

· 解析评价 ·

doi: 10.3969/j.issn.1674-6732.2010.03.011

郑州市大气环境中半挥发性有机污染物分布规律研究

申 剑, 王玲玲, 王潇磊, 戎 征, 张 杰
(河南省环境监测中心站, 河南 郑州 450004)

摘 要:在郑州市交通密集区、工业区、居民文化区等不同功能区设置监测点位,分春、夏、秋、冬4季对大气环境中半挥发性有机污染物的污染状况进行初步研究。结果表明:不同季节半挥发性有机物检出数量的变化趋势为:冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季;不同功能区 SVOC 检出数量变化趋势为:交通密集区 > 工业区 > 混合区 > 文化区 > 对照区。

关键词:半挥发性有机污染物;分布规律;郑州市

中图分类号:X508

文献标识码:B

文章编号:1674-6732(2010)-03-0042-03

Research on Distribution Rules of SVOCs Pollutants in Zhengzhou Ambient Air

SHEN Jian, WANG Ling-ling, WANG Xiao-lei, RONG Zheng, ZHANG Jie

(Henan Provincial Environmental Monitoring Central Station, Zhengzhou, Henan 450004, China)

ABSTRACT: Semi-volatile organic compounds (SVOCs) in atmosphere were analyzed in traffic, industrial, residential and other areas in Zhengzhou City at all seasons. The results showed that there swas descending of SVOCs in different season as winter, autumn, spring and summer. Sort descending in different areas were traffic area, industrial area, mixture area, residential area and contrast area.

KEY WORDS: SVOCs; distribution rules; Zhengzhou; ambient air

大气中的污染物不仅直接危害人体健康,也是许多地面水污染及土壤污染的主要来源。WHO 制定的欧洲空气质量指南规定的 28 种污染物中有 12 种为有机污染物;日本有毒化学物质环境调查列出的 89 种大气污染物中有 87 种为有机物;中国目前尚未颁布大气重点污染物名单,但是在《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)中的 33 种物质中有 16 种为有机物,《居民区大气中有害物质的最高允许浓度》(TJ 36—79)中的 34 种物质中有 19 种是有机物,这充分说明有机物污染是大气污染的重点。^[1,2]

大气中的有机污染物根据它们的挥发性可分为挥发性有机污染物(VOCs)、半挥发性有机污染物(SVOCs)和不挥发性有机污染物(NVOCs)。至今为止,中国对大气中有机污染,尤其是半挥发性有机污染的研究非常有限。半挥发性有机物一般是指沸点在 170~350℃,蒸汽压在 $1.01 \times 10^{-6} \sim 10.1\text{Pa}$ 的有机物,这类有机物在大气中主要以气溶胶和气态两种形式存在。它们能在气相和空气中的固相颗粒物之间形成一定的平衡。^[3]

随着郑州市的迅速发展,机动车的保有量不

断增大,同时郑州市又是全国的交通枢纽,过往车辆繁多,城市环境空气质量受到严重威胁。近年来,虽然相关部门对改善郑州市的环境空气质量做了大量的工作,但主要都是针对大气中的无机污染物如 NO_x 、 SO_2 和颗粒物等,而对城市环境空气中的有毒有害有机污染尤其是半挥发性有机污染的研究和防治工作还是空白,笔者通过在郑州市不同功能区设置监测点位,对郑州市大气环境中半挥发性有机污染物污染状况及变化规律进行了研究。

1 监测点位的确定

合理布设监测点位,是研究获得准确信息的基础,本研究确定监测点位遵循以下几条原则:①监测点位应具有代表性,能客观反映一定空间范围的环境空气污染水平和变化规律;②各监测点位的设置条件尽可能一致,使监测结果具有可比性;③对

收稿日期:2009-12-01;修订日期:2009-12-31

基金项目:河南省科技发展基金项目(9412006Y0624)。

作者简介:申剑(1975—),男,工程师,硕士,从事有机污染物分析与研究。

照区应设置在城市主导风向的上风向且不受城市污染影响的位置。

依据以上3点原则和研究工作实际需要,共设置了8个监测点位,见表1。

表1 监测点位设置情况一览

序号	具体位置	功能区	基本情况
1	中荷乳业培训基地	对照区	周围为农田和树木
2	二七广场	交通密集区	郑州市主要交通路口
3	金水路与东明路交叉口	交通密集区	郑州市主要交通路口
4	107国道与郑汴路交叉口	交通密集区	郑州市主要交通路口
5	热电厂	工业区	周围有郑州铝业公司、金属结构厂、泡沫塑料厂等
6	郑州卷烟厂	混合区	交通路口、工厂、宾馆、饭店、市场、居民区等
7	河南省博物院	居民、文化区	主要是学校、居民区等
8	河南省银行学校	居民、文化区	主要是学校、居民区等

