

研究简报

沈阳浑河、细河及水源水中多环芳烃的测定

陈常巧 李继国 武凤兰

(沈阳药学院)

摘 要

对沈阳浑河、细河、李官堡水源水中所含多环芳烃类化合物,用吸附富集-高效液相色谱法进行了分析。从不同水样中共检出17种多环芳烃,并取得了33个定量数据。从实验结果得出,作为自来水水源的李官堡水中的多环芳烃,有相当一部分来自浑河和细河。

多环芳烃具有很强的致癌活性,其对环境所造成的严重影响,愈来愈引起人们的关注。据报导,许多地区的河水也受到这类化合物的污染。本文采用富集法和高压液相色谱法^[1-3]测定了沈阳浑河、细河及沿河水源地水中的多环芳烃的含量,并初步考查了多环芳烃在河水与沿河水源地水中的相关性。

实 验 部 分

1. 仪器与试剂

F-350日本分光高效液相色谱仪;FP-550荧光检测器;240A荧光光度计。

多环芳烃标样:萘、联苯、苊、苊、菲、蒽等18种。

苯、环己烷、丙酮为分析纯(沈阳试剂一厂),重蒸备用。

2. 采样

1985年5月在河流断面上,按照河宽适当的距离取左、中、右三点,在每点水面下30cm处采集河水样,其布点如图1所示。其中浑河大坝代表浑河(沈阳段)下游水,于台桥代表细河水,李官堡西池水厂代表水源水。水样装入玻璃瓶送回实验室立即处理。

3. 水样处理

将GDX树脂(60—80目)在苯中浸泡24h,另将浸泡好的玻璃毛塞入吸附柱底部,填充高度约2cm。用湿法装入浸泡过的GDX树脂1.5—2g,柱子上端用玻璃毛塞封。待苯流尽后,相继用丙酮和二次蒸馏水淋洗多次,以除去苯,然后用纯水封好备用。

水样经吸附柱由水流泵减压抽出,流速控制在以不超过100ml/min为度。吸附量视污染程度而定,一般河水样吸10—20L,自来水样吸20—30L。

将已吸附的吸附柱加入25ml的苯/环己烷(1:1)混合溶剂进行洗脱,用K.D浓缩器接收洗脱液,切勿使水份进入浓缩器;将接收的洗脱液在不超过70℃的水浴上进行蒸发,并在浓缩器上口不断吹入纯净的空气(或氮气),至蒸干为止,然后加入一定量的苯,待完全溶解后,转入样品瓶中盖紧,高效液相色谱备用。

4. 高效液相色谱测定

色谱条件: ODS色谱柱 $\Phi 4 \times 150\text{mm}$,柱温47℃,流动相为水/甲醇(1:8.6),柱压70kgf/cm²,流速0.6ml/min。

荧光检测器波长:采用激发-发射波长 EX285/EM392, EX270/EM392, EX284/EM415, EX254/EM407, EX250/EM365nm。

配制18种PAH的标准溶液,在上述色谱条件下,用五种波长测得每个PAH在每个波长下的检测下限(Li),结果如表1所示。

按表1所示的PAH在五种波长下的荧光光谱特性,对不易分离的异构体,用灵敏度悬殊的波长进行定性。例如,萤蒽和9,10-苯并菲两个四环芳烃,它们的保留值非常接近,不易分开,但这两个化合物在 $\lambda_{\text{EX284/EM415}}$ 和 $\lambda_{\text{EX250/EM365nm}}$ 波长的检测下限相差都在一个数量级以上,而灵敏度则相反,就能进行定性,并采用最灵敏的波段进行定量。

