

和苯并(ghi)芘的贡献率。IMB 模型和 CMB 模型应用于环境空气颗粒物中的多环芳烃来源的解析,起到异曲同工,复位补充的作用。

关键词:碳同位素,多环芳烃,源解析,TSP,PM10

Abstract

Stable Carbon Isotope Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Origins of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in total suspended particulate (TSP) and particulate matter ten (PM₁₀) are considered to be possible human carcinogens. Therefore, their sources and possible effect on human have attracted much attention.

Traditionally, the method of marking PAHs source is comparing their composition between source emission samples and ambient air sample. However, continuously affect the PAH assemblage from the time of its release to the moment of sampling. The alteration of the initial molecular distribution results in numerous difficulties with regard to primary source identification. In contrast, the carbon isotopic compositions of PAHs were not significantly affected by range of decomposition processes. The carbon isotopic compositions of individual PAHs are expected to reflect those of the original character. In this paper, sources of PAHs are identified by means of stable carbon isotope.

Source Samples of vehicle exhaust and coal combustion soot, TSP and PM₁₀ were collected in the urban areas of Urumchi and Zhengzhou, China. $\delta^{13}\text{C}$ values of seven PAHs in the extracted samples were determined with GC-C-irMS. The source profile of carbon isotopic composition of individual PAHs were obtained; PAHs source in the urban areas of Urumchi and Zhengzhou are discussed on the basis of carbon isotopic compositions of individual compounds. The contributions of different PAH sources were calculated by using a two-end-members model of carbon isotopic composition.

$\delta^{13}\text{C}$ values (-21.8‰ ~ -23.0‰) of molecular compounds of PAHs from gasoline combustion are concordant with those from diesel combustion (-20.6‰ ~

-23.8‰), PAHs become more enriched in ^{13}C with the increasing molecular weight. $\delta^{13}\text{C}$ values of molecular compounds of PAHs from coal combustion in the power plant and domestic coal combustion range from -22.4‰ to -31.2‰ and -22.0‰ to -30.0‰, respectively. which are more depleted in ^{13}C with the increasing molecular weight. $\delta^{13}\text{C}$ values of 3,4-ring PAHs from vehicle exhaust are similar to those of coal combustion soot, however, 5,6-ring PAHs are obviously different. Therefore, the sources of benzo[a]pyrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene and benzo(ghi)perylene from vehicle exhaust and coal combustion soot can be traced by means of carbon isotopic compositions of individual compounds. The measured isotopic data of molecular compounds of PAHs may present the isotopic characteristics of sources of PAHs in atmosphere.

$\delta^{13}\text{C}$ values of atmospheric PAHs in Urumchi and Zhengzhou range from -24.6‰ to -31.0‰ and from -23.8‰ to -30.1‰, respectively. $\delta^{13}\text{C}$ values of PAHs in TSP are similar to those in PM_{10} in the two urban areas. $\delta^{13}\text{C}$ values of low-weight molecules (3,4-ring) in PAHs from the two cities are similar. However, the high-weight (5,6-ring) individual molecular compounds in Urumchi are more depleted in ^{13}C with increasing molecular weight in PAHs than those in Zhengzhou. Our data, incorporated with the analysis of the consumption of coal and amount of motor vehicles, indicate that PAHs are mainly contributed by coal combustion in those two cities, and the contribution of automobile exhaust to PAHs in Zhengzhou is larger than that in Urumchi during the sampling period.

Keywords: carbon isotope, polycyclic aromatic hydrocarbons, sources apportionment, TSP, PM_{10} .

第一章 引言

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 从广义上讲是指分子中含有两个或两个以上苯环的化合物, 根据苯环的连接方式可以分为联苯类、多苯代脂肪烃和稠环芳香烃。狭义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环戊二烯稠合在一起组成的稠环芳香烃类。多环芳烃中含有很多个共轭 π 键形成的共轭体系, 共轭 π 键具有高的键能, 整个分子体系比较稳定, 使多环芳烃类物质能够广泛地存在于环境中。

多环芳烃的研究可以追溯到 1775 年, 英国外科医生 Percival Pott 发表了他对伦敦烟囱清扫工人患阴囊癌情况的观察, 指出了这种阴囊癌是烟囱里的烟灰 (soot) 长期沉积在阴囊的皱襞上造成的结果。此后, 很多学者在这方面进行了深入研究和探索。在二十世纪初, 人类第一次实现了用实验方法诱发癌症。Kennaway 在 1930 年确定了二苯并(a,h)蒽的致癌性。1932 年, Cook 等人又从煤焦中分离出有更强烈致癌性的多环芳烃——苯并(a)芘, Cook 和 Kennaway 等人的工作引起人们研究多环芳烃的关注^[1-3]。五十年代以后, 各种不同类型致癌物的大量发现, 使人们认识到多环芳烃只是众多类型致癌物中的一类, 多环芳烃至今仍然是数量上较多的一类致癌物。目前发现的致癌性多环芳烃及其衍生物已经超过 400 种^[4], 多环芳烃是分布较广的环境致癌物。大量调查表明, 空气、水体、土壤、生物体等无不受到多环芳烃的污染^[4-6]。现代工业 (尤其是焦化及石油工业) 的兴起和现代交通工具——汽车、飞机等各种机动车辆造成的废气排在极大程度上增加了多环芳烃对人类环境的污染。在各国走向现代化的过程中, 致癌性多环芳烃的问题也必然成为人们关注的焦点之一。在人类的日常生活中某些活动时常与多环芳烃的产生有密切关系。例如, 吸烟就是造成室内多环芳烃污染的重要来源, 已经被证明是诱发人类肺癌的重要因素^[7]; 再如, 在油脂类食物的煎、炒、烤、熏等烹调过程中也有致癌性多环芳烃的产生, 并认为是导致非吸烟人群肺癌发病率升高的原因之一^[8-12]。在居民冬季取暖时, 由于煤和木柴燃烧产生的多环芳烃造成比较严重的室内和室外低空污染^[13-19]。

总之, 多环芳烃是数量多、分布广、与人类关系密切、对人体健康威胁很大的环境致癌物。正因如此, 在对大气颗粒物上吸附的有机物污染研究中, 多环芳烃成为人们研究的热点之一^[20]。为了有效控制环境空气中多环芳烃污染, 针对不同地区污染特征定量

地识别出主要贡献源。源解析结果能为指定合理的大气污染物总量控制方案、环境质量控制标准及制定可行的区域环境规划提供科学依据^[21]。

1.1 多环芳烃性质概述

1.1.1 多环芳烃的物理化学性质

多环芳烃进入环境后，会发生一系列物理、化学以及生物化学反应，如多相间的分配、吸附、挥发、氧化、水解、光解、生物富集和生物转化等。这些环境行为取决于多环芳烃物理化学性质。

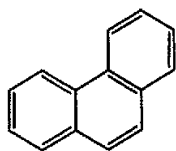
表 1-1 是环境中一些多环芳烃的主要物理常数。图 1-1 是部分多环芳烃的结构式。大多数多环芳烃在常温下是固态，沸点比相同碳原子数目的正构直链烷烃高。苯环数目比较少（如 2-3 个苯环）的多环芳烃蒸汽压较高，主要分布在气相中，而具有 5-6 个苯环的多环芳烃蒸汽压较低，主要吸附于颗粒物表面上，介于两者之间的含有 3-4 个苯环的多环芳烃在气相和固相均有分布。

当多环芳烃发生化学反应时，趋向保留分子中共轭体系，一般多通过亲电取代反应形成衍生物。按照多环芳烃的分子结构和化学性质可以将多环芳烃分作四类：（1）具有稠合多环芳烃结构的化合物，它们具有与苯相似的化学稳定性；（2）苯环呈直线排列的多环芳烃，它们的反应活性强，而且反应活性随苯环的增多而增强；（3）苯环呈角状排列的多环芳烃，它们具有菲键的化学性质，反应活性总体来说比苯环呈直线排列的同分异构体小；（4）具有活泼菲键，但没有活泼对位结构的比较复杂的稠环多环芳烃，这类多环芳烃中不少具有致癌活性。

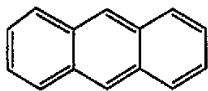
表 1-1 一些多环芳烃的主要物理参数

名称	分子量	颜色晶形	熔点℃	沸点℃	溶解性
Fluorene (茚)	166.23	叶, 薄片	116-117	293-295	醇 丙 酮 苯
Anthracene (蒽)	178.24	平片体或单斜晶	216-216	340	丙酮 苯
Phenanthrene (菲)	178.24	单斜晶片状体, 薄片	101	340	醇 醚 丙酮
Fluoranthene (荧蒽)	202.26	浅黄色针状体或片状体	111	375	醇 醚 苯 乙酸
Pyrene (芘)	202.26	浅黄色片状体	156	393	醇 醚 苯 粗汽油
Benzantrhanene (苯并蒽)	228.30	黄色棕褐色荧光片状体或薄片	162	435	醇 醚 丙酮 苯
Chrysene (屈)	228.3	红蓝色荧光正交(晶)的片状体	255-256	448	
3,4-Benzofluoranthene (苯并(b)荧蒽)	252.32	针状体	168	480	
10,11-Benzofluoranthene (苯并(j)荧蒽)	252.32	黄色片状体	217	480	
11,12-Benzofluoranthene (苯并(k)荧蒽)	252.32	浅黄色针状体	217	480	醇 苯 乙酸
1,2-Benzopyrene (苯并(a)芘)	252.32	黄色晶形固体	177	493-496	
3,4-Benzopyrene (苯并(e)芘)	252.32	浅黄色单斜晶的针状体	176-177	493	
Perylene(花)	252.32	金-棕褐色黄色片状体	277	350-400	丙酮 苯 氯仿
1,2,5,6-Dibenzanthracene (二苯并(a,h)蒽)	278.36	片状体	269-270	524	丙酮 苯 乙酸
Coronene (晕苯)	300.36	环色针状体	438-440	525	

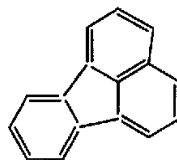
注: 摘自 Handbook of Chemistry and Physics Section C(65th ed.)



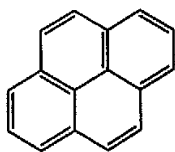
菲



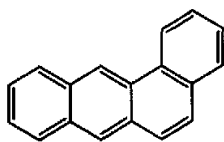
蒽



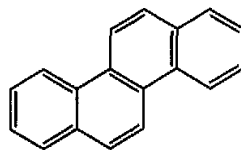
荧蒽



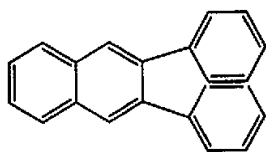
芘



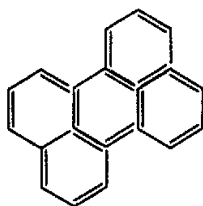
苯并(a)蒽



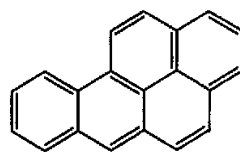
屈



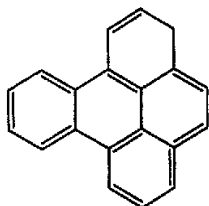
苯并(k)荧蒽



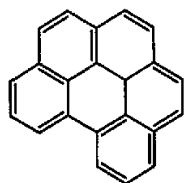
芘



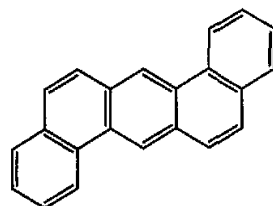
苯并(a)芘



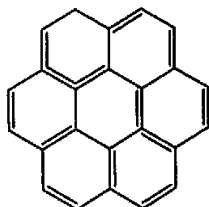
苯并(e)芘



苯并(g,h,i)芘



二苯并(a,h)蒽



晕苯

图 1-1 多环芳烃的结构

1.1.2 多环芳烃的危害

在引发生物体癌症的原因中有 70-90%来自于环境因素，特别是环境中化学致癌物。到目前为止，总计发现了 2000 多中可疑化学致癌物质，多环芳烃就是其中重要一类。这类化合物广泛存在于环境中，主要是有机物在低温缺氧条件下不完全燃烧，并进一步热合成的产物。多环芳烃生成后附着在烟尘颗粒上，漂浮与环境空气中，这是导致城市肺癌发病率常高于农村的重要原因之一；经常接触烟道灰的清扫工人易发生皮肤癌，吸烟者易发生肺癌，均与烟尘颗粒物和香烟烟雾冷凝物中的多环芳烃有密切关系。多环芳烃的致癌特性也是其成为颗粒有机物（Particulate Organic Matter, POM）研究重点的重要原因之一^[23]。

对多环芳烃的致癌活性曾有人做了大量工作。通过量子化学计算或模式识别技术来探讨致癌活性与致癌物分子结构间的关系^[24]。表 1-2 中列出了常见多环芳烃的致癌活性，其中“—”表示不致癌，“+”表示弱致癌，“++”表示致癌，“+++”表示显著致癌“++++”表示强致癌。多环芳烃在环境空气中主要有两种存在形式：吸附于悬浮颗粒物上和存在于气相中。

多环芳烃污染造成的危害主要表现为两个方面，一是多环芳烃在大气中能与 $\text{NO}_2 + \text{HNO}_3$ 以及 O_3 发生化学反应，形成具有直接致突变性的硝基多环芳烃和氧化多环芳烃^[20,25-29]；另一方面，对环境中多环芳烃在不同粒径颗粒物上分布进行研究表明，粗粒子中多环芳烃的含量很少^[30-37]，大约有 70-90%的多环芳烃吸附于小于 $5\mu\text{m}$ 的可吸入尘上，其中苯并（a）芘则主要吸附在小于 $1\mu\text{m}$ 粒径的颗粒物上。粒径较大的颗粒物可以被鼻腔阻挡于体外，而粒径较小的颗粒物，如直径小于 $10\mu\text{m}$ (Particulate Matter₁₀(PM₁₀)和小于 $2.5\mu\text{m}$ 的 PM_{2.5}，可以随呼吸进入人体沉积于肺部，颗粒物本身和其上吸附的有毒有害物质对人体造成危害。Pistikopoulos 等人^[37]在研究颗粒态多环芳烃的形成机理时，对吸附于细颗粒物上的多环芳烃的粒径分布进行了更加深入的分析测定，结果表明，低挥发性多环芳烃主要吸附于直径小于 $1\mu\text{m}$ 的颗粒物上，高挥发性多环芳烃则主要吸附于直径大于 $1\mu\text{m}$ ^[38]。

表 1-2 环境中一些多环芳烃的致癌活性

物质名称	计算	实验	物质名称	计算	实验致
萘	—	—	苯并（a）芘	++++	++++

芑	*	—	苯并(e)芘	—	—
芴	*	—	苯并(k)荧蒹	*	++
菲	—	—	花	—	—
蒽	*	—	苯并(ghi)花	++	++
芘	*	—	晕苯	—	—
荧蒹	*	+	茚并(1,2,3-cd)芘	*	#
蒽嵌蒽	—	—	二苯并(a,h)蒽	++	++
苯并(a)蒽	—	—/+	三亚苯	—	—
屈	+	+	苯并(b)荧蒹	—	++

注：*未查阅到相关资料；#已经由动物实验证实

1.2 环境空气中多环芳烃的来源和归宿

环境中多环芳烃的来源包括天然来源和人为来源。二十世纪六十年代以前，人们只知道多环芳烃是有机质不完全燃烧的产物。到六十年代以后，人们发现，多种植物（如小麦及裸麦幼苗）、多种细菌（如大肠菌、某些梭形芽孢杆菌）以及某些水生植物（如海藻和某些浮游植物）都有合成多环芳烃，包括某些致癌性多环芳烃的能力。这些生物体内合成的多环芳烃，加上森林及草原自然起火产生的多环芳烃便组成人类环境中的多环芳烃自然本底，它们是多环芳烃的天然来源^[39, 40]。

造成全球范围多环芳烃污染的主要原因是人为污染源的排放。人为污染源包括：

(1) 各类工业锅炉、生活炉灶产生的烟尘，如燃煤和燃油锅炉、火力发电厂、燃柴炉灶；(2) 各种生产过程和使用煤焦油的工业过程，如炼焦、石油裂解、煤焦油提炼、柏油铺路等；(3) 各种人为原因的露天焚烧（包括烧荒）和失火，如垃圾焚烧、森林大火、煤堆失火；(4) 各种机动车辆排出的尾气；(5) 吸烟和烹调过程中产生的烟雾过程了室内污染的重要来源。各个国家和地区因能源结构的不同在多环芳烃来源方面常有所差异。在美国家庭取暖燃柴和机动车尾气是贡献率较大的污染源。而中国是一个以煤炭资源为主要能源的国家，燃煤是空气中多环芳烃的主要贡献者。另外，随着中国机动车保有量的增加，机动车尾气污染也成为多环芳烃来源的另一类主要污染源，而其它污染源大多是规模小和暂时性的。

上述各种来源产生的多环芳烃，一部分随烟气排放到大气中，一部分随废水及废渣排放至附近土壤及水体中。排放到大气中的多环芳烃，或以分子状态吸附在颗粒物上，随颗粒物在空中漂浮。

颗粒物可以在空中停留一到数天，甚至数周之久，在此期间，颗粒物可以随气流漂移至更远的地方，污染其他地区大气；还有一部分小颗粒可以互相凝集，成为较大颗粒而沉降下来。停留在空中的颗粒物上，除部分自然沉降外，也可随着雨滴降落至地面或水面。停留在空中的多环芳烃，除在呼吸带的部分随呼吸被吸入外，其余的大部分在阳光的照射下与空气中的臭氧或其他氧化剂作用被氧化分解^[41, 42]。

沉降到地面的多环芳烃，一部分可以随着空气的流动重新飞扬至空中，一部分由雨水的冲洗随水流渗入地下，成为污染地表水及地下水的重要原因；还有一部分停留在地表的则也可在阳光的照射下被氧化破坏。祁士华 2003 年[43]研究了拉鲁湿地表层(0~5cm)土壤中 16 种多环芳烃总含量为 82.45ng/g，最高达到 195.07ng/g；其中苯并[a]芘为 2.22ng/g，最高达到 5.47ng/g。湿地土壤中既有低环数的多环芳烃，又含有高环数的多环芳烃。湿地土壤中的多环芳烃主要来自于大气中的多环芳烃，其中气相状态存在的多环芳烃占 52.56%，颗粒物占 47.44%。多环芳烃在环境中的行为可概括于图 1-2 中。

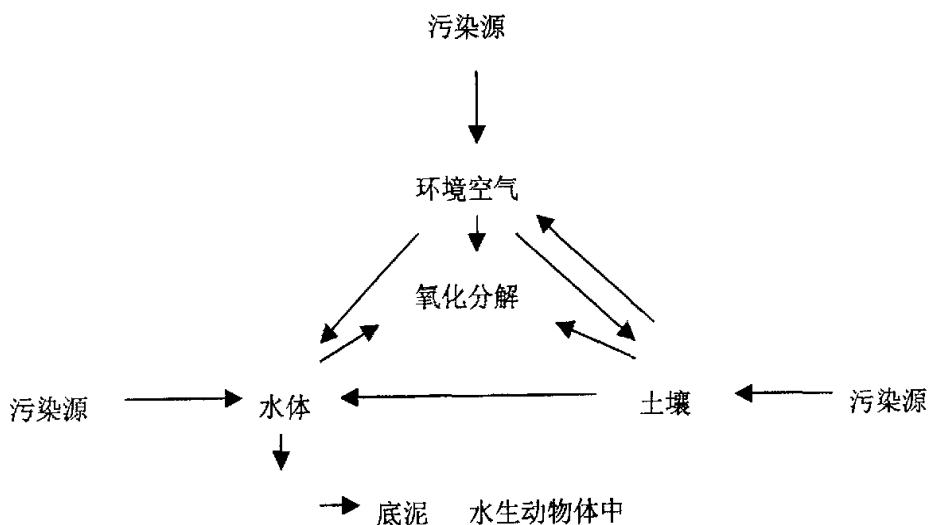


图 1-2 多环芳烃的环境循环

1.3 环境空气中多环芳烃的污染水平

在世界范围内，对城区、郊区、远郊区和荒芜地区环境空气中多环芳烃浓度都进行了测定^[44-50]，其中特别注意测定了苯并(a)芘的浓度，因为它不仅具有致癌活性，

而且凡是能检测出多环芳烃的地方都能测出苯并(a)芘。长期以来, 由于所使用的采样技术和分析技术不同, 对大气颗粒物中有关苯并(a)芘含量的测定数据, 不同文献所报导的结果难以定量地进行比较, 但是一般定性比较还是有效的。表 1-3 和表 1-4 为我国部分城市和国外部分城市大气中苯并(a)芘的浓度和苯并(a)芘浓度。总体说来, 国外城市比国内一些城市苯并(a)芘污染程度轻, 在国内城市中以能源消耗量比较大的工业区和居民区苯并(a)芘污染严重,我国学者吴仁铭, 徐永昌(1981)^[51, 52]最早利用色谱-质谱分析了兰州市空气颗粒物中的多环芳烃, 并测定出苯并(a)芘。随着机动车保有量的增加, 路面交通堵塞频率的升高, 在一些交通路口苯并(a)芘污染也比较严重。我国在 1996 年修订的环境空气质量标准 GB3095-1996 中, 增加了苯并(a)芘日平均浓度限值, 规定为 $10\text{ng}/\text{Nm}^3$ 。与这一标准相比, 1996 年前的近十年间我国 31 个城市的城区和郊区苯并(a)芘全年日均值超标率为 51.3%, 采暖期超标率为 94.7%, 非采暖期超标率为 16.6%^[53]。

表 1-3 我国部分城市空气颗粒物中苯并(a)芘的污染水平

城 市	采样时间	苯并(a)芘浓度 (ng/m^3)		文 献
		范 围	平 均	
广州	1994.4	0.08~7.07	1.53	盛国英等 ^[54] (1999) 成 玉等 ^[55] (1998)
	1994.7	0.85~1.94	1.35	
	1994.11	2.34~25.03	12.84	
香港	1995.3	ND~1.91	0.86	
澳门	1995.11	ND~2.61	0.89	
兰州	1996.3	22.6~113.9	79.2	彭 林等 ^[56] (2000)
	1996.7	ND~87.0	40.73	
青岛	1997/1998	-----	4.90	于彦彬等 ^[57] (1998)
太原	1998	32.0~119.3	74.7	彭 林等 ^[58] (2000)
澳门	1998	0.74~8.10	3.56	祁士华等 ^[59] (2000)
北京	1997	0.09~73.8	-----	曾 凡 刚 ^[60] (2002)
拉萨市	2002	-----	3.95	祁士华等 ^[43] (2003)
石家庄市	2000	34.3~2.81	-----	朱 坦等 ^[61] (2001)

注：-----表示未测

环境空气中多环芳烃污染空间分布规律一般是，市区的多环芳烃浓度比郊区高，有火力发电厂、焦化厂、钢厂的工业区和家庭用燃煤小炉灶集中的居民区一般多环芳烃污染水平比较高。这主要是由于煤炭燃烧产生的飞灰中，焦化厂产生的废气中含有多多种多环芳烃，是多环芳烃主要污染源之一，居民用燃煤炉灶的低空排放也常常造成近地表严重的多环芳烃污染。

环境空气中多环芳烃污染在时间上常表现出季节的差异，一般为冬季污染比夏季严重，采暖期污染比非采暖期严重。在北方采暖期，由于取暖用煤量的增加，使得多环芳烃污染呈现明显加重的趋势，这种情况尤其在集中供热比较差的地区更加突出。同时，采暖期不利于污染物扩散的气象条件更加加重了近地表污染。在没有采暖期的南方城市中，一般认为冬季经常出现的高频率静风天气和逆温层存在时间长的气象因素是造成冬季多环芳烃污染比较严重的原因。

