

江竹莲, 陈雪煜, 金宪丹. 热裂解-气质联用技术测试环境土壤中的微塑料[J]. 环境化学, 2022, 41(5): 1824-1826.

JIANG Zhulian, CHEN Xueyu, JIN Xiandan. Determination of microplastics in Soil by pyrolizer-GC-MS[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(5): 1824-1826.

热裂解-气质联用技术测试环境土壤中的微塑料

江竹莲¹ 陈雪煜² 金宪丹¹

(1. 正大天晴药业集团股份有限公司研究院分析所, 连云港, 222062; 2. 南京中医药大学, 南京, 210023)

摘要 本文采用热裂解-气质联用技术分析环境土壤中4种微塑料(聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯), 优化微塑料的测试流程与定性定量分析流程. 环境土壤通过密度分离法来分离微塑料, 分离富集的微塑料样品通过热裂解气质联用仪测定. 结果表明, 不同塑料的化学组成和结构有着明显的差异, 在高温裂解条件下会产生相应的特征热裂解产物. 利用高温裂解产生的特征碎片信息经色谱分离和质谱鉴定, 能够有效鉴别塑料成分和进行定量测定. 本方法对4种微塑料的检出限为0.1—0.3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 线性范围为1.0—20.0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 样品加标回收率范围为81.6%—89.7%, 定量重复性为8.9%—15.2%. 本方案可以适用于环境中痕量微塑料的分析检测.

关键词 气相色谱, 质谱, 热裂解仪, 微塑料, 环境, 土壤.

Determination of microplastics in Soil by pyrolizer-GC-MS

JIANG Zhulian¹ CHEN Xueyu² JIN Xiandan¹

(1. Chia Tai Tianqing Pharmaceutical Group Co., Ltd., Lianyungang, 222062, China; 2. Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing, 210023, China)

Abstract In this paper, a Pyrolizer (Py)-GC/MS method was established for the determination of 4 microplastics (MPs) (polyethylene, polypropylene, polystyrene and polyethylene terephthalate) in the environment soil samples. The microplastics in the environmental soil is separated by density separation method. All the MPs get from samples is transferred and analyzed to PY-GCMS system. The results show that obvious differences among different MPs is found in the chemical composition and structure. It will produce corresponding characteristic pyrolysis products under the high temperature condition in pyrolizer system. And the characteristic fragment is used for MP qualitative analysis and quantitative analysis used GC/MS. The determination limit of the four MPs is 0.1—0.3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, and the linear range is 1.0—20.0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. The recoveries are between 81.6% to 89.7% with the repeatability of 8.9%—15.2% in 1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ spiked samples. The results show that the Py-GC/MS method is suitable for the MPs determination in environment samples.

Keywords gas chromatography, mass spectrometer, pyrolizer, micro plastic, environment, soil.

对于环境中的微塑料含量和微塑料种类的检测已成为当下研究的重点. 邓延慧等详细介绍了微塑料的分析研究方法, 微塑料的定量分析方法主要是目检法、光谱法, 其中的光谱法使用最多^[1]. 辽宁省地方标准《DB21/T 2751-2017》^[2]及李珊等详细介绍了微塑料的光谱测定方法, 可在样品无损的情况下提供微塑料的形状尺寸和颗粒丰度数量^[3]. 目前报道的方法中均使用颗粒数量作为浓度单位, 不能全面描述微塑料污染的轻重情况. 颗粒数量反映了微塑料的个数多少, 但由于环境中微塑料的种类、尺寸、密度、形态各不相同, 无法对其一一进行质量换算, 致使对不同报道中微塑料的检出量无法进行平行比较. 同时对于深颜色微塑料, 红外光谱法也不能用于准确的定性分析, 无法判断微塑料的种类.

本文选择常见的4种微塑料(聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯), 采用热裂解-气质联用技术进行准确分析检测. 热裂解高温裂解产生的特征碎片经色谱分离和质谱鉴定, 用于鉴别微塑料成分, 特征碎片的峰面

积用于定量测定.同时 Py-GC/MS 法对颗粒大小、颜色、形态等样品状态无特别要求,弥补了光谱法的缺陷,更适合推广使用.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:ISQ 7000 气相色谱质谱联用仪(赛默飞世尔科技公司);EGA/PY-3030D 热裂解仪(日本 Frontier Lab);滤膜抽滤收集系统(安谱实验科技有限公司),含圆筒玻璃漏斗、标口砂芯过滤器、标塞三角瓶、机械泵;1 μm 玻璃纤维滤膜(安谱实验科技有限公司);研磨粉碎机(德国 IKA 科技).

