

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017101201

方祥光, 赵祯, 李军, 等. 中国典型城市和地区大气颗粒物中全氟烷基酸的污染分布特征[J]. 环境化学, 2018, 37(7): 1445-1459.

FANG Xiangguang, ZHAO Zhen, LI Jun, et al. Concentrations and distribution of perfluoroalkyl acids in the atmospheric particles in typical cities and regions of China[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(7): 1445-1459.

中国典型城市和地区大气颗粒物中 全氟烷基酸的污染分布特征*

方祥光¹ 赵 祯^{1**} 李 军² 孙红文¹ 张 干²

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 教育部环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津, 300071;

2. 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, 广州, 510640)

摘 要 近年来, 全氟烷基酸(perfluoroalkyl acids, PFAAs) 在我国的各种环境介质中被广泛检出, 对生态环境和人体健康构成了潜在威胁. 本研究利用大流量主动采样器收集广州、太古、昆明、厦门、南昌、绵阳、南京、青岛、北京和天津等 10 个城市及五指山地区的大气颗粒物, 利用被动采样技术收集除南京和天津外 9 个城市和地区的大气颗粒物, 调查颗粒物中的全氟辛酸酸(perfluorooctanoic acid, PFOA) 和全氟辛酸磺酸(perfluorooctane sulfonate acid, PFOS) 的污染特征和来源. 主动采样方法揭示了 PFAAs 的时空分布特征. 空间分布上, 10 个典型城市中, PFOA 浓度范围为 $0.08\text{--}25\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.11\text{--}36\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; PFOS 浓度范围为 $(0.12\text{--}14\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}, 0.19\text{--}9.4\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1})$, 五指山 PFOA ($0.23\text{--}1.2\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}, 0.16\text{--}0.83\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 PFOS ($0.31\text{--}0.93\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}, 0.31\text{--}1.1\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 的浓度低于 10 个典型城市. PFOA 和 PFOS 浓度整体上呈现东部>中部>西部>背景点的趋势. 时间变化上, 广州市大气颗粒物中 PFOA 浓度没有呈现显著的随时间的变化趋势, PFOS 浓度在秋冬季 ($4.2\pm 4.7\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}, 2.1\pm 1.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 低于春夏季 ($6.3\pm 3.9\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}, 4.7\pm 1.6\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 五指山 PFOS 浓度在旱季 ($0.48\pm 0.23\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}, 0.57\pm 0.22\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和雨季 ($0.52\pm 0.24\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}, 0.56\pm 0.27\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 处于同一水平. 其他 9 城市 PFAAs 的浓度随时间变化趋势具有显著差异. 10 个典型城市 PFAAs 的来源主要与排放源的分布有关, 背景点五指山主要受长距离迁移的影响. 大气被动采样获得的 PFAAs 浓度与主动采样具有显著差异, 较长的采样时间可能造成 PFAAs 的积累. 在一定的时间和空间范围内, 被动与主动采样获得的浓度变化趋势呈现一致规律, 揭示了被动采样方法的适用性. PFOA 的采样速率为 $18\pm 16\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$, PFOS 的采样速率为 $3.1\pm 2.4\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$. 针对 PFAAs 的被动采样捕集理论和适用范围还有待进一步研究.

关键词 PFOS, PFOA, 大气颗粒物, 主动采样, 被动采样, 典型城市, 污染分布.

Concentrations and distribution of perfluoroalkyl acids in the atmospheric particles in typical cities and regions of China

FANG Xiangguang¹ ZHAO Zhen^{1**} LI Jun² SUN Hongwen¹ ZHANG Gan²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Key Laboratory of Environmental Pollution

Process and Standard (Nankai University), Ministry of Education, Tianjin, 300071, China;

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,

Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China)

Abstract: In recent years, perfluoroalkyl acids (PFAAs) have been detected in various environmental

2017 年 10 月 12 日收稿 (Received: October 12, 2017).

* 国家重点研发计划 (2017YFC0212000) 和国家自然科学基金 (41603101, 41573097) 资助.

Supported by the National Basic Research Program of China (2017YFC0212000) and National Natural Science Foundation of China (41603101, 41573097).

** 通讯联系人: Tel: (022) 85358033, E-mail: zhaozhen@nankai.edu.cn

Corresponding author: Tel: (022) 85358033, E-mail: zhaozhen@nankai.edu.cn

media, which pose potential threats to ecosystem and human health. In this study, high-volume active air samplers were deployed in 10 cities including Guangzhou, Taigu, Kunming, Xiamen, Nanchang, Mianyang, Nanjing, Qingdao, Beijing, Tianjin and 1 background site, Wuzhishan to collect particles in air. Passive air samplers were deployed in 9 sites excluding Nanjing and Tianjin. The concentrations, distribution and sources of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate acid (PFOS) in the atmospheric particles were investigated in 11 sampling sites. The spatial distribution and time variations were revealed by the data obtained from active air sampling. In the 10 cities, the concentrations of PFOA varied from 0.08 to 25 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 0.11 to 36 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ and the concentrations of PFOS varied from 0.12 to 14 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 0.19 to 9.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. The concentrations of PFOA (0.23—1.2 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 0.16—0.83 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) and PFOS (0.31—0.93 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 0.31—1.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) at Wuzhishan were lower than the 10 cities. PFOA and PFOS concentrations declined in the following order: the eastern>the middle>the western>the background sites. In Guangzhou, the concentrations of PFOA did not present significant time variations, and PFOS in autumn and winter (4.2 ± 4.7 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 2.1 ± 1.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) was lower than that in spring and summer (6.3 ± 3.9 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 4.7 ± 1.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$). In Wuzhishan, the concentrations of PFOS in dry season (0.48 ± 0.23 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 0.57 ± 0.22 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) and wet season (0.52 ± 0.24 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 0.56 ± 0.27 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) were at the same level. The time variations of PFAAs concentrations were significantly different in other 9 cities. The sources of PFAAs in atmospheric particles in cities were mainly related to the industrial and domestic emission, and the source in Wuzhishan was mainly related to the long range atmospheric transport. The concentrations of PFAAs obtained from passive air sampling were significantly different from those of active sampling, and the long sampling time might lead to the accumulation on the filter. In some specific sampling periods, the spatial distribution of PFAAs investigated by active and passive air sampling were consistent in some cities, which indicated the applicability of passive air sampling. The sampling speed of PFOA was 18 ± 16 $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$, and the speed of PFOS was 3.1 ± 2.4 $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$. More researches should be conducted about the theory of PFAAs trapping in particles and the applicability of passive air sampling.

Keywords: PFOA, PFOS, air particles, active air sampling, passive air sampling, typical cities, contaminate distribution.

全氟烷酸(perfluoroalkyl acids, PFAAs)是一类人工合成的有机化合物,具有疏水疏油的特性,是良好的表面活性剂和表面保护剂^[1,2].过去60年来,以全氟辛烷羧酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)及全氟辛烷磺酸(perfluorooctanesulfonic acid, PFOS)为代表的PFAAs被广泛地应用于化工、纺织、造纸以及泡沫灭火器的生产等行业^[3].据统计,我国PFOA的年使用量为200 t左右^[4],PFOS及相关化学品的最高年产量为250 t^[5].Liu等2017年统计结果显示^[6],每年有超过70 t的PFOS和40 t的PFOA释放到中国中东部地区的环境中.

大气中的PFAAs多吸附在颗粒物上.Yao等收集了全国各地92个室外灰尘样品^[7],发现PFOA是城市和农村灰尘中的主要PFAAs污染物.Dreyer等针对大气中PFAAs的粒径分布研究指出,PFOA在各粒径大小的颗粒物上均有分布而PFOS则主要分布在粒径1.38—3.81 μm 间的颗粒物上^[8].我国大气颗粒物污染问题突出,但针对大气颗粒物中PFAAs污染水平的大范围调查尚鲜见报道,因此,研究颗粒物上PFAAs的污染特征对了解其环境化学行为至关重要.

