

郑州大气及颗粒物中多环芳烃的分布特征与来源解析

张丹,南淑清,王维思,赵新娜,多克辛,张军
(河南省环境监测中心,河南 郑州,450004)

摘要:对2012年郑州市大气中气态和颗粒态多环芳烃(PAHs)的分布特征与来源进行了分析。结果表明, $\rho(\sum \text{PAHs})$ (包括气相与颗粒相)为40.00~194.61 ng/m³,气相中 $\sum \text{PAHs}$ 高于颗粒相,四环以下的PAHs大都存在于气态中;在夏、春2季,较小分子质量(≤ 178)的PAHs占比较高,冬季,较大分子质量(≥ 252)的PAHs占比明显较高;各功能区 $\rho(\text{PAHs})$ 排序为工业区>交通密集区>医疗、文化、行政混合区。郑州大气和颗粒物中PAHs可能主要来自煤和液体燃料(汽油柴油)的燃烧。

关键词:环境空气;气态多环芳烃;颗粒态多环芳烃;来源解析;郑州

中图分类号:X513

文献标识码:B

文章编号:1674-6732(2015)03-0048-05

Distribution Characteristics and Source Apportionment of PAHs in Atmosphere and Particulates in Zhengzhou

ZHANG Dan, NAN Shu-qing, WANG Wei-si, ZHAO Xin-na, DUO Ke-xin, ZHANG Jun
(Henan Environmental Monitoring Center, Zhengzhou, Henan 450004, China)

Abstract: This work analyzed the distribution characteristics and sources of both gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban atmosphere of Zhengzhou City in 2012. The results showed that the total mass concentration of PAHs in atmosphere, including gaseous and particulate, was between 40.00 to 194.61 ng/m³, and that mass concentration of gaseous PAHs was higher than that of the particulate forms. PAHs containing less than four aromatic rings mainly existed in gaseous forms. In spring and summer, a relatively high proportion of PAHs were molecules having masses below 178, while in winter, this was the case with PAHs having molecular masses above 252. Mass concentration of PAHs decreased with the following functional areas: industrial area, traffic compact area, and living area. The major sources of gaseous and particulate PAHs in atmosphere were possibly from the burning of coal and liquid fuel (gasoline and diesel oil).

Key words: Ambient air; Gaseous polycyclic aromatic hydrocarbon; Particulate polycyclic aromatic hydrocarbon; Source apportionment; Zhengzhou

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons,简称PAHs)虽然在环境中的含量很低,但人们能够通过大气、水和食物摄取并在体内富集^[1]。美国环保总署(USEPA)公布的129种优先控制污染物中,有16种PAHs;我国原环保总局第一批公布的68种环境优先监测污染物黑名单中,有7种PAHs。目前国内外众多城市已经展开了对PAHs的研究^[2-8]。Omar等^[3]在吉隆坡市中心道路边测得PM₁₀样本中 $\rho(\text{PAH}_5)$ 平均值为6.28 ng/m³。黄碧云等^[7]对北京地区一年四季的不同大气颗粒物

样品进行分析,得出2个功能区 $\rho(\sum \text{PAHs})$ 分布趋势均为:冬季>秋季>春季>夏季。

现对郑州市区内不同季节不同功能区环境空气中气态和PM_{2.5}颗粒物中的16种优控PAHs进行分析研究。

收稿日期:2015-08-13;修订日期:2015-12-25

基金项目:2011年河南省科技公关重点基金资助项目(11210231005)

作者简介:张丹(1985—),女,助理工程师,硕士,从事环境监测工作。

1 研究方法

1.1 采样点位

根据郑州市市区功能区划分及人口、工业和交通分布情况,选取黄河游览区(黄河边)为对照点,金水路与东明路交叉路口(交通路口)代表交通密集区,河南省环境保护厅(环保大院)代表行政、居住区,河南省博物院(博物院)代表文化、行政区和河南省锅炉压力容器安全检测研究院(河南锅检)代表工业区。

