

京津渤区域环境研究报告

第二辑

(科 研 报 告 部 分)

中国科学院环境科学委员会办公室
中国科学院环境科学情报网
《环境科学》编辑部 编

1981年12月

目 录

北京地区大气飘尘的化学特性.....	汪安璞 黄衍初等 (1)
北京某些地区大气飘尘中多环芳烃的初步调查.....	钟晋贤 李洪海等 (7)
京津地区大气颗粒物的有机物的萃取和测量.....	陈宗良 王淑琴等 (18)
京津地区大气气溶胶颗粒物硫酸盐的研究.....	苏维瀚 沈 济等 (19)
天津市大气颗粒物中硫酸盐问题的初步探讨 中国科学院环境化学研究所 天津市环境保护监测站.....	(25)
天津第一发电厂煤烟尘的粒度和形状研究.....	曹悦卿 刘慧智等 (34)
天津地区气溶胶航测.....	安徽光机所二〇二组 (39)
热解 2-氨基吡啶硫酸盐法测定大气颗粒物中硫酸盐.....	沈 济 殷兴军等 (43)
用于测定大气颗粒物中硫酸盐的滤膜.....	殷兴军 沈 济等 (46)
二氧化硫与铁、铝、锰氧化物的相互作用.....	张秋彭 李三民等 (47)
1980年夏季北京降雨酸度的考察.....	赵殿五 牟世芬等 (54)
采用AQI对汉沽区近地面大气中汞状态的监测数据进行计算的初步 探讨.....	庞叔薇 (59)
原子吸收光谱法测定北京地区飘尘中的微量金属元素.....	马慈光 刘怀全等 (67)
蓟运河汉沽附近地面大气中几种状态汞的分布.....	余国泰 庞叔薇 (70)
硫基棉吸附——冷原子荧光测汞仪测定大气中挥发性无机汞及有 机汞.....	余国泰 庞叔薇 (77)
用吸收管法测定大气中汞的状态 I 银丝捕集冷原子吸收法快速测定大气中挥发态汞.....	庞叔薇 邱光葵 (82)
北京地区一次尘暴过程的气溶胶特性.....	周明煜 杨绍晋等 (88)
北京沙暴落尘的粒度和矿物成分.....	曹悦卿 李文英等 (98)
* * *	
复盖法治理蓟运河含汞底泥的探索.....	许 坤 孙景芳等 (100)
水体腐殖酸及其络合物 I 腐殖酸的提取和表征.....	彭 安 王文华 (107)
蓟运河底泥中硫化汞稳定性的研究.....	彭 安 王子健等 (119)
蓟运河含汞底质的絮凝特性.....	汤鸿霄 栾兆坤 (123)
连续化学浸提法测定底泥中不同形态汞的探讨.....	庞叔薇 邱光葵等 (144)
吸附分离——多孔环炉法测定水体中亚毫克量汞.....	余国泰 徐良才等 (150)

冷原子荧光法测定水中有机汞和无机汞.....邱光葵 孙景芳等(156)

※ ※ ※

汞污染土壤的鉴别.....杨国治 戎捷(163)

天津汉沽区土壤汞污染的评价问题.....杨国治 戎捷(167)

天津市污灌区重金属污染状况.....张学询 王连平等(171)

土壤——植物系统硝酸态氮淋失动态模拟实验——

京津渤地区氮污染及防止研究.....高拯民 张禧珠等(179)

土壤镉污染对作物的影响.....任继凯 陈清朗等(185)

腐植质不同化合物对水稻吸收积累汞的影响的试验

研究.....黄银晓 王美林等(192)

汞、镉对水稻叶片光合作用的影响.....林舜华 陈章龙等(201)

北京地区农药使用情况及土壤、小麦残留情况调查

总结.....中国科学院上海昆虫研究所(207)

京津地区除草剂施用和持留状况调查研究.....钱文恒 靳伟(218)

蓟运河有机氯农药残留分布研究.....中国科学院环化所(220)

京津地区土壤、作物中有机氯农药残留量研究.....李勋光 李小平(229)

用金属对催化还原废水中 DDT 的研究.....唐桂春 王菊思等(235)

金属对催化还原 DDT 的降解产物及其反应机制的研究.....王菊思 唐桂春等(240)

河北省地方性氟中毒区氟的环境地球化学.....陈庆沐 刘玉兰(254)

蓟运河下游河段中抗汞细菌的生态和微生物甲基化作用.....杨惠芳 贾省芬等(264)

汉沽污水库净化能力的调查报告.....滕德兴 李润兴等(275)

渤海湾有机污染的初步评价.....廖先贵(290)

渤海湾表层海水和沉积物中石油利用菌的数量分布.....张景铺 陈皓文(294)

渤海湾某些重金属的分布与迁移.....黄华瑞 郑舜琴等(304)

绿地净化 SO_2 效应的试验研究.....朱成希 屠立莉等(309)

中关村环境质量调查报告.....科学院环化所中关村监测站(312)

有关中关村居住区的绿化状况调查和树种选择方案.....朱成希(318)

中子活化法测定中关村地区饮水中的微量元素.....高能物理研究所(320)

北京地区大气飘尘的化学特性*

汪安璞 黄衍初 马慈光 王庆广
杨淑兰 刘怀全 李 民 刘静宜

(中国科学院环境化学研究所)

一、前 言

飘尘是大气污染的重大问题,但这个问题比较复杂。它本身可能是有害物,也可能是其他污染物的反应床或运载体。因此,世界各国比较重视。

大气污染有很强的地区特征。研究不同地区飘尘的化学特性与变化规律,可为阐明特定地区大气污染的主要物质、判断污染的主要来源,指出线索和方向。为控制污染,进行大气质量评价、消除主要污染物,提供依据。近年来,英、美、日等国不少人对城市、农村及遥远的荒僻地区大气中飘尘的化学特性,进行了大量的表征化研究。在大气污染状况、发展趋势以及大气中颗粒物的背景值调查方面,作出了许多有实用价值的结果。

