

珠三角大气多环芳烃 (PAHs) 的干湿沉降^{*}

叶兆贤^{1,2}, 张 干², 邹世春³, 李 军², 祁士华¹, 刘国卿²

(1. 中国地质大学(武汉)环境科学学院, 湖北 武汉 430074;
2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;
3. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 为研究大气有机污染物的沉降作用对周边环境的影响, 以大气中多环芳烃的沉降为例, 使用被动采样器, 于珠江三角洲代表性地段(包括香港)系统布设了 13 个大气干湿沉降采样点, 分季节进行了为期 1 年的连续观测研究(200104—200204)。结果显示, 扣除挥发性较高的萘后, 珠江三角洲大气中总多环芳烃(Σ PAH)的干湿沉降通量在 $85 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (香港)和 $1\,114 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (广州)之间, 平均通量为 $463 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。各采样点沉降通量均表现出冬季略高于夏季的特点。主成分分析结果揭示了在区内亚热带季风气候条件下, 水、热因子的不同组合是控制大气 PAH 干湿沉降的主导因素。

关键词: 多环芳烃; 干湿沉降; 主成分分析

中图分类号: X501 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 01-0049-04

大气中的持久性有机污染物 (POPs), 可通过大气干湿沉降作用进入地表土壤、水体和植被等环境介质中。对于远离污染源、相对洁净的地区, 大气污染传输与干湿沉降更是其地表环境中污染物质的最主要来源过程^[1-4]。半挥发性 POPs 的大气干湿沉降作用, 表现为颗粒物干湿沉降与气态干湿沉降两种方式。一部分挥发性较强的 POPs, 沉降后还可挥发重新进入大气中, 从而构成动态的 POPs 地—气交换过程。

多环芳烃 (PAHs) 是最早被发现的致癌有机化合物, 在环境中有着广泛的分布。近期执行的由联合国环境规划署 (UNEP) 和全球环境基金 (GEF) 共同组织的持久性污染物区域评价计划, 在包括我国在内的中亚和东北亚国家 (第 VII 工作区, 共 11 个国家和地区) 筛选出的持久性污染物中, PAHs 位列第 4。因此, 选择 PAHs 进行大气干湿沉降研究具有较好的代表性和重要现实意义^[5]。

为研究大气有机污染物的沉降作用对周边环境的影响, 以大气颗粒物中 PAHs 的沉降为例, 于珠江三角洲代表性地段(包括香港)系统布设了 13 个大气干湿沉降采样点, 分季节进行了为期 1 年的连续观测研究 (200104—200204)。探讨了珠三角地区大气 PAHs 颗粒态干湿沉降通量及其空间分布特征, 提出我国季风气候下的水—热组合特点是控

制大气 PAHs 干湿沉降的重要因素。

1 采样与分析

1.1 采样站点及方法

为最大程度避免点源污染的影响, 采样站大多选址于邻近地区的相对制高点上, 除位于广州白云山脚麓湖的 GZ02、佛山市南海区的 FS01 和顺德区的 FS02 (均为城市对照点) 外, 采样点周围均无直接的人类活动干扰 (图 1)。

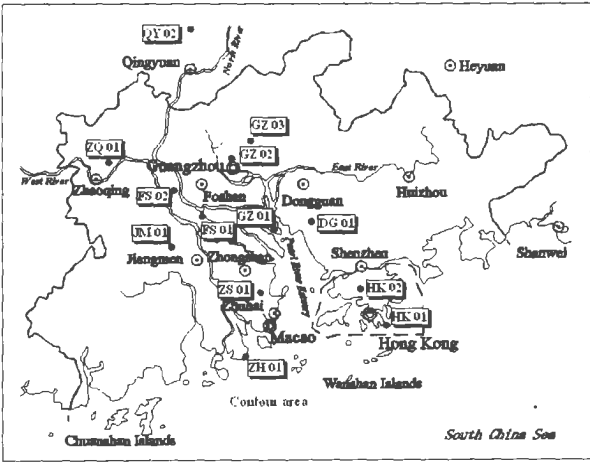


图 1 珠江三角洲大气干湿沉降采样站位图

Fig 1 The map of sampling sites in Pearl River Delta region

^{*} 收稿日期: 2004—05—07

基金项目: 国家 973 计划资助项目 (2002CB410803); 国家自然科学基金资助项目 (20347003); 广东省团队基金资助项目 (20003046); 中国科学院地球化学研究所领域资助项目;

