

# 土壤中重金属形态及有机物组分的 电化学-质谱分析

宋丽丽<sup>1</sup>, 赵焕娟<sup>2</sup>, 陈宇飞<sup>1</sup>, 郭冬发<sup>3</sup>, 李慧<sup>1</sup>, 徐加泉<sup>1</sup>

(1. 东华理工大学, 江西省质谱科学与仪器重点实验室, 江西 南昌 330013;

2. 日照职业技术学院, 公共教学部, 山东 日照 276826; 3. 核工业北京地质研究院, 北京 100029)

**摘要:** 本研究建立了一种电化学-质谱(EC-MS)法高通量分析土壤样品中的金属组分和有机物。首先, 根据理化性质, 将土壤样品中的金属组分和有机物组分分为水溶态、脂溶态、难溶态和可氧化态等 4 种形态; 然后, 分别采用萃取、反应、电解等方式对 4 种形态组分进行在线顺次提取; 将提取后的组分在线传输至电喷雾电离源进行离子化, 随后进行正、负离子模式检测。实际样品分析结果表明, 该方法成功检测出土壤样品中多种水溶态金属盐和有机物(如 Mg、Cr、Ni、Zn、Co、Cu、Al、Pb 等多种水溶性金属盐, 尿素及多种有机胺)、20 多种脂溶态有机羧酸、以及难溶态金属盐(Mg、Ni、Cr、Pb、Co)和可氧化态(Cu、Pb)。该方法可为环境评估和环境治理提供技术支持。

**关键词:** 土壤; 重金属形态分析; 有机污染物; 顺次提取; 电化学-质谱(EC-MS)

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)03-0354-10

doi: 10.7538/zpxb.2023.0106

## Analysis of Heavy Metal Speciation and Organic Compounds in Soil Using Electrochemical Mass Spectrometry

SONG Li-li<sup>1</sup>, ZHAO Huan-juan<sup>2</sup>, CHEN Yu-fei<sup>1</sup>, GUO Dong-fa<sup>3</sup>, LI Hui<sup>1</sup>, XU Jia-quan<sup>1</sup>

(1. Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, East China University of Technology,

Nanchang 330013, China; 2. Public Education Department, Rizhao Polytechnic, Rizhao 276826, China;

3. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** It is of great significance to analyze the heavy metal speciation and identify the organic compounds in soil. By now, the most of existed methods can not be used for simultaneously analyzing metal-containing compounds and organic components, which require tedious sample preparation and offline separation processes before detection, increasing analytical errors and lengthening analysis time. Herein, based on our previous research, a novel electrochemical mass spectrometry (EC-MS) device was fabricated for online sequential qualitative detection of metal species and organics in soil without sample pretreatment. Firstly, the components were divided into four species, including water soluble, lipid soluble, insoluble and oxidable speciation, and then dissociated by extraction, reaction and electrolysis online. Ultrapure water and CH<sub>3</sub>OH were employed as eluents to extract water-soluble and lipid soluble species, respectively. EDTA-2Na (CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O=1:1, V/V) solution was used as reactant to dissociate insoluble speciation by chelation.

For oxidable speciation, the electrolysis was applied to transform the elements into ions using EDTA-2Na as an electrolyte. Then, the dissociated components were mixed with different charged reagents to form ions for MS detection. For example, the produced inorganic metal ions reacted with EDTA-2Na *in situ* to form metal-EDTA chelate, the polycyclic aromatic hydrocarbons would chelate with  $\text{Ag}^+$  to form  $\text{Ag}^+$ -PAHs. For organic compounds, those were easily ionized, would be charged with  $\text{CH}_3\text{OH}$  directly. Finally, the charged ions and chelates would be transferred for ESI-MS detection in real time under negative and positive ion modes, respectively. The soil sample collected from farmers' own vegetable fields in the suburb near the roadside was analyzed by EC-MS. The results showed that the soil sample contains water-soluble Mg, Cr, Ni, Zn, Co, Cu, Al, Pb, urea and various organic amines, lipid soluble carboxylic acids, insoluble Ni, Cr, Pb, and oxidable Cu, Pb. The heavy metals in the sample may come from animal and plant waste, the settlement of road dust and atmospheric suspended particles, etc. Amines may come from urine, pesticides, biological tissues, etc. And the presence of organic acids were related to organisms. It indicated the potential of EC-MS for the rapid qualitative species detection of heavy metals and organics in soil. This method can solve the problems, such as low sensitivity, long analysis time, complex pretreatment operation, large sample dosage, and complex operation process, which can provide a strong technical support for environmental assessment and environmental governance.

**Key words:** soil; heavy metal speciation analysis; organic pollutant; sequential extraction; electrochemical mass spectrometry (EC-MS)

土壤是人类赖以生存的根本,然而,土壤污染已成为全球关注的重要问题<sup>[1]</sup>。中华人民共和国环境保护部和国土资源部于2014年发布的全国土壤污染状况调查公报显示,我国耕地土壤环境质量堪忧,土壤的总超标率为16.1%,主要为重金属(镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌、镍等)和有机污染物(多环芳烃等)<sup>[2]</sup>。重金属和有机污染物排放至土壤后难以降解而不断累积,通过农作物的吸收以及食物链的累积对人类健康造成危害<sup>[3]</sup>。重金属和有机物污染主要有以下特征:1)来源广泛,工业、农业、林业、矿业、生活等各种人类活动都会排放重金属和有机污染物<sup>[4]</sup>;2)可在生物体内富集,难以降解;3)重金属与有机污染物能产生很强的协同毒理作用,使之对生物的危害程度加倍;4)对生物存在致癌、致畸、致病性。随着人们对重金属元素迁移和积累行为研究的不断深入,已经认识到重金属的生物毒性不仅与其总量有关,而且在很大程度上是由其形态分布决定的,不同形态的重金属会产生不同的环境效应与生物毒性<sup>[5]</sup>。因此,分析土壤中重金属形态及有机物成分具有重要意义。