大气主动和被动采样是研究PFAAs及其前体物污染特征的主要手段.主动采样在固定时间内抽取准确体积的空气,具有采样时间短、测定流量准确、适应野外复杂的环境等优点^[9].被动采样使用吸附材料,靠空气的流动和分子的扩散吸附污染物,采样器造价低廉、操作方便、无需电源和特别维护,适用于大范围大气污染物同步观测^[10].目前,大气中的PFAAs研究多以其可挥发性前体物为目标物质^[11-12],主动和被动采样方法均有研究报道,但是专门针对PFAAs的研究较少.调查我国各地区大气中PFAAs的

浓度水平,评价主动和被动两种采样手段的适用性具有重要意义。

本研究选取我国东中西部的 10 个典型城市及海南岛五指山的 1 个背景地区为研究区域,利用主动和被动的采样方法收集大气颗粒物,调查颗粒物中 PFOA 和 PFOS 的浓度水平和时空分布,分析污染物来源,讨论主动、被动两种不同采样方法在大气颗粒物 PFAAs 研究中的适用性,为 PFAAs 大气环境化学行为的研究提供借鉴。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集

利用主动采样方法收集大气颗粒物的地点包括如下 11 个城市和地区,广东省广州、山西省太谷、云南省昆明、福建省厦门、江西省南昌、四川省绵阳、山东省青岛、江苏省南京、北京和天津,以及海南省五指山作为背景地区。点位及样品信息见表 1。在除南京和天津外的区域进行被动采样,参考 Shoeib 等 PFASs 被动采样采样体积计算公式^[13-14],利用主动采样校正法得到本次被动采样体积,被动采样详细信息见表 2。

表 1 主动采样样品信息

Table 1 Information of samples collected by active air samplers

采样地点 Location	经纬度 Longitude and latitude	样品编号 Samplenumber	采样时间 Samplingtime	体积 Volume/ m ³	气温 Temperature/ °C	天气 Weather
广州	113.27°E/23.13°N	GZ1	2013.11.18—11.19	432	13—23	多云
		GZ2	2013.12.3—12.4	432	8—23	晴
		GZ3	2013.12.23—12.24	432	5—17	晴
		GZ4	2014.1.6—1.7	432	10—20	多云
		GZ5	2014.1.19—1.20	432	5—22	晴
		GZ6	2014.1.26—1.27	432	15—23	阴
		GZ7	2014.2.18—2.19	432	3—15	小雨转阴
		GZ8	2014.3.24—3.25	432	16—27	多云
		GZ9	2014.4.21—4.22	432	23—28	多云转阵雨
		GZ10	2014.5.30—5.31	432	25—33	阵雨转多云
		GZ11	2014.7.21—7.22	432	26—35	晴
		GZ12	2014.8.11—8.12	432	26—33	雷阵雨
		GZ13	2014.8.24—8.25	432	25—35	晴
		GZ14	2014.9.7—9.8	432	25—33	雷阵雨
		GZ15	2014.9.22—9.23	432	23—31	多云
		GZ16	2014.10.10—10.11	432	19—31	晴
		GZ17	2014.10.23—10.24	432	20—29	多云
五指山	109.52°E/18.78°N	WZS1	2013.11.4—11.5	432	18—28	小到中雨
		WZS2	2014.1.1—1.2	432	15—25	多云
		WZS3	2014.1.2—1.3	432	15—25	多云
		WZS4	2014.1.16—1.17	432	14—24	多云
		WZS5	2014.2.7—2.8	432	19—28	多云
		WZS6	2014.2.23—2.24	432	16—26	多云
		WZS7	2014.3.7—3.8	432	18—26	多云转小雨
		WZS8	2014.3.19—3.20	432	17—29	多云
		WZS9	2014.4.3—4.4	432	21—26	雷阵雨
		WZS10	2014.4.17—4.18	432	21—32	多云
		WZS11	2014.5.2—5.3	432	21—30	雷阵雨
		WZS12	2014.5.22—5.23	432	24—34	多云
		WZS13	2014.6.7—6.8	432	25—34	多云转雷阵雨
		WZS14	2014.6.17—6.18	432	25—34	多云
		WZS15	2014.7.2—7.3	432	24—33	多云

续表1

采样地点 Location	经纬度 Longitude and latitude	样品编号 Samplenummer	采样时间 Samplingtime	体积 Volume/ m ³	气温 Temperature/ °C	天气 Weather
太谷	112.53°E/37.42°N	TG1	2014.6.17—6.19	973	15—30	多云有雨
		TG2	2014.7.2—7.4	909	19—30	多云有小雨
		TG3	2014.7.17—7.19	962	19—34	晴有小雨
		TG4	2014.8.1—8.3	950	20—33	晴转多云
		TG5	2014.8.17—8.19	864	13—31	晴转多云
		TG6	2014.9.1—9.3	864	11—29	晴转多云
		TG7	2014.9.17—9.19	950	8—28	多云转晴
		TG8	2014.10.2—10.4	950	6—24	多云有小雨
		TG9	2014.10.17—10.19	950	6—21	多云有小雨
昆明	102.72°E/25.05°N	KM1	2014.6.17—6.19	1142	17—26	阵雨
		KM2	2014.7.2—7.4	1157	17—27	中雨转阵雨
		KM3	2014.7.17—7.19	1166	17—27	阵雨
		KM4	2014.8.2—8.4	1150	17—27	小雨转阵雨
		KM5	2014.8.17—8.19	1190	16—24	阵雨转多云
		KM6	2014.9.2—9.4	1172	17—26	阵雨转中雨
		KM7	2014.9.17—9.19	1166	15—24	小雨转中雨
		KM8	2014.10.2—10.4	1161	13—24	多云转小雨
		KM9	2014.10.17—10.19	1120	13—23	多云转小雨
厦门	118.08°E/24.48°N	XM1	2014.6.17—6.19	1148	25—32	阴转雷阵雨
		XM2	2014.7.2—7.4	1134	26—34	多云
		XM3	2014.7.17—7.19	1136	27—34	阵雨转多云
		XM4	2014.8.2—8.4	1152	26—34	多云转阵雨
		XM5	2014.8.17—8.19	1136	25—34	多云转阵雨
		XM6	2014.9.2—9.4	1140	25—24	多云转阵雨
		XM7	2014.9.17—9.19	1083	26—34	多云
		XM8	2014.10.2—10.4	1120	22—30	多云
		XM9	2014.10.17—10.19	1187	19—29	多云
南昌	115.85°E/28.68°N	NC1	2014.6.17—6.19	847	22—30	阵雨转中雨
		NC2	2014.7.2—7.4	864	25—31	阵雨转大雨
		NC3	2014.8.8—8.10	806	25—33	多云有阵雨
		NC4	2014.8.17—8.19	864	22—30	中雨转阵雨
		NC5	2014.9.3—9.5	861	22—33	多云转晴
		NC6	2014.9.17—9.19	868	20—30	阵雨转多云
		NC7	2014.10.9—10.11	861	20—28	晴
		NC8	2014.10.17—10.19	860	19—32	晴转多云
青岛	120.38°E/36.07°N	QD1	2014.6.17—6.19	927	18—24	多云转小雨
		QD2	2014.7.2—7.4	927	20—26	多云有阵雨
		QD3	2014.7.17—7.19	927	23—30	多云有雾
		QD4	2014.8.2—8.4	927	24—33	晴有雷阵雨
		QD5	2014.8.17—8.19	927	21—30	多云有阵雨
		QD6	2014.9.3—9.5	1043	19—21	多云转晴
		QD7	2014.9.20—9.22	953	19—25	晴有阵雨
		QD8	2014.10.2—10.4	927	12—22	多云转晴
绵阳	104.73°E/31.47°N	MY1	2014.6.17—6.18	1022	21—34	多云有雨
		MY2	2014.9.3—9.4	964	21—28	阴有小雨
		MY3	2014.9.17—9.18	931	18—27	阴有小雨
		MY4	2014.10.9—10.10	941	14—22	阴有阵雨

续表1

采样地点 Location	经纬度 Longitude and latitude	样品编号 Samplenumber	采样时间 Samplingtime	体积 Volume/ m ³	气温 Temperature/ °C	天气 Weather
北京	116.40°E/39.90°N	BJ1	2014.6.17—6.19	851	19—30	雷阵雨转阴
		BJ2	2014.8.17—8.19	860	21—33	阴转多云
		BJ3	2014.9.2—9.4	860	17—32	阵雨转晴
天津	117.20°E/39.12°N	TJ1	2014.7.2—7.6	1209	22—31	多云有雷阵雨
		TJ2	2014.9.21—9.23	1136	17—27	多云有雨
南京	118.78°E/32.07°N	NJ1	2014.8.16—8.18	1137	21—27	阴有阵雨
		NJ2	2014.9.1—9.3	1137	19—28	阵雨转多云

主动采样使用 TSP+PUF(总悬浮颗粒物+聚氨酯泡沫)中流量采样器,以 $300 \pm 5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速抽取环境空气,颗粒物被截留在石英纤维滤膜上.被动采样使用 PKU-GPS-II 的改进型采样器^[15],平行的 6 层不锈钢网状搁板下 3 层放置石英纤维滤膜,滤膜直径 11 cm,相邻搁板间距 2 cm.石英纤维滤膜使用前,在马弗炉 450 °C 灼烧 4 h,干燥稳定后称重,铝箔包好保存在低密度聚乙烯密实袋中.采样器使用前,内壁及接触样品的部件用甲醇擦拭干净.采样完成后,滤膜-20 °C 保存.器械准备和样品采集的具体操作参照环境保护部发布的《环境空气采样器技术要求及检测方法(HJ/T 375-2007)》.

