

# 淮南市春季大气 $PM_{10}$ 中多环芳烃的污染特征及来源

侯辉, 郭清彬, 程学丰

(安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 232001)

**摘要:** 2008 年 4 月—2008 年 6 月对淮南市的 5 个采样点  $PM_{10}$  连续采样, 分析了其中多环芳烃 (PAHs)。PAHs 质量浓度的最大值和最小值分别为  $112 \text{ ng/m}^3$  和  $15.2 \text{ ng/m}^3$ , PAHs 春季质量浓度均值为  $40.2 \text{ ng/m}^3$ ; PAHs 组成以 4 环和 5 环为主; 春季不同采样点 PAHs 质量浓度与环境温度呈负相关关系, 运用 PAHs 比值综合判断, 淮南市春季大气  $PM_{10}$  中 PAHs 主要来源于燃煤和机动车尾气。

**关键词:** 可吸入颗粒物; 多环芳烃; 源解析; 淮南市

**中图分类号:** X823 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2009)05-0058-04

## Pollution Characterization and Source Identification and Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on the Inhalable Particulates in Spring of Huainan

HOU Hui, GUO Qing-bin, CHENG Xue-feng

(School of Earth and Environment, Anhui University of Technology, Huainan, Anhui 232001, China)

**Abstract:** The inhalable particulates samples were collected from April to June in 2008 at Huainan, and 16 kinds of PAHs were analyzed. The maximum concentration of PAHs was  $112 \text{ ng/m}^3$ , and minimum concentration  $15.2 \text{ ng/m}^3$ , average concentrations  $40.2 \text{ ng/m}^3$  in three months of the spring. The concentrations were different in different sampling sites. Four and five-rings were a large majority of PAHs. The negative correlation was found between PAHs concentrations and temperature at different sampling sites in the spring. Source identification and apportionment of PAHs were processed by ratio method to show that coal burning and vehicle emissions were the major sources of Anhui Huainan.

**Key words:** Inhalable particulate; Polycyclic aromatic hydrocarbons; Source apportionment; Huainan

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 致癌、致畸、致突变, 参与生物及人体的代谢, 毒性很强<sup>[1-4]</sup>。研究表明, 污染源排放的气态 PAHs, 冷却后易形成颗粒物或由于吸附作用富集在颗粒物上, 并伴随呼吸过程进入人肺部, 这是导致肺癌死亡率迅速增加的主要原因之一<sup>[5]</sup>。现分析淮南市春季大气  $PM_{10}$  中 PAHs 的质量浓度特征、组成、PAHs 与环境温度关系及来源等。

流量  $PM_{10}$  采样器 (青岛崂山电子仪器实验所) 于 2008 年 4 月—2008 年 6 月进行 50 次采样, 颗粒物用玻璃纤维滤膜 ( $\phi 90 \text{ mm}$ , 400 焙烧 4 h 后恒重) 捕集, 采样时间为 24 h, 流量为  $80 \text{ L/min}$ 。采样时记录气温, 风速等参数。采样点及其周围环境见图 1 和表 1。

收稿日期: 2009-04-08; 修订日期: 2009-07-18

基金项目: 中美合作中国环境健康基金资助项目 (486-A-00-06-00014-00); 安徽省国际科技合作基金资助项目 (07080703003)

作者简介: 侯辉 (1978—), 男, 陕西宝鸡人, 讲师, 硕士, 从事大气污染控制与治理的教学研究工作。

## 1 实验方法

### 1.1 采样

采样地点位于淮南市谢家集、淮化集团、理工校园、田十五小和大同三小, 使用 KB120-E 型中

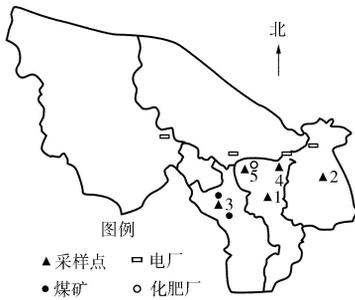


图 1 采样点在淮南市分布

表 1 采样点周围情况

布点编号	采样点	采样点周围情况
1	淮化集团	水泥地面;紧邻工业区,东面是车流量大的水泥路
2	谢家集	水泥地面;北边千余米是煤矿,西南边煤矿比北边较远,南临车流量较大的水泥公路,东临居民区
3	田十五小	水泥地面;紧邻大型集贸市场,交通繁忙区,东北方向有一热电厂
4	理工校园	地表为草坪;周围是教学区、办公区、餐厅和公寓,距东、南、西 500 m 各有一车流量较大的马路
5	大同三小	地表为草坪;周围是教学区、居民区和小型集贸市场,紧邻的马路车流量不大

