

南宁市郊空气和大气干湿沉降物中 多环芳烃的污染特征*

孔祥胜 苗 迎

(中国地质科学院岩溶地质研究所,中国地质科学院岩溶生态系统与石漠化治理重点开放实验室,广西 桂林 541004)

摘要 采用空气被动采样器和大气干湿采样器分夏、冬季采集大气及其干湿沉降物样品,利用气相色谱-质谱联用仪测定 16 种多环芳烃(PAHs)优先控制污染物。结果表明:冬、夏季大气干湿沉降物中 PAHs 的平均值分别为 581.06、174.59 ng/(m²·d),冬季 PAHs 的组成以 2~3 环 PAHs 为主,夏季以 4~6 环 PAHs 为主;冬、夏季空气中 PAHs 的平均值分别为 149.16、168.70 ng/d,均以 2~3 环 PAHs 为主。大气干湿沉降物 PAHs 的沉降通量时空变化为:冬季,商住文教混合区>农业区>工业区;夏季,工业区>农业区>商住文教混合区;冬季大于夏季 3.3 倍。空气 PAHs 沉降通量的时空变化为:冬季,工业区>商住文教混合区>农业区;夏季,农业区>工业区>商住文教混合区;冬季略低于夏季。

关键词 多环芳烃 环境空气 大气干湿沉降 空气被动采样器 南宁市

Pollution characteristic of PAHs in the atmospheric deposition and air of Nanning suburb KONG Xiangsheng, MIAO Ying. (Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Science, Key Open Laboratory of Karst Ecosystem and Rocky Desertification Control, Chinese Academy of Geological Science, Guilin Guangxi 541004)

Abstract: The samples of ambient air and atmospheric dry and wet deposition in summer and winter of Nanning were collected by polyurethane foam passive samplers (PUF-PAS) and atmospheric dry and wet depositions collector. 16 priority control pollutants of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in these samples were quantitative analyzed using gas chromatography-mass spectrometry instrument (GC-MS). The results showed that PAHs depositional fluxes in winter and summer has an average value of 581.06, 174.59 ng/(m²·d) respectively. Dominant PAHs compounds were 2-3 rings PAHs in winter, but dominant PAHs compounds were 4-6 rings PAHs in summer. The average PAHs concentration in air of winter and summer were 149.16 and 168.70 ng/d respectively. Dominant PAHs compounds in air were 2-3 rings PAHs. Temporal and spatial distribution of PAHs in atmospheric deposition of winter were commercial and living area>the agriculture area>the industrial district, the atmospheric PAHs deposition in summer followed the order of industrial district>the agriculture area>the commercial and living area, and the PAHs concentrations in winter was 3.3 times of that in summer. Temporal and spatial distribution of PAHs in air of winter were: the industrial district>the agriculture area>the commercial and living area, in air of summer were the agriculture area>the industrial district>the commercial and living area, and the PAHs concentrations in winter was slightly less than in summer.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; environmental air; atmospheric dry and wet depositions; air passive sampler; Nanning

多环芳烃(PAHs)是环境有毒有机污染物的重要组成之一,是最早被发现的致癌有机化合物^[1],在环境中具有广泛分布。PAHs 经大气传输与大气干湿沉降作用进入地表土壤、水体和生物体等环境介质中,通过食物链对生态系统和人类健康造成潜在的威胁^[2]。大气干湿沉降是环境中 PAHs 的最主要来源过程^[3-4],^{[5]5395-5403}。在大气及其干湿沉降物中,2~3 环的 PAHs 主要存在于气相和液相中,而 4~6 环

的 PAHs 则更多地吸附在颗粒物上^[6]。WANIA 等^{[7]390A-396A}研究表明,POPs 的全球蒸馏效应,并以“蚱蜢跳”方式向两极迁移,广西地处热带区域,位于北回归线的南端,因此广西是有机污染物高挥发区域。随着北部湾经济区的迅猛发展,南宁市作为东盟经济的中心城市,必将使用更多的化石燃料,排放较多的 PAHs,对生态环境和人体健康造成危害。南宁市大气和降雨中 PAHs 的研究相对较少,尚未

第一作者:孔祥胜,男,1965年生,博士,高级工程师,主要从事环境有机污染化学研究。

* 中国地质调查局地质调查项目(No. 1212011121166)。

见这方面的文献报道,因此选择南宁市区为研究地点,布设3个大气干湿沉降物和环境空气采样点,分夏、冬季进行为期6个月的观测、采样和测试,探讨了南宁市郊空气和大气干湿沉降物中PAHs大气干湿沉降通量、组成、来源及其影响因素,以期为保护南宁市生态环境和人体健康做基础研究。

1 研究区域概况

南宁市区位于南宁盆地西南部邕江江畔的冲积平原,南宁盆地为一个北东东-南西西的向斜构造盆地,状似橄榄。邕江自西向东呈“之”字形蜿蜒穿过市区,整个市区展布于邕江多级阶地上。错落有致的各级阶地,环绕盆地的低山丘陵,缓缓流过市区的邕江,构成了南宁市地貌的总格架。南宁市属湿润的亚热带季风气候,炎热、潮湿,年平均气温在21.6℃左右;冬季最冷的1月,平均气温在12.8℃,夏季最热的7、8月,平均气温在28.2℃。年均降雨量达1304.2 mm,相对湿度为79%。全年盛行东南、东、东北风向,占41.5%,西西南、西、西西北风向仅占3.1%,多年平均风速2.2 m/s。邕江流域面积为3834 km²,多年平均流量1037 m³/s。南宁市区包括青秀区、兴宁区、江南区、西乡塘区、良庆区、邕宁区6城区,面积6476 km²。2011年南宁市建成区面积约200 km²,人口267.1万人。邕江南岸以工业区为主,北岸以居住、商业区为主。