表 2 被动采样样品信息

Table 2 Information of samples collected by passive air samplers

样品编号 Samplenumber	采样地点* Location	开始时间 Samplingtime	体积** Volume/m ³
P-WZS	五指山	2014.6.17—8.15	236
P-GZ1	广州	2014.6.20—8.21	240
P-GZ2	广州	2014.8.23—10.21	236
P-TG1	太古	2014.6.15—8.15	244
P-TG2	太古	2014.8.15—10.15	244
P-KM	昆明	2014.8.15—10.5	244
P-XM1	厦门	2014.8.15—10.15	244
P-XM2	厦门	2014.6.15—8.15	244
P-NC1	南昌	2014.6.15—8.15	244
P-NC2	南昌	2014.8.15—10.15	244
P-MY	绵阳	2014.6.15—8.15	244
P-QD	青岛	2014.6.15—8.15	244
P-BJ	北京	2014.6.15—8.18	244

注: *:采样点经纬度同表 1; **:被动采样体积计算参考 Shoeib 等文献[13].

Note: *:The latitude and longitude of sampling points are the same as table 1; **:Passive sampling volume were calculated by Shoeib's reference [13]

1.2 标准品与试剂

PFOA、PFOS、¹³C₄ PFOA、¹³C₄ PFOS 标准品购自加拿大威灵顿公司(Wellington Laboratory Inc, Canada),纯度大于 99%.甲醇(色谱纯)购自德国默克公司(Merck, Germany)和瑞典欧普森公司(Oceanpak, Sweden).甲酸购自德国西格玛公司(Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Germany).石英纤维滤膜使用英国 Whatman 公司的 GF/A 滤膜.净化柱使用美国色谱科公司(Supelco, USA)的 Envi-Carb 净化柱(3 cm³, 0.25 g).超纯水由美国密理博(Millipore, USA)公司的 Milli-Q Plus 185 系统生产.

1.3 样品前处理

滤膜样品用经过甲醇润洗的剪刀裁剪(主动采样滤膜取四分之一,被动采样滤膜取三分之一),放

入 50 mL 聚丙烯 (polypropylene, PP) 离心管, 倒入 15 mL 甲醇, 加入 50 μL , 20 $\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ ^{13}C 标记的混合内标 ($^{13}\text{C}_4\text{PFOA}$ 和 $^{13}\text{C}_4\text{PFOS}$). 密封静置 30 min 后超声萃取 15 min. 萃取、净化、氮吹、保存均参考文献[16]操作进行.

1.4 分析方法

PFOA 和 PFOS 的定量使用高效液相色谱串联质谱 (high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS), 液相色谱为美国 Agilent 1260, 质谱为 Applied Biosystems 4500. 色谱柱采用 Zorbax Eclipse Plus C18 column 150 \times 3.0 mm, 3.5 μm (Agilent Technologies, USA), 色谱柱温度为 35 $^{\circ}\text{C}$, 平衡时间 5 min. 保护柱采用 Eclipse Plus C18 column Guard 12.5 \times 2.1 mm, 5 μm (Agilent Technologies, USA). 流动相配制、升温与洗脱程序及质谱条件参考文献[16].

目标化合物及内标化合物的特征母离子、子离子分别为: PFOA, 413.0、368.8; PFOS, 499.1、79.5; $^{13}\text{C}_4\text{PFOA}$, 416.9、371.8; $^{13}\text{C}_4\text{PFOS}$, 502.8、79.7.

1.5 质量控制

为避免污染, 所有接触样品的器具材料均为 PP 材质或者玻璃器皿. 因玻璃有可能沾附的目标化合物, 在样品转移时, 小心多次清洗内壁^[17]. 实验过程中所使用的滤膜、PP 离心管、鸡心瓶、样品瓶、细胞瓶、Envi-Carb 净化柱、甲醇均分别进行了空白分析 (3 个平行样品), 并对整个实验过程进行了空白检验 (3 个平行样品), 结果显示, 没有空白检出.

利用 ^{13}C 标记的 PFOA 和 PFOS 来定量实验过程中目标化合物的损失. $^{13}\text{C}_4\text{PFOA}$ 的回收率范围为 51%—117%, 平均值为 75% \pm 17%, $^{13}\text{C}_4\text{PFOS}$ 的回收率范围为 54%—112%, 平均值为 91% \pm 18%. 目标化合物的浓度没有进行回收率矫正.

利用 3 倍信噪比确定仪器检测限 (instrument detect limit, IDL), 得到 PFOA 和 PFOS 的 IDL 分别为 0.09 pg 和 0.03 pg . 方法定量限 (method quantification limit, MQL) 利用 10 倍信噪比确定, PFOA 和 PFOS 的 MQL 分别为 0.09 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 0.03 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ (主动采样使用体积表达), 1.9 $\text{pg}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 0.75 $\text{pg}\cdot\text{d}^{-1}$ (被动采样使用时间表达), 0.07 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 0.03 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (主动和被动采样使用滤膜增重质量表达).

1.6 气团后向轨迹

HYSPLIT 模型是一款用于计算和分析大气污染物输送、扩散轨迹的专业模型, 目前在已经被广泛地应用于环境大气污染输送的研究中^[18-19]. 本研究采用其在线平台 (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>) 模式来模拟采样点大气气团的后向轨迹.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 主动采样大气颗粒物中的 PFOA 和 PFOS 的浓度水平和空间分布

PFOA 和 PFOS 浓度见表 3, 用以采样体积为单位 ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$) 和以颗粒物质量为单位 ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 两种形式表达. 10 个典型城市的样品中, PFOA 检出率为 78%, 平均浓度为 3.7 \pm 4.9 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 5.5 \pm 7.3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 浓度范围为 <0.09—25 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, <0.07—36 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; PFOS 检出率为 100%, 平均浓度为 2.1 \pm 2.8 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 2.4 \pm 2.2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 浓度范围为 0.12—14 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 0.19—9.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. PFOA 的最高浓度在青岛 (QD3: 25 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 30 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和天津 (TJ2: 22 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 36 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 检出, PFOS 的最高浓度在广州 (GZ14: 14 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 4.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和厦门 (XM6: 4.2 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 9.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 检出, 可能与城市较为发达的工业与大量的居民生活排放有关^[20].

背景点五指山大气颗粒物中 PFOA 和 PFOS 的检出率分别为 25% 和 100%, PFOA 的平均浓度分别为 0.65 \pm 0.48 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 0.53 \pm 0.34 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 范围为 <0.09—1.2 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, <0.07—0.83 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; PFOS 的平均浓度分别为 0.49 \pm 0.23 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 0.57 \pm 0.24 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 范围为 0.31—0.93 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 0.31—1.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, PFOA 的最高浓度在 WZS15 样品检出为 1.2 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 0.83 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. PFOS 在样品 WZS1 检出峰值, 达到 0.93 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 1.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 五指山地区多为山地和热带雨林, 人类活动较少^[21], 没有工业排放, 居民生活的排放量较少^[22], 颗粒物中的 PFOA 和 PFOS 可能主要来自于其他地区的迁移^[23].

表 3 主动采样大气样品颗粒物质量(g)、PFOA 和 PFOS 的浓度($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)Table 3 Weight of the particles(g) and concentrations of PFOA and PFOS ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (using active air sampler)

样品编号 Samplenumber	颗粒物质量 Particulate mass/g	PFOA/ ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$) *	PFOS/ ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)	PFOA/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) **	PFOS/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
GZ1	0.3122	<0.09	0.67	<0.07	0.92
GZ2	0.4076	0.36	4.0	0.38	4.2
GZ3	0.6451	1.8	0.79	1.2	0.53
GZ4	0.9202	6.1	12	2.9	5.7
GZ5	1.6065	1.4	3.3	0.39	0.90
GZ6	0.7831	5.3	4.8	2.9	2.7
GZ7	0.3075	<0.09	0.51	<0.07	0.71
GZ8	0.7942	3.9	14	2.1	7.3
GZ9	0.6482	2.5	5.2	1.6	3.4
GZ10	0.3286	1.2	4.4	1.6	5.8
GZ11	0.6558	0.83	4.0	1.3	3.7
GZ12	0.4202	2.0	5.7	2.5	4.3
GZ13	0.5210	2.4	4.2	0.50	3.5
GZ14	0.4263	0.60	14	1.9	4.1
GZ15	0.4953	1.9	4.1	0.85	
GZ16	0.5026	0.97	0.79	3.0	0.70
GZ17	0.3915	3.5	0.82	0.60	0.93
TG1	0.8589	0.21	3.9	0.24	4.4
TG2	0.6323	<0.09	0.65	<0.07	0.93
TG3	0.7058	0.13	0.51	0.18	0.70
TG4	0.6415	<0.09	1.3	<0.07	1.9
TG5	0.9851	0.23	0.53	0.20	0.47
TG6	0.9189	2.1	0.85	2.0	0.80
TG7	0.2201	0.20	0.84	0.86	3.6
TG8	0.3261	2.8	0.52	8.3	1.5
TG9	0.5330	<0.09	0.17	<0.07	0.30
KM1	0.7182	<0.09	0.92	<0.07	1.5
KM2	0.6910	<0.09	0.33	<0.07	0.55
KM3	0.5880	<0.09	0.15	<0.07	0.29
KM4	0.7701	<0.09	0.32	<0.07	0.48
KM5	0.6599	<0.09	0.14	<0.07	0.25
KM6	0.4940	<0.09	0.13	<0.07	0.31
KM7	0.5502	<0.09	0.22	<0.07	0.47
KM8	0.7541	<0.09	0.12	<0.07	0.19
KM9	0.8920	0.23	0.17	0.29	0.21
XM1	0.4166	6.8	0.50	18	1.4
XM2	0.6064	2.8	3.0	5.2	5.7
XM3	0.6815	4.3	2.6	7.2	4.4
XM4	0.8751	2.0	4.6	2.6	6.0
XM5	0.9211	6.9	2.6	8.5	3.2
XM6	0.5128	2.9	4.2	6.5	9.4
XM7	0.4840	1.5	3.2	3.3	7.1
XM8	0.5602	4.9	1.1	9.9	2.3
XM9	0.4123	2.2	1.7	6.5	4.8
NC1	0.8007	<0.09	0.44	<0.07	0.46
NC2	0.4671	1.7	0.79	3.2	1.5
NC3	0.3095	1.0	0.38	2.7	1.0

