

不同高度大气颗粒物中多环芳烃的粒径分布^{*}

吴水平¹ 蓝天¹ 左谦¹ 陶澍^{1* *} 边海² 吴丹朱² 穆怀斌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 天津市气象科学研究所, 天津, 300074)

摘 要 在天津地区 20m, 40m 和 60m 三个不同高度同步采集冬季大气颗粒物中 PM₁₀ 样品, 测定了 16 种多环芳烃(PAHs) 含量. 不同高度 PM₁₀ 中 PAHs 的含量均表现出大气颗粒物中随高度先增后降的趋势, 颗粒物质量中值直径(MMD) 也呈现类似规律, 但 PAHs 总浓度的 MMD 则呈向上递增的趋势. 不同高度 PAHs 的粒径分布差别不大, 高分子量的 PAHs 主要集中在空气动力学直径 $D_p < 2\mu\text{m}$ 的细颗粒上, 而 $D_p > 2\mu\text{m}$ 的粗颗粒上低分子量的 PAHs 相对较多.

关键词 大气颗粒物, 多环芳烃, 垂直分布, 粒径分布.

多环芳烃(PAHs) 主要源于含碳化合物的不完全燃烧, 大气中的 PAHs 在颗粒相和气相之间分配, 其中分子量较大的化合物主要存在于颗粒物中^[1]. 粒径分布会影响 PAHs 在大气中的沉降速率^[2]. 不同粒径颗粒物具有不同的空气动力学行为, 因而在近地表层大气中有不同的分布特征. 对不同高度大气颗粒物中 PAHs 含量分布的认识, 有助于了解 PAHs 在环境中的归趋和对人体健康的影响^[3, 4].

本研究通过对天津冬季采暖期气象铁塔三个高度采集的分级样品中 PAHs 的分析, 探讨不同高度大气颗粒物中多环芳烃粒径分布.

1 采样与分析

在天津市气象科学研究所 250m 专用气象铁塔, 于 20m, 40m 和 60m 三个不同高度安装气溶胶粒度分布采样器(9 级辽阳应用技术所, FA-3), 同步采集大气颗粒物. 采集的 0—8 级粒子粒径(D_p) 范围依次为: 9.0—10.0, 5.8—9.0, 4.7—5.8, 3.3—4.7, 2.1—3.3, 1.1—2.1, 0.65—1.1, 0.43—0.65 和 $< 0.43 / \mu\text{m}$. 采样后滤膜平衡、称重后置于冰箱中(-18°C) 避光保存至分析. 气象铁塔位于天津河西区黑牛城道与友谊路的交角处, 周围是大片居民区, 在距铁塔不到 1km 范围内有一燃煤锅炉烟囱. 铁塔 300m 半径的水平距离内, 不同方位的建筑物高度参差不齐, 一般为 3—30m. NW-NE, NE-E, E-SW 和 SW-NW 四个不同方位的建筑群的平均高度分别为 12.1, 5.7, 3.6 和 11.0m^[5]. 采样于 2003 年 12 月 31 日—2004 年 1 月 4 日和 2004 年 1 月 4 日—2004 年 1 月 8 日两个时间段进行, 每个样品连续采集 94h. 颗粒物样品中 PAHs 的提取、净化和分析详见有关文献 [6]. 16 种优控 PAHs 包括萘(NAP), 芘(ACPY), 二氢芘(ACP), 芴(FLU), 菲(PHE), 蒽(ANT), 荧蒽(FLUA), 芘(PYR), 苯并(a)蒽(BaA), (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(INcdP), 二苯并(a,h)蒽(DBA) 和苯并(ghi) (BghiP). 取干净滤膜做流程空白分析, 空白中只检出微量 NAP (按 160m^3 计为 $0.88 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$), 痕量 FLU, PHE 和 FLUA, 16 种 PAHs 的回收率在 65.6%—104.2% 之间. 在铁塔上离地面 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220 和 250m 等 15 个层次上设置了风、温、湿(仅 20, 120 和 250m 三层)观测仪器, 获得了采样期间连续观测资料(采样时间间隔为 10s).

2 结果与讨论

2.1 不同高度大气颗粒物 PM₁₀ 和 ΣPAH

表 1 归纳了两次采样不同高度 PM₁₀ 和 ΣPAH (16 种 PAHs 浓度之和) 及相应的质量中值直径

2004 年 4 月 22 日收稿.

* 国家重点基础研究专项基金(2003CB415004), 国家自然科学基金(40332015, 40371105)资助项目. * * 通讯联系人.

