

北京海淀区夏季交警对多环芳烃的暴露

张雯婷, 窦晗, 刘娅因, 张小璐, 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: 用个人采样装置测定了北京海淀区交警夏季多环芳烃(PAHs)暴露。以 16 种 PAHs 之和计, 气态和颗粒物吸附态的平均暴露浓度分别为 $(1\,520 \pm 759) \text{ ng/m}^3$ 和 $(148 \pm 118) \text{ ng/m}^3$, 显著高于定点对照测定结果[气态 $(588 \pm 228) \text{ ng/m}^3$, 颗粒物吸附态 $(52 \pm 50) \text{ ng/m}^3$]。交警和对照点具有致癌作用的高环化合物总暴露浓度分别是 $(14.9 \pm 5.9) \text{ ng/m}^3$ 和 $(6.7 \pm 3.6) \text{ ng/m}^3$, 主要来自颗粒物吸附态暴露。暴露量具有显著的日波动特征, 主要受温度和湿度影响。气态浓度与湿度正相关, 与温度负相关, 颗粒物吸附态浓度则与温度和湿度看不到显著相关关系。

关键词: 多环芳烃; 人群暴露; 交警; 个人采样器

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)02-0224-04

Exposure of Traffic Police in Haidian District to PAHs

ZHANG Wen-ting, DOU Han, LIU Ya-nan, ZHANG Xiao-lu, TAO Shu

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

Abstract: Personal samplers were used for measurement of exposure of traffic policeman in Beijing in summer 2004. The total exposed concentrations were $(1\,520 \pm 759) \text{ ng/m}^3$ and $(148 \pm 118) \text{ ng/m}^3$ for gaseous and particle phases PAHs, which were significantly higher than those measured at control site away from the street. The total exposed concentration of carcinogenic PAHs were $(14.9 \pm 5.9) \text{ ng/m}^3$ for policeman and $(6.7 \pm 3.6) \text{ ng/m}^3$ for control, which were primarily contributed by particle phase PAHs. The daily variation of the exposure was under influences of temperature and humidity. Positive correlation between gaseous PAHs and humidity and negative correlations between both gaseous and particle PAHs and temperature were revealed.

Key words: PAHs; exposure; traffic policemen; personal sampler

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是我国环境中的最重要有毒污染物之一, 其对人体健康的影响早有定论^[1]。其中苯并(a)芘(BaP)是一种强致癌物^[2], 暴露于高浓度 PAHs 环境的焦炉工人肺癌死亡率高于一般人群^[2]; 长期食用 PAHs 含量很高的烟熏食品的北欧冰岛人胃癌高发^[3], 因而了解人群的 PAHs 暴露量是进一步开展风险分析和管理的必要前提。目前暴露分析包括 2 类方法: 基于介质浓度和摄入量数据的多介质暴露模拟以及对单一途径进行特殊采样的暴露估算。作为半挥发性污染物, PAHs 进入人体的重要途径之一是通过呼吸作用^[4]。采用人体采样器进行呼吸暴露测试能真实反映实际摄入状况, 可以同步收集气态(PUF 或 XAD)和颗粒态(滤膜)的污染物, 因此在国外得到广泛应用。段小丽等用此法估算了不同人群的 PAHs 日暴露量^[3]。城市大气中 PAHs 源于燃煤和机动车排放, 有研究表明, 街道空气中的 PAHs 通常高于对照, 差别高达 20 倍^[4], 因此, 长期在街道上工作的交警的 PAHs 暴露量和可能偏高。本研究选择交警这一特殊人群, 采用人体采样装置研究其在岗时段的 PAHs 暴露, 并考察气象条件等因素对

暴露量的影响。

1 材料与方法

个人采样器由微型气泵(Airlite, SKC)和聚四氟乙烯材料的采样器组成。采样器中的石英滤膜和 PUF 分别用于颗粒吸附态和气态 PAHs 采集。采样在 2004-07-31~2004-08-15 间进行, 共采样 6 批, 每批选择 4 个岗位同步采集, 视为平行。采样时间 07:00~19:00。作为对照, 用 TMP-1500 大气采样器在北京大学东门(对照 1)和学生宿舍区(对照 2)定点同步取样。采样前, 将个人采样器和定点采样器分别校准流量至 2.0 L/min 和 1.2 L/min。收集了采样期间相关气象资料用作数据分析(北京大学物理学院大气科学系)。

