

长沙市某区域大气 PM_{2.5} 中多环芳烃的污染特征分析

苏莎¹, 杨珍¹, 汪琼¹, 李乐²

(1. 长沙市疾病预防控制中心, 湖南省长沙市 410000; 2. 南华大学公共卫生学院, 湖南省衡阳市 421001)

[关键词] PM_{2.5}; 多环芳烃; 长沙市; 污染特征

[摘要] **目的** 了解长沙市某区域大气 PM_{2.5} 中多环芳烃的污染特征和危害。**方法** 采集大气 PM_{2.5} 样品共 84 个。用高效液相色谱法测定样品中多环芳烃质量浓度, 分析不同时期多环芳烃污染特征, 利用特征比值法识别其主要来源。**结果** 研究区域多环芳烃(PAHs) 污染物以 6 环化合物为主, 16 种 PAHs 总质量浓度(∑₁₆PAHs) 年均值为(9.47±9.68) ng/m³, 中位数为 5.13 ng/m³, 其中冬季∑₁₆PAHs 中位数最高, 夏季最低。苯并[a]芘(BaP) 年均质量浓度低于 GB3095—2012 环境空气质量标准(年平均 1 ng/m³), BaP 24 h 平均质量浓度超过标准质量浓度限值(2.5 ng/m³) 仅 2 天, 超标 2.38%。特征比值法判断出 PAHs 的主要来源为机动车尾气。**结论** 长沙市某区域大气 PM_{2.5} 中 PAHs 污染水平冬季高于其他季节, 提倡绿色低碳出行。

[中图分类号] R122.2

[文献标识码] A

Pollution characteristics of PAHs in PM_{2.5} at a district of Changsha

SU Sha¹, YANG Zhen¹, WANG Qiong¹, LI Le²

(1. Changsha Center for Disease Control and Prevention, Changsha, Hunan 410000, China; 2. School of Public Health, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

[KEY WORDS] PM_{2.5}; polycyclic aromatic hydrocarbons; Changsha; pollution characteristics

[ABSTRACT] **Aim** In order to understand the pollution characteristics and hazards of PAHs in PM_{2.5} at a certain district of Changsha city. **Methods** 84 PM_{2.5} samples were collected. The concentrations of PAHs in the samples were determined by HPLC, the pollution characteristics of PAHs in different periods were analyzed, and the main sources were identified by feature ratio method. **Results** The PAHs pollutants in the study area were mainly 6-ring compounds, the average annual concentration of 16 kinds of PAHs (∑₁₆PAHs) was (9.47±9.68) ng/m³, and the median value was 5.13 ng/m³. The highest median value of ∑₁₆PAHs in winter was the higher, summer is the lowest. The average annual concentration of benzo(a)pyrene (BaP) was lower than the GB3095-2012 ambient air quality standard (annual average of 1 ng/m³), and the 24-hour average concentration of BaP exceeded the standard concentration limit (2.5 ng/m³) for only 2 days, exceeding 2.38%. The main source of PAHs was automobile exhaust by feature ratio method. **Conclusions** The pollution level of PAHs in PM_{2.5} at a certain district of Changsha in winter is higher than that in other seasons, Green and low-carbon travel should be strongly advocated.

2015 年全球疾病负担报告显示, 中国因细颗粒物(particulate matter, PM_{2.5}) 污染所导致相关疾病的发病率逐年上升^[1]。空气污染不仅严重制约社会经济的可持续发展, 而且威胁人民群众身体健康。PM_{2.5} 比表面积大, 粒径小, 一些有机化合物、金属及类金属元素、阴阳离子等易吸附在其表面^[2]。多

环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是具有两个或两个以上苯环结构的烃类化合物, 是大气环境中分布最广泛、危害性最大的有机污染物之一, 几乎可全部吸附在 PM_{2.5} 上。PAHs 可参与机体代谢, 具有“致癌、致畸和致突变”的“三致”特征^[3-4]。迄今已发现有 200 余种 PAHs, 美国环保局

[收稿日期] 2020-12-02

[修回日期] 2021-03-08

[基金项目] 湖南省重点研发计划(2018SK2029)

