

TiO₂ 对香烟烟气中 PAHs 的光催化降解

祝愿¹ 秦红益¹ 汤莉莉¹ 李红双¹ 沈宏雷¹ 许明君¹

摘要

利用自行组装的烟气采集装置,研究了 TiO₂ 对香烟烟气中多环芳烃 (PAHs) 光催化降解的效果. 运用气质联用仪,对烟气中的多环芳烃进行分析,结果表明 TiO₂ 和光对多环芳烃光降解效果随环数变化有不同的变化趋势, TiO₂ 的量是决定低环多环芳烃降解效率的主要因素;紫外辐射强度是决定高环多环芳烃降解效果的主要因素. 在弱紫外辐射条件下, TiO₂ 的量由 3 g 增加到 6 g 时,低环多环芳烃降解效率提高 38.7%;在固定 TiO₂ 为 3 g 时,紫外辐射强度增强 1 倍使高环多环芳烃降解效率提高 87.2%;在强紫外辐射条件下, TiO₂ 的使用会降低低环多环芳烃的光催化降解效率, TiO₂ 分别为 3 g 和 6 g 时,低环多环芳烃降解效率分别下降 76.9% 和 72.4%;在 3 g TiO₂ 条件下,苯并[a] 芘的催化降解效果最好,效率提高 83.5%.

关键词

TiO₂; 香烟烟气; 多环芳烃 (PAHs); 降解

中图分类号 X131.1

文献标志码 A

收稿日期 2010-04-14

资助项目 公益性行业科研专项 (GYHY2009-0607); 南京信息工程大学大学生科技创新基金 (KJZP2009zrxk003); 南京信息工程大学科研基金 (20080311)

作者简介

祝愿,男,本科生. wxzhuyuan@gmail.com
汤莉莉 (通信作者),女,副教授,主要研究大气环境化学. lily3258@163.com

0 引言

Introduction

室内空气污染是人类健康的隐形杀手^[1-3],而香烟烟气是室内空气污染重要的源^[4],香烟烟气中以苯并[a] 芘为代表的多环芳烃 (PAHs) 是致癌、致畸、致突变的罪魁祸首^[5-6]. 杜雪晴等^[7] 在我国主要市售香烟烟气中均检出不同含量的多环芳烃,多环芳烃总量在 34.27 ~ 1 028.16 ng/cig,在香烟烟气环境中生活的人不计其数,寻找治理室内空气污染的有效方法迫在眉睫. 研究表明 TiO₂ 在获得光能后被激发,能使周边的氧气 (O₂) 和水分子 (H₂O) 转变成极具活性的活性氧 (O₂·⁻) 和氢氧自由基 (·OH). 活性氧和氢氧自由基能加快有机物质和气体的分解,将空气中的甲醛、苯等各种有机物、氮氧化物、硫氧化物以及氨等氧化,还原成为无害物质^[8-11]. 文献[12-13] 研究了 TiO₂ 对甲醛、氨、硫化氢的光催化降解,表明 TiO₂ 对这些物质有良好的降解效果,但对 TiO₂ 对多环芳烃光催化降解的研究不多.

本实验研究 TiO₂ 对香烟烟气中多环芳烃的光催化降解,探讨 TiO₂ 对低环、高环多环芳烃在不同紫外辐射条件下的催化降解作用,以为室内多环芳烃污染的治理提供科学依据及理论支持.

1 实验部分

Experiment part

1.1 试剂与仪器

苯 (分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司), 16 种多环芳烃 (萘 (Na) 10 mg/L、芘 (Acy) 9.94 mg/L、二氢芘 (Ace) 19.8 mg/L、芴 (Fl) 1.996 mg/L、菲 (Ph) 0.999 mg/L、蒽 (An) 1.002 mg/L、荧蒽 (Flu) 1.964 mg/L、芘 (Pyr) 1.008 mg/L、苯并[a] 蒽 (BaA) 0.996 mg/L、屈 (Chr) 0.998 mg/L、苯并[b] 荧蒽 (BbF) 2.002 mg/L、苯并[k] 荧蒽 (BkF) 0.1 mg/L、苯并[a] 芘 (BaP) 0.985 mg/L、茚并(1,2,3) 芘 (InP) 1.002 mg/L、二苯并[a, h] 蒽 (DbA) 2.006 mg/L、苯并[g, h, i] 芘 (BghiP) 1.992 mg/L, 美国 Supelco 公司), 5 种氘代多环芳烃 (萘-d₈、二氢芘-d₁₀、菲-d₁₀、屈-d₁₂ 和芘-d₁₂, 美国 Supelco 公司), TiO₂ (化学纯,中国远航试剂厂), 卷烟样品 1 种,紫外灯 (30 W/支,波长为 302 nm,浙江金陵光源电器有限公司), 采样泵 (XZ-1,浙江黄岩天龙真空泵厂), 定制玻璃管 (用于填装 TiO₂), 定制玻璃导管, 旋转蒸发器 (R201,

