

## 广州麓湖大气多环芳烃的干湿沉降\*

李 军<sup>1,2</sup> 张 干<sup>2</sup> 祁士华<sup>1,2</sup> 刘国卿<sup>2</sup> 张伟玲<sup>2</sup>

(1: 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074; 2: 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

**提 要** 以广州麓湖为小型城市湖泊的代表, 对大气中多环芳烃的颗粒态沉降进行了连续一年的采样与分析. 结果表明, 年均颗粒态多环芳烃的沉降通量为  $0.47\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ . 全年直接由大气输入到麓湖的颗粒态多环芳烃总量约为  $0.1\text{kg}$ . 不同季节相比, 夏季多环芳烃的沉降通量略高于秋季, 而冬春季最高. 对比大气总悬浮颗粒物中多环芳烃的组成发现, 当降雨量增大时, 沉降颗粒物中多环芳烃的组成逐渐趋近于大气总悬浮物中多环芳烃的组成. 广州地区雨热同期、干冷咸至的季风气候特点, 以及由此导致的大气颗粒物粒径变化和 PAHs 的气-粒分配变化, 与大气 PAHs 污染程度一起, 共同控制着沉降颗粒物中 PAHs 相对组成的季节变化.

**关键词** 多环芳烃 大气沉降 颗粒物 麓湖

**分类号** P343.3 X524

多环芳烃是一组高温不完全燃烧成因的半挥发性有机污染物, 饱和蒸汽压跨度大 ( $10^{-4}$ - $10^{-11}$ ), 以气相和颗粒相的形态存在于大气中, 主要通过大气传输与沉降作用沉降到离污染源远近不同的地表和水体<sup>[1-3]</sup>. 依其沉降方式分为干沉降、湿沉降和界面间的交换, 依其沉降形态则分为气相和颗粒相沉降. 不同环境介质、特别是各种水体受到大气沉降的影响深受关注. 欧洲 17 个国家于九十年代末开展的大气与沉积物中 POPs 的区域监测计划 (EMEP); 美国和加拿大在 80 年代发现大气沉降是北美五大湖中一些毒害有机物的主要输入途径, 进而有针对性地在 1990 年合作启动了大气沉降综合监测计划 (IADN), 该计划一直延续至今.

麓湖是广州市内一个半封闭性的小型人工湖泊, 面积为  $0.213\text{km}^2$ , 平均水深  $2.40\text{m}$ , 最大水深  $5.48\text{m}$ , 集水面积  $2.83\text{km}^2$ <sup>[4]</sup>. 湖水自我更新能力远较河流为差, 极易产生毒害有机污染物的累积, 引起整个湖泊生态系统的退化. 本文报道了大气中多环芳烃通过颗粒物沉降到麓湖的沉降通量季节变化特征.

### 1 样品采集与分析

2001 年 5 月至 2002 年 3 月, 在麓湖岸边开阔地带连续采集样品. 有机污染物干湿沉降采样器为自行加工制作, 其设计原理为欧洲 EMEP 计划所推荐. 采样器上部为一不锈钢

\* 国家自然科学基金 (40073028) 和中国科学院创新基地前沿项目联合资助.

2002-12-12 收稿; 2003-03-15 收修改稿. 李军, 男, 1972 年出生, 硕士, email: junli@gig.ac.cn

倒圆锥形接收口, 直径 25cm, 大气颗粒物收集于其下的一层石英滤膜 (2500QAT, UP Model, Pallflex Products Co.) 上, 采样时间为连续 1 月. 为了了解颗粒态多环芳烃的沉降通量与大气总悬浮颗粒物 (TSP) 的关系, 在同一地点用大流量采样器采集了大气总悬浮颗粒物 (TSP) 和气相中的有机污染物, 为期 1 年、每周一次, 每个样品采集 12h (从上午 8:00 至次日上午 7:00, 每隔 1h 采集 1h, 采样时气体流速为  $0.465\text{m}^3/\text{min}$ ). 采样前, 所用石英滤膜 (采集大气颗粒物中的有机物) 均经过  $450^\circ\text{C}$  灼烧净化, PUF (采集气相中的有机物) 均经丙酮和石油醚分别索氏抽提 24h 净化. 采样完毕后, 石英滤膜与 PUF 均密封于棕色广口瓶中,  $-20^\circ\text{C}$  封存至分析.

颗粒物和 PUF 样品分别用二氯甲烷索氏萃取 48h, 浓缩, 将溶剂换为正己烷, 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 GC-MSD (HP5972) 分析. 详细操作步骤、仪器条件以及试验过程中的质量控制/质量保证措施, 见文献[5].

