

不同粒径大气颗粒物中多环芳烃的含量及分布特征

周家斌¹, 王铁冠¹, 黄云碧¹, 毛婷¹, 钟宁宁¹, 张逸², 张晓山²

(1. 石油大学资源与信息学院, 北京 102249; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 采集了北京城乡结合部与郊区 2003 年 4 个季节的不同粒径大气颗粒物样品, 运用 GC/MS 分析了其多环芳烃组成。结果表明, 17 种 PAHs 总量为 0.84 ~ 152.23 ng/m³, 城乡结合部含量是郊区的 1.07 ~ 6.60 倍。PAHs 总量的季节性变化表现为冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季, 且随颗粒物粒径减小, 含量逐渐增大, 大约有 68.4% ~ 84.7% 的 PAHs 吸附在 ≤ 2.0 μm 颗粒上。2 ~ 3 环 PAHs 呈双峰型分布, 4 ~ 6 环 PAHs 呈单峰型分布, PAHs 分子量越大, MMD 值越小, 燃煤取暖与低温是导致冬季 PAHs 污染增高的主要因素。

关键词: 多环芳烃; 不同粒径颗粒物; 季节性变化; 粒径分布

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)02-0040-05

Concentration and Distribution Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particles with Different Sizes

ZHOU Jia-bin¹, WANG Tie-guan¹, HUANG Yun-bi¹, MAO Ting¹, ZHONG Ning-ning¹, ZHANG Yi², ZHANG Xiao-shan²

(1. College of Natural Resources and Information Technology, University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Airborne particles with different sizes were collected in 2003 at two sampling sites (urban border and suburban area) of Beijing. Compositions of polycyclic aromatic hydrocarbons were detected by GC/MS. The results show that total concentrations of 17 PAHs ranged between 0.84 and 152.23 ng/m³, in urban border area were 1.07 ~ 6.60 times higher than those measured in suburban area. The total concentration of PAHs increased with decreasing ambient temperature (winter > autumn > spring > summer). About 68.4% ~ 84.7% of PAHs were absorbed on particles having aerodynamic diameter ≤ 2.0 μm. The distribution of PAHs varies with the size of the molecules. Nearly bimodal distribution was found for two- and three-rings PAHs, four- to six-rings PAHs, however, followed unimodal distribution. The overall mass median diameter (MMD) for PAHs decreases with increasing molecular weight. Higher pollution level of PAHs in wintertime is probably ascribed to domestic heating and lower ambient temperature.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; particles with different sizes; seasonal variation; size distribution

大气颗粒物的物理化学性质与颗粒物的粒径密切相关^[1], 细颗粒物比表面积大, 易吸附多环芳烃 (PAHs) 等毒性有机污染物, 并能长期滞留于空气中而随呼吸过程进入人体, 因而对人体健康的危害极大。国内过去的研究主要关注于 TSP 中 PAHs 的研究^[2,3], 对于分级粒径颗粒物中 PAHs 的研究只有少量报道^[4,5], 本文主要通过采集北京西北部地区 4 个季节不同粒径大气颗粒物样品, 旨在研究其 PAHs 的含量、季节性变化及粒径分布特征, 并初步分析其主要影响因素。

1 实验方法与装置

1.1 采样与前处理

采样地点选取北京昌平区 (石油大学) 和海淀区双清路 (中科院生态环境中心), 前者作为郊区样品代表, 后者作为城乡结合部样品代表, 2 个采样点分别距地面约 15 m 和 18 m。采样时间为 2003 年 1 月

