

文章编号: 1000-5277(2010)03-0112-07

## 厦门市大气中机动车尾气的烃类污染特征

印红玲<sup>1,2</sup>, 洪华生<sup>1</sup>, 王新红<sup>1</sup>, 叶翠杏<sup>1</sup>(1. 近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门大学环境科学研究中心, 福建 厦门 361005;  
2. 成都信息工程学院资源环境系, 四川 成都 610225)

**摘要:** 通过厦门市仙岳隧道实验建立了厦门市机动车尾气源饱和烃(正构烷烃 甾萜类化合物等)及多环芳烃等主要烃类污染物的特征排放谱, 得出厦门市隧道尾气 PM<sub>10</sub> 中 PAHs 的苯并[a]芘等效毒性(BEQ) (3.99) 约为厦门城市大气的 2.5 倍, 对人体健康威胁更大. 同时估算出汽油车和柴油车对厦门大气机动车尾气排放 PAHs 的贡献率分别约为 70% 和 30%.

**关键词:** 饱和烃; 多环芳烃; 苯并[a]芘等效毒性; 隧道实验; 厦门

**中图分类号:** X701 **文献标识码:** A

Analysis on Hydrocarbons Pollution in Vehicle  
Exhausts in Xiamen CityYIN Hong-ling<sup>1,2</sup>, HONG Hua-sheng<sup>1</sup>, WANG Xin-hong<sup>1</sup>, YE Cui-xing<sup>1</sup>(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environmental Science Research Center,  
Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Department of Resources and Environment,  
Chengdu University of Information Technology, Sichuan Province, Chengdu 610225, China)

**Abstract:** Tunnel study was carried out in Xianyue tunnel in Xiamen city to characterize the emission of saturated hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from vehicles. The contents and the profiles of these pollutants were given in this paper. The value of BEQ of PAHs in Xianyue tunnel air was 3.99, which was about 2.5 times that in Xiamen City which brought higher threat to human health. Results showed the contributions of emission from gasoline-engined vehicles and diesel-engined vehicles to the PAHs in Xiamen city air have been quantified to be about 70% and 30%.

**Key words:** saturated hydrocarbons; PAHs; BEQ; tunnel experiment; Xiamen

近年来,我国城市地区大气污染正由煤烟型污染向煤烟与机动车尾气混合型污染转化<sup>[1]</sup>,机动车尾气研究备受关注. 目前主要采用隧道实测和实验室台架模拟两种方式研究机动车尾气的排放特征及其排放因子的估算. 台架试验能分别测得各种类型机动车的排放因子, 美国、欧洲及中国部分地区建立了当地常用机动车型的排放因子数据库<sup>[2-4]</sup>, 但很难建立一套包括痕量烃类污染物的系统完整的尾气源谱; 隧道内的尾气样品为各类机动车排放尾气的混合污染, 更能提供具有典型的地区代表意义的较为完整的信息. 美国、法国、瑞士等国家都广泛开展了隧道试验的相关研究<sup>[5-8]</sup>. 国内针对有关交通来源大气有机污染状况的研究相对较少, 只在北京、南京、杭州、广州等城市开展了部分研究, 得到部分城市 VOCs 的机动车尾气排放因子以及酞酸酯、苯酚类等非烃类有机化合物的排放特征<sup>[9-12]</sup>, 而对

收稿日期: 2009-11-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20277060); 成都信息工程学院引进人才科研启动项目基金资助 (KYTZ200806)

通讯作者: 洪华生, 教授, 博士生导师, 主要研究方向: 海洋环境碳、营养盐和有机污染物的生物地球化学过程及其生态和毒理效

应: hshong@xmu.edu.cn

于大气中致癌性最强的多环芳烃类 (PAHs) 等有机烃类污染物的排放特征、排放因子及污染分担的研究相对薄弱。

据厦门市2005年统计年鉴, 厦门市机动车排放的污染物占全市污染物排放量已由1999年的48%上升至2005年的61%, 对大气PM<sub>10</sub>的贡献率升至30.0%。本文选取厦门市仙岳隧道为研究对象, 建立机动车尾气排放的饱和烃及PAHs谱, 结合厦门市环保局于2005年在此隧道开展的机动车尾气排放常规污染物的监测研究的数据<sup>[7]</sup>, 探讨汽油车及柴油车对厦门市大气PM<sub>10</sub>中烃类污染 (PAHs) 的贡献率。