2 样品采集及采样频次

采集 SVOCs 样品时,在实验室将净化过的聚氨基甲酸酯泡沫塑料(PUF)和玻璃纤维滤膜装入净化过的采样管内,将采样管两端密封,在采样现场去掉两端的密封套,将采样管小口径端与采样器进气口连接,另一端面对空气,采样速度为100 L/min,采样时间为8 h。采样期间随时观察采样器流量是否稳定。采样结束后,将采样管两端密封,装入专用的铝衬袋内运回实验室,在0~4℃冰箱中避光保存,24 h内提取。各监测点位每次采样均带一个现场空白样(该样品除了未进行采样,其他处理程序和样品完全相同),用于检查样品在采集、运输、保存过程中的质控。如果现场空白样的峰形与样品相同,且浓度水平 $\geq 10\%$ 样品浓度,则采集的样品无效。

各功能区分春、夏、秋、冬4个不同季节采集样品,每个季节连续采集3 d。

3 分析方法

由于大气中的半挥发性有机物的含量属于痕量范围,故样品采用索氏提取后,再用K-D浓缩仪等浓缩至1 mL或更少,然后用GC-MS色谱法进行分析测定^[4,5]。

3.1 样品预处理

(1) 样品提取 取出采样管内的玻璃纤维滤膜和PUF放入索氏提取器中,加入300 mL乙醚-正己烷(V:V=10%),回流8 h,至少每小时3个循环,冷却后卸开仪器。

(2) 样品浓缩 将提取液通过10 cm厚的无水硫酸钠干燥管,收集干燥后的提取液至K-D浓缩器中。用20~30 mL乙醚-正己烷(V:V=10%)冲洗索氏提取器和无水硫酸钠干燥管,以保证有效成分完全转移。将K-D浓缩器置于50℃左右的水浴中,将样品浓缩至1 mL,经0.45 μm有机滤膜过滤后进仪器分析。

3.2 GC-MS 测试条件

(1) GC分析条件 载气:氦气;流速:1 mL/min;进样口温度:280℃;进样量:不分流进样,1 μL;升温程序:50℃(4 min),以10℃/min速度升温,到300℃(10 min);分析时间:大约40 min^[6]。

(2) MS分析条件 传输线温度:280℃;离子源:EI;离子源温度:230℃;质荷比范围:35~500 amu,全扫描。

3.3 定性、定量原则

在对化合物的定性分析中,质谱谱库检索后符合度大于80%即可认定化合物存在,当符合度大于50%时进行纯度分析以确认化合物是否存在。在对检出的化合物的定量分析中,对有标准的化合物按照标准进行SIM定量;对无标准物质的化合物可参照同类有标化合物进行半定量。

4 结果与讨论

4.1 总体检出情况

郑州市环境空气中共检出半挥发性有机物185种,其中烷烃类62种,从C₁₁到C₃₆,不饱和烯烃5种,多环芳烃类54种,苯酚9种,酯类18种,有机酸6种,醛酮类9种,其他杂环类22种。从检出情况可以看出,饱和烷烃和多环芳烃是郑州市环境空气中的主要半挥发性有机污染物。

检出物中检出率大于50%的化合物有40种,其中多环芳烃15种,烷烃17种,其他8种。

4.2 半挥发性有机物的季节变化规律

郑州市环境空气中春、夏、秋、冬4个季节半挥发性有机物检出种类总的变化趋势为:冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季。各功能区的季节变化趋势不完全相同,对照区和交通密集区为:冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季,文化区、工业区、混合区的变化趋势为:冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季(表2)。变化趋势见图1。

表2 各功能区四季SVOCs检出种类一览表

功能区	春季	夏季	秋季	冬季
对照区	18	18	26	46
文化区	28	19	25	66
工业区	42	12	40	78
混合区	42	22	25	60
交通密集区	70	38	80	116

