

哈尔滨市一次降雪过程多环芳烃的污染特征研究

付强^{1,2} 刘毅鑫^{1,2} 崔嵩^{1,2} 李天霄^{1,2} 李一凡³ 李文龙³

(1. 东北农业大学水利与土木工程学院, 哈尔滨 150030; 2. 东北农业大学国际持久性有毒物质联合研究中心, 哈尔滨 150030; 3. 哈尔滨工业大学国际持久性有毒物质联合研究中心, 哈尔滨 150090)

摘要: 为研究我国高寒地区典型城市降雪中多环芳烃(PAHs)的污染水平及空间分布特征,根据哈尔滨市不同功能区域划分,共布设9个采样点进行降雪样品的采集,并利用GC-MS测定PAHs的浓度。结果表明,哈尔滨市降雪中16种PAHs的总质量浓度范围为33.2~2306.6 ng/dL,平均质量浓度为1144.38 ng/dL,PAHs质量浓度具有明显的功能区域差异,其空间分布体现为:农村1724.1 ng/dL,商业交通混合区1662.6 ng/dL,市区公园832.0 ng/dL,居民区528.6 ng/dL和郊区33.2 ng/dL,农村和商业交通混合区PAHs的浓度约为郊区的50倍,其中污染源和大气扩散条件是影响降雪中PAHs浓度呈现区域化差异的主要原因。研究发现3~4环PAHs含量相对较高,约占PAHs总浓度的66.8%~77.3%,PAHs的单体含量也存在较大差异,其中菲(Phe)的含量在所有单体中最高。降雪样品中2环PAHs处于强变异,而其他环数PAHs则表现为中等变异,污染来源与理化性质的不同均可能会造成PAHs的空间异质。结合比值法和因子分析法,初步判定哈尔滨市降雪中PAHs主要来源为煤和生物质的燃烧,以及汽车尾气排放等。

关键词: 多环芳烃; 哈尔滨; 降雪; 污染特征

中图分类号: X502; X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)10-0164-08

Pollution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Snowfall Process in Harbin City

Fu Qiang^{1,2} Liu Yixin^{1,2} Cui Song^{1,2} Li Tianxiao^{1,2} Li Yifan³ Li Wenlong³

(1. School of Water Conservancy and Civil Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China

2. International Joint Research Center for Persistent Toxic Substances (IJRC-PTS),

Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China

3. International Joint Research Center for Persistent Toxic Substances, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The pollution level and spatial distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in snowfall of typical city of the alpine region of China were investigated. According to different functions, nine snowfall sampling points were collected in Harbin, and concentration of PAHs was measured by GC-MS. The results demonstrated that the concentration of 16 kinds of PAHs was ranged from 33.2 ng/dL to 2306.6 ng/dL in Harbin snowfall, the average concentration was 1144.38 ng/dL. The concentration of PAHs had obvious regional difference in different functional areas, its spatial distribution showed that the concentration in rural was 1724.1 ng/dL, in commercial-traffic area was 1662.6 ng/dL, in city park was 832.0 ng/dL, in residence community was 528.6 ng/dL and that in suburb was 33.2 ng/dL, the concentration in rural and commercial-traffic area was about 50 times larger than that in suburb. Pollution sources and atmospheric diffusion conditions were the major reasons for regional difference of PAHs concentration in snowfall. It was found that the 3~4 rings PAHs content was

收稿日期: 2016-07-16 修回日期: 2016-08-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(41401550、51279031)、黑龙江省杰出青年基金项目(JC201402)、黑龙江省青年基金项目(QC2016054)、黑龙江省自然科学基金项目(E201241)、黑龙江省博士后基金项目(LBH-Z13029)和东北农业大学青年才俊基金项目(14QC49)

作者简介: 付强(1973—),男,教授,博士生导师,主要从事农业水资源系统与环境系统研究,E-mail: fuqiang0629@126.com

relatively higher, which accounted for 66.8% ~77.3% of total PAHs concentration. The monomer content of PAHs was also quite different, and phenanthrene (Phe) was the highest in all the monomer. In snowfall samples, the 2 ring PAHs was in strong variation, while the other ring PAHs was in moderate variation, pollution sources and physical and chemical properties might be expected to result in existence of PAHs spatial heterogeneity characteristic. Diagnostic ratio and factor analysis method were adopted to analyze the data, preliminary results showed that the source of PAHs in Harbin snowfall were coal and biofuel combustion and automobile emissions. The research results would provide reference and scientific basis for numerical simulation of secondary emission of PAHs during snow melting process, snowmelt runoff numerical simulation and formulation of environmental pollution control measures and its management policies.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; Harbin; snowfall; pollution characteristics

