

摘要

多环芳烃是一类具有“致癌、致畸、致突变”的环境污染物，并且在环境中具有累积效应，会对人体产生严重危害，因此受到人们的广泛关注。本论文在全面综述和分析国内外大气颗粒物中多环芳烃研究动态基础上，建立了污染源颗粒物中多环芳烃的快速、准确的分析方法，通过优化布点采集了济南市 8 类典型污染源样品，分析了多环芳烃的污染水平，为济南市开放源类多环芳烃的污染现状评价和大气颗粒污染物来源解析提供了基础数据。

本论文系统研究了污染源中多环芳烃样品的采集、分离和分析技术，在前人研究的基础上，利用再悬浮采样器采集 $PM_{2.5}$ ，利用振筛机采集 PM_{10} ，采用索氏萃取并采用 $L_{12}(6 \times 2^2)$ 正交实验优化索氏提取条件→旋转浓缩→硅胶层析纯化→氮吹定容，利用色-质联检 (GC/MS) 在 SIM 模式下进行定性定量，得出分析结果，该方法简单快速、重现性好、检测限低。

通过文献查阅和实际调查，采集了济南市 8 类主要开放源类污染源（钢铁尘、建筑尘、道路尘、拆迁废料、黄河沙、扬尘、土壤尘、粉煤灰）样品，应用建立的分析方法分析了 8 种污染源中的多环芳烃。比较了 8 类排放源间 PAHs 总量，结果是：相同质量粉尘中 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的总量高于 PM_{10} ，说明多环芳烃主要聚集在小颗粒物上；不同种类污染源排放物中多环芳烃的浓度存在明显的差异，含量较高的是钢铁尘和道路尘，这说明化石燃料是多环芳烃的主要排放源；样品中，苯并 (a) 芘的含量与 PAHs 总量有良好的线性关系， PM_{10} 颗粒物中 BaP 浓度与其多环芳烃总量的相关系数达到 0.9925；苯并 (a) 芘等效致癌浓度 (BaPE) 较单一的苯并 (a) 芘浓度能更好的指示由多环芳烃引起的污染源颗粒物的致癌性；对分析结果进行归一化处理，确定钢铁尘、建筑尘、道路尘、拆迁废料、黄河沙、扬尘、土壤尘、粉煤灰 8 类污染源的多环芳烃源成分谱，在此基础上，对它们的排放水平、轮廓图特征进行了比较，差异显著，结果如下：

(1) 钢铁尘中荧蒽与二苯并 (a, h) 蒽含量较高，荧蒽在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 样品中分别占多环芳烃总量的 18.84% 和 21%，但由于致癌性较强的 FluA、InP、DbA 的含量较高，所以对人体危害较大；

(2) 拆迁废料中茚并 (1, 2, 3-cd) 芘含量较高，在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 样品中分别占

多环芳烃总量的 33.76%和 27.5%;

(3) 建筑尘中萘与菲的含量较高,在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 样品中分别占多环芳烃总量的 28.06%、31.19%和27.49%、31.15%,二、三、五环的多环芳烃为主要污染物,在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 中分别达86.71%和84.89%;

(4) 道路尘中强致癌性物质茚并(1, 2, 3-cd)芘与二苯并(a, h)蒽的含量较高,在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 样品中分别占多环芳烃总量的25.85%、46.01%和24.88%、47.18%,高环数的多环芳烃占的比重较大,在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 分别达79.63%和79.5%;

(5) 黄河沙中茚并(1, 2, 3-cd)芘与苯并[K]荧蒽的含量相对较高,在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 中归一化浓度分别高达18.59%、17.57%和18.58%、17.35%;

(6) 粉煤灰中二苯并(a, h)蒽与苯并(ghi) 花的含量较高,在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 样品中分别占多环芳烃总量的23.31%、21.98%和23.89%、21.12%;五、六环的多环芳烃占的比重较大,在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 中分别高达74.95%和74.56%;

(7) 土壤尘中萘、苯并(b)荧蒽与苯并(a)芘的含量较高,芘、苯并(a)蒽、屈、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘几种物质中,同分异构体之间的归一化浓度高低交错;五环多环芳烃含量所占比重最大;

(8) 扬尘中二苯并(a, h)蒽和茚并(1, 2, 3-cd)芘的含量较高,在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 样品中二苯并(a, h)蒽的含量所占比重较大,其强致癌性对人体的危害较大;苯并(b)荧蒽与苯并(k)荧蒽,苯并(a)蒽与屈这些同分异构体之间的归一化浓度相差不大;三、五、六环多环芳烃含量极大,在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 中总百分比浓度分别占89.89%和89.68%。

济南市环境空气污染的首要污染物是颗粒污染物,济南市 PM_{10} 来源解析的结果表明,开放源类是济南市大气颗粒污染物的主要来源之一,因此,探明济南市开放源类 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中多环芳烃的分布情况及其浓度值,建立源与环境空气质量之间的输入响应关系,为济南市大气颗粒污染物来源解析提供基础数据是非常重要的基础性工作。本论文研究还可以为济南市开放源类污染物调查及其危害性评价以及大气污染物复合污染和健康效应研究提供基础数据,因此,本课题研究具有重要的理论意义和应用价值。

关键词: 开放源类, 可吸入颗粒物, 色-质联检, 成分谱, 轮廓图

Determination for polycyclic aromatic hydrocarbons in open source

PM_{2.5} and PM₁₀

Liu Yuanyuan (Municipal Engineering)

Directed by Professor Liu Zechang

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) is a environment pollution; some of the PAHs proved to be mutagenic, carcinogenic and teratogenic, and have accumulation effect in environment, which could cause major injury or harm to human body, therefore, PAHs has drawn attention. A rapid and accurate analysis approach for PAHs in particulates of pollution source in this study based on comprehensive review and analyse research dynamic of domestic of PAHs in air borne particulate, and the pollution level of PAHs in Jinan were deeply analyzed through collection of specimens for eight kinds of typical pollution source, and this word would provide the foundation of data for evaluation of pollution of open-source and source apportionment of PAHs in Jinan.

This paper studied the collection, separation and analysis technology of PHAs in pollution source on the basis of the thing that forefathers study. The method uses resuspension sampler to collect PM_{2.5}, vibration screening machines to collect PM₁₀, soxhlet extraction is optimized by quadrature of L₁₂(6*2²) →Spin concentration→Purified ured Silica→biowing volume used nitrogen, then quantitative and qualitative study is processed by GC-MS in SIM model. This method is simple, fast, reproducible, and its detection limit is low.

Eight kinds of major pollution sources of PAHs (steel dusts, cement dusts, soil wind sand dusts, suspended dusts, etc.) were determined by consulting relevant documents and investigation. Also, the specimens for all kinds of pollution sources were collected, and the PAHs in Jian were analyzed by the method established in this study. The contents of PAHs in eight sources were compared with each other, the results were: the amount of PAHs in PM₂₅ is far more than that in PM₁₀ in the same mass of dusts, this indicates that PAHs mainly assembles in small particulates; the concentrations of PAHs in different sources are different,

and steel dusts and road dusts have the highest quantities of PAHs, this means that the major emission source is fossil fuel. In Samples, it has a good linear relationship between benzo (a) pyrene and the total polycyclic aromatic hydrocarbons, and the correlation coefficient reached 0.9925; Benzo (a) pyrene equivalent concentration of carcinogens (BaPE) is better than a single benzo (a) pyrene to instruction the pollution caused by polycyclic aromatic hydrocarbons in the carcinogenicity of particulate matter; steel dust、construction dust、road dust、demolition waste、Yellow River sand、dust、soil dust and fly ash of spectrum of source composition about PAHs defined by normalized the analysis of the results, and on the basis to compare emission levels and contour map. The result is difference.

(1) In steel dust, fluoranthene and dibenzo (a, h) anthracene is higher than others, and fluoranthene respectively accounted for 18.84% and 21% of total polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{10} and $PM_{2.5}$ samples;

(2) In demolition waste, Indeno[1,2,3-cd]pyrene is higher than others, and respectively account for 33.76% and 27.5% of total polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{10} and $PM_{2.5}$ samples;

(3) In construction dust, naphthalene and phenanthrene is higher than others, and respectively account for 28.06%、31.19% and 27.49%、31.15% of total polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{10} and $PM_{2.5}$ samples. Two, three, five rings of PAHs as the main pollutants respectively account for 84.89% and 86.71% in PM_{10} and $PM_{2.5}$ samples;

(4) In road dust, Indeno[1,2,3-cd]pyrene and dibenzo (a, h) anthracene as strong carcinogenic substances is higher than others, and respectively account for 25.85%、46.01% and 24.88%、47.18% of total polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{10} and $PM_{2.5}$ samples. The number of high-ring PAHs accounted for a larger proportion. The proportion respectively accounted for 79.63% and 79.5% in PM_{10} and $PM_{2.5}$ samples;

(5) In the Yellow River sand, Indeno[1,2,3-cd]pyrene and benzo [K] fluoranthene is higher than others, and respectively account for 18.59%、17.57% and 18.58%、17.35% of total polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{10} and $PM_{2.5}$ samples;

(6) In fly ash, dibenzo (a, h) anthracene and benzo (ghi) perylene is higher than others, and respectively account for 23.31%、21.98% and 23.89%、21.12% of total polycyclic

aromatic hydrocarbons in PM_{10} and $PM_{2.5}$ samples. Five, six rings of PAHs as the main pollutants respectively account for 74.95% and 74.56% in PM_{10} and $PM_{2.5}$ samples;

(7) In soil dust, benzo (b) fluoranthene and benzo (a) pyrene is higher than others. The normalized concentration of isomers of Pyrene、Benzo(a)anthracene、Chrysene、Benzo(b)fluoranthene、Benzo(k)fluoranthene、Benzo(a)pyrene is alternating changes between the high and low concentration. Five rings of PAHs account for the largest proportion;

(8) In dust, dibenzo (a, h) anthracene and indeno[1,2,3-cd]pyrene is higher than others, and account for the largest proportion in PM_{10} and $PM_{2.5}$ samples, and its strong carcinogenicity is more harmful to humans; The normalized concentration of isomers of Benzo(b)fluoranthene、Benzo(k)fluoranthene、Benzo(a)pyrene and Chrysene is or less the same; three, five and six rings of PAHs as the main pollutants respectively account for 89.89% and 89.68% in PM_{10} and $PM_{2.5}$ samples.

The primary pollutants of ambient air are particulate pollutants in Jinan City. the results show that open source is one of the major sources of the atmospheric particulate pollutants by analyse the source apportionment of PM_{10} of Jinan City. Therefore, to prove the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and its concentration of $PM_{2.5}$ and PM_{10} about the open-source of Jinan city and to establish the relationship of input response between source and ambient air quality are very important basic work. The paper will provide the basis data for the source of atmospheric particulate pollutants of jinan city. The paper can offer the basis data for investigation of pollutants、evaluation of harmfulness、combined pollution of air pollutants and health effects. Therefore, this research has important theoretical significance and application value.

Key words: Open-source, inhalable particulate matter, GC/MS, fingerprint, outline map

原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下，独立进行研究取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，论文中不含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得山东建筑大学或其他教育机构的学位证书而使用过的材料。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

学位论文作者签名：_____ 日期_____

学位论文使用授权声明

本学位论文作者完全了解山东建筑大学有关保留、使用学位论文的规定，即：山东建筑大学有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权山东建筑大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其它手段保存、汇编学位论文。

保密论文在解密后遵守此声明。

学位论文作者签名：刘媛媛 日期 2019.06

导师签名：刘津常 日期 2019.06

第1章 绪论

1.1 研究背景

随着大气污染化学研究的不断发展,污染物的来源解析研究不仅以无机物而且还以有机物作为标识物,由对大气颗粒物进行源解析转移到对吸附于颗粒物上的半挥发、有毒性的化合物的源解析上,目前,对TSP、PM₁₀、PM_{2.5}有机成分的研究主要集中在烷烃、多环芳烃等非极性和弱极性化合物以及脂肪醇脂肪酸等极性化合物,其中多环芳烃类化合物是对人类健康危害最大的污染物之一,历来受到环境工作者的重视。

多环芳烃(PAHs)是在环境中持久存在具有“致癌、致畸、致突变”作用的有机污染物,因其来源广泛、种类繁多,对环境特别是人体健康危害极大。因此美国环保局将包括苯并(a)芘在内的十六种PAHs作为优先环境控制污染物,我国也将BaP纳入了环境空气质量控制标准。但由于缺乏科学、定量的大气有机污染物来源解析,迄今尚无法制定有针对性的大气有机污染防治对策。

近年来,可吸入颗粒物已成为我国许多大中城市环境空气中的首要污染物,许多城市大气颗粒污染物来源解析结果表明,扬尘是环境空气中颗粒污染物最主要贡献者,而开放源类是扬尘的最主要来源。开放源类颗粒污染物中的有机污染物可在环境空气中形成复合污染,对人类健康带来极大威胁。但至今为止,我国在开放源类有机污染物的调查和污染水平评价以及来源解析和健康效应研究方面存在很大差距。因此积极开展颗粒污染物中PAHs的研究,为大气颗粒污染的危害评价和综合防治提供基础数据是非常重要和必要的。

1.2 开放源概念的提出

对于没有天然覆盖物(如水面或植被等)或人工覆盖物(如封闭式料舱、房屋和苫布等)遮盖而露天存放的粉状颗粒物堆场以及裸土地面等,如果其表面处于干燥状态,那么在一定的动力(风力或人力)扰动下,其表层颗粒物可被扬起而进入大气环境并扩散一定距离,形成城市扬尘,该类颗粒物污染源统称为开放源或风面源^[1]。

目前,对于城市空气颗粒物开放源尚无明确、统一的定义。事实上,城市范围内各种不经过排气筒无组织、无规则排放的颗粒物排放源都可以称之为城市空气颗粒物开放源,比如设置于露天环境中具有无组织排放的设施^[2](如煤堆、堆灰场、建筑工地、

城市裸地等)或者具有无组织排放的建筑构造(如工棚等)^[3]。长期以来,大气环境管理的对象是固定污染源,因此建立了比较完善的固定源数据库,对有组织排放源的大气污染已得到有效控制,而对于对颗粒物污染有重要影响的开放源类研究较少。过去我们对颗粒物排放源的这种复杂性认识不够,过分强调了烟尘和工业粉尘对环境空气的贡献,忽略了其他源类的影响。在上述尘污染控制管理模式下,虽然在颗粒物污染控制上取得了一定的成绩,但是颗粒物污染仍然相当严重,特别是细颗粒物。

我国从 70 年代初期开始重视对颗粒物污染的研究与控制,许多城市都相继开展了大气颗粒物源解析研究^[4-6]。近年来研究表明,无组织、无规则排放的开放源对于环境空气中的颗粒物有很大的贡献^[7-9]。

研究显示,相对于固定源和流动源而言,在北方城市开放源对环境空气 TSP 和 PM₁₀ 浓度的贡献更大^[10],空气中 PM_{2.5} 的含量虽然很低,但其对人体的危害远远超过总悬浮颗粒物 TSP 和可吸入颗粒物 PM₁₀。

1.3 多环芳烃简介

1.3.1 多环芳烃的种类以及性质

一般来说,多环芳烃是指由若干个苯环稠合在一起或是由若干个苯环和戊二烯稠合在一起组成的稠环芳香烃类化合物。多环芳烃含有 π 键形成的共轭体系,使得整个分子体系比较稳定。多环芳烃主要来源于燃烧过程和某些工业过程,广泛存在于环境中。苯环数目比较少(2-3 个苯环)的多环芳烃蒸气压较高。在大气中主要分布在气相中,具有 5-6 个苯环的多环芳烃蒸气压较低,主要吸附在颗粒物表面上,介于两者之间的 3-4 个苯环的多环芳烃在气相和固相中均有分布。

由于部分多环芳烃具有强烈的致癌性和致畸性,尤其是苯并(a)芘被确认为具有强致癌性,因此评价空气中苯并(a)芘及其他多环芳烃对人体健康的影响,十分重要,为此美国环境保护规划署规定了 16 种多环芳烃类优先污染物,包括:1.蔡、2.蒽、3.菲、4.屈、5.苯并[a]蒽、6.芘、7.二苯并[a,h]蒽、8.芘、9.苊烯、10.苊、11.芴、12.荧蒽、13.苯并[k]荧蒽、14.苯并[b]荧蒽、15.苯并[ghi]花、16.茚并(1,2,3-cd)芘。其分子结构及性质见图 1.1,表 1.1^[11]。

表 1.1 美国环保局 (EPA) 规定的 16 种优控多环芳烃性质表

Table 1.1 Nature table of 16 kinds of PAHs provided by EPA

中文名	英文名及缩写	颜色晶形	熔点	沸点	溶解性	毒性
萘	Naphthalene NaP	白色片状结晶或粉末	81	218	易溶于醚，溶于甲醇、无水乙醇、苯、甲苯和三氯甲烷等，不溶于水	吞入有害，易燃，能与空气形成爆炸性混合物属低毒类。对皮肤，粘膜有刺激。高浓度吸入可致溶血性贫血，肝、肾损害，视神经炎和晶体混浊。可通过呼吸道和胃肠、皮肤等途径侵入机体。
萘烯	Acenaphthylene AcP	黄色棱柱形片状结晶	93	270	易溶于醇、丙酮、乙醚、石油醚和苯、不溶于水在强酸中能聚合溶于乙醇、三氯甲烷、甲苯、乙酸、苯和石油醚，不溶于水	属微毒类，避免吸入，避免与眼睛及皮肤接触。
萘	Acenaphthene AcPA	白色针状结晶	96	279	易溶于冰乙酸，能溶于二硫化碳、苯、醚、不溶于水	避免吸入，避免与眼睛及皮肤接触。
芴	Fluorene Flu	白色针状或小片状结晶	117	294	溶于醇、醚、苯、二硫化碳和乙酸，其溶液有蓝色荧光，不溶于水	吞入有害，对动物有致癌作用，对皮肤有刺激作用和致癌作用。
菲	Phenanthrene PhA	无色而有光泽的片状结晶。质软，发荧光，能升华	101	340	白色片状结晶。有浅蓝色荧光。见光色变暗。能升华	微毒。纯蒽具轻度局部刺激作用和弱光感作用，工业品蒽的毒性明显增加。有致癌作用。长期大剂量接触可引起轻度的肝脏和心肌损害。
蒽	Anthracene AnT	白色针状结晶	111	383	能溶于醇、苯、氯仿，不溶于水	低毒类。无致癌作用、有腐蚀性。吸入、吞入或与皮肤接触有害。急性毒性：大鼠 经口 2000mg/kg LD ₅₀
荧蒽	Fluoranthene FluA	浅黄色并微带有蓝色荧光的结晶	156	404	溶于醚，微溶于醇，不溶于水	属低毒类。急性吸入引起刺激症状和共济运动障碍。长期接触积，可引起血细胞改变。
芘	Pyrene Pyr	白色或浅黄色结晶性粉末	162	435	溶于苯，不溶于醇	致癌。吸入或与皮肤接触时有毒。对机体有不可逆损伤的可能性。
苯并(a)蒽	Benzo(a)anthracene BaA					

屈	Chrysene Chr	无色片状 结晶	256	448	溶于热甲苯，微 溶于冰乙酸、醇、 醚、苯和二硫化 碳，不溶于水	致癌。吸入或与皮肤接触时有 毒。
苯并 (b) 荧蒽	Benzo(b)fluoran thene BbF		168	481	不溶于水	相对致癌性很强。
苯并 (k) 荧蒽	Benzo(k)fluoran thene BkF		217	481	不溶于水	相对致癌性较弱。
苯并 (a) 芘	Benzo(a)pyrene BaP	黄色针状 结晶体	177	496	不溶于水， 易溶于苯、乙醚、 氯仿、丙酮、环 己烷等有机溶 剂。	是多环芳烃化合物中毒性最 大的一种强致癌物。
茚并 (1,2, 3-cd)芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene InP	黄色片状 或针状结 晶，有淡绿 色荧光	162. 5-1 64	534	不溶于水	相对致癌性较弱
二苯 并 (ah)蒽	Dibenzo(ah)ant hracene DbA	银白色叶 片状结晶， 能升华	270	535	溶于石油醚、苯、 甲苯和二甲苯， 稍溶于醇和醚， 不溶于水	可能致癌，避免吸入或与皮肤 接触。
苯并 (ghi i)花	Benzo(ghi)peryl ene BghiP	结晶，带有 亮绿黄色 荧光	278	542	不溶于水	吸入或与皮肤接触时有毒。对 机体有不可逆损伤的可能性。

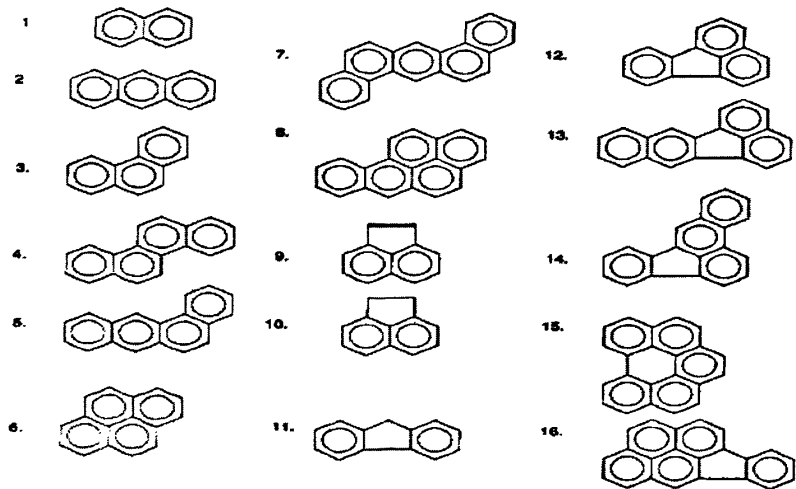


图 1.1 美国环保局（EPA）规定的 16 种优控多环芳烃结构图

Figure 1.1 Chart of 16 kinds of PAHs provided by EPA

1.3.2 多环芳烃的来源以及分布

多环芳烃大多来源于化石能源及其它有机物不完全燃烧或热降解产物,它主要以气、固两种形态存在。其主要来源包括自然源和人为源,自然源包括燃烧(森林大火和火山喷发)和生物合成(沉积物成岩过程、生物转化过程和焦油矿坑内气体),人为源包括流动源和固定源。流动源包括交通和香烟,交通源包括直接的交通排放,同时伴随轮胎磨损、路面磨损产生的沥青颗粒以及道路扬尘。固定源包括家庭燃烧(煤、油、木柴)、垃圾焚烧和工业活动(金属冶炼、铸造、石油精炼、木柴处理厂、炼焦厂、杂酚油制造厂)及其它(木炭烧烤、烹调)^[12]。

