

广州秋季不同功能区大气颗粒物中 PAHs 粒径分布

段菁春^{1,2}, 毕新慧¹, 谭吉华¹, 盛国英^{1*}, 傅家谟¹, 郝吉明²

(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, 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州 510640; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 利用 MOUDITM 级联分段式采样器采集了秋季广州市区(荔湾采样点和五山采样点)及郊区(新垦采样点) 3 个采样点的气溶胶样品并使用 GC-MS 分析了样品中 13 种多环芳烃的含量. 发现 3~ 4 环的多环芳烃呈双峰分布, 5~ 7 环的多环芳烃呈单峰分布. 广州市区和郊区的多环芳烃具有不同粒径分布模式; 相对于城区, 郊区的多环芳烃存在于更大的颗粒物中, 这可能是气溶胶的陈化过程不同导致的. 城区的多环芳烃可能主要受吸附作用控制, 而郊区的多环芳烃则可能受多种机制控制, 如吸附作用、吸收作用和多层吸附. 诊断参数值在粒径 1~ 2.5 μm 和 0.1~ 0.56 μm 存在较大差异; 从浓度上看新垦 13 种多环芳烃的总浓度为 39ng/m³, 五山为 71~ 94ng/m³, 荔湾为 32~ 154 ng/m³; 从组成上看广州市大气颗粒物种多环芳烃以 5~ 7 环为主.

关键词: 气溶胶; MOUDI; 分级采样器; 多环芳烃; 广州

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)04-0624-07

Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Different Function Zones of Guangzhou in Autumn, China

DUAN Jing-chun^{1,2}, BI Xin-hui¹, TAN Ji-hua¹, SHENG Guo-ying¹, FU Jia-mo¹, HAO Ji-ming²

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Key Laboratory of Environment and Resources, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Department of Environment Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Size distribution of aerosol samples collected from two urban locations (Liwan and Wushan) and a suburban location (Xinken) in Guangzhou (South China) in autumn using Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI) were analyzed for 13 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by gas chromatography with mass selective detection (GC-MS). Bimodal distribution was found for 3- and 4-ring PAHs and unimodal for 5-, 6- and 7-ring PAHs. Different PAH size distribution models were found for urban and suburban. PAHs associated with larger particles in suburban than in urban, and different aging processes of aerosols can account for it. Adsorption behavior may be the main mechanism controlled the size distribution of PAHs in urban, and adsorption, absorption and multilayer adsorption may all play a part in suburban. For the diagnostic ratios of PAHs with the same molecular weight, large differences were found between the range of 1~ 2.5 μm and 0.1~ 0.56 μm . The concentrations of 13 PAHs were 39ng/m³ in Xinken, 71~ 94ng/m³ in Wushan and 32~ 154 ng/m³ in Liwan, and 5~ 7ring PAHs were the most abundant.

Key words: atmospheric aerosol; MOUDI; cascade impactor; PAHs; Guangzhou

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是有机物和化石燃料不完全燃烧所产生的具有三致作用 (致癌、致畸和致基因突变) 的持久性有机污染物, 广泛地存在于大气、水和土壤中^[1, 2]. 研究 PAHs 在大气颗粒物中的粒径分布对于理解其在气溶胶中的去除机制、源解析以及评估对人体的危害水平具有重要意义. 近年来国内对排放源及大气中 PAHs 的浓度与特征进行了相当多的研究^[3~ 8], 但对其在大气颗粒物中的粒径分布研究较少^[9].

1 样品采集

五山采样点设在广州市天河区五山中国科学院

广州地球化学研究所图书馆楼顶, 采样高度大约 20m. 采样点周围主要为住宅楼、学校和高速公路. 荔湾采样点位于广州市老城区荔湾区政府大楼顶, 采样高度大约 25m. 采样点周围污染源较复杂, 包括工厂、餐饮店、交通干道和居民点. 新垦采样点位于距离广州城区 90km 的某个 3 层建筑的楼顶, 采样高度大约 10m. 新垦采样点周围方圆 10~ 20km 都是农田, 没有明显的污染源, 居民较少. 新垦采样点在秋季恰好在广州城区的下风向, 采集这里的样品

收稿日期: 2005-05-27; 修订日期: 2005-08-05

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-414); 广东省重点基金项目(A3040101)

作者简介: 段菁春(1974~), 男, 博士后, 主要从事大气溶胶方面的研究.

* 通讯联系人

能够反映广州生成的污染物在经过数小时迁移后的变化情况. 采样点的地理位置见图 1.

每采集 24h 更换 1 次采样介质, 采集时间为正午 12:00 至次日正午 12:00. 采样设备为 MOUDI™ (model 110, MSP Corporation), 空气动力学切割直径为 18, 10, 5.6, 3.2, 1.8, 1.0, 0.56, 0.32, 0.18, 0.10 和 0.056 μm , 采样介质为铝箔. 底膜采用玻璃纤维滤膜 (Whatman). 铝箔和玻璃纤维滤膜采样前置于马弗炉中 450℃ 下焙烧 4~5h. 采样前后铝箔和玻璃纤维滤膜在 25℃, 相对湿度 (RH) 50% 下, 用电子天平 (Model BP210P, Satorius) 称量, 精确至 0.01mg. 采样期间的气象条件见表 1.

