

昆明城区大气 PM_{2.5} 中 PAHs 的污染特征及来源分析

毕丽玫¹, 郝吉明^{1,2}, 宁平¹, 史建武^{1*}, 施择³, 徐晓峰⁴ (1.昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南昆明 650500; 2.清华大学环境学院, 北京 100084; 3.云南省环境监测中心站, 云南昆明 650000; 4.昆明市环境监测中心, 云南昆明 650228)

摘要: 2013年4月至2014年1月期间,在昆明城区3个采样点采集了大气细颗粒物(PM_{2.5})样品,利用气相色谱-质谱联用仪对PM_{2.5}载带的16种PAHs进行定量分析.结果表明:工业区(金鼎山)、交通密集区(东风东路)、清洁对照点(西山森林公园)PM_{2.5}上PAHs平均含量分别为40.67, 22.64, 22.07ng/m³.通过常规气象因素及气团后向轨迹模型分析发现,起源于曲靖地区的污染气团传输及昆明大气高压形成的下沉气流是导致昆明PAHs浓度上升的重要原因.金鼎山、东风东路、西山森林公园的BaPeq浓度分别为6.28, 4.00, 2.94ng/m³,均高于国家环境空气质量二级标准(2.5ng/m³).源解析结果显示,工业区(金鼎山)和交通密集区(东风东路)的PAHs污染来源一致,主要来自机动车排放,其贡献率分别为50.80%和40.20%,其次为燃煤排放,贡献率为35.55%和39.23%,再次为生物质燃烧,贡献率为7.30%和7.98%;作为清洁对照点的西山森林公园的PAHs则来自汽车尾气排放(81.84%)和生物质燃烧排放(9.73%).

关键词: PM_{2.5}; PAHs; 时空分布特征; 气团轨迹; 源解析

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2015)03-0659-09

Characteristics and sources apportionment of PM_{2.5}-bound PAHs in Kunming. BI Li-mei¹, HAO Ji-ming^{1,2}, NING Ping¹, SHI Jian-wu^{1*}, SHI Ze³, XU Xiao-feng⁴ (1.Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2.School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3.Yunnan Environmental Monitoring Center, Kunming 650000, China; 4.Kunming Environmental Monitoring Center, Kunming 650228, China).*China Environmental Science*, 2015,35(3): 659-667

Abstract: A set of PM_{2.5} samples from three sampling sites belonging to the regional air monitoring networks of Kunming were collected during April 2013 to January 2014, and 16 selected PAHs were analyzed by GC-MS. Average concentrations of PM_{2.5}-bound PAHs from the industrial area (Jinding Mountain), traffic area (Dongfeng Tung Road) and clean area (Xishan Forest Park) were 40.67, 22.64, 22.07ng/m³. High atmospheric pressure and the input of air mass originated from the Qujing area were the cause of rising PAHs concentration in Kunming. Result of health risk assessment of PAHs showed, the concentration of BaPeq at Jinding Mountain, Dongfeng Tung Road and Xishan Forest Park was 6.28, 4.00, 2.94ng/m³, respectively, exceeded the national ambient air quality standard (2.5ng/m³) in China. The PAHs in industrial area and traffic area were mainly influenced by vehicle emission (50.80% and 40.20%), followed by coal combustion (35.55% and 39.23%), biomass combustion (7.30% and 7.98%); clean area was effected by vehicle emission (81.84%) and biomass combustion (9.73%).

Key words: PM_{2.5}; PAHs; distribution; air mass trajectory; sources apportionment

多环芳烃(PAHs)是一类广泛存在于环境中,具有三致效应的有机污染物.除少量的自然源排放,大部分PAHs主要来源于人类活动过程中化石燃料的不完全燃烧,其浓度和种类的差异主要来源于燃料和燃烧条件的不同^[1-2].PAHs是一类半挥发性有机物,不仅能以蒸汽形式存于大气中,也可以吸附在颗粒物上,通过“全球蒸馏效应”

和“蚱蜢跳效应”在大气环境中进行远距离迁移,造成全球性污染^[3].国内外学者对大气环境中PAHs污染特征、来源及毒性效应进行了大量的

收稿日期: 2014-07-16

基金项目: 云南省社会发展科技项目(2012CA016),国家自然科学基金(21207055)

* 责任作者, 讲师, shijianwu2000@sina.com

研究,国内研究主要集中在北方工业城市^[4-7]、以及以珠江三角洲为代表的南方城市^[8-10]。而昆明市作为云贵高原典型城市,环境空气质量长期处于较好水平,目前尚未出现有关昆明市大气 PM_{2.5} 中 PAHs 来源研究的报道。

昆明市年均气温 14.5℃,全年降水量约

1031mm,相对湿度为 74%。近年来,交通和工业快速发展,大气污染问题日趋严重。由于工业燃煤及机动车尾气排放是大气 PAHs 的重要来源^[11-12],在本研究中选择其代表性采样点,对大气 PM_{2.5} 载带的 PAHs 进行采样分析,研究其污染特征和可能的来源,为昆明空气污染防治和管理提供科学依据。

