

柴油发动机车辆排放废气对城市大气质量影响的研究

姚渭溪 张锦春 曹学丽 孙 辰 冯 健 赵起越

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085) (北京市环境监测中心, 北京 100044)

摘要 报告了柴油发动机车辆在不同工况下排放废气中多环芳烃(PAHs)变化的规律及其对城市大气质量的影响。试验表明,不同类型的柴油发动机的排污量不同,即使是同一台柴油发动机在不同工况下,排污量也有较大差异,一般以负荷百分数在2%—5%时排污量最小。在该废气和北京市区大气中分别检出了致突变性比苯并(a)芘更大的环戊二烯并(c,d)芘。

关键词 柴油发动机车辆,多环芳烃,大气质量,环戊二烯并(c,d)芘。

本文采用高效液相色谱(HPLC)和色质联用(GC/MS)为分析工具,对不同类型的柴油机在不同的工况时排放 PAHs 的规律进行了研究,对北京市区主要交通路口所受柴油发动机车辆排污的影响进行了比较。

1 试剂和仪器

(1)高效液相色谱仪 LC-3A,日本岛津制造所,带有 UVD-2 和 RF-510LC 两检测器。

(2)色谱-质谱联用仪 Finnigan 4510(美国)。

(3)模式采样器 改装而成。

(4)大气采样泵 120-KD,青岛崂山电子仪器研究所。

(5)PAHs 标准样品 进口原装或分装。

(6)溶剂 环己烷,甲醇,二氯甲烷等,北京化工厂,分析纯产品,重蒸后使用。

2 采样方法

机动车车辆排放废气中 PAHs 的采样方法,国际上一般采用计算机控制的稀释法^[1],价格昂贵。目前,国内尚无标准的采样方法,笔者曾采用模式采样法*它在有 NO_x、SO₂ 共存的情况下,由于样品停留的时间很短(仅 1—2s),不易发生化学变化^[2,3],精密度比较好,9 次平行采样的变异系数为 29.7%,其操作简单,体积小,携带方便,适合现场采样使用。

3 样品的预处理

用模式采样法采集的样品分滤膜收集和吸附 2 部分,取出用环己烷作索氏提取,每次提取 8h,提取液在氮气气氛下用 K-D 浓缩至 1.0ml,然后保存在 4℃冰箱内,作 HPLC 和 GC/MS 分析用。

4 分析方法

4.1 高效液相色谱法(HPLC)

经预处理后的样品,可作 HPLC 分离测定,用保留时间和荧光光谱特性定性,用外标法定量。HPLC 条件:色谱柱,Zorbax ODS 25cm×4.6 mm I.D.;流动相:甲醇/水=85/15,15min 后以 10%/min 梯度上升到 90%,然后再以 3%/min 梯度上升至 100%甲醇,在此保持 10min,流速 1.0ml/min。

4.2 色质联用分析法(GC/MS)

GC 是用弹性石英毛细管柱 SE-54,30m×0.25mm I.D.,载气为氮气,分流比为 80:1,进样器:270℃,柱温:50℃(3min),50—270℃以 8℃/min 程序升温,最后在 270℃保持 40min。

