

粤北韶关市冬季大气颗粒物中多环芳烃的粒径分布特征

黄成^{1,2}, 岳强^{3*}, 黄阳晓¹, 张奇¹, 史元康¹, 黄向峰¹, 冯子凌¹

(1. 韶关市环境监测中心站, 广东 韶关 512026; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 3. 韶关学院英东生命科学学院, 广东 韶关 512005)

摘要: 2012 年 12 月 4 日—11 日, 使用微孔均匀撞击式采样器 (MOUDI) 连续 7 d 采集广东省韶关市 3 个环境空气监测点气溶胶样品, 采用 GC/MS 测定包括美国国家环保局 (USEPA) 优控多环芳烃 (Σ_{16} PAHs) 在内的 17 种 PAHs 的浓度水平, 并分析 Σ_{16} PAHs 的粒径分布特征和来源。结果表明: 韶关市冬季气溶胶颗粒中 Σ_{16} PAHs 的质量浓度为 17.29 ng/m³ ~ 23.97 ng/m³; Σ_{16} PAHs 集中在 1.0 μm ~ 3.2 μm 的积聚态和粗颗粒中, 呈单峰分布特征; 比值参数分析显示, 韶关市大气颗粒物中 PAHs 主要来自燃煤和汽车尾气的排放。

关键词: 多环芳烃; 粒径分布; 气溶胶; 韶关

中图分类号: X513

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2015)03-0027-05

Particle Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Winter of Shaoguan Northern Guangdong Province, China

HUANG Cheng^{1,2}, YUE Qiang^{3*}, HUANG Yang-xiao¹, ZHANG Qi¹,
SHI Yuan-kang¹, HUANG Xiang-feng¹, FENG Zi-ling¹

(1. Shaoguan Environmental Monitoring Center, Shaoguan, Guangdong 512026, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 3. Yingdong College of Life Science, Shaoguan University, Shaoguan, Guangdong 512005, China)

Abstract: The aerosol particles in Shaoguan, Guangdong Province of China, were collected by a micro-orifice uniform deposit impactor (MOUDI) for one week in winter period (from 4th to 11th December 2012). The samples were analyzed for 17 PAHs including the presence of 16 PAHs in the USEPA priority-controlled list by gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS). The results showed that the concentration of total PAHs (Σ_{16} PAHs) in aerosol particles range from 17.29 ng/m³ to 23.97 ng/m³. The distributions of Σ_{16} PAHs were unimodal with a peak in the 1.0 μm ~ 3.2 μm . The PAHs ratio showed that PAHs derived from coal combustion and diesel vehicle emissions.

Key words: PAHs; Size distribution; Aerosols; Shaoguan

多环芳烃 (PAHs) 是广泛存在于环境中可能致癌、致畸和致突变性的有机污染物, 主要来源于煤、石油和生物质等有机物的不完全燃烧^[1]。PAHs 具有半挥发性, 排放后可在大气颗粒相和气相之间分配^[1], 其中毒性较强的中、高环数 PAHs 主要吸附于颗粒物中^[2]。颗粒物粒径越小, 比表面积越大, 吸附的 PAHs 越多; 加之粒径细小的颗粒, 能够进入人体呼吸系统深部, 甚至通过肺泡直接进入人体, 进而对人体健康构成危害^[3-4]。研究 PAHs 在

大气颗粒物中的粒径分布对于了解其环境行为、源解析以及健康风险评估等具有重要意义^[5-6]。目

收稿日期: 2014-11-07; 修订日期: 2015-01-16

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (S2011040000939); 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室开放基金资助项目 (OGL-201111)

作者简介: 黄成 (1985—), 男, 广东韶关人, 工程师, 硕士, 主要从事环境监测工作。

* 通讯作者: 岳强 E-mail: yueqiang1997@163.com

前国内对大气 PAHs 的浓度研究较多,而对其在不同粒径颗粒物中的分布研究较少^[6-7]。

韶关市位于珠江三角洲的北部山区。研究显示^[8-10],该市冬季大气颗粒物中 PAHs 的浓度高于其他季节。今在韶关市 3 个环境空气监测点,利用微孔均匀撞击式采样器(MOUDI)同步采样,对冬季气溶胶颗粒中的 17 种 PAHs 进行分级研究,为深入了解韶关市环境空气中 PAHs 分布特征及评价其健康风险提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 采样点布 设和样品采 集

