

苏青,任明忠,张素坤,等. 2012. 广州市不同功能区大气二噁英含量和分布特征研究[J]. 环境科学学报, 32(11): 2704-2711

Su Q, Ren M Z, Zhang S K, et al. 2012. The distribution characteristics of PCDD/Fs in the atmosphere at different areas of Guangzhou City [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 32(11): 2704-2711

广州市不同功能区大气二噁英含量和分布特征研究

苏青^{1,2}, 任明忠², 张素坤², 王大娟^{1,*}, 青宪², 宁慧平²

1. 湖南师范大学资源与环境科学学院, 长沙 410081

2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655

收稿日期: 2011-12-31 修回日期: 2012-03-19 录用日期: 2012-03-19

摘要:应用气相色谱-高分辨率质谱仪(GC-HRMS)对广州市秋冬季6个区域环境空气样品中的17种2,3,7,8-氯代二噁英含量进行了检测. 结果表明,广州市各观测区域大气中二噁英毒性当量浓度范围为0.151~2.230 pg·m⁻³,均值为0.418 pg·m⁻³. 各观测区域空气中二噁英毒性当量浓度分布存在一定的差异,本研究的背景区、居民住宅区和商业区二噁英毒性当量浓度较低且水平相近,分别为(0.294±0.099)、(0.305±0.115)、(0.308±0.102) pg·m⁻³. 交通枢纽区、郊区和工业区二噁英毒性当量浓度相对较高,分别为(0.342±0.049)、(0.423±0.113)和(0.838±0.704) pg·m⁻³. 广州市不同功能区二噁英毒性当量浓度呈现背景区<住宅区<商业区<交通枢纽区<郊区<工业区的分布特点. 与2004年相比,广州市城区二噁英毒性当量浓度有所下降,郊区毒性当量浓度有所上升.

关键词:广州市;环境空气;二噁英;含量分布

文章编号:0253-2468(2012)11-2704-08

中图分类号:X51

文献标识码:A

The distribution characteristics of PCDD/Fs in the atmosphere at different areas of Guangzhou City

SU Qing^{1,2}, REN Mingzhong², ZHANG Sukun², WAN Dajuan^{1,*}, QING Xian², NING Huiping²

1. School of Resources and Environment Science, Hunan Normal University, Changsha 410081

2. South China Institute of Environmental Sciences, Guangzhou 510655

Received 31 December 2011; received in revised form 19 March 2012; accepted 19 March 2012

Abstract: In this research, seventeen kinds of atmospheric PCDD/Fs components sampled from six regions of Guangzhou City in autumn were determined using GC/HRMS. The results demonstrated that the toxic equivalent (TEQ) of PCDD/Fs were in the range of 0.151 to 2.230 pg·m⁻³ and an average value was 0.418 pg·m⁻³. Moreover, the levels of atmospheric PCDD/Fs components were associated with regional environment. The results verified that the lower and similar TEQ of PCDD/Fs were (0.294±0.099), (0.305±0.115) and (0.308±0.102) pg·m⁻³ in the background, residential area and commercial district, respectively. Meanwhile, the TEQ levels in transport hub area, suburban and industrial areas were higher with the values as (0.342±0.049), (0.423±0.113) and (0.838±0.704) pg·m⁻³, respectively. Furthermore, TEQ distribution trend in functional urban regions of Guangzhou City ranked as background < residential area < commercial district < transport hub area < suburban < industrial district. Additionally, compared with that of 2004, the average TEQ in 2011 decreased in urban area and increased in suburban area.

Keywords: Guangzhou City; atmosphere; PCDD/Fs; concentration distribution

1 引言 (Introduction)

二噁英(PCDD/Fs)是普遍存在于大气环境中的一种持久性有机污染物(POPs). 由于二噁英能在大气环境中快速扩散,排放源二噁英可传输迁移到区域内各个单元,甚至在全球范围内分布,并通过

大气与水体、土壤和植物间的交换进入人类食物链,因此,对区域大气环境中二噁英的污染现状和环境影响进行监测评估就显得十分重要(Fiedler et al., 1992). 目前,有关区域大气环境中二噁英污染现状的研究主要是通过不同区域开展短期或长期监测,监测方法主要采用大流量的主动采样

基金项目:公益性行业科研专项(No. 200909095B)

Supported by the Public Welfare Industry Research Special Project(No. 200909095B)

作者简介:苏青(1987—),女,E-mail:suqing584@163.com; *通讯作者(责任作者),E-mail:dajuanwan@163.com

Biography: SU Qing(1987—), female, E-mail:suqing584@163.com; * Corresponding author, E-mail:dajuanwan@163.com

器,采集空气中的气相和颗粒相样品同时进行分析.已有针对德国、西班牙、葡萄牙、美国等城市及乡村大气中 PCDD/Fs 含量分布的研究结果表明,不同区域和不同潜在污染源是影响目标污染物浓度水平的重要因素 (Fiedler *et al.*, 2000; Abad *et al.*, 2007; Cou-tinho *et al.*, 2007; Cleverly *et al.*, 2007). 人类活动频繁的地区的 PCDD/Fs 浓度相对要高,而人类活动少或边远地区的 PCDD/Fs 浓度较低,且污染源集中的工业区远远高于乡村地区 (Raun *et al.*, 2005; Hunt *et al.*, 2008).

