

广州大气细颗粒物中半挥发性有机污染物的快速筛查

曾源^{1,2}, 樊芸^{1,2}, 李琪琪^{1,2}, 田彦宽¹, 陈社军^{3*}, 麦碧娴¹

(1. 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, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 华南师范大学 环境学院 广东省化学品污染与环境安全重点实验室, 广东 广州 510006)

摘要: 本研究利用 Compound Composer 软件, 对广州主要城区、若干企业和市政设施周边大气中的细颗粒物(PM_{2.5})中的半挥发有机污染物种类进行了筛查和半定量分析。样品中共检出了 10 大类 161 个化合物, 其中主要以增塑剂和正构烷烃化合物为主。在大部分采样点中, 增塑剂类化合物浓度最高, 平均浓度为 179 ng/m³, 占总检出污染物的 15%~77%; 正构烷烃的平均浓度为 148 ng/m³, 占总检出污染物的 12%~40%。源解析表明人为源贡献超过了 80%。检出的农药类化合物包含了杀虫剂、杀菌剂和除草剂, 其中以杀虫剂的种类最多且浓度最高(平均 65.1 ng/m³)。增塑剂、正构烷烃和农药均在市中心地区具有较高的浓度。有 6 种阻燃剂被检出, 绝大部分为磷酸酯类化合物。阻燃剂及部分化工原料在点源采样点浓度高于城市背景点, 显示为工业活动的排放。本研究为后续城市大气颗粒物重点有机污染物分析以及颗粒物的健康影响研究打下基础。

关键词: PM_{2.5}; 有机污染物; 城市; 分布; Compound Composer 软件

中图分类号: P593; X513 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2020)03-0334-10

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.03.009

Screening of semi-volatile organic pollutants in urban fine particulate matter in Guangzhou, China

ZENG Yuan^{1,2}, FAN Yun^{1,2}, Li Qi-qi^{1,2}, TIAN Yan-kuan¹, CHEN She-jun^{3*} and MAI Bi-xian¹

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. School of Environment, Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety, South China Normal University, Guangzhou 510006, China

Abstract: In this study, semi-volatile organic pollutants in atmospheric fine particulate matter (PM_{2.5}) with an aerodynamic diameter of less than 2.5 μm collected from the seven urban sites and five potential point-source sites in Guangzhou City, were screened and semi-quantified using a Shimadzu GC-MS and Compound Composer Database. A total of 161 compounds (10 categories), were detected in these samples. Plasticizers and *n*-alkanes were the major chemicals. The concentration of plasticizers was the highest in most of the sites with a mean concentration of 179 ng/m³ and accounted for 15%–77% of the pollutants in PM_{2.5} mostly resulting from their widespread use in both commercial and industrial products. The mean concentration of *n*-alkanes was 148 ng/m³, accounting for 12%–40% of the pollutants. Source categorization revealed that over 80% of *n*-alkanes were derived from anthropogenic sources. About 48 kinds of chemicals including pesticides, insecticides, bactericides, and herbicides were found in the samples, and insecticides were predominant (with a mean of 65.1 ng/m³). The concentration of plasticizers, *n*-alkanes, and pesticides from the sites in the urban areas were higher than those at

收稿日期(Received): 2018-02-25; 改回日期(Revised): 2018-03-20; 接受日期(Accepted): 2019-03-26

基金项目: 广州市科技计划项目(201707020033); 国家自然科学基金(41573088); 中国科学院前沿重点研究项目课题(QYZDJ-SSW-DQC018); “珠江人才计划”本土创新科研团队项目(2017BT01Z134); 广东省科技计划项目(2014B030301060)

作者简介: 曾源(1989–), 男, 博士研究生, 环境科学专业。E-mail: zengyuan@gig.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): CHEN She-jun, E-mail: chenshejun@gig.ac.cn; Tel: +86-20-84721389

the point-source sites, indicating that the point-source sites probably had minimal industrial activities. The six flame retardants test conducted on $PM_{2.5}$ were dominated by organophosphates. The concentration of flame retardants and some of the industrial chemicals at point-source sites were higher than those observed from the urban sites, indicating the presence of industrial emissions. This study provides important information for further studies on particle-bound organic pollutants, and has potential health implications of PM in the study area.

Key words: $PM_{2.5}$, organic pollutants, urban, distribution, Compound Composer

0 引言

由于经济的发展, 人类活动产生了大量种类繁多的污染物(如化学品、纳米材料和抗生素等), 对生态环境产生越来越严重的影响^[1]。比如我国已生产和销售的化学品大约有 4.5 万种, 其中 2800 多种化学品被国家安全监管总局列入《危险化学品目录(2015 版)》^[2]。筛选重要的环境污染物, 分析污染物浓度水平、来源是降低人体暴露风险、进行环境修复和管理的基础。因此, 对环境介质中污染物的筛查受到了越来越多的关注。Kudo *et al.*^[3-4]联合气相质谱与 NAGINATA 数据库, 实现了人体血液中 283 种药物和 70 种农药的快速筛查分析。邱伟芬等^[5]利用该数据库, 分析了大米中多种农药残留, 建立了便捷可靠的农药分析筛查方法。李佩佩等^[6]运用超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(HPLC-Q-TOF/MS)筛查出鱼肉中 37 种残留的兽药。马英歌等^[7]通过 Compound Composer 软件, 对大气颗粒物中 942 种化学品进行了筛查, 分析了不同季节污染物的差异及来源。

我国是世界上大气污染较为严重的国家。特别是在重要城市群, 受工业化、人口密集以及能源结构等因素的影响, 使得大气中污染物的来源具有多样性和复杂性(如燃煤、交通、工业以及生物质燃烧等)。虽然最近几年我国在大气污染方面开展了大量的研究, 比如雾霾成因、细颗粒物($PM_{2.5}$)来源解析等^[8-10], 但是, 针对颗粒物中有机化学成分的组成及来源还有待更多的研究。广州位于我国重要的城市群珠江三角洲, 此地人口密集、工业发达。虽然广州 $PM_{2.5}$ 污染水平低于部分北方城市, 但由于其工业排放较多, 颗粒物的化学组成可能更为复杂。Chen *et al.*^[11]对我国 16 个城市的研究显示, 广州地区大气 PM_{10} 对居民呼吸系统和心脑血管系统疾病死亡的贡献率全国第一, 这与颗粒物的成分有关。

本研究在广州的城市背景区以及潜在点源污染处采集了 8 个采样点的大气细颗粒物样品, 利用气相色谱质谱联用仪(GC-MS)以及岛津 Compound

Composer 数据库, 对样品中有机污染物进行了筛查及半定量分析。目的是了解不同区域和疑似点源周围大气颗粒物中有机污染物的种类、基本浓度水平和组分构成, 筛选主要的有机污染物, 并初步分析其来源。同时, 为后续开展广州 $PM_{2.5}$ 中有机组分的毒理效应研究提供依据。

