

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.12.012

太原市雨水中多环芳烃的污染特征*

张 啸¹ 崔 阳¹ 张桂香¹ 何秋生^{1**} 王新明²

(1. 太原科技大学环境与安全学院, 太原, 030024;

2. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州, 510640)

摘 要 对太原市2012年3—10月雨水中16种溶解态多环芳烃(PAHs)的分布特征、沉降通量和来源进行了分析。结果表明,16种PAHs总的(Σ 16-PAHs)平均浓度为 $1081.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (范围为 $316.8\text{—}6272.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),以2—3环PAHs为主,占75.4%,4环和5—6环PAHs分别占18.2%和6.4%。 Σ 16-PAHs浓度与温度($P<0.05$)和电导率($P<0.01$)呈显著正相关。同一场降雨不同阶段的 Σ 16-PAHs浓度及其组成与降雨量有关。 Σ 16-PAHs的全年平均沉降通量为 $481.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,9月的沉降通量最高($2342.8 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$),其次是7月($1604.4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$),10月的最低($83.3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$),其中2—3环PAHs的沉降通量明显高于4环和5—6环PAHs, Σ 16-PAHs的月沉降通量与月平均降雨量($P<0.01$)和降雨频次($P<0.05$)呈显著正相关。利用特征比值法判断PAHs的主要来源是煤燃烧,同时也存在一定的石油燃烧源和少部分的石油源。

关键词 太原, 雨水, 多环芳烃, 污染特征。

Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater in Taiyuan

ZHANG Xiao¹ CUI Yang¹ ZHANG Guixiang¹ HE Qiusheng^{1**} WANG Xinming²

(1. School of Environment and Safety, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan, 030024, China;

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China)

Abstract: Distribution, sources and deposition fluxes of 16 dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rainwater samples collected from March to October in 2012 in Taiyuan were investigated in this study. The mean concentration of total 16 PAHs (Σ 16-PAHs) was $1081.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (ranged from 316.8 to $6272.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$). 2—3 ring-PAHs were the major components, accounting for 75.4%, and 4 ring- and 5—6 ring-PAHs accounted for 18.2% and 6.4%, respectively. Significant positive correlations between concentrations of Σ 16-PAHs and temperatures ($P<0.05$)/electrical conductivity ($P<0.01$) was found. The composition and concentration of Σ 16-PAHs at different stages of the rain were different as a result of different rainfalls. The mean deposition fluxes of Σ 16-PAHs in 2012 was $481.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. The highest deposition fluxes occurred in September, followed by July, and the lowest occurred in October. There were significant positive correlations between deposition fluxes of Σ 16-PAHs in different months and their mean rainfalls ($P<0.01$) and frequencies of rains ($P<0.05$). The results of diagnostic ratios of PAHs indicated the sources of PAHs in Taiyuan mainly derived from coal combustion, and also some from petroleum combustion and a little from petroleum.

Keywords: Taiyuan, rainwater, polycyclic aromatic hydrocarbons, characteristics of pollution.

2014年3月11日收稿。

* 国家自然科学基金面上项目(41172316); 国家教育部重点项目(211026); 山西省青年科技研究基金(2011021025-2); 山西省回国留学人员科研资助项目(2011080)资助。

** 通讯联系人, E-mail: heqs@tyust.edu.cn

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是典型的“三致”化合物,长期受到广泛关注.PAHs一旦进入大气中将在气相和颗粒相重新分配,干、湿沉降是大气中PAHs的主要去除途径^[1],其中湿沉降更为重要,每年PAHs的湿沉降通量约是其干沉降通量的2倍^[2-3].湿沉降通过云内水汽溶解气态PAHs和作为凝结核的细颗粒在扩散、碰撞和拦截过程中吸附PAHs以及冲刷云下气态PAHs和吸附PAHs的大颗粒物而对大气中PAHs进行有效的去除^[4].低分子量PAHs(2—3环)主要以气态存在于大气中,因其溶解度较高而易于通过降水被去除,高分子量PAHs(4—6环)主要与颗粒物有关^[5-7].除少数研究的雨水中PAHs主要以颗粒态存在(北京为63%^[8],美国加州湾为71%^[9]),多数研究的雨水中PAHs主要以溶解态存在,占60%—80%,且以低分子量PAHs为主^[1, 5, 10-12].

山西省太原市以煤炭为主要能源的重工业城市,研究发现2010年太原市16种PAHs的排放量约为332.1吨,大气中PAHs污染严重,其中大气中BaP日均浓度水平为 $23.88 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,是国标GB/T3095—2002规定BaP日均浓度限值($10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)的2倍以上^[13-14].目前关于太原市雨水中PAHs污染特征及对太原市大气中的PAHs清除作用机制尚未见报道.

