

空气中多环芳烃：来源、检测方法及治理策略

谈桂露

苏州苏大卫生与环境技术研究所有限公司 江苏苏州 215000

摘要：多环芳烃（PAHs）因其在环境中持久性以及对人类健康的影响而备受关注。本文简要讨论了空气中多环芳烃的来源、适用于非极性和极性多环芳烃的提取、表征和定量的分析方法以及目前已有的空气中多环芳烃清除方法。从而为减少空气中多环芳烃与人体的接触和对健康的影响，以及该类污染物的监测、治理提供基础。

关键词：多环芳烃；来源；检测方法；治理策略

Polycyclic aromatic hydrocarbons in air: sources, detection methods and control strategies

Guilu Tan

Suzhou Suda Research Institute of Health and Environmental Technology Co., LTD, Suzhou, Jiangsu, 215000

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have received considerable attention due to their persistence in the environment and their impact on human health. This article briefly discusses the sources of PAHs in the air, as well as the analytical methods for extracting, characterizing, and quantifying non-polar and polar PAHs. It also covers current methods for removing PAHs from the air. These methods can reduce human exposure to PAHs in the air and their impact on health, as well as provide a basis for monitoring and controlling this type of pollution.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Source; Detection method; Governance strategy

前言

多环芳烃（PAHs）是持久性有机污染物，其化学结构含有氢和碳，并带有两个或更多稠合芳环。多环芳烃普遍存在，主要是通过人为和自然来源释放到环境中，其中人为来源最重要，主要来自工业生产、车辆废气、发电、垃圾焚烧、生物质燃烧以及住宅取暖和烹饪。

解析多环芳烃的来源将有助于该类污染物的防治。本文简要分析了空气中多环芳烃的来源。空气中约 65%-90% 的非极性多环芳烃和极性多环芳烃，包括含氧（氧基）和硝基（硝基）衍生物（OPAHs 和 NPAHs）吸附在大气颗粒物（PM）上。前人研究主要集中在 PM_{2.5} 结合的多环芳烃以及氧基和硝基多环芳烃，因为它们能够深入人体器官的不同部分，导致呼吸和心血管疾病，而不是粗颗粒^[1]。在这方面，未来的研究应更多地关注超细颗粒物结合的多环芳烃及其衍生物的呼吸沉积和健康风险评估。

一、多环芳烃的来源

本综述中讨论的多环芳烃的来源主要是热源，通过燃烧过程形成。中国（114 千兆克/年）和印度（90 千兆克/年）的多环芳烃排放量高于其他国家，这是由于工业和家庭活动大量使用煤炭和焦炭。

由于城市车辆使用量的增加，汽油和柴油发动机的多环芳烃排放量高于农村地区，约占总多环芳烃的一大半。现代汽车安装了三效催化转化器以减少多环芳烃的排放，可以减少 80-90% 的多环芳烃和 94% 的苯并（BaP）。

固体燃料，如煤、煤油、木材和粪饼，被广泛用于烹饪和取暖，特别是在极端寒冷地区的农村和城市，因此造成室内多环芳烃污染。烹调活动中排放的多环芳烃水平取决于热源和烹调方法、烹调的食物数量和脂肪含量以及频率。烟熏鱼和肉可能含有高含量的多环芳烃，经常食用这类食物的人可能会影响他们的健康。

最后，吸烟是一种低温燃烧过程，会排放大量的烷基多环芳烃（100 $\mu\text{g m}^{-3}$ ），并增加肺癌的发病率。

但是目前确定空气中多环芳烃的来源可能还比较困难, 因为某些燃烧过程会产生相同的多环芳烃。由于不同的人为活动和气象条件, 多环芳烃的来源和浓度在城市、地区和国家之间存在很大差异, 这些因素在多环芳烃的分布和清除中发挥着关键作用。因此, 建立一套完善成熟的多环芳烃来源分析技术体系, 具有非常重要的意义。

二、多环芳烃的检测

2.1 多环芳烃的提取

一般来说, 我们在石英过滤器上收集颗粒物, 并采用高提取效率、高进样量、劳动强度小、成本效益高和环境友好的提取技术提取多环芳烃。索氏萃取(SE)、加速溶剂萃取(ASE)、超声波萃取(UE)、超临界流体萃取(SFE)、微波辅助萃取(MAE)、固相微萃取(SPME)和 Qu ECh ERS 法^[2]是可能的多环芳烃提取技术。综述了几种常用的多环芳烃提取方法, 分析了它们的优缺点, 并提出了最佳的多环芳烃提取方法。其中提取溶剂的选择至关重要, 因为它影响多环芳烃的回收, 而且大多数情况下使用单一溶剂或混合溶剂。常用的溶剂包括: 二氯甲烷(DCM)、甲醇、丙酮、甲醇/丙酮(1: 1)、丙酮/二氯甲烷(2: 1)、甲苯/甲醇(1: 1)和己烷/丙酮(1: 1)。

