

广州路边空气中羰基污染物浓度及其变化^{*}

邹世春¹, 曹志祥¹, 张展霞¹, 何建辉², 李顺诚²

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

(2. 香港理工大学土木与结构工程学系, 香港)

摘 要: 研究了广州路边空气中醛酮类化合物的浓度及其变化规律。共检测出 13 种 C₁—C₈ 醛酮类化合物, 其中以甲醛, 乙醛和苯甲醛的浓度最高, 分别为 17.84, 14.99 和 7.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 占所检测化合物总浓度的 50% 以上。通过对甲醛和乙醛, 乙醛和丙醛的浓度比值以及各化合物昼夜浓度的变化分析, 这些污染物主要来自于机动车尾气的排放。车况、燃油质量、高比例的柴油车及气候等因素是造成路边空气中羰基化合物污染的重要原因。与世界其它城市相比, 广州市路边空气中羰基化合物的浓度较高, 应引起相关部门的高度重视。

关键词: 路边空气; 羰基污染物; 广州

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) S2-0171-05

羰基化合物是城市大气中普遍存在的污染物。高浓度的羰基化合物, 尤其是甲醛, 对人类和动物的视网膜、上呼吸道和皮肤有很强的刺激作用, 可给眼睛带来不适, 对肺功能造成较严重的伤害^[1]。大气中的这些污染物除来自生物活动的直接排放外, 也可来源于机动车尾气排放和烷烃、烯烃的光化学氧化^[2]。在较强的阳光辐射和高温条件下, 气相中的碳氢化合物易发生光化学反应, 产生醛、酮类羰基化合物, 即羰基化合物是大气光化学反应所产生的重要的次生污染物^[3]。

近年来, 广州市人口和交通急剧增加。来自工业和机动车等排放所产生的各类羰基化合物已成为影响广州市空气质量的重要因素之一。因此, 研究城市大气中此类污染物的存在、来源、分布及其变化规律具有十分重要的意义。本研究采用固相吸附收集夏季广州市路边空气样品, 探讨了各种醛酮类污染物的存在及变化规律。

1 实验部分

1.1 仪器及条件

1.1.1 采样器 224 PCX8 型可调流量空气泵 (SKC Inc., Eighty Four, PA, USA)。采样器由臭氧去除剂和 DNPH 硅胶吸附剂 (Waters, USA) 两部分组成。

1.1.2 试剂 13 种羰基化合物混合标样 (30 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Aldrich, USA), 并以乙腈 (色谱纯, 德国) 配

制成不同浓度的混合标液。

1.1.3 分析仪器及色谱条件 HP1100 型高效液相色谱仪 (Agilent 公司, 美国), 配二极管阵列 UV 检测器。Nova Pak C18 (3.9 i. d. $\times$ 150 mm) 液相色谱柱。流动相组成为: A, $\varphi = 60\%$ 水和 $\varphi = 40\%$ 的 HPLC 级乙腈; B, $\varphi = 40\%$ 水和 $\varphi = 60\%$ 的 HPLC 级乙腈, 其流量均为 1.5 mL/min, 梯度洗脱条件为: 100% A 1 min (必要时调整梯度延迟 $> 3\text{mL}$), 在 25 min 内从 100% A 到 100% B 线性梯度; 进样量, 20 μL ; 测量波长, 360 nm。

1.2 样品采集

空气样品采集工作集中在 2001 年 5—6 月份进行。采样点距新港西路主干道约 4 m, 采样高度约为 3 m。采样路段宽约 30 m, 为双向四车道, 有二十多路公交车线路行经该路段, 白天 (7:00—19:00) 机动车平均流量约为 50 000 台/d, 其中近 30% 左右的机动车是摩托车。将每次的采样时间分为 2 个时段, 即白天 (7:00—19:00) 和夜间 (19:00—7:00)。该路段机动车流量近似于在广州市道路机动车的平均流量。

研究采用 US EPA Method TO-11 的空气样品采集方法^[4]。控制采样流量为 1.0 L/min。在样品采集前后, 采样泵经过流量校正, 保证在样品采集的前后流量偏差在 5% 范围内, 其采样流程图如图 1 所示。由于臭氧与 DNPH 和 DNPH 羰基化合物衍生物 (Hydrazones) 反应, 会对测定带来负干扰, 因

