

杨朔, 陈辉伦, 盖楠, 等. 北京市大气颗粒物中全氟烷基化合物的粒径分布特征[J]. 岩矿测试, 2018, 37(5): 549 - 557.
YANG Shuo, CHEN Hui-lun, GAI Nan, et al. Particle Size Distribution of Perfluoroalkyl Substances in Atmospheric Particulate Matter in Beijing[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(5): 549 - 557. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.20180620074]

北京市大气颗粒物中全氟烷基化合物的粒径分布特征

杨朔¹, 陈辉伦¹, 盖楠^{2*}, 路国慧², 郑宇², 邵鹏威², 杨永亮²

(1. 北京科技大学, 北京 100083;

2. 自然资源部生态地球化学重点实验室, 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 人为排放的持久性有机污染物倾向于在细级大气颗粒物中富集, 但目前国内外关于大气颗粒物中全氟烷基化合物(PFASs)粒径分布在不同国家地区有显著差异, 而在我国北京地区 PFASs 在不同粒径大气颗粒物中的富集能力尚不清楚。本文采用五级大流量主动分级采样器采集了北京市大气颗粒物样品, 利用超声萃取结合高效液相色谱-电喷雾负电离源串联质谱测定 PFASs 含量, 探讨了该地区大气颗粒物中 PFASs 的浓度水平和粒径分布特征, 以及大气颗粒物浓度变化对 PFASs 浓度变化的影响。结果表明: 研究区 Σ PFASs 范围为 10.1 ~ 62.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 76.4% ~ 83.8% 的 PFASs 集中分布在 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒物中, 其中含量较高的 PFOA、PFNA 和 PFDA 在 $<0.25 \mu\text{m}$ 细颗粒物中占比最高, 分别为 26.3% ~ 43.7%、30.3% ~ 68.6% 和 30.6% ~ 49.7%; PFOS 在 $<0.25 \mu\text{m}$ 细颗粒物中没有检出, 主要分布在 1 ~ 2.5 μm 和 0.25 ~ 1 μm 颗粒物中。此外, 研究发现北京市霾天大气颗粒物中 Σ PFASs 为晴天的 3.5 倍, 且不同粒径大气颗粒物浓度变化对 PFASs 各化合物表现出不同的富集能力, 其中 PFOA、PFOS、PFNA 和 PFDA 等中链 PFASs 更易富集。

关键词: 全氟烷基化合物; 大气颗粒物; $\text{PM}_{2.5}$; 粒径分布; 富集能力

要点:

- (1) 揭示了北京市大气颗粒物中全氟烷基化合物的浓度水平和粒径分布特征。
- (2) 对比了北京市和国内外研究大气颗粒物中全氟烷基化合物的浓度水平和粒径分布特征。
- (3) 探讨了北京市不同粒径大气颗粒物浓度变化对全氟烷基化合物浓度变化的影响。

中图分类号: X513 **文献标识码:** A

全氟烷基化合物(PFASs)是一系列人工合成的、其碳原子连接的氢全部或部分被氟原子取代的化合物。由于 PFASs 产品具有优良的疏水疏油性、高的表面活性以及较强的化学稳定性等特点, 被应用于化工、纺织、皮革、消防、日用洗涤剂、炊具制造等工业及民用领域^[1]。因 PFASs 具有生物累积性、难降解性、长距离迁移能力及毒性而受到广泛关注^[2-3], 其中全氟辛酸磺酸及其盐类和全氟辛酸已被列为斯德哥尔摩公约受控持久性有机污染物。近年来已有文献报道在世界各地的大气、水、土壤环境和生物有机体中均发现了 PFASs^[4-9]。

已有研究表明, 人为排放的持久性有机污染物多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)、多溴二苯醚(PBDEs)、有机氯农药(OCPs)、多氯代二噁英(PCDD)和多溴代二苯并二噁英(PBDD)等倾向于在细级大气颗粒物中富集^[10-11], 但目前国内外关于大气颗粒物中 PFASs 粒径分布规律尚无定论^[12-14]。Barton 等^[15]使用大容量空气采样器对美国氟聚合物制造厂生产线的样品研究表明, 大气可吸入颗粒物中全氟辛酸主要分布在 $<0.28 \mu\text{m}$ 细颗粒物中; Harada 等^[16]在日本京都的研究发现 58.3% ~ 89.8% 的全氟辛酸磺酸和全氟辛酸集中在 1.1 ~

收稿日期: 2018-06-20; 修回日期: 2018-08-05; 接受日期: 2018-08-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41603021, 41473074)

作者简介: 杨朔, 硕士研究生, 环境工程专业。E-mail: tdchys@163.com。

通信简介: 盖楠, 博士, 助理研究员, 从事地球化学和有机化学研究工作。E-mail: gn-1023@163.com。

11.4 μm 可吸入颗粒物中; Dreyer 等^[17] 在德国 Geesthacht 的研究表明, 全氟辛酸和 MeFOSE 在 $<0.14 \mu\text{m}$ 细颗粒物中富集, 全氟辛烷磺酸在 $1.38 \sim 3.81 \mu\text{m}$ 颗粒物中富集; Ge 等^[18] 研究发现日本筑波室外大气颗粒物中全氟己酸、全氟庚酸、全氟辛酸、全氟壬酸浓度在 $<0.5 \mu\text{m}$ 细颗粒物中随着碳链长度增加而增加, 占比分别为 15%、20%、25%、32%, 而在 $>0.5 \mu\text{m}$ 颗粒物中其浓度按照 $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 、 $>10 \mu\text{m}$ 和 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 顺序降低。由此看出, 关于大气颗粒物中 PFASs 粒径分布在不同国家地区有显著差异。

目前关于北京大气颗粒物中 PFASs 的粒径分布研究有限, PFASs 在不同粒径大气颗粒物中的富集能力也尚不清楚。为探究北京大气颗粒物中 PFASs 污染特征及粒径分布特征, 本文采用五级大流量主动分级采样器采集了北京市大气样品, 并利用超声萃取结合高效液相色谱-电喷雾负电离源串联质谱进行测定, 研究成果对我国 PFASs 环境行为研究具有重要的现实意义。

