

城市灰尘 PAHs 累积与迁移过程的影响因素研究

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:以上海市为例, 探讨了城市中心城区地表灰尘中多环芳烃(PAHs)累积与迁移过程的影响因素. 结果表明, 粒度只是影响城市灰尘吸附 PAHs 的一个次要因子, 与 PAHs 含量之间没有明显的相关关系. 城市灰尘 TOC 与 PAHs 含量显著正相关(冬季 $r = 0.62$, $p < 0.0001$; 夏季 $r = 0.55$, $p = 0.002$), 说明对于城市地表灰尘而言, 有机质的含量越高, 其吸收 PAHs 的能力就越强, 这种结果与理论上 PAHs 的憎水亲脂性相一致. 风向能够直接影响 PAHs 在空间上的分布趋势, 污染源下风向的地区更容易累积较多的 PAHs, 且距离污染源越近, 污染程度越重, 相反, 污染源上风向的地区则不利于 PAHs 的累积, 污染程度较轻. 夏季最高值出现在西北城区, 含量为 $27\,766\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 冬季最高值出现在南部和东部城区, 含量分别为 $30\,741\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $32\,573\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 大城市中心区存在 PAHs 污染的“空心效应”. 温度是影响城市灰尘 PAHs 累积与迁移的重要气象参数.

关键词:多环芳烃; 累积; 迁移; 影响因素; 灰尘; 上海市

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)01-0179-04

Effective Factors on Accumulation and Transportation of PAHs in Road Dust from Shanghai

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: The influencing factors on the accumulation and transportation of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in road dust from Shanghai city were systematically discussed. The results showed that grain size was only a minor factor affecting the adsorption of PAHs by urban road dust, and there was no obvious correlation between grain size and PAHs concentrations. TOC (total organic carbons) was significantly correlated with PAHs concentration ($r = 0.62$, $p < 0.0001$; $r = 0.55$, $p = 0.002$ for winter and summer, respectively), which suggested that for urban road dust, the higher the organic matters were, the stronger the adsorption capacity was. The result was consistent with the hydrophobic characteristic of PAHs theoretically. Wind direction significantly influenced the accumulation and transportation of PAHs in urban road dust. Wind direction could directly affect the spatial distribution of PAHs, which led the leeward was ready to accumulate less PAHs while the windward was likely to accumulate more. In summer, the highest concentration existed in northwest of Shanghai, with a value of $27\,766\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, and in winter, the south and east of Shanghai were the most polluted areas, with values of $30\,741\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, $32\,573\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. And the “Hollow Effect” was found at urban centre area. Temperature was an important factor affecting the accumulation and transportation of PAHs in urban road dust.

Key words: PAHs; accumulation; transportation; influencing factors; road dust; Shanghai

城市地表灰尘中多环芳烃(PAHs)的累积与迁移受到多种因素的影响. PAHs 本身的理化性质、地表灰尘的物理组成、地表灰尘的有机碳含量(TOC)以及研究区的大气物理状况等都会直接或间接影响 PAHs 的地球化学循环. 国内外已有不少相关研究, 但是研究结果有所差异, 不同区域的影响因子及其作用效果不同, 如 Berner 等^[1,2]认为颗粒越细, 吸附在上面的 POPs 物质的含量越高, Karichko 等^[3-5]认为颗粒中有机质含量越高, 其 POPs 物质含量越高. 但是 Balls 等^[6-8]研究结果并未发现相似特征. 因此本研究对上海市中心城区影响地表灰尘中 PAHs 的累积与迁移的各种因素及机制进行探讨, 以期找到一些基本规律, 为进一步深入分析 PAHs 的城市地球化学循环机理以及地表灰尘中 PAHs 的治理提供

理论支持.

1 材料与方法

1.1 采样与实验

采样点分布、样品前处理及仪器分析测试条件见文献[9].

1.2 其他参数测定

粒度: LS13 320 激光粒度仪测定; 总有机碳(TOC): 重铬酸钾容量法(外加热法)测定.