本研究通过采集2012年3—10月太原市雨水,分析和探讨了溶解态PAHs的分布特征、来源及其影响因素和溶解态PAHs的湿沉降通量,以期太原等重工业城市了解降雨中PAHs对周围环境的影响以及制定防治对策提供依据.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

太原市($111^{\circ}30'—113^{\circ}09'E, 37^{\circ}27'—38^{\circ}25'N$)位于太原盆地的北部,西、北、东三面环山,中、南部为河谷平原,全市整个地形北高南低呈簸箕形,平均海拔约800 m.太原市为典型的温带大陆性气候,年平均降水量为420—456 mm,年平均气温为9.5 °C.四季雨量分配不均匀,4—10月份的降水量占全年降水量的90%以上,降水主要集中在夏季.

采样点设置在太原科技大学科技楼楼顶,周围无高建筑和明显局地污染源,采样点位于太原市区的西部,如图1所示.采样使用中国长沙湘蓝APS-2A降水降尘自动采样器,降雨的采集和分析执行严格的质量保证和质量控制.采样仪器的滤布、漏斗、定量瓶和收集降雨的聚乙烯塑料瓶在每次采样前均用自来水和去离子水清洗干净,避免降水样品受到污染.降雨量较大时,以200 mL体积进行连续分段采样,在2012年3月—2012年10月期间共降雨33场,收集降雨样品89份,每次降雨均记录降雨量.样品的采集与保存按照国家标准GB13580.2—1992《大气降水样品的采集与保存》规范执行.每次降雨结束后1 h内把样品取回实验室,用pH-211型酸度离子计(意大利HANNA)测定pH值;用FE30K型电导率仪(METTLER TOLEDO)测定EC值.剩余样品过 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜后于4 °C冰箱保存.

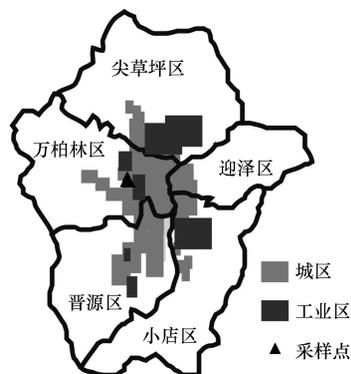


图1 采样点位置示意图

Fig.1 Location of the sampling sites

1.2 样品处理与分析

量取一定量的雨水样品,调节 $\text{pH} = 2.0$,依次加入10%的甲醇和一定量的PAHs回收率指示物

(萘-d8、萘-d10、菲-d10、蒽-d12、芘-d12).用装有 C18 柱(Supelco, USA)的固相萃取装置(SPE)萃取.C18 柱依次用 10 mL 二氯甲烷、10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水活化,接着雨水过柱,整个过程防止柱内液体流干,待过柱结束,真空抽滤 10 min 以去除多余的水分,再用 10 mL 二氯甲烷洗脱,洗脱液经无水硫酸钠(450 °C 烘 4 h)除水后用旋转蒸发仪(BUCHI R-215)浓缩至 1 mL 左右,氮吹至 0.5 mL,加入一定量的六甲基苯作为内标,待测.

气相色谱-质谱联用仪(岛津 GCMS-2010 plus)测定 PAHs 浓度,色谱柱为 RTX-5MS(30 m×0.32 mm×1 μm).本研究测定的 PAHs 种类为 USEPA 优先控制的 16 种 PAHs,包括:2 环的萘(NAP)、萘烯(ACY)、萘(ACE)、芴(FLU),3 环的菲(PHE)、蒽(ANT)、荧蒽(FLA),4 环的芘(PYR)、苯并(a)蒽(BaA)、蒽(CHR)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF),5 环的苯并(a)芘(BaP)、二苯并(a,h)蒽(DahA)、茚并(1,2,3,c,d)芘(IcdP),6 环的苯并(g,h,i)芘(BghiP).采用的升温程序为起始 65 °C,保持 2 min,以 5 °C·min⁻¹的速率升至 290 °C,保持 20 min.离子源为 EI,离子扫描模式为 SIM.在样品分析过程中,同时进行方法空白,空白样品中绝大部分目标化合物都低于仪器检出限,高于检出限的将其扣除;并用回收率指示物监测分析流程,氘代 PAHs 回收率:萘-d8 为 26%±9%、萘-d10 为 47%±9%、菲-d10 为 74%±12%、蒽-d12 为 95%±23%、芘-d12 为 111%±20%.

2 结果与讨论

2.1 雨水中溶解态 PAHs 污染特征

雨水样品中 16 种溶解态 PAHs 浓度范围和平均值见表 1.太原市雨水中 16 种 PAHs 的总浓度(∑16-PAHs)范围为 316.8—6272.3 ng·L⁻¹,平均浓度为 1081.2 ng·L⁻¹.PHE 是含量最多的单体,平均浓度为 302.6 ng·L⁻¹,其次为 FLU 和 ACE,浓度分别为 160.3 和 96.2 ng·L⁻¹,接下来依次是 FLA、NAP 和 PYR,浓度分别为 86.5、81.6、68.4 ng·L⁻¹,其余单体的浓度均低于 BaA 的浓度 41.6 ng·L⁻¹.从 PAHs 的环数来看,2—3 环 PAHs 在太原市雨水中含量最多(814.8 ng·L⁻¹),占总 PAHs 的 75.4%,4 环 PAHs 和 5—6 环 PAHs 浓度分别为 197.1、69.3 ng·L⁻¹,分别占 18.2%和 6.4%.