[作者简介] 苏莎, 主管公卫医师, 研究方向为环境对健康影响, E-mail 为 252950724@qq.com。通信作者杨珍, 硕士, 主管技师, 研究方向为环境中有毒有害物质检验, E-mail 为 84419501@qq.com。通信作者李乐, 博士, 教授, 研究方向为重金属及放射性污染防控、核应急生物预警、纳米材料开发与应用、环境中有毒有害物质监测, E-mail 为 usclile@126.com。

将萘(2 环)、芴(3 环)、蒽(3 环)、苊(3 环)、蒽(3 环)、菲(3 环)、芘(4 环)、屈(4 环)、苯并(a)蒽(4 环)、荧蒽(4 环)、苯并(b)荧蒽(5 环)、苯并(a)芘(5 环)、苯并(k)荧蒽(5 环)、二苯并(a,h)蒽(5 环)、苯并(g,h,i)芘(6 环)、茚并(1,2,3-cd)芘(6 环)等 16 种对人体危害较大的 PAHs 列入优先控制污染物名单^[5]。目前中国很多地区均有 PAHs 污染特征分析报道,尤其是京津冀^[6]、长三角^[7]等经济发达地区。长沙市近年经济发展迅速,人口密度大,交通拥挤,但鲜有文献报告 PM_{2.5} 中 PAHs 污染特征及危害。本文在长沙市某国控空气质量监测点同一位置设定采样点,利用中流量智能 TSP 采样器及玻璃纤维滤膜采样,对大气颗粒物 PM_{2.5} 中 PAHs 污染特征进行分析,报道如下。

1 材料和方法

1.1 样品采集

以长沙市某国控空气质量监测站覆盖范围为研究区域,按照中国疾病预防控制中心《空气污染对人群健康影响监测与防护工作手册》选点要求,采样点设置在该国控空气质量监测站点旁,监测点距地面 15 m,周围为住宅相对密集、车流量大的中心地带,代表一般城区常见的环境状况,周围无大型工业企业。采用青岛崂应 2030 型中流量智能

TSP 采样器和玻璃纤维滤膜(90 cm 直径,英国 Whatman 公司),于 2019 年 3 月—2020 年 2 月每月 10~16 日连续采样(共 84 天),采样期分为春(3~5 月)、夏(6~8 月)、秋(9~11 月)和冬(12~次年 2 月)4 个季节。采样流量 100 L/min,每日采样时间 20 h,获得有效样品数 84 份,同时按照采样标准方法要求记录环境温度、湿度、大气压等各种气象参数。

1.2 样品分析

取适量采样滤膜,在滤膜上加入替代物,剪碎后放入 15 mL 比色管中加入可以浸没滤膜的适量乙腈,盖好盖后使用涡旋振荡器混合均匀,在水浴中超声 30 min,超声后再次采用涡旋振荡器混合,用注射器将萃取液吸出,并采用孔径 0.45 μm 的针式过滤器过滤萃取液到样品瓶中,15 种 PAHs 采用液相色谱仪荧光检测器定量测定,蒽采用二极管阵列检测器检测,波长设定为 230 nm。

1.3 PM_{2.5} 中多环芳烃的来源分析

不同排放源产生的多环芳烃的化学组成和相对质量浓度具有一定差异,且每种燃烧源排放出的多环芳烃之间的比例相对固定,因此利用特征化合物的质量浓度比值对污染物进行来源解析。特征比值法为国际上常用辨别大气中多环芳烃污染源的定性方法^[8](表 1)。

表 1 各种多环芳烃的特征比值来源解析

项目	燃煤	汽油燃烧	柴油燃烧
苯并[a]芘/苯并[g,h,i]芘	0.9~6.6 ^[9]	0.30~0.40 ^[9]	0.46~0.80 ^[9]
芘/苯并[a]芘	<1.0 ^[10]	1.0~6.0 ^[10]	/
荧蒽/(芘+荧蒽)	0.68~0.74 ^[11]	0.40~0.50 ^[11]	0.60~0.70 ^[11]
苯并[a]芘/(苯并[a]芘+屈)	0.07~0.24 ^[12]	0.49 ^[10]	0.68 ^[10]
茚并[1,2,3-c,d]芘/(茚并[1,2,3-c,d]芘+苯并[g,h,i]芘)	0.56 ^[11-12]	0.18 ^[11-12]	0.35~0.37 ^[11-12]

