

广州街道空气中挥发烃类特征和来源分析*

王新明 傅家谟 盛国英 闵育顺 彭平安

(中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

李顺诚 陈鲁言 陈尊裕

(香港理工大学土木与结构工程系, 香港九龙)

摘要 采用固相吸附-热脱附-色谱/质谱检测器联用的方法分析了广州市街道空气中的挥发有机物。样品采自广州市区街道的 32 个采样点, 主要探讨了其中单环芳烃和正构烷烃的特征和可能来源; 选取 13 种烃类化合物进行进一步的因子分析, 结果表明, 这些挥发烃类可能主要来自汽油机车、工业和柴油机车的排放。多元线性回归分析表明 3 种源对所选择发烃类的平均贡献分别为 64%、23% 和 13%。

关键词 色谱/质谱, 挥发烃类, 空气污染, 来源分析, 因子分析, 广州, 固相吸附, 热脱附。

Characteristics and Sources of Atmospheric Volatile Hydrocarbons in Guangzhou Streets*

Wang Xinming Fu Jiamo Sheng Guoying Min Yushun Peng Ping'an

(State Key Lab. of Organic Geochemistry, Guangzhou Inst. of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

S. C. Lee L. Y. Chan Z. Y. Chan

(Dept. of Civil & Structural Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract Airborne volatile hydrocarbons in Guangzhou streets were analysed by sorbent tube-thermodesorption-GC/MSD method in this study. Samples were collected at 32 various street sites in Guangzhou, and the characteristics and possible sources of monocyclic aromatics and normal alkanes were investigated. By using factor analysis on 13 hydrocarbons, the sources of volatile hydrocarbons in Guangzhou were further identified, namely gasoline traffic, industry and diesel traffic. The results by multiple linear regression indicated that the percentage of volatile hydrocarbon contributions by these sources is 64% (gasoline traffic), 23% (industry), 13% (diesel traffic) respectively.

Keywords GC/MS, volatile hydrocarbons, air pollution, source identification, factor analysis, Guangzhou, sorbent adsorption, thermal desorption.

广州是国内空气质量较差的大中城市之一, 机动车尾气被认为是主要的空气污染源。Qin Y. 等研究了广州机动车尾气中以及主要街道 CO、NO_x 的污染情况, 指出当年交通尾气对 CO 和 NO_x 的贡献平均达 87% 和 67%^[1], 并探讨了街道峡谷效应对污染物扩散的影响^[2,3]。L. Y. Chan 等研究了不同情况下广州市骑自行车

车者对 CO 和 NO_x 的暴露水平^[4]。B. R. T. Seimoneit 等和 Fu Jiamo 等探讨了广

* 国家自然科学基金资助项目 (Project Supported by the National Natural Science Foundation of China): 4963260, 49675271

王新明: 男, 29 岁, 博士, 现在香港九龙香港理工大学土木与结构工程系

收稿日期: 1998-10-27

州市气溶胶中有机质的组成和来源,从生物标志物的角度指出气溶胶中的烃类可能主要与机动车尾气有关^[5,6]. 尾气中烃类主要以气态形式存在,作为有害污染物(如苯系物)和 O₃ 前驱物(Ozone Precursors),对空气质量和大气光化学过程有重要影响. 本文分析了广州市空气中挥发性烃类特征,探讨了其主要来源,用多元线性回归方法计算了各污染源对空气中主要挥发烃类的平均贡献.

1 方法与实验

1.1 野外采样

在市区主要街道(中山路、东风路、环市路、机场路和江南大道等)共选 32 个有代表性的采样点,采样点位置都在街道旁的人行道上,均离地面 1.2m 处,采样时间为 1996-07-10. 同一采样点分别在 9:00 am 和 2:00pm 同时进行采样,共采得 64 个样品. 空气中挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)用吸附法采样,吸附管吸附-热脱附法分析. 捕集管购自美国 Tekmar 公司,内部充填有 Tenax、Carbonsieve 和 Silica Gel. 采样器为江苏建湖电子仪器厂生产的 TMP-1500 大气采样器,空气以 0.5L/min 的速度流过捕集管,每次采样持续时间均为 20min.