本工作的目的是:探讨北京某些地区飘尘的化学特性——不同地区飘尘中的化学组分、存在状态、元素浓度的分布状况和季节的变化等;从而找出北京(各地区)飘尘中的主要污染物是什么,它们随季

节、地区的不同,有何变化。它们之中那些来源于自然界,那些来自人为污染源等问题。

二、研究的方法

我们的做法是:选择北京五个功能区,九个采样点。即工业区—首钢、北京焦化厂、化工三厂,居民区—北辛安,交通区—东单,科研区—中关村、环化所,洁净区—怀柔 and 八达岭。用大容量采样器(自制的和日制的两种)按季度定期采集飘尘样品。从1979年3月至1980年9月共采集样品103个。用五种分析方法,即X射线荧光光谱、火焰原子吸收光谱、无火焰原子吸收光谱*、等离子体发射光谱*等分析了21种元素(Cu、Pb、Zn、Fe、Mn、Mg、Ca、Ti、K、Na、Si、S、Be、Cd、Cr、Ni、Co、V、Mo、Sr、Ba),用X射线衍射法鉴定了其中Si和Ca的存在状态(系 α - SiO_2 和 CaCO_3)。某些元素用两种或三种方法进行对比,结果比较一致。其分析结果见附表1。

*参加本工作的还有茅世森、林国珍、姜兆春、葛继荣、刘金友和戴昭华等同志。

*无火焰原子吸收及等离子体发射光谱分析,分别由吴泽尘及高英奇、杨忠佑同志进行,特此致谢。

三、结果与讨论

从上述测定数据, 根据气象条件及分析结果的比较, 我们选取了其中74个数据进行了数据处理。选用Fe及Si作为参考元素, 计算了各地区、不同季节的相对浓度(X/Fe 或 X/Si , 见附表2), 元素的富集因子($EF_{地壳} = (X/Fe)_{飘尘} / (X/Fe)_{地壳}$)

及七个地区平均的EF值(见附表1)。采用B. Mason的地壳元素平均丰度数据进行(X/Fe)地壳的计算。

现将所得结果, 讨论如下:

(一) 飘尘浓度的地区差别与季节变化

北京七个采样点的飘尘平均浓度($\mu g/m^3$), 差别很大, 其大小序列及倍数如下表:

采样点	北 辛 安	首 钢	中 关 村	东 单	焦 化 厂	环 化 所	怀柔水库
浓度($\mu g/m^3$)	849	786	674	659	469	408	138
倍 数	6.2	5.3	4.9	4.8	3.4	3.0	1

可以看出, 飘尘浓度最高的是北辛安和首钢地区, 最低的是怀柔水库, 两者相差达五六倍之多。其次是中关村和东单, 相差约四倍, 再则是焦化厂和环化所, 相差约三倍。看来钢铁重工业区和市郊区、远郊区飘尘的浓度是有明显差异的。

飘尘浓度随季节的变更, 也表现出很大的不同。但不同地区各有其特点。总的趋势是: 冬季(79年12月)和春季(80年2月)比夏季(80年6月)、秋季(80年9月)的浓度要高。这可能与北京冬春季的气象条件(接地逆温频率为80%左右)及采暖烧煤有关。从测定数据看, 飘尘浓度在采暖期比非采暖期要增大一倍半。而降尘(在市区)同时期约增大1.7倍(根据北京市环境保护监测中心1979年数据)。因此, 北京采暖期比非采暖期飘尘、降尘的增加量差不多各占其半, 这对大气污染是有较大影响的

(二) 飘尘的主要化学组分及元素相对浓度的地区、季节差别

1、飘尘的主要化学组分

根据飘尘中21种元素的分析测定结果, 得知: 各地区飘尘的主要化学组分

(Si、S、Ca、K、Fe、Mg等)含量均较其他组分元素高好几倍, 有的甚至达一百倍。从飘尘测定元素的绝对浓度($\mu g/m^3$)来看, 怀柔与八达岭的水平均比其他地区低得多, 而它们之间则基本上相近。环化所比前者略高, 但所有被测元素均低于其他地区(除怀柔、八达岭外)。中关村虽属科研区, 离环化所不远, 但不少元素(如Si、Ca、Fe、K、Mg、Na、Ti等)的浓度水平都较高, 有的不亚于北辛安、首钢地区(如Si、Ca、Fe等)。

飘尘中各种元素的浓度随季节的变化, 也有很大的不同。我们用元素的相对浓度(即飘尘中某元素X的浓度, 对其中Fe或Si的平均浓度的比值, X/Fe 或 X/Si , 见表2)来观察首钢、北辛安、焦化厂、东单和怀柔水库等地区飘尘中组分元素与季节之间的变化情况。结果表明: 这些地区绝大多数元素的相对浓度, 都是冬、春季高于夏、秋季。这与飘尘的总浓度(即TSP, 总悬浮颗粒物)的季节变化趋势是相似的。而且多数地区冬季的相对浓度高于春季, 只有焦化厂例外。

2、飘尘中元素的重量百分含量

根据测定的21种元素,按其氧化物计算,约占飘尘总量的43.3%。其中12种主要元素(即Cu、Zn、Pb、Fe、Ca、Mn、Mg、Ti、K、Na、Si、S)的氧化物占43.1%,其他9种元素(Be、Cd、Cr、Ni、Co、V、Mo、Sr、Ba)的氧化物占0.16%。其中Si、Ca、S、Fe、K、Mg等元素在各地区均有较高的百分含量,彼此之间都较相似。由此可知,北京这些地区飘尘中的主要化学组分是差不多的。

