

天津地区冬季总悬浮颗粒物中 PAHs 污染特征

吴水平¹, 左谦¹, 兰天¹, 邓惠文¹, 李本纲¹, 徐福留¹, 沈伟然², 秦保平², 孙韧², 陶澍^{1*}

(1. 北京大学城市与环境学系 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871, E-mail: taos@urban.pku.edu.cn; 2. 天津市环境保护局, 天津 300191)

摘要: 采集并分析了天津不同区县 13 个样点冬季总悬浮颗粒物(TSP)中 16 种优控多环芳烃(PAHs)含量. 结果表明不同样品间 PAHs 含量差异明显, 东部开发区和中北部区县含量明显高于其它地区, 大港油田的颗粒物中 PAHs 含量很低, 市区、南部区县和北部山区居中. 根据毒性等效因子计算了等效浓度, 不同样品 PAHs 总等效浓度差异不大, 占总浓度 50 % 的高环 PAHs 毒性贡献达 90 %.

关键词: 多环芳烃; 总悬浮颗粒物; 毒性等效因子; 天津地区

中图分类号: X831 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)04-0013-05

PAHs in Airborne Particles from Tianjin in Winter Season

WU Shui-ping¹, ZUO Qian¹, LAN Tian¹, DENG Hui-wen¹, LI Ben-gang¹, XU Fu-liu¹, SHEN Wei-ran², QIN Bao-ping², SUN Ren², TAO Shu¹

(1. Laboratory for Earth Surface Processes, College of Environ. Sci., Peking University, Beijing 100871, China, E-mail: taos@urban.pku.edu.cn; 2. Environmental Protection Bureau of Tianjin, Tianjin 300191, China)

Abstract: Total suspended particles (TSP) samples from 13 stations in Tianjin were collected and analyzed for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during 2002 winter. There was significant difference in total PAH concentration among 13 samples. TSP samples from the east Economic Development Area and mid-north districts had the highest contents of PAHs, while Dagang Oil Field had the lowest PAH content. The urban area, south district, and Jixian county had the moderate contents of PAHs. Based on the measured concentration of the PAHs, BaP equivalent (BaPeq) were derived based on Toxicity Equivalent Factors (TEFs) of the PAHs. The total BaPeq values were similar among the samples. The contribution of PAHs with five or six rings contributed 90 % of the total toxicity, while they accounted for only 50 % of the total concentration.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; total suspended particles; toxicity equivalent factors; Tianjin area

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是环境中广泛存在的一类有机污染物, 且有许多化合物已经被证明是具有致癌和致突变作用. 国内外很多大城市都开展了 PAHs 污染研究^[1~4]. 人体 PAHs 的暴露包括多种途径, 而大气污染(通过直接呼吸或间接摄取大气沉降污染的蔬菜和谷类作物上的 PAHs)是人体暴露主要来源之一^[5]. 有关研究证明 PAHs 的间接暴露量可能比直接暴露量更大^[6]. 环境大气中 PAHs 的浓度水平、PAHs 在颗粒和气相之间的分配系数及颗粒的粒径都对人体暴露有显著影响. 研究大气颗粒物中 PAHs 含量及分布是人体健康风险评估的重要前提.

由于不同 PAHs 化合物的毒性差异很大, 根据毒性等效因子计算等效浓度可以在实测浓度基础上提供具有可比性的指标^[5~9]. 本研究分析了天津不同区县 13 个样点冬季 TSP 样品中 16 种优控 PAHs 的含量和分布, 在此基础上计算毒性等效浓度.