1 实验部分

1.1 样品的采集

采样点分布于广州的 7 个行政区, 包括 7 个城市背景点(分别位于天河、海珠、白云、荔湾、越秀、黄埔和番禺区), 位于每个区域人口密集的生活区; 5 个具有不同排放特征的点源采样点, 其中含 4 个企业点(包括石化厂、科学城工业园区、污水处理厂、垃圾焚烧厂)和 1 个马路采样点(汽车尾气影响)。本文将这些受固定排放源影响的站点统称为点源站点。样品采集时间为 2017 年 1 月, 用大流量空气采样器(HY-1000, 青岛恒远科技发展有限公司)和石英纤维滤膜(Whatman, QFF, 20.3 cm × 25.4 cm)采集 $PM_{2.5}$ 样品, 采样流速为 1.05 m³/min, 每个样品连续采集 48 h, 共采集 12 个样品。样品采集后, 滤膜用锡箔纸包裹后, 置于 -20 °C 冰箱中保存。

1.2 试剂与材料

采样前, 石英滤膜用锡箔纸包裹, 置于 450 °C 马弗炉中, 高温灼烧 4 h, 于干燥器中冷却, 称重备用。玻璃器皿清洗之后均置于马弗炉中, 高温灼烧 4 h, 使用前依次用丙酮、二氯甲烷和正己烷淋洗。实验过程所使用的溶剂均为色谱纯, 购置于上海安谱实验科技有限公司。正构烷烃标准品(C_9 ~ C_{33})和多环芳烃同位素混合内标购置于美国 AccuStandard 公司。

1.3 样品前处理

使用正己烷和丙酮 ($V:V=1:1$)对样品进行超声萃取。每次萃取时间为 20 min, 共萃取 3 次, 合并萃取液。将萃取液浓缩至 5 mL, 经 0.45 μm PTFE 滤

头过滤后,氮吹浓缩至 0.5 mL,加入 50 μL 10 mg/L 的多环芳烃内标(含 NAP-d₈、ACY-d₁₀、PHE-d₁₀、CHR-d₁₂和 PER-d₁₂),混合均匀后,进行 GC-MS 分析。

1.4 仪器条件

样品分析采用岛津 GC-MS QP2010 气相-质谱联用仪。进样口温度: 310 $^{\circ}\text{C}$; 色谱柱: DB-5MS, 30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$; 柱温程序: 80 $^{\circ}\text{C}$ 保留 5 min, 再以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升至 310 $^{\circ}\text{C}$ (保留 30 min); 柱流量: 1 mL/min; 进样量: 1 μL (不分流进样); 溶剂延迟时间: 5 min; 离子源温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度: 290 $^{\circ}\text{C}$; 检测器电压: 调谐电压为 0.97 kV; 采集方式: Scan 模式, 50~800 u。

1.5 定性及定量分析以及质量控制和保证

岛津 Compound Composer 软件数据库中收录了 7 大类共计 942 种环境中可能存在的有害化学品的保留时间、标准质谱图及标准曲线。通过对 2 mg/L 的 C₉~C₃₃ 正构烷烃标准品进行分析, 获得正构烷烃在本实验室仪器上的保留时间, 计算保留指数, 校正数据库中的污染物在实验室仪器上的保留时间; 结合保留时间, 通过对样品中化合物的质谱图与标准谱图进行对比, 对化合物进行定性; 运用数据库中化合物附带的标准曲线, 通过内标法, 计算出待测物质的含量。

为了保证结果的可靠性, 在样品前处理过程中, 随同样品做流程空白试验, 以监测由于溶剂或实验室背景可能造成的干扰。对于气相-质谱联用仪, 于进样前更换衬管和隔垫。同时, 老化色谱柱, 以减少柱流失所带来的干扰。利用 Compound Composer 软件分析系统对含有 18 种多环芳烃, 浓度为 1 mg/L 的标准样品进行分析, 对方法的定性及半定量结果的可靠性进行考察。18 种多环芳烃均能被充分分离和准确识别, 标准溶液定量结果为 0.91~1.53 mg/L, 相对误差为 -8.7%~52.5%。流程空白中检出的少量正构烷烃及邻苯二甲酸酯, 所得结果均通过流程空白校正。

2 结果与讨论

2.1 污染水平与空间分布

从 12 个地点的样品中共检出了 161 个化合物。按照化合物的用途或者来源, 大致可以分为 10 类, 包括增塑剂、阻燃剂、化工原料(包括塑料工业、医

药合成相关和其他化工原料等)、杀虫剂、杀菌剂、除草剂、正构烷烃、天然产物、消毒副产物和芳烃及其衍生物等(图 1)。在大部分采样点(城市背景及点源附近), 增塑剂类化合物都是浓度最高的污染物。在城市背景区, 增塑剂的浓度为 24.2~372 ng/m^3 , 均值为(187 \pm 117) ng/m^3 , 尤其是在老城区(海珠、越秀和白云区), 明显高于点源污染的站点(马路除外), 其浓度为 55.9~116 ng/m^3 , 均值为(85 \pm 30.8) ng/m^3 。这说明这类污染物的释放与日常生活更为相关, 这些点源并不是其主要来源。增塑剂浓度最高点发现于马路, 尤其是邻苯二甲酸酯(488 ng/m^3), 推测其主要来自于轮胎磨损过程的释放^[12]。

有 5 种有机磷酸酯类阻燃剂和 1 种溴代阻燃剂三溴酚被检出。在各地点中, 有机磷酸酯类阻燃剂在所检出的阻燃剂中占比均超过了 87%。点源采样点的阻燃剂总浓度是城市背景点的 2 倍。其中石化厂和垃圾焚烧厂两地浓度较高(均值为 13.3 ng/m^3), 是其他点源采样点浓度均值的 10 倍左右。这说明, 这类污染物主要与工业排放有关, 与我们之前的研究结果一致^[13]。城市背景点中浓度均值为(3.3 \pm 4) ng/m^3 (浓度范围为 0.02~11.6 ng/m^3), 荔湾区浓度最高。

样品中, 各检出 8 种医药和塑料工业相关的原料(塑化剂和阻燃剂除外), 医药原料整体浓度较高。意外的是, 这 2 类化工原料在各城市背景区的浓度(均值(4.1 \pm 1.8) ng/m^3)整体上高于其在点源附近的浓度(均值(2.0 \pm 1.3) ng/m^3)。其他检出种类较少的化工原料(如化妆品、染料原料), 在石化厂周边有较高的浓度(34.3 ng/m^3)。从整体上看, 这些化工原料在城市背景区的浓度(均值(19.9 \pm 12.7) ng/m^3)稍高于点源采样点(均值(18.3 \pm 12.6) ng/m^3)。广州是重要的工业城市, 在城市各区均有涉及不同行业的工业园, 不能排除城市背景区受到这些工业园排放的影响。

