

哈尔滨市大气气相中多环芳烃的研究

马万里¹, 李一凡^{1,2*}, 孙德智^{1,3}, 齐虹¹, 刘丽艳¹, 张志¹, 田崇国¹, 沈吉敏¹

(1. 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室国际持久性有毒物质联合研究中心, 哈尔滨 150090; 2. Science and Technology Branch, Environment Canada, Toronto, Ontario M3H5T4, Canada; 3. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 在哈尔滨地区 8 个采样点同时安装了 PUF 大气被动采样器, 研究了该地区 2007 年春季(1 月末~ 4 月末) 大气气相中多环芳烃的含量和分布特征. 结果表明, PUF 大气被动采样器主要采集了大气气相中三环和四环的多环芳烃, 占总量的 91.22%~96.37%, PAHs 的浓度具有明显的功能区差异, 依次为: 市区(356.49 ng/d), 郊区(162.65 ng/d), 农村(278.35 ng/d), 偏远地区(183.99 ng/d), 市区大气中多环芳烃的浓度是农村的 2 倍, 偏远地区的 3 倍. 污染源是影响大气中多环芳烃含量高低的主要因素, 通过特征分子含量比值法对该地区大气中多环芳烃的来源进行了初步研究, 结果表明, 哈尔滨地区城市大气中多环芳烃主要来自于燃煤, 农村大气中的多环芳烃主要来自于农作物秸秆的燃烧. 利用毒性当量因子法对该地区大气气相中多环芳烃的健康风险进行了评价, 具有与浓度分布类似的功能区差异, 表明市区和农村地区大气中 PAHs 对于人们的健康存在较大潜在威胁. 通过安装平行采样器, PUF 被动采样器具有很好的重现性, 研究表明, 可以用于城市尺度多个采样点大气中多环芳烃的同时研究.

关键词: 被动采样; 多环芳烃; 大气; 哈尔滨; 毒性当量因子

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3167-06

Gaseous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Harbin Air

MA Wan-li¹, LI Yi-fan^{1,2}, SUN De-zhi^{1,3}, QI Hong¹, LIU Li-yan¹, ZHANG Zhi¹, TIAN Chong-guo¹, SHEN Ji-min¹

(1. International Joint Research Centre for Persistent Toxic Substances (IJRC-PTS), State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Science and Technology Branch, Environment Canada, Toronto, Ontario M3H5T4, Canada; 3. School of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Polyurethane foam passive air samplers (PUF PAS) were fixed at eight sampling sites in Harbin Region concurrently to research atmospheric concentration and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Spring of 2007 (January to April). Results showed that the PUF PAS mostly absorbed the 3-4 ring PAHs, which accounted for 91.22%–96.37% comparing to total concentration. Total PAHs concentration had obvious area difference from urban to remote areas, such as 356.49 ng/d for urban, 162.65 ng/d for suburban, 278.35 ng/d for rural and 183.99 ng/d for background, with ratios of urban atmospheric concentration to rural concentration more than 2, three times higher than that of remote area. The atmospheric concentration was significantly affected by sources. Sources of PAHs in air of Harbin Region were investigated by diagnostic ratios, which indicated that coal and biofuel combustion were the main sources of PAHs in air of urban and rural area, respectively. The toxic equivalence factor (TEF) was used for health risk assessment, with similar area difference to concentration distribution, which implying bigger potential health risk for urban and rural people than other areas. Good reproducibility of PUF passive air sampler was confirmed by one pair of passive samplers deployed at an urban site. The results of the study demonstrated the capability of PUF PAS to monitor atmospheric PAHs in a city scale at the same time.

