

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2017.0412

郭志明 刘頔 林田 等. 2018. 太原城区 PM_{2.5} 中多环芳烃、硝基多环芳烃的污染特征、来源解析和健康风险评估[J]. 环境科学学报, 38(3): 1102–1108

Guo Z M, Liu D, Lin T, et al. 2018. Concentration, source identification, and exposure risk assessment of PM_{2.5}-bound PAHs and nitro-PAHs in the atmosphere of Taiyuan[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 38(3): 1102–1108

太原城区 PM_{2.5} 中多环芳烃、硝基多环芳烃的污染特征、来源解析和健康风险评估

郭志明¹, 刘頔², 林田^{3,*}, 李军², 于志强², 张干²

1. 中国辐射防护研究院, 太原 030006

2. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640

3. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

收稿日期: 2017-07-30 修回日期: 2017-10-18 录用日期: 2017-10-18

摘要: 以 2013—2014 年期间太原城区大气细颗粒物 (PM_{2.5}) 为研究对象, 定量分析了其中多环芳烃和硝基多环芳烃的浓度. 结果显示, 太原城区 PM_{2.5} 中 16 种多环芳烃和 12 种硝基多环芳烃的浓度分别为 13.8~547 和 0.70~4.33 ng·m⁻³. 硝基多环芳烃浓度低于多环芳烃浓度 1~2 个数量级. 太原城区 PM_{2.5} 中多环芳烃最高值出现在冬季, 最低值出现在夏季, 冬季污染物浓度平均值高于夏季 20 倍, 主要是由于北方采暖期间取暖用煤量的增加使得多环芳烃排放量大幅提高; 与之不同的是, 硝基多环芳烃浓度季节变化并不显著, 冬季浓度均值与夏季差异小于 5 倍 (除 9-硝基蒽), 反映出硝基多环芳烃生成主要与机动车尾气排放有关, 其排放不受季节控制, 这与实际情况是吻合的. 此外, 基于因子分析和化合物比值结果发现, 太原城区大气 PM_{2.5} 中 9-硝基蒽有来自周边地区木材燃烧的贡献. 健康风险评估结果表明, 必须对多环芳烃排放进行有效控制来降低人群在冬季大气中的暴露风险; 对于硝基多环芳烃, 其健康风险更要引起足够的重视.

关键词: PM_{2.5}; 硝基多环芳烃; 浓度水平; 来源解析; 太原

文章编号: 0253-2468(2018)03-1102-07 中图分类号: X513 文献标识码: A

Concentration, source identification, and exposure risk assessment of PM_{2.5}-bound PAHs and nitro-PAHs in the atmosphere of Taiyuan

GUO Zhiming¹, LIU Di², LIN Tian^{3,*}, LI Jun², YU Zhiqiang², ZHANG Gan²

1. China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640

3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081

Received 30 July 2017; received in revised form 18 October 2017; accepted 18 October 2017

Abstract: Sixteen PAHs (16 PAHs) and twelve nitro-PAHs were measured in PM_{2.5} samples collected over one year (2013–2014) in Taiyuan. During the sampling period, concentrations of the total nitro-PAHs (0.70–4.33 ng·m⁻³) were one or two orders of magnitude lower than the total 16 PAHs (13.8–547 ng·m⁻³). 16 PAH concentrations exhibited their highest concentrations in winter and lowest concentrations in summer. The concentrations in winter were approximately 20-fold higher than those in summer, due to local PAH emissions related to intensive industrial activity and domestic coal combustion for heating. On the contrary, the difference of mean atmospheric concentrations of nitro-PAHs in winter and summer is less than 5-fold, with the exception of 9-nitroanthracene (9n-Ant), suggesting that they may come from secondary formation rather than direct combustion emission. Emission of nitro-PAHs did not exhibit seasonal variations, which is consistent with reality. Principal component analysis and isomer ratio results indicate that 9n-Ant partly originated from adjacent biomass burning. The results of exposure risk assessment suggest that it is necessary to control PAH emission in order to reduce the health risk from PAHs in Taiyuan, especially during the wintertime, while more attentions should be paid to prevent nitro-PAH pollution.