1.2 样品处理

将采集了 PM<sub>10</sub> 的滤膜剪成长约 1 cm 的细条,用 30 mL V(正己烷) V(丙酮) = 1:1 混合溶剂浸泡,美国 PE 公司生产的 Max 微波萃取仪 (800 W, 100 °C, 15 min) 萃取,萃取液经旋转蒸发浓缩至约 2 mL,再用正己烷将浓缩液转移至层析柱 (硅胶 / 氧化铝 / 无水硫酸钠) 中;用 20 mL 正己烷和 30 mL

二氯甲烷先后淋洗层析柱,得到的洗脱液经旋转蒸发后转移至色谱瓶中,定容 1.0 mL。

1.3 气相色谱 / 质谱 (GC/MS) 分析

利用 GC/MS (美国 Thermo Finnigan 公司, Polaril Q 型离子阱气质联用仪) 测定 1979 年美国环保局公布的优先监测污染物中的 16 种 PAHs, 即萘 (NAP)、芘 (ANA)、二氢芘 (ANY)、芴 (FLU)、菲 (PHE)、蒽 (ANT)、荧蒽 (FLT)、芘 (PYR)、苯并 [a] 蒽 (BaA)、屈 (CHR)、苯并 [b] 荧蒽 (BbF)、苯并 [k] 荧蒽 (BkF)、苯并 [a] 芘 (BaP)、蒽 (1, 2, 3 - cd) 并芘 (IPY)、二苯并 [a, h] 蒽 (DBA) 及苯并 (ghi) 花 (BPE)。GC 条件: 色谱柱 DB - 5 MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm; 载气为高纯 He (氩普公司, > 99.999%); 程序升温不分流进样方式 (PTV Splitless), 进样量 1 μL。质谱条件: EI, 70 eV, 正离子扫描方式; 离子源温度 230 °C。

样品上机前加入内标物质 pyrene - d<sub>10</sub>, 用内标法定量分析样品中 PAHs 质量浓度。

1.4 质量控制与质量保证 (QC/QA)

参考美国 EPA - 610 方法, 准确度和精密度实验使用美国国家标准技术研究院的 SRM1649a, 精密度 < 10%; 各种 PAH 的标准曲线线性关系 R<sup>2</sup> 均 > 0.99; 对样品进行加标回收实验, 16 种 PAHs 的回收率为 62.7% ~ 126%。

