

京津地区不同粒径大气颗粒物中的有机污染物

吴水平¹, 左 谦¹, 陶 澍¹, 李 玉², 张 震², 沈伟然²,

秦保平², 孙 韧²

(1. 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; 2. 天津市环境监测中心, 天津 300191)

摘 要: 使用气溶胶粒度分布采样器对北京和天津不同地区的 6 个样点的大气颗粒物进行采样, 结果得到的颗粒物质量浓度的归一化分布除个别点外均为双峰态。又采用加速溶剂提取仪萃取并分析了颗粒中的正构烷烃和多环芳烃, 发现这些污染物在 $\leq 1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 和 $\geq 2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ 的颗粒中具有明显不同的分布特征。正构烷烃在 $\leq 1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 的颗粒上开始具有双峰分布; 2~3 环 PAHs 随粒径的变化规律不明显, 环数增加, PAHs 含量随颗粒粒径减小而增加, 在 $\leq 1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 颗粒上 PAHs 种类和含量增加明显。2~3 环, 4 环, 5~6 环 PAHs 和 PAH₁₆ (16 种优控 PAHs 和) 在 $\leq 1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 的颗粒上集中程度分别为 45.3% ~ 63.2%, 62.7% ~ 77.6%, 86.4% ~ 100% 和 65.9% ~ 80.6%。颗粒物中不同环数 PAHs 及 PAH₁₆ (16 种优控 PAHs 总量) 含量与粒径呈对数线性相关。本次采样结果显示, 天津大气颗粒物中 PAHs 的污染比北京严重, 北京城区颗粒物中 PAHs 的含量高于郊区。

关键词: 大气颗粒物; 正构烷烃; 多环芳烃; 粒径分布

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 – 2043(2004)03 – 0578 – 06

Organic Pollutants in Atmospheric Particulates of Various Sizes in Beijing and Tianjin

WU Shui-ping¹, ZUO Qian¹, TAO Shu¹, LI Yu², ZHANG Zhen², SHEN Wei-ran², QIN Bao-ping², SUN Ren²

(1. College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Environmental Protection Bureau of Tianjin, Tianjin 300191, China)

Abstract: The size distributions of atmospheric particulates sampled using a FA – 3 aerosol cascade sampler from 2 locations in Beijing and 4 locations in Tianjin were measured during heating season 2002—2003. The particulate matters were separated into the following size ranges according to particle aerodynamic diameter d_{ae} : <0.43 (backup filter), $0.43 \sim 0.65$, $0.65 \sim 1.1$, $1.1 \sim 2.1$, $2.1 \sim 3.3$, $3.3 \sim 4.7$, $4.7 \sim 5.8$, $5.8 \sim 9.0$ and $> 9.0 \mu\text{m}$ (when the flow rate was calculated at $28.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$). Bimodal distribution of size was obtained with the first peak in the fine mode ($1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$) and the second peak in the coarse mode ($5.8 \sim 9.0 \mu\text{m}$). The concentration ratios of coarse mode ($d_{ae} \geq 2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$) to fine mode ($d_{ae} \leq 1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$) were 1.42 and 0.89 for Beijing and Tianjin samples, respectively. The average atmospheric concentrations of complete size particles were $0.261 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (Beijing) and $0.146 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (Tianjin). The airborne particles from the 6 sites were analyzed for aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using GC/MS. The normalized distribution of n – Alkane (C₁₂ ~ C₃₃) was bimodal within the range of $\leq 1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ and unimodal in the range of $\geq 2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$. The CPI (Carbon Preference Index) values ranged from 0.88 to 1.19, clearly reflecting the major source of anthropogenic activities. The n – Alkane $> \text{C}_{27}$ showed slight odd homolog predominance due to an origin from natural plant wax. 62.55% ~ 77.61% of the four rings PAHs and 86.43% ~ 100% of the PAHs with five or more rings were associated with the particles with aerodynamic diameter of $\leq 1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$. The concentrations of high molecular weight PAHs with four to six rings increased steadily with decreasing particle size, while this trend didn't occur in the small molecular weight PAHs with two and three ring. Linear correlations were found between the ring numbers of PAHs, the content of PAH₁₆ in the particles and the log – transformed particle size. The levels of PAHs in atmospheric particulates from Tianjin were higher than those from Beijing, and those from urban were higher than from suburb in Beijing.