Keywords: PM_{2.5}; nitro-PAHs; concentration; source; Taiyuan

基金项目: 国家重点研发计划项目 (No.2017YFC0212000); 广州市科学研究专项重点项目 (No.201504010002)

Supported by the National Key R&D Program of China (No.2017YFC0212000) and the Guangzhou Science and Technology Plan Projects (No.201504010002)

作者简介: 郭志明 (1969—), 男, 副研究员, E-mail: GZM603@163.com; * 责任作者, E-mail: lintian@vip.gyig.ac.cn

Biography: GUO Zhiming (1969—), male, associate professor, E-mail: GZM603@163.com; * Corresponding author, E-mail: lintian@vip.gyig.ac.cn

1 引言(Introduction)

多环芳烃(PAHs)是一类环境中广泛存在的持久性有机毒害污染物,其污染来源和环境归趋已成为当前环境科学领域的研究热点(Keyte *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2013).近年来,随着城市化进程的日益加快,交通运输和各种工矿企业获得飞速发展,使得城市大气环境问题(如 PM_{2.5})呈现出日益严峻的趋势(Wang *et al.*, 2012).研究表明,我国城市大气重污染地区空气中往往含有高浓度 PAHs,通过比值法、因子分析法和多元回归模型对大气颗粒物中 PAHs 来源进行解析,可在一定程度上有助于了解城市大气污染状况(He *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2016a; 2016b; Meng *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2015).

PAHs 具有致癌、致畸、致突变的“三致”毒性,是目前已知环境中最大量的具有致癌性的单一化学物种.在已知的 1000 多种致癌物质中,PAHs 的数量占 1/3(PAHs 及其衍生物具有致癌性的已超过 400 种)(高少鹏等, 2006).其中,多环芳烃(PAHs)中苯并[α]芘是一种较强的致癌物.煤、石油、天然气等化石燃料的燃烧,即工业废气和汽车尾气排放是目前我国城市大气中 PAHs 的主要来源.硝基多环芳烃(nitro-PAH)是一类带有一个或多个硝基的多环芳烃化合物,是近 20 年大气环境中新发现的具有直接致突变活性的有机毒害污染物.nitro-PAHs 广泛存在于大气颗粒物,尤其是交通源颗粒物表面含有大量 nitro-PAHs,虽然其浓度较 PAHs 低 1~2 个数量级,但其致突变和致癌潜力可达 PAHs 的 10~1000 倍,如 1,8-二硝基芘(Durant *et al.*, 1996; WHO, 2003).目前研究发现,大气环境中的 nitro-PAHs 类化合物主要来自于 2 条途径:一是不完全燃烧产生的一次排放,二是由大气发生二次化学反应产生的二次转化.二次转化有 2 种途径:气态 PAHs 被环境中的 OH 或 NO₃ 自由基氧化;颗粒态 PAHs 经与 N₂O₅ 或 HNO₃ 发生非均相反应(Nielsen, 1984).

太原作为全国能源重化工基地和资源型老工业城市,大气颗粒物污染严重,采暖季霾天气频繁出现.本文以太原城区大气细颗粒物(PM_{2.5})为研究对象,分析城区四季 PM_{2.5} 中 16 种美国环保署优控 PAHs 和近年来受关注的 nitro-PAHs 的污染水平,利用比值判断法和因子分析对大气中的 PAHs 来源

进行解析,运用健康风险评估模型进行 PAHs 的健康风险评估,以期认识和治理太原城区大气环境污染提供依据.

2 样品采集和分析(Materials and methods)

2.1 室外样品采集

利用 PM_{2.5} 大流量大气采样器采集太原城区 2013 年 10 月—2014 年 7 月 PM_{2.5} 样品.采样地点为中国辐射防护研究院内一栋 9 层高大楼(112.57°E, 37.80°N),距地面高度约 25 m,地处城区核心区,距离学府街主干道直线距离约 50 m,周边为商业区和居民区,四面空旷无高层建筑物遮挡.采样时间段分为秋、冬、春、夏 4 个季节,每季度采集 4 个样品,每次采样时间为 24 h,共采集样品 16 个.

采样前,将微孔石英纤维滤膜用铝箔纸包好,在马弗炉中以 450 °C 焙烧 5 h,放入恒温恒湿箱中平衡 24 h 后称重待用.用处理过的脱脂棉蘸取酒精擦洗所有与滤膜有接触的金属框架,少量多次擦洗干净.采样的同时记录温度、湿度、风速和风向等各种气象数据.采样完毕后将滤膜对折放回铝箔纸中密封保存,样品放在 -20 °C 冰箱里保存.

