

环境中多环芳烃的分析*

费佳佳¹ 万云洋¹ 杜卫东² 王新伟¹ 张枝焕¹ 钟宁宁¹ 王铁冠¹

(1. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 油气资源探测国家重点实验室, 油气污染防治北京市重点实验室;

2. 中国石油安全环保技术研究院)

摘 要 文章对环境中的多环芳烃,尤其是大气、土壤、水体中的多环芳烃研究进展进行综述,包括了室内室外多环芳烃的浓度,以及几十年来的变迁,简述了多环芳烃的检测标准及其适用性、多环芳烃的分离与富集、迁移和转化方式,并对环境样品中多环芳烃的富集做了描述。

关键词 环境; 多环芳烃; 致癌; 富集; 迁移

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2017.03.002

文章编号: 1005-3158(2017)03-0005-04

0 引 言

在众多环境要素中,气、水、土是最直接与人类和生物息息相关的,在这些环境要素中有多种致癌多环芳烃,其中苯并[a]芘由于它的极强致癌性和分布性占有重要地位,已作为研究癌的标准致癌剂和环境污染防治监测常规项目之一。基于历史的研究惯性和相对重要性,本文主要以苯并[a]芘为例说明环境中的致癌性多环芳烃,对其来源、分离富集和迁移转化等作一总结。

1 多环芳烃的主要来源

1.1 大气

大气污染源主要是工农业源的锅炉(包括采暖锅炉、生活炉灶和科研用炉)烟尘,石化、焦化和冶炼业的废气。近来机动车和航空业尾气排在很多地方尤其是大城市已经成为空气中多环芳烃的主要来源。从目前的研究检测来看,多环芳烃城市普遍高于农村,工业区高于非工业区。挪威奥斯陆和卑尔根两个煤气厂和一个电厂的空气中检测到11种高浓度的多环芳烃,苯并[a]芘浓度分别为730,200,18 $\mu\text{g}/100\text{m}^3$,煤气厂污染比电厂高;而普通城镇英格兰的利物浦、威尔士的雷克瑟姆(Wrexham)和兰盖夫尼(Llangefni)空气则仅检测到4~5种低浓度的多环芳烃,其中苯并[a]芘分别为6.8,2.0,0.4 $\mu\text{g}/100\text{m}^3$,大城市显著高于海岛小镇^[1]。煤气厂的甑室(煤炉车间)内,空气中苯并[a]芘的平均浓度为3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,最

高浓度可达2 330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[2]。污染大气的多环芳烃成百上千种,其中具有致癌作用的约十余种,如苯并蒽、二苯并蒽、蒽、苯并菲、苯并芘、二苯并芘、苯并芘等。不过大气中多环芳烃受气候地形等影响波动较大,以空气中苯并[a]芘的量为例,约0.01~100 $\mu\text{g}/100\text{m}^3$ 。如以成人24 h平均呼吸空气量22 m^3 计算,人均可吸入苯并[a]芘约0.72~7 200 $\mu\text{g}/\text{a}$ 。四环以下多环芳烃主要在气相和飘尘(粒径小于等于10 μm 的可吸入颗粒物,相当于 PM_{10} ,我国GB 11667—89《居住区大气中可吸入颗粒物卫生标准》居住区大气的限值0.15 $\text{mg}/\text{m}^3/\text{d}$)中,五环及以上多环芳烃主要在降尘(粒径大于10 μm)中^[3]。北京、贵阳和广州20世纪80—90年代大气飘尘中多环芳烃含量为0.03~0.49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[4]。2006—2007年,北京城区大气颗粒物中的多环芳烃达到0.126~1.077 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (内测数据),同文献报道类似^[5-6]。说明近30年来,多环芳烃在大气中的浓度最高可能上升了几倍到几十倍。