样品中共检出 22 种杀虫剂, 在城市背景点的浓度水平是具有潜在污染物排放点源处的 3 倍, 尤其是在几个老城区(海珠、白云、越秀区和荔湾), 这表明杀虫剂以生活来源为主。15 种除草剂在各采样点的浓度波动较大 (0.05~13.3 ng/m^3 , 均值(3.6 \pm 4.4) ng/m^3)。其中, 污水处理厂(13.3 ng/m^3)和垃圾焚烧发电厂(9.8 ng/m^3)的浓度最高, 其次为白云、越秀和海珠区(3.3~8.3 ng/m^3)。污水处理厂主要处理生活污水, 因此, 除草剂以生活排放来源为主。杀菌剂, 主要用于农林业的病虫害防治, 在样品中共检出 11 种。在城市背景区和点源处的浓度均值相近(约为 5 ng/m^3),

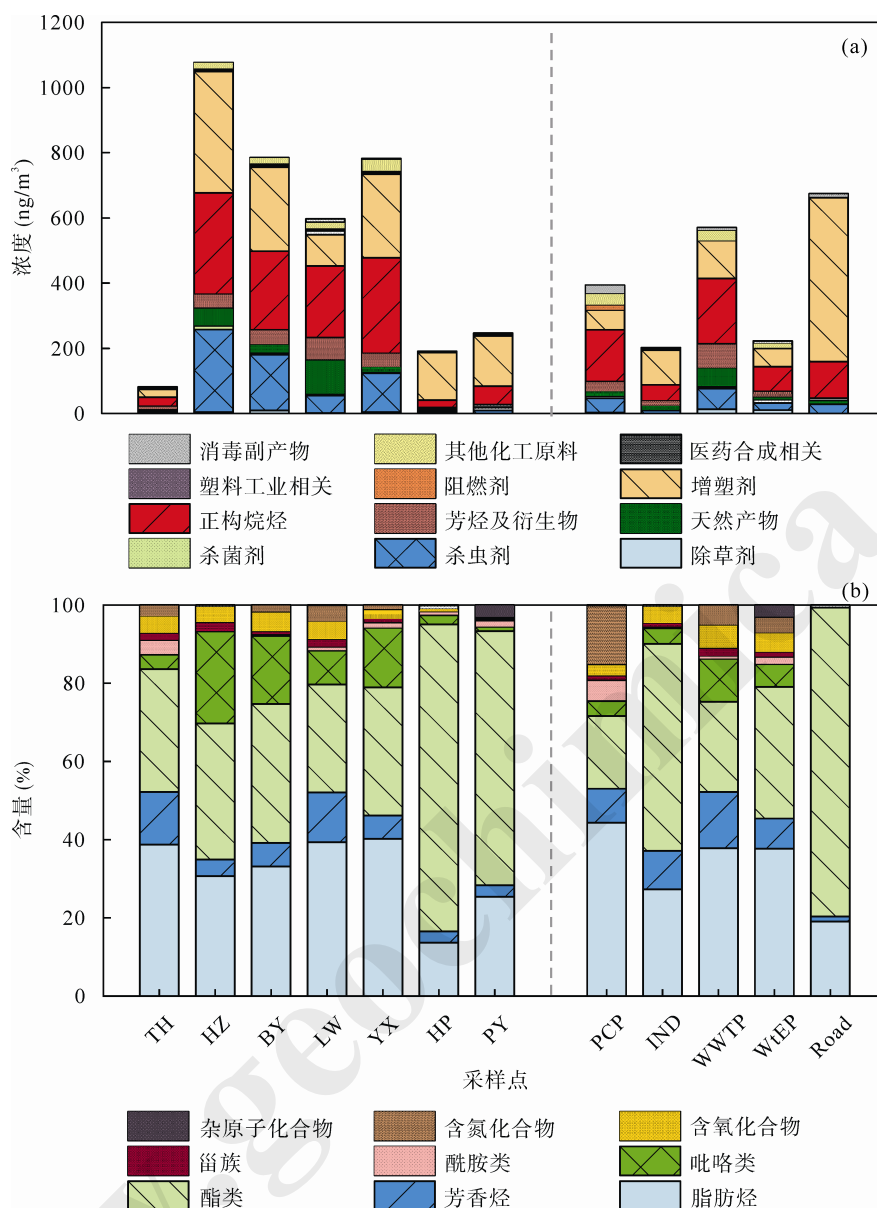


图 1 广州大气中筛查的有机污染物在各采样点 PM_{2.5} 中的含量(a, 按用途或来源分类)以及相对组成(b, 按结构分类)

Fig.1 Concentration of organic pollutants (classified based on applications or sources in the figure above) and relative contributions of organic pollutants (classified based on chemical structures) at 12 sampling sites in Guangzhou

TH-天河区; HZ-海珠区; BY-白云区; LW-荔湾区; YX-越秀区; HP-黄埔区; PY-番禺区; PCP-石化厂; IND-工业区; WWTP-污水处理厂; WtEP-垃圾焚烧厂; Road-马路

TH-Tianhe; HZ-Haizhu; BY-Baiyun; LW-Liwan; YX-Yuexiu; HP-Huangpu; PY-Panyu; PCP-petrochemical plant; IND-industrial park; WWTP-waste water treatment plant; WtEP-waste-to-energy plant; Road

其中垃圾焚烧发电厂和海珠区的浓度较高且相近, 约为 11 ng/m³。

仅有 3 种消毒副产物被检出, 包括 N-亚硝基吗啉(NMOR)、N-亚硝基哌啶(NPI)和 N-亚硝基二丁胺(DBNA)。环境中亚硝胺化合物存在较为广泛, 在消毒后的水体和腌制的食品中均发现一定浓度的亚硝胺化合物^[14]。这类化合物因具有很强的肝脏毒性被 WHO 列为 2B 类致癌物质^[14-15]。生物质燃烧、汽车尾气及香烟烟气被认为是大气中亚硝胺的直接来

源。有机胺前驱体在大气中的氧化和亚硝基化是亚硝胺的另一个重要来源^[16-17]。亚硝胺仅在石化厂、垃圾焚烧厂、污水处理厂、荔湾和越秀 5 个区域中有检出, 平均浓度为(9.7±10.3) ng/m³。

