

多环芳烃在饮用水处理中的行为研究

金晓辉¹, 胡建英¹, 万 祎¹, 何文杰², 韩宏大²

(1. 北京大学 环境学院, 北京 100871; 2. 天津市自来水集团有限公司, 天津 300040)

摘 要: 采用固相萃取及气质联用(SPE—GC—MS)的方法对我国北方某市自来水中多环芳烃(PAHs)的污染水平及其在传统自来水处理过程中的行为进行了研究。结果表明:①从原水中检测出了9种PAHs,其总浓度为64~208 ng/L,并有季节性变化趋势;②从管网水中也检测出了9种PAHs,总浓度为87~198 ng/L;③常规处理工艺能去除26.8%~62.7%的PAHs,但是在管道输送过程中发现存在二次污染。

关键词: 饮用水处理; 多环芳烃; 固相萃取; 气质联用

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2005)07-0014-03

Behavior of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water Treatment Process

JIN Xiao-hui¹, HU Jian-ying¹, WAN Yi¹, HE Wen-jie², HAN Hong-da²

(1. School of Environmental Science, Peking University, Beijing 100871, China;

2. Tianjin Water Works Group Ltd., Tianjin 300040, China)

Abstract: Solid phase extraction (SPE) and gas chromatograph - mass spectrometer (GC - MS) were used to investigate the pollution load of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on drinking water in a southern city and their behavior in the traditional drinking water treatment. The result shows that nine kinds of PAHs are detected from raw water, and their total concentration is 64 - 208 ng/L accompanied by a tendency of seasonal change. Nine kinds of PAHs are detected from tap water with total concentration of 87 - 198 ng/L. The conventional treatment process can remove PAHs in a rate of 26.8% - 62.7%, but secondary pollution is observed during pipe transfer of water.

Key words: drinking water treatment; polycyclic aromatic hydrocarbons; solid phase extraction; gas chromatograph - mass spectrometer

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是一类广泛分布于自然环境中的持久性有机污染物,已经检测出很多PAHs具有潜在的致癌性和致突变性^[1],特别是最近的研究表明,PAHs通过和芳香烃受体(Aryl Hydrocarbon Receptor, AHR)结合显示出抗雌激素和雌激素效应^[2],对人类健康构成潜在威胁。

PAHs主要通过大气沉降、城市污水和工业废水的排放、石油的溢漏污染地表水和地下水,从而导致饮用水水源受到污染。饮用水中的PAHs还可能来源于供水系统的煤焦油内衬的输水管道的渗析。Kveseth和Shiraishi分别在挪威和日本的自来水中检测出蔡、二苯并呋喃、芴、蒽、菲、荧蒽等,潘海祥等人则在某水厂出厂水中检测出了7种PAHs,但

是对于 PAHs 在饮用水处理过程中的行为研究则相对较少。

1 试验方法

1.1 样品采集

传统自来水处理工艺及采样点的布置如图 1 所示。采样点共 5 个:①原水,即未经过任何处理的源水;②预氯化出水;③絮凝沉淀出水,再经双层滤料快滤池和氯消毒之后即为出厂水(④);⑤是在用户处采集的管网水。在 5 个采样点分别采集水样,用 10 L 棕色玻璃瓶贮存,加入约 1 g 的硫代硫酸钠消除水中的余氯,立即带回实验室进行处理。分别于 2003 年 4 月 21 日、5 月 25 日、7 月 3 日、8 月 28 日、9 月 26 日分 5 次采样。

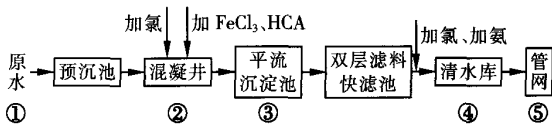


图 1 传统自来水处理工艺及采样点的布置

Fig.1 Drinking water treatment process and sampling sites

1.2 分析方法

分析方法的回收率和检测下限如表 1 所示。

表 1 各物质的回收率和检测下限

Tab.1 Recovery and detection limit

物质	回收率/%	检测下限/(ng·L ⁻¹)	物质	回收率/%	检测下限/(ng·L ⁻¹)
萘	69.2	0.33	芘	120.9	0.13
萘烯	89.6	0.33	苯并[a]蒽	81.3	0.13
芘	117.7	0.17	屈	92.3	0.13
芴	97.3	0.33	苯并[b+j+k]荧蒽	83.1	0.83
二苯并噻吩	123.2	1.25	苯并[e]芘	97.4	3.33
菲	119.8	0.42	苯并[a]芘	76.8	2.00
蒽	62.8	0.33	芘	95.2	2.00
苯并喹啉	116.2	1.25	茚并[1,2,3-cd]芘	113.5	1.25
咔唑	123.8	1.25	二苯并[a,h]蒽	95.2	3.33
荧蒽	104.4	0.25	苯并[ghi]芘	101.1	3.33