2.1.1 索氏提取(SE)

索氏提取涉及一个回流循环, 当溶剂加热沸腾后, 蒸汽通过导气管上升送入冷凝器, 冷凝回到提取器的样品上, 当液面超过虹吸管最高处时, 即发生虹吸现象, 溶液回流入烧瓶, 因此可萃取出溶于溶剂的部分物质。通过多次重复该过程提高了提取效率, 但这过程会产生烯烃和腐殖质等, 污染 GC-MS 进样口并造成峰重叠。此外, SE 需要大量的溶剂, 而且耗时长达 16-24 小时。对于高分子量多环芳烃, SE 的提取效率高。然而, 对于低分子量多环芳烃, SE 的提取效率很低。虽然 SE 被广泛用于土壤和沉积物中多环芳烃的提取, 具有很高的准确度和精密度, 但由于提取时间长, 提取效率相对较低, 因此与 MAE 和 ASE 相比竞争力较差。

2.1.2 超声波提取(UE)

超声波提取, 也称为超声提取, 使用频率>20 kHz 的超声波能量来产生温度和压力梯度, 并产生空化效应, 并随着时间的推移而增长和消失。UE 提取样品相对温和,

在低温下进行, 从而减少了基体效应, 减少了目标分析物的氧化和分解。此外, 样品制备简单, 设备操作简单。然而, 强烈的超声作用会降低提取效率。额外的过滤和浓缩步骤使得 UE 的整个提取过程非常耗时。与 MAE 和 ASE 相比, UE 在提取多环芳烃方面的竞争力较弱, 因为它的提取效率相对较低, 提取时间较长, 并且需要大量的溶剂。尽管如此, UE 是提取不稳定多环芳烃的首选方法, 因为它的侵袭性较小。

2.1.3 加速溶剂萃取(ASE)

加速溶剂萃取(ASE)是自动化的, 应用比溶剂沸点更高的温度(50-200°C), 并在高压下运行, 以便高效地提取多环芳烃, 使用的溶剂更少。随着溶剂温度的升高, 分析物的溶解度增加, 导致分析物迅速从样品基质中解析。ASE 设备操作简单, 提取 24 个样品只需不到 25 分钟。ASE 可产生高回收率, 并消除了 UE、SE 和 MAE 不足。但 ASE 的提取效率高于 SE 和 MAE。同时, ASE 还保持了与 MAE 相似的提取效率。简而言之, 对于多环芳烃的提取, ASE 是最快、最容易操作、且具有高精确性、重现性和极好的回收率, 随后是 MAE。

3.2 非极性和极性多环芳烃的分析

气相色谱(GC)和液相色谱(LC)是分析多环芳烃最常用的两种分析技术。对于挥发性和热稳定的非极性多环芳烃的分离、鉴定和定量, GC 技术被认为是比 LC 更受欢迎的技术。

GC 具有高选择性、高灵敏度和更好的分辨率, 可在选择离子监测(SIM)模式下运行。GC-MS 比 GC-FID 提供更准确的多环芳烃检测, 因为 MS 检测器具有高选择性, 最大限度地减少了共洗脱化合物和邻苯二甲酸盐等环境污染物的干扰。对于多环芳烃的分析, GC-MS 还提供了比 GC-FID 更高的灵敏度和精密度。GC-MS 提供了额外的结构信息, 使单个多环芳烃的鉴定比 GC-FID 更容易。

LC 分析多环芳烃使用了广泛的分析检测器, 如紫外线(UV)、荧光(FL)、光电二极管阵列和化学发光。尽管紫外线对多环芳烃很敏感和选择性, 但如何排除环境样本中存在的脂类的干扰还有待解决。串联使用的 UV 和 FL 检测器减少了从样品基质中共洗脱的化合物的干扰。但 FL 和 PDA 检测器对 PAHs 的检测比 UV 更灵敏, 并且它们可

以独立使用，不能相互串联。

在极性多环芳烃的 LC 分析中，质谱仪 (MS) 是最合适的分析检测器，而电离源的选择至关重要。电离源影响 LC-MS 和 LC-MS/MS 的灵敏度、选择性和重现性。对于极性多环芳烃的分析，LCAPPI-MS 比 LC-APCI-MS 和 LC-ESI-MS 更灵敏。使用丙酮和甲醇等掺杂剂可以进一步提高 APPI 的灵敏度。

