

上海市大气颗粒物中多环芳烃的季节变化特征 和致癌风险评价*

熊胜春¹ 陈颖军^{2**} 支国瑞³ 盛国英^{1,3} 傅家谟^{1,3}

(1 上海大学环境污染与健康研究所, 上海, 200072; 2 中国科学院烟台海岸带可持续发展研究所, 烟台, 264003;
3 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, 广州, 510640)

摘 要 对上海市城区和郊区采集的 64 个总悬浮颗粒物(TSP)样品进行 GC/MS 分析, 结果表明: 全年 PAHs 浓度范围为 2.25—221.6 ng · m⁻³, 并呈现明显的秋、冬季节高而夏季低的变化特征, 且 PAHs 年平均浓度郊区稍微高于城区. 多环芳烃中苯并(b+k)荧蒽、茚并(1,2,3-cd)芘、晕苯等化合物相对含量较高, 四环以上的组分全年平均含量在 90% 以上. 采用苯并(a)芘和苯并(a)芘等效质量浓度(BaPE)对上海市大气颗粒物中的 PAHs 进行致癌风险评价, BaP 年均值在城区和郊区分别为 2.57 ng · m⁻³ 和 2.86 ng · m⁻³, 秋季 BaP 年均值超过了居民区标准限值(5.0 ng · m⁻³). BaPE 在城区和郊区的年均浓度分别为 5.82 ng · m⁻³ 和 7.24 ng · m⁻³, 秋季污染最为严重.

关键词 多环芳烃, 颗粒物, 等效浓度, 上海市.

大气颗粒物上的多环芳烃(PAHs)在城市大气中普遍存在, 而燃煤和汽车尾气是城市大气中 PAHs 的主要来源^[1-3]. 由于不同的 PAHs 化合物的致癌毒性具有较大差异, 用单一的苯并(a)芘指标并不能全面反应 PAHs 的致癌风险^[4].

本文考察了上海市城区和郊区 2005 年 10 月至 2006 年 8 月大气总悬浮颗粒物(TSP)中 PAHs 的污染状况和季节变化特征, 并采用苯并(a)芘等效浓度(BaPE)对大气中的 PAHs 进行致癌风险评价.

1 样品的采集和分析

于 2005 年 10 月至 2006 年 8 月选择上海市区和郊区: (1) 闸北点(ZB)设在上海市区上海大学延长校区科技园八层楼顶, 高约 35m, 周围开阔, 空气流畅; (2) 嘉定点(JD)设在上海市西北部嘉定区环境监测站四层楼顶, 高约 15m, 与监测站的大气采样仪器相邻, 附近没有高层建筑, 监测站前面有一条车辆稀少的公路. 两个采样点相距约 25km.

TSP 样品采用大流量空气总悬浮颗粒物采样器及玻璃纤维滤膜(Whatman, 20.3cm × 25.4cm)过滤收集, 同时利用聚氨酯泡沫(PUF)收集气相污染物. 采样前后均用流量校准器对采样器进行检测和校准, 校准后流量为 460 L · m⁻³. 分别于 2005 年 10 月、2006 年 1 月、4 月和 7 月采集上海秋季、冬季、春季和夏季的样品, 每月采集 8 个样品, 每个样品持续采集 24h. 采样结束后用干净铝箔包裹密封好后置于 -20℃ 冰箱中保存. 样品都是在无雨的条件下采集的, 记录采样当天的气象条件.

将滤膜样品剪碎置于 250ml 广口瓶中, 用二氯甲烷超声抽提 20min, 过滤, 反复 3 次. 将提取液合并, 在旋转蒸发仪上进行浓缩, 更换溶剂为正己烷, 然后采用硅胶氧化铝复合柱进行分离, 分别得到烷烃和芳烃组分. 将芳烃组分旋转蒸发浓缩至 1.0ml 左右, 转移至 2.0ml 的样品瓶中, 再经高纯氮气吹扫浓缩至 0.4ml, 于 -20℃ 保存.

