

表 5 湘江与其他国家河水中 U、Th、Ra 浓度范围比较

美 国 ^[5]	巴 西 ^[5]	日 本 ^[4]	湘 江	国家标准
U($\mu\text{g/l}$) 0.01—1.22	0.29—1.61	0.34—1.23	0.05—2.36	50
Th($\mu\text{g/l}$)		0.0087—0.048	0.01—0.75	100
Ra(10^{-13}Ci/l)		0.37—1.37	0.4—18.8	300

学和水化学作用过程的制约。由测定结果看只有源头海洋山的含铀量检出过 $0.05\mu\text{g/l}$, 与其区域背景值相当^[7]。而多数为 $0.1—0.9\mu\text{g/l}$, 检出上限达 $2.4\mu\text{g/l}$, 比背景下限值高约 50 倍, 说明湘江受到了人类活动的影响。

值得注意的是, 湘江的放射性污染存在着潜在的威胁。每年都有大量废水排入湘江, 大量放射性废渣和废矿石野外堆放, 湘江流域贮量丰富放射性水平较高的石煤开采和使用过程中有时会造成放射性污染。因此不可放松管理和治理。

参 考 文 献

- [1] 翟鹏济、康铁奎、张志尧, 环境科学, **3**(2), 6(1982).
- [2] 中国科学院地球化学所编译简明地球化学手册, 51 页, 64 页, 科学出版社 1981.
- [3] 中国环境学会环境质量评价委员会环境质量评价方法提要第 38 页, 长春, 吉林人民出版社, 1981.
- [4] Adams, John A. S., and Lower, Wayne M., ed, *The Natural Radiation Environment*, P219, Chicago, The Univ. of Chicago Pr., C, 1964.
- [5] Raisbeck, G. M. and Cobble, J. W. *Phys. Rev.*, **153**, 1270 (1967).
- [6] 中华人民共和国国家标准放射防护规定, GB18—74, 第 11—12 页, 北京, 原子能出版社, 1974.
- [7] 高万林等著, 放射性水文地球化学找矿, 北京, 原子能出版社, 1980.

北京市城区大气可吸入颗粒物中多环芳烃的分布规律

洪伟雄 全文熠 田德海 黄玲玲 张婴奇 马 丹 赵振华

(北京市环境保护科学研究所)

目前, 国内外的研究工作已经证明致癌性多环芳烃 (PAH) 化合物在大气悬浮颗粒物中的分布与其粒径密切相关^[1,2]; 不同粒径的颗粒进入人体呼吸系统的位置不同^[3,4], 对人体造成的危害也不同, 一般说来, 粒径越小, 对人体健康危害程度越大, 大于 15 微米的颗粒不能进入呼吸系统, 15 微米的颗粒可阻留在面部鼻腔和咽部, 5.0 微米以下的颗粒可进入肺部, 1.1 微米以下的颗粒可沉积在肺泡内。

我们对北京市城区大气可吸入颗粒物 (IPM) 中苯并(a)芘 (BaP) 等十多种 PAH

化合物的分布规律进行了较为全面的研究, 基本上了解了 PAH 化合物在 IPM 中的分布规律, 为研究大气污染对人体健康的危害, 为控制和改进北京市大气质量提供了重要的基础数据。

一、实 验

1. 采样点的设置

北京市的四个城区是人口密集, 交通拥挤, 商业、服务业网点和办事机构集中的地方, 研究这一地区的大气污染状况具有十分重要的意义。我们在宣武、崇文、东城和西城区各

设立了一个采样点,具体位置如下:

宣武区——大栅栏西街第一旅馆四楼平台,东临大栅栏商业网点,北、西和南面是居民区,属于商业和居民区环境。

崇文区——东花市旅馆三楼平台,基本属于居民区环境,有一些商业服务点,但不多。

东城区——交道口南大街北兵马司胡同东城区卫生防疫站院内,属于居民区环境。

西城区——西单十字路口,西单体育场的西南角,西单路口交通拥挤,过往车辆较多,北面是西单商场和其他商业网点,属于商业和交通区环境。

清洁对照区——距东直门 171 公里的河北省兴隆县北京天文台观察站内,该天文台在一座叫连营寨的小山顶上,连营寨海拔高度约 860 米,距地面高度 280 米,周围 15 公里以内无较大污染源,空气清新,环境幽雅。

