环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第45卷 第5期
2024年5月15日

目 次

淄博市供暖前后$PM_{2.5}$中多环芳烃及其衍生物污染特征、来源及健康风险

孙港立[1,2], 吴丽萍[1*], 徐勃[3], 高玉宗[4], 赵雪艳[2*], 姬亚芹[4], 杨文[2]

(1. 天津城建大学环境与市政工程学院，天津 300384；2. 中国环境科学研究院，北京 100012；3. 山东省淄博生态环境监测中心，淄博 255000；4. 南开大学环境科学与工程学院，天津 300350)

摘要： 大气中的多环芳烃(PAHs)及其衍生物是影响环境和威胁人类健康的全球性问题. 为了研究淄博市$PM_{2.5}$中PAHs及其衍生物的污染特征、来源和健康风险，于2020年11月5日至12月26日期间采集$PM_{2.5}$样品，使用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析$PM_{2.5}$中的16种常规PAHs、9种NPAHs和5种OPAHs的浓度，利用特征比值法和PMF模型对其主要来源进行解析，并使用基于源解析结果的终生致癌风险模型(ILCR)评估了供暖前后PAHs及其衍生物对成年男女的健康风险. 结果表明，采样期间淄博市$PM_{2.5}$中$\sum_{16}$pPAHs、$\sum_{9}$NPAHs和$\sum_{5}$OPAHs浓度均值分别为：(41.61 ± 13.40)、(6.38 ± 5.70)和(53.20 ± 53.47) ng·m^{-3}，供暖后3类PAHs浓度明显增加，分别为供暖前的1.31、2.04和5.24倍. 采样期间䓛(Chr)、苯并[a]芘(BaP)和苯并[a]蒽(BaA)为pPAHs的优势组分，9-硝基蒽(9N-Ant)和2-硝基荧蒽+3-硝基荧蒽(2N-Flt+3N-Flt)为NPAHs的优势组分，蒽醌(ATQ)和苯并蒽酮(BZO)为OPAHs的优势组分. 煤和生物质燃烧混合源以及二次生成是采暖后$PM_{2.5}$中PAHs及其衍生物增长的主要来源. 采样期间BaP毒性当量浓度(TEQ)为14.5 ng·m^{-3}，供暖后TEQ明显增加，约为供暖前的1.2倍. 淄博市$PM_{2.5}$中PAHs及其衍生物对成年男性(1.06×10^{-5})和女性(9.32×10^{-6})均存在一定的潜在致癌风险. 其中，汽油车、柴油车和煤炭/生物质排放的PAHs造成的健康风险更高.

关键词： $PM_{2.5}$；采暖季；母体多环芳烃(pPAHs)；硝基多环芳烃(NPAHs)；含氧多环芳烃(OPAHs)；源解析；健康风险

中图分类号： X513 **文献标识码：** A **文章编号：** 0250-3301(2024)05-2558-13 **DOI：** 10.13227/j.hjkx.202304200

Characteristics, Sources Apportionment, and Health Risks of $PM_{2.5}$-bound PAHs and Their Derivatives Before and After Heating in Zibo City

SUN Gang-li[1,2], WU Li-ping[1*], XU Bo[3], GAO Yu-zong[4], ZHAO Xue-yan[2*], JI Ya-qin[4], YANG Wen[2]

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. Zibo Eco-Environment Monitoring Center of Shandong Province, Zibo 255000, China; 4. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives are a global problem that influences the environment and threatens human health. To investigate the characteristics, sources, and health risk assessment of $PM_{2.5}$-bound PAHs and their derivatives, $PM_{2.5}$ were collected at an urban site in Zibo from November 5 to December 26, 2020, and the concentrations of 16 conventional PAHs, nine NPAHs, and five OPAHs in $PM_{2.5}$ were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry. Source apportionment of PAHs and their derivatives was conducted using diagnostic ratios and a PMF model, and the health risks of PAHs and their derivatives to adult men and women were evaluated using the source-dependent incremental lifetime cancer risk (ILCR) model. The results showed that the average concentrations of $\sum_{16}$pPAHs, $\sum_{9}$NPAHs, and $\sum_{5}$OPAHs in $PM_{2.5}$ of Zibo City during the sampling period were (41.61 ± 13.40), (6.38 ± 5.70), and (53.20 ± 53.47) ng·m^{-3}, respectively. The concentrations of the three PAHs increased significantly after heating, which were 1.31, 2.04, and 5.24 times larger than those before heating. During the sampling period, Chr, BaP, and BaA were the dominant components of pPAHs; 9N-Ant and 2N-Flt + 3N-Flt were the dominant components of NPAHs; and ATQ and BZO were the dominant components of OPAHs. Source apportionment results showed that motor vehicles were the main source of PAHs and their derivatives in $PM_{2.5}$ before heating, whereas after heating, the main sources were the mixed source of coal and biomass combustion and secondary formation. The total BaP equivalent (TEQ) was 14.5 ng·m^{-3} during the sampling period, and the TEQ increased significantly after heating, which was approximately 1.2 times of that before heating. Assisted by the individual PAH source apportionment results, the ILCR of $PM_{2.5}$-bound PAHs and NPAHs in Zibo City had a certain potential carcinogenic risk for adult males (1.06×10^{-5}) and females (9.32×10^{-6}). Among them, the health risks of PAHs from gasoline vehicles, diesel vehicles, and coal/biomass combustion were significantly higher than those from other emission sources.

Key words: $PM_{2.5}$; heating season; parent polycyclic aromatic hydrocarbons (pPAHs); nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs); oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs); source apportionment; health risk assessment

近年来，随着各类污染控制措施的实施，我国重点区域空气质量改善明显，但秋冬季以$PM_{2.5}$为首要污染物的重污染天气仍然时常发生. 有研究表明$PM_{2.5}$上附着的许多化学组分(如多环芳烃及其衍生

收稿日期： 2023-04-23；**修订日期：** 2023-07-17
基金项目： 淄博生态环境局淄博大气复合污染综合监测网络建设项目(SDGP370300202002000003)
作者简介： 孙港立(1997～)，男，硕士研究生，主要研究方向为环境中多环芳烃及其衍生物监测与评价，E-mail：365246245@qq.com
* 通信作者，E-mail：wlpzr1106@126.com；zhaoxy@craes.org.cn

物）会对人体造成严重危害[1]. 母体多环芳烃（parent polycyclic aromatic hydrocarbons，pPAHs）是一类具有生物累积性以及致癌、致畸和致突变的持久性有机污染物. 多环芳烃衍生物，如硝基多环芳烃（nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons，NPAHs）和含氧多环芳烃（oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons，OPAHs）较 pPAHs 表现出更直接和更强的毒性，近年来逐渐成为研究的重点. 尽管多环芳烃衍生物的浓度低于 pPAHs，但它们对人体健康的影响往往更为严重. NPAHs 的硝基可以增强与 DNA 的结合能力，从而增强致癌性. 有研究表明 2-硝基芴（2N-Flu）的细胞毒性比其母体芴（Flu）高几个数量级[2,3]. NPAHs 和 OPAHs 可以在细胞氧化还原过程中产生自由基，对包括 DNA 在内的生物大分子造成氧化损伤，如 OPAHs 中的 ATQ 所诱导细胞内活性氧（ROS）要显著高于其母体蒽（Ant）[4]. 因此开展 PAHs 及其衍生物浓度特征研究和健康风险评价意义重大.

pPAHs 是化石燃料不完全燃烧的重要产物[5,6]，其主要来自火山喷发和森林火灾等自然源以及化石燃料、生物质燃烧、机动车排放和石油挥发等人为源[7,8]. PAHs 衍生物除化石燃料燃烧直接排放外，也可由 pPAHs 直接光解或由大气氧化剂（OH、NO_3 和 O_3）引发通过均相和非均相反应形成. 已有研究表明我国城市 PAHs 浓度表现出明显的季节性特征[9]，冬季浓度偏高. 除不利气象条件影响外，主要与冬季取暖导致的一次排放增加有关[10]；此外，Sun 等[11]研究表明冬季高湿的气象条件，利于 NPAHs 和 OPAHs 生成. 冬季高浓度 PAHs 会导致更大的健康风险[12]. 目前有关 PAHs 健康风险的研究多集中在美国 EPA 优先控制的 16 种多环芳烃，针对 PAHs 衍生物毒性和健康风险评价的研究较少，且主要集中在一些大型城市[11]. 不同来源的 PAHs 及其衍生物毒性存在显著差异，Chen 等[13]的研究发现柴油车和二次生成对 $\sum$NPAHs 浓度的贡献率分别为 27.3% 和 18.2%，但这两类源对终生致癌风险增量（ILCR）值的贡献率分别为 38.9% 和 25.6%. Sun 等[11]的研究同样表明基于源解析结果的风险评价更利于从保护人类健康的角度制定具体的污染控制政策.

淄博市位于山东省中部，是一个工业发达的集群城市，也是国内大气污染较为严重的城市之一. 近年来随大气污染防治措施的实施，淄博当地空气质量有了很大改善，但仍然面临着严重的空气污染问题，尤其是在冬季供暖期间. 目前有关淄博环境空气中 PAHs 及其衍生物的研究较少，且已有的研究主要集中于 pPAHs[14~16]. 考虑到淄博市冬季污染较重，且供暖前后污染源排放强度的变化以及气象条件的改变会对 PAHs 及其衍生物的组成以及其对人体的毒性当量产生较大影响. 因此，本文主要针对淄博市供暖前后 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 及其衍生物的污染特征、来源解析及潜在健康风险开展研究，以期为控制淄博市大气 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 及其衍生物提供有效的参考依据.

1　材料与方法

1.1　样品采集

采样点布设在淄博市大气复合污染综合监测超级站（118.14°E，36.86°N）楼顶（距地面约 12 m），具体点位如图 1 所示. 采样点北侧为村庄，南侧 100 m 和东侧 480 m 处分别为齐鲁大道和鲁山大道，西侧 210 m 处有一加油站，除此之外，周边无明显工业污染源，点位能够较好地代表淄博市大气污染状况. 于 2020 年 11 月 5 日至 12 月 26 日期间使用小流量（16.7 L·min^{-1}）采样器（Derenda LVS，德国）采集 $PM_{2.5}$ 样品，每个样品采样时长为 23 h（09:00 至次日 08:00）. 其中，2020 年 11 月 5 日至 12 月 4 日期间为连续采样，12 月 4 ~ 26 日期间每隔 2 d 采一个样品，共获得 37 个有效样品. 根据淄博市供暖时间，将采样时间划分为供暖前（11 月 5 ~ 14 日）和供暖后（11 月 15 日至 12 月 26 日）. 采样前石英滤膜（Φ47 mm，Pall，美国）使用铝膜包裹放置在马弗炉中在 550 ℃烘烤 3 h 以去除有机组分. 采样前后滤膜在恒温[(20 ± 1)℃]恒湿[(50 ± 5)%]条件下平衡 24 h 后，使用百万分之一自动称重天平系统（AWS-1 型，康姆德润达，德国）进行称重. 称重后滤膜放入滤膜盒，外部用铝箔密封放置冰箱中于 −20℃条件下保存直至分析.

