

研究简报

## 海洋沉积物中多环芳烃的分离和测定

余 顺

(国家海洋局海洋环境保护研究所, 大连)

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH) 组分中, 大多数具有致突变和致癌性。大气、土壤等自然环境中已经检测出了多种多环芳烃。近年来, 在河流、内湾及沿岸海域的水体、沉积物中, 也检测出了各种多环芳烃。多环芳烃在海洋环境中广泛存在, 已经引起了人们的普遍重视<sup>[1,4-7]</sup>。

研究海洋环境中的 PAH 及其行为和起源, 对探讨海洋环境的污染, 尤其是石油等矿物燃料燃烧对海洋环境的影响和危害, 进而研究其污染史, 都是很有意义的<sup>[8-10]</sup>。

分离、测定海洋环境中的 PAH, 多采用高效液相色谱法<sup>[3]</sup>。本文采用毛细管气相色谱法, 分析、测定了海洋沉积物中的多环芳烃。

### 实 验 部 分

#### 1. 主要仪器设备

(1) 气相色谱仪: 岛津 GC-9A; (2) 气相色谱-质谱仪 (GC/MS): 岛津 QP-10<sup>0</sup> 型; (3) 色谱数据处理仪: 岛津 C-R3A CHROMATOPAC; (4) 索氏提取装置; (5) 玻璃层析柱。

#### 2. 试剂

(1) 正己烷 (AR); (2) 甲醇 (AR); (3) 苯 (AR); (4) 弗罗里硅土 (100—200 目); (5) 层析硅胶 (100 目); (6) Sephadex LH-20 凝胶; (7) PAH 标样: 菲 (Ph)、蒽 (An)、萤蒽 (Fl)、芘 (Py)、蒎 (Ch)、苯并 [e] 芘 (BeP)、苯并 [a] 芘 (BaP)、芘 (Per)、苯并 [ghi] 芘 (BPer)、晕苯 (Cor); (8) 内标样: 1-氯代十四烷 (IS-1)、正二十八烷 (IS-2)。

正己烷、甲醇和苯等溶剂在使用前都重蒸一次。PAH 标样中, 菲、萤蒽、芘、苯并 [a] 芘均为日本和光纯药工业株式会社生产; 蒽、芘为日本东京化成工业株式会社生产; 蒎、苯并 [e] 芘、苯并 [ghi] 芘、晕苯则为美国 Aldrich Chem. 公司生产。

#### 3. 实验方法

沉积物现场采样后放入冰箱内, 拿回实验室后, 在 -20℃ 的冷冻箱内保存。使用前解冻, 用高速离心机 (3000r/min, 15 min) 分离水分, 然后在室温下风干、研碎, 作为样品保存。

实验时,称取一定量的上述风干细土,用苯/甲醇混合液(3:2, V/V)在索氏提取器内提取 24 小时。提取液在旋转蒸发器上减压蒸干,然后转换成苯溶液,添加适量的活性铜,使游离硫形成硫化铜而被除去。将溶液转移到填充有弗罗里硅土的玻璃层析柱中,用苯/甲醇混合液淋洗。淋洗液浓缩到一定体积(约 1ml),转入到填充有硅胶的玻璃层析柱中,分别用正己烷和正己烷/苯混合液进行淋洗,使样品中的脂肪烃和芳烃分离开。将芳烃淋洗组分浓缩到一定体积,最后转移到填充有 Sephadex LH-20 凝胶的玻璃层析柱中,用 20ml 苯/甲醇混合液进行淋洗,收集后 10ml 淋洗液作为多环芳烃的样品组分。收集的样品组分经浓缩、定容后,用毛细管气相色谱法进行测定,并采用 PAH 标样和 GC/MS 对色谱峰进行鉴别和定量计算。

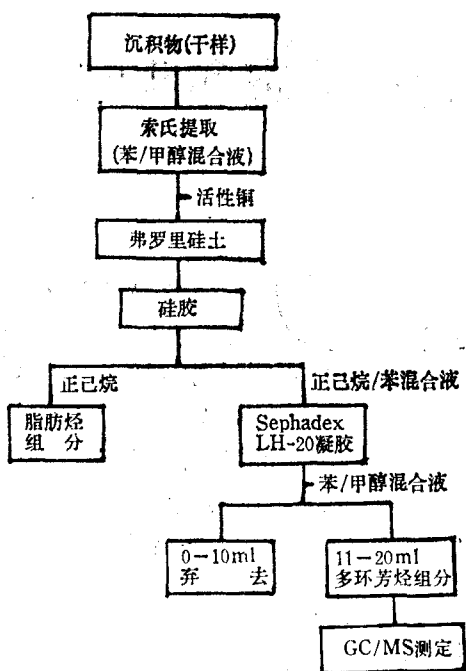


图 1 沉积物中 PAH 的分离、测定程序  
Fig. 1 Fractionation procedure of PAH from sediments

毛细管气相色谱如图 2 所示。

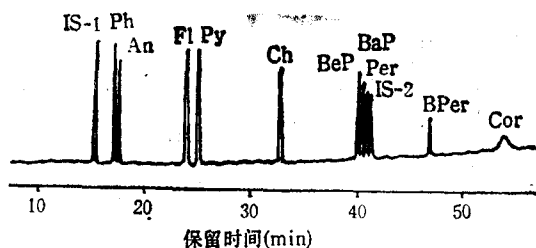


图 2 PAH 标样的毛细管气相色谱图  
Fig. 2 Capillary gas chromatogram of PAH standards

PAH 标样回收率的测定是采用重加回收率法,即在风干的样品中加入 PAH 标准物质(每克样品加入 240 ng PAH 标样),经过与样品处理同样的程序,测得的回收率结果列于表 1 中,回收率的范围为 72—101%。