与国内外城市(贵阳、泰山、北京、广州、新加坡、美国加尔维斯顿湾和加州湾)雨水中溶解态 PAHs 浓度水平和组成相比(表 1),太原的 ∑16-PAHs 浓度水平高于广州以外的其它地区,太原多数 PAHs 单体比如 PHE、FLU、ACE、ANT、PYR、BaA 等的浓度水平高于大多其它地区,在环数上,太原的 2—3 环、4 环和 5—6 环 PAHs 浓度水平也高于其它地区(除广州 2—3 环和 4 环 PAHs 以及新加坡 5—6 环 PAHs 浓度水平明显高于太原外).本研究的采样点位于山西省省会太原市区内,太原市以煤为主要能源,以炼焦、电力、冶金、机械加工等传统重污染产业为主要工业结构,大量耗煤导致 PAHs 大量排放,而且太原三面环山的相对封闭地形不利于 PAHs 扩散而在市区积累.

2.2 PAHs 的变化特征

图 2 给出了 2012 年 3 月 3 日到 10 月 21 日太原市每场降雨中溶解态 PAHs 的浓度水平及其组成特征.∑16-PAHs 浓度的最高值出现在 6 月 22 日,达到 6272.3 ng·L⁻¹,其次是 4 月 10 日,达到 4580.0 ng·L⁻¹.从月平均变化趋势来看(图 2),4 月的 ∑16-PAHs 平均浓度水平最高(1629.0 ng·L⁻¹),其次是 6 月(1596.8 ng·L⁻¹),5 月和 7 月基本持平(约 1072.0 ng·L⁻¹),其余均低于 9 月的 853.3 ng·L⁻¹.不同环数 PAHs 浓度的月平均变化趋势与 ∑16-PAHs 的月平均变化趋势一致.在每场降雨中 PAHs 含量最多的单体仍是 PHE、FLU 和 ACE,在环数上是 2—3 环 PAHs 含量最高,除 9 月 10 日、21 日和 10 月 21 日期间的降雨外均是 4 环 PAHs 含量高于 5—6 环 PAHs.

雨水中 PAHs 浓度水平受 PAHs 排放、气象条件和雨水特征等因素的影响^[1,12,16-17].研究表明冬季采暖期大气中 PAHs 浓度水平通常高于其它季节^[12,16,18].太原市一般在 3 月底停止冬季供暖,本研究 3 月的 ∑16-PAHs 浓度低可能是因为部分雨水量很小导致部分数据缺失,4 月是停止冬季供暖后的第一个月份且降雨较多,其雨水中 PAHs 具有高的浓度水平,广州降雨中 PAHs 月变化趋势类似^[12].本研究的雨水中溶解态 ∑16-PAHs 与温度($P<0.05$)和电导率($P<0.01$)之间呈现显著正相关,可能由于较高的温度使 PAHs 易于从颗粒相中挥发进入气相,而较低的气温则有利于 PAHs 向颗粒物中富集^[1,19],所以较

高温度时 PAHs 更易于溶解到雨水的水相中。

表 1 本研究及文献报道的雨水(泰山为云雾水)中溶解态 PAHs 浓度水平($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 1 Mean concentration of dissolved PAHs and the range of the concentrations in the rainwater in Taiyuan and other sites reported in the literatures ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

