

# 宝鸡冬季PM<sub>2.5</sub>中多环芳烃的来源解析及健康风险评估

陈乾刚, 樊儒, 封旭升, 李龙, 黎南希, 张白露, 陈顺祥, 周变红\*

宝鸡文理学院地理与环境学院, 陕西省灾害监测与机理模拟重点实验室, 陕西 宝鸡

收稿日期: 2021年9月4日; 录用日期: 2021年10月5日; 发布日期: 2021年10月12日

## 摘要

通过对宝鸡市高新区冬季大气PM<sub>2.5</sub>中多环芳烃(PAHs)的研究, 获得了采样期间PM<sub>2.5</sub>的昼夜质量浓度及PAHs的组分特征, PM<sub>2.5</sub>和 $\Sigma$ PAHs的夜间的平均质量浓度均高于白天, 分别为41.7  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、31.8  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、62.9  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和51.9  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , 且都以5环和4环为主, 6环次之, 3环所占的比例最小。通过比值法和主成分分析的来源解析表明, 冬季大气PAHs的主要污染源, 昼间以机动车尾气排放以及煤燃烧为主, 夜间以煤燃烧和生物质燃烧为主。冬季昼夜的致癌等效平均浓度(TEQ)分别为10.3  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和14.3  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 致突变等效平均浓度(MEQ)分别为4.2  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和8.9  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , 均超过国际和国家标准; 终生致癌风险评价模型(ILCR)的评价结果显示, ILCR值介于 $10^{-6}$ ~ $10^{-4}$ , 宝鸡市高新区冬季大气中PAHs可能存在潜在致癌风险。

## 关键词

PM<sub>2.5</sub>, 多环芳烃, 来源分析, 健康风险评估, 宝鸡

## Analysis of Source and Health Risk Assessment of PM<sub>2.5</sub>-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Winter of Baoji

Qiangang Chen, Ru Fan, Xusheng Feng, Long Li, Nanxi Li, Zilu Zhang, Shunxiang Chen, Bianhong Zhou\*

Shaanxi Key Laboratory of Disaster Monitoring and Mechanism Simulation, College of Geography & Environment, Baoji University of Arts & Sciences, Baoji Shaanxi

Received: Sep. 4<sup>th</sup>, 2021; accepted: Oct. 5<sup>th</sup>, 2021; published: Oct. 12<sup>th</sup>, 2021

\*通讯作者。

文章引用: 陈乾刚, 樊儒, 封旭升, 李龙, 黎南希, 张白露, 陈顺祥, 周变红. 宝鸡冬季PM<sub>2.5</sub>中多环芳烃的来源解析及健康风险评估[J]. 环境保护前沿, 2021, 11(5): 926-937. DOI: 10.12677/aep.2021.115112

## Abstract

Through the study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric PM<sub>2.5</sub> of Baoji High-tech Zone in winter, the day-night mass concentration of PM<sub>2.5</sub> and the component characteristics of PAHs during the sampling period were obtained. The average mass concentration of PM<sub>2.5</sub> and the total of PAHs at night were higher than that in the daytime. They were 41.7 μg·m<sup>-3</sup>, 31.8 μg·m<sup>-3</sup>, 62.9 ng·m<sup>-3</sup> and 51.9 ng·m<sup>-3</sup>, respectively, and were dominated by 5-ring and 4-ring, followed by 6-ring and 3-ring. According to the ratio method and principal component analysis, the main sources of air PAHs in winter are motor vehicle exhaust emissions and coal combustion during the day, and coal combustion and biomass combustion during the night. The equivalent mean concentration (TEQ) of carcinogenesis in winter was 10.3 ng·m<sup>-3</sup> and 14.3 ng·m<sup>-3</sup>, respectively. Mutagenic equivalent mean concentrations (MEQ) were 4.2 ng·m<sup>-3</sup> and 8.9 ng·m<sup>-3</sup>, respectively, which exceeded international and national standards. The evaluation results of lifetime carcinogenic risk assessment model (ILCR) showed that the VALUE of ILCR was between 10<sup>-6</sup>~10<sup>-4</sup>, indicating that PAHs may have potential carcinogenic risk in winter atmosphere of Baoji High-tech Zone.

## Keywords

PM<sub>2.5</sub>, PAHs, Source Analysis, Health Risk Assessment, Baoji

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

PM<sub>2.5</sub>是指粒径小于或等于 2.5 μm 的固态或液态颗粒,是城市中最重要的大气污染物之一,它可以进入人体的肺泡,引起哮喘等疾病。同时,PM<sub>2.5</sub>也是一种气溶胶,易携带重金属、有机物化合物以及细菌和病毒[1][2],且在大气中的停留时间长、输送距离远,从而对人体健康和大气环境质量的影响更大。

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)易附着在 PM<sub>2.5</sub>上,是指分子中含有两个或两个以上苯环且以稠环形式相连的碳氢化合物以及由它们衍生出的各种化合物的总称[3]。通过呼吸、饮食、吸烟或者直接的皮肤接触的方式进入人类体内,具有毒性、持久性、长距离输送和致癌、致畸、致突变性,对人体健康有很大危害,因而备受公众关注[4][5]。

目前国内学者关于多环芳烃的研究很多,主要集中在 PAHs 的污染特征、来源解析及对人体健康影响方面的研究[6][7]。冯利红等[8]用称重法测定大气 PM<sub>2.5</sub>浓度,以气相色谱质谱联用法测定多环芳烃浓度,研究表明应加强天津市冬季市区和农村 PM<sub>2.5</sub>中多环芳烃对人体的危害;郭利利等[9]根据多环芳烃环数分布及特征比值法判断多环芳烃的主要来源;蒋少杰[10]通过比值法和因子分析法判断其主要来源,其表明常州市秋季大气 PM<sub>2.5</sub>中多环芳烃的主要来源为煤燃烧和机动车排放;史纯珍等[11]利用 HPLC-UV 法建立了测定 PM<sub>2.5</sub>中 PAHs 的分析方法;吴建等[12]利用稳定碳同位素技术在多环芳烃源解析中的应用进展进行了探讨;李盛等[13]对兰州市某工业区大气 PM<sub>2.5</sub>中多环芳烃污染特征及健康风险评估进行了分析;傅银银等[14]对南京市 PM<sub>2.5</sub>中硝基多环芳烃进行了探讨;夏冰心等[15]对玉溪市大气颗粒物中 PAHs 污染特征进行了对比分析;李大雁等[16]对大型石化企业邻近区域大气沉降中多环芳烃的赋存特征进行了详细解析;张艺璇等[17]对 2017 年秋季长春市 PM<sub>2.5</sub>中多环芳烃污染来源进行了解析;薛国艳等[18]对长