## 1 实验部分

仙岳隧道全长1 050 m, 南北朝向, 隧道有效截面积92 m<sup>2</sup>, 隧道内平均车速为47.5 km/h, 其车辆组成代表厦门市区的实际情况。隧道内比厦门岛内其他城区的车速 (24.4 km/h) 快一倍左右, 机动车行驶工况更为良好。

### 1.1 样品采集

2006年10月22~24日在厦门市仙岳隧道内10 m处用KB-120型中流量大气采样器加PM<sub>10</sub>切割头 (青岛崂山分析仪器厂) 连续3 d采集了不同时段 (9:00~13:00, 15:00~19:00) 的4 h PM<sub>10</sub>样品。样品采集期间的气象参数见表1。

表1 样品采集期间的气象参数

采样日期	采样时段	大气污染指数	H	风速/ (m · s <sup>-1</sup> )	风向	车流量/ (辆 · min <sup>-1</sup> )	W <sub>v-365</sub> / (LW · cm <sup>-2</sup> )
2006-10-22	9:00~13:00	85	27~30	4.6	NE30°	29	40.0
2006-10-22	15:00~19:00	85	29~33	3.3	NE10°	28	20.2
2006-10-23	9:00~13:00	81	26~28	3.9	N	29	0.5
2006-10-23	15:00~19:00	81	27~33	2.9	NE30°	28	12.0
2006-10-24	9:00~13:00	83	26~33	4.3	NE15°	32	13.8
2006-10-24	15:00~19:00	83	32	3	NE45°	32	19.0

### 1.2 样品预处理

将采样后已称质量浓度的玻璃纤维滤膜剪成细条放在25 mL试管中, 加入10 LL 10 Lg/mL的内标, 加入20 mL二氯甲烷静置过夜, 倒入60 mL试管, 再加入20 mL二氯甲烷超声抽提10 min, 合并抽提液, 静置冷却; 所得抽提液置于真空浓缩仪中浓缩至近干, 转移至硅胶/氧化铝层析柱中过柱, 用正己烷淋洗出饱和烃组分 (5 mL), V (苯) / V (正己烷) = 1 / 1 淋洗出PAHs组分 (10 mL); 淋洗液用真空浓缩仪/高纯氮气柔和吹至约为0.2 mL, 定容100 LL, 储存在 (4 ± 2) 的冰箱中待上机分析。

### 1.3 仪器分析

仪器型号: HP 6890 GC-HP 5973 MSD; 色谱柱: HP5-MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 Lm) 弹性石英毛细管柱; 进样口温度: 280 ; 程序升温: 60 (2 min), 以4 /min升温至120 (10 min), 以3 /min升至300 (10 min) (总流程87 min); 检测器温度: 250 ; 离子源EI; 电压70 eV; 离子源温度: 220 ; 进样模式: SCAN/SIM; 扫描质量范围: 50~500 amu; 进样量: 1 LL (无分流进样)。

从总离子流图上提取质量碎片m/z = 85质量色谱图作为正构烷烃及类异戊二烯烃的谱分布, 萘烷类化合物的信息可从质量色谱图m/z = 191提取得到, 甾烷类化合物的信息从质量色谱图m/z = 217, 218提取得到。

定量分析了18种PAHs, 包括15种USEPA推荐的优控PAHs (除萘): 萘 (Ace)、二氢萘 (Acen)、芴 (Flu)、菲 (Phen)、蒽 (An)、荧蒽 (Fluo)、芘 (Py)、苯并[a]蒽 (BaA)、屈 (Chry)、苯并[b]荧蒽 (BbF)、苯并[k]荧蒽 (BkF)、苯并[a]芘 (BaP)、喹啉 [1, 2, 3-cd] 芘 (Indeo)、二苯并[a, h]蒽 (DiBa)、苯并[g, h, i]芘 (Bgp) 及3种特征PAHs: 苯并[e]芘

(BeP)、芘 (Peryl) 和晕苯 (Cor).

#### 1.4 质量控制与质量保证

整个实验过程参考 USEPA TO-13A 方法的 QA/QC 质控体系, 每批样品均保证至少 5% 的空白 (现场空白和流程空白) 来评价整个实验过程中的干扰. 将滤膜置于采样器中不开泵采样 (21 h) 作为现场空白样品 (Field Blank, FB), 450 °C 下焙烧 4 h 后的空白滤膜作为流程空白样品 (Lab Blank, LB). 空白实验表明, 在采样和实验流程中只检测到极微量的 PAHs (ND ~ 5.13 ng), 跟实际样品检测到 2 PAHs 的含量 (PM<sub>10</sub>: 160.94 ~ 748.88 ng) 相比, 可以忽略其天然背景里存在的 PAHs 污染, 说明样品采集、运输、储存过程中无污染状况发生.

