## DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2018031301

麦麦提・斯马义, 帕丽达・牙合甫, 韩梦鑫,等.2017 年春节前后乌鲁木齐市大气颗粒物中多环芳烃的污染特征、来源分析及健康风险评价[J].环境化学, 2018,37(11):2433-2442.

MAIMAITI · Simayi, PALIDA · Yahefu, HAN Mengxin, et al. Characteristics, sources apportionment and toxicity assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matters 2017 Chinese New Year in Urumqi [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37 (11): 2433-2442.

# 2017 年春节前后乌鲁木齐市大气颗粒物中 多环芳烃的污染特征、来源分析及健康风险评价\*

麦麦提·斯马义<sup>1,2</sup> 帕丽达·牙合甫<sup>1\*\*</sup> 韩梦鑫<sup>1</sup> 王镜然<sup>1</sup> 努尔比亚·藿加吾买尔<sup>1</sup>

(1. 新疆农业大学草业与环境科学学院,乌鲁木齐,830052;2. 北京大学环境科学与工程学院,环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京,100871)

**摘 要** 在乌鲁木齐生活区春节前后采集大气  $PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 样品,采用高效液相色谱法(HPLC)进行 16 种优 控多环芳烃(PAHs)质量浓度及组成特征分析,运用特征比值法和毒性当量浓度及终身致癌超额危险度分别 进行了来源分析和毒性评价.结果表明,在采样期间乌鲁木齐市生活区大气  $PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 浓度分别超过了国家 二级标准 77%和 85%,并春季期间平均浓度比除夕前高.  $PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的浓度分别介于 65.98— 253.54 ng·m<sup>-3</sup>、37.68—245.24 ng·m<sup>-3</sup>之间, PAHs 主要以中高环为主,占 $\Sigma_{16}$ PAHs 的 88%.春节期间随着颗粒 物浓度的增高,其中 PAHs 的含量也增高,5—6 环 PAHs 的贡献率减少,3—4 环的贡献率增高.来源解析表明, 乌鲁木齐大气中 PAHs 是以燃煤和机动车尾气混合型为主要来源,春节前机动车尾气对 PAHs 的贡献率大,春 节期间机动车的贡献率减少.毒性评价结果表明,乌鲁木齐市冬季样品中 $\Sigma_{16}$ PAHs 的 BaP<sub>eq</sub>浓度范围为 0.0004—10.94 ng·m<sup>-3</sup>, BaP 和 DbA 的毒性最强,对 $\Sigma$ BaP<sub>eq</sub>的贡献率占 70%以上;  $PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 中 $\Sigma_{16}$ PAHs 的 总 ECR 分别为 2.03×10<sup>-3</sup>和 1.68×10<sup>-3</sup>,超过国家最大可以接受水平.

关键词 多环芳烃,春节,来源分析,毒性评估,PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>,乌鲁木齐市.

# Characteristics, sources apportionment and toxicity assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matters 2017 Chinese New Year in Urumqi

MAIMAITI • Simayi<sup>1,2</sup> PALIDA • Yahefu<sup>1\*\*</sup> HAN Mengxin<sup>1</sup> WANG Jingran<sup>1</sup> NUERBIYA • Huojiawumaier<sup>1</sup>

(1. College of Grassland and Environment Sciences, Xinjiang Agricultural University, Urumqi, 830052, China;

 College of Environmental Sciences and Engineering, State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Peking University, Beijing, 100871, China)

**Abstract**:  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  samples were collected from the residential area of Urumqi around the Chinese New Year (CNY), and the mass concentrations, composition characteristics of 16 priority PAHs were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC). Source analysis were

<sup>2018</sup>年3月13日(Received: March 13, 2018).

<sup>\*</sup>国家自然科学基金(21167017,21567028)资助.

Supported by the National Nature Science Foundation of China (21167017, 21567028).

<sup>\* \*</sup> 通讯联系人, E-mail: paridayakup@163.com

Corresponding author, E-mail:paridayakup@163.com

performed using the characteristic ratio method, and toxicity was evaluated by the BaP<sub>eq</sub> and ECR. The results showed that during the sampling period, the concentrations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in the residential area of Urumqi exceeded the national secondary standards by 77% and 85%, respectively. The average concentrations during the CNY were higher than before the CNY Eve. The concentrations of PAHs in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> were between 65.98—253.54 ng  $\cdot$  m<sup>-3</sup> and 37.68—245.24 ng  $\cdot$  m<sup>-3</sup>,  $\Sigma_{16}$ PAHs was mainly dominated by middle and high molecular ring PAHs which accounted for 88% of the total PAHs. During the CNY, as the particle concentrations increased, the concentrations of PAHs also increased. Moreover, contribution of 5—6 ring PAHs decreased, while the 3—4 ring PAHs contributions increased. The source analysis showed that the main sources of PAHs in Urumqi included coal combustion and motor vehicle exhaust. The contribution rate of motor vehicle exhaust to PAHs was higher than coal combustion before the CNY and decreased during the CNY. The toxicity evaluation results showed that BaP<sub>eq</sub> concentration was in the range of 0.0004—10.94 ng  $\cdot$  m<sup>-3</sup>. BaP and DbA were the most toxic PAHs congeners, contributing more than 70% to  $\Sigma$  BaP<sub>eq</sub>. The total ECR of  $\Sigma_{16}$  PAHs in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> were 2.03 × 10<sup>-3</sup> and 1.68 × 10<sup>-3</sup>, respectively, which exceeded the national maximum acceptable level.

Keywords: PAHs, Chinese New Year, source analysis, toxicity assessment, PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>, Urumqi.

