

某焦化厂空气中 PAHs 的污染现状及健康风险评价

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

摘要:采集并分析了焦化厂不同生产工段环境空气中 12 种 PAHs 的浓度.结果表明,在某焦化厂区,12 种 PAHs 浓度之和为 $11.75 \sim 46.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$,其中 BaP 为 $0.050 \sim 1.054 \mu\text{g}/\text{m}^3$;PAHs 浓度大小依次为:出焦处 > 焦炉顶 > 大门口 > 熄焦处,焦炉顶和出焦处空气中 BaP 浓度远高于煤烟和交通干线.用毒性相当因子校正后的焦化厂区 PAHs 浓度为 $0.3875 \sim 1.714 \mu\text{g}/\text{m}^3$.校正后的厂区工人日 PAHs 暴露率为 $3.100 \sim 13.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

关键词:空气;PAHs;风险评价;焦化厂

中图分类号:X511 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)01-04-0135

PAHs Pollution in Air of Coke Plant and Health Risk Assessment

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

Abstract: 12 PAHs in air of different production sector in coking plant were measured with the result showing that, the total PAHs concentrations ranged from 11.75 to $46.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$, among which, BaP was $0.050 \sim 1.054 \mu\text{g}/\text{m}^3$ descending following the order: the outlet of coke oven, the top of coke oven, the gate, the point of flaming out coke. BaP pollution in air of the top and the outlet of coke oven were much heavier than in the soot and in air of arterial road. The toxic equivalency factors (TEF) adjusted concentrations of total PAHs were $0.3875 \sim 1.714 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and in this way, workers' daily exposure to PAHs were $3.100 \sim 13.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Keywords: air; PAHs; health risk assessment; coking plant

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是煤、石油等化石燃料及木材、烟草等有机物在不完全燃烧过程中产生的一类具有致癌和(或)致畸活性的有机污染物,对环境和人体危害较大^[1,2].在多达 1000 多种致癌物中,PAHs 占 1/3 以上.

流行病学研究表明,职业暴露 PAHs 会增加肺癌、胃癌、膀胱癌及皮肤癌的患病率^[3].通过对焦炉工 30 年的跟踪研究证实职业暴露 PAHs 还会导致呼吸系统及前列腺癌变^[4].但是至今各国还缺乏一套完整的 PAHs 环境空气质量标准,对不同场所人体 PAHs 的暴露研究还不系统.针对这一状况,本研究连续 2 次采集焦化厂焦炉顶、出焦处、熄焦处等不同生产工段环境空气中 PAHs 样品,系统评价了焦化厂区环境空气中 PAHs 污水平及影响范围,运用毒性相当因子客观、合理地评价了焦化工职业暴露

PAHs 的健康风险,以便人们了解不同职业人群的日 PAHs 的暴露率,提高对空气中 PAHs 污染的警觉性,为制定 PAHs 环境空气质量标准提供理论依据.

1 实验部分

1.1 采样点基本情况

在厂区共设 4 个采样点,分别位于焦炉顶、出焦处、熄焦处和大门口.为研究焦化厂对周围环境的影响,在下风向 1 km 处设一采样点.表 1 详细描述了各采样点的位置.

1.2 样品的采集、前处理及测定

用 DDY-1.5 大气采样器, XAD-2 和玻璃纤维滤膜同时采集空气中气态和颗粒态 PAHs,采

基金项目:浙江省科技计划基金资助项目(97-2-087)

作者简介:王静(1978~),女,江苏盐城人,博士生,主要从事环境污染化学研究.

收稿日期:2002-01-30;修订日期:2002-05-08

样流量为 1.0 L/ min,采样时间为 3h(采样时为晴天,偏北风 3 级).经超声提取、氮气吹干浓缩样品中痕量 PAHs,采用梯度淋洗结合波长切换的高效液相色谱法测定空气中 12 中具有代表性的 PAHs^[5]:萘(NA),芴(AC),芴(FLU),菲(PHEN),蒽(AN),荧蒽(FL),芘(PY),苯并(a)蒽(BaA),苝(CH),苯并(e)芘(BeP),苯并(k)荧蒽(BkF),苯并(a)芘(BaP).

