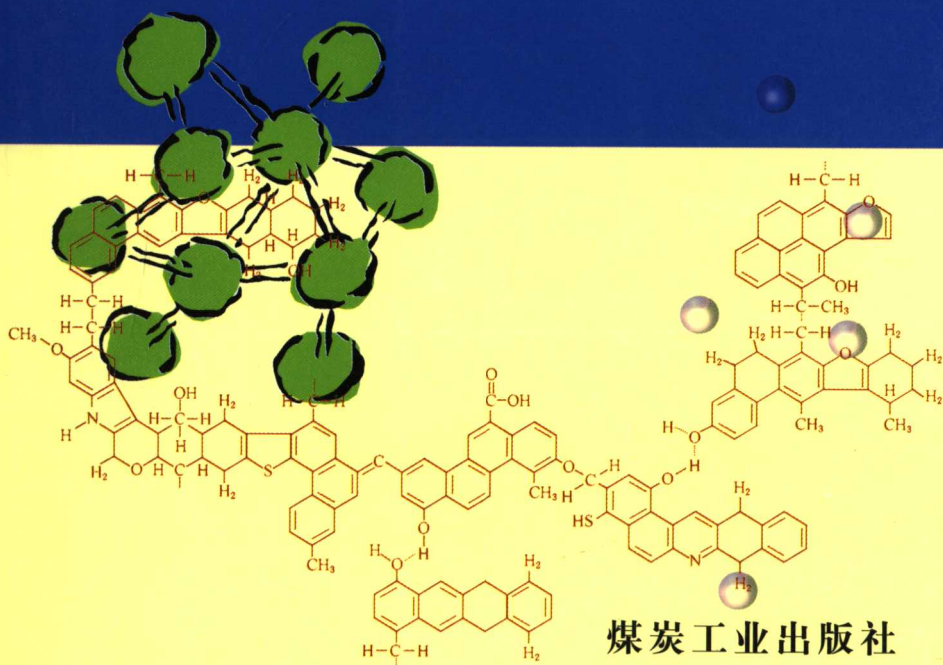


彭 林 常丽萍 / 著

空气颗粒物中多环芳烃来源 与 解析技术应用



第二版 张维清, 卢毅

空气颗粒物中多环芳烃来源 解析技术应用

第二版



中国石化出版社

空气颗粒物中多环芳烃 来源解析技术与应用

彭 林 常丽萍 著

煤炭工业出版社

·北 京·

图书在版编目(CIP)数据

空气颗粒物中多环芳烃来源解析技术与应用/彭林,
常丽萍著.—北京:煤炭工业出版社,2006

ISBN 7-5020-2811-0

I.空… II.①彭…②常… III.多环烃:芳香族烃-
粒状污染物-污染防治-研究 IV.X513

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 143911 号

煤炭工业出版社 出版
(北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)
网址: www.cciph.com.cn
煤炭工业出版社印刷厂 印刷
新华书店北京发行所 发行

*

开本 850mm × 1168mm $1/_{32}$ 印张 7 $\frac{1}{2}$
字数 191 千字 印数 1—700
2006 年 4 月第 1 版 2006 年 4 月第 1 次印刷
社内编号 5592 定价 23.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,本社负责调换



作者简介

彭林，女，1966年生，博士后。1995年获中国科学院兰州地质研究所硕士学位，2004年由日本京都大学资助赴印度尼西亚学习，2005年获南开大学环境科学与工程学院博士学位，现为太原理工大学煤科学与技术重点实验室博士后，太原理工大学矿业学院教师。

主要从事空气污染化学、环境中有机污染物来源、空气颗粒物来源解析和环境同位素化学方面的研究，在我国率先建立了化合物的碳同位素模型，解析了空气颗粒物中多环芳烃化合物的来源。先后在国内外发表论文20余篇，部分文章被SCI和EI收录，出版专著和教材各一部，主持和参与完成国家自然科学基金项目、山西省科技攻关和自然科学基金项目多项。被授予太原市科技启明星称号。