各种燃料燃烧时都放出一定量苯并[a]芘,如煤为67~136 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、原油为40~68 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、汽油为12~50.4 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。如美国固定源每年排放的苯并[a]芘约1 300 t ^[7]。沥青和煤焦油密封剂在道路、停车场和房屋等已经大量使用,但是,由此产生的多环芳烃对空气、水和土壤均带来很大污染^[8]。因此,能源燃料及其废物的使用,均会排放苯并[a]芘。

据估计,目前由各种来源排放到大气中的多环芳

* 基金项目: 国家科技重大专项(2016ZX05040002),北京市青年英才计划(YETP0670),中国石油大学(北京)优秀青年教师基金(KYJJ2012-01-10),中国石油大学(北京)重点教改项目(2013-2-8),石油工业出版社创新基金(2010-272),中国石油集团基金(07-06B-01-01)。

费佳佳,中国石油大学(北京)地球科学学院地质学在读博士,研究方向:环境地质地球化学。通信地址:北京昌平府学路18号中国石油大学,102249

烃可能高达 30~40 万 t/a,其中苯并[a]芘占 1.5%~2%左右,约 6 000 t/a。

我国曾对空气苯并[a]芘污染有较为严格的三级控制标准。环境空气质量标准(GB 3095—1996,已作废)规定苯并[a]芘日均浓度为 $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$,然而北京市大气中苯并[a]芘在采暖期高达 $0.268 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[6],普遍超标几倍以上,北京市清洁区大气中苯并[a]芘浓度近年来也一直呈上升趋势^[9]。GB 18054—2000《居住区大气中苯并(a)芘卫生标准》为 $\leq 0.005 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (日均),WS/T 182—1999《室内空气中苯并(a)芘卫生标准》为 $\leq 0.001 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (日均)。但是我国很多地区的室内环境至少苯并[a]芘指标超标严重,从几倍到几百倍不等。另外,GB/T 18883—2002《室内空气质量标准》规定苯、甲苯、二甲苯 1 h 浓度分别为 $\leq 0.11, 0.20, 0.20 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。同时,涉及到苯、甲苯、二甲苯等多环芳烃的标准还有 GB/T 27946—2011《热处理工作场所空气中有毒物质的限值》、北京市地方标准 DB 11/501—2007《大气污染物综合排放标准》。但随着空气污染日益严重,GB 3095—2012《环境空气质量标准》已经规定苯并[a]芘的日均浓度为 $0.0025 \mu\text{g}/\text{m}^3$,已经严于 GB 18054—2000《居住区大气中苯并(a)芘卫生标准》 $\leq 0.005 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (日均)的规定。

1.2 土壤

由于沉积物中有机质含量高,空气和水体中多环芳烃均会通过干湿沉降和吸附等作用,向土壤汇集,据估计土壤中多环芳烃含量可占地区总量的 80%~99%。沉积物和矿渣等土壤中多环芳烃种类很多,含量较高。其浓度与污染源、污染源距离等相关^[10-11]。仅以苯并[a]芘为例,各种不同土壤中的含量如表 1 所示,可见工业化区域和机动车污染^[12]对土壤苯并[a]芘和多环芳烃污染带来严重问题。

土壤中苯并[a]芘有相当的稳定性。实验证明,经 4 个月后土壤中剩余的苯并[a]芘为初加入量的 25%~50%,完全降解需要 14~16 个月。而如果苯并[a]芘迁移到沉积物中,可存在 5~10 a 之久。2000 年后我国科学家的一系列检测分析表明,我国各大城市土壤受多环芳烃污染严重,北京、济南等大城市市区土壤中 16 种美国环境保护署(USEPA)优控多环芳烃浓度有的已经高达 $30 \text{ mg}/\text{kg}$ 左右^[13],与我国南海底泥沉积物中的平均多环芳烃 $145 \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[14]相比高出两百多倍,比长江口、珠江口等沉积物^[15]高几倍到十多倍。

