

西安冬季不同空气质量级别对应的PM_{2.5}化学组分变化特征

徐红梅^{1,2}, 曹军骥^{2,3}, 沈振兴¹, 刘随心², 张婷², 周家茂²

1. 西安交通大学环境科学与工程系, 西安 710049
2. 中国科学院地球环境研究所气溶胶化学与物理重点实验室, 西安 710061
3. 西安交通大学全球环境变化研究院, 西安 710049

摘要 通过实验采样分析,研究了西安市冬季不同空气质量级别(HJ 633—2012)下PM_{2.5}质量浓度及化学组分的变化特征和污染规律。结果表明,西安市2008—2009年冬季所有采样日均为轻度污染到严重污染状况,PM_{2.5}质量浓度100%未达标(GB 3095—2012);PM_{2.5}质量浓度及其化学组分基本随空气质量级别恶化而增加,除个别元素外,其他化学组分的质量浓度在严重污染时均出现突增,有机碳(4.5倍)和水溶性无机离子(2.7倍)的增加倍数较大;随大气污染程度的增加,人为源的重金属富集因子增加剧烈(1.6~2.0倍),而主要来自自然源的元素富集因子变化无规律;重污染时期PM_{2.5}中的多环芳烃(PAHs)、正构烷烃(*n*-alkanes)均主要来自人为源排放贡献,其中生物质燃烧、低温燃煤排放是PAHs剧增的主要因素。

关键词 PM_{2.5}; 化学组分; 多环芳烃; 正构烷烃; 空气质量级别

中图分类号 X823

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.06.004

Characterization of chemical composition for fine particle matter collected in different air quality grades in Xi'an in winter

XU Hongmei^{1,2}, CAO Junji^{2,3}, SHEN Zhenxing¹, LIU Suixin², ZHANG Ting², ZHOU Jiamao²

1. Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China
2. Key Lab of Aerosol Chemistry & Physics, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China
3. Institute of Global Environmental Change, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

Abstract The ambient fine particle matters (PM_{2.5}) were collected from November 2008 till March 2009 (wintertime) in an urban site of Xi'an to compare with the chemical compositions according to the air quality grades guidelines (HJ 633-2012). All of PM_{2.5} mass concentrations were in excess of the 75 μg/m³ level in the 24 h Ambient Air Quality Standards (GB 3095-2012). The concentrations of PM_{2.5} mass and their corresponding chemical compositions were elevated to show a generally increasing trend of the AQI except for a few elements. The concentrations of organic carbon (OC) and water-soluble inorganic ions on six-grade days were approximately 4.5 and 2.7 times those of three-grade days. The enrichment factors of anthropogenic elements (e.g., As, Zn and Pb) on six-grade days were 1.6-2.0 times those of three-grade days, while the elements from crustal sources were not observed along with any surge and rule of air pollution levels. PAHs and *n*-alkanes mainly were contributed by anthropogenic sources. During the occurrence of heavy air pollution in winter, biomass burning and coal combustion emissions showed a larger contribution to PAHs than gasoline vehicle emissions.

Keywords PM_{2.5}; chemical composition; PAHs; *n*-alkane; air quality grades

收稿日期:2015-02-09;修回日期:2015-02-23

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41275168);中央高校基本科研业务费专项(XJJ2015035);西安交通大学新教师科研支持计划项目(XJTU-HRT-002)

作者简介:徐红梅,博士,研究方向为大气PM_{2.5}化学组成与来源解析,电子邮箱:xuhongmei@mail.xjtu.edu.cn

引用格式:徐红梅,曹军骥,沈振兴,等.西安冬季不同空气质量级别对应的PM_{2.5}化学组分变化特征[J].科技导报,2015,33(6):31-36.

2011年10月底以来,灰霾天气多次侵袭中国。中国灰霾的成因非常复杂,但大气细颗粒物PM_{2.5}(空气动力学等效直径 ≤ 2.5 μm的大气颗粒物)的大量排放是引发灰霾的重要原因之一。2012年2月国务院常务会议正式通过新的《环境空气质量标准(GB 3095—2012)》,这是中国首个通过国务院会议颁布的环境保护条例。2012年3月初,PM_{2.5}被首次正式写入政府工作报告,要求2015年所有地级以上城市开展PM_{2.5}等项目的监测,2016年将正式实施新的空气质量标准。这表明政府非常重视环境治理工作,也凸显PM_{2.5}是各项环境工作的重中之重。同时,环境保护部发布了国家环境保护标准《环境空气质量指数(AQI)技术规定(HJ 633—2012)(试行)》,该标准规定了环境空气质量指数的分级方案、计算方法和环境空气质量级别与类别等,参与空气质量评价的主要污染物除了传统的二氧化硫、氮氧化物和大气可吸入颗粒物PM₁₀外,还将一氧化碳、臭氧和PM_{2.5}纳入空气污染指数的计算体系。不同大气污染程度、不同空气质量指数对应的PM_{2.5}化学成分的变化研究可用于评估空气质量指数的合理性,加深对大气重污染时期污染特征的理解,为PM_{2.5}研究与治理提供科学依据。