多环芳烃(PAHs)是由煤、石油、天然气、木材、垃圾和其他有机材料不完全燃烧而产生的一组具有 致癌、致畸和致突变性的化合物.大气中 PAHs 是由两种形态存在:分别是以气态形式存在的低环(2— 3 环)PAHs 和颗粒物态形式存在的高环(5—6 环)PAHs,4 环 PAHs 具有半挥发性特性,在气相中和颗 粒相中普遍存在<sup>[1]</sup>.已有研究表明,大气中 PAHs 主要吸附在颗粒物中,因此很容易被吸入到肺部而对 人类健康造成很大的威胁<sup>[2]</sup>.人类及动物 70%—90%癌症病变是由环境中致癌性化学物质引起的,而 PAHs 则是环境致癌化学物质中最大的一类<sup>[3]</sup>.因此,准确把握城市大气颗粒物中 PAHs 的污染状况及 来源对于有效控制 PAHs、保护人类健康有着重要的意义.

乌鲁木齐是在我国西部地区重要的经济中心.随着西部地区的大开发战略的实施,市政建设规模的 不断扩大,机动车数量的急剧增加,大气污染问题日益突出,在一定程度上影响社会经济的发展及人类 健康<sup>[4]</sup>.乌鲁木齐大气污染特征由是机动车尾气和工业污染合并的混合性污染,而且乌鲁木齐三面环 山、逆温层低、污染物堆积在上空很难扩散、对流,从而加重大气环境污染,减弱大气的自净能力,对市民 身体健康和城市生态环境带来一定的危害<sup>[5]</sup>.春节是中国人的传统节日.因我国春节期间交通量减少, 大部分工地停工,工业建筑活动减少,污染物排放总量显著减少,但是烟花爆竹大量消费,燃放烟花爆竹 引起的短期污染问题日益引起人们的关注<sup>[6]</sup>.烟花燃烧对多环芳烃的影响仍存在争议.有些研究员表 明,在春节期间大气中 PAHs 含量明显增加<sup>[7]</sup>,但Wu等<sup>[8]</sup>总结,2008 年 8 月 3 日晚上在北京奥运开幕 式彩排中燃烧的烟花明显改变了大气中 PAH 的含量.因此,需要更多的数据来阐明烟花燃烧对大气中 PAHs 含量的影响.

本研究的主要目的是:检测春节前后乌鲁木齐大气 PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>中 PAHs 的浓度,并比较差异,分析 组成特征;确定春节前后大气颗粒物中 PAHs 的可能性来源;评价春节期间 PAHs 的致癌风险;为春节期 间大气污染及燃放爆花爆竹引起的污染状况提供科学依据.

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

## 1.1 采样点与样品的采集

采样地点为乌鲁木齐市沙依巴克区新疆农业大学7号教学楼楼顶(87°57′33″E—43°81′77″N),采样高度约为15m.采样时间为2016年11月29日至2017年2月5日,进行13次采样,每次采样时间为早8:00点至次日早8:00点24h采样.本研究采样过程使用青岛崂山电子仪器总厂有限公司的中流量智

能采样器(崂应 2050 型,采样流量为 100 L·min<sup>-1</sup>)及玻璃纤维滤膜(90 mm,在马弗炉中 450 ℃焙烧4 h) 等仪器和材料进行同时采集大气 PM10和 PM25样品,同时记录温度、湿度和风速等气象数据.采样结束后 用铝箔纸将滤膜包裹,放到封口真空包装袋里抽空包装,避光运回实验室,干燥器中恒温恒湿(温度: 25 ℃,湿度 50%)条件下干燥 24 h,用十万分之一的精密电子天平称重,称完后再次真空包装,在冰箱里 以低温避光环境下保存,并及时将样品实验室前处理分析完毕.

1.2 样品的处理与分析

Kong 等<sup>[9]</sup>详细描述了在 PM<sub>25</sub>和 PM<sub>10</sub>中 PAHs 的提取过程和分析方法.本文采用 Kong 的方法,具体 步骤如下:将采样后的玻璃纤维滤膜尘面向内剪成条状,放入 FOSS ST310 索氏抽提系统的提取管中,提 取瓶中加入 1+9(V/V)100 mL 乙醚/正己烷的混合提取液,以每小时回流 5-6 次的速度连续回流 16 h. 将提取液在旋转蒸发仪上40℃浓缩近干,加入5mL正己烷3次浓缩,最后定容至1mL,通过柱层析分 离净化法进行净化(细硅胶,100—200 目,400 ℃活化 4 h),过 0.22 μm 有机滤膜,待 HPLC 测定.

采用检测器为紫外检测器的安捷伦 HPLC-1100 高效液相色谱仪, 配置 PAHs 专用柱进行分析 16 种 USEPA 优控 PAHs(Nap:萘、Acy:苊烯、Flu:芴、Acp:苊、Phe:菲、Ant:蒽、Flur:荧蒽、Pyr:芘、BaA:苯并 (a) 蒽、Chry: 菌、BbF: 苯并(b) 荧 蒽、BkF: 苯并(k) 荧 蒽、BaP: 苯并(a) 芘、InP: 茚并(1,2,3-cd) 芘、 BghiP:苯并(g,h,i)芘、DbA:二苯并(a,h)蒽).将 HPLC 柱温设为 30 ℃,紫外检测波长设为 220、230、 254、290 nm,进样量为10 μL.将乙腈和水作为流动相,流动相流量为1.0 mL mm<sup>-1</sup>,以梯度洗脱的方式 (表1)分离测定 PM10和 PM25样品中 16 种 PAHs.16 种目标化合物的定性依据为紫外光谱图和保留时 间,采用外标法对实际大气颗粒物样品中的 PAHs 进行定量分析.

