

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.10.013

大气中持久性有机污染物在气相和 颗粒相中的分配特征研究进展*

朱青青 张 宪 董姝君 刘国瑞 高丽荣 郑明辉**

(中国科学院生态环境研究中心,环境化学与生态毒理学国家重点实验室,北京,100085)

摘 要 大气中持久性有机污染物(POP_s)的气(气相)-粒(颗粒相)分配是影响 POP_s 在大气中分布、迁移和转化的一个重要因素,研究 POP_s 的气-粒分配特征有助于提高 POP_s 环境归趋预测的准确性,对区域范围内的大气 POP_s 污染防治具有重要意义. 本文简要介绍了两种经典的 POP_s 气-粒分配理论及模型,总结了有关大气中几类典型 POP_s 在气相和颗粒相中的分配特征研究的最新进展,讨论了不同种类 POP_s 气-粒分配的一些差异性特征和可能的影响因素,并提出了大气中新型 POP_s 气-粒分配特征研究中亟待解决的问题.

关键词 大气,持久性有机污染物,气-粒分配,预测模型.

Progress on the gas/particle partitioning of persistent organic pollutants in atmosphere

ZHU Qingqing ZHANG Xian DONG Shujun LIU Guorui GAO Lirong ZHENG Minghui**

(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences,
Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract: Gas/particle partitioning of persistent organic pollutants(POP_s) is an essential factor that affects the distribution, transport and transformation of POP_s in the atmosphere. The investigation of the gas/particle partitioning of POP_s in atmosphere could help improve the accuracy in predicting the fate of POP_s and control the regional POP_s contamination in the atmosphere. In this study, two classical models for the prediction of POP_s gas/particle partitioning were briefly described. The latest progress about the distribution of some typical POP_s in the gas phase and particle phase were summarized. In addition, the characteristics and possible influence factors of different POP_s were discussed, and some issues that need to be solved in the future study were proposed.

Keywords: atmosphere, persistent organic pollutants, gas/particle partitioning, prediction models.

持久性有机污染物(POP_s)是指环境中的一类具有难降解性、生物累积性、长距离传输和生物毒性等特点的有机化合物,因其对环境和人类健康的潜在危害,已引起广泛的关注.大气是 POP_s 传输的重要媒介,国内外已有不少研究报道 POP_s 在大气中的浓度水平、特征分布及气(气相)-粒(颗粒相)分配特征^[1-3].气-粒分配是影响 POP_s 在大气中分布、迁移和转化的一个重要因素,研究 POP_s 在大气中的气-粒分配特征,对理解 POP_s 在大气中的迁移、转化、归趋以及控制区域范围内 POP_s 的大气污染具有重要意义^[4].

上世纪 90 年代,Pankow、Bidleman 和 Harner 等人对半挥发性有机化合物在大气中的气-粒分配展开了一系列的研究^[5-12],提出了 Junge-Pankow 吸附模型和 K_{oa} 吸收模型两大理论模型,为预测半挥发性有

2014 年 5 月 26 日收稿.

* 国家自然科学基金(21361140359); 环保公益性行业科研专项(201309067); 中国科学院院地合作项目(科技支黔)资助.

** 通讯联系人, Tel: 010-62849172; E-mail: zhengmh@rcees.ac.cn

机化合物的气-粒分配提供理论基础. 大气中 POPs 的气-粒分配特征不仅与化合物本身的蒸汽压有关, 同时受到温度、总悬浮颗粒物(TSP)浓度等因素的影响. 近年来, 相关研究大多集中在多氯代二苯并-对-二噁英(PCDDs)、多氯代二苯并呋喃(PCDFs)以及多氯联苯(PCBs)这三类经典 POPs, 而对多溴联苯醚(PBDEs)和多氯萘(PCNs)等新型污染物研究相对较少. 此外, 有关大气中几类 POPs 气-粒分配特征的对比研究也较少, 如 Lohmann 等^[13] 比较分析了 PCDD/Fs、PCBs 和多环芳烃(PAHs)的气-粒分配, Gregoris 等^[2] 分析了 PAHs、PCBs 和 PCNs 的气-粒分配特征.

本文简述了 POPs 在大气中的气-粒分配理论及模型, 重点总结了近年来关于几类典型 POPs 在大气的气相和颗粒相中的分配规律、分布特征及影响因素的相关研究. 本文所关注的 POPs 主要包括如下几类: 滴滴涕(DDT)、六氯苯(HCB)和六六六(HCH)等有机氯农药(OCPs), 以及 PCDD/Fs、PCBs、PBDEs 和 PCNs.

1 气-粒分配理论

POPs 在气相和颗粒相中的分配特征是决定大气中 POPs 环境行为的一个关键因素. POPs 能够通过吸附进入颗粒相, 并可以经挥发进入气相, 从而达到一定的分配平衡. POPs 在气相和颗粒相之间的分配如图 1 所示. POPs 在大气中的迁移转化行为可以用气-粒分配系数 K_p ^[10] ($\text{m}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1}$) 来预测(公式(1)).