Key words: PUF passive air sampler; PAHs; air; Harbin City; toxic equivalence factor

多环芳烃(PAHs)作为环境中一种广泛存在的持久性有毒物质(persistent toxic substances, PTSs), 因其具有生物富集性、致癌性和远距离迁移性, 并且有些 PAHs 还具有“三致”效应, 受到广泛关注. PAHs 主要来自于人类活动, 如煤的燃烧、垃圾焚烧、焦化厂、炼油厂以及汽车等机动车辆尾气排放. 大气是影响环境中 PAHs 迁移转化的重要介质, PAHs 能共存于气相和大气颗粒物上, 通过干湿沉降进入地表土壤、植物和水体等环境介质中, 并且大气中的 PAHs 能够通过大气流动传播到偏远地区^[1], 甚至极地环境^[2], 所以研究大气中 PAHs 的分布特征, 对评价其

在环境中的迁移转化规律和环境影响评价具有重要意义.

大气主动采样技术一直是国内外研究大气中 PTSs 的主要手段, 能够对采样体积进行准确定量, 但是因其费用高、需要电力等缺陷限制了其在大范围内同时进行大气样品采集, 所以近年来, 各种被动

收稿日期: 2008-12-23; 修订日期: 2009-04-01

基金项目: 城市水资源与水环境国家重点实验室自主课题项目 (2008DX01)

作者简介: 马万里(1982~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气中持久性有毒物质的迁移转化, E-mail: mawani002@163.com

* 通讯联系人, E-mail: ijrc_pts_paper@yahoo.com

采样技术得到飞速发展,如半渗透膜装置(semipermeable membrane devices, SPMD)^[3]、聚氨酯泡沫材料(polyurethane foam, PUF)^[4]和离子交换树脂(XAD filled tubes)等^[5],由于其具有价格低廉,安装使用方便、无需能耗等优点,在全球范围内得到了广泛使用.其中,PUF 被动采样技术因其具有详细的实验室模拟理论基础和场地监测数据验证,被广泛用在国家尺度^[6,7],地区尺度^[8,9],甚至全球尺度^[10]大气中研究 PTSs 的分布特征.

东北地区作为我国的老工业基地,近5年来,随着我国振兴东北老工业基地政策的实施,工业化、城市化发展迅速,PAHs 的污染源也随之增加,由此而引起的大气中 PAHs 的环境危害也不容忽视,然而关于这方面的研究比较少,为此本实验选择哈尔滨地区作为研究区域,利用 PUF 被动采样技术于 2007 年 1 月末~4 月末进行大气样品的采集,8 个 PUF 被动采样器按照采样点功能区不同(市区-郊区-农村-偏远地区)布设,通过研究该地区大气中 PAHs 的含量,不同功能区的分布规律,并进一步对 PAHs 污染来源和环境风险评价进行初探,以期为环境保护提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 试剂和标样

有机溶剂丙酮,正己烷,二氯甲烷,异辛烷均为农残级,购于美国 J. T. Baker 公司.净化用硅胶购于美国 Dikma 公司,使用之前需在马弗炉中灼烧(130℃) 16 h,冷却至室温备用;无水硫酸钠分析纯,购于天津光复化学试剂厂,于 600℃马弗炉中灼烧 6 h,冷却备用. PAHs 混合标样,含有美国环保局规定的 16 种优控 PAHs: naphthalene (Nap), acenaphthylene

(Acy), acenaphthene (Ace), fluorene (Flo), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Flu), pyrene (Pyr), benz[a] anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo [b] fluoranthene (BbF), benzo [k] fluoranthene (BkF), benzo [a] pyrene (BaP), indeno[1, 2, 3- cd] pyrene (Ind), dibenz[a, h] anthracene (DahA), benzo[g, h, I] perylene (BghiP), 购于美国 Supelco 公司.

1.2 采样点布设

2007 年 1 月末~4 月末,依据功能区划分,在哈尔滨地区系统布设 8 个采样点,分别为:市区 3 个 (Urban, UR), 郊区 1 个 (Suburban, SU), 农村 3 个 (Rural, RU), 偏远地区 1 个 (Background, BA), 其中采样点的选择要远离点源污染, PUF 采样器的安装高度> 1.5 m, 偏远地区采样点布设在林场. 采样点分布和详细情况如图 1 和表 1 所示.