(MMD). PM_{10} 在 $267.1\text{--}523.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, ΣPAH 在 $239.33\text{--}537.97\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 范围内. 除个别例外(第一次采样 20m 处的 PM_{10}), PM_{10} 和 ΣPAH 随高度的增加先增后减. 这样的垂直分布特征不同于广东南海市测得的 TSP 和澳门测得的 PM_{10} 的随高度持续递减的特征^[3, 4], 但与在香港科技大学测量的先增大后减小结果类似^[5\text{--}7]. 这些差异的存在可能与采样方式(建筑物和铁塔不同高度差异)、污染物来源(路面扬尘、汽车尾气、燃煤锅炉排放)、气象因素(风速、大气稳定度)及周围环境(街道峡谷、开阔地带)等因素有关.

表 1 不同高度 PM_{10} , ΣPAH 浓度和质量中值直径
Table 1 PM_{10} , PAHs concentration and MMD at various heights

采样时间	高度/m	$PM_{10}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	MMD (PM_{10})/ μm	$\Sigma\text{PAH}/\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	MMD (ΣPAH)/ μm
2003-12-31	20	524	1.78	265	0.80
	40	338	2.06	333	0.93
2004-1-4	60	267	1.82	239	0.94
2004-1-4	20	376	1.81	409	0.89
	40	449	1.98	538	1.15
2004-1-8	60	368	1.90	359	1.18

20m 处第一次采样期间发生断电故障, 采集时间仅 21h. 这可能是导致结果异常的原因. 根据同步观测的气象参数, 第一次采样前 21h 风速($2.0\pm0.7\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)略高于后 75 h ($1.7\pm0.9\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 且 20m 处前 21h 的平均温度为后 75h 的 1.5 倍. 因此, 该点数据与其余各点的可比性较差. 对多数样品而言, 不同高度 PM_{10} 和 ΣPAH 顺序从大到小依次为 40m, 20m 和 60m. 40m 处的高值可能与附近采暖用锅炉烟囱(40—45m)的排放有关, 同时 40m 处的温度比 20m 和 60m 处的温度都低(图 1 左), 也会造成颗粒物中 PAHs 的富集程度增加. 地面扬尘、汽车尾气和居民区烹饪活动产生的颗粒及 PAHs 在上升气流的作用下使 20m 处的 PM_{10} 及其 PAHs 浓度增加. 不同高度处颗粒物的 MMD 也呈现随高度先增后减的变化趋势, ΣPAH 的 MMD 却表现为随高度的增加而单调增大, 其中 40m 和 60m 处 ΣPAH 的 MMD 差异较小. 其原因可能与气溶胶颗粒来源和 PAHs 在不同气溶胶中存在形式有关.

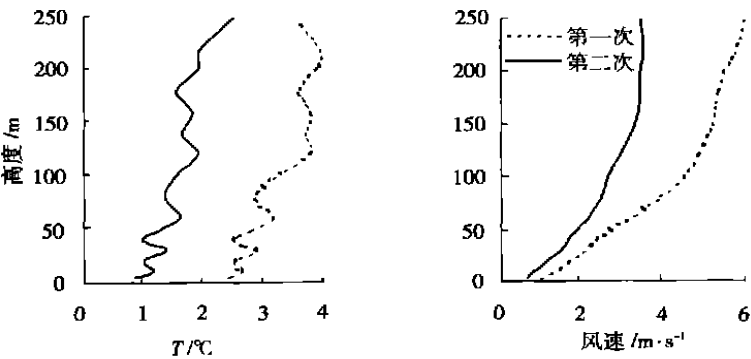


图 1 两次采样平均温度和风速廓线
Fig 1 Average profile of temperature and wind speed

从表 1 可以看出, 除 20m 的 PM_{10} 外, 第二次采集的颗粒物及颗粒物中 PAHs 的浓度明显高于相应高度第一次采集的样品. 如果颗粒物和 PAHs 的来源相同, 则两次采样的差别主要是气象要素的差别造成的. 同步观察的气象数据证明, 第二次采样过程中有很长一段不利于污染物扩散的低风速时期. 根据天津气象科学研究所的研究结果^[5], 第一次统计的平均风廓线属中性层结, 而第二次的平均风廓线为稳定层结(图 1 右), 从图 1 左的平均温廓线的比较也可看出第二次采样的大气比第一次稳定, 稳定层结大气导致第二次采集的大气颗粒物及其 PAHs 的相对积累. 从图 1 左还可看出第一次采样的平均温度廓线比第二次要高 $1.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 低温条件也会使 PAHs 在颗粒物中的富集程度增大. 图 2 给

出了 20、40 和 60m 三个不同高度风向随时间的变化趋势. 不同高度风向的变化规律很一致, 第一次采样期间(1—97h) 风向较稳定, 而第二次采样(98—193h) 风向变化剧烈, 风向变化的差异也可能造成污染物来源的不同.