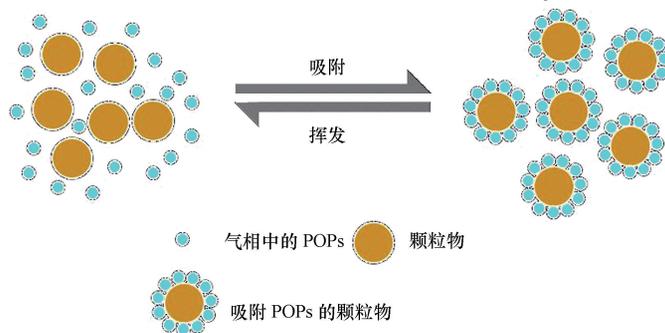


图 1 POPs 在气相和颗粒相之间的分配^[6]

Fig.1 Gas/particle partitioning of POPs in atmosphere

$$K_p = \frac{F/TSP}{A} \quad (1)$$

其中, F 是目标化合物的颗粒相浓度 ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$), 通常通过对滤膜中目标物的分析测得, A 是目标化合物的气相浓度 ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$), 通常通过对吸附材料中目标物的分析测得, TSP 是总悬浮颗粒物的浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

目前, 主要有两种机理来描述 POPs 的气-粒分配, 分别是 POPs 被吸附到颗粒物表面和吸收到颗粒物的有机质中. 这两种机理均可由 $\lg K_p$ 和 $\lg P_L^0$ 的线性关系来表示:

$$\lg K_p = m_r \lg P_L^0 + b_r \quad (2)$$

其中, P_L^0 是目标化合物的过冷液体蒸汽压, m_r 是斜率, b_r 是截距.

在一定的条件下, m_r 的值可以反映 POPs 在颗粒物上属于哪种机理^[14], b_r 可以反映颗粒物的性质^[10-11]. 若化合物在颗粒物表面的解吸热、挥发热、摩尔吸附和吸收活度系数保持恒定, 当气-粒分配过程达到平衡时, 公式(2)中的斜率 m_r 应该接近 -1 ^[10-11]. 而事实上, 即使达到平衡状态, 许多因素也会导致 m_r 偏离 -1 ^[14-15], 已有大量文献报道过不同 POPs 存在着一系列不同的 m_r 值^[13, 15-16]. Goss 等^[14] 指出当 $m_r < -1$ 时, 说明化合物主要被吸附到颗粒物表面; 当 $m_r > -0.6$ 时, 说明化合物主要被吸收到颗粒物的有机质中; 当 $-1 < m_r < -0.6$ 时, 说明两种机理都起作用.

目前, 用于定量描述、预测大气中 POPs 物质在颗粒相中的比例的模型主要有 Junge-Pankow 吸附模型和 K_{oa} 吸收模型(也称为 Harner-Bidleman 模型). Junge-Pankow 吸附模型认为气-粒分配的机理是化合物吸附到颗粒物的表面, 关联化合物的过冷液体蒸汽压(P_L^0)和颗粒物的表面积(θ)得到如下方程:

$$\varphi = \frac{c\theta}{P_L^0 + c\theta} \quad (3)$$

其中, φ 是化合物吸附在颗粒物上的所占的比例. c 是常数, 其与化合物的冷凝热和表面性质有关. 虽然 c 可能会随不同的化合物种类变化^[5], 但是通常使用经验值 $0.172 \text{ Pa}\cdot\text{m}$. θ 是颗粒物的表面积, 对于干净的背景地区, 其值为 $4.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$, 对于乡村地区为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$, 对于城市地区为 $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[17].

K_{oa} 吸收模型认为气-粒分配的机理是化合物被吸收到颗粒物的有机质中, 关联化合物的 K_p 、辛醇-大气分配系数 (K_{oa}) 和颗粒物的有机质含量 (f_{om}) 得到如下方程^[12]:

$$\lg K_p = \lg K_{oa} + \lg f_{om} - 11.91 \quad (4)$$

化合物在颗粒物上所占的比例 φ 可以计算如下:

$$\varphi = \frac{K_p \text{TSP}}{1 + K_p \text{TSP}} \quad (5)$$

Junge-Pankow 吸附模型中, 实际测定颗粒物的表面积非常困难, 因此通常使用经验值, 而 K_{oa} 吸收模型中颗粒物的有机质含量则相对较容易测定.

应用上述两种模型预测 POPs 在大气中的气-粒分配, 并与实测值作比较的研究也有较多报道^[18-22]. Xu 等^[18] 采集中国东部卫星城的大气样品, 研究 PCDD/Fs 的气-粒分配, 发现颗粒相中 PCDD/Fs 百分含量的实测值与 Junge-Pankow 吸附模型和 K_{oa} 吸收模型所得的预测值具有很好的一致性. 施泰安等^[19] 报道 Junge-Pankow 吸附模型和 K_{oa} 吸收模型都可用于大致描述 PCBs 的气-粒分配行为. 相对实际应用来说, K_{oa} 吸收模型更接近于实测值; Junge-Pankow 吸附模型会出现低估或高估的情况, 导致这一现象的原因可能是气溶胶类型^[20] 和化合物种类的差别^[5, 7] 使 c 和 θ 的值发生变化. 如 Lee 等^[20] 报道 K_{oa} 吸收模型所得预测值比 Junge-Pankow 吸附模型所得预测值更接近实测值. 李英明等^[21] 研究了浙江台州电子垃圾拆解地大气中 PCDD/Fs、PCBs 和 PBDEs 的气-粒分配特征, 结果表明 Junge-Pankow 吸附模型较好地预测了 PCBs 的气-粒分配, 但是该模型预测 PCDD/Fs 在颗粒相上的含量偏低, 预测 PBDEs 在颗粒相上的含量偏高, K_{oa} 吸收模型对于 PCDD/Fs 和 PCBs 的预测值与实测值较一致.