广州市作为我国珠三角特大城市群的中心城市,受城市交通和周边污染源的影响,大气环境中多种持久性有机污染物的含量均处于较高水平,而二噁英类污染物以其高危害性更是受到人们的广泛关注. Yu 等(2006)将广州市分为 4 个功能区,并于 2004 年 7—9 月对大气颗粒相中的二噁英含量分布进行研究,发现广州的二噁英污染水平总体上高于世界其他城市;赵岚(2009)对广州市某商住区开展了为期 1 年(2005 年 6 月到 2006 年 5 月)的监测研究,发现监测点区域大气中的二噁英毒性当量浓度范围为 $0.062 \sim 2.190 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$. 自 2006 年以来,广州市一方面加大了大气环境的污染治理,对一些重污染企业进行了关停并转;而另一方面,广州的城市交通运输业和高科技工业近期又得到了进一步的发展.近年来,针对广州市大气环境中二噁英含量水平的研究鲜有报道,大气环境中二噁英的含量水平是否产生了变化仍有待探明.因此,本研究通过对广州市不同城市功能区域大气二噁英含量进行

监测,研究该地区大气二噁英的污染现状和分布特征,以探索分析近年来广州市大气中二噁英污染特征的变化趋势.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 样品采集

依据广州市城市功能区划,在典型居民住宅区、商业区、交通枢纽区、工业区、郊区、背景区分别设置 1 个采样点(图 1),各采样点的基本信息见表 1.

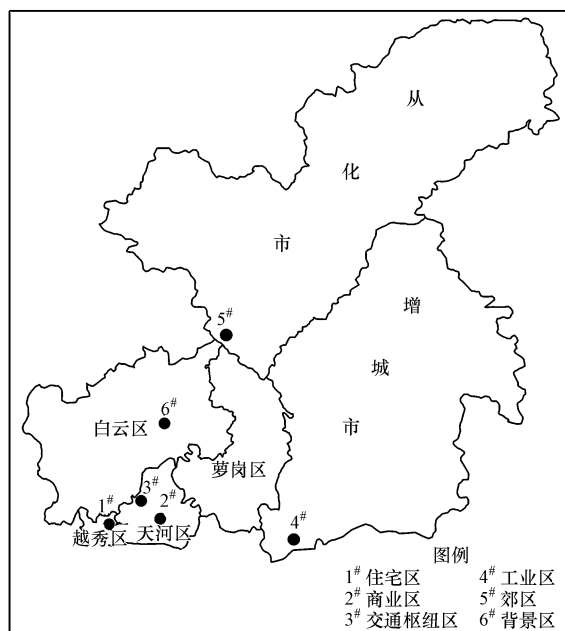


图 1 采样点分布示意图

Fig. 1 Location of sampling points in Guangzhou City

表 1 不同区域采样点基本情况

Table 1 Meteorological conditions and comprehensive data during the sampling period

采样点	样品数	温度 /°C	风速 /($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	风向	采样体积 / m^3	TSP /($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
1#	7	23.0 ~ 29.0	0.8	NW	445 ~ 473	190 ~ 298
2#	7	25.0 ~ 33.0	0.5	NE	462 ~ 491	298 ~ 494
3#	6	23.0 ~ 39.0	0.5	NW	423 ~ 437	158 ~ 370
4#	7	22.0 ~ 27.0	0.8	NW	430 ~ 462	242 ~ 706
5#	7	26.0 ~ 37.5	0.7	N	379 ~ 410	303 ~ 701
6#	7	23.0 ~ 39.0	0.6	S	401 ~ 424	126 ~ 219

于 2011 年 11 月 4—11 日在 6 个采样点用大流量空气采样器同时采集样品,用玻璃纤维滤膜 ($20.3 \text{ cm} \times 25.4 \text{ cm}$) 收集总悬浮颗粒 (TSP) 样品,用聚氨基甲酸酯 (PUF, 直径 65 mm, 厚 76 mm) 收集

气相样品,每个样品连续采集 24 h,流速为 $300 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. 采样前,玻璃纤维滤膜在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中焙烧 4 h,以去掉可能的干扰物;PUF 分别用去离子水、甲醇洗净,并用二氯甲烷索氏抽提 16 h,以去

除其中可能的污染物,然后进行真空干燥,用干净的棕色玻璃瓶密封保存.采样前,在 PUF 上加入 EPA 23 的采样标;采样后,玻璃滤膜和 PUF 避光保存在低温冰箱中,以待分析测试.

