

赵靖宇, 王文涛, 王伟, 等. 2009 华北地区城镇多环芳烃干沉降特征 [J]. 环境科学学报, 29(7): 1358–1362

Zhao J Y, Wang W T, Wang W, et al. 2009. Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in cities and towns of Northern China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(7): 1358–1362

# 华北地区城镇多环芳烃干沉降特征

赵靖宇, 王文涛, 王伟, 刘书臻, 薛淼, 沈亚婷, 曹军, 卢晓霞, 陶澍\*

地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京大学城市与环境学院, 北京 100871

收稿日期: 2008-12-01 录用日期: 2009-05-15

**摘要:** 分别于冬季和夏季采集了北京、天津和秦皇岛 3 个城市, 遵化、沧县、涞源和张北 4 个县城以及两处人为活动较少的背景地区降尘样品, 分析了降尘量及降尘中多环芳烃含量, 据此计算了各样点多环芳烃干沉降通量。结果表明, 所研究城市夏季和冬季多环芳烃平均沉降通量分别为  $(6.3 \pm 7.4) \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  和  $(16.4 \pm 14.9) \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , 县城为  $(2.2 \pm 0.9) \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  和  $(16.3 \pm 3.8) \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , 对照点明显低于城镇, 两季多环芳烃沉降通量分别为  $(1.0 \pm 0.3) \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  和  $(1.6 \pm 0.7) \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ 。两季节获得的所有样点多环芳烃干沉降通量与降尘量显著相关, 若分季节统计, 相关性更加明显, 且冬季降尘中多环芳烃含量显著高于夏季。由此可见, 对多数样点而言, 导致其多环芳烃干沉降通量差别的首要因素是降尘量, 其次为季节差异。仅个别数据 (夏季秦皇岛) 表现出不同。降尘中多环芳烃成分谱具有明显的季节差异, 城市与县城冬季降尘中菲的相对含量显著高于夏季。不同类型样点间差别较小, 表现出区域性趋同现象, 同种类型样点之间的多环芳烃成分谱则非常一致。

**关键词:** 多环芳烃; 干沉降; 季节变化; 华北

文章编号: 0253-2468(2009)07-1358-05 中图分类号: X511 文献标识码: A

## Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in cities and towns of Northern China

ZHAO Jingyu, WANG Wentao, WANG Weij, LIU Shuzhen, XUE Miaoj, SHEN Yating, CAO Jun, LU Xiaoxia, TAO Shu\*

Laboratory for Earth Surface Processes, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871

Received 1 December 2008 accepted 15 May 2009

**Abstract** Dry deposition samples were collected from a number of sites in Northern China, which can be categorized into cities (Beijing, Tianjin and Qinhuangdao), towns (Zunhua, Cangxian, Laiyuan and Zhangbei) and controls. The samples were collected in both winter and summer seasons. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the deposition samples in summer and winter were analyzed to calculate the dry deposition fluxes of PAHs at these sites. The measured dry deposition fluxes were  $(6.3 \pm 7.4) \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  and  $(16.4 \pm 14.9) \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  for the cities,  $(2.2 \pm 0.9) \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  and  $(16.3 \pm 3.8) \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  for the towns and  $(1.0 \pm 0.3) \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  and  $(1.6 \pm 0.7) \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$  for the control sites, respectively. The PAHs fluxes of deposition were significantly correlated to particle flux and the relationship was seasonally dependent, with a higher mass concentration of PAHs in winter than in summer. There was only a single outlier which did not follow such a deposition-seasonality pattern. The composition profiles of PAHs also showed seasonality with significantly higher relative abundance of phenanthrene in winter than that in summer. There was similarity in the composition profile among site categories indicating a regional convergence due to dispersion and long-range transport.

