

空气中苯并(a)芘浓度 季节差异与日间变化规律

蒋亨光 宋香中 赵志远

(中国科学院生态环境研究中心)

摘 要

本文根据北京市、杭州市和山东邹县等地大气中附着在颗粒物上的BaP浓度,讨论了BaP浓度的季节差异与日间变化,分析了这种差异与变化的成因。同时,对采样时段的合理安排做了初步探讨。

飘浮在大气中的颗粒物含有多种致癌性多环芳烃,苯并[a]芘(BaP)是此类污染物的典型代表。这是因为它的致癌毒性最大,而且,空气中BaP的浓度与其他多环芳烃的浓度存在良好的相关性^[1,2]。因此,将BaP污染浓度作为空气污染水平的重要指标。

本文根据北京市,山东省邹县和杭州市空气中BaP含量的测定结果,讨论了BaP浓度的季节差异和日间变化规律,为探讨空气中BaP浓度监测时段的合理安排与选择,提供资料。

1. 样品的采集与保存

选用青岛崂山实验电子仪器厂生产的KB-120型空气采样器,采集空气中的颗粒物;过滤材料选用上海红光造纸厂生产的玻璃纤维滤膜,使用前经过高温灼烧处理——置马福炉中,在400℃下灼烧2h。

1981年8月至翌年7月在北京市中关村逐月采样,每月采集样品6个,全年共采样品72个;1984年8月和1984年10月至11月先后在山东邹县和杭州市采集样品,每天上午(7时至10时)、中午(11时至14时)、下午(15时至18时)和夜间(19时至22时)各采一次,分别采得样品40个和72个。

将采过样的滤膜采集面朝内对折后,用铝箔包裹,存入干燥器内,置冷处避光保存。

2. 样品的处理与分析方法

将样品切碎并用经过高温灼烧处理的玻璃纤维滤纸包好,然后将样品置于索氏萃取器内,用重蒸过的分析纯苯作溶剂,提取8—10h。提取液用K.D浓缩器在氮气气氛下减压浓缩(温度为40℃),再经薄层层析纯化处理,然后将洗脱液浓缩、定容,待测。

BaP用日本岛津制作所生产的LC-3A型高效液体色谱仪分析。色谱柱长为25cm,内径为4.6mm,柱内充填Zobax ODX,流动相为甲醇:水=95:5,流速为1ml/min。BaP

用具有灵敏度高、选择性强的RF-510LC型荧光检测器, 选用适当的激发波长(λ_{ex})与发射波长(λ_{em})有助于准确地定性与定量。本实验选用 λ_{ex} 为360nm, λ_{em} 为430nm。

通过比较组分与标样的保留时间对组分作初步定性。然后, 用停流扫描技术把组分的激发光谱图和发射光谱图, 分别与标样相应的光谱图加以比较作进一步定性。用外标法按峰高对BaP进行定量, 数据由CR-1A型微处理装置自动处理。

3. 结果与讨论

对于服从不同分布类型(如正态分布、对数正态分布和对数正态以外的其他偏态分布)的监测数据, 须采用不同的特征参数表示污染物浓度的平均值和监测数据的离散程度。为了能适当选用参数, 以合理地反映BaP对空气的污染水平, 要先对获得的数据进行概率分布类型检验。

本文采用 X^2 检验法(皮尔逊法)和W检验法(夏皮罗-威尔克法)检验数据的分布律。当样品数多于50个时, 采用 X^2 检验法, 而样品数少于或等于50个时, 采用W法进行数据概率分布类型检验。如果数据服从对数正态分布, 则测定值的对数值服从正态分布, 因此只要就数据的原始值和它们的对数值分别进行分布类型检验, 就可以判断数据是服从正态分布还是服从对数正态分布, 或者是既不服从正态分布、也不服从对数正态分布。

为了提高置信水平, 当 $P > 0.1$ 时, 接受原假设, 认为数据呈正态或对数正态分布; 当 $0.05 \leq P \leq 0.1$ 时, 认为数据概率分布呈接近正态性或接近对数正态性; 而当 $P < 0.05$ 时, 则判定数据服从对数正态分布以外的一种偏态分布。检验计算的方法与具体步骤, 参见文献[3,4]。

检验结果表明, 各组BaP浓度值均服从对数正态分布或接近对数正态分布。如果沿用算术平均值表示数据的平均水平, 则会使结果偏高。根据检验结果, 我们采用几何平均值和几何标准偏差表示空气中BaP的平均污染浓度和BaP浓度值离散程度。BaP数据分布律检验结果及其主要特征参数列于表1。