表 1-4 国外部分城市空气颗粒物中苯并(a)芘的污染水平

城市（国家）	采样时间	苯并(a)芘浓度(ng/m ³)		文 献
		范 围	平 均	
Jakarta (Indonesia)	1992/1993	0.83~10.2	4.37	Panther ^[62] (1999)
Melbourne (Australia)	1993.1-12	0.02~0.83	0.17	
Seoul (South Korea)	1993.3-12	0.55~4.15	01.17	
Bangkok (Thailand)	1993/1994	0.18~2.44	0.98	
Chicago (U.S.A)	1995.6-10	-----	1.6	Odabasi ^[63] (1999)
London (U.K)	1995/1996	0.01~2.88	0.41	Kendall ^[64] (2001)

Greektowns (Greek)	1996/1997	0.39~2.33	1.41	Papageorgopouou [65] (1999)
Naples (Italy)	1996/1997	0.03~13.0	2.23	Caricchia [66] (1999)
Algiers (Algeria)	1998.5-9	0.07~2.1	0.42	Yassaa [67] (2001)

多环芳烃的浓度变化除表现出采暖期和非采暖期不同的季节性差异外，还表现为一天之内变化的规律性。于彦彬等人^[68]1997 年对青岛市大气中多环芳烃污染状况及变化规律的研究表明，无论是在交通稠密区还是在商业区，多环芳烃浓度在昼夜之间总能出现一个或两个峰值，在交通稠密区两峰值出现在 8:00-11:00 和 16:00-19:00 间，在商业区两个峰值出现在 4:00-7:00 和 20:00-23:00。祁士华（2003 年）^[43]研究拉萨市区大气中包括颗粒物中和以气相状态存在的 16 种多环芳烃总含量在 2002 年 5 月平均为 91.68ng/m³，其中，白天为 67.86ng/m³；夜晚为 115.45ng/m³。总体上表现为大气中多环芳烃的含量夜晚高于白天。Nielsen 等人^[69]在 1993 年 3 月对哥本哈根市中心一条街道空气颗粒物中多环芳烃的日变化情况进行研究，结果表明早晨 8:00-10:00 期间出现飘尘和多环芳烃含量的高峰，14:00-16:00 期间飘尘和多环芳烃含量再次出现高峰，而 12:00-14:00 和 18:00-8:00（次日）出现谷底，同时还比较了这一变化规律与 SO₂、CO、NO 和气态含 N 化合物日变化规律的异同，说明该街道多环芳烃主要污染源为机动车，产生 SO₂ 的非机动车污染源也对多环芳烃污染有所影响。颗粒物上吸附的多环芳烃含量呈现出早、晚两个峰值正是居民做饭和冬季取暖燃煤最多的时间，也是上下班机动车辆频繁行驶的高峰。在夜间，人为活动少，污染物的排放量也大为减少，所以出现谷底。

另外多环芳烃的污染还与暂时发生的污染事件有关，赵起越等^[70]对 2000 年 6 月麦秸燃烧前、后北京大气颗粒物中 PAHs 浓度进行分析，结合燃烧麦秸烟道气中 PAHs 含量的监测，说明燃烧麦秸对大气颗粒物中 PAHs 含量的增加有很大贡献。这一结论与国外的研究结果相符^[2,3,12,13,18]。目前，生物质燃烧对环境的污染正得到全世界的普遍关注^[1-3,10-13,19]。鉴于 PAHs 的毒性较大，麦秸燃烧排放出的 PAHs 应引起足够的重视。

1.4 空气颗粒物中多环芳烃来源的研究方法

目前，环境空气颗粒物中多环芳烃的来源识别和解析方法分为定性方法和定量方法两类。定性方法包括：比值法、轮廓图法和特征化合物法；定量方法包括：化学质量平衡（Chemistry Mass Balance CMB）受体模型、多元数理统计法（如：因子分析、多因素分析、模式识别等）、同位素法（如利用 $\delta^{13}\text{C}$ 识别多环芳烃的来源）等。

1.4.1 比值法

比值法是不同源其特征 PAHs 比值有不同的特点,由此可识别 PAHs 的来源。其中比较有价值的是 BaP、晕苯(Cor)和苯并(g, h, i)芘(BghiP)的比值。一般认为 BaP/Cor>1 为燃煤源, BaP/Cor <1 为燃油源^[71,72], 有学者对此作了总结^[73]。

比值法简单、快捷,因此应用较多,但由于大多数比值项中都有 BaP,而 BaP 是一种反应活性较强的多环芳烃,尤其在夏季,样品中 BaP 降解较快,因而给污染源判断中带来一些不确定性,这也是比值法的不足之处^[74]。

1.4.2 轮廓图法

轮廓图法就是以样品中主要多环芳烃的含量作图,再与特征污染源的多环芳烃的含量图相对比来识别样品中的多环芳烃污染源的方法。

轮廓图法具有直观明了的优点,但需要首先知道特征污染源的轮廓图,当颗粒物样品多环芳烃的轮廓特征不明显时,识别主要污染源就比较困难,一般需要与其他方法结合使用^[22]。

1.4.3 特征化合物法

特征化合物法是根据污染源排放物中含有特征 PAHs 而确定其来源的方法。研究表明,晕苯的主要来源是汽车尾气^[75],可用晕苯的含量来判别汽车排放对多环芳烃的贡献率,这种方法只能粗略地判断污染源的类型,故这种方法一般不单独使用。研究工作表明^[13,25,26],环戊烷并芘(CYC)是汽车污染源的指示性物质,煤的燃烧过程不产生环戊烷并芘;而苯并蔡并噻吩(BNT)则是煤的燃煤或裂解产生的,汽油燃烧不产生苯并蔡并噻吩。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^[76]。曾凡刚在研究北京市冬季大气

总悬浮颗粒物(Total Suspend particulate TSP)时发现各功能区的样品皆检出了间一四联苯,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,因此间一四联苯不一定只来源于垃圾焚烧^[77]。样品中特征化合物的存在与否及含量高低,可以粗略地判断污染源的主要类型。但由于对多环芳烃分析技术方面的原因,此法一般不单独使用^[22]。

1.4.4 多元统计方法

多元统计法多元统计法包括主成分回归法(PCR)、一般因子分析法/多元回归法(FA/MA)和目标因子转换分析法(TTFA)。Kleinman^[78,79]发展了 FA/MA 模型以解析纽约市的总悬浮颗粒物(TSP)。此方法首先用 FA 识别污染源的种类以及各污染源的惟一示踪物(uniquetracer),然后解析在逐步多元回归中作为独立变量的污染源标识示踪物,所得系数作为污染源对污染物的贡献率。

用多元统计法对大气颗粒物上 PAHs 进行源解析,国外研究的比较多。Harrison 等^[80]用多元统计技术(主成分分析法/多元线性回归法(PCA/MLRA))对大气中 PAHs 进行源解析,通过 PCA 对 35 个变量进行解析,最后得到 6 类污染源:有车辆通过的道路灰尘、石油燃烧、二次气溶胶、焚烧、机动车排放物和海盐。其中对粗大颗粒物贡献率最大的是灰尘,对细颗粒物贡献率最大的是机动车排放物,约占 50%。交通对 BaP 的贡献率约占 88%。1994 年—1995 年, Matt 等^[28]用 FA/MR 法对芝加哥沿海地区空气中 PAHs 源/沉降关系及其源解析进行了研究,成功地解析出 4 类污染源,其中煤燃烧贡献率为 $48\% \pm 5\%$,天然气燃烧贡献率为 $26\% \pm 2\%$,机动车贡献率为 $9\% \pm 4\%$,焦炉的贡献率为 $14\% \pm 3\%$ 。所得结果与所在地区能源消耗结构相吻合,并与用 PAHs 比值法所得结果相一致。在我国,20 世纪 80 年代戴树桂等^[81]提出了目标识别因子分析,并首次在我国运用混合模型(FA/CMB)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。刘建勇^[82]等采用 FA/MR 法对杭州市室内外空气中 PAHs 来源及贡献率进行了研究,求得 PAHs 总量与公共因子间的特征方程,结果表明影响室内外空气中 PAHs 浓度的主要因子依次为烹饪、卫生球的挥发、吸烟及加热、汽车尾气,并计算出这 4 种污染源对 4 种代表化合物在室内外空气中的贡献率。

FA/MR 与其他模型比较,优点是:①使用简单;②不需要研究地区优先源的检测数据;③对 PAHs 成分谱缺乏的污染源仍可以解析;④不必了解降解因子或假设为 1;⑤可广泛使用统计软件对数据进行处理。其不足是:①当一个或多个源示踪物不

是来自于同种类型的污染源时，它的应用就受到限制；②需要受体样品数较多，一般超过 50 个。③实际使用中，多元分析技术只能识别 5 个~8 个污染源。

1.4.5 化学质量平衡（CMB）受体模型

CMB 受体模型（最初称为化学元素平衡（CEB）受体模型）是用于定量解析污染物来源的方法。这一方法是 1972 年 Sheldon Friedlander 和 George Hidy^[83]等人第一次正式给出了化学元素平衡法方程式，并将其命名为化学元素平衡法(CEB)。1980 年 Cooper 和 Watson 将化学元素平衡法重新命名为化学质量平衡法(CMB)^[84]。这一模型假设环境受体中污染物的浓度是对其有贡献的各类污染源贡献值的线性加合。因为受体模型不要求对污染物排放源进行详细调查,不依赖于气象资料和气溶胶在大气中的许多特征参数,而且能解决扩散模型难以处理的一些问题。CMB 受体模型提出后，相继用于 TSP、PM₁₀、PM_{2.5} 的来源解析，其中在解析 TSP 和 PM₁₀ 来源方面现已成为比较成熟的技术。在八十年代，一些学者开始将 CMB 受体模型用于环境空气中有机污染物（如挥发性有机物、多环芳烃）来源解析的研究中。

Miguel^[85]用 CMB 模型计算某地交通源的贡献率时，用反应活性较差的 BkF、BgP、Ind 作为标识物的计算结果为 21%，与用挥发性有机碳和元素碳作标识物进行计算所得结果较接近（24%）。用反应活性较强的 BaP 和 BaA 做标识物，计算得到交通源贡献率仅为 13%，而实际上 BaP 和 BaA 的降解率恰为 55%。这一研究结果说明，在 CMB 受体模型进行多环芳烃源解析时，考虑多环芳烃的降解问题是很必要的，否则可能导致错误的结论。CMB 受体模型是基于质量平衡原理建立起来的。为了使具有反应活性的化学物质适用于 CMB 受体模型，而使 CMB 模型更广泛用于多环芳烃源解析中，Friedlander 提出用降解因子来校正 CMB 模型。定义降解因子是受体浓度与污染源排放浓度的比值，并认为这一因子与一级反映速率常数和颗粒物平均停留时间有关。影响多环芳烃降解因素很多，如何正确确定这一参数，对利用 CMB 受体模型解析多环芳烃来源非常关键，仍需要广泛深入的研究。

在利用 CMB 受体模型解吸颗粒物上多环芳烃时，虽然已有一些应用实例，但在此领域仍有一些问题有待深入研究和解决。第一，对于多环芳烃主要污染源的排放特征需要做进一步的研究。九十年代，国外一些学者着眼于受体模型的需要，在这方面开展了很多工作，测定了燃柴、交通、焦化厂等污染源多环芳烃的排放情况。尽管如此，由于采样方法的选择和待测物质的选取方面存在问题，加之，不同地区污染源排

放情况会有一定差异，因此，系统了解相应地区污染源排放特征并建立起污染源成分谱数据库依然是急待解决的问题。第二，如何确定多环芳烃成分谱有待进一步研究。多环芳烃是有机物在不完全燃烧和热解条件下生成的，燃料的种类、燃烧温度、空燃比等条件都会影响多环芳烃生成的含量和种类。这样，从分析结果来看，即使是同类污染源的排放浓度也会存在不小的差异。因此，如何确定每类污染源的成分谱是一个需要解决的问题。第三，多环芳烃降解因子对 CMB 受体模型的校正。多环芳烃排放到空气中会与空气中广泛存在的 OH、NO_x、O₃ 等相互作用，导致母体化合物的降解，即多环芳烃在污染源和受体之间发生了变化，这显然与 CMB 受体模型的基本假设不符合。因此在利用 CMB 受体模型进行多环芳烃源解析时如何处理多环芳烃的降解问题是需要解决的问题。在上述问题提出的基础上，我国学者朱先磊，朱坦（2001）^[86] 采集有代表性的污染源样品，建立污染源的成分谱，弥补我国目前缺少完善的多环芳烃源成分谱的不足，考虑多环芳烃在大气环境中的化学行为，并将其纳入到 CMB 受体模型，根据大气颗粒物上多环芳烃污染特点，对 CMB 受体模型进行修正，即，假设大气颗粒物在污染源和环境受体之间的输送过程中质量是守恒的，环境受体颗粒物的浓度是对之有贡献的污染源贡献值的线性加和。由于在确定源成分谱时测定的多环芳烃排放浓度是多环芳烃未在环境中发生变化时的浓度，因此在假设颗粒物质量守恒的前提下，各类污染源对环境受体中大气颗粒物的贡献量与其排放物中多环芳烃含量乘积的线性加和可以认为是多环芳烃降解因子为 1 时，环境受体中多环芳烃的浓度（即发生降解之前环境受体中多环芳烃的浓度）。即：

$$P_{i0} = \sum_{j=1}^m P_{ij} \cdot C_j \quad (i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, m) \quad (1)$$

其中， P_{i0} 是环境受体中多环芳烃 i 未发生物理化学变化前的浓度；

P_{ij} 是污染源 j 中多环芳烃 i 的含量；

C_j 是污染源 j 对环境受体贡献的颗粒物质量，即颗粒物源解析结果。

在利用公式（1）计算出环境受体处多环芳烃发生物理化学变化前的浓度后，进行归一化处理，即可纳入 CMB 受体模型中参加拟合计算，确定各类污染源对大气颗粒物上多环芳烃的贡献率。建立起适用于多环芳烃来源解析的 CMB 受体模型。

1.4 本文的立题依据

综上所述, 比值法、轮廓图法、特征化合物法因其简单易行而应用较广, 但由于某些化合物的不稳定性和测定上的误差, 往往会导致错误的判断。因此, 这些方法适于结合使用, 这样各种方法可相互弥补使用中的不足之处。而采用 CMB 受体模型或多元统计法等更复杂的源解析技术来计算污染源的贡献率, 但应用化学质量平衡模型的前提条件之一是物质在从源到受体的传输过程中不发生质量变化, PAHs 是一类在光、生物等作用下可以发生降解的物质, 虽然目前在使用化学质量平衡法时引入了降解参数与归一化方法, 但使用的降解参数的条件很难与大气中的气相条件相一致, 而且降解时间不能确定, 故很难准确定量计算各种污染源对多环芳烃的贡献率。如果能找到一种从源到受体的传输过程中较为稳定的指标来示踪 PAHs 的污染源, 则可以避免传统的上述利用多环芳烃的浓度来计算各类污染源的分担率的不足。PAHs 化合物的稳定碳同位素的组成 (特别是 3、4、5、6-环化合物) 在从源到受体的过程中, 即使在光解、生物降解、挥发等作用后也基本不会发生同位素分馏, 同位素组成基本不会发生变化^[87], 故可在源与受体之间建立同位素质量平衡模型计算各类污染源的分担率。

1.6 稳定碳同位素组成的概念及其应用

自 Rutherford 于 1919 年发现质子及 Chadwick 1932 年发现中子以后, 人们就开始了对稳定同位素的研究。1939 年 Nier 和 Gulbransen 首次发表了“碳同位素相对丰度变化”一文, 为此项研究揭开了序幕^[88], 尤其是 20 世纪 80 年代以后, 随着同位素质谱测试技术的改进, 大大拓宽了稳定同位素的研究领域。“稳定同位素地球化学”已形成一门独立的学科, 即主要用在同位素地质年代的测定和同位素地球化学示踪。随着分析技术的提高, 近年来, 稳定同位素技术还应用于医学、农业和环境科学等各领域。同位素是质子数相同而中子数不同的一类原子, 它们在化学元素周期表中占有相同的位置, 同一元素不同同位素的化学性质非常相似。同位素分为稳定同位素和放射性同位素两种。目前已发现的 106 种元素中, 稳定同位素约有 300 多种, 而放射形同位素达 1500 种以上。本节主要介绍同位素组成的概念及表示方法; 稳定碳同位素组成示

踪在地球科学中的应用；稳定碳同位素组成示踪在大气科学中的应用；如何利用多环芳烃的稳定碳同位素特征示踪环境空气中多环芳烃的来源。

1.6.1 同位素组成的概念^[89-95]

1.6.1.1 同位素组成

同位素组成是一个比较笼统的名词，指的是样品中某一种元素的各种同位素的相对含量。它可用丰度表示，也可以用比值 R 或 δ 值表示。

1.6.1.2 同位素丰度

同位素丰度是指一种元素的各种同位素所占百分含量，如表 1-5 所示：

表 1-5 C、H、O 的同位素丰度

同位素	平均丰度	同位素	平均丰度
H	99.9844%	¹⁶ O	99.763%
D	0.0158%	¹⁷ O	0.0375%
¹² C	98.89%	¹⁸ O	0.1995%
¹³ C	1.11%		

1.6.1.3 同位素比值

同位素比值与丰度一样，也是用来衡量天然样品中同位素组成变化的。它是指在研究对象中，某一种元素的两种同位素含量之比（ratio，R）例如标准平均海洋水中的 D/H 的比值为 155.76×10^{-6} 。

1.6.1.4 δ 值和同位素标准

稳定同位素是指在正常的地球变化过程中并不转变为另一种核素的核素。在自然界，稳定同位素组成的变化很小，用同位素比值或同位素丰度，往往不能明显的显示这种微小的差别，所以一般用“delta (δ)”表示同位素的变化，单位是‰或 permil。δ¹³C 值是指样品中两种稳定碳同位素的比值相对于某种标准对应比值的千分偏差，δ 值的大小表示样品富集 ¹³C 能力的大小，δ¹³C 为正时表示样品比标准更富集 ¹³C，δ¹³C 为负时表示样品比标准更贫 ¹³C。

$$\delta^{13}C = \left[\frac{R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}}}{R_{\text{标准}}} \right] \times 10^3$$

R_{样品} 代表样品的 ¹³C 与 ¹²C 的比值；R_{标准} 代表标准样的 ¹³C 与 ¹²C 的比值。

碳同位素分析标准为 PDB(Peedee Belemnite), 为美国南卡罗莱拉州白垩纪皮狄组拟箭石化石, 其“绝对”碳同位素比值 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}=(11237.2\pm90)\times10^{-6}$, 定义其 $\delta^{13}\text{C}=0\text{‰}$ 。尽管 PDB 标准样品已经用完, 但对任何样品的碳同位素组成测定结果仍以 PDB 为标准进行报道。

对作为同位素标准物质的一般要求是: 组成均一, 性质稳定; 数量相当大, 以便长期使用; 化学制备和同位素测量的手续简便; 大致为天然同位素比值变化范围的中值, 以便用于绝大多数样品的测定, 或处于变化范围的极值附近, 专用于变化很大的样品; 可以作为世界范围的零点。表 1-6 为氢、氧、硫、碳和氮同位素的世界标准。

表 1-6 氢、氧、硫、碳和氮同位素的世界标准

元素	标准样品符号	标样名称	绝对比	符号及 δ 值
氢 Hydrogen	SMOW	标准平均海洋水	$\text{D}/\text{H} = 1.557\times10^{-4}$	$\Delta\text{D}=0$
碳 Carbon	PDB	美国南卡罗莱拉州白垩纪皮狄组拟箭石化石	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}= 1.122\times10^{-2}$	$\delta^{13}\text{C}=0$
氮 Nitrogen	Atmosphere	空气	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}= 3.613\times10^{-3}$	$\delta^{15}\text{N}=0$
氧 Oxygen	SMOW	标准平均海洋水	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}= 2.0052\times10^{-3}$	$\delta^{18}\text{O}=0$
硫 Sulfur	SCDT	陨石中之陨硫铁	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}= 4.43\times10^{-2}$	$\delta^{34}\text{S}=0$

1.6.1.5 同位素分馏

同位素分馏是指在一系统中, 某元素的同位素以不同的比值分配到两种物质或两相中的现象, 是同位素效应的表现。从同位素分馏的最终状态出发, 可将同位素分馏分为两大类: 同位素平衡分馏和同位素动力学分馏。平衡(热力学)分馏, 当化学反应允许达到平衡状态时发生的同位素分馏现象。可逆反应发生时, 平衡分馏常数等于

各反应方向的动力学分馏常数的比。平衡分馏与时间无关。动力学分馏，偏离同位素平衡分馏时的同位素分馏现象。不同类型的物理、化学、生物过程的动力学性质都能引起同位素动力学分馏。动力学分馏的性质与时间有关（如：光合作用过程中碳固定化发生的光分馏）。

1.6.1.6 同位素混合体系

1.同位素混合体系是指自然体系（对象）是由若干个具有不同同位素组成的原始体系经不同比例的混合而成的新的同位素体系。在地球化学中同位素混合体系的研究是了解地球各圈层及派生出的物质的重要示踪方法。在单同位素体系中，设一体系中含 n 种有同种元素同位素的不同化合物或物质，每种物质中该元素的原子分数为 X_1 、 $X_2 \cdots X_n$ ，显然 $X_1 + X_2 + \cdots + X_n = 1$ 。若这些物质中该元素的同位素比值分别为 δ_1 、 $\delta_2 \cdots \delta_n$ ，则混合物的加权平均同位素比值为：

$$\delta = X_1\delta_1 + X_2\delta_2 + \cdots + X_n\delta_n = \sum X_i\delta_i$$

2. 二元同位素混合体系

两种同位素组成不同的物质 A 和 B 均匀混合，混合物 M 的同位素比值为：

$$\delta_M = X_A\delta_A + X_B\delta_B, X_A \text{ 和 } X_B \text{ 分别为 A 和 B 对混合体系的贡献率，因此 } X_A + X_B = 1$$

1.6.2 稳定碳同位素组成的地球化学应用

在地质学上主要利用稳定碳同位素的组成来解释岩石与矿物的来源与成因，以及区别油、气形成的条件^[96,97]。20 世纪 80 年代末随着色谱—碳同位素质谱技术的使用，可以连续测定气相色谱流出的每个化合物的碳同位素组成，使有机物碳同位素组成的研究进入了分子级水平，可以测定每一种烃类化合物的碳同位素组成，即单体化合物稳定碳同位素的组成。Hayes^[98] 1987 年首次利用这一新技术研究了沉积物中生物标记化合物的碳同位素组成，地球化学中利用正构烷烃单化合物的碳同位素组成进行油源对比^[99,100]，即同源的正构烷烃的碳同位素组成相近，而不同来源正构烷烃的碳同位素组成存在一定的差异性。<http://www.wdcgeo.net/isogeochem/>是以中国科学院兰州地质研究所、中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学重点实验室、有机地球化学国家重点实验室、岩石学实验室、岩石化学分析实验室及矿床实验室长期积累的各类岩石、矿物、矿石、包裹体、水体、土壤、沉积物及大气样品的碳、氢、氧同位素及铅、铷、锶、钾、氩同位素数据为主要数据源，并收集国内外研究文献而建成的我国首个同位素数据库，包括氢、氧、硫、碳、硅、硼、氮 7 种元素的同位素数据，已有

