

# 汽车尾气中多环芳烃(PAHs)成分谱图研究

朱利中,王静,杜烨,许青青(浙江大学环境科学系,杭州 310028)

**摘要:**采集并测定了不同型号、油品、里程数的汽车尾气中 14 种多环芳烃,对分析结果归一化处理后确定其多环芳烃成分谱图。研究表明,汽车在 30 min 内排放的 14 种 PAHs 总浓度为  $41.53 \sim 121.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ;其中苯并(a)蒽(BaA)浓度最大,占总量的 33.3%;萘(Naph)、苯并(ghi)芘(Bghip)、茚(1,2,3-cd)芘(In)分别为 16.8%、12.9% 和 12.1%。相同里程数的柴油车排放 PAHs 总量大于汽油车;除 BaA 和 Naph,柴油车主要排放芘(Ac)、芴(Fluor)、Bghip 和 In,而汽油车主要排放 Bghip、In、苯并(k)荧蒽(BkF)。柴油车排放 3 环 PAHs 的量大于汽油车,但 5~6 环 PAHs 的排放量小于汽油车;随着汽车里程数的增加,PAHs(特别是荧蒽(Flur)、芘(Py)、苯并(a)芘(BaP)、Bghip)的排放总量增加。

**关键词:**多环芳烃(PAHs);汽车尾气;成分谱图

中图分类号:X513 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)03-04-0026

## Research on PAHs Fingerprints of Vehicle Discharges

Zhu Lizhong, Wang Jing, Du Ye, Xu Qingqing (Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

**Abstract:** Air samples of 14 PAHs were collected from vehicle discharges of different types, oils, and mileages and analyzed by HPLC. It showed that the total PAHs discharged from the vehicle in 30 minutes were  $41.53 \sim 121.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , among which, BaA was the most predominant, about 33.3%, followed by Naphthalene, Benzo(ghi)pyrene and In(1,2,3-cd)pyrene, about 16.8%, 12.9% and 12.1%, respectively. Diesel vehicle discharged more total PAHs compared to gasoline vehicle. The two vehicles all exhausted much BaA and Naph, however diesel vehicle mainly emitted Ac, Fluor, Bghip, In, while gasoline discharged mainly Bghip, In, BkF. PAHs with five or more rings in gasoline discharges were relatively higher than those in diesel discharges, however to 3-ring PAHs, diesel vehicle produced more than gasoline vehicle. As for vehicle of different mileage, there was a clear increase for almost all PAHs, especially Flur, Py, BaP, Bghip.

**Key words:** PAHs; vehicle discharges; fingerprints

多环芳烃(PAHs)是一类具有致癌作用的有机污染物,主要来自工业污染源(炼钢、炼油、炼焦)、交通污染源(柴油车、汽油车的尾气排放)和民用污染源(烹调、抽烟、民用燃油、燃煤、燃柴)。为有效控制 PAHs 污染,减轻人体暴露率,必须定量研究各污染源的相对贡献率,找出主要污染源制定相应的控制对策治理。源解析常用多元统计和化学质量平衡法(CMB)2 种方法,后者需要一套准确的不同污染源成分谱图,而很多地区缺少此信息,从而导致 CMB 法未能得到广泛应用。近年来,笔者曾研究杭州市空气中 PAHs 的污染现状及影响因素<sup>[1~6]</sup>,并对污染源进行初探,结果表明,汽车尾气已经成为城市空气中 PAHs 污染的重要来源。因此,本文选

择了杭州市保有量较大的 5 种车型(桑塔纳 2000、桑塔纳普通型、SUZUKI 面包车、PAS-SAT 轿车和 IVECO),研究其 PAHs 的排放特征,试图确定杭州市城区汽车尾气 PAHs 的成分谱图,为定量解析城市空气中 PAHs 来源,有效控制 PAHs 污染提供科学依据。

### 1 实验部分

#### 1.1 样品的采集

实验采用 DDY-1.5 大气采样器,用 XAD-2 和玻璃纤维滤膜,同时采集气态和吸附在颗粒上的 PAHs,采样位置在离汽车尾气排放管口

基金项目:浙江省科技计划项目(97-2-087)

作者简介:朱利中(1959~),男,教授、博士生导师,主要研究方向为环境污染化学和污染控制化学。

收稿日期:2002-07-03;修订日期:2002-11-04

0.5 m 处,采样高度距离地面 30cm,采样流量为 1 L/ min,时间为 30 min.

