

城市居民区空气中多环芳烃污染特征和来源分析

朱利中, 沈学优, 刘勇建(浙江大学环境科学系, 杭州 310028, E-mail: Lzzhu@mail.hz.zj.cn)

摘要:采集并测定了杭州市某居民区空气中 12 种具有代表性的多环芳烃(PAHs), 测得各采样点空气中 12 种 PAHs 浓度为 $8.237 \sim 14.234 \mu\text{g}/\text{m}^3$. 该居民区内有些地方 PAHs 污染十分严重, 空气质量较差. 区内空气中 PAHs 主要来自居民烹调加热用气(煤), 汽车尾气对其也有一定的影响.

关键词:多环芳烃; 空气污染; 居民区

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)01-04-0086

The Survey of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Habitation Air in Hangzhou

Zhu Lizhong, Shen Xueyou, Liu Yongjian (Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China E-mail: Lzzhu@mail.hz.zj.cn)

Abstract: The twelve polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) were detected in a habitation air of Hangzhou. The results indicated that the concentrations of PAHs in the habitation air were between $8.237 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $14.234 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The habitation air was seriously polluted by PAHs. The main source of PAHs in the habitation air was from cooking and burning. And the waste gases from vehicular will contribute to it also.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; air pollution; habitation

多环芳烃是环境中广泛存在的一类具有致癌和(或)致畸活性的有机污染物, 占有所有致癌物质的 1/3 以上, 对环境和人体的危害较大. 本文采集并测定了杭州市某居民区空气中具有代表性的 PAHs, 分析了该居民区空气中 PAHs 的污染现状、存在形态、来源及其与 NO_x 、 SO_2 浓度、温度、风速等的关系, 并对该居民区空气质量进行了评价.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

日立 L-7000 系列高效液相色谱仪; XQC-15E 型气相色谱仪(日本柴田科技有限公司); 玻璃采样管为自行设计定制; 日产 XAD-2 多孔有机复合树脂(用甲醇在 65°C 下恒温回流洗净至无 PAHs 为止); CQ-250 型超声振荡器.

PAHs 标准储备液: 萘 $200.00 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、苊 $200.00 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、芴 $120.00 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、菲 $501.70 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、蒽 $69.16 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、苯并(a)蒽 $430.00 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、芘 $148.20 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、苯并(e)芘 $460.00 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、荧蒽 $1180.00 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、蒾 $281.60 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、苯并(k)荧蒽 $120.00 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、苯并(a)芘 $600.00 \mu\text{g}/\text{ml}$. 甲醇、乙腈、二氯甲烷、二甲亚砜(DMSO)均为分析纯, 重蒸后经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤. 实验用水为去离子重蒸

水, 经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后使用.

1.2 采样点基本情况

该小区位于杭州市西北面, 西临莫干山路, 东临湖墅南路(图 1). 采样日期为 1999-09. 本次采样共设 8 个采样点, 1、2、3、4 号采样点分别设在湖墅南路路边及向后 50 m、100 m、150 m 处, 5、6、7、8 号采样点分别设在莫干山路路边及向后 50 m、100 m、150 m 处. 1、5 号点每天采集 PAHs 6 次, 其余各点为 3 次. 采集 PAHs 的同时测定各点空气中 NO_x 、 SO_2 浓度、温度、地面风速等. 表 1 为 12 种 PAHs 的基本性质及检测限.

1.3 样品的采集

采用 XQC-15E 型低噪声小体积采样泵同时收集气态和颗粒态 PAHs, 即用 $\phi 25 \text{ mm}$ 玻璃纤维滤膜收集空气中颗粒态 PAHs, 同时用 XAD-2 采集气态 PAHs. 采样时间 3 h, 流量为 $1.0 \text{ L}/\text{min}$ (经测定空气泵采样前后流量变动范围在 1% 以内), 采样高度为 $1.5 \text{ m}^{[1]}$.

1.4 样品的预处理

基金项目: 浙江省科技计划基金资助项目(97-2-087)

作者简介: 朱利中(1959~), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为污染控制化学、环境污染化学、环境分析化学.