多环芳烃(PAHs)主要来自于碳氢化合物的不完全燃烧和高温热解,其在大气颗粒物中的分布主要与自身性质、颗粒物的性质以及气象状况有关。一般来说 PAHs 总量在大气颗粒物中的含量冬季最高,夏季最低;在小粒径颗粒物中的含量高,曾有报道称 85%以上 PAHs 富集在 $\leq 1.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物上,其中在 $\leq 0.49 \mu\text{m}$ 的颗粒物富集量占 50%以上;2-3 环的萘、苊、菲呈双峰型分布,并且其峰值随着分子量的增大而增大,而以苯并[a]蒽、苯并[a]芘、苯并[ghi]芘为代表的 4-6 环 PAHs 呈单峰型分布;随着大气颗粒物粒径的减少,5-6 环的 PAHs 的相对含量增多,而 2-4 环的 PAHs 则不断减少,而且根据毒性等效因子,高环数 PAHs 相对于低环数其致癌毒性更强。因此研究大气颗粒物中多环芳烃的分布情况对于合理评价有机污染物的环境归宿和健康效应有着重要意义^[13]。

1.3.3 多环芳烃的危害

多环芳烃在环境中的存在虽然是微量的,但在其生成、迁移、转化和降解的过程中,能通过呼吸道、皮肤、消化道进入人体,极大地威胁着人类的健康,有很强的致畸、致癌、致突变作用^[14]。

(1)致癌作用

多环芳烃中有一些具有致癌作用,如苯并(a)芘、苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽等。长期接触这类物质可能诱发皮肤癌、阴囊癌、肺癌等。1775 年,英国人发现烟囱清扫工人多患阴囊癌;1892 年,又有人发现从事煤焦油和沥青作业的工人多患皮肤癌。

目前,对环境中的 PAHs 致癌性的全面研究还比较少,但对苯并(a)芘(BaP)研究得较多。自 1933 年从煤焦油中分离出苯并(a)芘(BaP)以来,各国相继用 9 种动物进行实

验研究。不论是单独用苯并(a)芘(BaP)或与 SO₂ 等物质联用,采用注射、吸入等多种途径给动物染毒,结果均得到诱发肺癌呈阳性。而且,流行病学的调查统计也说明焦炉工人的肺癌发病率高,平均潜伏期为 21 年。

大气中的多环芳烃与居民肺癌发病也密切相关。有资料指出,大气中苯并(a)芘(BaP)浓度在 10.0 至 12.5 $\mu\text{g}/100\text{m}^3$ 时,居民肺癌标化死亡率仅为 25 人/10 万人,而当苯并(a)芘(BaP)浓度为 17.0 至 19.0 $\mu\text{g}/100\text{m}^3$ 时,居民肺癌标化死亡率增至 35 至 38 人/10 万人。两者具有明显的相关性,相关系数高达 0.97。1973 年,美国的卡诺等详细分析了一系列有关肺癌流行病学的调查资料,认为大气中苯并(a)芘(BaP)浓度每增加 0.1 $\mu\text{g}/100\text{m}^3$,肺癌死亡率相应升高 5%。

从煤油、焦油中提取的多环芳烃中有十多种对动物有致癌性,其中以苯并(a)芘(BaP)的致癌性最强。目前,煤油、沥青、焦油类物质已被国际癌研究机构(IARC)列入对人致癌的化学物质之中。

(2)光致毒效应

由于多环芳烃的毒性很大,对中枢神经、血液作用很强,尤其是带烷基侧链的 PAHs,对粘膜的刺激性及麻醉性极强,所以过去对多环芳烃的研究主要集中在生物体内的代谢活动性产物对生物体的毒作用及致癌活性上。但是越来越多的研究表明,多环芳烃的真正危险在于它们暴露于太阳光中紫外光辐射时的光致毒效应。科学家将 PAHs 的光致毒效应定义为紫外光的照射对多环芳烃毒性所具有的显著的影响。有实验表明,同时暴露于多环芳烃和紫外照射下会加速具有损伤细胞组成能力的自由基形成,破坏细胞膜损伤 DNA,从而引起人体细胞遗传信息发生突变。PAHs 很容易吸收太阳光中可见(400nm-760nm)和紫外(290nm-400nm)区的光,对紫外辐射引起的光化学反应尤为敏感。在好氧条件下,PAHs 的光致毒作用将使 PAHs 光化学氧化形成内过氧化物,进行一系列反应后,形成醌。Katz 等观察到由 BaP 产生的 BaP 醌是一种直接致突变物,它将引起人体基因的突变,同时也会引起人类红细胞溶血及大肠杆菌的死亡^[15]。

另外,也有实验证明在某些城市饮用水中存在蒽、苯并(a)芘、荧蒽、苯并(b)荧蒽、12 甲基蒽、菲、芘、茚并(1,2,3-cd)芘等都具有致突变和致畸作用。

1.3.4 多环芳烃的防治

多环芳烃的防治措施可分为两个方面,一个是制定具体的排放标准,用政策法规来限制多环芳烃的排放,另一个是采用生物或化学的方法来处理已经造成污染的多环

芳烃。

为了减少多环芳烃在环境中的污染,各国都开始制定严格的排放标准。如美国职业安全 and 保健局规定在工人接触 8h 的空气中,煤焦油和沥青的含量不得超过 $0.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。德国对烟熏制品要求苯并(a)芘含量不超过 $1\mu\text{g}/\text{kg}$ 。我国生活饮用水标准规定苯并(a)芘不得超过 $0.01\mu\text{g}/\text{L}$,废水面不超过 $30\mu\text{g}/\text{L}$,地面水不超过 $0.0025\mu\text{g}/\text{L}$ 。并且在食品、农药、化妆品、废气排放量等各方面各国也都规定了禁用或限制使用条例。针对我国的国情,还可以制定一些具体的减少多环芳烃排放的方案。如在大城市生活区采用集中供热,消除小煤炉取暖,逐步实现家庭煤气化,在工业区尽量使用燃油代替燃煤,或使用煤用型煤。推行煤炭洗涤加工,用静电除尘或袋式除尘器取代旋风除尘器。发展清洁能源,改变发动机的燃料,如用天然气来代替汽油等,另外给发动机车辆安装催化净化系统是控制大气中多环芳烃污染的有效措施之一^[16]。

对于多环芳烃已经造成的污染,则可以采用生物及化学的方法来处理。如可以用微生物降解法降解低分子量的多环芳烃(如白腐菌等菌类),但它们的降解常常不彻底,对多环芳烃的降解净化能力是有限的,因此可以用含有较高有机质含量的沉积物(如沼泽沉积物)来吸附多环芳烃;还可以利用物理化学及生物强化技术加快多环芳烃的生物利用速度,如加入表面活性剂,共代谢物及硝酸根等含氧酸根(在厌氧条件下)来加快多环芳烃的降解速度,从而实现多环芳烃的净化,特别让研究工作者欣慰的是这一方法有望应用于实际工程操作中,综上所述,由于利用生物及化学的方法来减少多环芳烃的污染的工作多处于研究阶段,在工程上的应用甚少,所以多环芳烃的净化实用新技术有待进一步开发^[17]。

1.4 本论文研究的目的、意义、内容及技术路线

1.4.1 研究目的

通过对济南市不同开放源 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中多环芳烃的测定,获得不同开放源 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中具有代表性的多环芳烃源成分谱,为济南市大气颗粒污染物来源解析提供基础数据。

1.4.2 研究意义

济南市环境空气污染的首要污染物是颗粒污染物,济南市 PM_{10} 来源解析的结果表

明, 开放源类是济南市大气颗粒污染物的主要来源之一, 因此, 探明济南市开放源类 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中多环芳烃的分布情况及其浓度值, 建立源与环境空气质量之间的输入响应关系, 为济南市大气颗粒污染物来源解析提供基础数据是非常重要的基础性工作。本论文研究还可以为济南市开放源类污染物调查及其危害性评价以及大气污染物复合污染和健康效应研究提供基础数据, 因此, 本课题研究具有重要的理论意义和应用价值。

1.4.3 研究内容

(1) 有代表性样品的采集: 确定济南市主要开放源以及采样点位, 通过优化布点和多点采样, 保证所采集样品的代表性。

(2) 样品前处理及预处理: 对于不同采样地点的同一种粉末源样品, 进行混匀, 晾干, 分装保存以备分析; 将经过前处理的不同开放源的样品进行索氏提取、旋转蒸发、硅胶层析柱纯化、氮吹, 获得 PAHs 溶液, 利用 GC/MS, 对溶液进行定性定量分析

(3) 分析苯并(a)芘的含量与 PAHs 总量的线性关系以及 8 类开放源的苯并(a)芘等效致癌浓度 (BaPE);

(4) 建立 8 类开放源 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中多环芳烃源成分谱以及成分谱轮廓图。

1.4.4 本论文的技术路线

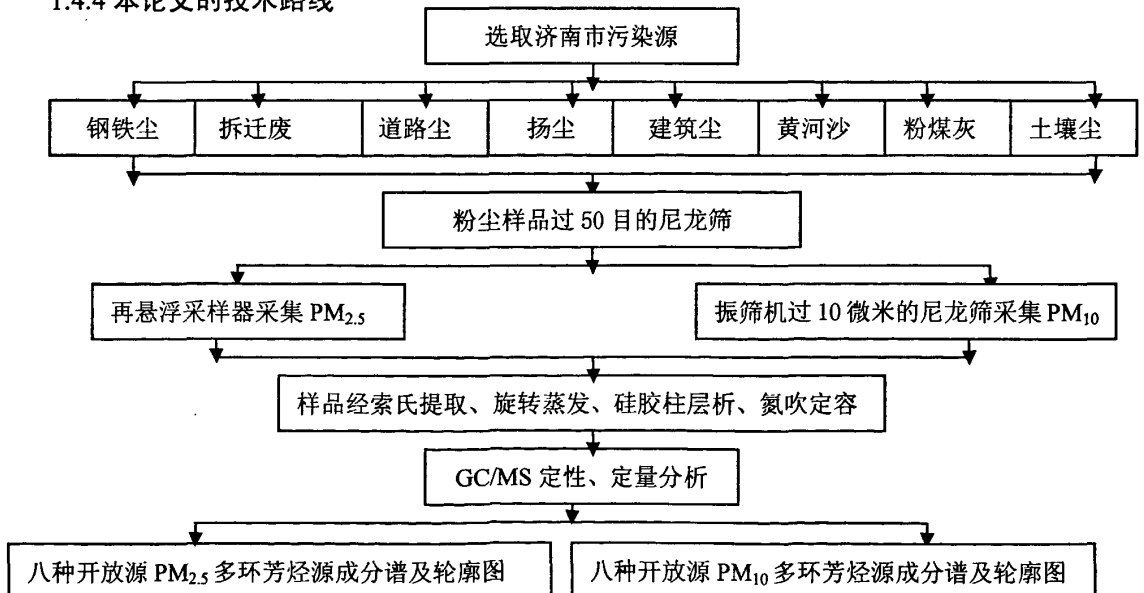


图 1.2 技术路线图

Figure1.2 Technology roadmap

第2章 国内外研究动态和现状分析

国内外对于 PAHs 化合物的研究,国外开展比较早,研究范围也很广,从 20 世纪 70 年代中后期就有相关报道。而国内对 PAHs 的研究相对较晚,20 世纪 70 年代研究基本上局限于苯并[a]芘上,20 世纪 80 年代后期和 20 世纪 90 年代才开始对 PAHs 进行系统研究^[18]。

2.1 国内外多环芳烃监测分析研究现状

城市化进程的快速发展以及人口的快速增长和人均消费水平的提高对生态与环境亦形成了巨大的压力。当前,随着工业和交通运输业的迅猛发展,大气污染问题日益突出。对大气中 PAHs 的研究,早期人们主要研究吸附在大气飘尘 PAHs,特别是空气中强致癌物质苯并(a)芘(BaP)的浓度、粒径分布及其与人体健康的关系等^[19,20]。

早在 1964 年, Sakabe^[21]等采样分析出了东京大气中, 3,4-苯并芘的平均浓度为 151ng/m^3 。美国科研人员对大气中 PAHs 的做了更多的研究, Yeleane Yeriena Naumova^[22]在 1999-2000 年对美国 Los Angeles, Houston 和 Elizabeth 三个城市大气中的 PAHs 污染和分布状况进行了分析,分析得出低分子的 PAHs (3-4 环)在三个城市的浓度差别不大,但是 5-7 环的高分子 PAHs 浓度差别很大,从而判断出三个城市大气中 PAHs 有不同的来源。Marr^[23]等在 2003 年 4 月采用三种不同的方法测得墨西哥城大气中 PAHs 浓度,并得出,墨西哥城 PAHs 昼间的源主要是机动车排放, PAHs 总浓度范围在 $20\text{-}110\text{ng/m}^3$,而夜间则主要是木材和垃圾的焚烧, PAHs 浓度最高为 50ng/m^3 。Mustafa^[24]等对芝加哥市空气中的 PAHs 研究发现,14 种 PAHs (气溶胶与颗粒物)的平均浓度为 $428 \pm 240\text{ng/m}^3$,比乡村和非城区空气中 PAHs 的含量高 2 个数量级。另外, Cari^[25]把新泽西州的 Sandy Hook 海岸与 New Brunswick 城郊大气的 PAHs 中进行比较,发现 New Brunswick 城郊的 PAHs 浓度比 Sandy Hook 海岸区大 2 倍,而 New Brunswick 城郊的 PAHs 浓度又明显小于芝加哥的 PAHs 浓度。Andrea Cambaro^[26]在研究威尼斯湖大气的 PAHs 污染时发现,直接被工业排放污染区域的大气气溶胶 PAHs 浓度高于海洋大气气溶胶 PAHs 浓度。Menichini^[27]分析评价了 70 年代中期以来,世界上约 60 个城市空气中 PAHs 浓度及其来源,结果表明,强致癌物 BaP 的浓度如下:欧洲 $1\text{-}20\text{ng/m}^3$,美国约 1ng/m^3 ,北美及南美洲、澳大利亚 $0.1\text{-}1\text{ng/m}^3$,日本 $1\text{-}10\text{ng/m}^3$,意大利和新西兰的两个城市为 $10\text{-}100\text{ng/m}^3$ 。PAHs 主要被吸附在可吸入粒子上,近几十年空气中 PAHs 的

浓度均有所下降。

我国学者从 20 世纪 80 年代中期起开展大气中 PAHs 的分析工作。早期工作主要集中在的 PAHs 评价工作,从 20 世纪 90 年代中期以后,我国学者开始对 PAHs 进行比较深入的研究,研究较多的单位主要有中科院广州地球化学研究所、北京大学、南开大学和浙江大学。中科院广州地球化学研究所的傅家漠课题组^[28-30]对澳门等城市大气中 PAHs 的浓度分布及来源作研究发现,澳门地区排放受人为污染严重,澳门大气气溶胶中 PAHs 来源总体上与机动车排放关系密切。北京市环境研究所的赵振华^[31]最早开始在原有 KB-120 采样器基础上改进采样头采集大气气相及颗粒态 PAHs。南开大学朱坦^[32-35]等研究了天津市大气颗粒态 PAHs,分析得出天津大港地区 PAHs 总浓度平均为 169 ng/m³,其中 BaP 的平均浓度为 13.6 ng/m³。浙江大学朱利中^[36-38]课题组对空气中多环芳烃污染源进行研究,研究公路隧道空气中 PAHs 的污染现状、影响因素及控制对策。他们分析得出乌鲁木齐市与郑州市非采暖期的空气颗粒物多环芳烃污染主要是以煤的炭化、气化、燃烧以及机动车尾气为主的复合型污染,而机动车尾气对郑州市的多环芳烃贡献高于乌鲁木齐市,煤的燃烧对乌鲁木齐市多环芳烃的贡献高于郑州市。成玉^[39]等研究分析了广州市气溶胶中多环芳烃的分布及季节变化特征,发现大气 PAHs 的含量秋季高于冬和夏两季,不同功能区中 PAHs 的含量呈现工业区>商业区>交通区>化工区的分布特征,区内 PAHs 污染主要来源于油和煤类等燃料的不完全燃烧。Bi X H^[40]等在广州市某肺癌高发区进行了系统的大气细颗粒(PM₁₀)分级采样分析,包括:<0.49,0.49-0.95,0.95-1.5,1.5-3,3-7.2,7.2-10mm 六段,发现可进入人体肺泡内的颗粒物(<5mm 占 62%,<3mm 的占 70.8%,而 16 种多环芳烃含量在<1.5mm 粒级中的占 88.9%,在<3mm 的粒级中则占 94.5%。结果表明,大气细粒子及其对多环芳烃污染的控制,与城市居民人体健康息息相关。

此外,我国一些城市也相继开展了空气中 PAHs 的研究工作,这些城市有北京市、香港特别行政区、广州市、杭州市、兰州市、呼和浩特市、乌鲁木齐市、天津市、济南市、徐州市、烟台市等^[41-47]。

2.2 国内外多环芳烃预处理分析方法研究现状

PAHs 样品预处理包括 PAHs 样品的提取、浓缩和纯化。PAHs 样品提取方法一般分为传统方法(如超声波提取法和索氏提取法)和现代方法(如超临界流提取法和真空充氮升华法)。索氏提取法和超声提取法是目前国内实验室常用的样品前处理方法。

常用的提取剂有:二氯甲烷、乙腈、苯、甲苯、环己烷等及它们的混合物。

(1) 索氏提取

索氏提取是经典的提取方法,由于提取效率高,直到目前仍被广泛应用,也是我国环境空气测定的标准提取方法。索氏提取是 EPA 环境空气测定的标准提取方法之一,在样品没有标准值的情况下经索氏提取的样品测定结果可以作为标准参考值。但其主要缺点是操作费时,用于提取 PAHs 时,一般需数小时以上,且所用溶剂量大,需进一步浓缩。也有人认为萃取可以在 21h 完成提取。为了缩短索氏提取 PAHs 的提取时间和提高提取效率,杨坪^[48]等较系统地研究了影响提取效率的一些主要因素,分析其不同阶段提取液的多环芳烃,绘制了索氏提取曲线,发现提取效率主要取决于提取次数,而与提取浸泡时间关系不大。

(2) 超临界萃取技术 (SFE)

超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extraction, SFE)是 20 世纪 90 年代兴起的 1 种新型样品预处理技术,是利用超临界条件下的流体(即超临界流体)为萃取溶剂,从固体或液体中萃取出特定的组份,从而达到分离目的的一种新型的分离技术,具有高效、快速、后处理简单等优点。SFE 近年来发展迅速,已经在医药、食品、石油化工、生物、煤化工、精细化工等领域进行了广泛的研究和应用,但将 SFE 应用于环境分析方面却是一个新的研究方向。

目前,国内外许多研究机构和学者都已将超临界流体萃取技术应用到环境样品的分离分析中,并取得了满意的效果。Kleiboechmer 等^[49]用 N_2O 和 CO_2 从 PUF 吸附剂中超临界流体提取 PAHs,回收率达 85%~101%。Hawthorn 等^[50]则用 H_2O 超临界提取颗粒物上的 PAHs。Yang Y 等^[51]研究了温度和添加剂对 CO_2 超临界流体提取 PAHs 的影响,发现了适当提高温度、加入有机溶剂可提高 PAHs 的回收率。

(3) 超声萃取

超声波提取是近代发展起来的新技术,其原理是利用超声波能量加速物质与基体分离,另外超声波的次级效应,如机械震动、乳化、扩散、击碎、化学效应等也能加速欲提取成分的扩散释放并充分与溶剂混合,利于提取。与索式提取方法比较,具有提取时间短、产率高、无须加热等优点。作为样品前处理的一种手段有着广阔的应用前景。超声提取技术能避免高温高压对有效成分的破坏。

(4) 真空充氮升华法^[52]

真空充氮升华法是利用 PAHs 的升华性质进行提取的,最大的优点是提取速度快、节省溶剂,而且对提取物有一定的选择性,回收率可以达到 90%以上。但是该方法需用专用设备—高温升华炉,并需要较严格的操作条件。

(5) 微波萃取

微波萃取(Microwave-Assisted Extraction,MAE)是以微波为能量的快速、高效、节能的样品制备方法。该法能保持分析对象的原本化合物状态,与传统的索氏抽提相比,该法的主要优点是快速、节能、节省溶剂、污染小、可对多份试样同时处理,而且有利于萃取热不稳定的物质,利于被萃取物从样品基体上解吸,特别适合处理大量样品。与 SFE 法相比,MAE 法是一种仪器设备简单廉价,且不易被萃取物极性限制,结果标准偏差较低的理想方法,可以预见,MAE 法在环境、食品、药物分析等领域将广泛应用。

(6) 纯化

PAHs 样品经有机溶剂提取后得到的提取液不可避免地含有一定的非芳烃杂质,这些杂质可能干扰 PAHs 的定量分析,因此提取后均需进行浓缩和纯化。PAHs 提取液一般可以采用硅胶层析柱、氧化铝层析柱和弗罗里硅层析柱进行纯化。

