

厦门市冬春季灰霾期间大气 PM₁₀ 中多环芳烃的污染特征及来源分析

钱冉冉, 闫景明, 吴水平, 王新红*

(厦门大学环境科学与工程系, 环境科学研究中心, 近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要: 采集了厦门市冬春季(2008-12-04 ~ 2009-03-20) 湖里工业区和大嶝岛旅游区大气 PM₁₀ 样品, 用 GC-MS 定量了 PM₁₀ 负载的 19 种多环芳烃(PAHs), 并结合采样期间气象资料对灰霾期和非灰霾期多环芳烃的差异特征进行对比分析. 结果表明, 冬春季采样期内, 厦门市大气 PM₁₀ 中 PAHs 的浓度变化范围为 12.93 ~ 79.27 ng·m⁻³, 平均 42.28 ng·m⁻³, 比 2004 年冬季增长近 3 倍. 灰霾期间 PM₁₀ 中 PAHs 总的质量浓度明显高于非灰霾期, 并且灰霾期间低分子量组分菲、荧蒽和芘的质量分数显著下降, 高分子量组分苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧、苯并[a]芘、芘、蒽和茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[ghi]芘和晕苯的质量分数相对升高. 采用特征化合物比值、主成分分析与多元线性回归对来源与贡献率进行了分析和估算. 灰霾期间识别出 3 类污染源: 机动车尾气排放 + 天然气燃烧、煤燃烧和焦炉排放, 其贡献率分别为 62.7%、28.1% 和 9.2%; 非灰霾期间同样识别出这 3 类污染源, 其贡献率分别为 48.6%、36.9% 和 14.5%. 表明厦门市冬春季灰霾期间 PM₁₀ 中 PAHs 受本地源排放影响相对较多, 非灰霾期间受北方燃煤长距离传输影响更显著.

关键词: 厦门市; 多环芳烃; 灰霾; 气象条件; 主成分分析/多元线性回归分析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)09-2939-07

Characteristics and Sources of PM₁₀-bound PAHs During Haze Period in Winter-Spring of Xiamen

QIAN Ran-ran, YAN Jing-ming, WU Shui-ping, WANG Xin-hong

(State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environmental Science Research Center, Department of Environmental Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: PM₁₀ samples were collected at Huli (industrial zone) and Dadeng Island in Xiamen from December 2008 to March 2009. Nineteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during haze and non-haze periods were determined by GC/MS. Combined with the meteorological data, the differences of chemical composition and source of PAHs were compared. During sampling periods, the concentrations of PM₁₀-bound PAHs ranged from 12.93 to 79.27 ng·m⁻³ with the average of 42.28 ng·m⁻³, which were almost three times higher than those in the winter of 2004. PAHs concentrations were much higher during the haze periods than those in the non-haze periods. Meanwhile, during the haze periods the percentages of lower molecular weight PAHs such as Phe, Fluo and Pyr decreased significantly, on the contrary, individual components of BbF, BkF, BaP, Per, Icdp, BghiP and COR were more abundant. The main sources of PAHs were estimated by the Principal Component Analysis method and the contributions of various pollution sources to PAHs were calculated by the Multiple Linear Regression method. Results showed that the main pollutant sources of PM₁₀-bound PAHs in winter-spring of Xiamen during the haze period were vehicle emission plus natural gas, coal combustion and coke oven, their contribution rates were 62.7%, 28.1% and 9.2%, respectively. During non-haze periods, the main pollutant sources identified were the same and the contribution rates were 48.6%, 36.9% and 14.5%, respectively. In winter-spring of Xiamen, PM₁₀-bound PAHs were more influenced by local emission sources during the haze periods; coal combustion emissions in north China had a big contribution to PAHs during the non-haze periods.

Key words: Xiamen city; PAHs; haze; meteorological condition; principal component analysis and multiple linear regression

厦门位于福建省东南部, 濒临台湾海峡, 全国首批实行对外开放的 5 个经济特区之一, 作为海峡西岸经济区的重点城市, 同时也是一个旅游城市, 历年来环境监测的大气污染物各项指标均高于国家大气质量一级标准, 但近年来随着经济的发展, 灰霾现象也日趋严重^[1], 已经成为当地新的灾害性天气. 已有研究表明, 灰霾不仅对人类的身体健康、交通安全及农作物的生长发育有较大的影响, 而且还会影响人们的

心理健康, 使人产生压抑、悲观等不良情绪^[2~4].

