

分析测试

煤直接液化残渣中易致癌致畸多环芳烃类化合物的分离分析

杨莹杰, 李 鹏*

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要:煤液化残渣是煤炭清洁转化的副产物,其成分中含有多种芳香类化合物以及杂原子化合物。利用溶剂萃取技术,结合气相色谱、质谱分析,对煤液化残渣中的多环芳烃的种类与分布进行研究。结果表明,煤液化残渣正己烷萃取物中检测到 18 种芳香族化合物,其中 7,12-二甲苯并[*a*]蒽、苯并[*a*]芘、苊并[1,2,3-*c,d*]芘、苯并[*ghi*]芘等具有强致癌致畸性。

关键词:煤液化残渣;溶剂萃取;多环芳烃;致癌致畸

中图分类号:TQ2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)S-0352-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.S.074

Separation and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in direct coal liquefaction residues

YANG Ying-jie, LI Peng*

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Coal liquefaction residue is a byproduct from clean conversion of coal, consisting of various polycyclic aromatic hydrocarbons and heteroatom-containing compounds. Solvent extraction technology combining with gas chromatography/mass spectrometry is applied to investigate the species and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in coal liquefaction residue. It is indicated that 18 kinds of aromatic compounds are identified in the n-hexane extracts from coal liquefaction residue, among which 7,12-dimethylbenzo[*a*]anthracene, benzo[*a*]pyrene, indeno[1,2,3-*c,d*]pyrene, benzo[*ghi*]perylene are of high carcinogenicity and teratogenicity.

Key words: coal liquefaction residues; solvent extraction; polycyclic aromatic hydrocarbons; carcinogenicity and teratogenicity

自然界中的多环芳烃主要来源于人类社会生产活动中的热反应过程,例如有机物不完全燃烧,特别是通过燃烧化石资源提供热量,或转化为动力和电力,包括柴油及汽油等石油炼制品、煤炭及煤炭衍生物等物质的燃烧^[1]。无论是居民日常生活(烹饪、取暖等),还是汽车尾气,乃至工业生产过程产生的多环芳烃都会在大气、水体、土壤中不断累积富集,同时可能伴生在金属微粒、尘埃、胶体等颗粒物中,污染环境,并通过呼吸、水源以及食物链进入人体,危及人类健康^[2]。多环芳烃是一种常见的环境污染物,特别是含有 4~6 个苯环的多环芳烃,相比 3 个苯环以下、7 个苯环以上的芳烃,有着更高的致癌致畸风险,对人体和环境的危害更大。特别是以煤炭为原料供能供热,煤中的杂原子,例如氮^[3]、硫^[4]等,在燃烧过程中会转化为 NO_x 和 SO_x 等氧化物进入大气,继而引起酸雨、光化学烟雾、温室效应、臭氧

层漏洞等^[5-6]。

作为煤炭资源高效洁净利用的有效解决途径之一,煤直接液化摒除了传统的煤炭直接燃烧,通过将固体煤转化为清洁燃料油和高附加值化学品,降低污染,提高资源利用效率,有着极为深远的社会意义和科学意义。然而煤直接液化会产生约占原始投料煤量 30% 左右的残渣,且尚未研发出有效利用途径,严重制约了煤直接液化的推广应用^[7]。特别是煤直接液化残渣中依然含有大量的多环芳烃、金属/非金属无机盐类化合物,以及氮、硫、氯等元素,直接或间接对生态环境和人类健康造成巨大威胁^[8]。位艳宾^[9]对两种煤液化残渣进行了钎离子氧化,在产物中除了检测到苯多酸外,还检测到氯代苯多酸(如氯乙酸、三氯乙酸、5-氯-1,2,4-苯三甲酸、5-氯-1,2,3,4-苯四甲酸、氯代苯五甲酸)、含溴化合物(如一溴二氯甲烷)等。

收稿日期:2021-03-02;修回日期:2021-05-31

基金项目:国家自然科学基金青年基金(21606210);郑州大学大学生创新创业训练计划项目(2020cxyc384)

