



南京四季大气粗细粒子中 PAHs 的污染特征及来源

樊曙先^{①*}, 何佳宝^{②③}, 孟庆紫^③, 孙玉^③, 张健^③, 张悦^③

① 中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室(南京信息工程大学), 江苏 南京 210044;

② 宁波市环境监测中心, 浙江 宁波 315000;

③ 南京信息工程大学 大气物理学院, 江苏 南京 210044

* 联系人, E-mail: shuxianf@nuist.edu.cn

2014-03-14 收稿, 2014-07-03 接受

国家自然科学基金资助项目(41275151; 41375138); 江苏高校优势学科建设工程资助项目 PAPD

摘要 研究了南京 2009—2010 年大气粗、细粒子中 PAHs (多环芳烃, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) 在四季不同的组成特征及来源。结果表明, 南京细粒子中 PAHs 的浓度范围是 $19.11 \sim 131.31 \text{ ng/m}^3$, 而粗粒子是 $17.77 \sim 134.85 \text{ ng/m}^3$ 。局地排放与区域传输的综合作用, 使得南京不同采样点的 PAHs 浓度相关度较高, 具有相同的污染源及污染过程。除了秋季 PAHs 主要分布于粗粒径段, 南京大气中 PAHs 以细粒子为主。春、冬季分别受到了来自 ENE-S 和 NNW-NE 方向污染气团的远距离输送影响, 夏季局地排放的污染物受到了西南清洁气团的稀释作用, 秋季不同于其他季节, 仅以局地贡献为主。源解析结果显示, 不同季节 PAHs 来源存在差异, 最主要的排放源是机动车源, 其次是燃煤/焦化, 秋季受较多的生物质燃烧贡献。秋季特殊的排放源贡献, 以及局地贡献为主的污染形式, 可能是其浓度分布不同于其他季节的根本原因。

关键词粗细粒子
多环芳烃
分布
区域传输
源解析

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是一类广泛存在于大气环境中的持久性有机物质, 其对人体和生物具有“致癌”、“致畸”和“致基因突变”作用 (樊曙先等, 2010)。绝大部分 PAHs 主要以可吸入颗粒物为载体存在于大气环境中, 对人体健康有着巨大威胁 (银燕等, 2009)。除少量来自于天然植被、地质尘埃和成岩作用外, 绝大部分 PAHs 来源于人为污染, 如机动车尾气、化石燃料 (煤和石油等)、木材和塑料等物质的不完全燃烧 (于国光等, 2008)。

近年来, 包括南京在内的长三角地区经济发展迅速 (陆春松等, 2011; 汤莉莉等, 2013), 但伴随着雾霾天气也逐年增多, 城市大气有机污染越来越突出 (于兴娜等, 2013)。以往对于该地区的 PAHs 研究主要涉及其浓度水平、粒径分布、来源种类等等, 但同时对于不同季节不同粒径段的 PAHs 的对比研究较少。本研究对南京大气颗粒物中 PAHs 的浓度特

征及来源 (排放源及气团来源) 进行了分季节、分粗、细粒径段的详细分析。

1 实验与方法

1.1 样品采集

本研究设有两个采样点, 一个在南京市鼓楼区南京大学知行楼二楼顶 (市区点), 距离周围交通要道大约 500 m, 校园内无明显固定污染源的影响, 南京主城区主要以交通干道和住宅、商业区为主。另一个采样点在浦口区南京信息工程大学中区气象观测场 (郊区点), 在长江大桥以北 10 km 处, 南京江北化学工业园附近, 工业园内有石化、钢铁、热电厂等污染较严重的企业。观测场内区域空旷、平坦, 周围几米范围内没有树木、房屋等高大障碍物。采样仪器为气溶胶粒度分布采样器 (FA-3 型, 辽阳康洁仪器研究所, 分级粒子的切割粒径段: <0.43 、 $0.43 \sim$

引用格式: 樊曙先, 何佳宝, 孟庆紫, 等. 2016. 南京四季大气粗细粒子中 PAHs 的污染特征及来源 [J]. 大气科学学报, 39(3): 381-390.

Fan S X, He J B, Meng Q Z, et al. 2016. Analysis of the characteristics and sources of PAHs in fine and coarse particulate matter in four seasons in Nanjing [J]. Trans Atmos Sci, 39(3): 381-390. doi: 10.13878/j.cnki.dqkxxb.20140314003. (in Chinese).

0.65、0.65~1.1、1.1~2.1、2.1~3.3、3.3~4.7、4.7~5.8、5.8~9.0、9.0~10.0 μm , 流速 28.3 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)。本研究将 2.1 μm 作为分界粒径,对粗粒子($\text{PM}_{2.1-10}$)和细粒子($\text{PM}_{2.1}$)进行对比分析。采样时间分为4个阶段:2009年11月1—6日、13日、14日(秋);2010年1月1—10日(冬);2010年4月1—10日(春);2010年7月1—10日(夏);共38个采样日。每天分昼夜进行采集:日间08时—20时,夜间20时—次日08时,共采集昼夜样品各152个。

1.2 样品处理和定量分析

采样前将玻璃纤维滤膜(上海兴亚净化材料厂, ϕ 为80 mm,孔径为0.22 μm)置于马弗炉中于450 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧4 h,以消除可能的有机物,冷却后置于干燥器中平衡24 h,用MX5电子微量天平(Mettler Toledo公司,最大称量值5.1 g,可读性1 μg)称重。将采样后的滤膜用铝箔封装后带回实验室,于干燥器中平衡24 h,用电子微量天平称重后,放入冰箱中于低温(-20 $^{\circ}\text{C}$)保存至分析。PAHs的分析仪器是气相色谱—质谱仪(GC-MS 6890/5975B,美国Agilent公司)。详细的样品预处理及PAHs分析方法见樊曙先等(2009)。

分析的16种目标化合物包括:二氢苊(Ace, 2-rings)、苊(Acy, 2-rings)、芴(Flu, 2-rings)、菲(Phe, 3-rings)、蒽(Ant, 3-rings)、荧蒽(Fla, 4-rings)、芘(Pyr, 4-rings)、苯并[a]蒽(BaA, 4-rings)、(Chr, 4-rings)、苯并[b]荧蒽(BbF, 5-rings)、苯并[k]荧蒽(BkF, 5-rings)、苯并[e]芘(BeP, 5-rings)、苯并[a]芘(BaP, 5-rings)、二苯并[a,h]蒽(DaA, 5-rings)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP, 6-rings)以及苯并[ghi]芘(BghiP, 6-rings)。

