

莱芜大气污染源排放颗粒物中多环芳烃研究

高鲁红

(莱芜市环境保护监测站, 山东 莱芜 271199)

摘要:为了解莱芜市大气污染源排放颗粒物中多环芳烃的浓度及影响因素,采集机动车尾气尘、扬尘、工业燃煤颗粒物、民用燃煤颗粒物等4种样品,分别测定多环芳烃的含量。结果表明,莱芜市大气环境颗粒物中多环芳烃主要来源于机动车尾气和民用燃煤,12种多环芳烃类值分别为 $(1\ 536.48 \pm 0.78)$ 和 (299.83 ± 0.30) $\mu\text{g/g}$,机动车尾气尘与扬尘、民用燃煤、工业燃煤多环芳烃均存在显著性差异。不同组分中,苯并(ghi)芘的值最高,为 (559.96 ± 7.59) $\mu\text{g/g}$,其次为晕苯,为 (445.36 ± 5.94) $\mu\text{g/g}$,城市空气污染呈现煤烟和机动车尾气复合污染的特点。

关键词:大气颗粒物;多环芳烃;莱芜

中图分类号:X513

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)05-0045-03

Study on PAHs in Particulate Matter from Air Pollution Sources in Laiwu City

GAO Lu-hong

(Laiwu Environmental Monitoring Station, Laiwu, Shandong 271199, China)

Abstract:To understand the pollution degree and influence factors of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric particulate matter in Laiwu city, four kinds of particulate samples, which discharged from vehicle exhaust, dust, industrial and civil coal combustion, were collected to determine the content of PAHs. The results showed that polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulates of Laiwu city mainly came from vehicle exhaust and civil coal combustion, and the values of them were $(1\ 536.48 \pm 0.78)$ and (299.83 ± 0.30) $\mu\text{g/g}$, respectively. The PAHs in particulates discharged from motor vehicle exhaust showed significant difference with those discharged from dust, industrial and civil coal combustion. Among all the components, the content of benzo (ghi) perylene (BghiP) was the highest, which was (559.96 ± 7.59) $\mu\text{g/g}$, followed by coronene (COR), which was (445.36 ± 5.94) $\mu\text{g/g}$. Urban air pollution presents the characteristics of combined pollution of soot and motor vehicle exhaust.

Key words: Atmospheric particulates; Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); Laiwu

随着工业化、城市化进程的加快,机动车数量的持续快速增加,汽车尾气污染物已逐渐成为城市污染的主要来源。研究表明,燃煤和机动车尾气排放是大气颗粒物中多环芳烃的主要来源^[1]。多环芳烃普遍存在于环境中,难降解,是一类危险性“三致”有机污染物,因其致癌性和致突变性被广泛关注^[2]。陈晓秋等^[3]研究表明,交通路口大气颗粒物中的多环芳烃,主要来源于机动车尾气排放。张强华等^[4]发现南京市大气可吸入颗粒物中多环芳烃中蒽、荧蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[ghi]芘含量相对都较高,燃煤和交通是南京市的主要污染源。莱芜市2017年底机动车保有量近40万辆,并呈快速增长趋势,汽车尾气污染已成为不容忽视的城市环境问题。

为了解莱芜市大气颗粒物中多环芳烃的污染

状况,对莱芜市的机动车尾气尘、扬尘、煤烟尘样品进行了采集,利用气相色谱-质谱联用技术测定了样品多环芳烃的浓度,查清污染来源,为有效制订防治对策提供科学依据。

1 研究方法

1.1 样品采集

莱芜市历年环境监测数据表明,莱芜市大气污染主要来自机动车尾气尘、扬尘、工业燃煤、民用燃煤4类污染,因此确定采集上述4种样品。由于不同季节污染程度有所不同,在集中供暖期的冬、春季,大气污染以燃煤为主,而夏秋季风沙扬尘较多,

收稿日期:2018-03-16;修订日期:2018-04-08

作者简介:高鲁红(1976—),女,工程师,本科,从事环境管理和环境监测工作。

故选择不同季节进行样品采集。

(1) 机动车尾气尘样品。2017 年 8 月, 选择 20 辆机动车, 其中化油器式发动机汽油车 7 辆、电子控制燃油喷射式发动机汽油车 7 辆、天然气动力车 6 辆。采用直接采样法, 在排气管正前方 2 cm 处, 将装有二氧化硅微孔滤膜的采样器固定在机动车排气管上, 在市区道路上运行 3 h 左右, 用滤膜上所采集到的尘来代表机动车各种运行工况下的机动车尾气尘, 测量滤尘质量, 分析主要成分。

