

大气中多环芳烃气/粒分配的不确定性分析

刘碧莲^{1,2}, 吴水平^{1,2*}, 杨冰玉^{1,2}, 郑桢^{1,2}, 王新红^{1,2}

(1. 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361005; 2. 厦门大学环境科学研究中心, 厦门 361005)

摘要:于 2010 年 8 月 10 ~ 14 日用双层石英膜和双层聚氨酯泡沫(PUF)的方法采集并分析了厦门大学海洋楼顶大气中气态和颗粒态多环芳烃(PAHs), 并采用标准误差传递方法对气/粒分配系数(K_p)的不确定度进行了分析. 测量结果显示, 低分子量 PAHs 如萘、苊、二氢苊和芴在 PUF 吸附体系中的穿透能力最强, 穿透率接近 50%; 如考虑第一层石英滤膜对气态萘、苊和二氢苊的吸附影响, 则校正后的 K_p 值比校正前相应的 K_p 值低 1 个数量级以上. 采用标准误差传递方法得到 PAHs 气/粒分配系数 K_p 的不确定度, 介于 28.14% ~ 50.37% 之间, 且表现为易挥发和难挥发性 PAHs 的 K_p 值皆具有较高的不确定度, 而半挥发性 PAHs 的 K_p 值的不确定度则较小. K_p 值的不确定度来源分析显示, 气态 PAHs 浓度的不确定度的影响最大(方差贡献均值 = 77.9%), 其次为颗粒态 PAHs 浓度的不确定度(方差贡献均值 = 22.0%), 大气颗粒物浓度的不确定度影响最小(方差贡献均值 = 0.1%). 因此, 选择合适的采样系统以获取更加准确的气态 PAHs 的浓度, 是提高 PAHs 气/粒分配系数准确度的关键.

关键词:多环芳烃; 气/粒分配; 滤膜吸附; 穿透率; 不确定性分析; 误差传递

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)09-2794-06

Uncertainty Analysis of Gas/Particle Partitioning of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

LIU Bi-lian^{1,2}, WU Shui-ping^{1,2}, YANG Bing-yu^{1,2}, ZHENG An^{1,2}, WANG Xin-hong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: During the period from August 10, 2010 through August 14, 2010, particle and gas phase PAHs were collected and analyzed using double filters plus PUFs (Poly Urethane Foam) sampling system, and the uncertainties of gas/particle partitioning coefficients of PAHs were investigated using the propagation of errors formulas. The results showed that low-molecular weight PAHs such as naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene and fluorene possessed the strong breakthrough capacity with the breakthrough rates close to 50% in double PUF cartridges. The corrected K_p values based on the sorption of PAHs to the primary filter were more than an order of magnitude higher than those without sorption correction for naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene. The uncertainties for all the 19 PAHs ranged from 28.14% to 50.37% based on the standard error propagation formulas, with higher values for volatile and involatile PAHs and lower values for semi-volatile PAHs. The results also showed that the uncertainties of K_p were mainly contributed from the measurements of particle (average variance contribution was 77.9%) and gas (average variance contribution was 22.0%) phase PAHs while the contributions of total suspended particle were ignorable. Thus, getting more accurate data for gaseous PAHs using an appropriate sampling system is the key to increase the accuracy of gas/particle partitioning coefficients of PAHs.

Key words: PAHs; gas/particle partitioning; filter absorption; breakthrough rate; uncertainty analysis; propagation of error

多环芳烃(PAHs)是化石燃料、生物质等的不完全燃烧产生的一类半挥发性有机污染物^[1,2]. 一旦进入大气, PAHs 就会在颗粒相和气相之间进行分配, 进而影响其氧化、光解反应与干湿沉降速率^[3-6]. 如大气环境中以气态形式存在的 PAHs, 尽管因与 $\cdot\text{OH}$ 之间的快速反应而使其寿命缩短至 < 1 d, 但反应形成的硝基多环芳烃和硝基多环芳烃内酯比其母体具有更强的极性、低挥发性和毒性, 易吸附于大气颗粒物上经由大气传输至更远的地方^[7]. 也有研究表明, 低分子量 PAHs 气/粒分配系数(K_p)的测量值与模拟值之间相差较大, 可能与分析方法的误差导致测量值偏离真值有关^[8]. 因此, 准确测量大气中 PAHs 在气相和颗粒相之间的分