16 ~ 18 日; 4 月 28 ~ 30 日; 7 月 8 ~ 10 日; 11 月 5 ~ 7 日, 分别代表北京冬、春、夏、秋季样品特征。

使用 HVC-1000 型撞击式分级采样器 (日本柴田化学器械工业株式会社) 采集不同粒径大气颗粒物样品, 流量为 566 L/min, 颗粒物切割粒径范围为 F1: ≥ 7.0 μm; F2: 3.3 ~ 7.0 μm; F3: 2.0 ~ 3.3 μm; F4: 1.1 ~ 2.0 μm; F5: ≤ 1.1 μm。采样前将玻璃纤维滤膜置于高温电阻炉中, 在 450 °C 焙烧 4 h, 消除可能的有机物, 以达到净化的目的。样品连续采集 48 h, 每 24 h 换一次膜, 每 2 天的样品合并。采样后将附着有样品的滤膜恒重 24 h 后称重, 然后放入冰箱中于 -26 °C 保存至分析。

采样后的滤膜用二氯甲烷超声萃取, 然后用旋

收稿日期: 2004-05-23; 修订日期: 2004-09-08

基金项目: 教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目 (20030425007)

作者简介: 周家斌 (1972 ~), 男, 博士研究生, 主要从事环境有机污染化学研究。

转蒸发器和高纯氮气浓缩,经硅胶和氧化铝层析柱净化,分别用正己烷、二氯甲烷和正己烷(1:1 V/V)、甲醇冲淋,依次接收饱和烃、芳烃和非烃组分。

1.2 GC/MS 条件及定量分析

采用美国 Finnigan SSQ710 型色谱质谱仪,配置 HP-5 MS 弹性石英毛细柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),色谱条件:载气纯度为 99.99% 的氦气;进样室与传输线均恒温 310 °C;程序升温:65 °C 恒温 5 min 后,以速率 3 °C/min 升至 290 °C,恒温 20 min。质谱条件:EI 模式,电子能量 70 eV;离子化电流:300 μA;倍增器电压:1100 V。

以六甲基苯为内标,将 17 种多环芳烃混合标准样品(SUPELCO 公司),即萘(Nap)、蒎(Acy)、二氢蒎(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒎(Ant)、荧蒎(Flua)、芘(Pyrr)、苯并[a]蒎(BaA)、蒽(Chr)、苯并[b]荧蒎(BbF)、苯并[k]荧蒎(BkF)、苯并[e]芘(BeP)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,23,cd]芘(IcdP)、苯并[ghi]芘(BghiP)、二苯并[a,h]蒎(DahA),稀释成 7 种不同浓度的溶液,分别作标准曲线,求出单个化合物对六甲基苯的平均相对响应因子。以内标法定量,用平均相对响应因子校正结果,得到单个化合物的绝对含量。

1.3 回收率与空白实验

每个样品萃取前,都加入回收率指示物 Surrogates(SUPELCO 公司),其回收率平均值分别为 1,4-二氯苯-d₄:83.7%,萘-d₈:45.2%,二氢蒎-d₁₀:94.2%,菲-d₁₀:92.8%,蒽-d₁₂:96.3%,芘-d₁₂:95.1%,相对标准偏差为 5.85%~12.6%,目标化合物的定量结果经回收率校正,并作了全流程空白实验,以此来控制整个实验过程是否有人为因素污染,空白实验结果中仅检测到极微量邻苯二甲酸酯类化合物,因而不影响 PAHs 的定量分析。

2 结果与讨论

2.1 PAHs 总量的季节性变化

在北京郊区和城乡结合部不同粒径大气颗粒物中普遍检测出 70 余种 PAHs 化合物,对其中 17 种母核 PAHs 作了绝对定量分析,结果发现郊区大气颗粒物中 PAHs 总量为 0.84~117.55 ng/m³(图 1),城乡结合部的 PAHs 含量为 1.41~152.23 ng/m³,除个别粒径颗粒物外,城乡结合部总量明显高于郊区,分别是其 1.07~6.60 倍。由于春夏秋冬 4 个季节采样时平均环境温度分别为 25 °C、33 °C、6 °C、-3 °C,不难发现,PAHs 总量的季节性变化与温度