¹ 南京信息工程大学 环境科学与工程学院, 南京, 210044

上海申顺生物科技有限公司), 气质联用仪 (6890N/5975I, 美国安捷伦公司), 电子天平 (TD2102, 天津天马仪器厂), 氮气吹干仪 (Pierce 公司), 超声清洗仪 (KH300, 昆山禾创超声仪器有限公司) 等.

1.2 烟气收集

香烟在剪去过滤嘴后, 分别以 5 支 1 组 (6 组), 10 支 1 组 (6 组) 称取总质量. 点燃后, 置于燃烧盘中, 在紫外灯照射下 (紫外灯在 TiO₂ 管上方 20 cm 处) 以自制采样装置 (图 1) 按表 1 进行采样, 最终数据取 2 组分析数据的平均值.

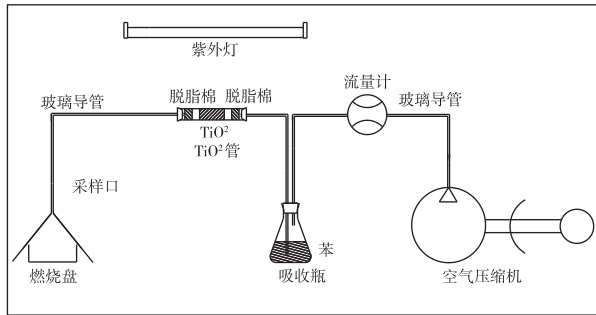


图 1 烟气采集装置

Fig. 1 Installations of gas sampling

表 1 烟气收集方法

Table 1 The methods of collecting cigarette smoke

TiO ₂ 质量/g	香烟/支	紫外辐射强度/W	采样数/组
0	5	30	2
3	5	30	2
6	5	30	2
0	10	60	2
3	10	60	2
6	10	60	2

1.3 样品的前处理

将吸收瓶苯溶液样品转移至梨形瓶, 在吸收瓶中加入少量苯荡洗 3 次, 荡洗液并入梨形瓶中. 控制水浴温度 45 °C, 将梨形瓶中的吸收液样品在减压旋转蒸发器上浓缩至 2 mL 左右, 将浓缩样品转移至 1 mL K-D 浓缩管中. 在梨形瓶中加入少量苯荡洗 3 次, 荡洗液并入 1 mL K-D 浓缩管中, 氮吹定容至 1 mL, 样品转移至样品瓶中, 冷冻保存, 待分析 (无紫外辐射, 无 TiO₂ 条件下样品丢失).

1.4 GC/MS 分析

程序升温: 柱初温 70 °C, 保持 1 min, 以 5 °C/min 升至 228 °C, 保持 3 min, 以 1 °C/min 升至 235 °C, 保

持 3 min, 以 15 °C/min 升至 265 °C, 保持 5 min, 以 1 °C/min 升至 267 °C, 保持 3 min, 以 10 °C/min 升至 290 °C, 保持 3 min; 载气: 氮气; 进样方式: 不分流进样; 进样量: 1 μL; 流量: 0.7 mL/min; 质谱离子源: 电子轰击源 (EI); 采用 SIM 模式; 样品与标样对照保留时间定性, 外标法定量.

1.5 质量保证

所用玻璃器皿用洗衣粉刷洗、自来水冲洗后置于重铬酸钾-硫酸溶液中浸泡过夜. 第 2 天使用超声进行清洗 20 min 后, 用超纯水冲洗, 在烘箱中 105 °C 烘烤 2 h, 自然冷却. 对不宜高温灼烧器皿如 K-D 浓缩管等, 则在用超纯水冲洗过后于常温下自然风干.

空白加标回收率实验: 取空白滤膜一张, 用微量注射器向其上加入 1 μL 的混合标准溶液, 放置 4 h 之后, 与样品前处理和分析相同, 得到的结果与理论值的比值即为空白加标回收率. 本实验 16 种 PAHs 的回收率, 除萘回收率较低外, 其余回收率均满足 EPA (美国环境保护局) 规定的标准.