三角背景点夏季大气 PM<sub>2.5</sub> 中的多环芳烃进行了探讨, 其实这些均集中在大城市或者长三角背景点, 在北方中等城市研究较少。

宝鸡市三面环山的地形特征使雾霾天气时污染物不易扩散出去, 而且冬季寒冷干燥、风力不大, 不易将雾霾吹散, 附着在雾霾上的 PAHs 易对宝鸡市民的身体造成很大的伤害。宝鸡市在大气 PM<sub>2.5</sub> 中多环芳烃的浓度、来源以及健康风险评价等方面的研究较少, 本文对宝鸡市高新区大气 PM<sub>2.5</sub> 中多环芳烃的污染特征及健康风险作相关的研究, 为宝鸡市大气 PM<sub>2.5</sub> 中多环芳烃的污染治理提供一定的依据和基础资料。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 样品采集

采样地点位于宝鸡文理学院地理与环境学院明理楼楼顶, 距地面约 20 m。利用武汉市天虹仪表有限责任公司 TH-150AII 型中流量采样器, 采样流量为 100 L/min, 采样器距离楼顶地面 2.5 m, 采样点周围无明显排放源, 无高大建筑物, 无强大电磁干扰, 采用点距离交通主干线约 100 m。采样时间为 2017 年 12 月 17 日至 12 月 26 日, 分昼夜采样, 昼间时间: 8:00~19:30, 夜间时间: 20:00~翌日 7:30, 每次连续采样 11.5 h, 共获得了 20 个样品, 将采集好的样品用原铝箔包装好, 然后将其放入密封塑料袋, 最后放入冰箱(保存温度: -18℃)中保存至分析。

### 2.2. 样品前处理与分析

剪裁 1/8 采样滤膜, 并将其置于 20 mL 的样品瓶中, 向装有滤膜的样品瓶中加入二氯甲烷和甲醇的混合液(2:1, v:v), 使混合液浸没滤膜, 用超声波清洗器(KH-5200B)超声萃取(15 min), 萃取后将萃取液用装有玻璃棉的滴管过滤至用锡箔密封好的鸡心瓶中; 再次向样品瓶中加入二氯甲烷和甲醇的混合液, 二次超声提取; 然后再向样品瓶中加入二氯甲烷和甲醇的混合液, 进行第三次超声提取; 将三次的萃取液合并至 25 mL 的鸡心瓶中, 用旋转蒸发器(RE-52AA)旋转蒸发至 0.5 mL; 再将浓缩液移至 1.5 mL 的进样瓶中, 然后用氮吹浓缩仪(QF-3800A)中的高纯氮气吹到刚刚干; 向进样瓶中加入 50 μL 的双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺和 10 μL 的吡啶试剂于烘箱 70℃ 下反应 3 h, 从烘箱取出后冷却至室温, 再向进样瓶中加入含内标 C<sub>13</sub> 溶液 40 μL, 然后置于冰箱(-18℃)保存至分析。

本论文中有机物的测试, 均采用 Agilent 公司的气相色谱-质谱联用仪(7890A-5975C)进行分析[19], 其测定所需的色谱柱型号为 DB-5MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm。色谱柱的升温程序: 初始温度 50℃, 保持 2 min; 再以 15℃/min 的速率升至 120℃; 然后以 5℃/min 的速率升至 300℃, 保持 16 min; 进样量为 2.0 μL 并且恒流无分流, 载气为高纯氮气(99.999%), 流速为 1.0 mL/min。通过保留时间来确定样品的组分(定性分析), 峰面积来计算样品的含量(定量分析)。

16 组分多环芳烃混标为萘(Naphthalene, Nap)、苊(Acenaphthylene, Ace)、二氢苊(Acenaphthene, Acy)、芴(Fluorene, Flo)、菲(Phenanthrene, Phe)、蒽(Anthracene, Ant)、荧蒽(Fluoranthene, Flt)、芘(Pyrene, Pyr)、苯并[a]蒽(Benzo(a)anthracene, BaA)、蒎(Chrysene, Chr)、苯并[b]荧蒽(Benzo(b)Fluoranthene, BbF)、苯并[k]荧蒽(Benzo(k)Fluoranthene, BkF)、苯并[a]芘(Benzo(a)Pyrene, BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(Indeno(123-c,d)Pyrene, IcdP)、二苯并[a,h]蒽(Dibenzo(ah)anthracene, DahA)和苯并[ghi]芘(Benzo(g,h,i)Perylene, BghiP); 正己烷、二氯甲烷和甲醇, 均为农残级色谱纯。

### 2.3. 质量控制与质量保证

空白实验包括试剂空白、仪器空白、实验室空白和运输空白、野外采样空白。在本论文的有机组分的分析研究中, 仪器空白和试剂空白只能看到柱流失的峰。所以在采样及分析过程中, 不锈钢镊子、玻

璃瓶、剪刀必须使用甲醇和二氯甲烷各淋洗三遍, 尽量避免可能的人为污染, 最后空白中检出的量要远低于样品中的量(<5%), 因此不会影响样品的测定[19]。

实验过程中采用了美国环保署(US EPA)推荐的质量控制方法: 处理一个空白样: 以确定实验过程中所用容器和试剂的清洁程度及人为的影响因素; 一个加标样: 用来监测方法的回收率; 一个平行样: 用于监测实验的重现性; 样品前处理之前, 向昼间与夜间的第一个样品、空白样及加标样中加入回收率指示物氘代, 用于检测样品分析过程中流程的回收率, 必要时对结果加以校正。所有玻璃器皿都用自来水洗净后, 放入超声清洗器进行清洗, 然后再放入浓硫酸溶液中浸泡 12 h, 依次用自来水, 蒸馏水进行清洗, 最后放在 105℃的烘箱中烘干, 所有器皿在使用前都用甲醇和二氯甲烷冲洗。通过加标实验, 表明该方法中目标组分的回收率在 70%~120%, 符合美国环保署要求。