在一定程度上呈负相关性,即温度越低,PAHs 含量越高,4 个季节的含量依次为冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季。郊区春、夏、秋季 PAHs 含量分别为冬季的 24.0%、5.0%、44.3%,城乡结合部春、夏、秋季 PAHs 含量分别为冬季的 21.2%、4.9%、37.9%,可见冬季 PAHs 含量比其它 3 个季节含量总和还多,表明冬季燃煤取暖及低温是导致 PAHs 污染增高的主要因素。从本次研究的北京地区全年 PAHs 平均污染水平(116.2 ng/m³)来看,低于天津大港地区(169 ng/m³,1994 年)^[6],约为雅加达含量(61.06 ng/m³,1993 年)^[7]的 2 倍,高于墨尔本含量(6.43 ng/m³,1993 年)^[7]一个多数量级,其中夏季的平均污染水平(13.7 ng/m³)略高于广州(11.86 ng/m³,1994 年 7 月)^[8],冬季的污染水平(277.2 ng/m³)则远高于大连(168 ng/m³,1998 年 1 月)^[9],是韩国汉城(109 ng/m³,2000 年 2 月)污染水平的 2 倍多^[10],因此北京大气 PAHs 污染还是不容忽视。

2.2 PAHs 总量在不同粒径颗粒物中的分布

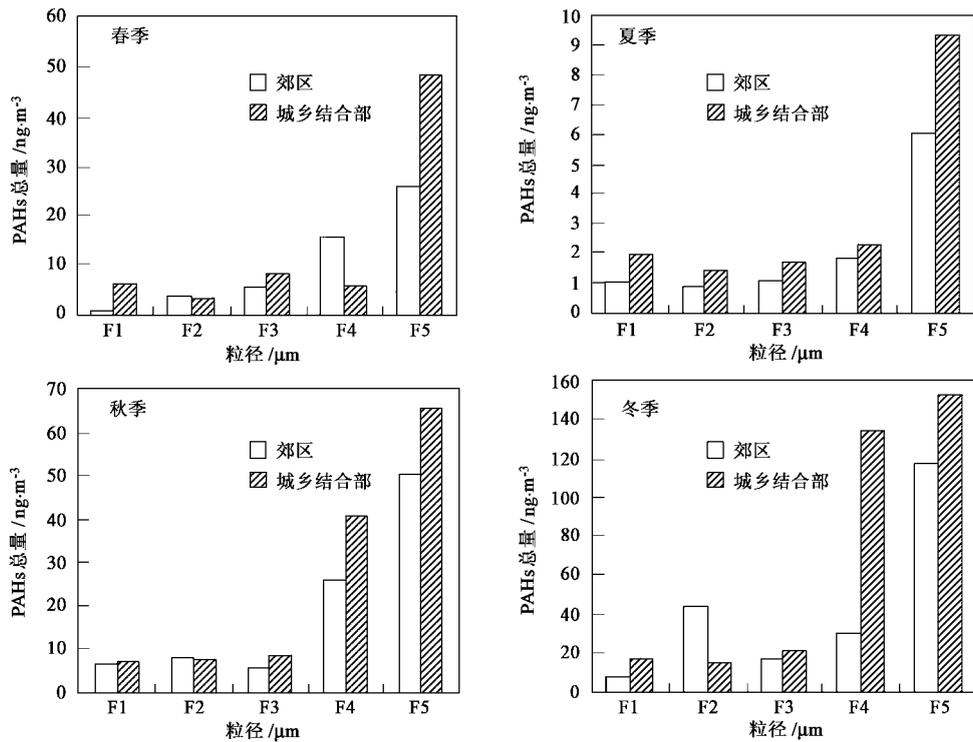
4 个季节中 PAHs 总量在大气颗粒物中粒径分布规律基本相似,都随着颗粒物粒径减小,PAHs 含量逐渐增大,其中在 ≤1.1 μm 的颗粒物中所占的质量浓度百分比为 45%~67.8%(表 1),而大约有 68.4%~84.7%的 PAHs 吸附在 ≤2.0 μm 颗粒上,表现出对细颗粒物明显的富集特征,这种粒径范围内的颗粒物被认为是可直接吸入人体并沉积于肺部^[11],此结果表明大约 75%的 PAHs 可进入人体的呼吸系统。同时,本研究中处于人体可吸入的颗粒物(≤7.0 μm)上富集的 PAHs 占总量的百分比基本都超过 90%,因而对人体的健康构成较大的危害。

