

苏州市环境空气 PM_{2.5} 中多环芳烃的污染状况及源解析

许佩¹, 张占恩^{1*}, 张峰², 仇栋梁², 沈吉顺²

(1. 苏州科技学院, 环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009;

2. 江苏康达检测有限公司, 江苏 苏州 215004)

摘要: 为了解苏州市大气颗粒物 PM_{2.5} 的污染水平及其可能的来源, 在 2015 年上半年对苏州市 4 个不同功能区(住宅区、市内交通要道、工业园区、风景区)环境空气 PM_{2.5} 进行监测分析, 结果显示: 工业园区的污染最为严重, 住宅区最轻; 2 月污染物不易扩散, 故 PAHs 总浓度最高, 5 月最低。通过比值法和因子分析对苏州市大气颗粒物中多环芳烃的来源进行分析, 结果显示空气 PM_{2.5} 细颗粒物中多环芳烃的来源主要来自于机动车排放、高温加热源、柴油尾气排放, 三者对 PM_{2.5} 细颗粒物中多环芳烃的贡献率依次为 51.02%、22.83%、13.05%。

关键词: PM_{2.5} 颗粒物; 多环芳烃; 来源分析

中图分类号: X513

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)02-0046-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.02.012

Concentration and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM_{2.5} of Suzhou

XU Pei¹, ZHANG Zhan-en^{1*}, ZHANG Feng², QIU Dong-liang², SHEN Ji-shun²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Jiangsu Kangda Testing Technology Co., Ltd., Suzhou 215009, China)

Abstract: To study the pollution levels and the possible sources of PM_{2.5} in Suzhou, PM_{2.5} of four different functional areas including residential region, urban traffic thoroughfare, industrial park and scenic spot, are monitored. The results show that the most serious pollution area is industrial parks and the least one is residential region. So the total concentration of PAHs is highest in February but is the lowest in May depending on the spreading level of pollutants. Through the factor analysis of the source of PAHs, the source of PAHs are found to mainly come from the motor vehicle emission, high temperature heat source and diesel exhaust emission. Their contribution rates are 51.02%, 22.83% and 13.05%, respectively.

Key words: PM_{2.5} particles; PAHs; source analysis

近年来, 雾霾天气的频繁出现使居民出行能见度受到严重影响, 同时影响到居民身体健康, PM_{2.5} 逐步进入普通民众的视野, 引起了人们的注意。同时由于 PM_{2.5} 比表面积较大, 更易于吸附有机污染物, 而这些多为致癌物质和基因毒性诱变物质, 其中 1 种具有较强毒性的物质是多环芳烃 (PAHs)^[1]。PAHs 是一类分子中含有 2 个以上苯环的碳氢化合物, 属于典型的持久性有机污染物。PAHs 对生物及人类具有严重的危害, 具有致癌致畸和致基因突变的特性^[2], 该物质在 20 世纪 70 年代被美国环保局列为优先控制的污染物。

近年来对于 PAHs 的源解析研究较多, 常用的

方法有比值法^[3]、化学质量平衡法 (CMB)^[4] 以及多元统计法^[5], 由于比值法与因子分析法较为简单, 因而应用广泛。笔者通过对苏州市 4 个采样点进行采样, 对大气细颗粒物中有机物的检测、分析, 利用比值法和因子分析法对 PM_{2.5} 中 PAHs 来源进行解析, 探讨苏州市 PM_{2.5} 中有机物污染程度和污染特征。

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

1.1.1 实验仪器

气相色谱质谱联用仪 (GC/MS): QP2010 (日

收稿日期: 2015-09-19

基金项目: 江苏省企业研究生工作站项目

作者简介: 许佩 (1990-), 女, 硕士生, 主要研究方向为环境监测, 15850115587, 441332024@qq.com; 张占恩 (1963-), 男, 教授, 硕士生导师, 从事环境污染物分析检测技术研究, 通讯联系人, 13912606902, zhanenzhang@126.com。

本,岛津公司);加速溶剂萃取仪:ASE200(美国戴安公司);氮吹仪:N-EVAP-12(Organomation, Associates, Inc, 美国);TSP综合采样器:崂应2051型智能(青岛,崂山应用技术研究),采样流量为100 L/min;马弗炉:SXL-1030(上海精宏科学仪器有限公司);恒温恒湿箱:DHG-9240A(上海-恒科学仪器有限公司)。

