

北京市大气颗粒物中多环芳烃的组成

黄翠玲, 徐文菁, 赵国栋, 钟晋贤, 蒋可* (中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要:采用高效液相色谱/质谱联用技术(HPLC/MS)检测了北京市石景山工业区和海淀居民生活区的大气颗粒物样品中的多环芳烃(PAHs),比较了北京市工业区和居民区大气飘尘中多环芳烃含量的差异以及不同季节对多环芳烃含量的影响.检测出 PAHs 类碳氢化合物共 135 种,分子质量大于 300u 的 PAHs 有 55 种,弥补了气相色谱/质谱(GC/MS)不能直接测定大分子量 PAHs 的不足,更为全面地反映了大气飘尘中 PAHs 的分布状况.

关键词: HPLC/ API MS; PAHs; 北京市; 大气颗粒物

中图分类号: X831 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)04-05-0016

The Composition of PAHs in Fly Ash in Beijing

Huang Cuiling, Xu Wenjing, Zhao Guodong, Zhong Jinxian, Jiang Ke (Research Center for Eco Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The composition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fly ash samples which were gathered from manufacturing district of Shijingshan district and residential quarters of Haidian district were analyzed using HPLC/MS technique. The differences of the contents of PAHs in fly ash samples from manufacturing district and residential quarters were compared. The changes of the contents of PAHs of different seasons were discussed. In this study, 135 PAHs including 55 large PAHs whose molecular weights are greater than 300u were detected in fly ash sample from manufacturing district. HPLC/MS offset the deficiency of GC/MS which can not determine large PAHs directly and can reflect the distribution of PAHs in fly ash more roundly.

Keywords: HPLC/ API MS; PAHs; fly ash in Beijing

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)已被 USEPA 列入优先监测黑名单^[1]. 飘尘中几乎所有的 PAHs 都吸附在粒径小于 7 μ m 的可呼吸粒子上,直接危害人体健康^[2]. 所以大气飘尘中的 PAHs 一直受到各国政府的广泛关注,严格限制其排放水平. 我国是一个燃煤大国,大气污染尤其是 PAHs 的污染极为严重.

近几十年来,国内多采用 GC/MS、HPLC/UV、HPLC/荧光等方法分析较小分子质量的 PAHs (M. W. <300u)^[3-7]. 但是对于大分子量的 PAHs,因实验方法的不完善及其毒性数据不够,而较少涉足这方面的工作. 但大分子量 PAHs 同样对人体有不容忽视的危害. 随着 HPLC/MS 技术的日益完善,对大分子量 PAHs 的研究已成为可能^[8-9]. 笔者应用 HPLC/MS

方法比较了北京市工业区和居民区大气飘尘中多环芳烃含量的差异,在工业区大气飘尘样品中检测出了包括分子质量大于 300u 的 PAHs 类化合物 135 种. 对北京市工业区 PAHs 污染情况进行了较为全面的分析.

1 实验部分

1.1 PAHs 标样和试剂

菲(phenanthrene, C₁₄H₁₀, M. W. 178u): E. Merk; 蒽(anthracene, C₁₄H₁₀, M. W. 178u): Aldrich chemical Co. Ltd; 萤蒽(fluoranthene, C₁₆H₁₀, M. W. 202u): Aldrich chemical Co.

基金项目: 国家自然科学基金项目(29977023); 中科院重大项目(KJ951-AI-507)

作者简介: 黄翠玲(1974~), 女, 硕士, 主要研究方向为 HPLC/MS 分析环境中痕量有机污染物的应用.