2.3 不同环数 PAHs 的粒径分布

PAHs 本身的物理化学性质也是决定其粒径分布的主要因素,选取了郊区秋季大气中 6 种不同环数 PAHs,以萘、芴、菲、苯并[a]蒎、苯并[a]芘、苯并[ghi]芘分别作为 2~6 个苯环的代表(芴分子结构为 2 个苯环加 1 个 5 元环)。从图 2 可看出,PAHs 的粒径分布大致可分为 2 种类型:1 种是 2~3 环的萘、芴、菲,呈双峰型分布,分别在 ≤1.1 μm 和 3.3~7.0 μm 颗粒物上出现峰值,并随着 PAHs 分子量增大,在 ≤1.1 μm 颗粒物上的含量逐渐增多,在 3.3~7.0 μm 颗粒物上的含量逐渐减少;第 2 种是以苯并[a]蒎、苯并[a]芘、苯并[ghi]芘代表的 4~6 环 PAHs,呈单峰型分布,都在 ≤1.1 μm 颗粒上出现峰值。这 2 种不同的粒径分布现象可能归因于 PAHs 的挥发性,这些化合物经过热解过程排放出来后,主

要浓缩在固体细颗粒上,从而导致 PAHs 在颗粒物上呈单峰形分布,同时颗粒物浓度在近源处很高,倾向于凝结形成大颗粒,而易挥发性 PAHs(2~3 环)可能从颗粒表面蒸发出来,然后再次凝结在其它颗

粒上,因而改变了原来的分布特征^[12].另外,低环数 PAHs 的易挥发性也导致不能有效地被采集以及采样期间的损失,因而也改变了其原始的粒径分布规律.



F1: $\geq 7.0 \mu\text{m}$; F2: $3.3 \sim 7.0 \mu\text{m}$; F3: $2.0 \sim 3.3 \mu\text{m}$; F4: $1.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$; F5: $\leq 1.1 \mu\text{m}$

图 1 2 个地区多环芳烃总量的季节性变化

Fig.1 Seasonal variations of total PAHs concentration in two areas

表 1 PAHs 总量在不同粒径颗粒物中的累计百分率/ %

Table 1 Accumulative percentage of total PAHs concentration in different diameter airborne particles/ %

PAHs 总量	$\leq 1.1 \mu\text{m}$	$1.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$	$2.0 \sim 3.3 \mu\text{m}$	$3.3 \sim 7.0 \mu\text{m}$	$\geq 7.0 \mu\text{m}$
郊区春季	50.1	80.1	91.0	98.2	100
城乡结合部春季	67.8	75.7	87.1	91.6	100
郊区夏季	56.4	73.1	82.8	90.6	100
城乡结合部夏季	56.1	69.7	79.7	88.2	100
郊区秋季	52.3	79.1	84.8	93.2	100
城乡结合部秋季	50.9	82.5	88.9	94.6	100
郊区冬季	54.3	68.4	76.3	96.5	100
城乡结合部冬季	45.0	84.7	90.9	95.2	100

将各环数 PAHs 在不同粒径颗粒物上的质量浓度累计百分数与颗粒物直径的对数进行最小二乘拟合,可以得到一系列的回归直线,对于 2~3 环的 PAHs,其相关性很好, R^2 都在 0.90 以上,这表明大气颗粒物中低环数 PAHs 在不同粒径颗粒上呈对数正态分布. PAHs 的质量中值直径(MMD)可以很好

