

宁波市环境空气中 VOCs 污染状况及变化趋势分析

朱丽波, 徐能斌, 应红梅, 钱飞中, 徐梦侠, 赵倩, 杨炳建

宁波市环境监测中心, 浙江 宁波 315012

摘要: 基于近 7 年来的连续监测数据, 对宁波市环境空气中挥发性有机物 (VOCs) 的污染状况及变化趋势进行了初步分析。研究表明: 在宁波市环境空气中检测出 94 种 VOCs, 其主要成分是饱和烷烃、芳烃、烯烃、卤代烃、卤代芳烃、含氧有机物等, 有 37 种属有毒有害物质, 其中苯系物含量最高; 宁波市环境空气中苯系物的污染程度与国内外城市基本处于同一水平, 近年来的污染状况变化不大, 没有明显恶化; 空间分布特征显示一类保护区 VOCs 的排放以天然源为主, 二类各功能区 VOCs 的排放由天然源和局部人为污染源共同形成, 三类区以工业污染源排放为主; 时间变化趋势显示 VOCs 在冬季和春季的平均浓度比其他季节高, VOCs 的日变化基本呈现 2 个主浓度峰值特征, 跟城市交通流量变化具有很好相关性。

关键词: 宁波市; 环境空气; VOCs; 污染状况; 变化趋势

中图分类号: X823 文献标志码: A 文章编号: 1002-6002(2012)05-0024-05

Pollution Status and Trend Analysis of Volatile Organic Compounds in the Ambient Air of Ningbo City

ZHU Li-bo, XU Neng-bin, YING Hong-mei, QIAN Fei-zhong, XU Meng-xia, ZHAO Qian, YANG Bing-jian

Ningbo Environmental Monitoring Centre, Ningbo 315012, China

Abstract: Based on the recent continuous monitoring data of 7 years, the pollution status and trend of volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of Ningbo city were analyzed. The results indicated that: a total of 94 species of VOCs were detected, and the major components were alkanes, aromatics, alkenes, halogen alkanes, halogen aromatics and oxygenated organic compounds, among which 37 species were toxic/hazardous with benzene, toluene, ethyl-benzene, and xylene (BTEX) exhibiting the highest concentration; the pollution status of BTEX in the ambient air of Ningbo City was at the same level with cities of domestic and abroad, and had not been deteriorated significantly in the recent years; distinct spatial patterns of VOC sources were identified, i. e., natural source for functional zone I, combination of natural and anthropogenic source for functional zone II and industrial source for functional zone III; temporal trend of VOCs revealed that the average concentrations of VOCs in winter and spring were higher than other seasons and the diurnal variations of VOCs exhibited two peaks pattern, which correlated well with the variations of the traffic density.

Key words: Ningbo; ambient air; volatile organic compounds (VOCs); pollution status; trend

VOCs 是近年来国内外关注的“有害空气污染物”(HAPs)之一,是除颗粒物外第二大分布广泛和种类繁多的气体排放物^[1]。部分是由天然源或人为污染源直接排放产生的一次污染物,部分是由一次污染物经过大气化学反应产生的中间产物或二次污染物^[2]。大多数 VOCs 具有大气化学反应活泼性,是形成光化学烟雾污染的重要前体物^[3],是颗粒物尤其是 PM_{2.5} 细粒子的最主要化学组分^[4]。VOCs 中的许多组分对人体健康具有致癌性、致畸胎性、致突变性,且可能造成皮肤、中枢神经系统、肝脏、肾脏等的慢性危害^[5-9]。因

此,VOCs 污染问题成为城市空气质量研究和控制战略中不可缺少的重要组成部分,对 VOCs 的研究一直是国内外大气化学研究的热点领域之一。

近年来,国内外对城市空气中 VOCs 的研究主要涉及监测分析城市空气中的 VOCs 组分特点、主要来源及贡献率^[10-13],机动车尾气中 VOCs 排放特征、排放因子及化学反应活性^[14-15],居室内和汽车内空气中 VOCs 的污染状况及其防制对策^[16-19],VOCs 的生物毒性效应及健康风险评估^[20-22]等方面;而对城市空气中 VOCs 的区域长

