

兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析

李英红¹, 饶志国^{1*}, 谭吉华², 段菁春³, 马永亮⁴, 贺克斌⁴

(1. 兰州大学资源环境学院西部环境教育部重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049; 3. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 4. 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要: 多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是环境空气中一类重要的有毒化合物,为探究兰州市大气细颗粒物(fine particulate matter, PM_{2.5})中 PAHs 的污染特征,于 2012 年冬季和 2013 年夏季采集兰州市 PM_{2.5} 样品共 60 个,并进行了 GC/MS 分析. 结果表明,16 种 PAHs 的冬、夏季平均总质量浓度分别为 (191.79 ± 88.29) ng·m⁻³ 和 (8.94 ± 4.34) ng·m⁻³,冬季污染程度明显严重;降雪是导致兰州冬季大气 PM_{2.5} 中 PAHs 质量浓度降低最主要的气象因素;冬、夏季 PAHs 的环数分布均以 4 环比例最大,分别为 51.40% 和 49.94%,5~6 环比例夏季 41.04%,高于冬季 24.94%,2~3 环比例冬季 23.67%,高于夏季 9.03%;通过 PAHs 的特征比值分析,兰州大气 PM_{2.5} 中 PAHs 的来源冬季以燃煤源和机动车尾气为主,其中柴油车比例较大;夏季汽油车对 PAHs 的相对贡献较大.

关键词: 兰州; PM_{2.5}; PAHs; 季节变化; 来源分析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)07-2428-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.07.003

Pollutional Characteristics and Sources Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Fine Particulate Matter in Lanzhou City

LI Ying-hong¹, RAO Zhi-guo^{1*}, TAN Ji-hua², DUAN Jing-chun³, MA Yong-liang⁴, HE Ke-bin⁴

(1. Key Laboratory of Western China's Environmental Systems (Ministry of Education), College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 4. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a group of important toxic compounds. In order to detect the pollutional characteristics of atmospheric PAHs in Fine Particulate Matter (PM_{2.5}), a total of 60 PM_{2.5} samples were collected in Lanzhou City during the winter of 2012 and summer of 2013. The GC/MS measurement results of the samples demonstrated the averagely total mass concentrations of the most significant 16 homologues of PAHs were (191.79 ± 88.29) ng·m⁻³ and (8.94 ± 4.34) ng·m⁻³ in winter and summer respectively, indicating a higher pollution level in winter. In winter, the snowfall was the most important meteorological factor for the decrease of PAHs mass concentration in PM_{2.5}. The percentages of PAHs with 4 rings were the highest in both winter (51.40%) and summer (49.94%) in Lanzhou. The percentage of PAHs with 5~6 rings in summer (41.04%) was higher than that in winter (24.94%). However, the percentage of PAHs with 2~3 rings in summer (9.03%) was lower than that in winter (23.67%). Based on the analysis of characteristic ratios, we concluded that the PAHs in atmospheric PM_{2.5} in Lanzhou were mainly sourced from coal and vehicle emissions in winter, especially the diesel vehicles. The absolute contributions of all possible PAHs pollution sources were insignificant in summer, with relatively higher contribution from gasoline vehicles.

Key words: Lanzhou; PM_{2.5}; PAHs; seasonal variation; source apportionment

多环芳烃(PAHs)一般是碳氢化合物高温不完全燃烧的产物,主要以气、固相的形式共同存在于环境中,随着环数的增加,蒸气压减小,固相所占的比重则随之增加^[1]. PAHs 是造成城市大气环境污染的一类重要有毒化合物,在环境中虽然微量存在,但它种类多、分布广,加上其特殊且稳定的化学结构,使得它们在环境中呈现不断累积的趋势,而且因具有强烈的致畸、致癌、致突变作用,也引起了研究者的广泛关注^[2~5].

目前,兰州市 PAHs 的研究主要集中在水体和大气等环境介质中,以往在大气方面的研究报道了 PAHs 的质量浓度水平及基础来源分析. 如彭林等^[6]首先报道了大气飘尘中 16 种 PAHs 的质量浓

收稿日期: 2015-10-11; 修订日期: 2016-02-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(41475116, 41275134); 国家环境保护大气复合污染来源与控制重点实验室基金项目(SCAPC201401)

作者简介: 李英红(1989~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气颗粒物源解析, E-mail: yhli12@lzu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: zgrao@lzu.edu.cn

度与季节变化,曾凡刚等^[7]系统地对兰州大气有机物来源做了定量、半定量研究,初步探讨了不同污染源对 PAHs 的贡献率。为更好地分析 PAHs 对人体健康的影响,董继元等^[8]选取兰州地区居民为研究对象,采用多介质人体暴露模型,初步分析健康风险的来源、暴露介质及暴露途径,结果表明兰州地区 PAHs 人体健康风险度远高于可接受健康风险度的标准,这充分表明兰州市已受到 PAHs 的严重污染。丁中原等^[9]研究了 16 种 PAHs 在兰州地区的长距离迁移和总持久性,为进一步了解 PAHs 在西部干旱半干旱地区的环境行为和环境风险提供了科学依据。这些研究多集中在对总悬浮微粒和降尘方面,针对 PM_{2.5} 的研究较少。PM_{2.5} 由于粒径小,比表面积大,可成为许多颗粒物质的载体和反应体,且更容易吸附大量的有毒有害物质,并通过呼吸到达肺泡沉积下来,进入血液循环,对暴露人群的健康危害极大^[10~15]。有研究表明,PM_{2.5} 中的有机成分含量超过 30%,而 PAHs 正是其中重要组成部分^[16]。由于兰州特殊的地理位置和气候条件,分析兰州市大气 PM_{2.5} 中 PAHs 在不同季节的污染水平、分布特征、气象条件对 PAHs 的影响以及主要来源,对于大气污染研究具有一定的参考价值。