* 收稿日期: 2003—03—06

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (021722); 广东省教育厅的基金资助项目

作者简介: 邹世春 (1965 年生), 男, 副教授; E-mail: ceszsc@zsu.edu.cn

此, 必须在 DNPH 硅胶吸附柱前串连填充碘化钾前置柱以消除臭氧引起的干扰。样品采集完成后, 将吸附管密封并在 4℃以下避光保存。所有样品均在 1 周内完成分析。

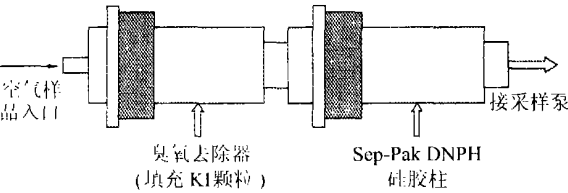


图 1 采样过程示意图

Fig 1 Schematic diagram for carbonyl sampling device

1.3 样品分析

为防止在样品处理过程中产生污染, 所使用的各种器皿经仔细清洗后再以乙腈溶液淋洗, 然后在 60℃真空炉中至少加热 30 min。

以 10 mL 注射器吸取一定量的乙腈溶液并与 DNPH 硅胶吸附柱接好, 缓慢压下注射器手柄开始洗脱柱中 DNPH 衍生物, 控制洗脱速度不大于 3 mL/min (洗脱方向与采样时空气样品的流动方向相反)。以 5 mL 容量瓶承接并定容。为检查目标物洗脱是否完全, 每个样品均以乙腈平行洗脱 2 次, 并分别用微量注射器吸取 20 μL 洗脱液样品注入 HPLC 仪器进行分析。通过混合标准样品中各化合物保留时间进行定性鉴别, 通过外标法进行定量。平行测定样品的分析结果的相对标准偏差低于 10%, 羰基化合物的加标回收率在 (100±10)% 范围内。

2 结果和讨论

2.1 路边空气中羰基化合物的浓度特征

研究中共检出了 13 种醛酮类羰基化合物。在所采集的样品中, 这些化合物 24h 内的最大浓度, 最小浓度及平均浓度如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 不同采样日所获得的甲醛和乙醛浓度分别在 14.34~21.78 μg·m⁻³, 11.74~19.36 μg·m⁻³ 之间。在测定的所有羰基化合物中, 以这两种化合物的平均浓度最高 (17.84 和 14.99 μg·m⁻³), 占被测物总浓度的 45%~60%; 目前, 广州市各类汽油车多采用加有乙醇和 MTBE (methyl tertbutyl ether, 甲基特丁基醚) 的无铅汽油。然而, 使用混有 MTBE 的燃料虽然可以降低 CO 和碳氢化合物的排放, 但是甲醛和乙醛的排放量分别会增加 6%~73% 及 18%~53%。此外醛酮污染物排放量也与机动车种类及车况有关。据统计, 截至 2000 年底, 广州市机动车拥有量约为

134.5 万台。大量的摩托车和出租车、各种以柴油为燃料的公共汽车和货车, 所使用的燃油质量仍然较差, 且大多数机动车的车况欠佳, 这可能是路边空气中羰基化合物, 尤其是甲醛和乙醛浓度较高的主要原因。

表 1 13 种羰基化合物的 24 h 浓度

Tab 1 24-h average concentrations for

13 detected carbonyl compounds

μg·m⁻³

编号	化合物	最高浓度	最低浓度	平均值浓度
1	甲醛	21.79	14.33	17.89
2	乙醛	19.56	12.30	15.13
3	丙醛	5.90	4.10	4.63
4	丙酮	2.99	1.70	2.33
5	苯甲醛	8.45	6.52	7.22
6	2-丁酮	2.49	1.73	2.15
7	丁醛	7.43	4.69	6.03
8	戊醛	5.97	2.77	3.75
9	己醛	4.66	2.23	3.64
10	丙烯醛	0.70	0.17	0.45
11	丁烯醛	4.78	0.82	1.95
12	异-丁烯醛	3.94	0.97	2.03
13 (m+p)	甲基苯甲醛	1.26	0.87	1.13