1 实验部分

1.1 样品采集

样品于 2014 年 10 月在北京市西城区采集, 采用五级大流量主动分级采样器 ($<0.25 \mu\text{m}$ 、 $0.25 \sim 1 \mu\text{m}$ 、 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 、 $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $>10 \mu\text{m}$), 流量 $100 \text{ L}/\text{min}$, 采集时间 24 h, 详细采样信息见表 1。

采集样品用石英纤维滤膜 (75 mm, QFF, Pallflex, 2500 QATUP) 在 450°C 下预先烘烤 5 h, 以尽

表 1 北京市大气样品采集信息

Table 1 Sampling information in Beijing city

采样日期 (2014 年)	采样时间 (h)	天气 状况	室外温度 ($^\circ\text{C}$)	空气质量 等级	AQI 指数
10月9日	24	霾	13~22	严重污染	380
10月13日	24	晴	2~17	优	29
10月16日	24	晴	6~22	良	73
10月18日	24	晴	13~22	中度污染	194
10月21日	24	霾	7~17	重度污染	201
10月23日	24	霾	12~18	严重污染	263
10月31日	24	霾	8~17	良	67

注: AQI 指数为空气污染指数, 根据环境空气质量标准和各项污染物对人体健康、生态、环境的影响, 将常规监测的几种空气污染物浓度简化成为单一的概念性指数值形式, 它将空气污染程度和空气质量状况分级表示, 适合于表示城市的短期空气质量状况和变化趋势。

可能地减少污染。所有的滤膜称重都在一个 48 h 控制温度 ($21.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$) 和相对湿度 (35% RH) 的称重室中进行, 在采样前后使用微平衡 (可读性到 $1 \mu\text{g}$) 测量滤膜的质量。采集后的滤膜用锡箔纸包好, 冷冻保存至分析。

1.2 标准品与试剂

所有实验用标准品和试剂均由日本产业综合研究所实验室提供。全氟己酸 (PFHxA)、全氟庚酸 (PFHpA)、全氟辛酸 (PFOA)、全氟壬酸 (PFNA)、全氟癸酸 (PFDA)、全氟辛烷磺酸 (PFOS)、全氟十一酸 (PFUnDA)、全氟十二酸 (PFDODA)、全氟十三酸 (PFTrDA)、全氟十四酸 (PFTeDA)、全氟十六酸 (PFHxDA)、全氟十八酸 (PFOcDA)、全氟辛烷磺酰胺 (FOSA)、N-乙基全氟辛烷磺酰胺 (N-EtFOSA) 购于 SynQuestLabInc. (美国)。同位素标记化合物标准 $^{13}\text{C}_2$ PFHxA、 $^{13}\text{C}_4$ PFOA、 $^{13}\text{C}_5$ PFNA、 $^{13}\text{C}_2$ PFDA、 $^{13}\text{C}_2$ PFUnDA、 $^{13}\text{C}_2$ PFDODA 和 $^{13}\text{C}_4$ PFOS 的混合标准均购自加拿大 Wellington 实验室, 所有标准溶液的纯度均大于 95%。

ENVI-Carb 固相萃取柱 (100 mg, 1 mL, 100~400 目, Supelco 公司, USA)。

Milli-Q 水用于整个实验过程; 碳酸钠、甲醇、醋酸铵 (97%)、氨水 (25%) 和乙酸 (99.9%) 购自日本 Wako 公司。

1.3 样品前处理

将 QFF 滤膜置于 15 mL 聚丙烯 (PP) 管中, 加入 5 mL 甲醇, 40°C 超声萃取 10 min, 萃取后将上清液收集在新的 PP 瓶中, 重复三次, 并将所有收集溶液氮吹至 1 mL。采用 ENVI-Carb 小柱 (100 mg, 1 mL, 100~400 目, Supelco 公司) 净化除去干扰化合物。去除步骤为: 先用 1 mL 甲醇对 ENVI-Carb 小柱进行活化, 该步骤重复三次; 之后将样品加入小柱, 此时开始收集液体; 最后用 1 mL 甲醇进行洗脱, 重复三次。收集结束后将提取溶剂氮吹浓缩至 1 mL, 并转移到 PP 进样瓶中待分析。

1.4 仪器分析条件

目标化合物用高效液相色谱-电喷雾负电离源串联质谱进行测定。目标化合物的分离在与 Micromass Quattro Ultima Pt 质谱计 (美国 Waters 公司) 耦合的 Agilent HP1100 液相色谱仪 (美国 Agilent 公司) 上进行。分别将 $10 \mu\text{L}$ 萃取液注入 KeystoneBetasilC18 色谱柱 ($2.1 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$) 进行定性和定量分析, 毛细管电压保持在 1.2 kV。锥孔反吹气流量为 $60 \text{ L}/\text{h}$; 源温度 120°C ; 脱溶

剂气流量为 610 L/h, 温度 450°C。洗脱条件、各目标分析物的碰撞能量、锥孔电压和选择性监测离子质荷比等详细数据具体参照文献[19]。

1.5 质量保证与控制

样品采集和前处理过程中避免接触和使用聚四氟器皿, 选择经严格检测空白值的 PP 材质的器皿, 色谱管路为 PEEK 塑料管路或者不锈钢管路; 所有容器使用前用甲醇清洗; 每批样品 (4 个) 设置方法空白保证检测结果的准确性; 用内标法进行定量分析, 标准曲线由 6 个不同浓度的标准溶液 (10、50、200、1000、10000、20000 pg/mL) 确定; 标准溶液中各化合物的浓度与其色谱峰面积之间具有显著的正相关性 ($r > 0.998$); 用溶剂空白和标准样品保证仪器稳定性; 进行 3 个不同浓度的回标回收率实验, 以保证方法的回收率; 以 3 倍信噪比的方法计算检出限 (LOD), 所有空白均低于检出限; 流程空白为石英纤维滤膜; 测定过程中, 每 4 个样品间有 1 个试剂空白 (纯甲醇), 用于检测方法的稳定性以及避免高浓度的样品对低浓度的样品造成污染。