### 3. 结果与分析

#### 3.1. PM<sub>2.5</sub> 质量浓度昼夜变化特征

采样期间, 宝鸡市高新区冬季 PM<sub>2.5</sub> 的昼间与夜间平均质量浓度分别 31.8 μg·m<sup>-3</sup> 和 43.7 μg·m<sup>-3</sup> 均未超过《环境空气质量标准》所规定的 PM<sub>2.5</sub> 日均浓度二级标准限值 75 μg·m<sup>-3</sup>, 昼夜 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度变化不大, 均值较为接近, 但是 12 月 24 日宝鸡市出现的雾霾天气导致昼夜 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度偏高, 采样期间的气象要素变化如图 1 所示。

从 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度昼夜分布情况图 2 可以看出, 12 月 23 日和 26 日 PM<sub>2.5</sub> 的夜间质量浓度与其他时间相比明显较大, 主要是因为雾霾天气的影响。一般情况下, 昼间的 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度要比夜间要高, 因为昼间人类的生产和生活会产生较多的颗粒物; 机动车尾气的排放也会导致颗粒物浓度的增加。但本文中夜间的 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度比昼间要高, 这可能是由于冬季昼间的特殊的气候条件, 低气温容易出现逆温层使 PM<sub>2.5</sub> 不易扩散, 较小的风速使 PM<sub>2.5</sub> 容易积聚在一起以及高的相对湿度与重雾霾的形成有直接关系。由此可见, 在 PM<sub>2.5</sub> 的监测中我们不但要考虑人类活动和时间因素的影响, 还要考虑气候条件等因素的影响, 因为恶劣的气候条件会使 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度有很大程度的增加。

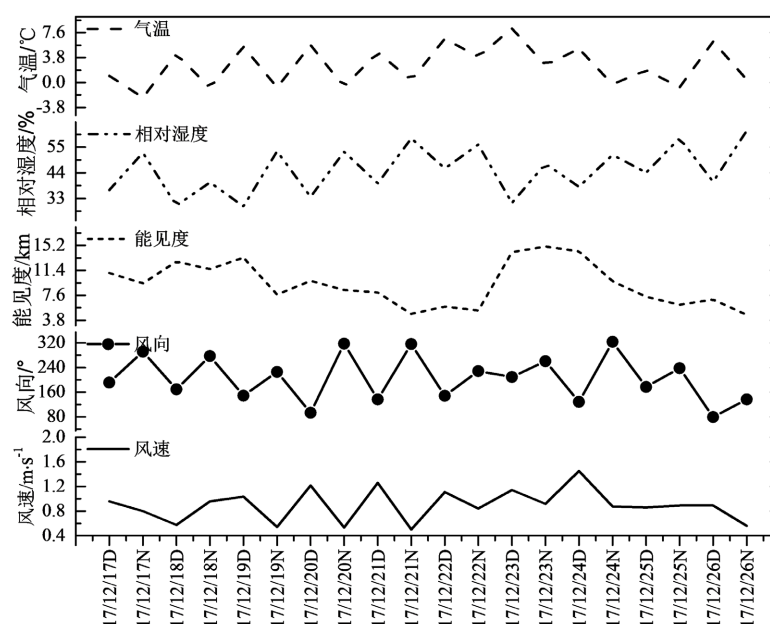
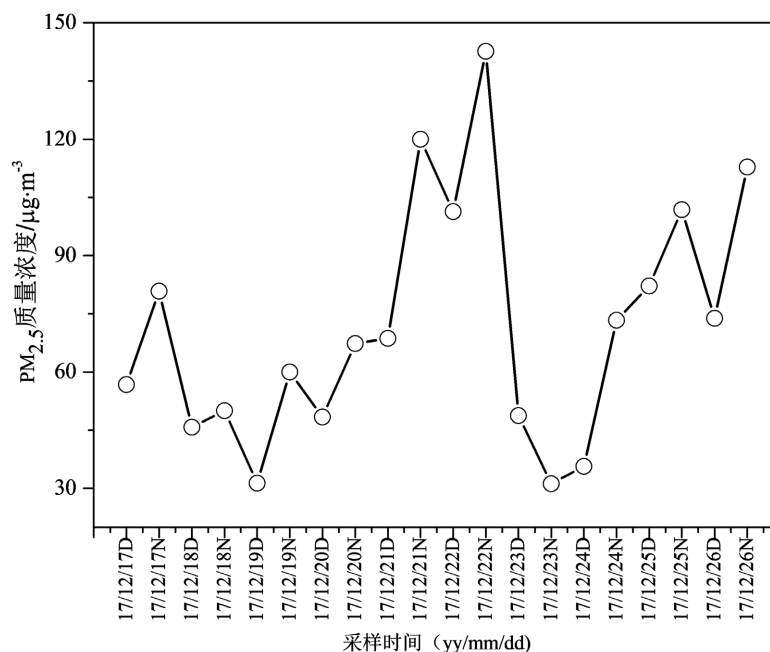


Figure 1. Diurnal variation of meteorological elements during sampling period  
图 1. 采样期间气象要素的昼夜变化