2 大气中 POPs 在气相和颗粒相中的分配特征

大气温度、TSP 浓度、颗粒物性质、化合物蒸汽压以及 POPs 与颗粒物间的相互作用方式等均能影响 POPs 在气-粒相间的分配. 其中, 大气温度和化合物蒸汽压是影响 POPs 气-粒分配的最主要因素. 随温度的降低, POPs 在气相中的含量降低, 而在颗粒相中的含量有所增加. 分子量较小的化合物蒸汽压相对较高, 倾向于分布在气相中, 而分子量较大的化合物蒸汽压相对较低, 容易被大气中的颗粒物吸附.

2.1 OCPs

大多数 OCPs 类化合物主要存在于气相中, 其中一些较低分子量的 OCPs 在气相中具有较高的比例. 此外, 温度变化对大气中 OCPs 的气-粒分配具有一定的影响.

Yang 等^[23] 研究表明, 广州大气中 OCPs 在气相中的浓度为 $0.771 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 颗粒相中的浓度为 $0.0462 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 气相中 OCPs 的浓度远高于颗粒相. Cindoruk 等^[24] 研究了土耳其布尔萨 4 个采样点的大气样品, 发现 70% 的 OCPs 存在于气相中. 另外, Li 等^[25] 对广州一个典型的市政垃圾压缩站附近的大气中的 20 种 OCPs 展开研究, 得到类似的结论. 气相中 $\sum_{20} \text{OCPs}$ 的浓度范围为 $4.181\text{—}5.550 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 颗粒相中的浓度范围为 $0.823\text{—}2.443 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 气相中主要存在的 OCPs 类化合物包括 γ -HCH、 δ -HCH、七氯、硫丹和异狄氏剂醛, 颗粒相中主要为硫丹、异狄氏剂和 DDT. 大多数低分子量的 OCPs, 如 HCHs、氯丹、七氯和艾氏剂倾向于挥发到气相中, 而环氧七氯除外, 其仅仅存在于颗粒相中. 狄氏剂、DDE、异狄氏剂和硫丹 II 几乎均匀分布在气相和颗粒相之间. 当分子量进一步增加时, p, p' -DDD、硫丹硫酸盐和 p, p' -DDT 等 OCPs 更容易存在于颗粒相中. Landlová 等^[26] 报道捷克摩拉维亚南部的大气颗粒相中 DDT 的含量为 $2\text{—}12 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 仅占其在气相和颗粒相总量的 4—23%.

此外, 温度变化对大气中 OCPs 的气-粒分配存在一定的影响. Li 等^[27] 在广州和香港 4 个采样点采集了一年的大气样品, 发现在四个季节里, OCPs 均主要存在于气相中. 其中, 气相中 OCPs 浓度为

$5.083 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 颗粒相中为 $0.153 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 对于 α -HCH 和 γ -HCH, 其含量在颗粒相中的比例在所有季节里均小于 1%, 广州市的个别样品除外 (小于 5%); 对于反式氯丹和顺式氯丹, 除香港的一个样品为 32% 外, 其含量在颗粒相中的比例在冬季小于 15%, 而其他季节小于 5%; 对于 α -疏丹和 DDT, 大部分样品中其含量在颗粒相中的比例小于 20%, 而冬季则达到较高的比例, 为 75%. Yenisoy-Karakas 等^[28] 监测土耳其西部黑海高海拔郊区冬夏两季的大气, 发现季节不同, OCPs 分布情况有所不同. 夏季, 70% 的 OCPs 存在于气相中, 冬季则降到 54%. 另外, 气相中的 OCPs, 除 β -BHC、4,4'-DDE 和环氧七氯外, 均表现出夏季明显高于冬季的浓度特征, 而颗粒相中则相反.

Chrysikou 等^[29-30] 研究 OCPs 在五个不同粒径范围颗粒物 (颗粒物的动力学直径 (d_{ae}) 分别为: $<0.95 \mu\text{m}$, $0.95-1.5 \mu\text{m}$, $1.5-3 \mu\text{m}$, $3-7.5 \mu\text{m}$ 和 $>7.5 \mu\text{m}$) 中的含量分布, 发现 OCPs 在冬季和夏季均主要存在于 $d_{ae} < 0.95 \mu\text{m}$ 的颗粒物中, 在夏季, 有些化合物在更大粒径颗粒物上的含量有所增加.

研究表明, 大气中 OCPs 类化合物主要存在于气相中, 而不同季节的温度变化影响 OCPs 在大气中的气-粒分配, 冬季温度较低, OCPs 在气相中的比例与夏季相比有所下降. 此外, 颗粒物中 OCPs 更易存在于细颗粒物中.