不同粒径大气样品中各全氟化合物的方法检出限和加标回收率见表 2。

2 结果与讨论

2.1 北京市大气颗粒物中 PFASs 浓度水平

北京市大气颗粒物中主要的 PFASs 为 PFOA 和 PFOS, 平均占比分别为 41.6% 和 13.9%, 其他种类化合物占比均不足 10%, Σ PFASs 范围为 10.1 ~ 62.9 pg/m³ (平均 27.6 pg/m³), 所有 14 种 PFASs 均

被检测出 (表 3)。这和深圳、天津等地大气中 PFASs 浓度在同一水平, Liu 等^[20] 2011 年 9 ~ 11 月在深圳市采集的大气颗粒物中 Σ PFASs 范围为 3.4 ~ 34 pg/m³ (平均 15 pg/m³), Yao 等^[21] 2013 年 6 ~ 9 月在天津市采集的大气颗粒物中 Σ PFASs 范围为 87.9 ~ 227 pg/m³。而 Guo 等^[22] 2013 年 12 月至 2015 年 1 月在上海市采集的霾天大气颗粒物中 Σ PFASs 范围为 0.26 ~ 1.98 ng/m³ (平均 0.73 ng/m³), 比本研究的北京市 Σ PFASs 高两个数量级, 这可能是因为霾天大气颗粒物中 PFASs 含量较高。

北京市 PFOS (0.77 ~ 10.84 pg/m³) 是主要的 PFASs, 占比达到 5.8% ~ 18.0%, 这比深圳市大气颗粒物中 PFOS (ND ~ 4.3 pg/m³, 平均浓度 3.1 ± 1.2 pg/m³) 水平高, 比上海霾天大气颗粒物中 PFOS (平均浓度 48.6 pg/m³) 水平低^[20-21]。一般来说, PFOS 具有较高的蒸汽压, 不易吸附在大气颗粒物中^[22], 而本研究中 PFOS 含量较高, 研究表明^[23], PFOS 因其防油和防水性作为纺织品、纸、涂料、消防泡沫、影像材料、航空液压油等产品的原料被广泛应用, 而北京市的纺织业和建筑行业均能产生 PFOS。

已有研究表明, 深圳市大气颗粒物中 PFOA 浓度为 1.5 ~ 15 pg/m³, 平均 5.4 ± 3.8 pg/m³, 上海霾天大气颗粒物中 PFOA 平均浓度为 219 pg/m³^[20-21], 而本研究中北京市 PFOA 浓度为 3.69 ~ 32.03 pg/m³, 是主要的全氟羧酸 (PFCAs), 浓度占比 29.1% ~ 53.6%, 其次为 PFNA (0.99 ~ 3.03 pg/m³) 和 PFDA (0.60 ~ 5.63 pg/m³), 浓度占比分别为 4.2% ~ 16.9% 和 4.3% ~ 10.4%。它们的高

表 2 大气样品中各 PFASs 的方法检出限、平均回收率及加标回收率

Table 2 Detection limits of the method and recoveries for individual PFASs in air samples

PFASs 化合物	LOD (pg/m ³)	平均回收率 ± 标准偏差 (%)	加标回收率 ± 标准偏差 (%)	同位素标记化合物	平均回收率 ± 标准偏差 (%)
PFHxA	0.005	103.2 ± 11.3	97.5 ± 13.6	¹³ C ₂ PFHxA	117.6 ± 9.8
PFHpA	0.005	98.9 ± 15.6	98.3 ± 16.4	¹³ C ₄ PFOA	106.8 ± 10.4
PFOA	0.005	104.3 ± 12.7	117.5 ± 11.9	¹³ C ₅ PFNA	115.5 ± 15.1
PFNA	0.005	101.1 ± 18.5	100.4 ± 20.3	¹³ C ₂ PFDA	111.7 ± 9.2
PFDA	0.023	99.3 ± 13.8	98.9 ± 14.1	¹³ C ₂ PFUnDA	104.5 ± 12.6
PFUnDA	0.023	89.7 ± 12.5	75.8 ± 10.7	¹³ C ₂ PFDoDA	101.9 ± 14.2
PFDoDA	0.005	102.5 ± 9.8	120.3 ± 12.9	¹³ C ₄ PFOS	121.6 ± 16.3
PFTTrDA	0.005	123.1 ± 17.3	103.2 ± 18.9		
PFTeDA	0.005	102.6 ± 14.0	87.1 ± 17.4		
PFHxDA	0.005	102.5 ± 19.5	100.2 ± 21.6		
PFOcDA	0.005	92.6 ± 11.4	107.7 ± 15.1		
PFOS	0.005	100.9 ± 16.3	101.8 ± 14.5		
FOSA	0.006	93.6 ± 13.2	90.5 ± 12.7		
N-EiFOSA	0.005	96.2 ± 12.1	93.5 ± 14.5		

浓度占比是由于中链 PFASs (6 ≤ 碳数 ≤ 10) 蒸汽压较低, 具有较高的表面活性及形成胶束的能力, 在颗粒中吸附较为稳定, 且 PFOA 应用广泛、半衰期长、性质稳定, 是多种 PFCs 前体物质的氧化产物^[23-25]; 而 PFUnDA、PFDoDA、PFTrDA、PFTeDA、PFHxDA 和 PFOcDA 等长链 PFASs (碳数 > 10) 含量较低, 推断是因为其生产、使用较少, 挥发性、水溶性低, 不易进入大气, 即使少量进入大气的长链 PFCs 也易发生干湿沉降而进入水、土等其他环境介质中^[26]。

