

上海市地表灰尘中 PAHs 季节变化与功能区差异

程书波, 刘敏*, 欧冬妮, 高磊, 王丽丽, 许世远

(华东师范大学资源与环境科学学院教育部地理信息科学重点实验室, 上海 200062)

摘要:研究了上海市中心城区地表灰尘中多环芳烃(PAHs)的季节变化与功能区差异,并探讨了这种变化特征的原因.结果表明,上海市中心城区地表灰尘中 PAHs 累积水平具有显著的季节变化,PAHs 总量和组分均表现出冬季含量高于夏季的特征.冬季样品中 PAHs 含量为 $9\,176 \sim 32\,573\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 $20\,648\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; 而夏季 PAHs 含量为 $6\,875 \sim 27\,766\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值仅为 $14\,098\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. PAHs 组分也表现出相似特征,冬季含量为 50(二氢芘) $\sim 3\,162\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (茚并[1,2,3-c,d]芘),夏季含量为 3(芘) $\sim 1\,485\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (茚并[1,2,3-c,d]芘).各个功能区地表灰尘 PAHs 含量的差异明显.冬季最高值出现在工业区($31\,163\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、商业区($24\,932\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和交通要道($18\,815\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),最低值出现在公园($7\,885\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和绿地($8\,036\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$);夏季最低值出现在公园($7\,942\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),最高值出现在交通要道($14\,528\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、工业区($14\,247\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和商业区($11\,523\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$).所有功能区样品中 PAHs 组分含量呈现出按环数或分子量的增加而逐渐升高的趋势.大城市地表灰尘中 PAHs 的季节变化与功能区差异与其来源密切相关,也受到各组分理化性质的影响.

关键词:季节变化;功能区;多环芳烃;灰尘;上海市

中图分类号:X131.2 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)12-2789-05

Seasonal Variation and Function-area Difference of PAHs in Road Dust from Shanghai Urban Area

CHENG Shu-bo, LIU Min, OU Dong-ni, GAO Lei, WANG Li-li, XU Shi-yuan

(Key Laboratory of Geographic Information Science of the Ministry of Education, School of Resources and Environment Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Seasonal variation and function-area difference of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust from Shanghai centre area were studied, and the probable reasons were also discussed. The result showed that the accumulation level of PAHs varied significantly from winter to summer, namely, and the concentrations of total PAHs and the homologues in winter were higher than that in summer. Total PAH concentrations (t-PAH) in winter samples ranged from $9\,176$ to $32\,573\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, with a mean value of $20\,648\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, whereas they varied from $6\,875$ to $27\,766\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ in summer, with an average of $14\,098\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. The individual PAHs composition ranged from 50 (acenaphthylene) to $3\,162$ (indeno(1,2,3,-cd)pyrene) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ in winter, and 3 (acenaphthene) to $1\,485$ (indeno(1,2,3,-cd)pyrene) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ in summer. The results exhibited that the levels showed a great rise from summer to winter. The difference of PAHs concentrations in road dust from functional areas were also obvious, that is, in winter, PAHs concentrations in road dust at industrial area (ID), commercial area (CO) and traffic area (TR) were much higher than those in other areas, with t-PAH mean concentration of $31\,163$, $24\,932$ and $18\,815\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ respectively, while city park (CP) and public lawn (PL) had the lowest level ($7\,885$, $8\,036\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). In summer, the lowest concentration ($7\,942\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) appeared in CP, however, TR, ID and CO were the most polluted areas, with t-PAH mean concentration of $14\,528$, $14\,247$ and $11\,523\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The concentration of PAH homologues raised gradually with the ring number or molecular weight. Seasonal variation and function-area difference of PAHs in road dust from urban area correlated with both their sources and their physical and chemical characteristics.

Key words: seasonal variation; functional area; PAHs; road dust; Shanghai

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类重要的持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs),具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性,具有很强的“三致效应”(致癌、致畸形、致基因突变)^[1,2],因此受到国内外的极大关注^[3~7].城市地表灰尘对生态系统的破坏是隐蔽的、潜在的、长期的,且城市地表灰尘中的颗粒物对人体的危害是直接的,有时甚至是致命的^[8].城市地表灰尘是 PAHs 重要的汇,同时,地表灰尘中的 PAHs 在一定条件下能够挥发或通过再悬浮迁移至大气中,