① 仪器和试剂

Hewlett-Packard 5890(Ⅱ) GC-5871A MSD, HP 化学工作站;EASYpure UV 超纯水机;Varian SPS 24 固相萃取(SPE)真空装置,C18 固相萃取柱;正己烷、甲醇、二氯甲烷都为 HPLC 级;纯水(电导率:18.1 μS/cm)。22 种 PAHs 标准物质均购自 AccuStandard 公司,包括美国 EPA 列出的 16 种优先控制 PAHs。

② 水样的浓缩

用盐酸将 2 L 水样的 pH 值调到 2~3,经玻璃纤维滤纸过滤后用 C18 固相萃取柱进行浓缩。固相萃取柱的活化条件:5 mL 二氯甲烷,5 mL 甲醇,5 mL 超纯水;上样速度:3~5 mL/min;洗脱条件:分别用 5 mL 二氯甲烷和 5 mL 正己烷洗脱后混合;洗脱液在微弱的氮气下吹干,然后用正己烷定容至 1 mL,供 GC-MS 分析。

2 结果和讨论

2.1 源水中 PAHs 的污染水平

在原水样品中检测出了 9 种 PAHs 类物质,总浓度为 64~208 ng/L,如表 2 所示。在被检出的 9 种 PAHs 中,除咔唑外均属于美国 EPA 列出的 16 种优先控制污染物,其中萘、芴和芘的含量较高,3 种物质的总和占全部 9 种物质的 20.1%~65.9%,这和 Basu D. K. 等人的研究结果非常相似。

表 2 水样中 PAHs 的测定结果

Tab.2 Concentrations of PAHs in samples from

a water supply works ng·L⁻¹

采样时间	采样点	萘	萘烯	芘	芴	菲	蒽	咔唑	荧蒽	芘	总浓度
4 月 21 日	原水	14	6	16	43	71	8	ND	26	11	195
	前氯	10	2	8	24	76	3	ND	18	3	144
	沉淀	6	3	7	29	44	3	ND	10	4	106
	后氯	4	1	4	14	29	1	ND	15	4	73
	管网	10	2	13	24	45	3	ND	21	9	127
5 月 25 日	原水	9	2	10	19	42	2	ND	14	12	109
	前氯	21	18	35	140	119	12	ND	12	9	366
	沉淀	23	11	22	78	65	6	ND	9	4	218
	后氯	1	1	8	15	29	1	ND	8	5	69
	管网	21	ND	8	18	33	1	ND	15	6	102
7 月 3 日	原水	12	1	5	11	19	3	ND	91	65	208
	前氯	6	1	7	19	26	3	ND	24	44	130
	沉淀	3	1	9	14	38	3	ND	14	3	85
	后氯	10	2	16	21	42	2	ND	13	5	111
	管网	8	2	11	14	28	2	ND	14	8	87
8 月 28 日	原水	10	7	3	9	21	3	6	3	2	64
	前氯	6	5	3	9	21	9	6	3	2	64
	沉淀	10	8	3	11	17	7	4	2	1	63
	后氯	14	16	6	31	51	16	10	3	2	148
	管网	10	17	9	34	68	24	20	12	5	198
9 月 26 日	原水	11	11	5	18	18	14	6	3	2	87
	前氯	17	12	8	24	27	14	4	4	2	113
	沉淀	7	10	3	8	20	8	3	4	2	65
	后氯	4	5	3	8	14	10	9	6	3	63
	管网	5	6	5	12	32	13	10	7	3	94

注: ND 表示未检出。

将采样的 5 个月分为春(4 月 21 日、5 月 27 日)、夏(7 月 3 日)、秋(8 月 28 日、9 月 26 日)三季,

考察原水中 PAHs 的季节性变化趋势,可以发现萘的季节性变化不大;芴和菲在春季的浓度最大;而荧蒽和芘在夏季达到最大值,在秋季降至最低;另外呋唑只在秋季被检出,在春夏两季都在检测限以下。

