

北京首钢地区大气颗粒物中有机污染物的初步研究

刘大锰, 李运勇, 蒋佰坤, 王 轲

(中国地质大学能源地质系, 北京 100083)

摘要: 对北京首钢地区大气颗粒物中有机物浓度、族组成及其饱和烃、多环芳烃的组成和分布特征进行了研究. 在大气颗粒物中共检测出 40 多种多环芳烃, 其中属于美国国家环保局(EPA)优先控制污染物 9 种, 且大多具有致癌和致突变性. 根据生标特征, 有机污染物主要来源于煤的不完全燃烧, 部分来源于汽车尾气的排放. 燃煤对首钢地区造成的污染更为严重.

关键词: 大气颗粒物; 有机污染物; PAHs; 优先控制污染物(EPA); 首钢地区; 北京.

中图分类号: X131

文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2003)03-0327-06

作者简介: 刘大锰(1965—), 男, 教授, 1994 年毕业于中国矿业大学北京研究生部, 获工学博士学位, 目前主要从事有机岩石学与有机地球化学、油田化学、煤层气地质及环境有机污染等方面的研究与教学工作. E-mail: dmliu@cugb.edu.cn

大气环境有机污染是我国乃至世界各国的环境公害, 已成为科技工作者的研究热点和亟待解决的首要问题之一. 研究表明, 致癌和致突变作用的有机污染物在大气颗粒物中的分布与其粒径密切相关, 不同粒径颗粒物对人体健康造成的危害也不同. 一般来说, 粒径越小, 对人体健康危害程度越大, 小于 $10\ \mu\text{m}$ 的颗粒物可以阻留在鼻腔和咽部, 而粒径小于 $2.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒物可进入肺部, $1.1\ \mu\text{m}$ 以下的颗粒物可沉积在肺泡内^[1,2]. 而 70%~90% 的多环芳烃(PAHs)集中赋存在粒径小于 $2.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒物中^[3]. 随着北京城市与经济建设的高速发展, 越来越多的有机污染物排放到大气中, 引起日益严重的大气环境污染问题. 首钢地区是集炼焦、发电、烧结、炼铁和炼钢等大型生产厂为一体的颗粒物产生源比较复杂的生产区, 其中焦化厂和发电厂是煤干馏和燃烧产生煤源颗粒污染物的主要场所, 产生的颗粒污染物对北京市大气环境污染有一定的影响. 笔者分别采集了首钢焦化厂和厂东门大气颗粒物(TSP), 对比研究了首钢地区大气颗粒物中有机污染物的分布特征, 并探讨了其成因.

1 实验方法

1.1 样品采集

采样使用中国环境科学研究院生产的总悬浮颗粒(TSP)大流量采样仪, 采用洁净超细玻璃纤维制成的滤膜采集颗粒物样品. 为避免滤膜中有机物杂质的影响, 使用前在 $450\ ^\circ\text{C}$ 高温下烘烤, 恒温干燥并称重. 这种滤膜对 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上的颗粒物采样效率可达 99.99%.

为使样品具有代表性, 实行连续 24 h 采样, 且采样地点分别选择首钢焦化厂小焦炉实验站二平台(离地约 8 m)和总厂东门(离地约 5 m), 2 个采样点相距 800 m 左右, 采样时间分别为 2001 年 5 月 17 日至 18 日和 2001 年 5 月 29 日至 30 日, 代表北京市非取暖期大气状况.

1.2 样品处理

由于多环芳烃是具有降解特性的半挥发性有机物, 在样品的保存与输送过程中都需避光, 在样品称重后至处理前放入冰箱避光保存. 样品处理是采用二次蒸馏后的三氯甲烷, 在索氏抽提器中抽提, 水浴加热至 $78\ ^\circ\text{C}$, 抽提 72 h, 将抽提液浓缩至 4 mL 左右, 吹干恒重得氯仿沥青“A”的量. 对分离出的沥青“A”用硅胶和氧化铝层析柱依次分离出饱和烃、芳烃、非烃和沥青质.

收稿日期: 2002-10-13

基金项目: 北京市自然科学基金项目(No. 8032012); 地质行业青年基金项目(No. Qh979817); 教育部留学回国人员基金项目(No. 2000-367).