作者简介:杨莹杰(2000-),女,本科生,研究方向为煤液化残渣的分离分析,541327911@qq.com;李鹏(1987-),男,博士,副教授,研究方向为煤基固体碳资源的高值化利用与多孔炭材料制备、矿物浮选药剂研发、废水处理等,通讯联系人,zdhlipeng@zzu.edu.cn。

因此,本实验通过溶剂萃取这一非破坏性分离手段,将煤液化残渣中的多环芳烃进行富集,并使用气相色谱/质谱联用仪(Gas Chromatography/Mass Spectrometer,GC/MS)分析多环芳烃的种类和分布。

1 实验部分

使用精密天平准确称取 10 g 神华煤液化残渣,并置于 250 mL 烧杯中,然后向烧杯中加入 100 mL 正己烷,将装有正己烷和神华煤液化残渣的烧杯置于超声波发生器中,超声辐射下振荡 30 min。继而静置,过滤,获得萃取液。萃取液经旋转蒸发仪浓缩除去溶剂,获得萃取物。使用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)和 GC/MS 分析萃取物。FT-IR 参数设置为:扫描次数 64 次,分辨率 8 cm^{-1} ,频率检测范围 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。GC/MS 型号为 Hewlett-Packard 6890/5793,气相色谱仪毛细管柱使用的是 HP-5MS 硅氧涂层型,长度 30 m,柱子内径 0.25 mm,柱子壁厚 $0.25\ \mu\text{m}$,与四级杆质量分析器联用,离子检测范围为 33~500,电子轰击能量为 70 eV。

2 结果与讨论

2.1 正己烷萃取物 FT-IR 分析

正己烷萃取物的 FT-IR 谱图如图 1 所示。2 922.30、2 854.53、1 451.54 和 1 374.45 cm^{-1} 附近甲基亚甲基的振动吸收峰最强;3 041.20、876.94、839.53 和 752.73 cm^{-1} 附近也有较强苯环多取代的振动吸收峰,表明正己烷萃取物中含有烷基取代的苯环结构;另,1 702.53 和 1 597.40 cm^{-1} 附近也有着很显著的吸收峰。因此,综合以上 3 个区域的吸收峰,可推测正己烷萃取物中含有烷基多取代的多环芳烃结构。1 071.03 cm^{-1} 附近的吸收峰可能包含正己烷萃取物中含有 C—O 官能团物质的贡献,同时,1 702.53 cm^{-1} 附近的吸收峰,除了来源于缩合芳环的贡献,C=O 也对该区域的吸收有着显著的贡献。

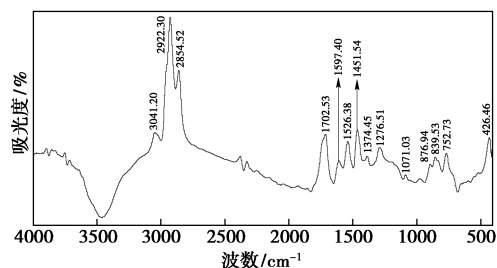


图 1 正己烷萃取物的 FT-IR 谱图

2.2 正己烷萃取物中 GC/MS 可检测的多环芳烃

正己烷萃取物中 GC/MS 可检测芳香族化合物含量如表 1 所示。在正己烷萃取物中共检测到 21 种芳香族化合物,除 2-叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲酚、6-蒎酚这 3 种含氧化合物外,共有 18 种多环芳烃,且多环芳烃总含量高达 98.74%。其中,相对含量超过 1% 的多环芳烃有 16 个,相对含量超过 5% 的多环芳烃有 6 个,分别是苯并[ghi]芘(相对含量为 33.10%)、1-甲基苯并[ghi]芘(相对含量为 19.91%)、晕苯(相对含量为 7.61%)、茚并[1,2,3-cd]芘(相对含量为 5.63%)、1,4-二甲基苯并[ghi]芘(相对含量为 5.29%)、苯并[a]芘(相对含量为 5.06%)。根据 2017 年 10 月 27 日世界卫生组织国际癌症研究机构致癌物清单,在这 6 个多环芳烃中,苯并[a]芘属于 1 类致癌物质,具有强致癌性;茚并[1,2,3-cd]芘属于 2B 类致癌物质;含量最高的苯并[ghi]芘也具有致癌性,属于 3 类致癌物质。此外,含量较低的多环芳烃中,如 7,12-二甲基苯并[a]蒽(强致癌性)、1-甲基蒎(3 类致癌物质)、蒎(3 类致癌物质)、1-甲基蒎等也具有致癌致畸性。