或随地表径流被冲刷至接纳水体,成为 PAHs 的二次污染源^[9~11].然而,国内在城市环境中的 POPs 研究多集中于大气^[12]、大气颗粒物^[13]等介质,对城市地表灰尘中有机污染的研究则鲜有报道.本研究分析了上海市中心城区地表灰尘中 PAHs 的季节分布与功能区差异,并探讨了这种变化特征的原因,以期

收稿日期:2007-02-02;修订日期:2007-06-08

基金项目:教育部博士点基金项目(20040269014);国家自然科学基金项目(40271102,40131020,40671171)

作者简介:程书波(1979~),男,博士研究生,主要研究方向为环境有机地球化学, E-mail: chengshub@163.com

* 通讯联系人, E-mail: mliu@geo.ecnu.edu.cn

为上海市环境保护及管理提供了良好的科学依据,同时为其他城市进行相关研究提供借鉴.

1 材料与方法

1.1 样品采集

如图 1 所示,将上海市中心城区以 $2\text{ km} \times 2\text{ km}$ 的网格划分为 74 个采样单元,每个采样单元设 3 个采样站位,然后从中选取 32 个采样站位,采用所在区的拼音缩写结合站位在本区中的排序命名采样站位(如 PT33 表示普陀区第 33 个采样站位).分别于

2004-01 及 2004-08,在每个采样站位内选取 3 个平行采样点采集样品,然后将采来的 3 个样品等量均匀混合,作为 1 个采样站位的地表灰尘样品,2 个季节均获得足够量的样品为有效样品($\geq 10\text{ g}$),共采集有效地表灰尘样品 54 个(冬夏各 27 个),采集地表灰尘时用毛刷和玻璃瓶^[14,15],于距路缘石 1 m 内收集^[16].在野外采样期间,还用全球定位系统(GPS)测定了各采样站位地理坐标.样品均及时带回实验室,用真空冷冻干燥机冷冻干燥,过 200 目筛,冷藏待分析用.

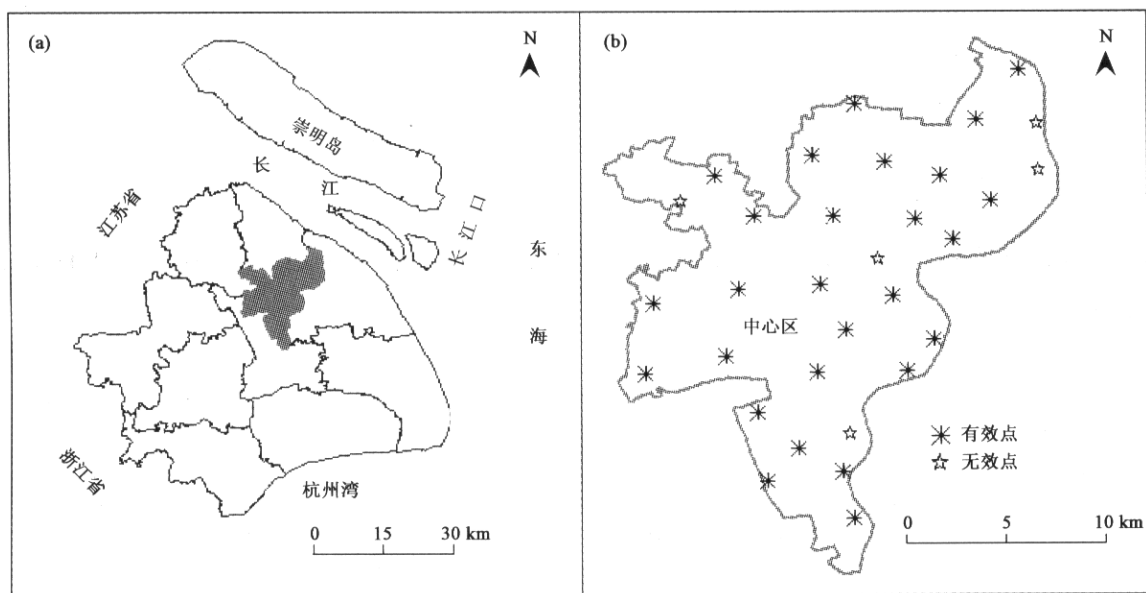


图 1 上海市中心城区采样站位示意
Fig.1 Map showing sampling locations in Shanghai urban area

1.2 样品前处理及 PAHs 测定

1.2.1 仪器和试剂

仪器: GC/MS 色质联谱仪 HP5890 II GC/5972MSD、索氏提取器、旋转蒸发仪.

