杭州市冬季大气气溶胶 PM_{2.5} 中二恶英和多氯联苯的污染特征

李沐霏¹, 刘劲松^{1,2*}, 周 欣², 朱国华², 巩宏平²,
陈 贝¹, 王 玲², 孙军军²

(1. 浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江省环境监测中心, 浙江 杭州 310015)

摘要:2014 年 1 月在杭州市选择 5 个点位采集大气颗粒物 PM_{2.5} 样品,采用同位素稀释高分辨气相色谱/高分辨质谱测定 PM_{2.5} 中的二恶英(PCDD/Fs)和多氯联苯(PCBs),对 PM_{2.5} 的污染状况以及 PM_{2.5} 中 PCDD/Fs 和 PCBs 的污染水平及分布特征进行了研究。PM_{2.5} 的质量浓度范围为 85~168 μg/m³, PM_{2.5} 污染较重,但与 2004 年同期相比明显降低。PM_{2.5} 中 PCDD/Fs 的毒性当量(TEQ)为 0.277~0.488 pg I-TEQ/m³,明显高于 2004 年同期采集样品。颗粒物中 PCDD/Fs 以八氯代二苯并-对-二恶英(OCDD)为主,毒性当量主要贡献者为 2,3,4,7,8-五氯代二苯并呋喃(2,3,4,7,8-PeCDF)。PM_{2.5} 中 PCBs 的质量浓度范围为 2.9~8.1 pg/m³,二恶英类多氯联苯(DL-PCBs)的毒性当量范围为 2.6~6.1 fg WHO-TEQ/m³,污染较低。PCBs 在颗粒物中分布以 PCB-28 为主,但对毒性当量贡献最大的为 PCB-126。PCDD/Fs 和 PCBs 的气-固分配特征表现为 PCDD/Fs 主要分布于颗粒物中,而 PCBs 主要分布于气相中。

关键词:高分辨气相色谱/高分辨质谱;二恶英;多氯联苯;PM_{2.5};污染特征

中图分类号: O658 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8713(2014)09-0948-07

Pollution characteristics of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in PM_{2.5} of Hangzhou City during winter

LI Mufei¹, LIU Jinsong^{1,2*}, ZHOU Xin², ZHU Guohua², GONG Hongping²,
CHEN Bei¹, WANG Ling², SUN Junjun²

(1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. Zhejiang Environmental Monitoring Center, Hangzhou 310015, China)

Abstract: In order to evaluate the distributions and concentrations of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in aerosol, PM_{2.5} samples were collected concurrently at five sites in January 2014 in Hangzhou. The analytes were analyzed with isotope dilution and high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS) based on US EPA 1613B method and US EPA 1668B method. The results showed that the mass concentrations of PM_{2.5} were in the range of 85–168 μg/m³, which were much higher than the national quality standard. The values suggested that the PM_{2.5} pollution was relatively serious in Hangzhou City, yet it has been improved when compared with the results of 2004. The toxic equivalent quantities (TEQs) of PCDD/Fs in PM_{2.5} were in the range of 0.277–0.488 pg I-TEQ/m³, which were much higher than the results in 2004. Octachlorodibenzo-*p*-dioxin (OCDD) accounted for a large proportion to the total concentrations in PCDD/Fs, while 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofurans (2,3,4,7,8-PeCDF) contributed the highest to the TEQ. The values of PCBs and dioxin-like PCBs (DL-PCBs) varied from 2.9–8.1 pg/m³ and 2.6–6.1 fg WHO-TEQ/m³, respectively. PCB-28 was the most

* 通讯联系人.E-mail: liu70923@163.com.
基金项目:国家环保公益性行业科研专项项目(201209017);浙江省环保科技计划项目(2010B07);浙江省环保科技项目(2012A038).
收稿日期:2014-05-22

abundant contributor to the concentrations of PCBs, while PCB-126 contributed the highest to the TEQ of DL-PCBs. Gas-particle distributions of PCDD/Fs and PCBs shows that PCDD/Fs were mainly distributed in the particle phase, but PCBs were preferably adsorbed in the gas phase.

