

上海市徐汇区大气中挥发性有机物的组成及变化特征

徐志强

摘要: [目的] 研究上海市区大气中挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 的组成和来源, 为指示和早期预警区域生态失衡、资源负荷超载和环境污染加剧等现象提供依据。[方法] 采用预浓缩-气相色谱质谱联用 (GC-MS) 方法分析上海市徐汇区大气中 VOCs 的组成。[结果] 徐汇区大气中共检测出 102 种 VOCs 组分。VOCs 平均体积分数为 46.39×10^{-9} , 其主要的组成特征: 50.2% 为烷烃、6.8% 为烯烃、22.8% 为芳香烃、7.5% 为炔烃、其它 (包括醇、醛、酮、酯和醚等) 为 12.7%。在检出物中有 79 种是有毒有害物质, 主要成分是苯系物、卤代芳烃、烷烃。其中, 甲苯是含量最高的组分。[结论] 徐汇区的 VOCs 源主要受运行态交通工具的影响, VOCs 的污染程度以冬季最为严重, 秋季最轻。

关键词: 预浓缩; 气相色谱质谱联用方法; 挥发性有机物; 组成

Composition and Changes of Volatile Organic Compounds in the Atmosphere of Xuhui District, Shanghai XU Zhi-qiang (Environmental Monitoring Station of Jinshan District, Shanghai 200540, China)
• The author declares he has no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To study composition and source of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) in downtown area of Shanghai, and to provide early warning and indication of regional ecological unbalance, resource overloading and environmental pollution aggravation. [Methods] Preconcentration and gas chromatography-mass selective detector (GC-MS) were used to analyze atmospheric VOCs in Xuhui District of Shanghai. [Results] A total of 102 VOCs components were detected. The average volume fraction of VOCs was 46.39×10^{-9} , and the common components were alkanes (50.2%), olefins (6.8%), aromatic hydrocarbons (22.8%), alkynes (7.5%), and others (12.7%, including alcohol, aldehyde, ketone, ester and ether). Among the identified compositions, 79 were poisonous and harmful. The common hazardous components were benzene hydrocarbon, halogenated aromatic hydrocarbon and alkane, of which toluene was of highest concentration. [Conclusion] The VOCs in Xuhui District is mainly contributed by traffic vehicles. VOCs pollution is most serious in winter vis-à-vis least serious in autumn.

Key Words: pre-concentration; gas chromatography-mass selective detector; volatile organic compounds; composition

挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 和氮氧化物虽然都是光化学氧化剂的前体物, 与氮氧化物的浓度相比, VOCs 的浓度和光化学氧化剂的浓度相关性更强。大气中存在多种对人体有直接危害的 VOCs, 美国环保署 (EPA) 制定的大气有毒污染物名单中有 50 多种是 VOCs。这些污染物通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体而产生危害, 其毒害主要表现在对人体具有致畸、致突变和致癌等作用^[1]。随着中国大陆城市发展和城市化进程的加快, 城市大气中挥发性有机污染问题日益严重, 特别是上海作为国际化大都市, 机动车流量和工业区的增加使 VOCs 的人为排放源更为丰富, 区域大气环境和以前相比发生了许多新的变化, 长江三角洲已成为我国最主要的痕量气体排放区。因此, 本研究拟通过持续和动态监测, 了解上海市区大气中 VOCs 的组成和来源, 对改善上海环境空气质量、研究人类经济社会活动对特大城市大气物理化学过程的影响具有重要意义, 为指示和早期预警区域生态失衡、资源负荷超载和环境污染加剧等现象提供依据。

[作者简介] 徐志强 (1970—), 男, 本科, 工程师; 研究方向: 环境监测;

E-mail: jshjxzq@163.com

[作者单位] 上海市金山区环境监测站, 上海 200540

1 对象与方法

1.1 调查对象

2005 年 11 月 6 日至 2006 年 12 月 8 日, 对徐汇区大气中 VOCs 的浓度进行连续监测。选取上海市的部分区域 (包括宝山、金山、南汇、闵行、徐汇、浦东新区和崇明县、崇明东滩、崇明东平国家森林公园) 为监测点的分布区域, 进行上海市的总体 VOCs 本底调查。为比较分析, 同时选定临安大气本底站 (中国气象局最早建设的 3 个区域本底站之一, 也是目前长江三角洲经济圈中唯一进行大气本底成分变化监测的站点)、上海崇明东滩 (位于海-陆-河流交汇处, 属长江口典型的河口湿地, 人为影响因素比较少) 和徐家汇 (徐汇区的中心点) 3 个点作为痕量气体 VOCs 的 3 天同期观测点 (2006 年 4 月 16—18 日)。

