

西安采暖季大气中多环芳烃的污染特征及来源解析

李文慧¹, 张承中¹, 马万里², 周变红¹, 刘焱明¹, 蒋君丽¹, 李一凡²

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710056; 2. 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室国际持久性有毒物质联合研究中心, 哈尔滨 150090)

摘要:采用改进型的大流量主动采样器,对西安采暖季大气总悬浮颗粒物(TSP)样品和气相样品进行了连续采集,利用GC-MS测定多环芳烃(PAHs)的浓度.结果表明,颗粒态和气态样品中 $\sum_{16}$ PAHs平均值分别为 $(108.15 \pm 41.44) \text{ ng/m}^3$ 和 $(260.14 \pm 99.84) \text{ ng/m}^3$,2~3环的PAHs主要分布在气态中,而>4环的PAHs主要分布在颗粒态中,PAHs的气固相分配系数和其过冷饱和蒸气压具有良好的相关性.温度与分配系数也具有显著相关性,并应用逐步回归方法得出分配系数与温度的回归方程.利用特征分子比值法进行源解析,发现西安大气中PAHs主要来源于煤的不完全燃烧和汽车尾气的排放,用因子分析和多元线性回归对各种来源的贡献率进行了计算.通过污染指数与因子的代表物质进行偏相关分析,发现某些PAHs与SO₂、NO₂来自于相同的污染源.

关键词:多环芳烃;气粒分配;来源解析;因子分析;偏相关分析;西安

中图分类号:X51 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)07-1432-06

Pollution Characterizations and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air During Domestic Heating Season of Xi'an

LI Wen-hui¹, ZHANG Cheng-zhong¹, MA Wan-li², ZHOU Bian-hong¹, LIU Yan-Ming¹, JIANG Jun-li¹, LI Yi-Fan²

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. International Joint Research Centre for Persistent Toxic Substances (IJRC-PTS), State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: TSP samples and gas phase air samples were collected by an improved high volume active air sampler during domestic heating season in Xi'an, and the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were analyzed via GC-MS. The results showed that average concentrations of $\sum_{16}$ PAHs in TSP and gas phase were $(108.15 \pm 41.44) \text{ ng/m}^3$, $(260.14 \pm 99.84) \text{ ng/m}^3$, respectively. Two and three ring PAHs dominated in the gas phase, while more than four ring PAHs were mainly adsorbed on the particle phase. Good correlation was found between gas-particle partition coefficient and the respective sub-cooled vapor pressures of PAHs. A significant correlation was also found between partition coefficient and temperature, and the regression equation was put forward by stepwise linear regression method. Ratio analysis illustrated that coal burning and vehicle exhaust were the main source of PAHs in Xi'an. Contribution of each source was calculated by factor analysis and multiple linear regression. Partial correlation analysis was applied to study the relationship between air pollution indexes and some representative PAHs of individual factors, which indicated some PAH had same source to SO₂ and NO₂.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); gas-particle partitioning; source apportionment; factor analysis; partial correlation analysis; Xi'an

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是目前广泛关注的一类致癌、致畸、具有内分泌干扰作用的有机污染物,其中油的挥发、污水、汽车尾气、工业排放等是主要人为源,森林火灾则是主要的自然来源^[1]. PAHs普遍存在于大气环境中,可以通过呼吸作用、饮食和皮肤接触等途径进入人体,严重危害了人体健康.