(2) 扬尘样品。2017 年 10 月, 选择莱城、钢城、高新、经开 4 个区, 各区分别设置 6~7 个点, 共 26 个采样点, 在 10 m 左右高处采集建筑物窗台等处的灰尘, 每份质量 200 g。

(3) 工业燃煤样品。2017 年 12 月, 选择供暖企业(单位)正常燃烧的 10, 35, 75, ≥ 100 t/h 吨位锅炉各 5 台, 共计 20 台锅炉, 分别采集锅炉除尘器除下来的尘灰, 共 20 份, 每份 2 kg; 并采用烟道分级(10 和 100 μm) 采样器采集炉窑烟道内的飞灰各 1 份, 共 20 份。

(4) 民用燃煤样品。2018 年 1 月, 选择城乡结合部张家洼村(北部)、蔺家庄(西部)、安仙村(南部)30 户民用取暖炉, 从烟囱口用烟道分级(10 和 100 μm) 采样器采集飞灰样品 30 份。

1.2 样品处理

(1) 粉末源样品。扬尘、燃煤烟尘样品自然晾干后过尼龙筛, 取 $< 100 \mu\text{m}$ 颗粒样品。各类样品分别均匀分为 2 份, 1 份做粒度谱、多环芳烃组分谱分析, 另 1 份用 YFJ(巴柯)型离心式分级仪(承德市仪表厂)分出 10 μm 以下颗粒, 做相同分析。

(2) 膜源样品。利用干燥器, 将机动车尾气尘采到的膜样品干燥后称重(与采样前空白滤膜称重条件相同), 完成粒度谱分析后, 将无机滤膜平分为 2 份, 分别进行碳分析和多环芳烃分析。

1.3 样品分析

使用索氏提取器对样品进行提取, 在旋转蒸发器上对提取液进行减压蒸馏浓缩后, 使用硅胶柱层析法分离纯化提取液中的多环芳烃。利用赛默飞 ISQ 系列四极杆气相色谱-质谱联用仪(美国赛默飞世尔公司)对样品进行测定。

1.4 统计分析方法

采用方差分析对数据进行统计分析(检验水准 $\alpha = 0.05$)

2 结果分析

莱芜市燃煤颗粒物、机动车尾气尘、扬尘中多环芳烃的平均值见表 1。

表 1 莱芜市燃煤颗粒物、机动车尾气尘、扬尘中多环芳烃平均值 ($\bar{x} \pm s$)

$\mu\text{g/g}$

组分	民用燃煤($n=10$)		工业燃煤($n=20$)		机动车尾气($n=20$)		扬尘($n=25$)	
	粒径/ μm		粒径/ μm		粒径/ μm		粒径/ μm	
	<10	10~100	<10	10~100	<10	<10	10~100	
荧蒽	54.79 \pm 0.59	18.68 \pm 0.347	0.340 \pm 0.079	0.149 \pm 0.070	28.58 \pm 0.69	2.180 \pm 0.085	1.760 \pm 0.073	
芘	51.01 \pm 0.60	14.90 \pm 0.27	0.230 \pm 0.069	0.110 \pm 0.058	19.96 \pm 0.59	1.396 \pm 0.069	0.968 \pm 0.039	
苯并(a)蒽	26.77 \pm 0.50	9.09 \pm 0.20	0.040 \pm 0.008	0.034 \pm 0.010	81.56 \pm 1.59	0.250 \pm 0.010	0.188 \pm 0.008	
蒽	65.97 \pm 0.69	19.98 \pm 0.40	0.218 \pm 0.071	0.103 \pm 0.059	31.94 \pm 0.80	1.120 \pm 0.062	0.828 \pm 0.039	
苯并(k)荧蒽	5.15 \pm 0.12	1.35 \pm 0.05	0.010 \pm 0.002	0.011 \pm 0.003	7.09 \pm 0.17	0.089 \pm 0.005	0.070 \pm 0.003	
苯并(e)芘	25.49 \pm 0.45	7.58 \pm 0.14	0.190 \pm 0.059	0.089 \pm 0.049	57.88 \pm 0.90	0.629 \pm 0.030	0.519 \pm 0.026	
苯并(a)芘	15.97 \pm 0.25	4.50 \pm 0.10	0.049 \pm 0.008	0.031 \pm 0.010	57.95 \pm 0.91	0.340 \pm 0.017	0.308 \pm 0.019	
芘	3.29 \pm 0.10	1.05 \pm 0.04	0.022 \pm 0.004	0.021 \pm 0.005	14.28 \pm 0.36	0.119 \pm 0.008	0.140 \pm 0.007	
茚并(1,2,3-cd)芘	20.98 \pm 0.39	6.10 \pm 0.14	0.021 \pm 0.005	0.043 \pm 0.010	219.09 \pm 3.87	0.318 \pm 0.014	0.318 \pm 0.019	
二苯并(a,h)蒽	3.57 \pm 0.08	1.29 \pm 0.04	0.050 \pm 0.009	0.032 \pm 0.010	11.82 \pm 0.29	0.119 \pm 0.008	0.078 \pm 0.002	
苯并(ghi)芘	24.79 \pm 0.43	6.70 \pm 0.16	0.102 \pm 0.040	0.069 \pm 0.014	559.96 \pm 7.59	0.450 \pm 0.021	0.389 \pm 0.021	
晕苯	3.29 \pm 0.11	1.11 \pm 0.05	0.070 \pm 0.011	0.039 \pm 0.010	445.36 \pm 5.94	0.145 \pm 0.009	0.084 \pm 0.003	
合计 ^①	299.83 \pm 0.30	92.91 \pm 0.11	1.340 \pm 0.019	0.748 \pm 0.012	1 536.48 \pm 0.78	7.193 \pm 0.021	5.667 \pm 0.019	

