

北京市民居室内气态多环芳烃呼吸暴露评价

常彪¹, 魏志成¹, 邱炜珣¹, 刘书臻¹, 邢宝山², 刘文新^{1*}, 陶澍¹

(1. 北京大学城市与环境学院地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871; 2. Department of Plant, Soil and Insect Science, University of Massachusetts, Amherst, MA 01003-9333, USA)

摘要:采用被动采样装置采集并测定北京地区 38 个家庭采暖期和非采暖期室内空气中的 7 种气态多环芳烃(PAHs)的含量. 结果表明, 室内气态 PAHs 以 2、3 环组分为主, 7 种气态 PAHs 的总平均浓度为 100 ng/m³ 左右. 根据实测的 PAHs 浓度、不同年龄段人群室内平均停留时间及其相应的呼吸速率, 计算得到室内成年人(包括老人)对 7 种气态 PAHs 的潜在总暴露速率在采暖期和非采暖期分别为 66 ng/h 和 58 ng/h; 而未成年人的潜在总暴露速率则分别为 56 ng/h 和 50 ng/h.

关键词:多环芳烃; 气体被动采样; 民居; 室内空气; 暴露评价

中图分类号: X820.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0557-05

Inhalation Exposure Assessment on Gaseous PAHs in Indoor Air of Folk Houses in Beijing

CHANG Biao¹, WEI Zhi-cheng¹, QIU Wei-xun¹, LIU Shu-zhen¹, XING Bao-shan², LIU Wen-xin¹, TAO Shu¹

(1. Key Laboratory for Earth Surface Processes, Ministry of Education, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Department of Plant, Soil and Insect Science, University of Massachusetts, Amherst, MA 01003-9333, USA)

Abstract: Seven gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined in the indoor air of 38 folk houses in Beijing during the heating and non-heating seasons, by the passive air samplers. The total average concentration of the gaseous PAHs was around 100 ng/m³, and the dominant components were those with 2 or 3 rings. The inhalation exposure of PAHs by the residents was calculated based on the concentrations of PAHs acquired, average house-staying time and respiratory rates at different ages. The calculated results indicated that, the potential total exposure rates of the seven gaseous PAHs for the adults (including senior people) during the heating and non-heating periods were 66 ng/h and 58 ng/h, respectively; while those for juvenile people were 56 ng/h and 50 ng/h, respectively.

Key words: PAHs; passive air sampling; folk house; indoor air; inhalation exposure

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)广泛存在于大气、水、土壤等环境介质中, 通常条件下, PAHs 主要由化石燃料的不完全燃烧以及石油产品的热解过程产生. 多种 PAHs 已被证明具有致癌性或毒性^[1~3]. Somers 等^[4]研究发现, 含 PAHs 的空气可能会导致小鼠生殖系细胞突变. 此外, PAHs, 尤其是气态 PAHs, 还能与空气中其它有毒物相互作用进而危害人体健康^[5]. 鉴于普通居民日常生活的大部分时间是在室内度过^[6~8], 因此, 有必要对民居住宅中 PAHs 的污染分布和暴露情况进行准确评价.

环境介质中污染物的浓度分布主要用于描述污染状况, 不适于直接评价健康危害. 20 世纪 80 年代, 研究人员进一步提出污染物暴露评价的概念^[9]. 暴露(即个体在某一时刻与某污染物的接触)一般表述为污染物浓度与受体接触时间的乘积, 主要表征的仍然是环境状况^[10]. 目前, 有关人体对污染物的吸纳研究大多采用较为准确的“剂量”量度, 如“潜在暴露剂量或速率”描述人体经呼吸途径对污染物的暴露.