1.2 调查方法

1.2.1 仪器与试剂 美国 Entech 公司的 29-10622 型采样罐、TM1000 定时器、CS1200ES 恒流量采样器、7100 型 VOC 预浓缩仪、7016 型自动进样器、4600 型气样稀释仪、3100 型采样罐清洗仪, 美国 Agilent 公司的 GC6890/MSD5975N 型色质联用仪、DB-5 (60 m × 0.32 mm × 1.0 μm) 毛细管色谱柱。

To14 标准样品 [39 种化合物, 1 ppm (本研究中 ppm 表示 10^6 体积的空气中所含化合物所占的体积分数, ppb 表示 10^9

体积的空气中所含化合物所占的体积分数,全文同),美国 Scott Specialty Gases 公司],光化学标准样品(55 种化合物,1 ppm,美国 Spectra Gases 公司),To15 Subset 标准样品(25 种化合物,1 ppm,美国 Spectra Gases 公司),VOCs 内标物标准样品(4 种化合物,1 ppm,美国 Scott Specialty Gases 公司),氮气(>99.999%,上海比欧西气体工业有限公司),液氮(上海成功气体有限公司)。

1.2.2 采样 采用抽真空的不锈钢罐(6 L,内壁经硅烷化处理)、电子定时器和限流器进行连续 24 h 采样,且每个样品的采样周期为 24 h。采样点的布置:徐汇区采样点,位于该区中心地带的徐家汇地区,距离主要的交通干道约 200 m 处的 3 楼天台上;崇明东滩采样点,位于崇明岛东滩大气成分综合观测站;临安区城区采样点,位于临安大气本底站;其余区(县)采样点,位于相应区(县)气象局的观测场。采样周期分为 24 h 和 3 h。24 h 采样为每日的 0:00—24:00,无间断的样品采集;3 h 采样为每日的 0:00—3:00、3:00—6:00、6:00—9:00 分段采样。

1.2.3 VOCs 气样预处理^[2] 系列标准样品和 VOCs 内标物标准样品的配制:以高纯氮气为稀释气,用气样稀释仪稀释原标准样品得到。VOCs 气样的预浓缩:利用 VOCs 预浓缩仪进行预处理。预浓缩仪分为 3 部分:第一级冷阱(玻璃珠)、第二级冷阱(Tenax 吸附剂)和第三级冷阱(开管柱),其优化的仪器操作参数见表 1。

表 1 7100 型 VOCs 预浓缩仪操作条件

Table 1 Operation conditions for Model 7100 VOCs Preconcentrator

操作 Operation	冷阱 1 参数 Trap 1 parameter	冷阱 2 参数 Trap 2 parameter	冷阱 3 参数 Trap 3 parameter
捕集(Trapping)	150℃	-30℃	-160℃
预热(Preheating)	10℃	—	—
解析(Desorption)	10℃	180℃, 3.5 min	室温
烘培(Baking)	150℃, 10 min	190℃, 10 min	3 min
进样(Injection)	—	—	2 min

[注]预浓缩与 GC 之间的管温度为 100℃(The temperature of tube between preconcentrator and GC is 100℃)。

1.2.4 VOCs 的 GC-MS 测定^[3-4] 气相色谱条件:进样口温度为 100℃,分流比为 10:1;色谱柱为恒流模式,柱流量为 1.5 mL/min;柱温为程序升温,初始温度 -50℃,保持 3 min 后,以 4℃/min 升至 170℃,然后以 14℃/min 升至 220℃;载气为高纯氮气。质谱条件:离子源温度为 230℃;四极杆温度为 150℃;接口温度为 250℃;溶剂延时 4 min;质量扫描范围,在 4~27.5 min 时采集质荷比(m/z)为 29~200 的离子峰数据,27.5 min 后采集 m/z 为 40~270 的离子峰数据。