采样期间气态污染物 O_3、CO、SO_2 和 NO_2 数据分别使用 Thermo Scientific 49i、48i、43i 和 42i 进行测定，气象数据来自慧聚数据（http://hz.hjhj-e.com/home）.

1.2　样品分析

将 1/4 石英滤膜剪碎放入样品瓶中，加入 20 mL 二氯甲烷超声提取 20 min，将提取液收集到 60 mL EPA 棕色瓶中，重复 3 次. 之后在（30 ± 1）℃恒温水浴中使用旋转蒸发仪（RE-52AA，上海亚荣生化仪器厂）将提取液浓缩至 5 mL 左右，再使用正己烷转置浓缩至大约 1 mL. 将浓缩提取液转移到 Si / Alumina-N 固相萃取柱（Si / Alumina-N：400 mg / 200 mg，3 mL）进行净化. 净化过程分两步进行：首先用 20 mL 正己烷淋洗（弃去流出液）；随后，用 70 mL 正己烷 / 二氯甲烷（1:1，体积比）洗脱，收集含有

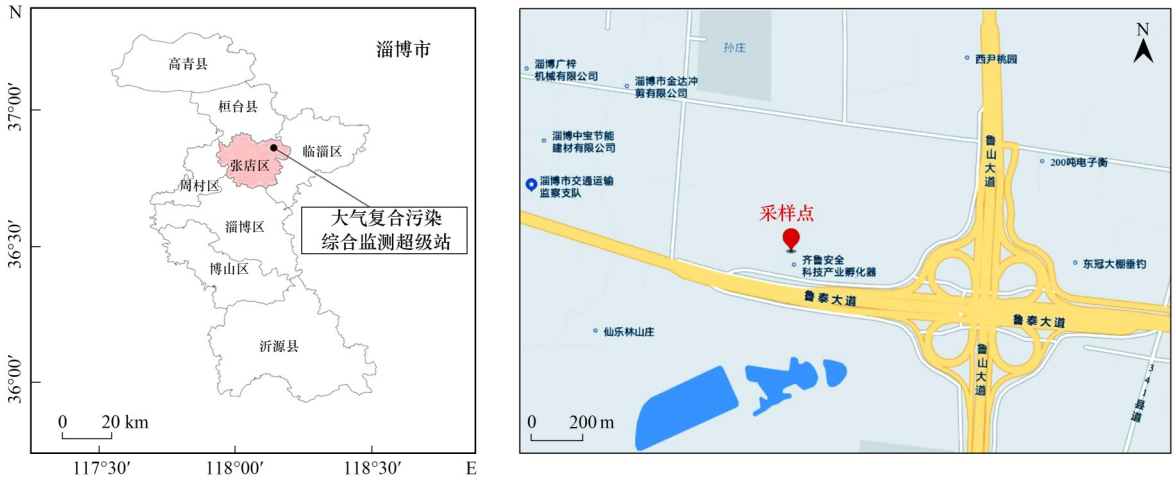


图1 采样点位示意

Fig. 1 Location of sampling site

pPAHs、NPAHs和OPAHs的提取物. 样品洗脱液用氮吹仪(RC-DCY-24SY，上海佐田)氮吹至近干，加入内标，用正己烷/二氯甲烷(1∶1，体积比)定容至0.25 mL. 将定容后的提取液转移到进样瓶中，上机之前于-20℃条件下保存.

使用GC-MS(Agilent 7890B GC-5977B MSD，美国Agilent公司)分析提取液中的萘(Nap)、苊(Acy)、苊烯(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flt)、芘(Pyr)、苯并(a)蒽(BaA)、䓛(Chr)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、茚并(1,2,3-cd)芘(IcdP)、二苯并(a,h)蒽(DahA)和苯并(g,h,i)苝(BghiP)共计16种pPAHs，3-硝基菲(3N-Phe)、9-硝基菲(9N-Phe)、9-硝基蒽(9N-Ant)、2-硝基荧蒽+3-硝基荧蒽(2N-Flt + 3N-Flt)、3-硝基联苯(3N-BIP)、1-硝基芘(1N-Pyr)、7-硝基苯(a)蒽(7N-BaA)、6-硝基䓛(6N-Chr)、6-硝基苯并(a)芘(6N-BaP)共计9种NPAHs，以及1-萘甲醛(NAP-1-ALD)、9-芴酮(9-FO)、蒽醌(ATQ)、苯并蒽-7,12-二酮(BaAQ)、苯并蒽酮(BZO)5种OPAHs. 色谱柱型号为DB-5MS(30 m，0.25 mm，0.25 μm，美国Agilent公司). 其中，pPAHs分析所用电离源为电子电离(EI)源，具体分析升温程序详见张蕾等[17]的研究；NPAHs和OPAHs的分析采用负化学电离(NCI)源，色谱柱分析的仪器条件详见高玉宗等[18]的研究.

样品前处理及分析过程中均进行了严格的质量控制与质量保证，上机测定时每10个样品为一组，每组样品设置1个空白样，实验室空白样品中PAHs及其衍生物含量均低于样品含量的10%. 在上机测试过程中，所有物质的标准曲线回归系数均大于0.99. PAHs空白加标回收率测定中，替代物的回收率为64.35% ~ 106.99%，平均回收率为76.95%；常规PAHs的加标回收率为68.52% ~ 127.94%，平均回收率为79.71%，衍生物的加标回收率为61.25% ~ 135.96%，平均回收率为93.08%. 常规PAHs检出限范围为0.03 ~ 0.10 ng·m^{-3}，NPAHs和OPAHs检出限为0.2 ~ 10.11 pg·m^{-3}，样品中未检出的污染物浓度均按0统计分析.

1.3 PMF模型

正定矩阵因子分解法(positive matrix factorization，PMF)是目前应用较为广泛的源解析方法之一[19]，主要通过数学统计方法定量解析不同因子对污染物浓度的贡献. PMF将数据分解成源贡献($\boldsymbol{G}$)和因子谱($\boldsymbol{F}$)两个矩阵，利用样品的浓度和不确定度数据进行加权使得目标函数Q最小化来获得结果，$\boldsymbol{Q}$的计算公式如下：

$$Q = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}\left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}}\right] \tag{1}$$

式中，$\boldsymbol{Q}$为累积残差，i为样品数，j为测定的组分种类；p为PMF模型解析的因子数；$\boldsymbol{f}$为每个源的成分矩阵；$\boldsymbol{g}$为样品中每种污染物的贡献矩阵；$\boldsymbol{u}_{ij}$为样品中组分的不确定性.

本文采用美国EPA PMF 5.0模型分析了淄博市2020年供暖前后$PM_{2.5}$中pPAHs、NPAHs和OPAHs的来源. PMF模型需要组分浓度值和不确定度两个文件[20]. 当浓度小于或等于方法检测限(MDL)时，不确定度(Unc)使用5/6的MDL表示；当浓度大于MDL时，Unc则使用公式(2)开展计算：

$$\mathrm{Unc} = \sqrt{(\text{Error fraction} \times \text{Concentration})^2 + (0.5 \times \mathrm{MDL})^2} \tag{2}$$

1.4 健康风险评价

PAHs的致癌风险通常使用BaP毒性当量(BaP_{eq})浓度表示[7]. 本文中毒性当量因子(TEFs)参考Chen等[13]和Nisbet等[21]的研究. 根据公式(3)计算 $PM_{2.5}$ 中PAHs及其衍生物的总 BaP_{eq}(TEQ).

$$TEQ = \sum_{i=1}^{n} c_i \times TEF_i \quad (3)$$

式中，c_i 为PAHs单体浓度，TEF_i 为PAHs单体相对于BaP毒性当量因子的比值.

各年龄阶段人群的每日吸入暴露水平(E)计算如下：

$$E = \sum_{i=1}^{n}(TEQ_i \times IR \times t) \quad (4)$$

式中，t 为日暴露时间(对于城市地区的成人，一天内相当于室外环境每天8 h)；TEQ_i 为第 i 种PAHs的BaP当量浓度($ng \cdot m^{-3}$)；IR为呼吸速率($m^3 \cdot d^{-1}$)[成年男性为(19.0 ± 4.14) $m^3 \cdot d^{-1}$，成年女性为(14.2 ± 0.63)$m^3 \cdot d^{-1}$].

根据公式(5)计算了淄博市人群吸入PAHs引起的终生癌症风险增量(ILCR)

$$ILCR = SF \times E \times EF \times ED \times CF/(BW \times AT) \quad (5)$$

式中，SF为BaP呼吸致癌斜率因子[平均值为3.14 $(kg \cdot d) \cdot mg^{-1}$]；$E$ 为每日吸入暴露水平($ng \cdot d^{-1}$)；EF为暴露频率($120\ d \cdot a^{-1}$)；ED为暴露持续时间(a)(成人为43 a)；CF为换算因子($10^{-6}\ mg \cdot ng^{-1}$)；BW为体重(kg)[成年男性(67.1 ± 11.4)kg，成年女性(57.3 ± 9.70)kg]；AT为致癌物的平均寿命(25 550 d).

