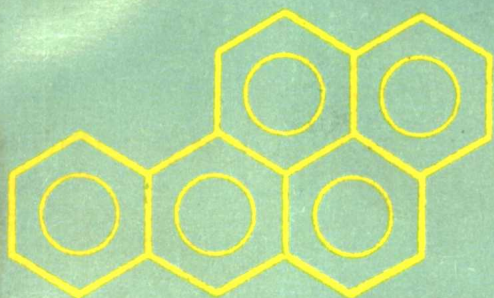


多环芳烃分析技术

王连生 邹惠仙 韩朔睽 等编



FENXI JISHU

DUO HUAN FANG HENG
FENXI JISHU

南京大学出版社

多环芳烃分析技术

王连生 邹惠仙 韩朔睽 等编

南京大学出版社

1988 • 南京

内 容 简 介

全书共分十二章,介绍了多环芳烃的性质、来源、分布及毒性,多环芳烃的分离与富集方法,并列举许多应用的例子。通过实例,说明色谱和光谱法用于结构研究和定量测定时的优缺点,并探讨其发展的新方向。结合具体事例,对分析技术作了系统的叙述。对有机毒物(包括多环芳烃)危险性评价的几个问题进行了讨论,提出了编者的一些粗浅看法,供广大读者参考。

本书可供大专院校有关专业的师生以及从事环境保护和环境科学研究的科技工作者参考,也可供重视能源方面的技术人员借鉴。

多 环 芳 烃 分 析 技 术

王连生、邹惠仙、韩朔明等编

南京大学出版社出版

(南京大学校内)

江苏省新华书店发行 国营阜宁印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 13 字数: 337 000

1988年1月第1版 1988年1月第1次印刷

印数: 1—3 000

ISBN 7-305-00014-0

O·1

定价: 2.70元

前 言

目前，国际上有许多阐述各种不同类型、具有致癌作用的多环芳烃化合物的专著，在一些国际性的专题会议上，也曾多次讨论它们的化学和生物特性。随着人们对环境保护工作认识的提高，人们需要更明确的认识，了解这些物质的毒性，建立迅速、准确的定性、定量的分析方法，而国内关于这方面内容的书籍，除程元恺编的《致癌性多环芳烃》外，尚未见有其他类似的著作。为此，我们结合教学与科研工作，参考有关文献资料，编写了这本《多环芳烃分析技术》。

本书的编写，承中国科学院基金委员会的大力支持和帮助。在编写过程中，田笠卿教授于百忙之中审阅了全部书稿，丁益同志对书稿作了详尽的修改，并提出了许多宝贵的意见；同时得到了许鸥泳教授的指导以及时惠荣同志的支持；高松亭同志描绘插图并协助抄写，在此一并致谢。

本书由王连生、邹惠仙、江善根、王炳坤、孔令仁、韩朔葵、季竞正、江鸥、周爱和高松亭等分工执笔完成。其中，王连生编写了第一、二、三、十、十二章，邹惠仙编写了第四、六章，江善根、周爱和高松亭编写了第八、九章，韩朔葵编写了第十一章，季竞正编写了第五章，江鸥编写了第七章，王炳坤参加编写了第一章，孔令仁参加编写了第二章，高松亭参加编写了第五、七章。全部书稿由王连生统一校核和整理。

本书编写时主要参考：(1) M. L. Lee et al,

“Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds” ;