国内外对大气中PAHs的浓度、形态、来源、迁移、转化及其对人体健康的影响开展了广泛研究^[2]. 西安是我国中西部的重要城市,空气污染比

较严重,有研究表明西安冬季大气颗粒物种PAHs的污染比较严重^[3],但目前该地区的研究主要集中在对大气颗粒物PAHs的研究^[4],关于大气中气相PAHs、在气相和颗粒相间的分配、以及其与气象因素的相互关系的研究较少. 西安作为哈尔滨工业大学国际持久性有毒物质联合研究中心(IJRC-PTS)

收稿日期:2009-09-19;修订日期:2009-12-08

基金项目:陕西自然科学基金项目(2007D20);陕西省教育厅专项科研基金项目(06JK268)

作者简介:李文慧(1985~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气污染物控制,E-mail:1985liwenhui@163.com

的全国大气主动采集项目(China air active sampling, CAAS)的监测点之一,从2008年11月~2009年3月,对西安冬季采暖季大气中多环芳烃进行了为期4个月的连续采集.本研究初步分析了西安采暖季大气中颗粒相和气相PAHs的变化规律,对PAHs在两相间的分配行为和影响因素加以讨论,并运用比值法、主成分分析/多元线性回归方法,对多环芳烃的来源进行解析.本实验数据和结论的获得可以对西安大气PAHs污染状况有大致的了解,以期为当地政府对其防治提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 采样

采样点设在西安建筑科技大学市政学院楼顶,周围没有明显污染源和高大障碍物,采样高度28 m,采样时间2008-11-15~2009-03-03,为期4个月,每周采集1个样品,每个样品采集24 h(12:00~次日12:00),一共采集14组样品.采样器为改进型的KB-1000型大流量采样器,以石英纤维滤膜(20 cm×25 cm)收集颗粒态样品;以串接于石英纤维滤膜后的2个聚氨酯泡塑(polyurethane foam plugs, PUF, 9.5 cm×5 cm)收集气相样品,控制气体采样流速为0.800 m³/min.采样前,玻璃纤维滤膜用铝箔包裹,放入马弗炉中于450℃烘烤7 h,冷却至室温后取出,放入干燥器中平衡24 h称重. PUF垫在使用前分别先用热的肥皂水,清水把PUF清洗一遍,然后用丙酮和正己烷分别索氏萃取24 h,真空干燥.

1.2 样品的预处理和分析

样品的预处理和分析在哈尔滨工业大学国际持久性有毒物质联合研究中心(IJRC-PTS)实验室进行,其过程详见文献[5]的报道.在样品进行预处理前,分别加入4种PAHs代标(naphthalene-D8、fluorene-D10、pyrene-D10、perylene-D12), PUF和滤膜样品分别用丙酮:正己烷混合液(1:1,体积比)和二氯甲烷索氏萃取24 h,萃取物经浓缩后采用硅胶层析柱进行净化分离,再旋转蒸发氮吹,最后定容到1 mL,用GC-MS分析.

16种美国EPA提出的优控PAHs的定性与定量由Agilent 6890N型气相色谱仪和Agilent 5973质谱仪完成,色谱柱为HP-5MS型(60 m×0.25 mm×0.25 μm),升温程序为:柱温90℃保持1 min,然后以10℃/min的速度升温到180℃,保持1 min,再以3℃/min的速度升温到280℃,保持20 min.恒流

无分流进样2.0 μL,载气为高纯He气(99.99%),流速设定为0.8 mL/min. PAHs定量采用外标曲线法定量.

1.3 质量控制与质量保证

为检验操作污染,整个实验过程中共设置4个场地空白(仪器运行1 min)和2个实验室空白(溶剂空白),而且在同批处理的样品中(10个),还附加回收率实验,并按照与样品相同的试验步骤进行分析,以测定16种PAHs的回收率,回收率范围为71.36%~106.37%;空白试验结果表明有个别样品能够检测到naphthalene,其余物质均未检出.4种代标的回收率范围分别为:naphthalene-D8(52.9%~87.34%)、fluorene-D10(62.16%~93.53%)、pyrene-D10(70.56%~106.78%)和perylene-D12(63.53%~121.56%).其中文中给出的数据均经过空白和代标回收率校正.

