

广州市大气颗粒物显微组分分布及其与优控多环芳烃浓度的关系*

成 玉 盛国英 刘德汉 傅家谟 杨秀珍

吴浩青

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

(复旦大学化学系, 上海 200433)

摘要 对广州市不同功能区秋季大气颗粒物显微组分和优控多环芳烃(PAH)的研究表明, 颗粒物显微组分主要是碳球、微粒有机质、有机质碎屑、各种矿物、生物碎屑等, 不同功能区颗粒物组分的组合有所差异, 它们主要来源于人为、地质和生物成因。研究区检出的美国环保局(USEPA)提出的优控 PAH 为 15 种, 其浓度为 27.38—228.56 ng/m³, 且随功能区的不同而变化。碳球、微粒有机质和有机质碎屑百分含量与优控多环芳烃浓度有很好的相关性。

关键词 大气颗粒物, 显微组分, 优控多环芳烃, 功能区, 共聚焦激光扫描显微镜技术。

Relationship Between Preceding Controlled PAH and Micro-compositions in Atmospheric Particles from Guangzhou

Cheng Yu Sheng Guoying Liu Dehan Fu Jiamo Yang Xiuzhen

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

Wu Haoqing

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Characteristic of micro-compositions and concentrations of preceding controlled PAH (PCPAH) in atmospheric particles collected from different function zones of Guangzhou in autumn were studied in this paper. It was indicated that atmospheric individual particles are mainly composed of carbonaceous spheroids, organic micro-particulate, organic clasts, various minerals and bioclasts, which varied with function zones and came from anthropogenic, geogenic and biogenic origins. Fifteen PCPAH published by USEPA are detected in atmospheric particles and their concentrations varied with function zones are 27.38—228.56 ng/m³. It was discovered that concentrations of PCPAH have well good correlation with the percentages of 3 compositions, carbonaceous spheroids, organic microparticulate and organic clasts.

Keywords atmospheric particles, micro-compositions, PAHs, function zones, CLSM analysis.

使用光学显微镜和电子扫描显微镜对大气颗粒物和煤烟尘颗粒特征的研究表明, 颗粒物的矿物组成、显微特征等, 也可作为评价大气颗粒物(又称气溶胶)来源的征据之一^[1]。国内已应用扫描电镜、质子激发 X 衍射分析等手段研究大气颗粒物特征及其无机化学元素组成, 并探讨污染物来源问题^[2-4]。目前国内外关于使用共聚焦激光扫描显微镜研究大气颗粒物组分特征, 特别是颗粒物组分与可溶有机质之间关

系的研究, 鲜见报道。本文着重研究广州市不同功能区大气总悬浮颗粒物组成、物质来源及 USEPA 优控多环芳烃(PAH)的浓度分布, 并探讨大气颗粒物的组成与优控 PAH 浓度之间的关系。

* 国家自然科学基金重点基金资助项目(Project Supported by National Natural Science Foundation of China), 编号: 49632060
成玉: 女, 38 岁, 博士后, 现在复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433
收稿日期: 1998-01-12

1 实验部分

1.1 样品采集

所用试剂均为分析纯并经二次蒸馏.玻璃器皿经洗涤剂、洗液、自来水、蒸馏水洗涤、干燥.滤膜为 200mm × 250mm PALLFLEX 2500QAT-UP 型石英滤膜,玻璃器皿和滤膜在使用前需 450 ℃ 灼烧 4h.脱脂棉、定量滤纸、硅胶及用具均经抽提处理^[5].

胶及用具均经抽提处理^[5].

使用大流量总悬浮颗粒(TSP)采样器连续采集 24h,采气量为 1400—2377m³.采样前将滤膜架用有机试剂擦洗干净,用处理过的不锈钢镊子安装滤膜.样品放入 250ml 广口瓶中,加入 5ml 甲醇以防细菌生长.用 Teflon 带封口,− 18 ℃ 冷藏至分析.采样数据见表 1.

1.2 共聚焦激光显微镜及光学显微镜观测

表 1 采样位置及其有关数据

样号	日期/年-月-日	地点及功能区	采样高度/m	天 气	气温/	风向
GY11	1994-12-01	广州荔湾工业区	20	阴转多云	21—28	东南
GH11	1994-11-23	广州化工区	14	晴到少云	17—26	东北
XLX11	1994-12-01	广州荔湾商业区	12	阴转多云	21—28	东南
QF11	1994-11-23	广州交通要道	1.3	晴到少云	17—26	东北
LH11	1994-12-01	广州市内清洁区	9	阴转多云	21—28	东南

将样品滤膜剪成 2 × 2.5cm² 条带状,贴在玻璃载片上,直接用于共聚焦激光显微镜反光激光、荧光激光观测.另外,用水将滤膜上的颗粒冲洗下来或将抽提后的颗粒物,放入玻璃瓶中,用于光学显微镜透光、偏光分析和共聚焦激光显微镜透光观测.

大气颗粒物由碳球、有机质碎屑、微粒有机质、生物碎屑、方解石、石英、长石、高岭石、水云母、白云母、黑云母、滑石、石膏、蒙脱石、角闪石、针铁矿、黄铁矿、磁黄铁矿、磁铁矿等矿物和铁屑、铜屑、硬合金等 22 种物质组成.