1.2 实验室分析

由 Tekmar 6032 Aerotrap、Tekmar 3000 Purge & Trap Concentrator 和 HP 5972 GC/MSD 这一组合仪器系统完成. 野外采样后的捕集管安装到 Tekmar 6032 的热脱附位置,快速升到高温进行热脱附,脱附产物被氦气流带到 Tekmar 3000 经由捕集阱被捕集起来,脱附过程完成后,捕集阱快速升到高温(升温速率>400°C/min),氦气流将捕集阱脱附出来的有机化合物带到 HP 5972 GC/MSD 系统进行定性定量分析. 采用化合物的质谱图及相对保留时间来定性,采用标样用静态外标法定量^[6].

主要仪器分析条件: Tekmar 6032 和 3000: 氦气流速 40mL/min, 样品管脱附温度: 225°C, 脱附时间 20min. 捕集阱捕集时温度

35°C, 脱附时温度 220°C. HP 5972 GC/MSD: 色谱柱: HP-VOC(25m×0.25mm×0.5mm). 柱温程序为: 始温 35°C, 保持 2min; 以 5°C/min 的升温速率升温至 100°C, 然后以 8°C/min 升至 220°C, 保持 5min. 质谱电离方式为 EI, 电离能量: 50eV, 质量范围为 35~360amu, 倍增电压为 1886.

2 结果与讨论

2.1 挥发烃类的特征

样品中的 VOCs 主要是挥发烃类,其中含量最高为苯系物,其次是烷烃和环烷烃,还有少量天然植物来源的萜烯等. 表 1 是所有样品中主要挥发烃类的平均值和变动范围.

表 1 广州街道空气中主要挥发烃类含量/mg·m⁻³

化合物	代号	平均值	最大值	最小值
苯	B	33.8	185	4.3
甲苯	T	62.0	193	5.5
乙苯	E	15.6	45.2	1.2
(对+间)二甲苯	MPX	38.1	98.2	2.6
邻二甲苯	OX	18.2	50.2	1.5
苯乙烯	S	9.8	17.0	0.6
正己烷	nC6	13.7	61.0	2.0
正庚烷	nC7	8.8	24.1	0.2
正辛烷	nC8	9.4	32.3	0.8
正壬烷	nC9	9.0	27.2	0.7
正癸烷	nC10	8.4	20.1	0.3
正十一烷	nC11	6.1	14.8	0.5
正十二烷	nC12	4.8	17.6	1.0

(1) 苯系物 图 1 是检测得到的广州市空气中苯、甲苯、乙苯、二甲苯(合称 BTEX)平均含量与世界其它城市报道的平均值的比较. 可以看出,广州与 Los Angeles^[7]、Hamburg^[8]、London^[9] 和 Martorell^[10] 分布形式相近, BTEX 含量都较高,且以甲苯含量为最高(图 1); Chicago^[11]、Pittsburgh^[12] 则是另一种分布形式, BTEX 含量相对较低,但以苯含量相对较高(图 1-B),甲苯、乙苯和二甲苯的分布则与前一

种分布形式相似. 从以往研究结果来看, 无论是汽油、柴油还是汽油或柴油机车的尾气中, 苯的含量一般都低于甲苯^[13~15]. 前一种分布形式可能表征汽车尾气来源的 BTEX 占很大比

例; 后一种形式相对较高的苯含量, 表明除汽车尾气外, 其它来源的苯有相对较大的贡献, 值得注意的是, 广州市 BTEX 平均含量是几个城市中最高的.