同位素数据 10000 余条, 每条记录包括样品号、样品名称、样品类别、样品描述、省(市)、县(市)、地质体、采样位置、分析方法、分析精度、资料来源和 δ 值等十余项内容。

1.6.3 稳定碳同位素示踪在环境科学中的应用

加拿大学者 O'Malley V.P.^[87] 1994 年首次测定了环境样品中多环芳烃的稳定碳同位素组成, 认为在挥发、光照降解、生物降解作用下 2-5 环 PAHs 的稳定碳同位素组成没有明显的分馏, 故可以利用此项技术示踪空气颗粒物中 PAHs 的来源。对同位素分馏的解决方式实质上是将其在允许的精度范围内忽略掉了。

尽管 1996 年 O'Malley V.P. 的文献^[101]中指出大分子有机化合物在高温合成时不会引起稳定碳同位素的显著分馏, Norman A.L. 等 (1999)^[102]在文献中提到我们仍需谨慎的对待分馏问题, 这是由于许多小环多环芳烃可能会发生同位素的显著分馏。所以若在多环芳烃来源解析中使用低碳环多环芳烃时就有必要对其在燃烧过程中的分馏进行评价。Mazeas L. 等 (2002)^[103]对微生物降解过程中的同位素分馏进行了研究, 发现饱和烃与萘的混合物的稳定碳同位素组成在石油的生物降解试验中是稳定的。得出结论: 好氧菌生物降解过程中烃类的稳定碳同位素组成是不发生分馏的。Hall J.A. 等 (1999)^[104]考察了好氧微生物降解苯酚与甲苯酸盐时稳定碳同位素分馏的情况。他们在苯酚与甲苯酸盐基质上培养假单胞菌 NCIMB 10015, 在苯酚基质中培养 *Rhodococcus* sp. I₁ 细菌, 发现降解过程中不同的细菌对基质的同位素分馏情况不同, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比分别下降 3.7‰、5.6‰。结果表明, 运用稳定同位素质量平衡方法来检测降解过程依赖于细菌的种群及其数量。刘建国等 (2004)^[105]研究了中国典型城市垃圾填埋场甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 特征, 认为研究甲烷 ^{13}C 同位素特征是区域和全球甲烷源强恒算的一个重要定量因子。研究测得中国阿苏卫垃圾填埋场甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 特征值的一般范围为 -5419 ‰ ~ -4910 ‰, 反映出了城市垃圾填埋场普遍的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 特征。研究表明, 在排气系统方面与国外垃圾填埋场的结构差异和特定的场地条件, 使阿苏卫垃圾填埋场排气系统和覆土层排放的甲烷都经历了相当程度的氧化, 二者的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 特征值差异并不显著, 普遍重于国外相应研究结果, 显示出较为显著的氧化特征。我国学者沈平和彭林 (1994), 成玉 (1998) 较早的利用正构烷烃分子化合物的稳定碳同位素组成示踪空气颗粒物中有机物的来源^[106,107]。

1.6.3.1 稳定碳同位素示踪在水环境中的应用

稳定碳同位素技术在水污染中的应用主要集中在利用其作为示踪剂来推测水体中污染物的来历,分析污染物质随时间的迁移与变化,从而达到对已发生的污染事件进行仲裁、了解污染与转化途径等的目的。现将近五年的研究成果归纳于表 1-7。

表 1-7 稳定碳同位素技术在水污染中的应用研究近况

作 者	主 要 内 容	参考文献
Jacksona A. 与 Pardueb J. (1999)	将稳定碳同位素技术引入原位降解有机污染物质矿化过程的考察中,对矿化过程 ^{14}C 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值的测定与生成总 CO_2 测定,定量描述了污染物质的矿化过程。	[108]
Onstad G.等 (2000)	通过对河流中悬浮有机颗粒物的稳定碳同位素分析,推测了其来源。结果显示,有机颗粒物的稳定碳同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$ 在 -18.5‰ 与 -26.4‰ 之间,该比值与当地 C3 与 C4 植物丰度、温度与水力学特征等有关。	[109]
Mazeas L.与 Budzinski H.(2001)	将稳定碳同位素组成成功运用于 1999 年 10 月 12 日靠近法国大西洋海岸发生的 Erika 油船失事泄漏事件的仲裁中。通过分析污染物中多环芳烃的稳定碳同位素组成,确定污染来自于该船的原油泄漏。	[110]
Smallwood B.J.等 (2001)	初步研究了用气相色谱-同位素质谱确 MTBE 的碳氢同位素组成的手段来区分 MTBE 的不同来源。	[111]
Kolhatkar R.等 (2002)	测定了 MTBE 的厌氧生物降解过程稳定碳同位素的组成,并对 MTBE 自然稀释的原因进行了探讨。结果表明,厌氧生物降解是 MTBE 自然稀释的主要原因。	[112]
Megensa L.等 (2002)	对不同粒径的有机物进行了稳定碳与放射性碳的组成分析,发现细颗粒($<20\text{ mm}$)具有较高	

	的 ^{14}C 含量, 并且其 $\delta^{13}\text{C}$ 也较高(分别为-23‰与-25.6‰)。这说明不同粒径的有机物有不同的来源, 并对 Ems- Dollard 河口的有机沉积物来源进行了识别, 细颗粒(<20 mm)主要来源于北海, 粗颗粒则主要来源于陆上有机颗粒物。	[113]
吴敬禄、王苏民 (2003)	通过湖泊碳酸盐及其有机质同位素示踪剂来考察湖泊的富营养化历史。得出结论: 自 1986 年以来, 随着藻类养殖业及其农业耕作方式的转变, 海水环境渐渐转变成目前的中等富营养化状态。	[114]
Rogers K.M. (2003)	用稳定碳与氮同位素作为示踪剂评估了 Moa Point 湾排污口处的污染状况, 并对排污口关闭后动植物的恢复状况进行了监测。	[115]

1.6.3.2 稳定碳同位素技术在大气污染科学中的应用

近年来, 稳定同位素技术作为示踪手段正在应用到研究环境空气中污染物的来源。现将近年来的研究成果归纳于 1-8。

表1-8 稳定碳同位素技术在大气污染科学中的应用概况

作者	主要内容	参考文献
张柳明, 徐永昌 (1990,1992)	利用大气 CO_2 的 C,O 同位素组成探讨了兰州市大气污染物的主要来源。	[116,117]
彭 林, 沈 平 (1998)	研究了兰州市大气飘尘、烟尘和尾气排放物中正构烷烃化合物的碳同位素组成特征, 分析了正构烷烃的来源。认为兰州市西古区有机物污染主要为燃油源, 市区内取暖期燃煤源输入率高, 非取暖期主要来自燃油污染源。	[106]

成玉, 盛国英等 (1998)	不同来源的气溶胶中正构烷烃(C_{15} - C_{31})稳定碳同位素的分布特征有比较明显的区别。以低等陆生植物为主的高原清洁区, 其气溶胶中正构烷烃 $\delta^{13}C$ 较轻 ($-29.93\text{‰} \sim -28.14\text{‰}$), 随碳数的增加, $\delta^{13}C$ 为较平缓的曲线; 以高等植物为主的海滨清洁区, 正构烷烃 $\delta^{13}C$ 分布亦为较平缓的曲线, 但 $\delta^{13}C$ 较前者稍重, 为 $-28\text{‰} \sim -27\text{‰}$; 人为污染严重的城市区, 气溶胶正构烷烃 $\delta^{13}C$ 为 $-29\text{‰} \sim -25\text{‰}$, 且随碳数的增加有较大的变化。	[107]
彭林, 白志鹏等 (2004,2005)	研究了乌鲁木齐与郑州市两城市的颗粒物样品中, 分子量较小菲、蒽、荧蒽、芘和苯并(e)芘的稳定碳同位素组成没有明显的区别, 分子量较大的多环芳烃的 $\delta^{13}C$ 出现了明显差异。研究认为: 在非采暖季, 这两个城市环境空气颗粒物中多环芳烃的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环境空气颗粒物中分子量较高的多环芳烃的贡献高于乌鲁木齐市, 煤的燃烧对乌鲁木齐市环境空气颗粒物中分子量较高的多环芳烃的贡献高于郑州市。	[118,119]
Norman A.L.等 (1999)	描述了对含碳气溶胶中的多环芳烃进行混合物精确稳定碳同位素分析的一种方法。空气中的多环芳烃同位素组分的变化比测量的不确定性要大很多, 这就使得该方法的测定精度足以满足源解析的要求。	[102]
McRae C.等 (1999)	揭示了煤的燃烧过程中产生的 PAHs 化合物的稳定碳同位素的变化与多环芳烃环数变化的关系。对来自交通燃油、高温碳化、燃烧过程的多环芳烃化合物碳同位素进行了研究。	[120]
Gros V.等 (2002)	用 CO 浓度与其同位素组成来描述 2000 年 8 月发生在德国 Schaulinland 的空气污染事件。在确定了环境	[121]

	背景值后, 识别并描述了五次污染事件。特别是 ^{14}CO 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化有助于确定污染的来源。	
Okuda T.等 (2002)	测定了中国的北京、重庆、杭州三市大气中多环芳烃的分子与稳定碳组成。得出结论: 北京大气中的多环芳烃主要来源于机动车的排放, 而重庆与杭州的则主要来自燃煤过程。	[122]
Okuda T.等 (2002)	对取自日本 Chidorigafuchi 护城河 50cm 深处的沉积核状物, 进行了稳定碳同位素分析后, 认为自 1990 年来底泥沉积物中多环芳烃受到机动车尾气影响较大。	[123]
Sun C.G.等 (2003)	用脂肪烃与多环芳烃的稳定碳同位素组成与分子指纹作标识, 研究了污染地点土壤中的焦油的来源, 发现其来源于煤的燃烧与燃油的使用。	[124]

1.7 本文的主要研究内容和研究方法

1.7.1 研究内容

本篇学位论文主要研究如何利用利用多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成示踪环境空气颗粒物中多环芳烃的来源。在分别分析多环芳烃排放源和环境空气颗粒物中多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成的基础上, 建立同位素组成质量平衡模型 (Isotope Mass Balance IMB), 计算环境空气颗粒物中多环芳烃单体的来源。

论文主要开展以下几方面的工作: (1) 建立我国环境空气颗粒物和排放源中多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成测试方法; (2) 根据污染源排放的多环芳烃化合物的稳定碳同位素的不同特征, 确定环境空气中产生多环芳烃的污染源类; (3) 建立我国污染源排放的颗粒物中 7 种多环芳烃(菲、荧蒹、芘、苯并(a)蒹、苯并(a)芘、茚并(1, 2, 3-cd)芘和苯并(ghi)芘)化合物稳定碳同位素组成成分谱, 填补目前我国在这方面研究的空白。提出燃煤污染烟尘和机动车尾气中多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成成分谱的建立方法; (4) 研究了环境受体中 7 种多环芳烃化合物稳定碳同位素组成成分谱的特征; (5) 利用多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成建立二元复合同位素质量平

衡模型，计算各污染源对环境空气颗粒物中多环芳烃化合物的贡献率。

论文研究成果的意义的：第一，研究结果将为制定合理的大气污染重量控制方案和区域环境规划方案提供必要的依据。研究方法将对具有反应活性化合物的来源分析方法学研究方面提供了方向。第二，首次在我国建立了环境空气颗粒物和部分排放源中 PAHs 化合物的稳定碳同位素组成测试方法，不仅为利用多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成研究环境中多环芳烃的来源和转化提供了分析测试方法，也为地球科学学的研究提供了测试方法。第三，作为燃料燃烧产物的多环芳烃有标识污染来源的作用，可以弥补用无机元素作为污染源标识物的不足。然而以环芳烃作为标识物进行污染源解析的最大困难就是多环芳烃表现出来的反应活性破坏了 CMB 受体模型使用的前提，所以提出利用多环芳烃化合物的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的方法。该方法能够较好的解析五环和六环芳烃化合物的来源。第四，为利用稳定碳同位素技术研究环境空气颗粒物的来源解析提供了方向。

1.7.2 本文的研究方法

(1) 识别多环芳烃的污染源，并采集污染源样品，源类包括原煤烟尘、汽油车尾气尘和柴油车尾气尘以上每种源类收集典型和代表性样品。用滤膜采样法采集郑州市、乌鲁木齐市不同功能区大气颗粒物样品(分为冬，夏两个季节)。

(2) 将采集的样品经过有机溶剂提取，将提取物分离得多环芳烃，将样品分为两份，其中一份用气相色谱—质谱联用对该组分中的 4、5、6、7 环化合物进行定性分析。将另一组分在相同的色谱条件下做同位素分析测试(用气相色谱—燃烧系统—同位素质谱仪器测定即 GC/C/IRMS)，按保留时间确定每一种多环芳烃化合物，然后确定每一种多环芳烃的碳同位素组成。

(3) 首先比较环境空气颗粒物和排放源中多环芳烃的稳定碳同位素组成,利用多环芳烃的稳定碳同位素组成成分谱特征,初步确定环境空气颗粒物中多环芳烃的可能来源,然后建立同位素质量平衡模型定量计算排放源对多环芳烃化合物的贡献。

(4) 由于各源类所排放的颗粒物中的多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成有明显的差别；各源类所排放的颗粒物中的多环芳烃的碳同位素组成相对稳定；各源类所排放的颗粒物中的多环芳烃的稳定碳同位素组在传输过程中没有明显的同位素分馏；受体上测量的某种多环芳烃富集 ^{13}C 的能力就是每一源类富集 ^{13}C 能力的线性加和，故在此基础上建立多环芳烃的化合物稳定碳同位素组成二元质量平衡模型，计算各种源对

多环芳烃化合物的贡献率。研究表明空气颗粒物中多环芳烃主要来源于化石燃料的燃烧。因此，我们设定空气颗粒物中的多环芳烃来源于煤的燃烧和机动车排气,来定量解析这两种污染源对每一类多环芳烃单体的贡献。即： $\delta_M = X_A \delta_A + \delta_B(1-X_A)$ ，其中 δ_A 为燃煤源的 $\delta^{13}\text{C}$ 值， δ_B 为机动车排气源的 $\delta^{13}\text{C}$ 值， δ_M 为环境样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。利用上述方程分别计算燃煤源和机动车排放对多环芳烃化合物的贡献率。

参考文献:

- [1] 程元恺编. 致癌性多环芳烃[M]. 人民卫生出版社, 1980, 北京, 1-33, 269-273.
- [2] H. 伊甘主编, 综引林, 赵炳成, 王敢峰译. 环境样品中多环芳烃分析[M]. 1984, 人民卫生出版社, 北京, 1-12.
- [3] 唐孝炎主编, 李金龙, 栗欣, 陈旦华. 大气环境化学[M]. 高等教育出版社, 北京, 1991: 191-197.
- [4] 蹇兴超. 多环芳烃(PAH)的污染. 环境保护, 1995, 10: 31-33.
- [5] 刘淑琴, 王鹏. 环境中的多环芳烃与致癌性. 环境保护, 1995, 9: 42-45.
- [6] Menzie, C.A., Potocki.B.B.and Santodonato. J., Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26(7): 1278-1284.
- [7] Janerich, D. T.and Thompson, W. D. Lung cancer and exposure to tobacco smoke in the household. *New England Journal of Medicine*, 1990, 323: 632-636.
- [8] 沈孝兵, 汪国雄. 烹调烟雾的健康危害. 环境监测管理技术, 1999, 11(1): 13-15.
- [9] 沈孝兵, 汪国雄, 项龙生. 烹调烟雾冷凝物的DNA损伤和细胞转化作用研究. 环境与健康杂志, 1998, 15(3): 103-105.
- [10] 周亚美. 食用油烟对健康的影响. 上海环境科学, 1997, 16(2): 35-39.
- [11] 厉曙光, 潘定华, 汪国雄. 某些饮食业的食用油及其加热产物中多环芳烃的分析. 环境与健康杂志, 1992, 9(5): 217-219.
- [12] Li, S., Pan. D. and Wang G.. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in cooking oil fumes. *Archives of Environmental Health*, 1994, 49(2): 119-122.
- [13] Korenaga, T., Liu, X. and Huang, Z. The influence of moisture content on polycyclic aromatic hydrocarbons emission during rice straw burning. *Chemosphere*, 2001, 3: 117-122.
- [14] Launhardt, T. and Thoma, H. Investigation on organic pollutants from a domestic heating system using various solid biofuels. *Chemosphere*, 2000, 40, 1149-1157.
- [15] Fang, M., Zheng, M., Wang, F.T. Jaafar, A. B. and Tong, S. L. The solvent extractable organic compounds in the indonesia biomass burning aerosols---characterization studies. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 783-795.
- [16] Raiyani, C.V., Shan, S. H., Desai, N. M., Venkaiah, K., Patel, J.S., Parikh, D.J., and Kashyap, S.K. Characterization and problems of indoor pollution due 10 cooking stove smoke. *Atmospheric Environment*, 1993, 27A(11): 1643-1655.

- [17] 崔文炬, 姚渭溪, 徐晓白. 燃煤污染源多环芳烃的排放规律及其分布特征. 环境科学学报, 1993, 13(3): 317-324.
- [18] 张月英, 王淑梅, 高秀媛, 刘新宏. 民用煤炉燃烧排放多环芳烃的研究. 中国环境科学, 1990, 10(3): 161-165.
- [19] Freeman, D. J. and Cattell, F.C. R. Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Science & Technology, 1990, 24: 1581-1585.
- [20] 朱利中, 松下秀鹤. 空气中多环芳烃的研究现状. 环境科学进展, 1997, 5(5): 18-27.
- [21] 朱 坦, 白志鹏, 朱先磊, 冯银厂. 源解析技术在环境评价中的应用——区域大气污染物总量控制. 中国环境科学, 2000, 20(s): 2-6.
- [22] 谢巫阁, 张月英, 孙兰香, 张淑芳, 吴钟珩, 正壮图 编. 环境中的苯并[a]芘及其分析技术[M]. 中国环境科学出版社, 北京, 1991: 9-18.
- [23] 祁士华, 傅家谟, 盛国英, 闵育顺, 麦碧娴, 成玉. 人气气溶胶物质来源研究进展. 环境科学进展, 1999, 7 (6) : 26-31.
- [24] 王连生 编. 《环境化学进展》化学工业出版社, 北京, 1995: 1-53.
- [25] 杨业鹏, 徐厚恩, 芦春林. 苯并(a)芘对人血淋巴细胞的细胞遗传学损伤研究, 环境与健康杂志, 1994, 11 (6) : 250-252.
- [26] Arey, J., Atkinson, R., Zielinska, B. and McElroy, P A. Diurnal concentrations of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroarenes during a photochemical air pollution episode in Glendora, California. Environmental Science & Technology, 1989, 23:321-327.
- [27] De Raat, W. K., Kooijman, S. A. and Gielen, J. W. Concentrations of polycyclic hydrocarbons in airborne particles in the Netherlands and their correlation with mutagenicity. The Science of the Total Environment, 66: 95-114.
- [28] Pitts, Jr, J. N. Nitration of gaseous polycyclic hydrocarbons in simulated and ambient urban atmosphere: a source of mutagenic nitroarenes. Atmospheric Environment, 1987, 21: 2531-2547.
- [29] Nikolaou, K., Masclet, P. and Mouvier, G. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere----a critical review. The Science of the Total Environment, 1984, 32:103-132.
- [30] Kaupp, H. and McLachlan, M.S. Distribution of polychlorinated dibenzo-P-dioxins and

- dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size range of atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 2000, 34:73-83.
- [31] Kaupp, H. and McLachlan, M.S. Atmospheric particle size distributions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implications for wet and dry deposition. *Atmospheric Environment*, 1999, 33:85-95.
- [32] Dianne, L. P., Raymond, M. I. and Joel, E.B. Measurement of the particle-size distributions of semivolatile organic contaminants in the atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29: 1990-1997.
- [33] Katz, M. and Chan, C. Comparative distributions of eight polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected by conventional high-volume sampling and by size fractionation. *Environmental Science & Technology*, 1980, 14: 838-843.
- [34] Venkataraman, C., Lyons, J. M. and Friedlander, S. K. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 1. sampling measurement methods, and source characterization. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28: 555-562.
- [35] Venkataraman, C. and Friedlander, S. K. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 2. ambient measurements and effects of atmospheric processes. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28: 563-572.
- [36] Aceves, M. and Grimalt, I. O. Large and small particle size screening of organic compounds in urban air. *Atmospheric Environment*, 1993, 27B: 251-263.
- [37] Pistikopoulos, P., Wortham, H. M., Gomes, L., Masclet-Beyne, S., Nguyen E. B, M, Masclet, P.A., and Mouvier G. Mechanisms of formation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to the particle size distribution; effects on meso-scale transport. *Atmospheric Environment*, 1990, 24A(10): 2573-2584.
- [38] 魏复盛, 胡伟, 滕恩江, 吴国平. 空气污染对人体健康影响研究的进展, 世界科技研究与发展, 2000, 22 (3): 14-18.
- [39] Mastral, A. M. and Callen M.S. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34 (15): 3051-3057.
- [40] Baek, S. O., Field, R. A., Goldstone, M. E., Kirk, P. W., Lester, J. N. and Perry, R. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, 60:279-300.

- [41] 赵云英, 马永安. 天然环境中多环芳烃的迁移转化及其对生态环境的影响. 海洋环境科学, 1998, 17(2): 68-72.
- [42] 李 萍. 环境中多环芳烃的迁移和转化. 内蒙古环境保护, 1997, 9(4): 38-39.
- [43] 祁士华, 张 干, 刘建华, 张伟玲. 拉萨市城区大气和拉鲁湿地土壤中的多环芳烃. 中国环境科学, 2003, 23(4): 349-352.
- [44] Menichini, E., Bertolaccini, M. A., Taggi, F., Falleni, F. and Monfredini, F. A 3-year study of relationships among atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons, carbon monoxide and nitrogen oxides at an urban site. The Science of the Total Environment, 1999, 241: 27-37.
- [45] 彭 林, 梁丽明, 张春梅. 太原市大气颗粒物中多环芳烃的分布及污染源识别的研究. 环境导报, 2000, 2: 15-17.
- [46] 朱利中, 刘勇建, 沈学优, 沈红心. 城市道路交通PAHs污染现状及来源解析. 环境科学学报, 2000, 20(2): 183-186.
- [47] 孙 韧, 朱 坦. 天津局部大气颗粒物上多环芳烃分布状态. 环境科学研究, 2000, 13(4): 14-17.
- [48] 邵龙义, 贺桃娥, 李 红, 时宏波, 李金娟. 北京秋季大气PM₁₀中的有机污染特征研究. 中国矿业大学学报, 2003, 32(4): 383-387.
- [49] 肖正辉, 杨书申, 邵龙义. 北京和部分奥运城市可吸入颗粒物污染特征分析李金娟. 环境科学动态, 2004, 3: 26-28.
- [50] 成 玉, 盛国英, 闵育顺, 李顺诚, 陈鲁言, 傅家谟. 香港气溶胶烃类物质组成. 分布及来源初探. 地球化学, 1997, 16(3): 45-53.
- [51] 徐永昌, 吴仁铭. 兰州西固区光化学烟雾污染的初步探讨. 环境科学, 1980, 5: 24-30.
- [52] 吴仁铭, 徐永昌, 葛宁春. 毛细色谱-质谱法测定大气飘尘中多环芳烃. 质谱, 1981, 1(3): 18-23.
- [53] 《大气环境质量标准修订》编制组, 《大气环境质量标准(GB3095—82)修订编制说明》, 1993: 19-20.
- [54] 盛国英, 傅家谟, 成 玉, 王新明, 李顺诚, 陈鲁言, 王志石. 粤港澳地区大气中有机污染物初步研究. 环境科学, 1999, 20(4): 6-11.