1.3 有机质分离分析

超声抽提大气颗粒物中可溶有机质,抽提液经硅胶层析柱分离出烷烃和多环芳烃组分,多环芳烃组分经 GC、GC/MS 分析^[5, 6].

碳球为球粒状,透射光镜下呈黑色,反射光下呈灰褐色.微粒有机质粒径 < 0.004mm,透射光下呈黑色,激光反射光下呈棕色.有机质碎屑镜下特征同微粒有机质,但为无定形碎片,具棱角状,粒径 > 0.004mm.

2 结果与讨论

2.2 典型功能区大气颗粒物组分分布

颗粒物物质组成的百分含量以其面积百分比计算,结果见图 1.

2.1 研究区大气颗粒物组分

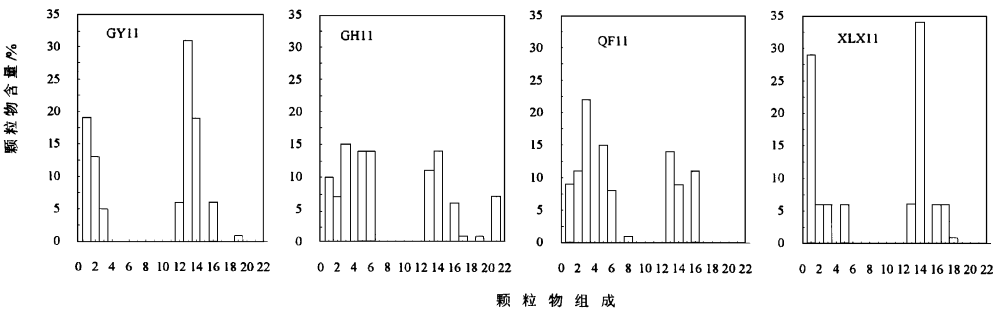


图 1 广州市典型功能区大气颗粒物组成

1. 碳球 2. 方解石 3. 石英 4. 长石 5. 高岭石 6. 水云母 7. 白云母 8. 黑云母 9. 滑石 10. 石膏
11. 蒙托石 12. 角闪石 13. 有机碎屑 14. 微粒有机质 15. 生物碎屑 16. 针铁矿 17. 黄铁矿 18. 磁
黄铁矿 19. 磁铁矿 20. 硬合金 21. 铁屑 22. 铜屑

荔湾工业区: 以碳球、有机质碎屑及微粒有机质为主, 少量石英、方解石、针铁矿、黄铁矿、铜屑等。

化工工业区: 微粒有机质、石英、方解石、高岭石、水云母、碳球、有机质碎屑、黄铁矿等组分丰度基本一致, 少量针铁矿、磁铁矿、磁黄铁矿等。

交通易阻塞区: 以石英、高岭石、有机质碎屑、微粒有机质为主, 水云母、方解石、碳球等的丰度基本相同, 少量黑云母、黄铁矿、磁铁矿。

商业区: 以碳球和微粒有机质为主, 石英含量 10% 左右, 少量方解石、黑云母、针铁矿等, 其它物质微量。

2.3 研究区大气颗粒物物源分析

(1) 人为污染成因 荔湾工业区内大气颗粒物中出现了大量碳球和有机质碎屑, 碳球含量近 20%, 有机质碎屑高达 32%。该区中的热电厂使用大量煤炭燃烧发电, 故大量碳球和有机质碎屑的出现, 可能主要来源于煤炭的燃烧。交通繁忙区, 机动车不完全燃烧也会排放大量微粒有机质、有机质碎屑和碳球。硬合金、铁屑等主要来源于机械加工。

(2) 地质成因 石英、云母、长石、角闪石、方解石等无机矿物, 主要来源于地面岩石和土壤污染。石英主要来自地表裸露岩石, 方解石既可能来自地表岩石和土壤, 又可能来自附近水泥厂的粉尘污染。植被发育较差的地区, 裸露基岩和路尘较多, 故矿物组分含量较高。

(3) 生物成因 主要来源于植物、微生物。来源于植物的有孢子、花粉, 有的样品中可见到蚊虫和结毛虫。

2.4 各功能区秋季大气颗粒物中优控多环芳烃浓度分布

多环芳烃主要来源于煤、石油、木柴等燃料的不完全燃烧^[7-9], 研究区里各功能区大气颗粒物中的 USEPA 优控 PAH^[10] 有 15 种, 即萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽+苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、吡咯(1, 2, 3-cd)芘、二苯并(a, h)蒽和苯并(g, h, i)芘。优控 PAH 总量浓度为 27.38—228.56ng/

