

粤港澳地区大气环境中有机污染物 特征与污染源追踪的初步研究*

傅家谟 盛国英 成 玉 王新明 闵育顺

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

李顺诚 陈鲁言

(香港理工大学土木工程系)

王志石

(澳门大学)

摘 要 随着工业、交通运输业迅猛发展及人口的剧增, 广州、香港和澳门的大气环境质量越来越引起人们的关注。对该地区挥发性有机污染物 (VOCs) 和气溶胶中半挥发及不易挥发的有机污染物进行的初步研究表明, 大气环境中有机污染物主要是苯系物的 VOCs、多环芳烃 (PAHs) 和正构烷烃类。一些分子标志物, 如 β -胡萝卜素、正构烷烃及蒽/苊、间四联苯/荧蒹、不同环数多环芳烃分布等参数, 是比较有效的有机污染源判别指标。

关键词 大气 环境 污染

1 引言

关于大气环境中有机污染物的组成、分布及其成因方面的研究, 国内外已有不少报道^[1~10]。本文对广州、香港、澳门等城市不同功能区大气中 VOCs 和气溶胶中类脂质产率、烃类组成进行初步研究, 应用分子标志物和多环芳烃参数, 探讨有机污染物来源和污染源追踪。

2 样品采集与实验

采用小流量 TMP 1500 多功能电子定时大气采样仪和美国 TEKMAR 公司产的样品采集管, 采集 VOCs 样品。使用大流量 TSP、RSP 采样器分别采集广州、香港和澳门地区的工业区、商业区、交通密集区和清洁区的大气和气溶胶样品。气溶胶中类脂质分离分析流程见文献[7,11]。

3 仪器分析

挥发性有机物分析在 TEKMAR 3000/6032、HP5890GC-HP5972MSD 上完成。TEKMAR 3000/6032 主要分析条件如下:

1996-11-20 收到

* 国家自然科学基金 49375249 和 49632060 项目资助

传输线温度: 200°C	阀温度: 200°C	湿度控制系统温度: 180°C
捕集管等待温度: 35°C	捕集管冷却温度: -20°C	预吹扫方式: 冷却前
预吹扫时间: 1 min	样品脱附时间: 15 min	样品脱附温度: 225°C
色谱启动: 热脱附开始	样品冷捕集关闭	捕集管热脱附温度: 225°C
捕集管热脱附时间: 2 min	样品管焙烤温度: 250°C	捕集管焙烤温度: 225°C
焙烤时间: 10 min		

HP5972MSD 主要分析条件:

电离方式: EI; 电离能: 50 eV; EMV: 1887; 质量范围: 35~250 amu; 溶剂峰后: 2 min; 色谱柱: HP5MS 30 m×0.32 mm; 升温程序: 35°C 保持 4 min, 然后以 8°C/min 的速率升至 200°C 并恒温 3 min。

化合物的定性确认通过标准样品和化合物的质谱图来进行, 其定量则通过标准样品来进行。

气溶胶烷烃与芳烃馏分在 HP5890GC(FID)、HP5890GC-HP5972MSD 上完成, 条件见文献[11]。

4 结果与讨论

4.1 大气中的挥发有机物

在广州市近郊大气样品中检测出 47 种挥发有机物 (见图 1a), 其中 12 种属美国 EPA 优控物。含量最高的是苯、甲苯和四氯化碳。澳门地区检出 31 种 (图 1b), 其中 9 种属美国 EPA 优控物。澳门交通密集区的苯乙烯含量超标 (按中国 TJ-79 居住区大气质量标准)。所检出的 VOCs 主要为苯系物和氯代烃。交通密集区苯系物含量与轻烃含量密切相关, 说明挥发性毒害有机物主要来源于机动车尾气排放。在空气中还检测出来自植物的蒎烯和月桂烯等生物成因的化合物。

4.2 气溶胶中的有机污染物及其可能的来源

(1) 类脂产率: 广州、香港和澳门地区气溶胶类脂产率范围分别在 1.50~61.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2.42~9.21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、5.75~50.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。广州与澳门相当, 香港最低。在同一城市内, 具有商业区>工业区>交通密集区>清洁区的趋势。类脂产率与烃类含量正相关, 反映出类脂产率与人为污染程度密切相关。