1.3 样品测试

GC 分析采用 HP—5 型毛细管色谱柱,GC—MS 分析采用 Finigan TSQ70B 型气质联用仪,电离电压为 70 eV,饱和烃升温速率 4 °C/min,芳烃升温速率 34 °C/min.对经 GC—MS 定性检测出的 9 种 EPA 属多环芳烃萘、蒽、菲、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘及芴再采用 GC 进行样品定量分析,定量分析用氢火焰离子化检测器(FID),检测限为 0.1 ng,进行定量分析的标准样品均为北京生产.

2 结果与讨论

2.1 大气颗粒物中有机物的浓度与族组成

大气颗粒物浓度指单位体积空气中所含颗粒物的重量,而大气颗粒物中有机物的浓度是指单位体积空气所含颗粒物中可用有机溶剂抽提出来的可溶有机质含量.焦化厂大气颗粒物总质量浓度为 565.1 μg/m³,厂东门大气颗粒物总质量浓度为 181.6 μg/m³.焦化厂大气颗粒物中有机物的质量浓度为 108.4 μg/m³,厂东门大气颗粒物中有机物的质量浓度为 93.3 μg/m³.从上述数值可以看出,焦化厂无论是颗粒物总质量浓度还是颗粒物中有机物质量浓度均要高于厂东门,因此首钢焦化厂对首钢地区乃至北京市区大气有机污染有较程度的贡献.通过比较还发现,首钢地区有机物质量浓度要明

显高于北京石景山区(1999 年 4 月为 13.47 μg/m³)和北京市区(1995 年为 2.7~48.0 μg/m³)^[4],也高于广州(5.0~26.1 μg/m³)、兰州(16.2 μg/m³)、香港(2.42~9.21 μg/m³)、深圳(12.05 μg/m³)、珠海(7.62 μg/m³)和澳门(25.15 μg/m³)等地区^[5~7].该数值也明显高于美国西部及尼日利亚城市和乡村大气颗粒物中有机物质量浓度(0.09~3.6 μg/m³),也远远大于海洋气溶胶(0.1~12.0 μg/m³)有机物质量浓度^[8,9].

焦化厂大气颗粒物可溶有机质中饱和烃占 4.83%,芳烃占 21.1%,非烃占 37.2%,沥青质占 36.11%;厂东门大气颗粒物可溶有机质中饱和烃占 29.50%,芳烃占 11.79%,非烃占 33.30%,沥青质占 25.41%.可溶有机质族组成中非烃和沥青质占优势,但厂东门大气颗粒物可溶有机质中饱和烃含量明显高于焦化厂.而一般汽车尾气排放的有机质主要以饱和烃为主,非烃和沥青质含量偏低,烟尘排放物中非烃和沥青质含量相对较高^[6].从上述结果看,首钢地区厂区内特别是焦化厂周围地区大气环境受烟尘污染比受汽车尾气污染更为严重,但厂东门大气环境受到汽车尾气污染相对要严重些.