利用气相色谱-质谱联用仪(GC6890/MS5975)进行分析. 色谱条件: 色谱柱为 HP-5MS(25m × 0.32mm × 0.25μm)石英毛细管柱; 载气为高纯氮气, 进样口温度为 300℃, 检测器温度为 300℃, 无分流进样; 升温程序: 初始柱温 60℃, 保留 5min, 以 8℃ · min⁻¹ 升温至 300℃, 保留 20min. 质谱条件: EI 源, 电子能量 70eV, 全扫描和 SIM 模式同时进行, 扫描范围为 M/Z: 50—500amu. 定量采用

2008 年 1 月 23 日收稿.

* 国家自然科学基金青年基金项目(40605033); 上海市重点学科(T0105)资助项目. ** 通讯作者, E-mail: yjchen@yic.ac.cn

6 点校正曲线和内标法, 进样前样品中加入一定量六甲基苯溶液作为内标, 定量结果经回收率校正.

所有样品(包括野外空白和实验空白样品)在溶剂提取前加入一定量氘代 PAHs 作为回收率指示物: 萘-D₈, 苊-D₈, 菲-D₁₀, 荧蒽-D₁₀, 芘-D₁₀, 苯并(a)芘-D₁₂和苯并(g,h,i)芘-D₁₂. 野外空白样品的采集过程: 将干净滤膜带至采样点, 按采集真实样品的步骤将滤膜置于采样器上, 不开机状态下放置 30min 后, 回收用干净铝箔包裹存于冰箱中. 经测定, 空白样品中检出少量的菲(<5%)等挥发性较强的化合物, 样品最后结果给予空白扣除. 加标空白的 16 种 PAHs 的回收率在 36%(萘)和 133%(茚并(1,2,3-cd)芘)之间.

2 大气颗粒物中 PAHs 污染现状

通过采样分析, 测得 ZB 采样点 TSP 浓度的变化范围是 55.03—638.18 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 而 JD 采样点 TSP 浓度为 88.12—429.85 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 两个采样点 TSP 年平均浓度均为 204 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 稍稍超过国家二级标准. 所有样品中检测并定量了 17 种化合物: 苊(ACY)、二氢苊(ACE)、芴(FLU)、菲(PHE)、蒽(ANT)、荧蒽(FLO)、芘(PYR)、苯并(a)蒽(BaA)、蒾(CHR)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(e)芘(BeP)、苯并(a)芘(BaP)、茚并(1,2,3-cd)芘(INP)、二苯并(a,h)蒽(DBA)、苯并(ghi)芘(BghiP)和晕苯(COR). 其中包括美国 EPA15 种优先控制的 PAHs(除萘外), 在 ZB 采样点, PAHs 总量浓度范围是 2.25—221.6 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 年平均浓度 48.26 \pm 42.72 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 而在 JD 采样点, PAHs 变化范围为 3.34—147.17 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 年均浓度 56.72 \pm 33.34 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 对于 15 种优先控制的 PAHs, ZB 点的年均浓度为 40.51 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 在 JD 采样点则为 47.73 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 由此可见, 无论是总 PAHs 浓度还是优先控制 PAHs 浓度, JD 点均较 ZB 点稍微高一些, 这可能与采样点高度有一定关系, 与 ZB 点相比, JD 点的采样器安装高度较低, 加上采样点比较靠近公路, 汽车尾气和地面扬尘可能出现一定的干扰.

3 大气颗粒物中 PAHs 的季节与空间变化

图 1 为 ZB 和 JD 采样点不同季节 PAHs 总量浓度变化的柱形图, 由图 1 可以看出, 两个采样点的 PAHs 浓度呈现明显的季节变化, 秋、冬季浓度高, 而春、夏季浓度较低. 在 ZB 采样点, 春、夏、秋、冬四季 PAHs 总量浓度分别为 41.96, 14.55, 82.40 和 54.13 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 秋季和冬季 PAHs 浓度是夏季的 5.66 倍和 3.72 倍, 而在 JD 采样点, 春、夏、秋、冬四季浓度分别为 60.47, 23.03, 76.96 和 69.64 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 秋季和冬季浓度分别为夏季浓度的 3.34 倍和 3.02 倍.