以往有关室内空气中 PAHs 的研究往往缺乏大规模、长时间的连续监测, 尤其是针对居民住宅, 因而难以对较大区域内民居室内空气中 PAHs 的污染情况作出准确评估. 本研究利用被动采样装置适于长期监测 PAHs 平均浓度的特点, 在较长时段内(2005-12 ~ 2006-07)完成北京地区 39 个家庭空气中 PAHs 的浓度测定, 并在此基础上计算得到室内居民气态 PAHs 的潜在暴露速率.

1 材料与方法

1.1 样点选取

在北京地区选取 38 个 2 ~ 7 层的楼房住宅做为采样场所, 限制楼层是为了避免采样高度对室内监测的影响. 在每家客厅中放置 2 个被动采样器. 38

收稿日期: 2007-03-16; 修订日期: 2007-09-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(40428005, 40332015); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410810); 北京大学本科科研“校长基金”项目

作者简介: 常彪(1983 ~), 男, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: bchang1983@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: wxliu@urban.pku.edu.cn

个样点中有 5 个在远郊区(北京城 8 区以外地区), 23 个位于近郊(二环以外), 10 个处于中心城区(二环以内), 具体位置参见图 1. 所有参与采样的家庭都填写 1 份有关房屋及周边情况、室内活动和生活习惯等内容的问卷, 38 份问卷中有效问卷 37 份. 37 个家庭均居于楼房, 采暖期内都不使用煤炉作为采暖源, 其中 33 家为集体供暖, 3 家为天然气供暖(燃烧废气排到室外), 1 家使用中央空调. 此外, 12 家有吸烟者. 所有家庭都使用液化石油气或者天然气作为烹调热源, 只有 3 家有时会使用电炉.



图 1 样点分布
Fig.1 Locations of the sampling sites

1.2 采集方法与时间

被动采样技术是基于目标分析物沿浓度梯度向沉积槽移动^[11,12], 优点表现为不需要外加动力、无噪声、材料廉价且分析成本低^[13~15]. 但由于空气中 PAHs 的浓度通常很低, 其分析灵敏度受到较大限制^[16,17]. 因此, 被动采样通常需要长时间采样^[17].

被动采样器为自行组装, 主要部件如图 2 所示. 采样器罐体为不锈钢杯, 直径 10 cm. 杯盖上有 12 个直径为 9 mm 的小孔, 内圈布设 4 个, 外圈 8 个, 间隔排列, 外界空气经由小孔进入罐内. 罐体内部由下至上依次安装直径 8.0 cm 的玻璃纤维滤膜、XAD-2 采样管(内含 2.5 g XAD-2 树脂, 结构如图 3 所示)以及直径 9.0 cm, 厚 1.0 cm 的 PUF(PolyUrethane Foam, 聚氨酯泡沫). 玻璃纤维滤膜, XAD-2 采样管和 PUF 均被固定在位于罐体中央长 11 cm 的螺杆上, 而螺杆用螺母固定在杯盖上.

