

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018092401

杨昕蕊, 胡吉成, 王冉, 等. 北京市一次重污染天气下大气颗粒物中 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 粒径分布特征及呼吸暴露风险评估[J]. 环境化学, 2019, 38(7): 1600-1608.

YANG Xinrui, HU Jicheng, WANG Ran, et al. Size distribution of PCDD/Fs, PCNs and PCBs and risk assessment of respiratory exposure in atmospheric particulate matter during a heavy pollution episode in Beijing[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(7): 1600-1608.

## 北京市一次重污染天气下大气颗粒物中 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 粒径分布特征及呼吸暴露风险评估\*

杨昕蕊<sup>1</sup> 胡吉成<sup>1,2\*\*</sup> 王冉<sup>1</sup> 邬静<sup>1</sup> 许晨阳<sup>1</sup>  
 张钰<sup>1</sup> 王英<sup>1,2</sup> 金军<sup>1,2</sup>

(1. 中央民族大学生命与环境科学学院, 北京, 100081; 2. 中央民族大学, 北京市食品环境与健康工程技术研究中心, 北京, 100081)

**摘 要** 本研究于 2017 年 5 月 4 日至 7 日, 采集了北京城区一次重污染天气下 4 种不同粒径段(>10 μm、5—10 μm、2.5—5 μm、<2.5 μm) 大气颗粒物样本, 并采集了晴朗天气样本作为对照. 首先, 测定了各粒径段颗粒物中 17 种 2,3,7,8-PCDD/Fs、三氯代至八氯代 PCNs 及 12 种 dl-PCBs 单体的含量, 进而对这些化合物的粒径分布特征及呼吸暴露风险进行了分析和评估. 结果表明, 在本次重污染天气下, 北京城区大气颗粒物中 PCDD/Fs、PCNs、dl-PCBs 浓度依次为 8.03、6.68、1.18 pg·m<sup>-3</sup>, 明显高于晴朗天气. PCDD/Fs、PCNs、dl-PCBs 主要富集于粒径<2.5 μm 的细颗粒物中, 含量分别达到 86.5%、47.9%、39.8%. PCNs、dl-PCBs 大致呈现出随颗粒物粒径减小, 其高氯代同系物相对富集量增加的趋势. 通过呼吸暴露风险评估发现, 本次重污染天气下大气颗粒物中 PCDD/Fs、PCNs、dl-PCBs 致癌风险分别为 1.1×10<sup>-5</sup>、1.4×10<sup>-7</sup>、2.2×10<sup>-7</sup>, 总致癌风险是晴朗天气下的 33 倍. PCDD/Fs 对总致癌风险贡献率为 96.7%, 是需优先控制的持久性有机污染物.

**关键词** 重污染, 大气颗粒物, PCDD/Fs, PCNs, PCBs, 粒径分布, 呼吸暴露风险评估, 北京.

## Size distribution of PCDD/Fs, PCNs and PCBs and risk assessment of respiratory exposure in atmospheric particulate matter during a heavy pollution episode in Beijing

YANG Xinrui<sup>1</sup> HU Jicheng<sup>1,2\*\*</sup> WANG Ran<sup>1</sup> WU Jing<sup>1</sup> XU Chenyang<sup>1</sup>  
 ZHANG Yu<sup>1</sup> WANG Ying<sup>1,2</sup> JIN Jun<sup>1,2</sup>

(1. College of Life and Environmental Sciences, Minzu University of China, Beijing, 100081, China;

2. Beijing Engineering Research Center of Food Environment and Public Health, Minzu University of China, Beijing, 100081, China)

**Abstract:** From May 4th to 7th, 2017, atmospheric particulate matter of 4 different sizes (>10 μm, 5—10 μm, 2.5—5 μm, <2.5 μm) were collected in Beijing during a heavy pollution episode and the clear episode sample was collected as contral. The concentrations of 17 species, 2,3,7,8-PCDD/Fs, tri- to octa-chlorinated naphthalene, and 12 dl-PCBs congeners in different particle size

2018 年 9 月 24 日收稿 (Received: September 24, 2018).

\* 国家自然科学基金 (21407185), 国家大学生创新训练计划 (GCCX2017110041), 中央高校基本科研业务费专项资金和统筹推进世界一流大学一流学科建设经费 (Yldxxk201819) 资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (21407185), National College Students' Innovative Training Program (GCCX2017110041), Fundamental Research Funds for the Central Universities, Promoting Global Tier-1 Universities and Global Tier-1 Disciplines Construction Funds (Yldxxk201819).

\*\* 通讯联系人, Tel: 15101127789, E-mail: jichhu@muc.edu.cn

**Corresponding author,** Tel: 15101127789, E-mail: jichhu@muc.edu.cn

fractions were determined, and then size distribution and exposure risk of these compounds were analyzed and evaluated. The results showed that the concentrations of PCDD/Fs, PCNs and dl-PCBs in atmospheric particulate matter were 8.03, 6.68 and 1.18  $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$  during the heavy pollution episode in urban area of Beijing, respectively, which were significantly higher than those in the clear episode. PCDD/Fs, PCNs and dl-PCBs were mainly found in fine particles with particle size  $< 2.5 \mu\text{m}$ , accounting for 86.5%, 47.9% and 39.8% of the total concentrations, respectively. The proportion of high chlorinated PCNs and PCBs homologues in a fraction increased as the particle size decreased. According to the results of the risk assessment, the cancer risks of PCDD/Fs, PCNs and dl-PCBs in atmospheric particulate matter by inhalation were  $1.1 \times 10^{-5}$ ,  $1.4 \times 10^{-7}$  and  $2.2 \times 10^{-7}$ , respectively. They were 33 times higher than that of the clear episode. The contribution rate of PCDD/Fs to total cancer risk was 96.7%, so PCDD/Fs should be controlled as a priority persistent organic pollutant.

**Keywords:** heavy pollution episode, atmospheric particulate matter, PCDD/Fs, PCNs, PCBs, size distribution, risk assessment of respiratory exposure, Beijing.