2 结果与讨论

2.1 PAHs及其衍生物浓度特征

图2中给出了采样期间淄博市 $PM_{2.5}$ 中16种pPAHs、9种NPAHs和5种OPAHs的浓度日均值. 在整个采样期间，淄博市 $PM_{2.5}$ 浓度日均值介于34 ~ 283 $\mu g \cdot m^{-3}$ 之间，平均值为(86 ± 50) $\mu g \cdot m^{-3}$. 采样期间 $\sum_{16}$pPAHs、$\sum_{9}$NPAHs和 $\sum_{5}$OPAHs的浓度均值分别为(41.61 ± 13.40)、(6.38 ± 5.70)和(53.20 ± 53.47) $ng \cdot m^{-3}$. $\sum_{5}$OPAHs水平与 $\sum_{16}$pPAHs相当，$\sum_{9}$NPAHs浓度水平比 $\sum_{16}$pPAHs低1个数量级. 与国内其他城市相比，淄博市供暖前后 $PM_{2.5}$ 中pPAHs浓度与石家庄采暖前后浓度均值相似(40.65 $ng \cdot m^{-3}$)[22]，低于北京采暖期(78 $ng \cdot m^{-3}$)[10]、哈尔滨冬季(215 $ng \cdot m^{-3}$)[23]和西安采暖期(127 $ng \cdot m^{-3}$)[24]等北方供暖城市，高于广州(10.47 $\mu g \cdot m^{-3}$)[25]、宁波(29.44 $ng \cdot m^{-3}$)和南京(23.82 $ng \cdot m^{-3}$)[26]等南方城市，表明供暖对中国北方城市pPAHs浓度的重要贡献. 淄博市NPAHs的浓度在北方城市处于中间水平，高于北京($\sum_{10}$NPAHs，0.78 $ng \cdot m^{-3}$)[10]、哈尔滨($\sum_{16}$NPAHs，2.35 $ng \cdot m^{-3}$)[23]和济南($\sum_{16}$NPAHs，2.26 $ng \cdot m^{-3}$)[27]，低于兰州($\sum_{12}$NPAHs，8.6 $ng \cdot m^{-3}$)[28]和太原($\sum_{18}$NPAHs，9.1 $ng \cdot m^{-3}$)[29]；淄博市 $\sum_{5}$OPAHs浓度则是显著高于济南($\sum_{5}$OPAHs，7.88 $ng \cdot m^{-3}$)[27]、兰州($\sum_{8}$OPAHs，8.88 $ng \cdot m^{-3}$)[30]、天津($\sum_{5}$OPAHs，9.36 $ng \cdot m^{-3}$)[18]和珠江三角洲农村地区($\sum_{6}$OPAHs，8.85 $ng \cdot m^{-3}$)[31]，北方城市OPAHs主要来自煤炭、木柴和秸秆等固体燃料燃烧排放，表明采样期间淄博市受燃煤和生物质燃烧源的影响较大. 此外，采样期间BaP浓度日均值范围在3.43 ~ 11.37 $ng \cdot m^{-3}$ 之间，明显超出国家日均二级标准限值(2.5 $ng \cdot m^{-3}$)，需要引起重视.

为对比分析供暖对PAHs及其衍生物浓度的影响，分供暖前(阶段Ⅰ)和供暖后(阶段Ⅵ)对3类PAHs浓度及组成进行对比分析. 如图2和表1所示，供暖后 $PM_{2.5}$ 中 $\sum_{16}$pPAHs、$\sum_{9}$NPAHs和 $\sum_{5}$OPAHs的浓度均值分别为：(44.46 ± 14.93)、(7.40 ± 6.41)和(68.10 ± 56.68) $ng \cdot m^{-3}$，较供暖前浓度[(33.92 ± 2.08)、(3.63 ± 1.09)和(12.99 ± 3.40) $ng \cdot m^{-3}$]明显增加，且OPAHs增加幅度大于NPAHs和pPAHs. 供暖后PAHs及其衍生物浓度上升的原因，一方面是由于供暖期间供暖锅炉运行、居民家庭散煤及生物质燃烧增加，导致PAHs排放增加；另一方面供暖后气温降低，逆温现象发生频率增加，不利于污染物的垂直扩散，且风速变小(表2)，水平扩散条件减弱，导致PAHs浓度上升. 对比供暖前后 $\sum$pPAHs/$\sum$PAHs、$\sum$NPAHs/$\sum$PAHs和 $\sum$OPAHs/$\sum$PAHs值发现，供暖后 $\sum$pPAHs/$\sum$PAHs和 $\sum$NPAHs/$\sum$PAHs较供暖前有所降低，而 $\sum$OPAHs/$\sum$PAHs显著增加，再次说明供暖后OPAHs增长更为显著. 有研究表明OPAHs的产生主要与固体燃料燃烧和机动车排放相关[32]，说明供暖后燃烧源和机动车排放的贡献增加.

根据PAHs及其衍生物浓度增长幅度不同将供暖后时期划分为4个阶段(阶段Ⅱ ~ 阶段Ⅴ). 其中，11月15 ~ 23日期间(阶段Ⅱ)PAHs及其衍生物浓度水平波动不大且与供暖前接近；11月24 ~ 29日期间(阶段Ⅲ)OPAHs和NPAHs浓度上升明显，分别是阶段Ⅱ的9倍和2倍左右；11月30日至12月14

日期间(阶段Ⅳ)OPAHs和NPAHs浓度下降明显，分别为阶段Ⅲ的51%和66%；12月17～26日期间(阶段Ⅴ)OPAHs和NPAHs浓度再次出现明显上升趋势，分别为阶段Ⅳ的3倍和4倍左右；各个阶段浓度出现明显差异可能与源排放强度以及气象条件变化有关.对比各阶段PAHs浓度水平发现(图2)，与供暖前(阶段Ⅰ)相比，阶段Ⅱ期间3类PAHs浓度未发生明显变化，但3类PAHs在$PM_{2.5}$中的质量占比均有所增加(表1)，说明供暖后PAHs排放是呈增加趋势的，阶段Ⅱ浓度水平较低主要是此阶段出现明显降水，降水对多环芳烃及其衍生物浓度湿沉降作用明显；且阶段Ⅱ能见度大于其他阶段，反映出该阶段扩散条件较好.阶段Ⅲ期间3类PAHs浓度呈大幅增长趋势，pPAHs、NPAHs和OPAHs的浓度均值分别是阶段Ⅰ的1.7、2.3和8.5倍，三者在$PM_{2.5}$中占比分别为阶段Ⅰ的1.6、2.4和8.8倍，说明阶段Ⅲ中PAHs衍生物特别是OPAHs排放增加显著.与阶段Ⅰ相比，阶段Ⅳ中pPAHs和NPAHs浓度略有增加，OPAHs浓度和$\sum$OPAHs/$PM_{2.5}$增加显著(分别增加3.3倍和4.1倍).与阶段Ⅰ相比，阶段Ⅴ中NPAHs和OPAHs浓度增加幅度明显高于其他阶段(分别增加4.5倍和10.8倍)，且$\sum$NPAHs/$PM_{2.5}$增幅也高于其他阶段(增加2.6倍).总体来看，阶段Ⅲ～阶段Ⅴ期间，衍生物浓度增加显著，NPAHs和OPAHs除来自机动车、燃煤源和生物质燃烧源排放外，二次生成同样有较大贡献，说明阶段Ⅲ～阶段Ⅴ期间机动车、燃煤、生物质燃烧源排放增加，同时衍生物二次转化生成增多.

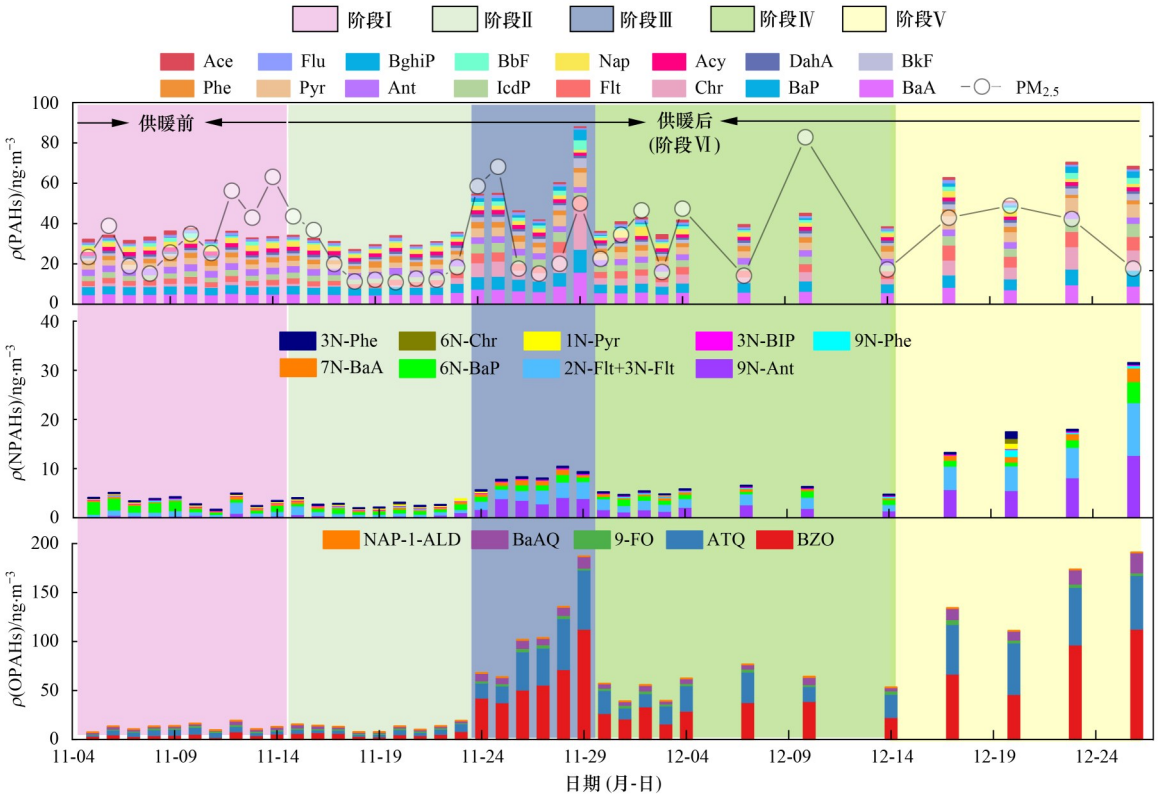


图2 2020年采样期间$PM_{2.5}$中PAHs及其衍生物浓度时间序列

Fig. 2 Time series variation of the daily average concentrations of PAHs and their derivatives particulate in $PM_{2.5}$ during the sampling period in 2020

2.2 PAHs及其衍生物环数分布及分子组成

PAHs环数分布与当地PAHs的排放源特征紧密相关[33,34].对比供暖前后pPAHs环数分布发现(图3)，供暖后(阶段Ⅵ)4环PAHs占比较供暖前(阶段Ⅰ)明显增加，2～3环PAHs占比明显减小；供暖后4个阶段与供暖前对比发现，供暖后阶段Ⅱ环数分布与供暖前基本一致；阶段Ⅲ和阶段Ⅴ环数分布类似，较供暖前4环占比明显增加，2～3环占比明显降低；阶段Ⅳ期间4环占比有所增加，2～3环占比有所下降，处于中间水平；不同阶段环数分布不同，说明各阶段源排放贡献可能发生了变化.总体来看，在阶段Ⅲ和阶段Ⅴ期间，4环和6环pPAHs均有不同程度的增长.Gao等[33]研究表明4～5环pPAHs主要来自煤炭和生物质燃烧的贡献，6环主要来自机动车尾气排放的贡献[34]，说明阶段Ⅲ～阶段Ⅴ期间煤炭和生物质燃烧源对pPAHs的贡献增加.

