

珠三角某工业城镇空气中挥发性卤代烃的污染特征分析

黎碧霞¹, 苏伟健¹, 黎丽莉²

(1. 佛山市南海区环境技术中心, 广东 佛山 528200; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510000)

摘要: 为研究环境空气中挥发性卤代烃的污染特征, 在广东省珠三角某工业城镇中的 5 个功能区设置采样点进行了挥发性卤代烃的监测。采用气相色谱/质谱联用系统共定性定量检测出 23 种挥发性卤代烃, 其中检出率为 100% 有二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等 11 种卤代烃, 前 5 种挥发性卤代烃的平均浓度从高到低依次为: 二氯甲烷 > 1,2-二氯乙烷 > 1,2-二氯丙烷 > 四氯化碳 > 1,1,2-三氯-1,2,2-三氯乙烷。该镇工业园区卤代烃的总浓度明显高于居住区和教学区, 二氯甲烷浓度远高于广州、开平等其他地区。

关键词: 卤代烃; 污染特征; 环境空气; 功能区

中图分类号: X51 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-672X(2018)08-0106-02

DOI:10.16647/j.cnki.cn15-1369/X.2018.08.063

Analysis of pollution characteristics of volatile halogenated hydrocarbons in air of an industrial town in the pearl river delta

Li Bixia¹, Su Weijian¹, Li Lili²

(1. Nanhai District Environmental Technology Center, Foshan City, Foshan Guangdong 528200, China;

2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Guangdong 510000, China)

Abstract: In order to study the pollution characteristics of volatile halogenated hydrocarbons in ambient air, the monitoring of volatile halogenated hydrocarbons was carried out at five functional zones in an industrial town in the Pearl River Delta of Guangdong Province. A total of 23 volatile halogenated hydrocarbons were detected by gas chromatography/mass spectrometry. The detection rate was 100%. There were 11 halogenated hydrocarbons such as dichloromethane and 1,2-dichloroethane. The average concentration of volatile halogenated hydrocarbons from high to low is: dichloromethane > 1,2-dichloroethane > 1,2-dichloropropane > carbon tetrachloride > 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane. The town industry. The total concentration of halogenated hydrocarbons in the park is significantly higher than that in residential areas and teaching areas. The concentration of methylene chloride is much higher than that in other areas of Guangzhou and Kaiping.

Key words: Halogenated hydrocarbon; Pollution characteristics; Ambient air; Functional area

挥发性卤代烃(以下称“卤代烃”)是挥发性有机物(以下称 VOCs)的组成部分,来源包括人工源和天然源,环境中受关注的卤代烃多来自人工源,由于卤代烃在化学工业、农业及轻工业等领域应用极为广泛,因此全世界的卤代烃的生产量一直在稳步增长^[1-2]。随着生产途径和使用方式的不同,卤代烃源源不断地进入环境之中。近年来,卤代烃对环境的污染受到了世界各国的普遍重视,一方面,卤代烃具有破坏肝脏、诱发癌变的危害,它们在较高水平的直接暴露下会对人体健康带来各种不利影响^[3];另一方面,一些卤代烃还是城市光化学烟雾的重要前体物质^[4],同时一些卤代烃还对大气臭氧层产生破坏作用,并且是重要的温室气体^[5]。为此,世界各国相继对其浓度水平、区域分布、变化迁移及源汇情况进行观测研究。我国对卤代烃的研究较少,仅少数地区对个别几种卤代烃进行观测研究,研究结果显示,各地区环境空气中卤代烃的组成及其在城市内空间浓度分布和时间变化特征具有明显的地域性特点^[6]。本文选取广东省珠三角某工业城镇(以下称“A城镇”)中工业较为集中的区域为研究区域,分析研究区域内环境空气中卤代烃的污染特征,并与广州市等其他地区卤代烃浓度进行比较,以期对卤代烃来源以及环境空气卤代烃背景值的调查提供基础资料,为其污染控制提供技术支持。