2. 样品采集

使用美国 Sierra 公司 230 系列大流量冲击式分级采样器采集样品,得到粒径在 15 微米以下六个不同粒径的 IPM 级分,各级粒径分布见表 1。

表 1 是该采样器在采样流量 $1.13 \text{ m}^3/\text{分}$,收集效率 50% 时的动力学直径。样品收

表 1 Sierra 大流量采样器分级特性

级 数	动力学直径 μ
1	15—7.2
2	7.2—3.0
3	3.0—1.5
4	1.5—0.95
5	0.95—0.49
6	<0.49

集在上海红光造纸厂制造的 49 型超细玻璃纤维滤膜上,滤膜使用前经 500°C 高温烘烤 2 小时。

样品分别在采暖期和非采暖期采集,各样品的采样时间,采样总体积,IPM 总量和浓度列于表 2。

3. 样品分析

IPM 中 PAH 的分析测定采用文献[5]中的方法,将样品滤膜放于 500 毫升索氏提取器中,用环己烷连续提取 10 小时,提取液浓缩至 2—3 毫升,将浓缩液进行柱色谱分离,柱色谱采用直径 3.0 厘米,长 35 厘米的玻璃管,内装 100 克 60—80 目层析硅胶,硅胶在装柱前用甲醇洗涤,然后放于 150°C 烘箱中活化 18 小时,取出浸泡于正己烷中,用湿法装柱。

表 2 IPM 样品有关数据

样品号	采 样 点	采样时间	总采样体积 (m^3)	颗粒物总量 (g)	总浓度 (mg/m^3)
S-01	宣武区	1983.12.15—19	5889	3.00	0.51
S-02	崇文区	1983.12.26—84.1.1	9723	4.12	0.42
S-03	东城区	1984.1.21—25	8329	2.55	0.31
S-04	西城区	1984.1.14—20	5551	2.51	0.45
S-05	宣武区	1984.7.3—9	9287	1.68	0.18
S-06	崇文区	1984.7.3—9	10606	1.95	0.18
S-07	东城区	1984.6.13—19	10933	1.21	0.11
S-08	西城区	1984.6.13—20	9891	1.27	0.13
S-09	本底对照点	1984.7.14—28	10928	0.513	0.05

表 3-1 多环芳烃化合物的总浓度和在小于 3μ , 1μ 的 IPM 中所占百分数

化 合 物	S-01				S-02				S-03				S-04			
	总浓度 ng/m³	百 分 数		总浓度 ng/m³	百 分 数	总浓度 ng/m³	百 分 数	总浓度 ng/m³	百 分 数	总浓度 ng/m³	百 分 数	总浓度 ng/m³	百 分 数	总浓度 ng/m³	百 分 数	
		<0.95μ	<3μ													<0.95μ
菲	31.02	69	87	43.26	67	87	18.56	67	83	26.43	69	83				
蒽	4.93	68	85	6.37	69	89	2.75	75	92	3.79	75	88				
萤蒽	137.2	74	91	131.1	76	91	73.45	80	92	114.5	84	95				
比	123.2	77	94	117.9	78	93	63.41	83	94	98.07	87	96				
苯并(b)蒽	62.31	89	98	46.65	88	97	25.16	89	98	36.9	91	98				
苯并(a)蒽	124.1	83	98	113.7	86	99	65.98	87	96	98.04	91	99				
蒽	96.55	80	97	80.81	83	97	49.08	85	96	68.87	87	98				
苯并(K/b)萤蒽	161.8	80	97	134.5	84	98	88.3	85	97	127.2	87	98				
苯并(i)萤蒽	37.59	79	96	29.89	82	97	20.83	82	96	28.99	84	97				
苯并(e)比	93.63	81	96	71.43	81	96	48.27	80	94	65.31	85	97				
苯并(a)比	76.67	78	96	68.38	83	98	42.19	83	97	58.94	85	97				
比	10.4	78	94	8.26	75	90	6.05	75	91	8.75	80	95				
蒽并(1,2,3-cd)比+	73.69	79	99	61.69	91	98	41.36	93	98	63.23	89	99				
二苯并(a, h)蒽																
苯并(ghi)比	70.06	80	97	56	83	98	35.95	86	97	51.96	88	98				
晕 苯	63.83	88	99	58.49	95	98	37.23	97	99	47.06	96	99				