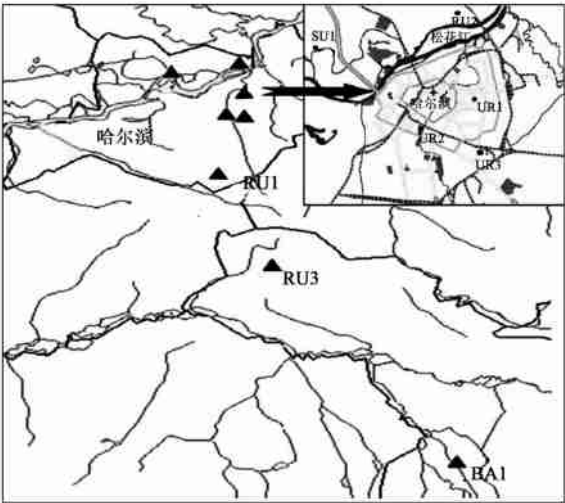


图 1 哈尔滨地区采样点分布

Fig.1 Locations of sampling sites in Harbin Region

表 1 2007 年哈尔滨地区 PUF 被动采样点情况

Table 1 Description of the PUF sampling sites in Harbin Region in 2007

名称	纬度	经度	高度/m	采样时间(月-日)	地点
RU2	45°49' N	126°40' E	21	01-26~ 04-27 (共 91 d)	农村, 哈尔滨东北 20 km 处
SU1	45°48' N	128°31' E	6	01-26~ 04-27 (共 91 d)	居民区, 哈尔滨西北 10 km 处
UR1	45°45' N	126°40' E	6	01-25~ 04-29 (共 94 d)	市区居民区, 市区
UR2	45°43' N	126°37' E	18	01-30~ 04-27 (共 89 d)	市区某大学校园, 市区
UR3	45°42' N	126°40' E	10	01-28~ 04-26 (共 88 d)	工业区某高中校园, 市区
RU1	45°37' N	126°36' E	10	01-29~ 04-26 (共 87 d)	农村, 哈尔滨西南 20 km 处
RU3	45°21' N	126°44' E	8	01-27~ 04-28 (共 91 d)	农田, 哈尔滨东南 40 km 处
BA1	44°53' N	127°09' E	20	01-27~ 04-28 (共 91 d)	林地, 哈尔滨东南 115 km 处

1.3 样品的采集

本研究所使用的 PUF 被动采样器, 根据文献 [11] 设计而成, 其原理为: 用于吸附 PAHs 的 PUF, 安

装在 2 个不锈钢圆盖之间, 圆盖之间含有空隙, 其中下部圆盖底部有 6 个圆孔, 空气可以通过中间空隙进入, 从底部圆盖的圆孔中流出, 其作用力来自于空

气分子的扩散作用和 PUF 与空气之间的浓度差, 主要采集大气气相中的 PAHs, 其原理已得到深入的研究^[11]. 本研究所用 PUF 规格为: 直径 15 cm, 厚度 1.45 cm, 表面积 420 cm², 质量 5.12 g, 体积 256 cm³, 密度 0.02 g/cm³. 采样前, 需要把 PUF 进行净化, 具体操作为: 先用热的肥皂水把 PUF 清洗一遍, 然后用丙酮萃取 24 h, 再用正己烷萃取 24 h, 最后放在真空干燥器内干燥, 干燥后的 PUF 放到玻璃瓶中, 置于 -20℃冰柜中密封保存.

PUF 被动采样器和干净的 PUF 被密封带到采样地点, 安装前, 把采样器表面, 用蘸取丙酮的脱脂棉进行擦洗, 然后把 PUF 安装到采样器里, 3 个月后取出 PUF, 放到原来的玻璃瓶中, 密封后, 尽快带到哈尔滨工业大学国际持久性有毒物质联合研究中心 (IJRG-PTS), 置于 -20℃冰柜中密封保存.