2 材料与方法

2.1 样品采集

选择南宁市邕江南岸、北岸及邕宁蒲庙城乡3个结合部为研究地点,夏、秋季于2011年8月4日至11月4日,冬季于2011年11月4日至2012年1月4日,分别采集大气干湿沉降物和空气样品。根据南宁市不同功能区(污染源)分布和全年盛行风向,2个采样点分别布设于邕江南岸、北岸,即主导风向的下风向,另外1个采样点布设在主导风向的上风向,采样点远离污染源,避免直接影响,详见图1(a)和表1。

大气干湿采样器随同空气被动采样器一起安装于采样点,距离地面约10 m高的建筑物顶部,相似的采样装置和程序有相关报道^{[5]5396, [8]495}。大气干湿采样器的漏斗直径为16 cm,距离楼面1 m高,棕色玻璃瓶容积为7500 mL,内加50 mL去离子水和20%(质量分数)硫酸铜5 mL作为杀菌剂抑制藻类生长,并用锡箔包裹遮光,详见图1(b)。大气干湿

采样器为专门定做的聚氨酯泡沫(PUF)碟片,用于采集空气中的有机污染物^{[9-10], [11]29},其规格为:直径14 cm,厚度1.35 cm,表面积365 cm²,净重4.40 g,体积207 cm³,密度0.0213 g/cm³,每天吸收2.0~3.5 m³空气,详见图1(c)。样品采集后,大气干湿沉降物样品立即用盖密封,PUF空气样品用聚乙烯塑料袋密封,以上所有样品于保温柜4℃保存,7 d内完成分析。

2.2 材料与分析

2.2.1 仪器、试剂与实验条件

采用仪器为:LC-Vpseries 高效液相色谱仪、RF-10Axl 荧光检测器和SPD-10Avp/SPD-10AVvp 紫外检测器(日本岛津公司);Waters PAH C₁₈, 填料粒径为5 μm,250 mm×4.6 mm 不锈钢柱(德国Waters公司);LC-PAH, 填料粒径为5 μm,250 mm×4.6 mm 不锈钢柱(美国Supelco公司);硅胶净化柱,规格30.0 cm×1.0 cm;氮吹仪。测试所用试剂、标准及实验条件与文献^[12~13]一致。

2.2.2 样品的提取和净化

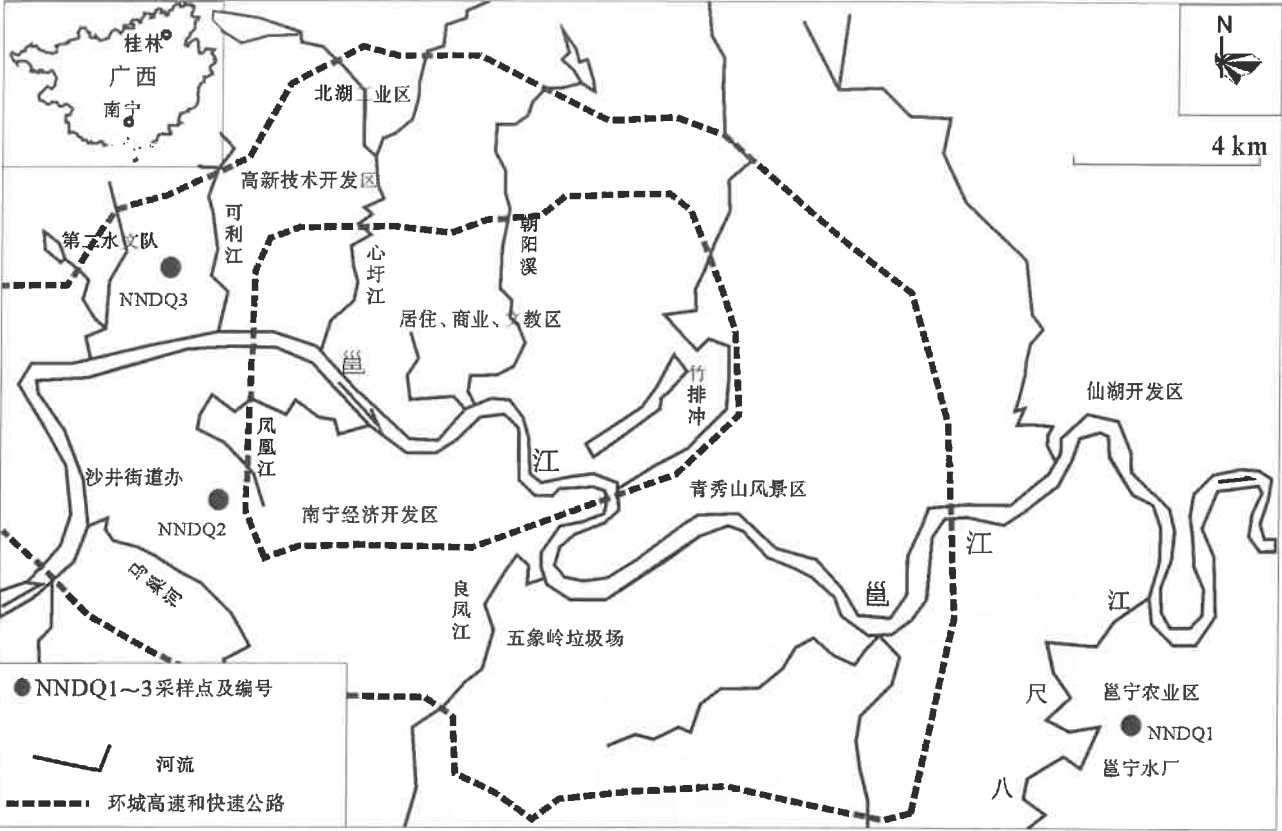
大气干湿沉降物样品前处理:将其用石英过滤器进行降尘与降雨的分离,降尘放置于干燥器中干燥后称重,通过过滤前后重量获得降尘净重。

降雨提取和净化:将1 L水样转入预先加入30 g NaCl的1 L分液漏斗中,用10 mL丙酮分3次润洗样品瓶的内壁,并将丙酮润洗液倒入分液漏斗中,再加入100 mg/L 1-氟萘替代物,最后加入50 mL正己烷,手持分液漏斗振摇排气后放于振荡器上萃取5 min。以下步骤与文献^[12]一致。

