

# 环境中多环芳烃(PAHs)的来源与监测分析方法

赵文昌, 程金平, 谢海赟, 马英歌, 王文华

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

**摘要:** 多环芳烃(PAHs)是一类已被证实具有“三致”作用的碳氢化合物,它广泛存在于大气、水、植物和土壤中。介绍了多环芳烃的特性和来源,研究了它的迁移转化,着重阐述了它的监测分析方法的研究进展。

**关键词:** 多环芳烃; 来源; 监测分析

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-6504(2006)03-00105-03

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons,简称PAHs)指两个以上苯环连在一起的化合物,如萘、蒽等。多环芳烃是最早发现且数量最多的致癌物,目前已经发现的致癌性多环芳烃及其衍生物已超过400种,每年排放到大气中的多环芳烃约几十万吨。

多环芳烃是一大类广泛存在于环境中的有机污染物,也是最早被发现和研究的化学致癌物<sup>[1]</sup>。由于其毒性、生物蓄积性和半挥发性并能在环境中持久存在,而被列入典型持久性有机污染物(POPs),受到国际上科学界的广泛关注。1976年美国环保局提出的129种“优先污染物”中,多环芳烃类化合物有16种;1990年我国提出的水中优先控制的68种污染物中,多环芳烃类化合物有7种。

## 1 PAHs的特性和来源

### 1.1 PAHs的特性

#### 1.1.1 持久性

PAHs通过各种环境介质(大气、水、生物体等)能够长距离迁移并长期存在于环境中,进而对人类健康和环境带来严重的危害。由于PAHs的水溶性极小,它们在土壤中的降解和生物可利用性受到严重限制,由于其具有较高的辛醇-水分配系数,易于分配到环境中疏水性有机物中,因此在生物体脂类中易于富集浓缩,有较高的生物富集因子(BCF)。

#### 1.1.2 “三致”作用

多环芳烃类化合物具有强烈的致突变作用(mutagenesis)、致癌作用(carcinogenesis)和致畸作用(teratogenesis),简称“三致”作用。多环芳烃对动植物的生长都有明显的影响。多环芳烃落在植物叶片上,使其变色、萎缩、卷曲,直至脱落,影响植物的正常生长和结果。多环芳烃对动物的影响也较严重,多环芳烃对

小白鼠有全身反应。当多环芳烃质量浓度为0.01mg/L时,小白鼠条件反射活动有显著变化。

#### 1.1.3 生物蓄积性

多环芳烃进入环境后以通过环境蓄积、生物蓄积、生物转化或化学反应等方式损害健康和环境,多环芳烃并不是直接致癌物,它在体内经过酶的作用后生成终致癌物。经致癌物与DNA或RNA等结合后产生不可修复的损害而导致癌症。

## 1.2 PAHs的来源

PAHs的来源既有天然源,也有人为源。

(1) 天然源: 陆地和水生植物、微生物的生物合成,森林、草原的天然火灾以及火山活动所形成的PAHs构成了PAHs的天然本底值。由于细菌活动和植物腐烂所形成的土壤PAHs本底值为100~1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。地下水中PAHs的本底值为0.001~0.01 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。淡水湖泊中的本底值为0.01~0.25 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

(2) 人为源: 多环芳烃的污染源很多,它主要是由各种矿物燃料(如煤、石油、天然气等)、木材、纸以及其他含碳氢化合物的不完全燃烧或在还原气氛下热解形成的。

## 2 PAHs在全球的分布及迁移转化

### 2.1 PAHs的分布

多环芳烃能以气态或者颗粒态存在于大气、水、植物、土壤中。尽管在任一介质中,多环芳烃都会发生光解、生物降解等反应,但由于其持久性的特性,能长时间地停留在环境中并且在不同介质间相互迁移转化。

### 2.2 PAHs在全球的迁移转化

环境中形成的(包括火山爆发等天然源和矿物燃料燃烧等人为源)多环芳烃大多随着烟尘、废气排放到大气环境中,结合到固体悬浮颗粒物上或者以气态的PAHs的形式存在于气溶胶中。大气中的PAHs一部分由于发生光解被降解或者形成另一种形态的PAHs;一部分由大气条件和气象条件的支配沉降到水体和土壤

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 973 项目(2003CB415003); 上海交通大学青年基金