1.4 样品的处理

PUF 大气样品的处理过程详见文献[6]. 具体操作为: 加入 4 种代标 naphthalene-D8、fluorene-D10、pyrene-D10、perylene-D12 后, PUF 样品通过丙酮和正己烷混合液 (1:1, 体积比) 索氏提取 24 h, 提取液经过旋转蒸发仪浓缩后, 通过活化后的硅胶层析柱分离净化 (依次加入 7 g 硅胶, 2 cm 无水硫酸钠), 用 70 mL 正己烷和二氯甲烷混合液 (1:1, 体积比) 淋洗后, 浓缩氮气吹脱后, 定容到 1 mL, 用于 GC-MS 分析.

1.5 样品的分析

16 种 PAHs 在 Agilent 6890N 型气相色谱仪和 Agilent 5973 质谱仪上进行, 色谱柱为 HP-5MS 型 (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 升温程序为: 柱温 90℃ 保持 1 min, 然后以 10℃/min 的速度升温到 180℃, 保持 1 min, 再以 3℃/min 的速度升温到 280℃, 保持 20 min. 16 种 PAHs 采用外标法进行定量.

1.6 质量控制与质量保证

实验过程中所有操作都要经过严格质量控制, 为检验空白污染, 8 个采样点中共设置 3 个场地空白和 2 个实验室空白, 通过分析在空白中可以检测到少量的 NaP 和 Phe, 4 种代标的回收率分别为: naphthalene-D8 (104.40 ± 16.25) %、fluorene-D10 (74.95 ± 21.07) %、pyrene-D10 (63.12 ± 10.15) %、perylene-D12 (37.00 ± 5.59) %. 文中给出的数据均经过空白校正和代标回收率校正.

2 结果与讨论

2.1 PAHs 的浓度和分布特征

表 2 为哈尔滨地区 2007 年春季大气气相中

PAHs 的浓度, 其中最大值出现在哈尔滨的工业区 (UR3), 最小值出现在偏远地区的大气气相中 (BA1), PAHs 的浓度具有明显的地区差异, 浓度从高到低依次为: 市区 356.49 ng/d, 郊区 162.65 ng/d, 农村 278.35 ng/d, 偏远地区 183.99 ng/d. 市区内 PAHs 的浓度明显高于其他功能区, 其主要原因可能是市区内大量存在的 PAHs 污染源, 如汽车尾气、取暖燃煤、工业排放等, 其中取暖用煤可能是该地区春季大气中 PAHs 的主要污染源, 哈尔滨地区供暖在每年的 4 月 15 日结束, 本研究中的 PUF 被动采样器采集时间为 1 月末~ 4 月末, 正好处在采暖期, 市区供暖燃烧用煤会产生大量 PAHs, 从而导致大气中 PAHs 浓度增加.

人类活动是城区环境中 PAHs 的主要来源, 主要包括煤或石油等燃料的不完全燃烧. 在本研究中, 大气气相中 PAHs 的浓度最大值出现在 UR3, 该采样点处在哈尔滨地区的主要工业区内, 金属冶炼和石油化工等工业是导致该采样点高含量 PAHs 的原因, 其他 2 个市区采样点 (UR1、UR2) 尽管处在工业区, 但由于城市汽车尾气排放和取暖用煤燃烧等的影响, 其大气浓度也明显高于其他功能区. 为了便于研究城市对周围环境的影响效应, 在城市上风向的郊区布设了一个采样点 (SU1), 尽管该采样点安装在居民区内, 由于四周比较空旷, 风力作用会对该居民区大气中的 PAHs 产生稀释作用, 所以导致其大气气相中 PAHs 的浓度较低. 3 个农村采样点 (RU1、RU2、RU3) 大气气相中也含有较高浓度的 PAHs, 其污染源也来自于农村地区的供暖, 东北地区农村冬春两季大多采用燃烧秸秆和木材取暖, 有研究表明中国北部平原地区由于冬季采样煤炭和秸秆等取暖普遍存在, 导致市区和农村地区大气中 PAHs 的浓度没有明显的差距^[12]. 为了与城市大气形成对照, 在距离哈尔滨 115 km 处的林场设置了一个采样点 (BA1), 此采样器被安装在一电视塔上, 周围没有其他污染源, 该采样点处在一小城镇的下风向, 该城市产生的多环芳烃会经过大气的迁移运动对其产生影响, 可能是导致其周围大气气相中较高浓度 PAHs 的主要原因, 并且其大气气相浓度比处于城市上风向的郊区点 PAHs 的还要高.