为了考察采样过程中污染物的穿透情况,每个月进行一次穿透实验,其中串联的第二个5 cm PUF被切割成一个3 cm和一个2 cm的PUF,通过计算最下面2 cm PUF采集的PAHs的含量占总PUF的百分比来判断实验过程中是否发生穿透.结果表明,3次穿透实验中2 cm的PUF采集的PAHs占总PAHs百分比在1.5%~5.6%之间,均小于20%,说明本实验中通过串联2个5 cm PUF在采集大气中的PAHs不会发生穿透现象.

2 结果与讨论

2.1 大气中PAHs的含量特征

表1列出了西安采暖季大气中PAHs在颗粒相和气相中的含量.采暖初期,大气中PAHs的含量迅速增加,其后趋于稳定.16种PAHs在颗粒相中均有检出,而气相中个别高环PAHs未能检出.气相中PAHs的浓度为35.79~472.76 ng/m³[平均(260.14±99.84) ng/m³].颗粒相PAHs的浓度为44.69~198.84 ng/m³[平均(108.15±41.44) ng/m³],低于2004年西安采暖季(121.61~302.25 ng/m³)的浓度^[3],这与近年来西安市政府及有关部门采取了一系列减排措施有关,如关停了大量污染严重的中小型燃煤锅炉,大力推广天然气等清洁能源的使用,以及推广集中供热等,使西安市的大气质量,特别是采暖季大气环境质量有了明显的好转.总多环芳烃($\sum_{16}$ PAHs,气相和颗粒相)的浓度范围为180.48~619.26 ng/m³,与天津(73.9~523.8

ng/m^3)^[6]采暖期的污染程度相当,略高于北京($242.4 \text{ ng}/\text{m}^3$)^[7],与我国南方城市比较,西安采暖季大气中多环芳烃的浓度比广州($8.11 \sim 106.26 \text{ ng}/\text{m}^3$)^[8]污染严重很多.可以看出在采暖季,北方城市比南方城市污染严重,这与北方城市冬季采暖

有很大关系^[5,9].

与国外一些城市相比,西安采暖季大气中 PAHs 污染较重,高于汉城[($89.29 \pm 74.26 \text{ ng}/\text{m}^3$)]^[10]、芝加哥[($82 \pm 5.9 \text{ ng}/\text{m}^3$)]^[11]、伯明翰[($44.8 \pm 19.1 \text{ ng}/\text{m}^3$)]^[12]、多伦多($50 \text{ ng}/\text{m}^3$)^[13].

表 1 大气中多环芳烃在颗粒相和气相中的含量/ $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$
Table 1 Concentrations of PAHs in gas and particle phase/ $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$

PAHs	气相中的浓度				颗粒相中的浓度			
	最低值	最高值	平均值	标准差	最低值	最高值	平均值	标准差
萘(Nap, 2 环)	7.00	32.90	15.55	8.75	0.25	1.08	0.48	0.22
苊(Acy, 3 环)	1.12	99.23	31.58	28.12	0.07	1.76	0.39	0.43
二氢苊(Ace, 3 环)	1.90	16.44	6.45	4.51	0.02	0.16	0.06	0.03
芴(Flo, 3 环)	23.42	94.01	51.68	19.21	0.17	2.48	0.64	0.60
菲(Phe, 3 环)	57.34	151.28	91.87	30.73	2.17	31.89	8.20	7.92
蒽(Ant, 3 环)	2.74	25.26	12.90	6.77	0.21	3.57	0.82	0.87
荧蒽(Flu, 4 环)	17.58	44.30	29.41	8.75	4.41	63.60	19.02	16.06
芘(Pyr, 4 环)	10.74	32.72	20.20	8.04	3.12	21.65	10.47	5.34
苯并[a]蒽(BaA, 4 环)	0.05	1.37	0.42	0.34	2.60	15.95	8.60	3.54
䟽(Chr, 4 环)	0.09	1.84	0.73	0.46	6.19	20.90	13.07	4.30
苯并[b]荧蒽(BbF, 5 环)	0.00	0.07	0.02	0.01	5.70	20.62	13.66	4.46
苯并[k]荧蒽(BkF, 5 环)	0.00	0.05	0.02	0.01	3.57	12.93	8.67	2.53
苯并[a]芘(BaP, 5 环)	0.00	0.02	0.01	0.01	2.91	16.21	8.31	3.42
二苯并[ah]蒽(DahA, 5 环)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.72	2.33	1.65	0.41
茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP, 6 环)	0.00	0.00	0.00	0.00	3.10	7.99	6.39	1.48
苯并[ghi]芘(BghiP, 6 环)	0.00	0.00	0.00	0.00	3.90	9.89	7.71	1.76
$\sum_{16} \text{PAHs}$	35.79	472.46	260.14	99.84	44.69	198.84	108.15	41.44