表 3-2 多环芳烃化合物的总浓度和在小于 3μ , 1μ 的 IPM 中所占百分数

样 品 浓 度 化 合 物	S-05			S-06			S-07			S-08			S-09		
	总浓度 ng/m^3	百 分 数		总浓度 ng/m^3	百 分 数		总浓度 ng/m^3	百 分 数		总浓度 ng/m^3	百 分 数		总浓度 ng/m^3	百 分 数	
		$<0.95\mu$	$<3\mu$		$<0.95\mu$	$<3\mu$		$<0.95\mu$	$<3\mu$		$<0.95\mu$	$<3\mu$		$<0.95\mu$	$<3\mu$
非	4.17	37	71	1.83	36	73	3.79	38	73	2.36	37	61	2.2	34	70
萘	1.28	38	72	0.6	28	57	1.31	37	74	0.84	27	48	0.91	34	69
萤 蒽	3.35	62	84	1.59	49	80	2.79	50	81	1.79	55	72	0.70	30	67
苈	4.73	62	84	2.41	49	80	3.37	49	80	2.18	62	72	0.8	23	48
苯并(h)苈	1.36	32	60	0.5	48	64	33.04	45	80	1.41	21	30	0.81	40	63
苯并(a)蒽	9.93	90	99	4.75	68	92	4.55	82	93	4.09	82	93	1.08	39	78
蒽	5.63	82	93	3.83	59	88	2.88	77	91	2.8	76	91	1.07	39	61
苯并(k/b)萤蒽	28.58	78	94	17.85	64	93	14.55	75	95	13.33	81	95	0.8	49	76
苯并(i)萤蒽	8.36	56	75	6.45	42	72	6.26	50	68	5.93	42	60	0.99	25	36
苯并(c)苈	12.8	78	95	9.90	69	95	7.29	82	97	7.09	87	93	1.18	44	65
苯并(a)苈	12.03	70	89	8.00	60	91	7.4	65	89	5.71	77	87	1.15	39	70
苈	1.40	61	91	1.32	61	92	1.17	67	87	1.25	55	89	0.5	46	90
苈并(1,2,3-cd)苈+	8.40	78	84	4.77	58	74	3.86	59	69	4.2	60	70	1.37	31	61
二苯并(a,h)蒽															
苯并(g/h)苈	4.43	90	99	2.76	79	91	2.26	79	98	2.13	78	98	1.06	40	79
星 苯	9.91	93	97	3.56	76	88	3.32	83	95	3.79	83	94	1.26	33	67

先用 300 毫升正己烷以 60—80 滴/分的速度淋洗层析柱,洗脱出直链烃组分,然后用正己烷:苯 = 1:1(v/v) 混合溶剂 400 毫升洗脱出 PAH 组分,洗脱液浓缩定容后在岛津 GC-7AG 气相色谱仪上用 25 米 OV-101 弹性石英毛细管色谱柱进行测定。

二、结果与讨论

1. IPM 中 PAH 化合物的总浓度及其分布

四个城区大气中 16 种 PAH 化合物的总浓度列于表 3,表中茚并(1,2,3-cd)芘和二苯并(a,h)蒽因在色谱上未分开而以一

个总结果给出。表中数据说明无论采暖期还是非采暖期,宣武区大栅栏地区大气中 PAH 化合物的浓度都是最高;清洁对照区的 PAH 化合物浓度明显低于其他各采样点。

图 1 是城区不同级分样品中以两种浓度单位绘制的 BaP 分布图,图中实线是以单位体积大气中含有的 BaP 重量表示(毫微克/米³);虚线是以单位重量 IPM 中含有的 BaP 的重量表示。(微克/克)。当以第一种单位表示时,所有样品都是第六级 BaP 浓度最高;当以第二种单位表示时,第五级处有一明显的高峰,说明单位重量 0.49—0.95 微米的颗粒中吸附的 BaP 最多。