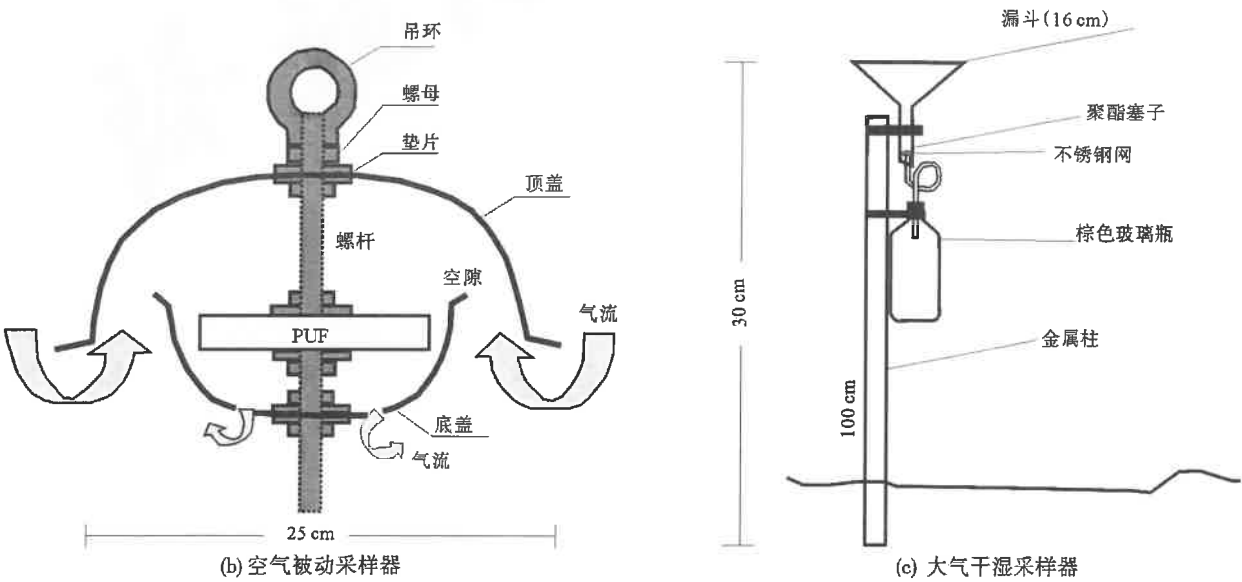
降尘和PUF的提取和净化:将降尘滤纸筒或PUF装入索氏提取器中,在平底烧瓶中加入10 g无水硫酸钠、100 mg/L 1-氟萘替代物,加入80 mL正己烷-丙酮(体积比1:1)溶液。其中用20 mL溶液浸泡样品12 h后,在70℃恒温水浴上加热提取6 h。以下步骤与文献^[13]一致。

2.2.3 质量控制与质量保证

全分析过程按方法空白样、加标空白样、平行样进行质量保证和质量控制。方法空白样为每批样分析一个空白样,空白样中目标化合物均低于检出限;每个样品在萃取或索氏抽提前加入回收率指示物1-氟萘替代物来控制样品制备损耗和基质影响。1-氟萘替代物回收率,降雨样为70.0%~74.2%,平均值为72.6%;降尘样回收率97.3%~109.0%,平均值为102.1%;空气样回收率74.7%~93.0%,平



(a) 采样点示意图



(b) 空气被动采样器

(c) 大气干湿采样器

图 1 采样点布设和样品采集装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of sampling locations and the samplers

表 1 采样点位置及周边环境¹⁾

Table 1 Information of sampling points and the surroundings

样品编号	采样点	距离地面/m	所在行政区	周边环境及污染源
NNDQ1	邕宁水厂	6	邕宁区	周边为农田村庄,东北 1.3 km 处有造纸厂
NNDQ2	沙井街道办	10	江南区	居住工业混合区,东面 1~3 km 为经济开发区
NNDQ3	第二水文队	15	西乡塘区	居住、商业、文教区

表 2 南宁市郊大气干湿沉降 PAHs 通量¹⁾
Table 2 Wet and dry depositions fluxes of PAHs from Nanning suburb ng/(m² · d)

项目	冬季			夏季		
	邕宁水厂	沙井街道办	第二水文队	邕宁水厂	沙井街道办	第二水文队
Nap	188.97	ND	216.56	ND	13.55	ND
Acy	ND	ND	16.745	ND	6.94	ND
Ace	ND	ND	ND	11.88	ND	ND
Flu	65.73	103.24	71.46	11.78	22.67	24.20
Phe	85.07	109.00	113.34	35.78	55.39	11.33
Ant	ND	8.87	10.88	ND	2.92	ND
Fla	49.10	108.87	70.36	17.22	33.61	6.72
Pyr	61.67	94.29	90.34	38.39	28.17	5.14
BaA	14.28	18.17	13.29	3.91	8.61	1.88
Chr	25.68	32.27	38.14	21.82	14.94	ND
BbF	23.99	27.53	27.79	30.79	22.72	ND
BkF	5.25	8.96	7.80	2.77	8.22	ND
BaP	6.44	12.24	9.44	3.46	11.61	ND
DaA	ND	ND	ND	ND	ND	ND
InP	ND	ND	ND	7.78	21.11	ND
BgP	7.42	ND	ND	10.06	28.39	ND
ΣPAHs	533.60	523.42	686.17	195.63	278.86	49.28
2~3 环 ΣPAHs	388.87	330.01	499.36	76.67	135.08	42.26
4 环 ΣPAHs	130.87	181.22	177.37	97.68	82.67	7.02
5~6 环 ΣPAHs	13.86	12.24	9.44	21.29	61.11	ND

注: ¹⁾ND 表示未检出。表 3 同。

均值为 83.6%。控制样加标回收率降雨样为 71.4%~98.6%，平均值为 81.5%；降尘样回收率 70.0%~93.4%，平均值为 82.1%；空气样回收率 70.2%~86.5%，平均值为 77.2%；平行样的相对误差小于 20%。方法检出限：降雨样为 2.0~3.5 ng/L，空气样和降尘样为 0.04~0.40 ng。

