

张洪,何建昇,赵小珍,等.太原市城中村采暖期大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 中多环芳烃污染特征[J].环境化学,2015,34(3):602-604

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE® 沃特世公司(Waters®)

太原市城中村采暖期大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 中多环芳烃污染特征*

张 洪^{1,2} 何建昇¹ 赵小珍¹ 刘慧平^{2**} 郭 捷¹

(1. 山西省分析科学研究院,太原,030006; 2. 山西农业大学农学院,太谷,030801)

摘 要 本文研究了太原市未纳入城市集中供热的城中村大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 的多环芳烃的污染特征,并对其来源进行讨论,同时对样品的前处理过程和高效液相色谱的分析条件进行优化.实验结果表明:城中村大气污染属于典型燃煤污染,尾气污染也占有一定比例.

关键词 高效液相色谱,多环芳烃,污染来源, $\text{PM}_{2.5}$.

多环芳烃(PAHs)是一类广泛存在于各环境介质中的持久性有机污染物,具有很强的致癌、致畸、致突变毒性^[1-2].随着我国城市化和工业化进程的加速,PAHs 在大气中的排放量也逐年递增,由此产生的环境问题,已引起广泛的关注^[3-5].关于太原市环境中 $\text{PM}_{2.5}$ 的多环芳烃已有部分研究,但关于未纳入城市集中供热管网的城中村,采暖期供热主要靠燃烧型煤,其大气中的 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 PAHs 尚未见相关报道.目前关于 PAHs 的检测方法主要有气相色谱法^[6],液相色谱法^[7-8],气质联用法^[9]等.本文通过对液相色谱法前处理步骤优化,对太原市某城中村大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 中的多环芳烃进行分析,以期了解其多环芳烃的污染特征.

1 材料与方法

1.1 样品采集

大气采样器放置于太原市小店区某城中村,采集 $\text{PM}_{2.5}$ 与石英纤维滤膜,采样流量 $0.10 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,日间采样 12 h,夜间采样 12 h,采样时间为 2014 年 12 月 1 日至 12 月 30 日,样品用铝箔包裹后装入密封样品袋中,避光保存于 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱.

1.2 仪器与试剂

Waters 高效液相色谱仪:1525 二元输液泵,配 2489 紫外检测器,2475 荧光检测器,2707 自动进样器.色谱柱:PAH 专用柱 $4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, $5.0 \text{ }\mu\text{m}$ (MERCK 公司).固相萃取柱:Oasis HLB Protocol-3cc (60 mg) Cartridge (Waters 公司).16 种 PAHs 标准品,十氟联苯标准品(上海安普公司).乙腈,二氯甲烷,正己烷(色谱纯, Fisher 公司).

1.3 分析方法

1.3.1 提取与净化

将完成空气采样的石英纤维滤膜剪碎放入 50 mL 比色管中,在滤膜上加 0.1 mL 代替物十氟联苯 ($40 \text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 溶液,加入 50 mL 正己烷提取液,超声波提取 30 min ,转移至 250 mL 锥形瓶中,再向 50 mL 比色管中加入 50 mL 正己烷提取液超声提取 30 min ,合并两次提取液,减压浓缩至近干,用乙腈:水 ($5:95, V:V$) 5 mL 溶解,调节 $\text{pH}=2$ 过固相萃取小柱.

先用 1 mL 甲醇、 1 mL 水活化固相萃取小柱,将 5 mL 提取液上样,再用 1 mL 水:甲醇 ($8:2, V:V$) 淋洗,弃去淋洗液.最后用 3 mL 甲醇:二氯甲烷 ($1:9, V:V$) 淋洗,收集. $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 下氮吹浓缩近干,用 1 mL 的乙腈定容.过滤 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 有机滤膜,待测.同时检验过程中代替物十氟联苯的回收率要控制在 $50\%—120\%$ 之间.

