

广州市珠江隧道二噁英类化合物的含量与分布^{*}

邓芸芸^{1, 2} 彭平安¹ 任 曼¹ 盛国英¹ 傅家谟¹

(1 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; 2 中国科学院研究生院, 北京, 100049)

摘 要 对广州市珠江隧道中气相和颗粒态样品, 以及隧道附近大气样品中的二噁英类化合物 (PCDD/Fs) 进行了检测. 结果表明, 珠江隧道中 17 种 2, 3, 7, 8 氯取代二苯对二噁英和二苯并呋喃 (包括气相和颗粒态) 的浓度范围夏季 (7 月) 为 $3830.9 \text{ fg} \cdot \text{m}^{-3}$ — $4690.2 \text{ fg} \cdot \text{m}^{-3}$, 毒性当量为 $193.0 \text{ fg} \cdot \text{FTEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ — $217.0 \text{ fg} \cdot \text{FTEQ} \cdot \text{m}^{-3}$; 冬季 (12 月) 为 $18600.8 \text{ fg} \cdot \text{m}^{-3}$ — $20388.8 \text{ fg} \cdot \text{m}^{-3}$, 毒性当量为 $1275.4 \text{ fg} \cdot \text{FTEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ — $1392.2 \text{ fg} \cdot \text{FTEQ} \cdot \text{m}^{-3}$; 冬季浓度远远高于夏季, 隧道内冬季浓度是夏季浓度的 3—4 倍. 环境大气样品中 PCDD/Fs 浓度低于隧道. 同时期样品中, 隧道出口、隧道中间、隧道外以及沙面公园中 PCDD/Fs 的浓度呈递减趋势, 并且在冬季这种趋势更加明显, 冬季隧道内浓度是环境大气浓度的 2 倍 (毒性当量为 5 倍). 加权平均后 PCDD/Fs 的排放因子值为 $1994.6 \text{ pg} \cdot \text{km}^{-1} \cdot \text{辆}^{-1}$ (104.8 pg FTEQ).

关键词 二噁英, 珠江隧道, 广州市.

交通源对大气中二噁英类化合物 (PCDD/Fs) 可能有一定的贡献. 隧道采集能够反映整个交通源排放的复合作用, 在采样过程中几乎不发生光化学反应, 因此, 数据具有代表性和可靠性. 国内外做过很多有关隧道中有毒有机物污染特征的研究^[1-6].

本研究采集了广州市珠江隧道中的总悬浮物质 (TSP) 以及气相样品, 对广州地区汽车排放源中 PCDD/Fs 的浓度及组分特征进行分析, 并与大气中的 PCDD/Fs 进行对比, 以期对广州地区汽车的排放因子和排放量进行估算.

1 样品的采集和分析

于 2006 年 7 月 10 日至 12 日和 12 月 10 日至 12 日分别采集广州市西南部珠江隧道黄沙至芳村方向隧道中点 (A 点) 和隧道口 (B 点) 的气相和颗粒态样品, 采样期间隧道通风设备关闭. 大气采样点一个设在距离隧道约 1 km 的沙面公园内 (D 点), 另一个设在距离隧道出口约 200 m 的隧道管理站门口 (C 点).

采样器为标准大流量采样器, 以玻璃纤维膜 ($20.3 \times 25.4 \text{ cm}$) 收集颗粒物样品; 串接于玻璃纤维膜后的聚氨酯泡塑 (PUF) 收集气相样品.

采用 EPA 1613 方法对样品进行测定^[7]. 样品用甲苯索式抽提 48 h, 然后经酸性硅胶床, 多段硅胶柱和氧化铝柱进行净化, 氮吹浓缩后用高分辨色谱-质谱 (Thermo Finnigan MAT 95 XP, Germany) 进行分析. 检测得出四氯至八氯代 2, 3, 7, 8 氯取代二苯对二噁英和二苯并呋喃共 17 种化合物的含量.