正构烷烃的来源可分为自然源和人为源。自然源主要来自于高等植物蜡质的释放, 人为源主要来自于化石燃料的燃烧^[18]。正构烷烃浓度为 23.3~311 ng/m³, 在老城区(荔湾、白云、海珠和越秀)的浓度明显较其他城市站点高(4~13 倍)。在点源采样点, 污水处理

厂(202 ng/m³)、石化厂(159 ng/m³)和马路(112 ng/m³)正构烷烃的浓度较高。本研究也检测出不少天然产物(21种),主要是动植物体的内源性化学成分,可以通过天然提取或人工合成等途径获得,生物有害性一般较低^[19]。这些天然产物在大气中的平均浓度为(26.5±30.8) ng/m³ (浓度范围为1.6~104 ng/m³),主要以脂肪酸酯(13种),甾族及固醇化合物(5种)为主。

样品中发现17种多环芳烃及其7种衍生物,这类污染物主要来自于各种燃烧源,如燃煤、生物质燃烧和汽车尾气排放等。城市背景点大气中PAHs的平均浓度为(37.8±24.2) ng/m³ (5.6~84.3 ng/m³)。在老城区(荔湾、白云、海珠和越秀)以及污水处理厂的浓度(50.4~88.9 ng/m³)明显较其他站点高(5.6~36.7 ng/m³)。多环芳烃类化合物与正构烷烃的空间分布较为相似,因为燃烧源是环境中这2类化合物的重要来源。

我们还对检出的161种化合物按照其结构进行了分类,共分为9类化合物(脂肪烃、芳香烃、酯、吡咯、酰胺、甾族、其他含氧、含氮和杂原子化合物),图1显示了其相对含量。检出率最高的化合物以酯类、脂肪烃类、吡咯类及芳香烃类化合物为主。酯类(主要为邻苯二甲酸酯类)和脂肪烃类(即正构烷烃)的浓度最高,分别占总检出化合物含量的19%~79%和14%~44%。酯类化合物(除了马路点)和吡咯类在城市背景点的浓度(2.5~375 ng/m³, 均值(141±118) ng/m³)明显高于点源污染处(8~133 ng/m³, 均值(48.2±45.6) ng/m³)。含氮化合物在点源污染处(均值为19.5 ng/m³)的浓度高于城市背景点(均值为8.2 ng/m³)。其他类化合物的浓度在点源污染和城市背景点的浓度相当。

2.2 污染物组成模式

在所检出的12类污染物中增塑剂是最主要的一类,平均占比为39%,其次为正构烷烃、杀虫剂、多环芳烃及其衍生物和天然产物,分别占30%、10%、7%和5%。化工原料总体占约4.5%,其中所包含的塑料工业原料、医药合成中间体和其他化工原料分别占0.3%、0.7%和3.5%(平均)。杀菌剂、阻燃剂、除草剂和消毒副产物的占比较低(<1.5%)。

检出的增塑剂可分为邻苯二甲酸酯类(PAEs, 8种)、异辛醇酯类(2种)和双酚A(图2)。PAEs的占比最高,超过了增塑剂总量的80%。大气中增塑剂的

单体组成模式相对比较稳定。邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)是浓度最高的单体(平均占邻苯二甲酸酯类的44%),其次是二异丁酯(DIBP, 19%)。DIBP是邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的代用品,多用于涂料生产^[20],在一些站点,DBP也有较高的占比。异辛醇酯类增塑剂和双酚A检出率均大于75%,但浓度相对较低,各采样点间没有显著性的浓度差异。双酚A是一类广泛使用的塑化剂,其在颗粒物中的浓度较低,与其物理化学性质(不易吸附于颗粒物)有关^[21]。本研究的PAEs浓度比广州2013年大气中的浓度(平均1219 ng/m³)低很多,并且DBP和DEHP是最主要的单体^[22]。这与广州大气的整体污染水平下降有关。

检出的阻燃剂污染物中,以有机磷阻燃剂为主(图2)。之前的研究也发现,大气有机磷阻燃剂的浓度一般都明显高于溴代阻燃剂^[23]。磷酸(2-氯乙基)酯(TCEP)和磷酸三辛酯(TEHP)的平均浓度(检出率)分别为2.8 ng/m³ (75%)和0.8 ng/m³ (92%),都是最高的。但是不同采样点有机磷阻燃剂的组成差别较大。TCEP主要添加于液态不饱和聚酯树脂中或作为纺织品的防火涂层^[24],在石化厂、垃圾焚烧厂及荔湾区的浓度较高,贡献超过了76%。在3个老城区阻燃剂的组成较为相似,表明在这些区域其具有相似的来源。在其他采样点的组成以TEHP为主,其主要作为增塑剂及阻燃剂添加于合成塑料中^[25]。TEHP在污水处理厂的浓度最高,其次是荔湾区、越秀区和石化厂,这些采样点附近很可能存在这2种阻燃剂的排放源。最近, Kim *et al.*^[26]在污水处理厂的进出水以及底泥中发现高含量的有机磷阻燃剂,这些污染物可能通过挥发或者以飞沫的形式进入大气。其他站点的浓度比较低,主要反映了面源污染。仅有1种溴代阻燃剂2,4,6-三溴苯酚在石化厂样品中被检出。有机磷阻燃剂与我们之前调查的广州大气浓度接近(0.52~62.7 ng/m³, 均值5.8 ng/m³)^[13]。

检出的医药和塑料工业相关的化工原料种类较多,但大部分浓度和检出率并不高(图3)。医药中间体2-甲基萘和喹啉类检出最高(>80%),平均占医药中间体的24%和43%。抗氧剂264和抗氧剂BHEB是塑料工业原料中检出率较高的化合物,二者占塑料化工原料的1.2%~17%,常作为抗氧化剂广泛用于聚氯乙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料中^[27]。对于其他化工原料,角鲨烷和邻苯二甲酰亚胺是检出率(>80%)和浓度最高的化合物,其中角鲨烷平均占比达73%,是化妆品的工业原料^[28]。邻苯二甲酰亚胺