收稿日期:2010-12-17; 修订日期:2011-03-19

作者简介:朱丽波(1973-),女,浙江宁波人,硕士研究生,高级工程师。

通讯作者:徐能斌

期连续监测分析尚不多见。

宁波作为长江三角洲南翼经济中心和能源化工基地,依托北仑港的港口优势,临港产业发达,拥有全国最大的液体化工码头,现有化工企业众多。近年来,随着社会经济的快速发展,宁波市区域性大气污染问题日趋严重,VOCs 已经成为新形势下存在的复合空气污染问题的重要环境影响因子之一。自 2004 年起,作者及所在单位对宁波市环境空气中 VOCs 的污染状况进行了长期专项监测,对不同功能区进行分类调查研究,积累了大量基础数据。基于 7 年来的连续监测数据,对宁波市环境空气中 VOCs 的组成特征、时空分布、污染状况及变化趋势进行了分析。

1 实验与方法

1.1 监测布点及采样频率

为了充分反映宁波市环境空气中 VOCs 的污染状况,按照环境空气质量功能区划分情况,在一类区选择风景名胜区(北仑瑞岩寺、东钱湖)为背景点,选择奉化滕头村、慈城五星村为农村对照点;在二类区选择公园(日湖公园、月湖、梁祝公园)、学校(镇海龙赛中学、宁波高专、万里学院)、商住混合区(宁波市环境监测中心、北仑环保监测站)、居民小区(中山小区、高塘恒春、人丰小区)以及交通干线两侧(北仑区新契、宁波市柳汀街);在三类区选择部分重点化工企业及宁波化工区、枫林垃圾场等特殊区域开展春、夏、秋、冬的四季监测。其中,在宁波市环境监测中心测点自 2004 年起开展每月两期的 24 h 连续监测。

1.2 仪器设备及分析方法

不同功能区环境空气中 VOCs 的四季监测,采用体积为 6 L 的不锈钢苏码罐采样,

Nutech3550A 浓缩进样系统 - Agilent 6890GC N/5975 MSD 气相色谱质谱联机,EPA TO-15 方法监测分析^[23]。宁波市环境监测中心测点每月两期的 24 h 连续监测采用 STS-25 型 24 h VOCs 专用连续采样仪,空气毒物吸附管采样,TubeMatrix ATD-50 自动热脱附仪-Agilent 6890GC N/5975 MSD 气相色谱质谱联机,EPA TO-17 方法监测分析^[24]。

2 结果与讨论

2.1 宁波市环境空气中 VOCs 的组成特点

在宁波市环境空气中共检测出 94 种 VOCs,其主要成分是饱和烷烃(30%)、芳香烃(22%)、烯烃(16%)、卤代烷烯烃(12%)、卤代芳香烃(3%)、含氧有机物(9%)以及其他类(8%)。饱和烷烃是宁波市环境空气中含量丰富的一类 VOCs,从 C₄ 至 C₁₅,碳数分布范围十分广泛。烯烃中含量较高的是正丁烯和 1,3-丁二烯。单环芳香烃中以苯、甲苯、乙苯、二甲苯和三甲苯为主。用做空调制冷剂的氟利昂、用做清洗剂的四氯乙烯等卤代烃均有检出。天然源排放的化合物主要为异戊二烯、 α -蒎烯等单萜烯类。

2.2 宁波市与国内外城市环境空气中 VOCs 污染状况比较

苯系物是目前国内外研究最为广泛且最为成熟的一类化合物,关键原因是该类化合物既是影响城市环境空气质量的最主要污染物,又是直接影响人体健康的有毒有害物质。因此,以苯系物作为主要研究对象,将宁波市环境空气中苯系物的污染状况与国内外城市进行了相关比较^[13,25-26]。由图 1 可知,宁波市环境空气中苯系物的污染状况基本与国内外城市处于相同污染水平。