1.1.2 实验试剂与材料

16种多环芳烃的混合标样:萘(NAP)、蒽(ANT)、芘(PYR)、苯并[a]蒽(BaA)、屈(CHR)、苯并[b]蒽(BbF)、苯并[k]蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、苯并[a,h]蒽(DBA)、苯并[g,h,i]芘(BPE),质量浓度为200 μg/mL(美国Supelco公司)。

丙酮、正己烷(均为色谱纯,上海月旭);无水硫酸钠(分析纯,上海国药),使用前经500℃活化12 h。

石英滤膜(PALL Pallflex, 美国):90 mm。

1.2 样品的采集

石英滤膜用马弗炉在450℃下烘焙5 h,以消除膜上的有机本底值,冷却后放入恒温恒湿箱(温度25℃,湿度50%)平衡24 h,用万分之一电子天平称重,采样后的滤膜用锡箔纸封装后带回实验室恒温恒湿24 h(温度25℃,湿度50%)后称重后进行试验分析。

采样点位:选取苏州市城区4个不同的功能区,选取工业园区(经度:120.58°;纬度:31.30°)、交通要道(经度:120.63°;纬度:31.30°)、住宅区(经度:120.57°;纬度:31.30°)、风景区(经度:120.57°;纬度:31.30°)4个点位作为采样点,采样时间为2015年1月15日—2015年5月20日,每次采样24 h,采样期内均无大风、大雨等恶性天气。

2 结果与讨论

2.1 颗粒物PM_{2.5}中PAHs的测定

将采集的样品用加速溶剂萃取仪进行前处理,优化得到的最佳实验条件如下:ASE最佳萃取条件为:萃取温度为140℃,静态萃取时间为5 min,循环2次,萃取剂丙酮/正己烷体积比为1:1。将得到的萃取液用氮吹仪进行浓缩至1 mL,进GC-MS进行分析,得到的数据见表1,其中采样点1代表交通要道,采样点2代表工业园区,采样点3代表风景区,

采样点4代表住宅区。

表1 大气中PAHs的质量浓度测定数据(ng/m³)

采样时间	采样点	蒽		芘		苯并(b)蒽		苯并(k)蒽		茚并(a)芘		苯并(g,h,i)芘	
		X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8				
1.15	1	1.80	1.44	2.74	1.08	2.78	2.41	—	—	—	—	—	—
	2	0.73	0.56	1.67	1.85	1.07	0.98	—	—	—	—	—	—
	3	0.70	1.13	0.14	5.01	1.30	2.93	—	—	—	—	—	—
	4	1.16	0.84	—	5.39	—	1.07	—	—	—	—	—	—
2.3	1	2.40	2.37	3.32	6.12	—	1.41	—	—	—	—	—	—
	2	2.54	2.57	3.86	7.49	1.01	0.86	2.62	—	—	—	—	—
	3	2.43	2.38	2.91	6.22	0.87	1.68	2.34	—	—	—	—	—
	4	3.25	2.37	3.47	7.56	—	1.79	—	—	—	—	—	—
3.16	1	—	—	—	4.79	1.27	2.18	2.80	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	4.48	1.48	2.25	1.82	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	8.63	1.69	3.68	3.09	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	2.95	0.72	1.55	0.94	—	—	—	—	—
4.15	1	—	—	—	3.46	0.94	1.84	—	—	—	—	2.70	—
	2	—	—	—	3.32	0.75	1.50	—	—	—	—	2.07	—
	3	—	—	—	3.00	0.71	1.36	—	—	—	—	1.66	—
	4	—	—	—	3.89	0.53	0.51	—	—	—	—	0.41	—
5.2	1	—	—	—	1.08	—	0.32	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	0.89	—	0.59	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	1.85	—	1.31	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	1.59	—	1.02	—	—	—	—	—	—

从表1可以得出:4个采样点PAHs质量浓度从高到低依次为:工业园区>风景区>交通要道>住宅区,说明PAHs污染最严重的地区是工业园区,其次为风景区,PAHs污染最轻的地方是住宅区。分析其原因主要是工业园区集中了较多的工厂,一些工业原料或化石燃料的燃烧会排放出大量的PAHs,从而造成污染。而上方山风景区污染较为严重,可能由于其附近污染物的主要来源是垃圾焚烧厂和新城区的建设施工。交通要道主要交通流量较大,汽车尾气排放的污染物较多。相比之下,住宅区的污染程度最轻,环境空气质量较好。