2.2 大气颗粒物中饱和烃组成、分布及来源

从首钢地区大气颗粒物中饱和烃馏分总离子流图(TIC)和 *m/z*85 (质荷比)85 正构烷烃质量色谱图(图 1)可以看出,大气颗粒物中饱和烃主要由

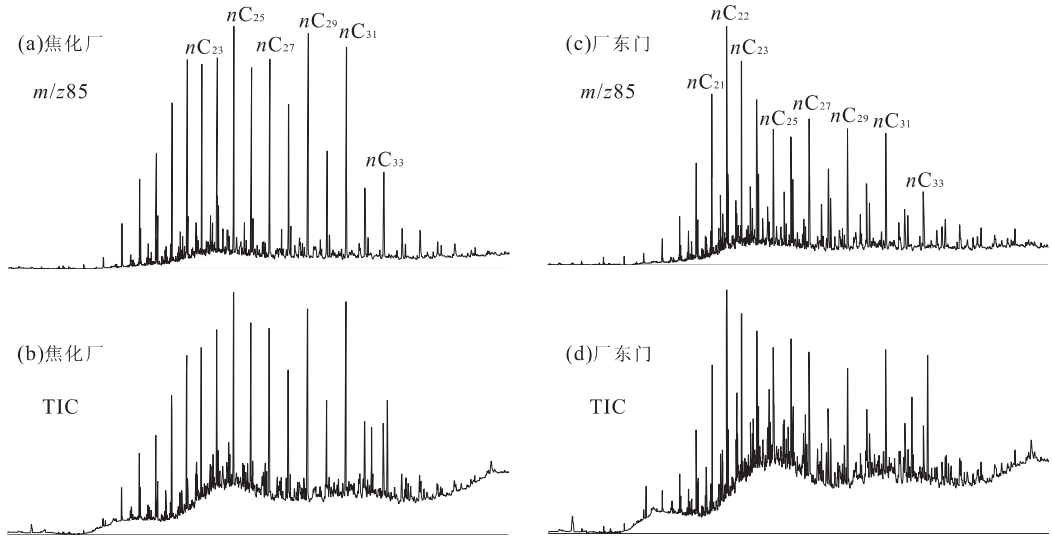


图 1 焦化厂(a,b)和厂东门(c,d)大气颗粒物中饱和烃总离子流和 *m/z*85 正构烷烃质量色谱

Fig. 1 Total ion current of aliphatics and *m/z*85 mass-chromatograms of alkanes from atmospheric particulates at the co-king plant (a, b) and the east gate (c, d), Shougang district

nC_{15} — nC_{38} 的正构烷烃和分布在 nC_{29} — nC_{34} 之间的甾、萜类化合物组成,饱和烃高碳数部分具有明显的甾、萜类构成的峰包。正构烷烃呈双峰型分布,焦化厂和厂东门大气颗粒物中正构烷烃前峰分别以 nC_{25} 和 nC_{22} 为主峰碳,主要来源于煤及石油等化石燃料燃烧所排放的产物;后峰则分别以 nC_{29} 和 nC_{27} 为主峰碳,且具有明显的奇偶优势,表明来源于高等植物蜡。

图 2 为首钢地区大气颗粒物中 $m/z217$ 和 $m/z191$ 甾、萜类质量色谱图。从图 2 可以看出,甾、萜类化合物的分布与煤、石油等化石燃料中甾、萜类分布完全一致,都属于化学结构稳定的地质成熟构型,几乎不含现代植物所具有的未成熟的甾、萜类构型化合物,表明高含量的甾萜类化合物来源于煤、石油等燃烧的产物。

从甾烷的分布特征来看(图 2a),焦化厂大气颗粒物具有 $C_{29} \gg C_{27}$ 的反“L”型分布特征,这是高等植物生源占优势的煤中甾烷的分布特征,表明首钢焦化厂周围地区大气中燃煤造成的污染要重于石油燃烧所造成的污染。而厂东门大气颗粒物则具有 $C_{27} > C_{28} < C_{29}$ 的“V”字型分布特征(图 2c),这是高等植物生源与低等植物生源呈均势的甾烷分布特征,表明厂东门大气颗粒物中燃煤(焦化厂与电厂)与石油燃烧(汽车尾气排放)所造成的大气污染大致相当。

研究结果与 Simoneit 等^[10]对我国贵阳、北京及广州大气气溶胶中可抽提有机物的生物标志物研究得出的结果相似。

大气颗粒物饱和烃中还含有 C_{15} — C_{38} 烷基苯系列、烷基甲苯系列、烷基环己烷系列和 C_{15} — C_{40} 的类异戊二烯系列及 β —胡萝卜素。这些有机污染物都是煤、石油等化石燃料中常见的组分,表明是由这些化石燃料不完全燃烧排放到空气中造成的。饱和烃中检测到丰富的姥胶烷和植烷也充分说明了这一点。

2.3 大气颗粒物中 PAHs 的分布特征及成因

焦化厂和厂东门大气颗粒物中 PAHs 质量浓度存在较大差别,焦化厂大气颗粒物中 PAHs 为 $22.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$,远高于厂东门大气颗粒物中 PAHs 质量浓度($11.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。经 GC—MS 定性鉴定,北京首钢地区大气中共检测出 40 多种 PAHs,且以未取代的为主,占 PAHs 总量的 60% 以上(表 1)。具有烷基取代的 PAHs 种类也很多,但质量浓度相对较低。由于很多甲基 PAHs,如各种甲基萘、甲基菲、甲基芘等化合物,使本来无致癌活性的母核 PAHs 变成具有致癌作用的物质^[11,12],因此烷基 PAHs 的致畸致癌作用不容忽视。此外,还含有一定的含硫和含氧的 PAHs,如二苯并噻吩、噻吩及二苯并呋喃系列化合物。16 种美国 EPA 属 PAHs 中有 9 种为共