试剂: 二氯甲烷、正己烷、层析硅胶、无水 Na_2SO_4 、高纯液氮、中性氧化铝.

16 种 PAHs 混合标样: 萘(Nap)、苊(AcPy)、二氢苊(Acp)、芴(Flu)、菲(PA)、蒽(Ant)、荧蒽(FL)、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)、二苯并[a,h]蒽(DBA)、茚并[1,2,3-c,d]芘(IND)、苯并[g,h,i]芘(BghiP). PAHs 回收率指示物: 蔡- d_8 、菲- d_{10} ; 内标: 联苯- d_{10} 、蒽- d_{10} .

1.2.2 样品的前处理

取 10 g 样品放于烧瓶,而后加入 $1\text{ mL } 2\text{ }\mu\text{g/g}$

的蔡- d_8 和菲- d_{10} 作为回收率指示物,在振动仪上振动 30 min 以保证其均匀混合.在烧瓶中加入 100 mL 二氯甲烷和丙酮(体积比 1:1)的萃取液进行索氏提取 16 h ,水浴温度为 70°C 左右,回流次数控制在 $5\sim 6$ 次/h.将提取液过硅胶氧化铝(2:1)层析柱净化.分别用 15 mL 正己烷及 70 mL 二氯甲烷和正己烷的混合溶剂(3:7)淋洗出烷烃和芳烃组分.将净化液在旋转蒸发器上浓缩至 10 mL ,然后在高纯 N_2 下吹至近干.最后加入 $1\text{ mL } 2\text{ }\mu\text{g/g}$ 的联苯- d_{10} 和蒽- d_{10} 作为内标.指示物的回收率为蔡- d_8 : $46\% \sim 65\%$,菲- d_{10} : $80\% \sim 108\%$.

1.2.3 仪器分析

萃取液由配有 WILEY 谱库的 GC/MS 色质联谱仪分析.GC/MS 条件是: J&W DB5-MS 毛细管熔融硅胶柱,色谱柱长 30 m ,内径为 0.32 mm ,膜厚 0.25

μm ;载气为 He (流速: $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). 色谱温度过程: 柱初温 70°C , 保持 2 min , 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 290°C , 恒温 10 min . 注射器温度为 270°C , 界面温度为 290°C . 质谱操作条件是: 电离方式 EI 为 70 eV ; 离子源温度为 270°C ; 电流为 $350\text{ }\mu\text{A}$; 扫描范围为 $50\sim 500\text{ m/z}$, 扫描时间为 $1.5\text{ s}/\text{scan}$.

2 结果与讨论

2.1 PAHs 赋存总量的季节变化

上海市中心城区地表灰尘中 PAHs 总量的季节变化显著, 除个别点外, 冬季含量普遍高于夏季. 冬季样品中 PAHs 含量为 $9\,176\sim 32\,573\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 $20\,648\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; 而夏季 PAHs 含量为 $6\,875\sim 27\,766\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值仅为 $14\,098\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 徐汇区和杨浦区相差最大, 相差最大点位, 冬季含量相当于夏季的 2 倍多(图 2). 这种季节变化与近年来的国内外相关研究相似, 大连市大气悬浮颗粒物中 PAHs 冬季含量远高于夏季^[17]; 天津地区降尘中 PAHs 冬季含量几乎相当于夏季 2 倍^[18]; 上海市可吸入大气颗粒物中 PAHs 冬季含量是夏季的 5 倍以上^[19]; 美国洛杉矶盆地大气中 PAHs 冬季含量远高于夏季^[20].

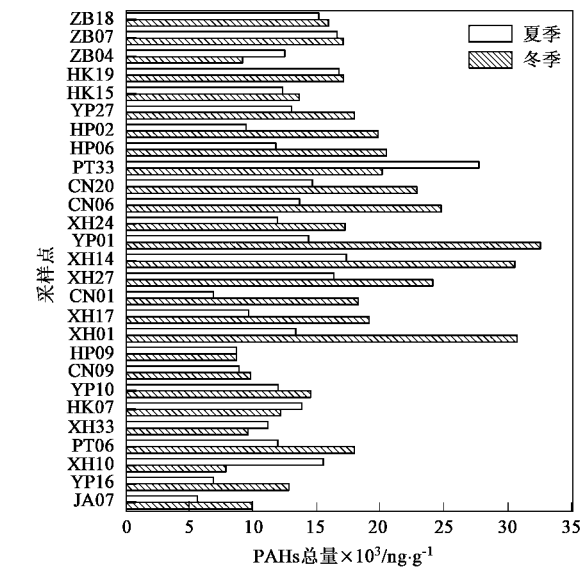


图 2 上海市地表灰尘 PAHs 总量的季节变化
Fig.2 Seasonal variations of the total PAHs concentrations
in urban dust from Shanghai