二噁英(PCDD/Fs)、多氯萘(PCNs)和多氯联苯(PCBs)是具有环境持久性、生物蓄积性、远距离迁徙性及高毒性的持久性有机污染物(POPs)<sup>[1-2]</sup>.作为《斯德哥尔摩公约》受控 POPs 物质,这些化合物具有较高的辛醇-空气、辛醇-水分配系数,容易造成生物富集效应.大量病理学研究及临床表现发现,人类和动物长期暴露于含有这些化合物的环境中,可引起神经毒性、胚胎毒性、生殖毒性和雌激素效应等危害,且这些化合物可通过母体血液、乳汁传递作用及食物链累积放大作用对环境 and 人类构成威胁<sup>[3-4]</sup>.相关研究表明 23 种 PCNs 单体和 12 种 PCBs 单体具有二噁英毒性<sup>[5-6]</sup>.二噁英类化合物已被世界卫生组织确认为一级致癌物,引起了国际社会的广泛关注.

大气传输是 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 在环境中迁移转化的主要途径之一<sup>[7]</sup>.颗粒物作为空气中的重要介质,颗粒物中污染物浓度水平与粒径分布特征可以提供颗粒物来源、化学形成和增长机制等重要信息<sup>[8]</sup>.我国环境空气质量标准规定,空气中的细颗粒物是指空气动力学当量直径小于等于  $2.5 \mu\text{m}$  的颗粒物<sup>[9]</sup>.粒子的大小及其组成与人类健康息息相关<sup>[10]</sup>.细颗粒物粒径较小,具有较大的比表面积和较强的吸附力,持久性有机污染物等有毒有害物质大多吸附在细颗粒物中,90%的细颗粒物可以深入至肺泡区,可能引起心脏病、肺病甚至死亡<sup>[10]</sup>.人类通过吸入空气中的细颗粒物而被动摄入细颗粒物中的 POPs 被认为是人体内 POPs 的主要来源之一<sup>[11]</sup>.POPs 在颗粒物中的粒径分布特征对其健康风险的大小有重要意义.

POPs 污染物在大气颗粒物中的存在特征已逐渐引起国内外关注.Degrendele 等<sup>[12]</sup>研究表示,在布尔诺城市及乡镇大气中,平均 71%的多环芳烃、73%的 PCDD/Fs 和 60%的 dl-PCBs 富集于细颗粒物中,所有化合物均在细颗粒物中表现出较强的积累.Zhu 等<sup>[13]</sup>研究表示,PCBs 气粒分配受吸附机理的影响,PCBs 浓度随着颗粒物粒减小而增加.此外,正烷烃<sup>[14]</sup>、除草剂<sup>[15]</sup>、卤化阻燃剂<sup>[16]</sup>、六溴环十二烷<sup>[17]</sup>、四溴双酚 A<sup>[17]</sup>等有机物在大气中的分布规律也得到了广泛的研究.这些研究大多表明,污染物往往集中在较小的大气颗粒中.地理位置、气象条件和污染源的差异可能导致粒径分布产生变化.

目前已有部分研究分别报道了北京市大气中单种 POPs 的粒径分布特征,但同时针对 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 进行的分析较少.本研究同时研究了同一监测样本中北京市大气颗粒物 3 种二噁英类化合物的浓度水平及粒径分布,采集了北京城区一次重污染天气下 4 种不同粒径段的大气颗粒物样本,以晴朗天气样本作为对照组,测定了大气颗粒物中 17 种 2,3,7,8-PCDD/Fs、三氯代至八氯代 PCNs 单体及 12 种 dl-PCBs 单体的浓度水平,并评估了 3 种化合物对于人类的健康影响,以上结果将为北京市重污染天气大气中 POPs 的防治以及降低人体暴露风险提供数据支持.

# 1 材料与方法(Materials and methods)

## 1.1 样品的采集

北京市环境保护监测中心监测数据表明,2017 年 5 月 4 日—5 日北京市  $\text{PM}_{10}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度均达

到六级严重污染级别,该次天气过程的最大特征体现在各粒径颗粒物浓度上<sup>[18]</sup>.相关研究表明沙尘天气过程中 PM<sub>10</sub>浓度显著升高,PM<sub>2.5</sub>浓度呈现相反的变化趋势<sup>[19]</sup>;而雾霾期间大气中 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>均值为 0.80,细颗粒物为主要污染物<sup>[20]</sup>.本研究关注的天气过程中 PM<sub>2.5</sub>浓度与 PM<sub>10</sub>均达到较高水平,所以定义为重污染天气.于 2017 年 5 月 4 日—5 日(重污染天气)及污染消散后的 5 月 5 日—7 日(晴朗天气),在北京市海淀区中央民族大学校园内,距地面约 12m 的建筑物顶部,采用 KC-6120 型大气综合采样器(青岛崂山电子仪器总厂有限公司),配备 PM<sub>10</sub>、PM<sub>5</sub>、PM<sub>2.5</sub>多级颗粒切割器,以标定流量 100 L·min<sup>-1</sup>分别采集了两组大气颗粒物样本.每组样本由 4 份粒径分别为 >10 μm、5—10 μm、2.5—5 μm、<2.5 μm 的大气颗粒物样品组成,采样信息如表 1.采样滤膜为玻璃纤维滤膜,采样前在马弗炉中 500 ℃ 的温度下灼烧 2 h,以除去其中的有机物影响,然后放在恒温恒湿箱中平衡 48—72 h.采样前后用十万分之一的电子天平准确称量.采集后的样本立即装入密封袋中,带回实验室准确称重后,滤膜避光、-4 ℃ 冷藏保存至分析.