3 个采样点分别位于韶关学院(E113°40'25", N24°46'46")、市第八中学(E113°34'55", N24°46'23")和曲江环境 监测站(E113°35'35", N24°41'13")内的环境空气监测点(以下分别简称为:韶大点、八中点和曲江点)。韶大点位于市郊,采样高度为 15 m;八中点位于市区,周边情况较为复杂,采样高度为 25 m;曲江点位于城区的住宅区旁,采样高度为 12 m。采样时间为 2012 年 12 月 4 日—11 日,连续采样 7 d。

采样设备为美国的 MOUDI-110 型采样器,空气动力学切割粒径分别为 0.056 μm~0.10 μm, 0.10 μm~0.18 μm, 0.18 μm~0.32 μm, 0.32 μm~0.56 μm, 0.56 μm~1.0 μm, 1.0 μm~1.8 μm, 1.8 μm~3.2 μm, 3.2 μm~5.6 μm, 5.6 μm~10 μm, 10 μm~18 μm 和 >18 μm, 共 11 级。采样介质为铝箔,底膜为 Whatman 公司生产的玻璃纤维滤膜。铝箔和玻璃纤维滤膜采样前于 400 °C 下焙烧 5 h,采样前后均用赛多利斯 BSA224S-CW 型电子天平称重,精确到 0.1 mg。每采集 24 h 更换 1 次采样介质和滤膜,采样器空气流量为 21.7 L/min。将收集的样品用锡箔纸包裹,于 -4 °C 下保存待处理。

1.2 样品提取和分离

将样品剪碎,置于 100 mL 棕色玻璃瓶中超声抽提 2 次,每次用 30 mL 体积比为 2:2:1 的正己烷/二氯甲烷/丙酮抽提 30 min,同时加入回收率指示物和活化铜片。合并抽提液,转移至浓缩管中,用氮气吹扫蒸发仪(Turbovap II, Zymark, Hopkinton, MA)浓缩至大约 4 mL,加入适量的正己烷后摇匀,继续浓缩至约 1 mL。将浓缩液转入中性硅胶氧化铝柱进行纯化,先用 10 mL 正己烷淋洗层析柱,弃

去淋出液,然后用 20 mL 正己烷和二氯甲烷的混合溶剂(体积比 7:3)洗脱层析柱,收集该部分淋出液并浓缩至约 1 mL,再用柔和氮气吹扫定容至 0.05 mL 后转入衬管中,加入内标待测。由于每天单个粒径(11 级)的 PAHs 浓度比较低,最后将 7 d 采集的同一粒径样品合并萃取。

1.3 样品分析和质量控制

采用岛津 2010 型气相色谱与 QP2100 型质谱联用系统(Shimadzu GC/MS-QP2100, Japan), DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, J&W Scientific, Folsom, CA, USA)色谱柱, EI 源电离全扫描(full-scan)模式测量。色谱条件为:载气为高纯氦气;恒压为 68.95 kPa;初始柱温设置为 60 °C,以 10 °C/min 的速率升至 200 °C,再以 2 °C/min 的速率升至 250 °C,最后以 20 °C/min 的速率升温至 290 °C,并保持 20 min。采用分流/不分流自动进样,分流时间为进样后 2 min,分流比为 20:1,进样体积为 2 μL。

17 种 PAHs 均购于美国 Accustandard 公司;6 种氘代回收率指示物(naphthalene-d₈, acenaphthene-d₁₀, phenanthrene-d₁₀, chrysene-d₁₂, perylene-d₁₂和 benzo[a,h,i]perylene-d₁₂)购于 Cambridge Isotope Laboratories 公司;丙酮、正己烷、二氯甲烷等有机溶剂均为分析纯,均经全玻璃系统二次蒸馏。每分析 10 个样品,做 1 个过程空白样和平行测定;样品分析都添加回收率指示物,回收率在 68%~121% 之间;PAHs 数据均用回收率进行校正。