续表3

样品编号 Samplenumber	颗粒物质量 Particulate mass/g	PFOA/ ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$) *	PFOS/ ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)	PFOA/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) **	PFOS/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
NC4	0.7470	2.8	0.24	3.2	0.28
NC5	0.5660	0.59	0.34	0.90	0.51
NC6	0.5071	0.79	0.39	1.4	0.67
NC7	0.3979	5.0	0.88	11	1.9
NC8	0.4357	0.80	0.52	1.6	1.0
QD1	0.7432	8.9	0.68	11	0.85
QD2	0.7012	17	2.0	22	2.6
QD3	0.7499	25	0.64	30	0.79
QD4	1.0807	0.32	0.33	0.28	0.28
QD5	0.8891	5.8	1.9	6.1	2.0
QD6	0.7640	7.3	0.34	10.0	0.47
QD7	0.8190	8.8	0.69	10	0.80
QD8	0.9544	7.5	1.5	7.3	1.4
MY1	0.4046	0.58	3.1	1.5	7.8
MY2	0.6770	0.08	0.25	0.11	0.36
MY3	0.3924	<0.09	0.80	<0.07	1.9
MY4	0.4689	0.09	3.3	0.17	6.6
BJ1	0.5320	1.4	1.5	2.2	2.4
BJ2	0.8102	1.5	2.1	1.6	2.2
BJ3	0.6117	3.1	2.0	4.4	2.8
TJ1	0.5961	3.1	1.8	6.3	3.6
TJ2	0.7067	22	2.2	36	3.5
NJ1	0.1812	2.7	0.85	17	5.3
NJ2	0.1386	1.6	0.24	13	2.0
WZS1	0.3987	0.55	0.93	0.60	1.0
WZS2	0.2151	<0.09	0.33	<0.07	0.66
WZS3	0.6247	0.23	0.73	0.16	0.50
WZS4	0.2195	<0.09	0.32	<0.07	0.63
WZS5	0.4044	<0.09	0.31	<0.07	0.33
WZS6	0.4135	<0.09	0.43	<0.07	0.45
WZS7	0.3718	<0.09	0.32	<0.07	0.37
WZS8	0.3266	<0.09	0.33	<0.07	0.44
WZS9	0.3920	-	0.77	-	0.85
WZS10	0.3300	<0.09	0.34	<0.07	0.45
WZS11	0.2679	<0.09	0.65	<0.07	1.0
WZS12	0.3877	<0.09	0.33	<0.07	0.37
WZS13	0.4572	<0.09	0.33	<0.07	0.31
WZS14	0.3402	<0.09	0.39	<0.07	0.50
WZS15	0.6140	1.2	0.88	0.83	0.62

注: *:浓度以采样体积为单位. *:Take the sampling volume as a unit; **:浓度以采集的颗粒物质量为单位. **:Take the amount of particulate matter as a unit.

本研究的 10 个典型城市分布于我国东(北京、天津、青岛、南京、厦门)、中(太谷、南昌)、西(绵阳、昆明)3 个区域.PFOA 和 PFOS 浓度与颗粒物质量均呈现东部($0.32\text{—}25\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.24\text{—}14\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.1386\text{—}1.6065\text{g}$) > 中部 ($0.13\text{—}5.0\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.17\text{—}3.9\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.2201\text{—}0.9851\text{g}$) > 西部 ($0.08\text{—}0.58\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.12\text{—}3.3\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.3924\text{—}0.8920\text{ g}$) 的趋势.PFOS 的空间分布特征与 Wang 等总结的 2010 年我国各省 PFOS 工业源的排放分布(东部>中部>西部)与各地区经济发展水平一致^[24].东部地区的城市具有释放相对稳定的工业源和民用源^[5],众多从事汽车制造、金属处理、户外用品加工、泡沫灭火剂生产、家具制造的企业,大量使用和释放含 PFAAs 及前体物的表面处理剂,是城市大气 PFAAs 的重要工业源^[25].城市人口众多^[26],居民生活过程中使用的含氟消费品也会不断向室内外空气中释放 PFAAs 及其前体物^[27],是重要的民用源.

在 10 个典型城市中,青岛市 PFOA 的浓度 ($0.32\text{--}25\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$) 显著高于其他城市 ($0.08\text{--}22\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$),厦门 PFOS 的浓度 ($1.4\text{--}9.4\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 显著高于其他城市 ($0.19\text{--}7.8\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),这可能是由于青岛的纺织工业较发达^[20],而厦门拥有先进的水成膜泡沫灭火剂生产企业^[28].南京市以颗粒物质量表征的 PFOA 浓度 ($13\text{--}17\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 显著高于其他城市平均水平 ($2.4\pm 2.2\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),可能与江苏省较高的工业排放有关. Meng 等的调查显示江苏省是我国聚四氟乙烯 (PTFE) 主要产区,2012 年产量高达 18600 t, PFOA 是生产这类含氟聚合物的重要工业助剂^[30].南京市颗粒物质量 ($0.1386\text{--}0.1812\text{ g}$) 显著低于其他城市 ($0.2201\text{--}1.6065\text{ g}$),可能与降雨有关,颗粒物被湿沉降去除^[29].天津市 PFOA ($3.1\text{--}22\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $6.3\text{--}36\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 PFOS ($1.8\text{--}2.2\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $3.5\text{--}3.6\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 的浓度高于北京 (PFOA: $1.4\text{--}3.1\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $1.6\text{--}4.4\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; PFOS: $1.5\text{--}2.1\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $2.2\text{--}2.8\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),可能与天津市较为发达的港口石油开采工业有关^[31].昆明 PFOA ($<0.09\text{--}0.23\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $<0.07\text{--}0.29\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 PFOS ($0.12\text{--}0.92\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.19\text{--}0.55\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 的浓度与五指山地区 (PFOA: $0.23\text{--}1.2\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.16\text{--}0.83\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; PFOS: $0.31\text{--}0.93\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.31\text{--}1.1\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 处于同一水平,显著低于其他 9 个城市 (PFOA: $0.08\text{--}25\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.11\text{--}36\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, PFOS: $0.12\text{--}14\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.19\text{--}9.4\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$).昆明是我国著名的旅游城市,海拔高 ($1500\text{--}2800\text{ m}$)、气压低 (1000 hpa),太阳辐射强度高,边界层效益显著,污染物被稀释^[32],而且采样期是昆明的雨季 ($6\text{--}10$ 月),湿沉降对颗粒物及吸附在颗粒物上的污染物有冲刷作用^[33].

2.2 主动采样大气颗粒物中的 PFOS 和 PFOA 浓度随时间的变化

图 1a 和图 1b 显示广州市 PFOA 和 PFOS 浓度随时间的变化. PFOA ($r=0.3721$, $P=0.14$) 和 PFOS ($r=0.2062$, $P=0.43$) 的浓度与颗粒物质量均未呈现显著的相关性.