被动采样方法得到的是采样器件上吸附的

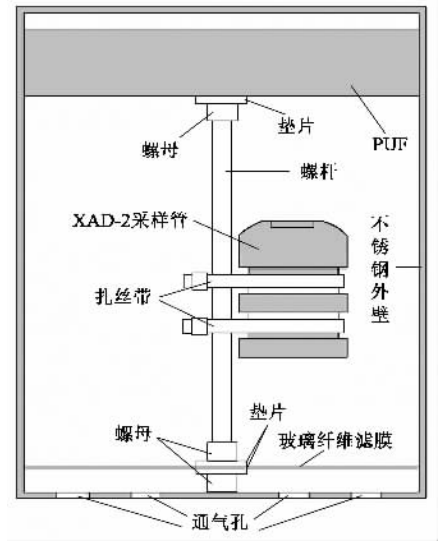


图 2 被动采样器结构示意图
Fig.2 Structural representation of the passive air sampler

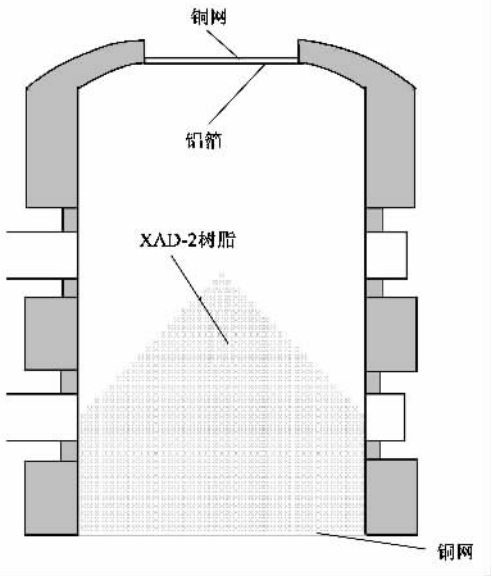


图 3 XAD-2 采样管示意
Fig.3 Inner structure of the XAD-2 resin tube

PAHs 含量, 通过数据校正可以将结果转换为室内空气中的 PAHs 浓度. 8 种气态 PAHs(萘 NAP、二氢萘 ACE、萘烯 ACY、芴 FLO、菲 PHE、蒽 ANT、荧蒽 FLA、芘 PYR)的校正公式^[18]如下:

$$A = 10^{1.02 \times \lg P + 0.969}$$

式中, A 表示室内空气中某 PAH 的浓度(ng/m^3), P 代表用 PUF 测得的 PAH 含量与采样天数的比值(ng/d). 经校正(具体方法参见文献[18])所得采样器对气体的实际吸收速率为 $(0.10 \pm 0.014) \text{ m}^3/\text{d}$.

本研究的采样期分成 2 段: 采暖期为 2005-12 ~ 2006-03, 非采暖期为 2006-04 ~ 2006-06. 因客观条件

限制,各家的采样时间略有不同,但每家采样的起始和结束时间均在调查问卷中详细记录.采暖期平均采样时间为 66.2 d,非采暖期为 85.9 d.

1.3 样品中 PAHs 的测定

回收的采样器在 - 18℃ 下避光密封并冷冻保存.PUF 和玻璃纤维滤膜利用体积比为 1:1 的正己烷(环己烷混合溶剂在索氏提取器内分别提取 4 h 和 10 h,前者的混合溶剂总体积 80 mL,后者为 100 mL.将提取液旋转蒸发浓缩至 0.5 mL,加入 4 mL/m³ 的 PAHs 混标 250 μL [内含 16 种 PAHs 组分:萘 NAP、二氢苊 ACE、苊烯 ACY、芴 FLO、菲 PHE、蒽 ANT、荧蒽 FLA、芘 PYR、苯并蒽 BaA、蒽 CHR、苯并[b]荧蒽 BbF、苯并[k]荧蒽 BkF、苯并(a)芘 BaP、二苯并(a,h)蒽 DahA、茚并(1,2,3-cd)芘 IcdP 和苯并(ghi)芘 BghiP],然后用正己烷洗涤 3 次至样品瓶中待测.

将 XAD-2 树脂转移至 34 mL 的萃取池中,用加速溶剂提取仪 ASE300 (Accelerated Solvent Extractor, Dionex)提取.具体方法为:用丙酮和二氯甲烷混合溶液(体积比为 1:1)在 75℃ 条件下静态提取 5 min,

溶剂淋洗体积 150%,吹扫 120 s,循环 1 次.将得到的提取液用旋转蒸发仪浓缩至 1.0 mL,然后加入 5 mL 的正己烷,再用旋转蒸发仪浓缩 0.5 mL.后续的处理步骤流程与 PUF 和滤膜相同.