1.2 样品采集

分别于2012年1月7—9日、8月8—10日(7月是雨季,无法进行采样)、和4月10—12日采集样品,每次连续3 d,同步采集现场空白样品。采样仪器为标准大流量采样器(串接 PUF),以石英纤维滤膜(20.3 cm × 25.4 cm, Palflex Products Corp1)采集颗粒物,以串接于石英纤维滤膜后的聚氨酯泡塑(polyurethane foam plugs, PUF)收集气相样品,采样流量为100 L/min,采样频率为22 h/d。

1.3 样品分析

1.3.1 样品前处理

将采集有样品的玻璃纤维滤膜和聚氨酯泡塑剪碎,置于微波萃取杯中,加入20 mL 乙腈。在100%功率(1 200 W)、110 °C下萃取20 min。用无

水 Na₂SO₄脱水,氮吹浓缩后,定容至1 mL。

1.3.2 高效液相色谱的分析条件

Waters alliance e 2695 高效液相色谱仪,色谱柱为 WATERS PAH C18, S-5 μm, 250 mm × 4.6 mm; 流动相为水-乙腈(5:5), 梯度洗脱, 保留时间30 min, 流动相经脱气处理; 流量为1.5 mL/min; 柱温为30 °C; 进样量为20 μL; 荧光检测器的发射波长为220~460 nm, 激发波长为220~300 nm; 紫外检测器的波长为200~380 nm, 定量波长为254 nm。

1.3.3 目标化合物

16种多环芳烃(萘-NaP、蒽-Acy、二氢蒽-Ace、芴-Flu、菲-Phe、葱-Ant、荧蒽-Flua、芘-Pyr、苯并[a]葱-BaA、屈-CHY、苯并[b]荧蒽-BbF、苯并[k]荧蒽-BkF、苯并[a]芘-BaP、二苯并[a,h]葱-DBA、苯并[ghi]芘-BghiP、茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP)。

2 结果与讨论

2.1 PAHs 类化合物分布

郑州市环境空气中 PAHs 类污染物的监测结果见表1。

表1 16种 PAHs 类化合物分析监测结果

ng/m³

化合物	冬季			春季			夏季		
	范围		均值	范围		均值	范围		均值
NaP	—		—	—		—	—		—
Acy	—		—	—		—	—		—
Ace	未检出		~3.91	—		—	—		—
Flu	未检出	~11.19	8.45	未检出	~6.61	2.03	0.81	~3.46	4.12
Phe	1.82	~73.76	51.83	0.57	~47.68	28.33	2.88	~39.4	25.2
Ant	0.11	~6.86	3.15	未检出	~2.50	0.95	未检出	~1.49	0.98
Flua	0.50	~3.03	2.11	未检出	~33.77	16.16	0.89	~30.3	16.3
Pyr	0.66	~5.15	5.01	未检出	~17.66	2.39	0.43	~16.2	8.73
BaA	未检出	~35.31	21.72	未检出	~16.62	3.82	未检出	~11.4	2.59
CHY	未检出	~1.93	1.29	0.17	~0.62	0.63	0.73	~7.01	3.52
BbF	未检出	~5.51	0.75	未检出	~2.32	0.87	未检出	~7.38	3.06
BkF	未检出	~6.69	3.61	未检出	~0.90	0.25	未检出	~2.13	0.83
BaP	未检出	~8.78	4.85	未检出	~0.63	0.41	未检出	~3.23	1.22
DBA	未检出	~1.51	0.85	未检出	~2.94	1.27	未检出	~0.18	0.15
BghiP	未检出	~13.82	7.14	未检出	~0.76	0.38	未检出	~6.20	2.39
IcdP	未检出	~19.45	12.41	未检出	~13.47	5.06	未检出	~4.33	1.64
PAHs	77.05	~194.61	124.09	23.27	~101.67	62.56	40.00	~130	70.73