(2) J. Saxena, F. Fisher, "Hazard Assessment of Chemicals" ,

(3) J. D. Mckinney, "Environmental Health Chemistry" ,

(4) 程元恺, 《致癌性多环芳烃》。

书中某些章节, 是根据以上资料整理而成的。

由于我们业务水平有限, 资料搜集不够, 错误之处, 在所难免, 恳请读者不吝指出。

编 者

1985年12月于南京大学

目 录

第一章 多环芳烃的来源及分布	1
§ 1.1 多环芳烃的来源	1
§ 1.2 多环芳烃的分布	5
第二章 多环芳烃的理化性质及致癌机制	27
§ 2.1 PAH的命名	27
§ 2.2 PAH的制取	30
§ 2.3 PAH的理化性质	33
§ 2.4 PAH的结构与活性	44
第三章 多环芳烃的分离与富集	70
§ 3.1 大气飘尘中PAH的分离与富集	71
§ 3.2 水样中PAH的分离与富集	74
§ 3.3 土壤和沉积物中PAH的分离与富集	76
§ 3.4 食品、鱼等中的PAH的分离与富集	76
§ 3.5 烟草及烟草焦油中PAH的分离与富集	77
§ 3.6 煤液化油中PAH的分离与富集	78
§ 3.7 石油中杂环PAH的分离与富集	78
§ 3.8 石油中碱性组分的分离与富集	78
§ 3.9 烟草烟雾冷凝物中含氮PAH的分离与富集	84
§ 3.10 燃气发生器焦油中含硫PAH的分离与富集	85
§ 3.11 合成燃料油中PAH的分离与富集	86

第四章 柱色谱、纸色谱和薄层色谱	89
§ 4.1 柱吸附色谱	89
§ 4.2 纸色谱和薄层色谱	98
§ 4.3 凝胶渗透色谱	111
第五章 多环芳烃的高效液相色谱	122
§ 5.1 高效液相色谱法及仪器简介	122
§ 5.2 色谱柱技术	127
§ 5.3 梯度洗脱技术	137
§ 5.4 检测系统	141
第六章 气相色谱法在多环芳烃检测中的应用	148
§ 6.1 固定相	148
§ 6.2 毛细管气相色谱	160
§ 6.3 检测器和辅助技术	175
§ 6.4 超临界流体色谱	184
第七章 多环芳烃的质谱分析技术	189
§ 7.1 电子轰击质谱法	189
§ 7.2 化学电离和负离子质谱法	207
§ 7.3 亚稳离子和碰撞活化质谱	213
§ 7.4 场致电离和场解吸质谱法	217
第八章 紫外吸收和发光色谱	220
§ 8.1 紫外吸收光谱	222
§ 8.2 荧光	225

§ 8.3	磷光	233
§ 8.4	发光分析中的选择猝灭	235
§ 8.5	低温发光	240
§ 8.6	新的发光分析法	250
第九章	多环芳烃的核磁共振和红外光谱	264
§ 9.1	核磁共振简述	264
§ 9.2	连续波 ¹ H NMR谱	268
§ 9.3	脉冲傅里叶变换核磁共振谱	273
§ 9.4	傅里叶变换红外光谱	278
第十章	环境中含氮多环芳烃的来源、分布及其生物效应	291
§ 10.1	结构与性质	291
§ 10.2	来源	295
§ 10.3	环境中含氮PAH的含量	297
§ 10.4	对环境的污染	300
§ 10.5	生物活性	304
§ 10.6	含氮多环芳烃的测定方法	311
第十一章	多环芳烃分析方法举例	315
§ 11.1	大气颗粒物中PAH含量分析	315
§ 11.2	色谱-质谱联用分析大气飘尘中的PAH	328
§ 11.3	煤烟中PAH的测定	335
§ 11.4	地面水和污水中苯并〔a〕芘的测定方法	342
§ 11.5	纯净水中微量PAH的富集和高压液相色谱分析	346
§ 11.6	海水中PAH的测定	349

§ 11.7	生物制品中苯并〔a〕芘的测定	351
§ 11.8	应用高效液相色谱测定食品中的PAH	360
§ 11.9	土壤中PAH的测定	364
第十二章 化学品（包括PAH）在环境中的行为		369
§ 12.1	资料来源	369
§ 12.2	化学品在环境中的行为	378
§ 12.3	研究的新趋势	400

第一章 多环芳烃的来源及分布

§ 1.1 多环芳烃的来源〔1〕

多环芳烃(以下简称PAH)是石油、煤等化石燃料以及木材、天然气、汽油、重油、纸张、作物秸秆、烟草等含碳氢化合物的物质,经不完全燃烧或在还原性气氛中经热分解而生成。PAH产生的详细机理至今还不太明确,但其整个生成过程已基本清楚,即由一系列自由基反应生成的。用放射性同位素示踪进行实验证明,在PAH形成过程中,存在着许多中间体,通过热力学可推断其主要生成途径。例如,苯并〔a〕芘(Bap)的生成过程如下(图1-1):

