

广州灰霾期间颗粒态 PAHs 的污染特征及来源

段菁春^{1,2,3}, 谭吉华^{2,3}, 盛国英³, 傅家谟³

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 3. 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:采集广州五山和荔湾(2002-03-12 ~ 2003-06-31)PM₁₀ 样品, 并对冬、夏两季灰霾和非灰霾期间大气颗粒物中的 PAHs 进行分析. 广州市灰霾期间 PAHs 污染程度严重, 特别是冬季灰霾期. 广州市夏季灰霾期间非、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒾、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[ah]蒽和苯并[ghi]芘比非灰霾期间相对浓度高, 而冬季灰霾期间苯并[a]蒽、苯并[e]芘、苯并[a]芘、芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[ah]蒽和苯并[ghi]芘比非灰霾期间的相对浓度高. 夏季非灰霾、夏季灰霾、冬季非灰霾和冬季灰霾期间的 BEQ 值分别为 3.5、3.35、1.43 和 13.0 ng·m⁻³, 与国内外各大城市相比, 广州市夏季非灰霾、冬季非灰霾和夏季灰霾期间的 BEQ 值(平均值为 2.76 ng·m⁻³)在国内处于较低水平, 与国外城市基本相当. 冬季灰霾期间的 BEQ 值在国内城市中处于较高水平, 说明广州冬季灰霾对人体健康的威胁比较严重. 此外, 诊断参数法研究还表明夏季 PAHs 主要为汽油车和柴油车的混合排放, 冬季 PAHs 的主要来源于柴油车排放和燃煤; 冬季非灰霾期间 PAHs 一部分来自于本地排放, 另一部分可能来自北方的长距离传输.

关键词:可吸入颗粒物; 多环芳烃; 灰霾; 广州; 健康效应

中图分类号:X511 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2009)06-1574-06

Characteristics and Sources of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) During Haze Period in Guangzhou

DUAN Jing-chun^{1,2,3}, TAN Ji-hua^{2,3}, SHENG Guo-ying³, FU Jia-mo³

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Department of Environment Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract:PM₁₀ (particulates matter with aerodynamic diameter < 10 μm) samples were collected at Liwan and Wushan site in Guangzhou city between March 2002 and June 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were studied during haze and non-haze periods in both summer and winter. PAHs pollution was serious in haze period compared with that in non-haze period, especially in winter. Compared with non-haze period, Phe, Ant, Flu, Pyr, BaA, Chr, IcdP, DahA and BghiP were more abundant in haze period in summer, and BaF, BeP, BaP, Pery, IcdP, DahA and BghiP were more abundant in haze period in winter. The BEQ values were 3.5 ng·m⁻³, 3.35 ng·m⁻³, 1.43 ng·m⁻³ and 13.0 ng·m⁻³ in non-haze in summer, in haze in summer, in non-haze in winter and in haze in winter, respectively. The BEQ values in non-haze in summer, in haze in summer and in non-haze in winter in Guangzhou (average: 2.76 ng·m⁻³) were relatively low in Chinese cities, and comparable with oversea cities. However, the BEQ value in haze in winter was relatively high in Chinese cities. It indicated that haze in winter would impair human health seriously. The diagnostic ratios suggested gasoline and diesel vehicle emission were main sources of PAHs in summer, and diesel vehicle and coal combustion emission were main sources of PAHs in winter; PAHs may come from both local sources and long-range transportation in non-haze in winter.

Key words:PM₁₀; polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs); haze; Guangzhou; health effect

珠三角地区大气能见度下降已成为人们普遍关注的问题. 广州作为珠江三角洲城市群的核心城市, 城市化、工业化发展迅猛, 机动车拥有量、建筑工地扬尘量和工业耗煤量、工业废气排放量都在不断增加. 近年, 广州地区的“大气灰霾”现象频频出现.

近年研究表明大气灰霾不仅损害人体健康^[1], 而且在全球能量平衡方面起重要作用^[2]. Raloff^[3]认为由于灰霾降低光合作用, 中国农业减产甚至超过国家的粮食进口量. 广州市的灰霾主要发生在 10 月 ~ 次年 4 月. 研究认为灰霾造成的能见度下降主

要是由无机水溶性离子和含炭组分引起的^[4,5].