(三) 飘尘及其中某些元素的来源问题

我们用Fe作参考元素,计算了21种元素在各地区飘尘中的富集因子 $EF_{地壳}$ (见附表2),及这些地区的平均浓度求得的富集因子 $EF_{地壳}$ 与美国(1957—1964年)、日本东京(1970年)、英国伯明翰(1966年)和加拿大(1966年)等国家、城市飘尘中相应元素的富集因子 $EF_{地壳}$ 作了比较。

结果得知:北京各地区飘尘中 $EF_{地壳}$ 值比1大得多的元素有S、Pb、Zn($EF_{地壳} > 10$)。其次是Cu($EF_{地壳} > 2$),而且所有地区都是如此。Cd和Co的 $EF_{地壳}$ 值在首钢、东单均大于7。这表明:这些元素在飘尘中的富集程度大大高于地壳中的平均浓度。其中S和Pb除环化所、怀柔、八达岭外,其他地区均高于地壳平均元素丰度约一百倍。Cd和Co在首钢、东单比怀柔高十倍。这意味着它们主要不是来源于地壳物质,如风砂、土尘等,而是由人为污染源引起的。相反,有些元素如Ti、Ca、Si、Mg等在不少地区的 $EF_{地壳}$ 值都接近1。这表明:它们多数来自土壤、风砂等自然界的来源。由此,可大体上区分出北京多数地区飘尘中Ti、Si、K,主要来自风砂或土尘;其中Fe、Mg、Ca等有部分来源于土壤、风砂,部分也可

能来源于人为污染。至于S、Zn、Pb、Mn、Cd、Co、Mo等则可认为主要是人为污染产生的。

但各地区还有其独特的污染元素。如首钢地区的Mn、Cu、Pb较其他地区为高,这似与炼钢工业有关。东单飘尘中的Pb比任何其他地区都高(比怀柔水库的高二倍半),而且冬、春季比夏、秋季高出一倍左右。80年8月我们和美国Winchester,比利时Adams教授合作,采集了北京若干地区大气中烷基铅(气体)的样品,测定了其中的铅含量,一般均低于 $0.0002\mu\text{g}/\text{m}^3$ (包括天安门地区),这样飘尘中铅(北京地区平均浓度为 $0.56\mu\text{g}/\text{m}^3$)比气相中铅要大约1000倍多。所以可以认为:大气中的铅在北京这些地区,几乎都在飘尘上,在气体中则是微不足道的。

飘尘中富集最高的另一元素是S。它的季节变化很明显。见下表:

季 节	冬	春	夏	秋
浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	15.5	13.3	7.9	7.4

由此可见,冬、春采暖期的S浓度比夏、秋非采暖期要高约一倍,这可能与燃煤增多有关。S的地区差异也较明显,按其浓度大小,其序列如下:

东单>焦化厂>首钢>北辛安>环化所>中关村>怀柔水库

这表明城区、工业区的S高于郊区、远郊区(后者冬、春季位于上风向),这也说明了人为污染是其主要来源(燃煤引起的)。

另一个飘尘中富集最高的元素是Zn。它的季节性差别不明显,但地区性差异显著。按浓度大小,各地区的序列如下:

东单>首钢>焦化厂>北辛安>中关村>环化所>怀柔水库>八达岭

Zn和Pb可能与工业排放、汽车排气有关。

S、Pb、Zn这三种元素均属挥发性元素，它们易于广域扩散，因此它们的污染也有可能是从远处迁移来的。

与国外某些国家、城市的比较（相应元素富集因子 $EF_{地壳}$ 的比较），可以获得如下的情况。

1、美国、东京、伯明翰等地的飘尘中富集程度最高的元素也是S、Pb、Zn（东京和伯明翰还有Cd也比较高）。这和北京是相似的。但是，从 $EF_{地壳}$ 值相比，北京飘尘中这三种元素比其他国家都较低。其中Pb比美国低8倍，比东京低300倍左右。这可能是国外汽车排气造成的Pb污染之故。

2、从元素富集因子 $EF_{地壳}$ 来考察飘尘的化学特性与来源，可以通过北京与国外某些工业发达的国家，如美国、日本，进行比较。发现美日某些城市飘尘的化学特性与北京不同。如他们飘尘中的Ni和V都比我们高1至5倍。这可能与他们烧油较多，及某些工业污染有直接关系。还有Cr，北京比美国、东京低6倍，Cd比东京低50倍，比伯明翰低100倍左右。可是Mn的水平与这些国家、城市的差不多。

3、北京地区飘尘中某些元素，如Ti、Si、Mg、Ca等都比美国的水平高。而这些元素均系土壤、风沙的主要组分，这说明可能是因北京风沙、土尘较多（自然界来源）造成的。