**Keywords** PAHs; dry deposition; seasonality; Northern China

### 1 引言 (Introduction)

就污染普遍性和程度而言, 多环芳烃是我国环境中对人体健康危害最大的微量有机污染物之一。

据初步估计, 我国多环芳烃年排放量在  $1.1 \times 10^5 \text{ t}$  以上, 其中, 多数发生在东部人口密集地区 (Zhang et al., 2007)。由于供暖需求, 我国北方城市的多环芳烃污染尤为严重。有关监测资料表明, 北京和天

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 40730737, 40771179); 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (No. 2007CB407301/3)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40730737, 40771179) and the National Basic Research Program of China (No. 2007CB407301/3)

作者简介: 赵靖宇 (1983-), 男, E-mail: Zhaojy@pku.edu.cn; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: tao@urban.pku.edu.cn

Biography: ZHAO Jingyu (1983-), male, E-mail: Zhaojy@pku.edu.cn; \* Corresponding author, E-mail: tao@urban.pku.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

津等华北城市大气中多环芳烃含量普遍高于南方城市 (Li *et al.*, 2007; Hong *et al.*, 2007), 更远远高于发达国家大城市大气多环芳烃含量 (Chang *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2006).

多环芳烃排入环境后经历各种迁移转换过程. 以天津市为例进行的稳态条件下的多介质模型模拟结果表明, 气地交换, 特别是气-土交换是环境中多环芳烃的各种多介质归趋中最重要的界面过程之一, 其中, 干沉降通量较许多界面通量高 1~2 个数量级 (Tao *et al.*, 2003). 大气向地表的干沉降作用不仅是大气中多环芳烃的主要去除机理之一, 也是土壤中多环芳烃, 特别是具有致癌作用的高环多环芳烃进入土壤的主要途径 (Tao *et al.*, 2006). 此外, 干沉降多环芳烃还可能经由叶面吸收进入作物地上部分, 从而直接进入食物链 (Simonich *et al.*, 1995). 这一干沉降-叶面吸收过程与气-土壤沉降密切相关, 因此, 深入探讨多环芳烃从大气向土壤的干沉降对认识其环境归趋具有重要意义.

多环芳烃源于各种不完全燃烧, 其排放量和污染程度直接与人口和人为活动强度有关 (Zhang *et al.*, 2007). 人口密集的城市和县城往往是多环芳烃排放源高度集中的地方. 同时, 污染程度的季节变化则与排放活动以及气象条件的季节差异有密切关系. 我国北方冬季取暖需求会导致多环芳烃排放增加, 此外, 东亚季风直接影响该地区大气多环芳烃的扩散和稀释.

本研究以我国北方代表性城市与县城为例, 研究城镇大气多环芳烃的干沉降通量、季节差异、成分谱特征以及可能的来源.

## 2 材料及方法 (Materials and methods)

### 2.1 样品采集

在华北地区北京市、天津市、秦皇岛市、张北县 (张家口)、遵化县 (唐山)、沧县 (沧州)、涞源 (保定) 等城镇采集了取暖期 (2005 年 11 月 ~ 2006 年 3 月) 和非取暖期 (2006 年 6 ~ 9 月) 的降尘样品. 除北京样点在北京大学外, 其他采样地点均为各地常规环境监测点位. 此外, 在岗南水文站 (石家庄)、京娘湖旅游区 (邯郸) 各设了一处背景样点作为背景对照 (见图 1). 降尘样品用直径 30 cm、高 45 cm 的圆柱形玻璃降尘罐采集, 放置采样罐时加入 100 mL 乙二醇与 400 mL 去离子水覆盖罐底, 取样时用去离子水将降尘样品转移至 1.0 L 棕色瓶中运回实验室.

样品经沉降、弃去上清液并冷冻干燥后于  $-18^{\circ}\text{C}$  避光保存.



图 1 降尘样品采集点位图

Fig 1 Distribution of sample sites

### 2.2 样品提取和分析

研究的 15 种母体多环芳烃包括: 芘 (ACY)、二氢芘 (ACE)、芴 (FLO)、菲 (HHE)、蒽 (ANT)、荧蒽 (FLA)、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)、二苯并 (ah) 蒽 (DahA)、茚并 (1,2,3-cd) 芘 (IcdP) 和苯并 (ghi) 芘 (BghiP). 虽然原始测定过程中包括萘, 但由于样品处理和索提均会造成较大测定误差, 因此, 该化合物未包括在研究结果中. 15 种多环芳烃之和记为  $P_{15}$ .

