, 可根据条件选择合理的采

样及前处理方法对样品进行处理, 联接气相色谱及质谱分析测定. 采样可采用直推 (冲击) 钻进法, 避免对样品的扰动及交叉污染; 样品于低于 4℃ 的温度环境下保存运输, 保存时间不超过七天; 使用原样进行前处理, 不能风干; 前处理方法可选择较为成熟的常温振荡溶剂萃取法 (也可利用超声、微波辅助萃取)、吹扫-捕集、静态顶空等方法; 分析仪器通常为气相色谱或气相色谱-质谱联用, 可直接进样 (萃取法), 也可利用吹扫捕集或静态顶空等方法自动进样^[69-70].

致谢

本文是在前人大量科学实验研究、资料收集统计的基础上综述而成的, 在此首先对各相关研究者表示感谢. 此外, 感谢武汉工程大学为本研究提供的支持与帮助.

参考文献:

- [1] Maroni M, Seifert B, Lindvall T. Indoor air quality: a comprehensive reference book [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 1995.
- [2] WHO. WHO Regional Publications, European Series, No. 91, Air Quality Guidelines for Europe, 2nd edition [S]. Copenhagen: World Health Organisation Regional office for Europe, 2000.
- [3] 马超, 薛志钢, 李树文, 等. VOCs 排放、污染以及控制对策[J]. 环境工程技术学报, 2012, 2(2): 103-109.
- [4] US EPA. Volatile organic compounds (VOCs) [EB/OL]. <http://www.epa.gov/iaq/voc.html>, 2011-03-23/2013-01-15.
- [5] 魏巍. 中国人为源挥发性有机物排放现状及未来趋势[D]. 北京: 清华大学环境科学与工程学院, 2009.
- [6] 叶建平, 赵建国, 杨丽娟, 等. 广州市工业 VOCs 污染控制管理对策研究[J]. 广东化工, 2012, 39(2): 85-86.
- [7] 陈颖. 我国工业源 VOCs 行业排放特征及未来趋势研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [8] 席劲瑛, 武俊良, 胡洪营, 等. 工业 VOCs 排放源废气排放特征调查与分析[J]. 中国环境科学, 2010, 30(11): 155-156.
- [9] Boeglin M L, Wessels D, Henshel D. An investigation of the relationship between air emissions of volatile organic compounds and the incidence of cancer in Indiana counties[J]. Environmental Research, 2006, 100(2): 242-254.
- [10] 张焕珠, 宋伟民. 挥发性有机化合物对小鼠神经行为功能的影响[J]. 环境与职业医学, 2005, 22(2): 112-115.
- [11] 郭棣华. 职业性接触混苯对神经行为功能的影响