综上所述可知，北京飘尘中有关人民

表1 北京地区大气飘尘中元素的浓度与富集因子

污 染 物	样品数 n	平均浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 标准偏差	浓 度 范 围 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$EF_{地壳}$
TSP	74	526 $\pm$ 413	130—1560	/
Cu	24	0.098 $\pm$ 0.059	0.02—0.26	5.3
Pb	54	0.56 $\pm$ 0.28	0.13—1.36	127
Zn	57	0.56 $\pm$ 0.41	0.02—1.63	24
Fe	59	16.8 $\pm$ 20.4	0.97—130.7	1
Mn	64	0.71 $\pm$ 0.84	0.07—3.5	2.2
Mg	37	6.6 $\pm$ 6.1	0.05—23.6	0.93
Ca	72	24.4 $\pm$ 26.2	1.55—116.9	2
Ti	87	1.02 $\pm$ 0.81	0—3.3	0.5
K	87	9.03 $\pm$ 9.31	0.4—71	1.0
Na	23	2.76 $\pm$ 4.42	0.33—14	0.3
Si	87	62.1 $\pm$ 89.2	4—211	0.6
S	66	10.9 $\pm$ 8.31	3.6—38	125
Be	4	0.0014 $\pm$ 0.0007	0.0001—0.002	1.5
Cd	4	0.0009 $\pm$ 0.0006	0.0001—0.0016	12
Cr	4	0.031 $\pm$ 0.024	0.007—0.07	0.90
Ni	4	0.024 $\pm$ 0.014	0.004—0.05	0.93
Co	3	0.047 $\pm$ 0.031	0.0035—0.073	5.6
V	3	0.021 $\pm$ 0.010	0.0058—0.031	0.5
Mo	3	0.0046 $\pm$ 0.0019	0.0053—0.0037	9
Sr	3	<0.12 $\pm$ 0.07	<0.03—0.20	1
Ba	3	<0.13 $\pm$ 0.10	<0.03—0.3	0.92

表 2

北京各地飘尘中某些元素的相对浓度与富集因子

浓度因子		元素地区											
		Cu	Pb	Zn	Mn	Mg	Ca	Tr	K	Na	Si	S	Fe
相对浓度 (X/Fe)	首钢	0.0095	0.040	0.044	0.15	0.65	3.12	0.075	1.37	0.14	3.82	0.97	3.13
	焦化厂	0.0036	0.039	0.041	0.039	0.19	0.67	0.042	0.38	0.052	2.09	0.87	0.43
	化工三厂	—	0.032	0.109	0.026	0.35	1.14	0.14	0.46	—	3.67	1.03	0.79
	北 辛 安	0.0095	0.033	0.039	0.060	1.07	2.87	0.082	0.74	0.38	4.05	0.80	1.31
	东 单	0.0066	0.044	0.047	0.049	0.26	1.51	0.091	0.68	0.068	4.14	1.14	0.75
	中关村	0.0089	0.027	0.027	0.036	0.64	2.78	0.10	0.76	0.40	5.44	0.56	1.37
	环化所	0.0048	0.029	0.024	0.018	0.33	1.25	0.051	0.42	—	2.92	0.44	0.55
	怀柔水库	0.0024	0.017	0.016	0.016	0.046	0.24	0.018	0.15	0.021	0.91	0.32	0.14
八 达 岭	—	—	0.014	0.010	—	0.22	0.018	0.19	—	0.72	0.28	0.095	
富集因子 EF地壳	首钢	8.7	154	31.4	7.9	1.6	4.3	0.85	2.6	0.25	0.59	187	3.1
	焦化厂	3.3	150	29.2	2.1	0.45	0.78	0.48	0.73	0.091	0.38	167	0.43
	化工三厂	—	123	73.6	1.4	0.83	1.6	1.6	0.88	—	0.67	198	0.79
	北 辛 安	8.6	127	27.9	3.2	2.6	3.9	0.93	1.4	0.67	0.74	115	1.3
	东 单	6.0	189	33.8	2.6	0.62	0.48	1.0	1.3	0.12	0.75	219	0.75
	中关村	8.1	104	19.3	1.9	1.5	3.9	1.1	1.5	0.70	0.99	108	1.4
	环化所	4.4	11.2	1.7	0.95	0.79	1.7	0.58	0.81	—	0.53	95	0.55
	怀柔水库	2.2	6.5	11.4	0.84	0.11	0.38	0.20	0.29	0.037	0.17	62	0.14
八 达 岭	—	—	10	0.53	—	0.39	0.20	0.28	—	0.13	54	0.095	

续表 2

浓 度 因 子		元 素								
地 区		Be	Cd	Cr	Ni	V	Co	Sr	Mo	Ba
相 对 浓 度 (X/Fe)	首 钢	0.00011	0.000072	0.0025	0.0021	0.0017	0.0041	0.0072	0.00019	0.0052
	东 单	0.000095	0.000095	0.0039	0.0021	0.0016	0.0041	0.012	0.00018	0.015
	怀柔水库	0.000006	0.000005	0.00044	0.0024	0.00042	0.00021	<0.0018	—	0.0018
	中 关 村	0.00011	0.000018	0.00057	0.0016	—	—	—	—	—
富 集 因 子 (EF地壳)	首 钢	2.0	1.8	1.3	1.4	0.63	8.2	0.98	5.3	0.6
	东 单	1.7	23.8	2.0	1.4	0.6	8.2	1.6	6	1.9
	怀柔水库	0.11	1.5	0.22	0.016	0.16	0.24	<0.24	—	0.2
	中 关 村	0.058	4.5	0.29	1.1	—	—	—	—	—

表3 北京各地区飘尘的平均浓度

地 区	平均浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
北 辛 安	849
首 钢	736
中 关 村	874
东 单	659
北京焦化厂	469
环 化 所	408
怀柔水库	138
平 均	525

生活、工业生产与汽车排气等人为污染的化学组分有: S、Zn、Pb、Cu, 个别地区还有Cd、Co和Mo(如首钢和东单), 但一般都比国外某些工业发达国家要低。主要的化学组分, 来自风沙、土尘。是否还有其它有害金属物质(除这21种被测元素外), 尚待进一步探究。

(四) 飘尘中风沙所占的比例

根据各地区富集因子的考察可知多数地区的Si、Ti均接近于1。我们将Ti、Si及Fe、Mg、K、Ca等六种元素中风沙所占的氧化物含量作为风沙成分, 对北京七个地区飘尘中这些氧化物进行了计算。结果飘尘中所占风沙的比例大约为33%(范围为30—46%)。国外美国旧金山、洛杉矶(1976年)和日本名古屋(1978年)飘尘中的风沙为30—40%。北京比它们要高。