目前国内外对灰霾的研究较多, 主要集中在灰霾的天气特征、污染成因、影响等方面^[5~8], 而针对

收稿日期: 2011-11-25; 修订日期: 2011-12-16

基金项目: 环保公益项目(201009004); 厦门市科技计划项目(3502Z20093013)

作者简介: 钱冉冉(1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: qrr@stu.xmu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xhwang@xmu.edu.cn

灰霾期间多环芳烃(PAHs)的污染变化特征、来源的研究还较少,国内仅有广州在这方面开展了一些工作^[9,10]. 本实验室已对厦门市大气中PAHs的化学特征、健康风险评价等做了大量研究^[11~13],本研究拟通过对灰霾与非灰霾时期PAHs特征的对比分析,探讨厦门市冬春季灰霾期间大气PM₁₀中PAHs的污染特征、污染来源和贡献率,以期对灰霾期间多环芳烃的控制、灰霾预警机制的建立及对对人体健康风险评价提供参考.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

本研究设置2个采样点,一个位于厦门湖里区(工业区)的湖里实验小学楼顶(20 m),采样点周围属于居住和交通密集区;另一个位于厦门大嶝岛(旅游区)大嶝中学楼顶(20 m),采样点靠海,周围交通污染源少. 采样器均使用青岛崂山分析仪器厂的崂应2031智能型大流量TSP-PM₁₀采样器,配备PM₁₀切割头,采样流量为1.05 m³·min⁻¹,每个样品采集24 h,08:00至次日08:00. 石英滤膜(203 mm × 254 mm, Pallflex 2500 QAT-UP, Pall Life Science, USA)收集样品,使用前滤膜置于600℃马弗炉中焙烧8 h,密封到铝箔中备用. 滤膜在采样前和采样结束后平衡称重,置于冰箱中(-20℃)避光保存至分析. 采样时间为2008-12-04~2009-03-20,共收集灰霾期样品18个,非灰霾期样品10个. 采样期间的瞬时气象数据资料来自<http://www.underground.com/>,厦门高崎国际机场数据(机场距湖里区5 km,距大嶝岛15 km左右).

1.2 样品前处理及仪器分析

将滤膜剪碎放入离心管中,在溶剂萃取前加入5种氘代PAHs(萘-D8、芘-D10、菲-D10、蒽-D12、花-D12)作为回收率指示物,接着用二氯甲烷分3

次超声萃取30 min. 萃取液浓缩后用硅胶层析柱(柱规格:45 cm × 1 cm)净化(10 g,60~80目,450℃灼烧后130℃活化16 h以上),依次用25 mL正己烷、50 mL正己烷/二氯甲烷(6:4,体积比)淋洗饱和烃和PAHs组分. 正己烷、二氯甲烷均为色谱纯. PAHs洗脱液水浴旋转蒸发浓缩、柔和氮吹至0.2 mL,保存至棕色样品中上机检测. PAHs组分采用GC-MS(Agilent GC6890/5973 MSD)分析测定,GC条件:HP-5 MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm毛细管色谱柱,载气为高纯He,不分流进样,进样量1 μL,初始柱温60℃,以5℃·min⁻¹速度升温至300℃,保留20 min至样品完全流出. MSD条件:EI电离源70 eV,质量范围50~500 u,倍增器电压1288 V,离子源温度250℃,选择离子检测(SIM)模式. 目标物除了16种USEPA优控PAHs(Nap:萘、Ace:芘烯、Acen:芘、Flu:芴、Phe:菲、Ant:蒽、Fluo:荧蒽、Pyr:芘、BaA:苯并[a]蒽、Chr:蒽、BbF:苯并[b]荧蒽、BkF:苯并[k]荧蒽、BaP:苯并[a]芘、Icdp:茚并[1,2,3-cd]芘、BghiP:苯并[ghi]花、DBA:二苯并[a,h]蒽)还有苯并[e]芘(BeP)、花(Per)和晕苯(COR).

1.3 质量控制和质量保证

实验过程中所有操作都经过严格的质量控制. 采用现场空白和实验室空白来检测样品采集及分析过程中的人为干扰. 空白实验表明,实验过程中存在的微量污染,对结果的分析 and 定量研究不影响. 以马弗炉焙烧过的干净石英滤膜作基质加标实验,经过同样的分析步骤对实验回收率进行评价,结果表明,回收率在77.9%~104.7%之间. 本实验方法检测限为3.0 × 10⁻³~5.6 × 10⁻² ng·m⁻³,具体数据见表1. 文中给出数据均经回收率和空白值校正. 由于萘的挥发性较高且实验中可能的污染较大,本文没有列出萘的研究结果.