塑料标准物质聚乙烯(PE, CAS: 9002-88-4)、聚丙烯(PP, CAS: 9003-07-0)、聚苯乙烯(PS, CAS: 9003-53-6)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET, CAS: 25038-59-9),购自安谱实验科技有限公司.空白土壤标样(安谱实验科技有限公司),氯化锌(分析纯,安谱实验科技有限公司),30% 双氧水(分析纯,安谱实验科技有限公司),三氯甲烷、甲苯、四氢呋喃(色谱纯,赛默飞世尔科技公司).

1.2 样品前处理

取 1—5 g 土壤样品加入装有氯化锌溶液的烧杯中,超声震荡,静止后收集上层清液,必要时再经过 1—2 次氯化锌溶液分离.收集到的上层清液经过玻璃纤维滤膜过滤,收集滤膜,晾干^[4-6].过滤后的滤膜,放入双氧水(30%)中进行消解,在 60℃ 水浴加热下 12—24 h,去除环境干扰成分(主要为有机质)^[7].收集溶液,使用玻璃纤维滤膜再过滤 1 次,收集滤膜,晾干.把收集的滤膜放入复合有机溶剂中,振荡方式洗下滤膜上的微塑料,收集溶液,浓缩至 50 μL ,转移至热裂解杯中,烘干溶剂待 Py-GC/MS 分析.

1.3 仪器分析

热裂解参数:单击模式,裂解炉温设置为 600℃,传输线温度:300℃.

气质联用仪参数 分析色谱柱: TG-5SilMS, 30 m \times 0.25 mm ID \times 0.25 μm 毛细管柱(赛默飞世尔科技有限公司);程序升温条件: 60℃,保持 1 min, 20℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 300℃,保持 7 min;进样口设置:分流模式进样,分流比为 50 : 1,进样口温度为 300℃;载气为高纯氦气(99.999%),恒流模式, 1.2 mL $\cdot\text{min}^{-1}$;质谱参数为:电子轰击源(EI)源,传输线温度为 300℃,离子源温度为 300℃;扫描模式:全扫描,采集范围:33—500 m/z.

2 结果与讨论

2.1 四种微塑料的特征裂解产物

聚乙烯(polyethylene, PE)特征裂解产物为 C7(1-庚烯, CAS:592-76-7)、C10(正癸烷, CAS:124-18-5)、C11(1-十一烯, CAS:821-95-4)、C20(1-二十烯, CAS:3452-07-1),同时聚乙烯还存在典型的“一簇三峰”结构.微塑料分析通常以正癸烷特征离子碎片与典型的“一簇三峰”结构作为 PE 的定性依据^[8].以 142 m/z 作为正癸烷的定量离子.

聚丙烯(Polypropylene, 简称 PP),是丙烯通过加聚反应而成的聚合物.聚丙烯的热解机理为无规引发断裂与主链解聚断裂共存的热解方式,特征裂解产物为 C5(正戊烷, CAS:109-66-0)、C6(2-甲基-1-戊烯, CAS:763-29-1)、C9(2,4-二甲基-1-庚烯, CAS:19549-87-2).微塑料分析通常以 2,4-二甲基-1-庚烯特征离子碎片作为 PP 的定性依据^[9].以 126 m/z 作为 2,4-二甲基-1-庚烯的定量离子.

聚苯乙烯(Polystyrene, 简称 PS)是指由苯乙烯单体加聚反应合成的聚合物.聚苯乙烯 PS 的热解产物比较简单,主要特征热解产物为单体 S(苯乙烯, CAS:100-42-5)、二聚体 SS(1,3-二苯基-1-丁烯, CAS:7614-93-9)、三聚体 SSS(1,3,5-三苯基环己烷, CAS:28336-57-4).微塑料分析通常以苯乙烯特征离子碎片与二聚体、三聚体峰作为 PS 的定性依据^[9].以 104 m/z 作为苯乙烯的定量离子.

聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene glycol terephthalate, PET)的裂解产物除了低沸点烃类以外,会有 6—9 组裂片的特征峰,所形成的裂片均能与聚合物链段的结构相对应. PET 特征热解产物为乙醛(CAS:75-07-0)、苯(CAS:71-43-2)、苯甲酸乙烯酯(CAS:769-78-8)、苯甲酸(CAS:65-85-0).微塑料分析通常以苯甲酸乙烯酯特征离子碎片作为 PET 的定性依据^[9].以 105 m/z 作为苯甲酸乙烯酯的定量离子.