2 结果与讨论

2.1 大气颗粒态 PAHs 的质量浓度

表 1 为 3 个采样点大气颗粒态 17 种 PAHs 的分析结果,其中包含美国国家环保局(USEPA)优先控制的 16 种 PAHs(以下简称 Σ₁₆PAHs)。由表 1 可知,3 个采样点的主要污染物基本相似,为菲、蒽、荧蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[g,h,i]花等。八中点 Σ₁₆PAHs 的质量浓度最高,为 23.97 ng/m³,其次为韶大和曲江点,Σ₁₆PAHs 质量浓度分别为 17.81 ng/m³和 17.29 ng/m³。该结果不仅远低于文献报道的上海和北京冬季大气颗粒态 PAHs(Σ₁₆PAHs 分别为 245.5 ng/m³和 157.3 ng/m³),也远低于广州(Σ₁₃PAHs 为 32 ng/m³~154 ng/m³)^[6,8,11]。此外,3 个采样点颗粒态苯并[a]芘(BaP)的质量浓度分别仅为

0.62 ng/m³ (韶大点)、1.40 ng/m³ (曲江点) 和 1.45 ng/m³ (八中点), 均低于《环境空气质量标准》(GB 3095—2012) 中 2.5 ng/m³ 的标准限值^[12], 表明韶关环境空气中 PAHs 的污染程度较轻。

(b) (c) (d) 为 3 个采样点不同环数 PAHs 的质量浓度粒径分布。表 2 为颗粒物中 PAHs 浓度粒径分布的百分比。

表 1 3 个采样点大气颗粒态 PAHs 的质量浓度

		ng/m ³		
Table 1 Concentration of PAHs in atmospheric aerosol in three sampling points		ng/m ³		
环数	PAHs 组分	韶大点	八中点	曲江点
2	萘	0.20	0.19	—
3	菲	3.40	2.30	0.68
3	蒽	2.36	1.63	0.89
3	芴	0.33	0.27	0.05
3	芘	0.04	0.03	—
3	芘	0.03	0.03	0.01
4	荧蒽	1.83	1.55	1.11
4	芘	1.40	1.21	1.04
4	蒽	0.60	1.45	1.35
4	苯并[a]蒽	0.49	1.05	0.88
5	苯并[b]荧蒽	2.41	5.23	3.92
5	苯并[k]荧蒽	1.57	3.16	1.09
5	苯并[a]芘	0.62	1.45	1.40
5	二苯并[a,h]蒽	0.10	0.27	0.28
6	苯并[g,h,i]芘	1.81	2.83	3.16
6	茚并[1,2,3-cd]芘	0.62	1.32	1.43
	Σ ₁₆ PAHs	17.81	23.97	17.29
5	苯并[e]芘	0.77	1.72	1.93

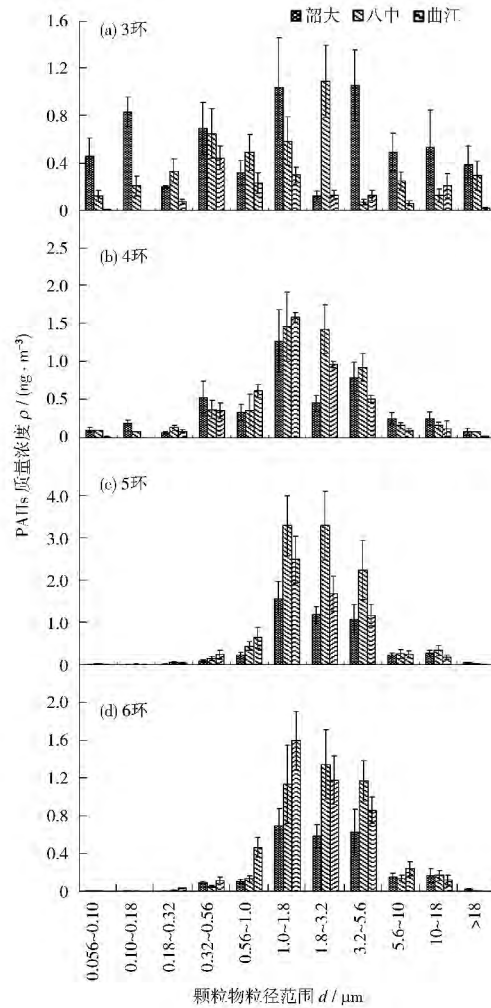


图 1 3 个采样点不同环数 PAHs 的质量浓度粒径分布
Fig. 1 Different aromatic rings of PAHs distribution in three sampling points