2.2 实验室 PAHs 浓度分析

将滤膜装入 150 mL 鸡心瓶中,分别加入 5 种氘代 PAHs 回收率指示物(NAP-d8、ACE-d10、PHE-d10、CHR-d12、perylene-d12)和 2 种氘代 nitro-PAHs 回收率指示物(9n-ANT-d9 和 6n-CHR-d11),加入二氯甲烷超声抽提 3 次.提取液混合后经旋转蒸发浓缩至 5 mL,用正己烷进行溶剂转换,浓缩至 1 mL.过硅胶/氧化铝层析柱分离净化,冲洗液是二氯甲烷和正己烷(1:1,体积比).PAHs 馏分用氮吹浓缩至 0.2 mL,加入六甲基苯作为内标定量物质,进行仪器分析.

目标化合物使用气相质谱 GC-ECNI-MS (Agilent GC7890 与 5975C MSD 联用),PAHs 和 nitro-PAHs 分别采用 EI 源(Electron Impact)和 ECNI 源(Electron Capture Negative Ion)进行检测.石英毛细管色谱柱:HP-5MS,30 m×0.25 mm×0.25 μ m.气相色谱条件:进样口温度为 290 °C,连接口温度为 300 °C,进样体积为 1 μ L,载气为高纯氦气.色谱柱温度程序为:对于 PAHs,50 °C 保持 1 min,10 °C·min⁻¹升温至 150 °C,3 °C·min⁻¹升温至 280 °C,保持 20 min;对于 nitro-PAHs,以 15 °C·min⁻¹从 60 °C 升温到 150 °C,再以 5 °C·min⁻¹升温至 300 °C,保持 15 min.PAHs

的定性主要依据其特征离子和色谱保留时间,同时与标准物质的质谱图进行对照.定量采用内标法和五点校正曲线进行.所有化合物浓度未进行回收率校正.测定的目标化合物见表 1.本实验样品分析中增加 1 个方法空白和 1 个样品平行样,5 种氘代 PAHs 和 2 种氘代 nitro-PAHs 回收率结果均高于 80%,上述所有质量控制结果均满足实验要求.

2.3 健康风险评价模型

健康风险评价模型主要基于 PAHs 浓度及其相

应的以 BaP 为参照的致癌等效因子(TEF) (Nisbet *et al.*, 1992) 来计算以 BaP 为参照的致癌等效浓度(TEQ),评估 PAHs 通过 PM_{2.5}暴露途径对人群的终身致癌风险.PAHs 致癌风险根据公式(1)进行计算.

$$TEQ = \sum_{i=1}^n C_i \times TEF_i \quad (1)$$

式中,TEQ 为测定的 PAHs 总致癌等效浓度($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$), C 和 TEF 分别为单个 PAH 的浓度和致癌等效系数(表 1).

表 1 本研究测定的目标化合物、致癌等效系数及研究期间太原城区 PM_{2.5}中 PAHs 浓度

Table 1 Information list of target PAH compounds and concentrations of PAHs in PM_{2.5} from the atmosphere of Taiyuan