在 PAHs 的分析测试中, 用指示物回收率来检测样品的制备和分离结果, 指示物的平均回收率为: 萘-D₈ 66.6%, 二氢萘-D₁₀ 86.2%, 菲-D₁₀ 86.3%, 屈-D₁₂ 77.6%, 芘-D₁₂ 99.1%. 目标化合物的定量未经回收率指示物的校正. 方法检测限为 0.10 pg (Phe) ~ 3.55 pg (BaP) (图 2).

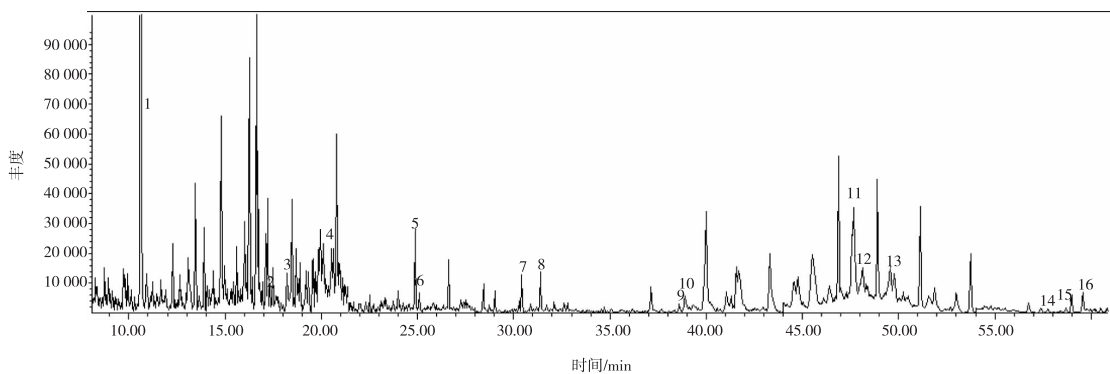
2 结果与讨论

Results and discussion

2.1 TiO₂ 对低环多环芳烃催化降解分析

本实验中, 增加 TiO₂ 的量可使低环多环芳烃获得更好的降解效果. 由图 3 可知, 二环、三环多环芳烃具有这种催化降解的规律, 增加 TiO₂ 的量使得受激发的 TiO₂ 的量也增加, 增加单位时间内产生的活性氧和氢氧自由基的量, 从而增强其对多环芳烃催化降解效果. 在弱紫外辐射条件下, 增加 TiO₂ 的量分别使二环和三环多环芳烃降解率提高 41.4% 和 35.5%. 四环多环芳烃因其处在高环与低环的交界处, 这种规律并不明显, 决定其催化降解效果的主要因素由 TiO₂ 的量逐渐向紫外辐射强度这一因素过渡.

在强紫外辐射条件下, 低环多环芳烃在没有 TiO₂ 的条件下反而有着很好的催化降解效果; 二环多环芳烃在无 TiO₂ 条件下分别比在 3 g 和 6 g TiO₂ 条件下的降解效率高 80.2% 和 79.1%; 三环的多环



1 萘 (Na); 2 芘 (Acy); 3 二氢芘 (Ace); 4 芴 (Fl); 5 菲 (Ph); 6 蒽 (An); 7 荧蒽 (Flu); 8 苝 (Pyr); 9 苯并[a]蒽 (BaA); 10 屈 (Chr); 11 苯并[b]荧蒽 (BbF); 12 苯并[k]荧蒽 (BkF); 13 苯并[a]苝 (BaP); 14 芘并[1,2,3]苝 (InP); 15 二苯并[a,h]苝 (DbA); 16 苯并[g,h,i]苝 (BghiP)