产生这种季节性差异的主要原因可能有以下 4 点: ①冬季属于采暖期, 城市及周边地区燃煤将会大量增加, 使得燃煤型 PAHs 贡献加大. ②冬季气温和光照等气候因素影响, 使得 PAHs 挥发和降解速率

降低. ③夏季降雨量和降雨次数均远高于冬季, 大气中悬浮物及污染物含量都会降低, 大气沉降的 PAHs 较少, 使得地表灰尘中累积 PAHs 减少. ④上海市夏季盛行从海洋吹来的东南风, 而冬季盛行从内陆吹来的西北风, 季风携带的 PAHs 冬季大于夏季.

2.2 PAHs 组分赋存水平的季节变化

在上海市中心城区地表灰尘中, PAHs 各组分含量均表现出冬季大于夏季的特点(图 3). 冬季含量为 50(二氢萘)~ $3\,162\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (茚并[1, 2, 3-c, d] 芘), 夏季含量为 3(萘)~ $1\,485\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (茚并[1, 2, 3-c, d] 芘).

冬夏 2 季样品中 PAHs 组分的分布具有明显的一致性, 即高分子量组分贡献最大(图 3). 冬季地表灰尘中 4 环及以上 PAHs 占总 PAHs 的 77.0%, 尤其是 5 环和 6 环 PAHs, 二者之和占总 PAHs 的 52.5%; 同样夏季地表灰尘中 4 环以上 PAHs 占总 PAHs 的 85.8%, 5 环和 6 环 PAHs 之和占总 PAHs 的 55.4%. 冬夏季样品中, 低分子量 PAHs 中萘和菲的含量最高, 而萘稀和二氢萘的含量最低, 在许多样品中未被检出.

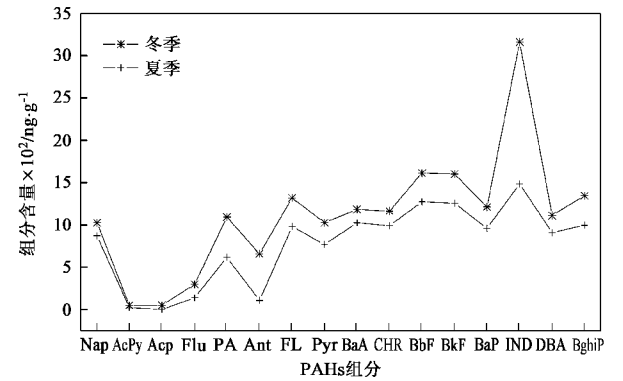


图 3 上海市地表灰尘中不同组分 PAHs 含量的季节变化
Fig.3 Seasonal variations of PAHs concentrations
in urban dust from Shanghai

国际癌症研究机构(IARC)认为的 6 种具有潜在致癌性的 PAHs(苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a, h]蒽、茚并[1, 2, 3-c, d]芘)占总 PAHs 的 51.6%(冬季)和 55.7%(夏季), 其中具有强致癌性的苯并[a]芘分别占总 PAHs 的 6.3%(冬季)和 7.7%(夏季). 这表明上海市地表灰尘中的 PAHs 已经具有较高的生态风险.

2.3 PAHs 赋存总量的功能区差异

如图 4 所示, PAHs 在灰尘中的分布具有明显的功能区差异, 同时这种差异在冬、夏季节也表现出不

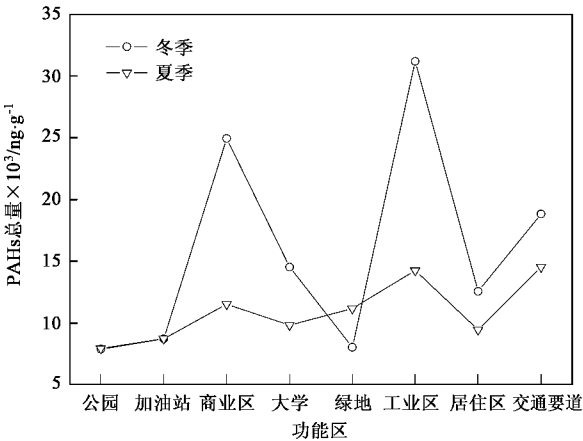


图 4 PAHs 总量的功能区差异

Fig.4 Total PAHs in various functional areas

同的特征.