作者简介: 赵文昌(1981-),男,硕士,研究方向为环境化学。(电话) 021-54745262 电子信箱) robsh@sina.com。

中;剩余的PAHs被植物和动物所吸收。见图1。

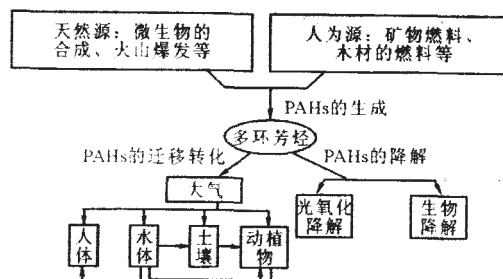


图1 PAHs在环境中的生成和迁移转化

### 3 PAHs的监测与分析进展

PAHs的监测在国外开展比较早,研究范围也较广<sup>[1-3]</sup>。PAHs的监测主要包括以下几个步骤:样品采集,PAHs的提取、净化和浓缩,样品分析。大气样品(包括颗粒物和气溶胶)、水样、土样和植物样品的分析方法不尽相同,对上述样品的分析方法作简要综述。

#### 3.1 大气样品中PAHs的监测与分析<sup>[4]</sup>

##### 3.1.1 大气颗粒物PAHs的监测与分析

应用大流量采样器(流量在1.0m<sup>3</sup>/min)采集大气颗粒物样品。将采集在玻璃纤维滤膜或石英滤膜上的颗粒物用一定量的溶剂(二氯甲烷/丙酮)进行超声萃取<sup>[5]</sup>。用冰块控制超声水浴的温度至40℃以下)或索氏萃取<sup>[6]</sup>,在低温离心(4000转/min离心5min)后取出上层清液,重复上述操作2次,合并萃取液并转移至旋转蒸发仪上,在30℃、13000kPa真空条件下浓缩至3~4mL,经吹氮仪定量至1mL。浓缩液经GC-MS-SIM或HPLC-UV/FLD测定多环芳烃。

##### 3.1.2 大气气溶胶中PAHs的监测与分析

蒸气压高于1.066~1.333kPa(8~10mmHg)的PAHs主要以气态存在,它们不能被捕集在玻璃纤维滤膜或石英滤膜上,而是捕集在滤膜下的吸附剂上。常用的吸附材料有XAD-2树脂<sup>[7]</sup>和聚氨酯泡沫材料(PUF)。将采集有PAHs的XAD-2或者PUF材料用一定量的溶剂进行萃取,以下步骤与颗粒物上PAHs的预处理和分析方式相同。

#### 3.2 水样中PAHs的监测与分析

将水样调至中性后,采用液-液提取、加速溶剂萃取<sup>[8]</sup>、超声提取<sup>[9]</sup>等方法,用一定量的溶剂进行萃取,以下步骤与颗粒物上PAHs的预处理和分析方式相同。

#### 3.3 植物样品中PAHs的监测与分析<sup>[10-11]</sup>

将植物叶片用蒸馏水浸泡洗去叶面尘后,晾干粉碎,用一定量的溶剂进行萃取,加入浓硫酸磺化将共提物除去。磺化过程中,如果出现乳化现象,用硫酸钠溶液破乳。弃去浓硫酸层,用硫酸钠溶液洗涤有机层2次,此时有机层呈淡绿色,溶液稍有混浊。将此溶液旋转蒸发至最后一滴。磺化后样品用柱层析方法净

化。层析柱采用湿法装柱,依次装入二氯甲烷、经用二氯甲烷浸泡的氟罗里硅土和少量无水硫酸钠。缓慢放出溶剂使液面接近无水硫酸钠上层。用淋洗液淋洗至接近无水硫酸钠后,将用旋转蒸发仪蒸至近干的提取液转移至层析柱中,再用淋洗液淋洗。层析分离样品经旋转蒸发后用正己烷定容到1mL。浓缩液经GC-MS-SIM或HPLC-UV/FLD测定多环芳烃。

