皮革厂颗粒相污染物中有机成分谱的研究

王伯光, 周炎, 冯志诚, 刘慧璇
(暨南大学环境工程系, 广州 510632)

摘要: 调查了珠江三角洲典型皮革厂生产过程中不同车间 PM_{10} 的污染水平, 并采用超声萃取和 GC-MS 联用技术研究了 PM_{10} 中半挥发性特征有机污染物的含量和成分谱. 在所采集的 PM_{10} 样品中共检测出 46 种有机化合物, 包括苯酚类、醇类、多环芳烃类、酸类、酰胺类和酯类等; 真皮水场车间、真皮涂饰车间和人造皮革车间的 PM_{10} 浓度分别为 678.5、454.5 和 498.6 $\mu g \cdot m^{-3}$, 其颗粒相中有机物质量浓度分别为 10.04、6.89 和 14.21 $\mu g \cdot m^{-3}$; 真皮水场车间以酯类和酰胺类物质所占比重较大, 分别为 43.47% 和 36.51%, 真皮涂饰车间以酯类和醇类物质所占比重较大, 分别为 52.52% 和 16.16%, 人造革生产车间以酯类和酰胺类物质所占比重较大, 分别为 57.07% 和 24.17%; 在得到的具体成分谱中, 水场车间以 9-十八碳烯酰胺含量最高, 为 26.15%, 真皮涂饰车间以邻苯二甲酸二辛酯的含量最高, 为 44.19%, 而人造革车间的丁烯二酸二(2-乙基己基)酯和 1-羟基哌啶含量明显高于其它 2 个车间.

关键词: 皮革厂; PM_{10}; 有机化合物; 成分谱
中图分类号: X501 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-0993-04

Research on Source Profile of Aerosol Organic Compounds in Leather Plant

WANG Bo-guang, ZHOU Yan, FENG Zhi-cheng, LIU Hui-xuan
(Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Through investigating current air pollution condition for PM_{10} in every factories of different style leather plants in Pearl River Delta, characteristic profile of semi-volatile organic compounds in PM_{10} emitted from leather factories and their contents were researched by using ultrasonic and gas chromatography and mass spectrum technology. The 6 types of organic compounds containing 46 species in total were found in the collected samples, including phenyl compounds, alcohols, PAHs, acids, esters and amides. The concentrations of PM_{10} in leather tanning plant, leather dying plant and man-made leather plant were 678.5, 454.5, 498.6 $\mu g \cdot m^{-3}$ respectively, and concentration of organic compounds in PM_{10} were 10.04, 6.89, 14.21 $\mu g \cdot m^{-3}$ in sequence. The more important type of pollutants in each leather plants had higher contribution to total organic mass as follows, esters and amides in tanning plants profile account for 43.47% and 36.51% respectively; esters and alcohols in dying plants profiles account for 52.52% and 16.16% respectively; esters and amide in man-made leather plant have the highest content and account for 57.07% and 24.17% respectively. In the aerosol organic source profiles of tested leather plants, 9-octadecenamide was the abundant important species with the weight of 26.15% in tanning plant, and Bis(2-ethylhexyl) phthalate was up to 44.19% in the dying plant, and Bis(2-ethylhexyl) maleate and 1-hydroxy-piperidine had obviously higher weight in man-made plant than the other two plants.

Key words: leather plant; PM_{10}; organic compounds; source profile

中国是世界公认的制革生产大国, 我国 1999 年的皮革生产量就有 1.3 亿张. 同时, 由制革业衍生出的制鞋、皮革服装、包件业等在我国工业生产中也占有十分重要的地位. 因而, 皮革厂成为了重要的恶臭污染源之一, 并且释放出一些有毒的恶臭物质, 例如胺类、脂肪酸类及醇类等[1]. 随着制革业的发展, 由其引起的恶臭问题也受到越来越多的关注.

