

粤港澳地区大气中有机污染物初步研究*

盛国英 傅家谟 成 玉 王新明

李顺诚 陈鲁言 王志石

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640 E-mail: sklog@gig.ac.cn) (香港理工大学, 香港) (澳门大学, 澳门)

摘要 用 Tekmar 多填层吸附管连接 TMP-1500 空气采样器采集 VOCs 样, 然后在 Tekmar 6032/3000 吹扫捕集系统与 GC/MSD 联用仪上分析; 用 TH-1000L 型大容量采样器收集 TSP 气溶胶样, TSP 滤膜经抽提分离后, 烷烃和芳烃进行 GC/MSD 分析, 研究了广州、香港和澳门地区大气挥发有机物(VOCs)和气溶胶可溶有机物的组成与成因。结果表明, 3 城市大气中普遍检出 BTEX、氯代烃、单萜烯、多环芳烃、甾萜等代表人为污染、地质尘埃和植被散发物等来源的有机污染物, 其中汽车尾气排放物成因占优势。广州、香港和澳门 3 城市比较, 澳门地区受人为污染最严重。

关键词 粤港澳, VOCs, 气溶胶, 有机污染物, 大气环境, 大气监测。

Preliminary Study on Organic Pollutants in Atmosphere of Guangzhou, Hong Kong and Macao*

Guoying Sheng Jiamo Fu Yu Chen Xinming Wang

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China E-mail: sklog@gig.ac.cn)

S. C. Lee L. Y. Chan

Zhishi Wang

(Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom, Kowloon, Hong Kong) (University of Macao, P.O. Box 3001, Macao)

Abstract The composition and origin of the volatile and semi-volatile organic compounds exist in air and aerosol samples in Guangzhou, Hong Kong and Macao were analyzed and discussed in the present paper. Volatile organic compounds (VOCs) were absorbed in a Tekmar absorption sampling tube by using a TMP-1500 air sampler, and analyzed on an integrated system of Tekmar 6032 aerosampler/3000 purge & trap concentrator interfaced with a HP5972A GC/MSD. Aerosol samples (total suspended particulate, TSP) were collected with TH-1000L High-volume TSP samplers. Semi-volatile organic compounds in aerosol, after ultrasonic extraction from glass-fiber filter and further separation with column chromatography, were also quantitatively analyzed with GC/MSD. The results showed that organic pollutants, such as BTEX, halohydrocarbons, monoterpenes, PAHs, steranes and hopanes, were widely detected in the ambient atmosphere of the three cities. The main sources of these compounds include anthropogenic emissions, geological dust and floral/plant emissions. Vehicle exhaust emissions were suggested to be the predominant pollution sources for the organic pollutants in the ambient atmosphere. The anthropogenic air pollution in Macao was found to be more serious than that in Hong Kong and Guangzhou.

Keywords Guangzhou, Hong Kong, Macao, VOCs, aerosol, organic compounds, atmospheric environment, atmospheric determination.

关于气溶胶中可溶有机物的组成已被广泛研究^[1~6]。大气中挥发有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)的研究亦有许多报道^[7~11]。然而, 因为测定大气中 VOCs 技术难度较大^[6], 国内在这方面的研究报道尚不多。珠江三角洲地区工业发展和人口增长迅速, 近几年来, 广州、香港和澳门地区大气质量变差。本

文报道了地处珠江三角洲的广州、香港和澳门大气挥发物和气溶胶可抽提有机质中的有机污染物及其可能的污染源。

* 国家自然科学基金项目(Project Supported by the National Natural Science Foundation of China). 批准号: 49632060, 49675271, 中国科学院“九五”重点课题(KZ952-SI-413)。

盛国英: 女, 63 岁, 研究员

收稿日期: 1998-11-22

1 实验部分

1.1 采样

(1) 70 个大气 VOCs 样品采自广州、香港和澳门, 其中广州 54 个, 香港 4 个, 澳门 12 个. 同时还采集了广州和澳门一些点源样品和广州的垃圾填埋场、汽车尾气、石油化工厂和污水处理厂样品. 32 个气溶胶样分别采自广州环境监测站和澳门地球物理和气象台环境监测点.