1 样品的采集与分析

1.1 采样点的选取

根据 A 城镇不同的功能区选定 5 个采样点(B1~B5)进行环境空气中卤代烃的采样监测,其中 B1 监测点为居住区, B2 监测点为教学区, B3 监测点为工业园 X(主要是铝型材、塑料制造等企业), B4 监测点为工业园区 Y(主要是汽车制造及汽车零部件制造等企业), B5 监测点为工业园区 Z(主要是家具制造、印刷等企业),能够有代表性地反映研究区的整体卤代烃浓度水平。

1.2 采样周期及气象条件

样品的采集时间为工作日和非工作日各 1d, 采样当天由采样人员在上、下午各采样一次, 5 个采样点同步采样。采样时间: 7 月 25 日(周一)和 7 月 30 日(周六), 采样温度: 28 ~ 37℃; 天气晴朗, 微风, 风力小于 3 级。

1.3 采样及样品分析方法

1.3.1 采样方法

样品的采集方法是参照美国环保局 USEPA TO-14 环境空气挥发性有机物的标准样品采集方法, 采用体积为 2L、内壁抛光的不锈钢采样罐进行气体样品采集。

1.3.2 分析方法

样品由预浓缩仪(Entech7100, Entech Instruments Inc., California, USA)和气相色谱/质谱(GC-MSD/FID/ECD, 6890/Agilent 5973N 及 6890/Agilent 5975)联用系统进行定性定量分析。样品经过预浓缩仪后, 被迅速转移到气相色谱-质谱系统, 样品首先由氮气带入毛细管柱(HP-1, 60 m × 0.32 mm × 1.0 μm, Agilent Technologies, USA)进行分离, 随后样品被分为三路分别进入不同的检测器中, 一路进入 PLOT-Q 柱(30 m × 0.32 mm × 2.0 μm, Agilent Technologies, USA)接 FID 检测器进行分析; 另一路经过一段长为 65 cm 内径为 0.10 mm 的不锈钢管线用 MSD 检测器进行分析; 最后一路经过一段长为 1.2 m 内径为 0.18 mm 的不锈钢管线后用 ECD 检测器进行检测。

目标化合物的定性和定量分析通过标准气体建立标准曲线, 根据色谱保留时间和质谱图进行定性分析, 根据样品色谱峰面积和标准样品色谱峰面积进行定量分析, 使用外标法定量。上述分析方法能对 25 种卤代烃进行定性定量分析, 各卤代烃物质检出限见表 1。

2 结果与讨论

2.1 卤代烃检出率分析

表1 各采样点卤代烃的检出率(单位:%)

卤代烃	B1	B2	B3	B4	B5	卤代烃	B1	B2	B3	B4	B5
1,1-二氯乙烯	25	75	25	25	25	反式-1,3-二氯乙烯	0	25	0	25	0
1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	100	100	100	100	100	1,1,2-三氯乙烷	25	50	50	50	100
二氯甲烷	100	100	100	100	100	四氯乙烯	100	100	100	100	100
1,1-二氯乙烷	75	100	75	100	75	氯苯	50	75	75	50	75
顺式-1,2-二氯乙烯	50	50	50	75	50	1,1,2,2-四氯乙烷	50	0	0	0	25
三氯甲烷	100	100	100	100	100	1,3-二氯苯	50	0	25	25	75
1,1,1-三氯乙烷	100	100	100	100	100	1,4-二氯苯	100	100	100	100	100
四氯化碳	100	100	100	100	100	苄基氯	100	100	100	100	50
1,2-二氯乙烷	100	100	100	100	100	1,2-二氯苯	25	0	25	25	25
三氯乙烯	100	100	100	100	100	1,2,4-三氯苯	50	100	100	75	100
1,2-二氯丙烷	100	100	100	100	100	六氯丁二烯	100	100	100	100	100
顺式-1,3-二氯丙烯	50	0	25	50	25						

表2 各采样点卤代烃浓度(单位:ug/m³)