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

2 结果与讨论

2.1 粒度对累积、迁移的影响机制

粒度是指地表灰尘的粒径组成情况,它能够影响灰尘颗粒吸附 PAHs 的能力强弱,一般认为粒度越细,比表面积越大,吸附 PAHs 的能力越强.研究区地表灰尘样品的粒度组成见图 1.冬季样品以 4~63 μm 为主,占 46.55%~83.56%,其次是 >63 μm, <4 μm 的颗粒最少,仅占 5.44%~16.21%;夏季样品同样以 4~63 μm 为

主,占 44.68%~83.51%,其次是 >63 μm, <4 μm 的颗粒最少,仅占 4.93%~17.8%.

研究区内灰尘的粒度组成与 PAHs 含量之间的相关关系如图 2 (Origin7.0 软件),从中可以看出,冬季样品中 PAHs 总量与粒度之间没有明显的相关关系.夏季样品表现为 <4 μm 的颗粒物与 PAHs 总量之间没有相关关系,4~63 μm 的颗粒物与 PAHs 总量成显著的负相关关系($r = -0.59$, $p = 0.0005$), >63 μm 的颗粒物与 PAHs 总量成显著的正相关关

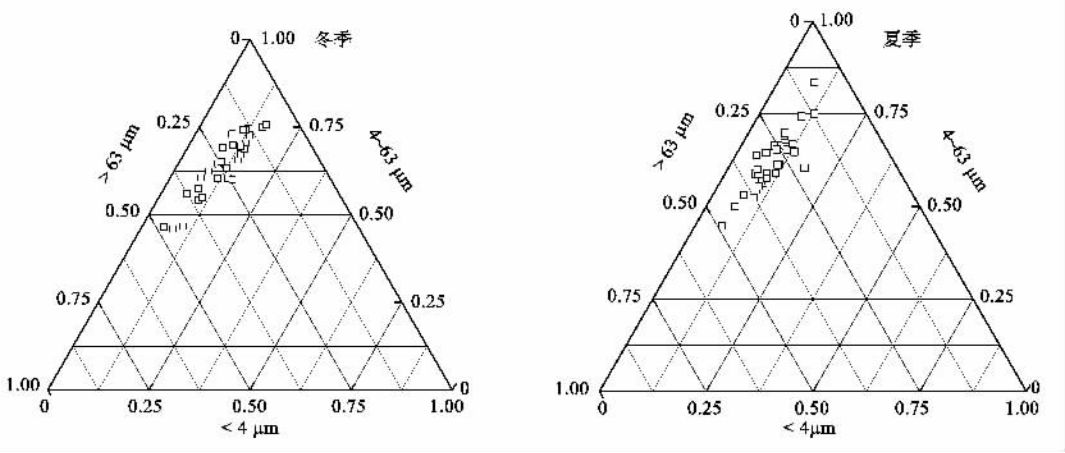


图 1 上海市中心城区地表灰尘粒度分布
Fig.1 Grain size of road dusts from Shanghai central area

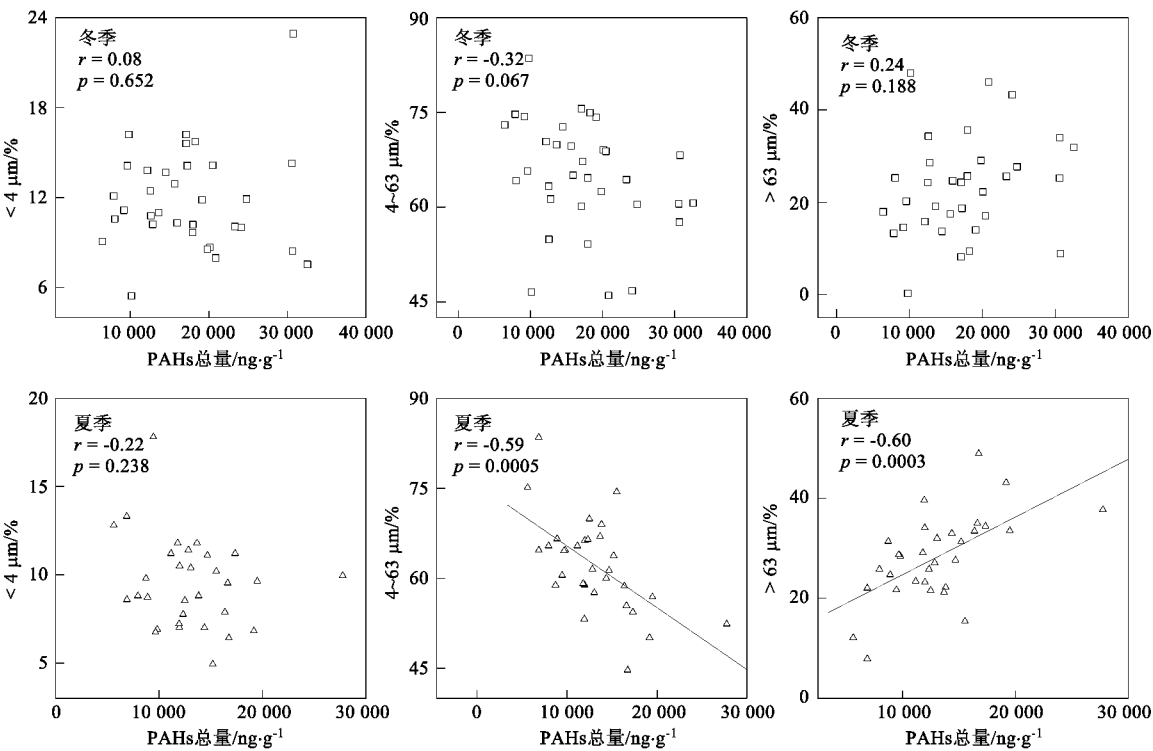


图 2 上海市中心城区地表灰尘粒度分布与 PAHs 含量的相关关系

