

上海市交通干线空气中挥发性有机物组成及变化规律研究

Study on the Composition and Changing of Volatile Organic Compounds in Air of Arterial Traffic in Shanghai

戴军升

(上海市环境监测中心 上海 200030)

摘要 对上海市交通干道附近空气中的挥发性有机物进行了连续6 d监测,利用浓缩进样和GC/MS分析技术对样品中浓度较大的苯等7种典型物质进行了定性定量分析和讨论。得出汽车尾气是交通干线空气中挥发性有机物的主要来源,且有机物浓度与车流量成正比,与气象条件关系密切。

关键词 挥发性有机物 日变化 交通干线

Abstract Volatile organic compounds (VOCs) in ambient air near arterial traffic roads were monitored continuously for six days in Shanghai. They were cryo-concentrated prior to analysis by GC-MS. Seven compounds were determined and analyzed qualitatively and quantitatively in the samples. Automobile exhaust gases are the main reason of arterial traffic VOC pollution, and the pollution is proportional to degree of heavy traffic and related to meteorologic condition closely.

Key words Volatile Organic Compounds Daily Change Arterial Traffic

大气中对环境影响最为严重的有机污染物是挥发性有机物(VOCs)。这类化合物常温下可以蒸气的形式存在于空气中,易被皮肤、粘膜等吸收,对人体产生急性损害。VOCs中的许多物质有致癌、致畸、致突变性,对环境安全和人体健康构成威胁。截止于2009年底上海市的汽车保有量已突破250万辆,机动车尾气已经成为上海市大气污染的重要来源^[1]。机动车尾气排放中的一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)、碳氢化物(HC)、颗粒物等是城市大气光化学烟雾、大气气溶胶等污染现象的重要前体污染物^[2,3]。本文对上海市交通主干道漕溪北路一侧的空气进行了连续监测,对空气中的挥发性有机物成分进行了定量分析,探讨了交通干线附近空气的组成,交通路口空气质量的变化规律。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

ANGELNT5890GC/5971network MSD 色质联用仪, ENTECH 7100 预冷浓缩仪, ENTECH 7016CA 自动进样器, ENTECH 3100 钢罐清洗系统, ENTECH 4100 标准气体稀释仪, 6000 mL 不锈钢真空采样罐。PAMS 混合标准气体, 共 57 种, 摩尔分数各为 1.02 μmol/mol (美国 Spetra Gas 公司生产), TO-15 混合标准气体, 共 63 种, 摩尔分数各为 1.02 μmol/mol (美国 Spetra Gas 公司生产), 内标混合标气, 1,4-二氟苯, 氯苯-d5, 摩尔分数各 1 μmol/mol。

1.2 仪器条件

1.2.1 预冷浓缩仪 预冷浓缩仪的三级冷阱的仪器参数参照美国 EPA TO-15 方法^[4], 进样体积为 400 mL, 样品气体经过前两级冷阱的吸附捕集

收稿日期: 2010-07-26

作者简介: 戴军升(1976-), 男, 工程师。研究方向: 挥发性有机物的分析。

和脱附后,去除 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O 等干扰物,只留下需要分析的 VOCs,再在第三级冷阱冷聚焦后瞬时加温,进入色谱仪。

1.2.2 GC/MS 仪器条件 载气:氦气;进样口温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$;分流进样,分流比 20:1。色谱柱:DB-1, $60\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 1.0\text{ }\mu\text{m}$ 。柱温: $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 min), $7.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 min);柱流量 $1.0\text{ mL}/\text{min}$ 。界面传输线温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。质谱扫描温范围: $30\sim 300$

amu。四级杆温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$;离子源温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 样品采集

采样时间为 2010 年 3 月 18 日至 3 月 23 日,其中 3 月 20 日及 3 月 21 日为双休日,情况相似只采 1 d。按照车流量高低峰,采样分为 4 个时段:时段 1(8:00)、时段 2(12:00)、时段 3(17:30)、时段 4(22:00)。并选取一绿地采集两次样品作为对照点,采样时气象参数见表 1。

表 1 气象参数

日期	天气	温度/ $^{\circ}\text{C}$	风向	风力/级
3 月 18 日	晴转多云	6~12	东北风	4~7
3 月 19 日	晴	8~22	东北风	4~7
3 月 20 日	晴转阴	9~21	东北风	4~6
3 月 22 日	晴	9~20	东北风	3~6
3 月 23 日	中雨	6~11	东北风	4~5

将预先清洁并抽好真空(至 250 Pa 以下)的采样罐带至采样现场开启罐阀进行瞬时采样。采样结束关好罐阀,记录采样有关数据,带回实验室进行分析。实验室分析采用美国 EPA TO-15A 方法,对采集的交通干线空气样品用苏玛罐预浓缩系统和气质联机进行分析。

1.4 GC/MS 定性定量分析

分析前质谱部分应调谐校准通过后方可进行样品分析。

定性方法:谱库检索和保留时间。

定量方法:采用内标法进行定量。

合物(包括烷烃、烯烃、炔烃、二烯烃以及芳香烃),含氧有机物(包括醛、酮、醇)以及 NH_3 和 NO_x 等污染成分。本文对采集的交通路口气样中 VOCs 进行了定量定性分析。在交通路口空气中共检出 71 种挥发性有机物,其中包括丙烷、正辛烷等烷烃类 31 种;乙烯、丙烯等烯烃类 9 种;乙酸乙酯、乙酸乙酯等酯类 3 种;苯、甲苯等芳香烃 11 种;还有酮类、醚类、醇类等都有检出。汽车尾气中烷烃与芳烃的含量较高,导致样品中检出的烷烃化合物种类最多,芳烃次之。