MS 是采用电离方式(EI),其电子能量为 70eV,离子源温度为 150℃,分离器温度为 270℃,传输管线温度为 270℃。

* 孙辰等。模式采样法采集汽车柴油发动机尾气中 PAHs 的方法研究。北京市环境监测中心,内部资料(1992)。1993 年 10 月 15 日收到修改稿

5 结果和讨论

5.1 “模式”采样法的各级采集 PAHs 量的比较

在模式采样过程中,观察了该采样器各级收集 PAHs 的量,以探讨各级的收集效率(表 1)。

表 1 是用该采样法从坦克车辆的柴油发动机废气中采集的样品,该采样器共分 4 级收集,第 1 级为滤膜(孔径小于 0.2μm),第 2—4 级为高分子吸附剂。

表 1 模式采样法各级收集 PAHs 量

PAHs	简写	收集量(μg)				百分含量(%)			
		1 级	2 级	3 级	4 级	1 级	2 级	3 级	4 级
联苯	BP	0.08	0.11	0.10	0.04	20.5	28.2	41.0	10.3
芴	FL ¹⁾	4.46	2.26	2.50	1.85	40.3	20.4	22.6	16.7
菲+蒽	PH/AN	1.74	1.46	1.95	1.61	25.7	21.6	28.9	23.8
荧蒽	FA	0.05	ND	ND	ND	100	0	0	0
芘	PY	2.13	ND	ND	ND	100	0	0	0
苯并(a)蒽	B(a)A ²⁾	0.47	ND	ND	ND	100	0	0	0
苯并(k)荧蒽	B(k)F ³⁾	0.32	ND	ND	ND	100	0	0	0
苯并(a)芘	B(a)P	0.27	ND	ND	ND	100	0	0	0
二苯并(a,h)蒽	DB(ah)A	0.05	ND	ND	ND	100	0	0	0
苯并(ghi)芘	B(ghi)P ⁴⁾	0.38	ND	ND	ND	100	0	0	0
晕苯	COR	0.07	ND	ND	ND	100	0	0	0

1)FL=Fluorene+Acenaphthene+Acenaphthylene 2)B(a)A=B(a)A+Chrysene 3)B(k)F=B(k)F+Benz(e)pyrene+Pyrene+Perylene 4)B(ghi)P=Benzo(ghi)perylene+Indeno(1,2,3-cd)pyrene. ND表示未检出

表 2 柴油发动机的工况及排放 PAHs 量(μg/m³)

负荷百分数(%)	100	75	50	25	2	0
采样体积(m ³)	0.0084	0.0112	0.0140	0.0280	0.0280	0.0280
BP	47.7	32.4	40.7	83.4	67.6	0.4
FL ¹⁾	109.6	171.5	107.6	99.5	108.6	108.7
PH/AH	112.6	76.7	56.8	29.1	29.8	30.5
FA	28.4	8.4	2.4	1.9	未测	2.8
PY	186.9	137.4	76.8	90.7	ND	124.2
B(a)A ²⁾	29.8	18.9	9.2	7.2	4.8	8.5
B(k)F ³⁾	37.3	24.6	10.7	11.0	0.3	6.0
B(a)P	26.9	17.0	4.8	2.7	0.4	3.2
DB(ah)A	6.1	2.6	1.3	1.4	ND	0.4
B(ghi)P ⁴⁾	48.0	27.1	9.6	8.0	ND	2.7
COR	21.4	10.7	ND	ND	ND	ND

1)、2)、3)和 4)注释内容同表 1

由表 1 可以看出:在模式采样法中,低环(2-3 环)的挥发性高的 PAHs,在第 2—4 级还可以收集到,而高环(4—7)的 PAHs,因其挥发性低,基本上被第 1 级收集。

5.2 柴油发动机台架实验观察不同工况下排放 PAHs 特点

试验在北京理工大学车辆工程学院协助下,按照国标 GB6455-86 进行。试验用柴油发动机型号为 6120,柴油型号为 0[#]柴油,发动机转速 1400r/min。测试结果如表 2。

由表 2 可见,各种 PAHs(除联苯外),其负荷百分数在 2%—50%时的排放量比较低;当负荷的百分数为 0 时(怠速),PAHs 排放量有所上升;当负荷数大于 50%时,PAHs 排放量也上升;尤以负荷百分数为 100%时,PAHs 排放量最高。

5.3 坦克车辆柴油发动机排放 PAHs 的测定

坦克车的发动机大多是柴油发动机,因此它所排放废气中也含有多种 PAHs,实验测定的坦克车发动机型号为 12150L,柴油型号为国产-35[#],自由加速度状态转速为 2000—2300r/min,

测定结果见表 3。

由表 3 可见,该型号的坦克车辆,排放废气中 PAHs 比一般车辆的柴油发动机高,和表 2 台

表 3 坦克车辆柴油发动机排放 PAHs 量

PAHs	采样体积 ($\times 10^{-3} \text{m}^3$)	PAHs 量 (μg)	排放浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
BP	0.330	0.39	1180
FL ¹⁾	0.330	10.07	30500
PH/AH	0.330	6.76	20500
FA	0.330	0.05	125
PY	0.330	2.13	6450
B(a)A ²⁾	0.330	0.47	1420
B(k)F ³⁾	0.330	0.32	967
B(a)P	0.330	0.27	818
DB(ah)A	0.330	0.05	152
B(ghi)P ⁴⁾	0.330	0.38	1150
COR	0.330	0.07	212