Keywords: atmospheric particulates; n – alkane; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); size distribution

收稿日期: 2003 – 10 – 13

基金项目: 国家自然科学基金(40031010, 40021101)

作者简介: 吴水平 (1974—), 男, 北京大学环境学院在读博士。E – mail: wsp@water.pku.edu.cn

联系人: 陶 澍, E – mail: taos@urban.pku.edu.cn

大气颗粒物的所有特征都与粒径密切相关。细颗粒 ($< 2 \mu\text{m}$) 主要是气体向颗粒相转化和不完全燃烧产生,而粗颗粒 ($> 2 \mu\text{m}$) 的主要来源是机械破碎^[1]。粒径大小不同,颗粒物污染物富集程度不同,粒径越小,吸附的有毒有害有机物越多^[2~3]。此外,不同粒径颗粒物在大气中停留的时间也不同,在大气中或人体肺部的沉降速率也不同^[4]。颗粒物越细,进入人体呼吸系统也越深,危害也越大^[3~5]。此外,大气颗粒物中的多环芳烃可以随颗粒物的干、湿沉降进入土壤、水体、沉积物等环境介质中^[6~8]或蔬菜、谷物^[9, 10]等表面,最终会通过食物链进入人体,对人体健康造成影响。

本文研究了采自北京和天津 6 处样点的大气颗粒物中正构烷烃(相对浓度)和 PAH16 含量与颗粒粒径之间的关系,讨论了不同粒径颗粒物中正构烷烃和 PAHs 来源的差异。

1 采样与分析

使用气溶胶粒度分布采样器(辽阳应用技术所, FA-3)和玻璃纤维滤膜($\phi 80 \text{ mm}$, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h 后恒重)采样。气流速度校至 $28.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。样品粒径分级 0~8 级依次为: > 9.0 , $5.8 \sim 9.0$, $4.7 \sim 5.8$, $3.3 \sim 4.7$, $2.1 \sim 3.3$, $1.1 \sim 2.1$, $0.65 \sim 1.1$, $0.43 \sim 0.65$ 和 $< 0.43 \mu\text{m}$ 。采样后滤膜平衡、称重后置于冰箱中 ($-18 \text{ }^\circ\text{C}$) 避光保存至分析。北京采样点分别为北京大学逸夫二楼顶(2002-11)和石油大学综合楼顶(2003-03);天津采样点分别为红桥区、塘沽区、汉沽区和宁河县环保局楼顶(2002-12—2003-01),采样高度在 $10 \sim 24 \text{ m}$ 之间。采样时间 $3 \sim 4 \text{ d}$, 采气量 $120 \sim 170 \text{ m}^3$ 。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($140 \text{ }^\circ\text{C}$, 1500 psi , 加热 7 min , 稳定 5 min)。萃取液浓缩过硅胶层析柱($60 \sim 80$ 目,使用前 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 活化 16 h 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。

淋洗液浓缩定容至 1 mL , 用 GC/MS 分析(Agilent GC 6890/5973MSD)。GC 条件: HP-5 MS 柱 ($30.0 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$), 初温 $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ (PAHs) 或 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (饱和烃); 载气为高纯 He, 柱前压 0.03 MPa , 进样口温度 $280 \text{ }^\circ\text{C}$, 采用不分流进样, 进样量 $1 \mu\text{L}$ 。MS 条件: EI 电离源(70 eV), 质量范围 $50 \sim 550 \text{ amu}$, 光电倍增器电压 950 V , 离子源

温度 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 扫描速度 $0.82 \text{ scan} \cdot \text{s}^{-1}$ 。利用 PAHs 混标(US Chem Service, PAH-Mixture 610/525/550)中 16 种多环芳烃的 GC 保留时间和质谱数据库(NIST)对样品中 PAH 定性, 选取各 PAH 的分子离子用外标法进行定量, 结果经回收率校正。正构烷烃采用 $m/z = 85$ 质量碎片离子的响应面积代表响应值进行相对含量比较。