1.2 样品前处理及测定

前处理方法及分析方法见文献<sup>[2]</sup>.14 种具有代表性的 PAHs 分别为:萘( Naph)、蒾( Ac)、芴( Fluor)、菲( Phen)、蒽( An)、荧蒽( Flur)、芘( Py)、苯并( a)蒽( BaA)、蒽( Chry)、苯并( e)芘( BeP)、苯并( k)荧蒽( BkF)、苯并( a)芘( BaP)、苯并( ghi)芘( Bghip)、茚( 1,2,3-cd)芘( In).

2 实验结果与讨论

2.1 汽车尾气 PAHs 排放特征

表1 为汽车在 30 min 内排放 PAHs 的浓度.14 种 PAHs 的总浓度为 41.53 ~ 121.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (平均浓度为 61.49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),其中 BaP 浓度为 0.373 ~ 3.070 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Bghip、In 分别为 3.805 ~ 32.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 4.282 ~ 16.59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .从表 1 可以看出,汽车排放 14 种 PAHs 的量与车型、里程数、油品有关;相同型号的汽车 PAHs 排放总量随里程数的增加而增加,在所研究的里程数范围内,桑塔纳 2000 的排放量从 47.78  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  增至 71.25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,SUZUKI 面包车从 41.53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  至 72.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,普通桑塔纳从 79.27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  至 121.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

各种 PAHs 对人体危害差别较大. Nisbet 和 LaGoy 曾以 BaP 作为标准,提出不同 PAHs 的毒性相当因子<sup>[7]</sup>.表 2 为不同 PAHs 的毒性相当因子及校正浓度.可以看出,毒性相当因子( Toxic Equivalency Factor, TEF)校正浓度远低于原始浓度,14 种 PAHs 浓度之和与校正后浓度之和的比值( Total/ Total\*) 为 19.3 ~ 56.2,其中柴油车(8 号车)最大(56.2);由此说明,尽管柴油车 PAHs 的排放量较大,但其毒性相对较小.桑塔纳 2000 和普通桑塔纳的比值随里程数增加而减小,说明这 2 种汽车使用时间越长,大环 PAHs 排放量越大,其尾气毒性越大.

2.2 汽车尾气中多环芳烃谱图

将样品中多环芳烃( PAHs)浓度除以该样品中 14 种多环芳烃浓度之和,进行归一化处理,把各物质的质量浓度转化成无量纲的百分比(即归一化浓度),以突出污染源排放特征.计

算结果的平均值作为汽车尾气多环芳烃源成分谱图.图 1 为汽车尾气 PAHs 谱图.其中苯并( a)蒽( BaA)浓度较大,归一化处理后达 33.3%;苯并( ghi)芘( Bghip)、茚( 1,2,3-cd)芘( In)的相对含量也较大,分别达到了 13.0%和 12.1%,所以 BaA、Bghip、In 可以作为该源的标志物质.

PAHs 按分子量不同可分为低( 2,3 环)、中( 4 环)和高(  $\geq 5$  环),汽车尾气中不同环数多环芳烃的分布见图 2.结果表明,汽车尾气中 4、6 环 PAHs 占了很大比重,分别达到了 43.3%和 25.1%.