水中PAH的含量用以下方程计算:

$$C = \frac{Li \times h}{S} \times \frac{u_1}{u_2 \times V}$$

式中: C,水样浓度 (ng/l); u_2 , 进样体积 (μl); u_1 , 水样浓缩后的体积 (μl); V, 吸附水样体积 (L)。

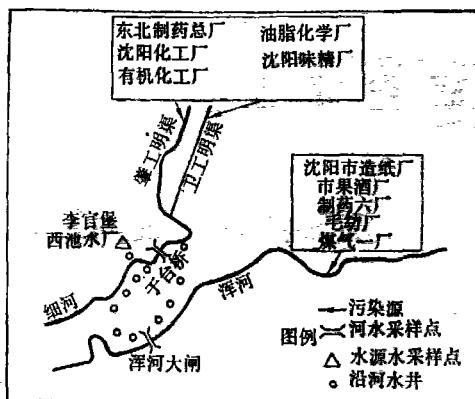


图 1 采样布点图

Fig. 1 Sampling locations

结 果 与 讨 论

浑河、细河及沿河水源地自来水中多环芳烃的分析结果示于表2。

由表2可见,从河水及水源水中共检出多环芳烃17种,并取得了33个定量数据。在所检出的多环芳烃中,浑河有17种、细河有9种、水源水有7种。从种类上看,水源水中所检出的PAH占浑河的41%,占细河的78%;河水中所检出的各PAH的量普遍比水源水中的高一个数量级,只有菲及萤蒽的含量非常接近。而浑河中各PAH的量,则几乎都比水源水中的高出两个数量级。多环芳烃难于降解,自净能力差,又能被土壤吸

表 1 PAH 标准品荧光测定结果
Table 1 Determination of PAHs standard Samples by fluorescence Chromatography

波 长 (nm)	EX285/EM392				EX270/EM392				EX284/EM415				EX254/EM407				EX250/EM365			
	u ₁ (μl)	h (mm)	t _R (min)	Li (ng)	u ₁ (μl)	h (mm)	t _R (min)	Li (ng)	u ₁ (μl)	h (mm)	t _R (min)	Li (ng)	u ₁ (μl)	h (mm)	t _R (min)	Li (ng)	u ₁ (μl)	h (mm)	t _R (min)	Li (ng)
素	4	23	3'58''	89	4	60	3'58''	34	4	5	3'52''	410	4	43	4'	633	4	83	4'	25
联苯	10	5	4'25''	2200	4	23	4'28''	125	4	6	4'27''	1833	4	8	4'48''	358	4	173	4'25''	17
芴	4	24	5'23''	87	4	80	5'25''	26	8	15	5'27''	407	4	12	5'31''	173	4	130	5'22''	16
芴	4	215	5'26''	12.9	4	187	5'27''	14.8	4	37	5'31''	75	4	6	5'35''	483	4	150	5'24''	18.5
菲	4	64	5'46''	4.3	4	160	5'44''	1.7	4	16	5'31''	17	4	40	5'41''	6.8	1	310	5'35''	1.3
蒽	2	190	6'20''	8	4	13	6'16''	2.5	2	125	6'8''	12	4	210	6'31''	0.2	4	107	6'8''	0.3
蒽	4	41	9'10''	5.7	4	26	9'17''	8.9	1	195	9'20''	0.2	4	62	9'15''	3.7				
比	4	37	8'4''	5.8	4	420	8'4''	0.5	4	14	8'12''	15	4	34	8'4''	6.4	4	19	8'4''	11.4
9, 10-苯并菲	4	27	9'19''	7.4	4	50	9'25''	4	4	8	9'8''	25	4	30	9'15''	6.7	4	180	9'23''	1.1
苯并 (a) 蒽	1	89	10'41''	0.3	0.4	82	10'48''	0.2	1	80	10'42''	0.5	4	145	11'2''	1.2	1	9	11'20''	65
蒽	4	59	11'17''	1.9	4	248	11'25''	0.5	4	18	12'30''	6.2	4	88	11'38'	1.2	4	148	11'15''	0.7
苯并 (e) 比	4	20	15'16''	1.2	0.2	36	15'22''	3.2	1	89	15'13''	2.2	4	16	15'5''	8	4	17	15'28''	45
苯并 (b) 蒽	4	41	15'35''	2.1	4	47	15'53''	1.9	4	186	15'54''	0.5	4	330	16'24''	0.3	4	12	15'23''	175
9, 10-二甲基苯并(a) 蒽	4	222	17'25''	2.1	4	125	17'42''	3.8	1	70	17'3''	1.7	4	136	17'50''	3.5				
苯并 (a) 比	4	30	19'41''	2.1	4	28	19'28''	2.3	4	120	20'2''	0.5	4	67	19'28''	1	8	8	19'13''	840
1, 2, 5, 6-二苯并蒽	1	62	26'38''	11	4	284	27'11''	1.4	1	98	26'38''	1	4	14	28'22''	18	10	9	26'38''	738
苯并 (ghi) 比	4	46	28'1''	10.6	4	63	28'17''	7.7	1	48	28'2''	2.5	4	67	28'2''	7.3				
20-甲基胆蒽	1	79	35'20''	2.4	4	283	36'10''	0.9	1	70	35'23''	0.8	4	70	34'30''	3.8	10	5	34'16''	1886