3 结果与讨论

所有样品均由国家地质实验测试中心测试。本研究 16 种 PAHs 测试指标为：2~3 环为萘(Nap)、蒽(Acy)、蒽(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒎(Ant)、荧蒎(Fla)，4 环为芘(Pyr)、苯并[a]蒎(BaA)、蒎(Chr)、苯并[b]荧蒎(BbF)、苯并[k]荧蒎(BkF)，5 环为苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蒎(DaA)，6 环为苯并[g,h,i]芘(BgP)。

3.1 大气干湿沉降物 PAHs 组成和沉降通量

大气干湿沉降物中，冬季除 Ace、DaA 和 InP 3 种未检出外，其余 13 种 PAHs 均被检出；夏季除 DaA 外，其余 15 种 PAHs 均被检出。降雨中，冬季为 282.9~537.0 ng/L，平均值 387.3 ng/L；夏季为 ND~13.0 ng/L，平均值 6.1 ng/L。降尘中，冬季为 7.15~70.69 ng/g，平均值 32.68 ng/g；夏季为 45.14~501.95 ng/g，平均值 264.04 ng/g。

根据南宁市同期多年月平均降雨量(冬、夏季分别为 137.1、32.9 mm)，按此降雨量计算，PAHs 的

大气干湿沉降通量列于表 2。由表 2 可知，冬季邕宁水厂、沙井街道办和第二水文队干湿沉降通量分别为 533.60、523.42、686.17 ng/(m² · d)，平均通量为 581.06 ng/(m² · d)，以 2~3 环 PAHs 为主，占 69.89%；夏季邕宁供水厂、沙井街道办和第二水文队干湿沉降通量分别为 195.63、278.86、49.28 ng/(m² · d)，平均通量为 174.59 ng/(m² · d)，以 4~6 环 PAHs 为主，占 51.49%，其中第二水文队以 2~3 环 PAHs 为主(见图 2)，这与采样点所处的污染源类型有关。总体来说，冬季大气干湿沉降通量大于夏季。国际癌症研究机构(IARC)提出的 6 种潜在致癌物 BaA、BbF、BkF、BaP、InP 和 DaA 的沉降通量为 49.67 ng/(m² · d)，占总沉降通量的 13.14%。

与国内外其他地区相比，本研究扣除易挥发的 Nap 后，大气干湿沉降物中 ΣPAHs 的沉降通量为 49.28~523.42 ng/(m² · d) (平均值为 307.98 ng/(m² · d))。与城市(市郊)和工业区域相比，明显低于我国广州(1 209 ng/(m² · d))、佛山(834 ng/(m² · d))和顺德(781 ng/(m² · d))^{[14]5}，华北地区(仅为干沉降，6 300~16 400 ng/(m² · d))^[15]、法国巴黎市区(157~1 294 ng/(m² · d))^{[5]5399} 和北京东南郊(仅为干沉降，5 900~49 300 ng/(m² · d))^[16]，与韩国 Gijang-gun 郊外(506.85 ng/(m² · d))^{[8]496} 相当，高于香港(103 ng/(m² · d))^{[14]5}、法国巴黎郊区

表3 南宁市郊环境空气中 PAHs 总量
Table 3 Concentrations of PAHs in air of Nanning suburb

ng/d

项目	冬季			夏季		
	邕宁水厂	沙井街道办	第二水文队	邕宁水厂	沙井街道办	第二水文队
Nap	24.76	35.31	30.04	32.94	29.79	20.63
Acy	1.31	2.38	1.20	3.31	2.02	1.92
Ace	ND	ND	ND	0.88	2.56	ND
Flu	8.09	24.37	21.51	20.58	11.63	10.34
Phe	29.28	70.08	47.78	80.61	ND	25.69
Ant	0.45	1.02	1.19	ND	ND	ND
Fla	12.85	46.30	ND	69.8	38.62	12.84
Pyr	10.10	42.48	ND	56.96	23.89	8.16
BaA	0.63	4.14	1.99	5.98	2.34	0.64
Chr	1.78	7.00	4.27	14.12	6.00	2.43
BbF	0.98	3.27	2.28	5.63	3.08	0.93
BkF	0.42	1.47	0.85	2.11	1.50	0.36
BaP	ND	0.98	0.47	0.75	0.27	0.12
DaA	ND	ND	ND	ND	ND	ND
InP	ND	1.96	1.12	2.28	1.02	0.35
BgP	ND	2.09	1.07	1.83	0.84	0.32
ΣPAHs	90.65	243.05	113.77	297.79	123.56	84.75
2~3环ΣPAHs	76.73	179.46	101.72	208.13	84.62	71.43
4环ΣPAHs	13.92	58.56	9.38	84.8	36.81	12.52
5~6环ΣPAHs	ND	5.04	2.66	4.86	2.13	0.80

(50 ng/(m² · d))^{[5]5399}、韩国 Daeyeon-dong 城区 (808.22 ng/(m² · d))^{[8]496}。

3.2 环境空气中 PAHs 的浓度和组成

南宁市郊环境空气中 PAHs 总量见表3。由表3可知,冬季空气中邕宁水厂、沙井街道办和第二水文队3个采样点的ΣPAHs总量分别为90.65、243.05、113.77 ng/d,平均值为149.16 ng/d,4~6环PAHs分别占15.36%、26.16%、10.58%;夏季空气中邕宁水厂、沙井街道办和第二水文队3个采样点的ΣPAHs总量分别为297.79、123.56、84.75 ng/d,平均值为168.70 ng/d,4~6环PAHs分别占30.11%、31.15%、15.72%。环境空气中,夏季3个采样点均以Phe、Nap、Fla、Pyr、Flu和Chr6种为主,占91.89%;冬季邕宁水厂、沙井街道办与夏季相同,但第二水文队以Phe、Nap、Flu和Chr4种为主,占92.97%(见图3),这也与采样点周边污染源类型有关。