硅胶层析法在 PAHs 纯化分离中的应用最为广泛。硅胶需要先活化,可以采用 400℃下活化 2h,也可采用在 130℃活化 16h。硅胶具有多孔性,比表面积约为 400m²/g,具有良好的吸附性能。进行层析的提取液须以环己烷或正己烷等弱极性的有机物作溶剂,提取物转移至层析柱中后,先用正戊烷,石油醚等洗脱饱和烃类化合物,再用环己烷或苯等洗脱 PAHs,最后用二氯甲烷和正戊烷洗脱^[17]。

具有强吸附能力的极性氧化铝可以吸附除脂肪烃之外的所有有机溶质。PAHs 是非极性的,它们被氧化铝吸附是借助氧化铝表面晶体破损,与铝原子带的二电子形成较强的范德华力。氧化铝层析法的不利之处是洗脱时间长,某些化合物在该吸附剂上有一定的分解作用,重现性较差。因此,一般不单独使用氧化铝作层析柱填充物,而是用以一定比例混合的硅胶和氧化铝柱将提取液直接倾入弗罗里硅土上,提取液中的 PAHs 及其他干扰组分都被吸附在弗罗里硅土中,然后用洗脱剂如二氯甲烷/正戊烷(2:3)洗脱。

(7) 定性定量分析

PAHs 的分析方法是该领域研究的热点之一。通常用于 PAHs 分析的方法有气相色谱(GC)、气相色谱—质谱 (GC-MS)、高效液相色谱(HPLC)及荧光分光光度法等。其中最常用的方法是 HPLC、GC 和 GC-MS,特别是 HPLC。分析对象除 PAHs 外,还

有 HO-PAHs、NO₂-PAHs、Cl-PAHs 等。

Sian Kee Lee 等^[53]曾对 GC 和 HPLC 分析颗粒物上 PAHs 的最新进展作过评述;徐晓白等^[54]分析了中国色谱分析法在空气污染研究中的应用。朱利中和松下秀鹤^[55]把各种 PAHs 分析方法作了综合性的介绍。

Fernandez^[56]和 Stephanou 等^[57]分别用 GC/FID 测定空气中的 PAHs 及其它有机物。Paschke 等^[58]用 CO₂、CCl₂F₂或其混合物超临界流体提取颗粒物中的 PAHs 和 NO₂-PAHs,并用 GC 分析。Galceran 等^[59]用 GC/ECD(电子捕获检测器)和 GC/MS 测定城市气溶胶中的 HO-PAHs。Scheepers 等用 GC/MS 分析了柴油废气污染后车间空气中的 NO₂-PAHs。Takada 等用毛细管 GC/MS 分析研究了城市道路灰尘中的 PAHs 及其来源。

YangY 等^[60]用超临界流体提取,GC/MS 分析并研究了道路灰尘 PAHs 的季节或地域变化。Hawthorne S B 等^[61]则用大体积采样器收集冬季城市空气中 PAHs 及其它有机物,用 GC/MS 分析,并研究了 PAHs 含量与木头燃烧排放废气的相关性。Nilsson 等^[62]用 GC/MS 测定了城市空气中的 Cl-PAHs。Galceran 等用 HPLC 电化学检测分析 HO-PAHs 和 NO₂-PAHs。Li 等用化学发光检测器,HPLC 在线分离分析颗粒物中的硝基芘、1,3-、1,6-和 1,8-二硝基芘。Gundel 等^[63]用 UV 和荧光检测 RP—HPLC 监测可吸入粒子上的 PAHs,HO-PAHs NO₂-PAHs。Murayama 等^[64]则用电化学和荧光检测器 HPLC 分析 NO₂-PAHs。Beak 等用 UV 和荧光检测器,采用梯度淋洗的方法 HPLC 同时测定颗粒物及气相中 18 种 PAHs。Pinto 等^[65]用非离子表面活性剂 Triton X—114,析相预浓缩,并用 HPLC—UV 分析颗粒物上的 PAHs^[66]。

2.3 国内外多环芳烃的源识别和解析方法

对大气 PAHs 源解析的研究,国外开展的工作较多,研究范围也较广。60 年代早期, Sawicki 首先提出了使用 PAHs 化合物成分谱分析不同源对其所排放的化合物浓度的影响^[9]。Blifford 和 Meeker 在进行污染源解析时,首先把着眼点从排放源转移到受体,即受体影响的某一局部大气环境,通过分析采集的颗粒物样品推断污染物的来源。由于受体模型不要求对污染源进行详细调查,不依赖于气象资料和气溶胶在大气中的许多特征参数,而且能迅速解决扩散模型难以处理的问题,因此受体模型从 70 年代开始,迅速发展,在 PAHs 的定性、定量源解析方面都取得了重大成果。Grimmer G^[67]研究, 苟并, 茆并(1,2,3-cd)芘(InD)主要为煤燃烧时裂解产生的, 晕苯(COR)主要存在于汽车尾气中。因此可根据 COR/BNT 比值判断各种污染类型的主污染源, COR/InD 比

值大于 10, 是典型汽车尾气中有机污染物的特征。1978 年 Watson 等人利用 FORTRAN 研究并开发了 CMB 模型的计算机软件程序, 目前已发展至第八版 CMB8.0。

国外对可吸入颗粒物的研究更多地集中在 $PM_{2.5}$ 上, Y. C. Chan 等人在澳大利亚的布里斯班用受体模型进行了 $PM_{2.5}$ 的源解析研究, 研究结果表明 $PM_{2.5}$ 的主要来源是元素碳、二次有机物、生物焚烧和二次硫酸盐等。P. Lens chow 等研究了柏林空气中 PM_{10} 的来源。Christoph Hueglin 等研究了瑞士城市、郊区和农村地区 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 和粗颗粒的化学特征。Xavier Querol 等研究了西班牙东北部加泰罗尼亚地区巴塞罗纳港市的 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的来源解析, 运用主成分分析方法进行了该地区颗粒物的源解析。G.M.Marcazzan 等采用受体模型研究了意大利米兰 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的源解析。

我国学者在源解析研究上作了许多工作, 并使源解析研究取得了一定进展。80 年代, 戴树桂^[68]等提出了目标识别因子分析(TRFA)即, 并首次在我国运用混合模型(FA/CAB)进行污染源解析研究, 这些研究促进了受体模型在我国的应用和发展。钟晋贤对北京地区空气颗粒物中多种多环芳烃进行相关性分析, 得出可根据苯并(a)芘(BaP)与晕苯(COR)的浓度比识别污染源^[69], 姚渭溪研究了煤和煤烟、柴油及发动机尾气中的多环芳烃, 得到煤燃烧的烟尘中 COR 与 BaP 的比值为 1.26, 而柴油发动机尾气中该比值高达 13.3^[70]。祁士华尝试用三角图法定量解析澳门空气颗粒物中多环芳烃的来源^[71], 成玉在研究珠江三角洲大气颗粒物中多环芳烃的特征时, 检出了间-四联苯, 认为间-四联苯是合成的高分子聚合物燃烧产生的分子标记物, 主要存在于垃圾焚烧炉烟尘和聚乙烯塑料燃烧的产物中^[72]。在研究中, 成玉还发现, 苯乙烯与邻二甲苯的比值可作为识别污染源的有用指标^[72]。曾凡刚在研究北京市冬季大气总悬浮颗粒物(TSP)时发现各功能区的样品皆检出了间-四联苯, 而北京市的垃圾目前主要采用填埋方式, 并不存在大型的垃圾焚烧炉, 当时北京市冬季主要燃烧污染源为燃煤和汽车尾气排放, 因此间-四联苯不一定只来源于垃圾焚烧^[73]。南开大学在城市空气中颗粒物的来源解析方面开展了大量工作, 并开展了颗粒物上 PAHs 的来源解析工作, 包括建立了多种污染源的多环芳烃成分谱, 通过应用归一化修正方法, 应用化学质量平衡法(CMB 模型)定量解析 PAHs 的来源, 使多环芳烃污染源的研究进入到定量阶段^[74]。由于多环芳烃的不稳定性, 故应用该模型时需要考虑有机物的降解。复旦大学潘相敏研究表明多环芳烃在合适的大气条件下会快速降解, 其降解速率受到光强、温度、湿度等参数的影响, 同时多环芳烃所附着的颗粒物的组成、性质(包括物理性质和化学性质)对其降解速率也有很大影响^[75]。

近几年来, 我国科学界加大了空气颗粒物源解析技术的开发和应用。南开大学国

家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室在 2000 年提出了“二重源解析”技术。关莉等对大庆市空气颗粒物进行了解析。王英等推算出颗粒物的自然来源和人为来源的贡献率。宋宇等对北京市大气细粒子的化学成分数据运用 PMF 方法分析其主要来源。空气颗粒物源解析技术的发展,为弄清颗粒物的主要来源及扬尘中各类污染源的分担率做出了贡献。陈灿云等测试分析了广州市四个不同功能区夏季大气 $PM_{2.5}$ 的化学组成(有机碳/元素碳、水溶性离子和元素)。刘恩莲^[76]用 CMB 模型,进行了济南市大气颗粒物来源解析,并提出了颗粒物污染的防治对策。

2.4 存在的主要问题

纵观国内外研究现状,国内外研究者对大气中 PAHs 虽已进行了许多研究并取得了一定的进展,但是在该领域也存在一些不足之处,主要体现在:有机污染物的监测分析国内虽然已经进行了较多研究,但对于开放源类污染物调查及其危害性评价以及大气污染物复合污染和健康效应的研究还不够深入;细粒子中 PAHs 的样品采集、预处理、分析方法等虽然已有人进行了研究,但总体而言,其系统研究还不够深入,另外,由于采样方式的差异,可能会造成源成分谱的不同,从而给源解析结果带来误差;源解析技术能得出开放源类对受体的总体贡献,但目前很难准确定量每种开放源的贡献,进而难以确定科学合理的开放源控制措施,以及评价相应的环境效应,因此,确定适合我国国情的持久性有机污染物调查、危害性评价以及有效控制等也势在必行。

第 3 章 实验设计

3.1 实验所用仪器、试剂与材料

3.1.1 实验所用仪器与材料

- (1) 气质联用系统 (GC/MS) 美国热电 TRACE GC Ultra / FINNIGAN DSQ II
- (2) 气相色谱柱, TR-5MS(30m×0.32mm×0.25 μ m)玻璃毛细管柱
- (3) KQ500B 型超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司
- (4) 索氏提取装置, 包括抽提腔体、蛇形冷凝管和的 250ml 烧瓶
- (5) 分析天平, 能够准确至 0.0001 克 上海天平仪器厂
- (6) 全玻璃重蒸馏装置, 包括烧瓶、冷凝管、羊角弯管和温度计
- (7) RE-52C 型旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂
- (8) KL512 氮吹仪 北京康林科技有限责任公司
- (9) HH-2 型数显恒温水浴锅, 国华电器有限公司
- (10) 马弗炉, 烘箱, 锡箔纸
- (11) 移液管, 250ml 玻璃容量瓶, 滴定管等
- (12) 超细玻璃纤维滤膜 (直径 100mm) 天津市工商经济开发公司总经销

3.1.2 实验仪器工作原理

(1) NK-2XF 颗粒物再悬浮采样器工作原理

采用再悬浮的方法获得 $PM_{2.5}$ 。再悬浮采样器选用南开大学环境空气污染防治中心国家 863 项目组天津市英特环保技术开发有限公司制造的 NK-2XF 颗粒物再悬浮采样器。

颗粒物再悬浮采样器主要由送样装置、再悬浮箱、切割器以及抽气装置等部件组成, 其中送样装置是将干燥的并且已筛分到 $100\mu m$ 以下的粉末样品送至再悬浮箱中和洁净空气混合, 在此过程中箱内的颗粒物样品处于悬浮状态, 抽气泵将再悬浮箱中的悬浮颗粒物通过粒径切割器将不同粒径的样品采集到滤膜上, 具体的见图 3.1。

本装置的采样平台设计为圆盘状, 目的是使每个切割器的相对位置一样, 采样负荷均匀, 减少采样误差。每个切割器设计的气流流量为 $20L/min$, 每个样品采样时间为 $3min$ 。

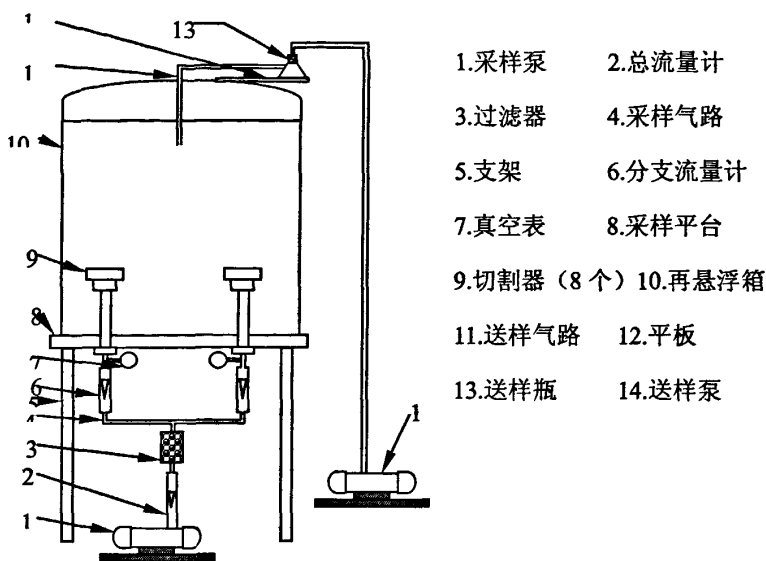


Figure3.1 Chart of re-suspension sample

(2) 索氏提取器工作原理

索氏提取器的原理：利用溶剂回流及虹吸原理，使固体物质连续不断地被纯溶剂萃取，既节约溶剂萃取效率又高。萃取前先将固体物质研碎，以增加固液接触的面积。然后将固体物质放在滤纸套 1 内，置于提取器 2 中，提取器的下端与盛有溶剂的圆底烧瓶相连，上面接回流冷凝管。加热圆底烧瓶，使溶剂沸腾，蒸气通过提取器的支管 3 上升，被冷凝后滴入提取器中，溶剂和固体接触进行萃取，当溶剂超过虹吸管 4 的最高处时，含有萃取物的溶剂虹吸回烧瓶，因而萃取出了一部分物质，如此重复，使固体物质不断为纯的溶剂所萃取、将萃取出的物质富集在烧瓶中。

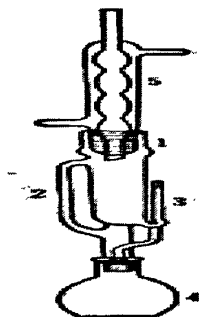


图 3.2 索氏提取器

Figure3.2 Soxhlet extractor

(3) RE-52C 型旋转蒸发器工作原理

旋转蒸发器是采用旋转蒸发瓶（烧瓶），增大蒸发面积在减压下置于水浴中一边旋转，一边加热的装置，使瓶内溶液扩散蒸发，适用于回流操作、大量溶剂的快速蒸发、微量组分的浓缩和需要搅拌的反应过程等。旋转蒸发器系统可以密封减压至 400-600 毫米汞柱；用加热浴加热蒸馏瓶中的溶剂，加热温度可接近该溶剂的沸点；同时还可进行旋转，速度为 0-120 转/分，使溶剂形成薄膜，增大蒸发面积。此外，在高效冷却器作用下，可将热蒸气迅速液化，加快蒸发速率。

RE-52C 型旋转蒸发器的主要技术数据：

旋转瓶容量：50-2000ml；

旋转速度：0-120 转/分；

水槽温度：室温-99 度，数显自动控制；

输入功率：1000VA；

电源：220V/50HZ；

主机升降：0-150mm



图 3.3 RE-52C 型旋转蒸发器

Figure3.3 RE-52C rotary evaporator

(4) KL512 氮吹仪工作原理

KL512 氮吹仪其工作原理是：将氮气快速、连续、可控地吹到加热样品表面，实现大量样品的快速浓缩

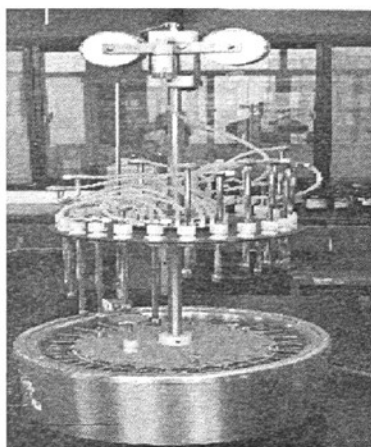


图 3.4 KL512 氮吹仪

Figure3.4 KL512 miriam blowing nitrogen

它由底盘、中心杆、样品定位架、配气系统等构成。试管由定位架弹簧和托盘固定，样品位有数字标识。气体通过可调流量计到达配气系统，再经弹性软管到各样品位针阀管，针阀管可根据试管尺寸和溶剂量分别上下调整，最后气体由针头吹向溶液表面，致使溶剂快速蒸发。

(5) 美国热电 TRACE GC Ultra / FINNIGAN DSQ II 工作原理

GC/MS 联用技术既发挥了色谱法的高分离能力，又发挥了质谱法的高鉴别能力。这种技术适用于作多组分混合物中未知组分的定性鉴定；可以判断化合物的分子结构；可以准确地测定未知组分的相对分子质量；可以修正色谱分析的错误判断；可以鉴定出部分分离甚至未分离的色谱峰等。

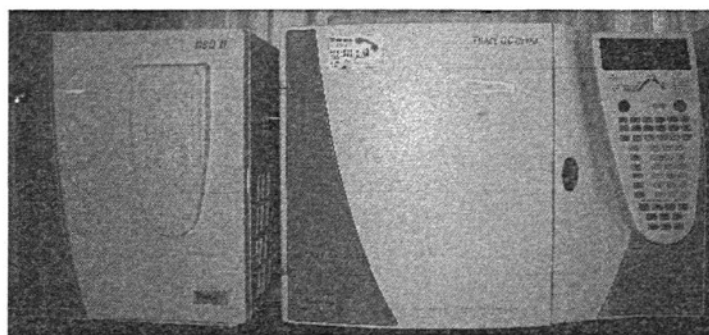


图 3.5 GC/MS (美国热电)

Figure3.5 GC/MS(Thermo)

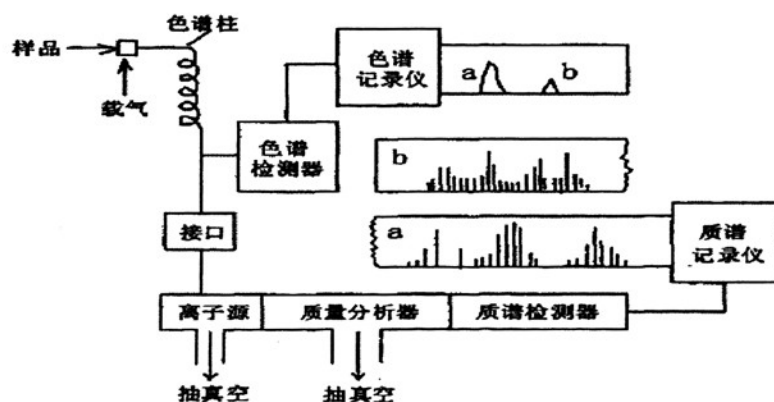


图 3.6 GC/MS 工作流程图

Figure3.6 Work flow chart of GC/MS

图 3.6 为气相色谱—质谱联用仪工作流程图，有机混合物以色谱柱分离后经接口进入离子源被电离成离子，离子在进入质谱的质量分析器前，在离子源与质量分析器之

间，有一个总离子流检测器，以截取部分离子流信号，实际上，总离子流强度的变化正是流入离子源的色谱组分变化的反映，因而总离子流强度与时间或扫描数变化曲线就是混合物的色谱图，称为总离子流色谱图（TIC）。它的大小反映着离子源在色谱进样下，随试样组分变化的情况，这是 GC/MS 联用仪最广泛采用的给出色谱图的方法——全扫描（SCAN）方式。

对 TIC 图的每个峰，可同时给出对应的质谱图，由此可推测每个色谱峰的结构组成。一般一边采集和存储数据，一边实时地显示总离子流色谱图。在总离子流色谱图上，纵坐标表示总离子流强度，横坐标表示出峰时间，当色谱流程结束，计算机可以取出存储的数据文件，作进一步后处理。

在相同条件下，由 GC/MS 得到的总离子流色谱图与普通气相色谱仪所得色谱图大体相同。各个峰的保留时间、峰高、峰面积可作为各峰的定量参数。一般的 TIC 灵敏度比 GC 的氢火焰离子化检测器高一个数量级，它对所有的峰都有相近的响应值，是一种通用性检测器。

全扫描（SCAN）工作方式适应于未知化合物的定性分析，而对目标化合物或目标类化合物的寻找采用选择离子流（SIR）扫描方式，可以提高检测灵敏度。

3.1.3 实验所用药品与试剂

(1) 二氯甲烷	分析纯	天津市化学试剂二厂
(2) 正己烷	分析纯	天津市化学试剂二厂
(3) 苯	分析纯	天津市化学试剂二厂
(4) EPA 的 16 种 PAHs 混标		
(5) 100~200 目活化硅胶		青岛海浪干燥剂厂

3.2 仪器、材料与试剂的干扰及消除

(1) 将所有用到的有机试剂用玻璃装置重新蒸馏。

(2) 脱脂棉用二氯甲烷超声萃取去除杂质，室温下挥发至干，置于干燥器中保存待用。

(3) 用于包裹滤膜的超细玻璃纤维滤纸应先用二氯甲烷浸泡 1 小时，室温下挥发至干后密封保存备用。

(4) 所有的玻璃仪器都先用最后用到的溶剂漂洗，然后用高纯度的丙酮漂洗，然后

用大量的自来水和蒸馏水分批洗涤，放在烘箱中烘干，冷却后倒置储存在洁净的环境中。

(5)方法干扰可能由溶剂、试剂玻璃器皿和样品处理装置引起，这会导致检测器噪声和基线漂移。因此，每一批样品必须进行实验室试剂空白，并应用标准操作规程降低干扰。

(6)在样品运输、预处理和分析过程中，热、 O_3 、 NO_2 和紫外线均可能造成样品的降解。采样、运送和分析时，尽量避免这类干扰。

3.3 实验方案及流程图

实验流程图如 3.7:

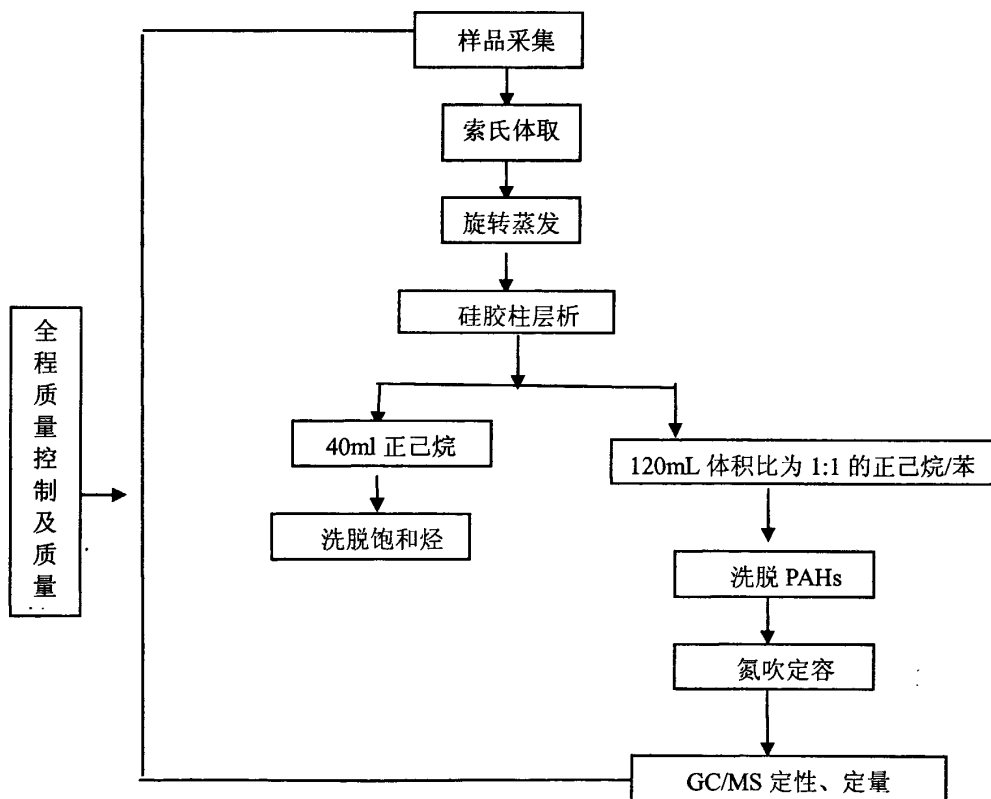


图 3.7 实验流程图

Figure3.7 Flow chart of Experimental

3.3.1 实验物料的采集

污染源成分谱是同类排放源排放物分析结果的统计平均,而不是某一具体排放源的测定结果,因此研究一类污染源区别于另一类污染源的特征是确定源成分谱的前提和关键,因此,在采样时应将影响多环芳烃组成和含量的各因素都考虑在内。

(1) 土壤尘样品的采集

在济南市四郊均匀布点,在东、南、西、北方向,距市区 20km 左右范围内分别采 2 个样品,在市区主导风向:东北、西南方向距市区 20-40km 处加密布点,分别采 3 个样品,总计采集 14 个样品,每一样品在 2kg 以上,以上样品均为表层土壤(表层 20cm)。

(2) 扬尘样品的采集

在济南市市区每一行政区均匀布设 5 个采样点,总计 25 个点位,于 5-15m 高处的建筑物窗台处每点位采集灰尘约 100g,尽量在无风条件下采集,降低有风时道路尘的影响。

(3) 粉煤灰样品的采集

选择典型的燃烧正常的 75t/h、130t/h 和 410t/h 等吨位,不同燃烧方式(循环流化床、煤粉炉等),不同除尘方式的烧煤工业锅炉(静电除尘器和旋风除尘器)3 台;采集除尘器灰斗下载灰约 1-2 公斤/袋左右。

(4) 黄河沙样品的采集

在洛口浮桥附近的黄河大堤边裸露的黄河沙滩上,沿黄河岸边每隔 1km 设一个采样点,共设 4 个采样点取黄河沙,分别为 500g 以上。

(5) 拆迁废料样品的采集

将济柴和建筑大学校本部的拆迁废料以及拆迁工地的飘尘扫起来混合,在这三个建筑物拆迁工地上采集拆迁废料三个,每个采样点采集样品 2kg 以上。

(6) 建筑尘样品的采集

在燕山立交和文化东路山师附近的施工工地周围扫起的尘和施工废料二者混合起来,在三个建筑工地 100m 左右周围采建筑扬尘三个,每个采样点采集样品 2kg 以上,代表济南市的建筑尘的源样。

(7) 钢铁尘样品的采集

采集烧结炉机头和机尾静电除尘器灰斗下载灰,高炉、转炉除尘器后各采 1 个尘。

样，无组织排放采 1 个尘样，共计 4 个样品。

(8) 道路尘样品的采集

选取济南市大、中、小道路三十二条，在每条道路上分别取样 1-3 个，共设样点 35 个。用吸尘器吸收，混合后采样，每个取样点上取样大约 500 克，采样用带滤膜的吸尘器。

3.3.2 实验物料的前处理

对于不同采样地点的同一种粉末源样品，进行混匀，晾干，分装保存等待分析，具体的处理程序如下：

(1) 粉末样品先在实验室自然晾干，然后样品经过 50 目的尼龙筛 (300 μ m) 筛漏。第一次过筛后使粉末样混合，分装成两份，第一份约 500g 进行激光粒度分析，第二份约 5kg 进行第二次过筛。

(2) 采用再悬浮方法获得 PM_{2.5}。

采样膜选用石英无机滤膜，采样前，将空白的石英滤膜放在 450℃ 条件下马弗炉内灼烧 2 小时，去除滤膜中挥发份对滤膜称重的影响，烘烤后放入干燥器中进行充分的干燥平衡，平衡时间为 3 天，滤膜称重时，读数准确到 0.01mg，记录滤膜重量。天平室干燥器内的相对湿度应小于 40%，相对湿度变化小于 5%，天平室温度在 15~35℃。再悬浮采样后还要将滤膜放入干燥器中进行相同时间的干燥平衡，消除水分对滤膜称重的影响，然后再进行称重和特性分析，石英滤膜应放在冰箱内 4℃ 以下保持。工作流程如图 3.8。

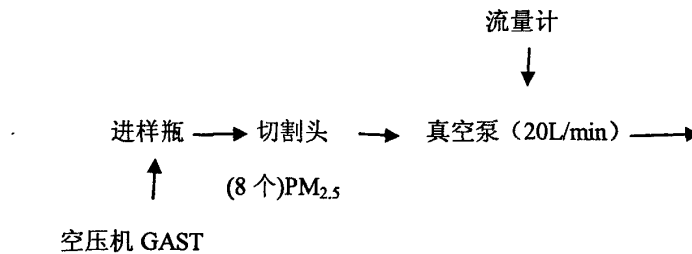


图 3.8 再悬浮采样器

Figure3.8 Re-suspension sample

再悬浮采样器选用南开大学环境污染防治中心国家 863 项目组天津市英特环保技术开发有限公司制造的 NK-2XF 颗粒物再悬浮采样器，先抽真空 1min，然后流量计稳定后再开空压机，采集 3min。

(3) 利用振筛机过 10 微米的尼龙筛, 获得 10 微米以下的颗粒物样品, 各类样品分别进行混匀后保存备用。

3.3.3 样品的预处理

提取粉尘样品中的 PAHs 有多种方法, 索氏提取法被认为是经典的提取方法而被许多国家作为法定的提取大气颗粒物或气溶胶中有机物的标准方法。本文选用索氏提取法对实验物料进行预处理。首先对索氏提取中影响提取效率的各因素进行优化, 从而得出最佳索氏提取条件。

以二氯甲烷为提取剂提取样品中的多环芳烃, 选用 $L_{12}(6 \times 2^2)$ 正交表优化选择实验条件。通过分析大量参考文献, 选取提取时间, 水浴锅温度, 溶剂加入量为分析因素, 提取时间选取12h、16h、20h、24h、36h、48h六个水平, 水浴锅温度选取55℃、60℃两个水平, 溶剂量选取150ml、200ml两个水平。正交表见表3.1。

表3.1 $L_{12}(6 \times 2^2)$ 正交表

Table3.1 Orthogonal of $L_{12}(6 \times 2^2)$

实验号	提取时间 h	水浴锅温度℃	溶剂量 ml
1	1	1	1
2	2	1	2
3	1	2	2
4	2	2	1
5	3	1	2
6	4	1	1
7	3	2	1
8	4	2	2
9	5	1	1
10	6	1	2
11	5	2	2
12	6	2	1

根据正交表设计正交实验如下:

表3.2正交实验表

Table3.2 Orthogonal test table

实验号	提取时间 h	水浴锅温度℃	溶剂量 ml
1	12	55	150
2	16	55	200
3	12	60	200
4	16	60	150
5	20	55	200
6	24	55	150
7	20	60	150
8	24	60	200
9	36	55	150
10	48	55	200
11	36	60	200
12	48	60	150

实验步骤：准确称量 1.0g 尘样品用灼烧后的超细玻璃纤维滤膜（天津市工商经济开发公司总经销，直径 100mm）包好置于 250mL 索氏提取器中用二氯甲烷（分析纯，天津市化学试剂二厂，重蒸后沸点为 40-41℃）进行提取，提取液于旋转蒸发器（型号 RE-52C，上海亚荣生化仪器厂）上进行蒸馏浓缩，蒸馏时温度恒定于 42℃。

使用硅胶柱层析的方法将提取液中多环芳烃分离纯化。将 10g 活化硅胶（青岛海浪干燥剂厂，100~200 目柱层析用硅胶，在 240℃活化 2 小时，活度约为 II—III 级）用湿法装柱于长 20cm，内径 1cm 的硅胶柱内。把浓缩后的提取液移至硅胶柱柱顶，依次用 40mL 正己烷（分析纯，天津市化学试剂二厂，重蒸后沸点为 69-70℃）和 120mL 体积比为 1:1 的正己烷/苯（分析纯，天津市化学试剂二厂，重蒸后沸点为 80-81℃）洗脱硅胶柱，弃去正己烷洗脱组分（A₁），收集正己烷/苯洗脱组分（A₂）。将洗脱组分 A₂ 于旋转蒸发器上进行浓缩，蒸馏时温度恒定于 50℃。当洗脱液体积浓缩至约 1mL 左右时，转移至鸡心瓶中，用 N₂ 气流浓缩定容至 1mL 后，密封于鸡心瓶中，低温避光保存待测。

3.3.4 GC/MS 样品分析条件

实验中需要分离测定16种多环芳烃，环数从二环到五环，组分多，沸点跨度大，为了使低沸点及高沸点的多环芳烃均能实现较好的分离度及峰形，且缩短分离时间，本研究采用了弱极性的TR-5MS毛细管色谱柱以及程序升温，同时质谱的选择离子检测（SIM）方式对待测有机物具有很强的选择性。由于部分多环芳烃组分含量较低，响应

因子较小，因此采用不分流方式进样，确保每种多环芳烃均能达到检测限以上，保证分析结果的有效性。

色谱条件：进样口温度290℃，传输线温度290℃；

柱型：TR-5MS(30m×0.32mm×0.25 μm)

程序升温：70℃(2min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 260℃ (2min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300℃(5min)

载气：氦气，流速1.0ml/min，压力65.2kPa；

进样方式：不分流进样(splitless)

质谱条件：离子源温度200℃，电子倍增器电压1.0kv

3.3.5 质量保证与质量控制

(1) 质量保证

实验空白：取空白滤膜，并按照与样品相同的实验步骤进行分析，以检验实验操作过程中的污染情况。

运输空白：外出采样过程中同时携带空白滤膜，除了不装在采样器上以外，其余按样品相同的步骤进行分析以校正运输过程中的污染情况。

回收率实验：将混合标准物质定量地滴加在空白滤膜上，并按照与样品相同的实验步骤进行分析，测定目标化合物的回收率，以校正实验过程中的损失和污染。

(2) 质量控制

粉末样品过筛过程，不应采用金属筛，应采用呢绒筛，以减少对样品的影响。每一类样品过筛完成后，用蒸馏水充分冲洗晾干后，再进行下一样品的筛分。

在滤膜样品的剪切过程中，应充分考虑其代表性，使剪切的每一部分均能代表整个滤膜颗粒物的分布及重量。裁剪空白滤膜时把参差不齐的边缘清理干净，防止滤膜丢失，影响称重。滤膜称重时应放入玻璃培养皿中，盖好盖，避免滤膜静电场干扰称重的精度。

3.4 结果与讨论

3.4.1 采样仪器的选择

大气颗粒物采样器可分为大流量、中流量和小流量三种类型，大流量采样器流量一般是 1.0-1.7m³/min,中流量和小流量采样器流量一般分别为 100-200L/min 和

5-10L/min。大流量采样器流量大，采集样品快，可以缩短样品采样时间；中小流量器流量小，采集同样的样品需要的时间较为长些。本研究中，采用颗粒物再悬浮采样器，采样流量为 20 L/min。

3.4.2 采样滤膜的选择

采集大气颗粒物时，有多种滤膜材料用于采集颗粒物，其中无机石英滤膜（美国 Pall 公司生产，孔径 0.1 μ m）和有机聚丙烯微孔滤膜（北京北化黎明膜分离技术有限责任公司，孔径 0.22 μ m）较为常用，一般采用聚丙烯（有机）滤膜采集尘样，供无机元素实验室分析使用；用石英（无机）滤膜采集尘样，供碳元素、离子和有机物组分实验室分析使用；形貌分析采用任何滤膜均可。本研究中采用石英（无机）滤膜采集尘样。

3.4.3 样品的纯化

由于大气有机污染物成分比较复杂，如果旋转浓缩后直接用色谱分析会产生相互干扰。为了不产生或减少干扰，最好对样品进行处理后再对样品进行纯化，传统的纯化方法一般有蒸馏、活性炭净化、柱层析法等。目前主要是采用柱层析法，常用的层析柱有柱硅胶层析柱和硅胶-氧化铝层析柱（3：1），洗脱采用有机溶剂洗脱，保证洗脱下样品中要分析的有机物。本研究中采用硅胶层析柱层析的方法，对样品进行层析，得了满意的效果。

3.4.4 分析方法的选择

由于污染源样品成分复杂且前处理不能完全把待测组分分离出来，因此样品测定时要求分析方法具有很高分离和定性定量能力。GC/MS 可以满足这些要求，采用弱极性的 TR-5MS 毛细管色谱柱和程序升温后可以对样品中的多环芳烃组分进行完全的分离，质谱的选择离子检测(SIM)方式对待测有机物具有很强的选择性，标准谱库检索与保留时间对照相结合的方法保证了定性的准确性，采用外标法保证了定量的准确性。

3.5 本章小结

通过文献查阅和污染源调查，确定了济南市8种开放源（钢铁尘、拆迁废料、道路尘、建筑尘、土壤尘、黄河沙、扬尘以及粉煤灰）进行优化布点和多点采样，以保证所采集样品的代表性。

选用石英无机滤膜利用再悬浮采样器采集 $PM_{2.5}$ ，振筛机采集 PM_{10} 颗粒物；采用传统的索氏萃取法提取颗粒物中的多环芳烃，经硅胶层析柱纯化过滤后氮吹定容至 1ml，用 GC/MS 进行定性定量分析；

利用 $L_{12}(6 \times 2^2)$ 优化索氏提取条件，通过优化色谱条件，利用质谱的选择离子扫描 (SIM) 模式，达到了良好的分析效果，建立快速、准确、便于应用和推广的分析方法，并应用到实际样品的处理中。

第 4 章 实验结果与分析

4.1 标准曲线

4.1.1 定性谱图

测定 10μg/mL 的 PAHs 标准样品，得出定性谱图，对 16 种 PAHs 定性，并确定样品中 16 种 PAHs 的定性定量离子，确定保留时间。进样量 2μL，质谱扫描方式为选择离子流（SIR）扫描方式（部分样品使用了总离子流（TIC）扫描方式），扫描范围为 150-350amu，其特征核质比和保留时间见表 4.1。通过与标准物质的色谱峰的保留时间和 NIST（美国国家标准局）中标准质谱谱图相比较进行定性分析，利用外标法对待测样品进行定量测定。

表 4.1 选择离子流（SIR）扫描方式中特征核质比和保留时间范围

Table4.1 Selected ion flow (SIR) in the scanning features of the nuclear-mass ratio and retention time

中文名	英文名	英文缩	保留时间 min	质核比	致癌性
萘	Naphthalene	NaP	5.5	128	
芴烯	Acenaphthene	AcPA	9.09	152	
芴	Acenaphthylene	AcP	9.52	153	
芴	Fluorene	Flu	10.64	166	
菲	Phenanthrene	PhA	12.79	178	
蒽	Anthracene	AnT	12.90	178	
荧蒽	Flouranthene	FluA	15.56	202	
芘	Pyrene	Pyr	16.03	202	
苯并(a)蒽	Benz[a]anthracene	BaA	18.89	228	致癌
屈	Chrysene	Chr	18.97	228	弱致癌
苯并(b)荧蒽	Benzo[b] fluorathene	BbF	21.3	252	强致癌
苯并(k)荧蒽	Benzo[k]fluorathene	BkF	21.35	252	强致癌
苯并(a)芘	Benzo[a]pyrene	BaP	22.03	252	特强致癌
茚并(1,2,3-cd)芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	InP	25.87	276	特强致癌
二苯并(a,h)蒽	Dibenzo[a,h]anthracene	DbA	26.16	276	特强致癌
苯并(ghi)芘	Benzo[ghi]perylene	BghiP	27.03	276	助癌

PAHs标准样品（10μg/mL）的色谱图见图4.1：

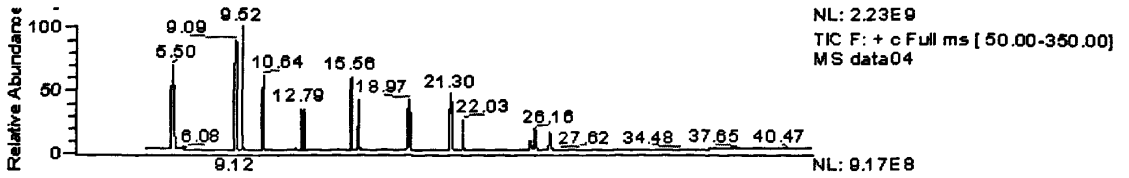


图 4.1 PAHs 标准样品 (10µg/mL) 的色谱图

Figure4.1 Chromatogram of PAHs standard sample (10µg/mL)

4.1.2 定量曲线的绘制

样品定量分析采用外标法，选择 1000、2000、4000、8000、10000µg/L 绘制定量分析的标准曲线，相关系数均在 0.99 以上。利用上述所绘制的定量曲线，计算出待测样品中各 PAHs 组分的浓度，标准曲线见表 4.2。