2 材料与方法

2.1 标准品、试剂及材料^[6,7,9]

表 1 采样期间气象条件

Table 1 Meteorological conditions during sampling campaign

采样点	样品代号	日期 /年-月-日	温度/℃	相对湿度/%	风向	TSP/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
新垦	XK	2003-10-20~2003-10-26	23	50	北	130
	WS1	2003-10-30~2003-11-02	24	72	北	486
五山	WS2	2003-11-02~2003-11-05	25	63	北	274
	WS3	2003-11-05~2003-11-08	24	76	北	250
荔湾	LW1	2003-11-25~2003-11-28	20	63	北	166
	LW2	2003-11-28~2003-12-02	16	56	北	170
	LW3	2003-12-02~2003-12-06	18	58	北	351

16 种 PAH 标样 (萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、䓛、䓑、苯并[a]蒽、苯并[b]蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]䓑、茚并[1,2,3-cd]䓑、二苯并[a,h]蒽和苯并[ghi]䓑) 及 5 种氘代回收率指示物 (萘-D₈, 二氢苊-D₁₀, 苊-D₁₀, 䓑-D₁₂, 和 䓑-D₁₂) 购自 Ultra Scientific 公司 (North Kingston, RI, USA); 晕苯和内标化合物六甲基苯购自 Aldrich Chemical 公司 (Gillingham, Dorset, USA). 正己烷 (HEX)、二氯甲烷 (DCM) 等有机溶剂均为分析纯, 经全玻璃系统二次蒸馏; 硅胶 (80~100 目), 二氯甲烷索氏抽提 72h.

2.2 样品前处理

样品用剪刀剪碎, 超声抽提 3 次, 每次用 15mL 二氯甲烷超声抽提 30 min. 抽提液合并后经真空旋转蒸发设备浓缩后采用硅胶柱去除极性组分. 样品经再浓缩后, 转移至细胞瓶经高纯 N₂ 吹至恰干后, 加入适量正己烷, 压盖保存, 置于 -40℃ 保存至分析. 样品进仪器分析前, 加入内标化合物六甲基苯.

2.3 分析条件及定量

所用分析仪器^[6,7,9]为: GC (HP6890)-MSD

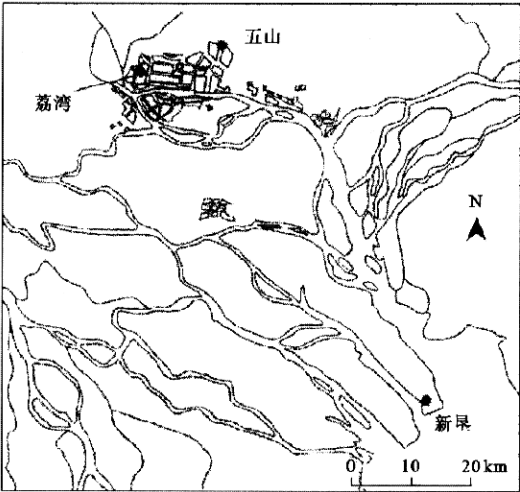


图 1 采样点位置图

Fig. 1 Location of sampling sites in Guangzhou

(Micromass VG Platform II), DB-5MS (30m × 0.252mm × 0.25 μm) 毛细管色谱柱. 柱温程序: 60℃ (5min), 3℃/min → 290℃, 290℃ (30min); 载气: 氮气; 进样方式: 无分流进, 进样量: 1 μL . 质谱离子源: 电子轰击源 (EI); 质谱调谐标准物: 十氟二苯基膦 (DFTPP), 电子倍增器的电压 (EMV) 为 1 600eV; 样品的定量: 采用 SIM 模式, 内标法, 选择的特征离子为分子离子. 定量采用 6 点校正曲线和内标法进行, 多环芳烃化合物的分子离子作为定量离子, 定量结果经回收率校正. 所分析的 13 种多环芳烃及其缩写如下: 菲 (Phe, 3-ring), 蒽 (Ant, 3-ring), 荧蒽 (Flu, 4-ring), 䓑 (Pyr, 4-ring), 䓑 (Chr, 4-ring), 苯并[a]蒽 (BaA, 4-ring), 苯并[b+k]荧蒽 (BbkF, 5-ring), 苯并[a]䓑 (BaP, 5-ring), 苯并[e]䓑 (BeP, 5-ring), 茚并[1,2,3-cd]䓑 (IcdP, 6-ring), 二苯并[a,h]蒽 (DahA, 5-ring), 苯并[ghi]䓑 (BghiP, 6-ring) 和 晕苯 (Cor, 7-ring).

2.4 回收率试验及质量保证和质量控制 (QA/QC)

所有样品包括质量保证样品在抽提前都加入氘

代多环芳烃: 萘-D₈, 二氢萘-D₁₀, 菲-D₁₀, 蒽-D₁₂, 和 芘-D₁₂作回收率指示物. 加标空白 16 种 PAHs 的回收率在 70%~124% 之间, 由于萘的回收率比较低, 本文没有列出萘的研究结果.