地点	太原 (本研究)	贵阳 ^[15]	泰山 ^[10]	北京 ^[8]	广州 ^[12]	新加坡 ^[1]	美国加尔 维斯顿湾 ^[11]	美国 加州湾 ^[9]
时间	2012.3—10	—	2008.10— 2008.11	2009.7—8	2005.3—8	2007.6—2008.5	1995.2— 1996.8	2004.10— 2005.3
样品数	33	—	15	10	40	32	—	4
NAP	81.6 (12.1—403.0)	40.4 (BDL—296)	NA	101.2 (57.5—262.2)	NA	374.9	18.5 (7.5—87.9)	31.1
ACY	26.8 (2.6—317.0)	NA	24.4 (BDL—61.7)	10.2 (2.6—17.4)	85.1	21.9	0.8 (0.1—7.5)	0.7
ACE	96.2 (20.9—588.7)	18.2 (BDL—67.7)	27.8 (2.8—53.4)	3.1 (BDL—8.0)	18.6	38.8	1.0 (0.6—2.6)	1.9
FLU	160.3 (47.2—875.0)	12.4 (BDL—38.7)	41.6 (19.3—95.3)	32.4 (13.2—62.4)	131.0	35.6	2.0 (1.1—6.0)	1.5
PHE	302.6 (103.1—1745.3)	44.7 (BDL—166)	79.8 (20.8—222.3)	84.5 (38.9—142.3)	346.2	237.0	9.7 (4.4—28.1)	4.1
ANT	36.7 (10.5—198.1)	0.9 (0.2—4.7)	13.1 (2.0—24.5)	6.7 (2.7—15.2)	372.0	28.6	0.3 (0.1—1.1)	1.0
FLA	86.5 (19.1—511.0)	84.7 (BDL—481.8)	16.7 (4.8—63.3)	85.5 (29.9—141.6)	125.8	53.5	6.2 (1.7—20.4)	0.4
PYR	68.4 (11.2—396.7)	33.2 (BDL—220)	11.7 (0.8—45.3)	42.7 (9.1—84.2)	48.4	50.6	3.9 (1.0—15.9)	0.8
BaA	41.6 (2.6—276.9)	5.0 (BDL—25.9)	13.2 (4.3—50.5)	6.7 (0.1—12.7)	26.1	13.4	0.4 (0.04—4.9)	BDL
CHR	39.2 (5.0—229.3)	20.3 (BDL—80.9)	9.3 (3.3—34.5)	19.1 (6.2—32.5)	40.4	40.8	1.7 (0.2—16.8)	BDL
BbF	24.9 (3.6—135.0)	7.7 (BDL—62.7)	23.3 (BDL—102.0)	29.5 (10.2—58.9)	13.1	45.3	0.9 (0.1—10.4)	BDL
BkF	17.1 (3.1—103.0)	0.9 (BDL—5.7)	5.9 (BDL—38.0)	8.4 (3.2—16.1)	12.8	5.4	0.2 (BDL—2.2)	BDL
BaP	35.5 (BDL—450.3)	3.7 (BDL—36.6)	6.7 (BDL—27.0)	8.8 (2.2—19.4)	8.2	2.9	0.2 (BDL—1.4)	BDL
DahA	7.7 (BDL—49.7)	2.3 (BDL—78.8)	10.6 (BDL—79.5)	9.8 (1.4—22.1)	NA	12.1	0.03 (BDL—0.2)	BDL
BghiP	15.3 (BDL—77.3)	NA	9.1 (BDL—47.0)	9.1 (3.1—17.6)	2.5	18.8	0.2 (BDL—1.4)	BDL
IcdP	8.8 (BDL—57.5)	NA	9.3 (BDL—48.5)	0.6 (BDL—1.8)	2.5	5.2	0.2 (BDL—1.3)	BDL
$\Sigma 2-3$ 环	814.8, 75.4%	116.6, 42.5%	186.7, 61.7%	238.1, 52.0%	952.9, 77.3%	736.8, 74.8%	32.3, 69.9%	40.3, 97.1%
$\Sigma 4$ 环	197.1, 18.2%	143.2, 52.2%	50.9, 16.8%	154.0, 33.6%	240.7, 19.5%	158.3, 16.1%	12.2, 26.4%	1.2, 2.9%
$\Sigma 5-6$ 环	69.3, 6.4%	14.6, 5.3%	64.9, 21.5%	66.2, 14.4%	39.1, 3.2%	89.7, 9.1%	1.7, 3.7%	BDL, 0%
Σ PAHs	1081.2 (316.8—6272.3)	274.0 (76.9—1108)	302.6	458.3 (197.8—690.5)	1233.0	984.8	46.2	41.5