用回收率实验对分析过程进行质量保证和质量控制. 该实验是把 PAHs 混合标准、单标及内标各加适量的质量浓度于处理后的基质上 (玻璃纤维滤膜、MilliQ 水), 按照上述样品处理步骤全程处理完毕后计算得到. 实际样品分析以 Na-D<sub>8</sub>、Ace-D<sub>10</sub>、Phen-D<sub>10</sub>、Chry-D<sub>12</sub>、Peryl-D<sub>12</sub> 作为内标物质, 采用内标法进行定量分析. 测得回收率为 75.5% (Ace) ~ 134.4% (DiBa). 由于 Na 的回收率只有 35.1%, 故不计入结果. 样品处理过程中, 每 10 个样品做一个空白样品.

以仪器 3 倍噪音信号对应的各化合物的量计算仪器检出限. 各 PAHs 的回收率范围为 (59.6 ± 6.4)% (Fluo) ~ (134.4 ± 13.5)% (DiBa), 仪器检出限的变化范围为  $0.77 \times 10^{-3}$  ng (Ace) ~  $52.3 \times 10^{-3}$  ng (Cor).

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 厦门市隧道尾气中 PAHs 特征分布谱

定量分析了隧道尾气 PM<sub>10</sub> 样品中 18 种 PAHs, 其组成分布见图 1 和图 2. 隧道 PM<sub>10</sub> 样品中 218 PAHs 的平均质量浓度为 40.9 ng/m<sup>3</sup>, 上午时段和下午时段的平均质量浓度分别为 38.3, 46.1 ng/m<sup>3</sup>, 相差不大, 这与监测的机动车流量在两个时段内基本均为 30 辆/min 结果一致. 从 PAHs 的组成分布来看, 上午时段中相对分子质量低的 PAHs 组分如 Ace、Acen、Flu、Phen 及 An 均略高于下午时段的质量浓度, 相对分子质量中等的 PAHs 组分如 Fluo、Py、BaA、Chry 及部分相对分子质量高的 PAHs 组分如 BbF、BkF、Indeo、BgP 及 Cor 的质量浓度则低于下午时段的质量浓度. 在上午和下午两个时段中, 质量浓度差值显著的组分是 Indeo (0.5 ng/m<sup>3</sup> 和 1.9 ng/m<sup>3</sup>)、BgP (0.3 ng/m<sup>3</sup> 和 1.6 ng/m<sup>3</sup>) 及 Cor (0.3 ng/m<sup>3</sup> 和 1.0 ng/m<sup>3</sup>), 均为挥发性弱的相对分子质量高的 PAHs, 这可能与机动车尾气排放出来的相对分子质量高的 PAHs 由于不易挥发而更容易富集于颗粒物上, 时间越长, 富集质量浓度越高有关. 而致癌性最强的 BaP 在上午和下午两个时段内的质量浓度分别为 2.7 ng/m<sup>3</sup> 和 1.5 ng/m<sup>3</sup>, 而其降解产物 BeP 在相应时段内质量浓度分别为 0.5 ng/m<sup>3</sup> 和 1.8 ng/m<sup>3</sup>, 这说明 BaP 在隧道内停留时间较长后, 会降解为 BeP, 故下午 BaP 的质量浓度降低而 BeP 的质量浓度显著增加.