配, 有助于提高对大气环境中 PAHs 归趋行为的预测. PAHs 在气相和颗粒相之间的分配除受本身的理化性质(如过冷饱和和蒸气压 P_L^0 、亨利常数等)、大气颗粒物的特性(颗粒粒径、有机组成等)、环境条件(温度、湿度等)影响外^[9-12], 采样和分析过程中因仪器测量和操作方法本身导致的不确定性, 也会导致测量 PAHs 的气/粒分配出现或正或负的误

收稿日期: 2010-11-16; 修订日期: 2010-12-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(40971257); 环保公益性行业科研专项项目(201009004); 国家海洋局近海海域生态环境重点实验室开放基金项目(200911)

作者简介: 刘碧莲(1986 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为有机污染物界面传输过程, E-mail: 22620091151213@stu.xmu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: wsp@xmu.edu.cn

差^[13,14]. 研究表明,导致实测 PAHs 气/粒分配出现偏差的因素有:①采样方式的不同干扰了 PAHs 气/粒分配的平衡,造成采样期间 PAHs 在气-固相间的交换;②采样期间,控制气/粒分配平衡的环境条件的改变,使得先前收集到的气相和颗粒相 PAHs,重新在两相间进行分配;③气相和颗粒相 PAHs 的收集效率不到 100%;④采样期间,收集到的 PAHs 发生化学反应,造成 PAHs 的反应损失^[15].

因此,本研究通过对厦门城区某一大气测站 PAHs 的 K_p 的不确定性原因进行分析,确定导致 K_p 测值不确定性的主要影响因子,再通过误差传递方法探讨各主要影响因子对 K_p 值不确定性的方差贡献,以期为进一步评估 PAHs 气/粒分配模型的不确定性提供数据与方法.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

采样点设于厦门大学海洋楼楼顶(北纬 24°26'08"、东经 118°05'25"),距离地面约 20 m,紧邻马路;因紧靠海边,受海风的影响明显,大气污染物的扩散迁移较快. 采用大流量 PUF 采样器(GPS-1, Thermo Electron Corporation)采集 TSP(双层石英滤膜串联,100 mm 直径)和气相样品(2 个圆柱形 PUF 串联,直径 6.5 cm,高 4.0 cm),流速为 360 L/min. 采样时间为 2010 年 8 月 10~14 日,分昼夜进行密集采样. 白天采集 11 h(07:00~18:00),晚上采集 11 h(19:00~06:00). 采样前石英纤维滤膜在 600℃ 马弗炉灼烧 8 h 以除去杂质,然后于干燥器中冷却、平衡 24 h 后称重;采样前 PUF 用二氯甲烷索氏抽提 10 h,真空干燥后,置于 -20℃ 冰箱密封保存待用. 样品采集后,往 PUF 样品中加少量二氯甲烷减少生物降解的影响,于 -20℃ 冷冻避光保存至分析.