- [55] 成 玉, 陈立民, 盛国英, 闵育顺, 傅家谟, 邵 波. 广州市气溶胶中多环芳烃分布、季节性变化及来源判识指标. 中国环境科学, 1998, 18 (2): 136-139.
- [56] 彭林, 沈平, 段妙珍, 段毅, 赵晓声. 兰州市大气飘尘中可溶有机质的生物标志物及其来源. 太原理工大学学报, 1999 30 (3): 264-266.
- [57] 于彦彬, 谭培功. 测定大气气溶胶中多环芳烃的高效液相色谱编程荧光法, 分析测试学报, 1998, 17 (6): 62-65.
- [58] 彭 林, 梁丽明, 张春梅. 太原市大气颗粒物中多环芳烃的分布及污染源识别的研究, 环境导报, 2000, 2: 15-17.
- [59] 祁士华, 傅家谟, 盛国英, 王志石, 汤仕文, 闵育顺, 张 干, 邓宇华. 澳门大气气溶胶中多环芳烃研究. 环境科学研究, 2000, 13 (4): 6-13.
- [60] 曾凡刚, 王关玉, 田 健, 虞 统, 张红远. 北京市部分地区大气气溶胶中多环芳烃污染特征及污染源探讨. 环境科学学报, 2002, 22 (3): 284-288.
- [61] 朱 坦, 岳存义, 郭光焕, 白志鹏, 冯银厂等. 石家庄市大气颗粒物来源解析及污染防治对策研究. 2001, 12.
- [62] Panther, B. C., Hooper, M. A. and Tapper, N. J. A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 4087-4099.
- [63] Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Tasdemir, Y. and Holsen, T. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *The Science of the Total Environment*, 1999, 227:57-67.
- [64] Kendall, M., Hamilton, R. S., Watt, J. and Williams, I. D. Characterisation of selected speciated organic compounds associated with particulate matter in London. *Atmospheric Environment*, 2002, 35: 2483-2495.
- [65] Papageorgopoulou, A., Manoli, E., Touloumi, E. and Samara, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Greek Towns in relation to other atmospheric pollutants. *Chemosphere*, 1999, 39(13): 2183-2199.
- [66] Caricchia, A. M., Chiavarini, S. and Pezza, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 3731-3738.
- [67] Yassaa, M., Meklati, B. Y., Cecinato, A. and Marino, F. Particulate n-alkanes,

n-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City Area. *Atmospheric Environment* 2001, 35:1843-1851.

- [68] 于彦彬, 谭培功, 刘 赞, 张维东, 蒋海威, 孟广勤. 青岛市大气中多环芳烃污染状况及变化规律的研究. *中国环境监测*, 1999, 10(特刊): 55-59.
- [69] Nielsen, T. Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a largecity. *Atmospheric Environment*, 1996, 30(20): 3481-3490.
- [70] 赵起越, 李新中, 陈 添. 燃烧麦秸对大气颗粒物中多环芳烃含量的影响. *岩矿测试*, 2003, 22 (4): 273-276.
- [71] 汤国才. 气溶胶中多环芳烃的源识别方法. *环境科学研究*, 1993, 6(3): 37-41.
- [72] Duvalmm, M.F. Source resolution of PAH in LosAngeles atmosphere-Application of CMB with first order decay[R].USEPA, Report No.EPA-600/2-81-161.1981.
- [73] Eisenreichsj, S.and Lioy, P.J.Sources apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal amosphere of Chicago and lake Michigan .*Atmos.Environ*,1999,33: 5071-5079.
- [74] 杨旭曙, 王正萍, 宋艳涛. 大气颗粒物中多环芳烃的源解析方法. *环境监测管理与技术*, 14(4):10-14
- [75]Gordon, Bryan et al. Patterns in airborne polycyclic hydrocarbon concentrations at four Los Angeles Sites. *Environ. Sci. & Tech.*1973, 7 (11): 1050-1055.
- [76]成 玉, 盛国英, 傅家漠, 闵育顺, 李顺诚, 陈鲁言. 珠江三角洲气溶胶中间四联苯的检出及环境意义初探. *科学通报*, 1996, 42(7): 728-730.
- [77]曾凡刚, 刘裕明, 唐晓纯, 王 玮, 李 红. 北京冬季不同功能区大气中间四联苯的定性定量研究. *中央民族大学学报*, 2002, 11(1): 52-54.
- [78]Kleinmanmt, M.T. the apportionment of source of airborne particulamentter. PhD, dissertation, NewYork: University Medical center, NewYork, 1977.
- [79]Kleinmanmt, M.T. Pasternackbs, E. Identifying and estimating there lative importance of the sources of airborne particulate. *Enviroment Sci & Technol*, 1980, 14: 62-66.
- [80]Harrisonrm, S. L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in brimming UK. *Environment Sci & Technol*. 1996, 30: 825-832.

- [81]戴树桂, 朱 坦, 白志鹏. 受体模型在大气颗粒物源解析中的应用和进展. 中国环境科学, 1995, 15 (4) : 252-257.
- [82]刘勇建, 朱利中, 王 静, 沈学优. 陈炯室内空气中多环芳烃(PAHs)的源及贡献率. 环境科学, 2001, 22(6): 39-43.
- [83]Miller, M. S., Friedlander, S. K., Hidy, G.M. A chemical element balance for the Pasadena aerosol. J.Colloid Interface Sci. 1972, 39: 165-176.
- [84]Cooper, J.A. and Watson, J. G. Receptor oriented methods of air particulate source apportionment. JAPCA 1980, 30:1116-1125.
- [85]Miguel, A. H.and Pereira, P. A. P. Benzo(k)fluoranthene, Benzo(ghi)perylene, and Indeno(1,2,3-cd)pyrene: new tracers of automotive emissions in receptor modeling. Aerosol Science and Technology, 1989, 10:292-295.
- [86]朱先磊. 大气颗粒物上多环芳烃源解析的研究.南开大学博士论文, 2001.
- [87]O'malley, V. P., Abrajano, T.A. and Hellou, J. Determination of the ^{13}C , ^{12}C ratios of individual PAH from environmental samples: can PAH sources be apportioned? Organic Geochemistry, 1994, 21(6-7): 809-822
- [88]Nier, A. O., Gulbransen, E .A. Variations of the relative abundance of the carbon isotopes. J. Am. chem. Soc., 1939, 61: 697.
- [89]J. A. 埃尔维奇, J. R. 琼斯[英]编, 张青莲, 梁晓天等译. 同位素的基本化学和应用[M], 原子能出版社, 北京, 1987: 154-180.
- [90]赵墨田编著. 稳定同位素分析法[M]. 科学出版社, 北京, 1985: 13-120.
- [91]张炜明编著. 稳定核素的应用[M]. 科学出版社, 北京, 1983: 46-67.
- [92]郑永飞, 陈江峰编著. 稳定同位素地球化学. 中国科学院研究生教学丛书[M]. 科学出版社, 北京, 2000: 21-38.
- [93]李 冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱(ICP MS)技术在地学研究中的应用. 地学前缘, 2003, 10(2): 367-378.
- [94]丁梯平. 稳定同位素测试技术与参考物质研究现状及发展趋势. 岩矿测试2002, 21(4): 291-300.
- [95]卢武长主编. 稳定同位素地球化学[M]. 成都地质学院出版社, 成都, 1986: 4-6.
- [96]徐永昌, 沈 平, 张晓宝. 中国西部大中型气田同位素特征及西气东输的资源储

- 备矿物岩石地球化学通报·专题讨论·2002, 21(2): 73-77.
- [97]徐永昌, 沈平, 刘文汇, 关平, 黄第藩. 未熟-低熟油的同位素组成特征及判识标志. 科学通报, 2001, 46(10): 867-872.
- [98]Hayes, J. M. and Takigaiiku R. Isotopic compositions and probable origins of organic molecules in the Eocene Messel Shale, Nature, 1987, 329: 48-51.
- [99]张文正, 裴戈, 关德师. 中国几个盆地原油轻烃和正构烷烃系列分子碳同位素研究, 地质评论, 1993, 39 (1) : 79-85.
- [100]Simoneit, B. R. T. and Schorll, M. Carbon isotope systematic of individual hydrocarbons in hydrothermal petroleum from the Guaymas Basin, Gulf of California. Org, Geochem., 1995, 23: 857-863.
- [101]O'Malley, V. P., Burke, R.A. and Schlotzhauer, W. S. Using GC-MS/combustion/IRMS to determine the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of individual hydrocarbons produced from the combustion of biomass materials-application to the biomass burning. Organic Geochemistry, 1997, 27: 567-581.
- [102]Norman, A. L., Hopper J. F. and Blanchard P. The stable carbon isotope composition of atmospheric PAHs. Atmospheric Environment, 1999, 33: 2807-2814.
- [103]Mazeasa L., Budzinskia H. and Raymond N. Absence of stable carbon isotope fractionation of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbons during aerobic bacterial biodegradation. Organic Geochemistry, 2002, 33: 1259-1272.
- [104]Hall, J. A., Kalin, R.M. and Larkin, M. J. Variation in stable carbon isotope fractionation during aerobic degradation of phenol and benzoate by contaminant degrading bacteria. Organic Geochemistry, 1999, 30: 801-811.
- [105]刘建国, 邵可声, 邵敏, 张远航, 唐孝炎. 中国典型城市垃圾填埋场甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 特征研究. 环境科学研究, 2004, 17 (5) : 41-43.
- [106]彭林, 沈平, 文启彬. 利用正构烷烃单分子碳同位素组成探讨兰州市大气污染的来源. 沉积学报, 1998, 16 (4) : 159-167.
- [107]成玉, 盛国英, 闵育顺, 傅家谟, 邵波, 王先彬, 陈立民. 气溶胶中正构烷烃单体烃化合物稳定碳同位素分布特征初步研究. 环境科学, 1998, 19 (2) : 12-15.
- [108]Jackson, A. and Pardue, J. Quantifying the mineralization of contaminants using stable

- carbon isotope ratios. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 787-792.
- [109]Onstad, G., Canfield D.E. and Quay P.D. Sources of particulate organic matter in rivers from the continental USA: Lignin phenol and stable carbon isotope compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.2000, 64(20): 3539-3546.
- [110]Mazeas, L. and Budzinski, H. Polycyclic aromatic hydrocarbon $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio measurement in petroleum and marine sediments Application to standard reference materials and a sediment suspected of contamination from the Erika oil spill. *Journal of Chromatography A*, 2001, 923: 165-176.
- [111]Smallwood, B. J., Turk J.T. and Ingersoll, G. P. The Use of stable isotopes to differentiate specific source markers for MTBE. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 3303-3313.
- [112]Kolhatkar, R., Kuder, T. and Philp, P. Use compound-specific stable carbon isotope analyses to demonstrate anaerobic biodegradation of MTBE in groundwater at a gasoline release site. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36: 5139-5146.
- [113]Megens, L., Plicht, J. V.D. and Lee, J. W. D. Stable carbon and radiocarbon isotope compositions of particle size fractions to determine origins of sedimentary organic matter in an estuary. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 945-952.
- [114]吴敬禄, 王苏民. 云南程海富营养化过程的碳氢稳定同位素示踪. *第四纪研究*, 2003, 23(5): 557-564.
- [115]Rogers, K. M. Stable carbon and nitrogen isotope signatures indicate recovery of marine biota from sewage pollution at Moa Point, New Zealand. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46: 821-827.
- [116]张柳明, 徐永昌. 中国西北地区大气 CO_2 的浓度以及 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的组成特征. 第二届中国环境地质地球化学记录和环境变化学术会论文集, 贵州科技出版社, 1990: 187-189.
- [117]张柳明, 徐永昌. 中国西北地区大气 CO_2 浓度及其碳、氧同位素组成特征. *科学通报*, 1992, 5: 369-372.
- [118]彭林, 白志鹏, 朱坦, 徐永昌, 李剑, 冯银厂. 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. *环境科学*, 2004, 25(s1): 17-21.

- [119]彭 林, 李 剑, 朱 坦, 白志鹏, 徐永昌, 冯银厂. 郑州城区空气颗粒物中多环芳烃的碳同位素特征及其来源解析. 中国环境科学, 2005, 25(1): 106-109.
- [120]McRae, C., Sun C.G. and Snape C.E. $\delta^{13}\text{C}$ values of coal-derived PAHs from different processes and their application to source apportionment. Organic Geochemistry, 1999, 30: 881-889.
- [121]Gros, V., Ockel P.J. and Brenninkmeijer C. A. M. Characterization of pollution events observed at Schauins land, Germany, using CO and its stable isotopes. Atmospheric Environment, 2002, 36:2831-2840.
- [122]Okuda, T., Kumata, H. and Naraoka, H. Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese cities solved by compound-specific stable carbon isotopic analyses. Organic Geochemistry, 2002, 33:1737-1745.
- [123]Okuda, T., Kumata, H. and Naraoka H. Vertical distributions and $\delta^{13}\text{C}$ isotopic compositions of PAHs in Chidorigafuchi Moat sediment, Japan . Organic Geochemistry, 2002, 33: 843-848.
- [124]Sun, C.G., Snape, C. E. and McRae, C. Resolving coal and petroleum-derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in some contaminated land samples using compound-specific stable carbon isotope ratio measurements in conjunction with molecular fingerprints. Fuel, 2003,82: 2017-2023.

第二章 样品的采集和分析方法

本章主要阐述环境空气颗粒物样品的和污染源样品的采集、提取、分离和多环芳烃的测定，并列出了测定结果。多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成测定步骤见图 2-1。

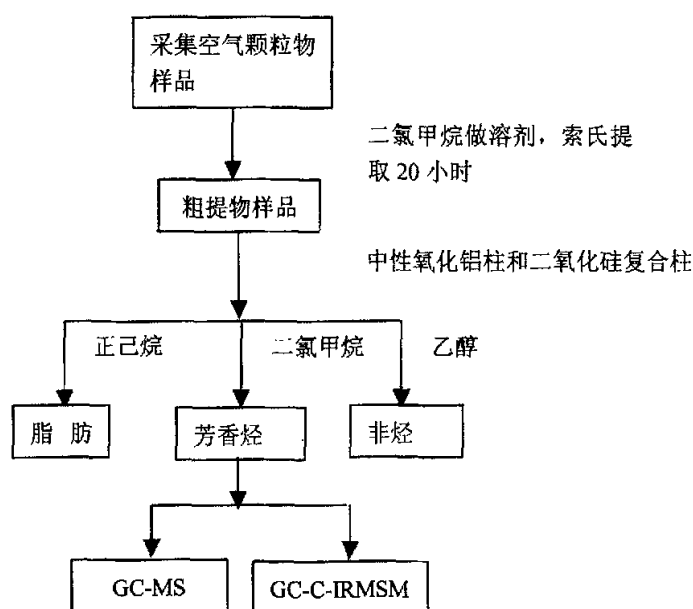


图 2-1 样品中多环芳烃的分析步骤

2.1 样品的采集

2.1.1 环境样品的采集

环境空气颗粒物是多环芳烃的主要载体。采集颗粒物样品就是使环境空气以一定的速度通过采样装置，其中的颗粒物阻留在滤膜上。因此，根据实际情况选择适当的采样器和滤膜是非常重要的。

2.1.1.1 采样器

根据采样器的流量可分为大流量、中流量和小流量三种类型。大流量采样器是以 $1.0\text{--}1.7\text{m}^3/\text{min}$ 的流量使空气通过滤头,从而颗粒物捕集在滤头的滤膜上。对采样动力的选择主要取决于采样气体体积的多少。在污染程度轻的地区,多环芳烃浓度一般比较低,这时往往要采集几百乃至几千立方米的空气样品才能满足分析测试要求,为了缩短采样时间一般采用大流量采样器采集样品。然而由于大流量采样器体积较大,而且由于采样过程中气流速度大,往往造成已经采集在滤膜上的多环芳烃的损失,所以对一些污染比较严重的地区,采用中流量采样器采集样品。研究表明,当采样流速小于 $100\text{L}/\text{min}$ 时,多环芳烃在连续 7 天以内的采样期间损失是比较小的^[1]。

颗粒物的化学成分按粒子尺度的分布是颗粒物化学研究中的一种重要资料,它能为大气颗粒物的形成和发展以及在大气中的输送特征提供有用的信息。为了研究不同粒度的颗粒物上载带的多环芳烃,利用具有切割头的采样器采集 TSP, PM₁₀ 样品。

在论文中根据国家规定的环境空气总悬浮颗粒物测定方法 (GB/T15432-1995) 和飘尘测定方法 (GB6921-86) 的要求利用中流量采样器采集环境受体中总悬浮颗粒物 (TSP) 和飘尘 (PM₁₀) 样品。采样器为青岛崂山电子仪器厂生产的 KB-120 中流量采样器,采样时间为 24 小时,采样器的采样头距离地面大于 1.5m。

2.1.1.2 滤膜

滤膜的选择是进行空气颗粒物采样的另一重要环节。选择滤膜时需要考虑滤膜对颗粒物的捕集情况和滤膜的阻力,同时还要保证滤膜的材质能够满足下面的分析要求。如采用溶剂提取法对样品进行前处理时,要求滤膜具有不溶于有机溶剂的特性,用真空升华法对样品进行前处理时,要保证滤膜在高温条件下不变质分解。在一般情况下,如果需要分析颗粒物中的无机物,则选用有机材质滤膜,如醋酸纤维滤膜;如果需要分析颗粒物中的有机物,则选用无机材质滤膜,如石英滤膜。

由于石英滤膜对粒径小于 $0.3\mu\text{m}$ 的颗粒物有很高的捕集效率^[2],并且具有空白值低的特性,因此常被用于采集大气颗粒物样品来测定其中可提取态有机物、多环芳烃及其致癌活性等^[2]。论文中选用石英滤膜 (Pallfex, 直径 90mm) 采集空气颗粒物样品,这种滤膜对 $0.3\mu\text{m}$ 以上颗粒物采样效率达 99%。为降低滤膜中有机杂质产生的空白值,采样前在 500°C 马弗炉中灼烧 30 分钟,灼烧后至于干燥器中备用。

2.1.1.3 采样资料

在中国选择空气污染特点不同的两个城市——乌鲁木齐城区和郑州城区为研究对

象，采集了这两个城区的环境空气颗粒物样品。图 2-2 为研究区域城市的地理位置图。

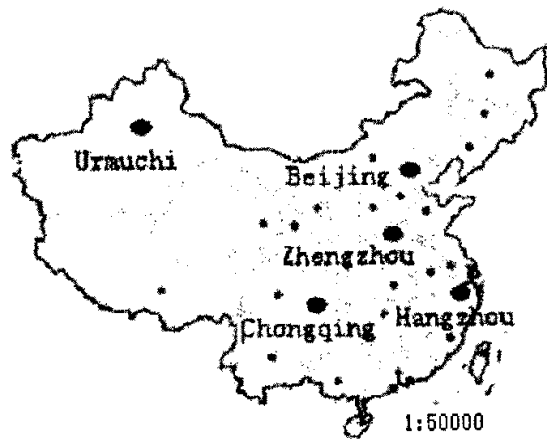


图 2-2 研究城市的位置示意图

(1) 郑州城区环境样品的采集

郑州，位于河南省中部偏北地区，黄河中下游的分界处和伏牛山脉东北翼向黄淮平原过渡交接地带。其地理位置介于东经 $112^{\circ} 42'$ ~ $114^{\circ} 14'$ ，北纬 $34^{\circ} 16'$ ~ $34^{\circ} 58'$ 之间。全境东西长 166 千米，南北宽 75 千米，面积 7446.2 平方千米，其中市区面积 1013.3 平方千米。郑州市气候属北温带大陆性季风气候。主要以印染、纺织机械、有色冶金和交通运输等支柱产业为主。2002 年郑州市的燃煤量 410 万吨，截至 2002 年底郑州市汽车拥有量 26 万辆，郑州市是一个交通枢纽的重要城市，有陇海铁路与京广铁路相交，107 国道 310 国道相交。

在郑州城区布设三个采样点：郑州市环境监测站、郑州市纺织机器厂和郑州市供水公司。图 2-3 为采样点的位置图，表 2-1 为采样资料。使用 KB-120 中流量采样器连续采样，24 小时换一张滤膜。

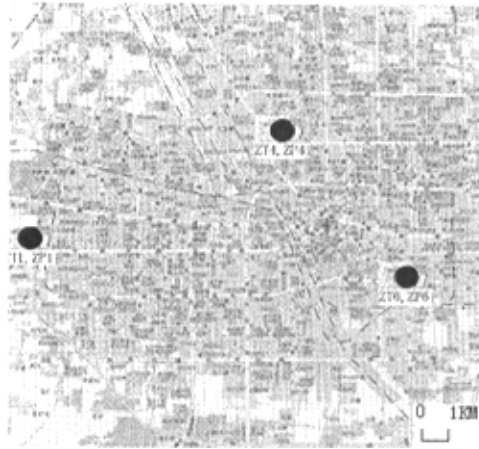


图 2-3 郑州市空气颗粒物采样点位图

表 2-1 空气颗粒物样品采样资料

样品 名称	采样地点	采 样 高度(m)	采样时间	样品 个数
ZT1,ZP1	郑州市环境监测站	10	2002,11,8-13,2003,3,10-17	6
ZT4,ZP4	郑州市纺织机器厂	12	2002,11,8-13,2003,3,10-17	6
ZT6,ZP6	郑州市供水公司	10	2002,11,8-13,2003,3,10-17	6

样品编号说明：“Z”表示郑州，“T”表示“TSP”，“P”表示 PM_{10} ，采样点位皆为国控点。

(2) 郑州城区环境样品的采集

乌鲁木齐市地处欧亚大陆腹地，天山北麓，准噶尔盆地南缘，东经 $86^{\circ} 37' 33''$ - $88^{\circ} 58' 24''$ ，北纬 $42^{\circ} 45' 32''$ - $44^{\circ} 08' 00''$ ，南北最宽处约 153km，东西最长处约 190km，总面积 12000km²。城市规划区面积 1600 平方公里，建成区面积 166.8 平方公里。属于典型的中温带大陆气候，年太阳辐射量为 572.54kJ/cm².a，年降雨量 312.5cm。

乌鲁木齐市三面环山，地势东南高，西北低，自然坡度 12%-15%。山谷地形抑制了湍流，大气扰动受阻，造成了较厚的逆温层，且时间较长，使大气污染物不易扩散。

乌鲁木齐市能源消费以煤炭为主，煤炭在一次能源消费构成中占 70%以上。其中

耗能大的行业主要分布在火电、供热、石油加工、冶金、建材、纺织等大行业。2002年乌鲁木齐市的年用煤量 780 万吨，截至 2002 年底前乌鲁木齐市的汽车拥有量 14 万辆，乌鲁木齐市能源利用方式比较单一，能源利用效率偏低，能源开发利用技术成本相对较高，在能源结构中，天然气等清洁能源所占份额仍比较低。

在乌鲁木齐城区布设三个采样点：乌鲁木齐监测站、乌鲁木齐铁路招待所和乌鲁木齐市新华南路。图 2-4 为采样点的位置图，表 2-2 为采样资料。使用 KB-120 中流量采样器连续采样，24 小时换一张滤膜。样品的前处理和分析方法见第三章。