图 1 为气相和颗粒相中 PAHs 的相对含量.从
中可以看出气相中 PAHs 占总含量的比重要高于颗粒相,占总 PAHs 含量的 71%.其中,气相中 PAHs 主要是由分子量低、易挥发的 2~3 环的化合物组成,而这些化合物通常主要以气态形式存在于大气中,其中菲占了绝对优势,高达 25%,其它含量较高的化合物依次为芴、苊、萘、蒽和二氢苊,一些 4 环化合物也占有较高含量如荧蒽(7.99%)和芘(5.48%),而高环化合物只有 0.05% 存在于气相.颗粒相中 16 种 PAHs 组分在均有检出,其中 4~6 环化合物为主,对此黄业茹^{〔14〕}得到过类似的结论^{〔14〕},其中 4 环化合物占颗粒相 PAHs 的 47.30%, 5~6 环占 42.94%,而低环 PAHs 只有 9.76% 存在于颗粒相中.4~6 环中除二苯并[ah]蒽含量较低外(1.65%),其它 8 个化合物的相对含量相当,占 10% 左右,而且其它分子量低的 2~3 环化合物都在颗粒相中被检测出来,其中 3 环化合物菲(7.58%)含量较高.致癌性最强的苯并(a)芘主要以颗粒态形式存在,占总 PAHs 的 2.26%.

2.2 PAHs 的相分布

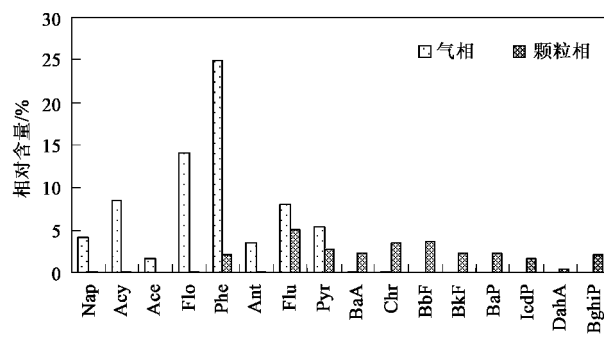


图 1 颗粒相与气相中 PAHs 各化合物相对含量
Fig. 1 Relative abundances of PAHs in gas and particle phase

半挥发性有机物在气固两相间的分布可用分配系数 K_p 值^{〔15〕}来衡量.通常,按照下面的公式计算 K_p 值:

$$K_p = (F/TSP)/A$$

式中, F 和 A 分别为 PAHs 在颗粒相和气相中的质量浓度(ng/m^3), TSP 为总悬浮颗粒物质量浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

图 2 为 16 种 PAHs 气粒分配系数取对数后的

月变化.从中可以看出 16 种 PAHs 的分配系数有随着分子量增加而增大的趋势,这是由于相对分子质量小的组分挥发性强,主要以气相形式存在,颗粒相中的浓度很小, K_p 值较小;相反颗粒相中高环的 PAHs 含量较高, K_p 值较大.不同月份:质的分配系数也存在差异,1 月要比 12 月和 2 月高,这主要是由于西安温度差异造成的,西安冬季 1 月温度最低,组分不易挥发以颗粒形式存在, K_p 值较大,其中 4 环 PAHs 的分配系数的月变化更明显,如图 2 所示.