2.2 样品处理及分析

本实验所用标准溶液购自 Cambridge Isotope Laboratory, Austin, Texas, USA. 采样标: US EPA 23-sss, 包括 4 种¹³C₁₂和 1 种³⁷Cl₄标记的二噁英类化合物. 提取内标有两种:一种为 US EPA 1613-RSS, 包括 15 种¹³C₁₂标记的二噁英类化合物,用于滤膜分析;另一种为 US EPA 23-ISS, 包括 10 种¹³C₁₂标记的二噁英类化合物,用作 PUF 分析. 进样内标:US EPA 1613-ISS, 包括两种¹³C₁₂二噁英类化合物,分别为¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDD和¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-HxCDD. 有机溶剂甲醇、丙酮、二氯甲烷、甲苯、正己烷均为农残级,购自 B&J J. T. Baker 或 Honeywell 公司. 净化材料为高纯碱性氧化铝(150 目)(Sigma-Aldrich),使用前用 500 °C 马弗炉活化 12 h,置于干燥器中降至室温. 中性硅胶(70~230 目,色谱柱用, Merck, Germany),放置于烧杯或蒸发皿中,于 550 °C 马弗炉中活化 12 h,干燥器中冷却后,储备在密闭磨口瓶中待用. 佛罗里硅土(60~100 目,色谱柱用, Wz. der),使用前在马弗炉中以 140 °C 活化 24 h. 其他辅助材料,如无水硫酸钠、石英砂均为国产优级

纯,玻璃棉(进口),使用前用马弗炉活化 4 h 以上,冷却至室温,装在磨口瓶里置于干燥器内保存备用.

样品的前处理和分析方法参照文献(张漫雯等,2011),前处理流程简述如下:在样品中加入提取内标,以甲苯为溶剂索式抽提 48 h,抽提物经浓缩后依次进行复合多段硅胶净化柱和氧化铝佛罗里柱等净化过程,得到待测物组分;然后用 Agilent 6890/Waters Autospec Premier 高分辨气相色谱/高分辨质谱(HRGC/HRMS)进行测试分析. PUF 和滤膜在前处理方法上不同点在于,抽提前在 PUF 上加入 EPA 23 提取内标,而在滤膜上加入 EPA 1613 提取内标.

2.3 质量保证和质量控制(QA/QC)

QA/QC 包括采样空白、实验室空白和旅行加标分析,空白检出结果均低于方法检出限,PCDD/Fs 所有标记物回收率在 40%~120% 之间,样品检出限为 0.005~0.069 pg·m⁻³. 样品数据处理过程中,低于样品检测限的目标污染物浓度视作 0 参与计算.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 广州市大气二噁英污染水平

本研究中各监测点大气环境中二噁英浓度及毒性当量浓度见表 2 和图 2,6 个城市功能区大气中

表 2 不同区域采样点的二噁英的浓度

二噁英	1 [#]		2 [#]		3 [#]	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
2,3,7,8-TCDF	0.094	0.071	0.143	0.044	0.132	0.039
1,2,3,7,8-PeCDF	0.154	0.052	0.167	0.070	0.229	0.078
2,3,4,7,8-PeCDF	0.193	0.148	0.246	0.097	0.222	0.081
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.318	0.137	0.278	0.010	0.468	0.212
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.364	0.107	0.314	0.078	0.420	0.117
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.489	0.240	0.342	0.143	0.421	0.185
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.011	0.010	0.010	0.011	0.025	0.016
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.590	0.684	2.270	0.719	3.000	0.954
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.307	0.076	0.271	0.096	0.324	0.113
OCDF	2.570	0.609	2.360	0.902	3.480	0.655
2,3,7,8-TCDD	0	0	0.013	0.003	0.006	0.003
1,2,3,7,8-PeCDD	0.024	0.019	0.012	0.018	0.012	0.018
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.026	0.032	0.023	0.034	0.020	0.021
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.088	0.101	0.065	0.077	0.068	0.043
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.076	0.059	0.037	0.047	0.035	0.052
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.789	0.561	0.633	0.366	0.867	0.665
OCDD	2.380	1.490	2.820	2.250	3.380	2.310
Total-PCDFs	15.600	5.100	17.800	5.590	22.400	4.520
Total-PCDDs	11.800	7.750	10.700	8.000	11.400	5.840
Total-PCDD/Fs	27.400	12.50	28.600	13.000	33.800	9.050

续表 2
pg·m⁻³

二噁英	4 [#]		5 [#]		6 [#]	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
2,3,7,8-TCDF	0.245	0.180	0.143	0.022	0.082	0.025
1,2,3,7,8-PeCDF	0.303	0.315	0.189	0.036	0.153	0.065
2,3,4,7,8-PeCDF	0.647	0.615	0.269	0.103	0.166	0.046
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.810	0.670	0.399	0.195	0.418	0.112
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.765	0.535	0.507	0.245	0.337	0.152
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.060	0.801	0.640	0.116	0.346	0.125
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0	0	0.007	0.012	0.025	0.045
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3.910	1.670	3.410	0.805	2.840	1.220
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.497	0.328	0.441	0.146	0.484	0.159
OCDF	3.520	1.030	3.990	0.717	6.800	2.970
2,3,7,8-TCDD	0.004	0.007	0.011	0.005	0.006	0.010
1,2,3,7,8-PeCDD	0.119	0.123	0.018	0.022	0.020	0.022
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.105	0.134	0.034	0.030	0.040	0.044
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.342	0.363	0.101	0.076	0.029	0.024
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.238	0.240	0.059	0.051	0.051	0.051
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.500	1.520	1.540	1.060	1.070	0.660
OCDD	7.210	4.930	11.580	12.300	5.830	4.170
Total-PCDFs	33.900	22.400	21.100	4.250	18.500	7.040
Total-PCDDs	35.700	24.300	22.600	15.400	9.990	6.380
Total-PCDD/Fs	69.600	46.000	43.700	16.000	28.500	12.900