PAHs 类型	中文名称	英文名称	缩写	回收率 指示物	浓度/ ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)	TEF
多环芳烃	萘	Naphthalene	NAP	NAP-d8	nd~1.03	0.001 ^a
	二氢萘	Acenaphthylene	AC	ACE-d10	nd	-
	萘	Acenaphthene	ACE	ACE-d10	nd~0.75	0.001 ^a
	芴	Fluorene	FL	ACE-d10	0.16~2.77	0.001 ^a
	菲	Phenanthrene	PHE	PHE-d10	0.69~62.7	0.001 ^a
	蒽	Anthracene	ANT	PHE-d10	0.16~12.0	0.01 ^a
	荧蒽	Fluoranthene	FLU	CHR-d12	2.02~120	0.001 ^a
	芘	Pyrene	PYR	CHR-d12	1.67~93.6	0.001 ^a
	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	BaA	CHR-d12	1.10~51.2	0.1 ^a
	䟽	Chrysene	CHR	CHR-d12	1.34~89.4	0.01 ^a
	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	BbF	perylene-d12	2.45~93.1	0.1 ^a
	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	BkF	perylene-d12	0.63~66.4	0.1 ^a
	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	BaP	perylene-d12	1.11~43.5	1 ^a
	二苯并[ah]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	DBA	perylene-d12	0.46~34.6	1 ^a
	茚并[123-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IP	perylene-d12	0.11~3.46	0.1 ^a
	苯并[ghi]䟽	Benzo[g,h,i]perylene	BghiP	perylene-d12	0.11~34.4	0.01 ^a
硝基多环芳烃	1-硝基萘	1-Nitronaphthalene	1N-NAP	9n-ANT-d9	0.09~0.22	-
	2-硝基萘	2-Nitronaphthalene	2N-NAP	9n-ANT-d9	0.20~0.41	-
	5-硝基萘	5-nitroacenaphthene	5N-ACE	9n-ANT-d9	0.02~0.05	0.03 ^b
	2-硝基芴	2-Nitrofluorene	2N-FL	9n-ANT-d9	nd~0.01	0.01 ^b
	3-硝基菲	3-Nitrophenanthrene	3N-PHE	9n-ANT-d9	nd~0.06	-
	9-硝基菲	9-Nitrophenanthrene	9N-PHE	9n-ANT-d9	0.02~0.20	-
	2-硝基蒽	2-Nitroanthracene	2N-ANT	9n-ANT-d9	0.16~3.28	-
	9-硝基蒽	9-Nitroanthracene	9N-ANT	9n-ANT-d9	0.02~0.10	-
	3-硝基荧蒽	3-Nitrofluoranthene	3N-FLU	6n-CHR-d11	0.03~0.13	-
	1-硝基芘	1-Nitropyrene	1N-PYR	6n-CHR-d11	0.02~0.43	0.1 ^b
7-硝基苯并[a]蒽	7-Nitrobenz(a)anthracene	7N-BaA	6n-CHR-d11	0.02~0.10	-	
6-硝基䟽	6-Nitrochrysene	6N-CHR	6n-CHR-d11	nd~0.01	10 ^b	

注: a. USEPA 2010; b. Boström *et al.*, 2002; nd 表示未检出.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 太原城区 PM_{2.5}中 PAHs 浓度水平和季节特征

采样期间,太原城区 PM_{2.5}样品中 PAHs 浓度为 13.8~547 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$,夏季浓度最低(13.8~27.0 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$),冬季浓度最高(476~547 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$),春季和秋季浓度

水平介于两者之间,分别为 53.4~177 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 62.5~347 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$.太原城区 PM_{2.5}中 PAHs 的浓度水平和季节特征与近年来我国北方工业城市大气多环芳烃的调查研究基本一致(段凤魁等,2009;周变红等,2012).通过冬季与夏季 PAHs 浓度的比较(图 1),发现不同化合物的增加幅度差异显著,其中,菲

的增加幅度最高,超过 40 倍,蒽、荧蒽、芘和苯并[k]荧蒽的增加幅度在 30~40 倍之间。一般认为,我国大气环境中 3 环和 4 环 PAHs 主要来自煤燃烧排放,尤其是低温煤燃烧过程(Xu *et al.*, 2006)。因此,冬季 PAHs 的大幅度增加与北方城市冬季供暖导致燃煤使用量增加有直接的关系,同时,采暖期不利于污染物扩散的稳定气象条件更加重了近地表污染。

本研究测定的 12 种 nitro-PAHs 浓度为 0.70~4.33 ng·m⁻³,其中,浓度最高的化合物是 9-硝基蒽,其余依次为 2-硝基萘和 1-硝基萘。太原城区大气中 nitro-PAHs 主要以低环数(2~3 环)为主,不同于发达国家城市大气中 nitro-PAHs 以高环数(4 环)为主,如日本东京(Kojima *et al.*, 2010)、丹麦哥本哈根