* u₁为进样量 (μl), h为峰高 (mm), t_R为保留时间 (min).

检测下限按下式计算: Li = (C × u₁ / h) × S 式中, C为PAH标准品进样浓度 (ng/μl), S为噪音 (mm).

表 2 水体中多环芳烃分析结果(ppb)
Table 2 PAHs contents in water(ppb)

序号	化 合 物	采 样 点	细 河	浑河大闸	李 官 堡 西 池
1	苯		56.34	2634	5.09
2	联苯		未 检 出	415	6.24
3	芴		31.90	270	未 检 出
4	菲		1.00	257	0.89
5	蒽		0.30	6	0.04
6	萤蒽		未 检 出	4.9	未 检 出
7	苊		0.50	0.79	0.07
8	9,10-苯并菲		未 检 出	0.5	未 检 出
9	苯并(a)蒽		未 检 出	0.09	0.008
10	蒽		0.05	2.11	0.007
11	苯并(e)苊		0.10	20.75	以下未检出
12	苯并(b)萤蒽		0.07	34.57	
13	9,10-二甲基苯并(a)蒽		0.01	28.43	
14	苯并(a)苊		以下未检出	0.9	
15	1,2,5,6-二苯并蒽			0.64	
16	苯并(ghi)苊			0.47	
17	20-甲基胆蒽			0.38	

附：由于其具有较强的致癌活性，如继续累积污染，会造成河水及水源水水质恶化。李官堡西池水厂所属的11口水井均设置在两河之间的沿河地带，即以河水作为井水的补给源。由于工业污水排放入河，污染了河水，进一步导致地下水的污染，这种污染的相关性与本实验拟定的采样位置及分析结果是一致的。

本工作承沈阳自来水公司信桐菲主任支持，文稿经中科院长春应用化学研究所曹淑英副研究员审阅，在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 郎佩珍, 1979. 高分子微球GDX对水中痕量苯胺类有机物的吸附富集. 吉林师大学报(自然科学版), (2): 69—75.
- [2] Romanowski T et al., 1982. Isolation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air Particulate Matter by Liquid Chromatography. *Anal. Chem.*, 54 (8): 1285—1287.
- [3] Junk G A et al., 1974. Use of Macroreticular Resins in the Analysis of Water for Trace Organic Contaminants. *J. Chromatogr.*, 99 (2): 745—762.
- [4] 曹淑英、李亚琴、马玉珍, 1981. 纯净水中微量多环芳烃的富集和高速液相分析. 环境科学丛刊 (6): 128—135.

1987年1月19日收到。

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN HUN RIVER, XI RIVER, AND SOURCE OF DRINKING WATER IN SHENYANG AREA

Chen Changqiao Li Jiguo Wu Fenglan

(Shenyang College of Pharmacy)

ABSTRACT

Water samples collected from Hun River, Xi River and Liguanpu water source in Shenyang area were analyzed for their polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contents by adsorption enrichment-HPLC. In all, there were 17 PAHs detected and 33 quantitative data obtained. It was found that a considerable quantity of PAHs in the water source are coming from the two rivers.