表1 PAHs的回收率和检测限

Table 1 Recovery ratios and method detection limits of 19 PAHs

化合物	回收率/%	检测限/ng·m ⁻³	化合物	回收率/%	检测限/ng·m ⁻³
Nap	104.10	0.009	BbF	96.30	0.027
Ace	84.70	0.004	BkF	93.90	0.013
Acen	93.90	0.012	BeP	82.50	0.022
Flu	99.10	0.009	BaP	77.90	0.020
Phe	104.70	0.006	Per	86.40	0.018
Ant	93.30	0.003	Icdp	84.20	0.056
Fluo	102.40	0.008	BghiP	91.50	0.043
Pyr	101.90	0.008	DBA	93.60	0.041
BaA	93.40	0.014	COR	89.60	0.035
Chr	102.20	0.010			

2 结果与讨论

2.1 灰霾和非灰霾时期的气象条件差异

厦门市位于福建省东南部, 濒临台湾海峡, 地处亚热带, 年平均气温为 21℃. 冬季平均温度 0℃ 以上, 无霜, 有东北季风, 冷而不寒. 本研究定义, 排除降水、沙尘暴、扬沙、浮尘、烟幕、吹雪、雪暴等天气现象造成的视程障碍, 凡是能见度 < 10 km、相对湿度 < 95% 的记为灰霾^[14]. 表 2 为采样期间的气象条件, 灰霾期间能见度和风速显著低于非灰霾时期, 几乎只有非灰霾时期的 1/2 ~ 1/3, 灰霾期间湿度和温度很明显高于非灰霾时期. 灰霾采样时期平均 PM₁₀ 浓度远高于非灰霾时期, 是非灰霾时期的

1.6 倍. 根据厦门市空气质量日报, 本研究灰霾期间平均空气污染指数 (air pollution index, API) 为 71, 明显高于非灰霾时期, 显示出灰霾时期较差的空气质量状况.

本研究采样时间为 2008-12-04 ~ 2009-03-20, 其中 1 月 8 ~ 10 日、1 月 14 日和 2 月 28 日为非灰霾天气, 其他时间为灰霾天气. 图 1 为采样期间能见度、相对湿度和风速的瞬时值. 从中可以看出: 能见度和风速存在一定的正相关性, 灰霾期风速较低, 不利于大气颗粒物的扩散; 能见度和相对湿度则存在显著的负相关性, 灰霾期平均湿度较高, 细颗粒物吸湿凝结增强光散射, 降低能见度且高湿度不利于颗粒物扩散.

表 2 厦门市采样期间的气象条件

Table 2 Meteorological conditions during sampling periods in Xiamen

采样时间	能见度/km	相对湿度/%	风速/km·h ⁻¹	温度/℃	PM ₁₀ /μg·m ⁻³	API
灰霾	6.5	72.8	13.9	18.0	139.0	71
非灰霾	15.6	45.8	23.5	11.7	88.3	52