3 结果与讨论

3.1 不同环数多环芳烃的粒径分布模式

一般认为大气颗粒物按粒径可分为 3 个众数, 即超细颗粒物 (ultrafine mode), 积聚态颗粒物 (accumulation mode) 和粗颗粒物 (coarse mode). 超细颗粒物小于 0.1 μm , 它们主要由燃烧的直接排放通过均质成核作用形成; 积聚态颗粒物介于 0.1 μm 和 2 μm 之间, 是由燃烧所产生的小颗粒经过凝聚作用增生产生或者从气态转化而来; 粗颗粒物大于 2 μm , 主要产生于固体的机械摩擦和海水飞沫^[10].

不同采样点气溶胶中不同环数多环芳烃的粒径分布如图 2 和图 3 所示. 图中误差棒状图显示的是

一个标准偏差. 从图中可以看出, 在荔湾和五山连续 9~11d 的样品中, 多环芳烃粒径分布的标准偏差是较小的. 由于只有一台 MOUDI 采样器, 不可能同时采样, 但较小的标准偏差和较长的采样时间使不同地点采集的样品能够具有可比性.

在所有的采样点, 3 环的多环芳烃呈现双峰态分布, 这与 Bi 等^[9]的研究结果相似. 在荔湾和五山, 2 峰分别位于 0.32~1 μm 和 3.2~5.6 μm 处, 分别处在积聚态颗粒物范围和粗颗粒范围内; 而在新垦 2 峰分别位于 0.056~0.18 μm 和 1~1.8 μm 处, 处在超细颗粒物范围和积聚态颗粒物范围内. 积聚态颗粒物中多环芳烃的分布在新垦比在五山和荔湾更偏向大颗粒物, 这可能是因为新垦位于广州市中心西南 90km 处, 大气颗粒物在向这一地区迁移的时候, 多环芳烃会从细颗粒物中挥发出来并凝结在较大的颗粒物上. 这一结果与国外报道相似^[11].

4 环的多环芳烃在五山和荔湾呈双峰分布, 2 峰

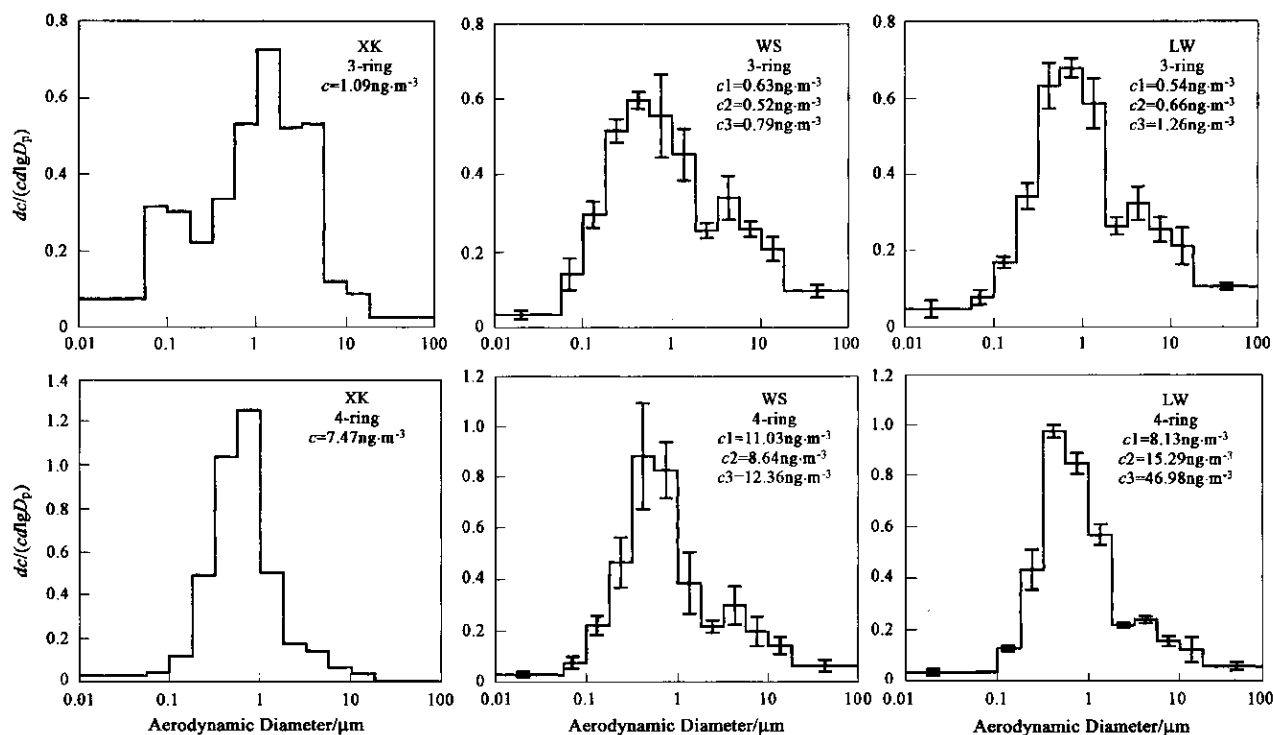


图 2 不同采样点气溶胶中 3 环多环芳烃与 4 环多环芳烃粒径分布

Fig. 2 Comparison of the distributions of 3-ring and 4-ring PAHs in the three sampling sites: Xinken, Wushan and Liwan