<b>太</b> 1 梯度洗脱程序							
Table 1         Gradient elution procedure							
时间 Time/min	流速 Flow Rate / (mL·min <sup>-1</sup> )	乙腈 Acetonitrile/%					
0	1.00	50					
12	1.00	65					
15	1.00	89					
32	1.00	89					
40	1.00	100					
65	1.00	100					

表1 梯度洗脱程序	
-----------	--

1.3 质量保证和质量控制(QA/QC)

本研究参考美国 EPA-610 方法,室内和室外实验过程中所有操作都经过严格的质量控制.通过运输 空白、试剂空白、实验室空白和回收率实验来检测样品及分析过程中的人为干扰.结果表明,实验符合空 白质量保证和质量控制要求,各种 PAHs 的标准曲线线性良好, PAHs 的回收率范围为 83.60%-115.40%之间,平均值为 97.93%, 重复试验结果的相对偏差范围为 1.60%—15.03% 之间, 平均值为 4.26%.

#### 2 结果与讨论(Results and discussion)

#### 大气中 PM<sub>10</sub>和 PM<sub>25</sub>的污染水平及气象因素 2.1

采样期间乌鲁木齐市大气颗粒物及气象因素的变化如表2所示.从表2中可以看出,乌鲁木齐市冬 季采样期间 PM10 和 PM25 的浓度变化分别为 71—406 µg·m-3、52—350 µg·m-3, 平均浓度分别为 260 μg·m<sup>-3</sup>、219 μg·m<sup>-3</sup>, 均超过 GB3095—2012《环境空气质量标准》二级日标准(150 μg·m<sup>-3</sup>、 75 μg·m<sup>-3</sup>),超标率分别为77%、85%.除夕(2017-1-27)前颗粒物质量浓度波动较大,而除夕后波动较 小,除夕后的颗粒物平均质量浓度均高于夕前,尤其是细颗粒物的含量增高最为明显.已有研究表明,春 节燃放烟花爆竹时大气中 PM,,的浓度会迅速增高,会出现比平时高几倍到几十倍的现象<sup>[10]</sup>.在样品中 PM2.5/PM10比值较大(0.73-0.99),平均值为0.82,除夕后的PM25/PM10平均值比除夕前高于0.1,表明 两个时间段大气中颗粒物来源有所变动.李杏茹等<sup>[11]</sup>指出,除夕前后大气颗粒物浓度的变化与春节期间燃放烟花爆竹有关.由表2可知,除夕前后温度、湿度和风速的变化不大.除夕后平均温度从除夕前的 -9.4 ℃下降到-10.5 ℃,平均湿度从85.3%升高到87.5%,风速基本没发生变化,采样期的平均风速为 1.5 m·s<sup>-1</sup>,有研究表明,大气颗粒物浓度与相对湿度有正相关性关系,跟风速有负相关性关系<sup>[12]</sup>.

采样时间 Sampling time	$PM_{2.5}/$ (µg·m <sup>-3</sup> )	$PM_{10}/(\mu g \cdot m^{-3})$	温度 Temperature /℃	湿度 Humidity /%	风速 Wind speed /(m·s <sup>-1</sup> )
2016/11/29	203	249	-8	84	2
2016/12/02	297	406	-7	93	1
2016/12/13	75	91	-3	79	2
2016/12/27	114	155	-11	85	1.5
2017/01/10	238	327	-12	81	1.5
2017/01/17	296	357	-14	89	1
2017/01/26	106	148	-11	86	2
2017/01/27	177	219	-12	87	1.5
2017/01/28	314	382	-11	89	1.5
2017/01/30	254	255	-11	88	1
2017/02/01	350	355	-10	90	1.5
2017/02/03	271	303	-10	89	1.5
2017/02/05	52	71	-9	92	1

表2 采样期间颗粒物浓度和气象因素

## 2.2 颗粒物中 PAHs 的污染水平

本研究在春节前后(2016-11-29 至 2017-2-5)采集乌鲁木齐市生活区大气中 PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>颗粒物样品,并进行检测其中的 16 种优控 PAHs( $\Sigma_{16}$ PAHs),样品中 $\Sigma_{16}$ PAHs 均有检出,不同粒径颗粒物中 $\Sigma_{16}$ PAHs质量浓度变化如图 1 所示.



图 1 采样期间颗粒物浓度及其中的 $\Sigma_{16}$ PAHs 浓度 Fig.1 Concentrations of particles and  $\Sigma_{16}$ PAHs in the particles during the sampling period

由图 1 可知, PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>中Σ<sub>16</sub>PAHs 浓度分别介于 65.98—253.54 ng·m<sup>-3</sup>、37.68—245.24 ng·m<sup>-3</sup> 之间, 平均浓度分别为 172.75 ng·m<sup>-3</sup>、149.76 ng·m<sup>-3</sup>.相比于南京<sup>[13]</sup>(19.04 ng·m<sup>-3</sup>), 鞍山<sup>[14]</sup> (286.93 ng·m<sup>-3</sup>),济南<sup>[15]</sup>(508.33 ng·m<sup>-3</sup>), 兰州<sup>[16]</sup>(191.79 ng·m<sup>-3</sup>), 石家庄<sup>[17]</sup>(349.09 ng·m<sup>-3</sup>)和成 都<sup>[18]</sup>(71.38 ng·m<sup>-3</sup>)冬季采暖期 PM<sub>2.5</sub>中 PAHs 总量,本研究结果低于鞍山、济南、兰州和石家庄等城 市,但高于南京和成都. PM<sub>10</sub>中Σ<sub>16</sub> PAHs 的含量高于南京<sup>[13]</sup>(25.07 ng·m<sup>-3</sup>)和呼和浩特<sup>[19]</sup> (98 ng·m<sup>-3</sup>),低于石家庄<sup>[17]</sup>(397.66 ng·m<sup>-3</sup>).除夕前各样品中 PAHs 的浓度波动比除夕后较大,除夕前 Σ<sub>16</sub>PAHs 的平均浓度要低于除夕后.分析原因有两种:一是春节期间烟花爆竹的燃放会加重大气中 PAHs<sup>[6]</sup>,二是低温和高湿度气象条件有利于 PAHs 气-粒转化<sup>[20]</sup>.PM<sub>10</sub>中最高 $\Sigma_{16}$ PAHs 值出现在初一(2017-1-28)采集的样品中,PM<sub>2.5</sub>中最高值出现在初五(2017-2-1)样品中,最低值均出现在最后一次(2017-2-5)采集样品中.最后采样期间是下雪天,雪对大气中颗粒物和其他污染起着净化作用,在此期间大气中颗粒物和其中的 PAHs 含量都明显比其他采样时间低,降水对粒径大于 2 μm 粒子的清除作用比粒径小于 2 μm 的粒子相对较大<sup>[21]</sup>,因此,在分析过程中忽略最后一次样品的含量.PM<sub>2.5</sub>- $\Sigma_{16}$ PAHs / PM<sub>10</sub>- $\Sigma_{16}$ PAHs 的比值范围为 0.79—0.99,平均值为 0.87,表明冬季大气中 PAHs 更容易吸附在细颗粒物上,主要分布在 PM<sub>2.5</sub>上,本研究结果与以往的研究报道一致<sup>[22]</sup>.