(2) VOCs 样品 广州样品于 1995-07, 澳门样品于 1995-11 采集. 采用中国江苏建湖电子仪器厂生产的 TMP-1500 空气采样器, 空气流速 0.5 L/min, 样品吸附管是由美国 Tekmar 公司生产的 7 in $\times$ 1/4 in 的多填层不锈钢管, 内填硅胶、碳分子筛和活性碳等吸附剂. 样品采集后, 立即将吸附管放入密闭的玻璃容器中, 低温保存直至分析.

(3) 气溶胶样 采用武汉市天虹智能仪表厂生产的大容量总悬浮微粒采样器 (TH-1000L 型), 8 $\times$ 10 in², 2500 QAJ, UP 型石英纤维滤纸 (Pallflex Products 公司产). 采样前滤纸在马福炉中 450°C 灼烧 4h, 然后装入铝箔纸并在干燥器中保存待用. 采样空气流速 1.05 m³/min, 24h 连续采样. 采样的体积、流速、时间和温度等基本参数均由采样器控制系统自动记录. 采样后的石英纤维滤纸放在事先用二氯甲烷等溶剂清洗过的磨口玻璃瓶中, 冷藏待用.

1.2 实验步骤

VOCs 的测定是在 Tekmar 6032 大气捕集器和 Tekmar 吹扫捕集浓缩器和 HP 公司 5972 型 GC/MSD 联用仪上完成的, 样品管安装在 Tekmar 6032 仪中, 挥发物被热解吸, 并随氮气流进入 GC/MSD 仪进行定性、定量分析, 并用空白采样管做空白试验. VOCs 的定量是在不锈钢 Canister 采样器中加入 60 个标准化合物混合样 (10L 的初始压力为 10 mPa), 每个化合物的浓度为 100 μ g/m³ 氮气中, 标准化合物的回收率为 47% ~ 138%, 标准气混合物的分析条件与样品分析的完全相同. 用外标法在 GC/MSD 仪定量. HP5972 型 GC/MSD 分析条

件: 熔融毛细管柱, HP-5MS, 30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μ m, 初始温度: 35°C, 恒温 4min, 再以 80°C/min 速度升至 200°C, 恒温 5min, 电子捕获检测器, 电子倍增电压 1988eV, 电离电压: 50eV, 质量范围 25 ~ 280u. 气溶胶样品, 气溶胶样品中的有机物抽提分离流程详见文献 [12~14]. 用 HP5890 型气相色谱仪 (FID 检测器) 和 HP5972 型 GC/MSD 仪完成化合物的定性与定量鉴定. 16 个多环芳烃标样用于样品中多环芳烃的定性与定量. 化合物纯度均在 98% 以上, 空白试验回收率 80.7% ~ 110%.

2 结果与讨论

2.1 大气中的 VOCs

在大多数样品中均检测出烷烃、芳烃、氯代烃以及甾萜类化合物, 总量占 VOCs 总量的 90% 以上. 在交通繁忙的街道样品中, 烷烃和芳烃含量超过总 VOCs 的 80%, 萜类化合物低于 5% (澳门样只有 1.2% ~ 4.6%). 而郊区或植被区单萜类的含量有所增加 (如广州为 0.8% ~ 22%), 说明生物来源化合物的大量输入.