图2 烟气样品 GC/MS 色谱

Fig. 2 Total ion scan of PAHs in sample of cigarette smoke

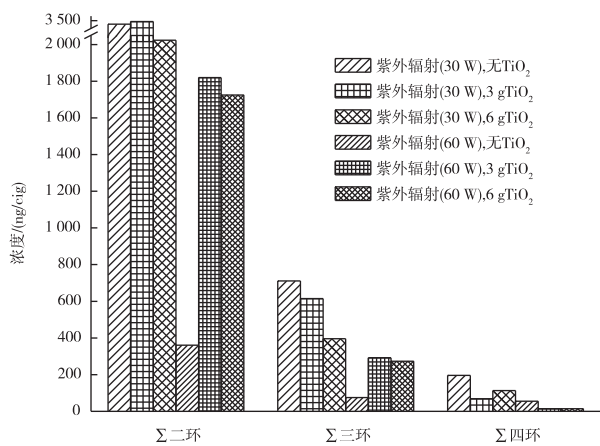


图3 TiO₂ 对低环多环芳烃光催化降解

Fig. 3 The photocatalytic degradation of low-ring PAHs by TiO₂

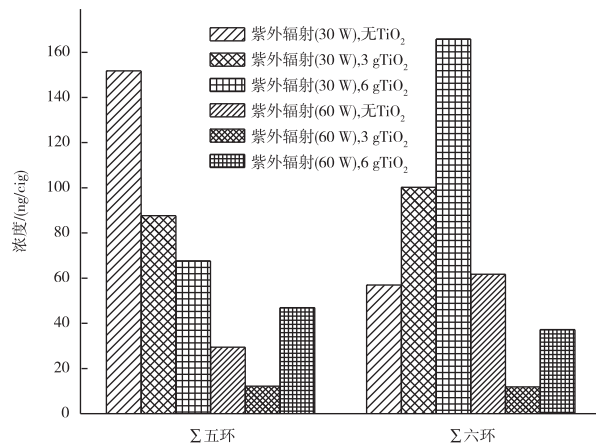


图4 TiO₂ 对高环多环芳烃光催化降解

Fig. 4 The photocatalytic degradation of high-ring PAHs by TiO₂

芳烃在无 TiO₂ 催化降解下分别比在 3 g 和 6 g TiO₂ 催化降解下的降解效率高 74.3% 和 72.4%。研究表明,多环芳烃吸收紫外辐射能被激发成单线态及三线态分子,被激发的分子在能量损失的过程中可将能量传给氧气,从而产生出活性极强的单线态氧^[14-15],这种单线态氧可以反过来氧化低环的多环芳烃。由图 3 可知,这种单线态氧对低环的多环芳烃有着非常好的催化降解效果,而使用 TiO₂ 会抑制单线态氧的产生。

2.2 TiO₂ 对高环多环芳烃催化降解分析

决定高环的多环芳烃催化降解效果好坏的决定因素在于紫外辐射的强度。由图 4 可知,对于五环多环芳烃紫外辐射强度越强,降解效果越好。在 3 g TiO₂ 的催化降解下,紫外辐射的强度增强 1 倍可使五环多环芳烃的降解效率提高 86.1%。紫外辐射的

强度因素的决定性在六环多环芳烃上表现得尤为明显,只有在强紫外辐射条件下(60 W),六环多环芳烃才能被催化降解;而在弱紫外辐射条件下(30 W),由于得不到足够的能量,六环多环芳烃无法被催化降解。在强紫外辐射条件下,3 g TiO₂ 的催化降解效率反而超过 6 g TiO₂ 的催化降解效率,增加 TiO₂ 的量反而使对五环和六环的催化降解效率降低 74.1% 和 68.1%,原因在于高环多环芳烃在吸收紫外线后亦能被激发成单线态及三线态分子并将能量传给氧气,从而产生出反应能力极强的单线态氧^[14-15],单线态氧和经 TiO₂ 作用产生的活性氧和氢氧自由基共同作用,催化降解高环多环芳烃,而加大 TiO₂ 的使用量抑制单线态氧的产生,多环芳烃的催化降解完全由经 TiO₂ 作用产生的活性氧和氢氧自由基承担,从而使催化降解效率降低。

2.3 TiO₂对苯并[a]芘催化降解分析

苯并[a]芘是多环芳烃强致癌性的代表物,是含碳燃料及有机物热解过程中的产物,具有强致癌性.研究表明,TiO₂在紫外辐射下对其同样有着良好的催化降解作用,特别是在强紫外辐射条件下,催化降解效率可提高83.5%.我国室内空气质量标准^[16]规定居民区大气中苯并[a]芘的最高日平均值为1 ng/m³.由图5可知,仅仅在弱紫外辐射条件下(30 W),苯并[a]芘的浓度为59.9 ng/cig,燃烧一支该品牌的香烟就可以使一个5.0 m×4.0 m×2.8 m的密闭房间中苯并[a]芘超标.在3 g TiO₂,强紫外辐射条件下(60 W)苯并[a]芘的浓度仅为9.9 ng/cig,燃烧7支烟才能使相同的密闭房间中苯并[a]芘超标.苯并[a]芘属于五环多环芳烃,在相同条件下与五环多环芳烃的催化降解效果催化降解趋势相同,线性相关系数达到了0.961($p < 0.05$,如图6),因而研究五环的多环芳烃的催化降解时可以用苯并[a]芘作为代表进行研究.