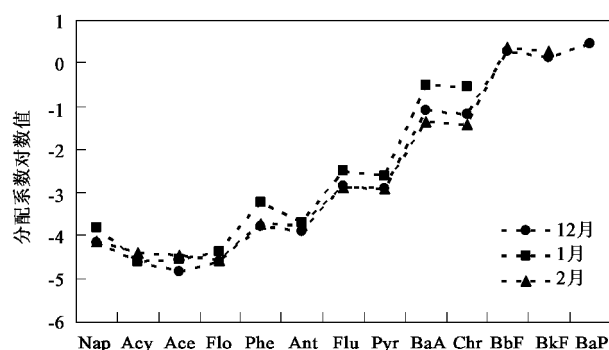


图 2 16 种 PAHs 气粒分配系数的月变化

Fig.2 Monthly changes of gas particle coefficients of 16 PAHs

对于一组性质相近的有机物来说,气粒分配系数 K_p 值与其过冷饱和蒸气压 P_L^0 呈线性相关,如下所示:

$$\lg K_p = m \lg P_L^0 + b$$

式中 m 、 b 为常数^[16],其数值大小与有机物的种类和颗粒物的性质有关.

研究表明,当有机物达到气粒分配平衡时, m 的值接近 -1 ^[17].将本研究数据代入该公式进行拟合,结果如图 3 所示.从相关性分析可以看出,分配系数与其过冷饱和蒸气压有很好的线性相关 ($R^2 = 0.93$), m 值为 -1.23 ,偏离分配平衡时的理论值 (-1),说明此时大气中的 PAHs 并没有达到气粒动态平衡, m 值偏离 -1 可能是由于以下 3 个原因:①采样时间正好为西安采暖季,燃煤产生了大量的 PAHs,使采样过程中不断有新的污染源输入;②冬季,天气较为寒冷,油类燃烧不完全,使环境不断输入 PAHs;③有机物在颗粒物上的吸附有部分属于不可逆吸附,尤其是一些易挥发的物质在污染源释放过程中有可能扩散到颗粒物里面的空隙中,不易再释放到空气中.

PAHs 在气固两相间的分配行为十分复杂,受气象条件影响较大.通过 PAHs 的分配系数与气象参数

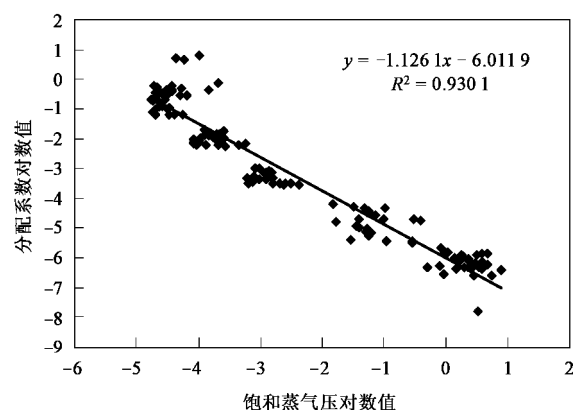


图 3 PAHs 气粒分配系数与过冷饱和蒸气压对数相关

Fig.3 Relationship between gas particle coefficients and vapor pressure

进行偏相关分析,发现分配系数与气温显著负相关 (0.05 显著性水平下).对 PAHs 的分配系数与气象参数进行多元线性回归,由于分配系数间量级差距过大,这里对其取对数进行回归,得到其回归方程为:

$$\lg K_p = -0.031 \times T - 3.049$$

表明分配系数随着温度的升高而下降,这主要是由于温度升高气相中 PAHs 质量浓度升高造成的;实际工作中可以根据大气温度计算 K_p 值,从而可以根据某一相中 PAHs 的质量浓度来推测另一相的质量浓度.