研究表明, PUF 被动采样器能够获得大气中 PAHs 的准确浓度, 但是受多种因素的影响, 主要影响因素为采集气体体积. 采样体积可以通过采样时间和采样速率计算, 大量研究表明 PUF 的采样速率在 3~4 m³/d 之间^[6,11]. 假定该地区采样速率为

表2 哈尔滨大气气相中 16 种 PAHs 的浓度/ $\text{ng}\cdot\text{d}^{-1}$
Table 2 Concentrations of 16 PAHs in the gaseous phase of Harbin/ $\text{ng}\cdot\text{d}^{-1}$

化合物	UR1	UR2	UR3	SU1	RU1	RU2	RU3	BA1
Nap	3.36	6.48	4.39	1.55	3.33	3.92	2.41	2.54
Acy	0.83	1.91	1.70	0.29	0.76	0.67	0.44	0.28
Ace	6.87	8.81	11.37	3.81	10.33	9.93	6.87	5.66
Flo	17.63	15.27	20.47	15.12	24.56	25.19	14.22	17.98
Phe	112.26	153.17	210.71	82.37	131.73	117.26	153.05	95.07
Ant	3.52	6.02	7.51	2.03	4.34	4.32	3.76	2.29
Flu	47.25	72.27	83.26	29.23	49.12	38.09	65.52	34.25
Pyr	36.44	49.37	80.52	18.53	35.86	32.51	33.70	17.37
BaA	3.71	6.47	7.31	1.63	3.84	3.53	3.10	1.33
Chr	6.94	10.79	12.47	3.35	7.14	5.65	6.17	3.08
BbF	4.83	7.89	8.62	2.19	5.63	3.85	3.85	1.91
BkF	1.39	2.34	2.49	0.58	1.60	1.06	1.08	0.52
BaP	0.88	1.90	1.89	0.24	1.22	0.78	0.63	0.14
IcdP	2.32	5.98	5.09	0.85	2.66	1.96	2.02	0.78
DahA	0.45	1.21	1.01	0.17	0.52	0.47	0.39	0.16
BghiP	2.09	5.39	4.61	0.70	2.50	1.82	1.71	0.62
$\sum_{16}\text{PAHs}$	250.76	355.27	463.44	162.65	285.13	251.00	298.92	183.99

3.5 m³/d, $\sum_{16}\text{PAHs}$ 的浓度分布在 46.47~132.41 ng/m^3 之间, 高于加拿大的多伦多地区(3.53~61.4 ng/m^3)^[13], 低于中国的北京地区(492 ng/m^3)^[14].

为了研究 PUF 被动采样器的可重现性, 在 UR1 采样点, 平行放置了 2 个采样器, 2 个采样器内的目标物具有很好的相关性, 其相关性系数 $R^2 > 0.997$, 表明该类型 PUF 被动采样器具有相同的吸附能力, 可以用来同时安装在不同的采样点进行大气气相中 PAHs 的采集, 具有很好的可比性和适用性. 通过单方差分析(one-way ANOVA analysis), 在 95% 置信区间内, 2 个采样器得到的 PAHs 的浓度值不存在显著差异性, 从而说明这种 PUF 被动采样器具有很好的重现性.

