

鼎湖山自然保护区大气气溶胶中的 PAHs

祁士华¹ 盛国英¹ 傅家谟¹ 叶兆贤² 吴建勋²

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 广东省南海市环境监测站, 南海 528200)

摘要: 多环芳烃(PAHs)是环境中分布广泛、危害人类健康的有机化合物. 通过对鼎湖山自然保护区自然地理和大气气溶胶中苯并(a)芘分析认为, 春季样品中大气气溶胶中 PAHs 主要来源于高等植物排放, 夏季来源于珠江三角洲经济区化石燃烧排放.

关键词: 大气气溶胶; 多环芳烃; 珠江三角洲; 鼎湖山自然保护区.

中图分类号: X513 文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2001)01-0083-05

作者简介: 祁士华, 男, 教授, 1963年生, 1997年毕业于中国地质大学(武汉), 获博士学位, 主要从事地球化学方向的研究工作.

0 引言

多环芳烃(PAHs)是环境中分布最广泛、危害性最大的有机化合物. 多环芳烃对生物及人类的毒害主要是参与机体的代谢作用, 具有“致癌、致畸和致基因突变”等特征^[1~5], 是对人类健康潜在危害最大的一类有机化合物. 对于环境科学来说则是一个极为重要的研究热点, 是目前国际环境保护界高度重视的课题.

鼎湖山自然保护区位于珠江三角洲经济区西北边缘(图1), 其北部、西部和西北部均为人口较为稀少的山地, 自然植被覆盖较好, 人为污染物排放较少. 在以西北风为主的冬季, 大气气溶胶及其中的有机污染物主要来自于西北方向的天然生物排放; 而以东南风为主的夏季, 该处的大气气溶胶及其中的有机污染物则来自于东南方向的珠江三角洲. 显然, 冬季大气气溶胶中的有机污染物反映了环境的原始背景, 而夏季则反映了珠江三角洲气溶胶中有机污染的总体特征. 鼎湖山自然保护区位于北回归线上, 为南亚热带季风常绿阔叶林. 然而在全球北回归线上的其他陆地大部分是干旱沙漠或稀树草原. 据中南林学院森林旅游研究中心对鼎湖山飞水潭空气测定, 结果是每 100 m³ 空气负离子含量达到 105 600

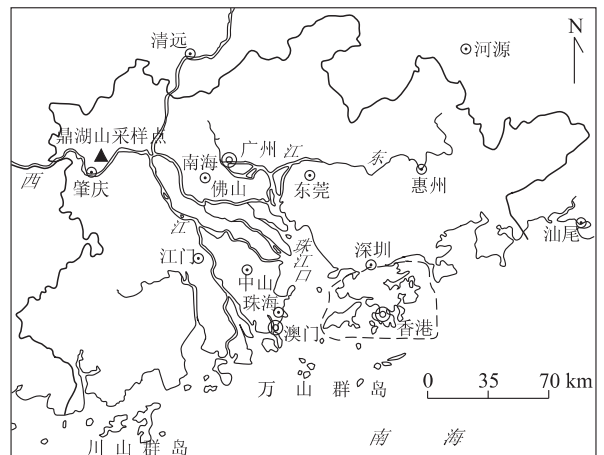


图1 鼎湖山自然保护区采样点位置

Fig. 1 Sampling location in Dinghushan natural protection area

个, 对7个取样点空气中细菌含量进行测定, 结果均为零. 这一现象在世界上都是罕见的^[6]. 从上述意义上讲该处大气是清洁的. 对该处进行大气气溶胶中多环芳烃(PAHs)研究可作为珠江三角洲经济区的区域性环境背景, 将对珠江三角洲经济区的大气多环芳烃有机污染毒害物的环境评价具有重要的贡献.

改革开放以来, 珠江三角洲作为一个特殊经济地区因为毗邻香港和澳门, 经济得以迅猛发展. 同时由于环境保护工作相对滞后, 使该地区城市和乡村出现较为严重的环境污染问题. 主要是因机动车及小型发电厂、化工厂排放的大气有机物污染和工业

及居民生活废水排放的水体有机物污染。在大气有机污染方面,许多学者对珠江三角洲包括香港和澳门在内的主要城市已作了相当深度的研究。由于大气气溶胶中多环芳烃(PAHs)在城市中具有普遍存在性,并且是与致癌变有关的首要大气污染物之一,故对该区主要城市以多环芳烃为主的大气气溶胶中有机污染物的研究得到学者们的高度重视,并发表了较多的研究成果^[7~15],但对大气气溶胶中以背景为目的的研究很少。由于大气有机污染存在随冬夏季变化的特性^[6],所以对鼎湖山自然保护区春季和夏季大气气溶胶中的 PAHs 均进行了研究。