西安市(34°02'N, 108°09'E)是典型的北方城市,地处关中平原中部,属于暖温带半湿润季风气候,年平均气温13.0~13.7℃,年降水量522.4~719.5 mm,人口超过800万。西安市颗粒物污染非常严重,尤其是PM_{2.5}浓度长年居高不下。已有大量研究表明,西安是中国PM_{2.5}污染最为严重的三大区域之一,且呈现出冬季污染最为严重的季节变化特征^[1-3]。西安冬季首要空气污染物几乎全部为PM_{2.5},严重影响着生态环境、投资环境和市民健康。本文选择西安市PM_{2.5}污染最为严重的季节(冬季)作为研究时段,考察不同空气质量指数(不同大气污染程度)与PM_{2.5}质量浓度及其化学组分(碳组分、水溶性无机离子、无机元素和具有来源指示意义的痕量有机组分等)的相互关系,揭示不同空气质量级别下PM_{2.5}的变化特征和污染规律。

1 实验方法

1.1 样品采集与称重

采样点设于西安市内西南8 km处,高新区中国科学院地球环境研究所旧址综合楼二楼顶,采样仪距地面约10 m。自2008年11月14日至2009年3月11日每6天使用大流量气溶胶采样器(TE-6001, Tisch Environmental Inc., USA; 采样流量为1000 L/min)采集1个24 h的PM_{2.5}样品(当日10:00 am到次日10:00 am更换滤膜)。采样所用的石英滤膜(QMA®, Whatman Inc., UK)在780℃弗炉中焙烧不少于4 h,以去除其中的有机物和杂质。本研究所获得的19个PM_{2.5}滤膜样品代表了西安市2008—2009年冬季PM_{2.5}的状况(11月15日至次年3月15日为采暖期,划分为冬季)。滤膜在采集前后均使用精度为0.1 mg的电子天平(Sartorius, LA130 S-F, Germany)称重,以获得PM_{2.5}质量浓度。称重前滤膜在恒温

恒湿箱中放置24 h(温度20~23℃,相对湿度35%~45%)以达到平衡,两次称重误差应不大于5 mg。另外,采样当天记录当地气象官方网站发布的气象数据。

1.2 样品分析

1.2.1 有机碳(OC)及元素碳(EC)

所有PM_{2.5}滤膜样品的碳组分OC和EC的质量浓度采用DRI Model 2001热光碳分析仪进行分析。截取约0.5 cm²的滤膜,应用IMPROVE_A(Interagency Monitoring of Protected Visual Environment)热光反射实验法进行分析。当1个样品测试完毕,共获得有机碳和元素碳的8个组分(OC₁、OC₂、OC₃、OC₄、EC₁、EC₂、EC₃、裂解碳OP)。IMPROVE_A协议定义OC=OC₁+OC₂+OC₃+OC₄+OP, EC=EC₁+EC₂+EC₃-OP。关于本方法的详细介绍及质量保证/质量控制参见文献[4]。

1.2.2 水溶性无机离子

剪取10.8 cm²的采样滤膜,加入10 mL去离子水(*R*>18.2 MΩ),采用0.45 μm的过滤器过滤定容,超声萃取1 h后,使用Dionex-500型离子色谱仪对水溶性离子进行分析。Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺和Ca²⁺5种阳离子使用CS12A柱进行分析,淋洗液为20 mol/mL的MSA,流量1 mL/min。6种阴离子F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻和SO₄²⁻使用AS11-HC分析柱、AG11-HC保护柱及ASRS抑制器,淋洗液为20 mol/mL的KOH,流量为1 mL/min。关于本方法的详细介绍及质量保证/质量控制参见文献[5]、[6]。