由于空气中BaP浓度的测定值服从对数正态分布或接近对数正态分布, 故BaP污染浓度值与其累积频率的关系在对数正态概率纸上呈直线的趋势。图1为北京中关村地区空气中BaP含量在不同季节和全年的累积频率分布图。从图上可以求出高于任一浓度值的相对频率。我国现行的大气环境质量标准尚未规定BaP的浓度限值, 以《环境质量报告书技术规定》中推荐的 $10\text{ng}/\text{m}^3$ 为标准, 冬季高于该标准的相对频率达100%, 春、夏和秋季分别为36%, 2%和55%。

由表1和图1(对应于累积频率为50%的浓度值即为该组监测数据的几何平均值)可以看出, 空气中BaP平均污染浓度季节差异性十分显著, 冬季最高, 秋季和春季次之, 而夏季最低, 这与许多城市空气中BaP含量的季节变化规律是一致的^[6,8]。空气中BaP的平均浓度冬季约为夏季的18倍之多, 秋季也要比夏季高3倍左右。

大气中的BaP等多环芳烃化合物主要来自煤炭、石油等燃料的不完全燃烧。因而, 空气中BaP含量的季节变化与燃料消耗量密切相关。北京供暖以煤为主, 冬季的消耗量明显高于其它季节。据统计, 中关村地区冬季煤的消耗量占全年消耗总量的75%左右, BaP的排放量相应地增加, 从而加重了冬季空气中BaP的污染负荷。

表 1 BaP浓度概率分布

Table 1 Probability distribution of BaP concentration

地 点	采样时间	样品数 (个)	浓度范围 (ng/m ³)	分布类型	几何平均值 (ng/m ³)	几何标准偏差
北京中关村	春 季	18	0.91—39.98	对数正态	6.02	3.63
	夏 季	18	0.43—4.41	对数正态	2.68	1.85
	秋 季	18	2.11—47.09	对数正态	11.03	2.98
	冬 季	18	15.56—103.64	对数正态	48.01	1.73
	全 年	72	0.43—103.64	接近对数正态	10.04	3.57
杭州工业区	7 时至10时	18	2.93—64.59	对数正态	14.62	2.18
	11时至14时	18	1.03—20.61	对数正态	3.71	2.38
	15时至18时	18	1.74—32.39	对数正态	6.95	2.15
	19时至22时	18	1.59—46.01	对数正态	8.82	2.67
	合 计	72	1.03—64.59	对数正态	7.59	2.62
山东邹县	7 时至10时	10	11.94—47.71	对数正态	20.79	1.61
	11时至14时	10	2.20—12.38	对数正态	4.91	1.68
	15时至18时	10	1.73—43.73	对数正态	6.52	2.57
	19时至22时	10	3.87—83.06	对数正态	16.17	2.43
	合 计	40	1.77—83.06	对数正态	10.19	2.55

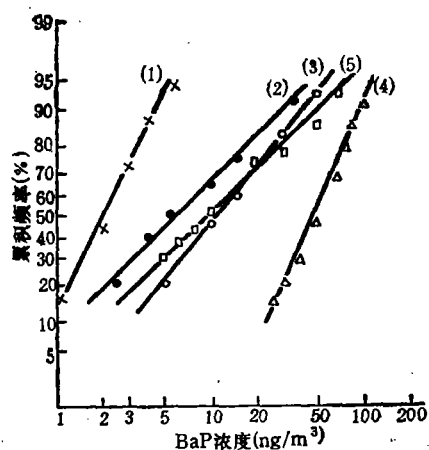


图1 BaP浓度累积频率分布

1. 春季, 2. 夏季, 3. 秋季, 4. 冬季, 5. 全年。

Fig.1 Distribution of accumulated frequencies of BaP concentration

较大。

由图 1 还可以看出, 秋季BaP 浓度的累积频率分布状况接近全年。因此, 在进行空气中BaP 浓度调查时, 如果受时间、经费或其它条件限制不能做全年监测时, 可安排在秋季进行, 所获得的数据不仅能反映这一季节的污染状况, 还可以对BaP 全年的平均污染水平和它的浓度频率分布, 做出较可靠的估计。

图 2 表明在杭州和邹县两地, 空气中BaP 浓度的日间变化规律相同, 均呈“槽型”分布, 即早晚污染较重、午间污染较轻。这种现象与气象条件的日变化规律有关。日间

