

煤和煤烟、柴油及其发动机尾气中 多环芳烃分布的研究

姚渭溪 何宇联 李玉琴

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

本项工作研究了煤和煤烟、柴油及其发动机尾气中多环芳烃的测定方法。样品的第二级收集用吸附法取代了常用的冷凝法,因而适用于野外或现场的采样。样品的提取引用了超声技术,加快了提取的速度。并对煤烟和柴油发动机尾气中多环芳烃的分布规律进行了初步的探讨,为分析监测烟道气中的多环芳烃提供了一种简便的方法。

一、前 言

煤和柴油是现代工业生产、人们生活的重要燃料。它们在燃烧过程中,常常排放出大量的烟尘。由于烟尘内含有多种具有致癌性的多环芳烃(简称PAH)^(1,2),因此造成了对大气的严重污染,它们是大气中PAH的主要来源。国外采用激光激发Shpol'skii光谱⁽³⁾、气相色谱—质谱^(4,5)和高压液相色谱^(6,7)等分析技术,对煤、柴油及其燃烧烟尘中多环芳烃进行了研究。但是,目前国内对于大气飘尘中的多环芳烃研究得较多,而对这类烟尘中多环芳烃的研究还比较少。我们在测定煤、柴油中PAH的基础上,对煤烟和柴油发动机尾气中的PAH也进行了研究。具体步骤是用动态法采样、超声法提取、薄层层析法纯化,最后用高压液相色谱(简称HPLC)作分离测定。得出了煤和煤烟、柴油及其发动机尾气中PAH分布的初步结果,为进一步研究它们对大气污染的影响,提供了一些基本数据。

二、仪器与试剂

- 1、高压液相色谱仪:日本岛津LC—3A型, RF—510LC型荧光分光检测器;
- 2、超声处理机:JC—2型,中国科学院声学研究所和吉林省通化无线电元件厂研制;
- 3、柴油发动机:Q6130型,杭州柴油机厂;
- 4、采样泵:(1)KB—120型,山东青岛崂山电子仪器研究所。(2)YQ02—30型旋片式真空泵,上海医疗器械厂;(3)排气泵:由排风扇改制;
- 5、热球式风速计:QDF—2A型,北京环境保护仪器厂;
- 6、紫外分析仪: $\lambda 250\text{nm}$,上海科艺仪器厂;
- 7、玻璃纤维滤纸:孔径小于 0.2μ ,上海红光造纸厂,在 500°C 下灼烧2小时,再在保干器中恒重后使用;
- 8、连续薄层层析展开仪:5—1型,上海玻璃仪器二厂,原是敞开式,现改为封闭式;
- 9、薄层涂布器: $20\times 100\text{cm}$,天津长虹电器厂;

- 10、硅胶G：粒度10—40 μ ，青岛海洋化工厂；
- 11、吸附剂：GDX—101，60—80目，天津化学试剂二厂。先后用苯和甲醇洗涤烘干；
- 12、溶剂：甲醇、苯和环己烷等均为北京化工厂分析纯产品，经重蒸后使用；
- 13、玻璃器具：4*、6* 长筒型砂芯漏斗，北京石景山玻璃仪器厂产品。以及100ml 索氏提取器、K—D浓缩器、10ml具塞刻度试管等；
- 14、多环芳烃标准样品：萘、联苯、菲、蒽、萤蒽、芘、三亚苯 (Triphenylene)、蒾、苯并 (a) 蒽、苯并 (e) 芘、苯并 (k) 萤蒽、~~芘~~、苯并 (a) 芘、二苯并 (ah) 蒽、苯并 (ghi) ~~芘~~、20—甲基胆蒽和晕苯共17种，除了萘、联苯和菲以外均为进口原装或分装；
- 15、柴油：0*，北京市石油公司；
- 16、京西煤、大同煤、北京民用蜂窝煤 (12孔) 及其蜂窝煤炉 ($\phi 240\text{mm}$)：北京民用煤科学研究所提供；
黄石煤：湖北省黄石市煤建公司提供。