表 1 各采样点的详细情况

Table 1 Details about sampling points

采样点编号	采样器位置
1	下风向 1 km,3 层楼顶,距楼顶 1.5 m
2	运焦车轨道旁,距地面 1.5 m
3	大门口草地上距地面 1.5 m
4	工人进煤处,距焦炉顶 1.5 m
5	熄焦塔旁 3 m,距地面 1.5 m

2 结果及讨论

2.1 污染现状及特征分析

表 2 列出各采样点 PAHs 浓度.PAHs 是含

表 2 各采样点 PAHs 浓度 / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

Table 2 PAHs concentrations in air of different sampling points/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

No	NA	AC	FLU	PH	AN	FL	PY	BaA	CH	BeP	BkF	BaP
1	2.530	0.313	0.857	0.555	0.315	1.825	1.673	0.927	0.623	0.069	0.030	0.024
2	2.662	1.954	2.249	1.055	0.646	3.767	2.287	5.719	1.251	1.838	0.552	1.054
3	2.783	0.194	0.900	0.307	0.271	1.232	1.124	3.756	0.154	0.747	0.170	0.110
4	10.28	0.058	6.476	0.893	0.749	17.09	2.598	4.940	1.141	1.336	0.520	0.688
5	6.634	0.228	2.792	0.246	0.230	1.037	1.387	3.179	0.126	0.407	0.041	0.050

从图 1 可以看出,除采样点 5(该处存在 PAHs 在水气两相的分配),采样点环境空气中四环 PAHs 含量最高,其次是三环和二环,五环 PAHs 最低.按照分子量的不同,PAHs 可以分为低(二、三环)、中(四环)和高(五环以上),其中高分子量 PAHs 致癌性最强^[7],在本研究中,焦化厂区高分子量 PAHs 含量为 0.498 ~ 3.445 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,其中出焦处最高(3.445,占 12 种 PAHs 的 13.7%),焦炉顶次之;除采样点 2,各点空气中 2~5 环 PAHs 的分布均比较相似,采样点 1 在炼焦高炉下风向 1 km 处,除来往汽车

碳有机物在不完全燃烧时产生的,而炼焦是在隔绝空气、高温条件对煤进行干馏,为 PAHs 的产生提供有利环境,故 PAHs 污染很严重.在焦化厂区,各点 PAHs 浓度大小依次为:焦炉顶(4) > 出焦处(2) > 熄焦处(5) > 大门口(3).焦炉顶(4)是 PAHs 的产生点,故 12 种 PAHs 浓度之和最高(46.66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$),出焦时炉门打开,瞬时排放大量 PAHs,因此出焦处(2)空气中 PAHs 污染仍十分严重,浓度达 25.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,由于该厂采用湿式熄焦,大量 PAHs 转移至水相,故空气中 PAHs 污染较轻,大门口(3)距离炼焦高炉最远,且在高炉的东北方向,PAHs 污染相对较轻(11.75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,约为焦炉顶的 1/4).BaP 是一种强致癌性物质,常作为焦化厂排放 PAHs 的标志物^[5],也是我国环境空气质量标准(GB3095-1996)指标之一.在焦化厂区环境空气中 BaP 的浓度为 0.050 ~ 1.054 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.表 4 列出文献报道中各典型 PAHs 污染源 BaP 污染水平^[6].焦炉顶和出焦处空气中 BaP 浓度远高于煤烟和交通干线.

