

· 调查与评价 ·

杭州市环境空气中二噁英类物质检测与分析

巩宏平, 刘劲松, 潘荷芳, 朱国华, 王玲, 杨寅森, 张珺
(浙江省环境监测中心, 浙江 杭州 310015)

摘要: 为了解二噁英类物质(PCDD/Fs)在环境空气中污染现状及不同季节不同时段浓度、组成和存在形式等的变化情况,于夏、冬两季对杭州西湖区空气中PCDD/Fs进行了采样分析。结果表明,空气中PCDD/Fs毒性当量浓度与国内其他城市(北京、上海、广州)相近,夏、冬两季空气中PCDD/Fs质量浓度和毒性当量浓度分别为 4.92 pg/m^3 、 $0.34 \text{ I-TEQ pg/m}^3$ 和 4.51 pg/m^3 、 $0.40 \text{ I-TEQ pg/m}^3$,夏季PCDD/Fs毒性当量浓度略低于冬季;在分时段采样检测结果中,晚间空气中PCDD/Fs质量浓度和毒性当量浓度均高于白天空气中的PCDD/Fs浓度;夏季样品中TCDD/Fs、PeCDD/Fs主要以气相的形式存在,HpCDD/Fs、OCDD/Fs主要以颗粒相的形式存在,冬季样品中PCDD/Fs主要以颗粒相形式存在。

关键词: 二噁英类物质; 环境空气; 气相/颗粒相分配; 杭州

中图分类号: X831; O657.63 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)02-0027-04

Detection and Analysis of Dioxins in Ambient Air of Hangzhou

GONG Hong-ping, LIU Jin-song, PAN He-fang, ZHU Guo-hua, WANG Ling, YANG Yin-sen, ZHANG Jun
(Zhejiang Environmental Monitoring Center, Hangzhou, Zhejiang 310015, China)

Abstract: The dioxins in ambient air had been detected for their daily and seasonal changes of concentration and structure during summer and winter in Hangzhou urban area. The results indicated that PCDD/Fs I-TEQ concentration in the air was equal to that of other cities (Beijing, Shanghai and Guangzhou). Concentration of PCDD/Fs in summer and winter was 4.92 pg/m^3 ($0.34 \text{ I-TEQ pg/m}^3$) and 4.51 pg/m^3 ($0.40 \text{ I-TEQ pg/m}^3$) respectively. The I-TEQ concentration of summer was lower than that of winter. The PCDD/Fs concentration (I-TEQ concentration) in night was higher than that of day in the area. In summer, the most TCDD/Fs and PeCDD/Fs tend to partition gas phase, and, HpCDD/Fs and OCDD/F tend to partition particle phase. The most PCDD/Fs tend to partition particle phase in winter.

Key words: Dioxins; Ambient air; Gas /particle partition; Hangzhou

多氯二苯并对二噁英(PCDDs)、多氯二苯并呋喃(PCDFs)等具有相似分子结构和毒性行为,通称为二噁英类物质(PCDD/Fs),其中2,3,7,8-TCDD是毒性最强的化合物之一^[1-2]。PCDD/Fs在环境中具有稳定的形态,能够吸附在颗粒物上通过大气进行长距离迁移,还可以通过食物链逐级富集^[3]。

发达国家(德国、西班牙等)环境空气PCDD/Fs质量浓度从20世纪90年代起逐步下降。1987年—1993年间,德国北威州环境空气中的PCDD/Fs含量下降了60%^[4]。Liebl等^[5]在1993年也证实,德国汉森地区大气中PCDD/Fs质量浓度每年以约10%速

率下降。Esteban等^[6]通过对加泰隆尼亚地区(西班牙)1994年—2004年175个样品分析发现,工业区空气中PCDD/Fs变化范围为 $0.005 \text{ I-TEQ pg/m}^3$ ~ $1.19 \text{ I-TEQ pg/m}^3$,平均值为 $0.14 \text{ I-TEQ pg/m}^3$;城市交通区空气中PCDD/Fs为 $0.01 \text{ I-TEQ pg/m}^3$ ~ $0.36 \text{ I-TEQ pg/m}^3$,平均值为 $0.07 \text{ I-TEQ pg/m}^3$;乡村空气中PCDD/Fs为 $0.005 \text{ I-TEQ pg/m}^3$ ~ $0.04 \text{ I-TEQ pg/m}^3$,平均值为 $0.03 \text{ I-TEQ pg/m}^3$ 。在这十年间空气中PCDD/Fs浓度也降低70%。目前,中国城市环境空气中PCDD/Fs数据比较少,只有部