Key words: high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS); polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs); polychlorinated biphenyls (PCBs); PM_{2.5}; pollution characteristics

二恶英(PCDD/Fs)和多氯联苯(PCBs)是一类具有环境持久性、生物蓄积性、远距离迁移性和高毒性等特点的持久性有机污染物(POPs)。作为《斯德哥尔摩公约》受控 POPs 物质,该类化合物具有较高的辛醇-空气、辛醇-水分配系数,在水中溶解度小,具有较高的脂溶性,容易造成生物富集效应,伴随食物链逐级放大^[1]。近年来,大量病理学研究及临床表现发现,人类和动物长期暴露于含有该类物质的环境中,可引起神经毒性、胚胎毒性、生殖毒性和雌激素效应等,对人类健康存在潜在威胁^[2,3]。目前,二恶英类化合物已被世界卫生组织确认为一级致癌物,引起了国际社会的广泛关注。

大气传输是 PCDD/Fs 和 PCBs 在环境中迁移转化的主要途径之一,该类化合物可通过长距离传输从而分布在全球各个环境介质中,而颗粒物作为空气中的重要介质,对其在环境中的迁移扩散起着重要作用。大气颗粒物中 PM_{2.5} 粒径较小,具有较大的比表面积和较强的吸附力,重金属及持久性有机污染物等有毒有害物质大多吸附在小于 1 μm 的细颗粒物中,该尺寸的颗粒物 90% 可以深入至肺泡区,人类通过吸入空气中的细颗粒物而被动摄入细颗粒物中的 POPs 已成为人体内有毒有害物质的主要来源之一^[4,5]。

国内外对大气中 POPs 污染的研究较多。Cindoruk 等^[6]报道土耳其的 Bursa 城市地区大气中气相和颗粒物中 PCBs 的平均质量浓度为 (491.8 ± 189.4) pg/m³,相对分子质量低的 PCBs 对总浓度的贡献最大,颗粒物中 PCBs 对总浓度的贡献约为 15%。Li 等^[7]在上海嘉定区、闸北区、浦东区、黄浦区采集大气样品,研究表明 PCDD/Fs 的毒性当量与日本、中国广州、中国台湾等的污染水平一致,但高于欧洲和北美的污染水平。杭州作为浙江省第一大城市,由于其城市化迅速扩展及工业经济的高速发展,机动车尾气污染、扬尘污染、钢铁等工业排放因素同时存在、相互作用,使雾霾天气的发生频率日趋增长,虽然前人对杭州市大气颗粒物的粒径分布特征、重金属及有机碳污染等研究较多,但对于大气

超细颗粒物中 POPs 污染现状研究较少。本研究于 2014 年 1 月在杭州市选择 5 个特征采样点采集样品,采用高分辨气相色谱/高分辨质谱(HRGC-HRMS)对杭州市大气气溶胶 PM_{2.5} 的污染状况以及 PM_{2.5} 中 PCDD/Fs 和 PCBs 的污染水平及分布特征进行研究,并结合往年测定数据,综合评价杭州市冬季大气环境质量污染现状。

1 实验部分

1.1 样品采集

根据受体情况的不同,在杭州市不同功能区设置 PM_{2.5} 样品采集点位,系统评价杭州市大气环境中 PM_{2.5} 污染现状。A 点位于城市北部,周边为汽配城以及城北工业园区,受交通污染及钢铁、燃煤焚烧等工业污染较重,也受建筑扬尘污染;B 点位于城东高教园区,人类活动影响较大,钱塘江潮汐海盐粒子对该检测点位也具有较大影响,同时主导上风向为工业园区,存在大量挥发性有机物排放源;C 点位于城市南部,紧邻交流道口,交通流量较大,主要受交通源影响,同时和 B 点类似受钱塘江潮汐海盐粒子影响相对较大,也可能受上风向工业园区的影响;D 点位于城西风景区内,附近没有大型工业企业,人类活动影响较小,但可能受建筑扬尘的影响;E 点位于城中,主要受交通源、油烟源、建筑扬尘源等综合影响。PM_{2.5} 具体采样点位见图 1。