收稿日期: 2000-11-09

* 联系人

Ltd; 芘 (pyrene, $C_{16}H_{10}$, M. W. 202u): Aldrich chemical Co. Ltd; 苯并[b]蒽 (benz[b]anthracene, $C_{18}H_{12}$, M. W. 228u): Aldrich chemical Co. Ltd; 苯并[a]芘 (BaP) (benzo[a]pyrene, $C_{20}H_{12}$, M. W. 252u): Koch-light Laboratories Ltd; 二苯并[a, c]蒽 (dibenz[a, c]anthracene, $C_{22}H_{14}$, M. W. 278u): 英国 Colnbrook, Pure; 二苯并[a, h]蒽 (dibenz[a, h]anthracene, $C_{22}H_{14}$, M. W. 278u): Fluka, 98%; 苯并[ghi]芘 (benzo[ghi]perylene, $C_{22}H_{12}$, M. W. 276u): 瑞典, 95%; 正己烷 (分析纯): 北京五二九五二化工厂; 环己烷 (分析纯): 北京化工厂; 苯 (优级纯): 北京化工厂; 甲醇 (色谱纯): 北京昌化精细化工厂; 乙腈 (色谱纯): 北京昌化精细化工厂; 二次蒸馏水: 全玻璃系统二次蒸馏, 作 HPLC 载液; 层析用硅胶: 100 目, 300 °C 活化 16 h, 于干燥器中储存备用; 河北阳原生化实验厂; 玻璃纤维滤膜: 孔径小于 $0.25\mu\text{m}$, 在 500 °C 的马弗炉中烘烤 3h, 冷却后于干燥器中保存备用; 河北阳原生化实验厂。

标准溶液的配制: 准确称量 10 种标准样品, 分别置于容量瓶中, 加甲醇溶解并稀释至刻度, 低温保存。

1.2 仪器设备

HP 1050 组合式高效液相色谱系统:

色谱柱: $V_{\text{ydac}} 218 \text{ TP54 } 250 \times 4.6 \text{ mm (i. d.) } 5\mu\text{m Cl8}$ 柱。

英国 VG PlatformII 质谱仪 (配有电喷雾 (ESI) 和大气压化学电离 (APCI) 2 种接口) 玻璃层析柱: $15\text{cm} \times 0.8\text{cm (i. d.)}$ 。

大气采样器: QG-100 型 TSP 切割器 (青岛崂山电子仪器实验所)。

大气采样泵: KB 120D 型大气采样泵 (青岛崂山电子仪器实验所)。

2 实验方法

2.1 样品采集与制备

(1) 采样 1 号样品采样时间: 1996-09-04, 地点: 石景山工业区; 2 号样品采样时间: 1996-12-06, 地点: 石景山工业区; 3 号样品采样时

间: 1997-03-10, 地点: 海淀区八家居民区; 4 号样品采样时间: 1997-05-12, 地点: 海淀区八家居民区。

(2) 样品制备 将采样后的玻璃纤维滤膜剪成细条状, 用 30 ml 的环己烷浸湿, 水浴超声萃取 20 min, 倾出萃取液, 重复操作 2 次, 合并 3 次萃取液, 过滤, 在空气流下浓缩近干, 用少量的苯溶解浓缩物, 在玻璃层析柱中装入 10cm 高的硅胶, 先用少量的正己烷浸湿, 在柱顶装入样品溶液, 用 40 ml 的正己烷淋洗出样品中的烷烃组份, 然后用 40 ml 的正己烷/苯 (1:1 V/V) 淋洗样品中的多环芳烃组份, 收集这部分淋洗液, 用高 N_2 在室温下吹至近干, 用乙腈定容至 1 ml, 然后进行 HPLC/UV 及 HPLC/APCI 正离子质谱分离检测。