1.3 轨迹模式及聚类分析

采用美国国家大气海洋和大气管理局(NOAA)开发的HYSPLIT(Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory)(Draxler, 1997)轨迹模式Version4进行气流与轨迹模拟。该模式具有多种气象输入场、物理过程和不同类型排放源,且拥有较完整的输送、扩散和沉降过程,可进行气流后向轨迹模拟,被广泛应用于大气输送研究及污染过程分析中。本文将用该模式对每个采样日4 h一次进行36 h后向轨迹的计算,计算结果再进行聚类,即在众多轨迹中把流速及方向相近的气团轨迹归为一组,提取出几支主要轨迹。

2 结果与讨论

2.1 大气粗细粒子中PAHs的污染特征

2.1.1 浓度水平特征

采样期间,南京郊区采样点粗、细粒子中总PAHs的浓度变化范围分别是21.23~113.04 ng/m^3 和19.69~125.21 ng/m^3 ,而市区采样点为17.77~134.85 ng/m^3 和19.11~131.31 ng/m^3 。不管粗粒子或细粒子,其PAHs在市区、郊区的日均浓度值相近且日变化趋势呈现出一致性。在此,引入一个参数——分歧系数(Coefficient of Divergence, CD)来衡量市郊浓度数值的分散程度。CD定义如下:

$$I_{CDjk} = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \left(\frac{x_{ij} - x_{ik}}{x_{ij} + x_{ik}} \right)^2}$$

其中: j 和 k 代表两个不同采样点; p 是分析的采样天数; x_{ij} 和 x_{ik} 分别代表采样点 j 和 k 在采样日 i 那天的平均浓度(Wongphatarakul et al., 1998)。Wongphatarakul et al. (1998)发现,来自两个不同城市受不同因素影响的物质,它们的浓度分散程度较大,CD值可达0.25以上;而CD值小于0.2时,可以认为 j 和 k 采样点的物质浓度变化趋势较一致,它们受相同的因素影响(Kong et al., 2012)。经计算,南京市、郊区粗粒子中PAHs浓度的CD值为0.14,细粒子CD值为0.13,对于不同季节,两个点位粗细粒子的CD值范围是0.11~0.19,均小于0.2,表明南京市、郊区这两个采样点的PAHs浓度具有较高的变化相关度,进一步说明,它们可能受相同的污染源或污染过程影响。

考虑到这两个采样点周边环境的明显差异性,导致这样结果的原因必然是这两个采样区的气团得到了充分的均匀混合,使得它们失去了市区、郊区单独的代表性,很有可能是局地排放、气团区域传输的综合作用结果。这将在2.2小节中进行验证。

2.1.2 在粗、细粒径段的分布比重

鉴于两个采样点的浓度分歧性很小,不具有各自的局部代表性,下面采用它们的平均浓度来讨论南京地区大气粗、细粒子的PAHs浓度特征。图1是采样期间粗、细粒子中总PAHs的浓度及在细粒径段分布比重的日变化。细粒子的季节平均浓度呈现冬>春>秋>夏的规律,粗粒子则是秋>冬>春>夏。排除排放源的因素。一般的,冬季浓度最大归因于其本身的气象条件,温度低、辐射弱不利于PAHs发生光降解反应,更多的PAHs由气相转换为颗粒相,边界层稳定有利于颗粒相的积聚。这里粗粒子却在

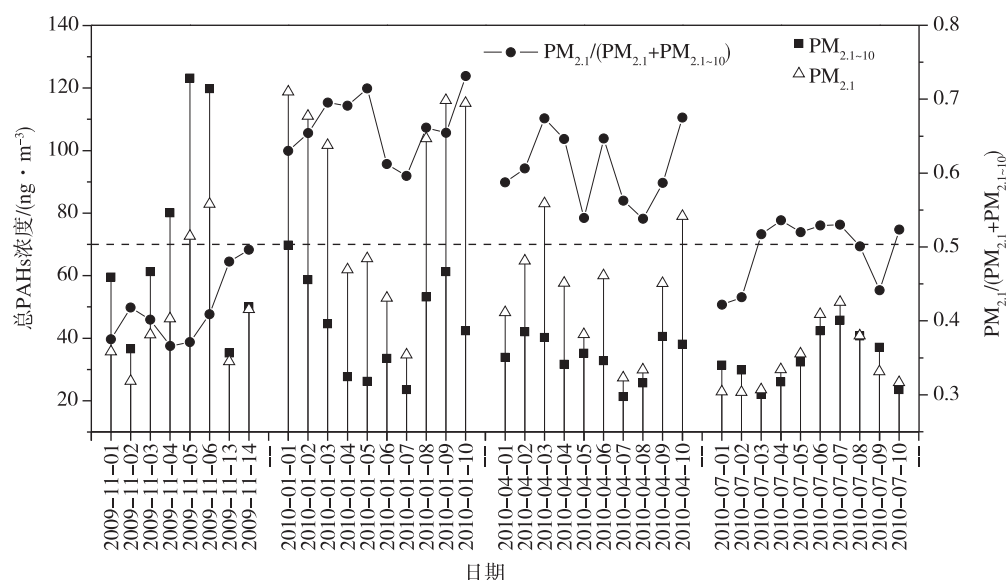


图1 总 PAHs 浓度及其在细粒径段分布比重的日变化

Fig.1 Daily variation of PAHs and the proportion of $PM_{2.1}/(PM_{2.1}+PM_{2.1-10})$

秋季浓度最大,说明秋季存在特殊的污染源或污染过程;夏季浓度均最低,因为夏季混合层发展深厚,热对流强,有利于污染物的稀释扩散,高温高湿强辐射的条件促进更多的光化学反应发生,半挥发性 PAHs 容易从颗粒表面挥发呈气态,另外,夏季存在季风和雨水的冲刷效应更多一些。PAHs 浓度在冬春季的起伏均较大,夏季浓度变化平稳,可能夏季的影响因素较单一而稳定,且细粒子的季节性起伏明显比粗粒子更大一些。