1 样品采集与分析

采样时间分别为 1999 年 4 月 10 日至 13 日和 1999 年 8 月 6 日至 8 日,每个样品连续采集 24 h (从下午 5 时至次日下午 5 时),采样点与春季为同一位置,共采得样品 10 件,其中 DH01 和 DH02, DH03 和 DH04, DH15 和 DH06 及 DH07 和 DH10 为两台采样器同时采集的平行样品。采样仪器为标准大体积总悬浮颗粒(TSP)采样器,气溶胶吸附体为 20.3 cm×25.4 cm 石英纤维滤膜(2500 QAT, UP model, Palflex Products Corp.),采样时气体流速为 1.05 m³/min。采样前将滤膜放置在马弗炉中于 450 ℃下焙烧 4 h,再进行干燥 24 h 后称重,最后用铝箔包裹。采样完成后,附着有气溶胶的石英纤维滤膜需放入干燥皿中,24 h 后再称重,然后将其放入已净化的瓶中保存,并加入 3~5 mL 的二氯甲烷,待分析。

用二氯甲烷对气溶胶样品进行超声波抽提。抽提物采用硅胶层析柱分离成烷烃、芳烃(AHs)和极性 3 种组分。烷烃组分的分析和定量由 HP6890 型气相色谱仪完成。PAHs 化合物的鉴定和定量由 HP5972A 气相色谱-质谱(GC-MSD)完成。部分多环芳烃定量标准参考 US EPA 方法之 610 的 QA/QC,使用了单个 PAHs 纯度达 98% 的 16 种多环芳烃(萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、茚并(1,2,3-cd)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(ghi)芘)的标准混合物。空白实验显示,芳烃稀释液中检测到痕量脂类,但这些污染不会影响所研究化合物的认识和定量。在 GC-MSD 分析之前,样品中均加入了一定量体积的 20 mg/mL 的六甲苯作为内标^[17,18]。

2 样品分析结果

通过称重法确定了气溶胶样品中 TSP 和可抽提有机物(EOM)的质量浓度,将结果和采样时的有关气候参数列于表 1。在肇庆市鼎湖山自然保护区气溶胶样品中检测出包括 US EPA 优控污染物在内,包括烷基多环芳烃、苯并(e)芘、间四联苯及晕苯等多环芳烃约 30 多种,其中春、夏季优控污染物 PAHs 的质量浓度见于表 2。

表 1 气溶胶采样参数及样品中 TSP 和 EOM 的质量浓度
Table 1 Sampling parameters and mass concentration of TSP and EOM in aerosols

样号	采样时间	平均气温/K	天气状况	$\rho(\text{TSP})/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho(\text{EOM})/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$
DH01	19990410—	294.7	阴转小雨、无风	105.9	6.11
DH02	19990411			109.8	6.31
DH03	19990411—	294.8	阴转晴、北风 1 级	81.1	5.75
DH04	19990412			79.7	5.53
DH05	19990412—	296.2	晴、北风 2 级	89.3	4.36
DH06	19990413			89.3	4.10
DH07	19990806—	302.3	晴转小雨转晴,东南风 1 级	45.3	3.40
DH10	19990807			44.4	3.28
DH08	19990807— 19990808	302.9	晴到多云,东南风 1 级	53.9	3.12
DH09	19990808— 19990809	302.3	晴转大雨转多云,雨时北风 4 级转东南风	46.0	3.39

3 讨论

3.1 数据质量评价

从表 1 中的平行样品可计算出样品的 TSP 的误差分别为 1.8%, 0.1%, 0.0% 和 1.0%, EOM 的误差分别为 2.0%, 2.0%, 3.1% 和 1.8%。表 2 中 PAHs 优控污染物总量的误差分别为 0.2%, 5.3% 和 3.6%, 各组分最大误差为 1.8%, 3.1% 和 5.3%; 表 2 中 PAHs 优控污染物总量的误差 2.2%; 说明本次样品从采集到分析都达到质量要求,最终数据是可信的。

3.2 数据特征

将鼎湖山自然保护区大气气溶胶样品中 PAHs 质量浓度无论是单个化合物还是其总量均较同季节珠江三角洲经济区内城市中的低^[10~14]。表 2 和图 2 显示,不同的季节大气气溶胶中单个多环芳烃质量浓度存在差异。夏季气溶胶中优控多环芳烃各组分质量浓度的平均值除苯并(a)芘外,其他所有检出组

