

以氣相層析串聯式質譜儀測定大氣懸浮微粒物中硝基多環芳香烴之研究 Determination of Nitrated-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulates by Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometer

黃建二*、李靜宜、謝雨靜

正修科技大學環境毒物與新興污染物研究中心

k1668@gcloud.csu.edu.tw

關鍵字：硝基多環芳香烴化合物、多環芳香烴、氣相串聯式質譜儀、微波萃取、總懸浮微粒。



一、前言

空氣中多環芳香烴 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 簡稱 PAH 或 PAHs) 及其衍生物 PAHs derivatives 是環境中化學污染物以微量存在於環境之中。環境中 PAHs 的主要來自於有機化合物不完全燃燒或石化燃料使用過程中所產生之有機污染物質。它們具有致癌性與誘發突變性對環境及人類健康有重大影響⁽¹⁾。多環芳香烴其化學結構式超過 100 多種，部分是天然化合物其餘是合成而來，由不包含雜環或取代基的芳香環所組成，其中有很多是已知或潛在的致癌物質。PAHs 的形成機制分成：(1) 燃燒不完全 (Incomplete Combustion) 或裂解 (Pyrolysis)。(2) 碳化過程 (Carbonization Process) [Grimmer, 1983]⁽²⁾。

硝基多環芳香烴化合物 (nitro-PAHs) 是指多環芳香烴化合物經光化學反應作用所形成具有硝基(-NO₂)的多環芳香烴結構之有機化合物 [Silvestre and Roy, 1986]⁽³⁾。nitro-PAHs 是在空氣中檢測到最具毒性、致癌性及突變的物質。如同多環芳香烴 PAHs 一樣，nitro-PAHs 主要是吸附在大氣微粒物上。N-PAHs (Nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons) 含量低於 PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) 的百分之一，但其致癌性及致畸性卻相當的顯著，並且存在大氣中時間較長。

硝基多環芳香烴化合物具有高熔點、高沸點的特性在常溫下為固態，其極性低、水中溶解度低，但可溶在丙酮與二氯甲烷等溶劑。nitro-PAHs 蒸氣壓不高通常介於 10⁻² ~ 10⁻⁷ mmHg，歸類為半揮發性有機物。兩環的 nitro-PAHs 揮發性高，以氣相存在於大氣之中，三至五環的 nitro-PAHs 以氣固相共存，固相比比例較高。

Nitro-PAHs 的形成機制分成：(1) 光化學反應 [Greenberg, 1985; Zielinska, 1990; Fan, 1996]⁽⁴⁾。(2) 燃燒反應 [Atkinson and Arey, 1994]⁽⁵⁾。(3) 酸催化反應 [Arey, 1986]⁽⁶⁾。

二、研究目標

本研究針對大氣中粒狀污染物之 Nitro-PAHs 分析研究。以微波消化法來進行萃取，針對樣品的特性選擇適當有機溶劑。萃取所得的溶液依樣品品質的特性使用不同之淨化程序，以減少基質的干擾達到 PAHs 與 Nitro-PAHs 分離的目的以建立可信度高適合的分析方法。

本次研究收集台灣金門、南部及東部地區之區域樣品進行大氣環境總懸浮微粒環境中硝基多環芳香烴分佈調查研究。初步針對秋冬季節進行調查。

三、研究方法與步驟

採樣與濾紙規格採樣：依據 NIEA A102.13A 空氣中粒狀污染物檢測法—高量採樣法。經由高量空氣採樣器配合適當之濾紙，以 1.1 m³/min 至 1.7 m³/min 之吸引量，於短時間或連續 24 小時採集空氣中之粒狀污染物。濾紙規格：採用玻璃纖維濾紙，尺寸為 20 cm × 25 cm (或 8 in × 10 in)。本實驗選取金門、台南、高雄、屏東、台東等測站。採用 109 年 10 月~110 年 1 月份 (連續 24 小時採集) 分析討論。

微波及處理步驟：折疊或捲起濾紙紙條，然後由邊緣移至潔淨之微波消化管中，加入 10mL 丙酮及 10mL 二氯甲烷，溶液須完全覆蓋紙條，微波升溫至 120°C 後，保持 30 分鐘，微波完成待冷卻後再以充填好的矽膠管柱淨化。

儀器分析：氣相層析串聯式質譜儀：安捷倫 7890A/7000D，管柱：ZB-EPA-EU 30 m*0.25 mm*0.20 μm，流速：1mL/min，升溫程式：為 60°C 保持 1 分鐘再以每分鐘 30°C 升溫至 310 度保持 10 分鐘。

表 1、MRM parameters and MDL of 10 nitro-PAHs

Target	Precursor ion	Product ion	MDL (ng)
2-Nitronaphthalene	173.1	127.1	0.10989
	173.1	115.1	
2-Nitrofluorene	211.1	165.1	0.46154
	211.1	194.1	
9-Nitroanthracene	223.1	165.1	0.25424
	223.1	193.2	
9-Nitrophenanthrene	223.1	165.1	0.26087
	223.1	195.2	
3-Nitrofluoranthene	247.1	189.2	0.20134
	247.1	217.2	
4-Nitropyrene	247.1	189.2	0.26087
	247.1	201.2	
1-Nitropyrene	256.2	226.2	0.20690
	247.1	217.2	
7-Nitrobenz(a)anthracene	247.1	189.1	0.50000
	273.1	215.2	
6-Nitrochrysene	273.1	189.2	0.44118
	273.1	215.2	
6-Nitrobenzo(a)pyrene	297.1	267.1	0.50000
	297.1	239.1	