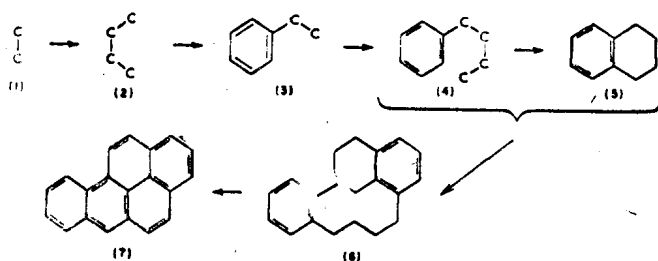


图1-1 苯并〔a〕芘的生成路线

由图1-1可见,反应是从含两个碳的基团开始,但这并不意味着一个碳的基(如甲烷)与生成反应无关或者反应必须从含两个碳的基团出发。毫无疑问,在燃烧过程中产生的中间体越接

近于Bap的结构，其生成Bap的量也必然越多。事实证明，燃烧碳数为1的甲烷时，其生成Bap的量确实较低。相反，在燃烧正丁基苯时，若生成像图1-1中(3)，(4)，(5)型的中间体浓度加大，苯并[a]芘的生成率也就增高，这可从图1-2看出〔2〕。

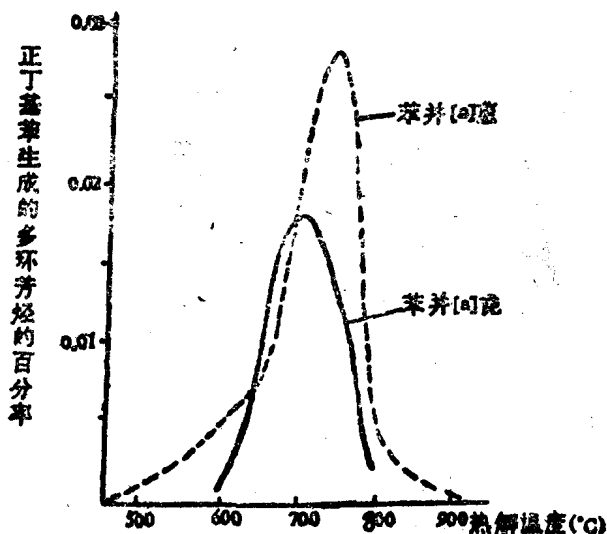


图1-2 正丁基苯生成苯并[a]芘及苯并[a]蒽与温度的关系

影响多环芳烃生成的因素很多，其中裂解温度是非常重要的。实验证明，在一定温度范围内可以生成多环芳烃（图1-2），而当温度过高，则苯环将破裂。当温度高达1200℃时，则将完全燃烧而生成最终产物水及二氧化碳。

在PAH的生成中研究最多的是Bap的生成机理。一般来说，燃煤时生成的Bap最高，石油次之，天然气最少，因为它们的热分解基团不同。即使同一种燃料，其生成Bap的量也随燃烧条件而异。例如，民用煤火炉的每单位热量（10⁶BTU）产生的Bap为170

~330万 μg ，而燃煤的火力发电厂生产同样多的热只不过产生20~40 μg 。同样，国外的垃圾焚烧炉也符合这一规律。从每天能处理250吨、50吨、5.3吨和3吨垃圾的焚烧炉中排出的Bap量相对于1磅垃圾分别为0.075 μg ，6.1 μg ，53 μg 与260 μg 。此外，排气经处理后除去Bap的效果也很显著，从日处理50吨垃圾的焚烧炉排出的气体通过洗涤器处理后，每1磅垃圾排出的Bap量可以从6.1 μg 锐减到0.089 μg 。

现将美国从最近测定主要污染源中排放Bap的量列于表1-1中。表中列出了最小、最大、中等及1985年排放物的估计量。主要污染源是指每年的排放量在1吨或1吨以上的地点。