引言

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是环境中普遍存在的具有持久性有机污染物 (Persistent organic pollutants, POPs) 典型特征的有机化学品, 因其具有致癌、致畸、致突变的“三致”效应, 已被世界各国列为优先控制的有毒有害污染物^[1]。通常情况下, 环境中 PAHs 主要来自于人为源和天然源, 其中, 天然源包括火山喷发、森林火灾、成岩过程等; 人为源主要有工业源、交通源、生物质燃烧源等。研究表明, 大气中的 PAHs 主要来自于人类的活动, 如工业燃料的不完全燃烧、供暖用煤的燃烧、汽车尾气的排放及生物质能源的燃烧等^[2]。大气作为 PAHs 迁移转化及长距离传输的重要环境载体^[3-4], 由于城市受扩散条件的限制及污染来源相对复杂的影响, 能够使 PAHs 通过干湿沉降及呼吸暴露而对生态环境及人体健康产生潜在的威胁。因此, 研究高寒地区典型城市降雪中 PAHs 的污染水平和空间分布特征, 对揭示环境中 PAHs 的迁移转化规律和区域环境质量评价具有重要的意义。

目前, 国内外学者已经对大气、土壤、水体、底泥、植被及雪冰等环境介质中 PAHs 的来源解析、分布特征及环境归趋等方面进行了大量研究^[5-10]。对于一次大气湿沉降过程 PAHs 的污染特征, 国内学者也进行了相关研究, 武子澜等^[11-12]通过采集一次降雨样品, 对上海市和温州市不同下垫面降雨径流中 PAHs 分布及源解析做了研究; 陆辉等^[13]研究了乌鲁木齐市东南郊一次降雪过程中的化学组成及其悬浮态颗粒形态特征; 王静等^[14]研究了一次降雨过程中, 杭州交通干线地区湿沉降中 PAHs 的分布特征。有研究表明, 雪作为相对稳定的环境介质^[15], 不仅能够有效地从空气中清除气态和颗粒态的 PAHs, 同时也是记录和研究 PAHs 环境行为的重要载体^[16]。而当积雪融化时, 这些有机污染物会随着融雪直接汇入江、河、湖泊等地表水体并向土壤入

渗, 对人类的饮用水源、农田灌溉用水以及当地的生态系统造成潜在的影响^[17-18]。然而, 目前的研究主要集中在对雪中 PAHs 源解析及分布特征方面, 如周虹等^[19]对海螺沟地区新降雪中的多环芳烃的研究表明, PAHs 主要来自煤的不完全燃烧; 李全莲等^[20]对青藏高原地区雪冰中的 PAHs 研究发现, 其来源主要是煤和生物质的低温燃烧以及机动车的尾气排放; KUOPPAMÄKI 等^[21]对城市积雪的研究表明, 积雪像海绵一样, 可以有效地吸收由交通源产生的 PAHs, 并在融雪期进行迁移和转化; 盖新杰等^[22]对我国北方降雪中的有机污染物进行了研究, 检测到 10 余种 US-EPA 控制的污染物。针对我国以高寒地区典型城市降雪为环境介质, PAHs 污染水平及分布特征研究不足的现状, 本文以东北老工业基地的重要组成部分且工农业门类较为齐全的哈尔滨市为例, 根据城市功能区域划分, 共布设 9 个采样点进行样品的采集, 分析 16 种 PAHs 的污染水平及空间分布特征, 以期对 PAHs 的雪清除效率、积雪融化过程中 PAHs 的二次排放与融雪径流数值模拟研究提供基础数据, 也可对环境污染物污染控制措施及管理政策的制定提供参考及科学依据。

1 材料与方 法

1.1 采样点布设

哈尔滨市是中国纬度最高、气温最低的省会城市, 年平均温度 4.5℃。由于受气候条件的限制, 哈尔滨的供暖期较长, 且以燃煤为主要供暖方式。哈尔滨市 2014 年冬季供暖时间为 183 d, 空气质量达标天数仅 68 d, 达标率为 37.2%, 其中, 14 d 为重度污染, 21 d 为严重污染, SO₂ (82.45 μg/m³) 和 NO₂ (60.19 μg/m³) 平均浓度均超过国家限值。冬季大气颗粒物较多, 降水量少, 风力小, 光照较弱, 易形成逆温; 同时, 哈尔滨市处于蒙古冷高压前部, 往往在中下层大气中会形成下沉气流, 导致大气层结构稳定, 大气对流不活跃, 这些因素均不利于城市区域大

气污染物的扩散^[23]。

降雪时间为2014年12月1日凌晨,降雪量为8 mm,采集时间为当日08:00,依据功能区划分,在哈尔滨市共设置9个采样点,分别为商业交通混合区(3个)、居民区(1个)、市内公园(1个)、工业区(2个)、郊区(1个),采样点周围为开阔区域。采样点分布及具体信息如图1、表1所示。



图1 哈尔滨市市区采样点分布

Fig.1 Locations of sampling sites in Harbin

表1 哈尔滨市市区采样点情况

Tab.1 Description of sampling situation in Harbin

采样点编号	纬度(N)	经度(E)	代表功能区
S1	126°36'41"	45°46'28"	商业交通混合区
S2	126°35'49"	45°45'27"	商业交通混合区
S3	126°38'08"	45°45'20"	商业交通混合区
S4	126°40'42"	45°45'09"	居民区
S5	126°31'37"	45°42'18"	郊区
S6	126°38'18"	45°42'28"	市区公园
S7	126°47'48"	45°42'48"	农村
S8	126°42'57"	45°49'51"	工业区
S9	126°43'43"	45°45'03"	工业区