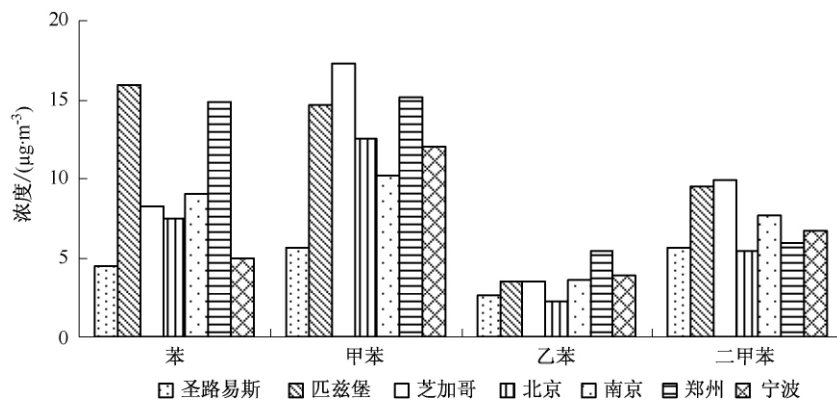


图 1 国内外城市空气中苯系物污染状况比较

2.3 宁波市环境空气中 VOCs 的空间分布特征

比较宁波市环境空气中 VOCs 的空间分布, 监测结果表明: 一类保护区环境空气中 VOCs 以天然源排放为主, 人为污染少, 因此含量最低, 检出种类也最少。二类区城区环境空气中 VOCs 的浓度要高于郊区和城郊交接处, 城市具有较高的 VOCs 污染源强, 加上人为污染、机动车尾气排放、大气扩散和离散污染源等原因, 因此各类 VOCs 浓度偏高。此外, 局部污染源是各采样点的主要影响因素。三类区浓度最高, 检出种类也最多。如在炼化公司测点, 主要的特

征污染物是石化产品的裂解产物, 即烷烃、烯烃和炔烃, 此类化合物种类众多, 特征明显。同时, 挥发性有机硫化物的检出也是该测点的显著特征。而液化码头和宁波化工区测点检出的 VOCs 种类均十分广泛, 含量较高的 VOCs 主要是苯系物。

参照美国的清洁空气法、中国的环境优先控制污染物黑名单, 对宁波市环境空气中可能含有的 38 种有毒有害 VOCs (主要为卤代烃、苯系物和氯苯类化合物) 进行定量分析, 各环境空气功能区 VOCs 的监测数据见表 1。