表3 北京市大气颗粒物中 PFASs 组成

Table 3 Composition of PFASs in atmospheric particulates in Beijing city

PFASs 化合物	含量 (pg/m ³)							
	2014年10月9日	2014年10月13日	2014年10月16日	2014年10月18日	2014年10月21日	2014年10月23日	2014年10月31日	
PFOS	9.7	1.3	0.9	0.8	3.7	10.8	3.6	
FOSA	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.2	0.1	
N-EiFOSA	0.5	0.5	0.6	0.6	0.3	0.5	0.5	
PFHxA	1.6	0.4	0.5	0.6	0.6	1.4	0.7	
PFHpA	2.6	0.2	0.2	0.5	0.7	2.3	0.6	
PFOA	22.5	3.7	3.7	3.9	8.9	32.0	11.7	
PFNA	3.0	1.4	1.8	2.3	1.0	2.7	1.2	
PFDA	5.6	0.6	0.7	0.9	1.0	4.9	1.0	
PFUnDA	1.6	0.6	0.7	0.6	0.8	1.6	0.8	
PFDoDA	2.3	0.3	0.5	0.7	0.5	2.2	0.4	
PFTrDA	1.1	0.3	0.3	0.7	0.6	0.9	0.4	
PFTeDA	1.4	0.4	0.7	0.7	0.5	1.6	0.3	
PFHxDA	1.0	0.2	0.4	0.4	0.8	1.1	0.5	
PFOcDA	0.9	0.2	0.1	0.7	0.2	0.7	0.1	
Σ PFASs	54.0	10.1	11.0	13.4	19.7	62.9	21.9	

2.2 北京市大气颗粒物中 PFASs 粒径分布特征

北京市大气颗粒物质量浓度在 < 0.25 μm 和 1 ~ 2.5 μm 呈双峰分布 (图 1), 大气颗粒物质量浓度主要集中在 PM_{2.5} 颗粒物 (粒径 ≤ 2.5 μm) 中 (平均占比 76.4%), 在 < 0.25 μm 细颗粒物中最高 (平均占比 30.7%), 其次为 1 ~ 2.5 μm (平均占比 28.5%)。本研究中 Σ PFASs 在 < 0.25 μm 细颗粒物中最高, 其次为 1 ~ 2.5 μm, 76.4% ~ 83.8% 的 PFASs 集中在 ≤ 2.5 μm 颗粒物中, 这和 Guo 等^[22] 在上海霾天研究的所有 PFAAs 在 0.4 ~ 2.1 μm 和 3.3 ~ 10.0 μm 呈双峰模式分布有所不同。

如图 2 所示, 北京市各个粒径大气颗粒物中 PFOA、PFNA 和 PFDA 等含量较高的 PFASs 均有分布, 且在 < 0.25 μm 细颗粒物中占比最高, 在 1 ~ 2.5 μm 中占比其次。PFNA 和 PFDA 在 < 0.25 μm

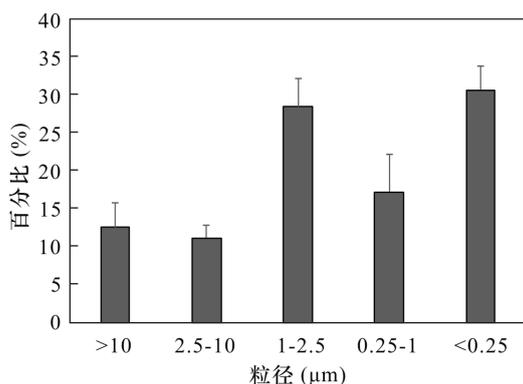


图1 北京市不同粒径大气颗粒物质量浓度 (n = 7) 平均占比

Fig. 1 Average percentage of particle mass concentration in different atmospheric particle sizes of Beijing city

细颗粒物中占比分别为 30.3% ~ 68.6% 和 30.6% ~ 49.7%。PFOA 在 PM_{2.5} 中占比为 69.1% ~ 87.7%, 这与 Guo 等^[22] 在上海霾天研究的 69% 的 PFOA 分布在 < 2.1 μm 颗粒物中类似; 26.3% ~ 43.7% 的 PFOA (平均占比 34.3%) 分布在 < 0.25 μm 细颗粒物中, 14.6% ~ 23.4% 的 PFOA (平均占比 19.3%) 分布在 0.25 ~ 1 μm 颗粒物中, 这与国外研究成果有一定的相似性。例如, Barton 等^[15] 发现美国 59.8% 的 PFOA 分布在 < 0.28 μm 细颗粒物中, 34.6% 的 PFOA 分布在 0.28 ~ 0.8 μm 颗粒物中; Dreyer 等^[12] 发现德国 70% 的 PFOA 分布在 < 0.14 μm 细颗粒物中, 12.2% 的 PFOA 分布在 0.14 ~ 1.38 μm 颗粒物中。上述结果都表明 PFOA 更倾向在细颗粒物中富集, 这是因为 PFOA 的 pK_a 实验室测量值 < 1 ~ 3.8^[23-29], 可以质子化酸的形式存在, 而与较粗颗粒物相比, 细颗粒物相对疏水, 包含更多的有机物、黑碳和烟灰以及较少的矿物粉尘或盐^[17,30-32], 有利于 PFOA 的吸附。

目前最难降解的 PFASs 化合物之一 PFOS 在 < 0.25 μm 细颗粒物中均没有检出, 在 1 ~ 2.5 μm 颗粒物中占比最高 (33.4% ~ 56.5%, 平均占比 45.4%), 其次是在 0.25 ~ 1 μm 颗粒物中, 占比 31.0% ~ 50.8% (平均占比 36.7%)。这与 Dreyer 等^[17] 研究发现 60% 的 PFOS 分布在 1.38 ~ 3.81 μm 颗粒物中, 30% 的 PFOS 分布在 0.46 ~ 1.38 μm 颗粒物中有相似性; 而与 Harada 等^[16] 发现 PFOS 在 2.5 ~ 5 μm 颗粒物中占比最高的研究结果不同, 这和采样点与 PFASs 直接排放源的距离、PFASs 的迁移转化以及季节等因素有关^[33-35]。

