

分类号: X131.1

单位代码: 10422

密 级:

学 号: 201211972



山东大学

SHANDONG UNIVERSITY

硕士学位论文

Thesis for Master Degree

(专业学位)

论文题目: 自由对流层大气 PM_{2.5} 中 PAHs 的浓度特征及
远距离传输的影响

Concentrations of PAHs in PM_{2.5} and Influences of Long-range
Transport within the Free Troposphere

作 者 姓 名 杨 敏 敏

学 院 名 称 环 境 科 学 与 工 程 学 院

专 业 名 称 环 境 工 程

指 导 教 师 王 艳 教 授

合 作 导 师

2015 年 5 月 18 日



原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名： 杨敏敏 日期： 2015.5.18

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解山东大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权山东大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名： 杨敏敏 导师签名： 王表 日期： 2015.5.18

目录

摘要..... I

ABSTRACT..... III

符号说明..... V

第 1 章绪论..... 1

 1.1 PM_{2.5} 的来源与危害..... 1

 1.2 多环芳烃的性质和分类..... 2

 1.3 多环芳烃的来源和危害..... 3

 1.4 研究进展..... 5

 1.5 研究内容..... 8

 1.6 研究意义..... 8

第 2 章采样与分析..... 9

 2.1 采样点基本概述..... 9

 2.1.1 庐山站..... 9

 2.1.2 衡山站..... 9

 2.2 样品采集与分析..... 11

 2.2.1 采样..... 11

 2.2.2 样品预处理与化学分析..... 11

 2.3 质量保证和质量控制..... 12

第 3 章 高山大气 PM_{2.5} 中 PAHs 的污染水平..... 13

 3.1 庐山大气 PM_{2.5} 中 PAHs 污染特征..... 13

 3.1.1 PAHs 浓度的基本特征 13

 3.1.2 云雾和降雨对 PAHs 浓度的影响 16

 3.2 衡山大气 PM_{2.5} 中 PAHs 的浓度水平..... 16

 3.2.1 PM_{2.5} 中 PAHs 基本浓度特征..... 16

 3.2.2 沙尘暴对衡山 PM_{2.5} 中 PAHs 浓度的影响..... 19

 3.3 不同站点分析比较..... 20

第 4 章 PM_{2.5} 中 PAHs 污染源解析..... 22

 4.1 相关性分析..... 22

4.2 比值分析法.....24

4.3 主因子分析法.....27

4.4 小节总结.....30

第 5 章 自由对流层远距离传输的影响.....32

5.1 比值分析和 HYSPLIT 的应用32

5.2 远距离传输对庐山 PM_{2.5} 和 PAHs 的影响.....33

5.3 远距离传输对衡山 PM_{2.5} 和 PAHs 的影响.....35

5.4 小结.....39

第 6 章 研究结论及展望.....40

6.1 研究结论.....40

6.2 展望.....41

参考引文.....42

致谢.....51

发表论文.....52

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English.....	III
Symbol Description	V
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Source and Damage of PM _{2.5}	1
1.2 Characters and Classification of PAHs.....	2
1.3 Source and Damage of PAHs	3
1.4 Studies on PAHs	4
1.5 Contents of This Research	7
1.6 Importance of This Research	8
Chapter 2 Sampling and Experimental Analysis	9
2.1 Description of Sampling Sites	9
2.1.1 Description of Mount Lu	9
2.1.2 Description of Mount Heng	9
2.2 Sampling Collection and Analysis	11
2.2.1 Sampling Collection.....	11
2.2.2 Pretreatment and Chemical Analysis	11
2.3 Quality Control and Assurance.....	12
Chapter 3 Characteristics of PAH Concentrations in PM _{2.5} in High-altitude Mountain Sites.....	13
3.1 Concentration Characteristics of PAHs in PM _{2.5} at Mount Lu	13
3.1.1 Essential Characteristics of PAH Concentrations.....	13
3.1.2 Influences of Rain and Fog on PAH Concentrations	16
3.2 Concentration characteristics of PAHs in PM _{2.5} at Mount Heng	16
3.2.1 Essential Characteristics of PAHs.....	16
3.2.2 Influences of Sandstorm on PAH Concentrations.....	19
3.3 Comparisons with other sampling sites	20
Chapter 4 Emission Sources of PAHs in PM _{2.5}	22

4.1 Correlation Analysis.....22

4.2 Diagnose Ratio Analysis24

4.3 Principal Component Analysis.....27

4.4 Conclusion30

Chapter 5 Influences of Long-range Transport within the Free Troposphere.....32

5.1 Ratio Analysis and Hysplit32

5.2 Influences of Long-range Transport on Mount Lu33

5.3 Influences of Long-range Transport on Mount Heng35

5.4 Conclusion39

Chapter 6 Conclusions and Exception40

6.1 Conclusions.....40

6.2 Exception41

References.....42

Acknowledgements.....51

Publication52

摘要

多环芳烃是大气中广泛存在的持久性有毒物质,长期以来是政府和科研人员的关注焦点。为了了解中国南部高海拔地区 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的质量浓度、污染来源及远距离传输对高山大气的影响,本研究以庐山站为采样点,结合衡山站,对大气中 $PM_{2.5}$ 中的 PAHs 的污染特征进行了分析,为中国南部高海拔地区 PAHs 的浓度提供了实测数据,并且为污染控制提供了理论依据。

2012 年 3-5 月份在庐山利用中流量采样器采集 $PM_{2.5}$ 样品并进行分析测试,同时结合 2009 年衡山的观测数据,对我国南方自由对流层大气 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的浓度特征、污染源进行了研究,并讨论了自由对流层远距离传输的影响。结果表明庐山 $PM_{2.5}$ 中 $\Sigma 15PAHs$ 的平均质量浓度为 $160.24\mu g/g$, 浓度范围为 $63.86-427.97\mu g/g$, 浓度日均变化比较大。浓度最高的化合物是 BbF($23.04\mu g/g$), 最低的是 Ace ($1.46\mu g/g$), 且季节变化比较明显。3 月份浓度较高, 5 月份浓度偏低, 4 环和 6 环 PAHs 的浓度最高, 占总浓度的 52.15%, 而 2 环 PAHs 的浓度最低, 仅占总浓度的 10.18%。雨前或雾前特殊条件低环 PAHs (2-3 环) 浓度偏高, 而天气晴朗的条件下高环 PAHs (4-6 环) 浓度偏高, 温度高则 PAHs 的浓度偏低, 温度低则浓度偏高。衡山 $PM_{2.5}$ 中 $\Sigma 15PAHs$ 的平均质量浓度为 $77.99\mu g/g$, 范围为 $20.20-500.66\mu g/g$, 明显低于庐山的浓度。其中, 浓度较高的 PAHs 为 FluA ($9.39\mu g/g$), 浓度较低的是 DbA ($0.99\mu g/g$)。各环的浓度明显均低于庐山各环的浓度, 而且在衡山 3 环和 6 环 PAHs 浓度较高, 占总浓度的 51.85%, 3 环和 4 环浓度相近, 占总浓度比值最小的是 2 环和 5 环 PAHs。衡山采样期间, 在沙尘暴的影响下 PAHs 的质量浓度降低, 且 BaA、Chr 和 DbA 的浓度均低于检出限浓度。衡山和庐山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的浓度与国内外其他站点相比处于中等偏低的水平。

利用相关性分析、比值分析法和主因子分析法对庐山和衡山的来源进行解析, 对于庐山 3 环和 4 环 PAHs 来自同一排放源, 与 5 环和 6 环 PAHs 来自不同的排放源, 而 5 环和 6 环 PAHs 一部分来自相同的排放源, 2 环 PAHs 与其他几环均来自不同的污染源, 通过比值分析法和主因子分析得到庐山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的主

要来源是石油类燃料的热解和生物质燃烧。对于衡山，2 环 PAHs 与 3-6 环的来自于不同的排放源，3 环和 4 环 PAHs 来自同一排放源，3 环和 5 环 PAHs 一部分来自相同的排放源，还有其他的污染源，而 3 环和 6 环的来自不同的排放源，4 环和 5 环、4 环和 6 环 PAHs 可能来自同一排放源，5 环和 6 环来自于类似的排放源。比值分析法和特征化合物法（主因子分析）得到衡山生物质和煤燃烧是衡山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的主要来源，同庐山的结果一致。

利用 HYSPLIT 得到衡山和庐山特殊浓度样品的后推气流轨迹（72h），经分析得到当地排放源对高山站点 PAHs 的浓度影响较小，PAHs 的浓度远距离传输的影响较大。衡山和庐山均处于自由对流层内，自由对流层内远距离传输对高山站点污染物浓度的影响较大。

关键词： $PM_{2.5}$ PAHs 衡山 庐山 排放源 远距离传输 自由对流层

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are major persist toxic pollutants widely dispersed in the atmosphere and the focus of governments and researchers. The sampling station is located at Mount Lu and Mount Heng to analyze the concentrations of PAHs in $PM_{2.5}$. This study is focused on the concentration levels, emission sources of PAHs in $PM_{2.5}$ and influences of long range transport on the environment, which provided measured data of PAH concentrations in $PM_{2.5}$ in high area in southern China and theoretical basis for air pollution controls.

Particulate samples from the atmosphere with diameters of less than $2.5\ \mu m$ were collected at the top of Mount Lu from March to May in 2012 for analysis using a medium-volume PM air sampler. Concentrations, emission sources and influences of long-range transport were analyzed integrated with the data measured at Mount Heng. The result indicated that the total mass concentrations of $\Sigma 15$ PAHs were $160.24\ \mu g/g$ with a range from $63.86\ \mu g/g$ to $427.97\ \mu g/g$. The daily concentrations varied greatly. The predominant compound was BbF with a concentration of $23.04\ \mu g/g$ and the least was Ace ($1.46\ \mu g/g$). The characteristics of seasonal variation presented an obvious fluctuation, which the concentrations of PAHs were higher in March than those in May. For individual ring concentrations, 4- and 6-ring PAH concentrations were higher which contributed 52.15% to the total while the concentrations of 2-ring PAHs were the lowest accounting for only 10.18%. Levels of lower molecular weight (2-3 ring) PAHs were higher under special conditions (before rain and fog) while higher molecular weight (4-6ring) PAH concentrations were higher in sunny days. The total concentrations of PAHs in $PM_{2.5}$ were lower in higher temperature conditions and higher in lower temperature environment.

The total mass concentration of PAHs were $77.99\ \mu g/g$ ranging 20.20-500.66 $\mu g/g$ at Mount Heng, which were lower than those measured at Mount Lu obviously. The most abundant compound was FluA ($9.39\ \mu g/g$) and the lowest was DbA ($0.99\ \mu g/g$). Concentrations of individual ring PAHs were lower than those at Mount

Lu and the dominant were 3- and 6-ring PAHs accounting for 51.85% of the total. Concentrations of 3- and 4-ring PAHs were similar. Under the influence of the sandstorm during sampling at Mount Heng the mass concentrations of PAHs in $PM_{2.5}$ were decreased and the levels of BaA, Chr and DbA were below detections. The levels of PAHs in $PM_{2.5}$ of Mount Lu and Mount Heng were low to medium comparing with other stations.

Correlation analysis, diagnosis ratio analysis and principal component analysis were conducted to distinguish and identify emission sources of PAHs in $PM_{2.5}$ at Mount Lu and Mount Heng. The result suggested that 3- and 4-ring PAHs were probably emitted from the same sources different from 5- and 6-ring PAHs, while 5- and 6-ring PAHs were partly from a same emissions at Mount Lu. 2-ring PAHs were emitted from different emissions from others. Diagnosis ratio analysis and principal component analysis indicated that PAHs in $PM_{2.5}$ were mainly emitted from fuel and biomass combustion at Mount Lu. At Mount Heng 2-ring PAHs were also produced from different sources with 3-6 ring PAHs. 3- and 4-ring PAHs were from the same emission sources and 3- and 5-ring PAHs were partly emitted from a same source. PAHs with 3-ring and 6-ring were produced from different emissions while 4-and 5-ring or 4-and 6-ring were probably from the same emissions. The result of diagnosis ratio analysis and principal component analysis indicated that PAHs in $PM_{2.5}$ were emitted from combustion of coal and biomass at Mount Heng, which was similar with the result at Mount Lu.