收稿日期: 2011-09-17; 修订日期: 2012-02-29

作者简介: 巩宏平(1979—)男,山东济宁人,工程师,硕士,从事二噁英的检测与研究。

分城市(北京、上海、广州等)开展过环境空气 PCDD/Fs 的检测。

为明确杭州市环境空气中 PCDD/Fs 质量浓度水平,对夏、冬白天和晚上环境空气中 PCDD/Fs 进行了采样检测,初步了解环境空气中 PCDD/Fs 的污染状况。PCDD/Fs 质量浓度是指 17 种 2,3,7,8 位置都被氯取代的 PCDDs 和 PCDFs 质量浓度之和。

1 样品采集与分析

1.1 样品采集

采样点在杭州(30°16'52"N,120°07'27"E)西湖区,为商业和居住混合区。2009年7月和12月分别在该采样点进行了连续空气样品采集。采样仪器为大流量空气采样器(Echo HiVol High Volume, HIV, TCR),吸附材料为微石英纤维滤膜(Micro-quartz Fibre Filter, QFF, MUNKTELL)和聚氨酯甲酸酯膜(Polyurethane Foam, PUF, TISCH)。QFF 主要吸附空气中的颗粒物,对 0.3 μm 颗粒物穿透率 < 0.002%, PUF 主要吸附气态的有机物。采样之前 QFF 放入马弗炉中 500 °C 烘烤 4 h,冷却后放入干燥器中恒重; PUF 使用 300 mL 甲苯索氏提取 10 h,清洗完毕后放入真空干燥器进行干燥。

在采样点同时布设了 3 台 HIV, 1 台 24 h 不间断采样,另外 2 台分别于白天(6:00—18:00)和晚上(18:00—6:00)进行间隔采样,以 200 L/min 连续采集 5 d。采样中遇阻力增大时更换 QFF。样品采集前向 PUF 中加入 1 mL 采样标准(含 1 ng ¹³C 同位素标记 PCDD/Fs) (Sample Standards, SS, EPA0023A, Wellington)。

1.2 样品分析

使用加速溶剂提取仪(ASE 300, Dionex)对采集的样品以及空白样品进行萃取,分别单独萃取 QFF 和 PUF。萃取方法为:1.03 × 10⁷ Pa, 120 °C, 萃取溶剂为 V(甲苯):V(丙酮) = 95:5 混合溶液,

静态平衡时间为 7 min,萃取循环 3 次,淋洗 70% 体积,吹扫时间为 100 s。在萃取前添加同位素标记的内标物质(Internal Standards IS, EPA0023A, Wellington)。样品萃取液分别经过浓硫酸酸洗,酸碱多层硅胶柱和活性炭分散硅胶柱等净化处理,然后氮吹浓缩,添加进样内标(Recovery Standards RS, EPA0023A, Wellington)等步骤完成净化处理,然后使用高分辨色质联机(HRGC/HRMS, Agilent 6890N/Waters Auto Spec PremierTM)定性定量分析。分析条件为:BPX-DXN(60 m × 0.25 mm,膜厚未公开),进样口 280 °C,不分流进样,载气 He 99.999%,流量 1.2 mL/min。程序升温:130 °C 保持 1 min,由 15 °C/min 至 210 °C,再由 3 °C/min 至 310 °C,然后以 5 °C/min 至 320 °C,动态分辨率 > 10 000。

2 结果与讨论

2.1 质量控制结果

分析过程中采样内标的回收率为 70% ~ 130%,净化内标的回收率为 40% ~ 120%,满足《环境空气和废气 二噁英的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》(HJ 77.2-2008)的规定,全程空白样品的质量浓度 < 0.01 pg/m³。