采样时间为 2014 年 1 月 20 日至 22 日,连续采集 3 天。A 和 E 采样点分别采用崂应 2050 型空气

图 1 PM_{2.5} 采样点位示意图
Fig. 1 Details of PM_{2.5} sampling sites

采样器和大流量环境空气二恶英采样器(HV-700F, SIBATA, 日本柴田)对环境空气中PM_{2.5}进行采集,同时用聚氨酯泡沫(PUF)收集气态二恶英,其余所有的采样点均安装两台崂应 2050 型空气采样器采集PM_{2.5}样品,采集前对设备进行校核。大流量环境空气二恶英采样器流速为 200 L/min,崂应 2050 型空气采样器为 100 L/min,采集滤膜为石英滤膜。采样前,石英滤膜及 PUF 按照 US EPA TO-9 方法进行预处理以除去滤膜及 PUF 上的有机污染物影响,采样前后滤膜置于恒温恒湿箱内平衡 24 h 后,采用万分之一的电子天平准确称量滤膜质量以获得PM_{2.5}的质量浓度。

1.2 样品处理与测定

样品的前处理及分析流程参考文献^[8]。将干燥后的石英滤膜和 PUF 分别转移至加速溶剂萃取仪(ASE)萃取池中,加入 PCDD/Fs 和 PCBs 的¹³C₁₂净化内标,在 150 ℃、10.3 MPa 条件下用甲苯溶剂萃取 3 次,收集萃取液。提取液经旋转蒸发仪浓缩后,依次用酸性硅胶柱和酸碱多层硅胶柱进行净化分离。酸性硅胶柱的填充从下到上依次为:硅胶(2 g)、44%酸性硅胶(15 g)、硅胶(2 g)、无水硫酸钠(2 g)。酸碱多层硅胶柱的填充从下到上依次为:硅胶(2 g)、33%碱性硅胶(5 g)、硅胶(2 g)、44%酸性硅胶(10 g)、硅胶(2 g)、无水硫酸钠(2 g)。样品转移入硅胶柱后,均用 100 mL 正己烷淋洗,收集该淋洗液。待样品净化分离后将淋洗液浓缩至 1 mL,然后采用高纯氮气去除溶剂,随即加入 PCDD/Fs 和 PCBs 的¹³C₁₂进样内标,用壬烷定容至 30 μL 待分析。

PCDD/Fs 和 PCBs 的测定采用 HRGC-HRMS (Agilent 6890-GC, Waters AutoSpec Premier) 联用方法。质谱电离模式为电子轰击(EI⁺),电子发射能量为 35 eV,质谱分辨率 $R>10\,000$,采集方式为选择离子检测(selected ion recording, SIR)模式,源温为 280 ℃,载气(He)流速为 1.2 mL/min,样品进样量为 1 μL,不分流进样。气相色谱柱为 BPX-DXN 色谱柱(SGE, 60 m×0.25 mm),柱升温程序为 130 ℃(保持 1 min),以 15 ℃/min 升温至 310 ℃,再以 5 ℃/min 升温至 320 ℃,保持 8 min。

实验室所用试剂包括 PCDD/Fs 和 PCBs 同位素标记净化内标和进样内标(Wellington Laboratories Inc.),具体内标物质选择参考文献^[8],有机溶剂甲苯、丙酮、正己烷、壬烷(农残级, Tedia Company Inc.),无水硫酸钠和硅胶(Merck Drugs & Biotechnology)。

1.3 质量控制和质量保证

样品处理过程中平行分析 3 个实验室空白样品,结果表明空白样品中目标物均值为:0.035 pg PCB-118, 0.058 pg OCDD 和 0.045 pg OCDF,其余目标物均未检出。以采集大约 740 m³ 环境空气计算,PCDD/Fs 和 PCBs 的方法检出限分别为 0.001~0.005 pg/m³ 和 0.000 6~0.004 pg/m³,空白含量低于方法检出限,符合实验室分析要求。在实际样品中,¹³C₁₂ 标记的 PCDD/Fs 的回收率为 66%~123%,符合 US EPA 1613B 的要求。¹³C₁₂ 标记的 PCBs 的回收率为 73%~128%,符合 US EPA 1668B 的要求。