2.2 HPLC/APCI 正离子质谱分析方法

分别取多环芳烃单标溶液, 配成混合溶液, 进行实验条件的选择和优化, 最后确定的 HPLC/APCI 正离子质谱分析条件见表 1。

表 1 HPLC/APCI 正离子质谱法测定 PAHs 的实验条件

Table 1 The experiment conditions of analysing PAHs by HPLC/APCI MS

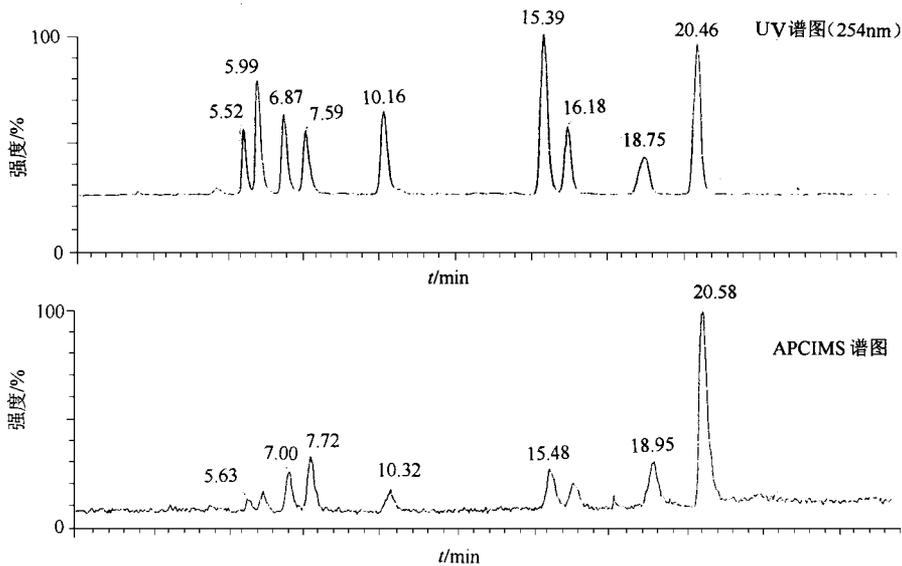
色谱条件	质谱条件
流动相: 0 min 乙腈: 水 = 75: 25	Ionization mode: AP ⁺
5 min 乙腈: 水 = 75: 25	Cycle time (secs): 1. 100
20 min 乙腈 = 100 %	Scan duration (secs): 1. 00
流速: 1. 0 mL/min	Intersecan delay (secs): 0. 10
UV 检测波长: 254nm	Source Temp: 150
	Mass range: 150 to 350
	Cone Voltage: 13 V

3 结果与讨论

3.1 HPLC/APCI 正离子质谱测定 PAHs 的结果

HPLC/APCI⁺ 正离子质谱分离分析 10 种 PAHs 标准混合物的紫外色谱图和质量色谱图 (图 1)。

在选定的实验条件下, 9 种 PAHs 能够很好地分离, 也具有较强的质谱响应, 分析比较 PAHs 的 M^+ 和 $[M+H]^+$ 的质量色谱图, 发现在 APCI 正离子方式下, PAHs 电离不尽相同, 主要产生分子离子, 即 M^+ , 而随着分子量的增大, 亦伴随有 $[M+H]^+$ 峰, 较小分子量的



实验条件:0 min 时乙腈/水 = 75/25; 5 min 时乙腈/水 = 75/25; 20 min 时乙腈 100%; 流速 1.0 mL/min; 其中 PAHs 分别为:菲 (5.52 min), 萘 (5.99 min), 荧蒹 (6.87 min), 芘 (7.59 min), 苯并[b]萘 (10.16 min), 二苯并[a, c]萘 (15.39 min), 苯并[a]芘 (16.18 min), 二苯并[a, h]萘 (18.75 min), 苯并[ghi]芘 (20.46 min); 质量色谱图中保留值比紫外色谱图中保留值延迟约 0.11 min.

图 1 HPLC 梯度分离 9 种 PAHs 的紫外 (UV 254 nm) 色谱图(上)和 APCI-MS 质量色谱叠加图(下)

Fig. 1 Chromatogram (UV 254 nm) (up) and mass Chromatogram (APCI) (down) of 9 PAHs

PAHs, 如菲、萘, 只产生 M^+ 峰, 其余 8 种 PAHs 均产生 $[M+H]^+$ 峰, BaP $[M+H]^+$ 峰较强, 其余 7 种的 $[M+H]^+$ 峰强度相对较弱.

PAHs 在 APCI 正离子质谱方式下的响应情况见表 2.