注: BDL 表示低于检测线; NA 表示未分析

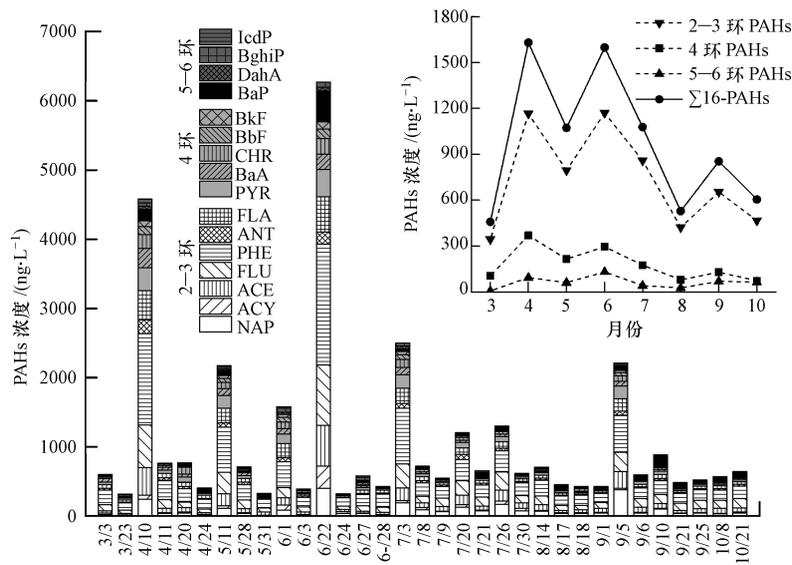


图2 降雨中溶解态 PAHs 浓度水平随时间变化趋势

Fig.2 Temporal variation of the dissolved PAHs in rainwater

在降雨量较大时,分析了以 200 mL 体积连续分段采集的雨水样品中 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 浓度水平及其组成特征(图 3).尽管不同场次的降雨中 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 在不同阶段的变化趋势不同,如果根据不同的降雨量来看则具有一定的规律性,9月6日的降雨量为 6 mm(小雨), $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 的浓度逐渐减小;7月 8、9、20、21、30 日的降雨量为 11—18 mm(中雨), $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 的浓度基本呈现先减小后增大的趋势(7月 9 日除外);而 9月 1日和 9月 10日的降雨量分别为 33 mm(大雨)和 53 mm(暴雨), $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 的浓度基本是先减小再增大再减小.这些结果与泰山不同时间段雾水中 $\Sigma 15\text{-PAHs}$ (NAP 除外)的结果基本一致^[10].研究表明近地层大气污染越严重,降雨的云下冲刷对雨水中 PAHs 等污染物浓度水平及组成影响越大^[8,20-21].

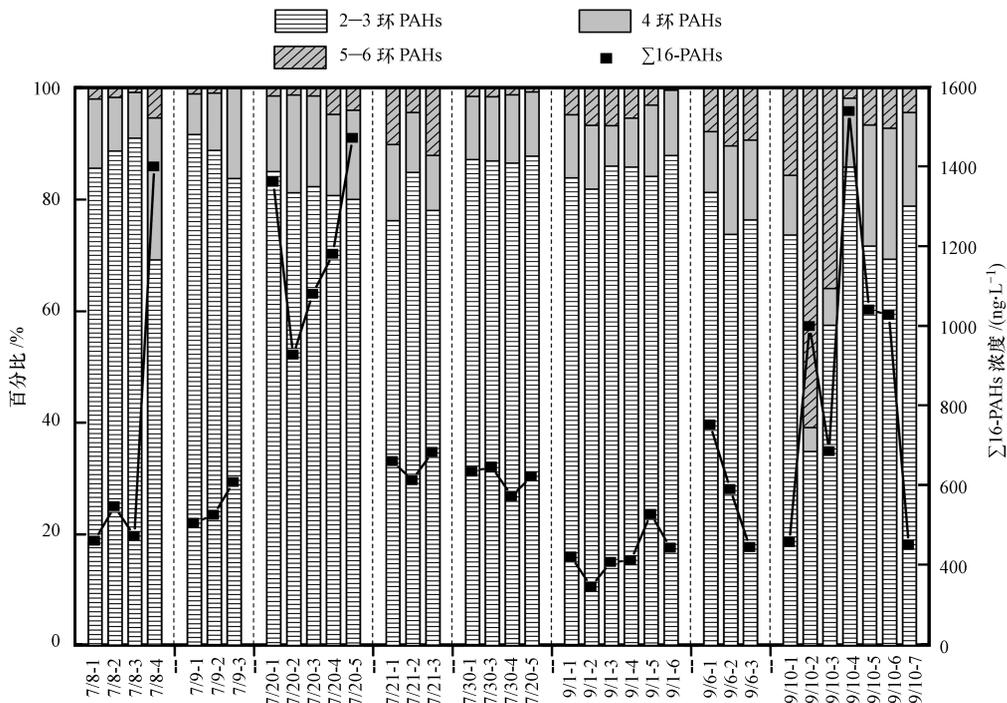


图3 分阶段样品中 $\Sigma 16\text{-PAHs}$ 浓度变化趋势及不同环数的 PAHs 所占比例

Fig.3 Concentrations of $\Sigma 16\text{-PAHs}$ and percentages of PAHs based on ring numbers in the segmented rain

降雨前大气中具有高浓度的(气态和颗粒态)PAHs,降雨初期阶段通过溶解气态 PAHs 和解吸颗粒态 PAHs 使雨水中溶解态 $\Sigma 16$ -PAHs 浓度水平较高,由于大气中粗颗粒物比细颗粒物易于被雨水冲刷下来,而 PAHs 却更易于富集在细颗粒物上,所以随着降雨的持续,先是降雨对大颗粒物的稀释作用增强使 $\Sigma 16$ -PAHs 浓度降低,随后因为细颗粒物的增多使 $\Sigma 16$ -PAHs 浓度增大,当降雨量很大时,大气中细颗粒物也被有效去除,所以导致雨水中 $\Sigma 16$ -PAHs 浓度再次降低。

降雨的初始阶段和/或临近结束时的 $\Sigma 16$ -PAHs 浓度水平较高,与泰山不同时间段雾水中 $\Sigma 15$ -PAHs(NAP 除外)的结果一致^[10],说明云下近地层大气和云内高空大气中 PAHs 均处于较高的污染水平.这是因为降雨对 PAHs 的去除作用经历云下和云内去除两个阶段,云下去除主要是云下吸附 PAHs 的大颗粒物和气态 PAHs 在雨滴降落过程中被雨水冲刷去除;云内去除主要是水汽溶解气态 PAHs 和细颗粒作为凝结核在云内扩散、碰撞和拦截过程中吸附 PAHs 后随降雨将 PAHs 去除^[4].5—6 环 PAHs 大部分以颗粒态的形式存在于大气中^[22],当 $\Sigma 16$ -PAHs 浓度较高时,此时也是对大气中颗粒态物质清除最为完全,故 5—6 环 PAHs 所占比例较高。