从上午及下午时段 PM<sub>10</sub> 中 PAHs 的平均分布特征来看 (图 1), 中低相对分子质量的 PAHs 如 Flu、Phen、Py、Fluo 为优势组分, 它们分别占据 218 PAHs 总量的 16%、13%、15% 和 14%, 该 4 种化合物的总量已占据 218 PAHs 总量的 58%. 相对分子质量高的 PAHs 中 BbF、Indeo 和 BgP 质量浓度较高, 分别占 218 PAHs 总量的 4%、5% 和 4%, 而致癌性最强的 BaP 占总质量浓度 5%. 按照不同环数 PAHs 来区分 (图 2), 三环 PAHs 占 218 PAHs 总量的 (29.2 ± 5.7)%, 四环 PAHs 占 218 PAHs 总量的 (46.7 ± 2.7)%, 五~七环 PAHs 占 (24.1 ± 5.4)%. 这种源谱的轮廓分布特征表明, 厦门市机动车尾气污染中老旧的高负载车辆 (公交车、大货车等) 占了相当部分的比例, 柴油车有一定的贡献<sup>[13]</sup>. 该结果与厦门市环保局建立的厦门市 6 种主要车型 (轻型车、轿车、出租车、公交车、大客车、大货车) 在仙岳隧道内的 PM<sub>10</sub> 的排放因子 (0.49 g/km·辆、0.34 g/km·辆、0.83 g/km·辆、3.82 g/km·辆、1.66 g/km·辆、2.82 g/km·辆) 结果一致.

与国内外其它机动车尾气的研究相比较, 厦门市仙岳隧道 PM<sub>10</sub> 样品中 PAHs 的谱分布与国内外部分研究中的机动车尾气源谱分布较为类似 (表 2). 柴油车尾气中, 国内的多数研究<sup>[14-15]</sup> 均表明含量较高的优势组分主要为相对分子质量中低的 PAHs 如 Phen、Py 和 Flu 等, 与国外的柴油车尾气中 PAHs

的组成有一定差异。汽油车尾气PAHs源谱中，国内的研究结果有较大差异，如卢妍研<sup>[14]</sup>建立的汽油车PAHs源谱中相对分子质量高的BkF、BgP、Cor为优势组分，其质量浓度显著高于相对分子质量中低的PAHs；吴建会<sup>[15]</sup>建立的汽油车PAHs源谱中的优势组分为相对分子质量中低的Phen、Flu和Py及相对分子质量高的PAHs如DiBa、BgP和Cor等；国外的Khalili等<sup>[16]</sup>建立的汽油车尾气PAHs源谱与本研究结果比较类似。综合提取各项研究结果的有效信息并用于粗略估算厦门市汽油车和柴油车对机动车尾气排放的PAHs的贡献率。

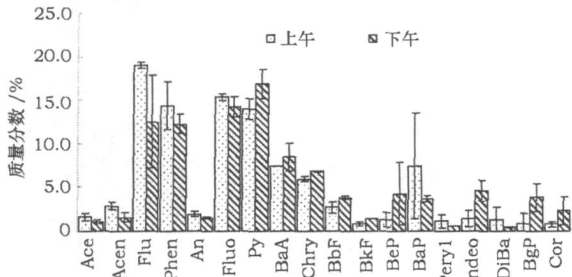


图1 隧道尾气PM<sub>10</sub>中18种PAHs的组成

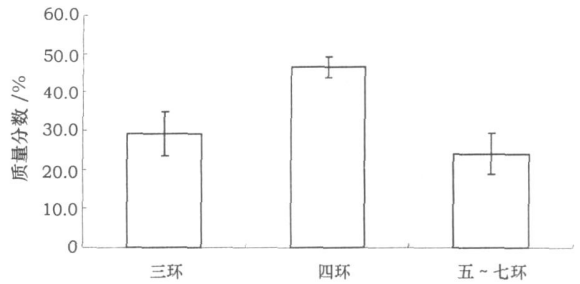


图2 隧道尾气PM<sub>10</sub>中不同环数PAHs的分布

表2 柴油车及汽油车尾气排放PAHs的源谱

PAHs 组分	相对贡献/%						本研究
	柴油车 <sup>[14]</sup>	汽油车 <sup>[14]</sup>	柴油车 <sup>[15]</sup>	汽油车 <sup>[15]</sup>	柴油车 <sup>[16]</sup>	汽油车 <sup>[16]</sup>	
Phen	26.7	5.6	12.3	7.8	22.5	18.8	15.6
An	0.9	0.8	1.6	2.0	11.9	4.2	1.9
Fluo	17.0	7.1	28.0	15.2	3.9	10.0	15.9
Py	30.1	8.3	32.9	16.7	2.3	26.9	21.5
BaA	1.5	3.1	5.2	7.1	11.8	2.6	10.7
Chry	4.1	2.7	5.6	10.2	6.7	1.0	8.7
BkF	0.6	4.3	3.4	8.2	4.6	0.9	1.8
BeP	2.0	4.0	1.8	5.0	6.2	24.3	5.3
BaP	1.0	2.5	1.6	4.3	14.4	6.0	4.7
Peryl	0.4	1.1	1.0	6.7	-	-	1.2
DiBa	6.9	27.5	1.0	0.5	8.1	0	0.6
BgP	4.2	15.3	2.4	10.1	5.1	4.9	4.9
Cor	4.7	17.8	1.2	5.0	1.2	0.3	1.5
Indeo			1.8	1.2	1.2	0	5.9