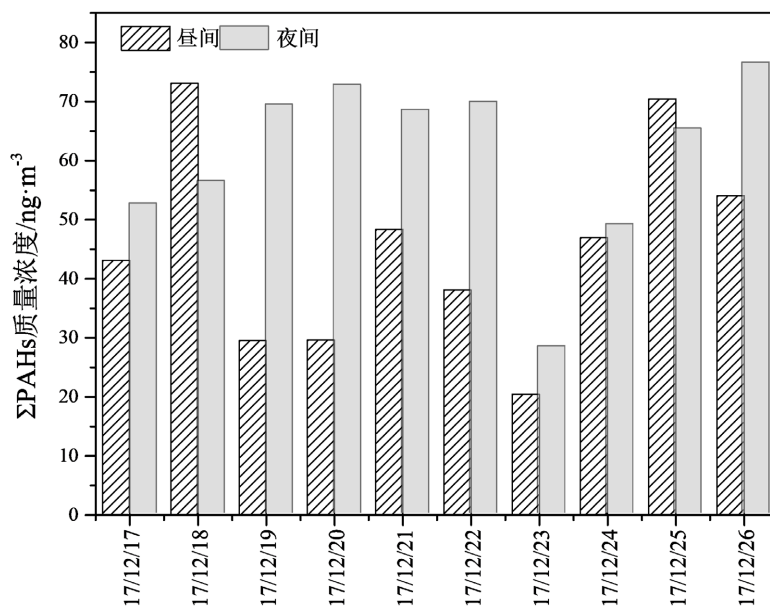


**Figure 2.** Diurnal distribution of PM<sub>2.5</sub> mass concentration during sampling period  
**图 2.** 采样期间 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度昼夜分布

### 3.2. PAHs 质量浓度昼夜变化特征

分析采集的冬季样品, 共检测出 14 种多环芳烃, 其中多数为 5 环以上的高分子量多环芳烃及少数 3 环的低分子量和 4 环的中分子量多环芳烃[14]。美国 EPA 优控的 16 种多环芳烃有 4 种未被检出, 还检出 2 种非优控多环芳烃分别是苯并[e]芘(Benzo(e)Pyrene, BeP)、二萘嵌苯(Perylene, Per)。

#### 1) PAHs 平均质量浓度的昼夜分布特征



**Figure 3.** Diurnal distribution of ΣPAHs concentration in PM<sub>2.5</sub> during sampling period  
**图 3.** 采样期间大气 PM<sub>2.5</sub> 中 ΣPAHs 质量浓度的昼夜分布

图3为采样期间大气PM<sub>2.5</sub>中PAHs平均质量浓度的昼夜分布情况,从图3可知,PAHs的夜间平均质量浓度(62.9 ng·m<sup>-3</sup>)稍大于昼间(51.9 ng·m<sup>-3</sup>),这可能与宝鸡市冬季夜间气温低易形成逆温层,随着边界层高度的降低,大气的稳定度也随之增强,对PM<sub>2.5</sub>的积累有利[20]。本研究大气PM<sub>2.5</sub>中PAHs平均质量浓度低于石家庄[21]、兰州[22]、太原[9],而明显高于南方城市海南[23]、台州[24]、昆明[25],深圳[26]。

### 3.3. 单体ΣPAHs平均质量浓度昼夜分布特征

采样期间大气PM<sub>2.5</sub>中单体ΣPAHs平均质量浓度昼夜分布特征见图4,由此可知,夜间单体ΣPAHs平均质量浓度明显高于昼间,其进一步验证了上述夜间边界层条件更利于污染物的积累,而昼间边界层条件有利于污染物的扩散。此外,PAHs质量浓度的分布还与昼夜其它气象条件的差异有关[19]。

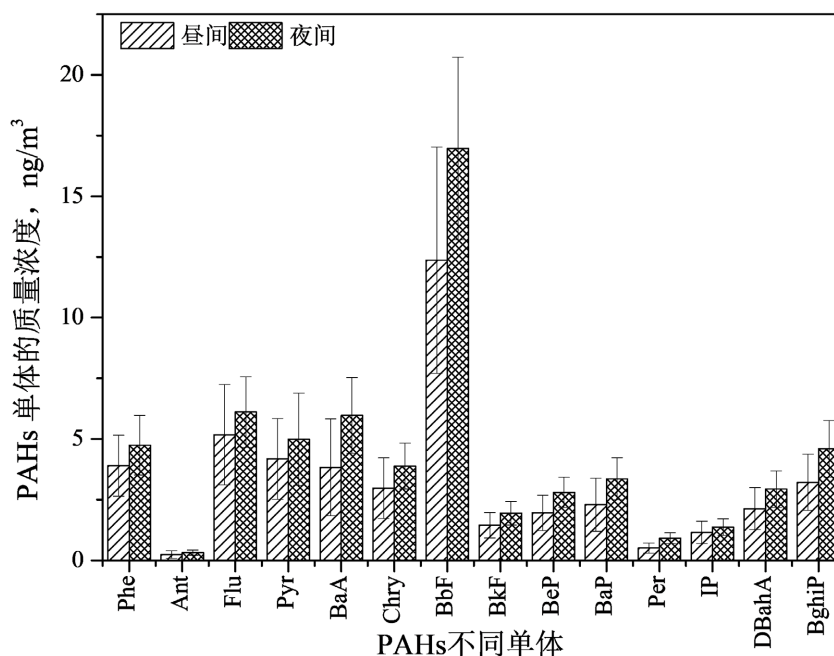


Figure 4. Diurnal distribution characteristics of different monomers of PAHs in winter  
图4. 冬季PAHs中不同单体化合物的昼夜分布特征

### 3.4. PAHs环数分布特征

采样期间,宝鸡市冬季昼间与夜间大气PM<sub>2.5</sub>中PAHs环数分布如图5所示,由此可知昼间与夜间单体ΣPAHs平均质量浓度占ΣPAHs的比例的顺序为5环>4环>6环>3环,昼间与夜间单体PAHs都是以5环和4环为主,6环和3环所占的比例相当。