## 2 结果与讨论

### 2.1 质量控制/质量保证 (QA/QC)

依据实验过程中的质量控制/质量保证 (QA/QC) 措施, 在索氏萃取样前, 加入回收率指示物 (蔡- $d_8$ , 苾- $d_{10}$ , 菲- $d_{10}$ , 屈- $d_{10}$ , 和芘- $d_{12}$ ). 实验结果显示, 以上指示物的回收率分别为  $38\%\pm 11\%$ 、 $78\%\pm 11\%$ 、 $92\%\pm 6\%$ 、 $88\%\pm 8\%$  和  $85\%\pm 8\%$ . 因蔡- $d_8$  的回收率较低, 故对蔡的结果不作定量分析, 其它数据结果均满足定量分析要求. 除特别说明外, 下文中所指的多环芳烃 (PAHs), 包括三环的苾、二氢苾、芴、菲、蒽, 四环的荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈, 以及五环以上的苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3,cd]芘、二苯并[ah]蒽和苯并[ghi]芘.

### 2.2 颗粒态 PAHs 沉降通量与年沉降量

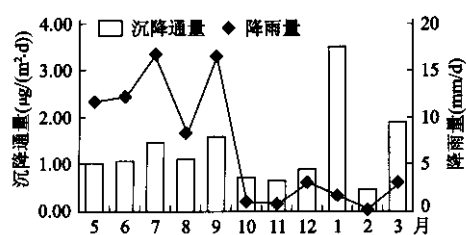


图 1 广州麓湖大气颗粒物中 PAHs 的沉降通量

Fig.1 Particle-associated PAHs deposition flux in Luhu Lake, Guangzhou

图1列出颗粒态PAHs的沉降通量, 以及由气象部门提供的观测期间广州站的降雨量变化. 该图显示, 在11个月的观测期内, 最高的PAHs日均沉降通量是在2002年1月和3月, 分别达到  $3.49\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  和  $1.89\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ , 而最低的沉降通量则在2002年2月, 为  $0.45\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ . 由11个月的实测颗粒态PAHs沉降数据, 通过计算得到的PAHs年平均颗粒态沉降通量为  $0.47\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ . 与英国 Esthwaite 湖<sup>[6]</sup> ( $0.31\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ , 13种化合物) 和美国Michigan湖<sup>[7]</sup> ( $0.70\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ , 17种化合物) 大体相当.

需要指出的是, 上述两个地区的沉降通量是通过沉积记录推算的. 进一步以麓湖水体面积推算, 在一年内, 将有约0.1kg的优控PAHs由大气颗粒物携带沉降, 进入麓湖水体.

### 2.3 颗粒态PAHs沉降通量的季节变化

对比降雨量和颗粒态 PAHs 沉降通量的变化, 可以发现, 在湿季 (2001 年 5—9 月), PAHs 的沉降通量变动范围较小 ( $0.99\text{—}1.58\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ); 而在干季 (2001 年 10 月至 2002 年

3 月), PAHs 沉降通量的变化范围则很大 ( $0.45-3.5 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ )。这表明, 相对于湿(雨)季, 干季大气颗粒态 PAHs 沉降的影响因素可能较为复杂。大气沉降中颗粒态多环芳烃的沉降通量的变化是由大气中的多环芳烃浓度(特别是大气总悬浮物中的多环芳烃)和不同化合物从大气中的去除效率所决定的。

对比图 2 和图 1 可以看出, 湿季颗粒相(TSP)中多环芳烃的含量低于旱季, 而相应沉降颗粒物中的多环芳烃却多数高于旱季。在采样观测期间, 湿季的降雨量约是干季 6 倍。因此, 雨水的洗刷作用(湿沉降作用)可有效去除大气中的颗粒物。

在干季, 2002 年 1 月和 3 月大气 TSP 中 PAHs 分别为  $46 \text{ ng}/\text{m}^3$  和  $45 \text{ ng}/\text{m}^3$ , 是全年的最高值。相应的, 其 PAHs 的颗粒态沉降通量也达到最高, 分别为  $3.49 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  和  $1.89 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