国内学者也在广州地区灰霾的形成机制和组成方面开展了一些研究^[6~10], 但针对多环芳烃(PAHs)在灰霾期间污染特征方面的系统性研究还较少^[7]. 作为毒害有机物的代表, PAHs 在灰霾期间的污染水

收稿日期: 2008-07-14; 修订日期: 2008-11-05
基金项目: 国家自然科学基金项目(40343006); 中国博士后科学基金项目(20060390062); 中国科学院有机地球化学国家重点实验室开放基金项目(0GL-200610)
作者简介: 段菁春(1974 ~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为大气污染控制.

平和粒径分布,直接关系到人体健康. 本研究分析了广州市灰霾和非灰霾期间 PAHs 的污染特征和变化规律,这对于评价广州市区灰霾天气对人体健康的潜在危害具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

本研究所选用的 2 个采样点,一个设在广州市天河区五山中国科学院广州地球化学研究所情报楼顶(20 m),另一个设在荔湾区区政府办公楼顶(25 m),位于主干道旁. 五山和荔湾分别代表新城区和老城区. 采样仪器为美国 Anderson PM₁₀ (Model GUV-16HBL)大流量采样器,流速为 1.13 m³·min⁻¹. 每 24 h 更换一次滤膜. 石英滤膜采样(QM-Whatman, 20.3 cm×25.4 cm),采样前滤膜置于马弗炉中 450℃焙烧 4 h,样品称重前置于 25℃、相对湿度 50%的恒温恒湿箱中平衡 24 h,然后低温保存. 采样时间为 2002-03-12 ~ 2003-06-31,每周每个采样点采集 1 个 PM₁₀ 样品,样品采集时间为 10:30 ~ 次日 10:30,同时记录温度、湿度、风速、风向等各种气象数据.

1.2 样品前处理

采样后,将滤膜剪碎,所有样品加入氘代 PAHs 作为回收率指示物. 加 30 mL 二氯甲烷,超声抽提 30 min,过滤有机溶液于 500 mL 平底烧瓶中,反复 3 次. 合并提取物,更换溶剂为正己烷后采用硅胶氧化铝复合柱进行分离,得到烷烃、芳烃和极性组分. 各个组分旋转蒸发浓缩至 1.0 mL 左右转移细胞瓶中,再经氮气吹扫浓缩至 0.4 mL,于 -27℃冷冻保存.

1.3 仪器分析及样品定量

分析仪器:色谱-质谱联用仪(Platform II,英国 VG 公司),DB5 色谱柱(J&W Scientific, 30 m×0.25

mm×0.25 μm),载气为高纯氦气. 分析条件:进样口温度为 290℃,检测器温度为 300℃,离子源 70 eV;色谱升温程序:柱温 60℃,保留 5 min,以 3℃·min⁻¹升至 290℃,保留 20 min. 定量方法:全扫描,扫描范围为 *m/z*:50 ~ 500,内标法定量^[7],进样前加入内标物质六甲基苯.

1.4 质量控制和质量保证(QA/QC)

野外空白和实验室方法空白中主要污染物为邻苯二甲酸酯,但不影响待测物的分析. 本试验中氘代 PAHs 的回收率范围:D10-Acenaphthene 59.3% ~ 96.4%, D10-Phenanthrene 62.4% ~ 98.5%, D12-Chrysene 73.5% ~ 123.2%, D12-Perylene 63.7% ~ 114.3%,由于萘、苊、二氢苊和茚低分子量化合物具有高挥发性的特点,回收率较低,本文没有讨论这几种化合物. 本研究所讨论的 PAHs 分别为:菲(Phe, 3 环)、蒽(Ant, 3 环)、荧蒽(Flu, 4 环)、芘(Pyr, 4 环)、蒎(Chr, 4 环)、苯并[a]蒽(BaA, 4 环)、苯并[b+k]荧蒽(BbkF, 5 环)、苯并[a]荧蒽(BaF, 5 环)、苯并[a]芘(BaP, 5 环)、苯并[e]芘(BeP, 5 环)、芘(Pery, 5 环)、二苯并[ah]蒽(DahA, 5 环)、茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP, 6 环)和苯并[ghi]芘(BghiP, 6 环). 结果表明,回收率和标准偏差均在 US EPA 610 方法限定的值以内.

2 结果与讨论

2.1 气象条件

广州地处亚热带,全年平均气温为 20 ~ 22℃,日平均气温都在 0℃以上. 表 1 为采样期间的气象条件,灰霾期间的平均温度和相对湿度高于非灰霾期间,风速小于非灰霾期间. 灰霾期间 SO₂ 和 NO_x 污染严重,浓度远高于非灰霾期间,特别是冬季.