值得一提的是，上述文献中的机动车尾气源的PAHs谱未计入挥发性较强的Flu的相对含量，而本实验结果表明Flu为机动车尾气中含量较高的主要组分之一，不能忽略，因此，将Flu计入源谱后，本研究得到的厦门机动车（汽油车/柴油车）混合尾气中18种PAHs的源谱见表3。

表3 厦门市机动车尾气排放PAHs的源谱

PAHs 组分	贡献率/%	PAHs 组分	贡献率/%	PAHs 组分	贡献率/%
Ace	1.3	BbF	3.3	Py	15.5
Acen	2.3	BkF	1.1	DiBa	0.9
Flu	15.5	BeP	2.9	BaA	7.9
Phen	13.2	BaP	5.3	BgP	2.4
An	1.7	Peryl	10.8	Chry	6.4
Fluo	14.8	Indeo	3.1	Cor	1.7

## 2.2 厦门市隧道尾气中PAHs的苯并[a]芘等效毒性

苯并[a]芘等效毒性(BEQ)的定义为： $B_{BEQ} = \sum (组分i的质量浓度) \times (组分i的等效毒性TEF)$ 。由文献[17]总结的部分主要致癌PAHs的TEF，计算厦门市仙岳隧道PM<sub>10</sub>中PAHs的BEQ及除BaP外的其它PAHs对BEQ的贡献率，结果见表4。

表4 厦门市隧道PM<sub>10</sub>中PAHs的B<sub>BEQ</sub>水平及其贡献率

名称	BaP	An	BaA	Phen	Fluo	BbF	Py	BeP	Chry
TEFs/ %	100	0.2	12.0	2.8	3.3	15.0	4.6	7.0	25.0
Q(ng · m <sup>-3</sup> )	2.1	0.65	3.1	5.2	5.8	1.3	6.1	1.15	2.5
BEQ贡献率/ %	52.6	0.03	9.3	3.6	4.8	4.9	7.0	2.0	15.7
B <sub>BEQ</sub>	3.99								

由表4知,厦门市仙岳隧道PM<sub>10</sub>中PAHs的B<sub>BEQ</sub>为3.99,与文献[18]报道相比,厦门市春夏秋冬四季大气PM<sub>10</sub>中PAHs的B<sub>BEQ</sub>值分别为2.02, 0.33, 3.14, 0.85,其平均值为1.58,隧道尾气PM<sub>10</sub>中PAHs对人体健康的危害是约为厦门城市大气PM<sub>10</sub>中PAHs的危害的2.5倍水平,说明机动车尾气是城市大气中PAHs的一个重要污染源,且在隧道、地下停车场等相对密闭空间中由于机动车尾气质量浓度较高而将给人类健康带来相对更高的威胁。另外,研究发现,在厦门市仙岳隧道尾气中,对BEQ贡献较大的组分分别是BaP(52.6%)、Chry(15.7%)和BaA(9.3%),均为相对分子质量中等的PAHs,该结果与国内外各大城市大气中各种PAHs对BEQ贡献大的优势物种也有较大不同,说明尾气PM<sub>10</sub>中与城市大气PM<sub>10</sub>中PAHs的污染特征是有较大差异的。故通过追踪城市大气环境样品中各PAHs组分的污染来源并通过多种办法控制城市机动车尾气污染,可为从源头控制城市大气PAHs的污染程度,降低其对人类健康的威胁提供科学支持,也是目前中国城市大气污染控制与管理的有效途径之一。

### 2.3 厦门市隧道PM<sub>10</sub>中饱和烃的特征分布谱

#### 2.3.1 厦门市隧道PM<sub>10</sub>中正构烷烃的特征分布谱

在各样品中,检出的正构烷烃碳数分布在C<sub>14</sub>~C<sub>35</sub>之间,较为完整(图3)。PM<sub>10</sub>正构烷烃的主峰碳数(C<sub>max</sub>)均在C<sub>25</sub>。碳优势指数(CPI)值均在0.55~0.63之间,比较稳定。Pr与Ph相对丰度比为0.2~0.3,Ph与nC<sub>18</sub>相对丰度比为2.5~2.9,植物蜡指数Wax%在C<sub>25</sub>~C<sub>31</sub>之间基本均为0,说明无植物蜡贡献源,而为单一的化石燃料源,故可作为厦门机动车尾气代表性的饱和烃源谱。