(2) 分子标志物分布特征与来源: 绝大部分样品中均检出烷烃类化合物, 包括正烷烃、姥鲛烷、植烷、甾烷、藿烷等。这反映这些气溶胶有机质不同程度地受到人为活动 (化石燃料的不完全燃烧产物等)、岩石风化产物 (地质尘埃有机质) 和维管植物蜡成分的污染 (图 2), 如 β -胡萝卜素等可指示石油残留物污染 (图 3)。

(3) 多环芳烃组成研究: 广州市气溶胶中样品中检测出 70 多种 PAHs 化合物, 其中 16 种属美国 EPA 优控物。香港样品中检出 50 多种, 有 10 种 EPA 优控物。澳门样品中检测出 80 多种 PAHs, 13 种属美国 EPA 优控物。所检出的优控物主要有蔡、芘、二氢芘、茚、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(a)芘、吡啶(1,2,3-cd)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(ghi)芘等毒害性稠环芳烃。澳门交通密集区芳烃产

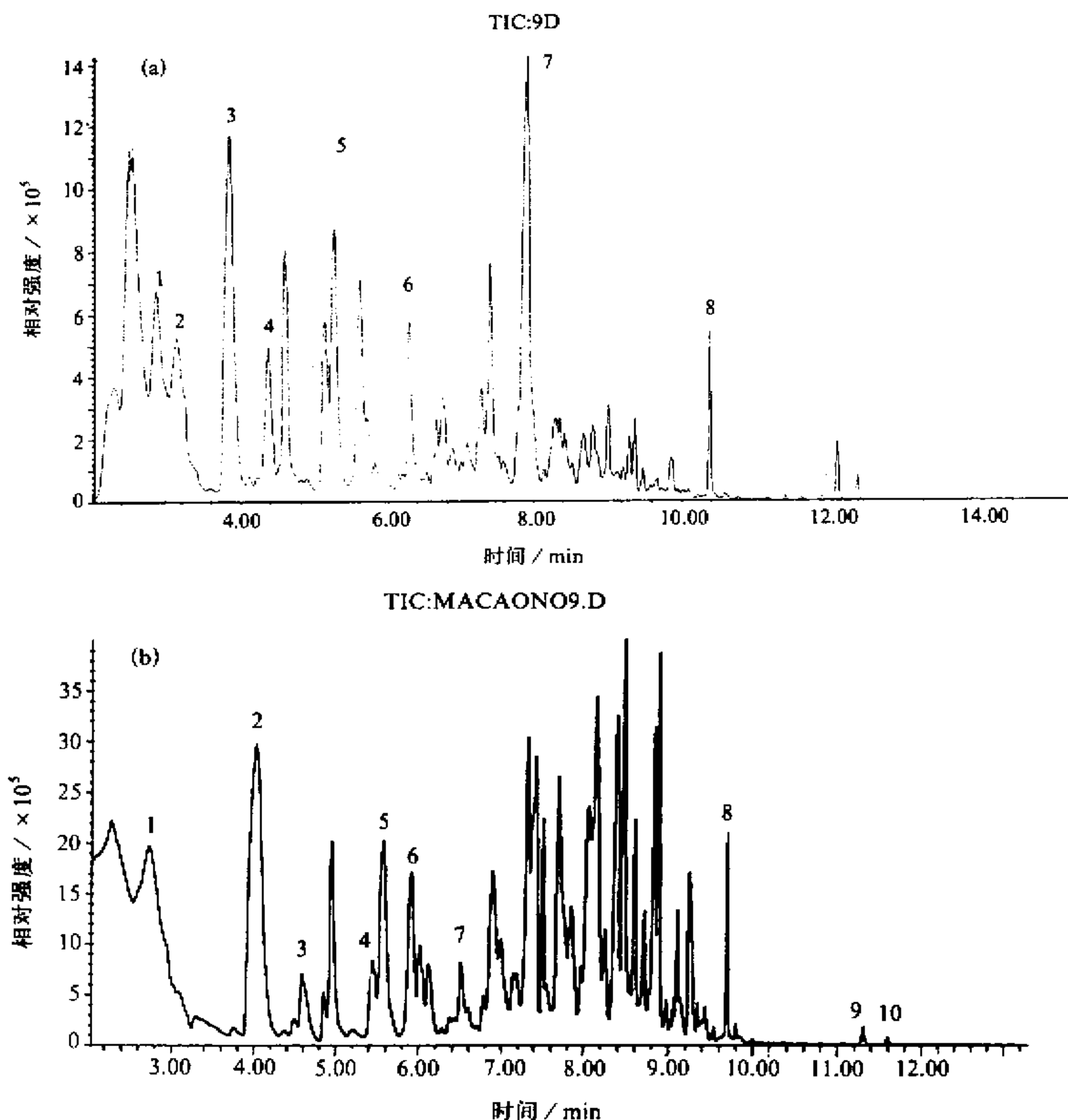