表 1 五山采样点采样期间的气象条件

Table 1 Meteorological conditions during sampling periods in Wushan site

采样时间(样品数)	能见度 /km	温度 /℃	相对湿度 /%	风速 /m·s ⁻¹	SO ₂ /μg·m ⁻³	NO _x /μg·m ⁻³	PM ₁₀ /μg·m ⁻³
夏天灰霾(8)	5.7±0.7	27.7±1.2	73.6±9.4	1.4±0.2	68.1±5.3	45.4±6.3	170.2±23.6
冬天灰霾(7)	3.3±1.4	19.2±2.3	71.8±7.4	0.9±0.3	83.6±7.8	102.2±16.8	259.0±27.2
夏天非灰霾(10)	> 10	29.6±1.2	68.7±2.2	2.6±0.6	34.5±9.5	23.6±6.4	62.3±6.4
冬天非灰霾(6)	> 10	13.2±2.2	57.3±5.2	4.5±1.2	16.8±7.2	32.1±7.9	66.7±5.4

2.2 PAHs 的污染水平

表 2、表 3 给出两采样点不同采样期 PAHs 浓度的平均值、最大值和最小值. 结果表明采样期内广州市 PAHs 的浓度变化范围为 8 ~ 106 ng·m⁻³,冬季灰霾期 PAHs 污染最重,远高于非灰霾期;夏季灰霾

与非灰霾 PAHs 的浓度差异不大;夏季灰霾期较冬季灰霾污染程度轻. 荔湾和五山的 PAHs 平均污染水平相当. 以前天河区作为新兴城区,通常认为空气质量要优于老城区,但由于近年城市发展迅速,天河区 PAHs 的浓度水平与老城区已无明显差别.

表 2 荔湾不同时期 PAHs 的浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Seasonal concentrations of PAHs in Liwan site/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$												
化合物	夏季(非灰霾期)			夏季(灰霾期)			冬季(非灰霾期)			冬季(灰霾期)		
	mean	min	max	mean	min	max	mean	min	max	mean	min	max
Phe	0.17	0.07	0.25	0.37	0.06	1.46	0.54	0.08	1.05	2.40	0.45	5.38
Ant	0.02	0.01	0.04	0.04	0.01	0.11	0.04	0.01	0.07	0.21	0.08	0.36
Flu	0.18	0.07	0.37	0.5	0.06	2.43	1.16	0.07	1.17	4.44	1.45	9.21
Pyr	0.23	0.09	0.43	0.66	0.09	3.14	1.42	0.10	2.50	5.02	2.35	9.65
BaA	0.27	0.14	0.60	0.69	0.11	2.44	0.78	0.11	0.99	3.64	2.14	5.94
Chr	1.30	0.57	1.82	3.23	0.59	8.49	2.94	0.40	3.40	11.8	5.25	15.0
BbkF	3.90	1.65	6.52	5.71	1.47	9.41	4.14	1.61	6.30	12.2	8.87	17.0
BaF	0.22	0.09	0.30	0.52	0.13	1.24	0.34	0.13	0.79	1.66	0.79	2.47
BeP	4.50	1.53	5.48	4.58	1.24	7.49	3.30	1.27	5.43	9.79	7.05	14.8
BaP	2.89	0.45	3.66	2.18	0.77	5.89	2.00	0.76	3.16	7.93	5.10	11.0
Pery	0.28	0.11	0.36	0.45	0.13	0.97	0.34	0.12	0.66	1.34	0.76	2.23
IcdP	3.72	1.05	4.69	4.03	1.47	7.88	3.46	2.14	7.78	12.5	6.70	20.1
DahA	1.09	0.31	1.74	1.09	0.40	2.19	1.20	0.66	2.80	4.06	2.05	6.74
BghiP	4.53	1.88	5.66	5.54	1.58	8.96	2.62	1.94	7.38	10.1	4.80	17.0
$\sum$ PAH	23.3	9.29	26.0	29.6	8.11	62.1	24.3	10.9	43.5	87.1	63.7	106