表 1 采样信息

Table 1 Sample information

| 样本<br>Sample | 采样时间<br>Sampling duration | 采样体积<br>Sampling volume/<br>m <sup>3</sup> | 颗粒物浓度<br>Concentration of particulate matter/(μg·m <sup>-3</sup> ) |         |          |         |
|--------------|---------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------|----------|---------|
|              |                           |                                            | >10 μm                                                             | 5—10 μm | 2.5—5 μm | <2.5 μm |
| 重污染          | 2017.5.4—2017.5.5(22 h)   | 116                                        | 353                                                                | 297     | 158      | 509     |
| 晴朗           | 2017.5.5—2017.5.7(44 h)   | 323                                        | 12                                                                 | 13      | 12       | 18      |

1.2 实验材料

仪器:Trace 1310 气相色谱-TSQ 8000 Evo 三重四极杆质谱联用仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);ASE300 快速溶剂萃取仪(美国 Dionex 公司);R-3 型旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司);BF2000 氮气吹干仪(北京八方世纪科技有限公司).

材料:正己烷、二氯甲烷(农残级,美国 J.T.Baker 公司)、壬烷(色谱纯)、活化硅胶(甲醇及二氯甲烷淋洗后置于 30 ℃ 烘箱中烘干 12 h,之后每 30 min 升温 10 ℃,升至 180 ℃ 后持续烘干 6 h)、酸性硅胶(43 mL 浓硫酸逐滴加入到 100 g 活化硅胶中,震荡摇匀)、碱性硅胶(1 g NaOH 溶于 25 mL 去离子水中,逐滴加入至 50 g 活化硅胶中,震荡摇匀)、硝酸银硅胶(5.6 g AgNO<sub>3</sub>溶于 14 mL 去离子水中,逐滴加入至 50 g 活化硅胶中,震荡摇匀)、碱性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(使用前于 660 ℃ 马弗炉中烘烤 6 h 以上)、无水硫酸钠(600 ℃ 烘 6 h,冷却至室温后置于玻璃容器内密封保存,备用)、PCDD/Fs 标准品(购自 Wellington 公司)、PCNs 标准品、PCBs 标准品(均购自 Cambridge Isotope Laboratories 公司).

1.3 样品处理及净化

颗粒物样品加入<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCDD/Fs、<sup>13</sup>C<sub>10</sub>-PCNs、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCBs 内标,采用快速溶剂萃取仪萃取后(提取溶剂为体积比为 50:50 的正己烷和二氯甲烷),利用旋转蒸发仪将提取液蒸发浓缩至 0.5 mL.浓缩样品依次用酸性硅胶柱、复合硅胶柱(由上至下依次为 2 g 无水硫酸钠、1 g 活化硅胶、8 g 酸性硅胶、1 g 活化硅胶、5 g 碱性硅胶、1 g 活化硅胶、2 g 硝酸银硅胶、1 g 活化硅胶)、碱性氧化铝柱进行净化及纯化分离,从而得到 PCNs、PCBs 组分及 PCDD/Fs 组分目标液.将目标液浓缩并用壬烷定溶至 50 μL 后,采用气相色谱串联三重四极杆质谱仪测定目标化合物含量,分离色谱柱为 DB-5MS 毛细管色谱柱(60 m×0.25 mm i.d.×0.25 μm; J&W scientific 公司)<sup>[21]</sup>.

1.4 质量保证与质量控制

大气颗粒物样品中<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCDD/Fs、<sup>13</sup>C<sub>10</sub>-PCNs、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCBs 内标的回收率分别为 73%—90%、76%—89% 及 79%—85%,满足定量分析的要求.目标化合物定性定量过程中,需满足以下 3 条要求:(1)目标化合物的保留时间与内标相符;(2)定性定量离子比率与理论值相符,偏差小于±15%;(3)信噪比大于 3.PCDD/Fs、PCNs 和 PCBs 仪器检出限分别为 0.04—0.25 μg·L<sup>-1</sup>、0.01—0.05 μg·L<sup>-1</sup> 和 0.10—0.20 μg·L<sup>-1</sup>.设定 1 个空白样品,其提取净化等处理方法与实际样品一致,空白样中 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 单体含量均小于样品中其含量的 5%(其占比依次为 0.4%、3.8%、4.6%),空白样品满足质量控制

要求.

1.5 呼吸暴露风险评估

根据目前国内外常用的呼吸暴露量化方法<sup>[22-23]</sup>,成人经呼吸摄入污染物的量 ADD<sub>inh</sub>参照美国环境保护局(USEPA)个体日均暴露剂量计算公式进行计算:

$$ADD_{inh} = \frac{C \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \tag{1}$$

式中,ADD<sub>inh</sub>为终生日均呼吸暴露剂量率(mg·kg<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>);C为该致癌物在环境介质中的浓度(fg TEQ·m<sup>-3</sup>);相关暴露参数以《中国人群暴露参数手册(成人卷)》中成年男性为标准<sup>[24]</sup>;IR为环境介质的日均摄入量(18 m<sup>3</sup>·d<sup>-1</sup>);EF为暴露频率(350 d·a<sup>-1</sup>);ED为暴露持续时间(30 a);BW表示体重(65 kg);AT表示平均接触时间(72.4×365 d).

吸入单位风险值(IUR)是对一种物质致癌性的定量指示,也是以浓度表示人群中癌症病例增长的理论估计值<sup>[25]</sup>.由于目前流行病学和毒理学数据不足,无法获得 PCNs、PCBs 的吸入单位风险值,因此本研究采用世界卫生组织 2005 年公布的 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 的毒性当量因子<sup>[6]</sup>及 Falandysz 等总结的 PCNs 的毒性当量因子<sup>[26]</sup>,计算大气颗粒物中 PCDD/Fs、PCNs、dl-PCBs 相对于 2,3,7,8-TCDD 的毒性当量浓度,进而评估呼吸暴露剂量及致癌风险.

$$TEQ_s = \sum C_i \times TEF_i \tag{2}$$

式中,TEQ<sub>s</sub>为总等效致癌浓度(fg TEQ·m<sup>-3</sup>);C<sub>i</sub>为各单体物质浓度;TEF<sub>i</sub>为毒性当量因子.