回收率内标和进样内标均是 $^{13}\text{C}_{12}$ 同位素标记的化合物. 所检测的 17 种四氯至八氯代 2, 3, 7, 8 氯取代二苯对二噁英和二苯并呋喃化合物均有各自相对应的内标以确保分析方法的准确性. 回收率范围为: 63%—110%, 符合美国 EPA 1613 方法所规定的可接受范围.

2 隧道中 PCDD/Fs 的分布特征

珠江隧道中 2, 3, 7, 8 氯取代二苯对二噁英和二苯并呋喃 (包括气相和颗粒态) 的浓度范围是: 夏季 (7 月) 为 $3830.9 \text{ fg} \cdot \text{m}^{-3}$ — $4690.2 \text{ fg} \cdot \text{m}^{-3}$, 毒性当量为 $193.0 \text{ fg} \cdot \text{FTEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ — $217.0 \text{ fg} \cdot \text{FTEQ} \cdot \text{m}^{-3}$; 冬季 (12 月) 的浓度为 $18600.8 \text{ fg} \cdot \text{m}^{-3}$ — $20388.8 \text{ fg} \cdot \text{m}^{-3}$, 毒性当量为 $1275.4 \text{ fg} \cdot \text{FTEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ — $1392.2 \text{ fg} \cdot \text{FTEQ} \cdot \text{m}^{-3}$, 冬季远远高于夏季的浓度, 为夏季浓度的 3—4 倍. 由于

2007 年 4 月 10 日收稿.

^{*}国家自然科学基金委资助项目 (NSFC40332019).

活塞效应, B点浓度高于 A点. 隧道中 PCDD/Fs在颗粒态与气相中的分布如图 1(a)所示.

夏季与冬季组分分布特点不太一样, 如图 1(b)所示, 夏季隧道中 PCDD/Fs的优势组分为 OCDD, 平均占总浓度的 49.8%, 其次为 7氯代的 HpCDF, 6氯代的 HxCDF和 7氯代的 HxCDD, 分别占总浓度的 13.2%, 8.5%和 8.5%. 冬季隧道中 PCDD/Fs的优势组分为 6氯代的 HxCDF, 占总浓度的 20.5%, 其次为 OCDD, 7氯代的 HpCDF和 5氯代的 PeCDF, 分别占总浓度的 19.1%, 16.5%和 16.2%. 两季对毒性当量贡献最大的组分都为 2,3,4,7,8-PeCDF, 平均占总毒性当量的 40.7%.

考虑到夏、冬两季机动车油品无很大差异, 并且隧道采样在短时间内几乎不发生光化学反应, 所以可以排除油品和降解的影响. 因此, 我们推测夏季与冬季 PCDD/Fs同系物分布的不同可能是由于燃料燃烧条件和催化反应条件的不同所造成的.