三、实验方法

1、煤样品的采集和预处理

(1) 采样：原煤用研钵研细、用孔径为 $0.5 \times 0.5\text{mm}^2$ 的筛网过筛，取筛网下的细煤粉约2克。

(2) 提取：用超声法，将上述细煤粉置于50ml锥形瓶内，加入30ml苯，超声提取3分钟，超声幅度80%⁽⁸⁾，倾出提取液后，再加入30ml 苯作第二次超声提取，合并两次提取液。

(3) 浓缩：提取液置于K—D浓缩器内，通入氮气的气氛下，最后浓缩到0.3ml左右。

(4) 纯化：用薄层层析法，将硅胶G用重蒸馏水调匀后铺板，经晾干活化后点样，用环己烷和苯 (10:15V/V) 的混合溶液作展开剂，展开后再经抽吸，用甲醇先后洗涤三次，则可得纯化的样品溶液，并加以定容。

2、柴油样品的采集和纯化

(1) 采样：在分析天平上称取0* 柴油约0.8—1.0g。

(2) 纯化：用薄层层析法，步骤同上。

3、煤烟样品的采集和预处理

(1) 采样：用动态法。即在一个 $1.0 \times 1.3 \times 0.9 = 1.17(\text{M}^3)$ 的测试柜内，用电炉丝在蜂窝煤炉下部将引火煤点燃，再由引火煤将本体煤引燃、直到炉内煤燃尽为止。煤烟经柜上部的主管道被排气泵抽走；在管道内伸入一根内径为10mm的采样管，主管道内的一部分煤烟通过装有玻璃纤维滤纸的采样头和装有吸附剂的砂芯管后被真空泵抽走。煤烟样品被收集在滤纸和吸附剂上。主排烟管道的流量用风速计测定。采样管道的流量由U形压力计标定。两流量之比为 $V_{\text{主}}/V_{\text{分}}$ ，调整两流量之比，使煤烟在两管道内的流速相等。具体装置见图1所示。采样管和玻璃纤维滤纸采样头应保温在60℃左右。

(2) 提取：采用超声法。将收集有煤烟样品的玻璃纤维滤纸，剪成小条放入50ml锥形瓶内，将吸附有煤烟样品吸附剂倒入另一瓶内，按上述—(1)(2)步骤进行提取。为了避免吸附剂在强超声时破碎，提取吸附剂内样品时超声幅度以30%左右为宜。

(3) 浓缩、纯化的步骤与1—(3)(4)相同。

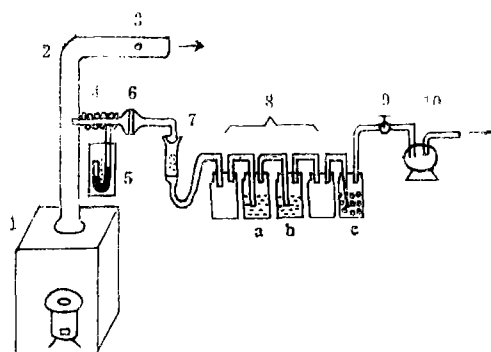


图1 蜂窝煤烟采样装置简图

- 1、测试柜
- 2、煤烟排出管道
- 3、风速计测量口
- 4、保温采样管
- 5、U形管压力计
- 6、玻璃纤维滤纸过滤器
- 7、内装吸附剂的长筒砂芯漏斗
- 8、吸收瓶组: a、10% KOH, b、甲苯, c、硅胶
- 9、流量调节阀
- 10、真空泵

4、柴油发动机尾气中的样品采集和预处理

柴油发动机尾气内的样品,是从发动机的排气管内采集的。采集装置,提取、浓缩和纯化的步骤基本上与煤烟样品的采集和处理步骤相同。但有两处需要变动:一是采样管应保温在90℃左右,二是装置后部所连接的真空泵应改为KB—120型大气采样泵。

5、样品的高压液相色谱分离测定

样品经纯化后用HPLC作分离测定。采用的色谱条件是:

(1)色谱柱: Zorbax ODS, 长25cm, 内径4.6mm, 固定相粒度6 μ m。

(2)操作条件: 柱温40℃, 流动相为甲醇:水 = 95:5(v/v);

流速0.5ml/min。荧光检测器的激发波长和发射波长选择如下:

表1 17种PAH作HPLC时荧光检测器的波长选择

PAH 色谱峰序	激 发 波 长 (nm)	发 射 波 长 (nm)
→联苯	265	330
→苯并(a)蒽	285	400
→䓑	300	425

(3)PAH色谱图:在上述操作条件下,可得䓑、联苯和菲等17种PAH混合溶液的HPLC色谱图(图2),其各谱峰的保留时间和相应浓度如表2所示。图中只有13个峰,其中3个峰是:菲+蒽(以菲为主)、䓑+苯并(a)蒽(以苯并(a)蒽为主)、苯并(e)蒽+苯并(k)荧蒽+䓑(以苯并(k)荧蒽为主)的混合峰。

(4)PAH的定性和定量:在图2的各个色谱峰峰顶停泵进行荧光光谱扫描,则可得各谱峰的荧光光谱图(图10)。

煤和煤烟、柴油及其发动机尾气中所包含的这17种PAH的定性,则是根据样品的HPLC图(图4—9)中各PAH峰的保留时间和荧光光谱来鉴定。样品中各PAH的定量,则是用混合标样的标准曲线(图3)的外标法来测定。

表 2 17种多环芳烃的保留值和浓度

色谱峰号	名 称	简 写	保留时间 (分)	标样浓度 (ng/ μ l)
1	萘	NA	8.9	0.782
2	联苯	BP	9.8	2.022
3	菲	PA	11.9	2.788
	蒽	AN	12.3	0.880
4	荧蒽	FA	14.3	1.068
5	花	PY	15.9	1.910
6	三亚苯	TP	17.3	0.576
7	蒎	CH	17.6	0.348
	苯并(a)蒽	BaA	18.3	0.322
8	苯并(e)花	BeP	24.0	0.170
	苯并(k)荧蒽	BkF	24.4	0.070
	䓑	PE	24.5	0.164
9	苯并(a)花	BaP	27.4	0.151
10	二苯并(ab)蒽	DBahA	29.9	0.212
11	苯并(ghi)䓑	B (ghi) PE	38.0	0.296
12	20-甲基胆蒽	MA	42.0	0.120
13	晕苯	CR	60.5	2.760

