

北京石景山古城地区 大气中有机污染物定性定量研究

曾凡刚

(中国人民大学 环境学院,北京 100872)

摘 要:对北京石景山古城地区大气中有机质浓度、各族组成及其饱和烃、多环芳烃的组成和分布特征进行了分析。大气飘尘芳烃中共检测出 40 多种多环芳烃,其中很多属于美国国家环保局(EPA)优先控制污染物,具有致癌和怀疑有致癌的多环芳烃。其主要来源于煤的不完全燃烧,也有相当部分来源于汽车尾气的排放。其中煤比石油所造成的污染更为严重。从本次所测定的典型多环芳烃的含量即可发现,经过几年大力整治,特别是经过北京市蓝天工程,2001 年大气中的多环芳烃含量比 1997 年低得多,使北京市大气环境质量得到了很大的改善。

关键词:北京石景山古城地区;大气;有机污染物;多环芳烃;定量

中图分类号:X132 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-2162(2002)02-0097-06

随着北京工业经济的高速发展,越来越多的有毒多环芳烃(PAHs)排放到大气中引起日益严重的大气污染问题。国内外对大气中多环芳烃(PAHs)研究已从定性逐步深化为定量研究^[1-4]。评价大气中多环芳烃污染时不仅要知道 PAHs 的种类,而且还要确定每种 PAH 的量。石景山地区属于北京的重工业区,也是大气污染最严重的地区。近几年经过大力整治,特别是经过北京市蓝天工程的实施,从本次所测定的典型 PAH 的含量即可发现北京市大气环境质量得到了很大的改善。

1 实验方法

1.1 采样方法、采样时间和地点

大气气溶胶的采样使用美国热电子公司生产的 IE214A 型大流量采样仪。采样高度为 2m 左右,即在人体呼吸高度范围内。将气溶胶吸附于滤膜上。采样地点为石景山古城地区,为了使样品具有代表性,每天 24h 昼夜连续采样 5d,白天和晚上分别采集。采样时间为 2001 年 6 月 9-13 日。代表北京市取暖期夏季大气状况。

1.2 样品的提取分离与分析

所收集的样品用二次精馏的三氯甲烷,在索氏抽提器中抽提 72h,将粗的抽提物抽提过滤,浓缩干燥后恒重,粗的抽提物经石油醚沉淀出沥青质后,用层析柱分离出饱和烃、芳烃、

收稿日期:2001-12-30

基金项目:北京市自然科学基金资助项目(8972007)

作者简介:曾凡刚(1965-),男,湖北荆州人,中国人民大学副教授,北京大学博士后。

非烃三部分,并恒重,其检测限为 0.01 ~ 0.1mg。其中芳烃用于 GC-MS 定性、定量分析。

1.3 多环芳烃定性定量分析条件

多环芳烃定量分析采用 DPX-35 型毛细管柱(0.25mm × 30m),GC-MS 分析采用菲尼根 TSQ70B 型色质联用仪,电离电压为 70eV,升温程序为 70-300℃/min,3℃/min。上述 GC-MS 检测的极限值为 1.0×10^{-12} g(1.0pg) ~ 1.0×10^{-11} (10pg),方法检测极限值为 0.001 ~ 0.01ng/m³。分离分析方法经过 QC/QA 检验,表明精度和准确度均已达到 U.S. EPA610 方法要求。空白实验中未检出多环芳烃。

1.4 多环芳烃定量分析方法

本实验采用内标法结合定量。内标物选自然界及所测样品中均不存在的 N-苯基咪唑,根据样品重量加入内标(N-苯基咪唑),使内标物在不同样品中的浓度接近,用已知浓度的标样(即外标,为美国 SUPELCO 公司生产的 EPA610 多环芳烃混合标样,包含美国国家环保局(EPA)规定的 16 种环境优先控制多环芳烃污染物。)与内标混合在一起配制不同浓度的一系列标样(外标和 N-苯基咪唑),测定标样与内标物在不同相对浓度下的响应因子(峰面积或峰高),做出一系列响应曲线,然后测定待测污染化合物与内标物在不同浓度下的响应因子,根据公式计算出待测化合物的浓度。对于缺乏标样的待测化合物其响应因子认为与其同系物相等,若没有同系物,则取色谱保留时间相近的化合物的响应因子来计算出待测化合物的浓度。

2 结果和讨论

2.1 大气飘尘中有机物的浓度及有机物的族组成

大气飘尘中有机物浓度是指单位体积空气中所含气溶胶中可用有机溶剂抽提出来的物质(可溶有机质)含量。有机物的浓度可以反映大气被污染的程度。北京石景山古城地区大气飘尘中有机物总浓度在 2001 年 6 月 9-13 日 5d 的白天平均值为 26.94μg/m³,夜晚的平均值为 31.72μg/m³。从这一值来看,大气受有机污染已比较严重,其有机物浓度要高于广州、贵阳、香港、深圳、珠海、澳门等地区^[2,3,5],而且更是远远大于海洋气溶胶(0.1-12ng/m³)有机质浓度^[6]。