2.2 PAHs 的粒径分布特征

结合 11 级颗粒物粒径范围与超细颗粒(粒径 <0.1 μm)、积聚态颗粒(粒径 0.1 μm ~ 1.8 μm)和粗颗粒(粒径 >1.8 μm)^[13] 中 PAHs 分布规律, 分析 3 个采样点的 PAHs 粒径分布特征。图 1 (a)

表 2 颗粒物中 PAHs 浓度粒径分布的百分比

Table 2 The percentage concentration of particle size distribution of PAHs in atmospheric aerosol		%			
PAHs	颗粒径	韶大点	八中点	曲江点	平均
3 环 PAHs	粗颗粒态	42.3	43.4	34.4	40.0
	积聚粒态	50.2	53.6	65.0	56.3
	超细颗粒态	7.5	3.0	0.6	3.7
4 环 PAHs	粗颗粒态	42.4	52.4	39.2	44.7
	积聚粒态	55.2	45.7	60.5	53.8
	超细颗粒态	2.4	1.9	0.3	1.5
5 环 PAHs	粗颗粒态	59.9	60.9	49.0	56.6
	积聚粒态	40.1	39.0	50.9	43.3
	超细颗粒态	0	0.1	0.1	0.1

续表

PAHs	颗粒径	韶大点	八中点	曲江点	平均
6 环 PAHs	粗颗粒态	63.2	67.8	52.0	61.0
	积聚粒态	36.6	32.1	48.0	38.9
	超细颗粒态	0.2	0.1	0	0.1
Σ_{16} PAHs	粗颗粒态	49.7	57.3	46.0	51.0
	积聚粒态	46.9	42.3	53.9	47.7
	超细颗粒态	3.4	0.4	0.1	1.3

由图 1 (a) 和表 2 可见 , 虽然 3 个采样点 3 环 PAHs 的浓度主要集中在积聚态颗粒物中 , 但其粒径分布范围变化较大 , 呈现较大的不确定性。3 个采样点没有明显的峰值 , 在从超细颗粒直至粗颗粒的范围内均具有较高浓度分布。这可能是因为 3 环 PAHs 挥发性较强 , 易从较细的颗粒物中挥发出来 , 向更大颗粒物中凝结 , 导致其分布范围相对较大^[6, 14]。

由图 1 (b) (c) (d) 和表 2 可见 , 随着环数的增加 , PAHs 粒径分布的单峰特征愈加明显 , 其中 4 环和 5 环 PAHs 的粒径分布最高峰都在 $1.0 \mu\text{m} \sim 1.8 \mu\text{m}$; 6 环 PAHs 的峰值 , 韶大点和曲江点在 $1.0 \mu\text{m} \sim 1.8 \mu\text{m}$, 八中点在 $1.8 \mu\text{m} \sim 3.2 \mu\text{m}$ 。此外 , 随着环数的增加 , 3 个采样点粗颗粒态 PAHs 的浓度占比的平均数从 4 环的 44.7% 增到 5 环的 55.6% , 最后增至 6 环的 61.0% , 显示高环数

PAHs 有向大粒径颗粒物迁移的趋势 , 这与 Zhang 等^[15]的研究结果类似。

从总的 PAHs (Σ_{16} PAHs) 的粒径分布来看 , 3 个采样点 Σ_{16} PAHs 几乎都分布在积聚态和粗颗粒物中。有研究显示 , 临近公路大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布以积聚态颗粒物占主要部分^[16]。而今 3 个采样点距离地面和公路较近 , 由此可见韶关环境空气气溶胶颗粒中 PAHs 粒径分布特征主要受公路汽车尾气源影响。