The backward trajectories of 72h for special samples (higher and lower samples) were accumulated at Mount Lu and Mount Heng with Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) Model. Local emission sources had little effect on PAH concentrations while they were mainly influenced by pollutants brought through long-range transport. Mount Heng and Mount Lu were both within the free troposphere and concentrations of pollutants in high-altitude mountain site were influenced greatly within the free troposphere.

Keywords: PAHs, $PM_{2.5}$, Mount Heng, Mount Lu, Emission Sources, Long-range transport, Free troposphere

符号说明

PAHs —— 多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)

Nap —— 萘 (Naphthalene)

Ace —— 茚 (Acenaphthene)

Acy —— 茚烯 (Acenaphthylene)

Flu —— 芴 (Fluorene)

PhA —— 菲 (Phenanthrene)

AnT —— 蒽 (Anthracene)

FluA —— 荧蒽 (Fluoranthene)

Pyr —— 䓛 (Pyrene)

BaA —— 苯并(a)蒽 (Benzo[a]anthracene)

Chr —— 屈 (Chrysene)

BbF —— 苯并(b)荧蒽 (Benzo[b]fluoranthene)

BkF —— 苯并(k)荧蒽 (Benzo[k]fluoranthene)

BaP —— 苯并(a)䓛 (Benzo[a]pyrene)

InP —— 茚并(1,2,3-cd)䓛 (Indenol[1,2,3-cd]pyrene)

DbA —— 二苯并(a)蒽 (Dibenzo[a,h]anthracene)

BP —— 苯并(ghi)䓛 (Benzo(ghi)perylene)

第 1 章绪论

本章阐述了 $\text{PM}_{2.5}$ 和多环芳烃(PAHs)的性质、来源和危害等相关背景知识。首先概述了 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PAHs 的来源与危害；然后阐述了关于颗粒物 PAHs 的国内外研究进展；最后介绍了本文的研究目的、研究意义以及研究内容。

1.1 $\text{PM}_{2.5}$ 的来源与危害

$\text{PM}_{2.5}$ 是指空气动力学直径小于等于 $2.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒物，来源十分广泛，是大气环境中危害比较严重、化学组份复杂的污染物之一，是造成现在雾霾严重污染天气的罪魁祸首，是目前最关注的环境污染问题之一。美国EPA规定 $\text{PM}_{2.5}$ 的年均浓度限值为 $35\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，日均浓度为 $12\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；世界气象组织（WHO）的空气质量标准将 $\text{PM}_{2.5}$ 年均浓度和日均浓度限值分别规定为 $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $25\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；而我国于2012年2月才首次将 $\text{PM}_{2.5}$ 列入环境空气质量标准，年均浓度和日均浓度二级限值分别为 $35\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $75\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。 $\text{PM}_{2.5}$ 的来源可分为天然源和人为源两大类，污染源会直接排放颗粒物或者前体物，前体物在大气中发生化学反应生成颗粒物^[1]。其中人为来源主要是指燃料（包括煤炭、木材、汽油等化石燃料）燃烧过程中产生的烟尘颗粒物、飞灰等，各种工业生产过程中排放的原料或产品微粒，汽车排放出来的含铅化合物等；天然源来源包括地面的扬尘、森林火灾燃烧的产物、火山爆发释放的火山灰、海浪溅出的浪沫以及植物的花粉、孢子等。 $\text{PM}_{2.5}$ 是多种有害物质的载体，很多有毒的有机污染物可以附着在颗粒物上，如PAHs、PCBs等，随着颗粒物进入人体，导致毒性加剧。大气颗粒物的消除通常有两种方式：干沉降和湿沉降。干沉降是指颗粒物在重力作用下沉降或者与其他物体碰撞后发生的沉降。湿沉降则是通过降雨、降雪等使颗粒物从大气中去除的过程。但是研究发现湿沉降对半径 $2\ \mu\text{m}$ 左右的颗粒物没有明显的去除作用^[2]。因而 $\text{PM}_{2.5}$ 可能会随大气运动被输送到几百公里甚至上千公里以外的地方去，造成更大范围、更加严重的污染。

大气颗粒物的化学组成非常复杂，其中与人类活动密切相关的成分有离子成分、痕量元素成分和有机成分，本论文主要研究颗粒物上有机成分的特征。在有

机颗粒物所包含的的各种有机物中，毒性较大的是多环芳烃（PAHs）^[2]。颗粒物的形态、大小以及组成均与人的健康密切相关。飘浮在大气中的颗粒物很容易被吸入并沉积在支气管和肺部，粒子越小，越容易通过呼吸到进入肺部^[3]，所以 $PM_{2.5}$ 的危害性要大于 PM_{10} 和 TSP，美国 EPA 早在 1997 年就证明了颗粒物浓度与呼吸系统和心血管疾病之间明显变的联系，得到了同样的结果^[4]。颗粒物进入人体后在沉积部位上对组织发生的作用或影响由其化学组成所决定。由于粒径小的粒子上含有的有毒物质比大的粒子上的多，因此细颗粒物 $PM_{2.5}$ 对健康的危害性更大，如以小粒子上吸附的的苯并（a）芘为代表的多环芳烃进入人体后能引发细胞发生癌变。此外由于 $PM_{2.5}$ 的粒子直径接近光波长，因此会降低能见度，还能够参与大气中各类化学反应，直接或者间接的影响能见度、气候变化等。美国国家航天局（NASA）在 2010 年 9 月公布了一张全球 $PM_{2.5}$ 浓度分布图如图 1-1（a），由图可以看出全球 $PM_{2.5}$ 浓度最高（图中红色区域）的地方是北非、东亚和中国，如图中（b）所示的中国具体分布图可以看出在中国华北、华东和华中全部地区 $PM_{2.5}$ 浓度是全球最高的。

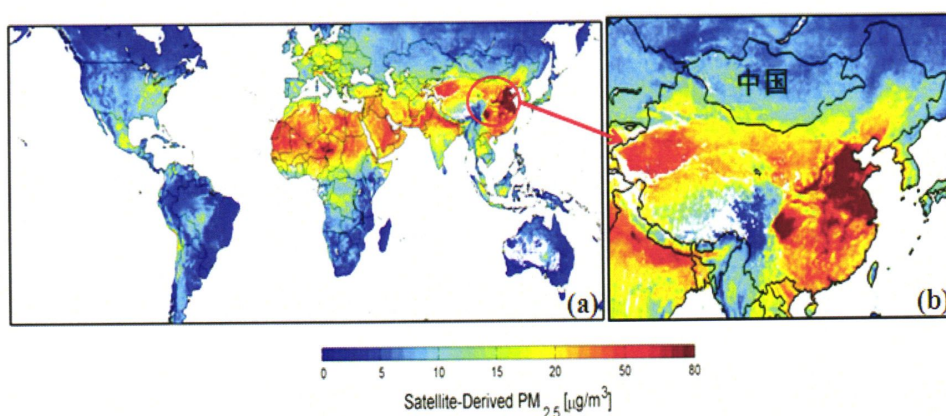


图 1-1 全球和中国 $PM_{2.5}$ 浓度分布图（来自美国国家航天局 NASA）

1.2 多环芳烃的性质和分类

19 世纪 80 年代以来中国工业和经济的快速发展，导致多种污染物的排放量增加，包括多环芳烃。多环芳烃（PAHs）是由两个或多个苯环彼此耦合在一起或者是若干个苯环和戊二烯耦合在一起的半挥发性有机化合物。一般情况下，随着多环芳烃分子量和苯环的增加，饱和蒸汽压和挥发性逐渐减弱，但随着分子量

的增加, 辛醇-水分配系数增加, 所以高环多环芳烃更容易吸附在有机质含量较高的颗粒物中, 而低环的多环芳烃则挥发性较高。多环芳烃一旦进入大气中, 就会在气相和颗粒相中进行重新分配, 大多数低环的 PAHs (2-3 环) 集中在气相中, 而高环的多环芳烃 (4-6 环) 则富集在颗粒相中, 大气颗粒物中含有 PAHs 的量较多^[2, 5]。根据 PAHs 含有的苯环的数量可以将本研究中 16 种 PAHs 分为两类: 一类是低环 PAHs (LMW), 是指含有 2-3 个苯环的低分子量 PAHs, 另一类是含有 4-6 个苯环的高分子量的 PAHs (HMW), 这些高分子量的 PAHs 与燃烧过程排放有很大的关系^[6], 而且这些化合物的致癌性和致畸性对生物器官毒性很强^[7, 8]。其中 PAHs 是普遍存在大气、土壤、水、生物物质中的半挥发性有机污染物, 主要来自人为排放源, 一方面是指化石燃料 (煤、石油) 和生物物质的不完全燃烧产物, 中国是煤炭能源消耗大国, 并且也是世界上石油消耗量最大的国家, 此外在中国农村生物物质燃烧 (秸秆燃烧) 很多, 虽然近几年已得到控制, 但是仍有大量的秸秆没有经过处理直接燃烧, 产生大量的 PAHs; 另一方面 PAHs 主要来自汽车排放、汽油挥发及其燃烧产物和有机物质的热解等^[9], 即为石油源。

1.3 多环芳烃的来源和危害

PAHs在大气、水、土壤以及沉积物等环境中广泛存在, 主要来源是化石燃料 (包括煤、石油等) 和有机质的高温分解和不完全燃烧, 还有一部分来自生物质的燃烧。多环芳烃的主要来源包括天然源和人为源, 天然源包括森林自然火灾、生物合成和火山爆发, 空气中大部分的多环芳烃来自人为源。人为源主要有两个:

(1) 高温热解, 即化石燃料 (包括煤和石油) 和生物质的不完全燃烧, 还包括汽车尾气, 主要由工业生产排放源、交通工具尾气、日常生活污染源等; (2) 石油类排放源, 即石油等化石燃料在开采、生产、运输和使用过程中的泄露挥发等排放。在中国, 大量的人口和快速发展的经济都会增加能源的消耗, 如今中国已经成为世界上煤炭和石油消耗量最大的国家之一, 中国也成为PAHs排放量最大的国家。尤其是冬季燃煤取暖会产生大量的多环芳烃, 其中2013年我国煤炭消耗量就达到了36.1吨, 2007年16种多环芳烃的全球排放量约为504Gg, 其中60.5%和12.8%分别来自居民/商业生物物质燃烧和汽车尾气^[10], 如煤炭/石油/生物燃料燃烧、炼焦、垃圾焚烧、汽车燃油燃烧和工业排放^[11]。除此之外, 厨房燃烧排放对

PAHs的排放量也有很大的贡献^[12, 13]。

由于多环芳烃附着在颗粒物上可以随着大气运动进行远距离传输^[14, 15]、在环境中的持久性^[16, 17]和普遍性^[18-20]，是对人类健康危害极大的持久性有毒物质。经过动物毒性实验研究，多环芳烃具有致癌性、致畸性和致突变性^[21, 22]，已证实PAHs中有较强致癌性的为苯并(a)芘^[23-25]，被列入我国的环境空气质量标准^[26]，有活化致癌性的化合物有苯并(a)蒽、屈、苯并(e)芘、苯并(j)荧蒽和茚并(1,2,3-cd)芘等。长期以来多环芳烃受到世界各国的重视，现在已经被很多国家列入到了重点污染物的名单中，在美国环保局(US EPA)公布了129种优先控制污染物，其中就包含16种PAHs^[27]；联合国环境规划署(United Nations Environment Programme, UNEP)在进行持久性有机毒物区域评价(Regionally-based Assessment of Persistent Toxic Substances)时重点关注PAHs类污染物^[28]。

颗粒物中多环芳烃的浓度与颗粒物的直径大小密切相关，尤其是高分子量的多环芳烃，研究发现多环芳烃主要存在于细颗粒物中(如PM_{2.5})^[29-31]。因此对PM_{2.5}中的多环芳烃尤其重视，由于PM_{2.5}的直径较小，可以随着呼吸一起进入呼吸系统，停留在细小的支气管和肺泡中。Kim等(2012)研究了PM_{2.5}与PM_{2.5}中的化合物与疾病之间的关系，结果发现PM_{2.5}中的化合物短期内可能会直接导致心血管疾病，长期内会导致呼吸系统疾病^[32, 33]。虽然低环的多环芳烃的致癌性和致畸变较差，但是他们可以同其他的污染物发生化学反应生成毒性更大的物质^[34]。此外，PM_{2.5}的生命周期为几天甚至几周，因此颗粒物会随着大气运动传输到几千里外的地方^[35]，PM_{2.5}以及其中的有害物质扩大了其影响范围。近几年，随着人口和经济的快速发展，尤其在发展中国家，导致大国能源消耗大量增长^[36]。能源消耗产生的污染物对于环境是一个很大的挑战。在众多的污染物中，PAHs是潜在的危害物质，对生物器官具有毒性危害^[37, 38]。根据在中国和相邻的国家持久性物质毒性的评估，得到PAHs无论是在区域性还是全球性污染中尤其重要^[39]。因此鉴于其毒性和污染的广泛性，国内外学者对PAHs的研究一直很关注，分析大气中多环芳烃的浓度、组分、分布和潜在来源很有必要，以更好的控制空气污染。