1.3.2 液相色谱条件

梯度洗脱程序:40%乙腈:60%水,保持 1 min ;以 $2\% \text{ 乙腈} \cdot \text{min}^{-1}$ 的增量至 $100\% \text{ 乙腈}$,保持至第 48 min ,第 49 min 将流动相更改为 $40\% \text{ 乙腈}:60\% \text{ 水}$,保持至第 65 min .流动相流速: $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.柱温: $30 \text{ }^\circ\text{C}$.同时开启紫外检测器双波长通道,通道 1 为 254 nm ,通道 2 为 230 nm 并串联荧光检测器.

* 山西省科技基础条件平台建设项目 (2014091003-0102) 资助.

** 通讯联系人: Tel: 0354-6288344, E-mail: sxndllhp@163.com

2 结果与讨论

2.1 液相色谱条件的选择和优化

为了使分子结构类似的各种多环芳烃和代替物十氟联苯进行有效的分离,通过调节不同的流动相比例进行了优化.通过减缓乙腈的梯度,可将较难分离的茚、芘完全分离,并且作为质量保证的代替物十氟联苯也未对目标物菲干扰.将初始流动相的水相比例提高至60%,延缓16种多环芳烃的出峰时间也可以有效的避免溶剂中各种结构类似的杂质干扰.

在230 nm处,茚烯、茚有相对较高的响应值,因此实验过程中,可以用来做样品的检测,而在254 nm处,其余14种多环芳烃有相对较高的响应值,因此可以作为剩余14种多环芳烃的检测.

参考《HJ647—2013 环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法》提供的荧光检测器参考条件,将菲、蒽、荧蒽、芘的使用激发波长、发射波长更改为最佳激发波长,发射波长(见表1).同时将茚并[1,2,3-cd]芘的激发波长、发射波长改为305/480 nm.本文除茚烯采用紫外230 nm波长定量检测外,其余15种多环芳烃均采用荧光检测作为定量依据.254 nm谱图添加代替物十氟联苯见图1.

表 1 多环芳烃的荧光检测程序

名称	激发波长/nm	发射波长/nm	名称	激发波长/nm	发射波长/nm
萘 Naphthalene (NAP)	280	324	蒎 Chrysene (CHR)	275	385
茚烯 Acenaphthylene (ANY)	—	—	苯并[a]蒽 Benz(a) anthracene (BaA)	275	385
茚 Fluorene (FLU)	280	324	苯并[b]荧蒽 Benzo(b) fluoranthene (BbF)	305	430
茚 Acenaphthene (ACE)	280	324	苯并[k]荧蒽 Benzo(k) fluoranthene (BkF)	305	430
菲 Phenanthrene (PHE)	292	366	苯并[a]芘 Benzo(a) pyrene (BaP)	305	430
蒽 Anthracene (ANT)	253	402	二苯并[a,h]蒽 Dibenz(a,h) anthracene (DBA)	305	430
荧蒽 Fluoranthene (FLT)	360	460	苯并[g,h,i]芘 Benzo(g,h,i) perylene (DPY)	305	430
芘 Pyrene (PYR)	336	376	茚并[1,2,3-cd]芘 Indeno(1,2,3-cd) pyrene (IND)	305	480

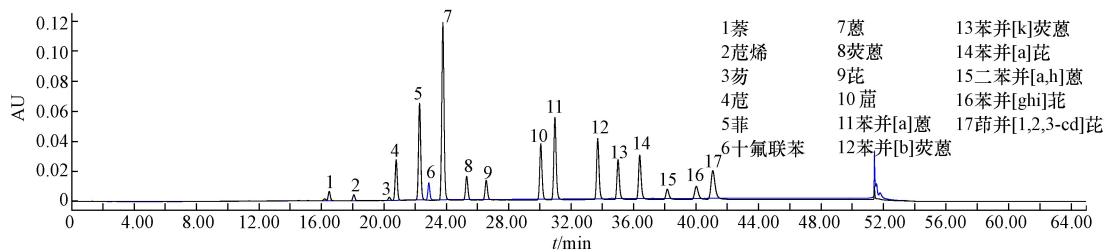


图 1 多环芳烃标样和添加代替物十氟联苯的紫外色谱图(254 nm)

2.2 方法检出限及回收率

本实验采用外标法定量,除茚烯采用紫外检测器230 nm定量外,其余化合物均采用荧光检测器定量,标准曲线及检出限见表2.本实验样品样品添加量分别为0.2 μg,1.0 μg,10.0 μg,其回收率、相对标准偏差见表2.