收稿日期: 2000-01-14

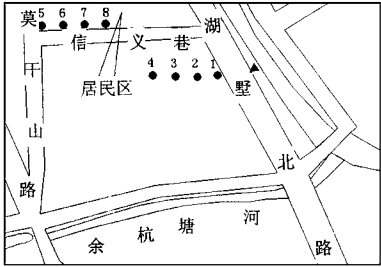


图 1 居民区内采样点位置分布

表 1 12 种 PAHs 的基本性质及检测限¹⁾

编号	名称	英文缩写	分子式	分子量	环数	致癌性	检测限/ng
1	萘	NA	C ₁₀ H ₈	128	2 环	O	0.0344
2	芴	ACEN	C ₁₀ H ₆ (CH ₂)	152	3 环	O/+	0.3420
3	苊	FLUOR	C ₁₃ H ₁₀	166	3 环	O/+	0.0876
4	菲	PHEN	C ₁₄ H ₁₀	178	3 环	O/+	0.0464
5	蒽	AN	C ₁₄ H ₁₀	178	3 环	+	0.0169
6	荧蒽	FLUR	C ₁₆ H ₁₀	202	4 环	O/+	0.0453
7	芘	PY	C ₁₆ H ₁₀	202	4 环	O/+	0.0545
8	苯并(a)蒽	BaA	C ₁₈ H ₁₂	228	4 环	+	0.0473
9	蒎	CHRY	C ₁₈ H ₁₂	228	4 环	O/+	0.0655
10	苯并(e)芘	BeP	C ₂₀ H ₁₂	252	5 环	O	0.0646
11	苯并(k)荧蒽	BkF	C ₂₀ H ₁₂	252	5 环	O/+	0.0149
12	苯并(a)芘	BaP	C ₂₀ H ₁₂	252	5 环	++	0.0512

1)表中 O:无致癌性,O/+ :怀疑具有致癌性,+:弱致癌性,++ :强致癌性

1.5 高效液相色谱分析条件

色谱柱:Wakosoil 5C-18 4.6φ×250 mm AR 色谱柱;柱温:40℃;流动相:甲醇-水;流速:1.0 ml/min;进样量:100μl;检测器:程序化可变波长紫外检测器.

2 结果与讨论

2.1 PAHs 的污染现状与形态分析

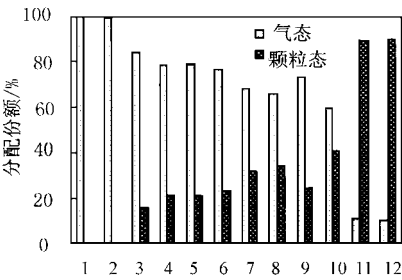
监测结果表明(表 2):该居民区 4 个采样点空气中 12 种 2~5 环 PAHs 浓度变化在 8.237~14.234μg/m³ 范围内,污染极为严重.空气中 PAHs 存在形态主要和本身物理化学性质和环境温度等因素有关.分子量小的(MW≤228) PAHs 具有较高的蒸气压,温度高时大多以气态形式存在.由于采样当天平均气温为 35.0℃,故该居民区空气中小分子量的二、三、四环 PAHs 大多以气态形式存在(图 2).

2.2 空气中 PAHs 来源分析

在各采样点中,马路边的 1、5 采样点空气中 PAHs 浓度均低于小区内各采样点.在所测 12 种 PAHs 中,FLUR 所占比例最高(图 3);而在交通干线附近空气中,PHEN 所占比例最高^[3].由于交通干线空气中

(1)气态 PAHs 采样后的 XAD-2 加入 20 ml 二氯甲烷和乙腈的混合溶液,超声提取 30 min,移取 10 ml 上清液于试管中,加入 30μl DMSO,高纯氮气吹干浓缩,用少量二氯甲烷洗一次,吹至近干,加入乙腈稀释至 1.0 ml,经 0.22μm 过滤器过滤,后用高效液相色谱分析^[2].

(2)颗粒态 PAHs 采样后的玻璃纤维滤膜剪碎后加 10 ml 二氯甲烷,超声提取 30 min,离心分离,取 5 ml 上清液于试管中,加入 30μl DMSO,以下处理步骤同气态 PAHs.



1. 萘 2. 芴 3. 苊 4. 菲 5. 蒽 6. 荧蒽
7. 芘 8. 苯并(a)蒽 9. 蒎 10. 苯并(e)芘
11. 苯并(k)荧蒽 12. 苯并(a)芘

图 2 PAHs 在气态和颗粒态中的分配

PAHs 主要来源于汽车尾气,故此可以说明汽车尾气不是该小区空气中 PAHs 的主要来源.在汽车排放尾气中,含有大量的 PHEN 和 BaP;取 1、5,2、6,3、7,4、8 各点空气中 PAHs 浓度的平均值可看出(图 4):1、5 号点空气中 PHEN 和 BaP 所占比例均高于其它采样点,由此可说明这两个采样点空气中 PAHs 受汽车尾气影响较大.