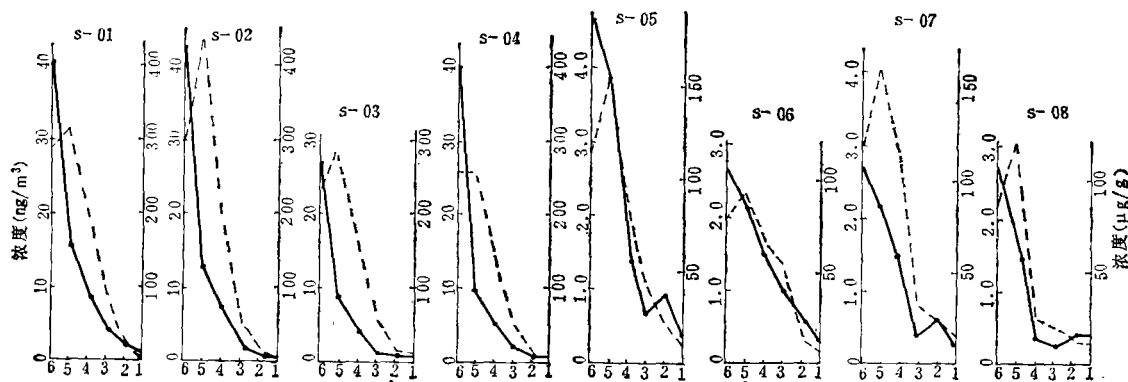


图 1 BaP 在各级 IPM 中的分布
—— ng/m³ 大气 ——— µg/gIPM

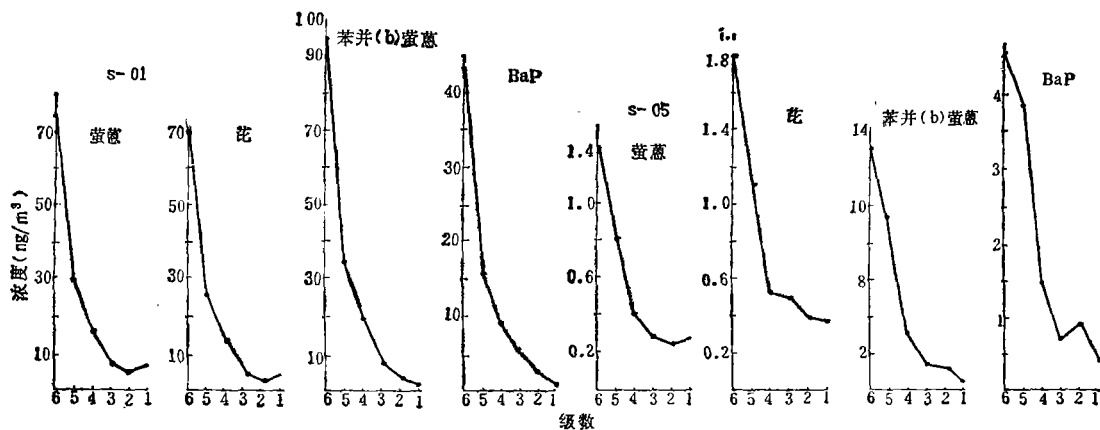


图 2 四种 PAH 在各级 IPM 中的分布图

表 3 还列出了小于 3.0 微米和小于 0.95 微米的颗粒中所含 PAH 化合物的百分数,图 2 是采暖和非采暖期两个典型样品中四种主要 PAH 化合物在不同分级中的分布图,表 3 和图 2 都说明 PAH 化合物集中吸附在小颗粒上。采暖期,PAH 化合物在 3.0 微米以下的颗粒中占 90% 以上,在 0.95 微米以下的颗粒中占 80—90%;非采暖期,在 3.0 微米以下的颗粒中占 80—90%,在 0.95 微米以下的颗粒中占 50—80%。所有样品中 3.0 微米以下的颗粒占总 IPM 的 60%;0.95 微米以下的颗粒占 40% 左右。