2.2 PCDD/Fs

PCDD/Fs 与 OCPs 相比具有较大的分子量和较低的蒸汽压. 因此, PCDD/Fs 与 OCPs 在气-粒相中的分配特征明显不同. PCDD/Fs 的气-粒分配是其氯化度和大气温度的函数^[31], 即低氯代的 PCDD/Fs 同系物倾向于存在气相中, 高氯代的 PCDD/Fs 同系物倾向于存在颗粒相中, 且 PCDDs 同系物比 PCDFs 同系物更倾向于存在颗粒相中. 此外, 低温条件下 PCDD/Fs 主要存在于颗粒相中, 高温条件下, 主要存在于气相中. 一些极端天气也会影响 PCDD/Fs 的气-粒分配, Thuan 等^[32] 发现在沙尘暴期间, PCDD/Fs 在气相中的分配比例显著升高.

Lohmann 等^[33] 发现 PCDD/Fs 同系物的气-粒分配存在显著性差异, 对于较易挥发的低氯代二噁英类, $\text{Cl}_{2-3}\text{DD/Fs}$ 在颗粒相中所占比例为 0—34%; 而对于较难挥发的高氯代二噁英类, $\text{Cl}_{6-8}\text{DD/Fs}$ 在颗粒相中的比例高达 70% 以上. Raun 等^[34] 采集了德克萨斯州休斯顿 5 个采样点的大气样品, 发现颗粒相中 $\text{Cl}_4\text{DD/Fs}$ 占 19%, $\text{Cl}_{5-6}\text{DD/Fs}$ 占 47%, $\text{Cl}_{7-8}\text{DD/Fs}$ 占 84%, 同样显示低氯代的 PCDD/Fs 倾向存在气相中, 而高氯代的 PCDD/Fs 倾向于存在颗粒相中, 且 PCDDs 同系物比 PCDFs 同系物更倾向于存在颗粒相中. 此外, $\Sigma\text{PCDD/Fs}$ 的浓度和温度存在负相关, 即 PCDD/Fs 的浓度随着温度上升而下降. Li 等^[22] 采集了北京 4 个采样点的大气样品, 发现 $\Sigma\text{PCDD/Fs}$ 在颗粒相中的含量远大于其在气相中的含量, 达到 94.4%, 且颗粒相中 PCDDs 含量大于 PCDFs. Qin 等^[35] 考察了不同季节中 PCDD/Fs 的气-粒分配差异, 结果表明, 在冬季、春季和秋季, $\text{Cl}_{4-8}\text{DD/Fs}$ 主要存在于颗粒相中, 分别占其在气相和颗粒相中总含量的 97.1%、69.3% 和 78.3%; 而在夏季, $\text{Cl}_{4-8}\text{DD/Fs}$ 主要存在于气相中, 在颗粒相中仅占 38.7%. 随着氯代数的增加, 颗粒相中 $\text{Cl}_{4-8}\text{DD/Fs}$ 的比例也随之增加. 气相中的 PCDD/Fs 浓度随着大气压力升高而降低, 随着温度升高而升高, 颗粒相中则呈现相反的特征. Gunes 等^[36] 研究土耳其伊斯坦布尔城市大气中 PCDD/Fs 的季节性变化, 发现 PCDD/Fs 在冬季大气中的浓度最高, 尤其是在颗粒相中的浓度.

Li 等^[3] 对广州市 3 个停车场的大气进行了研究, 发现超过 70% 的 PCDD/Fs 存在于颗粒相中, 且 PCDD/Fs 同类物在气相和颗粒相中的分布有所不同. SY 停车场大气中 2,3,7,8-PCDD/Fs 和 PCDD/Fs 在气相中的含量占其在气相和颗粒相中总含量的 6.9% 和 30%, GJ 停车场为 3.0% 和 19%, HY 停车场为 3.0% 和 16%. 气相和颗粒相中 PCDD/Fs 的同类物/同系物分布特征表现出显著差异. 气相中低氯代 PCDD/Fs 含量较高, 而颗粒相中高氯代 (六至八氯代) PCDD/Fs 含量较高. 这一趋势与 Chuang 等^[37] 研究汽车直接排放的尾气的结果有所不同. 该研究表明, 气相和颗粒相中同类物分布特征基本相同, 均以高氯代 PCDD/Fs 为主要贡献者.

此外, PCDD/Fs 在不同粒径大气颗粒物中的分布情况存在较大的差异. 一般来说, PCDD/Fs 在颗粒物中的比例随粒径的增大而减少. Kaupp 等^[38] 采集德国巴伐利亚东北部的大气样品, 发现约 92% $\text{Cl}_{7-8}\text{DD/Fs}$ 存在于 $d_{ae} < 2.9 \mu\text{m}$ 的颗粒物中, 随着粒径的增大, 颗粒物中的含量逐渐降低, 当 $d_{ae} > 8.6 \mu\text{m}$, 平均仅为 3.4%. Oh 等^[39] 研究表明, 在 $d_{ae} < 0.41 \mu\text{m}$ 的颗粒物中, PCDD/Fs 的含量达到 60% 以上; 在 $d_{ae} < 2.1 \mu\text{m}$ 的颗粒物中, PCDD/Fs 的含量达到 90%. Chao 等^[40] 发现大于 80% 的 PCDD/Fs 存在于 $d_{ae} < 2.0 \mu\text{m}$