大气中的PAHs是由光化学反应和物理吸附作用进入颗粒物中,所以PAHs的环数分布特征与其理化性质有关,低分子量的2~3环PAHs受饱和蒸气压的影响,在大气中主要以气态形式存在且易于挥发,其迁移能力强;中分子量的4环PAHs以气态和颗粒态的形式同时存在是半挥发性有机化合物;而高分子量的5~6环PAHs主要以颗粒态的形式附着在颗粒物表面且挥发性较差,浓度较高的位置通常距离污染源较近[15]。因此,PM<sub>2.5</sub>中3环所占的比例非常低。另一方面,PAHs的单体组分也与污染源有关。研究发现,机动车尾气中BbF等5~6环高分子量的PAHs含量较高[7],而燃煤源会使中分子量PAHs(4环)的含量升高[21]。由此可知采样期间宝鸡市高新区冬季大气昼夜间PAHs的来源主要是燃煤源和机动车尾气的排放。

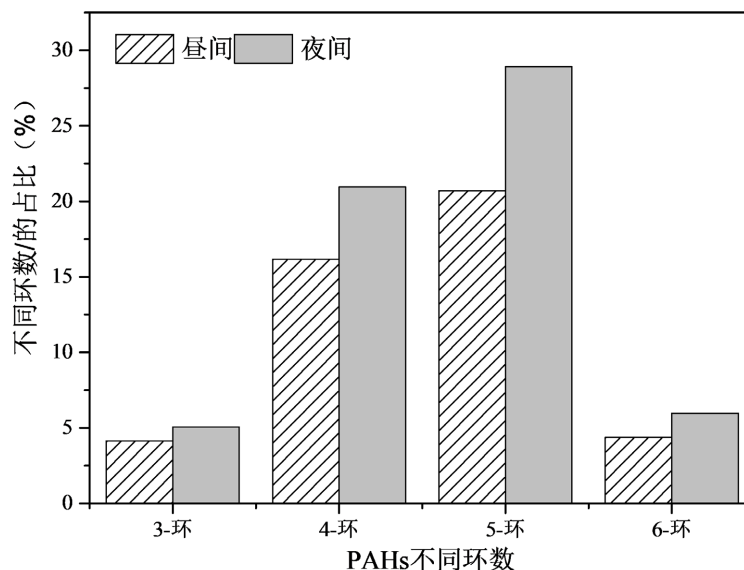


Figure 5. Diurnal ring number distribution of PAHs during sampling period

图 5. 采样期间 PAHs 环数昼夜分布

## 4. 讨论

### 4.1. PAHs 源解析

目前 PAHs 的源解析方法应用最多的有比值法、化学质量平衡受体模型、特征化合物法和因子分析法。例如,刘聪聪等人[7]用比值法来判断金华市冬季大气  $PM_{2.5}$  中多环芳烃的来源,结果表明,其来源于燃煤排放和交通尾气特别是汽油车的排放;毕丽玫等人[25]通过比值法和因子分析法判断出昆明城区大气  $PM_{2.5}$  中多环芳烃的主要来源是机动车尾气排放;赵雪艳等人[3]使用比值法、主成分分析法和化学质量平衡受体模型判断重庆主城区春季大气  $PM_{10}/PM_{2.5}$  中多环芳烃的来源,结果表明,重庆市大气颗粒物中 PAHs 主要来源于机动车尾气源和燃煤源。张莉等[27]也利用比值法对武汉洪山区春季的  $PM_{2.5}$  中 PAHs 进行了源解析。应用较为广泛的是比值法和因子分析法,本文就采用这两种方法来判断在采样期间宝鸡市高新区冬季大气  $PM_{2.5}$  中多环芳烃的来源。

#### 1) 比值法

不同的燃料以及燃烧条件,所生成的 PAHs 的组成及其所占比例会存在不同程度的差异,但是有几种 PAHs 彼此之间的相对含量是稳定的,因此可以通过特征比值法定性判断其来源[28],通常选取  $Ant/(Ant + Phe)$ 、 $Flt/(Flt + Pyr)$ 、 $BaA/(BaA + Chr)$ 、 $BaP/BghiP$  和  $IcdP/(IcdP + BghiP)$  来判断 PAHs 的来源。宝鸡市高新区冬季大气  $PM_{2.5}$  中 PAHs 的昼间与夜间特征比值见表 1,由此可知昼间与夜间  $Ant/(Ant + Phe)$  比值都是 0.02,说明昼间与夜间的来源都是石油源;昼间与夜间  $Flt/(Flt + Pyr)$  的比值都是 0.55,说明昼间与夜间来源都与生物质和煤的燃烧有关;昼间与夜间  $BaA/(BaA + Chr)$  比值分别为 0.56 和 0.61,说明昼间的来源是燃煤源;昼间与夜间  $BaP/BghiP$  比值分别为 0.71 和 0.73,说明昼间与夜间可能来源于柴油车排放;昼间与夜间  $IcdP/(IcdP + BghiP)$  比值分别为 0.26 和 0.23,说明昼间与夜间的来源是燃烧以及机动车排放。综上所述,宝鸡市冬季 PAHs 主要来源于燃煤、生物质燃烧及机动车尾气排放。

#### 2) 主成分分析

本文利用 SPSS 软件进行统计分析,采样期间共采集了 20 个样品,每个样品中的 14 种 PAHs 作为变量,对这 14 种 PAHs 进行因子降维分析,结果见表 2。昼间在 14 种 PAHs 中共提取了 2 种特征值大于 1

的因子作为主成分因子，累计方差贡献率为 95.35%；夜间在 14 中 PAHs 提取了 1 种特征值大于 1 因子作为主成分因子，累计方差贡献率为 88.36%。

**Table 1.** The characteristic ratio of PAHs between day and night in this study

**表 1.** 本研究的 PAHs 昼夜间特征比值

特征比值	昼间	夜间	平均值
Ant/(Ant + Phe)	0.06 ± 0.02	0.06 ± 0.02	<b>0.06 ± 0.01</b>
Flu/(Flu + Pyr)	0.55 ± 0.01	0.56 ± 0.09	<b>0.56 ± 0.06</b>
BaA/(BaA + Chry)	0.55 ± 0.03	0.60 ± 0.02	<b>0.58 ± 0.04</b>
IP/(IP + BghiP)	0.39 ± 0.02	0.39 ± 0.01	<b>0.39 ± 0.02</b>
BaA/BaP	1.66 ± 0.17	1.77 ± 0.13	<b>1.72 ± 0.16</b>
BbF/BkF	8.51 ± 0.53	8.88 ± 0.85	<b>8.69 ± 0.71</b>
BaP/BghiP	0.70 ± 0.14	0.73 ± 0.06	<b>0.71 ± 0.11</b>
BghiP/IP	1.54 ± 0.15	1.57 ± 0.07	<b>1.55 ± 0.11</b>

