

环境空气中多环芳烃的监测研究进展

宋艳涛¹, 王正萍¹, 王厚俊², 王乃岩¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094;

2. 泰州市环境监测中心站, 江苏 泰州 225300)

摘要:介绍了国内外监测环境空气中多环芳烃(PAHs)的进展情况。并就环境空气中 PAHs 的采样技术、样品预处理、分离分析方法, 以及环境空气中 PAHs 的影响因素及源解析等方面进行了详尽的阐述。

关键词:环境空气; 多环芳烃; 监测; 进展

中图分类号: X 831

文献标识码: A

文章编号: 1006-2009(2001)01-0021-04

Development on PAHs Monitoring in Ambient Air

SONG Yan-tao¹, WANG Zheng-ping¹, WANG Hou-jun², WANG Nai-yan¹

(1. School of Chemical Engineering, NUST, Nanjing, Jiangsu 210094, China;

2. Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract: The development on environmental monitoring of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) was reviewed in this paper. The study on sampling, pretreatment, separation, measurement, effecting factors and source analysis of PAHs in ambient air were expounded respectively.

Keywords: Ambient air; PAHs; Monitoring; Development

多环芳烃(PAHs)是指两个以上苯环以稠环形式相连的化合物,在环境中分布很广。近年来,大气颗粒物中有机污染物分离分析工作的重点在 PAHs 上^[1]。PAHs 中的许多化合物具有强致癌性和诱变性,特别是苯并[a]芘(BaP)已经被确认是强致癌物质,更好地认识 BaP 以及其他 PAHs 对人类的影响,需要可靠的采样技术和分析方法。PAHs 中优先监测的污染物主要有二氢茈、茈、蒽、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[ghi]花、BaP、二苯并[a,h]蒽、荧蒽、花、芴、茚并[1,2,3-cd]芘、萘、菲、芘等。PAHs 主要是煤、石油等化石燃料及木材等不完全燃烧产生的^[2]。空气中的 PAHs 以气、固两种状态存在^[3],在一定条件下可以转化。实际测试表明,低于三环的 PAHs 在常温下呈气态,五环以上的 PAHs 主要吸附在颗粒物上,三至四环的 PAHs 则在气相和固相中都有分布。影响空气中 PAHs 存在状态的因素有: PAHs 本身的物理性质、气温、与它共存的污染物,如飘尘

和臭氧(O₃)等。空气中的 PAHs 可以和 O₃、氮氧化物、硝酸等反应,转化成致癌或诱变作用更强的化合物。因空气中 PAHs 含量低、成分复杂、稳定性差,人们一直在致力于采样分析技术的研究,以准确监测空气中 PAHs 的浓度和存在状态。国外关于大气颗粒物中 PAHs 的组成^[4]、分布^[5]等的研究比较深入。

下面介绍环境空气中 PAHs 的采样技术、样品预处理方法、分离分析方法、影响因素和源解析。

1 环境空气中 PAHs 的采样技术

环境空气中 PAHs 的采样方式可以分为主动采样和被动采样。主动采样是用泵使气流通过滤纸、吸附剂、撞击式检尘器、低温捕集器等采集目标化合物,在常规环境监测中,常用大体积采样器捕

收稿日期: 2000-09-04; 修订日期: 2001-03-30

第一作者简介: 宋艳涛(1976-),女,山东省即墨人,研究生,硕士,发表论文 2 篇。

集。被动采样技术是基于被分析物沿着浓度梯度方向朝目标化合物的沉积槽移动,其优点是不需要动力,无噪声,该技术主要用于空气中气相 PAHs 的样品分析。在实际采样中,通常用滤纸等收集吸附在颗粒物上的 PAHs 或用固体吸附剂捕获气相中的 PAHs。