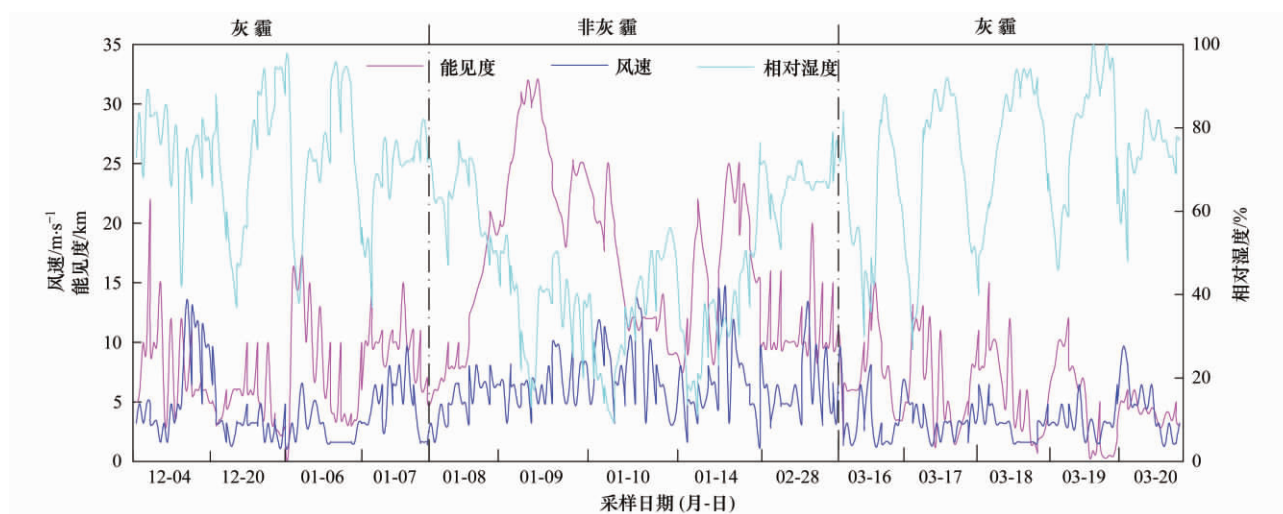


图 1 采样期间能见度、相对湿度和风速

Fig. 1 Visibility, relative humidity and wind speed during sampling periods

2.2 灰霾和非灰霾期间 PAHs 的含量和组成分布特征

2 个采样点采样期间大气 PM₁₀ 中多环芳烃的含量见表 3. 扣除挥发性较高的 NaP 后, 湖里工业区和大嶝旅游区冬春季灰霾期间大气 PM₁₀ 中 18 种 PAHs 的含量分别为 48.87 ng·m⁻³ (28.13 ~ 79.27 ng·m⁻³) 和 45.70 ng·m⁻³ (20.09 ~ 76.44 ng·m⁻³), 远高于文献 [6] 灰霾期 PM₁₀ 中 PAHs 的含量 0.5 ~ 29.8 ng·m⁻³, 低于广州冬季老城区灰霾期 (平均 87.1 ng·m⁻³, PM₁₀ 中 14 种 PAHs); 非灰霾期 2 个采样点的含量分别为 39.51 ng·m⁻³ (12.93 ~ 67.97

ng·m⁻³) 和 27.82 ng·m⁻³ (19.35 ~ 43.83 ng·m⁻³), 高于广州冬季老城区非灰霾期 (平均 24.3 ng·m⁻³)^[9]. 由此可见, 厦门市冬春季非灰霾期 PAHs 的污染仍处于较高水平. 灰霾期 PAHs 的污染水平大约是非灰霾期的 1.4 ~ 1.6 倍.

叶翠杏等^[15]的研究表明, 2004 年冬季湖里区 15 种 PAHs 的含量 (15.86 ± 4.99) ng·m⁻³, 与此相比 4 a 间厦门湖里区冬季 (同样的 15 种 PAHs) 多环烃的含量增长 2.54 倍左右. 大嶝岛旅游区无工业, 有东南沿海最纯净海域, 水质、空气质量符合国家环境一级标准, 号称“天然氧吧”, 但是 PAHs 含量

表 3 不同采样点 PM₁₀ 中多环芳烃的浓度分布/ng·m⁻³Table 3 Average concentrations of PAHs in PM₁₀ samples collected from two sites/ng·m⁻³

PAHs	湖里灰霾		湖里非灰霾		大嶝灰霾		大嶝非灰霾	
	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围
Ace	0.11	0.05~0.20	0.09	0.04~0.18	0.09	0.04~0.15	0.07	0.03~0.11
Acen	0.02	0.01~0.03	0.02	0~0.05	0.03	0~0.09	0.02	0.01~0.04
Flu	0.12	0.06~0.20	0.12	0.04~0.22	0.12	0.04~0.33	0.08	0.04~0.13
Phe	1.50	0.53~2.46	2.43	0.47~5.51	1.15	0.53~1.79	2.31	0.78~3.85
Ant	0.14	0.08~0.25	0.19	0.06~0.36	0.12	0.04~0.18	0.16	0.08~0.26
Fluo	3.05	0.66~5.84	4.37	0.89~6.73	2.84	1.45~4.26	3.75	1.83~6.25
Pyr	2.97	0.78~5.12	3.86	0.92~7.79	2.82	1.46~3.9	2.96	1.80~4.75
BaA	2.54	1.63~4.49	2.09	0.59~3.35	2.63	0.89~5.07	1.18	0.89~1.90
Chr	5.44	2.73~8.27	4.74	1.43~8.30	5.31	2.42~7.56	3.24	2.21~5.26
BbF	5.61	3.22~9.84	4.01	1.50~6.15	5.21	2.52~9.00	2.93	2.34~4.41
BkF	5.95	3.85~10.26	3.93	1.44~6.16	5.22	2.29~8.57	2.62	0.3~4.46
BeP	4.77	3.24~8.03	3.50	1.19~5.46	4.45	1.97~7.71	2.69	1.96~3.48
BaP	4.55	2.75~8.53	2.90	0.73~4.72	4.16	1.04~8.93	1.80	1.04~2.98
Per	1.49	1.02~2.73	0.87	0.35~1.39	2.15	0.47~5.41	0.56	0.44~0.91
Icdp	4.81	2.93~9.23	3.02	0.87~4.76	4.41	1.58~9.82	1.98	1.51~2.87
BghiP	4.47	2.75~8.65	2.54	0.75~3.73	3.89	1.27~8.60	1.59	1.34~2.29
DBA	0.49	0.34~0.91	0.32	0.08~0.53	0.51	0.14~1.31	0.21	0.15~0.32
COR	1.23	0.56~2.00	0.50	0.18~0.86	0.98	0.21~1.93	0.29	0.21~0.42
∑ PAHs	48.87	28.13~79.27	39.51	12.93~67.97	45.70	20.09~76.44	27.82	19.35~43.83