表 4.2 标准曲线

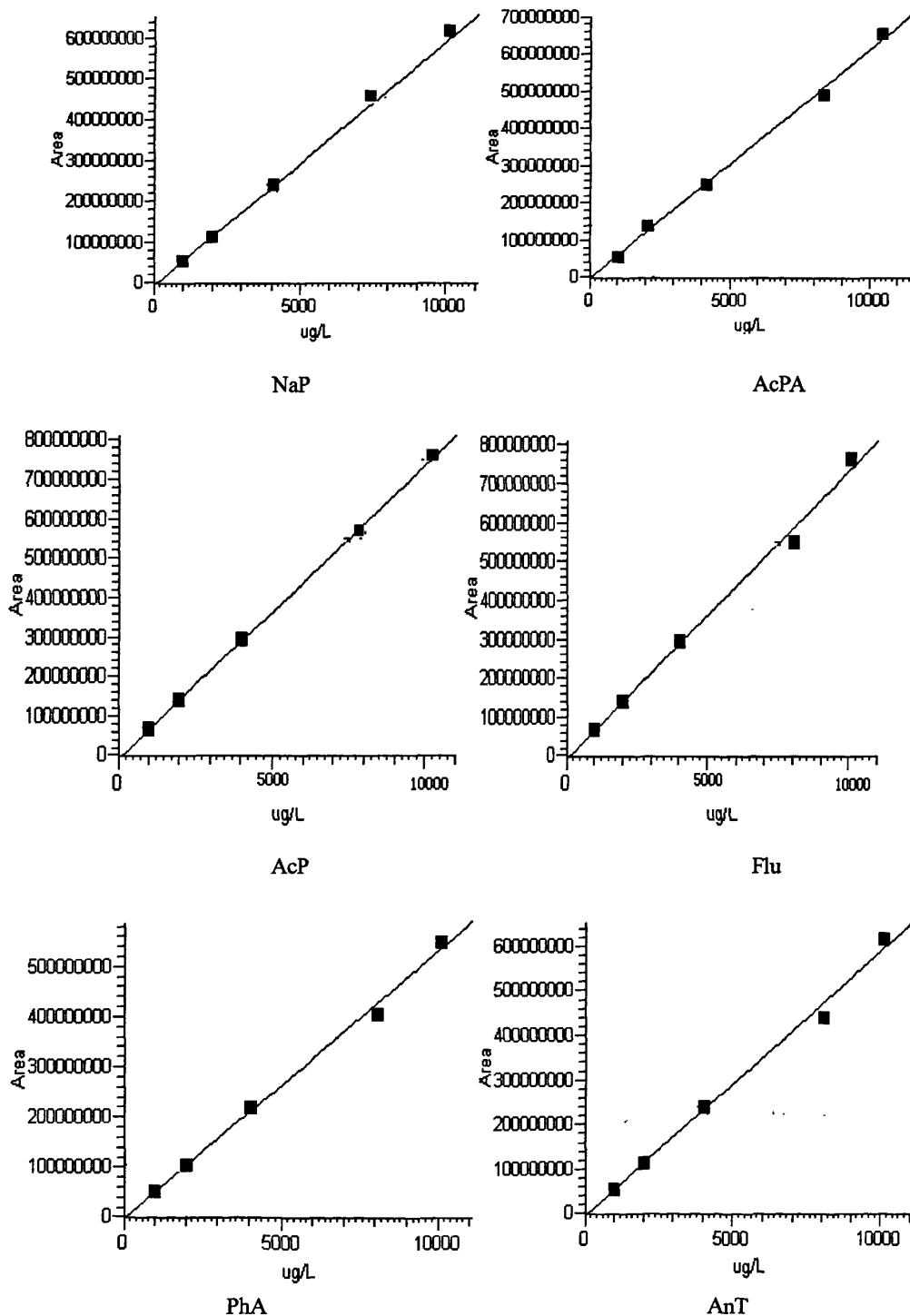
Table4.2 Standard curve

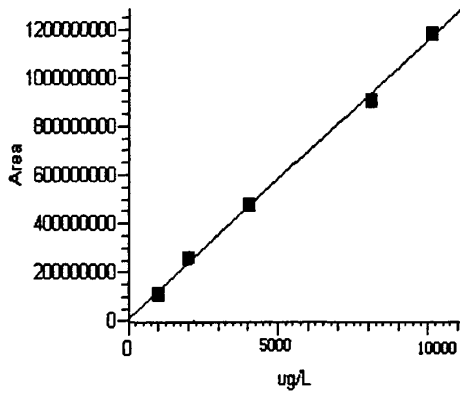
化合物	回归曲线方程	相关系数
萘	$Y = -4.17602e+007+46965*X$	0.9971
苊烯	$Y = 1.68408e+008+32912*X$	0.9947
苊	$Y = 1.07258e+007+28078.6*X$	0.9965
芴	$Y = -1.14594e+007+37186.5*X$	0.9935
菲	$Y = -3.81801e+006+53139.1*X$	0.9959
蒽	$Y = -7.09115e+006+59454.2*X$	0.9923
荧蒽	$Y = 1.08457e+007+57289.3*X$	0.9982
芘	$Y = -2.70103e+006+61257.9*X$	0.9966
苯并 (a) 蒽	$Y = -2.38823e+007+67168.9*X$	0.996
屈	$Y = -8.18691e+006+65204.2*X$	0.9993
苯并 (b) 荧蒽	$Y = -4.93774e+007+62703.2*X$	0.9984
苯并 (k) 荧蒽	$Y = -3.57655e+006+54317*X$	0.9973
苯并 (a) 芘	$Y = -3.32408e+007+53627.1*X$	0.9975
茚并 (1, 2, 3-cd) 芘	$Y = -2.55976e+007+22239*X$	0.9942
二苯并 (ah) 蒽	$Y = -5.06336e+007+23742.1*X$	0.9958
苯并 (ghi) 芘	$Y = -4.49334e+007+23846.8*X$	0.9976

注：1.表中 Y 表示目标化合物与内标物对应的峰面积比;X 表示相应的目标化合物的浓度。

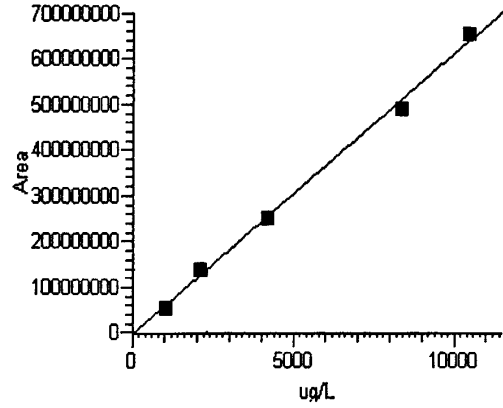
2.“屈”字应有“+”字头，以下同。

16 种多环芳烃标准曲线图见图 4.2

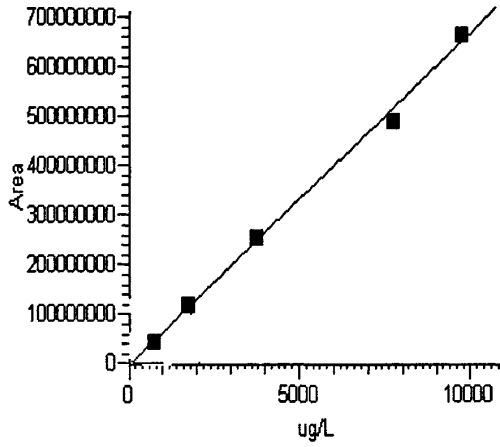




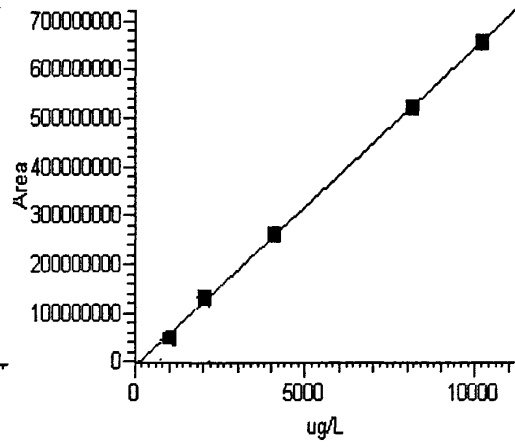
FluA



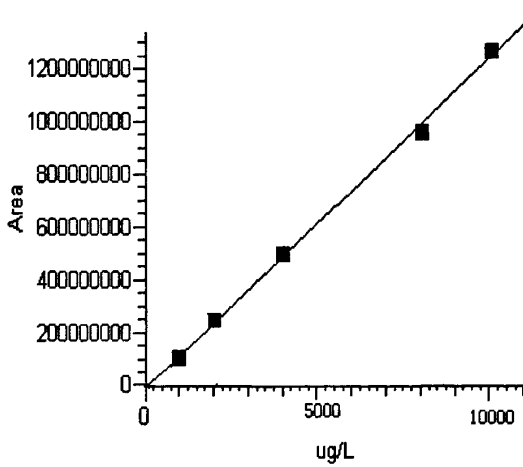
Pyr.



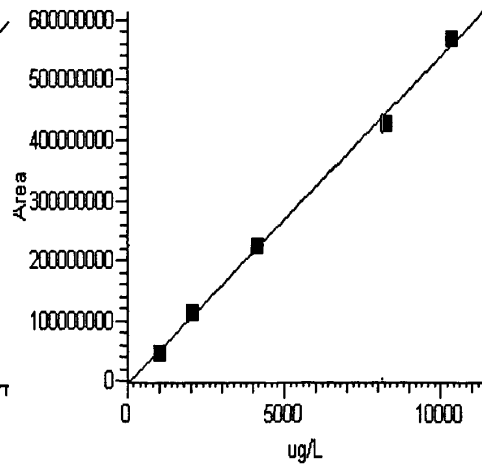
BaA



Chr



BbF



BkF

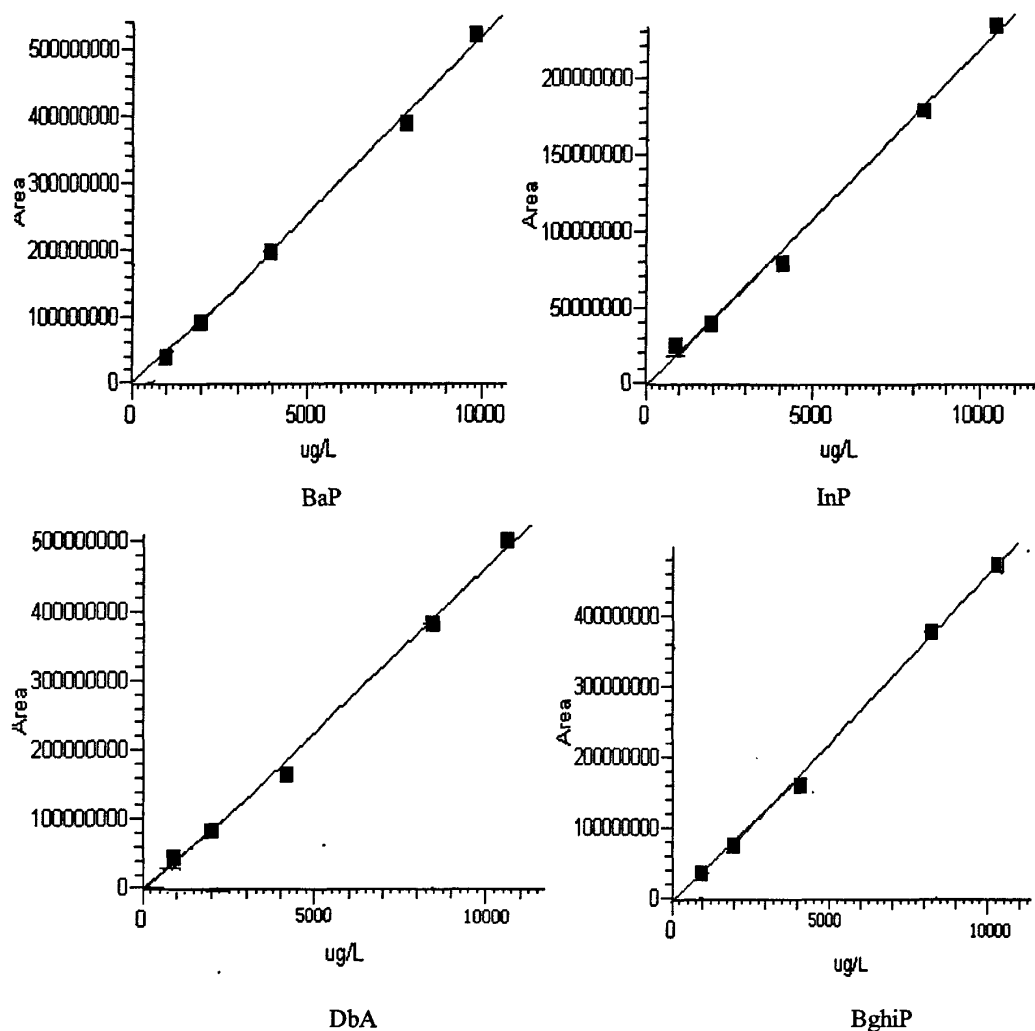


图 4.2 16 种多环芳烃标准曲线图

Figure 4.2 Standard curves of 16 kinds of PAHs

4.2 $L_{12}(6 \times 2^2)$ 正交实验结果

利用正交分析软件，均值相应表、均值主效应图与分析结果见表 4.3、4.4、图 4.3：

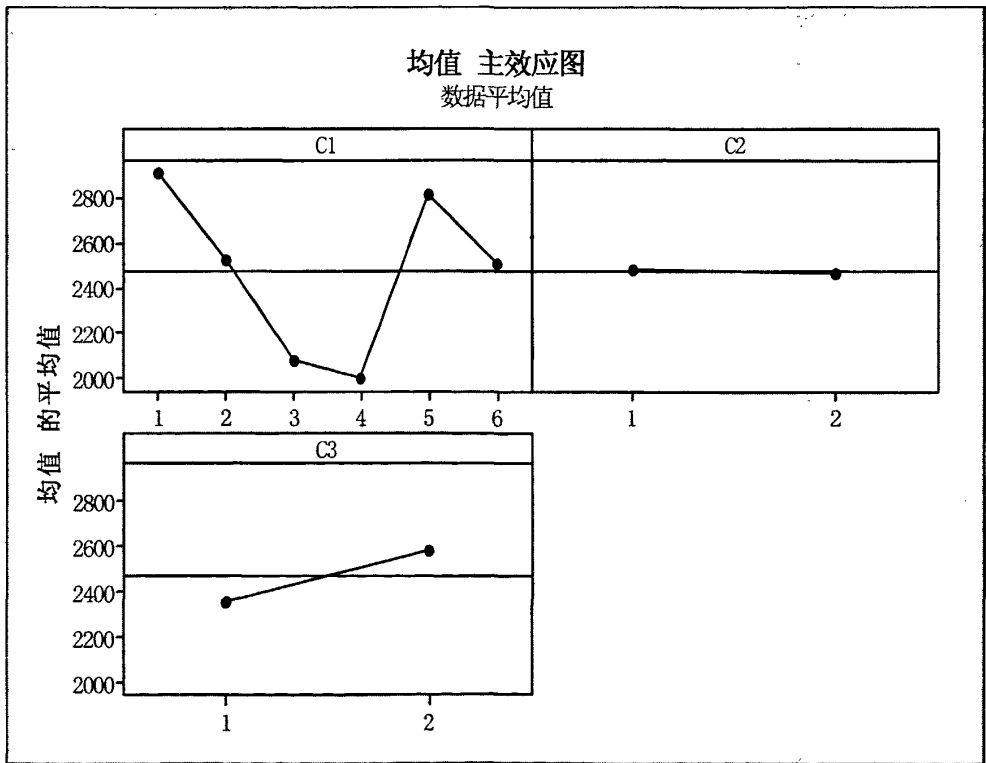
表4.3 均值响应表

Table4.3 Mean response table

水平	C1(提取时间)	C2(水浴锅温度)	C3(溶剂)
1	2911	2477	2358
2	2524	2466	2585
3	2080		
4	2000		
5	2812		
6	2502		
Detal	910	11	226
排序	1	3	2

C1：提取时间；C2:水浴锅温度；C3：溶剂量

由表可以看出多环芳烃提取效率的主要影响因素依次为：提取时间>溶剂量>水浴锅温度。



C1：提取时间；C2:水浴锅温度；C3：溶剂量

图 4.3 均值主效应图

Figure4.3 The mean main effect plans

正交实验分析测定结果如下：

表 4.4 正交实验表

Table4.4 Orthogonal experiment table

实验号	提取时间 h	水浴锅温度℃	溶剂量 ml	ΣPAHs(ng/g)
1	12	55	150	3075.57
2	16	55	200	2652.59
3	12	60	200	2745.60
4	16	60	150	2395.70
5	20	55	200	1665.71
6	24	55	150	1754.80
7	20	60	150	2494.19
8	24	60	200	2245.86
9	36	55	150	2569.62
10	48	55	200	3143.97
11	36	60	200	3053.95
12	48	60	150	1859.13

分析正交实验结果：多环芳烃提取效率的主要影响因素依次为：提取时间>溶剂量>水浴锅温度。确定最佳实验条件为：在样品称取1.0g时，提取时间为12h,水浴锅温度为55度(回流速度为3-4次/小时)，二氯甲烷的加入量为200ml。

4.3 加标回收率试验结果

16 种标准物质的回收率列于表 4.5 中。

表 4.5 16 种标准物质的回收率

Table4.5 Recovery rate of 16 kinds of standard material

名称	回收率	名称	回收率
AcP	74.27%	NaP	87.81%
AcPA	90.65%	Flu	90.54%
PhA	104.7%	AnT	93.48%
FluN	77.69%	Pyr	76.74%
BaA	79.98%	Chr	80.87%
BbF	72.70%	BkF	101.4%
BaP	85.49%	InP	76.76%
DbA	86.62%	BghiP	86.65%

由表可以看出，除了萘、苯并（b）荧蒹的平均回收率分别在 74.27%和 72.70%低于 75%外，其它各种多环芳烃的回收率均在 75%-105%，符合 EPA 对 PAHs 检测方法回收率 75%-115%的要求。

4.4 八类开放源定性、定量结果

4.4.1 八类开放源定性结果

8类开放源 PM₁₀ 的色谱图见图 4.4-4.19:

(1) 拆迁废料

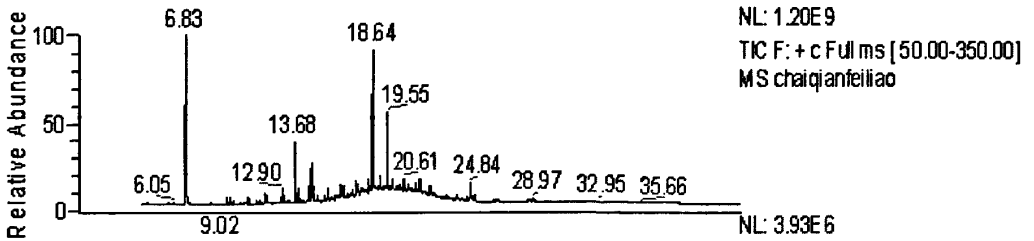


图4.4 拆迁废料PM₁₀色谱图

Figure4.4 PM₁₀ chromatogram of demolition waste

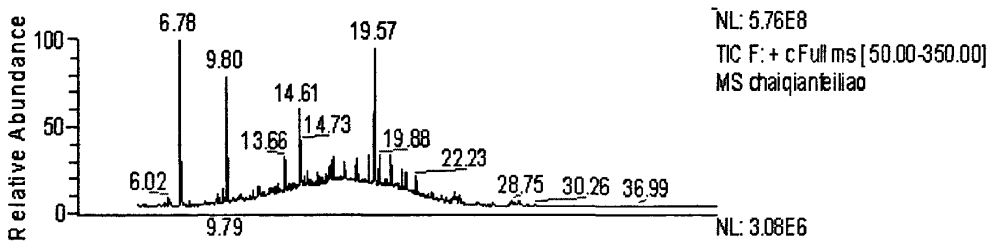


图4.5 拆迁废料PM_{2.5}色谱图

Figure4.5 PM_{2.5} chromatogram of demolition waste

(2) 道路尘

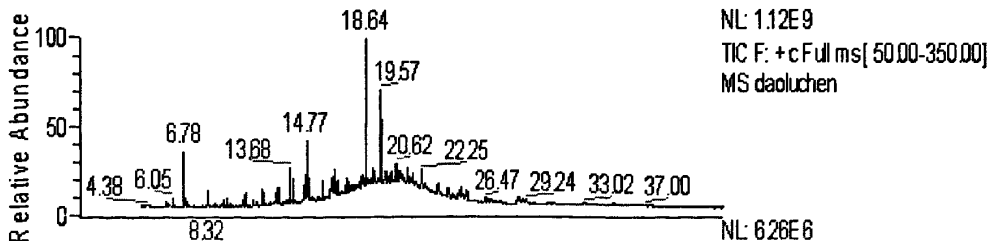


图4.6 道路尘PM₁₀色谱图

Figure4.6 PM₁₀ chromatogram of road dust

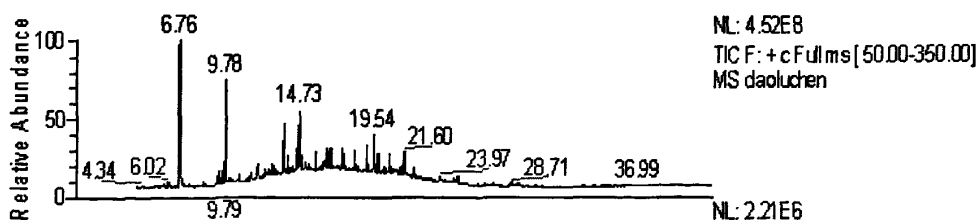


图4.7 道路尘PM_{2.5}色谱

Figure4.7 PM_{2.5} chromatogram of road dust

(3) 钢铁尘

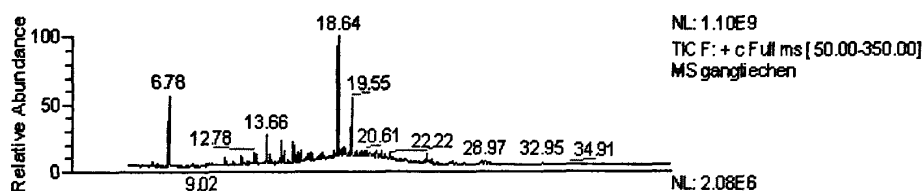


图4.8 钢铁尘PM₁₀色谱图

Figure4.8 PM₁₀ chromatogram of steel dust

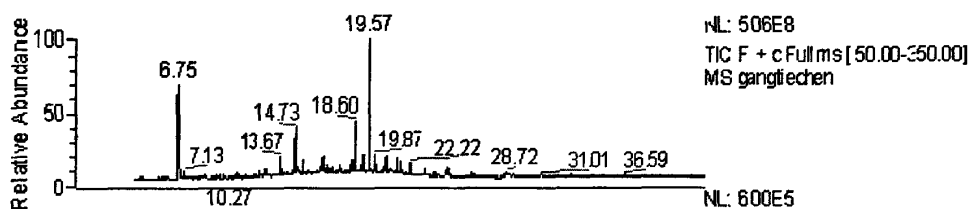


图4.9 钢铁尘PM_{2.5}色谱图

Figure4.9 PM_{2.5} chromatogram of steel dust

(4) 黄河沙

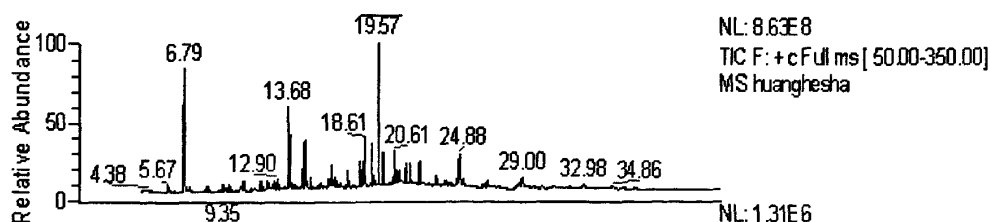


图4.10 黄河沙PM₁₀色谱图

Figure4.10 PM₁₀ chromatogram of Yellow sand

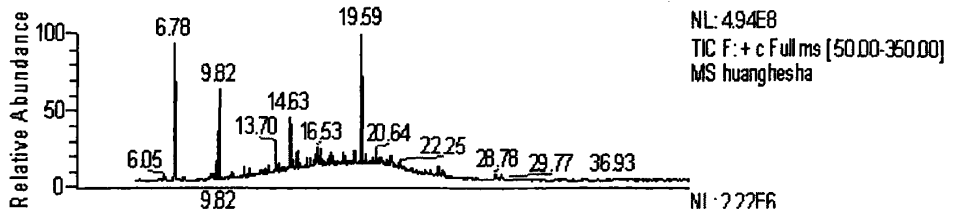


图4.11 黄河沙PM_{2.5}色谱图

Figure4.11 PM_{2.5} chromatogram of Yellow sand

(5) 建筑尘

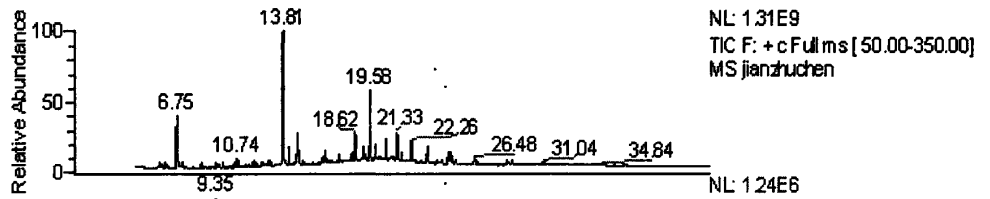


图4.12 建筑尘PM₁₀色谱图

Figure4.12 PM₁₀ chromatogram of construction dust

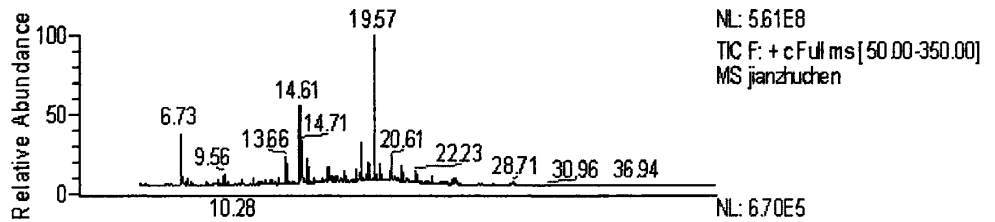


图4.13 建筑尘PM_{2.5}色谱图

Figure4.13 PM_{2.5} chromatogram of construction dust

(6) 粉煤灰

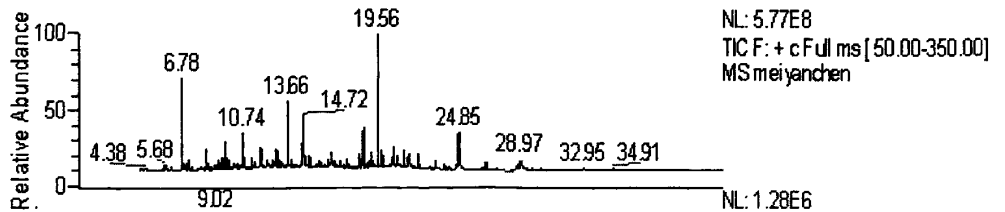


图4.14 粉煤灰PM₁₀色谱图

Figure4.14 PM₁₀ chromatogram of fly

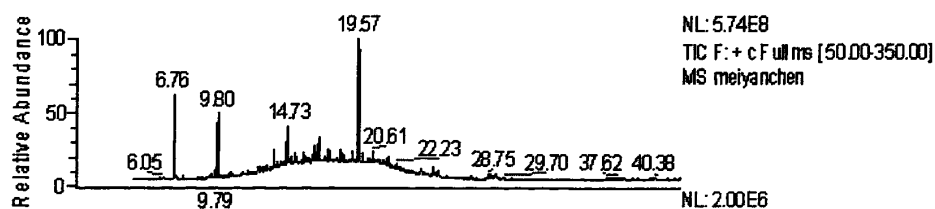


图4.15 粉煤灰PM_{2.5}色谱图

Figure4.15 PM_{2.5} chromatogram of fly

(7) 土壤尘

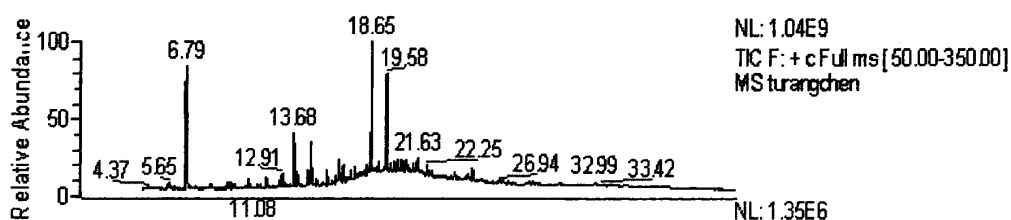


图4.16 土壤尘PM₁₀色谱图

Figure4.16 PM₁₀ chromatogram of soil dust

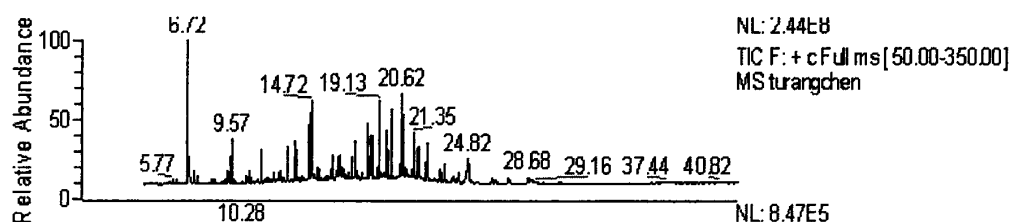


图4.17 土壤尘PM_{2.5}色谱图

Figure4.17 PM_{2.5} chromatogram of soil dust

(8) 扬尘

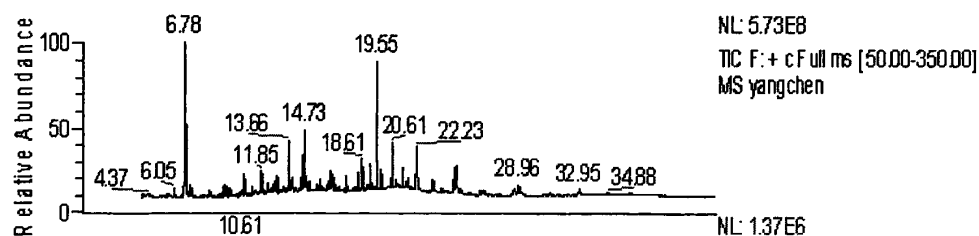


图4.18 扬尘PM₁₀色谱图

Figure4.18 PM₁₀ chromatogram of dust

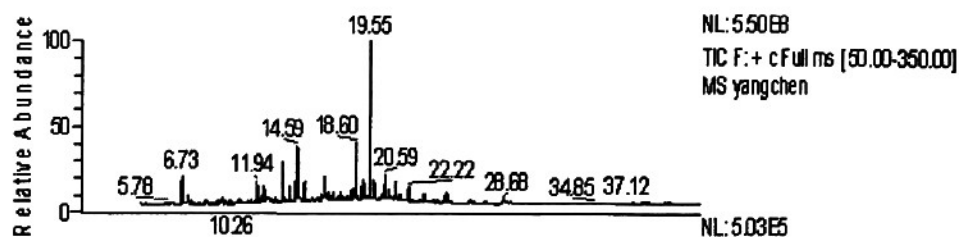


图4.19 扬尘PM_{2.5}色谱图

Figure4.19 PM_{2.5} chromatogram of dust

4.4.2 八类开放源颗粒物中多环芳烃的定量结果

(1) 8类开放源PM₁₀与PM_{2.5}中多环芳烃总量比较如下表:

表 4.6 八种开放源中 Σ PAHs

Table4.6 Σ PAHs of 8 kinds of open-source

名称	钢铁尘	拆迁废料	道路尘	扬尘	建筑尘	黄河沙	土壤尘	粉煤灰
PM ₁₀	13082.26	3768.45	4670.43	4626.58	495.07	3507.33	2634.33	710.13
PM _{2.5}	27202.7	20528.52	31762.81	11433.85	10302.75	21709.66	10971.64	27659.66

单位: ng/g

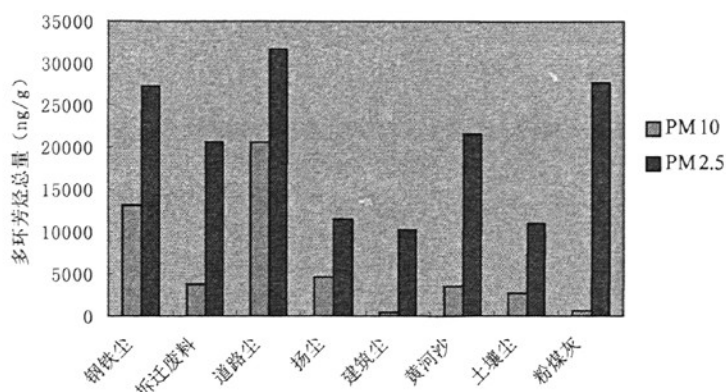


图 4.20 八种开放源中 Σ PAHs

Figure4.20 Σ PAHs of 8 kinds of open-source

由表可以直观的看出,相同质量粉尘中PM_{2.5}中多环芳烃的总量远远高于PM₁₀,这说明大气颗粒物的粒径越小,多环芳烃的含量就越高,其原因在于一方面,粒径小的颗粒单位质量的表面积较大,有较大的吸附面积,能吸附较多的有机物;另一方面,粒径越小对有机物的吸附能力越强,多环芳烃含量越高。

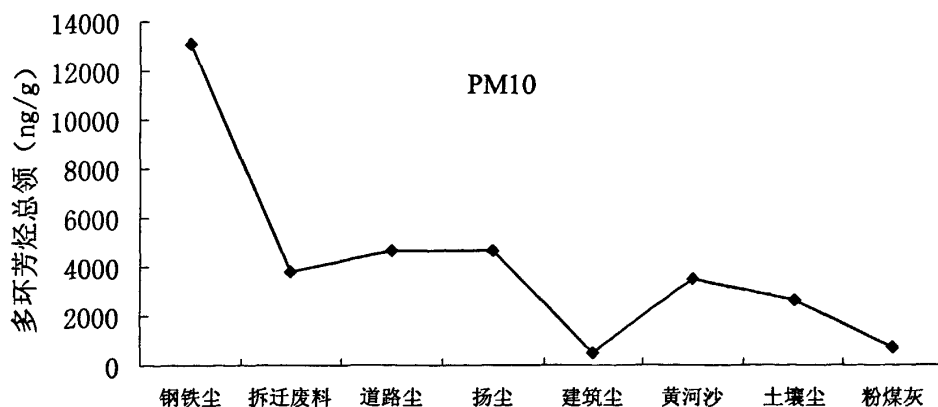


图4.21 八类开放源PM₁₀中多环芳烃的总量比较

Figure4.21 Comparison of 8 kinds of categories of PAHs in PM₁₀

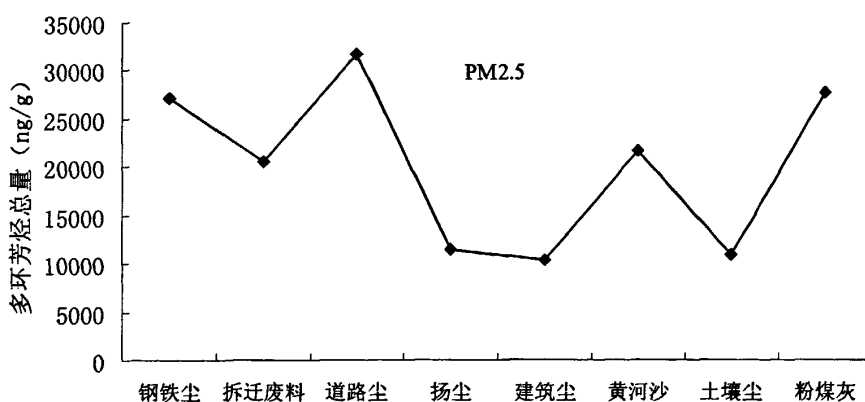


图4.22 八类开放源PM_{2.5}中多环芳烃的总量比较

Figure4.22 Comparison of 8 kinds of categories of PAHs in PM_{2.5}

由图4.21、4.22可以看出, PM₁₀中多环芳烃总量最高的是钢铁尘, 建筑尘与粉煤灰的含量相对较低, 8类开放源PM₁₀中多环芳烃总量从高到底依次为: 钢铁尘>道路尘>扬尘>拆迁废料>黄河沙>土壤尘>粉煤灰>建筑尘; PM_{2.5}中含量较高的是钢铁尘和道路尘, 建筑尘与土壤尘含量较低, PM_{2.5}中多环芳烃总量最高的是: 道路尘>粉煤灰>钢铁尘>黄河沙>拆迁废料>扬尘>土壤尘>建筑尘。说明随着粒径的减小, 不同污染源

对有机物的吸附能力是不同的，其中吸附能力最强的是粉煤灰。

从钢铁尘与道路尘的高含量可以看出化石燃料燃烧以及燃油源是多环芳烃的主要排放源，分析其原因，多环芳烃主要是由于化石能源和其它有机物经不完全燃烧生成的，它的产生量受能源种类和燃烧或热解条件的影响，在石化类污染源中，在高温和催化剂作用下，煤焦油以及煤类等物质在裂解转化过程中会产生大量多环芳烃。

(2) 8类污染源颗粒物中PAHs质量浓度见表4.7、4.8

表 4.7 开放源颗粒物中 PAHs 质量浓度 (ng/g)

Table4.7 Mass concentration of PAHs in Open-source particulate matter

名称	拆迁废料(ng/g)		道路尘(ng/g)		建筑尘(ng/g)		扬尘(ng/g)	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
NaP	140.38	764.70	169.11	1172.69	138.91	2832.72	165.28	410.74
Flu	48.21	259.57	—	—	18.52	389.92	55.69	162.18
PhA	681.95	2757.21	305.74	2047.15	149.46	3209.04	492.43	1112.17
AnT	63.20	232.83	—	—	—	—	—	—
FluA	—	—	17.12	165.82	—	—	—	—
Pyr	341.12	1868.60	128.69	912.42	36.15	988.43	154.99	375.37
BaA	112.95	417.36	242.08	1620.25	5.27	152.85	21.19	61.50
Chr	199.17	1070.43	88.81	593.68	24.39	414.90	126.43	334.04
BbF	298.36	1258.44	125.75	807.741	47.58	1091.30	140.88	427.66
BkF	348.20	2389.28	148.94	1013.38	58.71	899.21	9.70	26.99
BaP	71.78	416.41	16.89	178.00	16.08	324.38	35.00	89.26
InP	1272.37	5645.33	1207.12	7902.05	—	—	1208.01	2967.84
DbA	—	—	2148.83	14984.53	—	—	2147.30	5287.90
BghiP	190.76	3448.37	71.33	365.09	—	—	69.70	178.22
ΣPAHs	3768.45	20528.52	4670.43	31762.81	495.07	10302.75	4626.58	11433.85

注：“—”代表未检出。

表 4.8 开放源颗粒物中 PAHs 质量浓度 (ng/g)

Table4.8 Mass concentration of PAHs in Open-source particulate matter

名称	钢铁尘(ng/g)		黄河沙(ng/g)		粉煤灰(ng/g)		土壤尘(ng/g)	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
NaP	351.70	644.13	79.27	543.88	73.47	2903.11	705.26	2886.29
Flu	—	—	521.34	3274.73	22.40	1063.39	240.98	1003.59
PhA	1508.39	2944.33	47.57	331.18	20.38	647.73	56.24	303.61
AnT	148.20	616.35	134.04	800.29	10.37	409.69	—	—
FluA	2464.67	5712.66	—	—	11.52	442.86	—	—
Pyr	1699.95	3488.54	15.51	117.01	3.45	252.56	37.74	149.62
BaA	618.81	1222.31	509.69	3166.43	36.53	1316.90	274.74	1122.65
Chr	1185.13	1894.34	9.78	58.79	—	—	104.92	399.84
BbF	1196.55	2657.18	410.67	2586.87	61.22	2442.75	585.89	2490.02
BkF	109.96	182.17	616.09	3767.02	5.55	233.16	41.91	207.88
BaP	221.31	438.63	8.32	77.06	49.82	1930.49	475.69	1963.56
InP	1265.15	2759.27	652.09	4032.65	94.48	3566.82	—	—
DbA	2177.65	4422.81	—	—	165.52	6608.59	110.96	444.59
BghiP	134.80	219.99	502.96	2953.75	155.42	5841.61	—	—
ΣPAHs	13082.26	27202.71	3507.33	21709.66	710.13	27659.66	2634.33	10971.64

注：“—”代表未检出。

4.4.3 各排放源苯并(a)芘浓度的比较

苯并(a)芘在环境中普遍存在,属于强致癌性物质,通常作为多环芳烃混合物毒性的指示物。国家明确规定大气中苯并芘的浓度不能超过 $10\text{ng}/\text{m}^3$ 。从表4.9中,可以看出,八种排放源颗粒物中BaP的浓度无论是PM₁₀还是PM_{2.5}都远远超过了国家所规定的标准,污染非常严重。

表4.9 八类开放源PM₁₀中苯并(a)芘的浓度

Table4.9 Concentration of BaP in 8 kinds of open-source in PM₁₀

PM ₁₀	拆迁废料	道路尘	钢铁尘	黄河沙	建筑尘	粉煤灰	土壤尘	扬尘
BaP (ng/g)	71.78	16.89	221.31	8.32	16.08	49.82	475.69	35

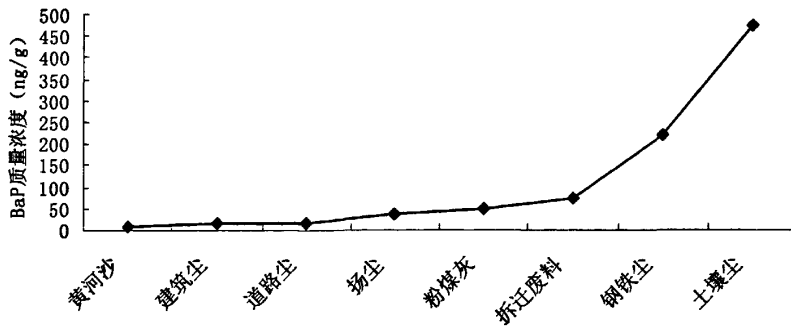


图4.23 八种污染源BaP质量浓度比较图

Figure4.23 BaP concentration comparison of 8 kinds of sources

由图4.23可以看出, BaP的浓度依次为: 土壤尘 > 钢铁尘 > 拆迁废料 > 粉煤灰 > 扬尘 > 道路尘 > 建筑尘 > 黄河沙。

由于农药、化学肥料的广泛使用, 使得大量毒性分子在土壤尘中沉积下来, 导致土壤尘中 BaP 的浓度较高, 有毒物质通过生物链循环进入人体, 极大地威胁着人类的健康, 有很强的致畸、致癌、致突变作用; 煤、石油等化石资源的空前开发和利用, 导致多环芳烃(PAHs)的排放量大幅上升, 使得钢铁尘中多环芳烃量也大幅上升; 黄河沙中含有较少的有毒物质, 可能是由于水流的冲刷使部分 PAHs 转移到水中。

4.4.4 苯并(a)芘与多环芳烃总量的线性相关性

对8个排放源PM₁₀颗粒物中BaP浓度与其多环芳烃总量进行线性回归分析, 回归曲线如图4.24。从图中可以发现两者具有很好的相关性, 相关系数达到0.9925。因此, 测定BaP浓度, 可以基本了解某排放源多环芳烃的污染情况。

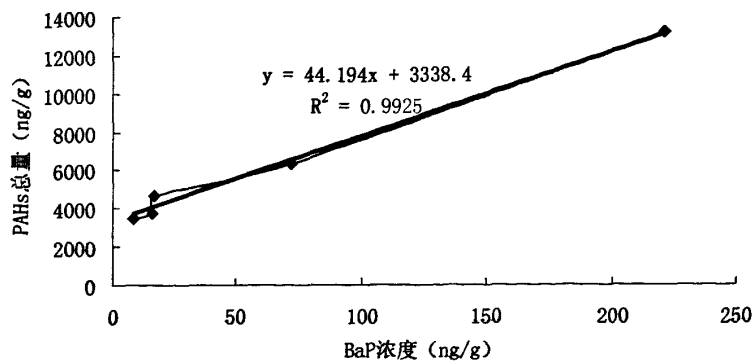


图4.24 PM₁₀中BaP浓度与多环芳烃总量的相关性
Figure4.24 Relevance between the concentration of BaP and total PAHs

4.4.5 苯并（a）芘等效致癌浓度（BaPE）

16种多环芳烃中，除了BaP以外，BkF、BbF、InP、BaA、DbA等高环数多环芳烃也具有不可忽视的致癌能力，而且BaP在光照和氧化条件下容易分解，因此单一的BaP浓度并不能很好的表征多环芳烃的总致癌性。1998年，cecinato^[77]等人提出了苯并（a）芘等效致癌浓度（BaPE）。BaPE与单一的BaP相比，能更准确的反应出多环芳烃的致癌性。

BaPE的计算公式如下： $BaPE = BaA \times 0.06 + (BkF + BbF) \times 0.07 + BaP + DbA \times 0.6 + InP \times 0.08$
各排放源的BaPE值见下表4.10。