表 1 土壤和沉积物中苯并[a]芘含量 $\mu\text{g}/\text{kg}$

测样类型	苯并[a]芘
砂子(波罗的海)	0.8~10
森林土壤(波罗的海)	35
河岸砂土	40
花园土壤	100~800
新建筑区	100
老建筑区	250~350
腐殖质	800
公共汽车站附近	1 500
高速公路边	3 000
火车站附近	3 000
褐煤区树林土壤	17 000
焦油厂内土壤	60 000
炼油厂附近土壤	220 000

1.3 水体

世界卫生组织(WHO)认为^[16],未受污染的地下水中多环芳烃浓度一般在 $0\sim 5 \text{ ng}/\text{L}$,受污染的地下水则可能超过 $10 \mu\text{g}/\text{L}$ 。地表水中已检出的多环芳烃有几十种之多,其中苯并[a]芘含量波动较大,约占总致癌性多环芳烃的 1%~20%。WHO 对于饮用水中苯并[a]芘的指导性标准是 $0.7 \mu\text{g}/\text{L}$,欧盟则更为严格的规定其为 $0.01 \mu\text{g}/\text{L}$,而一般检出的饮水中典型多环芳烃浓度约 $1 \text{ ng}/\text{L}\sim 11 \mu\text{g}/\text{L}$ 。美国环保署(USEPA)^[17]规定饮用水中多环芳烃的最大污染物限值为 $0.2 \mu\text{g}/\text{L}$ (我国 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》为 $2.0 \mu\text{g}/\text{L}$),欧盟饮用水水质指令 98/83/EC 则更加具体的规定四个多环芳烃(苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[ghi]芘和茚并[1,2,3-cd]芘)总和不得超过 $0.1 \mu\text{g}/\text{L}$ (同时规定苯并[a]芘为 $0.01 \mu\text{g}/\text{L}$)。而家庭污水中苯并[a]芘可达 $1\sim 1 840 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。工业废水中苯并[a]芘的含量较高,炼焦厂未经处理废水中苯并[a]芘含量可超 $1 000 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

2 环境样品多环芳烃检测标准

我国现行的各种环境样品中多环芳烃的检测标准对水和空气中的苯系物、芳香烃、多环芳烃和卤代芳香烃类化合物,有了明确检测标准。其中水包括水质(GB 11890—89、HJ 478—2009 和 SL 465—2009)、水源水(GB 11937—89)、城市供水(CJ/T 147—2001)和海水(GB/T 26411—2010)中的苯系物和/或

多环芳烃,空气包括环境空气(HJ 583—2010和HJ 584—2010)和工作场所空气(GBZ/T 160.42—2007、GBZ/T 160.44—2004和GBZ/T 160.47—2004)。

另外,对于高毒性的苯并[a]芘,有更为明确的检测标准。对水质(GB 11895—89)、空气飘尘(GB 8971—88)、环境空气(GB/T 15439—1995)中苯并[a]芘的检测方法都作了较细致规定。

但从现行的检测标准来看,很多仍然是各个部门自己在推广,并没有上升或者整合成全国都遵守的标准。部分标准还有进一步细化、整合和提高的空间。

3 多环芳烃的分离与富集

环境中的多环芳烃含量均非常低,如洁净大气中的多环芳烃浓度为1~5 ng;污染大气中的多环芳烃浓度为几十纳克(ng/m^3);天然水体中的多环芳烃浓度为1~10 ng/L ;一般污染水体中的多环芳烃浓度为微克级;土壤/沉积物中多环芳烃浓度分别为0.07~11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (日本人烟稀少处)、666~1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (香港米埔湿地生态系统底泥)及213~550 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (长江南京段沉积物)。

因此,如何从环境样品中将其分离出来,并为进一步的分析而富集,是整个分析中最重要的一步,直接影响最后分析结果的准确性。目前的分离方法一般都用化学和物理方法结合,用萃取剂(在分液漏斗或索氏抽提器中)萃取浓缩后进一步柱层析分离,然后用气相色谱/质谱、高效液相色谱、荧光光谱等方法分析鉴定。