昼间 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 的主成分分析从表 2 可以看出，主成分 1 中荷载较高的是 5 环的 BbF、BkF 和 6 环的 IcdP、DahA 和 BghiP，其中 BbF、BkF 是重油燃烧排放的标识物[27]，IcdP、DahA 和 BghiP 是柴油燃烧排放的标识，故主成分 1 代表机动车尾气排放源；主成分 2 中荷载较高的是 3 环的 Ant 和 4 环的 Flt、Pyr 为燃煤排放的标识物[20]，故主成分 2 代表燃煤排放源。

夜间 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 的主成分分析见表 3，由此可知主成分 1 中荷载较高的是 Phe、Flt、Pyr、BaA、Chr、BbF、BkF、BeP、BaP、Per、IcdP、DahA 和 BghiP，其中 Phe、Flt、Pyr、BaA、Chr 是燃煤排放的标识物，而 BbF、BkF、BeP、BaP、Per、IcdP、DahA 和 BghiP 是汽油和柴油机动车尾气排放的标识物[20]，故主成分 1 代表燃煤和机动车尾气排放源。

综上可知比值法和主成分分析的结果基本一致，可以判断出宝鸡市高新区冬季大气 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 昼间主要来源是机动车尾气的排放以及燃煤排放源，夜间主要来自于燃煤和生物质燃烧。

**Table 2.** Principal component analysis of PAHs during sampling period

**表 2.** 采样期间 PAHs 主成分分析

PAHs 单体	冬季昼间		冬季夜间
	因子 1	因子 2	因子 1
Phe	<b>0.818</b>	0.321	<b>0.913</b>
Ant	<b>0.790</b>	<b>0.559</b>	<b>0.728</b>
Flu	<b>0.951</b>	0.285	<b>0.933</b>
Pyr	<b>0.944</b>	0.280	<b>0.805</b>
BaA	<b>0.967</b>	0.079	<b>0.963</b>
Chry	<b>0.980</b>	0.108	<b>0.979</b>
BbF	<b>0.991</b>	-0.122	<b>0.981</b>
BkF	<b>0.982</b>	-0.120	<b>0.987</b>
BeP	<b>0.990</b>	-0.091	<b>0.990</b>
BaP	<b>0.979</b>	-0.070	<b>0.992</b>



Continued

Per	<b>0.989</b>	-0.090	<b>0.970</b>
IP	<b>0.873</b>	-0.471	<b>0.933</b>
DBahA	<b>0.937</b>	-0.179	<b>0.983</b>
BghiP	<b>0.902</b>	-0.394	<b>0.955</b>
方差贡献率/%	77.2	12.0	88.3
累计方差贡献率/%	77.2	89.2	88.3

## 4.2. PAHs 健康风险评价

### (一) 总致癌等效浓度和总致突变等效浓度

BaP 是最早被发现具有强致癌性和致畸性的 PAHs, 其世界卫生组织(WHO)的国际标准和国内标准(《环境空气质量标准(GB 3095-2012)》)[29]中的日平均质量浓度限值分别为  $0.1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $2.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。由于 BaP 的吸附剂量-响应数据容易得到, 故 BaP 的毒性等效因子(Toxic Equivalency Factors, TEFs)被记为 1, 其它单体 PAHs 的 TEF 以 BaP 为参照[7]。计算以 BaP 为参照的致癌等效浓度(Carcinogenic equivalent concentration, TEQ)和致突变等效浓度(MEQ), 以进行大气 PAHs 污染致癌和致突变风险评价(Jung KH, 2010)。

单体 PAHs 的毒性当量浓度及总毒性当量浓度的计算公式如下。

$$\begin{aligned} \text{TEQ} &= \sum C_i \times \text{TEF}_i \\ &= [\text{Phe}] \times 0.001 + [\text{Ant}] \times 0.01 + [\text{Flu}] \times 0.001 + [\text{Pyr}] \times 0.1 + [\text{BaA}] \times 0.1 + [\text{Chr}] \times 0.01 \\ &\quad + [\text{BbF}] \times 0.1 + [\text{BkF}] \times 0.1 + [\text{BaP}] \times 1.0 + [\text{IcdP}] \times 0.1 + [\text{DahA}] \times 5.0 + [\text{BghiP}] \times 0.01 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{MEQ} &= \sum C_i \times \text{MEF}_i \\ &= [\text{BaA}] \times 0.082 + [\text{Chr}] \times 0.017 + [\text{BbF}] \times 0.25 + [\text{BkF}] \times 0.11 \\ &\quad + [\text{BaP}] \times 1.0 + [\text{IcdP}] \times 0.31 + [\text{DahA}] \times 0.29 + [\text{BghiP}] \times 0.19 \end{aligned} \quad (2)$$

式(1)和(2)中:

TEQ: 以 BaP 为参照的 14 种 PAH 总等效致癌浓度,  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $C_i$  为第  $i$  种 PAH 的浓度,  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $\text{TEF}_i$  为第  $i$  种 PAH 的致癌等效因子,  $i = 1 \sim 14$ 。MEQ: 以 BaP 为参照的 8 种 PAH 总等效致突变浓度,  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $\text{MEF}_i$  为第  $i$  种 PAH 的致突变等效因子,  $i = 1 \sim 8$ 。  $C_i$  为第  $i$  种 PAH 的浓度,  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ; PAHs 的致癌等效因子和致突变等效因子。

由公式(1)和(2), 估算出冬季昼夜的致癌等效平均浓度(TEQ)分别为  $10.3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $14.3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 致突变等效平均浓度(MEQ)分别为  $4.2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $8.9 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。超过了世界卫生组织(WHO)的国际标准和国内标准《环境空气质量标准(GB 3095-2012)》[29]中的日平均浓度限值( $2.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $1.2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ )。