分别位于 0.32~1 μm 和 3.2~5.6 μm 处, 而在新垦为单峰分布, 峰位置为 0.56~1 μm 处. 积聚态颗粒物中 4 环多环芳烃在新垦较荔湾和五山同样更偏向大颗粒物, 但不如 3 环多环芳烃变化明显; 在五山和荔湾粗颗粒中的多环芳烃所占总多环芳烃的比例也

较 3 环多环芳烃小. 这可能是由于 4 环多环芳烃的挥发性较弱造成的. 在新垦 3 环和 4 环多环芳烃在粗颗粒物段都没有明显的峰, 这可能是由于粗颗粒段颗粒物沉降速度较快, 在迁移的过程中容易被去除, 而所采样品中的粗颗粒物可能主要来源于采样

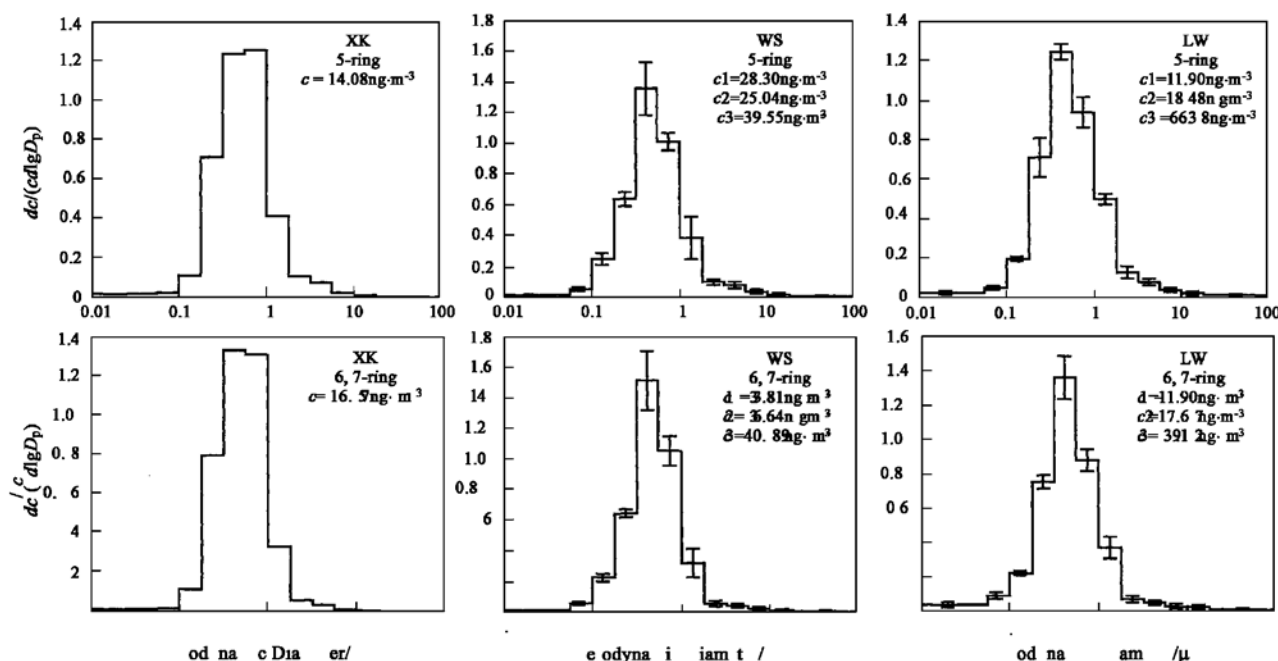


图3 不同采样点气溶胶中5环多环芳烃与6,7环多环芳烃粒径分布

Fig. 3 Comparison of the distributions of 5-ring and 6,7-ring PAHs in the three sampling sites: Xinken, Wushan and Liwan

点附近地区,多环芳烃气固分配尚未平衡。

5~7环多环芳烃在3个采样点都呈单峰分布。五山和荔湾的峰位置为0.32~0.56 μm ,新垦为0.32~1 μm 。在新垦峰位置较荔湾和五山偏向大颗粒,是迁移过程中多环芳烃从细颗粒物中挥发出来并凝结在较大的颗粒物上和颗粒相互碰撞粘结成增大的结果。由于5~7环多环芳烃挥发性较弱,所以主要存在于积聚态颗粒物中。5~7环多环芳烃在积聚态颗粒物中所占的比例为86%~96%,明显高于3环多环芳烃53%~65%和4环多环芳烃64%~85%。