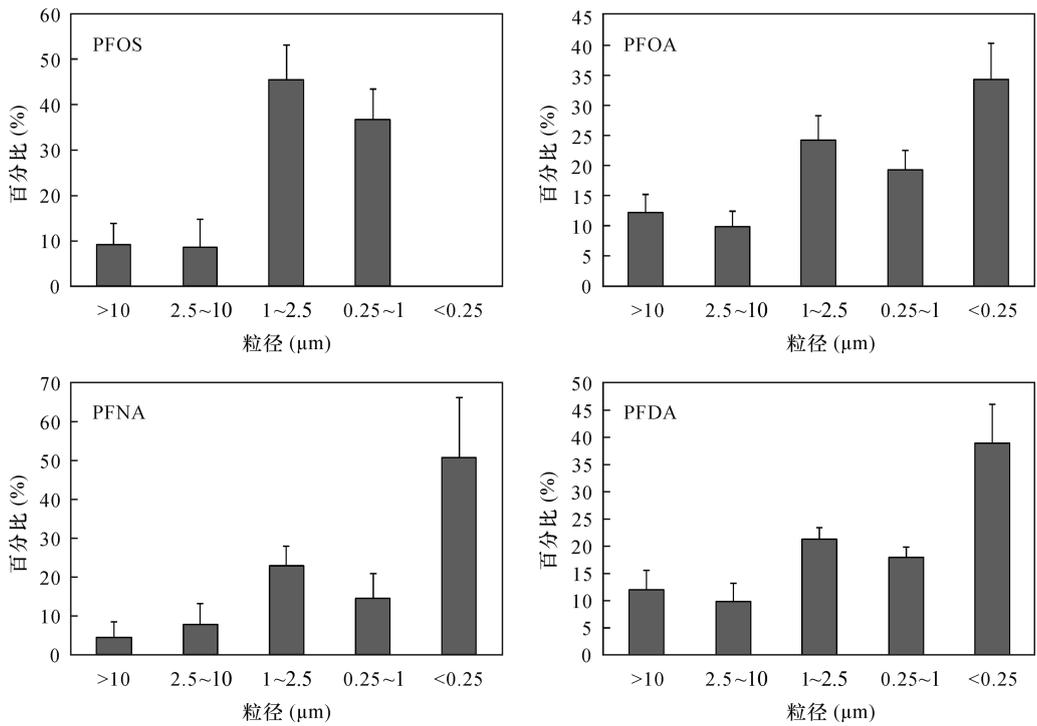


图2 北京市不同粒径大气颗粒物中PFOS、PFOA、PFNA和PFDA($n=7$)的平均占比

Fig. 2 Average percentage of PFOS, PFOA, PFNA and PFDA in different atmospheric particle sizes of Beijing city

2.3 不同天气条件下北京大气颗粒物中PFASs粒径分布特征

不同天气条件下大气颗粒物中PFASs的浓度差异较大,采样期间雾霾天气发生时(10月9日和10月23日),随着 $PM_{2.5}$ 浓度显著升高, Σ PFASs也明显高于其他天气的样品, Σ PFASs在霾天($39.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)约为晴天($11.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)的3.5倍。

北京市各粒径大气颗粒物中PFOS、PFHpA、PFOA、PFDA、PFUnDA、PFTeDA和PFHxDA浓度在霾天均高于晴天(图3),且呈现出在 $PM_{2.5}$ 中增量较高的趋势,其中,PFOS和PFHpA浓度在 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 颗粒物中增量最高,其他均在 $<0.25 \mu\text{m}$ 细颗粒物中浓度增量最高;PFHxA和PFNA等中链PFASs($6 \leq \text{碳数} \leq 10$)浓度在 $<0.25 \mu\text{m}$ 颗粒物中霾天低于晴天,而PFDoDA、PFTeDA和PFOcDA等长链PFASs(碳数 >10)浓度分别在 $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $>2.5 \mu\text{m}$ 和 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 颗粒物中霾天低于晴天,这与它们在不同粒径大气颗粒物中的富集能力不同有关。

为了探究各粒径大气颗粒物浓度的增加对PFASs浓度的贡献(q),定义为:

$$q = -\ln(\Delta c_1/\Delta c_2)$$

式中: Δc_1 —PFASs霾天较晴天浓度增量(pg/m^3);
 Δc_2 —大气颗粒物霾天较晴天浓度增量($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

q 值反映了PFASs在大气颗粒物中的富集能力。 q 值越小,表明颗粒物浓度增加对PFASs浓度增加的贡献越大。表4为PFASs在不同粒径下的 q 值, q 值整体呈现出中链($6 < \text{碳数} \leq 10$) < 长链(碳数 >10)的趋势,表明中链PFASs更容易在大气颗粒物中富集,这也解释了PFOS、PFOA、PFNA和PFDA等中链PFASs含量较高。

表4 不同粒径下PFASs的 q 值

Table 4 q values of PFASs in different particle sizes

PFASs 化合物	q 值				
	$>10 \mu\text{m}$	$2.5 \sim 10 \mu\text{m}$	$1 \sim 2.5 \mu\text{m}$	$0.25 \sim 1 \mu\text{m}$	$<0.25 \mu\text{m}$
PFOS	4.44	4.26	2.36	2.52	—
FOSA	—	9.64	7.18	6.45	9.40
N-EFOSA	10.21	—	6.22	—	—
PFHxA	5.17	4.96	4.60	5.28	—
PFHpA	4.86	4.03	4.49	5.03	4.85
PFOA	2.75	2.16	2.19	2.35	1.85
PFNA	5.18	4.66	4.80	4.82	—
PFDA	5.07	4.73	4.16	4.19	3.40
PFUnDA	7.84	6.76	5.45	5.22	4.78
PFDoDA	7.46	—	5.37	4.74	4.37
PFTeDA	6.26	5.47	7.29	6.09	5.41
PFTeDA	—	—	6.38	5.40	5.26
PFHxDA	6.04	4.09	6.31	5.74	5.61
PFOcDA	7.79	—	—	5.73	6.09