从表1-1中看出，最大的排放量是来自燃烧后的煤渣和焦炭的生产。由于排放量的波动很大以及燃烧条件的多变性，数据可能不太精确。

表1-1 从主要污染源排放出的Bap量的估计①②③

污 染 源 类 型	Bap排放量估计 (Mg/a)				1985年排放Bap量的中等估计②
	年 代	最小量	最大量	中 等	
燃烧后的煤渣堆	1972	200.0	310.0	未知③	未知③
焦炭生产	1975	0.050	300.0	110.0	21.0
住宅区的火炉	1975	52.0	110.0	73.0	77.0
森林火灾	1972	9.5	127.0	未知④	未知④
烧煤的生活用炉	1973	0.85	740.0	26.0	14.0
橡皮车胎摩擦	1977	0.00	11.0	未知⑤	未知⑤
摩托车	1976			5.6	5.6
汽 车	1975	1.6	3.8	27	0.21
工业用煅燃炉	1972	0.90	4.7	2.1	2.1
烧油工业/公共设施的锅炉	1973			2.0	1.3

- ①主要污染源被认为是排放量大于Mg/a。
 ②已发表的估算排放物是以每年百万年为单位(Mg等于1百万克或1吨)。
 ③由于煤渣堆能自发地着火冒烟或自然地熄灭,所以由许多燃烧堆所得的估算值不可靠。
 ④由于野火燃烧随地理条件、气候和季节的变化,因而这种估算还不够理想。
 ⑤从橡皮轮胎磨损中排放的量还没有准确测定,初步的实验工作未检出Bap。预计1985年的排放量是12百万克/年。

目前,人们已从各种各样的环境物质如空气、水、食品、工业品等中检出了Bap,如表1-2所示。一般说来,检出含有Bap的试样中也会包括其他PAH。因此,常把Bap作为多环芳烃的代表物质。从表1-2可以看出,多环芳烃的环境分布是很广泛的。

表 1-2 检出有Bap的物质

物 质 类 别	检出有苯并[a]芘的物质
空 气	一般大气、处理煤与沥青的工厂、焦炉、气体厂、车床、隧道
排 烟	各种燃烧炉烟(家庭炉火、锅炉、火力发电、焚烧钢)、香烟
排 气	汽车、柴油机车、飞机、轮船
灰	木炭、煤炭、炭黑
煤 焦 油 类	杂酚油、葱油、煤焦油、沥青
石 油 类	汽油、煤油、重油、轻油、沥青、页岩油、釜底油
土 壤	城市及森林土壤、湖沼底土、河流底泥、海底沉积物、院土
水	河流水、排水
食品、嗜好品	熏制品、蔬菜、麦类、食用油、人造黄油、烧鱼、牛肉扒、锅巴、咖啡、威士忌、烟草
其 他	雪、室内尘埃、石棉等

§ 1.2 多环芳烃的分布

一、大气中的PAH

大气中的PAH的分布决定于若干变量。大气中PAH的传播往往与各种类型的气溶胶有关。天然气溶胶的来源包括被风刮起的灰尘,火山尘埃以及陨石尘等,当然具有更重要意义的是由燃烧和工业产生的气溶胶。大气中PAH的分布主要通过风流作用,沉积物的降落,化学降解,以及由于污染源产生的从一处迁移到另一处所支配,在美国科学院的报告中曾论述大气物理、化学降解和气象条件的影响。

最近30年期间,不少科学工作者企图说明PAH在大气颗粒物中的含量与地理位置、季节变化和气象条件有关(4—18)。在大多数条件下,可以鉴定出1~20种化合物,并可定量表明PAH在大气中的总量。采用色-质联用可以进行很详细而广泛的鉴定工作(14—15)。表1-3列出了在大气颗粒物中已被鉴定出的PAH。

直径小于 $1\mu\text{m}$ 的气溶胶可在大气中停留几天到几星期,但如果直径在 $1\sim 10\mu\text{m}$ 之间则只能停留几天甚至1天,最近报道的不同大小的气溶胶,其PAH的分布也是不同的。由于比较活泼的PAH在大气中与臭氧、氮氧化物、硫氧化物及其各种氧化剂发生反应,因此光降解很快。

