

上海市某工业区大气颗粒物 (PM_{10}) 中 多环芳烃的来源和分布特征*

张 进 程金平** 许 谭 马 静 马英歌 赵文昌 王文华

(上海交通大学环境学院, 上海, 200240)

摘 要 利用大气采样器采集上海市某工业区焦化厂, 电厂和氯碱厂的大气颗粒物 (PM_{10}), 结果显示, 工业区中低环化合物占优势; 焦化厂、电厂和氯碱厂含量最高的化合物分别是萘、蒽和菲; 煤炭燃烧是该工业区焦化厂和电厂多环芳烃的主要来源, 氯碱厂多环芳烃可能主要是来自于其上风向的焦化厂, 二者可能有弱的相关性; 苯并 (a) 芘含量处于中等污染水平.

关键词 大气颗粒物, 多环芳烃, 分布特征, 上海.

目前国内对大气可吸入颗粒物 (PM_{10}) 中 PAHs 的研究较多, 不少城市 (如北京^[1]、天津^[2]) 对城区 PAHs 的时空分布做了研究和调查, 但对典型工业区 PAHs 的来源和分布特征的研究则相对较少.

本研究采集上海市某典型工业区中焦化厂, 电厂和氯碱厂的大气颗粒物, 分析其中 PAHs 的污染水平, 分布特征和来源.

1 样品的采集和分析

于 2005 年 11 月利用大流量大气采样器 (KB-1000 型, 青岛金仕达电子有限公司) 分别采集上海市某工业区焦化厂、氯碱厂、电厂周边距地面约为 1.5m 的 PM_{10} , 采样流速为 $1.0\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 时间 6h, 共采集 3 个样品. 采样时记录温度、湿度、风速、风向等各种气象数据. 样品保存在 -20°C .

采样后, 将滤膜剪碎, 置于具塞磨口锥形瓶中, 加入多环芳烃的回收率指示物标样, 2g 活性铜片脱硫, 用 200mL 二氯甲烷/丙酮 (1:1 体积比) 超声抽提 30min (用冰块控制超声水浴的温度至 40°C 以下), 过滤有机溶液于 500mL 平底烧瓶中, 反复 3 次. 合并提取物, 并转移至旋转蒸发仪上, 在 30°C 和 130bar 真空条件下浓缩至 3—4mL. 更换溶剂为环己烷后采用硅胶层析柱进行分离, 得到烷烃、多环芳烃和极性组分. 将该混合组分转移至平底烧瓶中, 经旋转蒸发浓缩至 10mL, 再经氮气吹扫浓缩至 1mL, 于冰箱冷冻保存.

采用反相高效液相色谱法, 梯度洗脱, 分析 PAHs. 高效液相色谱仪为 Shimadzu LC-10A, 采用美国 Supelco 公司 PAHs 分析专用柱, 柱径 0.46cm, 柱长 25cm, 柱温 40°C , 进样量 10 μL , 流动相为甲醇和超纯水, 流速: $1\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 紫外检测器的检测波长 254nm.

PAHs 标样 (Supelco 公司) 包括 NaP (萘)、ACY (蒽烯)、ACE (蒽)、FLE (芴)、PHE (菲)、ANT (蒽)、Flu (荧蒽)、PYR (芘) BaA (苯并 (a) 蒽)、CHY (蒽)、BbF (苯并 (b) 荧蒽)、BkF (苯并 (k) 荧蒽)、BaP (苯并 (a) 芘)、DBA (二苯并 (a,h) 蒽)、BPer (苯并 (g,h,i) 芘)、IP (茚并 (1,2,3-cd) 芘), 为美国 EPA 优先控制的 16 种多环芳烃.

参照 EPA TO-13A 通过目标化合物与标准样品谱图的对照进行 PAHs 定性, 通过目标物质与标准样品的谱峰面积比和替代物的回收率等数据对 PAHs 进行定量. 大气样品中 PAHs 的回收率在 63.58%—106.29% 之间 (见表 1).

2 PM_{10} 中多环芳烃的污染水平

16 种美国 EPA 优先控制的多环芳烃在 3 个采样点均有检出. PAHs 浓度无数量级上的差别, 焦化

2006 年 10 月 11 日收稿.