表 1 采样点位基本情况

Table 1 Description of sampling site

序号	点名名称	空间方位及城市 功能特征	功能区 类别	城市区域功能特 征	站点位置		海拔 (m)
					经度(E)	纬度(N)	
1 [#]	东风东路	市中心一环路内	II	交通密集区	102°43'	25°24'	1900
2 [#]	金鼎山	城市西北郊	II	工业区	102°41'	25°00'	1920
3 [#]	西山森林公园	城市西南郊,上风向	I	风景区	102°37'	24°57'	2300

1 材料与方法

1.1 样品采集

大气 PM_{2.5} 采样点位于昆明城区的东风东路、金鼎山、西山森林公园,均布置在昆明市环境监测中心的大气自动监测站内,可以方便的获取常规监测大气污染物浓度数据。具体的采样点位信息如表 1 所示。

每个季节选取 5d 进行采样,具体时间为 2013 年 4 月 18~22 日、7 月 22~26 日、10 月 23~27 日、2014 年 1 月 9~13 日。采样器为武汉天虹 TH-1000C 型大流量空气总悬浮微粒采样器,每个样品采集 24h(9:00~次日 9:00),设定流量为 1.05m³/min±3%,切割粒径为 2.5μm。选取玻璃纤维滤膜(长×宽:18cm×23cm)进行吸附采样,采样前,将玻璃纤维滤膜置于 450℃ 条件下烘烤 4h,去除滤膜中挥发组分对称重以及对空白的影响。

1.2 样品预处理及实验方法

加入 2 种代标(芴-D₁₀ 和芘-D₁₀;SUPELCO,美国)后,用二氯甲烷和丙酮(HPLC 纯, Tedia 公司,美国)的混合液(1:1,体积比)进行超声萃取,萃取液旋转蒸发浓缩后,经硅胶柱分离净化,氮(99.99%,大连大特,中国)吹定容至 1mL,用于 GC-MS 分析。

16 种优先控制的 PAHs:萘(Nap)、芴(AcPy)、二氢芴(AcP)、芴(Flu)、菲(PA)、蒽(Ant)、荧蒽(FL)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、蒽(CHR)、苯并[b]荧蒽

(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、二苯并[a,h]蒽(DBA)、苯并[ghi]芘(BghiP)、茚并[1,2,3-cd]芘(IND)的定量分析由 TRACE GC 2000-TRACE MS 气质联用仪(Thermo Finnigan, 美国)完成,色谱柱为 DB-5MS 毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm, Thermo Finnigan, 美国)。色谱条件:以高纯氦气(99.999%,大连大特,中国)为载气,恒定流速 1.0mL/min,不分流进样,进样温度 280℃。程序升温:起始温度 70℃,恒温 2min,以 10℃/min 速率升至 260℃,恒温 8min,再以 5℃/min 速率升至 300℃,保持 5min。质谱条件:EI 模式,离子源温度 300℃,电子轰击能 70eV。

1.3 质量控制与保证

表 2 大气污染物在线监测方法

Table 2 Online monitoring methods of air pollutants

污染物	检测方法	仪器型号	厂家
SO ₂	紫外荧光法	Model 43i	美国 Thermo
NO、NO ₂ 、NO _x	化学发光法	Model 43i	美国 Thermo
CO	气体滤波相关 红外吸收法	Model 48i	美国 Thermo
O ₃	紫外光度法	Model 49i	美国 Thermo
PM ₁₀	β 射线法	Fh62c14	美国 Thermo
PM _{2.5}	β 射线法	5030 SHARP	美国 Thermo

实验室中所有操作均经过严格的质量控制。设置 1 个野外空白和 2 个实验室空白,结果均未

检出目标化合物.在每个采样期随机选出一个样品加入代标,4 个样品中 2 种代标(芴-D₁₀ 和芘-D₁₀)的回收率分别为 77%~109% 和 52%~99%,满足实验分析方法的要求,文中给出的数据均经过回收率校正.

1.4 大气污染物浓度和气象数据的收集

3 个采样点同时期的大气污染物浓度(SO₂、NO、NO₂、NO_x、PM₁₀、CO、O₃、PM_{2.5})来自采样点所在的国家空气质量监测子站在线监测数据,监测方法如表 2 所示.3 个采样点的同步气象数据(温度、相对湿度、风速、压强、能见度)从昆明市气象局获取.

表 3 昆明城区大气 PM_{2.5} 载带的 PAHs 浓度与其他城市的对比(ng/m³)

Table 3 Comparison of average PM_{2.5}-bound PAH concentrations with other cities (ng/m³)

PAHs	昆明 (本研究)	北京, 2008 ^[16]	天津, 2013 ^[17]	重庆, 2013 ^[18]	Atlanta, 2009 ^[19]	Madrid, 2012 ^[20]	Italy, 2012 ^[21]
Nap	0.27	0.49	1.06	0.17	N.A	0.06	N.A
AcPy	0.94	0.61	0.56	0.23	0.001	N.A	N.A
Acp	0.00	0.46	0.17	0.08	0.017	0.003	N.A
Flu	0.04	2.03	0.50	0.21	N.A	0.023	0.03
PA	2.05	7.87	2.00	0.66	0.040	0.136	0.23
Ant	0.18	1.43	0.50	0.29	0.004	0.008	0.13
FL	2.11	7.26	8.85	2.54	0.073	0.208	0.42
Pyr	3.10	7.08	6.43	1.44	0.085	0.261	0.49
BaA	1.91	4.52	5.99	3.37	0.079	0.041	0.47
CHR	3.38	8.76	7.85	5.50	0.106	0.098	0.50
BbF	3.54	38.83	14.16	13.84	0.296	0.067	0.37
BkF	1.65	6.37	2.21	12.15	0.083	N.A	0.32
BaP	3.02	5.73	4.52	6.23	0.167	N.A	0.21
DBA	0.09	7.86	1.65	4.44	0.008	N.A	0.20
BghiP	3.08	4.60	6.74	11.40	0.159	N.A	0.12
IND	2.91	15.70	8.11	12.42	0.290	N.A	0.13
ΣPAHs	28.26	119.60	71.30	74.97	1.408	0.905	3.62