(五) 飘尘中硫酸根(SO_4^{2-})所占的比例

飘尘中的硫有一部分以硫酸盐的状态存在。我们测定了飘尘中的含硫总量。根

据在环化所采集的飘尘中硫酸盐测定结果得知: 硫酸根约占总硫的93%(本所污染化学室三组数据)。以此值估算了各地区飘尘中所含硫酸根的量, 其范围为2.6—11.3%, 平均大约为6%左右。由于季节变化及不同地区情况差别较大, 硫酸根含量可能会有所改变。因此, 这仅是个估算值, 确切数值, 尚待进一步实测验证。

四、结 束 语

通过对北京五种不同功能区, 九个地点飘尘化学特性的研究, 并运用富集因子的原理进行数据处理, 发现了北京飘尘中最高的三种富集元素, 阐明了飘尘的主要化学组分, 初步了解了飘尘及元素浓度与不同地区、季节变化的规律, 其主要的结果是:

(一) 北京地区飘尘的浓度(TSP)各地区有很大差别, 但其主要化学组分基本相似。飘尘量冬、春季(采暖期)高于夏、秋季(非采暖期)约一倍半。其主要化学组分(Si、S、Ca、Fe、Mg、K等)一般冬季高于夏季。

(二) 北京地区飘尘中主要的人为污染组分有S、Pb、Zn和Cu。个别地区还有Mn、Fe、Cd、Co和Mo(首钢、北辛安和东单等地区)。

(三) 飘尘中的主要化学组分约占43.3%(21种元素的氧化物)。其中风沙、土尘约为33%, 硫酸根(SO_4^{2-})可能为6%左右。

北京某些地区大气飘尘中多环芳烃的 初步调查

钟晋贤 李洪海 张凤珠

(中国科学院环境化学研究所)

一、前言

大气飘尘中的多环芳烃(PAH)直接影响空气质量,人们早就知道,近百种PAH中有几十种是致癌的,其中代表物就是3,4-苯并芘(BaP)。目前发达的国家正在制订大气中PAH的标准,但迄今只有苏联学者亚内谢娃和巴沙德基根据老鼠实验最小致癌量计算,算出大气中BaP最高允许浓度为 $0.1\mu\text{g}/100\text{m}^3$,工厂车间最高允许浓度为 $1\mu\text{g}/100\text{m}^3$,可作为参考。我们的目的是以北京市为代表,了解大气飘尘中PAH来源、含量和分布规律,以及随季节变化情况,便于提出适合我国情况的大气质量标准,为大气污染防治提供定量依据。

根据北京情况,我们选了西郊首钢焦化厂,南郊化工三厂,农药厂,东郊焦化厂,化工二厂,市区东单,西北郊中关村、林学院以及对照点怀柔水库和八达岭等十多个采样点,每季度检测一次,测的结果以BaP作代表物质算出各种比值。

采样用快乐牌吸尘器接转子流量计,用二层玻璃纤维滤纸收集。样品予处理用真空升华法,升华温度为 300°C ,时间为40

分钟,回收率可达97%。升华物经苯甲醇溶解,用高压液体色谱分析,色谱条件为:仪器SY-01型液相色谱仪,UV-254检测器。柱长20cm;内径5mm,填充天津试剂二厂出YWG-CH键合相微粒硅胶 10μ ,柱温 40°C ,流动相甲醇:水=75:25、流速 $1.1\text{ml}/\text{分}$,对BaP最小检测量为10ng,荧光谱图是在日本分光FP550岛津LC-3A荧光检测器上做的。

二、检测结果和对环境质量评价

标准样品液体色谱图为图1,典型样品的液体色谱图为图2、3、4、5。萤蒽,芘和BaP标准样品和相应液体色谱峰的馏分的荧光光谱图见图6、7、8、9、10、11、12。