空白样品中正构烷烃馏分 $m/z = 85$ 的质量色谱图上只能看到很不明显的 $\text{C}_{12} - \text{C}_{25}$ 正构烷烃出峰, 且无奇偶优势, 可能来自滤膜保存过程中的微生物活动, 不影响样品中正构烷烃分析; 多环芳烃馏分只检测出微量萘和菲, 痕量芴和荧蒽, 按采样体积 $120 \sim 170 \text{ m}^3$ 计, 样品中萘和菲的空白值分别为 $3.59 \sim 5.08 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $1.94 \sim 2.75 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 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 $65.55\% \sim 104.17\%$ 之间。

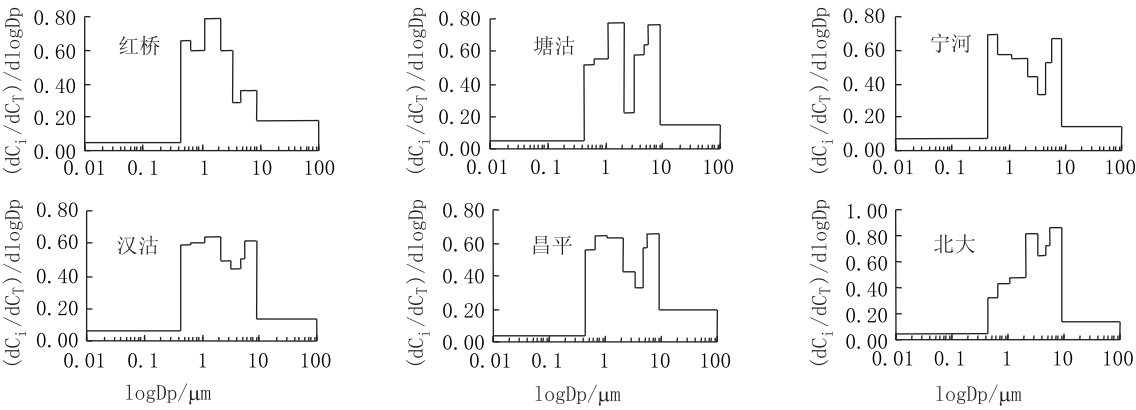
2 结果与讨论

2.1 大气颗粒物的粒径分布

采自天津和北京 6 个样品的大气颗粒物质量浓度的归一化分布十分相似, 基本呈双峰分布, 见图 1。峰值区主要集中在 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 和 $5.8 \sim 9.0 \mu\text{m}$ 范围内。将粒径作对数转换, 对小于某一分级粒径的颗粒质量累积百分数作图, 得到近似直线, 说明颗粒物质量谱是呈对数正态分布的。根据最小二乘拟合得到的方程截距和斜率计算质量中值直径(MMD)和分散度(δ_g), 从结果可见, 北京两点质量浓度和 MMD 都高于天津样品, 但分散度差别不大。大气颗粒物质量谱主要由产生颗粒物的各种源以及和气象条件密切相关的粒子转化的物理、化学过程所决定, 见表 1。因此一定时期内当上述条件没有重大变化时, 大气颗粒物的质量谱分布的基本特征变化不大^[9]。采样期间两地都是冬季寒冷大风天气, 对流层混合强烈, 颗粒物质量谱和浓度之间差异应当是来源不同所致。北京样品的粗细颗粒浓度比值 ($\geq 2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ 的颗粒浓度与 $\leq 1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 颗粒浓度比值) 为 $1.07 \sim 1.77$, 平均 1.42 , 天津样品该比值为 $0.80 \sim 0.95$, 平均值为 0.89 。北京样品中粗、细颗粒的平均浓度与天津样品的比值分别为 2.21 和 1.42 。这些比较说明北京颗粒质量浓度高主要还是粗颗粒造成的, 其原因可能与采样点周围建筑工地有关。

2.2 正构烷烃的粒径分布

分析得到的正构烷烃组成范围为 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{33}$, 其中



ΔC_i 为每一粒径颗粒质量浓度, C_T 为所有粒径颗粒总浓度, D_p 为颗粒直径

图 1 大气颗粒物浓度归一化尺度分布

Figure 1 Normalized size distributions of atmospheric particulates in winter

表 1 大气颗粒物质量累计百分数的粒径分布回归方程

Table 1 Size distribution regression equation of accumulated fractional concentration of atmospheric particulates