1.4 研究进展

目前环境领域研究主要是指气相、颗粒相（降尘）、土壤、沉积物以及水等介质中的 PAHs 的研究。国内外对于大气中多环芳烃的研究主要集中在城市、郊区环境空气中的多环芳烃的浓度水平、分布特征、排放源解析、健康风险评价、污染防治研究以及远距离传输模型的研究等方面。对于大气中 PAHs 的研究可以追溯到上世纪 70 年代欧美地区，1933 年 Cook JM 等从焦油中分离出苯并（a）芘并证明其具有强烈的致癌性^[40]，1976 年三十多种 PAHs 已被发现具有致癌性，PAHs 成为国内外研究的热点。而国内对于多环芳烃的研究起步较晚，且与国外的研究水平还存在一定的差距。目前，环境空气中的研究主要集中在气相和颗粒相（TSP、PM₁₀ 和 PM_{2.5}）中多环芳烃的研究和分析，在中国大部分 PAHs 的研究集中在东部城市，经济发达、工业化和城市化的都会导致空气污染^[41, 42]。本论文主要针对细颗粒物 PM_{2.5} 中的 PAHs 进行研究分析。

(1) PAHs 浓度水平和组分分布特征方面的分析，研究地点大部分集中在城市或郊区，而时间变化主要表现在季节变化上，环境空气中的 PAHs 的浓度水平和分布特征，主要是由其自身的性质和采样的环境所决定的。早在 1993 年 Merce Aceves 就对巴塞罗纳环境空气中暖季和冷季的颗粒物样品中的 PAHs 分别进行了分析，并对粒径和 PAHs 浓度的关系进行研究，得到 PAHs 在小于 0.5μm 的颗粒物中浓度最高，而且在暖季季节波动比较小^[43]；闫雨龙等对太原市 PM_{2.5} 的 PAHs 的季节变化和昼夜变化进行了研究分析，其中冬季 PM_{2.5} 中 PAHs 的浓度最高，其次是春季，夏季浓度最低，对于昼夜变化来说，冬季和春季昼夜变化较明显，且均是晚间的浓度要高于日间浓度，此外还得到颗粒相的 PAHs 的浓度与温度变化相关性很强，即温度越高 PAHs 浓度越低^[44]。刘书臻等非采暖期间在河北与京津唐地区 42 个采样点研究了大气中 PAHs 的污染特征，郊区的浓度均值为 67.18ng/m³，城市采样点的均值为 86.70ng/m³，4-6 环是颗粒相中的主要化合物，2-3 环主要分布在气相中^[45]。孔令军等对哈尔滨和五大连池进行城市和农村地区观测 PAHs 的研究，哈尔滨和五大连池大气中 PAHs 的平均浓度分别为 100ng/m³ 和 116.8ng/m³，说明农村和城市污染相差不大，且气态 PAHs 以低环的为主，颗粒相的以高环为主^[46]。白云鹤等对东莞市大气颗粒物中的 PAHs 的污染特征进行了研究，得到年平均值范围为 120-203 ng/m³，低环 PAHs 夏季占总成分

比例组成变化比冬季低, 东莞市 PAHs 的污染情况比北京、上海、广州等大城市严重。王文涛在北京 2008 年奥运会期间控制排放源和不控制排放源两种情况下研究 PAHs 的浓度变化, 控制排放源的情况下 PAHs 的浓度降低 26.6% 到 77.9%^[42]。

(2) 对于 PAHs 来源方面的研究也是研究热点之一, 在欧洲城市地区, PAHs 的主要来源是汽车尾气排放、供热木材和煤炭燃烧排放, 比如金属冶炼过程等固定源排放^[47], 在中国大量的研究表明 PAHs 主要来源于汽车尾气排放、生物质(煤炭和木材)燃烧、化石燃料挥发等。此外, Bernd R.最近通过利用三甲基苯作为示踪物发现大气颗粒物中的 PAHs 不仅仅来源于内燃机燃烧排放, 工厂废气排放和高温热解产物, 还来源于塑料制品室外燃烧(包括烧烤)、废渣填埋等^[48]。文献资料中关于来源解析方面主要的研究方法有同位素比值法、特征化合物法、比值分析法、化学质量平衡法(CMB)和多元统计法等。Kumata 等利用 ^{14}C 的相对丰度对日本东京生物质燃烧对大气颗粒物中 PAHs 的贡献进行了研究, 其结果与比值法中芴/(芴+苊)的比值得到的结果一致^[49]; 多元统计法是一种受体模型, 长期以来多种形式的因子分析(主因子分析)在污染源解析方面应用较多^[50], 李炯等在全省能源消耗数据的基础上利用受体模型主因子分析法(PCA)和 CMB 法结合多元线性回归(MLR)对城市地区 PAHs 的来源进行分析, 得到冬季排放源主要是固体燃料的燃烧、汽车废气排放, 春季和夏季主要污染源则是秸秆的燃烧, 本文还分析 PAHs 季节变化规律, 得到冬季 PAHs 的浓度要高于夏季, 每月最高值可以达到最低值的 3 倍^[51, 52]。在不同的排放源中 PAHs 特征化合物的比值不同, 利用不同比值判断污染源是最常用的源解析方法之一, Yunker 等人总结了大量的源谱数据, 得到了 $\text{AnT}/(\text{PhA}+\text{AnT})$ 、 $\text{FluA}/(\text{FluA}+\text{Pyr})$ 、 $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$ 和 $\text{InP}/(\text{InP}+\text{BP})$ 比值判定依据, 由于分析测定的不确定性和环境过程的复杂性, 虽然该方法判定标准不严格, 但是其简单、易计算适用于大气颗粒物中的 PAHs 污染源的初步判断、快速识别; 段菁春等在广州灰霾期间和非灰霾期间研究了颗粒物 PM_{10} 中 PAHs 的污染特征和排放源, 利用比值法对大气颗粒物中 PAHs 的来源进行分析, 得到冬季灰霾期间 PAHs 的污染程度较重, 夏季机动车排放是主要排放源, 而冬季主要来源是机动车和燃煤, 其中机动车中柴油车尾气排放占的比例较大^[53];

(3) 健康风险评价越来越受到重视, PAHs 中苯并(a)芘已被证实具有严重的致癌性, PAHs 其他组分也先后被发现具有致癌性和致畸性, 因此 PAHs 对人类身体健康的影响也日益受到关注, 健康风险评价是近几年中国比较关心的热点, 当前最常用的健康风险评价的两个方法是等效 BaP 法和终生致癌风险评价, Jung 等^[54] 提出的以 BaP 为参照的致癌等效因子(TEF)和致突变等效因子(MEF)来计算颗粒相中的等效致癌浓度和等效致畸变浓度^[55, 56], 2014 年王瑞霞等对济南大气中的颗粒物 PAHs 进行了健康风险评价, 得到致癌等效浓度和致突变等效浓度分别为 11.914 和 9.904 ng/m³, 分别为单一 BaP 浓度的 5.84 倍和 4.85 倍^[57]; 段菁春在非灰霾和灰霾的研究中进行健康风险评价结果表明, 灰霾期间剧毒物质苯并(a)芘平均浓度为 8.64ng/m³, 而非灰霾期间浓度较低为 3.64 ng/m³, 冬季灰霾期间 PAHs 的等效毒性 BEQ 值为 13.0, 污染较严重, 对人体健康威胁比较大; 王伟等在广州城市地区对降尘中的 PAHs 进行了健康危险评价, 终生致癌风险(the incremental lifetime cancer risk, ILCR) 95%置信度下对成年人是 2.92×10^{-6} , 对儿童是 3.03×10^{-6} , 在 10^{-4} - 10^{-6} 之间, 有潜在危害性^[58]。陈等在台湾高雄港对 PAHs 进行对人类潜在毒性和生物影响分析^[59]; 夏忠欢和张远等在太原对 PAHs 进行毒性评价^[60, 61]; Suzuki 等对孕妇产前接触 PAHs 对人体健康影响也进行了研究^[62]。

(4) 对于模型方面的研究, 当前主要集中在两方面, 一方面污染源解析模型, 一方面是远距离传输模型。张远等对比三种受体模型分析 29 个采样点 PAHs 的污染源, PMF 模型、Umix 模型和 PCA-MLR 模型, 三种模型得到的结果一致^[61]。远距离传输模型的研究主要是基于美国 NASA 的后推气流轨迹软件 HYSPLIT 和气象资料, 研究气团传输过程对大气污染物浓度的影响, 南京大学丁爱军教授对于这方面研究较多^[63-65], 本文也是利用该模式来进行研究。

对于其它介质中 PAHs 的研究也有很多, 如 Baumard 等对海洋沉积物和海洋产品中 PAHs 浓度水平和来源进行研究^[66, 67], Zakaria 和张祖林等对马来西亚和通惠河沉积物中 PAHs 的浓度分布的研究^[68, 69], 陶澍等在天津对土壤颗粒物和蔬菜中 PAHs 进行研究^[70]。

1.5 研究内容

本论文主要包括以下三个方面：

1. 我国南部高山大气 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的浓度特征的研究；

分别分析庐山和衡山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的浓度水平和组分分布特征，并与国内外其他研究进行比较，得到我国南部高海拔大气 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的污染水平。

2. 我国南部高山大气 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的来源解析；

在本文中利用相关性分析、比值分析法和主因子分析法分别对庐山和衡山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的来源进行解析，得到南部高山站点的排放源。

3. 自由对流层远距离传输对污染物浓度的影响。利用 HYSPLIT 和美国 NASA 海洋局气象资料，结合庐山和衡山特殊样品的浓度变化，研究自由对流层远距离传输对高山大气污染物浓度的影响。

1.6 研究意义

本文研究中国南部高海拔站点庐山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的浓度，结合衡山站点 PAHs 的浓度，为国内外该领域的研究者提供了中国南部高海拔地区细颗粒物 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 浓度水平，为研究自由对流层大气传输规律提供了实测数据。通过源解析得到衡山和庐山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的主要污染源，找到影响中国南部大气中 PAHs 的主要排放源，针对排放源及时提出控制污染措施。此外，衡山和庐山是中国南部典型两座高山，海拔高度分别为 1269m 和 1165m，是研究大气远距离传输和跨界传输的极佳地理位置，是研究自由对流层内远距离传输对高山大气污染物的影响的理想站点，为研究区域性污染物传输提供理想条件。

第 2 章 采样与分析

本章主要介绍本论文的采样点概况，介绍高山站点的采样背景、条件，颗粒物 PAHs 样品的采集、前处理与化学分析的方法。

2.1 采样点基本概述

2.1.1 庐山站

庐山位于中国江西省北部，九江县以南，星子县以西，第一大河长江中下游南岸、中国第一大淡水湖鄱阳湖湖滨，是座地垒式断块山。自东北向西南延伸约 25 公里，宽约 15 公里，占地面积 302 平方千米。庐山虽处于中国亚热带东部季风区域，但是山高谷深，具有鲜明的山地气候特征。虽然山顶常年风速较大，但很少出现沙尘现象，因此，本地对山顶大气颗粒物含量的贡献不会太大。本研究设在庐山山顶的气象站，气象站位于庐山北部牯岭地区东西谷之间的牯牛背山顶之巅，海拔 1165 米，东经 $115^{\circ}59'$ ，北纬 $29^{\circ}35'$ 如图 2-1。此地距离牯岭镇高约 60 米，北可观九江城廓，南指汉阳峰顶，视野开阔，周围没有更高的建筑物和树木阻挡，气流畅通，且没有较多的人在附近活动，因此排除了周边环境对样品的影响，是理想的气象观测站点。且该站海拔高度恰好位于自由对流层与边界层交汇处，是研究自由对流层污染物传输的理想站点。