注:N.A为无数据

2 结果与讨论

2.1 PAHs 浓度变化特征

对 4 个季度 PM_{2.5} 载带的 16 种 PAHs 进行定量分析,16 种 PAHs 的总浓度(ΣPAHs)在东风东路、金鼎山、西山森林公园采样点的浓度范围分别为 0.43~97.43ng/m³、1.51~115.85ng/m³、0.65~124.82ng/m³,平均值为 (22.64±29.58)ng/m³、(40.67±34.41)ng/m³、(22.07±32.82)ng/m³.主要的 PAH 单体为 4~6 环的物种:Pyr、CHR、BbF、BaP、BghiP、IND,这 6 种单体在东风东路、金鼎山、西山森林公园采样点的浓度分别占 ΣPAHs 的 67.85%、69.21%、63.33%.ΣPAHs 的质量浓度在金鼎山(工业区)最高,几乎是东风东路(交通密集

区)和西山森林公园(清洁对照点)浓度的总和,说明工业区大量的工业废气排放对昆明城区 PAHs 质量浓度有较大贡献.东风东路位于主城中心区交通密集区,车流量达到 3436 辆/h,受机动车尾气污染较大.西山森林公园作为昆明市的清洁对照点,周围无工业污染源,但监测点可能会受到周边分布着的安石、明波两条高速公路和昆安高速、高海高速等交通源 PAHs 污染的影响.

按照苯环数将 16 种 PAHs 进行划分,其中 2 环-PAHs 有 Nap,3 环-PAHs 有 Acpy, Acp, Flu, PA 和 Ant,4 环-PAHs 有 FL, Pyr, BaA 和 CHR,5 环-PAHs 有 BbF, BkF 和 BaP,6 环-PAHs 有 IND, DBA 和 BghiP.昆明城区 3 个采样点 PM_{2.5} 载带的各环 PAHs 占 ΣPAHs 比例为:4 环-PAHs(36%~

39%)>5 环-PAHs(28%~30%)>6 环-PAHs(17%~23%)>2~3 环-PAHs(11%~16%)。图 1 展示了昆明城区不同环数的 PAHs 四季分布特征。李久海等^[13]研究了稻草焚烧产生的多环芳烃排放特征,发现 Acp 浓度最大,其次为 Nap、PA 和 Flu;谢鸣捷等^[14]也发现夏秋季农村秸秆焚烧排放的 PAHs 以低分子量 PAHs 为主。在本研究中 2~3 环 PAHs 在秋季出现最高值,推测秋季昆明可能受到生物质燃烧排放的影响。4 环-PAHs 中茈蒽、蒽和芘等作为燃煤排放的特征化合物^[15],在冬季的比例明显高于夏季,表明冬季燃煤排放的影响较大,这可能与昆明部分城郊居民冬季燃用煤炭取暖有关。5~6 环 PAHs 在夏季所占比例最高,则可能与夏季采样期低环数 PAHs 在颗粒物中含量迅速降低有关,因为低环数 PAHs 在夏季温度高条件下,有利于从颗粒物中挥发出来。

通过与国内外其他研究城市比较可知(表 3),昆明 PM_{2.5} 上 PAHs 的浓度远低于北京、天津、重庆城市 PAHs 的浓度,远高于国外 Atlanta、Madrid、Italy 地区 PAHs 的水平,表明中国城市大气 PAHs 浓度普遍高于国外城市,也说明中国城市大气环境质量有待进一步改善。

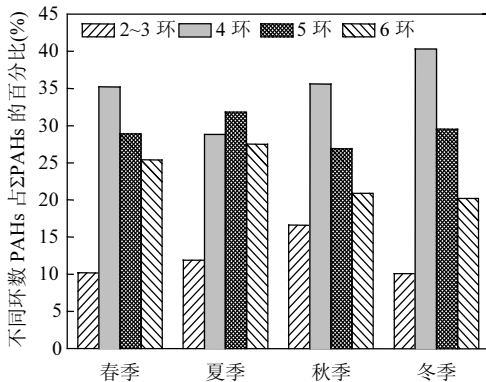


图 1 昆明城区不同环数 PAHs 的季节变化特征

Fig.1 Seasonal distribution of various PAHs in Kunming grouped by ring size

2.2 影响大气 PAHs 含量变化的因素分析

昆明 3 个采样点的 PM_{2.5} 载带 PAHs 浓度在 4 个采样期内波动较大,在冬季采样期出现峰值,而在春季采样期的浓度最低。昆明大气 PAHs 浓度的季节变化主要受到两个因素的影响:一是