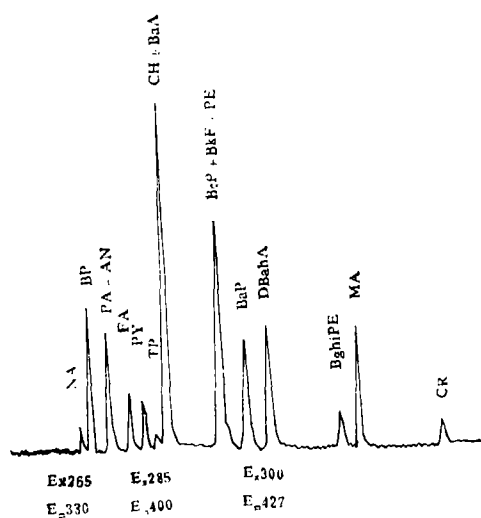


图 2 PAH混合标样的HPLC图

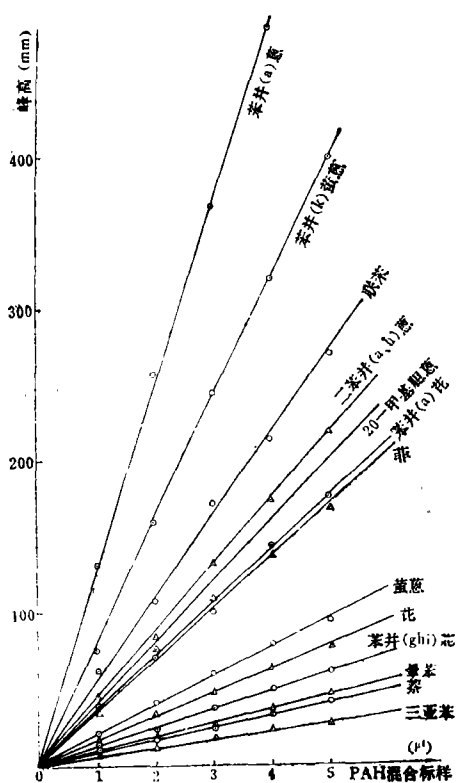


图 3、PAH标准曲线

(5) 测量方法的精密度、回收率和检测限

(a) 精密度

该方法测定煤烟样品的精密度, 是将北京普通民用蜂窝煤(引火煤+本体煤)在炉内点燃, 经采样、提取、纯化和HPLC分析各步骤。平衡测定五次, 测得每燃烧一公斤煤所排放的煤烟中BaP含量平均为 $457 \times 10^{-6} \text{g/kg}$, 标准偏差 $\pm 10 \times 10^{-6} \text{g/kg}$, 相对标准偏差为 $\pm 2.2\%$ 。

测定柴油发动机尾气样品的精密度, 是发动机工作在转速2000转/分, 负荷70.7马力的条件下, 平均采样六次, 每次四分钟, 测得发动机尾气中每立方米内含BaP平均为 $0.95 \mu\text{g/m}^3$, 标准偏差 $\pm 0.17 \mu\text{g/m}^3$, 相对标准偏差为 $\pm 16\%$ 。

(b) 回收率

在面积为 $1 \times 2 \text{cm}^2$ 采有烟尘样品的玻璃纤维滤纸上, 加入浓的混合PAH标准溶液(因为该烟尘样品中含PAH的量低于混合标准溶液中的万分之一, 因此计算时可忽略), 静置过夜, 然后经提取, 纯化和HPLC分析各步骤。平衡做二次, 测得各PAH回收率的平均值如表3中所示。

(c) 检测限

它通常是指产生该PAH的色谱峰高于二倍噪音时的被测物量。各PAH检测限的大小与仪器的性能, 选择的荧光激发和发射波长有关。由图2中各PAH谱峰高与噪音的相互关系, 便可计算出各PAH的检测限, 如表3所示。

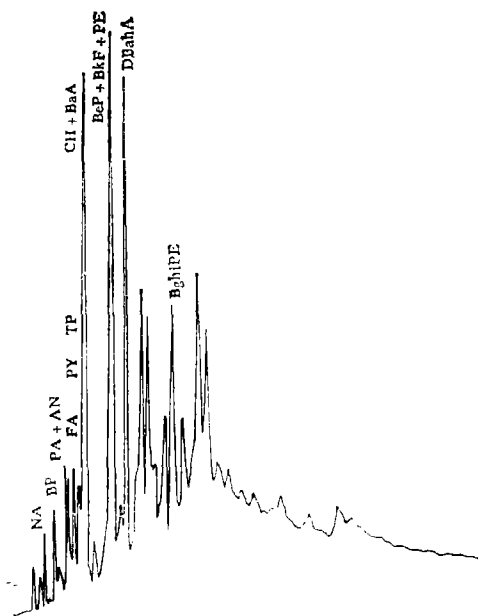


图4 “大同”煤粉内PAH的HPLC图

表3

各 PAH 的回收率和检测限

名 称	荧光波长(nm)		回收率 %	检 测 限 (g)
	激发	发射		
萘	265	330	58.4	230×10^{-12}
联苯			65.4	110×10^{-12}
菲+蒽(以菲计)	285	400	71.8	150×10^{-12}
荧蒽			80.8	110×10^{-12}
芘			77.9	220×10^{-12}
三亚苯			72.2	240×10^{-12}
BaA+蒎(以BaA计)			90.5	6×10^{12}
BeP+BkF+苝(以BkF计)	300	425	94.1	2×10^{-12}
BaP			71.2	8×10^{-12}
二苯并(ab)蒽			84.5	10×10^{-12}
苯并(ghi)苝			80.5	51×10^{-12}
20-甲基胆蒽			66.2	6×10^{-12}
晕苯			85.2	700×10^{-12}