2.3 PAHs 的源解析

不同排放源的 PAHs 有其特有的成分谱 , 通过诊断参数法可以判断大气 PAHs 的来源^[17]。不同 PAHs 污染源的诊断参数^[18-20] 及 3 个采样点的荧蒽 / (荧蒽 + 芘) 、 苯并 [a] 蒽 / 蒽 、 苯并 [a] 芘 / 苯并 [g , h , i] 芘和苯并 [e] 芘 / 苯并 [a] 芘的比值见表 3。

表 3 PAHs 的特征比值

Table 3 Value of molecular ratios of PAHs

特征参数	韶大点	八中点	曲江点	汽油车	柴油车	煤	树木燃烧
荧蒽 / (荧蒽 + 芘)	0.57	0.60	0.53	0.4 ~ 0.5		>0.5	>0.5
苯并 [a] 蒽 / 蒽	1.10	1.01	0.83	0.28 ~ 1.2	0.17 ~ 0.36	1.0 ~ 1.2	0.93
苯并 [a] 芘 / 苯并 [g , h , i] 芘	0.37	0.47	0.58	0.3 ~ 0.4	0.46 ~ 0.81	0.9 ~ 6.6	
苯并 [e] 芘 / 苯并 [a] 芘	1.09	1.46	1.67	1.1 ~ 1.3	2.0 ~ 2.5	0.84 ~ 1.6	0.44

由表 3 可知 , 3 个采样点荧蒽 / (荧蒽 + 芘) 的比值都 >0.5 , 显示为煤和木材燃烧源 , 表明煤和木材燃烧是 3 个采样点 PAHs 的共同来源之一。

比较另外 3 个特征参数的比值 , 3 个采样点略有不同。韶大点的苯并 [a] 蒽 / 蒽和苯并 [e] 芘 / 苯并 [a] 芘的比值分别为 1.10 和 1.09 , 显示为煤燃烧源 , 而苯并 [a] 芘 / 苯并 [g , h , i] 芘的比值为 0.37 , 显示为汽油车源。由此可见 , 该点 PAHs 主要来自煤燃烧 , 其次为汽油。韶大点位于市郊 , 旁边是产煤区大塘镇 , 周边农村燃煤取暖做饭较多 , 煤燃烧对 PAHs 贡献较大; 其次 , 采样点旁边有县道公路 , 虽车流量相对较小 , 但汽车汽油燃烧对该

点的 PAHs 也有一定的贡献。故该点的 PAHs 来源参数分析结果与周边环境相对应。

八中点的 PAHs 特征参数的比值与韶大点有些不同。八中点苯并 [e] 芘 / 苯并 [a] 芘的比值为 1.46 , 为煤燃烧源 , 苯并 [a] 蒽 / 蒽和苯并 [a] 芘 / 苯并 [g , h , i] 芘的比值分别为 1.01 和 0.47 , 为汽油车和柴油车源 , 显示该采样点 PAHs 的源是煤、汽油、柴油的混合源。八中点位于市区 , 其周边环境比较复杂 , 采样点周边有 2 条市区主干道 , 汽车流量和汽车种类在 3 个点中最多 , 同时其周边餐饮业非常多 , 烧煤量也比较大 , 因此该点 PAHs 的来源也相对较多。

曲江点比值特征主要为汽油、柴油车燃烧源。曲江点位于区中心,周边为住宅区,受煤燃烧影响相对较少,而采样点旁边为 1 条城区主干道,车流量在 3 个点中居中,因此该采样点受汽油、柴油车燃烧影响较大。

综合上述分析结果,韶关市大气颗粒物 PAHs 主要来自燃煤和汽车尾气的排放,3 个采样点 PAHs 比值参数源解析分析结果与其周边环境相对应。

3 结论

(1) 粤北韶关市 3 个环境空气质量监测点冬季气溶胶颗粒 Σ_{16} PAHs 质量浓度在 $17.29 \text{ ng/m}^3 \sim 23.97 \text{ ng/m}^3$ 之间,其中苯并[a]芘的质量浓度仅为 $0.62 \text{ ng/m}^3 \sim 1.45 \text{ ng/m}^3$,低于《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)中 2.5 ng/m^3 的标准限值。