17 种 PCDD/Fs 的浓度范围为 27.4 ~ 69.6 pg·m⁻³, 对应的毒性当量浓度为 0.294 ~ 0.838 pg·m⁻³, 在 6 个监测点中, 作为广州市大气常规污染物监测背景点的 6[#] 大气中的 PCDD/Fs 浓度最低, 其毒性当量浓度为 0.295 pg·m⁻³, 但与市区的住宅区监测点 (1[#]) 和商业区监测点 (2[#]) 的浓度水平相当。6[#] 位于广州市帽峰山风景区, 近年来随着旅游业的开发, 游人较多, 周边的交通和餐饮业可能对该点大气二噁英有一定贡献。本次研究中分别代表广州市交通枢纽区、工业区和郊区的监测点 3[#]、4[#] 和 5[#], 大气中二噁英浓度处于同一水平, PCDD/Fs 的毒性当量浓度相对较高, 分别为 (0.342 ± 0.049)、(0.423 ± 0.113) 和 (0.838 ± 0.704) pg·m⁻³。3[#] 点位于广州市

天河客运站, 车辆较多, 交通十分繁忙, 其大气中 PCDD/Fs 受汽车尾气的影响最大; 5[#] 点设置在从化市太平镇, 从化市被誉为广州市的“绿肺”, 但近年来城市的产业转移和当地经济发展的需要, 区域内已发展起摩托车制造、精细化工、金属加工等行业, 可能是受区内工业源影响, 该监测点二噁英浓度水平高于市区各采样点, 仅低于作为工业区的 4[#] 监测点。从总体分布来看, 广州市不同功能区大气中二噁英含量水平呈现背景区 < 住宅区 < 商业区 < 交通枢纽区 < 郊区 < 工业区的分布特点。

我国目前尚没有大气环境中二噁英浓度的质量标准, 美国城市大气中二噁英毒性当量浓度限值为 1.0 pg·m⁻³ (Rao *et al.*, 1990), 参照美国的标准, 广州市 6 个监测点的值均低于该标准限值; 日本规定了大气中二噁英毒性当量年平均标准限值为 0.6 pg·m⁻³ (Ministry of the Environment Government of Japan, 1999), 参照这一标准, 广州市 6 个监测点中工业区 (4[#]) 的监测值超过了该标准限值。与国内外其他城市相比, 广州市 6 个区域采样点的大气二噁英毒性当量浓度水平明显高于欧美部分地区 (Lohmann *et al.*, 2000b; Raun *et al.*, 2005; Menichini *et al.*, 2007; Kouimtzis *et al.*, 2002) 及亚洲的日本 (Government of Japan, 2005)、台湾 (Wang

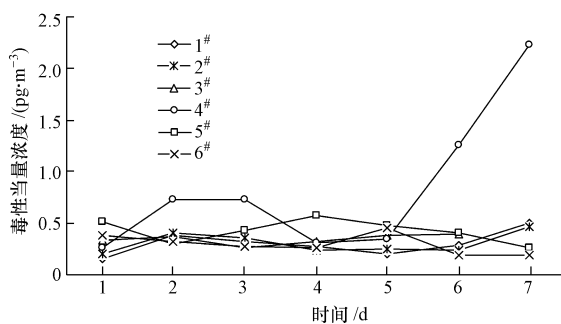


图 2 不同区域采样点的二噁英的毒性当量浓度

Fig. 2 The concentrations of TEQ in the six districts of Guangzhou

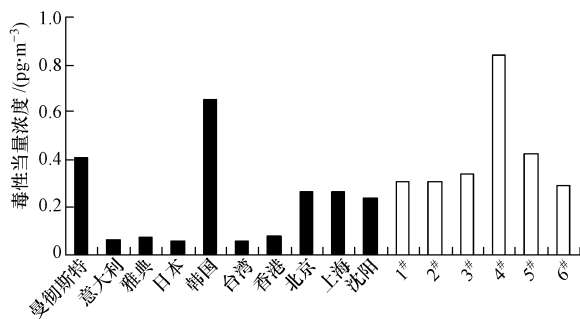


图3 广州市和其他国家城市 and 地区大气中二噁英的污染水平比较

Fig. 3 Comparison of atmospheric TEQ among six districts of Guangzhou and other national cities in references

表3 本研究与文献中采样点的二噁英浓度

Table 3 The comparative characteristics of sampling points in this study and reference

采样时间	区域类型	采样点名称	描述	文献来源
2010 年	居民区	1 [#]	该采样点位于越秀区内某一中学教学楼楼顶,区内无人工二噁英源	本研究
	商业区	2 [#]	该采样点位于天河区某一科研院所办公楼楼顶,面对天河城南门	
	工业区	4 [#]	该采样点位于新塘工业区一家污水处理厂办公楼楼顶,新塘工业区主要以牛仔服饰厂、印刷厂、造纸厂、五金工艺厂等为主	
	背景区	6 [#]	该采样点位于帽峰山风景区半山腰道路旁,大部分通过的机动车是旅游车,周末车流量增大,采样点旁有一间饭店和几户人家,周围不再有其它人为污染源	
2004 年	居民区	LW	该采样点位于荔湾区一十字路口旁的办公楼顶层,采样点西北方向有一个火力发电厂,区内人口密集,交通拥挤,分布有小型工业区	Yu <i>et al.</i> , 2006
	商业区	TH	该采样点位于天河区某一科研所内,科研所旁有两条高速公路和一条铁路通过	
	工业区	HP	该采样点位于黄埔区路边办公楼顶层,采样点旁是黄埔区码头和数间工厂,黄埔区工业主要以石化、汽车和造船为主	
	背景区	HD	该采样点位于王子山森林公园半山腰,周围无人工污染源,需步行到达	