## 2. PAH 测定实例

对位于东京湾中部 TO-35 站 (139°50'58"E, 35°30'19"S) 的表层沉积物<sup>[2]</sup>,使用上

海洋沉积物中多环芳烃的提取、分离和测定的程序,概要地表示在图 1 中。

## 结果与讨论

### 1. PAH 测定的回收率

PAH 的色谱测定是采用双内标法,按相对峰面积进行定量计算。PAH 标样测得的

述方法进行了多环芳烃的分离和测定, 测得 PAH 组分的毛细管气相色谱图如图 3 所示。

色谱测定条件如下。色谱柱: FFS 型熔融石英毛细管柱; 固定相: ULBON HR-101; 柱长: 25m × 0.24mm; 载气: He; 注射室温度: 300℃; 检测器温度: 310℃; 程控升温: 初温 60℃, 保持 2min, 接着以 30℃/min 升至 120℃, 然后以 4℃/min 升至 305℃, 最后保持 10min。

表 1 PAH 标准物质的回收率

Tab. 1 Recover rate of PAH standards (n = 4)

| PAH             | 回收量<br>(ng/g) | 相对偏差<br>(%) | 回收率<br>(%) |
|-----------------|---------------|-------------|------------|
| 菲 (Ph)          | 224.2±37.8    | 16.9        | 93.3       |
| 蒽 (An)          | 200.0±32.9    | 16.5        | 83.3       |
| 萤蒽 (Fl)         | 243.1±36.5    | 15.0        | 101.2      |
| 芘 (Py)          | 232.3±63.9    | 27.5        | 96.7       |
| 蒾 (Ch)          | 228.0±33.2    | 14.6        | 94.6       |
| 苯并[e]芘 (BeP)    | 217.2±22.1    | 10.2        | 90.4       |
| 苯并[a]芘 (BaP)    | 219.7±8.2     | 3.8         | 91.2       |
| 苯并[ghi]芘 (BPer) | 172.8±12.4    | 7.2         | 71.7       |

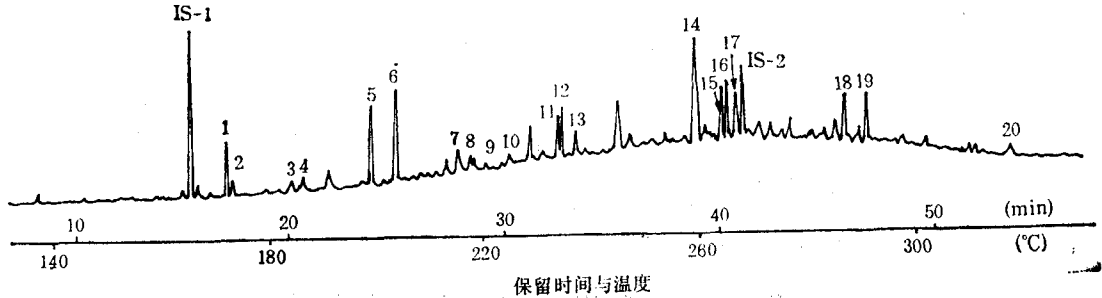


图 3 东京湾 TO-35 站表层沉积物中 PAH 组分的毛细管气相色谱图  
Fig. 3 Capillary gas chromatogram of PAH fraction from surface sediment of St. TO-35 in Tokyo Bay

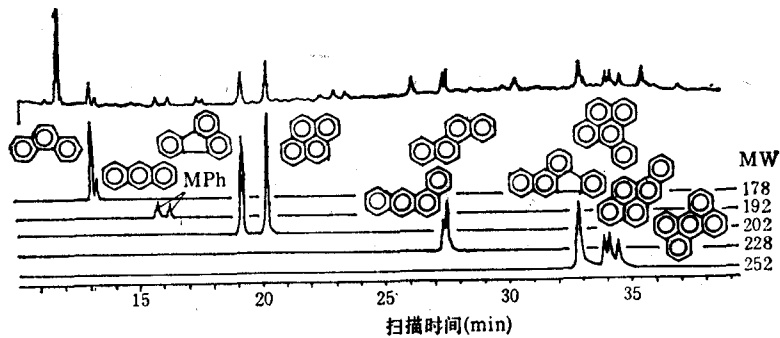


图 4 东京湾 TO-35 站表层沉积物中 PAH 组分的色-质谱图  
Fig. 4 Mass chromatogram of PAH fraction from surface sediment of St. TO-35 in Tokyo Bay