在大气中羰基污染源研究中, 甲醛与乙醛、乙醛与丙醛的浓度比是常用的判据。一般来说, 城市大气中甲醛和乙醛的浓度比多在 1~2 之间, 而在农村则接近 10⁴。较高甲醛/乙醛比值表明甲醛多来自生物源的排放。例如, 在城市空气污染较严重的墨西哥城, 其甲醛/乙醛比值为 2.33^[3]; 在机动车密度较大的香港, 其比值为 2.06^[9]。本研究中, 广州市路边空气中甲醛和乙醛浓度比约为 1.20, 该比值接近上述判据的最低限, 表明广州市空气中羰基污染物主要来自于人为污染。由于在我们所选定的采样位置位于居民区和中山大学之间街道边, 没有可以直接排放这些污染物的工业, 因此, 所检测的羰基化合物主要来源于机动车的排放。另一方面, 由于丙醛只与人为源的排放有关, 因此, 乙醛/丙醛浓度比值可用来进一步有效地衡量大气中的羰基化合物的人为污染源的强度。广州市路边空气中乙醛/丙醛的比值为 3.52, 比香港的 (8.38)^[5] 和罗马的 (5.32)^[4] 要低, 这可以进一步说明广州市空气中的羰基化合物主要来自于人为污染。

在气候箱中进行的大气化学反应模拟实验表明^[2], 许多原生的化合物可通过一系列反应而生成各种羰基化合物, 其中甲苯和苯乙烯都是苯甲醛的重要前体。机动车燃尾气中存在着大量的芳香族化

合物，它们在光照等条件下可生成苯甲醛类污染物，因此，苯甲醛是一种主要来自于机动车尾气排放的原生和次生的羰基化合物，其浓度的大小反映了机动车羰基化合物排放的强度。从表 1 可见，广州路边空气中苯甲醛浓度在 $3.52 \sim 8.44 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间，是香港的 7 倍^[9]，达到被测羰基化合物总浓度的 $10.1\% \sim 12.4\%$ 。这表明，广州市路边空气中苯甲醛主要来自于机动车排放，高的浓度水平可能与柴油车比例高以及车况不佳有关。

表 2 其他国家地区的甲醛、乙醛和苯甲醛的平均浓度¹⁾

Tah 2 Comparison of carbonyl concentrations with other studies $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

城市	采样时间	甲醛	乙醛	苯 甲 醛	文 献
墨西哥城	199503—199505	43.5	28.6	—	[3]
罗马	199501—199503	13.7	8.2	—	[4]
香港	199904—200004	4.13	2.01	1.06	[5]
里约热内卢	199301	10.7	33.8	—	[6]
格勒诺布尔	199505	3.1~22	3.6~18	—	[7]
开罗	199903—199908	40	—	—	[8]
广州	200105—200106	17.84	14.99	7.23	本研究

1) 香港和广州的采样位置为路边

大量研究表明，羰基化合物的绝对浓度会与采样位置、采样时间、环境条件、气象因素、车流量以及车辆燃油组成等因素有关。一般来说，城市路边空气中羰基化合物的浓度比城市其它功能区有更高浓度的甲醛和乙醛含量。表 2 比较了世界一些主要城市不同采样位置空气中的甲醛、乙醛和苯甲醛的浓度。墨西哥城和开罗的甲醛浓度最高，分别达到 43.5 和 $40.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ，其中墨西哥城的乙醛浓度也是最高的，为 $28.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在法国的格勒诺布尔市的也可检测到高达 $18 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的乙醛。在巴西里约热内卢，乙醛浓度是甲醛的 3 倍，该不同寻常的结果是由于巴西全国范围内广泛使用了混合有乙醇的燃油^[6]，而使用这种燃油可导致大量的乙醛生成。这间接表明机动车燃油是产生羰基类污染物的重要来源。与世界上许多城市相比，广州市路边空气中甲醛、乙醛和苯甲醛的污染是比较严重的。

2.2 羰基污染物昼夜浓度的变化

为了进一步考查机动车流量及气候等因素对空气中羰基污染物浓度的影响，本研究将采样时间分为白天和夜晚两个时段，即 7:00—19:00 (白天) 和 19:00—7:00 (夜晚)。图 2 比较了几种主要羰基化合物在白天和夜晚的浓度。从这些图我们可以看出：

(1) 对大多数化合物来说，在不同采样日期内，白天和夜间各羰基化合物的浓度变化趋势相似。除苯甲醛及丙酮外，其他羰基化合物白天的浓度比夜晚的要高。很明显，这是因为白天机动车流量远远高于夜间的缘故。多数情况下，苯甲醛白天的浓度比夜晚浓度低，这可能是该化合物相对较稳定，不易扩散，并可产生一定的积累；同样，丙酮的寿命也较长，是普遍存在于大气对流层中的最简单的羰基化合物。在对流层中，丙酮主要是通过 OH 自由基与某些烷烃、烯烃反应或 O_3 与相关结构的烯烃反应而形成。然而，在近地空气中，夏季白天 OH 自由基浓度比夜晚要高 $10 \sim 50$ 倍，其与丙酮的反应也可导致丙酮的大量损失。另一方面，位于采样点附近的中山大学内，各种植物非常丰富，这些植物能排放出大量萜烯和香叶烯并可转变成丙酮。由于夜间低温，来自生物源直接排放的丙酮不易扩散，从而使夜间丙酮浓度大大增加。