由表1可见,在16种目标化合物中共检测出

14种,6个采样点中,萘-NaP、蒽-Acy在3个季

度均未检出,二氢茈 - Ace 只在冬季检出,平均值为 0.895 ng/m³;其余 13 种 PAHs 类化合物在全年均检出。检测到 PAHs 类化合物冬季平均值为 124.09 ng/m³,高于夏季和春季。菲 - Phe、苯并[a]蒽 - BaA、茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP)、芴 - Flu 等在环境空气中含量较高。

郑州市一年内 $\rho(\sum \text{PAHs})$ (包括气相与颗

粒相)为 40.00 ~ 194.61 ng/m³,比英国部分城市污染略重,曼彻斯特为 20 ~ 164 ng/m³[9],Esthwaite Water 和 Castleshwa 的平均值分别为 40 和 22 ng/m³[10],但远低于北京地区(492 ng/m³) [11]。

2.2 PAHs 类化合物变化规律

2.2.1 PAHs 类化合物在气相和颗粒物中的分布

多环芳烃在颗粒相和气相中的含量见表 2。

表 2 多环芳烃在颗粒相和气相中的含量

ng/m³

化合物	颗粒相				气相			
	冬季	春季	夏季	均值	冬季	春季	夏季	均值
NaP	—	—	—	—	—	—	—	—
Acy	—	—	—	—	—	—	—	—
Ace	—	—	—	—	0.89	—	—	0.30
Flu	0.58	0.64	1.71	0.98	7.88	1.39	2.41	3.89
Phe	3.09	2.07	5.67	3.61	48.74	26.27	19.5	31.50
Ant	0.25	0.09	0.33	0.22	2.90	0.86	0.64	1.47
Flua	1.23	1.20	1.33	1.25	0.88	14.96	14.90	10.25
Pyr	1.77	0.21	0.87	0.95	3.24	2.20	7.85	4.43
BaA	19.70	0.83	0.22	6.92	2.02	2.99	2.37	2.46
CHY	1.01	0.25	1.29	0.85	0.28	0.37	2.23	0.96
BbF	0.75	0.62	2.87	1.41	0.01	0.27	0.19	0.16
BkF	3.60	0.23	0.80	1.54	0.01	0.02	0.03	0.02
BaP	4.84	0.36	1.12	2.11	0.01	0.05	0.10	0.05
DBA	0.85	1.03	0.03	0.64	—	0.28	—	0.09
BghiP	7.12	0.35	2.03	3.17	0.02	0.04	0.36	0.14
IcdP	9.70	1.82	1.64	4.39	2.71	3.24	—	1.98
PAHs	54.49	9.70	20.00	28.06	69.60	52.94	50.58	57.71

由表 2 可见,气相中多环芳烃总量高于颗粒相,占年平均值 $\sum \text{PAHs}$ 的 67.28%。且不同季节多环芳烃总量在气相和颗粒中的差别较大,气相中分布规律为:冬季 > 春季 > 夏季,颗粒物中分布规律为:冬季 > 夏季 > 春季。环境空气中颗粒态 PAHs 主要来源于矿物燃料燃烧排放,也有与气态中 PAHs 的动态交换。其在大气中含量变化与燃料消耗量密切相关,与周围环境条件变化也有一定相关性。与钟晋贤 [12] 等认为大气中飘尘和 PAHs 都是采暖期高,非采暖期低的研究结果一致。

多环芳烃多为半挥发性有机物(SVOC),随着分子质量的增高,其挥发性逐渐降低,表现为不同化合物在大气中的存在形态各有差异,见图 1。

由图 1 可见,随着化合物分子质量的增高,其在大气中的主要存在形态逐渐由气态转变为颗粒态,其中四环多环芳烃为过渡带,即四环以下的 PAHs 大都存在于气态中,且在 2 相中的含量都不可忽视。致癌性最强的苯并(a)芘主要以颗粒态