2.3 比值法用于 PAHs 的源解析

研究表明,燃料种类和燃烧条件的不同会导致生成的 PAHs 组成和相对含量都不同,因此,可以根据不同化合物含量的比值识别污染源.大气中多环芳烃的组成受多种因素影响如燃烧温度、空气/燃料比和传输过程中环境条件的变化等,但一些多环芳烃之间的相对含量往往比较稳定,因此,可以根据多环芳烃的特征比值来定性判断大气中多环芳烃的来源.利用比值法进行 PAHs 源解析工作应用广泛,已有许多报道^[1,5],表 2 总结了常用的比值^[18],并计算得到了西安采暖季大气中特征化合物比值.

表 2 中的数据表明,研究区内的 PAHs 来源,主要以燃煤、汽油、柴油污染源为主.西安冬季取暖更偏向燃煤,这也充分反映出我国北方采暖季节燃煤量较大的特点,这与文献[19]的结论相同.其次通过特征化合物比值范围,还可以识别出柴油和汽油源,说明交通工具排放的汽车尾气对西安冬季大气中的 PAHs 贡献也不可忽视.这与 Wang 等^[19]的研究结果相同,其对大连地区的冬季土壤中 PAHs 的

表 2 特征化合物比值

Table 2 Summary of diagnostic indicators

项目	$C_{\text{Bap}}/C_{\text{BghiP}}$	$C_{\text{Phe}}/C_{\text{Ant}}$	$C_{\text{BaA}}/C_{\text{Chr}}$	$C_{\text{BbF}}/C_{\text{BkF}}$	$C_{\text{IcdP}}/(C_{\text{IcdP}} + C_{\text{BghiP}})$
汽油	0.30 ~ 0.40	3.40 ~ 8.00	0.28 ~ 1.20	1.07 ~ 1.45	0.18
柴油	0.46 ~ 0.81	7.60 ~ 8.80	0.17 ~ 0.36	—	0.35 ~ 0.70
煤	0.90 ~ 6.60	3.00	1.00 ~ 1.20	3.53 ~ 3.87	—
西安大气	1.05	8.69	0.63	3.55	0.45

来源进行了解析,结果表明燃煤占总 PAHs 排放量的 72%,交通尾气排放占 20%.

2.4 主成分分析/多元线性回归用于 PAHs 源解析

对 16 种 PAHs 的浓度数据采用主成分提取法提取因子并结合方差极大旋转进行因子分析,提取特征值 > 1 的因子共 3 个,方差贡献率依次为 61.6%、23.9% 和 7.1%,包含了原始数据信息的 90% 以上,因此用这 3 个因子来分析 PAHs 的来源是可行的.表 3 中同时列出了 16 种 PAHs 的因子载荷结果.

表 3 方差极大旋转后的主因子载荷

Table 3 Rotated component matrix

PAHs	主因子 1	主因子 2	主因子 3
Nap	0.904	-0.304	-0.197
Acy	0.904	0.024	0.307
Ace	0.933	-0.042	0.268
Flo	0.859	0.346	0.300
Phe	0.895	0.590	0.132
Ant	0.886	0.413	0.148
Flu	0.878	0.293	0.285
Pyr	0.613	0.731	0.091
BaA	0.283	0.919	0.185
Chr	0.138	0.897	0.282
BbF	-0.139	0.409	0.683
BkF	-0.087	0.320	0.547
BaP	0.295	0.608	0.464
DahA	0.467	0.396	0.743
IcdP	0.187	0.340	0.891
BghiP	0.402	0.440	0.724
提取主成分方差/%	61.570	23.893	7.130
累积方差/%	61.570	85.464	92.594
特征来源	煤 + 焦炉	天然气	交通

第一因子中高载荷的 Phe、Ant、Flu 和 Pyr 是煤炭燃烧指纹物质^[20],Ace 和 Flo 为焦炉的主要指示物^[20],因此判断该因子主要指示了煤炭燃烧和焦炉排放的混合源.西安地区能源结构中煤炭的大量使用是西安空气中 PAHs 的重要贡献源之一,据统计,2005 年西安市燃煤消费量为 500.73 万 t,主要是工业应用和供热^[21].该地区有焦炉源,这是由于煤气供应的需求,存在如西安焦化厂等大型焦炉源,吴蔓

莉等^[4]也发现焦化厂对西安空气中 PAHs 有很大的贡献.