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究于 2012 年 12 月 1~30 日和 2013 年 6 月 23 日~7 月 25 日分别采集兰州市冬、夏季 PM_{2.5} 样品,冬季采样期间为采暖期。样品采集时间为上午 09:00 到次日 09:00,约 24 h,共收集冬夏季样品各 30 个。采样地点位于兰州市环境保护局 5 楼楼顶,离地面约 15 m,周围主要是居民楼和商业区,附近没有明显的工业区及局地污染源,能较好地代表兰州市平均污染状况。PM_{2.5} 采样仪器为 VFC-PM_{2.5} 大流量 (1.13 m³·min⁻¹) 采样器,采样前对仪器流量进行校正,并对 PM_{2.5} 切割头进行清洗。采样滤膜为石英滤膜,采样前用铝箔纸包裹放置在马弗炉中,于 480℃ 高温下灼烧 4 h 以除去滤膜上残留的有机物。

1.2 样品前处理

用直径为 2 cm 的不锈钢冲子切取滤膜 4 片,装入洁净的厚壁直壁瓶中。用微量注射器取质量浓度为 50 μg·mL⁻¹ 的回收率指示物 30 μL 加在滤膜上,加入适量的正己烷,至滤膜完全浸没在液面以下,超声萃取 15 min,提取后的溶液用胶头滴管转移至洁净的茄形瓶中,重复 3 次,合并提取液。然后使用旋

转蒸发仪对提取液进行浓缩至茄形瓶中溶液剩余 2 mL 左右,过滤至离心管中。最后将装有样品溶液的离心管放在氮吹仪下,吹至 0.5 mL 左右,并保存在 -17℃ 的冰箱中待测。

1.3 GC-MS 及定量分析

采用气相色谱 GC (HP6890)-质谱 MS (Micromass VG Platform II) 联用仪,使用的毛细管色谱柱型号为 DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。升温程序为:先将仪器升温至 50℃ 保留 2 min;再以 20℃·min⁻¹ 的升温速度升至 200℃,保留 2 min;然后再以 4.5℃·min⁻¹ 的速度升至 240℃,保留 2 min;最后以 2.5℃·min⁻¹ 的速度升至 290℃,保留 2 min。载气为氦气 (≥ 99.999%),流速为 1.0 mL·min⁻¹ (恒流)。进样方式:不分流。进样量:1 μL。质谱离子源:电子轰击源 (EI)。样品的定量:选择 SIM 模式,用内标法,选取的特征离子是分子离子。在定量时选择 5 个点做校正曲线并用内标法进行。PAHs 化合物的定量离子选择分子离子,定量结果用回收率加以校正。

1.4 质量保证与质量控制 (QC/QA)

每批样品添加膜空白或过程空白一个,每种 PAHs 标准曲线线性良好,相关系数 (R^2) 在 0.99 之上;样品在超声前都加入氘代 PAHs:二氢苊-D10、蒽-D12 和 苊-D12 作回收率指示物,加标空白的回收率二氢苊-D10 在 58.05%~82.90% 之间,平均值为 70.05%;蒽-D12 在 88.25%~101.68% 之间,平均值为 94.46%;苊-D12 在 90.92%~103.35% 之间,平均值为 95.79%;样品在上机前都加入一定量的六甲基苯做最后定量分析;实验所使用的试剂均为色谱纯,所用玻璃提取仪器均洗干净后置于 450℃ 马弗炉中高温灼烧 6 h;每次切割前均用超声过的脱脂棉对金属镊子、不锈钢冲子及铝箔纸台进行擦拭,并保证所有前处理的过程洁净无污染。

1.5 气象数据

气象数据采用 wunderground (<http://www.wunderground.com/>) 位于城关区的甘肃省气象局每隔 1 h 的地面气象观测数据。采样期间,冬季平均温度为 -7.6℃,平均相对湿度为 64.9%,风向以北风、东北风为主;夏季平均温度为 19.6℃,平均相对湿度为 62.9%,主导风向不明确。

2 结果与讨论

2.1 PAHs 的污染水平及 $\sum$ PAHs 的逐日变化规律

由表 1 可知,从 16 种 PAHs 单体质量浓度来

看,兰州市冬季的 30 个 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中,16 种 PAHs 单体都能检测到;在夏季的 30 个样品中,小分子量的 PAHs 质量浓度非常低,尤其是萘和芴均在检测限以下.从 16 种 PAHs 的总质量浓度 ($\sum \text{PAHs}$) 来看,冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum \text{PAHs}$ 变化范围为 $47.17 \sim 351.97 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,平均质量浓度为 $(191.79 \pm 88.29) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$;夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum \text{PAHs}$ 相对于冬季要低,变化范围为 $2.64 \sim 16.33 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,平均质量浓度为 $(8.94 \pm 4.34) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,远低于冬季平均质量浓度.与国内其他城市相比,兰州作为西部典型的工业城市,冬季 PAHs 的平均质量浓度略高于北京 ($108 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)^[17]、佳木斯 ($102.82 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)^[18] 和天津 ($180.93 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)^[19] 等北方城市,远高于深圳 ($45.3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)^[20]、厦门 ($14.3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 和杭州 ($26.8 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)^[17] 等南方城市,可见冬季兰州大气 PAHs 的污染程度比较严重.