不同污染源排放的颗粒物具有特征成分谱, 研究各种污染源的成分谱对揭示污染物来源以及合理控制对策具有重要科学意义. 关于成分谱的研究, 国内外许多学者都做了大量研究. Christopher 等[2-4] 研究了不同来源的颗粒相中有机物的组成成分, 包括木头、秸杆的燃烧源和餐饮源; 朱利中等[5-9] 对北京、广州市环境空气、交通道路、城市隧道和汽车尾气中有机物的组成及其质量浓度水平进行了测试; 王伯光等[10] 对广州市不同排放源的非甲烷碳氢化合物成分谱进行了研究, 其中包括乙烯化工厂、石油加工、电子加工等 13 种典型污染源; Yang 等[11] 则详细调查了台湾地区钢铁工业生产过程中排放的 PAHs 物质. 然而, 作为典型恶臭污染源的制革业, 针对于其颗粒相有机物的成分谱研究尚且薄弱.

本实验选择珠三角典型的真皮加工工艺和人造皮生产工艺为研究对象, 分析了不同生产车间大气中颗粒相中有机污染物的排放特征, 旨在弄清楚皮

收稿日期: 2008-07-29; 修订日期: 2008-09-27
基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06A308); 广东省自然科学基金项目(A7005937); 广东省科技攻关项目(2007B030102004)
作者简介: 王伯光(1970~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: tbonguc@jnu.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

革厂颗粒相有机物的成分谱, 为合理评估制革业对局地乃至区域大气环境的影响提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本次研究选择的真皮皮革厂, 规模适中, 设有打磨、涂饰、水洗等工艺; 人造皮革厂规模较小, 所有生产流程均在一个生产车间内进行. 因此本研究的主要目标为真皮皮革厂的涂饰车间、水场车间和人造皮革厂的生产车间.

使用流量为 100 $L \cdot min^{-1}$ 的中流量采样器(天虹, TH150 型) 采集车间内 PM_{10} 样品, 采样膜为经马弗炉 450 ℃烘烤 4 h 并恒重的玻璃纤维膜. 每个样品采集 2 h. 将采集到的膜按四分法对折保存, 送回实验室干燥, 恒重后备样分析.

1.2 样品预处理

将采样后的玻璃纤维膜剪碎, 放入 50 mL 锥形瓶中, 每次加入 20 mL 萃取液(按甲醇: 二氯甲烷: 正己烷= 3∶3∶4 混合配置), 室温下超声 20 min, 重复 1 次, 合并萃取液, 用旋转蒸发仪(RE-1101 型, 上海嘉鹏科技有限公司) 浓缩到约 5 mL, 然后过 60~ 100 目硅胶柱净化, 浓缩并定容至 1 mL 备样分析.

1.3 样品分析

采用岛津 QP2010Plus 型气相色谱-质谱仪(GC-MS) 和毛细管色谱柱(restek, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 分析样品; 升温程序为: 初始炉温 40 ℃, 保持 2 min, 40 ℃$\cdot min^{-1}$ 升温至 100 ℃, 保持 5 min, 再以 3 ℃$\cdot min^{-1}$ 升温至 160 ℃, 最后 6 ℃$\cdot min^{-1}$ 升温至 290 ℃, 保持 10 min, 全过程运行时间为 60.17 min; 柱流量恒定为 0.80 mL$\cdot min^{-1}$; 离子源温度为 220 ℃; 采用 SCAN 模式进行质谱全扫描, 扫描范围(m/z) 为 40~ 550; GC-MS 接口温度为 250 ℃; 载气为高纯氦气; 进样量为 1 μL.

1.4 质量控制与保证

每批采样前校准采样器流量, 流量误差范围< 0.15%. 同步采集空白样和平行样, 其占样品数量的 15%. 所用试剂均为 sigma 公司生产的 HPLC 级色谱纯, 硅胶和脱脂棉均抽提纯化. 所有玻璃器皿均用铬酸浸泡和重蒸水清洗, 且马弗炉内 450 ℃烘烤 4 h 后备用. 在样品处理过程中进行同步加标回收实验, 各目标化合物的回收率在 76%~ 118% 之间, 平均值为(93±8.42)%. 各目标化合物定量标准曲线的 R^2 值均在 0.992 以上. 仪器检出限为 0.12~ 1.58 ng$\cdot \mu L^{-1}$, 空白样品的检测结果均低于仪器检出限.