2.3 颗粒物中 PAHs 的组成特征

图 2 为 PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>中单体 PAHs 的平均浓度.由图 2 可知, PM<sub>10</sub>中 Flur 是浓度最高的单体, 其次是 BbF, Chr, Pry 和 BghiP等, Nap 的含量最低.PM<sub>2.5</sub>中含量高低与 PM<sub>10</sub>中的基本一致, Flur 的含量最高, 依 次为 BbF, Chr, Pry 和 BkF等, 但含量最低的是 Ant.总体上看, PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>中不同种类 PAHs 的分布规 律基本一致, 中分子量(MMW, 4 环) PAHs 对 $\Sigma_{16}$  PAHs 质量浓度的贡献最高, 依次为 5 环和 6 环的高分 子量(HML) PAHs, 低分子量(LMW, 2—3 环) PAHs 的贡献最少, 顺序为: 4 环(42%) > 5 环(29%) > 6 环 (17%) > 3 环(10%) > 2 环(2%).这种结果跟 PAHs 的污染源和单体 PAHs 本身的理化性质有关, 低分子量的 PAHs 易挥发, 大气中分布在气相中, 4 环 PAHs 是半挥发性有机污染物, 其在大气中气固两相均匀 分布, 大分子量 PAHs 不易挥发, 主要分布在固态相<sup>[23-24]</sup>.



大量研究表明,不同环数 PAHs 来源于不同排放源,Pyr、BaP、Inp 和 BghiP 等 HMW PAHs 主要来源于机动车排放等高温燃烧过程中,Flur、Pyr 和 Chry 等 MMW 和 LMW PAHs 主要来源于燃煤、生物质和 天然气燃烧等低温燃烧过程中<sup>[9,25-26]</sup>.图 3显示了乌鲁木齐春节前后不同环数 PAHs 的分布情况,除夕 后 4 环和 4 环以下 PAHs 的比例比除夕前明显增高,4 环多环芳烃从 40%增高到 46%,反之 5 环和 6 环 PAHs 的比例分别减少 4%和 6%,1 月 28、30 日和 2 月 1 日 3 个样品中的变化更为明显.这可能春节前后 颗粒物排放源的变化有关,因为在春节期间市区交通量减少到当年中最低值.燃放烟花爆竹可能是春节 期间 PAHs 主要来源之一,Li 等<sup>[7]</sup>的研究结果也表明,烟花的燃放对大气中 PAHs 的浓度有相当的影响,初一 PM<sub>2.5</sub>中 PAHs 的含量高于前一天的 7.4 倍.总而言之,春节期间的机动车排放量的减少,烟花的燃放和家里烹饪等活动的增高会影响颗粒物中 PAHs 的含量及组成特征.

2.4 PAHs 的来源分析

燃烧是环境 PAHs 的主要来源,由于燃料物质的种类和性质、燃烧条件的不同,不同燃烧过程生成 PAHs 的组成和含量之间存在差异.因此,利用 PAHs 不同单体的比值可以判断其可能性来源<sup>[27]</sup>.比值法 有不同环数 PAHs 的比值和同分异构体的比值<sup>[28]</sup>.Flur/(Flur+Pyr) > 0.5 和 0.2< BaA/(BaA+Chry)< 0.35时表示煤燃烧和生物质燃烧,Flur/(Flur+Pyr) < 0.5 和 BaA/(BaA+Chry) > 0.35 时表示机动车排

 $\dot{m}^{[3, 29-30]}$ .燃烧源多环芳烃 COPAHs (Flur+Pyr+BaA+Chry+BbF+BkF+BaP+BghiP+InP) /  $\Sigma_{16}$ PAH 比值 等于 0.73、0.78 和 0.87 时分别表示为汽油机排放、柴油机排放和煤燃烧、生物质燃烧与其他物质的燃烧 来源<sup>[31-32]</sup>.