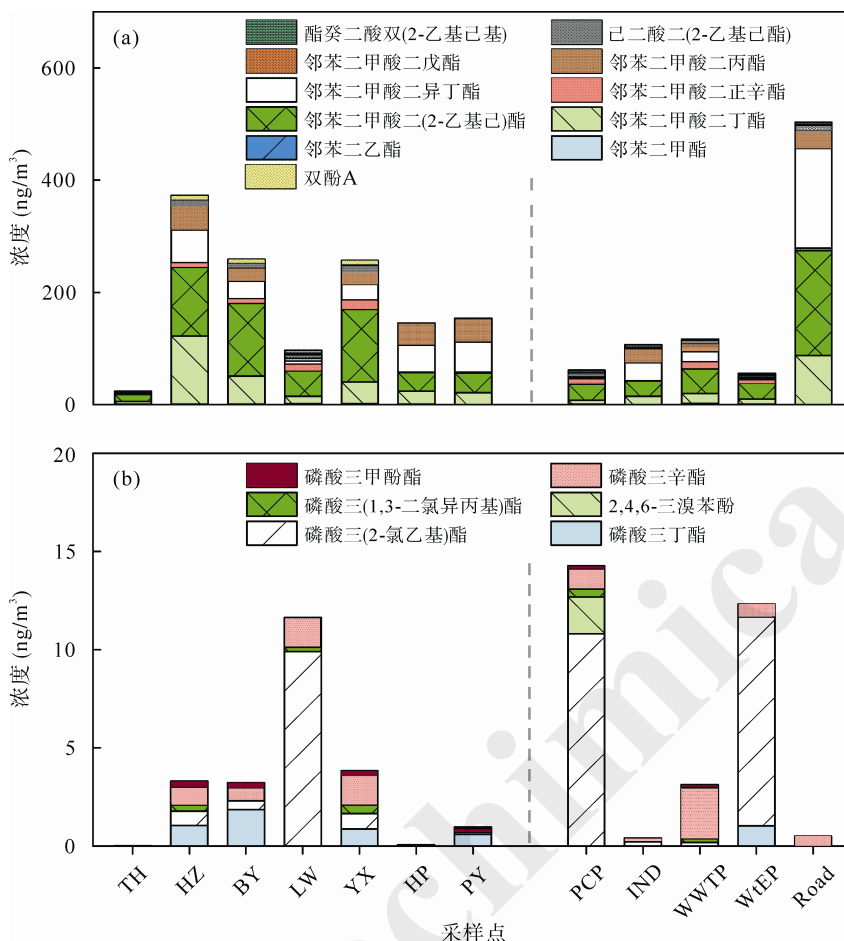


图 2 广州 PM_{2.5} 中增塑剂(a)、阻燃剂(b)的浓度

Fig.2 Concentrations of plasticizers and flame retardants in PM_{2.5} in Guangzhou

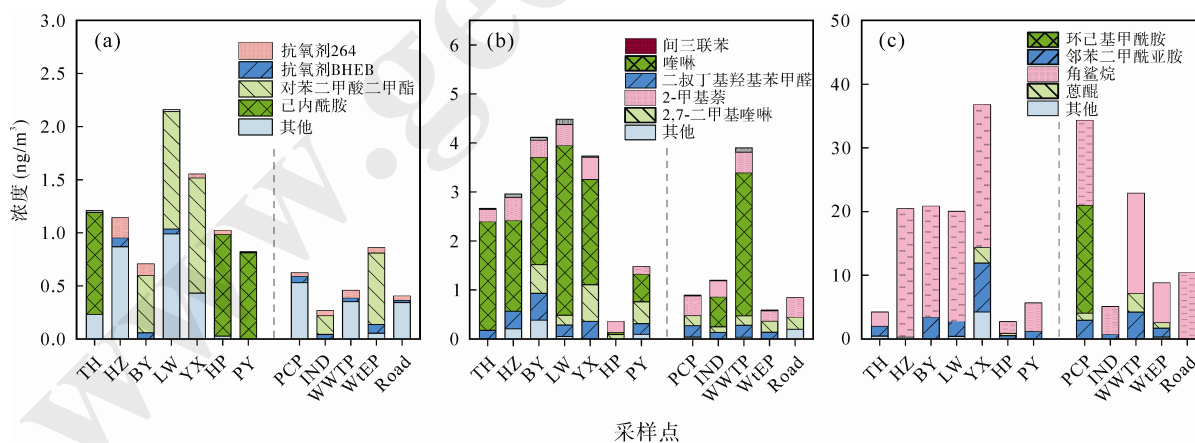


图 3 广州 PM_{2.5} 中塑料工业相关(a)、医药工业相关(b)及其他化工原料(c)的浓度

Fig.3 Concentrations of plastic-related, medical-related, and other industrial materials in PM_{2.5} in Guangzhou

则是一些农药合成的中间体或降解产物^[29]。这 2 类化合物在城市背景点位和点源污染点位的浓度相近。

检出的杀虫剂中, 烟碱的检出率最高(92%), 浓度(平均 53 ng/m³, 范围 0~225 ng/m³)明显高于其他杀虫剂(图 4)。在城市背景点和点源采样点分别占杀虫剂总量的 66%和 74%。烟碱(即尼古丁)是烟草属

植物产生的生物碱。香烟是大气中烟碱的直接来源之一, 有研究发现, 在没有政策法规限制吸烟的公共娱乐场所, 空气中烟碱的浓度可达 4750 ng/m³^[30]。烟碱也是一种高效的农药, 由于其对生态环境的影响, 欧盟(2009)和美国(2014)先后禁止了烟碱农药的使用, 而我国目前仍在使用^[31-32]。本研究中, 烟碱在

生活区的浓度明显高于点源污染处。但目前还不清楚空气中烟碱的来源是以香烟排放还是农药排放为主。其他杀虫剂的检出率较低,平均约15%。白云区的杀虫剂浓度和检出率较其他区域高,与该区植被覆盖率高有关。Duong *et al.*^[33]最近发现,越南大气样品中杀虫剂的浓度为2.02~85.8 ng/m³,稍高于广州大气污染水平。

杀菌剂也常常运用到农林业中(病虫害防治),共检出11种杀菌剂。地茂散,主要用于农作物因细菌引起的茎根腐病^[34],是浓度最高的单体,检出率83%,在城市背景点和点源采样点的平均浓度分别为(2.4±1.6) ng/m³和(2.0±1.6) ng/m³。五甲基苯在所有的样品中均有检出,浓度为0.24~2.1 ng/m³,在城市背景点和点源采样点的浓度相当。作为一种新型杀菌剂,富马酸噁咪唑在垃圾焚烧厂(7.0 ng/m³)和番禺区(7.5 ng/m³)两地的浓度较高。

样品中共发现15种除草剂,但检出率低(平均小于20%)。麦草氟甲酯的检出率最高(83%),平均浓度(0.54±0.78) ng/m³,海珠区浓度最高(2.8 ng/m³)。

DK 噻草酮在污水处理厂的浓度最高(11.7 ng/m³),污水处理厂排放可能是其重要来源。DK 噻草酮和甜菜胺在垃圾焚烧发电厂和白云区的浓度也明显较高。垃圾焚烧发电厂地处农村地区,白云区植被面积覆盖率高,因此可能存在这两类除草剂的使用。除草剂在越南大气中的浓度为0.34~5.93 ng/m³,与本研究的污染水平相近^[33]。