形式存在,年均值为 2.11 ng/m³,最高值在春季,为 4.85 ng/m³。

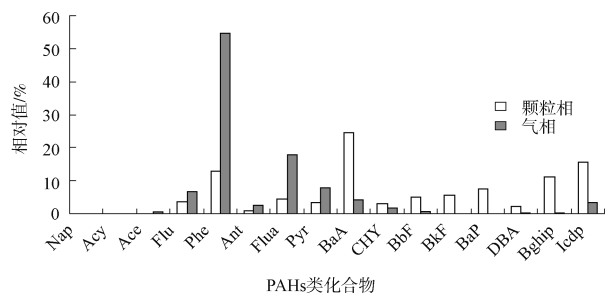


图 1 多环芳烃在大气中存在形态

2.2.2 PAHs 类化合物的季节分布规律

不同季节多环芳烃分布特征见图 2。由图 2 可见,在所测定的 16 种 PAHs 中,分子质量 ≥ 252 的单体物质(除二苯并[a,h]蒽 - DBA 外)所占比例在冬季(2.91% ~ 10.00%)明显高于其他季节(0.40% ~ 8.08%),但在同一季节,这些物质的分

布特征差异较小,表明这些化合物的来源比较稳定;分子质量为202~228的几种物质的分布特征季节差异较大,这是由于不同季节污染源的贡献率不同导致的;分子质量 ≤ 178 的化合物,在不同季节分布较为规律,总体上是夏、春季所占比例最高,冬季较低,这可能是由于小分子质量PAHs的挥发性较强,且其挥发性与环境温度有较大关系,夏、春季温度较高,冬季温度较低,进而形成如图所示的分布状况。国际癌症研究机构(IARC)认为的6种具有潜在致癌性的PAHs含量(苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、茚并[1,2,3,-cd]芘)之和在冬、春、夏季分别占 \sum PAHs的35.61%、18.67%、13.40%,均值为22.56%,低于天津地区的含量(均值27.3%)^[4]。

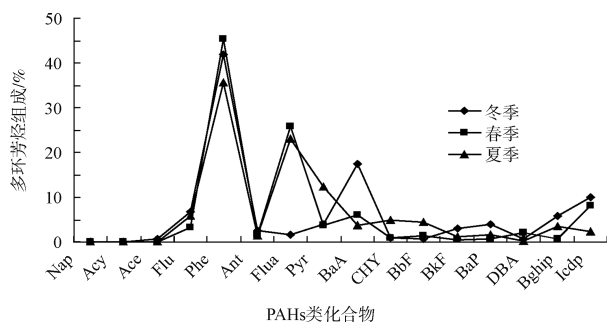


图2 不同季节多环芳烃分布特征

2.2.3 不同功能区 PAHs 类化合物分布规律

不同功能区环境空气中的 $\rho(\sum \text{PAHs})$ 。

由图3可见,各功能区 $\rho(\sum \text{PAHs})$ 排序为:河南锅检 > 交通路口 > 环保大院 > 黄河边 > 博物院。

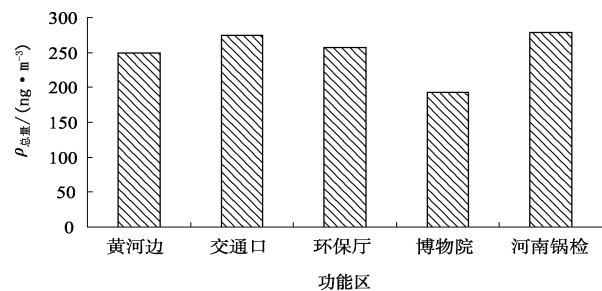


图3 不同功能区内 PAHs 类化合物的含量

河南锅检位于工业区,区内有热电厂、印染厂等工厂分布,其中热电厂用煤量很大,是主要排污

大户,排放大量的 PAHs。随着交通运输的发展和城市化进程的加快,汽车的数量越来越多,由汽车尾气排放造成的城市大气污染也越来越严重,道路路口的 PAHs 含量也较高,这与朱利中等^[13]研究认为城市空气中 PAHs 主要来自于汽车尾气排放的结论一致。环保大院作为行政、居民区,由于人口密集、冬季采暖等因素影响,要明显高于文化、行政区博物院。作为背景点的黄河边 PAHs 含量高于文化、行政区,有可能与黄河边的游船烧烤及周围农村居民生活燃料燃烧有关。