本研究中,  $PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的特征比值结果基本相似. Wang 等<sup>[33]</sup>的研究结果也表明, PAHs 的特征比值不随颗粒物粒径的变化而变化. 因此, 本研采用  $PM_{2.5}$ 中 PAHs 特征比值进行判断颗粒物中 PAHs 的可能性来源.图 4 显示, 除夕前的 7 个样品中, 5 个样品的 Flur/(Flur+Pyr)值小于 0.5, 两个样品中的比值大于 0.5, 表明在此期间大气颗粒物中 PAHs 主要来源于机动车排放(71%); COPAHs/ $\Sigma_{16}$ PAH 比值结果表明 表式之前样品中 28 6% 源于些油机排放 42 8% 来源于汽油机排放 28 6% 来源于煤和生

中的比值大了 0.3, 表明在此期间大 代颖植物中 FAIIs 至安末源于机动中排版(71%); COFAIIs / Z<sub>16</sub> FAII 比值结果表明,春节之前样品中 28.6%源于柴油机排放,42.8%来源于汽油机排放,28.6%来源于煤和生 物质的燃烧.除夕后的 6 个样品中,4 个样品被确定为煤和生物质燃烧来源范围(66.67%),2 个样品被确 定为交通排放源范围内(33.33%).研究表明,MMW-PAHs/HMW-PAHs 比值小说明 PAHs 主要来源于本 地污染源,反之则说明外来污染源的影响较大<sup>[34]</sup>.本研究的 MMW-PAHs/HMW-PAHs 值在 0.75—1.38 范围内,远小于李杏茹<sup>[11]</sup>等在北京市春季期间得到的 3,表明在采样期间乌鲁木齐市生活区大气中 PAHs 以本地源为主.结合以上 Flur/(Flur+Pyr),BaA/(BaA+Chry)和 COPAHs/Σ<sub>16</sub>PAH 的比值结果可 以判断乌鲁木齐市春节前颗粒物中 PAHs 主要来源于机动车柴油、汽油燃烧混合源,同时也存在一定的 煤燃烧和其他物质的燃烧.春节期间因交通量的减少、家里烹饪活动的增加和大量的燃放烟花爆竹, PAHs 的来源发生变化,煤燃烧和其他物质的燃烧的贡献超越了机动车排放.



### 图4 PAHs 源分析比值图

Fig.4 Cross plot for the sources analyses of PAHs

## 2.5 健康风险评价

EPA 优控的 16 种 PAHs 中 BaA、Chry、BbF、BkF、BaP、InP 和 DbA 等 7 种组分因具有致癌性而受到 人们的关注,其中 BaP 被认为是毒性最强的 PAHs 之一,并且唯一具有国家标准的 PAHs<sup>[14,35]</sup>.乌鲁木齐 市冬季期间 PM<sub>10</sub>中 BaP 的浓度范围为 2.89—15.61 ng·m<sup>-3</sup>,平均值为 10.94 ng·m<sup>-3</sup>,等于国家日标准<sup>[36]</sup> 2.5 ng·m<sup>-3</sup>的 4 倍.PM<sub>2.5</sub>中 BaP 含量的平均值为 9.98 ng·m<sup>-3</sup>,并且 PM<sub>2.5</sub>与 PM<sub>10</sub>中 BaP 浓度比例为 0.91, 表明在大气中 90%以上的 BaP 主要分布在细粒子中.此外,PM<sub>2.5</sub>及粒径更小的细粒子通过呼吸道会被 吸收到人体肺部和血液,因此细粒子对人体健康的影响会比粗粒子更大一些.

BaP 毒性当量(BaP<sub>eq</sub>)浓度已被广泛应用于评估 PAHs 的致癌风险<sup>[37-38]</sup>.BaP<sub>eq</sub>是通过将目标化合物 的毒性当量因子(Toxic Equivalence Factor, TEF)与样品中单体 PAH 浓度相乘计算,计算公式如下:

$$\sum BaP_{eq} = \sum_{i}^{n=1} (C_i \times TEF_i)$$
(1)

式中  $C_i$ 指组分 i 的质量浓度( $ng \cdot m^{-3}$ ), TEF<sub>i</sub>指组分 i 的毒性当量因子,从式中得出 TEF 值越大,说明其 致癌毒性越强.本研究使用 Nisbet 等<sup>[38]</sup>提出 TEF 值来计算乌鲁木齐市冬季大气颗粒物中各单体 BaP<sub>eq</sub>, 结果如表 3 所示.从表 3 中可见,16 种 PAHs 的 BaP<sub>eq</sub>浓度范围为 0.0004—10.94  $ng \cdot m^{-3}$ , PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>中  $\Sigma$ BaP<sub>eq</sub>分别为 23. 43  $ng \cdot m^{-3}$ 和 19.34  $ng \cdot m^{-3}$ .由于 BaP 和 DbA 的高 TEF 值,其 BaP<sub>eq</sub>值远高于其他种 类,在 PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>中 BaP、DbA 的 BaP<sub>eq</sub>对  $\Sigma$  BaP<sub>eq</sub>的贡献率分别达到 46.88%、27.92% 和 51.57%、 21.91%,其次为 BbF、Flur、InP、BkF 和 Chry 等,表明 BaP 和 DbA 是对评价乌鲁木齐市大气颗粒物中 PAHs 风险的重要组分.Yang 等<sup>[39]</sup>和 Zhang 等<sup>[40]</sup>的研究结果指示,在大气中大部分致癌性 PAHs,尤其 是 BaP 和 DbA 等 5 环 PAHs 主要来源于机动车尾气排放.因此,在本研究中春节之前 PAHs 比春节后有 更大的健康风险.

通过吸入暴露于颗粒物中 PAHs 的终身致癌超额危险度(lifetime excess cancer risk, ECR)是被  $BaP_{eq}$ 和世界卫生组织的 BaP 单位风险系数( $UR_{BaP} = 8.7 \times 10^{-5}$ )确定,公式为:

$$ECR = \sum BaP_{eq} \times UR_{BaP}$$
(2)

从表 3 中可以看出, PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>中平均 ECR 值分别介于 7.39×10<sup>-8</sup>—9.52×10<sup>-4</sup>和 3.59×10<sup>-8</sup>— 8.69×10<sup>-4</sup>, 总 ECR 分别为 2.04×10<sup>-3</sup>和 1.68×10<sup>-3</sup>, 都超过国家最大的可接受水平(10<sup>-6</sup>—10<sup>-5</sup>)范围内<sup>[16]</sup>, 所以值得引起高度重视.