但是, 同样在干季, 2002 年 2 月大气 TSP 中 PAHs 含量仅略低于 1 月和 3 月, 但其颗粒态沉降通量却远远小于后者, 显示除大气 PAHs 含量外, 还有其它重要因素控制大气 PAHs 的沉降。对比 2002 年 1 月和 2 月采样点的气象条件, 发现在整个 1 月, 气温全年最低 ( $14.7^\circ\text{C}$ ), 又连续 14d 风速小于  $1\text{m}/\text{s}$ , 形成较严重的逆温现象, 不利于污染物的扩散; 而在 2 月份, 温度升高 ( $17.5^\circ\text{C}$ ), 风速加强 (普遍大于  $1.4\text{m}/\text{s}$ ), 大气污染物易得到稀释, 同时较细的颗粒物不易在原地沉降。因此, 2 月份的 PAHs 颗粒态沉降低值表明, 在干季除了大气污染程度外, 气象条件是否有利于大气颗粒物的沉降, 也是影响 PAHs 颗粒态沉降的重要因素。如温度低风速小时, 利于颗粒物沉降, 而温度增高风速增大时, 则不利于颗粒物沉降。

#### 2.4 不同季节颗粒态沉降 PAHs 的组成变化

把多环芳烃分为 2+3 环、4 环和 5+6 环三组。从每组 PAHs 的相对含量来看(图 3), 沉降颗粒物中易挥发的 2+3 环多环芳烃的相对含量在 10 月后(干季)有明显增大趋势; 相反, 主要以颗粒态存在于大气中的 5+6 环多环芳烃的相对含量则明显降低, 而中间的 4 环化合物的相对含量变化比较平缓。

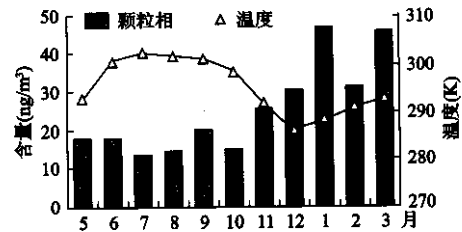


图 2 麓湖大气中多环芳烃在颗粒相的含量  
Fig.2 the atmosphere concentrations of  $\Sigma$  PAHs in particle phase at a shore-based site at Luhue lake

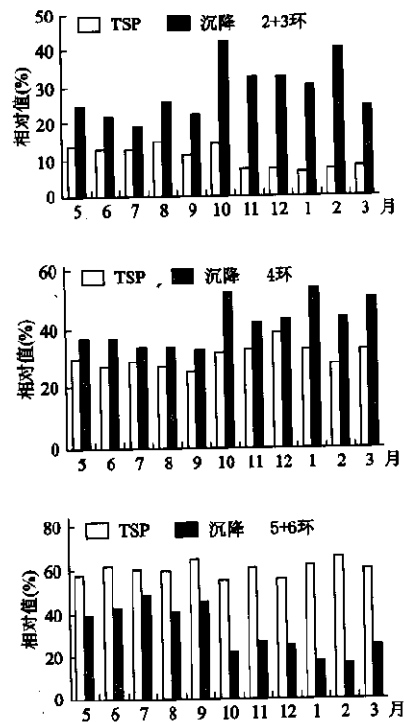


图 3 颗粒物沉降与大气 TSP 中多环芳烃  
各组别占其总量的相对值

Fig.3 The relative abundance of PAHs in particle deposition and TSP

由图 4、5 可见, 每月颗粒态多环芳烃沉降中各组分的相对含量变化随着平均降雨量和温度的变化而变化. 如沉降颗粒物中 2+3 环的多环芳烃相对含量值随着降雨量增大和气温的最高而降低; 4 环多环芳烃的相对含量也随着气温增高和降雨量增大而降低, 但不如 2+3 环的变化明显; 与此相反, 5+6 环则随着气温增高和降雨量的增大而增高. 把不同的化合物在沉降总通量中的相对含量与大气总悬浮物 (TSP) 中各化合物的相对含量进行对比 (图 3), 可见除了 4 环的多环芳烃在两者之间的变化比较一致, 在颗粒态 PAHs 沉降通量中, 2+3 环多环芳烃的相对含量明显高于 TSP, 而 5+6 环的多环芳烃则低于 TSP. 这种差别随着降雨量的增减而变化 (降雨量参见图 1), 说明干沉降作用 (在干季起主导作用) 与湿沉降作用 (在湿季起主导作用) 对沉降总通量中各化合物相对含量的贡献是不同的.