1)、2)、3)和 4)注释内容同表 1

架试验的发动机以及其它型号柴油发动机相比^[4],其废气中 B(a)P 的浓度在自由加速状态下比台架试验发动机高约 30 倍,这种现象用眼睛也可以从排放废气的黑度高低而直接观察到。

5.4 市区交通路口大气中 PAHs 的分布状况

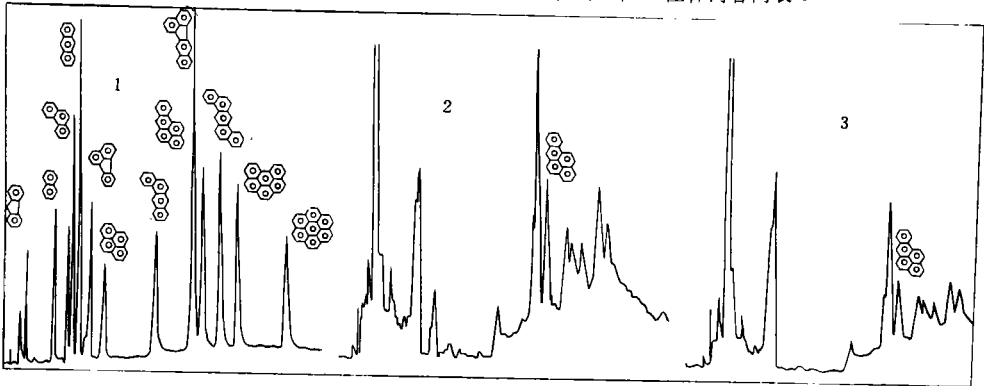


图 1 HPLC 色谱图

1. PAHs 混合标样 2. 西单(南侧)大气样品 3. 灯市西口大气样品

由表 4 可见,西单北侧、西单南侧和西四 3 个交通路口在客运高峰时间内大气中 PAHs 浓度(除芘外),均比灯市西口的高。以 B(a)P 为例约高 50%—70%,这种现象与这 3 个路口通过柴油发动机车辆比灯市西口多有一定相关性。

图 1 是多环芳烃混合标样、西单(南侧)和灯市口大气样品的 HPLC 色谱图。2 个大气样品中 HPLC 谱图基本相近似,但前者谱图的峰高较后

目前,北京市内运行的以柴油发动机为动力的车辆(包括公共汽车在内)仍占有一定的比重。选择西单、西四交通路口,在早晚客运高峰期间采集路口的大气,同时在这种柴油发动机车辆很少通过的灯市西口设置采样点进行同步对照采样,以观察这类发动机排放废气中 PAHs 对交通路口大气污染的影响,采样日期:1992-02-28,次数=2,结果如表 4 所示。

表 4 北京市区主要交通路口大气中 PAHs 含量($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PAHs	西单南侧	西单北侧	西四	灯市西口
BP	0.020	0.024	0.019	ND
FL ¹⁾	ND	ND	ND	ND
PH/AH	0.096	0.098	0.103	0.069
FA	0.026	0.027	0.023	0.015
PY	0.080	0.128	0.080	0.166
B(a)A ²⁾	0.112	0.110	0.105	0.069
B(k)F ³⁾	0.101	0.140	0.107	0.089
B(a)P	0.059	0.068	0.068	0.040
DB(ah)A	0.028	0.027	0.027	0.017
B(ghi)P ⁴⁾	0.050	0.059	0.027	0.033
COR	0.015	0.016	0.018	0.010

1)、2)、3)和 4)注释内容同表 1

者高,由于采样及实验等条件相同,因此可以说其大气中 PAHs 浓度也比后者高。

5.5 GC-MS 测定

按上述 GC/MS 的试验条件,首先测出 15 种 PAHs 混合标样的质量色谱图,在同样条件下,分别测定柴油发动机排放废气和交通路口大气样品中的总离子流图。试验结果表明柴油发动机废气和交通路口大气中都有多种 PAHs,但后者因