通过计算颗粒物中 PCDD/Fs、dl-PCBs、PCNs 的 TEQ<sub>s</sub>与 2,3,7,8-TCDD 的 IUR(38(μg·m<sup>-3</sup>)<sup>-1</sup>)的乘积,可得到大气颗粒物中相应物质呼吸暴露产生的致癌风险估计值<sup>[27]</sup>.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 PCDD/Fs、PCNs、dl-PCBs 浓度水平

重污染天气颗粒物中 17 种 2,3,7,8-PCDD/Fs、三氯代至八氯代 PCNs 和 12 种 dl-PCBs 单体总浓度依次为 8.03 pg·m<sup>-3</sup>、6.68 pg·m<sup>-3</sup>和 1.18 pg·m<sup>-3</sup>.四氯代至八氯代 PCDFs 总浓度为 10.34 pg·m<sup>-3</sup>,四氯代至八氯代 PCDDs 总浓度为 9.90 pg·m<sup>-3</sup>,两者浓度水平相当.王春雷等<sup>[28-29]</sup>研究发现深圳市大气中 PCDD/Fs 平均浓度为 3.84 pg·m<sup>-3</sup>,18 种 PCBs 平均浓度为 44.97 pg·m<sup>-3</sup>.赵淑惠等<sup>[30]</sup>研究发现中国台湾省大气颗粒物中 28 种 PCBs 平均浓度为 4.82 pg·m<sup>-3</sup>.李燕等<sup>[31]</sup>研究发现大连大气中 13 种 PCBs 平均浓度为 494.20 pg·m<sup>-3</sup>.东亚地区中国、日本和韩国 PCNs 监测浓度分别为 23.85—111.11 pg·m<sup>-3</sup>、2.21—161.07 pg·m<sup>-3</sup>和 3.16—59.09 pg·m<sup>-3</sup><sup>[32]</sup>.比较部分国家和地区近年来大气中 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 浓度水平,本研究中北京极端重污染天气环境下大气颗粒物中 PCDD/Fs 浓度高于深圳日常平均浓度,但 PCNs、PCBs 浓度仍处于相对较低水平,PCNs 浓度水平与日本、韩国相近,低于中国平均水平,PCBs 浓度低于深圳、台湾、大连日常平均浓度.该结果可能与已有研究表明的大气中 PCNs 及 PCBs 主要分布在气相中<sup>[13,33]</sup>有关,且与本研究中所测定的 PCB 单体数量有限有关.

对比晴朗天气样本,重污染天气颗粒物中三类有机物浓度水平都显著增加,可能由于 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 可富集于大气颗粒物中,而重污染天气下大气颗粒物浓度显著升高,为大气中这些有机物积累提供了载体.在重污染天气中,测定的 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 依次占 3 种污染物总浓度的 46.6%、37.9%、15.4%,PCDD/Fs 贡献率明显较大,同时 PCDD/Fs 是重污染与晴朗比较中变化最为突出的物质,其含量在重污染天气占比增加最为显著.

2.2 PCDD/Fs、PCNs、dl-PCB 粒径分布特征

PCDFs、PCDDs、PCNs、dl-PCBs 在各粒径段颗粒物中的含量分布特征如图 1.本次重污染天气下,粒径<2.5 μm 的颗粒物中 3 种物质总浓度均明显高于其他粒径段颗粒物,依次占其总浓度的 86.5%、47.9%、39.7%,其他粒径段颗粒物中各物质对其总浓度贡献差异相对较小.以上现象说明大气颗粒物中 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 更易富集于细颗粒物中,这与 Barbas 等<sup>[34]</sup>对 PCDD/Fs、PCBs 的研究结果一致.

如图 1(a-b)所示,PCDD/Fs 的主要贡献单体为 OCDD、OCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,6,

7,8-HpCDD,其在细颗粒物中含量水平明显大于其他粒径段颗粒物,使得 PCDD/Fs 总浓度在细颗粒物中的富集趋势更为强烈.PCNs 和 PCBs 中以三氯代和四氯代组成的低氯代同系物为主,也呈现出更易富集于细颗粒物的趋势,但程度小于 PCDD/Fs.