Yu(2006)报道的2004年广州市大气中二噁英含量水平在 $0.105 \sim 0.769 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间,其检测的仅是颗粒相中的浓度,因此,以本研究所得的颗粒相中的浓度与其对比.相比较而言,本次监测的点位中2[#]和6[#]点的浓度略高于当时的水平,1[#]点的浓度略低于广州市2004年的水平.从图4可以看出,2010年广州市大气二噁英TEQ浓度与2004年相比,住宅区二噁英污染水平有所降低,商业区和郊区浓度有所升高,工业区相对持平.1[#]点所在的越秀区和LW点所在的荔湾区都是广州的老居民区,2008—2010年广州市对于居民区里的工厂企业进行了一系列整治管理,因此,广州市居民区大气二噁英含量可能得到一定的改善.代表商业区的2[#]点的二噁英毒性当量浓度数据与2004年相比有所增加.作为工业区代表点位的4[#]与HP相比,其毒性当量浓度变化不大,广州新一轮的产业结构调整虽然

et al., 2008)、香港(Government of Hong Kong, 2008)等城市所报道的数值,但低于韩国大城市 Daejeon 和 Seoul (Park *et al.*, 2002)的平均毒性当量浓度水平.与我国内陆城市报道的数值相比,除工业区外,其他区域二噁英毒性当量浓度水平与北京市(Li *et al.*, 2008)、上海市(Li *et al.*, 2008)、沈阳市(赵丽娟, 2008)的毒性当量浓度水平相当(图3).

3.2 与历史水平的对比分析

余莉萍等曾于2004年7—9月对广州市4个代表性区域(花都区、荔湾区、天河区和黄埔区)开展了不同区域的二噁英浓度分布研究(Yu *et al.*, 2006),与本研究具有一定的可比性(表3).

提升了企业的产业技术、环保和规模要求,但从两次监测的大气二噁英毒性当量浓度来看,其浓度依旧相对偏高.

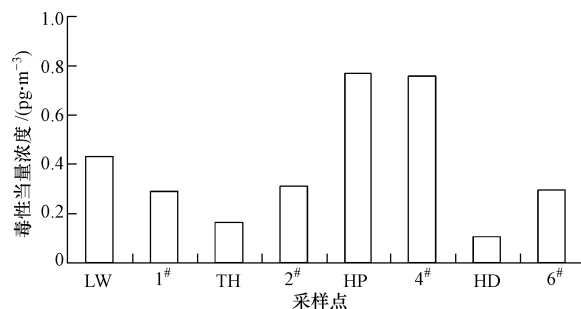


图4 广州市大气二噁英TEQ浓度对比

Fig. 4 Comparison of atmospheric TEQ in Guangzhou in this study and reference

3.3 二噁英同系物分布特征

大气中二噁英的分布具有一个稳定的模式,且

其分布特征主要与二噁英的接受(排放源的排放特征、采样点与排放源之间的距离等)和损失(光降解、羟基催化反应、干湿沉降等)有关.二噁英同系物中氯代二噁英与氯代呋喃的比值(PCDDs/PCDFs)能够为二噁英的来源和降解过程提供重要线索(Lohman *et al.*, 1998),大气中PCDDs/PCDFs的比率变化范围很大,从小于0.5到大于2不等,甚至同一个国家的该比值也存在差别.广州市1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]和6[#]各点样品的PCDDs/PCDFs平均比值(范围)分别为0.76(0.20~1.21)、0.60(0.27~1.14)、0.51(0.27~0.82)、1.05(0.43~1.83)、1.07(0.40~2.13)、0.54(0.35~0.79),除4[#]和5[#]点外,其他各点的 Σ PCDDs值均小于 Σ PCDFs值,即比值小于1.这表明PCDFs的含量相对较高,属于典型的“源”的特征(Wagrowski *et al.*, 2000),而4[#]和5[#]点则以PCDDs为主,说明其所在的区域大气中的二噁英可能有不同的来源.

图5为不同监测点环境大气中2,3,7,8-PCDD/Fs和总PCDD/Fs同系物的相对丰度分布特征.由图5可知,各点的同系物具有一致的分布规律,2,3,7,8-PCDD/Fs中OCDD在所有样品中的相对丰度最高,约占2,3,7,8-PCDD/Fs总浓度的23%~50%,其次是OCDF(16%~36%)和HpCDFs(18%~

28%).但对于总PCDD/Fs化合物情况有些不同,其最优势同系物依次为TCDF、OCDD、HpCDFs、PeCDFs,这与文献(Lohmann *et al.*, 1998)中报道的一致.

