研究简报

超声提取环境样品中苯并(a)芘的研究

姚渭溪 何宇联 李玉琴
(中国科学院环境化学所)

一、前 言

生物试验表明,苯并(a)芘(简称 BaP)是一种有强致癌性的有机物[1,2]. 它广泛地存在于环境中,大气、水、土壤以及一些粮、油、肉等食物中都含有不同数量的 BaP[3—8], 形成了对人体健康的潜在威胁. 因此,监测环境中 BaP 含量的工作,正在日益增多.

但目前采用的提取 BaP 的各种方法,都难以满足大量提取工作的急切需要. 近年来,国外将超声技术应用到化学方面有了进一步的发展[9,10]. 我们对环境样品采用超声技术提取 BaP 进行了研究,取得了较好的效果.

二、仪器和试剂

1. 超声处理机 JC-1 型,中国科学院声学所研制,由吉林省通化市无线电元件厂试制的新产品. 它由超声发生器,振动系统,输出辐值调整及时间自动控制等四个主要部份组成. 输出功率 0—150W±10%, 连续可调. 设有手控和自控两种控制时间方式,工作频率为 24kHz±2.5kHz, 有自动跟踪稳频装置,工作噪声小于 70dB, 满功率输出条件下变幅杆末端振幅大于 60μm.

2. 高压液相色谱仪 日本岛津 LC-3A 型,荧光检定器为 RF-510LC 型.

3. BaP 等多环芳烃标样 均为进口分装或原装. BaP 为英国 KOOH-LIBHT 实验室制品.

4. 苯、甲醇等溶剂 为北京化工厂分析纯产品,均经重蒸后使用.

三、超声提取条件的选择

取有烟尘样品的玻璃纤维滤纸九片, 每片面积约 1×2(cm)², 含 BaP 量约 0.0001μg, 分别滴入含量为 1.89μg 的 BaP 标准溶液, 放置二小时后, 再加入溶剂进行超声提取实验. 实验按 L_9 正交设计表安排,结果如表 1 所示.

由此可见,超声提取 BaP 的主要影响因

表 1 超声提取 BaP 的 L_9 正交试验表

因素 / 水平 / 次数	超声强度(%)	超声时间(分)	溶剂(30ml)	BaP 提取量(μg)
1	20	0.5	环己烷	0.21
2	20	3.0	苯	1.64
3	20	5.0	甲醇	0.31
4	60	0.5	苯	1.62
5	60	3.0	甲醇	0.37
6	60	5.0	环己烷	0.41
7	100	0.5	甲醇	0.46
8	100	3.0	环己烷	0.51
9	100	5.0	苯	1.53
I (一水平总和)*	2.16	2.29	1.13	
II (二水平总和)	2.40	2.52	4.79	
III (三水平总和)	2.50	2.25	1.14	
I / 3	0.72	0.76	0.38	
II / 3	0.80	0.84	1.60	
III / 3	0.83	0.75	0.38	
极 差	0.11	0.09	1.22	

* 注: 在各因素中, 一水平是指强度 20%, 时间 0.5 分,环己烷作溶剂. 二水平是指强度 60%, 时间 3.0 分,苯作溶剂. 三水平是指强度 100%, 时间 5.0 分, 甲醇作溶剂.

素是溶剂的性质，其极差最大，其次是超声的强度，影响最小的是超声时间．因此，最佳超声提取的条件是：超声强度 100%，时间 3 分，溶剂为苯．但是当超声强度太高时，溶液常出现剧烈翻腾并带来误差．鉴于超声强度对提取率影响较小，以选用 80% 为宜．在这种条件下，平衡测定了五份样品，标准偏差为 0.02μg，变动系数为 1.2%．

为了提高提取率，在上述五份样品中，将其中两份的第一次超声提取溶液倒出，再加入溶剂作第二次超声提取，依次作第三次提取，结果如表 2 所示．

表 2　超声提取的次数和提取率的关系

样品号	BaP 标样加入量 (μg)	第一次		第二次		第三次	
		提取量 (μg)	提取率 (%)	提取量 (μg)	提取率 (%)	提取量 (μg)	提取率 (%)
1	1.89	1.70	89.9	0.055	2.9	0.006	0.3
2	1.89	1.73	91.5	0.033	1.7	0.004	0.2
平均	1.89	1.72	90.7	0.044	2.3	0.005	0.3

由此可见，超声提取应连续进行两次，时间共六分钟，提取率达 93.0%．但不必进行第三次，因为第三次的提取率只增加 0.3%（见表 2）．

四、超声提取法和其他方法的比较

1. 大气飘尘样品的提取

用大容量取样器，采集首钢二号焦炉旁的大气飘尘样品，采样的玻璃纤维滤膜面积是 200 × 200mm/mm。然后将滤膜按图 1 均匀分划成 12 份，组合为 1 + 10、4 + 8、2 + 11、5 + 7、3 + 12、6 + 9 六组．称重后分别用超声法、索氏提取法和真空升华法进行提取，得到的结果如表 3 所示．