称取 0.50~1.00 g 降尘样品用经索提净化的滤纸封装, 用 100 mL 二氯甲烷/丙酮 (体积比为 1:1) 混合溶剂索氏提取 20 h 以上. 提取液浓缩并转换溶剂为正己烷, 再浓缩至 1 mL. 浓缩液过硅胶层析柱 (10 g 100~200 目硅胶,  $450^{\circ}\text{C}$  焙烧 4 h, 使用前  $130^{\circ}\text{C}$  活化 16 h 以上) 净化, 依次用 25 mL 正己烷、35 mL 二氯甲烷淋洗饱和烃和目标多环芳烃. 收集含多环芳烃组分的淋洗液, 转换溶剂为正己烷, 浓缩至 1 mL. 在浓缩液中加入准确体积的内标化合物 (2-氟二联苯和 *P*-氘代三联苯).

样品用 GC-MS (Agilent GC6890/5973MSD) 分析. GC 条件为: HP-5MS, 30 m  $\times$  0.25 mm 毛细管色谱柱, 载气为高纯  $\text{He}$ , 不分流进样, 进样量为 1  $\mu\text{L}$ , 初始柱温  $60^{\circ}\text{C}$ , 以  $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  速度升温至  $300^{\circ}\text{C}$ , 保

留 20 min至样品完全流出; MSD 条件为: EI电离源 70eV, 质量范围 45~ 600 amu, 倍增器电压 1288 V, 离子源温度 230°C, 选择离子检测模式.

### 2.3 溶剂和质量控制

购自北京化学试剂公司的二氯甲烷、丙酮和正己烷等溶剂经重蒸后使用, 采用常规质控方法. 具体方法为: 所有样点采集两个平行(两个采样罐), 样品分析结果经程序空白(净化-提取-分析)校正. 采用氘代多环芳烃为回收率指示物, 获得的平均回收率分别为 53% (萘-d8)、80% (蒽-d10)、104% (蒽-d10)、97% (-d12)和 106% (菲-d12), 相对偏差在 30% 以下. 15种化合物加标回收率为 79% (苯并(a)芘)~ 107% (菲). 所使用标样来自 Cambridge Isotope Laboratories Inc 和百灵威化学技术有限公司.

表 1 华北城、镇和背景样点夏、冬两季 15种多环芳烃干沉降通量

Table 1 Fluxes of 15 PAHs deposition in cities, towns and control sites in summer and winter, Northern China  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$

样点	北京	天津	秦皇岛	张北	遵化	沧县	涿源	岗南	京娘湖
夏季	2.2	2.00±0.65	15.0	1.50±0.08	2.3±0.61	1.6	3.50±2.03	2.20±0.16	1.00±0.40
冬季	5.80±0.64	10.00±0.05	33.0	18.00±0.29	20.00±1.38	11.0	16.0	2.00±0.34	1.60±0.17
冬/夏比	2.6	5.2	2.3	11.9	8.7	7.0	4.6	0.9	1.6

所研究城市、县城和对照点位夏季平均沉降通量分别为: (6.3±7.4)、(2.2±0.9)和(1.0±0.3)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ , 冬季则为(16.4±14.9)、(16.3±3.8)和(1.6±0.7)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ . 无论哪个季节, 城、镇沉降通量均显著高于对照样点 ( $p=0.05$ ). 虽然城市夏季均值大于县城, 两者并无显著差异 ( $p=0.05$ ). 其原因是秦皇岛市虽然有很高的测定结果, 但北京与天津的沉降通量与各县城相似. 除岗南对照点, 冬季所有样点沉降通量显著高于夏季(成对数据,  $p=0.05$ ), 城镇之间仍无显著差异 ( $p=0.05$ ). 然而, 如果计算冬夏沉降通量之比的话, 城市和县城间的差异一目了然. 城市沉降通量的冬/夏比在 2.6~5.2之间, 而县城则在 4.6~11.9之间. 对照点的差别最小, 仅为 0.9和 1.6. 本地区冬季取暖是多环芳烃污染的主要来源之一, 冬季排放量显著高于夏季 (Zhang *et al.*, 2008), 这样的影响在县城特别明显, 对无直接排放的对照点则影响不大.

根据多介质逸度模型计算得到的天津地区  $P_{15}$  干沉降通量为  $5.3\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  (左谦, 2007), 北京通州地区实际观察到的 2005年 6~8月和 12月份平均干沉降通量分别为  $5.90\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  和  $49.3\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  (张树才, 2007). 除由于点位条件差异造成通州冬季数据显著高于本研究结果外, 其余数

司. 对实测的 15种多环芳烃化合物, 仪器的检出下限在 0.85~7.00  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  之间. 分析结果用内标法定量.