1.4 质量控制

检测人员、检测方法、设备和标准物质、空气污染物现场采样、样品运输保存、实验室成分分析等实施全过程质量控制。实验过程中设置滤膜空白、试剂空白、加标空白、样品空白和平行样品。分析所用的试剂均为色谱纯,所用实验器材均用乙醇浸泡,样品瓶浸泡后 180 ℃烘烤 5 h。试剂空白、滤膜空白和实验室空白未检出所要测定的目标化合物,表明溶剂及滤膜没有受到污染,检测方法可行;采样空白样品结果表明样品在运输、样品采集、分析

全过程没有受到污染;平行样品的测定结果相对偏差均小于 10%。测定的 16 种 PAHs 的工作曲线线性良好,相关系数 R²≥0.999。样品加标回收实验 16 种 PAHs 的回收率范围在 85%~125%。

1.5 统计学方法

利用 Excel 2010 建立数据库,SPSS26.0 进行统计分析,Kolmogorov-Smirnov 进行正态性检验,偏态分布用中位数表示,组间比较采用 t 检验或非参数秩和检验,P<0.05 为差异有显著性。

2 结 果

2.1 PM_{2.5} 中多环芳烃的质量浓度水平

4 个季节及全年 PAHs 质量浓度均为偏态分布。16 种 PAHs 总质量浓度 (Σ_{16} PAHs) 年均值为 $(9.47 \pm 9.68) \text{ ng/m}^3$, 中位数为 5.13 ng/m^3 。其中含量较高的组分为苯并(g,h,i)芘(benzo[ghi]perylene, BghiP)。4 个季节 Σ_{16} PAHs 中位数呈明显

的季节变化规律, 其中冬季最高, 夏季最低, 且冬季大于其他 3 个季节, 夏季低于其他 3 个季节 ($P < 0.05$; 表 2)。苯并[a]芘(benzo(a)pyrene, BaP) 是致癌性 PAHs 的代表, 本研究中 BaP 年均质量浓度 $(0.46 \pm 0.80) \text{ ng/m}^3$, 低于 GB3095—2012 环境空气质量标准(年平均 1 ng/m^3), BaP 24 h 平均质量浓度超过标准质量浓度限值(2.5 ng/m^3) 仅 2 天, 超标 2.38%。

表 2 不同季节 16 种 PAHs 质量浓度水平

多环芳烃/(ng/m ³)	春季(n=21)		夏季(n=21)		秋季(n=21)		冬季(n=21)		全年	
	均值	中位数	均值	中位数	均值	中位数	均值	中位数	均值	中位数
萘	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
萘烯	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
芴	0.11	0.09	0.10	0.12	0.18	0.17	0.19	0.15	0.14	0.14
芘	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.08	0.01	0.03	0.01
菲	0.68	0.53	0.46	0.47	0.61	0.53	1.48	1.00	0.81	0.58
蒽	0.07	0.00	0.02	0.00	0.08	0.07	0.19	0.09	0.09	0.05
荧蒽	0.56	0.56	0.22	0.22	0.59	0.52	1.24	1.10	0.65	0.44
芘	0.68	0.61	0.18	0.17	0.38	0.37	1.15	1.12	0.60	0.39
屈	0.54	0.40	0.56	0.50	1.39	0.97	3.50	2.72	1.50	0.73
苯并[a]蒽	0.34	0.13	0.03	0.00	0.17	0.12	0.70	0.36	0.31	0.13
苯并[b]荧蒽	0.54	0.45	0.19	0.18	0.52	0.35	1.13	0.87	0.59	0.37
苯并[k]荧蒽	0.09	0.00	0.15	0.15	0.52	0.34	1.19	1.07	0.49	0.22
苯并[a]芘	0.36	0.00	0.04	0.00	0.37	0.00	1.07	0.67	0.46	0.01
二苯并[a,h]蒽	0.13	0.09	0.03	0.04	0.10	0.07	1.47	0.29	0.43	0.08
苯并[g,h,i]芘	1.03	0.83	0.97	0.82	2.41	1.84	5.32	4.17	2.43	1.36
茚并[1,2,3-cd]芘	0.68	0.60	0.24	0.24	0.68	0.47	1.30	1.09	0.73	0.45
Σ_{16} PAHs	6.03	4.55	3.40	3.13 ^a	8.22	6.04	20.22	15.20 ^a	9.47	5.13