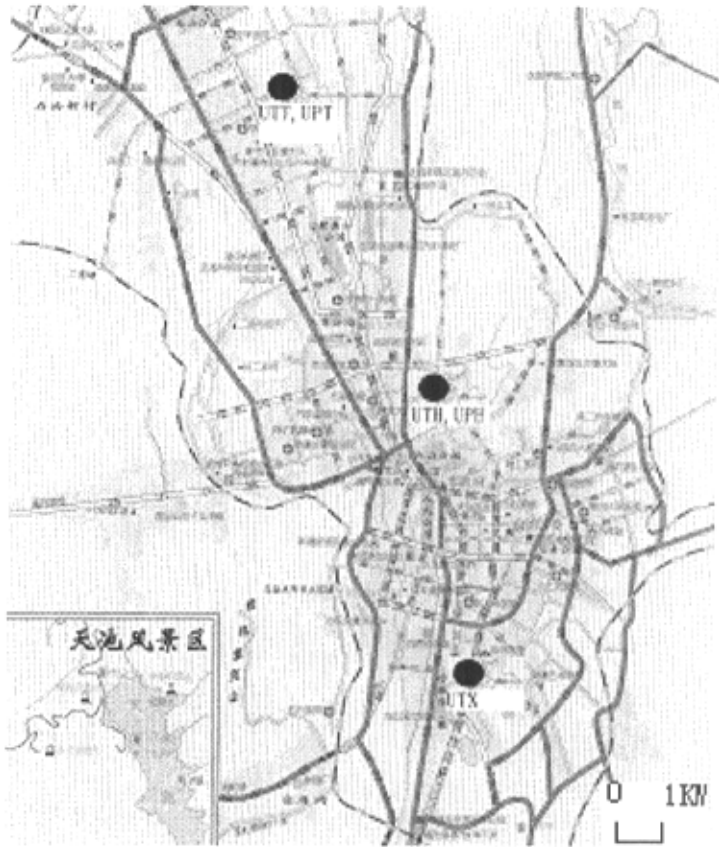


图 2-4 乌鲁木齐市空气颗粒物采样点位图

表 2-2 乌鲁木齐城区空气颗粒物样品采样资料

样品名称	采样地点	采样高度 (m)	采样时间	样品 个数
UTH,UPH	乌鲁木齐监测站	12	2002,7,11-17,	6
UTT,UPT	乌鲁木齐铁路招待所	3	2002,4,23-28,2002,2,3-7	6
UTX	乌鲁木齐市新华南路	10	2002,6,24-26	3

样品编号说明：“U”表示乌鲁木齐，“T”表示“TSP”，“P”表示 PM₁₀，采样点位皆为国控点。

2.1.2 污染源样品的采集

多环芳烃的来源较为复杂，目前我国还没有完善的多环芳烃污染源排放清单，为确定环境空气颗粒物中多环芳烃的来源带来一定的困难。煤炭在我国能源结构中占有重要地位，煤的燃烧是造成环境空气中多环芳烃污染的重要原因。随着经济的发展，机动车保有量不断增加，机动车尾气放而造成的多环芳烃的污染也日趋严重。而其它污染源，如生物质燃烧、烹饪、化工生产过程中产生的多环芳烃具有地域性，时间性和少量性。基于以上分析，本文主要研究了燃煤产生的烟尘中和机动车尾气尘中 7 种多环芳烃分子化合物的稳定碳同位素组成，将为利用 PAHs 化合物的稳定碳同位素组成识别环境空气颗粒物中 PAHs 的来源提供标识。

2.1.2.1 机动车尾气样品的采集

机动车排放的多环芳烃是城市环境空气中多环芳烃污染的重要来源之一。机动车尾气的排放有三部分组成：通过排气管排除的内燃机燃料燃烧产生的废气、曲轴箱泄漏的气体以及油箱和汽化器等燃料系统的蒸发气体^[3]。多环芳烃是随尾气排放出的一类有机污染物。机动车排放多环芳烃的种类和含量也是由多种因素决定的，如汽油的品种、机动车的载重量、发动机性能、机动车的运行工况、道路状况和气象条件等^[4-9]。

机动车污染源的采样方法有以下几种：直接采样法^[10,11]、稀释通道^[8]和交通隧道采样法^[12]。由于交通隧道可以在很大程度上模拟城市交通的真实情况，同时不同车量排放出的气体有足够的时间混合并发生化学变化，因此交通采样法是用于确定机动车污染源成分谱最常用的采样方法。

考虑到在我国并非每个城市都建有符合隧道采样法所要求的交通隧道，因此在采

样中通过在机动车排气筒上加装有滤膜的采样器，采集机动车运行过程中各种工况条件下尾气排放的颗粒物。随车采样器由南开大学环境科学研究中心研究开发。为了满足多环芳烃色谱—质谱和色谱—同位素质谱分析方法的检出限要求，并不限定严格的采样时间，以能够采集到足够的机动车尾气颗粒物样品为试验目的。将采样器按装在机动车尾气管上，在机动车正常行驶过程中用滤膜法采集机动车尾气中的颗粒物。表 2-3 为机动车污染源采样记录。

2-3 机动车污染源采样记录

车 型	燃料 类型	行驶里程 (km)	车 速 (km/h)	样品 数量
桑塔纳 2000	汽油	60	20	3
昌河小货	汽油	60	20	3
杨子中巴	柴油	70	20	3

2.1.2.2 燃煤烟尘样品的采集

工业燃煤锅炉安装有除尘设备，烟气经过除尘器时，其中一部分颗粒物进入除尘器灰斗中，选择不同吨位有代表性的锅炉，采集除尘器中当日沉积下来的粉尘样品，采样资料见表 2-4 中。样品进 100 目的不锈钢筛筛分后，收集筛下颗粒物（粒径<100μm。

表 2-4. 燃煤烟尘样品的采样资料

锅炉吨位(t/h)	燃烧方式	除尘设备	采样地点	样品数量
750	煤粉炉	静电	太原东山电厂	3
350	矸石电厂	麻石水膜	太原西山矿务局矸石电厂	3
2	链条锅炉	多管	太原西山矿务局采暖生活	3
4	型煤锅炉	文丘里	太原北大街游泳场	3

2.2 样品的前处理

目前被广泛使用的环境样品中多环芳烃提取方法包括索氏提取法^[13-15]、超声波提取法^[13-15]、真空充氮升华法^[16]，另外还有近些年发展起来的超临界流体萃取法^[17,18]。表 2-5 中比较了常用提取方法的特点。Stephens 等人^[14]研究了超声波提取法和索氏提取法对多环芳烃回收率的影响，表明对于煤烟尘来说索氏提取法的提取效率比较高。论文中采用索氏提取法提取颗粒物样品和空气颗粒物样品中的多环芳烃。

将采集有颗粒物的滤膜（取 6 张滤膜）尘面向里，粉末状颗粒物用经过二氯甲烷提取过的玻璃纤维滤膜（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 120mL 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，提取温度恒定于 80℃，提取时间为 8 小时。提取液于旋转蒸发器（型号 RE-52C，上海亚荣生化仪器厂）上进行减压蒸馏浓缩，体系内压强约为 0.08-0.09MPa，蒸馏时温度恒定于 40℃。提取液体积浓缩至约 1mL 左右，转移至 K-D 浓缩管中，用氮气气流浓缩至 0.4mL 左右。

使用硅胶柱和氧化铝复合柱层析将提取液中多环芳烃分离纯化。氧化铝柱层分离用的氧化铝吸附剂是三水合氧化铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)在低于 700℃下脱水而成的。一般在 170~400℃之间活化，具有很强的吸附能力。所有的有机溶质，除了脂肪烃外，都可能被极性氧化铝表面基团有一定程度的吸附。PAHs 或 BaP 是非极性的，它们被氧化铝的吸附是借助氧化铝表面晶体破损，与铝原子带的 π -电子形成较强的范德华力。氧化铝填充柱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。

硅胶柱层分离方法是在 PAHs 的纯化分离中的应用最为广泛^[20]。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^[21]。硅胶具有多孔性，比表面积约为 400m² g，具有良好的吸附性能。进行层分离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，石油醚等洗脱饱和烃类化合物，再用二氯甲烷洗脱 PAHs，最后和乙醇洗脱^[22,23]。图 2-1 是多环芳烃样品提取和分离流程，将洗脱的芳香烃组分于旋转蒸发器上进行减压蒸馏浓缩，体系内压强约为 0.02-0.03MPa，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

表 2-5 常用提取方法的比较^[19]

方法名称	原理	适用样品范围	主要影响因素	回收情况	优点	缺点
索氏提取法	多环芳烃类物质易溶于一些有机溶剂中,如苯、环己烷、二氯甲烷、二甲基亚砷等。	大气颗粒物样品; 吸附了气态多环芳烃的吸附剂; 其他固体样品, 如土壤、粮食等。	提取溶剂的性质; 提取时间; 提取温度。	对飘尘中的多环芳烃回收率在 95%以上; 对泡沫吸附的多环芳烃提取回收率在 82%以上。	回收率高; 适用范围广; 可用于高含量样品; 无需特殊设备, 一般实验室均可采用。	提取共存物多, 往往需要进一步净化; 耗时长。
超声波提取法	超声波的空化作用使多环芳烃与有机溶剂充分接触, 加快多环芳烃组分的溶解速度。	大气颗粒物样品; 吸附了气态多环芳烃的颗粒态吸附剂; 固体样品, 如土壤、粮食等; 液体样品的萃取。	提取溶剂的性质; 提取时间; 超声波强度。	飘尘中苯并(a)芘提取回收率在 90%以上。	快速、省时; 可作为大批量样品的前处理方法。	有机溶剂扩散严重, 需在通风橱内进行; 共提取物多。
真空充氮升华法	多环芳烃类物质多具有升华的物理特征。	大气颗粒物样品。	真空度; 升华温度。	飘尘中苯并(a)芘回收率在 90%以上; 飘尘中多环芳烃回收率在 62-94%之间。	省时、快速; 节省溶剂; 提取选择性强, 一般无须进一步净化; 适合大批量样品处理。	对多环芳烃众多组分回收率差异比较大; 操作技术要求较高。

至 K-D 浓缩管中,用氮气气流浓缩定容至一定体积后,密封于 ampoule 瓶中,低温避光保存待测。

2.3 多环芳烃化合物的碳同位素的测定

通常用于多环芳烃分析的方法有:气相色谱(GC)、气相色谱-质谱(GC-MS)、高效液相色谱(HPLC)及紫外分光光度法和荧光分光光度法,其中最常用的方法是 HPLC、GC 和 GC-MS^[18]。我国将乙酰化滤纸层析荧光分光光度法(GB8971-88)和高效液相色谱法(GB/T15439-1995)作为分析飘尘中苯并(a)芘的国家标准方法。Lee 等^[24]曾对气相色谱、高效液相色谱分析颗粒物上多环芳烃的最新进展进行了评述, Peltonen^[25]对多环芳烃分析和采样方法进行了评述,徐晓白^[26]总结了我国色谱分析法在空气污染研究中的应用。近些年来,一些新的分析方法也在分析多环芳烃方面有所应用,如超临界流体色谱法^[27]、核磁共振光谱法^[28]和毛细管电泳-荧光检测法^[29]等。本论文中应用气相色谱-质谱联用和气相色谱-同位素质谱联用技术对样品中多环芳烃进行测定。

2.3.1 待测多环芳烃的选择和标准溶液的配制

在选择所要测定的多环芳烃时,既考虑了多环芳烃的毒性,也考虑了多环芳烃在标识污染源方面的独特作用,经筛选后确定了包括苯并(a)芘在内的 7 种物质作为待测物质。它们是:菲(Phe)、荧蒽(Flu)、芘(Pyr)、苯并(a)蒽(BaA)、苯并(a)芘(BaP)、茚并(1,2,3-cd)芘(Ind)、苯并(ghi)芘(BghiP)。

标准溶液的配制是很关键的环节。实验中采用了标准贮备液稀释的方法配制标准溶液。根据 GB8971-88 和 GB/T15439-1995 分析方法,选择了浓度为 100-200 $\mu\text{g/mL}$ 的多环芳烃溶液作为标准贮备液,各种多环芳烃物质纯度为 95-99%。其中 BeP 的标准贮备液均用高纯晶体溶解于优级纯苯(天津市化学试剂二厂)中配制,其他 10 种多环芳烃标准贮备液为 EPA610 标准混合溶液(分类号为 48743, Supelco 公司),详见表 2-6 和表 2-7。稀释后的标准溶液保存于色谱专用样品瓶(2mL, 12 $\times$ 32mm, 德国)中。

表 2-6 BeP 晶体纯度及产地

物质名称	分子量	纯度 (%)	产地
BeP	252	99.0	英国

表 2-7 EPA610 标准混合溶液 (分类号: 48743)

物质名称	分子量	纯度 (%)	浓度 (μ	产地
BaA	228	99.0	100.0	美国
BaP	252	99.5	100.1	美国
BghiP	276	99.0	200.1	美国
BkF	252	99.0	100.1	美国
Chr	228	99.0	100.0	美国
Db(ah)A	278	96.7	200.0	美国
FLu	202	98.5	200.1	美国
Ind	276	99.0	100.2	美国
Phe	178	97.2	100.0	美国
Pyr	202	97.4	100.0	美国

2.3.2 样品的测试

分离后的多环芳烃样品用色谱 (GC) (HP-5890) -质谱 (MS) (HP-5972) 测试, 确定标准物质和待测样品中的多环芳烃化合物, GC 条件: HP-1 石英毛细柱, 柱长 60m, 内径 0.32mm, 涂层厚度 0.25 μ m, 载气为高纯氮, 流速为

1.0ml/min, 进样方式为分流进样, 分流比为 30 : 1, 进样量 5 μ l, 升温程序 50 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{3^{\circ}\text{C/min}}$ 220 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{2^{\circ}\text{C/min}}$ 330 $^{\circ}$ C (保持 15min)。质谱扫描方式为全离子流 (SIR) 扫描方式, 通过与 NIST (美国国家标准局) 中标准质谱谱图和色谱峰的保留时间相比较进行定性分析。

用气相色谱/燃烧系统/同位素质谱(GC/C/ IRMS)测定标准物质和待测样品中多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成, 系统包括 HP-5890 II 气相色谱、氧化炉(温度 940 $^{\circ}$ C)、同位素质谱 (Finnigan 公司 delta S) 和计算机 4 部分 (图 2-5)。GC 条件: HP-1 石英毛细柱, 柱长 60m, 内径 0.32mm, 涂层厚度 0.25 μ m, 载气为高纯氮, 流速为 1.0ml/min, 进样方式为不分流进样, 进样量 1 μ l, 升温程序 35 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{2.0^{\circ}\text{C/min}}$ 130 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{3^{\circ}\text{C/min}}$ 220 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{4^{\circ}\text{C/min}}$ 315 $^{\circ}$ C (保持 15min)。色谱分离过程中, 多环芳烃的稳定碳同位素基本不发生同位素分馏^[20]。 $\delta^{13}\text{C} = (\text{R}_{\text{样品}}/\text{R}_{\text{标准}} - 1) \times 1000(\text{‰}, \text{PDB})$, $\text{R} = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$, 相对 PDB ^{13}C 的参考气采用钢瓶高纯 (99.999%) CO_2 气, 多环芳烃标准样品的稳定碳同位素组成测定结果的精密度(SD, n=5)范围为 0.2‰~0.6‰, 环境空气颗粒物样品重复测试两次, 取其算术平均值。图 2-6 和图 2-7, 分别为标准样品与环境样品的 GC/C/IRMS 色谱图。

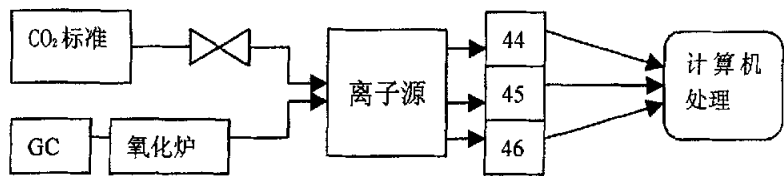


图 2-5 GC/C/ IRMS 系统示意图

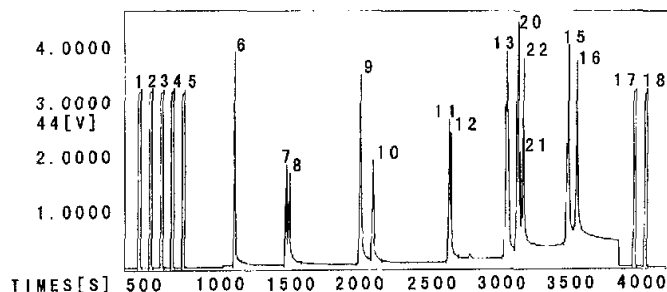
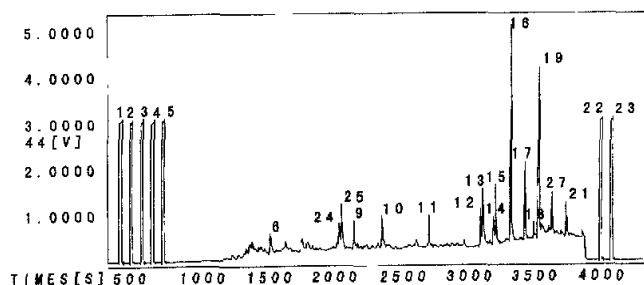


图 2-6 为标准物质的色谱图

[化合物名称与峰号对应关系：(7)菲、(8)蒽、(9)荧蒽、(10)芘、(11)苯并(a)蒽、(12)屈、(13)苯并(b)荧蒽/苯并(k)荧蒽、(20)苯并(e)芘、(21)苯并(a)芘、(22)芘、(15)茚并(1,2,3-cd)芘/二苯并(ah)蒽、(16)苯并(ghi)芘]



[化合物名称与峰号对应关系：(6)菲、(25)荧蒽、(9)芘、(11)苯并(a)蒽、(15)苯并(a)芘、(19)茚并(1,2,3-cd)芘、(27)苯并(ghi)芘]

图2-7. 乌鲁木齐市空气颗粒物样品中PAHs的GC/C/IRMS色谱图

2.4 样品的测定结果

2.4.1 污染源中多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成

2.4.1.1 燃煤污染源样品的分析结果

燃煤污染源样品经过前处理后,利用气相色谱/燃烧系统/同位素质谱测定 7 种 PAHs 化合物的稳定碳同位素组成。分析结果列于表 2-8 。民用燃煤产生的

PAHs 化合物的稳定碳同位素组成范围为-22.0‰~-30.0‰，电厂燃煤产生的 PAHs 化合物的稳定碳同位素组成范围为-22.4‰~-31.2‰，燃煤产生的 PAHs 皆随着分子量的增大其化合物中 ^{13}C 含量减低。

2.4.1.2 机动车尾气样品的分析结果

机动车污染源样品经过前处理后，利用气相色谱/燃烧系统/同位素质谱测定 7 种 PAHs 化合物的碳同位素组成。分析结果列于表 2-9。

汽油车尾气中 PAHs 化合物的碳同位素组成范围为-21.8‰~-23.0‰，随着分子量的增大，其化合物中 ^{13}C 含量增加。柴油车尾气中 PAHs 化合物的碳同位素组成范围为-20.6‰~-23.8‰，随着分子量的增大，其化合物中 ^{13}C 含量增加。

表 2-8. 燃煤烟尘中多环芳烃化合物稳定碳同位素组成‰

化合物名称	民用燃煤		工业燃煤	
	平均值	标准 偏差	平均值	标准 偏差
菲	-22.0	0.6	-23.1	0.5
荧蒽	-22.2	0.3	-22.4	0.4
芘	-23.4	0.4	-23.0	0.3
苯并(a)蒽	-23.4	0.3	-23.2	0.2
苯并(a)芘	-28.4	0.4	-30.2	0.4
茚并(1, 2, 3-cd)芘	-29.7	0.5	-31.2	0.3
苯并(ghi)花	-30.0	0.7	-29.9	0.6

表 2-9 机动车尾气中多环芳烃化合物稳定碳同位素组成‰

化合物名称	汽油车尾气		柴油车尾气	
	平均值	标准 偏差	平均值	标准 偏差
荧蒽	-23.0	0.4	-23.0	0.6
芘	-23.0	0.4	-22.9	0.5
苯并(a)蒽	-	-	-23.2	0.4
苯并(a)芘	-21.8	0.6	-22.7	0.7
茚并(1, 2, 3-cd)芘	-22.8	0.4	-23.8	0.6
苯并(ghi)芘	-22.1	0.3	-20.6	0.3

2.4.2 空气颗粒物中多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成

2.4.2.1 郑州城区中 PAHs 化合物的碳同位素组成

郑州城区环境空气颗粒物中 PAHs 化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 结果列于表 2-10 和表 2-11 中。结果表明：非采暖季郑州城区空气颗粒物中 PAHs 的稳定碳同位素组成范围为-22.5‰~-31.0‰，采暖季为-23.7‰~-31.5‰，随着分子量的增大 PAHs 的碳同位素组成较贫 ^{13}C 。

表 2-10 郑州城区非取暖季空气颗粒物中 PAHs 的碳同位素组成(‰)

No	Phe	Flu	Pyr	BaA	BaP	Ind	BghiP
ZP1	-25.4	-24.2	-24.5	-23.7	-24.6	-27.4	-
ZT1	-25.0	-23.9	-24.2	-22.5	-24.3	-29.2	-26.2
ZP4	-24.0	-23.9	-22.6	-23.3	-24.8	-29.2	-25.9
ZT4	-24.6	-24.1	-24.0	-24.1	-22.9	-29.9	-25.9

ZP6	-25.1	-23.9	-23.9	-23.3	-24.3	-29.7	-27.5
ZT6	-24.5	-25.1	-24.1	-23.6	-25.8	-31.0	-25.6

表 2-11 郑州城区取暖季空气颗粒物中 PAHs 的碳同位素组成(‰)

No	Phe	Flu	Pyr	BaA	BaP	Ind	BghiP
ZP1	-	-25.7	-25.8	-24.5	-	-	-27.3
ZT1	-	-25.7	-	-	-	-29.5	-28.5
ZP4	-24.5	-24.9	-26.2	-24.5	-	-	-27.5
ZT4	-	-	-25.0	-23.2	-26.0	-31.5	-27.2
ZP6	-	-	-23.7	-24.3	-25.7	-31.3	-29.6
ZT6	-25.0	-	-25.1	-24.2	-27.5	-	-28.9

2.4.2.2 乌鲁木齐城区中 PAHs 化合物的碳同位素组成

乌鲁木齐城区环境空气颗粒物中 PAHs 化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 结果列于表 2-12 中。结果表明：空气颗粒物中 PAHs 的稳定碳同位素组成范围为-23.5‰~-31.3‰，随着分子量的增大 PAHs 的碳同位素组成较贫 ^{13}C 。

表 2-12 乌鲁木齐城区空气颗粒物中 PAHs 的碳同位素组成(‰)

样品编号	Phe	Flu	Pyr	BaA	BaP	Ind	BghiP
UPH	-24.7	-25.2	-25.2	-24.6	-28.4	-	-30.6
UTH2		-24.5	-23.6	-23.5	-24.2	-27.3	-26.1
UTH	-25.3	-25.5	-24.9	-25.3		-	-29.4

UPH2		-24.3	-23.8	-23.7	-24	-28.8	-26.7
UPT	-25.7	-27.3	-24.8		-28.8	-31.2	-28.7
UTX	-26.5	-24.4	-24.6	-24.9	-27.3		-31.3
UTT	-24.9	-24.1	-24.4	-24.2	-28.2	-30.8	-28.5

参考文献:

- [1] 程元恺 编. 致癌性多环芳烃[M], 人民卫生出版社, 北京, 1980: 310-311.
- [2] Liroy, P. J. and Daisey, J. M. The New Jersey Project on airborne toxic elements and organic substances (ATEOS): A Summary of the 1981 summer and 1981 Winter Studies. J. Air Pollut. Control. Assoc., 1983, 33: 649-657.
- [3] 覃有钧, 陈鲁言. 汽车尾气污染[M], 中山大学出版社, 广州, 1995: 1-10.
- [4] Mi, H-H., Lee, W-J., Chen, C-B., Yang, H-H. and Wu, S-J. Effect of fuel aromatic content on PAH emission from a heavy-duty diesel engine. Chemosphere, 2000, 41: 1783-1790.
- [5] Yang, H.H., Lee, W.J., M, H.H. and Wong, C.H. PAHs emissions influenced by Mn-based additive and turbo charging from a heavy-duty diesel engine. Environment International, 1998, 24(4): 398-403.
- [6] 高照亮, 郭涛. 燃油的性质和成分对机动车排放的影响. 山东环境, 1998 (4): 57-58.
- [7] Mi, H.H., Lee, W.J., Chen, S.J., Lin, T.C., Wu, T.L. and Hu, J.C. Effect of the gasoline additives on PAH emission. Chemosphere, 1998, 36(9): 2031-2041.
- [8] 谭建军, 郑箐英. 柴油机尾气中 PAHs 的分析. 中国环境监测, 1997, 13 (1): 33-36.
- [9] 段家修, 许斯都, 宋崇林, 孙辰. 柴油机微粒和苯并(a)芘排放特征的研究. 内燃机学报, 1997, 15 (2): 192-198.
- [10] 姚渭溪, 曹学丽, 徐晓白. 工业型煤燃烧烟气排放苯并(a)芘的评价. 环境污染与防治, 1992, 14 (5): 317-324.
- [11] 孙辰, 冯健, 赵越, 许征帆, 姚渭溪. 模式采样法采集尾气中 BaP 的研究. 环境科学, 1995, 16 (4): 75-77.
- [12] 梅宁, 宋振, 朱元亮, 胡国栋. 柴油机排气碳烟微粒稀释采样系统的研究, 内燃机学报, 1990, 8 (4): 374-377.
- [13] Claessens, H. A., Rhemrev, M.M., Wevers, J. P., Janssen, A. J. and Brasser, J. Comparison of extraction methods for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soot sample. Chromatographia, 1991, 31(11/12): 569-574.