表 1 宁波市各环境空气功能区 VOCs 定量监测结果

					$\mu\text{g}/\text{m}^3$				
序号	化合物	一类区	二类区	三类区	序号	化合物	一类区	二类区	三类区
1	氟利昂-12	ND	ND~3.4	ND	20	顺-1,3-二氯丙烯	ND~2.1	ND~4.0	ND~1.4
2	氟利昂-114	ND	ND	ND	21	1,1,2-三氯乙烷	ND	ND~0.8	ND~6.3
3	氯乙烯	ND	ND	ND~3.2	22	甲苯	4.3~8.3	8.9~33.4	150~305
4	溴甲烷	ND	ND	ND~2.4	23	1,2-二溴乙烷	ND	ND~0.9	ND~12.3
5	氯乙烷	ND	ND	ND~3.1	24	四氯乙烯	ND	0.9~4.7	2.8~17.4
6	氟利昂-11	ND	ND~3.2	ND	25	氯苯	ND	0.5~4.0	ND~5.4
7	1,1-二氯乙烯	ND	ND	1.7~7.3	26	乙苯	1.4~3.8	3.4~12.6	6.0~12.6
8	二氯甲烷	ND	ND~4.2	ND~5.7	27,28	间对二甲苯	4.3~7.8	6.9~20.3	48.3~166
9	氟利昂-113	ND	ND~2.1	ND	29	苯乙烯	ND	ND~1.7	6.7~18.4
10	1,1-二氯乙烷	ND	ND	ND~7.6	30	邻二甲苯	1.9~2.7	2.0~16.4	29.1~77.5
11	反-1,2-二氯乙烯	ND~1.7	ND	ND~12.3	31	1,1,2,2-四氯乙烷	ND~2.4	ND~23.4	5.8~16.7
12	氯仿	ND	ND~3.1	3.9~17.5	32	1,3,5-三甲苯	ND~1.9	0.8~6.7	15.9~33.4
13	1,2-二氯乙烷	ND	ND	ND~4.9	33	1,2,4-三甲苯	1.2~3.1	2.5~7.8	12.3~50.2
14	1,1,1-三氯乙烷	ND	ND	ND~3.1	34	1,3-二氯苯	ND~2.3	ND~3.1	2.4~7.3
15	苯	0.7~2.8	3.5~17.4	56.9~93.7	35	1,4-二氯苯	ND~4.3	ND~6.3	ND~5.2
16	四氯化碳	ND~1.1	ND~4.4	2.7~35.4	36	1,2-二氯苯	ND	ND~14.7	ND
17	1,2-二氯丙烷	ND	ND	3.4~6.5	37	1,2,4-三氯苯	ND~2.1	ND~0.9	3.2~8.7
18	三氯乙烯	ND	ND~3.1	1.9~7.6	38	六氯丁二烯	ND	ND~1.7	4.1~15.7
19	反-1,3-二氯丙烯	ND	ND~0.9	ND					

注: ND 表示未检出。

宁波市交通干线两侧环境空气中 VOCs 的共检出 83 种挥发性有机物, 包括苯系物 31 种、烯烃 14 种、烷烃 25 种。其中苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、氯苯、四氯乙烯等均属于美国 EPA 规定的优先控制有毒污染物, 它们的检出率在 75%~100% 之间。苯系物为最主要特征污染物, 还有多种三甲苯、四甲苯及其异构体检出。作为位于主城区对照点的宁波市环境监测中心测点全年共检出挥发性有机物 45 种, 其中苯系物 10 种、烯烃 5 种、烷烃 13 种, 种类和数量远少于交通干线。上述两测点空气中含量最高的苯系物污染状况比较结果见图 2。

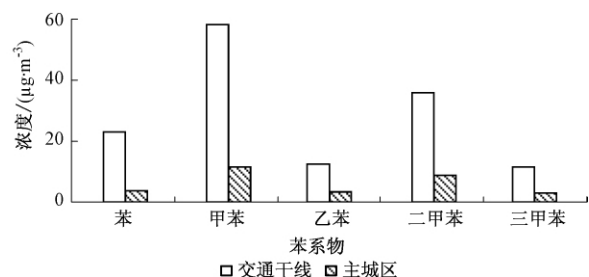


图 2 宁波市交通干线两侧及主城区空气中苯系物污染状况比较

2.4 宁波市环境空气中 VOCs 的时间变化趋势

2.4.1 环境空气中 VOCs 年度变化趋势

分析 2004—2010 年宁波市环境空气中 VOCs 的污染变化趋势,可知污染状况年度变化情况不显著,没有明显恶化,未发现新增特异性的 VOCs。VOCs 中主要污染物仍为苯系物,其他污染物浓度均不高。宁波市环境空气中苯系物年浓度均值见图 3。

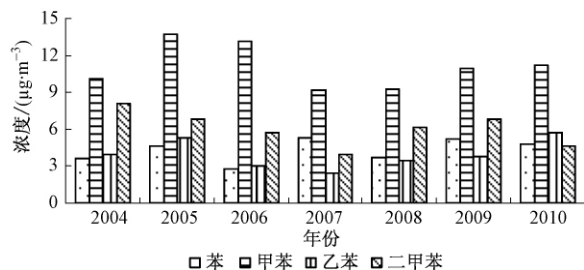


图 3 2004—2010 年宁波市环境空气中苯系物年浓度均值

2.4.2 环境空气中 VOCs 季节变化趋势

分析宁波市环境空气中 VOCs 的季节变化, VOCs 出现高浓度趋势为冬季和春季,出现低浓度趋势为夏季和秋季。从污染物浓度来看:苯系物为最主要的 VOCs,其中甲苯的浓度最高,其次是乙苯、二甲苯和苯。从宁波市环境空气中夏季