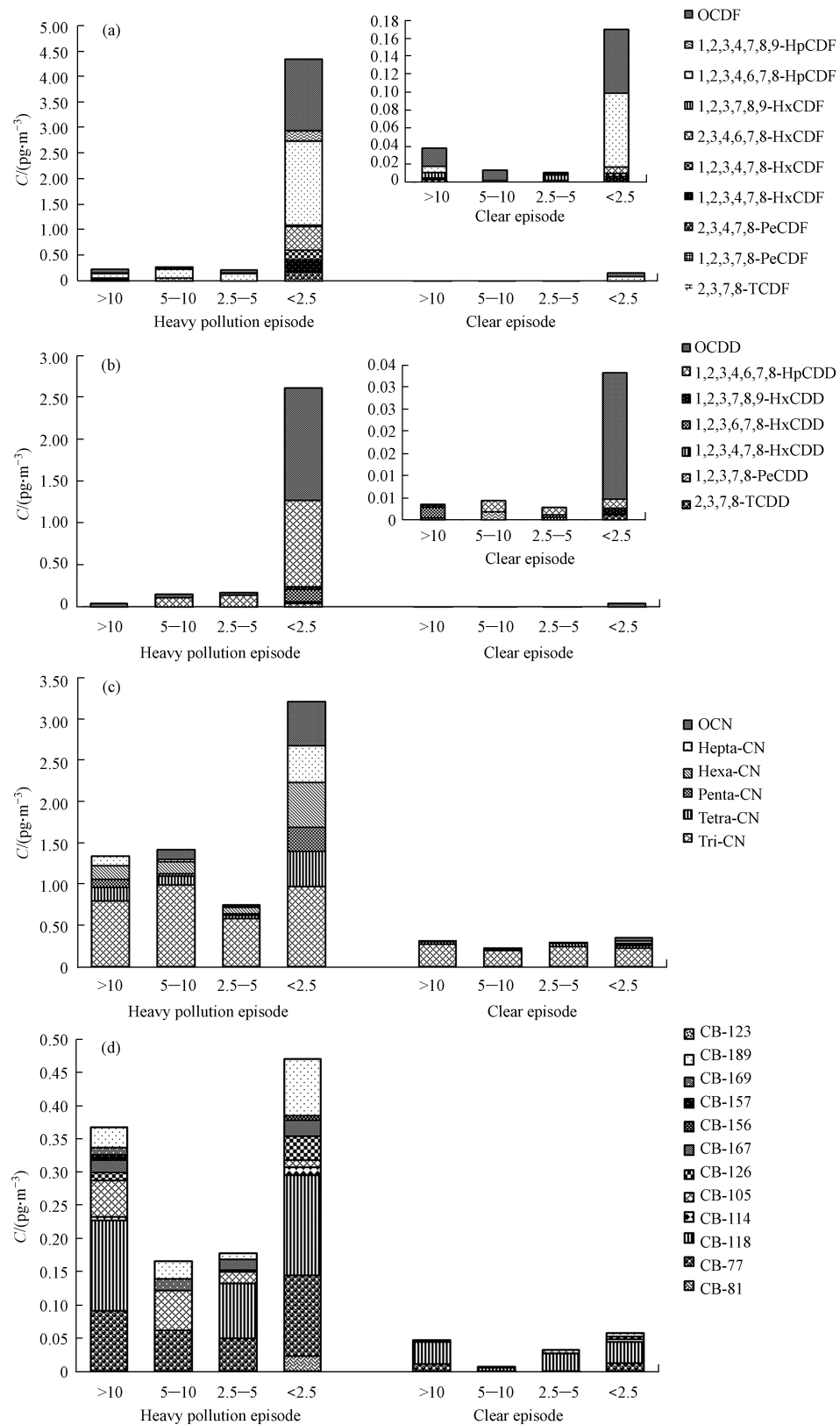


图 1 各粒径段颗粒物中 PCDDs、PCDFs、PCNs、PCBs 浓度水平与分布

Fig.1 Concentration levels and distribution of PCDDs, PCDFs, PCNs and PCBs in various particle size fractions

分析 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 各氯代同系物在各粒径段颗粒物中的含量分布特征如图 2。PCNs、PCBs 呈现出随颗粒物粒径减小,高氯代同系物含量增加的分布趋势。如图 2(c—f) 所示,在本次重污染天气下,粒径<2.5 μm 的颗粒物中,三氯代至八氯代 PCNs 同系物贡献率依次为 29.0%、57.4%、67.2%、58.4%、73.8%、81.1%;三氯代至七氯代 PCBs 同系物贡献率依次为 25.9%、40.8%、45.8%、47.1%、70.7%。相比大粒径颗粒物,细颗粒物中能更多的吸附挥发性较小的 PCNs、PCBs 有机物,这与 Zhu 等<sup>[32]</sup> 对 PCNs 粒径分布特征研究结果一致。与 PCNs 和 PCBs 不同,PCDD/Fs 各氯代同系物均主要富集于粒径<2.5 μm 的颗粒物中。

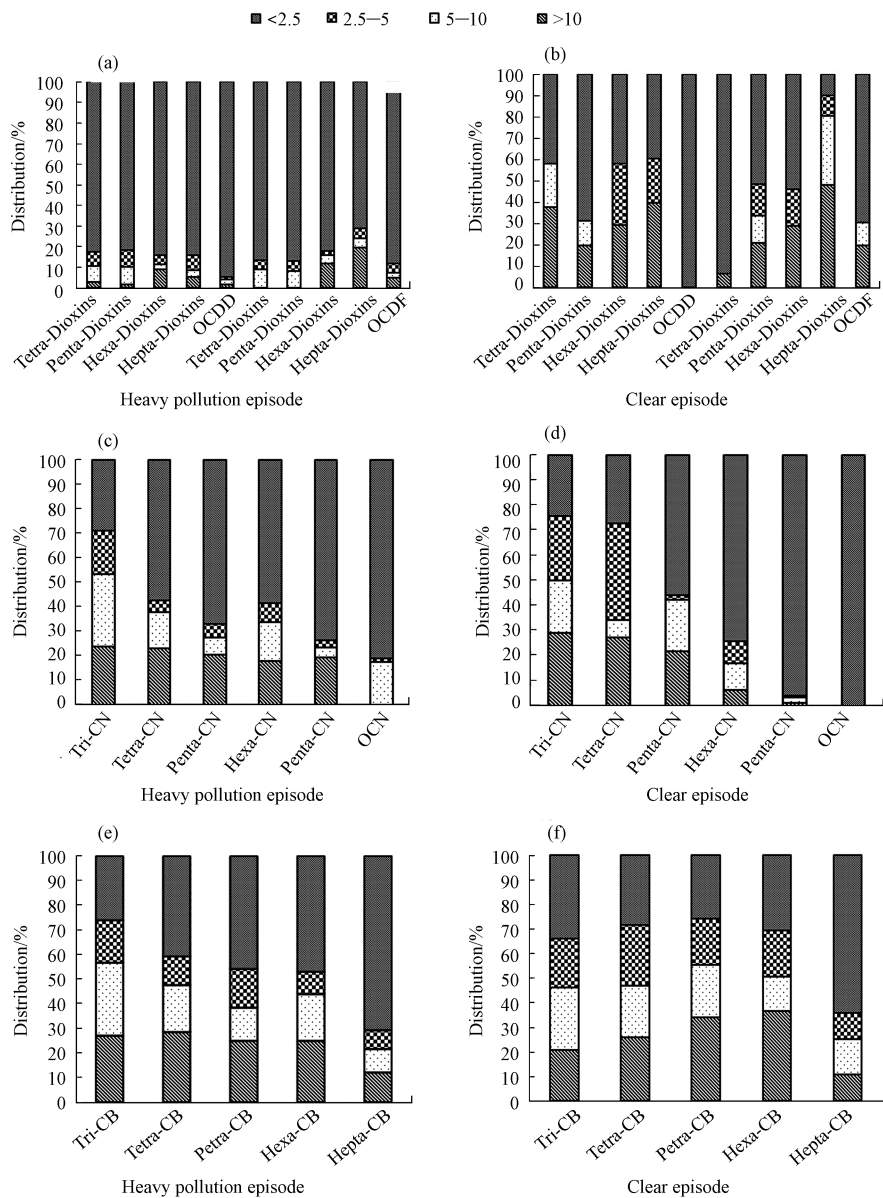


图 2 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 各氯代同系物在各粒径段颗粒物中分布特征

Fig.2 Distribution characteristics of chlorinated homologues of PCDD/Fs, PCNs and PCBs in various particle size fractions