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5}的质量浓度与分布

图 2 为杭州市 5 个采样点大气中 PM_{2.5} 质量浓度日均值分布直方图。冬季采样期间,杭州大气较为稳定,出现逆温天气频率较高,大气扩散能力较差,使得细颗粒物质量浓度相对较高。采样期间,杭州市全市区 PM_{2.5} 的质量浓度范围为 85~168 μg/m³,平均质量浓度为 119 μg/m³,以《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中 PM_{2.5} 日均值 75 μg/m³ 指标为依据,5 个检测点位均超标,其浓度超标范围为 24%~128%。结合 2013 年至 2014 年度本实验室对杭州市不同地点、不同季节环境空气 PM_{2.5} 多批次检测数据进行统计,市区范围内 PM_{2.5} 质量浓度年均值为 80.0 μg/m³,超出环境空气质量标准中 PM_{2.5} 年均值 35 μg/m³ 标准限值 2 倍以上。由此可见,目前杭州市大气气溶胶 PM_{2.5} 的污染水平较重。

为更好地研究杭州市近年来 PM_{2.5} 的污染趋势,本文还与本实验室于 2004 年度在杭州市开展的

图 2 杭州市大气中 PM_{2.5} 质量浓度分布

Fig. 2 Mass concentration distributions of PM_{2.5} in Hangzhou

For sites A, B, C, D and E, see Fig. 1.

类似课题检测结果进行比较,其中两个检测点位(C点与E点)相同,检测结果见图2。可以看出,2004年度市区PM_{2.5}年统计平均值为164 μg/m³,与2014年1月份测定结果相比,2014年的PM_{2.5}污染明显降低。2004年1月两个相同检测点位同季节采集的PM_{2.5}样品结果分别为260 μg/m³和276 μg/m³,2014年1月份的检测结果同样也大为降低。究其原因在于随着杭州市城市化的推进,政府实施了市区工业企业搬迁战略,工业污染源显著下降,杭州市大气污染的类型已逐渐从煤烟型污染转变为复合型污染,PM_{2.5}质量浓度总体呈下降趋势。

将杭州市PM_{2.5}的污染程度与欧美等发达国家^[9-11]相比,杭州的细颗粒物污染明显高于德国慕尼黑(37.1 μg/m³)、英国伦敦(21 μg/m³)和意大利米兰(32.8 μg/m³),污染情况相对严重。目前,国内发达城市PM_{2.5}浓度普遍较高,北京2008年1月PM_{2.5}平均日均值达到119 μg/m³^[12]。

杭州PM_{2.5}的质量浓度空间分布表现为A(168 μg/m³)>E(131 μg/m³)>B(113 μg/m³)>C(96 μg/m³)>D(85 μg/m³),具有局地排放源贡献的特征。采样期间,各采样点气象条件相似,细颗粒物的质量浓度分布与污染源有密切关系。A点位于城北工业园区,该地区以钢铁冶炼、燃煤发电等重工业为主,工业污染可能是该地区PM_{2.5}污染较重的原因之一,另外该地区又处于城北汽车城附近,交通异常繁忙,交通污染也可能是重要贡献源;E点处于市中心,通风不流畅,人为产生的颗粒物污染不易扩散,导致该地区PM_{2.5}浓度同样偏高;B、C两点分别位于高教园区和钱塘江边,扩散相对较好,污染水平相当,相比较相对较低;D点为风景区,虽然无典型污染源,但周边有建筑施工,建筑扬尘对其质量浓度可能有一定的贡献,另外大气颗粒物在城市内迁移趋向平衡也是其浓度较高的原因之一。

2.2 PM_{2.5}中PCDD/Fs的浓度水平及污染特征

2.2.1 PM_{2.5}中PCDD/Fs的浓度水平

图3为杭州市5个采样点PM_{2.5}中PCDD/Fs的毒性当量分布。同样为了解杭州市近年来PM_{2.5}中PCDD/Fs的变化趋势,选用2004年1月2个相同检测点位数据进行比较。2014年1月杭州大气PM_{2.5}中PCDD/Fs毒性当量(TEQ)范围为0.277~0.488 pg I-TEQ/m³,浓度低于日本大气二恶英环境质量控制标准值0.6 pg I-TEQ/m³^[13]。与国内外其他文献报道相比,杭州市大气颗粒物中PCDD/Fs浓度水平略低于广州地区(56.7~1 279.6 fg I-

TEQ/m³)^[14],高于休斯顿(40~55 fg I-TEQ/m³)^[15]和雅典(42.1 fg I-TEQ/m³)^[16]大气中PCDD/Fs的浓度,与中国大连(5~462 fg I-TEQ/m³)^[17]和北京(18~644 fg I-TEQ/m³)^[18]浓度水平相当。

图3 PM_{2.5}中PCDD/Fs的毒性当量分布规律
Fig. 3 TEQ distributions of PCDD/Fs from PM_{2.5} in Hangzhou City
For sites A, B, C, D and E, see Fig. 1.

