

# 天津武清大气颗粒物中 PAHs 的污染特征和来源

吴水平, 兰天, 左谦, 陶澍

(北京大学环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

**摘要:** 在 2003 年 11 月于天津武清陈楼村采集了 7 件 TSP 样品 (24 h), 测定了其中的 16 种优控 PAHs 含量。结果表明, 不同样品中 PAHs 谱分布基本一致, 表现为中高环化合物占绝对优势, 与同一地区城区样品十分相似, 但含量为城区样品的 1/2 左右。研究期间降水造成的湿沉降导致大气中颗粒物及 PAHs 浓度显著下降, 降水过程之后很快恢复到原有水平。不同化合物相对浓度说明测得的 PAHs 主要源于燃煤排放。

**关键词:** 大气颗粒物; 多环芳烃; 降水; 来源

**中图分类号:** X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 - 2043(2004)06 - 1106 - 04

## Levels and Source of PAHs in Ambient Air in Rural Area of Tianjin

WU Shui-ping, LAN Tian, ZUO Qian, TAO Shu

(Laboratory for Earth Surface Processes, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** Seven TSP samples from one rural site were collected continuously by TH - 150C ( $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 24 h) from 18 November 2003 to 27 November 2003 in Wuqing district, Tianjin city, in order to analyze 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) classified by the Environmental Protection Agency as priority pollutants. The meteorological parameters, such as wind speed, wind direction and precipitation, were measured during the sampling period. TSP concentrations ranged from 0.061 to 0.428  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , lower than the average concentration ( $0.625 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ) in Tianjin urban area at the same season. 4 - to 6 - ring PAHs were the major components, accounting for about 90% of the 16 PAHs compounds. Total PAH concentrations in TSP ranged from 10.7 to 543  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , much lower than those analyzed in Tianjin urban area (averaging about 522  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ), though the profiles of 16 PAHs were similar to each other. A good relationship between PAH and TSP concentrations was established. From the similar PAHs distribution, we concluded that both rural and urban atmospheric particulate - bound PAHs had the similar sources. The concentrations of TSP and PAHs decreased quickly during precipitation but returned to the former levels immediately after the event. Low - molecular - weight PAHs, such as naphthalene, with relatively high solubility, decreased more rapidly than other compounds. The same scavenging trend was observed for PAHs compounds with equal rings. Based on ratios of Pyrene to Benzo(a)pyrene, Fluoranthene to Pyrene, Benzo(a)pyrene to Benzo(ghi)perylene and Indeno(1, 2, 3 - cd)pyrene to Benzo(ghi)perylene, coal combustion (winter heating) was identified as the major source of PAHs in the rural atmosphere.

**Keywords:** TSP; PAHs; precipitation; source

多环芳烃 (PAHs) 是环境中广泛存在的一类具有三致作用的有机污染物, 主要来自化石燃料的不完全燃烧<sup>[1]</sup>。进入大气的 PAHs 在颗粒物和气相之间分配, 其中具有强致癌特性的 BaP 类化合物主要存在于颗粒物中<sup>[2]</sup>。大气颗粒物中的 PAHs 可以经沉降过程转移至土壤或水体中, 吸附在细小颗粒物上的 PAHs 则可能经长距离输送迁移到其它地区<sup>[3]</sup>。本项目前期

工作侧重于城区大气颗粒物中 PAHs 的含量分析<sup>[4]</sup>, 本研究则选择典型的农村样点来观察大气颗粒物中 PAHs 的含量特征, 并特别关注降水过程对大气颗粒物及 PAHs 的清洗作用。

## 1 试验方法

在 2003 - 11 - 18 至 2003 - 11 - 27 期间使用中流量 TSP 采样器 (TH - 150C,  $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 和玻璃纤维滤膜 ( $\phi 90 \text{ mm}$ ,  $550^\circ\text{C}$  焙烧 4 h 后恒重) 在天津武清区大碱厂镇陈楼村 (N  $39^\circ 28.79'$ , E  $117^\circ 05.72'$ ) 采集