晴朗天气下<2.5 μm 细颗粒物中 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 浓度对总浓度贡献率分别为 73.5%、30.4%、40.1%。PCDD/Fs 与重污染天气下粒径分布特征相似,均主要富集于细颗粒物中;PCNs、PCBs 在不同粒径段颗粒物中的分布差异较重污染天气则相对较小。大气颗粒物中 PCDFs 与 PCDDs 的总浓度比值在重污染天气时为 8.03,晴朗天气时为 5.31。如图 1(a—b) 所示,<2.5 μm 细颗粒物中 PCDFs 单体含量在两种天气状况下占比相似,而 PCDDs 中 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD 在重污染时于细颗粒物中的占比相比晴朗时显著增加,因此易生成高氯代 PCDDs 的污染源可能为本次污染中

PCDD/Fs 主要贡献者.Tri-CN 在晴朗天气及本次重污染中下分别占 PCNs 总浓度的 81.8%、49.6%,污染过程中高氯代 PCNs 占比大幅增加.PCBs 中 CB-77 是相比晴朗时本次污染中显著变化单体.具有明显变化特征的物质单体可为进一步源解析提供依据,此外本次污染中颗粒物大量增加并蓄积可能也是 3 种物质浓度水平及粒径分布特征变化的重要原因.

2.3 呼吸暴露风险评估

经计算大气颗粒物中 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 的呼吸暴露剂量如图 3.本次重污染天气下大气颗粒物中 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 呼吸暴露剂量分别为 30.9 fg TEQ kg<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>、0.4 fg TEQ kg<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>、0.6 fg TEQ kg<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. Li 等<sup>[35-36]</sup>的研究表明,广州城市大气中 PCDD/Fs 的呼吸暴露剂量为 19.7—145 fg TEQ kg<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>,上海城市大气中 PCDD/Fs 的呼吸暴露剂量为 30.6—106 fg TEQ kg<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>.本次北京城区重污染天气下 PCDD/Fs 呼吸暴露剂量远大于 PCNs、PCBs,与上述广州和上海的水平相近.

两种天气环境中 3 种物质的呼吸暴率剂量均主要来源于粒径<2.5 μm 的细颗粒物.重污染天气下,细颗粒物对 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 呼吸暴露剂量贡献率分别为 87.1%、66.1%、61.7%,晴朗天气下,细颗粒物对 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 呼吸暴率剂量贡献分别为 46.7%、86.5%、79.5%.

USEPA 推荐当致癌风险小于等于 10<sup>-6</sup>时认为该健康风险可以接受<sup>[37]</sup>,10<sup>-4</sup>至 10<sup>-6</sup>认为构成潜在癌症风险<sup>[38]</sup>.本次重污染天气中 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 的致癌风险分别为 1.1×10<sup>-5</sup>、1.4×10<sup>-7</sup>、2.2×10<sup>-7</sup>,总致癌风险是晴朗天气样本的 33 倍.PCNs、dl-PCBs 未超过致癌风险阈值(10<sup>-6</sup>),但 PCDD/Fs 癌症风险水平相对较高,且高于中国台北<sup>[39]</sup>(1.1×10<sup>-6</sup>)、上海<sup>[34-35]</sup>(2.2×10<sup>-6</sup>)、广州<sup>[40]</sup>(2.5×10<sup>-6</sup>)的 PCDD/Fs 致癌风险水平.PCDD/Fs、PCNs、PCBs 对总致癌风险的贡献率差异较大.在重污染天气和晴朗天气中,PCDD/Fs 浓度占目标化合物总浓度(PCDD/Fs、PCNs、PCBs 浓度之和)的比例分别为 46.6%、9.5%,但其对总致癌风险贡献率高达 96.7%和 92.9%,而 PCBs 和 PCNs 仅为 2.0%、5.5%和 0.1%、0.2%.

评价结果表明,本次重污染天气下北京城区大气颗粒物中 PCDD/Fs 具有相对较大的呼吸暴露剂量及致癌风险贡献率,因此 PCDD/Fs 应为优先控制污染物.此外,87.1%的呼吸暴露剂量来源于细颗粒物.由于细颗粒物可在大气中长时间停留、远距离输送及通过呼吸道进入人体,对人体健康产生危害,所以控制大气中细颗粒物浓度水平对降低 3 种物质产生的致癌风险有重要意义.