1.2 样品的预处理和分析方法:

将石英滤膜剪碎(约 1 cm²),添加 20 μ L(1 μ g/mL)氘代 PAHs 混标(萘-D₈、苊-D₁₀、菲-D₁₀、蒎-D₁₂和芘-D₁₂, Ultra Scientific Inc. 公司, USA),作回收率指示物,用二氯甲烷浸泡过夜,超声萃取 3 次(每次 30 min),合并萃取液. PUF 样品索氏抽提前同样添加 20 μ L(1 μ g/mL)的氘代 PAHs 混标,用二氯甲烷索氏抽提 10 h. 二氯甲烷萃取液经浓缩、净化、氮吹至约 0.2 mL,添加 10 μ L(10 μ g/mL)六甲基苯作内标,用 GC-MS(Agilent 6890 GC /5973 MSD)进行分析. 采用 HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm

$\times$ 0.25 μ m)对 PAHs 进行色谱分离,以高纯氦气(纯度 $\geq$ 99.999%)为载气,进样口温度 250℃,1 μ L 不分流进样. 初始炉温 60℃,以 5℃/min 速度升温至 300℃,保留 20 min 至样品完全流出. MSD 使用 EI 电离源(70 eV),倍增器电压 1 288 V,离子源温度 220℃,界面温度设为 280℃,质量扫描范围 50~500 u,选择离子模式(SIM),以每种 PAH 的分子离子峰作为定性和定量离子. 分析了包括美国 EPA 公布的 16 种优控 PAHs 在内的共 19 种 PAHs:萘(Nap)、苊(Acp)、二氢苊(Acpy)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flua)、芘(Py)、苯并[c]菲(BePh)、苯并[a]蒽(BaA)、蒎(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[j]荧蒽(BjF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[e]芘(BeP)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(IncdP)、二苯并[a,h]蒽(DBA)、苯并[ghi]花(BghiP),其中苯并[b]荧蒽、苯并[j]荧蒽(BjF)和苯并[k]荧蒽 3 种 PAHs 在 HP-5MS 柱上难以达到基线分离,合并三者峰面积以苯并[b+j+k]荧蒽(BbjkF)的形式给出.

1.3 质量控制和质量保证

以焙烧过的石英纤维滤膜作空白和空白加标实验,经过同样的分析步骤重复 7 次,对实验回收率和方法检测限进行评价. 实验结果显示,16 种 PAHs 的 7 次加标测定的相对标准偏差(RSD)在 9.41%~17.0%之间,回收率在 77.9%~105%之间;16 种 PAHs 的 7 次滤膜空白检出值在 nd(未检出)~81.8 ng/mL 之间,RSD 在 2.26%~14.2%之间;按样品定容体积 150 μ L 和采样体积 250 m³ 计算,大气颗粒物中 16 种 PAHs 的方法检测限(3 倍的空白标准偏差)在 0.427~147 pg/m³之间.

以二氯甲烷萃取后的干净 PUF 作空白和空白加标实验,16 种 PAHs 的回收率在 72.0%~113%之间,RSD 在 12.1%~19.2%之间;空白 PUF 中 16 种 PAHs 的空白值在 nd~150 ng/mL 之间,RSD 在 7.80%~17.2%之间;按照 3 倍的空白标准偏差计算方法检测限(定容体积 150 μ L,采样体积 250 m³),大气中气相 PAHs 的方法检测限为 1.10~269 pg/m³.

空白滤膜及样品平衡称重时,每张滤膜每隔 30 min 进行重复称重($n=7$),空白滤膜称重的 RSD 在 0.01%~0.02%之间,样品称重的 RSD 在 0.02%~0.03%之间.

2 结果与讨论

2.1 影响 PAHs 气/粒分配的因素

PAHs 的气/粒分配常用 Pankow^[16] 给出的气/粒分配系数 K_p ($\text{m}^3/\mu\text{g}$) 进行描述:

$$K_p = \frac{F/\text{TSP}}{A} \quad (1)$$

式中, F 和 A 分别为 PAHs 在颗粒相和气相中的质量浓度 (ng/m^3), TSP 为总悬浮颗粒物的质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

由该公式可知, 颗粒相 PAHs 的浓度 F 、气相 PAHs 的浓度 A 和总悬浮颗粒物浓度 TSP 的测量误差, 通过误差传递, 都会增加 K_p 测定结果的不确定性. 其中 F 和 A 测值的不确定性主要由样品采集和分析误差引入, TSP 的不确定性则主要由采样前后滤膜称重误差引起.