样品中 PAHs 的含量用 GC-MSD 测定(采暖期:Agilent 6890N/5973I,30 m×0.25 mm×0.25 μm,HP-5 MS 毛细管柱;非采暖期:Agilent 6890S/5973N,30 m×0.25 mm×0.25 μm,HP-5 MS 毛细管柱).测试条件为:①色谱:He 载气,柱前压 0.003 MPa,进样口温度 250℃,不分流进样方式,进样量 1 μL;升温程序:初始 60℃,以 5℃/min 升至 300℃,保留 15 min;②质谱:EI 电离源 70 eV,质量范围 45~600 u,光电倍增器电压 950 V,离子源 200℃,扫描速度 0.82 s/次,溶剂延迟 5 min.利用 PAHs 混标中 16 种母体 PAHs 的 GC 保留时间和质谱数据库定性,内标法定量.为控制实验中可能引入的潜在污染,每批样品分析过程中附加 2 个空白.结果显示,实验空白都远低于样品组分的检出值.测定结果均经回收率校正,回收率范围为:PUF 材料 79%~114%,滤膜 75%~110%,XAD-2 树脂 72%~104%.GC-MSD 的检出限如表 1 所示.

表 1 GC-MSD 的检出限 × 10⁻⁶/ng·m⁻³
Table 1 Detection limits of GC-MSD × 10⁻⁶/ng·m⁻³

时段	ACY	ACE	FLO	ANT	PHE	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF
采暖期	0.85	1.71	0.85	1.71	0.85	0.85	0.85	1.71	1.71	3.41
非采暖期	0.85	0.85	0.85	1.71	0.85	0.85	0.85	3.41	1.71	6.83

1.4 数据整理与分析

使用 SPSS Version 10.0 以及 Excel 2000 整理分析数据(除非特别说明,数据结果检验的置信度为 95%).

2 结果与讨论

2.1 室内 PAHs 浓度分布

由于分析仪器和方法的原因,气态和颗粒态 NAP 的浓度数据波动剧烈,准确性差,因而本研究不

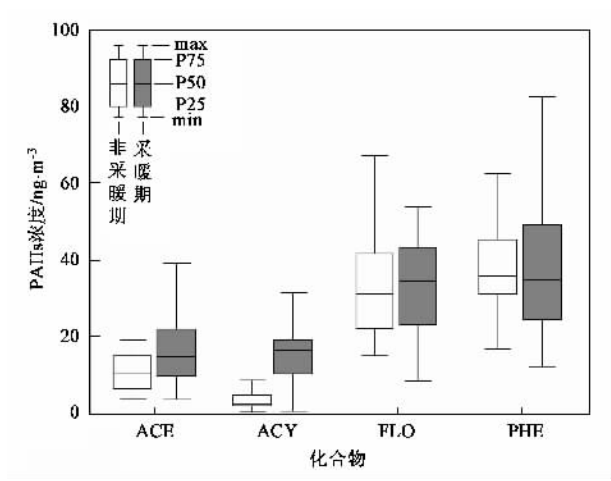
予考虑,只讨论其余 7 种 PAHs(二氢苊 ACE、苊烯 ACY、芴 FLO、菲 PHE、蒽 ANT、荧蒽 FLA 和芘 PYR).此外,逐一检验经校准得到的 7 种气态 PAHs 在 38 个采样点的分布情况,结果表明,各气态 PAHs 呈现对数正态分布,这与 Li 等^[19]和 Ohura 等^[20]的研究结果相一致.由此,如非特别说明,文中讨论的样点 PAH 平均浓度均为几何平均浓度.

不同采样时段室内气态 PAHs 的测定结果如表 2 所示.