的细颗粒物中。

研究表明,PCDD/Fs 在大气中的气-粒分配呈现分子量较高的同类物(高氯代)倾向于存在颗粒相中,而分子量较低的同类物(低氯代)倾向于气相的规律。温度对 PCDD/Fs 在大气中的气-粒分配具有显著的影响,随温度的降低,PCDD/Fs 在气相中的含量明显降低。一般来说,冬季大气中 PCDD/Fs 主要存在于颗粒相中,夏季则主要存在于气相中。另外,PCDD/Fs 在大气颗粒物中的分布随粒径的增大而减少。

2.3 PCBs

PCBs 因与 PCDD/Fs 的理化性质差异而呈现出显著不同的气-粒分配特征,研究显示 Σ PCBs 主要存在于气相中,如表 1 所示。PCBs 同类物的气-粒分配随分子量大小不同而改变,分子量较大的 PCBs 同系物更多地分布在颗粒相上。温度的变化也能够显著影响 PCBs 在气-粒相中的分配,冬季颗粒相中的 PCBs 含量高于夏季,可能是由于冬季气温较低,存在于颗粒相中的 PCBs 不易挥发到气相中。

Gambaro 等^[41]报道在意大利威尼斯泻湖的气溶胶中, Σ PCBs 主要存在于气相中,不论在气相还是颗粒相中,五氯代的 CBs 同类物均为主要的贡献者。Jiménez 等^[42]研究意大利北部亚高山区域的大气,结果显示 Σ_7 PCBs (7 种指示性 PCBs, CB-28, 52, 101, 118, 153, 138 和 180) 在气相中的浓度 (21—72 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$) 高于颗粒相 (3—10 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)。分子量较小的 PCBs 同类物 (CB-28, 52, 101) 在气相中的含量占其在气相和颗粒相中总量的比例均超过 90%,而分子量较大的 PCBs 同类物所占比例则较小, CB-138 为 77%, CB-180 为 53%。Han 等^[43]对浙江电子垃圾拆解地大气中的 PCBs 研究发现,大气中超过 70% 的 PCBs 存在于气相中。Xu 等^[44]发现大连大气中的 PCBs 在气相中的含量远远大于其在颗粒相中的含量,达到 82.1%。气相中存在更多低氯代的 PCBs,颗粒相中存在更多高氯代的 PCBs (六至十氯代 CBs)。低氯代 PCBs 的饱和蒸汽压大于高氯代 PCBs,使得低氯代 PCBs 容易从土壤等介质中挥发进入大气中,而高氯代 PCBs 则对颗粒物表现出更强的亲和力。通过 PCBs 和各项气象参数的相关性分析,发现在较低温度下,POPs 更倾向于向大气颗粒物上转移。施泰安等^[19]也针对大连大气中的 PCBs 展开研究,发现大连市大气中 PCBs 主要存在于气相中 (占 66%)。此外,该研究还对比考察了采暖期与非采暖期大气中 PCBs 的气-粒分配行为。在采暖期,除 CB-28, 52 以外,其他 PCBs 同类物在颗粒相中的浓度均高于其在气相中的浓度;在非采暖期,PCBs 在气相中的浓度均高于颗粒相。Gregoris 等^[2]研究发现,意大利威尼斯的气溶胶中 PCBs 主要存在于气相中,2009 年, Σ PCBs 在气相和颗粒相中的浓度分别为 470—1300 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 7.9—330 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$;2012 年,PCBs 在气相和颗粒相中的总浓度中值分别为 350 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 0.95 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。2009 和 2012 年 PCBs 的气相/颗粒相 (G/P) 比值分别为 8.9 和 190。分子量较小的 PCBs 比较集中在气相中,一至五氯代 CBs 占到 Σ PCBs 的 86%—89%,中等分子量的 PCBs 比较集中在颗粒相中,三至七氯代 CBs 占到 Σ PCBs 的 78—95%。Landlová 等^[26]报道捷克摩拉维亚南部的大气颗粒相中 PCBs 的含量为 2—11 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$,占其在气相和颗粒相中总量的 4—26%。

许多研究者分析了温度对大气中 PCBs 气-粒分配的影响。Cindoruk 等^[45]采集了土耳其布尔萨 4 个采样点的大气样品,发现 PCBs 大部分存在于气相中,达到 85%—95%。其中,沿海地区的气相中 PCBs 浓度与大气温度有显著相关性。Kim 等^[46]报道了韩国京畿道城市大气中类二噁英 PCBs (dl-PCBs) 的气-粒分配。该研究表明,夏季大气中 PCBs 在气相中所占的比例较高,为 97%—99%,冬季则为 23%—62%。Yenisoy-Karakas 等^[28]监测土耳其西部黑海高海拔郊区的大气,发现冬夏两季大气中 PCBs 在气相中所占比例有所差异,夏季较高,达到 77%,冬季则降至 34%。