PCDD/Fs同系物的相对丰度分布特征相当于PCDD/Fs源的“指纹”,不同来源PCDD/Fs具有不同的轮廓特征.本文中6个研究区域2,3,7,8-PCDD/Fs同系物分布特征是:除OCDF外,PCDF和PCDD同系物相对丰度均随氯取代原子数的增加而增加,而总PCDD/Fs同族体分布特征则没有明显的规律.Lohman和Jones(1998)总结了欧洲、美国、日本、澳大利亚等大部分城市和地区环境大气中PCDD/Fs的研究资料,发现典型城市环境大气中PCDD/Fs分布轮廓特征为:随氯原子数的增加,PCDF同族体丰度降低,而PCDD同族体丰度增加.广州市环境大气中总PCDD/Fs和2,3,7,8-PCDD/Fs的轮廓特征均和该分布特征不相同,2,3,7,8-PCDD/Fs的分布特征与上海的研究结果相似(Li *et al.*, 2007).5[#]和6[#]点作为郊区和背景区,OCDD的贡献率高于其他各点,符合OCDD浓度贡献率农村大于城市的特点(Smith *et al.*, 1990; White *et al.*, 1994).

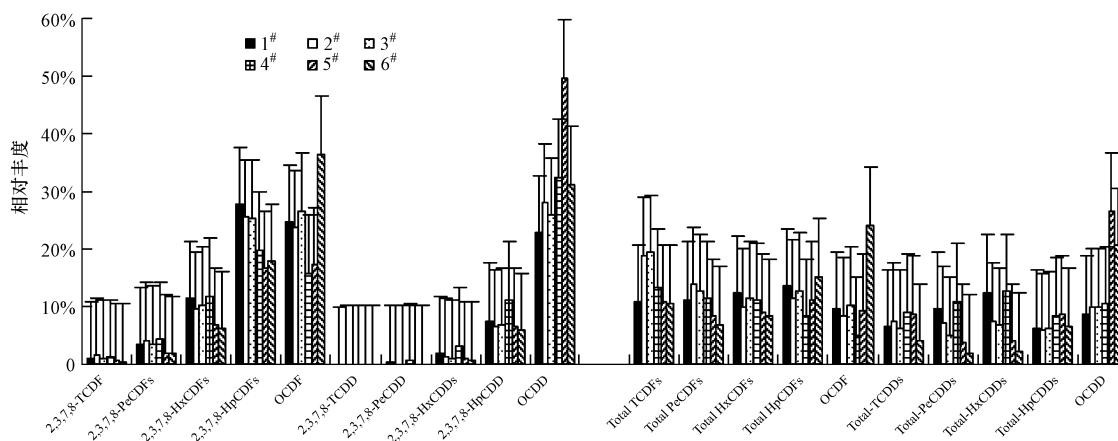


图5 2,3,7,8-PCDD/Fs和总PCDD/Fs同系物的相对丰度

Fig. 5 The relative abundance of 2,3,7,8-PCDD/Fs and total PCDD/Fs homolog

研究表明,大气中二噁英主要来源于焚烧过程,现在由于很多国家严格控制燃烧源的排放,以及随着燃烧技术的提高,大气中二噁英的主要来源已经有所改变,同时新的二噁英排放源也不断被发现.Lee等(2004)通过多种分析方式证明,在交通拥挤的地区,二噁英主要源于交通排放,而在工业区

其主要排放源是冶金厂而不是垃圾焚烧.因此,众多的小型排放源(如交通源、家用燃烧源和非工业燃烧源等)在对全球二噁英的排放中起到越来越重要的作用.城市大气中二噁英的污染水平由排放源和该地区的地理状况两个因素共同决定.为了研究排放源对广州大气中二噁英污染状况的影响,对6

个采样点周围的排放源进行调查,发现6个采样点的污染源有所不同,具有一定的代表性.住宅区(1[#])的主要污染源是家用燃烧源,商业区(2[#])的主要污染源是交通源和家用燃烧源,交通繁忙区(3[#])的主要污染源是交通源,工业区(4[#])的主要污染源是工业燃烧源,郊区(5[#])的主要污染源是工业燃烧源和交通源,背景区(6[#])的主要污染源是交通源和家用燃烧源.

3.4 颗粒相与气相的分配特征

颗粒相对广州市6个典型区域大气中二噁英毒性当量浓度的贡献较大,贡献率范围为58.6%~94.3%.针对亚洲国家的研究表明,在夏季颗粒相中二噁英毒性当量浓度占其总浓度的36.4%~71.5%(Hayakawa *et al.*, 2004; Park *et al.*, 2002); Lee等(2008)研究发现,环境大气中90%以上的PCDD/Fs主要集中在颗粒相上(Lee *et al.*, 2008).因此,一个地区大气颗粒相PCDD/Fs毒性当量浓度

能代表该地区大气中二噁英毒性当量浓度与其他地区进行比较.