浓度低,有 3 种 PAHs 未检测(表 5)。

表 5 GC/MS 检出 PAHs

名 称	质量数	分子式
环戊二烯并(c,d)芘	226	C ₁₈ H ₁₀
苯并(ghi)蒽	226	C ₁₈ H ₁₀
三亚苯 ¹⁾	228	C ₁₈ H ₁₂
蒽	228	C ₁₈ H ₁₂
苯并(a)蒽	228	C ₁₈ H ₁₂
苯并(k)蒽	252	C ₁₈ H ₁₂
苯并(a)芘	252	C ₂₀ H ₁₂
苝	252	C ₂₀ H ₁₂
苯并(j)蒽	252	C ₂₀ H ₁₂
苯并(e)芘	252	C ₂₀ H ₁₂
茚并(1,2,3-cd)芘 ¹⁾	276	C ₂₂ H ₁₂
苯并(ghi)芘 ¹⁾	276	C ₂₂ H ₁₂

1) 交通路口大气中未检出

据文献报道^[5],柴油发动机排放废气中,环

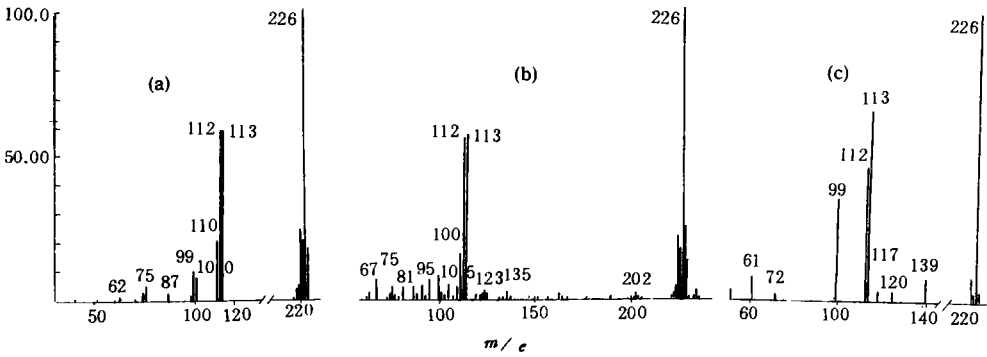


图 2 CPP 质谱图

(a) 环戊二烯并(c,d)芘 (b) 柴油发动机尾气样品 (c) 交通路口大气样品

6 小结

- (1) 模式采样法通过试验表明,它具有样品停留时间短(1—2s),精密度好,操作简单,携带方便,适合于发动机排放废气的现场采样使用。
- (2) 柴油发动机排放废气中 PAHs 的量与发动机的工况有关。以负荷 2%—50%时排放量低,怠速(0%)和高负荷(>50%)的排放量都较高。
- (3) 不同型号柴油发动机排放废气中 PAHs 量不同,坦克车辆的柴油发动机排放废气中 PAHs 的浓度比一般柴油机高,这可能与发动机结构和负荷量等因素有关。
- (4) 柴油发动机排放废气和交通路口大气中

戊二烯并(c,d)芘(简称 CPP)的含量不仅高于 BaP 的含量,而且也高于燃煤排放烟尘中 CPP 的含量。生物试验表明, CPP 也是一种“三致”化合物(致癌、致畸、致突变),它的致突变性比 BaP 高约 5 倍,它在柴油发动机排放废气中的含量比 BaP 高 8—15 倍^[6],因此,对人体的健康有更大的危害。目前发达国家对此极为重视,进行了大量的研究。但我国目前仍很少见有报道。笔者从美国引进 CPP 标准样品,用 GC/MS 进行测定,测得其质量数为 226,分子式为 C₁₀H₁₈。随后又对柴油机废气和交通路口大气样品分别进行了 GC/MS 测定,从中检出了这种化合物的存在,图 2 为柴油机废气和交通路口大气的样品中 CPP 的质谱图,这对环境评价具有重要的价值。

检出了“三致”化合物——环戊二烯并(c,d)芘,其毒性高于苯并(a)芘。

致谢 王维国和储少岗等参加了部分研究工作。

参考文献

1 Mascel D. Hand book of polycyclic aromatic hydrocarbons. INC New york and Basel. 1983;33—35

2 Butter J D et al. . Atmospheric Environment. 1981,15;91

3 Westerholm R N et al. . ES&T. 1988,22;925

4 姚渭溪等. 环境化学. 1982,1(1);89

5 Rondia D et al. . Mobile Source Emissions Includings Polycyclic Organic Species. Dordreche, Holland: Reidel D Publishing Company. 1984;299