实际采样过程中, 因石英滤膜表面与气流有较大的接触面积, 所以通常滤膜表面对气态 PAHs 的吸附量远高于 TSP 的吸附量^[17,18]; 同时当气态 PAHs 的浓度低于平衡时的浓度或采样后期环境温度升高时, 吸附于颗粒物上易挥发的 PAHs 将被连续的气流所吹脱^[18,19]. 另外, 采样过程中如气态 PAHs 在 PUF 中已达饱和状态, 则多余的气态 PAHs 就会随气流穿透 PUF 而流失^[20]. 石英滤膜上吸附

的气态 PAHs 会造成颗粒相 PAHs 的浓度测值偏高, 而气态 PAHs 的浓度测值偏低^[17], 从而使得 K_p 值产生正偏差; 如气态 PAHs 在 PUF 中发生穿透, 则会导致气态 PAHs 的浓度测值偏低^[21], 也会导致 K_p 值产生正偏差.

为更准确评价采样过程对 PAHs 气/粒分配系数的影响, 采用双层石英滤膜 (第一层石英滤膜 QF1 + 第二层石英滤膜 QF2) 和双层 PUF (第一层聚氨酯泡沫 PUF1 + 第二层聚氨酯泡沫 PUF2) 来分别收集颗粒相和气相 PAHs, 以了解气态 PAHs 在滤膜上的吸附及气态 PAHs 在 PUF 中的穿透对气/粒分配系数测定值的影响^[22]. 7 次的测定结果显示, 随 PAHs 分子量的增加, 气态 PAHs 穿透 QF1 和 PUF1 的能力也随之降低, 其中挥发性最强的 Nap、AcPy 和 Acp 的穿透能力最强 (图 1). 在双 PUF 采样系统中, 也可以用穿透率 ($B/\%$) 来评价 PUF 对气态 PAHs 的采集效率^[21]:

$$B(\%) = \frac{S}{S+P} \times 100\% \quad (2)$$

式中, P 和 S 分别为第一和第二层 PUF 中吸附的 PAHs.