1.2.3 无机元素

另取适量滤膜样品,应用能量色散型X射线荧光光谱仪(EDXRF)测量样品中的无机元素。该仪器由荷兰帕纳科公司生产制造,型号为Epsilon 5。测量的元素有Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Zn、As、Br、Cd和Pb,共10种。关于本方法的详细介绍及质量保证/质量控制参见文献[7]。

1.2.4 痕量有机组分

PM_{2.5}中多环芳烃(PAHs)和正构烷烃(*n*-alkanes)的浓度采用进样口直接热解析-GC/MS法分析获得。该方法不需要任何外置的热解析装置,通过气相色谱自带的升温程序,在GC进样口将样品中的待测有机物热解析出来,使待测有机物浓缩于色谱柱固定相的柱头。然后,随着色谱柱温度的逐渐升高,有机物的分离和检测逐步完成。分离与检测过程与传统溶剂萃取法类似。关于本方法的详细介绍及质量保证/质量控制参见文献[8]。

分析了18种PAHs和24种*n*-alkanes(*n*-C17~*n*-C40)。18种PAHs分别为fluorene(FLO), phenanthrene(PHE), anthracene(ANT), fluoranthene(FLU), pyrene(PYR), benzo[a]anthracene(BaA), chrysene(CHR), benzo[b]fluoranthene(BbF), benzo[k]fluoranthene(BkF), benzo[a]fluoranthene(BaF), benzo[e]pyrene(BeP), benzo[a]pyrene(BaP), perylene(PER), indeno[1,2,3-cd]pyrene(IcdP), dibenzo[a,h]anthracene(DahA), benzo[ghi]perylene(BghiP), coronene(COR), dibenzo[a,e]pyrene(DaeP)。

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5}质量浓度变化特征及不同空气质量级别划分

根据《环境空气质量指数(AQI)技术规定(HJ 633—2012)(试行)》和《环境空气质量标准(GB 3095—2012)》,空气质量分指数(IAQI)为100时,对应的PM_{2.5}质量浓度恰为二类环境空气功能区24 h的平均值(75 μg/m³)。研究期间,西安市冬季PM_{2.5}均为当日的首要污染物,因此,PM_{2.5}的空气质量分指数(IAQI)即为AQI。空气质量指数、级别、大气污染程度、对应色标与PM_{2.5}质量浓度的对应关系如表1所示。

表1 空气质量指数、级别与PM_{2.5}质量浓度的对应关系

Table 1 Air quality index, air quality grades and the corresponding PM_{2.5} mass concentrations

空气质量指数(AQI)	空气质量级别	大气污染程度	对应色标	PM _{2.5} 质量浓度/(μg·m ⁻³)
0~50	一级	优	绿色	0~35
51~100	二级	良	黄色	35~75
101~150	三级	轻度污染	橙色	75~115
151~200	四级	中度污染	红色	115~150
201~300	五级	重度污染	紫色	150~250
>300	六级	严重污染	褐红色	>250

西安市2008年11月中旬至2009年3月中旬的PM_{2.5}平均质量浓度为(208.6±77.4) μg/m³,呈现较剧烈的日变化,如图1所示。总趋势为12月和1月污染最为严重,11月和3月略轻。如图2所示,采样期间空气质量均为轻度污染及更加严重的污染状况,无一天表现为优或良,PM_{2.5} 100%未达标(大于75 μg/m³)。其中,轻度污染(三级)出现的频率为10.5%,中度污染(四级)出现频率为21.1%,重度污染(五级)为31.6%,严重污染(六级)为36.8%,这是研究时段内空气污染类型出现频次最多、概率最大的一种情况,也是大气污染级别中污染最为严重的一种类型。由此可见,西安市2008—2009年冬季大气PM_{2.5}污染非常严重,平均PM_{2.5}质量浓度约为PM_{2.5}日均浓度限值的2.8倍,且冬季PM_{2.5}呈现初冬和冬末污染较轻,深冬(12月和1月)污染尤为严重的特征。

表2 污染级别对应PM_{2.5}各组分浓度与气象因素对比

Table 2 Mass concentrations of PM_{2.5} and various chemical components, as well as meteorological factors

污染级别	PM _{2.5} /(μg·m ⁻³)	OC/(μg·m ⁻³)	EC/(μg·m ⁻³)	离子/(μg·m ⁻³)	元素/(μg·m ⁻³)	PAHs/(ng·m ⁻³)	n-alkanes/(ng·m ⁻³)	温度/℃	相对湿度/%	风速/(m·s ⁻¹)	气压/Pa
三级	88.6	12.2	5.4	21.4	2.1	23.7	47.5	8.2	57.3	2.1	97567
四级	133.1	25.4	8.5	33.9	2.6	29.8	49.2	6.1	50.0	2.0	97586
五级	205.4	30.2	8.7	58.0	3.6	73.7	134.5	3.9	66.4	1.4	97404
六级	288.8	55.1	11.5	58.0	3.3	179	369.4	2.3	63.6	1.0	97906