不同挥发性的PCDD/Fs同系物在气相和颗粒相上的分配形态不同.从图6可以看出,高氯代(六到八氯代)PCDD/Fs主要在颗粒相上,除背景区(6[#])外,其他区气相中的高氯代PCDD/Fs比例一般不超过5%;而低氯代(四到五氯代)PCDD/Fs大多分布在气相上,范围为36.6%~75.1%.与PCDFs相比,PCDDs更趋向在颗粒相上分布,可能是由于PCDDs蒸汽压较低(Lee *et al.*, 1999).除背景区(6[#])外,其余各点PCDD/Fs在气相中的浓度均随分子量增加而降低,在颗粒相上的浓度随分子量增加而升高.这与Cleverly等(2007)的研究结果一致,说明相同气候条件下,蒸汽压是影响半挥发性有机物气固分配的主要因素.广州市大气中二噁英的气固分配和其他城市或地区相似(Kadowaki *et al.*, 2005; Raun *et al.*, 2005; 余莉萍, 2007; 孙俊玲, 2009).

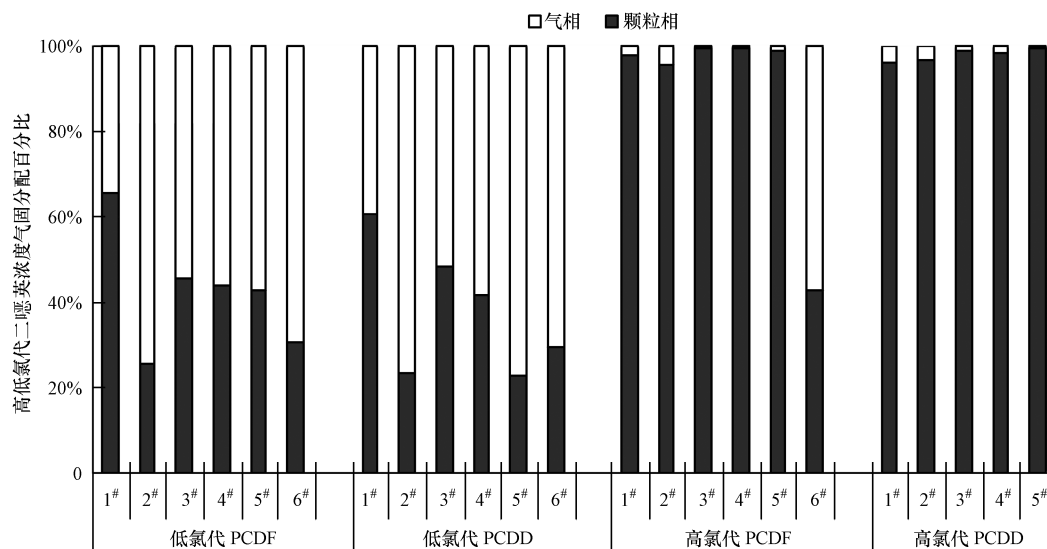


图6 高低氯代二噁英浓度气固分配百分比

Fig. 6 The percentage content of high and low chlorinated PCDD/Fs after gas-particle partitioning

4 结论(Conclusions)

1)广州市6个不同功能区环境大气中二噁英的毒性当量浓度存在一定差异,其分布特点为背景区<住宅区<商业区<交通枢纽区<郊区<工业区.

2)与2004年相比,广州市住宅区的二噁英浓度有所下降,郊区受到近几年产业转移及工业生产的影响二噁英浓度水平上升加快,工业区变化趋势不明显,交通枢纽区二噁英浓度较2004年有所上升.

3)广州市6个不同功能区环境大气中的二噁英同族物分布模式较为一致,OCDD的相对浓度最高,2,3,4,7,8-PeCDF对样品二噁英总毒性当量浓度的贡献最大.

4)广州市不同功能区环境大气中二噁英浓度分布对于城市大气二噁英监测布点具有一定的指导意义,作为常规污染物监测的背景点其二噁英的浓度与市区商住区相当,不适合作为城市大气二噁英监测的背景点,大气二噁英监测背景点应更加远离城市.

责任作者简介: 王大娟 (1975—), 女, 副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事生态环境评价与规划研究。

参考文献 (References):