PAHs 出现明显的季节变化特征主要是受上海气候类型的影响所致. 上海市属于典型的北亚热带季风气候, 冬季风从内陆吹来, 带来较脏的空气, 加剧了上海市大气的污染程度, 造成 PAHs 浓度偏高, 而在夏季, 主导风从海洋上刮来, 带来较为洁净的空气, 稀释了上海市上空的大气. 造成冬、夏两季差异的原因还表现为两季太阳辐射强度的差异, 上海市夏季温度高, 日照时间长, 紫外线辐射强, 且空气中较高的 OH⁻ 离子浓度也会使一些反应活性较强的 PAHs 由于光化学反应而消失^[5], 而在冬季, 太阳辐射相对较弱, 光化学反应影响较小. 春、夏季 PAHs 浓度较低主要是由于大气颗粒物和 PAHs 受到雨水较强的冲刷作用造成的. 另外, PAHs 随温度的季节变化在固、气相之间进行的分配也是影响 PAHs 季节差异的重要原因^[6]. 本研究中秋季的 TSP 和 PAHs 浓度均高于冬季, 这与之前的研究结果不同^[7]. 因为 2005 年秋季采样期间, 上海持续长时间干燥无雨天气, 据上海市的空气质量日报, 这一时期的 PM₁₀, SO₂, API 等指标出现了较高的数值, 伴随出现了明显的“灰霾”天气, 然而在冬季采样期间, 上海地区出现了多次降水, 冬季大气颗粒物浓度也较秋季低, 说明 PAHs 可能受到了降水的冲刷作用.

对比 ZB 和 JD 两个采样点, PAHs 平均浓度 JD 高于 ZB, 从图 1 可知, 除秋季外, 其余各季的 PAHs 浓度都是 JD 高于 ZB. 在冬季, 上海盛行偏北风, 而市区主导风主要来自东北部的海洋附近, 嘉定区主导风则来自内陆, 污染较大. 在夏季, 市区风主要来自东南部海洋, 带来较为洁净的空气, 而嘉定主导风则来自南面和东南面的城区. 另外, 采样器高度的不同可能也是造成 JD 和 ZB 点 PAHs 浓度差异的部分原因^[8]. 尽管 JD 点 PAHs 浓度稍稍高于 ZB 点, 但两者差异并不十分明显, 这主要是

上海市近些年的城市化进程加快和产业布局调整的结果。随着上海产业布局的调整，城区许多污染较重的企业或关闭或技术改造或搬迁至郊区；另外，新的工厂也不断地建设在郊区，这样就造成了上海地区污染源的重新分布，郊区有加重污染的趋势。

4 大气颗粒物 PAHs 的相对分布特征

从图 2 可以看出，ZB 和 JD 两个采样点 PAHs 各组分的年平均分布大致相同，最大含量的化合物均为苯并(b+k)荧蒹，其年均百分含量 ZB 和 JD 均为 21.8%，其次是 INP，其百分含量 ZB 和 JD 分别为 12.85% 和 14.39%，其它含量较高的化合物包括 CHR，BeP 和 COR 等。按照化合物的环数进行统计，五环化合物含量最多，年均含量 ZB 和 JD 分别占到 42.24% 和 43.84%，且冬季和夏季含量差异不大，说明五环化合物受季节的变化较小。在 ZB 和 JD 点，四环以上化合物分别占 94.71% 和 95.77%，即颗粒相 PAHs 主要为高环数化合物。三环化合物的含量季节变化较大，夏季含量最高，因为三环化合物蒸汽压高，受气温影响大，主要存在于气相中。