样点	回归方程	MMD/ μm	$\delta g/\mu\text{m}$	R^2	颗粒物总浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
昌平	$y = 26.188\ln(x) + 31.00$	2.07	3.68	0.961 3	0.239 1
北大	$y = 28.294\ln(x) + 27.24$	2.24	3.34	0.974 0	0.282 6
红桥	$y = 26.898\ln(x) + 32.212$	1.94	3.56	0.973 6	0.067 9
塘沽	$y = 24.766\ln(x) + 37.175$	1.68	3.97	0.969 5	0.191 4
宁河	$y = 26.63\ln(x) + 35.943$	1.70	3.60	0.970 6	0.176 1
汉沽	$y = 26.214\ln(x) + 35.679$	1.73	3.68	0.981 3	0.146 8

红桥和宁河为 $C_{12} \sim C_{27}$, 塘沽为 $C_{12} \sim C_{31}$, 汉沽为 $C_{12} \sim C_{33}$, 北大为 $C_{14} \sim C_{33}$, 昌平为 $C_{14} \sim C_{31}$ 。不同粒径大气颗粒物的正构烷烃的分布有很明显差别: 0~4 级颗粒物 ($d_{ae} > 2 \mu\text{m}$) 正构烷烃呈单峰态分布, 主峰碳为 C_{16} 或 C_{17} ; 5~8 级颗粒物 ($d_{ae} < 2 \mu\text{m}$) 正构烷烃呈双峰态分布, 以后高双峰为主, 主峰碳主要集中于 C_{22} 或 C_{23} , 次主峰碳主要位于 C_{17} 或 C_{16} , 且在 C_{27} 以后有微弱的奇偶优势, 见图 2。由于不同粒径颗粒物来源不同, 对正构烷烃的吸附能力也不尽相同。细颗粒主要由煤或油的不完全燃烧产生, 这些过程释放出来的正

构烷烃也容易吸附在较小的碳颗粒上; 粗颗粒来源于机械破碎, 对正构烷烃的吸附能力弱, 造成粗细颗粒上正构烷烃分布的显著差异。

不同粒径颗粒物的正构烷烃 CPI 值 (碳优势指数, 定义为 $C_{10} \sim C_{35}$ 之间奇碳数正构烷烃浓度或相对浓度总和与偶碳数正构烷烃浓度或相对浓度总和之比^[11]) 接近 1, 差别不明显, 但 5~8 级分级样品的 CPI 值总体上略高于 0~4 级分级样品。CPI 值具有随颗粒粒径减小而略微增大的趋势, 见表 2, 这与汤国才报道的北京冬季 (采样点为中国环境科学研究院内) 正

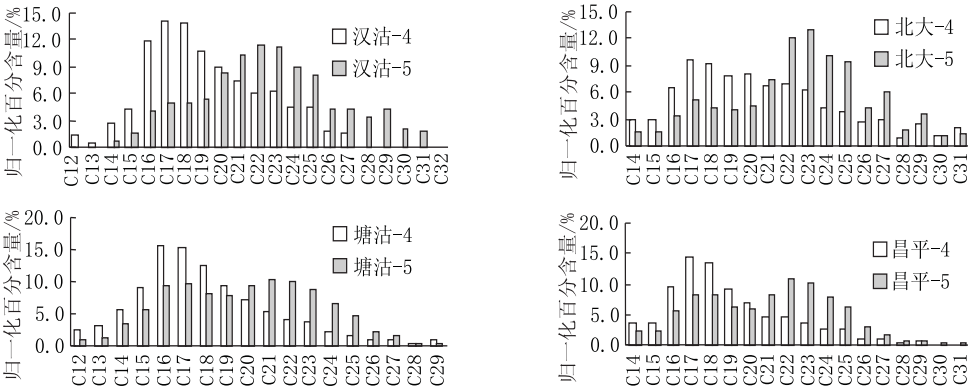


图 2 不同粒径颗粒物正构烷烃的相对分布

Figure 2 n-Alkane relative distribution with respect to particle size expressed as