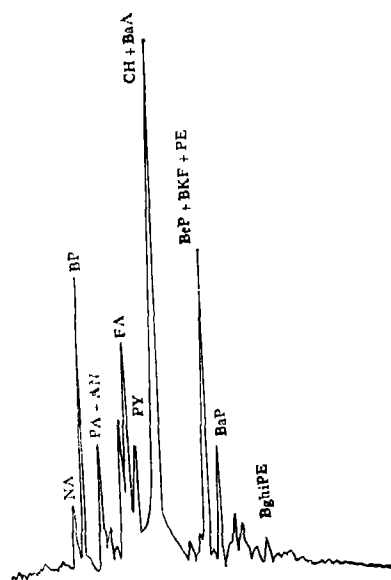


图5 “京西”煤粉内PAH的HPLC图

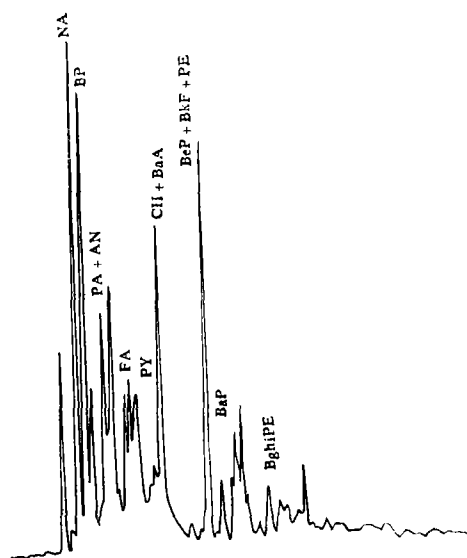


图6 “黄石”煤粉内PAH的HPLC图

四、结果和讨论

1、用上述实验方法测定了不同矿区的煤粉、北京民用蜂窝煤的煤烟、0#柴油及Q6130型柴油发动机尾气中PAH的含量，结果如表4和图4—9所示。

表4 样品中PAH含量表

PAH 含量	样品	煤粉 (mg/kg)			北京民用蜂窝煤烟 (mg/kg)*			柴油	Q6130发动机尾气 (mg/1000M ³)**		
		“大同”	“京西”	“黄石”	滤纸收集	吸附收集	收集总量	0*号	滤纸收集	吸附收集	收集总量
萘		1.43	0.62	2.01	0.14	40.0	40.1	641.1	0.67	74.4	75.1
联苯		1.62	0.56	0.86	0.07	21.5	21.6	67.2	5.86	32.8	38.7
菲+蒽(以菲计)		3.81	1.48	1.18	0.15	116.8	117.0	622.1	8.22	153.1	161.3
荧蒽		3.83	1.03	0.96	0.18	67.0	67.2	612.3	8.26	114.1	122.4
芘		7.84	1.85	2.18	0.24	63.5	63.7	—	8.12	163.6	171.7
三亚苯		5.57	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BaA+蒾(以BaA计)		1.59	0.15	0.02	0.89	1.29	2.18	30.5	0.61	1.42	2.03
BeP+BkF+菲(以BkF计)		0.54	0.03	0.01	1.28	0.05	1.33	0.45	0.57	0.13	0.70
BaP		1.23	0.05	0.02	0.46	0.04	0.50	—	1.54	0.02	1.56
二苯并(ah)蒽		—	—	—	—	—	—	—	0.52	0.02	0.54
苯并(ghi)芘		2.85	0.06	0.13	2.03	0.06	2.09	—	6.72	0.09	6.81
20-甲基胆蒽		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
晕苯		—	—	—	0.63	—	0.63	—	20.7	—	20.7