PAH 化合物在不同粒径颗粒中的分布,通常以颗粒动力学直径的对数与 PAH 化合

物累积百分数作图,如果成直线则表明 PAH 化合物在不同粒径颗粒中遵从对数-正态分布。我们对采暖和非采暖期典型样品中四种主要 PAH 化合物在 3.0 微米以下的颗粒中的分布进行了回归计算。计算结果列于表 4,相关系数在 0.939—0.980 之间,说明 PAH 化合物在 3.0 微米以下的颗粒中近似遵从对数正态分布。PAH 化合物的质量中值直径 (MMD) 采暖期(0.25—0.35 微米)小于非采暖期(0.45—0.68 微米);几何标准差 (Sg) 采暖期 (4.73—6.05) 大于非采暖期 (3.39—4.16),表明 PAH 化合物分布的季节差异,与非采暖期相比,采暖期的 PAH 化合物吸附在粒径较小、范围较宽的颗粒中。

表 4 PAH 在小于 3.0 μ 颗粒上的分布回归数据

S-01			
名 称	相关系数	质量中值直径	几何标准差
	r	MMD(μ)	Sg
萤 蒽	0.960	0.35	5.08
芘	0.977	0.30	6.05
苯并 (k/b) 萤蒽	0.957	0.25	5.16
BaP	0.964	0.30	4.73
S-05			
名 称	相关系数	质量中值直径	几何标准差
	r	MMD(μ)	Sg
萤 蒽	0.971	0.68	3.81
芘	0.980	0.67	3.97
苯并 (k/b) 萤蒽	0.946	0.45	4.16
BaP	0.939	0.58	3.39

2. IPM 中不同 PAH 化合物的相对浓度

图 3 是北京市城区大气中 PAH 化合物在 IPM 中相对浓度分布图 (S-07 样品因苯并 (b) 芘数据异常未计算相对浓度)。很明显,采暖期四个样品的包络线彼此相似;非采

暖期四个样品的包络线也彼此相似,而两组之间迥然不同。冬、夏产生 PAH 化合物的污染源不完全相同,PAH 化合物的相对浓度亦不同,四个城区在同一季节中产生 PAH 化合物的污染源相同,尽管绝对浓度有差异,各种 PAH 化合物之间的相对浓度却近似相