金属形态分析的基本要求是独立定量多种形态化合物的同时不干扰其他形态物质的测

定。因此,形态分析一般涉及到样品前处理技术、化学分离技术及样品检测技术<sup>[6]</sup>。目前,针对固体颗粒物样品中重金属元素的形态分析,色谱分离技术与高灵敏度、高选择性检测器联用是重要的检测手段。由气相色谱(GC)<sup>[7]</sup>、高效液相色谱(HPLC)<sup>[8]</sup>、超临界流体色谱(SFC)<sup>[9]</sup>、毛细管电泳(CE)<sup>[10]</sup>和排阻色谱(SEC)<sup>[11]</sup>等组成的现代色谱学成为元素形态分离的基础。除色谱分离技术外,离线分离技术,如连续化学提取(BCR<sup>[12-13]</sup>、Tessier<sup>[14]</sup>)、功能性材料辅助分离<sup>[15]</sup>等也在金属形态分析中广泛应用。通过将上述的色谱及离线分离技术与元素特效性检测器联用,可以大大提高分析方法的灵敏度和选择性。常用的检测手段有光谱法和质谱法,其中,光谱法包括原子吸收(AAS)<sup>[16]</sup>、微波等离子体发射(MIP-OES)<sup>[17]</sup>、电感耦合等离子体原子发射(ICP-OES)<sup>[18]</sup>及原子荧光(AFS)<sup>[19]</sup>等;质谱法包括电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)<sup>[20]</sup>、电喷雾电离质谱(ESI-MS)<sup>[21]</sup>。光谱法和ICP-MS均需对金属组分进行高能原子化,仅能获得金属原子信息,难以进行有机金属组分结构分析;而ESI-MS法可以提供分子和结构信息,在有机金属化合物鉴定方面具有举足轻重的作用。

对于固体颗粒物样品中有机组分的分析,首

先需进行离线萃取分离处理,然后分析萃取液。分析方法主要有 HPLC、GC-MS、荧光分光光度法等。其中,荧光分光光度法是最早用于检测大气颗粒物中多环芳烃的方法,其灵敏度较高,但对复杂样品的分离效果较差;HPLC法可使混合物得到良好的分离,但对复杂样品定性分析的效果较差;而 GC-MS 法的灵敏度较高,检测范围广且准确度高,在测定有机组分时具有极大优势。

上述方法在金属形态分析或有机物检测方面均具有独特优势,但尚不能同时分析颗粒物中的无机/有机金属和有机组分。同时,检测前的组分离线分离过程增加了待测形态丢失或玷污的可能性,影响结果准确度。

基于此,本文拟在顺次电离直接质谱技术<sup>[22-23]</sup>的基础上发展一种电化学-质谱(electrochemical mass spectrometry, EC-MS)技术,通过调控电能及试剂与样品的作用,在无需样品预处理条件下,采用萃取、反应和电解的手段对土壤样品中不同形态重金属(有机/无机金属化合物、金属单质等)及有机物进行在线连续提取,并采用 ESI-MS 在正、负离子模式下实时分析,以实现土壤中不同形态重金属和有机物组分的快速定性分析。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与装置

LITQ-XL 型线性离子阱质谱仪:赛默飞世尔科技(中国)有限公司产品,配有电喷雾离子源(ESI)及 Xcalibur 5.0 数据处理系统;CHI 660d 电化学工作站:上海辰华仪器有限公司产品;UPHW-111-90T 优普超纯水制造系统:四川优普超纯科技有限公司产品。

### 1.2 主要材料与试剂

土壤样品:采集于南昌市城郊某新村中马路边菜地,取 10.0 cm 深度的土层,去除树根、粗砂等杂质。

甲醇:色谱纯,美国 Tedia 公司产品;乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na):分析纯,天津广富科技发展有限公司产品;硝酸银( $\text{AgNO}_3$ ):分析纯,西陇科学股份有限公司产品。

### 1.3 实验条件

负离子模式:离子源电压-3 kV,毛细管温度 250 °C,毛细管电压-30 V,透镜电压-100 V,质量

扫描范围  $m/z$  15~500;正离子模式:离子源电压 3 kV,毛细管温度 250 °C,毛细管电压 20 V,透镜电压 90 V,质量扫描范围  $m/z$  15~500。

### 1.4 实验方法

**1.4.1 土壤样品的预处理** 将采集的土壤样品置于鼓风干燥箱内 80 °C 烘干,去除多余的水分,研磨后过 300 目筛,密封储存,待测。

**1.4.2 EC-MS 装置** EC-MS 装置由电化学(EC)装置和质谱仪组成。EC 装置主要由样品通道、试剂通道和 ESI 源构成,示于图 1。样品通道的核心部件是自制的小型电解池,其具体构造及尺寸参见文献<sup>[24]</sup>,在样品通道内完成土壤样品不同成分的顺次提取。在检测过程中,将土壤样品置于电解池腔中,通过进样针 II 向电解池腔内注入不同的溶液,土壤中不同形态的重金属及有机组分可依次被萃取、反应、电解分离,形成待测离子;待测离子与试剂通道中的带电溶液在三通阀处混合、作用,形成可被质谱检测的带电离子;经 ESI 源形成喷雾进入质谱检测。

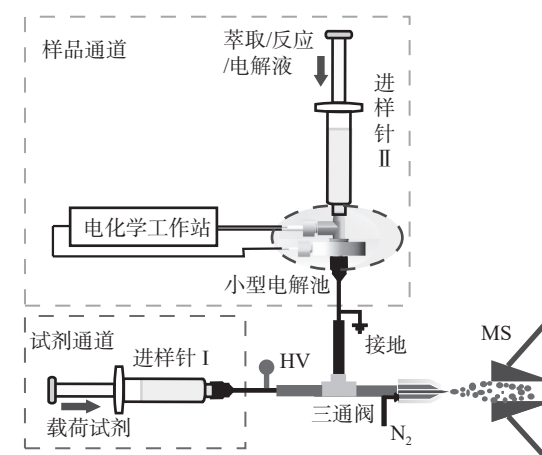


图 1 EC-MS 装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of EC-MS device

**1.4.3 EC-MS 分析土壤样品** 本研究将土壤样品中的不同形态重金属(有机/无机金属化合物、金属单质等)及有机物分成水溶态、脂溶态、难溶态和可氧化态等 4 种形态。其中,水溶态和脂溶态组分分别以去离子水和甲醇为溶剂进行萃取;难溶态组分主要以难溶于溶剂的金属盐为主,如碳酸盐、金属氧化物等,利用 EDTA 对金属离子的强络合能力实现这些组分中金属离子的解吸;可氧化态组分(如金属单质)通过电解的方式转化为金属离子。样品通道中解吸得到的