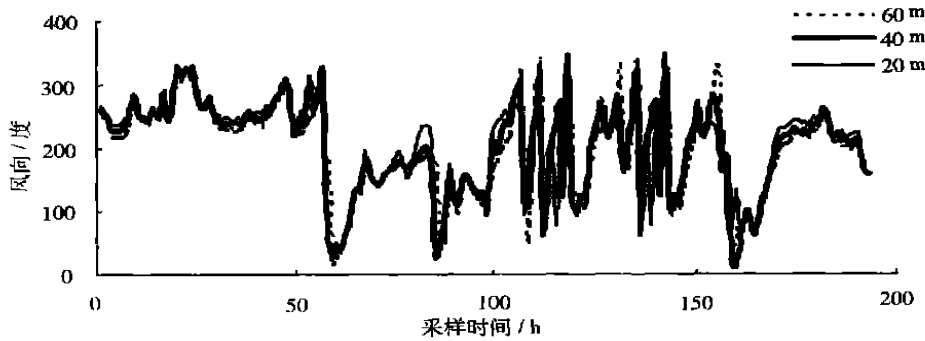


图 2 不同采样高度风向随时间的变化趋势
Fig 2 Relationship of vane with time at different levels

2.2 不同高度大气颗粒物中 PAHs 含量

不同时间、不同高度采集的 PM₁₀ 样品中 16 种 PAHs 的含量如图 3 所示. 不同高度 PM₁₀ 样品中 16 种 PAHs 的分布很相似, 表现为低环数 PAHs 的含量低, 中、高环数 PAHs 的含量高, 且含量差异很明显. 低环数 PAHs 随高度的变化呈无序现象, 而中、高环数 PAHs 随高度的变化与 Σ PAH 类似, 即 40m 处的含量大于 20m 和 60m 处. 其原因可能是低环数 PAHs 主要停留在气相, 受大气层的影响明显. 祁士华等^[3] 在南海市不同高度大气颗粒物中的测量结果也表现为低环数 PAHs 随高度的变化呈无序状态, 但与 Σ PAH 随高度增加而减少的变化规律与本研究不同, 这可能与他们在高层建筑上采样且只有两个高度有关. 从图 3 还可以看出, 第二次采集的 PM₁₀ 样品中大多数 PAH 的含量显著高于第一次采集的样品, 其中高分子量 PAHs 尤其明显, 这与上述关于 Σ PAH 差别的原因相同, 主要是气象条件差异造成的.

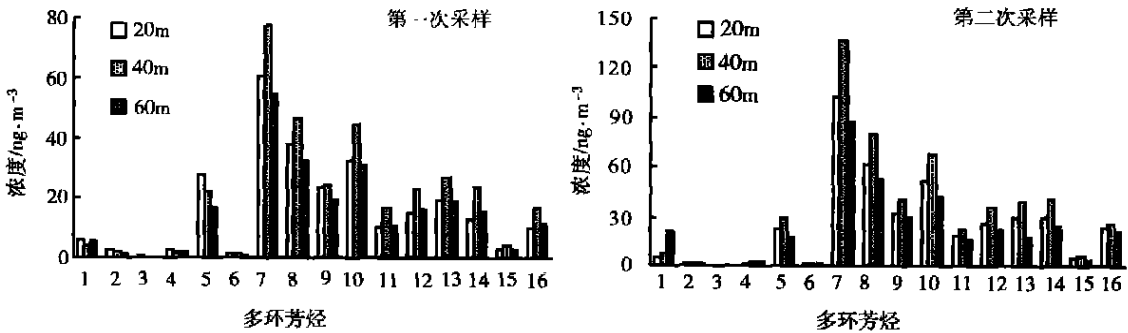


图 3 不同高度 PM₁₀ 样品中 PAHs 的含量
1. NAP, 2. ACPY, 3. ACP, 4. FLU, 5. PHE, 6. ANT,
7. FLUA, 8. PYR, 9. BaA, 10. CHR, 11. BbF, 12. BkF, 13. BaP, 14. INcdP, 15. DBA, 16. BghiP

Fig 3 Concentrations of 16 PAHs in PM₁₀ at various levels

2.3 不同高度大气颗粒物中 PAHs 的分布

不同高度大气颗粒物中 PAHs 在不同粒径上的分布一致, 即随化合物分子量增大或挥发性降低, 呈现由后峰型(NAP)向双峰型(ACPY, ACP, FLU, PHE, ANT, FLUA, PYR)变化的一般趋势, 而后又变成近似对数正态分布的前峰型(BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, INcdP, DBA, BghiP). 其中分子量相同的化合物粒径分布也非常相近(图 4).