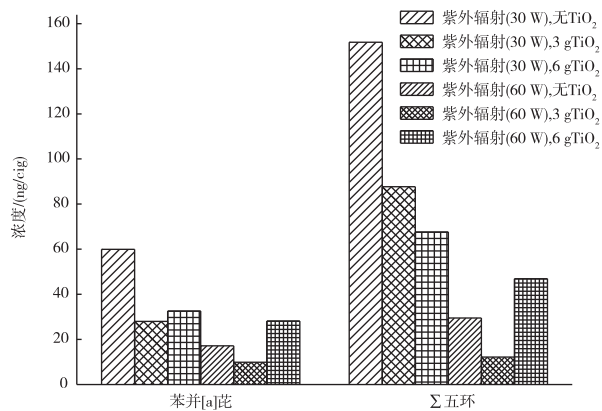


图5 TiO₂对苯并[a]芘和五环多环芳烃光催化降解对比

Fig. 5 The comparison of the photocatalytic degradation between B[a]p and 5-ring PAHs by TiO₂

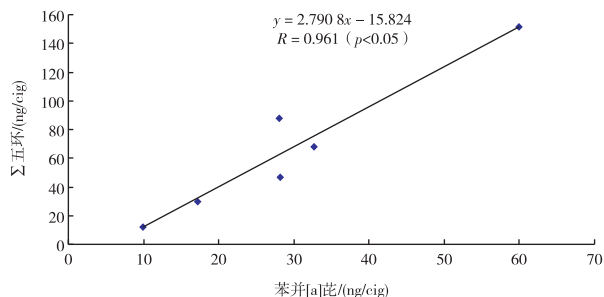


图6 苯并[a]芘和五环多环芳烃多环相关性检验

Fig. 6 Correlation test between B[a]p and 5-ring PAHs

3 结论

Conclusion

实验选用的TiO₂粉末在紫外辐射的配合下对于香烟烟气中的多环芳烃有着一定催化降解作用.TiO₂的量是决定其对多环芳烃降解效果的主要因素,而紫外辐射的强度是决定高环多环芳烃降解效果的主要因素,甚至六环多环芳烃只有在强紫外辐射照射下(60 W)才能被催化降解.

1) 在一定范围内,TiO₂量越多,其对低环多环芳烃降解效果越好,在弱紫外辐射照射下,增加TiO₂的量时,低环多环芳烃的催化降解效率提高38.7%.

2) 紫外辐射强度决定高环多环芳烃催化降解效果好坏,紫外辐射越强,降解效果越好.在3 g TiO₂催化降解下,增强紫外辐射强度可使高环多环芳烃降解效率提高87.2%.

3) 强紫外辐射,3 g TiO₂条件可使苯并[a]芘达到最好的催化降解效果,降解效率提高83.5%.

参考文献

References

- [1] 钱华,戴海夏.室内空气污染与人体健康的关系[J].环境与职业医学,2007,24(4):426-430
QIAN Hua, DAI Haixia. Indoor air pollution and its adverse health effects [J]. Journal of Environmental & Occupational Medicine, 2007, 24(4): 426-430
- [2] 吴莉莉,杨旭.室内空气污染与人体健康关系研究进展[J].环境与健康杂志,2008,25(6):551-553
WU Lili, YANG Xu. Research progress on indoor air pollution and human health [J]. Journal of Environment and Health, 2008, 25(6): 551-553
- [3] 丁文清,潘小川.室内污染物与白血病关系研究进展[J].环境与健康杂志,2006,23(1):83-85
DING Wenqing, PAN Xiaochuan. The advance in research on relationship of the indoor air pollution and leukemia [J]. Journal of Environment and Health, 2006, 23(1): 83-85
- [4] 刘勇建,朱利中,王静,等.室内空气中多环芳烃(PAHs)的源及贡献率[J].环境科学,2001,22(6):39-43
LIU Yongjian, ZHU Lizhong, WANG Jing, et al. Sources analysis and contribution identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air of Hangzhou [J]. Environmental Science, 2001, 22(6): 39-43
- [5] 岳敏,谷学新,邹洪,等.多环芳烃的危害与防治[J].首都师范大学学报:自然科学版,2003,24(3):40-44
YUE Min, GU Xuexin, ZOU Hong, et al. Killer of health polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Journal of Capital Normal University: Natural Science Edition, 2003, 24(3): 40-44
- [6] Okona-Mensa K B, Battershill J, Boobis A, et al. An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution [J]. Food and Chemical Toxicology, 2005, 43(7): 1103-1116
- [7] 杜雪晴,王新明,唐建辉,等.我国主要市售香烟主流烟气中多环芳烃的分析[J].环境化学,2006,25(6):785-788
DU Xueqing, WANG Xinming, TANG Jianhui, et al. Polycyclic ar-