注:a 为 $P < 0.05$, 与其他季节比较。

2.2 PM_{2.5} 中 PAHs 组成特征

研究区域 PM_{2.5} 中, 全年 6 环 PAHs 占主要地位 (33%), 其次为 4 环、5 环, 2~3 环 PAHs 最少 (图 1)。

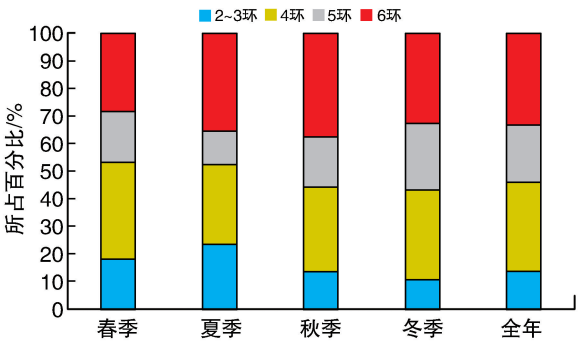


图 1 不同季节 PM_{2.5} 中 PAHs 环数分布

2.3 PM_{2.5} 中 PAHs 的来源解析

芘/苯并[a]芘比值提示大气 PM_{2.5} 中 PAHs 主要来源为汽油燃烧。荧蒽/(芘+荧蒽)、茚并[1,2,3-c,d]芘/(茚并[1,2,3-c,d]芘+苯并[g,h,i]芘)比值提示 PAHs 主要来源为汽油和柴油燃烧 (表 3)。

表 3 大气 PM_{2.5} 中 4 个季节 PAHs 的特征比值 (n=21)

项目	春季	夏季	秋季	冬季
苯并[a]芘/苯并[g,h,i]芘	0.35	0.04	0.15	0.20
芘/苯并[a]芘	1.88	4.80	1.04	1.07
荧蒽/(芘+荧蒽)	0.45	0.56	0.61	0.52
苯并[a]芘/(苯并[a]芘+屈)	0.99	0.87	0.96	0.97
茚并[1,2,3-c,d]芘/(茚并[1,2,3-c,d]芘+苯并[g,h,i]芘)	0.40	0.20	0.22	0.20

3 讨 论

研究区域 Σ_{16} PAHs 年均质量浓度低于兰州市^[13]、天津市^[6]、济南市^[14]等北方城市,高于广州^[7]、海口^[15]市。这可能是因为兰州市、天津、济南等北方城市冬季有明显的采暖期,且以燃煤为主,夜间冷,逆温天气多,降水少于南方,污染物不容易扩散。广州、海口气温高,大气垂直运动更活跃,近地面湍流作用更强,且沿海地区因为海陆风的影响更有利于污染物的扩散,大气中污染物质量浓度低。 $PM_{2.5}$ 中6环PAHs占主要地位,其次为4环5环,2~3环PAHs最少。气温和化合物相对分子质量是影响多环芳烃在气固相中分配的主要因素^[7]。低环数PAHs的蒸气压较低,更容易挥发为气体,因此在大气颗粒物中含量偏低;而高环数PAHs不易挥发,故易吸附在固体颗粒物中,导致质量浓度偏高。 $PM_{2.5}$ 中PAHs质量浓度水平季节变化明显,冬季显著高于其他季节,夏季显著低于其他季节,这主要与长沙气象条件和地形有关。长沙冬季温度低、降雨量少,且容易形成逆温,导致污染物聚集难以扩散;且由于气温低,使得汽车发动机燃烧速度减慢,引起不完全燃烧,机动车尾气排放增加,也导致污染物质量浓度升高。长沙地形自北向南逐渐变窄,冬季西北风携带着西北供暖地区的污染物进入后,受地形影响,污染物进入后聚集,不易扩散^[16];夏季则刚好相反。用特征比值法可判断出研究区域4个季节大气 $PM_{2.5}$ 中PAHs主要来源为汽油、柴油排放,与北方城市燃煤污染来源有明显的差异^[8],与长沙市的产业结构、取暖方式等基本一致,同时提示汽车尾气是长沙市大气污染的重要来源。因此为减少 $PM_{2.5}$ 中的PAHs暴露导致的健康危害,应该大力提倡使用新能源汽车,控制机动车数量,倡导绿色低碳出行;加强空气污染对健康影响防护宣教和干预工作,指导公众尽量减少冬季暴露,控制在室外活动的时间,正确选择和使用防霾口罩及空气净化器,减少空气污染物的吸入。