表 2 不同粒径颗粒正构烷烃 CPI、主峰碳和次主峰碳比较

Table 2 Comparisons of CPI and Cmax/sub among different size particulates

参数	昌平		北大		红桥*		塘沽		宁河		汉沽	
	CPI	Cmax/sec	CPI	Cmax/sec	CPI	Cmax/sec	CPI	Cmax/sec	CPI	Cmax/sec	CPI	Cmax/sec
0 级	0.94	C ₁₇	1.01	C ₁₈	0.85	C ₁₇	0.90	C ₁₇	0.94	C ₁₇	0.96	C ₁₇
1 级	0.89	C ₁₇	1.04	C ₁₇	0.94	C ₁₆	0.91	C ₁₇	0.96	C ₁₇	0.98	C ₁₇
2 级	0.90	C ₁₇	0.94	C ₁₇			0.92	C ₁₇	0.92	C ₁₇	0.95	C ₁₇
3 级	0.88	C ₁₇	0.94	C ₁₇	0.94	C ₁₆	0.89	C ₁₆	0.99	C ₁₆	0.94	C ₁₇
4 级	0.95	C ₁₇	1.06	C ₁₇	0.99	C ₁₆	0.97	C ₁₆	0.97	C ₁₇	0.96	C ₁₇
5 级	0.99	C _{22/17}	1.19	C _{23/17}	1.00	C _{16/22}	1.00	C _{21/17}	1.02	C _{22/17}	1.06	C _{22/29}
6 级	1.01	C _{22/17}	1.10	C _{23/17}	0.95	C _{22/16}	1.03	C _{22/16}	1.02	C _{22/17}	1.06	C _{29/23}
7 级	0.99	C _{22/17}	1.09	C _{23/17}	0.96	C _{22/16}	0.98	C _{21/16}	0.98	C _{22/17}	0.98	C _{22/17}
8 级	0.98	C _{17/22}	1.14	C _{23/17}	0.92	C _{16/22}	0.98	C _{22/16}	1.03	C _{23/17}	1.00	C _{17/22}

注：* 红桥 1、2 级合并为同一级进行分析，CPI 为碳优势指数，Cmax/sec 为正构烷烃主峰碳与次主峰碳归一化浓度比值。

构烷烃 CPI 值与颗粒物粒径之间的关系接近,但与其它季节颗粒物的 CPI 值随粒径变化的规律不同^[12]。这样的差别可能与采样点位、时间及颗粒物来源有关。燃煤、燃油等人类活动产生的正构烷烃 CPI 值接近 1, 而植物排放等自然源产生的正构烷烃 CPI 值远大于 1^[12-14]。所有分级样品的正构烷烃 CPI 值介于 0.88~1.19 之间, 说明冬季正构烷烃主要来源于人类活动, 植物等自然来源贡献很少^[15, 16]。6 个采样点不同粒径颗粒物中 n-C₁₆ 占整体正构烷烃比例为

2.19%~20.80%,说明颗粒物中存在石油污染源^[17]。

2.3 PAHs 的粒径分布

所有的分级样品中都检出蔡、芴、菲、荧蒽和芘, 而其它优控 PAHs 只在部分样品中检出。5~6 环 PAHs 主要存在于细颗粒中 ($d_{ae} \leq 1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$), 且随着粒径减小, 检出的 PAHs 种类增多。粒径 $\leq 1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 和 $\geq 2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ 范围的颗粒物中 PAHs 种类和含量有明显差异。在粒径向 $\leq 2.1 \mu\text{m}$ 变化时, PAHs 的种类和含量剧增, 见图 3。从图 3 还可以看