2 结果与讨论

2.1 PM_{10} 中有机污染物的组成及含量

3 个采样点测得的 PM_{10} 浓度水平及颗粒物中有机物质量浓度水平见表 1. 真皮皮革厂水场车间和涂饰车间的 PM_{10} 浓度分别为 678.5 $\mu g \cdot m^{-3}$ 和 454.5 $\mu g \cdot m^{-3}$, 其中总有机物质量浓度分别为 10.04 $\mu g \cdot m^{-3}$ 和 6.89 $\mu g \cdot m^{-3}$. 而人造皮革厂的 PM_{10} 浓度和总有机物质量浓度分别为 498.6 $\mu g \cdot m^{-3}$ 和 14.21 $\mu g \cdot m^{-3}$. 各采样点 PM_{10} 中有机物含量由高到低表现为: 人造革生产车间> 真皮涂饰车间> 真皮水场车间. 可见, 尽管人造皮革厂车间内的 PM_{10} 浓度不及真皮皮革厂 2 个车间的浓度高, 但其有机污染程度较后者严重.

表 1 PM_{10} 中各类有机污染物含量/$\mu g \cdot m^{-3}$

Table 1 Concentration of PM_{10} and aerosol organic compounds/$\mu g \cdot m^{-3}$

有机物	采样车间		
	真皮水场	真皮涂饰	人造革生产
ρ(苯酚类)	0.735±0.120	0.509±0.038	0.813±0.192
ρ(醇类)	0.480±0.080	1.113±0.352	0.799±0.147
ρ(多环芳烃)	0.242±0.114	0.128±0.109	0.090±0.033
ρ(酸类)	0.194±0.062	0.572±0.161	0.302±0.116
ρ(酰胺类)	3.666±1.820	0.843±0.335	3.384±2.097
ρ(酯类)	4.364±2.077	3.619±0.865	7.990±0.370
ρ(其它)	0.359±0.094	0.106±0.021	0.622±0.144
ρ($\sum$)	10.04±1.003	6.89±2.273	14.21±8.435
ρ(PM_{10})	678.5±154.5	454.5±29.7	498.6±147.5
ρ($\sum$)/ρ(PM_{10})	0.0148	0.0152	0.0285

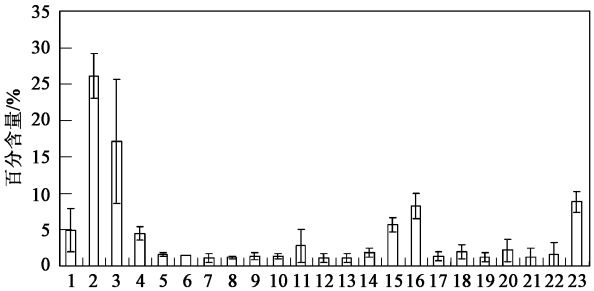
2.2 皮革厂颗粒相有机特征成分谱分析

为了便于进行源成分谱分析, 减少因生产过程中排放有机物浓度存在较大差异的影响, 突出源排放特征, 本研究对样品检测出的各单个化合物浓度除以该样品中检测出的所有化合物浓度总和, 进行简单的归一化处理[12, 13], 把各物质的质量浓度转化成无量纲的百分比, 由此获得了如图 1~ 3 所示的成分谱.

真皮水场车间共检测出 45 种有机物, 其中包括 6 种苯酚类物质、5 种醇类物质、11 种多环芳烃物质、2 种酸类物质、4 种酰胺类物质、11 种酯类物质及其它 6 种物质, 如图 1 所示. 其中, 含量最高的为 9-十八碳烯酰胺, 达到了 26.15%, 其次为邻苯二甲酸二辛酯, 为 17.08% 和邻苯二甲酸二异丁酯, 8.25%. 尤其值得关注的是, 邻苯二甲酸酯是一类典型的环境内分泌干扰物[14], 其中 5 种化合物被列入美国 EPA 优控物质[15]. 在检出的 11 种酯类物质当

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

中, 有 7 种邻苯二甲酸酯类物质, 分别为: 邻苯二甲酸二异丁酯; 邻苯二甲酸丁苄酯; 邻苯二甲酸二辛酯; 邻苯二甲酸二乙酯; 邻苯二甲酸二丁酯; 邻苯二甲酸二甲酯; 邻苯二甲酸二异壬酯.