将采集的样品在 -18°C 避光保存, 于次日分析。PUF 和颗粒物用索氏提取装置分别提取 4h 和 8 h, 前者用正己烷-环己烷混合溶剂(40mL:40mL)提

收稿日期: 2005-03-31; 修订日期: 2005-05-24

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB415004); 国家自然科学基金项目(40332015, 40021101); 北京大学校长基金项目

作者简介: 张雯婷(1984~), 女, 主要研究方向为环境化学。

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

取,后者用正己烷-环己烷混合溶剂(50mL:50mL)提取.提取液旋转蒸发浓缩至1 mL,用正己烷洗涤3次至K-D浓缩管中,氮吹至近干,再用正己烷定容至1mL后待测.样品PAHs含量用GC-MSD(Agilent 6890N/5973I, 30m $\pm$ 0.25mm $\pm$ 0.25 μ m HP-5MS毛细柱)测定.测试条件,色谱:He载气,柱前压0.003 MPa,进样口温度250 $^{\circ}$ C,不分流进样方式,进样量1 μ L;升温程序:初始60 $^{\circ}$ C,以5 $^{\circ}$ C/min升至300 $^{\circ}$ C,保留15 min;质谱:EI电离源70 eV,质量范围45~400 u,光电倍增器电压950 V,离子源230 $^{\circ}$ C.^[5]

利用PAHs混标(US Chem Service)中16种PAHs(萘Nap、苊烯Any、苊Ane、芴Fle、菲Phe、蒽Ant、荧蒽Fla、芘Pyr、苯并蒽Baa、~~苯并~~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IIP、二苯并[a,h]蒽Daa和苯并[ghi]Bpe)的GC保留时间和质谱数据库定性,用外标法定量.每组(天)采样期间将2个密封的备份采样装置于-18 $^{\circ}$ C避光保存,与样品同时测定,用作程序空白校正.PUF和滤膜空白均值(浓缩后样品浓度)分别为0~26 ng/mL和0~13 ng/mL,显著低于样品测定结果.研究前测定了装置的回收率,16种PAHs的PUF和滤膜回收率范围分别为47%~119%和64%~120%.其中,低回收率主要集中在低分子量化合物.对后13种化合物,PUF和滤膜回收率分别为57%~119%和72%~120%.

2 结果与讨论

2.1 北京在岗交警平均暴露浓度

根据本研究测定结果,北京地区在岗交警夏季气态和颗粒态PAHs平均暴露浓度分别为(1520 $\pm$ 759) ng/m³和(148 $\pm$ 118) ng/m³,就总量而言,约

90%为气态PAHs贡献.相比之下,同步测得的2个对照控制点的算术均值与标准差分别为气态(588 $\pm$ 228) ng/m³,颗粒态(52 $\pm$ 50) ng/m³,分别为交警暴露浓度的34%和43%.如果仅仅统计具有可能致癌作用的高环化合物(PAH8),交警和对照点总暴露浓度分别是(14.9 $\pm$ 5.9) ng/m³和(6.7 $\pm$ 3.6) ng/m³,差别仍然在1倍左右.由此可见,夏季在岗交警暴露量明显高于偏离交通道路的其它居民.值得注意的是,本研究控制点包括位于校园内的宿舍区和距主干道路仅10m左右的东门,并非清洁对照,仅仅反映非直接暴露于机动车尾气排放的情形,试图以此表达交警职业活动暴露浓度与城市其它居民间的差异.

从数据中可以看到,交警暴露的Flua/Pyr特征比值为1.3,并在总浓度发生较大变化时基本维持恒定,说明呼吸样本中的PAHs主要源于机动车尾气排放^[4].这与成玉等对广州大气气溶胶测定的结果十分相似^[6].

文献中有大量关于不同城市道路环境空气中PAHs含量的资料.表1列举了其中几例用于比较.由于测试的化合物不完全相同,表中选择了几种代表性化合物.