在1—5月这5个月份中,2月多环芳烃的污染最为严重,其次为1月和3月,污染较轻的是5月。这是由于,1—3月气温较低,风速较缓慢,逆温层的

出现不利于污染物的扩散,故 PAHs 的质量浓度在这几个月较高。而 4 月、5 月由于温度较高,风力比较强劲,污染物极易被风带走,所以其质量浓度也相对较低。

2.2 污染源分析

对大气污染物进行源解析的方法分定性及半定量法和定量方法。定性法包括比值法、轮廓图法和特征化合物法;定量方法包括化学质量平衡法(CMB)和多元统计法,多元统计法又分为因子分析法(FA)和多元线性回归分析法(MLR)^[7]。

笔者分别用比值法和因子分析法对苏州市 PM_{2.5} 细颗粒物中多环芳烃的来源进行解释。

2.2.1 比值法

特征比值法是由于燃料的种类和燃烧条件的不同,生成的 PAHs 组成和相对量都有不同程度的差别,根据其比值高低识别污染源。该方法较简单,应用较多,但仅能做定性识别。同时,由于大多数比值项中都有 BaP,而 BaP 是一种反应活性较强的 PAHs,会给污染源的判断带来一些不确定性^[8]。

经大量研究发现,汽油发动机尾气中富含苯并(g,h,i)芘,而柴油发动机尾气则以荧蒽(Flu)、

表 2 不同地区及污染源 PAHs 特征比值比较

	Ph/ An	BaP/ BghiP	BaA/ Chr	InP/ (BghiP + InP)	Ph/ (Ph + An)	BaP/ (BaP + Chr)
本研究						
采样点 1	0.84	0.68	0.42	0.44	0.46	0.47
采样点 2	—	0.72	0.59	0.42	—	0.37
采样点 3	—	0.82	0.58	0.46	—	0.36
采样点 4	—	1.23	0.51	0.46	—	0.33
参考文献源排放 ^[10-12]						
燃煤	3.30 ~ 70.20	0.90 ~ 6.60	1.00 ~ 1.20	—	0.76	—
机动车	—	0.30 ~ 0.78	0.63	—	0.50	—
道路扬尘	27.00	—	—	—	—	—
汽油尾气	8.00	0.30 ~ 0.40	0.63 ~ 1.20	0.18	—	0.49
柴油尾气	3.40 ~ 8.00	0.46 ~ 0.81	0.17 ~ 0.36	0.30	0.65	0.73
木柴燃烧	7.60 ~ 8.80	—	0.93	0.21	—	—

芘(Pyr)和屈(Chr)为特征^[9]。苯并 a 芘(BaA)则是燃煤排放的示踪化合物^[10]。应用这些特征化合物的比值可以判别苏州市 PM_{2.5} 颗粒物中多环芳烃的来源。整理数据结果见表 2。

根据文献报道,Ph/An 或 Ph/(Ph + An) 比值常被用来指示燃烧源排放。在 Khalili 等的文献中表明,Ph/(Ph + An) 比值 0.50、0.65、0.76 分别表示汽油尾气、柴油尾气及燃煤的贡献。根据表 2 可以看出,本研究中此特征值为 0.46,接近 0.50,反应出机动车尾气的贡献率。而 BaP/BghiP 的比值常被用来表征燃油排放。根据表 2,采样点 1、2 PAHs 的主要来源是机动车;采样点 3 PAHs 的主要来源是柴油尾气;采样点 4 PAHs 的主要来源是燃煤,采样点 4 是苏州居民住宅区,有可能部分家庭选用燃烧小煤炉烧水或冬天取暖。BaA/Chr 比值均介于汽车尾气与柴油车尾气排放比值之间,同样说明了这 2 种燃油型机动车的贡献。

2.2.2 因子分析

除了上述特征比值法定性判断多环芳烃来源外,因子分析也是目前应用较多的 1 种污染源分析方法。其基本原理是将污染源看作若干个待求的因子,建立起污染源因子与污染物浓度数据之间的数学模型,再由该数学模型推导出两者之间应满足的关系式。解算得关系式后,需要对关系式系数矩阵即因子负载矩阵进行判断,从而判断出某区域主要污染源的类型及其方差贡献率^[11]。

将 5 个月份中 4 个采样点 PM_{2.5} 样品中的 PAHs 质量浓度(见表 1)作为因子分析的变量带入因子分析/多元线性回归模型,利用 SPSS 软件进行因子分析,并利用最大方差旋转法进行极大旋转后得到因子碎石图(见图 1)、共同度表、总方差解释表、因子荷载矩阵表(见表 3)等。