总体而言,兰州冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum \text{PAHs}$ 的平均值是夏季的 21.5 倍,这可能是由于兰州夏季气温较高,受气-固分配的影响,PAHs 由固相向气相转化,颗粒相 PAHs 比重明显减少;加上兰州夏季逆温现象出现较少,空气对流明显,对气溶胶具有较强的稀释作用;同时夏季降水较充沛,使得大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 以

及 PAHs 去除效率较高.冬季采暖期由燃煤引起的 PAHs 排放量本身就大;而且温度较低的时候,机动车燃油更容易出现燃烧不完全,PAHs 绝对排放量比夏季更大一些.再加上冬季逆温现象频发,降水稀少,小分子的挥发比例减小,使得冬季颗粒相 PAHs 比重非常高.这些应当是造成兰州市冬、夏季 PAHs 质量浓度差别悬殊的主要原因.

$\sum \text{PAHs}$ 的逐日变化受气象因素的影响比较大,如图 1 所示,冬季 $\sum \text{PAHs}$ 很高,变化范围较大,其中最大值为 $351.97 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,出现在 12 月 26 日温度较低、相对湿度较大的天气.冬季降雪可引起 $\sum \text{PAHs}$ 的降低,且降雪量越大,冲刷作用越强, $\sum \text{PAHs}$ 越低.兰州市 2012 年 12 月 2 日、12 月 4 日、12 月 19 ~ 22 日及 12 月 28 日为降雪天气, $\sum \text{PAHs}$ 均呈下降趋势,且降雪时间越长,质量浓度越低;相对应的冬季 $\sum \text{PAHs}$ 最低质量浓度为 $47.17 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,出现在 12 月 21 日.夏季 $\sum \text{PAHs}$ 很低,波动范围较小,最高值为 $16.33 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,出现在 6 月 26 日温度和相对湿度都较低的天气,最低值仅为 $2.64 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,出现在 7 月 14 日连续降雨的天气,说明夏季降水对 $\sum \text{PAHs}$ 的质量浓度影响较大.

表 1 兰州冬季和夏季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 的平均质量浓度¹⁾

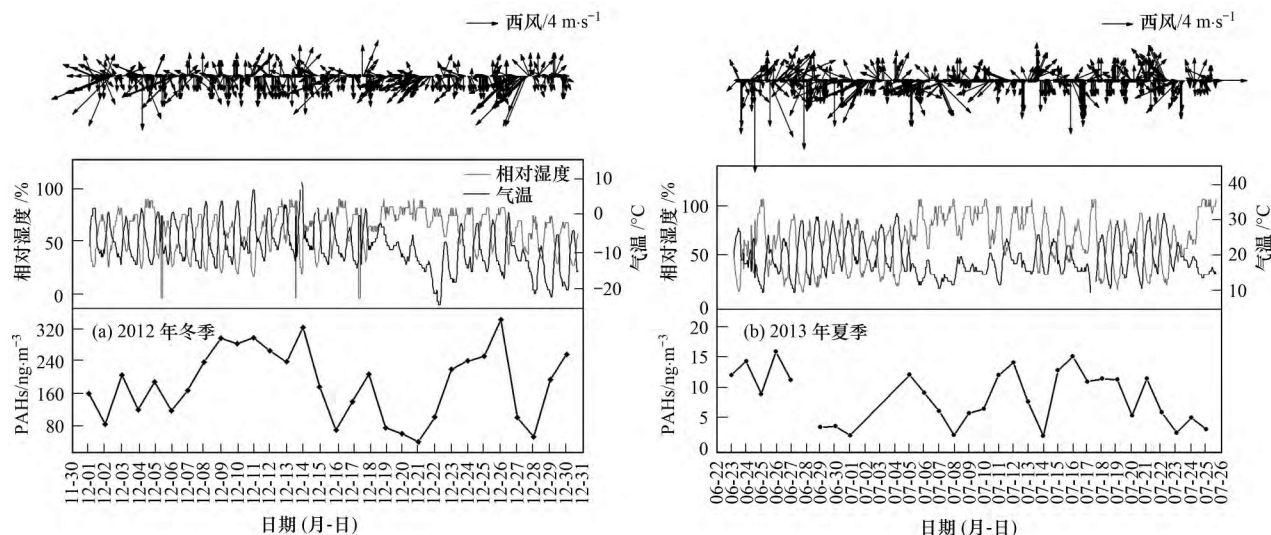
Table 1 Average mass concentration of PAHs in $\text{PM}_{2.5}$ during winter and summer in Lanzhou