(1) 芳烃 广州和澳门大气中 VOCs 组成中均以芳烃为主, 大多数样品中苯 (B)、甲苯 (T)、乙苯 (E)、二甲苯 (X) 和苯乙烯是最丰富的, 广州样品中 5.4 ~ 190 μ g/m³ (表 1), 澳门 18.5 ~ 315 μ g/m³. 在交通密集地区不仅均含有 BTEx 化合物, 还检出了高含量的 C₃~ 和 C₄~ 苯系物 (澳门 210 ~ 815 μ g/m³, 广州 169 ~ 672 μ g/m³). 而在郊区或在交通不发达的植被发育地区含量低. 澳门 43.8 ~ 119 μ g/m³, 广州 22.6 ~ 106 μ g/m³. 香港样品 C₃~ 和 C₄~ 苯系物含量亦较低 (21.1 ~ 154.3 μ g/m³), 可能因为香港汽车尾气的排放控制得较好. 值得注意的是, 苯乙烯/邻-二甲苯的变化, 在靠近垃圾填埋场和石油化工厂附近较高 (1.51 ~ 2.53), 超过汽车尾气排放平均值 0.52; 而在交通密集区的平均值, 澳门为 0.78, 广州为 0.96, 这可能反映象苯乙烯塑料的降解或垃圾填埋场中倒入的溶剂散发物, 以及石油化工厂所用苯乙烯和合成产物的挥发物^[15]. 在交通密集地区苯乙烯/邻-二甲苯

比较低,原因可能是 VOCs 中主要是汽车尾气排放物。

表 1 粤港澳地区一些样品中挥发性苯系物的分布

化合物	广 州	澳 门	香 港
甲苯	5.4~190	18.5~315	4.8~132.8
C ₃ ~C ₄ 苯系物	169~672	210~815	21.1~154.3
苯乙烯/邻二甲苯	1.51~2.53 (石油化工区) 0.78(交通密集区)	0.83(交通密集区)	0.96(交通密集区)

(2) 单萜烯 D-苾烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、莰烯和月桂烯等化合物是植物来源的化合物,在所测样品中含量占总 VOCs 的 1.2%~22%。苾烯是垃圾填埋场的恶臭物,主要来自植物,如蔬菜等物的腐烂微生物降解物,在垃圾填埋场大气样品中最丰富,表明垃圾填埋场也是大气中单萜烯的可能来源之一。垃圾填埋场和植被地区的大气样中这类化合物含量较高(垃圾填埋场 110~330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 植被 19.8~236 $\mu\text{g}/\text{m}^3$),且两者的组成是不同的(图 1),如植被大气中 α -蒎烯大于苾烯,而在垃圾填埋场则相反。

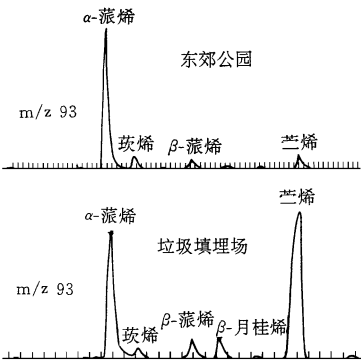


图 1 植被和垃圾填埋场大气样品中的单萜烯(GC/MSD m/z 93 质量色谱)

(3) 氯代烃 大多数样品均检出氯代烃包括氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、氯苯和二氯苯等氯代烃。一般情况下,氯代烃占总 VOCs 的 2.8%~26.8%。在工业区含量较高为 1.2%~26.8%。这也许与这类化合物是工业区的生产原材料和溶剂有关。在垃圾填埋场,四氯乙烯、氯乙烯和三氯乙烯相对含量较高(总量达 34.1~75.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。氯仿在自来水厂反应

池附近大气中异常高(达 15.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$),这很可能与水厂采用液氯消毒处理过程中形成的副产物有关。

