

室内空气中的气态多环芳烃的被动采样监测

黄茜, 禹甸, 鲜敏鸣, 孙成

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 利用自制被动采样装置, 在2011年秋冬季对南京市部分地区室内空气中5种气态多环芳烃(PAHs)(萘、蒽、芘、苊、菲)进行了为期100 d的连续采样检测, 被动采样器的采样速率为 $0.012 \text{ m}^3/\text{d}$, 5种PAHs的回收率在63%~105%之间, 方法检出限在 $1.1 \sim 2.4 \text{ ng}$ 范围内。结果表明, 南京市5处不同室内环境空气中萘的浓度最高, 占总量的90%以上。室内环境空气中5种PAHs的总浓度为 $230 \sim 1564 \text{ ng}/\text{m}^3$ 。住宅内人体对5种PAHs的暴露速率为 $479 \sim 560 \text{ ng}/\text{h}$ 。

关键词: 多环芳烃; 室内空气; 被动采样; 定量分析

中图分类号: X831

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-03-0020-04

Passive Sampling of Gaseous PAHs Monitoring in Indoor Air

HUANG Qian, YU Dian, XIAN Qi-ming, SUN Cheng

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210046, China)

ABSTRACT: The current concentration levels of five PAHs (Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene and Phenanthrene) in the indoor air was investigated using self-prepared passive sampler in buildings with different functions in Nanjing. Through nearly 100 days of continuous passive sampling, the average passive sampling rate of the sampler was $8.42 \text{ mL}/\text{min}$ calculated by active sampling. The recoveries of five PAHs were 64%~105%. The detection limits ranged from $1.1 \sim 2.4 \text{ ng}$. The results showed that the levels of total five gaseous PAHs (mainly in 2~3 rings) in the indoor air ranged from $230 \sim 1564 \text{ ng}/\text{m}^3$, and more than 90% of the total PAHs was Naphthalene. The potential total exposure rates of the five gaseous PAHs were $479 \sim 560 \text{ ng}/\text{h}$ for juvenile and adults (including senior people).

KEY WORDS: PAHs; indoor air; passive sampling; quantitative analysis

现代社会人们呆在室内的时间超过70%, 室内空气质量也就受到了越来越多的关注^[1]。多环芳烃(PAHs)是一类广泛存在于空气中的半挥发性有机污染物, 由气相和颗粒物态两部分组成^[2]。PAHs是重要的化学致癌物质, 属于持久性有机污染物^[3], 由于化石燃料燃烧, 机动车尾气排放, 垃圾焚烧, 精炼油、焦炭、沥青生产以及铝的生产等人类活动而广泛分布于环境中^[4]。《室内空气质量与测定方法》里指出, 受污染的室内空气中存在着30余种致癌性物质, 其中半数以上是PAHs及其衍生物^[5]。美国环保总署(USEPA)早在20世纪70年代就公布了16种优先控制的PAHs^[3,6]。

目前, 气相中PAHs的浓度大多采用主动采样的方法进行采样分析, 虽然在较短时间(几小时)内能获取空气中的PAHs的瞬时浓度, 但是需要泵和动力, 采样过程产生较大的噪声, 而被动采样则

无需采样动力, 依靠目标化合物的扩散和分配进行采样, 能通过较长时间(一般几周或者几个月)的采样获得空气中PAHs的时间平均浓度, 更有利于开展长时间低剂量暴露的健康风险评价。且能多地同时采样, 具有轻便、无需管理、成本低等优点。笔者选取5种低环(2~3环)气态PAHs为研究对象, 使用自制小体积被动采样装置采集南京部分地区室内空气样品, 利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对样品中的气态PAHs成分和浓度进行定性定量分析研究, 为室内空气中气态PAHs的污染现状分析及其健康风险评价提供可靠的数据资料。