表 2 春、夏季气溶胶中优控污染物 PAHs 的质量浓度

Table 2 Compositions of priority pollutant PAHs in aerosols in spring and summer

ng/m³

PAHs	春季							夏季						
	DH01	DH02	DH03	DH04	DH05	DH06	春季平均值	第一个 24 h 采集样品			DH08	DH09	夏季平均值*	
	DH07			DH10			平均值							
萘	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
苊	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
二氢苊	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
芴	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
菲	0.11	0.17	0.12	0.12	0.20	0.12	0.14±0.04	0.05	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03	0.04±0.01
葱	tr.	tr.	n. d.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
荧葱	0.37	0.40	0.40	0.40	0.40	0.37	0.39±0.15	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08±0.00
芘	0.46	0.46	0.58	0.61	0.54	0.52	0.53±0.06	0.13	0.15	0.14	0.13	0.17	0.17	0.15±0.02
苯并(a)葱	0.09	0.09	0.15	0.22	0.26	0.35	0.19±0.10	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08±0.00
蒽	1.06	1.15	0.98	0.98	1.06	1.07	1.05±0.06	0.18	0.20	0.19	0.16	0.23	0.23	0.19±0.04
苯并(b)荧葱	1.92	1.93	1.83	2.03	1.57	1.64	1.82±0.18	0.22	0.22	0.22	0.29	0.39	0.39	0.30±0.09
苯并(k)荧葱	1.55	1.56	1.43	1.57	1.23	1.12	1.41±0.19	0.26	0.27	0.27	0.24	0.25	0.25	0.25±0.02
苯并(a)芘	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03	0.02±0.02	0.17	0.14	0.16	0.16	0.25	0.25	0.19±0.05
茚并(a)芘	2.40	2.07	2.44	2.71	2.14	1.99	2.29±0.27	0.26	0.27	0.27	0.32	0.37	0.37	0.32±0.05
二苯并(a,h)葱	0.49	0.55	0.52	0.55	0.57	0.49	0.53±0.03	tr.	tr.	tr.	tr.	0.03	0.03	0.01±0.02
苯并(ghi)芘	2.37	2.39	2.50	2.95	2.06	2.34	2.44±0.29	0.32	0.33	0.33	0.40	0.51	0.51	0.41±0.09
总量	10.82	10.77	10.95	12.18	10.06	10.04	10.80±0.78	1.76	1.84	1.80	1.88	2.40	2.40	2.03±0.32

tr. 痕量; n. d. 未检出; * 为 DH07 和 DH10 样品的平均值与 DH08 及 DH09 三项目的平均值。

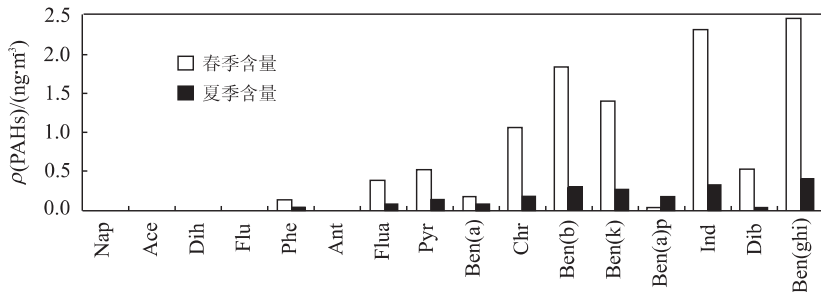


图 2 鼎湖山自然保护区大气气溶胶中不同季节 PAHs 质量浓度比较

Fig. 2 Comparison of mass concentrations of PAHs in aerosols in different seasons at Dinghushan natural protection area
 Nap. 萘; Ace. 苊; Dih. 二氢苊; Flu. 芴; Phe. 菲; Ant. 葱; Flua. 荧葱; Pyr. 芘; Ben(a). 苯并(a)葱; Chr. 蒽; Ben(b). 苯并(b)荧葱; Ben(k). 苯并(k)荧葱; Ben(a)p. 苯并(a)芘; Ind. 茚并(1,2,3-cd)芘; Dib. 二苯并(a,h)葱; Ben(ghi). 苯并(ghi)芘

分的质量浓度均低于春季气溶胶中的质量浓度. 夏季的总量较春季的低得多, 仅为春季的 18.8%. 这一点与学者们在其他地方研究所得出的结论一致. 在该背景点夏季气溶胶样品中苯并(a)芘的质量浓度为 0.19 ng/m³, 春季样品中仅为 0.02 ng/m³, 夏季是春季的 9.5 倍. 作为强致癌的化合物出现这样的特征, 值得重视. 从普遍认为苯并(a)芘来源于化石燃料高温不完全燃烧这一点出发^[10,11], 夏季的苯并(a)芘高质量浓度现象可能反映了与春季的具有不同来源的特征. 另一个化合物, 二苯并(a,h)葱, 在夏季显得特别低, 仅为春季样品的 2%. 所以, 取苯并(a)芘与二苯并(a,h)葱的比值(春、夏季之比分别

为 0.04, 19)可能是具有特殊意义的一项指标.