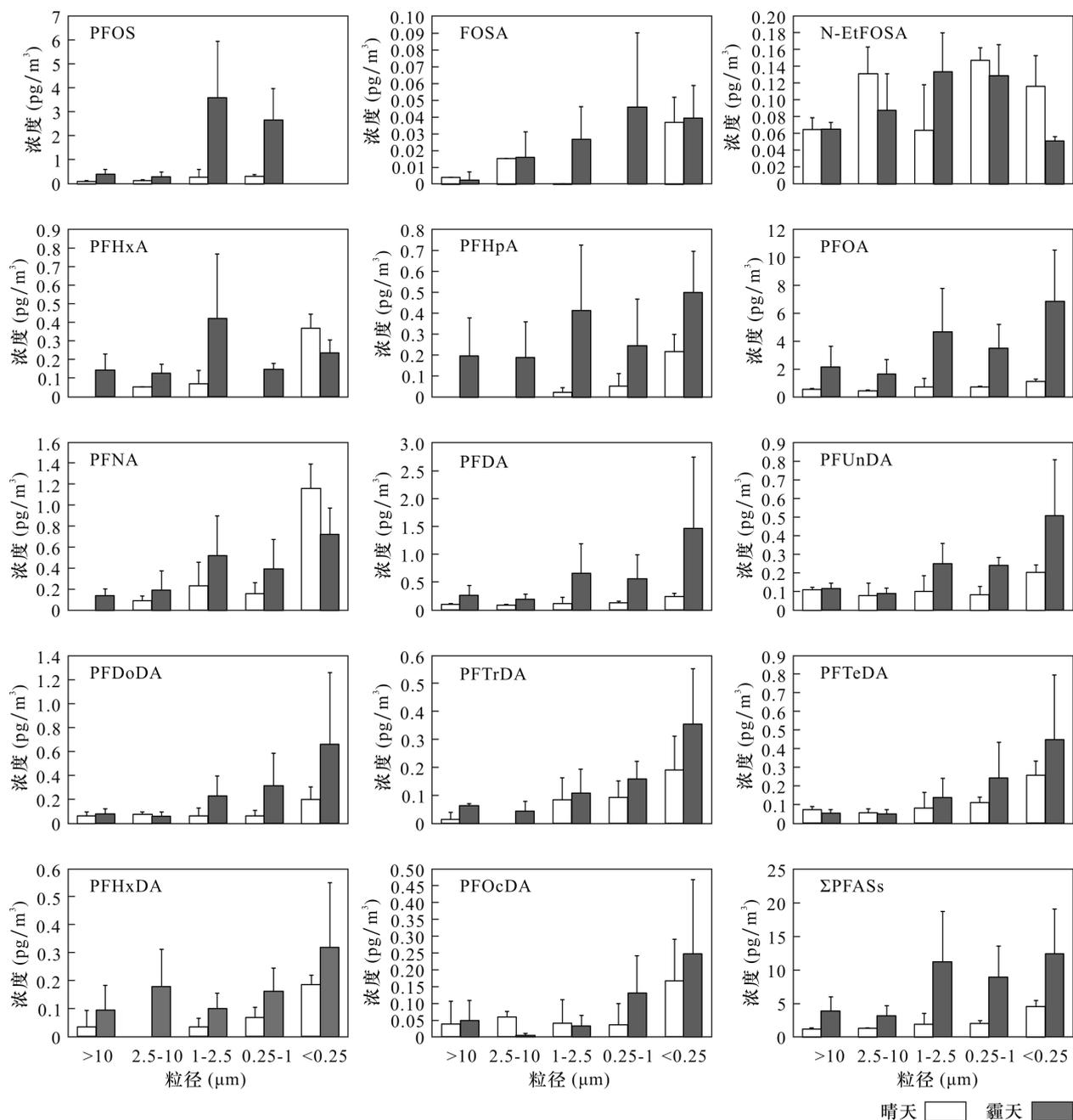


图3 不同粒径大气颗粒物中晴天($n=3$)和霾天($n=4$)PFASs的平均浓度

Fig. 3 Average concentration of PFASs in sunny days ($n=3$) and haze days ($n=4$) under different particle sizes

PFOS在 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 和 $0.25 \sim 1 \mu\text{m}$ 粒径下的 q 值小于其他粒径,而PFOA和PFDA则在 $<0.25 \mu\text{m}$ 粒径下的 q 值最小,分别为1.84和3.40。这说明在大气颗粒物浓度增加时,PFOS更容易在 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 和 $0.25 \sim 1 \mu\text{m}$ 颗粒物中富集,而PFOA和PFDA更容易在 $<0.25 \mu\text{m}$ 细颗粒物中富集。PFNA在 $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 粒径下的 q 值最小,浓度却在 $<0.25 \mu\text{m}$ 颗粒物中最高,这是因为大气颗粒物在 $<0.25 \mu\text{m}$ 粒径下浓度最高。

3 结论

利用超声萃取结合高效液相色谱-电喷雾负电离源串联质谱分析了北京市大气颗粒物中PFASs的浓度水平和粒径分布特征,并分析了不同粒径大气颗粒物浓度变化对PFASs各化合物浓度变化的影响。研究表明,北京市大气颗粒物中PFASs的主要组分为PFOA、PFOS,且呈现出在 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒物中富集的趋势;PFASs浓度在霾天远高于晴天,当大气颗粒物浓度增加时,PFOA更倾向于在 $<0.25 \mu\text{m}$

细颗粒物中富集,PFOS则在 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 和 $0.25 \sim 1 \mu\text{m}$ 颗粒物中富集。本研究成果对于揭示PFASs在大气中的赋存、迁移与转化等环境行为特征具有重要的科学意义。