2.1.2 衡山站

衡山位于中国南部湖南省中部，衡阳市南岳区，又称南岳，横跨北纬 $27^{\circ}02' \sim 27^{\circ}22'$ 和东经 $112^{\circ}32' \sim 112^{\circ}58'$ ，如图 2-1 所示。衡山南起回雁峰，北止岳麓山，共 72 座山峰，其中最高峰为祝融峰，海拔高度 1289.8m，气候垂直差异大。衡山位于亚热带季风湿润气候区，但因地势高峻，山地气候特征明显。衡山可以受到来自西南部西伯利亚气流的影响，也可能受到来自中国南部珠江三角洲和东部沿海城市气流的影响；衡山的山脉都是东西走向，因此为南北气流的传输提供了便利通道，可以反映来自各个方向气流的情况，所以不论从气候特点还是地理

位置，衡山具有一定的区域代表性^[71]。虽然衡山不如东部沿海城市工业发达，但是最近几年其城市化和工业化也飞速增加^[72]。衡山本次研究采样站点位于南岳高山气象站，采样点的地理位置为东经 112°42′，北纬 27° 18′，海拔 1265.9m，气象监测站位于最高峰东侧，周围没有高大的建筑物，且常年只有气象站固定的工作人员，因此此处采集的样品没有受周边环境的影响，而且站点高度恰好处于自由对流层与边界层附近，是研究自由对流层污染物传输的理想位置。

在很多情况下，多环芳烃可以随着大气运动，传输到距离排放源很远的地方，扩大了污染区域。庐山和衡山海拔高度分别为 1165 米和 1269 米，均处于自由对流层内，受本地排放的污染物的影响较小，为研究自由对流层内污染物的传输的提供理想平台。

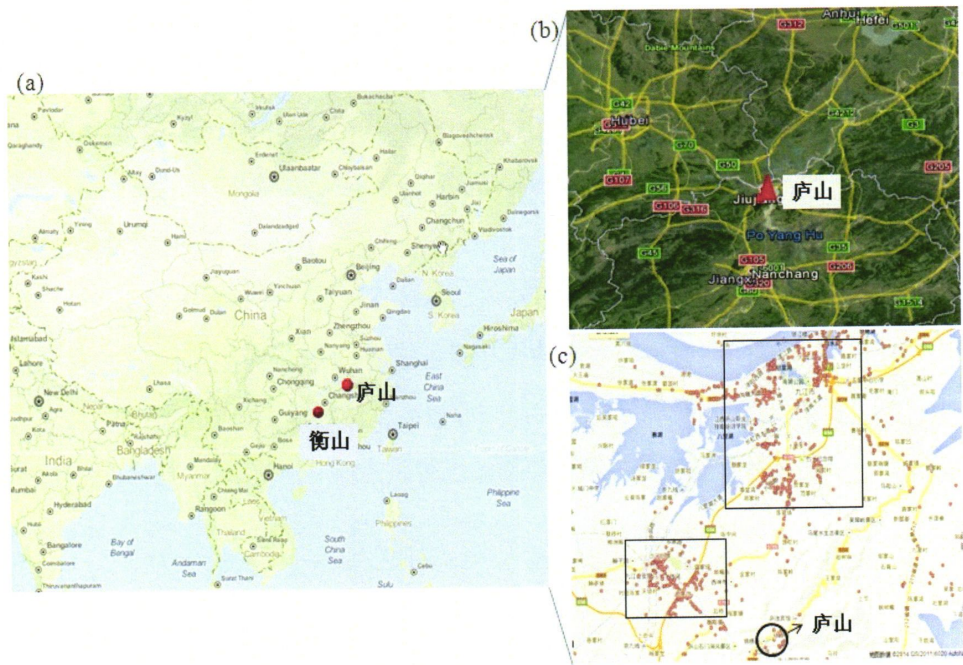


图 2-1 庐山和衡山地理位置图 (a) 以及庐山周围高速公路 (b) 和工业区 (c) 的分布图。

2.2 样品采集与分析

2.2.1 采样

本研究采用高纯度石英纤维滤膜（ ϕ 90mm, Munktell, 瑞士）来采集PM_{2.5}样品，采样前对石英膜进行前处理：在马弗炉中600℃高温煅烧3-4h，以除去石英膜上附着的有机物，然后在恒温20℃，相对湿度50%的条件下平衡24h，最后用十万分之一天平（Mettler Toledo DeltaRange, 瑞士）连续两次称重（差小于0.04mg），装入洁净铝箔袋中密封备用，采样后用差量法计算颗粒物的质量。

采样仪器利用武汉天虹TH150A型中流量颗粒物采样器和PM_{2.5}采样切割头，校正采样流量为100 ml/min，样品采集时长设定为23.5h，但是遇到雨天或者大雾天气，则暂时停止采样，为防止采样过程中沉积的灰尘反弹被气流带走而影响测量的准确性，每周都要对仪器切割头进行清洗和涂凡士林。

2012年春夏季3月18日-5月20日在庐山进行野外实验，其中用于测量PAHs有效样品40个。采样后的石英膜放入铝箔袋中密封，并存于-20℃的冰箱中冷冻保存，采样结束后立即运往实验室进行化学分析。2009年春夏季3-5月的39个衡山样品是历史数据，本研究仅对数据进行分析。

2.2.2 样品预处理与化学分析

本研究分析两个高山站点颗粒物样品。先在恒温恒湿条件下称重，计算颗粒物样品的浓度；然后利用快速溶剂萃取仪进行萃取，对萃取液进行浓缩，最后利用GC-MS进行分析。由于两次测量时间相差较久，预处理与化学分析方法略不同，根据美国EPA TO-13和8270对PAHs的分析方法为基础进行分析。

对于衡山采集的PM_{2.5}石英膜，剪取1/4样品膜，称重计算其占全膜的比例，剪碎后放入快速溶剂萃取仪（DIONEXASE 3000）的萃取池中，萃取条件为：萃取溶剂为丙酮和正己烷1:1；萃取温度为100℃；压力为1500psi；预加热时间为3min；加热时间为5min；静态萃取5min；30%溶剂冲洗，两次循环，萃取效率达到90%以上。萃取液先用旋转蒸发仪（LABORTA 4000）水浴加热，旋转蒸发至10ml左右，然后用氮吹仪（N-EVAP 112）经温和氮吹浓缩至约1ml，最后用正己烷定

容到1ml。浓缩的样品最后用日本岛津公司的气质联用仪 GC-MS (SHIMADZU 2010 plus) 进行化学分析, 毛细管柱为DB-5MS (60m×0.25mm×0.25μm), 载气为高纯氮气。对于庐山颗粒物样品膜, 同样经过称重, 剪碎后利用快速溶剂萃取仪 (DIONEX ASE 350), 萃取条件与衡山样品相同。然后萃取液直接用快速溶剂萃取仪(Biotage Turbo Vap II)进行氮吹、蒸发。浓缩条件: 氮气压力为0.3-0.4MPa, 水浴加热温度为25℃。最后浓缩至约1ml, 用二氯甲烷溶液定容至1ml。庐山样品直接采用快速溶剂萃取仪浓缩, 相比于衡山样品减少了旋转蒸发的步骤, 利于提高样品的回收率。浓缩液利用岛津气象色谱质谱连用仪GC/MS进行定性定量分析。色谱条件为: 进样体积为1μl, 离子源温度为200℃, 进样温度300℃, 传输线温度为250℃。升温程序: 初始温度40℃, 保持4min, 然后以8.0℃/min的速率快速升温至300℃, 保持10min, 一个样品的分析时间为46.5min。

1997年, EPA颁布了129种优先检监测污染物, 均是有毒有害或对人体健康有严重影响的化合物, 这其中就包括了16种PAHs, 本研究采用内标定量法测定PM_{2.5}中PAHs的浓度, 这16种优先控制污染物PAHs为: 萘(Nap)、蒎(Ace)、蒎烯(Acy)、芴(Flu)、菲(PhA)、蒽(AnT)、荧蒽(FluA)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、屈(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蒽(DbA)、苯并[ghi]芘(BP)。我国也在1996年就将BaP列入环境空气质量标准规定(GB3095-1996)中, 规定BaP日均浓度限值为0.01μg/m³。

2.3 质量保证和质量控制

本研究的 PAHs 分析通过 QA/QC 检验, 实验过程中 PAHs 在萃取、浓缩和分析过程中加入硝基苯-d5, 2-氟联苯和对-三联苯-d14 为替代物, 加标回收率分别为 71%-101%和 83.3-100.3%, 均符合 USEPA8270 的要求。实验过程中用的萃取池、样品瓶等均用有机溶剂清洗去除有机成分, 空白样品随颗粒物样品同时进行前处理和化学分析, 在数据处理过程减去空白样品的浓度。测量方法采用内标法, 提高了测量的准确度, 进样前在每个样品中均加入菲-d10 为内标物。16 种 PAHs 标准溶液 (2.0mg/L) 根据需要稀释成六个浓度, 根据样品分析方法进行测量, 得到的 PAHs 组分标准曲线相关系数 R² 范围为 0.9935-0.9999。

第 3 章 高山大气 PM_{2.5} 中 PAHs 的污染水平

3.1 庐山大气 PM_{2.5} 中 PAHs 污染特征

3.1.1 PAHs 浓度的基本特征

PAHs 对人类有明显的致癌、致畸和致突变作用，而且在大多数情况下细颗粒物中的 PAHs 的危害更显著。由于排放来源和气象条件的影响，样品中每一种 PAH 的浓度变化也很大。本次实验对颗粒物样品中的 16 种 EPA 规定的优先污染物进行了测定，其中 NAP 挥发性比较强，在分析颗粒物时极易挥发^[73]，而且空气中和载气 He 中也含有少量的萘，因此其浓度受外界因素影响比较大，在颗粒物中分析时只分析了其他 15 种 PAHs，很多其他研究也是如此^[74, 75]。

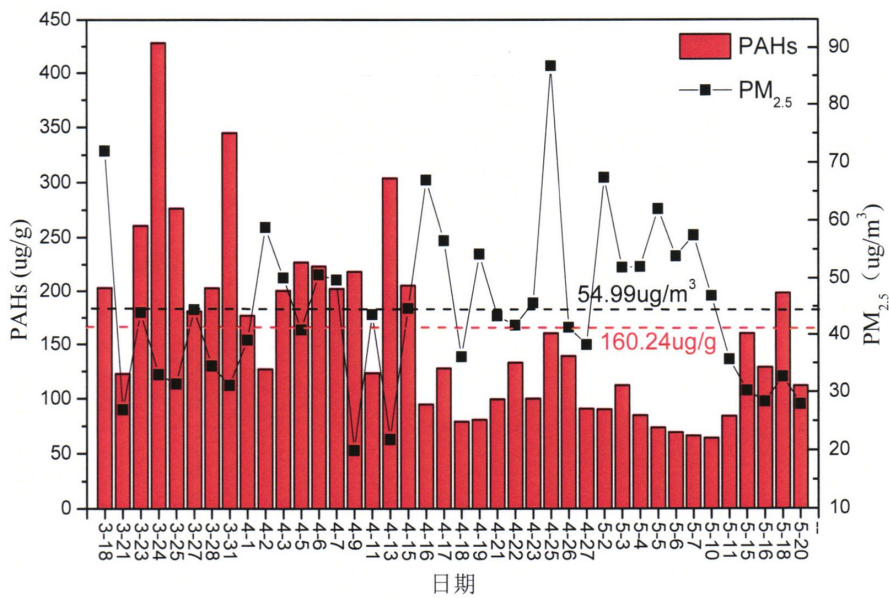


图 3-1 庐山 2012 年春季 PM_{2.5} 以及 PM_{2.5} 中 PAHs 的日均浓度

2012 年春季庐山 PM_{2.5} 以及 PM_{2.5} 中的 PAHs 的日均浓度变化如图 3-1 所示，由图中可以看出，颗粒物的浓度与 PAHs 的质量浓度变化没有呈现出规律性，其