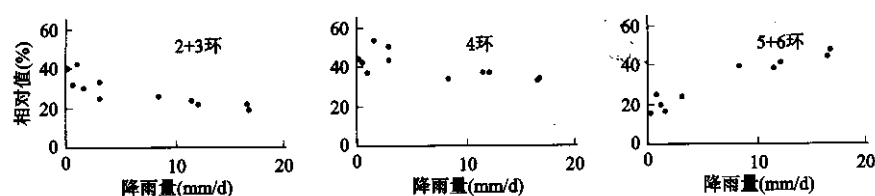


图 4 大气沉降颗粒物中多环芳烃相对含量与降雨量关系图

Fig.4 The relationship of the seasonal variations in the relative abundance (%) contribution

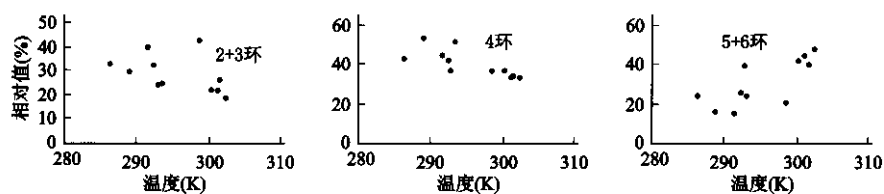


图 5 大气沉降颗粒物中多环芳烃相对含量与温度关系

Fig.5 The relationship of the seasonal variations in the relative abundance % contribution of PAH compounds in particle deposition and the temperature

首先, 不同粒径颗粒物的干沉降作用与湿沉降作用不同. Heike 等在综合前人的结果的基础上指出, 粒径越大的颗粒物, 自然沉降速率越大, 如粒径为  $7\text{ }\mu\text{m}$  的颗粒物的沉降速度比粒径  $0.78\text{ }\mu\text{m}$  的颗粒物快 40 倍, 分别为  $0.8\text{cm/s}$  和  $0.025\text{cm/s}$ . 降雨对不同粒径的颗粒物都有很高的去除率, 普遍达到 50% 以上, 对大粒径的颗粒物的去除作用更加明显, 如降雨对  $7\text{ }\mu\text{m}$  的颗粒物去除率达到 98%<sup>[8]</sup>. 因此, 可以说在降雨期间大气中较少存在大粒径的颗粒物.

其次, 不同粒径的颗粒物的来源不同. 一般认为大于  $2\text{ }\mu\text{m}$  的颗粒物主要为机械成因,

而小于  $2\mu\text{m}$  的颗粒物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<sup>[9,10]</sup>。对于大粒径的颗粒物,由于其形成时具有相对较低含量的多环芳烃,在沉降过程中,极易吸附在大气中呈气态的、低环数的多环芳烃,尤其是植物碎屑和花粉<sup>[8,10,11]</sup>。由表 1 可见,广州市大气中的多环芳烃主要是以气态形式存在,而 2+3 环的多环芳烃占了大气中多环芳烃总量的 70%以上。且高达 99% 的 2+3 环 PAHs 以气相形式存在于大气中,而 5+6 环的多环芳烃则相反,大部分以颗粒态形式存在于大气中,且主要集中在空气动力学直径小于  $1.35\mu\text{m}$  的颗粒物上<sup>[12]</sup>。

表 1 大气中气相与颗粒相多环芳烃年平均浓度值

化合物	气相中年平均浓度 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	颗粒相年平均浓度 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
2+3环	246.5	2.8
4环	56.7	7.6
5+6环	0.1	14.6
合计	303.4	25.0

此外,温度是控制多环芳烃在大气中气相与颗粒相之间分配的主要环境因子<sup>[13,14]</sup>。气相中多环芳烃的浓度随着温度的升高而增大,颗粒相多环芳烃则随着温度的升高而降低,即在温度降低时,多环芳烃倾向于颗粒物中富集。因受化合物本身物理化学性质的影响,具有 4 个苯环的多环芳烃在气相与颗粒相之间的分配受温度影响最为明显。

广州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,大粒径的颗粒物可以较长时间停留于大气中,沉降颗粒物中相对富集低环数 PAHs 的大粒径颗粒物较多,且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<sup>[8,10]</sup>。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均有很高的去除率,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 相对含量相近。把沉降中多环芳烃的相对含量和大气颗粒物中多环芳烃的相对含量的比值与降雨量的关系作图(图 6)。可见,当降雨量增大时,低环数与高环数 PAHs 的比值都接近 1,与上述推论相吻合。

### 3 结论

沉降到麓湖的颗粒态多环芳烃的年平均沉降通量达到  $0.47 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ ,与英国的 Es-thwaite 湖 ( $0.31\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ , 13 个化合物)和美国的 Michigan 湖 ( $0.70\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ , 17 个化合物)大体相当。广州地区雨热同期的气候条件作用的结果,冬春季沉降总通量高于夏季与秋季。在雨季,高环数的多环芳烃的相对含量占优,而在旱季,则以低环数的多环芳烃为主。大气颗粒物粒径变化和 PAHs 的气-粒分配变化,与大气 PAHs 污染程度一起,共同控制着沉降颗粒物中 PAHs 相对组成的季节变化。