- Abad E, Martinez K, Gustems L, *et al.* 2007. Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain) [J]. *Chemosphere*, 69: 1709-1714
- Cleverly D, Rario J, Byrne C, *et al.* 2007. A general indication of the contemporary background levels of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in the ambient air over rural and remote areas of the United States [J]. *Environ Sci Technol*, 41: 1537-1544
- Coutinho M, Pereira M, Borrego C. 2007. Monitoring of ambient air PCDD/F levels in Portugal [J]. *Chemosphere*, 67: 1715-1721
- Fiedler H, Hutzinger O. 1992. Sources and sinks of dioxins: Germany [J]. *Chemosphere*, 25 (7/10): 1487-1491
- Fiedler H, Rottler H, Peichl L, *et al.* 2000. Concentrations of PCDD/PCDF in atmospheric sample in Germany [J]. *Organohalogen Compd*, 45: 264-268
- Government of Hong Kong, 2008. Summary of ambient dioxin level in Hong Kong [OL]. 2011-12-31. <http://www.epd-asg.gov.hk/English/report/dioxin.php>
- Government of Japan. 2005. Information brochure dioxins 2005 [OL]. 2011-12-31. <http://www.env.go.jp/en/chemi/dioxins/Brochure2005.pdf>
- Hayakawa K, Takatsuki H, Watanabe L, *et al.* 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (MoBPXDDIFs) in the atmosphere and bulk deposition in kyoto, Japan [J]. *Chemosphere*, 57: 343-356
- Hunt G T. 2008. Atmospheric concentrations of PCDDs/PCDFs in metropolitan hartford connecticut-current levels and historical data [J]. *Chemosphere*, 73(1): S106-S113
- Kadowaki S, Naitoh H. 2005. Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in Nagoya urban air, Japan [J]. *Chemosphere*, 59: 1439-1453
- Kouimtzis T, Samara C, Voutsas D, *et al.* 2002. PCDD/Fs and PCBs in airborne particulate matter of the greater the ssaloniki area, Greece [J]. *Chemosphere*, 47: 193-205
- Lee R G M, Jones K C. 1999. Gas-particle partitioning of atmospheric PCDD/Fs: measurement and observations on modeling [J]. *Environ Sci Technol*, 33: 3596-3604
- Lee W S, Chang C G P, Wang L C, *et al.* 2004. Source identification of PCDD/Fs for various atmospheric environments in a highly industrialized city [J]. *Environmental Science and Technology*, 38: 937-944
- Lee S J, Ale D, Chang Y S, *et al.* 2008. Seasonal and particle size-dependent variations in gas/particle partitioning of PCDD/Fs [J]. *Environmental Pollution*, 153: 215-222
- Li H R, Feng J L, Sheng G Y, *et al.* 2008. The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 70: 576-583
- Li Y M, Jiang G B, Wang Y W, *et al.* 2008. Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Beijing, China [J]. *Atmos Environ*, 42: 2037-2047
- Lohmann R, Jones K C. 1998. Dioxins and furans in air and deposition: a review of levels, behaviour and processes [J]. *Science of the Total Environment*, 219: 53-81
- Lohmann R, Harner T, Thomas G O, *et al.* 2000. A comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs and PAHs [J]. *Environ Sci Technol*, 34:4943-4951
- Menichini E, Iacovella N, Monfredini F, *et al.* 2007. Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome [J]. *Chemosphere*, 69: 422-434
- Ministry of the Environment Government of Japan. 1999. Environmental quality standards in Japan-Air quality [OL]. 2011-12-31. <http://www.env.go.jp/en/air/aq/aq.html>
- Park J S, Kim J G. 2002. Regional measurements of PCDD/PCDF concentrations in Korean atmosphere and comparison with gas-particle partitioning models [J]. *Chemosphere*, 49: 755-764
- Rao H V, Brown D R. 1990. Connecticut's dioxin-ambient air quality standard [J]. *Risk Anal*, 10(4): 597-603
- Smith R M, O'Keefe P W, Aldous K, *et al.* 1990. Continuing atmospheric studies of chlorinated dibenzo-furans and dioxins in New York State [J]. *Chemosphere*, 20: 1447-1453
- 孙俊玲. 2009. 北京市大气环境中二噁英和多氯联苯的污染特征和气-粒分配行为研究 [D]. 北京: 中国地质大学. 75-80
- Sun J L. 2009. Atmospheric pollution profiles, Gas-particle Partitioning of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans (PCDD/Fs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Beijing [D]. Beijing: China University of Geosciences. 75-80 (in Chinese)
- Yu L P, Mai B X, Meng X Z, *et al.* 2006. Particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere of Guangzhou, China [J]. *Atmos Environ*, 40: 96-108
- 余莉萍. 2007. 广州大气中二噁英的浓度分布和几种典型二噁英排放源的初步研究 [D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所. 59-60
- Yu L P. 2007. Preliminary study on levels of PCDD/Fs in atmosphere of guangzhou and typical emission sources of PCDD/Fs, China [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS. 59-60 (in Chinese)
- Wagrowski D M, Hites R A. 2000. Insights into polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. the global distribution [J]. *Environmental Science Technology*, 34: 2952-2958
- Wang L C, Sai C H S, Chang C G P, *et al.* 2008. Characterization of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in different atmospheric environments [J]. *Environ Sci Technol*, 42: 75-80
- White D H, Hardy J W. 1994. Ambient air concentration of PCDDs, PCDFs, coplanar PCBs, and PAHs at the Mississippi Sandhill Crane National Wildlife Refuge, Jackson County, Mississippi [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 33: 247-256
- 张漫雯, 张素坤, 李艳静, 等. 2011. 检测沉积物中多氯代二苯并对二噁英和多氯代二苯并呋喃 (PCDD/Fs) 的前处理方法优化 [J]. *环境化学*, 30(3): 723-724
- Zhang M W, Zhang S K, Li Y J, *et al.* 2011. Detection of PCDD/Fs in sediments pretreatment method optimization [J]. *Environmental Chemistry*, 30(3): 723-724 (in Chinese)
- 赵岚. 2009. 广州市环境空气中二噁英和呋喃的含量及周年变化 [J]. *广东科技*, 221(9): 74
- Zhao L. 2009. The ambient air of dioxin and furan content and annual changes in Guangzhou city [J]. *Guangdong Science and Technology*, 221(9): 74 (in Chinese)
- 赵丽娟. 2008. 沈阳市大气及烟道气中二噁英含量的测定与研究 [D]. 大连: 大连理工大学. 35
- Zhao L J. 2008. Determination and study on concentration of dioxins in ambient air and flue gas in Shenyang [D]. Dalian: Dalian University of Technology. 35 (in Chinese)