在 38 个采样日中,有 27 d 超过 50% 的 PAHs 分布于细粒径段,比重 $PM_{2.1}/(PM_{2.1}+PM_{2.1-10})$ 的最小值在秋季(0.37),最大值在冬季(0.73),平均值为 0.55,秋、冬、春、夏的平均比重分别为 0.41、0.66、0.61、0.50。冬春季 PAHs 分布于细粒径段的比重较大,众多研究表明,机动车源是 PAHs 最主要的排放源(牛红云等,2005;刘国卿等,2008),尤其对于中国南方城市。Teixeira et al.(2012)称机动车(汽油柴油)源的标识物为高分子量 PAHs,更易吸附于细粒子,而冬春季的低温条件会增加机动车燃油排放量,这可能是冬春季比重增大的原因之一。夏季比重较冬春季有所降低,太阳辐射强,易发生光降解过程,有利于 PAHs 从细粒子向粗粒子中转移(Miguel et al., 2004; Keshtkar and Ashbaugh, 2007; Hien et al., 2007)。秋季不同于其他季节,PAHs 更多的分布于粗粒子中。以往大部分研究均发现 PAHs 主要存在于细粒子中(Zhou et al., 2005; 于国光等,2008; 樊曙先等,2010; Teixeira et al., 2012),

粗粒子占较大比重的情况仅少数研究中出现过。Teixeira et al.(2012)认为采样点位置是重要决定因素,他发现军用基地排放的颗粒物粒径较大,使得位于其下风向的采样点 PAHs 吸附于粗粒子的概率增加。Zhou et al.(2005)认为,靠近某些排放源处环境中颗粒物浓度很高,更易聚集形成较粗粒子。Duan et al.(2007)发现 PAHs 经历的老化过程促使其从细粒子表面挥发吸附于粗粒子上。Miguel et al.(2004)对美国 Claremont 城市的研究也发现了 PAHs 在粗、细粒子中的分布比例有明显的季节性差异,10 月—次年 2 月主要分布于超细和积聚模态,3—7 月在粗模态,但原因并未明确。总的来说,PAHs 分布于粗粒径段比重更大的原因有两种:1)在采样过程中发生一些反应,把 PAHs 从细粒子上移除、降解,从而吸附于粗粒子表面;2)道路扬尘和由风、机动车引起的再悬浮尘,或者其他原因(某些排放源)引起的某空间范围内粗粒子聚集,增加了 PAHs 出现在粗粒子上的几率。

另外,从图 1 中可以看到,冬、春季当细粒子所占比重 $PM_{2.1}/(PM_{2.1}+PM_{2.1-10})$ 较大时,整个可吸入颗粒物中 PAHs 绝对浓度水平也越高,即污染越严重,细粒子贡献率越大。而在秋季,可吸入颗粒物中 PAHs 污染水平越高时,粗粒子所占比重越大,污染主要由粗粒子贡献。由此可见 PAHs 分布于细粒子或粗粒子比重高值的出现并不是随机无规律的,是随着污染水平的上升而增大的。这可由细粒子比重与整个可吸入颗粒物中 PAHs 的浓度的相关性进

行体现(图2)。当比重值大于0.5时,其值随污染程度的加重而增加,比重小于0.5时,随污染程度的加重而降低。对于南京,大部分情况下,污染越严重,越是由细粒子引起,少数粗粒子污染天存在于秋季。

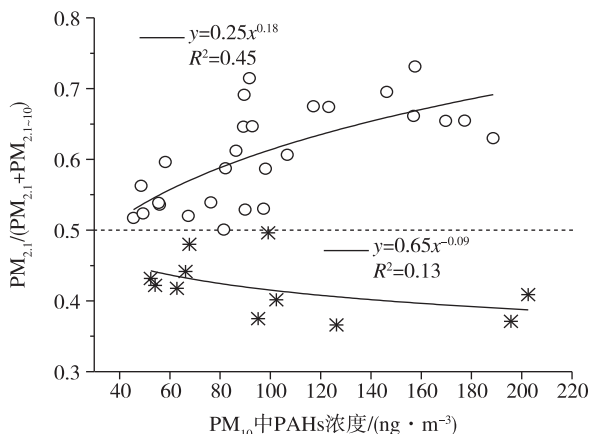


图2 PAHs在PM₁₀中浓度与其在细粒径段分布比重的相关性

Fig.2 The relations between PM₁₀-bound PAHs and the proportion of PM_{2.5}/(PM_{2.5}+PM_{2.5-10})

2.1.3 单体浓度对比

图3给出了粗、细粒子中16种单体各自的逐日变化情况,纵坐标1~16分别对应Ace到BghiP的16种单体(分子量由低到高排列),横坐标为秋—冬—春—夏顺序的采样日期。图3中粗粒子与细粒子的PAHs逐日变化趋势呈现出差异性。高分子量PAHs(10~16)的浓度峰值位置明显不同,细粒子在冬季有两个较大峰值,而粗粒子峰值仅在秋季,其他采样日的浓度起伏规律也明显不同;中分子量

PAHs(6~9)在细粒子中仍有两个峰值出现在冬季,在粗粒子中这一特点并不突出,8、9单体的峰值在秋季,6、7单体的峰值秋、冬季都有;只有1~5低分子量的PAHs日变化情况较为相似。经计算,粗粒子与细粒子的PAHs浓度分歧系数 $T_{CD粗细}=0.23$,大于0.2,证明粗、细粒子中的PAHs来源有所差异,这将在2.3小节的源解析部分进行验证。

图4对粗、细粒子中16种PAHs单体平均浓度进行了对比,粗粒子中PAHs最小浓度为1.12 ng/m³(Ace),最大浓度为3.61 ng/m³(BkF);细粒子中浓度最小值为0.86 ng/m³(Ace),最大值为6.25 ng/m³(BbF)。粗粒子中丰度大的物种有BkF、BbF、Fla、Chr、BeP、BaA、BghiP;细粒子中丰度大的物种有BbF、Chr、Fla、Inp、Bep、BghiP、Bkf;研究表明BbF、BkF、BaP、InP、BghiP和BeP标识着汽油/柴油的燃烧(Harrison et al., 1996; Fang et al., 2004),Flu、Chr、InP、BghiP和cyclopenta[c,d]pyrene(CYC)是汽油机动车源的标识物(Caricchia et al., 1999),Fla、Pyr、BbF和BkF是重型柴油机动车的示踪物(Kulkarni and Venkataraman, 2000),因此,南京市粗粒子与细粒子中PAHs最主要的来源都是机动车源。且BbF、InP、BghiP、Chr、Fla这些中高分子量的PAHs,分布于细粒子中的比重均较大(图4),比重范围57.35%~63.85%,表明细粒子比粗粒子更易受机动车源的影响,与其他研究相一致(Teixeira et al., 2012)。Teixeira et al.(2012)发现低分子量PAHs更易在粗粒中富集,这一现象在图4中也得以体现,Acy、Ace、Flu、Ant这几种低分子量PAHs分布于细粒子的比重仅为43.30%~48.57%,Sofowote et al.(2008)发现Nap、Acy、Ace、Flu、Phe