污染源的季节性变化.与中国北方城市冬季集中燃煤采暖不同,昆明地区没有集中燃煤供暖,但存在较多的居民无组织燃煤(或生物质)取暖和烹饪的烟气排放,其对 PAHs 浓度升高的影响不容忽视。二是气象因素的影响.对昆明 PAHs 浓度和气象参数(温度、相对湿度、风速、压强)进行日浓度序列的相关性分析.结果表明,昆明 PAHs 浓度与温度在 99%的置信水平下显著负相关,相关系数为-0.844.在气温较高的春、夏季 PM_{2.5} 载带的 PAHs 浓度低于秋、冬季,除了污染源季节性变化的原因之外,还可能是因为 PAHs 是半挥发性有机物,其在气/固相间的分配受温度影响,温度的升高有利于其从颗粒相挥发到气相中^[22],导致温度与 PAHs 日浓度变化呈显著负相关.PAHs 浓度与大气压强在 99%的置信水平下显著正相关,相关系数为 0.684.在 10 月 23~25 日、1 月 12 日和 13 日大气压强较高时,出现了 PAHs 浓度峰值,局地累积导致了 PAHs 浓度的升高.这是因为气压的高低与大气环流密切相关,当地面受低气压控制时,周围高压气团流向中心,中心形成上升气流,利于污染物向上扩散;地面受高气压控制时,中心部位出现下沉气流,阻止污染物向上扩散^[23].风速和相对湿度与 PAHs 的相关性较弱,仅为 -0.342 和 0.491(在 95%的置信水平下).总体来说,大气温度和压强是影响 PAHs 浓度的主要气象因素,风速和相对湿度的影响作用较小。

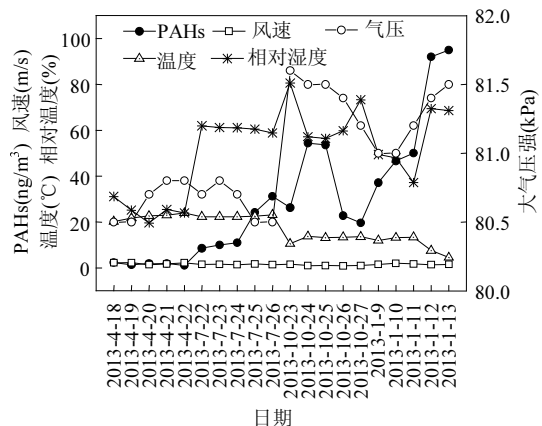


图 2 昆明 ΣPAHs 浓度与气象条件的变化特征

Fig.2 Variation characteristics of ΣPAHs and meteorological conditions in Kunming

