

文章编号:1000-582X(2005)07-0090-03

三峡库区城市给水厂多环芳烃含量水平评价*

熊毅¹,高旭¹,郭劲松¹,方芳¹,曹佳²,舒为群²

(1. 重庆大学城市建设与环境工程学院,重庆 400030; 2. 第三军医大学预防医学院,重庆 400038)

摘要:运用GC/MS对三峡库区6座城市给水厂的原水、出厂水中的PAHs污染物进行了定量分析,并检出其含有芘、菲、蒽、芘、荧蒽、二氢芘等PAHs,其中荧蒽为SEPA(State Environmental Protection Administration)首批公布的水中优先监测污染物.测定结果表明:库区城市给水厂原水与出厂水均含有多种PAHs,但含量相对较低,常规给水工艺对PAHs去除效果并不显著.

关键词:三峡库区;给水厂;多环芳烃;GC/MS

中图分类号:X132

文献标识码:A

多环芳烃 PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) 为典型持久性有机污染物 (POPs - Persistent Organic Pollutants), 主要来源于焦油厂、炼油厂等排放的废气废水; 家庭生活炉灶、工业锅炉等的不完全燃烧; 露天焚烧垃圾以及汽车等交通工具排放的尾气等; 另有少部分来自自然界的生物合成以及森林、草原等的自然燃烧^[1]. PAHs 广泛存在于环境中, 无论在空气、水体、土壤或生物中都能发现它们的踪迹, 在南极地区被溢油污染 30 a 的土壤中都有检出^[2]. PAHs 能诱发致癌, 现已发现有 400 多种 PAHs 为致癌物. 1892 年, 有人发现从事煤焦油和沥青作业的工人多患皮肤癌; 1973 年, 美国的 B. W. CARNOT 等详细分析了一系列有关肺癌流行病学的调查资料, 认为大气中的苯并(a)芘(BaP)浓度每 100 m³增加 0.1 μg 时, 肺癌死亡率相应升高 5%. 正因为其致癌性, PAHs 已成为国际环境监测研究热点. 美国国家环境保护署 (US EPA) 确定了 16 种 PAHs 为环境监测优先监测物, 包括了从最简单的两环的萘到六环的苯并[g, h, i]芘. 中国国家环境保护总局 (SEPA) 首批公布的水中优先监测污染物中包括有萘、荧蒽、苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[g, h, i]芘、茚并[1, 2, 3-c, d]芘等 7 种 PAHs 污染物^[3].

三峡库区系指按照三峡大坝蓄水 175 m 方案, 因水位升高而受淹没影响的有关行政区域, 包括从湖北省宜昌市至重庆市的江津市总计 22 个行政区域, 库区人口总数达数千万. 三峡库区不仅为沿岸数千万人提供饮用水源, 同时涉及到下游上亿人饮用水安全保障. 水质好坏是三峡水库运行的“晴雨表”, 是水库运行管理成败的前提和关键, 涉及长江治理开发战略全局. 为

初步掌握三峡库区城市给水厂原水及出厂水中 PAHs 的种类、含量、分布, 对其含量水平做出正确评价, 为相应去除技术的开发研究提供基础数据. 作者对库区有代表性的 6 座水厂进行了取样分析, 每个厂取原水和出厂水水样各 2 L, 连续取样 3 d, 共取水样 36 个. 之所以选取上述 6 个水厂作为监测点, 其理由是: A、B、C 3 个水厂位于库区上游, 均为特大城市的主要水源, 服务人口约 400 万, 水源地涵盖嘉陵江和长江, 水厂位于城市中部, 因配套污水管网建设不完善, 上游工业废水和生活污水排放量大, 污染源较多; D、E 水厂位于库区中游, 其中 D 水厂为中等城市主要水源, E 水厂为县城主要水源, 两水厂水源地均靠近长江国控监测断面; F 水厂水源地为长江次级河流, 成库后该地为典型消落带区域, 亦靠近规划中的南水北调中线取水点.