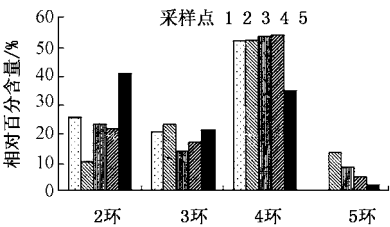


图 1 PAHs 的相对百分含量

Fig.1 Mass distribution of PAHs homologue

尾气 and 焦炉气外,无其它 PAHs 污染源,12 种 PAHs 浓度和为 9.741 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,BaP 为 0.024 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.根据轮廓图法,可以确定焦炉气是造成采样

点 1 处 PAHs 污染的主要来源.各种样点 PAHs 的分布见表 3,各典型污染源 BaP 污染水平见表 4.

表 3 各采样点不同 PAHs 的分布 / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

Table 3 PAHs distribution of different sampling points/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

采样点	二环	三环	四环	五环	Total
1	2.530	2.040	5.049	0.122	9.741
2	2.662	5.904	13.02	3.445	25.03
3	2.783	1.672	6.265	1.027	11.75
4	10.28	8.077	25.76	2.544	46.66
5	6.634	3.495	5.729	0.498	16.35

表 4 各典型污染源 BaP 污染水平

Table 4 BaP pollution of different typical sources

污染源	BaP 含量 / $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$
2 样点	1054
3 样点	110
4 样点	688
5 样点	50
焦炉顶	703
焦化作业区	61.4
煤烟	30 ~ 750
交通干线	2.2 ~ 40.4

2.2 健康风险评价

人体吸入 PAHs 的量与 PAHs 的浓度和职

业暴露时间成正比,可用(1)式表示^[8]:

$$E = \int_{t_1}^{t_2} c(t) dt \tag{1}$$

式中, E 为人体吸入 PAHs 的量, c 为不同时间 PAHs 的浓度, t 为时间(h).

不同 PAHs 的潜在致癌能力差距较大,为更准确地评价焦化工人职业暴露 PAHs 健康风险,必须对不同 PAHs 的浓度进行矫正. Nisbet 和 LaGoy^[9]以 BaP 作为标准,提出 17 种不同 PAHs 的毒性相当因子.由于文献没有给出 BeP 的毒性相当因子,并有文献表明 BeP 没有致癌性^[10],故在考虑职业暴露时不考虑 BeP 的影响.不同 PAHs 的毒性相当因子及各采样点空气中不同 PAHs 矫正浓度见表 5.结果表明,出焦工所处环境空气中 PAHs 毒性最强,远高于 Nielsen^[11]关于街道空气中 PAHs 的报道值($6.9 \text{ ng} / \text{m}^3$).

由于该厂是连续生产,所以本研究忽视 PAHs 浓度随时间的变化,用 3h 采样的平均值代替,工人每次上班时间为 8h.由式(1)可以算出在不同场所人体每日暴露有毒当量 PAHs(表 6).在厂区,人体暴露率为 $3.100 \sim 13.71 \mu\text{g} / \text{m}^3$,出焦工日暴露率最高($13.71 \mu\text{g} / \text{m}^3$),熄焦处人体日暴露率最低($3.100 \mu\text{g} / \text{m}^3$).在下风向 1 km 处,工人的日暴露率仍可达 $1.093 \mu\text{g} / \text{m}^3$.

表 5 毒性相当因子及不同 PAHs 的矫正浓度 / $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$

Table 5 The toxic equivalency factors (TEF) adjusted concentrations of PAHs/ $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$

化合物	TEF	采样点				
		1	2	3	4	5
NA	0.001	2.530	2.662	2.783	10.28	6.634
AC	0.001	0.313	1.954	0.194	0.058	0.228
FLU	0.001	0.857	2.249	0.900	6.476	2.792
PH	0.001	0.555	1.055	0.307	0.893	0.246
AN	0.01	3.152	6.457	2.713	6.488	2.299
FL	0.001	1.825	3.767	1.232	17.09	1.037
PY	0.001	1.673	2.287	1.124	2.598	1.387
BaA	0.1	92.73	571.9	375.6	494.0	317.9
CH	0.01	6.230	12.51	1.535	11.41	1.257
BkF	0.1	2.962	55.21	16.98	52.03	4.076
BaP	1	23.80	1054	110.3	687.8	49.68
Total		136.6	1714	513.7	1289	387.5