各个功能区地表灰尘中 PAHs 含量在夏季的差异不显著,但也有一定的趋势.最低值出现在公园($7942\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),最高值出现在交通要道($14528\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、工业区($14247\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和商业区($11523\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$).

各功能区地表灰尘 PAHs 含量在冬季的差异显著,且大致趋势与夏季相似.最高值出现在工业区($31163\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、商业区($24932\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和交通要道($18815\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),最低值出现在公园($7885\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和绿地($8036\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$);可以看出工业生产过程和车辆燃油对 PAHs 的贡献较高;商业区的 PAHs 污染严

重,主要是因为上海市的几个主要商业区(除步行街外),大多都是交通繁忙的路段,其路边灰尘受到燃油的影响不亚于交通要道.然后是居住区和大学,公园和绿地含量最低,这主要是这类功能区产生 PAHs 污染的来源较少,且产生的量也较小的缘故.加油站地表灰尘中含量较低,可能因为车辆加油过程是在车辆熄火状态进行的,产生的 PAHs 并不多.

2.4 不同组分累积的功能区差异

由图 5 可以看出,所有功能区样品中 PAHs 组分的分布状况较为一致.总体来看,大部分低环组分含量较低,高环组分含量相对较高,且呈现出按环数或分子量的增加而逐渐升高的趋势.在 PAHs 各组分中,萘、二氢萘和蒽的含量都是最低的,大部分点未检测到这 3 类污染物,只有交通要道样品中含量较高,这与 3 种组分的性质有关,它们均为低环组分,以石油泄漏为主要来源,且易挥发和降解.低环中的苯和菲含量最高,高环中茚并[1,2,3-c,d]芘的含量最高,具有强致癌作用的苯并[a]芘含量也非常高,从而使得灰尘的生态风险大大增加.这种构成特征与其来源有着密切的关系,也与各组分的理化性质相关.城市 PAHs 主要来源于各类矿物燃料的不完全燃烧,因而高环组分含量占统治地位.而低环组分主要来自石油类产品的泄漏,由于石油中含量较大的甲基或异丙基取代了苯和菲^[21],故苯和菲含量最高.

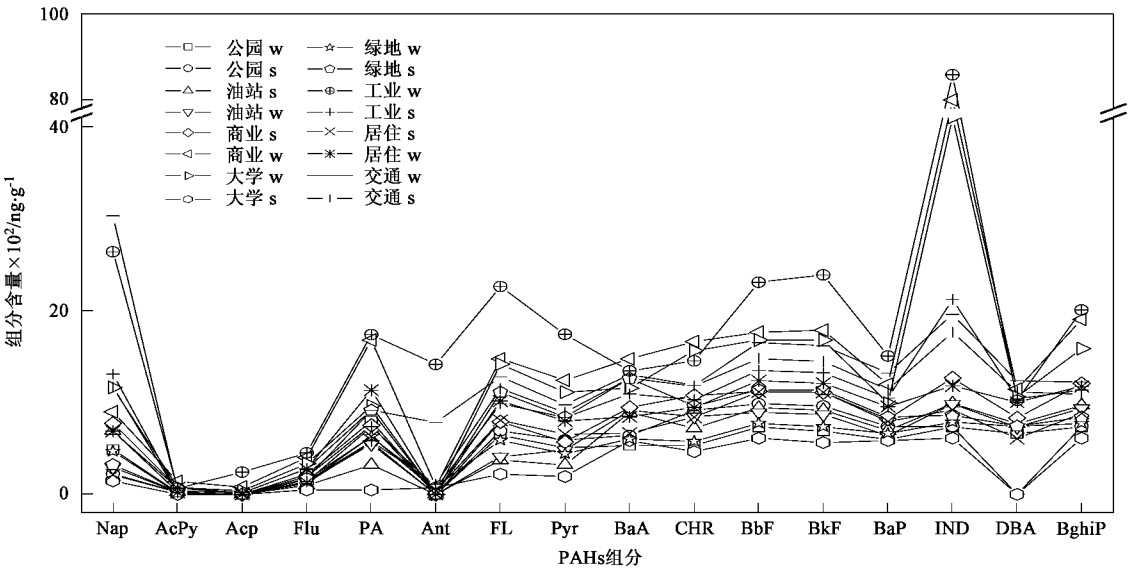


图 5 不同功能区冬夏季 PAHs 含量

Fig.5 PAHs concentrations in summer and winter in various functional areas

3 结论

(1) 上海市中心城区地表灰尘中 PAHs 累积水平具有显著的季节变化,PAHs 总量表现出冬季含量高于夏季的特征.各组分 PAHs 含量均表现为冬季大于夏季,冬夏季样品中各 PAHs 组分的分布具有明显的一致性,即高分子量组分贡献最大.