* 国家“973”项目 (2003CB415003). ** 联系作者, 电话: 13916873206 E-mail: jpcheng@sjtu.edu.cn

厂含量最高 ($238.4\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), 其次是氯碱厂 ($218.1\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), 最低是电厂 ($30.97\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$). 与国内其它工业区相比, 该化学工业区焦化厂和氯碱厂 PAHs 的浓度处于中等水平, 与太原太钢 $224\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 北京城乡结合带 $260\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 的浓度比较接近, 明显低于北京石景山工业区 $872.8\text{ng}\cdot\text{m}^{-3[5]}$, 这除了产业结构的不同之外, 还可能因为北京冬季采暖, 大量民用燃煤也会对 PAHs 有所贡献. 该工业区电厂 PAHs 的浓度处于较低水平, 与青岛崂山水库的浓度 $3.738\text{ng}\cdot\text{m}^{-3[6]}$ 比较接近.

表 1 样品中 PAHs 加标回收率
Table 1 Recoveries of PAHs for samples through analytical processes

PAHs	NaP	ACY	ACE	FLE	PHE	ANT	FLU	PYR	BaA	CHY	BbF	BkF	BaP	DBA	BPer	IP
加标量 /ng	500	500	1000	100	40	20	50	100	50	50	20	20	50	200	80	50
加标回收率 /%	103.26	69.43	76.19	94.44	97.59	86.23	106.16	104.41	84.01	87.88	83.69	106.29	63.58	99.27	100.28	104.44
RSD%	8.36	4.29	5.44	8.03	4.23	9.81	11.04	5.21	10.01	6.20	9.06	4.33	5.46	4.28	9.76	4.19

3 大气颗粒物中多环芳烃的分布特征

分析结果表明, 焦化厂: 低环(二环, 三环) > 中环(四环) > 高环(五环以上); 电厂和氯碱厂均为: 低环 > 高环 > 中环. 采样点环境空气中, 低环含量最高(焦化厂, 电厂和氯碱厂分别是 1.6%, 36.3%, 40.1%). 黄伟^[7]等对燃煤电厂烟气中多环芳烃的检测数据分析发现, 低环含量最高占 44.1%, 其次是高环多环芳烃占 26.2%, 含量最低的是中环占 29.7%; 与本研究结果一致. HsiHsien Yang^[8]等对台湾省的电厂和焦化厂空气中 PAHs 研究时也发现低环多环芳烃含量占优势的规律, 其电厂和焦化厂低环所占的比例分别是 80.8% 和 84.8%. Mastral^[9]研究了不同条件下煤燃烧时排放多环芳烃的组成特点, 其结果也显示了轻组分化合物占优势的特征. 城市颗粒物中 PAHs 常以高环多环芳烃为主, 这是城市颗粒物中与该工业区多环芳烃分布特征不同点之一.

图 1 列出了各组分的含量. 从图 1 中可以看出, 3 个采样点 PAHs 各组分浓度的差别显著. 其中在焦化厂 NaP 的含量最高, 为 $106.9\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 占总含量的 44.8%, 其次是 BaA ($22.2\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), 其它组分含量相差不大; 氯碱厂空气中含量最多的是 PHE, 其次是 FLE, 含量分别是 $39.8\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $38.3\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$; 电厂空气中含量最多的是 ACE, 其次是 BaP, 含量分别是 $5.913\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $4.576\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 焦化厂空气颗粒物中找到了城市空气颗粒物中一般不易检出来的 NaP, 是焦化厂气溶胶中 PAHs 分布的一个特点. 空气中有大量的 NaP, 主要存在于气相中, 所以滤膜采样一般无法检测到, 本试验检测出 NaP, 可能是由于当时焦化厂空气中 NaP(萘)含量很高, 有一部分蒸汽吸附到颗粒物上而被带入样品.