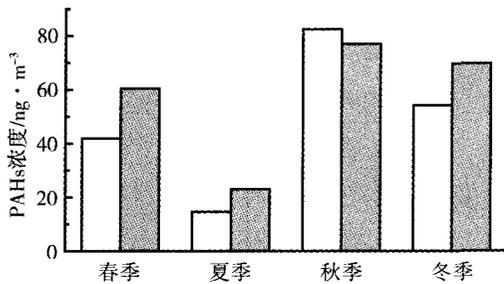


图 1 闸北区和嘉定区采样点 PAHs 总浓度的季节变化
□ ZB ■ JD

Fig. 1 The seasonal variation of total PAHs concentrations at ZB and JD sites in Shanghai city

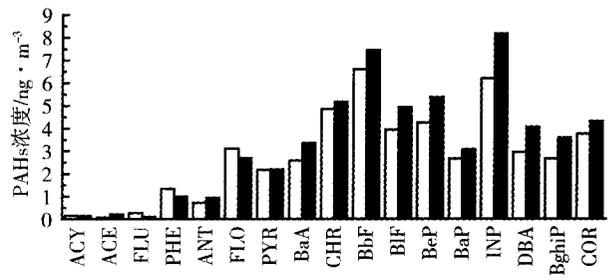


图 2 闸北区和嘉定区采样点大气颗粒物中 PAHs 的年平均浓度
□ ZB ■ JD

Fig. 2 Mean concentrations of PAHs components at ZB and JD sites in Shanghai city

5 大气颗粒物中 PAHs 的健康风险评价

PAHs 具有致癌性，其中以 BaP 最具代表性，常用 BaP 来评估 PAHs 的致癌风险。在本研究中，闸北采样点 BaP 年均浓度为 $2.57 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ($0-13.08 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)，嘉定采样点年均浓度为 $2.86 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ($0-10.48 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)，年均浓度均低于国标 GB3095-1996 规定值 ($10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)，但是都超过了世界卫生组织 (WHO) 推荐的标准值 ($1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)。整个采样期间，两个采样点均只有一天 BaP 的浓度超过 $10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ，在污染最严重的秋季。闸北和嘉定秋季 BaP 均值都超过居民区标准 ($5.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)，但夏季无样品超标现象，两个采样点各季节的 BaP 平均值为：秋季 > 冬季 > 春季 > 夏季，且每个季节的 BaP 均值都超过了世卫组织的推荐值，低于郭红莲^[7]报道的 $9.9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ，说明上海市经过新“三年环保行动”等措施以及调整相关产业政策，大气污染有所减轻，大气环境质量正在改善。

从健康风险评价角度出发，不同的 PAHs 具有不同致癌毒性，除了 BaP 外，BaA，BbF，BkF，INP 和 DBA 等高环 PAHs 也具有不可忽视的致癌潜力。因此，Yassaa^[4]等建议用苯并(a)芘等效质量浓度 BaPE 代替 BaP 来描述 PAHs 的毒性，所得结果比单用 BaP 指标更能全面地反应 PAHs 的毒性，计算公式如下：

$$\text{BaPE} = \text{BaA} \times 0.06 + \text{B(b+k)F} \times 0.07 + \text{BaP} + \text{DBA} \times 0.6 + \text{INP} \times 0.08$$

根据公式计算，闸北和嘉定的 BaPE 年均值分别为 $5.82 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $7.24 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ，分别为单一 BaP 的 2.3 倍和 2.5 倍。采样期间 BaPE 均值秋季最高而夏季最低，在闸北和嘉定秋季 BaPE 平均值分别是夏季的 4.6 倍和 3.5 倍，秋季污染最为严重，而春季和冬季 BaPE 水平相当。

综上所述，上海市闸北和嘉定采样点大气 PAHs 浓度出现明显的季节变化，秋、冬季高，而夏季低，郊区 PAHs 浓度稍微高于城区，但没有出现明显的城郊空间差异；城区和郊区大气颗粒物 PAHs 的组成分布非常接近，均以 BbF，BkF，INP，CHR 和 BeP 等化合物为主，4 环以上化合物的比例超过