1 材料与方法

使用智能中流量总悬浮颗粒物(Total Suspended Particles, TSP)采样器(武汉天虹智能仪表厂, TH-150C)和玻璃纤维滤膜(ϕ 90 mm, 550 °C 焙烧 4h 后恒重)采样, 采样流速为 100 L/min. 采样后滤膜平衡、称重后置于冰箱中(-18 °C)避光保存至分析. 在 2002-12-19 至 2003-3-18 期间采集了天津不同区县 13 个 TSP 样品. 采样点位置见图 1. 采样高度在 10 ~ 24 m 之间, 每点连续采样 24h, 采气量 144 m³. 将滤膜剪碎放入加速溶剂萃取仪(Dionex, ASE 300)的 34 mL 萃取池中, 用二氯甲烷萃取(140 °C, 1500 psi, 加热 7 min, 稳定 5 min). 萃取液浓缩过硅胶

收稿日期: 2003-09-12; 修订日期: 2003-11-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40332015, 40024101)

作者简介: 吴水平(1974~), 男, 博士生, 主要研究方向为大气颗粒物的干沉降.

* 通讯联系人

层析柱(60~80目,使用前130℃活化16h以上),依次用25 mL正己烷、50 mL正己烷/二氯甲烷(6:4, V:V)淋洗饱和烃和PAH组分,正己烷、二氯甲烷均为分析纯并经重蒸处理。

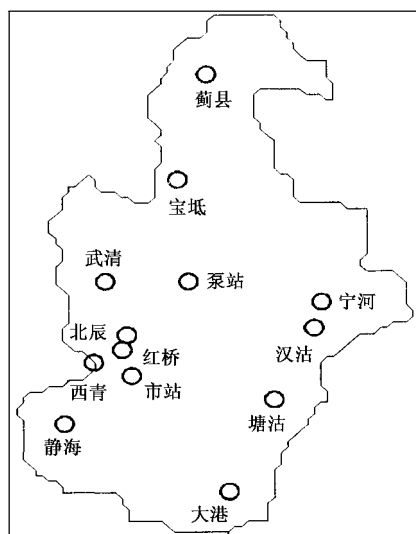


图1 天津地区冬季 TSP 采样位置

Fig.1 Sampling locations

PAH洗脱组分浓缩定容至1 mL,用GC/MS分析(Agilent GC 6890/5973 MSD).GC条件:HP-5 MS柱(30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm),初温60℃,以5℃/min升到280℃恒温20 min;载气为高纯He,柱前压0.03 MPa,进样口温度280℃,采用不分流进样,进样量1 μL. MS条件:EI电离源(70 eV),质量范围50~550 amu,光电倍增器电压950 V,离子源温度200℃,扫描速度0.82 scan/s.利用PAHs混标(US Chem Service, PAH Mixture 610/525/550)中16种多环芳烃(萘 Nap、苊 AcPy、二氢苊 AcP、芴 Flu、菲 Phe、蒽 Ant、荧蒽 Flua、芘 Pyr、苯并(a)蒽 BaA、蒽 Chr、苯并(b)荧蒽 BbF、苯并(k)荧蒽 BkF、苯并(a)芘 BaP、茚并(1,2,3-cd)芘 INcdP、二苯并(a,h)蒽 DBA、苯并(ghi)芘 BghiP)的GC保留时间和质谱数据库(NIST)对样品中的PAH进行定性,选取各PAH的分子离子峰用外标法进行定量,结果经回收率校正。

取空白滤膜按实验流程分析,在PAH洗脱组分中只检测出微量萘、痕量菲、芴和荧蒽,按采样体积144 m³计,样品中萘的空白值分别为2.46 ng/m³,空白加标与空白和样品同时提取、分离和检测计算回收率,16种PAHs的回收率在65.55%~104.17%之间。