表 1 正己烷萃取物中 GC/MS 可检测芳香族化合物含量

序号	化合物名称	相对含量/%
1	2-叔丁基-4-甲氧基苯酚	0.47
2	2,6-二叔丁基-4-甲酚	0.62
3	蒎	2.35
4	1-甲基蒎	0.66
5	1,3-二甲基蒎	0.56
6	6-蒎酚	0.17
7	1-甲基蒎	2.70
8	7,12-二甲基苯并[a]蒽	1.13
9	苯并[a]芘	5.06
10	3-甲基芘	2.02
11	并五苯	1.75
12	2-甲基苯并[pqr]丁苯	1.58
13	2-甲基-1-苯基蒎	1.05
14	茚并[1,2,3-cd]芘	5.63
15	苯并[ghi]芘	33.10
16	蒎并[7,8,1,2,3-nopqr]苯并蒽	3.26
17	1-甲基苯并[ghi]芘	19.91
18	4-乙基苯并[ghi]芘	1.90
19	1,4-二甲基苯并[ghi]芘	5.29
20	1-异丙基苯并[ghi]芘	3.18
21	晕苯	7.61

研究人员在对我国云南宣威市肺癌高发现象的研究中发现,具有高致癌风险的多环芳烃主要来源于煤烟,包括芴、蒽、荧蒽、芘、苯并[*a*]芘、茚并[1,2,3-*c,d*]芘、苯并[*ghi*]芘等^[10-11]。煤燃烧过程中,除了产生有害气体以及微细颗粒物,还会因不完全燃烧生成诸多高致癌性的多环芳烃,多环芳烃被吸附在颗粒表面微孔中并不断累积,形成具有高含量多环芳烃的颗粒物,伴随着被吸入人体肺部,导致了较高的肺癌发病率。相比而言,没有煤炉或将煤烟引出室外后,出现肺癌的风险和概率减低 50%^[12]。

此外,根据 Pullman 提出的 K 区理论和 Jerina 提出的湾区理论^[13],K 区是致癌反应的中心,多环芳烃的 K 区经氧化生成环氧化合物,形成致癌物;或者非 K 区芳烃被氧化成环氧化合物,也存在着很高的致癌风险,称为湾区。如图 2 所示,本文所检测到的化合物中,绝大部分多环芳烃具有这 2 个特征。

