

柴油机尾气颗粒物中 PAHs 的定量分析*

陈敏东^{1*} 李 芳¹ 李红双¹ 张爱民² 李同强²

(1 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京, 210044; 2 上海柴油机厂动力工程研究院, 上海, 200438)

随着汽车工业的飞速发展和人民生活水平的提高, 我国汽车保有量迅速增加. 机动车辆的增多导致其排放的污染物总量不断增加, 对大气污染有着重要影响, 其中柴油发动机因尾气颗粒物组分较多成为研究重点.

本研究以上海柴油机厂提供的发动机台架试验排放测试收集的排气颗粒为实验样品, 通过分析其有机可溶组分中多环芳烃含量, 研究 PAHs 的排放特性, 为改进柴油机设计提供原始参考依据, 达到从源头上减少柴油机排放对环境造成的污染, 具有重要的理论和实际意义.

1 实验部分

颗粒物样品采集于上海柴油机厂, 发动机台架试验测试标准: GB17691-2005. 将样品用玻璃纤维滤膜包好放入 150 mL 索式提取器, 用 75 mL 二氯甲烷恒温水浴萃取 14 h 后将萃取液 KD 浓缩至一定体积, 然后氮吹定容至 1 mL 转移至分析瓶内冷冻保存待分析用. 将样品连滤膜取出烘干并称重备用.

6890N/5973B 色谱-质谱联用仪 (Agilent 公司), 色谱柱: Agilent HP-5MS 5% Phenylmethyl Siloxane (30 m × 250 μm × 0.25 μm) 毛细管柱; 进样方式为分流进样; 分流比 20:1; 自动进样 1 μL 汽化室温度: 280℃, 初始温度 70℃, 保留 2 min, 10℃·min⁻¹ 升至 240℃ 保留 2 min, 再以 4℃·min⁻¹ 升至 300℃ 保留 5 min 载气: 高纯氦气; 流量为 1.0 mL·min⁻¹; 选择 SM 扫描, 溶剂延迟: 3 min 质谱离子源为电子轰击源 (EI); 离子源温度 230℃; 四级杆 150℃. 质谱调谐标准物质: 全氟三丁胺 (PFTBA); 质谱检索库为 NIST05

定量分析标准样品为美国安捷伦公司生产的多环芳烃混合标样.

2 多环芳烃排放特征分析

参照 PAHs 标准物质的谱图保留时间, 对柴油机排气微粒中多环芳烃进行定性. 含量测定采用外标法, 绘制标准曲线. EPA 公布的 16 种 PAHs 在样品中共检测出前 13 种, 结果见表 1.

表 1 排气微粒中多环芳烃含量 (mg·g⁻¹)

	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
萘	0.8685	1.762	0.3681	0.4344	0.2559	0.2702
苊	0.0582	0.1477	0.0504	0.0618	0.0357	0.0397
二氢苊	0.1626	0.2921	0.1832	0.1745	0.1425	0.1498
芴	0.3182	0.7292	0.3354	0.4119	0.211	0.2422
菲	1.3569	5.6814	0.631	2.6614	0.4114	0.547
蒽	0.0687	0.2511	0.0406	0.1615	0.0261	0.6388
荧蒽	0.8965	0.9311	0.4759	0.8517	0.322	1.8579
芘	1.5816	2.9278	1.6826	3.2072	1.2713	0.6262
苯并[a]蒽	0.6771	0.9039	1.3295	1.0529	1.2148	4.0392
蒎	0.1824	1.7917	2.5679	1.8347	1.9973	0.1947
苯并[b]荧蒽	ND	1.9235	3.4547	3.3049	ND	0.0857
苯并[k]荧蒽	ND	0.0133	1.8901	0.1586	ND	0.1172
苯并[a]芘	ND	ND	0.1421	ND	ND	0.0868

注: ND 为未检出.

由表 1 可以看出, 样品 1 和 5 的排放种类最少, 无高苯环 PAHs. 样品 3、6 的排放种类最多, 其中样品 3 的高环数 PAHs 含量较大. 样品 1 和样品 5 的 PAHs 总含量最低, 分别为 1.30 mg·g⁻¹ 和 1.82 mg·g⁻¹, 样品 3 含量最高, 为 3.53 mg·g⁻¹. 对比它们的发动机参数和采样情况可以得知, 对该柴油发动机而言, 增大喷油提前角, 可以降低多环芳烃总排放量. 随着采样温度的升高, 多环芳烃的排放总量增大, 且高环数 PAHs 的种类有增加趋势. 产生这种结果

2009 年 7 月 20 日收稿

* 国家自然科学基金 (30472066)、江苏省“青蓝工程”、江苏省“六大人才高峰”资助项目. ** 通讯联系人.