中 4 月 25 日、3 月 18 日、4 月 16 日、5 月 2 日和 5 月 5 日样品 $PM_{2.5}$ 浓度较高，4 月 9 日、4 月 13 日、5 月 20 日、5 月 16 日和 5 月 15 日的颗粒物浓度较低。2012 年庐山 $PM_{2.5}$ 的平均浓度为 $54.99 \mu g/m^3$ ，浓度范围为 $19.99-86.81 \mu g/m^3$ ，略高于 2008 年泰山站的浓度 ($42.24 \mu g/m^3$)^[75]。 $PM_{2.5}$ 中 15 种 PAHs 的质量浓度如表 1 所示。总 PAHs 平均质量浓度为 $160.24 \mu g/g$ ，浓度范围为 $63.86-427.97 \mu g/g$ ，浓度日均变化比较大，其中浓度最高的化合物是 BbF，其次是 Pyr 和 BP，浓度分别是 $23.04 \mu g/g$ 、 $18.42 \mu g/g$ 和 $15.29 \mu g/g$ ，这些都是高环 PAHs，挥发性较差，较容易吸附在颗粒物表面；浓度最低的是 Ace，其次是 AnT 和 BaA，浓度分别是 $1.46 \mu g/g$ 、 $2.36 \mu g/g$ 和 $4.64 \mu g/g$ ，尤其是 Ace 的挥发性很强，温度较高时更容易挥发，不易附着在颗粒物表面。所以颗粒物中 PAHs 主要以高环的形式存在。由图 3-1 可知 PAHs 浓度较高的样品大部分出现在 3 月份，采样期间在 3 月 24 日、3 月 31 日、4 月 13、3 月 25 和 3 月 23 采集的样品浓度最高；而浓度较低的日期大部分出现在 5 月份，其中 5 月 10 日、5 月 7 日、5 月 6 日和 5 月 5 日的 PAHs 日均浓度最低。3 月份庐山气温明显低于 5 月份，暖季温度较高，利于半挥发性有机物的挥发，导致浓度偏低。测定的 15 种 PAHs 中 2-6 环的平均浓度以及各占比例如图 3-2 所示，其中在庐山 4 环和 6 环 PAHs 的浓度最高，占总浓度的 52.15%，2 环 PAHs 的浓度最低，仅占总浓度的 10.18%，因此综合 PAHs 组分的丰度和暖季冷季的浓度变化，得到 PAHs 在颗粒物中主要以高环的形式存在，主要原因是低环 PAHs 挥发性较强，不易附着在颗粒物上，而且颗粒物中 PAHs 的浓度受温度的影响比较大。

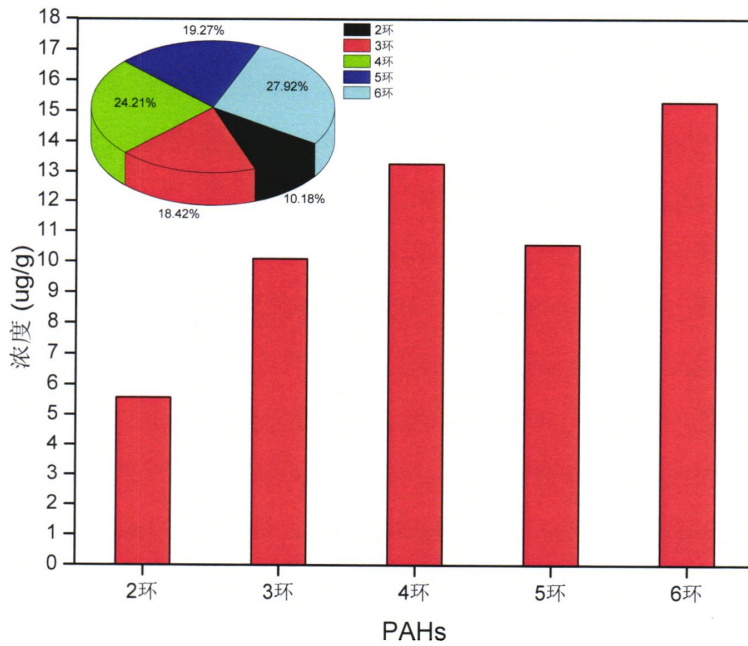


图 3-2 庐山 2-6 环 PAHs 的浓度及各环占得比例

表 1 庐山 2012 年春季大气 PM_{2.5} 中 PAHs 的质量浓度 (μg/g)

PAH	平均值	最大值	最小值	标准偏差
Ace	1.46	6.24	nd	1.80
Acy	9.73	38.24	nd	10.61
Flu	5.54	19.96	0.05	3.65
PhA	13.67	38.84	0.10	8.59
AnT	2.36	6.46	0.02	1.55
FluA	14.23	51.26	0.04	11.53
Pyr	18.42	45.58	0.09	10.04
BaA	4.64	22.13	nd	4.00
Chr	12.02	46.80	0.06	9.43
BbF	23.04	75.46	0.15	16.99
BkF	8.18	22.92	nd	4.97
BaP	10.15	35.34	nd	6.49
InP	14.84	32.48	nd	7.34
DbA	6.68	15.15	0.20	3.46
BP	15.29	34.78	6.64	7.39
SUM	160.24	427.97	63.86	107.82

nd-未检出

3.1.2 云雾和降雨对 PAHs 浓度的影响

PAHs 是半挥发性有机化合物, 其浓度和分布特征受很多因素的影响, 包括温度、气压、风向等气象条件, 排放源和大气湍流也有很大的影响。在本小节中主要讨论了气象因素, 主要是云雾和降雨对庐山云雾颗粒物中的 PAHs 的浓度的影响。庐山云雾天气较多, 对颗粒物中 PAHs 的浓度有一定的影响。如图 3-1 所示为 PAHs 的日均浓度变化, 浓度较高的样品出现在 3 月 24 日、3 月 31 日、4 月 13 日、3 月 25 日和 3 月 23 日, 大部分日期集中在 3 月份; 而浓度较低的日期大部分出现在 5 月份, 其中 5 月 10 日、5 月 7 日、5 月 6 日和 5 月 5 日的 PAHs 日均浓度最低, 从 3 月到 5 月日均浓度大致由高变低, 5 月 15-20 日浓度又变高。在庐山 3 月份气温明显低于 5 月份, 暖季温度较高, 利于半挥发性有机物 PAHs 的挥发, 导致暖季浓度偏低, 而冷季浓度偏高。此外根据庐山低环 PAHs (LMW, $\Sigma 2-3$ 环) 与高环 PAHs (HMW, $\Sigma 4-6$ 环) 浓度大小的关系挑出特殊样品进行分析。

通过浓度分析比较得到庐山 LMW 和 HMW 的 PAHs 浓度相差的不是特别大, 且在大部分样品中高环浓度较高, 其中 LMW 的浓度大于 HMW 的样品出现在 4 月 23 日、5 月 3 日、5 月 18 日和 5 月 20 日, 通过气象资料得到这几天采集的样品为都在白天采样, 且都是雨前和雾前的样品, 说明 LMW 的 PAHs 浓度较高与气象条件有密不可分的关系, 降雨前温度降低, 且大气水平运动较少, 降低了挥发性, 使低环的 PAHs 吸附在颗粒物上, 导致浓度比其它样品要高。高环 PAHs 大于 3 倍的低环的浓度的样品只有两个, 分别是 3 月 18 日和 3 月 21 日, 研究采样条件发现 3 月 18 和 3 月 21 日后推 72h 居民来自采样点的南方, 且采样时间均为白天采样, 采样期间均为晴天, 其它高环大于低环 PAHs 浓度的样品大部分也是在晴天采样, 说明天气较好的情况下高环 PAHs 的浓度较高。

3.2 衡山大气 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的浓度水平

3.2.1 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 基本浓度特征

衡山 2009 年春夏季节 $PM_{2.5}$ 以及 $PM_{2.5}$ 中的 PAHs 日均浓度变化如图 3-3 所

示。在图中可以看出，在 4 月 25 日和 26 日 $PM_{2.5}$ 的浓度明显偏高，调查气象资料得知这两天来自中国西北部的沙尘暴到达衡山地区，影响了衡山本地 $PM_{2.5}$ 的浓度。衡山 $PM_{2.5}$ 的平均浓度为 $63.37\mu g/m^3$ 要高于泰山 2008 年颗粒物的浓度 ($42.24\mu g/m^3$)^[75]，主要是由于采样期间沙尘暴使颗粒物浓度急剧增加，其中颗粒物浓度较高的样品出现在 4 月 25 日、4 月 26 日、5 月 30 日、5 月 7 日和 4 月 30 日，而在 4 月 28 日、5 月 21 日、5 月 10 日和 5 月 11 日采集的样品颗粒物浓度偏低。15 种 PAHs 的平均质量浓度为 $77.99\mu g/g$ ，范围为 20.20-500.66 $\mu g/g$ ，其中总 PAHs 日均浓度最高的日期是 5 月 4 日、4 月 27 日、5 月 3 日、4 月 9 日和 4 月 21 日，而日均浓度最低日期出现在 5 月 15 日、4 月 30 日、4 月 23 日、5 月 21 日和 5 月 31 日。PAHs 的日均浓度变化比较大，但是与庐山不同的是，庐山较高浓度或较低浓度时间比较集中，衡山 PAHs 日均浓度变化不规律，说明衡山样品采样不同的气候条件和排放来源对 PAHs 浓度的影响较大。

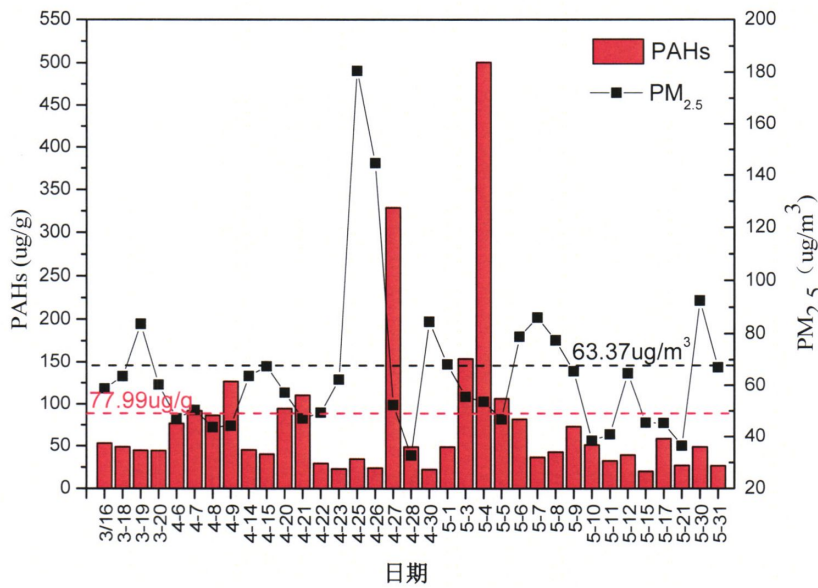


图 3-3. 衡山大气中 $PM_{2.5}$ 和总 PAHs 日均浓度变化

每一种 PAHs 的质量浓度如表 2 所示，其中浓度较高的 PAHs 为 FluA ($9.39\mu g/g$)、PhA ($9.33\mu g/g$)、BbF ($8.72\mu g/g$) 和 Pyr ($7.86\mu g/g$)，占总浓度近 50%；而浓度较低的化合物 DbA ($0.99\mu g/g$)、Ace ($1.16\mu g/g$)、AnT ($2.21\mu g/g$) 和 BaA ($3.28\mu g/g$)，仅占总浓度的 9.8%。衡山 2-6 环 PAHs 各环的平均浓度及各环占的比例如图 3-4 所示，各环的浓度明显均低于庐山各环的浓度，而且在衡

山 3 环和 6 环 PAHs 浓度较高，占总浓度的 51.85%，3 环和 4 环浓度相近，占总浓度比值最小的是 2 环和 5 环 PAHs，2 环挥发性比较大，不易附着在颗粒物上，浓度较低，而 5 环 PAHs 则与污染物的排放源有关。