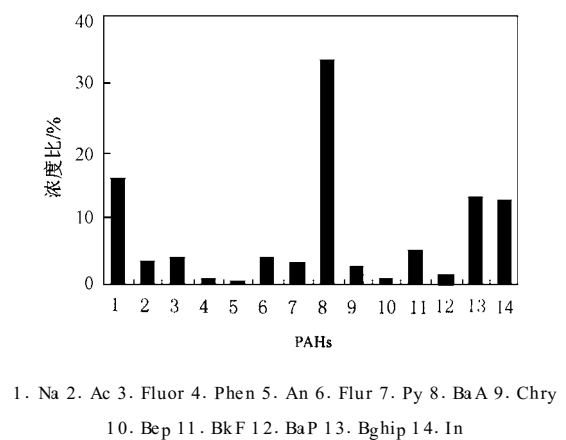


图 1 汽车尾气 PAHs 的成分谱图

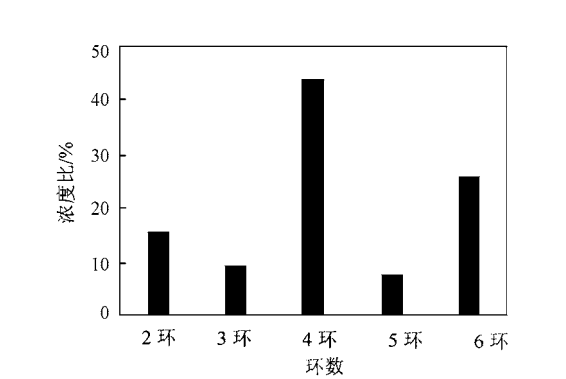


图 2 不同环数 PAHs 的分布

2.3 柴油车和汽油车排放多环芳烃特征

不同燃料燃烧产生的 PAHs 种类及相对浓度不同,因此柴油车和汽油车尾气中 14 种 PAHs 的分布(图 3)差别较大.除 BaA 和 Naph

表 1 汽车尾气中 PAHs 的含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Concentrations of 14 PAHs in vehicle discharges/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

| 车辆 <sup>1)</sup> | 1     | 2     | 3     | 4      | 5     | 6      | 7     | 8      | 9      | 10     |
|------------------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|
| 里程/km            | 42758 | 10573 | 17802 | 536229 | 37098 | 216686 | 21586 | 123969 | 120353 | 299950 |
| 油品               | 90 号  | 90 号  | 90 号  | 90 号   | 90 号  | 90 号   | 93 号  | 柴油     | 90 号   | 90 号   |
| Naph             | 9.253 | 13.19 | 9.457 | 11.38  | 9.099 | 6.217  | 6.831 | 15.52  | 6.554  | 7.515  |
| Ac               | 0.460 | 2.135 | 2.187 | 1.660  | 0.919 | 0.919  | 0.184 | 9.462  | 3.633  | 2.958  |
| Fluor            | 1.654 | 0.380 | 1.563 | 2.270  | 0.570 | 2.004  | 1.841 | 11.71  | 2.649  | 5.050  |
| Phen             | 0.061 | 0.681 | 0.548 | 1.068  | 0.343 | 0.275  | 0.567 | 1.087  | 0.503  | 0.692  |
| An               | 0.124 | 0.377 | 0.128 | 0.790  | 0.170 | 0.121  | 0.350 | 0.823  | 0.355  | 0.496  |
| Flur             | 2.301 | 1.838 | 2.034 | 4.629  | 0.755 | 1.847  | 5.543 | 2.693  | 2.400  | 7.759  |
| Py               | 2.680 | 2.983 | 2.234 | 1.588  | 0.936 | 1.480  | 0.752 | 4.652  | 2.151  | 6.110  |
| BaA              | 19.93 | 14.00 | 16.96 | 32.74  | 13.93 | 17.44  | 13.29 | 46.45  | 25.74  | 26.57  |
| Chry             | 2.274 | 1.246 | 1.190 | 0.892  | 0.297 | 0.744  | 2.510 | 3.867  | 0.330  | 3.044  |
| BeP              | 0.456 | 0.518 | 0.532 | 0.708  | 0.621 | 0.414  | 1.450 | 0.518  | 1.120  | 1.657  |
| BkF              | 4.213 | 1.295 | 2.433 | 1.239  | 3.760 | 6.149  | 5.247 | 1.259  | 5.360  | 7.086  |
| BaP              | 1.687 | 1.048 | 0.979 | 0.651  | 1.100 | 0.373  | 0.817 | 0.373  | 1.310  | 3.070  |
| Bghip            | 19.79 | 3.805 | 6.114 | 5.074  | 4.313 | 12.91  | 8.879 | 6.849  | 11.50  | 32.39  |
| In               | 12.37 | 4.282 | 5.352 | 7.729  | 4.710 | 11.20  | 8.906 | 9.099  | 13.66  | 16.59  |

