

广州市灰霾与非灰霾期间大气中的低分子量羰基化合物^{*}

吕辉雄^{1* *} 文 晟² 盛国英² 傅家谟²

(1 华南农业大学资源环境学院, 广州, 510642; 2 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州, 510640)

摘 要 采用 2,4-二硝基苯肼衍生-高压液相色谱检测的方法测定了广州市大气中灰霾期和非灰霾期 4 种低分子量醛酮化合物(甲醛、乙醛、丙酮和丙醛)。在灰霾期, 4 种化合物的含量在 1.00—32.19 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 以乙醛的平均含量最高; 非灰霾期以丙酮的平均含量最高。与非灰霾期相比, 灰霾期的 4 种醛酮化合物含量明显增加。甲醛/乙醛和乙醛/丙醛浓度比值以及 4 种醛酮化合物的相关分析结果表明, 广州市低分子量醛酮化合物主要来自人为排放源, 并且灰霾期甲醛、乙醛和丙醛具有相似的源和汇。灰霾期人体对甲醛和乙醛的平均暴露水平(分别为 55.2 $\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 62.7 $\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$)是非灰霾期(分别为 22.8 $\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 27.8 $\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$)的 2 倍以上。

关键词 羰基化合物, 灰霾, 暴露, 大气。

空气中悬浮的灰尘、酸性化合物及有机碳氢化合物等粒子能使大气混浊, 导致大气能见度恶化, 如果水平能见度小于 10 km 时, 将这种非水成物组成的气溶胶系统造成的视程障碍称为霾或灰霾。近年来, 研究者对灰霾期大气中的污染物进行了调查研究^[1-2], 但有关灰霾期大气中羰基化合物的污染特征还鲜有报道。羰基化合物(包括醛类和酮类化合物)是大气中的主要污染物之一, 在大气光化学反应中扮演着重要的角色。它们是光化学烟雾中的主要成分, 也是二次污染物的一种。低分子量醛酮化合物大多对人体有害, 甲醛还是可疑的致癌物。

本研究采用实验室已经建立起来的羰基化合物检测分析方法, 初步研究广州市灰霾期大气中低分子量羰基化合物的含量水平和分布特征, 分析人体对羰基化合物的暴露水平及其可能来源。

1 实验方法

1.1 涂布 DNPH

采样管为 Sep-Pak Silica Gel cartridge(Waters 公司), 用二硝基苯肼(DNPH, Fluka 公司)涂布。涂布方法: DNPH 用乙腈结晶和清洗 3 次, 然后加入乙腈制成 DNPH 饱和储备液。取 60 ml DNPH 饱和储备液, 加入 500 ml 容量瓶中, 加 2 ml 正磷酸酸化, 用乙腈稀释到刻度, 摇均, 制成 DNPH 涂渍液。每个硅胶小柱先用 10 ml 乙腈冲洗, 然后再用 7 ml 1DNPH 溶液缓慢涂布。等到下端没有液体流出时, 用氮气将硅胶小柱吹干, 用锡箔纸包好, 并随浸过 DNPH 溶液的滤纸一起放入密封袋, 置于冰箱中。

1.2 样品采集

采样点设在广州市天河区中国科学院广州地球化学研究所图书馆楼顶, 楼高约 15m, 采样距离楼顶约 1m。

采样时间分灰霾期和非灰霾期。非灰霾期在 2005 年 11 月 17—19 日连续采样 3d。采样前下过雨, 能见度比较好, 空气相对比较干净。天气晴间阴, 温度 16.5℃—29.5℃, 相对湿度 40%—68%, 紫外光强 0—185.6 $\times 10\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ 。灰霾期在 2005 年 11 月 30 日—12 月 2 日连续采样 3d。天气以晴天为主, 能见度相当低, 天空灰蒙蒙, 温度 20℃—31℃, 相对湿度 31%—64%, 紫外光强 0—133.4 $\times 10\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

依照上午、中午、下午、晚上的步骤采样, 每天采集 4 个样品, 连续采样 3d。白天采样的流速

2008 年 6 月 26 日收稿。

* 中国科学院知识创新项目 (KZCX2-YW-403) 和华南农业大学校长基金 (4200K06196)。

* * 责任作者, huixiong@scau.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

为 $1\text{L}\cdot\text{m}\cdot\text{in}^{-1}$ 左右, 采样时间为 2—3h 晚上设置为连续采样, 流速为 $0.2\text{L}\cdot\text{m}\cdot\text{in}^{-1}$ 左右, 采样时间为 10—12h 采样时将硅胶小柱接在真空泵 (Thomas公司) 上, 为了防止臭氧与羰基化合物的衍生物发生发应, 前面加 KI管. 采样前和采样后都要用玻璃转子流量计测流量. 每次采样结束后, 样品立即用锡箔纸包好, 放入密封袋封好, 置于低温密封罐. 当天采样结束时, 样品及现场空白全部带回, 放入冰箱中待分析.