与湖里工业区几近相当。这是由于在盛行东北季风的冬春季,可能受到临近上风向石化业发达的泉州、厦门岛外地区排放源的影响。

厦门市冬春季灰霾和非灰霾期间 PAHs 的分布也存在差异,且 2 个采样点的差异特征基本相同,故合并两点灰霾和非灰霾数据作图。如图 2 所示,灰霾期间 Phe、Fluo 和 Pyr 这 3 种组分的百分含量明显降低,而组分 BbF、BkF、BaP、Per、Icdp、BghiP 和 COR 的含量相对升高。据统计,可吸入颗粒物 PAHs 中 2~3 环轻组分的百分含量为 9.9%,远低于非灰霾时的 19.9%,5~6 环重组分灰霾期 44.5% 高于非灰霾期的 33.9%,4 环组分百分含量基本相当。灰霾期有着不同于非灰霾期的气粒分配特征,其主要原因可能跟气象条件有着紧密的联系。灰霾期间温度稍高于非灰霾期,轻组分 PAHs 化合物受温度影响大,随着温度的升高这些轻组分的 PAHs 更易挥发到大气中,以气态形式存在,这是造成灰霾与非灰霾大气 PM₁₀ 中 PAHs 成分谱差别的一个原因。段菁春等^[9]对广州冬季灰霾的研究中也得出类似的结论。但是由温度造成的这种影响对每种 PAHs 组分也不一致,其具体影响机制还有待进一步研究。

由于 BaP 易于光降解、氧化,BeP/BaP 的比值可用来指示 PAHs 在大气中的滞留时间,比值越大表示 PAHs 在环境中存在的时间越长。本研究灰霾

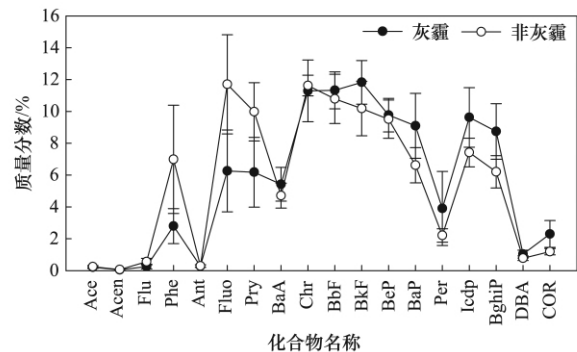
图 2 灰霾和非灰霾期 PM₁₀ 中 PAHs 的分布特征

Fig. 2 Contributions of individual compounds to the sum of all investigated PAHs at Xiamen

和非灰霾期间 BeP/BaP 比值分别为 1.10 ± 0.16 和 1.47 ± 0.24 。厦门冬春季盛行东北季风,非灰霾期间受较大东北风的冲刷,本地新鲜排放源相对减少,外来源(北方长距离传输)增大。灰霾期间受静风条件影响颗粒物来自本地新鲜排放的比重较大,另一方面灰霾期间光照相对减弱,BaP 的光降解、氧化量减少。同时,BaP 被认为是 PAHs 中毒性最大的一种强烈致癌物,常被做为健康风险评价的代表性化合物。厦门市冬春季 PM₁₀ 中非灰霾期间 BaP 浓度为 $2.35 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,低于国内冬季北京(郊区: $11.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,城乡结合部: $14.3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)^[16]、上海($32.98 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)^[17]、广州($7.86 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)^[18] 等大城市,但明显高于冬季欧美发达国家,如洛杉矶

($1.3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)^[19]、伯明翰($0.8 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)^[20]、芝加哥($1.4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)^[21]等,说明厦门市冬春季 BaP 污染较重。灰霾期间 BaP 平均浓度为 $4.37 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,是非灰霾期间浓度的 1.9 倍,厦门市冬春季灰霾对人体健康的威胁比较严重。

2.3 灰霾和非灰霾期间 PAHs 的来源解析

环境中的 PAHs 主要来源于人类活动中的有机物的不完全燃烧,如化石燃料的燃烧、垃圾焚烧等,以及火山喷发、森林火灾等自然活动。不同污染源产生的 PAHs 具有不同的谱分布特征,因此可利用这种差异判断来源。特征化合物含量比值法是最常用的一种辨别大气中 PAHs 污染源的定性方法。研究表明,当 $\text{Fluo}/(\text{Fluo} + \text{Pyr})$ 的比值 > 0.5 时,PAHs 来源为煤或者生物质的燃烧,比值 < 0.4 时,说明 PAHs 来源于石油的燃烧,比值介于 0.4 和 0.5 之间时则表明来自于液化化石燃料的燃烧;当 $\text{Icdp}/(\text{Icdp} + \text{BghiP})$ 的比值 > 0.5 时,也表明 PAHs 来源为煤或生物质的燃烧^[22]。如表 4 所示,本研究的 2 种特征比值均在 0.5 左右。灰霾期间两比值的平均值均稍低于非灰霾天气,但在统计学意义上比值差别不大,均指示相同或相似的来源,说明无论是灰霾天气还是非灰霾天气,厦门市冬春季机动车尾气、煤/生物质燃烧等的排放对大气 PM₁₀ 中多环芳烃的贡献较大。