作者简介

常丽萍,女,工学博士,教授,煤科学与技术重点实验室副主任。2002年澳大利亚Monash大学留学回国。主要研究方向:硫、氮污染物控制及其净化脱除。先后参加、主持完成了国家重点基础研究发展规划“973”等10余项课题。正在主持国家自然科学基金“973”项目、中澳科技合作特别基金等项目。发表论文70余篇,被SCI、EI收录20余篇次;获省部级一、二等奖5项;被授予全国“三八”红旗手、山西省青年学术带头人和山西省模范教师等称号。

内 容 提 要

本书共分为八章，内容包括：大气污染概述，空气颗粒物及其载带的多环芳烃污染概述，空气颗粒物中多环芳烃样品的采集和分析方法，空气颗粒物中多环芳烃来源的定性解析方法，化学质量平衡模型解析空气颗粒物中多环芳烃的来源，稳定碳同位素技术在环境科学中的应用，空气颗粒物载带多环芳烃源的碳同位素解析技术等。

本书可供从事环境科学研究和教学等方面的人员使用，也可作为高等院校、科研院所环境科学专业的研究生参考用书。

前 言

随着现代化生产技术的发展,人类生活的环境发生了很大的变化,进入大气的化学物质,如 SO_2 、 NO_x 和空气颗粒物等日益增多,特别是大气颗粒物污染已引起各界的重视。

环境空气颗粒物中的多环芳烃是致癌物,特别是直径小于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒物,可以随呼吸进入人体,沉积于肺部,对人体造成危害。为了有效控制环境空气中多环芳烃污染,进行多环芳烃来源研究是非常必要的。

研究空气颗粒物中多环芳烃来源的方法有比值法、轮廓图法、特征化合物法等,这些方法因其简单易行而应用较广。但由于某些化合物的不稳定性和测定误差,往往会导致错误的判断。这些方法相互结合使用,可弥补单独使用中的不足之处。近年来,化学质量平衡受体模型、多元统计法等更复杂的源解析技术得到了应用。但应用化学质量平衡受体模型的前提条件之一是物质在从源到受体的传输过程中不发生质量变化。多环芳烃是一类在光、生物等作用下可以发生降解的物质,目前在使用化学质量平衡法时引入了降解参数与归一化方法,但使用的降解参数的条件很难与大气中的气相条件相一致,而且降解时间不能确定,故很难准确地定量计算各种污染源对多环芳烃的贡献率。多环芳烃化合物的稳定碳同位素的组成(特别是三、四、五、六环化合物)在从源到受体的过程中,即使在光解、生物降解、挥发等作用后也基本不会发生同位素分馏,同位素组成基本不会发生变化。因此,可在源与受体之间建立同位素质量平衡模型计算空气颗粒物中多环芳烃化合物的来源。

作者从1992年开始,一直从事空气颗粒物中多环芳烃的来源解析工作,在我国率先建立了多环芳烃化合物的稳定碳同位素

质量平衡二元模型，计算了燃煤污染源和机动车尾气污染源对环境空气颗粒物中多环芳烃化合物尤其是苯并(a)芘的贡献率，为大气环境中不稳定芳烃污染物的来源解析开拓了一条新途径。这些创新成果具有重要的科学意义和应用价值。本书总结了作者十多年来的研究成果、应用实例，分析了空气颗粒物中多环芳烃化合物的来源解析方法。本书第一章第一节和第二节由彭林编著，第三节和第四节由常丽萍编著；第二章由彭林著；第三章由彭林著；第四章由彭林著；第五章由彭林著；第六章由彭林编著；第七章和第八章由彭林著。

在此书的完成过程中，得到导师谢克昌院士的指导，同时得到了太原理工大学煤科学与技术重点实验室博士生导师黄伟教授，南开大学博士生导师朱坦教授、白志鹏教授、冯银厂博士和中国科学院兰州地质研究所博士生导师徐永昌、沈平研究员以及太原理工大学矿业工程学院各位老师的大力支持和帮助，在此表示衷心的感谢！