[参考文献]

- [1] COLLABORATORS GRF. Global, regional, and national comparative risk assessment of 79 behavioural, environmental and occupational, and metabolic risks or clusters of risks, 1990-2015: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2015[J]. *Lancet*, 2016, 388(10053): 1659-1724.
- [2] 何敏, 李婷, 黄艺. 攀枝花市 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 污染特征及相关性分析[J]. *天津科技*, 2021, 48(2): 80-85.
- [3] 李晶, 祝琳琳, 王男, 等. 沈阳市大气 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的污染特征及来源解析[J]. *环境监测管理与技术*, 2019, 31(1): 24-28.
- [4] 董磊, 姜楠, 王佳, 等. 郑州市大气 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的污染特征及健康风险评价[J]. *郑州大学学报(理学版)*, 2020, 52(2): 108-113.
- [5] 冷朋波, 王爱红, 王群利, 等. 宁波市某城区大气 $PM_{2.5}$ 中PAHs源解析及健康风险评估[J]. *环境与职业医学*, 2019, 36(1): 73-78.
- [6] 王玉雯, 许明, 冯利红, 等. 天津社区居民 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃室外呼吸暴露健康风险评估[J]. *环境与健康*, 2019, 36(4): 358-361.
- [7] 梁秀梅, 邹云锋, 王钰钰, 等. 广州市大气 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的季节变化特征及健康风险评价[J]. *环境与健康杂志*, 2017, 34(3): 220-224.
- [8] 赵岩, 冯利红, 李建平, 等. 天津市冬季 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃来源及健康风险评价[J]. *华南预防医学*, 2016, 42(1): 25-31.
- [9] CHEN H Y, TENG Y G, WANG J S. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Rizhao coastal area (China) using diagnostic ratios and factor analysis with nonnegative constraints[J]. *Sci Total Environ*, 2012, 414: 293-300.
- [10] LI J L, WANG Y X, ZHANG C X, et al. The source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the topsoil in Xiaodian sewage irrigation area, North of China[J]. *Ecotoxicology*, 2014, 23(10): 1943-1950.
- [11] LI B, FENG C, LI X, et al. Spatial distribution and source apportionment of PAHs in surficial sediments of the Yangtze Estuary, China[J]. *Mar Pollut Bull*, 2012, 64(3): 636-643.
- [12] BI X H, SIMONEIT BRT, SHENG G Y, et al. Characterization of molecular markers in smoke from residential coal combustion in China[J]. *Fuel*, 2008, 87(1): 112-119.
- [13] 原晓蓉, 赵红, 王宇红, 等. 兰州市城关区 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃污染特征及健康风险评价[J]. *环境卫生学杂志*, 2019, 9(2): 128-133.
- [14] 焦海涛, 孙湛, 刘仲, 等. 济南市社区大气 $PM_{2.5}$ 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.
- [15] 刘洁, 蹇丽, 李慧君, 等. 海口市秋冬季节 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃含量特征[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(6): 86-90.
- [16] 张小红. 长沙市 $PM_{2.5}$ 污染特征及其影响因素分析[J]. *企业技术开发(学术版)*, 2015, 34(7): 7-10.

(此文编辑 蒋湘莲)