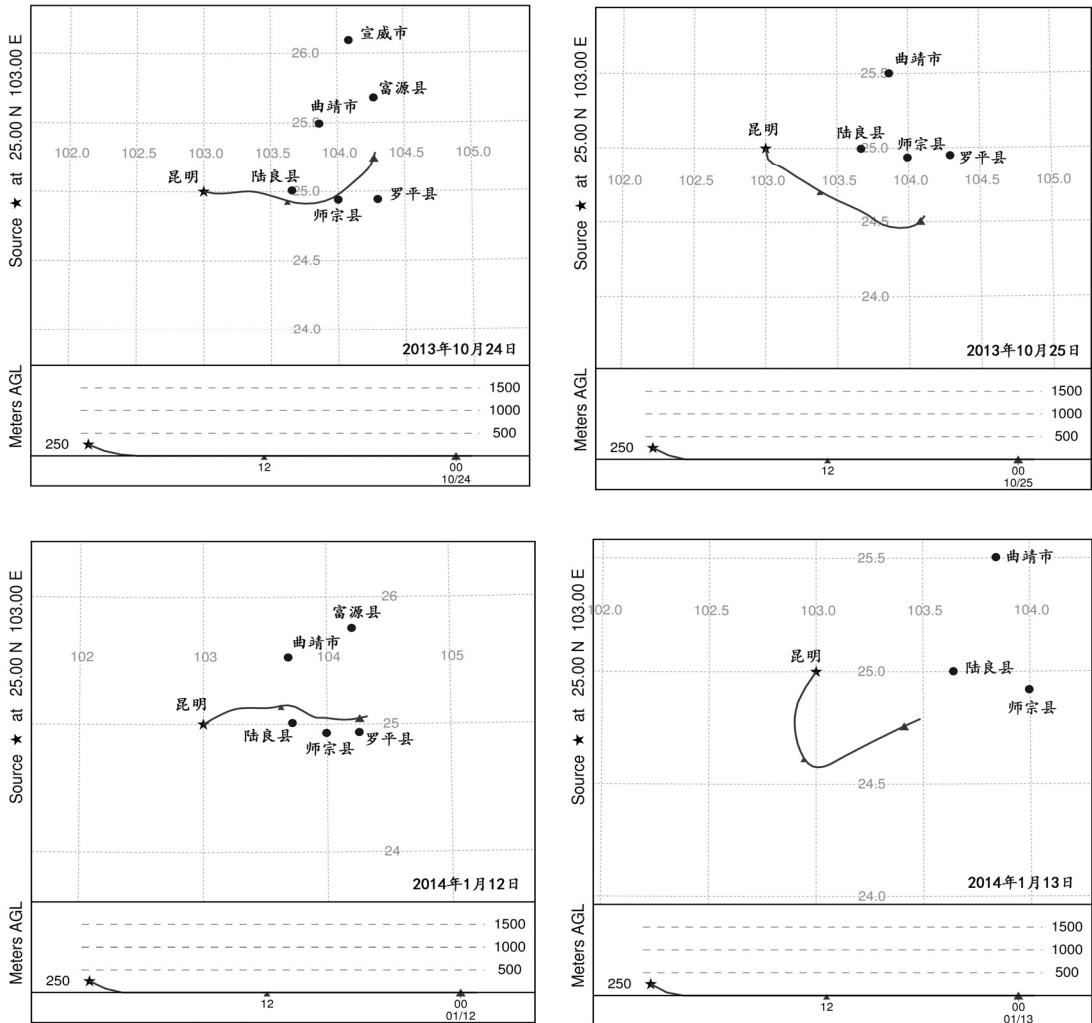


图 3 昆明 4 个采样天的后向气团轨迹

Fig.3 Typical air mass trajectories in Kunming during four sampling days

除近地面的气象条件对 PAHs 的浓度水平有较大影响外,大气气团流向也是重要影响因素.为研究气团流向对 PAHs 浓度时空分布的影响,运用美国国家大气海洋局(NOAA)的 HYSPLIT 模型 (Hybrid Single-particle Lagrangian Integrated Trajectory)对采样期每天的气团来源进行解析.气团后向追踪时间为 24h,追踪起始高度为 250m.在 20d 的采样期内有 9d(7 月 22~24 日、10 月 23 日、10 月 26~27 日、1 月 9~11 日)气团来自南方,有 7d(4 月 18~22 日、7 月 25~26 日)气团来自西南方,有 2d(1 月 12 日和 10 月 24 日)来自东方,有 1d(10

月 25 日)来自东南方,还有 1d(1 月 13 日)起源于东方,以环形绕到南方抵达昆明.结合昆明 PAHs 的日浓度变化规律(图 2)发现,PAHs 浓度在气团来自东方或东南方的这 4d(10 月 24 日、10 月 25 日、1 月 12 日、1 月 13 日)出现明显的高峰,PAHs 在 10 月 24、25 日 2d 的平均浓度比同一采样期其他 3d 的浓度高 135%,1 月 12、13 日的平均浓度比同一采样期其他 3d 的浓度高 109%.总体来说,来自南方和西南方的气团对昆明 PAHs 污染的贡献较低,而来自东方和东南方的长距离污染物的输送则会导致昆明 PAHs 浓度的增加.图 3 为 10 月 24

日、10月25日、1月12日、1月13日的后向气团轨迹图.由图3可知,这4d气团均起源于云南省曲靖市辖区范围内.作为全国19个重点产煤地(市)之一,曲靖市是云南省煤烟型大气污染的重点区域,大气环境中PAHs的浓度较高,曲靖宣威和富源地区空气BaP平均日暴露量达 $5.46\mu\text{g}/\text{d}$,肺癌发病率和死亡率多年来一直高居全国之首^[24-25].因此,来源于曲靖地区的污染气团输入是导致昆明PAHs浓度增加的重要原因.

结合气象因素分析结果可知,昆明大气中PAHs浓度的分布受排放源季节变化、气象条件和气团传输等因素的综合影响.远距离气团传输及同时形成的本地高压下沉气流是导致昆明近地面PAHs浓度升高的重要原因.

2.3 PAHs 毒性评价

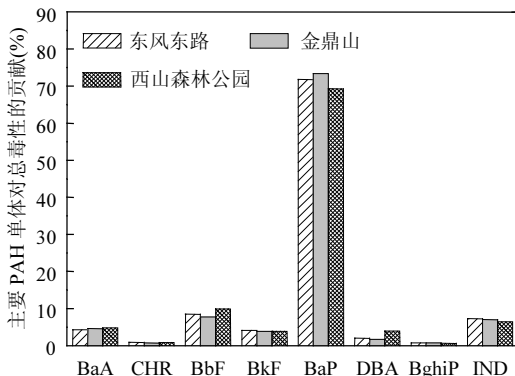


图4 昆明主要PAHs物种对 ΣBaPeq 水平的贡献
Fig.4 Relative contribution of major PAHs to ΣBaPeq

BaP是一种具有强致癌、致畸、致突变活性的PAHs,我国新版环境空气质量标准规定,PM₁₀中BaP的含量不得超过 $2.5\text{ng}/\text{m}^3$ ^[26].在本研究中,PM_{2.5}中BaP被不同程度的检出,东风东路、金鼎山、西山森林公园的BaP浓度分别BaPeq进行相加求和得到总毒性当量(ΣBaPeq),结果表明:东风东路、金鼎山、西山森林公园3个采样点的 ΣBaPeq 的浓度为3.35,6.28,2.94 ng/m^3 ,均超出我国环境空气质量标准限值. ΣBaPeq 的时空分布特征与PAHs一致,即金鼎山>东风东路>西山森林公园,冬季>秋季>夏季>春季.图4给出了3个采样点主要8种PAH物种对总毒性当量的

贡献.BaP的含量仅占 ΣPAHs 的9.23%~11.50%,但BaP是毒性贡献最大的物种,占 ΣBaPeq 的68.28%~73.36%,其次为BbF和IND,分别占 ΣBaPeq 的7.75%~9.92%和6.42%~7.28%.这与Li等^[22]的研究结果一致.