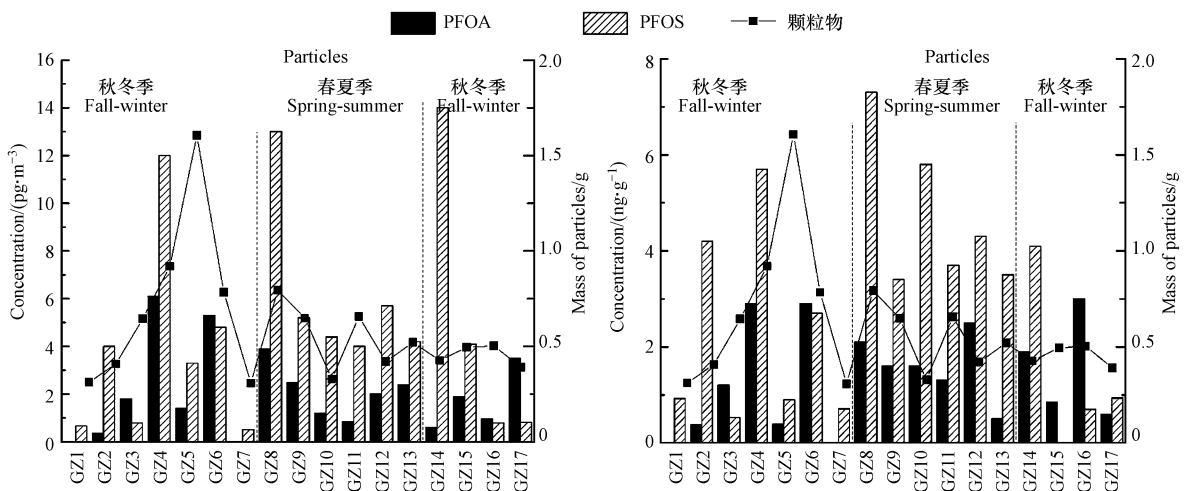


图 1 a 广州市大气颗粒物中 PFOA 和 PFOS 浓度 ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$) 随时间的变化;
b 广州市大气颗粒物中 PFOA 和 PFOS 浓度 ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 随时间的变化

Fig.1 a Time variations of PFOA and PFOS concentrations ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) in atmospheric particles of Guangzhou;
b Time variations of PFOA and PFOS concentrations ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) in atmospheric particles of Guangzhou

PFOA 浓度没有呈现出显著的季节变化, PFOS 浓度在秋 ($9\text{--}11$ 月) 冬 ($12\text{--}2$ 月) 季 (GZ1—GZ7, GZ14—GZ17, $4.2\pm 4.7\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $2.1\pm 1.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 低于春 ($3\text{--}5$ 月) 夏 ($6\text{--}8$ 月) 季 (GZ8—GZ13, $6.3\pm 3.9\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $4.7\pm 1.6\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). PFOA 和 PFOS 最高 (GZ4, PFOA: $6.1\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, GZ14, PFOS: $14\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$) 和最低浓度 (GZ7, PFOA: $<0.07\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, PFOS: $0.51\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$) 均在秋冬季检出. 如表 1 所示, 广州春夏季采样时段气温浮动 ($5\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}$) 小于秋冬季 ($8\text{--}17\text{ }^{\circ}\text{C}$), 气温大尺度浮动影响污染物气—粒分配影响颗粒物中 PFAAs 浓度^[32]. 此外, Muller 等指出大气中存在的挥发性前体 FTOHs^[34], 可以在羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的参与下降解转化为 PFOA, $\cdot\text{OH}$ 主要由大气光化学反应生成, 温度和光照变化会导致 $\cdot\text{OH}$ 浓度变化进而影响颗粒物中 PFAAs 浓度. 春夏季, 广州市风向由偏北风转为东南风, 降雨增多, 结合表 1 数据发现雨后采集的样品例如 GZ9 (PFOA: $2.5\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$; PFOS: $5.2\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$)、GZ10 (PFOA: $1.2\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$; PFOS: $4.4\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$)、GZ12 (PFOA: $1.9\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$; PFOS: $6.5\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$) PFOA 和 PFOS 的浓度显著低于无降雨发生的 GZ8 (PFOA:

$3.9 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$; PFOS: $14 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$), 可见雨水对污染物有显著的去除作用^[35]. 综上所述, PFOA 和 PFOS 的浓度是由温度, 风向风速、降雨等因素共同作用的结果(如图 2).

HYSPLIT 模拟的广州市一月(GZ5)、三月(GZ8)和八月(GZ13)48 h 大气气团后向轨迹如图 2. 一月(图 2a)是广州冬季, 气团主要来自内陆地区. 三月(图 2b)和八月(图 2c)是春夏季, 气团主要来自海面, 此时的气团较为湿润, 同时广州市此时降雨较频繁.

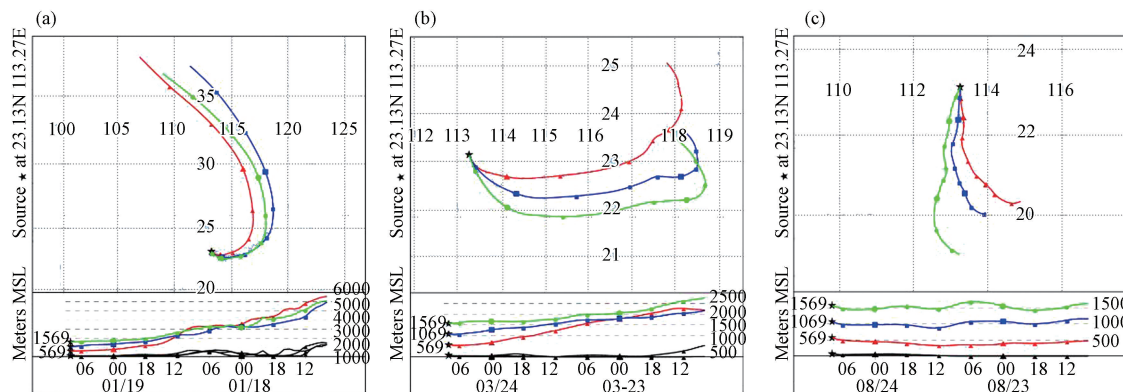


图 2 广州市各季节 1500m 气团后向轨迹分布

(a)一月, (b)三月, (c)八月

Fig.2 Backward trajectories of air mass in Guangzhou in January (a), March (b), August (c)

图 3a 和图 3b 显示五指山 PFOA 和 PFOS 浓度随时间的变化. 根据五指山各月份降雨量(年平均降雨量 1690 mm, 极端最大年降雨量 2810 mm, 极端最少年降雨量 1056 mm)将当地气候分为旱季(11—次年4月, WZS1—WZS10)和雨季(5—10月, WZS11—WZS15). PFOA 在 2 个旱季和 1 个雨季样品(WZS1、3、15)中检出, PFOS 在旱季($0.48\pm 0.23 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.57\pm 0.22 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和雨季($0.52\pm 0.24 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.56\pm 0.27 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)的浓度没有显著的差别.

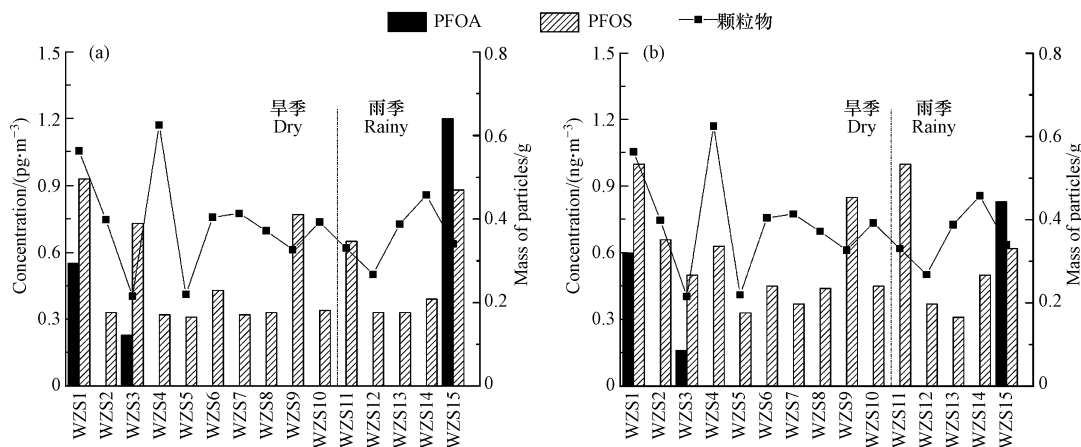


图 3 (a)五指山大气颗粒物中 PFOA 和 PFOS 浓度($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)随时间的变化,

(b)五指山大气颗粒物中 PFOA 和 PFOS 浓度($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)随季节的变化

Fig.3 (a) Time variations of PFOA and PFOS concentrations($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$) in atmospheric particles of Wuzhishan,

(b) Time variations of PFOA and PFOS concentrations($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) in atmospheric particles of Wuzhishan

图 4 是十一月(WZS1)、一月(WZS5)和六月(WZS14)五指山地区 48 h 的气团后向轨迹模拟结果. 旱季盛行偏北风, 大陆 PFAAs 及其前体物可随气团经过南海海岸带迁移至五指山地区. 11 月至次年 1 月期间 PFAAs 浓度出现波动, 可能是受北方冷空气间断南下的影响. 5 至 10 月为雨季, 盛行西南风, 季风从亚洲南部及南海海岸带地区带来较为干净的气团^[35]. WZS15 出现浓度峰值可能是因为较高的颗粒物含量(0.6140 g)吸附了较多的 PFOS^[7].