多环芳烃	PAHs	冬季/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	质量分数/%	夏季/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	质量分数/%
萘	Nap	0.08 ± 0.06	0.04	n. d.	n. d.
苊烯	Acy	0.62 ± 0.39	0.32	0.01 ± 0.01	0.12
苊	Ace	0.10 ± 0.06	0.05	0.01 ± 0.01	0.09
芴	Flu	1.17 ± 0.66	0.61	n. d.	n. d.
菲	Phe	13.21 ± 6.65	6.89	0.17 ± 0.11	1.90
蒽	Ant	2.59 ± 1.32	1.35	0.03 ± 0.02	0.33
荧蒽	Fla	27.65 ± 12.63	14.42	0.58 ± 0.35	6.49
芘	Pyr	26.13 ± 12.01	13.63	0.53 ± 0.31	5.97
苯并(a)蒽	BaA	18.06 ± 8.55	9.41	0.42 ± 0.28	4.68
䓛	Chr	21.29 ± 9.96	11.10	1.06 ± 0.57	11.90
苯并(b)荧蒽	BbF	27.49 ± 13.06	14.33	1.87 ± 0.89	20.90
苯并(k)荧蒽	BkF	5.61 ± 2.76	2.93	0.58 ± 0.27	6.50
苯并(a)芘	BaP	11.75 ± 5.79	6.12	0.73 ± 0.40	8.14
茚并(1,2,3-cd)芘	IcdP	15.79 ± 7.67	8.24	1.39 ± 0.64	15.59
苯并(ghi)芘	BghiP	15.34 ± 7.35	8.00	1.26 ± 0.61	14.05
二苯并(ah)蒽	DBaA	4.95 ± 2.48	2.58	0.29 ± 0.17	3.27
$\sum \text{PAHs}$		191.79 ± 88.29	100.00	8.94 ± 4.34	100.00

1) 冬季和夏季数值表示方式为平均值 $\pm$ 标准偏差;质量分数为每种 PAH 占 $\sum \text{PAHs}$ 的比例;n. d. 表示未检出

有研究结果表明^[21],气象条件是影响 $\sum \text{PAHs}$ 逐日变化规律的重要因素之一,图 2 显示了气温、

相对湿度和风速等气象要素与 $\sum \text{PAHs}$ 的线性相关分析结果.可见,兰州冬季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum \text{PAHs}$

图1 兰州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 总质量浓度和气象参数随时间序列的变化Fig. 1 Time series of total PAHs and meteorological parameters in atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ in Lanzhou

与日均温度、相对湿度和日均风速的相关性普遍比夏季高,说明冬季气象因素对 $\sum$ PAHs 的逐日变化影响较大,其中冬季 $\sum$ PAHs 与风速之间相关性最强,相关系数为 -0.52 ,随着风速的增大, $\sum$ PAHs 有下降的趋势;其次,相对湿度与 $\sum$ PAHs 之间也成负相关,随着相对湿度的增加, $\sum$ PAHs 也成下降趋势;而 $\sum$ PAHs 与温度之间则未呈显著性相关. 夏季 $\sum$ PAHs 的逐日变化与气象因素之间相关性不明显,相关系数比较小, r 值均小于 0.20 ,说明影响夏季 $\sum$ PAHs 逐日变化的因素更为复杂,因为夏季 $\sum$ PAHs 很低,所以除了气象条件外,污染源的变化,光照条件等都有可能引起 $\sum$ PAHs 质量浓度的波动.

2.2 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 健康风险评价

自苯并(a)芘(BaP)被证明是 PAHs 致癌性指示物后,世界各国环保署均已将其列为大气污染控制的重点项目,世界卫生组织(WHO)公布的国际标准把 BaP 质量浓度值限定为 $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,国内标准(《我国环境空气质量标准(GB 3095-2012)》)规定将 BaP 质量浓度值限定为 $2.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 兰州大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 BaP 的质量浓度值冬季为 $(11.75 \pm 5.79) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,夏季为 $(0.73 \pm 0.40) \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,冬季明显高于国际标准和国内标准,夏季略低于国际标准. 这同样说明,冬季兰州大气 PAHs 的污染程度比较严重.

研究者们较为认可在 20 世纪 90 年代提出的用毒性当量因子(toxic equivalence factors, TEFs)评价主要优控 PAHs 对人类健康威胁的辅助作用. Nisbet 等^[22]于 1992 年提出的毒性当量因子即以 BaP 作为毒性标准物质,其他 PAHs 与 BaP 相比较的值来计算每个 PAHs 单体的毒性当量浓度(BEQ_i , $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)及 PAHs 总毒性当量浓度(TEQ , $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$),计算公式分别为式(1)和式(2).

$$\text{BEQ}_i = c_i \times \text{TEF}_i \quad (1)$$

$$\text{TEQ} = \sum \text{BEQ}_i \quad (2)$$

式中, c_i 指组分 i 的质量浓度($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$); TEF_i 指组分 i 的等效当量因子. 利用笔者所获得的数据计算的结果如表 2 所示. 兰州冬季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 TEQ 约为 $23.86 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,夏季约为 $1.47 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 根据费勇等^[23]基于人体暴露健康风险评价的系统研究,可得出人群终身超额致癌风险 R 的计算公式为:

$$R = q \times \text{CA} \times \text{IR} \times \text{ET} \times \text{EF} \times \text{ED} \times (\text{BW} \times \text{AT})^{-1} \quad (3)$$