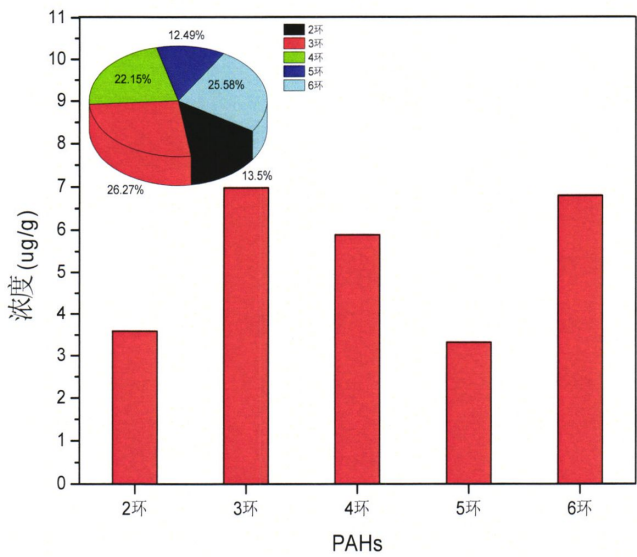


图 3-4 衡山 2-6 环 PAHs 浓度及各环所占比值

表 2.衡山春季大气中沙尘暴和非沙尘暴期间 PM_{2.5} 中 PAH 浓度 (μg/g)

PAH	平均值	最大值	最小值	标准偏差
Ace	1.16	2.39	0.30	0.57
Acy	5.13	34.91	1.32	5.49
Flu	4.46	30.04	0.67	4.70
PhA	9.33	31.69	1.52	6.37
AnT	2.21	8.12	0.82	1.45
FluA	9.39	71.21	nd	14.08
Pyr	7.86	61.91	nd	11.57
BaA	3.28	31.08	nd	6.79
Chr	5.11	57.07	nd	10.11
BbF	8.72	82.76	nd	15.30
BkF	4.45	22.67	nd	5.13
BaP	4.60	27.60	nd	6.08
InP	4.49	37.65	nd	7.37
DbA	0.99	12.96	nd	2.24
BP	6.79	54.01	nd	9.91
SUM	77.99	566.08	4.63	107.18

nd-未检出

3.2.2 沙尘暴对衡山 PM_{2.5} 中 PAHs 浓度的影响

在衡山采样期间,4月25日和26日来自中国西北部的沙尘暴到达衡山地区,由于沙尘暴的影响,如图3-5所示衡山气溶胶指数远大于非沙尘暴条件下的,说明沙尘暴对衡山地区的空气质量有很大的影响。其中,沙尘暴期间 PM_{2.5} 的浓度为 156.61 μg/m³, 浓度范围为 86.65-212.66 μg/m³, 而除去沙尘暴期间采集的样品, 其它样品的 PM_{2.5} 的平均浓度仅为 42.24 μg/m³, 浓度范围为 32.69-92.50 μg/m³, 由于沙尘暴的影响气溶胶系数明显大于非沙尘暴期间, PM_{2.5} 的浓度明显增加, 一定程度上降低了空气质量; 对于 PM_{2.5} 中的 PAHs, 沙尘暴期间采集的样品中 PAHs 平均浓度为 30.70 μg/g, 浓度范围为 23.79-40.15 μg/g, 相比于衡山 PAHs 的整体浓度要低很多。一方面是由于沙尘暴期间空气流动比较快, 一定程度上稀释了 PAHs 的浓度, 另一方面 PAHs 属于半挥发性化合物, 强烈的湍流使得半挥发性化合物不容易附着在颗粒物上, 这两个原因导致 PAHs 的质量浓度降低。沙尘暴期间 PAHs 浓度变化范围不大, 主要是因为沙尘暴来自中国西北部, 沿途经过的地区相差不大, 即污染源相差不大, 浓度变化也就变小。如图3-6所示在沙尘暴的影响下, PhA 是浓度最高的化合物 (5.35 μg/g), 其次是 BP、Acy 和 Pyr, 这四种化合物占总 PAHs 近 60%, 与非沙尘暴期间最大的不同在于沙尘暴的影响下 BaA、Chr 和 DbA 的浓度均低于检出限浓度, 这可能与这三种化合物的排放源有关。如图3-6所示, 沙尘暴影响下 6 环 PAHs 的浓度最高, 其次是 3 环和 2 环, 浓度最低的是 5 环 PAHs, 6 环 PAHs 浓度较高与该化合物挥发性较低易附着在颗粒物上有关, 而 5 环浓度很低可能与气团传输过程中没有经过 5 环 PAHs 排放源有关。

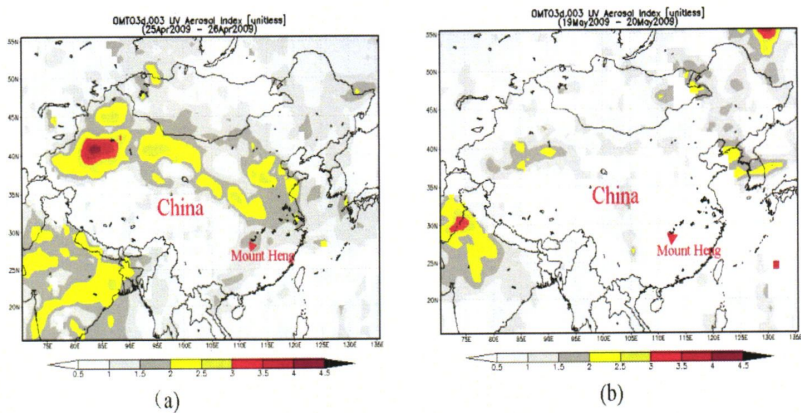


图 3-5 沙尘暴和非沙尘暴期间气溶胶指数 (a) 沙尘暴期间; (b) 非沙尘暴期间

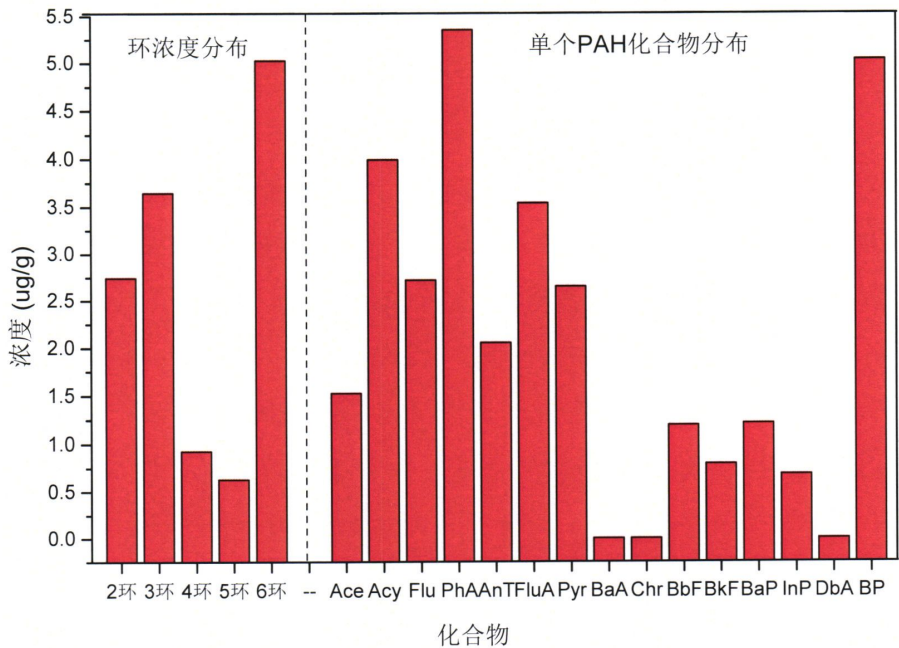


图 3-6 沙尘暴影响下 PAHs 环浓度分布和单个 PAH 化合物浓度特征 ($\mu\text{g/g}$)

3.3 不同站点分析比较

当前国内外对于 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 的研究很多, 图 3-7 列出了庐山和衡山与国内外其他几个站点 PAHs 浓度的比较。图 3-7 的左上角小图为各个站点 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 总浓度的比较, 其中庐山 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 总浓度为 6.96ng/m^3 , 高于国内高

山站点衡山 (4.50ng/m^3), 与泰山站 (6.88ng/m^3)^[75]浓度相当, 但是要远远低于国内城市站点北京站 (11.52 ng/m^3)^[76]的浓度, 与国外亚特兰大西南部郊区的 PAHs 浓度 (1.08 ng/m^3)^[77]相比, 衡山和庐山浓度要高很多, 香港 PAHs 的浓度为 4.92ng/m^3 ^[12], 和衡山浓度相当, 但是要低于庐山的浓度。对于每一种 PAH 的浓度, 庐山和衡山 2 环和 3 环的 PAHs 浓度相当, 庐山大部分 4-6 环的浓度均要高于衡山。庐山大部分低环 (2-3 环) 易挥发的 PAHs, 尤其是 2 环 PAHs 浓度要高于泰山^[75]、北京^[76]、香港^[12]和亚特兰大^[77]等站点。高环 (4-6 环) PAHs (Chr 除外) 均高于泰山和亚特兰大, 低于北京。衡山 2 环浓度均高于其他站点, 高环 (4-6 环) 均低于除亚特兰大的其他站点。与其他站点相比, 衡山 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 的浓度处于较低的水平, 而庐山处于中等水平。

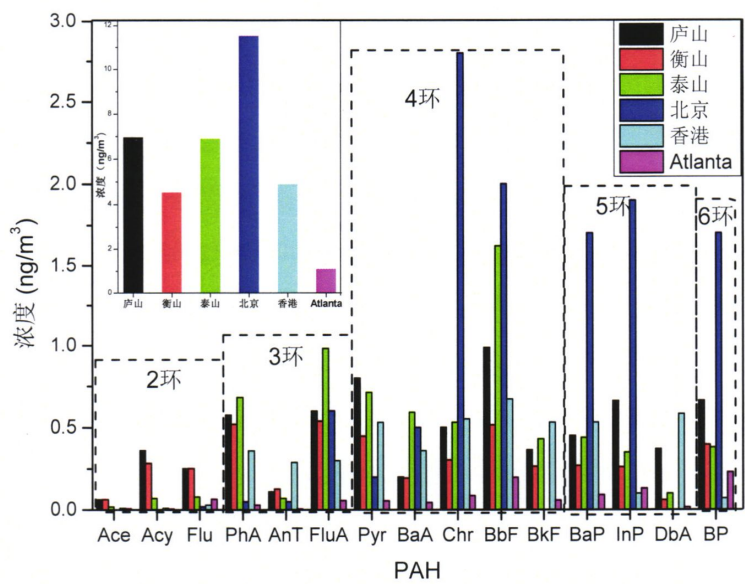


图 3-7.衡山大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 与其他站点的浓度比较

第 4 章 PM_{2.5} 中 PAHs 污染源解析

大气中的 PAHs 是各种污染排放源综合排放的结果,对于 PAHs 来源的解析,定性分析方法主要有比值分析法、轮廓图法和特征化合物法,比值分析法在众研究中最常用来识别污染源的方法^[78-81]。在本章中根据主因子分析法和比值分析法相结合来研究高山站点 PM_{2.5} 中 PAHs 的主要污染源。

4.1 相关性分析

对于不同的颗粒物样品,颗粒物浓度不同,其携带的 PAHs 的浓度变化也很大。PM_{2.5} 与 PAHs 浓度相关性分析可以用来推测大气中这些化合物的排放源、大气转化以及传输路径^[82-84]。在本小节中对庐山和衡山 PM_{2.5} 的浓度与 PAHs 的质量浓度进行了相关性分析。

对庐山颗粒物样品中 PM_{2.5} 的浓度与 PAHs 的浓度进行相关性分析得到相关系数 $R^2=0.096$, 结果表明 PM_{2.5} 与 PAHs 浓度相关性极差,同其他研究结果不同^[77]。此外对于庐山 PM_{2.5} 中 2-6 环 PAHs 各环之间的相关性进行了分析如图 4-1 所示。2 环 PAHs 与 3-6 环之间的相关性都很差($R^2=0.016, 0.0056, 0.00074$ 和 0.063) 表明 2 环 PAHs 的潜在来源不同于其它各环 PAHs, 如图 4-1 (a) 所示; 如图 4-1 (b) 所示 3 环和 5 环 PAHs 相关性也很差, 相关系数仅为 0.53, 表明 3 环和 5 环 PAHs 来自不同的排放源, 而 3 环和 4 环 PAHs 的相关性却是极好 ($R^2=0.91$), 表明 3 环和 5 环 PAHs 可能来自同一类排放源; 而 3 环和 6 环 PAHs 相关性一般, 相关系数为 0.81, 说明 3 环和 6 环 PAHs 既有相同的排放源也有不同的排放源。由图 4-1 (c) 可以看出 4 环和 5 环 PAHs 相关性较差, 相关系数分别为 0.68, 但是 4 环和 6 环 PAHs 相关性一般 ($R^2=0.81$), 说明 4 环、5 环和 6 环 PAHs 一部分来自同一排放源, 仍有其它不同的潜在来源; 同时 5 环和 6 环 PAHs 相关性也是一般 ($R^2=0.84$) 如图 4-1 (c) 所示, 说明 5 环和 6 环 PAHs 也有相似的排放源。因此, 3 环和 4 环 PAHs 来自同一排放源, 与 5 环和 6 环 PAHs 来自不同的排放源, 而 5 环和 6 环 PAHs 一部分来自相同的排放源, 2 环 PAHs 与其他几环均来自不同的污染源。

