

研究报告 ·

焦炉工人 PAHs 空气日均暴露浓度分析

杨洪彪¹, 段小丽², JIM Zhang³, LIN Zhang³, 魏复盛⁴

(1. 鞍山市环境监测中心站, 辽宁 鞍山 114004; 2. 北京科技大学, 北京 100083; 3. EOHSI, 170 Frelinghuysen Road, Piscataway, New Jersey 08854 - 1179, USA; 4. 中国环境监测总站, 北京 100029)

摘 要:用个体采样器对 100 名受试者进行了可吸入颗粒物和气态样品的 24 h 跟踪采集, 并通过梯度洗脱-反相 HPLC/ 可编程序荧光检测法定量分析了样品中 14 种多环芳烃。结果表明, 不同受试人员多环芳烃空气日均暴露浓度存在很大差异, 其中焦炉工人受多环芳烃中 BaP 空气日均暴露浓度为 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 炼钢厂工作人员和清洁区办公人员的 BaP 空气日均暴露浓度分别为 $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。不同受试人员多环芳烃空气日均暴露在 PM_{10} 及气相中的分配比例也略有不同, 焦炉工人的 BaP 空气日均暴露浓度有近 99% 来自 PM_{10} , 一般人群为 93% 左右。指出 2 环、3 环多环芳烃主要以气态形式存在, 4 环至 6 环多环芳烃主要分布在 PM_{10} 中。

关键词:多环芳烃; 气相; 暴露浓度; 焦炉工人

中图分类号: X831

文献标识码: B

文章编号: 1006 - 2009(2004)04 - 0013 - 04

Analysis of Mean Exposed Concentration of PAHs Per Day of Coke-oven Worker

YANG Hong-biao¹, DUAN Xiao-li², JIM Zhang³, LIN Zhang³, WEI Fu-sheng⁴

(1. Anshan Environmental Monitoring Station, Anshan, Liaoning 114004, China; 2. Beijing Technology University, Beijing 100083, China; 3. EOHSI, 170 Frelinghuysen Road, Piscataway, New Jersey 08854 - 1179, USA; Chinese State Environmental Monitoring Station, Beijing 100029, China)

Abstract : Inhalable particles and gas sample were collected within 24 hours for one hundred people using personal sample collector. 14 kinds of PAHs were analyzed. There had great difference in mean exposed concentration of PAHs per day among them. For coke-oven worker, the BaP mean exposed concentration of PAHs per day was $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, for clean area people, it was $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$. For coke-oven worker, 99% of BaP comes from PM_{10} , others was 93%.

Key words : PAHs; Gas phase; Exposed concentration; Coke-oven worker

多环芳烃(PAHs)是最早被发现和研究的致癌类化合物之一, 其中的苯并(a)芘(BaP)、苯并(k)荧蒹、苯并(g,h,i)芘、二苯并(a,h)蒹、苯并(b)荧蒹、荧蒹等都有不同程度的致癌性^[1,2]。PAHs 易通过呼吸道、消化道、皮肤等被人体吸收, 在 PAHs 浓度存在 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的环境中工作 5 a 或 20 a 的人员, 前者会诱发肺癌, 后者易患多种癌症^[3-6]。过去, 对 PAHs 空气暴露浓度的了解主要是通过通过对 TSP 的分析, 且多用固定的环境采样器,

无法测定个人 PAHs 的空气日均暴露浓度。现采用个体采样器 24 h 跟踪受试者, 通过对可吸入颗粒物(PM_{10})和气态样品的测量, 准确了解了个体 PAHs 空气日均暴露的浓度(工作和生活环境), 为 PAHs 暴露风险评价提供更接近实际的科学依据。

收稿日期: 2003 - 01 - 29; 修订日期: 2004 - 05 - 09

基金项目: 中美科技合作项目 IR - CA94743 - 01 的子课题。

作者简介: 杨洪彪(1963 -), 男, 辽宁海城人, 高级工程师, 学士, 从事环境监测工作。

1 实验

1.1 主要仪器、试剂和材料

BGI 个体采样泵; PEMTM 个体采样切割器 (200 型个体环境监测器, SKC Inc, PA), 内装 25 mm 石英纤维滤膜采集 PM₁₀; 聚四氟乙烯固定器, 内装两段密度为 0.02 g/cm³, L = 100 mm, D = 17 mm 的聚氨酯泡沫 (PUF) 采集气态样品; 高温加热炉; 索氏提取装置, 250 mL 圆底烧瓶, 恒温水浴; 真空旋转蒸发仪; 高纯氮气; 氮吹仪; 0.2 μm PVDF 滤膜, D = 13 mm, Supelco; PAHs 混标, EPA610, Supelco; 二氯甲烷, 乙腈, HPLC 纯, Tedia; 带可程序荧光检测器 (Waters 470) 的反相 HPLC 色谱仪 (Waters 600E); LC-PAH 专用液相色谱柱, 25 cm × 4.6 mm ID, SupelcosilTM 5 μm。