表 6 人体每日 PAHs 的暴露率/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 6 Workers' everyday exposure to toxic PAHs/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

化合物	采样点				
	1	2	3	4	5
NA	20.24	21.30	22.26	82.23	53.07
AC	2.501	15.63	1.552	0.468	1.820
FLU	6.856	17.99	7.198	51.81	22.33
PH	4.442	8.437	2.453	7.148	1.966
AN	25.22	51.66	21.70	51.90	18.39
FL	14.60	30.14	9.856	136.7	8.294
PY	13.38	18.29	8.989	20.78	11.09
BaA	741.8	4575	3005	3951	2.543
CH	49.86	100.1	12.28	91.25	10.05
BkF	23.69	441.7	135.9	416.2	32.61
BaP	190.4	8433	882.6	5502	397.4
Total	1093	13713	4109	10312	3100

焦化厂区空气中 PAHs 污染十分严重,威胁工人健康,必须引起重视.

3 结论

(1) 焦化厂区, 12 种 PAHs 浓度之和为 $11.75\sim46.66\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, 焦炉顶最高为 $46.66\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, BaP 的浓度依次为: 出焦处 > 焦炉顶 > 大门口 > 熄焦处, 浓度最高达 $1.054\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, 焦炉顶和出焦处 BaP 远高于煤烟和交通干线.

(2) 不同 PAHs 的毒性大小各异, 为了更准确地进行焦化工人职业暴露 PAHs 健康风险评价, 必须对不同 PAHs 的浓度进行矫正. 焦化厂区 11 种 PAHs 矫正浓度为 $0.3875\sim1.714\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$. 矫正后的厂区工人日 PAHs 暴露率为 $3.100\sim13.713\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$.

(3) 焦化厂区空气中 PAHs 污染十分严重, 威胁工人健康, 其对周边环境造成恶劣影响. 在

下风向 1 km 处 12 种 PAHs 浓度仍达 $9.741\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, 用毒性相当因子矫正后的浓度为 $136.6\text{ ng}/\text{m}^3$.

参考文献:

1 Daisey J M, Cheney J L, Liroy P J. Profiles of Organic Particulate Emission from Air Pollution Sources: Status and Needs for Receptor Source Apportionment Modeling. J Air Pollut Control Assoc, 1986, 36: 17~33.

2 张椿年. 化学致癌物质的结构和作用. 科学通报, 1963, (1): 1~21.

3 Kalina I, Brezani P, Gajdosova D et al. Cytogenetic Monitoring in Coke Oven Workers. Mutation Research, 1998, 417: 9~17.

4 Costantiono J P, Bearden R A. Occupationally Related Cancer Risk among Coke Oven Workers: 30 Years of Follow-up. J. Occup. Environ. Med., 1995, 37: 597~604.

5 Yang H H, Lee W J, Chen S J, Lai S O. PAH Emission from Various Industrial Stacks. Journal of Hazardous Materials, 1998, 60: 159~174.

6 朱先磊, 王玉秋, 刘维立, 朱坦. 焦化厂多环芳烃成分谱图特征的研究. 中国环境科学, 2001, 21(3): 266~269.

7 Internal Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Overall Evaluation of Carcinogenicity: An Updating of Monographs 1 to 42, (suppl. 7). IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risk Chem. Hum, IARC, Lyon, 1987. 176~178.

8 Liroy P J. Assessing Total Human Exposure to Contaminants. Environ. Sci. Technol., 1990, 24: 938~945.

9 Nisbet I C T, LaGoy P K. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992, 16: 290~300.

10 朱利中, 松下秀鹤. 空气中多环芳烃的研究现状. 环境科学进展, 1997, 5(5): 18~29.

11 Nielsen T, Jorgensen H E, Larsen J C, Poulsen M. City Air Pollution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Other Mutagens: Occurrence, Sources and Health Effects. The Science of The Total Environment, 1996, 189/190: 41~49.