收稿日期: 2004 - 05 - 14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40332015, 40021101)

作者简介: 吴水平 (1974 -), 男, 北京大学环境学院在读博士。

联系人: 陶澍, E - mail: taos@urban.pku.edu.cn

了7件TSP(24 h, 0~100  $\mu\text{m}$ )样品。采样点设在麦地中央,距杨村—宝坻公路约1 km,距最近民房约150 m。采样高度1.5 m,麦苗高度10 cm左右。采样同时测量了温度、湿度(WHM5,天津气象仪器厂)、风向和风速(DEM6,天津气象仪器厂)。采集的滤膜经平衡和称重后于-18  $^{\circ}\text{C}$ 避光保存至分析。样品提取、净化和分析方法详见文献[4]。16种PAHs的回收率在66%~104%。所用溶剂均购自北京精细化工厂(分析纯),使用前经重蒸处理。

## 2 结果与讨论

16种PAHs在所有TSP样品中均有检出。测定TSP和PAHs总量( $\Sigma\text{PAH}_{16}$ )在表1中列举。从表1中数据可以看出,7件样品虽然几乎是连续采集的,但TSP和PAHs含量波动都很大。两者的算术均值和标

准差分别为(0.263  $\pm$  0.146)  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和(281  $\pm$  167)  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ,变异系数多在50%以上。虽然本次测得的TSP和 $\Sigma\text{PAH}_{16}$ 浓度均显著低于2004年1月于天津城区采集的样品(均值分别为0.625  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和522  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ),但两者含量均不算低,多数样品BaP含量超出环境空气质量标准(10  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>[5]</sup>。

无论是武清的样品还是城区的样品,PAHs含量均随TSP变化而变化。图1即给出了两参数间的关系。无论是武清还是城区样品,TSP与 $\Sigma\text{PAH}_{16}$ 之间都存在显著的线性相关关系,说明PAH浓度高低实际上取决于TSP浓度。如果计算各自的平均质量浓度,武清样品均值为1 011  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,城区样均值则为840  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与城区相比,武清地区略高的富集浓度可能与相对较小的颗粒粒径有关,而小颗粒物往往能经历较长距离输送。

表1 武清陈楼村大气中TSP及 $\Sigma\text{PAH}_{16}$ 浓度

Table 1 Concentration of TSP and  $\Sigma\text{PAH}_{16}$  in Chenlou, Wuqing

样品编号	S28	S27	S30	S31	S32	S33	S35
采样时间/h	0~23	23~47	53~77	77~98	119~143	144~167	197~215
TSP/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.371	0.220	0.061	0.153	0.428	0.428	0.181
$\Sigma\text{PAH}_{16}/\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$	330	205	10.7	221	543	394	263

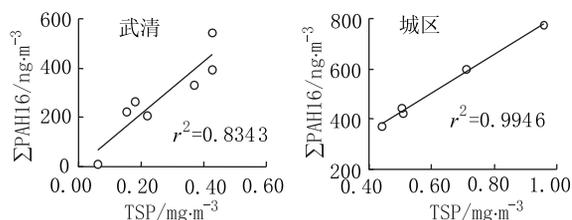


图1 大气TSP与 $\Sigma\text{PAH}_{16}$ 浓度的相互关系

Figure 1 Correlation between TSP and  $\Sigma\text{PAH}_{16}$

本研究采集的不同样品中16种PAHs的谱分布相对一致。图2给出了总浓度最低(左,S30)和总浓度最高(中,S32)的2个例子。虽然两者浓度相差50倍左右,但16种PAHs分布大体一致。对所采集的7个样品而言,4环PAHs为绝对优势化合物。4~6环化合物占 $\Sigma\text{PAH}_{16}$ 的80%~94%(均值90%),2~3环PAHs仅占0.54%~5.16%(均值1.69%)。由于TSP和PAHs含量波动主要源于降水过程,可见不同化合物的沉降特性并无显著差别。除图中给出的2个样品之外,本研究涉及的所有样品均有相似的谱分布。对7个样品中16种PAHs的相关分析结果证实除少数低环PAHs外,彼此间存在显著的相关关系。为便于比较,图2(右)还给出了天津城区TSP中16种PAHs含量的分布。虽然城区TSP样品中PAHs含量普遍高