表1中给出的美国 and 台北的测定结果均远远低于本次研究得到的数据.2个对照点的暴露浓度比洛杉矶和台北等城市高5倍至1个数量级以上,而交警暴露浓度则更高.与文献中报道的杭州测定结果比较,北京夏季实测结果显著偏低,这可能与研究期间频繁降雨有直接关系.降水对大气具有很强的清洗作用^[6],其结果不仅导致下文讨论的研究期间的大幅度波动,而且造成平均浓度显著偏低.尽管如此,交警与对照点暴露浓度之间2~3倍的差异与杭州发现的道路与文教区之间的差别仍十分相似.

表1 与文献报道暴露浓度比较¹⁾/ng•m⁻³

Table 1 Comparison of exposure concentration of PAHs among various cities/ng•m⁻³

地点	时间	Phe	Pyr	Bbf+ Bkf	Bap	Bpe	文献
洛杉矶	1999~2000	8.1	1.6	0.20	0.07	0.29	[8]
休斯敦	1999~2000	19	2.3	0.15	0.03	0.07	[8]
伊丽莎白	1999~2000	26	3.6	0.41	0.14	0.43	[8]
台北	1995~1996	21	—	—	1.7	—	[8]
杭州文教区	1998秋	1620	108	—	n. d.	—	[9]
杭州道路	1998秋	4760	430	—	22	—	[9]
对照1	2004夏	114	8.9	2.8	0.5	0.9	本研究
对照2	2004夏	165	13.8	1.7	0.2	0.6	本研究
交警	2004夏	403	30.8	3.8	0.7	1.9	本研究

1)表中“—”表示未测定;“n. d.”表示未检出

2.2 北京在岗交警 PAHs 暴露谱

本研究涉及 16 种 PAHs 化合物, 实际测定中这些化合物均有检出. 图 1 给出了交警和 2 个对照点

多日实测得到的平均浓度谱.

从图 1 中可以看出, 就化合物分布谱而言, 交警的暴露浓度与对照组的对应浓度非常相似. 16 种

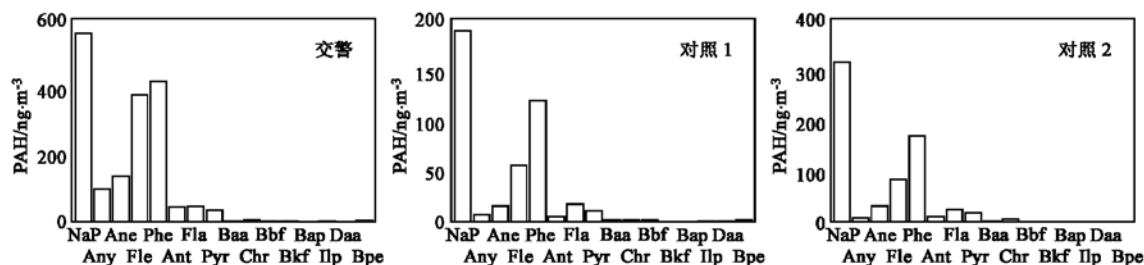


图 1 北京夏季交警 PAHs 暴露谱

Fig. 1 Profiles of PAHs exposure of traffic policeman in Beijing in summer 2004

PAHs 中 Nap 均占绝对优势, 其次为 Phe 和 Fle. 高环化合物相对含量很低. 事实上, 交警暴露谱与 2 个对照点暴露谱均呈显著相关关系(相关系数在 0.98 以上, 在 0.01 以下水平显著). 相似的浓度谱说明交警与对照点 PAHs 基本同源. 后者偏低则是由于扩散与传输过程中化合物同步衰减的结果. Tsai 等人用个人采样器测得的高速公路收费亭内工作人员对

PAHs 的暴露得到与本研究非常类似的结果^[8], 说明这样的浓度谱反映了典型的机动车排放特征.

2.3 在岗交警暴露变化与影响因素

图 2 为研究期间 6 次采样得到的交警日暴露波动情况. 如图 2 所示, 研究期间日间气态暴露浓度从 771 ng/m³ 到 1 930 ng/m³, 颗粒态浓度范围在 30 ng/m³ 和 245 ng/m³ 之间, 均表现出显著的波动.