表 2 多环芳烃的标准曲线、检出限、回收率及相对标准偏差

名称	标准曲线	相关系数 R^2	检出限/ (ng·m ⁻³)	回收率/%			相对标准 偏差 RSD/%
				0.2μg	1.0μg	10.0μg	
萘 (NAP)	$Y=8.6\times10^7X+8.19\times10^6$	0.995	0.215	70.3	74	81.2	10.1
茚烯 (ANY)	$Y=4.84\times10^4X+3250$	0.999	0.105	75.2	72.6	80.5	5.4
茚 (FLU)	$Y=2.44\times10^8X+7.56\times10^5$	0.998	0.058	79.3	85.9	96.8	6.1
茚 (ACE)	$Y=3.34\times10^8X+8.85\times10^5$	0.997	0.097	81.2	85.1	103.6	4.6
菲 (PHE)	$Y=7.6\times10^7X+6.6\times10^6$	0.999	0.108	78.5	82.3	89.9	5.5
蒽 (ANT)	$Y=3.73\times10^7X-2.89\times10^6$	0.998	0.06	83.3	87.1	92.1	5.3
荧蒽 (FLT)	$Y=7.86\times10^7X+1.02\times10^5$	0.999	0.097	87.7	90.4	99.7	3.1
芘 (PYR)	$Y=4.5\times10^8X+4.52\times10^5$	0.997	0.048	85.1	89.7	94.3	3.7
蒎 (CHR)	$Y=3.97\times10^8X-5.47\times10^6$	0.997	0.070	90.2	97.7	106.5	2.6
苯并[a]蒽 (BaA)	$Y=2.16\times10^8X-2.78\times10^6$	0.997	0.038	91.1	93.5	99.8	5.6
苯并[b]荧蒽 (BbF)	$Y=1.48\times10^8X-2.02\times10^6$	0.997	0.053	90.5	96.7	100.6	4.6
苯并[k]荧蒽 (BkF)	$Y=1.41\times10^9X-1.99\times10^4$	0.997	0.038	83.9	89.2	93.6	3.7
苯并[a]芘 (BaP)	$Y=2.06\times10^8X-2.82\times10^6$	0.998	0.05	83.1	88.6	94.2	3.2
二苯并[a,h]蒽 (DBA)	$Y=1.24\times10^8X-1.96\times10^6$	0.999	0.032	80.0	84.3	90.1	6.1
苯并[g,h,i]芘 (DPY)	$Y=1.28\times10^8X+2.08\times10^6$	0.996	0.084	79.5	85.4	92.1	7.2
茚并[1,2,3-cd]芘 (IND)	$Y=6.12\times10^7X-1.14\times10^6$	0.998	0.046	80.6	86.3	89.5	8.9

2.3 PM_{2.5}中 PAHs 的含量

2014 年冬季采暖期,太原市小店区某城中村优先控制的 16 种 PAHs 含量见表 3.由表 3 可以看出,PAHs 的总含量平均浓度 143.61 ng·m⁻³,远超出 GB3095—2012《环境空气质量标准》限制的 75 ng·m⁻³,空气污染严重.太原市地理位置特殊,三面环山,导致污染物不易扩散,且城中村外来租住人口较多,夜晚温度较低,取暖需求增加,易导致 PAHs 的夜间浓度显著高于日间.