表 2 PAHs 在 APCI 正离子质谱方式下的响应情况

Table 2 The response of PAHs in APCI MS mode

PAHs 种类	M^+		$[M+H]^+$	
	强度	m/z	强度	m/z
菲	强	178.2	无响应	
萘	强	178.2	无响应	
荧蒹	强	202.3	弱	203.3
芘	强	202.3	弱	203.3
苯并[b]萘	强	228.3	弱	229.3
苯并[a]芘	强	252.4	强	253.4
二苯并[a, c]萘	强	278.5	较弱	279.5
二苯并[a, h]萘	强	278.5	较弱	279.5
苯并[ghi]芘	强	276.5	较强	277.5

3.2 检测限的测定

在紫外波长为 254 nm, 乙腈 100%, 流速 0.8 ml/min 的条件下, 以信噪比 4:1 检出 PAHs 的紫外检测限. 将 HPLC/UV 与气相色谱/火焰离子化检测器 (GC/FID) 分析 PAHs 的检测限进行比较 (结果见表 3), 发现 HPLC/UV 的灵敏度比 GC/FID 稍差, 但二者比较接近, 这说明 HPLC/UV 具有环境样品分析的应用价值.

在质谱选择离子检测 (SIR) 的情况下, 得到菲和二苯并[a, h]萘的 HPLC/APCI-SIR-MS 检测限. 信噪比为 3:1 时, 分别为 1.0 ng, 5.0 ng. 而国外 1996 年有文献报道, GC/MS 的 PAHs 检测灵敏度为 150 ~ 400 pg^[11]. 虽然 HPLC/MS 分析 PAHs 时在灵敏度方面还不甚令人满意, 但 HPLC/MS 在 GC/MS 方法难以直接分析的大分子量 PAHs 的检测方面具有其独特的优势, 能更全面地反映 PAHs 污染状况.

表 3 HPLC/UV 和 GC/FID 对几种 PAHs 检测限的比较/ng

Table 3 The comparison of detection limits of PAHs using HPLC/UV and GC/FID

PAHs	菲	萘	荧蒹	芘	苯并[a]芘	苯并[ghi]芘
HPLC/UV	0.008	0.03	0.03	0.1	0.11	0.25
GC/FID ^[10]	0.014	0.01	0.017	0.016	0.014	0.013

3.3 HPLC/APCI MS 分析北京大气颗粒物中的 PAHs

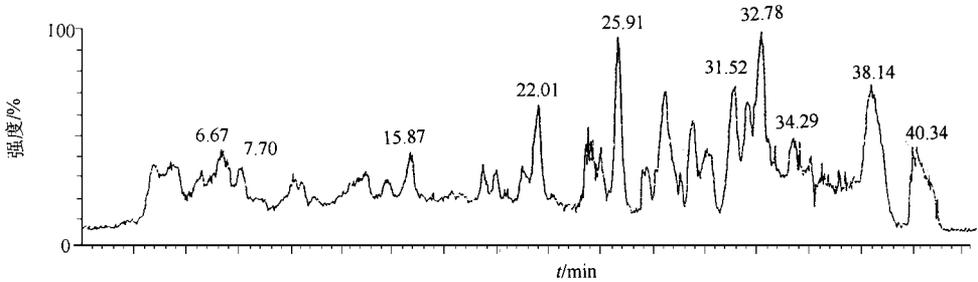
样品采自北京市石景山工业区和海淀区居民区,经溶剂超声萃取及柱层净化后,进行 HPLC/MS 分析.通过与标准样品相对照,可以确定其中的 9 种 PAHs,定量结果见表 4,质量色谱图见图 2。

从表 4 中数据可看出,石景山 12 月采的 2 号样 PAHs 含量最高,海淀居民区 5 月采的 4 号样 PAHs 含量最低.由于大气中 PAHs 的浓度变化规律为采暖期高,非采暖期低,因此工业区 12 月采的 2 号样中 PAHs 含量比 9 月采的 1

表 4 大气颗粒物样品中检出的 PAHs/ng·m⁻³

PAHs	1 号样品 ¹⁾	2 号样品 ²⁾	3 号样品 ³⁾	4 号样品 ⁴⁾
菲	52.5	89.5	5.9	4.7
蒽	12.4	17.8	未检出	未检出
萤蒽	86.2	223.5	28.2	25.6
芘	65.8	74.2	16.4	14.5
苯并[b]蒽	54.2	125.3	21.8	16.7
二苯并[a,c]蒽	7.4	16.3	1.3	1.5
苯并[a]芘	44.4	64.7	9.7	7.3
二苯并[a,h]蒽	30.2	51.8	9.6	8.7
苯并[ghi]芘	8.1	13.9	1.2	0.83