如图4所示，观测期间，BaA和BaP为占比最高的pPAHs，分别占$\sum$pPAHs的15%和12%；

表 1　供暖前后不同阶段 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 及其衍生物浓度[1)]

Table1　Concentrations of PAHs and their derivatives in $PM_{2.5}$ before and after heating

类别	组分	环数	供暖前(阶段Ⅰ)	供暖后(阶段Ⅵ)	阶段Ⅱ	阶段Ⅲ	阶段Ⅳ	阶段Ⅴ
pPAHs	Nap	2	2.62 ± 0.28	2.33 ± 0.74	2.31 ± 0.47	1.95 ± 0.28	2.62 ± 1.00	2.33 ± 0.75
	Acy	3	2.01 ± 0.06	1.82 ± 0.17	1.87 ± 0.14	1.88 ± 0.20	1.70 ± 0.12	1.83 ± 0.11
	Ace	3	0.77 ± 0.50	0.54 ± 0.38	0.34 ± 0.16	0.29 ± 0.11	0.83 ± 0.45	0.78 ± 0.24
	Flu	3	1.32 ± 0.14	1.23 ± 0.22	1.24 ± 0.18	1.22 ± 0.26	1.22 ± 0.17	1.27 ± 0.29
	Phe	3	2.35 ± 0.31	2.46 ± 0.50	2.28 ± 0.52	2.65 ± 0.36	2.55 ± 0.31	2.42 ± 0.71
	Ant	3	3.29 ± 0.10	3.15 ± 0.15	3.22 ± 0.08	3.12 ± 0.19	3.07 ± 0.14	3.22 ± 0.05
	Flt	4	2.63 ± 0.29	3.82 ± 1.66	2.39 ± 0.25	4.63 ± 1.2	3.37 ± 0.43	6.74 ± 0.88
	Pyr	4	2.63 ± 0.24	3.74 ± 1.58	2.40 ± 0.25	4.65 ± 1.37	3.27 ± 0.37	6.31 ± 0.84
	Chr	4	1.00 ± 0.43	4.57 ± 4.35	0.96 ± 0.76	8.78 ± 5.26	3.45 ± 0.83	8.61 ± 2.08
	BaA	4	5.01 ± 0.21	6.64 ± 2.36	5.00 ± 0.37	8.84 ± 3.29	5.85 ± 0.38	8.62 ± 0.89
	BbF	5	1.27 ± 0.65	1.44 ± 0.98	0.66 ± 0.16	2.37 ± 1.10	1.12 ± 0.20	2.43 ± 0.61
	BkF	5	1.18 ± 0.11	1.85 ± 0.87	1.18 ± 0.14	2.69 ± 0.99	1.55 ± 0.18	2.73 ± 0.52
	BaP	5	3.96 ± 0.19	5.15 ± 1.77	3.84 ± 0.33	6.97 ± 2.02	4.44 ± 0.38	6.79 ± 1.09
	IcdP	6	2.64 ± 0.23	3.50 ± 1.20	2.59 ± 0.30	4.06 ± 0.97	3.14 ± 0.33	5.41 ± 1.09
	BghiP	6	0.14 ± 0.12	1.21 ± 1.29	0.15 ± 0.16	2.19 ± 1.43	0.49 ± 0.26	2.25 ± 0.93
	DahA	5	1.18 ± 0.04	1.23 ± 0.12	1.19 ± 0.05	1.29 ± 0.12	1.18 ± 0.12	1.37 ± 0.10
	∑pPAHs	—	33.92 ± 2.08	44.46 ± 14.93	31.54 ± 2.57	57.59 ± 14.86	39.84 ± 3.29	63.12 ± 7.51
NPAHs	3N-Phe	3	0.19 ± 0.02	0.27 ± 0.22	0.18 ± 0.02	0.28 ± 0.04	0.21 ± 0.02	0.57 ± 0.42
	9N-Phe	3	0.20 ± 0.04	0.34 ± 0.35	0.19 ± 0.01	—	0.22 ± 0.03	0.73 ± 0.50
	9N-Ant	3	0.44 ± 0.19	2.61 ± 2.83	0.46 ± 0.26	3.36 ± 0.84	1.75 ± 0.45	8.05 ± 2.88
	2N-Flt+ 3N-Flt	4	0.91 ± 0.53	2.32 ± 2.23	0.74 ± 0.38	2.48 ± 0.67	1.81 ± 0.40	6.68 ± 2.40
	3N-BIP	2	0.17 ± 0.00	0.19 ± 0.03	0.17 ± 0.01	0.21 ± 0.03	0.16 ± 0.01	0.22 ± 0.02
	1N-Pyr	4	0.24 ± 0.02	0.32 ± 0.26	0.25 ± 0.06	0.28 ± 0.00	0.20 ± 0.00	1.08 ± 0.00
	7N-BaA	4	0.30 ± 0.11	0.65 ± 0.53	0.34 ± 0.11	0.81 ± 0.24	0.44 ± 0.11	1.55 ± 0.72
	6N-Chr	4	—	0.59 ± 0.57	0.19 ± 0.00	—	—	1.00 ± 0.00
	6N-BaP	5	1.39 ± 0.81	1.04 ± 0.71	0.72 ± 0.21	1.09 ± 0.24	0.92 ± 0.30	1.94 ± 1.37
	∑NPAHs	—	3.63 ± 1.09	7.40 ± 6.41	2.90 ± 0.66	8.28 ± 1.47	5.48 ± 0.68	20.07 ± 6.88
OPAHs	NAP-1-ALD	2	0.48 ± 0.05	0.54 ± 0.14	0.43 ± 0.08	0.59 ± 0.12	0.58 ± 0.16	0.61 ± 0.07
	9-FO	3	1.39 ± 0.40	2.34 ± 0.94	1.32 ± 0.15	2.76 ± 0.55	2.61 ± 0.48	3.46 ± 0.90
	ATQ	3	4.66 ± 1.69	23.62 ± 20	4.02 ± 1.73	36.98 ± 16.59	20.33 ± 6.42	54.22 ± 3.01
	BaAQ	4	1.90 ± 0.81	5.78 ± 4.64	1.79 ± 0.73	8.09 ± 1.83	4.51 ± 1.31	13.83 ± 4.29
	BZO	4	4.57 ± 1.60	35.83 ± 32.7	5.42 ± 1.7	61.75 ± 25.18	28.2 ± 7.67	80.59 ± 25.83
	∑OPAHs	—	12.99 ± 3.40	68.10 ± 56.68	12.98 ± 3.5	110.17 ± 42.04	56.23 ± 11.73	152.71 ± 31.57
∑PAHs		—	50.55 ± 12.66	119.96 ± 24.98	47.42 ± 11.86	176.04 ± 41.6	101.55 ± 21.15	235.9 ± 55.25
$PM_{2.5}$		—	86	86	60	95	95	111
∑pPAHs/$PM_{2.5}$		—	0.047%	0.064%	0.061%	0.075%	0.062%	0.057%
∑NPAHs/$PM_{2.5}$		—	0.005%	0.010%	0.005%	0.012%	0.009%	0.018%
∑OPAHs/$PM_{2.5}$		—	0.018%	0.091%	0.024%	0.159%	0.092%	0.138%
∑pPAHs/∑PAHs		—	0.67	0.37	0.67	0.33	0.39	0.27
∑NPAHs/∑PAHs		—	0.07	0.06	0.06	0.05	0.05	0.09
∑OPAHs/∑PAHs		—	0.26	0.57	0.27	0.63	0.55	0.65
∑NPAHs/∑pPAHs		—	0.11	0.17	0.09	0.14	0.14	0.32
∑OPAHs/∑pPAHs		—	0.38	1.53	0.41	1.91	1.41	2.42

1)$PM_{2.5}$ 浓度单位为 $\mu g \cdot m^{-3}$，PAHs 及其衍生物浓度单位为 $ng \cdot m^{-3}$，比值无量纲；“—”表示相关数据缺失或未检出

NPAHs 中占比最高的组分为 9N-Ant(25%)、2N-Flt+3N-Flt(28%)和 6N-BaP(23%)；OPAHs 中以 ATQ 和 BZO 的占比最高，分别占 ∑OPAHs 的 34% 和 45%. 整体而言，供暖后 $\sum_{16}$pPAHs、$\sum_{9}$NPAHs 和

表 2 不同供暖阶段气象参数及气态前体物浓度

Table 2 Meteorological parameters and concentrations of gas pollutions at different heating periods

阶段	温度 / ℃	湿度 / %	风速 / $m \cdot s^{-1}$	降水量 / mm	能见度 / km	NO_2浓度 / $\mu g \cdot m^{-3}$	SO_2浓度 / $\mu g \cdot m^{-3}$	CO浓度 / $mg \cdot m^{-3}$	O_3浓度 / $\mu g \cdot m^{-3}$
Ⅰ	11.1	60	1.46	0	8.62	54	24	0.57	41
Ⅱ	8.1	81	1.34	46.2	8.92	42	14	0.98	26
Ⅲ	2.4	74	1.01	0	6.99	47	33	1.69	12
Ⅳ	−0.3	69	0.94	2	8.37	41	28	1.75	13
Ⅴ	0.6	58	1.44	0	4.5	16	5	1.46	5