四、結果與討論

傳統索式萃取時間需要 16~24 小時，所使用的溶劑體積也較多，在前處理時間較冗長和所使用的溶劑量較多之下，對於綠色環境較不利發展。因此本研究改用微波萃取法執行前處理，可以有效減少溶劑的使用量，微波過程時間大約使用 60 分鐘，而其所使用的溶劑量約為傳統索式萃取的三分之一。硝基多環芳香烴化合物 (nitro-PAHs) 含量低於 PAHs 百分之一，在儀器的偵測極限需求較低，根據本研究所使用的 GC/MS/MS，其可定量極限 (QDL) 可至 1 ng。

本次濾紙採樣站分別有台南、高雄、屏東、台東及金門。檢測分析上分有二環-2-Nitronaphthalene、三環-2-Nitrofluorene、9-Nitroanthracene、9-Nitrophenanthrene、四環-4-Nitropyrene、1-Nitropyrene、7-Nitrobenz(a)anthracene、6-Nitrochrysene 及五環-6-Nitrobenzo(a)pyrene。而在這些濾紙當中分別有檢測到 2-Nitronaphthalene、2-Nitrofluorene、9-Nitroanthracene、1-Nitropyrene 及 7-Nitrobenz(a)anthracene。而在 1 月份所採集的濾紙上所檢測到的 nitro-PAHs 的含量也比較高，可能因東北季風將污染物往南部推送，而造成空氣品質不佳之狀況，由本研究結果推估 NPAHs 的貢獻主要來自於柴油、汽油引擎排放與工業燃燒行為較為顯著，但仍需參考其他污染源及各種環境因子可能促使大氣化學反應之結果。

表 2. Nitro-PAHs 數據分析 (pg/m³)

檢驗項目	金門測站		高雄測站		屏東測站	台南測站 (1)	台南測站 (2)	台東測站
-	110.01	109.11	110.01	109.10	109.12	109.12	110.01	110.01
2-Nitronaphthalene	0.22	0.16	0.35	0.34	0.46	0.24	0.27	0.18
2-Nitrofluorene	0.31	0.50	0.41	0.41	0.35	0.27	0.27	ND
9-Nitroanthracene	9.78	0.79	1.99	0.60	2.50	1.22	3.81	0.20
9-Nitrophenanthrene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3-Nitrofluoranthene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-Nitropyrene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1-Nitropyrene	5.10	0.78	1.52	0.65	1.77	0.76	2.09	1.32
7-Nitrobenz(a)anthracene	25.49	1.95	7.37	0.94	16.35	4.56	16.90	0.87
6-Nitrochrysene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6-Nitrobenzo(a)pyrene	ND	0.07	ND	ND	3.34	ND	ND	ND

註：單位為 (pg/m³)，採氣體積為 1878.5 m³

表 3. Nitro-PAHs 數據分析 (ng/g)

檢驗項目	金門測站		高雄測站		屏東測站	台南測站 (1)	台南測站 (2)	台東測站
-	110.01	109.11	110.01	109.10	109.12	109.12	110.01	110.01
2-Nitronaphthalene	2.11	1.80	3.16	4.14	5.01	2.94	3.34	3.67
2-Nitrofluorene	2.88	5.55	3.69	4.91	3.80	3.28	3.36	ND
9-Nitroanthracene	92.10	8.78	17.92	7.20	27.01	14.68	47.94	4.10
9-Nitrophenanthrene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3-Nitrofluoranthene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-Nitropyrene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1-Nitropyrene	47.98	8.70	13.66	7.91	19.04	9.17	26.33	26.76
7-Nitrobenz(a)anthracene	239.99	21.72	66.44	11.33	176.33	55.05	212.60	17.61
6-Nitrochrysene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6-Nitrobenzo(a)pyrene	ND	0.74	3.43	ND	36.05	ND	ND	ND

五、參考文獻：

1. 游育欣，「車用汽油中替代含氧添加劑種類及含量對機車引擎排放多環芳香烴化合物之影響」，嘉南藥理科技大學環境工程與科學系碩士論文，2005。
2. Grimmer, G., Environmental carcinogens: polycyclic aromatic hydrocarbons, Boca Raton, Fla.: CRC Pr I Llc, 1983.
3. Silvestre, B.T., Roy, B. E., 1986. Fluorescence Detection and Identification of Nitro Derivatives of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by on Column Catalytic.
4. Greenberg, A., Darack, F., Harkow, R., Lioy, P. and Disey, J., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in New Jersey: A Comparison of Winter and Summer Concentrations over a Two-year Period," Atmospheric Environment, Vol.19, pp. 1325-1339(1985).
5. Atkinson, R., Arey, J., 1994 "Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens." Environ Health Perspect., 102, p117-126, 1994.
6. Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., Winer, A.M., Ramdahl, T. and Pitts, J.N., "The formation of nitro-PAH from the gas-phase reaction of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NOx", Atmos. Environ., v20:2339-2345, 1986.