2 结果与讨论

2.1 总悬浮颗粒物浓度

天津地区冬季TSP浓度范围较宽,最高的是宁河(0.9067 mg/m³)和汉沽(0.8228 mg/m³),最低的是北辰(0.1398 mg/m³)和红桥(0.1688 mg/m³),13个TSP浓度的平均值为0.5313 mg/m³.根据世界卫生组织大气质量推荐值,对健康不致产生不良影响的TSP浓度为120 μg/m³[10],这也是我国环境空气质量一级标准TSP浓度的日均值[11].当大气质量恶化时,居民的死亡率和患病率将上升,呼吸道症状会增加,尤其是老人、小孩和患有心、脑血管和呼吸系统疾患的病人[12,13].我国现有的环境流行病学研究结果表明,环境大气中TSP每增高100 μg/m³,慢性阻塞性肺部疾病(COPD)、心血管病、脑血管病、急性呼吸道疾病和肺心病等病的死亡率增加的百分数分别为3%~9%、2%~10%、8%、1%~16%和19%[14].天津地区冬季TSP浓度最高值(宁河)要比世界卫生组织推荐值高0.7867 mg/m³,超标6.6倍,最低值(北辰)比推荐值高19.8 μg/m³,超标16.5%,平均值比120 μg/m³高出0.4113 mg/m³,超标3.4倍,这表明天津冬季环境空气中TSP的污染很严重(已成为首要大气污染物),应采取措施对TSP的排放源进行控制。

2.2 TSP中PAHs含量分布特征

16种优控PAHs在分析的13个TSP样品中几乎都能全部被检出,且不同PAHs化合物含量差别明显,中高环数PAHs含量占绝对优势(图2),说明PAH主要来源于高温燃烧源[15].不同样品间不同环数优控PAHs的含量分布比较一致,除大港样品外,均为高环PAHs含量占优,所有样品中CHR含量始终都最高(图2,3b),说明燃煤贡献为主[16,17].Lee等[18]提出用Flua/Pyr的比值判别PAHs污染源,当比值为1.4时来源于煤的燃烧,为1代表来源于木材的燃烧,小于1为石油来源.Sawicki[19]认为BaP/BghiP在0.3~0.44范围内是交通来源,在0.66~0.90范围内为燃煤来源.天津冬季TSP样品Flua/Pyr的范围在1.07~1.23之间,平均值为1.14, BaP/BghiP比值在0.66~1.64,平均值为0.86,说明TSP样品中PAHs主要来源煤的燃烧过程.由于低分子量PAHs具有较高的亨利常数和蒸汽压,主要是以气体形式存在,在颗粒相中较少,而高分子量PAHs具有较低的亨利常数和蒸汽压,主要以颗粒态形式存在,所以在颗粒物中一般都是高

分子量 PAHs 含量高于低分子量 PAHs. 所分析的 13 个 TSP 样品中不同环数 PAHs 占总量的顺序为 34.44 % (4 环) > 27.71 % (5 环) > 24.61 % (6 环) > 13.17 % (2~3 环), 与文献报道的结果类似^[15,20].

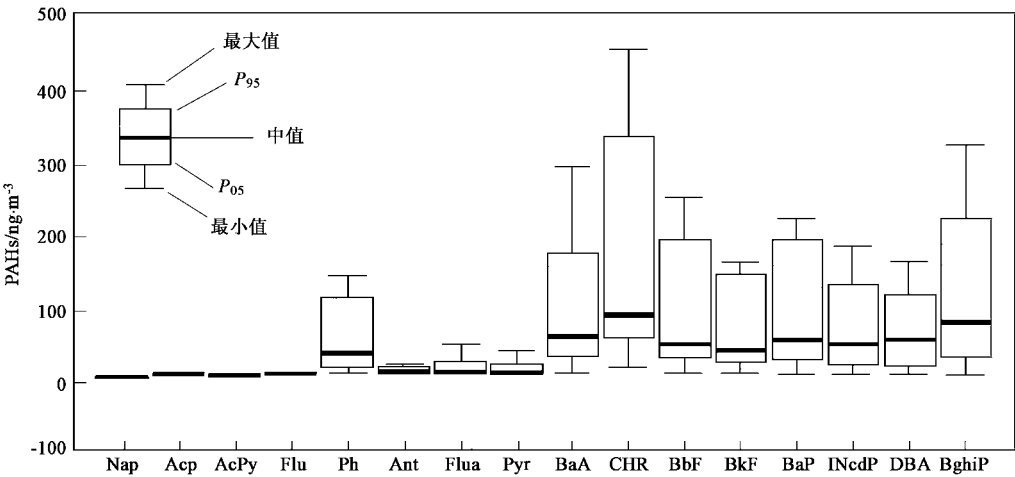


图 2 天津地区冬季 TSP 中 16 种优控 PAHs 含量分布

Fig. 2 PAHs concentrations in TSP samples from the 13 sampling locations in Tianjin in winter