注:三级对应轻度污染;四级对应中度污染;五级对应重度污染;六级对应严重污染。

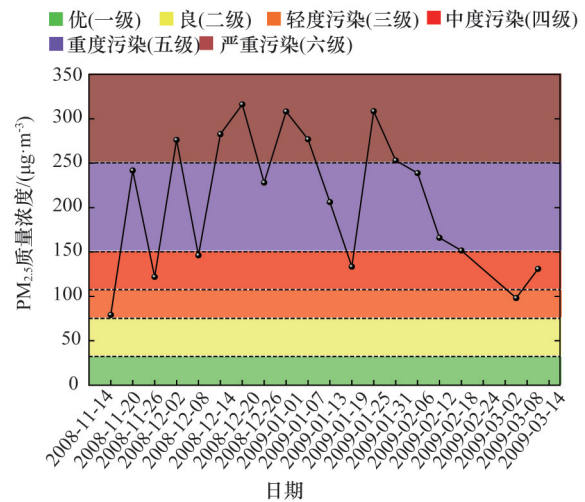


图1 PM_{2.5}质量浓度时间变化及对应的空气质量级别

Fig. 1 Variations of PM_{2.5} mass concentrations and the air quality grades

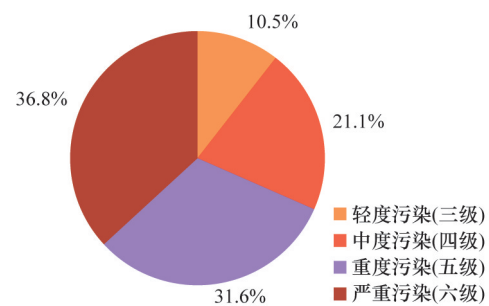


图2 按照PM_{2.5}划分的空气质量级别占比

Fig. 2 Constitutes of sampling days according to the air quality grades

2.2 不同空气质量级别对应的PM_{2.5}组分变化特征

2.2.1 不同空气质量级别下PM_{2.5}化学组分浓度对比

PM_{2.5}中通常包含碳组分、水溶性无机离子、无机元素等主要化学成分。按照不同空气质量级别对PM_{2.5}的化学组分进行分类讨论,结果如表2所示。

从轻度污染(三级)到严重污染(六级),PM_{2.5}质量浓度依次为(88.6±13.4)、(133.1±10.0)、(205.4±38.5)和(288.8±22.8) μg/m³。将每个级别对应的污染物浓度与轻度污染时期的浓度做对比,可见PM_{2.5}质量浓度随污染程度的加重,几乎为等速递增,PM_{2.5}质量浓度中度/轻度、重度/轻度和严重/轻度污染的比值分别为1.5、2.3和3.3。值得一提的是,其中的化学组成并没有完全按照PM_{2.5}质量浓度的变化趋势变化,不同化学组分呈现不同的变化特征:

1) 采样期间OC、EC的日均浓度分别为(36.4±18.5)和(9.4±3.2) μg/m³,分别占PM_{2.5}质量浓度的17.5%和4.5%,是PM_{2.5}最主要的组成部分。在不同污染程度下,OC和EC的变化趋势较为一致,均为中度及重度污染程度下污染物水平相似,OC浓度是轻度污染的2.1~2.5倍,EC浓度是轻度的1.6倍。而在严重污染时,OC浓度有一个较明显的突增,是轻度的4.5倍。

2) PM_{2.5}中的水溶性无机离子组分是仅次于碳组分的一类重要化合物。所研究离子的日均浓度为(49.1±22.4) μg/m³,占PM_{2.5}质量浓度的23.5%。中度污染时,离子浓度是轻度的1.6倍,而在重度及严重污染程度下,离子的污染水平相似,均为轻度污染浓度的2.7倍。

