

马鞍山市大气环境中苯并(a)芘分布与变化规律研究

汪立河

(马鞍山市环境监测中心站, 安徽 马鞍山 243011)

摘要: 研究了马鞍山市大气环境中苯并(a)芘的分布与变化规律。监测了马鞍山市各功能区、新老市区的居民区及交通要道大气环境中苯并(a)芘的含量, 该市功能区内的工业区大气中苯并(a)芘污染严重, 最高质量浓度达 50.31 ng/m³, 居民区内老市区大气中的苯并(a)芘污染明显高于新市区, 究其原因, 老市区是马鞍山市工业发源地, 属居民、商业及工业混合区。研究中发现, 大气中苯并(a)芘含量高低有季节性和昼夜变化现象, 时空分布和迁移变化规律明显, 并且大气中总悬浮颗粒物与苯并(a)芘的相关性显著。

关键词: 大气环境; 苯并(a)芘; 分布与变化规律; 对策; 马鞍山市

中图分类号: X831 文献标识码: A 文章编号: 1006- 2009(2002) 05- 0014- 04

Study on Distribution and Change of BaP in Atmospheric Environment of Maanshan

WANG Li he

(Maanshan Environmental Monitoring Center, Maanshan, Anhui 243001, China)

Abstract: Study on distribution and change of BaP in atmospheric environment of heavy industry city was made. Content of BaP in atmospheric environment of each functional regions, dwelling area and main traffic roads were determined. The pollution of BaP in industrial region was the most serious, the highest mass concentration was up to 50.31 ng/m³. BaP concentration in old dwelling area was more than the new. Its reason was studied. Also, the concentration of BaP changed with the season and day's change, expressed a obvious time and spatial distribution. And the TSP was high related with the BaP.

Key words: Atmosphere environment; BaP; Distribution and change; Countermeasure; Maanshan

马鞍山是一座以钢铁工业为主的资源型重工业城市, 随着工业化、城市化的不断推进, 交通运输车辆与燃料的使用量日益增加, 市内大气环境中多环芳烃的污染也日趋严重^[1,2]。

苯并(a)芘(BaP)是多环芳烃(PAHs)中最具代表性的强致癌稠环芳烃, 在大气中主要吸附在大气颗粒物上, 美国环保局将之列为 PAHs 中优先监测的有机污染物, 苯并(a)芘被认为是环境材料中多环芳烃类化合物存在的指标。

马鞍山市大气工业污染源主要来自马钢、电厂和地方企业, 它们主要分布在宁芜铁路以西, 采石以北的长江东岸狭长地带的特定工业区域。近年来, 马钢和电厂发展较快, 燃料用煤和原料用煤在该市能源消耗中占主要部分。另外, 交通污染也随着该市机动车数量增加而不断加剧, 因此, 大气工业污染源是该市大气污染主要来源。

1.1 点位布设

马鞍山市工业企业集中, 功能区较明显, 因此, 根据该市人口、区域环境特点, 共设 9 个监测点^[3], 其中机修(1[#])、二轧(2[#])、慈湖(3[#])为工业区监测点; 监测站(4[#])、向山(5[#])为居民区监测点; 采石(6[#])为清洁对照区监测点; 钟村(7[#])与军区干休所(8[#])为老市区与新市区的居民区比较点; 长途汽车站(9[#])为汽车尾气分布监测点。具体情况见图 1。