作者简介: 叶兆贤 (1974 年生), 男, 硕士生, 助理工程师; 通讯联系人: 邹世春; E-mail: ceszsc@zsu.edu.cn

有机污染物干湿沉降采样器为自行加工制作。采样器上部为直径 25 cm 的不锈钢倒圆锥形接收口, 大气颗粒物收集于其底部的石英滤膜上 (2500 QAT, Palflex Products Co.)。除广州市区的 GZ02 点为每月更换滤膜后, 其它采样点均是自 2001 年 4 月起, 每 3 个月 (一季度) 更换一次滤膜。

同时, 还使用大流量采样器串接聚氨酯泡塑 (PUF) 吸附材料, 在 GZ02 站对大气颗粒物和气相中有机污染物进行了每周 1 次, 为期 1 年的采样。每个样品采集 6 h (上午 8: 00 至次日 7: 00, 每间隔 1 h 采样器自动开机采集 1 h, 采样流速为 $0.465 \text{ m}^3/\text{min}$), 以获得大气 PAHs 组成基础资料。

采样前, 石英滤膜经 450°C 灼烧净化, PUF 经丙酮和石油醚分别索氏抽提 24 h 净化。采样完毕后, 石英滤膜与 PUF 封置于棕色广口瓶中, 于 -20°C 下保存至分析。

1.2 样品处理及分析

颗粒物和 PUF 样品分别用二氯甲烷索氏萃取 48 h, 合并两部分萃取液, 浓缩至 1 mL, 将溶剂更换为正己烷, 经硅胶/氧化铝层析柱分离净化。16 种美国 EPA 优先控制多环芳烃以 HP5890 GC-HP5972 MS 分析。详细操作步骤、仪器条件, 以及实验过程中的质量控制/质量保证 (QA/QC) 措施, 参见参考文献^[9]相关的气温、降水与风向等气象数据, 由广东省气象局提供。

2 结果与讨论

2.1 颗粒相 PAH 沉降通量及其空间分布

图 2 为综合计算获得的珠江三角洲不同站位大气颗粒物 PAH 沉降通量的年度算术平均值。图中可见, 可将区域上 PAH 干湿沉降通量值划分为 <200 、 $200\sim500$ 和 $>500 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 3 个地带。广州与佛山地区的 PAH 沉降通量最高, 尤其是作为城市对照点的广州麓湖 (GZ02, $1209 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$)、佛山南海 (FS02, $834 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$) 和顺德 (FS01, $781 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$), 其平均沉降通量均大于 $500 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 显示城镇为沉降 PAH 的主要来源。有必要指出, 广州与佛山同属珠江三角洲区域酸沉降 (酸雨) 的中心地带^[7], 这表明, 在一定程度上, 由于 PAHs 和酸雨有一定同源性, 即均与燃煤有关, 因此, PAH 沉降与酸沉降在空间上可能相互关联。

PAH 沉降通量最低的是位于研究区南部的香港鹤嘴站 (HK01, $103 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$)、香港大帽山 (HK02, $167 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$) 和珠海横琴岛 (ZH01, $225 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$), 沉降通量均小于 $200 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 其中 HK01 和 ZH01 位于海边。沉降通量介于 $200\sim500$

$\text{ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 之间的, 主要是位于珠三角东部、西部和北部的 7 个采样站点。

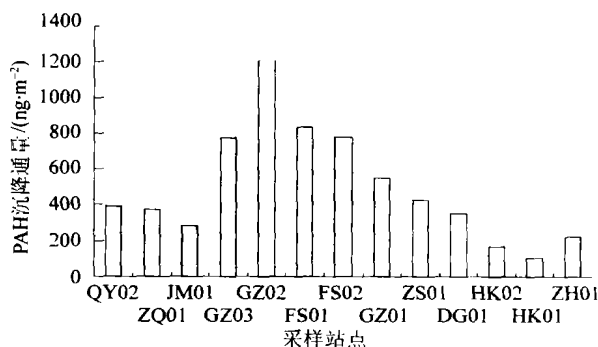


图 2 珠江三角洲各采样点 $\sum$ PAH 沉降通量的年均值分布

Fig. 2 The annual deposition fluxes in Pearl River Delta region

为保证 $\sum$ PAH 结果的可靠性, 且便于与其它地区比较, 可将挥发性较高的萘扣除。此时, 珠三角大气 $\sum$ PAH 干湿沉降通量在 $85 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ (HK01) 和 $1114 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ (GZ02) 之间, 13 个站平均通量为 $463 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。与欧洲相比, 基本处于同一个数量级, 但总体偏高, 约为欧洲的 1.5~3 倍。例如, 巴黎市区夏季和冬季 PAH 的沉降通量分别为 380 和 $920 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 远低于广州市 (GZ02) 的相应值 (890 和 $1339 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$); 巴黎市郊 (Evreux) 年平均和冬季 PAH 干湿沉降通量分别为 131 和 $270 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 亦显著低于珠江三角洲上述 $200\sim500 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 地带的 7 个站点 (夏季和冬季平均值分别为 375 和 $471 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$)。