3) 无机元素的浓度变化最为特殊,重度污染时浓度达到最大值,严重污染情况下,元素总浓度反而略有降低。

4) PAHs和n-alkanes是重要的有机污染物,是OC的一部分,虽然在PM_{2.5}中所占比例甚小,但由于其普遍存在、对人体健康危害较大且具有一定来源指示作用而被广泛研究^[9,10]。PAHs主要来自于人类活动,尤其是化石燃料的燃烧排放,而n-alkanes可能来自于自然的植物蜡挥发和化石燃料的燃烧排放等^[11]。本研究PAHs、n-alkanes的日均浓度分别为(98.0±108.0)和(193.9±242.0) ng/m³,分别占PM_{2.5}质量浓度的0.05%和0.09%,占OC浓度的0.3%和0.5%。PAHs、n-alkanes在严重污染的情况下,浓度显示出非常剧烈的增加,分别为轻度污染时的7.6和7.8倍,是所研究化学组分中随空气质量级别的增加,浓度升高最显著的组分。

分析上述现象,气象因素是PM_{2.5}及其化学组分浓度变化的一个重要影响因子:

1) 温度随空气质量级别的增加而显著降低,这就为污染物的排放和扩散造成了不利影响。

2) 相对湿度在重度及严重污染天比轻度及中度污染天高11.4%。大量研究表明,相对湿度的增加是重污染形成的一个重要因素,湿度的增加会加强大气中气-液态、液-固态化学反应,导致新粒子的生成和粒子的吸湿性生长,还可能增加二次污染物的形成概率^[12]。因此,OC和离子在重度及严重污染时增加较快。

3) 重度及严重污染情况下的平均风速为1.2 m/s,是轻度及中度风速时的1/2。EC及元素的浓度在不同空气质量级别状况下变化较小,可能是由于这两者主要来自于人类活动的一次排放,几乎不涉及大气化学反应和二次污染物的形

成,因此与气象因素的变化关系较小。另外,随着PM_{2.5}污染的加剧,PAHs和n-alkanes的增加非常剧烈,可能是由于PAHs和n-alkanes中有一部分单体存在于气-固两相,会随温湿度的改变而改变其在气固两相中的分配比,从而造成浓度的剧烈变化^[13]。

2.2.2 不同空气质量级别下PM_{2.5}元素富集因子的变化

为进一步了解不同空气质量级别下PM_{2.5}元素的来源变化,采用富集因子法进行判定研究。该方法选择一种稳定的地壳元素R做参考元素,将PM_{2.5}样品中待判断元素i和R的相对浓度(C_i/C_R)_{样品},与地壳中对应元素i和R的相对丰度(C_i'/C_R')_{参考}进行比较得出元素i的富集因子EF。计算公式^[14]为

$$EF_{\text{样品}} = (C_i/C_R)_{\text{样品}} / (C_i'/C_R')_{\text{地壳}} \quad (1)$$

参考元素R选择Fe进行计算,各元素背景值选取陕西省土壤元素背景值^[15]。当EF<10时,可认为元素i主要来自于地壳或土壤;当EF>10时,则表明该元素在大气样品中发生富集,受到人为源污染,EF越大,受到人为污染越严重^[2]。

西安市2008—2009年冬季PM_{2.5}中各元素的富集因子EF如图3所示(Br、Cd在地壳中的丰度非常低,无法计算,故未列出)。Ti和Cr的富集程度最低,EF分别为1.5和1.2,可见其主要来自于地壳源的贡献。Mn和Ni的富集程度略有上升,EF分别为4.7和12.6,可见Mn也主要来自于地壳源的贡献,而Ni可能来自于地壳源及人为源的共同影响;Zn、As和Pb在PM_{2.5}样品中的富集程度相当高,EF分别达421.0、827.1和793.2。图3涉及到的7种元素可大致分为两类,第一类为Ti、Cr、Mn和Ni,即EF较小的自然来源为主的元素,另一类为EF远大于10,甚至大于100的主要受人为源排放影响的Zn、As和Pb。观察两类元素的EF变化发现:第一类元素在不同空气质量级别下的EF没有固定的变化规律,未发现重度及严重污染时EF升高的现象;而第二类元素的EF在重度和严重污染时显著抬升,其中As还表现出与空气污染程度恶化趋势完全一致的特点。第二类元素的EF在重度及严重污染时是轻度和中度污染时的1.6~2.0倍。可见,西安冬季重度及严重污染时,主要来自人为源的元素的EF增加显著,而主要来自自然源的元素的EF变化不大,甚至个别还有所降低。