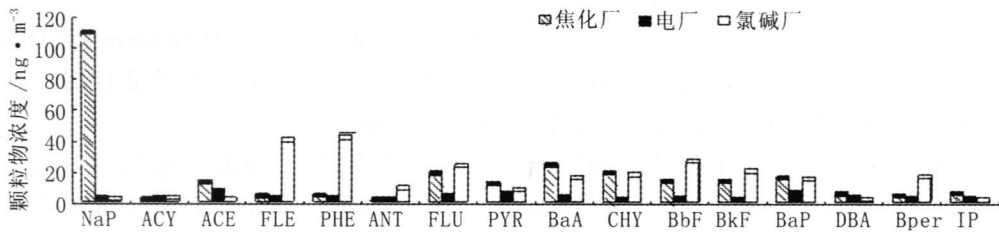


图 1 PAHs 中各组分的含量
Fig 1 The distribution of PAHs of three factories

4 大气颗粒物中多环芳烃的来源解析

表 2 列出交通污染源和煤炭污染源特征化合物的比值范围. 从表 2 中可见, 电厂、焦化厂和氯碱厂大气颗粒物中多环芳烃各化合物的比值基本上都落在煤炭燃烧的比值范围之内, 但电厂 FLU/PYR 比值除外, 这说明电厂 PAHs 的来源可能并不单一. IP/BPer 比值只有电厂比较接近. 但在关于焦炉气的研究中^[10], 此比值是 1.59, 朱先磊^[11]在关于民用燃煤、焦化厂和石油沥青工业多环芳烃源成分谱的比较研究中, 焦化厂比值是 1.35, 均与本研究比值 (1.49) 相近. 比值的不同可能是由于某些化合物的不稳定性和测定上的误差而导致^[11]. 氯碱厂比值的不同也可能由此引起.

焦化厂炼焦过程中产生大量 PAHs，电厂燃煤在热解和不完全燃烧的条件下，通过热解合成和高温缩合也形成 PAHs，两厂基本都是由于煤的燃烧而导致，试验数据也恰恰说明了这一点。氯碱厂主要使用乙烯和氯乙烯通过高分子聚合反应生成聚乙烯和聚氯乙烯，生产工艺中并不产生大量的 PAHs 类有机污染物，但 11 月明显受 PAHs 的污染。据推测，该地区很可能受地处氯碱厂北边的焦化厂的影响，11 月的上海已步入秋冬季节，盛行北风，氯碱厂正好处于焦化厂的下风向不远，由于大气流动的因素，使得氯碱厂附近受 PAHs 类有机物的污染。

表 2 用于源识别的多环芳烃的特征比值

Table 2 The value of molecular diagnostic ratios of PAHs for source identification

样品	BaP/BPer	PYR/BaP	IP/BghiP	FLU/PYR*
交通污染	0.3—0.44	1—6	0.37	
煤炭污染	0.9—8.8	<1	0.9	>1.4
焦化厂	4.905	0.711	1.49	1.625
热电厂	3.878	0.931	0.97	0.606
氯碱厂	0.905	0.497	0.01	3.257

* 引自文献 [12]，其余数据引自文献 [11]。

5 大气颗粒物中多环芳烃风险评价

本研究中，除了电厂 BaP 含量 ($4.576\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 在国家标准 ($10\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 要求的合理范围之内，焦化厂 ($14.39\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 和氯碱厂 ($13.47\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 均已超标。高于广州 ($3.98\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)、香港 ($0.42\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)、厦门 ($0.7\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 等沿海城市^[16]，而远低于北京 ($95.81\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)、呼和浩特 ($84.38\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 等北方有采暖期的城市，处于中等污染水平。

Yassaa^[14]等建议用 BaPE [benzo(a)pyrene-equivalent] 代替 BaP 来描述 PAHs 的致癌性，所得结果比单用一个 BaP 指标更能代表 PAHs 的毒性，此公式如下：

$$\text{BaPE} = \text{BaA} \times 0.06 + \text{BFA} \times 0.07 + \text{BaPY} \times 0.6 + \text{IPY} \times 0.08$$
根据公式计算，焦化厂、电厂、氯碱厂的 BaPE 分别是 $20.05\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ， $6.01\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ， $17.54\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。该区焦化厂毒性最大，其次是氯碱厂，最低的是电厂，这个结果与 BaP 含量比较结果一致。通过与不同地区颗粒物的 BaPE 比较可以看出，该区污染程度低于冬季北京石景山^[5] ($97.59\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)，冬季上海^[15] ($39.40\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)，与广州^[16] ($9.968\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 相似，远高于青岛^[6] ($0.0636\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)，处于中等污染水平。