1.2 受试人员和焦炉设备选择

选择 100 名不吸烟受试者, 分别为清洁区工作人员 25 名; 炼钢厂工作人员 25 名; 焦化厂焦炉工人 50 名, 其中包括 14 名炉底工人、20 名炉侧工人和 16 名炉顶工人。研究中的焦炉工人工作的焦炉为建于 1981 年的 65 孔机械化焦炉, 年产焦炭 180 万 t, 焦炉无除尘净化设备。清洁区工作人员工作场所距此焦炉 5 km, 炼钢厂工作人员工作场所距焦炉 800 m。

1.3 样品采集

样品采集于 2002 年 11 月—12 月。受试者 24 h 随身佩戴个体采样器, 睡觉时放置枕边, 洗澡时放置防潮且离受试者最近的位置。采样切割头挂在胸前, 采样泵的流速约为 4 L/min, 采样前后流速的均值与采样时间的乘积为采样体积。

1.4 样品前处理

将采集了样品的石英滤膜和 PUF 分别放入索氏提取器, 加入 150 mL 二氯甲烷, 然后在 70 °C 水浴中提取 16 h, 再用旋转蒸发仪在 40 °C 下减压浓缩至 2 mL, 接着在 38 °C 水浴中将浓缩的提取物用氮气吹脱至 0.1 mL, 再用乙腈定容至 1 mL, 最后通过 PVDF 过滤, 再装入 HPLC 自动进样小瓶待测。

1.5 分析方法

用梯度洗脱-反相 HPLC/可程序荧光检测法对 14 种 PAHs 进行定量分析。流动相 A (简称 A) 为 50 % 乙腈水溶液, 流动相 B (简称 B) 为

100 % 乙腈。在 0 min~20 min 时 A 为 100 %, 20 min~40 min 时逐渐变成 B 为 100 %, 40 min~55 min 时保留 B 为 100 %, 55 min~65 min 时再逐渐变成 A 为 100 %, 然后保留 5 min。整个过程的流速均为 1 mL/min。荧光检测波长在 0 min~32.8 min 时, $\lambda_{ex} = 270 \text{ nm}$ / $\lambda_{em} = 350 \text{ nm}$, 32.8 min~47 min 时, $\lambda_{ex} = 250 \text{ nm}$ / $\lambda_{em} = 400 \text{ nm}$, 47 min~70 min 时, $\lambda_{ex} = 280 \text{ nm}$ / $\lambda_{em} = 425 \text{ nm}$ 。

1.6 质量控制

为了保证监测结果的质量, 该研究采取每 20 个样品进行一组现场空白、试剂空白、加标回收率和 PUF 对气相中 PAHs 的捕集效率实验。其中, 采用石英滤膜的各种待测物质加标回收率在 77.9 %~105.1 % 之间, 采用 PUF 的各种待测物质加标回收率 (除萘, 因 PUF 极易吸附空气中的萘) 在 72.4 %~96.1 % 之间, 结果表明, 无论石英滤膜还是 PUF 都具有较好的回收结果。为了研究 PUF 对气相中 PAHs 的捕集效率, 分别对两段 PUF 捕集的 PAHs 进行了测定。结果显示三环 PAHs 第一级穿透率较高, 四环和五环 PAHs 第一级穿透率较低, 采用两极 PUF 基本上可以完全捕集气相中的 PAHs。

2 结果与讨论

2.1 不同受试人员 PAHs 空气日均暴露浓度

不同受试人员 14 种 PAHs 空气日均 (PM₁₀ 和气相之和) 暴露浓度见表 1。

表 1 可见, 不同受试人员 14 种 PAHs 空气日均暴露浓度存在很大差异, 其中炼钢厂人员和清洁区人员对 PAHs 中的强致癌物 BaP 空气日均暴露浓度分别为 0.02 μg/m³ 和 0.01 μg/m³, 接近或达到了 GB 3095 - 1996《环境空气质量标准》(0.01 μg/m³); 焦炉工人对 PAHs 中 BaP 空气日均暴露浓度约 0.5 μg/m³~1.7 μg/m³, 若按照国际癌症研究机构的确定, 烟草烟气中 BaP 浓度为 0.01 μg/m³~0.05 μg/m³[7], 则焦炉工人的 BaP 空气日均暴露浓度水平相当于 24 h 内一直在同时抽几十支香烟。另外, 通过表 1 还可以看出, 各组人群对 2 环、3 环 PAHs (如萘、二氢萘等) 暴露浓度相对较高, 对 4 环至 6 环 PAHs (如 BaP、苯并(b)荧蒹、苯并(k)荧蒹等) 暴露浓度相对较低。