(2) 韶关市冬季气溶胶颗粒 PAHs 集中分布在 $1.0 \mu\text{m} \sim 3.2 \mu\text{m}$ 的积聚态和粗颗粒中,呈单峰分布,随着 PAHs 环数的增加,其单峰分布的特征愈加明显,且有高环数 PAHs 向大粒径颗粒物迁移的趋势。

(3) 比值参数分析显示,韶关市大气颗粒物 PAHs 主要来自燃煤和汽车尾气的排放。

[参考文献]

- [1] CALLÉN M S, DE LA CRUZ M T, LÓPEZ J M, et al. Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain) [J]. *Chemosphere* 2008, 73(8): 1357–1365.
- [2] WU S P, TAO S, LIU W X. Particle size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural and urban atmosphere of Tianjin, China [J]. *Chemosphere* 2006, 62(3): 357–367.
- [3] 王宛怡, 王旗. 大气颗粒物对心血管系统疾病的影响及其机制的研究进展 [J]. *环境与健康杂志* 2009, 26(9): 834–837.
- [4] 侯辉, 郭清彬, 程学丰. 淮南市春季大气 PM_{10} 中多环芳烃的污染特征及来源 [J]. *环境监测管理与技术* 2009, 21(5): 58–61.
- [5] 吴明红, 陈镛璐, 陈祖怡, 等. 多环芳烃在上海近郊大气颗粒

- 物 ($\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10}) 中的污染特征、来源及其健康风险评估 [J]. *上海大学学报(自然科学版)* 2014, 20(4): 521–530.
- [6] 段箫春, 毕新慧, 谭吉华, 等. 广州秋季不同功能区大气颗粒物中 PAHs 粒径分布 [J]. *环境科学* 2006, 27(4): 624–630.
- [7] BI X H, SHENG G Y, PENG P, et al. Size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Environment* 2005, 39(3): 477–487.
- [8] 郭红连, 陆晨刚, 余琦, 等. 上海大气可吸入颗粒物中多环芳烃 (PAHs) 的污染特征研究 [J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2004, 43(6): 1107–1112.
- [9] 李军, 张干, 祁士华, 等. 广州麓湖大气多环芳烃的干湿沉降 [J]. *湖泊科学* 2003, 15(3): 193–199.
- [10] 李军, 张干, 祁士华. 广州市大气中多环芳烃分布特征、季节变化及其影响因素 [J]. *环境科学* 2004, 25(3): 7–13.
- [11] 叶友斌, 张巍, 胡丹, 等. 北京城区大气多环芳烃的沉降特征 [J]. *城市环境与城市生态* 2010, 23(2): 23–26.
- [12] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. GB 3095—2012 环境空气质量标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [13] WILLEKE K, WHITBY K T. Atmospheric aerosols: size distribution interpretation [J]. *Journal of the Air Pollution Control Association* 1975, 25(5): 529–534.
- [14] VAAEK L V, VAN CAUWENBERGHE K A. Characteristic parameters of particle size distributions of primary organic constituents of ambient aerosols [J]. *Environment Science and Technology* 1985, 19: 707–716.
- [15] ZHANG K, ZHANG B Z, LI S M, et al. Diurnal and seasonal variability in size-dependent atmospheric deposition fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban center [J]. *Atmospheric Environment* 2012, 57: 41–48.
- [16] KAWANAKA Y, TSUCHIYA Y, YUN S J, et al. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere and estimation of the contribution of ultrafine particles to their lung deposition [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(17): 6851–6856.
- [17] 杨旭曙, 王正萍, 宋艳涛. 大气颗粒物中多环芳烃的源解析方法 [J]. *环境监测管理与技术* 2002, 14(4): 10–14.
- [18] 李军, 张干, 祁士华, 等. 广州市大气中颗粒态多环芳烃 (PAHs) 的主要污染源 [J]. *环境科学学报* 2004, 24(4): 661–666.
- [19] 朱利中, 王静, 杜焯, 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.
- [20] 朱文峰. 广东省沿海表层沉积物中多环芳烃研究 [D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2007: 41–42.

启 事

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品中,以数字化方式复制、汇编、发行信息网络传播本刊全文。该社著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意上述声明。