表 2 居民区空气中多环芳烃浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

日期 /月·日	项目	NA		ACEN		FLUOR		PHEN		AN		FLUR	
		V	P	V	P	V	P	V	P	V	P	V	P
09-10	日均值	0.322	-	0.154	-	0.328	0.070	0.536	0.157	1.690	0.421	1.416	0.440
	浓度范围 (V+P)	0.162~0.581		0.044~0.269		0.227~0.577		0.303~1.026		0.886~3.915		0.458~3.145	
09-11	日均值	0.203	-	0.137	-	0.407	0.066	0.801	0.200	1.256	0.367	1.561	0.468
	浓度范围 (V+P)	0.086~0.379		0.026~0.235		0.243~1.046		0.583~1.259		0.979~2.320		1.236~3.898	
日期 /月·日	项目	PY		BaA		CHRY		BeP		BkF		BaP	
		V	P	V	P	V	P	V	P	V	P	V	P
09-10	日均值	1.137	0.477	1.225	0.608	1.798	0.437	0.104	0.074	0.003	0.031	0.002	0.020
	浓度范围 (V+P)	0.943~2.490		0.996~4.106		1.301~2.892		0.034~0.333		0.008~0.074		0.002~0.064	
09-11	日均值	1.155	0.600	1.245	0.671	1.021	0.421	0.221	0.145	0.006	0.040	0.004	0.024
	浓度范围 (V+P)	0.779~2.733		0.748~2.551		0.369~3.145		0.145~0.505		0.001~0.100		0.002~0.088	

在空气 PAHs 样品中,各环 PAHs 分布的类型也可以反映 PAHs 的来源.当空气中 PAHs 以四环、五环 PAHs 为主时,表明 PAHs 主要来源于高温燃烧产物;当居民室内烹调用燃料为煤气时,所测 PAHs 样品中四环 PAHs 占总量的 70 %以上^[4].由图 5 可以看出:该居民区空气中四环 PAHs 占总量的 65 %以上,故该居民区空气中 PAHs 主要来源于居民燃气(煤)和加热.

中 NO_x 主要来源于汽车排放的尾气,故可认为该小区空气中 NO_x 主要来源于汽车尾气.

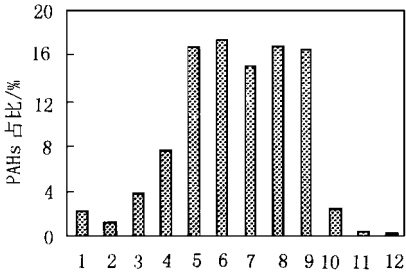


图 3 各 PAHs 占总量的百分比
(1~12 代表的 PAHs 同图 2)

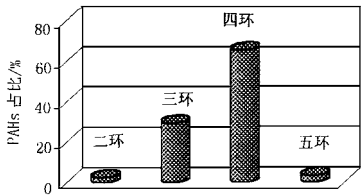


图 5 各环 PAHs 占总量的百分比

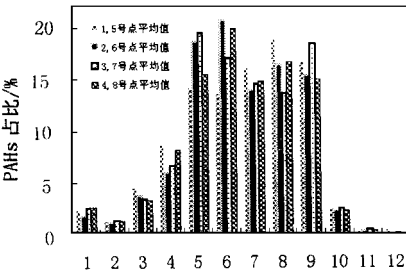


图 4 各 PAHs 占各点所测总量的百分比

2.3 空气中 PAHs 影响因素分析

图 6 为 5 号点空气中 NO_x 浓度与车流量变化的关系图,计算所得两者相关系数 $R=0.84$;由于城市空气

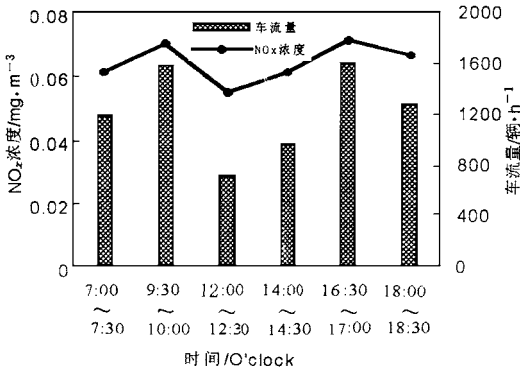


图 6 NO_x 浓度与车流量的相关性

该小区 5 号点空气中 NO_x 浓度的峰值出现在 9:30~10:00 之间,这主要与车流量有关.PAHs 和 SO₂ 的峰值则比 NO_x 晚 2~3h 左右(图 7).这主要受小区内一些燃煤小吃店排放的废气和油烟及一些居民用煤炉加热等的影响.早晨,由于烹调 and 汽车尾气的影响,空气中 PAHs 浓度较高,随后逐渐下降;在 11:00~14:00 间,受居民烹调、加热和汽车尾气的影响,PAHs 浓度达最大值;13:00~16:00 间,随着地面温度升高,