### 2.4 数据分析

在不考虑数据分布的前提下, 在 0.05水平下采用非参数方法进行假设检验.

## 3 结果 (Results)

### 3.1 多环芳烃沉降通量及差异

除部分 DahA 外, 其余多环芳烃在本研究采集的所有样品中均有检出. 表 1 列举了所有样点两个季节的实测 15种多环芳烃干沉降通量 ( $P_{15}$ ) 的算术均值和标准差.

据与本研究结果在量级上一致. 本地区干沉降通量显著高于文献中报道的国外大部分城市 (Ollivon *et al.*, 2002; Rossini *et al.*, 2005).

### 3.2 影响多环芳烃沉降通量的主要因素

导致不同季节和不同样点多环芳烃沉降通量差异的首要因素是降尘通量 ( $m$ ) 的差异. 大多数样点冬季降尘通量远远高于夏季 (图 2), 导致冬季多环芳烃沉降量显著高于夏季, 其中, 张北是最典型的例子.

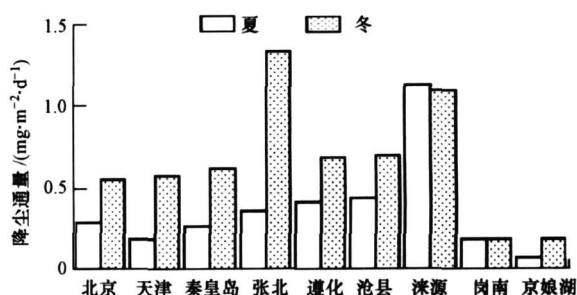


图 2 华北城、镇和背景样点夏、冬两季降尘量

Fig 2 Particle deposition flux in cities, towns and control sites in summer and winter

如图 3 所示, 经对数变换后, 两个季节所有样点的降尘通量 ( $m$ ) 与多环芳烃沉降通量 ( $P_{15}$ ) 之间呈

正相关关系 ( $r = 0.692$ ,  $p = 0.003$ ), 这反映了降尘量的首要影响. 这样的影响冬夏季有显著差别, 如果分别考虑两季的相关关系, 并剔除一个异常 (秦皇岛夏季), 两者的线性关系更加显著 ( $p$  值分别为 0.013 和 0.001). 冬季大气降尘中多环芳烃质量浓度显著高于夏季, 唯一的异常是秦皇岛夏季降尘中多环芳烃含量异常高. 其主要原因是采样地点靠近秦皇岛煤港, 样点受来自煤港的颗粒物污染.

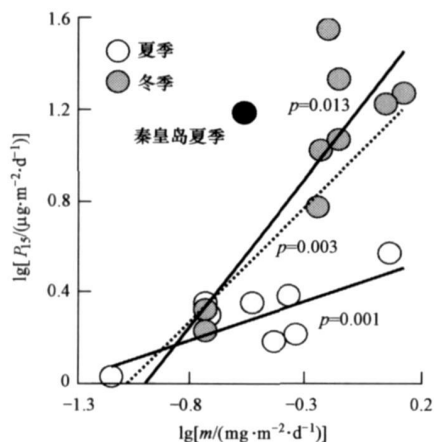


图 3 降尘量与多环芳烃沉降通量的关系 (夏季剔除秦皇岛一个异常)

Fig. 3 Flux relationship between particle and PAHs deposition except an outlier in summer

图 3 中各样点对回归曲线的残差多数表现为随机波动, 与样点类别无关. 除秦皇岛两季多环芳烃沉降通量显著偏高外, 其余城市、县城和对照点之

间无显著规律性差异. 由此可见, 大气颗粒物水平和季节是决定干沉降通量的关键因素.