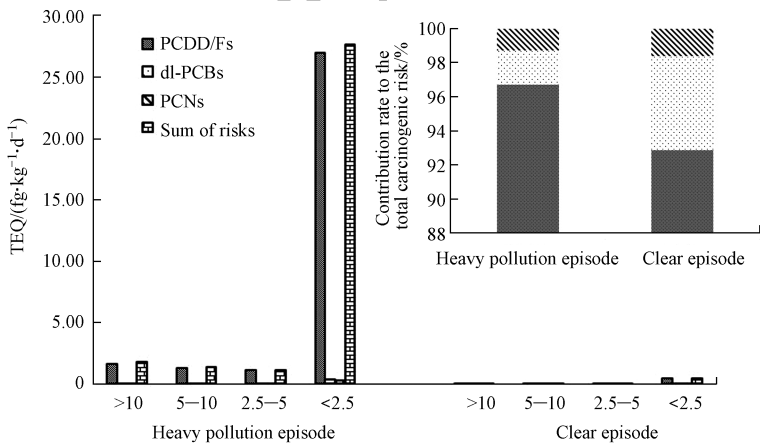


图 3 大气颗粒物中 PCDD/Fs、PCNs、PCBs 呼吸暴露剂量及致癌风险贡献率  
Fig.3 Respiratory exposure dose and carcinogenic risk contribution rate of PCDD/Fs, PCNs and PCBs in atmospheric particulate matter

3 结论( Conclusion)

研究表明,本次重污染天气下北京市城区大气颗粒物中 PCDD/Fs、PCNs、dl-PCBs 的浓度水平显著高于晴朗天气.三类化合物主要富集于粒径<2.5 μm 细颗粒物中,占各自总含量的 86.5%、47.9%、39.8%.高氯代 PCNs 和 PCBs 同系物呈现出随颗粒物粒径减小,相对富集量增加的粒径分布趋势.PCDD/Fs

致癌风险高于 PCNs、PCBs,在总致癌风险中贡献率为 96.7%,是需优先控制的持久性有机污染物。

### 参考文献 (References)

- [ 1 ] GIOIA R, ECKHARDT S, BREIVIK K, et al. Evidence for major emissions of PCBs in the West African region [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45: 1349-1355.
- [ 2 ] 张利飞, 任玥, 许鹏军, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱测定环境样品中 17 种二噁英 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34(4): 1052-1058.  
ZHANG L F, REN Y, XU P J, et al. Triple quadrupole mass spectrometry for the analysis of 17 dioxins and furans in environmental samples [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(4): 1052-1058 (in Chinese).
- [ 3 ] 李沐霏, 刘劲松, 周欣, 等. 杭州市冬季大气气溶胶 PM<sub>2.5</sub> 中二噁英和多氯联苯的污染特征 [J]. *色谱*, 2014, 32(9): 948-954.  
LI M F, LIU J S, ZHOU X, et al. Pollution characteristics of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in PM<sub>2.5</sub> of Hangzhou City during winter [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(9): 948-954 (in Chinese).
- [ 4 ] BATTERMAN S, CHERNYAK S, GOUDEN Y, et al. PCBs in air, soil and milk in industrialized and urban areas of KwaZulu-Natal, South Africa [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(2): 654-663.
- [ 5 ] 郭丽, 巴特, 郑明辉. 多氯萘的研究 [J]. *化学进展*, 2009, 21(1): 377-388.  
GUO L, BA T, ZHENG M H, et al. Study of sources and distribution characteristics of polychlorinated naphthalenes [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(1): 377-388 (in Chinese).
- [ 6 ] BERG M V D, BIRNBAUM L S, DENISON M, et al. The 2005 world health organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds [J]. *Toxicological Sciences*, 2006, 93(2): 223-241.
- [ 7 ] BIDLING T F, BILLINGS W N, FOREMAN W T. Vapor particle partitioning of semivolatile organic compounds—estimates from field collections [J]. *Environmental Science & Technology*, 1986, 20(10): 1038-1043.
- [ 8 ] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学 (第二版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.  
TANG X Y, ZHANG Y H, SHAO M. *Atmospheric Environmental Chemistry (Second Edition)* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006 (in Chinese).
- [ 9 ] 中华人民共和国环境保护部. GB 3095-2012 环境空气质量标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.  
People's Republic of China Ministry of Environmental Protection. GB 3095-2012 Ambient air quality standards [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2012 (in Chinese).
- [ 10 ] ENGLERT N. Fine particles and human health—a review of epidemiological studies [J]. *Toxicology Letters*, 2004, 149(1-3): 235-242.
- [ 11 ] PAATERO P, TAPPER U. Positive matrix factorization non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. *Environmetrics*, 1994, 5(2): 111-126.
- [ 12 ] DEGRENEDELE C, OKONSKI K, MELYMUK L, et al. Size specific distribution of the atmospheric particulate PCDD/Fs, dl-PCBs and PAHs on a seasonal scale: Implications for cancer risks from inhalation [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 98: 410-416.
- [ 13 ] ZHU Q Q, ZHENG M H, LIU G R, et al. Particle size distribution and gas-particle partitioning of polychlorinated biphenyls in the atmosphere in Beijing, China [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2017, 24: 1389-1396.
- [ 14 ] BI X, SHENG G, PENG P, et al. Size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China [J]. *Atmos. Environ*, 2005, 39: 477-487.
- [ 15 ] COSOLLA C, YAHYAOU A, COLIN P, et al. Partical size distributions of currently used pesticides in a rural atmosphere of France [J]. *Atmos. Environ*, 2013, 81: 32-38.
- [ 16 ] CAO Z, XU F, COVACI A, et al. Distribution patterns of brominated, chlorinated, and phosphorus flame retardants with particle size in indoor and outdoor dust and implications for human exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48: 8839-8846.
- [ 17 ] NI H, ZENG H. HBCD and TBBPA in particulate phase of indoor air in Shenzhen, China [J]. *Sci. Total. Environ*, 2013, 458: 15-19.
- [ 18 ] 王占山, 李云婷, 李倩, 等. 基于大气超级站观测的 2017 年 5 月北京市沙尘天气过程分析 [J]. *中国环境监测*, 2017, 33(5): 28-34.  
WANG Z S, LI Y T, LI Q, et al. Analysis on a dust pollution event in Beijing in May, 2017 Based on the observation of an Atmospheric Supersite [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, 33(5): 28-34 (in Chinese).
- [ 19 ] 徐文帅, 张大伟, 李云婷, 等. 北京两次沙尘天气污染过程中 PM<sub>2.5</sub> 浓度变化特征 [J]. *气候与环境研究*, 2016, 21(1): 78-86.  
XU W S, ZHANG D W, LI Y T, et al. Variation of PM<sub>2.5</sub> concentration during two dust pollution events in Beijing [J]. *Climatic and Environmental Research*, 2016, 21(1): 78-86 (in Chinese).
- [ 20 ] 高阳. 雾霾与非雾霾期北京市北部城区大气颗粒物污染特征研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2014.  
GAO Y. Pollution characteristics of atmospheric particulates in northern urban Beijing during haze-fog and non haze-fog periods [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2014 (in Chinese).
- [ 21 ] 郭静, 胡吉成, 马玉龙, 等. 加速溶剂萃取-硅胶柱净化-碱性氧化铝柱分离-气相色谱三重四极杆质谱法测定土壤中的二噁英类化