表 4 不同采样时期 PAHs 的特征比值

特征比值	灰霾		非灰霾	
	范围	均值	范围	均值
$\text{Fluo}/(\text{Fluo} + \text{Pyr})$	0.45 ~ 0.54	0.49	0.48 ~ 0.58	0.53
$\text{Icdp}/(\text{Icdp} + \text{BghiP})$	0.50 ~ 0.56	0.53	0.52 ~ 0.57	0.54

在确定 PAHs 的来源时,除最常用的特征比值法外,主成分分析和多元线性回归法(principal component analysis and multiple linear regression, PCA/MLR)也在大气污染解析上得到广泛应用^[23-24]。与比值法相比,它更能从 PAHs 所有组分总体上把握,可以较为准确地给出不同来源的相对贡献率,进而对控制污染提供参考。

本研究利用统计软件 SPSS 对 18 种 PAHs 的浓度数据采用主成分提取法提取因子并结合方差极大旋转进行主成分分析,提取特征值 > 0.8 的因子,包含了原始数据信息的 87% 以上,因此用 PCA 法来分析厦门市冬春季颗粒物中 PAHs 的来源是可行的。表 5 中同时列出了 18 种 PAHs 的因子载荷结果。

灰霾期间,第一个因子中主要负荷以高环 PAHs (相对分子质量 ≥ 228) 为主,包括 BbF、BkF、BeP、BaP、Icdp、BghiP、DBA、COR 等。高环 PAHs 大多来自汽车尾气排放,BbF、BkF 来源于柴油不完全燃

表 5 方差极大旋转后的主因子载荷

Table 5 Rotated component matrix

PAHs	灰霾			非灰霾		
	主因子 1	主因子 2	主因子 3	主因子 1	主因子 2	主因子 3
Ace	0.233	0.799	0.297	0.498	0.701	0.471
Acen	-0.212	0.365	0.880	0.180	0.311	0.923
Flu	-0.062	0.638	0.739	0.670	0.603	0.385
Phe	0.043	0.971	0.168	0.240	0.897	0.327
Ant	0.355	0.797	0.156	0.505	0.841	-0.039
Fluo	-0.001	0.948	0.053	0.454	0.831	0.300
Pyr	0.035	0.945	0.117	0.536	0.778	0.296
BaA	0.903	0.133	0.099	0.915	0.372	0.141
Chr	0.663	0.529	0.210	0.808	0.559	0.185
BbF	0.921	0.235	0.137	0.877	0.444	0.154
BkF	0.923	0.198	0.173	0.907	0.391	0.130
BeP	0.969	0.158	0.069	0.828	0.467	0.263
BaP	0.964	-0.046	0.039	0.879	0.432	0.186
Per	0.267	0.032	0.931	0.953	0.243	0.104
Icdp	0.948	0.073	-0.110	0.899	0.393	0.189
BghiP	0.947	0.062	-0.095	0.922	0.308	0.231
DBA	0.922	-0.033	-0.101	0.924	0.317	0.163
COR	0.558	0.510	-0.153	0.810	0.475	0.271
解释方差/%	50.7	27.6	9.6	85.4	8.9	3.8
累积方差/%	50.7	78.3	87.9	85.4	94.3	98.1
来源	机动车尾气+天然气	煤	焦炉	机动车尾气+天然气	煤	焦炉

烧排放,汽油不完全燃烧排放中 BghiP、COR 所占比重很大,也有学者认为 BaP、Icdp、BghiP 也可以作为汽油车排放的标志物^[25-28]。同时 BaA、Chr 的载荷也很高,是天然气燃烧的主要指示物^[20]。因此,因子 1 指示了机动车尾气来源+天然气来源,解释了 50.7% 的总方差。因子 2 解释了 27.6% 的总方差,其中负荷高的优势组分 Phe、Ant、Fluo、Pyr 是煤燃烧的主要指示物^[29,30],指示了煤燃烧排放源。厦门无严冬,不存在燃煤取暖。厦门嵩屿电厂和临近西南方向的漳州后石 2 个大型火力发电厂,应对厦门煤燃烧源的 PAHs 有很大贡献。因子 3 载荷较高的 Acen、Flu 是焦炉的主要指纹物质,指示了焦炉排放源^[31,32]。该因子解释了 9.6% 的总方差。根据研究区污染源调查的结果分析,研究区内无炼焦业存在,因此,因子载荷分析出来的焦炉源推测应为外地迁移而来。在盛行东北季风的冬春季,临近上风向的泉州泉港地区,大批集中的石化企业,像福建炼油化工有限公司等的焦炉设备应是其主要排放源。因子 3 中 Per 的载荷也较高,其表达的信息有待进一步研究。