目前,大体积或小体积采样器均可以采集空气中吸附在颗粒物上的 PAHs,常用的阻留材料为玻璃纤维滤膜^[1,6~11]。大流量采集空气中气相和固相的 PAHs 还可用 GDX-01、GDX-102、GDX-502 吸附剂^[12,13]; Jaklin^[14]、Keller 等^[15]用聚氨基甲酸酯纤维滤膜采集空气中的 PAHs; 空气中气相的 PAHs 多用 PUF^[7]和 XAD-2 树脂^[16]吸附采集; Pozzoli 等^[16]认为将滤膜加到 Amberlite XAD-2 柱中进行采样是最高效的方法; Niehaus 等^[17]介绍了用聚四氟乙烯和聚氨基甲酸酯泡沫装入低流量采样器进行长期采样的方法。

目前,无论哪种采样方法,在准确监测空气中 PAHs 的存在形态和浓度时,都存在缺陷。采样方法中值得注意和研究的问题是如何防止采样过程中 PAHs 的挥发损失、与其他物质发生化学反应,以及由于各种因素引起的 PAHs 在气相和颗粒相及其在不同粒径颗粒之间的再分配。

2 样品预处理

PAHs 的组分复杂,在监测中预处理是非常重要的环节。目前,对采集到的环境空气中 PAHs 的样品预处理,常用二氯甲烷、苯、环己烷及其混合物为提取剂,进行索氏^[7~8,11,18]或超声提取^[6,18], K-D 浓缩或旋转蒸发浓缩后用硅胶或玻璃纤维棉柱层析的方法对 PAHs 样品进行预处理;或真空升华后浓缩^[9];超临界流体萃取(SFE)法^[12~13]是以甲醇做改性剂,在一定温度和压强下先静态萃取后动态萃取,最佳萃取条件为 40.0 MPa、100 °C、0.5% 甲醇改性液态 CO₂^[12]。研究发现,超声提取比索氏提取速度快且操作方便,SFE 比索氏提取有较高的萃取效率。杨坪等^[19]使用索氏提取法提取 TSP 中的 PAHs,分析其不同阶段提取液的 PAHs,绘制了索氏提取曲线,发现提取效率主要取决于提取次数,而与提取浸泡时间关系不大。通过比较 11 种提取液对加标参考物和实验参考物的索氏提取效率,发现提取能力序列为:喹啉>乙醇>吡啶-乙醇>丙酮-乙醇>二氯甲烷>苯>环己烷>

石油醚>丙酮-乙醇-环己烷>氯仿>四氢呋喃。

3 分离分析方法

最早检测 BaP 和其他 PAHs 的方法是荧光分析法,用于检测煤焦油中的致癌组分。荧光分析法能够测定低于纳克级的 PAHs,但选择性不强,可获得其光谱强度但难以分辨其中组分。为克服这一困难,紫外吸收光谱法(UV)得以发展,但必须与其他特种预处理技术联用,这些技术包括液相色谱(LC)、薄层液相色谱(TLC)。荧光分析中,不同 PAHs 的荧光光谱不同,可能有的会十分相似,为避免可能出现的光谱重叠,需要完全分离样品中的组分以确保测定的准确性,因此,UV 与 LC、TLC 和荧光联用的方法逐渐被更灵敏的配有 UV/荧光检测器的高效液相色谱(HPLC)和具有高灵敏度的气相色谱/质谱(GC/MS)方法所代替。

分离分析环境空气样品中的 PAHs,多采用 HPLC^[6,20~21]、GC 和 GC/MS^[1,8,11~13,18]方法或上述 3 种技术的联合^[7,9]。HPLC 采用反相居多,柱温为常温,使用 UV($\lambda=340$ nm)或荧光检测器,以甲醇和水做流动相梯度洗脱,可以达到较好的分离效果;GC/GC/MS 多使用不分流进样,石英或玻璃毛细管柱,载气用高纯氦气或高纯氮, FID 检测器,程序升温范围 50 °C~300 °C,保持 15 min~45 min,进样口温度与检测器温度多在 300 °C~30 °C,MS 离子化电压为 70 eV,扫描范围 50 ± 20 amu~450 ± 100 amu。Childers 等^[22]用气相色谱-基体分离-红外光谱(GC/MS-IR)分析测定了城市空气颗粒物上的 PAHs,发现该法在测定不同生物活性的同分异构 PAHs 方面有独到的优点; Bulter 等^[23]用 HPLC 和荧光扫描光密度法测定 PAHs,认为该法具有简单、经济且对预处理要求低的特点。随后 Bulter^[24]研究了用高效薄层液相色谱和荧光扫描光密度法的最佳测定条件以取得高灵敏度和选择性; Fernandez 等^[25]利用凝胶色谱(GPC)、正相液相色谱(NP-LC)和气相色谱(FID)-质谱(GC/MS)对样品和多环芳香类化合物(PACs)进行分离分析,结果发现 GPC 有高效的分离能力,在检出 PAHs 的同时,还从中检出了 PAHs 的衍生物和异构体; Oestman 等^[26]用全自动在线 LC-GC 系统提纯分析 PAHs,该法消除了在线提纯中溶剂萃取导致低分子量 PAHs 流失带来的不可再现性,并且保留时间和相对峰位有良好的再现性,提纯分析时间为 1.5 h,易于实现自动监测,随着