1)1996-09 采于石景山工业区 2)1996-12 采于石景山工业区
3)1997-03 采于海淀居民区 4)1997-05 采于海淀居民区



所对应的 PAHs 为 :C₁₄H₁₀(6.67 min), C₁₆H₁₀(7.70 min), C₂₂H₁₄(15.87 min), C₂₄H₁₆(22.01, 25.91 min), C₂₆H₁₄(32.78 min), C₂₆H₁₆(31.52, 32.78, 34.29, 38.14, 40.34 min)

图 2 HPLC/APCI 正离子质谱分析石景山工业区 12 月份大气颗粒物中的多环芳烃质量色谱叠加图

Fig.2 The mass Chromatogram of PAHs in fly ash of Shijingshan district in December

号样中 PAHs 含量平均高出近 2 倍,而海淀居民区 3 月采的 3 号样品中 PAHs 含量也比 5 月采的 4 号样中 PAHs 含量略高,由此可知采暖燃煤对 PAHs 污染的影响.对于同样是采暖期的 2 号与 3 号样,工业区 PAHs 的含量是居民生活区的近 10 倍.苯并[a]芘(BaP)被认为是环境中存在 PAHs 的指标,从苯并[a]芘的含量看,1 号、2 号样的含量分别为 44.4、64.7ng/m³,均大大超过了城乡建设环境保护部 1984 年 2 月“工业污染源调查规定”的评价标准 10ng/m³。

除了对具有国家环境标准的 PAHs 进行定性、定量分析外,笔者还应用 LC/MS 定性检测出了石景山区大气颗粒物样品中共 135 种 PAHs 类碳氢化合物,其中多环芳烃母核有 48 种,甲基取代物 41 种,二甲基或乙基取代物 37 种,分子质量在 300u 以上的 PAHs 有 55 种(见表 5)。

虽然 GC/MS 方法可以用于鉴定多种 PAHs,但是由于受到 GC 色谱柱不耐高温的限制,一般很难直接测定大分子质量的 PAHs (MW > 300u) 以及极性较大的具有取代基的 PAHs.在对石景山工业区大气颗粒物的分析中,采用 HPLC/APCI 正离子质谱共检测出 PAHs 类化合物 135 中,其中分子质量大于 300u 的 PAHs 及其取代物有 55 种,较全面地反映了北京市大气飘尘中 PAHs 的污染状况.虽然 HPLC/MS 的灵敏度还须进一步提高,鉴于环境中 PAHs 的复杂多样性和标样的缺乏,HPLC/MS 将是高分子量 PAHs 和取代基 PAHs 研究中最有用的分析手段。

4 结论

多环芳烃是具有致癌毒性的污染物,主要

表 5 大气颗粒物环境样品中的 PAHs (MW > 300u)