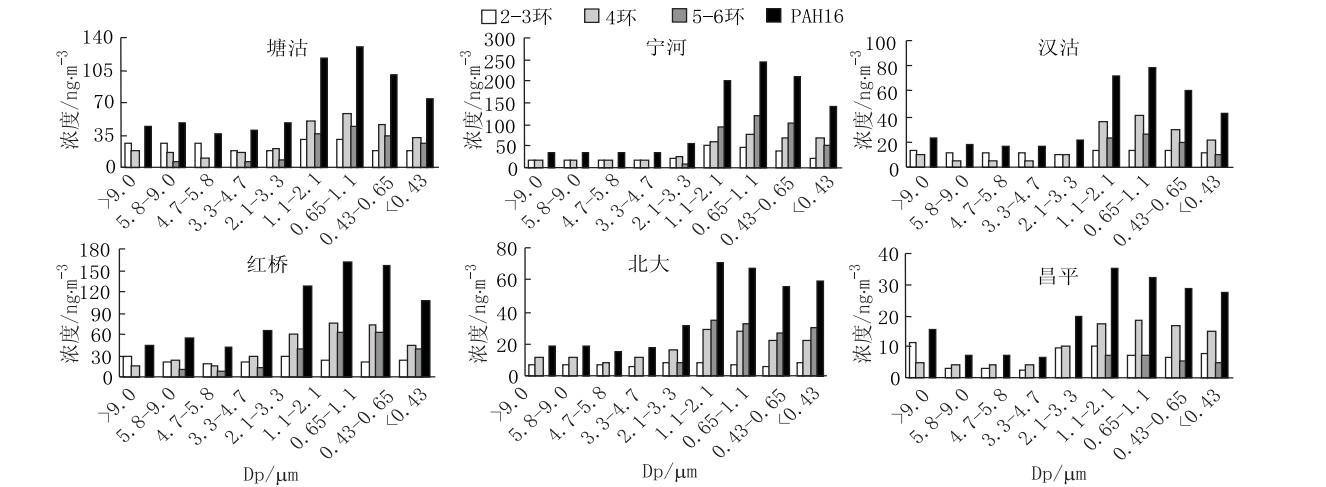


图 3 不同粒径颗粒物中 PAHs 的浓度分布

Figure 3 Concentration distribution of PAHs with respect to particle size

出, 2~3 环 PAHs 含量随粒径变化规律没有 4~6 环 PAHs 明显, 颗粒越细, 所含有 4~6 环数 PAHs 含量越高。PAH₁₆ 随粒径变化规律与 4~6 环 PAHs 一致。根据粒径 $\geq 2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ 和 $\leq 1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 颗粒中 PAHs 含量差异可以看出, 在粗细颗粒分级界限 $2 \mu\text{m}$ 两端, 因颗粒物的不同来源导致所吸附 PAHs 的很大差别。来自气体转化和不完全燃烧的细颗粒具有

较大比表面和较多有机质, 吸附大气中 PAHs 能力较强。在此分级界限的两端, 正构烷烃相对含量的分布也具有明显不同的特征, 在 $\leq 1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 的颗粒物中正构烷烃呈双峰分布, 而在 $\geq 2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ 的颗粒中正构烷烃为单峰分布, 说明粗细颗粒中吸附的烃类污染物是不同的。

对颗粒物中不同环数 PAHs 含量累积百分数与

颗粒粒径对数进行回归,结果列于表 3 中。从表中可以看出,随 PAHs 环数增加,其质量中值直径 MMD 逐渐减小,说明高环 PAHs 在细颗粒中的富集程度增加;PAH₁₆ 的 MMD 与四环 PAHs 的 MMD 接近,说明四环 PAHs 在 PAH₁₆ 中所占比例最大。从图 3 也可看出这种规律。从不同环数 PAHs 累积百分含量与粒径

之间的关系可以得出,随着环数增加,PAHs 在 ≤1.1 μm 颗粒上的累积百分含量也在增加:在 ≤1.1 μm 颗粒上,2~3 环 PAHs 占 31.50%~42.85%,4 环 44.78%~58.62%,而 5~6 环为 63.91%~72.93%,这与文献中报道的结果一致^[2,6]。由于 PAH₁₆ 中有 47.58%~60.20%集中在 ≤1.1 μm 颗粒上,而

表 3 大气颗粒物中不同环数 PAHs 质量累计百分数的粒径分布回归方程
Table 3 Regression equations of different ring PAHs fractional concentration on different size distribution