2.2 PAHs 的含量特征

哈尔滨地区大气气相中 PAHs 的含量组成分布特征如图 2 所示, 分子量小、低环的 PAHs 占主要部分, 其中 3 环和 4 环的 PAHs 占总量的 91.22%~96.37%, 略高于 2005 年春季中国城市大气中 3 环和 4 环占的比例^[15], 其中以 Phe、Flo、Pyr 为主, 这些低环的 PAHs 含有较高的蒸汽压, 容易挥发, 所以大多数存在于气相中, 而高分子量的 PAHs 具有低的挥发性和较高的 $\lg K_{ow}$ 值则较易吸附到颗粒物上.

在 PUF 被动采样器中, 采样材质 PUF 被固定在 2 个圆盖之间, 所以不会受到颗粒物沉降的影响, 理论上只有气体分子通过分子扩散可以被 PUF 吸附, 所以存在于气相里的低环 PAHs 能够被 PUF 被动采样器捕获, 但是实验结果表明, 仍有少量的高环

PAHs 能够检测到, 其中 5 环和 6 环的 PAHs 占总量的 2.24%~6.95%, 说明颗粒态的 PAHs 也能够被 PUF 被动采样器捕获, 此研究结果与文献[15, 16] 的研究结果相似.

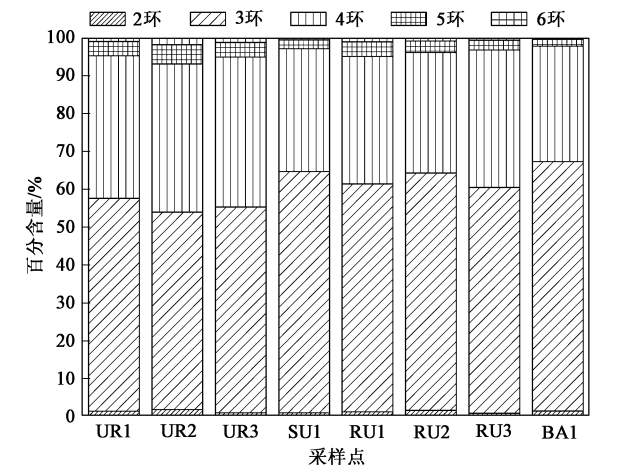


图 2 哈尔滨地区大气中不同环数 PAHs 分布特征
Fig.2 Compositions of PAHs with different rings in the air of Harbin Region

2.3 PAHs 的来源解析

环境中 PAHs 含有很多污染源, 通常不同的污染源产生的 PAHs 具有不同的特征, 所以可以利用这种差异判断来源. 特征化合物含量比值法是最常用的一种辨别大气中 PAHs 污染源的定性方法. Flu/(Flu+ Pyr) 和 IcdP/(IcdP+ BghiP) 常用来区分大气中 PAHs 来自于油类或者煤、植物等的不完全燃烧. 通常, 当 Flu/(Flu+ Pyr) 的比值 > 0.5 时, PAHs 来源为煤或者生物质的燃烧, Flu/(Flu+ Pyr) 的比值 < 0.4

时,说明 PAHs 来源于石油的燃烧,Flu/(Flu+ Pyr) 的比值介于 0.4 和 0.5 之间时则表明来自于液化化石燃料的燃烧;当 IcdP/(IcdP+ BghiP) 的比值> 0.5 时,也表明 PAHs 来源为煤或者生物质的燃烧^[17]. 本研究中,Flu/(Flu+ Pyr) 和 IcdP/(IcdP+ BghiP) 的平均比值分别为:0.59±0.05 和 0.53±0.01,如图 3 所示. 根据上述讨论,可以判断出哈尔滨地区大气中 PAHs 主要来自于燃煤和生物质的燃烧,正如 2.1 中所讨论的,采样时间处在供暖期,市区主要通过燃煤供暖,农村地区则主要靠燃烧秸秆取暖.