收稿日期: 2012-07-20; 修订日期: 2012-12-19

基金项目: 江苏省环境监测科研基金项目(1013)。

作者简介: 黄茜(1989—), 女, 硕士, 主要从事室内空气被动采样方法研究。

1 实验

1.1 仪器与试剂

气相色谱/三重四级杆质谱(GC-QumMS, Thermo), 旋转蒸发仪(RV10 basic, IKA), 氮吹仪(SE812型, 帅恩), 加速溶剂萃取仪(ASE 350, DI-ONEX), 电热恒温鼓风干燥箱(DHG-914385-III, 上海新苗医疗器械制造有限公司), 高功率数控超声波清洗器(KQ-400KDE型, 昆山市超声仪器有限公司), 马弗炉(SXZ-410箱式电阻炉, 上海实验电炉厂), 袖珍泵(210-1002MH, SKC)。

甲醇、二氯甲烷、正己烷、丙酮(色谱纯, TE-DIA, USA), Carbotrap BTM(20/40目)、菲-d₁₀(2000 μg/mL)、PAHs混标的样品(2000 μg/mL)均购自美国SUPELCO公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 样品采集

2011年9月—2012年1月, 在南京市选择了5处不同功能的室内环境, 利用自制小体积被动采样器对室内空气中气态PAHs进行了为期100d的连续采样监测。采样地点包括新旧民居、办公和餐饮场所, 具体采样地点及室内外环境描述见表1。

表1 采样地点及室内外环境

采样地点	区域	室内环境	室外环境
住宅A	建邺	客厅, 无吸烟, 烹调燃料为天然气, 采样期间有日常活动, 通风良好	住宅小区, 距主要交通干道100 m
住宅B	栖霞	客厅, 新装修, 无吸烟, 烹调燃料为天然气, 采样期间有日常活动, 通风良好	住宅小区, 距主要交通干道200 m
食堂	栖霞	烹调燃气为天然气, 采样期间有日常活动, 通风一般	校园内, 距主要交通干道50 m
办公室A	栖霞	无吸烟, 无燃气, 采样期间有日常活动, 通风良好, 空调	校园内, 距主要交通干道100 m
办公室B	栖霞	无吸烟, 无燃气, 采样期间有日常活动, 通风良好, 空调	校园内, 附近有建筑施工场地

自制小体积被动采样器(图1)由7 mL玻璃采样小瓶(直径1.2 cm, 高度4.0 cm)、铝制采样架组

成。采样小瓶中放入0.5 g吸附剂Carbotrap B, Carbotrap B事先使用色谱纯的甲醇、二氯甲烷和丙酮依次超声清洗, 然后放入马弗炉内(400℃)烘6 h, 最后密封保存于预先通入高纯氮的干燥器内。采样前采样小瓶用特氟隆盖盖紧, 采样时换成金属丝网盖(直径0.9 cm), 倒扣在采样架上, 注意保持吸附剂表面齐平, 四个平行。同时使用主动采样方法校正被动采样速率, 主动采样管为玻璃管(长度9 cm, 内径0.4 cm)中填充Carbotrap B, 两端为预先清洗干净的玻璃棉, 采样管连接袖珍泵, 流速设定为30 mL/min。主动采样器放在被动采样器旁同步采样, 且空气入口处于同一高度。采样结束后, 采样瓶换上特氟隆盖密封, 采样管两端用金属螺帽密封, 样品密闭保存于-20℃下待分析。

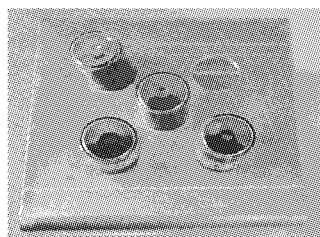


图1 被动采样装置

1.2.2 样品分析

样品用二氯甲烷和丙酮按1:1体积比进行加速溶剂萃取(萃取温度120℃, 静态萃取时间3 min, 循环3次), 萃取液经旋蒸、氮吹浓缩至0.6~1.0 mL后置入2 mL气质进样小瓶中, -20℃保存待测定。

使用GC-QumMS分析样品中PAHs。色谱条件:GsMP-5色谱柱(Thermo, 15 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气He, 流速1.0 mL/min; 进样口温度为280℃; 无分流自动进样, 进样量为1 μL; 柱温采用5步程序升温, 初始温度60℃, 保持2 min, 以25℃/min的速度升温至160℃, 保持1 min, 以10℃/min的速度升温至180℃, 保持3 min, 以10℃/min的速度升温至240℃, 再以5℃/min的速度升温至280℃, 保持1 min, 最后以3℃/min的速度升温至300℃, 保持3 min至样品完全流出色谱柱; 接口温度280℃。质谱条件:EI源, 70 eV, 离子源温度为200℃; 溶剂延迟4.5 min; 采用全扫模式(Fullscan)利用PAHs混标中5种PAHs的GC