高科技的进展, 已出现了有机污染物采样及分析的专家系统 OPSAES^[27]; Rohrbaugh 等^[28] 导出了一个新的二变数方程式, 可用于计算范围很广的 PACs 和硝基 PACs 的保留指数, 计算值与实验测得值高度相关(相关系数为 0.992); Milton 等^[29] 在一系列内标物[萘、菲、屈、二萘苯(并)芘]的基础上, 定义了新的程序升温保留指数, 用这一系统, 测定了 200 多种 PAHs, 每种 PAHs 的 4 次测定平均值 95% 置信界限为 ± 0.25 指数单位; Alexander 等^[30] 评价了火花源质谱仪、二级离子质谱仪、直接探针质谱仪、红外光谱仪、拉曼光谱仪、光频光谱仪在定量、半定量分析颗粒物中 PAHs 的现状和前景, 认为火花源质谱仪、二级离子质谱仪、傅立叶变换红外光谱仪、拉曼光谱仪、光频光谱仪均不能提供足够高的灵敏度, 而直接探针质谱仪可以测定高摩尔质量的、经一般萃取后 GC/MS 难以分析测定的 PAHs, 并且认为吸附在颗粒物上的物质可能比预想到的要复杂得多。

4 环境空气中 PAHs 的影响因素及来源解析

在对空气中的 PAHs 研究中, 国内外有关其来源和影响因素都有文献报道。研究发现 PAHs 的含量和种类有冬季高于夏季, 采暖期高于非采暖期, 晴天高于雨天, 阴天介于两者之间的差别, 雨水对低分子量的 PAHs 清洗很有效; 同一季节中产生 PAHs 的污染源近似相同; 燃煤、交通、化工生产及人员活动频繁地区 PAHs 浓度较高。钟晋贤等^[31] 通过研究北京地区空气中的 PAHs, 提出 BaP/ 晕苯、晕苯/PAHs 的值可作为源鉴定, PAHs 的污染类型与人类活动、风速、太阳辐射等因素有关; Flesel Peter 等^[32] 测定了 1979 年 ~ 1991 年 San Francisco 海岸空气中的 PAHs, 研究了 PAHs 的年平均浓度随季节变化的规律, 认为 PAHs 浓度的降低归因于汽车尾气中有机物的减少; Kamens 等^[33] 研究了温度和阳光照度对 PAHs 分解的影响, 在冷而多云的冬天可忽略这一影响; 张孟威^[34] 根据监测数据推算地面污染源的种类和贡献率, 探讨了污染源的因子识别法, 叙述了其数学原理和设计流程并举出实例; Nikolaou 等^[35] 研究了 PAHs 的排放条件及这些条件对 PAHs 大气污染水平的影响, 对汽车、工业、工作环境、取暖、垃圾焚烧和吸烟等污染源作了比较。

5 总结与展望

在美国 EPA 方法 TO-13A^[36] 中, 对如何采

集、预处理、分离分析 TSP 中 PAHs 有具体的介绍, 该方法采用大流量采样器采集环境空气中的 PAHs, 采样体积为 300 m³, 以二氯甲烷做提取剂索氏提取 18 h ~ 24 h, K-D 浓缩至 1 mL, 干燥, 分离柱层析净化后, 用 GC/MS 分析, 在整个预处理过程中加入示踪物, 同时做空白实验。