的可能原因是：喷油提前角的增大会使混合气的均匀程度提高，燃烧更加充分，从而降低多环芳烃排放量。由于多苯环的 PAHs 是由较少苯环的 PAHs 热缩聚形成的，采样温度升高，为高环数 PAHs 的生成提供了有利条件。

3 多环芳烃谱图特征

由于各种多环芳烃结构不同，所以其环境行为不同，毒性与致癌作用也有差异。PAHs 按分子量不同可分为低环（2-3 环）、中环（4 环）和高环（≥ 5 环）。研究表明，2 环、3 环等低环的多环芳烃一般表现出较强的急性毒性，但一般无强致癌作用，它们含量丰富，能与其它污染物反应形成更多的有毒衍生物。而高环数的多环芳烃一般并不表现出急性毒性，却对许多生物有“三致”作用。

从各柴油机排气微粒样品不同环数多环芳烃所占比例可以看出，6 个样品均产生较多的 4 环 PAHs，但其它 PAHs 差别较大。样品 3-4 的高环 PAHs 含量偏高，样品 3 的低环 PAHs 含量最少，可能的原因是随着采样温度的升高，低环数 PAHs 的热缩聚加剧，从而形成较多高环 PAHs。这一过程在谱图分布中的体现较为明显。由于温度升高导致柴油机排气微粒毒性增强的问题在实际柴油机设计、生产中值得注意。

综上所述，利用色质联用的 SM（Selected Ion Monitor）方式选择性检测柴油机排气微粒中多环芳烃，该方法能够减少其它有机成分的干扰，快速、准确地测量出排气微粒中多环芳烃的含量。柴油机尾气颗粒物中 13 种 PAHs 总浓度为 $1.30\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ — $3.53\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。增大柴油机的喷油提前角，使混合气的均匀程度提高，燃烧更加充分，可以降低多环芳烃排放量。随着采样温度的升高，多环芳烃种类和含量均增加。且随着采样温度的升高，低环 PAHs 热缩聚形成更多的高环 PAHs，导致排气微粒毒性增强。

第七届《环境化学》杂志编委座谈会在京召开

2009 年 12 月 18 日，第七届《环境化学》杂志编委座谈会在北京召开，来自全国各地 40 余名新一届编委会成员和相关部门领导参加了座谈会。

座谈会由《环境化学》杂志主编江桂斌院士主持。编辑部主任曾文汇报了近年来《环境化学》的发展情况及明年的工作计划。由于编辑部和编委会的共同努力，《环境化学》杂志的影响因子目前已经在我国化学领域 40 多种杂志中名列前茅，成为具有一定影响力的学术期刊。

座谈会上，江桂斌主编强调指出：我国的环境化学研究经过 30 多年的发展，已成为具有独立的研究体系和特色的环境科学研究中的重要基础性学科。作为我国环境化学领域惟一的国家级专业期刊，《环境化学》杂志在过去近 30 年的过程中为我国的环境化学工作者提供了重要的交流平台，为环境化学青年人才的成长、学科建设和整体学术水平的提高做出了重要的贡献。

与会编委对《环境化学》近年来所取得的进步给予了充分的肯定。大家在座谈中普遍认为，《环境化学》期刊的发展应与中国环境化学学科的进步相适应，每位编委对期刊的发展和提高负有重要的责任，应更加重视和关心期刊工作。编委们指出，应加快稿件的审查速度，缩短出版周期，吸引高质量的稿源。编辑部要进一步加强稿件的审查，从学科交叉、环境化学前沿研究、应用以及相关领域的最新技术等不同角度为广大读者服务。

为了促进编委队伍的新陈代谢，加速编委队伍年轻化和专业化的速度，本届编委会吸收了大批在国内外本领域有一定影响的专家学者。《环境化学》新一届编委将由国内外 87 名委员组成，编委会成员均在一线从事环境化学的相关研究。

最后，江桂斌主编代表编辑部对新任编委表示了祝贺，对各位专家长期以来对《环境化学》杂志的支持和厚爱表示了衷心的感谢，对由于年龄原因不再担任编委工作的专家学者表示了崇高的敬意。祝愿在各个不同时期为《环境化学》杂志做出过重要贡献，目前已退居二线的主编、副主编和编委们身体健康，万事如意。

《环境化学》编辑部