

苯并芘类化合物在气溶胶中的检出及其环境地球化学意义

史权, 王铁冠, 钟宁宁, 张枝焕, 张亚和

中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100083;

中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102200;

中国地质大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102200

E-mail: sq@cup.edu.cn

2007-09-05 收稿, 2007-12-03 接受

高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20030425007)资助项目

摘要 在燃煤源气溶胶中检测出 2 个相对分子质量为 202 的芳烃化合物, 通过加氢色谱-质谱分析, 结合文献数据确定为苯并芘类。对不同来源气溶胶组成研究表明, 苯并芘广泛存在于城市大气气溶胶中, 在桔杆、木炭及煤的燃烧产物中浓度很高, 而在汽车排放气体颗粒物、降尘、环境污水、土壤及河道沉积物中含量较低或无法检出。分析了苯并芘类的可能来源其环境意义, 认为苯并芘类的浓度有可能成为污染源识别及贡献率评价的重要指标。

关键词
气溶胶
污染源
苯并芘
加氢反应色谱

苯并芘是一类稳定性相对较差的多环芳烃类化合物, 其异构体有苯并[d]芘和苯并[e]芘, 后者首次在甲烷高温催化裂解过程中发现^[1], 在碳黑、煤^[2]、香烟燃烧冷凝物^[3]、烟草裂解物^[4]、煤油^[2]、木材^[5]、生物质^[6]及橡胶^[7]燃烧产物中均有检出。Krishnan和Hites^[8]通过合成标样, 利用色谱及质谱完成了苯并[e]芘的结构鉴定。五环并多环芳烃(CP-PAH)一般具有比其母体多环芳烃更强的生理毒性(致癌、致畸)^[9], 不同异构体的毒性差异很大, 苯并[d]芘的诱变作用远高于苯并[e]芘^[10], 但后者的氧化产物却表现出很强的诱变特性^[11], 苯并芘可以通过异构化作用转化为诱变作用更强的荧蒽^[12]。

对多环芳烃作源解析, 测算不同污染源贡献率, 可为大气污染物的防治提供重要的科学依据, 如用苯并[a]芘和苯并[ghi]芘的比值来判定污染类型^[13], 苯并萘并噻吩(BNT)为煤燃烧时裂解产生的, 晕苯主要存在于汽车尾气中^[14], 成玉等人^[15]在气溶胶中发现了间四联苯类化合物, 可以作为化工污染源的标志。Simcik等人^[16]对各种污染来源产生的PAHs中不同化合物的比值进行了总结, 比值法可以为污

染物的源解析中提供重要信息, 但是由于不同污染源中均普遍存在多环芳烃, 对多环芳烃贡献率作污染源的定性或定量描述仍有较大困难。

本文报道近年来作者在对北京和重庆地区大气气溶胶多环芳烃样品的大量分析测试中检测到的苯并芘类化合物, 通过在线加氢色谱质谱对化合物进行定性, 并就其环境地球化学意义作初步讨论。

1 实验

() 气溶胶采样。应用武汉天虹智能仪表厂 TH-1000 型大容量空气总悬浮颗粒物采样器, 空气流量范围 0.8~1.2 m³/min, 大气采样及多环芳烃处理方法参见文献^[17]。

() 在线加氢色谱分析。以 1 g 氯铂酸溶于 10 mL 蒸馏水, 再加入 20 g 40~60 目的 13X 分子筛, 搅拌均匀, 120 °C 烘干水分, 然后在 200 °C 下烘烤 4 h, 制得铂基加氢催化剂。

选用美国热电公司 Trace-DSQ 型气相色谱-质谱仪, 配置具有垫管较长, 可提供较大催化剂填充空间的 PTV 色谱进样口。在进行加氢色谱-质谱分析时,

在进样口垫管下端毛细柱柱头上端 2 mm 处塞入少量石英棉, 加入少量加氢催化剂, 以便在分析过程中, 对所分析的样品进行柱头加氢反应. 使用氢气作为气相色谱载气.