Tuble	• 10.110 0	squituione com		i inotinio oun	cor encess n	on of 1 11110 111	uninoopnome	purifeuturee i	ii eruinqi
PM <sub>10</sub>				PM <sub>2.5</sub>					
РАН	TEF	浓度 Concentration/ (ng·m <sup>-3</sup> )	$BaP_{eq}/(ng \cdot m^{-3})$	$\mathrm{BaP}_\mathrm{eq}/\%$	ECR	浓度 Concentration/ (ng·m <sup>-3</sup> )	$\mathrm{BaP}_{\mathrm{eq}}/$ $(\mathrm{ng}\cdot\mathrm{m}^{-3})$	$\mathrm{BaP}_\mathrm{eq}/\%$	ECR
Nap	0.001	1.11	0.0011	0.005	9.64×10 <sup>-8</sup>	0.86	0.0009	0.004	$7.47 \times 10^{-8}$
Acy	0.001	2.59	0.0026	0.011	$2.25 \times 10^{-7}$	2.23	0.0022	0.012	$1.94 \times 10^{-7}$
Acp	0.001	6.75	0.0067	0.029	$5.87 \times 10^{-7}$	6.05	0.0060	0.031	$5.26 \times 10^{-7}$
Flu	0.0005	2.80	0.0014	0.006	$1.22 \times 10^{-7}$	2.41	0.0012	0.006	$1.05 \times 10^{-7}$
Phe	0.0005	2.88	0.0014	0.006	$1.25 \times 10^{-7}$	2.48	0.0012	0.006	$1.08 \times 10^{-7}$
Ant	0.0005	1.70	0.0008	0.004	$7.39 \times 10^{-8}$	0.83	0.0004	0.002	$3.59 \times 10^{-8}$
Flur	0.05	27.38	1.3688	5.865	$1.19 \times 10^{-4}$	26.00	1.3001	6.715	$1.13 \times 10^{-4}$
Pyr	0.001	18.13	0.0181	0.078	$1.58 \times 10^{-6}$	15.99	0.0160	0.083	$1.39 \times 10^{-6}$
BaA	0.005	19.45	0.0973	0.417	$8.46 \times 10^{-6}$	17.68	0.0884	0.45	$7.69 \times 10^{-6}$
Chry	0.03	9.71	0.2913	1.248	$2.53 \times 10^{-5}$	9.16	0.2747	1.419	$2.39 \times 10^{-5}$
BbF	0.1	21.93	2.1927	9.395	$1.91 \times 10^{-4}$	20.80	2.0803	10.74	$1.81 \times 10^{-4}$
BkF	0.05	13.98	0.6992	2.983	$6.08 \times 10^{-5}$	12.90	0.6452	3.332	$5.61 \times 10^{-5}$
BaP	1	10.94	10.9426	46.88	$9.52 \times 10^{-4}$	9.96	9.9849	51.57	$8.69 \times 10^{-4}$
DbA	1.1	5.92	6.5163	27.92	$5.67 \times 10^{-4}$	3.86	4.2436	21.91	$3.69 \times 10^{-4}$
BghiP	0.02	16.14	0.3229	1.383	$2.81 \times 10^{-5}$	11.04	0.2208	1.140	$1.92 \times 10^{-5}$
InP	0.1	9.76	0.9764	4.183	$8.49 \times 10^{-5}$	4.95	0.4949	2.556	4.31×10 <sup>-5</sup>

表3 乌鲁木齐市冬季大气颗粒物中 PAHs 的毒性当量浓度及终身致癌超额危险度

 Table 3
 Toxic equivalent concentration and lifetime cancer excess risk of PAHs in atmospheric particulates in Urumqi

## 3 结论 (Conclusion)

(1)2016—2017 年冬季乌鲁木齐市大气颗粒物浓度较高,污染严重,PM<sub>10</sub>和 PM<sub>25</sub>质量浓度均超过 国家二级标准,超标率分别为 77%和 85%.春节期间的大气颗粒物浓度明显高于春节前期,大量的烟花 爆竹燃放和低温、高湿度、低风速等气象因素使大气颗粒物浓度增高.

(2) 在春节期间不仅颗粒物浓度发生增高, 而且颗粒物中 PAHs 的含量也变高, 细粒子中 PAHs 的 增高更明显. PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>中 PAHs 的组成特征基本一致, 4 环 PAHs 含量最高, 其次是 5 环、6 环、3 环和 2 环. 春节前后因排放源的发生变化, 不同环数 PAHs 的占比也有变化, 春节期间高环 PAHs 的比例减 少, 反之中低环 PAHs 的比例增高.

(3)根据特征比值判别乌鲁木齐市冬季 PAHs 主要以本地源为主,春节前以交通为主、燃煤和生物 质燃烧为次的混合源污染在春季期间变化为燃煤和生物质燃烧为主、交通为次的污染.

(4)利用 BaP 浓度、毒性当量浓度(BaP<sub>eq</sub>)及终身致癌超额危险度(ECR)进行评估 PAHs 的毒性.结 果显示致癌性最强的 BaP 平均浓度超过国家标准的 4 倍; PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>中 $\Sigma$  BaP<sub>eq</sub>分别为 23.43 ng·m<sup>-3</sup>和 19.34 ng·m<sup>-3</sup>,其中 BaP 和 DbA 两种组分对 $\Sigma$  BaP<sub>eq</sub>的贡献率占 70%以上,表明机动车排放得 PAHs 有更 大毒性,因此春节之前的 PAHs 对人体健康的风险高于春节期间; PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>中总 ECR 分别为 2.04× 10<sup>-3</sup>和 1.68×10<sup>-3</sup>,超过国家最大的可接受水平(10<sup>-6</sup>—10<sup>-5</sup>)范围内.

(5)研究结果表明,乌鲁木齐市冬季大气污染比较严重,颗粒物和其中 PAHs 浓度都较高,必须采取 严格的控制力度.要减少一次污染物的排放,应加快能源结构调整,推进煤炭清洁高校集中可持续利用; 要建立"车-油-路"一体的移动源控制体系;要强化与周边区域协同控制.