Chen 等^[47]采集台湾南部的大气样品,研究 PCBs 在不同粒径大气颗粒物中的分布。发现在工业区的大气中,PCBs 主要存在于 $d_{ae} < 2.5 \mu\text{m}$ 的细颗粒物中;在城市区域的大气中,PCBs 主要存在于 $d_{ae} > 2.5 \mu\text{m}$ 的粗颗粒物中。Chrysikou 等^[29-30]研究 PCBs 在 5 个不同粒径范围颗粒物 ($< 0.95 \mu\text{m}$, $0.95—1.5 \mu\text{m}$, $1.5—3 \mu\text{m}$, $3—7.5 \mu\text{m}$ 和 $> 7.5 \mu\text{m}$) 中的含量分布,发现 PCBs 在冬季和夏季均主要存在于 $d_{ae} < 0.95 \mu\text{m}$ 的颗粒物中,在夏季,有些化合物在更大颗粒物上的含量有所增加。

研究表明,大气中 PCBs 主要存在于气相中。PCBs 同类物的气-粒分配随分子量大小不同而改变,分子量较大的 PCBs 同类物更多地分布在颗粒相上。同样,温度的变化能够显著影响 PCBs 在气-粒相中的分配,冬季大气中 PCBs 主要存在于颗粒相,而夏季则主要存在于气相。研究 PCBs 在不同粒径颗粒物中的分配,发现其均倾向于存在细颗粒物中。

表 1 不同地区大气中 PCBs 在气相和颗粒相中的浓度及分配比例

Table 1 Concentrations and percentages of PCBs in the gas phase and particle phase from different regions

采样地点	采样时间	气相浓度/ ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)	颗粒相浓度/ ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)	G/(G+P)/%*	参考文献
韩国京畿道	2005.1—2005.11			23—62(冬) 97—99(夏)	[46]
意大利北部亚高山区域	2005—2006	21—72	3—10		[42]
中国浙江台州	2006.7, 2007.1			>70	[43]
土耳其西部黑海高海拔郊区	2007.6—2007.8(夏)			77	[28]
	2007.12—2008.2(冬)			66	[28]
捷克摩拉维亚南部	2007.8—2008.2	17—85	2—11	74—96	[26]
土耳其布尔萨	2008.6—2009.6			85—95	[45]
中国大连	2009—2010	20.3	10.5	66	[19]
中国大连	2009.11—2010.10			82.1	[44]
意大利威尼斯	2009	470—1300	7.9—330	89.9	[2]
	2012	350	0.95	99.5	[2]

* G/(G+P)为气相占气相和颗粒相总和的百分比。

2.4 PBDEs 和 PCNs

PBDEs 同类物具有与 PCBs 相似的气-粒分布特征,即低溴代的 PBDEs 更多地分布在气相中,而高溴代的 PBDEs 则更多地分布在颗粒相中,尤其是 BDE-209,在颗粒相中具有较高的比例.随着溴代数目的增加, PBDEs 在颗粒相中的比例逐渐增加. Strandberg 等^[48]报道在北美五大湖的大气中,颗粒相中 PBDEs 的四溴代同类物 BDE-47 占到 20%, BDE-99 和 BDE-100 占到 35—45%,而六溴代同类物 BDE-153 和 BDE-154 占到 70%. Chen 等^[49]发现三溴代 BDE(BDE-28)大部分存在于气相中(96—98%),而十溴代 BDE(BDE-209)只存在于颗粒相中,四至七溴代 BDEs 在气相和颗粒相中均存在. 李英明等^[21]发现台州电子垃圾拆解地大气中 Σ PBDEs 在气相中的平均浓度为 $505 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$,在颗粒相中的平均浓度为 $389 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$. 而 BDE-209 在气相中的平均浓度为 $51 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$,在颗粒相中则达到 $1054 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$. Mandalakis 等^[50]研究发现 PBDEs 在希腊两个城市大气中的气-粒分配存在显著差异. 在雅典, PBDEs 主要存在于颗粒相中,达到 71%—76%;在伊拉克利翁, PBDEs 主要存在于气相中,达到 69%—92%. 此外,该作者还研究了 PBDEs 在不同粒径颗粒物中的分配,发现其均倾向于存在细颗粒物中,超过 46% 的 PBDEs 存在于 $d_{ae} < 0.57 \mu\text{m}$ 的颗粒物中. Yang 等^[51]发现 BDE-209 只存在于颗粒相中,其他 PBDEs 的同类物在气相和颗粒相中均存在. 从冬季到夏季, PBDEs 在气相中的比例升高,且这种趋势在低溴代 PBDEs 同类物中更为明显.

PCNs 是一类新型的 POPs,对人类健康和环境存在潜在危害,其环境污染水平和分布特征已经引起广泛关注.但相比于 PCDD/Fs 等 POPs, PCNs 的相关研究尚不够深入. 一些研究表明 PCNs 主要存在于气相中. Odabasi 等^[52]研究表明,土耳其伊兹密尔大气中, PCNs 在气相中的比例为 33—94%,在夏季,易挥发的 PCNs 同类物在气相中的比例较高. Gregoris 等^[2]报道意大利威尼斯的气溶胶中, PCNs 主要存在于气相中,大部分颗粒物样品中的 PCNs 均低于检出限, 2009 和 2012 年 PCNs 的 G/P 值分别为 0.91 和 22.