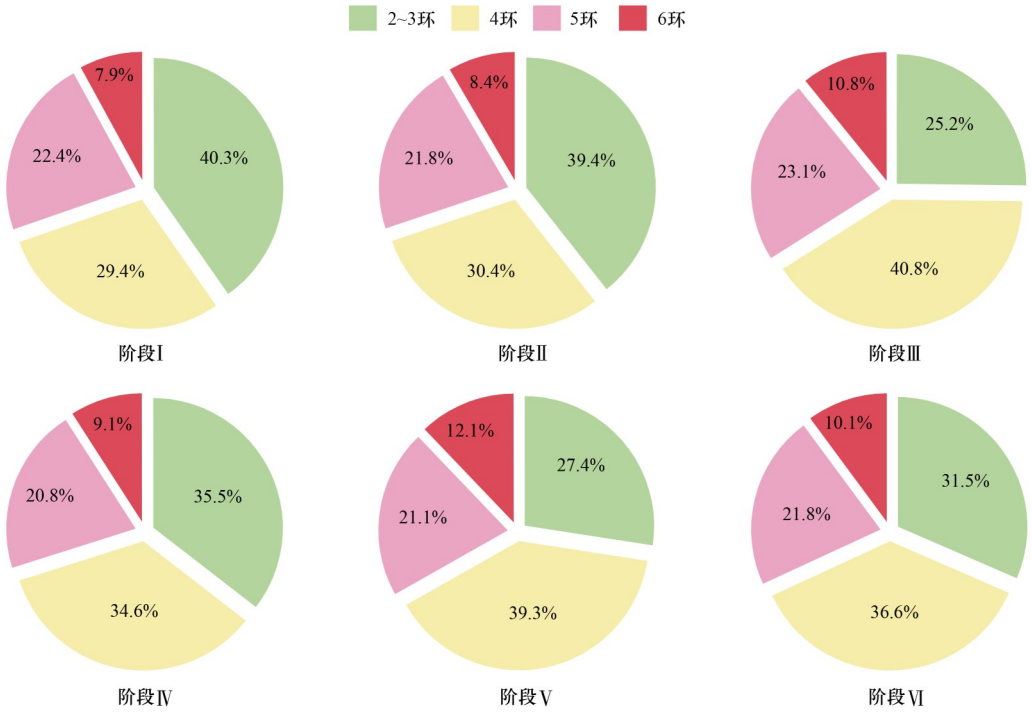


图 3 不同供暖阶段 $PM_{2.5}$ 中母体 PAHs 的环数分布

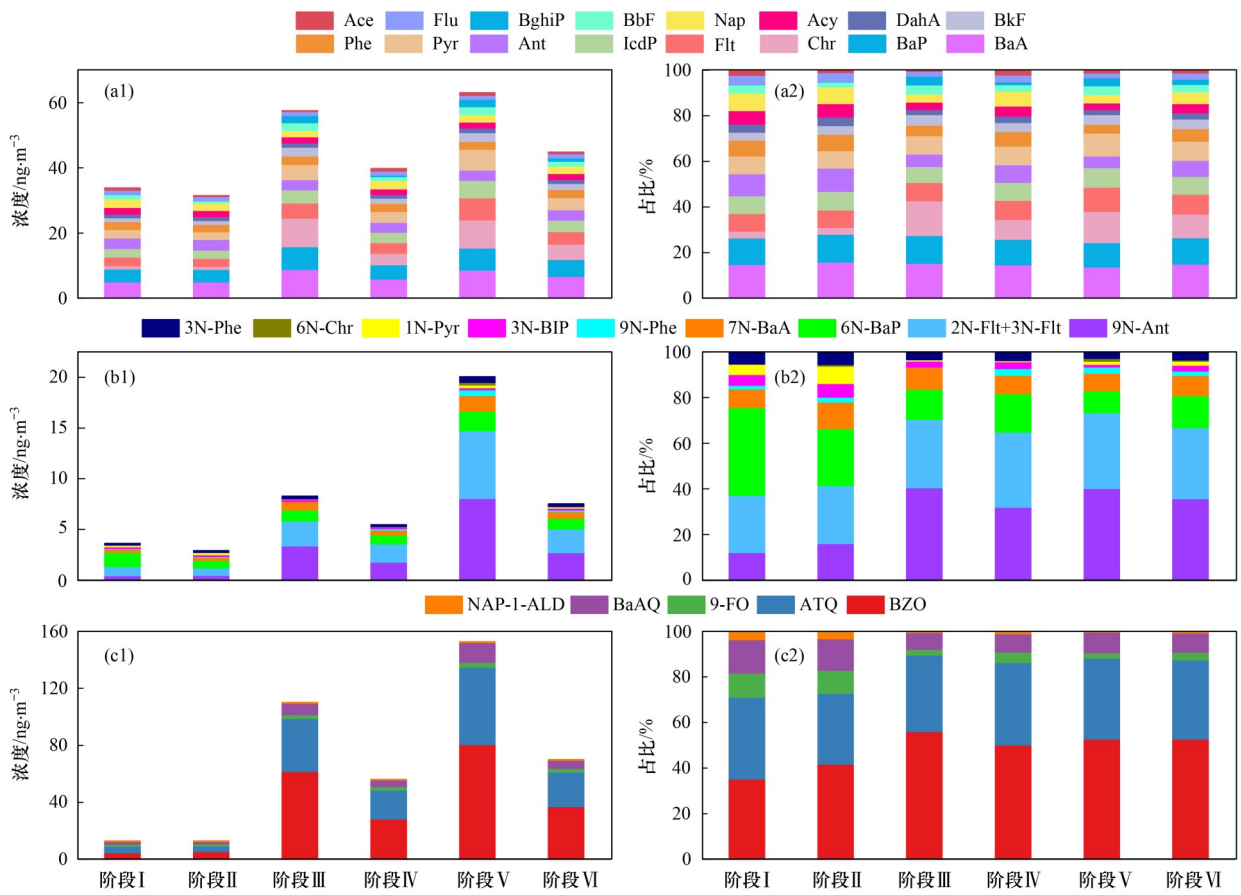
Fig. 3 Aromatic-ring number distribution of parent PAHs in $PM_{2.5}$ at different heating periods

$\sum_5$OPAHs 浓度及其在 $PM_{2.5}$ 中的占比均明显增加，其中 Chr、7N-BaA、9N-Ant、2N-Flt+3N-Flt 和 BZO 的增加幅度最为明显(见表 1). Chr 主要来自煤炭燃烧和柴油车的贡献[12, 35]，BZO 与煤炭等固体燃料燃烧有关[36]. 从图 4 中可以看出，阶段Ⅲ ~ 阶段Ⅴ期间 Chr 和 BZO 浓度和占比均较供暖前(阶段Ⅰ)明显增加，表明供暖后燃煤和机动车对 PAHs 生成贡献均有所增加. 同时，9N-Ant 和 2N-Flt + 3N-Flt 占比也明显增加，说明供暖后二次生成对 PAHs 衍生物的贡献增加[37]. 以上分析表明，供暖后燃煤、机动车和二次生成对 PAHs 及其衍生物的贡献均明显增加，且以阶段Ⅲ和阶段Ⅴ的贡献增加最为明显.

2.3 来源解析

2.3.1 特征比值

多环芳烃的诊断比值被广泛用于定性判断多环芳烃的来源. 具有相似物理化学性质的多环芳烃之间的比值可用于最大限度地减少因多环芳烃组分之间的化学反应、挥发性和溶解性差异而引入的误差. Ant / (Ant + Phe)、Flu / (Flu + Pyr)、BaA / (BaA + Chr) 和 IcdP / (IcdP + BghiP)是最常使用的 4 组值. 供暖前后的各阶段 4 组特征比值散点图如图 5(a)和 5(b)所示. 由 Ant / (Ant + Phe)和 Flu / (Flu + Pyr)值可以看出[图 5(a)]，采样期间 PAHs 主要来自汽油排放和燃烧源的贡献. 从 BaA / (BaA + Chr) 和 IcdP / (IcdP + BghiP) 值可以看出[图 5(b)]，采样期间几乎所有散点都位于煤炭 / 生物质燃烧区域，只有 11 月 29 日的 BaA / (BaA + Chr)落在了石油源. 对比不同阶段的比值范围发现尽管各阶段比值所对应源类相同，但阶段Ⅲ和Ⅴ的比值明显小于阶段Ⅳ、阶段Ⅰ和阶段Ⅱ，分析其原因主要是 Phe、Pyr、Chr 和 BghiP 浓度明显增加所致，并且在 11 月 29 日增加最为显著. Phe 和 Chr 通常是煤炭燃烧的特征指示物，而 Pyr 和 BghiP 与机动车尾气排放相关. 比值分析结果表明，淄博市供暖前后 $PM_{2.5}$ 中 pPAHs 主要来自燃煤 / 生物质燃烧以及机动车尾气排放，且供暖后燃



(a)pPAHs，(b)NPAHs，(c)OPAHs

图 4　不同供暖阶段 $PM_{2.5}$ 中 pPAHs、NPAHs 和 OPAHs 分子组成

Fig. 4　Molecular composition of pPAHs, NPAHs, and OPAHs in $PM_{2.5}$ at different heating periods

煤和生物质燃烧源的贡献明显增加.

衍生物与其母体 PAHs 的比值可以用来判断 NPAHs 和 OPAHs 是否存在二次生成[38]，本文选择了 9N-Ant / Ant、2N-Flt + 3N-Flt / Flt、9-FO / Flu 和 ATQ / Ant 来定性分析二次生成的贡献[图 5(c)和 5(d)]. 对比发现阶段Ⅲ ~ 阶段Ⅴ期间，衍生物与母体的比值明显高于阶段Ⅰ和阶段Ⅱ，一方面可能与衍生物的一次排放增加有关，另一方面与衍生物的二次生成增强有关. Chen 等[13]研究结果中 9N-Ant / Ant、9-FO / Flu 和 ATQ / Ant 的值分别为 0.13、4.46 和 5.38，远高于直接燃烧排放中的相关比值[39~41]，从而表明大气中发生了强烈的二次反应. 本文阶段Ⅲ ~ 阶段Ⅴ期间 9N-Ant / Ant 和 ATQ / Ant 的值(0.59 和 5.9)高于上述研究，说明阶段Ⅲ ~ 阶段Ⅴ期间淄博市 PAHs 衍生物二次生成反应明显增强.