1) 1、2、3 为桑塔纳 2000 型;4、5、6 为 SUZUKI 面包车;7 为 PASSAT 型;8 为 IVECO 柴油车;9、10 为桑塔纳普通型

表 2 毒性相当因子 (TEF) 及不同 PAHs 的矫正浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 TEF adjusted concentrations of 14 PAHs in vehicle discharges/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

| PAHs         | TEF   | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Naph         | 0.001 | 9.253 | 13.19 | 9.457 | 11.38 | 9.099 | 6.217 | 6.831 | 15.52 | 6.554 | 7.515 |
| Ac           | 0.001 | 0.460 | 2.135 | 2.187 | 1.660 | 0.919 | 0.919 | 0.184 | 9.462 | 3.633 | 2.958 |
| Fluor        | 0.001 | 1.654 | 0.380 | 1.563 | 2.270 | 0.570 | 2.004 | 1.841 | 11.71 | 2.649 | 5.050 |
| Phen         | 0.001 | 0.061 | 0.681 | 0.548 | 1.076 | 0.343 | 0.275 | 0.456 | 1.087 | 0.503 | 0.692 |
| An           | 0.01  | 1.240 | 3.770 | 1.280 | 7.900 | 1.700 | 1.210 | 3.500 | 8.250 | 3.547 | 4.959 |
| Flur         | 0.001 | 2.301 | 1.838 | 2.034 | 4.629 | 0.755 | 1.480 | 5.543 | 2.693 | 2.400 | 7.759 |
| Py           | 0.001 | 2.680 | 2.983 | 2.234 | 1.588 | 0.936 | 1.480 | 0.752 | 4.652 | 2.151 | 6.110 |
| BaA          | 0.1   | 1993  | 1400  | 1696  | 3274  | 1393  | 1744  | 1329  | 4645  | 257.4 | 265.7 |
| Chry         | 0.01  | 22.74 | 12.46 | 11.90 | 8.920 | 2.970 | 7.440 | 25.10 | 38.67 | 23.30 | 30.44 |
| BeP          | 0     | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| BkF          | 0.1   | 42.13 | 12.95 | 24.33 | 12.39 | 37.60 | 61.49 | 52.47 | 12.59 | 536.0 | 718.6 |
| BaP          | 1     | 1687  | 1048  | 979   | 651   | 1100  | 373   | 817   | 373   | 1310  | 3070  |
| Bghip        | 0.01  | 197.9 | 38.05 | 61.14 | 50.74 | 43.13 | 129.1 | 88.79 | 68.49 | 115.0 | 324.0 |
| In           | 0.1   | 1237  | 428.2 | 535.2 | 772.9 | 471.0 | 1120  | 890.6 | 909.9 | 1366  | 1659  |
| Total*       |       | 3783  | 1821  | 2019  | 1965  | 2147  | 2432  | 2498  | 2033  | 3629  | 6103  |
| Total/Total* |       | 20.4  | 26.2  | 25.6  | 36.8  | 19.3  | 25.5  | 22.9  | 56.2  | 21.8  | 19.8  |

含量均较高,柴油车主要排放 Ac、Fluor、Bghip、In,这与 Khalil<sup>[8]</sup>的研究结果一致;而汽油车主要排放 Bghip、In、BkF.从表 3 可以看出,2 种燃油均产生较多的 4 环 PAHs,但其它 PAHs 差别较大;柴油车尾气中 3 环 PAHs 含量为 20.2%,远高于汽油车尾气,而汽油车排放较多的 5 和 6 环 PAHs(分别为 9.0%、27.2%)。

表 3 各样品不同 PAHs 的分布/%

Table 3 Concentrations of PAHs with different rings/%

| 车型  | 2 环  | 3 环  | 4 环  | 5 环 | 6 环  |
|-----|------|------|------|-----|------|
| 柴油车 | 13.6 | 20.2 | 50.4 | 1.9 | 13.9 |
| 汽油车 | 16.8 | 6.0  | 41.0 | 9.0 | 27.2 |

2.4 不同里程数车辆多环芳烃排放浓度比较  
图 4 为车型、使用油品一致的条件下,里程

数为 120 000km 和 300 000km 的汽车尾气的 PAHs 谱图.结果表明,由于汽车发动机老化,燃油燃烧不充分,加之排气管炭化,结焦严重,里程数大的车辆所排放的各种 PAHs 普遍大于里程数小的车辆,特别是 Flur、Py、BaP、Bghip 浓度增长均在一倍以上.