表 1 不同受试人员 14 种 PAHs 空气日均暴露浓度 μg/ m³

名称	PAHs 值	一般人群		焦炉工人		
		清洁区人员	炼钢厂人员	炉底工人	炉侧工人	炉顶工人
萘	算术均值	0.37	0.97	4.57	3.15	6.47
	范 围	0.02~3.08	0.12~2.71	0.24~11.6	0.34~7.70	0.50~20.2
二氢苊	算术均值	0.05	0.12	1.53	1.79	3.67
	范 围	0.003~0.22	0.04~0.39	0.19~10.4	0.30~4.91	0.10~20.1
芴	算术均值	0.03	0.07	0.57	1.03	1.26
	范 围	0.003~0.06	0.01~0.20	0.29~1.26	0.27~2.78	0.25~3.47
菲	算术均值	0.03	0.04	0.49	1.21	2.25
	范 围	0.01~0.05	0.01~0.10	0.16~1.27	0.30~3.40	0.19~6.86
蒽	算术均值	0.002	0.01	0.12	0.28	0.57
	范 围	0.000 2~0.01	0.001~0.02	0.03~0.26	0.08~0.72	0.03~2.10
荧蒽	算术均值	0.07	0.08	0.72	1.37	2.69
	范 围	0.01~0.19	0.001~0.16	0.20~5.18	0.27~7.13	0.12~11.9
芘	算术均值	0.02	0.03	0.41	2.67	4.99
	范 围	0.003~0.04	0.000 4~0.07	0.07~1.25	0.14~13.2	0.04~24.7
苯并(a)蒽	算术均值	0.01	0.02	0.62	1.43	2.73
	范 围	0.001~0.02	0.000 2~0.04	0.08~4.75	0.06~11.6	0.002~12.1
䟽屈	算术均值	0.02	0.02	0.48	1.78	2.18
	范 围	0.001~0.26	0.001~0.04	0.05~1.82	0.09~15.6	ND~12.5
苯并(b)荧蒽	算术均值	0.01	0.01	0.43	0.77	1.21
	范 围	0.000 4~0.01	0.000 1~0.03	0.05~3.37	0.04~6.92	0.01~7.09
苯并(k)荧蒽	算术均值	0.002	0.01	0.23	0.5	0.72
	范 围	0.000 02~0.01	0.000 4~0.02	0.03~1.64	0.02~4.36	0.000 4~4.25
苯并(a)芘	算术均值	0.01	0.02	0.48	1.17	1.66
	范 围	0.000 1~0.02	0.000 1~0.04	0.000 1~3.04	0.05~10.4	0.001~9.66
二苯并(a,h)蒽	算术均值	0.001	0.002	0.16	0.04	0.03
	范 围	ND~0.004	ND~0.04	ND~1.82	ND~0.45	ND~0.16
苯并(g,h,i)芘	算术均值	0.01	0.01	0.52	0.72	1.15
	范 围	0.000 5~0.02	0.000 5~0.03	0.05~4.44	0.04~7.23	0.002~7.44

2.2 14 种 PAHs 在 PM₁₀和气相中的分配比例

PAHs 在 PM₁₀中的分配比例 (%) = PAHs 在 PM₁₀中的浓度 ×100 % / (PAHs 在 PM₁₀中的浓度 + PAHs 在气相中的浓度) (1)

PAHs 在气相中的分配比例 (%) = 100 % - PAHs在 PM₁₀中的比例 (2)

不同受试人员的 14 种 PAHs 空气日均暴露浓度在 PM₁₀和气相中的分配比例见表 2。

由表 2 看出,不同受试人员 PAHs 空气日均暴露浓度在 PM₁₀及气相中的比例略有不同。对大多数 PAHs 来说,焦炉工人受 PM₁₀影响所占比例要高于一般人群,如焦炉工人在 BaP 空气日均暴露中,有近 99 %来自 PM₁₀,一般人群为 93 %左右;在非致癌物芘的空气日均暴露中,焦炉工人有 70 %左右来自 PM₁₀,一般人群为 50 %左右。

2 环、3 环 PAHs 主要是以气态形式存在,其中

萘在气相中的分配比例达 80 %~98 %以上;4 环至 6 环 PAHs 主要分布在 PM₁₀中,其中二苯并(a,h)蒽几乎是 100 %分布在 PM₁₀中,强致癌物 BaP 和致癌物苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(g,h,i)芘也约有 70 %~99 %在 PM₁₀中;致癌物荧蒽在气相和 PM₁₀中的比例几乎相当。

3 结论

不同受试人员的 PAHs 空气日均暴露浓度存在很大差异,其中焦炉工人受 PAHs 中 BaP 空气日均暴露浓度可达 0.5 μg/ m³~1.7 μg/ m³,焦炉工人的 PAHs 空气日均暴露浓度远高于一般人群,并且焦炉工人中的炉顶工人 PAHs 空气日均暴露浓度高于炉侧工人高于炉底工人;不同受试人员 PAHs 空气日均暴露浓度在 PM₁₀及气相中的分配比例略有不同,焦炉工人的BaP空气日均暴