无机金属离子与来自试剂通道的 EDTA-2Na 络合、软电离, 形成可供质谱检测的 Metal-EDTA 络合物<sup>[25-26]</sup>; 难以电离的多环芳烃类有机物 (PAHs) 与来自试剂通道的  $\text{Ag}^+$  络合、软电离, 形成可供质谱检测的  $\text{Ag}^+$ -PAHs 络合物<sup>[27]</sup>; 其他易于电离的有机金属化合物及其他有机组分则直接被软电离后进入质谱检测。由于可能存在离子多样性, 本研究平行称取 2 份土壤样品各 20 mg, 置于自制的电解池内, 装配于样品通道中, 分别在正、负离子模式下分析。

负离子模式检测: 1) 水溶态组分的检测。以去离子水作为萃取溶液, 由进样针 II 以  $4 \mu\text{L}/\text{min}$  恒定流速注入自制的电解池中, 对腔内的土壤样品进行充分浸泡、萃取, 水溶性重金属及有机组分被解吸、提取, 流经样品通道在三通阀处与来自试剂通道 ( $4 \mu\text{L}/\text{min}$ ) 的 EDTA-2Na 带电溶液汇合, 经 ESI 源进入质谱检测。2) 脂溶态组分的检测。用甲醇作为萃取溶液注入电解池中, 提取土壤中的脂溶性重金属及有机组分, 与试剂通道的 EDTA-2Na 作用后, 经 ESI 源进入质谱检测。3) 难溶态组分的检测。将 EDTA-2Na 作为反应溶液注入电解池中, 提取样品中的难溶性重金属组分, 与来自试剂通道的 EDTA-2Na 带电溶液混合, 进入质谱检测。4) 可氧化态组分的分析。EDTA-2Na 作为电解液注入电解池, 电解池中的电极与电化学工作站连接后, 经电解池中的导电膜对土壤样品施加  $+0.8 \text{ V}$  电解电压, 将解吸得到的可氧化态组分与来自试剂通道的 EDTA-2Na 带电溶液混合电离, 进入质谱检测。

正离子模式检测: 在检测水溶态、难溶态和单质态组分时, 均将试剂通道中的溶液更换为纯甲醇; 在检测脂溶态组分时, 将试剂通道中的溶液更换为  $\text{AgNO}_3$ , 使多环芳烃类污染物与  $\text{Ag}^+$  络合后进入质谱检测。

实验使用  $0.5 \text{ mmol}/\text{L}$  EDTA-2Na 溶液、 $10 \text{ mg}/\text{L}$   $\text{AgNO}_3$  溶液, 溶剂均为  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$  (1:1,  $V/V$ ), 样品通道和试剂通道中的溶液流速均为  $4 \mu\text{L}/\text{min}$ 。

#### 1.4.4 ICP-MS 离线分析土壤萃取液

水溶态金属组分的提取: 取  $500 \text{ mg}$  土壤样品置于玻璃瓶中, 加入  $4 \text{ mL}$  去离子水, 超声振荡  $40 \text{ min}$ , 离心后取上清液待测, 土壤样品留待下一步处理。

难溶态金属组分的提取: 向经水萃取完成后的土壤样品中加入  $4 \text{ mL}$  EDTA-2Na 溶液, 超声

振荡  $40 \text{ min}$ , 离心后取上清液待测, 土壤样品留待下一步处理。

可氧化态金属组分的提取: 向经 EDTA-2Na 溶液萃取完成后的土壤样品中依次加入  $4 \text{ mL}$   $\text{HNO}_3$  ( $1.42 \text{ g}/\text{mL}$ )、 $2 \text{ mL}$   $\text{HCl}$  ( $1.19 \text{ g}/\text{mL}$ ) 和  $0.6 \text{ mL}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), 静置约  $20 \text{ min}$ , 待初始反应趋于平静后, 于电热板上加热至微沸进行消解; 蒸至近干, 再加入  $3 \text{ mL}$   $\text{HNO}_3$  ( $1.42 \text{ g}/\text{mL}$ )、 $0.9 \text{ mL}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), 加热至近干, 冷却; 然后加入  $4 \text{ mL}$   $\text{HNO}_3$  (2%) 稍热溶解, 离心后取上清液待测。

