

京津地区大气颗粒物及其苯溶有机物的初步研究

陈宗良 徐振全 杨淑兰

(中国科学院环境化学研究所)

在大气环境中,颗粒物的危害越来越引起人们的注意。这主要是悬浮于空气中,介于 0.1—5 微米的颗粒物,极易进入人的呼吸系统,尤其是在这个粒度范围内有害的有机污染成分恰恰也易于富集。就目前所知,附于大气颗粒物上的有机物质不少于 1000 种^[1],其中有些是致突变或强致癌物质。它们在大气中的滞留时间往往比那些气体污染物还要长,危害人们的身体健康。

近一、二十年来,许多国家^{[2],[3]}对大气颗粒物进行了大量的研究工作,但是仍有许多问题还没有解决,如颗粒物中有机成分的化学组成、物理特性和化学特性以及它们的形成机理等等。

我们分别在首钢、东郊焦化厂、东长安街(外贸部门口)、中关村和环化所以及天津市区(环境监测站)、东郊(机场)等七个采样点于 1979 年 11 月至 1980 年 12 月四批多次采样,将样品依次用苯、乙醇、水等不同溶剂萃取三次,用称重法和红外光谱法进行定量和定性分析。在对取得的数据进行了整理以后,初步估计了京津地区大气颗粒物的主要有机成分及可能的污染来源。

实 验 部 分

1. 采样: 将玻璃纤维滤纸放入马弗炉,在 500℃ 下处理 2 小时后,剪成 20 厘米×25 厘米,放在大容量采样器上(SBATA-High-Volume Sampler),采样 4—6 小时,空气流量为 1 米³/分。

2. 萃取: 将附着在滤纸上的样品准确裁

成两等块,卷成筒状放入 100 毫升索氏萃取器中,用 80 毫升溶剂萃取 7 小时,每次迴流约 15 分钟。

3. 浓缩: 将萃取物过滤,把滤液移至减压旋转蒸发器中浓缩至 3—5 毫升,再移至 5 厘米×5 厘米×1.5 厘米的铝箔舟中。

4. 挥发恒重: 将装有样品的小铝箔舟放入直径 70 毫米,长 1100 毫米的玻璃管中,通温热的氮气流,挥发至恒重。

5. 称量: 用万分之一分析天平准确称重。

6. 红外光谱测定: 用相应的萃取剂溶出舟中样品,制成 13 毫米的 KBr 压片;在 Perkin-Elmer 377 红外分光光度计上测得红外光谱图。

结 果 和 讨 论

我们对四氯化碳和苯等溶剂进行了萃取效率的对比实验。结果证明苯萃取有机物的效率约为四氯化碳的 1.5 倍。苯是萃取多环芳烃类化合物最完全的溶剂之一^[4]。

1. 为探讨京津地区大气中颗粒物及其有机物的污染状况,参考美、日等国的作法,我们选用了由大容量采样器采样测定空气中颗粒物及其苯溶有机物的浓度并以此作为评价标准。按不同季节在京津地区的七个采样点,采集了大气颗粒物的样品,现将分析结果列于表 1 及表 2。

根据测试数据,估计了京津地区大气的污染状况。北京地区 8 次采样的平均值颗粒物为 0.483 毫克/米³,苯溶物 0.047 毫克/米³

表 1 北京地区大气颗粒物及其苯溶物的浓度*

采样地点	采样次数	颗粒物浓度 (mg/m ³)	苯溶物浓度 (mg/m ³)	颗粒物的苯溶物含量 (%)
首钢	2	0.600	0.038	6.5
东郊焦化厂	1	0.313	0.039	12.0
东长安街	1	0.162	0.021	12.8
中关村	2	0.727	0.068	8.6
环化所	2	0.370	0.050	9.7

* 1979 年 11 月 4 日—9 日, 1980 年 3 月 20 日—4 月 4 日采样.

表 2 天津地区大气颗粒物及其苯溶物的浓度*

采样地点	采样季节及采样次数	颗粒物浓度 (mg/m ³)	苯溶物浓度 (mg/m ³)	颗粒物的苯溶物含量 (%)
环监站 (市内)	采暖期 (7 次)	0.990	0.076	8.7
	非采暖期 (5 次)	0.390	0.032	8.4
东郊机场 (市外)	采暖期 (7 次)	0.167	0.012	6.4
	非采暖期 (6 次)	0.120	0.008	6.7

* 1980 年 7 月 25 日—30 日和 1980 年 12 月 13 日—19 日采样.

天津地区 25 次采样的平均值颗粒物为 0.430 毫克/米³; 苯溶物 0.033 毫克/米³. 可以看出, 京津地区大气颗粒物及苯溶有机物的污染还是比较严重的.

2. 为探讨京津地区大气颗粒物的主要化学组成, 我们对各次样品相继用苯、乙醇和去离子水萃取, 测定了苯溶物占总颗粒物的百分比. 北京和天津 分别为 9.3%±3.0% 和 7.5%±3.7%. 从所测得的红外光谱来看, 京津地区大气颗粒物的主要化学组成是相似的, 以首钢附近采集的样品为例, 如图 1—图 3 所示.