1.2.5 质量控制与质量保证 采用标准化合物和内标法,分别建立两条多点校正工作曲线。由于标气浓度固定,采用不同的进样量来得到工作曲线的浓度(以混合体积分数计),范围为 2×10^{-9} ~ 1.5×10^{-8} 。每一个浓度的标准样品重复进样 2 次,利用标气化合物的质谱图与标准质谱库对照进行定性分析。分别计算各目标化合物相对内标化合物的相对响应因子,根据平均响应线性回归法建立校准工作曲线。使所有化合物的工作曲线经过原点,由回归方程得到平均相对响应因子。To15 标准曲线的相

对响应因子的标准偏差(RSD)为 1.01%~23.32%,光化学标准曲线的相对响应因子的 RSD 为 1.58%~13.40%,达到方法规定的 RSD 低于 30% 的要求。对 100 mL 标准气体重复进样 7 次,计算 RSD,按统计置信度系数 3.14 计算各化合物的方法检测限,得到 VOCs 各化合物的检测限。为保证工作曲线定量的有效性,在每批样品分析之前对工作曲线中间浓度水平的混合标准样品进行测定,即日校准。然后用校准工作曲线定量,定量结果与配气理论浓度值偏差范围应小于 30%。在日校准的基础上测定样品空白,若空白分析结果满足质量控制的可接受标准,即可开始 VOCs 样品分析。

2 结果

2.1 上海市 VOCs 浓度的基本情况

本研究选取上海市的部分区域(包括宝山、金山、南汇、闵行、徐汇、浦东新区和崇明县、崇明东滩、崇明东平国家森林公园)作为监测点分布区域,调查上海市的总体 VOCs 本底值,结果显示,徐汇、闵行监测点区域的 VOCs 水平最高,崇明东滩地区最低。

2.2 徐汇区 VOCs 组成的分析

2005 年 11 月 6 日至 2006 年 12 月 8 日对徐汇区连续监测结果显示,有 4 d VOCs 超过 150 ppb,最高值达 190.92 ppb,其主要特征是 46.2% 为烷烃、24.0% 为烯烃、19.4% 为芳香烃、其它为 10.4%;次高值为 179.19 ppb,其主要的特征是 46.7% 为烷烃、16.7% 为烯烃、18.6% 为芳香烃、8.4% 为炔烃、其它为 9.6%;第三位值为 173.04 ppb,其主要特征是 58.5% 为烷烃、6.0% 为烯烃、14.5% 为芳香烃、9.5% 为炔烃、其它为 11.5%;第四位值为 164.25 ppb,其主要特征是 38.1% 为烷烃、8.3% 为烯烃、32.0% 为芳香烃、7.5% 为炔烃、其它为 14.1%。测得数据显示,徐汇区的总体 VOCs 平均体积分数为 46.39 ppb,主要特征是 50.2% 为烷烃、6.8% 为烯烃、22.8% 为芳香烃、7.5% 为炔烃、其它为 12.7%。

2.2.1 监测数据的月份和季度比较 由图 1 可见,1 月份的体积分数最高,9 月份最低;而季节间的比较由高到低依次是:冬季>春季>夏季>秋季。结果显示,VOCs 的污染程度与气候变化密切相关,污染程度以冬季最为严重,秋季最轻。

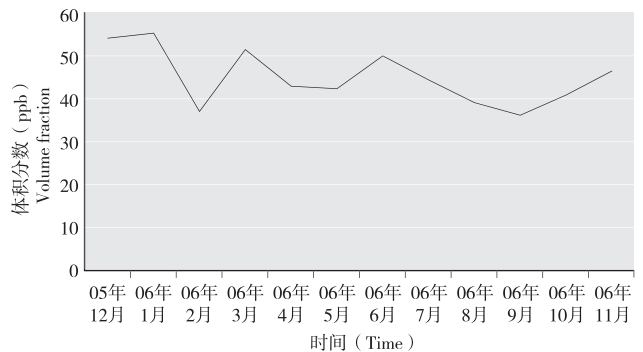


图 1 上海市徐汇区 VOCs 的月平均浓度
Figure 1 Monthly average concentration of VOCs in Xuhui District, Shanghai