2.4 来源解析

2.4.1 PAHs与常规大气污染物的相关分析 大气颗粒物载带的PAHs浓度与其他污染物之间的相关性,在一定程度上反应了它们的共同来源.通过研究PAHs与其他常规监测大气污染物的Pearson相关系数,可以推断各采样点的PAHs可能的来源.

表4给出了PAHs与8种大气污染物的相关系数.在东风东路和西山森林公园,PAHs与氮氧化物呈现较好的正相关性,且西山森林公园的相关性明显好于东风东路.一般来说,城市氮氧化物主要与机动车尾气排放有关,由此可初步判断,东风东路和西山森林公园受到机动车排放影响.在金鼎山监测点,PAHs仅与O₃呈现较好的负相关性,与其他污染物的相关性均不明显,这可能是因为金鼎山大气污染情况复杂,无法从数据联系上直接获得污染源的相关信息.3个采样点PAHs与O₃均呈现明显的负相关性,反映出高原地区太阳的强紫外线照射对PAHs的光降解和对大气光化学生产臭氧的作用显著.

表4 昆明PAHs与常规大气污染物的浓度相关系数
Table 4 Pearson's correlation coefficients of conventional air pollutants with PAHs

污染物	东风东路	金鼎山	西山森林公园
	PAHs	PAHs	PAHs
SO ₂	-0.217	0.142	-0.161
NO	0.630**	0.343	0.672**
NO ₂	0.174	-0.053	0.616**
NO _x	0.491*	0.324	0.685**
PM ₁₀	0.125	-0.078	-0.09
CO	-0.378	-0.395	0.067
O ₃	-0.617**	-0.771**	-0.481*
PM _{2.5}	0.245	0.173	0.136

注:*在 $P<0.01$ 水平(双侧)上显著相关,**在 $P<0.05$ 水平(双侧)上极显著相关

2.4.2 比值法 大气PAHs主要来源于燃料燃烧

过程,由于燃料的种类和燃烧条件的不同,各类排放源生成的 PAHs 的组成和含量存在一定的差异,因此可以根据 PAHs 不同单体间的比值识别污染源^[28].昆明 3 个采样点 5 种比值的結果如表 5 所示.

表 5 昆明 3 个采样点 PAHs 特征比值

Table 5 Ratio of PAHs at each sampling sites in Kunming

项目	BaP/BghiP	Pyr/BaP	BaP/(BaP+CHR)	PA/Ant	Ant/(Ant+PA)
燃煤	0.90~6.60 ^[29]	<1.00 ^[29]	0.07~0.24 ^[2]		
汽油燃烧	0.30~0.40 ^[29]		0.49 ^[2]		
柴油燃烧	0.46~0.81 ^[29]	1.0~6.0 ^[29]	0.68 ^[2]		
道路尘			0.23 ^[2]		
焦炉	5.1 ^[29]				
生物质燃烧				10~30 ^[13]	>0.3 ^[11]
东风东路	0.94	0.9	0.45	12.75	0.07
金鼎山	0.95	0.96	0.5	12.15	0.07
公园西山森林	1.1	1.33	0.44	10.04	0.09

研究表明,当 BaP/BghiP 的值在 0.90~6.60 时,指示 PAHs 来自燃煤,3 个采样点 BaP/BghiP 的值分别为 0.94,0.95,1.10,由此判断与燃煤源有关.当 Pyr/BaP 比值<1.00 时指示燃煤源,比值为 1.00~

6.00 时指示柴油燃烧,因此判断金鼎山和东风东路 PAHs 受燃煤排放影响,西山森林公园则受柴油燃烧影响.3 个采样点的 BaP/(BaP+CHR)分别为 0.45,0.50,0.44,较为接近汽油燃烧的特征值 0.49.稻草焚烧的 PA/Ant 特征值为 10~30,因此判断 3 个采样点 PAHs 均受生物质燃烧影响; Ant/(Ant+PA)比值小 0.3 被认为是化石燃料的燃烧为主要污染源,而大于 0.3 主要污染源则为生物质燃烧源,因此认为 3 个采样点 PAHs 以化石燃料燃烧源为主,西山森林公园较高的比值可能与郊区周边秸秆燃烧排放有关.

2.4.3 主成分分析法(PCA) 主成分分析是将原来变量重新组合成一组新的互相无关的几个综合变量,同时根据实际需要从中可以取出几个较少的综合变量尽可能多地反映原来变量信息的统计学方法.在源解析中,常用该方法进行特征提取、信息集中和降维,推求出若干个综合性的特征指标对环境样品进行分类和识别,并推测有关污染源的信息.对 3 个采样点的 PAHs 进行主成分分析,提取特征值大于 1、累计方差贡献率大于 85%的因子,采用最大方差旋转法对因子载荷矩阵进行旋转,结果如表 6 所示.