表 3 五山不同季节 PAHs 的浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 3 Seasonal concentrations of PAHs in the Wushan site/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$												
化合物	夏季(非灰霾期)			夏季(灰霾期)			冬季(非灰霾期)			冬季(灰霾期)		
	mean	min	max	mean	min	max	mean	min	max	mean	min	max
Phe	0.14	0.05	0.23	0.28	0.08	0.89	0.26	0.11	0.78	1.9	0.23	4.22
Ant	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01	0.1	0.03	0.01	0.08	0.19	0.04	0.38
Flu	0.17	0.04	0.27	0.46	0.14	1.99	1.28	0.15	2.03	2.83	0.3	5.07
Pyr	0.22	0.05	0.38	0.6	0.2	2.65	1.37	0.21	2.4	3.02	0.38	4.33
BaA	0.33	0.07	0.58	0.77	0.26	2.97	0.83	0.17	1.7	3.62	1.19	6.0
Chr	1.22	0.23	2.28	3.53	2.1	9.82	1.97	0.92	5.32	11.2	6.2	16.7
BbkF	3.77	2.11	5.34	6.89	4.89	10.81	3.63	1.59	4.73	10.5	6.51	14.5
BaF	0.39	0.1	0.66	0.69	0.2	1.36	0.29	0.14	0.4	1.57	0.52	2.19
BeP	5.21	1.61	4.13	5.44	3.77	7.41	2.46	1.18	3.77	7.97	4.52	11.3
BaP	2.85	0.71	2.9	2.48	1.59	6.49	1.54	0.81	2.52	8.94	3.12	16.1
Pery	0.34	0.15	0.5	0.59	0.31	1.04	0.25	0.14	0.43	1.31	0.45	1.81
IcdP	4.72	1.77	8.15	4.12	2.35	8.28	2.56	2.55	2.72	10.1	3.64	14.5
DahA	1.6	0.5	3.02	1.09	0.54	2.36	0.65	0.46	0.8	3.81	0.76	6.96
BghiP	4.54	2.57	6.54	5.47	3.27	8.64	1.45	1.15	1.8	7.2	2.65	11.1
$\sum$ PAHs	25.5	15.6	27.0	32.4	24.8	62.7	18.6	9.59	29.5	74.5	44.9	99.2

2.3 灰霾期间 PAHs 的相对分布特征

灰霾与非灰霾期间以及不同季节灰霾期间 PAHs 的分布特征均存在差异. 鉴于五山和荔湾 PAHs 的分布特征相似, 本文仅以荔湾采样点为例. 从图 1 中可以看出, 颗粒物 PAHs 中 3~4 环轻组分 PAHs 所占比例较低(10%~35%), 5~6 环重组分 PAHs 所占比例较高(65%~90%), 轻组分 PAHs 化合物受温度影响大, 与温度成负相关性. Phe、Ant、Flu、Pyr 和 Chr 在总 PAHs 中的比重从冬季比夏季分别增长了 10.6、6.08、12.5、8.48 和 2.97 倍. 夏季灰霾期间 Phe、Ant、Flu、Pyr、BaA、Chr、IcdP、DahA 和 BghiP 比

非灰霾期间相对浓度高, 而 BbkF、BaF、BeP、BaP 和 Pery 等低于非灰霾期间的相对浓度. 冬季灰霾期间 BaF、BeP、BaP、Pery、IcdP、DahA 和 BghiP 的相对浓度高于非灰霾期间, 而 Phe、Ant、Flu、Pyr、BaA、Chr 和 BbkF 低于非灰霾期间. 冬季灰霾期间 PAHs 中以 BbkF 和 IcdP 为主, 非灰霾期间以 Chr 和 BbkF 为主.

2.4 灰霾期间 PAHs 的源解析

分子标志物和诊断参数(diagnostic ratios)法常用来判断污染物的来源, 本研究利用不同 PAHs 化合物之间的比值来对大气颗粒物进行源解析. 表 4 为不同采样时期 PAHs 的特征比值.