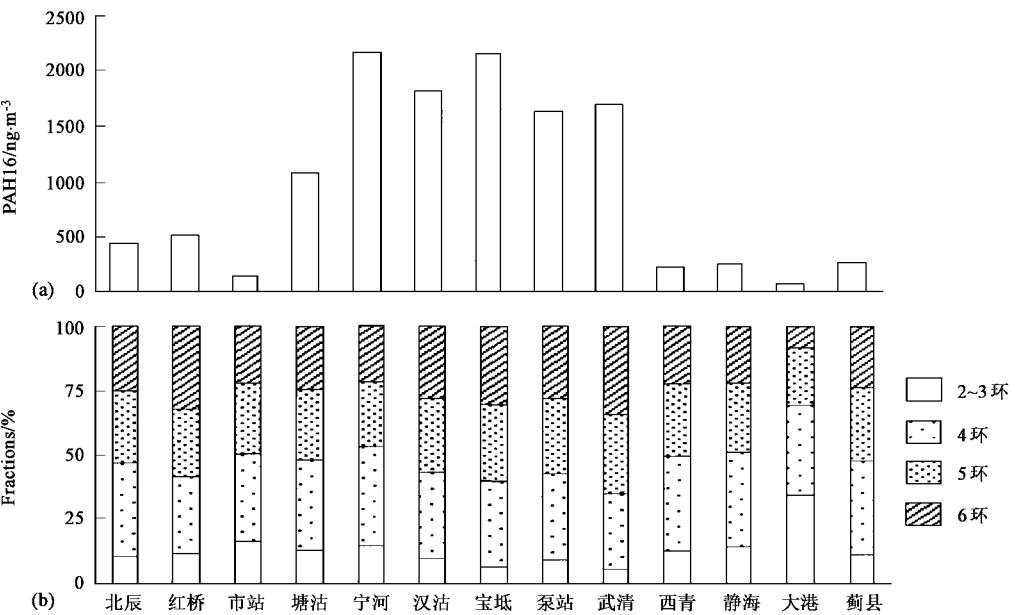


图 3 天津地区冬季 TSP 样品 PAHs 总量及不同环 PAHs 分配

Fig. 3 The total PAH (a) and distributions of different ring PAHs (b) in the TSP samples from Tianjin

图 3 为 13 个样点 PAHs 总量(图 3a)及不同环数 PAHs 的分配百分数(图 3b). 根据多环芳烃总量 (PAH16) 可以将所研究的样品分成 3 类: 第 1 类 $PAH16 > 1000 \text{ ng/m}^3$, 有塘沽、宁河、汉沽、宝坻、泵站和武清 6 点; 第 2 类 $PAH16 > 100 \text{ ng/m}^3$, 有北辰、红桥、市站、西青、静海和蓟县 6 点; 第 3 类 $PAH16 < 100 \text{ ng/m}^3$, 只有大港 1 个样品. 从各个点的空间位置看, 滨海地区和中北部郊县由于工业集中, 消耗大量化石燃料, 导致大气中 PAHs 污染严重. 城区由

于采取集中供暖、污染源搬迁和清洁能源的使用, 使得大气颗粒物中 PAHs 含量比第一类区域低. 市站样品的 PAHs 含量低于红桥和北辰, 可能还与市站样品的取样时间有关. 市站样品取样时采暖期即将结束, 周围的居民区也不密集, 而且市站所处地采用地热, 这些因素的综合作用造成市站的 TSP 样品中 PAHs 含量比其它城区样品低. 南部农业区和北部蓟县山区颗粒物中 PAHs 也较低. 大港油田以油和天然气为主要能源, PAHs 总体含量远低于以煤为

主要燃料的东部开发区和城区,其中 BaP 含量 ($4.32\text{ ng}/\text{m}^3$) 低于国家大气标准 GB3095-1996 中规定的 $10\text{ ng}/\text{m}^3$ ^[11],与文献中报道的结果一致^[21,22].