综上所述，上海市某工业区焦化厂、电厂和氯碱厂大气颗粒物中，多环芳烃以低环化合物占优，焦化厂、电厂、氯碱厂含量最高的化合物分别是 NaP、ACE、PHE。煤炭燃烧是该工业区多环芳烃的主要来源，氯碱厂多环芳烃可能主要来自于其上风向的焦化厂。BaP 和 BaPE 的浓度表明该工业区中 PAHs 污染处于中等污染水平。

参 考 文 献

[1] 李瑞琴, 张增全, 施钧慧等, 北京地区大气颗粒物中有机物的分析 [J]. 环境科学研究, 2001, 14 (3) : 21—28

[2] 孙韧, 朱坦, 天津局部大气颗粒物上多环芳烃分布状态 [J]. 环境科学研究, 2000, 13 (4) : 14—17

[4] 张逸, 陈永桥, 张晓山等, 北京市不同区域采暖期大气颗粒物中多环芳烃的分布特征. 环境化学, 2004, 11 (6) : 681—685

[3] 彭林, 梁丽明, 张春梅, 太原市大气颗粒物中多环芳烃的分布及污染源识别的研究. 环境导报, 2000, 2 : 15—17

[5] 曾凡刚, 王关玉, 田健等, 北京市部分地区大气气溶胶中多环芳烃污染特征及污染源探讨. 环境科学学报, 2002, 5 (3) : 284—288

[6] 潘静, 周成, 邹宁等, 青岛地区大气气溶胶中多环芳烃的 GC/MS 分析. 环境化学, 2003, 22 (3) : 311—312

[7] 黄伟, 骆仲决, 徐鸿等, 电厂排放烟气中的小颗粒分布及多环芳烃研究. 能源工程, 2003 (2) : 29—32

[8] Hsih sien Yang, Werr Jhy Lee, Shu Jen Chen, PAH Emission from Various Industrial Stacks. Journal of Hazardous Materials, 1998, 60 : 159—174

[9] Mastral A M, Callen M, Murillo R, Assessment of PAH Emissions as a Function of Coal Combustion Variables [J]. Fuel, 1996, 75: 1533—1536

[10] 汤国才, 气溶胶中多环芳烃污染源识别方法. 环境科学研究, 1993, 5 (3) : 37—41

[11] 朱先磊, 刘维立, 卢妍妍, 民用燃煤、焦化厂和石油沥青工业多环芳烃源成分谱的比较研究. 2002, 3 (2) : 199—203

[12] Milton L L, Vassilios D L, Douglas W L, Capillary Column Gas Chromatography of Environmental Polycyclic Aromatic Compounds. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1982, 11: 251—262

[13] 印红玲, 洪华生, 叶翠杏等, 厦门市大气 PM₁₀ 中 PAHs 的健康风险评估——BEQ 评估. 环境化学, 2006, 25 (3) : 360—

362

[14] Noureddine Yassaa, Particulate *n*-Alkanes, *n*-Alkanoic Acids and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Algiers City Area *Atmospheric Environment*, 2006, **35**: 1843—1851

[15] 郭红连, 陆晨刚, 余琦等, 上海大气可吸入颗粒物中多环芳烃 (PAHs) 的污染特征研究. 复旦学报 (自然科学版), 2004, **43** (6): 1107—1112

[16] 祁士华, 王新明, 傅家谟等, 珠江三角洲经济区主要城市不同功能区大气气溶胶中优控多环芳烃污染评价. 地球化学, 2000, **29** (4): 337—341

THE CHARACTERISTICS AND SOURCES OF PARTICULATE
POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PM₁₀)
IN AN INDUSTRIAL ZONE OF SHANGHAI CITY

ZHANG Jin CHENG Jinping XU Tan MA Jing
MA Yingge ZHAO Wenchang WANG Wenhua

(Department of Environmental Science & Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT

The distribution characteristic and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial zone of Shanghai. PM₁₀ samples were collected around the coking plant, power plant and chlor-alkali chemical factory in the zone. The results indicated that 2-ring—3-ring compounds were predominant and the contents of naphthalene, acenaphthene, phenanthrene were the highest on particulate around coking plant, power plant and chlor-alkali chemical factory. The predominant source of PAHs in coking plant and power plant were likely from the emission of coal combustion while the PAHs in chlor-alkali chemical factory may come from the windward coking plant. The BaP concentration and the potential health risk were in the medium level compared to them in other cities.

Keywords particulate, polycyclic aromatic hydrocarbons, distribution, characteristic, shanghai