6 Barrale R et al. . Mutagenic Research. 1991,249(1);227

萃取-同步荧光光谱法测定大气飘尘中苯并(a)芘*

雷世寰 赵振华**

(北京市环境保护科学研究所, 北京 100037)

摘要 提出用浓 H_2SO_4 从大气飘尘样品的环己烷提取液中一次萃取后, 用同步荧光光谱测定苯并(a)芘的方法。选用 $\Delta\lambda$ 为 20nm 时可获最佳效果, 用浓硫酸萃取的时间仅 1min, 苯并(a)芘在浓硫酸相中 1h 内稳定, 样品加标的回收率为 85%, 其它多环芳烃化合物在 530—600nm 的测定波长范围不干扰苯并(a)芘的测定。用乙酰化滤纸层析-荧光分光光度法的统一方法作为对比对实际样品进行了测定, 结果与后者的偏差在 $\pm 15\%$ 以内, 分析周期可缩短 24h。

关键词 苯并(a)芘, 同步荧光光谱, 萃取, 大气飘尘。

环境中致癌性多环芳烃的代表化合物苯并(a)芘(BaP)的测定方法, 国内外学者进行了很多研究, 其中最主要的有紫外分光光度法、荧光分光光度法, 高效液相色谱法等。这些方法各有特点, 均被环境监测工作者广泛采用。目前, 在我国的环境样品分析中, 普遍采用的统一方法是乙酰化滤纸层析-荧光分光光度法^[1]。该法操作繁杂, 使用仪器设备多。分析周期约需 1 周。

鉴于荧光技术的不断发展, 可用同步荧光光谱法测定苯并(a)芘^[2-4]。本研究在此基础上进一步探讨了用浓硫酸从 BaP 的环己烷溶液中一次萃取, 并用同步荧光光谱测定的方法。操作简便、快速, 且能满足环境样品分析的要求。用统一的滤纸层析-荧光分光光度法作为对照, 对若干大气飘尘样品进行了实测, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: MPF-4 型荧光分光光度计, 配备微处理机。日立公司产品。

试剂: 环己烷、浓硫酸均为北京化工厂生产的分析纯试剂, 其它试剂同文献^[1]。

BaP 和其它多环芳烃的标准溶液的储备液均用无水乙醇配制。

1.2 实验方法

于 10ml 比色管中加入 1(或 2—5)ml 样品的环己烷提取液, 再补加环己烷至 5ml, 摇匀后

加 5ml 浓硫酸, 手摇萃取 1min, 静置, 待酸层澄清透明后, 用长颈吸管将下层硫酸相转移至 1cm 的石英比色池中, 测定同步荧光光谱, 并根据发射波长 542nm 处的峰高计算含量。仪器测定条件: 激发和发射单色器波长分别固定在 480nm 和 500nm ($\Delta\lambda = 20\text{nm}$) 处, 在光电倍增管电压—780V 条件下, 选择适当的灵敏度、狭缝宽度和扫描速度, 从发射波长 500nm 至 600nm 进行同步扫描, 记录光谱。

2 结果与讨论

2.1 $\Delta\lambda$ 的确定

在同步荧光光谱中, $\Delta\lambda$ (发射波长与激发波长之差) 不仅影响荧光强度, 也影响光谱的形状。因此选择好 $\Delta\lambda$ 是很重要的。为此, 于 5ml 浓硫酸中加入 0.1 μg BaP, 对不同的 $\Delta\lambda$ 分别进行同步扫描, 得到一系列 BaP 在浓硫酸中的同步荧光光谱。再根据其峰高值确定最佳 $\Delta\lambda$, 结果如表 1 所示。由表 1 中的数据可知, 以 $\Delta\lambda$ 为 20nm 时的荧光强度最强。BaP 在浓硫酸中的荧光激发光谱与发射光谱如图 1 所示。图 2 为其同步荧光光谱, BaP 浓度均为 0.02 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

2.2 手摇时间与萃取率的关系

* 北京市自然科学基金资助项目

** 通讯联系人

1993 年 9 月 10 日收到修改稿

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

of pollutants at a measuring site being a sum of the contributions from all the short line sources divided. As compared with other models such as CLINE2, this method is applicable to all the line sources of finite length in an arbitrary wind direction and can be used to calculate for a reach with different intensities of sources on a road. The results of modelling calculations are consistent well with the data from field tracing and really measuring the pollution by vehicles exhausts.