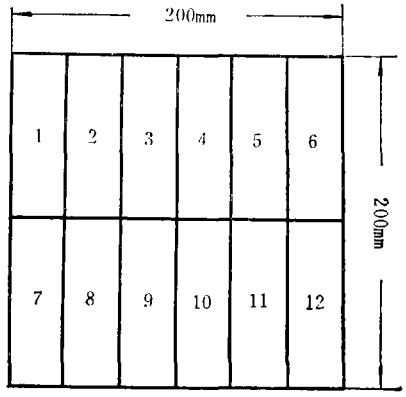

图 1　样品均匀化分划图

图 2 是这三种方法提取的样品高压液相色谱（简称 HPLC）图．由此可见，超声法提取的样品，和真空升华法、索氏法提取的样品，经色谱分离后，BaP 与其异构体 1.2 苯并芘（BeP）、苯并（K）荧蒽（BKF）以及其他的多环芳烃，都能很好地分离开，不受样品中杂质的干扰．但是，超声提取法具有操作简便、提取迅速的优点．

表 3　三种方法提取大气飘尘样品的比较　　溶剂：苯 100ml

提取方法	条　件	样品号	样品重 (g)	BaP 提取量		
				总　量 (μg)	每克样品提取量 (μg/g)	平均值 (μg/g)
超声提取法	超声处理机 JC-1 型 时间 3 分 强度 80%*	1+10	0.0903	12.48	138.2	138**
		4+8	0.0885	12.21	138.0	
真空升华法	真空升华装置 真空度 0.1mmHg 时间 2 小时 炉温 310℃	2+11	0.0952	11.79	123.8	126
		5+7	0.0906	11.64	128.5	
索氏提取法	索氏提取器 时间 24 小时	3+12	0.0923	13.06	141.5	143
		6+9	0.0912	13.23	145.1	