3.2 PAHs/PM

一般认为吸附和吸收作用是多环芳烃在气溶胶上的2种主要存在形式。吸附作用主要受颗粒物的表面积控制,而吸收作用受气溶胶上有机质的含量控制^[12]。如果多环芳烃在颗粒物上主要受吸附作用控制,那么PAHs/PM与 $1/D_p$ 在双对数坐标图上表现为一斜率为-1的直线(假设颗粒物为球形)^[13]。如果多环芳烃在颗粒物上主要受吸收作用控制,则PAHs/PM与 $1/D_p$ 在双对数坐标图上线性回归曲线的斜率会大于-1,且相关性下降。另外,有研究发现多环芳烃在粗颗粒物上可能形成多层吸附^[12],这可能导致PAHs/PM与 $1/D_p$ 在双对数坐标图上的斜率大于-1。所以可以通过研究

PAHs/PM与 $1/D_p$ 在双对数坐标图上线性回归线的斜率及其相关系数来间接的估计PAH在颗粒物上的存在形式。

表2列出了在 $\lg(\text{PAH}/\text{PM})-\lg(D_p)$ 图上所选PAHs线性回归线的斜率和相关系数。由于 $>10\mu\text{m}$ 的颗粒物有可能来自采样点地面扬尘,而底膜可能对PAH有吸附,所以这3个数据点在绘图中没有使用^[14]。

从表2可以看出,在五山5~7环的多环芳烃斜率非常接近于-1,这说明高分子量的多环芳烃主要受吸附作用控制;然而对于3~4环的多环芳烃斜率为-0.58~-0.84,这可能是受粗颗粒段的多层吸附和积聚态颗粒物段的吸收作用共同影响的结果。3~4环的多环芳烃具有较高的蒸汽压,所以能够先于高分子量的多环芳烃达到多层吸附和吸收的平衡。

在荔湾5~7环多环芳烃斜率为-0.65~-1.13,3~4环的多环芳烃为-0.24~-0.50。在荔湾斜率和相关系数都略高于五山。由于五山和荔湾采样不是同时进行的,所以这种差别可能是受气溶胶的陈化时间影响的。另外国外报道肉类食物烧烤过程中,低环数的多环芳烃可能会同较大的颗粒物同时释放^[15],而荔湾餐饮业较发达,这也可能是在荔湾低环数多环芳烃的斜率较高的原因之一。

表 2 不同多环芳烃在 lg (PAH/PM)-lg (D_p) 线性回归曲线上的斜率和相关系数

Table 2 The slopes and related coefficients of regressive lines for the selected PAHs on plot of lg (PAH/PM)-lg (D_p)

PAHs	XK		WS1		WS2		WS3		LW1		LW2		LW3	
	SLOPE	R	SLOPE	R	SLOPE	R	SLOPE	R	SLOPE	R	SLOPE	R	SLOPE	R
Phe	- 0.48	- 0.65	- 0.74	- 0.93	- 0.70	- 0.96	- 0.63	- 0.91	- 0.33	- 0.92	- 0.38	- 0.92	- 0.38	- 0.94
Ant	- 0.54	- 0.76	- 0.84	- 0.97	- 0.78	- 0.99	- 0.65	- 0.95	- 0.34	- 0.87	- 0.49	- 0.99	- 0.48	- 0.92
Flu	- 0.50	- 0.85	- 0.57	- 0.92	- 0.72	- 0.98	- 0.67	- 0.98	- 0.24	- 0.70	- 0.29	- 0.83	- 0.36	- 0.90
Pyr	- 0.56	- 0.88	- 0.63	- 0.94	- 0.78	- 0.98	- 0.71	- 0.99	- 0.31	- 0.80	- 0.33	- 0.89	- 0.38	- 0.91
BaA	- 0.55	- 0.84	- 0.68	- 0.97	- 0.78	- 0.98	- 0.72	- 0.98	- 0.41	- 0.85	- 0.50	- 0.78	- 0.43	- 0.73
Chr	- 0.45	- 0.80	- 0.58	- 0.96	- 0.67	- 0.98	- 0.65	- 0.98	- 0.32	- 0.78	- 0.42	- 0.75	- 0.46	- 0.79
BbkF	- 0.63	- 0.80	- 0.96	- 0.98	- 1.05	- 0.95	- 0.99	- 0.96	- 0.69	- 0.83	- 0.77	- 0.87	- 0.85	- 0.87
BeP	- 0.65	- 0.78	- 0.94	- 0.98	- 1.03	- 0.94	- 1.05	- 0.96	- 0.65	- 0.84	- 0.73	- 0.88	- 0.91	- 0.88
BaP	- 0.78	- 0.82	- 1.04	- 0.96	- 1.10	- 0.90	- 1.16	- 0.92	- 0.73	- 0.83	- 0.86	- 0.87	- 1.03	- 0.86
IcdP	- 0.84	- 0.76	- 1.18	- 0.97	- 1.26	- 0.92	- 1.29	- 0.93	- 1.00	- 0.89	- 0.97	- 0.88	- 1.09	- 0.88
DahA	- 0.33	- 0.85	- 1.00	- 0.97	- 1.04	- 0.91	- 1.03	- 0.90	- 0.67	- 0.80	- 0.69	- 0.88	- 0.94	- 0.87
BghiP	- 0.81	- 0.79	- 1.12	- 0.97	- 1.19	- 0.93	- 1.22	- 0.95	- 0.98	- 0.95	- 0.93	- 0.95	- 1.13	- 0.92
Cor	- 0.70	- 0.74	- 1.04	- 0.98	- 1.00	- 0.93	- 1.09	- 0.95	- 0.78	- 0.98	- 0.93	- 0.97	- 1.06	- 0.95

在新垦, 多环芳烃的斜率和相关系数分别为 - 0.48~- 0.84 和- 0.65~- 0.88. 相比荔湾和五山, 新垦较高的斜率和较差的相关性表明, 除了吸附作用, 吸收和多层吸附也可能起着非常重要的作用. 新垦位于五山和荔湾的下风向, 大气颗粒物的迁移过程可能给吸收和多层吸附足够的时间发生作用.