(2) 随着化合物相对分子质量的增加，从甲醛到己醛，白天和夜间的浓度趋于接近。这可能是因为较低相对分子质量的化合物如甲醛等随环境及天气条件的变化 (如温度降低)，其大气化学反应性能下降得更快，而分子量较大的物质性能相对较稳定，对环境及气候的“敏感性”较差。这种现象从一个侧面反映了在广州路边大气中存在较强的大气化学反应。

(3) 周末 (星期六) 车流量减少，路边空气中多数羰基污染物的浓度较低；而在工作日 (周一和周五) 的浓度较高。然而，同处于工作日的周四，各化合物的浓度普遍较低。这是因为当日阴天有小雨，气温较低，雨水所产生的“冲刷效应”及光化学反应性下降所致。

3 结 论

本文初步研究了夏季广州市路边空气中低碳数 ($\text{C}_1\text{—C}_8$) 醛酮类化合物的浓度及其变化规律。结果共检测出 13 种羰基化合物，其中甲醛，乙醛及苯甲醛三种污染物浓度较高，分别为 17.84 ， 14.99 和 $7.23 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ，所占检测化合物总浓度的 70% 以上。较低的甲醛/乙醛及乙醛/丙醛比值表明这些污染物主要来源于人为污染，尤其是机动车尾气的排放。车况不佳，燃油质量，柴油车较多，机动车频繁起停是各类羰基污染物浓度高的重要原因。白天和夜间各类羰基化合物的浓度变化显示，机动车流量及气候等因素也是影响广州市路边空气中羰基化合物浓度的重要因素。通过与世界上其它主要城市的同类研究结果比较发现，广州市路边空气中醛酮