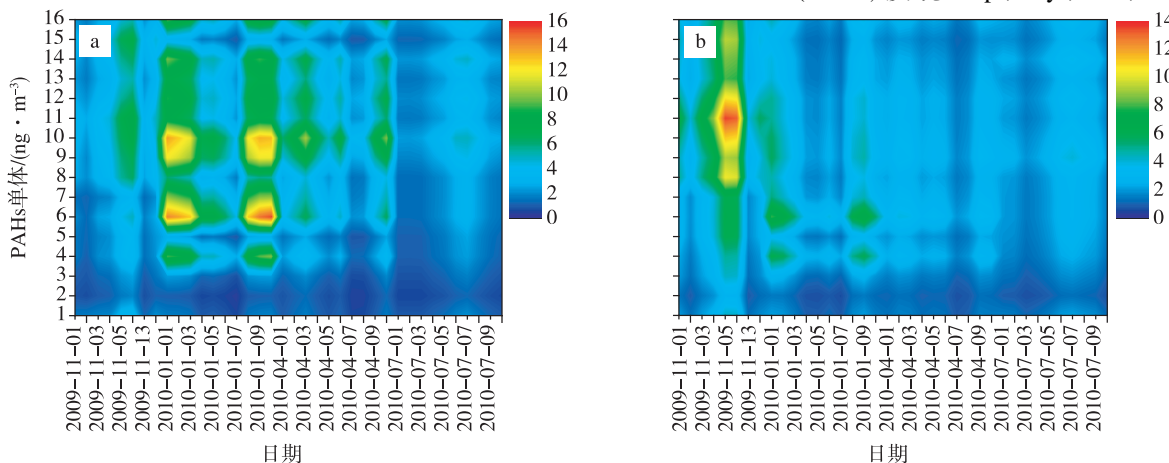


图3 粗、细粒子中16种PAHs单体的逐日变化情况 a.细粒子;b.粗粒子

Fig.3 Daily variation of 16 PAHs in (a) fine and (b) coarse particles

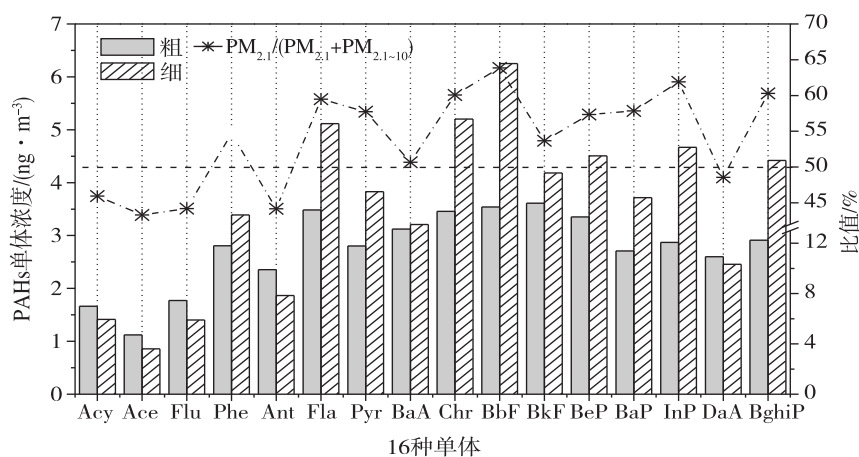


图4 粗、细粒子中 16 种 PAHs 单体的四季平均浓度 (ng/m^3) 以及各单体在细粒径段的分布比重 (%)

Fig.4 Concentrations of 16 PAH species in fine and coarse particles ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$) and their proportions of $\text{PM}_{2.1}/(\text{PM}_{2.1}+\text{PM}_{2.1-10})$ (%)

和 Ant 与燃煤/焦化过程息息相关,可见燃煤焦化源对粗粒子影响更大。

2.2 区域传输对 PAHs 浓度的影响

气象条件、排放源以及 PAHs 本身的一些化学机制是影响 PAHs 浓度的三大因素。气象条件可以左右 PAHs 的生成、降解、气粒分配、积聚、沉降等过程,其中,由风引起的气团区域传输便是影响 PAHs 浓度的一大机制 (Ravindra et al., 2006)。不同风向带来的气团可能是洁净的或是受污染的。洁净的气团能给本地浓度起到稀释冲刷作用,且风速越大,稀释作用越强;污染气团则会带来外来源的入侵,风速越大,本地污染物浓度增加越多 (Hong et al., 2007)。为了分析南京地区 PAHs 受局地排放和区域传输的影响大小,图 5 对各个季节的风速、风向、浓度的关系进行了剖析。图 5a—d 和图 5e—h 分别对应细粒子与粗粒子在秋、夏、春、冬季的风向—风速—浓度关系,另外通过 HYSPLIT 模式对南京地区进行 36 h 后向轨迹的模拟,模拟高度设为 200 m,揭示每个季节所受外来主导气团的来向。在每个季节的主导风向上,若 PAHs 与风速 (WS) 呈正相关,意味着该季节受到了外来污染气团的远距离输送影响;若呈负相关关系,表明以本地排放贡献为主。

秋季的主导气团是轨迹 4 (38%) 和轨迹 2 (38%),可大致将这两条聚类轨迹对应于图 5a、5e 中的 SSW-SSE 和 NW-N 方向,而在这两个主导方向范围内,图 5a 显示细粒子的 PAHs 浓度在风速小于约 2 m/s 时,风速越大,浓度越大,风速超越这一值时,浓度又随之降低,图中呈明显的涡状分布。可