与北美大湖区和欧洲山地湖泊沉降通量相比, 珠三角地区大气中菲、芘、苯并 [k] 荧蒽和苯并 [a] 芘的平均沉降通量总体上较高 (图 3), 其中三、四环的菲和芘的沉降通量平均值分别为 101 和 $52 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 远远高于北美大湖区和欧洲。五环的苯并 [k] 荧蒽和苯并 [a] 芘的沉降通量虽然也较高, 但差距较小, 其值大体上与上述 $\sum$ PAH 值为 $200\sim500 \text{ ng}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 的地带相当。

2.2 大气 PAH 干湿沉降的主要控制因素

2.2.1 主成分分析 (PCA) 为探讨珠江三角洲大气 PAH 干湿沉降的控制因素与规律, 对 13 个站位 4 个季度共 52 个样本进行了主成分分析, 分析中去除了挥发性较强的萘与含量很低的二氢萘和二苯并 [a] 蒽。PCA 分析共获得 2 个主因子 (F_1 与 F_2), 分别解释 49% 和 43% 的变量。图 4 为经 Varimax 正交旋转后的因子载荷图。由图 4 可见, 13 个变量可分为 3 组, 右下角的一组包括蒽 (ANT)、芘 (ACY)、

芴(FLU)、荧蒹(FLR)、菲(PHE)和芘(PYR)共 6 个化合物(变量)。该组为相对分子质量较低的(低环数)

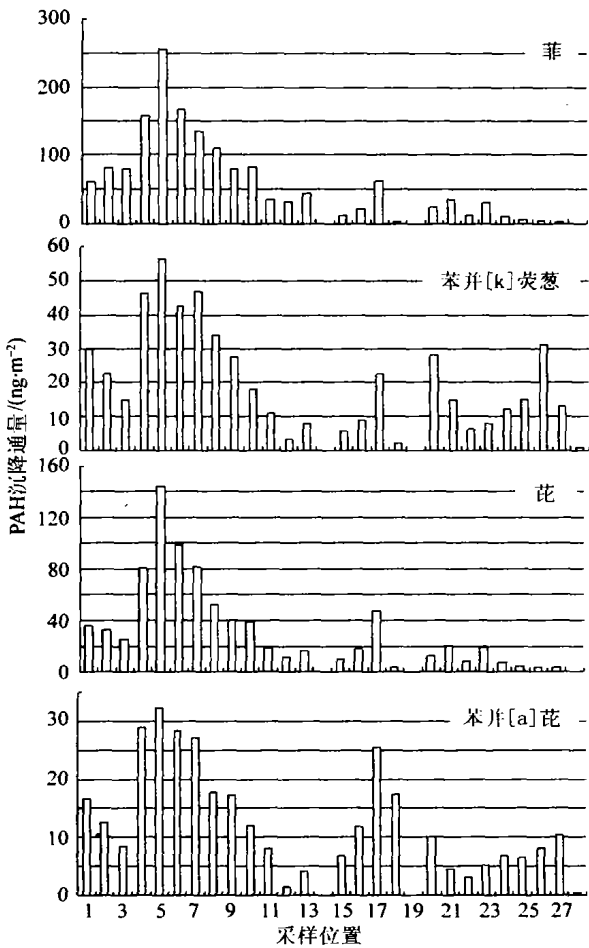


图 3 几个多环境芳烃珠江三角洲 PAH 沉降通量与美国大湖区及欧洲山地湖泊的比较

Fig 3 Comparison of deposition fluxes of PAHs in PRD with the Great Lake and Europe regions

采样点 1—13: 珠江三角洲; 15—18: 北美五大湖^[1]; 20—27: 欧洲山地湖泊^[2]