#### 3.4 土壤样品中PAHs的监测与分析<sup>[12-14]</sup>

采集的土壤样品经自然风干后,用镊子拣掉其中的小石块和杂物,在研钵中研磨,过100目筛,储存在-20℃的冷冻箱中。

取5~10g上述土壤样品于50mL玻璃离心管中,加入一定量的溶剂(二氯甲烷/丙酮)进行超声提取,超声水浴的温度用冰块控制在40℃以下,将离心管置于离心机中,在低温下离心(4000r/min)5min后取出上层清液,重复上述操作2次,合并萃取液并转移至旋转蒸发仪上,在30℃、13000kPa真空条件下浓缩至3~4mL,经吹氮仪定量至1mL。再将定容液经过硅胶柱进行净化。硅胶柱采用湿法装柱,称取130g活化12h后的硅胶10g在二氯甲烷中拌匀后均匀装柱,再用40mL石油醚淋洗后备用。净化浓缩液经GC-MS-SIM或HPLC-UV/FLD测定多环芳烃。

#### [参考文献]

- [1] Ronald Harkov, Arthur Greenberg, Faye Darack, et al. Summertime variations in polycyclic aromatic hydrocarbons at four sites in New Jersey [J]. Environ. Sci. Technol, 1984, 18: 287-291.
- [2] Hideshige Takada, Tomoko Onda, Norio Ogura. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography[J]. Environ. Sci. Technol, 1990, 24: 1179-1186.
- [3] Brown J R, Field R A, Goldstone M E, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in central London air during 1991 and 1992[J]. The Science of Total Environment, 1996, 177: 73-84.
- [4] Xiao Bai Xu, Shao Gang Chu, Ning Song. Application of chromatographic studies of air pollution in China[J]. Journal of Chromatographic A, 1995, 710: 21-37.
- [5] Schnelle-Kreis Jürgen, Gebef ügi Istvan, Welzl Gerhard, et al. Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of the city of Munich [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(1): S71-S81.
- [6] Gour-Cheng Fang, Cheng-Nan Chang, Yuh-Shen Wu, et al. Characterization, identification of ambient air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan[J]. Taichung, Science of the Total Environment, 2004, 327: 135-146.
- [7] Yongjian Liu, Lizhong Zhu, Xueyou Shen, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air of

- Hangzhou, China[J]. Environ. Sci. Technol, 2001,35:840-844.
- [8] K-D Wenzel, B Vrana, A Hubert, et al. Dialysis of Persistent Organic Pollutants and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Semipermeable Membranes. A Procedure Using an Accelerated Solvent Extraction Device [J]. Anal. Chem, 2004, 76(18):5503-5509.
- [9] H-P Nirmaier, E Fischer, A Meyer, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples using high -performance liquid chromatography with amperometric detection [J]. Journal of Chromatography A, 1996 ,730:169-175.
- [10] 王雅琴, 左谦, 焦杏春, 等. 北京大学及周边地区非取暖期植物叶片中的多环芳烃[J]. 环境科学, 2004,(7):23-27.
- [11] Qiuquan Wang, Yuli Zhao, Dong Yan, et al. Historical Records of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by

- Analyzing Dated Corks of the Bark Pocket in a Longpetiole Beech Tree[J]. Environ. Sci. Technol., 2004, 38(18): 4739-4744.
- [12] Verónica Pino, Juan H Ayala, Ana M Afonso, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments by high-performance liquid chromatography after microwave-assisted extraction with micellar media[J]. Journal of Chromatography A, 2000,869: 515-522.
- [13] Song Y F, Jing X, Fleischmann S, et al. Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments[J].Chemosphere, 2002 ,48: 993-1001.
- [14] 马玲玲, 劳文剑, 王学彤, 等. 北京近郊土壤中痕量半挥发性有机污染物的分析方法研究 [J]. 分析化学, 2003,(9): 1025-1029.

(收稿 2005-01-21; 修回 2005-04-11)

(上接第 100 页)

上述两部分水量合计为 4972kg/h, 理论计算结果表明 1 台锅炉水膜除尘器可去除酒精生产废水中 119.3 m<sup>3</sup>/d 的水量, 2 台锅炉水膜除尘器可去除酒精生产废水中 238.6 m<sup>3</sup>/d 的水量。