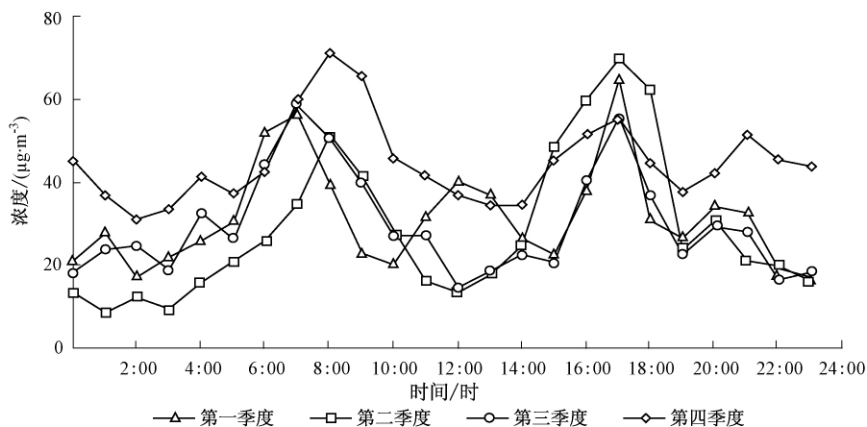


图 4 宁波市环境空气中苯系物日浓度变化趋势

3 结论

1) 在宁波市环境空气中检测出 94 种 VOCs,其主要成分是饱和烷烃、芳香烃、烯烃、卤代烷烯烃、卤代芳香烃、含氧有机物和其他类,有 37 种 VOCs 为有毒有害物质,其中苯系物是含量最高的组分。

2) 宁波市环境空气中苯系物的污染程度与国内外同类城市基本处于同一水平上,近年来的污染状况变化不大,没有明显恶化趋势。

3) 宁波市环境空气中 VOCs 空间分布特征的

和冬季环境空气中 VOCs 的组成特征来看,烷烃类、烯烃类和单环芳香烃是宁波市夏季和冬季环境空气中最为丰富的组分,含量占近 70%;夏季环境空气中的饱和烷烃、烯烃、含氧有机物和其他类百分比含量均较冬季高,而单环芳香烃、卤代芳香烃类、卤代烷烯烃却较冬季低。

2.4.3 宁波市环境空气中 VOCs 的日变化趋势

VOCs 的日浓度变化趋势与污染源排放情况、气象条件及化学反应等因素有关。分析宁波市环境空气中 VOCs 中的主要污染物苯系物的日浓度变化趋势(见图 4)可知,机动车尾气排放是宁波市环境空气中 VOCs 的重要影响因素。苯系物日浓度分别在 7:00—10:00 和 16:00—19:00 的 2 个交通高峰期出现峰值。由于中午的温度最高,阳光充足,苯系物参与了强烈的大气光化学反应而消耗量很大,日浓度出现了 1 个相对低的谷值。此外,环境空气中 VOCs 的日浓度变化还与气温、光照强度和光照时间有关。气温低、光照强度弱、光照时间短,大气光化学反应弱时,VOCs 的浓度相对高。

研究表明:①一类保护区环境空气中 VOCs 含量最低,检出种类最少;三类区浓度最高,检出种类最多。一类保护区 VOCs 的排放以天然源为主,二类各功能区 VOCs 的排放由天然源和局部人为污染源共同形成,三类区以工业污染源排放为主。②化工企业对宁波市环境空气质量带来较大的不良影响,导致了环境空气中 VOCs 的污染。③机动车尾气排放是城市空气质量变差的重要原因之一。