式中, q 为吸入 BaP 的致癌强度系数($\text{kg}\cdot\text{d}\cdot\text{mg}^{-1}$),根据整合风险信息数据库(IRIS)数据库查阅可知, q 为 $3.1 \text{ kg}\cdot\text{d}\cdot\text{mg}^{-1}$; CA 为空气中污染物质量浓度($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$); IR 为呼吸速率($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$); ET 为暴露时间($\text{h}\cdot\text{d}^{-1}$); EF 为暴露频率($\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$); ED 为暴露持续时间(a); BW 为体重(kg); AT 为平均接触时间(d). 采用的参数来自文献[24~26],具体如表 3 所示. 应用公式(3)计算得出,兰州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 PAHs 通过呼吸暴露途径对成人和儿童造成的终身

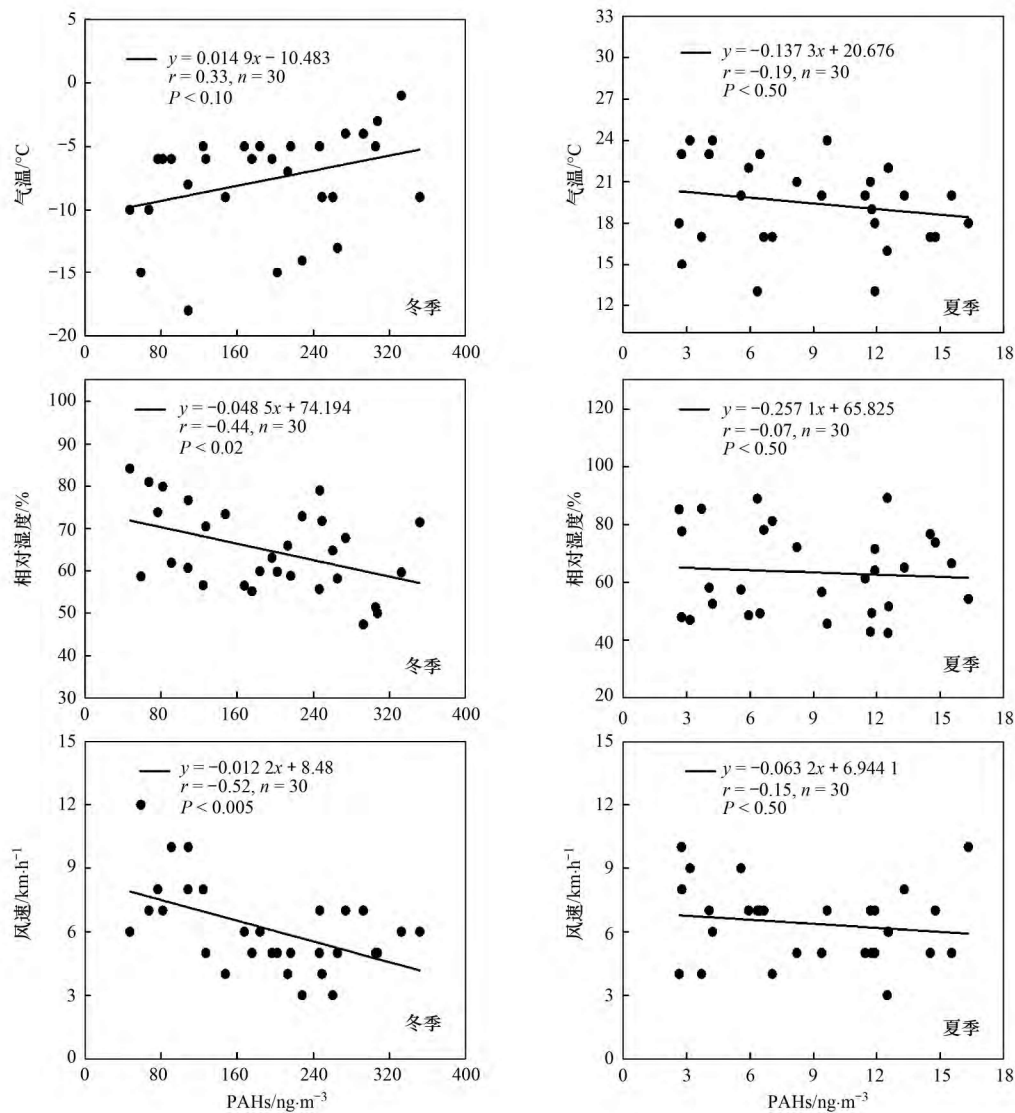


图2 兰州 $PM_{2.5}$ 中 $\sum$ PAHs 和日均温度 (T)、相对湿度 (RH) 及日均风速 (WS) 的线性相关关系

Fig. 2 Linear correlations between $\sum$ PAHs in $PM_{2.5}$ and daily average temperature (T), relative humidity (RH), and wind speed (WS) in summer and winter in Lanzhou City

超额致癌风险冬季分别为 1.83×10^{-4} 和 1.25×10^{-4} , 夏季分别为 1.13×10^{-5} 和 7.72×10^{-6} . 通常规定 R 值 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 为超额致癌风险的最大可接

受水平^[27,28], 兰州市冬季成人和儿童的超额致癌风险水平都远超过最大的可接受风险水平, 所以值得引起高度重视.