### 3.4 治理过程中的水量平衡分析

为了确定治理废水过程中的水量平衡, 案例对实际运行过程中水量变化情况进行了实测。实测结果表明, 酒精生产废水的产生量为 375m<sup>3</sup>/d, 其中 56.3m<sup>3</sup>/d 回流继续用于酒精生产, 占 15%; 318.7m<sup>3</sup>/d 通过水膜除尘器、渣水分离器、制肥等系统综合作用带走, 占 85%。所去除的 318.7m<sup>3</sup>/d 的废水包括自然蒸发带走 35m<sup>3</sup>/d, 经浓液池进入喷雾干燥经浓液池进入系统带走 2.5m<sup>3</sup>/d, 水膜除尘器中的烟气和烟尘带走 281.2m<sup>3</sup>/d。理论计算水膜除尘器中的烟气和烟尘带走的水量为 238.6m<sup>3</sup>/d, 与实测结果值基本 281.2m<sup>3</sup>/d 吻合。根据实测结果得到的酒精生产废水治理的水量平衡见图 3。

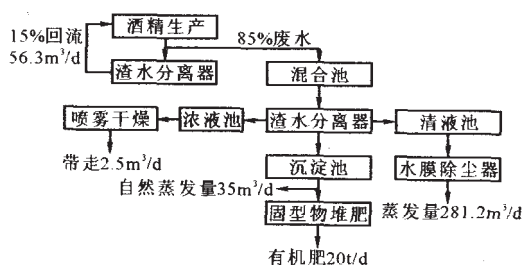


图3 废水治理过程中的水量平衡

## 4 结论

(1)通过利用锅炉水膜除尘器中烟气余热、烟尘的吸附作用, 使高浓度废水得到资源化利用, 废水中的有用成份得到转化利用, 对糖厂发展循环经济生产模式有重要的作用。

(2)实现糖厂高浓度有机废水转化利用的关键是: 通过渣水分离器, 使高浓度有机废水中的固型物与清液分离, 利用水膜除尘器中的烟气热能和烟尘的吸附作用带走清液中的水份, 分离出的固型物作为生产有机肥料的重要原料。

(3)糖厂高浓度有机废水的转化利用可取得一定的经济效益。通过案例核算财务开支情况表明, 每年处理 48750m<sup>3</sup> (375×130=48750) 高浓度有机废水的运行费用为 197528 元, 处理每立方米废水的成本约为 4 元; 通过高浓度有机废水治理每年可生产出 2600t (20×130=2600) 有机肥, 每吨有机肥的售价为 140 元, 每年销售有机肥产生的收入为 364000 元; 案例运行产生的经济效益为 166472 元(364000-197528=166472)。

### [参考文献]

- [1] 金其荣, 金丰秋. 糖蜜酒精废液综合利用与治理方案两则 [J]. 甘蔗糖业, 2001,(5):53-56.
- [2] 张逸庭, 余超江. 蔗糖厂水污染分析、治理技术及应用浅谈 [J]. 云南环境科学, 2000,21:189-190.
- [3] 胡开林, 杨聪, 刘惠芳. 甘蔗糖厂酒精废液治理技术综述 [J]. 给排水, 2003, 29(1):48-51.
- [4] 李复农, 刘晓海, 贺彬, 等. 清洁生产及其在瑞丽糖厂的实践 [J]. 云南环境科学, 2002,21 (1):50-52.
- [5] 黄敏, 梁桂养, 苏志东, 等. 糖蜜酒精废液治理新技术[J]. 广西轻工业, 2000,(1):41-43.
- [6] 罗丽. 糖厂酒精废液用于锅炉烟气治理技术分析[J]. 云南环境科学, 2002, 21(1):53-55.
- [7] 张健. 重有色冶炼设计手册 (烟气卷) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996.
- [8] 刘天齐. 三废处理工程技术手册 (废气卷) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [9] 郑贤植. 蔗汁亚硫酸法澄清工艺[M]. 广州: 广东科技出版社, 1992

(收稿 2005-09-19; 修回 2005-10-22)



on education and publicity about circular economy in China.

Key words: junk car; legal system; recycling network; education and publicity

### Reuse and Treatment of Roof Runoff in Shanghai

LI He<sup>1</sup>, LI Tian<sup>1</sup>, YU Xue-zhen<sup>2</sup>

(1.School of Environment Science and Engineering,  
Tongji University, Shanghai 200092;

2.School of Resource and Environment Science,  
East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract ID: 1003- 6504(2006)03- 0097- 02- EA

Abstract: Based on analysis of roof runoff quality in Shanghai, the treatment efficiency by sedimentation and filtration was investigated. Results indicated that the quality of roof runoff satisfied the reuse criteria for urban non- potable household and landscape uses after the treatment.