1. 2, 2′-亚甲基双[6-(1, 1-二甲乙基)-4-甲基苯酚]; 2. 9-十八碳烯酰胺; 3. 邻苯二甲酸二辛酯; 4. 邻苯二甲酸二丁酯; 5. 邻苯二甲酸二乙酯; 6. 2-叔丁基-4-甲氧基苯酚; 7. 2, 4, 6-三氯苯酚; 8. 2-十二烷氧基乙醇; 9. 1, 1, 4, 4-四甲基-1, 4-丁二醇; 10. 2-十四烷氧基乙醇; 11. 9-十二烷基并十四氢化烷基代菲/蒽; 12. 磷酰氟酸; 13. 1, 1, 2, 2-四氯乙烷; 14. 己内酰胺; 15. 十六酰胺; 16. 邻苯二甲酸二异丁酯; 17. 2-丁酸苯丙酯; 18. 乙酸十八酯; 19. 十六酸乙酯; 20. 十六酸甲酯; 21. 邻苯二甲酸二异壬酯; 22. 邻苯二甲酸丁苄酯; 23. 其它

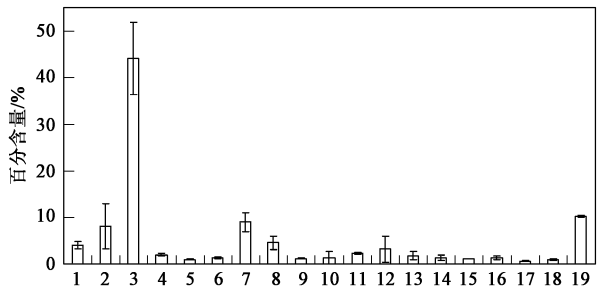
图 **1**　真皮水场车间颗粒相有机物组成特征

Fig. 1　Composition characteristics of aerosol organics in leather tanning plant

真皮涂饰车间共检测出 46 种有机物, 其中包括 7 种苯酚类物质、5 种醇类物质、9 种多环芳烃物质、7 种酸类物质、5 种酰胺类物质、7 种酯类物质及其它 6 种物质. 这 7 种酯类物质中有 4 种为邻苯二甲酸酯类化合物, 分别为邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯. 如图 2 所示, 其中含量最高的为邻苯二甲酸二辛酯, 其含量比例达到了 44.19%, 其次为 2-2(丁氧乙氧基) 乙醇和 9-十八碳烯酰胺, 分别占 9.02% 和 8.14%.

人造革生产车间共检测出 44 种有机物, 其中包括 4 种苯酚类物质、7 种醇类物质、10 种多环芳烃物质、1 种酸类物质、4 种酰胺类物质、10 种酯类物质、1 种哌啶类物质和 7 种其它物质. 其中 10 种酯类物质中, 有 5 种为邻苯二甲酸酯类化合物, 分别为邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二甲酯. 44 种物质中含量最高的为邻苯二甲酸二辛酯(27.19%), 其次为 9-十八碳烯酰胺(16.16%) 和丁烯二酸二(2-乙基己基) 酯(10.97%), 如图 3 所示.

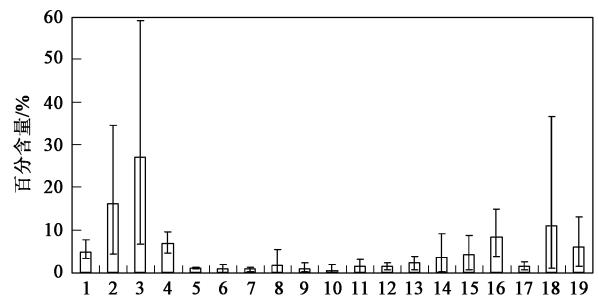
在上述 3 个车间排放的颗粒相有机污染物中,



1~6 含义同图 1; 7. 2-2(丁氧乙氧基) 乙醇; 8. 2-2-(丁氧乙氧基) 乙氧基-乙醇; 9. 4-吗啉乙醇; 10. 13H-二苯并[a, i]咔唑; 11. 邻苯二甲酸; 12. 十八酸-2-氧代甲酯; 13. 十六酰胺; 14. 十四酰胺; 15. 磷酰氟酸己基甲基酯; 16. 乙酸十八酯; 17. 邻苯二甲酸丁苄酯; 18. 1-甲乙基-磷酰氟酸环己酯; 19. 其它