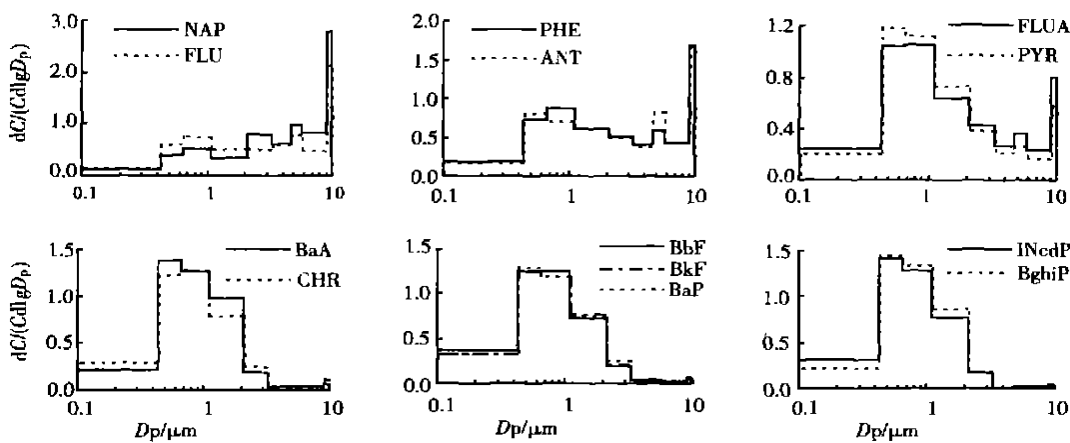


图 4 PAHs 在不同粒径颗粒物上的分布(20m 处第二次采集样品)
Fig 4 Size distributions of PAH species at 20m

2.4 大气颗粒物中 PAHs 的分配比与分子量的关系

相似的 PAHs 粒径分布规律在 Mumbai^[8], Los Angeles^[9], Massachusetts^[10] 等城市气溶胶中也有报道. 不挥发性 PAHs 质量的 90% 以上吸附在 $D_p < 2\mu\text{m}$ 的细颗粒上, 随挥发性增强, PAHs 在细颗粒上的分配比逐渐降低, 挥发性最强的化合物(NAP)在细颗粒上的分配只占 30% 左右. 反之, 挥发性和半挥发性 PAHs 在 $D_p > 2\mu\text{m}$ 粗颗粒上的分配分数远大于非挥发性化合物, 因此, PAHs 在粗颗粒上的分配分数随分子量增加单调下降(图 5).

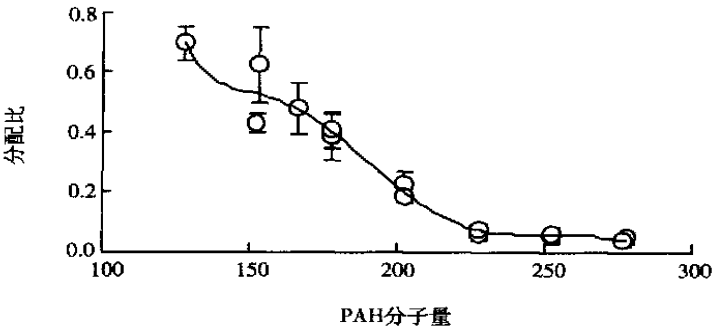


图 5 粗颗粒气溶胶中 PAHs 的分配比与分子量的关系
Fig 5 Fraction of PAH associated with coarse particles ($D_p > 2\mu\text{m}$) in Tianjin winter samples