图1 (a) 广州地区大气中 VOCs 组成及含量。1: 苯; 2: 三氯乙烯; 3: 甲苯; 4: 四氯乙烯; 5: C_2 -苯; 6: 萘烯; 7: 月桂烯; 8: 萘。(b) 澳门某大气样品中挥发有机物。1: 苯; 2: 甲苯; 3: 四氯乙烯; 4: 氯苯; 5: 二甲苯; 6: 苯乙烯; 7: 萘烯; 8: 萘; 9: β -甲基萘; 10: α -甲基萘

率高达 $2.38 \sim 4.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。广州工业区和交通密集区 PAHs 复杂, 种类多, 含量高, 清洁区明显减少。强致癌物苯并(a)芘亦有相似的分布。

(4) 多环芳烃参数与污染源追踪

a. 荧蒽/芘($F1/P$): $F1/P$ 可用于化石燃料燃烧类型判识指标, 比值为 1.4 时代表煤型燃烧产物来源, 比值为 1 时代表木材燃烧来源^[1]。广州市不同功能区气溶胶 $F1/P$ 比值表明, 以燃煤为主的荔湾工业区比值为 $1.50 \sim 1.52$, 以汽油、柴油等为主的交通密集区比值为 0.79, 而其他功能区和香港、澳门比值接近于 1。所以 $F1/P$ 比值