2.3 溶解态 PAHs 的湿沉降通量

太原市雨水中溶解态 $\Sigma 16$ -PAHs 平均沉降通量为 $481.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,高于美国加尔维斯顿港 $\Sigma 16$ -PAHs(溶解态+颗粒态)的湿沉降通量 $356.2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[5],但低于广州($11333.3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[23])、匈牙利巴拉顿湖($1129.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[18])、土耳其伊兹米特湾($5200.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[24])和日本($142465.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[2]) $\Sigma 16$ -PAHs(溶解态+颗粒态)的湿沉降通量,这可能是因为在本研究只考虑了雨水中溶解态 $\Sigma 16$ -PAHs 的湿沉降通量。

PAHs 沉降通量的月平均变化趋势如图 4 所示。 $\Sigma 16$ -PAHs 在 9 月的沉降通量最高($2342.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$),其次是在 7 月($1604.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$),其余月份的 $\Sigma 16$ -PAHs 沉降通量均在 4 月的 $474.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 10 月的 $83.3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 之间,与广州 3—10 月大气中 $\Sigma 15$ -PAHs(NAP 除外)湿沉降通量的月变化趋势基本一致^[23].尽管不同环数 PAHs 沉降通量的月变化趋势均与 $\Sigma 16$ -PAHs 沉降通量的月变化趋势一致,但是 2—3 环 PAHs 的沉降通量(64.4 — $1706.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)明显高于 4 环 PAHs(10.0 — $312.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)和 5—6 环 PAHs(9.0 — $324.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$).PHE 是沉降通量最大的单体,其次是 FLU 和 ACE,此外,9 月和 7 月的 NAP、FLA 和 PYR 的沉降通量也较高.2012 年 3—10 月太原市雨水中溶解态 $\Sigma 16$ -PAHs 的月沉降通量与月平均降雨量($P < 0.01$)和降雨频次($P < 0.05$)之间呈显著的正相关,这说明在该时间段内降雨对太原市大气中的 PAHs 具有显著的去除作用.Li 等^[25]研究广州城市湖泊麓湖 PAHs 的干湿沉降时也发现在雨季(4—9 月)PAHs 的沉降通量与降雨量之间呈显著的正相关性,而与气溶胶量、温度和相对湿度等其他参数无相关性。

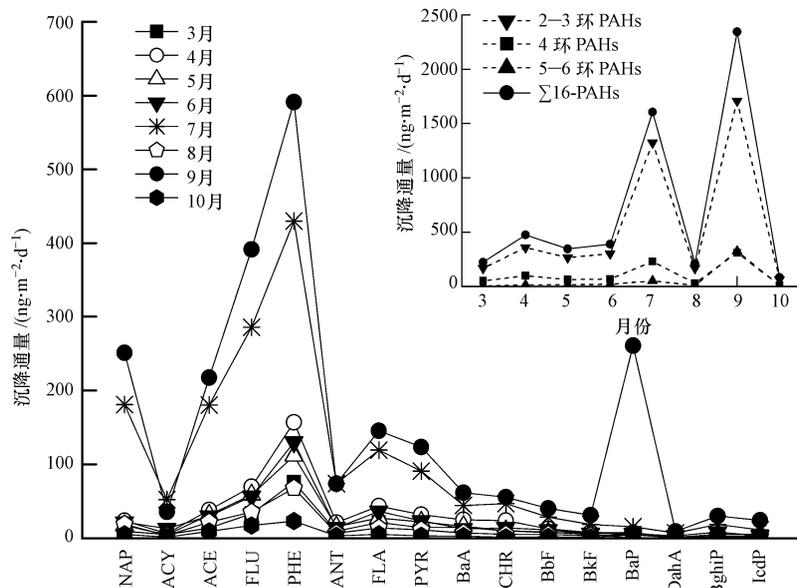


图 4 雨水中溶解态 PAHs 的湿沉降通量

Fig.4 Wet deposition fluxes of dissolved PAHs in rainwater

2.4 PAHs 的来源分析

不同来源 PAHs 组分的相对含量比较稳定,可以根据 PAHs 的特征比值法来定性判断环境中 PAHs 的来源.通常选取 $ANT/(ANT+PHE)$ 、 $BaA/(BaA+CHR)$ 、 $IcdP/(IcdP+BghiP)$ 和 $FLA/(FLA+PYR)$ 判定 PAHs 的来源. $ANT/(ANT+PHE)$ 比值小于 0.1 为石油源,大于 0.1 为燃烧源^[26]; $BaA/(BaA+CHR)$ 比值小于 0.2 为石油源,大于 0.35 为燃烧源,0.2—0.35 为两者混合源^[27]; $IcdP/(IcdP+BghiP)$ 比值小于 0.2 是石油源,0.2—0.4 为石油燃烧,大于 0.5 为煤和生物质燃烧,0.4—0.5 为石油燃烧与煤/生物质燃烧的混合源^[28]; $FLA/(FLA+PYR)$ 比值小于 0.2 为石油源,0.4—0.5 为石油燃烧,大于 0.5 为煤/生物质燃烧^[28].