正构烷烃检出率很高,大部分单体(C₁₅~C₃₃)超过80%(图5)。各采样点中均以高碳数(C_n>24)的正构烷烃为主,占比为69%~92%。通过分析正构烷烃分子的分布范围及特征参数,如主碳峰(C_{max})、植物蜡贡献(Wax%)和碳优势指数(CPI)等,可以认识大气中正构烷烃的来源^[22]。高等植物排放来源的正构烷烃具有较高的C_{max}和明显的奇碳数优势,而且C₂₄被认为是人为源(C_n≤24)和生物源(C_n>24)的分界碳^[35]。除了黄浦区(C_{max}为C₃₃),C_{max}在广州大气中均为C₃₁,而且C_n>26的正构烷烃具有明显的奇碳数优势。这意味着大气中的正构烷烃存在高等植物来源,也说明大气中的植物蜡主要来源于草地或

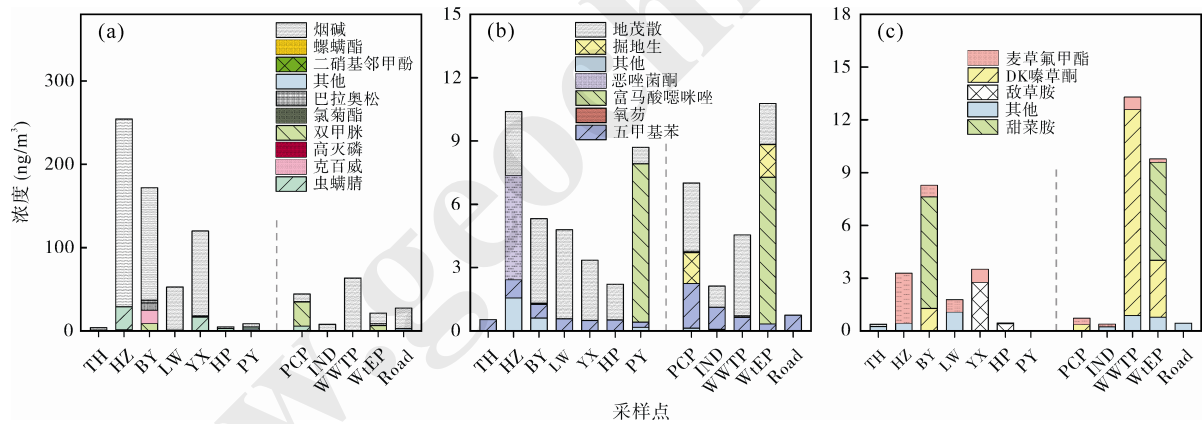


图4 广州PM_{2.5}中杀虫剂(a)、杀菌剂(b)及除草剂(c)的浓度
Fig.4 Concentrations of insecticides, bactericides, and herbicides in PM_{2.5} in Guangzhou

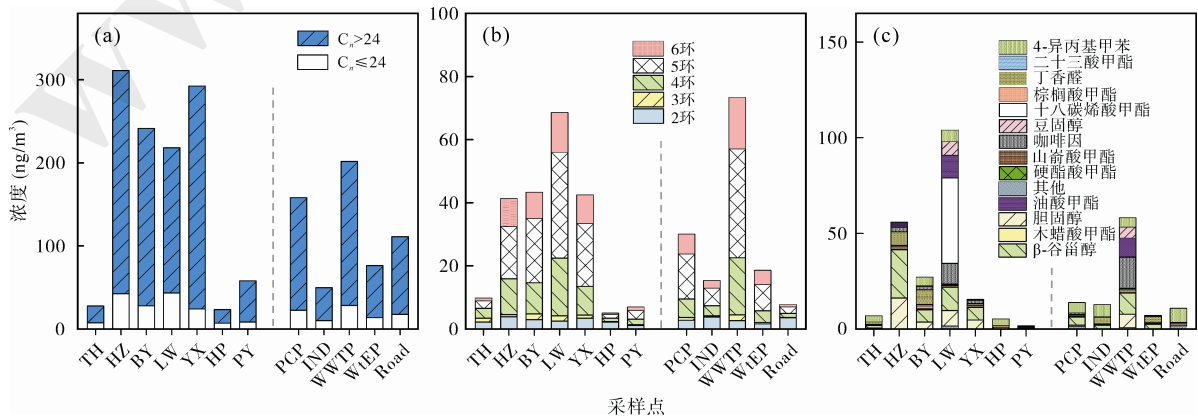


图5 广州PM_{2.5}中正构烷烃(a)、多环芳烃(b)及天然产物(c)的浓度
Fig.5 Concentrations of n-alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and natural products in PM_{2.5} in Guangzhou

热带植物叶片上蜡质的释放^[36]。来自高等植物排放的 CPI 一般大于 5^[37], CPI 越接近于 1, 表明化石燃料或生物质不完全燃烧越重要。各采样点样品的 CPI 均值为 1.8 (1.5~2.3), 揭示出人为源是广州大气中正构烷烃的主要来源。进一步的 Wax% 计算结果表明, 植物蜡对大气中正构烷烃的平均贡献率为 12%~31% (平均 19%), 这也意味着超过大约 80% 的正构烷烃是来自于人为源贡献。Wang *et al.*^[22] 计算广州大气颗粒物中正构烷烃的 CPI 均值为 1.3, 与我们的结果接近。

天然产物构成主要以脂肪酸酯(13 种)、甾族及固醇化合物(5 种)为主。酯类化合物均为长碳链的脂肪酸酯, 是植物叶片挥发油的重要成分。多个酯类化合物检出率均大于 90%, 但浓度不高(平均 0.20~0.59 ng/m³), 共占天然产物的 13%。 β -谷甾醇、4-异丙基甲苯、胆固醇和咖啡因是发现的最主要的天然产物, 平均浓度为 2.9~6.1 ng/m³, 检出率超过 50%, 其平均贡献了 25.2%、25%、8.2%和 6.5%的天然产物。这些化合物一般在老城区(如 β -谷甾醇)和污水处理厂(如咖啡因)的浓度较高。

N-亚硝基吗啉、N-亚硝基哌啶和 N-亚硝基二丁胺是在样品中发现的 3 种亚硝胺消毒副产物, 这 3 个化合物均被世界卫生组织国际癌症研究机构列入 2B 类致癌物清单中^[14-15]。这 3 个污染物检出率均较低 (<35%), 多发现在点源污染处, 在石化厂和污水处理厂的浓度较高。这可能是由工业源排放的废气或是前体物在大气中通过光化学反应而进一步产生的二次污染物^[16-17]。在同一采样点, 3 个化合物的浓度差别不大。