色谱分出了二十多个峰,由于我们标样所限,仅对萘、联苯菲、萤蒽、芘、芘,苯并(a)蒽,1,2-苯并芘(BeP)、BaP等作定性定量分析,结果列于表1。

根据我们测的结果对所检测地区环境质量有以下的初步看法。

石景山钢铁公司,是十几个工厂的联合企业,据1974~1975年调查,该地区每年

表1

PAH 不同地区不同季节含量

编号	地点	PAH 含量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	萘	联苯	菲	蒽	苝	蒽 花	蒽+ 菲并 (a)蒽	BCP 菲并	3,4 菲并
S01	首钢焦化厂一号炉顶	一 季 度	1880	847	4480	624	4371	6958	1606	2944	992
S02	首钢焦化厂一号炉下十米远	二 季 度	157	210	119	544		92.7	449	584	169
		三 季 度	380	875	1350	450	11262	6250	25000	1437	184
		四 季 度	225	549	583	193	2690	3290	2360	616	110
		一 季 度	4818	2088	3738	1816	19224	17517	5607	4058	854
S03	首钢焦化厂四号焦炉顶上	二 季 度	75	125	625	15.6	1000	458	131.2	187.5	587
		三 季 度	520	1520	41	702	3510	4330	8290	5270	256
		一 季 度	13665	1914	3741	245	18531	16200	4385	1357	114.8
S04	首钢焦化厂焦油车间	三 季 度	641	941	352	184	1734	1323	2748	588	39
		四 季 度	101	82.3	145.7	46.5	1330	1372	727	84	28
		二 季 度	30		1.2	0.16	2.4	5.25	4.8	30	5.7
S05	首钢焦化厂办公室楼前(离四号炉一百米远)	三 季 度	65.8	175	16.4	15.1	342	194	80.8	26.0	11.6
		四 季 度	295	152	108	36.9	983	653	692	126	10.4
		三 季 度	4.1	6.48	12.2	5.52	33	75	48	254	4.8
S06	首钢生活区北辛安	四 季 度	98.7	317	162	22.2	93.2	589	363	74.6	7.39
		一 季 度	14.3	418	42.7	19.6	85.4	399	87	64.1	82.3
S07	北京焦化厂离炉五十米远处	二 季 度	123	79.9	53.3		121	111		39.8	61.5
		三 季 度	550	49.6	96.2	880	299	308	288	8.8	78.1
		四 季 度	495	355	355	158	1140	1820	818	181	44.9
		三 季 度	4.24	44.9	46.8	6.78	143	83.5	26.7	5.28	25.4
S08	北京焦化厂离炼炉一百五十米远处	四 季 度	208.8	99	307	159	644	1294	526	111	27.2
		一 季 度	6.38	16.7	1.78	0.710	48	18	15	34	1.9
		二 季 度	9.84	1.28	1.71	0.642	13.5	9.2	12	14.3	4.7
		三 季 度	7.2	2.2	1.26	5.75	17.0	13.2	8.91	41	2.05
S09	北京化工三厂	四 季 度	159	155	73.9	15.1	379	818	472	99	18.6
		一 季 度	39	49	22.2	145	129	45.4		71.7	14.14
		一 季 度	34.04	9.66	11.04		16.66	16.1	9.66	8.28	1.88
S11	北京市农药一厂	一 季 度	501	6.34	0.117	0.868	4.01	10.82	1.17	3	3.34
S12	东炼生活区	一 季 度	57	1.82	10.4	2.6	55.9	60.4	28	23.4	6.8
S13	北京市东城区外贸部门口	二 季 度	0.74	5.0	5.0	0.581	7.25	8.58	11.1	21.4	4.8
		三 季 度	86.1	0.556	1.93	6.94	18.9	29.2	68.7	4.17	8.34
		四 季 度	931	1282	120	1.59	1893	1987		579	15

续表 1

S14	西单停车场	一 季 度	48.1	3.03	14.8	4.44	79.8	81.4	4.0	40.8	14.0	
S15	北京中关村服务楼洗澡堂南面	三 季 度	28.4	11.4	3	13.3	85.2	48.6	39	13.6	3.4	
		四 季 度	4.8	206	63.4	20.4	578	753	588	90.4	14.2	
S16	北京林学院内	一 季 度	25.7	11.4	24.6	3.31	112.6	88.7	28.3	4.60	9.93	
		四 季 度	14.7	6.3	2.7	22	11.5	11	5	5.1	3.5	
S17	北京航空学院操场	一 季 度	150	3	39	6	44	308	76	71	4	
S18	怀柔水库俱乐部	二 季 度	0.376	1.12	0.75	0.375	1.12	5.5	2.7	4.0	0.375	
		三 季 度	9.1	2.7	0.41	2.3	6.3	58.9	7.12	0.9	0.89	
		四 季 度	1.5	149	280			435	25.9	5.0	0.78	
S19	北京市八达岭长城第二烽火台	四 季 度			52		112		218	4.1	1.44	

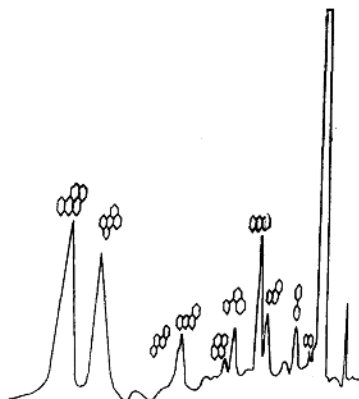
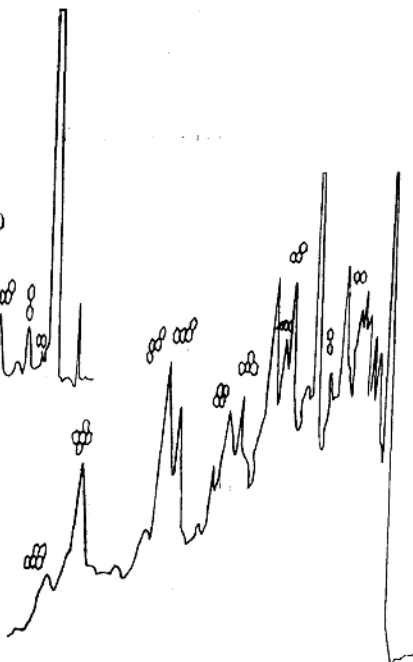