2.3.2　PMF 源解析结果

将 15 种 pPAHs、8 种 NPAHs 和 5 种 OPAHs 浓度和不确定度纳入 PMF 5.0 模型，解析确定了 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃及其衍生物的来源. 由图 6 的因子谱图可以看出，因子 1 中 Nap、Flu、DahA、BaP、BbF、3N-Phe、9N-Phe、NAP-1-ALD 和 9-FO 的占比较高，其中 Nap、BaP、BbF、3N-Phe 和 9N-Phe 是汽油车尾气的典型示踪剂[37,42]. 因此，该因子被确定为汽油车尾气源. 因子 2 中 9N-Ant、2N-Flt + 3N-Flt、9-FO 和 ATQ 等衍生物组分的占比较高，9N-Ant 和 2N-Flt + 3N-Flt 是大气中二次形成的特征指示物种[37]，并且有研究表明 9-FO、ATQ 均与二次形成有关[43]. 因此，因子 2 被识别为二次生成源. 因子 4 中 Ace、Nap、Flu 和 Acy 等低分子量多环芳烃占比较高，低环多环芳烃被认为是原油和石油产品挥发的常见标志物[44,45]，另有研究表明 Ace 的高贡献与石油有关[46]，因此将因子 4 归为石油挥发源. 因子 5 中 Chr、BbF 和 BkF 占比较高，其次是 Pyr、Flt 和 BaA，Chr、BbF 和 Flt 常被作为煤炭和生物质燃烧的典型示踪物[12,47]；此外，该因子中 NPAHs 和 OPAHs 占比也较高，有研究表明 OPAHs 主要来自固体燃料燃烧排放. 综上，将因子 5 确定为煤炭 / 生物质燃烧源. 因子 6 中 Ant、DahA、BaA 和 BaP 占比较高，其次为 Phe、Flu、Flt 和 Pyr，三环多环芳烃多与重型车辆排放有关[48]，Fla 和 Pyr 也常被作为柴油车排放的指示物[49]，Masih 等[50]研究指出 BaP 的高占比与柴油车相关. 另外，1N-Pyr 在因子 6 中占比较高，有研究表明它是柴油

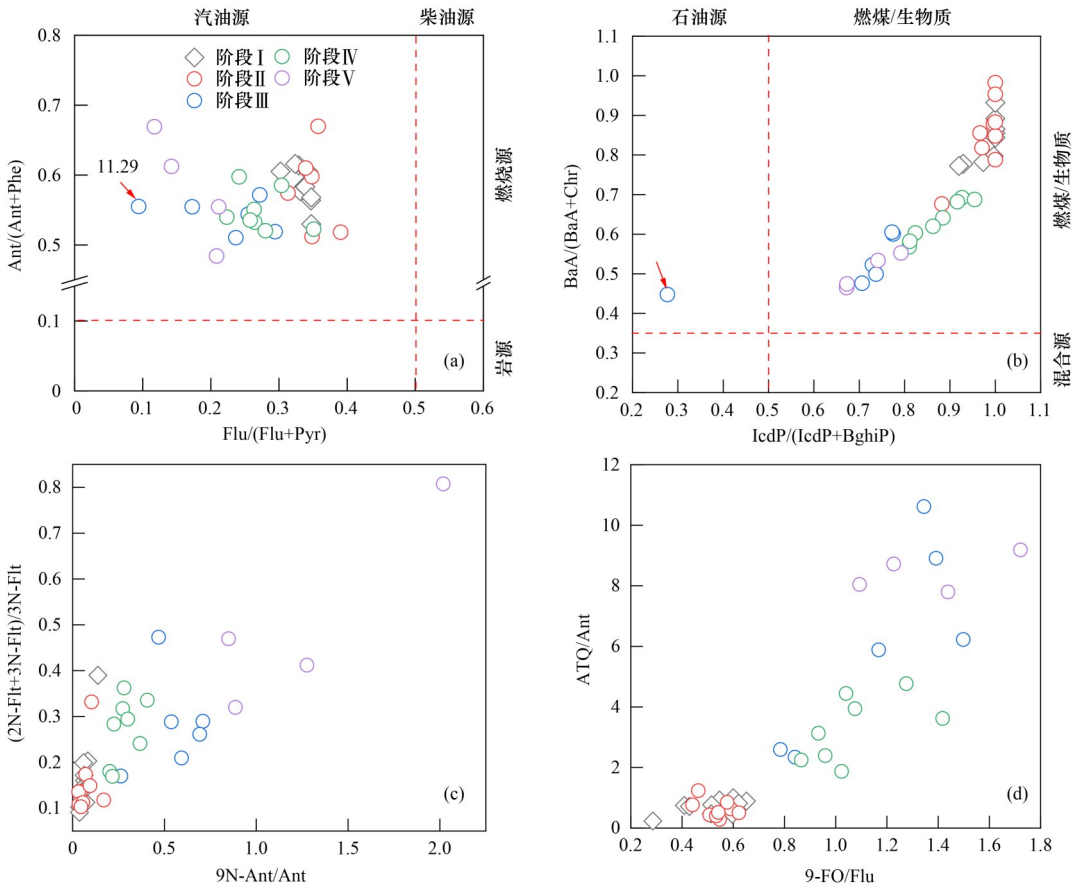


图5 不同供暖阶段源特征比值

Fig. 5 Diagnostic ratios of PAHs and corresponding sources at different heating periods

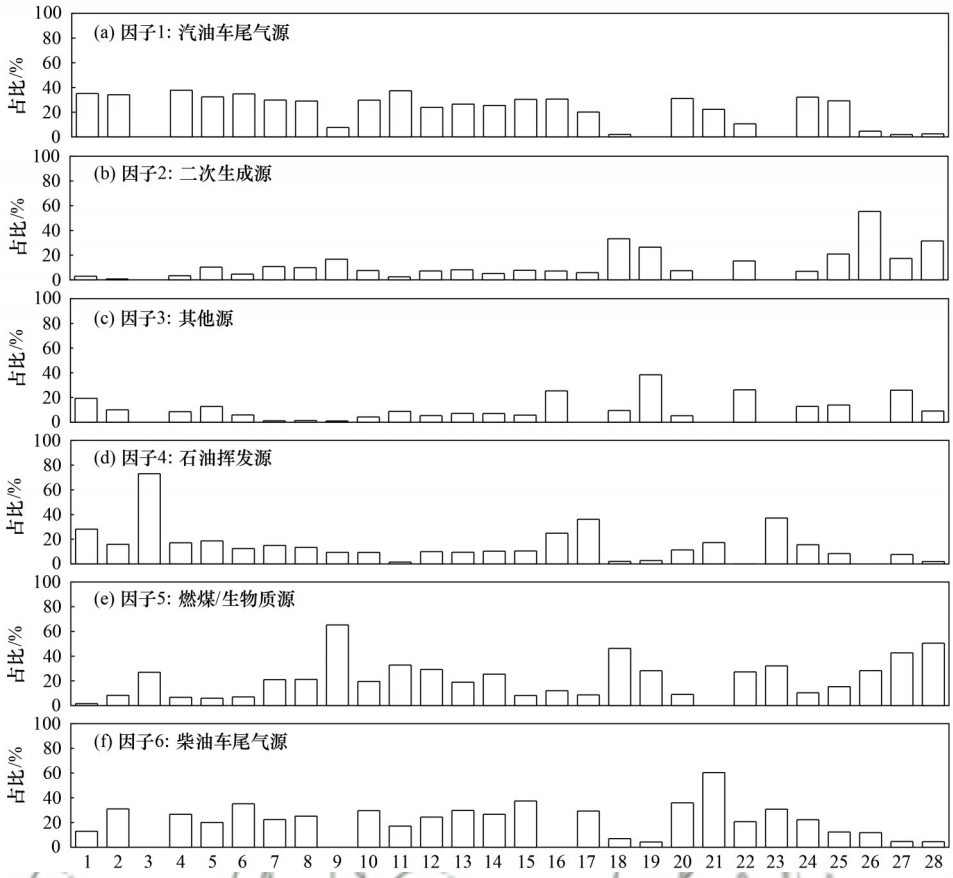
车排放的典型示踪物[51]. 因此，将因子6识别为柴油车尾气源. 因子3中占比较高的组分为2N-Flt + 3N-Flt、3N-Phe、7N-BaA和BaAQ，因无法识别其具体来源，将其归为其他源. PMF结果表明，采样期间以煤炭/生物质燃烧源的贡献最大(36.4%)，其次是二次生成(21.3%)和机动车(占比为27.1%，其中，汽油车占比为13.9%，柴油车占比为13.2%).

图7中给出了供暖前后不同阶段各类源对PAHs及其衍生物的贡献率. 柴油车(26.3%)和汽油车(25.7%)是供暖前(阶段Ⅰ)的主要排放源；与供暖前相比，供暖后初始阶段(阶段Ⅱ)仍以柴油车(35.9%)和汽油车(19.7%)的贡献为主，但燃煤/生物质源的贡献率有所上升(增加3.7%). 阶段Ⅲ和阶段Ⅴ期间，燃煤/生物质燃烧源显著增加，为贡献最大的源，贡献率分别为55.7%和65.0%；此外，二次生成的贡献率也呈明显增加趋势，较阶段Ⅰ分别增加了6.2%和19.3%. 而在阶段Ⅳ期间，则以二次生成的贡献最高(39.0%)，主要是阶段Ⅳ期间低温高湿的气象条件(12月1～2日期间湿度高、温度低)促进了有机气溶胶的二次生成[52]；阶段Ⅳ燃煤/生物质源的贡献明显高于阶段Ⅰ，反映出供暖的影响. 总体来看，供暖后(阶段Ⅱ～阶段Ⅴ)受居民取暖影响，煤炭/生物质燃烧源明显增加，成为贡献最大的源(42.8%)；此外，供暖后低温高湿的气象条件更利于衍生物的二次生成，导致二次生成的贡献率也较高(23%).

2.4 健康风险评价

PAHs及其衍生物具有极强的致癌性，通常使用BaP_{eq}表示其毒性，由于目前研究中仅有部分NPAHs的TEF，因此本文只选取了16种pPAHs和已知TEF值的3种NPAHs参与BaP_{eq}计算，并计算了基于源解析结果的各类源的TEQ(表3). 采样期间TEQ为14.5 $ng \cdot m^{-3}$，供暖后TEQ较供暖前明显增加，约为供暖前的1.2倍；其中，以阶段Ⅲ的TEQ增加最为显著. 各类源的TEQ由高到低依次为：柴油车(30.3%) > 汽油车(27.4%) > 燃煤/生物质燃烧源(18.3%) > 石油挥发(9.5%) > 二次生成(7.8%) > 其他源(6.7%)，说明机动车和煤炭/生物质燃烧是毒性的主要来源.