表 3 太原市城中村 PM2.5 中 PAHs 的含量(ng·m⁻³)

名称 PAHs	日间浓度	夜间浓度	平均浓度
萘 Naphthalene (NAP)	0.35	0.41	0.38
芴烯 Acenaphthylene (ANY)	1.48	1.56	1.52
芴 Fluorene (FLU)	1.53	1.85	1.69
芴 Acenaphthene (ACE)	1.81	2.69	2.25
菲 Phenanthrene (PHE)	5.15	8.35	6.75
蒽 Anthracene (ANT)	3.38	3.72	3.55
荧蒽 Fluoranthene (FLT)	12.22	17.88	15.05
芘 Pyrene (PYR)	9.44	13.38	11.41
蒽 Chrysene (CHR)	18.45	21.85	20.15
苯并[a]蒽 Benz(a) anthracene (BaA)	16.03	20.17	18.1
苯并[b]荧蒽 Benzo(b) fluoranthene (BbF)	11.86	16.84	14.35
苯并[k]荧蒽 Benzo(k) fluoranthene (BkF)	14.18	19.24	16.71
苯并[a]芘 Benzo(a) pyrene (BaP)	11.51	15.19	13.35
二苯并[a,h]蒽 Dibenz(a,h) anthracene (DBA)	7.85	10.93	9.39
苯并[g,h,i]芘 Benzo(g,h,i) perylene (DPY)	3.42	6.28	4.85
茚并[1,2,3-cd]芘 Indeno(1,2,3-cd) pyrene (IND)	3.18	5.04	4.11
ΣPAHs	121.84	165.38	143.61

2.4 PM_{2.5}中 PAHs 的来源分析

PAHs 的来源途径一般用特征比例数值来进行评价,燃煤型的 BaP/BghiP 值为 1—6,PYR/BaP 值<1.本研究中化合物比值 BaP/BghiP 为 2.75,PYR/BaP 为 0.85,其污染来源主要为煤炭燃烧污染.在 PAHs 总量中,4 环、5 环、6 环的 PAHs 其比例为 89%,其中 4 环 PAHs 主要来自于煤炭燃烧,5 环、6 环 PAHs 以石油燃烧为主,2 环、3 环 PAHs 由于分子量较低,见光易分解,因此浓度较低.

3 结论

本文采用的正己烷超声提取法,通过对 12 月 PM_{2.5}中 16 种 PAHs 的检测结果可以看出,其污染来源主要来自燃煤,但其中 5 环、6 环 PAHs 也占有较大比例,其主要来在汽车尾气,可能由于其位置靠近太原市主干道,车流量较大的原因.由此推断此城中村的大气污染状况属于燃煤污染,但汽车尾气污染也占有一定比例.

参 考 文 献

[1] Wang J Z,Zhu C Z,Chen T H.PAHs in the Chinese environment: Levels, inventory mass,source and toxic potency assessment[J]. Environmental Science Processes &Impacts,2013,15(6):1104-1112

[2] 熊胜春,陈颖军,支国瑞,等.上海市大气颗粒物中多环芳烃的季节变化特征和致癌风险评价[J]. 环境化学,2009,28(1):117-120

[3] 邓琼,万新南.成都市东郊大气颗粒物中多环芳烃实验研究与分析[J].科协论坛:下半月, 2010,(3):117-118

[4] 张承中,陈静,刘立忠,等.西安市大气中多环芳烃的季节变化及健康风险评价[J].环境工程学报, 2012,6(12):4579-4584

[5] 魏全伟,刘钰,田在锋,等.大气可吸入颗粒物中多环芳烃的健康风险预测模型[J].武汉大学学报:理学版,2010,56(1):54-58

[6] 胡庆兰.固相微萃取联用气相色谱测定水中的多环芳烃[J].湖北大学学报,2012,34(3): 267-270

[7] 倪进治,王军,李小燕,等.超高效液相色谱荧光检测器测定土壤中多环芳烃[J].分析实验室,2010,29(5):25-28

[8] 曹放,马军,李云木子.荧光-紫外检测器高效液相色谱法检测地下水中 16 种多环芳烃[J].岩矿测试,2010,29(5): 539-542

[9] Gholivand M B,Abolghasemi M M,Fattahpour P,et al. A hexagonally ordered nanoporous silica-based fiber coating for SPME of polycyclic aromatic hydrocarbons from water followed by GC-MS[J].Chromatographia,2011,74 (11):807-815