1.3 样品分析

采集的样品用乙腈缓慢冲洗下来, 定容至 2mL 然后用 HPLC-UV 检测. HPLC 系统型号为 HP1100 分析柱为 Agilent SB-C18反相柱 ($250\text{mm}\times4.6\text{mm}$, $5\mu\text{m}$). 采用梯度洗脱, 流动相为乙腈和水. 梯度如下: $60\% - 70\%$ (体积比, 下同) 乙腈 20min $70\% - 100\%$ 乙腈 3min 100% 乙腈 4min $100\% - 60\%$ 乙腈 1min 60% 乙腈 5min 流速 $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 检测波长: 360nm ; 进样量: $10\mu\text{L}$

采用外标法定性和定量, 标样是甲醛、乙醛、丙酮和丙醛的 DNPH 衍生物的混合标样 (购自 Chem Service 公司, USA). 用已知浓度的标样在相同的色谱条件下分离, 然后根据保留时间对实际样品峰定性和通过峰面积定量. 实验中配制 5个不同浓度的标样, 范围是 $0.5 - 10\text{ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$. 标准曲线的线性回归系数 R^2 均大于 0.999 4种羰基化合物的检测限均小于 $0.02\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 样品回收率为 $95\% - 99\%$.

2 结果和讨论

2.1 大气中低分子羰基化合物含量

灰霾期和非灰霾期大气中均检测到 4种低分子量的醛酮化合物. 在灰霾期, 单个化合物的含量在 $1.00 - 32.19\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中甲醛、乙醛和丙酮的平均含量在 $15\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 左右, 以乙醛的平均含量最高; 这三种化合物的平均含量是丙醛的 6倍左右 (图 1). 在非灰霾期, 甲醛、乙醛和丙酮的平均含量是丙醛的 7倍以上. 但与灰霾期不同, 非灰霾期以丙酮的平均含量最高. 有研究者观测到广州市医院和住宅区室内外空气以及华南植物园、北京市等大气的 21种羰基化合物中丙酮的平均浓度最高^[3-6]. 这可能与丙酮作为工业溶剂被广泛地在化工、油漆等行业使用有关. 另外, 丙酮的生成速率和光解速率常数与甲醛等差别较大, 它在大气中存留时间比甲醛、乙醛长. 与广州其它研究相比, 本研究灰霾期甲醛和乙醛含量比广州市医院及住宅区室内外空气的高^[5, 6], 但低于汽车尾气中甲醛和乙醛的含量^[7]; 丙酮和丙醛的含量则与上述研究的含量相当.

