

环境中苯并(a) 芘监测技术及建议

陶大钧¹, 奚稼轩², 周圣东²

(1. 无锡市环境科学研究所, 江苏 无锡 214023;

2. 无锡市自来水公司, 江苏 无锡 214000)

摘要: 环境中 BaP 是引起人们各类癌症的主要诱发物。叙述了环境中 BaP 的来源及其浓度状况, 列举了国家制定的各项标准中的 BaP 含量的浓度限值, 论述了环境水中和空气中 BaP 的样品采集、保存、前处理、分析测定及定量监测中应注意的几个问题, 提出了监测 BaP 的 4 点建议。

关键词: BaP; 监测技术; 建议

中图分类号: X 830 文献标识码: B 文章编号: 1006- 2009(2001) 03- 0018- 03

Monitoring Technique and Suggestion on Monitoring BaP in Environment

TAO Da-jun¹, XI Jia-xuan², ZHOU Sheng-dong²

(1. Wuxi Environmental Science Institute, Wuxi, Jiangsu 214023, China;

2. Wuxi Tap Water Company, Wuxi, Jiangsu 214000, China)

Abstract: Environmental BaP was one of the main cancer inducer. The sources and their concentration of environmental BaP were introduced, the limit value of BaP in each state standards was listed. The issues in sampling, maintenance, pre-treatment, determination and monitoring was discussed, suggestion on monitoring BaP was given out.

Key words: BaP; Monitoring technique; Suggestion

石油和煤在 800 °C~ 1 200 °C 燃烧而供氧不足时产生大量苯并(a) 芘(BaP)。焦炭生产、碳素制造、焦油和沥青工业皆能排放较多的 BaP^[1]。实验证明, 从两个碳原子的化合物开始, 经过加成、裂化等化学反应, 在 700 °C 下裂化生成 BaP, 而正丁基苯生成 BaP 的量最多。

不同烟气中 BaP 浓度见表 1。

表 1^[2] 不同烟气中的 BaP 浓度

烟气名	BaP 含量	单位
焚烧炉烟气	4 900	μg/m ³
煤烟	67~ 136	μg/m ³
木柴烟	62~ 125	μg/m ³
原油烟	40~ 68	μg/m ³
汽油烟	12~ 50. 4	μg/m ³
香烟烟气	0. 32	μg/包
燃烧沥青烟气	1 108	μg/m ³
烧煤的烟囱烟气	6 829	μg/m ³
汽车尾气	2. 5~ 12	μg/m ³

BaP 是引起 DNA 的遗传信息发生改变而引发皮肤癌、肺癌、胃癌、食管癌的主要诱变物。

国家有关标准中皆有 BaP 控制值, 见表 2。

表 2 国家制订的各项标准

标准名称	BaP 浓度限值
GB 16297- 1996 大气污染物综合排放标准	0. 3 μg/m ³
GB 8978- 1996 污水综合排放标准	0. 03 μg/L
GB 3095- 1996 环境空气质量标准	0. 01 μg/m ³
GHZB 1- 1999 地表水环境质量标准	2. 8 ng/L
CJ 3020- 93 生活饮用水水源水质标准	0. 01 μg/L
GB 5749- 85 生活饮用水卫生标准	0. 01 μg/L

据杨国栋等^[3]的调查, 某焦炭生产地区空气中 BaP 的含量见表 3。

可见, 焦炭生产地区环境空气中的 BaP 量严重超标。作者对该焦化厂附近地表水体亦作了调查, 无锡市化肥桥河段水域中 BaP 含量已达 0. 036 μg/L ~ 0. 045 μg/L, 严重超出地表水的浓度要求。

收稿日期: 2000- 09- 20; 修订日期: 2001- 01- 25

第一作者简介: 陶大钧(1931-), 男, 江苏无锡人, 高级工程师, 已发表论文 30 余篇。

表 3 焦炭生产地区空气 BaP 含量 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

采样地区	BaP 监测值					标准值
介休	0.033	0.047	0.024	0.011	0.032	0.01
霍州	0.050	0.051	0.041	0.062	0.063	
清除	0.049	0.121	0.060	0.041		

三级环境监测站大部分已配备有高压液相色谱仪,开展 BaP 的监测工作已具备条件,有的站已经开展此项工作,为此,共同提高监测技术是必要的。

1 水体中 BaP 监测

1.1 样品采集和保存

《水和废水监测分析方法》要求水样采集于洗净的具塞棕色玻璃瓶内,并且水样应充满瓶子,不留空间,防止污染和光解,尽快分析以防止 BaP 吸附在瓶壁上或因降解而损失;同时 BaP 是油溶性物质,在水中溶解度极微,在水体中一般吸附于颗粒物上,与水中的油类共同被吸附,因此,采样和保存技术可按下述方法进行:

(1) 用采样瓶直接由采样点采集有代表性的水样,加盖密封后洗净瓶外的水和悬浮物,保证不在样品转移过程中损失。

(2) 采样瓶必须用有机溶剂二氯甲烷或环己烷预先洗涤,保证原采样瓶的洁净,把吸附在壁上的污染物多环芳烃洗尽,不交叉干扰。

(3) 水样应该当天进行前处理,将多环芳烃转移入有机相,因 BaP 在有机相中比较稳定,在水体中容易氧化光解。

1.2 样品前处理

水样前处理技术可根据样品性质采用不同的方法。对于工业废水和地面水,因含有大量的悬浮物,水体成分复杂,可选用有机溶剂萃取技术;对于饮用水和地下水,水体中悬浮物质极少,可用 C_{18} 富集柱富集技术。这些前处理技术皆是较好的。

1.2.1 溶剂萃取技术

按 GB 13198-91,取 15 mL~500 mL 水样(视 BaP 含量而定),用 30 mL 环己烷分二次萃取,脱水后的环己烷通过氟罗里硅层析,然后用环己烷洗涤,层析柱用二氯甲烷/丙酮混合液(8:1~4:1)浸泡、洗脱,在 K-D 浓缩器浓缩至 0.5 mL 后测定。

1.2.2 C_{18} 富集技术

该技术应用于悬浮物少的地下水、饮用水、清洁的海水等。使用恒流泵将 1 L~2 L 水样通过已净化好的 C_{18} 柱(Water's 公司 Sep-pak@ Phis C_{18}

柱),流速 5 mL/min~8 mL/min,吹干 C_{18} 柱中水分后,用 6 mL 四氢呋喃作 2 次洗脱,洗脱液在吹脱管中吹脱浓缩至 0.5 mL 后测定。

在样品前处理技术中应注意的事项有:

(1) 采样容器对水样中 BaP 的吸附。不宜采用塑料容器,塑料容器除吸附水样中的多环芳烃外,还会带入塑料成型剂、填料等有机物质,造成错误的分析结果。用棕色玻璃瓶保存样品时,瓶壁能吸附水样中多环芳烃,若水样中含多环芳烃 1 $\mu\text{g}/\text{L}$,则 4 h 后有 80% 的多环芳烃被吸附,40 h 后可高达 95%^[4]。

为此,在样品的前处理中必须用有机溶剂洗脱玻璃瓶壁吸附的 BaP,否则,使监测结果出现不可估算的误差。

(2) 水样中悬浮物对 BaP 的吸附。在存有悬浮物的水样中,BaP 大部分吸附在悬浮物上,故采样时必须对悬浮物均匀采集,前处理时必须保留悬浮物,将其吸附的 BaP 用有机溶剂洗脱,才能准确监测水样中的 BaP。

地表水中的 BaP 大部分吸附在悬浮物上,当地表水样中加入凝聚剂铝盐后,水样中已经检测不出 BaP,全部进入凝聚沉淀中。

1.3 样品中 BaP 的测定

1.3.1 测定仪器和测定条件

高压液相色谱仪:Water's Alliance 系统(包括 2690 分离单元);

检测器:Water's 474 荧光分光光度计;

色谱柱:Supecosil LG-PAHS(4.6×150 mm);

流动相:乙腈,流速 1.5 mL/min;

柱温:20℃;

进样量:10 μL 。

1.3.2 测定中注意的事项及测定结果

M32 工作站控制采集,处理报告,每次测定过程中带上一个标准样,首尾和中间各进一标准样,以控制出峰时间的变化,随时进行定性校正或样品中加标识别,以免误判。

BaP 的定量工作应注意下列几个方面:

(1) 确定测定的线性范围,所需分析样品浓度必须在其线性范围之内,否则,应将样品溶液进一步浓缩或稀释。

(2) 每天实际分析时,可选用外标法和内标法,常用的归一化方法,液相色谱法中不宜采用。

(3) 样品中若存在共富集的可产生荧光信号或

熄灭荧光信号的物质有干扰,可用氟罗里硅土预分离除去干扰^[5],降低样品色谱图的荧光背景。

(4) 多环芳烃在水中占总有机污染物的0.001%,在分离富集时尽量考虑干扰组分的分离。

(5) 为了保护色谱柱,宜少进样品,当浓缩溶液呈深色时,宜稀释至淡黄色进样,保持进样溶液中BaP浓度和干扰物质量。

(6) 由于环境样品比较复杂,色谱峰常有重叠和拖尾现象,所测定组分的保留时间会有较大的变化,可通过加入内标的方法克服。

某焦化厂附近地表水样1中悬浮物含BaP的色谱图见图1,玻璃瓶吸附的BaP的色谱图见图2,水体中剩余的BaP的色谱图见图3。

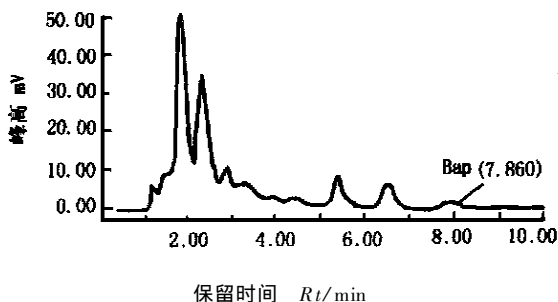


图1 地表水1 悬浮物吸附的多环芳烃和 BaP

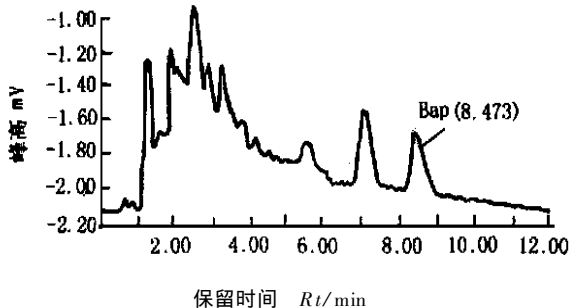


图2 地表水1 玻璃瓶吸附的多环芳烃和 BaP

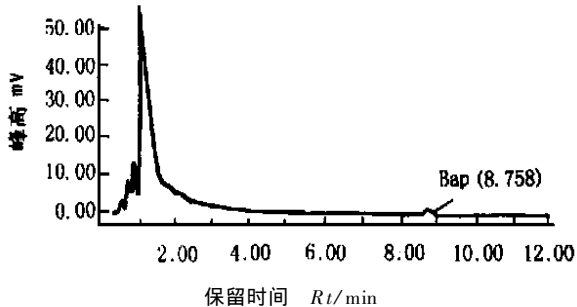


图3 地表水1 过滤后水样中的多环芳烃和 BaP

2 气体中 BaP 的监测

2.1 样品采集

2.1.1 空气中样品的采集

用中流量采样器,超细玻璃纤维滤膜,以

0.1 m³/min 采样 40 m³,空气中粒径在 100 μm 以下的悬浮颗粒物被阻留在滤膜上,样品滤膜存于黑纸代,保存于低温冰箱中。

2.1.2 沥青烟样品的采集

用两个各装 75 mL 环己烷的大型冲击式吸收瓶串联,根据沥青烟浓度的高低,以 1 L/min 的速度采气样 100 L~ 500 L。

2.2 样品的提取和浓缩

2.2.1 将颗粒物样品滤膜折叠后^[6],小心放入索氏提取器的渗滤管中,加入 40 mL 环己烷,置于温度为 98 ± 1 °C 水浴锅中连续回流 8 h,一般至提取液呈淡黄色为宜,若提取液为深黄色,应用环己烷定量稀释定容。

2.2.2 将采集到的沥青烟样品中的环己烷吸附液合并,浓缩至呈淡黄色,定容后测定。

2.3 样品中 BaP 的测定

按照水样中 BaP 的测定技术。沥青烟中 BaP 含量达 0.053%,焦化厂的下风向 2 km 处空气中 BaP 含量超出 0.01 μg/m³ 质量标准,并导致周围土壤中 BaP 浓度超标。

3 建议

(1) 对有 BaP 排放的工厂、车间,应对废气、废水进行例行监测,并作为总量控制考核指标,达标排放。

(2) 对人口稠密的道路,应监测空气中 BaP,对超标的区域提出控制对策,确保人民身体健康。

(3) 应例行监测饮用水水源,确保水源水不受污染,若已受污染,应提出改善水源水质量的意见。

(4) 在有 BaP 废气排放工厂的周围严格控制种植农作物,宜种植防护林。

[参考文献]

- [1] 钱栋林. 乡村环保员手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987. 150.
- [2] 朱雨辰. 浅谈苯并(a) 芘[J]. 江苏环境科技, 1999, 12(4): 43.
- [3] 杨国栋, 孟庆珍. 焦炭生产对空气及土壤的污染调查[J]. 环境和健康杂志, 2000, 17(1): 31.
- [4] 魏复盛. 水和废水监测分析方法指南(下册)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 379.
- [5] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第3版. 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 379.
- [6] 国家环保局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 161.

本栏目责任编辑 聂明浩