表2 兰州市冬、夏季大气 $PM_{2.5}$ 当中的 PAHs 的毒性当量因子

Table 2 Toxic equivalence factors of PAHs in atmospheric $PM_{2.5}$ during summer and winter in Lanzhou City

PAHs	TEF	BEQ (冬)	BEQ (夏)	PAHs	TEF	BEQ (冬)	BEQ (夏)
苯并[a]芘	1	11.750	0.730	芘	0.001	0.026	0.001
萘	0.001	0.000	0.000	苯并[a]蒽	0.1	1.806	0.042
苊烯	0.001	0.001	0.000	蒽	0.01	0.213	0.011
苊	0.001	0.000	0.000	苯并[k]荧蒽	0.1	0.561	0.058
芴	0.001	0.001	0.000	苯并[b]荧蒽	0.1	2.749	0.187
菲	0.001	0.013	0.000	茚并[1,2,3-cd]芘	0.1	1.579	0.139
蒽	0.01	0.026	0.000	苯并[ghi]芘	0.01	0.153	0.013
荧蒽	0.001	0.028	0.001	二苯并[ah]蒽	1	4.950	0.290

表3 人体呼吸暴露参数
Table 3 Human respiratory exposure parameters

人群	IR/m ³ ·h ⁻¹	ET/h·d ⁻¹	EF/d·a ⁻¹	ED/a	BW/kg	AT/d
成人	16.0	24	365	30	60.6	77×365
儿童	8.7	24	365	10	16	77×365

2.3 PAHs 的环数分布特征

PAHs 经过光化学反应或物理吸附进入颗粒物中,受气-固转化机制的影响,通常状况下,2~3 环 PAHs 由于易挥发,在大气中容易转化为气态形式,4 环 PAHs 属于半挥发性有机物,可同时存在于气态和颗粒态中,而分子量较大的 5~6 环 PAHs 挥发性较差,主要吸附在颗粒物的表面,以颗粒相为主^[29]. 由兰州市 PM_{2.5} 中 PAHs 的环数分布(图 3)可以看出,无论冬季还是夏季,中分子量(4 环)的比例(质量分数)都是最高的,分别是 51.40% 和 49.94%,冬季稍微高于夏季. 相比较而言,夏季大分子量 PAHs 比例较大,5~6 环比例夏季 41.04%,明显高于冬季 24.94%;而小分子量(2~3 环)所占的比例较小,夏季 9.03% 明显低于冬季 23.67%.

可能原因是夏季较高的气温导致小分子量的 PAHs 比较容易挥发^[21,30,31],使得固相的小分子 PAHs 含量较少,大部分以气相形式存在,这可能是夏季大分子量 PAHs 比例较大,冬季相对较小的主要原因. 冬季 4 环比例比夏季高,主要因为,采暖期民用燃煤数量增加以及机动车的低温驱动状况,使得 4 环的排放量本身就很高,再加上 4 环是半挥发性的有机物,可以同时存在气相和固相中,冬季温度比夏季低,颗粒相的比例相对增大,造成冬季 4 环的比例要比夏季高.

不同环数的 PAHs 来自不同特征的污染源,所以通过分析 PAHs 的环数百分比的变化规律,可以初步判断其污染源的变化规律^[32]. 有研究表明,4 环的 PAHs 主要是燃煤源的排放特征^[33],而机动车尾气中苯并(ghi)芘、茚并(1,2,3-cd)芘、苯并(a)芘、苯并(b)荧蒽和苯并(k)荧蒽等 5~6 环高分子量的质量分数较高^[34~36]. 兰州市冬、夏季 PM_{2.5} 中不同环数的 PAHs 所占的比例(图 3)说明其污染来源,冬季以燃煤源为主,其次为机动车尾气;夏季也表现为燃煤源为主,其次为机动车尾气,并且机动车尾气的贡献率比冬季明显增加.

2.4 PAHs 的特征比值

大气中的 PAHs 主要来源于含碳物质的不完全燃烧产物,而不同化合物之间的比值常用来对颗粒物中 PAHs 进行污染源解析. 李英红等^[30]对部分传

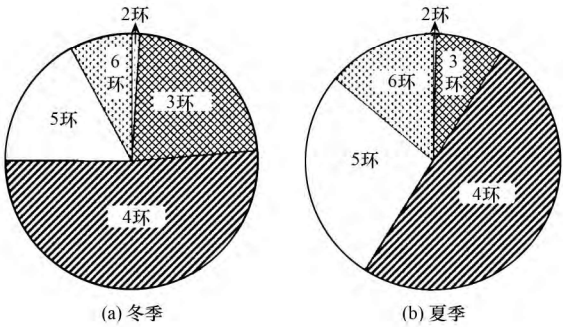


图3 兰州冬夏季大气 PM_{2.5} 中 PAHs 的环数分布
Fig. 3 Distribution of PAHs with different aromatic rings in atmospheric PM_{2.5} during winter and summer in Lanzhou

统参考比值的科学性进行验证后得到,IcdP/(IcdP + BghiP) 的均值为 0.43±0.20 时表示柴油车的排放量较大;Flu/(Flu + Pyr) 均值为 0.40±0.17 时代表汽油车污染较重;BaA/(BaA + Chr) 均值为 0.52±0.10 时表示焦化厂排放量较大;Ant/(Ant + Phe) 均值 0.18±0.06, BaA/(BaA + Chr) 均值为 0.49±0.08 左右时表示木材、秸秆等生物质燃烧排放量大. 此外, BaP/IcdP^[37] 也常用于区别不同类型的机动车排放,柴油车和汽油车的排放均值分别为 1.0 和 0.4.