- [14]Stephens, D. L., Mcfadden, T., Heath, O. D., and Mauldin, R.F.The effect of sonications on the recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal stack ash surfaces. *Chemosphere*, 1994, 28(10): 1741-1747.
- [15]Marvin, C. H., Allan, L., McCarry, B. E., Bryant, D. W.and Inter. J. A comparison of ultrasonic extraction and soxhelt extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments and air particulate material. *Environ. Anal. Chem.*, 1992,49: 221-230.
- [16]谢重阁, 张月英, 孙兰香, 张淑芳 编.《环境中的苯并[a]芘及其分析方法》, 中国环境科学出版社, 北京, 1991: 137-177.
- [17]Amaltic, L. and Mouvet, C. Comparison of SFE, soxhlet and sanitation for the extraction of organic contaminants from sandstone. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1997, 68(2): 171-186.
- [18]朱利中, 松下秀鹤. 环境中多环芳烃的研究进展, *环境科学进展*, 1997, 5 (3): 28-27.
- [19]Peltonen, K.and Kuljukka, T. Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of chromatography A*, 1995, 710: 93-108.
- [20]谢重阁. 环境中的 BaP 及其分析技术. 北京: 中国环境科学出版社, 1991.
- [21]魏复盛, 徐晓白, 阎吉昌. 水和废水监测分析方法指南. 北京: 北京科学出版社, 1997.
- [22]张国安, 王复. 卷烟烟气中多环芳烃的分析方法. *华东理工大学学报*, 2002, 27 (2): 186-191.
- [23]刘少民, 陶宁, 戴亚. 荧光光度法测定卷烟烟气中的 3, 4-苯并芘. *中国烟草科学*, 2002, (2): 15-18.
- [24]Lee, H. K. Recent applications of gas and high-performance liquid chromatographic techniques to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates. *Journal of Chromatography A.*, 1995, 710:79-92.
- [25]Peltonen, K. and Kuljukka, T. Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of chromatography A*,1995, 710: 93-108.
- [26]Xu, X. B., Chu, S. G. and Song, N. Application of chromatographic studies of air pollution in China. *Journal Chromatography A*, 1995, 710: 21-37.

- [27]Heaton, D. M. bartle, K. D., Clifford, A. A., Myers, P., and King, B. W. Rapid separation of polycyclic aromatic hydrocarbons by packed column supercritical fluid chromatography. *Chromatographic*, 1994, 39(9/10): 607-611.
- [28]Mastral, A. M. and Callen, M. S. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. *Environmental science & Technology*, 2000. 34: 3057-3068.
- [29]Nie, S., Dadoo, R. and Zare. R. N.Ultra sensitive fluorescence detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in capillary electrophoresis. *Analytical Chemistry*, 1993, 65 (24): 3571-3575

第三章 污染源中多环芳烃的碳同位素成份谱

利用 PAHs 化合物的稳定碳同位素组成特征示踪环境空气颗粒物中多环芳烃的来源的方法得到了应用^[1-5]，为了利用 PAHs 分子化合物的碳同位素特征示踪其来源，需要研究不同污染源 PAHs 化合物稳定碳同位素组成成分谱。目前国外少数学者研究了部分污染源中 PAHs 的碳同位素组成^[6-13]，但是这方面的资料积累还较少。本章主要研究排放源（燃煤烟尘和机动车尾气）中多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成，并与国内外的资料进行了比较，提出了燃煤烟尘和机动车尾气中多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成成分谱的建立方法。

3.1 煤烟尘中多环芳烃的碳同位素成份谱的建立

3.1.1 煤烟尘中多环芳烃的碳同位素组成特征

民用燃煤和电厂燃煤产生的 PAHs 化合物的碳同位素组成的比较结果列于表 3-1。民用燃煤和电厂燃煤产生的 PAHs 化合物的碳同位素组成相差不大，偏差为 0.1‰~1.3‰。

分析煤的燃烧产生的三环和四环多环芳烃分子的稳定碳同位素组成的特征，呈现与母体煤中的碳同位素组成相似的特征^[10, 14-15]，其化合物的稳定碳同位素组成范围为-22.3‰~-23.3‰，分析其原因，本文认为，煤的低效温和转变过程中产生的多环芳烃化合物是由原煤中的沸点较低的多环芳烃首先气化后，然后经过冷凝，其分子结构基本不发生变化，产生的同位素分馏较小。煤的燃烧产物中的五环，六环化合物的产生，主要是由于碳键之间重新聚合形成的，由于 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 比 $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$ 和 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 容易断裂，也容易形成新的化合物，所以随着多环芳烃环数的增加，产生的同位素分馏明显，其化合物的碳同位素组成比较贫 ^{13}C 。煤的高效燃烧产生分子量较大的多环芳烃，引起的同位素分馏较明显，其碳同位素组成范围为-29.3‰~-30.0‰；煤的低效温和转化产生分子

量较小的多环芳烃,引起的同位素分馏较小,随着分子量的增大其化合物中 ^{13}C 含量减低。

由于煤的燃烧产生的三环和四环多环芳烃分子的稳定碳同位素组成的特征,呈现与母体煤中的碳同位素组成相似的特征,故本文认为利用多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成特征较难区分环境空气颗粒物中原煤排放和煤的燃烧产生的三环和四环多环芳烃的来源。能够较好的区分原煤排放和煤的燃烧产生的五环和六环多环芳烃的来源。

表 3-1 民用燃煤与电厂工业燃煤烟尘之间 PAHs 的碳同位素组成偏差(‰)

化合物名称	平均值	偏差
菲	-22.6	0.8
荧蒽	-22.3	0.1
芘	-23.2	0.3
苯并(a)蒽	-23.3	0.1
苯并(a)芘	-29.3	1.3
茚并(1, 2, 3-cd)芘	-30.0	1.1
苯并(ghi)芘	-30.0	0.1

研究认为原煤的碳同位素组成接近树木的平均值 (-25‰), 各种牌号、类型和时代的煤, 有近似相同的碳同位素组成, 我国各地不同时代, 不同牌号的煤同位素变化在-20.9‰~-24.7‰^[14,15]。将资料中的不同污染源的 PAHs 化合物的碳同位素组成列于表 3-2 中, 与表 3-1 中的数据相比较, 结果表明: 煤的流化床燃烧、煤的气化和民用燃煤产生的苯并(a)芘、茚并(1, 2, 3-cd)芘和苯并(ghi)芘多环芳烃分子化合物的稳定碳同位素组成特征相似。所以, 利用多环芳烃化合物(苯并(a)芘、茚并(1, 2, 3-cd)芘和苯并(ghi)芘)的稳定碳同位素组成进行来源分析时, 要根据研究区域的能源利用情况, 选择其中

主要的污染源代表燃煤产生的烟尘的多环芳烃分子化合物的同位素组成成分谱。

表 3-2. 污染源中多环芳烃分子化合物稳定碳同位素组成^[6] (‰)

化合物名称	木材燃烧	煤的炭化 低于 600℃	煤的炭化 高于 600℃	煤的流化 床燃烧	煤的 气化
菲	-	-25.3	-25.2	-	-28.0
芘	-	-24.0	-25.6	-30.9	-28.3
苯并(a)蒽	-28.0	-	-	-	-
苯并(a)芘	-27.8	-25.8	-26.5	-30.4	-28.9
茚并(1, 2, 3-cd)芘	-29.1	-26.7	-26.1	-29.8	-29.5
苯并(ghi)花	-28.8	-	-	-	-

3.1.2 燃煤烟尘中多环芳烃碳同位素成分谱的建立方法

分析表 3-1 和 3-2 的数据，煤的燃烧和煤的炭化产生 PAHs 化合物的稳定碳同位素组成存在差异，本研究认为在利用其成分谱标识环境空气颗粒物中

PAHs 的来源时，应该加权计算其成分谱，即：
$$\left(\sum_{N=1}^n \delta^{13}C_{iN} \bullet X_{iN} \bullet Y_N\right) \frac{1}{n} = \delta^{13}C_i$$
 其

中： n 为燃煤污染源的种类； i 为某一种 PAH； X_{iN} 为第 n 种燃煤源类产生第 i 种 PAH 的百分数； Y_N 为研究区域第 n 种燃煤源类占总的燃煤的百分数； C_i 为燃煤产生的第 i 种 PAH 分子化合物的碳同位素组成。

煤的炭化产物主要产生于焦炭的生产过程中，所以研究我国一些区域的燃煤污染源时，可以不考虑这种污染源。

为了更好的利用多环芳烃的稳定碳同位素组成的标识研究区域的环境空气颗粒物中多环芳烃的来源，在解决具体的问题时还需要做更多的工作才能很好的确定煤的燃烧成分谱，应该研究煤的各种燃烧方式，各种不同型号的燃煤锅炉，不同的产地的煤种和不同的采样方式下采到的燃煤烟尘，分析其多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成特征，分析研究区域的燃煤特征，而选择其不同的燃煤成分谱，或选择加权平均的燃煤成分谱。

3.2 机动车尾气中多环芳烃碳同位素组成成份谱的建立

汽油车尾气和柴油车尾气产生的 PAHs 化合物的碳同位素组成的比较结果列于表 3-3。汽油车尾气和柴油车尾气产生的 PAHs 化合物的碳同位素组成的平均值范围为-21.4‰~-23.3‰，其偏差为 0.0‰~1.1‰。随着分子量的增大，其化合物中 ^{13}C 含量增加。

文献^[2]中给出的汽油车尾气中 PAHs 化合物荧蒹到茚并（1，2，3-cd）芘的碳同位素组成的平均值为-23.5‰，苯并（ghi）芘的碳同位素组成为-20.5‰，这一结果与本文给出的机动车尾气中 PAHs 化合物的稳定碳同位素组成结果相比较本研究谨慎认为不同品牌的汽油，柴油、以及不同的发动机性能和运行工况下，所排放的尾气中 PAHs 化合物的碳同位素组成成分谱可能存在相近似。为了能够说明这一结果的可能，在以后的工作中应该研究不同品牌的汽油、柴油、以及不同的发动机性能和运行工况下产生的 PAHs 的稳定碳同位素组成，选择等权平均的方法计算出机动车尾气所排放的 PAHs 化合物的碳同位素组成成分谱。

表 3-3 汽油车尾气与柴油车尾气之间 PAHs 的碳同位素组成偏差(‰)

化合物名称	汽油车尾气	柴油车尾气	平均值	偏差
荧蒹	-23.0	-23.0	-23.0	0
芘	-23.0	-22.9	-23.0	0.1
苯并（a）蒹	-	-23.2	-23.2	-
苯并(a)芘	-21.8	-22.7	-22.2	0.6
茚并（1，2，3-cd）芘	-22.8	-23.8	-23.3	0.7
苯并（ghi）芘	-22.1	-20.6	-21.4	1.1

3.3 煤烟尘和机动车尾气中多环芳烃碳同位素组成特征

民用燃煤、电厂燃煤、汽油车尾气和柴油车尾气中 PAHs 化合物的碳同位素组成列于表 3-4，绘于图 3-1，从图和表中可以看出：机动车尾气和燃煤产生的三环和四环多环芳烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差别不大，而五环和六环化合物的稳定碳同位素组成差别比较明显，机动车尾气产生的 PAHs 化合物的稳定碳同位素组成随着分子量的增加，其化合物中 ^{13}C 含量增加，而燃煤产生的 PAHs 化合物的稳定碳同位素组成随着分子量的增加，其化合物中 ^{13}C 含量减少。

表 3-4 污染源中 PAHs 化合物的碳同位素组成(‰)				
化合物名称	汽油车尾气	柴油车尾气	民用燃煤	工业燃煤
Phe	-	-	-22	-23.1
Flu	-23.0	-23.0	-22.2	-22.4
Pyr	-23.0	-22.9	-23.4	-23.2
BaA	-	-23.2	-23.4	-23.4
BaP	-21.8	-22.7	-28.4	-30.4
Ind	-22.8	-23.8	-29.7	-31.2
BghiP	-22.1	-20.6	-30.4	-29.9

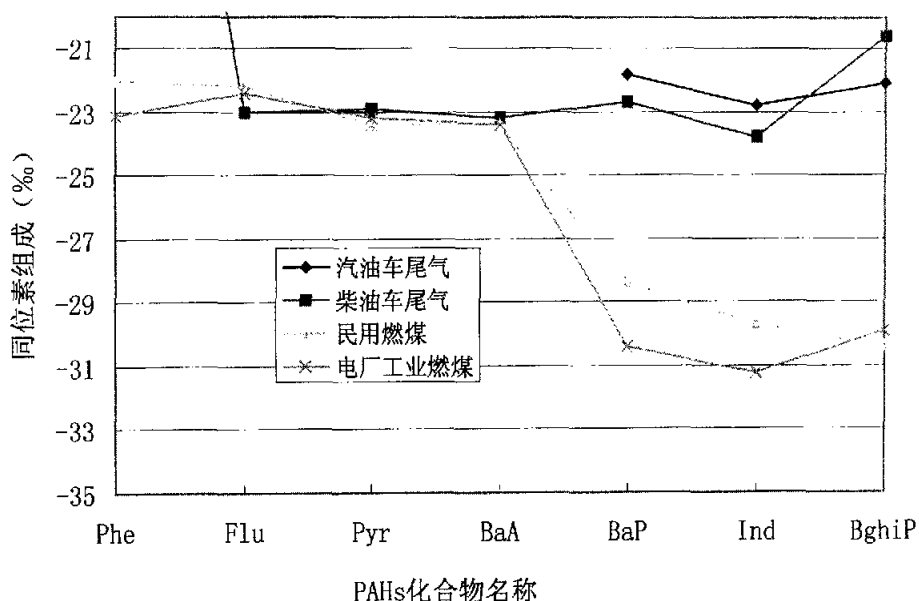


图 3-1 煤烟尘与机动车尾气中 PAHs 化合物的碳同位素组成图

为了更好的比较其相互之间的差别，将机动车尾气与燃煤烟尘中的多环芳烃化合物的碳同位素组成的平均值和偏差列于表 3-4，三环和四环多环芳烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏差范围为 0.1‰~0.5‰。五环和六环多环芳烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值其偏差范围为 5.0‰~6.1‰。从图 3-2 也显示了机动车尾气与燃煤烟尘中的多环芳烃化合物的碳同位素组成之间的差别。

表 3-4 煤烟尘与机动车尾气中 PAHs 化合物的碳同位素组成比较 (‰)

化合物名称	机动车尾气 平均值	燃煤烟尘 平均值	偏差
荧蒽	-23	-22.3	0.5
芘	-23	-23.2	0.1
苯并(a)蒽	-23.2	-23.3	0.1
苯并(a)芘	-22.2	-29.3	5.0
茚并(1, 2, 3-cd)芘	-23.3	-30	4.7
苯并(ghi)芘	-21.4	-30	6.1

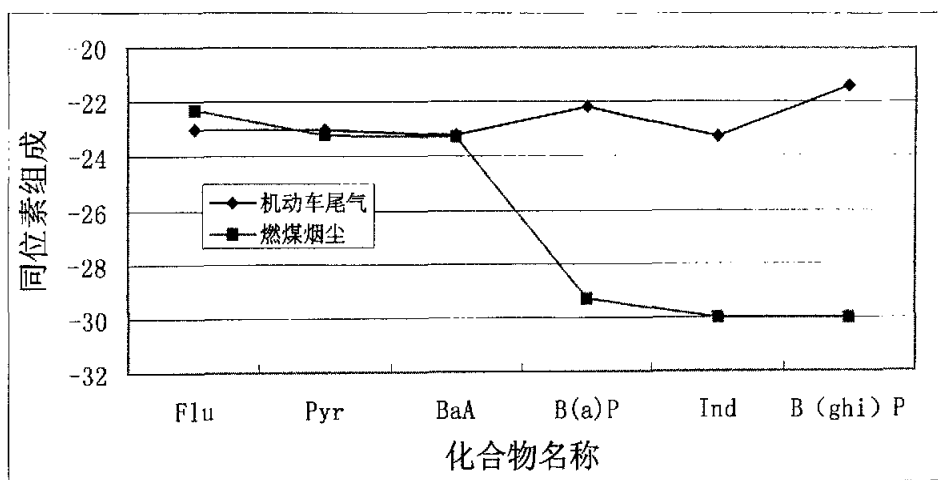


图 3-2. 不同污染源中 PAHs 化合物的碳同位素组成图

基于煤烟尘与机动车尾气中五环和六环化合物的碳同位素组成的不同特征，本研究认为利用 PAHs 化合物的碳同位素组成能较好的识别机动车尾气和燃煤产生的五环和六环多环芳烃。

3.4 小结

(1) 民用燃煤产生的 PAHs 化合物的稳定碳同位素组成范围为-22.0‰~-30.0‰，电厂燃煤产生的 PAHs 化合物的稳定碳同位素组成范围为-22.4‰~-31.2‰，燃煤产生的 PAHs 皆随着分子量的增大其化合物中 ^{13}C 含量减低。民用燃煤和电厂燃煤产生的 PAHs 化合物的碳同位素组成相差不大，偏差为 0.1‰~1.3‰。利用燃煤产生的多环芳烃化合物的碳同位素组成成分谱识别环境空气颗粒物的来源时，需要分析研究区域的燃煤特征，而选择其不同的燃煤成分谱，或选择加权平均的燃煤成分谱。

(2) 汽油车尾气中 PAHs 化合物的碳同位素组成范围为-21.8‰~-23.0‰，柴油车尾气中 PAHs 化合物的碳同位素组成范围为-20.6‰~-23.8‰，随着分子量的增大，其化合物中 ^{13}C 含量增加。汽油车尾气和柴油车尾气产生的 PAHs 化合物的碳同位素组成相差不大，偏差为 0.0‰~1.1‰。应用机动车尾气产生

的 PAHs 化合物的碳同位素组成成分谱识别环境空气颗粒物中 PAHs 的来源时，可以选择等权平均的方法计算出机动车尾气所排放的 PAHs 化合物的碳同位素组成成分谱。

(3) 利用多环芳烃分子化合物的碳同位素组成能够较好的区分煤的燃煤产生的烟尘中和机动车尾气中苯并(a)芘，茚并(1, 2, 3-cd)芘，苯并(ghi)花的来源。

(4) 环境空气颗粒物中多环芳烃的来源比较复杂，目前对其污染源产生的多环芳烃稳定碳同位素组成的研究资料还较少，还需要进一步研究不同污染源产生的多环芳烃的稳定碳同位素特征。

参考文献:

- [1]Okuda, T., Kumata, H. and Naraoka H. Vertical distributions and $\delta^{13}\text{C}$ isotopic compositions of PAHs in Chidorigafuchi Moat sediment, Japan. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 843-8487.
- [2]Okuda, T., Kumata, H. and Zakaria M. P. Source identification of Malaysian atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons nearby forest fires using molecular and isotopic compositions. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 611-618.
- [3]Norman, A. L., Hopper, J. F. and Blanchard P. The stable carbon isotope composition of atmospheric PAHs. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 2807-2814.
- [4]Donna, C. B., Stephen, M. A. and Vaughan, C. T. compound specific isotope analysis of fatty acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosols: implication for biomass burning. *Organic Geochemistry*, 1996, 25: 97-104.
- [5]Mazeas, L. and Budzinski, H. Polycyclic aromatic hydrocarbon $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio measurement in petroleum and marine sediments -Application to standard reference materials and sediment suspected of contamination from the Erika oil spill . *Journal of Chromatography A*, 2001, 923: 165-176.
- [6]McRae, C., Sun, C. and Snape C. E. $\delta^{13}\text{C}$ values of coal-derived PAHs from different processes and their application to source apportionment. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 881-889.
- [7]O'malley, V. P., Abrajano, T. A. and Hellou. J. Determination of the ^{13}C , ^{12}C ratios of individual PAH from environmental samples: Can PAH sources be apportioned ? *Organic Geochemistry*, 1994, 21b: 809-822.
- [8]O'malley, V. P., Abrajano, T. A. and Hellon, J. Stable carbon isotopic apportionment of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in St. John's Harbor, Newfoundland . *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 634-639.
- [9]O'malley, V. P., Burke, R. A. and Schlotzhauer, W. S. Using GC-MS/Combustion/IRMS to determine the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of individual hydrocarbons produced from the combustion of biomass materials -application to

- biomass burning. *Organic Geochemistry*, 1997, 27: 567-581
- [10]Suna, C., Snapea, C. E. and McRae, C. Resolving coal and petroleum-derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in some contaminated land samples using compound-specific stable carbon isotope ratio measurements in conjunction with molecular fingerprints. *Fuel*, 2003, 82: 2017-2023.
- [11]彭 林, 李 剑, 朱 坦, 白志鹏, 徐永昌, 冯银厂. 郑州城区空气颗粒物中多环芳烃的碳同位素特征及其来源解析. *中国环境科学*, 2005, 25(1): 106-109.
- [12]彭 林, 白志鹏, 朱 坦, 徐永昌, 李剑, 冯银厂. 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. *环境科学*, 2005, 25(S1): 18-22.
- [13]彭 林, 白志鹏, 朱 坦, 冯银厂, 徐永昌, 李志勇. 燃煤烟尘和机动车尾气尘中 PAHs 分子化合物的稳定碳同位素组成. *中国矿业大学学报*, 2005, 34 (2): 218-221.
- [14]卢武长主编. 稳定同位素地球化学[M]. 成都地质学院出版社, 1986: 113.
- [15]郑永飞, 陈江峰编著. 稳定同位素地球化学. 中国科学院研究生教学丛书 [M]. 北京: 科学出版社, 2000: 21-38.