m³, 平均浓度为 114.70ng/m³。其中荔湾工业区最高, 商业区次之, 市内清洁区和交通区高于化工区^[11](图 2)。

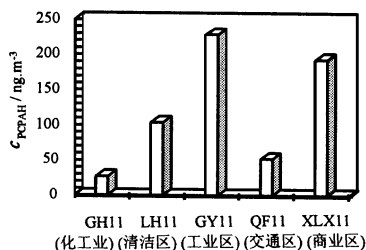


图 2 广州市各功能区秋季大气颗粒中 USEPA 优控 PAH 浓度分布

2.5 大气颗粒物组分与优控多环芳烃的关系

由于样品中碳球、微粒有机质、有机质碎屑 3 种物质与煤和石油等燃料的燃烧有关, 而多环芳烃也主要来源于这些燃料的燃烧, 故分析碳球、微粒有机质和有机质碎屑之和的百分含量与优控 PAH 浓度之间的关系。不难看出二者有很好的相关性, 其相关系数为 0.9907(图 3), 即这 3 种物质百分含量高的大气颗粒物样品, 其 USEPA 优控多环芳烃浓度也高, 而以无机矿物百分含量较高的大气颗粒样品(如广州工厂), 优控多环芳烃浓度也较低。因此可以推测, 优控多环芳烃主要存在于碳球、微粒有机质、有机质碎屑中, 而无机矿物只在表面吸附少量的优控多环芳烃。

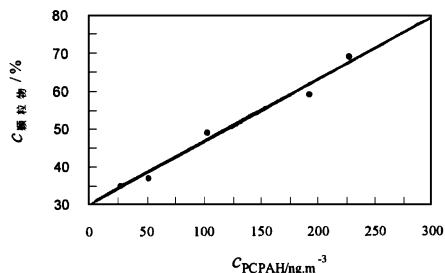


图 3 3 种颗粒物百分含量与优控多环芳烃浓度的关系

3 小结

(1) 广州市大气颗粒物主要由碳球、有机质碎屑、微粒有机质、生物碎屑、方解石、石英、长

石、高岭石、水云母、白云母、黑云母、滑石、石膏、蒙托石、角闪石、针铁矿、黄铁矿、磁黄铁矿、磁铁矿、铁屑、铜屑等 22 种物质组成。

(2) 广州市各功能区, 大气颗粒物组分分布有所区别。工业、商业区基本相同, 以碳球、有机质碎屑和微粒有机质为主, 而交通区和化工区除这 3 种物质外, 石英、方解石等矿物的百分含量增高。市内清洁区组成接近工业区, 应另选具代表性的清洁区。

(3) 碳球、有机质碎屑和微粒有机质来源于煤炭、油类的不完全燃烧; 矿物颗粒主要来自地表裸露岩石、扬尘及水泥厂的粉尘污染; 生物碎屑来源于植物、微生物; 铁屑等主要来源于机械加工。

(4) 广州市秋季大气颗粒物中检出 15 种 USEPA 优控多环芳烃, 浓度为 27.38—228.56ng/m³, 且工业区最高, 商业区次之, 交通区较低, 化工区最低。

(5) 大气颗粒物样品中的优控多环芳烃浓度, 与碳球、有机质碎屑、微粒有机质的百分含量有正相关关系, 说明优控多环芳烃可能主要存在于这 3 种物质中。

致谢 在采样工作中得到广州市环境监测中心大气环境研究室孙大勇主任, 广州市荔湾区环境监测站蔡滇英副站长和广东省环境保护与利用重点实验室副主任闵育顺研究员等人的帮助。GC/MS 分析由李正悦工程师完成。

参 考 文 献

1 Ramsden A R and Shiraoka M. Characterization and analysis of individual fly-ash particles from coal-fired power

stations by a combination of optical microscopy, electron microscopy and quantitative electron microprobe analysis. *Atmos. Environ.*, 1982, **16**: 2191—2206

2 Yang S, Yang Y, Qian Q et al.. Characteristics of air-borne particulates and identification of their sources in Beijing-Tianjin area. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1987, **7**(4): 411_ 423

3 Ye R, Wang J and Reng Y. An investigation of characteristics of aerosol particles in Shengyang area by scanning electron microscopy and X-ray energy dispersion spectrometry. *Environmental Chemistry*, 1987, **6**(2): 1_ 7

4 Ye R, Li Y and Wang J. A study on the characteristics of Guangzhou aerosol particulates by SEM/XED. *Environmental Chemistry*, 1992, **11**(6): 14_ 19

5 Cheng Y, Sheng G, Fu J and M in Y. Quantitative analyses of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in aerosols. *Environmental Chemistry*, 1996, **15**(4): 360_ 365

6 Sheng G, Fu J, Zhang J et al.. Preliminary study of extractable organic matter in aerosols from Beijing and Guiyang, China. Diversity of environmental biogeochemistry, developments in geochemistry, 1991, **6**: 77_ 85

7 Simoneit B R T. Organic matter of the troposphere: . Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmos. Environ.*, 1984, **18**: 51_ 67

8 Tan Y L and Quanci J F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke particles from wood and duff burning. *Atmos. Environ.*, 1992, **26A**: 1177_ 1181

9 Rogge W F, Hildmann L M, Mazurek M A et al.. Sources of fine organic aerosol 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**: 636_ 651

10 Edited by the Research Group of Preceding Controlled Pollutants in China. Preceding controlled pollutants in environment. Beijing: Publish House of Chinese Environmental Sciences, 1989: 11_ 16