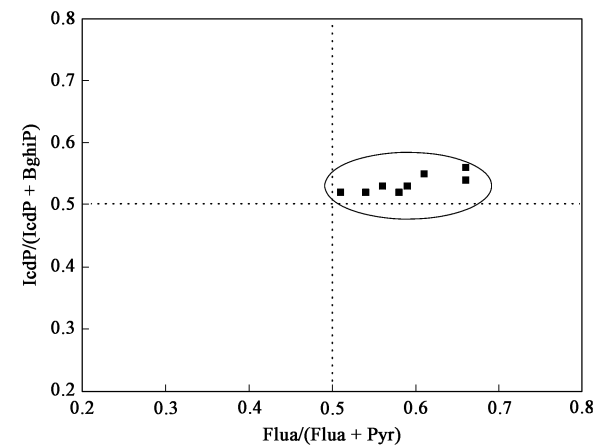


图 3 质量浓度比值法用于大气中 PAHs 来源辨别比较
Fig. 3 Comparison of diagnostics in air for source of PAHs

2.4 PAHs 的健康风险评价

通常,低分子量 PAHs 具有显著的急性毒性,而高分子量的 PAHs 具有潜在的毒性(致癌性). PAHs 的致癌性研究的比较早,于 20 世纪初就有研究表明大气中的 PAHs 与居民肺癌发病有明显的相关性. Nisbet 等^[18] 于 1992 年,引入了毒性当量因子(toxic equivalence factor, TEF)的概念来分析环境中 PAHs 的致癌风险,通过毒性试验估算各 PAHs 单体的致癌能力,从而得出各 PAHs 相对于 Bap 的 TEF,TEF 值越大,说明其致癌毒性越强,使用 TEF 可以计算各 PAHs 单体的毒性当量浓度(BaP_{eq})和总毒性当量浓度. 本研究使用 Nisbet 等提出的 TEF 值来计算哈尔滨地区大气中的各单体的 BaP_{eq},结果如表 3 所示. 从中可以看出,总毒性当量浓度值也具有明显的功能区差异,与该地区大气中 PAHs 浓度大小的分布规律相同,其大小依次为市区(2.32 ng/m³)> 农村(1.27 ng/m³)> 郊区(0.50 ng/m³)> 偏远地区(0.44 ng/m³),与国内相关标准比较可以看出,所有采样点大气气相中 PAHs 的总毒性当量浓度都低于我国

1996 年 10 月 1 日起实施的《环境空气质量标准》(GB 3095-1996)中规定的 10 ng/m³. 其中毒性相对较大的 Bap、DahA、IcdP、BaA、BbF 和 BkF 等大分子量的同系物,主要分布在大气颗粒相中,PUF 被动采样器主要采集大气气相中的 PAHs,所以本研究得到的毒性当量浓度仅反应了该地区大气气相中 PAHs 的贡献,颗粒相中 PAHs 的影响也不容忽视,有待进一步研究.

表 3 大气中 PAHs 的 BaP_{eq} 值/ng·m⁻³
Table 3 Value of BaP_{eq} of PAHs in air/ng·m⁻³

PAHs	TEFs	市区	郊区	农村	偏远地区
Nap	0.001	0.00	0.00	0.00	0.00
Acy	0.001	0.00	0.00	0.00	0.00
Ace	0.001	0.00	0.00	0.00	0.00
Flo	0.001	0.01	0.00	0.01	0.01
Phe	0.001	0.05	0.02	0.04	0.03
Ant	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
Flu	0.001	0.02	0.01	0.01	0.01
Pyr	0.001	0.02	0.01	0.01	0.00
BaA	0.1	0.17	0.05	0.10	0.04
Chr	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01
BbF	0.1	0.20	0.06	0.13	0.05
BkF	0.1	0.06	0.02	0.04	0.01
BaP	1	0.45	0.07	0.25	0.04
DahA	1	1.28	0.24	0.63	0.22
IcdP	0.1	0.03	0.00	0.01	0.00
BghiP	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Σ BaP _{eq}	—	2.32	0.50	1.27	0.44