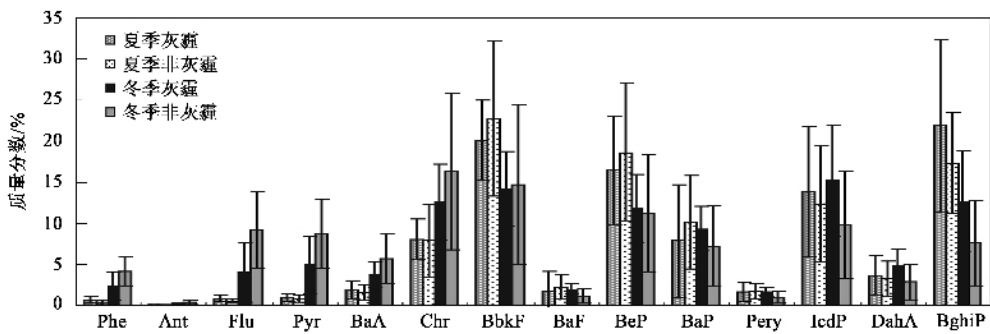


图 1 荔湾颗粒物中 PAHs 中的分布特征

Fig.1 Contributions of individual compounds to the sum of all investigated PAHs at Liwan site

表 4 不同采样时期 PAHs 的特征比值

Table 4 Diagnostic ratios of PAHs in PM₁₀

特征比值	夏季非灰霾	夏季灰霾	冬季非灰霾	冬季灰霾
Flu/(Pyr + Flu)	0.42 ± 0.01	0.46 ± 0.02	0.43 ± 0.02	0.45 ± 0.02
BaA/(BaA + Chr)	0.16 ± 0.02	0.15 ± 0.04	0.19 ± 0.04	0.31 ± 0.05
IcdP/(IcdP + BghiP)	0.40 ± 0.05	0.38 ± 0.01	0.58 ± 0.03	0.56 ± 0.03
BaP/BeP	0.54 ± 0.11	0.36 ± 0.10	0.61 ± 0.07	1.1 ± 0.28
BghiP/BeP	1.61 ± 0.37	1.13 ± 0.23	0.95 ± 0.14	0.56 ± 0.15
BaPE ¹⁾	3.69 ± 1.43	3.77 ± 1.52	2.36 ± 0.41	17.51 ± 4.16

1)BaPE = BaA × 0.06 + BF × 0.07 + BaP + DahA × 0.6 + IcdP × 0.08

本研究中 Flu/(Flu + Pyr)值为 0.41 ~ 0.51 ,接近于汽车排放 ,特别是安装催化装置的汽车排放^[11] .灰霾期间此比值的平均值稍高于非灰霾天气 ,但比值差别不大 ,没有统计学意义 ,说明无论是灰霾天气还是非灰霾天气 ,机动车尾气排放对广州市大气污染都有较高的贡献率 .

BaA/(BaA + Chr)一般用来判断机动车排放源 ,原油燃烧排放值为 0.16 ± 0.08 ,比值越高说明柴油车占的比重越大^[12] ,本研究中夏季灰霾、夏季非灰霾和冬季非灰霾期间 BaA/(BaA + Chr)与原油燃烧排放接近 ,但冬季灰霾期间的比值(0.31 ± 0.05)较高 ,说明广州市冬季灰霾期间大气污染中柴油车排放占的比重较高 . 另外 ,研究表明广州市 BaA/(BaA + Chr)值随颗粒物粒径变化而有所不同^[13] . BaA/(BaA + Chr)在 1 μm 以下的细粒子中为 0.2 ~ 0.3 ,而在 1 μm 以上的粗粒子中则为 0.1 ~ 0.2 . 因此广州市冬季灰霾期间 < 1 μm 颗粒物大量积累也是 BaA/(BaA + Chr)值升高的原因之一 ,而广州市 < 1 μm 大气颗粒物可能主要来自于柴油车排放 .

IcdP/(BghiP + IcdP)比值 0.18、0.37、0.56 代表化合物分别来自汽油车、柴油车、煤燃烧^[14] . 采样期间比值只有季节差异 ,而灰霾天气与非灰霾天气之间没有明显差异 . 在本次试验中夏季 IcdP/(BghiP +

IcdP)比值为 0.31 ~ 0.45 ,表明夏季 PAHs 主要为汽油车和柴油车的混合排放 ,冬季 IcdP/(BghiP + IcdP)比值为 0.49 ~ 0.59 ,远高于夏季 ,说明冬季 PAHs 的主要来源于柴油车排放和燃煤 . 这与广州市的能源结构有关 ,广州市冬季能源消耗中煤燃烧的比重超过了 50% ,冬季煤的大量使用导致了 IcdP/(BghiP + IcdP)比值的增加 .