2.2.2 徐汇区苯系物(BTEX)的日变化趋势 由图 2 可见,徐汇区 BTEX 的高峰值主要出现在上下班时段。

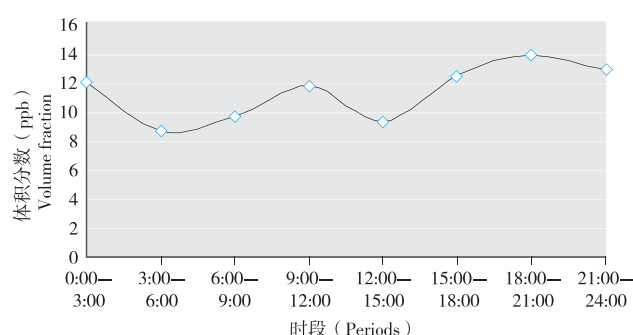


图2 徐汇区BTEX的日变化趋势

Figure 2 Daily change trend of BTEX in Xuhui District, Shanghai

2.2.3 各类苯系物之间的相关性 苯与甲苯、甲苯与乙苯、甲苯与对二甲苯、乙苯与对二甲苯的相关性较高,苯、甲苯、乙苯和对二甲苯是汽车尾气中的主要污染物,浓度高于其他苯系物。苯与乙苯、苯与对二甲苯的相关系数分别为0.56和0.49,相关性不高,显示徐汇区苯系物的污染源单一,污染源排放污染物稳定。

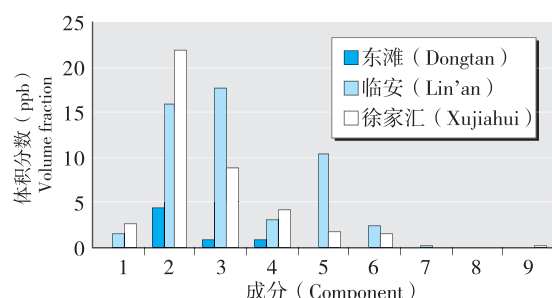
表2 徐汇区大气环境中各类苯系物的相关性

Table 2 Relation between atmospheric BTEXs in Xuhui District, Shanghai

化合物 Compounds	关系式 Relation	相关系数 <i>r</i>
苯-甲苯 Benzene-toluene	$y = 2.8074x - 0.0330$	0.70
苯-乙苯 Benzene-ethylbenzene	$y = 0.6422x + 0.2193$	0.56
苯-对二甲苯 Benzene-p-xylene	$y = 0.1982x + 0.0804$	0.49
甲苯-乙苯 Toluene-ethylbenzene	$y = 0.2274x + 0.2332$	0.80
甲苯-对二甲苯 Toluene-p-xylene	$y = 0.0726x + 0.0732$	0.74
乙苯-对二甲苯 Ethylbenzene-p-xylene	$y = 0.3038x + 0.0191$	0.84

2.3 徐家汇与临安及东滩的对比分析(图3)

对临安区、徐家汇及东滩区域大气中的痕量气体VOCs进行的3d同期监测结果显示,东滩检出乙烷、乙炔、丙烷、氯甲烷、Freon12、Freon11(按体积分数由高到低)等共16种组分,平均体积分数为6.0ppb,其中烷烃最高(占73%),其次为芳香



[注]1: 烯烃(Olefin); 2: 烷烃(Alkane); 3: 芳烃(Aromatic); 4: 炔(Alkyne); 5: 酯(Ester); 6: 酮(Ketone); 7: 醇(Alcohol); 8: 醛(Aldehyde); 9: 醚(Ether)。

图3 临安、徐家汇及东滩区域大气中的VOCs分类对比

Figure 3 Comparison of atmospheric VOCs component concentration between Lin'an, Xujiahui and Dongtan

烃(14%)和炔烃(13%);临安检出甲苯、乙酸乙酯、乙炔、乙烷、丙烷、氯甲烷、丁烷、苯等共45种组分,平均体积分数为51.2ppb,其中芳香烃最高(占35%),其次为烷烃(31%)、酯类(20%)和炔烃(6%);徐家汇检出乙炔、甲苯、丙烷、乙烷、氯甲烷、异戊烷、乙酸乙酯、苯等共58种组分,平均体积分数为41.0ppb,其中烷烃最高(占52%),其次为芳香烃(22%)、炔烃(10%)和烯烃(7%)。