于武清样品,但比较武清与城区样品TSP中PAHs谱分布同样可以看出它们之间的高度一致性,即4环以上PAHs占绝对优势,FLUA为第一优势化合物。显然,两处TSP中PAHs具有高度同源特征。这与朱利中等得到的结论十分相似<sup>[6]</sup>。

图1所示TSP含量与富集其中的PAHs含量的相关特征具体表现为两者研究期间随时间的共变关系上。采样期间曾有2次降水事件,20~30h与188~192h期间分别有15 mm和5 mm 2次降雨,它们均造成TSP和PAHs含量的显著下降。图3给出了TSP、 $\Sigma\text{PAH}_{16}$ 和部分代表性PAHs化合物随时间变化的历程。

显然,TSP与PAHs化合物含量变化在时间上基本同步,即采样初期(0~70 h)发生显著下降,70 h左右降至最低值,其后逐渐回升。140~200 h期间发生另一轮下降。2次下降与2次降水事件对应,可见降雨是导致大气TSP与PAHs降低的主要因素。第一次降水量较大,影响也较大,致使TSP浓度从0.371(S28)减至0.061  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (S30), $\Sigma\text{PAH}_{16}$ 则从330减至10.7  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。第二次降雨量较小,TSP和 $\Sigma\text{PAH}_{16}$ 浓度分别从0.428和394  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (S33)减至0.181和263  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (S35)。

除降水外,其他气象条件也可能影响大气TSP和

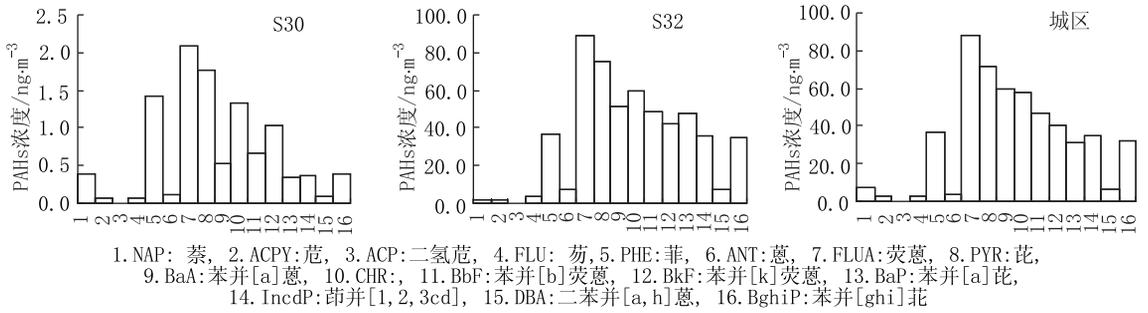


图 2 典型样品 PAHs 谱分布

Figure 2 PAHs profiles of typical samples

PAHs 含量。图 4 给出了同步测定的风向和风速资料。比较图 4 和图 3 各参数变化趋势可以看到, 风速也是重要的影响因素。例如, S30 样品采集期间恰逢晴朗大风, 风速达  $5 \sim 6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 造成的良好扩散条件导致 S30 样的 TSP 和 PAHs 降至极低值。而 125 ~ 150 h 期间的几乎静风条件与 TSP 和 PAHs 的峰值时间同步。此外, 风向变化也可能影响陈楼村排放源对测定结果的影响。

虽然 TSP 和 PAHs 浓度随时间变化趋势基本一致, 但仔细比较图 3 中不同化合物的浓度变化趋势仍能看到一些细微的差异。譬如, 4 ~ 6 环 PAHs 变化趋势更加一致, 与  $\Sigma \text{PAH}_{16}$  和 TSP 浓度变化相同, 2 次降水都造成浓度下降。相比之下, NAP 表现出某些独特之处, 即第一次降水造成的浓度下降比其他化合物快, 在第二次采样即达到最低值(S27)。可见降水对小分子化合物的淋洗作用更加直接和迅速。这可能与