第二因子中高载荷的 Chr、BaA、Pyr 和 Phe 是天然气燃烧的主要指示物^[20,22].西安市天然气城市气化工程,使得天然气在能源消耗比例上变重.

第三因子载荷较高的 BbF、BkF、IcdP、DahA 和 BghiP 为交通排放源的主要指示物^[20].交通源的高贡献也契合了近年来西安市区机动车保有量以年平均约 12.7% 的速度增长^[21],排放总量难控制的状况.

以标准化主因子得分变量为解释变量,标准化的 PAHs 总量为被解释变量,进行多元线性回归.采用逐步回归的方法,设定进入方程的变量的显著水平为 0.05,从方程中剔除变量的显著水平为 0.10,由此获得方程的标准化回归系数可以反映各主成分因子,即各主要源的相对贡献.采暖季的标准回归方程为:

$$\rho \sum \text{PAHs} = 0.884f_1(\text{煤} + \text{焦炉}) + 0.388f_2(\text{天然气}) + 0.256f_3(\text{交通})$$

由此得到采暖季焦炉 + 煤、天然气和交通的贡献率分别为 57.9%、25.4% 和 16.8%.

用采样当天的空气污染 API 指数 (PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2) 与提取因子的代表物质浓度进行偏相关分析,结果见表 4 所示. SO_2 与因子一的代表物质 (Ace、Phe) 显著正相关 ($p < 0.05$),这是由于空气中 SO_2 主要来自化石燃料,主要是煤的燃烧,与因子一的代表物质来自相同的污染源. NO_2 与因子一中的燃煤的代表物 (Ace) 和因子三的代表物质 (IcdP) 显著正相关 ($p < 0.05$),这是由于 NO_2 主要是来自燃料的燃烧和汽车尾气的排放. PM_{10} 与代表物质无显著相关,这与 PM_{10} 来源比较复杂有关.

3 结论

(1) 西安采暖季大气气相中 PAHs 的平均浓度为 260.14 ng/m^3 ,颗粒相中 PAHs 的平均浓度为 108.15 ng/m^3 .气相中 PAHs 的总含量要高于颗粒

表 4 因子的代表物质与 API 指数的偏相关分析

Table 4 Partial correlation analysis for specific PAHs representatives of the individual factors and API index

项目	因子 1				因子 2				因子 3			
	Ace		Phe		BaA		Chr		IcdP		BghiP	
	系数	概率	系数	概率	系数	概率	系数	概率	系数	概率	系数	概率
SO ₂	0.126	0.042	0.321	0.048	0.236	0.484	0.580	0.345	0.394	0.230	0.439	0.176
NO ₂	0.226	0.050	0.254	0.078	0.458	0.157	0.625	0.456	0.444	0.032	0.353	0.287
PM ₁₀	0.448	0.167	0.378	0.252	0.305	0.362	0.387	0.240	0.186	0.583	0.058	0.866

相,气相中 PAHs 是由分子量低、易挥发的 2~3 环的 PAHs 组成,颗粒相中则以 4~6 环的 PAHs 为主。

(2)气粒分配系数与其过冷饱和蒸气压有很好的线性相关($R^2=0.93$),并应用逐步回归方法得出分配系数与空气温度的回归方程为 $\lg K_p = -0.031 \times T - 3.049$ 。

(3)采用特征化合物比值法对西安市大气中 PAHs 的来源进行了解析。结果表明,西安大气中 PAHs 主要来源于煤的不完全燃烧,也有相当部分来源于汽车尾气排放。

(4)通过主成分分析/多元线性回归法解析西安市大气中 PAHs 污染的主要来源为煤炭燃烧/交通排放、焦炉和石油,贡献率分别为 48%、28% 和 24%。污染指数与各因子的代表物质浓度偏相关分析发现某些 PAHs 与 SO₂、NO₂ 来自于相同的污染源。

参考文献:

[1] Ma W L, Li Y F, Sun D Z, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in topsoils of Harbin, China [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2009, **57**(4): 670-678.