图 1 PAH标样液体色谱图

图 2 北京焦化厂样品液体色谱图



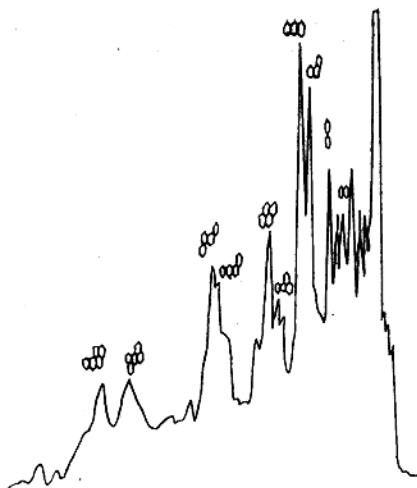


图3 环化所家属区样品液体色谱图

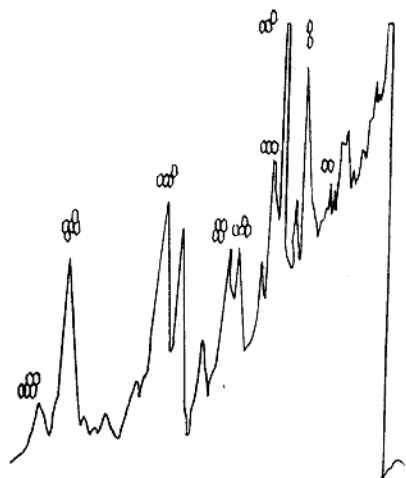


图4 北京东单外贸部门口样品液体色谱图

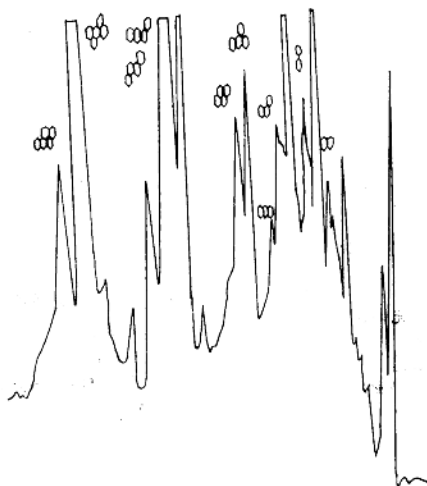


图5 首钢焦化厂四号焦炉样品液体色谱图



图6-1 BaP荧光光谱图

$\lambda_{EX} 330/3$

$\lambda_{EM} 550-350/5$

—标准中BaP ---样品中BaP

仪器: LC-3 A 荧光检测器

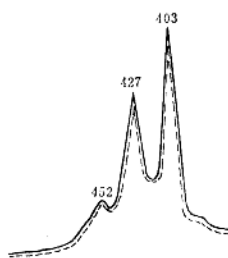


图6-2 BaP激发光谱图

$\lambda_{EX} 427/10$

$\lambda_{EX} 410-220/3$

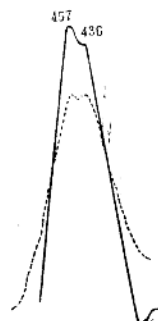


图7 蒽荧光光谱图

—标准蒽

---样品中蒽

仪器LC-3 荧光检测器

$\lambda_{EM} 437$

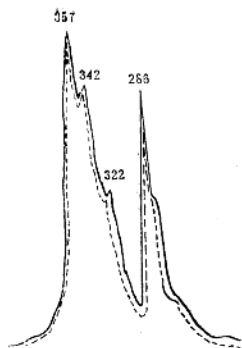


图8 苣荬激发光谱图
—标样苣荬
....样品中苣荬
仪器LC-3A荧光检测器
 $\lambda_{EX}300$

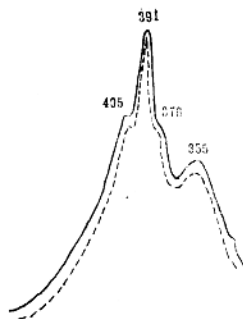


图9 苣荬荧光光谱图
—标样苣荬
....样品苣荬
仪器LC-3A荧光检测器
 $\lambda_{EX}300$

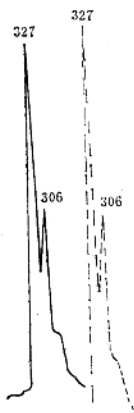


图10 苣荬激发光谱图
—标样苣荬
....样品中苣荬
仪器:LC-3A荧光检测器
 $\lambda_{EX}300$

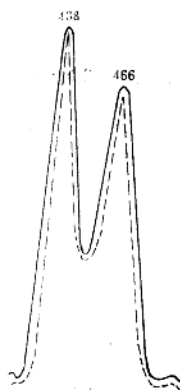


图11 苣荬荧光光谱图
—标准苣荬
....样品中苣荬
仪器:FP550 $\lambda_{EX}407$

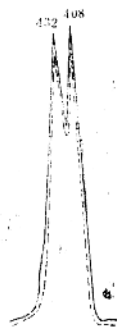


图12 苣荬激发光谱图
—标样苣荬
....样品苣荬
仪器 LC-3A荧光检测器
 $\lambda_{EX}300$

排出粉尘为520多吨,其中焦化厂浓度高达 $1.52\text{mg}/\text{m}^3$;超过国家卫生标准的十倍。所以我们以首钢焦化厂为评价对象,选了一、四号焦炉,焦油车间等三处作污染源;焦化厂区办公室门口以及生活区北辛安两处作污染区,每次取3—5个样。

焦化厂主要生产焦炭、沥青、苯系列和萘等产品,以及煤气等原料;用大同、邯郸、唐山等地的煤,经洗净干燥等步骤到碳化室炼成焦。一号炉是段琪瑞时期建的老式炉,每天耗煤712吨,每小时耗煤气 $8040-8500\text{m}^3$ 。四号焦炉是解放后建成的,每天耗煤1602吨,每小时须耗 $6000-65000\text{m}^3$ 煤气。从两个焦炉结果来看PAH含量都很高,一号炉一季度的样是在炉顶取的, BaP含量高达 $99.2\mu\text{g}/100\text{m}^3$,高出车间最高允许浓度的66倍,超出清洁对照点的1272倍,二、三、四季度的样皆在炉下面取的(离焦炉10m),但都超过车间最高允许浓度,高出清洁对照点的280多倍。四号焦炉样品是在炉顶控制台台上取的,第三季度在采样时有4—5级逆风,含量稍低,但都高出车间最高允许浓度的2—5倍,超过清洁对照点的880—1094倍,是属于大的污染源。焦油车间主要是炼焦过程产生的焦油,经过热精馏得苯酚,邻、间、对甲酚,二甲酚,萘,沥青,黑漆,炭黑油,防腐油等。该车间主要由于精馏这些产品中漏出来的气和沥青中出来的气体, PAH污染虽没有超过车间最高允许浓度,但都超过清洁对照点的44—140倍,也是个污染区。