2.2 样品浓度

冬、夏两季采样期间平均温度分别为 10.1 °C、30.5 °C,平均气压分别为 102.5 kPa、100.7 kPa。夏季(7月)空气中总悬浮颗粒物(TSP)的平均值为 0.18 mg/m³,冬季(12月)TSP 的平均值为 0.24 mg/m³。空气中 PCDD/Fs 夏季平均值为 4.92 pg/m³,毒性当量浓度平均值为 0.34 I-TEQ pg/m³,冬季平均值为 4.51 pg/m³,毒性当量浓度平均值为 0.40 I-TEQ pg/m³。详细检测结果见表 1。

表 1 检测结果
Table 1 Test results

名称	夏季				冬季			
	全天	白天	晚上	平均值	全天	白天	晚上	平均值
$\rho(\text{颗粒物}) / (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.17	0.16	0.22	0.18	0.20	0.25	0.26	0.24
$\rho(\text{二噁英}) / (\text{pg} \cdot \text{m}^{-3})$	4.44	2.92	7.4	4.92	3.86	5.16	4.52	4.51
二噁英毒性当量浓度 / (I-TEQ pg · m ⁻³)	0.32	0.20	0.49	0.34	0.34	0.40	0.45	0.40

通过比较分析结果,发现夏季和冬季采集样品的TSP质量浓度都低于《环境空气质量标准》(GB 3095-1996)中二级标准的日平均质量浓度限值。冬、夏两季TSP质量浓度相对于1999年杭州年平均TSP质量浓度(0.19 mg/m^3)没有显著变化^[7]。夏季环境空气中的PCDD/Fs毒性当量浓度($0.34 \text{ I-TEQ pg/m}^3$)与北京8月空气中PCDD/Fs毒性当量浓度相近($0.31 \text{ I-TEQ pg/m}^3$),12月空气PCDD/Fs($0.40 \text{ I-TEQ pg/m}^3$)低于北京12月空气PCDD/Fs毒性当量浓度($0.59 \text{ I-TEQ pg/m}^3$)^[8]。夏冬两季采集样品中PCDD/Fs毒性当量浓度平均值 $0.37 \text{ I-TEQ pg/m}^3$,与上海市徐汇区PCDD/Fs毒性当量浓度相当($0.36 \text{ I-TEQ pg/m}^3$)^[9],略高于广州市的年平均毒性当量浓度($0.24 \text{ I-TEQ pg/m}^3$)^[10],但低于环保部推荐的评价标准值 0.6 I-TEQ pg/m^3 。

虽然夏季采集二噁英毒性当量浓度平均值略低于冬季样品的平均值,但是2个平均值之间数值差别不大,说明杭州城区大气中PCDD/Fs比较稳定,冬、夏两季变化不明显。这种现象与Jones等^[11]在1997年研究英国城市空气中PCDD/Fs季节变化趋势时发现的规律一致,然而Martin等^[12]在研究德国环境空气时发现,PCDD/Fs在大气中的毒性当量浓度冬夏两季存在显著差别,德国农村地区冬季大气中PCDD/Fs的毒性当量浓度比夏季高4至8倍,后续研究证实,居民冬季取暖排放的PCDD/Fs是该处PCDD/Fs毒性当量浓度升高的主要原因。通过监测数据和文献研究得知:局部区域内PCDD/Fs来源比较稳定,受季节性排放影响较小的地区,冬、夏两季大气中PCDD/Fs毒性当量浓度变化不明显;局部区域内PCDD/Fs来源不稳定,受季节性排放影响较大的地区,冬夏两季大气中PCDD/Fs毒性当量浓度变化显著。

通过比较冬、夏两季分时段(白天、晚上、全天)采集样品的分析结果,毒性当量浓度最高值都出现在晚上,而且夏季分时段采集样品中PCDD/Fs质量浓度和毒性当量浓度变化相对冬季分时段采集样品中PCDD/Fs质量浓度变化均较显著,即夏季晚上空气中PCDD/Fs质量浓度约是白天的质量浓度2.5倍,冬季晚上PCDD/Fs质量浓度与白天PCDD/Fs质量浓度仅存在微小区别。Benfenati等^[13]对米兰空气中PCDD/Fs检测时也发现晚上采集的PCDD/Fs质量浓度是白天采集的PCDD/Fs