3 结论

- (1) PUF 被动采样器具有很好的重现性和适用性,能够很好地运用于城市尺度大气中 PAHs 的污染分布研究. 平行安装的 2 个采样器内 PAHs 浓度具有很好的相关性,其相关性系数 $R^2 > 0.997$,通过比较得出大气中的 PAHs 与功能区污染源布局有很好的相关性.
- (2) PUF 被动采样器主要捕集气相中 3~ 4 环的 PAHs,同时也能够捕集到少量的颗粒态 PAHs. 通过特征化合物含量比值可以得出哈尔滨地区春季大气气相中 PAHs 主要来自于取暖用燃煤和秸秆的燃烧.
- (3) TEF 健康风险评价结果显示哈尔滨地区大气气相中 PAHs 的总毒性当量也具有明显的功能区差异,尤其是市区和农村地区大气中 PAHs 对人类的健康存在较大的潜在威胁.

参考文献:

[1] Wang X P, Xu B Q, Kang S C, et al. The historical residue trends of DDT, hexachlorocyclohexanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in an ice core from Mt. Everest, central Himalayas,

- China [J]. *Atmos Environ*, 2008, **42**(27): 6699-6709.
- [2] Hung H, Blanchard T P, Halsall C J, *et al.* Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: Results from a decade of monitoring [J]. *Sci Total Environ*, 2005, **342**(1-3): 119-144.
- [3] Meijer S N, Ockenden W A, Steimle E, *et al.* Spatial and temporal trends of POPs in Norwegian and UK background air: implications for global cycling [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(3): 454-461.
- [4] Harner T, Shoeib M, Diamond M, *et al.* Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organochlorine pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(17): 4474-4483.
- [5] Wania F, Shen L, Lei Y D, *et al.* Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(7): 1352-1359.
- [6] Zhang Z, Liu L, Li Y F, *et al.* Analysis of polychlorinated biphenyls in concurrently sampled Chinese air and surface soil [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(17): 6514-6518.
- [7] Zhang G, Chakraborty P, Li J, *et al.* Passive atmospheric sampling of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in urban, rural, and wetland sites along the coastal length of India [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(22): 8218-8223.
- [8] Liu S Z, Tao S, Liu W X, *et al.* Seasonal and spatial occurrence and distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rural and urban areas of the North Chinese Plain [J]. *Environ Pollut*, 2008, **156**(3): 651-656.
- [9] Jawad F M, Zhang G, Nam J J, *et al.* Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(22): 8638-8645.
- [10] Pozo K, Hamer T, Wania F, *et al.* Towards a global network for persistent organic pollutants in air: Results from the GAPS Study [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(16): 4867-4873.
- [11] Shoeib M, Hamer T. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(19): 4142-4151.
- [12] Liu S Z, Tao S, Liu W X, *et al.* Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in north China: A winter-time study [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**(24): 8256-8261.
- [13] Motelay-Massei A, Harner T, Shoeib M, *et al.* Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. Seasonal trends for PAHs, PCBs and organochlorine pesticides [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(15): 5763-5773.
- [14] Tao S, Liu Y N, Lang C, *et al.* A directional passive air sampler for monitoring polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air mass [J]. *Environ Pollut*, 2008, **156**(2): 435-441.
- [15] 刘向, 张干, 李军, 等. 利用 PUF 大气被动采样技术监测中国城市大气中的多环芳烃[J]. *环境科学*, 2007, **28**(1): 26-31.
- [16] Santiago E C, Cayetano M G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in the Philippines derived from passive sampler with polyurethane foam disk [J]. *Atmos Environ*, 2007, **41**(19): 4138-4147.
- [17] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al.* PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. *Org Geochem*, 2002, **33**(4): 489-515.
- [18] Nisbet J C T, LaGoy P K. Toxic Equivalence Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regul Toxicol Pharm*, 1992, **16**(3): 299-300.