类化合物的污染是比较严重的，应引起相关部门的高度重视。

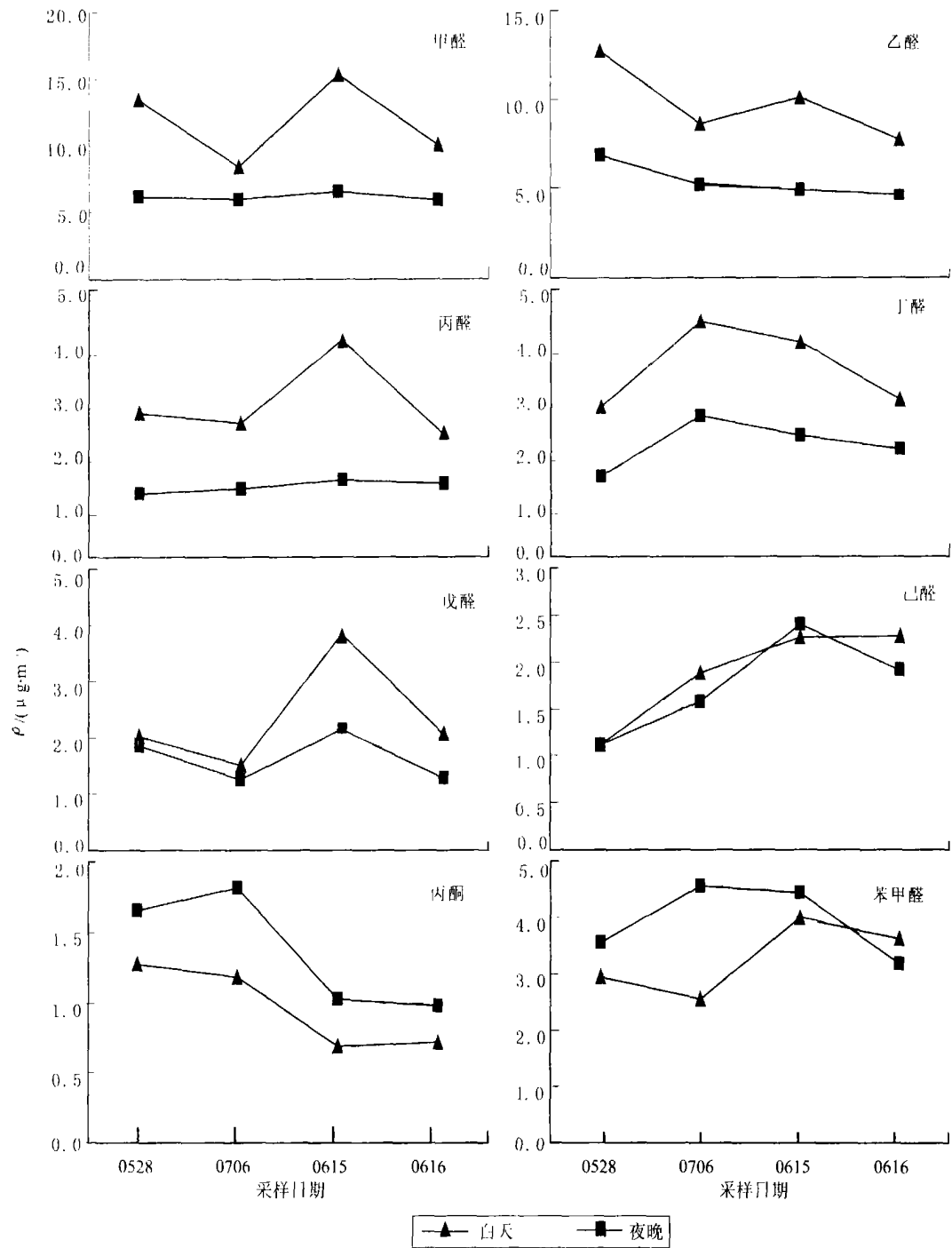


图 2 广州路边空气中羰基污染物昼夜浓度的变化
Fig. 2 Diurnal concentration variations of carbonyl compounds
at roadside air of urban Guangzhou

参考文献:

[1] National Research Council. Formaldehyde and other aldehydes // Committee on aldehydes, board of toxicology and environmental hazards [M]. Washington DC: National Academy Press, 1981.

[2] CARLIER P. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere-a review[J]. Atmospheric Environment, 1986, 20: 2079—2089.

[3] BÁEZ P A, BELMONT R, PADILTA H. Measurement of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Mexico City[J]. Environmental Pollution, 1995, 89: 163—167.

[4] POSSANZINI M. Measurement of formaldehyde and acetaldehyde in the urban ambient air[J]. Atmospheric

Environment, 1996, 30: 3757—3764.

[5] HO K F, LEE S C, LOUIE PETER KK. Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in urban area of Hong Kong[J] . Atmospheric Environment, 2002, 36: 1259—1265.

[6] MIGUEL A H. Characterization of indoor air quality in the cities of Sao Paulo and Rio de Janeiro[J] . Brazil Environ Sci and Tech, 1995, 29: 338—345.

[7] FERRARI C P. Aromatic hydrocarbons and aldehydes in the atmosphere of Genoble[J] . Chemosphere, 1998, 37: 1587—1601.

[8] KHODER M I. Indoor and outdoor fomaldehde concentrations in homes in residential areas in Greater Cairo [J] . J Environmental Monitoring, 2000, 2: 123—126.

Diurnal Variation of Carbonyl Compound Concentrations
at Roadside Air of Guangzhou

ZOU Shi chun¹, CAO Zhi xiang¹, ZHANG Zhan xia¹, HO K F², LEE S C²

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China;
2.Department of Civil and Structural Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract: A preliminary study on diurnal variation of carbonyl compound concentrations at roadside air of urban Guangzhou was performed in summer 2001. Total 13 carbonyl compounds were identified and quantified. Formaldehyde was observed to have the highest average concentration, 17.89 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, followed by acetaldehyde and benzaldehyde, which had the average concentrations of 15.13 and 7.22 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectively. There were much higher carbonyl concentrations in daytime than those in nighttime other than acetone and bezaldehyde. The low ratios of fomaldehde / acetaldehyde (1.20) and acetaldehyde / propionaldehyde (3.52) showed that the anthropogenic emissions were dominant sources of the ambient carbonyl compounds in Guangzhou. Vehicular maintenance, oil quality and high proportion of diesel run vehicles may be top factors to cause higher concentrations of carbonyl pollutants in Guangzhou. Compared with the data from other studies on urban areas worldwide, the pollution by carbonyl compounds in Guangzhou should not be overlooked.

Key words: roadside air; carbonyl compounds; Guangzhou