表 2 不同受试人员的 14 种 PAHs 空气日均暴露浓度在 PM₁₀ 和气相中的分配比例 %

化合物 名 称	一般人群				焦炉工人					
	清洁区人员		炼钢厂人员		炉底工人		炉侧工人		炉顶工人	
	PM ₁₀	气相	PM ₁₀	气相	PM ₁₀	气相	PM ₁₀	气相	PM ₁₀	气相
萘	9.6	90.4	2.8	97.3	1.2	98.8	17.8	82.2	17.6	82.4
二氢苊	31.8	68.3	10.5	89.5	59.5	40.5	64.6	35.4	65.3	34.7
芴	21.3	78.7	1.8	98.2	0.1	99.9	0.1	99.9	1.0	99.0
菲	48.3	51.7	16.0	84.0	22.6	77.4	23.7	76.3	34.4	65.6
蒽	25.2	74.9	20.8	79.2	20.8	79.2	22.7	77.3	39.6	60.4
荧蒽	54.3	45.7	32.6	67.4	54.4	45.6	59.7	40.3	70.2	29.8
芘	45.4	54.6	52.4	47.6	62.0	38.0	77.3	22.8	80.1	19.9
苯并(a)蒽	68.8	31.2	70.7	29.3	98.9	1.1	99.1	0.9	98.2	1.8
苊蒽	81.7	18.3	90.2	9.8	98.0	2.0	98.8	1.2	91.8	8.2
苯并(b)荧蒽	76.2	23.8	80.0	20.0	99.8	0.2	99.2	0.8	99.3	0.7
苯并(k)荧蒽	87.1	12.9	98.7	1.3	99.8	0.2	99.5	0.5	99.3	0.7
苯并(a)芘	91.8	8.2	93.8	6.2	96.2	3.8	99.4	0.6	98.6	1.4
二苯并(a,h)蒽	99.8	0.2	100.0	0.0	100.0	0.0	100.0	0.0	100.0	0.0
苯并(g,h,i)芘	81.8	18.2	93.4	6.6	99.8	0.2	99.8	0.2	99.1	0.9

露浓度有近 99 %来自 PM₁₀ ,一般人群为 93 %左右;2 环、3 环多环芳烃主要以气态形式存在,4 环至 6 环多环芳烃主要分布在 PM₁₀ 中。

[参考文献]

[1] 段小丽,魏复盛. 苯并(a)芘的环境污染、健康危害及研究热点问题[J]. 世界科技研究与发展,2002,24(1): 11~17.

[2] 王连生. 环境化学进展[M]. 北京:化学工业出版社,1995.

[3] 王振刚. 环境卫生学[M]. 北京:人民卫生出版社,2000.

[4] 刘淑琴,王 鹏. 多环芳烃与致癌性[J]. 环境保护,1995,9: 42~45.

[5] 赵振华. 多环芳烃的环境健康化学[M]. 北京:中国科学技术出版社,1993 年.

[6] 胡望均. 常见有毒化学品环境事故应急处置技术与监测方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1993.

[7] CRAW FORD F G, MAYER J . Biomarkers of Environmental tobacco smoke in perschool children and their mothers (see comments) [J]. Jnatl Cacer Inst, 1994, 186(18): 1398~1402.

· 简讯 ·

青岛市环境监测站编制完成《第 29 届奥运会青岛国际帆船中心建设项目影响报告书》

近日,青岛市环境监测站编写完成了《第 29 届奥运会青岛国际帆船中心建设项目影响报告书》。该《报告书》从多方面对青岛国际帆船中心进行了分析论述。青岛国际帆船中心的建设,不但解决了北海船厂对周围居民生活条件的影响,消除了北海船厂对该处海域的污染,改善了环境质量,还增添了青岛的城市风光,完善了青岛沿海一线的和諧美丽。青岛国际帆船中心的建设以“人文奥运、绿色奥运、科技奥运”为主导思想,突出“绿色奥运”,实行“绿色施工”方案,各方面设计、建设均以节能、环保和人性化为标准。

江西省环境监测中心站对化学品仓库采取新的管理模式

江西省环境监测中心站为贯彻“节能降耗减废”强化后勤管理的方针,本着服务一线、降低监测成本的宗旨,从今年 5 月份起对站化学品仓库采取新的管理模式,一改过去简单登记物品的进、出的做法,通过计算机管理,动态掌握各实验室低值易耗品的使用、存储和进出情况,合理配置化学药品,有效降低监测成本。

摘自中国环境监测总站《环境监测信息简报》2004 年第 4 期