4 参考文献

- [1] Kissa E. Fluorinated Surfactants and Repellents (The Second Edition) [M]. New York:Marcel Dekker Inc., 2001.
- [2] Cousins I T, Kong D, Vestergren R. Reconciling measurement and modelling studies of the sources and fate of perfluorinated carboxylates [J]. Environmental Chemistry, 2011, 8(4): 339 – 354.
- [3] Shoeib M, Harner T, Vlahos P. Perfluorinated chemicals in the arctic atmosphere [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(24): 7577 – 7583.
- [4] Ding G, Xue H, Jing Z, et al. Occurrence and distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in sediments of the Dalian Bay, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 127: 285 – 288.
- [5] Wong F, Shoeib M, Katsoyiannis A, et al. Assessing temporal trends and source regions of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in air under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP) [J]. Atmospheric Environment, 2018, 172: 65 – 73.
- [6] Guelfo J L, Adamson D T. Evaluation of a national data set for insights into sources, composition, and concentrations of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in U. S. drinking water [J]. Environmental Pollution, 2018, 236: 505 – 513.
- [7] Dalahmeh S, Tirgani S, Komakech A J, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in water, soil and plants in wetlands and agricultural areas in Kampala, Uganda [J]. Science of the Total Environment, 2018, 660: 631 – 632; 660 – 667.
- [8] 陈舒, 焦杏春, 盖楠, 等. 中国东部农村地区土壤及水环境中全氟化合物的组成特征和来源初探 [J]. 岩矿测试, 2015, 34(5): 579 – 585.
Chen S, Jiao X X, Gai N, et al. Composition and source of perfluorinated compounds in soil and waters from the rural areas in Eastern China [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(5): 579 – 585.
- [9] 朴海涛, 陈舒, 焦杏春, 等. 大运河丰水期水体中全氟化合物的分布 [J]. 中国环境科学, 2016, 36(10): 3040 – 3047.
Piao H T, Chen S, Jiao X X, et al. Geographical distribution of perfluorinated compounds in waters along the Grand Canal during wet season [J]. China Environmental Science, 2016, 36(10): 3040 – 3047.
- [10] Odabasi M, Cetin B, Bayram A. Persistent organic pollutants (POPs) on fine and coarse atmospheric particles measured at two (Urban and Industrial) sites [J]. Aerosol & Air Quality Research, 2015, 15(5): 1894 – 1905.
- [11] Zhang X. Particle size distributions of PCDD/Fs and PBDD/Fs in ambient air in a suburban area in Beijing, China [J]. Aerosol & Air Quality Research, 2015, 15(5): 1933 – 1943.
- [12] Dreyer A, Ebinghaus R. Polyfluorinated compounds in ambient air from ship- and land-based measurements in Northern Germany [J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(8): 1527 – 1535.
- [13] Genualdi S, Lee S C, Shoeib M, et al. Global pilot study of legacy and emerging persistent organic pollutants using sorbent-impregnated polyurethane foam disk passive air samplers [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(14): 5534 – 5539.
- [14] Kim S K, Shoeib M, Kim K S, et al. Indoor and outdoor poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in Korea determined by passive air sampler [J]. Environmental Pollution, 2012, 162(5): 144 – 150.
- [15] Barton C A, Butler L E, Zarzecki C J, et al. Characterizing perfluorooctanoate in ambient air near the fence line of a manufacturing facility: Comparing modeled and monitored values [J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 2006, 56(1): 48 – 55.
- [16] Harada K, Nakanishi S, Sasaki K, et al. Particle size distribution and respiratory deposition estimates of airborne perfluorooctanoate and perfluorooctanesulfonate in Kyoto area, Japan [J]. Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, 2006, 76(2): 306 – 310.
- [17] Dreyer A, Kirchgeorg T, Weinberg I, et al. Particle-size distribution of airborne poly- and perfluorinated alkyl substances [J]. Chemosphere, 2015, 129(45): 142 – 149.
- [18] Ge H, Yamazaki E, Yamashita N, et al. Size specific distribution analysis of perfluoroalkyl substances in atmospheric particulate matter-development of a sampling method and their concentration in meeting room/ambient atmosphere [J]. Aerosol & Air Quality Research, 2017, 17: 553 – 562.
- [19] Taniyasu S, Kannan K, Yeung L W, et al. Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2 – C4) in precipitation by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5 – C18) [J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 619(2): 221 – 230.
- [20] Liu B L, Hong Z, Dan Y, et al. Perfluorinated compounds (PFCs) in the atmosphere of Shenzhen, China;

- Spatial distribution, sources and health risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 511–518.
- [21] Yao Y, Sun H, Gan Z, et al. A nationwide distribution of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in outdoor dust in mainland China from eastern to western areas [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(7): 3676–3685.
- [22] Guo M, Yan L, Xu T, et al. Particle size distribution and respiratory deposition estimates of airborne perfluoroalkyl acids during the haze period in the megacity of Shanghai [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 234: 9–19.
- [23] 祝玉杰, 陈来国, 高博, 等. 大气中全氟与多氟有机化合物研究进展 [J]. *环境化学*, 2015, 34(8): 1396–1407.
- Zhu Y J, Chen L G, Gao B, et al. Research advance on per- and poly-fluorinated organic compounds in the atmosphere [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(8): 1396–1407.
- [24] Vestergren R, Cousins I T, Trudel D, et al. Estimating the contribution of precursor compounds in consumer exposure to PFOS and PFOA [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(10): 1617–1624.
- [25] Schultz M M, Barofsky D F, Field J A. Fluorinated alkyl surfactants [J]. *Environmental Engineering Science*, 2003, 20(5): 487–501.
- [26] Taniyasu S, Yamashita N, Moon H B, et al. Does wet precipitation represent local and regional atmospheric transportation by perfluorinated alkyl substances? [J]. *Environment International*, 2013, 55(4): 25–32.
- [27] Burns D C, Ellis D A, Li H, et al. Experimental pKa determination for perfluorooctanoic acid (PFOA) and the potential impact of pKa concentration dependence on laboratory-measured partitioning phenomena and environmental modeling [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(24): 9283–9288.
- [28] Cheng J, Psillakis E, Hoffmann M R, et al. Acid dissociation *versus* molecular association of perfluoroalkyl oxoacids: Environmental implications [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(29): 8152–8156.
- [29] Goss K U, Arp H P. Comment on “Experimental pKa determination for perfluorooctanoic acid (PFOA) and the potential impact of pKa concentration dependence on laboratory-measured partitioning phenomena and environmental modeling” [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(13): 5152–5154.
- [30] Kutsuna S, Hori H, Sonoda T, et al. Preferential solvation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by methanol in methanol-water mixtures: A potential overestimation of the dissociation constant of PFOA using a Yasuda—Shedlovsky plot [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 49(49): 411–414.
- [31] Vierke L, Berger U, Cousins I T. Estimation of the acid dissociation constant of perfluoroalkyl carboxylic acids through an experimental investigation of their water-to-air transport [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(19): 11032–11039.
- [32] Arp H P, Schwarzenbach R P, Goss K U. Ambient gas/particle partitioning. 1. Sorption mechanisms of apolar, polar, and ionizable organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(15): 5541–5547.
- [33] Yuan Q, Yang L, Dong C, et al. Particle physical characterisation in the Yellow River Delta of Eastern China: Number size distribution and new particle formation [J]. *Air Quality Atmosphere & Health*, 2015, 8(5): 441–452.
- [34] Guo H, Wang D W, Cheung K, et al. Observation of aerosol size distribution and new particle formation at a mountain site in subtropical Hong Kong [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 2012, 12(20): 9923–9939.
- [35] Cheng Y F, Su H, Rose D, et al. Size-resolved measurement of the mixing state of soot in the megacity Beijing, China: Diurnal cycle, aging and parameterization [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2013, 12(10): 4477–4491.