1 实验方法、仪器和试剂

实验方法:目前国内外分离和检测 PAHs 的方法主要有荧光光度法、气相色谱法 (GC)、高效液相色谱 (HPLC) 法和色谱-质谱法 (GC/MS) 等. 笔者选用 EPA 推荐的 GC/MS (Gas Chromatography/Mass Spectrometry) 测定方法^[4]. 该方法适用范围广, 可以测定多种 PAHs, 且适用于饮用水、地下水、湖泊水、河水等, 较 HPLC 等定性分析有优势.

实验仪器:VARIA GC-MS 联用仪, GC 为 CP-3800, MS 为 Saturn-2000, 旋转蒸发器, 分液漏斗等.

实验试剂:农药残留级 CH₂Cl₂ 和正 C_nH_{2n+1} (美国进口), 优级纯无水 Na₂SO₄ 和 NaCl 在 350 °C 下加热 6 h, 16 种 PAHs 标样.

* 收稿日期:2005-03-22

基金项目:国家科技部西部引导项目(2003BA869C, 2003DA903B03-02)

作者简介:熊毅(1977-),男,湖南桃江人,重庆大学硕士研究生,主要从事给水水处理理论和技术研究.

2 水样采集

选用2 L棕色磨口玻璃瓶,先用洗涤剂洗涤1次,再用铬酸洗液洗涤1次,一级纯水淌洗二次,用 CH_2Cl_2 淋洗后置于烘箱中干燥。

采取水样时,如采集出厂水样,应先放水数分钟,使积留在水管中的杂质及陈水排出,采样前勿用水样预洗瓶子,以防止样品沾染或吸附^[5]。取样时磨口玻璃瓶不得留有顶上空间和气泡,并避免手接触到水样,为消除出厂水中余氯影响,每升水中加入80 mg S代 Na_2SO_4 除Cl。采样后用玻璃瓶塞塞紧,置于冰箱避光冷藏,冷藏温度控制在4℃左右。

3 富集浓缩

参照EPA相关研究^[6],水样萃取方法采用液-液萃取法,选用 CH_2Cl_2 为萃取剂。将1 L水样放入到2 L分液漏斗中,加入30 g NaCl,溶解后加入50 mL CH_2Cl_2 ,振荡10 min。静置5 min后,将 CH_2Cl_2 转移至三角烧瓶中。再向分液漏斗中加入50 mL CH_2Cl_2 ,振荡10 min,静置分层后,转移合并 CH_2Cl_2 相。向 CH_2Cl_2 相中加入3 g无水 Na_2SO_4 ,稍稍摇动后放置20 min,之

后过滤转移至茄形瓶中,经旋转蒸发器浓缩至约3 mL,转移到试管中, N_2 吹脱浓缩至1 mL。再加入10 mL正 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$,以 N_2 吹脱浓缩至1 mL。再定容至0.25 mL后进行GC-MS测定。

4 测定分析

气相色谱仪条件:色谱柱:30 m×0.32 mm弹性石英毛细管柱,膜厚1 μm;柱温:采用多阶程序升温,初温80℃,保持2 min;以6℃/min升至290℃,保持11 min;进样口温度:250℃;固定体积进气为1 mL/min。

质谱仪条件:EI源;离子源温度200℃;全扫描,扫描范围40~550 m/z,外标法定量。

为确保测试结果的可靠性,测试前先采用外标法对GC进行校准;作加标回收试验计算回收率。

5 测试结果与讨论

36个水样中共检出有机物255种,主要包括烷烃、芳烃、脂类等;其中有萘、菲、蒽、芘、二氢萘、荧蒽等共计6种PAHs类有机污染物。各水厂检出的PAHs物质平均浓度见表1。