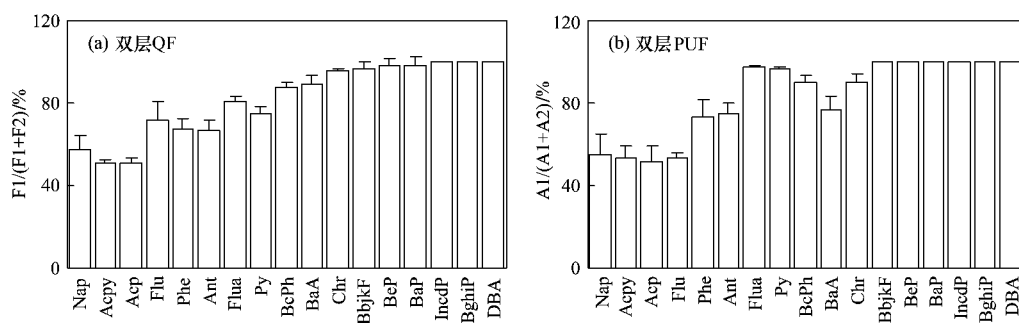


图 1 双层 QF 和 PUF 中 PAHs 的分配

Fig. 1 Distributions of PAHs in primary and secondary quartz filter and PUF

Pozzoli 等^[21]认为, 当 B 接近 50% 时, 采样体系已不适合分析大气中的气态 PAHs, 而当 B 值 $< 20\%$ 时, $P+S$ 可代表实际大气中气态 PAHs 的浓度. 本研究中, 低分子量的 Nap、AcPy、Acp 和 Flu 的穿透率分别为 $(45.0 \pm 10.2)\%$ 、 $(46.6 \pm 5.5)\%$ 、 $(48.4 \pm 7.2)\%$ 和 $(46.6 \pm 2.2)\%$, 接近 50%, 说明这 4 种化合物存在有很严重的穿透现象, 则大气中气态化合物的测量值有低估的可能; 另外, 中等分子量的 Phe、Ant 和 BaA 的穿透率都超过了 20%, 分别为 $(26.5 \pm 8.5)\%$ 、 $(25.3 \pm 52)\%$ 和 $(23.0 \pm 6.4)\%$, 可能与采样期间较高的大气温度 (平均气温 30.1°C) 和较大的采样体积 (250 m^3) 有

关. 以上分析结果显示, 需要同时将采集的滤膜和 PUF 一起萃取和分析, 才能更准确测定大气中 PAHs 的总浓度^[21]. 另外, 需要从降低采样流量、增加双层 PUF 的厚度或采用三明治混合型套筒 (PUF/XAD/PUF) 才能有效减少低分子量、高挥发性 PAHs 的穿透损失^[23,24].

Hart 等^[17]采用双层 QF 和 PUF 盘收集大气中的 PAHs, 在 QF2 上并没有检测到元素碳 (EC), 认为 QF2 中的 PAHs 主要是由来自气态 PAHs 的吸附所致. 考虑到采样时间、采样流量、外界环境条件以及滤膜对气态 PAHs 的吸附远强于大气颗粒物等原因^[13], 颗粒物态 PAHs 的再挥发贡献可忽略不

计,则有 $F = F1 - F2$ 和 $A = A1 + A2 + 2 \times F2$ ($F1$ 和 $F2$ 分别为 QF1 和 QF2 中的 PAHs, $A1$ 和 $A2$ 分别为 PUF1 和 PUF2 中的 PAHs). 如忽略 QF1 对气态 PAHs 的吸附,则有 $F = F1$ 和 $A = A1 + A2 + F2$. 从图 2 中 2 种计算方法的比较可知,具较高挥发性的低分子量 PAHs 如 Nap、Acp 和 Acpy 的气/粒分配系数差异较大,达 1 个数量级以上;随 PAHs 分子量的增大与挥发性的降低,差异逐渐减弱. 与传统的单一滤膜 + PUF 的采样方法相比,采用双膜和双 PUF 的采样方法,在一定程度上可降低 PAHs 气/粒分配系数的测量误差,尤其是低分子量 PAHs.

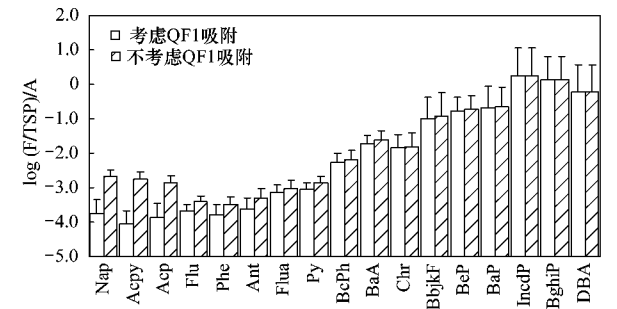


图 2 考虑和不考虑滤膜吸附情况下 PAHs 的气/粒分配系数
Fig. 2 Differences in K_p considering and without considering the sorption of gas PAHs to the primary filter

另外,表达式(1)中的 TSP 的测值是由石英滤膜采样前后的称重差值与大气采样量之比获得的,而滤膜称重和采样器流量的直接测量误差,都会导致 TSP 测值不确定性的出现. 在控制一定的温度(25℃)和湿度(RH 50%)条件下,采样前后滤膜连续 7 次称重的 RSD 都小于 0.1%. 在设定采样初始压力(30 inches H_2O)条件下,在 1 次采样周期的不同时段内,用电子流量计测量采样流速 10 次,计算得到采样器流量的 RSD 为 1.41%.