表4.10 各排放源的BaPE值
Table4.10 Value of BaPE of the emission sources

样品名称		BaPE	样品名称		BaPE
		单位 μg/g			单位 μg/g
钢铁尘	PM ₁₀	1.76	黄河沙	PM ₁₀	0.16
	PM _{2.5}	3.59		PM _{2.5}	1.03
拆迁废料	PM ₁₀	0.23	粉煤灰	PM ₁₀	0.16
	PM _{2.5}	1.15		PM _{2.5}	6.45
道路尘	PM ₁₀	1.44	土壤尘	PM ₁₀	0.60
	PM _{2.5}	1.00		PM _{2.5}	2.49
建筑尘	PM ₁₀	0.02	扬尘	PM ₁₀	1.43
	PM _{2.5}	0.47		PM _{2.5}	3.53

由表4.10可以看出，粒径小的颗粒含有较高的BaPE浓度，这与其高含量的ΣPAHs浓度密切相关；钢铁尘与土壤尘含有较高的BaPE浓度，因此化石燃料不完全燃烧产生

的有机物强致癌性以及农药的是否合理使用，应引起人们的密切关注；对于粉煤灰，粒径小的颗粒相对于粒径大的颗粒含有较高的BaPE浓度，这与小粒径颗粒较大的比表面积以及强的吸附能力密切相关。

由此可见，除了BaP外，其它高环数多环芳烃的致癌力也是不容忽视的，BaPE相对于较单一的BaP，能更为有效地指示由多环芳烃引起的气溶胶颗粒物的致癌性。

4.4.6 多环芳烃源成分谱的确定及成分谱轮廓图

将样品中多环芳烃浓度除以该样品中16种多环芳烃质量浓度和，进行归一化处理，把各物质的质量浓度转化成无量纲的百分比（即归一化浓度），以突出污染源特征。计算结果的平均值作为污染源多环芳烃源成分谱。

各污染源归一化结果见表 4.11-4.18

（1）钢铁尘多环芳烃源成分谱见表 4.11，轮廓图见图 4.25

表 4.11 钢铁尘多环芳烃源成分谱

Table4.11 PAHs fingerprint of steel dust

化合物	归一化浓度（%）		化合物	归一化浓度（%）	
	PM ₁₀	PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
NaP	2.69	2.37	BaA	4.73	4.49
AcPA	—	—	Chr	9.06	6.96
AcP	—	—	BbF	9.15	9.77
Flu	—	—	BkF	0.84	0.67
PhA	11.53	10.82	BaP	1.69	1.61
AnT	1.13	2.27	InP	9.67	10.14
FluA	18.84	21	DbA	16.65	16.26
Pyr	12.99	12.82	BghiP	1.03	0.81

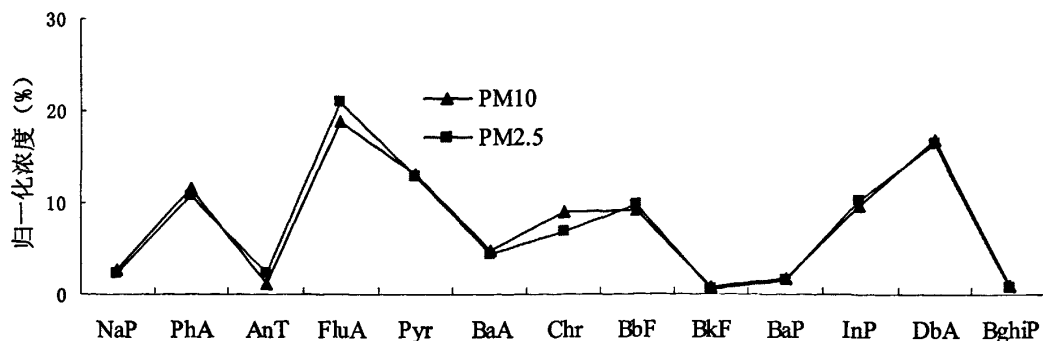


图 4.25 钢铁尘多环芳烃源轮廓图

Figure4.25 Contour map of PAHs of steel dust

从表中的数据可以看出在钢铁尘样品中，荧蒹与二苯并（a，h）蒹含量较高，荧蒹在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 样品中分别占多环芳烃总量的 18.84%和 21%，二苯并（a，h）蒹在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 样品中分别占多环芳烃总量的 16.65%和 16.26%；苯并（k）荧蒹和苯并（ghi）花的含量相对较少；但由于致癌性较强的 FluA、InP、DbA 的含量较高，所以对人体危害较大。

钢铁尘主要采集的是高炉、转炉除尘器后的尘渣，这些沉渣主要是一些工业原料和化石燃料在高温下的不完全燃烧产生的，并在燃烧过程中产生了大量的多环芳烃。从钢铁尘样品中多环芳烃的高含量来看，钢铁冶炼行业对周围环境产生的影响和污染已经达到了比较严重的地步，如不采取有效措施治理，将对人体产生更大的危害。

（2）拆迁废料多环芳烃源成分谱表 4.12，轮廓图见图 4.26

表 4.12 拆迁废料多环芳烃源成分谱

Table4.12 PAHs fingerprint of demolition waste

化合物	归一化浓度（%）		化合物	归一化浓度（%）	
	PM ₁₀	PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
NaP	3.73	3.73	Chr	5.29	5.21
Flu	1.28	1.26	BbF	7.92	6.13
PhA	18.1	13.43	BkF	9.24	11.64
AnT	1.68	1.13	BaP	1.9	2.03
FluA	—	—	InP	33.76	27.5
Pyr	9.05	9.1	DbA	—	—
BaA	3	2.03	BghiP	5.06	16.8

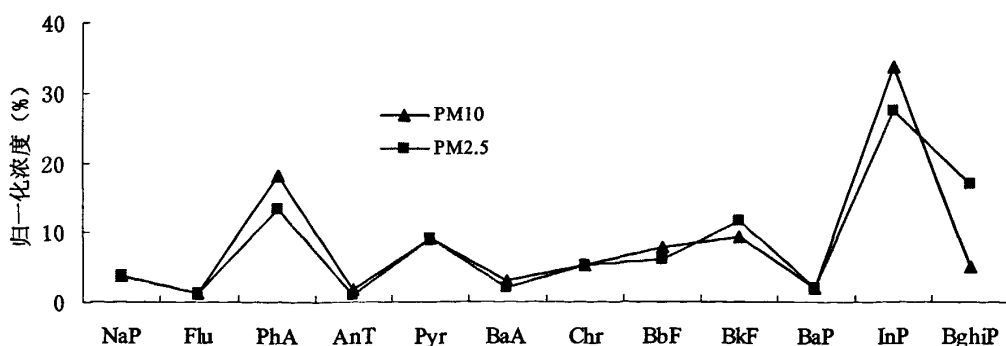


图 4.26 拆迁废料多环芳烃源轮廓图

Figure4.26 Contour map of PAHs of demolition waste

从表中数据可以看出，茚并（1，2，3-cd）芘含量较高，在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 样品中分别占多环芳烃总量的 33.76%和 27.5%，使轮廓图呈现出以 InP 为中心的峰形，菲的

含量也较高，在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 样品中分别占多环芳烃总量的 18.1%和 13.43%； Flu、PhA 、AnT、Pyr 、BaA、Chr、BbF 、BaP 几种物质中，同分异构体之间的归一化浓度高低交错，轮廓图呈现出锯齿状；未检测出 AcPA、AcP、FluA 以及 DbA。

PM₁₀ 中 PhA 与 InP 的归一化浓度略高于 PM_{2.5}，而 PM_{2.5} 中 BghiP 的含量则远远高于 PM₁₀ 中 BghiP，说明 BghiP 易吸附在粒径小的颗粒物上。

(3) 建筑尘多环芳烃源成分谱表 4.13，轮廓图见图 4.27

表 4.13 建筑尘多环芳烃源成分谱

Table4.13 PAHs fingerprint of construction dust

化合物	归一化浓度 (%)		化合物	归一化浓度 (%)	
	PM ₁₀	PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
NaP	28.06	27.49	Chr	4.92	4.03
Flu	3.74	3.78	BbF	9.61	10.59
PhA	30.19	31.15	BkF	11.86	8.73
AnT	—	—	BaP	3.25	3.15
FluA	—	—	InP	—	—
Pyr	7.3	9.59	DbA	—	—
BaA	1.06	1.48	BghiP	—	—

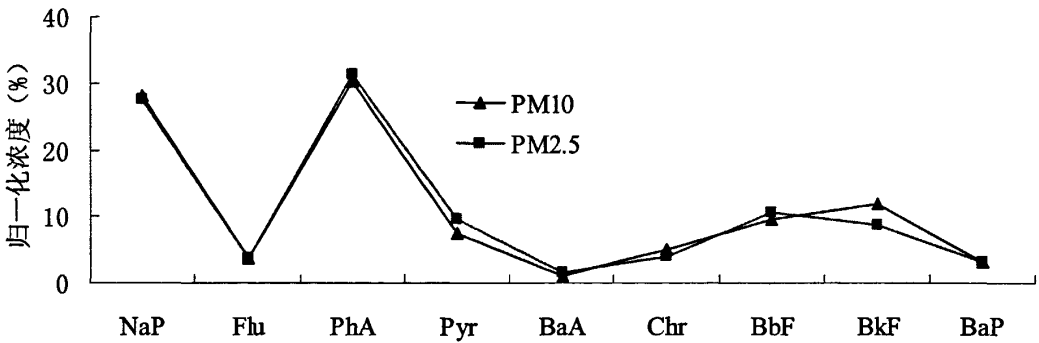


图 4.27 建筑尘多环芳烃源轮廓图

Figure4.27 Contour map of PAHs of construction dust

由表中数据可以看出，萘与菲的含量较高，在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 样品中分别占多环芳烃总量的 28.06%、31.19%和 27.49%、31.15%；二、三、五环的多环芳烃为主要污染物，在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 中分别达 86.71%和 84.89%。苯并[a]蒽含量最低，在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 样品中分别占多环芳烃总量的 1.06%和 1.48%。

(4) 道路尘多环芳烃源成分谱表 4.14，轮廓图见图 4.28

表 4.14 道路尘多环芳烃源成分谱

Table4.14 PAHs fingerprint of road dust

化合物	归一化浓度 (%)		化合物	归一化浓度 (%)	
	PM ₁₀	PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
NaP	3.62	3.69	Chr	1.9	1.87
Flu	—	—	BbF	2.69	2.54
PhA	6.55	6.45	BkF	3.19	3.19
AnT	—	—	BaP	0.36	0.56
FluA	0.37	0.52	InP	25.85	24.88
Pyr	2.76	2.87	DbA	46.01	47.18
BaA	5.18	5.1	BghiP	1.53	1.15

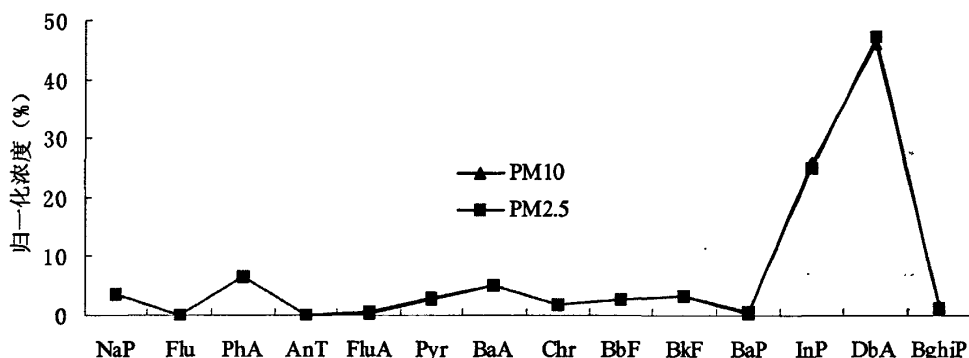


图 4.28 道路尘多环芳烃源轮廓图

Figure4.28 Contour map of PAHs of road dust

道路尘是一种混合污染源，虽然它不同于直接从排气管中采集样品，而是不同类型机动车尾气与空气混合后的结果，但是道路尘的测定结果也能够很大程度上反映机动车尾气的污染情况。

由表中数据可以看出，在道路尘中强致癌性物质茚并（1，2，3-cd）芘与二苯并（a，h）蒽的含量较高，在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 样品中分别占多环芳烃总量的 25.85%、46.01%和 24.88%、47.18%，这主要是由于道路尘暴露于大气环境中的时间相对较长，受汽车尾气等各种污染物转化过程中自然产生的大量多环芳烃的影响较严重；荧蒹与屈的含量较低，在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 样品中分别占多环芳烃总量的 0.37%、1.9%和 0.52%、1.87%；高环数的多环芳烃占的比重大，在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 分别达 79.63%和 79.5%；未检测出芴、芘、芘烯与蒽。

（5）黄河沙多环芳烃源成分谱表 4.15，轮廓图见图 4.29

表 4.15 黄河沙多环芳烃源成分谱

Table4.15 PAHs fingerprint of Yellow sand

化合物	归一化浓度 (%)		化合物	归一化浓度 (%)	
	PM ₁₀	PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
NaP	2.26	2.510	Chr	0.28	0.27
Flu	14.84	15.080	BbF	11.71	11.920
PhA	1.36	1.530	BkF	17.57	17.350
AnT	3.82	3.690	BaP	0.24	0.360
FluA	—	—	InP	18.59	18.58
Pyr	0.44	0.54	DbA	—	—
BaA	14.53	14.590	BghiP	14.34	13.610

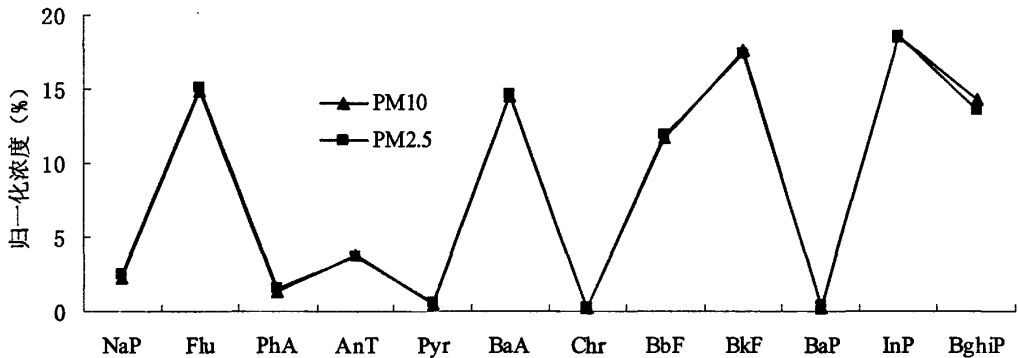


图 4.29 黄河沙多环芳烃源轮廓图

Figure4.29 Contour map of PAHs of Yellow sand

由表中数据可以看出，茚并（1，2，3-cd）芘与苯并[K]荧蒹的含量相对较高，在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 中归一化浓度分别高达 18.59%、17.57%和 18.58%、17.35%；芴、苯并[a]蒹与苯并[ghi] 芘的归一化浓度相差很近，都在 14%左右；芘、屈与苯并[a] 芘的含量很低，在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 中归一化浓度都低于 0.6%；未检测出芘、芴烯、荧蒹与二苯并（a，h）蒹。

（6）粉煤灰多环芳烃源成分谱表 4.16，轮廓图见图 4.30

表 4.16 粉煤灰多环芳烃源成分谱

Table4.16 PAHs fingerprint of fly ash

化合物	归一化浓度 (%)		化合物	归一化浓度 (%)	
	PM ₁₀	PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
NaP	10.35	10.5	Chr	—	—
Flu	3.15	3.84	BbF	8.62	8.83
PhA	2.87	2.34	BkF	0.78	0.84
AnT	1.46	1.48	BaP	7.02	6.98
FluA	1.62	1.6	InP	13.3	12.9
Pyr	0.49	0.91	DbA	23.31	23.89
BaA	5.14	4.76	BghiP	21.89	21.12

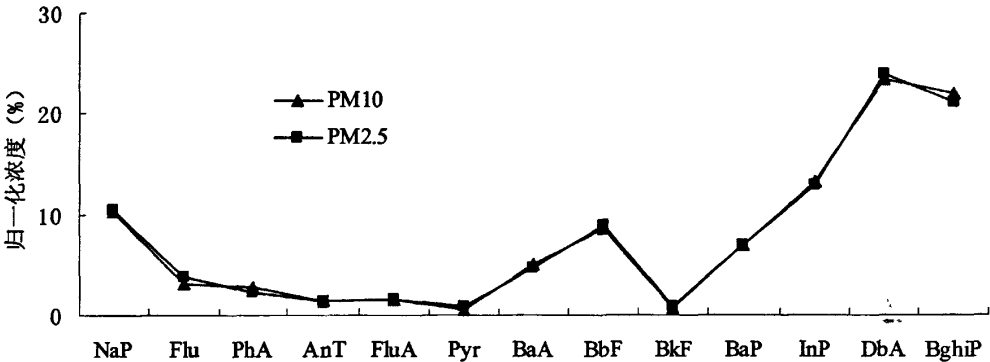


图 4.30 粉煤灰多环芳烃源轮廓图

Figure4.30 Contour map of PAHs of fly ash

由表中数据可以看出，二苯并（a，h）蒽与苯并[ghi] 芘的含量较高，在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 样品中分别占多环芳烃总量的 23.31%、21.98%和 23.89%、21.12%；五、六环的多环芳烃占的比重较大，在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 中分别高达 74.95%和 74.56%；虽然粉煤灰中含有的多环芳烃总量不是很高，但由于二苯并（a，h）蒽与茚并（1，2，3-cd）芘等强致癌性物质占的比重较大，所以对人体的危害较大，应引起关注。

（7）扬尘多环芳烃源成分谱表 4.17，轮廓图见图 4.31

表 4.17 扬尘多环芳烃源成分谱

Table4.17 PAHs fingerprint of dust

化合物	归一化浓度 (%)		化合物	归一化浓度 (%)	
	PM ₁₀	PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
NaP	3.57	3.59	Chr	2.73	2.92
Flu	1.2	1.42	BbF	3.05	3.74
PhA	10.64	9.73	BkF	0.21	0.24
AnT	—	—	BaP	0.76	0.78
FluA	—	—	InP	26.11	25.96
Pyr	3.35	3.28	DbA	46.41	46.25
BaA	0.46	0.53	BghiP	1.51	1.56

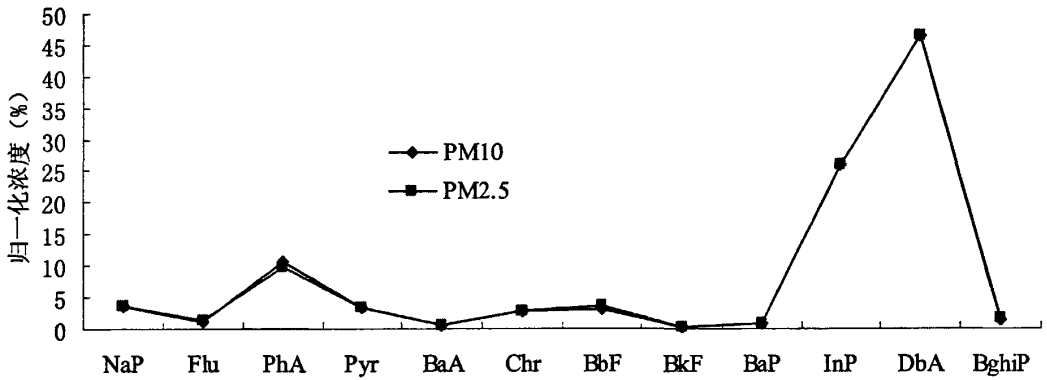


图 4.31 扬尘多环芳烃源轮廓图

Figure4.31 Contour map of dust

由表中数据可以看出，二苯并（a，h）蒽和茚并（1，2，3-cd）芘的含量较高，在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 样品中分别占多环芳烃总量的 46.11%、26.11%和 46.25%、25.96%；在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 样品中二苯并（a，h）蒽的含量所占比重较大，其强致癌性对人体的危害较大；苯并[b] 荧蒽与苯并[k]荧蒽，苯并[a]蒽与屈这些同分异构体之间的归一化浓度相差不大；三、五、六环多环芳烃含量极大，在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 中总百分比浓度分别占 89.89%和 89.68%；未检测出苾、苾烯、蒽与荧蒽。

（8）土壤尘多环芳烃源成分谱表 4.18，轮廓图见图 4.32

表 4.18 土壤尘多环芳烃源成分谱

Table4.18 PAHs fingerprint of soil dust

化合物	归一化浓度 (%)		化合物	归一化浓度 (%)	
	PM ₁₀	PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
NaP	26.77	26.31	Chr	3.98	3.64
Flu	9.15	9.15	BbF	22.24	22.7
PhA	2.13	2.77	BkF	1.59	1.89
AnT	—	—	BaP	18.06	17.9
FluA	—	—	InP	—	—
Pyr	1.43	1.36	DbA	4.21	4.05
BaA	10.43	10.23	BghiP	—	—