2.2 微塑料定量分析

根据 PE、PP、PS、PET 等 4 种微塑料的特征裂解碎片峰面积建立标准曲线.本次模拟土壤样品称取 1g 计算样品浓度,根据特征裂解产物的峰面积,进行定量分析,可得到不同微塑料中不同成分的含量.分别取少量粉碎好的聚乙烯 PE、聚丙烯 PP、聚苯乙烯 PS、聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET 颗粒加热超声溶解在三氯甲烷/甲苯/四氢呋喃混合溶剂中,制成一定浓度的母液.然后分别移取不同体积的母液,转移至热裂解样品杯中,低温蒸干溶剂,使样品杯中的聚合物质量分别为 1.0、5.0、10.0、20.0 μg 使用热裂解气质联用仪测试,根据每种塑料的特征碎片,绘制标准曲线.根据 3 倍信噪比计算检出限,4 种微塑料的检出限介于 0.1—0.3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.称取含有 1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 4 种微塑料的土壤,连续进样 6 次,计算加标回收率和重复性,加标回收率范围为 81.6%—89.7%,重复性范围为 8.9%—15.2%(表 1).

2.3 实际样品测试

选择上海某工业园区内 3 处土壤进行测试,每次测试样品均称取 1g,进行 3 次平行测定.使用 1.2 节中前处理方法对样品进行处理,并采用 1.3 节中仪器条件进行测试.经过测试,该 3 组样品均不同程度检测出微塑料,根据特征碎片化合物定量离子峰面积计算含量,具体含量见表 2.以花坛样品为例,检出 PE 42 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, PP 271 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, PET 23 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

表 1 四种微塑料定量方法数据($n=6$)

微塑料种类	定量离子	线性范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	线性曲线	线性相关系数	检出限/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	回收率/%	重复性/%
PE	142	1.0—20.0	$Y=202977X-116615$	0.9988	0.1	86.3	8.9
PP	126	1.0—20.0	$Y=72509X+42913$	0.9974	0.3	89.7	11.8
PS	104	1.0—20.0	$Y=89754X-76440$	0.9979	0.2	86.2	13.4
PET	105	1.0—20.0	$Y=126566X-93686$	0.9987	0.1	81.6	15.2

表 2 三处土壤中微塑料定量数据

序号	样品名称	微塑料含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$			
		PE含量	PP含量	PS含量	PET含量
1	花坛土壤	42	271	N.D.	23
2	路边土壤	19	90	7	67
3	池塘边土壤	62	72	N.D.	31

3 结论

本方法建立一种快速高效的热裂解-气质联用方法,可在复杂的环境基质中定性和定量测定微塑料. 在环境分析过程中,相对于光谱法对颗粒数量浓度的测定,基于 Py-GC/MMS 方法基于准确的浓度的浓度更有利于数据分析比较. Py-GC/MS 具有更高灵敏度的能力,可分析环境样品中极低浓度的微塑料. 本方法适合于环境中微塑料的检测,同时也可拓展至更多的微塑料种类,为环境保护贡献可靠的分析方法.

参考文献 (References)

- [1] 邓延慧,李旦, TANVEER M ADYEL, 等. 环境中微塑料的定量分析方法研究进展 [J]. 环境监控与预警, 2020, 12(5): 31-35.
- [2] 辽宁省质量技术监督局. 海水中微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法: DB21/T 2751—2017[S]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2017.
- [3] 郝爱红,赵保卫,张建,等. 土壤中微塑料污染现状及其生态风险研究进展 [J]. 环境化学, 2021, 40(4): 1100-1111.
- [4] 张茜,肖柏青. 淡水环境中微塑料污染研究进展 [J]. 应用化工, 2020, 49(2): 435-438.
- [5] 张宇恺,樊丽,谢帆,等. 土壤微塑料污染及其分析方法 [J]. 四川环境, 2021, 40(2): 246-253.
- [6] 邓延慧,万冰洲, TANVEER M. ADYEL, 等. 自然环境中微塑料样品的采集与分离方法 [J]. 环境监测管理与技术, 2020, 32(4): 1-4.
- [7] 赵小丽,刘子涵,从辰宇,等. 多种微塑料提取方法在中国典型土壤中的应用 [J]. 环境科学, 2021, 42(10): 4872-4879.
- [8] [日] 柘植新等著;金熹高等译. 聚合物的裂解气相色谱-质谱图集[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [9] 金熹高,黄俐研,史焱. 裂解气相色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.