第四章 环境空气颗粒物中 PAHs 化合物的碳同位素组成

研究表明通过比较空气颗粒物中与污染物排放源中 PAHs 化合物的碳同位素组成,能够研究环境空气颗粒物中 PAHs 的来源^[1-4]。本章研究了乌鲁木齐城区和郑州城区环境空气颗粒物中多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成,并与资料中^[2]报道的我国北京市、杭州市和重庆市环境空气颗粒物中多环芳烃化合物的碳同位素组成特征作了比较,讨论了研究区域环境空气颗粒物中多环芳烃的来源。

4.1 郑州城区环境空气颗粒物中 PAHs 的碳同位素组成

郑州城区样品之间的平均值和样品间的偏差列于表 4-1,结果表明:不同采样点的 TSP 与 PM₁₀ 样品中的 PAHs 的稳定碳同位素组成区别不明显,非采暖季各样品之间的偏差范围为 0.5‰~1.2‰,采暖季各样品之间的偏差范围为 0.4‰~1.1‰。两个季节三环和四环芳香烃化合物的稳定碳同位素组成没有明显的区别, $\delta^{13}\text{C}$ 的范围为-23.4‰~-25.4‰,而分子量较大的五环和六环 PAHs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 出现了明显差异,采暖季环境空气颗粒物中多环芳烃化合物的碳同位素组成随着其分子量的增大比非采暖季更贫 ^{13}C ,采暖季的苯并(a)芘、茚并(1,2,3-cd)芘、苯并(ghi)芘的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为-26.4‰、-30.8‰和-28.2‰,非采暖季为-24.5‰、-29.4‰和-26.2‰,为了比较郑州城区空气颗粒物中 PAHs 的碳同位素组成,将表 4-1 中的平均同位素组成绘于图 4-1 中。

表 4-1 郑州城区空气颗粒物中 PAHs 的碳同位素组成和样品间的偏差(‰)

化合物名称	非采暖季		采暖季	
	平均值	偏差	平均值	偏差
菲	-24.8	0.5	-24.8	0.4

荧蒽	-24.2	0.5	-25.4	0.5
芘	-23.9	0.7	-25.2	1.0
苯并(a)蒽	-23.4	0.5	-24.1	0.5
苯并(a)芘	-24.5	0.9	-26.4	1.0
茚并(1, 2, 3-cd)芘	-29.4	1.2	-30.8	1.1
苯并(ghi)芘	-26.2	0.7	-28.2	1.0

从图中也明显看出非取暖期郑州环境空气颗粒物中多环芳烃化合物中 ^{13}C 的含量高于取暖期，多环芳烃碳同位素组成的分布特征的不同，体现了其来源的不同。

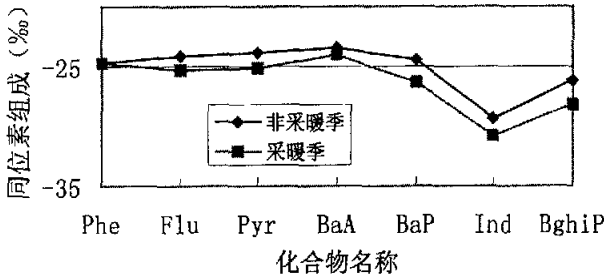


图 4-1 郑州城区空气颗粒物中 PAHs 化合物的碳同位素组成图

4.2 乌鲁木齐城区空气颗粒物中 PAHs 的碳同位素组成

乌鲁木齐城区样品之间的平均值和样品间的偏差计算结果列于表 4-2，结果表明：不同采样点的 TSP 与 PM_{10} 样品中 PAHs 化合物的稳定碳同位素组成区别不明显，偏差范围为 $0.2\text{‰} \sim 1.8\text{‰}$ ，三环和四环芳香烃化合物的稳定碳同位素组成没有明显的区别， $\delta^{13}\text{C}$ 的范围为 $-24.6\text{‰} \sim -25.7\text{‰}$ ，而分子量较大的五环和六环 PAHs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 出现了明显差异，环境空气颗粒物中多环芳烃化合物

的碳同位素组成随着其分子量的增大更富集 ^{12}C ，苯并(a)芘、茚并(1,2,3-cd)芘、苯并(ghi)芘的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为-28.1‰、-31.0‰和-29.5‰，多环芳烃碳同位素组成的分布特征的不同，体现了其来源的不同。

表 4-2 乌鲁木齐城区空气颗粒物中 PAHs 的碳同位素组成和样品间的偏差(‰)

化合物名称	平均值	偏差
菲	-25.7	0.8
荧蒹	-25.3	1.8
芘	-24.6	0.2
苯并(a)蒽	-24.6	0.5
苯并(a)芘	-28.1	0.8
茚并(1, 2, 3-cd)芘	-31.0	0.3
苯并(ghi)芘	-29.5	1.6

4.3 几个城市空气颗粒中 PAHs 的碳同位素及其来源分析

将本文的研究结果与 Okuda^[5] (2002) 分析北京、重庆和杭州市环境空气颗粒物中 PAHs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的结果同时列于表 4-3。

McRae^[6-8]认为煤的炭化与民用燃煤产生的 PAHs 的碳同位素组成与其母体煤的碳同位素组成相似 (-24.0‰~-25.0‰)，煤的气化产生的 PAHs 的碳同位素组成变化范围为-27.0‰~-29.0‰，煤的流动床燃烧产生的 PAHs 的碳同位素组成较轻 (-29.0‰~-31.0‰)，并随着多环芳烃分子量的增加较贫 ^{13}C 。Okuda (2002)^[9]研究认为机动车尾气尘中 PAHs 的碳同位素组成变化范围较大为-12.9‰~-26.6‰，且随着多环芳烃分子量的增加富集 ^{13}C 。

结合笔者所分析的和资料中给出的机动车尾气和燃煤产生的烟尘中的 PAHs 化合物的碳同位素组成特征 (表 4-3 中)，分析郑州和乌鲁木齐城区环境

空气颗粒物中多环芳烃的主要来源。郑州市空气颗粒物中的分子量较小的 PAHs(菲、荧蒹、芘和苯并(a)芘)的污染主要以煤的炭化、机动车尾气为主的复合型污染。分子量较大 PAHs (茚并(1, 2, 3-cd)芘、苯并(ghi)芘)随着分子量的增大其化合物的碳同位素组成比乌鲁木齐市更富积 ^{13}C , 表明机动车尾气对郑州市的环境空气中的茚并(1, 2, 3-cd)芘和苯并(ghi)芘的贡献高于乌鲁木齐市, 截至 2002 年底郑州市汽车拥有量 26 万辆, 高于的乌鲁木齐市的汽车拥有量 14 万辆, 郑州市是一个交通枢纽的重要城市, 有陇海铁路与京广铁路相交, 107 国道与 310 国道相交。郑州市分子量较高的茚并(1, 2, 3-cd)芘和苯并(ghi)芘的污染主要以机动车尾气排放、煤的气化以及燃烧为主要污染源的复合型污染。

表 4-3 研究区域空气颗粒物中和污染源中多环芳烃化合物的碳同位素组成(‰)

name	Z	U	C+H ^[5]	B ^[5]	S	V
Phe	-24.8	-25.7			-23.1	-23.7
Flu	-24.8	-25.3	-24.4	-25.5	-22.4	-23.5
Pyr	-24.6	-24.6	-24.8	-24.8	-23.2	-23
BaA	-23.8	-24.6			-23.4	
BaP	-25.5	-28.1			-30.4	-22.8
Ind	-30.1	-31.0	-26.3	-24.7	-31.2	-22.3
BghiP	-27.2	-29.5	-25.6	-23.5	-29.9	-22.1

“C”为北京, “H”为杭州, “S”为煤烟, “V”为机动车

乌鲁木齐市空气颗粒物中的分子量较小的 PAHs(菲、荧蒹、芘和苯并(a)芘)的污染主要以煤的炭化、机动车尾气为主的复合型污染, 分子量较大 PAHs 比郑州市更贫 ^{13}C , 变化特征与煤的燃烧产生的烟尘中的 PAHs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 呈现相类似的特征^[10], 说明煤的燃烧对乌鲁木齐市的贡献高于郑州市, 2002 年乌鲁木齐市的年用煤量 780 万吨高于郑州市的燃煤量 410 万吨, 结合乌鲁木齐市与郑州市的年平均用煤量、机动车拥有量和 PAHs 的稳定碳同位素值, 本研究认为, 这两个城市环境空气颗粒物中多环芳烃的污染主要是以煤的燃烧以及机动车

尾气为主的复合型污染。

为了直观比较研究区域 PAHs 化合物的来源,将表 4-3 的数据绘于图 4-2 中,从图中可以知分子量较小的菲、荧蒹和芘的 PAHs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相差不大,而分子量较大的茚并(1,2,3-cd)芘,苯并(ghi)芘出现明显的差异,这几个城市六环化合物茚并(1,2,3-cd)芘和苯并(ghi)芘的碳同位素组成次序为北京>重庆和杭州>郑州市和乌鲁木齐市,并且皆位于机动车尾气和燃煤烟尘中 PAHs 的碳同位素组成之间,进一步说明研究区域环境空气颗粒物中的多环芳烃主要来源于机动车尾气和燃煤烟尘。Okuda 认为北京市空气颗粒物中 PAHs 的主要来源为机动车尾气,重庆市与杭州市空气颗粒物中 PAHs 的主要来源为燃煤烟尘。比较研究区域环境空气颗粒物中多环芳烃的来源,本文认为,煤的燃烧对乌鲁木齐市和郑州市环境空气中 PAHs 的贡献比北京、重庆和杭州市的贡献高,而机动车尾气对环境空气中 PAHs 的贡献是北京、重庆和杭州高于乌鲁木齐市和郑州市。通过比较,初步认为机动车尾气对这几个城市环境空气颗粒中 PAHs 的贡献为北京>重庆和杭州>郑州市>乌鲁木齐市。

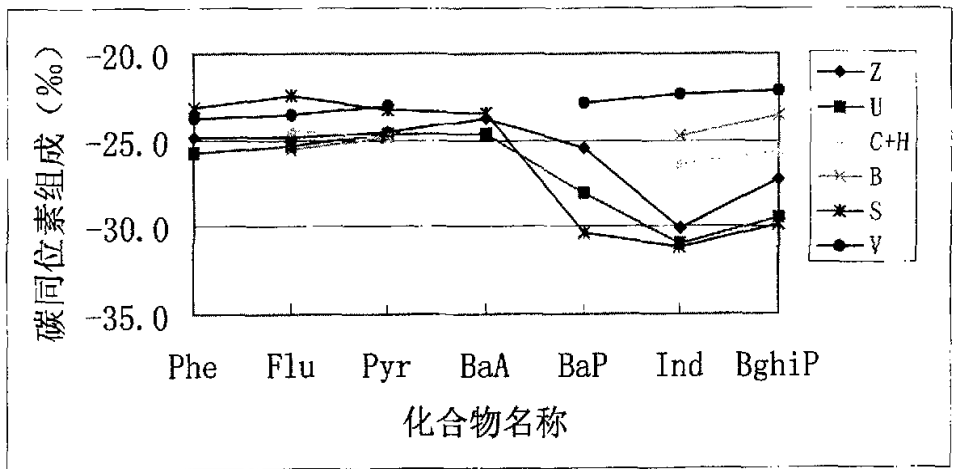


图 4-2 研究区域和污染源中多环芳烃化合物的碳同位素组成图

4.4 小结

(1)郑州城区空气颗粒物中PAHs化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成范围为-23.4‰~-30.8‰,乌鲁木齐市环境空气颗粒物中PAHs化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成范围为-24.6‰~-31.0‰。

(2)两个城市的TSP与 PM_{10} 中PAHs化合物的稳定碳同位素组成没有明显的区别。两城市比较,分子量较小的三环和四环化合物的碳同位素组成没有明显的区别,而分子量较大五环和六环化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 出现了明显差异。

(3)两个城市环境空气颗粒物中多环芳烃的污染主要是以煤的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环境空气颗粒物中分子量较高多环芳烃的贡献高于乌鲁木齐市,煤的燃烧对乌鲁木齐市环境空气颗粒物中分子量较高的多环芳烃的贡献高于郑州市。

(4)通过与北京、重庆和杭州市环境空气颗粒物中PAHs的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比较,初步认为机动车尾气对这几个城市环境空气颗粒中PAHs的贡献为北京市>重庆和杭州市>郑州市>乌鲁木齐市。这一研究结果为下一步定量解析不同的污染源对PAHs的贡献提供了基础。

参考文献:

- [1]彭 林, 李 剑, 朱 坦, 白志鹏, 徐永昌, 冯银厂. 郑州城区空气颗粒物中多环芳烃的碳同位素特征及其来源解析. 中国环境科学, 2005, 25(1): 106-109.
- [2]Okuda, T., Kumata, H. and Naraoka, H. Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese cities solved by compound-specific stable carbon isotopic analyses. *Organic Geochemistry*, 2002, 33:1737-1745.
- [3]Okuda T., Kumata H. and Naraoka, H. Vertical distributions and $\delta^{13}\text{C}$ isotopic compositions of PAHs in Chidorigafuchi Moat sediment, Japan. *Organic Geochemistry*, 2002, 33:843-848.
- [4]Sun, C. G., Snape, C. E. and McRae C. Resolving coal and petroleum-derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in some contaminated land samples using compound-specific stable carbon isotope ratio measurements in conjunction with molecular fingerprints. *Fuel*, 2003, 82: 2017-2023.
- [5]Okuda, T., Kumatab, H., Naraokac, H. and Takada. H. Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in Chinese cities solved by compound-specific stable carbon isotopic analyses. *Organic Geochemistry*, 2002, 33:1737-1745.
- [6]McRae, C., Snape, C. E. and Sun C. G. Use of compound-specific stable isotope analysis to source anthropogenic natural gas-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a lagoon sediment. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34: 4684-4686.
- [7]McRae, C., Sun C. and Snape C. E. A $\delta^{13}\text{C}$ values of coal-derived PAHs from different processes and their application to source apportionment. *Organic Geochemistry*, 1999,30: 881-889
- [8]Suna, C., G., Colin, E. S. and McRae C. Anthony EF Resolving coal and petroleum-derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in some contaminated land samples using compound-specific stable carbon isotope ratio measurements in conjunction with molecular fingerprints, *Fuel* 2003, 82 : 2017-2023.

- [9]Okuda, T., Kumata, H. and Zakaria, M. P. Source identification of Malaysian atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons near by forest fires using molecular and isotopic compositions. *Atmospheric Environment*, 2002,36: 611-618.
- [10]Okuda, T., Naraok, H. and Ishiwatari, R. Separation of PAHs in environmental samples by use of solid-phase extraction system for carbon isotope analysis. *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, 2000,48: 387-394.

第五章 城市空气颗粒物中 PAHs 化合物的来源解析

地球化学中同位素混合体系的研究是了解地球各圈层及派生出的物质的重要示踪方法,近年来,同位素地球化学的研究方法开创性的被用来示踪环境中污染物的来源^[1-5],作者于 1994 年利用正构烷烃的碳同位素组成特征示踪了研究了兰州市环境空气颗粒物中有机物的来源^[6]。本章主要利用多环芳烃化合物的碳同位素组成特征解析郑州和乌鲁木齐市环境空气颗粒物中多环芳烃化合物的来源,并与利用化学质量平衡法的解析结果做了比较。

5.1 利用碳同位素特征解析多环芳烃化合物的来源

5.1.1 多环芳烃化合物的来源与二源解析模型的建立

同位素混合体系是指自然体系(对象)是由若干个具有不同同位素组成的原始体系经不同比例的混合而成的新的同位素体系。

两种同位素组成不同的物质 A 和 B 均匀混合,混合物 M 的同位素比值为: $\delta M = X_A \delta_A + X_B \delta_B$, X_A 和 X_B 分别为 A 和 B 对混合体系的贡献率,因此 $X_A + X_B = 1$ ^[7]。

5.1.2 空气颗粒物上多环芳烃化合物的来源解析

燃煤与机动车尾气产生的三环和四环芳烃的碳同位素组成区别不明显,所以利用芳烃的稳定碳同位素组成较难区分三环和四环化合物的来源。而燃煤与机动车尾气产生的五环和六环芳烃的碳同位素组成区别明显,故利用稳定碳同位素组成能较好的区分五环和六环化合物的来源。根据我国环境空气颗粒物中多环芳烃污染源的表征,设定空气颗粒物中的多环芳烃主要来源于煤的燃烧和机动车排气基本是合理的,这样就可以用二元模式,定量解析这两种污染源对多环芳烃化合物的贡献。前已言及从污染源到环境受体中多环芳烃碳同位素分馏不明显,而其五环和六环化合物对于两种污染源有显著的差异。可以用它们建立二元复合同位素质量平衡(Isotope Mass Balance IMB)模型,以下简称 IMB

化合物源解析受体模型，即 IMB 受体模型， $C=A X+B(1-X)$ ，求得燃煤污染源对某一类多环芳烃的贡献率 X ，其中 A 为燃煤源的 $\delta^{13}\text{C}$ 值（五环和六环化合物选择煤的工业燃烧为端源化合物）， B 为机动车排气源的 $\delta^{13}\text{C}$ 值， C 为环境样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。将表 5-1 中的环境样品中的同位素组成成分谱和燃煤，汽车尾气污染源中的碳同位素组成成分谱代入上述二元复合同位素质量平衡模型中，分别计算出燃煤污染源和机动车尾气排放对郑州城区和乌鲁木齐城区环境空气颗粒物中五环化合物苯并(a)芘和六环化合物茚并（1,2,3-cd）芘和苯并（ghi）芘的贡献率。计算结果见表 5-2。燃煤污染源对郑州城区苯并(a)芘、茚并（1,2,3-cd）芘和苯并（ghi）芘的贡献分别为 40%、86%和 68%，机动车排气的贡献分别为 60%、14%和 32%。燃煤污染源对乌鲁木齐城区苯并(a)芘、六环化合物茚并（1,2,3-cd）芘和苯并（ghi）芘的贡献分别为 50%，80%和 79%，机动车排气的贡献分别为 50%、20%和 21% 比较两个城市的五环和六环化合物的解析结果，燃煤烟尘对六环化合物茚并（1,2,3-cd）芘和苯并（ghi）芘的贡献高于机动车排气对其的贡献，显然，控制机动车排放是降低空气颗粒物中苯并(a)芘污染的有效途径，控制六环化合物污染的主要途径是控制煤的燃烧产生的烟尘的排放。

表 5-1 研究区域和污染源中多环芳烃化合物的碳同位素组成(‰)

化合物名称	郑州	乌鲁木齐	工业燃煤源	机动车尾气
芴	-24.8	-25.3	-22.4	-23.0
芘	-24.6	-24.6	-23.2	-23.0
苯并（a）芴	-23.8	-24.6	-23.4	23.2
苯并(a)芘	-25.5	-28.1	-30.4	-22.2
茚并（1，2，3-cd）芘	-30.1	-31.0	-31.2	-23.3
苯并（ghi）芘	-27.2	-29.5	-29.9	-21.4

表 5-2 不同污染源对研究区域空气颗粒物中 PAHs 化合物的贡献率（%）

化合物名称	郑州		乌鲁木齐	
	燃煤源	机动车排放源	燃煤源	机动车排放源

苯并(a)芘	40	60	72	28
茚并(1, 2, 3-cd)芘	86	14	97	3
苯并(ghi)芘	68	32	95	5

5.2 利用化学质量平衡模型解析多环芳烃的来源

5.2.1 化学质量平衡（CMB）受体模型的原理 [7,8]

CMB 受体模型是基于以下假设，根据质量平衡原理建立起来的。

假设 1 污染源排放的组分在污染源和环境受体之间不发生变化；

假设 2 化学组分之间无相互影响；

假设 3 可以识别出对环境受体有明显贡献的所有污染源，而且这些污染源有各自排放特征；

假设 4 所有污染源成分谱是线性无关的；

假设 5 污染源种类数目低于或等于化学组分数目；

假设 6 测量的不确定度是随机的、符合正态分布的。

以上 6 点假设条件是非常严格的，在实际运用中往往不能完全满足这些前提假设，但是由于 CMB 受体模型自身的稳健性，可以允许一定程度偏离假设，而使得对污染源贡献率的估计不会出现严重的偏差。

CMB 受体模型认为环境受体处某种物质的浓度是对该区域有贡献的污染源贡献量的线性加和。在给定的颗粒物样品中，物质 i 的浓度 $P_i (\mu g \cdot m^{-3})$ 由下式算出：

$$P_i = \sum_{j=1}^m P_{ij} \cdot C_j + E_i \quad i=1, 2 \cdots n, j=1, 2 \cdots m。$$

(5.1)

式中： P_{ij} 是由污染源 j 排放出来的颗粒物中物质 i 的重量百分含量 ($\mu g \cdot mg^{-1}$)

C_j 是颗粒物样品中，由污染源 j 贡献的颗粒物的重量 ($mg \cdot m^{-3}$)；

E_i 是 P_i 和 P_{ij} 的测量随机误差。

在使用 CMB 时，需要输入以下数据：①各类污染源排放颗粒物的详细化学组成（即源成分谱 P_{ij} ）；②受体颗粒物的详细化学组成。在此基础上，还必须为每类污染源选择“标识物质”。在有了标识物质及其环境浓度 (P_i) 的数据

和各类污染源成分谱数据 (P_{ij}) 后, 代入 (5-1) 式便得到一个方程组。只要所选标识元素的数目 n 大于或等于污染源的数目 m 时, 理论上就能解出 C_j 来。

在 CMB 受体模型的发展过程中提出了示踪元素解法, 线性程序解法, 普通线性最小二乘法, 有效方差最小二乘法, 岭回归解法五种主要求解方法。此后, 研究者也比较了求解 CMB 受体模型的这五种方法^[8]。示踪元素解法比较简单, 但解析结果准确度不高, 可用于粗略估计源的贡献率。线性程序解法在提出之后没有得到充分的发展。普通线性最小二乘法考虑了受体处物质实测浓度的误差, 为解析结果提供了置信区间。有效方差最小二乘法则更进一步, 该解法不仅考虑了受体处物质实测浓度的误差, 而且考虑了在确定源成分谱时的分析误差。岭回归解法则在解析共线源方面体现了普通最小二乘法不具备的优点。目前, 美国环保局已经将有效方差加权最小二乘法作为 CMB 受体模型的解法, 并编制出相应的软件加以推广使用。

有效方差加权最小二乘法就是使加权后物质测量值与计算值之差的平方和最小, 即使

$$\varepsilon^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(P_i - \sum_{j=1}^m P_{ij} \cdot C_j)^2}{V_{\text{eff},i}} \quad (i=1, \dots, n; j=1, \dots, m) \quad (5-2) \text{最小}$$

$$V_{\text{eff},i} = \sigma_{P_i}^2 + \sum_{j=1}^m \sigma_{P_{ij}}^2 \cdot C_j^2 \quad (j=1, \dots, m) \quad (5-3)$$

其中 σ_{P_i} 为在环境受体处物质 I 测量值的标准偏差;

$\sigma_{P_{ij}}$ 为污染源成分谱的测量值的标准偏差。

$V_{\text{eff},i}$ 为有效方差, 是权重值。

由于是未知数 C_j 的函数, 所以需要用迭代的方法来求解多元线性方程组。

5.2.2 化学质量平衡 (CMB) 的结果诊断技术^[7,8]

