

环境

监测

上海市某工业区可吸入颗粒物 (PM₁₀) 中多氯联苯的
表征与分布特征*

可吸入颗粒物 (PM₁₀) 作为空气中一种重要的介质, 对多氯联苯 (PCBs) 在环境中的迁移扩散起着重要作用. 本文对上海市典型化工区大气 PM₁₀ 中的 PCBs 的污染水平、来源及其气象影响因素进行分析研究, 为工业区环境中 PCBs 的迁移转化过程研究、生态风险评价和工业区综合整治提供基础和依据.

1 实验方法

于 2005 年 11 月至 2006 年 9 月, 逢单月采集工业区的 PM₁₀ 样品, 共 6 次; 对照样品分别于 2005 年 11 月, 2006 年 5 月和 2006 年 9 月在淀山湖采集. PM₁₀ 样品用大流量采样器采集, 置于棕色瓶中密封冷冻保存.

样品预处理, 气相色谱及质谱条件参见 USEPA8082 方法.

以标样保留时间定性, 并通过 GC-MS 确证, 外标法定量. QA/QC 样品分析: 以 Aroclor1254 加标的方法回收率在 87.6%—130.1% 之间, 以 PCB209 指示物进行样品处理和分析过程的回收率控制, 回收率在 66.7%—146.4% 之间, 符合美国 EPA 方法的要求.

2 浓度水平和月份变化规律

由表 1 可见, 所有样点各采样月份均有检出, 全年平均浓度焦化厂最高 (191.75 pg·m⁻³), 热电厂次之 (115.22pg·m⁻³), 氯碱厂最小 (98.26pg·m⁻³), 区域背景年平均值为 31.76pg·m⁻³; 同时, 焦化厂检出的同系物种种类最多 (29 种), 氯碱厂和热电厂次之 (均为 17 种), 对照点最少 (12 种). PCBs 污染程度的顺序为焦化厂 > 热电厂 > 氯碱厂 > 淀山湖, 这可能与焦化行业的重污染生产过程、氯碱厂的相关生产工艺和热电厂变压器油的使用有关.

表 1 研究区域 PM₁₀ 中年度 PCBs 总浓度比较 (单位: pg·m⁻³)

采样点	11月	1月	3月	5月	7月	9月
热电厂	35.80	279.60	177.02	60.64	56.73	81.59
氯碱厂	39.63	135.43	232.87	77.05	58.18	46.44
焦化厂	50.04	182.55	637.48	96.55	100.16	83.72
淀山湖	33.54	—	—	23.57	—	38.17

注: “—”表示未进行采样.

从月份变化规律看, 热电厂的最高浓度出现在 1 月, 氯碱厂和焦化厂则同时出现在 3 月, 3 个采样点的最低浓度均出现在 11 月, 全年均呈现出升高又降低的渐变趋势. 1、3 月样品浓度较高, 可能由于当天的风力强度较大, 将地表土壤颗粒物刮起, 使空气中悬浮颗粒物增加而造成 PCBs 浓度猛增; 同时, 风力过大还能引起 PCBs 的远距离扩散污染, 导致该地区该季节 PCBs 浓度较其它季节高; 自 5 月起 PCBs 浓度逐渐下降可能由于降水的增多所致, 而降雨对空气中 PCBs 的去除主要以颗粒态进行; 最低浓度出现在 11 月而非 7 月, 则可能与不同季节大气颗粒物的大小和浓度、温度、光照强度等综合因素造成的 PCBs 在两相 (气相和固相) 之间的分配平衡有关.

我国目前尚未制定 PCBs 含量的大气污染评价标准, 参照对比国内外其它部分地区大气颗粒物中 PCBs 含量 (表 2). 本研究的结果与北京、深圳地区接近, 明显高于远离污染源的清洁地区. 鉴于该区域为工业居民混合区, 可认定已达较重污染.

表 2 不同地区 PM₁₀ 中 PCBs 含量 (单位: pg·m⁻³)

国家地区	PCBs 含量	国家地区	PCBs 含量
中国北京	30.1—150.9 (平均值 89.2)	希腊雅典	3.7
中国广东省肇庆市鼎湖山自然保护区	33.52—53.23 (平均值 44.58)	美国 New Brunswick	20 ±16
中国深圳	133.67 ±15.85	美国 Sandy Hook	12 ±8
韩国 Kyonggi-do 郊区	6.56 ±6.59	美国 Liberty Science Center	58 ±40
德国 Kiel 城	7.6—10.9		

2006 年 11 月 24 日收稿.