[2] Barnabe N, Lanrier P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the air in the St Lawrence Basin [J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**(10): 2094-2099.

[3] 刘颐亭,邓顺熙,潘华.西安市冬季大气颗粒物中多环芳烃的分布特征[J].安全与环境学报,2007,**7**(1):67-70.

[4] 吴蔓莉,史新斌,杨柳青.城市工业区大气颗粒物中多环芳烃的含量及来源分析[J].西安建筑科技大学学报,2007,**39**(2):259-262.

[5] 马万里,李一凡,孙德智,等.哈尔滨市大气气相中多环芳烃的研究[J].环境科学,2009,**30**(11):3167-3172.

[6] 孙韧,朱坦.天津局部地区空气颗粒物上多环芳烃分布状态[J].环境科学研究,2000,**13**(4):14-17.

[7] 周家斌,王铁冠,黄云碧,等.北京部分地区空气 PM₁₀ 中多环芳烃的季节性变化[J].中国环境科学,2005,**25**(1):115-119.

[8] 谭吉华,毕新慧,段善春,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):856-862.

[9] 万显烈,杨凤林.大连市空气中 PAHs 来源、分布及随季节

变化分析[J].大连理工大学学报,2003,**43**(2):160-163.

[10] Park S S, Kim Y J, Kang C H. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea [J]. Atmos Environ, 2002, **36**(17):2917-2924.

[11] Sun P, Blanchard P, Brice K A, *et al.* Trends in polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in the Great Lakes atmosphere [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(20): 6221-6227.

[12] Harrad S, Laurie L. Concentrations, sources and temporal trends in atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in major conurbation [J]. Environ Monit, 2005,**7**(7): 722-727.

[13] Motelay M A, Harner T, Shoeib M, *et al.* Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. Seasonal trends for PAHs, PCBs, and organochlorine pesticides [J]. Environ Sci Technol, 2005,**39**(15):5763-5773.

[14] 黄业茹,狄一安,施钧慧,等.北京、东京、筑波大气中有机污染物组成研究[J].环境科学研究,2001,**14**(1):4-8.

[15] Sitars I E, Bakeas E B, Siskos P A. Gas/particle partitioning of seven volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in a heavy traffic urban area [J]. Sci Total Environ, 2004, **327**(1-3): 249-264.

[16] Galarneau E, Bidleman T F, Blanchard P. Seasonality and interspecies differences in particle/gas partitioning of PAHs observed by the Integrated Atmospheric Deposition Network (IADN) [J]. Atmos Environ, 2006, **40**(1): 182-197.

[17] Castellano A V, Cancio J L, Aleman P S, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria [J]. Environ Intern, 2003, **29**(4): 475-480.

[18] 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.

[19] Wang D, Tian F, Yang M, *et al.* Application of positive matrix factorization to identify potential sources of PAHs in soil of Dalian, China [J]. Environ Pollut,2009,**157**(5):1559-1564.

[20] Simcik M F, Eisenreich S J, Liyo P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan[J]. Atmos Environ, 1999,**33**(30): 5071- 5079.

[21] 刘毅宽.西安市大气污染源最优化削减方案决策模型的研究[D].西安:西安建筑科技大学,2007.

[22] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, *et al.* Source of fine organic aerosols. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks [J]. Environ Sci Technol,1993,**27**(4):636-651.