从图 1—3 可以看到如下的特征谱带:

第一次苯萃取物: 2960cm⁻¹, 2870cm⁻¹ (CH₃ 非对称, 对称伸缩振动); 2925cm⁻¹, 2855cm⁻¹ (CH₂ 非对称, 对称伸缩振动); 2890cm⁻¹, (CH 伸缩振动); 1460cm⁻¹, (CH₃ 非对称变形振动, CH₂ 变形振动); 1380cm⁻¹, (CH₃ 对称变形振动); 1720cm⁻¹, (CO 伸缩振动); 3400cm⁻¹, (OH 伸缩振动).

从上述结果看, 苯溶有机物的主要成分为烃类和含氧有机化合物.

第二次乙醇萃取物: 2960cm⁻¹, 2870cm⁻¹,

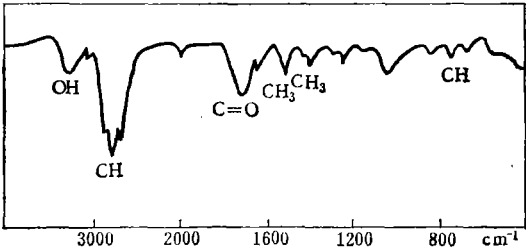


图 1 第一次苯萃取物红外光谱

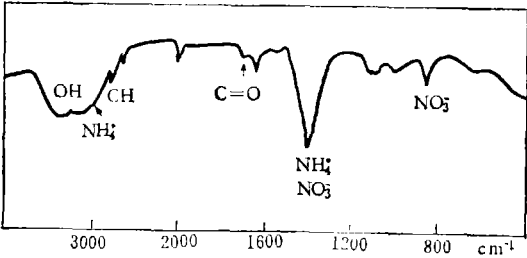


图 2 第二次乙醇萃取物红外光谱

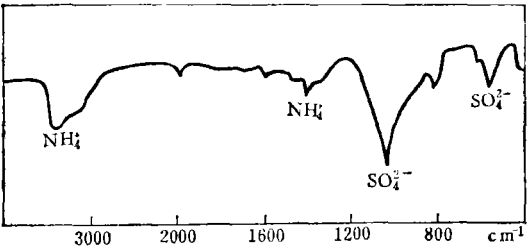


图 3 第三次去离子水萃取物红外光谱

2925cm^{-1} , 2890cm^{-1} 与苯溶物的特征峰相同, 皆为相应的 C-H 键的吸收. 1720cm^{-1} (为 CO 伸缩振动); 3400cm^{-1} (为 OH 伸缩振动); $3150\text{—}3200\text{cm}^{-1}$ (为 NH 伸缩振动); 1380cm^{-1} (为 NH_4^+ 、 NO_2^- 等特征吸收); 830cm^{-1} (为 NO_3^- 特征吸收).

乙醇萃取物的主要成分可认为是以硝酸铵为主的硝酸盐和部分含氧有机化合物.

第三次水萃取物: $3030\text{—}3300\text{cm}^{-1}$ (为 NH 伸缩振动); 1380cm^{-1} (为 NH_4^+ 特征吸收); $1080\text{—}1130\text{cm}^{-1}$, $600\text{—}680\text{cm}^{-1}$, (为 SO_4^{2-} 的特征吸收).

水萃取物的主要成分可认为是以硫酸铵为主的硫酸盐.

根据我们的初步实验结果, 可以认为京津地区大气颗粒物的主要有机成份是各种烃类和含氧的多种有机物以及以硝酸铵为主的硝酸盐和硫酸铵为主的硫酸盐. 根据我所的有关工作^[4], 证明除上述成分外还含有大量的无机金属化合物和相当多的元素碳.

Robert^[5] 报道, 溶剂苯是能比较完全地萃取多环芳烃, 但在我们测定的红外光谱中, 没有明显的多环芳烃的特征谱带, 这可能是仪器的灵敏度不高所致.

3. 为探讨大气颗粒物及其有机污染物的主要来源, 我们于 1980 年 7 月和 12 月在天津市内、市郊, 连续数天采样, 并测定了采暖期和非采暖期的颗粒物浓度及苯溶有机物浓度, 结果见图 4—7.

从图 4—7 的结果来看, 无论是总颗粒物还是苯溶有机物的污染, 都有如下的规律:

在采暖期, 市内的污染大大地重于市外; 在非采暖期, 市内污染虽然重于市外, 但远比采暖期小.

在市内, 采暖期的污染大大重于非采暖期; 市郊不但污染程度不太严重, 而且采暖期与非采暖期的差别并不大.