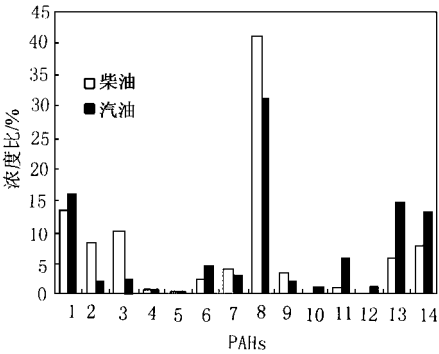


图 3 柴油车和汽油车尾气多环芳烃成分谱图(1~14 含义同图 1)

Fig.3 PAHs fingerprints of gasoline and diesel vehicle

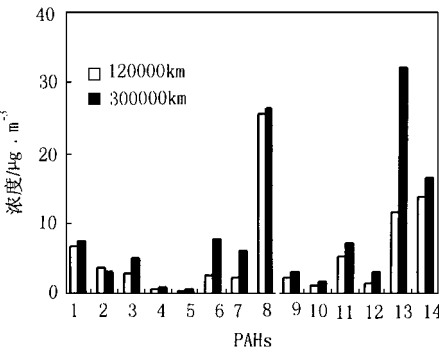


图 4 不同里程数汽车尾气多环芳烃成分谱图(1~14 含义同图 1)

Fig.4 PAHs discharges from vehicles of different mileage

3 结 论

(1) 汽车尾气中 14 种 PAHs 总浓度为 41.53 ~ 121.1 μg/ m<sup>3</sup> (平均浓度为 61.49 μg/ m<sup>3</sup>),其中 BaP 浓度为 0.373 ~ 3.070 μg/ m<sup>3</sup>,

Bghip、In 分别是 3.805 ~ 32.39 μg/ m<sup>3</sup> 和 4.282 ~ 16.59 μg/ m<sup>3</sup>.14 种 PAHs 浓度和与校正后浓度和的比值( Total/ Total\* )为 19.3 ~ 56.2,其中柴油车最大(56.2),尽管柴油车 PAHs 的排放量较大,但其毒性相对较小.

(2) 汽车尾气排放的 14 种 PAHs 中,苯并(a)蒽(BaA)浓度较大,归一化处理后达 33.3%;苯并(ghi)芘(Bghip)、茚(1,2,3-cd)芘(In)的相对含量分别为 13.0%和 12.1%;BaA、Bghip、In 可以作为该源的标志物质.

(3) 除 BaA 和 Naph,柴油车主要排放 Ac、Fluor、Bghip、In,汽油车则主要排放 Bghip、In、BkF.柴油车排放 3 环 PAHs 的量大于汽油车,但 5、6 环 PAHs 的排放量小于汽油车.

(4) 汽车里程数的增加,PAHs 的排放总量特别是 Flur、Py、BaP、Bghip 增加.

参考文献:

1 朱利中,刘勇建,沈红心等.公路隧道空气中多环芳烃的污染现状及影响因素分析.中国环境科学.1999,19(3):201~205.

2 王静,朱利中.空气中多环芳烃的污染源研究.浙江大学学报,2001,28(3):302~308.

3 朱利中,刘勇建,松下秀鹤.室内空气中多环芳烃的污染特征.来源及影响因素分析.环境科学学报,2001,21(1):64~68.

4 朱利中,松下秀鹤.空气中多环芳烃的研究现状.环境科学进展.1997,5(5):15~18.

5 朱利中,刘勇建,沈学优.城市道路交通 PAHs 污染现状及来源解析.环境科学学报,2000,20(2):183~186.

6 朱利中,沈学优,刘勇建.城市居民区空气中多环芳烃污染特征和来源分析.环境科学,2001,22(1):86~89.

7 Nisbet I C T, La Goy P K. Toxic equivalency factors(TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) regulatory. Toxicology and Pharmacology, 1992, 16: 290~300.

8 Khalili N R, Scheff P A, Holsen T M. PAHs source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. Atmospheric Environment, 1995, 29(4): 533~542.