表 6 主成分分析因子载荷矩阵负载系数

Table 6 Matrix of load factor of principal component analysis

PAHs	东风东路			金鼎山			西山森林公园	
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 1	因子 2	因子 3	因子 1	因子 2
Nap								0.587
AcPy			0.995			0.957		
PA					0.859			
Ant					0.863			
FL					0.897			
Pyr				0.871				
CHR							0.997	
BbF		0.902						
BkF							0.994	
BaP							0.993	
DBA	0.950							
BghiP				0.831			0.994	
方差贡献率 (%)	50.80	35.55	7.30	42.20	39.23	7.98	81.84	9.73
累积方差贡献 (%)	50.80	86.35	93.65	42.20	81.43	89.41	81.84	91.56

东风东路 PCA 的分析结果解释了细颗粒物上 PAHs 93.65%的来源,提取了 3 个主成分因子.

因子 1 解释了总变量的 50.80%, 负载较高的化合物为 DBA, DBA 是汽车尾气排放 PAHs 的重要标识物^[30], 因此将因子 1 定义为机动车排放源。因子 2 解释了总变量的 35.55%, 载荷较高的化合物 BbF, BbF 与燃煤和焦化均有关^[31], 但是焦化排放的特征化合物 BkF^[32]在此因子中载荷较低, 所以将因子 2 定义为燃煤源; 因子 3 解释了总变量的 7.30%, AcPy 的载荷最高, 稻草、秸秆等焚烧主要释放出低分子量的 PAHs^[14,33-34], 因此将因子 3 定义为生物质燃烧。

金鼎山的 PCA 结果提取出了 3 个主因子, 解释了总变量的 89.41%。第一主因子载荷较高的为 Pyr 和 BghiP, 其中 BghiP 是交通污染源的特征化合物^[30], 因此因子 1 代表了机动车排放源, 解释了总变量的 42.02%; 因子 2 中载荷较高的为 PA、Ant、FL, 在燃煤、焦炭生产和木材燃烧的特征代表中, 都出现了 Ant^[35], 而 PA 和 FL 为燃煤排放标志物^[36], 因此因子 2 代表了燃煤排放源, 解释了总变量的 39.23%; 因子 3 种载荷最高的为 AcPy, 代表了生物质燃烧源。

西山森林公园的 PCA 结果提取了 2 个主因子, 解释了总变量的 91.56%。因子 1 解释了总变量的 81.84%, CHR、BbF、BaP、BghiP 的载荷较高, 因此因子 1 代表了机动车排放源; 因子 2 解释了 9.73%, Nap 的载荷最高, 因子 2 代表了生物质燃烧排放。

综上所述, 东风东路和金鼎山的 PAHs 来源一致, 主要来源于机动车尾气排放、燃煤排放及生物质燃烧排放; 西山森林公园 PAHs 主要来源于机动车尾气排放和生物质燃烧。

3 结论

3.1 16 种 PAHs 在昆明东风东路、金鼎山、西山森林公园采样点的浓度分别为 22.64, 40.67, 22.07 ng/m³。

3.2 昆明城区不同环数的 PAHs 对总浓度的贡献不同: 4 环-PAHs(36%~39%)>5 环-PAHs(28%~30%)>6 环-PAHs(17%~23%)>2~3 环-PAHs(11%~16%)。

3.3 通过分析气象因素的影响作用及气团传输

方向可知, 大气高压和来源于曲靖地区的气团输入是导致昆明 PAHs 浓度上升的原因。

3.4 PAHs 的毒性评估表明, 东风东路、金鼎山、西山森林公园的 Σ BaP_{eq} 的浓度为 3.35, 6.28, 2.94 ng/m³, 3 个采样点在采样期内均超出我国环境空气质量标准限值。BaP 是对毒性贡献最大的物种, 占 Σ BaP_{eq} 的 68.28~73.36%。

3.5 主成分分析法的源解析结果表明: 东风东路和金鼎山的 PAHs 主要来源于机动车尾气排放(50.80% 和 40.20%)、燃煤排放(35.55% 和 39.23%)、生物质燃烧(7.30% 和 7.98%); 西山森林公园主要受到机动车排放(81.84%)和生物质燃烧(9.73%)影响。

参考文献:

- [1] Shi J W, Peng Y, Li W F, et al. Characterization and source identification of PM₁₀-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Tianjin, China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2010, 10:507-518.
- [2] Tham Y W F, Takeda K, Sakugawa H, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with atmospheric particles in Higashi Hiroshima, Japan: Influence of meteorological conditions and seasonal variations [J]. *Atmospheric Research*, 2008, 88:224-233.
- [3] 石碧清, 李桂玲. 持久性有机污染物 (POPs) 及其危害 [J]. *中国环境管理干部学院学报*, 2005, 15(1):42-44.
- [4] 马万里, 李一凡, 孙德智, 等. 哈尔滨市大气中多环芳烃的初步研究 [J]. *中国环境科学*, 2010, 30(2):145-149.
- [5] 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.
- [6] 丁 潇, 白志鹏, 韩 斌, 等. 鞍山市大气 PM₁₀ 中多环芳烃 (PAHs) 的污染特征及其来源 [J]. *环境科学研究*, 2013, 24(2):162-171.
- [7] 周变红, 张承中, 王格慧, 等. 西安城区大气中多环芳烃的季节变化特征及健康风险评价 [J]. *环境科学学报*, 2012, 32(9):2324-2331.
- [8] 祁士华, 王新明, 傅家谟, 等. 珠江三角洲经济区主要城市不同功能区大气气溶胶中优控多环芳烃污染评价 [J]. *地球化学*, 2000, 29(4):337-342.
- [9] 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.
- [10] 易志刚, 黄幸然, 毕俊奇, 等. 福州城市及郊区冬、夏两季大气中多环芳烃特征研究 [J]. *环境科学*, 2013, 34(4):1252-1257.
- [11] 刘贵荣, 史国良, 张 普, 等. 成都市 PM₁₀ 中多环芳烃来源识别及毒性评估 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34(10):2479-2484.