作 者

2006年2月

目 录

第一章 大气污染概述	1
第一节 大气污染与大气污染物.....	1
第二节 大气主要污染物的产生.....	9
第三节 我国大气污染概况	26
第四节 大气污染综合防治	54
第二章 空气颗粒物及其载带的多环芳烃污染概述	69
第一节 空气颗粒物概述	69
第二节 空气颗粒物载带多环芳烃污染概述	96
第三节 空气颗粒物中饱和烃的来源研究	109
第四节 我国空气颗粒物中烃类物质的来源 解析研究进展	111
第三章 空气颗粒物中多环芳烃样品的采集和 分析方法	114
第一节 样品的采集	114
第二节 样品的前处理	119
第三节 多环芳烃化合物及其碳同位素的测定	121
第四章 空气颗粒物中多环芳烃来源的定性解析 方法	125
第一节 定性方法	125
第二节 应用实例	128

第五章 化学质量平衡模型解析空气颗粒物中多环芳烃的来源	157
第一节 化学质量平衡 (CMB) 受体模型的基本理论及其算法	157
第二节 应用实例	163
第六章 稳定碳同位素技术在环境科学中的应用	167
第一节 同位素组成的概念	167
第二节 稳定碳同位素组成的地球化学应用	180
第三节 稳定碳同位素示踪在环境科学中的应用	181
第七章 空气颗粒物载带多环芳烃源的碳同位素解析技术	196
第一节 污染源中多环芳烃化合物的稳定碳同位素成分谱的建立	196
第二节 空气颗粒物中多环芳烃化合物的碳同位素组成	203
第三节 几个城市空气颗粒中多环芳烃的碳同位素及其来源分析	206
第四节 小结	209
第八章 城市空气颗粒物中多环芳烃化合物的来源解析	211
第一节 利用碳同位素特征解析多环芳烃化合物的来源	211
第二节 两种定量解析方法和解析结果的比较	213
第三节 小结	216
参考文献	218

第一章 大气污染概述

第一节 大气污染与大气污染物

一、大气圈的结构

地球是太阳系中存有生命的一个行星，在这个星体上具有适宜人类生存和发展的自然环境。大气是地球自然环境的重要组成部分，是人类赖以生存必不可少的物质。

根据大气圈在垂直高度上，温度变化特点、大气的组成状况及其运动状态，将大气划分为如图 1-1 所示的大气圈层结构。

从地球表面上到大约 80 ~ 85km 高度，大气的主要成分——氧和氮的组成比例几乎没有什么变化，具有这样特性的大气层，称作均质大气层（简称均质层）。在均质层中，根据气温在垂直方向上的变化情况又分为对流层、平流层和中间层。在均质层以上的大气层，其气体组成随高度而有很大变化，称它为非均质层，在非均质层中又分为暖层（电离层）和散逸层（外层）。

1. 对流层

对流层是大气圈中最下面的一层，该层的厚度随地球纬度的不同而有所差别。在极地级为 6 ~ 10km，在中纬度约为 10 ~ 12km，在赤道处可达 16 ~ 18km；平均厚度约为 12km。这只有十几公里厚的对流层的空气质量约占大气层总质量的 75% 左右。在这一层里除有纯净的干空气外，还含有一定量的水蒸气，适宜的湿度对人和动植物的生存起着重要作用。对流层的温度分布特点是下部气温高，上部气温低。对流层大气易形成较强烈的对流运动，并且受太阳辐射和大区环流的影响，会出现极其复杂的气

