

# 厦门市大气 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的昼夜变化特征\*

叶翠杏 王新红\*\* 印红玲 袁伟民 洪华生

(厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门大学环境科学研究中心, 厦门, 361005)

**摘 要** 对厦门市冬季不同功能区大气  $PM_{2.5}$  中多环芳烃 (PAHs) 的昼夜变化特征进行分析. 结果表明, 在检出的 13 种 PAHs 中, 总浓度及其组分均呈现明显的差异. PAHs 总浓度 ( $\Sigma$ PAHs) 分布在  $3.04\text{--}12.49\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 各功能区 PAHs 以菲、芘和蒽含量相对较高, 其中菲占优势, 说明厦门市冬季大气  $PM_{2.5}$  中 PAHs 以菲的污染为主. 局部地区晚间  $\Sigma$ PAHs 的浓度明显高于日间浓度, 这可能与夜间大气混合层下降、污染物不易扩散传输、日间 PAHs 易光降解等有关.

**关键词** 气溶胶,  $PM_{2.5}$ , 多环芳烃, 厦门.

由于细颗粒物特别是  $PM_{2.5}$  ( $\leq 2.5\mu\text{m}$ ) 在气候、生态、健康方面的重要性, 近年来国内外对大气细颗粒物开展了大量的观测和研究工作. 1997 年美国环保局 (EPA) 颁布了非常严格的针对细颗粒物的空气质量标准: 年均值为  $15\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 日均值为  $65\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ <sup>[1]</sup>; 而我国现行的环境空气质量标准仍以 TSP 和  $PM_{10}$  为控制对象. 我国大气中  $PM_{2.5}$  占 TSP 的比例为 32%—68%, 质量浓度一般都超过  $100\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ <sup>[2]</sup>, 且 70%—90% 的 PAHs 集中赋存在  $PM_{2.5}$  中<sup>[3]</sup>, 因而  $PM_{2.5}$  目前成为我国气溶胶污染的主要成分, 已引起人们的普遍关注.

本文选择厦门市五个不同功能区 (商贸区、工业区、旅游区、居民生活区和相对清洁区), 在以往研究大气  $PM_{10}$  与  $PM_{2.5}$  中 PAHs 的组成与含量变化的基础上, 进一步研究厦门市不同功能区大气  $PM_{2.5}$  中优控 PAHs 的昼夜变化特征.

## 1 样品的采集与分析

按不同功能区选取 5 个采样点: (1) 国际银行 (交通繁忙区和繁华商贸区, 采样高度距地面近 100m), (2) 湖里 (工业区, 交通较繁忙, 采样高度距地面 10m), (3) 鼓浪屿 (旅游区和居民生活区, 岛上无机动车, 采样高度距地面 10m), (4) 洪文 (地处瑞景小学, 属于居民生活文化区, 采样高度距地面 20m), (5) 小坪 (在同安国家森林公园内, 属于相对清洁区, 作为背景点).

气溶胶样品采用便携式小流量采样器 (M ilV o l A i m e t r i c s, USA) 加载  $PM_{2.5}$  切割头及 GF/F 玻璃纤维滤膜过滤收集. 采样气体流速为  $5\text{L}\cdot\text{m}^{-1}$ , 采样时间为 2004 年 12 月 20 日至 2005 年 1 月 1 日, 每个采样点均连续采集 21h 及采集 6h (4 个) 气溶胶样品 (除了鼓浪屿), 昼夜采样时间设置为 3:00—9:00, 9:00—15:00, 15:00—21:00, 21:00—3:00. 采样期间的气候比较稳定、干燥、晴朗, 风力较大, 主导风向是东北风.

用加标回收率实验对分析过程进行质量保证和质量控制, 样品分析以萘-D<sub>8</sub>、二氢芘-D<sub>10</sub>、菲-D<sub>10</sub>、蒽-D<sub>12</sub>和芘-D<sub>12</sub>作为内标物质, 采用内标法进行定量分析, 方法的检测限为  $1.51\times 10^{-3}\text{--}1.14\times 10^{-2}$ ; 加标回收率为 59.6%—111.3% (苯并 (ghi) 芘和二苯并荧蒹分别为 122.8%, 134.4%).