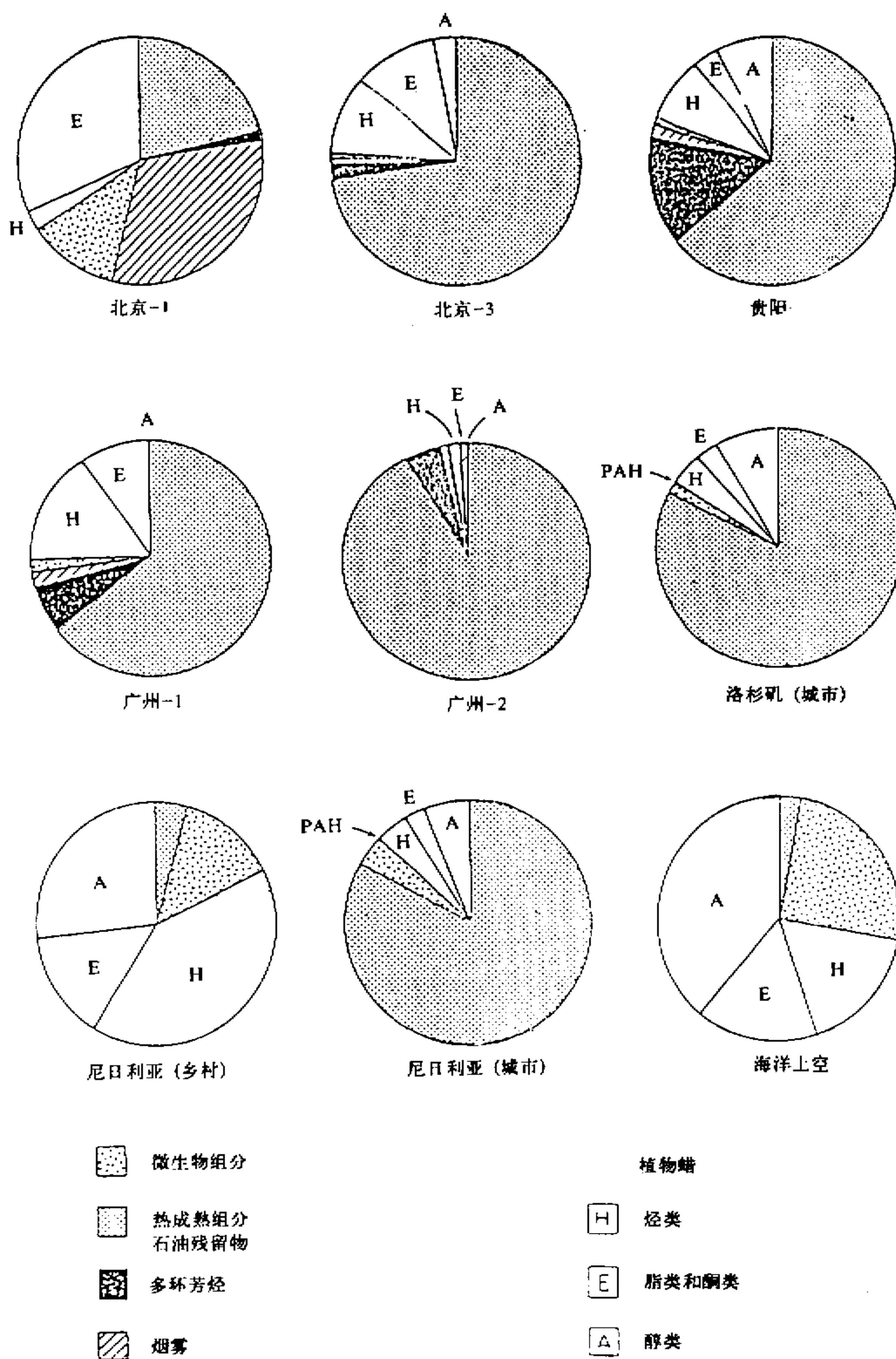


图2 气溶胶类脂抽提物中分子生物标志物的分布和组合，从宏观上追踪污染物来源
(人为活动、生物成因和地质成因)

接近于 1 时可以代表油型燃烧。

b. 多环芳烃环数相对丰度可以反映化石燃烧是否经历过高温燃烧过程。广州市不同功能区气溶胶中 PAHs 以 4 环为主, 5+6 环次之, 3 环一般只占 10% (图 4)。表明