季节变化也是影响空气中BaP 浓度变化的重要因素。夏季气温较高, 紫外线强, 在强烈的阳光照射下, BaP 容易与共存的臭氧等强氧化剂起反应而被分解^[7]而在冬季, 这样的分解作用显然要缓慢得多。此外, 夏季的上升气流则有利于空气中BaP 等污染物的迁移与扩散。

几何标准偏差的大小反映数据的离散程度, 表 1 数字表明, 春季和秋季数据的几何标准偏差较大, 而冬季和夏季相对较小。说明春季和秋季空气中 BaP 含量波动性较大, 其它两个季节的波动性均较小, 这是因为冬季排放量高、夏季排放量低, 而在秋季和春季, BaP 排放量和气象条件变化均较大, 导致空气中BaP 含量的变化也

风速呈单峰型变化——早晚风速小，午间前后风速大，而且午间前后大气稳定度较弱，排入空气的污染物容易被扩散，此外午间前后气温高，阳光较强，有助於空气中 BaP 的氧化分解而使其浓度下降。

我们将杭州的 7 时至 10 时和 11 时至 14 时采集的样品数据合为一组，其余合为另一组（邹县的数据亦作类似处理），然后分别检验各组数据的概率分布类型，结果表明它们仍呈对数正态分布。各组数据的主要特征参数见表 2，由该表可以看出，对于同一地

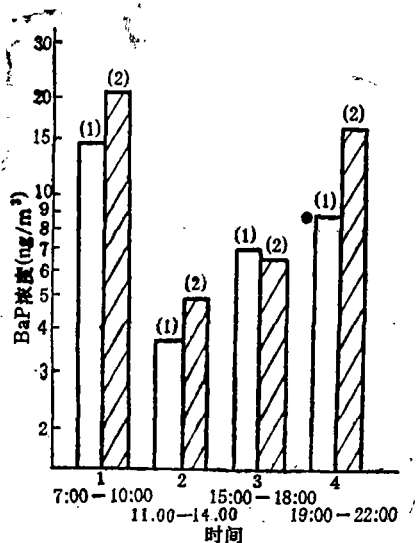


图2 BaP浓度日变化
(1) 杭州, (2) 邹县

Fig.2 Daily variations of BaP concentration
时间表.

表2 各组数据的主要特征参数

Table 2 Main characterist parameters
for various groups

地点	采样时段	几何平均值 (ng/m ³)	几何标准 偏差
杭州	7 时—14 时	7.36	2.84
	15 时—22 时	7.83	2.41
	全 日	7.59	2.61
邹县	7 时—14 时	10.11	2.43
	15 时—22 时	10.27	2.73
	全 日	10.19	2.55

点，这两个时段样品 BaP 浓度数据的几何平均值与全日的十分接近，几何标准偏差也相差不大。因此，只要在 7 时至 14 时或在 15 时至 22 时时段内安排一次空气中 BaP 浓度监测，所得的结果就能够代表空气中 BaP 浓度典型水平，没有必要在一天中追求长时间的连续监测，或安排很密的监测

参 考 文 献

- [1] 富田绢子, 1976. 大阪市の大气中多环炭化水素量. 大气污染研究, 10(6):20
- [2] 蒋亨光等, 1985. 多环芳烃在不同粒径颗粒物中的分布. 环境科学, 6(2):18
- [3] 韩之俊等, 1985. 概率论与统计. 国防工业出版社, P220
- [4] 四川省环境保护科研监测所, 1984. ISO 数据统计方法标准译文集, 四川科学技术出版社, P413
- [5] 児玉 泰等, 1976. 大气中の Benzo(a)pyrene, 大气污染研究, 10(6):10
- [6] Pitts, J N et al., 1978. Atmospheric Reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Facile Formation of Mutagenic Nitro Derivatives. Science, 202(4387):515
- [7] Butler, J D, Crossley P, 1981. Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Soot Particles. Atmos. Environ. 15(1):91
- [8] Karimacher W A et al, 1980. Resistance to Photochemical Decomposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Vapor-Adsorbed on Coal Flyash. Environ. Sci. Technol., 14(9):1094

1986年4月6日收到。

DAILY AND SEASONAL VARIATIONS OF ATMOSPHERIC BaP CONCENTRATION

Jiang Hengguang, Song Xiangzhong, Zhao Zhiyan

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

Samples of airborne particulates were collected at representative sites in Beijing, Hangzhou and Zouxian of Shandong Province, and measured for their BaP contents. Based on the measurements, the daily and season variations of atmospheric BaP concentration and the causes for such variations are analyzed. Rational arrangement and selection of sampling duration are discussed.