美国EPA将致癌风险划分为：可接受风险水平($ILCR \leqslant 10^{-6}$)、潜在致癌风险($10^{-6} < ILCR \leqslant 10^{-4}$)和较高的致癌风险($ILCR > 10^{-4}$)[53]. 淄博市供暖前后$PM_{2.5}$中pPAHs和NPAHs通过呼吸暴露途径对成年男性(1.06×10^{-5})和女性(9.32×10^{-6})均存在一定



1. Nap, 2. Acy, 3. Ace, 4. Flu, 5. Phe, 6. Ant, 7. Flt, 8. Pyr, 9. Chr, 10. BaA, 11. BbF, 12. BkF, 13. BaP, 14. IcdP, 15. DahA, 16. 3N-Phe, 17. 9N-Phe, 18. 2N-Flt+3N-Flt, 19. 3N-BIP, 20. 1N-Pyr, 21. 7N-BaA, 22. 6N-Chr, 23. 6N-BaP, 24. NAP-1-ALD, 25. 9-FO, 26. ATQ, 27. BaAQ, 28. BZO

图 6　$PM_{2.5}$ 中多环芳烃及其衍生物 PMF 因子谱图

Fig. 6　Source profiles of PAHs and their derivatives in $PM_{2.5}$ resolved by the PMF

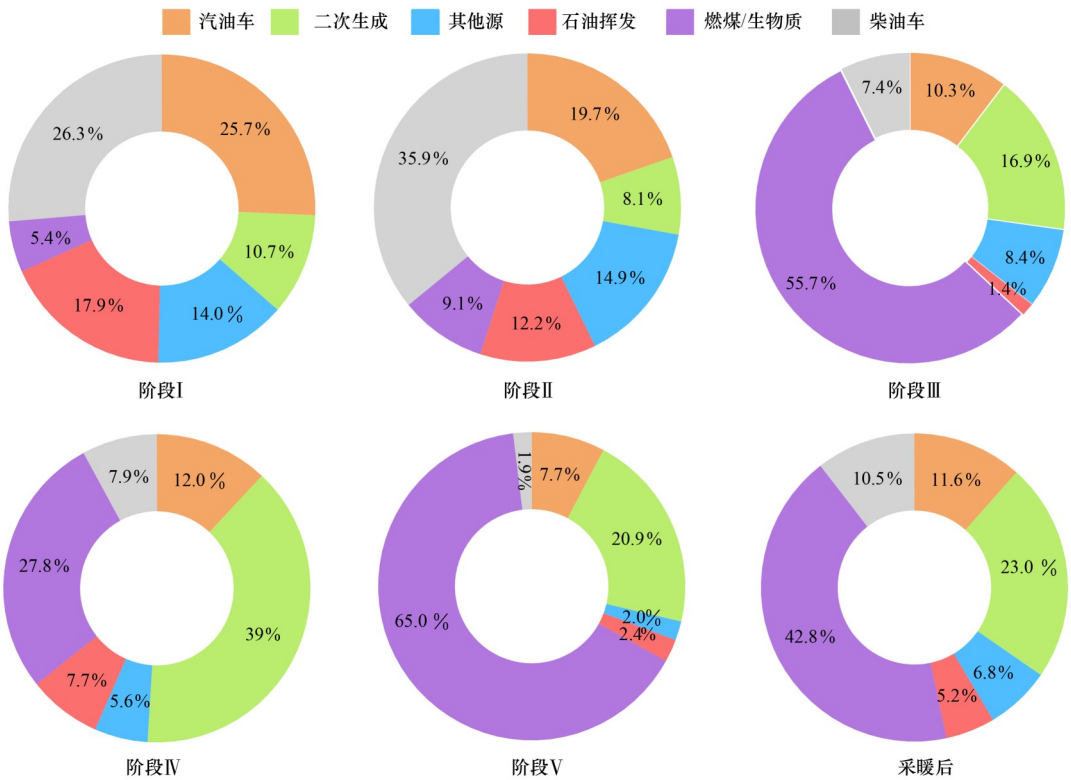


图 7　不同供暖阶段 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃及其衍生物 PMF 源解析结果

Fig. 7　Source contributions to $PM_{2.5}$-bond PAHs and their derivatives by PMF at different heating periods

的潜在致癌风险.成年男性和女性基于源解析结果的ILCR结果与TEQ的源分配结果相似，汽油车、柴油车和煤炭/生物质燃烧源排放的PAHs及其衍生物对成年男性和女性存在一定的潜在致癌风险，而其余3类源的ILCR值则处于可接受健康风险.

采样期间，燃煤/生物质燃烧源和二次生成对PAHs及其衍生物质量浓度的贡献率为38%和22%，而对ILCR的贡献率仅为18%和8%；汽油车和柴油车对质量浓度贡献率分别为14%和13%，而对ILCR的贡献率明显增加(分别为27%和30%).这主要是因为强毒性组分(即TEF值高的物种，如BaP)主要由机动车排放贡献.汽油车、柴油车和燃煤/生物质燃烧源对ILCR值的贡献占主导地位，基于此在今后的大气环境治理中应加强这些源的管控，从而可以更好保护人体健康.

表3 基于源解析结果的PAHs及其衍生物的TEQ和ILCR[1)]

Table3 Source-dependent TEQ and ILCR of $PM_{2.5}$-bond PAHs and their derivatives

项目	汽油车	二次生成	其他源	石油挥发	燃煤/生物质	柴油车
TEQ (占比/%)	2.0 (27.4)	0.6 (7.8)	0.5 (6.7)	0.7 (9.5)	1.4 (18.3)	2.3 (30.3)
成年男性ILCR × 10^{-6}	2.9	0.8	0.8	1.0	1.9	3.2
成年女性ILCR × 10^{-6}	2.6	0.8	0.6	0.9	1.7	2.8

1)TEQ单位为$ng \cdot m^{-3}$,括号中为各类源排放的PAHs及其衍生物的TEQ在$\sum$TEQ中的占比

3 结论

(1)淄博市供暖前后$PM_{2.5}$中pPAHs、NPAHs和OPAHs浓度均值分别为(41.61 ± 13.40)、(6.38 ± 5.70)和(53.20 ± 53.47)$ng \cdot m^{-3}$，供暖后浓度明显高于供暖前，且以OPAHs浓度增加更为明显，说明供暖后燃烧源和机动车尾气源的贡献增加.此外，采样期间BaP浓度日均值(3.43 ~ 11.37 $ng \cdot m^{-3}$之间)存在明显超标现象，说明当地BaP污染严重.

(2)供暖后4环PAHs占比明显高于供暖前，且以供暖后阶段Ⅲ和阶段Ⅴ期间增加最为显著，主要与煤炭和生物质燃烧源排放增加有关.供暖后优势组分Chr、7N-BaA、9N-Ant、2N-Flt + 3N-Flt和BZO浓度明显增加，表明供暖后燃煤、机动车和二次生成对PAHs及其衍生物的贡献增加明显.

(3)特征比值法和PMF源解析结果表明，淄博市供暖前$PM_{2.5}$中的PAHs及其衍生物主要来源于机动车排放(52.0%)，而供暖后则主要来自煤炭/生物质燃烧源(42.8%)和二次生成(23.0%)的贡献.

(4)基于源解析的TEQ表明，柴油车、汽油车和煤炭/生物质燃烧源是淄博市$PM_{2.5}$中的PAHs及其衍生物TEQ的重要来源，分别贡献了TEQ的30.3%、27.4%和18.3%.源相关的ILCR结果表明淄博市供暖前后$PM_{2.5}$中的PAHs及其衍生物对成年男性(1.06×10^{-5})和女性(9.32×10^{-6})均存在一定的潜在致癌风险.

参考文献：

[1] Feng S L, Gao D, Liao F, *et al*. The health effects of ambient $PM_{2.5}$ and potential mechanisms [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, **128**: 67-74.

[2] Kim K H, Jahan S A, Kabir E, *et al*. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects[J]. Environment International, 2013, **60**: 71-80.

[3] Yang X Y, Igarashi K, Tang N, *et al*. Indirect- and direct-acting mutagenicity of diesel, coal and wood burning-derived particulates and contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2010, **695**(1-2): 29-34.

[4] Chung M Y, Lazaro R A, Lim D, *et al*. Aerosol-borne quinones and reactive oxygen species generation by particulate matter extracts [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(16): 4880-4886.

[5] Du W, Yun X, Chen Y C, *et al*. PAHs emissions from residential biomass burning in real-world cooking stoves in rural China [J]. Environmental Pollution, 2020, **267**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115592.

[6] Sun J, Shen Z X, Zeng Y L, *et al*. Characterization and cytotoxicity of PAHs in $PM_{2.5}$ emitted from residential solid fuel burning in the Guanzhong Plain, China[J]. Environmental Pollution, 2018, **241**: 359-368.

[7] Bandowe B A M, Meusel H, Huang R J, *et al*. $PM_{2.5}$-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: seasonal variation, sources and cancer risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2014, **473-474**: 77-87.

[8] Wei C, Han Y M, Bandowe B A M, *et al*. Occurrence, gas/particle partitioning and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen and nitrogen containing derivatives in Xi'an, Central China [J]. Science of the Total Environment, 2015, **505**: 814-822.

[9] Yan D H, Wu S H, Zhou S L, *et al*. Characteristics, sources and health risk assessment of airborne particulate PAHs in Chinese cities: a review [J]. Environmental Pollution, 2019, **248**: 804-814.

[10] Bai X R, Wei J, Ren Y Q, *et al*. Pollution characteristics and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons during heating season in Beijing [J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, **123**: 169-182.

[11] Sun J, Shen Z X, Zhang T, *et al*. A comprehensive evaluation of $PM_{2.5}$-bound PAHs and their derivative in winter from six megacities in China: insight the source-dependent health risk and

secondary reactions [J]. Environment International, 2022, **165**, doi: 10.1016 / j.envint.2022.107344.

[12] Wang L J, Dong S Z, Liu M M, *et al*. Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric $PM_{2.5}$ and PM_{10} in the semi-arid city of Xi' an, Northwest China: seasonal variations, sources, health risks, and relationships with meteorological factors [J]. Atmospheric Research, 2019, **229**: 60-73.