## 2 结果与讨论

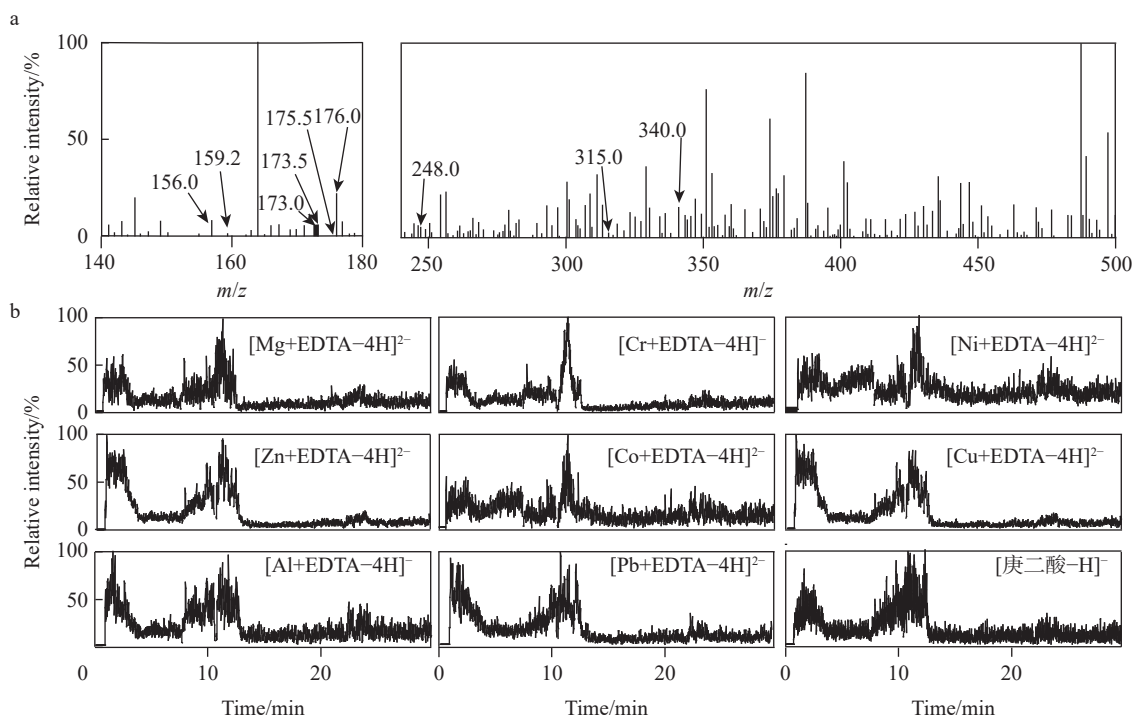
### 2.1 EC-MS 负离子模式检测土壤样品

首先, 以去离子水作为萃取溶剂可实现土壤中水溶态金属及有机组分的解吸, 质谱图和检测物的离子流图示于图 2。可见, 出现了明显的金属离子与 EDTA 形成络合物的相关信号, 如  $m/z$  156.0 [ $\text{Mg}+\text{EDTA}-4\text{H}$ ] $^{2-}$ 、 $m/z$  340.0 [ $\text{Cr}+\text{EDTA}-4\text{H}$ ] $^-$ 、 $m/z$  173.0 [ $\text{Ni}+\text{EDTA}-4\text{H}$ ] $^{2-}$ 、 $m/z$  176.0 [ $\text{Zn}+\text{EDTA}-4\text{H}$ ] $^{2-}$ 、 $m/z$  173.5 [ $\text{Co}+\text{EDTA}-4\text{H}$ ] $^{2-}$ 、 $m/z$  175.5 [ $\text{Cu}+\text{EDTA}-4\text{H}$ ] $^{2-}$ 、 $m/z$  315.0 [ $\text{Al}+\text{EDTA}-4\text{H}$ ] $^-$ 、 $m/z$  248.0 [ $\text{Pb}+\text{EDTA}-4\text{H}$ ] $^{2-}$ , 以及水溶性庚二酸的羧基失去 1 个 H 后得到的离子  $m/z$  159.2 [庚二酸-H] $^-$ , 表明该土壤样品中存在水溶性的镁、铬、镍、锌、钴、铜、铝、铅金属盐和庚二酸。通过监测各离子的离子流图, 展现了这些水溶态组分的溶解过程, 随着土壤中水溶性组分的溶出, 萃取液中的离子浓度呈升高后缓慢减弱的过程, 直至离子流信号降至接近基线 (即这些水溶性金属盐解吸完全), 将萃取溶剂更换为甲醇。

以甲醇作为萃取溶液提取土壤中的脂溶性组分, 得到的质谱图及部分离子流图示于图 3。可见, 未发现明显的金属相关信号, 而得到了丰富的有机酸信号, 主要包括 10 种饱和单羧酸 ( $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{21}$ )、3 种不饱和单羧酸、4 种饱和双羧酸以及 3 种芳香酸, 各有机酸的质荷比和分子式列于表 1。这些有机酸的存在均与生物体有关, 饱和单羧酸和不饱和单羧酸属于来自生物体内的脂肪酸; 长链双羧酸是植物根系分泌物及其凋落物中的独特成分<sup>[28-29]</sup>;  $\text{PM}_{2.5}$  中同样存在苯二甲酸等芳香酸, 推测其与生物质燃烧有关<sup>[30-31]</sup>。