图 5 给出了本研究的上述 PAHs 特征比值的分布图. $FLA/(FLA+PYR)$ 比值集中在 0.5 到 0.7 之间说明煤/生物质燃烧是 PAHs 的主要来源;大多数样品的 $ANT/(ANT+PHE)$ 比值大于 0.1,说明燃烧源是 PAHs 的主要来源之一,另外部分 $ANT/(ANT+PHE)$ 比值小于 0.1,说明存在一定程度的石油源输入(图 5a).绝大多数 $BaA/(BaA+CHR)$ 比值处于 0.35 的区域,说明燃烧源是 PAHs 的主要来源,很少一部分 $BaA/(BaA+CHR)$ 比值分布在 0.2—0.35 之间,说明有少部分的 PAHs 是来自于混合源(燃烧源+石油源)(图 5b). $IcdP/(IcdP+BghiP)$ 比值分布在 0.2 到 0.7 之间,说明 PAHs 来自于石油和煤/生物质等的燃烧来源和混合源(图 5c).综上所述并结合太原能源结构以煤炭为主的特点可以判断太原雨水中 PAHs 主要来源于煤燃烧,同时也存在一定的石油燃烧源和少部分的石油源.

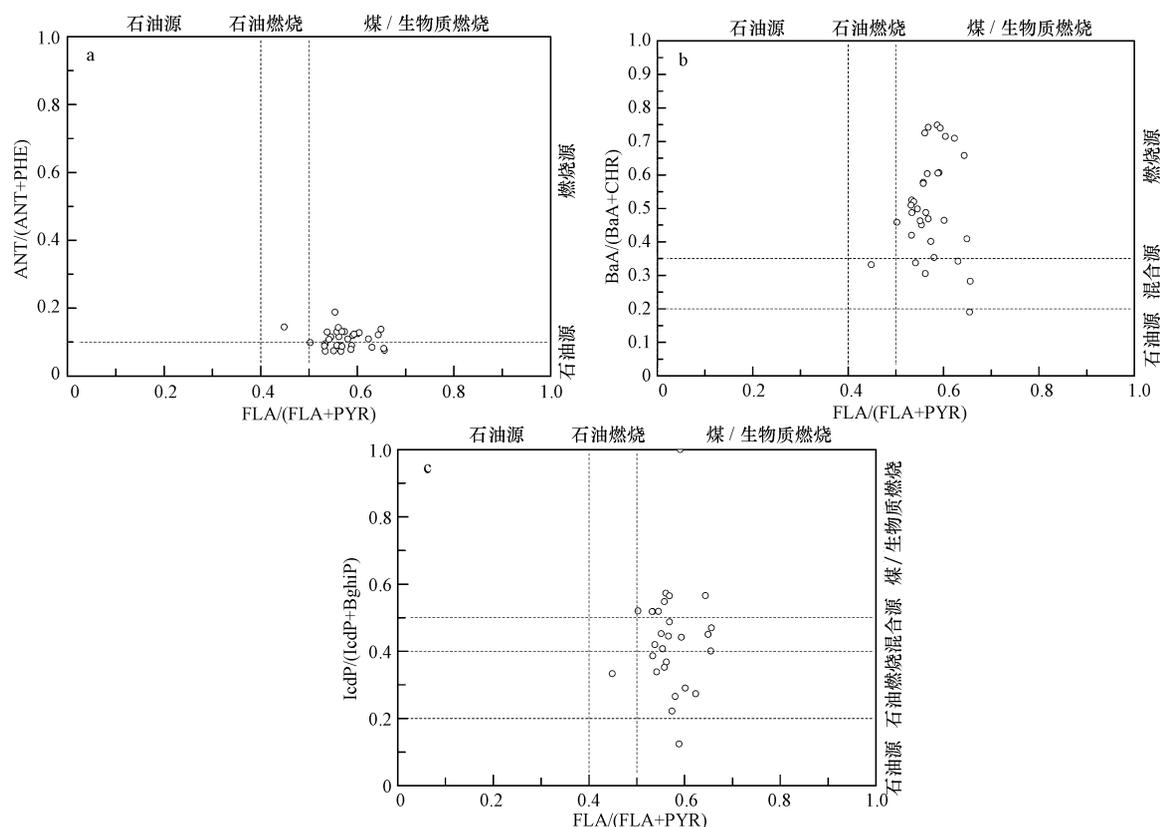


图 5 PAHs 特征比值分布图

Fig.5 Cross-plot of the diagnostic ratios of PAHs

3 结论

(1) 太原市雨水中 $\Sigma 16$ -PAHs 水平为 316.8—6272.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,均值为 1081.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,主要组分为 2—3 环 PAHs,占 75.4%.