1.2 样品采集

为避免样品受人为及其他环境状态条件干扰,所有样品均在降雪结束短时间内完成采集。样品采用人工收集的方法,采样时用一次性毛刷、不锈钢铲和锡箔纸等工具,直接采集表层雪样,装于8 L不锈钢桶内,将采集完成的样品桶密闭后,尽快带回到国际持久性有毒物质联合研究中心实验室(IJRC-PTS),待桶中的样品自然融化(需1~2 d不等),倒入1 L棕色样品瓶,密封后冷藏保存,待进一步处理。试验中所用到的玻璃仪器、采样工具以及盛装雪样的不锈钢桶在使用前,均用丙酮溶液反复浸泡并用超纯水和正己烷清洗多次。

1.3 试剂和标样

所需有机溶剂丙酮、正己烷、二氯甲烷、异辛烷

均为农残级,购于美国J. T. Baker公司;净化用硅胶柱,购于Dikma公司;无水硫酸钠为分析纯,购于天津光复化学试剂厂,无水硫酸钠与硅胶柱均用马沸炉灼烧冷却后使用。PAHs混合标样,购于美国Supelco公司,内含16种US-EPA优先控制的PAHs:萘(Nap)、蒽(Acy)、二氢蒽(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒾(Ant)、荧蒾(Fla)、芘(Pyr)、苯并[a]蒾(BaA)、蒽(Chr)、苯并[b]荧蒾(BbF)、苯并[k]荧蒾(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP)、二苯并[a,h]蒾(DahA)、苯并[ghi]芘(BghiP)。4种代标为naphthalene-D8, fluorene-D10, pyrene-D10, perylene-D12均购于美国Supelco公司。

1.4 样品预处理

在样品中加入4种代标及100 mL二氯甲烷后,液相萃取,得到萃取液230 mL,萃取液经过旋转蒸发仪浓缩后,在活化硅胶层析柱内进行分离净化(依次加入7 g硅胶,3 g无水硫酸钠),用50 mL正己烷和二氯甲烷混合液(体积比1:1)淋洗后,浓缩氮气吹脱至0.4 mL,转移至1.5 mL样品瓶,加内标100 μL,定容至0.5 mL,用于GC-MS检测分析。

1.5 样品分析

PAHs的检测由安捷伦6890N GC和5973 MS完成,色谱柱型号为HP-5MS,规格为60 m × 0.25 mm × 0.25 μm。升温程序为:柱温90℃保持1 min,然后以10℃/min升温至180℃,保持1 min,再以3℃/min升至280℃,保持20 min。离子化方法采用EI电离源(70 eV),扫描方式为全扫描。

1.6 质量控制与质量保证

样品的预处理及仪器分析工作均在IJRC-PTS实验室进行,操作过程经过严格质量控制,为检验操作污染,过程中设置空白试验进行对照,分析结果表明:在操作过程中,有少量的Phe污染,其余均未检出,4种代标的回收率在73%~92%之间。文中给出的数据均经代标回收率和空白校正。

1.7 变异系数

雪中PAHs含量变异性的强弱可用变异系数(Coefficient of variation, C_v)进行表征,计算式为

$$C_v = \sigma / \mu$$

式中 σ ——雪中PAHs含量标准差

μ ——雪中PAHs含量平均值

$C_v \leq 0.1$ 为弱变异, $0.1 < C_v < 1$ 为中等变异, $C_v \geq 1$ 为强变异。由于消除了测量尺度和量纲的影响,因此 C_v 可以更为客观地反映数据的离散变异程度, C_v 越大,表明雪中PAHs含量的差异越明显,反之亦然。

2 结果与讨论

2.1 PAHs 的污染状况

2.1.1 PAHs 的总体污染水平

表 2 为哈尔滨市降雪样品中 16 种 PAHs 质量浓度。9 个采样点 PAHs 的总质量浓度范围为 33.2 ~ 2 306.6 ng/dL, PAHs 总质量浓度平均值为

1 144.38 ng/dL, 比杭州市降雪样品中的平均浓度高^[24], 并且远高于祁连山冰川积雪中 PAHs 浓度, 这可能与城市区域污染物的来源复杂、以及不利的扩散条件有关; 而与美国 Minneapolis (712.57 ng/dL) 和 Fairbanks (164.50 ng/dL) 2 座城市降雪中 PAHs 浓度相比较^[25-26]。样品中, 浓度最大值出现在 S1 (商业交通混合区), 浓度最小值则出现在 S5 (郊区)。

表 2 哈尔滨市降雪中 16 种多环芳烃的含量 (质量浓度)