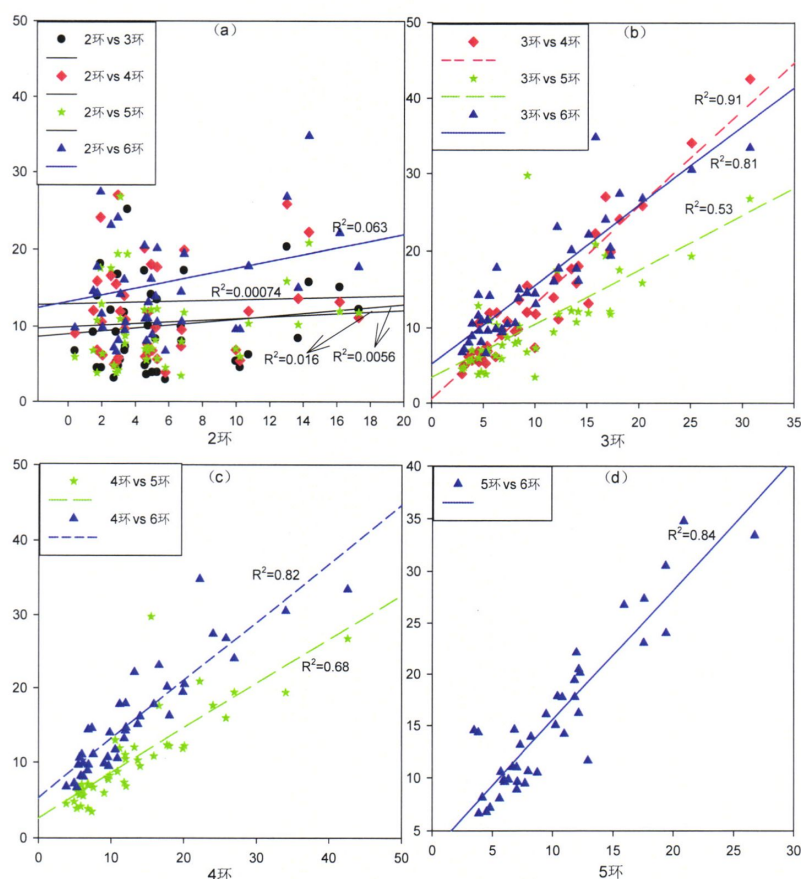


图 4-1 庐山 2-6 环各环之间的相关性分析

对衡山所有样品的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度与其中的 PAHs 的浓度进行相关性分析得到 $R^2=0.051$ ，表明 $\text{PM}_{2.5}$ 与 PAHs 的浓度相关性极差，与庐山站的研究结果类似，但是与在亚特兰大 1-3 月 ($R^2=0.70$) 和 4-7 月 ($R^2=0.63$) [77] 相关性分析得到的结果不符。对 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度与各环浓度进行相关性分析，得到相关性也很差。不同环 PAHs 之间的相关性如图 4-2 所示，可以用来推测污染物是否来自于同一排放源。图 4-2(a) 可以看出，2 环 PAHs 与 3-6 环的相关性分别为 $R^2=0.044$ 、 0.087 、 0.058 和 0.098 ，相关性都极差，说明 2 环 PAHs 与 3-6 环的来自于不同的排放源。图 4-2 (b) 可以得到，3 环 PAHs 与 4-6 环的相关系数分别是 $R^2=0.90$ 、 0.88 和 0.736 ，3 环 PAHs 与 4 环的相关性较好，与 5 环的相关性一般，说明 3 环和 4 环 PAHs 来自同一排放源，3 环和 5 环 PAHs 一部分来自相同的排放源，还有其他的污染源，而 3 环和 6 环的来自不同的排放源。图 4-2(c) 说明 4 环和 5 环 ($R^2=0.97$)、

4 环和 6 环 ($R^2=0.97$) 相关性极好, 可能来自同一排放源, 同理如图 4-2 (d) 所示 5 环和 6 环良好的相关性 ($R^2=0.93$) 说明 5 环和 6 环来自于类似的排放源。

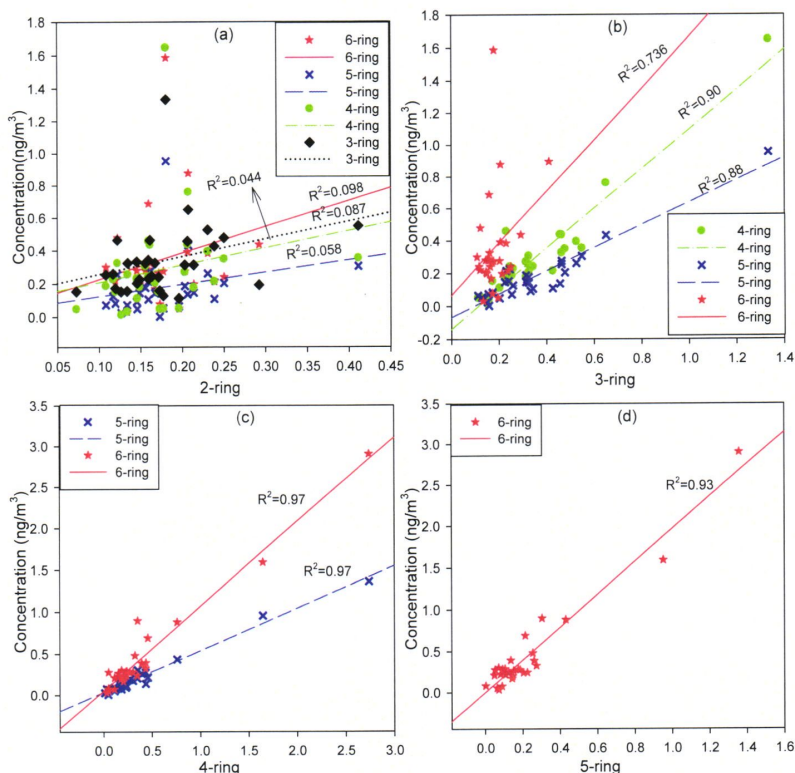


图 4-2 衡山各环 PAHs 之间相关性分析

4.2 比值分析法

另外一种常用的污染源解析法就是比值分析法, 根据 PAHs 中指示物的浓度比值通常可以推测 PAHs 的来源^[6, 75, 85-89]。在本小节中采用特征比值分析法推测 PAHs 的排放源, 其中常用的特征比值有 LMW (2-3 环) /HMW (4-6 环)、AnT/ (PhA+AnT)、FluA/ (FluA+Pyr)、BaA/ (BaA+Chr)和 InP/(InP+BP)。LMW/HMW 的比值小于 1 说明 PAHs 主要来自热解源, 包括化石燃料或者木材的不完全燃烧排放^[36, 90, 91], 而 LMW/HMW 的比值大于 1 说 PAHs 主要排放源是石油源排放,

包括精炼油或石油制品^[91]。如图 4-3 所示, 庐山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 中的 LMW/HMW 的比值大部分小于 1.0, 平均值为 0.67, 比值范围为 0.28-1.22, 说明庐山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 主要来自热解源, 具体的热解源需要进一步的 PAHs 其它比值分析来确定。对于 3 环的化合物, 如果 $AnT/(PhA+AnT)$ 比值小于 0.1, 说明 PAHs 主要来自石油类污染源, 比值大于 0.1 说明主要排放源是不完全燃烧源^[92]。在庐山所有样品中 $AnT/(PhA+AnT)$ 比值的平均值为 0.16, 比值范围为 0.02-0.36 如图 4-3(a) 所示, 大部分的比值大于 0.1 且多集中在 0.1 附近, 说明庐山 PAHs 的主要来源是燃烧源, 石油类污染源也有一定的贡献; 另外一个常用的源排放比值是 3 环和 4 环的 $FluA/(FluA+Pyr)$, 如果该比值小于 0.4 说明主要排放源是石油类污染源, 0.4-0.5 说明 PAHs 主要来自石油燃烧 (液体石化燃料), 而若该比值大于 0.5 说明 PAHs 的主要排放源是生物质或煤燃烧源^[6, 86], 在庐山该比值平均值为 0.40, 比值范围为 0.12-0.57 如图 4-3 (b) 所示, 所有样品的该比值在三个范围内均有分布, 说明燃烧源和石油类污染源对庐山 PAHs 均有贡献, 与 $AnT/(PhA+AnT)$ 比值分析得到的结果相同; 对于 4 环的 $BaA/(BaA+Chr)$ 的比值主要用来判断是否来自化石燃料排放源^[76], 石油排放源为 PAHs 主要来源时, 该比值小于 0.20, 当主要排放来源是燃烧源时, 该比值大于 0.35, 而当该比值为 0.2-0.5 时, 石油源和燃烧源均有贡献^[6, 91], 在庐山该比值的平均值为 0.27, 比值范围为 0.05-0.42 如图 4-3 (c) 所示, 大部分的比值分布在 0.20-0.35 之间, 说明庐山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的主要来源是石油类或燃烧源; 对于 5 环和 6 环的化合物, 当 $InP/(InP+BP)$ 比值小于 0.2 时, PAHs 的排放源主要是石油类燃料的挥发, 如果比值为 0.2-0.5 说明 PAHs 的主要来自石油类燃料的燃烧, 当该比值大于 0.5 时, 说明生物质 (木材、草或煤炭) 燃烧是主要排放源^[6, 78], 在庐山该比值的平均值 0.49, 比值范围为 0.33-1.00 如图 4-3 (d) 所示, 几乎所有的比值均在 0.37-0.56 之间, 说明庐山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的主要排放源是石化燃料的燃烧。与环之间的相关性分析结合, 3 环和 4 环 PAHs 来自同一排放源, 而 $AnT/(PhA+AnT)$ 、 $FluA/(FluA+Pyr)$ 和 $BaA/(BaA+Chr)$ 为 3 环和 4 环化合物的比值, 这三对化合物的比值结果一致, 均表明主要排放源是石油类或煤燃烧, 5 环和 6 环 PAHs 相关性和比值分析得到化石燃料燃烧是 PAHs 主要排放源。综上所述, 通过 LMW (2-3 环) /HMW (4-6 环)、 $AnT/(PhA+AnT)$ 、 $FluA/(FluA+Pyr)$ 、 $BaA/(BaA+Chr)$ 和 $InP/(InP+BP)$ 比值分析