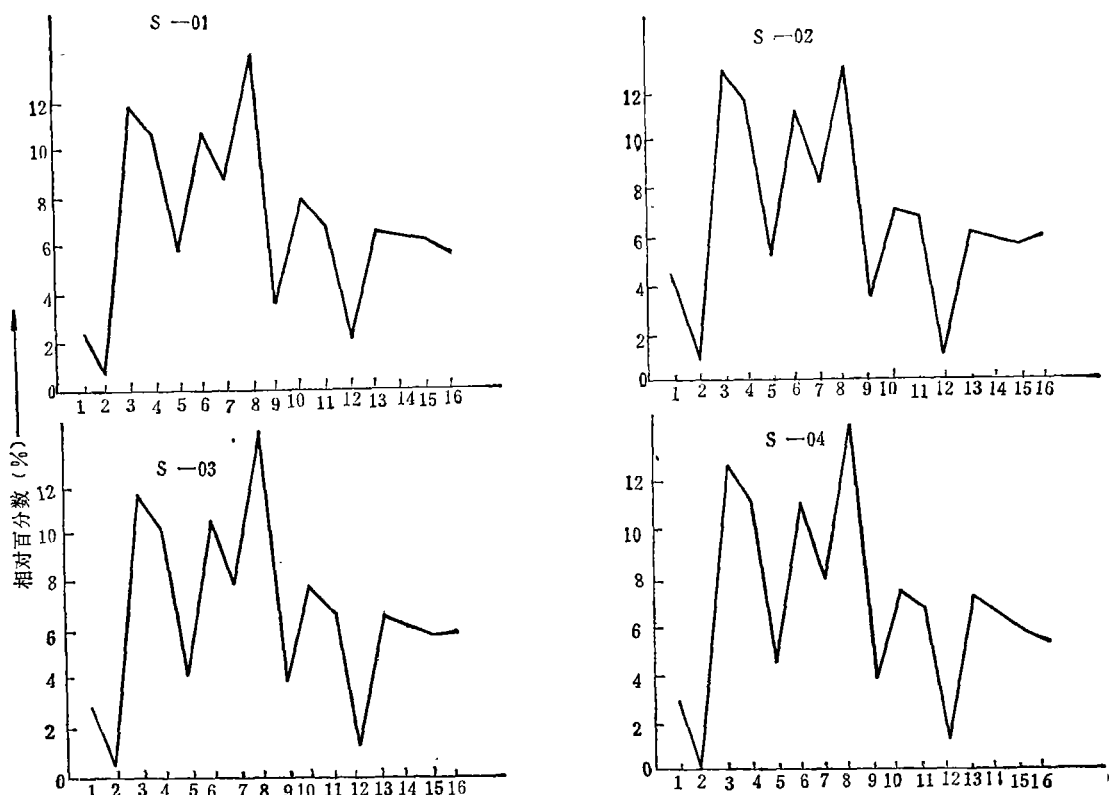


图 3a 16 种 PAH 化合物相对浓度

1. 菲 2. 蒽 3. 荧蒽 4. 䓛 5. 苯并(b)蒽 6. 苯并(a)蒽 7. 䓛 8. 苯并(k/b)荧蒽 9. 苯并(j)荧蒽
10. 苯并(e)䓛 11. 苯并(a)䓛 12. 䓛 13. 蒽并(1,2,3-cd)䓛 14. 二苯并(a,h)蒽 15. 苯并(ghi)䓛 16. 䓛

同。

3. IPM 中 PAH 化合物在人体呼吸系统的沉积

IPM 中吸附的 PAH 化合物是大气环境中对人体健康影响最大的一类致癌有机物。PAH 化合物集中吸附在小于 0.68 微米的颗粒中,这一部分颗粒可以被吸入人体,沉积在肺泡内,对人体造成危害。利用国际放射性保护委员会肺动力学工作组提供的沉积模型^[4]和由表 3 得出的北京市城区大气中 BaP 的年平均浓度 (34.91 毫微克/米³) 计算出 BaP 在人的鼻咽部沉积分数为 0.04;气管-支气管区沉积分数为 0.05;肺部沉积分数为 0.30 左右。按每人每分钟呼吸 15 次,每次呼吸量为 1.45 升计^[4],24 小时每人吸入的

总空气量为 31 米³,一年人均吸入的 BaP 量为:

$$34.91 \times 31 \times 365 \times 10^{-6} \approx 0.395 \text{ 毫克}$$

按照沉积分数计算就可能有 0.016 毫克 BaP 沉积在鼻咽部;0.020 毫克 BaP 沉积在气管-支气管区;0.119 毫克 BaP 沉积在肺部。

三、结 论

1. 本文利用大流量冲击式分级采样器采集样品,并利用毛细管气相色谱测定了北京市城区大气 IPM 中十六种 PAH 化合物的浓度,采暖期主要 PAH 化合物在 3.0 微米以下的颗粒中占 90% 以上,在 0.95 微米以下的颗粒中占 80—90%;非采暖期主要 PAH