Tab.2 Concentrations of 16 kinds of PAHs in snow of Harbin

ng/dL

化合物	采样点								
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
Nap	386.8	192.7	79.2	51.6	2.2	43.6	83.8	100.7	71.1
Acy	96.9	34.9	19.7	9.8	0.1	10.8	21.0	14.9	30.3
Ace	21.2	13.9	7.7	4.0	0.9	5.8	12.3	6.8	6.7
Flu	111.7	64.1	36.9	19.4	0.4	21.8	52.7	33.8	25.1
Phe	561.5	357.6	234.2	119.3	8.7	136.1	498.1	252.6	130.6
Ant	31.0	31.6	20.2	6.4	0.2	12.6	32.0	19.0	18.6
Fla	314.4	235.4	208.8	87.5	5.9	145.7	313.4	184.0	156.2
Pyr	204.5	155.2	129.6	51.1	5.4	102.2	225.2	160.7	106.2
BaA	67.0	56.3	34.4	16.0	0.7	29.2	49.9	69.2	29.4
Chr	162.6	123.9	100.1	46.4	3.5	74.7	162.9	232.1	70.3
BbF	150.1	65.5	64.8	26.9	1.1	42.6	71.5	88.4	52.9
BkF	62.2	73.9	46.9	20.8	0.9	46.0	62.6	41.8	65.0
BaP	82.7	57.0	42.2	23.3	0.6	40.3	49.7	93.6	33.6
IcdP	23.5	19.4	15.7	6.5	1.0	56.1	13.6	13.7	11.2
DahA	23.2	16.4	14.7	9.9	0.5	15.9	17.6	16.6	11.9
Bghip	7.3	68.5	59.7	29.6	1.1	48.5	57.7	7.2	39.7
总质量浓度	2 306.6	1 566.3	1 114.8	528.6	33.2	832.0	1 724.1	1 335.0	858.8

2.1.2 PAHs 含量特征

哈尔滨市降雪中 16 种 PAHs 单体的含量分布如图 2 所示。16 种 PAHs 在各样品中检出率 100%, 但 PAHs 单体含量却有所不同, 其中 Phe、Pyr、Nap、Chr 的相对含量较高, 分别占总量的 22.31%、11.07%、9.83%、9.48%, 而 Ace、DahA、IcdP 的相对含量较低, 分别占总量的 0.77%、1.23%、1.56%, 这种分布规律与加拿大北极褐色雪事件研究结果类似^[27], 在北极样品中检测出的 Phe、Pyr、Nap、Chr 含量占 PAHs 总含量的 60.0%, Ace、DahA、IcdP 为 0.5%。Phe 在 16 种 PAHs 中含量最高, 质量浓度为 8.7 ~ 561.5 ng/dL, 周虹等^[19]对海螺沟新降雪中 PAHs 的研究中也有相近结果, 马万里等^[1]对哈尔滨市冬季大气气相中 PAHs 的研究也表明, Phe 为含量最高的 PAHs。Phe 主要来源于煤和生物质的低温燃烧, 可用于探寻 PAHs 的来源^[23]。BaP 在 16 种 PAHs 中致癌性最强, 在本研究中, 检测出 BaP 的质量浓度为 0.6 ~ 93.6 ng/dL, 平均质量浓度为 47.0 ng/dL, 远高于我国对于生活饮用地表水资源中 BaP 质量浓度标准限值 (2.8 ng/L),

如果融雪直接进入饮用水源, 将可能会直接影响城市饮水安全, 对人体健康造成危害。

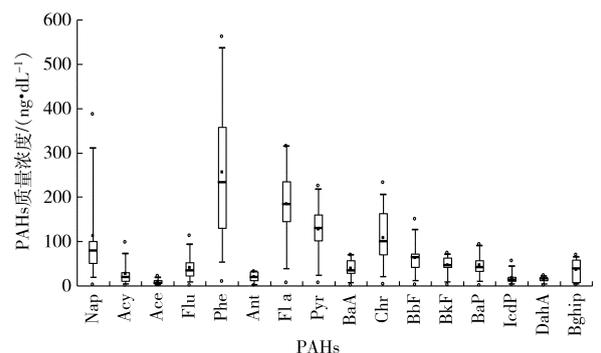


图 2 PAHs 单体浓度分布特征

Fig.2 Content distribution characteristics of PAHs concentrations

注: 图中矩形表示 PAHs 25% ~ 75% 数据量的含量范围; 上下误差线之间表示 PAHs 5% ~ 95% 数据量的含量范围; 上下空心圆形表示 16 种 PAHs 各单体数据的最小值和最大值; 矩形框中的横线表示中位数; 黑色实心方点表示算术平均值

哈尔滨市降雪中不同环数 PAHs 含量组成分布特征如图 3 所示, 其主要部分为分子量小、低环数的 PAHs, 与杭州市降雪中 PAHs 研究结果类似^[24];

3环和4环的PAHs占总量的66.8%~77.3%,与哈尔滨市大气气相中所占比例相比略低^[1]。3~4环PAHs相对分子质量较小,蒸汽压较高,挥发能力较强;5环和6环PAHs占总量的15.1%~29.9%,高环数PAHs挥发性较差,lg K_{ow} 值较高,易附着在颗粒物中,由于雪的比表面积较大,表面吸附能力强^[29],大气中的颗粒相PAHs可以通过降雪而沉降于地表。

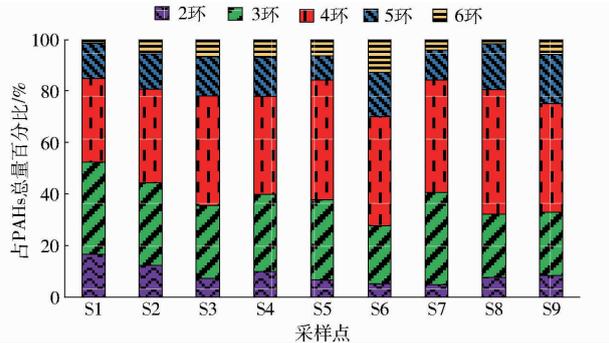


图3 哈尔滨市降雪中不同环数PAHs分布特征

Fig.3 Distribution characteristics of PAHs with different rings in snow of Harbin