### 3.3 干沉降多环芳烃的成分谱

图 4 给出了研究地区夏、冬两季多环芳烃干沉降成分谱. 其中, 城市、县城和背景 3 类样点各取均值和标准差. 总体而言, 成分谱的季节差异大于样点类别 (城市、县城、背景) 间差异, 表现出明显的区域性趋同特征. 虽然中国多环芳烃排放源谱在各地相当一致, 但本研究涉及的 3 种类型样点的多环芳烃排放源有一定差异. 生物质虽然是中国多环芳烃最重要的排放源, 但在北京和天津等大城市并不重要, 相反, 在全国排放清单中居次要地位的内燃机排放却是大城市多环芳烃的主要来源之一 (Zhang *et al.*, 2007). 4 个县城的主要排放源应当是生活燃煤, 而两个背景点观察到的沉降则应当源于周边污染地区的迁移. 由此可见, 导致本区域内多环芳烃分布谱趋同的原因应当是区域内排放多环芳烃在较大尺度上的扩散和输送. 有关研究发现, 在中度和重度污染的情况下, 北京市区大气颗粒物主要来自周边地区 (Streets *et al.*, 2007). 同理, 北京和其它大城市排放的多环芳烃可以经由相似途径扩散到周边地区. 3 种类型样点中最明显的差异是对照点高环化合物比例显著高于城市和县城. 大城市和县城冬季异常高的 PHE 是导致这些样点高环化合物相对量较低的主要原因, 此现象与北京通州地区的研究报道一致 (Zhang *et al.*, 2007), 其来源有待进一步深入探讨.

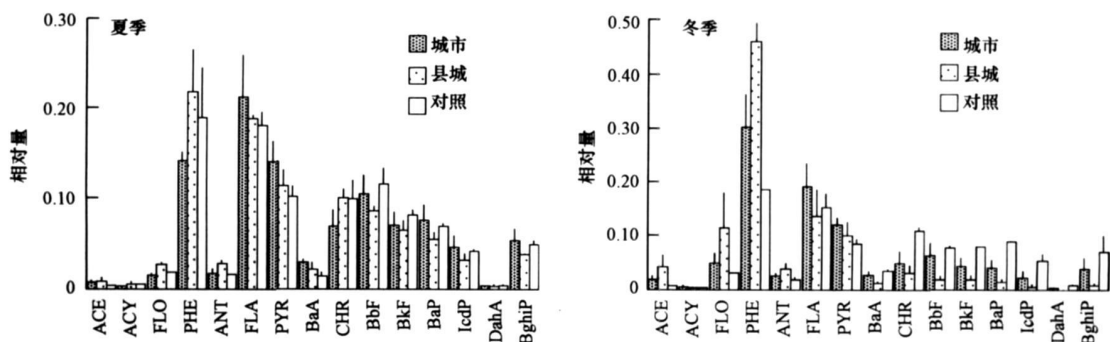


图 4 华北城、镇和背景样点夏、冬两季多环芳烃干沉降分布谱

Fig. 4 Composition profile in cities, towns and control sites in summer and winter

从图 4 中还可以看出, 每个类别样点成分谱的变异较小 (用竖线表示标准差), 说明每种类别内部的差异很小. 本地区干沉降多环芳烃成分谱的季节差异十分明显. 夏季的优势化合物为 FLA、PHE 和

PYR, 其次为从 CHR 到 BghiP 的高环化合物 (DahA 除外). 冬季 PHE 占绝对优势, FLA 和 PYR 的相对量与夏季相当, 高环化合物相对量则显著低于夏季. 图 5 的例子清楚表明, 同类样点之间干沉降多环

芳烃成分谱的高度一致性。

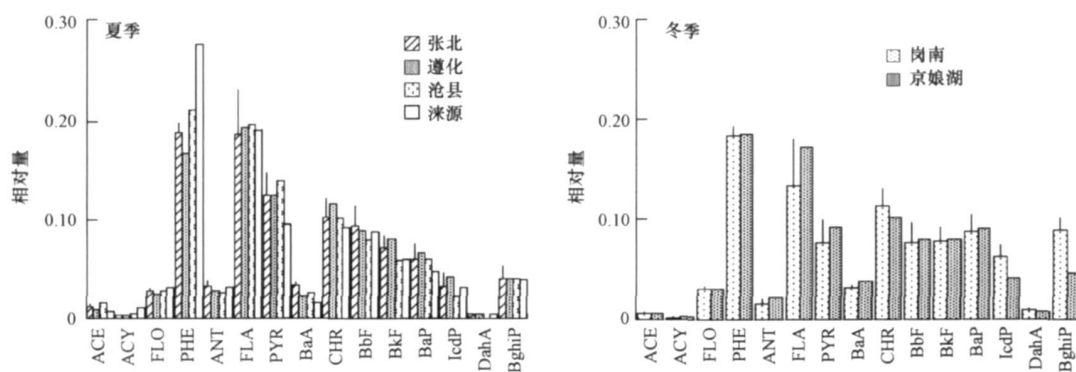


图 5 4 县城 (张北、遵化、沧县和涞源) 夏季和两背景点 (岗南和金娘湖) 冬季多环芳烃干沉降分布谱

Fig 5 Composition profile of PAHs in dry deposition of 4 towns in summer and 2 control sites in winter