①由各组样品 12 种组分质量比之和取平均值所得。

2.1 机动车尾气尘和扬尘

由表 1 可见, 莱芜市机动车尾气尘 12 种多环芳烃类质量比最高, 达(1 536.48 \pm 0.78) $\mu\text{g/g}$, 而扬尘中值较低。经过统计分析软件 SPSS19.0 进行方差

分析, 在 $< 10 \mu\text{m}$ 的颗粒物中, 机动车尾气尘多环芳烃与扬尘多环芳烃有显著性差异 ($F = 10 198.574$, $p < 0.001$); 机动车尾气尘多环芳烃与民用燃煤、工业燃煤多环芳烃也存在显著性差异 ($F = 3 020.579$,

$p < 0.001$; $F = 5\ 859.501$, $p < 0.001$)。莱城、钢城、高新、经开4个区,扬尘样品中多环芳烃质量比无显著性差异。机动车尾气尘中,苯并(ghi)芘的值最高,为 (559.96 ± 7.59) $\mu\text{g/g}$,苯并(k)荧蒹值最低,为 (7.09 ± 0.17) $\mu\text{g/g}$ 。扬尘中,荧蒹的值最高,分别为 (2.180 ± 0.085) $\mu\text{g/g}$ ($< 10\ \mu\text{m}$)和 (1.760 ± 0.073) $\mu\text{g/g}$ ($10 \sim 100\ \mu\text{m}$);苯并(k)荧蒹的值最低,分别为 (0.089 ± 0.005) $\mu\text{g/g}$ ($< 10\ \mu\text{m}$)和 (0.070 ± 0.003) $\mu\text{g/g}$ ($10 \sim 100\ \mu\text{m}$)。不同类型车辆(化油器式、电子控制燃油喷射式、天然气动力)尾气尘多环芳烃的含量无显著性差异。

2.2 燃煤烟尘

2种粒径($< 10, 10 \sim 100\ \mu\text{m}$)民用燃煤尘多环芳烃值均显著高于工业燃煤尘,差异有显著性($F_{< 10\ \mu\text{m}} = 3\ 098.17$, $p < 0.001$; $F_{10 \sim 100\ \mu\text{m}} = 809.03$, $p < 0.001$)。在民用燃煤颗粒物中,蒽的值最高,分别为 (65.97 ± 0.69) $\mu\text{g/g}$ ($< 10\ \mu\text{m}$)和 (19.98 ± 0.40) $\mu\text{g/g}$ ($10 \sim 100\ \mu\text{m}$);芘的值最低,分别为 (3.29 ± 0.10) $\mu\text{g/g}$ ($< 10\ \mu\text{m}$)和 (1.05 ± 0.04) $\mu\text{g/g}$ ($10 \sim 100\ \mu\text{m}$)。工业燃煤($10 \sim 100\ \mu\text{m}$)12种多环芳烃类值最低,为 (0.748 ± 0.012) $\mu\text{g/g}$,尘中荧蒹值最高,分别为 (0.340 ± 0.079) $\mu\text{g/g}$ ($< 10\ \mu\text{m}$)和 (0.149 ± 0.070) $\mu\text{g/g}$ ($10 \sim 100\ \mu\text{m}$);苯并(k)荧蒹的值最低,分别为 (0.010 ± 0.002) $\mu\text{g/g}$ ($< 10\ \mu\text{m}$)和 (0.011 ± 0.003) $\mu\text{g/g}$ ($10 \sim 100\ \mu\text{m}$)。工业燃煤锅炉除尘