[13] Chen L Y, Liu W J, Tao S, *et al*. Spatiotemporal variations and source identification of atmospheric nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal cities of the Bohai and Yellow Seas in northern China[J]. Chemosphere, 2021, **279**, doi: 10.1016 / j.chemosphere.2021.130565.

[14] 雷艳梅，刘晓，桑博. 淄博市大气颗粒物中 POPs 污染水平研究[J]. 中国环境管理干部学院学报，2016，**26**(2)：86-89.
Lei Y M, Liu X, Sang B. A study on pollution level of typical POPs in atmospheric aerosols in Zibo [J]. Journal of Environmental Management College of China, 2016, **26**(2): 86-89.

[15] 李丹，薛美瑛. 氧化多环芳烃通过组蛋白乙酰化促进肿瘤-内皮细胞黏附[J]. 中国环境科学，2023，**43**(7)：3748-3754.
Li D, Xue M Y. The Oxidative polycyclic aromatic hydrocarbons (Oxy-PAHs) facilitated tumor-endothelial cell adhesion through histone acetylation [J]. China Environmental Science, 2023, **43**(7): 3748-3754.

[16] 邢燕，王钟，王敏，等. 淄博市城区大气 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃污染特征及来源分析[J]. 现代预防医学，2018，**45**(20)：3689-3693.
Xing Y, Wang Z, Wang M, *et al*. Characteristics and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric $PM_{2.5}$ in Zibo City [J]. Modern Preventive Medicine, 2018, **45**(20): 3689-3693.

[17] 张蕾，姬亚芹，赵静波，等. 鞍山市冬季大气 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的来源解析及毒性评价[J]. 环境化学，2017，**36**(12)：2668-2675.
Zhang L, Ji Y Q, Zhao J B, *et al*. Sources apportionment and toxicity assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in $PM_{2.5}$ of Anshan City in winter [J]. Environmental Chemistry, 2017, **36**(12): 2668-2675.

[18] 高玉宗，姬亚芹，杨益，等. 天津市大气中多环芳烃衍生物污染特征和来源[J]. 中国环境科学，2023，**43**(3)：1026-1034.
Gao Y Z, Ji Y Q, Yang Y, *et al*. Pollution characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in the atmosphere of Tianjin[J]. China Environmental Science, 2023, **43**(3): 1026-1034.

[19] 张夏夏，袁自冰，郑君瑜，等. 大气污染物监测数据不确定度评估方法体系建立及其对 PMF 源解析的影响分析[J]. 环境科学学报，2019，**39**(1)：95-104.
Zhang X X, Yuan Z B, Zheng J Y, *et al*. Establishment of an uncertainty assessment framework for atmospheric pollutant monitoring data and its impact on PMF source apportionment[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(1): 95-104.

[20] Zhu Y H, Yang L X, Kawamura K, *et al*. Contributions and source identification of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosols at Mt. Tai in 2014 [J]. Environmental Pollution, 2017, **220**: 863-872.

[21] Nisbet I C T, LaGoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992, **16**(3): 290-300.

[22] 唐大镜，孙成瑶，陈凤格，等. 石家庄市采暖期与非采暖期 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的来源解析及健康风险评价[J]. 气象学报，2022，**80**(3)：410-420.
Tang D J, Sun C Y, Chen F G, *et al*. Sources and health risk assessment of $PM_{2.5}$-bound PAHs during heating and non-heating periods in Shijiazhuang City[J]. Acta Meteorologica Sinica, 2022, **80**(3): 410-420.

[23] Ma L X, Li B, Liu Y P, *et al*. Characterization, sources and risk assessment of $PM_{2.5}$-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated PAHs (NPAHs) in Harbin, a cold city in Northern China [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, **264**, doi: 10.1016 / j.jclepro.2020.121673.

[24] Wang J Z, Hang Ho S S, Huang R J, *et al*. Characterization of parent and oxygenated-polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Xi' an, China during heating period: an investigation of spatial distribution and transformation [J]. Chemosphere, 2016, **159**: 367-377.

[25] Song Y Y, Zhang Y H, Li R J, *et al*. The cellular effects of $PM_{2.5}$ collected in Chinese Taiyuan and Guangzhou and their associations with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitro-PAHs and hydroxy-PAHs [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, **191**, doi: 10.1016 / j.ecoenv.2020.110225.

[26] Hong Y W, Xu X B, Liao D, *et al*. Air pollution increases human health risks of $PM_{2.5}$-bound PAHs and nitro-PAHs in the Yangtze River Delta, China [J]. Science of the Total Environment, 2021, **770**, doi: 10.1016 / j.scitotenv.2021.145402.

[27] Li J S, Yang L X, Gao Y, *et al*. Seasonal variations of NPAHs and OPAHs in $PM_{2.5}$ at heavily polluted urban and suburban sites in North China: concentrations, molecular compositions, cancer risk assessments and sources [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **178**: 58-65.

[28] Liu P L, Ju Y L, Li Y J, *et al*. Spatiotemporal variation of atmospheric nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in semi-arid and petrochemical industrialized Lanzhou City, Northwest China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, **26**(2): 1857-1870.

[29] Zhang Y H, Li R J, Fang J, *et al*. Simultaneous determination of eighteen nitro-polyaromatic hydrocarbons in $PM_{2.5}$ by atmospheric pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chemosphere, 2018, **198**: 303-310.

[30] 李宏宇，李沛祺，黄娟，等. 兰州市大气 OPAHs 污染特征及潜在来源分析[J]. 中国环境科学，2022，**42**(8)：3561-3571.
Li H Y, Li P Q, Huang J, *et al*. Pollution characteristics and potential pollution source regions of atmospheric OPAHs in Lanzhou [J]. China Environmental Science, 2022, **42**(8): 3561-3571.

[31] Huang B, Liu M, Bi X H, *et al*. Phase distribution, sources and risk assessment of PAHs, NPAHs and OPAHs in a rural site of Pearl River Delta region, China [J]. Atmospheric Pollution Research, 2014, **5**(2): 210-218.

[32] Li W, Wang C, Shen H Z, *et al*. Concentrations and origins of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in urban and rural areas in Northern China[J]. Environmental Pollution, 2015, **197**: 156-164.

[33] Gao B, Guo H, Wang X M, *et al*. Tracer-based source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in $PM_{2.5}$ in Guangzhou, Southern China, using positive matrix factorization (PMF)[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, **20**(4): 2398-2409.

[34] Marr L C, Kirchstetter T W, Harley R A, *et al*. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions [J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**(18): 3091-3099.

[35] Kulkarni P, Venkataraman C. Atmospheric polycyclic aromatic

hydrocarbons in Mumbai, India [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(17): 2785-2790.

[36] Shen G F, Wei S Y, Zhang Y Y, *et al*. Emission of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass pellet burning in a modern burner for cooking in China[J]. Atmospheric Environment, 2012, **60**: 234-237.

[37] Albinet A, Leoz-Garziandia E, Budzinski H, *et al*. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): concentrations and sources[J]. Science of the Total Environment, 2007, **384**(1-3): 280-292.

[38] Reisen F, Arey J. Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles Basin [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(1): 64-73.

[39] Keyte I J, Albinet A, Harrison R M. On-road traffic emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxy- and nitro-derivative compounds measured in road tunnel environments[J]. Science of the Total Environment, 2016, **566-567**: 1131-1142.

[40] Shen G F, Tao S, Wei S Y, *et al*. Field measurement of emission factors of PM, EC, OC, parent, nitro-, and oxy- polycyclic aromatic hydrocarbons for residential briquette, coal cake, and wood in rural Shanxi, China [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(6): 2998-3005.

[41] Shen G F, Tao S, Wei S Y, *et al*. Emissions of parent, nitro, and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from residential wood combustion in rural China [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(15): 8123-8130.

[42] Zhao J B, Zhang J, Sun L N, *et al*. Characterization of $PM_{2.5}$-bound nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of Langfang during periods with and without traffic restriction[J]. Atmospheric Research, 2018, **213**: 302-308.

[43] Lin Y, Ma Y Q, Qiu X H, *et al*. Sources, transformation, and health implications of PAHs and their nitrated, hydroxylated, and oxygenated derivatives in $PM_{2.5}$ in Beijing [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2015, **120**(14): 7219-7228.

[44] Wang Q, Liu M, Yu Y P, *et al*. Characterization and source apportionment of $PM_{2.5}$-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from Shanghai City, China [J]. Environmental Pollution, 2016, **218**: 118-128.

[45] Zheng L G, Ou J P, Liu M, *et al*. Seasonal and spatial variations of PM_{10}-bounded PAHs in a coal mining city, China: distributions, sources, and health risks [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **169**: 470-478.

[46] Liu Y K, Yu Y P, Liu M, *et al*. Characterization and source identification of $PM_{2.5}$-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different seasons from Shanghai, China[J]. Science of the Total Environment, 2018, **644**: 725-735.

[47] Chen Y, Bian S J, Gao K, *et al*. Studies on the meso-sized selectivity of a novel organic / inorganic hybrid mesoporous silica membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2014, **457**: 9-18.

[48] Wingfors H, Sjödin Å, Haglund P, *et al*. Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(36): 6361-6369.

[49] Wang F W, Lin T, Feng J L, *et al*. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in $PM_{2.5}$ using positive matrix factorization modeling in Shanghai, China [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2015, **17**(1): 197-205.

[50] Masih J, Dyavarchetty S, Nair A, *et al*. Concentration and sources of fine particulate associated polycyclic aromatic hydrocarbons at two locations in the western coast of India [J]. Environmental Technology & Innovation, 2019, **13**: 179-188.

[51] Wada M, Kido H, Kishikawa N, *et al*. Assessment of air pollution in Nagasaki City: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives, and some metals[J]. Environmental Pollution, 2001, **115**(1): 139-147.

[52] Sun Y L, Du W, Fu P Q, *et al*. Primary and secondary aerosols in Beijing in winter: sources, variations and processes [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(13): 8309-8329.

[53] 贺博文, 聂赛赛, 李仪琳, 等. 承德市 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的季节分布特征、来源解析及健康风险评价[J]. 环境科学, 2022, **43**(5): 2343-2354.

He B W, Nie S S, Li Y L, *et al*. Seasonal distribution characteristics, source analysis, and health risk evaluation of PAHs in $PM_{2.5}$ in Chengde[J]. Environmental Science, 2022, **43**(5): 2343-2354.

HUANJING KEXUE Vol. 45 No. 5
Environmental Science (monthly) May 15, 2024

CONTENTS