样点	回归方程		MMD/μm		δg/μm		R ²	
	PAH ₁₆	2~3 环	PAH ₁₆	2~3 环	PAH ₁₆	2~3 环	PAH ₁₆	2~3 环
昌平	$y = 25.201\ln(x) + 47.3$	$y = 25.448\ln(x) + 37.943$	1.11	1.61	3.87	3.82	0.951	0.978
北大	$y = 25.207\ln(x) + 49.133$	$y = 26.711\ln(x) + 34.733$	1.03	1.77	3.87	3.59	0.949	0.987
红桥	$y = 25.396\ln(x) + 50.388$	$y = 26.207\ln(x) + 38.513$	0.98	1.55	3.83	3.68	0.921	0.991
塘沽	$y = 26.245\ln(x) + 44.157$	$y = 27.406\ln(x) + 32.075$	1.25	1.92	3.67	3.47	0.962	0.981
宁河	$y = 24.959\ln(x) + 53.187$	$y = 27.642\ln(x) + 41.201$	0.88	1.37	3.93	3.44	0.880	0.970
汉沽	$y = 25.816\ln(x) + 47.506$	$y = 26.569\ln(x) + 34.503$	1.10	1.79	3.75	3.61	0.929	0.982
	4 环	5~6 环	4 环	5~6 环	4 环	5~6 环	4 环	5~6 环
昌平	$y = 25.359\ln(x) + 49.531$	$y = 60.036\ln(x) + 74.055$	1.02	0.67	3.84	1.77	0.944	0.988
北大	$y = 26.236\ln(x) + 43.615$	$y = 42.001\ln(x) + 66.782$	1.28	0.67	3.67	2.25	0.978	0.940
红桥	$y = 25.813\ln(x) + 50.662$	$y = 27.477\ln(x) + 59.514$	0.97	0.71	3.75	3.46	0.910	0.836
塘沽	$y = 26.014\ln(x) + 46.201$	$y = 27.436\ln(x) + 56.527$	1.16	0.79	3.71	2.09	0.945	0.860
宁河	$y = 23.682\ln(x) + 52.854$	$y = 46.175\ln(x) + 66.247$	0.89	0.69	4.23	1.70	0.923	0.894
汉沽	$y = 25.659\ln(x) + 49.884$	$y = 64.308\ln(x) + 73.512$	1.00	0.67	3.78	1.77	0.899	0.977

这部分颗粒能进入肺泡并对人体健康产生直接危害。类似研究也发现 30.83%~36.19% 六六六和滴滴涕集中在 ≤1.1 μm 颗粒上^[18]。

表 4 比较了不同采样点颗粒物整个粒径范围上所吸附的不同环数 PAHs 之和。从表中可以看出天津大气颗粒物中 PAHs 污染水平总体上高于北京,其中红桥、塘沽和宁河的 PAHs 浓度远高于汉沽和北京,其原因与采样点位置及代表地区能源结构有关。北京使用清洁能源的程度高于天津,故北京大气颗粒物中 PAHs 含量显著低于天津。红桥、塘沽和宁河 3 点处于交通、居民区内,冬季燃煤取暖和汽车尾气是颗粒物中 PAHs 的主要来源。塘沽点除上述两种因素外,工

业燃煤贡献也是一重要来源。汉沽样点周围虽然也有大片平房,但采样点周围开阔,污染物扩散快,PAHs 在颗粒物中富集程度没有其他 3 点高。北大和昌平 2 采样点可以作为北京城区和郊区代表性点,北大采样点地处中关村繁忙路口,车流量大,且周围 1 km² 内有多座燃煤锅炉。昌平采样点靠近十三陵,周围的车流量和居民人口密度都低于北大点,故颗粒物中 PAHs 浓度水平只及北大样品一半,这与天坛站点和十三陵站点的大气颗粒物中 PAHs 的比较一致^[19]。

3 结论

北京和天津不同地区 6 个样点的大气颗粒物质质量浓度的归一化分布主要为双峰态。正构烷烃在 ≥2.1~3.3 μm 颗粒上呈单峰分布,主峰碳为 C₁₆ 或 C₁₇,在 ≤1.1~2.1 μm 颗粒上具有双峰分布特征,主峰碳为 C₂₁ 或 C₂₂,次主峰碳为 C₁₆ 或 C₁₇。在 ≤1.1~2.1 μm 颗粒上吸附的多环芳烃的种类和含量都高于 ≥2.1~3.3 μm 颗粒。2~3 环 PAHs 含量随粒径变化趋势不明显,当芳环数增加时,PAHs 含量随颗粒粒径减小而增加,在 ≤1.1~2.1 μm 颗粒上 PAHs 种类和含量增加明显。2~3 环、4 环、5~6 环 PAHs 和 PAH₁₆ 在 ≤1.1~2.1 μm 的颗粒上集中程度分别为 45.33%

表 4 不同采样点大气颗粒物中不同环数 PAHs 浓度比较
(ng·m⁻³)