厂区办公室门口位于四号焦炉的南边约100米的地方,受四号炉污染,几次结果PAH含量较高,高出生活允许浓度的5—10倍,清洁对照点的13—23倍,是属于污染区。

北辛安位于焦化厂东南边约1000米的

地方,是首钢生活区,有50000多职工住在这里, PAH污染主要来源于焦化厂,炼钢厂等,该地区高出空气中允许浓度的5—7倍,超出清洁对照点的5.4—16.3倍,是个污染区。

北京焦化厂是全国炼焦行业中有名的大厂之一,该厂主要生产焦炭,焦煤气和很多宝贵的化工产品,原料为煤,每年用煤约240万吨,生产焦炭183万吨。由于煤是放在露天,且用皮带运输,刮风对这一带空气影响很大。炼焦炉有四座,每座有65个炉膛,约16个小时能出焦,每小时有17个炉膛出焦,污染主要是在焦炉装煤,炉门不严漏出来的荒煤气,焦炭在冷水塔冷却以及焦油车间沥青冷却时放出来的沥青烟都有大量的PAH,所以这个厂PAH含量很高,离炼焦炉50米远,距地面5米高平房屋顶上取的样,几次分析结果虽没有高出车间最高允许浓度,但都超过清洁对照点的80—160倍,就在离炼焦炉150米远的地方, BaP浓度在 $25-27.7\mu\text{g}/100\text{m}^3$,超过清洁对照区的30—60倍,可见焦化厂仍是主要污染源。

化工三厂主要生产有机原料和试剂,全厂每天用煤30多吨,燃烧重油、残蜡油每天40吨,共有7台锅炉。由于该厂采取了一些除尘措施, PAH含量远比首钢焦化厂低,一、二、三季度只高出对照点2.5—3倍,四季度由于取暖等原因,而又使该厂的PAH含量较高,高出长城对照点的42.3倍。

化工二厂PAH含量比同一时期的化工三厂和农药厂要高,这是由于化工二厂PAH污染不仅来自动力锅炉,而且来自于生产乙炔时的电石炉。

长安街主要污染物来源于汽车尾气,上午8:30—9:30我们统计,通过车辆为1200辆, 9:30—10:30为1352辆, 10:30—

11:30为1500辆, 11:30~12:30为1104辆。平均每小时有1414辆, 每分钟有23.2辆。我们几次分析的结果 BaP 含量都在4.5ng/mg以上, 高出空气中最高允许浓度的5.0~15.0倍, 清洁对照区7~34倍, 可见汽车尾气中PAH污染仍是值得重视的问题, 因城市人口稠密, 排出PAH对人体影响很大。

西单停车场比长安街上的PAH含量高, 这说明在汽车发动时所生成的PAH比在汽车运行时所生成PAH要高。

中关村科学院各研究所, PAH污染来源于各种类型的锅炉和家庭用煤所产生的气以及各研究所和工厂排出来的废气, 从我们分析结果来看, BaP也高出生

活中最高允许浓度的3.4~14.2倍。清洁对照点的4~37倍。因这地方人口稠密, PAH污染是值得重视的问题。

环化所家属区采的样, 一个在秋季, 一个在冬季, 而且采样点在高取暖锅炉20米远的地方, 检测结果秋季为3.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 超出生活中最高允许浓度的3.5倍, 清洁对照区的52倍, 在冬季, BaP含量高达9.93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 超出生活中允许浓度的99倍, 清洁对照点的22倍。可见污染是严重的。

东炼生活区在取暖期BaP含量仅为3.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 比环化所同一时期要低, 这是由于东炼烧的燃油, 环化所烧的是煤, 从此可说明燃油燃烧时所生成的PAH要比燃煤时少得多。

表2 BaP在不同季节不同地区分布

季 度		一 季 度			二 季 度			三 季 度			四 季 度			年平均
地 区	BaP含量与各类比值	BaP	与苏联标准比	与清洁区比	BaP	与苏联标准比	与清洁区比	BaP	与苏联标准比	与清洁区比	BaP	与苏联标准比	与清洁区比	μg/m³
		含量			含量			含量			含量			
S01a		992	7	1272										
S02a					169	1.2	461	184	1.3	283	110	0.8	210	154
S03a		894	6.1	1094	887	4.9	880	256	1.7	287				599
S04a	44.8	0.8		147				39	0.23	44	28	0.2	64	60.6
S06b					5.7	57	15.2	11.8	116	13	10.4	10.4	23.7	9.2
S06b								4.8	48	5.4	5.33	73.3	18.3	6.19
S07a	62.3	0.44		80	81.6	0.44	184	78	0.65	87.8	44.8	0.31	103	61.1
S08a								25.4	0.19	30	27.7	0.2	83	26.6
S08b	1.0	19	2.45	4.7	47	12.5		2.05	20.5	2.3	18.6	186	14.2	8.87
S10b	14.1	141	18.1											14.1
S11b	1.98	13.8	1.77											1.98
S12b	3.34	33.4	4.28											3.34
S13b	6.8	68	8.7	4.8	48	12.8		8.34	83.4	9.36	15	150	34	8.74
S14b	14	140	18											14
S15b								3.4	34	4	11.2	112	37	8.8
S16b	9.93	99	12.7					3.5	35	3.9				6.72
S17b					4	40	5.13							4
S18b					0.375	3.7		0.89	8.9		0.76	7.6		0.892
S19b											0.44	4.4		0.44

a——苏联标准取74 $\mu\text{g}/100\text{m}^3$ (车间最高允许浓度)

b——苏联标准取0.01 $\mu\text{g}/100\text{m}^3$ (空气中最高允许浓度)