表 2 气态 PAHs 的浓度水平/ng·m⁻³
Table 2 Concentrations of gaseous PAHs in indoors air/ng·m⁻³

组分	采暖期			非采暖期		
	算术均值	算术标准差	几何均值	算术均值	算术标准差	几何均值
ACE	18.9	16.6	15	15.2	14.3	11.2
ACY	15.7	7.4	12.9	4.1	3.3	3.2
FLO	37.6	20.6	32.9	36.4	24	31.5
PHE	38.4	19.2	34.3	42.9	27.2	38.4
ANT	2.2	1.2	1.9	2.1	1.8	1.7
FLA	2.9	1.5	2.6	3.9	1.5	3.7
PYR	1.9	1	1.6	1.9	0.8	1.7
∑ PAHs	117.7	53	107.2	106.4	64.2	94.3

由表 2 可以看出,气态 PAHs 以 2、3 环组分为主,ACE、FLO 和 PHE 的平均浓度约为 10~40 ng/m³,ACY、ANT、FLA 和 PYR 的均值浓度大约为 1~8 ng/m³,总平均浓度为 100 ng/m³ 左右. UNEP(United Nations Environmental Program)的一项研究显示^[21],在发展中国家的农村地区,PAHs 的浓度范围为 100~10 000 ng/m³,而交通线附近和吸烟场所的 PAHs 水平为 20~100 ng/m³,这与本研究数据结果基本一致. Li 等^[6]在台湾进行的实验显示, FLO 和 PHE 的平均浓度分别为 23 和 20 ng/m³,也与本研究结果较为相近. 而在郎畅等^[22]采用主动式采样法测定北京大学非采暖期室内气态 PAHs 的研究中,7 种气态 PAHs 的平均浓度介于 40~600 ng/m³,总平均浓度则 >1 000 ng/m³,远高于本实验的测定结果. 造成差别的主要原因在于主动与被动采样装置的采集效率的不同. 低环组分(二氢苊 ACE、苊烯 ACY、苊 FLO、菲 PHE)和高环组分(蒽 ANT、荧蒽 FLA、芘 PYR)的浓度分布分别如图 4 和图 5 所示.



min, P25, P50, P75 和 max 分别表示最小值,

第 25, 第 50 和第 75 百分位数以及最大值,下同

图 4 低环气态 PAHs 的浓度分布

Fig.4 Concentrations of low molecular weight gaseous PAHs

2.2 居室内气态 PAHs 的人体暴露评价

如前所述,仅依靠室内空气中 PAHs 的浓度,无法表征其对人体的影响程度. 为此,本研究进一步计算居民在居室中对气态 PAHs 的暴露剂量和暴露速率.

暴露剂量可分为潜在暴露剂量(potential dose, D_{pot})、应用暴露剂量(applied dose)和内部暴露剂量(internal dose). 就气态污染物而言,潜在暴露剂量是指一定时间内人体吸入的污染物的量;应用暴露剂

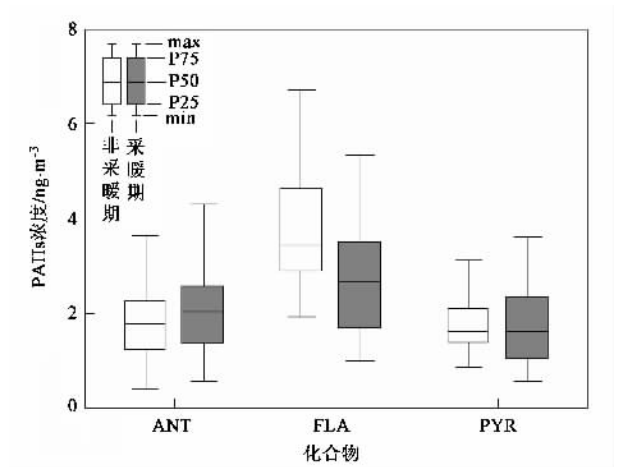


图 5 中、高环气态 PAHs 的浓度分布

Fig.5 Concentrations of medium and high molecular weight gaseous PAHs

量是指被呼吸系统吸收的污染物的量;而内部暴露剂量则是指被呼吸系统吸收并进入人体内部的污染物的量^[23,24]. 由于应用暴露剂量与内部剂量通常难以准确定量,因此,在实际研究中,潜在暴露剂量应用较为广泛. 另外,单位时间内的潜在暴露剂量即为潜在暴露速率(v_{pot}). 与呼吸暴露相关的指标公式^[25]如下:

暴露量 $E = c \times t$

潜在暴露剂量 $D_{pot} = c \times IR \times T$

潜在暴露速率 $v_{pot} = c \times IR$

式中, c 、 T 和 IR 分别为特定环境中污染物的浓度、人体平均暴露时间和人体平均呼吸速率.