在土壤中的有机组分完全溶出后, 将样品通道的甲醇更换为 EDTA-2Na 反应溶液, 对土壤中

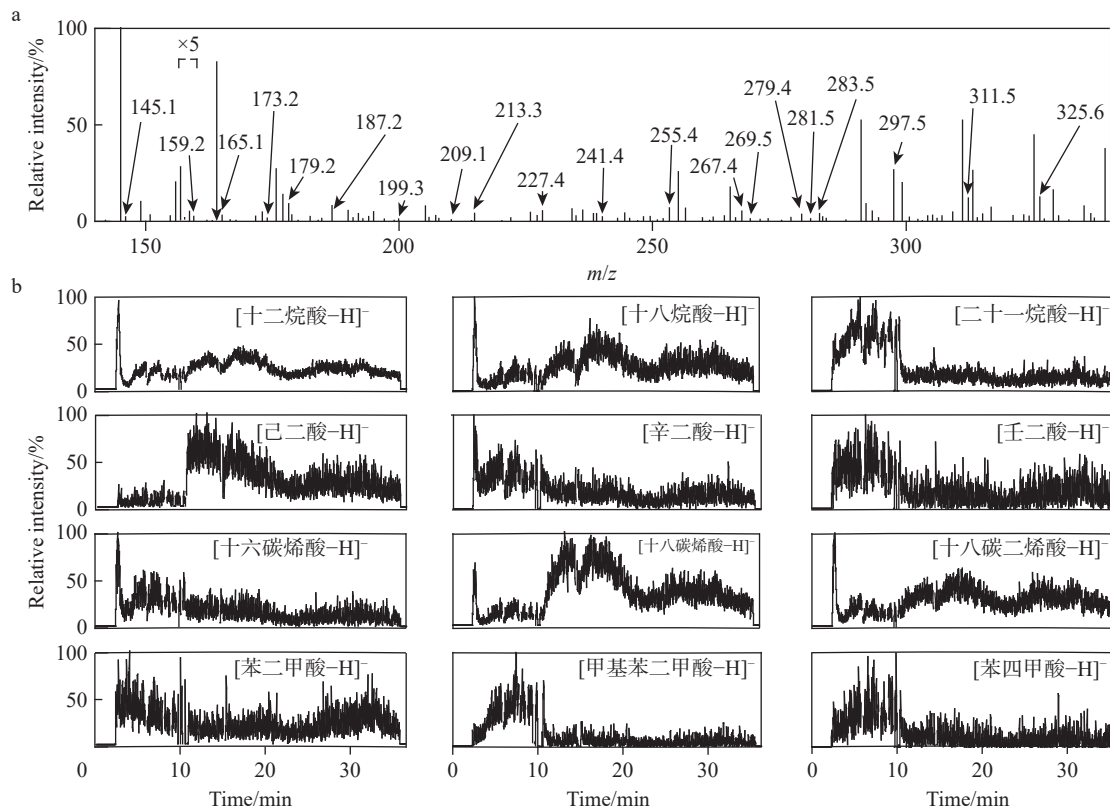




注: a. 质谱图; b. 离子流图

图2 EC-MS 负离子模式下检测土壤中水溶态金属和有机组分

Fig. 2 Analysis of water-soluble speciation and organic compound in soil by EC-MS under negative ion mode



注: a. 质谱图; b. 离子流图

图3 EC-MS 负离子模式下检测土壤中脂溶态组分

Fig. 3 Analysis of lipid-soluble speciation in soil by EC-MS under negative ion mode

表1 EC-MS 负离子模式下分析土壤中的有机酸组分  
Table 1 Organic acids in soil by EC-MS under negative ion mode

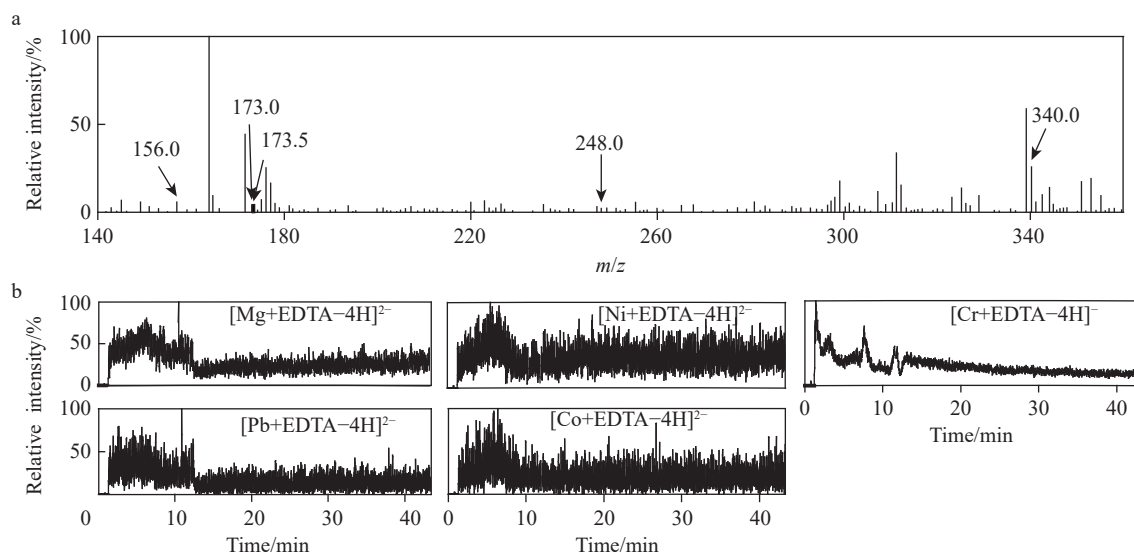
种类 Species	有机酸 Organic acid	分子式 Formula	质荷比 ( $m/z$ )
饱和单羧酸	十二烷酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	199.3
	十三烷酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	213.3
	十四烷酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	227.4
	十五烷酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$	241.4
	十六烷酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	255.4
	十七烷酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$	269.5
	十八烷酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	283.5
	十九烷酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{COOH}$	297.5
	二十烷酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	311.5
	二十一烷酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{COOH}$	325.6
	不饱和单羧酸	十八碳烯酸	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$
十六碳烯酸		$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{COOH}$	267.4
十八碳二烯酸		$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$	279.4
饱和双羧酸	己二酸	$\text{HCOO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	145.1
	庚二酸	$\text{HCOO}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	159.2
	辛二酸	$\text{HCOO}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	173.2
	壬二酸	$\text{HCOO}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	187.2
芳香酸	苯二甲酸	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	165.1
	甲基苯二甲酸	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$	179.2
	苯三甲酸	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$	209.1

难溶态金属化合物进行解吸, 质谱图以及相应的离子流图示于图4。金属离子相关信号有  $m/z$  156.0  $[\text{Mg}+\text{EDTA}-4\text{H}]^{2-}$ 、 $m/z$  173.0  $[\text{Ni}+\text{EDTA}-4\text{H}]^{2-}$ 、 $m/z$  340.0  $[\text{Cr}+\text{EDTA}-4\text{H}]^{-}$ 、 $m/z$  248.0  $[\text{Pb}+\text{EDTA}-4\text{H}]^{2-}$  和  $m/z$  173.5  $[\text{Co}+\text{EDTA}-4\text{H}]^{2-}$ 。由此可知, 土壤样品中存在难溶态的镁、镍、铬、铅、钴金属盐。待样品中难溶态金属组分完全解吸后, 向土壤样品施加电解电压, 得到金属离子相关信号  $m/z$  175.5  $[\text{Cu}+\text{EDTA}-4\text{H}]^{2-}$  和  $m/z$  248.0  $[\text{Pb}+\text{EDTA}-4\text{H}]^{2-}$ , 表明土壤样品中存在单质态的铜和铅, 示于图5。