非灰霾期间一共获取 3 个主因子,与灰霾期间的 PAHs 解释来源相似:因子 1 代表了机动车尾气+天然气来源,解释了 85.4% 的总方差;因子 2 代表燃煤排放源;因子 3 代表焦炉源。但是,非灰霾期间提取的 3 个因子累积方差高达 98.1%,代表 3 种来源共包含了原始数据 98.1% 以上的信息,明显高

于灰霾时期 3 个因子的累积方差 87.9%。由此推断,厦门市冬春季非灰霾期间大气 PM₁₀ 中 PAHs 的主导来源相对简单一致,灰霾期间 PM₁₀ 中 PAHs 的来源可能比非灰霾期要更为复杂或者更难通过主成分分析来识别。

以标准化主因子得分变量为解释变量,标准化的 18 种 PAHs 总量为被解释变量,利用 SPSS 进行多元线性回归分析。采用逐步回归的方法,设定进入方程的变量的显著水平为 0.05,从方程中剔除变量的显著水平为 0.10,由此获得方程的标准化回归系数可以反映各主成分因子,即各主要源的相对贡献。灰霾和非灰霾期间获得的标准回归方程为表 6 所示。数据拟合结果显示,模型与数据的拟合程度较好(灰霾: $R^2 = 0.993$,非灰霾: $R^2 = 0.998$),且回归系数的显著性水平均小于 0.05,认为变量对因变量均有显著影响,回归方程有效。由此得到厦门市冬春季灰霾期间大气 PM₁₀ 中,机动车尾气+天然气、煤和焦炉的贡献率分别为 62.7%、28.1% 和 9.2%。非灰霾期间识别出的同样 3 个来源的贡献依次分别为 48.6%、36.9% 和 14.5%。二者相比较,灰霾期间机动车尾气+天然气来源对 PAHs 的贡献较大,非灰霾期间煤燃烧和焦炉源的贡献更明显。此结果也从一方面印证了厦门市冬春季灰霾期间大气 PM₁₀ 中 PAHs 受本地排放源的影响较大,非灰霾期间 PM₁₀ 中 PAHs 受东北季风所携带北方燃煤排放的影响更显著。

表 6 厦门市冬春季大气 PM₁₀ 中 PAHs 的主要污染源和贡献率

Table 6 Sources and contribution rates of PM₁₀-bound PAHs in winter-spring of Xiamen

采样时间	标准化回归方程	R ²	贡献率/%	参数检验相伴概率	方程检验相伴概率
灰霾	$\rho_{\sum \text{PAHs}} = 0.902 \times f_1(\text{机动车尾气} + \text{天然气}) + 0.404 \times f_2(\text{煤}) + 0.132 \times f_3(\text{焦炉})$	0.993	$f_1: 62.7$	0.000	0.000
			$f_2: 28.1$	0.000	
			$f_3: 9.2$	0.000	
非灰霾	$\rho_{\sum \text{PAHs}} = 0.774 \times f_1(\text{机动车尾气} + \text{天然气}) + 0.588 \times f_2(\text{煤}) + 0.231 \times f_3(\text{焦炉})$	0.998	$f_1: 48.6$	0.000	0.000
			$f_2: 36.9$	0.000	
			$f_3: 14.5$	0.000	

3 结论

(1) 采样期内,厦门市冬春季灰霾时期平均 PM₁₀ 浓度远高于非灰霾时期,是非灰霾时期的 1.6 倍。灰霾期间平均空气污染指数 API 明显高于非灰霾时期,显示出灰霾时期较差的空气质量状况。

(2) 厦门市冬春季采样期内,大气 PM₁₀ 中 PAHs 的浓度变化范围为 12.93 ~ 79.27 ng·m⁻³,与 2004 年厦门市冬季 PM₁₀ 中含量相比,4 a 间多环烃的含量增长 2.54 倍左右。灰霾期间 PAHs 浓度高于非灰

霾期,大约是灰霾期的 1.4 倍。灰霾期间 BaP 平均浓度为 4.37 ng·m⁻³,几乎是灰霾期间浓度的 2 倍,冬春季灰霾对人体健康的威胁比较严重。

(3) 灰霾期间 phe、Fluo、Pyr 这 3 种组分的百分含量明显降低,而组分 BbF、BkF、BaP、Per、Icdp、BghiP 和 COR 的含量相对升高。可能由于受气象条件的影响,灰霾期有着不同于非灰霾期的气粒分配特征。

(4) 厦门市冬春季灰霾期间 PM₁₀ 中 PAHs 的主要来源为机动车尾气+天然气燃烧、煤燃烧、焦炉

排放,三者的贡献率分别为 62.7%、28.1% 和 9.2%。非灰霾期间识别出的 3 个主要来源与灰霾期相同,但是贡献率有明显差别,分别为 48.6%、36.9% 和 14.5%。非灰霾期间,大气 PM₁₀ 中 PAHs 受到东北季风所携带北方燃煤排放的显著影响。