3.3 多环芳烃诊断参数值随粒径的变化

既然不同的排放源有不同的多环芳烃成分谱, 那么通过诊断参数法就可以估计不同排放源, 如机动车、煤燃烧、冶炼、木燃烧等对大气中多环芳烃的贡献率^[16, 17]. 目前对多环芳烃诊断参数随颗粒物粒径变化的规律研究还较少^[9]. 为了避免由于多环芳烃的不同的挥发性而产生的影响, 仅对相同分子量多环芳烃所构成的诊断参数进行研究.

比值 BeP/(BeP+BaP) 和 IcdP/(IcdP+BghiP) 是 2 个最常用的诊断参数. 由于 BaP 是多环芳烃中最容易发生光化学降解的, 而 BeP 是最稳定的多环芳烃, 比值 BeP/(BeP+BaP) 通常用来作为衡量气溶胶在大气中滞留时间的指标. 大多数多环芳烃排放源排放大致相当的 BaP 和 BeP, 所以比值 BeP/(BeP+BaP) 一般大于 0.5 且比值越大, 表明颗粒物在大气中的滞留时间越长. 另有报道比值 IcdP/(IcdP+BghiP) 对于汽油车排放为 0.18, 柴油车排放为 0.37, 燃煤为 0.56^[18].

在本研究中(如图 4 和图 5 所示), 大多数样品 BeP/(BeP+BaP) 在 0.1~ 2μm 处出现最小值. 这可能是因为新排放的 PAHs 主要分布在这个粒径范围内. 有报道汽油车, 摩托车和生物质燃烧产生的 PAHs 主要分布在 0.1~ 2μm 范围内^[13, 19]. 另一种

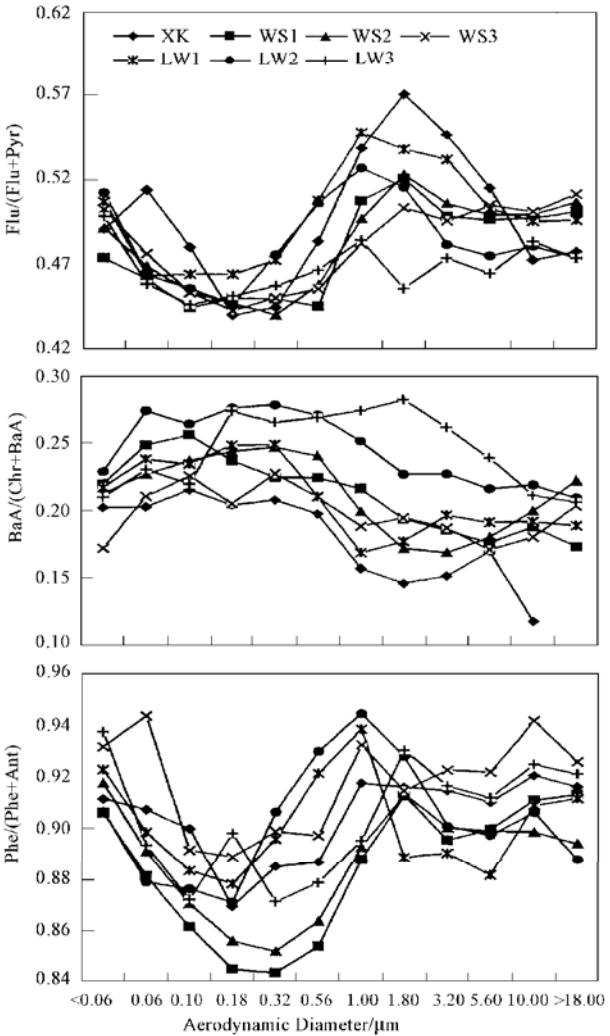


图 4 相同分子量多环芳烃构成的诊断参数值随粒径的变化(3 环和 4 环)

Fig. 4 Diagnostic ratios for PAHs with the same molecular weight(3-ring and 4-ring)

解释是, $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 范围内的颗粒物表面液态的有机层或者水层,可能阻隔了富集在这一范围颗粒物上的 PAHs 与光化学氧化剂臭氧和氮氧化物的反应^[12, 20].