总之, 空气中的 PAHs 存在于气相和颗粒物上, 多用固体吸附剂或将滤膜装入大、小流量采样器的方法进行采样。常用索氏提取或超声提取进行预处理, SFE 是新的提取技术。硅胶柱层析和 HPLC 常被用做预分离, HPLC、GC、GC/MS 用于监测分析。空气中 PAHs 主要来源于交通和燃料不完全燃烧, 其种类和存在状态受人类活动和气象条件的影响。如何最大限度地改进采样方法、进一步探求影响 PAHs 的因素及其对环境的影响是值得深入研究的问题。

[参考文献]

- [1] 张世森, 刘 勇. 成都地区大气颗粒物中复杂有机物的色谱-质谱分析[J]. 色谱, 1991, 9(4): 236~ 241.
- [2] Tan T L, Quanci J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke particles from wood and duff burning[J]. Atom Environ, 1992, 26A: 1177~ 1181.
- [3] 孙 韧, 朱 坦, 白志鹏. 大气颗粒物上多环芳烃的识别和源解析的进展[J]. 城市环境与城市生态, 1997, 10(3): 27~ 31.
- [4] Prather Kimberly A, Nordmeyer Trent, salt Kimberly. Real-time characterization of individual particles using time-of-flight mass spectrometry[J]. Anal Chem, 1994, 66(9): 1403~ 1407.
- [5] Ang K P. The distribution of polynuclear aromatic hydrocarbons in ambient air particles in Singapore[J]. Environ. Monitor and Assess, 1986, 6(2): 171~ 180.
- [6] 孟明宝, 舒小平. 高效液相色谱法测定大气颗粒物中多环芳烃[J]. 中国环境监测, 1993, 9(4): 5~ 7.
- [7] 丁中华, 马西林, 刘瑞莲, 等. 煤都大同市大气环境中的颗粒物、有机污染物和金属元素的分析研究[J]. 环境科学进展, 1996, 4(1): 19~ 40.
- [8] Johann Kong, Eckhard Balfanz, Werner Funcke, Thomas Romanowski. Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter by capillary gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry [J]. Anal Chem, 1983, 55(7): 599~ 603.
- [9] Stray H, Mikalsen A, Sonsterud B, *et al.* Preseparation of polar, substituted, polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol extracts by high-performance liquid chromatography on acidic or basic-buffered silica[J]. J Chromatogr, 1985, 349(2): 331~ 336.