厦门市不同功能区  $PM_{2.5}$  中共检测出美国环保局 16 种优控 PAHs 中除芘、二氢芘和苯并 (a) 蒽外的 13 种多环芳烃 (表 1), 三环的菲、四环的芘和蒽含量相对较高, 占总量的 63% 以上, 其中菲占优势. 因此, 厦门市冬季大气  $PM_{2.5}$  中这三种化合物是主要污染物, 以菲污染为主. 在各功能区  $PM_{2.5}$  中均未检测到芘和二氢芘, 检测到萘的含量也极低, 可能是因为厦门市是亚热带沿海城市, 日照强, 风力较大, 低环的多环芳烃易挥发进入气相中.

\* 国家自然科学基金 (40106012, 40476048) 资助项目. \*\* 通讯作者: xhwang@xmu.edu.cn

表 1 采样期间厦门市不同功能区大气 PM<sub>2.5</sub> 中 13 种优控多环芳烃的含量 (ng·m<sup>-3</sup>)Table 1 13 priority PAHs concentrations in PM<sub>2.5</sub> at different function zones of Xiamen (ng·m<sup>-3</sup>)

采样点		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	总量	荧蒹	芘	菲	蒽	芘/苯并(a)芘
小坪	21h	0.01	0.12	1.16	n.d.	0.13	0.38	0.58	0.10	n.d.	0.16	0.18	n.d.	0.22	3.04	0.35	-	-	2.30	
鼓浪屿	21h	0.05	0.14	1.78	0.11	0.45	1.45	0.51	0.15	0.17	0.22	0.26	n.d.	0.30	5.59	0.31	16.3	-	6.50	
湖里	21h	0.03	0.15	1.39	0.11	0.40	1.97	1.60	0.65	0.81	1.34	1.30	0.05	1.52	11.32	0.20	12.3	-	1.48	
	6h1	0.04	0.84	1.65	n.d.	0.17	0.69	1.08	0.11	n.d.	0.28	n.d.	n.d.	0.37	5.23	0.24	-	-	2.50	
	6h2	0.03	0.35	1.42	n.d.	0.16	0.52	1.49	0.13	n.d.	0.31	0.32	n.d.	0.45	5.18	0.30	-	-	1.66	
	6h3	0.04	0.16	1.54	n.d.	0.07	0.25	1.23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.29	0.30	-	-	-	
	6h4	0.05	0.05	1.59	n.d.	0.29	1.10	1.45	0.24	0.23	0.45	0.49	0.32	n.d.	6.26	0.27	-	-	2.43	
洪文	21h	0.06	0.14	0.92	0.11	0.22	0.96	0.89	0.25	0.31	0.46	0.57	0.03	0.62	5.54	0.23	8.4	-	2.11	
	6h1	0.03	0.18	4.58	0.43	0.46	2.88	1.29	0.20	0.23	0.48	0.40	n.d.	0.52	11.68	0.16	10.6	-	5.95	
	6h2	0.04	0.13	2.47	0.17	0.30	1.46	1.30	0.11	0.14	0.42	0.30	n.d.	0.36	7.20	0.21	14.7	-	3.50	
	6h3	0.05	0.14	2.71	0.17	0.47	1.69	1.18	0.21	0.32	0.69	0.52	n.d.	0.59	8.74	0.28	16.0	-	2.46	
	6h4	0.03	1.46	2.42	n.d.	0.43	1.60	1.22	0.20	0.35	0.63	0.50	n.d.	0.63	9.47	0.27	-	-	2.55	
国际银行	21h	0.13	0.30	2.78	0.33	1.69	5.33	0.70	0.17	0.17	0.26	0.28	n.d.	0.35	12.49	0.32	8.3	-	20.3	
	6h1	0.04	0.11	2.15	0.17	0.48	1.73	1.42	0.35	0.31	0.66	0.58	n.d.	0.70	8.70	0.28	12.9	-	2.61	
	6h2	0.05	0.11	2.23	n.d.	0.55	1.59	1.72	0.16	0.21	0.43	0.28	n.d.	0.35	7.68	0.34	-	-	3.69	
	6h3	0.12	0.27	2.18	n.d.	0.31	1.01	0.81	0.10	n.d.	0.17	0.18	n.d.	0.20	5.35	0.31	-	-	5.81	
	6h4	0.08	0.21	3.30	0.32	0.54	1.71	1.37	0.25	0.37	0.43	0.51	n.d.	0.59	9.68	0.32	10.4	-	3.94	