Fig.2 Correlation between grain size and PAHs concentration in road dusts from Shanghai central area

系($r = 0.60, p = 0.0003$).表明城市地表灰尘的粒度并不是其吸附 PAHs 多少的控制性因素,这种发现与近年来的一些研究相同^[6,10],这是因为粒度影响吸附主要是影响吸附质的比表面积,而一般认为的,粒度越小比表面积越大的说法并不一定正确,还有其他因素决定比表面积,如吸附质的微孔结构等.

2.2 TOC 对累积、迁移的影响机制

TOC 即总有机碳,是表征灰尘有机质含量的主要参数.作为持久性有机污染物,PAHs 具有很强的憎水亲脂性,极易分配到有机质中,所以一般认为灰

尘 TOC 含量越高,其 PAHs 含量应该越高.

上海市中心城区冬夏季地表灰尘中 TOC 含量与 PAHs 含量之间的相关关系如图 3.从中可以看出,冬季灰尘 TOC 与 PAHs 含量极显著正相关($r = 0.62, p < 0.0001$);夏季灰尘 TOC 与 PAHs 含量之间虽然没有冬季时显著,但同样表现出显著的正相关关系($r = 0.55, p = 0.002$).说明对于城市地表灰尘而言,有机质的含量越高,其吸收 PAHs 的能力就越强,这种结果与理论上 PAHs 的憎水亲脂性相一致.

2.3 风向对累积、迁移的影响机制

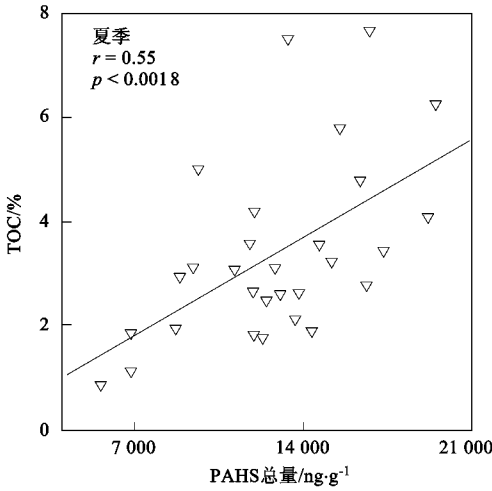
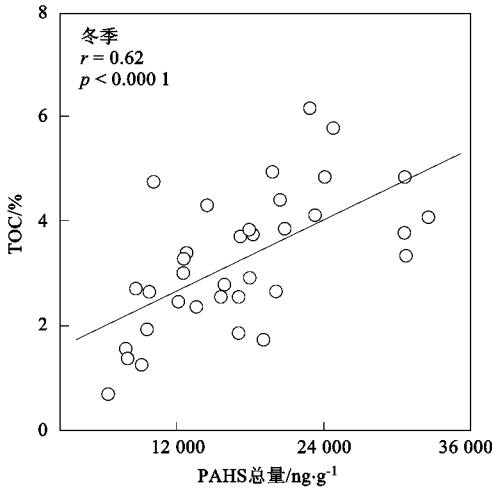