根据色谱图可知,各种 PAH 组分都被较好地分离、检测出来。色谱峰的鉴别结果以及各种 PAH 组分的保留时间和含量列于表 2 中。

东京湾 TO-35 站位表层沉积物样品用色-质谱 (GC/MS) 鉴别的部分 PAH 谱图如图 4 所示。

表 2 东京湾 TO-35 站位表层沉积物中分离、检测出的 PAH 及其保留时间和含量

Tab. 2 PAH separated and determined from surface sediment of St. TO-35 in Tokyo Bay, its retention time and concentration

| 峰号 | PAH                 | 保留时间<br>(min) | 含量<br>(ng/g干重) |
|----|---------------------|---------------|----------------|
| 1  | 菲 (Ph)              | 17.14         | 196            |
| 2  | 蒽 (An)              | 17.39         | 88             |
| 3  | 甲基菲 (MPh)           | 20.45         | 52             |
| 4  | 甲基菲 (MPh)           | 20.63         | 57             |
| 5  | 萤蒽 (Fl)             | 23.95         | 280            |
| 6  | 苊 (Py)              | 25.09         | 322            |
| 7  | 甲基萤蒽 (MFl)          | 26.92         | 23             |
| 8  | 苯并[a]芘 (BaF)        | 27.45         | 65             |
| 9  | 甲基苊 (MPy)           | 27.95         | 18             |
| 10 | 甲基苊 (MPy)           | 28.51         | 20             |
| 11 | 苯并[a]蒽 (BAAn)       | 32.63         | 45             |
| 12 | 蒎 (Ch)              | 32.80         | 140            |
| 13 | 甲基蒎 (MCh)           | 35.38         | 12             |
| 14 | 苯并萤蒽 (BFl)          | 39.00         | 208            |
| 15 | 苯并[e]苊 (BeP)        | 40.23         | 220            |
| 16 | 苯并[a]苊 (BaP)        | 40.46         | 250            |
| 17 | 苊 (Per)             | 40.87         | 181            |
| 18 | 茚并[1,2,3-cd]苊 (InP) | 45.94         | 191            |
| 19 | 苯并[ghi]苊 (BPer)     | 46.95         | 154            |
| 20 | 晕苯 (Cor)            | 53.61         | 60             |

## 结 语

采用索氏提取、层析柱淋洗及毛细管气相色谱法,有效地分离、检测出了海洋沉积物中的多环芳烃组分。

本方法还可推广应用于分离、测定水体悬浮物、生物体及其他颗粒物中的多环芳烃组分。

## 参 考 文 献

- [1] 半田暢彦、佐藤修、大田啓一, 1982。大気及び内湾における多環芳香族炭化水素の挙動。海と空 57(2,3): 65-75。
- [2] 余順, 1986。東京湾内湾部および河口域における表層堆積物中の重金属の分布と挙動。水處理技術 27(12): 37-43。
- [3] Hirota, O., H. Shinjiro, K. Takashi, 1981. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine samples by high-performance liquid chromatography. *Bull. Environm. Contam.* 26: 613-620.
- [4] Hites, R. A., R. E. Laflamme, J. G. Windsor, et al., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in an an-

- oxic sediment core from the Pettaquamscutt River (Rhode Island, U. S. A). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44: 873—878.
- [ 5 ] Hoffman, E. J., G. L. Mills, J. S. Latimer et al., 1984. Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. *Environm. Sci. Techn.* 18: 580—587.
- [ 6 ] Johnson, A. C., P. F. Larsen, 1985. The Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surficial sediments of Penobscot Bay (Maine, USA) in relation to possible sources and to other sites worldwide. *Mar. Environm. Res.* 15: 1—16.
- [ 7 ] Prah, F. G., R. Carpenter, 1984. Hydrocarbons in Washington coastal sediments. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 18: 703—720.
- [ 8 ] Pruell, R. J., E. J. Hoffman, J. G. Quinn, 1984. Total hydrocarbons. Polycyclic aromatic hydrocarbons and synthetic organic compounds in the Hard shell clam, Mercenar mercenaria, Purchased at commercial seafood stores. *Mar. Environm. Res.* 11: 163—181.
- [ 9 ] Pruell, R. J., J. G. Quinn, 1985. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments held in Experimental Mesocosms. *Toxic. Environm. Chemist.* 10: 183—200.
- [ 10 ] Vondrias, E. A., C. L. Smith, 1986. Hydrocarbon pollution from Marinas in Estuarine sediments. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 22: 271—284.

## SEPARATION AND DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN MARINE SEDIMENTS

Yu Shun

(Institute of Marine Environmental Protection, SOA, Dalian)

### ABSTRACT

The wide existence of PAHs in marine environment have caused great concern. Many analytical methods for separation and determination of PAHs in marine environment have been developed.

In this paper, Soxhlet extraction and column chromatography were employed to separate the PAHs in marine sediment. The determination of PAHs was made by capillary gas chromatograph. Identification and quantum of the chromatographic peak were also conducted by utilizing PAHs standards and GC/MS.

The recover rate of PAHs standards by this method was in the range of 72—101%. Twenty PAHs were separated and determined in the surface sediment of Tokyo Bay.