地反映其在颗粒中的集中趋势以及人体呼吸系统沉积部位和沉积量^[13],从回归方程式可以计算出萘、芴、菲的 MMD 分别为 $3.95 \mu\text{m}$ 、 $3.91 \mu\text{m}$ 、 $2.74 \mu\text{m}$,基本趋势是 PAHs 分子量越大, MMD 值越小,与 Gyula 等人的研究结果相一致^[12].由于苯并[a]蒽、苯并[a]芘、苯并[ghi]芘的拟合直线的相关

性相对差一些, R^2 为 0.67 ~ 0.73, 可见这些高环数 PAHs 不完全符合对数正态分布, 但仍然可从图 2

看出, 这些 PAHs 的 MMD 值小于 $1.1 \mu\text{m}$, 进一步证实了细颗粒物在健康风险评价中的重要性。

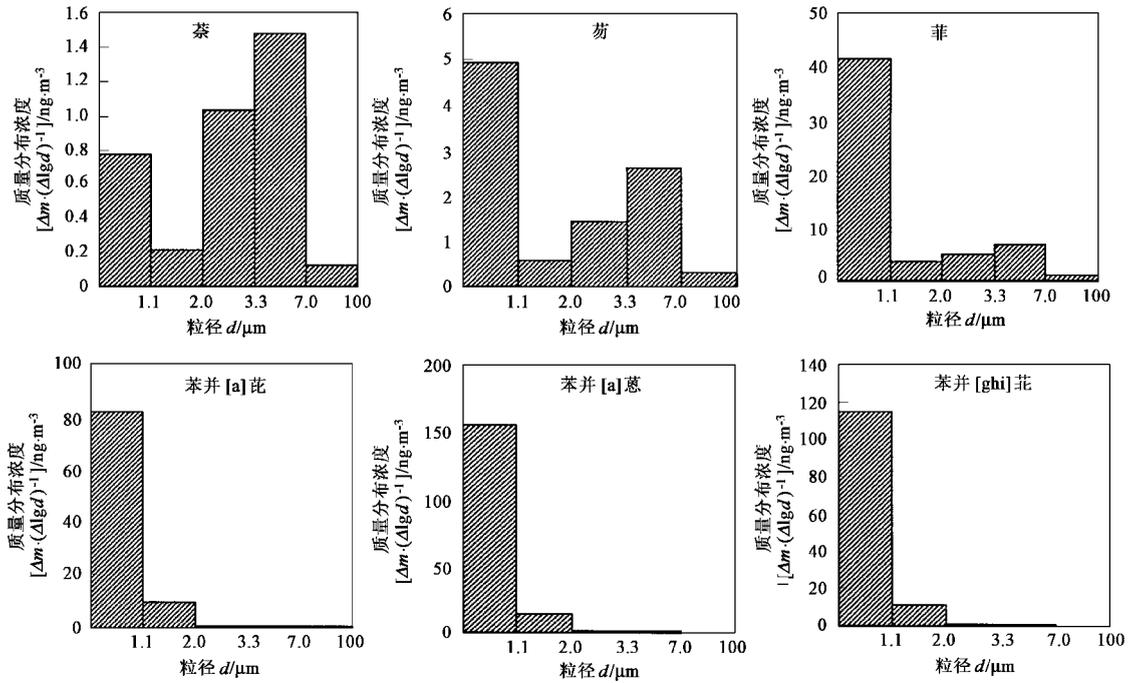


图 2 不同环数多环芳烃的粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of PAHs with different rings