采用 HP-5MS 色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm). 进样口温度 230~300 . 升温程序: 50 恒温 1 min, 以 15 /min 升至 120 , 然后以 3 /min 升至 300 , 恒温 15 min. 载气流速 1 mL/min. 质谱使用 EI 电离模式, 检测质量范围为 35~500 amu, 扫描时间 1.2 s.

2 结果与讨论

2.1 苯并芘的鉴定

在燃煤环境下采集的气溶胶样品, 在其芳烃组分数谱-质谱分析中, 检出 2 个分子离子均为 m/z 202 的特殊化合物, 在 m/z 202 质量色谱图上, 其出峰位置处于芘(1[#]峰)和荧蒹(4[#]峰)之间(图 1(a)), 丰度高于一般多环芳烃, 其质谱图特征与荧蒹和芘非常相似.

在 m/z 204 质量色谱图上存在 5[#]和 6[#]两个色谱峰, 其质谱特征与苯并二氢芘非常相似, 分子离子峰为 204, 初步推测这两个化合物与 2[#]和 3[#]化合物可能在分子结构上相差一个双键, 为了验证这一推论, 采用在线加氢方法分析反应前后化合物组成特征. 实验结果表明, 2[#]与 3[#] 化合物非常容易发生加氢反应. 在较温和的加氢反应条件下, 反应产物中芘和荧蒹仍然保持不变, 而 2[#]与 3[#]化合物可部分地或全部转化,

同时 5[#]和 6[#]两个分子离子为 m/z 204 化合物相对含量对应增加, 其增加量与 2[#]和 3[#]峰的减少具有很好的相关性, 采用改变催化剂用量, 控制加氢反应深度, 轻度加氢和深度加氢反应产物质量色谱图分别见图 1(b)和(c). 2[#]峰对应化合物更容易发生加氢反应, 其产物对应 6[#]色谱峰, 而 3[#]峰加氢反应产物对应为 5[#]峰. 由此可以推测 5[#]和 6[#]化合物分别可以由 3[#]和 2[#]化合物加氢生成(图 1).

根据加氢反应前后化合物的色谱、质谱特征, 结合参考文献, 确定 2[#]和 3[#]色谱峰对应化合物为苯并芘[e]芘和苯并[d]芘, 结构式如图 2 所示. 结构推测基于以下事实:

- () 化合物出现在芳烃馏分中, 具有芳香烃特性;
- () 在质量精确度 < 10 ppm (1 ppm = 1 μg/g) 准高分辨质谱仪上测定其相对分子质量与质谱分析结果一致, 质谱分析可以确定其分子式为 C₁₆H₁₀;
- () 可能存在的分子式为 C₁₆H₁₀ 的化合物中除荧蒹和芘外, 还有 1,4-二苯基-1,3-丙二炔具有相似的质谱特征, 标样共注实验表明, 该化合物的色谱保留指数与目标化合物相差很大, 可以排除;
- () 苯并芘的理论异构体为 2 个, 与分析结果一致;
- () 该类化合物相对含量较高的样品中芘的相对含量也比较高, 反之亦然;
- () 在加氢反应中, 该类化合物非常容易被加氢, 且加氢产物中出现 2 个分子量为 204 的化合物,