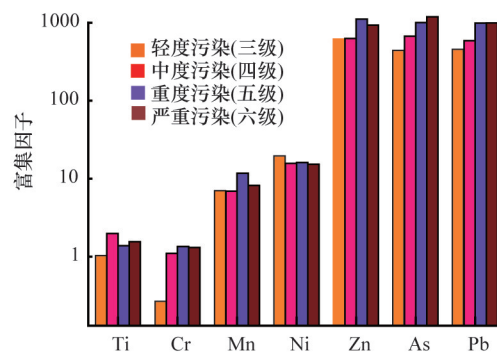


图3 PM_{2.5}元素富集因子(参考元素为Fe)

Fig. 3 Comparison of enrichment factors of various elements (using Fe as the normalizing element)

2.2.3 PAHs及n-alkanes单体变化特征

西安市2008—2009年冬季各空气质量级别(污染级别)对应的PM_{2.5}中PAHs及n-alkanes的单体变化如图4所示。

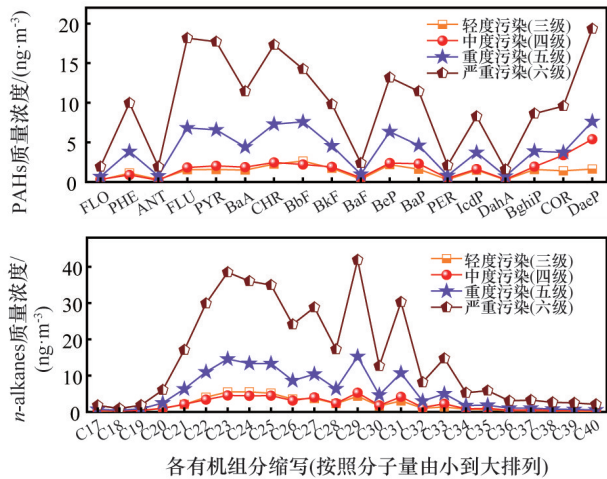


图4 PAHs及n-alkanes的单体变化

Fig. 4 Distribution of PAHs and n-alkane homologues during sampling periods

浓度较高的PAHs单体有DacP、CHR、PYR和BkF,浓度依次为8.5、7.3、7.1、7.0 ng/m³。根据不同PAHs单体含有环结构的数目将本研究中的18种PAHs分为3、4、5、6和7环5类。大量研究表明,较低环的PAHs(3环和4环)代表较低温的燃烧活动排放或燃烧效率较低的人为排放,如木材、草等生物质的燃烧,柴油的燃烧排放,以及部分较低温的燃煤活动排放;高环的PAHs(6环和7环)往往代表较高温高效的燃烧活动,如内燃机中汽油的燃烧等^[16,17];而5环PAHs来源划分不是很清晰,大多认为其主要来自于燃煤排放,同时也受其他化石燃料的排放贡献^[18]。各环PAHs占总PAHs的百分比(各环PAHs的质量分数)如表3所示。4环PAHs随大气污染程度的加剧,所占比例逐渐增加,重度污染及严重污染时是轻度污染时的1.2和1.3倍,尤其是4环PAHs中代表生物质燃烧及低温燃煤排放的FLU和PYR的浓度增加了10倍以上^[17]。同时,代表汽油车燃烧贡献的6环PAHs随大气污染程度的加剧,所占比例逐渐缩小,重度及严重污染时是轻度污染的0.8和0.7倍。由此可见,随着大气PM_{2.5}污染程度的加剧,生物质燃烧及低温燃煤排放的贡献加剧,汽油车排放贡献减弱。因此,排除气象因素的影响,西安市冬季PM_{2.5}的重污染很大程度是由生物质燃烧和低温燃煤引起的。

表3 不同污染级别对应不同环PAHs的质量分数及BaP等效毒性

Table 3 Percentages of individual PAHs and BaP equivalent toxicity for different air quality grades

污染级别	各环PAHs的质量分数/%					各环PAHs的BaP等效毒性/(ng·m ⁻³)			
	3环	4环	5环	6环	7环	3环	4环	5环	6环
三级	7.1	29.0	37.1	14.1	12.8	0.00	0.18	2.08	1.50
四级	4.4	25.6	30.5	12.1	27.4	0.00	0.22	2.77	1.77
五级	7.1	33.5	33.2	11.1	15.2	0.01	0.53	5.95	4.03
六级	7.7	36.1	29.7	10.3	16.2	0.03	1.35	14.14	8.78