2.2 气溶胶可抽提有机质

(1) 类脂产率 广州市 32 个气溶胶样品类脂产率分布在 1.50~73.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,其中产率>50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 2 个样品均在市区交通密集、机动车流量大的地区,如 G-U-46 和 G-U-14,含量超过 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (见表 2)。采自不同季节的 3 组样品 4 月、7 月和 11 月的类脂产率平均值分别为 7.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 8.73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 36.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。11 月份的类脂产率分别为 4 月和 7 月的 4.9 倍和 4.2 倍。从广州的气候情况分析,4 月和 7 月的样品在广州正好是雨季,降雨量大,7 月还是台风季节,气溶胶受湿沉降影响,而使大气中颗粒物和大气污染物减少。11 月份广州天气晴朗,雨量少属静风期,气溶胶在空气中停留时间较长,不利于扩散,因而造成类脂产率较高。同一季节、不同功能区气溶胶类脂产率亦有不同,一般交通密集区(G-U-6: 61.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, M-U-22: 50.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 含量最高。香港和澳门样品类脂产率分别分布在 2.32~9.21 和 5.75~50.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围,平均值分别为 5.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 25.15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。澳门几乎高出于香港 5 倍。从所研究的 3 个地区样品的类脂产率比较,澳门类脂产率最高,香港最低。

(2) 烷烃 粤港澳 3 地区气溶胶正烷烃分布大致可分为 3 种类型。①正烷烃主峰碳分布在 $n\text{C}_{22}\sim n\text{C}_{24}$ 范围,高分子部分奇偶优势不明显或奇偶优势消失, CPI 值接近于 1。烷烃气相色谱图上具有明显分不开的鼓包峰(UCM),即化石燃料不完全燃烧产物的标志。②正烷烃呈双峰型分布($n\text{C}_{25}$ 和 $n\text{C}_{27}$ 或 $n\text{C}_{29}$),在 $n\text{C}_{25}$ 后有明显奇偶优势, CPI 值 1.10~1.30,这一类型的正烷烃主要来源于维管植物蜡,也受到人为污染。城市工业区、交通不太密集,绿化较好的地方常常为这种类型。③正烷烃高碳数部分具强烈锯齿状奇偶优势,主峰碳都为 $n\text{C}_{29}$ 或 $n\text{C}_{31}$,表现出明显的维管植物蜡正烷烃分布, CPI 值接近于 2 或大于 2,这种分布主要出现在绿化

表 2 粤港澳地区气溶胶采样位置及可抽提有机质基本参数

样品名称 ¹⁾	离地面 高度/m	采样 时间/年-月	可抽提 有机质/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	正 烷 烃		
				碳数范围	C _{max} ²⁾	CPI ³⁾
G-S-1	14	1994-04	6.28	14~35	29	1.22
G-S-2	9	1994-04	1.50	n. d.	n. d.	n. d.
G-U-3	12	1994-04	10.47	n. d.	n. d.	n. d.
G-U-4	20	1994-04	7.61	14~34	29	1.21
G-U-5	1.3	1994-04	8.26	14~36	25, 29	1.18
G-U-6	12	1994-04	11.00	14~35	27, 29	1.13
G-S-7	14	1994-04	3.74	n. d.	n. d.	n. d.
G-S-8	9	1994-07	8.97	14~36	29, 31	1.98
G-U-9	20	1994-07	8.61	14~36	29, 31	1.59
G-U-10	12	1994-07	9.93	14~36	29, 31	1.39
G-U-11	1.3	1994-07	12.38	n. d.	n. d.	n. d.
G-S-12	14	1994-11	9.32	14~36	25, 27	1.20
G-S-13	9	1994-11	35.31	14~36	25	1.26
G-U-14	20	1994-11	51.70	14~36	25, 29	1.31
G-U-15	1.3	1994-11	35.50	15~34	22	0.91
G-U-16	12	1994-11	61.04	14~37	27, 31	1.49
G-S-17	16	1994-11	28.56	n. d.	n. d.	n. d.
H-U-18	32	1995-01	5.83	17~33	23, 24	1.11
H-U-19	32	1995-01	9.21	18~33	23, 24	1.07
H-S-20	20	1995-03	3.09	17~35	27, 29	1.13
H-S-21	20	1995-03	2.32	17~34	27, 29	1.22
M-U-22	15	1995-11	50.13	12~38	24	1.14
M-U-23	1.3	1995-11	36.57	15~39	24	1.16
M-U-24	20	1995-11	19.38	12~38	29	1.39
M-U-25	12	1995-11	19.32	12~38	25	1.26
M-S-26	1.3	1995-11	5.75	13~38	29, 31	1.88
M-S-27	1.3	1995-11	19.18	14~38	29	1.55