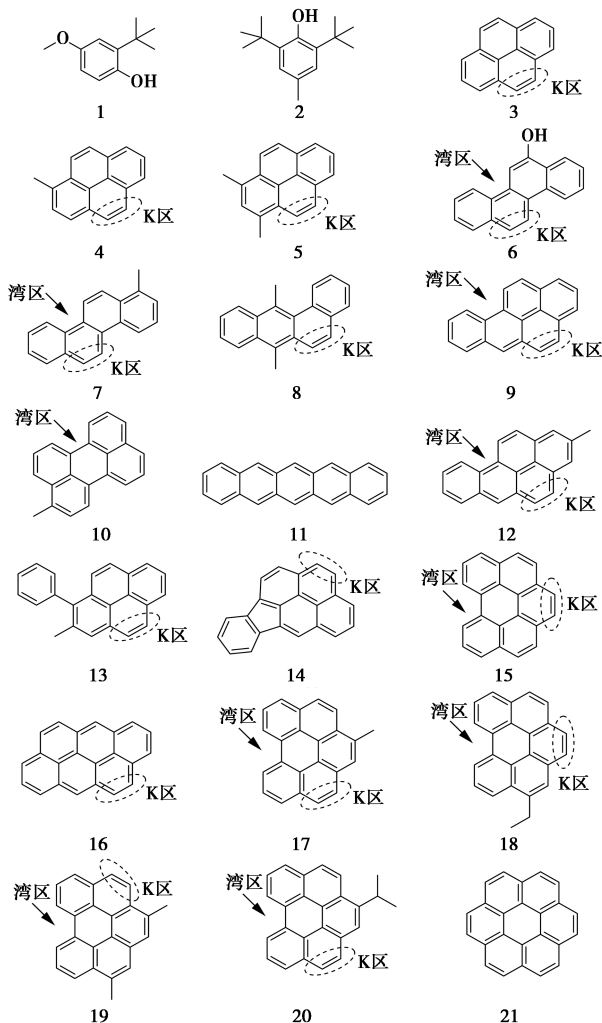


图 2 正己烷萃取物中可检测化合物的结构式及部分化合物的 K 区和湾区位置

3 结论

煤液化残渣正己烷萃取物富含缩合芳环结构,以及烷基取代的缩合芳环结构。通过 GC/MS 分析,发现煤液化残渣的正己烷萃取物中含有大量的易致癌致畸化合物,主要为多环芳烃化合物。其中含量较高,且具有较强致癌致畸性的多环芳烃有苯并[*a*]芘、茚并[1,2,3-*cd*]芘、苯并[*ghi*]芘、7,12-二甲基苯并[*a*]蒽、1-甲基蒽、芘等。除此之外,煤液化残渣中的其他缩合芳环结构在其转化过程中也容易转化为易致癌致畸的多环芳烃,存在潜在危害,其安全储存和洁净利用的必要性,理应得到高度的重视。

参考文献

- [1] Finkelman R B, Tian L W. The health impacts of coal use in China [J]. *Int Geol Rev*, 2018, 60(5-6): 579-589.
- [2] Zakaria M P, Takada H, Tsutsumi S, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: A widespread input of petrogenic PAHs [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(9): 1907-1918.
- [3] Ias Obras Loscertales M, Mendiara T, Rufas A, *et al.* NO and N₂O emissions in oxy-fuel combustion of coal in a bubbling fluidized bed combustor [J]. *Fuel*, 2015, 150: 146-153.
- [4] Chen L, Bhattacharya S. Sulfur emission from Victorian brown coal under pyrolysis, oxy-fuel combustion and gasification conditions [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(3): 1729-1734.
- [5] Li S, Xu T, Sun P, *et al.* NO_x and SO_x emissions of a high sulfur self-retention coal during air-staged combustion [J]. *Fuel*, 2008, 87(6): 723-731.
- [6] Spörl R, Maier J, Scheffknecht G. Sulphur oxide emissions from dust-fired oxy-fuel combustion of coal [J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 1435-1447.
- [7] Vasiredy S, Morreale B, Cugini A, *et al.* Clean liquid fuels from direct coal liquefaction: Chemistry, catalysis, technological status and challenges [J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(2): 311-345.
- [8] Xie K, Li W, Zhao W. Coal chemical industry and its sustainable development in China [J]. *Energy*, 2010, 35(11): 4349-4355.
- [9] 位艳宾. 煤液化残渣的组成结构分析和催化加氢 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2013.
- [10] Mumford J L, Harris D B, Williams K, *et al.* Indoor air sampling and mutagenicity studies of emissions from unvented coal combustion [J]. *Environ Sci Technol*, 1987, 21(3): 308-311.
- [11] Billet S, Landkocz Y, Martin P J, *et al.* Chemical characterization of fine and ultrafine PM, direct and indirect genotoxicity of PM and their organic extracts on pulmonary cells [J]. *J Environ Sci*, 2018, 71(9): 168-178.
- [12] Lan Q, Chapman R S, Schreinemachers D M, *et al.* Household stove improvement and risk of lung cancer in Xuanwei, China [J]. *J Natl Cancer Inst*, 2002, 94(11): 826-835.
- [13] 刘淑琴, 王鹏. 环境中的多环芳烃与致癌性 [J]. *山东师大学报 (自然科学版)*, 1995, 10(4): 435-440. ■