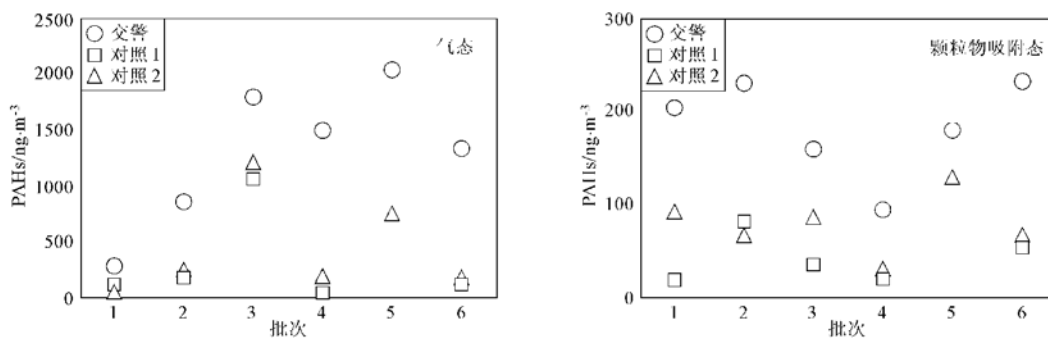


图 2 北京夏季交警 PAHs 暴露日间波动

Fig. 2 Daily variation in PAHs exposure of traffic policeman in Beijing in summer 2004

导致日间暴露浓度波动的主要因素是天气条件. 研究期间经历频繁降水, 空气污染物难以大量积累, 这也是本研究获得的结果较杭州市低得多的主要原因. 从图 2 中可以看到, 无论气态还是颗粒吸附态交警暴露与 2 个对照点之间均同步变化, 相关系数为 0.80, 在 0.10 以下水平显著. 这样的同步波动再次证实了上文指出的不同样点 PAHs 的同源性, 即机动车排放是北京城区夏季 PAHs 的主要来源, 其含量与距道路距离的增加而同步衰减, 因自然净化作用而同步波动.

研究中实际观测了温度、湿度、风速、风向、能见度和降水量等多项指标. 降水过程应当对暴露浓度

有显著影响, 但由于研究期间降水极不规律, 且作用滞后, 很难定量表述其影响. 数据分析结果则表明温度和湿度与暴露浓度有直接关系. 这样的关系如图 3 所示. 图 3 分别给出了气态和颗粒态 PAHs 交警暴露浓度与温度和湿度的简单关系. 从图 3 结果可以看到, 气态 PAHs 与湿度呈显著正相关, 相关系数 ($r = 0.71$), 在 0.10 水平显著. Sikalos 等曾发现大气气溶胶中 PAHs 与湿度之间的正相关关系, 并认为这主要由于湿度有利于气溶胶的形成^[11], 而本研究中没有观察到颗粒态 PAHs 浓度与湿度的这种关系, 原因可能是样本量太小或其它因素影响的结果.