2.2 管网水中PAHs 的污染水平

管网水中检测出了 9 种 PAHs 类物质:萘(5 ~ 21 ng/L)、芴烯(ND ~ 17 ng/L)、芴(5 ~ 13 ng/L)、芴(12 ~ 34 ng/L)、菲(28 ~ 68 ng/L)、蒽(1 ~ 24 ng/L)、呋唑(ND ~ 20 ng/L)、荧蒽(7 ~ 21 ng/L)、芘(3 ~ 9 ng/L),其总浓度(87 ~ 198 ng/L)是日本的 20.34 倍、芬兰的 1.32 倍、丹麦的 1.86 倍、挪威的 24.14 倍,但是没有检测出毒性最大的苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、茚并[1,2,3-cd]芘和苯并[ghi]芘。

《中国城市供水行业 2000 年技术进步发展规划》的水质目标限定 PAHs 总量(包括萘、蒽、苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、茚并[1,2,3-cd]芘和苯并[ghi]芘) < 200 ng/L,从检测结果来看,该市饮用水中的 PAHs 满足要求。

管网水中被检出的 PAHs 均为四环以下,这和 PAHs 在水中的溶解度和来源有关^[3]。

2.3 对PAHs 的去除

各处理单元的 PAHs 总浓度比较见图 2。

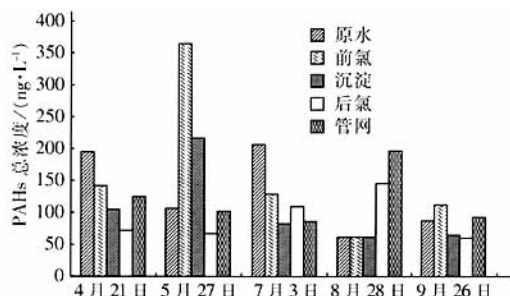


图2 各处理单元的 PAHs 总浓度比较

Fig. 2 Total concentrations of PAHs in sampling sites

可见,前加氯工艺可以显著降低 4 月、7 月和 8 月原水样品中的总浓度,但是 5 月和 9 月的样品经前加氯工艺处理之后 PAHs 浓度显示出升高的趋势。尤其是 5 月的升高了一倍以上,后加氯工艺也有类似的现象。

除 8 月的数据以外,絮凝沉淀工艺也可以显著降低 PAHs 的浓度(去除率为 26.1% ~ 41.9%)。除 7 月以外的其余 4 个月中,在用户端的 PAHs 浓度都高于出厂水(增加了 34.1% ~ 74.4%),这可能

是输水管网的溶出物导致水中的 PAHs 浓度增加。另外和原水相比,除 8 月的样品以外,出厂水中的 PAHs 浓度都显著低于原水,可见传统工艺对去除饮用水水中的 PAHs 有显著作用(去除率为 26.8% ~ 62.7%),但是由于在管网输送过程中的污染等原因,最终进入用户的饮用水中 PAHs 含量没有显著降低,甚至还可能增加。更值得注意的是,传统工艺对 PAHs 浓度的降低并不意味着饮用水安全性的升高。已经有研究表明,PAHs 可以和氯消毒过程中加入的氯或者二氧化氯反应而降解,在室温下产生氯取代、氧化、羟(基)化等产物,这些降解产物很有可能具有比 PAHs 更强的毒性。Shiraishi 等人在管网水中检测出了萘、菲、荧蒽的一氯和二氯取代产物,一些 PAHs 的氯化产物在 Ames 实验中表现出了很强的致突变性。

3 结论

从该城市饮用水中检测出 9 种四环以下的 PAHs,和国外同类研究相比,其浓度较高。通过对饮用水处理工艺的研究发现,传统的水处理过程可以明显降低 PAHs 的浓度,但是在管网输送的过程中,PAHs 的总浓度出现上升的趋势,说明管网输水系统中存在二次污染。

参考文献:

- [1] John L D, William F B, Arthur L L. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols[J]. Mutation Research, 1996, 371: 123 - 157.
- [2] Joseph Santodonato. Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons; Relationship to carcinogenicity[J]. Chemosphere, 1997, 34 (4): 835 - 848.
- [3] Manoli E, Samara C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis[J]. Trends in Analytical Chemistry, 1999, 18(6): 417 - 428.

作者简介:金晓辉(1980 -), 男, 甘肃永靖人, 硕士研究生, 研究方向为环境化学。

电话:(010)62765520 13810634603

E-mail: hujy@urban.pku.edu.cn jxh@pku.edu.cn

收稿日期:2005 - 03 - 31