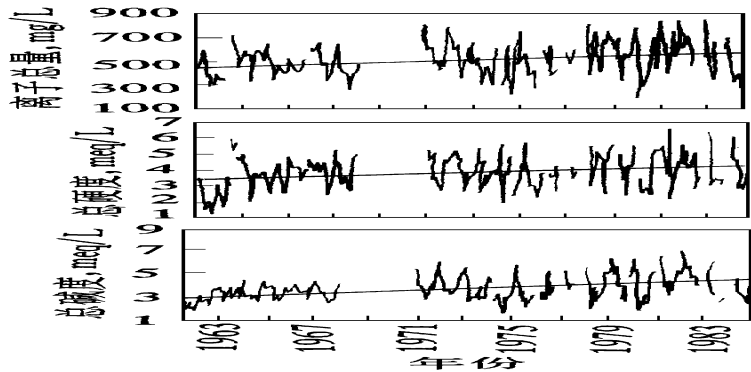


图1 广州街道空气中 BTEX 平均值与世界其它城市报道值的比较

(2) 正烷烃 本研究方法能较有效检测的烷烃为 C_6 以后的烷烃. 比较各样品中 $C_6 \sim C_{11}$ 正烷烃, 发现有 3 种不同的分布形态(图 2): ①以轻烃为主, nC_6 至 nC_9 含量逐渐增高, 最高含量一般在 nC_9 , 随后含量又随碳数增高而降低(图 2-A), 这种分布一般在市中心样品较多见; ② nC_6 含量远高于其它正烷烃含量(图 2-B), 主要在靠近工业区出现, 个别商业区点也有这种分布; ③ nC_7 至 nC_{12} 含量逐渐升高, nC_6 含量比 nC_7 、 nC_8 略高(图 2-C), 高碳数烃有优势, 这种分布主要在工业区和近郊区街道. 3 种分布形式中大部分为第 1 种, 第 2 种和第 3 种形式相对较少. 样品中正烷烃的不同分布形式表明其中不同来源的烷烃所占的比例有所不同.

2.2 因子分析和多元线性回归结果

对污染源的分析, 在污染源组成特征与排放总量已知情况下, 化学物质平衡模型(CMB)常被采用^[16, 17], 然而由于排放源的一些不确定因素, CMB 模式应用上应审慎. 在对污染源组成和排放量不确定的情况下, 因子分析等多元统计方法常被用来识别污染源, 然后进一步应用多元回归分析计算每种污染源对 VOCs 的平均贡献^[10, 18]. 本研究采用后一种因子分析方法, 对 32 个代表性街道采样点采得的 64 个样品中的挥发性烃类进行主因子分析^[19], 得出的主因子后用多元线性回归法计算其平均贡献.

(1) 因子分析 选择进行因子分析的烃类组分一般是 80% 以上样品中都出现的组分. 对本研究分析方法来说, $C_2 \sim C_5$ 烃类在质谱上不能分开, 故未能进行定量计算; 对二甲苯和间二甲苯在质量色谱图上共溢出, 故将它们作为一个组分. 这样本研究的主要的烃类组分共 13 个, 它们是: 苯、甲苯、乙苯、(对+间)二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、 $C_6 \sim C_{12}$ 正烷烃.

一般把特征值大于或等于 1 的因子作为主因子, 也有研究者认为应考虑因子-特征值图上斜率变化情况, 基于这些考虑, 因子分析所得的 3 个主因子及其相应的特征值、变异系数和累积变异系数见表 2.