表 1 北京石景山古城地区大气飘尘中有机污染物的族组成

| 族组分 | 饱和烃 | 芳烃 | 非烃 | 沥青质 |
|-------|------|-----|------|------|
| 含量(%) | 20.8 | 3.7 | 28.1 | 47.4 |

大气飘尘可溶有机质中饱和烃为 20.8%,多环芳烃为 3.7%,非烃为 28.1%,沥青质为 47.4%,主要以饱和烃、非烃和沥青质为主,而多环芳烃含量较低。一般汽车尾气排放的有机质主要为饱和烃,非烃和沥青质含量偏低,而烟尘排放物中非烃和沥青质含量相对较高。从这一结果来看北京石景山古城地区大气受烟尘污染比受汽车尾气污染更为严重。

2.2 大气飘尘中饱和烃的组成与来源

北京石景山古城地区大气饱和烃主要由 nC₁₃-nC₄₀的正构烷烃和分布在 nC₂₉-nC₃₄之间的甾、萜类组成,还含有 C₁₅-C₃₈烷基苯、烷基甲苯系列、和 C₁₅-C₂₀的类异戊二烯系列以

及β-胡萝卜素。在高碳数部分具有明显高含量的甾、萜类。正构烷烃基本为双峰型分布, 前锋以 nC₂₄、nC₂₅为主峰碳, 无奇偶优势, 表明来源于石油、煤所排放的产物; 后峰以 nC₃₁为主峰碳, 具有明显的奇偶优势, 表明来源于植物蜡。

2.3 大气飘尘中多环芳烃的分布特征及成因

北京石景山古城地区大气飘尘中共检测出 40 多种多环芳烃(表 2), 以未取代的多环芳烃为主, 其含量占多环芳烃总量的 60% 左右。具烷基取代的多环芳烃种类很多, 但含量相对较低。此外, 还含有一定量的含硫和含氧的多环芳烃, 如二苯并噻吩及二苯并呋喃系列化合物(定性, 未绝对定量), 未取代的多环芳烃中很多属于美国国家环境保护局(EPA)提出的优先控制污染物, 其中包括萘、苊、二氢苊、芴、硫芴、菲、荧蒹、芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、苯并[a]芘、苯并[e]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽和苯并[ghi]芘共 20 多种多环芳烃。其中苯并[a]芘属强致癌物, 其它为有致癌性和怀疑有致癌性的化合物。

表 2 北京石景山古城地区大气飘尘中检测出的多环芳烃(定性)

| 峰号 | 化合物 | 分子量 | 峰号 | 化合物 | 分子量 |
|----|--------------------------|-----|----|---|---------|
| 1 | 萘 | 128 | 21 | C ₁ -芘 | 216 |
| 2 | 甲基萘 | 142 | 22 | C ₁ -荧蒹 | 216 |
| 3 | C ₂ -萘 | 156 | 23 | C ₂ -芘/荧蒹 | 230 |
| 4 | C ₃ -萘 | 170 | 24 | * 苯并[a]蒽 | 228 |
| 5 | 甲基联苯 | 168 | 25 | * 蒎 | 228 |
| 6 | 二苯并呋喃 | 168 | 26 | C ₁ -蒎 | 242 |
| 7 | C ₁ -二苯并呋喃 | 182 | 27 | * 苯并[k]荧蒹 | 252 |
| 8 | 芴 | 166 | 28 | 苯并[e]芘 | 252 |
| 9 | 苯基萘 | 204 | 29 | * 苯并[a]芘 | 252 |
| 10 | * 菲 | 178 | 30 | 芘 | 252 |
| 11 | C ₁ -菲(4个异构体) | 192 | 31 | 1,1':3',1'':3'',1''':3'''四联苯 | 306 |
| 12 | C ₂ -菲(8个异构体) | 206 | 32 | m-四联苯 | 306 |
| 13 | C ₃ -菲(多个异构体) | 220 | 33 | 二苯并[def,mno]蒎 | 276 |
| 14 | 二苯并噻吩 | 184 | 34 | * 茚并[1,2,3-cd]芘 | 276 |
| 15 | C ₁ -二苯并噻吩 | 198 | 35 | * 二苯并[a,h]蒽 | 276 |
| 16 | C ₂ -二苯并噻吩 | 212 | 36 | * 苯并[ghi]芘 | 276 |
| 17 | * 荧蒹 | 202 | 37 | 晕苯 | 300 |
| 18 | * 芘 | 202 | 38 | 二苯并芘(三个异构体) | 302 |
| 19 | 11H-苯并[b]芴 | 216 | 39 | 二芳甾烷(C ₂₀ -C ₂₈) | 260-372 |
| 20 | 11H-苯并[a]芴 | 216 | 40 | 甲基三芳甾烷(C ₂₁ -C ₂₉) | 274-386 |