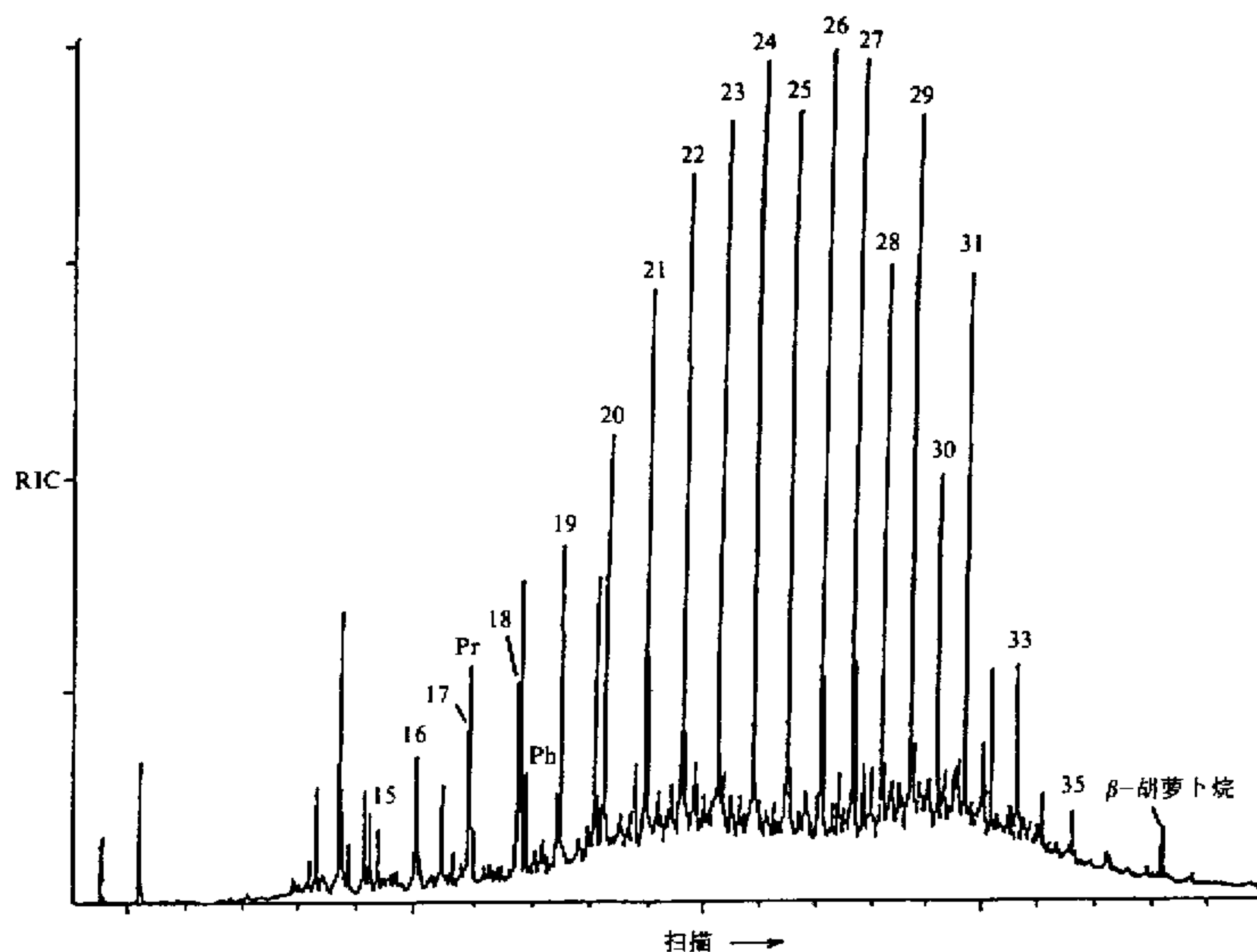


图 3 气溶胶烷烃组分中 β -胡萝卜素追踪石油残留物成因

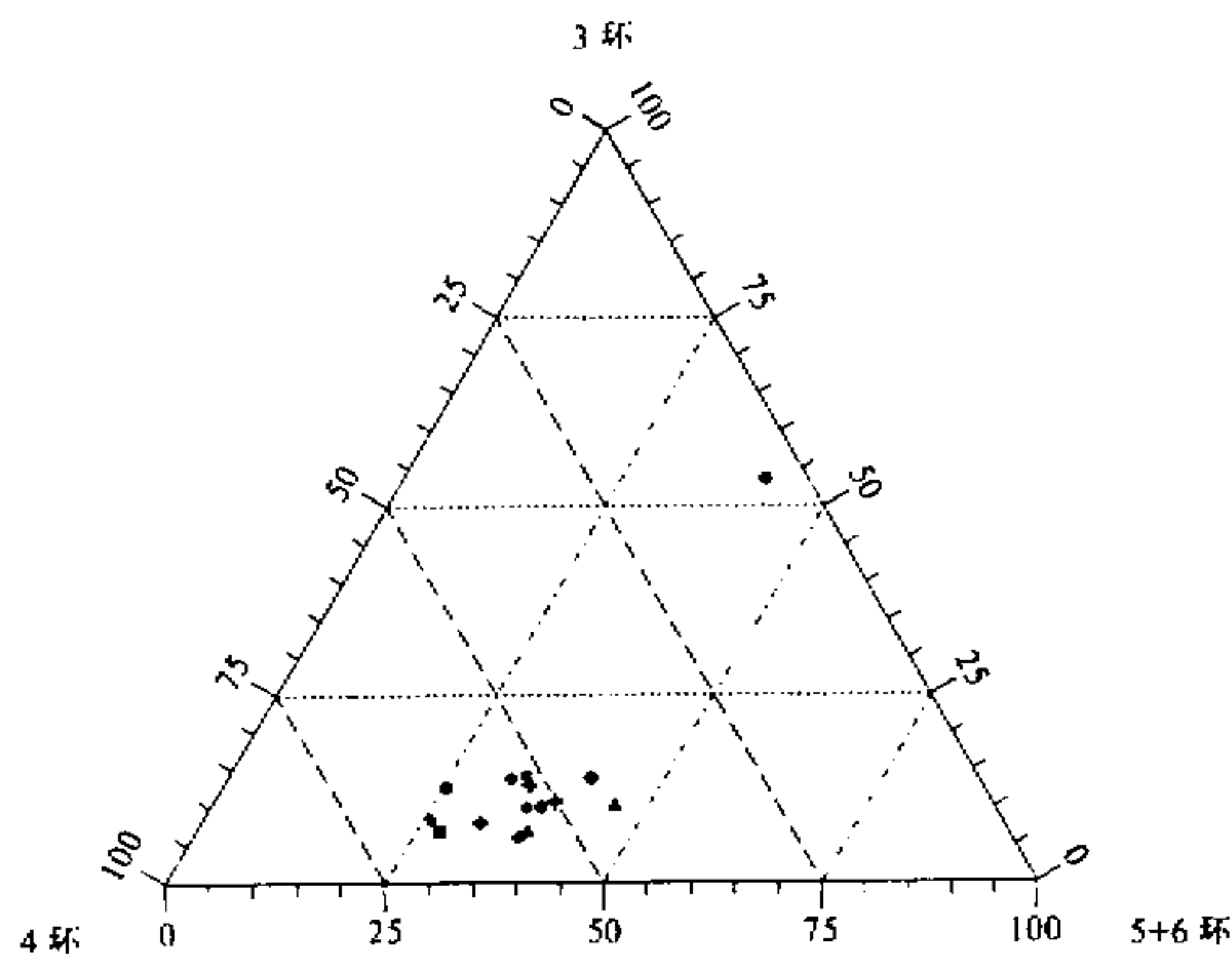


图 4 广州市气溶胶中 3 环、4 环和 5+6 环 PAHs 三角分布图

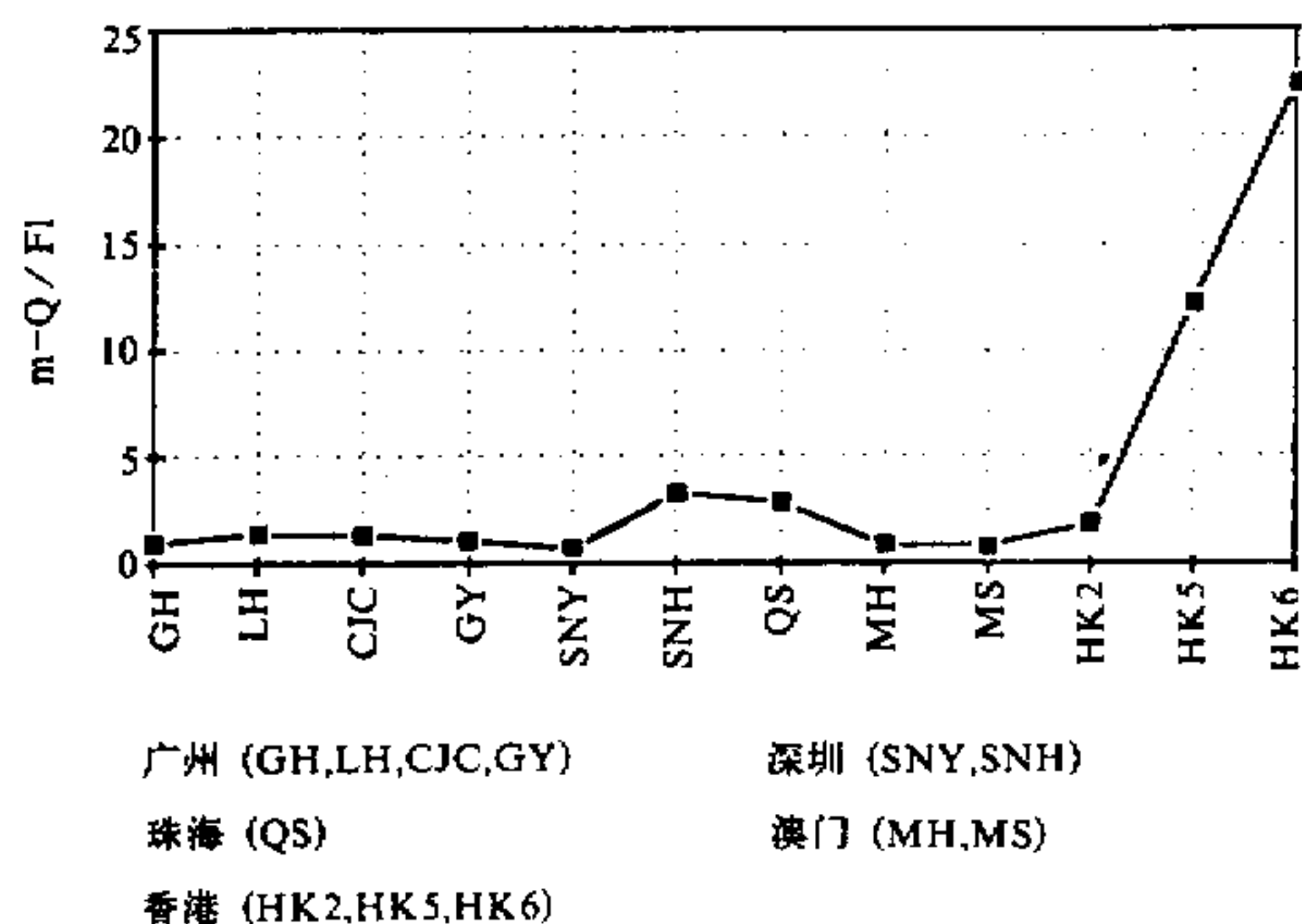


图5 珠江三角洲地区主要城市气溶胶中m-四联苯/茚蒽分布

该地区的 PAHs 主要来源于化石燃料高温燃烧产物，而不是低温散发物，这与文献报道相符^[12,13]。

c. m-四联苯/茚蒽(m-Q/F1): m-四联苯是合成高分子聚合物燃烧的分子标志物，主要检出于垃圾焚烧炉烟尘和聚苯乙烯燃烧产物中^[13,14]。本研究区样品中m-四联苯/茚蒽分布(图5)表明，香港郊区该比值为12.25~22.4，交通区为1.83~2.21。广州各功能区分布在0.05~2.42，澳门为0.49~0.81。以香港最高(>10)。这与香港郊区采样点受到垃圾焚烧炉烟尘污染的事实相符，澳门采样点在其垃圾焚烧炉的上风向，所以未受到其烟尘的污染。