- [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 1994, 12(1): 42.
- [12] 施健, 朱士新, 童智敏, 等. 甲醛对职业接触工人健康效应的流行病学调查[J]. 中国职业医学, 2006, 33(3): 237-238.
- [13] 周裕敏, 郝郑平, 王海林. 北京城乡结合地空气中挥发性有机物健康风险评价[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3566-3570.
- [14] 官庆超, 牛志广, 陈彦熹, 等. 环境空气中挥发性有机物的健康风险评价研究进展[J]. 安全与环境学报, 2012, 12(3): 85-88.
- [15] 徐捷, 魏海萍, 修光利. 上海市半导体行业挥发性有机物(VOCs)排放特征研究[J]. 上海环境科学, 2007, 26(5): 198-202, 206.
- [16] 李锦菊, 伏晴艳, 吴迺名, 等. 上海大气面源 VOCs 排放特征及其对 O₃ 的影响[J]. 环境监测管理和技术, 2009, 21(5): 54-57.
- [17] 吴健, 沈根祥, 黄沈发. 挥发性有机物污染土壤工程修复技术研究进展[J]. 土壤通报, 2005, 36(3): 430-435.
- [18] 孙俊, 王鑫, 陈曦. 简述挥发性有机物污染土壤工程修复技术的研究进展[J]. 科技创新导报, 2011(11): 142.
- [19] 胡泉, 樊耀波, 王敏健. 影响有机污染物在土壤中迁移、转化行为的因素[J]. 环境科学进展, 1999, 7(5): 14-21.
- [20] 党志, 于虹, 黄伟林, 等. 土壤/沉积物吸附有机污染物机理研究的进展[J]. 化学通报, 2001(2): 81-85.
- [21] Wallace L A, Pellizzari E D, Hartwell T D, et al. The TEAM study: Personal exposures to toxic substances in air, drinking water, and breath of 400 residents of New Jersey, North Carolina, and North Dakota[J]. Environ Res, 1987, 43: 290-307.
- [22] Molhave, Ghaly W S, Little J C, et al. Total volatile organic compounds (TVOC) in indoor air quality investigation[J]. Indoor Air, 1997, 7(4): 225-240.
- [23] 钱永, 张兆吉, 费宇红, 等. 地质环境中挥发性有机污染研究现状[J]. 南水北调与水利科技, 2010, 8(6): 87-90.
- [24] 王春晓. 土壤中挥发性有机污染物运移规律试验研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2012.
- [25] Wang M J, Kevin C Jones. Uptake of Chlorobenzenes by Carrots from Spiked and Sewage Sludge-Amended Soil [J]. Environment Science Technology, 1994, 28(7): 1260-1267.
- [26] 赵磊. 取样技术在挥发性有机物污染土壤治理中的应用研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2009.
- [27] 齐文启, 汪国志, 孙宗光. 土壤污染分析中样品采集与前处理方法探讨[J]. 分析测试技术与应用, 2007(4): 55-58.
- [28] Hewitt A D. Chemical preservation of volatile organic compounds in soil[J]. Environ. Sci Technol, 1997, 31: 67-70.
- [29] Maskarinec M E, Johnson L H, Holladay S K, et al. Stability of volatile organic compounds in environmental water samples during transport and storage [J]. Environ Sci Technol, 1990, 24: 1665-1670.
- [30] 国家环境保护总局. HJ/T166-2004 土壤环境监测技术规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [31] US EPA. Method 8260C Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)[S]. Washington DC: Seandards press of USA, 2006.
- [32] Lewis T E, Crockett A B, Siegrist R L. Soil sampling and analysis for volatile organic compounds [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 1994, 30: 213-246.
- [33] Hewitt A D. Comparison of sample preparation methods for the analysis of volatile organic compounds in soil Samples: Solvent extraction vs vapor partitioning[J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32: 143-149.
- [34] 刘梅, 贾静, 饶竹, 等. 土壤样品挥发性有机物定量分析时基体的选择及处理研究[J]. 分析试验室, 2009, 28(8): 32-35.
- [35] 孙静. 土壤中挥发性有机物的提取检测方法研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2006.
- [36] 阎妮, 刘菲, 刘玉龙, 等. 土壤样品中挥发性有机物的提取方法研究[J]. 岩矿测试, 2012, 31(1): 166-171.
- [37] 杨云. 微波能在分析样品预处理中的应用[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(5): 540-544.
- [38] 李庆霞, 刘亚轩, 王正武, 等. 微波辅助萃取及其联用技术在有机污染物分析中的应用[J]. 化学通报, 2010(2): 134-139.
- [39] 朱向东. 土壤和底泥中挥发性有机物的测定研究[D]. 苏州: 苏州科技学院, 2009.
- [40] 陈伟光, 赵玉妍. 吹扫捕集-气相色谱联用检测技术在环境样品分析中的应用[J]. 职业与健康, 2011, 27(24): 2917-2921.
- [41] 贾静, 饶竹. 吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定土壤中挥发性有机化合物[J]. 岩矿测试, 2008, 27(6): 413-417.
- [42] 陈宝生. 吹洗和捕集色/质联机法定量分析水中挥发性有机物[J]. 分析测试通报, 1992, 11(4): 44-48.
- [43] 邹惠仙, 陶钢. GC/MS 内标法测定水中挥发和半挥发有机物的质量控制 [J]. 环境监测管理和技术, 1999, 11(3): 31-34.
- [44] 汪鑫, 李洋, 栾和林, 等. 土壤中挥发性有机物的 GC-MS 测定[J]. 稀有金属, 2006, 30(增刊): 23-25.