* EPA 优先控制污染物

表 3 北京石景山古城地区大气中 20 种 PAHs 浓度(绝对定量)

| 污染物名称 | 白天(2001 年 6 月 9 - 13 日) | 夜晚(2001 年 6 月 9 - 13 日) |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|
| | (ng/m ³) | (ng/m ³) |
| 萘 | 0.82 | 0.78 |
| 优达喹 | 0.01 | 0.01 |
| 芴 | 0.16 | 0.14 |
| 菲 | 1.36 | 1.35 |
| 蒽 | 0.06 | 0.09 |
| 葱烯 | 0.05 | 0.08 |
| 荧蒽 | 2.29 | 2.34 |
| 芘 | 3.55 | 7.10 |
| 11H-苯并[a]芴(M/Z 216) | 0.15 | 0.23 |
| 11H-苯并[b]芴(M/Z 216) | 0.12 | 0.16 |
| 苯并[c]蒽 | 0.25 | 0.31 |
| 苯并[a]蒽 | 1.37 | 1.38 |
| 屈 | 3.36 | 3.44 |
| 苯并[b]荧蒽 | 6.30 | 8.99 |
| 苯并[k]荧蒽 | 5.43 | 7.15 |
| 苯并[e]芘 | 5.80 | 5.70 |
| 苯并[a]芘 | 2.69 | 3.03 |
| 苊 | 0.46 | 0.36 |
| 苊并[1,2,3-cd]芘 | 1.99 | 1.46 |
| 苯并[ghi]苊 | 1.57 | 1.50 |

从表 3 中 20 种环芳烃的含量可以发现,2001 年大气中的多环芳烃含量比 1997 年低得多,其中苯并[a]芘在白天和夜晚的含量均低于国家标准(10ng/m³),而 1997 年苯并[a]芘含量均大大高于国家标准^[7]。屈[Ch]主要存在于煤中,因此石景山燃煤区中含有大量的屈。从表 3 中发现大部分多环芳烃在夜晚的含量高于白天,这一方面是因为石景山工业区夜晚烧煤要比白天多,另一方面 6 月正值夏天,强烈光线使一部分多环芳烃分解了的缘故。

北京石景山地区大气飘尘中的这些多环芳烃的种类及基分布特征与石油、煤等矿物燃料中极其相似^[8],从多环芳烃角度亦表明大气中的有机污染物主要来源于煤、石油燃烧所排放的产物。这也可以从多环芳烃在一天之内的变化规律得以佐证^[9]。另外,大气飘尘多环芳烃中检出有葱烯类化合物,这说明北京石景山地区由木材燃烧产生烟雾的污染也是一个不可忽视的因素。

3 结 论

通过前面分析,将北京石景山古城地区大气中有机污染物的总体特征及主要来源列于表4中,可以看出大气飘尘中有机污染物主要来源于煤燃烧释放产物和石油残余物,而天然成因的有机物为次要因素。从北京石景山古城地区大气飘尘中有机污染物的组成和分布以及定量数据可以得到以下认识。

表4 北京石景山古城地区大气飘尘中有机污染物的总体特征及主要来源

| 污染物类型和组成范围 | 常见的主要化合物及其特征 | 来 源 |
|---------------------------------|--|----------------------|
| 正烷烃($n - C_{13} \sim C_{40}$) | C_{23} 左右,在整个碳数范围内没有明显的奇偶优势, $CPI = 1.0$ | 煤和石油的燃烧排放物 |
| 支链或环烷烃($C_{13} \sim C_{38}$) | 与正烷烃同时出现,表现是明显的不可分辨的鼓包 | 普遍存在于矿物燃料(特别是煤的燃烧产物) |
| 类异戊二烯烷烃($C_{15} \sim C_{40}$) | 姥姢烷和植烷 | 化石燃料的燃烧产物中 |
| 五环三萜烷 | $C_{27}, C_{29} \sim C_{35}$ 萜类,地质成熟型 | 煤和石油等中出现,在石油废气中含量偏高 |
| 甾烷和重排甾烷($C_{27} - C_{29}$) | C_{29} ,地质成熟型 | 普遍存在于化石燃料特别是煤的燃烧产物中 |
| 酮和醛 | $C_{18}H_{36}O$ | 化石燃料特别是煤中含量高 |
| 杂环芳香酮 | 喹啉酮和吡啶酮化合物 | 存在于煤的热解产物中 |
| 烷基苯化合物 | $C_{15} - C_{30}^+$ | 来源于储油库的泄漏 |
| 类异戊二烯烷烃 | β -胡萝卜素 | 地质成因可化石燃料 |
| 二萜类衍生物 | 萜烯 | 针叶树的燃烧烟雾 |
| 多环芳烃($C_{10} - C_{29}^+$) | 菲, 蒽, 芘, 苯并芘, 荧蒽, 屈, 等化合物 | 存在于各种燃料产物中,特别是煤的燃烧产物 |
| 杂环芳烃 | 噻吩类、呋喃类和喹啉类化合物 | 主要存在于煤燃烧产物中 |