2.2 大气中 PAHs 气/粒分配系数

因变量直接测量的误差可通过一定的函数关系决定间接测量的误差,按照标准误差传递公式^[25-27],则 PAHs 气/粒分配系数 K_p 的相对标准误差可表示为:

$$\frac{\sigma_{K_p}}{|K_p|} = \sqrt{\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial F}\right)^2 \sigma_F^2 + \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial TSP}\right)^2 \sigma_{TSP}^2 + \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial A}\right)^2 \sigma_A^2}$$
 (3)

式中, $\frac{\partial \ln K_p}{\partial F}$ 、 $\frac{\partial \ln K_p}{\partial TSP}$ 和 $\frac{\partial \ln K_p}{\partial A}$ 分别为 $\frac{\partial \ln K_p}{\partial F}$ 、 $\frac{\partial \ln K_p}{\partial TSP}$ 和 $\frac{\partial \ln K_p}{\partial A}$ 在 $(\bar{F}, \bar{TSP}, \bar{A})$ 点处的值, $\bar{F}$ 、 $\bar{TSP}$ 和 $\bar{A}$ 分别为

F 、TSP 和 A 的算术均值, σ_{K_p} 为 K_p 测值的标准误差.

求偏导得到误差传播系数的表达式:

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial F} = \frac{1}{F}$$
 (4)

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial TSP} = -\frac{1}{TSP}$$
 (5)

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial A} = -\frac{1}{A}$$
 (6)

则表达式(3)变为:

$$\frac{\sigma_{K_p}}{|K_p|} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_F}{F}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{TSP}}{TSP}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2}$$
 (7)

表达式(7)中, σ_F 、 σ_{TSP} 和 σ_A 分别为 F 、TSP 和 A 的标准误差,以有限次测量的标准偏差进行估算

得到,则 $\frac{\sigma_F}{F}$ 、 $\frac{\sigma_{TSP}}{TSP}$ 和 $\frac{\sigma_A}{A}$ 在数值上与 F 、TSP 和 A 的相

对标准偏差(RSD)一致,则气/粒分配系数 K_p 的标准误差公式为:

$$\frac{\sigma_{K_p}}{|K_p|} = \sqrt{RSD_F^2 + RSD_{TSP}^2 + RSD_A^2}$$
 (8)

式中, RSD_F 、 RSD_{TSP} 和 RSD_A 分别为 F 、TSP 和 A 的相对标准偏差. 通过标准误差传递公式计算得到 PAHs 各化合物 K_p 的不确定度(如表 1). 从表 1 中的数据可知,PAHs 气/粒分配系数 K_p 的不确定度在 28.14% ~ 50.37% 之间变动,且呈现低环(易挥发)和高环(难挥发)PAHs 的 K_p 值的不确定度都较高,而中等环数 PAHs 的 K_p 值的不确定度较小的现象. 低环和高环 PAHs 的 K_p 值具有较高的不确定度可能与它们处于非平衡状态有关. 低环 PAHs 的挥发性较高,使得它们的扩散性较强,平衡状态易达到,但长时间采样过程中该平衡状态也易改变;而高环 PAHs 的分子量较大,挥发性较低,则不易达到平衡状态;中等环数的 PAHs 则处于半挥发性的状态,易于在气/粒之间达到分配平衡. 另外低环 PAHs 的 K_p 值高的原因还可能是因为 PAHs 主要来源于不完全燃烧,导致挥发性较高的 PAHs 被颗粒物包裹住,从而无法进行交换^[28]. 从 K_p 不确定度的贡献来源看,气态 PAHs 浓度值的不确定度($\sigma_A/\bar{A}$)对 K_p 不确定度的方差贡献最大(均值为 77.9%),其次为颗粒态 PAHs 浓度值不确定度($\sigma_F/\bar{F}$)(方差贡献的均值为 22.0%),大气颗粒物浓度的不确定度($\sigma_{TSP}/\bar{TSP}$)影响最小(方差贡献的均值为 0.1%). 从表 1 中的数据可知,19 种 PAHs 气/粒分配系数的不确定度都较高,以此测量方法所得到的 K_p 值会在一个较大的范