与其他地区使用相同方法进行研究比较,本研究空气中比王俊等^[17]报道的珠江三角洲地区东莞、佛山、顺德(分别为477、416、301 ng/d)低,高于香港 Eastern(63 ng/d);也低于刘向等^{[11]31}报道的中国城市大气中PAHs(ΣPAH13)的冬、夏季(分别为508、245 ng/d)。

3.3 大气干湿沉降物中 PAHs 的时空污染特征

文献^[16]报道有机污染物的大气传输与风向、

风速有关,且城市不同功能区的PAHs存在差异,特别是位于城市工业区下风向的区域,往往是城市中大量排放的毒性有机污染物的影响地带。南宁市风向玫瑰图表明,全年盛行的风向春、夏季主导风向为东、东南风,秋、冬季主导风向为东北、东风。采样点NNDQ1邕宁水厂位于南宁市东郊,以农业区为主;采样点NNDQ2沙井街道办位于南宁市江南西郊,以工业区为主;采样点NNDQ3第二水文队位于南宁市江西北郊,以居住、商业和文教区为主。

如图4所示,南宁市郊3个采样点PAHs的大气干湿沉降通量,从时间和空间看,冬季:第二水文队>邕宁水厂>沙井街道办;夏季:沙井街道办>邕宁水厂>第二水文队。冬季PAHs大气干湿沉降通量大于夏季,平均为3.3倍。从PAHs的组分分析,冬季邕宁水厂、沙井街道办、第二水文队大气干湿沉降物中4~6环的PAHs分别占27.12%、36.96%、27.22%,而夏季分别占60.81%、51.56%、14.25%,有工业污染源影响的邕宁水厂、沙井街道办采样点4~6环PAHs浓度高于商业、居住区,现有的研究表明,城市周边的PAHs有机污染物浓度随市区-市郊-农村呈现梯度递减,且工业区大于生活区^{[6]5399}。南宁市是大中城市,具有“热岛效应”,城市中心排放的大量PAHs气体向市郊、农村迁移,并且由于它们的物理化学性质而产生分异现象,即轻分子量(2~3环)PAHs比重分子量(4~6环)

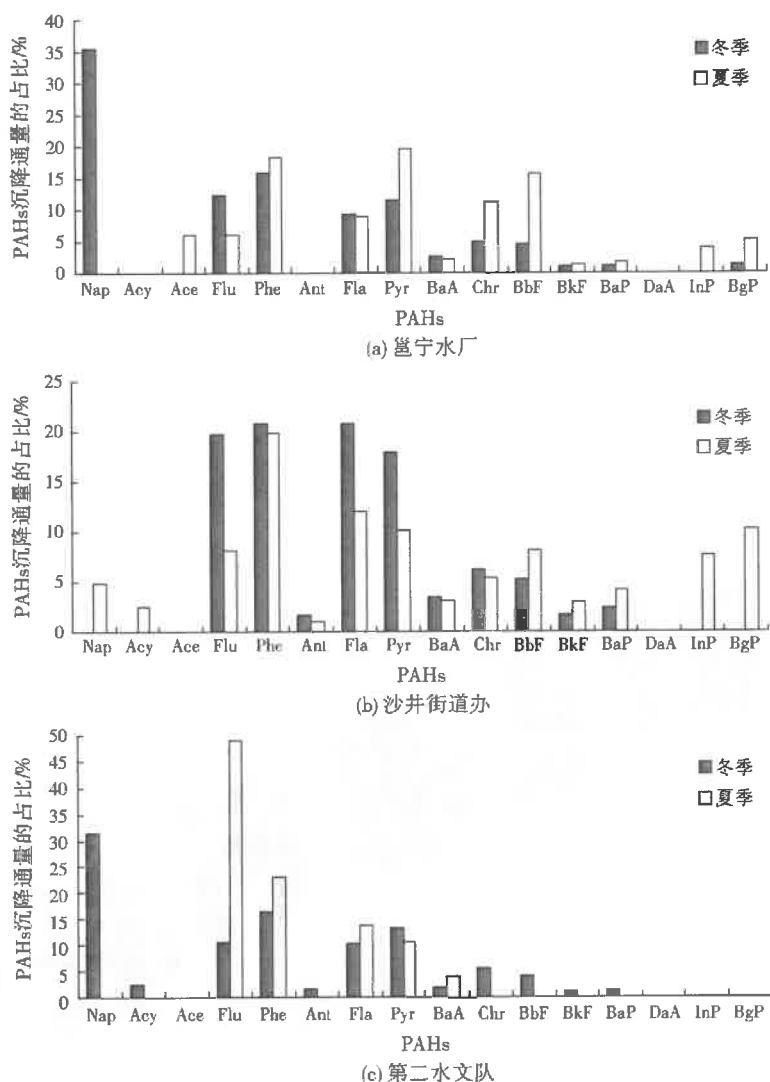


图2 大气干湿沉降物中 PAHs 的成分谱
Fig. 2 Components of PAHs in the wet and dry deposition

的迁移较远。冬季气温较低, PAHs 污染物呈近距离沉降, 而夏季气温较高, PAHs 污染物呈远距离沉降, 因此南宁市区排放的 PAHs 大部分近距离沉降在研究区域附近, 导致冬季 PAHs 的大气干湿沉降通量比夏季高^{[7]390A-396A}。夏季大气干湿沉降通量低的原因是: 南宁市地处北回归线的南侧, 气温相对较高, 大气降雨后, 雨水中被洗刷下来的 PAHs 迅速挥发进入空气中, 而导致降雨中 PAHs 较低或未检出, 因此夏季大气干湿沉降的 PAHs 主要被吸附在颗粒物中, 并且以 4~6 环 PAHs 为主(南宁市江北片区为居住、商业、文教区, 无大型的燃煤高架污染源, 且采样器安装高度较高, 因此第二水文队采样点降尘中检出少量 2~3 环 PAHs)。