图 **2**　真皮涂饰车间颗粒相有机物组成特征

Fig. 2　Composition characteristics of aerosol organics in leather dying plant



1~5 含义同图 1; 6. 2, 4-二异氰酸基-1-甲苯; 7. 2, 5-二甲基-2, 5-己二醇; 8. 3-十六醇; 9. 2-十二烷氧基乙醇; 10. 咔唑; 11. 1-氯代十八烷; 12. 1-羟基哌啶; 13. 1-甲乙基-磷酰氟酸; 14. *N*, *N*′-亚甲基二-2-丙烯酰胺; 15. 十四酰胺; 16. 邻苯二甲酸二异丁酯; 17. 乙酸十八酯; 18. 丁烯二酸二(2-乙基己基) 酯; 19. 其它

图 **3**　人造皮革厂生产车间颗粒相有机物组成特征

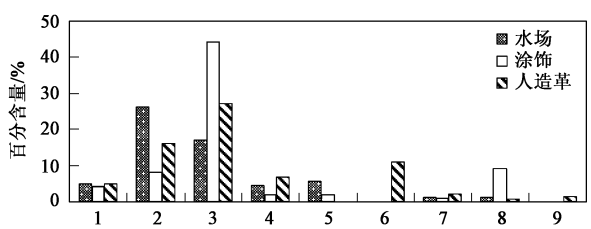
Fig. 3　Composition characteristics of aerosol organics in man-made leather plant

各类有机物的含量由高到低表现为: ①真皮水场车间, 酯类(43.47%) > 酰胺类(36.51%) > 苯酚类(7.32%) > 醇类(4.78%) > 多环芳烃(2.41%) > 酸类(1.93%); ②真皮涂饰车间, 酯类(52.52%) > 醇类(16.16%) > 酰胺类(12.23%) > 酸类(8.30%) > 苯酚类(7.39%) > 多环芳烃(1.86%); ③人造革生产车间, 酯类(57.07%) > 酰胺类(24.17%) > 苯酚类(5.81%) > 醇类(5.71%) > 酸类(2.16%) > 多环芳烃(0.64%). 其中值得注意的是, 真皮水场车间以酯类和酰胺类物质所占比重最大, 占总有机物的 79.98%; 真皮涂饰车间以酯类和醇类物质所占比重最大, 达到 68.68%; 而人造革生产车间以酯类和酰

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

胺类物质所占比重最大, 达到 81.24%. 由此可见, 尽管不同皮革生产车间排放的各类有机物含量存在较大差异, 但是皮革厂排放的 PM_{10} 中主要包含苯酚类、醇类、多环芳烃类、酸类、酰胺类和酯类等 6 类有机物质, 其中酯类物质是皮革厂最为重要的污染物, 且邻苯二甲酸酯类化合物占酯类物质总量的 75.99%~91.07%.

另外为了比较分析 3 种皮革生产车间排放的颗粒相中主要有机污染因子分布特征, 图 4 给出了 9 种关键有机物在各采样车间内的百分比含量. 邻苯二甲酸二辛酯是工业生产中使用最广、产量最大的增塑剂, 其含量比例在真皮涂饰车间最高, 这是因为涂饰车间在加工皮革过程中, 大量使用了该物质来改进皮革外观、增加其拒水拒油等特性, 其次为人造革生产车间, 真皮水场车间最低. 9-十八碳烯酰胺作为重要的脱膜剂和化工助剂, 在水场车间含量最高, 其次为人造革生产车间. 丁烯二酸二(2-乙基己基)酯和 1-羟基哌啶在人造革车间的含量比例远高于其它 2 个车间, 其中丁烯二酸二(2-乙基己基)酯是高分子化合物单体、有机多元羧酸的中间体; 而 1-羟基哌啶是一种强有机碱, 主要用于有机合成和固化剂.



1~4 含义同图 1; 5. 十六酰胺; 6. 丁烯二酸二(2-乙基己基)酯; 7. 磷酰氟酸; 8. 2-十二氧基乙醇; 9. 1-羟基哌啶

图 4 不同皮革车间内关键物种的比较

Fig. 4 Comparison for several key organic species among different leather plants

3 结论

(1) 珠江三角洲 3 类典型皮革厂排放的 PM_{10} 中有机物含量研究表明, 人造皮革厂排放的颗粒相有机污染较真皮皮革厂更为严重. 它们由高到低表现为: 人造革生产车间> 真皮涂饰车间> 真皮水场车间.