围内波动,在进行 PAHs 气/粒分配的理论模拟时,必然导致实测值与模拟值出现不匹配的现象. 因此,在今后的研究中,大气 PAHs 的采样系统应采用双层石英滤膜与增加 PUF 厚度或三明治混合型套筒 (PUF/XAD/PUF)相结合的方式,以降低气态 PAHs 在吸附剂中的穿透率和量化气态 PAHs 在滤膜中的吸附量,增加 PAHs 气/粒分配系数测量的准确度.

表 1 PAHs 气/粒分配系数 K_p 的不确定度 ($\sigma_{K_p}/\overline{K_p}$)/%

Table 1 Uncertainties of K_p ($\sigma_{K_p}/\overline{K_p}$)/%

PAHs	$\frac{\sigma_{TSP}}{\overline{TSP}}$	$\frac{\sigma_F}{\overline{F}}$	$\frac{\sigma_A}{\overline{A}}$	$\frac{\sigma_{K_p}}{\overline{K_p}}$
Nap	1. 41	22. 96	42. 35	48. 20
Acpy	1. 41	19. 58	36. 53	41. 47
Acp	1. 41	20. 39	37. 93	43. 08
Flu	1. 41	17. 46	32. 88	37. 26
Phe	1. 41	20. 32	37. 81	42. 95
Ant	1. 41	15. 51	29. 52	33. 38
Flua	1. 41	16. 96	32. 02	36. 26
Py	1. 41	15. 65	29. 76	33. 65
BcPh	1. 41	14. 98	28. 60	32. 31
BaA	1. 41	17. 92	33. 67	38. 17
Chr	1. 41	13. 57	26. 18	29. 53
BbjkF	1. 41	13. 30	25. 72	28. 99
BeP	1. 41	12. 87	24. 99	28. 14
BaP	1. 41	19. 24	35. 94	40. 79
IncdP	1. 41	16. 85	31. 82	36. 03
BghiP	1. 41	18. 27	34. 27	38. 87
DBA	1. 41	24. 05	44. 24	50. 37

3 结论

采用双层石英滤膜和双层 PUF 的方法,可以校正第一层滤膜上吸附的气态 PAHs,有效降低滤膜吸附对 PAHs 气/粒分配系数测定的影响,同时对 PUF 吸附体系中 PAHs 的穿透率进行评估,尤其是低分子量 PAHs 如萘、苊和二氢苊等,确保测量结果的可靠性. K_p 值的标准误差传递分析结果显示,气态 PAHs 浓度的不确定度对 K_p 值不确定度的影响最大,总悬浮颗粒物浓度的不确定度的影响最小,颗粒态 PAHs 浓度的不确定度的影响居中. 采用适当的采样方法,进一步降低气态 PAHs 浓度测定结果的不确定度,是提高 PAHs 气/粒分配系数测定值准确度的关键. 另外,与易挥发和难挥发性 PAHs 相比,半挥发特性最强的中等环数 PAHs 的 K_p 值的不确定度最小,在进行 PAHs 长距离迁移模拟时,应考虑不同 PAHs 气/粒分配系数的不确定度的差异对模拟结果的影响.

参考文献:

[1] IARC. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic

risk of chemicals to humans, Vol. 92, Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related industrial exposures [R]. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 2010.

[2] 毕新慧,盛国英,谭吉华,等. 多环芳烃 (PAHs) 在大气中的相分布 [J]. 环境科学学报,2004,**24**(1):101-106.

[3] Offenberg J H, Baker J E. The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(7): 1205-1220.

[4] Pankow J F. A consideration of the role of gas/particulate partitioning in the deposition of nicotine and other tobacco smoke compounds in the respiratory track [J]. Chemical Research in Toxicology, 2001, **14**: 1465-1481.