表1 三峡库区城市给水厂PAHs浓度

| 采样点 | A水厂 | | B水厂 | | C水厂 | | D水厂 | | E水厂 | | F水厂 | |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 原水 | 出厂水 | 原水 | 出厂水 | 原水 | 出厂水 | 原水 | 出厂水 | 原水 | 出厂水 | 原水 | 出厂水 |
| 监测数据 | | | | | | | | | | | | |
| 萘 | 1.998 | 1 | 1.595 | 1.393 | 2.483 | 2.770 | 0.879 | 0.073 | 2.144 | 0 | 1.645 | 0.037 |
| 菲 | — | — | 0.281 | 0.250 | 0.111 | 0.159 | — | — | — | — | 0.085 | 0 |
| 蒽 | — | — | — | — | 0.651 | 0.023 | 0.020 | 0.032 | 0.013 | 0.036 | — | — |
| 芘 | 0.117 | 0.052 | 0.013 | 0.068 | 0.190 | 0.140 | — | — | — | — | — | — |
| 二氢萘 | — | — | 0.177 | 0.156 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 荧蒽 | 0.248 | 0.092 | 0.093 | 0.053 | 0.332 | 0.228 | — | — | — | — | — | — |
| 总量 | 2.115 | 1.052 | 2.066 | 1.867 | 3.435 | 3.092 | 0.899 | 0.105 | 2.157 | 3 | 1.681 | 0.122 |

分析表1数据,各水厂原水和出厂水PAHs检出种类对照见图1,各种PAHs在6座水厂的检出比率对照见图2,各座水厂PAHs总量变化曲线见图3。

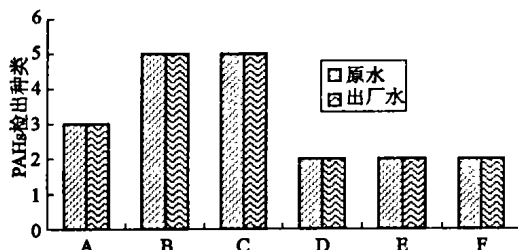


图1 城市给水厂PAHs检出种类对照

从表1和图1中可以得知,A、B、C水厂检出PAHs分别为3种、5种、5种;且均检出SEPA首批公布水中优先监测污染物荧蒽,D、E、F水厂检出PAHs物质种类相对较少;均仅检出2种,且浓缩倍数为4 000倍时均未检出荧蒽。从表1和图2、图3中可以看出,萘、菲、蒽、芘、荧蒽等分布较广;监测结果表明位于库区大城市中部的A、B、C、E 4座水厂,检出的有机物

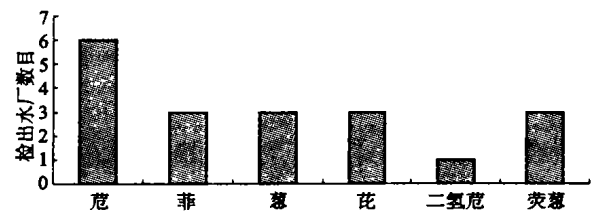


图2 城市给水厂PAHs检出数目对照

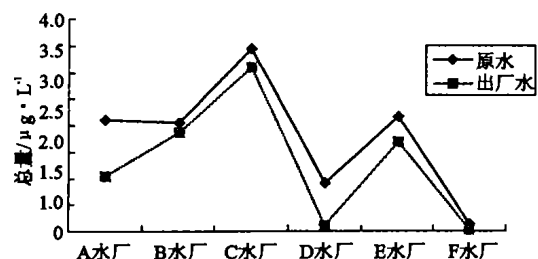


图3 城市给水厂PAHs总量变化曲线

和PAHs种类均较多,含量较其它2座水厂高,这应与库区上游大型钢铁厂、炼焦厂废水排放以及沿江生活污水直排等有关。《地面水环境质量标准》(GB 3838 -

2002)和《生活饮用水卫生标准》(GB5749-85)均仅对苯并[a]芘浓度有明确限定,上述6座水厂均未检出该物质。从图3中可以看出,较其它地区而言,三峡库区给水厂原水和出厂水PAHs含量均较低^[7],但鉴于PAHs的潜在毒性,应关注其发展趋势。