表 1-3 由大气中鉴定出的PAH

化 合 物	分 子 量	文 献
联 苯	154	14
蒽	166	14
苯 并 蒽	166	14
甲基联苯	168	14

(续表 1-3)

化 合 物	分 子 量	文 献
二 氢 蒽	168	14
菲	178	14
蒽	178	14
二 氢 菲	180	14
二 氢 蒽	180	14
1-甲基蒽	180	14
2-甲基蒽	180	14
9-甲基蒽	180	14
八氢菲或八氢蒽	186	14
4H-环五[def]菲	190	15
甲 基 菲	192	15
1-甲基菲	192	15
2-甲基菲	192	15
3-甲基菲	192	15
9-甲基菲	192	15
甲 基 蒽	192	15
1-甲基蒽	192	15
2-甲基蒽	192	15
荧 蒽	202	15
苊	202	15
苯 芴 烯	202	15
甲基-4H-环五并[def]菲	204	15
二氢荧蒽	204	14
二 氢 苊	204	14
二甲基菲或二甲基蒽	206	14
八氢荧蒽	210	14
八 氢 苊	210	14
甲基荧蒽	216	14
1-甲基荧蒽	216	15
2-甲基荧蒽	216	15
3-甲基荧蒽	216	15
7-甲基荧蒽	216	15
8-甲基荧蒽	216	15

(续表 1-3)

化 合 物	分 子 量	文 献
甲 基 蒽	216	15
1-甲基蒽	216	15
2-甲基蒽	216	15
4-甲基蒽	216	15
苯并[a]蒽	216	15
苯并[b]蒽	216	15
苯并[c]蒽	216	14
二甲基-4H-环戊[def]菲	218	15
二氢苯并[a]蒽或	218	15
二氢苯并[b]蒽		
二氢苯并[c]蒽	218	14
三甲基菲或三甲基蒽	220	14
苯并[ghi]荧蒽	226	14
苯并[c]菲	228	14
苯并[a]蒽	228	14
蒽	228	14
三 亚 苯	228	14
二甲基荧蒽	230	14
二氢苯并[c]菲	230	14
二氢苯并[a]蒽	230	14
三甲基-4H-环五[def]菲	232	15
六 氢 蒽	234	14
甲基苯并[ghi]荧蒽	240	14
二氢甲基苯并[ghi]荧蒽	242	15
甲基苯并[c]菲	242	15
甲 基 蒽	242	15
1-甲基蒽	242	15
2-甲基蒽	242	14
3-甲基蒽	242	14
6-甲基蒽	242	14
甲基苯并[a]蒽	242	14
甲基三亚苯	242	14
三甲基荧蒽	244	14

(续表 1-3)

化 合 物	分 子 量	文 献
四氢甲基三亚苯	246	14, 15
苯并[j]蒽蒽	252	14, 15
苯并[k]蒽蒽	252	14, 15
苯并[b]蒽蒽	252	14, 15
苯并[e]蒽	252	14, 15
苯并[a]蒽	252	14, 15
花	254	14, 15
联 蔡	254	14
二甲基蒽	256	14
二甲基三亚苯	256	14
甲基苯并蒽	266	14
甲基联蔡	268	14
3-甲基胆蒽	268	14
苯并[ghi]花	276	14
蒽并[1,2,3-cd]蒽蒽	276	14
蒽并[1,2,3-cd]蒽	276	14
二 苯 蒽	278	14
二苯[a, c]蒽	278	14
戊 省	278	14
苯并[b]蒽	278	14
蒽	278	14
二甲基苯并蒽蒽	280	14
二甲基苯并蒽	280	14
甲基蒽并[1,2,3-cd]蒽蒽	290	14
甲基蒽并[1,2-cd]蒽	290	14
甲基苯并[ghi]花	290	14
甲基二苯蒽	292	14
甲基苯并[b]蒽	292	14
甲 基 蒽	292	14
羰 苯	300	14
二苯并蒽	302	14
二苯基蒽烯	304	15
四 联 苯	306	15