土壤中重金属的来源十分广泛, 金属矿床开发、城市化、固体废弃物堆积以及为提高农业生产能力而施用化肥、农药等都可能使重金属在土壤中大量积累。对于农户私有菜地, 使用农业废弃物(如畜禽粪便、农作物秸秆等)保持土壤肥沃, 其中可能存在的重金属会被带入土壤中<sup>[5, 32]</sup>。另外, 该菜地位于路边, 扬尘沉降也是重金属的来源之一<sup>[33]</sup>。进入土壤的重金属通过溶

解、吸附、络合、沉淀、凝聚等反应形成不同形态, 导致生物毒性和环境效应存在差异。本研究所采集的土壤样品中的水溶态 Al、Mg、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 更容易被农作物吸收, 难溶态 Mg、Co、Cr、Ni、Pb 和可氧化态 Cu、Pb 组分则较难被吸收。

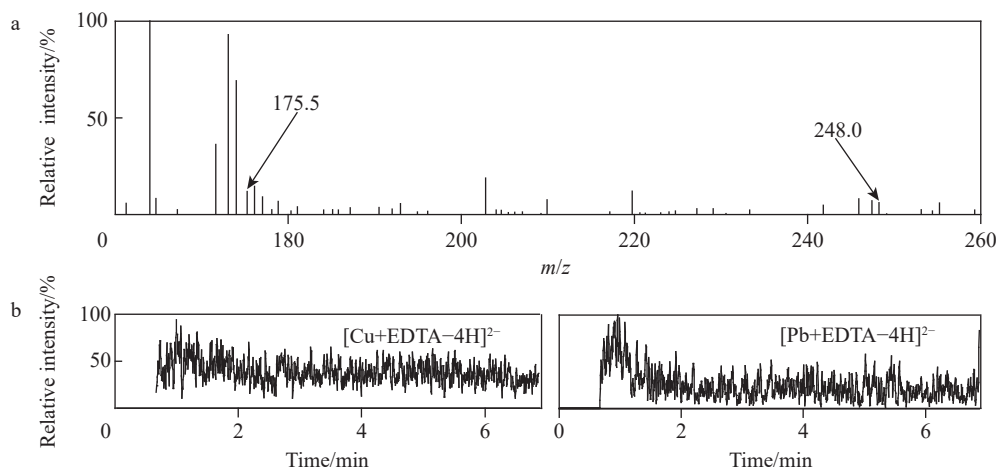
在前期研究中, 本课题组<sup>[24]</sup>以形态和含量已知的铅组分混合样品作为标准样品对 EC-MS 法进行验证, 结果表明, EC-MS 法可实现各形态铅组分的顺次解吸和高灵敏质谱检测, 回收率 > 90%,  $\text{Pb}^{2+}$  检测限为 0.2  $\mu\text{g/L}$ , 有机金属氯化三甲基铅检测限为 0.1  $\mu\text{g/L}$ , 表现出优异的定性、定量检测性能。为了进一步验证 EC-MS 法对土壤样品中金属离子检测的准确性, 本研究分别采用  $\text{H}_2\text{O}$  萃取、EDTA-2Na 萃取和消解法对土壤中水溶态、难溶态和可氧化态金属组分进行离线提取后 ICP-MS 检测, 结果列于表2。在水溶态组分中可检测到 Al、Mg、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 等金属, 在难溶态组分中可检测到 Mg、Co、



注: a. 质谱图; b. 离子流图

图4 EC-MS 负离子模式下检测土壤中难溶态组分

Fig. 4 Analysis of insoluble speciation in soil by EC-MS under negative ion mode



注: a. 质谱图; b. 离子流图

图5 EC-MS 负离子模式下检测土壤中可氧化态组分

Fig. 5 Analysis of oxidizable speciation in soil by EC-MS under negative ion mode

表2 ICP-MS 检测土壤中不同形态金属组分

Table 2 Analysis of different forms of metal components in soil by ICP-MS

样品 Sample	含量 Concentration/(mg/kg)							
	Al	Mg	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
水溶态金属	39.280	3.000	0.744	0.600	0.120	0.512	0.400	0.200
难溶态金属	—	8.800	1.424	0.432	—	0.336	2.096	—
可氧化态金属	—	—	—	—	2.520	—	3.312	—

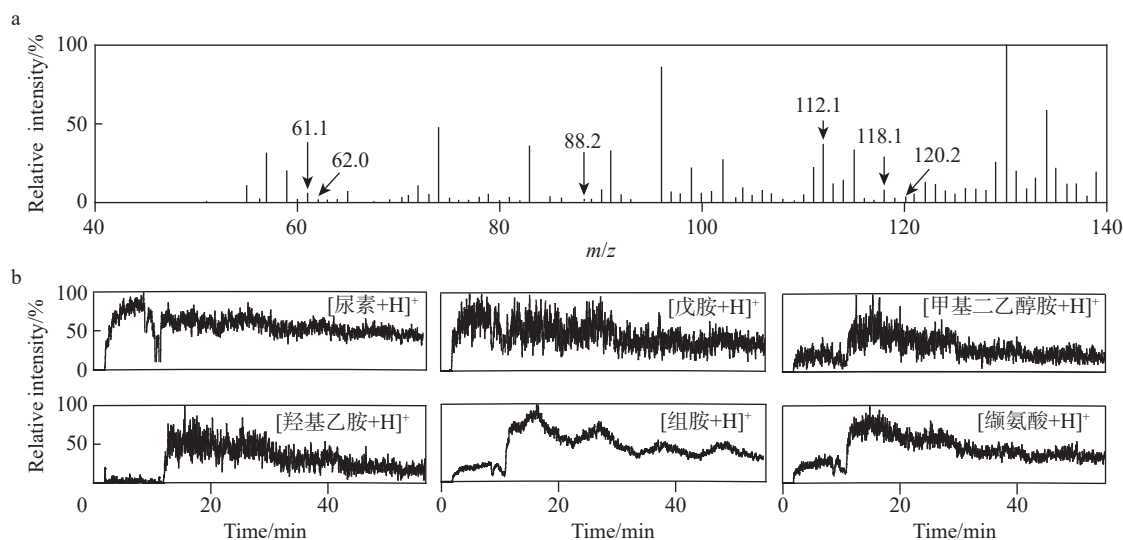
Cr、Ni、Pb 等金属, 在可氧化态组分中可检测到 Cu、Pb 金属, 这与 EC-MS 法的检测结果基本一致。