3 讨论

上海市的总体VOCs本底检测结果表明:徐汇区VOCs水平最高,可能由于徐汇区区域为交通堵塞最严重的地区之一,而VOCs的最主要来源之一就是运行中交通运输工具排放的废烟尘,特别是交通堵塞的时段更为明显;闵行区域其次;VOCs水平浓度最低的为崇明岛的东滩,可能由于东滩周围无任何污染源,且靠近东海海岸,易受大风影响。

张靖等^[5]对北京市进行的VOCs监测研究发现,北京市大气中VOCs的主要成分为烷烃(53%)、烯烃(25%)和芳香烃(22%)。杭维琦等^[6]对南京市进行的VOCs监测研究发现,南京市大气中VOCs的主要成分为烷烃(25%)、烯烃(38%)和芳香烃(30%)。目前上海徐汇区大气中VOCs的组成与北京市较为接近,均为烷烃占主要优势;而南京则是烯烃占主要优势。

BTEX为苯(benzene)、甲苯(toluene)、二甲苯(m, p, o-xylene)、乙苯(ethylbenzene)的合称,它的分布在大气有机物污染研究中十分重要,是交通污染的重要标志之一。崇明东滩、临安、徐家汇3个区域,BTEX占总烃的比例分别为14.6%、47.8%和24.2%,临安明显偏高,这可能主要受当地交通工具燃料的影响。本次结果表明,东滩VOCs检出组份最少,浓度也最低,表明受人类活动影响较小;徐家汇与临安地区VOCs浓度较高,组成成分各异,其来源主要为人类活动,且临安受交通的影响明显。本次研究结果与周秀骥等^[7]1999—2000年在常熟水稻田的观测结果差异较大,其研究结果表明在其采样期间的3个阶段(1999年10月、2000年6月和8月)VOCs的组成较为相似,芳烃约占53%,烷烃约占31%,烯烃约占16%,仅6月份烷烃所占比例略高,为42.3%;在3个阶段中,BTEX占总烃的比例分别为12.1%、40.4%和57.6%。这提示在不同时间、不同地点或者不同下垫面条件下,VOCs的浓度、组分和各组分的比例有很大的差异,VOCs状况主要受局地条件支配。

某些化学成分对某一特定源而言是唯一的或接近唯一的,能够作为源的“机会示踪物”。好的示踪物种特性,除与特定源唯一有关外,还要有能够检出的足够高的浓度,有相当慢的反应速度。根据上述标准,丁烷对汽油挥发是一个很好的示踪物,丁烷占汽油挥发成分的35%,基于丁烷没有其它主要的挥发源,因此能够根据VOCs中丁烷所占的百分比估计汽油挥发对VOCs贡献的合理上限。汽车尾气示踪物较难取得。乙炔过去曾作为汽车尾气示踪物,然而2个碳原子的碳氢化合物难于检测,因为其回收率低、常与乙烯、乙烷一起出峰,乙炔的可靠测量不能够保证,除非有正确的分析方法(比如使用双柱GC)。近年来汽车尾气中乙炔成分在降低,而苯被提议作为汽车尾气的示踪物。因为苯的潜在毒性已被认