由于 BaP 易于光降解、氧化 ,BaP/BeP 可用来指示 PAHs 在大气中的滞留时间 . 图 2 为 PM₁₀ ,BaP/BeP 和 PAHs/PM₁₀在 4 个不同采样期间的值 ,本研究中 BaP/BeP 值季节变化及受灰霾影响明显 ,在夏季非灰霾、夏季灰霾、冬季非灰霾、冬季灰霾的变化范围分别为 0.36 ~ 0.64、0.25 ~ 0.49、0.53 ~ 0.66 和 0.80 ~ 1.42 . 夏季气温比较高、紫外线强烈、自由离子活性强、光降解效应高导致 BaP/BeP 比值较小 ,冬季则相反 ,BaP/BeP 比值较大 . 夏季灰霾期间 BaP/BeP 较非灰霾期间低 ,可能是由于夏季灰霾期间大气颗粒物滞留时间较长 ,BaP 降解的结果 ;而冬季则相反 ,灰霾期间 BaP/BeP 较非灰霾期间高 . 原因可能是冬季非灰霾期间受较强北风的冲刷作用 ,一方面去除了本地多环芳烃的新鲜排放源(有较高的 BaP/BeP 比值) ,另一方面从北方带来了长距离传输的多环芳烃(具有较低的 BaP/BeP 比值) ,而灰霾期

受静风条件影响颗粒物主要来自本新鲜排放. 因此冬季非灰霾期间 PAHs 一部分来自于本地排放, 另一部分可能来自北方的长距离传输, 这一结果与 Duan 等^[15]的研究结果相一致.

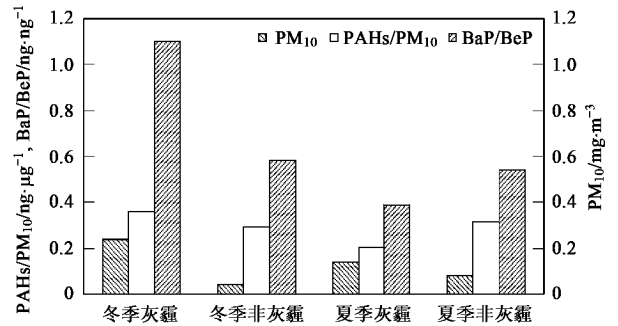


图2 PAHs/PM₁₀随 BaP/BeP 和 PM₁₀的变化关系

Fig.2 Comparison between the values of PAHs/PM₁₀, BaP/BeP and PM₁₀

比值 BghiP/BeP 在 0.8 和 2.02 分别用来识别非交通源和交通源排放^[16], 在本研究中 BghiP/BeP 的比值范围为 0.47 ~ 1.76, 指示为机动车与非交通源的混合排放, 冬季采样期间较低的比值说明非交通源占的比重较大, 这与冬季期间用煤量大幅度增加有关, 而且与 IcdP/(BghiP + IcdP) 比值得出的结论一致. 本研究得到的夏季采样期间多环芳烃比值均与机动车的排放接近, 说明机动车排放是广州夏季大气颗粒物中多环芳烃的主要来源, 而冬季采样期间多环芳烃的各项比值均指示多环芳烃的来源为机动车和煤燃烧, 其中机动车中柴油车的比重较大.

2.5 PAHs 的健康风险评价

灰霾期间, 不仅大气颗粒物浓度大幅上升, 致癌物质 PAHs 的浓度也会大幅上升. 大气中颗粒物的浓度及其所负载的有毒有机污染物与人体健康有明显的正相关关系, 特别是大气颗粒物上负载的 PAHs 由于具有强致癌毒性而受到广泛关注. 目前, 国内外学者多以具有强致癌毒性的 BaP 作为 PAHs 的代表物进行健康风险评估. 90 年代人们提出了用毒性等效因子(TEFs)来评价多种 PAHs 对人类健康的威胁, 并得到了较广泛的认可, 这对于进一步确切建立 PAHs 对人类的健康风险评估模型打下了良好的基础. Larsen 等^[17]建立了以 BaP 为毒准物的其它 PAHs 的毒性当量因子(toxic equivalence factors, TEFs), 见表 5.

作为 PAHs 致癌性指示物的 BaP 被世界各国环保署列为大气污染控制项目, 其国际标准为 1 ng·m⁻³(WHO), 国内标准为 10 ng·m⁻³. 广州市灰霾

期间污染比较重, BaP 浓度为 5.15 ~ 12.9 ng·m⁻³, 平均值为 8.64 ng·m⁻³. 非灰霾期间 BaP 浓度较低, 平均值为 3.64 ng·m⁻³ 低于国家二级标准值.