### 2) 终生致癌风险(ILCR)

大气颗粒物中的有害组分主要是通过呼吸作用进入人类体内并产生健康风险。评价某一致癌物对人体的致癌风险, 常用终生致癌风险(ILCR)作为指标[30] [31] [32] [33] [34]。人体呼吸暴露的 ILCR 模型为

$$\text{ILCR} = \frac{q \times \text{CA} \times \text{IR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \quad (3)$$

式中 CA: 大气中污染物的浓度, 本研究采用 BaP 的总等效致癌浓度(TEQ),  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; IR: 呼吸量,  $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ ; EF: 暴露频率,  $\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$ ; ED: 暴露持续时间, a; BW: 体重, kg; AT: 平均暴露时间, d; q: 根据动物实验资料推算出的人体致癌强度系数,  $\text{kg}\cdot\text{d}\cdot\text{mg}^{-1}$ ; 根据美国 EPA IRIS 查知, BaP 呼吸暴露途径的致癌强

度系数(q)为  $3.14 \text{ kg}\cdot\text{d}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。

不同年龄段人群的生理学指标差异很大,且对毒物的敏感性不同,本文将人群分为儿童(2~5)、青少年(6~17)和成年人(18~70)。US EPA 提出,污染物致癌风险(ILCR)的水平在  $10^{-4}$ ~ $10^{-6}$  之间为可接受水平,即每万至 100 万人口中因暴露污染物而导致健康危害或死亡的人数不超过 1 时的暴露水平是可接受的。当低于  $10^{-6}$  时,表示风险度不显著,通常风险管理的必要性不大;当 R 为  $10^{-6}$ ~ $10^{-5}$  时,表示高于日常活动风险,值得关注;R 为  $10^{-5}$ ~ $10^{-4}$  时,表示需要密切关注,采取一定的治理方案;而大于  $10^{-4}$  时,表示有较显著的风险度,需要优先处理,就必须采取必要的风险管理措施。

**Table 3.** The risk of Carcinogenicity (R) and loss of life expectancy (LL, min) of the contaminant for different age groups during the sampling period

**表 3.** 采样期间不同年龄群人的污染物致癌风险(ILCR)和预期寿命损失(LL, min)

		儿童		青少年		成年人	
		R/ $10^{-6}$	LL/min	R/ $10^{-6}$	LL/min	R/ $10^{-6}$	LL/min
城区冬季	白天	$1.05 \pm 0.43$	$6.51 \pm 2.65$	$1.60 \pm 0.65$	$9.91 \pm 4.04$	$2.76 \pm 1.13$	$17.19 \pm 7.0$
	夜间	$1.34 \pm 0.35$	$8.32 \pm 2.20$	$2.04 \pm 0.54$	$12.67 \pm 3.35$	$3.53 \pm 0.93$	$21.96 \pm 5.80$

从表 3 中 ILCR 值可以看出,夜间的致癌风险明显高于昼间,这与夜间的总毒性当量浓度高于昼间有关。同时可知,致癌风险最高的是青少年,其次成年人,儿童的致癌风险最低。通常情况下,儿童对毒物尤为敏感且体重比较轻,但因其生命周期长且暴露时间较短,所以终生致癌风险的 ILCR 较低。成年人比青年人暴露时间长,体重较青少年重,导致 ILCR 值最高。

USEPA 规定 ILCR 值小于  $10^{-6}$  是可接受致癌风险水平;ILCR 值介于  $10^{-6}$ ~ $10^{-4}$  是潜在致癌风险水平 [27]。由此可知,采样期间宝鸡市高新区冬季大气  $\text{PM}_{2.5}$  中 PAHs 的存在潜在致癌风险,但青少年的致癌风险明显高于其他人群,成年人的寿命损失最大为 21.96 min。

## 5. 结论

1) 采样期间,宝鸡市高新区冬季大气  $\text{PM}_{2.5}$  的平均质量浓度为  $37.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,未超过《环境空气质量标准》所规定的  $\text{PM}_{2.5}$  日均浓度限值  $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。夜间  $\text{PM}_{2.5}$  的平均质量浓度( $42.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )大于昼间( $31.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),说明大气  $\text{PM}_{2.5}$  的平均质量浓度与人类活动、时间因素和气候条件有关。

2) 宝鸡市高新区冬季大气  $\text{PM}_{2.5}$  中  $\Sigma\text{PAHs}$  平均质量浓度为  $53.2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , $\Sigma\text{PAHs}$  的夜间平均质量浓度明显大于昼间,比南方城市高,说明宝鸡市大气  $\text{PM}_{2.5}$  中 PAHs 的污染不容忽视。

3) 通过比值法和主成分分析的结果,可以判断出宝鸡市高新区冬季大气  $\text{PM}_{2.5}$  中 PAHs 昼间主要来源于机动车尾气的排放以及燃烧源,夜间主要来源于燃煤和生物质燃烧。

4) 通过等效毒性分析的结果,表明采样期间  $\text{PM}_{2.5}$  中 TEQ 高于世界卫生组织(WHO)的国际标准和国内标准。通过终生致癌风险评价,不同年龄段的人群呼吸暴露的 ILCR 值介于  $1.05 \times 10^{-6}$ ~ $3.53 \times 10^{-6}$ ,表明 PAHs 对人群健康存在的潜在终生致癌风险。

## 基金项目

宝鸡文理学院大学生创新创业训练计划项目(201827033);地理与环境学院大创项目(2018DHDC22)。

## 参考文献

- [1] 胡锋,王兴磊,刘云庆,等.伊宁市夏季大气  $\text{PM}_{2.5}$  中多环芳烃污染特征及健康风险评价[J].环境与健康杂志,2017,34(6):533-535.