#### 2.3.2 厦门市隧道PM<sub>10</sub>中萜类化合物的分布特征谱

隧道PM<sub>10</sub>样品中检出的萜烷(m/z=191)系列均以17A、21B-C<sub>30</sub>霍烷(C<sub>30</sub>AB霍烷)为主峰碳(图4),这是典型的石油输出特征。17A、21B-C<sub>30</sub>霍烷与17A、21B-C<sub>31</sub>升霍烷(22R)的比均在6.09~6.37之间,高于Oros和Simoneit<sup>[19]</sup>报道的机动车尾气源的特征值(2.5~3.7),但从其变化趋势看,是基本一致的,即机动车尾气源的该值明显高于燃煤源(0.1~2.6)。Q(Ts)/(Q(Ts)+Q(Tm))值均恒定在0.59~0.63之间,说明来源单一,均为成熟的机动车燃油来源<sup>[20]</sup>。C<sub>31</sub>升霍烷的22S/(22S+22R)均恒定在0.55左右,C<sub>32</sub>升霍烷的22S/(22S+22R)均恒定在0.60左右,AAAC<sub>29</sub>甾烷的20S/(20S+20R)均恒定在0.50左右,伽马蜡烷/C<sub>30</sub>霍烷比值均恒定在0.13左右,C<sub>30</sub>霍烷/莫烷均恒定在9.1~10.2之间。由于各比值均较为恒定,故可用作指示厦门的机动车尾气源的萜烷类化合物的特征比值。

2.3.3 厦门市隧道PM<sub>10</sub>中甾烷系列化合物的分布特征谱

甾烷系列化合物(m/z=217,218)中检出了包括C<sub>27</sub>~C<sub>29</sub>的规则甾烷、重排甾烷和孕甾烷等(图

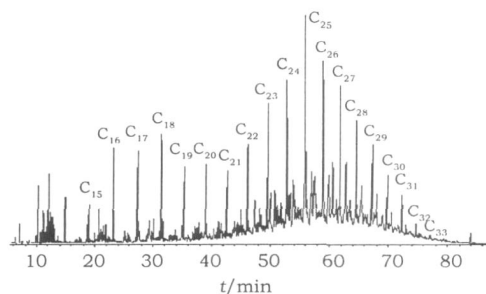


图3 隧道尾气PM<sub>10</sub>中正构烷烃(m/z=85)的色谱流出图

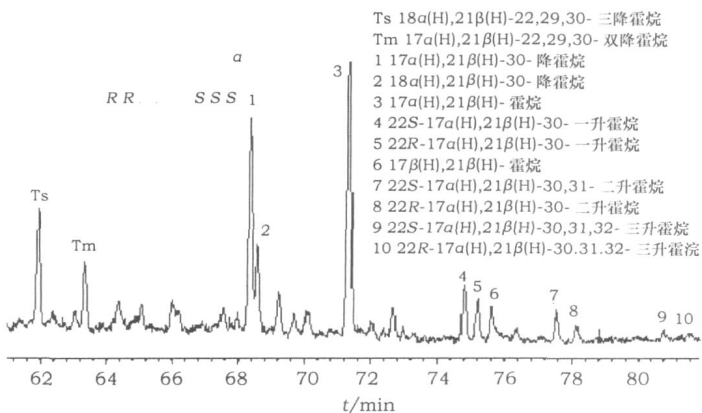


图4 隧道尾气PM<sub>10</sub>中饱和烃(m/z=191)的色谱流出图

5), 说明大气污染中有机动车发动机润滑油排放的贡献<sup>[21]</sup>. 色谱图中C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>和C<sub>29</sub>甾烷的分布特征均为弱“V”型分布, 即AA<sub>20</sub>R C<sub>27</sub>甾烷> AA<sub>20</sub>R C<sub>28</sub>甾烷< AA C<sub>29</sub>, 呈典型的石油源特征, 而非由高等植物生源占优势的燃煤源中甾烷的反“L”型分布特征(AA<sub>20</sub>R C<sub>29</sub>甾烷> AA<sub>20</sub>R C<sub>28</sub>甾烷< AA C<sub>27</sub>); 有机质的成熟度指标AA C<sub>29</sub>甾烷20S/(20S+20R)比值与C<sub>29</sub>甾烷BB/(AA+BB)比值均接近于0.5.