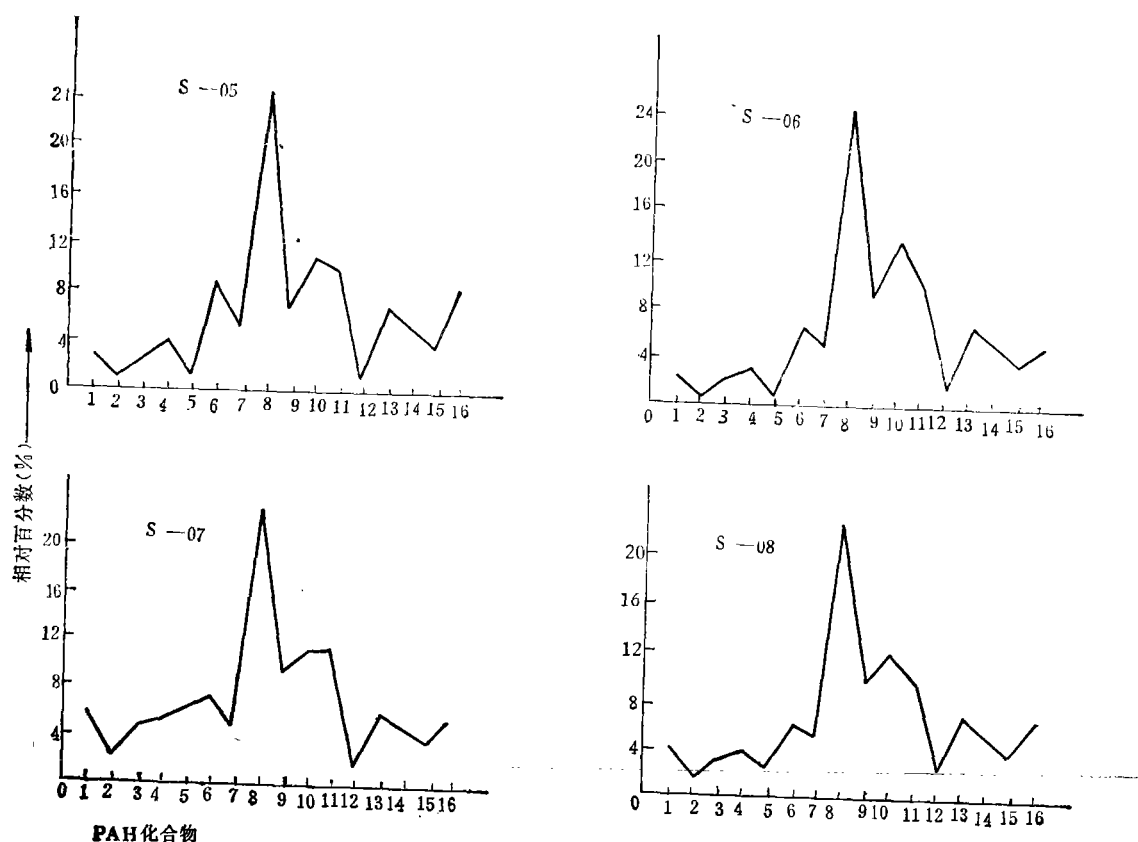


图 3 b 16 种 PAH 化合物相对浓度 (图注同图 3a)

化合物在 3.0 微米以下的颗粒中占 80—90%，在 0.95 微米以下的颗粒中占 50—80%。

2. 北京市城区大气中 PAH 污染具有明显的季节特征，主要由于采暖和非采暖期燃料结构不完全相同，采暖期燃煤比例显著高于非采暖期造成的。

3. 同一季节中，四个城区大气中 PAH 化合物浓度虽有差别，但各 PAH 化合物之间的相对比例模型相近，说明同一季节中产生 PAH 化合物的污染源近似相同。

4. 主要 PAH 化合物在 3.0 微米以下的颗粒中近似遵从对数正态分布。与非采暖期相比，采暖期间 PAH 化合物吸附在粒径较小，范围较宽的颗粒中。

5. 北京市城区中，宣武区大栅栏地带大气中 PAH 化合物浓度最高，污染最严重。

6. 计算出北京市城区大气中 BaP 在人体呼吸系统的沉积分数：鼻咽区为 0.04，气管-支气管区为 0.05，肺部为 0.30 左右。

7. 建议在治理大气环境，消烟除尘工作中应重点消除粒径小于 3.0 微米的细小颗粒。

参 考 文 献

- [1] Van Vaeck, L. and Van Cauwenberghe, K., *Atmos. Environ.*, **12**(11), 2229 (1978).
- [2] 李 震等, 中华预防医学杂志, **18**(3), 135(1984).
- [3] 曹守仁, 环境保护, **7**, 21(1982).
- [4] Task Group on Lung Dynamics, *Health Physics*, **12**, 173 (1966).
- [5] 洪伟雄, 杨小贝, 环境科学, **4**(5), 43(1982).