1) G 指广州, H 指香港, M 指澳门, U 指城区, S 指郊区 2) 正烷烃中相对丰度最高的化合物碳数 3) 碳优势指数

$$CPI= A/2[1/A+1/B], A= \sum C_{25}+ C_{27}+ C_{29}+ C_{31}+ C_{33}, B= \sum C_{24}+ C_{26}+ C_{28}+ C_{30}+ C_{32}, C= \sum C_{26}+ C_{28}+ C_{30}+ C_{32}+ C_{34}$$

好、机动车流量小、人口密度不大的较清洁区,但从其烷烃气相色谱图可以看出仍有人为污染造成的分不开鼓包峰.

在所分析的样品中普遍检出了姥鲛烷 Pr 和植烷 Ph, 相对丰度极低, Pr/Ph 分布在 0.7~0.9, 这 2 个化合物的存在也是石油残余物的污染和地质尘埃的标志物. 藿烷、甾烷和 C₂₉新藿烷亦普遍存在于气溶胶样品中. 藿烷系列化合物具有成熟有机质的分布特征(C₃₂二升藿烷 S 和 R 立体异构体已达到平衡). 所不同的是广州样品中有 α-蜡烷, 而香港样品中不含. 甾烷分布中 αββ 型相对丰度高于 ααα 型. 这些成熟型藿烷和甾烷类化合物在气溶胶中的普遍存在, 揭示了气溶胶普遍受到化石燃料及其燃烧产物的污染, 以及地质沉积物尘埃的污染. 广州样品中还普遍检出了花侧柏烯、卡达烯、四氢化卡达烯, α-雪松烯、19-降松香酸和脱氢松香酸等倍半萜和二萜类化合物. 这些化合物主要源

自高等植物^[5]树脂, 尤其是 α-雪松烯和脱氢松香酸被认为是针叶树脂的标志物, 是现代植物来源的标志物.

(3) 多环芳烃 在广州、香港和澳门气溶胶样品中分别检出 16、10 和 15 个美国 EPA 优控多环芳烃(表 3), 广州样品中优控多环芳烃浓度最高在交通密集区(表 1, 样品 G-U-14 和 G-U-16). 90% 的样品中检出致癌物—苯并(a)芘.

间-四联苯/荧蒽(m-Q/FL)、间-四联苯是合成高分子聚合物燃烧产物的分子标志物, 主要检出于垃圾焚烧炉烟尘和聚乙烯塑料燃烧产物中. 广州、香港和澳门气溶胶中均检出了间-四联苯, 特别是一个采自海边的香港样品(H-U-18), 间-四联苯已成为芳烃气相色谱图的主峰. 由于样品中均检测出荧蒽, 本研究试作了间-四联苯与荧蒽比(m-Q/FL). 结果表明, 2 个香港样品 H-S-20 和 H-S-21, m-Q/FL 比分别高

达 12.2 和 22.4, 而广州样品 m-QF/FL 比为 0.05~2.42, 澳门样为 0.49~0.81. 香港郊区样品富含间-四联苯, 其主要来源可能是受到垃圾焚烧炉烟尘污染. 而广州样品中少量间-四联苯可能与塑料薄膜制品的高温热解散发或塑料电线的燃烧等污染有关. 澳门采样点位于垃圾焚烧炉上风区, 故受其烟尘污染较少.