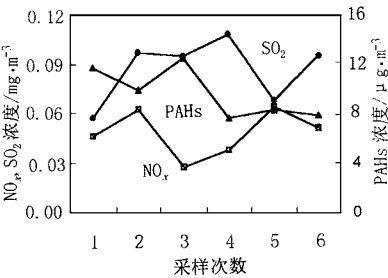


图 7 PAHs、NO_x、SO₂ 日变化曲线

空气对流加强、地面风速的增加和车流量的减少等,空气中 PAHs 浓度降至最低点;以后随着车流量的增加,PAHs 浓度又稍有增加;在 17:00 ~ 20:00,小吃店大多关门,同时地面风速加大,车流量也相对减少,空气中 PAHs 浓度又稍有下降。

2.4 大气质量评价及控制对策

苯并(a)芘(BaP)是一种具有强致癌致畸活性的 PAHs。研究表明:空气中 BaP 浓度与人体肺癌发病率呈正相关;而且,空气中 BaP 浓度与其它 PAHs 浓度间存在良好的相关性^[5]。因此,可将空气中 BaP 污染浓度作为 PAHs 污染水平的重要指标。

大气质量指数(I₁)是评价大气环境质量的方法之

表 4 各采样点大气污染水平

采样点	1	2	3	4	5	6	7	8
I ₁	2.16	0.67	0.62	0.24	3.49	0.29	0.34	0.49
大气污染水平	警告水平	大气质量三级标准	大气质量三级标准	清洁	紧急水平	清洁	清洁	清洁

3 结论

- (1) 杭州市某居民区空气中 12 种 PAHs 浓度为 8.237 ~ 14.234 μg/m³, PAHs 污染十分严重。
- (2) 该居民区空气中 PAHs 主要来源于区内居民烹调燃气(煤)加热等;区内靠近马路一侧受汽车尾气影响较大。空气质量已分别达到警告水平和紧急水平,污染十分严重。另外,温度、风速等都会对空气中 PAHs 浓度造成影响。

参考文献:

1 Eskinja I, Soljic Z, Svet-cerovecki S, Eskinja M, Sojat V. Sources and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of urban and rural croatian sites. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1996, 63: 251 ~ 268 .
2 Zhu L Z, Takahashi Y, Amagai T, Matsushita H. Highly sen-

—^[6],适用于综合评价几个污染物共同影响下的大气质量。

$$I_1 = \sqrt{\max \left| \frac{c_1}{S_1}, \frac{c_2}{S_2}, \dots, \frac{c_k}{S_k} \right|} \times \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{c_i}{S_i}$$

式中, I₁ 为大气质量指数; c_i 为 i 污染物实测浓度; S_i 为 i 污染物评价标准; k 为污染物的个数。

由于目前国内外尚未对空气中 PAHs 总量提出大气环境质量标准,故采用空气中 BaP 浓度,结合所测空气中 NO_x、SO₂ 浓度对该小区大气质量进行评价,结果如表 4。结果表明,该小区内 1、5 两个采样点空气中 BaP、NO_x、SO₂ 污染十分严重,分别达到警告水平和紧急水平。这主要是由于汽车尾气排放所造成的,必须采取有效的措施来改善该小区的空气质量。研究表明:给汽(柴)油车安装 NO_x 催化转化装置,可降低汽车尾气中 95 % 以上的 NO_x^[7],也可去除 95.6 % 以上的 BaP^[8]。因此,给机动车辆安装催化净化系统是控制大气中有机污染的有效措施之一。

表 3 大气质量指数分级

分级	清洁	轻污染	中污染	重污染	极重污染
I ₁	<0.6	0.6 ~ 1	1 ~ 1.9	1.9 ~ 2.8	> 2.8
大气污染水平	清洁	大气质量三级标准	警戒水平	警告水平	紧急水平

sitive automatic analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air. Talanta, 1997, 45: 113 ~ 118 .
3 Westerholm R, Li H. A multivariate statistical analysis of fuel-related polycyclic aromatic hydrocarbons emissions from heavy-duty diesel vehicles. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 965 ~ 972 .
4 PrahI F G, Carpenter R. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH)-Phase Associations in Washington Coastal Sediment. Geochim. Cosmochim. Acta., 1983, 47: 1013 ~ 1021 .
5 富田绢子. 大阪の大气中多环炭化水素量. 大气污染研究, 1976, 10(6): 20 ~ 25 .
6 赵毅. 环境质量评价. 北京: 中国电力出版社, 1997. 59 ~ 101 .
7 Huthwohl G, Li Q, Lepperhoff G. Untersuchung der NO_x-Reduzierung im abgas von dieselmotoren durch SCR-Katalysatoren. Motortechnische Zeischrift, 1993, 6: 23 ~ 28 .
8 J. 海克伦. 大气化学. 北京: 科学出版社, 1983. 101 ~ 150 .