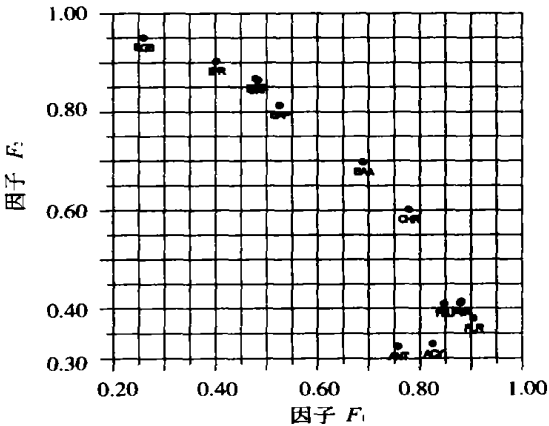


图 4 珠江三角洲大气沉降 PAH 的因子载荷

Fig 4 Individual PAH loadings onto the first two principal components

化合物, 在大气中多以气相形式存在, 可被大气中各种颗粒物捕获而沉降; 左上角的一组, 包括苯并[a]芘(BAP)、苯并[b]荧蒹(BBF)、苯并[k]荧蒹(BKF)、苯并[g, h, i]芘(BGB)以及茚并[1, 2, 3, cd]芘(IPR)共 5 个化合物, 它们均是高分子量(或高环数)PAH, 主要存在于燃料不完全燃烧所产生的颗粒物中; 第 3 组包括芘和苯并[a]芘, 它们均为四环 PAH, 是前两组间的过渡。

2.2.2 颗粒相 PAH 沉降控制因素分析 图 5 综合给出了各样本在 F_1 与 F_2 因子轴上的得分图。在因子 F_1 上, 得分最高的是 2002 年 1—3 月广州麓湖的 4GZ2 样, 其次为 2001 年 10—12 月广州麓湖的 3GZ2 样, 以及同期佛山南海样品 (3FS1)。一般而言, 低环数 PAHs 在大气气相与颗粒相之间的分配, 受到气温的影响更为明显: 低气温有利于这些化合物由气相向颗粒相转移; 同时, 冬季气候干燥, 时常发育逆温层, 城市大气中粉尘污染较为严重, 即使是粒径较大的非燃烧成因颗粒物, 也可在大气中飘浮, 并将大气中的低环数 PAHs 捕获而沉降。不同粒径的颗粒物的来源不同。一般认为粒径大于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒物主要为机械成因, 小于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的则主要是高温不完全燃烧的产物以及高温产生的气态化合物在温度降低后向固相转化的结果^[3]。大粒径的颗粒物在形成时 PAHs 含量相对较低。因此, 在沉降过程中, 极易吸附在大气中呈气态的低环数多环芳烃。由此推测, F_1 因子可能主要反映干—冷组合及高粉尘通量 PAH 沉降过程。

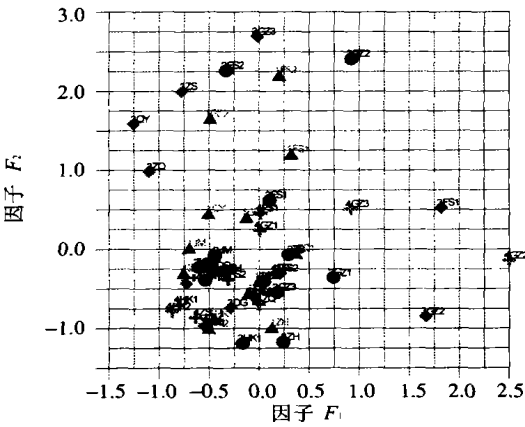


图 5 不同季节样本在主因子轴上的投影

Fig 5 The plot of factor scores

在因子 F_2 上得分较高的, 包括两部分样本, 一是春、夏季(湿季)广州和佛山的城镇样本, 如图 5 中 2001 年 7—9 月的 2GZ3, 2GZ2, 2FS2 以及 2001 年 4—6 月的 1FS2, 1GZ2, 1FS1 等; 另一部分是处于研究区北部以及西部冷空气走廊上的清远

(3QY2)、同和(3GZ3)、肇庆(3ZQ)以及中山(3ZS)等站点的冬季样本(2001 年 10—12 月)。它们均是相对含量较高的高环数 PAHs 样本。在湿季, 城市大气中的粉尘随降雨而被有效祛除, 大气中颗粒物以细粒子为主, 它们往往来源于燃煤(珠三角夏季为燃煤用电高峰)和机动车尾气排放, 因此, 细粒子相中的高环 PAHs 相对含量较高。另一方面, 湿季较高的气温也使低环数 PAHs 易于从颗粒物挥发进入气相中, 从而造成颗粒物中低环 PAHs 的损失或高环 PAHs 相对含量的进一步增加。从这方面考虑, F_2 因子代表的是湿—热组合以及细颗粒物质的沉降。