Table 4 Comparisons of the concentrations of PAHs with different rings in atmospheric particulates from different sampling sites

样点	2~3 环	4 环	5~6 环	PAH ₁₆
昌平	60.82	95.23	24.20	180.25
北大	61.97	160.46	132.44	354.87
红桥	183.15	337.96	234.81	755.92
塘沽	209.89	267.19	161.32	638.40
宁河	243.90	365.20	377.85	986.95
汉沽	107.57	164.40	78.45	350.42

~ 63.17% , 62.65% ~ 77.61% , 86.43% ~ 100% 和 65.92% ~ 80.62% 。颗粒物中不同环数 PAHs 及 PAH₁₆ 含量与颗粒粒径对数线性相关。本次采样结果显示,天津大气颗粒物中 PAHs 污染比北京严重,北京城区颗粒物中 PAHs 的污染比郊区严重。

参考文献:

- [1] Whitby K T. The physical characteristics of sulfur aerosols[J]. *Atmospheric Environment*, 1978, 12: 135 – 159.
- [2] Kaupp H and McLachlan M S. Distribution of polychlorinated dibenzo – P – dioxins and dibenzofurans (PADD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size range of atmospheric particles [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34: 73 – 83.
- [3] 曹守仁. 煤烟污染与健康[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 1 – 5.
- [4] Hindes W C. Aerosol technology. Properties, Behaviour, and Measurement of Airborne Particles[M]. New York: J Wiley, 1982.
- [5] 冯沈迎, 高春梅, 全 青, 等. 不同粒径空气颗粒物中 11 种多环芳烃的分析测定[J]. 中国环境监测, 2001, 17(4): 34 – 37.
- [6] Jones K C, Stratford J A, Waterhouse K S and Vogt N B. Organic contaminants in Welsh soils: polynuclear aromatic hydrocarbons[J]. *Environ Sci Technol*, 1989, 23: 540 – 550.
- [7] Pirrone N, Keeler G J. Dry deposition of semivolatile organic compounds to Lake Michigan[J]. *Environ Sci technol*, 1995, 29: 2123 – 2232.
- [8] Smith D J T, Edelhauser E C and Harrison R M. Polynuclear aromatic hydrocarbon concentration in road dust and soil samples collected in the United Kingdom and Pakistan[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 16: 45 – 53.
- [9] Menzie C A, Potocki B P, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment[J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26: 1278 – 1284.
- [10] Jones K C, Grimmer G, Jacob J, et al. Changes in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of wheat grain and pasture grassland over the last century from one site in the U. K[J]. *Sci Total Environ*, 1989, 78: 117 – 130.
- [11] 赵德山, 王明星, 等. 煤烟型城市污染大气气溶胶[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991. 67 – 95.
- [12] Simoneit B R T, Mazurek M. Organic matter of the troposphere – II: Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western united states[J]. *Atmospheric Environment*, 1982, 16: 2139 – 2159.
- [13] 汤国才, 柳庸行. 气溶胶中正构烷烃的碳优势指数研究[J]. 环境化学, 1992, 11(6): 21 – 25.
- [14] Simoneit B R T, Cox R E, Standley L J. Organic matter of the troposphere – IV. Lipids in Hamaltan Aerosol of Nigeria[J]. *Atmospheric Environment*, 1988, 22: 938 – 1004.
- [15] 成 玉, 盛国英, 闵育顺, 等. 珠江三角洲气溶胶中正构烷烃分布规律、来源及其时空变化[J]. 环境科学学报, 1999, 19(1): 96 – 100.
- [16] 黄业茹, 狄一安, 施钧慧, 等. 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.
- [17] Colombo J C, Pelletier E, Brochu C, et al. Determination of hydrocarbon sources using n – alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbon distribution indices, Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina [J]. *Environment Science and Technology*, 1989, 23: 888 – 894.
- [18] 吴水平, 曹 军, 李本纲, 等. 城区大气颗粒物中有机氯农药的含量和分布[J]. 环境科学研究, 2003, 16(4): 36 – 39.
- [19] 李瑞琴, 张增全, 施钧慧, 等. 北京地区大气颗粒物中有机物的分析[J]. 环境科学研究, 2001, 14(3): 21 – 24.