3.3 鼎湖山自然保护区气溶胶中 PAHs 的来源

鼎湖山自然保护区位于珠江三角洲经济区西北边缘, 其北部、西部和西北部均为人口较为稀少的山地, 自然植被覆盖较好, 人为污染物排放较少. 在以西北风为主的冬季, 大气气溶胶及其中的有机污染物主要来自于西北方向的天然生物排放; 而以东南风为主的夏季, 该处的大气气溶胶及其中的有机污染物则来自于东南方向的珠江三角洲. 春季样品采集过程中大气流动以西北风为主, 春季气溶胶中的 PAHs 主要来源于高等植物的排放, 故代表性化合物苯并(a)芘质量浓度极低. 表 1 中显示, 在夏季采

样的时间内,背景区以东南风为主,即采样区大气主要来源于东南方向的珠江三角洲经济区,故夏季苯并(a)芘质量浓度较春季的高。所以夏季大气气溶胶中有机污染物,特别是 PAHs 应是珠江三角洲经济区区域平均值的总体反映。但其他多环芳烃质量浓度及总量均为夏季较春季的低,这与鼎湖山自然保护区位于北回归线以南,夏季超强阳光照射所发生的多环芳烃光降解有关^[19~21]。

4 结论

(1)鼎湖山自然保护区大气气溶胶样品中萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、蒽、芘、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、茚并(1,2,3-cd)芘、二苯并(a,h)蒽和苯并(ghi)芘及总量的平均值春季分别为未检出、未检出、未检出、痕量、0.14,痕量、0.39,0.53,0.19,1.05,1.82,1.41,0.02,2.29,0.53,2.44和10.80(ng/m^3),夏季分别为未检出、未检出、未检出、痕量、0.04,痕量、0.08,0.15,0.08,0.19,0.30,0.25,0.19,0.32,0.01,0.41和2.03(ng/m^3)。

(2)通过鼎湖山自然保护区自然地理和大气气溶胶中苯并(a)芘分析认为春季样品中大气气溶胶中 PAHs 质量浓度主要来源于高等植物排放,夏季来源于珠江三角洲经济区化石燃烧排放。

参考文献:

[1] 王连生,孔令仁,韩朔睽. 致癌有机物[M]. 北京:中国环境科学出版社,1993. 439.

[2] 汪安璞. 我国大气化学研究进展[J]. 环境科学进展, 1994, 2(3): 1.

[3] 朱利中,松下秀鹤. 空气中多环芳烃研究现状[J]. 环境科学进展,1997, 5(5): 18.

[4] Xu X B, Chu S G, Song N. Review: application of chromatographic studies of air pollution in China [J]. J Chromatogr A, 1995, 710: 21.

[5] Peltonen K, Kuljukka T. Review: air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. J Chromatography A, 1995, (710): 93~108.

[6] 陈卉,邱敏. 鼎湖天然大氧吧揭秘[N]. 广州日报,1998—12—25(1).

[7] 张健,盛国英,徐玉平,等. 中国几个城市大气尘埃中可溶有机质的初步研究[A]. 见:中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究室研究年报(1988)[C]. 北京:

科学出版社,1990. 221~228.

[8] 周玉春,叶汝求,汤国才,等. 广州气溶胶中有机物的分布及其与人体健康关系的研究[J]. 环境科学研究, 1991a, 4(2): 41~51.

[9] 周玉春,叶汝求,汤国才,等. 气溶胶中有机污染物及其分布规律的研究[J]. 中国环境科学,1991, 11(5): 33~37.

[10] Simoneit B R T, Sheng G, Cheng X, et al. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China [J]. Atmos Environ, 1991, 25A(10): 2111~2129.

[11] 盛国英,傅家谟,张健,等. 中国一些城市气溶胶中可溶有机质的生物标志物研究[J]. 广州环境科学,1993, 8(6): 5~9.

[12] 盛国英,傅家谟,闵育顺,等. 广州市环境中优控有机污染物初步研究[J]. 广州环境科学,1995, 10(2): 28~32.

[13] Fu J, Sheng G, Chen Y, et al. Preliminary study of organic pollutants in air of Guangzhou, Hong Kong and Macao [A]. In: Eganhouse R P, ed. Molecular markers in environmental geochemistry [C]. [s. l.]: American Chemical Society, 1997. 164~176.