保留时间和质谱数据库(NIST)对样品中的PAHs进行定性,扫描质量范围为50~400 amu,根据各PAHs的分子离子峰用选择离子扫描模式(SIM)内标法定量。

所分析的5种PAHs(萘、苊烯、苊、芴、菲)作为定量内标。

1.2.3 质量控制

准确称取0.1 g Carbotrap B 吸附剂置于干净的采样瓶中,共2组,各5份。一组添加2 μg (即20 μL 的100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 储备液)的PAHs混合标样,同时加入2 μg 的2种氘代标准品。另一组作为空白本底。样品中5种PAHs空白加标回收率在63%~105%之间,空白本底样品检测出有目标物,在实际计算浓度时,扣除空白值。PAHs标准品的方法检出限范围在1.1~2.4 ng之间。所有结果都经过回收率校正。

2 结果与讨论

2.1 被动采样器的采样速率

由主动采样器的分析结果可以计算出不同采样点室内空气中PAHs的浓度 C_A ,然后由被动采样器的分析结果得到PAHs的量 M ,可以计算出等效空气体积 $V_{\text{eq}} = M/C_A$,以采样时间为横坐标, V_{eq} 为纵坐标作 $V_{\text{eq}}-t$ 关系图,被动采样速率 R 由拟合线性的斜率确定^[7]。本研究中,通过对住宅A中3种PAHs萘、苊和芴主动采样与被动采样分析结果的计算,得出采样器对3种PAHs的采样速率分别为0.013,0.011,0.012 m^3/d ,平均采样速率为0.012 m^3/d 。

2.2 室内空气中气态PAHs的污染现状

数据分析结果(表2)显示,2011年9月—2012年1月所调查的南京市5个室内环境中5种气态PAHs的总浓度(\sum PAHs)范围为258~1755 ng/m^3 。其中萘的含量最高,占总含量的92%以上。

\sum PAHs最高值来源于住宅B,为栖霞区新装修的民居采样点,最低值位于栖霞区某高校校园内的教师办公室采样点,学校内部及周边施工较多,污染较为严重。位于栖霞区的住宅B距离大型石化企业较近,高的PAHs的污染不仅受到室外

环境污染的影响,还存在室内污染源,而位于建邺区的住宅A的PAHs污染明显小很多,可能主要归功于室外PAHs污染较轻的缘故,这里距离石化企业较远。食堂中采样点位于食堂操作间,较高的PAHs可能主要来源于食堂的油烟。

表2 不同采样地点测出的PAHs含量平均值

		ng/m^3				
编号	项目	住宅A	住宅B	食堂	办公室A	办公室B
1	萘	226	1546	627	638	225
2	苊烯	3.6	0.7	11.4	0.8	0.0
3	苊	3.5	8.4	13.1	7.9	1.9
4	芴	4.5	6.1	12.9	4.7	2.8
5	菲	6.4	2.4	4.4	1.7	0.5
6	\sum PAHs	244	1564	669	653	230

2.3 气态多环芳烃的人体暴露强度

知道了室内空气中气态PAHs的浓度,就可以通过公式和相应的参数计算室内环境人体的潜在暴露剂量和暴露速率^[8]。相应的公式和参数如下:

$$\text{暴露量} \quad E = c \times t$$

$$\text{潜在暴露剂量} \quad D_{\text{pot}} = c \times IR \times t$$

$$\text{潜在暴露速率} \quad V_{\text{pot}} = c \times IR$$

式中: c 、 t 、 IR 分别为特定环境中污染物浓度、人体平均暴露时间、人体平均呼吸速率。以住宅为例,不同人群相应的 t 、 IR 两参数值见表3^[9]。根据本研究测得的浓度来计算不同人群5种气态PAHs的日暴露量、日潜在暴露剂量、潜在暴露速率(表4)。计算结果显示,南京市3类不同人群在住宅内对5种气态PAHs的暴露量较高,暴露速率未成年人达到479 ng/h ,而成年人和老人则为560 ng/h 。