3 结论

(1) 多环芳烃、BTX 和氯代烃等有毒有害有机污染普遍检出, 广州、香港和澳门大气样品中, 化石燃料的不完全燃烧产物, 特别是汽车尾气排放物在样品的 VOCs 和气溶胶可溶有机质中占优势. 地质尘埃和现代植被等生物来源的化合物也是大气有机物的污染源.

(2) 初步研究表明, 间-四联苯/荧蒹、苯乙炔/邻二甲苯可能是人为污染源的有用指标. 在粤港澳 3 地区大气中, 受污染最严重的是澳门地区, 这可能因为澳门地区交通密集、街道狭窄、高层建筑等原因造成. 香港受汽车排放物污染的情况没有广州和澳门严重.

致谢 本项研究采样过程中得到澳门地球物理和气象台的帮助, 有机地球化学国家重点实验室 GC/MS 实验室的大力支持, 刘德汉研究员、雷剑泉研究员、陈建新工程师以及刘新华博士在多方面给予帮助, 在此一并致谢.

参 考 文 献

- 1 Kesteridis G, Hahn J et al. Organic constituents of atmospheric particulate matter. *Atmos. Environ.*, 1976, **10** (4): 603~610
- 2 Broddin G, Cautreels W et al. On the aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbon levels in urban and background aerosols from Belgium and the Netherlands. *Atmos. Environ.*, 1980, **14**(6): 895~910
- 3 Mazurek M A, Simoneit B R T. Higher molecular weight terpenoids as indicators of organic emissions from terrestrial vegetation. In: Eganhouse R P. *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*. ACS symposium series 671. Washington DC: 1997, 92~109
- 4 Simoneit B R T. Organic matter of the troposphere: III-Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the Western United States. *Atmos. Environ.*, 1984, **18**(1): 51~67
- 5 Simoneit B R T. Organic matter of the troposphere-V: application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. *J. Atmos. Chem.*, 1989, **8**: 251~275
- 6 Jaffrezou J L, Clain M P et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar ice of Greenland Geochemical use of these atmospheric traces. *Atmos. Environ.*, 1994, **28** (7): 1139~1145
- 7 Andras Gelencser, Krisztina szizler et al. Toluene-Benzene concentration ratio as a tool for characterizing the distance from vehicular emission source. *Environ. Sci. & Tech.*, 1997, **31** (5): 2869~2872
- 8 Baldasano J M, Delgado R et al. Applying receptor models to analyse Urban/Suburban VOCs air Quality in Martorell (Spain). *Environ. Sci. & Tech.*, 1998, **32**(3): 405~412
- 9 Exberg, Lars E. Volatile organic compounds in office buildings. *Atmos. Environ.*, 1994, **28**(21): 3571~3575
- 10 Eitzer B D. Emission of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting Facilities. *Environ. Sci. & Tech.*, 1995, **29**(5): 896~902
- 11 Miguel A H, DE Aquino Neto F R et al. Characterisation of indoor air quality in the cities of sao Paulo and Rio de Janeiro, Brazil. *Environ. Sci. & Tech.*, 1995, **29**(2): 338~345
- 12 Sheng Guoying, Fu Jiamo et al. Preliminary study of extractable organic matter in aerosols from Beijing and Guiyang, China. In: Berthelin J and Bauld J. *Environmental Biogeochemistry* Amsterdam: Elsevier science, 1991, 77~85
- 13 Simoneit B R T, Guoying Sheng et al. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmos. Environ.*, 1991, **25**(10): 2111~2129
- 14 Cheng Yu, Sheng Guoying et al. Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in aerosols. *Environmental Chemistry*, 1996, **15**(4): 360~365
- 15 Tong H Y, Shore D L et al. Identification of organic compounds obtained from incineration of municipal waste by high-performance liquid chromatographic fractionation and gas chromatography mass spectrometry. *J. Chromatogr.*, 1984, **285**(3): 423~441