三、空气中多环芳烃的治理

目前，如何处理环境中的 PAHs 已成为世界各国关注的问题，目前的处理方法主要包括以下几种：

3.1 自然降解

停留在空气中的 PAHs 在阳光照射下能够与空气中的 O₃ 或其他氧化剂作用而被氧化分解，其光降解速率随光强、温度和湿度的升高而增大。大气中的 PAHs 也可与其他物质反应，但转化产物的毒性不可控^[3]。但不管是光化学分解，还是与其他物质的相互作用产生转化，其途径及机理都有待深入研究。

3.2 吸附法

吸附法以其低成本、易操作、易回收等优点成为去除环境中多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 的主要方法。针对多环芳烃的特性，人们开发出各种各样的吸附剂，目前用于吸附 PAHs 的吸附剂主要有生物质吸附剂、土壤 (土壤有机质、土壤矿物)、碳材料 (活性炭、石墨烯、碳纳米管)、硅基质孔材料等。吸附机理主要包括 π - π 相互作用、酸中心作用、 π 络合作用以及疏水性作用机理等。近年来，更加深入研究吸附机理并用以指导开发更高效的吸附剂一直是该方法努力的方向。

3.3 微生物降解

微生物降解是自然界中 PAHs 降解的主要途径，其在一定程度上能有效去除环境中 PAHs，其具有经济安全、所能处理的阈值低和残留低等优点，但该方法存在的主要问题是降解效率低、降解不彻底，并且微生物降解低分子量 PAHs 研究较多，但对高分子量 PAHs 相对较少。因此，如何获得能高效降解 PAHs 微生物成为该方向的主要研究热点^[4]。此外，该方法主要用于降解土壤和水体中 PAHs，是否可以用以去除空气中 PAHs 还有待进一步研究。

3.4 植物修复

利用植物修复技术来治理大气污染是近年来国际上正在加强研究和迅速发展的前沿性新课题。同时，植物修复具有经济和环境上的双重优势。植物对于污染物的吸附与吸收主要发生在地上部分的表面及叶片的气孔，将其扣留在叶片的表面。已有实验证明植物表面可以吸附亲脂性的有机污染物，其中包括多氯联苯 (PCBs) 和多环芳烃 (PAHs)，其吸附效率取决于污染物的辛醇-水分配系数^[5]。有报道认为，大气中约 40% 以上的 PAHs 被植物吸收，从大气中去除。但目前影响植物清除空气中 PAHs 效率的影响因子较多，如气候条件是影响植物吸收 PAHs 的关键因素，一般植物在春季和秋季吸收能力较强，这可能与植物生理条件有关，且以吸收高相对分子量的 PAHs 为主。

四、结论

机动车和工业排放和农村地区的生物质燃烧都对多环芳烃污染有很大影响。不同城市和国家之间的 BaP 和总 PAHs 浓度差异很大，大多数超过了可接受的空气质量指南。因此，需要进一步研究并加强这些城市的监管政策。关于多环芳烃来源的研究，涉及稳定碳同位素、氢同位素和放射性碳的有机单体同位素分析技术是一种很有前途的多环芳烃来源分析技术，明确环境空气中的多环芳烃来源将有助于该类污染物的监测和治理。在多环芳烃的监测中，主要涉及其采集、提取和表征定量分析，其中在多环芳烃的提取方法中，ASE 提取速度最快，使用的溶剂较少，回收率高，样品吞吐量高，其次是 MAE。极性多环芳烃以低浓度存在，其分析需要高灵敏度的 GC-NCI-MS 和 LC-APPI-MS 等分析方法，且无需样品衍生化。在空气中多环芳烃治理方面，植物修复可作为一种经济高效去除环境空气中多环芳烃的手段，但应防止多环芳烃通过食用含多环芳烃植物的昆虫和动物进入食物链。

参考文献：

- [1] Fan, X., Chen, Z., Liang, L., Qiu, G., 2019. Atmospheric PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Guiyang City, Southwest China: concentration, seasonal variation, sources and health risk assessment. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 76 (1), 102-113.

- [2] 苏满,卢劼,劳敏军,邓尚贵,祝世军,吴益春,周勇,胡艺,于瑾.QuEChERS 结合气相色谱-质谱法同时测定果脯中 16 种多环芳烃[J].浙江海洋大学学报(自然科学版),2022,41(02):127-135.
- [3] Simoneit, B.R.T. A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution. *Environmental Science and Pollution Research*, 1999, 6, 159-169.
- [4] 崔玉霞, 金洪钧. 微生物降解 PAHs 有机污染物分子遗传学研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(6) :16-21.
- [5] 赵胡,李裕红.环境中多环芳烃的植物修复技术研究进展[J].土壤通报,2009,40(02):456-460..