- [45] 贾静,刘艳.吹扫捕集气相色谱-质谱法测定土壤中54种挥发性有机物[J].分析试验室,2011,30(10):92-97.
- [46] 陈勇,吕桂宾,尹辉.吹扫捕集-气相色谱质谱法分析土壤和沉积物中挥发性有机物[J].中国环境监测,2011,27(6):26-30.
- [47] 秦宏兵,顾海东,尹燕敏.吹扫捕集气相色谱质谱法测定土壤中挥发性有机物[J].中国环境监测,2009,25(4):38-41.
- [48] 董学畅,刘春波,刘志华,等.动态顶空技术及其在天然产物分析中的应用[J].云南化工,2010,37(1):15-18.
- [49] US EPA Method 5035, Closed-system purge-and-trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples[S]. Washington DC: Standards Press of USA, 1996.
- [50] 环境保护部. HJ605-2011. 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [51] 陈梅芹,马晓国,吴景雄,等.用于气相色谱分析的样品导入技术及其应用[J].中国环境监测,2006,22(1):32-36.
- [52] Kawata K, Tanabe A, Saito S. Screening of volatile organic compounds in river sediment [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1997, 58:893-900.
- [53] 吴宇锋,杨家凤,魏恩棋.顶空气相色谱法测定土壤中的苯系物[J].城市环境与城市生态,2001,14(6):40-42.
- [54] Alvarado J S, Rose C. Static headspace analysis of volatile organic compounds in soil and vegetation samples for site characterization [J]. Talanta, 2004, 62:17-23.
- [55] 王金成,金静,熊力,等.微萃取技术在环境分析中的应用[J].色谱,2010,28(1):1-13.
- [56] 郝守进,崔九思,戚其平.固相微萃取技术在挥发性有机化合物分析中的应用进展[J].环境与健康杂志,1999,16(4):241-244.
- [57] 赵国峥,李长波,张洪林,等.土壤介质中有机物提取方法研究进展[J].长春理工大学学报:自然科学版,2009,32(2):310-313.
- [58] Rivasseau C, Caude M. Comparison of on-line SPE-HPLC and SPME-GC for microcontaminants in water [J]. Chromatographia, 1995, 41 (7/8): 462-470.
- [59] Arthur C, Killam L, Motlagh S, et al. Analysis of substituted benzene compounds in groundwater using solid phase microextraction[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26:979-983.
- [60] Eisert R, Levsen K. Solid-phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water [J]. J Chromatogr, 1996, 733(1/2):143-157.
- [61] Carro A M, Lorenzo R A, Fernández F, et al. Microwave-assisted extraction followed by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometry detection (MAE-HSSPME-GC-MS/MS) for determination of polybrominated compounds in aquaculture samples [J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 388:1021-1029.
- [62] 熊小莉,负世海. VOCs 检测方法的研究进展[J]. 中国环境卫生, 2007, 10(1):24-28.
- [63] 肖锐敏,曹昭睿.顶空气相色谱法测定土壤中BTEX[J].中国环境监测,1998,14(6):18-20.
- [64] 孙华.顶空气相色谱法测定土壤中挥发性有机物[J].环境科学与管理,2008,33(6):134-137.
- [65] 钟岩.顶空-气相色谱/质谱法测定土壤中挥发性有机物[J].环境科学与管理,2011,36(7):134-138.
- [66] 刘慧,朱优峰,徐晓白,等.吹扫-捕集气质联用法测定北京郊区土壤中挥发性有机物[J].复旦学报,2003,42(6):856-860.
- [67] 殷月芬,文凌飞,李必芬,等.土壤中挥发性有机化合物的GC-MS测定[J].分析测试学报,2003,22(1):86-88.
- [68] US EPA. Method 5021, Volatile organic compounds in soils and other solid matrices using equilibrium headspace analysis[S]. Washington DC: Standards Press of USA, 1996.
- [69] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. HJ 350-2007 展览会用土地环境质量评价标准(暂行)[S]. 北京:中国环境科学出版社,2007.
- [70] 环境保护部. HJ642-2013 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定. 顶空/气相色谱-质谱法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2013.

Summary of environmental monitoring method for volatile organic compounds in soil

MEI Ming , GUO Zhao-yun

(School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To find out the best environmental monitoring and analyzing method and its control points of soil volatile organic compounds (VOCs), research progress of the monitoring and analyzing methods of VOCs in soil was summarized. And this has a certain guiding significance to the monitoring and pollution control of VOCs in soil. Domestic and foreign research results show that according to the volatile and easy-loss characteristics of VOCs, the sampling, transporting, preservation and pre-treating should be subjected to strict control so as to avoid volatile loss and analyzing deviation. The samples should be sequential, not cross-contaminated and as undisturbed as possible. Also they must be transported and preserved under a low temperature and pre-treated and analyzed as quickly as possible in the effective preserving time. The pre-treating methods include conventional solvent extraction, purge and trap, static headspace and solid phase micro extraction etc. Among them, room temperature oscillation extraction method causes the minimal loss of volatile components while purge and trap (P&T) method and static headspace are researched and applied widely in recent years and solid phase micro extraction needs further study. The analysis often uses gas chromatography (GC) or gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Samples can be directly injected (extraction) or auto injected by purge-and-trap device and static headspace device.

Key words: soil;volatile organic compounds(VOCs);monitoring;sampling;pre-processing;analytical method

本文编辑:龚晓宁