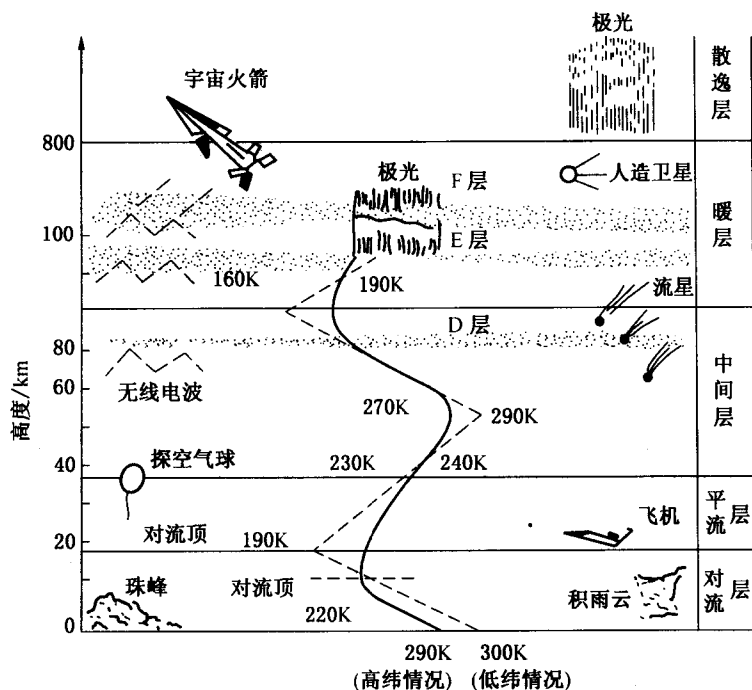


图 1-1 大气圈的结构

象现象，有时形成易于扩散的气象条件，有时形成对生态系统有危害的逆温。风、雨、霜、雾、雪和雷电等自然现象也都出现在这一层。人类活动排放的污染物绝大多数聚集于对流层，大气污染也主要发生在这一层，特别是在靠近地面 1~2km 的近地层。因此，对流层与人类的关系最为密切。

2. 平流层

平流层位于对流层之上，平流层的下部气温几乎不随高度而变化，为等温层。等温层的上界大约距地面为 35~40km。平流层的上部气温随高度上升而增高。在距地面 50~55km 的平流层层顶处，气温可达到 0~-3℃，比对流层顶处的气温高出 60~70℃。这是因为在平流层的上部存在厚度约为 20km 的臭氧 (O₃)

层，该臭氧层能强烈吸引 200 ~ 300nm 的太阳紫外线，致使平流层上部的气层发生明显地增温。

在平流层中，很少发现大气上下的对流，虽然有时也能观察到高速风或在局部地区有湍流出现，但大多是处于平流流动，极少出现云、雨、风暴天气。大气的透明度好，气流也稳定。进入平流层中的污染物，由于在大气层中扩散速率缓慢，污染物在此层停留时间较长，有时可达数年之久。进入平流层的氮氧化物、氯化氢以及氟利昂有机制冷剂等，能与臭氧层中的臭氧发生光化学反应。光化学反应将会使臭氧层的臭氧浓度降低，严重时臭氧层还可能出现“空洞”。如果经臭氧层辐射到地球表面上的太阳紫外线增强，将会导致地球上更多的人患皮肤癌，地球上人类生态系将会受到极大的威胁。

3. 中间层

中间层位于平流层层顶之上，层顶高度大约为 80 ~ 85km。在这一层里有强烈的垂直对流运动，气温随高度增加而下降，中间层顶温度可降到 - 83 ~ - 113℃。从中间层顶继续升高就进入了非均质层。

4. 暖层

暖层位于中间层的上部，暖层的上界距地球表面约有 800km，该层的下部基本上是由分子氮所组成，而上部是由原子氧所组成。原子氧层可吸收太阳辐射出的紫外线，因而在这层的气体温度是随高度增加而迅速上升。由于太阳光和宇宙射线的作用，使得暖层中的气体分子大量被电离。因为在这个气层里有大量的离子和电子，所以又称为电离层。电离层对短波或超短波、无线电通信有很重要的作用。

5. 逃逸层

这是大气圈的最外层，在暖层的上部。这层相当厚，是从大气圈逐步过渡到星际空间的大气层。靠近暖层的外层是原子氮层，外层的上部，直到星际空间的是原子氢层。

二、大气的组成

1. 大气与空气

从自然科学的角度来看,空气和大气是同义词,二者并没有实质性的差别。但是,在研究大气污染规律以及对空气质量进行评价时,为了便于说明问题,两个名词常分别使用。一般对于室内或特指某个场所(如车间、会议室和厂区等)供人和动植物生存的气体,习惯上称为空气;而在大气物理学、大气气象学、自然地理学及环境科学的研究中,常常需要以大区域或全球性的气流为研究对象,常用大气一词。

2. 大气的组成

大气是多种气体的混合物,其组成包括恒定组分、可变组分和不定组分三种组分。

大气的恒定组分系指大气中含有的氮、氧、氩及微量的氦、氖、氙等稀有气体。其中,氮、氧、氩三种组分共占大气总量(体积)的99.96%。从地球表面向上80~85km这段大气层(均质层)里,这些气体组分的含量几乎可认为是不变的。