由图3可知,C点和E点2004年1月份采集的PM_{2.5}样品中PCDD/Fs的毒性当量浓度分别为0.175 pg I-TEQ/m³和0.109 pg I-TEQ/m³。将2014年1月数据与2004年同期相比,相同检测点位采集的细颗粒物中PCDD/Fs浓度水平增加了3倍左右。虽然大气细粒子得到有效控制,呈一定程度的降低趋势,但细颗粒物中一些致毒物质如POPs类物质却呈上升趋势,需要政府部门密切注意。

与PM_{2.5}浓度空间分布不同,5个监测点位的PCDD/Fs浓度总体上呈现为C(0.488 pg I-TEQ/m³)>B(0.386 pg I-TEQ/m³)≈E(0.377 pg I-TEQ/m³)≈A(0.376 pg I-TEQ/m³)>D(0.277 pg I-TEQ/m³)。C点位于杭州市南部,临近钱塘江,属于人流、车流、餐饮等相对高度集中区域,且可能受上风向工业园区影响,浓度相对A、B、E 3个点位较高;D点处于风景区内,远离交通要道,PCDD/Fs污染相对较轻。

2.2.2 环境空气中PCDD/Fs的气-固分配特征

为了解二恶英在环境空气中的气-固分配规律,在A点和E点同时采集了颗粒态PM_{2.5}和气态PUF,分别分析颗粒态和气态中的二恶英类化合物含量。图4为A点和E点四~八氯代二恶英各同类物质在气相和颗粒物相上的相对分布(四~八氯代二恶英分别表示为:四氯代二苯并-对-二恶英(TCDD)、五氯代二苯并-对-二恶英(PeCDD)、六氯代

图 4 PCDD/Fs 各同类物在气相和颗粒物相上的相对分布
Fig. 4 Relative distributions of PCDD/Fs between gas and particle phases

TCDD: tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins; PeCDD: pentachlorodibenzo-*p*-dioxins; HxCDD: hexachlorodibenzo-*p*-dioxins; HpCDD: heptachlorodibenzo-*p*-dioxins; OCDD: octachlorodibenzo-*p*-dioxins; TCDF: tetrachlorodibenzofurans; PeCDF: pentachlorodibenzofurans; HxCDF: hexachlorodibenzofurans; HpCDF: heptachlorodibenzofurans; OCDF: octachlorodibenzofurans.

二苯并-对-二恶英 (HxCDD)、七氯代二苯并-对-二恶英 (HpCDD) 和八氯代二苯并-对-二恶英 (OCDD); 四~八氯代呋喃分别表示为: 四氯代二苯并呋喃 (TCDF)、五氯代二苯并呋喃 (PeCDF)、六氯代二苯并呋喃 (HxCDF)、七氯代二苯并呋喃 (HpCDF) 和八氯代二苯并呋喃 (OCDF))。结果表明, 杭州冬季大气中 PCDD/Fs 主要分布于颗粒物中, PCDD/Fs 在颗粒物相中的质量浓度占总质量浓度的 80%。由于 PCDD/Fs 同类物的挥发性不同, 在气-固相上的分配形态也有所不同, 高氯代的同类物主要分布于颗粒物相, 而低氯代同类物则更多地分布于气相中, 与其他研究报道^[19,20] 中二恶英类化合物的分布模式一致。

2.2.3 PM_{2.5} 中 PCDD/Fs 的污染特征

不同采样点 PM_{2.5} 中多氯代二苯并-对-二恶英 (PCDDs) 与多氯代二苯并呋喃 (PCDFs) 的比值范围为 0.6~0.7, 均小于 1, 表明环境空气中二恶英类物质有相似的人为“热”源特征^[21]。