6座水厂均采用常规给水处理工艺,即混凝—沉淀—过滤—消毒,未采用深度处理工艺。各水厂具体工艺流程如下:

A厂:原水—机械搅拌澄清池—普快滤池—出水;
B厂:原水—隔板絮凝池—斜管沉淀池—V型滤池—出水;
C厂:原水—机械搅拌澄清池—虹吸滤池—出水;
D、E、F厂:原水—隔板絮凝池—斜管沉淀池—虹吸滤池—出水。其中,A—D水厂为一级水司,日供水量在10万m³/d以上;E、F水厂为二级水司,日供水量在2万m³/d左右。

由表1和图3可知,经常规给水工艺处理后,PAHs物质种类未见减少,总量有一定程度降低,但降低效果并不显著。总体说来,常规给水工艺对PAHs物质的去除作用并不显著;国内外的相关研究亦证实了这一点^[8-9]。

6 结论

采用GC/MS方法对三峡库区6座给水厂的原水、出厂水中的PAHs污染物进行了定量分析,并检出其含有萘、菲、蒽、芘、荧蒽、二氢萘等PAHs污染物,其中荧蒽为SEPA首批公布的水中优先监测污染物。研究表明:三峡库区城市给水厂原水与出厂水均含有多种

PAHs污染物,但含量较低。常规给水工艺(混凝—沉淀—过滤—消毒)对PAHs去除效果并不显著。

参考文献:

- [1] HANSEN A M, OISEN I L, POULSEN O M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air Samples of Meat Smokehouses [J]. *Sci Technol*, 1999, 33(20): 3 482-3 488.
- [2] AISLABIE J, BALKS M, ASTORI N, et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fuel - Oil Contaminated Soils [J]. *Antarctica Chemosphere*, 1999, 39(13): 2 201-2 207.
- [3] 阎吉昌. 环境分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2002.
- [4] US EPA. Method 3510C Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) [EB/OL]. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/8270c.pdf>, 2004-04-01.
- [5] 中国国家环境保护总局编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [6] US EPA. Method 3510C Separatory Funnel Liquid-liquid Extraction [EB/OL]. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3510c.pdf>, 2004-04-01.
- [7] 王彻华, 彭彪. 长江干流主要城市江段微量有机污染物分析[J]. *人民长江*, 2001, 32(7): 20-22.
- [8] 田怀军. 某市饮用水源水、出厂水中有机污染物GC/MS定性分析[J]. *现代预防医学*, 1999, 26(2): 133-136.
- [9] DUTAKA B J. Evaluation of Four Concentration/Extraction Procedures on Waters and Effluents Collected for Use with the Salmonella Typhimurium Screening Procedure for Mutagens [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1981, 7(2): 442-449.

PAHs Concentration Level Evaluation of Water Purification Plants in Three Gorges Area

XIONG Yi¹, GAO Xu¹, GUO Jin-song¹, FANG Fang¹, CAO Jia², SHU Wei-qun²

(1. Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;
2. Department of Preventive Medicine. Third Military Medical University, Chongqing 400038, China)

Abstract: With GC/MS Approach, PAHs in raw water and effluent of six water purification plants in Three Gorges Reservoir Area are analyzed quantitatively. Six species of PAHs such as acenaphthene, phenanthrene, anthracene, pyrene, fluoranthene and acenaphthylene are determined. Of which, fluoranthene is priority pollutant firstly listed by SEPA. The results show that there are several variety of PAHs in raw water and effluent in water purification plants of Three Gorges Reservoir Area, but on the whole, PAHs concentration level is low. The results also show that PAHs removal capacity of conventional water treatment techniques is poor.

Key words: three gorges area; water purification plants; GC/MS; PAHs