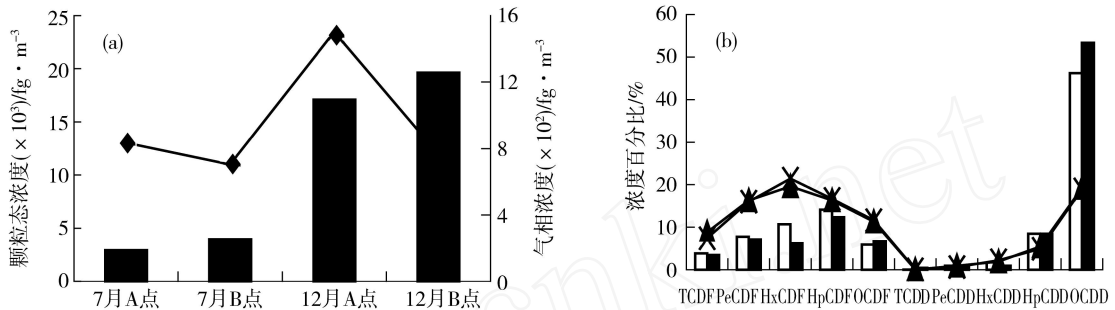


图 1 隧道中 PCDD/Fs的分布

(a) 颗粒态, 气相; (b) 7月 A点, 7月 B点, 12月 A点, ×12月 B点

Fig. 1 The distribution of PCDD/Fs in tunnel

3 大气样品与隧道样品中 PCDD/Fs的对比

从图 2(a)可以看出, 夏季大气样品中 17种 2,3,7,8氯取代二苯对二噁英和二苯并呋喃 (包括气相和颗粒态) 的浓度分别为 $3589.3 \text{ fg} \cdot \text{m}^{-3}$ (C点) 和 $3074.1 \text{ fg} \cdot \text{m}^{-3}$ (D点), 对应的毒性当量分别为 $186.0 \text{ fg} \cdot \text{FTEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $185.5 \text{ fg} \cdot \text{FTEQ} \cdot \text{m}^{-3}$. 两个大气采样点颗粒态中 PCDD/Fs含量最高为 OCDD, 分别占到 48.2%和 42.9%, 其次为 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 分别占 13.1%和 16.8%; 气相中 PCDD/Fs则是 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF和 2,3,4,7,8-PeCDF含量较高, 3种组分之和占气相总浓度的 61.4%和 54.8%.

图 2(b)则表明, 毒性当量中贡献最大的为 2,3,4,7,8-PeCDF, C点和 D点分别为 44.1%和 46.8%. 7月隧道的毒性当量略大于环境大气样品的毒性当量; 而 B点、A点、C点以及 D点样品中 PCDD/Fs的浓度呈递减趋势, 由此可见, 同族体的丰度特征也基本一致, 说明汽车尾气对大气中的 PCDD/Fs有一定贡献^[2].

冬季 (12月) 大气样品中 17种 2,3,7,8氯取代二苯对二噁英和二苯并呋喃 (包括气相和颗粒态) 的浓度分别为 $16110.2 \text{ fg} \cdot \text{m}^{-3}$ (C点) 和 $9230.8 \text{ fg} \cdot \text{m}^{-3}$ (D点), 对应的毒性当量分别为 $1178.4 \text{ fg} \cdot \text{FTEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $247.6 \text{ fg} \cdot \text{FTEQ} \cdot \text{m}^{-3}$.

C点样品的浓度远远高于 D点的浓度, 且 C点组分的分布特征与隧道中样品的分布特征完全一致, 说明该环境大气采样点受隧道内大气的影 响较大, 所以采用 D点的组分分布特征来表征冬季大气环境中 PCDD/Fs的分布特征. 冬季环境大气中含量最高为 OCDD, 占总浓度的 64.1%, 其次为 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF和 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 分别占 8.2%和 7.4%. 同时期隧道样品的浓度是环境大气浓度的 2倍 (毒性当量为 5倍) 左右; 而在二噁英污染较为严重的台湾地区^[1]冬季隧道中毒性当量浓度仅为环境大气的 2倍左右. 说明广州地区冬季汽车尾气对大气中 PCDD/Fs贡献率高于夏季的贡献率, 就冬季而言, 汽车尾气所排放的 PCDD/Fs是广州市大气污染一个不可忽视的因素.

4 排放因子

通过隧道 A点和 B点的 PCDD/Fs浓度的排放因子按如下计算公式^[5]计算:

$$EF = (C_{\text{exit}} - C_{\text{middle}}) \cdot V_{\text{air}} \cdot A \cdot N^{-1} \cdot L^{-1}$$

式中, C_{exit} : 隧道出口 (B点) 处的浓度, C_{middle} : 隧道中点 (A点) 处浓度; V_{air} : 隧道中的平均风速; A : 隧道的横截面积 (133.65m^2); N : 每秒车流量 (通过录像统计得出 7月与 12月隧道中 PCDD/Fs 采样时车流量分别为 $0.721\text{辆} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $0.757\text{辆} \cdot \text{s}^{-1}$); L : A点与 B点间的距离 (0.45km) .