不同采样点二恶英同类物分布规律与文献^[22] 研究结果类似, PCDD/Fs 各同类物所占比例不同, 总体表现为高氯代的同类物丰度较大, 八氯代二苯并-对-二恶英 (OCDD)、八氯代二苯并呋喃 (OCDF)、1,2,3,4,6,7,8-七氯代二苯并呋喃 (1,2,3,4,6,7,8-HpCDF) 为主要物质, 其中 OCDD 所占浓度比例最高。随着氯原子取代个数的增加, PCDDs 各单体的浓度逐渐增大, 而 PCDFs 的分布特征没有明显规律。在 17 种同类物中, 对毒性当量贡献最大的均为 2,3,4,7,8-五氯代二苯并呋喃 (2,3,4,7,8-PeCDF), 其对总毒性当量的贡献率范围为 33%~42%, 其他贡献值较大的同类物依次为 2,3,4,6,7,8-六氯代二苯并呋喃 (2,3,4,6,7,8-HxCDF) (贡献

率范围为 9%~12%)、1,2,3,6,7,8-六氯代二苯并呋喃 (1,2,3,6,7,8-HxCDF) (贡献率范围为 9%~11%) 和 1,2,3,7,8-五氯代二苯并-对-二恶英 (1,2,3,7,8-PeCDD) (贡献率范围为 7%~8%)。

2.3 PM_{2.5} 中 PCBs 的浓度水平及污染特征

2.3.1 PM_{2.5} 中 PCBs 的浓度水平

各采样点 PM_{2.5} 中 19 种 PCBs (包括 12 种二恶英类多氯联苯 (DL-PCB), DL-PCB-77、81、105、114、118、123、126、156、157、167、169 和 189, 7 种指示性 PCB, PCB-28、52、101、118、138、153、180 和 209, 其中 118 相同, 数字编号为国际 IUPAC 编号) 质量浓度范围为 2.9~8.1 pg/m³, 平均质量浓度为 4.9 pg/m³。根据毒性当量因子 (WHO-TEQ) 计算 12 种 DL-PCBs 的毒性当量浓度, PM_{2.5} 中 DL-PCBs 的毒性当量浓度范围为 2.6~6.1 fg WHO-TEQ/m³, 与中国台湾大气中 DL-PCBs 的毒性当量浓度 4.66~8.81 fg WHO-TEQ/m³ 相当^[23]。7 种指示性 PCBs 的质量浓度范围为 2.1~6.3 pg/m³, 平均质量浓度为 3.7 pg/m³, 与意大利 Sub-alpine 大气中 7 种指示性 PCBs 的总含量 31~76 pg/m³ 相比略低, 和中国青岛 7 种指示性 PCBs 的总含量 5.22~8.58 pg/m³ 相当^[24,25]。

从空间分布上看, 同一时期 PCBs 总体质量浓度表现为 C (8.1 pg/m³) > E (5.8 pg/m³) > A (4.1 pg/m³) > B (3.5 pg/m³) > D (2.9 pg/m³), 与颗粒物质量浓度和二恶英质量浓度分布略有不同, 说明多氯联苯污染来源有其特异性, 但处于风景区的 D 点质量浓度明显低于其他地区, 说明人为因素对空气中的 PCBs 污染有很大影响。

2.3.2 环境空气中 PCBs 的气-固分配特征

如图 5 所示, 与 PCDD/Fs 分布不同, PCBs 主要

分布于气相中,其在气相中的浓度约占总浓度的 92%, A 点、E 点两个采样点的气相中 PCBs 的质量浓度分别为 48.5 和 71.1 pg/m^3 ,而在颗粒物相中的质量浓度分别为 4.1 和 5.8 pg/m^3 ,平均质量浓度为 4.9 pg/m^3 , PCBs 的气-固分配行为与文献^[26]报道相

同。随着 PCBs 同类物相对分子质量和蒸汽压的不同,其在气-固中的分配行为也发生改变,高氯代 PCBs 主要分布在颗粒物相上,低氯代 PCBs 则更多地分布于气相中,例如 PCB-28,其在气相中的丰度为 94%,而 PCB-189 在颗粒物相中的丰度为 78%。

图 5 PCBs 各同类物在气相和颗粒物相中的相对分布
Fig. 5 Relative distributions of PCBs between gas and particle phases