表 5 PAHs 的毒性当量因子^[11]

Table 5 Toxic equivalence factors of PAHs

PAHs	TEF
BaP	1
Phe	0.000 5
Ant	0.000 5
Flu	0.05
Pyr	0.001
BaA	0.005
Chr	0.03
BkF	0.1
BbF	0.05
IcdP	0.1
BghiP	0.02

BaP 等效毒性(BEQ)的定义为: BEQ = (组分 i 的浓度) × (组分 i 的等效毒性 TEF). 表 5 PAHs 列出了部分主要致癌 PAHs 的 TEF. 表 6 列出了国内外部分城市大气 PAHs 的 BEQ 值. 广州市夏季非灰霾期间、夏季灰霾期间、冬季非灰霾期间和冬季灰霾期间的 BEQ 值分别为 3.5、3.35、1.43 和 13.0 ng·m⁻³, 平均值为 5.3 ng·m⁻³. 与国内外各大城市相比, 广州市夏季非灰霾、冬季非灰霾和夏季灰霾期间的 BEQ 值(平均值为 2.76 ng·m⁻³)在国内处于较低水平, 与国外城市基本相当. 冬季灰霾期间的 BEQ 值在国内城市中处于较高水平, 说明广州冬季灰霾对人体健康的威胁比较严重. 值得注意的是夏季灰霾与非灰霾期间的 BEQ 值相近, 这可能是因为广州市夏季 BEQ 值中 BaP 的贡献率超过了 68%, 灰霾期间 BaP 由于大气滞留时间较长, 光降解较多, 浓度会有所下降.

表 6 国内外各大城市大气 BEQ 及其贡献率^[18]

Table 6 BEQ level and its contribution in different cities in China and abroad

城市	BEQ/ng·m ⁻³	非 BaP 贡献率/%
北京 ^[19]	16.19	46.94
南京 ^[20]	7.12	25.90
上海 ^[21]	15.77	37.30
青岛 ^[19]	0.15	100
香港 ^[22]	1.99	55.58
厦门 ^[18]	1.58	55.06

城市	BEQ/ng·m ⁻³	非 BaP 贡献率/%
富士 ^[23]	1.91	67.16
伦敦 ^[24]	3.71	84.92
斯蒂文 ^[24]	2.70	76.63
曼彻斯特 ^[24]	2.88	58.40
卡多夫 ^[24]	2.06	71.81
伯明翰 ^[25]	0.99	51.52

3 结论

(1) 采样期内广州市 PAHs 的变化范围为 8 ~ 106 ng·m⁻³. 冬季灰霾期 PAHs 污染最重, 夏季灰霾期较冬季灰霾污染程度轻, 夏季灰霾与非灰霾 PAHs 的浓度差异不大.

(2) 广州市夏季灰霾期间 Phe、Ant、Flu、Pyr、BaA、Chr、IcdP、DahA 和 BghiP 比非灰霾期间相对浓度高, 而冬季灰霾期间 BaF、BeP、BaP、Pery、IcdP、DahA 和 BghiP 比非灰霾期间的相对浓度高.

(3) 诊断参数法研究表明机动车排放是广州夏季大气颗粒物中 PAHs 的主要来源, 而冬季采样期间 PAHs 的各项比值均指示 PAHs 的来源为机动车和煤燃烧, 其中机动车中柴油车的比重较大.

(4) 广州市夏季非灰霾天气、夏季灰霾天气和冬季非灰霾天气的 BEQ 值分别为 3.5、3.35 和 1.43, 在国内处于较低水平, 与国外城市基本相当. 冬季灰霾天气的 BEQ 值为 13.0, 在国内城市中处于较高水平, 说明广州冬季灰霾对人体健康的威胁比较严重.

参考文献：

[1] Ruzer L , Harley N . Aerosols handbook : measurement , dosimetry , and health effects[M]. CRC Press , 2005 .

[2] Menon S , Hansen J , Nazarenko L , *et al.* Climate effects of black carbon aerosols in China and India[J]. Science , 2002 , **297** : 2250-2253 .

[3] Raloff J . Sooty air cuts China ' s crop yields[J]. Science News , 1999 , **156** : 356 .

[4] Jacobson M Z . Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosol[J]. Nature , 2001 , **409** : 695-697 .