另外, $\text{IcdP}/(\text{IcdP} + \text{BghiP})$ 的最大值也发现在 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 范围内. 对于 $\text{Flu}/(\text{Flu} + \text{Pyr})$, $\text{BaA}/(\text{BaA}$

$+\text{Chr})$ 和 $\text{Phe}/(\text{Phe} + \text{Ant})$, 在 $0.1 \sim 0.56 \mu\text{m}$ 和 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 也存在较大的差别. 这些差别是由与不同的光化学反应活性造成的还是不同的挥发性导致的还需要进一步研究. Bi 等^[9]对广州气溶胶中 PAHs 诊断参数值随粒径 ($<0.49 \sim 10 \mu\text{m}$) 的变化进行了报道, 与本研究的结果非常吻合.

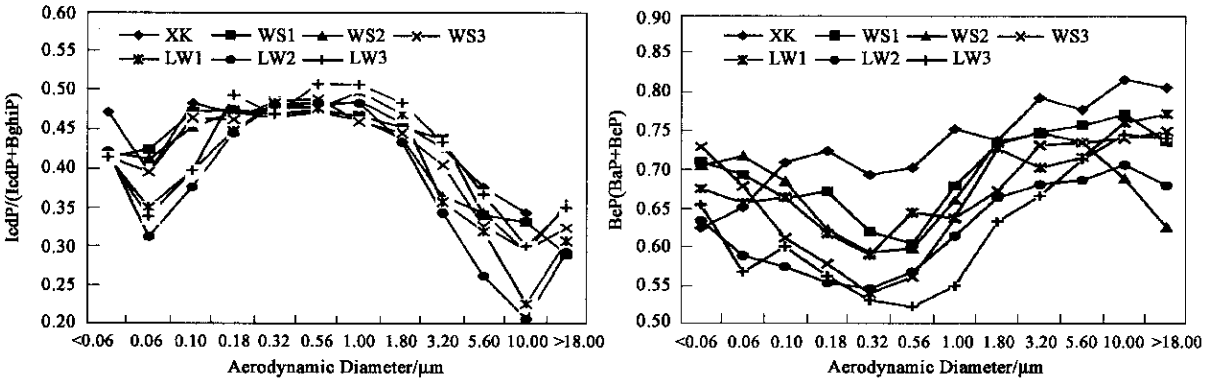


图 5 相同分子量多环芳烃构成的诊断参数值随粒径的变化(5 环和 6 环)
Fig.5 Diagnostic ratios for PAHs with the same molecular weight(5-ring and 6-ring)

3.4 广州市不同功能区多环芳烃的成分谱及浓度

从图 6 可以看出, 在新垦和五山多环芳烃以 6 环的茚并[1,2,3-cd]芘和苯并[ghi]芘最多, 其次是 5 环的苯并[b+k]荧蒹和苯并[e]芘; 4 环以下除蒽以外, 所占总多环芳烃的比例都较少, 这主要是由于低环数的多环芳烃挥发性较强, 主要存在于气相中的原因. 在荔湾多环芳烃主要以 4~5 环的蒽、苯并[b+k]荧蒹和苯并[e]芘为最多, 其次是 6 环的茚并

[1,2,3-cd]芘和苯并[ghi]芘, 同时 3~4 环的多环芳烃所占总多环芳烃的比例也较其它 2 个采样点多. 这可能是由于采样时气温较低的原因导致的, 也可能是由于荔湾较复杂的排放源造成的差异. 谭吉华等^[8]在对广州 2002~2003 年 PM_{10} 中多环芳烃季节变化的研究中也发现, 多环芳烃的成分受季节和气温的影响比较大, 低环数的多环芳烃在冬季所占比例会比较高.

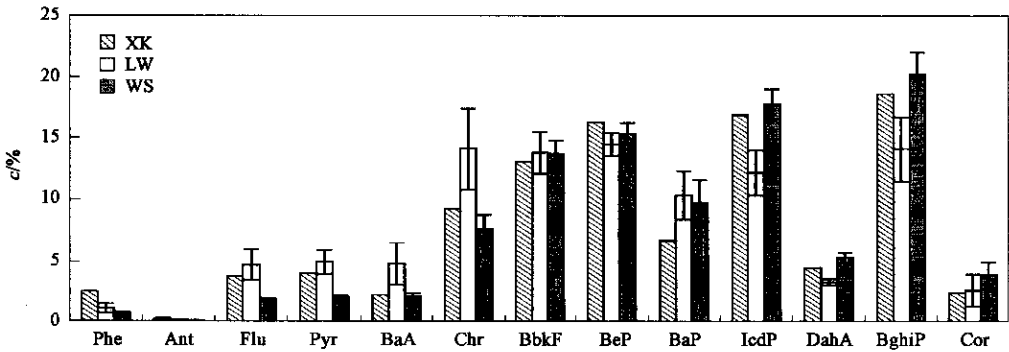


图 6 广州市不同功能区多环芳烃的成分谱
Fig.6 Composition of PAHs in different function zone of Guangzhou

从浓度上看新垦 13 种多环芳烃的总浓度为 $39 \text{ ng}/\text{m}^3$, 五山为 $71 \sim 94 \text{ ng}/\text{m}^3$, 荔湾为 $32 \sim 154 \text{ ng}/\text{m}^3$, 这与以往广州秋冬季节城区多环芳烃的污染水平相当^[8]. 其中样品 WS3 和 LW3 苯并[a]芘浓