Key words: line source, air pollution, modelling calculation.

Effects of exhaust gas from diesel vehicles on urban air quality. Yao Weixi, Zhang jinchun et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 61—64

The changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in exhaust gas emitted from diesel vehicles under different working conditions and their effects on urban air quality were reported in this paper. The PAHs emissions were found to be related to the types of engine and their conditions, with the lowest emission generated upon an operation load of between about 2%—5%. Cyclopenta (c,d)pyrene was measured respectively in the exhaust gases and urban air, and was found to have a much higher mutagenicity than benzo(a) pyrene.

Key words: diesel vehicles, polycyclic aromatic hydrocarbons, air quality, cyclopenta (c,d)pyrene.

Extraction and Synchronous Fluorescent Spectrometry for the Determination of Benzo (a) pyrene in Airborne Particulates. Lei Shihuan, Zhao Zhenhua (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 65—67

A rapid and effective method for detecting benzo(a) pyrene in airborne particulates was developed, in which benzo (a) pyrene was extracted in one minute step with concentrated sulfuric acid from a cyclohexane extracted solution from the airborne particulates, and then determined with a synchronous fluorescent spectrometry. The best results were obtained at $\Delta\lambda$ of 20nm. Benzo(a)pyrene in the concentrated sulfuric acid phase was stable within 1 hour. The recovery was found to be 85% for 0.10 μg of benzo(a)pyrene standard. No interference with other polynuclear aromatic hydrocarbons was found in the range of 530—600 nm of synchronous fluorescent spectra. For a comparison, the samples were also determined by using the unified method of acetylated paper TLC/ fluorescent photospectrometry, with the results in a variance of 15% between

both methods. The analytical cycle for the present method can shorten by 1 hour.

Key words: benzo (a) pyrene, synchronous fluorescent spectrometry, extraction, airborne particulates.

Plasma Decomposition of Sulfur Dioxide (SO₂). Yi Chengwu, Liu Hengquan, Bai Xiyao et al. (Anshan Research & Design Institute of Electrostatic Technology, Anshan 114011); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 68—70

The results were reported for the decomposition of the noxious gas SO₂ by using a plasma technique under the conditions of ambient temperature and atmospheric pressure. The effects of SO₂ concentrations, gas flow rates and fume temperatures on the decomposition of SO₂ were examined and a comparison was made for the energy consumption of SO₂ decomposition and the amount of SO₂ decomposed by the plasma generated by pulse-superposed positive or negative DC voltages. The results show that this process has a much lower energy consumption and a higher rate of SO₂ decomposition, with 1.61—1.97 kg of SO₂ decomposed per kW · h of electric power at a decomposition rate of over 80%.

Key words: plasma, decomposition, sulfur dioxide, high voltage pulse.

Study on the Method for Detecting Environmental Toxicants and Its Application; Bacterial Culture/ Head Space Gas Chromatography. Cheng Jinquan et al. (Shenzhen Public Health and Anti-epidemic Station, Shenzhen 518020); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 71—74

Aiming to explore a rapid, sensitive method for monitoring environmental toxicants, a head space gas chromatographic technique was used to determine the extent to which the environmental toxicants have inhibited carbon dioxide (CO₂) as a product of the bacteria *E. Coli* metabolism and IC₅₀, a concentration of an environmental toxicant being tested that has an effect of 50% inhibition, was used as a measure of the toxicity of the environmental toxicant. The optimized conditions in this test include, a bacteria concentration of 10⁹/ml, pH 7.2—7.4, a ratio of gas/liquid of 1 : 2.5 in head space tube, a culture time of 4 hours, and the operation conditions of chromatograph suitable for CO₂ determination. This method has been used to test the toxicities of 8 ions, with an order of decreasing toxicity in terms of IC₅₀ value as follows; Hg²⁺ (0.86 ppm), Cu²⁺ (8.00 ppm), Cd²⁺ (8.39 ppm), CN⁻ (10.20 ppm), Pb²⁺ (11.20), Zn²⁺ (15.20 ppm), Sn²⁺ (20.10 ppm), Ni²⁺ (39.70 ppm). The joint toxicities among Cd²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ and CN⁻