3.4 大气中 PAHs 的时空污染特征

如图 5 所示, 冬季空气中 PAHs 沉降通量依次为沙井街道办>第二水文队>邕宁水厂, 邕宁水厂

明显低于前两者, 且 4~6 环 PAHs 比例(15.36%)较沙井街道办低(26.16%), 而比第二水文队高(10.58%); 而夏季空气中 PAHs 沉降通量依次为邕宁水厂>沙井街道办>第二水文队, 邕宁水厂则明显高于后两者, 但 4~6 环 PAHs 比例(30.11%)与沙井街道办相当(31.15%), 而比第二水文队高(15.72%)。总体上, 3 个采样点中夏季空气中 PAHs 的 4~6 环 PAHs 高于冬季, 说明夏季高温有利于 4~6 环的 PAHs 扩散、迁移。

如图 5 所示, 冬季邕宁水厂空气中 PAHs 沉降通量为何比夏季低 2.3 倍? 这和邕宁水厂与广西某造纸厂等周边污染源的距离、气温以及风速、风向有关。广西某造纸厂为广西大型造纸厂, 经现场调查, 厂区内有约 100 m 高架烟囱 2 座, 使用煤作燃料, 持续向大气排放含 PAHs 废气, 而邕宁水厂位于其西南方 1.3~3.2 km 处, 其间仅分布农田和分

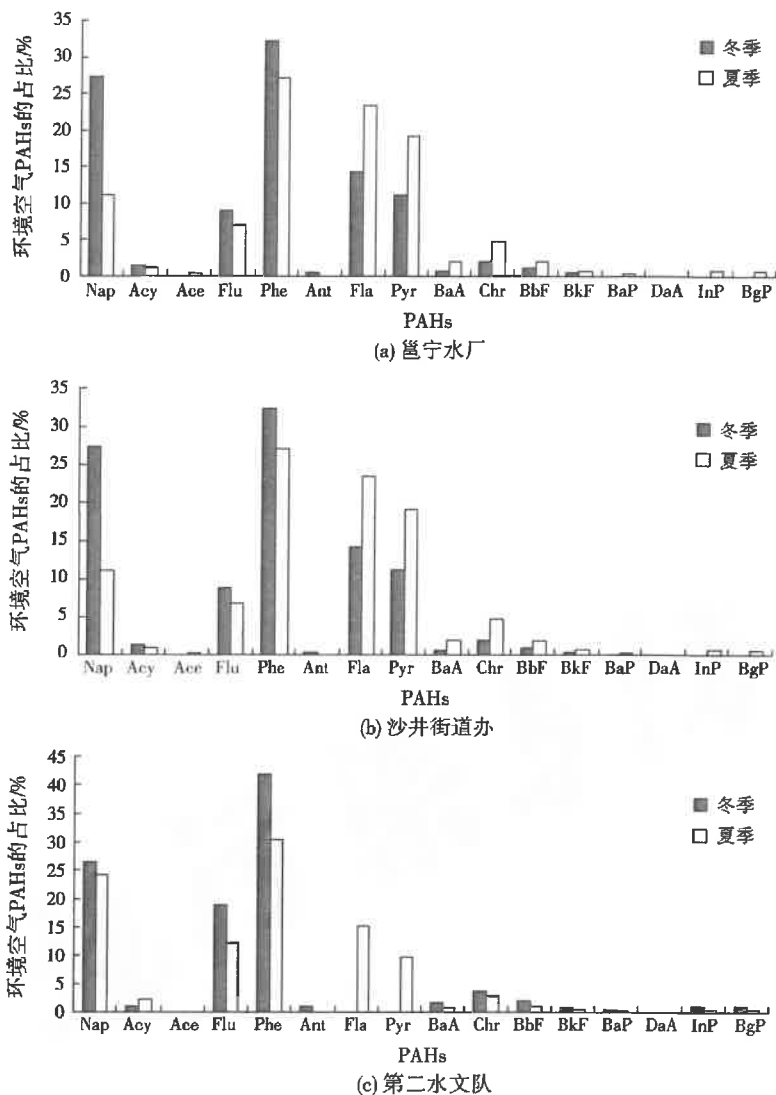


图3 环境空气中 PAHs 的成分谱
Fig. 3 Components of PAHs in the environmental air

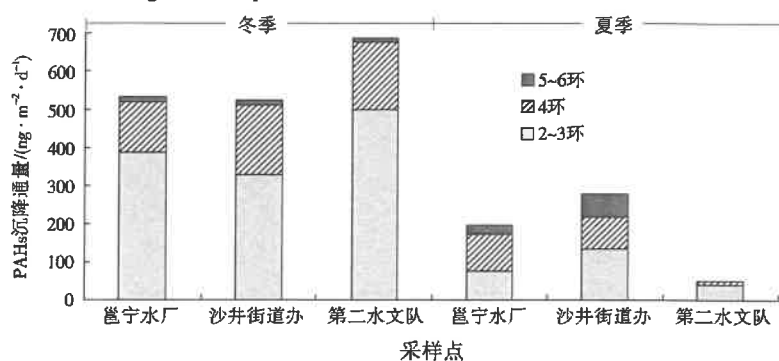


图4 南宁市郊大气干湿沉降物中 PAHs 的时空分布

Fig. 4 Temporal and spatial distribution of PAHs in wet and dry deposition of Nanning suburb

散居住的农户,采样期间盛行东北风,正是采样点污染物影响区域。虽然邕宁水厂采样点位于污染源的下风向,但是冬季气温较低,PAHs 没有足够的动力传输至采样点,而夏季则相反。沙井街道办采样点位于南宁经济技术开发区和沙井工业园片区的边缘地带,片区内有约 100 m 高架烟囱 6 座,位于采样点

的上风向约 5 km,其间分布较多的工业和居住区。冬季沙井街道办采样点空气中 PAHs 沉降通量最高,主要与附近沙井工业园区的企业关系较大,而夏季可能受到较高气温的影响,且风速较高,工业区排放的废气迅速扩散、迁移、稀释,因此夏季空气中 PAHs 只有冬季的 50%。另一方面,冬季使用的燃