度分别 $11 \text{ ng}/\text{m}^3$ 和 $19 \text{ ng}/\text{m}^3$, 超出了我国的大气质量标准 ($10 \text{ ng}/\text{m}^3$), 这表明广州市大气多环芳烃污染较为严重. 新垦作为广州市远郊, 没有明显的污染源排放, 但多环芳烃的总浓度依然达到 $39 \text{ ng}/\text{m}^3$, 表明

珠江三角洲大城市污染对周边地区的影响不容忽视。

4 结论

(1) 多环芳烃的粒径分布在新垦较之五山和荔湾更偏向大颗粒, 因为迁移过程中多环芳烃会从细颗粒物中挥发出来并凝结在较大的颗粒物上, 同时颗粒物也会相互碰撞粘结增大; 低环数多环芳烃呈双峰分布, 高环数的多环芳烃呈单峰分布。

(2) 五山和荔湾多环芳烃可能主要受吸附作用控制, 而新垦则可能受多种机制控制, 如吸附作用、吸收作用和在粗颗粒物中的多层吸附。

(3) 大多数样品 $\text{BeP}/(\text{BeP} + \text{BaP})$ 在 $0.1 \sim 2\mu\text{m}$ 处出现最小值。这可能是因为新排放的 PAHs 主要分布在这个粒径范围内; 也可能是由于 $0.1 \sim 2\mu\text{m}$ 范围内的颗粒物表面液态的有机层或者水层, 阻隔了富集在这一范围颗粒物上的 PAHs 与光化学氧化剂臭氧和氮氧化物的反应。

(4) 从浓度上看新垦 13 种多环芳烃的总浓度为 $39\text{ng}/\text{m}^3$, 五山为 $71 \sim 94\text{ng}/\text{m}^3$, 荔湾为 $32 \sim 154\text{ng}/\text{m}^3$, 这表明广州市大气多环芳烃污染较为严重; 从组成上看广州市大气颗粒物中多环芳烃以 5 ~ 7 环为主。

参考文献:

- [1] Harvey R G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons[M]. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- [2] Finlayson-Pitts B J, Pitts J N. Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques[M]. New York: Wiley, 1986. 1098.
- [3] 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.
- [4] 成玉, 陈立民, 盛国英, 等. 广州市气溶胶中多环芳烃分布、季节性变化及来源判别指标[J]. 中国环境科学, 1998, **18** (2): 136~ 139.
- [5] 毕新慧, 盛国英, 谭吉华, 等. 多环芳烃 (PAHs) 在大气中的相分布[J]. 环境科学学报, 2004, **24** (1): 101~ 106.
- [6] Bi X H, Sheng G Y, Peng P A, *et al.* Extractable organic matter in PM_{10} from LiWan district of Guangzhou City, P R China[J]. The Science of the Total Environment, 2002, **300**: 213~ 228.
- [7] Bi X H, Sheng G Y, Peng P A, *et al.* Distribution of particulate and vapor-phase *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China[J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**: 289~ 298.
- [8] 谭吉华, 毕新慧, 段菁春, 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.
- [9] Bi X H, Sheng G Y, Peng P A, *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**: 477~ 487.
- [10] Willeke K, Whitby K T. Atmospheric aerosols: size distribution interpretation[J]. Journal of the Air Pollution Control Association, 1975, **25**: 529~ 534.
- [11] Vaek L V, Van Cauwenberghe K A. Characteristic parameters of particle size distributions of primary organic constituents of ambient aerosols[J]. Environmental Science and Technology, 1985, **19**: 707~ 716.
- [12] Venkataraman C, Thomas S, Kulkarni P. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons/gas/ particle Partitioning to urban aerosols[J]. Journal of Aerosol Science, 1999, **30**: 759 ~ 770.
- [13] Venkataraman C, Negi G, Sardar S B, *et al.* Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aerosol Emissions from Biofuel Combustion[J]. Journal of Aerosol Science, 2002, **33** (3): 503~ 518.
- [14] McMurphy P H, Zhang X Q. Size distributions of ambient organic and elemental carbon [J]. Aerosol Science and Technology, 1989, **10**: 430~ 437.
- [15] Allen J O, Dookeran N M, Smith K A, *et al.* Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size segregated atmospheric aerosols in Massachusetts [J]. Environmental Science and Technology, 1996, **30**: 1023~ 1031.
- [16] Nielsen T. Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**: 3481~ 3490.
- [17] Dickhut R M, Canuel E A, Gustafson K E, *et al.* Automotive Sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Particulate Matter in the Chesapeake Bay Region[J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**: 4635~ 4640.
- [18] Grimmer G, Jacob J, Naujack K W. Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils Inventory by GC, GC-MS [J]. PAH in environmental Materials: Part 3. Fresenius Z Anal Chem, 1983, **316**: 29~ 36.
- [19] Yang H-H, Chiang C F, Lee W J, *et al.* Size distribution and dry deposition of road dust PAHs [J]. Environment International, 1999, **25**: 585~ 597.
- [20] Heiko S, Georg G, Klaus P, *et al.* Particle size distribution of PAH in the air of a remote Norway spruce forest in northern Bavaria[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2001, **128**: 355~ 367.