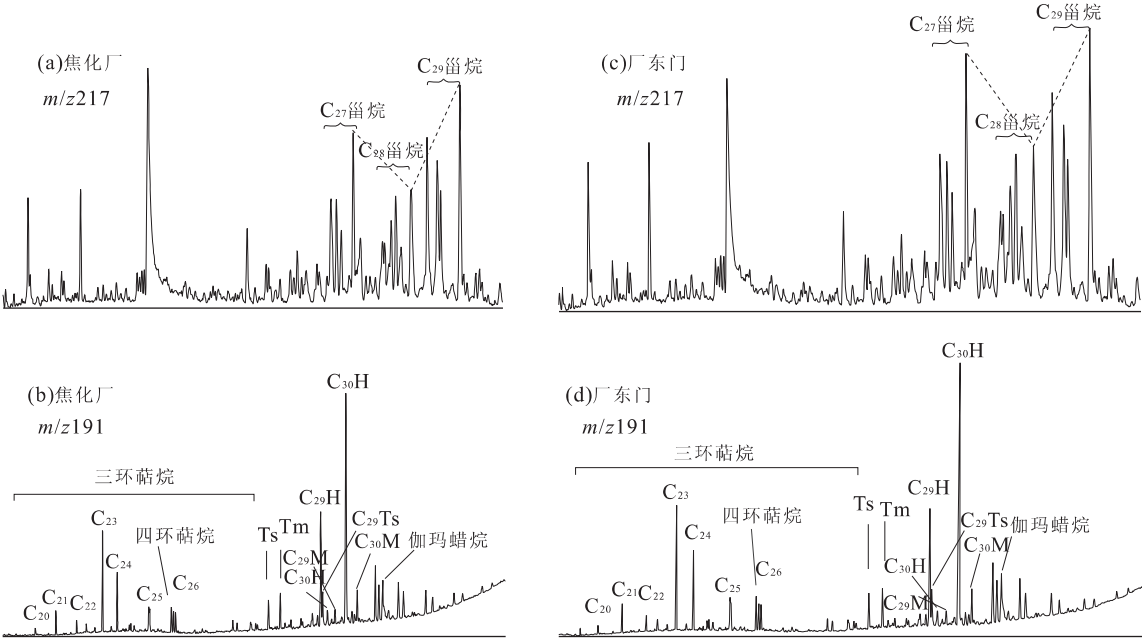


图 2 焦化厂(a,b)和厂东门(c,d)大气颗粒物中 $m/z217$ 和 $m/z191$ 甾、萜类质量色谱

Fig. 2 $m/z217$ and $m/z191$ mass-chromatograms of sterenes and terpenoids from atmospheric particulates at the coking plant (a, b) and the east gate (c, d), Shougang district

表 1 北京首钢地区大气颗粒物中检测出的 PAHs

Table 1 PAHs detected from the atmospheric particulates in Shougang district, Beijing, using GC-MS

序号	化合物名称	焦化厂	厂东门
1	萘	+	+
2	甲基萘	+	+
3	二甲基萘	+	+
4	三甲基萘	+	+
5	乙基萘	+	+
6	菲	+	+
7	蒽	+	+
8	甲基菲	+	+
9	甲基蒽	+	+
10	乙基菲	+	+
11	二甲基菲	+	+
12	蒽烯	+	+
13	荧蒽	+	+
14	芘	+	+
15	苯并[a]芴	+	+
16	苯并[b]芴	+	+
17	甲基芘	+	+
18	二甲基芘	+	+
19	甲基荧蒽	+	+
20	苯并[c]蒽	+	+
21	苯并[a]蒽	+	+
22	二甲基苯并[a]蒽	+	+
23	蒎	+	+
24	甲基蒎	+	+
25	苯并[ghi]芘	+	+
26	苯并[k]荧蒽	+	+
27	苯并[e]芘	+	+
28	苯并[a]芘	+	+
29	芘	+	+
30	联苯	+	+
31	甲基联苯	+	+
32	二苯并呋喃	+	+
33	甲基二苯并呋喃	+	+
34	二苯并[a,h]蒽	+	+
35	芴	+	+
36	甲基芴	+	+
37	优达琳	+	+
38	二苯并噻吩	+	+
39	噻吩	+	+
40	二苯并芘	+	+
41	晕苯	+	+
42	三芳甾烷	+	+