2.2 PAHs的空间分布特征

2.2.1 PAHs的空间分布水平

哈尔滨市不同功能区降雪中PAHs的含量分布如图4所示,在各采样点中16种PAHs的总质量浓度为:农村1724.1 ng/dL,商业交通混合区1662.6 ng/dL,市区公园832.0 ng/dL,居民区528.6 ng/dL和郊区33.2 ng/dL,与大气中PAHs的研究结果相似^[1]。其中,商业交通混合区与农村是郊区PAHs浓度的50倍,差异性显著,污染源和大气扩散条件可能是影响各功能区降雪样品中PAHs浓度的主要原因:农村地区冬季主要以燃煤和秸秆燃烧来取暖,导致了农村和城市PAHs的排放量差异很小^[30],甚至高于城市整体PAHs浓度水平。交通商业混合区位于城市繁华区域,交通发达,区域内污染源较多,交通源和燃煤源为该功

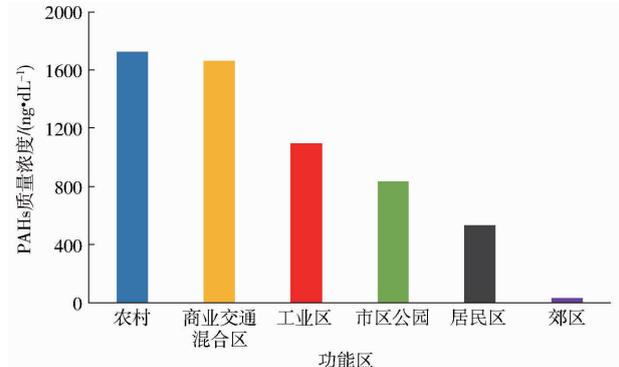


图4 哈尔滨市不同功能区降雪中PAHs的总浓度

Fig.4 Total concentrations of PAHs in snow from different functional areas of Harbin

能区的主要来源。在工业区中,煤的燃烧和工业活动可能是该功能区PAHs含量相对较高的主要原因。图5为哈尔滨市冬季多年风向频率图,风向数据来源于中国气象数据网,通过计算得到2004—2013年每年11月一次年2月份的冬季风向频率,由图5可知哈尔滨市冬季的主导风向为西南偏西,PAHs可以附着在悬浮细颗粒物上,因此可以随着细小颗粒物进行短距离或长距离的传输。郊区位于城市的上风向,采样区域空旷,附近污染源较少,采样位置和城市风向等因素可能是郊区在5个功能区中PAHs浓度最低的原因。

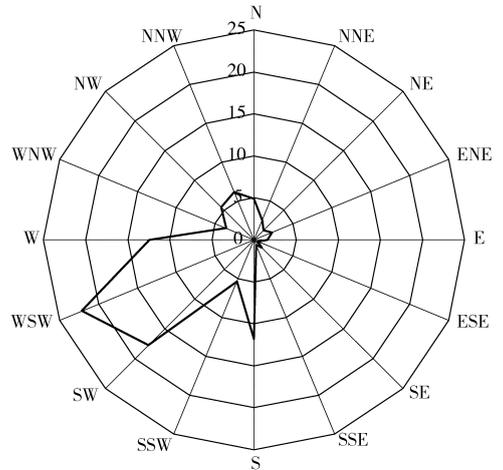


图5 哈尔滨市冬季多年风向频率分布

Fig.5 Map of wind rose in winter of Harbin for years

2.2.2 PAHs的空间变异特征

降雪中PAHs的变异特征如图6所示,降雪样品中3~4环PAHs处于中等变异,2环PAHs表现为强变异。由于PAHs的物理化学差异以及排放源的不同,降雪中不同环数PAHs的 C_v 差异较大,从总体趋势上看,除5环PAHs外, C_v 随着环数的增加而减小。PAHs的来源相对广泛,根据对其指纹图谱的研究,不同排放源呈现的排放特征有所差异。2~3环PAHs易挥发,不易降解,化石燃料的燃烧以及化工产品的制备中均会产生低环数的PAHs,这些因素导致了2~3环PAHs在不同采样点的含量差异

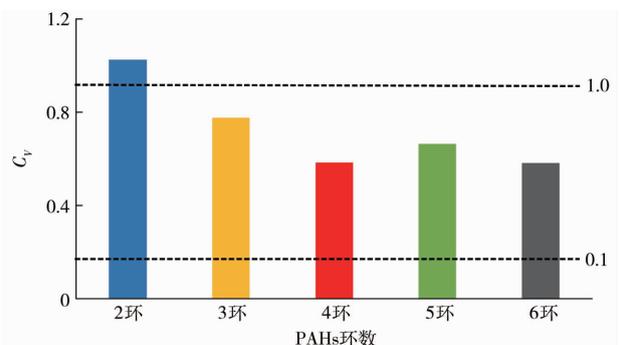


图6 哈尔滨市降雪中PAHs的变异特征

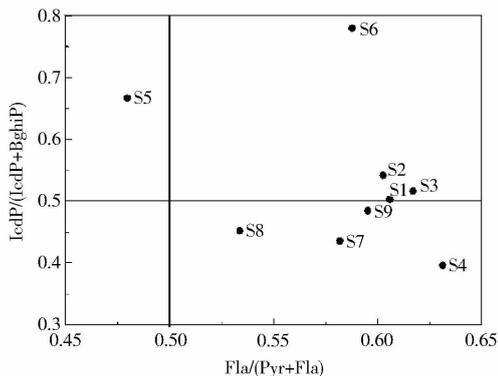
Fig.6 Coefficient of variation of PAHs in snow of Harbin