兰州市冬季和夏季 PM_{2.5} 中 PAHs 的特征比值如表 4 所示: 兰州冬季和夏季 IcdP/(IcdP + BghiP) 均值分别为 0.51±0.01 和 0.52±0.01,均在柴油车排放的范围之内; Flu/(Flu + Pyr) 冬夏季相同,为 0.52±0.01,在汽油车排放的范围之内; BaP/IcdP 冬季为 0.74±0.04,更接近柴油车 1,而夏季为 0.49±0.08,更接近汽油车 0.4;说明兰州冬季和夏季大气 PM_{2.5} 中 PAHs 的来源中,机动车尾气排放贡献较大,冬季柴油车排放比例较大,夏季则更主要为汽油车的排放. 冬季 BaA/(BaA + Chr) 均值为 0.46±0.02,在焦化厂排放的范围内,夏季为 0.26±0.08,低于焦化厂排放的传统参考比值,说明冬季由焦化厂排放的 PAHs 要比夏季高. 冬季 Ant/(Ant + Phe) 均值 0.16±0.02, BaA/(BaA + Chr) 均值为 0.46±0.02,与木材、秸秆燃烧的传统参考比值接近; 夏季 Ant/(Ant + Phe) 均值 0.15±0.04, BaA/(BaA + Chr) 均值为 0.26±0.08,与木材、秸秆燃烧的传统

表 4 兰州冬夏季大气 PM_{2.5} 中 PAHs 的特征比值¹⁾

Table 4 Diagnostic ratios of PAHs in atmospheric PM_{2.5} during summer and winter in Lanzhou

季节	Ant/(Ant + Phe)		BaA/(BaA + Chr)		Flu/(Flu + Pyr)		IcdP/(IcdP + BghiP)		BaP/IcdP	
	范围	$\bar{X} \pm SD$	范围	$\bar{X} \pm SD$	范围	$\bar{X} \pm SD$	范围	$\bar{X} \pm SD$	范围	$\bar{X} \pm SD$
冬季	0.12 ~ 0.20	0.16 ± 0.02	0.40 ~ 0.49	0.46 ± 0.02	0.49 ~ 0.53	0.52 ± 0.01	0.48 ~ 0.52	0.51 ± 0.01	0.63 ~ 0.81	0.74 ± 0.04
夏季	0.02 ~ 0.24	0.15 ± 0.04	0.09 ~ 0.37	0.26 ± 0.08	0.48 ~ 0.54	0.52 ± 0.01	0.51 ~ 0.56	0.52 ± 0.01	0.32 ~ 0.64	0.49 ± 0.08

1) $\bar{X}$ 表示平均值, SD 代表标准偏差

参考比值差别较大,说明冬季秸秆等燃烧对空气 PAHs 贡献要大于夏季.

3 结论

(1) 兰州市冬季 PM_{2.5} 中 $\sum$ PAHs 的质量浓度较高,污染程度比较严重,平均质量浓度为 (191.79 ± 88.29) ng·m⁻³; 降雪是导致 $\sum$ PAHs 降低的最主要气象因素,且随着风速的增加, $\sum$ PAHs 有下降的趋势; 夏季污染程度远低于冬季,平均质量浓度为 (8.94 ± 4.34) ng·m⁻³,降雨天气可使 $\sum$ PAHs 骤减,但影响 $\sum$ PAHs 逐日变化的气象因素较复杂,并不是简单的线性关系.

(2) 兰州大气 PM_{2.5} 中 BaP 的质量浓度值冬季明显高于国际标准,略高于国内标准,夏季略低于国际标准; 对 $\sum$ PAHs 的等效毒性分析,冬季兰州 PM_{2.5} 对人体健康的威胁比较严重,成人和儿童的超额致癌风险水平都远超最大的可接受风险水平.

(3) PM_{2.5} 中 PAHs 的来源冬、夏季均以燃煤源为主,其次为机动车尾气,但是机动车尾气的贡献率夏季比冬季明显增加; 冬季燃煤源很可能以焦化厂等工业燃煤及取暖锅炉燃煤为主,机动车尾气中柴油车比例较大; 夏季则更主要为汽油车的排放; 冬季秸秆等生物质燃烧对空气 PAHs 贡献要大于夏季.

参考文献:

[1] 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.

[2] 段菁春. 广州市大气颗粒物中多环芳烃粒径分布和穗港大气颗粒物中有机碳/元素碳的分布特征研究 [D]. 广州: 中国科学院研究生院, 2005. 2-3.

[3] 朱利中, 松下秀鹤. 空气中多环芳烃的研究现状 [J]. 环境科学进展, 1997, 5 (5): 18-29.

[4] 刘媛媛. 开放源类 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中多环芳烃的测定 [D]. 济南: 山东建筑大学, 2009. 1-4.

[5] Menzie C A, Potocki B B, Santodonato J. Exposure to

carcinogenic PAHs in the environment [J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26 (7): 1278-1284.

[6] 彭林, 陈名樑, 张春梅. 兰州市大气飘尘中多环芳烃分布及来源判识 [J]. 太原理工大学学报, 2000, 31 (2): 126-128.