卤代烃	B1	B2	B3	B4	B5
1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	0.62-0.68	0.58-0.65	0.55-0.66	0.62-0.65	0.63-0.69
二氯甲烷	7.84-32.18	3.25-19.12	7.59-26.1	11.07-44.48	2.81-83
三氯甲烷	0.11-0.25	0.1-0.4	0.11-0.37	0.09-0.33	0.09-0.41
1,1,1-三氯乙烷	0.02-0.04	0.02	0.01-0.02	0.02	0.02-0.05
四氯化碳	0.77-0.83	0.76-0.89	0.7-0.85	0.65-0.81	0.71-0.81
1,2-二氯乙烷	0.24-2.11	0.25-1.52	0.31-3.58	0.31-2.28	0.21-1.44
三氯乙烯	0.16-0.5	0.07-0.98	0.14-0.63	0.11-0.66	0.09-0.49
1,2-二氯丙烷	0.14-0.63	0.44-1.36	0.19-0.94	0.21-3.14	0.19-1.04
四氯乙烯	0.02-0.62	0.03-0.91	0.07-0.8	0.03-0.48	0.04-0.7
1,4-二氯苯	0.01-0.02	0.01-0.02	0.01-0.04	0.01-0.06	0.01-0.05
六氯丁二烯	0.03-0.08	0.07-0.2	0.03-0.15	0.04-0.19	0.03-0.11

在对5个采样点环境空气的检测中,共检出卤代烃23种,其中9种被列为中国环境优先污染物黑名单物质,分别是二氯甲烷、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯、1,1,2,2-四氯乙烷。比较卤代烃的检出率(见表1),其中二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烷、四氯化碳等11种卤代烃的检出率均为100%;二氯乙烷、氯苯、三氯苯的检出率也较为稳定,检出率均在50%以上。

2.2 卤代烃浓度水平分析

通过检出率分析,检出率为100%的卤代烃有:1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、二氯甲烷、三氯甲烷等11种卤代烃,这里重点分析其浓度水平。从表2可以看出,各采样点中二氯甲烷的浓度最高,波动也很大,在2.81~83 μg/m³之间;1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷的浓度也波动较大,分别在0.21~3.58 μg/m³和0.14~3.14 μg/m³之间,其余的卤代烃如三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳等卤代烃含量都在1 μg/m³以下。5种卤代烃平均浓度从高到低依次为:二氯甲烷>1,2-二氯乙烷>1,2-二氯丙烷>四氯化碳>1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷。

2.3 卤代烃污染水平分析

对各采样点检出率为100%的11种卤代烃的总浓度进行比较(见图1),A城镇工业园区的卤代烃总浓度明显高于居住区和教学区,居住区和教学区的总浓度则较为接近。从图2可知,卤代烃的组成中,二氯甲烷的占比最高,5个采样点的占比均在70%以上,尤其是B5采样点的占比高达90%;可见二氯甲烷作为有机溶剂、脱脂剂和发泡剂等广泛应用于工业生产,对工业园区的环境空气造成较大影响,是工业园区乃至整个A城镇环境空气中主要的卤代烃污染物。