Particle Size Distribution of Perfluoroalkyl Substances in Atmospheric Particulate Matter in Beijing

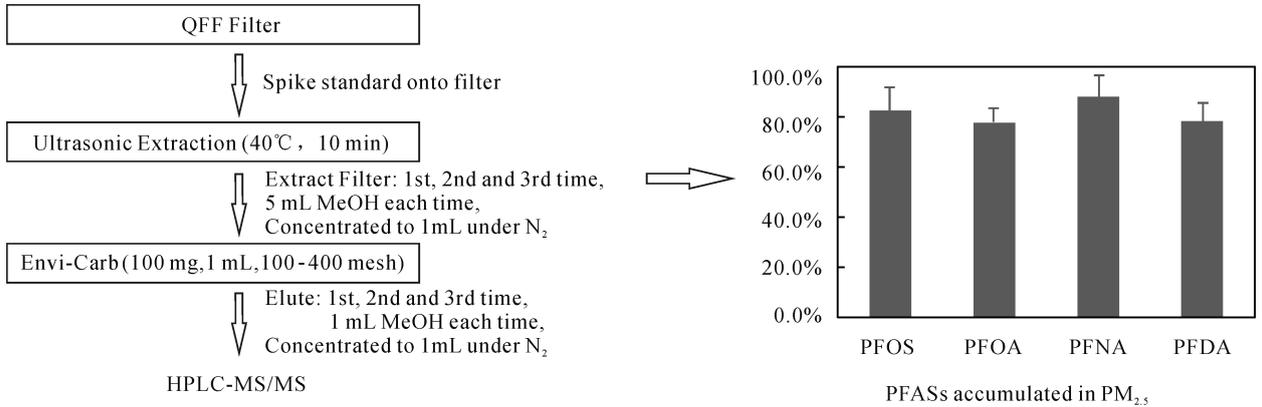
YANG Shuo¹, CHEN Hui-lun¹, GAI Nan^{2*}, LU Guo-hui², ZHENG Yu², SHAO Peng-wei², YANG Yong-liang²

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Key Laboratory of Eco-geochemistry, Ministry of Natural Resources; National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The concentration level and particle size distribution characteristics of perfluoroalkyl substances in atmospheric particulate matter in Beijing were investigated.
- (2) Particle size distribution characteristics of perfluoroalkyl substances in atmospheric particulate matter in Beijing and other cities were compared.
- (3) The effects of atmospheric particulate matter concentration changes in Beijing on the concentration of perfluoroalkyl substances under different sizes were discussed.



ABSTRACT

BACKGROUND: Anthropogenic emissions of persistent organic pollutants (POPs) tend to be concentrated in fine-level atmospheric particles. However, there are significant differences in the particle size distribution of perfluoroalkyl compounds (PFASs) in atmospheric particulate matter in different countries and regions, and the enrichment capacity of PFASs in different size particulate matter in Beijing is still unclear.

OBJECTIVES: To reveal the concentration level and particle size distribution characteristics of perfluoroalkyl substances in atmospheric particulate matter in Beijing, by collecting samples using a five stage impactor sampler and to discuss the effects of atmospheric particulate matter concentration changes on the concentration of perfluoroalkyl substances under different sizes.

METHODS: The samples were pretreated by ultrasonic extraction, and the concentrations of PFASs were determined by High Performance Liquid Chromatography-Electrospray Negative Ionization Source Tandem Mass Spectrometry.

RESULTS: The concentrations of \sum PFASs are 10.1 – 62.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, and 76.4% – 83.8% of PFASs are concentrated in PM_{2.5}. PFOA, PFNA and PFDA have the highest concentration in the <0.25 μm particles, accounting for 26.3% – 43.7%, 30.3% – 68.6% and 30.6% – 49.7%, respectively. PFOS is not detected in the fine particles (0.25 μm) and 68.9% – 2.8% of PFOS are concentrated in the particles with sizes of 0.25 – 1 μm and 1 – 2.5 μm .

CONCLUSIONS: The \sum PFASs in the atmospheric particles of smog in Beijing are 3.5 times that of sunny days, and the changes of atmospheric particle concentration of different particle sizes show different enrichment ability for each compound of PFASs, among which PFOA, PFOS, PFNA and PFDA middle chain PFASs are enriched more easily.

KEY WORDS: perfluoroalkyl substances; atmospheric particulates; PM_{2.5}; particle size distribution; accumulation capacity