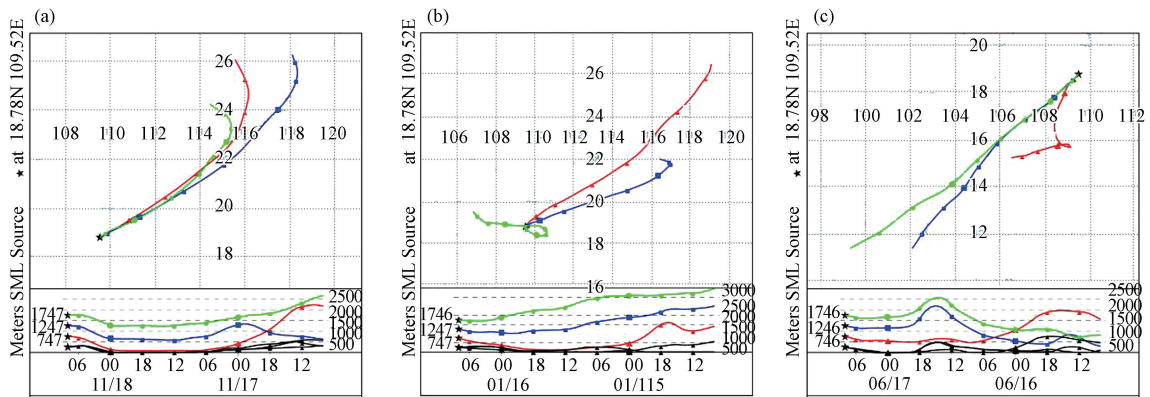


图4 五指山大气 Hysplit 气团后向轨迹分析结果

(a)十一月,(b)一月,(c)六月

Fig.4 The backward trajectories of air mass in Wuzhishan in November (a), January (b), June (c)

太谷、昆明、厦门、南昌、青岛的采样时间较为一致(2014.6—2014.10),浓度随时间的变化如图5所示.PFOA浓度(图5a,b)在厦门和青岛呈夏季(6—8月,厦门:2.0—6.9 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$,2.6—18 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$;青岛:0.32—25 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$,0.28—30 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)高于秋季(9—10月,厦门:1.5—4.9 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$,3.3—9.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$;青岛:7.3—8.8 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$,7.3—10 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)的趋势,太古、昆明和南昌呈相反的趋势.对于PFOS,两种浓度表达方式呈现趋势略有不同.通过采样体积表达的浓度(如图5c),太谷(0.53—3.9 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)、昆明(0.14—0.92 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)、厦门(0.50—4.6 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)和青岛(0.33—2.0 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)夏季高于秋季(太谷:0.17—0.85 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、昆明:0.12—0.22 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、厦门:1.1—4.2 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、青岛:0.34—15 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$),以颗粒物质量为单位(图5d)表达的浓度只在太谷(0.47—4.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、昆明(0.25—1.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和青岛(0.28—2.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)表现出夏季高于秋季(太谷:0.30—3.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、昆明:0.21—0.47 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、青岛:0.47—1.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)的趋势.

2.3 被动采样大气颗粒物中的PFOA与PFOS

本研究在广州、太古、昆明、厦门、南昌、绵阳、青岛、北京和五指山利用被动采样技术收集大气颗粒物.PFOA的检出率为85%,PFOS的检出率为54%.与同城市同时期的主动采样方法的检出率相比,被动采样PFOS的检出率显著地低于主动采样(100%).被动采样各样品PFAAs浓度如表4,除背景点外被动采样PFOA平均浓度为 $50\pm 44 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,浓度范围是4.0—125 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,PFOS平均浓度为 $8.8\pm 4.2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,浓度范围是3.9—14 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,PFOA的浓度显著高于PFOS.背景点五指山PFOA和PFOS浓度均在方法定量限以下.

对比相同城市同一时期两种采用方法所得的PFAAs浓度(以颗粒物质量计算)发现(见表4),广州、昆明、厦门、南昌、青岛、绵阳和北京的被动采样PFOA浓度显著高于主动采样,广州、昆明、青岛和厦门被动采样PFOS浓度显著高于主动采样.造成被动采样浓度高于主动采样结果的原因可能是两种采样方法的时长不同造成的:被动采样持续时间较长(本研究中采样周期为2个月),与传统的多环芳烃(PAHs),多氯联苯(PCBs)等挥发和半挥发有机污染物^[36]相比PFOA和PFOS是离子型的稳定化合物,挥发性小, K_{OA} 值较高.Chaemfa等发现 K_{OA} 值较高的化合物,被动采样效率更高^[37],然而对于PFAAs,采样效率较低.此外,石英滤膜对离子型的PFOA和PFOS具有吸附作用并可能产生积累^[38].同时滤膜上捕集到的挥发性前体可能在采样过程中产生了降解.根据Li等的研究,8:2 FTOH普遍存在于我国大气中,寿命为20 d^[11],采集的8:2 FTOH可能降解为PFOA^[39].综上所述,被动采样反映的是大气中PFAAs的长时间积累过程.

对比不同城市相同时间的PFAAs浓度的空间变化(见表4)发现,空间分布趋势存在显著差异,但在一定范围内存在一致性.在9个目标城市中,被动采样反应的PFOA浓度在5个城市和地区(青岛>北京>绵阳>广州>五指山)中呈现与主动采样一致的趋势;对于PFOS,在3个城市(厦门>广州>青岛)中呈现一致趋势.由此可见,仅使用滤膜的被动采样方法可以在一定区域和条件下反应PFAAs的空间变化趋势,但在较大空间尺度上具有一定的局限性.

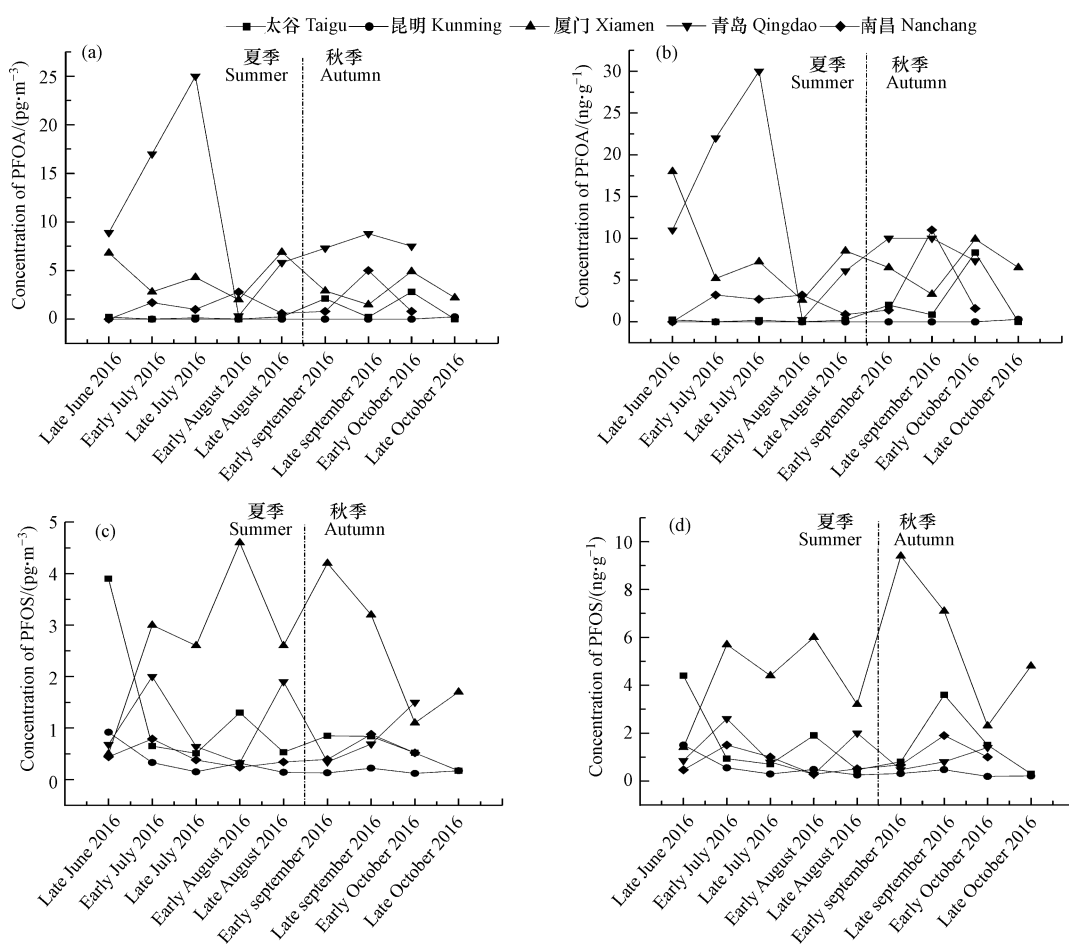


图5 五城市(太谷、青岛、昆明、厦门、南昌)PFAAs浓度随时间的变化

(a) PFOA 浓度($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)随时间的变化;(b) PFOA 浓度($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)季节变化;
(c) PFOS 浓度($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)季节变化;(d) PFOS 浓度($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)季节变化