2.3.3 PM_{2.5}中 PCBs 的污染特征

5 个采样点 PM_{2.5}样品中 PCBs 同系物的分布模式基本相似,7 种指示性 PCBs 占总浓度的绝大部分,其中以 PCB-28 浓度最高。由于 12 种 DL-PCBs 同类物浓度较低,其毒性当量水平也较低,但 PCBs 浓度分布与毒性当量的分布趋势不同,浓度水平以 PCB-118 最高,而 PCB-126 对总毒性当量浓度贡献最大,其平均贡献率为 94%,其次为 PCB-169,其平均贡献率为 3%。由于工业 PCB 已经禁止使用多年,多氯联苯的工业来源污染影响可以忽略,但有研究表明 PCB-180 为燃煤电厂、汽车尾气以及化石燃料燃烧所排放的污染物中主要成分,垃圾焚烧会产生 PCB-77、126、169,说明杭州市 PCBs 来源可能和燃烧等污染源有关^[27]。

3 结论

杭州市 5 个检测点位冬季细颗粒物 PM_{2.5}的质量浓度范围为 85~168 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,平均质量浓度为 119 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,年质量浓度均值为 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,污染较重,但污染状况与 2004 年同期相比有所好转。

杭州市冬季大气 PM_{2.5}中 PCDD/Fs 毒性当量浓度范围为 0.277~0.488 $\text{pg I-TEQ}/\text{m}^3$,与 PM_{2.5}降低的变化趋势相反,浓度明显高于 2004 年同期。二恶英类同类物分布在颗粒物中表现为 OCDD 浓度最高,其次为 OCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF;毒性当量浓度的主要贡献者为 2,3,4,7,8-PeCDF。

杭州市大气 PM_{2.5}中 PCBs 质量浓度范围为 2.9~8.1 pg/m^3 ,平均质量浓度为 4.9 pg/m^3 ,12

种二恶英类 PCBs 的毒性当量浓度范围为 2.6~6.1 $\text{fg WHO-TEQ}/\text{m}^3$,污染处于较低水平。PM_{2.5}中以 PCB-28 的浓度最高,对毒性当量浓度贡献最大的为 PCB-126,平均贡献率为 94%,PCB-169 的平均贡献率为 3%。

参考文献:

[1] Liu H X, Zhou Q F, Wang Y W, et al. Environ Int, 2008, 34 (1): 67
[2] Kim D G, Choi K I, Lee D H. Atmos Res, 2011, 101(1/2): 386
[3] Wang M S, Chen S J, Huang K L, et al. Environ Eng Sci, 2010, 27(11): 955
[4] Ma J, Cheng J P, Xie H Y, et al. Environ Geochem Health, 2007, 29: 503
[5] Ravindra K, Mittal A K, Grieken R V. Rev Environ Health, 2001, 16(3): 169
[6] Cindoruk S S, Tasdemir Y. Environ Pollut, 2007, 148(1): 325
[7] Li H, Feng J L, Sheng G Y, et al. Chemosphere, 2008, 70: 576
[8] Gao D, Liu J S, Zhu G H, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (高丹, 刘劲松, 朱国华, 等. 分析化学), 2013, 41(12): 1862
[9] Schafer K, Harbusch A, Emeis S, et al. Atmos Environ, 2008, 42: 4036
[10] Charron A, Harrison R M. Environ Sci Technol, 2005, 39: 7768
[11] Ma J, Cheng J P, Xie H Y, et al. Environ Geochem Health, 2007, 29: 503
[12] Sun J L, Liu D M, Zhang Q H, et al. Geoscience (孙俊玲, 刘大锰, 张庆华, 等. 现代地质), 2009, 23(2): 378
[13] Li Y M. [PhD Dissertation]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences (李英明. [博士学位论文]. 北京: 中国科学院研究生院), 2008