- 2004, 65(1): 45-52.
- [6] 张青, 李琦, 毛宝龄, 等. 内毒素致伤大鼠肺组织促炎与抗炎细胞因子 mRNA 表达的时相性研究[J]. 中国危重病急救医学, 2004, 169(10): 585-588.
- [7] SINGH J, SCHWARTZ DA. Endotoxin and the lung: Insight into the host-environment interaction[J]. J Allergy Clin Immunol, 2005, 115(2): 330-333.
- [8] 高红霞, 刘英莉, 阎红, 等. 污灌土壤中有有机污染物对小鼠肝肾组织的氧化损伤[J]. 环境与职业医学, 2010, 27(1): 34-35.
- [9] 贾晋斌, 谷峰, 陈尉华, 等. 内毒素血症在大鼠实验性肝硬化腹水形成中的作用及其与肿瘤坏死因子- α 和一氧化氮的关系[J]. 胃肠病学, 2006, 11(7): 420-422.
- [10] 张馨. 内毒素损伤肝脏机制的研究进展[J]. 国外医学: 消化系统疾病分册, 2002, 22(3): 163-166.
- [11] 解静芳, 王学峰, 孟紫强, 等. SO_2 致小鼠肝蛋白质氧化损伤和 DNA-蛋白质交联作用[J]. 中国环境科学, 2007, 27(13): 400-403.
- [12] ANSARI N, KHODAGHOLI F, AMINI M, et al. Attenuation of LPS-induced apoptosis in NGF-differentiated PC12 cells via NF- κ B pathway and regulation of cellular redox status by an oxazine derivative[J]. Biochimie, 2011, 93(5): 899-908.
- [13] 高红霞, 高振杰, 高铁利, 等. 污灌玉米中有机污染物对小鼠的遗传毒性及氧化损伤作用[J]. 环境与职业医学, 2009, 26(1): 46-48.
- [14] ZHANG S, HE B, GE J, et al. Characterization of chemical composition of Agaricus brasiliensis polysaccharides and its effect on myocardial SOD activity, MDA and caspase-3 level in ischemia-reperfusion rats[J]. Int J Biol Macromol, 2010, 46(3): 363-366.
- [15] 刘亮明, 罗杰, 张吉翔, 等. 内毒素诱导 D-半乳糖胺致敏大鼠急性肝衰竭的研究[J]. 中华医学杂志, 2006, 86(30): 2122-2126.
- [16] 孟紫强. 环境毒理学基础[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003: 337-338.
- [17] 孟紫强, 张波. 二氧化硫吸入对大鼠脑组织细胞的氧化损伤作用[J]. 中国环境科学, 2001, 21(5): 464-467.
- [18] 王东红, 彭安, 王子健. 有毒物质低剂量刺激作用的研究进展[J]. 安全与环境学报, 2004, 4(1): 18-21.
- [19] WILLIAMS MA, WITHINGTON S, NEWLAND AC, et al. Monocyte anergy in septic shock is associated with a predilection to apoptosis and is reversed by granulocyte-macrophage colony-stimulating factor *ex vivo* [J]. J Infect Dis, 1998, 178(5): 1421-1433.

(收稿日期: 2011-08-30)

(英文编审: 金克峙; 编辑: 郭薇薇; 校对: 郭薇薇)

(上接第 156 页)

识, 溶剂和工业中苯的使用大部分被禁止, 但汽油中仍存在苯, 并且是汽车尾气中相对较大的组分。除汽车尾气外, 虽然苯也出现在许多燃烧过程中, 但检测苯的含量对估计汽车尾气排放上限是有用的。

利用苯/甲苯(benzene/toluene, B/T)值可以初步确定 VOCs 中苯系物的来源^[8]。世界上不同城市的大气中 B/T 值介于 0.25~0.5 之间。徐汇区一年的 B/T 值为 0.36, 这说明随着近年来我国机动车尾气排放等一系列法律政策出台之后, 我国机动车的燃料结构与欧美发达国家的差别越来越小。

徐汇区 VOCs 的污染程度与气候变化密切相关, 冬季的污染最为严重, 秋季的污染最轻。建议结合相关的气象资料进一步统计分析, 采取综合措施进行改善, 以使徐汇区的大气质量能够得到提高。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

- [1] 刘刚, 盛国英, 傅家谟, 等. 香港大气中有毒挥发性有机物研究[J]. 环境化学, 2000, 19(1): 61-66.
- [2] Entech Instrument Inc. 7100 Preconcentrator manual, Section 8[R].

CA(US): Entech Instrument Inc.

- [3] U.S.EPA. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air-compendium method to-14A[EB/OL]. [2012-02-13]. <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-14a.pdf>.
- [4] U.S.EPA. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air-compendium method to-15[EB/OL]. [2012-02-13]. <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-15r.pdf>.
- [5] 张靖, 邵敏, 苏芳. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征[J]. 环境科学研究, 2004, 17(5): 1-5.
- [6] 杭维琦, 薛光璞. 南京市环境空气中挥发性有机物的组成与特点[J]. 中国环境监测, 2004, 20(2): 9, 14-16.
- [7] 周秀骥. 长江三角洲低层大气与生态系统相互作用研究[M]. 北京: 气象出版社, 2004.
- [8] 苗欣, 孙成, 王禹, 等. 南京市交通干道大气环境中挥发性有机物的研究[J]. 环境保护科学, 2003, 119(29): 6-9.

(收稿日期: 2011-11-25)

(英文编审: 金克峙; 编辑: 郭薇薇; 校对: 徐新春)