- omatic hydrocarbons in main stream smokes from major cigarette brands sold in China[J]. Environmental Chemistry, 2006, 25(6): 785-788
- [8] 马晓轩. TiO₂ 光催化技术降解废水有机物的研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(8): 3739-3742
MA Xiaoxuan. Degradation of organic pollutants in waste water with photocatalytic oxidation of TiO₂ [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37(8): 3739-3742
- [9] 王丽涛. 光触媒技术防治室内空气污染[J]. 辽宁大学学报: 自然科学版, 2006, 33(2): 124-126
WAN Litao. Manage air pollution in the room with photocatalyst technology[J]. Journal of Liaoning University: Natural Sciences Edition, 2006, 33(2): 124-126
- [10] 朱天乐. 室内空气污染控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
ZHU Tianle. Indoor air pollution control[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002
- [11] 王昭俊, 赵加宁, 刘京. 室内空气环境[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005
WANG Zhaojun, ZHAO Jianing, LIU Jing. Indoor air environment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005
- [12] 郭锐. 光触媒喷液净化空气污染的研究[D]. 北京: 北京化工大学生命科学与技术学院, 2007
GUO Rui. The study of photocatalyst spray purifying air pollution [D]. Beijing: College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, 2007
- [13] 杨华明, 崔森. 光触媒净化技术的研究及其应用[J]. 中国消毒学杂志, 2004, 21(4): 368-370
YANG Huaming, CUI Sen. The study and application of photocatalyst purification technology[J]. Chinese Journal of Disinfection, 2004, 21(4): 368-370
- [14] Huang X D, Zeiler L F, Dixon D G, et al. Photoinduced toxicity of PAHs to the foliar regions of Brassica napus (canola) and Cucumis sativus (cucumber) in simulated solar radiation[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1996, 35(2): 190-197
- [15] 孙红文, 李书霞. 多环芳烃的光致毒效应[J]. 环境科学进展, 1998, 6(6): 1-11
SUN Hongwen, LI Shuxia. Phototoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 1998, 6(6): 1-11
- [16] 宋广生. 室内空气空气质量标准解读[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003
SONG Guangsheng. The explain of indoor air quality standard [M]. Beijing: China Machine Press, 2003

Photocatalytic degradation of PAHs in cigarette smoke catalyzed by TiO₂

ZHU Yuan¹ QIN Hongyi¹ TANG Lili¹ LI Hongshuang¹ SHEN Honglei¹ XU Mingjun¹

¹ School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

Abstract Gas sampling installations assembled by ourselves were used to study photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in cigarette smoke. PAHs in the samples were analyzed by gas chromatography with mass selective detection. Results show that the photocatalytic degradation effect of low-ring PAHs was determined by quantity of TiO₂, while the photocatalytic degradation effect of high-ring PAHs was determined by intensity of UV-C light. Under weak UV-C light, photocatalytic degradation efficiency of low-ring PAHs increased by 38.7% with the amount of TiO₂ increased from 3 grams to 6 grams. Under the amount of 3 grams of TiO₂, the photocatalytic degradation efficiency of high-ring PAHs increased by 87.2% when UV-C light intensity was enhanced. However, under strong UV-C irradiation, the catalytic degradation efficiency of low-ring PAHs decreased by 76.9% (under 3 grams of TiO₂) and 72.4% (under 6 grams of TiO₂). Under the amount of 3 grams of TiO₂ with strong UV-C irradiation, the catalytic degradation efficiency of B[a]P increased by 83.5%.

Key words TiO₂; cigarette smoke; polycyclic aromatic hydrocarbons; degradation