其溶解度较高<sup>[7]</sup>、且较多吸附在易被降水冲刷的粗颗粒<sup>[8]</sup>上有关。Polkowska 等在波兰 Gdańsk 的降雨检出的 PAHs 也主要是水溶性较强的低环化合物<sup>[13]</sup>。第二次降水导致的大气 TSP 中 NAP 浓度降低的过程再次证实 NAP 较其他化合物更易被降水淋洗。3 环 PAHs 在第一次降水后浓度降幅没有其他化合物明显, 而第二次降水后浓度反而有所增加, 这或许与其他污染源有关, 具体原因则有待进一步探讨。

PAHs 化合物浓度的相对关系可能包含某些来源信息。表 2 归纳了城区和武清 TSP 样品中 4 组 PAHs 化合物的浓度比, 藉以判断 PAHs 的来源。赵振华认为, 典型交通污染的 PYR/BaP 比值为 2 ~ 6, 燃煤和生活污染的该比值一般小于 2<sup>[9]</sup>。Lee 等提出用 FLUA/PYR 比值来判识污染物来源, 比值为 1.4 时 PAHs 来源于煤的燃烧, 比值为 1 时代表木材燃烧来源, 而比值小于 1 表明有石油源 PAHs 输入<sup>[10]</sup>。Sawicki

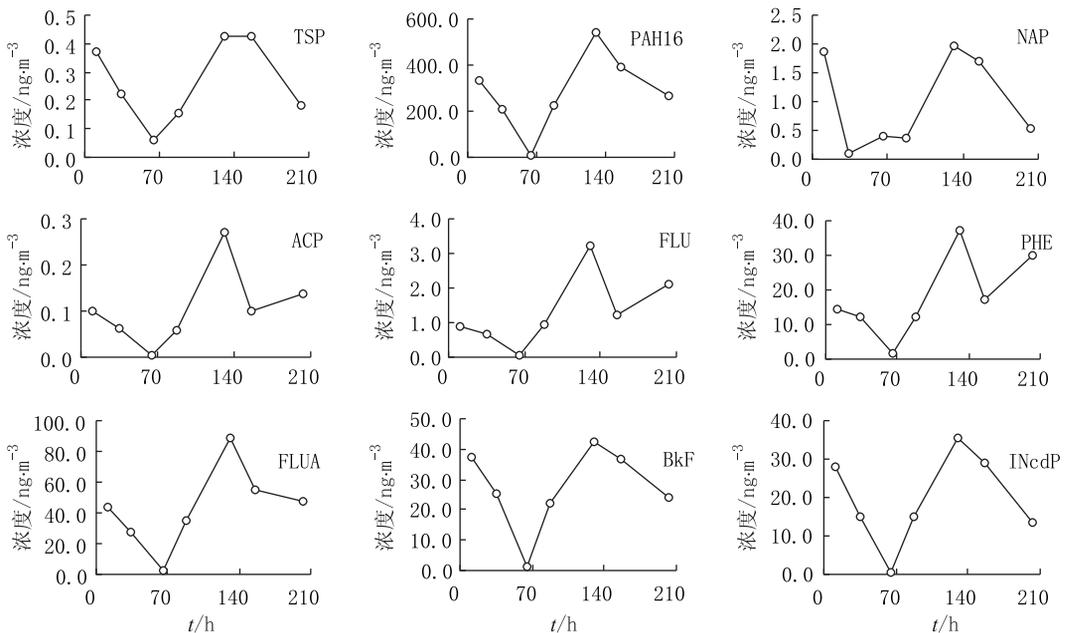


图 3 TSP 及 PAHs 浓度随时间变化过程

Figure 3 Concentration variation of TSP and PAHs during the study period

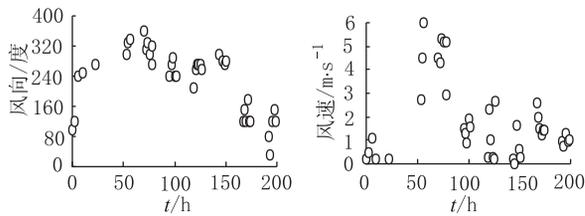


图 4 采样期间风速、风向变化

Figure 4 Wind speed and direction during the sampling period

表 2 不同区域 TSP 样品中不同 PAHs 化合物之间的比值

Table 2 Ratios of different PAHs in TSP samples from rural and urban area of Tianjin