2.2 VOCs 日变化分析

本次研究的样品中均检出了苯系物,说明苯系物稳定地存在于大气中,选取比较有代表性的苯系物及甲基叔丁基醚见表 2 和图 1。

2 结果与分析

2.1 大气中挥发性有机物组成

文献表明^[5],汽车尾气中含有大量的碳氢化

表 2 主要检出挥发性有机物浓度水平

表 2 主要检出挥发性有机物浓度水平																				$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	
溶剂	3月18日				3月19日				3月20日				3月22日				3月23日				对照点
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	平均值
苯	9.4	9.1	11.1	4.1	17.5	9.4	10.5	5.1	6.8	7.3	8.1	4.1	13.1	9.1	11.2	6.6	10.5	6.1	6.5	4.5	1.6
甲苯	16.3	14.8	15.4	8.1	23.1	16.3	19.4	7.8	11.1	9.0	10.2	6.6	21.3	14.3	18.4	7.5	9.1	8.2	8.6	5.4	5.4
乙苯	7.1	7.1	4.4	3.3	4.5	7.1	10.0	4.1	4.3	4.6	3.2	2.1	5.0	4.6	7.9	3.9	4.6	4.3	5.2	3.7	1.6
间、对-二甲苯	8.9	15.6	7.2	4.7	12.9	8.9	12.9	3.7	6.8	8.2	4.4	3.5	10.8	7.9	11.2	4.1	9.3	7.5	9.1	3.2	2.4
邻-二甲苯	3.2	6.2	2.7	1.8	5.3	3.2	4.6	1.9	2.1	4.3	2.3	0.9	4.8	3.1	5.0	1.6	4.3	2.8	3.2	1.4	1.2
甲基叔丁基醚	3.3	5.0	2.1	0.7	3.0	2.6	3.4	1.8	1.8	2.7	3.7	1.5	5.1	3.3	4.3	1.4	2.6	1.9	3.4	1.2	0.3

注:1 为时段 1(8:00);2 为时段 2(12:00);3 为时段 3(17:30);4 为时段 4(22:00)

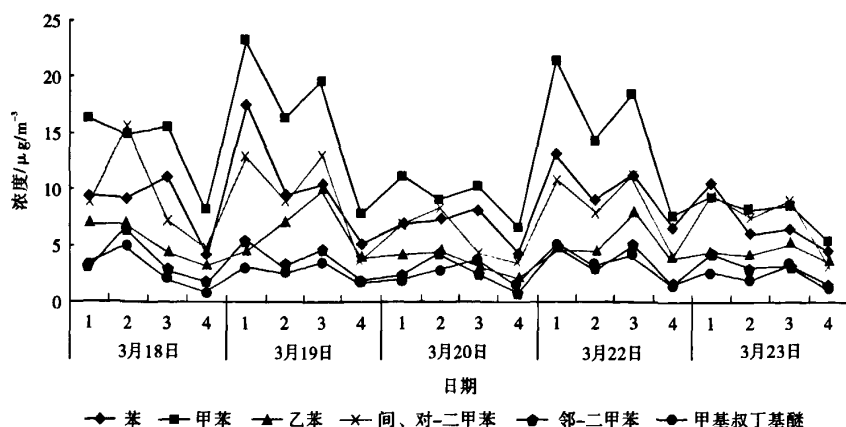


图 1 各特征化合物变化

由表 2 及图 1 可以清楚的看到,苯系物类在平时早晚高峰呈明显的高点,一天中基本形成“M”的分布形态。相比双休日变化不是很大,呈逐渐上升趋势,到晚上又逐渐降低。从检出的挥发性有机物总量来看,工作日在正常情况下变化不大,双休日明显降低,作为汽油中的主要添加剂甲基叔丁基醚的变化规律更证明了车流量对交通路口的空气质量的影响。交通路口空气质量分析的结果表明,汽车在怠速情况下,尾气的排放强度要远远大于正常行驶状态。

2.3 VOCs 受天气的影响

采样期间 3 月 23 日集中出现降雨,从图 1 表 2 中可以明显的看到,相比其它日期,这一天中检出的苯系物浓度明显降低。

2.4 与对照点的比较

文中所选取的化合物,不管在交通路口还是对照点都有检出,相对于交通路口对照点的各浓度明显降低。这表明这些化合物在上海市空气中已经产生了原始积累,有了一定的本底浓度。由此可见,苯系物类是目前上海市环境空气中的主要污染物。对照点空气中检出的挥发性有机物,不管是种类还是总量都远远低于交通路口。

3 结论

(1)车流量对交通路口的空气质量的影响显

著,一天中基本形成“M”的分布形态。

(2)在样品中,苯等 7 种典型性化合物在同一天中甲苯的平均浓度最高。

(3)在交通路口空气中共检出 71 种挥发性有机物,汽车尾气已成为上海空气中挥发性有机物的主要来源。

(4)气象条件对交通路口空气质量影响很大。

(5)建议提高我国汽油制造工艺及汽车发动机总体性能,能较好的改善汽车尾气的排放。

(6)较好的保持城市道路的通畅,也可以有效的减少汽车尾气的排放。

参考文献

- [1] 刘继明. 南京市机动车排气污染控制和管理对策[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(2): 14 - 17.
- [2] 陆思华, 白郁华, 陈运宽, 等. 北京市机动车排放挥发性有机化合物的特征[J]. 中国环境科学, 2003, 23(2): 127 - 130.
- [3] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 机动车排放及汽油中 VOCs 成分谱特征的研究[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2003, 39(4): 507 - 511.
- [4] Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO - 15, Second Edition [M]. EPA/625/R - 96/010b, January 1997.
- [5] 程平, 储焰南, 张为俊, 等. 选择离子流动管质谱对汽车尾气成分的分析[J]. 分析化学仪器装置与实验技术, 2004, 32(1): 113 - 118.