在 CMB 受体模型线性方程组求解结束后, 为了验证对污染源贡献率估算值的有效性以及多元线性方程拟和的优劣程度, 需要通过诊断技术对结果进行检验。通常利用残差平方和 (X^2)、回归系数 (R^2)、质量百分数、灵敏度矩阵对拟和程度进行检验, 用统计值 T 对是否存在贡献源进行识别。

(1) 残差平方和 (X^2)

$$X^2 = \frac{n-m}{n} \sum_{i=1}^n [(P_i - \sum_{j=1}^m P_{ij} \cdot C_j)^2 / V_{eff,i}] \quad (i=1, \dots, n; j=1, \dots, m) \quad (5-4)$$

残差平方和是参加拟和的物质加权计算值与实际测量值之差的平方和。在理想情况下，计算值应该与测量值相等，即 $X^2=0$ 。

一般认为，当 $X^2 \leq 1$ 时方程拟和得比较好；

当 $1 < X^2 \leq 2$ 时方程拟和程度可以接受；

当 $X^2 > 4$ 时说明存在一个或更多的物质浓度不能用排放源贡献率的估计值来解释。

(2) 回归系数 (R^2)

$$R^2 = 1 - [(n-m)X^2] / [\sum_{i=1}^n P_i^2 / V_{eff}] \quad (i=1, \dots, n) \quad (5-5)$$

R^2 应该在 0-1 之间，越接近 1，说明方程拟和得越好，污染源贡献值的计算结果越符合测量值。当 $R^2 < 0.8$ 时，说明计算出的源贡献值不好。

(3) 质量百分比

$$\text{质量百分比} = \frac{\sum_{j=1}^m C_j}{C_i} \times 100\% \quad (j=1, \dots, m) \quad (5-6)$$

其中 C_i 是颗粒物的总质量浓度。

质量百分数在理想的情况下等于 100%，考虑到误差的影响，质量百分数在 80-120% 之间是可以接受的。

(4) 灵敏度矩阵 (MPIN 矩阵)

灵敏度矩阵反映了每个参加拟和的成分对相应的排放源贡献值及其标准偏差影响的程度，矩阵中的数值在 -1—+1 范围内。绝对值在 0.5-1 之间的数值所对应的物质称为影响最大的成分，绝对值小于 0.3 说明该物质对污染源无影响，绝对值在 0.3-0.5 之间，说明该物质的影响不明确，但通常认为无影响。

(5) 共线源的识别

共线源是由于源成分谱过分相似或源成分谱测量的标准偏差过高引起的。通常共线源贡献值的标准偏差很大，不易区别开各类污染源的贡献值。可以用以下两个判据来识别共线源：(1) 当两个或多个污染源成分谱有奇异值分解产生的特征向量超过 0.25 时，说明这两个或两个以上的污染源是贡献性的。(2)

T 统计值是源贡献值与标准偏差的比值，当 T 统计值小于或等于 2.0 时表明污染源贡献值低于其检测限，存在共线源。

5.2.3 CMB 受体模型的校正

多环芳烃在大气环境中的行为与 CMB 受体模型基于物质在污染源和受体之间不发生化学变化这一假设前提相矛盾。为了利用 CMB 受体模型对大气颗粒物上多环芳烃来源进行解析，需要对多环芳烃在污染源和受体之间的非保守行为进行校正，校正后的 CMB 受体模型可以表示为

$$P_i = \sum_{j=1}^m (P_{ij} C_j \alpha_{ij}) + E_i \quad (i=1, \dots, n; j=1, \dots, m) \quad (5-7)$$

其中 α_{ij} 是第 j 类污染源第 i 种物质的校正因子。

Friedlander^[10]将 α_{ij} 称为多环芳烃降解因子，定义是受体浓度与污染源排放浓度的比值，并认为与多环芳烃一级反应速率常数 k 和颗粒物平均停留时间 τ 有关。

我国学者^[11]提出：由于各类污染源对环境受体中大气颗粒物的贡献量与其排放物中多环芳烃含量乘积的线性加和，可以认为多环芳烃降解因子为 1 时，环境受体处多环芳烃的浓度（即发生降解之前环境受体处多环芳烃的浓度）。即：

$$P_{i0} = \sum_{j=1}^m P_{ij} \cdot C_j \quad (i=1, \dots, n; j=1, \dots, m) \quad (5-9)$$

其中， P_{i0} 是环境受体中多环芳烃 i 未发生物理化学变化前的浓度；

P_{ij} 是污染源 j 中多环芳烃 i 的含量；

C_j 是污染源 j 对环境受体贡献的颗粒物质量，即颗粒物源解析结果。

在利用公式（5-9）计算出环境受体出多环芳烃发生物理化学变化前的浓度后，进行归一化处理，即可纳入 CMB 受体模型中参加拟合计算，确定各类污染源对大气颗粒物上多环芳烃的贡献率。

5.2.4 空气颗粒物中 PAHs 来源的解析

利用气相色谱—质谱联用测定了乌鲁木齐城区环境空气颗粒物中的多环芳烃，计算出其归一化成分谱。结果列于表 5-3 中，排放源中 PAHs 的归一化成

分谱列于表 5-4 中。

表 5-3 研究区域环境空气颗粒物中多环芳烃成分谱(%)

化合物名称	乌鲁木齐
菲	0.1
蒽	0.0
荧	4.3
芘	3.0
苯并(a)蒽	4.3
屈	4.0
苯并(k)荧蒽	5.2
苯并(e)芘	6.1
苯并(a)芘	2.8
花	3.0
茚并(1, 2, 3-cd)芘	25.1
二苯并(ah)蒽	12.8
苯并(ghi)花 BghiP	29.1

表 5-4 多环芳烃污染源成分谱(%)

多环芳烃	煤烟尘	机动车尾气
菲	48.2	17.5
蒽	1.3	0.8
荧	17.6	12.4
芘	9.7	20.5
苯并(a)蒽	0.0	1.9
屈	0.8	3.3
苯并(k)荧蒽	0.6	1.9
苯并(e)芘	5.1	2.5
苯并(a)芘	0.5	1.4
花	1.6	0.6
茚并(1, 2, 3-cd)芘	4.4	15.7
二苯并(ah)蒽	5.4	13.6
苯并(ghi)花	4.8	7.8

利用 CMB 模型(式 5-9)解析了乌鲁木齐城区环境空气颗粒物中多环芳烃的来源。解析结果列于表 5-5 。

表 5-5 不同污染源对研究区域空气颗粒物中 PAHs 的贡献率(%)

污染源	城市	乌鲁木齐
	机动车尾气	13
	燃煤源	84

5.3 两种解析方法和解析结果的比较

5.3.1 解析结果的比较

多环芳烃在环境空气中的反应活性已经被很多研究所证实，目前在利用 CMB 受体模型解析大气颗粒物上多环芳烃的来源时，引入了降解因子，假设其降解因子为 1，并利用大气颗粒物来源解析的结果计算出多环芳烃发生降解之前的环境受体的浓度，故提高了解析结果的可信度。CMB 受体模型的解析运算原理是选定每种污染源的标识物，在此基础上代入其它化学组分进行多次迭代逼近计算其各种污染源的贡献率，其解析结果主要优势在于能反应各种排放源对总的多环芳烃的贡献率。表 5-6 是利用 CMB 模型解析乌鲁木齐市城区采暖季环境空气颗粒中多环芳烃来源的结果，拟合优度的诊断合结果表明拟合计算结果是可行的。但分析每一种多环芳烃的拟合结果，存在一定的偏差（表 5-7），分析机动车排气和燃煤烟尘对每一种多环芳烃的贡献（5-8），存在一定的不合理性。

表 5-6 乌鲁木齐采暖季环境空气颗粒中多环芳烃来源的拟合结果

SOURCE CONCENTRATION ESTIMATE - SITE: qncn			DATE 12/20/09
SAMPLE DURATION	24	START HOUR	8 SIZE: fine
R SQUARE	0.58	PERCENT MASS	97.35
CHI SQUARE	2.61	DF	6
SOURCE			
* TYPE	SCE(UG/M3)	STD ERR	TSTAT
qiche	0.1281	0.1928	0.6646
my	0.8454	0.2647	1.1401

表 5-7 参与拟合的化学组分的选择

组分		测量值及其偏差	计算值及其偏差	C/M	R/U
TOT	T	1.00000±0.10000	0.97350±0.21376	0.97±0.23	-0.1
Phe		0.00160±0.00090	0.26249±0.02664	164.06±93.7 7	9.8
ANT		0.00040±0.00010	0.02822±0.00281	70.56±18.99	9.9
FLu		0.05350±0.04190	0.08515±0.01029	1.59±1.26	0.7
Pyr	*	0.03520±0.03110	0.06799±0.00710	1.93±1.72	1.0
BaA	*	0.02690±0.03670	0.02551±0.00233	0.95±1.30	-0.0
Chr	*	0.02290±0.01410	0.03970±0.01543	1.73±1.26	0.8
BkF	*	0.04940±0.01390	0.01243±0.00141	0.25±0.08	-2.6
BeP	*	0.06830±0.02560	0.09052±0.02105	1.33±0.58	0.7
BaP	*	0.02410±0.01210	0.01957±0.00348	0.81±0.43	-0.4
PE	*	0.03500±0.02340	0.03060±0.01000	0.87±0.65	-0.2
Ind		0.22760±0.10510	0.06320±0.03504	0.28±0.20	-1.5
Db(ah)A	*	0.12970±0.05920	0.04999±0.00894	0.39±0.19	-1.3
BghiP	*	0.32520±0.11740	0.07220±0.01349	0.22±0.09	-2.1

表 5-8 CMB 模型拟合污染源对每一种多环芳烃的贡献(%)

化合物名称	机动车	燃煤烟尘
TOT	0.128	0.846
PHE	12.893	151.164

ANT	2.434	68.126
FLU	0.273	1.318
PYR	0.685	1.247
BAA	0.084	0.864
CHR	0.17	1.564
BkF	0.044	0.208
BeP	0.043	1.282
BaP	0.069	0.743
PER	0.02	0.854
IND	0.081	0.197
DBahA	0.123	0.262
BGP	0.028	0.194

利用多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成特征，较好的解析五环和六环化合物的来源。其解析结果是燃煤污染源和机动车尾气污染源对每一种多环芳烃的贡献。

表 5-9 比较了 CMB 模型和 IMB 化合物源解析模型的解析结果和解决的科学问题

表 5-9 两种解析方法的比较

	解决的问题	技术特点
CMB	能较好地解析空气颗粒物中多环芳烃的来源	需要考虑多环芳烃的降解
IMB	能较好的解析多环芳烃化合物的来源	可以不考虑多环芳烃的降解

5.3.2 模型与算法的比较

模型原理与算法的比较列于表 5-10。

表 5-10 模型原理与算法的比较

	计算方法	原理
CMB	多次迭代逼近	环境受体处某种物质的浓度是对该区域有贡献的污染源贡献量的线性加和
IMB	假设只有两种污染源，建立简单的二元模型。	受体中某一种环芳烃富集 ¹³ C 的能力等于各类源排放出的多环芳烃 ¹³ C 的线性加和

将两种解析方法和解析结果同时应用于环境空气颗粒物中多环芳烃的来源解析，相互之间是一种补充，为控制环境空气中总的多环芳烃和多环芳烃化合物的污染提供理论基础。

5.4 小结

(1) 燃煤污染源对乌鲁木齐城区苯并(a)芘、茚并(1,2,3-cd)芘和苯并(ghi)花的贡献分别为 72%、97%和 95%，机动车排气的贡献分别为 28%、3%和 5%。燃煤污染源对郑州城区苯并(a)芘、六环化合物茚并(1,2,3-cd)芘和苯并(ghi)花和的贡献分别为 40%，86%和 68%，机动车排气的贡献分别为 60%、14%和 32%。比较两个城市的五环和六环化合物的解析结果，燃煤烟尘对六环化合物茚并(1,2,3-cd)芘和苯并(ghi)花的贡献高于机动车排气对其的贡献，显然，在郑州市控制机动车排放是降低空气颗粒物中苯并(a)芘污染的有效途径，控制六环化合物污染的主要途径是控制煤的燃烧产生的烟尘的排放，在乌鲁木齐市控制五环和六环化合物的主要途径是控制煤的燃烧产生的烟尘的排放。

(2) 利用多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成能够很好的解析环境空气颗粒物中苯并(a)芘、茚并(1,2,3-cd)芘和苯并(ghi)花化合物的来源，在解析其来源的过程中可以不考虑其降解的问题。将两种解析方法和解析结果同时应用于

环境空气颗粒物中多环芳烃的来源解析，可以互为补充，为化学性质不稳定的污染物的来源解析提供了方向。

参考文献:

- [1]张柳明, 徐永昌. 中国西北地区大气 CO₂ 的碳, 氧同位素组成研究. 科学通报. 1992, 5: 369-372.
- [2]朱玫, 田洪海, 唐孝炎. 同位素方法在大气甲烷研究中的应用. 环境与开发 1998, 13 (2): 1-6.
- [3]Okuda, T., Kumata, H. and Naraoka H. Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese cities solved by compound-specific stable carbon isotopic analyses. *Organic Geochemistry*, 2002, 33:1737-1745.
- [4]Okuda, T., Kumata, H. and Naraoka, H. Vertical distributions and $\delta^{13}\text{C}$ isotopic compositions of PAHs in Chidorigafuchi Moat sediment, Japan. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 843-848.
- [5]Sun, C. G., Snape, C. E. and McRae, C. Resolving coal and petroleum-derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in some contaminated land samples using compound-specific stable carbon isotope ratio measurements in conjunction with molecular fingerprints. *Fuel*, 2003, 82: 2017-2023.
- [6]彭 林, 沈 平, 文启彬. 利用正构烷烃单分子碳同位素组成探讨兰州市大气污染的来源, 沉积学报, 1998, 16 (4): 159-167.
- [7]郑永飞, 陈江峰 编著. 稳定同位素地球化学. 中国科学院研究生教学丛书 [M]. 北京. 科学出版社, 2000: 21-38.
- [8]Miller, M. S., Friedlander, S. K., Hidy, G.M. A chemical element balance for the Pasadena aerosol. *J.Colloid Interface Sci.*1972, 39: 165-176.
- [9]Cooper, J.A. and Watson, J. G. Receptor oriented methods of air particulate source apportionment. *JAPCA* 1980, 30:1116-1125.
- [10]Friedlander, S. K., Macias, E. S. and Hopke, P. K.New developments in receptor modeling theory, atmospheric aerosol source/ air quality relationships, ACS Symp. Series, Washington D. C., 1981: 167-171.
- [11]朱先磊. 大气颗粒物上多环芳烃源解析的研究. 南开大学博士论文, 2001, 86-87.

第六章 结论和创新点

6.1 结论

通过对环境空气颗粒物和排放源中（燃煤烟尘和机动车尾气）中的 PAHs 化合物的稳定碳同位素组成的 GC/C/IRMS 测试，比较了环境空气颗粒物和排放源中 PAHs 化合物的稳定碳同位素组成，示踪并解析了环境空气颗粒物中 PAHs 的来源，得出下列结论：

（1）民用燃煤产生的 PAHs 化合物的稳定碳同位素组成范围为-22.0‰~-30.4‰，电厂燃煤产生的 PAHs 化合物的稳定碳同位素组成范围为-22.4‰~-31.2‰，燃煤产生的 PAHs 皆随着分子量的增大其化合物中 ^{13}C 含量减低。民用燃煤和电厂燃煤产生的 PAHs 化合物的碳同位素组成相差不大，偏差为 0.1‰~1.3‰。利用燃煤产生的多环芳烃化合物的碳同位素组成成分谱识别环境空气颗粒物的来源时，需要分析研究区域的燃煤特征，而选择其不同的燃煤成分谱，或选择加权平均的燃煤成分谱。

（2）汽油车尾气中 PAHs 化合物的碳同位素组成范围为-21.8‰~-23.0‰，柴油车尾气中 PAHs 化合物的碳同位素组成范围为-20.6‰~-23.8‰，随着分子量的增大，其化合物中 ^{13}C 含量增加。汽油车尾气和柴油车尾气产生的 PAHs 化合物的碳同位素组成相差不大，偏差为 0.0‰~1.1‰。应用机动车尾气产生的 PAHs 化合物的碳同位素组成成分谱识别环境空气颗粒物中 PAHs 的来源时，可以选择等权平均的方法计算出机动车尾气所排放的 PAHs 化合物的碳同位素组成成分谱。

（3）乌鲁木齐市环境空气颗粒物中 PAHs 化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成范围为-24.6‰~-31.0‰，郑州城区为-23.4‰~-30.8‰。这两个城市的 TSP 与 PM_{10} 中 PAHs 化合物的稳定碳同位素组成没有明显的区别。两城市比较，分子量较小的三环和四环化合物的碳同位素组成没有明显的区别，而分子量较大五环和六环化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 出现了明显差异。

（4）燃煤污染源对乌鲁木齐城区苯并(a)芘、茚并(1,2,3-cd)芘和苯并(ghi)

芘的贡献分别为 72%、97%和 95%，机动车排气的贡献分别为 28%、3%和 5%。燃煤污染源对郑州城区苯并(a)芘、六环化合物茚并(1,2,3-cd)芘和苯并(ghi)芘的贡献分别为 40%，86%和 68%，机动车排气的贡献分别为 60%、14%和 32%。比较两个城市的五环和六环化合物的解析结果，燃煤烟尘对六环化合物茚并(1,2,3-cd)芘和苯并(ghi)芘的贡献高于机动车排气对其的贡献，显然，在郑州市控制机动车排放是降低空气颗粒物中苯并(a)芘污染的有效途径，控制六环化合物污染的主要途径是控制煤的燃烧产生的烟尘的排放，在乌鲁木齐市控制五环和六环化合物的主要途径是控制煤的燃烧产生的烟尘的排放。

(5) 通过与北京、重庆和杭州市环境空气颗粒物中 PAHs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比较，初步认为机动车尾气对这几个城市环境空气颗粒中 PAHs 的贡献为北京市>重庆市>杭州市>郑州市>乌鲁木齐市。这一研究结果为下一步定量解析不同的污染源对 PAHs 的贡献提供了基础。

(6) CMB 模型和 IMB 模型同时应用于环境空气颗粒物中多环芳烃的来源解析，互相是一种补充，为控制环境空气中多环芳烃和多环芳烃化合物污染提供理论基础。也为化学性质不稳定的污染物的来源解析提供了方向。

(7) 环境空气颗粒物中多环芳烃的来源比较复杂，目前对其污染源产生的多环芳烃稳定碳同位素组成的研究资料还较少，还需要进一步研究不同污染源产生的多环芳烃的稳定碳同位素特征。

(8) 多环芳烃化合物稳定碳同位素组成特征作为一种较好的标识物，正在用于示踪空气颗粒物中 PAHs 来源的研究。PAHs 为空气颗粒物上的一类致癌物，空气颗粒物的来源直接影响 PAHs 的来源，所以也为环境空气中颗粒物来源解析研究提供了方向。

6.2 本文的创新点

- (1) 率先在我国建立了燃煤污染源和机动车尾气污染源中多环芳烃化合物稳定碳同位素组成成分谱；
- (2) 率先在我国测定了环境空气颗粒物中多环芳烃化合物的稳定碳同位素组成；
- (3) 建立了多环芳烃化合物的稳定碳同位素质量平衡二元模型(IMB)，计算了燃煤污染源和机动车尾气污染源对环境空气中多环芳烃化合物的贡献率。特别是定量计算了环境空气颗粒物中苯并(a)芘的来源。总体而言，本论文将环境科学和同位素地球化学有机地结合在一起，为环境中不稳定污染物的来源解析开拓了一条新的途径。

致 谢

本文是在我的导师**白志鹏教授**的悉心指导下完成的，特别感谢他三年来对我的各种支持和帮助，他孜孜不倦的求索精神和对事业的执著追求激励着我在科学的道路上不断的探索和创新，他对科学的认真态度是我学习的楷模。

特别感谢**南开大学博士生导师朱坦教授**，他对本文的选题，中期研究和结果讨论提出了独到的见解。从他们那里学到的不仅仅是知识，还包括许多做人，做事的道理。更感谢他多年来无私的对我的诚心帮助和关爱。

特别感谢中国科学院兰州地质研究所的**博士生导师徐永昌，沈平研究员**，他们是我的硕士生导师，也是将我带入科学研究领域的启蒙人，他们给予了我多方面的帮助。

特别感谢中国国家地震局分析预报中心**博士生导师杜建国研究员**，文章的发表，经过了他及时的修改，倾注了他的汗水。

特别感谢**郭光焕研究员,冯银厂博士,王玉秋老师和张裕芬博士**教给我各种知识。

感谢**李志勇，游燕，毕晓会，吴建会**等同学以及大气室的每一位老师，同学给我的帮助。

论文的完成更离不开“**城市环境空气颗粒物污染防治协作组**”单位的配合，感谢郑州市，乌鲁木齐和太原市环境监测站的朋友们协助完成了样品的采集。

感谢中国石油勘探开发研究院廊坊分院天然气成藏与开发实验室的**李剑主任，李志生和马成华高级工程师**协助完成了同位素的测试工作。多少次实验条件的摸索，倾注了他们的汗水。

三年的紧张忙碌，多少个不眠之夜，包含了家人的期盼和心血。

我深知，任重而道远 -----

已发表文章:

1. 彭林, 李剑, 朱坦, 白志鹏, 徐永昌, 冯银厂. 郑州市空气颗粒物中 PAHs 的碳 同位素特征及其来源解析. 中国环境科学, 2005, 25 (1): 106-109.
2. 冯银厂, 彭林, 朱坦. 乌鲁木齐市大气颗粒物来源解析. 中国环境科学, 2005, 25.
3. 彭林, 白志鹏, 朱坦, 冯银厂, 徐永昌, 李志勇. 燃煤烟尘和机动车尾气 尘中 PAHs 分 子化合物的稳定碳同位素组成. 中国矿业大学学报, 2005, 34(2): 218-221.
4. 彭林, 白志鹏, 朱坦, 徐永昌, 李剑, 冯银厂. 应用稳定碳同位素组成特征研究环境空气中多环芳烃的来源. 环境科学, 2004, 25 (S1): 12-20.
5. PENG, L., BAI, Z-P, ZHU, T. XU, Y-C, Li, J., and Li Z-Y. Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese cities using compound-specific stable carbon isotopic analyses Proceeding of international workshop on source apportionment for urban ambient particulate matter, 26-28 Nov., Nankai University, Tianjin, China. 2003: 58-66.
6. 彭林, 白志鹏, 朱坦. 我国空气颗粒物中烃类物质的来源解析研究现状. 城市环境与城市生态, 2003, 16(3): 60-62.
7. 彭林, 朱坦, 白志鹏, 徐永昌, 李剑, 冯银厂. 稳定碳同位素技术解析空气颗粒物中多环芳烃来源的方法研究. 城市环境空气颗粒物源解析技术国际研讨会, 天津, 南开大学, 2003: 166-196.
8. 彭林, 曾凡刚, 陈名梁. 太原市大气总悬浮颗粒物中正构烷烃和多环芳烃空间分布及来源分析. 岩矿测试, 2003, 22 (3): 206-210.

获奖情况

2005 年获第十届全国有机地球化学学术会议中青年优秀论文奖

2004 年获南开大学二等奖学金

2003 年获南开大学三等奖学金

2003 年获第三届全国环境模拟与污染控制学术研讨会优秀论文奖