本研究中, c 设定为室内空气中气态 PAHs 的实测浓度(表 2), t 定义为居民室内日平均停留时间, IR 为居民室内的呼吸速率,两者的具体参考数值参见表 3. 根据这 3 项参数,可计算得到室内不同年龄段人群对 7 种气态 PAHs 的暴露量 E 、潜在暴露剂量 D_{pot} 以及潜在暴露速率 v_{pot} ,其结果如表 4 所示. 依据表 4,北京市居民在住宅内对 7 种气态 PAHs 的总潜在暴露速率因年龄群体不同而存在差异,其中,未成年人在采暖期与非采暖期的潜在暴露速率分别为 56 和 50 ng/h,成年人(包括老人)在 2 个时段的潜在暴露速率则分别为 66 和 58 ng/h.

表 3 计算北京市居民住宅内呼吸暴露量的相关参数^[10]

Table 3 Related parameters for inhalation exposure in folk houses of Beijing^[10]

指标	未成年人	成年人	老人
住宅内平均呼吸速率 $IR/m^3 \cdot h^{-1}$	0.53	0.62	0.62
住宅内日平均停留时间 t/h	10.8	10.3	18.0

表 4 北京市住宅内气态 PAHs 的人体暴露强度(采暖期/非采暖期)

Table 4 Human exposure intensity of gaseous PAHs in folk houses of Beijing (heating season/non-heating season)

组分	日暴露量 $E/(\text{ng} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$			日潜在暴露剂量 D_{pot}/ng			潜在暴露速率 $v_{\text{pot}}/\text{ng} \cdot \text{h}^{-1}$		
	未成年人	成年人	老人	未成年人	成年人	老人	未成年人	成年人	老人
ACE	162/121	155/116	270/202	85/64	96/72	167/126	8/6	9/7	9/7
ACY	140/35	133/33	233/58	73/18	83/21	144/36	7/2	8/2	8/2
FLO	355/340	340/325	592/567	187/178	211/201	367/351	17/17	20/20	20/20
PHE	370/414	354/396	617/691	194/218	219/246	382/428	18/20	21/24	21/24
ANT	21/18	20/17	35/30	11/10	12/11	22/19	1/1	1/1	1/1
FLA	28/40	26/38	46/67	15/21	16/24	29/41	1/2	2/2	2/2
PYR	17/19	17/18	29/31	9/10	10/11	18/19	1/1	1/1	1/1
Σ PAHs	1158/1019	1107/973	1930/1698	608/535	686/603	1197/1053	56/50	66/58	66/58

3 结论

北京市民居室内空气中 7 种气态 PAHs 的总平均浓度约为 100 ng/m³, 各组分的平均浓度为 1 ~ 40 ng/m³. 居室内, 成年人(包括老人)对 7 种气态 PAHs 的潜在总暴露速率在采暖期与非采暖期分别为 66 和 58 ng/h, 而未成年人的潜在总暴露速率则分别为 56 和 50 ng/h.

参考文献:

[1] Douben P E T. PAHs: an ecotoxicological perspective [M]. New York: Wiley, 2003. 377.

[2] Boffeta P, Jourenkova N, Gustavsson P. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Cancer Causes Control, 1997, **8**: 444-472.

[3] Chen S C, Liao C M. Health risk assessment on human exposed to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources [J]. Sci Total Environ, 2006, **366**: 112-123.