图 3 中气态 PAHs 与温度负相关, 在 0.10 水平

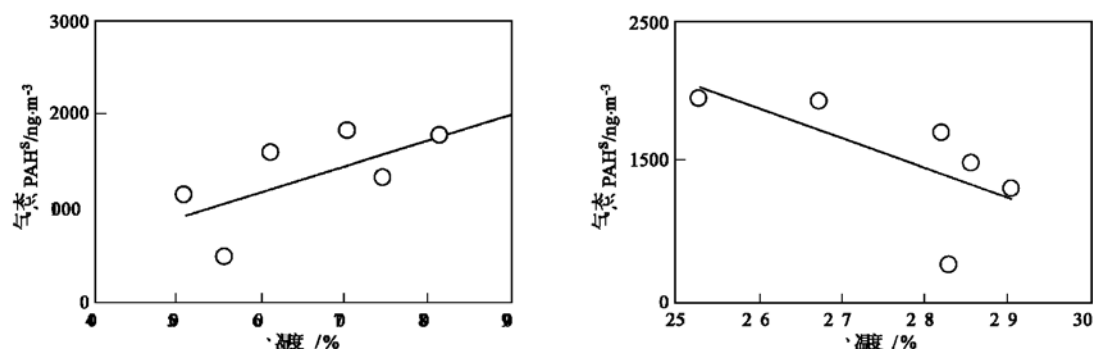


图 3 北京夏季交警 PAHs 暴露浓度与温度和湿度的关系

Fig. 3 Exposure of policeman as functions of humidity and temperature

显著. 对于气态 PAHs, 虽然温度升高, 蒸汽压增大, 污染物有从颗粒物吸附态向气态转移的趋势, 但随着地表温度上升, 大气稳定度降低, 空气在垂直方向上对流加强, 有利于污染物的扩散, 气态 PAHs 浓度下降. 考虑到与温度变化同时发生的其它环境因素, 如太阳辐射强度、降水、湿度和大气稳定度等的复杂影响^[12], PAHs 的分配过程显然不能用简单的表观二元相关阐明. 对这些影响的深入研究有赖更多观察数据的支持.

3 结论

北京地区夏季交警的 PAHs 暴露量较远离道路的对照点高 2~3 倍, 气态和颗粒态暴露量分别达 $(1520 \pm 759) \text{ ng/m}^3$ 和 $(148 \pm 118) \text{ ng/m}^3$. 其中致癌 PAHs 暴露总量为 $(14.9 \pm 5.9) \text{ ng/m}^3$. 暴露量的日变化明显受气象条件影响. 气态暴露量随湿度增加而增加, 气态与颗粒态暴露量均随温度增加而减少.

致谢 北京市交通管理局海淀区大队中关村支队直接参与了本项研究的样品采集工作; 北京大学物理学院大气科学系提供气象监测数据, 谨致谢忱.

参考文献:

- [1] 赵云英, 马永安. 天然环境中多环芳烃的迁移转化及其对生态环境的影响[J]. 海洋环境科学, 1998, 17(2): 68~72.
- [2] Environmental health criteria 202. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons [M]. Geneva: World Health Organization, 1998.
- [3] 段小丽, 魏复盛, 等. 不同工作环境人群多环芳烃的日暴露

总量[J]. 中国环境科学, 2004, 24(5): 515~518.

- [4] Ruchirawata M, Mahidolb C, Tangjarukija C. Exposure to genotoxins present in ambient air in Bangkok, Thailand particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons and biomarkers[J]. Sci. Total Environ., 2002, 287: 121~132.
- [5] Wu S P, Tao S, Xu F L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in dustfall in Tianjin, China [J]. Sci. Total Environ., 2005, 345: 1151~1156.
- [6] 成玉, 陈立民, 盛国英, 等. 广州市气溶胶中多环芳烃分布、季节性变化及来源识别指标[J]. 中国环境科学, 1998, 18(2): 136~139.
- [7] Jiries A G, Hussein H H, Lintelmann J. Polycyclic aromatic hydrocarbon in rain and street runoff in Amman, Jordan[J]. J. Environ. Sci., 2003, 15(6): 848~853.
- [8] Naumova Y Y, Eisenreich S J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the indoor and outdoor air of three cities in the U. S. [J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 2301~2307.
- [9] 朱利中, 刘勇建, 沈学优, 等. 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.
- [10] Tsai P J. Assessing and predicting the exposures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their carcinogenic potencies from vehicle engine exhausts to highway toll station workers [J]. Atmo. Environ., 2004, 38: 333~343.
- [11] Sikalos T I, Paleologos E K, Karayannis M I. Monitoring of time variation and effect of some meteorological parameters in polynuclear aromatic hydrocarbons in Ioannina, Greece with the aid of HPLC-fluorescence analysis[J]. Talanta, 2002, 58(3): 497~510.
- [12] Chetwittayachana T, Shimazakib D, Yamamoto K. A comparison of temporal variation of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (pPAHs) concentration in different urban environments: Tokyo, Japan and Bangkok, Thailand [J]. Atmo. Environ., 2002, 36: 2027~2037.