在所有的采样点中, 污水处理厂附近的大气受 PAHs 污染最为严重, 其他采样点的浓度差别不大。大部分采样点都是以五环的浓度最高, 四、六环浓度次之, 二、三环较低的组成模式。汽车尾气排放的多环芳烃以高环数为主^[38], 这说明汽车尾气对广州 PM_{2.5} 中多环芳烃来源的重要性。

3 结 论

(1) PM_{2.5} 中化合物的类别组成(无论依照用途来源还是化学结构)相对稳定, 反映了城市颗粒物中的化学组分构成。

(2) 化学品增塑剂(酯类化合物)和燃烧来源为主的正构烷烃(脂肪烃类化合物)是最重要的 2 类有

机污染物, 并且分布特征显示了生活来源可能是这 2 类污染物更重要的来源。

(3) 一些污染物(如阻燃剂及部分化工原料)具有明显的点源排放特征, 污水处理厂是 PM_{2.5} 中多种有机污染物的来源之一。污染物单体的组成差异很大, 说明大气中污染物来源复杂或者经历的环境过程差别很大。

参考文献(References):

- [1] Sun J T, Pan L L, Zhan Y, Lu H N, Tsang D C, Liu W X, Wang X L, Li X D, Zhu L Z. Contamination of phthalate esters, organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China[J]. *Sci Total Environ*, 2016, 544(15): 670-676.
- [2] 国家安全生产监督管理总局化学品登记中心. 危险化学品目录汇编[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 1-257. Chemical Registration Center of the SAWS. Catalogue of Dangerous Chemicals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 1-257 (in Chinese).
- [3] Kudo K, Ishida T, Hikiji W, Hayashida M, Uekusa K, Usumoto Y, Tsuji A, Ikeda N. Construction of calibration-locking databases for rapid and reliable drug screening by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Forensic Toxicol*, 2009, 27(1): 21-31.
- [4] Kudo K, Nagamatsu K, Umehara T, Usumoto Y, Sameshima N, Tsuji A, Ikeda N. Rapid and reliable screening method for detection of 70 pesticides in whole blood by gas chromatography-mass spectrometry using a constructed calibration-locking database[J]. *Leg Med*, 2012, 14(2): 93-100.
- [5] 邱伟芬, 张昌娟, 文良, 方勇, 胡秋辉. 气相色谱-质谱联用结合 QuEChERS 法快速筛查大米中多种农药残留[J]. *食品科学*, 2015, 36(12): 221-225. Qiu Wei-fen, Zhang Chang-juan, Wen Liang, Fang Yong, Hu Qiu-hui. Rapid determination of pesticide multi-residues in rice by QuEChERS and GC-MS[J]. *Food Sci*, 2015, 36(12): 221-225 (in Chinese with English abstract).
- [6] 李佩佩, 张小军, 张帅, 严忠雍, 陈思, 方益, 龙举. 通过式固相萃取结合超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱筛查鱼肉中多类兽药残留[J]. *浙江海洋学院学报(自然科学版)*, 2017, 36(3): 228-234. Li Pei-pe, Zhang Xiao-jun, Zhang Shuai, Yan Zhong-yong, Chen Si, Fang Yi, Long Ju. Screening and confirmation of multi-classes of veterinary drug residues in fish muscle by pass-through spe purification and ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole/time of flight mass spectrometry[J]. *J Zhejiang Ocean Univ (Nat Sci)*, 2017, 36(3): 228-234 (in Chinese with English abstract).
- [7] 马英歌, 戴海夏, 李莉, 陈长虹, 孙谦, 范军, 李月琪, 黄涛宏. GCMS 结合 Compound Composer 软件筛选 PM_{2.5} 中有机污染物[J]. *环境化学*, 2018, 37(1): 188-191. Ma Ying-ge, Dai Hai-xia, Li Li, Chen Chang-hong, Sun Qian,