该结论与厦门的实际情况相符: 厦门市每月机动车增长约为750辆, 而多数出租车和公交车的使用年限都在6~7a以上. 与2000年相比, 2005年的耗油量已翻倍, 机动车排放的各类污染物总量均已翻倍.

#### 2.4 厦门市尾气PM<sub>10</sub>中PAHs的柴油车和汽油车污染分担率

在隧道实验建立的隧道内机动车尾气源谱的基础上, 结合文献[14]建立的各类机动车的尾气源谱中各PAHs的排放因子, 联合解方程(1)、(2)即得.

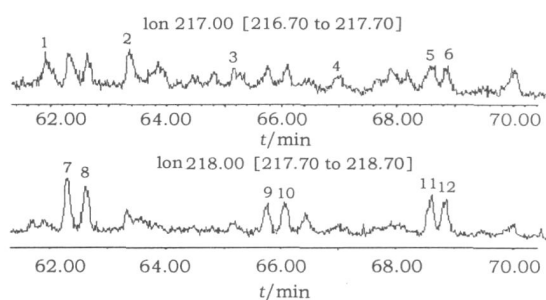
方程(1): 汽油车各PAHs的质量分数(文献值) × 汽油车在机动车中的比例(x) + 柴油车各PAHs的质量分数(文献值) × 柴油车在机动车中的比例(y) = 隧道实验的机动车尾气谱中单个PAHs的质量分数.

方程(2):  $x + y = 1$ .

计算结果剔除异常值外取平均值粗略得出厦门汽油车尾气对隧道尾气PAHs的贡献率为70.7%, 柴油车尾气贡献率为29.3%. 同时, 柴油的甲基菲/母体PAHs有富集现象, 柴油车特征值为4.5, 汽油的为0.6<sup>[22]</sup>, 在本研究中隧道尾气样品的该比值基本恒定为2.0, 故计算得出汽油车占64.1%, 柴油车比例为35.9; 再根据公式: 柴油车排放的B<sub>BaP</sub> = B<sub>BaP</sub> × [Q(MePh)/Q(Ph)] - 0.7 / (5.5 - 0.7), 其中5.5和0.7分别为各文献报道的柴油车尾气中和汽油车尾气中的甲基菲/菲的特征比值<sup>[20]</sup>, 计算出厦门机动车尾气PAHs中柴油车源的比例为31.2%, 汽油车比例为68.8%. 故通过多种方法计算, 结果一致表明: 厦门机动车尾气排放的PAHs中, 汽油车约占70%, 柴油车约占30%. 该结果与国外多项研究结果的柴油车贡献率为15%~70%<sup>[23-24]</sup>也一致. 由统计数据, 厦门市2004年汽油耗量和柴油耗量分别为223 720 t和192 303 t, 得出每单位汽油耗油量排放出的PAHs是柴油的2.0倍.

#### 参考文献:

- [1] 谢绍东, 张远航, 唐孝炎. 我国城市地区机动车污染现状与趋势[J]. 环境科学研究, 2000, 13(4): 22-25.
- [2] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, et al. Measurement of emission from air pollution sources. 5. C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> organic compounds from gasoline-powered motor vehicles[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 1169-1180.
- [3] Hausberger S, Rodler J, Sturm P, et al. Emission factors for heavy-duty vehicles and validation by tunnel measurements[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 5237-5245.
- [4] Yang H H, Chien S M, Chao M R, et al. Particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor-cycle exhaust emissions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 125(1/3): 154-159.
- [5] Touaty M, Bonsang B. Hydrocarbon emissions in a highway tunnel in the Paris area[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34: 985-996.
- [6] Na K, Kim Y P, Moon K C. Seasonal variation of the C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> hydrocarbons concentrations and compositions