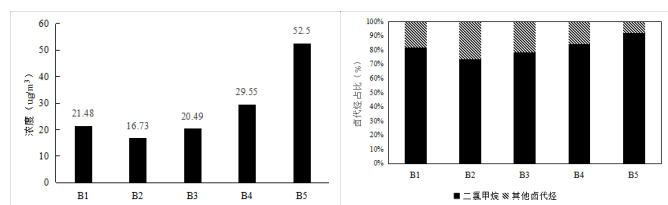


图1 卤代烃总浓度

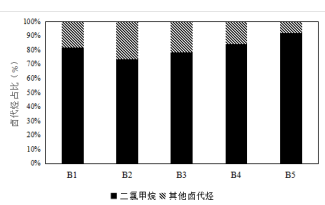


图2 卤代烃百分比

查阅有关资料^[7],将A城镇二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯监测结果与广州市、开平市、中国45个城市平均(以下称“城市平均”)、西太平洋背景的卤代烃浓度进行比较(图3-6所示),A城镇二氯甲烷的总体浓度远高于广州、开平等珠三角其他地区,与西太平洋背景值相比更是高了三个数量级,尤其是B5超出西太平洋背景值高达371倍,可见A城镇的环境空气明显受到来自于工业生产中大量有机溶剂等排放的影响,污染形势较为严峻。三氯甲烷均比珠三角其他地区低一些,且远低于西太平洋背景值;三氯乙烯和四氯乙烯则比珠三角其他地区低,但远高于西太平洋背景值。因此,从源头上严格控制有机溶剂的使用,大力推广低挥发性涂料、粉末涂料等绿色涂料,是加强卤代烃的管控、进一步削减卤代烃排放量的有效途径。

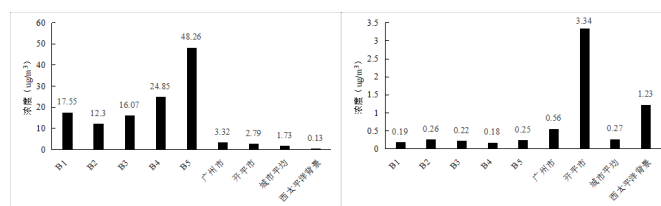


图3 二氯甲烷平均浓度

图4 三氯甲烷平均浓度水平

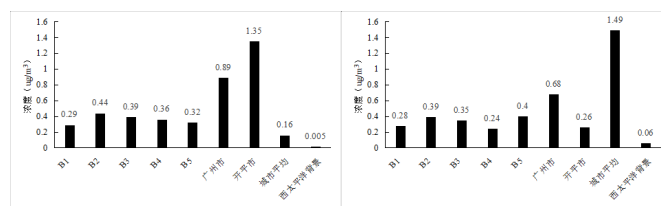


图5 三氯乙烯平均浓度

图6 四氯乙烯平均浓度

3 结论

(1) 从检出率来看,共检出23种卤代烃,其中二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烷等11种卤代烃的检出率均为100%,是A城镇环境空气中普遍存在的卤代烃。

从浓度水平来看,前5种卤代烃浓度从高到低依次为二氯甲烷

(下转第111页)

正十四烷	Y=751.559x+0	0.998
正十五烷	Y=803.182x+0	0.997
正十六烷	Y=808.4754x+0	0.9992
正十七烷	Y=822.511x+0	0.996
正十八烷	Y=814.759x+0	0.998
正十九烷	Y=814.143x+0	0.998
正二十烷	Y=820.445x+0	0.998
正二十一烷	Y=843.557x+0	0.998
正二十二烷	Y=824.957x+0	0.9990
正二十三烷	Y=840.912x+0	0.9990
正二十四烷	Y=865.997x+0	0.997
正二十五烷	Y=840.475x+0	0.9995
正二十六烷	Y=1011.35x+0	0.997
正二十七烷	Y=832.172+0	0.998
正二十八烷	Y=11217.1x+0	0.997
正二十九烷	Y=844.981	0.997
正三十烷	Y=843.268x+0	0.997
正三十一烷	Y=842.626x+0	0.997
正三十二烷	Y=873.883x+0	0.998
正三十三烷	Y=838.099x+0	0.997
正三十四烷	Y=831.168x+0	0.9990
正三十五烷	Y=842.557x+0	0.998
正三十六烷	Y=864.997x+0	0.995
正三十七烷	Y=825.654x+0	0.998
正三十八烷	Y=799.011x+0	0.997
正三十九烷	Y=798.179x+0	0.997
正四十烷	Y=707.296x+0	0.997

2.5 检出限

经检验,空白无杂峰,试剂满足方法要求。采用 HJ168-2010 检出限的验证方法采用加标回收的方式进行检出限实验和计算。以 3.4mg/kg 的样品进行 7 次试验。以 5.0g 试样,经前处理,浓缩到 1mL 计,其检出限如表 2 所示。