大气的可变组分主要是指大气中的二氧化碳和水蒸气等。这些气体的含量由于受地区、季节、气象,以及人们生活和生产活动等因素的影响而有所变化。

由恒定组分及正常状态下的可变组分所组成的大气,叫做洁净大气。近地层洁净大气的组成见表1-1。

表1-1 近地层大气组成

大气的组成	符号	在大气中的体积分数		在大气中的质量/($\times 10^{17}$ kg)
		%	mg/m ³	
氮 气	N ₂	78.09	/	38.648
氧 气	O ₂	20.94	/	11.841
氩 气	Ar	0.93	/	0.665

续表

大气的组成	符号	在大气中的体积分数		在大气中的质量/($\times 10^{17}$ kg)
		%	mg/m ³	
二氧化碳	CO ₂	0.033	330	0.0253 (逐渐增加)
氦 气	Ne	/	18	0.000636
氖 气	He	/	5.2	0.000037
氪 气	Kr	/	1.0	0.000146
氙 气	Xe	/	0.08	0.000018
氢 气	H ₂	/	0.5	0.000002
甲 烷	CH ₄	/	1.5	0.000043
一氧化碳	CO	/	0.1	受污染的大气大于此浓度
氧化二氮	N ₂ O	/	0.25	
臭 氧	O ₃	/	地表面处为 0~0.07, 20~30km 处为 0.1~0.2	随受污染程度的不同而变化 臭氧层

大气中不定组分,有时是由自然界的火山爆发、森林火灾、海啸、地震等暂时性灾害所产生的,由此所形成的污染物有尘埃、硫、硫化氢、硫氧化物、氮氧化物、盐类及恶臭气体等。一般来说,这些不定组分进入大气中,可造成局部和暂时性的大气污染。大气中不定组分除上述原因之外,最主要的是由于人类社会的生产工业化,人口密集,或由于城市工业布局不合理、环境管理不善等人为因素所造成的。其排放的不定组分的种类和数量与该地区工业类别、气象条件等多种因素有关。如电厂、焦化厂、冶炼厂所在地区,大气中烟尘、硫氧化物、氮氧化物、重金属元素及其氧化物等较多,而在化工区则有机或无机的化学物质等较多。当大气中不定组分达到一定浓度时,就会对人、动植物

造成危害，这是环境保护工作者应当研究的主要对象。

三、大气污染的定义及分类

1. 大气污染的定义

按照国际标准化组织（ISO）定义，“空气污染：通常系指由于人类活动和自然过程引起某些物质进入大气中，呈现出足够的浓度，达到了足够的时间，并因此而危害了人体的舒适、健康和福利或危害了环境。”所谓人体的舒适、健康的危害，包括对人体正常生理机能的影响，引起急性病、慢性病甚至死亡等；而所谓福利，则包括与人类协调并共存的生物、自然资源以及财产、器物等。自然过程包括火山活动、森林火灾、海啸、土壤和岩石的风化、雷电、动植物尸体的腐烂及大气圈空气的运动等。由于自然环境的自净化能力（如稀释、沉降、雨水冲洗、地面吸附、植物吸收等物理、化学及生物机能），由自然过程引起的空气污染，一般经过一段时间后会自动消除，从而维持生态系统的平衡。因而，大气污染主要是由于人类在生产活动与生活活动中，向大气排放的污染物质在大气中积累，超过了环境的自净能力而造成的。

2. 大气污染的分类

1) 按污染所涉及的范围分类

(1) 局部地区污染，指由某个污染源造成的较小范围的污染。

(2) 地区性污染，指涉及一个地区、一个工矿区及其附近地区或整个城市的大气污染。

(3) 广域污染，指超过行政区划的广大地域的大气污染，涉及的地区更加广泛。

(4) 全球性污染或国际性污染，指高烟囱排放的二氧化硫经大气输送后造成的酸雨污染已成为国际性污染，大气中二氧化碳和飘尘的增加已成为全球性的大气污染。

2) 按能源性质和污染物的种类分类