注 * 蜂窝煤烟的测定条件: 下燃式, 采集从点火开始到燃尽为止的煤烟中PAH的总量, 皆为两次测定平均值。

** 发动机尾气的测定条件: 转速1200转分, 负荷70马力, 采集时间3—5分钟。

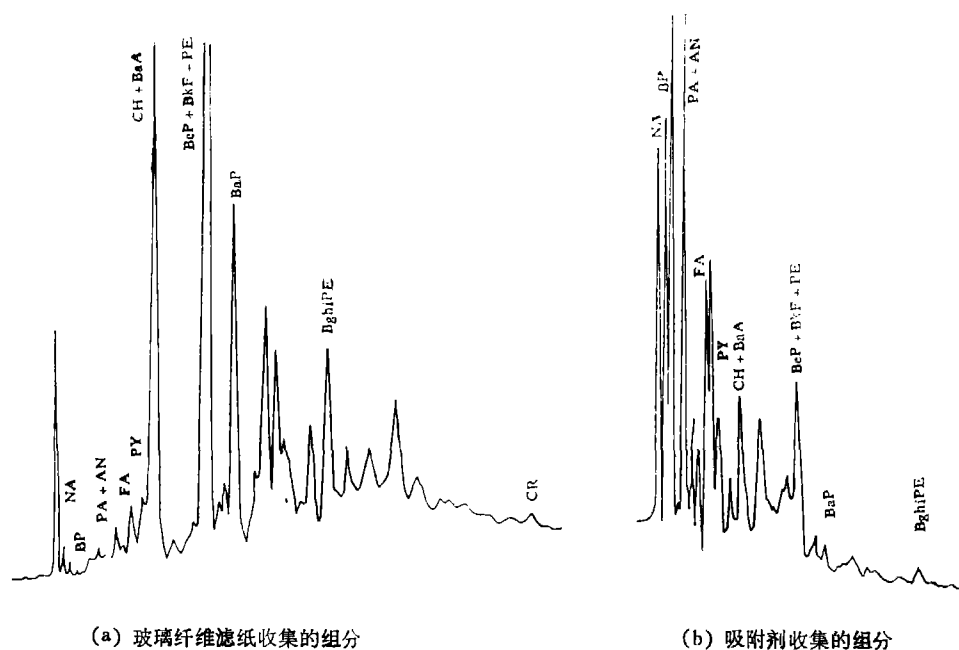


图7 北京普通民用蜂窝煤烟中PAH的HPLC图

(1)煤、柴油和它们燃烧烟尘中都包含有多种的多环芳烃。

(2)不同矿区的煤粉,它所包含的多环芳烃,其种类和数量上都互不相同。图4—6分别代表“大同”、“京西”和“黄石”三种煤粉内PAH的HPLC图。其中以“大同”煤粉内包含PAH的种类和数量较多。但北京民用蜂窝煤在点燃过程中,释放出PAH的种类和数量都比原煤多。

(3)0# 号柴油内包含的PAH,主要是低环的,BaP等五环以上的PAH含量极少(图8)。但是,它作为柴油发动机的燃料,经燃烧后排放出的尾气中,PAH的含量骤然上升,与文献值(7)比较偏高,这可能与发动机型号有关。

(4)煤的燃烧烟尘和汽车排放的尾气,是城市大气中PAH的主要来源,有人从统计北京市区大气中BaP与PAH的相关性时提出:大气中 晕苯与BaP 之比值小于3时,大气中的 APH主要来源于煤燃烧的污染,该比值高于3时,主要来源于汽车尾气的

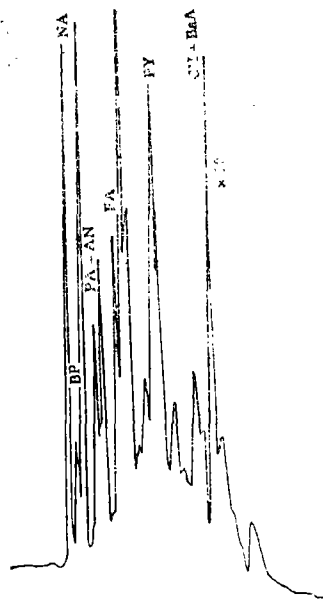
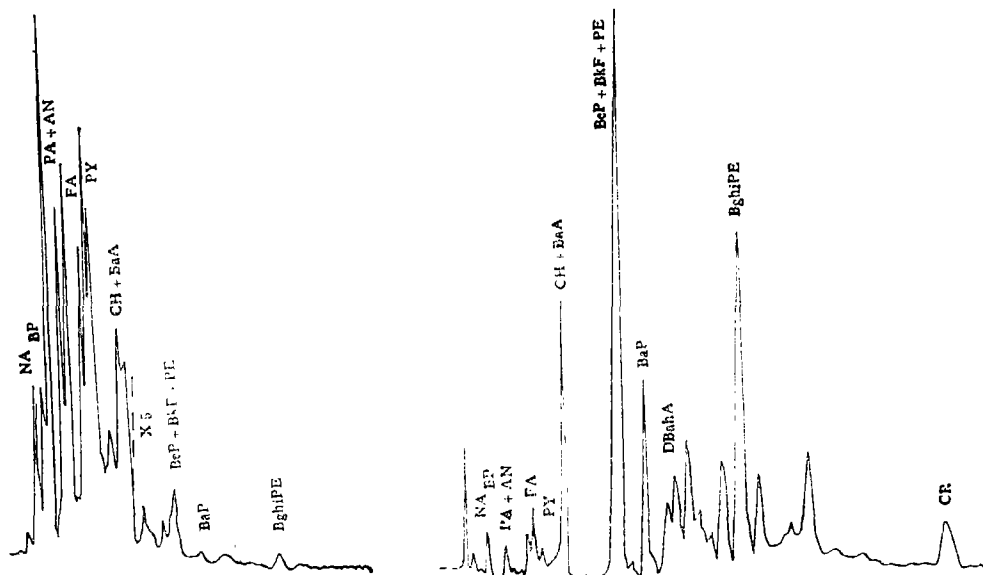