器除下来的尘灰与烟道分级采样器采集到的炉窑烟道内飞灰,多环芳烃值无显著性差异。民用燃煤颗粒物多环芳烃值明显高于工业燃煤,这与工业燃煤锅炉环保除尘净化设施齐全有关,而民用燃煤锅炉基本没有有效的净化设备。

3 结论

莱芜市大气环境颗粒物中多环芳烃主要来源于机动车尾气和民用燃煤,12种多环芳烃类值分别为 $(1\ 536.48 \pm 0.78)$ 和 (299.83 ± 0.30) $\mu\text{g/g}$,机动车尾气尘与扬尘、民用燃煤、工业燃煤多环芳烃均存在显著性差异。不同组分中,苯并(ghi)芘的值最高,为 (559.96 ± 7.59) $\mu\text{g/g}$,其次为晕苯(COR),为 (445.36 ± 5.94) $\mu\text{g/g}$,城市空气污染呈现煤烟和机动车尾气复合污染的特点。

[参考文献]

- [1] 张承中,陈静,刘立忠,等.西安市大气中多环芳烃的季节变化及健康风险评价[J].环境工程学报,2012,6(12):4579-4584.
- [2] 岳敏,谷学新,邹洪,等.多环芳烃的危害与防治[J].首都师范大学学报(自然科学版),2003,29(3):40-44.
- [3] 陈晓秋,张建华,俞是聘,等.交通路口大气气溶胶的污染状况以及多环芳烃的污染特征研究[J].分析测试技术与仪器,2007,13(3):194-198.
- [4] 张强华,石莹莹,李东,等.南京市大气可吸入颗粒物中多环芳烃的分布状况[J].环境科学与技术,2007,30(10):42-44.

(上接第44页)

- [3] 王倩,王红丽,周来东,等.成都市夏季大气挥发性有机物污染及其对二次有机气溶胶生成的贡献[J].环境污染与防治,2015(7):6-12.
- [4] SEKIZAWA J, OHTAWA H, YAMAMOTO H, et al. Evaluation of human health risks from exposures to four air pollutants in the indoor and the outdoor environments in tokushima, and communication of the outcomes to the local people[J]. Journal of Risk Research, 2007, 10(6): 841-851.
- [5] 北京市环境保护局.工业涂装工序大气污染物排放标准:DB 11/1226-2015[S]. 2015.
- [6] 山东省环境保护局.挥发性有机物排放标准第5部分:表面涂装行业:DB 37/2801.5-2018[S]. 2018.
- [7] 四川省环境保护局.固定污染源大气挥发性有机物排放标准:DB 51/2377-2017[S]. 2017.
- [8] 重庆市环境保护局.摩托车及汽车配件制造表面涂装大气污染物排放标准:DB 50/660-2016[S]. 2015.
- [9] 上海市环境保护局.上海市工业固定源挥发性有机物治理技

术指引:SEPB-VOCs/BAT-201307-001(R1)[S]. 2015.

- [10] 浙江省环境保护厅.浙江省涂装行业挥发性有机物污染整治规范(浙环函[2015]402号)[Z]. 2015.
- [11] 马莉,任勇,彭川格,等.四川省汽车整车行业VOC排放情况及减排方案研究[J].环境与发展,2018(1):64-66,68.
- [12] 莫梓伟,牛贺,陆思华,等.长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源VOCs排放特征[J].环境科学,2015(6):1944-1951.
- [13] 夏思佳,乔月珍,穆肃,等.江苏省汽车涂装行业VOCs排放特征与污染控制对策[J].环境监控与预警,2017,9(6):19-23.
- [14] 赵建国,罗红成,黄碧纯,等.广州市工业挥发性有机物排放特征研究[J].环境污染与防治,2012,34(2):96-101.
- [15] ZHENG J Y, YU Y F, MO Z W, et al. Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China[J]. Science of the Total Environment, 2013, 456-457: 127-136.