5 小结

(1) 广州、香港和澳门地区大气环境普遍受到毒害性有机污染物污染，化石燃料不完全燃烧产物是其主要污染源，地质尘埃及生物散发物亦有贡献。

(2) 茚蒽/芘、多环芳烃3环、4环和5+6环分布三角图、m-四联苯/茚蒽等标志物参数，是追踪人为污染源类型的有效指标。

参 考 文 献

- 1 Lee, M. L., Prado, G. P., Howard, J. B. and R. A. Hites, 1977, Source identification of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by chromatographic mass spectrometry and high resolution mass spectrometry, *Biomed. Mass Spectrometry*, 4, 182~186.
- 2 Simoneit, B. R. T., Chester, R. and G. Eglinton, 1977, Biogenic lipids in particulates from the lower atmosphere over the eastern Atlantic, *Nature*, 267, 682~685.
- 3 Simoneit, B. R. T., 1984, Organic matter of the troposphere: III-characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the Western United States, *Atmospheric Environment*, 18, 51~67.
- 4 Simoneit, B. R. T., 1984, Application of molecular marker analysis to reconcile sources of carbonaceous particulates in tropospheric aerosols, In: *Proc. 2nd Conf. Carbonaceous Particles in the Atmosphere*, 36, 61~72.