从健康风险评价角度出发,不同 PAHs 具有不同毒性^[8].在评价人体暴露量时不能用这些化合物

的浓度进行简单加和,而应该结合毒性等效因子 (TEF) 计算等效浓度^[7~9].按照 Nisbet 和 LaGoy (1992 年) 给出的 16 种优控 PAHs 的 TEFs 值(表 2),计算得到以 BaP 为参照物的等效浓度(BaP_{eq}).图 4 即为计算结果.

从图 4 可以看出,计算等效浓度值与图 2 中列

表 2 PAHs 及其毒性等效因子 (Nistbet C 和 LaGoy P, 1992)

Table 2 PAHs and their toxic equivalent factors (TEFs) suggested by Nistbet and LaGoy in 1992															
Nap	AcPy	AcP	Flu	Ph	Ant	Flua	Pyr	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	INcdP	DBA	BghiP
0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.01	0.001	0.001	0.1	0.01	0.1	0.1	1	0.1	1	0.01

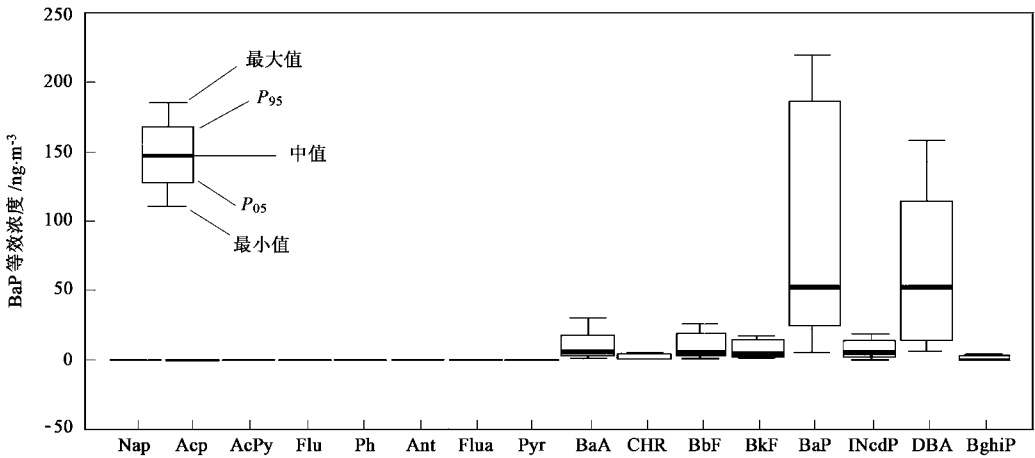


图 4 根据等效毒性因子 TEF 求得的以 BaP 为基准的 PAHs 等效浓度

Fig. 4 BaP equivalent concentrations converted based on the measured concentrations of PAHs and toxic equivalent factors