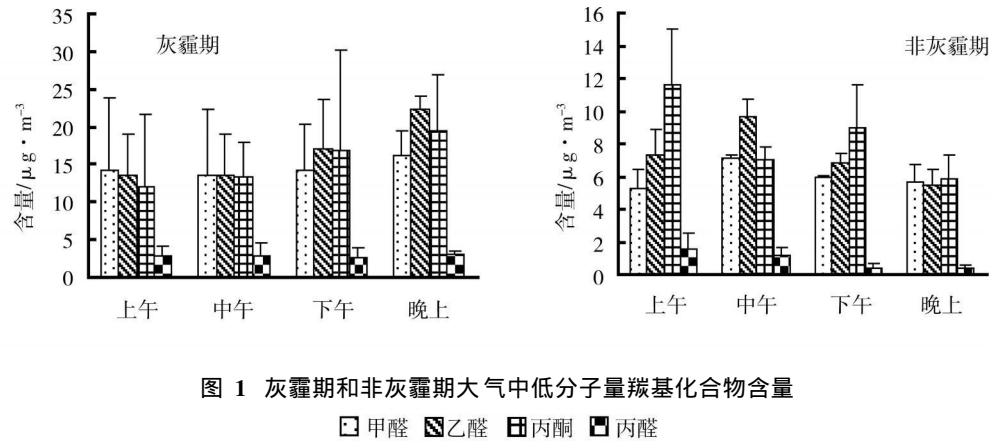


图 1 灰霾期和非灰霾期大气中低分子量羰基化合物含量

□ 甲醛 ▨ 乙醛 ▩ 丙酮 ■ 丙醛

与非灰霾期相比, 灰霾期的 4种醛酮化合物含量明显提高. 灰霾期下午和晚上的乙醛含量是非灰霾期对应时间段的 1—4倍; 丙醛的含量是非灰霾期对应时间段的 7倍左右. 说明灰霾期大气羰基化合物的污染比非灰霾期严重. 另外, 与非灰霾期不同, 灰霾期大气醛酮化合物的含量以晚上的最高, 下午的次之. 以上结果说明灰霾期大气中存在醛酮化合物的累积现象. 这可能与灰霾期大气污染物在

排放源区内的大气层内逐渐积聚, 形成近地面高浓度有关^[2].

2.2 甲醛/乙醛和乙醛/丙醛的比值

甲醛/乙醛比值一般在 1—10 之间, 城市大气中一般为 1—2, 而森林及偏远郊区一般为 10^[8]. 本研究中, 灰霾期和非灰霾期甲醛/乙醛比值较接近, 比值范围分别为 0.59—1.24 (平均为 0.87) 和 0.69—1.06 (平均为 0.84). 由图 2 可以看出, 本研究的大部分甲醛/乙醛比值小于 1.0, 比香港市区的低^[9], 与广州市部分医院^[3]和住宅区室外^[6]以及韩国某工业区的甲醛/乙醛比值相当^[10], 表明广州市大气羰基化合物与人为污染源有关.

乙醛/丙醛比值一般用作大气羰基化合物的人为排放源的指示. 本研究中, 灰霾期乙醛/丙醛比值为 4.05—7.86 (平均为 5.93), 而非灰霾期的变化幅度较大 (平均值为 10.46). 韩国某工业区大气中乙醛/丙醛平均比值为 1.03^[10]; 冯艳丽等^[11]和 Ho 等^[9]检测到广州市和香港大气中乙醛/丙醛比例均值分别为 6.41 和 8.38. 罗马某些城市的乙醛/丙醛平均比值为 5.20^[8]; 但巴西的乙醛/丙醛平均比值为 13.14^[12]. 说明采用乙醛/丙醛比值判断大气羰基化合物来源时须慎重, 因为该比值变化范围较大^[9]. 另外, 某些植物可能会排放一定量的羰基化合物^[13]. 本研究中非灰霾期大气的乙醛/丙醛平均比值较灰霾期的高, 可能与人为排放源和植物排放二者有关.

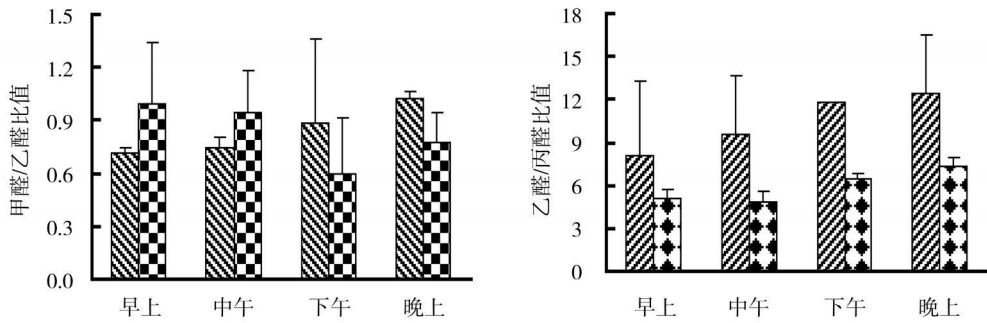


图 2 灰霾期和非灰霾期大气中甲醛/乙醛 (C_1/C_2) 和乙醛/丙醛 (C_2/C_3) 浓度比

▨ 非灰霾期 ▩ 灰霾期

Fig. 2 Concentration ratios of formaldehyde/acetaldehyde and acetaldehyde/propionaldehyde in ambient air during haze and non-haze periods