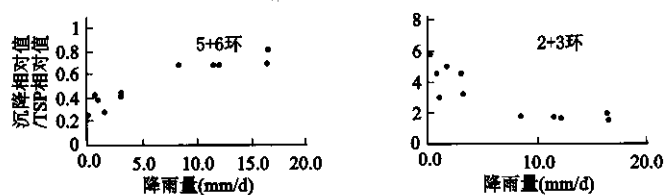


图 6 颗粒物沉降与大气 TSP 中多环芳烃相对值的比值和降雨量的关系图

Fig.6 Relationship of PAHs compositions in particle deposition/ TSP and rainfall

### 参 考 文 献

- 1 Eisenreich S J, Looney BB, Thornton JD. Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem. *Environmental Science and Technology*, 1981,15: 30-38
- 2 Bidleman T F. Atmospheric processes: wet and dry depositions of organic compounds are controlled by their vapor/particle partitioning. *Environmental Science and Technology*,1988, 22:361-367
- 3 Brorstrom L E. Atmospheric deposition of persistent organic compounds to the sea surface. *Journal of Sea Research*, 1996,35: 81-90
- 4 金相灿等主编. 中国湖泊富营养化. 北京: 中国环境科学出版社. 1990.539-552
- 5 林 峥, 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. *环境化学*,1999,18(2):115-121
- 6 Gevao B, Jones K C. Polycyclic aromatic hydrocarbon PAH deposition to and processing in a small rural lake, Cumbria UK. *The Science of Total Environment*, 1998, (215) :231-242
- 7 Matt F, Simcik K. Atmosphere loading of PAHs to Michigan lake as record in the sediment *Environmental Science and Technology*, 1996, 30:3039-3046
- 8 Heike K, Michael S M. Atmospheric particle size distributions of PCDD/Fs and PAHs and their implications for wet and dry deposition. *Atmosphere Environment*, 1999, 33: 85-95
- 9 戴树桂. 环境化学. 北京: 高等教育出版社. 2001. 75-84
- 10 Heike K, Michael S M. Distribution of PCDD/F and PAHs within the full size range of atmosphere particulates. *Atmosphere Environment*, 2000, 34 :73-84
- 11 Pankow J F, Isabelle J M, et al. Gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes to environmental tobacco smoke. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28: 363-365
- 12 Venkataraman C, Friedlander S K. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 2. Ambient measurements and effects of atmospheric processes. *Environmental Science and Technology*,1994, 28: 563-572
- 13 Yamasaki H, Kuwata K, Miyamoto H. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 1982, 16: 189-194
- 14 Lee R G M, Jones K C. The influence of meteorology and air masses on daily atmospheric PCB and PAH concentrations at an UK sites. *Environmental Science and Technology*, 1999,33: 705-712

## Atmospheric Deposition of PAHs to a Small Urban Lake, Lake Luhu, Guangzhou

LI Jun<sup>1, 2</sup>, ZHANG Gan<sup>2</sup>, QI Shihua<sup>1, 2</sup>, LIU Guoqing<sup>2</sup> & ZHANG Weiling<sup>2</sup>

(1: Faculty of Geosciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, P.R.China;

2: State Key Laboratory of Organic Geochemistry, GIGCAS, Guangzhou 510640, P.R.China)

### Abstract

Atmospheric concentrations and deposition fluxes of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were measured over a 1-year period (2001-2002) at a small urban lake, Lake Luhu, in Guangzhou, aiming to estimate their atmospheric loadings to the lake. The annual average PAH deposition fluxes was  $0.47\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ . It was estimated that within a whole year there was approximately 0.1kg of particle-associated PAHs depositing to the lake from atmosphere. Significant seasonal variations of the PAHs deposition fluxes were observed, suggesting that both highly variable atmospheric PAHs concentrations and complex scavenging processes controlled the result. In the whole year, the highest particle deposition fluxes of PAHs were observed in winter and spring and the lowest fluxes were in autumn. Compared the compositions of deposition fluxes of particle-associated PAHs to that of total suspended particle (TSP) in the air, wet deposition contributed the heavyweight PAHs to deposition fluxes, whilst dry deposition along with low temperature would favour the deposition of lightweight PAHs. With the increasing rainfall, the composition of particle-associated PAHs deposit to the urban lake became similar to that of the total suspended particulates (TSP).

**Keywords:** Atmospheric deposition; PAHs; Lake Luhu