(Feilberg *et al.*, 2001)、西班牙马德里(Barrado *et al.*, 2013)。来自巴西甘蔗主产区和我国北方农村的研究结果显示,木材低温燃烧会产生低环数 nitro-PAHs(de Castro Vasconcellos *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2015)。因此,推断太原城区冬季低环数 nitro-PAHs(尤其是 9-硝基蒽)有来自周边地区木材燃烧的贡献。季节上,最高值出现在冬季,最低值出现在夏季;但不同于 PAHs, nitro-PAHs(除 9-硝基蒽)冬季浓度均值与夏季的差异小于 5 倍。基于多数研究已证实高环数 nitro-PAHs 生成反应与机动车尾气排放有关,太原城区 nitro-PAHs 季节特征不同于 PAHs,反映出机动车尾气排放量不受季节控制,这与实际情况相吻合。

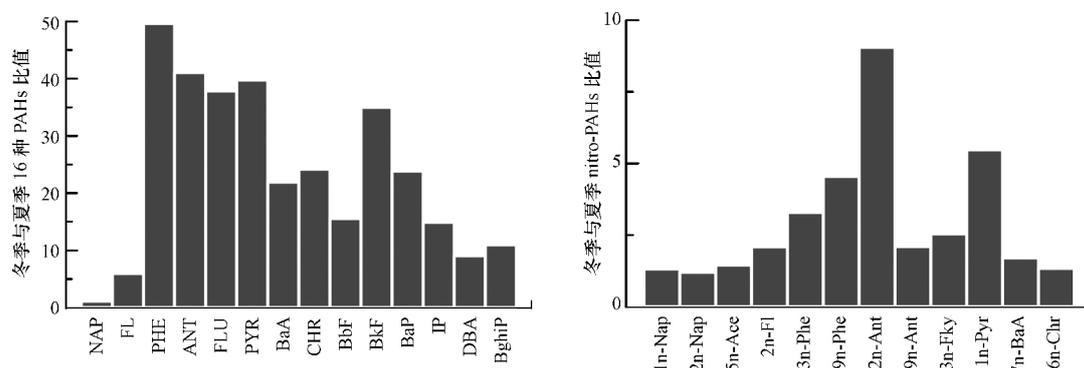


图 1 冬季、夏季太原城区 PM_{2.5} 中多环芳烃和硝基多环芳烃浓度对比

Fig.1 Variations between winter and summer in the concentrations of individual PAHs (indicated by max-to-min ratio) in PM_{2.5} from the atmosphere of Taiyuan

3.2 太原城区大气中 PAHs 的来源解析

PAHs 按照环数可以分为 2~6 环。一般认为,低分子量(2~3 环)的 PAHs 主要来源于石油类污染;4 环及其以上的 PAHs 主要由高温不完全燃烧生成(Yunker *et al.*, 2002)。本研究中,PM_{2.5} 主要以 4~6 环化合物为主,占总 PAHs 的 85%~96%。4 环及其以上的 PAHs 主要由高温不完全燃烧生成,利用同分子量单组分间相对浓度的比值(如荧蒽/(荧蒽+芘)、苯并[a]蒽/(苯并[a]蒽+蒽)、茚并[1,2,3-cd]芘/(茚并[1,2,3-cd]芘+苯并[g,h,i]花))可以进一步判别其来源(Yunker *et al.*, 2002)。通过比值研究发现,荧蒽/(荧蒽+芘)在 0.4~0.5 之间为油类燃烧来源,比值大于 0.5 为木材、煤燃烧来源;苯并[a]蒽/(苯并[a]蒽+蒽) > 0.35 为木材、煤燃烧来源;茚并[1,2,3-cd]芘/(茚并[1,2,3-cd]芘+苯并

[g,h,i]花)在 0.2~0.5 之间为油类燃烧来源,比值大于 0.5 为木材、煤燃烧来源。通过这些比值对照太原城区 PM_{2.5} 中 PAHs 结果表明(图 2),太原城区大气颗粒物中 PAHs 主要是来自煤和木材的燃烧,与目前该城市的能源结构相吻合。

Chuesaard 等(2014)利用 9-硝基蒽/1-硝基芘的比值来指示 9-硝基蒽化合物的来源。9-硝基蒽/1-硝基芘比值大于 10 表示木材燃烧来源,小于 10 表示机动车尾气排放来源。本研究中,9-硝基蒽/1-硝基芘比值在夏季小于 10,其他季节均显著高于 10,结果显示,夏季 9-硝基蒽主要来自机动车尾气排放,其他季节有来自周边地区木材燃烧贡献(图 2)。这在一定程度上也解释了 9-硝基蒽不同于其他 nitro-PAHs,表现出类似 PAHs 的显著季节变化(冬季浓度均值高于夏季,差异 > 10 倍)。