- [2] 赵岩, 冯利红, 李建平, 王玉雯, 刘洪亮, 等. 天津市冬季 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃来源及健康险评[J]. 价华南预防医学, 2016, 42(1): 25-31.
- [3] 赵雪艳, 任丽红, 姬亚芹, 等. 重庆主城区春季大气 $PM_{10}$ 及 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃来源解析[J]. 环境科学研究, 2014, 27(12): 1395-1402.
- [4] 郑元铸, 葛琳琳, 郑旭军, 朱川. 温州城区大气 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的污染特征与来源解析[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(5): 534-539.
- [5] 张承中, 陈静, 刘立忠, 等. 西安市大气中多环芳烃的季节变化及健康风险评价[J]. 环境工程学报, 2012, 6(12): 4579-4584.
- [6] 王群, 郭月, 姜楠, 等. 郑州市 $PM_{10}$ 和 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃污染特征及健康风险评价[J]. 郑州大学学报(理学版), 2016, 48(2): 84-89.
- [7] 刘聪聪, 杨新亚, 宋睿, 等. 金华市冬季大气颗粒物 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的污染现状及健康风险评价[J]. 科学通报, 2017, 62(12): 1285-1291.
- [8] 冯利红, 赵岩, 李建, 等. 天津市部分地区冬季大气 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃污染特征分析[J]. 环境与健康杂志, 2015, 32(9): 802-804.
- [9] 郭利利, 崔阳, 张桂香, 等. 太原市采暖期大气 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的污染特征[J]. 地球与环境, 2015, 43(2): 1672-9250.
- [10] 蒋少杰, 薛银刚, 滕加泉, 等. 常州市秋季大气 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃污染水平及来源[J]. 中国环境监测, 2015, 31(5): 40-44.
- [11] 史纯珍, 屈瑶, 毛旭. 大气细颗粒物 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的分析测定与污染特征[J]. 环境化学, 2015, 34(8): 1417-1423.
- [12] 吴健, 沙晨燕, 李大雁, 等. 稳定碳同位素技术在多环芳烃源解析中的应用进展[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(3): 170-179.
- [13] 李盛, 王金玉, 李普, 等. 兰州市某工业区大气 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃污染特征及健康风险评估[J]. 环境与职业医学, 2021, 38(2): 137-141.
- [14] 傅银银, 文浩哲, 王向华, 等. 南京市大气细颗粒物 $PM_{2.5}$ 中硝基多环芳烃污染特征与风险评估[J]. 环境科学, 2021, 42(6): 2626-2633.
- [15] 夏冰心, 吉正元, 韩新宇, 等. 玉溪市大气颗粒物中 PAHs 污染特征与健康风险评估[J]. 环境化学, 2020, 39(8): 2093-2104.
- [16] 李大雁, 齐晓宝, 吴健, 等. 大型石化企业邻近区域大气沉降中多环芳烃赋存特征及源解析[J]. 环境科学, 2021, 42(1): 106-113.
- [17] 薛国艳, 王格慧, 吴灿, 等. 长三角背景点夏季大气 $PM_{2.5}$ 中正构烷烃和多环芳烃的污染特征和来源解析[J]. 环境科学, 2020, 41(2): 554-563.
- [18] 张艺璇, 曹芳, 郑涵, 等. 2017年秋季长春市 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的污染来源及健康风险评价[J]. 环境科学, 2020, 41(2): 564-573.
- [19] 周变红, 张承中, 王格慧, 等. 西安城区大气中多环芳烃的季节变化特征及健康风险评价[J]. 环境科学学报, 2012, 32(9): 2324-2331.
- [20] 孟庆紫, 樊曙先, 何佳宝, 等. 南京北郊冬季大气粗细颗粒物中 PAHs 来源解析[J]. 环境化学, 2015, 34(3): 417-424.
- [21] 段二红, 张微微, 李璇, 等. 石家庄市采暖期大气细颗粒物中 PAHs 污染特征[J]. 环境科学研究, 2017, 30(2): 193-201.
- [22] 李英红, 谭吉华, 段菁春, 等. 兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析[J]. 环境科学, 2016, 37(7): 2429-2435.
- [23] 马社霞, 张啸, 陈来国, 等. 海南五指山背景点 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的污染特征[J]. 中国环境科学, 2013, 33(S1): 103-107.
- [24] 陶志华, 谢松青, 何微娜, 等. 台州市大气 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的污染特征与毒性评价[J]. 环境工程, 2017, 35(7): 152-156.
- [25] 毕丽玫, 郝吉明, 宁平, 等. 昆明城区大气 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的污染特征及来源分析[J]. 中国环境科学, 2015, 35(3): 659-667.
- [26] 刘国卿, 张干, 刘德全, 等. 深圳南头半岛冬季大气中 PAHs 的分布特征与来源[J]. 中国环境科学, 2008, 28(7): 588-592.

- 
- [27] 张莉, 张原, 李绘, 等. 武汉市洪山区春季  $PM_{2.5}$  浓度及多环芳烃组成特征[J]. 中国环境科学, 2015, 35(8): 2319-2325.
- [28] Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., *et al.* (2002) PAHs in the Fraser River Basin: A Critical Appraisal of PAH Ratios as Indicators of PAH Source and Composition. *Organic Geochemistry*, **33**, 489-515. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5)
- [29] 中华人民共和国环境保护部. 环境空气质量标准(GB 3095-2012) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [30] Finley, B., Proctor, D., Scott, P., *et al.* (1994) Recommended Distributions for Exposure Factors Frequently Used in Health Risk Assessment. *Risk Analysis*, **14**, 533-553. <https://doi.org/10.1111/j.1539-6924.1994.tb00269.x>
- [31] 宋劭萌. 某高新园区空气 PAHs 污染及人体健康风险评价[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [32] 中华人民共和国卫生部. 2006 中国卫生统计年鉴[M]. 北京: 中国协和医科大学出版社, 2006.
- [33] Wang, Z., Chen, J.W., Yang, P., *et al.* (2007) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Dalian Soils: Distribution and Toxicity Assessment. *Journal of Environmental Monitoring*, **9**, 199-204. <https://doi.org/10.1039/B617338C>
- [34] Chen, S.C. and Liao, C.M. (2006) Health Risk Assessment on Human Exposed to Environmental Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution Sources. *Science of the Total Environment*, **366**, 112-123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.08.047>