90%。另外,采用 BaP 和 BaPE 对上海市城区和郊区大气颗粒物 PAHs 进行风险评价,两地秋季污染最严重, BaP 均值都超过了居民区标准 ($5.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)。

参 考 文 献

- [1] Wild S R, Jones K C, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the United Kingdom Environment; a Preliminary Source Inventory and Budget [J] . *Environmental Pollution*, 1995, **88**: 91—108
- [2] Simcik M F, Eisenreich S J, Liou P J, Source Apportionment and Source/Sink Relationships of PAHs in the Coastal Atmosphere of Chicago and Lake Michigan [J] . *Atmospheric Environment*, 1999, **33**: 5071—5079
- [3] Seung S P, Young J K, Chang H K, Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seoul, Korea [J] . *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 2917—2924
- [4] Yassaa N, Meklati B Y, Cecinato A. et al. , Particulate *n*-Alkanes, *n*-Alkanoic Acids and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Algiers City Area [J] . *Atmospheric Environment*, 2001, **35**: 1843—1851
- [5] McCow S R, Sun Q, Effect of Composition and State of Organic Components on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Decay in atmospheric aerosol [J] . *Atmospheric Environment*, 1994, **28** (12) : 2147—153
- [6] Pankow J F, Bidleman, T F, Interdependence of the Slopes and Intercepts from Log-log Correlations of Measured gas - particle Partitioning of Vapor Pressure. I. Theory and analysis of available data [J] . *Atmospheric Environment*, 1992, **26A**: 1071—1080
- [7] 郭红连, 陆晨刚, 余琦等, 上海大气可吸入颗粒物中多环芳烃 (PAHs) 的污染特征研究 [J] . 复旦学报 (自然科学版), 2004, **43** (6) : 1107—1112
- [8] Bi XH, Sheng GY, Peng PA et al. , Distribution of Particulate - and Vapor-Phase *n*-Alkanes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Atmosphere of Guangzhou, China [J] . *Atmospheric Environment*, 2003, **37**: 289—298

SEASONAL VARIATION AND CARCINOGENIC ASSESSMENT OF PARTICULATE POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SHANGHAI, CHINA

XIONG Sheng-chun¹ CHEN Ying-jun² ZHI Guo-rui³ SHENG Guo-ying^{1,3} FU Jia-mo^{1,3}

(1 Institute of Environmental Pollution and Health, Shanghai University, Shanghai, 20072, China;

2 Yantai Institute of Coastal Zone Research for Sustainable Development, Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264003, China;

3 State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China)

ABSTRACT

Total suspended particle (TSP) samples were collected at two sites (urban versus suburban area) in Shanghai between October 2005 and August 2006. 17 PAHs compounds including 15 EPA priority PAHs were extracted by ultrasonic extraction method and were quantified using GC/MS. The results indicated that the total amount of PAHs at two sampling sites ranged from 2.25 to 221.6 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$. Clear seasonal variation of PAHs concentration was observed at two sites with higher level in fall and winter but lower in summer and the value in suburban area was greater than that in urban area. PAHs profile was predominated by benzo(b+k)fluoranthene, indeno(1,2,3-cd)pyrene and coronene and the average contribution of high rings components (>4-ring) was more than 90% at both sites. Adopting benzo(a)pyrene(BaP) and benzo(a)pyrene-equivalent carcinogenic concentration (BaPE) to evaluate carcinogenic power of atmospheric aerosol PAHs, annual average concentration of BaP was 2.57 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ at Zhabei and 2.86 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ at Jiading, respectively; the BaP concentration at two site was in excess of the regional standard ($5.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$). The annual BaPE was 5.82 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ and 7.24 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ at urban and suburban area, respectively, and the highest level occurred in fall season.

Keywords: PAHs, TSP, equivalent carcinogenic concentration, Shanghai.