- [10] Cicciolo P, Brancaleoni E, Cecinato A, *et al.* Fractionation of polar polynuclear aromatic hydrocarbons present in industrial emissions and atmospheric samples and their determination by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Anal Chromatogr*, 1986, 351: 451~ 464.
- [11] Raymond M, Hoff, Chan Kar Wah. Measurement of polynuclear aromatic hydrocarbons in the air along the Niagara River [J]. *Environ Sci Technol*, 1987, 21(6): 556~ 561.
- [12] 高连存, 张春阳, 崔兆杰, 等. 大气有机污染物的吸附富集-超临界流体萃取-色质联用分析[J]. *环境化学*, 1997, 16(3): 284~ 289.
- [13] 游静, 尤进茂, 王国俊. 用离线超临界流体萃取-气相色谱考察兰州市大气层中的有机污染物[J]. *环境化学*, 1998, 17(6): 588~ 593.
- [14] Jaklin J, Krenmayr P. A routine method for the quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air [J]. *Int J Environ Anal Chem*, 1985, 21(1~ 2): 33~ 42.
- [15] Keller, Celia D, Bidleman, Terry F. Collection of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons and other organics with a glass fiber filter-polyurethane form system [J]. *Atmos Environ*, 1984, 18(4): 837~ 845.
- [16] Pozzoli Luigi, Cottica Danilo. Problems in the measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their aerodispersed particles [J]. *G Ital Med Lav*, 1984, 6(5~ 6): 205~ 212.
- [17] Niehaus R, Kloster G. Long-term sampling of air for determination of PAHs [J]. *Polycyclic Aromat Compd*, 1993, 3: 573~ 578.
- [18] 成玉, 陈立民, 盛国英, 等. 广州市气溶胶中多环芳烃分布、季节性变化及来源识别指标 [J]. *中国环境科学*, 1998, 18(2): 36~ 139.
- [19] 杨坪, 龚必辅, 熊英, 等. 大气颗粒物中多环芳烃的索氏提取研究 [J]. *中国环境监测*, 1999, 15(6): 16~ 20.
- [20] 董淑萍, 金祖亮, 李玉琴, 等. 北京地区大气颗粒物中硝基多环芳烃与多环芳烃的研究 [J]. *环境科学学报*, 1989, 9(3): 308~ 317.
- [21] Muel B, Saguem S. Determination of 23 polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter of the Daris area and photolysis by sunlight [J]. *Inter J Environ Anal Chem*, 1985, 19(2): 111~ 131.
- [22] Childers Jeffery W, Wilson Nancy K, Barbour Ruth K. Gas chromatography/matrix isolation-infrared spectrometry for the matters using a new technique, low-volume liquid chromatography [J]. *Appl Spectrosc*, 1989, 43(8): 1344~ 1349.
- [23] Bulter Hal T, Coddens Myra E, Poole Colin F. Qualitative identification of polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance thin-layer chromatography and fluorescence scanning densitometry [J]. *J Chromatogr Sci*, 1984, (290): 113~ 126.
- [24] Bulter Hal T, Coddens Myra E, Khaib Sakwa, Poole Colin F. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by high-performance thin-layer chromatography and fluorescence scanning densitometry [J]. *J Chromatogr Sci*, 1985, 23(5): 200~ 207.
- [25] Fernandez Pilar, Bayona Tosep M. Use of offline gel permeation chromatography-normal coated liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic compounds in environmental samples and standard reference materials [J]. *J Chromatogr*, 1992, 625(2): 141~ 149.
- [26] Oestman Coony, Bengard Agnetta, Colmsjoe Anders. Online liquid chromatography-gas chromatography for automated clean-up and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *J High Resolut, Chromatogr*, 1992, 15(7): 437~ 443.
- [27] Chen Chi-ping, Ling Yong-chien. OPSAES organic pollutants sampling and analysis expert system [J]. *J Chin Chem Soc*, 1994, 41(1): 89~ 95.
- [28] Rohbaugh R H, Jurs P C. Prediction of gas chromatographic retention indexes of polycyclic aromatic compounds and nitrated polycyclic aromatic compounds [J]. *Anal Chem*, 1986, 58(6): 1210~ 1212.
- [29] Milton L Lee, Daniel L Vassilaros. Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Anal Chem*, 1979, 51(6): 768~ 774.
- [30] Alexander C A, Hoyland J R, Barnes R H, Ogdan J S. Survey of direct analysis methods in particulate matter [R]. Report 1984, EPA-600/4-84-016, Oder No, PB 84 154723, 54, Avail NTIS. From Gov Rep: Announce Index, 1984, 84(9): 94.
- [31] 钟晋贤, 李洪海. 北京地区大气中多环芳烃的相关性 [J]. *环境化学*, 1983, 2(4): 22~ 27.
- [32] Flesel Peter, Wang Yi Y, Chang Kuo In. Reasonal variations and trends in concentrations of filter-collected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and mutagenic activity in San Francisco Bay area [J]. *J Air Waste Manage Assoc*, 1991, 41(3): 276~ 281.
- [33] Kamens Richard M, Guozhishi, Fulcher James, Bell Douglas. The influence of temperature on the daytime PAH decay on atmospheric soot particles [C]. *Proc: APCA Annu Meet*, 1986, 5(79): 86/77.2, 19.
- [34] 张孟威. 城区大气颗粒物污染源识别的因子分析 [J]. *环境与资源*, 1984, 创刊号: 44~ 49, 55.
- [35] Nikolaou K. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in atmosphere-A critical review [J]. *Sci Total Environ*, 1984, 32(2): 103~ 132.
- [36] EPA method TO-13A, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S]. January 1999.

本栏目责任编辑 聂明浩 姚朝英