[14] 成玉,闵育顺,盛国英,等. 珠江三角洲气溶胶中有机污染及控制对策[J]. 环境科学研究,1998, 11(2): 28~30.

[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、来源及时空变化[J]. 环境科学学报, 1999, 19(1): 98~100.

[16] Menichini E, Monfredini F, Merli F. The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993—1998 [J]. Atmos Environ, 1999, (33): 3739~3750.

[17] Camel V, Caude M. Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air [J]. J Chromatography A. 1995, (710): 3~19.

[18] 成玉,盛国英,傅家谟,等. 大气气溶胶中多环芳烃的定量分析[J]. 环境化学,1996, 15(4): 360~365.

[19] Pan X, Chen L, Qi S, et al. Photodegradation of PAHs in aerosols sorbed on quartz filters [J]. 复旦大学学报(自然科学版),1999, 38(1): 119~122.

[20] Kamens R M, Guo Z, Fulcher J N, et al. Influence of humidity sunlight and temperature on the daytime decay of polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles [J]. Environ Sci Technol, 1998, 32: 103.

[21] McDow S R, Sun Q R, Vartiainen M, et al. Effect of composition and state of organic components on polycyclic aromatic hydrocarbons decay in atmospheric aerosols [J]. Environ Sci Technol, 1994, 28: 2147.

PAHs IN AEROSOLS AT DINGHUSHAN NATURAL PROTECTION ZONE

Qi Shihua¹ Sheng Guoying¹ Fu Jiamo¹ Ye Zhaoxian¹ Wu Jianxun²

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640, China; 2. Nanhai Environmental Protection Monitoring Station, Guangdong Province, Nanhai 528200, China)

Abstract: The PAHs, widely distributed in our environment, and harmful to our health, is a kind of organic compounds. The analysis of the natural geography in the Dinghushan natural protection zone and that of the benzopyrene in aerosols conclude that the content of PAHs in aerosols in the spring samples comes mainly from the emission from the plants. However that in the summer samples comes mainly from the discharge of the fossil burning in the Pearl River Delta Economic Zone.

Key words: aerosol; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); Pearl River delta; Dinghushan natural protection zone.

北大方正推出书版 9.0 和文易软件

最近北大方正推出了方正书版 9.0 组版软件和方正文易格式转换软件。

方正书版 9.0 是在中文 WIN95/98 上运行的 32 位批处理书刊排版软件,保证了与低版本的兼容性。它的主要特点:(1)在中文 WIN95/98 集成环境下运行,支持 Windows 标准文件名;(2)支持 JPG, GIF, BMP, TIF, EPS, GRH, PIC 等图形文件格式,前 5 种图形文件能在屏幕上显示;(3)彩色版面设计功能,可以在小样文件中使用彩色注解指定文件的 C, M, Y, K 颜色;(4)支持单字节的 ASCII 字符使用外挂字体;(5)重新提供与书版 6.0 类似的符号;(6)完全支持 GBK 标准汉字和图形符号,(7)增强的大样预览功能;(8)注解的增加与改进;(9)符号的增加;(10)对繁体字的更强支持;等等。

方正文易(WordEasy)是北大方正技术研究院开发的基于 32 位中文 WIN95/98 和 WIN NT 操作系统的转换软件。它可将多种文件格式(PS, TIF, EPS)和方正各个时期的排版结果(S2, S72, PS2, PS)转换成 PDF 文件。PDF (Portable Document Format)是 Adobe 推出的一种文件格式,它具有保

持原文特性、页面独立、可预示和多媒体链接的功能,方正文易采用这种格式并加强对中文环境的支持,保持汉字的特性,满足中文用户的需求。该格式的文档可以通过免费的 Acrobat Reader 直接在网阅读、打印,是网络出版和文件交换的工业标准之一。

《地球科学》中、英文版已从 2000 年第 4 期开始使用方正书版 9.0 图文(表)混排,且通过方正文易把 PS 文件转换成 PDF 文件实现全文上网,使用效果良好。转换结果见“地球科学在线”网站 <http://www.earth-science.net/>。目前还有中国科技信息研究所万方数据中心的“数字化期刊”采用 PDF 文件用于期刊上网。

《地球科学》编辑部目前提供 S2, S72 文件转换 PDF 文件的服务。

方正排版软件在湖北地区一级代理为金山顶尖集团武汉金方正公司;地址:珞瑜路 39 号南极电脑广场一楼 1288 号(方正产品专卖店);电话:027-87644212,87650251。