如果粗颗粒上的 PAHs 主要源于燃烧产生的细颗粒的增长形成, 则 PAHs 在粗、细颗粒上的分配应该是相同的, 但从图 5 的分配趋势看并非如此. Venkataraman 和 Allen 认为, 城市气溶胶中 PAHs 的粒径分布主要受环境温度、PAHs 的蒸汽压、不同粒径颗粒物的物理特征和化学组成对 PAH 吸附能力等参数的影响^[7-8]. 最初产生的 PAHs 主要以气态或超细颗粒形式存在, 经挥发和冷凝过程传输到粗颗粒上. 高分子量 PAHs 具有较低的饱和蒸汽压和亨利常数, 分配到粗颗粒中所需的时间远大于低分子量 PAHs. 另外, PAHs 与不同粒径颗粒之间的吸附强弱不同也是原因之一^[8]. 高分子量 PAHs 的有机碳吸附系数(K_{oc})和辛醇/水分配系数(K_{ow}) 较低分子量 PAHs 大, 而水相溶解度比低分子量 PAHs 低^[9]. 因此, 高分子量 PAHs 更易在有机质含量高、比表面积大的细颗粒中聚集. 若假定粗颗粒中含有更多的水分, 则高分子量 PAHs 也倾向于在细颗粒上聚集. 城市气溶胶中 PAHs 的粒径分布主要是受 PAHs 本身物理化学性质、气溶胶颗粒和周围环境等因素影响. 不同粒径颗粒物中 PAHs 分布差异是分配未达平衡状态的体现.

3 结论

冬季采暖期天津城区 PM_{10} 及其中 16 种 PAHs 总浓度随高度增加呈先增后减趋势, 可能是不同高度污染来源的差异造成的. 气象要素不同是造成两次连续采样颗粒物和 ΣPAH 浓度差别的主要原因. 不同高度 PM_{10} 样品中 PAHs 的分布趋势很接近, 即随分子量增加由后峰型向双峰型, 再向近似对数正态分布的前峰型变化. 高分子量 PAHs 质量的 90% 以上集中在 $D_p < 2\mu\text{m}$ 细颗粒中, PAHs 在 $D_p > 2\mu\text{m}$ 粗颗粒中的分配比随分子量增加单调下降.

参 考 文 献

- [1] 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. 环境科学研究, 2001, **14** (1): 4—8
- [2] Harrison R M, Van Grieken R, Atmospheric Particles. John Wiley & Sons, New York, 1998, 426—473
- [3] 祁士华, 盛国英, 傅家谟等, 不同高度气溶胶中多环芳烃(PAHs)分布研究. 环境科学学报, 2000, **20** (3): 308—311
- [4] Chan L Y, Kwok W S, Vertical Dispersion of Suspended Particulates in Urban Area of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 2000, **34** (26): 4403—4412
- [5] 天津市气象科学研究所, 低层大气风、温廓线预报方法研究技术报告. 2002, 1—5
- [6] 吴水平, 左谦, 兰天等, 天津地区冬季总悬浮颗粒物中 PAHs 的污染特征. 环境科学, 2004, **25** (4): 13—17
- [7] Wu Y, Hao J M, Fu L X et al., Vertical and Horizontal Profiles of Airborne Particulate Matter near Major Roads in Macao China. *Atmospheric Environment*, 2003, **36** 4907—4918
- [8] Venkataraman C, Thomas S, Kulkarni P, Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons— Gas/Particle Partitioning to Urban Aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 1999, **30** (6): 759—770
- [9] Venkataraman C, Friedlander S K, Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Elemental Carbon. 2. Ambient Measurement and Effects of Atmospheric Processes. *Environmental Science and Technology*, 1994, **28** (4): 563—572
- [10] Allen J Q, Dookeran N M, Smith K A et al., Measurement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Size— Segregated Atmospheric Aerosols in Massachusetts. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30** (6): 1023—1031
- [11] US EPA, PCGEMS, Office of Pesticides and Toxic Substances Exposure Evaluation Division. GSC-TR-32-88 027, 1988

VERTICAL AND SIZE DISTRIBUTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN TIANJIN URBAN AEROSOL

WU Shui-ping¹ LAN Tian¹ ZUO Qian¹ TAO Shu¹ BIAN Hai²
WU Dan-zhu² MU Huai-bin²

(1 Laboratory for Earth Surface Processes, College of Environment Science, Peking University, Beijing, 100871;

2 Meteorological Institute of Tianjin, Tianjin, 300074)

ABSTRACT

Vertical and size distributions of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have been measured twice in ambient aerosols collected at heights of 20m, 40m, and 60m in Tianjin urban area. Vertical distributions of PM_{10} and 16 PAHs show a peak at 40m. The same trend was observed for the mass median diameter (MMD) of PM_{10} . The MMD of ΣPAH (sum of 16 PAHs), however, monotonically increase with height. Size distributions of PAHs in the aerosols were almost the same at various heights. PAHs with high molecular weight were mainly distributed in the fine particles (aerodynamic diameter $< 2\mu\text{m}$). The fractions of low molecular weight PAHs were mainly associated with coarse particles (aerodynamic diameter $> 2\mu\text{m}$).

Keywords: atmospheric particles, PAHs, vertical distributions, size distributions.