表3 住宅内呼吸暴露量的相关参数

指标	未成年人	成年人	老人
住宅内平均呼吸速率 $IR/(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	0.53	0.62	0.62
住宅内日平均停留时间 t/h	10.8	10.3	18.0

表4 住宅内气态 PAHs 的呼吸暴露强度

项目	日暴露量 $E/(\text{ng} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1})$			日潜在暴露剂量 D_{pot}/ng			潜在暴露速率 $V_{\text{pot}}/(\text{ng} \cdot \text{h}^{-1})$		
	未成年人	成年人	老人	未成年人	成年人	老人	未成年人	成年人	老人
萘	9 569	9 126	15 948	5 071	5 658	9 888	470	549	549
苊烯	24	23	40	13	14	25	1	1	1
苊	64	61	107	34	38	66	3	4	4
芴	58	55	96	31	34	60	3	3	3
菲	48	45	79	25	28	49	2	3	3
\sum PAHs	9 762	9 310	16 270	5 174	5 772	10 087	479	560	560

3 结论

PAHs 是室内空气中重要的有机污染物之一,参与生物及人类机体的代谢作用,具有很强的毒性,室内环境 PAHs 污染值得重视。笔者所使用的被动采样装置采样速率为 $0.012 \text{ m}^3/\text{d}$, 5 种气态 PAHs(萘、苊烯、苊、芴、菲)回收率在 63% ~ 105% 之间,方法检出限范围在 $1.1 \sim 2.4 \text{ ng}$ 之间,能够适用于室内空气中痕量 2 ~ 3 环气态 PAHs 的连续被动采样监测。2011 年 9 月—2012 年 1 月,南京市 5 处室内环境空气中 5 种 PAHs 的总浓度 (\sum PAHs) 为 $230 \sim 1\,564 \text{ ng}/\text{m}^3$ 。住宅内人体对 5 种 PAHs 的暴露速率为 $479 \sim 560 \text{ ng}/\text{h}$ 。

致谢:本研究得到加拿大卫生部 Zhu Jiping 博士的协助,为本研究提供了 Pocket Pump(袖珍泵)。

[参考文献]

- [1] BERNSTEIN J A, ALEXIS N, BACCHUS H, et al. The health effects of nonindustrial indoor air pollution[J]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2008,121(3):585-591.
- [2] KLIUCININKAS L, MARTUZEVICIUS D, KRUGLY E, et al.

Indoor and outdoor concentrations of fine particles, particle-bound PAHs and volatile organic compounds in Kaunas, Lithuania[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011,13(1):182-191.

- [3] 朱利中,刘勇建,松下秀鹤.室内空气中多环芳烃的污染特征、来源及影响因素分析[J]. *环境科学学报*, 2001,21(1):64-68.
- [4] 王晶晶,刘长礼,姜建梅.持久性有机污染物多环芳烃的研究综述[J]. *科技创新导报*, 2001(2):136-138.
- [5] 曹守仁.室内空气污染与测定方法[M].北京:中国环境科学出版社,1989.
- [6] 段凤魁,贺克斌,马永亮.北京 $\text{PM}_{2.5}$ 中多环芳烃的污染特征及来源研究[J]. *环境科学学报*, 2009,29(7):1363-1371.
- [7] MELYMUK L, ROBSON M, HELM P A, et al. Evaluation of passive air sampler calibrations: Selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air [J]. *Atmospheric Environment*, 2011,45:1867-1875.
- [8] 白志鹏,贾纯荣,王宗爽,等.人体对室内外空气污染物的暴露量与潜在剂量的关系[J]. *环境与健康杂志*, 2002,19(6).
- [9] MONN C. Exposure assessment of air pollutants: a review on spatial heterogeneity and indoor/outdoor/personal exposure to suspended particulate matter, nitrogen dioxide and ozone [J]. *Atmospheric Environment*, 2001,35:1-32.

声 明

本刊已加入中国学术期刊网络出版总库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据—数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库、中文科技期刊数据库和教育阅读网。本刊已许可其以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意本刊上述声明。

《环境监控与预警》编辑部