以得出,秋季细粒子 PAHs 主要来自本地和邻近的 SSW-SSE、NW-N 区域的局地排放,更远区域的气团仅起稀释作用。对于粗粒子 (图 5e),与细粒子的区别在于 NW-N 方向并没有涡形分布,而是整体浓度较低,在该方向没有受到相邻区域污染物的贡献,所受影响范围更局地,而在 SSW-SSE 方向同细粒子一样,受到了包括邻近区域在内的局地排放的影响。综上,秋季粗、细粒子都主要受局地排放影响,且粗粒子所受影响范围更局地。夏季聚类分析显示,局地气团 (轨迹 4, 26%)、西南气团 (轨迹 1, 24%) 和东南气团 (轨迹 5, 23%),构成了影响夏季的三支主要气团。而在图 5b、5f 中,西南方向风速与浓度均呈负相关关系,表明该方向的清洁气团对南京地区起稀释作用;东南方向风速普遍较小而浓度较高。总的来说,夏季粗、细粒子中 PAHs 主要由局地排放贡献,西南方向的气团区域传输起稀释作用,粗、细粒子 PAHs 的污染形势基本没有差异。春季粗、细粒子的风向—风速—浓度 (图 5c、5g) 的分布情况较相近,在 ENE-S 方向,均呈现风速越大,浓度越大的规律,它们的差异体现在粗粒子中浓度随风速增加而增大的梯度较小;除去 ENE-S 的其他方向,浓度则与风速负相关。ENE-S 方向可以对应于聚类轨迹中的轨迹 4 (37%),轨迹 1 (28%) 和轨迹 3 (23%),为春季主导气团。故春季粗、细粒子的 PAHs 受 ENE-S 方向污染气团的远距离传输影响较大。对于冬季,粗、细粒子的浓度峰值均出现在 NNW-NE 方向且风速最大时,说明受到了北方污染气团远距离传输的影响,该方向范围对应于后向轨

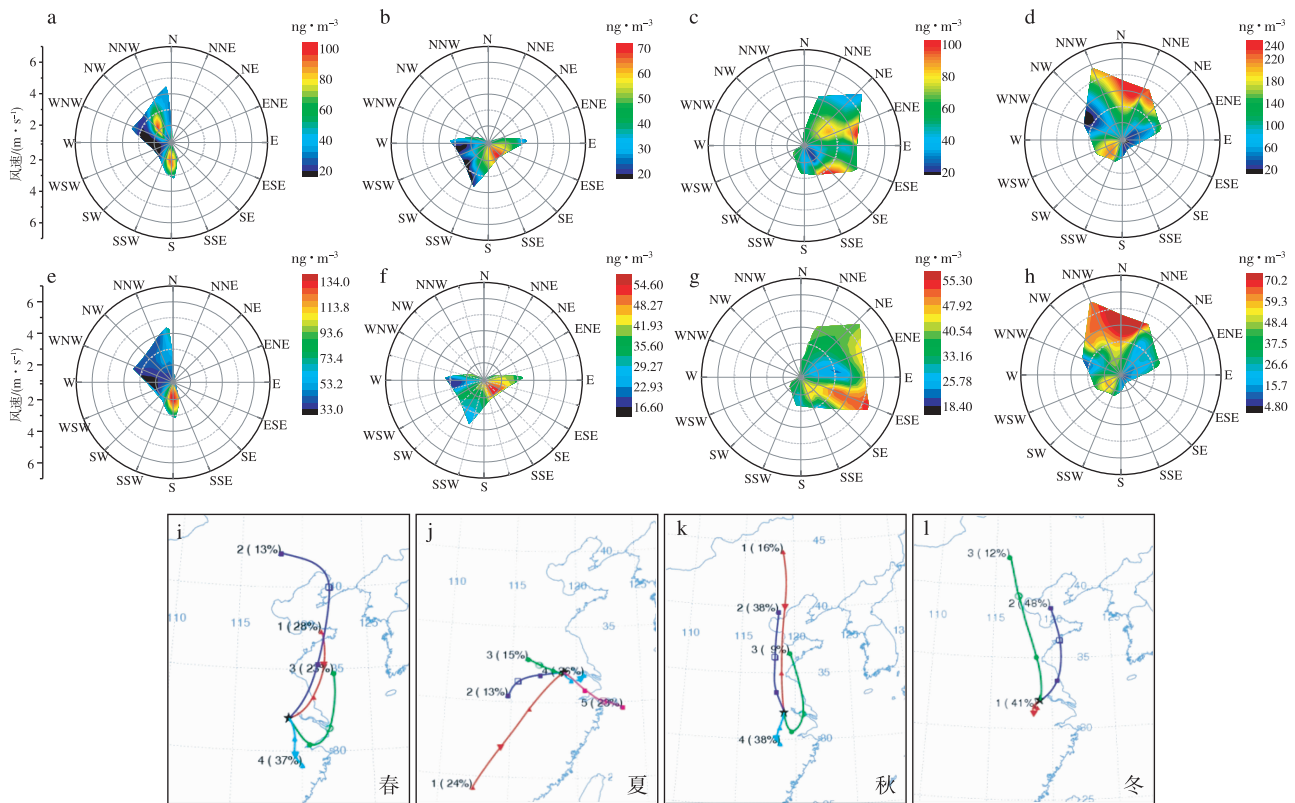


图 5 春季(a,e,i)、夏季(b,f,j)、秋季(c,g,k)、冬季(d,h,l)粗、细粒子的风向—风速—PAHs 浓度关系(a—h)以及后向聚类轨迹分析(i—l)

Fig.5 The (a—h) relations between wind speed, wind direction and PAH concentrations for fine and coarse particles, and (i—l) cluster-mean air parcel back-trajectories, for (a,e,i) spring, (b,f,j) summer, (c,g,k) autumn and (d,h,l) winter

迹 2(48%),与春季相似,同样存在粗粒子 PAHs 增大的梯度没有细粒子大的现象;另外,轨迹 1(41%)对应于风向—风速—浓度中的偏西南方向,是典型的局地气团,在图 5d、h 中,该方向上风速均很小且浓度出现了一个小峰值,以本地贡献为主。总的来说,冬季粗、细粒子 PAHs 的积聚除了由本地排放,区域传输的贡献也较大。