2 结果与讨论

2.1 大气 PM<sub>10</sub> 中 PAHs 的质量浓度特征

春季 5 个采样点各次采集的 PM<sub>10</sub> 中 16 种 PAH 质量浓度见表 2。

表 2 5 个采样点 16 个样品中 PAH 的质量浓度

PAH 名称	淮化集团			谢家集			田十五小			理工校园			大同三小			ng/m <sup>3</sup>
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
NAP	14.2	5.18	5.51	—	10.9	9.55	23.4	7.97	10.1	0.24	7.34	10.2	7.92	7.59	7.58	0.31
ANY	0.62	—	0.63	0.20	—	—	0.28	—	0.39	0.16	0.78	—	—	—	—	0.11
ANA	0.44	—	0.43	—	—	—	—	0.22	0.29	—	0.35	—	—	—	—	0.03
FLU	1.03	1.35	1.09	0.11	0.56	0.56	0.47	0.50	0.59	0.11	0.62	0.87	0.65	0.56	0.59	0.11
PHE	3.97	14.8	13.4	2.08	3.21	3.19	2.62	3.51	3.76	1.69	3.49	4.01	3.48	2.91	2.71	1.20
ANT	0.61	1.15	3.91	0.17	0.56	0.54	0.21	0.38	0.24	0.28	0.62	0.90	0.45	0.37	0.35	0.13
FLT	1.13	13.8	13.6	4.10	2.64	2.61	1.17	1.98	1.90	3.76	2.38	1.94	2.32	1.20	1.21	1.60
PYR	0.59	9.73	9.17	2.45	3.20	3.20	0.53	1.09	1.00	2.16	1.24	1.01	1.45	0.54	0.53	2.69
BaA	0.17	5.97	3.91	1.55	2.15	2.14	0.21	0.56	0.51	2.24	0.80	0.49	1.43	0.25	0.24	0.36
CHR	0.17	8.38	6.58	3.60	3.23	3.24	0.49	0.77	0.56	3.62	0.44	0.74	1.67	0.83	0.82	0.84

续表

PAH 名称	淮化集团				谢家集			田十五小			理工校园			大同三小		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
BbF	0.75	14.5	12.9	6.96	6.80	6.78	0.64	1.84	1.93	10.6	1.29	1.14	2.03	1.03	1.05	2.83
BkF	0.07	4.40	3.44	1.62	2.15	2.16	0.14	0.49	0.46	2.33	0.45	0.31	0.58	0.20	0.21	0.50
BaP	0.32	8.29	7.28	3.28	8.56	8.66	0.34	1.29	0.56	4.89	0.80	0.61	1.16	0.45	0.44	1.29
IPY	0.25	10.3	10.0	3.23	7.20	6.97	0.33	1.41	1.16	5.67	0.60	0.62	1.07	0.58	0.57	1.24
DBA	0.23	1.67	1.58	0.54	0.93	0.64	0.40	0.39	—	1.28	0.51	—	—	—	—	0.24
BPE	1.43	12.1	10.8	3.45	8.90	9.01	0.44	1.83	1.50	6.17	1.22	0.94	1.43	0.88	0.89	1.72
PAHs	26.0	112	104	33.3	61.0	59.2	31.7	24.2	24.9	45.2	22.9	23.7	25.7	17.4	17.2	15.2

通过表 2 分析,春季大气 PM<sub>10</sub> 中 PAHs 质量浓度为 15.2 ng/m<sup>3</sup> ~ 112 ng/m<sup>3</sup>, 中值 25.8 ng/m<sup>3</sup>, 平均值 40.2 ng/m<sup>3</sup>; 最大值在淮化集团采样点, 最小值在大同三小采样点。5 个采样点 PAHs 质量浓度均值淮化集团 > 谢家集 > 田十五小 > 理工校园 > 大同三小, 分别为 68.8 ng/m<sup>3</sup>、50.7 ng/m<sup>3</sup>、31.5 ng/m<sup>3</sup>、24.1 ng/m<sup>3</sup> 和 16.6 ng/m<sup>3</sup>。

2.2 大气 PM<sub>10</sub> 中 PAHs 的组成特征

检测出 2 环 ~ 6 环的 PAHs, 2 环 PAHs 主要有 NAP, 3 环 PAHs 主要包括 ANY、FLU、PHE、ANT, 4 环 PAHs 包括 FLT、PYR、BaA、CHR, 5 环 PAHs 包括 BbF、BkF、BaP、DBA, 6 环 PAHs 包括 IPY、BPE; 因 2 环 PAHs 易挥发, 所以在分析各环所占比例未予考虑。分别按照淮南市春季 PAHs 和 5 个采样点 PAHs 平均质量浓度计算各环数比例, 见表 3。

表 3 各环 PAHs 百分比 %

采样点名称	3 环	4 环	5 环	6 环
淮化集团	18	34	27	21
谢家集	11	23	36	30
田十五小	16	26	35	23
理工校园	34	34	19	13
大同三小	26	33	24	17
5 个采样点综合	19	30	29	22