图 3 上海市中心城区地表灰尘 TOC 含量与 PAHs 含量相关关系

Fig.3 Correlation between TOC and PAHs concentration in road dusts from Shanghai

风向对于 PAHs,尤其是易挥发的低环组分具有重要影响.风向能够直接影响 PAHs 在空间上的分布趋势,污染源下风向的地区更容易累积较多的 PAHs,且距离污染源越近,污染程度越重,相反,污染源上风向的地区则不利于 PAHs 的累积,污染程度较轻^[11~13].

从图 4 可以看出,上海市地处东亚季风区,夏季盛行从海洋吹来的温暖湿润的东南风,使得城市的 PAHs 借助盛行风集中累积在西北城区,便造成夏季上海市西北城区污染最严重,达到夏季最高值,含量为 $27\,766\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$.另外在城市中部地区,因为其释放的 PAHs 借助风向迁移至西北城区,而东南城区的污染源释放的 PAHs 由于距离较远,到达中部时大部分 PAHs 已经沿途沉降至地表了,于是城市中心区便形成了一个污染相对较轻的区域,笔者称之为“空心效应”.

在冬季,上海市盛行从内陆地区吹来的寒冷干燥的西北风,使得城市的 PAHs 借助盛行风集中累积在东部和南部城区,便造成冬季东部和南部城区

污染最严重.冬季最高值出现在南部和东部城区,含量分别为 $30\,741\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $32\,573\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$.同样,图 4 中严重污染区域(即深色区域)的下风向表现为污染由近及远逐渐降低的趋势,而上风向则污染相对较轻,城市中部地区的“空心效应”也有所表现.

2.4 温度对累积、迁移的影响机制

已有研究表明,温度是影响 PAHs 累积、迁移及降解的重要气象参数,PAHs 的累积与温度成负相关^[14~16].本研究对于上海市中心城区地表灰尘中 PAHs 污染的研究也得出同样的结论,夏季的高温导致 PAHs 轻质组分的大量挥发,同时导致 PAHs 降解速度加快,而冬季的低温使得气态 PAHs 含量降低,更加趋向于赋存在地表灰尘中,降解速度同时降低,这些变化共同产生了上海市中心城区地表灰尘中 PAHs 累积水平的季节变化特征,即冬季总量及各组分的含量均高于夏季^[9],低环 PAHs 的这种特征尤为明显,尤其是作为低环代表的萘,其在冬季样品中的含量仅次于茚并[1,2,3-cd]芘,居第 2 位,这是因为低环 PAHs 的理化性质决定了它们的环境地球化