全年来看,区域传输对南京有着较大贡献,正是区域传输与局地排放的综合作用使得南京地区的气团得到了充分混合,两个采样点失去了各自原本的代表性。

2.3 排放源解析

利用主成分分析法(Principal component analysis, PCA)对 PAHs 具体的排放源种类进行解析。PCA 方法的介绍见 He et al.(2014)。表 1 列出了秋季和夏季方差极大旋转后的因子荷载矩阵。秋季细粒子解析出 3 个因子,因子 1 方差贡献率为 72.93%,其中 BaA、Chr、BbF、BkF、BeP、BaP 和 BghiP 负载较高,他们均为机动车尾气的标识物(Harrison et al., 1996; Caricchia et al., 1999; Fang et

al., 2004),故因子 1 判断为机动车源;因子 2 中 Ant、Fla 和 Pyr 负载较高,Zhang et al.(2011)认为这几种单体与生物质燃烧密切相关,因子 2 代表生物质燃烧源(贡献率 10.58%),推测与秋季秸秆燃烧有关;因子 3 贡献率(10.02%)与因子 2 相当,Acy、Ace、Flu、Phe 和 DaA 有较高负荷,研究表明他们代表着燃煤/焦化源(Fang et al., 2004; Sofowote et al., 2008)。对于秋季粗粒子,提取出 2 个因子,分析得出因子 1 代表生物质燃烧和燃煤/焦化的混合源,贡献率达 46.53%;代表着机动车源的因子 2 贡献率相对细粒子有所下降,为 44.28%。对比秋季的粗粒子与细粒子,粗粒子受生物质燃烧源和燃煤/焦化源的影响明显比细粒子大。

夏季细粒子仅提取出一个因子,代表着机动车源,方差解释百分率达 87.24%,导致这一现象的原因可能是燃煤/焦化源的标识物(如 Acy, Ace, Ant, DaA 和 Flu)多为低分子量,易挥发,反应活性强,在夏季高温环境下更易发生降解反应。对于粗粒子,因子 1 仍代表机动车源,解释率为 79.27%,因子 2 中载荷高的单体有 Ant、Fla、Pyr 和 InP,判断为生物

表 1 秋季与夏季的因子载荷矩阵

Table 1 The factor loadings of 16 individual PAHs in autumn and summer based on PCA

PAHs	秋季					夏季		
	细粒子			粗粒子		细粒子	粗粒子	
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 1	因子 2	因子 1	因子 1	因子 2
Acy			0.731					
Ace			0.722	0.721			0.565	
Flu			0.597	0.756				
Phe			0.608					
Ant		0.681		0.836			0.642	0.692
Fla		0.818		0.794		0.634		0.787
Pyr		0.742		0.902				0.860
BaA	0.889					0.853	0.911	
Chr	0.873						0.897	
BbF	0.954				0.737	0.947	0.956	
BkF	0.972				0.802	0.981	0.733	
BeP	0.897				0.899	0.762	0.878	
BaP	0.931				0.685	0.893	0.704	
InP					0.699	0.809		0.764
DaA			0.746	0.957				
BghiP	0.904				0.710	0.814	0.884	
贡献率/%	72.93	10.58	10.02	46.53	44.28	87.24	79.27	9.64

质燃烧源,贡献率 9.64%。

冬季与春季的因子载荷矩阵不在此处详细列出,四季的源解析结果见表 2。冬季细粒子主要来源是机动车源(74.09%)和燃煤/焦化(18.63%),粗粒子机动车源贡献率(70.11%)有所下降,燃煤/焦化贡献 12.59%,另外还提取出因子 3 代表木材燃烧,贡献率 10.78%。春季,与冬季排放源结构相似,细粒子排放源也是机动车(78.23%)和燃煤/焦化(15.64%),粗粒子因子 1 是机动车与木材燃烧的

混合源(79.09%),因子 2 依然代表燃煤/焦化(13.42%)。

综上,四季以机动车源贡献为主,与北方城市相比,燃煤贡献明显较小(刘春慧等,2009)。不同季节排放源种类有明显差异,对于同一季节,粗、细粒子的排放源种类较接近,差异主要体现在贡献率上。秋季、夏季均受到生物质燃烧的贡献,这两个季节 PAHs 分布于细粒径段的比重也相对较小,且秋季受生物质燃烧贡献最大,其 PAHs 分布于粗粒径段

表 2 四季源解析结果

Table 2 The sources of PAHs in fine and coarse particles in each season

来源	秋季		冬季		春季		夏季	
	PAHs _细	PAHs _粗	PAHs _细	PAHs _粗	PAHs _细	PAHs _粗	PAHs _细	PAHs _粗
来源 1	机动车 72.93%	生物质+燃煤/焦化 46.53%	机动车 74.09%	机动车 70.11%	机动车 78.23%	机动车+木材 79.09%	机动车 87.24%	机动车 79.27%
来源 2	生物质 10.58%	机动车 44.28%	燃煤/焦化 18.63%	燃煤/焦化 12.59%	燃煤/焦化 15.64%	燃煤/焦化 13.42%		生物质 9.64%
来源 3	燃煤/焦化 10.02%			木材燃烧 10.78%				

的比重也最大,其中可能存在一定的因果关系,但有研究证明生物质燃烧产生的 PAHs 多为细粒子,故具体因果关系有待进一步研究。推测可能的原因是,由于秋季不同于其他季节的特点还体现在其以局地排放为主,可能在一定时间、有限空间内局地排放了高浓度的生物质燃烧颗粒物,易聚集成粗粒子,从而增加了 PAHs 吸附于粗粒子上的几率(Zhou et al.,2005)。

3 结论

1)南京郊区采样点粗、细粒子中总 PAHs 的浓度变化范围是 21.23 ~ 113.04 ng/m³、19.69 ~ 125.21 ng/m³,市区采样点的范围是 17.77 ~ 134.85 ng/m³、19.11 ~ 131.31 ng/m³。市区、郊区采样点浓度分歧系数低于 0.2,南京市、郊区 PAHs 有着相同的污染源。

2)细粒子的 PAHs 季节平均浓度呈现冬>春>秋>夏的规律,粗粒子则是秋>冬>春>夏。PAHs 分布于细粒子中的比重平均值为 55%,秋季 PAHs 更

多的分布于粗粒径段,且分配比例随总浓度的增加而增大;秋冬季 PAHs 主要分布于细粒径段,分布比重亦随污染水平的上升而加大。总的来说,南京 PAHs 的污染以细粒子为主。