[5] Kang C M , Lee H S , Kang B W , *et al.* Chemical characteristics of acidic gas pollutants and PM_{2.5} species during hazy episodes in Seoul , South Korea[J]. Atmos Environ , 2004 , **38** : 4749-4760 .

[6] 吴兑 , 邓雪娇 , 毕雪岩 , 等 . 细粒子污染形成灰霾天气导致广州地区能见度下降[J]. 热带气象学报 , 2007 , **23** (1) : 1-6 .

[7] 段菁春 , 毕新慧 , 谭吉华 , 等 . 广州灰霾期大气颗粒物中 PAHs 粒径分布研究[J]. 中国环境科学 , 2006 , **26** (1) : 6-10 .

[8] 赵金平 , 谭吉华 , 毕新慧 , 等 . 广州灰霾期大气颗粒物中无机元素的分布特征[J]. 环境化学 , 2008 , **27** (3) : 322-326 .

[9] 谭吉华 , 毕新慧 , 段菁春 , 等 . 广州市大气可吸入颗粒物 PM₁₀ 中多环芳烃的季节变化[J]. 环境科学学报 , 2005 , **25** (7) : 855-862 .

[10] 钱公望 , 赵灵霞 . 气溶胶卫星滴结构粒子与灰霾天气的相关性[J]. 华南理工大学学报(自然科学版) , 2006 , **34** (5) : 5-10 .

[11] Rogge W F , Hildemann L , Mazurek M A , *et al.* Sources of fine organic aerosol : 2 Non-catalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy duty diesel trucks[J]. Environ Sci Technol , 1993 , **27** : 636-651 .

[12] Kavouras I G , Koutrakis P , Tsapakis M , *et al.* Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate method[J]. Environ Sci Technol , 2001 , **35** (11) : 2288-2294 .

[13] 段菁春 , 毕新慧 , 谭吉华 , 等 . 广州秋季不同功能区大气颗粒物中 PAHs 粒径分布[J]. 环境科学 , 2006 , **27** (4) : 624-630 .

[14] Grimmer G , Jacob J , Naujack K W . Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils-Inventory by GC , GC-MS[J]. PAH in environmental Materials : Part 3 . Fresenius Z Anal Chem , 1983 , **316** : 29 ~ 36 .

[15] Duan J , Bi X , Tan J , *et al.* Seasonal variation on size distribution and concentration of PAHs in Guangzhou city , China[J]. Chemosphere , 2007 , **67** : 614-622 .

[16] Nielsen T . Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city[J]. Atmos Environ , 1996 , **30** , 3481-3490 .

[17] Larsen J C , Larsen P B . Chemical carcinogens[A]. In : Hester R , Harrison R . Air pollution and health[C]. Cambridge , UK : The Royal Society of Chemistry , 1998 . 33-56 .

[18] 印红玲 , 洪华生 , 叶翠杏 , 等 . 厦门市大气 PM₁₀ 中 PAHs 的健康风险评估-BEQ 评估[J]. 环境化学 , 2006 , **25** (3) : 360-362 .

[19] 曾凡刚 , 王关玉 , 田健 , 等 . 北京市部分地区大气气溶胶中多环芳烃污染特征及污染源探讨[J]. 环境科学学报 , 2002 , **22** (3) : 284-288 .

[20] 黄鹂鸣 . 南京市大气气溶胶(PM₁₀ , PM_{2.5}) 污染水平调查及对其中部分有机物的分析研究[D]. 南京 : 南京大学 , 2002 .

[21] 郭红连 , 陆晨刚 , 余琦 , 等 . 上海大气可吸入颗粒物中多环芳烃(PAHs) 的污染特征研究[J]. 复旦学报(自然科学版) , 2004 , **43** (6) : 1107-1112 .

[22] Guo H , Lee S C , Ho K F , *et al.* Particle-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air of Hong Kong[J]. Atmos Environ , 2003 , **37** : 5307-5317 .

[23] Takeshi O , Takashi A , Masahiro F , *et al.* Spatial Distributions and Profiles of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Two Industrial Cities in Japan[J]. Environ Sci Technol , 2004 , **38** : 49-55 .

[24] Halsall C J , Coleman P J , Davis B J , *et al.* Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in U. K . Urban Air[J]. Environ Sci Technol , 1994 , **28** : 2380-2386 .

[25] Smith D J T , Harrison R M . Concentrations , Trends and Vehicle Source Profile of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the U. K . Atmosphere[J]. Atmos Environ , 1996 , **30** (14) : 2513-2525 .