Fig.5 Time variations of PFAAs in five cities(Taigu, Qingdao, Kunming, Xiamen and Nanchang)

(a) Time variations of PFOA concentrations ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$);
(b) Time variations of PFOA concentrations ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$);(c) Time variations of PFOS concentrations ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$);
(d) Time variations of PFOA concentrations ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

表4 相同采样时间不同采样方法 PFOA 和 PFOS 在大气颗粒物上的浓度($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 4 PFOA and PFOS concentrations ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) in the same sampling time using different sampling methods

编号样品 Sample number	被动采样方法 Passive sampling		主动采样方法 Active sampling *	
	PFOA/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	PFOS/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	PFOA/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	PFOS/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
P-WZS	<0.07	<0.03	0.83	0.56
P-GZ1	20	13	1.9	4
P-GZ2	12	6.6	1.1	3.8
P-TG1	4	<0.03	0.21	2
P-TG2	<0.07	<0.03	2.8	1.6
P-KM	11	6.8	<0.07	0.31
P-XM1	98	15	10	3.8
P-XM2	120	12	6.2	5.6
P-NC1	30	<0.03	3	0.99
P-NC2	130	5.2	4.1	0.84
P-MY	23	<0.03	1.5	7.8
P-QD	65	3.9	14	1.3
P-BJ	45	<0.03	2.7	2.5

注: * ;被动采样周期内一个或多个主动采样样品浓度的均值 * ; Mean of one or more concentration of active samples during a passive sampling period

本研究使用主动采样校正法,将被动采样同一时期的平均值与被动采样所收集的颗粒物质量进行计算得到被动采样的采样速率^[40]。如表 5 所示,PFOA 的采样速率平均值为 $18 \pm 16 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,速率范围是 $4.1\text{—}47 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,在 95%置信区间内的采样速率为 $6.3\text{—}31 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 。PFOA 的采样速率存在显著的城市差异,绵阳和南昌的采样速率均在 $40 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 以上,其他城市在 $20 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 以下。PFOS 的采样速率平均值为 $3.1 \pm 2.4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,速率范围是 $0.98\text{—}7.6 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,在 95%的置信区间内采样速率为 $0.60\text{—}5.6 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 。

表 5 大气被动采样颗粒物质量(g)、PFOA 和 PFOS 浓度($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)和采样速率($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)

Table 5 Weight of the particles(g), concentrations of PFOS and PFOA($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) and sampling speed($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) using passive air sampler

样品编号 Sample number	颗粒物质量 Particulate mass/g	PFOA/ ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)	PFOS/ ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)	PFOA 采样速率 Sampling rate of PFOA/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	PFOS 采样速率 Sampling rate of PFOS/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)
P-WZS	0.0133	<0.07	<0.03	-	-
P-GZ1	0.009	20	13	7.5	1.4
P-GZ2	0.0167	12	6.6	6.6	0.98
P-TG1	0.011	4.0	<0.03	13	-
P-TG2	0.0182	<0.07	<0.03	-	-
P-KM	0.02	11	6.8	-	-
P-XM1	0.0116	120	12	-	-
P-XM2	0.0094	98	15	18	2.7
P-NC1	0.0131	30	<0.03	11	2.5
P-NC2	0.0143	130	5.2	44	7.6
P-MY	0.0241	23	<0.03	47	-
P-QD	0.0162	65	3.9	4.1	3.4
P-BJ	0.0104	45	<0.03	16	-

注: -;表示数据未采集;-;not detected

本研究中被动采样的采样速率差异显著。根据 Gouin 和 Shoeib 等的研究^[43-44],城市气温和风速对被动采样速率计算有重大影响。P-NC1 是六月采集的样品,其采样速率(PFOA $11 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,PFOS $2.5 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)小于八月采集的样品 P-NC2(PFOA $44 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,PFOS $7.6 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$),温度升高可能增大分子扩散系数并改变污染物在大气中的气-粒分配比例,导致采样速率升高。较高的风速可减小空气侧边界层厚度进而影响污染物的扩散。在采样时段,厦门和南昌日平均风速($3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)较高,相应的 PFOA 和 PFOS 采样速率也较高。各城市中的工业化程度、建筑、绿化、机动车排放、居民生活等会扰动大气边界层,导致不同城市之间的采样速率差异巨大^[45]。

综上所述,虽然 PFAAs 的被动采样技术能在一定程度上反映出 PFAAs 的时空变化趋势,但并不能完全代替主动采样技术。大气被动采样器作为一种新技术^[46],如何准确测定或推算离子型的 PFAAs 采样速率进而计算其浓度还有待更深入的研究^[44]。在实际工作中,应该根据研究目的的不同,选择性使用主动或被动大气采样方法,或者两者兼用互补,厘清 PFAAs 在不同粒径的大气颗粒物上的分布。同时开发使用新的收集材料,不断改进 PFAAs 的大气被动采样技术。

3 结论 (Conclusion)

通过对我国 11 个典型城市和地区大气颗粒物中 PFOA 和 PFOS 的时空分布特征的研究,可得以下结论:

(1) 在 10 个典型城市利用主动采样方法采集的全部样品中,PFOA 检出率为 78%,平均浓度为 $3.7 \pm 4.9 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $5.5 \pm 7.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,浓度范围为 $0.08\text{—}25 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $0.11\text{—}36 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;PFOS 检出率为 100%,平均浓度为 $2.1 \pm 2.8 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $2.4 \pm 2.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,浓度范围为 $0.12\text{—}14 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $0.19\text{—}9.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。PFOA 的最高浓度在青岛(QD3: $25 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, $30 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)和天津(TJ2: $22 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, $36 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)检出,PFOS 的最高浓度在广州(GZ14: $14 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, $4.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)和厦门(XM6: $4.2 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, $9.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)检出。

(2) 不同区域主动采样颗粒物样品中 PFOA 和 PFOS 浓度均呈现东部($0.32\text{—}25 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 0.24—

$14 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$)>中部($0.13\text{—}5.0 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.17\text{—}3.9 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$)>西部($0.08\text{—}0.58 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.12\text{—}3.3 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$)>背景点($<0.09\text{—}1.2 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $<0.07\text{—}0.83 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$)的趋势.区域间的差异可能与我国各地区不同 PFAAs 的生产和应用以及采样天气等因素有关.

(3)从时间尺度上看,广州市大气颗粒物中 PFOA 浓度没有呈现显著的随时间的变化趋势,PFOS 浓度在秋冬季($4.2\pm 4.7 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $2.1\pm 1.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)低于春夏季(GZ8—GZ13, $6.3\pm 3.9 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $4.7\pm 1.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$).五指山 PFOS 浓度在旱季($0.48\pm 0.23 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.57\pm 0.22 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和雨季($0.52\pm 0.24 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.56\pm 0.27 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)处于同一水平.其他城市,厦门和青岛夏季(6—8月)PFOA 浓度高于秋季(9—10月),太谷、昆明、厦门和青岛夏季以采样体积为单位($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)表达的 PFOS 浓度高于秋季浓度,以颗粒物质量为单位($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)表达的 PFOS 浓度只在太谷、昆明和青岛呈现出相同的趋势.

(4)在广州、太古、昆明、厦门、南昌、绵阳、青岛、北京和五指山进行被动采样发现,两种采样方法的时间和空间差异在某些条件下呈现一致特征,可能与化合物性质与采样方法的机制有关,有待进一步研究.在 PFAAs 环境地球化学行为研究中,主动采样与被动采样应互补兼用.

致谢:感谢文中 11 个城市和地区的相关合作单位在采样工作中给予的大力支持和慷慨协助.感谢中山大学化学与化工学院曾锋教授在样品检测过程中给予的指导和帮助.感谢中央高校基本科研业务费专项资金帮助.