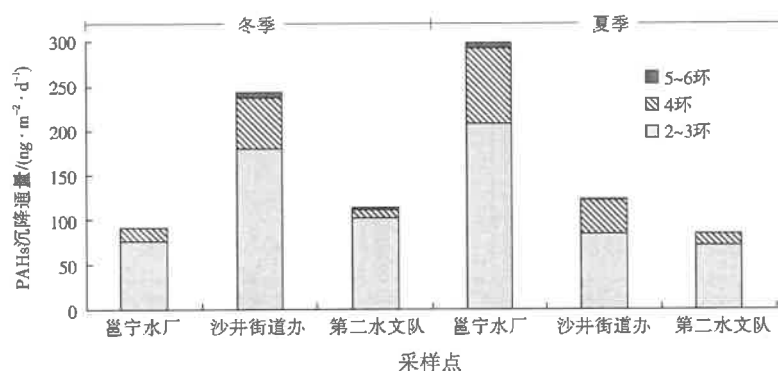


图5 南宁市郊空气中 PAHs 的时空分布

Fig. 5 Temporal and spatial distribution of PAHs in air of Nanning suburb

表4 南宁市郊空气和大气干湿沉降物中的 PAHs 比值

Table 4 Relative ratios of PAHs in wet and dry deposition and air in Nanning suburb

介质	比值	冬季			夏季		
		邕宁水厂	沙井街道办	第二水文队	邕宁水厂	沙井街道办	第二水文队
大气干湿沉降物	Fla/(Fla+Pyr)	0.44	0.54	0.44	0.51	0.54	0.57
	BaA/(BaA+Chr)	0.36	0.36	0.26	0.38	0.37	1.00
环境空气	Fla/(Fla+Pyr)	0.56	0.52		0.55	0.62	0.61
	BaA/(BaA+Chr)	0.26	0.37	0.32	0.30	0.28	0.21

料要多于夏季,使空气中 PAHs 沉降通量升高。第二水文队位于南宁市江北片区,以居住、商业、文教区为主,高新企业为辅,无大型的燃煤高架污染源,区内企业燃料以轻油、重油为主,家庭主要以天然气为主。同理,第二水文队冬季空气中的 PAHs 沉降通量也比夏季高 25.51%,空气中 4~6 环 PAHs 的比例夏季 (15.72%) 也比冬季 (10.58%) 高。

图 4 与图 5 比较可知,在冬季和夏季,大气干湿沉降物中 4~6 环 PAHs 的比例与空气中的具有一致性,即空气中 4~6 环 PAHs 比例高的区域,其在降雨中也高,这说明了空气与降雨、降尘中 PAHs 的交换具有一致性,同时也证明了本研究的测试数据真实反映了客观事实。那么大气干湿沉降物中的 PAHs 沉降通量与空气中的为什么没存在一致性呢? 文献[16,18]表明,风向较低时,有利于 PAHs 的沉降,而风速大不利于沉降;降雨量也是影响 PAHs 沉降的因素之一,适度的降雨量有利于空气中 PAHs 的沉降^[19]。这些气象因素均会影响大气干湿沉降物中 PAHs 的沉降通量或浓度。

3.5 大气环境中 PAHs 的来源分析

据 YUNKER 等^[20]的报道,由于 BaA/(BaA+Chr)、Fla/(Fla+Pyr)稳定性好,能较好地保存原始信息,通常用来区分并确证 PAHs 的石油源和燃烧源。在环境介质中,Fla/(Fla+Pyr) < 0.40,表征以石油源为主;0.40 < Fla/(Fla+Pyr) < 0.50,表征为石油源和燃烧源的混合源;Fla/(Fla+Pyr) > 0.50,表征以煤、草、木燃烧源为主。BaA/(BaA+Chr) < 0.20,表征以石油源为主;0.20 < BaA/(BaA+Chr) <

0.35,表征为石油源和燃烧源的混合源;BaA/(BaA+Chr) > 0.35,则表征以燃烧源为主。表 4 列出了南宁市郊大气干湿沉降物和环境空气中 PAHs 的 Fla/(Fla+Pyr)、BaA/(BaA+Chr)。

根据这些研究成果推断,冬季第二水文队区域显示了石油源和燃烧源的混合源,这与它们所处的城市功能区有关,第二水文队地处城郊主要受附近公路车辆及居民(城郊村民基本使用石油液化气)所用石油燃料类燃烧所致;沙井街道办、邕宁水厂采样点无论是大气干湿沉降物还是空气中的 Fla/(Fla+Pyr)、BaA/(BaA+Chr)均显示以燃煤为主的混合源,这是因为沙井街道办所在区域内有众多使用燃煤作为能源的企业排放所致,而邕宁水厂主要来源于东北方某糖厂的 3 个大型烟筒排放的燃煤烟气以及周边农村家庭燃煤和木材的燃烧。夏季这 3 个区域均显示了一个以燃煤为主的混合源。因此,运用分子标志物比值法判断 PAHs 来源基本与环境中所使用的燃料相符。

4 结 论

(1) 南宁市郊冬、夏季大气干湿沉降物平均通量分别为 581.06、174.59 ng/(m²·d),冬季以 2~3 环 PAHs 为主,夏季以 4~6 环 PAHs 为主。冬、夏季环境空气中 PAHs 总量平均值分别为 149.16、168.70 ng/d,均以 2~3 环 PAHs 为主。与其他地区使用相同方法进行研究比较,南宁市郊空气及大气干湿沉降物通量中 PAHs 的污染水平尚属较低。分子标志物比值法判断 PAHs 来源显示研究区域

均以燃煤为主的混合源。

(2) 大气干湿沉降物 PAHs 的沉降通量时空变化为:冬季,商住文教混合区>农业区>工业区;夏季,工业区>农业区>商住文教混合区。空气 PAHs 沉降通量的时空变化为:冬季,工业区>商住文教混合区>农业区;夏季,农业区>工业区>商住文教混合区。南宁市工业区附近和农业区空气及大气干湿沉降物中均显示相对高比例的 4~6 环 PAHs,显示了城市不同功能区 PAHs 的污染特征。

(3) 南宁市郊空气及大气干湿沉降物中 PAHs 的时空变化与降雨量、风向、风速、气温及污染源的方位和距离密切相关。

参考文献:

- [1] International Agency for Research on Cancer. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans[R]. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 1991: 43-53.
- [2] MENZIE C A, POTOCKI B P, SANTODONATO J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment[J]. Environmental Science and Technology, 1992, 26(7): 1278-1284.
- [3] HOFFER M, STRACHAN W M J, SWEET C W, et al. Atmospheric deposition of toxic chemicals to the Great Lakes: a review of data through 1994[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(20): 3505-3527.
- [4] FERNANDEZ P, VILANOVA R M, GRIMALT J O, et al. Sediment fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high altitude mountain lakes[J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33(21): 3716-3722.
- [5] GARBAN B, BLANCHOU H, MOTELAY MASSEI A, et al. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(34): 3505-3527.
- [6] 祁士华, 傅家谟, 盛国英, 等. 澳门大气降尘中优控多环芳烃研究[J]. 环境科学研究, 2001, 14(1): 9-13.
- [7] WANIA F, MACKAY D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants-control strategies for these contaminants will require a better understanding of how they around the globe[J]. Environmental Science and Technology, 1996, 30(9): 3505-3527.
- [8] MOON H B, KANNAN K, LEE S J, et al. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban and a suburban area of Korea from 2002 to 2004[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2006, 51(4): 3505-3527.
- [9] HARNER T, POZO K, GOVIN T, et al. Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air sampler[J]. Environmental Pollution, 2006, 144(2): 445-452.
- [10] JAWARD F M, FARRAR N J, HARNER T, et al. Passive air sampling of PAHs and PCNs across Europe[J]. Environmental Toxicology Chemistry, 2004, 23(6): 1355-1364.
- [11] 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): 91-94.
- [12] 李松, 饶竹, 宋淑玲. 全国地下水调查中 12 种半挥发性必检组分的测定[J]. 岩矿测试, 2008, 27(2): 91-94.
- [13] 饶竹, 李松, 何森, 等. 高效液相色谱-荧光-紫外串联测定土壤中 16 种多环芳烃[J]. 分析化学, 2008, 35(7): 954-958.
- [14] 叶兆贤, 张干, 邹世春, 等. 珠三角大气多环芳烃 (PAHs) 的干湿沉降[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2005, 44(1): 1358-1362.
- [15] 赵靖宇, 王文涛, 王伟, 等. 华北地区城镇多环芳烃干沉降特征[J]. 环境科学学报, 2009, 29(7): 1358-1362.
- [16] 张树才, 王开颜, 沈亚婷, 等. 北京东南郊大气降尘中的多环芳烃[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(4): 1568-1574.
- [17] 王俊, 张干, 李向东, 等. 珠江三角洲地区大气中多环芳烃的被动采样观测[J]. 环境科学研究, 2007, 20(1): 42-46.
- [18] 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.
- [19] 孔祥胜, 祁士华, 黄保健, 等. 广西乐业大石围天坑群多环芳烃的干湿沉降[J]. 环境科学, 2012, 33(3): 746-753.
- [20] YUNKER M B, MACDONALD R W, VINGARZAN R, et

al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(4): 489-515.

编辑: 贺锋萍 (修改稿收到日期: 2013-12-23)

(上接第 33 页)

上述分析计算是基于干化后污泥含水率控制在 40%, 当进厂污泥含水率较低时, 入炉混合污泥的含水率也低, 此时可适当提高干化后污泥的含水率, 以降低污泥干化系统的能耗, 且不至于使污泥焚烧系统超温运行。

4 结论

(1) 当污泥的低位热值平均为 11 213 kJ/kg 时, 入炉污泥含水率低于 60%, 该联用系统才可实现炉内温度 850 °C 的污泥自持燃烧。

(2) 当运行负荷发生波动时, 不论如何调节, 焚烧单元都不需要投加辅助燃料。当运行负荷低于设计值时, 可采用协同调整干化系统和焚烧系统的方式, 降低干化系统外部能量的需求。当运行负荷高于设计值时, 通过增大污泥干化系统的进料量, 并增加外部补充蒸汽的量, 保证入炉污泥含水率为 60%, 可使污泥焚烧产生的能量增加, 使干化系统外部能量的需求最小。

(3) 若进入系统的污泥热值增加, 污泥焚烧所产生的能量也线性增加, 干化单元需要外部补充的能量也逐渐减小。若进厂污泥的热值低至设计值, 入炉污泥含水率为 60% 时, 需投加辅助燃料。

(4) 若进厂污泥含水率升高, 污泥干化所消耗的能量也线性增加, 干化系统需要外部补充的能量将逐渐增大。当进厂污泥含水率较低时, 入炉混合污泥的含水率也低, 此时可适当提高干化后污泥的含水率, 以降低污泥干化系统的能耗, 且不至于使污泥焚烧系统超温运行。

参考文献:

- [1] 岑可法, 倪明江, 骆仲泱, 等. 循环流化床锅炉[M]. 北京: 中国电力出版社, 1998.
- [2] 张爱萍, 赵国慧. 污泥干化形式及其物能平衡[J]. 山西煤炭干部管理学院学报, 2007, 20(3): 139-147.
- [3] 韩吉兵, 田贯三, 王德林. 市政污泥干燥焚烧联合运行分析[J]. 可再生能源, 2006(6): 63-66.
- [4] 王斌全, 麻红磊, 金余其, 等. 污泥干化焚烧过程中的能量平衡及经济性分析[J]. 热力发电, 2010, 39(7): 14-17.
- [5] KRAFT D L, ORENDER H C. Considerations for using sludge as a fuel[J]. Tappi Journal, 1993, 76(3): 175-183.
- [6] YAN Jianhua, DENG Wenyi, LI Xiaodong, et al. Experimental and theoretical study of agitated contact drying of sewage sludge under partial vacuum conditions[J]. Drying Technology, 2009, 27(6): 787-796.
- [7] 潘永康, 王喜忠, 刘相东. 现代干燥技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

编辑: 贺锋萍 (修改稿收到日期: 2013-12-23)