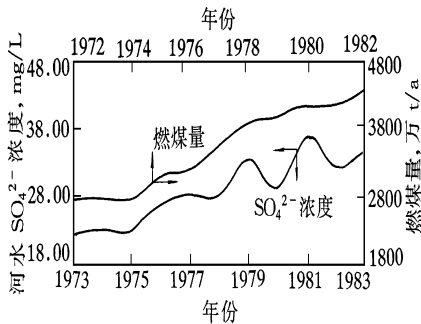


图2 广州市街道空气中 $nC_6 \sim nC_{12}$ 的 3 种典型分布形式

表2 主因子矩阵及各因子相应的本征值、变异系数(%)和累积变异系数(%)

化合物	因子1	因子2	因子3
B	0.444	0.791	0.012
T	0.813	- 0.338	- 0.180
E	0.904	- 0.137	- 0.184
MPX	0.941	- 0.272	- 0.070
OX	0.938	- 0.288	- 0.105
S	0.746	- 0.228	0.001
nC ₆	0.245	0.800	- 0.099
nC ₇	0.782	0.149	- 0.442
nC ₈	0.920	- 0.198	- 0.023
nC ₉	0.909	0.111	0.219
nC ₁₀	0.796	0.402	0.340
nC ₁₁	0.786	0.303	0.359
nC ₁₂	0.138	- 0.343	0.799
特征值	7.613	2.053	1.219
变异系数	58.6	15.8	9.4
累积变异系数	58.6	74.3	83.7

实际应用时为了便于对主因子进行解释,常进行正交或斜交变换,但这种进行变换的做法有很多争议^[19,20].表2所示的是未进行变换的3个主因子.参照其它研究者对因子的解释^[10,11,16,17],第1个因子主要与苯系物和以C₈为代表的轻烃有关,可能与汽油机车排放有关;第2个因子主要与苯和正己烷有关,因这2种烃类化合物作为溶剂和原料在工业应用较多,故可能代表非汽车排放的工业活动来源;第3个因子以高碳数的烃为主,且碳数越高负荷系数越高,较明显与柴油机车排放有关.

(2) 各污染源对挥发烃类的贡献的线性回归结果 经过因子分析后,对每一个采样点*k*,其挥发烃总量*M_k*可表示为3个污染源贡献的线性组合:

$$M_k = \mu_0 + \mu_1 F_{1k} + \mu_2 F_{2k} + \mu_3 F_{3k} + \epsilon \quad (1)$$
其中*F_{1k}*,*F_{2k}*,*F_{3k}*分别为3个主因子(即污染源)对*k*样点的贡献值.μ₀为总含量的“背景值”,μ₁,μ₂,μ₃分别是线系常数,ε为随机误差^[19].对不同的采样点,3个污染源对其挥发烃类的贡

献百分比可能是不一样的.为估计3种污染源的平均贡献,假设3种来源的污染物在空气中充分混合,即在不同的采样点3种来源挥发烃以一种平均的固定比例进行分配.这样对所有采样点,应用(1)式进行线性回归,求得μ₁,μ₂和μ₃,这样源*i*对样点*k*总挥发烃的平均贡献为μ_{*i*}*F_{ik}*^[11].由此对所有样点可求出每种源贡献总量,并进一步通过归一化求出每种贡献的百分比.本研究中用13种挥发烃的总量来代替总挥发烃的量.最终所得的3种源的贡献百分比的结果为:街道空气中的所选取的挥发烃类主要与机动车尾气有关,其中以汽油机车(代表因子1)为主,达到总量的64%,柴油机车(代表因子3)对挥发烃贡献比例只占13%.工业来源(代表因子2)的挥发烃类有23%.

3 小结

通过对广州市区街道空气中挥发烃类的分析,将街道空气中BTEx特征与其它城市进行了比较,探讨了广州街道空气中正烷烃的分布形式.对13种挥发烃类进行因子分析的结果表明,这些挥发烃类主要来自汽油机车、工业和柴油机车的排放.应用多元线性回归法求得3种来源对这些挥发烃类的平均贡献分别为64%、23%和13%.这表明广州市街道空气中这些挥发烃类主要来自机动车尾气.