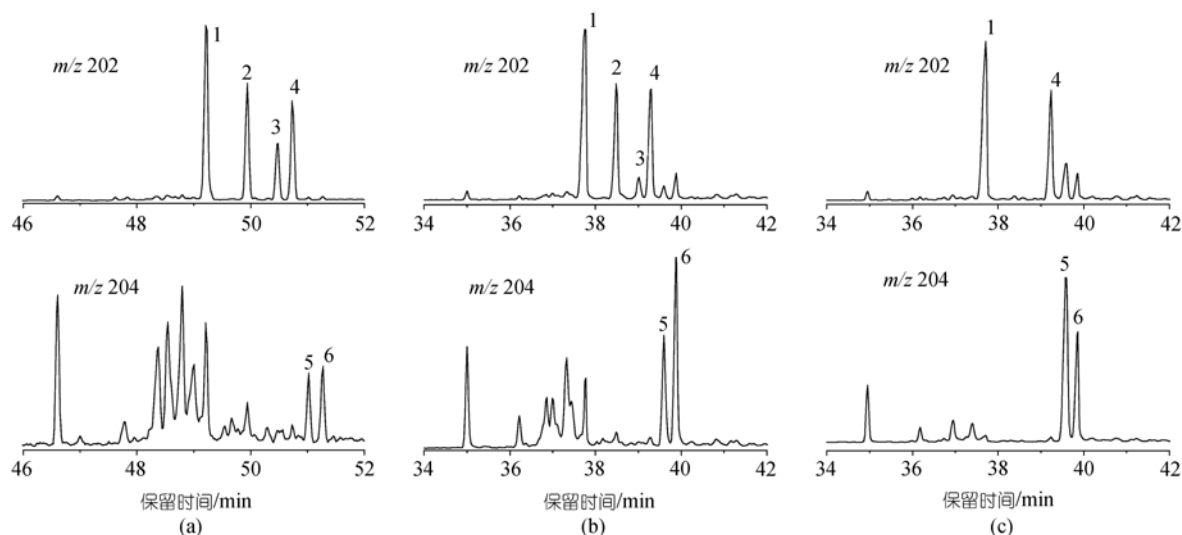


图 1 多环芳烃加氢反应前后质量色谱图

(a) 原始样品; (b) 轻度加氢后; (c) 深度加氢后. 1[#], 4[#]色谱峰对应化合物为荧蒹和芘

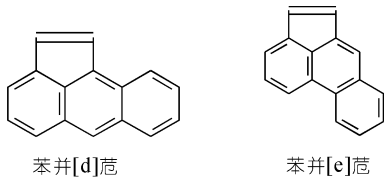


图2 苯并蒽的结构式

产物质谱特征与苯并二氢蒽谱图完全一致;

() 2[#]峰与文献[1, 4]中苯并[e]蒽的色谱保留指数非常接近;

() 加氢反应过程中 3[#]峰较 2[#]峰容易发生反应, 而苯并[e]蒽的热力学稳定性较线性分子结构苯并[d]蒽强 [1].

2.2 苯并蒽类化合物在不同来源气溶胶中的分布特征

1999~2006 年期间, 从不同城市、不同季节采集的 200 多个气溶胶样品中均检测出苯并蒽, 表明该类化合物在城市大气气溶胶中是较为广泛地存在的. 比较典型的气溶胶 PAHs 色谱图如图 3 示, 该样品来自北京市朝阳区立水桥, 采样时间为 2004 年 4 月, 总离子流色谱图中可以清楚地观察到苯并[e]蒽(2[#]峰)和苯并[d]蒽(3[#]峰)的色谱峰.

苯并蒽、荧蒽和芘的质谱特征非常相近, 在 m/z 202 质量色谱图上通过峰面积比较 4 个化合物单体的相对含量, 可以较好地反映苯并蒽的分布特征, 几种不同来源的环境多环芳烃样品中 4 种化合物的相对含量见表 1. 煤和石油样品中几乎不存在苯并蒽, 而在燃烧源气溶胶中均有较高浓度的苯并蒽, 汽车排放是城市气溶胶污染物的重要来源之一, 但对汽油车和柴油车尾气排放检测结果表明, 汽车排放源气溶胶中的苯并蒽在浓度很低, 对城市大气气溶胶

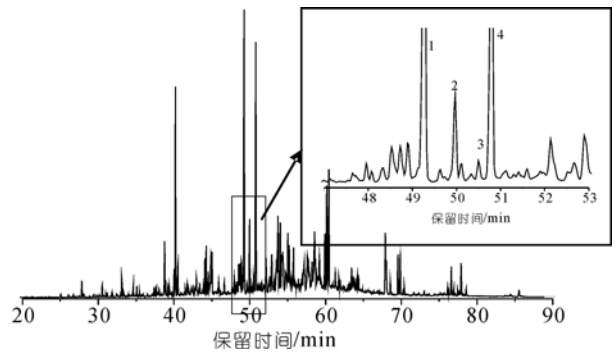


图3 北京城市某气溶胶样品多环芳烃总离子流色谱图

中高浓度的苯并蒽的贡献非常有限. 煤和植物体燃烧排放颗粒物中高浓度苯并蒽类化合物, 说明它们是大城市气溶胶中苯并蒽的重要来源之一.