- [14] Yu L P, Mai B X, Meng X Z, et al. Atmos Environ, 2006, 40: 96

[15] Correa O, Rifai H, Raun L, et al. Atmos Environ, 2004, 38: 6687

[16] Mandalakis M, Tsapakis M, Tsoga A, et al. Atmos Environ, 2002, 36: 4023

[17] Wang W, Qin S T, Song Y, et al. J Environ Sci, 2011, 23: S36

[18] Li Y M, Jiang G B, Wang Y W, et al. Atmos Environ, 2008, 42: 2037

[19] Deng Y Y, Peng P A, Ren M, et al. Atmos Environ, 2011, 45: 2541

[20] Lee S J, Ale D, Chang Y S, et al. Environ Pollut, 2008, 153: 215

[21] Raun L H, Correa O, Rifai H, et al. Chemosphere, 2005, 60: 973
- [22] Xu M X, Yan J H, Lu S Y, et al. Chemosphere, 2009, 76 (11): 1540

[23] Wang M S, Chen S J, Huang K L, et al. Chemosphere, 2010, 80(10): 1220

[24] Castro Jiménez J, Dueri S, Eisenreich S J, et al. Environ Pollution, 2009, 157(3): 1024

[25] Geng C Z, Li M L, Lou Y H, et al. Chinese Journal of Environmental Protection Science (耿存珍, 李明伦, 楼迎华, 等. 环境保护科学), 2009, 35(4): 1

[26] Cindoruk S S, Tasdemir Y. Environ Monit Assess, 2010, 162: 67

[27] Mari M, Nadal M, Schuhmacher M, et al. Chemosphere, 2008, 73: 990

中国化学会第十二届全国分析化学年会(第一轮通知)

中国化学会和国家自然科学基金委主办、华中师范大学承办的“第十二届全国分析化学年会”定于 2015 年 5 月 8 日~11 日在武汉洪山大礼堂召开。这是我国分析化学领域三年一届的盛会,会议将就我国自上届学术会议以来分析化学学科的新成就、新进展进行学术交流和研讨,会议将组织分析化学前沿的大会报告、分组报告和讨论,并邀请部分国外学者和海外华裔学者与会。热忱欢迎广大的分析化学工作者踊跃投稿和参加会议。现将有关事项通知如下:

一、 征文内容

(1)原子光谱分析;(2)分子光谱分析;(3)色谱法与分离科学;(4)电分析化学;(5)波谱分析(包括顺磁、核磁共振);(6)质谱分析;(7)显微成像分析;(8)微流控芯片分析;(9)联用方法与自动化分析;(10)形态、表面及结构分析;(11)生物分析化学;(12)药物和代谢物分析;(13)环境分析化学;(14)食品分析;(15)蛋白质分析;(16)核酸分析;(17)纳米分析化学;(18)分析仪器及装置;(19)质量控制;(20)化学计量学与生物信息学。凡已在刊物上发表或在全国会议上报告过的论文不在应征之列。此外,本次会议的交流形式包括大会报告、邀请报告、口头报告和墙报交流,并设优秀墙报奖,诚挚欢迎积极参与(<http://ac.ccnu.edu.cn>)。

二、 征文要求

应征论文须用 Word 软件编辑,包括题目、作者、单位、必要的图表、结果和讨论、主要参考文献(2~5 篇),用 A4 纸,版心尺寸为 15 cm×24 cm,标题用小三号黑体,正文用小四号宋体,全文(包括图表)一般为一页,请勿超过两页。文末须附英文题目、作者姓名和单位。截稿日期:2015 年 3 月 15 日。

三、 收稿地址

网上投稿和会议注册将于 2014 年 10 月 1 日开通,请尽量网上投稿。如果通过电子邮件投稿,请发至:ac2015china@163.com,并在邮件中注明“会议征文”和论文第一作者及通讯联系人的姓名、职称、工作单位、邮编、联系电话及 E-mail。同时,为便于分类,请在邮件主题中注明稿件类别(如 1 原子光谱分析;2 分子光谱分析;3 色谱法与分离科学;4 电分析化学;5 波谱分析;6 质谱分析等)。

有关稿件的处理意见、会议具体日程、注册费用、住宿安排等项事宜请见第二轮通知。

会议筹备组联系人:

- 杨光富: 027-67867800, gfyang@mail.ccnu.edu.cn
- 钟鸿英: 027-67862616, hyzhong@mail.ccnu.edu.cn
- 张爱东: 027-67867635, adzhang@mail.ccnu.edu.cn
- 徐 晖: 027-67867953, huixu@mail.ccnu.edu.cn

本会欢迎国内外分析仪器公司、厂商到会介绍和展出产品,有关具体事宜请与筹备组联系。