表 2 检出限数据表

样品项目	MDL-1	MDL-2	MDL-3	MDL-4	MDL-5	MDL-6	MDL-7	标准偏差	最低检测浓度 (mg/kg)
总石油烃 (mg/kg)	3.60	3.69	3.53	3.82	3.69	3.58	3.53	0.10	0.32

(上接第 107 页)

>1,2-二氯乙烷>1,2-二氯丙烷>四氯化碳>1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷,其中浓度波动最大的是二氯甲烷,浓度范围在 2.81~83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间;

通过 A 城镇内不同功能区卤代烃的浓度比较,工业园区的卤代烃总浓度明显高于居住区和教学区,而居住区和教学区的总浓度水平相当,且二氯甲烷是 11 种卤代烃中占比最高的,在工业园区中的占比高达 90%,是环境空气中主要的卤代烃污染物。

通过部分卤代烃与其他地区及背景值的浓度比较,二氯甲烷浓度远高于广州、开平等其他地区以及西太平洋背景值;三氯甲烷浓度均比珠三角其他地区低一些,且远低于西太平洋背景值;三氯乙烯和四氯乙烯则比珠三角其他地区低,但远高于西太平洋背景值。

参考文献

- [1] 王琛. 广州大气中挥发性卤代烃的时空分布特征与来源分析研究 [D]. 广州:暨南大学,2010.
- [2] 崔琳. 环境空气有机污染物的分析及来源解析方法研究 [D]. 济南:

2.6 精密度

以同一样品进行重复测定 7 次,计算相对标准偏差。如表 3 所示:

表 3 精密度数据表

频次项目	1	2	3	4	5	6	7	RSD (%)
总石油烃 (mg/kg)	12.38	12.50	12.73	12.59	12.55	12.67	12.48	0.94

2.7 准确度

分别取同一个样品加入 1.5ng、5.0ng。其测定结果计算回收率如下表。

表 4 加标回收率数据

回收率 %	1.5 ng			5.0ng		
	78.4	78.4	78.4	112	112	115

3 结论

运用索式提取、氮吹浓缩等进行样品前处理,以仪器最优化的测定条件进行分析检测,其检测结果、回收率良好,能满足分析要求。

参考文献

- [1] 顾廷富,梁健,肖红,晋玉亮. 大庆油田落地原油对土壤污染的研究 [J]. 环境科学与管理,2007(9):50-52+56.
 - [2] 张欢燕,王臻,周守毅. 环境中总石油烃的气相色谱分析测定 [J]. 环境监测与预警,2013,5(2):24-27.
 - [3] 姜岩,伍涛,张贤明. 土壤中石油烃预处理及含量分析方法研究进展 [J]. 土壤,2015,47(3):461-465.
 - [4] 苏丽娜,马晓利,陈平. 低含量油污染土壤中总石油烃测定萃取方法研究 [J]. 应用化工,2017,46(8):1635-1639.
- 收稿日期:2018-05-17
- 作者简介:阳艳(1984-),女,本科生,环境监测工程师,研究方向为环境检测、污染治理等。

山东大学,2005.

- [3] 卢学强,韩萌,冉靛,等. 天津中心城区夏季非甲烷有机化合物组成特征及其臭氧产生潜力分析 [J]. 环境科学学报,2011,31(2):373-380.
 - [4] 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.
 - [5] 赵利容. 广州市城区街道毒害空气污染物暴露特征及其来源分析 [D]. 太原:中国科学院研究生院,2005.
 - [6] 南淑清,张霖琳,梁晶,等. 郑州市环境空气中挥发性卤代烃污染特征与健康风险评估 [J]. 环境污染与防治,2016,38(10):72-78.
 - [7] 苏伟健. 南海区大气中挥发性有机化合物 (VOCs) 组成与分布初步研究 [R]. 佛山:佛山市南海区环境技术中心,2016.
- 收稿日期:2018-05-06
- 作者简介:黎碧霞(1981-),女,本科,工程师,研究方向为环境影响评价技术评估。