质量浓度2倍。

具有毒性当量因子的17种2,3,7,8位都被氯取代的二噁英和呋喃不能够充分代表210种同类物的变化行为。为了解二噁英类物质在空气中的质量浓度和分布形态,样品分析过程中对210种同类物进行了定性定量分析,得到总二噁英($\sum \text{PCDDs}$)和总呋喃($\sum \text{PCDFs}$)的质量浓度。四氯代同类物至八氯代同类物(TCDD/Fs至OCDD/F)分布情况见图1。

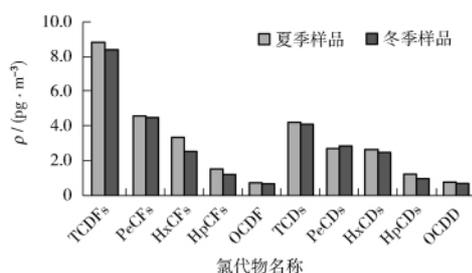


图1 夏、冬两季样品中各氯代物质量浓度

Fig. 1 The concentration of PCDD/Fs in summer and winter

通过比较,TCDD/Fs至OCDD/F中随着氯取代位数增加,质量浓度呈减少趋势,即TCDD/Fs同类物质量浓度最高,OCDD/F质量浓度最低,并且2个季节中各氯代物之间质量浓度和变化趋势十分相近。这种现象再次表明冬、夏两季大气中二噁英比较稳定,季节变化不明显。

环境空气中 $\sum \text{PCDDs}$ 质量浓度与 $\sum \text{PCDFs}$ 质量浓度的比率变化范围较大,在同一个国家也存在差别。检测的数据中 $\sum \rho(\text{PCDDs}) / \sum \rho(\text{PCDFs})$ 处在 $0.46 \sim 0.72$ 之间,说明PCDFs在样品中质量浓度较高,该特征属于典型的“源”特征^[14]。

2.3 气相/颗粒相分配

大气中PCDD/Fs在气相/颗粒相分配是控制其大气传输、沉降及大气中长期存在的关键因素^[15]。为研究PCDD/Fs在颗粒相和气相中的分布情况,样品分析过程中同一个样品QFF和PUF单独进行了分析处理。化合物在大气中气相/固相的分配比主要受化合物自身性质、气温、相对湿度、颗粒物的表面积等因素的影响。大气中化合物在气相/固相之间的分配比随化合物饱和蒸气压增加而减少,同时,大气温度增加化合物饱和蒸气压将增加,化合物在气相上含量将增加。因此,TCDD/Fs、PeCDD/Fs蒸气压高,受温度变化影响大,HxCDD/Fs、HpCDD/Fs、

OCDD/F 的蒸气压低,受温度变化影响小。

通过分析样品中颗粒相二噁英所占比例发现,夏季样品颗粒相 TCDD/Fs、PeCDD/Fs、HxCDD/Fs、HpCDD/Fs、OCDD/F 分别为 8%、25%、50%、78%、94%。冬季样品颗粒相 TCDD/Fs、PeCDD/Fs 分别为 43%、83%;颗粒相 HxCDD/Fs、HpCDD/Fs、OCDD/F 所占比例都在 97% 以上,见图 2。