图8 0# 柴油内PAH的HPLC图



(a) 玻璃纤维滤纸收集的组分

(b) 吸附剂收集的组分

图9 Q6130型柴油发动机尾气中PAH的HPLC图

污染。我们测定蜂窝煤燃烧烟尘中晕苯与BaP比值为1.26,而柴油发动机尾气中该比值为13.3,与上述统计值相符合。

2、燃烧烟尘和大气飘尘的采样方法应有区别

关于大气飘尘样品的采集,通常是使用KB—120型采样泵或“快乐牌”吸尘器,飘尘样

品被收集在采样头的玻璃纤。维滤纸上但是对于煤和柴油在燃烧过程中所排放烟尘样品的采集,使用上述方法误差较大,这是因为烟尘在排气管道内的温度高,还含有一定量的水汽。如果用上述方法采样,一是玻璃纤维滤纸上易凝聚水份而堵塞,二是温度高时,滤纸的透过率大。采用冷却的办法⁽⁷⁾,虽然可以降低烟尘的温度,但是对于远离水源的地方就不便使用。因此,我们将上述方法作了如下的改进:

(1)保温采样管和采样头,以防止烟尘中的水汽当温度低于其露点时在采样管道内冷凝出来。

(2)增加第二级收集器一吸附剂,收集粒度小于 $0.2\mu\text{m}$ 能透过滤纸的烟尘样品。

由表4可见,采用上述方法时,绝大部分像BaP等五环以上的PAH为滤纸所收集,大量低环的PAH则透过滤纸为吸附剂所收集。

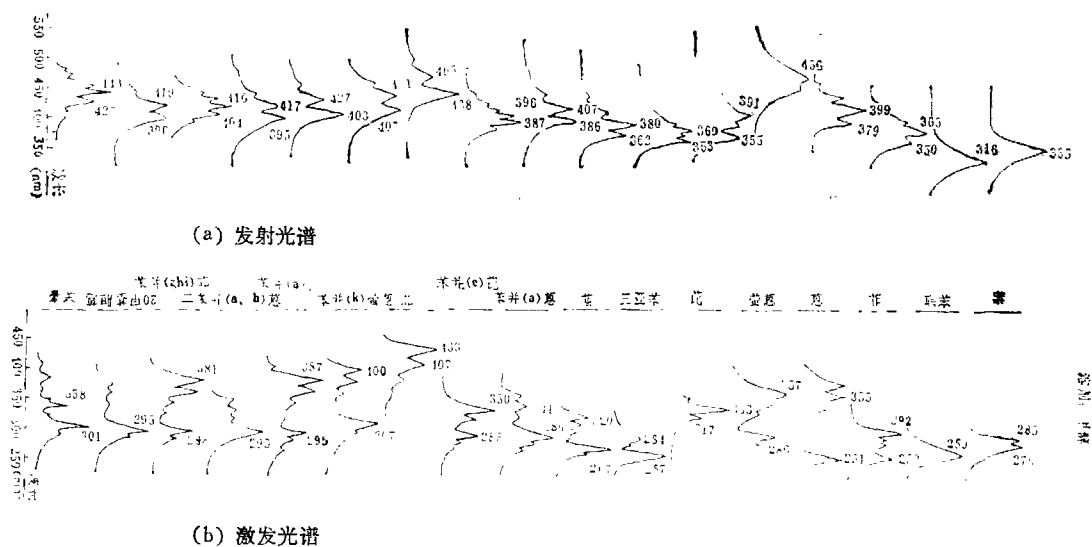


图10 17种PAH的荧光谱图

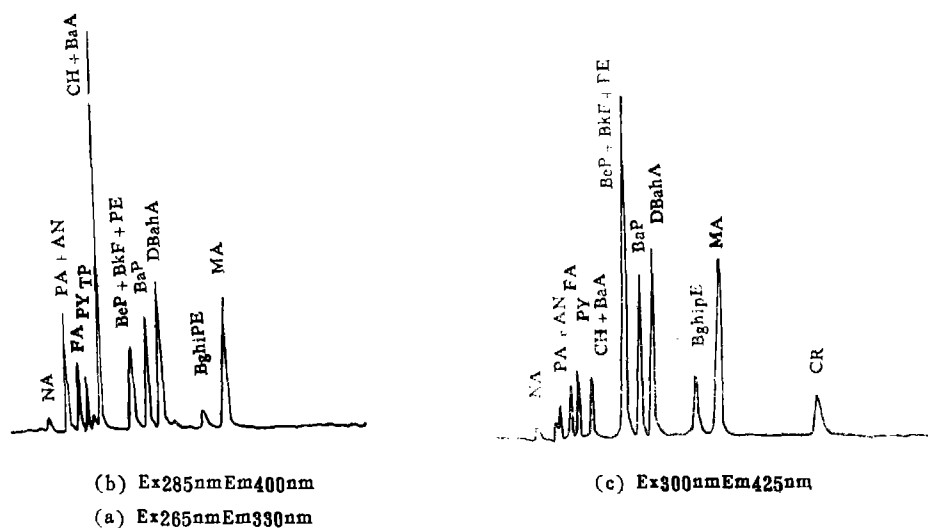


图11 17种PAH选择不同荧光波长的HPLC图

3、荧光检测器激发和发射波长的选择原则。