(2) 皮革厂排放的颗粒相有机物成分谱中主要化学成分为苯酚类、醇类、多环芳烃类、酸类、酰胺类和酯类等 6 类有机化合物, 其中酯类为最重要的颗粒相有机污染物类型, 占颗粒相总排放有机物含量的 43.47%~52.52%, 而邻苯二甲酸酯类是酯类的关键组成成分, 占其 75.99%~91.07%.

(3) 皮革生产车间各类有机污染物的来源与生产工艺密切相关, 不同车间的各有机物相对含量差别较大. 真皮水场车间, 酯类(43.47%) > 酰胺类(36.51%) > 苯酚类(7.32%) > 醇类(4.78%) > 多环芳烃(2.41%) > 酸类(1.93%); 真皮涂饰车间, 酯类(52.52%) > 醇类(16.16%) > 酰胺类(12.23%) > 酸类(8.30%) > 苯酚类(7.39%) > 多环芳烃(1.86%); 人造革生产车间, 酯类(57.07%) > 酰胺类(24.17%) > 苯酚类(5.81%) > 醇类(5.71%) > 酸类(2.16%) > 多环芳烃(0.64%).

参考文献:

[1] 李彦春, 侯立杰. 皮革化学品产生的污染及控制[J]. 陕西科技大学学报, 2004, **22**(3): 56-62.

[2] Christopher G N, James J S, Glen R C, *et al*. Highly Polar Organic Compounds Present in Wood Smoke and in the Ambient Atmosphere [J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(10): 1912-1919.

[3] He L Y, Hu M, Huang X F, *et al*. Measurement of emission of fine particulate organic matter from Chinese cooking [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(38): 6557-6564.

[4] Zhang Y X, Shao M, Zhang Y H, *et al*. Source profiles of particulate organic matters emitted from cereal straw burnings [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, **19**(2): 167-175.

[5] 朱利中, 王静, 杜烨, 等. 汽车尾气中多环芳烃(PAHs)成分谱图研究[J]. 环境科学, 2003, **24**(3): 26-29.

[6] 王玮, 陈建华, 李红, 等. 北京市交通路口大气颗粒物污染特征研究(Ⅱ)——大气颗粒物中非烃类化合物污染特征[J]. 环境科学研究, 2005, **18**(2): 39-42, 47.

[7] 王玮, 岳欣, 陈建华, 等. 北京市交通路口大气颗粒物污染特征研究(Ⅲ)——大气颗粒物中多环芳烃污染特征[J]. 环境科学研究, 2005, **18**(2): 43-47.

[8] 王伯光, 邵敏, 张远航, 等. 机动车排放中挥发性有机污染物的组成及其特征研究[J]. 环境科学研究, 2006, **19**(6): 75-80.

[9] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 机动车排放及汽油中 VOCs 成分谱特征的研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2003, **39**(4): 507-511.

[10] 王伯光, 张远航, 邵敏, 等. 广州地区大气中 C2~C9 非甲烷碳氢化合物的人为来源[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(7): 1430-1440.

[11] Yang H H, Lai S N, Hsieh L T, *et al*. Profiles of PAH emission from steel and iron industries[J]. Chemosphere, 2002, **48**(10): 1061-1074.

[12] 程培青, 闫怀忠, 冯银厂, 等. 济南市大气颗粒物主要排放源多环芳烃成分谱研究[J]. 中国环境监测, 2004, **20**(5): 7-10.

[13] 朱先磊, 刘维立, 卢妍妍, 等. 民用燃煤、焦化厂和石油沥青工业多环芳烃源成分谱的比较研究[J]. 环境科学学报, 2002, **22**(2): 199-203.

[14] 李文兰, 季宇彬, 杨玉楠, 等. 邻苯二甲酸丁基苄酯的生殖毒性及其作用机制[J]. 环境科学, 2004, **25**(1): 1-6.

[15] Keith L H, Telliard W A. Priority pollutants[J]. Environ Sci Technol, 1979, **13**(4): 416-423.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net