## 2.2 EC-MS 正离子模式检测土壤样品

在 EC-MS 正离子模式下检测平行样品, 仅在水溶态组分中检测到较明显的信号, 示于图 6,

出现尿素  $m/z$  61.1 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2+\text{H}]^+$ 、戊胺  $m/z$  88.2 $[\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}+\text{H}]^+$ 、甲基二乙醇胺  $m/z$  120.2 $[\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}_2+\text{H}]^+$ 、羟基乙胺  $m/z$  62.0 $[\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}+\text{H}]^+$ 、组胺  $m/z$

112.1 $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3+\text{H}]^+$ 和缬氨酸  $m/z$  118.1 $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2+\text{H}]^+$ ,可能来自人体尿液、杀虫剂、农药、生物组织等。



注: a. 质谱图; b. 离子流图

图6 EC-MS正离子模式下检测土壤中水溶态组分

Fig. 6 Analysis of water-soluble speciation in soil by EC-MS under positive ion mode

### 3 结论

本研究采用EC-MS法检测郊区菜地的土壤样品,发现土壤样品中存在水溶态的镁、铬、镍、锌、钴、铜、铝、铅等金属盐,可溶于水的尿素、胺类等有机组分,20多种脂溶性的饱和单羧酸、不饱和单羧酸、饱和双羧酸、芳香酸等有机酸,难溶态的镁、镍、铬、铅、钴等金属盐及可氧化态的铜和铅,未发现明显的有机金属类化合物信号。EC-MS技术可解决其他方法存在的灵敏度低、分析时间长、预处理复杂、样品用量多、操作流程复杂等问题,可为环境固体颗粒物介质检测提供更全面的数据支持。

#### 参考文献:

- [1] GARCÍA-CARMONA M, ROMERO-FREIRE A, SIERRA ARAGÓN M, MARTÍNEZ GARZÓN F J, MARTÍN PEINADO F J. Evaluation of remediation techniques in soils affected by residual contamination with heavy metals and arsenic[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 191: 228-236.
- [2] XIE N, KANG C, REN D, ZHANG L. Assessment of the variation of heavy metal pollutants in soil and crop plants through field and laboratory tests[J]. The Science of the

Total Environment, 2022, 811: 152-343.

- [3] 沈丹玉, 袁新跃, 王蕤, 王若辉, 郑悦雯, 吴书天, 刘毅华, 莫润宏, 钟冬莲, 汤富彬. 吸附剂针对性净化-气相色谱-三重四极杆串联质谱测定油茶果中55种持久性有机污染物[J]. 质谱学报, 2021, 42(3): 314-325.  
SHEN Danyu, YUAN Xinyue, WANG Rui, WANG Ruohui, ZHENG Yuewen, WU Shutian, LIU Yihua, MO Runhong, ZHONG Donglian, TANG Fubin. Determination of 55 persistent organic pollutants in camellia fruits by adsorbents targeted purification and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2021, 42(3): 314-325(in Chinese).
- [4] 周书葵, 田林玉, 荣丽杉, 刘迎九, 肖江, 李嘉丽. 不同前处理对动物组织中氯丙嗪残留检测对比[J]. 精细化工, 2020, 37(10): 2 105-2 111.  
ZHOU Shukui, TIAN Linyu, RONG Lishan, LIU Yingjiu, XIAO Jiang, LI Jiali. Remediation of uranium contaminated soil with three combined stabilizers[J]. Fine Chemicals, 2020, 37(10): 2 105-2 111(in Chinese).
- [5] WANG J, WANG X, LI G, DING J, SHEN Y, LIU D, CHENG H, ZHANG Y, LI R. Speciation analysis method of heavy metals in organic fertilizers: a review[J]. Sustainability, 2022, 14(24): 16 789.