在 F_2 上同样得分很高的、来自冬季冷空气通道上的样本值得引起注意。经检查, 其 PAH 组成中高环 PAH 相对含量较高, 这一点与上述 F_2 因子与细颗粒物沉降有关的结论一致。由于冬季穿越南岭北江河谷的冷空气可进入珠三角, 并沿珠三角中西部平坦的冲积平原向南海吹送。在此过程中, 源于广东以北的湖南和江西等内陆省份的大气细粒子, 可藉此过程向珠三角迁移, 冬季干燥的天气无疑也有利于这一过程的发生^[7]。2001 年 10—12 月北风较强, 清远站风向为 NE, 风速为 2.5~3.7 m/s, 高要(肇庆)、中山情况与此相仿。这几个站均位于>500 m 海拔高程的山上, 受局地污染和地形障碍影响较少, 因此有利于接收从北方迁移过来的细颗粒物。综上所述认为, 冬季的长距离大气迁移可能也是珠三角大气细粒子污染的一个重要来源。

3 季风气候下大气 PAH 的干湿沉降

珠江三角洲属典型的亚热带季风气候, 其气候条件的基本特点是雨热同期、干冷咸至。在降雨相对较少且温度较低的干季, 大粒径的颗粒物在大气中停留时间较长, 沉降颗粒物中, 以富集低环数

PAHs 的大粒径颗粒物较多, 而较低的气温也有利于低环数 PAHs 向颗粒物中富集, 从而导致沉降颗粒物中低环数多环芳烃相对含量的增高。同时, 干燥的气候与强劲的冷空气, 还可引起近地表大气细粒子的长距离迁移。与此相反, 湿季气温高、雨量充沛。一方面降雨对不同粒径的颗粒物去除率均很高, 而且较大粒径的颗粒物难于在大气中停留; 另一方面, 高温也使低环数 PAHs 更趋向于挥发进入气相中, 因此, 夏季沉降颗粒物中 PAHs 的相对组成, 将趋向于与大气中颗粒物 PAHs 相对含量接近, 高环数 PAH 含量较高。

综上所述, 受控于季风活动的水、热因子组合特征, 是影响珠江三角洲大气 PAH 干湿沉降和迁移的主导因素。

参考文献:

- [1] HOFF R 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: 3505—3527.
- [2] FERNANDEZ P, VILANOVA R M, GRIMALT J O. Sediment fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high altitude mountain lakes[J]. *Environ Sci & Technol*, 1999, 33: 3716—3722.
- [3] HEIKE K, MICHAEL S M. Distribution of PCDD/F and PAHs within the full size range of atmosphere particulates[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34: 73—84.
- [4] OLLIVON D, BLANCHOU D, MOTELAY—MASSEI, et al. Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(17): 2891—2900.
- [5] REGION V I I. Regional based assessment of persistent toxic substances—environmental levels of PTS. Central and North East Asia—Region VII[M]. Hong Kong Baptist University, 2003.
- [6] 林峰, 麦碧娴, 张干, 等. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制[J]. *环境化学*, 1999, 18(2): 115—121.
- [7] 谢文彰, 李照勇, 钟昌琴. 广东省酸雨污染与控制研究综述[J]. *重庆环境科学*, 2002, 24(5): 64—67.

Dry and Wet Depositions of Atmospheric PAHs in the Pearl River Delta Region

YE Zhao xian^{1,2}, ZHANG Gan², ZOU Shi chun³, LI Jun², QI Shi hua¹, LIU Guo qing²

(1. Institute of Geochemistry, Faculty of Geosciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. State Key Lab of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of geochemistry, Guangzhou 510640, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Seasonal variation and spatial distribution of the dry and wet deposition fluxes of the airborne particulate PAHs in Pearl River Delta (PRD) region were reported. The results showed that the deposition fluxes of total PAHs excluding volatile naphthalene in particulate ranged from 85 (Hong Kong)~1 114 (Guangzhou) ng/(m²·d), and the average deposition flux at 13 sites covering the PRD region including Hong Kong was 463 ng/(m²·d). The PCA analytical results presented that the dominant controlling factor of deposition fluxes results from the combination of temperature and rainfall in the region with the subtropical monsoon climate.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; dry and wet deposition; PCA analysis