参考文献:

- [1] 范新强,孙照渤. 1953-2008 年厦门地区的灰霾天气特征[J]. 大气科学学报,2009,32(5): 604-609.
- [2] 肖红,肖荣欣,夏文前,等. 动态调控污染源排放总量是减小灰霾天气危害的有效途径[J]. 环境科学与管理,2007,32(1): 58-60.
- [3] Ruzer L S, Harley N H. Aerosols handbook: measurement, dosimetry, and health effects [M]. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- [4] Raloff J. Sooty air cuts China's crop yields [J]. Science News, 1999, 156(23): 356.
- [5] Okuda T, Kumata H, Zakaria M P, et al. Source identification of Malaysian atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons nearby forest fires using molecular and isotopic compositions [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(4): 611-618.
- [6] Muraliedharan T R, Radojevic M, Waugh A, et al. Chemical characterisation of the haze in Brunei Darussalam during the 1998 episode [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(17): 2725-2731.
- [7] 吴兑. 灰霾天气的形成与演化[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(3): 157-161.
- [8] 侯美伶,王杨君. 灰霾的成因、污染特征及健康危害[J]. 广东化工, 2011, 38(6): 134-135.
- [9] 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.
- [10] 段菁春,毕新慧,谭吉华,等. 广州灰霾期大气颗粒物中多环芳烃粒径的分布[J]. 中国环境科学, 2006, 26(1): 6-10.
- [11] 叶翠杏,王新红,印红玲,等. 厦门市大气 PM_{2.5} 中多环芳烃的昼夜变化特征[J]. 环境化学, 2006, 25(3): 356-359.
- [12] 印红玲,洪华生,叶翠杏,等. 厦门市大气 PM₁₀ 中 PAHs 的健康风险评估——BEQ 评估[J]. 环境化学, 2006, 25(3): 360-362.
- [13] Wang X H, Ye C X, Yin H L, et al. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons bound to PM₁₀/PM_{2.5} in Xiamen, China [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2007, 7(2): 260-276.
- [14] QX/T 113-2010, 霾的观测和预报等级[S].
- [15] 叶翠杏,王新红,印红玲,等. 厦门市不同功能区冬季 PM₁₀ 中多环芳烃的污染特征[J]. 环境科学学报, 2006, 26(9): 1532-1538.
- [16] 周家斌,王铁冠,黄云碧,等. 北京部分地区大气 PM₁₀ 中多环芳烃的季节性变化[J]. 中国环境科学, 2005, 25(1): 115-119.
- [17] 郭红连,陆晨刚,余琦,等. 上海大气可吸入颗粒物中多环芳烃(PAHs)的污染特征研究[J]. 复旦学报(自然科学版), 2004, 43(6): 1107-1112.
- [18] 谭吉华,毕新慧,段菁春,等. 广州市大气可吸入颗粒物(PM₁₀)中多环芳烃的季节变化[J]. 环境科学学报, 2005, 25(7): 855-862.
- [19] Gordon R J. Distribution of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons throughout Los Angeles [J]. Environmental Science and Technology, 1976, 10(4): 370-373.
- [20] 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 and Technology, 1996, 30(3): 825-832.
- [21] Vardar N, Tasdemir Y, Odabasi M, et al. Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere [J]. Science of the Total Environment, 2004, 327(1-3): 163-174.
- [22] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(4): 489-515.
- [23] 李文慧,张承中,马万里,等. 西安采暖季大气中多环芳烃的污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2010, 31(7): 1432-1437.
- [24] 刘国卿,张干,刘德全,等. 深圳南头半岛冬季大气中 PAHs 的分布特征与来源[J]. 中国环境科学, 2008, 28(7): 588-592.
- [25] Masclet P, Mouvier G, Nikolaou K. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Atmospheric Environment, 1986, 20(3): 439-446.
- [26] Ravindra K, Sokhi R, Van Grieken R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(13): 2895-2921.
- [27] Miguel A H, Kirchstetter T W, Harley R A, et al. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles [J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(4): 450-455.
- [28] Guo H, Lee S C, Ho K F, et al. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(38): 5307-5317.
- [29] Masclet P, Bresson M A, Mouvier G. Polycyclic aromatic hydrocarbons emitted by power stations, and influence of combustion conditions [J]. Fuel, 1987, 66(4): 556-562.
- [30] Mastral A M, Callén M, Murillo R. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables [J]. Fuel, 1996, 75(13): 1533-1536.
- [31] 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(4): 533-542.
- [32] Simcik M F, Eisenreich S J, Liyo P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(30): 5071-5079.