参考文献 (References)

- [1] PAUL A G, JONES K C, SWEETMAN A J. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(2): 386-392.
- [2] LAU C, ANITOLE K, HODES C, et al. Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings [J]. *Toxicol Sci*, 2007, 99(2): 366-394.
- [3] PREVEDOUROS K, COUSINS I T, BUCK R C, et al. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(1): 32-44.
- [4] 徐晓莉. PFOA 类物质在我国的生产和加工使用现状 [J]. *化工管理*, 2017(25): 54-55.
XU X L. The present situation of production and processing of PFOA substances in china [J]. *Chemical Management*, 2017(25): 54-55 (in Chinese).
- [5] XIE S, WANG T, LIU S, et al. Industrial source identification and emission estimation of perfluorooctane sulfonate in China [J]. *Environment International*, 2013, 52: 1-8.
- [6] LIU Z Y, LU Y L, WANG P, et al. Pollution pathways and release estimation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in central and eastern China [J]. *Sci Total Environ*, 2017, 580, 1247-1256.
- [7] YAO Y M, SUN H W, GAN Z W, et al. Nationwide distribution of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in outdoor dust in mainland china from eastern to western areas [J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(7): 3676-3685.
- [8] DREYER A, KIRCHGEORG T, WEINBERG I, et al. Particle-size distribution of airborne poly- and perfluorinated alkyl substances [J]. *Chemosphere*, 2015, 129: 142-149.
- [9] 张颖, 吕天峰, 梁宵, 等. 主动采样技术在中国大气 POPs 监测中的应用 [J]. *中国环境监测*, 2009, 25(1): 14-18.
ZHANG Y, et al. Application of active air sampling in monitoring of persistent organic pollutants in atmosphere of China [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2009, 25(1): 14-18 (in Chinese).
- [10] 张干, 刘向. 大气持久性有机污染物 (POPs) 被动采样 [J]. *化学进展*, 2009, 21(2): 297-306.
ZHANG G, LIU X. Passive atmospheric sampling of persistent organic pollutants (POPs) [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2): 297-306 (in Chinese).
- [11] LI J, DEL VENTO S, SCHUSTER J, et al. Perfluorinated compounds in the asian atmosphere [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(17): 7241-7248.
- [12] SHOEIB M, HARNER T, LEE S C, et al. Sorbent-impregnated polyurethane foam disk for passive air sampling of volatile fluorinated chemicals [J]. *Anal Chem*, 2008, 80(3): 675-682.
- [13] GENUALDI S, LEE S C, SHOEIB M, et al. Global pilot study of legacy and emerging persistent organic pollutants using sorbent-impregnated polyurethane foam disk passive air samplers [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(14): 5534-5539.
- [14] VIERKE L, AHRENS L, SHOEIB M, et al. Air concentrations and particle-gas partitioning of polyfluoroalkyl compounds at a wastewater treatment plant [J]. *Environ Chem*, 2011, 8(4): 363-371.
- [15] TAO S, LIU Y N, XU W, et al. Calibration of a passive sampler for both gaseous and particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(2): 568-573.
- [16] ZHAO Z, XIE Z Y, TANG J H, et al. Spatial distribution of perfluoroalkyl acids in surface sediments of the german bight, north sea [J]. *Sci Total Environ*, 2015, 511: 145-152.
- [17] XIE Z Y, EBINGHAUS R. Analytical methods for the determination of emerging organic contaminants in the atmosphere [J]. *Anal Chim Acta*, 2008, 610(2): 156-178.
- [18] MIELKE L H, FURGESON A, OSTHOFF H D. Observation of C_1NO_2 in a Mid-Continental Urban Environment [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(20): 8889-8896.

- [19] ESCUDERO M, STEIN A F, DRAXLER R R, et al. Source apportionment for african dust outbreaks over the western mediterranean using the hysplit model [J]. *Atmos Res*, 2011, 99(3-4): 518-527.
- [20] WANG T Y, WANG P, MENG J, et al. A review of sources, multimedia distribution and health risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in China [J]. *Chemosphere*, 2015, 129: 87-99.
- [21] 马社霞, 张啸, 陈来国, 等. 海南五指山背景点 PM_{2.5} 中多环芳烃的污染特征 [J]. *中国环境科学*, 2013, 33(S1): 103-107. MA S X ZHANG X, CHEN L G, et al. Characteristics of PAHs concentration in the atmospheric PM_{2.5} in wuzhi mountain background in hainan, southchina [J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(S1): 103-107(in Chinese)
- [22] CABRERIZO A, DACHS J, JONES K C, et al. Soil-Air exchange controls on background atmospheric concentrations of organochlorine pesticides [J]. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11(24): 12799-12811.
- [23] MULLER C E, DE SILVA A O, SMALL J, et al. Biomagnification of perfluorinated compounds in a remote terrestrial food chain: lichen-caribou-wolf [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(20): 8665-8673.
- [24] WANG T Y, KHIM J S, CHEN C L, et al. Perfluorinated compounds in surface waters from northern china: comparison to level of industrialization [J]. *Environ Int*, 2012, 42: 37-46.
- [25] 叶昌东, 周春山, 刘艳艳. 近 10 年来广州工业空间分异及其演进机制研究 [J]. *经济地理*, 2010, 30(10): 1664-1669. YE CD, ZHOU C S, LIU Y Y. The industrial spatial differentiation and its evolution mechanism of Guangzhou in recent ten years [J]. *Economic Geography*, 2010, 30(10): 1664-1669(in Chinese).
- [26] ZHANG W, ZHANG Y T, TANIYASU S, et al. Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in municipal wastewater treatment plants in economically developed areas of China [J]. *Environ Pollut*, 2013, 176: 10-17.
- [27] GOOSEY E, HARRAD S. Perfluoroalkyl substances in UK indoor and outdoor air; Spatial and seasonal variation, and implications for human exposure [J]. *Environ Int*, 2012, 45: 86-90.
- [28] SCHULTZ M M, BAROFSKY D F, Field J A. Fluorinated alkyl surfactants [J]. *Environ Eng Sci*, 2003, 20(5): 487-501.
- [29] GUNINDI M, TASDEMIR Y. Wet and dry deposition fluxes of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an urban area of turkey [J]. *Water Air Soil Poll*, 2011, 215(1-4): 427-439.
- [30] MENG J, LU Y L, WANG T Y, et al. Life cycle analysis of perfluorooctanoic acid (PFOA) and its salts in China [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2017, 24(12): 11254-11264.
- [31] YAO Y M, CHANG S, ZHAO Y Y, et al. Per- and poly-fluoroalkyl substances (PFASs) in the urban, industrial, and background atmosphere of Northeastern China coast around the Bohai Sea: Occurrence, partitioning, and seasonal variation [J]. *Atmos Environ*, 2017, 167: 150-158.
- [32] THUENS S, DREYER A, STURM R, et al. Determination of the octanol-air partition coefficients (K-OA) of fluorotelomer alcohols [J]. *J Chem Eng Data*, 2008, 53(1): 223-227.
- [33] DREYER A, MATTHIAS V, WEINBERG I, et al. Wet deposition of poly- and perfluorinated compounds in Northern Germany [J]. *Environ Pollut*, 2010, 158(5): 1221-1227.
- [34] MULLER C E, GERECKE A C, BOGDAL C, et al. Atmospheric fate of poly- and perfluorinated alkyl substances (PFASs): I. Day-night patterns of air concentrations in summer in Zurich, Switzerland [J]. *Environ Pollut*, 2012, 169: 196-203.
- [35] FU X W, FENG X B, ZHANG G, et al. Mercury in the marine boundary layer and seawater of the South China Sea: Concentrations, sea/air flux, and implication for land outflow [J]. *J Geophys Res-Atmos*, 2010, 115(D6): 620-631.
- [36] TUDURI L, MILLET M, BRIAND O, et al. Passive air sampling of semi-volatile organic compounds [J]. *Trac-Trend Anal Chem*, 2012, 31: 38-49.
- [37] CHAEMFA C, BARBER J L, KIM K S, et al. Further studies on the uptake of persistent organic pollutants (POPs) by polyurethane foam disk passive air samplers [J]. *Atmos Environ*, 2009, 43(25): 3843-3849.
- [38] WANG Z, XIE Z Y, MOLLER A, et al. Atmospheric concentrations and gas/particle partitioning of neutral poly- and perfluoroalkyl substances in northern German coast [J]. *Atmos Environ*, 2014, 95: 207-213.
- [39] ELLIS D A, MARTIN J W, DE SILVA A O, et al. Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(12): 3316-3321.
- [40] MELYMUK L, ROBSON M, HELM P A, et al. Evaluation of passive air sampler calibrations: Selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air [J]. *Atmos Environ*, 2011, 45(10): 1867-1875.
- [41] ZHANG G, CHAKRABORTY P, LI J, et al. Passive atmospheric sampling of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in urban, rural, and wetland sites along the coastal length of india [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(22): 8218-8223.
- [42] JAWARD T M, ZHANG G, NAM J J, et al. Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(22): 8638-8645.
- [43] SHOEIB M, HARNER T. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(19): 4142-4151.
- [44] GOUIN T, WANIA F, RUEPERT C, et al. Field testing passive air samplers for current use pesticides in a tropical environment [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(17): 6625-6630.
- [45] LI J, WANG Z F, HUANG H L, et al. Assessing the effects of trans-boundary aerosol transport between various city clusters on regional haze episodes in spring over East China [J]. *Tellus B*, 2013, 65(1): 60-73.
- [46] HARNER T, BARTKOW M, HOLOUBEK I, et al. Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue [J]. *Environ Pollut*, 2006, 144(2): 361-364.