注:三级对应轻度污染;四级对应中度污染;五级对应重度污染;六级对应严重污染。

从PAHs的诊断性比值可以看出,西安市冬季不论大气污染程度如何,PAHs均来自于人为污染(例如ANT/(ANT+PHE)),主要来源为化石燃料(煤炭、石油)和生物质(木材、秸秆、树叶、草等)燃烧的共同排放(例如IcdP/(IcdP+BghiP))^[10]。从有关文献可知,FLU/(FLU+PYR)的比值为0.4~0.5,代表化石燃料燃烧排放,大于0.5代表生物质燃烧和燃煤排放贡献^[10]。本研究从轻度污染(三级)到严重污染(六级),FLU/(FLU+PYR)的比值分别为0.49、0.47、0.52和0.51。可见,随着PM_{2.5}污染的加剧,生物质燃烧和燃煤排放对PAHs的贡献增强,这与上述PAHs各环的来源特征分析结论一致。

又有研究表明,各PAHs单体均有不同程度的致癌作用,其中BaP的致癌作用最强^[19]。本研究从轻度污染(三级)到严重污染(六级),BaP浓度依次为1.6、2.3、4.6、11.4 ng/m³,其中重度和严重污染时BaP浓度远超中国环境空气质量标准(GB 3095—2012)的规定(标准规定PM₁₀中BaP浓度24 h平均浓度限值为2.5 ng/m³;暂时中国还没有关于PM_{2.5}中BaP的

浓度限值)。另外,分子量≥200的高环PAHs一般比分子量<200的低环PAHs拥有更强的致癌性,低环PAHs一般表现出较强的急性毒性,而高环PAHs能够对生物产生慢性的“三致”作用。因此,通过毒性等效因子TEF来折算每种PAHs单体的毒性^[20]。记BaP的毒性等效因子TEF=1,其他PAHs单体的毒性等效因子TEF则是与BaP的相对毒性。BaP等效毒性BEQ的计算公式为

$$BEQ = \sum(C_a \cdot TEF_a)^3 \quad (2)$$

式中,C_a为某个PAHs单体a的浓度;TEF_a为该单体的毒性等效因子。

不同空气质量级别对应各环PAHs的BaP等效毒性(7环PAHs的TEF报道较少,且说法不一,未列出)。由表3可知,各环PAHs的毒性均随大气污染程度的加重而增加,其中5环PAHs的毒性最强,在不同大气污染程度下,对总PAHs的毒性贡献均超过50%(57.1%±1.4%);其次为6环PAHs,占总BaP等效毒性的37.9%±1.6%。中度、重度和严重污染天气

下,各环PAHs的BEQ是轻度污染时的1.1、2.8和6.9倍。且在严重污染时,低环PAHs的BEQ增加倍数(7.4倍)大于高环PAHs(6.3倍)。可见,严重污染时PAHs毒性增强非常明显,且应更多注意由低环PAHs引发的急性毒性。

C29的浓度在所研究*n*-alkanes同系物中浓度最高(C_{max}),平均值为16.7 ng/m³,占总*n*-alkanes的11.1%;其次为C23、C24和C25,分别占总*n*-alkanes的10.5%、10.0%和9.6%。据已有研究,若分子量较高的*n*-alkanes单体C27~C34浓度较高,表明植物蜡的排放对*n*-alkanes有一定贡献;若分子量较低的*n*-alkanes单体C23~C25浓度较高,表明*n*-alkanes主要来源于化石燃料的燃烧排放。本研究各空气质量级别对应的*n*-alkanes单体的变化趋势较一致,如图4所示,C29浓度最高,表明西安市冬季自然的植物蜡排放对*n*-alkanes的浓度有一定贡献,同时,人为活动排放是另一重要来源。

采用CPI进一步指示*n*-alkanes来源在自然源和人为源之间的关系。CPI是指正构烷烃中含奇数碳数的化合物浓度加和与含偶数碳数化合物浓度的加和之比。CPI越高表明自然源的贡献越大(大于5,甚至大于10),反之,则表明受人为源的影响越大(CPI接近1)。计算可知,本研究中CPI的平均值为1.3,变化范围是1.2~1.5。可见,西安冬季不论大气PM_{2.5}污染程度如何,*n*-alkanes中植物自然排放仅占其总来源的一小部分,主要来源仍为人为活动排放。

3 结论

1) 西安市2008—2009年冬季PM_{2.5}质量浓度随空气质量级别的增加而增加,中度、重度及严重污染时PM_{2.5}质量浓度是轻度污染的1.5、2.3和3.3倍。