1. C<sub>27</sub>20S-5A (H), 14A (H), 17A (H) -胆甾烷
2. C<sub>27</sub>20R-5A (H), 14A (H), 17A (H) -胆甾烷
3. C<sub>28</sub>20S-5A (H), 14A (H), 17A (H) -麦角甾烷
4. C<sub>28</sub>20R-5A (H), 14A (H), 17A (H) -麦角甾烷
5. C<sub>29</sub>20S-5A (H), 14A (H), 17A (H) -谷甾烷
6. C<sub>29</sub>20R-5A (H), 14A (H), 17A (H) -谷甾烷
7. C<sub>27</sub>20R-5A (H), 14B (H), 17B (H) -胆甾烷
8. C<sub>27</sub>20S-5A (H), 14B (H), 17B (H) -胆甾烷
9. C<sub>28</sub>20R-5A (H), 14B (H), 17B (H) -麦角甾烷
10. C<sub>28</sub>20S-5A (H), 14B (H), 17B (H) -麦角甾烷
11. C<sub>29</sub>20R-5A (H), 14B (H), 17B (H) -谷甾烷
12. C<sub>29</sub>20S-5A (H), 14B (H), 17B (H) -谷甾烷

图5 隧道尾气PM<sub>10</sub>中甾烷(m/z=217, 218)的色谱图

emitted from motor vehicles in a Seoul tunnel [J]. *Atmospheric Compounds*, 2002, 36: 1969- 1978.

- [7] 王坚. 厦门市机动车排放因子研究 [J]. *现代科学仪器*, 2005, 6: 61- 64.
- [8] Wingfors H, Sjödin ~, Haglund P, et al. Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35 (36): 6361- 6369.
- [9] 王伯光, 邵敏, 张远航, 等. 机动车排放中挥发性有机污染物的组成及其特征研究 [J]. *环境科学研究*, 2006, 6: 75 - 80.
- [10] 付琳琳, 邵敏, 刘源, 等. 机动车 VOCs 排放特征和排放因子的隧道测试研究 [J]. *环境科学学报*, 2005, 7: 879- 885.
- [11] 王玮, 梁宝生, 曾凡刚, 等. 谭裕沟隧道 VOCs 污染特征和排放因子研究 [J]. *环境科学研究*, 2001, 4: 9- 12.
- [12] 王玮, 陈建华, 李红, 等. 北京市交通路口大气颗粒物污染特征研究( )——大气颗粒物中非烃类化合物污染特征 [J]. *环境科学研究*, 2005, 2: 39- 42.
- [13] Marr L C, Kirchstetter T W, Harley R A, et al. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33: 3091- 3099.
- [14] 卢妍妍. 大港油田地区大气颗粒物上多环芳烃的源解析研究 [D]. 天津: 南开大学, 1999.
- [15] 吴建会. 城市空气颗粒物上多环芳烃排放源成分谱研究 [D]. 天津: 南开大学, 2002.
- [16] Khalili N R, Scheff P A, Holsen T M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29: 533- 542.
- [17] Robert E A M, Brian G B, Joseph P D, et al. Comparison of the Ames salmonella assay and mutatox genotoxicity assay for assessing the mutagenicity of polycyclic aromatic compounds in porewater from Athabasca oil sands mature fine tailings [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33: 2510- 2516.
- [18] 印红玲, 洪华生, 叶翠杏, 等. 厦门市大气 PM<sub>10</sub> 中 PAHs 的健康风险评估—BEQ 评估 [J]. *环境化学*, 2006, 3: 1 - 3.
- [19] Oros D R, Simoneit B R T. Identification and emission rates of molecular tracer in coal smoke particulate matter [J]. *Fuel*, 2000, 79: 515- 536.
- [20] Seifert W K, Moldovan J M. Use of biological markers in petroleum exploration. In: Johns R B (ed) [J]. *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 1986, 24: 261- 290.
- [21] 贺桃娥, 邵龙义, 李红, 等. 北京市西北城区大气可吸入颗粒物中正构烷烃的粒径分布及污染源示踪研究 [J]. *石油大学学报: 自然科学版*, 2004, 28 (5): 121- 125.
- [22] Nielsen T. Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30 (20): 3481- 3490.
- [23] Benner B A, Gordon G E, Wise S A. Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: a roadway tunnel study [J]. *Environmental Science and Technology*, 1989, 23: 1269- 1278.
- [24] Pistikopoulos P, Masclat P, Mionvier G. A receptor model adapted to reactive species: polycyclic aromatic hydrocarbons; evaluation of source contributions in an open urban site- I, particle compounds [J]. *Atmospheric Environment*, 1990, 24 (A): 1189- 1197.

(责任编辑: 黄家瑜)