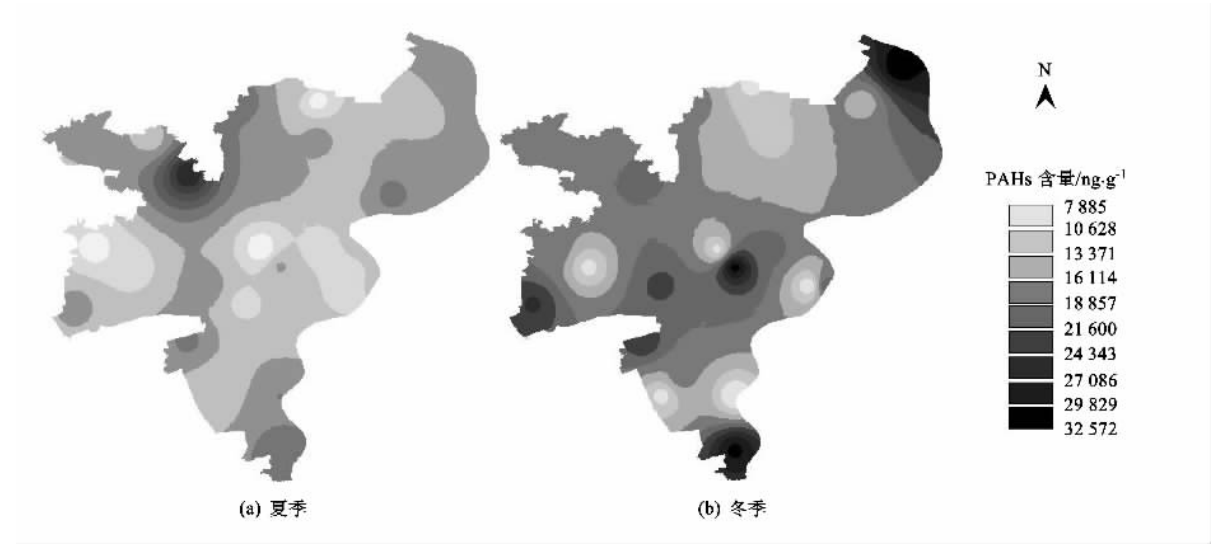


图 4 上海市中心城区地表灰尘 PAHs 污染与风向影响
Fig.4 Effect of wind on PAHs in road dusts from Shanghai central area

学过程更容易受到温度的影响。

3 结论

(1)粒度只是影响城市灰尘吸附 PAHs 的一个次要因子,城市灰尘 TOC 与 PAHs 含量显著正相关,说明对于城市地表灰尘而言,有机质的含量越高,其吸收 PAHs 的能力就越强,这种结果与理论上 PAHs 的憎水亲脂性相一致。

(2)风向对于持久性有机污染物的累积与迁移具有重要影响,风向能够直接影响 PAHs 在空间上的分布趋势,污染源下风向的地区更容易累积较多的 PAHs,且距离污染源越近,污染程度越重,相反,污染源上风向的地区则不利于 PAHs 的累积,污染程度较轻.大城市中心区存在 PAHs 污染的“空心效应”。

(3)温度是影响城市灰尘 PAHs 累积与迁移的重要气象参数。

参考文献:

[1] Berner R A. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis[J]. Marine Chemistry, 1995, 49(2): 121-122.
[2] Camacho-Ibar V F, McEvoy J. Total PCBs in Liverpool Bay sediments[J]. Marine Environmental Research, 1996, 41(3): 241-263.
[3] Karichko S W, Brown D S, Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments[J]. Water Research, 1979, 13(3): 241-248.
[4] Means J C, Wood S C, Hassett J J, et al. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils[J]. Environmental Science and Technology, 1980, 14(12): 1524-1528.
[5] Brownawell B J, Farrington J W. Biogeochemistry of PCBs in interstitial waters of a coastal marine sediment [J] . Geochimica et

Cosmochimica Acta, 1985, 50(1): 157-169.
[6] Balls P W, Hull S, Miller B S, et al. Trace metal in Scottish estuarine and coastal sediments[J]. Marine Pollution Bulletin, 1997, 34(1): 42-50.
[7] Hess P. The determination and environmental significance of planar aromatic compounds in the marine environment[D]. Aberdeen: The Robert Gordon University, 1998.
[8] Edgar P J, Davies I M, Hursthouse A S, et al. The biogeochemistry of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Clyde: distribution and source evaluation[J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 38(6): 486-496.
[9] 程书波, 刘敏, 欧冬妮, 等. 上海市地表灰尘中 PAHs 季节变化与功能区差异[J]. 环境科学, 2007, 28(12): 2789-2793.
[10] 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.
[11] 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.
[12] Cortes D R, Basu I, Sweet C W, et al. Temporal trends in and influence of wind on PAH concentrations measured near the Great Lakes[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(3): 356-360.
[13] 邓祖琴, 张成君, 胡铁鑫. 兰州市大气降尘中的多环芳烃特征及其与地形和气候因素之间的关系[J]. 干旱区资源与环境, 2004, 18(8): 48-51.
[14] Fang G C, Chang C N, Wu Y S, et al. Characterization, identification of ambient air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung[J]. Science of the Total Environment, 2004, 327(2): 135-146.
[15] 周家斌, 王铁冠, 黄云碧, 等. 不同粒径大气颗粒物中多环芳烃的含量及分布特征[J]. 环境科学, 2005, 26(2): 40-44.
[16] 李军, 张干, 祁士华. 广州市大气中多环芳烃分布特征、季节变化及其影响因素[J]. 环境科学, 2004, 25(3): 7-13.