- 5 Simoneit, B. R. T., Cox, R. E. and L. J. Stanley, 1988, Organic matter of the troposphere-IV. Lipids in Harmattan aerosols of Nigeria, *Atmospheric Environment*, **22**, 983~1004.
- 6 Simoneit, B. R. T., Sheng Guoying, Chen Xiaojing, Fu Jiamo, Zhang Jian and Xu Yuping, 1991, Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China, *Atmospheric Environment*, **25a**, 2111~2129.
- 7 Sheng Guoying, Fu Jiamo, Zhang Jian, Xu Yuping and Simoneit B. R. T., 1991, Preliminary study of extractable organic matter in aerosols from Beijing and Guiyang, China, *Diversity of Environ. Biogeochemistry, Development in Geochemistry*, **6**, p.77.
- 8 盛国英、傅家谟、张健、徐玉平、Simoneit, B. R. T.、陈小京, 1993, 中国一些城市气溶胶中可溶有机质的生物标志物研究, *广州环境科学*, No.2, 5~9.
- 9 王连生、黄亭、王建华, 1988, 天津市大气气溶胶中主要有机物组份分布规律的研究, *中国环境科学*, **8**(2), 33~35.
- 10 周春玉、叶汝求、汤国才、封跃鹏、张增全, 1991, 气溶胶中有机污染物及其分布规律的研究, *中国环境科学*, **11**(5), 337~345.
- 11 成玉、盛国英、傅家谟、闵育顺, 1996, 大气气溶胶中多环芳烃的定量分析, *环境化学*, **15**(4), 360~365.
- 12 Leeming, R. and W. Maher, 1992, Source of polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Burley Griffin, Australia, *Org. Geochem.*, **18**(5), 647~655.
- 13 Brown, G. and W. Maher, 1992, The occurrence, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Georges River estuary, Australia, *Org. Geochem.*, **18**(5), 657~668.
- 14 Tong, H. Y., Shore, D. L. and F. W. Karasek, 1984, Identification of organic compounds obtained from incineration of municipal waste by high-performance liquid chromatographic fractionation and gas chromatography mass spectrometry, *J. Chromatogr.*, **285**, 423~441.
- 15 Karasek, F. W. and H. Y. Tong, 1985, Semi-preparative high-performance liquid chromatographic analysis of complex organic mixtures, *J. Chromatogr.*, **332**, 115~124.

Preliminary Study of Organic Pollutants in Air of Guangzhou, Hongkong and Macao

Fu Jiamo, Sheng Guoying, Cheng Yu, Wang Xinming and Ming Yushun

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

S. C. Lee and L. Y. Chan

(Hongkong Polytechnic University, Hung Hom, Kowloon, Hongkong)

Wang Zhishi

(University of Macao, P.O. Box 3001, Macao)

Abstract Guangzhou, Hongkong and Macao are among the cities in Pearl River Mouth region, where air quality is getting worse in recent years due to rapid development of industry and fast increases of population. In these cities, preliminary investigations were carried out into the organics in aerosols and volatile organic compounds in ambient air, the results show that the priority organic pollutants are composed mainly of PAHs and volatile organic compounds, such as phenanthrene, pyrene, fluoranthene, chrysene, benzo(a)pyrene, benzo(e)pyrene, benzoperlene, coronene, BTEX, naphthalene and chlorinated hydrocarbons. In terms of biomarkers in the aliphatic and aromatic fraction of the extracts, as well as contaminant assemblages, a brief discussion has been made on the source and fate of the priority organic pollutants.

Key words atmosphere environment pollution