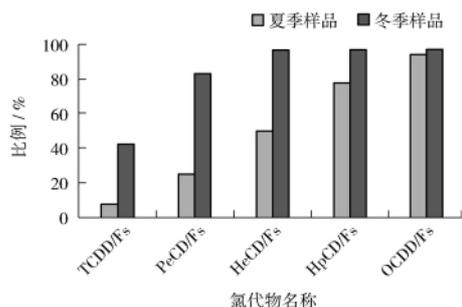


图 2 夏、冬两季样品中颗粒相 PCDD/Fs 所占比例

Fig. 2 The particle phase partition of PCDD/Fs in summer and winter

由此可见,夏季 TCDD/Fs、PeCDD/Fs 主要以气相形式存在,采样过程中主要被 PUF 吸附,气相/颗粒相的比例 > 1; HxCDD/Fs 气相和颗粒相各占一半,气相/颗粒相的比例值接近 1; HpCDD/Fs、OCDD/F 主要以颗粒相形式存在,采样过程中主要被滤膜吸附,气相/颗粒相的比例值 < 1。冬季气温低、气压高,PCDD/Fs 不易进入气相,只有 TCDD/Fs 主要以气相形式存在,其他氯代物主要吸附在颗粒物上。PCDD/Fs 气相/颗粒相分布规律与 Li 等^[8]和余莉萍^[10]的研究结果一致。

3 结论

通过冬、夏两季分时段对环境空气中 PCDD/Fs 采样分析,发现杭州西湖区 PCDD/Fs 毒性当量浓度水平低于国家暂定推荐的标准,冬、夏两季大气中 PCDD/Fs 质量浓度和毒性当量浓度变化不明显;晚上空气中 PCDD/Fs 的毒性当量浓度高于白天 PCDD/Fs 的毒性当量浓度;夏季样品中 TCDD/Fs、PeCDD/Fs 主要以气相的形式存在, HpCDD/Fs、OCDD/F 主要以颗粒相的形式存在, HxCDD/Fs 气相和颗粒相各约占 50%,冬季样品中 PCDD/Fs 主要以颗粒相形式存在。

[参考文献]

- [1] 张济宇. 二噁英[J]. 环境监测管理与技术, 1999, 11(6): 46.
- [2] VAN DEN BERG M, BIRNBAUM L, BOSVELD A T C, et al. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife [J]. Environ Health Perspect, 1998, 106(12): 775-792.
- [3] BIDLEMAN T F. Atmospheric processes: wet and dry deposition of organic compounds controlled by their vapor particle partitioning [J]. Environmental Science and Technology, 1988(22): 361-367.
- [4] HIESTER E, BOHM R, EYNCK P, et al. Long term monitoring of PCDD, PCDF and PCB in bulk deposition samples [J]. Organohalogen Compounds, 1993(12): 147-150.
- [5] LIEBL K, BUEHEN M, OTT W, et al. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air concentration and deposition measurements in Hessen Germany [J]. Organohalogen Compounds, 1993(12): 85-88.
- [6] ESTEBAN A A, KARELL M, LLUIS G, et al. Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain) [J]. Chemosphere, 2007(10): 1016-1021.
- [7] 俞新华, 钱蓬英. 影响杭州市环境空气功能区达标的主要因素分析 [J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(6): 37-38.
- [8] LI Y M, JIANG G B, WANG Y W, et al. Concentrations profiles and gas-partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2008(42): 2037-2047.
- [9] 应媛媛. 上海市典型区域大气和土壤样品中二噁英初探 [M]. 上海: 华东理工大学, 2010.
- [10] 余莉萍. 广州大气中二噁英浓度分布和几种典型二噁英排放源的初步研究 [D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2007.
- [11] JONES C, RAQUEL D D. Transfer of airborne PCDD/Fs to bulk deposition collectors and herbage [J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(10): 2937-2943.
- [12] MARTIN H, HEIKE K, GISELA D, et al. Baseline contamination assessment for a new resource recovery facility in Germany Part II: Atmospheric concentrations of PCDD/Fs [J]. Chemosphere, 1996, 32(8): 1605-1616.
- [13] BENFENATI E, MARIANI G, SCHIAVON G, et al. Diurnal weekly and seasonal air concentrations of PCDDs and PCDFs in an industrial area [J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1994(348): 141-143.
- [14] WAGROWSKI D M, HITES R A. Insights into global distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans [J]. Environmental Science and Technology, 2000(34): 2952-2958.
- [15] HOFF R M, STRACHAN W M J, SWEET C, et al. Atmospheric deposition of toxic chemicals to Great Lakes: a review of data through 1994 [J]. Atmospheric Environment, 1996(30): 3505-3527.