Key words: roof runoff; reuse; sedimentation; filtration

### Conversion of High Concentration Organic Wastewater from Sugar Works

LIU Xiao- hai<sup>1</sup>, XU Hai- ping<sup>1</sup>, HE Bin<sup>1</sup>,

YUAN Guo- lin<sup>1</sup>, GAO Yun- tao<sup>2</sup>

(1.Yunnan Environment Science Academy, Kunming 650034;

2.School of Chemistry and Biologic Technology,

Yunnan University of Nationalities, Kunming 650031)

Abstract ID: 1003- 6504(2006)03- 0099- 03- EA

Abstract: It is very difficult to treat wastewater from alcohol production process in a sugar works with COD<sub>Cr</sub> and BOD<sub>5</sub> concentration of 0.10~0.12 million mg/L and 60,000~80,000 mg/L respectively. The conversion and reutilization of organic wastewater in the cycle of water membrane de-duster was calculated theoretically and water balance in real operation was estimated, with a general accordance between the calculated results and monitored data, which can provide technical support for absorption technique of fly ash washing water to treat high concentration organic wastewater.

Key words: high concentration organic wastewater; conversion; calculation; utilization

### Recent Advances in Removing Methyl Tert- butyl Ether from Contaminated Water by Adsorption Technology

LI Hua- wei, XU Zhao- yi, ZHENG Shou- rong,

SHAO Fei, KONG Gang, SHEN Wei

(State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse,  
Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract ID: 1003- 6504(2006)03- 0101- 04- EA

Abstract: The environmental problems caused by methyl tert- butyl ether(MTBE) are reviewed. Technology of MTBE- containing wastewater treatment is summarized with particular emphasis on adsorption including

molecular sieve, activated carbon and adsorption resin.

Key words: methyl tert- butyl ether(MTBE); adsorption; molecular sieve; activated carbon; adsorption resin

### PAHs: Sources, Pathway and Their Monitoring and Analysis

ZHAO Wen- chang, CHENG Jin- ping, XIE Hai- yun,

MA Ying- ge, WANG Wen- hua

(School of Environmental Science and Engineering,  
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract ID: 1003- 6504(2006)03- 0105- 03- EA

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which have been verified as being mutagenic, carcinogenic and teratogenic, are briefly summarized in terms of their behaviors, sources and pathway in environment. Recent advances in the field of monitoring and analysis with respect to PAHs are introduced as well.

Key words: PAHs; sources; monitoring; analytic method

### Extracellular Polymeric Substance (EPS) and Its Influence on Properties of Activated Sludge

NI Bing- jie<sup>1</sup>, XU De- qian<sup>1</sup>, LIU Shao- gen<sup>2</sup>

(1.School of Civil and Architectural Engineering, Hefei University  
of Technology, Hefei 230009;

2. Department of Environmental Engineering,

Anhui Institute of Architectural Engineering, Hefei 230022)

Abstract ID: 1003- 6504(2006)03- 0108- 03- EA

Abstract: Based on review of literatures, this paper summarizes the effects of EPS on activated sludge properties such as flocculation, settleability, dewaterability as well as adsorption of heavy metals. Biodegradability of EPS is also discussed.

Key words: extracellular polymeric substance(EPS); flocculation; settleability; dewaterability; biodegradability

### Progress in Application of Zeolite to Wastewater Treatment

CHENG Guan- wen<sup>1</sup>, WU Zhi- cao<sup>2</sup>, ZHANG Fei- juan<sup>2</sup>,

XU Yue- jiang<sup>3</sup>, CHEN Jian- guo<sup>3</sup>

(1. Department of Resource and Environmental Engineering, Guilin  
Institute of Technology, Guilin 541004;

2. State Key Lab of Pollution Control and Resources Reuse,  
Tongji University, Shanghai 200092;

3. Shanghai Water Environment Construction Co. Ltd, Shanghai 200000)

Abstract ID: 1003- 6504(2006)03- 0111- 04- EA

Abstract: Zeolite, with its outstanding physico- chemical characteristics of adsorption and ion exchange, has widely been in pollution control. This paper reviews the recent advances of its use in water pollution abatement.

Key words: zeolite; water pollution control; adsorption; ion exchange