从表 3 中看出, 春季 5 个采样点 PAHs 总质量浓度中 4 环、5 环所占比例为 59%, 处于主导地位, 这与杨洪彪等<sup>[6]</sup> 4 环至 6 环的 PAHs 主要分布在 PM<sub>10</sub> 中的结论一致; 淮化集团、谢家集和田十五小采样点中占优势地位也是 4 环和 5 环 PAHs, 分别占总量的 61%、59% 和 61%; 理工校园和大同三小与以上 3 个采样点不同, 3 环和 4 环 PAHs 处于优势地位, 所占比例分别为 68% 和 59%; 5 个采样点 PM<sub>10</sub> 中 PAHs 组成不同, 可能与采样当天的气象条

件和周围环境有关。大同三小采样点和理工校园采样点周围环境主要以交通和居民区为主, PM<sub>10</sub> 中 PAHs 以 3 环 PHE、4 环 PAHs 以 FLT 和 PYR 为主, 其分布特征与柴油机尾气很相似<sup>[7]</sup>, 并且 (PYR) / (BaP) 为 1.7 和 1.4, 也与柴油机尾气的特征相吻合<sup>[8]</sup>; 淮化集团采样点邻近工厂区和国道, 机动车尾气和燃煤以及化工产品生产过程对大气 PM<sub>10</sub> 中 PAHs 组成的贡献较大; 谢家集采样点 PAHs 组成来源情况复杂, 既有煤矿和交通污染, 又有居民日常燃煤燃气的贡献; 田十五小地处交通繁忙区、居民区, 附近有大型集贸市场, 3 km 外有热电厂, 对大气中 PAHs 组成产生了综合贡献。

2.3 PM<sub>10</sub> 中 PAHs 与温度的关系

采样过程记录了采样期间的平均温度。现利用采样期间的环境温度变化与 PAHs 质量浓度对比, 同时利用 SPSS 统计软件对二者进行了相关性分析, 相关系数  $r = -0.365$ , 与 PAHs 质量浓度同环境温度呈现明显的负相关关系<sup>[9]</sup> 的结果一致。见图 2。

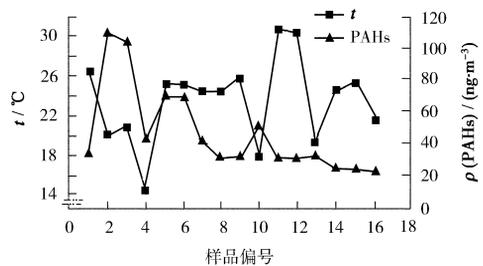


图 2 采样温度与 PAHs 质量浓度关系

2.4 大气 PM<sub>10</sub> 中 PAHs 的源解析

PAHs 的人为排放源包括固定源和流动源。固定源主要有锅炉及家庭燃烧、垃圾焚烧、工业行为、木炭烧烤和烹调等过程; 流动源主要指交通源

排放<sup>[10]</sup>。淮南是一个以煤炭资源为主要能源的城市,近年随着机动车保有量的增加,汽车排放也逐渐成为 PAHs 不可忽视的来源。除极少数 PAHs 由自然界动植物合成以外,其主要来源于煤、石油和木材等燃料的不完全燃烧<sup>[11]</sup>。根据相关资料对多种解析方法优缺点的比照,选择比值法判断 PAHs 的来源<sup>[12]</sup>。对照颗粒物中 PAHs 污染源类型指标<sup>[13]</sup>,测得 5 个采样点的 PAHs 特征比值,见表 4。

表 4 用于源识别的 PAHs 的特征比值

采样点	(BaP) / (BPE)	(PYR) / (BaP)	(IPY) / (BPE)
参考值			
燃煤污染	0.9 ~ 6.6	<1	0.9
交通污染	0.3 ~ 0.78	1.0 ~ 6.0	0.37
实测值			
淮化集团	0.7	1.2	0.9
谢家集	0.9	0.4	0.8
田十五小	0.7	0.6	0.9
理工校园	0.7	1.4	0.6
大同三小	0.6	1.7	0.7