不同时间段甲醛/乙醛比值和乙醛/丙醛比值分布有差异. 灰霾期早上和中午的甲醛/乙醛平均比值比非灰霾期的高, 下午和晚上的则相反; 非灰霾期的乙醛/丙醛平均比值都比灰霾期对应时间段的高. 对 4 种醛酮化合物进行相关分析 (甲醛和乙醛之间 $R^2 = 0.6318$, 丙醛和乙醛 $R^2 = 0.6046$), 尤其是甲醛与丙醛含量之间的相关性 ($R^2 = 0.859$, $P < 0.05$), 说明它们可能具有相同的源和汇. 非灰霾期, 仅甲醛与乙醛浓度之间具有显著相关 ($R^2 = 0.6415$, $P < 0.05$), 其它化合物之间的相关性较差 ($R^2 < 0.1$; 数据未列出), 说明非灰霾期丙酮、丙醛可能具有与甲醛、乙醛不同的来源. 灰霾期 3 种醛类化合物浓度之间的相关性比非灰霾期的好, 且灰霾期晚上羰基化合物的浓度较白天的高, 这可能与灰霾期这 3 种醛类化合物的累积作用有关. 因为距采样点约 100m 有广园快速路和五山路延长线以及广深铁路, 汽车尾气中含有高浓度的羰基化合物^[7]. 灰霾期积聚态颗粒物在总固体悬浮物中占的比例比粗颗粒物高^[1]. 积聚态颗粒物 (0.1—2.0 μm) 粒径小, 难沉降, 有较大的消光系数, 这可能会影响到羰基化合物在大气中的分布. 但灰霾期羰基化合物的来源及其在大气颗粒物中的分布有待进一步研究.

2.3 羰基化合物的暴露水平及健康风险评价

个人的暴露水平 (E) 可以根据摄取过程利用计算公式 $E_i = C_j \cdot R_i \cdot t_i$ 进行估算. 式中, C 为污染物的浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$); R 为吸入的速率 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$); t 为暴露的时间; j 为所在的小环境; i 为暴露的个体. 人的吸入频率可以根据暴露因子^[14]获得 ($R = 0.63 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$); 甲醛、乙醛的吸入单位风险分别是 1.3×10^{-5} 和 $2.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1}$ ^[14]. 在本次研究中, 选择人们在室外的停留时间为 6 h. 应用甲醛、

乙醛的平均值计算，计算结果见表 1。

由表 1 可知，灰霾期人体对甲醛和乙醛的平均暴露水平 (分别为 $55.2\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $62.7\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$) 是非灰霾期 (分别为 $22.8\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $27.8\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$) 的 2 倍以上，说明灰霾期的空气质量对人体健康危害更大。因此，灰霾期市民应该减少户外活动等。

表 1 灰霾期和非灰霾期人体对甲醛和乙醛的暴露水平
Table 1 Exposure levels of human to formaldehyde and acetaldehyde during haze and non-haze periods

			算术平均值	风险	最小值	风险	最大值	风险
甲醛	灰霾期	$C/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	14.6	1.9×10^{-4}	6.24	0.81×10^{-4}	24.7	3.2×10^{-4}
		$E/\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$	55.2		23.6		93.4	
	非灰霾期	$C/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	6.02	0.78×10^{-4}	4.61	0.6×10^{-4}	7.37	0.96×10^{-4}
		$E/\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$	22.8		17.4		27.8	
乙醛	灰霾期	$C/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	16.6	3.6×10^{-5}	9.26	2.0×10^{-5}	23.6	5.2×10^{-5}
		$E/\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$	62.7		35.0		89.2	
	非灰霾期	$C/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	6.02	0.78×10^{-4}	4.61	0.6×10^{-4}	7.37	0.96×10^{-4}
		$E/\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$	27.8		18.2		39.7	

3 结论

对广州市灰霾期和非灰霾期大气中 4 种低分子量醛酮化合物对比研究显示，灰霾期以乙醛的平均含量最高，非灰霾期以丙酮的平均含量最高。与非灰霾期相比，灰霾期的 4 种醛酮化合物的含量明显提高。

甲醛/乙醛和乙醛/丙醛浓度比值表明，广州市低分子量醛酮化合物主要来自人为排放源。灰霾期 3 种醛类化合物的相关分析性较好，表明甲醛、乙醛和丙醛具有相似的源和汇 (可能存在积聚现象)，非灰霾期 4 种醛酮类化合物的相关性较差。