(2) PAHs 分布与排放源相关,其变化受气象因素和雨水特征影响. $\Sigma 16$ -PAHs 浓度与温度和电导

率呈显著正相关.分段雨水变化特征显示太原市云下近地层和云内高空大气中 PAHs 均处于较高污染水平.

(3) $\Sigma 16$ -PAHs 的全年平均沉降通量为 $481.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. $\Sigma 16$ -PAHs 的月沉降通量与月平均降雨量和降雨频次呈正相关,表明降雨对太原市大气中的 PAHs 具有显著的去除作用.

(4) 特征比值法源解析结果显示 PAHs 的主要来源是煤燃烧,同时也存在一定的石油燃烧源和少量的石油源.

参 考 文 献

- [1] He J, Balasubramanian R. Semi-volatile organic compounds (SVOCs) in ambient air and rainwater in a tropical environment: Concentrations and temporal and seasonal trends[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(6): 742-751
- [2] Ozaki N, Fukushima T. Dispersion and dry and wet deposition of PAHs in an atmospheric environment[J]. *Water Science and Technology*, 2006, 53(2): 215-224
- [3] 陈宇云,朱利中. 杭州市多环芳烃的干、湿沉降[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(7): 1720-1723
- [4] Baek S O, Field R A, Goldstone M E, et al. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, 60(3/4): 279-300
- [5] Olivella M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and surface waters of Lake Maggiore, a subalpine lake in Northern Italy[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(1): 116-131
- [6] Sahu S K, Pandit G G, Sadasivan S. Precipitation scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 318(1): 245-249
- [7] Li X, Li P, Yan L, et al. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in fog-rain events[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(11): 2988-2993
- [8] 叶友斌,张巍,胡丹,等. 城市大气中多环芳烃的降雨冲刷[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(7): 985-991
- [9] Kim D, Young T M. Significance of indirect deposition on wintertime PAH concentrations in an urban northern California Creek[J]. *Environmental Engineering Science*, 2009, 26(2): 269-277
- [10] Li P, Wang Y, Li Y, et al. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons deposition in PM_{2.5} and cloud/fog water at Mount Taishan (China)[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(16): 1996-2003
- [11] Park J S, Wade T L, Sweet S. Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(19): 3241-3249
- [12] Huang D, Peng P, Xu Y, et al. Distribution and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation in Guangzhou, South China[J]. *Journal of Environmental Science*, 2009, 21(5): 654-660
- [13] 蒋秋静,李跃宇,胡新新,等. 太原市多环芳烃(PAHs)排放清单与分布特征分析[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(1): 14-20
- [14] 金银龙,李永红,常君瑞,等. 我国五城市大气多环芳烃污染水平及健康风险评估[J]. *环境与健康杂志*, 2011, 28(9): 758-761
- [15] 胡健. 贵阳市大气-水体-土壤环境中多环芳烃的研究[D]. 北京:中国科学院研究生院(广州地球化学研究所)博士学位论文, 2005
- [16] Wang Y, Li P, Li H, et al. PAHs distribution in precipitation at Mount Taishan China: Identification of sources and meteorological influences[J]. *Atmospheric Research*, 2010, 95(1): 1-7
- [17] 李彭辉,王艳,李玉华,等. 泰山云雾水中多环芳烃的特征与来源分析[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(6): 742-746
- [18] Kiss G, Varga-Puchony Z, Tolnai B, et al. The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton, Hungary[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 114(1): 55-61
- [19] 刘国卿,张干,李军,等. 珠江口及南海近海海域大气多环芳烃分布特征[J]. *海洋环境科学*, 2009, 28(5): 531-534
- [20] 肖红伟,肖化云,王燕丽,等. 典型污染城市 9d 连续大气降水化学特征:以贵阳市为例[J]. *环境科学*, 2010, 31(4): 865-870
- [21] 韩燕,徐虹,毕晓辉,等. 降水对颗粒物的冲刷作用及其对雨水化学的影响[J]. *中国环境科学*, 2013(2): 193-200
- [22] 李军,张干,祁士华,等. 广州麓湖大气多环芳烃的干湿沉降[J]. *湖泊科学*, 2003, 15(3): 193-199
- [23] Guo L C, Bao L J, She J W, et al. Significance of wet deposition to removal of atmospheric particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons: A case study in Guangzhou, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 83: 136-144
- [24] Pekey B, Karakas D, Ayberk S. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Izmit Bay, Turkey[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(3): 537-547
- [25] Li J, Cheng H, Zhang G, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and exchange at the air-water interface of Luhu, an urban lake in Guangzhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(1): 273-279
- [26] Budzinski H, Jones I, Bellocq J, et al. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary[J]. *Marine Chemistry*, 1997, 58(1): 85-97
- [27] Pankow J F. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(2): 185-188
- [28] 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