由表 4 可见,淮化集团 (BaP) / (BPE) 和 (PYR) / (BaP) 处于交通污染源范围内, (IPY) / (BPE) 在燃煤污染源范围内;谢家集 (BaP) / (BPE)、(PYR) / (BaP) 和 (IPY) / (BPE) 均在燃煤污染范围内;田十五小 (PYR) / (BaP) 和 (IPY) / (BPE) 均在燃煤范围, (BaP) / (BPE) 处于交通污染内,说明田十五小以燃煤和交通污染为主;理工校园采样点和大同三小采样点 (BaP) / (BPE)、(PYR) / (BaP) 和 (IPY) / (BPE) 均在交通污染范围,说明此点大气  $PM_{10}$  中 PAHs 的主要来源是机动车尾气排放。

### 3 结论

(1) 淮南市春季大气  $PM_{10}$  中 PAHs 质量浓度为  $15.2 \text{ ng/m}^3 \sim 112 \text{ ng/m}^3$ , 中值  $25.8 \text{ ng/m}^3$ , 平均值  $40.2 \text{ ng/m}^3$ ; 同时 PAHs 质量浓度存在着空间分布, 即淮化集团 > 谢家集 > 田十五小 > 理工校园 > 大同三小。

(2) 淮南市春季大气  $PM_{10}$  中 16 种 PAHs 平均值显示, 4 环和 5 环 PAHs 为主; 淮化集团、谢家集和田十五小采样点中以 4 环和 5 环 PAHs; 理工校园和 大同三小采样点以 3 环和 4 环 PAHs 为主。

(3) 淮南市春季不同采样点 PAHs 质量浓度与

环境温度呈负相关关系, 即温度越高, PAHs 质量浓度越低; 反之, PAHs 质量浓度越高。

(4) 综合运用 PAHs 比值法判断淮南市春季大气  $PM_{10}$  中 PAHs 主要以燃煤和机动车尾气混合源为主, 木柴燃烧源贡献较小。

### [参考文献]

- [1] DIANA J, FREE M, FRANK C R C T. Wood burning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environ Sci Technol, 1990, 24(10): 1581 - 1585.
- [2] NIKOLAOU K, MASOLET P, MOUVIER G. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in atmosphere—a critical review [J]. Science of the Total Environment, 1984, 32(2): 103 - 132.
- [3] COTHAM W E, B DLEMAN T F. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near lake Michigan [J]. Environment Science & Technology, 1995, 29(11): 2782 - 2789.
- [4] HALSALL C J, LANR IER P J, DAVIS B J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in UK urban air [J]. Environment Science & Technology, 1994, 28(13): 2380 - 2386.
- [5] SANDERSON A E G, RAQB B A, VSKOCLB A, et al. Comparison of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon profiles in different regions of Canada [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(7): 3417 - 3429.
- [6] 杨洪彪, 段小丽, JM Zhang, 等. 焦炉工人 PAHs 空气日均暴露浓度分析 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(4): 13 - 16.
- [7] 宋崇林, 范国梁, 涂险峰, 等. 色谱质谱中的选择离子检测方式定量分析柴油机排气微粒中的多环芳烃 [J]. 分析化学, 2000, 28(9): 1121 - 1125.
- [8] ROGGE W F, HARDMAN L M, MAZURKAS M A, et al. Sources of fine aerosol 2. Noncatalyst and catalyst equipped automobiles and heavy duty diesel trucks [J]. Environ Sci Technol, 1993, 27(4): 636 - 651.
- [9] 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. 环境科学学报. 2005, 25(7): 855 - 862.
- [10] 刘维立, 朱先磊, 卢妍妍. 大气中多环芳烃的来源及采样方式的研究 [J]. 城市环境与城市生态, 1999, 12(5): 58 - 60.
- [11] SMON B R T. Organic matter of the troposphere characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States [J]. Atmos Environ, 1984, 18(1): 51 - 67.
- [12] 杨旭曙, 王正萍, 宋艳涛. 大气颗粒物中多环芳烃的源解析方法 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(4): 10 - 14.
- [13] 汤国才. 气溶胶中多环芳烃的污染源识别方法 [J]. 环境科学研究, 1993, 6(3): 37 - 41.