注：* 超声强度 80%，相当于探头端面振动振幅 ±20μm．
** 超声提取是将 100ml 苯溶剂分作二次超声提取的总和．

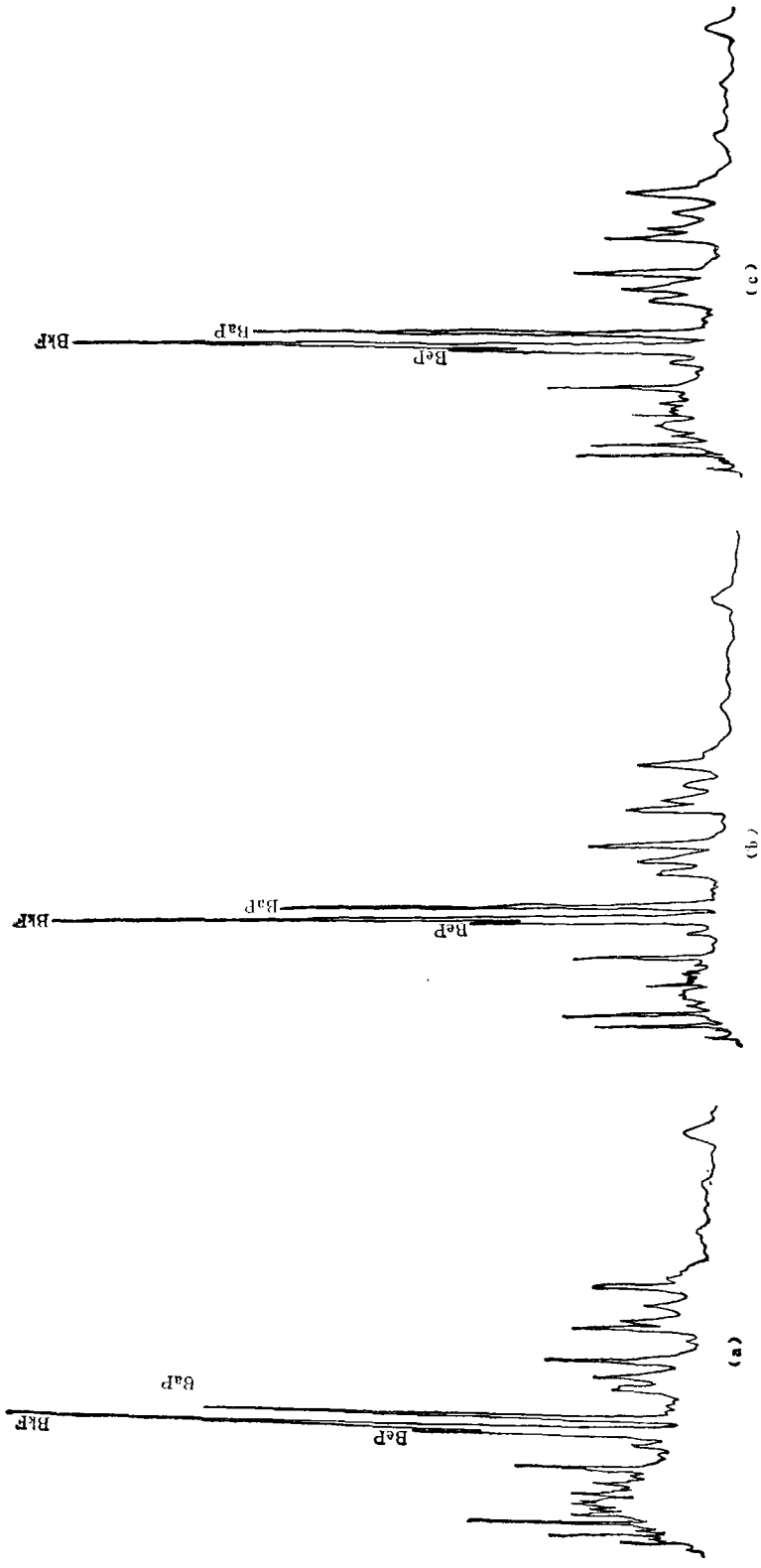

图 2　三种方法提取飘尘样品的 HPLC 图

(a) 超声提取法　(b) 真空升华提取法　(c) 索氏提取法

色谱条件：固定相 Zorbax ODS　流动相　甲醇:水=85:15　柱温 40℃　流速 1 ml/min
荧光检测器的激发波长 295nm，发射波长 427nm

2. 水样的提取

取首钢焦油车间沥青池的水样，经 5# 砂芯漏斗过滤纯化后，用移液管取 90ml，加入约 10ml 苯，分别用超声和摇荡两种方法提取 BaP，静置 4 小时后弃去水层，将苯层浓缩至 1 ml 以内的定量体积，经 HPLC 分析，结果如表 4 所示。

表 4　二种方法提取水样的比较

溶剂：10ml 苯

提取方法	条　件	样品号	BaP 提取量	
			提取量 (ng/l)	平均值 (ng/l)
超声提取	超声处理机 JC-1 型	1	16.3	17.1
	时间 3 分	2	17.8	
摇荡提取	分液漏斗	3	13.6	13.4
	手摇 3 分钟	4	13.3	

五、结果和讨论

1. 从环境样品中提取 BaP，采用超声技术，具有较高的提取率。与目前常用的索氏提取法、真空升华法和摇荡液液萃取法比较，它具有两大优点：一是速度快，只需六分钟便可完成，减轻了化学工作者处理样品的工作量；二是操作简便，易于普及推广和实现仪器化。

2. 影响 BaP 提取率的诸因素中，最主要的是溶剂的性质，其次是超声强度，影响最小的是超声时间。

3. 为了提高超声提取率，应将样品连续提取二次，总提取率可达 93.0%。

参 考 文 献

[1] Yang, K. S., Benzo(a) Pyrene Metabolism: Activation and Detoxification, *Polycyclic Hydrocarbons and Cancer*, Vol. 1, pp. 205—213, Academic Press, Inc. (1978).

[2] Commomer, B., *Toxicology and Environmental Health*, 4, 59—72 (1978).

[3] Boubel, R. W., Simultaneous EPA Method 5 and High Volume Sampling of Wood Fired Boilers, 70th Annual Meeting of APCA, 77—122 (1977).

[4] Khan, Z. S., Polycyctic Organic Material Emissions from Asphalt Hot Mix Plants, 70th Annual Meeting of APCA, 77—16.4 (1977).

[5] Severson, R. F., *Carcinogenesis ——A Comprehensive Survey*, Vol. 1, Raven Press Books, Ltd., 253—270 (1976).

[6] Pedersen, P. S., *J. American Chem. Society*, 4(1), 71—79 (1980).

[7] Giger, W., *Analyt. Chem.*, **50**(2), 243 (1978).

[8] 松下秀鶴，大气污染研究(日)，**11**(1)，44—53 (1976).

[9] Nielsen, T., *J. of Chromatography*, 170, 147—156 (1979).

[10] Handa, T., *Envir. Science and Techn.*, **14**(4), 416 (1980).

利用毛蚶作为海湾汞污染的指示生物

谭燕翔　　苏华青　李秀荣　王同焕

(中国科学院动物研究所)　　(天津市环境保护研究所)

近年来广泛地利用贻贝、牡蛎作为海洋环境监测的指示生物。由于渤海湾大沽口海潮区间带宽阔，海底平坦，底质多为软泥和细沙，底栖生物群落为毛蚶-织纹螺群落，优势种毛蚶（*Arca subcrenata*）不仅分布广，产量高，并具有活动力小，生活史较长等特点，因此我们开展了以毛蚶为主的底栖动物对汞的富集规律的研究，借此探讨利用毛蚶作为海洋汞污染的指示生物的可能性。

调查范围和方法

1978 年 7 月中旬和 1979 年 5 月下旬的