[7] 曾凡刚, 彭林, 李剑, 等. 兰州市大气总悬浮颗粒物中有机污染物分布特征及来源 [J]. 岩矿测试, 2002, 21 (2): 125-128.

[8] 董继元, 王金玉, 张格祥, 等. 兰州地区人群对多环芳烃的暴露及健康风险评价 [J]. 生态环境学报, 2012, 21 (2): 327-332.

[9] 丁中原, 方利江, 吴有方, 等. 兰州地区 16 种多环芳烃的长距离迁移潜力和总持久性模拟研究 [J]. 环境科学学报, 2012, 32 (4): 916-924.

[10] 郝明途. 城市大气颗粒物来源解析研究 [D]. 济南: 山东大学, 2005. 5-6.

[11] Kan H D, London S J, Chen G H, et al. Differentiating the effects of fine and coarse particles on daily mortality in Shanghai, China [J]. Environment International, 2007, 33 (3): 376-384.

[12] Pope III C A, Ezzati M, Dockery D W. Fine-particulate air pollution and life expectancy in the United States [J]. The New England Journal of Medicine, 2009, 360 (4): 376-386.

[13] Chow J C, Watson J G, Mauderly J L, et al. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2006, 56 (10): 1368-1380.

[14] Dockery D W, Pope III C A. Acute respiratory effects of particulate air pollution [J]. Annual Review of Public Health, 1994, 15: 107-132.

[15] Pope III C A, Ezzati M, Dockery D W. Fine particulate air pollution and life expectancies in the United States: the role of influential observations [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2013, 63 (2): 129-132.

[16] He K B, Yang F M, Ma Y L, et al. The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35 (29): 4959-4970.

[17] 张彦旭. 中国多环芳烃的排放、大气迁移及肺癌风险 [D]. 北京: 北京大学, 2010. 7-10.

[18] 李淑贤, 陆洪军, 胡国成, 等. 佳木斯郊区冬季大气 PM_{2.5} 中多环芳烃的污染特征和健康风险评价 [J]. 环境与健康杂志, 2013, 30 (9): 794-796.

[19] 冯利红, 李永刚, 赵岩, 等. 天津市大气细颗粒物中多环芳烃人群健康风险评估 [J]. 实用预防医学, 2015, 22 (11): 1322-1325.

[20] 李志刚, 周志华, 李少艾, 等. 深圳市大气中多环芳烃的污

- 染特征与来源识别 [J]. 中国环境科学, 2011, **31** (9): 1409–1415.
- [21] 谭吉华, 毕新慧, 段菁春, 等. 广州市大气可吸入颗粒物 (PM_{10}) 中多环芳烃的季节变化 [J]. 环境科学学报, 2005, **25** (7): 855–862.
- [22] Nisbet I C T, LaGoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, **16** (3): 290–300.
- [23] 费勇, 胡奇丰, 戚伟华, 等. 南太湖地区湖州市大气 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的研究——污染现状和人体暴露健康风险评价 [J]. 环境保护科学, 2015, **41** (3): 113–117.
- [24] US EPA. Risk assessment guidance for superfund volume I human health evaluation annual (Part A) I [S]. EPA/540/1–89/002, Washington, DC, USA: U. S. Environmental Protection Agency, 1989. 35–52.
- [25] US EPA. Superfund public health evaluation manual [S]. EPA/540/186/060, Washington, DC, USA: U. S. Environmental Protection Agency, 1986. 1–52.
- [26] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册 (成人卷) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013. 27–799.
- [27] WHO. Air quality guidelines for Europe (2nd ed.) [R]. Copenhagen: WHO Regional Publications, European Series, No. 91, 2000. 62–66.
- [28] 胡二邦. 环境风险评价实用技术与方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000. 1–482.
- [29] 黄业茹, 狄一安, 施钧慧, 等. 北京、东京、筑波大气中有机污染物组成研究 [J]. 环境科学研究, 2001, **14** (1): 4–8.
- [30] 李英红, 谭吉华, 段菁春, 等. 中国主要排放源颗粒相多环芳烃的成分谱特征 [J]. 环境科学与技术, 2015, **38** (6): 58–69.
- [31] 段菁春, 谭吉华, 盛国英, 等. 广州灰霾期间颗粒态 PAHs 的污染特征及来源 [J]. 环境科学, 2009, **30** (6): 1574–1579.
- [32] 杨成阁. 贵阳市 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 及其中多环芳烃的污染特征与来源解析研究 [D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2014. 41–44.
- [33] 潘静, 周成, 邹宁, 等. 青岛地区大气气溶胶中多环芳烃的 GC/MS 分析 [J]. 环境化学, 2003, **22** (3): 311–312.
- [34] Harrison R M, Smith D J T, Luhana L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U. K. [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30** (3): 825–832.
- [35] Li C K, Kamens R M. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1993, **27** (4): 523–532.
- [36] Miguel A H, Pereira P A P. Benzo (k) fluoranthene, Benzo (ghi) perylene, and Indeno (1, 2, 3-cd) pyrene: new tracers of automotive emissions in receptor modeling [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1989, **10** (2): 292–295.
- [37] Menichini E, Monfredini F, Merli F. The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993–1998 [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33** (23): 3739–3750.