4) 宁波市环境空气中 VOCs 时间变化趋势的研究表明:① VOCs 在冬季和春季的平均浓度比其他季节高;② VOCs 的日变化基本呈现两个主

浓度峰值特征,跟城市交通流量变化具有很好的相关性。

参考文献:

- [1] 胡冠九. 空气中挥发性有机物污染状况及健康风险评估[J]. 环境监控与预警, 2010, 2(1): 5-7.
- [2] 王伯光. 珠江三角洲大气环境 VOCs 的时空分布特征[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 7-15.
- [3] 丁会请. 城市空气中挥发性有机物的来源分析[J]. 辽宁化工, 2007, 36(2): 136-139.
- [4] Beigin M H. Measurement of aerosol radiative, physical and chemical properties in Beijing during June, 1999 [J]. Journal of Geophysical Research, 2001, 106: 17 969 - 17 980.
- [5] Edgerton S A. Inter urban comparison of ambient volatile organic compounds concentration [J]. APCA, 1989, 39: 729-732.
- [6] Duce R A. Organic material in global troposphere [J]. Reviews of Geophysical Space Physics, 1983, 21: 921-952.
- [7] Kostianen R. Volatile organic compounds in the indoor air of normal and sick houses [J]. Atmospheric Environment, 1995, 29(6): 693-702.
- [8] Mukund R. Source attribution of ambient air toxics and other VOCs in Columbus Ohio [J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(20): 3 457-3 470.
- [9] Atkinson R. Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds: A Review [J]. Atmospheric Environment, 1990, 24(A): 1-41.
- [10] Kelly T J. Air Pollutant Monitoring and Health Risk Assessment in Allen County-Lima, Ohio, 85th Annual Meeting and Exhibition of Air and Waste Management Association [D]. Kansas City: Missouri, 1992.
- [11] 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): 61-65.
- [12] 王伯光. 珠江三角洲大气挥发性有机物的组成特征及来源研究[D]. 北京: 北京大学, 2002. 19-34.
- [13] 张靖, 邵敏, 苏芳. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征环境科学研究[J]. 2004, 17(5): 1-5.
- [14] 鲁君. 上海市机动车尾气 VOCs 组成及其化学反应活性[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(6): 19-26.
- [15] 付琳琳. 机动车 VOCs 排放特征和排放因子的隧道测试研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(7): 879-885.
- [16] 陈宇炼, 沙春霞, 张静, 等. 室内空气中主要挥发性有机物污染状况调查[J]. 中国卫生监督杂志, 2002, 9(2): 84.
- [17] 高翔. 不同室内环境空气中挥发性有机物暴露水平及其对健康的影响[J]. 环境与健康杂志, 2006, 23(4): 300-303.
- [18] 欧阳俊. 2002—2006年南京地区室内空气污染状况分析[J]. 中国卫生工程学, 2008, 7(6): 357-358.
- [19] H Kohno. Destruction of volatile organic compounds used in a semiconductor industry by a capillary tube discharge reactor [J]. IEEE Trans. On Industry Applications, 1998, 34(5): 953-966.
- [20] Guieysse B. Biological treatment of indoor air for VOCs removal: Potential and challenges [J]. Biotechnol Adv, 2008, 26(5): 398-410.
- [21] Lehmann I. The influence of maternal exposure to volatile organic compounds on the cytokine secretion profile of neonatal T cells [J]. Environ Toxicol, 2002, 17(3): 203-210.
- [22] 柯冰, 涂亚庭. 挥发性有机物引起荨麻疹机制的实验研究[J]. 公共卫生与预防医学, 2007, 18(1): 24-25.
- [23] EPA 625R-96010b Method TO-15, Determination of Volatile Organic Compounds in Air Collected in Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry [S].
- [24] EPA 625R-96010b Method TO-17, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling onto Sorbent Tubes [S].
- [25] 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): 14-16.
- [26] 王玲玲, 王强. 郑州市环境空气中挥发性有机物的组成及分布特点[J]. 中国环境监测, 2008, 24(4): 66-69.