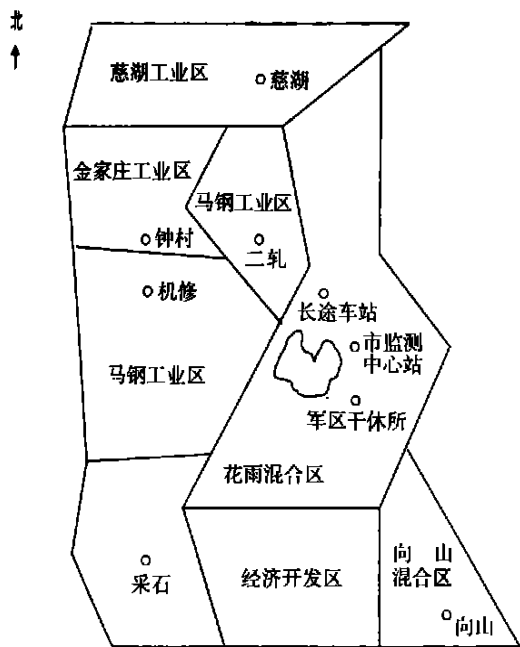
1.2 样品采集

样品采集均按《环境监测技术规范》要求, 1[#]~6[#] 全年监测 4 次, 7[#]、8[#]、9[#] 各监测 1 次, 全年共采集样品 150 个, 样品折叠放入黑纸袋中, 再用黑塑料袋包装。采样时间见表 1。

收稿日期: 2002- 07- 01; 修订日期: 2002- 08- 16

作者简介: 汪立河(1965—), 男, 安徽芜湖人, 高级工程师, 大学, 从事环境监测综合技术管理工作。

1 研究方法



标准: GB 一级。

1. 3. 2 样品提取与制备^[4,5]

将样品滤膜剪成 1 cm²~ 2 cm², 置于洗净的小烧杯中, 定量加入 10 mL 环己烷, 浸没滤膜, 置于超声清洗机水浴中, 用超声波提取 10 min(分两次间隔), 将提取液倒入预先铺有 0. 25 μm 微孔滤膜的低压溶剂过滤器中, 滤液收集至 K- D 浓缩器的梨形承受瓶内, 反复提取两次, 合并提取液, 并用少量提取溶剂将烧杯、低压溶剂过滤器漏斗、微孔滤膜清洗 3 次。将提取液浓缩至 0. 25 mL 后分析。

1. 3. 3 色谱条件建立

将苯并(a)芘标样注入色谱柱, 得标准色谱图。为确定苯并(a)芘位置, 在上述苯并(a)芘标样中再加入一定量的苯并(a)芘溶液, 苯并(a)芘标准色谱峰增高时, 再测定不同柱温和流动相条件组成下的苯并(a)芘。该实验的色谱条件: 色谱柱 Dimensions 250 mm × 4. 6 mm, Serial NO YB 181025103 Packing YWG ¹⁸C 10 u; 流动相为 90% 甲醇溶液, 流速 1. 0 mL/ min; 荧光检测器: Ex 340 nm, Em 460 nm; 柱温 40 ℃。

1. 3. 4 苯并(a)芘方法精密度、检出限、校准曲线

苯并(a)芘精密度试验, 以 7 次分析结果计算, 峰面积平均值为 10 346, 相对标准偏差为 1. 6 %; 以 HPLC 仪器噪声 2 倍为仪器最小检出量, 其最小检出量为 0. 02 ng; 采用 FL 2000 检测器测定苯并(a)芘标样, 其浓度与峰面积在线性范围内, 相关系数 $r > 0. 999$, 校准曲线为:

$$y = - 3\ 957. 2 + 1\ 056. 2x$$

1. 3. 5 实际样品及样品加标回收率测定

将苯并(a)芘标液滴在玻璃纤维滤膜上, 待溶剂挥发后按 1. 3. 2 中步骤分析, 用外标法测定峰面积, 样品测定结果($n = 10$) 平均回收率为 102%。按上述方法测定该市大气环境中苯并(a)芘样品, 结果见表 2、表 3、表 4。

图 1 马鞍山市环境空气质量功能区及监测点位

表 1 2000 年 1 月—2000 年 11 月采样时间

监测点	监测日期	监测时间
1# ~ 6#	1 月 17 日—1 月 21 日	7: 00、12: 00、
	4 月 19 日—4 月 23 日	17: 00、21: 00
	7 月 12 日—7 月 16 日	(30 min/ 次)
	10 月 11 日—10 月 15 日	
7# ~ 8#	1 月 17 日—1 月 21 日	7: 00、12: 00、
		17: 00、21: 00
		(30 min/ 次)
9#	9 月 20 日—9 月 24 日	6: 00、10: 00、13: 00、
		19: 00(180 min/ 次)