2) 随空气质量级别的恶化,PM_{2.5}中OC、EC的变化趋势较一致,水溶性无机离子在重度及严重污染时相似,PAHs及*n*-alkanes在严重污染时浓度增加最剧烈,分别为轻度污染的7.6和7.8倍。

3) 重度及严重污染时,主要来自人为源元素富集因子增加显著(1.6~2.0倍),来自自然源元素富集因子变化不大。

4) PAHs和*n*-alkanes均主要来自人为源排放贡献。PAHs的主要来源均为化石燃料和生物质燃烧排放的共同作用。生物质燃烧和低温燃煤排放是重污染期间PAHs剧增的主要因素。PAHs各环的毒性随空气质量级别的增加而增加,低环PAHs的毒性增加大于高环。

参考文献(References)

[1] Cao J J, Wu F, Chow J C, et al. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2005a, 5(11): 3127-3137.

[2] Cao J J, Lee S C, Zhang X Y, et al. Characterization of airborne carbonate over a site near Asian Dust source regions during spring 2002 and its climatic and environmental significance[J]. Journal of Geophysical Research, 2005b, 110(D3): 1-8.

[3] Shen Z X, Arimoto R, Cao J J, et al. Seasonal variations and evidence for the effectiveness of pollution controls on water-soluble inorganic

species in total suspended particulates and fine particulate matter from Xi'an, China[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2008, 58(12): 1560-1570.

[4] Cao J J, Zhu C S, Tie X X, et al. Characteristics and sources of carbonaceous aerosols from Shanghai, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13: 803-817.

[5] Shen Z X, Cao J J, Arimoto R, et al. Ionic composition of TSP and PM_{2.5} during Dust Storms and air pollution episodes at Xi'an, China[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(18): 2911-2918.

[6] Zhang T, Cao J J, Tie X X, et al. Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: Seasonal variations and sources[J]. Atmospheric Environment, 2011, 102(1-2): 110-119.

[7] Xu H M, Cao J J, Ho K F, et al. Lead concentrations in fine particulate matter after the phasing out of leaded gasoline in Xi'an, China[J]. Atmospheric Environment, 2012, 46: 217-224.

[8] Xu H M, Tao J, Ho, S S H, et al. Characteristics of fine particulate non-polar organic compounds in Guangzhou during the 16th Asian Games: Effectiveness of air pollution controls[J]. Atmospheric Environment, 2013, 76: 94-101.

[9] Turpin B J, Saxena P, Andrews E. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: Problems and prospects[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(18): 2983-3013.

[10] Tobiszewski M, Namiesnik J. Review: PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources[J]. Environmental Pollution, 2012, 162: 110-119.

[11] Schauer J J, Rogge W F, Hildemann L M, et al. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(22): 3837-3855.

[12] 曹军骥. PM_{2.5}与环境[M]. 北京: 科学出版社, 2014.

[13] Cao Junji. PM_{2.5} and the environment in China[M]. Beijing: Science Press, 2014.

[13] Ma W L, Sun D Z, Shen W G, et al. Atmospheric concentrations, sources and gas-particle partitioning of PAHs in Beijing after the 29th Olympic Games[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(7): 1794-1801.

[14] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: Its composition and evolution[J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1986, 42(3): 196-197.

[15] 国家环境保护局. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 450-490.

[15] State Department of Environmental Conservation. Chinese soil elements background values[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990: 450-490.

[16] Baek S O, Feld R A, Goldstone M E, et al. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1991, 60(3-4): 279-300.

[17] Mazquiaran M A B, Pinedo L C O. Organic composition of atmospheric urban aerosol: Variations and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Atmospheric Research, 2007, 85(3-4): 288-299.

[18] Wang G H, Kawamura K, Lee S C, et al. Molecular, seasonal, and spatial distributions of organic aerosols from fourteen Chinese cities[J]. Environment Science and Technology, 2006, 40(15): 4619-4625.

[19] 沈振兴, 周娟, 曹军骥. 西安冬季可吸入颗粒物中多环芳烃的组成及风险评价[J]. 西安交通大学学报, 2009, 43(11): 114-120.

[19] Shen Zhenxing, Zhou Juan, Cao Junji. Xi'an winter respirable particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the composition and risk evaluation[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2009, 43(11): 114-120.

[20] Nielsen T, Jorgensen H E, Larsen J C, et al. City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: Occurrence, sources and health effects[J]. Science of the Total Environment, 1996, 189-190: 41-49.

(责任编辑 韩星明)