[4] Somers C M, McCarry B E, Malek F, *et al.* Reduction of particulate air pollution lowers the risk of heritable mutations in mice [J]. Science, 2004, **304**: 1008-1010.

[5] Fang G C, Chang K F, Lu C, *et al.* Estimation of PAHs dry deposition and BaP toxic equivalency factors (TEFs) study at urban, industry park and rural ampling sites in central Taiwan, Taichung [J]. Chemosphere, 2004, **55**: 787-796.

[6] Li C S, Ro Y S. Indoor characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere of Taipei [J]. Atmos Environ, 2000, **34**: 611-620.

[7] Ilgen E, Karfich N, Levsen K, *et al.* Aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment: Part I. Indoor versus outdoor sources, the influence of traffic [J]. Atmos Environ, 2001, **35**: 1235-1252.

[8] 潘小川. 室内空气污染与健康危害评价 [J]. 中国预防医学杂志, 2002, **3**(3): 167-169.

[9] 黄虹, 李顺诚, 曹军骥, 等. 空气污染暴露评价研究进展 [J]. 环境污染与防治, 2005, **27**(2): 118-122.

[10] Monn C. Exposure assessment of air pollutants: a review on spatial heterogeneity and indoor/outdoor/personal exposure to suspended particulate matter, nitrogen dioxide and ozone [J]. Atmos Environ, 2001, **35**: 1-32.

[11] Namiesnik J, Zabiegala B, Agata K W, *et al.* Passive sampling and / or extraction techniques in environmental analysis : a review

[J]. Anal Bioanal Chem, 2005, **381**: 279-301.

[12] Bartkow M E, Booij K, Kennedy K E, *et al.* Passive air sampling theory for semivolatile organic compounds [J]. Chemosphere, 2005, **60**: 170-176.

[13] Wania F, Shen L, Lei Y D, *et al.* Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere [J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**: 1352-1359.

[14] Shoeib M, Hamer T. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants [J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**: 4142-4151.

[15] Soderstrom H, Hajslova J, Kocourek V, *et al.* PAHs and nitrated PAHs in air of five European countries determined using SPMDs as passive samplers [J]. Atmos Environ, 2005, **39**: 1627-1640.

[16] Fan Z, Jung K H, Liyo P J. Development of a passive sampler to measure personal exposure to gaseous PAHs in community settings [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**: 6051-6057.

[17] 朱利中, 松下秀鹤. 空气中多环芳烃的研究现状 [J]. 环境科学进展, 1997, **5**(5): 18-29.

[18] Tao S, Liu Y N, Xu W, *et al.* 2007. Calibration of a passive sampler for both gaseous and particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**: 568-573.

[19] Li A, Schoonover T M, Zou Q, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air of ten Chicago area homes: Concentrations and influencing factors [J]. Atmos Environ, 2005, **39**: 3491-3501.

[20] Ohura T, Amagai T, Fusaya M, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor environments and factors affecting their concentrations [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**: 77-83.

[21] Bhargava A, Khanna R N, Bhargava S K, *et al.* Exposure risk to carcinogenic PAHs in indoor-air during biomass combustion whilst cooking in rural India [J]. Atmos Environ, 2004, **38**: 4761-4767.

[22] 郎畅, 刘亚因, 吴水平, 等. 北京大学非采暖期室内空气中的气态多环芳烃 [J]. 环境科学学报, 2004, **24**(4): 655-660.

[23] 吴鹏章, 张晓山, 牟玉静. 室内外空气污染暴露评价 [J]. 上海环境科学, 2003, **22**(8): 573-588.

[24] U.S.EPA. Exposure factors handbook [EB/OL]. National Center for Environmental Assessment Office of Research and Development, Washington DC. <http://www.epa.gov>, 1997.

[25] 白志鹏, 贾纯荣, 王宗爽, 等. 人体对室内外空气污染物的暴露量与潜在剂量的关系 [J]. 环境与健康杂志, 2002, **19**(6): 425-428.