(2) 各个功能区地表灰尘 PAHs 含量的差异明显.工业区、商业区和交通要道灰尘中 PAHs 含量远远高于其他功能区,公园和绿地含量最低.

(3) 所有功能区样品中 PAHs 组分的分布状况较为一致.低环组分含量较低,高环组分含量相对较高,呈现出按环数或分子量的增加而逐渐升高的趋势.低环中的萘和菲含量最高,高环中茚并[1,2,3-c,d]芘的含量最高,具有强致癌作用的苯并[a]芘含量也非常高,从而使得灰尘的生态风险大大增加.这种结构与其来源有着密切的关系,也与各组分的理化性质相关.

参考文献:

- [1] John J, Line E S. Joint toxicity of linear alkylbenzene sulfonates and pyrene on *Folsomia finetaria* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2002, **52**(1): 75 ~ 81.
- [2] Okona-Mensah K B, Battershill J, Boobis A, *et al.* An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2005, **43**(7): 1103 ~ 1116.
- [3] Xu S S, Liu W X, Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(3): 702 ~ 708.
- [4] Terzi E, Samara C. Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of Western Greece [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(34): 6261 ~ 6270.
- [5] Sharma Homdutt, Jain V K, Khan Zahid H. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi [J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(2): 302 ~ 310.
- [6] 王雅琴, 左谦, 焦杏春, 等. 北京大学及周边地区非取暖期植物叶片中的多环芳烃 [J]. *环境科学*, 2004, **25**(4): 23 ~ 27.
- [7] 张祖麟, 王新红, 哈里德, 等. 厦门西港表层沉积物中多环芳

烃的含量分布特征及其污染来源 [J]. *海洋通报*, 2001, **20**(1): 35 ~ 39.

- [8] 杜佩轩, 马智民, 韩永明, 等. 城市灰尘污染及治理 [J]. *城市问题*, 2004, **24**(2): 46 ~ 49.
- [9] Aryal R K, Furumai H, Nakajima F, *et al.* Dynamic behavior of fractional suspended solids and particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in highway runoff [J]. *Water Research*, 2005, **39**(20): 5126 ~ 5134.
- [10] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, *et al.* Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks [J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, **27**(9): 1892 ~ 1904.
- [11] Yang H H, Chiang C F. Size distribution and dry deposition of road dust PAHs [J]. *Environment International*, 1999, **25**(5): 585 ~ 597.
- [12] 刘向, 张干, 李军, 等. 利用 PUF 大气被动采样技术监测中国城市大气中的多环芳烃 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(1): 26 ~ 31.
- [13] 张迪瀚, 马永, 贺克斌, 等. 北京市大气颗粒物中多环芳烃 (PAHs) 污染特征 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(7): 1269 ~ 1275.
- [14] Mai B X, Qi S H, Zeng E Y, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region off Macao, China: Assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(21): 4855 ~ 4863.
- [15] 郭琳, 曾光明, 程运林. 城市街道地表物分析 [J]. *中国环境监测*, 2003, **19**(6): 40 ~ 42.
- [16] Fang J, Yan J, Xiu P Y, *et al.* Selective quantification of trace palladium in road dusts and roadside soils by displacement solid-phase extraction online coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(1): 288 ~ 292.
- [17] 万显烈, 杨凤林. 大连市大气中 PAHs 来源、分布及随季节变化分析 [J]. *大连理工大学学报*, 2003, **43**(2): 160 ~ 163.
- [18] 吴水平, 兰天, 左谦, 等. 天津地区一些降尘中多环芳烃的含量与分布 [J]. *环境科学学报*, 2004, **24**(6): 1066 ~ 1073.
- [19] 郭红连, 陆晨刚, 余琦, 等. 上海大气可吸入颗粒物中多环芳烃 (PAHs) 的污染特征研究 [J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2004, **43**(6): 1107 ~ 1112.
- [20] Reisen F, Arey J. Atmospheric reactions influence seasonal PAH and Nitro-PAH concentrations in the Los Angeles Basin [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(1): 64 ~ 73.
- [21] 王连生. 有机污染化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004. 600.