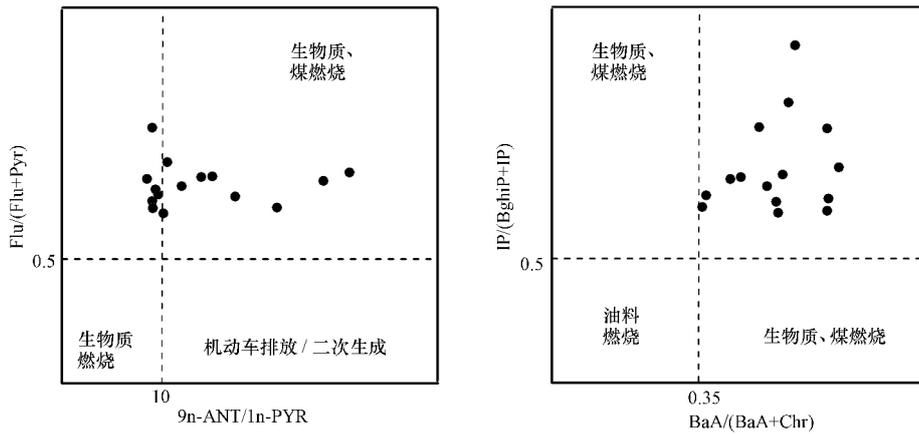


图 2 太原城区大气 PM_{2.5} 中化合物浓度比值及其指示来源

Fig.2 PAH ratios for source identification in PM_{2.5} from the atmosphere of Taiyuan

除了浓度季节变化和化合物比值特征之外,利用主因子分析同样是解析区域 PAHs 来源的重要手段.图 3 是太原城区 PM_{2.5} 中 14 种 PAHs(萘和二氢萘由于检出率低于 30%,因此,不纳入本因子分析以免影响分析结果)和 12 种 nitro-PAHs 的因子载荷图.2 个主因子分别可以解释总方差的 60%和 28%,累计方差为 88%.因子 1 中载荷较高的是 4~6 环 PAHs,这些化合物主要是石化产品高温燃烧的排放产物.萘、蒽和菲在第 2 因子上具有较高的载荷,这些化合物是原油和轻质油类产品的重要组成部分

和主要降解产物,可以作为石油源的指示物.因此,太原城区大气 PM_{2.5} 中 PAHs 主要来自燃烧源和石油源的贡献.另一方面,通过化合物在因子荷载图上的分布可以看出,nitro-PAHs(除 9-硝基蒽和 2-硝基芘外)和 PAHs 被明显区分开,说明两者之间并不存在显著的相关性,PAHs 主要来自一次排放的贡献,nitro-PAHs 可能以二次转化为主.因子荷载图中 9-硝基蒽落在 PAHs 分区中,这一点说明 9-硝基蒽主要来自一次排放(木材燃烧)的贡献,这与上述 9-硝基蒽/1-硝基芘的比值分析结果是一致的.