参 考 文 献

1 Qin Y and Chan L Y. Traffic source emission and street level air pollution in urban areas of Guangzhou, South China(P. R. C). Atmos. Environ. , 1993, **27B** (3): 275~282

2 Qin Y. Dispersion of vehicular emission in street canyons, Guangzhou City, South China (P. R. C). Atmos. Environ. , 1993, **27B** (3): 283~291

3 Chan L Y, Hung W T, Qin Y. Assessment of vehicular emission dispersion models applied in street canyons in Guangzhou, PRC. Environ. Int. , 1995, **21** (1): 39~46

4 Chan L Y, Hung W T, Qin Y. Vehicular emission exposure of bicycle commuters in the urban area of Guangzhou, South China(PRC). Environ. Int. , 1994, **20**

- (2): 169- 177
- 5 Simoneit B R T, Sheng Guoying, Chen Xiaojing et al. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmos. Environ.*, 1991, **25A**(10): 2111~2129
 - 6 Fu Jiamo, Sheng Guoying, Cheng Yu et al. Preliminary Study of Organic Pollutants in Air of Guangzhou, Macao and Hongkong. ACS symposium 671: Molecular Markers in Environmental Geochemistry, 1997, 164~175
 - 7 Harkov R, Kebbekus B, Bozzelli J W. In Toxic Air Pollution; Lioy P, Daisey J., Publishers Inc.: Chelsea, MI, 1987, 69~90
 - 8 Bruckmann P, Kersten W. The occurrence of chlorinated and other organic trace compounds in urban air. *Chemosphere*, 1988, **17**: 2363~2380
 - 9 Finlayson-Pitts B J, Pitts J N. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. New York: John Wiley & Sons, 1986
 - 10 Jose M Baldasano, Rose Delgado and Josep Calbo. Applying receptor models to analyse urban/suburban VOCs air quality in Martorell (Spain) . *Environ. Sci. Tech.*, 1998, **32**: 405~412
 - 11 Scheff P A, Wadden R A. Measurement and evaluation of acid air pollutants in Chicago using an annular denuder system. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**: 617~625
 - 12 Edgerton S A, Holden M A, Smith D L. Inter-urban comparison of ambient volatile organic compound concentrations in U. S. cities. *JAPCA*, 1989, **39**: 729~732
 - 13 Willian A L, Robert L S and Sarah A M. Non- methane organic composition in the Lincoln Tunnel. *Environ. Sci. Technol.*, 1986, **20**: 790~796
 - 14 Michael S, Hang Li, Ulf R et al. Multivariate analysis of exhaust emissions from heavy-duty diesel Fuels. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**: 38~49
 - 15 Scheff P A, Wadden R A, Barbara A B et al. Source fingerprints for receptor modelling of volatile organics. *JAPCA*, 1989, **39**: 469~478
 - 16 Nelson P, Quigley S M and Smith M Y. Sources of atmospheric hydrocarbons in Sedney: a qualitative determination using a source reconciliation technique. *Atmos. Environ.*, 1983, **17**: 439~449
 - 17 Chung J, Wadden R A, Scheff P A. Development of ozone-precursor relationships using VOCs receptor modeling. *Atmos. Environ.*, 1996, **30**(18): 3167~3179
 - 18 Cohen M A, Ryan P B, Spengler J D et al. Source-receptor study of volatile organic compounds and particulate matter in the Kanawha Valley- II analysis of factor's contribution to VOCs and particle exposure. *Atmos. Environ.*, 1991, **25B**(1): 95~107
 - 19 Thurston G D and Spengler J D. A quantitative assessment of source attribution to inhalable particulate matter pollution in the metropolitan Boston. *Atmos. Environ.*, 1985, **19**: 9~25
 - 20 Henry R C and Hidy G M. Athor's Reply: Multivariant analysis of particular sulfate and other air quality viri-ables by principal components- I annual data from Los Angeles and New York. *Atmos. Environ.*, 1981, **15**: 425
 - 21 Henry R C, Lewis C W, Hopke P K et al. Review of receptor model fundamentals. *Atmos. Environ.*, 1984, **18**: 1507~1515