- 合物[J]. 分析化学, 2017, 45(6): 799-808.
- WU J, HU J C, MA Y L, et al. Determination of dioxin-like compounds in soil by accelerated solvent extraction-silica gel column cleanup-basic alumina column separation coupled with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2017, 45(6): 799-808(in Chinese).
- [22] LEE S J, CHOI S D, JIN G Z, et al. Assessment of PCDD/F risk after implementation of emission reduction at a MSWI[J]. Chemosphere, 2007, 68(1): 856-863.
- [23] 张春辉, 郭建阳, 石顺权, 等. 贵阳市主干道降尘中的多环芳烃及其健康风险评估[J]. 生态学杂志, 2014, 33(10): 2810-2816.
- ZHANG C H, GUO J Y, SHI S Q, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their health risk assessment in urban surface dust from main roads of Guiyang, Southwest China[J]. Chinese Journal of Ecology, 2014, 33(10): 2810-2816(in Chinese).
- [24] 环境保护部. 中国人群暴露参数(成人卷)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- Ministry of Environmental Protection. Exposure parameters of Chinese population (adult volume) [M]. BeiJing: China Environmental Science Press, 2013(in Chinese).
- [25] ATSDR. Public Health Assessment Guidance Manual: Appendix F: Derivation of Comparison Values [EB/OL]. 2005. <https://www.atsdr.cdc.gov/hac/phamannual/appf.html>.
- [26] FALANDYSZ J. Chloronaphthalenes as food-chain contaminants: A review[J]. Food Additives&Contaminants, 2003, 20: 995-1014.
- [27] YANG L L, LIU G R, ZHENG M H, et al. Atmospheric occurrence and health risks of PCDD/Fs, polychlorinated biphenyls, and polychlorinated naphthalenes by air inhalation in metallurgical plants[J]. Science of the Total Environment, 2017, 580: 1146-1154.
- [28] 王春雷, 杨大成, 张建清, 等. 深圳市大气中 PCDD/Fs 污染水平初步研究[J]. 中国环境监测, 2010, 26(6): 74-79.
- WANG C L, YANG D C, ZHANG Q J, et al. Determination of dioxins and furans in atmosphere of Shenzhen, China[J]. Environmental Monitoring in China, 2010, 26(6): 74-79(in Chinese).
- [29] 王春雷, 张建清, 杨大成, 等. 深圳市大气中多氯联苯污染水平[J]. 环境化学, 2010, 29(5): 892-897.
- WANG C L, ZHANG J Q, YANG D C, et al. Study on contamination level of polychlorinated biphenyls in atmosphere of Shenzhen, China [J]. Environmental Chemistry, 2010, 29(5): 892-897(in Chinese).
- [30] 赵淑惠, 矫立萍, 孙霞, 等. 冬春季台湾海峡西北部海域大气颗粒物中多氯联苯污染特征[J]. 应用海洋学学报, 2015, 2(34): 254-263.
- ZHAO S H, JIAO L P, SUN X, et al. Characteristics of polychlorinated biphenyls (PCBs) in atmospheric particulate matters in northwestern Taiwan Strait during winter and spring[J]. Journal of Applied Oceanography, 2015, 2(34): 254-263(in Chinese).
- [31] 李燕. 大连市大气中多氯联苯的时空分布与组分特征研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2009.
- LI Y. Component characteristics and spatial and temporal distribution in the atmosphere in Dalian[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2009(in Chinese).
- [32] HOGARH J N, SEIKE N, KOBARA Y, et al. Passive air monitoring of PCBs and PCNs across East Asia: A comprehensive congener evaluation for source characterization[J]. Chemosphere, 2012, 86(7): 718-726.
- [33] ZHU Q Q, ZHANG X, DONG S J, et al. Gas and particle size distributions of polychlorinated naphthalenes in the atmosphere of Beijing, China[J]. Environmental Pollution, 2016, 212: 128-134.
- [34] BARBAS B, TORRE A, SANZ P, et al. Gas/particle partitioning and particle size distribution of PCDD/Fs and PCBs in urban ambient air [J]. Science of the Total Environment, 2018, 624: 170-179.
- [35] LI H, FENG J, SHENG G, et al. The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China[J]. Chemosphere, 2008, 70: 576-583.
- [36] LI Y M, JIANG G B, WANG P, et al. Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in the ambient air of an e-waste dismantling area, Southeast China[J]. Chin. Sci. Bull, 2008, 53: 521-528.
- [37] USEP. Clean Air Act[R]. US EPA Press, 1990.
- [38] SUN J, TANG J, CHEN Z, et al. PCDD/Fs profile in ambient air of different types factories and human health risk assessment in Suzhou of Jiangsu province, China [J]. Atmos. Pollut. Res, 2017, 8(1): 74-79.
- [39] HO C C, CHAN C C, CHIO C P, et al. Source apportionment of mass concentration and inhalation risk with long-term ambient PCDD/Fs measurements in an urban area[J]. J. Hazard. Mater, 2016, 317: 180-187.
- [40] LI H, ZHOU L, MO L, et al. Levels and congener profiles of particle-bound polybrominated dibenzo-p-dioxins/furans (PBDD/Fs) in ambient air around Guangzhou, China[J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol, 2011, 87: 184-189.