溶剂的选取须考虑以下三方面的内容:①互溶性;②极性;③分配系数: $K=CA/CB$ 。选取溶剂的互溶性,溶剂的极性等对多环芳烃的分离纯化有着非常重要的影响。生物质的成分大致有水、脂肪类化合物、芳烃、有机酸等,其中多环芳烃是非极性物质,可以用多种有机溶剂如丙酮、苯、环己烷、氯仿、醇类、石油醚、二氯甲烷和四氢呋喃等提取。

固体物质前处理技术目前常用的有:索氏抽提,19世纪,由索格利特(Soxhlet)发明,到目前为止仍广泛应用(包括其改进型);20世纪初,俄国植物学家发明和发展薄层色谱(TLC);20世纪50—80年代发展了超临界流体萃取法(SFE),该技术二氧化碳作为主要临界流体,绿色环保,无后续处理,在工业中已有较广的应用,但此技术成本较为昂贵;20世纪70年代发展了固相萃取(SPE),并在20世纪90年代起发展固相微萃取(SPME)。1996年起发展的压力液体萃取(PLE)目前已经在各种环境样品的固液分离中有

了广泛的应用。尚无一种方法是万能的,索氏抽提应用的时间最长,超临界流体萃取(SFE)费用最高、要求苛刻。PLE作为索氏和SFE的改进型,费用和便捷性明显。有人借鉴逆流色谱方法,提出了旋转卷曲柱分离多环芳烃的新方法^[18]。不同萃取技术一般参数比较见表2^[19]。

表2 不同萃取技术一般参数比较

一般参数	索氏抽提	超声	皂化	摇瓶	超临界流体萃取	压力液体萃取
萃取时间/h	18	0.5	2	0.5	1.2	0.25
消耗溶剂/mL	160	100	100	50	9.3	30
是否需再浓缩	是	是	是	是	否	是
是否需清污	是	是	是	是	否	是
摸索方法时间	少	少	少	少	高	中
花费	中	低	中	低	高	高
污染风险	有	有	有	有	无	有

4 芳烃的迁移和转化方式

4.1 吸附

关于芳烃的迁移转化已经有一些专著和论文发表。其中单环芳烃易被沉积物中有机组分强烈吸附,其正辛醇-水分配很大,因此水相中浓度较低;多环芳烃易被水中悬浮物和/或沉积物吸附,一般而言,多环芳烃的浓度呈现沉积物>水生生物>水。很多芳烃的水溶解度已经得到测定。如果未知水溶解度,则可根据有关经验公式估算芳烃的水溶解度^[20-21]。

4.2 挥发

单环芳烃一般微溶于水,在水中滞留时间短,易挥发而进入大气。多环芳烃中含两个苯环的易挥发,如萘,四个以上苯环的水溶性很小且难挥发。多环芳烃由于其稳定的环共轭结构,不易化学分解和光化学分解。

4.3 生物降解

多环芳烃的生物降解一直是研究热点,目前一般认为正构烷烃($C_6 \sim C_{30}$)是最容易降解的,烷基苯因为烷基容易被生物利用而降解速度较快,异构烷烃具有一定的生物毒性,环烷烃和稠环烷烃最难生物降解,但也有例外^[22-24]。

5 结束语

综上所述,环境中的多环芳烃非常复杂,水、土、

气等介质,包括室内外大气中多环芳烃在几十年来经历了较大的变化,尽管国内外学者已经对其进行了较为广泛的分离、检测和降解研究,但是作为一类隐性的有机污染,应进一步促进对其进行环境分析、构效研究、生态研究和有关标准制定等。