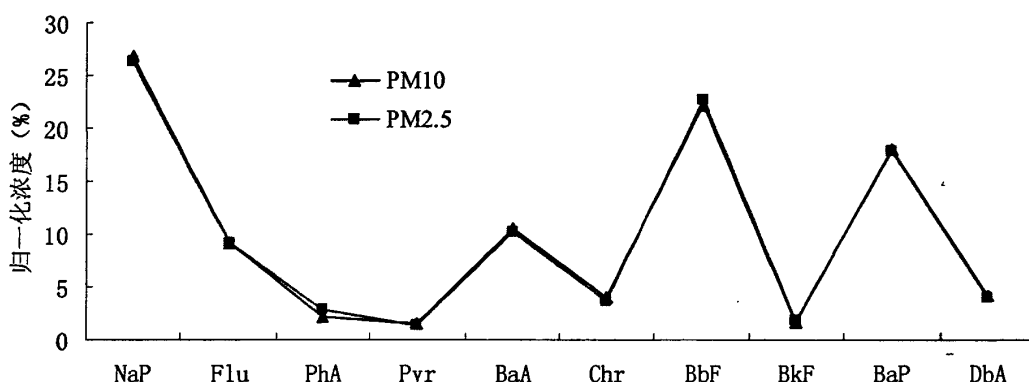


图4.32 土壤尘多环芳烃源轮廓图

Figure4.32 Contour map of soil dust

由表中数据可以看出，萘、苯并[b]荧蒹与苯并[a] 芘的含量较高，在PM₁₀与PM_{2.5}样品中分别占多环芳烃总量的26.77%、22.24%、18.06%和26.31%、22.70%、17.90%；Pyr 、BaA、Chr、BbF 、BkF、 BaP几种物质中，同分异构体之间的归一化浓度高低交错；五环多环芳烃含量所占比重最大，在PM₁₀与PM_{2.5}中总百分比浓度分别占41.29%和42.49%。

4.5 本章小结

分析8类开放源PAHs含量，得出以下结论：

(1) 相同质量粉尘中PM_{2.5}中多环芳烃的总量远远高于PM₁₀，说明多环芳烃主要聚集在小颗粒物上；

(2) 不同种类污染源排放物中多环芳烃的浓度存在明显的差异，含量较高的是钢

铁尘和道路尘，这说明以化石燃料燃烧以及燃油源是多环芳烃的主要排放源，同时，大量农药的使用，导致土壤中也含有较高的多环芳烃；

(3) 苯并(a)芘的含量与PAHs总量有良好的线性关系， PM_{10} 颗粒物中BaP浓度与其多环芳烃总量的相关系数达到0.9925；

(4) 苯并(a)芘等效致癌浓度(BaPE)较单一苯并(a)芘的能更好地指示由多环芳烃引起的污染源颗粒物的致癌性；

(5) 通过对16种多环芳烃的归一化浓度分析，结果表明，钢铁尘中荧蒽与二苯并(a, h)蒽在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 中的归一化浓度较高；建筑尘中萘与菲的含量较高；拆迁废料中茚并(1, 2, 3-cd)芘的浓度较高；在道路尘中强致癌性物质茚并(1, 2, 3-cd)芘与二苯并(a, h)蒽的含量较高；黄河沙中茚并(1, 2, 3-cd)芘与苯并[K]荧蒽的含量相对较高；粉煤灰中二苯并(a, h)蒽与苯并[ghi]芘的含量较高；扬尘中二苯并(a, h)蒽和茚并(1, 2, 3-cd)芘的含量较高；土壤尘中萘、苯并[b]荧蒽与苯并[a]芘的含量较高。这些差异在一定程度上对污染源起到了标识作用，可分析其多环芳烃含量差异，为济南市开放源类污染物调查及其危害性评价以及大气污染物防治提供基础数据。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

通过对济南市8类开放源颗粒物中多环芳烃的分析得到如下结论：

(1) 通过文献查阅和污染源调查，确定了钢铁尘、拆迁废料、道路尘、建筑尘、土壤尘、黄河沙、扬尘以及粉煤灰8类多环芳烃污染源，优化布点和多点采样，保证所采集样品的代表性。

(2) 选用石英无机滤膜利用再悬浮采样器采集 $PM_{2.5}$ ，振筛机采集 PM_{10} 颗粒物，采用经典的索氏萃取法提取颗粒物中的多环芳烃，旋转蒸发后经硅胶层析柱纯化过滤，氮吹定容，最后用 GC/MS 进行定性定量分析，利用 $L_{12}(6 \times 2^2)$ 优化提取条件，确定出最佳提取条件为：提取时间为 12h，水浴锅温度为 55 度，提取溶剂为 200ml；通过优化色谱条件，利用质谱的选择离子扫描(SIM)模式，达到了良好的分析效果。

(3) 相同质量粉尘中 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的总量高于 PM_{10} ，说明多环芳烃主要聚集在小颗粒物上，不同种类污染源排放物中多环芳烃的浓度存在明显的差异，含量较高的是钢铁尘和道路尘。

(4) 苯并(a)芘的含量与 PAHs 总量有良好的线性关系， PM_{10} 颗粒物中 BaP 浓度与其多环芳烃总量的相关系数达到 0.9925；苯并(a)芘等效致癌浓度(BaPE)较单一苯并(a)芘的能更好地指示由多环芳烃引起的污染源颗粒物的致癌性。

(5) 钢铁尘中荧蒽与二苯并(a, h)蒽含量较高，荧蒽在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 样品中分别占多环芳烃总量的 18.84%和 21%，致癌性较强的 FluA、InP、DbA 的含量较高。

(6) 拆迁废料中茚并(1, 2, 3-cd)芘含量较高，在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 样品中分别占多环芳烃总量的 33.76%和 27.5%。

(7) 道路尘中强致癌性物质茚并(1, 2, 3-cd)芘与二苯并(a, h)蒽的含量较高，在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 样品中分别占多环芳烃总量的 25.85%、46.01%和 24.88%、47.18%，高环数的多环芳烃占的比重较大，在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 分别达 79.63%和 79.5%。

(8) 黄河沙中茚并(1, 2, 3-cd)芘与苯并(K)荧蒽的含量相对较高，在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 中归一化浓度分别高达 18.59%、17.57%和 18.58%、17.35%。

(9) 粉煤灰中二苯并(a, h)蒽与苯并(ghi)芘的含量较高，在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 样品中分别占多环芳烃总量的 23.31%、21.98%和 23.89%、21.12%；五、六环的多环

芳烃占的比重较大，在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 中分别高达 74.95% 和 74.56%。

(10) 土壤尘中蔡、苯并(b)荧蒽与苯并(a) 芘的含量较高，Pyr、BaA、Chr、BbF、BkF、BaP 几种物质中，同分异构体之间的归一化浓度高低交错；五环多环芳烃含量所占比重最大。

(11) 扬尘中二苯并(a, h) 蒽和茚并(1, 2, 3-cd) 芘的含量较高，在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 样品中二苯并(a, h) 蒽的含量所占比重较大，其强致癌性对人体的危害较大；苯并(b) 荧蒽与苯并(k) 荧蒽，苯并(a) 蒽与屈这些同分异构体之间的归一化浓度相差不大；三、五、六环多环芳烃含量极大，在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 中总百分比浓度分别占 89.89% 和 89.68%。

(12) 建筑尘中蔡与菲的含量较高，在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 样品中分别占多环芳烃总量的 28.06%、31.19% 和 27.49%、31.15%，二、三、五环的多环芳烃为主要污染物，在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 中分别达 86.71% 和 84.89%。

济南市 PM_{10} 来源解析的结果表明，开放源类是济南市大气颗粒污染物的主要来源之一，因此，探明济南市开放源类 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中多环芳烃的分布情况及其浓度值，建立源与环境空气质量之间的输入响应关系，为济南市大气颗粒污染物来源解析提供基础数据是非常重要的基础性工作。本研究还可以为济南市开放源类污染物调查及其危害性评价以及大气污染物复合污染和健康效应研究提供基础数据。

5.2 展望

大气污染物监测应该是一项长期的工作，由于气象以及突发因素的影响，短期的监测数据很难反映污染源实际的污染状况。由于本人经验不足，可能在采样的点的布设、PAHs 的预处理以及数据分析方面存在一些失误，没能充分利用现有的资源达到更好的目标。虽然如此，本实验仍可以清晰的说明各开放源的颗粒物污染状况，并为济南市的源解析提供基础数据，这也是本课题的意义所在。

今后的工作中，应进一步分析济南市开放源中的多环芳烃污染水平，全面建立各种排放源的成分谱，加强受体模型的研究，开展多环芳烃的迁移和转化规律研究，为多环芳烃污染的控制和治理工作打下基础。

参考文献

- [1] 张利文,白志鹏,郭光焕,李志军,韩旸.开放源对环境空气质量影响的评估技术与实例[J].环境科学研究,2006,19(3):18-23.
- [2] 唐永釜.中国环境问题的分析及其对策[J].中山大学出版社,1997,7(2):14-17.
- [3] 张大年.城市大气可吸入颗粒物的研究[J].上海环境科学,1999,18(4):154-157.
- [4] 陈宗良,葛苏,张晶.北京大气气溶胶小颗粒的测量与解析[J].环境科学研究,1994,7(3):1-9.
- [5] 胡伟,魏复盛.部分城市空气中颗粒物的元素组成比较[J].上海环境科学,2002,21(7):408-411. 408-411.
- [6] 柯昌华,金文刚,钟秦.环境空气中大气颗粒物源解析的研究进展[J].重庆环境科学,2002,24(3):55-59.
- [7] 杭维琦,黄世鸿.南京市城区环境空气中总悬浮颗粒物的源解析[J].环境监测管理和技术,2000,12(4):18-21.
- [8] 李祚泳,丁晶,张欣莉.成都市大气颗粒物源解析的 PPR 法[J].环境科学研究,2000,13(5):38-40.
- [9] 张晶,陈宗良,王伟.北京市大气小颗粒物的污染源解析[J].环境科学学报,1998,18(1):62-67.
- [10] 冯银厂,吴建会,朱坦,等.济南市环境空气中 TSP 和 PM₁₀ 来源解析研究[J].环境科学研究,2004,17(2):1-5.
- [11] Kimmo Peltonen and Terhi Kuijukka, Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons', Journal of chromatography A, 1995, 710(1):93-108.
- [12] 刘维立,朱先磊,卢妍妍.大气中多环芳烃的来源及采样方式的研究[J].城市环境与环境生态,1999,12(5):58-60.
- [13] 李强.济南市大气颗粒物上多环芳烃的分析和来源解析研究[D].济南:山东大学,2006.
- [14] 陈晓英.典型污染源排放颗粒物中多环芳烃的组成特征研究[D].南京:南京理工大学,2005.
- [15] 沈学优.空气中多环芳烃的研究进展[J].环境污染与防治,1999,1(12):125-128.
- [16] 朱利中.城市居民区空气中多环芳烃污染特征与来源分析[J].环境科学,2001,22(1):86-89.
- [17] 郭琳.南昌市大气细粒子(PM_{2.5})中多环芳烃来源解析[D].南昌:南昌大学,2007.
- [18] 张进.上海典型地区环境介质中多环芳烃的来源和分布特征研究[D].上海:上海交通大学,2008.
- [19] Takada H. et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography[J]. Environmental Science and Technology, 1990, 24: 1179-186.

- [20] Harkov R. et al. Summertime variations in polycyclic aromatic hydrocarbons at four sites in New Jersey[J]. Environmental Science and Technology, 2000,18: 287-291.
- [21] Sakebe H., Matsushita H. Mineral compounds and 3,4-benzopyrene in air pollutants of Tokyo[J]. Ind. Health, 2001,3(1):126-129.
- [22] Yelena Yerina Naumova. Polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor urban atmospheres A Dissertation submitted to the Graduate School-New Brunswick Rutgers[J]. The State University of New Jersey, January, 2003.
- [23] Marr L C, et al. Sources and transformations of particulate-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City Atmos[J]. Chem Phys Discuss, 2005(1):12741-12773.
- [24] Mustafa O, Nedim V, Aysun S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Chicago air[J]. Sci Total Environ, 1999,2(27):57-67.
- [25] Cari L, Gigliotti J, Dachs E D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in New-Jersey coastal atmosphere[J]. Environ Sci Technol, 2000,34:3574-3554.
- [26] Andrea Gambaro et al. Determination of polychlorobiphenyls and Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric aerosol of the Venice Lagoon[J]. Anal Bioanal Chem, 2004, 378:1806-1814.
- [27] Menichini. E et al. Ambient concentrations and exposure to carcinogenic PAHs in the environment. Environmental Science and Technology[J]. 1992;26(7):1278-1284.
- [28] 祁士华, 盛国英, 傅家谟等. 澳门大气气溶胶中多环芳烃的源解析尝试[J]. 中国环境科学, 2002,22(2):118-122.
- [29] 盛国英, 傅家谟, 成玉等. 粤港澳地区大气中有机污染物初步研究[J]. 环境科学, 1994, 04: 6-11.
- [30] 傅家谟, 盛国英, 成玉等. 粤港澳地区大气环境中有机污染物特征与污染源追踪的初步研究. 气候与环境研究, 1997, 2(1):16-22.
- [31] 赵振华, 全文熠, 田德海. 北京市空气中气相与颗粒物上多环芳烃的分析[J]. 环境科学学报, 1991,11(2):216-222.
- [32] 孙初, 朱坦. 天津局部大气颗粒物上多环芳烃分布状态[J]. 环境科学研究, 2000,4(13): 14-17.
- [33] 朱坦, 孙初, 张林等. 大港地区大气颗粒物及 PAHs、NPAHs 分析[J]. 中国公共卫生, 2003,7(19):800-802.
- [34] 彭林, 白志鹏, 朱坦. 我国空气颗粒物中烃类物质的来源解析现状[J]. 城市环境与城市生态, 2003,16(3):60-62.
- [35] 彭林, 白志鹏, 朱坦等. 应用稳定碳同位素组成特征研究环境空气颗粒物中多环芳烃的来源[J]. 环

境科学,2004,25 增刊:16-20.

[36] Gao Y Z,Zhu L Z.Phytoremediation for phenantherne and pyrene contaminated soils[J]. Journal of environmental Sciences,2005,17(1):14-18.

[37] 王静,朱利中.空气中多环芳烃的污染源研究[J].浙江大学学报理学版,2001,28(3)303-308.

[38] 朱利中,刘勇健,沈红心等.公路隧道空气中多环芳烃的污染现状及影响因素分析[J].中国环境科学,1999,19(3):201-215.

[39] 成玉,吴浩清.广州市大气颗粒物纤维组分分布及其与优控多环芳烃浓度的关系[J].环境科学,1997,2(2): 16-22.

[40] Bi X H,et,al. Distribution of particulate and vapor-phase n-alkanesand polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou[J].China.Atomospheric Environment,2003, 37: 289-298.

[41] 刘国卿,张干,刘向等.大气中多环芳烃(PAHs)在松针和 SPMD 上的分布[J].环境化学,2005,1(24):81-85.

[42] 黄翠玲,徐文著,赵国栋等.北京市大气颗粒物中多环芳烃的组成[J].环境科学,2001, 22 (4): 16-20.

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

[44] 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(3)一大气颗粒物中多环芳烃污染特征[J].环境科学研究,2005,18(2):43-47.

[45] 吴水平,兰天,左谦等.天津地区一些降尘中多环芳烃的含量与分布[J].环境科学学报,2004,24(6):1066-1073.

[46] 成玉,盛国英,闵育顺等.香港气溶胶烃类物质组成、分布及来源初探[J].地球化学,1997, 26 (3):45-53.

[47] 胡君. 西安市非采暖期大气颗粒物多环芳烃分布及源成分谱分析[D].西安: 长安大学, 2006.

[48] 杨坪, 龚必辅, 熊英, 彭蓉.大气颗粒物中多环芳烃的索氏提取研究[J].中国环境监测 1999,15(6):16-20.

[49] Kleiboehmer,W.et al.,Proc.SPIE-Int.Soc.Opt.Eng.,1993,32(3):1716-1725.

[50] Hawthorne,S.B.et al., Cattlil.Wood burning as a source of Atmospheric Polycyclie Aiomatic Hydrocarbons[J].Environ.Sci.Technol.,1990,24:1581-1585.

[51]Yang Y, Gharaibeh A,Hawthorne S B.Combined temperature/modifier effects to supercritical CO₂ extraction efficiencies of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental[J]. Samples Anal

Chem.1995,67(8):641-646.

[52] Xatsushita H,et al.High-Resolution GLC Profiles of Urban Air Pollutant PAH[J].Japan Analyst 1970, 19(3):9-51.

[53] Sian Kee Lee.Recent applications of gas and highperformance liquid chromatographic techniques to the analysisof polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates[J]. Journal of Chromatography A,2000,710:79- 92.

[54] Xu X B,et al. Application of chromatographic studiesof air pollution in China[J]. Journal of Chromatography A .1998, 710: 94-108.

[55] 朱利中,松下秀鹤. 空气中多环芳烃的研究现状[J].环境科学进展,1997,5(5): 18-26.

[56] Fernandez,P,et al. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Raven Press[J].Journal of Chromatogr,1999,6(25):141.

[57] Stephanou E G,et al. Mobile sources of atomospheric PAHs[J]. Journal of Chromatogr, 1993,6(44):141-145.

[58] Paschke T,et al.City air pollution of PAH&other mutagens occurrence source&health effects[J]. Journal of Chromatogr,1992,60(9):333.

[59] Galceran M T,et al.Use of offline gel permeation chromatography noemal coated Liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic compounds in environmental samples and standard reference materials[J] . J.chromatography A, 1995,7(10):139.

[60] Yang Y,et al., Accelarate solvent extraction:a techniquefor sample preparation[J].Analytical Chemistry,1996,68:1033-1039.

[61] Hawthorne S B,et al.On-road emissions of particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black carbon from gasline and diesel vehicles[J]. Environ.Sci. Technol, 1992,26(1),2251.

[62] Nilsson U L,et al. Method development for the quantitation of trace polyaromatic hydromarbons from water via solid-phase extraction with supercritical fluid elution. J. Chromatogr. Sci.,1995,33,290-296

[63]Gundel L A,et al.Gordon,Mobile source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: A road-way tunnel study[J].Environ.Sci. Technol,1999,23:1269-1278.

[64] Murayama M,et al.. Polycyclic aromatic hydrocarbon ofenvironmental and occupational importance[J]. Fresenius Z Anal Chem, 1996,68(1):1226.

[65] Pinto C G,et al.Membrane filters as adsorbents for polynuclear aromatic hydrocarbons during high-volume sampling of air particulate matter [J].Anal chem, 1993, 55:2226-2228.

- [66] 贾皓亮.西安市非采暖期交通主干道大气颗粒物多环芳烃污染特征[D].西安:长安大学, 2006.
- [67] Grimmer G. Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydro[J]. Carbon, 1983, 4(1): 178-182.
- [68] 戴树桂.受体模型在大气颗粒物源解析中的应用和进展[J].中国环境科学, 1995, 15(4): 252-257.
- [69] 钟晋贤, 李洪海, 张风珠, 等.北京地区大气中多环芳烃相关性研究[J].环境化学, 1983, 2(4): 22-27.
- [70] 姚渭溪.煤和煤烟、柴油及发动机尾气中 PAHs 的分布研究[J].环境化学, 1983, 2(2): 22-25.
- [71] 祁士华, 盛国英, 傅家漠, 等.澳门大气气溶胶中多环芳烃的源解析尝试[J].中国环境科学, 2002, 22(2): 118-122.
- [72] 成玉, 盛国英, 傅家漠, 等.珠江三角洲气溶胶中间四联苯的检出及环境意义初探[J].科学通报, 1996, 42(7): 728-730.
- [73] 曾凡刚, 刘裕明, 唐晓纯, 等.北京冬季不同功能区大气中间四联苯的定性定量研究[J].中央民族大学学报, 2002, 11(1): 52-54.
- [74] 朱先磊.大气颗粒物上多环芳烃源解析研究[D].天津:南开大学博士研究生论文, 2001.
- [75] 潘相敏, 陈立民, 成玉, 等.气溶胶中多环芳烃的光降解研究[J].复旦学报自然科学版, 1999, 38(1): 191-122.
- [76] 刘恩莲, 王方华.济南市环境空气中多环芳烃的来源识别和解析[J].中国环境监测, 2007, 23(1): 58-62.
- [77] 黄鹏鸣.南京市大气气溶胶(PM_{10} 、 $PM_{2.5}$)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.

致 谢

在论文完成之际，首先要感谢我的指导老师刘泽常教授，从论文的选题，课题调研，试验设计，试验运行，资料整理和论文撰写等方面均得到刘老师的悉心指导和耐心帮助。刘老师严谨求实的科研态度，兢兢业业的工作作风，使我受益匪浅。从师三年受益终生，在此特向敬爱的刘老师表示诚挚的谢意和深深的敬意。

同时，也深深的感谢市政与环境工程学院张克峰老师、张桂芹老师、杨义飞老师等各位老师的大力支持和帮助，同时对在完成本论文的研究过程中给予支持和帮助的孙宗贵、葛璇、刘玉堂、张猛、董希良等同学表示诚挚的谢意！

攻读硕士学位期间论文发表及科研情况

发表论文:

- 1、刘媛媛,刘泽常,孙宗贵.三种典型开放源的粒度组成测定分析[J].中国粉体技术,2008,(6):23-27.
- 2、刘媛媛,刘泽常,葛璇.可吸入颗粒物中多环芳烃的研究分析[J].中国非金属矿工业导刊,2008,(4):46-48.
- 3、刘媛媛,刘泽常,张桂芹,葛璇.不同开放源 PM_{10} 中多环芳烃的测定[J].山东建筑大学学报,2008,23(6):501-505.
- 4、孙宗贵,刘泽常,刘媛媛.自由沉降法研究黄河沙中可吸入颗粒物的产生机理[J].中国非金属矿工业导刊,2008,(2):41-42.
- 5、刘媛媛,张芹芹.城市污泥的基本特性与安全处置的研究[J].水科学与工程技
术,2008,(4):63-65.
- 6、张芹芹,刘媛媛.小城镇水污染现状与趋势[J]. 能源与环境,2008,(5):67-68.

科研情况:

- 1、参加中-奥(地利)国际间科技合作项目(VIIA9,CN10/2007):微粒子控制
- 2、参加山东省自然科学基金(Y2007G59):不同开放源大气微粒子产生机理及控制技术研究
- 3、参加山东省科技攻关项目(2005GG3206093):可吸入颗粒物产生机理及控制技术研究
- 4、参加济南市土壤尘环境质量状况普查
- 5、参加山东省 POP_s 污染现状及背景值调查