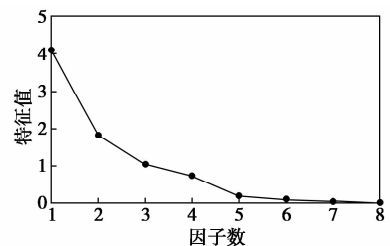


图 1 PM_{2.5} 样品中 PAHs 的因子分析碎石图

由图 1 可以看出,前 3 个因子的特征值较高,根据总方差解释情况,前 3 个因子所解释的方差占总

方差的 86.897% (>85%),故前 3 个因子为为主要因子。

表 3 极大旋转后的因子荷载矩阵表

	因子		
	1	2	3
X1	0.976	-0.041	0.059
X2	0.981	-0.010	0.067
X3	0.960	0.029	0.143
X4	0.931	0.010	0.067
X5	0.378	0.832	0.274
X6	-0.019	0.109	0.846
X7	-0.298	0.916	0.014
X8	0.174	0.072	0.782
方差贡献率/%	51.02	22.83	13.05

从表 3 中可以看出, X1、X2、X3、X4 在因子 1 中的荷载值较高,即荧蒽、芘、屈、苯并(b)荧蒽在因子 1 中的荷载较高,都在 90% 以上,而苯并(b)荧蒽是重油燃烧排放的特征化合物; X8 苯并(g, h, i)芘在因子 1 中也有一定的荷载,而苯并(g, h, i)芘为车辆排放源的特征污染物。由此,可认为因子 1 为机动车排放源。

X5(苯并(k)荧蒽)、X7(茚并(1, 2, 3-cd)芘)在因子 2 中的荷载值较高,苯并(k)荧蒽主要产生在焚烧和高温加热的情况下,因此可以认为该因子主要代表高温加热源(如垃圾焚烧、烹调等)。在因子 3 中, X6(苯并(a)芘)、X8(苯并(g, h, i)芘)的荷载值比较高,苯并(g, h, i)芘在柴油燃烧中会大量产生,故因子 3 主要代表柴油尾气污染源。

综上所述,苏州市 PM_{2.5}颗粒物中多环芳烃的来源主要来自于机动车和高温排放源,并且因子 1 机动车排放污染源为主要的多环芳烃的来源,方差贡献率为 51.02%。

3 结论

按采样区域看:4 个采样点 PAHs 质量浓度从高到低依次为:工业园区 > 风景区 > 南门交通要道 > 新区住宅区;按采样时间看:2 月污染最为严重,1 月、3 月次之,5 月浓度最低。分别用比值法和因子分析法对 PM_{2.5}中的多环芳烃来源进行分析,表明

苏州市 2015 年 1 月至 5 月,空气 PM_{2.5}细颗粒物中多环芳烃的来源主要来自于机动车排放、高温加热源、柴油尾气排放,三者对 PM_{2.5}细颗粒物中多环芳烃的贡献率依次为 51.02%、22.83%、13.05%。综上所述,要控制苏州市 PM_{2.5}中的多环芳烃,主要是要对机动车尾气排放量进行控制,并加强机动车尾气治理工作。

致谢:感谢我的导师张占恩教授和江苏康达检测有限公司的同事在实验过程中给予的指导。

参考文献

- [1] 郭军凯,李成素. 灰霾天气的元凶——PM_{2.5} [J]. 地理教学, 2012, (2).
- [2] Liu Ying, Chen Ling, Huang Qinghui, et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China [J]. Sci Total Environ, 2009, 407:2931-2938.
- [3] 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.
- [4] Simcik M F, Eisenreich S J, Lioy 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.
- [5] Morandi M T, Daisey J M, Lioy P J. Development of a modified factor analysis/multiple regression model to apportion suspended particulate matter in a complex urban airshed [J]. Atmospheric Environment, 1987, 21:1821-1831.
- [6] 孙韧,朱坦,白志鹏. 大气颗粒物上多环芳烃的识别和源解析的进展 [J]. 城市环境与城市生态, 1997, 10(3):28-32.
- [7] 孙韧,朱坦,白志鹏. 大气颗粒物上多环芳烃的识别和源解析的进展 [J]. 城市环境与城市生态, 1997, 10(3):27-31.
- [8] 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]. Environ Sci Technol, 1998, 32(4):450-455.
- [9] Khalili N R, Scheff P A, Holse T. PAHs source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions [J]. Atmos Environ, 1995, 29(4):533-542.
- [10] 段凤魁,贺克斌,马永亮. 北京 PM_{2.5}中多环芳烃的污染特征及来源研究 [J]. 环境科学学报, 2009, 29(7):1363-1371.
- [11] Chen Y J, Sheng G Y, Bi X H, et al. Emission factors for carbonaceous particles and polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion in China [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39:1861-1867. ■