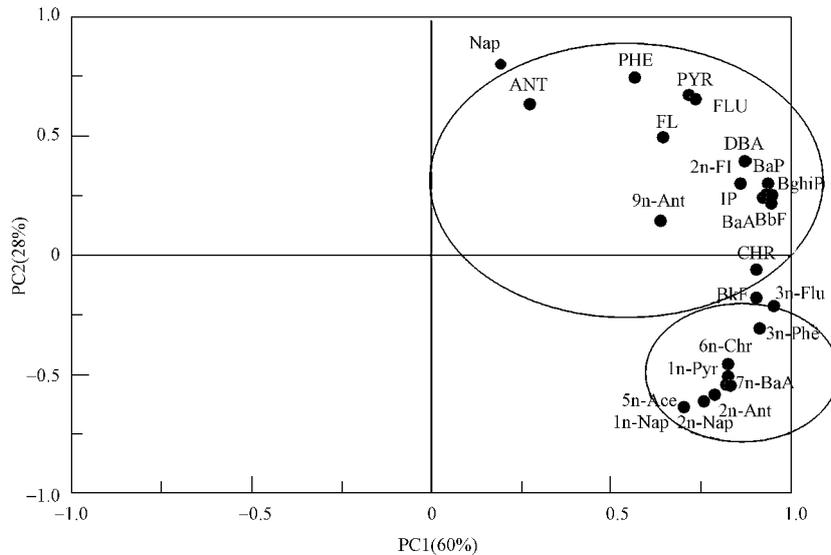


图 3 太原城区大气 PM_{2.5} 中多环芳烃的主因子分析图

Fig.3 PCA plot for the first two components of all PAHs in PM_{2.5} from the atmosphere of Taiyuan

3.3 健康风险评价

本研究以苯并[a]芘(BaP)为毒性参照物的致

癌性当量浓度(TEF)作为 PM_{2.5} 暴露途径的基本暴露致癌浓度(TEQ).在之前的多数研究中,往往只是

基于 16 种优控 PAHs 的浓度结果,本研究在此基础上进一步加入 nitro-PAHs,使得健康风险评价结果更客观。估算结果显示,太原城区 PM_{2.5} 致癌等效平均浓度为 $(23 \pm 23) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,与 Li 等(2014)在太原的研究结果相吻合($28 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$),但高于西安(Bandows *et al.*, 2014)、广州(Huang *et al.*, 2014)、北京(Lin *et al.*, 2015)等地的研究结果。需要特别指出的是,太原城区冬季 TEQ 高达 $32 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,表明长时间暴露在冬季大气环境中,通过呼吸途径所造成的成人和儿童的终身致癌超额危险度可能高于可接受水平,其健康风险不容忽视。

4 结论(Conclusions)

1) 太原城区 PM_{2.5} 中 PAHs 组成主要以 4~6 环化合物为主,占总 PAHs 的 85%~96%;同分子量单组分 PAHs 比值结果显示主要是来自煤和木材的燃烧。PAHs 浓度具有明显的季节差异:夏季<春季<秋季<冬季;冬季浓度均值相对夏季增加幅度超过 20 倍,这与北方城市冬季供暖导致燃煤使用量增加有直接的关系。

2) 太原城区 PM_{2.5} 中 nitro-PAHs 浓度低于 PAHs 浓度 1~2 个数量级,主因子分析结果显示,两组化合物之间并不存在显著的相关性;不同于 PAHs, nitro-PAHs 冬季浓度均值与夏季的差异小于 5 倍(除 9-硝基蒽),表明 nitro-PAHs 主要来自机动车尾气排放的二次生成,而机动车尾气排放量季节差异较小,这与实际情况相吻合。

3) 太原城区 PM_{2.5} 中 9-硝基蒽浓度显著高于其他 nitro-PAHs,且冬季与夏季浓度比值(>10)高于其他 nitro-PAHs;此外,9-硝基蒽/1-硝基芘比值和主因子分析结果都表明太原城区 PM_{2.5} 中 9-硝基蒽有来自周边地区木材燃烧的贡献。

4) 基于 PAHs 浓度计算得到太原城区 PM_{2.5} 致癌等效平均浓度(TEQ)为 $(23 \pm 23) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,太原冬季 TEQ 高达 $32 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,表明长时间暴露在冬季大气环境中,通过呼吸途径所造成的成人和儿童的终身致癌超额危险度可能高于可接受水平,其健康风险不容忽视。

参考文献(References):

Bandowe B A M, Meusel H, Huang R J, *et al.* 2014. PM_{2.5}-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: Seasonal variation, sources and cancer risk assessment [J]. *Science of Total Environment* 473-474: 77-87

Barrado A I, García S, Castrillejo Y *et al.* 2013. Exploratory data analysis of PAH, nitro-PAH and hydroxy-PAH concentrations in atmospheric PM₁₀-bound aerosol particles. Correlations with physical and chemical factors [J]. *Atmospheric Environment*, 67: 385-393

Boström C E, Gerde P, Hanberg A, *et al.* 2002. Cancer risk assessment, indicators and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air [J]. *Environmental Health Perspectives*, 110 (Suppl 3): 451-489