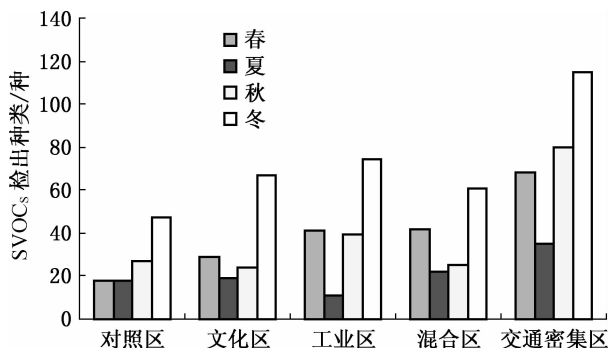


图1 不同季节SVOCs检出种类变化趋势

影响空气中半挥发性有机物分布差异性的因素很复杂,光照、风向、温度等气象因素是引起同一区域不同季节性差异的最重要原因,冬季燃煤取暖也是一个重要因素。不同区域之间检出物的差异和区域源有一定关系,比如,交通路口的机动车尾气是引起该区域VOCs和SVOCs污染的主要因素;工业区的各类工业废气排放则是该区域空气中半挥发性有机物的一个特殊来源。

各功能区SVOCs检出数量表明:冬季郑州市环境空气中半挥发性有机物污染较重,主要来源是机动车尾气和燃煤等工业废气。

4.3.3 不同功能区SVOCs分布

不同功能区SVOCs检出种类差异在不同季节的表现有所不同,但交通密集区检出种类明显多于其他功能区。年均检出种类数的区域分布表现为:交通密集区 > 工业区 > 混合区 > 文化区 > 对照区。各功能区SVOCs检出物分布情况如表3所示。不

同功能区SVOCs检出种类区域分布见图2。

表3 各功能区四季SVOCs检出种类一览表

季节	对照区	文化区	工业区	混合区	交通密集区
春	18	28	42	42	70
夏	18	19	12	22	38
秋	26	25	40	25	80
冬	46	66	78	60	116

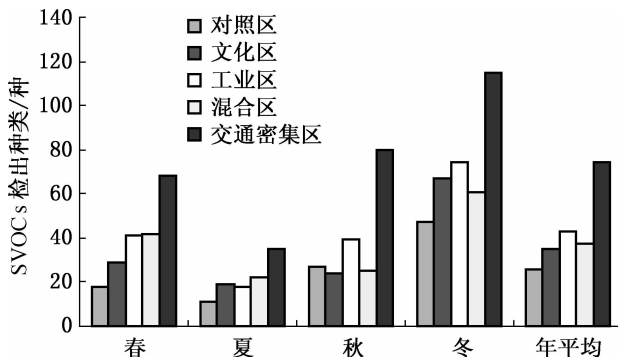


图2 不同功能区SVOCs检出种类变化趋势

5 结论

(1) 郑州市大气环境中共检出半挥发性有机物185种,其中烷烃类62种,多环芳烃类54种,酯类18种,苯酚9种,醛酮类9种,不饱和烯烃5种,有机酸6种,其他杂环类22种。

(2) 郑州市大气环境中不同季节半挥发性有机物检出数量的变化趋势为:冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季。

(3) 郑州市大气环境中不同功能区SVOCs检出数量变化趋势在不同季节的表现有所不同,但总的变化趋势为:交通密集区 > 工业区 > 混合区 > 文化区 > 对照区。

[参考文献]

- [1] 张世森. 成都地区大气颗粒物中复杂有机物的色谱-质谱分析[J]. 色谱, 1991, 9(4): 236-241.
- [2] 章安安. 太原地区大气颗粒物中部分有机物污染物的分析[J]. 环境科学, 1985, 4(5): 21-24.
- [3] 刘瑞莲. 大同市大气颗粒物及有机污染物的分析研究[J]. 环境科学, 1995, 16(1): 65-68.
- [4] 谭培功, 于彦彬, 蒋海威, 等. 大气中半挥发性有机物的测定与来源分析[J]. 中国环境监测, 2004, 20(1): 17-20.
- [5] 杜尧国, 徐自力, 郭海忱. GC及GC/MS分析大气中气相有机污染物[J]. 环境化学, 1991, 1(10): 69-72.
- [6] U. S. EPA. Method TO-13A Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry[S].