同检出之列。图 3 列出了它们的质量浓度变化情况。从图 3 可以看出,焦化厂大气颗粒物中苯并[k]荧蒽的质量浓度最高,为 3.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,而厂东门大气颗粒物中荧蒽的质量浓度最高,为1.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。目前国内外学者对大气颗粒物和气溶胶中的有机物研究比较重视的是苯并[a]芘的质量浓度,从此次测试结果

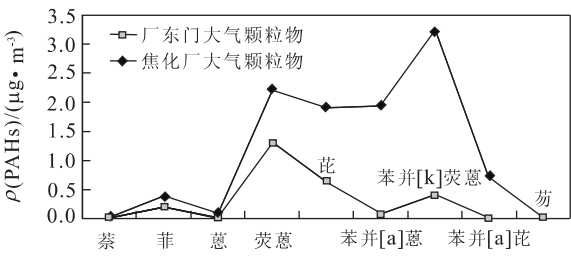


图 3 首钢地区大气颗粒物中 EPA 属 PAHs 质量分数

Fig. 3 Distribution of PAHs of US EPA from the atmospheric particulates in the Shougang district

看,焦化厂大气颗粒物中苯并[a]芘的质量浓度为 0.71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,厂东门大气颗粒物中苯并[a]芘的质量浓度为 0.017 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,二者分别为 GB3095—1996 的 71 倍和 1.7 倍。由此可见焦化厂环境中苯并[a]芘的质量浓度是很高的,而苯并[a]芘是公认的强致癌和致突变物质,苯并[a]芘对焦化厂工人的身体健康和对周围环境的影响必须引起重视。朱先磊等^[11]通过对燃煤烟尘 PAHs 成分谱的轮廓特征研究,也得出同样结论。

另外,其他几种 EPA 属 PAHs 质量浓度均比苯并[a]芘高,据 Kalf^[13]研究,其致畸、致癌和致突变性比苯并[a]芘还要强。因此在重视苯并[a]芘危害研究的同时,也必须重视其他 EPA 属 PAHs 的危害和对环境带来的影响。

总体看,北京首钢地区大气颗粒物中 PAHs 的种类及其分布特征与煤、石油等化石燃料中的极其相似,从 PAHs 角度亦表明该地区大气颗粒物中的有机污染物主要来源于煤及石油等燃烧所排放的产物。

3 结论

- (1)首钢地区焦化厂大气颗粒物中有机物的质量浓度为 108.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,PAHs 的质量浓度为 22.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,厂东门大气颗粒物中有机物的质量浓度为 93.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,PAHs 质量浓度为 11.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。无论是有机物总质量浓度还是 PAHs 质量浓度均要高于其他城市的平均水平。
- (2)首钢地区大气颗粒物中正构烷烃、支链或环烷烃、类异戊二烯烷烃、甾烷和萜烷主要来源于化石燃料(煤及石油)的燃烧;PAHs 等存在于各种燃料产物中,特别是煤的燃烧产物中。同时,天然生物成因和地质成因的有机质也是大气颗粒物中有机污染物来源不可忽视的因素。
- (3)北京首钢地区大气颗粒物中有机污染程度已经

比较严重,有机污染物中各馏分以非烃和沥青质含量最高,燃煤引起的烟尘污染比汽车尾气所引起的污染更为严重。特别是高含量的非烃是极性强的有机污染物,成分复杂,这类化合物对人体健康极其有害,因此对这类污染物的研究应引起足够重视。

感谢中国矿业大学北京校区的邵龙义教授及其研究组在采样过程中给予的大力帮助。

参考文献:

- [1] 洪伟雄,全文熠,田德海,等.北京市城区大气可吸入颗粒物中多环芳烃的分布规律[J].环境化学,1986,7(1): 51—58.
HONG W X, QUAN W Y, TIAN D H, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons from inhalable particulates in Beijing city [J]. Environmental Chemistry, 1986, 7(1): 51—58.
- [2] 朱坦,孙韧,张林,等.大港地区大气颗粒物中多环芳烃分布及污染源识别的研究[J].中国环境科学,1998,18(4): 289—292.
ZHU T, SUN R, ZHANG L, et al. Study on the distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmospheric particulates in the Dagang District [J]. China Environmental Science, 1998, 18(4): 289—292.
- [3] Offenberg J H. Aerosol size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and over-water atmospheres [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(10): 3324—3331.
- [4] 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.
ZENG F G, LI H, WANG Q, et al. Characteristics and origin of organic pollutants from the air in the Shijingshan district, Beijing [J]. Research of Environmental Sciences, 2001, 14(3): 17—20.
- [5] 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.
CHENG Y. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol [J]. Environmental Chemistry, 1996, 15(4): 360—365.
- [6] 成玉,陈立民,盛国英,等.广州市气溶胶中多环芳烃分布季节性变化及来源判识[J].中国环境科学,1998,18(2): 136—143.
CHENG Y, CHEN L M, SHENG G Y, et al. Distribution, seasonal change and source identifications of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosols from Guangzhou [J]. China Environmental Science, 1998, 18(2): 136—143.
- [7] 彭林,沈平.兰州市大气飘尘中有机物浓度变化及其分布特征[J].沉积学报,1996,14(1): 156—161.
PENG L, SHEN P. Concentrations and distribution of organic pollutants from floating dust in Lanzhou [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1996, 14(1): 156—161.
- [8] 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(4): 447—465.
- [9] Halsall C J, Barrie L A, Fellin P, et al. Spatial and temporal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Arctic atmosphere [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(12): 3593—3599.
- [10] Simoneit B R T, Sheng G Y, Chen X J, et al. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China [J]. Atmospheric Environment, 1991, 25(10): 2111—2129.
- [11] 朱先磊,刘维立,卢妍妍,等.燃煤烟尘多环芳烃成分谱特征的研究[J].环境科学研究,2001,14(5): 4—8.
ZHU X L, LIU W L, LU Y Y, et al. Study on the characteristics of PAHs source profile of coal combustion [J]. Research of Environmental Sciences, 2001, 14(5): 4—8.
- [12] 孙韧,朱坦.天津局部大气颗粒物上多环芳烃分布状态[J].环境科学研究,2001,13(4): 14—17.
SUN R, ZHU T. Study on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on the atmospheric particulates in the part of Tianjin [J]. Research of Environmental Sciences, 2001, 13(4): 14—17.
- [13] Kalf D F. Environmental quality objectives for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1997, 36(1): 89—97.

Preliminary Study of Organic Pollutants from Atmospheric
Particulates in Shougang District, Beijing

LIU Da-meng, LI Yun-yong, JIANG Bai-kun, WANG Ke

(Department of Energy Resources & Geology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: This paper analyzes the concentrations of organic matter, the group components, the compositions and distribution of aliphatics and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the atmospheric particulates in the Shougang district, Beijing. More than 40 kinds of PAHs from the atmospheric particulates have been detected, nine of which are precedence-controlled pollutants set by US EPA. Many PAHs are carcinogenic and mutated. According to the biomarkers, the organic pollutants come mainly from the incomplete combustion of coal, partly from the emission of automobile wastes. The coal can result in more grave pollution in the Shougang district than the petroleum during the incomplete combustion.

Key words: atmospheric particulate; organic pollutant; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); precedence-controlled pollutants of EPA; Shougang district; Beijing.

《Journal of China University of Geosciences》(英文版)
2003 年 第 14 卷 第 2 期 要目预告

Past and Future of Mathematical Geology	Frederik P Agterberg
Theory and Method of Minerals Resources Prediction Based on Synthetic Information	Wang Shicheng et al.
Spatial Database of Geological Survey Extent in 20th Century in China	Wang Quanming et al.
An Improved Dynamic Programming Method for Automated Layer Correlation	Yan Hanjie et al.
Quantitative Prediction of Concentrated Regions of Large and Super-Large Deposits in China	Wang Shicheng et al.
Application of GIS in Mineral Resources Prediction of Synthetic Information	Ye Shuisheng et al.
Theoretical Study on Stochastic Modeling of Combined Gravity-Magnetic-Electric-Seismic Inversion and Its Application	Yan Hanjie et al.