研究表明, PBDEs 同类物随着分子量(溴代数目的)的增加,在颗粒相中的比例逐渐增加. 温度升高, PBDEs 在气相中的比例升高,且这种趋势在低溴代同类物中更为明显. 此外,研究 PBDEs 在不同粒径颗粒物中的分配,发现其均倾向于存在细颗粒物中.

综上所述,大气中 POPs 在气相和颗粒相中分配存在一定的规律,化合物蒸汽压和大气温度是关键的影响因素. 蒸汽压较高的 OCPs、PCBs、PCNs 和 PBDEs 易存在于气相中,而蒸汽压较低 PCDD/Fs 易存在于颗粒相中. 温度对 OCPs、PCDD/Fs、PCBs、PCNs 和 PBDEs 在大气中的气-粒分配具有较显著的影响,随着温度的降低,其在气相中的含量降低. 一般来说,上述化合物在冬季较易存在于颗粒相中;在夏季易存在于气相中. 有关 OCPs、PCDD/Fs、PCBs 和 PBDEs 在不同粒径颗粒物中分配的研究表明,这些化合物均倾向于存在细颗粒物中. 而对大气中 PCNs 的气-粒分配特征研究则有待深入开展.

3 结论

POPs 蒸汽压、大气温度等是影响大气中 POPs 在气相和颗粒相中的分配特征的关键因素。已有研究表明,蒸汽压较高的 OCPs、PCBs、PCNs 和 PBDEs 易存在于气相中,而蒸汽压较低 PCDD/Fs 易存在于颗粒相中,且随着大气温度的降低,这些化合物在气相中的含量降低。目前,有关大气中 POPs 气-粒分配特征的研究主要集中在 PCDD/Fs、PCBs 等经典 POPs。受大气采样技术、超痕量检测技术等方面的制约,研究 POPs 在不同粒径颗粒物中的分布特征以及新型 POPs 的气-粒分配特征还存在挑战。考虑到新型 POPs 与经典 POPs 理化性质的差异,在应用经典模型对新型 POPs 的气-粒分配进行预测时,相应的经验参数也需要作进一步的校正,相关研究有待深入开展。

参 考 文 献

- [1] Qi H, Li W L, Liu L Y, et al. Brominated flame retardants in the urban atmosphere of Northeast China: Concentrations, temperature dependence and gas-particle partitioning[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 491-492: 60-66
- [2] Gregoris E, Argiriadis E, Vecchiato M, et al. Gas-particle distributions, sources and health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and polychlorinated naphthalenes (PCNs) in Venice aerosols[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 476: 393-405
- [3] Li H, Zhou L, Ren M, et al. Levels, profiles and gas-particle distribution of atmospheric PCDD/Fs in vehicle parking lots of a South China metropolitan area[J]. *Chemosphere*, 2014, 94: 128-134
- [4] Kouimtzi T, Samara C, Voutsas D, et al. PCDD/Fs and PCBs in airborne particulate matter of the greater Thessaloniki area, N. Greece [J]. *Chemosphere*, 2002, 47(2): 193-205
- [5] Pankow J F. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere[J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1987, 21(11): 2275-2283
- [6] Bidleman T F. Atmospheric processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 1988, 22(4): 361-367
- [7] Pankow J F, Bidleman T F. Effects of temperature, TSP and per cent non-exchangeable material in determining the gas-particle partitioning of organic compounds[J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1991, 25(10): 2241-2249
- [8] Pankow J F, Bidleman T F. Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure—I. theory and analysis of available data[J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, 26(6): 1071-1080
- [9] Falconer R L, Bidleman T F. Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of polychlorinated biphenyl congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitution[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(3): 547-554
- [10] Pankow J F. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(2): 185-188
- [11] Pankow J F. An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(2): 189-193
- [12] Harner T, Bidleman T F. Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(10): 1494-1502
- [13] Lohmann R, Harner T, Thomas G O, et al. A comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(23): 4943-4951
- [14] Goss K U, Schwarzenbach R P. Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: Critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(14): 2025-2032
- [15] Simcik M F, Franz T P, Zhang H, et al. Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: States of equilibrium[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(2): 251-257
- [16] Mandalakis M, Tsapakis M, Tsoga A, et al. Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece) [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(25): 4023-4035
- [17] Finizio A, Mackay D, Bidleman T, et al. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols[J]. *Atmospheric Environment*, 1997, 31(15): 2289-2296
- [18] Xu M X, Yan J H, Lu S Y, et al. Gas/particle partitioning of atmospheric PCDD/Fs in a satellite town in Eastern China [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(11): 1540-1549
- [19] 施泰安, 朱秀华, 许倩, 等. 大连大气中多氯联苯的气粒分配行为[J]. *环境化学*, 2013, 32(10): 1874-1884
- [20] Lee R G, Jones K C. Gas-particle partitioning of atmospheric PCDD/Fs: Measurements and observations on modeling[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(20): 3596-3604
- [21] 李英明, 江桂斌, 王亚韡, 等. 电子垃圾拆解地大气中二噁英, 多氯联苯, 多溴联苯醚的污染水平及相分配规律[J]. *科学通报*, 2008, 53(2): 165-171
- [22] Li Y, Jiang G, Wang Y, et al. Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(9): 2037-2047
- [23] Yang Y, Li D, Mu D. Levels, seasonal variations and sources of organochlorine pesticides in ambient air of Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(4): 677-687
- [24] Cindoruk S S. Atmospheric organochlorine pesticide (OCP) levels in a metropolitan city in Turkey[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(1): 78-87