实验结果说明市内的大气颗粒物及其苯溶有机物的主要来源是由于人为活动, 特别

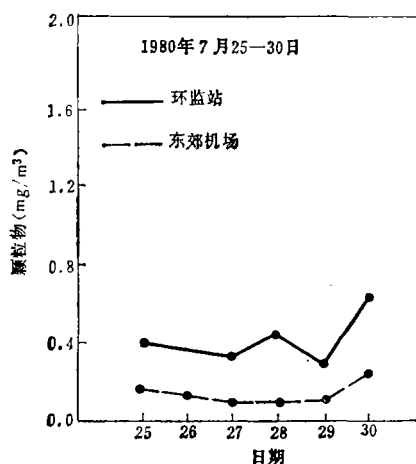


图 4 非采暖期颗粒物浓度

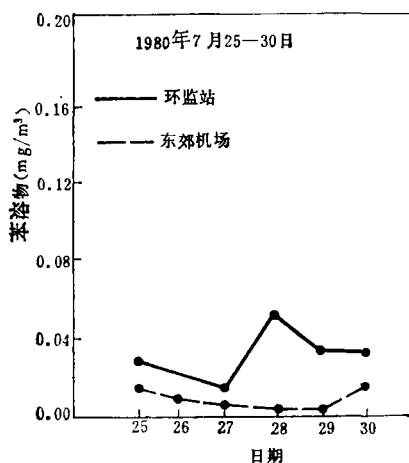


图 5 非采暖期苯溶物浓度

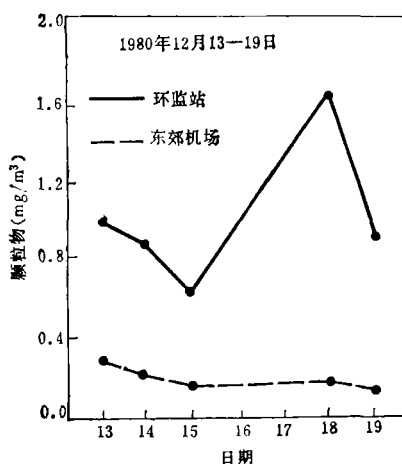


图 6 采暖期颗粒物浓度

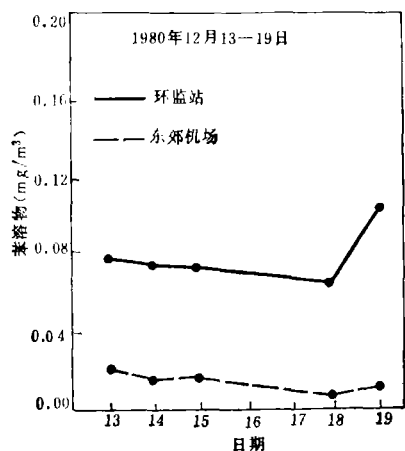


图7 采暖期苯溶物浓度

是冬季,采暖燃煤废气的排放可能是主要的污染源。

小 结

1979—1980 年对京津地区七个采样点多次采样测试的结果,可以初步得出如下看法:

1. 京津地区大气颗粒物及苯溶有机物的污染状况是比较严重的,颗粒物浓度普遍超过国家标准 0.15 毫克/米³;苯溶有机物占颗

粒物总量的百分数不低于其他国家污染区的一般水平^[2]。

2. 京津地区大气颗粒物的组成中除金属氧化物和一定量的元素碳之外,还有以硫酸铵为主的硫酸盐、硝酸铵为主的硝酸盐以及大量碳氢化物和含氧有机化合物为主的多种有机物质。就苯溶有机物而言,北京、天津分别占颗粒物总量的 9.3% ± 3.0% 和 7.5% ± 3.7%。

3. 京津地区大气颗粒物及苯溶有机物的来源可能是多方面的,但是在市内主要来源于人为的生产活动和生活活动;尤其是冬季,主要来源很可能是采暖燃煤的废气排放。

参 考 文 献

- [1] 松下秀鹤,“エアロソルの有機成分”,第十九回大気汚染学会講演要旨集,75 页,大气污染研究协会出版,札幌市,1978 年。
- [2] O'Brien, R. J. et al., *Environ. Sci. & Tech.*, **9** (6), 577 (1975).
- [3] 日本第 87 回国会(常会)提出,公害の状況に關する年次報告,140 页,大蔵省印刷局出版,1978 年。
- [4] 汪安璞等,环境科学学报, **1** (3), 220 (1981).
- [5] Gordon, R. J., *Atmos. Environ.* **8** (2), 189 (1974).

北京地区的太阳辐射与空气污染

潘 根 娣

(中央气象局北京气象中心)

火山爆发、森林火灾以及工业排放的废气等不仅会造成空气污染,使大气的质量状况发生根本变化,还可以引起到达地面的太阳辐射量明显减弱。反之,通过对太阳直接辐射减弱程度的测定,也可大致得知空气浑浊的程度,进而推知大气污染的一般情况。在目前缺少空气污染长年代资料的情况下,可以利用现有的太阳辐射观测资料分析空气污染的长期变化情况。

一、资 料 说 明

我们所分析的资料系北京气象台 1957—1979 年 22 年冬季(11 月—3 月)晴天 5107 次(包括上午 9:30、中午 12:30 和下午 15:30 三次地面实测的)太阳辐射资料。北京气象台位于城区的东南、大气污染源的下风方。选择冬季的主要原因是居民取暖、民用煤、工业用煤的数量明显增多,而气象条件(如风和