Table 5 PAHs in the environmental samples of fly ash

分子质量 / u	分子式	可能的化合物名称	保留时间 ¹⁾ / min
300	C ₂₄ H ₁₂	环戊[cd]苯并[ghi]芘 或二环戊[cd,lm]芘	24.87
			26.38
			26.89
			20.69
302	C ₂₄ H ₁₄	二苯并[a,h]或[a,e]或[a,l] 或[a,i]或[e,l]芘	21.98
			24.38
			24.98
			25.96
			28.14
			29.50
304	C ₂₄ H ₁₆	二甲基或乙基苯并芘 二甲 基或乙基茚并芘 二甲基 或乙基二苯并萤蒽 二甲基或 乙基茚并萤蒽	22.01
			23.77
			25.90
			29.52
			31.11
			32.08
			22.21
306	C ₂₄ H ₁₈	二甲基或乙基二苯并蒽	24.27
			25.99
			27.50
			28.51
312	C ₂₅ H ₁₂	3H-苯并[ghi]二环戊 [cd,pqr]芘 4H-三环戊 [cd,ghi,iml]芘	21.19
			25.11
314	C ₂₅ H ₁₄	甲基萘或甲基环戊[cd]苯并 [ghi]芘或甲基二环戊[cd,lm] 芘	27.79
			32.73
326	C ₂₆ H ₁₄	甲基 3H-苯并[ghi]二环戊 [cd,pqr]芘或甲基 4H-三环 戊[cd,ghi,iml]芘	27.20
			28.10
			30.42
			32.25
			32.78
			35.15
			38.08
			40.45
			27.31
			28.08
328	C ₂₆ H ₁₆	二甲基或乙基萘 二甲基或 乙基环戊[cd]苯并[ghi]芘	30.50
			31.52
			32.02
			32.78
			34.29
			38.14
			40.34
			28.34
338	C ₂₇ H ₁₄	甲基环戊[cd]茚并[1,2,3-jk] 芘 或环戊[bc]萘	31.19
			33.31
			38.91
			23.72
340	C ₂₇ H ₁₆	二甲基或乙基 3H-苯并[ghi] 二环戊[cd,pqr]芘 或二甲基 4H-三环戊 [cd,ghi,iml]芘	26.87
			30.10
			33.33
			34.98
			37.02
			39.00
			40.83

1)表中液谱保留时间所对应的液谱条件:色谱柱 Vydac 218 TP54 C18 柱 5_μm 4.6 × 250 mm (i.d.);流动相:乙腈/水 = 75/25(0~5 min),乙腈 100% (20 min);流速 1.0 mL/min

经大气飘尘污染环境,国内外大多采用 GC, GC/MS, HPLC 作为多环芳烃的分析方法.但 GC 无法直接分析分子量较大的 PAHs, HPLC/UV 及 HPLC-荧光分析法又受标样及化学干扰的限制.随着 90 年代 LC/MS 技术的成熟,大分子质量 PAHs 研究受到了国际上的重视.本实验室采用 HPLC/APCI 正离子质谱方法研究了北京市大气飘尘中 PAHs 的组成,反映了大分子质量 PAHs (MW > 300u) 的分布状况.

参考文献:

- 1 Keith L H et al. Environ. Sci. Tech., 1979, 13(4): 416.
- 2 Yamasaki K. Environ. Sci. Technol., 1982, 16: 189.
- 3 Paputa Peck M C, Marano R S, Schuetzle Dennis, Riley T L et al. Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by using capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection. Anal. Chem., 1983, 55(12): 1946~1954.
- 4 康致泉. 质谱学杂志, 1983, 4(3): 9
- 5 Sera Nobuyuki, Fukuhara Kiyoshi et al. Detection of nitroazabenz[a]pyrene derivatives in the semivolatile phase originating from airborne particulate matter, diesel and gasoline vehicles. Mutagenesis, 1994, 9(1): 47~52.
- 6 Weiswiler Werner, Persner Carsten, Creutzmacher Harald. Measurability of particle-based as gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere. Staub Reinhalt Luft, 1993, 53(5): 183~186.
- 7 姚渭溪. 高效液相色谱两检测器联用测定多种多环芳烃. 环境科学, 1986, 7(3): 77~80.
- 8 Anacleto Joseph F, Ramaley Louis, Benoit Frank M et al. Comparison of liquid chromatography/mass spectrometry interfaces for the analysis of polycyclic aromatic compounds. Anal. Chem., 1995, 67(22): 4145~4154.
- 9 Lafleur Arthur L, Taghizadeh Koli et al. Characterization of flame-generated Cl0 to Cl60 polycyclic aromatic hydrocarbons by atmospheric-pressure chemical ionization mass spectrometry with liquid introduction via heated nebulizer interface. J. Am. Soc. Mass Spectrom., 1996, 7(3): 276~286.
- 10 戴树桂等. 室内空气中多环芳烃污染的测量和特征性研究. 环境化学, 1996, 15(2): 138~145.
- 11 Hartmann R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in forest soils: critical evaluation of a new analytical procedure. Int. J. Environ. Anal. Chem., 1996, 62(2): 161~173.