通过计算, 加权平均后 PCDD/Fs 的排放因子为 $1994.6\text{pg} \cdot \text{km}^{-1} \cdot \text{辆}^{-1}$ (104.8pg FTEQ). 7月 PCDD/F 的排放因子为 $1415.9\text{pg} \cdot \text{km}^{-1} \cdot \text{辆}^{-1}$ (40.65FTEQ); 12月 PCDD/Fs 的排放因子为 $3507.5\text{pg} \cdot \text{km}^{-1} \cdot \text{辆}^{-1}$ (229.1FTEQ). 由此可见, 冬季隧道中与环境大气中 PCDD/Fs 的污染程度较为严重 .

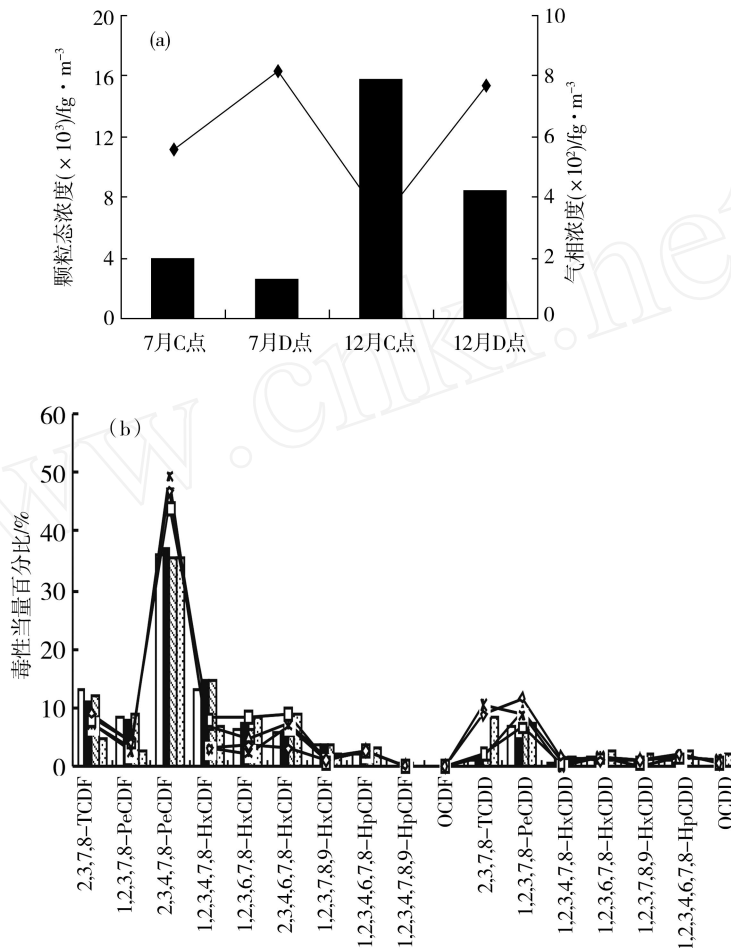


图 2 环境大气中 PCDD/Fs 的分布 (a) 及其毒性当量分布 (b)

(a) ■ 颗粒态 → 气相; (b) —▲— 7月A点 —*— 7月B点 -□- 7月C点 -◇- 7月D点 —□— 12月A点 —■— 12月B点 —▨— 12月C点 —▩— 12月D点