1. 3 实验

1. 3. 1 主要仪器及试剂

HPLC 仪, 美国光谱物理公司; H 66025T 超声波清洗机; 低压溶剂过滤器; K- D 浓缩器; 微量注射器; 恒温水浴锅; 玻璃纤维滤膜。

环己烷: 纯化; 甲醇: HPLC 色谱纯; 苯并(a)芘

表 2 2000 年马鞍山市各监测点大气环境中苯并(a)芘监测结果

ng/ m³

日 期	机修	二轧	慈湖	监测站	向山	采石
1 月 17 日—1 月 21 日	30. 52~ 50. 31	9. 42~ 45. 62	2. 86~ 4. 82	5. 94~ 11. 48	2. 91~ 5. 69	0. 30~ 9. 56
4 月 19 日—4 月 23 日	25. 17~ 32. 35	17. 67~ 25. 74	2. 06~ 4. 08	4. 82~ 9. 46	2. 30~ 4. 55	0. 28~ 8. 16
7 月 12 日—7 月 16 日	13. 38~ 17. 13	10. 83~ 15. 60	1. 76~ 5. 31	4. 58~ 6. 43	2. 57~ 3. 54	0. 30~ 1. 95
10 月 11 日—10 月 15 日	15. 45~ 17. 53	14. 22~ 17. 38	1. 94~ 6. 03	4. 32~ 7. 96	2. 18~ 3. 87	0. 28~ 8. 04

表 3 2000 年 1 月马鞍山市新老市区 苯并(a)芘监测结果对比						
日期	17 日	18 日	19 日	20 日	21 日	总均值
钟村	8. 04	8. 72	7. 65	9. 11	5. 31	7. 77
军区干休所	1. 82	5. 24	1. 78	2. 70	1. 61	2. 62

表 4 2000 年 9 月长途汽车站机动车尾气 苯并(a)芘监测结果						
时 间	20 日	21 日	22 日	23 日	24 日	总均值
6: 00~ 10: 00	25. 58	22. 06	17. 40	11. 93	15. 95	18. 58
10: 00~ 14: 00	15. 74	11. 85	11. 95	10. 84	14. 49	12. 97
15: 00~ 19: 00	16. 25	20. 48	13. 27	23. 48	17. 41	18. 18
19: 00~ 23: 00	10. 88	3. 36	11. 57	11. 51	12. 31	9. 93

2 结果与讨论

2. 1 大气环境中苯并(a)芘空间分布^[6]

2. 1. 1 各监测点大气环境中苯并(a)芘空间分布

表 2 分析数据表明, 苯并(a)芘浓度范围为 0. 285 ng/ m³~ 50. 31 ng/ m³, 全年苯并(a)芘的超标率为 34 %, 超标倍数在 0. 08~ 4 之间(依据 GB 3095- 1996 苯并(a)芘标准值 10 ng/ m³), 如按国际抗癌组织推荐标准 1 ng/ m³ 计算, 超标率为 93 %, 超标倍数为 0. 02~ 49。从表 2 看出, 苯并(a)芘最大浓度测出点是机修(1[#]) 监测点, 该点可能是受其西面的焦化厂焦炉影响, 最小浓度点是清洁对照区采石监测点, 机修、二轧监测点苯并(a)芘均超标。

对于同一类居民区, 不同地段苯并(a)芘污染也有差别, 监测站(4[#] 点) 苯并(a)芘超标原因, 该点离交通干道近, 受机动车尾气污染较重(除机动车外, 监测站点周围无其他污染源)。据历年空气质量监测资料可知, 该点 NO_x、CO 污染在全市 6 个监测点中也属比较突出位置。全市 6 个监测点苯并[a] 芘污染状况分布是机修> 二轧> 监测站> 慈湖> 向山> 采石。