- [6] ZENGIN H B, GÜRKAN R. Application of a novel poly(SMAm)-*tris*-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for selective extraction and enrichment of Cu(I)/Cu(II) from beer, soft drinks and wine samples, and speciation analysis by micro-volume UV-Vis spectrophotometry[J]. *Talanta*, 2021, 224: 121-128.
- [7] ZENG Y, XU K, HOU X, JIANG X. Compact integration of gas chromatograph and atomic fluorescence spectrometer for speciation analysis of trace alkyl metals/semimetals[J]. *Microchemical Journal*, 2014, 114: 16-21.
- [8] REKHI H, RANI S, SHARMA N, MALIK A K. A review on recent applications of high-performance liquid chromatography in metal determination and speciation analysis[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2017, 47(6): 524-537.
- [9] GARCIA-MONTOTO V, DENTI P, MALMQUIST L M V, VERDIER S, BOUYSSIERE B, CHRISTENSEN J H. Hyphenating supercritical fluid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry: a proof of concept[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(12): 2852-2858.
- [10] MUSE J, TRIPODI V, LUCANGIOLI S. An overview of capillary electrophoresis in element speciation analysis of the environment[J]. *Current Analytical Chemistry*, 2014, 10(2): 225-230.
- [11] KOMOROWICZ I, HANĆ A, LORENC W, BARAŁKIEWICZ D, FALANDYSZ J, WANG Y. Arsenic speciation in mushrooms using dimensional chromatography coupled to ICP-MS detector[J]. *Chemosphere*, 2019, 233: 223-233.
- [12] SUNGUR A, SOYLAK M, OZCAN H. Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability[J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2014, 26(4): 219-230.
- [13] FATHOLLAHZADEH H, KACZALA F, BHATNAGAR A, HOGLAND W. Speciation of metals in contaminated sediments from Oskarshamn Harbor, Oskarshamn, Sweden[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(4): 2455-2464.
- [14] SINGH J, KALAMDHAD A S. Effect of lime on speciation of heavy metals during composting of water hyacinth[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2016, 10(1): 93-102.
- [15] VOLYNKIN S S, DEMAKOV P A, SHUVAEVA O V, KOVALENKO K A. Metal-organic framework application for mercury speciation using solid phase extraction followed by direct thermal release-electrothermal atomization atomic absorption spectrophotometric detection (ETA AAS)[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1177: 338-345.
- [16] CORREIA F O, ALMEIDA T S, GARCIA R L, QUEIROZ A F S, SMICHOWSKI P, Da ROCHA G O, ARAUJO R G O. Sequential determination and chemical speciation analysis of inorganic As and Sb in airborne particulate matter collected in outdoor and indoor environments using slurry sampling and detection by HG AAS[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(21): 21416-21424.
- [17] PROCH J, NIEDZIELSKI P. Iron species determination by high performance liquid chromatography with plasma based optical emission detectors: HPLC-MIP OES and HPLC-ICP OES[J]. *Talanta*, 2021, 231: 122-130.
- [18] KROUKAMP E M, WONDIMU T, FORBES P B C. Metal and metalloid speciation in plants: overview, instrumentation, approaches and commonly assessed elements[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 77: 87-99.
- [19] ZHANG R, PENG M, ZHENG C, XU K, HOU X. Application of flow injection-green chemical vapor generation-atomic fluorescence spectrometry to ultrasensitive mercury speciation analysis of water and biological samples[J]. *Microchemical Journal*, 2016, 127: 62-67.
- [20] 刘向磊, 孙文军, 任彧仲, 文田耀, 时志路, 任超. 微波消解-混合模式电感耦合等离子体质谱法测定土壤或沉积物中银、锡、硼[J]. *质谱学报*, 2022, 43(4): 522-531. LIU Xianglei, SUN Wenjun, REN Yuzhong, WEN Tianyao, SHI Zhilu, REN Chao. Determination of silver, tin and boron in soil or sediment samples with microwave digestion by mixed mode inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2022, 43(4): 522-531(in Chinese).
- [21] KIŃSKA K, CRUZADO-TAFUR E, PARAILLOUX M, TORRÓ L, LOBINSKI R, SZPUNAR J. Speciation of metals in indigenous plants growing in post-mining areas: dihydroxynicotianamine identified as the most abundant Cu and Zn ligand in *Hypericum laricifolium*[J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 809: 151090.
- [22] SONG L, LI H, LI T, XU J, CHEN H. Sequential speciation analysis of heavy metals in drinking water pipe scales by mass spectrometry[J]. *Chemical Research in*

- Chinese Universities*, 2022, 38(3): 774-781.
- [23] XU J, LI F, XIA F, ZHU T, WU D, CHINGIN K, CHEN H. High throughput online sequential extraction of natural rare earth elements and determination by mass spectrometry[J]. *Science China Chemistry*, 2021, 64(4): 642-649.
- [24] XU J, YU Z, LIU N, LI T, CHINGIN K, WANG S, LI H, SONG L. Online sequential determination of organic/inorganic lead speciation in PM<sub>2.5</sub> using electrochemical mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(10): 4 728-4 734.
- [25] HUANG Q, ZHANG Y, ZHOU W, HUANG X, CHEN Y, TAN X, YU T. Amorphous molybdenum sulfide mediated EDTA with multiple active sites to boost heavy metal ions removal[J]. 2021, 9: 2 797-2 802.
- [26] XU J, LI T, YU Z, SONG L, XU X X, LI H. Rapid analysis of metal ions and organic compounds in strong acidic solutions by nano-ESI mass spectrometry[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(2): 108 578.
- [27] ROUSSIS S G, PROULX R. Probing the molecular weight distributions of non-boiling petroleum fractions by Ag<sup>+</sup> electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2004, 18(15): 1 761-1 775.
- [28] KASHI H, LOEPPMANN S, HERSCHBACH J, SCHINK C, IMHOF W, KOUCHAKSARAEE R M, DIPPOLD M A, SPIELVOGEL S. Size matters: biochemical mineralization and microbial incorporation of dicarboxylic acids in soil[J]. *Biogeochemistry*, 2023, 162(1): 79-95.
- [29] PEREIRA-MORA L, TERRA J A, FERNÁNDEZ-SCAVINO A. Methanogenic community linked to organic acids fermentation from root exudates are affected by rice intensification in rotational soil systems[J]. *Applied Soil Ecology*, 2022, 176: 104 498.
- [30] HE X, HUANG X H H, CHOW K S, WANG Q, ZHANG T, WU D, YU J Z. Abundance and sources of phthalic acids, benzene-tricarboxylic acids, and phenolic acids in PM<sub>2.5</sub> at urban and suburban sites in southern China[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2018, 2(2): 147-158.
- [31] REN G, YAN X, MA Y, QIAO L, CHEN Z, XIN Y, ZHOU M, SHI Y, ZHENG K, ZHU S, HUANG C, LI L. Characteristics and source apportionment of PM<sub>2.5</sub>-bound saccharides and carboxylic acids in Central Shanghai, China[J]. *Atmospheric Research*, 2020, 237: 104 817.
- [32] SINGH J, KALAMDHAD A S. Influences of natural zeolite on speciation of heavy metals during rotary drum composting of green waste[J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2014, 26(2): 65-75.
- [33] XIONG Y, ZHU F, ZHAO L, JIANG H, ZHANG Z. Heavy metal speciation in various types of fly ash from municipal solid waste incinerator[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2014, 16(4): 608-615.

(收稿日期: 2023-09-11; 修回日期: 2023-11-22)