Fig. 2 The distribution of PCDD/Fs in ambient air

综上所述, 珠江隧道中 17种 2,3,7,8氯取代二苯对二噁英和二苯并呋喃 (包括气相和颗粒态) 的浓度范围夏季 (7月) 为 $3830.9\text{fg} \cdot \text{m}^{-3}$ — $4690.2\text{fg} \cdot \text{m}^{-3}$, 毒性当量为 $193.0\text{fg} \cdot \text{FTEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ — $217.0\text{fg} \cdot \text{FTEQ} \cdot \text{m}^{-3}$; 冬季 (12月) 为 $18600.8\text{fg} \cdot \text{m}^{-3}$ — $20388.8\text{fg} \cdot \text{m}^{-3}$, 毒性当量为 $1275.4\text{fg} \cdot \text{FTEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ — $1392.2\text{fg} \cdot \text{FTEQ} \cdot \text{m}^{-3}$, 为夏季浓度的 3—4倍. 夏季隧道样品中 PCDD/Fs 的优势组分为 OCDD, 平均占总浓度的 49.8%; 冬季隧道样品中 PCDD/Fs 的优势组分为 6氯代的 HxCDF, 占总浓度的 20.5%. 冬季隧道样品的浓度是环境大气浓度的 2倍 (毒性当量为 5倍) 左右, 根据 7月和 12月隧道样品数据可以得出 2006年广州汽车尾气排放 PCDD/Fs 的排放因子为: $1994.6\text{pg} \cdot \text{km}^{-1} \cdot \text{辆}^{-1}$ (104.8pg FTEQ).

致谢: 感谢广州隧道有限公司和珠江隧道管理站对本研究采样的全力配合 .

参 考 文 献

- [1] Chang Moo Been, Chang Shu Hao, Chen Yuan Wu et al., Dioxin Emission Factors for Automobiles from Tunnel Air Sampling in Northern Taiwan. *Science of the Total Environment*, 2004, **325** 129—138
- [2] Gertler A W, Sagebiel J C, Dippel W A et al., Measurements of Dioxin and Furan Emission Factors from Heavy-Duty Diesel Vehicles. *J. Air Waste Manage Assoc.*, 1998, **28** 276—278
- [3] Oeheme M, Larssen S, Brevik M et al., Emission Factor of PCDD and PCDF for Road Vehicles Obtained by Tunnel Experiment, Norway. *Chemosphere*, 1991, **23** 1699—1708
- [4] 朱利中, 王静, 杜焯等, 汽车尾气中多环芳烃成分谱图研究. *环境科学*, 2003, **24** (3) 26—29
- [5] 岳欣, 刘红杰, 潘志等, 机动车排放颗粒物中多环芳烃化合物研究. *环境科学研究*, 2001, **14** (4) 32—35
- [6] He Ling-Yan, Hu Min, Huang Xiao-Feng et al., Chemical Characterization of Fine Particles from On-Road Vehicles in Wutong Tunnel in Shenzhen, China. *Chemosphere*, 2006, **62** 1563—1573
- [7] US Environmental Protection Agency, 1994. Method 1613: Tetra-Through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS. US EPA Press, Washington, DC

POLYCHLORINATED DIBENZO-p-D DIOXINS AND DIBENZO FURANS IN PEARL RIVER TUNNEL, GUANGZHOU

DENG Yun-yun^{1, 2} PENG Ping-an¹ REN Man¹ SHENG Guo-ying¹ FU Jiamo¹

(1 State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

ABSTRACT

The particulate and gaseous samples from Pearl river tunnel and its adjacent ambient air of Guangzhou were studied. The PCDD/Fs concentrations in tunnel in summer ranged from 3830.9 fg · m⁻³ to 4690.2 fg · m⁻³ (193.0 fg · I-TEQ · m⁻³—217.0 fg · I-TEQ · m⁻³) while the concentrations in tunnel in winter were from 18600.8 fg · m⁻³ to 20388.8 fg · m⁻³ (1275.4 fg · I-TEQ · m⁻³—1392.2 fg · I-TEQ · m⁻³). The concentrations in tunnel were higher than those in ambient; especially in winter, PCDD/Fs TEQ concentrations are about five times higher than those in ambient. The PCDD/Fs concentrations at sites from tunnel to its adjacent ambient air had a tendency of decline. The results indicate that the PCDD/Fs in the air of Guangzhou are at least partly emitted from the combustion processes of gasoline and diesel fueled cars. In term of data we measured, the emission factor (EF) and total emission amount per year was calculated. The EF of PCDD/Fs in Guangzhou was 1994.6 pg · km⁻¹ · vehicle⁻¹ (104.8 pg · I-TEQ) .

Keywords: PCDD/Fs, tunnel, emission factor, Guangzhou