* 国家重点基础研究发展规划 973 项目 (2003CB415003). * 通讯联系人, tel: +86-21-54745262, E-mail: jpcheng@sjtu.edu.cn

另外，采样点 PM_{10} 中 PCBs 同类物均以低氯代 PCBs 为主，其中以四氯代联苯的贡献最大，出现频率也较高。据报道，英国典型污染地区大气中 PCBs 以三氯和四氯为主；德国大气样品中四氯和六氯代联苯是大气颗粒物的主要成分；韩国大气中也是以三氯和四氯代联苯为主。一般而言，低氯代 PCBs 的蒸汽压高于高氯代 PCBs，即低氯代 PCBs 更易由土壤中挥发而进入大气。本文研究结果与这些结论基本一致。

3 来源及危害分析

本研究区域 PM_{10} 中 PCBs 以四氯取代为主，与孟庆昱等人研究浙江省温台典型 PCBs 污染地区的结果类似；而徐殿斗等人的研究得出北京大气 PM_{10} 中以高氯取代为主（四至七氯占 45%—91%）。据此可推测，沿海与内陆城市的 PCBs 来源有所不同。

环境中的 PCBs 主要来自 PCBs 制品（如变压器油）、焚烧炉和有氯化氧化的工艺过程（如造纸漂白和脱油墨工艺）。一般造纸过程和垃圾焚烧炉排放的 PCBs 以低氯取代物为主，变压器油污染物中的高氯取代物较多。因此，可认为吴泾工业区是 PCBs 污染的重要来源，同时也反映出热电厂电容器介质油中主要为低氯代 PCBs。

鉴定的 PCBs 组分中，有 10 种共平面、类二噁英同系物（IUPAC 编号为 37, 105, 114, 118, 119, 128, 138, 156, 158 和 167）是对环境危害较大的多氯联苯。这其中，热电厂出现了 1 种（PCB37 于 7 月），氯碱厂出现了 2 种（PCB105 于 3 月，PCB119 于 1 月），焦化厂出现了 3 种（PCB114 于 3 月，PCB119 于 1 月和 3 月，PCB128 于 9 月），淀山湖出现了 2 种（PCB114 于 11 月，PCB138 于 9 月）。

对二噁英类物质进行毒性评价时，一般使用国际毒性当量系数（I-TEF）将各单个异构体换算成以 2,3,7,8-TCDD 为基准的相同浓度的毒性相当值（TEQ）。1997 年世界卫生组织（WHO）修订了 12 种 PCBs 同系物的 WHO-TEF。本研究只检测了其中的 3 种，测定结果及 TEQ 值见表 3，范围为 0—0.01403pgTEQ·m⁻³，主要贡献来自于 PCB105 和 PCB104，有关该地区 PCBs 对健康影响的评价研究有待进一步加强。

表 3 样品中 PCBs 的含量和毒性当量浓度（pg·m⁻³）

共平面 PCBs 同类物编号	I-TEF	氯碱厂（3月）	焦化厂（3月）	淀山湖（11月）
105	0.0001	5.74	nd	nd
114	0.0005	nd	28.06	3.56
∑ PCBs		232.87	637.48	33.54
∑ Co-PCBs		5.74	28.06	3.56
∑ TEQ-PCBs		0.00057	0.01403	0.00178

注：表中未列的相关月份采样点的数据则为未检测出共平面 PCBs

4 浓度分布与温度关系

大气中 PCBs 浓度与气象温度间的相关性研究国外目前已有报道，通常可用浓度的对数值（lg C）与温度的倒数（1/T）进行线性回归。

三个采样点 PCBs 浓度均与温度呈明显的负相关性（热电厂、焦化厂、氯碱厂的相关系数 R 分别为 0.6629, 0.5339, 0.3754），这与 Teil 等研究法国北部有机氯污染得出的结论一致。与此相反，Villeneuve 等人（1986）研究了摩纳哥大气中 PCBs 浓度与温度关系，结果表明，PCBs 浓度随温度升高而升高。同样的结果也被 Simcik 等（1999）和 Sweetman 等（2000）通过研究得出。

5 结论

采样点污染程度为焦化厂 > 氯碱厂 > 热电厂 > 淀山湖，浓度的分布为 1 月和 3 月高，11 月低，气温、光照、生产工艺等都对应 PCBs 的浓度分布有关。

与国内外同类研究相比，该工业区及其附近区域大气已经受到 PCBs 明显污染，推测工业区内相关重污染生产企业是 PCBs 污染的重要来源。

同系物组成以四氯代为主，共平面 PCBs 的总毒性当量浓度为 0—0.01403pgTEQ·m⁻³，主要贡献来自于 PCB105 和 PCB104。

通过相关性分析发现，大气颗粒物 PM_{10} 中 PCBs 浓度与温度负相关（R 为 0.3754—0.6629）。

黎 伟 程金平 马 静 张 进 胡晓芳 王文华^{**} 供稿
(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海, 200240)