灰霾期人体对甲醛和乙醛的平均暴露水平是非灰霾期的 2 倍以上。

参 考 文 献

[1] 段菁春, 毕新慧, 谭吉华等, 广州灰霾期大气颗粒物中多环芳烃粒径的分布 [J]. 中国环境科学, 2006, 26 (1) : 6—10

[2] 赵金平, 谭吉华, 毕新慧等, 广州市灰霾期间大气颗粒物中无机元素的质量浓度 [J]. 环境化学, 2008, 27 (3) : 322—326

[3] 吕辉雄, 文晟, 冯艳丽等, 广州医院低分子量羰基化合物研究 [J]. 环境科学研究, 2006, 19 (5) : 70—73

[4] 徐竹, 庞小兵, 牟玉静, 北京市大气和降雨中醛酮化合物的污染研究 [J]. 环境科学学报, 2006, 26 (12) : 1948—1954

[5] 冯艳丽, 陈颖军, 文晟等, 广州大气中羰基化合物特征 [J]. 环境科学与技术, 2007, 30 (2) : 51—55

[6] 黄虹, 王蓓, 李顺诚等, 广州市住宅室内外大气羰基化合物的监测分析 [J]. 分析科学学报, 2008, 24 (1) : 42—46

[7] 冯艳丽, 陈颖军, 文晟等, 广州东站内停车场空气中羰基化合物调查 [J]. 环境污染与防治, 2006, 28 (11) : 863—865

[8] Possanzini M, Palo V D, Patricca M et al, Measurement of Lower Carbonyls in Rome Ambient Air [J]. Atmospheric Environment, 1996, 30 (22) : 3757—3764

[9] Ho K F, Lee S C, Louie P K K et al, Seasonal Variation of Carbonyl Compound Concentrations in Urban Area of Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36 : 1259—1265

[10] Pal R, K in K H, Hong Y J et al, The Pollution Status of Atmospheric Carbonyls in a Highly Industrialized Area [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153 : 1122—1135

[11] 冯艳丽, 何秋生, 文晟等, 广州市大气羰基化合物污染初探 [J]. 广州环境科学, 2004, 19 (2) : 15—17

[12] Grosjean D, Grosjean E, Moreira F R, Speciated Ambient Carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36 : 1389—1395

[13] Yu Y, Wen S, L. H et al, Characteristics of Atmospheric Carbonyls and VOCs in Forest Park in South China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, 37 (1—3) : 275—285

[14] US EPA, Exposure Factors Handbook, Office of Health and Environmental Assessment [M]; Washington, DC, 1990, EPA 600/8—89/043.

LOW-MOLECULAR-WEIGHT CARBONYL COMPOUNDS IN AMBIENT AIR DURING HAZE AND NON-HAZE PERIODS IN GUANGZHOU, CHINA

LU Huixiong¹ WEN Sheng² SHENG Guo-ying² FU Jia-mo²

(1 College of Resource and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2 State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China)

ABSTRACT

Carbonyl compounds (including aldehydes and ketones) are one group of the major pollutants in ambient air which are harmful to human. In 2005, four low-molecular-weight carbonyl compounds (formaldehyde, acetaldehyde, acetone and propionaldehyde) in atmosphere during haze and non-haze periods of Guangzhou were determined using 2, 4-nitrobenzene hydrazine-high pressure liquid chromatography (HPLC). During haze period, concentrations of these four carbonyls varied from 1.00 to 32.19 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, and acetaldehyde was the highest, while during non-haze period acetone was the highest one. Compared with non-haze period, concentrations of four carbonyl compounds during haze period were significantly increased. Concentration ratios of formaldehyde/acetaldehyde and acetaldehyde/propionaldehyde and correlation analysis of four carbonyls showed that they were mainly from the anthropogenic emission sources, and that during haze period formaldehyde, acetaldehyde and propionaldehyde have the similar sources and sinks. The average exposure levels of human to formaldehyde and acetaldehyde during haze period (55.2 $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ and 62.7 $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$, respectively) were about twice than those during non-haze period (22.8 $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ and 27.8 $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$, respectively).

Keywords carbonyls; haze; exposure level; ambient air