褐煤在 1000 条件下裂解产生异常高浓度的蒽和苯并蒽 [18], 高温裂解可能是苯并蒽形成的主要途径, 而燃烧一般伴随着高温裂解过程. 苯并蒽和其异构体的相对含量似乎与燃烧温度无关 [19], 其相对组成可能受燃烧物化学组成及燃烧条件的影响. 文献 [20]认为这类环戊烯并芳烃的形成来自于乙炔与芳烃的加成生成芳基乙烯自由基.

在实验选取的不同来源多环芳烃样品中, 苯并蒽的相对含量差异很大, 在较高浓度样品中, 其浓度与芘接近(如燃煤燃烧排放颗粒物), 16 种优控多环芳烃中, 有 9 种多环芳烃的相对丰度低于苯并蒽. 城市气溶胶中存在较高浓度的苯并蒽, 而水体、降尘和沉积物等体系中均未检出该类化合物, 由于降尘和气溶胶存在较为紧密的亲源性, 主要多环芳烃相对组成也比较接近, 两类颗粒物中浓度的极大差异说明气溶胶颗粒中苯并蒽类化合物在沉降过程中产生了

表 1 3 种多环芳烃在不同来源环境样品中的相对含量

来源	比值			样品说明
	FL ^{a)} /PY ^{b)}	BA ^{c)} /PY	BA/FL	
柴油车排放颗粒物	0.40	-	-	怠速, 排气管 0.5 m 处
汽油车排放颗粒物	0.66	-	-	电喷发动机, 怠速, 排气管 0.5 m 处
桔杆燃烧排放颗粒物	1.13	0.41	0.36	干玉米杆
燃煤燃烧排放颗粒物	1.98	1.16	0.59	煤小体积堆积燃烧
木炭燃烧排放颗粒物	0.92	0.15	0.17	烤肉用木炭
城市大气颗粒物	1.07	0.21	0.20	北京昌平
沙漠大气颗粒物	1.49	-	-	鄂尔多斯地区, 沙漠边缘
降尘	1.00	-	-	北京昌平
河道底泥沉积物	1.31	-	-	北京昌平沙河河底
土壤	1.22	-	-	天津宝坻

a) 荧蒽; b) 芘; c) 苯并[d]蒽

化学变化,转变为其他类型化合物,同时说明苯并芘的降解生命周期较短,苯并芘中五元环中的双键位置容易被氧化生成环氧化合物^[11]。此外,沙漠地区的气溶胶中未发现苯并芘类化合物,除了沙漠地区缺少人为污染(燃烧活动),外来气溶胶中苯并芘类化合物在长距离迁移过程中已经发生了化学转化。

环境检测中通常研究的多环芳烃化合物广泛存在于不同来源样品中,其差异仅仅是浓度的高低不

同,无法将一种化合物作为一种特征标志指示或否定某种污染来源,初步研究表明,利用苯并芘作为环境标志化合物至少可以区分汽车排放、石油、煤等天然产物挥发与煤、生物体燃烧过程这两大污染源类型。苯并芘的绝对浓度可能对研究不同污染源贡献率具有潜在的应用价值,同时掌握苯并芘在大气气溶胶中的转化动力学之后,其浓度可能作为评价污染物降解生命周期的重要参数。

