

# 城市大气环境中多环芳烃的季节变化和气固分配

郭鹏然, 杨运云, 王 畅

(中国广州分析测试中心, 广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广东 广州 510070)

## Seasonal Concentrations and Partitioning of PAHs in a Urban Site

GUO Peng-ran, YANG Yun-yun, WANG Chang

(Guangdong Key Laboratory of Chemical Emergency Test, China National Analytical Center, Guangzhou 510070, China)

**Abstract:** Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in gas phase and particle phase were determined by GC/MS, and seasonal gas-particle partitioning of PAHs was examined by correlating the partitioning coefficient( $K_p$ ) with the sub-cooled vapor pressures( $P_L$ ). Results show that concentrations of PAHs in gas phase are higher than that in particle, and the variation in slopes according to air mass origin is insignificant for summer and winter samples, which indicate that meteorological condition may play an important role in the partitioning of PAHs.

**Key words:** atmosphere; PAHs; gas/particle partition; GC/MS

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0210-02

多环芳烃类化合物 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是一种普遍存在的环境污染物, 具有强致癌性, 已经被美国 EPA 和欧洲 EEA 列为优先控制的环境污染物。大气中 PAHs 一般有两种来源: 一类是源于自然作用, 另一类是源于人类活动的产物, 而城市大气中 PAHs 几乎都来自人类活动<sup>[1]</sup>。PAHs 在大气固相分配对于其在大气中的迁移起决定性作用, 常用气固分配系数 ( $K_p$ ) 和过冷饱和蒸气压 ( $P_L$ ) 进行考察<sup>[2]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

GC/MS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪: 日本 Shimadzu 公司产品, DB-1MS 色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm); SP-100 加速溶剂萃取装置: 上海光谱产品; PS-1 型大流量 PUF 采样器: 美国 Thermo 公司产品。

正己烷、二氯甲烷和乙醚 (农残纯); 丙酮 (分析纯); PAHs 混合标准、同位素示踪物 (Naph-D<sub>8</sub>、Acpy-D<sub>10</sub>、Phen-D<sub>10</sub>、Chr-D<sub>12</sub>) 和内标物茈-D<sub>12</sub> (Per-D<sub>12</sub>): 购自美国 Accustandard 公司。

### 1.2 样品的采集

本研究采样点为广州市区。环境空气样品由 PUF 采样器采集, 石英纤维滤膜 (QFF, 美国 Whatman 公司产品) 收集空气颗粒物, 聚氨酯海绵芯 (PUF, 美国 Supleco 公司产品) 收集蒸气态有机物。采样稳定流速约为 0.173 m<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, 连续采样 24 h, 采样体积约为 250 m<sup>3</sup>。采样时间段为 2005 年 4 月至 2006 年 3 月, 采样频率为每个采样点每周 1 次, 共采集到 99 个样品。样品称重前置于 25 °C 干燥器中平衡 24 h, 然后进行样品提取。

### 1.3 样品的前处理

**1.3.1 加速溶剂萃取** 采样后的 PUF 和 QFF 用加速溶剂萃取法萃取 PAHs, 萃取溶剂为 V (正己

烷):V(二氯甲烷):V(乙醚)=7:1:2, 萃取温度 100 °C, 萃取压力 120 bar, 每次静态萃取时间 15 min, 连续萃取 4 次, 合并萃取液, K-D 浓缩器至约 1.0 mL, 然后氮气吹至近干, 用 1.0 mL 正己烷溶解。

**1.3.2 净化** 采用固相萃取法(SPE)净化, SPE柱采用 AccuBOND II SILICA Cartridges (500 mg/6 mL 美国 Agilent 公司产品), 依次用丙酮和正己烷平衡清洗 SPE 柱, 正己烷/二氯甲烷淋洗收集洗脱液, 用温和 N<sub>2</sub>气流吹扫净化得到洗脱液, 使其浓缩至 0.5 mL 后, GC/MS 分析。

#### 1.4 仪器分析及样品定量

GC/MS 采用不分流模式进样; 进样口温度 280 °C; 升温程序: 60 °C 保持 3 min, 8 °C·min<sup>-1</sup> 升至 150 °C, 然后 10 °C·min<sup>-1</sup> 升至 300 °C 保持 5 min; 载气(He)流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>; 进样量 1.0 μL。

EI 离子源, 离子源温度 200 °C, 采用全扫描(Scan)和选择离子监测(SIM)模式记录, 质量扫描范围 *m/z* 50~500, SIM 离子 *m/z* 128、136、152、154、162、166、178、188、202、228、240、252、264、276、278。采用内标法计算各 PAHs 的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAHs 在气固两相中的含量

16 种 PAHs 在颗粒相中的浓度为 (16.44 ± 14.57) ng·m<sup>-3</sup>, 在蒸气相中的浓度为 (53.47 ± 34.07) ng·m<sup>-3</sup>, 蒸气相中浓度较高。PAHs 在气固两相中分配和随季节变化示于图 1。颗粒相和蒸气相中 PAHs 浓度在夏季时较低, 而在冬季时较高, 这一方面可能是由于广州冬季空气中总固体悬浮颗粒相比夏季较高所致, 另一方面可能是夏季高温使 PAHs 降解致使其空气浓度较低。

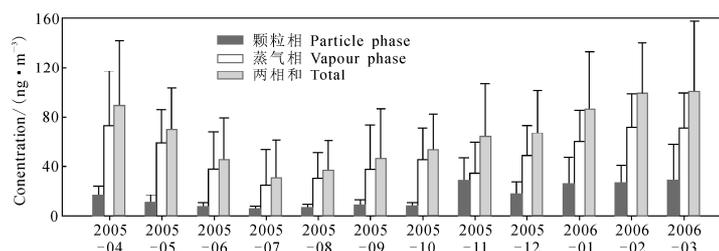


图 1 PAHs 在气固两相中的含量

Fig.1 Concentrations of PAHs in gas and particle phase

### 2.2 季节变化对 PAHs 在气固相分配影响

采用  $K_p$  和相应  $P_L$  对 PAHs 季节气固分配的考察结果示于图 2。当 PAHs 主要分布在蒸气相中时, PAHs 在颗粒物上的不可逆吸附对其  $\log K_p$  会有明显影响, 造成  $\log K_p \sim \log P_L$  斜率偏离 -1。采样点夏季时气团来自海洋上, 而冬季则来自大陆。由于夏季 PAHs 的蒸气相/颗粒相浓度比相对于冬季而言较高, 使夏季时斜率比冬季时偏离 -1。然而由于斜率相差不大, 表明气团来源对 PAHs 浓度影响较小。

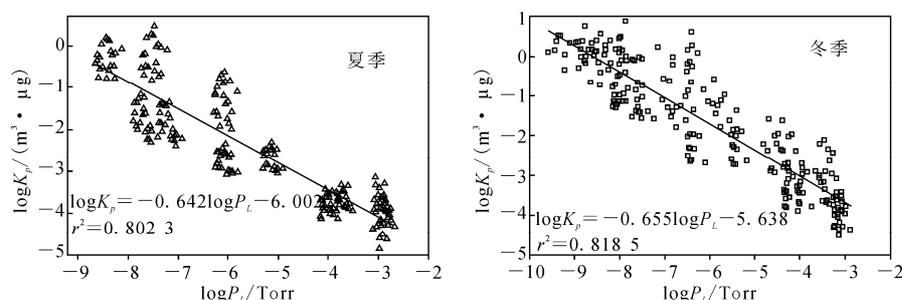


图 2 季节变化对 PAHs 在气固相分配影响

Fig.2 Effect of seasonal variation on gas-particle partition of PAHs