2.4 来源分析

环境中 PAHs 含有很多污染源,通常不同的污染源产生的 PAHs 具有不同的特征,所以可以利用这种差异判断来源。特征化合物含量比值法是最常用的一种辨别大气中 PAHs 污染源的定性方法。不同季节大气中 PAHs 的特征比值见表3。

表3 不同季节大气中 PAHs 的特征比值

特征比值	冬季	春季	夏季	平均值
$\rho(\text{BaA})/\rho(\text{BaA} + \text{CHY})$	0.89	0.68	0.32	0.63
$\rho(\text{BaP})/\rho(\text{BghiP})$	0.71	1.26	0.84	0.93
$\rho(\text{Flua})/\rho(\text{Flua} + \text{Pyr})$	0.30	0.90	0.64	0.61

文献[14-15]表明, $\rho(\text{BaA})/\rho(\text{BaA} + \text{CHY}) < 0.2$,主要指示石油源; $0.2 \sim 0.35$,石油和燃烧的混合源; > 0.35 ,主要指示燃烧源。 $\rho(\text{Flua})/\rho(\text{Flua} + \text{Pyr}) < 0.2$,为石油源; $0.4 \sim 0.5$ 为液体燃料的燃烧(主要指机动车尾气); > 0.5 ,为草、木材、煤燃烧来源。 $\rho(\text{BaP})/\rho(\text{BghiP})$ 为0.84~1.6,符合燃煤的特征比值,1.1~1.3为汽油尾气的特征比值,2.0~2.5为柴油尾气的特征比值。由表3可见,郑州环境空气中 PAHs 主要来源于煤和液体燃料(汽油柴油)的燃烧。

3 结论

(1) 郑州市的大气中检测到14种PAHs, $\rho(\sum \text{PAHs})$ (包括气相与颗粒相)为40.00~194.61 ng/m³,其污染程度与比英国的部分城市污染略重,但远低于中国的北京地区;

(2) 气态中 PAHs 总量高于颗粒态,以四环多环芳烃为过渡带,四环以下的 PAHs 大都存在于气态中;

(3) PAHs 类化合物的季节分布规律:较小分

子质量(≤ 178)的PAHs在夏、春季所占比例高于冬季,较大分子质量(≥ 252)的PAHs所占比例在冬季最高;

(4) PAHs类化合物的功能区分布规律:工业区最高,交通密集区次之,医疗、文化、行政混合区较低;

(5) 郑州市PAHs主要来自煤和液体燃料(汽油柴油)的燃烧。

[参考文献]

- [1] 孟凡生,陈晶,王业耀. 环境中多环芳烃前处理和分析方法[J]. 环境监控与预警,2011,3(1):12-16.
- [2] 谭吉华,毕新慧,段青春,等. 广州市大气可吸入颗粒物(PM_{10})中多环芳烃的季节变化[J]. 环境科学学报,2005,25(7):855-862.
- [3] OMAR N Y M J, BIN A bas M R, KETULY K A, et al. Concentrations of PAHs in atmospheric particles (PM_{10}) and roadside soil particles collected in Kuala Lumpur, Malaysia [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36: 247-254.
- [4] 吴水平,兰天,左谦,等. 天津地区一些降尘中多环芳烃的含量与分布[J]. 环境科学学报,2004,24(6):1066-1073.
- [5] 张树才,王开颜,沈亚婷,等. 北京东南郊大气降尘中的多环芳烃[J]. 农业环境科学学报,2007,26(4):1568-1574.
- [6] 倪刘建,张甘霖,阮心玲,等. 南京市不同功能区大气降尘的

沉降通量及污染特征[J]. 中国环境科学,2007,27(1):2-6.