参考文献

- 1 Oro J, Han J. High-temperature synthesis of aromatic hydrocarbons from methane. *Science*, 1966, 153(3742): 1393—1395[[doi](#)]
- 2 Lee M L, Hites R A. Characterization of sulfur-containing polycyclic aromatic compounds in carbon blacks. *Anal Chem*, 1976, 78(13): 1890—1893[[doi](#)]
- 3 Severson R F, Snook M E, Arrendale R F, et al. Gas chromatographic quantitation of polynuclear aromatic hydrocarbons in tobacco smoke. *Anal Chem*, 1976, 48(13): 1866—1872[[doi](#)]
- 4 Lee M L, Prado G P, Howard J B, et al. Source identification of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatographic mass spectrometry and high resolution mass spectrometry. *Biomed Mass Spectrom*, 1977, 4(3): 182—185 [doi]
- 5 Simoneit B R T, Rogge W F, Lang Q, et al. Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (*Pinus elliotii*). *Chemosphere: Global Sci Change*, 2000, 2(1): 107—122[[doi](#)]
- 6 Hays M D, Fine P M, Geron C D, et al. Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions. *Atmos Environ*, 2005, 39(36): 6747—6764[[doi](#)]
- 7 Wang Z, Li K, Lambert P, et al. Identification, characterization and quantitation of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons and other organic compounds in tire fire products. *J Chromatogr A*, 2007, 1139(1): 14—26[[doi](#)]
- 8 Krishnan S, Hites R A. Identification of acephenanthrylene in combustion effluents. *Anal Chem*, 1981, 53(2): 342—343[[doi](#)]
- 9 Nesnow S, Beck S, Ball L M, et al. Morphological transformation of C3H10T1/2CL8 cells by cyclopenta-fused derivatives of benzo[a]pyrene and benzo[e]pyrene. *Cancer Lett*, 1993, 74(1-2): 25—30[[doi](#)]
- 10 Busby Jr W F, Smith H, Plummer E F, et al. Mutagenicity of cyclopenta-fused polynuclear aromatic hydrocarbons and a non-polar fraction from a fuel combustion sample in a *Salmonella* forward mutation assay without exogenous metabolic activation. *Mutat Res-Gen Tox En*, 1997, 391(3): 117—125[[doi](#)]
- 11 Otero-Lobato M J, Kaats-Richters V E M, Koper C, et al. CP-arene oxides: the ultimate, active mutagenic forms of cyclopenta-fused polycyclic aromatic hydrocarbons (CP-PAHs). *Mutat Res-Gen Tox En*, 2005, 581(1-2): 115—132[[doi](#)]
- 12 Howard J B, Longwell J P, Marr J A, et al. Effects of PAH isomerizations on mutagenicity of combustion products. *Combust Flame*, 1995, 101(3): 262—270[[doi](#)]
- 13 Sawicki E. Analysis for airborne particulate hydrons. Their relative proportion affected by different types of pollution. *Nat Cancer Inst Monograph*, 1962, 9: 201—208
- 14 Greenberg A, Bozzelli J W, Cannova F, et al. Correlation between lead and corone at urban, suburban and industrial sites in New Jersey. *Environ Sci Technol*, 1981, 17: 895—902
- 15 成玉, 盛国英, 傅家谟, 等. 珠江三角洲气溶胶中间四联苯的检出及其环境意义初探. *科学通报*, 1999, 42(7): 728—730
- 16 Simcik M F, Eisenreich S J, Liyo P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmos Environ*, 1999, 33(30): 5071—5079[[doi](#)]
- 17 周彤. 大气颗粒物中多环芳烃的几种典型污染源成分谱研究. 硕士学位论文. 北京: 中国石油大学(北京), 2006. 11—12
- 18 Wornat M J, Vernaglia B A, Lafleur A L, et al. Cyclopenta-fused polycyclic aromatic hydrocarbons from brown coal pyrolysis. *Proc Combust Inst*, 1998, 27(2): 1677—1686
- 19 James C W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in combustion residues from 1,3-butadiene. *Chemosphere*, 1998, 37(1): 143—157[[doi](#)]
- 20 Marsh N D, Wornat M J. Formation pathways of ethynyl-substituted and cyclopenta-fused polycyclic aromatic hydrocarbons. *Proc Combust Inst*, 2000, 28(2): 2585—2592