2.4 PAHs 总量与 BaP 的相关性

BaP 被认为是环境毒性最强的 PAHs 之一, 常被作为健康风险评价的代表性化合物, 也是仅有的具有环境标准值的 PAHs. 本次研究中除了在城乡结合部冬季的 BaP 浓度值为 20.3 ng/m^3 , 超过国家大气环境质量标准 (10 ng/m^3), 而在其它样品中 BaP 浓度都达标. PAHs 总量在整体上反映了大气颗粒物中 PAHs 的污染强度, 从图 3 可看出, PAHs 总量与 BaP 的含量显示出显著的线性相关性, R^2 高达 0.9083, 并拟合出 PAHs 总量与 BaP 含量的回归方程, 因此通过测量 BaP 单个化合物浓度, 就可以大致对 17 种 PAHs 总量进行评价, 同时两者显著的相关性也指示了其来源的相似性, 本次研究的晕苯 (COR) 含量都非常低或未检出, 因而 BaP/COR 值远大于 1, 同时大部分样品 BaP/BghiP 值在 0.44 ~ 1.08 之间, 这表明燃煤对该区域大气 PAHs 的贡献较为显著^[14].

2.5 不同环数 PAHs 的归一化含量

不同粒径颗粒物中吸附的 PAHs 的分子结构也不尽相同, 从图 4 可看出, PAHs 的总体分布趋势是随着颗粒物粒径的减小, 5 ~ 6 环的 PAHs 的相对含

量增多, 而 2 ~ 4 环的 PAHs 则不断减少. 大约有 29.3% 的 5 环 PAHs 及 43% 的 6 环 PAHs 富集在 $\leq 7.0 \mu\text{m}$ 的颗粒上, 而 $\leq 2.0 \mu\text{m}$ 的颗粒上则含有更高比例的高环数 PAHs, 5 环和 6 环的 PAHs 分别占到 31.1% 和 48.8%, 带有明显的热解成因的特征. 根据 Nielsen 提出的毒性等效因子^[15], 这些高环数 PAHs 相对于低环数其致癌毒性更强, 并且这些细颗粒物难以有效地被干湿沉降清除, 而在空气中长

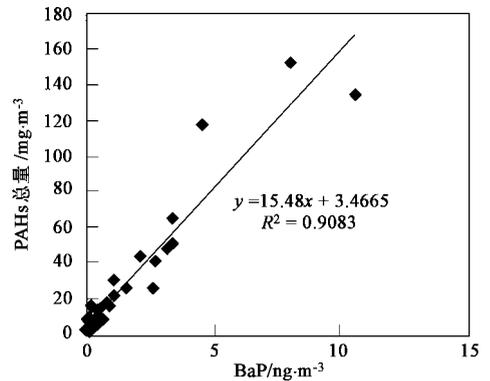


图 3 PAHs 总量与 BaP 的相关性

Fig. 3 Correlation between BaP and total PAHs concentration

期飘浮,因而对人体的健康危害是显而易见的。

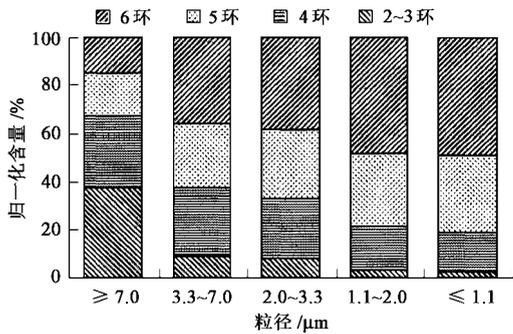


图4 不同环数 PAHs 的在郊区春季大气颗粒物中的归一化含量

Fig. 4 Normalized content of PAHs with different rings in airborne particles from suburban area in spring

3 结论

(1) 北京不同粒径颗粒物中 17 种母核 PAHs 总量为 $0.84 \sim 152.23 \text{ ng/m}^3$, 城乡结合部含量是郊区的 $1.07 \sim 6.60$ 倍. PAHs 总量的季节性变化与温度呈负相关性, 冬季 PAHs 含量比其它 3 个季节含量总和还多, 燃煤取暖以及低温是导致 PAHs 污染增高的主要因素. 与国内外地区测量结果相比, PAHs 污染水平不容忽视.