区域	武清							城区					
	样品编号	S28	S27	S30	S31	S32	S33	S35	S36	S37	S38	S40	S41
PYR/BaP	2.38	1.32	5.27	1.96	1.58	1.52	6.22	1.79	4.30	3.63	1.68	2.68	
FLUA/PYR	1.18	1.27	1.19	1.10	1.18	1.10	1.32	1.20	1.24	1.30	1.20	1.21	
BaP/BghiP	0.56	1.05	0.84	1.02	1.38	1.18	0.33	1.15	0.50	0.62	1.27	0.92	
INcdP/BghiP	0.99	0.96	0.91	0.95	1.04	1.03	0.78	1.03	1.06	1.09	1.15	1.02	

### 3 结论

天津市武清农村地区冬季 TSP 中 PAHs 污染比较严重,但含量显著低于城区。降雨过程能大大降低大气 TSP 及 PAHs 含量,雨后含量迅速恢复。这样的清洗对 NAP 作用最明显,且相同环数的 PAHs 受降雨影响的趋势一致。根据化合物之间的相对比值分析表明,TSP 中 PAHs 主要源于燃煤,交通污染源很少。

#### 参考文献:

[1] Baek S O, Field R A, Goldstone M E, et al. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source, fate and behavior[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, 60: 279 - 300.

[2] Harrison R M, Smith D J T and Luhana L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U. K[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30 (3): 825 - 832.

[3] Park J S, Wade T L and Sweet S T. Atmospheric deposition of PAHs, PCBs, and organochlorine pesticides to Corpus Christi Bay, Texas[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 1707 - 1720.

[4] 吴水平,左 谦,兰 天,等. 天津地区冬季总悬浮颗粒物中 PAHs 的污染特征[J]. 环境科学(待发表)

认为交通污染源 BaP/BghiP 的比值为 0.3 ~ 0.44,而燃煤排放为 0.9 ~ 6.6<sup>[11]</sup>。Jaklin 和 Krenmary 提出用 INcdP/BghiP 的比值来判断污染来源,比值为 0.37 和 0.9 分别代表交通源和燃煤源<sup>[12]</sup>。综合这些比值特征并与城区样品进行比较,可以认为该区大气颗粒物中 PAHs 主要源于燃煤排放(包括农村家庭燃煤排放和城市排放物的远距离大气迁移),汽车尾气的贡献很小,见表 2。

[5] GB 3095 - 1996, 环境空气质量标准[S].

[6] 朱中利. 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.

[7] US EPA PCGEMS. Office of pesticides and toxic substance exposure evaluation division[S]. GSC - TR - 32 - 88 - 027, 1988.

[8] Allen J Q, Dookeran N M, Smith K A, et al. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size - segregated atmospheric aerosols in Massachusetts[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30 (6): 1023 - 1031.

[9] 赵振华. 多环芳烃的环境健康化学[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993.

[10] Lee L M, Vassilaros L M, Douglas W L. Capillary column gas chromatography of environmental polycyclic aromatic compounds[J]. *Inter J Environ An Ch*, 1982, 11(4): 251 - 262.

[11] Sawicki E. Analysis for airborne particulate hydrons. Their relative proportion affected by different types of pollution[J]. *Nat Cancer Inst Monograph*, 1962, 9: 201 - 208.

[12] Jaklin J, Krenmary P. A routine method for the quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air[J]. *Int J Environ An Ch*, 1985, 21: 33 - 42.

[13] Polkowska, Kot A, Wiergowski M, Wolska L, et al. Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdańsk, Poland[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(8): 1233 - 1245.