性明显。其他环数 PAHs 相对稳定,有研究发现,煤的高温燃烧产生的 PAHs 以 4~6 环为主,哈尔滨市供暖方式以集中供热为主,在城市的部分区域仍存在小锅炉供暖,农村地区用散煤燃烧取暖,这可能是高环数 PAHs 存在空间差异的原因。 C_v 反映了降雪中 2~6 环 PAHs 的离散程度,同时可以对 PAHs 的来源解析提供参考。

2.3 PAHs 来源解析

2.3.1 比值法

许多学者认为,可以利用相同分子量和相似特征结构 PAHs 之间的比值来判断污染来源。GUINAN 等^[31]用菲/蒽 (Phe/Ant) 和荧蒽/芘 (Fla/Pyr) 的比值来判断 PAHs 的来源。当 Phe/Ant 小于 10 时认为燃烧产生的 PAHs,而 Fla/Pyr 大于 1 且比值接近 1.4 时为燃煤源,Fla/Pyr 比值接近 1 时为木材源;石油成因的 PAHs, Phe/Ant 比值大于 10,而



Fla/Pyr 的比值小于 1。而 Fla/(Fla + Pyr) 和 IcdP/(IcdP + BghiP) 常用来区分 PAHs 来自煤、石油或植物的不完全燃烧, YUNKER 等^[32]的研究结果表明,当 Fla/(Fla + Pyr) 的比值大于 0.5 时,认为煤和生物质的燃烧产生了 PAHs, Fla/(Fla + Pyr) 的比值小于 0.4 时,说明 PAHs 来源于石油的燃烧, Fla/(Fla + Pyr) 的比值介于 0.4~0.5 之间时,表明液化化石燃料的燃烧产生了 PAHs; 当 IcdP/(IcdP + BghiP) 比值大于 0.5 时, PAHs 来源于煤和生物质的燃烧。在本研究的 9 个样本点中, Fla/Pyr 的范围为 0.92~1.71, 平均值为 1.41, Phe/Ant 的范围为 7.02~43.5, 平均值为 16.65; IcdP/(IcdP + BghiP) 的范围为 0.40~0.78, 平均值为 0.53, Fla/(Fla + Pyr) 的范围为 0.48~0.62, 平均值为 0.58, 比值法分析结果如图 7 所示。通过以上比值分析可知, 哈尔滨市降雪中的 PAHs 主要源于煤和生物质的燃烧。

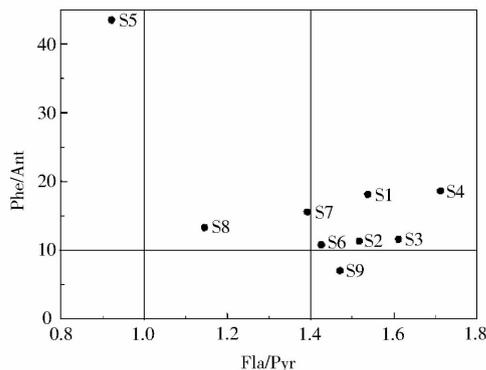


图 7 样品中 PAHs 的比值

Fig. 7 Ratio of PAHs in different samples

2.3.2 因子分析法

通过比值法分析,定性得到哈尔滨的降雪中 PAHs 的来源,由于 PAHs 的种类较多,并且每种 PAHs 的物理化学性质差异较大,进一步对 9 个样本点中的数据进行因子分析。根据特征值大于 1 的提取原则,得到 2 个主因子,方差贡献率分别为 72.2% 和 12.1%。解释了原始数据信息的 84.3%,因此用这 2 个因子分析 PAHs 的来源是可行的。由于 Nap 和 Chr 具有较大的波动性,对其他组分的分析有干扰,因此计算中去除这 2 组数据。图 8 为哈尔滨市降雪中 PAHs 的主因子载荷图。

对方差极大旋转后的因子载荷矩阵进行分析,在第 1 主因子中,载荷较高的 Phe、Ant、Fla、Pyr 主要来源于煤炭和生物质的燃烧^[33];在第 2 主因子中 BghiP 载荷较高, BghiP 是汽车尾气排放的标志组分^[33],由此判断该因子为交通源。