- [12] 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.
- [13] 李久海,董元华,曹志洪.稻草焚烧产生的多环芳烃排放特征研究 [J]. 中国环境科学,2008,28(1):23-26.
- [14] 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.
- [15] Khalili N R, Scheff P A, Holsen T M, et al. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions [J]. Atmospheric Environment, 1995,4:533-542.
- [16] 于国光,王铁冠,吴大鹏,等.北京市大气气溶胶中多环芳烃的研究 [J]. 中国矿业大学学报,2008,37(1):72-78.
- [17] 曹文文.天津市某社区老年人对 PM_{2.5} 携带多环芳烃的暴露及健康风险评价研究 [D]. 天津:南开大学,2013.
- [18] 陈 敏.重庆主城区大气 PM₁₀、PM_{2.5} 中 PAHs 的分布规律 [D]. 重庆:西南大学,2013.
- [19] Zheng Li, Andreas Sjodin, Erin N Porter, et al. Characterization of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta [J]. Atmospheric Environment, 2009,43:1043-1050.
- [20] Ana Isabel Barrado, Susana Garcia, et al. PM_{2.5}-bound PAHs and hydroxy-PAHs in atmospheric aerosol samples:Correlations with season and with physical and chemical factors [J]. Atmospheric Environment, 2012,49:224-232.
- [21] Martellini T, Giannoni M, Lepri L, et al. One year intensive PM_{2.5}bound polycyclic aromatic hydrocarbons monitoring in the area of Tuscany, Italy. Concentrations, source understanding and implications [J]. Environmental Pollution, 2012,164:252-258.
- [22] Li W F, Peng Y, Shi J W, et al. Particulate polycycli aromatic hydrocarbons in the urban Northeast Region of China: Profiles, distributions and sources [J]. Atmospheric Environment, 2011,45, 7664-7671.
- [23] 慕彩芸,屠月青,冯 瑶.气象因子对哈密市大气可吸入颗粒物浓度的影响分析 [J]. 气象与环境科学,2011,34(增刊):75-79.
- [24] 吕元明,雷 芸,宁亚东.曲靖市"十一五"期间工业节能特征分析 [J]. 能源与节能,2014,4:87-89.
- [25] 张霖琳,吕俊岗,吴国平,等.云南省曲靖燃煤区人群多环芳烃的日暴露特征研究 [J]. 中国环境科学,2010,30(10):1413-1418.
- [26] GB3095-2012 环境空气质量标准 [S].
- [27] Nisbet I C, LaGoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992,16:290-300.
- [28] 何 龙,李志刚,刘德全,等.深圳大运会期间大气中多环芳烃的特征及消减情况研究 [J]. 中国环境科学,2012,32(12):2155-2160.
- [29] Ortiz de Zarate, Ezcurrea A, Lacaux J P, et al. Emission factor estimates of cereal waste burning in Spain [J]. Atmospheric Environment, 2000,34(19):3183-3193.
- [30] 张树才,张 巍,王开颜,等.北京东南郊大气 TSP 中多环芳烃的源解析 [J]. 环境科学学报,2007,27(3):452-458.
- [31] 陈晓英.典型污染源排放颗粒物中多环芳烃的组成特征研究 [D]. 南京:南京理工大学,2005.
- [32] 朱先磊,刘维立,卢妍妍,等.燃煤烟尘多环芳烃成分谱特征的研究 [J]. 环境科学研究,2001,14(5):428.
- [33] Mandalakis M, Gustafsson O, Alsberg T, et al. Contribution of biomass burning to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at three european background sites [J]. Environ. Sci. Technol., 2005,39(9):297-2982.
- [34] Yang H H, Tsai C H, Chao M L, et al. Source identification and size distribution of annospheric polycyclic aromatic hydrocarbom during rice maw burning perio [J]. Atmospheric Environment, 2006,40(7):1266-1274.
- [35] Guo H, Lee S C, Ho K F, et al. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2003,37:5307-531.
- [36] Rosario Sienna M de, Rosazza G, Prendez M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter [J]. Atmospheric Research, 2005,75(4):267-281.

致谢: 本实验由云南省环境监测中心站、昆明市环境监测中心工作人员协助完成,在此表示感谢。

作者简介: 毕丽玫(1989-),女,云南昆明人,昆明理工大学环境科学与工程学院研究生,主要从事大气细颗粒物研究。