- Fan Jun, Li Yue-qi, Huang Tao-hong. A rapid method for screening on organic pollutants in PM_{2.5} using GCMS combined with Compound Composer software[J]. Environ Chem, 2018, 37(1): 188–191 (in Chinese with English abstract).
- [8] Wang T, Tian M, Ding N, Yan X, Chen S J, Mo Y Z, Yang W Q, Bi X H, Wang X M, Mai B X. Semi-volatile organic compounds (SOCs) in fine particulate matter (PM_{2.5}) during clear, fog, and haze episodes in Beijing winter[J]. Environ Sci Technol, 2018, 52(9): 5199–5207
- [9] Guo S, Hu M, Zamora M L, Peng J F, Shang D J, Zheng J, Du Z F, Wu Z J, Shao M, Zeng L M. Elucidating severe urban haze formation in China[J]. Proc Natl Acad Sci, 2014, 111(49): 17373–17378.
- [10] Zhu Y H, Huang L, Li J Y, Ying Q, Zhang H L, Liu X G, Liao H, Li N, Liu Z X, Mao Y H. Sources of particulate matter in China: Insights from source apportionment studies published in 1987–2017[J]. Environ Int, 2018, 115: 343–357.
- [11] Chen R, Kan H, Chen B, Huang W, Bai Z, Song G, Pan G. Association of particulate air pollution with daily mortality: The China air pollution and health effects study[J]. Am J Epidemiol, 2012, 175(11): 1173–1181.
- [12] 王昱文. 典型区域邻苯二甲酸酯污染特征及环境风险[D]. 北京: 华北电力大学, 2016.
Wang Yu-wen. Contamination and environmental risk of phthalate esters in typical areas, China[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2016 (in Chinese with English abstract).
- [13] Wang T, Ding N, Wang T, Chen S J, Luo X J, Mai B X. Organophosphorus esters (OPEs) in PM_{2.5} in urban and e-waste recycling regions in southern China: Concentrations, sources, and emissions[J]. Environ Res, 2018, 167: 437–444.
- [14] 刘树萍, 陈绯, 关卫平, 伍海辉. 水中挥发性 N-亚硝基胺类的 PT-CC/MS 检测[J]. 供水技术, 2016, 10(1): 58–60.
Liu Shu-ping, Chen Fei, Guan Wei-ping, Wu Hai-hui. Determine the volatile N-nitrosamines in water using PT-GC/MS[J]. Water Technol, 2016, 10(1): 58–60 (in Chinese with English abstract).
- [15] 蒋万枫, 杨钊, 张凤艳, 董诗竹. 气相色谱-串联质谱法测定肉制品和水产制品中 N-亚硝胺类化合物[J]. 理化检验, 2018, 54(1): 55–58.
Jiang Wan-feng, Yang Zhao, Zhang Feng-yan, Dong Shi-zhu. Determination of N-nitrosamine compounds in meat products and aquatic products by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Phys Test Chem Anal, 2018, 54(1): 55–58 (in Chinese with English abstract).
- [16] Farren N J, Ramirez N, Lee J D, Finessi E, Lewis A C, Hamilton J F. Estimated exposure risks from carcinogenic nitrosamines in urban airborne particulate matter[J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(16): 9648–9656.
- [17] Hess I M, Lachireddy K, Capon A. A systematic review of the health risks from passive exposure to electronic cigarette vapour[J]. Public Health Res Pract, 2016, 26(2): 1–9.
- [18] Lyu R H, Shi Z B, Alam M S, Wu X F, Liu D, Vu T V, Stark C, Xu R X, Fu P Q, Feng Y C, Harrison R M. Alkanes and aliphatic carbonyl compounds in wintertime PM_{2.5} in Beijing, China[J]. Atmos Environ, 2019, 202(1): 244–255.
- [19] David B, Wolfender J L, Dias D A. The pharmaceutical industry and natural products: historical status and new trends[J]. Phytochem Rev, 2015, 14(2): 299–315.
- [20] Adibi J J, Perera F P, Wieslaw J, Camann D E, Dana B, Ryszard J, Whyatt R M. Prenatal exposures to phthalates among women in New York City and Krakow, Poland[J]. Environ Health Persp, 2003, 111(14): 1719–1722.
- [21] Tsai W T. Human health risk on environmental exposure to bisphenol-A: A review[J]. J Environ Sci Health Part C, 2006, 24(2): 225–255.
- [22] Wang J, Ho S S H, Ma S, Cao J, Dai W, Liu S, Shen Z, Huang R, Wang G, Han Y. Characterization of PM_{2.5} in Guangzhou, China: Uses of organic markers for supporting source apportionment[J]. Sci Total Environ, 2016, 550(15): 961–971.
- [23] Tao F, Sellstrom U, De Wit C A. Organohalogenated flame retardants and organophosphate esters in office air and dust from Sweden[J]. Environ Sci Technol, 2019, 53(4): 2124–2133.
- [24] Ren X H, Lee Y J, Han H J, Kim I S. Effect of tris-(2-chloroethyl)-phosphate (TCEP) at environmental concentration on the levels of cell cycle regulatory protein expression in primary cultured rabbit renal proximal tubule cells[J]. Chemosphere, 2008, 74(1): 84–88.
- [25] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(19): 7423–7429.
- [26] 须辑, 张智亮. 橡胶助剂制备新工艺[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2014: 1–262.
Xu Ji, Zhang Zhi-liang. New Technology for Preparation of Rubber Additives[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2014: 1–262 (in Chinese).
- [27] Kim U J, Oh J K, Kannan K. Occurrence, removal, and environmental emission of organophosphate flame retardants/plasticizers in a wastewater treatment plant in New York State[J]. Environ Sci Technol, 2017, 51(14): 7872–7880.
- [28] Kim S K, Karadeniz F. Chapter 14-Biological importance and applications of squalene and squalane[J]. Adv Food Nutr Res, 2012, 65(6): 223–233.
- [29] Sanders J L. Pesticide compositions including polymeric adjuvants: U.S. Patent Application 14/270, 073[P]. 2014-8-21.
- [30] Park E Y, Lim M K, Yang W, Yun E H, Oh J K, Jeong B Y, Hong S Y, Lee D H, Tamplin S. Policy effects of secondhand smoke exposure in public places in the Republic of Korea: evidence from PM_{2.5} levels and air nicotine concentrations[J]. Asian Pac J Cancer Prev: APJCP, 2013, 14(12): 7725–7730.
- [31] 杨光. 欧盟将于年底前禁止户外施用三种新烟碱杀虫剂吡虫啉、噻虫胺、噻虫嗪[J]. 农药市场信息, 2018, (12/30): 47.
Yang Guang. The EU will ban outdoor application of three new nicotine pesticides, imidacloprid, clothianidin and thiamethoxam, before the end of the year[J]. Pestic Market News, 2018, (12/30): 47 (in Chinese).
- [32] Woodcock B, Bullock J, Shore R, Heard M, Pereira M, Redhead J, Ridding L, Dean H, Sleep D, Henrys P. Country-specific effects of neonicotinoid pesticides on honey bees and wild bees[J]. Science, 2017, 356(6345): 1393–1395.

- [33] Duong H T, Kadokami K, Trinh H T, Phan T Q, Le G T, Nguyen D T, Nguyen T T, Nguyen D T. Target screening analysis of 970 semi-volatile organic compounds adsorbed on atmospheric particulate matter in Hanoi, Vietnam[J]. *Chemosphere*, 2019, 219: 784–795.
- [34] Lyr H, Werner P. On the mechanism of action of the fungicide chloroneb[J]. *Pestic Biochem Phys*, 1982, 18(1): 69–76.
- [35] 胡冬梅. 太原市空气颗粒物中正构烷烃的分布特征和来源解析[D]. 山西: 太原理工大学, 2013.
Hu Dong-mei. Distribution and source apportionment of *n*-alkanes in atmospheric particle in Taiyuan[D]. Shanxi: Taiyuan University of Technology, 2013 (in Chinese with English abstract).
- [36] 李宏姣, 李红, 陆继龙, 冯加良, 于彦婷, 夏芬美, 任丽红. 北京市典型城区 PM_{2.5} 中正构烷烃的污染特征与来源[J]. *环境科学研究*, 2015, 28(5): 691–696.
Li Hong-jiao, Li Hong, Lu Ji-long, Feng Jia-liang, Yu Yan-ting, Xia Fen-mei, Ren Li-hong. Distribution characteristics and source identification of *n*-alkanes in PM_{2.5} in typical urban area of Beijing[J]. *Res Environ Sci*, 2015, 28(5): 691–696 (in Chinese with English abstract).
- [37] 吕瑞鹤, 吴建会, 冯银厂, 傅平青. 北京大气气溶胶中正构烷烃和支链烷烃的特征及其来源分析[J]. *南开大学学报(自然科学版)*, 2018, 51(6): 87–93.
Lü Rui-he, Wu Jian-hui, Feng Yin-chang, Fu Ping-qing. Characterization, source of *n*-alkanes and branched alkanes in atmospheric aerosols of Beijing[J]. *Acta Sci Nat U Nankaiensis*, 2018, 51(6): 87–93 (in Chinese with English abstract).
- [38] Callén M S, Iturmendi A, López J M, Mastral A M. Source apportionment of the carcinogenic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) associated to airborne PM₁₀ by a PMF model[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21(3): 2064–2076.