综合比值法与因子分析法,降雪中 PAHs 主要来源于煤、生物质的燃烧以及汽车尾气的排放。哈尔滨能源结构仍然以燃煤为主,清洁燃料使用比例

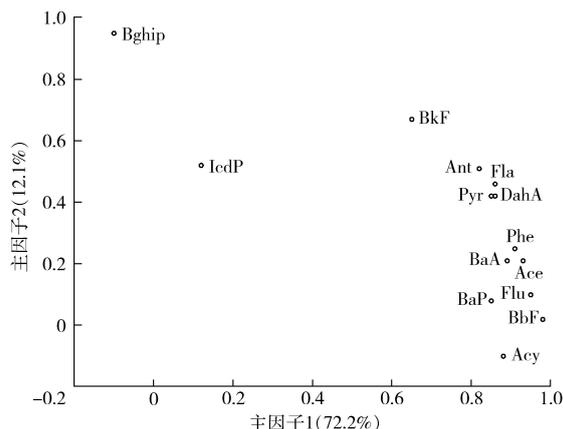


图 8 哈尔滨市降雪中 PAHs 主因子载荷图

Fig. 8 Rotated principle component plot of PAHs in snow of Harbin

低,工业和采暖期用煤量大,据统计哈尔滨市每年燃煤消费量为 3 300 万 t,燃煤量占能源消耗的 70% 以上,而供暖燃煤则占燃煤总量的近 50%^[34],燃煤供暖锅炉除尘率较低,冬季产生的污染会更多;而在城区周围的村镇中,以原煤和生物质燃烧取暖方式较

普遍,并且多为小烟筒低空排放,污染较为严重,而当次年积雪融化时,PAHs 会迁移至土壤,抑制种子生长,影响植物光合速率^[35]。另外,交通源的高贡献率则与哈尔滨市机动车保有量的快速增长直接相关,目前哈尔滨市机动车总量已超过 150 万辆,并以每年 10 万辆的速度增长,尾气污染日趋严重,尤其是冬季受环境及气候条件的影响更为严重。

3 结论

(1)在哈尔滨市降雪中,16 种 US - EPA 优先控制 PAHs 均有检出,PAHs 的总平均质量浓度为 1 144.38 ng/dL,各采样点检出的 PAHs 主要以 3~4 环化合物为主,其中,单体中以 Phe 含量最高。

(2)PAHs 在不同功能区含量差异明显,农村与商业交通混合区是郊区 PAHs 浓度的 50 倍,煤和生

物质燃烧加重了农村地区降雪中 PAHs 的污染,这势必会对春季作物生长造成无法挽回的影响。PAHs 的物理化学性质差异和排放源的不同,造成了 C_v 值的不同,使不同环数 PAHs 在各采样点间存在含量差异。

(3)运用特征化合物比值法与因子分析法对哈尔滨市降雪中 PAHs 的来源进行了解析,2 种方法判定一致,并能够有效地用于雪中 PAHs 的源解析。结果表明,哈尔滨市 PAHs 主要来源为煤和生物质的不完全燃烧、汽车尾气的排放等。

(4)对哈尔滨市降雪中 PAHs 的研究结果可为我国北方城市环境质量评价提供参考,也可为进一步研究大气、降雪、土壤的迁移机理及生态风险评估作重要的科学依据。

参 考 文 献

- 1 马万里,李一凡,孙德智,等. 哈尔滨市大气气相中多环芳烃的研究[J]. 环境科学,2009,30(11):3167-3172.
MA W L, LI Y F, SUN D Z, et al. Gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in Harbin air[J]. Environmental Science, 2009, 30(11):3167-3172. (in Chinese)
- 2 GARBAN B, BLANCHOU H, MOTELAY-MASSEI A, et al. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(34):5395-5403.
- 3 NEMIROVSKAYA I A. Organic compounds in the snow-ice cover of eastern Antarctica[J]. Geochemistry International, 2006, 44(8):825-834.
- 4 HERBERT B M J, HALSALL C J, VILLA S, et al. Polychlorinated naphthalenes in air and snow in the Norwegian Arctic: a local source or an Eastern Arctic phenomenon? [J]. Science of the Total Environment, 2005, 342(1-3):145-160.
- 5 WEI L, CHEN W, WANG H, et al. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in rural and urban areas of northern China[J]. Environmental Pollution, 2014, 192:83-90.
- 6 TAO S, CUI Y H, XU F L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin[J]. Science of the Total Environment, 2004, 320(1):11-24.
- 7 HONDA K, MIZUKAMI M, UEDA Y, et al. Residue level of polycyclic aromatic hydrocarbons in Japanese paddy soils from 1959 to 2002[J]. Chemosphere, 2007, 68(9):1763-1771.
- 8 PING L, JIA C, DIAO X, et al. Spatial distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface seawater from Yangpu Bay, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 93(1-2):53-60.
- 9 YU W, LIU R, XU F, et al. Environmental risk assessments and spatial variations of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Yangtze River Estuary, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 100(1):507-515.
- 10 NA G, LIU C, ZHEN W, et al. Distribution and characteristic of PAHs in snow of fildes Peninsula[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(9):1445-1451.
- 11 武子澜,杨毅,刘敏,等. 城市不同下垫面降雨径流多环芳烃(PAHs)分布及源解析[J]. 环境科学,2014,35(11):4148-4156.
WU Z L, YANG Y, LIU M, et al. Distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban rainfall runoff[J]. Environmental Science, 2014,35(11):4148-4156. (in Chinese)
- 12 韩景超,毕春娟,陈振楼,等. 城市不同下垫面径流中 PAHs 污染特征及源解析[J]. 环境科学学报,2013,33(2):503-510.
HAN J C, BI C J, CHEN Z L, et al. Pollution characteristics and source identification of PAHs in urban runoff from different surfaces[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013,33(2):503-510. (in Chinese)
- 13 陆辉,魏文寿,崔彩霞,等. 乌鲁木齐市东南郊一次降雪过程的化学组成及其悬浮态颗粒形态特征[J]. 环境科学,2014, 35(4):1223-1229.
LU H, WEI W S, CUI C X, et al. Chemical characteristics and insoluble particulates' surface morphology of a snowfall process in the southeastern suburb of Urumqi[J]. Environmental Science, 2014,35(4):1223-1229. (in Chinese)
- 14 王静,朱利中. 交通干线空气中多环芳烃的干、湿沉降[J]. 中国环境科学,2005,25(4):471-474.
WANG J, ZHU L Z. Preliminary exploration of fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air of dry, wet deposit[J]. China Environmental Science, 2005,25(4):471-474. (in Chinese)