**致谢:**本文撰写过程中北京大学环境科学与工程学院的谢绍东教授和他团队提供了良好的写作环境及珍贵的意见, 在此表示感谢.还有感谢姑力巴努·艾尼硕士的一直支持和帮助.

## 参考文献(References)

- SHEN G, WANG W, YANG Y, et al. Emission factors and particulate matter size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustions in rural Northern China [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(39): 5237-5243.
- [2] LAMMEL G, SEHILI A M, BOND T C, et al. Gas/particle partitioning and global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons A modelling approach[J]. Chemosphere, 2009, 76(1): 98-106.
- [3] 麦麦提・斯马义, 帕丽达・牙合甫, 努尔比亚・藿加吾买尔. 乌鲁木齐市周边地区土壤中多环芳烃的含量及来源[J]. 土壤, 2016, 48(6): 1166-1171.

MAIMAITI · Simayi, PALIDA · Yahefu, NUERBIYA · Houjiawumaier. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils around Urumqi City[J]. Soil, 2016, 48(6): 1166-1171 (in Chinese).

- [4] YIN H, MU S, ZHAO L, et al. Microscopic morphology and elemental composition of size distributed atmospheric particulate matter in Urumqi, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 69(7): 2139-2150.
- [5] 帕丽达·牙合甫,努尔比亚·霍加吾买尔,麦麦提·斯马义. 乌鲁木齐采暖期 TSP、PM<sub>10</sub>、PM<sub>5</sub>、PM<sub>2.5</sub>中重金属污染水平评价[J]. 中国环境监测, 2016, 32(5): 56-59.
   PALIDA·Yahefu, NUERBIYA·Houjiawumaier, MAIMAITI·Simayi. Evaluation on heavy metal pollution levels in TSP, PM<sub>10</sub>, PM<sub>5</sub>, PM<sub>2.5</sub> during Heating Period of Urumqi[J]. Environmental Monitoring in China, 2016, 32(5): 56-59 (in Chinese).
- [6] KONG S, LI X, LI L, et al. Variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric PM<sub>2.5</sub> during winter haze period around 2014 Chinese Spring Festival at Nanjing: Insights of source changes, air mass direction and firework particle injection [J]. Science of the Total Environment, 2015, 520: 59-72.
- [7] LI X, GUO X, LIU X, et al. Distribution and sources of solvent extractable organic compounds in PM<sub>2.5</sub> during 2007 Chinese Spring Festival in Beijing[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(2): 142-149.
- [8] WU Y, YANG L, ZHENG X, et al. Characterization and source apportionment of particulate PAHs in the roadside environment in Beijing
   [J]. Science of the Total Environment, 2014, 470-471(2): 76-83.
- [9] KONG S, DING X, BAI Z, et al. A seasonal study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>2.5-10</sub> in five typical cities of Liaoning Province, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 183(1): 70-80.
- [10] 周变红, 张承中, 王格慧. 春节期间西安城区碳气溶胶污染特征研究[J]. 环境科学, 2013, 34(2): 448-454.

ZHOU B H, ZHANG C Z, WANG G H. Study on Pollution characteristics of carbonaceous aerosols in Xi'an City During the Spring Festival [J]. Environmental Sciences, 2013, 34(2): 448-454 (in Chinese).

- [11] 李杏茹,郭雪清,刘欣然,等. 2007 年春节期间北京大气颗粒物中多环芳烃的污染特征[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2099-2104.
   LI X R, GUO X Q, LIU X R, et al. Pollution characteristic of PAHs in atmospheric particles during the spring festival of 2007 in Beijing
   [J]. Environmental Sciences, 2008, 29(8): 2099-2104 (in Chinese).
- [12] 李军,孙春宝,刘咸德,等. 气象因素对北京市大气颗粒物浓度影响的非参数分析[J]. 环境科学研究, 2009, 22(6): 663-669.
   LI J, SUN C B, LIU X D, et al. Non-parameter statistical analysis of impacts of meteorological conditions on PM concentration in Beijing
   [J]. Research of Environmental Sniences, 2009, 22(6): 663-669 (in Chinese).
- [13] 杨丽莉,王美飞,张予燕,等.南京市大气颗粒物中多环芳烃变化特征[J].中国环境监测,2016,32(1):53-57.
   YANG L L, WANG M F, ZHANG Y Y, et al. Distribution variation characteristics of polycyclic aromatic ydrocarbons (PAHs) in airborne particles of Nanjing[J]. Environmental Monitoring in China, 2016, 32(1):53-57 (in Chinese).
- [14] 张蕾,姬亚芹,赵静波,等. 鞍山市冬季大气 PM<sub>2.5</sub>中多环芳烃的来源解析及毒性评价[J]. 环境化学, 2017, 36(12) :2668-2675.
   ZHANG L, JI Y Q, ZHAO J B, et al. Sources apportionment and toxicity assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM<sub>2.5</sub> of Anshan City in winter[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(12) : 2668-2675 (in Chinese).
- [15] 焦海涛,孙湛,刘仲,等.济南市社区大气 PM<sub>2.5</sub>中多环芳烃的污染特征及健康风险评价[J].环境与健康杂志,2016,33(5): 425-428.
   JIAO H T, SUN Z, LIU Z, et al. Pollution characterization and health risk assessment of PAHs in PM<sub>2.5</sub> in Ji'nan[J]. J Environ Health,

JIAO = 1, SON Z, EIO Z, et al. Follution characterization and nearth risk assessment of PARs in  $PM_{2,5}$  in JI nan [J]. J Environ nearth, 2016, 33(5): 425-428 (in Chinese).