(1) 北京石景山古城地区大气中有机污染物的污染程度已经比较严重,有机污染物中各馏分百分含量以非烃和沥青含量最高,目前煤燃烧所引起烟尘的污染仍然比汽车尾气所引起的污染更为严重。特别是含量高的非烃为极性强的有机污染物,成为复杂,是目前研究中的薄弱点,而这类化合物对人体极其有害,一旦吸入,难以排出,对这类污染物的研究应引起足够的重视^[10]。

(2) 经过近几年经过大力整治,特别是经过北京蓝天工程,2001年大气中的多环芳烃含量比1997年低得多^[8],使北京市大气环境质量得到了很大的改善,但总有机物含量仍然很高,大气飘尘中有机污染物包含了大量人为成因的组成,主要由煤、石油等化石燃料和植物的不完全燃烧造成。同时,天然生物成因和地质成因的有机污染也是大气中有机质来源于不可忽视的因素;大气飘尘芳烃中共检测出40多种多环芳烃,其中很多属于EPA优先控制污染物,一些多环芳烃具有强致癌性,必须经过长期不懈的努力才能使北京市大气得到根本好转。

参考文献:

- [1] Pierce R C and Ratz M. Determination of atmospheric isomeric polycyclic aromatic hydrocarbon by thin-layer chromatography and fluorescence spectrometry analysis[J]. Chem, 1975, 47: 1743 - 1748.
- [2] 成玉. 大气气溶胶中多环芳烃的定量分析[J]. 环境化学, 1996, 15(4): 360 - 365.
- [3] 彭林, 沈平. 兰州市大气飘尘中有机物浓度的变化及其分布特征[J]. 沉积学报, 1996, 14(1): 156 - 161.
- [4] 曾凡刚. 化石燃料产生的有机污染物对北京大气的影响[J]. 地学前缘, 2000(增刊): 256 - 257.
- [5] 傅家谟, 盛国英. 环境有机地球化学初探[J]. 地学前缘, 1995, 3(1): 129 - 132.
- [6] Simoneit B R T, Cardoso J N, Robinson N. An assessment of terrestrial higher molecular weight lipid compounds in aerosol particulate matter over the south Atlantic from about 30 - 70 S[J]. Chemosphere, 1991, 23, 447 - 465.
- [7] 曾凡刚, 王关玉, 田健. 北京市部分地区大气气溶胶中多环芳烃污染特征及污染探讨[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 27 - 31.
- [8] 菲尔普 R P. 化石燃料生物标志物—应用与谱图[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 11 - 42.
- [9] 唐孝炎, 李金龙, 栗欣, 等. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. 197 - 198.
- [10] 曾凡刚, 李红, 王琪, 等. 北京石景山地区大气中有机污染物特征与成因[J]. 环境科学研究, 2001, 14(3): 17 - 20.

Qualitative and quantitative study on organic pollutants in the air of Shijingshan Gucheng district in Beijing

ZHNG Fan - gang

(School of Environment and Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

Abstract: The density of the organic matter, the composition of each group constituent, the composition and distribution characteristics of the saturated hydrocarbons and PAHs in the air-borne dusts in Beijing municipality are analyzed in the paper. There are more than 80 kinds of PAHs in the air-borne dusts, most of which are precedence-controlled pollutants to the Environment Protection of America (EPA). Many PAHs which are carcinogenic or are suspected to be carcinogenic are mainly come from the incomplete combustion of the fossil fuel such as coal, petroleum etc, and the plant. The coal can cause more grave pollution than the petroleum during the incomplete combustion. Through some years control, We find that 20 kinds of PAHs concentration is lower 2001 than 1997 in the aerosol of Shijingshan Gucheng, this make quality of air have gotten very great improvement in Beijing.

Key words: Beijing Shijingshan Gucheng district; air; organic pollutants; PAHs; quantitative