参 考 文 献

- [1] KREYBERG L. 3:4-Benzopyrene in industrial air pollution: some reflexions[J]. *British journal of cancer*, 1959, 13(4):618-622.
- [2] LAWTHOR P J, COMMINS B T, WALLER R. A study of the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in gas works retort houses[J]. *British journal of industrial medicine*, 1965, 22(1):13.
- [3] 赵振华, 全文熠, 田德海. 北京市空气中气相与颗粒物上多环芳烃的分析[J]. *环境科学学报*, 1991, 11(2):216-222.
- [4] 傅家谟, 盛国英. 环境有机地球化学初探[J]. *地学前缘*, 1996, 3(1-2):127-132.
- [5] 王英锋, 张姗姗, 李杏茹, 等. 北京大气颗粒物中多环芳烃浓度季节变化及来源分析[J]. *环境化学*, 2010(3):369-375.
- [6] 张迪瀚, 马永亮, 贺克斌, 等. 北京市大气颗粒物中多环芳烃(PAHs)污染特征[J]. *环境科学*, 2006, 27(7):1269-1275.
- [7] PERERA F. Carcinogenicity of airborne fine particulate benzo(a) pyrene: an appraisal of the evidence and the need for control[J]. *Environmental health perspectives*, 1981, 42(42):163-185.
- [8] PAVLOWSKY R T. Baseline study of PAH sources and concentrations in pond and stream sediments, Springfield, Missouri [EB/OL]. [2012-10-30]. <http://www.oewri.missouristate.edu/assets/OEWRI/PAH.pdf> □
- [9] 李令军, 王英, 李金香. 北京清洁区大气颗粒物污染特征及长期变化趋势[J]. *环境科学*, 2011(2):319-323.
- [10] SHABAD L M. On the distribution and fate of the carcinogenic hydrocarbon benzo[a] pyrene in soil[J]. *Food and cosmetics toxicology*, 1968, 6(5):568-569.
- [11] WANG X T, MIAO Y, ZHANG Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: occurrence, source apportionment and potential human health risk[J]. *Science of the total environment*, 2013, 447(1):80-89.
- [12] 沈亚婷, 王开颜, 张树才, 等. 北京地区表土中多环芳烃的源解析[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2):549-554.
- [13] TANG L, TANG X Y, ZHU Y G, et al. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in urban soils in Beijing, China[J]. *Environment international*, 2005, 31(6):822-828.
- [14] YANG G P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea[J]. *Environmental pollution*, 2000, 108(2):163-171.
- [15] 麦碧娴, 林峥, 张干, 等. 珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究——多环芳烃和有机氯农药的分布及特征[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(2):192-197.
- [16] WHO. Guidelines for drinking-water quality [DB/OL]. [2011-11-23]. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/index.html.
- [17] USEPA. 2012 Edition of the drinking water standards and health advisories [EB/OL]. (2012-04-02) [2012-12-12]. <http://water.epa.gov/drink/standards/hascience.cfm#dw-standards>.
- [18] BERSET J D, EJEM M, HOLZER R, et al. Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples[J]. *Analytica chimica acta*, 1999, 383(3):263-275.
- [19] FEDOTOV P S, BAUER C, POPP P, et al. Dynamic extraction in rotating coiled columns, a new approach to direct recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils[J]. *Journal of chromatography A*, 2004, 1023(2):305-309.
- [20] LYMAN W J, REEHL W F, ROSENBLATT D H. Handbook of chemical property estimation methods [M]. McGraw-Hill, 1990:14.
- [21] 王连生. 有机污染化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004:1-39.
- [22] DU W, WAN Y, et al. Status quo of soil petroleum contaminated and evolution of bioremediation[J]. *Petroleum science*, 2011, 8(4):502-514.
- [23] 万云洋, 董海良. 环境地质微生物学实验指导 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2014:184-185.
- [24] 万云洋, 杜卫东. 土壤和沉积物石油类污染防治方法与技术 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2017:105-128.

(收稿日期 2016-01-04)

(编辑 王蕊)