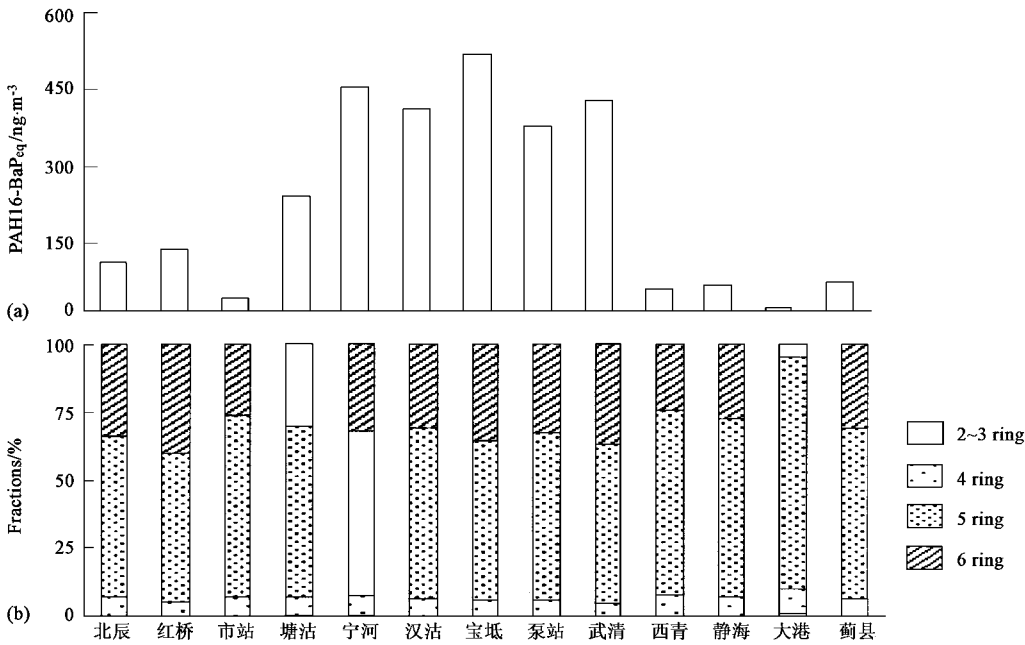


图 5 天津地区冬季 TSP 中 BaP 等效浓度和不同环 PAHs 等效浓度的分配

Fig. 5 The total BaP equivalent concentrations (a) and distributions of different rings PAHs BaP equivalent concentrations (b) in the TSP samples of Tianjin area in winter

举的原始浓度数据有较大差异,其中 BaP 和 DBA 的毒性贡献占绝对优势,但不同样品间 PAHs 的 BaPeq 浓度分布趋势没有改变(图 3a,5a),其主要原因是不同样品中各 PAHs 的分布大体一致,高、中、低环 PAHs 分布趋势接近,故求得的 BaP 等效浓度分布与测定浓度分布相近(图 5a),但不同环 PAHs 毒性贡献差异较大(图 3b,5b)。例如,因 TEFs 较小,高含量四环 PAHs 对毒性的贡献相对较小,具较高 TEFs 值的五环和六环 PAHs 转换为 BaPeq 后,减小幅度小于四环 PAHs。2~3 环 PAHs 由于本身浓度低,TEFs 也很小,使 BaPeq 更低,与五环 PAHs 的 BaPeq 浓度相差超过 2 个数量级(图 4,5b)。从图 5b 可以看出,五环和六环 PAHs 的 BaPeq 浓度占总量等效浓度的 90% 以上,而其测定浓度仅占总量的 50% 左右(图 3b)。

3 结论

天津地区冬季 TSP 污染严重,所有样品均超过了世界卫生组织的推荐标准。高浓度 TSP 主要分布于东部开发区和中北部区县。TSP 样品中高浓度 PAHs 分布与 TSP 分布具有相似性,但空间差异更显著。大气颗粒物中的低环 PAHs 含量远低于中高环 PAHs 含量,这主要与 PAHs 的污染来源和其本身的化学性质有关。根据毒性等效因子求得的等效浓度的总体分布趋势未变,但不同环 PAHs 的 BaPeq 浓度占总量的百分比发生了很大变化。五环和六环 PAHs 浓度贡献仅 50% 左右,但毒性贡献却占 90% 以上。

参考文献:

- [1] Simoneit B R T, Crisp P T, Mazurek M A, Standley L J. Composition of extractable organic matter of aerosols from the Blue Mountains and southeast coast of Australia [J]. Environmental International, 1991, 17: 405 ~ 419.
- [2] 祁士华,傅家谟,盛国英,等. 澳门大气气溶胶中多环芳烃研究 [J]. 环境科学研究, 2000, 13(4): 6 ~ 10.
- [3] 黄翠玲,徐文菁,赵国栋,钟晋贤,蒋可. 北京市大气颗粒物中多环芳烃的组成 [J]. 环境科学, 2001, 21(4): 16 ~ 20.
- [4] 彭林,陈名,张春梅. 兰州市大气飘尘中多环芳烃分布及来源判别 [J]. 太原理工大学学报, 2000, 31(2): 126 ~ 128.
- [5] Smith D J T, Edelhauser E C, Harrison R M. Polynuclear aromatic hydrocarbon concentrations in road dust and soil samples collected in the United Kingdom Pakistan [J]. Environmental Technology, 1995, 16: 45 ~ 53.
- [6] Menzie C A, Potocki B P, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment [J]. Environmental Science and Technology, 1992, 26(7): 1278 ~ 1284.
- [7] Tsai Perng-Jy, Shieh Hong-Yong, Lee Wen-Jhy and Lai Soom-Onn. Characterization of PAHs in the atmosphere of carbon black manufacturing workplaces [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, A91: 25 ~ 42.
- [8] Nisbet C, LaGoy P. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. Reg. Toxicol. Pharmacol, 1992, 16: 290 ~ 300.
- [9] Petry T, Schmid P, Schlatter C. The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. Chemosphere, 1996, 32(4): 639 ~ 648.
- [10] WHO (2000). Environmental Health Criteria 210: Principles for the assessment of risks to human health from exposure to chemicals [M]. Geneva.
- [11] 国家环境保护局. 国家标准 GB3095-1996 环境空气质量标准, 1996-12-06.
- [12] 曹守仁. 煤烟污染与健康 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 33 ~ 91.
- [13] 金银龙,何公理,刘凡. 中国煤烟型大气污染对人群健康危害的定量研究 [J]. 卫生研究, 2002, 31(5): 342 ~ 349.
- [14] 陈秉衡,洪传洁,阚海东. 大气污染健康危险度评价的方法研究 [J]. 环境与健康杂志, 2001, 18(2): 67 ~ 69.
- [15] 成玉,陈立民,盛国英,等. 广州市气溶胶多环芳烃的分布、季节性变化及来源判别指标 [J]. 中国环境科学, 1998, 18(2): 136 ~ 139.
- [16] Brown G, Maher W. The occurrence, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Georges River estuary, Australia [J]. Org. Geochem., 1992, 18(5): 657 ~ 668.
- [17] Colombo J C, Pelletier E, Brochu C, Khalil M. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polycyclic aromatic hydrocarbon distribution indices. Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina [J]. Environmental science and technology, 1989, 23: 888 ~ 894.
- [18] Lee M L, Vassilaros L D, Douglas W L. Capillary column gas chromatography of environmental polycyclic aromatic compounds [J]. Intern J Environ Anal Chem., 1982, 11: 251 ~ 262.
- [19] Sawicki E. Analysis for airborne particulate hydrocarbons, their relative proportion affected by different types of pollution [J]. Nat Cancer Inst Monograph, 1962, 9: 201.
- [20] 黄业茹,狄一安,施钧慧,西川雅高. 北京、东京、筑波大气中有机污染物组成研究 [J]. 环境科学研究, 2001, 14(1): 4 ~ 8.
- [21] 朱坦,孙韧,张林,江理明. 大港地区大气颗粒物中多环芳烃分布及污染源识别的研究 [J]. 中国环境科学, 1998, 18(4): 289 ~ 292.
- [22] 孙韧,朱坦. 天津局部地区大气颗粒物上多环芳烃分布状态 [J]. 环境科学研究, 2000, 13(4): 14 ~ 17.