- [25] Li G, Sun H, Zhang Z, et al. Distribution profile, health risk and elimination of model atmospheric SVOCs associated with a typical municipal garbage compressing station in Guangzhou, South China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 76: 173-180
- [26] Landlová L, Čupr P, Franců J, et al. Composition and effects of inhalable size fractions of atmospheric aerosols in the polluted atmosphere: Part I. PAHs, PCBs and OCPs and the matrix chemical composition[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21: 6188-6204
- [27] Li J, Zhang G, Guo L, et al. Organochlorine pesticides in the atmosphere of Guangzhou and Hong Kong: Regional sources and long-range atmospheric transport[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(18): 3889-3903
- [28] Yenisoý-Karakaş S, Öz M, Gaga E O. Seasonal variation, sources, and gas/particle concentrations of PCBs and OCPs at high altitude suburban site in Western Black Sea Region of Turkey[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(5): 1365-1374
- [29] Chrysikou L P, Gemenetzi P G, Samara C A. Wintertime size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the urban environment: Street- vs rooftop-level measurements [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(2): 290-300
- [30] Chrysikou L P, Samara C A. Seasonal variation of the size distribution of urban particulate matter and associated organic pollutants in the ambient air[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(30): 4557-4569
- [31] Lohmann R, Jones K C. Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes[J]. *Science of the Total Environment*, 1998, 219(1): 53-81
- [32] Thuan N T, Chi K H, Wang S H, et al. Atmospheric PCDD/F measurement in Taiwan and Southeast Asia during Dongsha Experiment[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 78: 195-202
- [33] Lohmann R, Lee R G, Green N J, et al. Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(16): 2529-2537
- [34] Raun L H, Correa O, Rifai H, et al. Statistical investigation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Houston, Texas[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(7): 973-989
- [35] Qin S, Zhu X, Wang W, et al. Concentrations and gas-particle partitioning of PCDD/Fs in the urban air of Dalian, China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(26): 3442-3451
- [36] Gunes G, Saral A. Seasonal variation of PCDD/Fs in the metropolis of Istanbul, Turkey [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014: 1-12
- [37] Chuang S C, Chen S J, Huang K L, et al. Gas/particle partitioning of dioxins in exhaust gases from automobiles[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2010, 10(5): 489-496
- [38] Kaupp H, McLachlan M S. Distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size range of atmospheric particles[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(1): 73-83
- [39] Oh J E, Chang Y S, Kim E J, et al. Distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in different sizes of airborne particles[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(32): 5109-5117
- [40] Chao M R, Hu C W, Ma H W, et al. Size distribution of particle-bound polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of a municipal incinerator[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(35): 4945-4954
- [41] Gambaro A, Manodori L, Moret I, et al. Determination of polychlorobiphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric aerosol of the Venice Lagoon[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 378(7): 1806-1814
- [42] Castro-Jiménez J, Dueri S, Eisenreich S, et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the atmosphere of sub-alpine northern Italy[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(3): 1024-1032
- [43] Han W, Feng J, Gu Z, et al. Polychlorinated biphenyls in the atmosphere of Taizhou, a major e-waste dismantling area in China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(4): 589-597
- [44] Xu Q, Zhu X, Henkelmann B, et al. Simultaneous monitoring of PCB profiles in the urban air of Dalian, China with active and passive samplings[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(1): 133-143
- [45] Cindoruk S S, Tasdemir Y. Ambient air levels and trends of polychlorinated biphenyls at four different sites[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 59(4): 542-554
- [46] Kim D G, Choi K I, Lee D H. Gas-particle partitioning and behavior of dioxin-like PCBs in the urban atmosphere of Gyeonggi-do, South Korea[J]. *Atmospheric Research*, 2011, 101(1): 386-395
- [47] Chen S J, Hsieh L T, Hwang P S. Concentration, phase distribution, and size distribution of atmospheric polychlorinated biphenyls measured in southern Taiwan[J]. *Environment International*, 1996, 22: 411-423
- [48] Strandberg B, Dodder N G, Basu I, et al. Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and other organohalogen compounds in Great Lakes air[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(6): 1078-1083
- [49] Chen L G, Mai B X, Bi X H, et al. Concentration levels, compositional profiles, and gas-particle partitioning of polybrominated diphenyl ethers in the atmosphere of an urban city in South China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(4): 1190-1196
- [50] Mandalakis M, Besis A, Stephanou E G. Particle-size distribution and gas/particle partitioning of atmospheric polybrominated diphenyl ethers in urban areas of Greece[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(4): 1227-1233
- [51] Yang M, Qi H, Jia H L, et al. Polybrominated diphenyl ethers in air across China: Levels, compositions, and gas-particle partitioning[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15): 8978-8984
- [52] Odabasi M, Bayram A, Elbir T, et al. Investigation of seasonal variations and sources of atmospheric polychlorinated naphthalenes (PCNs) in an urban area[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2012, 3(4): 477-484