注: PAHs (1) 萘, (2) 芴, (3) 菲, (4) 蒽, (5) 荧蒹, (6) 芘, (7) 蒽, (8) 苯并(b)荧蒹, (9) 苯并(k)荧蒹, (10) 苯并(a)芘, (11) 苯并(ghi)芘, (12) 二苯并蒽, (13) 蒽并芘。21h表示连续采样 21h 的气溶胶样品; 6h1、6h2、6h3、6h4 分别表示采样时间为 3:00—9:00、9:00—15:00、15:00—21:00、21:00—3:00 的气溶胶样品; n.d. 表示未检测到; - 表示无数据。

## 2 厦门市不同功能区 PM<sub>2.5</sub> 中 ΣPAHs 的组成及其含量分布特征

厦门市不同功能区 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 总浓度分布在 3.04—12.49 ng·m<sup>-3</sup>, 平均值为 7.60 ng·m<sup>-3</sup>, 其中, 21h 连续采样的 PM<sub>2.5</sub> 中, ΣPAHs 的含量分别为: 小坪 3.04 ng·m<sup>-3</sup>, 鼓浪屿 5.59 ng·m<sup>-3</sup>, 湖里 11.32 ng·m<sup>-3</sup>, 洪文 5.54 ng·m<sup>-3</sup>, 国际银行 12.49 ng·m<sup>-3</sup>, 如图 1 所示。采样期间不同功能区 PM<sub>2.5</sub> 中优控 ΣPAHs 的含量变化较大, 依次为: 国际银行 > 湖里 > 鼓浪屿 > 洪文 > 小坪。由于污染源分布、气象条件和采样位置的差异, 不同功能区 PM<sub>2.5</sub> 中优控 PAHs 的总浓度及其组分呈现出明显的差异。国际银行地处交通繁忙区和繁华商贸区, 机动车流量、人流量大, 来往车辆尾气排放和发达的饮食业造成, 虽然采样高度较高, 但 ΣPAHs 的含量仍呈现最高值; 湖里采样点位于工业生产区, 有热电厂、印染厂等工厂分布, 以车辆排放和工业排放为主要污染源, ΣPAHs 的含量则相对较高; 鼓浪屿采样点虽然岛上无油烟型车辆运营, 但它是厦门市最为繁忙的旅游区, 来往渡轮的尾气排放和岛上相对发达的饮食业, 造成 ΣPAHs 含量偏高; 洪文区采样点地处居民生活区, 主要是厨房烹饪产生的油烟和附近马路上的汽车尾气污染, 与鼓浪屿 ΣPAHs 的含量差别不大; 小坪采样点位于同安国家森林公园内, 由于其周围没有直接的污染排放源, 加上自然植被覆盖较好, 能够对 PAHs 起到清除的作用, 因此, 小坪 PM<sub>2.5</sub> 中优控 PAHs 的浓度最低。另外, 从厦门市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 的污染水平与文献报导的其它区域对比来看, 总体来说厦门市大气中 PAHs 污染还是相当轻微的。

根据荧蒹/芘、菲/蒽和芘/苯并(a)芘的比值, 推测厦门市大气 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 的主要贡献源可能是汽油柴油为主, 与机动车排放有着密切的关系, 这可能跟厦门市居民多以煤气作为厨房烹饪, 而不是直接采用燃煤有关。