3)春、冬季分别受到了来自 ENE-S 和 NNW-NE 方向污染气团的远距离输送的影响,夏季局地排放的污染物受到了西南清洁气团的稀释作用,秋季以局地贡献为主。

4)源解析结果显示不同季节的排放源种类存在差异。春、冬季细粒子 PAHs 主要来自机动车源和燃煤/焦化源,粗粒子比细粒子多了木材燃烧的贡献。夏季细粒子仅解析出一个机动车源,粗粒子解析出了机动车源和生物质燃烧。秋季粗、细粒子受到三个排放源贡献:机动车源、生物质燃烧、燃煤/焦化,且生物质燃烧的贡献率明显大于其他季节。秋季不同于别的季节的排放源种类以及局地贡献为主的污染形势,可能是其 PAHs 粒径分布不同于其他季节的根本原因。

参考文献(References)

- Caricchia A M, Chiavarini S, Pezza M.1999.Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples(Italy)[J]. Atmos Environ,33(23):3731-3738.
- Draxler R R.1997.Description of the HYSPLIT_4 modeling system[R].NOAA Technical Memorandum.
- Duan J, Bi X, Tan J, et al.2007.Seasonal variation on size distribution and concentration of PAHs in Guangzhou city, China[J].Chemosphere,67(3):614-622.
- 樊曙先, 黄红丽, 樊韬, 等.2009.南京北郊雾天 PM₁₀ 中多环芳烃粒径分布特征[J].环境科学,30(9):2707-2714. Fan S X, Huang H L, Fan T, et al.2009.Size distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons of PM₁₀ in foggy days in the North suburb of Nanjing[J].Environmental Science,30(9):2707-2714.(in Chinese).
- 樊曙先, 黄红丽, 顾凯华, 等.2010.雾过程对大气气溶胶 PM₁₀ 中多环芳烃粒径分布的影响[J].高等学校化学学报,31(12):2375-2382. Fan S X, Huang H L, Gu K H, et al.2010.Effect of fog process on the size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric aerosol PM₁₀ [J].Chemical Journal of Chinese Universities,31(12):2375-2382.(in Chinese).
- Fang G C, Chang C N, Wu Y S, et al.2004.Characterization, identification of ambient air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung[J].Science of the Total Environment,327(1):135-146.
- Harrison R M, Smith D J T, Luhana L.1996.Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K[J].Environmental Science & Technology,30:825-832.
- He J, Fan S, Meng Q, et al.2014.Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) associated with fine particulate matters in Nanjing, China; Distributions, sources and meteorological influences[J].Atmos Environ,89:207-215.
- Hien T T, Nam P P, Yasuhiro S, et al.2007.Comparison of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons and their variability causes in the ambient air in Ho Chi Minh City, Vietnam and in Osaka, Japan, during 2005—2006[J].Science of the Total Environment,382(1):70-81.
- Hong H, Yin H, Wang X, et al.2007.Seasonal variation of PM_{10-bound} PAHs in the atmosphere of Xiamen, China[J].Atmos Res,85(3):429-441.
- Keshkar H, Ashbaugh L L.2007.Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon particulate emission factors from agricultural burning[J].Atmos Environ,41(13):2729-2739.
- Kong S, Lu B, Ji Y, et al.2012.Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in size-differentiated re-suspended dust on building surfaces in an oilfield city, China[J].Atmos Environ,55:7-16.
- Kulkarni P, Venkataraman C.2000.Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India[J].Atmos Environ,34:2785-2790.
- 刘春慧, 田福林, 陈景文, 等.2009.正定矩阵因子分解和非负约束因子分析用于大辽河沉积物中多环芳烃源解析的比较研究[J].科学通报,24:3817-3822. Liu C H, Tian F L, Chen J W, et al.2009.Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Daliao River,

- China: Positive matrix factorization and factor analysis with non-negative constraints[J]. *Chin Sci Bull*, 54: 3817-3822. (in Chinese).
- 刘国卿, 张干, 刘德全, 等. 2008. 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*, 28(7): 588-592. Liu G Q, Zhang G, Liu D Q, et al. 2008. Distribution characters and source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Shenzhen Nantou Island[J]. *China Environmental Science*, 28(7): 588-592. (in Chinese).
- 陆春松, 牛生杰, 岳平, 等. 2011. 南京冬季雾多发期边界层结构观测分析[J]. *大气科学学报*, 34(1): 58-65. Lu C S, Niu S J, Yue P, et al. 2011. Observational research on boundary layer structure during high incidence period of winter fog in Nanjing[J]. *Trans Atmos Sci*, 34(1): 58-65. (in Chinese).
- Miguel A H, Eiguren-Fernandez A, Jaques P A, et al. 2004. Seasonal variation of the particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and of major aerosol species in Claremont, California[J]. *Atmos Environ*, 38(20): 3241-3251.
- 牛红云, 王荟, 王格慧, 等. 2005. 南京大气气溶胶中多环芳烃源识别及污染评价[J]. *中国环境科学*, 25(5): 544-548. Niu H Y, Wang H, Wang G H, et al. 2005. Source identification and pollution evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbon in atmospheric aerosols in Nanjing City[J]. *China Environmental Science*, 25(5): 544-548. (in Chinese).
- Ravindra K, Benes L, Wauters E, et al. 2006. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities[J]. *Atmos Environ*, 40: 771-785.
- Sofowote U M, McCarry B E, Marvin C H. 2008. Source apportionment of PAH in Hamilton Harbour suspended sediments: Comparison of two factor analysis methods[J]. *Environmental Science & Technology*, 42(16): 6007-6014.
- 汤莉莉, 沈宏雷, 汤蕾, 等. 2013. 冬季南京北郊大气气溶胶中水溶性阴离子特征[J]. *大气科学学报*, 36(4): 489-498. Tang L L, Shen H L, Tang L, et al. 2013. Characteristics of water-soluble anions in atmospheric aerosol in northern suburb of Nanjing in winter[J]. *Trans Atmos Sci*, 36(4): 489-498. (in Chinese).
- Teixeira E C, Agudelo-Castañeda D M, Fachel J M G, et al. 2012. Source identification and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with atmospheric fine and coarse particles in the Metropolitan Area of Porto Alegre, RS, Brazil[J]. *Atmos Res*, 118: 390-403.
- Wongphatarakul V, Friedlander S K, Pinto J P. 1998. A comparative study of PM_{2.5} ambient aerosol chemical databases[J]. *Environmental Science & Technology*, 32(24): 3926-3934.
- 银燕, 童尧青, 魏玉香, 等. 2009. 南京市大气细颗粒物化学成分分析[J]. *大气科学学报*, 32(6): 723-733. Yin Y, Tong Y Q, Wei Y X, et al. 2009. The analysis of chemistry composition of fine-mode particles in Nanjing[J]. *Trans Atmos Sci*, 32(6): 723-733. (in Chinese).
- 于国光, 王铁冠, 朱先磊, 等. 2008. 北京市西北郊大气气溶胶中多环芳烃的源解析[J]. *环境化学*, 27(2): 245-250. Yu G G, Wang T G, Wei Y X, et al. 2008. Source apportionment of PAHs in aerosol in northwest of Beijing[J]. *Environmental Chemistry*, 27(2): 245-250. (in Chinese).
- 于兴娜, 袁帅, 马佳, 等. 2013. 南京北郊 2011 年春季气溶胶粒子的散射特征[J]. *大气科学学报*, 36(3): 354-360. Yu X N, Yuan S, Ma J, et al. 2013. Scattering properties of aerosol in north suburb of Nanjing in spring 2011[J]. *Trans Atmos Sci*, 36(3): 354-360. (in Chinese).
- Zhang H, Hu D, Chen J, et al. 2011. Particle size distribution and polycyclic aromatic hydrocarbons emissions from agricultural crop residue burning[J]. *Environmental Science & Technology*, 45(13): 5477-5482.
- Zhou J, Wang T, Huang Y, et al. 2005. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and suburban sites of Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 61(6): 792-799.