(2) 不同季节 PAHs 总量在大气中粒径分布规律基本相似, 随着颗粒物粒径减小, PAHs 含量逐渐增大, 大约有 $68.4\% \sim 84.7\%$ 的 PAHs 吸附在 $\leq 2.0 \mu\text{m}$ 颗粒上, 其中 5 环和 6 环 PAHs 比例分别占 31.1% 和 48.8% , 带有明显的热解成因特征, 对人体的健康危害较大.

(3) 不同分子结构 PAHs 的挥发性差异导致 2~3 环 PAHs 呈双峰型分布, 分别在 $\leq 1.1 \mu\text{m}$ 和 $3.3 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 颗粒物上出现峰值; 4~6 环 PAHs 呈单峰型分布, 表现出对 $\leq 1.1 \mu\text{m}$ 的颗粒物明显的富集特征, PAHs 分子量越大, MMD 值越小.

参考文献:

- [1] 邵龙义, 时宗波, 黄勤. 都市大气环境中可吸入颗粒物的研究[J]. 环境保护, 2000, 1: 24~27.
- [2] 朱利中, 刘勇建, 沈学优, 等. 城市道路交通 PAHs 污染现状及来源解析[J]. 环境科学学报, 2000, 20(2): 183~186.
- [3] 孙韧, 朱坦. 天津局部大气颗粒物上多环芳烃分布状态[J]. 环境科学研究, 2000, 13(4): 14~17.
- [4] 孙成均, 田边漂, 小谷野道子, 等. 室内外空气悬浮颗粒物中 8 种多环芳烃化合物粒径分布的研究[J]. 华西医科大学学报, 1994, 25(4): 442~446.
- [5] 冯沈迎, 高春梅, 全青. 不同粒径空气颗粒物中 11 种多环芳烃的分析测定[J]. 中国环境监测, 2001, 17(4): 34~37.
- [6] 朱坦, 孙韧, 张林, 等. 大港地区大气颗粒物中多环芳烃分布及污染源识别的研究[J]. 中国环境科学, 1998, 18(4): 289~292.
- [7] B C Panther, M A Hooper, N J Tapper. A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments[J]. Atmospheric Environment, 1999, 33: 4087~4099.
- [8] 祁士华, 王新明, 傅家谟, 等. 珠江三角洲经济区主要城市不同功能区大气气溶胶中优控多环芳烃污染评价[J]. 地球化学, 2000, 29(4): 337~342.
- [9] 万显烈, 杨凤林. 大连市区大气中 PAHs 来源、分布及随季节变化分析[J]. 大连理工大学学报, 2003, 43(2): 160~163.
- [10] Soo Ya Bae, Seung Muk Yi, Yong Pyo Kim. Temporal and spatial variations of the particle size distribution of PAHs and their dry deposition fluxes in Korea[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36: 5491~5500.
- [11] 张大年. 城市大气可吸入颗粒物的研究[J]. 上海环境科学, 1999, 18(4): 154~157.
- [12] Gyula Kiss, Zita Varga-Puchony, Gabor Rohrbacher, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric aerosol particles of different sizes[J]. Atmospheric Research, 1998, 46: 253~261.
- [13] 吴水平, 曹军, 李本纲, 等. 城区大气颗粒物中有机氯农药的含量与分布[J]. 环境科学研究, 2003, 16(4): 36~39.
- [14] 朱先磊, 刘维立, 卢妍妍, 等. 燃煤烟尘多环芳烃成分谱特征研究[J]. 环境科学研究, 2001, 14(5): 4~8.
- [15] Torben Nielsen, Hans E Jørgensen, John Chr Larsen, et al. City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects[J]. The Science of the Total Environment, 1996, 189/190: 41~49.