[5] Terzi E, Samara C. Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban, adjacent coastal, and continental background sites of western Greece [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(19): 4973-4978.

[6] Poor N, Tremblay R, Kay H, *et al.* Atmospheric concentrations and dry deposition rates of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for Tampa Bay, Florida, USA [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**: 6005-6015.

[7] Arey J, Atkinson R. Photochemical reactions of PAHs in the atmosphere [A]. In: PAHs: An Ecotoxicological Perspective [M]. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. 47-60.

[8] Pongpiachan S, Ho K F, lee S C. A study of gas-partitioning of PAH according to adsorptive models and season[A]. In: Brebbia C A, Longhurst J W S (eds). Air Pollution XVIII [M]. Southampton, UK: WIT Press, 2010. 37-48.

[9] Odabasi M, Cetin E, Sofuoglu A. Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: Application to gas-particle partitioning in an urban atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(34): 6615-6625.

[10] Dachs J, Eisenreich S J. Adsorption onto aerosol soot carbon dominates gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**: 3690-3697.

[11] 李军,张干,祈士华.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.

[12] Pankow J F. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 1994, **28**(2): 185-188.

[13] Turpin B, Huntzicker J, Hering S V, *et al.* Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles Basin [J]. Atmospheric Environment, 1994, **28**(19): 3061-3071.

[14] Kirchstetter T, Corrigan C, Novakov T, *et al.* Laboratory and field investigation of the adsorption of gaseous organic compounds onto quartz filters [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(9): 1663-1671.

[15] Volckens J, Leith D. Effects of sampling bias on gas-particle partitioning of semi-volatile compounds [J]. Atmospheric

Environment, 2003, **37**(24): 3385-3393.

[16] Pankow J. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 1987, **21**(11): 2275-2283.

[17] Hart K M, Pankow J F. High-volume air sampler for particle and gas sampling. 2. Use of backup filters to correct for the adsorption of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons to the front filter [J]. Environmental Science and Technology, 1994, **28**(4): 655-661.

[18] Cotham W, Bidleman T. Laboratory investigations of the partitioning of organochlorine compounds between the gas phase and atmospheric aerosols on glass fiber filters [J]. Environmental Science and Technology, 1992, **26**(3): 469-478.

[19] Zhang X, McMurry P. Theoretical analysis of evaporative losses of adsorbed or absorbed species during atmospheric aerosol sampling [J]. Environmental Science and Technology, 1991, **25**(3): 456-459.

[20] Ward T, Smith G. High-volume PUF versus low-volume PUF sampling comparison for collecting gas plus particulate polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Aerosol Science and Technology, 2004, **38**(10): 972-979.

[21] Pozzoli L, Gilardoni S, Perrone M G, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: Monitoring, sources, sinks and fate. I: Monitoring and sources [J]. Annali di Chimica, 2004, **94**(1-2): 17-33.

[22] McDow S R, Huntzicker J J. Vapor adsorption artifact in the sampling of organic aerosol: face velocity effects [J]. Atmospheric Environment, 1990, **24A**(10): 2563-2571.

[23] USEPA. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, Second Edition, Compendium Method TO-13A, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [R]. Cincinnati, US: USEPA, 1999. 13A-1-13A-78.

[24] ASTM D6209-98, Standard Test Method for Determination of Gaseous and Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air (Collection on Sorbent-Backed Filters with Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Analysis) [S].

[25] 肖明耀. 测量不确定度表达指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 1997.

[26] JJF 1059-1999, 测量不确定评定与表示[S].

[27] 韩永志. 某些分析测定不确定度的计算示例[J]. 理化检验-化学分册, 2000, **36**(9): 424.

[28] Simcik M F, Franz T P, Zhang H, *et al.* Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: States of equilibrium [J]. Environmental Science and Technology, 1998, **32**(2): 251-257.