由于各PAH的荧光光谱中谱峰的波长相差很大(图10)。在作样品内PAH的 HPLC 色谱图时,可参照图10中各种PAH荧光光谱图的峰值波长的位置,相互兼顾,从中选择了三种波长(表1),在这三种波长时,色谱图中出现的谱峰较多,各峰值也较高(图2),否则,如果选择一种波长,那么,有的PAH在此波长时因荧光强度太弱,在色谱图上不能出峰,或峰值很小,影响了分析测定的灵敏度。这种情况正如图11所示,图中有三个色谱图,它们除了所选择的荧光波长不同以外,其余的条件完全相同,结果出现的色谱峰的数量和高度相差很大。

致谢: 本项工作得到了本所庄亚辉副所长的热情指导和沈迪新同志的大力协助, 特此致谢。

(1982年2月11日收到)

参 考 文 献

- [1] Gelboin, H.V., Polycyclic Hydrocarbons and Cancer, V. 1, Academic Press Inc. 205—213 (1978).
- [2] Commomer, B., Toxicology and Envir. Health, 4, 59—72 (1978).
- [3] Yang, Y., A.C., V. 52, 8, 1350—1351 (1980).
- [4] Serth, R.W., Envir. Science and Technology, V. 14, 3, 298—301 (1980).
- [5] Boniforti, L., Anal. Chem. Symp. Ser., 4, 509—513 (1980).
- [6] Nielsen, T., J. of Chromatography, V. 170, 147—156 (1979).
- [7] 日本能率协会, 自动车排出ガスに含まれる微量物质に関する研究, 昭和51年度环境厅委托事业报告书, 1—45 (1977).
- [8] 姚渭溪等, 超声提取环境样品中苯并(a)芘的研究, 环境科学, 1, 18—21 (1982).