Benner 等指出, 机动车排放约占美国年 ΣPAHs 排放量的 36%<sup>[4]</sup>; Junker 等研究发现, 颗粒态 PAHs 浓度与轻型机动车的数量 ( $r = 0.64$ ) 相比, 跟重型机动车的数量 ( $r = 0.85-0.90$ ) 更为密切相关<sup>[5]</sup>; 曾凡刚通过对不同类型机动车尾气中有机污染物的定量比较研究发现, 以柴油为燃料的机动车排放尾气中有机污染比较严重, 未使用清洁燃料的机动车在自由加速状况下, 苯并(a)芘浓度远远高于大气中国家规定排放的标准<sup>[6]</sup>。因此, 城市在工业和交通布局、机动车燃料结构上都应当考虑到

污染对居民健康的危害, 改善能源结构, 使用清洁燃料, 加强绿化建设.

### 3 厦门市不同功能区 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的昼夜变化特征

由图 2 可以看出, 国际银行和湖里两个监测点  $\Sigma PAHs$  的浓度变化趋势较为一致. 凌晨 3 点至上午 9 点, 浓度较高, 其后开始降低, 下午 15 点至 21 点为低谷期, 在 21 点至 3 点浓度又逐渐升高. 这是因为国际银行和湖里地处交通繁忙区, 凌晨到早上 9 点的这段时间, 地面的清扫激起大量的扬尘, 车辆尾气的排放, 而这时城市夜间形成的辐射逆温层还没有消散, 地面风速很小, 污染物不易得到迅速扩散和输送, 因此, 大气中  $\Sigma PAHs$  污染较为严重. 而早上 9 点到晚上 9 点这段时间, 低层大气较为不稳定, 其扩散稀释作用都很强, 同时由于光降解的作用, 因而  $\Sigma PAHs$  浓度比较低. 晚上 9 点以后, 城市辐射逆温层开始由地面产生, 低层风速很小、风向不定, 大气的扩散、输送稀释能力也减弱, 因此  $\Sigma PAHs$  浓度又开始升高. 洪文  $\Sigma PAHs$  的浓度变化趋势与湖里、国际银行有所不同, 凌晨 3 点至上午 9 点, 洪文  $\Sigma PAHs$  的浓度较高, 其后由于光降解浓度降低到最低谷, 在下午 15 点至晚上 9 点开始回升, 这可能是因为洪文地处居民生活区和文教区, 在下午 15 点至晚上 9 点期间由于居民厨房烹饪,  $\Sigma PAHs$  浓度有所升高, 也有可能是由于洪文监测点距云顶岩隧道和马路也较为接近, 机动车的尾气排放在短时间内也对其有一定的影响.

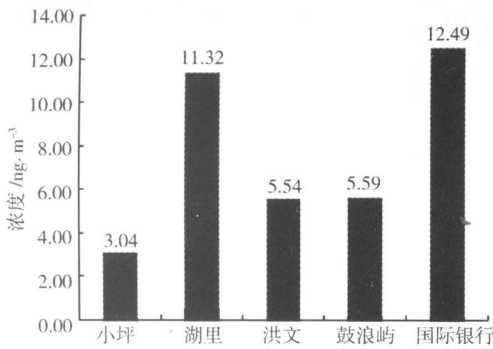


图 1 厦门市不同功能区  $PM_{2.5}$  中  $\Sigma PAHs$  的含量 (21h 连续采样)

Fig. 1  $\Sigma PAHs$  concentrations in  $PM_{2.5}$  at different function zones of Xiamen