Analysis of the characteristics and sources of PAHs in fine and coarse particulate matter in four seasons in Nanjing

FAN Shuxian¹, HE Jiabao^{2,3}, MENG Qingzi³, SUN Yu³, ZHANG Jian³, ZHANG Yue³

¹ Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of the China Meteorological Administration (NUIST), Nanjing 210044, China;

² Environment Monitoring Center of Ningbo, Ningbo 315000, China;

³ School of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China;

Synchronous sampling of particulate matter (PM) was conducted in urban and suburban sites in Nanjing to understand the characteristics and sources of PAHs within PM in each season (November 2009, autumn; January 2010, winter; April 2010, spring; July 2010, summer). PAHs associated with fine PM (PM_{2.5}) and coarse PM (PM_{2.5-10}) at the different sites and in the different seasons were comprehensively and comparatively analyzed.

The concentrations of PAHs in fine and coarse particles ranged from 19.11 to 131.31 ng · m⁻³ and 17.77 to

$134.85 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively. Similarities between PAH profiles at the two sites were identified by the coefficient of divergence (CD), which is a self-normalizing parameter used to evaluate the degree of divergence between two sets of data. The CD value of the two sites was 0.13 and 0.14 for fine and coarse particles, respectively, which indicated that PAHs at the two sites displayed similar daily variation. The concentrations and profiles of 16 PAHs from the different sites were nearly the same, all of which meant that PAHs at the two sites had the same sources and pollution processes. The concentrations of $\text{PM}_{2.1}$ -PAHs at the two sites followed the order winter>spring>autumn>summer, while $\text{PM}_{2.1-10}$ -PAHs were ordered autumn>winter>spring>summer. Generally, PAHs in Nanjing were distributed more in fine than coarse particulates, and the mean proportion of $\text{PM}_{2.1}/(\text{PM}_{2.1}+\text{PM}_{2.1-10})$ was 55%. The proportion values in autumn, winter, spring and summer were 41%、6%、1%、d 50%, respectively. Different from other seasons, PAHs in autumn were more abundant in coarse particulates, which may be attributable to the distinctive source types and unique pollution form of local emissions in this season. Additionally, the proportion of coarse particles in autumn increased with the pollution level, while the proportion of fine particles in spring and winter increased with the pollution level.

The abundant PAH species in fine and coarse particles suggested that the main source of PAHs in Nanjing is vehicular exhaust, and fine particles could be more influenced by vehicular exhaust than coarse particles. Besides, coal/coke sources could influence coarse particles more than fine particles. The combined action of local emissions and regional transport led to the PAHs from different sites being characterized by the same sources and pollution processes. Regional transport of air masses contributed substantially to the PAH concentrations in Nanjing. In autumn, local emissions dominated the abundance of PAHs, and the air masses that influenced coarse particles were more local. The PAHs in summer were influenced by local sources as well as the dilution by clean air from the southwest; the pollution forms for fine and coarse particles were similar. In spring, the polluted air masses from east-northeast to south contributed to the accumulation of PAHs in fine and coarse particles, and the effect on fine particles was more serious than on coarse particles. In winter, the polluted air masses from north-northwest to northeast and local emissions contributed equally to the accumulation of PAHs, and regional transport had a greater impact on fine particles.

Source apportionment by PCA showed that different seasons had different source types. The leading sources of PAHs in Nanjing were vehicle exhaust, followed by coal/coke. The main sources for $\text{PM}_{2.1}$ -PAHs in both spring and winter were vehicle exhaust and coal/coke, while for $\text{PM}_{2.1-10}$ -PAHs in these two seasons another source—wood combustion—was apparent. In summer, there was only one source type—vehicle exhaust—for $\text{PM}_{2.1}$ -PAHs; while for $\text{PM}_{2.1-10}$ -PAHs there were two source types—vehicle exhaust and biomass burning. In autumn, the sources of $\text{PM}_{2.1}$ -PAHs were vehicle exhaust, biomass burning and coal/coke. The primary source for $\text{PM}_{2.1-10}$ -PAHs was a mixed source: biomass burning and coal/coke, while the secondary source was vehicle exhaust, whose contribution rate was smaller than for $\text{PM}_{2.1}$ -PAHs. In particular, biomass burning contributed greatly to the PAHs in autumn, perhaps because of the unique source types and dominance of local emissions in autumn that made the distribution of PAHs in this season different from other seasons.

particulate matter; PAHs; distribution; regional transport; source apportionment

doi:10.13878/j.cnki.dqkxxb.20140314003

(责任编辑:张福颖)