2. 1. 2 各功能区大气环境中苯并(a)芘空间分布

各功能区苯并(a)芘数据充分显示, 工业区污染最严重, 居民区污染较轻, 清洁对照区污染最轻; 工业区苯并(a)芘年均值是清洁对照区的 6 倍, 是居民区的 3 倍, 居民区是清洁对照区的 2 倍。

2. 1. 3 新老市区大气环境中苯并(a)芘空间分布

为了了解新老市区居民区的大气环境中苯并(a)芘污染情况, 在新老市区居民区各设一监测点, 结果表明, 老市区苯并(a)芘污染明显重于新市区。

因为老市区是马鞍山市工业发源地, 周围分布着马钢厂矿, 属居民、商业及工业混合区。

2. 2 大气环境中苯并(a)芘时间变化规律

2. 2. 1 大气环境中苯并(a)芘季节变化

统计结果表明, 冬季苯并(a)芘污染最严重, 春季次之, 夏季污染最轻, 秋季污染较轻。冬季进入采暖期, 生活和工业用煤量增大, 同时, 由于冬季的逆温天气不利于大气扩散, 造成大气中苯并(a)芘的含量增高。

马鞍山市春季的低温天气较长, 加上工业生产处于长足运转状态, 这也是大气环境中苯并(a)芘含量较高的原因。进入夏、秋季节以后, 温度升高, 特别是夏季, 高温天气使大气中苯并(a)芘光解, 同时, 空气流动也利于苯并(a)芘扩散, 这样夏、秋两季特别是夏季, 大气中苯并(a)芘的含量较低。马鞍山市冬、春季节风向主要为东北偏东风, 在这两个季节里, 作为清洁对照区的采石监测点苯并(a)芘平均含量也比夏、秋两季高。

2. 2. 2 大气环境中苯并(a)芘昼夜变化

长途汽车站点 24 h 苯并(a)芘昼夜变化规律是: 白天> 夜晚, 早晚污染最重, 中午次之, 夜里最轻。苯并(a)芘监测全天有两个峰值, 分别在 6: 00~ 10: 00 和 16: 00~ 20: 00, 这两个时间段正好是交通车流量的高峰期。说明机动车尾气的排放也是大气环境中苯并(a)芘的重要污染源。

2. 3 苯并(a)芘与总悬浮颗粒物(TSP)相关性^[7]

苯并(a)芘与 TSP 相关性见表 5。

表 5 苯并(a)芘与 TSP 相关性			
地区	回归方程	相关系数	相关性
机修	y = 10. 76+ 37. 34[BaP]	0. 707 3	显著
二轧	y = 15. 65+ 6. 16[BaP]	0. 300 9	一般
慈湖	y = 3. 27+ 1. 05[BaP]	0. 187 0	一般
监测站	y = 2. 60+ 15. 34[BaP]	0. 694 0	显著
向山	y = 2. 77+ 1. 73[BaP]	0. 882 0	显著
采石	y = 0. 88+ 9. 51[BaP]	0. 853 0	显著

由表 5 可知, 马鞍山市各监测点大气环境中苯并(a)芘与 TSP 质量浓度有相关性, 说明苯并(a)芘是吸附在大气颗粒物上, 因此, 工业燃煤排放的烟气及机动车尾气是产生苯并(a)芘的污染源。

3 结论与建议

3. 1 结论

(1) 马鞍山市大气环境中机修(1[#]) 监测点苯

并(a) 芘质量浓度最高, 采石点最低, 全市苯并(a) 芘质量浓度为 0.285 ng/m³~ 50.31 ng/m³, 超标点均在工业区。受交通污染源影响, 监测站点也超标。

(2) 苯并(a) 芘时间迁移规律是: 冬季> 春季> 秋季> 夏季。空间迁移规律是: 工业区> 居民区> 清洁区。

(3) 苯并(a) 芘含量随时空不断变化, 全天有两个峰值, 昼夜变化(长途车站监测点) 在 6: 00~ 10: 00和 16: 00~ 20: 00。

(4) 各监测点大气环境中苯并(a) 芘与 TSP 质量浓度有相关性, 因此, 工业烟尘和机动车尾气排放是引起苯并(a) 芘污染的重要因素。苯并(a) 芘污染物的分布与各功能区的地理位置、自然环境和气象因素密切相关。