Chuesaard T, Chetiyakornkul T, Kameda T, *et al.* 2014. Influence of biomass burning on the levels of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitro derivatives in Chiang Mai, Thailand [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 14: 1247-1257

de Castro Vasconcellos P, Sanchez-Ccoylo O, Balducci C, *et al.* 2008. Occurrence and concentration levels of nitro-pah in the air of three brazilian cities experiencing different emission impacts [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 190: 87-94

Durant J L, Busby W F, Lafleur A L, *et al.* 1996. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols [J]. *Mutation Research: Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 371: 123-157

段凤魁, 贺克斌, 马永亮. 2009. 北京 PM_{2.5} 中多环芳烃的污染特征及来源研究 [J]. *环境科学学报* 29(7): 1363-1371

Feilberg A B, Poulsen M W, Nielsen T, *et al.* 2001. Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark [J]. *Atmospheric Environment*, 35: 353-366

高少鹏, 刘大猛, 安祥华, 等. 2006. 高效液相色谱法测定某钢铁厂地区大气颗粒物 PM_{2.5} 中 16 种多环芳烃 [J]. *环境科学*, 27(6): 1052-1055

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]. *Atmospheric Environment* 89: 207-215

Huang B, Liu M, Bi X, *et al.* 2014. Phase distribution, sources and risk assessment of PAHs, NPAHs and OPAHs in a rural site of Pearl River Delta region, China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 5(2): 210-218

Keyte I J, Harrison R M, Lammel G. 2013. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons—a review [J]. *Chemical Society Reviews* 42: 9333-9391

Kim K H, Jahan S A, Kabir E, *et al.* 2013. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects [J]. *Environment International* 60: 71-80

Kojima Y, Inazu K, Hisamatsu Y, *et al.* 2010. Influence of secondary formation on atmospheric occurrences of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles [J]. *Atmospheric Environment* 44(24): 2873-2880

Li H, Guo L, Cao R, *et al.* 2016a. A wintertime study of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Taiyuan during 2009 – 2013: Assessment of pollution control strategy in a typical basin region [J]. *Atmospheric Environment*, 140: 404-414

- Li R J ,Kou X J ,Geng H *et al.* 2014. Pollution characteristics of ambient PM_{2.5}-bound PAHs and NPAHs in a typical winter time period in Taiyuan [J]. *Chinese Chemical Letters* ,25 (5) : 663-666
- Li W ,Wang C ,Shen H *et al.* 2015. Concentrations and origins of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in urban and rural areas in northern China [J]. *Environmental Pollution* ,197: 156-164
- Li X ,Kong S ,Yin Y *et al.* 2016b. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric PM_{2.5} around 2013 Asian Youth Games period in Nanjing [J]. *Atmospheric Research* ,174-175: 85-96
- Lin Y ,Ma Y ,Qiu X *et al.* 2015. Sources ,transformation ,and health implications of PAHs and their nitrated , hydroxylated , and oxygenated derivatives in PM_{2.5} in Beijing [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* ,120 (14) : 7219-7228
- Meng Q ,Fan S ,He J *et al.* 2015. Particle size distribution and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons during a heavy haze episode in Nanjing ,China [J]. *Particuology* ,18: 127-134
- Nielsen T. 1984. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons towards nitrating species [J]. *Environmental Science & Technology* ,18: 157-163
- Nisbet I C T ,LaGoy P K. 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* ,16: 290-300
- USEPA. 2010. Development of a Relative Potency Factor (RPF) Approach for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Mixtures (External Review Draft) [R].EPA/635/R-08/012A. Washington , DC: USEPA
- Wang F ,Lin T ,Feng J *et al.* 2015. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} using positive matrix factorization modeling in Shanghai ,China [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts* ,17: 197-205
- Wang S ,Hao J. 2012. Air quality management in China: Issues , challenges and options [J]. *Journal of Environmental Sciences* 24: 2-13
- WHO. 2003. Environmental Health Criteria 229: Selected nitro- and nitrooxy- polycyclic aromatic hydrocarbons [S]. Geneva: World Health Organization
- Xu S ,Liu W ,Tao S. 2006. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China [J]. *Environmental Science & Technology* ,40 (3) : 702-708
- 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 [J]. *Organic Geochemistry* ,33 (4) : 489-515
- 周变红 张承中 王格慧. 2012. 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* ,32(9) : 2324-2331