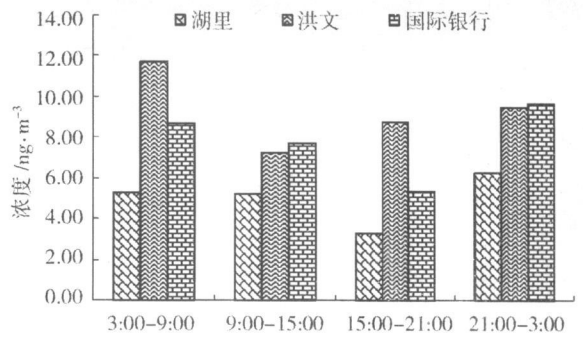


图 2 厦门市不同功能区不同时间段  $PM_{2.5}$  中  $\Sigma PAHs$  的含量 (每 6h 连续采样)

Fig. 2  $\Sigma PAHs$  concentrations in  $PM_{2.5}$  during different time at different function zones of Xiamen

从总体来看, 三个监测点晚间  $\Sigma PAHs$  的浓度明显高于日间浓度, 可能是由于夜间混合层下降地区污染物不易扩散传输, 同时由于日间光降解的原因, 造成晚间  $\Sigma PAHs$  的浓度要高于日间浓度. 这跟文献报导的大气中  $PM_{2.5}$  的质量浓度昼夜变化特征一致<sup>[7-9]</sup>.

### 参 考 文 献

- [1] United States Environmental Protection Agency Office of air & radiation, office of air quality planning and standards fact sheet EPA. s Revised Particulate Matter Standards 17, July, 1997
- [2] 王玮, 汤大钢, 刘红杰等. 中国  $PM_{2.5}$  污染状况和污染特征的研究. 环境科学研究, 2000, 13 (1) B 1) 5
- [3] Olfenbegg JH, Baker J. Aerosol Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban and Over Water Atmospheres. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33 (10) B 3324) 3331
- [4] Benner B A, Gordon G E, Wise S A. Mobile Sources of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons—a Roadway Tunnel Study. *Environmental Science & Technology*, 1989, 23B 1269) 1278
- [5] Junker M, Kasper M, Roosli M et al. Airborne Particle Number Profiles, Particle mass Distributions and Particle-bound PAH Concentrations within the City Environment of Basel—an Assessment as Part of the BRISKA Project. *Atmospheric Environment*, 2000, 34B 3171) 3181
- [6] 曾凡刚. 不同类型和燃料机动车释放有机污染物的比较研究. 中央民族大学学报 (自然科学版), 2002, 11 (2) B 137) 141
- [7] 陈建华, 王玮, 刘红杰等. 北京市交通路口大气颗粒物污染特征研究, ( ) 大气颗粒物污染特征及其影响因素. 环境科学研究, 2005, 18 (2) B 34) 38
- [8] 王玮, 岳欣, 陈建华等. 北京市交通路口大气颗粒物污染特征研究, ( ) 大气颗粒物中多环芳烃污染特征. 环境科学研究,

2005, 18 (2) B 43) 47

[9] 于建华, 虞统, 魏强等, 北京地区  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  质量浓度的变化特征. 环境科学研究, 2004, 17 (1) B 45) 47

## DIURNAL VARIATION OF PRIORITY POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE ATMOSPHERIC AEROSOL ( $PM_{2.5}$ ) OF XIAMEN CITY

YE CuiXing WANG XinZhong YIN HongZhang YUAN WeiZhen HONG HuaZheng

(State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen, 361005, China)

### ABSTRACT

21 and 6 hours  $PM_{2.5}$  samples were collected and analyzed for 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from 5 different function zones in Xiamen in December 2004 to characterize their diurnal change. There were significant difference in the values of 2 PAHs (defined as the sum of 13 PAH compounds) among the five sampling sites. Three PAH compounds, phenanthrene, pyrene and chrysene, were the dominant pollutants. 2 PAHs in the day were much lower than those at the night at the following three sites: Huli International Bank and Hongwen. These indicated that the relative mixed atmosphere and strong photolysis in the day can significantly influence the concentrations of PAHs in the  $PM_{2.5}$  in Xiamen.

**Keywords** atmospheric aerosol,  $PM_{2.5}$ , PAHs, Xiamen