3.2 建议

3.2.1 调整产业结构和工业布局^[8]

围绕城市功能定位, 调整马鞍山市工业布局, 老市区以西作为重工业发展之地; 宁芜路以东的新建城区及开发区以发展都市型工业、高新技术产业及其他无污染工业为主; 各类化学工业相对集中慈湖地区。结合马鞍山市产业结构调整, 依靠科技进步, 对能耗高、大气污染严重的企业进行综合治理、技术改造或实行淘汰制。

3.2.2 调整能源结构, 提高能源利用率

降低煤炭一次能源消费的比例, 将煤炭消费总量控制在一定范围内, 对新建开发区原则上不再上分散燃煤锅炉, 逐步用清洁能源代替市区分散燃煤锅炉, 全市其他方面的用煤量也要相应减少。在控制全市煤炭消耗总量的基础上, 逐步提高天然气消费量的比例, 保证经济和环境协调发展的能源需求。积极扶持和推进风能、太阳能和生物能等可再生能源的开发和利用, 提高可再生能源在全市能源消费中的比例。增加对重点污染企业的资金投入,

加大烟尘控制区覆盖率, 同时, 加强对冬季采暖锅炉低烟囱燃煤管理, 提高锅炉除尘效率。烟尘控制从浓度控制转向浓度和总量并重控制。

3.2.3 坚持可持续发展战略, 搞好城市发展规划

加强基础设施建设, 改善城市道路交通环境, 加大市政道路的建设力度, 减少由于交通拥挤堵塞, 造成车辆尾气排放集中, 且难以扩散的现象。

3.2.4 制定尾气排放标准, 严格执行管理法规

根据机动车排污现状和管理状况, 制定严格的机动车污染物排放标准及相关的管理法规。加强对机动车尾气的监督监测, 限期淘汰旧的机动车辆, 加强在用车辆的管理, 建立一套完整的在用车辆检查/ 维护技术法规与检查维护网络。适当限制行驶时间和路线, 也是减少机动车尾气污染的重要措施。

3.2.5 推广新型交通工具, 减少有害气体排放

推广采用闭环控制的电喷发动机, 改进汽车发动机技术, 安装尾气净化装置, 减少苯并(a) 芘的排放。

[参考文献]

[1] 王安璞. 大气气溶胶研究新动向[J]. 环境化学, 1991, 18(1).
[2] 李国刚. 我国有机污染物监测分析的现状与展望思路[J]. 中国环境监测, 1998, 6.
[3] 吴鹏鸣. 环境监测原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988. 109~ 112.
[4] 谢重阁, 张月英, 张淑芳. 环境中的苯并(a) 芘及其分析技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991. 141~ 143.
[5] 王连生, 邹惠仙, 韩朔睽, 等. 多环芳烃分析技术[M]. 南京: 南京大学出版社, 1988. 71, 315.
[6] 于彦彬. 青岛市大气中多环芳烃污染状况及变化研究[J]. 中国环境监测, 2000, 1.
[7] 钟晋贤. 北京地区大气中 PAHs 相关性研究[J]. 环境化学, 1983, 2(4).
[8] 吴怀民, 滕恩江. 关于编制环境监测科技发展“十五”规划几点思考[J]. 中国环境监测, 2000, 1, 3.

本栏目责任编辑 张启萍

• 简 讯 •

中国环境监测总站组织召开思想政治工作研讨会

2002 年 8 月 23 日—24 日, 中国环境监测总站在江西省上饶市组织召开了全国部分省、市环境监测中心(站) 思想政治工作研讨会。会议宣贯了《关于加强和改进全国环境监测系统思想政治工作的意见》(总站办字[2002]59 号), 并对《全国环境监测系统职业道德规范》(讨论稿) 提出了修改意见。国家环保总局机关党委常务副书记蔡贤武、总站站长万本太等出席会议并作了讲话。

摘自中国环境监测总站《环境监测信息简报》2002 年第 8 期