综上所述,干沉降多环芳烃成分谱的主要差别来自季节,不同类别样点间差异小于季节变化,而同类样点间则十分相似。

#### 4 结论 (Conclusions)

1) 研究地区城镇夏季和冬季多环芳烃干沉降通量分别在  $1.50 \sim 15.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  和  $5.80 \sim 33.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  范围内,显著高于相应的对照点。

2) 冬季沉降通量显著高于夏季,影响多环芳烃干沉降通量的因素依次为降尘量和季节。显著高于夏季的降尘量以及降尘中较高的多环芳烃质量浓度均为冬季多环芳烃干沉降通量高的原因。

3) 多环芳烃干沉降中的成分谱也有明显的季节差异,不同类别样点之间差别相对较小。

责任作者简介:陶澍(1950—),男,长江特聘教授,博士生导师,研究方向为微量污染物有毒污染物的排放、环境行为、归趋和迁移。

#### 参考文献 (References):

- Chang K F, Fang G C, Chen J C, *et al* 2006 Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asia: A review from 1999 to 2004 [J]. *Environmental Pollution*, 142: 388—396
- Streets D G, Fu J S, Jang C J, *et al* 2007 Air quality during the 2008 Beijing Olympic Games [J]. *Atmospheric Environment* 41: 480—492
- Hong H S, Yin H L, Wang X H, *et al* 2007 Seasonal variation of PM<sub>10</sub>-bound PAHs in the atmosphere of Xianen, China [J]. *Atmospheric Research*, 85: 429—441
- Liu S Z, Tao S, Liu W X, *et al* 2007 Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in north China: a winter study [J]. *Environmental Science & Technology*, 41: 8256—8261
- Ollivon D, Blanchoud H, Motelay-Massei A, *et al* 2002 Atmospheric

- deposition of PAHs to an urban site, Paris, France [J]. *Atmospheric Environment* 36: 2891—2900
- Rossini P, Guerzoni S, Molinaroli E, *et al* 2005 Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice: part I: fluxes of metals, nutrients and organic contaminants [J]. *Environment International* 31: 959—974
- Sinich S, Hites R. 1995 Organic pollutant accumulation in vegetation [J]. *Environmental Science & Technology*, 29: 2905—2914
- Tao S, Cao H Y, Liu W X, *et al* 2003 Fate modeling of phenanthrene with regional variation in Tianjin, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 37: 2453—2459
- Tao S, Li X R, Yang Y, *et al* 2006 Dispersion modeling of polycyclic aromatic hydrocarbons from combustion of biomass and fossil fuels and production of coke in Tianjin, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 40: 4586—4591
- Wang G H, Kawamura K, Lee S C, *et al* 2006 Molecular seasonal and spatial distributions of organic aerosols from fourteen Chinese cities [J]. *Environmental Science & Technology* 40: 4619—4625
- 张树才, 沈亚婷, 王开颜, 等. 2007. 北京东南郊大气中多环芳烃的沉降 [J]. *环境科学研究*, 20(4): 28—33
- Zhang S C, Shen Y T, Wang K Y, *et al* 2007 Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition in the southeast suburb of Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences (China)*, 20(4): 28—33 (in Chinese)
- Zhang Y X, Cao J, Tao S. 2007. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China by county [J]. *Environmental Science & Technology*, 41: 683—687
- Zhang Y X, Tao S. 2008. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emissions in China [J]. *Environmental Pollution* 156: 657—663
- 左谦. 2007. 环渤海西部地区表土中的 PAHs 污染 [D]. 北京: 北京大学, 1—127
- Zuo Q. 2007. PAHs in surface soils from the Western Watershed of Bohai Sea, China [D]. Beijing: Peking University, 1—127 (in Chinese)