- [7] 黄云碧,周家斌,王铁冠. 北京地区大气颗粒物中不同功能区多环芳烃的分布特征[J]. 燃料化学学报,2007,35(2):222-227.
- [8] 王平,徐建,郭炜峰,等. 黄河兰州段水环境中多环芳烃污染初步研究[J]. 中国环境监测,2007,23(3):49-51.
- [9] GARDNER B, HEWITT C N, JONES K C. PAHs in Air Adjacent to Two Inland Water Bodies [J]. Environ. Sci. Technol, 1995, 29: 2405-2413.
- [10] COLEMAN P J, LEE R G M, ALCOCK R E, et al. Observations on PAH, PCB, and PCDD/F trends in U. K., urban air 1991-1995 [J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 2120-2124.
- [11] TAO S, LIU Y N, LANG C, et al. Adirectional passive air sampler for monitoring polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air mass [J]. Environ Pollut, 2008, 156(2): 435-4411
- [12] 钟晋贤,李洪海,张凤珠. 北京地区飘尘中多环芳烃日变化研究[J]. 环境化学,1985,4(5):70-77.
- [13] 朱利中,沈学优,刘勇建. 城市居民区空气中多环芳烃污染特征和来源分析[J]. 环境科学,2001,22(1):86-89.
- [14] 汤国才. 气溶胶中多环芳烃的污染源识别方法[J]. 环境科学研究,1993,6(3):37-41.
- [15] 缪建军,杜敏敏,吴鹏. 搬迁化工厂区土壤中多环芳烃污染及来源分析[J]. 环境监控与预警,2013,5(2):42-44.

栏目编辑 李文峻

(上接第30页)

要求,且与自动采样方法进行 $PM_{2.5}$ 检测所得结果基本一致,说明利用自动采样滤膜进行 $PM_{2.5}$ 中铅和镉的分析是可行的。

[参考文献]

- [1] PATEL M M, LORI H, ROBIN G, et al. Ambient metals, elemental carbon, and wheeze and Cough in New York city children through 24 months of age [J]. American Journal of Respiratory & Critical Care Medicine, 2009, 180(11): 1107-1113.
- [2] 陈建安,郭萍,张景平,等. 山区公路边铅污染对居民健康影响的研究[J]. 环境与健康杂志, 2009, 26(11): 985-987.
- [3] EDISIO P, BAPTISTA - NETO J A, SIMITH B J, et al. The contribution of heavy metal pollution derived from highway runoff to Guanabara Bay sediments—Rio de Janeiro/Brazil [J]. Anais Da Academia Brasileira De Ciências, 2007, 79(4): 739-750.
- [4] 刘爱明,杨柳. 大气重金属离子的来源分析和毒性效应[J]. 环境与健康杂志, 2011, 28(9): 839-842.
- [5] MOHANRAJ R, AZEEZ P A, PRISCILLA T. Heavy Metals in Airborne Particulate Matter of Urban Coimbatore [J]. Archives of Environmental Contamination & Toxicology, 2004, 47(2): 162

-167.

- [6] 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): 24-26, 29.
- [7] 郭晓爽,杨婧,付强,等. 微波消解体系与聚四氟乙烯滤膜对 $PM_{2.5}$ 中重金属测定的影响[J]. 中国环境监测,2014, 30(4):129-133.
- [8] 杨菊,倪师军,彭景. 成都市大气总悬浮颗粒物(TSP)和 PM_{10} 中重金属含量及分布特征[J]. 环境化学, 2010, 29(1): 143-144.
- [9] 袁春欢,王琨,师传兴,等. 哈尔滨空气中 PM_{10} 的元素组成特征分析[J]. 环境保护科学, 2009, 35(1): 1-3.
- [10] 杜刚. 辽宁省大气可吸入颗粒物中重金属及多环芳烃污染特征研究[J]. 环境保护科学, 2007, 33(2): 1-3.
- [11] 祁国伟,曹军骥,卓里欣,等. 杭州市空气中 PM_{10} 的化学组成特征[J]. 环境化学, 2005, 24(5): 603-608.
- [12] 余锡刚,张胜军,吴建,等. 浙东沿海城市大气颗粒物污染特征及来源解析研究[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(6): 65-68.
- [13] 刘齐,熊莎莎,刘文军. 柳州市空气可吸入颗粒物中重金属污染特征分析[J]. 环境科学导刊, 2012, 31(1): 76-79.