- 15 MARINAITE I I, SEMENOV M Y, SEMENOVA Y V, et al. Revealing the origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban snowpack[J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2016, 36(2):169–181.
- 16 WANIA F, HOFF J T, JIA C Q, et al. The effects of snow and ice on the environmental behaviour of hydrophobic organic chemicals[J]. *Environmental Pollution*, 1998, 102(1):25–41.
- 17 MEYER T, YING D L, WANIA F. Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides during snowmelt within an urban watershed[J]. *Water Research*, 2011, 45(3):1147–1156.
- 18 BIZZOTTO E C, VILLA S, VAJ C, et al. Comparison of glacial and non-glacial-fed streams to evaluate the loading of persistent organic pollutants through seasonal snow/ice melt[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(7):924–930.
- 19 周虹, 曹银铃, 余朝琦, 等. 贡嘎山海螺沟新降雪中多环芳烃的组成差异及来源解析[J]. *应用化工*, 2014, 43(1):175–177.
ZHOU H, CAO Y L, YU Z Q, et al. Hailuoguo new composition of PAHs in snow differentiation and source apportionment[J]. *Applied Chemical Industry*, 2014, 43(1):175–177. (in Chinese)
- 20 李全蓬, 王宁练, 武小波, 等. 青藏高原冰川雪冰中多环芳烃的分布特征及其来源研究[J]. *中国科学: 地球科学*, 2010, 40(10):1399–1409.
- 21 KUOPPAMÄKI K, SETÄLÄ H, RANTALAINEN A L, et al. Urban snow indicates pollution originating from road traffic[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 195:56–63.
- 22 盖新杰, 贾春明, 郑铁力, 等. 北方降雪对大气中有机污染物的净化[J]. *环境与健康*, 1995, 12(6):257–259.
- 23 王盛坤, 胡晓径. 哈尔滨市大气污染基本特征及其变化分析[J]. *林业科技情报*, 2010, 42(1):111–112.
WANG S K, HU X J. Basic characteristics of air pollution and the change analysis in Harbin City[J]. *Forestry Science and Technology Information*, 2010, 42(1):111–112. (in Chinese)
- 24 陈宇云, 朱利中. 杭州市多环芳烃的干、湿沉降[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(7):1720–1723.
CHEN Y Y, ZHU L Z. The dry, wet deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in Hangzhou City[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(7):1720–1723. (in Chinese)
- 25 AND T P F, EISENREICH S J. Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota [J]. *Environmental Science Technology*, 1998, 32(12):1771–1778.
- 26 GOUIN T, WILKINSON D, HUMMEL S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in air and snow from Fairbanks, Alaska[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2010, 1(1):9–15.
- 27 WELCH H E, MUIR D C G, BILLECK B N, et al. Brown snow: a long-range transport event in the Canadian Arctic[J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, 25(2):280–286.
- 28 DOMINE F, CINCINELLI A, BONNAUD E, et al. Adsorption of phenanthrene on natural snow[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(17):6033–6038.
- 29 黄业茹, 狄一安, 施钧慧, 等. 北京、东京、筑波大气中有机污染物组成研究[J]. *环境科学研究*, 2001, 14(1):4–8.
HUANG Y R, DI Y A, SHI J H, et al. PAHs and normal-alkanes in urban air of Beijing, Tokyo and Tsukuba[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2001, 14(1):4–8. (in Chinese)
- 30 LIU S, TAO S, LIU W, et al. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in North China: a winter-time study [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(24):8256–8261.
- 31 GUINAN J, CHARLESWORTH M, SERVICE M, et al. Sources and geochemical constraints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of two northern Irish Sea-loughs[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, 42(11):1073–1081.
- 32 YUNKER M B, MACDONALD R W, VINGARZAN R, et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(4):489–515.
- 33 SIMCIK M F, EISENREICH S J, LIOY P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(30):5071–5079.
- 34 哈尔滨统计局. 哈尔滨统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2014.
- 35 李玉龙. 土壤中多环芳烃的迁移转化规律及其对植物生长的影响[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
LI Y L. Migration regularity of PAHs in soil and its effect on plant growth[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015. (in Chinese)