- [16] 李英红,饶志国,谭吉华,等.兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析[J],环境科学,2016,37(7):2428-2435.
   LI Y H, RAO Z G, TAN J H, et al. Pollutional characteristics and sources analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric fine particulate matter in Lanzhou City[J]. Environmental Sciences, 2016, 37(7): 2428-2435 (in Chinese).
- [17] 段二红,张微微,李璇,等. 石家庄市采暖期大气细颗粒物中 PAHs 污染特征[J]. 环境科学研究, 2017, 30(2): 193-201.
   DUAN E H, ZHANG W W, LI X, et al. Characteristics of PAHs in fine atmospheric particulate matter in Shijiazhuang City in heating season[J]. Research of Environmental Sniences, 2017, 30(2): 193-201 (in Chinese).
- [18] 陈刚,周潇雨,吴建会,等.成都市冬季 PM<sub>2.5</sub>中多环芳烃的源解析与毒性源解析[J].中国环境科学,2015,35(10):3150-3156.
   CHEN G, ZHOU X Y, WU J H, et al. Source apportionment and toxicity quantitation of PM<sub>2.5</sub>-associated polycyclic aromatic hydrocarbons obtained from Chengdu, China[J]. China Environmental Science, 2015, 35(10): 3150-3156 (in Chinese).
- [19] 周海军, 杜远江, 都达古拉, 等. 呼和浩特市冬季 PM<sub>10</sub>中多环芳烃的污染特征及来源解析[J]. 环境化学, 2016, 35(8): 1707-1714.
   ZHOU H J, DU YJ, DUDAGULA, et al. Characterization and source apportionment of Polycyclic aromatic hydrocarbons bound to PM<sub>2.5</sub>
- [20] MA W L, SUN D Z, SHEN W G, et al. Atmospheric concentrations, sources and gas-particle partitioning of PAHs in Beijing after the 29th Olympic Games[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(7):1794-1801.

during winter in Hohhot[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(8): 1707-1714 (in Chinese).

- [21] 董群,赵普生,陈一娜. 降雨对不同粒径气溶胶粒子碰撞清除能力[J]. 环境科学, 2016, 37(10): 3686-3692.
   DONG Q, ZHAO P S, CHEN Y N. Impact of collision removal of rainfall on aerosol particles of different sizes [J]. Environmental Sciences, 2016, 37(10): 3686-3692 (in Chinese).
- [22] SOSA B S, PORTA A, LERNER J E C, et al. Human health risk due to variations in PM<sub>10</sub>-PM<sub>2.5</sub> and associated PAHs levels [J]. Atmospheric Environment, 2017, 160: 27-35.
- [23] 谢鸣捷,王格慧,胡淑圆,等.南京夏秋季大气颗粒物和 PAHs 组成的粒径分布特征[J].中国环境科学,2008,28(10):867-871.
   XIE M J, WANG G H, HU S Y, et al. Size distributions of particulate matter and PAHs from Naming in summer and autumn[J]. China Environmental Science, 2008, 28(10): 867-871 (in Chinese).
- [24] WU D, WANG Z, CHEN J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at a coal-based industrial city: Implication for PAH control at industrial agglomeration regions, China[J]. Atmospheric Research, 2014, 149(1): 217-229.
- [25] WANG G, KAWAMURA K, XIE M, et al. Size-distributions of n-hydrocarbons, PAHs and hopanes and their sources in the urban, mountain and marine atmospheres over East Asia[J]. Atmospheric Chemistry & Physics Discussions, 2009, 9(3): 8869-8882.
- [26] BOUROTTE C, FORTI M C, TANIGUCHI S, et al. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(21): 3799-3811.
- [27] KATSOYIANNIS A, BREIVIK K. Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification tool[J]. Environmental Pollution, 2014, 184(1): 488-494.
- [28] DVORSKA A, LAMMEL G, KLANOVA J. Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(2): 420-427.
- [29] 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.
- [30] PARK S U, KIM J G, JEONG M J, et al. Source identification of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial complex using

diagnostic ratios and multivariate factor analysis [J]. Archives of environmental contamination and toxicology, 2011, 60(4): 576-589.

- [31] MANTIS J, CHALOULAKOU A, SAMARA C. PM<sub>10</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece[J]. Chemosphere, 2005, 59(5): 593-604.
- [32] SHI J, PENG Y, LI W, et al. Characterization and source identification of PM<sub>10</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in urban Air of Tianjin, China[J]. Aerosol & Air Quality Research, 2010, 10(5): 507-518.
- [33] WANG G, HUANG L, ZHAO X, et al. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China[J]. Atmospheric Research, 2006, 81(1): 54-66.
- [34] HOU X, ZHUANG G, SUN Y, et al. Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and fatty acids in PM<sub>2.5</sub> aerosols in dust season in China[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(18): 3251-3262.
- [35] 张承中,陈静,刘立忠,等.西安市大气中多环芳烃的季节变化及健康风险评价[J].环境工程学报,2012,6(12):4579-4584.
   ZHANG C Z, CHEN J, LIU L Z, et al. Seasonal variation and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in air of Xi'an
   [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering. 2012, 6(12): 4579-4584 (in Chinese).
- [36] 中国环境科学研究院. 环境空气质量标准[M].北京:中国环境科学出版社, 2012.
   Chinese Research Academy of Environmental Sciences. Ambient air quality standards[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2012(in Chinese).
- [37] PETRY T, SCHMID P, SCHLATTER C. The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. Chemosphere, 1996, 32(4): 639-648.
- [38] NISBET I C T, LAGOY P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992, 16(3): 290-300.
- [39] YANG H H, CHEN C M. Emission inventory and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere at a suburban area in Taiwan[J]. Chemosphere, 2004, 56(10): 879-887.
- [40] ZHANG Y, TAO S. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emissions in China [J]. Environmental Pollution, 2008, 156(3): 657-663.

rock