得到庐山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的主要来源是石油类燃料的热解和生物质燃烧。

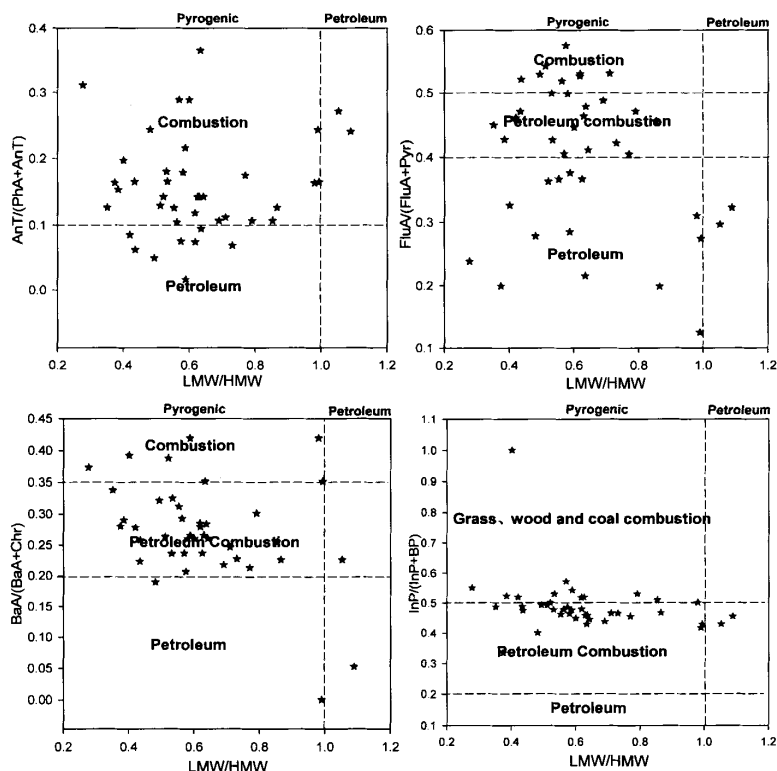


图 4-3 庐山比值分析来源

在衡山 LMW/HMW 比值范围为 0.45-8.93, 说明热解源和石油排放源对衡山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 均有贡献, 在本节中通过其它 PAHs 特征比值进一步确定排放源。本节中通过 LMW/HMW 比值分别与 $AnT/(PhA+AnT)$ 、 $FluA/(FluA+Pyr)$ 、 $BaA/(BaA+Chr)$ 和 $InP/(InP+BP)$ 进行统计分析如图 4-4 所示。在衡山 $AnT/(PhA+AnT)$ 比值如图 4-4 (a) 所示, 比值范围为 0.08-0.46, 平均值为 0.21, 仅有一个样品比值小于 0.1, 说明衡山 $PM_{2.5}$ 中的 PAHs 主要来源是不完全燃烧排放源; 另外一个常用的源排放比值是 $FluA/(FluA+Pyr)$, 在衡山所有样品的该比值范围为 0.24-0.64, 平均值为 0.52 如图 4-4 (b) 所示, 大部分比值大于 0.5, 说明衡山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 主要来自生物质或煤燃烧源, 少量来自石油燃烧源; 衡山所有样品 $BaA/(BaA+Chr)$ 的比值范围为 0.22-0.55, 平均值为 0.36 如图 4-4 (c) 所示, 大部分样品的该比值在 0.35 左右, 说明衡山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的主要来源是石油燃烧源; 所有样品 $InP/(InP+BP)$ 在衡山的比值平均值为 0.35, 范围为 0-0.56 如图 4-4 (d) 所

示，衡山大部分样品该比值在 0.2-0.5 之间，说明石油类燃料燃烧是衡山 PM_{2.5} 中 PAHs 的主要来源。

通过 LMW/HMW 比值说明 PAHs 来自热解源，AnT/ (PhA+AnT)、FluA/ (FluA+Pyr)、BaA/ (BaA+Chr)和 InP/(InP+BP)比值分析得到衡山 PM_{2.5} 中 PAHs 主要来自燃烧源，包括生物质、煤和石油。3 环与 4 环相关性分析得到 3 环和 4 环 PAHs 来自同一排放源，AnT/ (PhA+AnT)和 FluA/ (FluA+Pyr)比值说明该排放源是不完全燃烧排放源，4 环、5 环和 6 环 PAHs 相关性分析与 BaA/ (BaA+Chr)和 InP/(InP+BP)比值分析说明他们主要来自石油或煤燃烧，比值分析与相关性分析结果吻合。

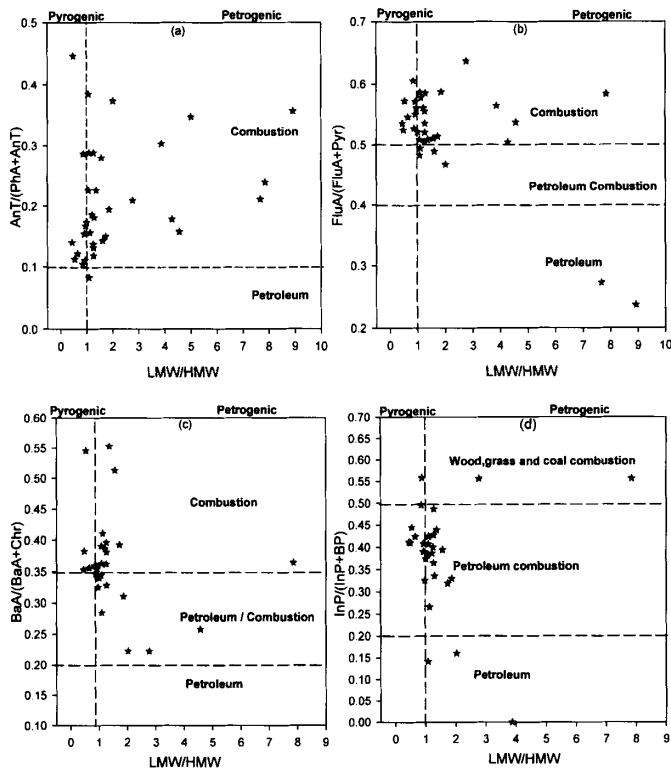


图 4-4 衡山比值来源分析

4.3 主因子分析法

比值分析法只能提供污染源的定性信息，因此在本节中利用主成分因子分

析法 (PCA, principal components analysis) 来对污染源进行定量分析^[89], 主成分因子分析法是用SPSS16.0软件进行最大方差旋转分析。主成分分析法是大气科学中应用最早也是应用最广泛的多元变量统计方法, 它是一种降维的方法, 把特征相近的变量归纳为一个因子, 由少数几个相近的独立因子最大程度上来反映原来的因子所表达信息。这些因子反映相同或者类似的排放源, 或者可能进行相同的化学反应^[78]。在大气化学污染源的分析中, 通过PCA提取的每个因子与最具代表性的特征化合物或者化学示踪物 (marker) 的排放源有关。通常用负荷 (一般取 >0.5) 来决定最具代表性的PAHs组分, 负荷值越大说明该组分的排放源为主要污染源的可能性就越大。在大量文献研究的基础上, 本文结合衡山和庐山具体情况利用PCA对PM_{2.5}中PAHs的来源进行了分析。

对于庐山PM_{2.5}中PAHs的主成分因子分析, 利用KMO统计量和巴特利球形检验得到KMO的值为0.808, 巴特利球形检验统计量为926.473, $P=0.00<0.01$, 说明庐山的数据适合主因子分析。在本研究提取了4个主因子, 分析了其中90.46%的变量信息如表3所示。其中主因子1解释了49.310%的变化, 主要负荷物是FluA、Chr、BbF、BP和BaA等高环的PAHs, 与PhA和Pyr相关性也较好, 其中FluA、Pyr、Chr和BbF的主要排放源是煤炭的燃烧^[93], 也有研究说明Chr主要来自汽油车燃烧排放^[94], PhA主要来源于不完全燃烧和石油燃料的热解^[95], BP是机动车排放的特征污染物^[95, 96], 因此因子1反映了机石油燃料的热解和煤炭的燃烧源, 说明主因子1说明主要排放源是高温热解源; 因子2解释了总变量的15.871%, 主要载荷化合物是DbA, 文献研究DbA主要来自发电厂, 而发电厂的主要污染源是煤炭的燃烧, 因此因子2说明主要排放源是煤炭的燃烧源。因子3的主要负荷化合物是Flu和AnT, 解释了总变量的13.465%, Flu和AnT的主要污染源是发电厂、煤和木材的燃烧源^[94, 96, 97], 因此因子3反应的主要污染源煤炭和木材等生物质材料的燃烧。主因子4解释了总变量的11.815%, 而且相关性较大的都是低环PAHs, 包括Ace和Acy, Ace和Acy被认为是炼焦排放的主要污染物^[98], 也有研究认为Acy来自未燃烧的石油源, 因此认为因子4是反映炼焦或固定的石油排放源。

对于衡山PM_{2.5}中PAHs进行主因子分析得到的结果如表4所示, KMO统计量为0.782, 巴特利球形检验统计量为11347, $P=0.00<0.01$, 数据适合用主因子分析法。本研究中提取了三个主因子, 解释了总变化量的93.058%, 主因子1解释了

65.053%的总变化量，主要是与中环和高环PAHs关联性非常好，包括FluA、Pyr、BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、InP和BP，与DbA和PhA关联性也较好，这些化合物主要来源于汽油和柴油车的排放以及煤炭的燃烧，说明因子1解释了石油燃烧和煤炭燃烧排放源。因子2解释了总变量的20.063%，主要的负荷化合物是Acy和Flu，与AnT的关联性也很好，说明因子2主要反映的污染源是石油源和炼焦排放源，因子3主要的负荷化合物是Ace，主要与炼焦排放有关，因子2和3主要与2环的化合物有关，这也与上一章各环化合物之间的相关性分析得到的2环PAHs与其它各环化合物排放源不一样结果相一致。综合对衡山PM_{2.5}中PAHs的主因子分析得到PAHs的主要排放源是煤炭燃烧和汽车尾气排放，即热解源，与特征比值分析得到的结果一致。

表3. 庐山PM_{2.5}中PAHs主成分因子分析

化合物	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4
Ace				0.830
Acy				0.929
Flu			0.910	
PhA	0.813			
AnT			0.857	
FluA	0.973			
Pyr	0.824			
BaA	0.873			
Chr	0.964			
BbF	0.952			
BkF		0.650		
BaP				
InP		0.629		
DbA		0.960		
BP	0.872			
% of variance	49.310	15.871	13.465	11.815

表4. 衡山PM_{2.5}中PAHs主成分因子分析

化合物	因子 1	因子 2	因子 3
Ace			0.920
Acy		0.948	
Flu		0.972	
PhA	0.726		
AnT		0.854	
FluA	0.986		
Pyr	0.983		
BaA	0.978		
Chr	0.960		
BbF	0.973		
BkF	0.937		
BaP	0.949		
InP	0.975		
DbA	0.836		
BP	0.949		
% of variance	65.053	20.063	7.969

4.4 小节总结

对于高山地区 PM_{2.5} 中 PAHs 的来源解析, 在本章中利用了相关性分析、特征比值分析和主成分因子分析相结合的方法来对庐山和衡山两个高山站点的污染源进行分析。对于 PM_{2.5} 和 PM_{2.5} 中的 PAHs 浓度进行相关性分析, 庐山和衡山两个站点的样品得到的相关系数均极低, 相关性极差, 与其他的研究不同。不同环之间相关性分析得到, 在庐山 2 环和其它各环 PAHs 来自不同的污染源, 3 环和 4 环 PAHs 来自同一排放源, 与 5 环和 6 环 PAHs 来自不同的排放源, 而 5 环和 6 环 PAHs 一部分来自相同的排放源, 与特征比值分析得到的结果一致。结合主因子分析得到庐山 PM_{2.5} 中 PAHs 的主要排放源是石油类燃料和煤炭的热解源。对于衡山 PM_{2.5} 样品, 各环之间的相关性分析 2 环 PAHs 与 3-6 环 PAHs 来自不同的污染源, 3 环和 4 环 PAHs 来自同一排放源, 和 5 环 PAHs 部分来自类似的排放源, 而和 6 环的来自不同的排放源, 5 环和 6 环来自类似的排放源, 结合各环特征化合物的比值分析和主因子分析得到衡山 PM_{2.5} 中 PAHs 的主要排放源是石油或煤的燃烧源, 分析结果庐山和衡山的结果相似。

大部分文献显示中环和高环 PAHs 大部分来自石油类燃料燃烧(包括汽油和

柴油)和煤炭的燃烧,而中高环的 PAHs 更容易附着在颗粒物上;虽然衡山和庐山没有具体的污染源,但是周边地区却有大量的工厂污染源存在,排放到大气中的污染物吸附在颗粒物上随着大气流动可能会影响到高山地区的空气质量,因此根据污染源来研究远距离传输对高山地区的影响也是极其重要的。

第 5 章 自由对流层远距离传输的影响

本章主要是研究自由对流层远距离传输对高山站点的影响，首先通过同分异构体比值分析采集的气团是本地来源还是远距离传输而来的，然后通过特殊样品的后推气流轨迹对比图分析远距离传输对庐山和衡山污染物浓度的贡献。

5.1 比值分析和 HYSPLIT 的应用

比值分析可以用于排放源的判断，还可以用于推测气团是本地源还是经远距离传输过来的。AnT、BaA 和 BaP 比他们的同分异构体 PhA、Chr 和 BeP（苯并[e]芘）反应活性高，在气团传输过程中降解速率快^[74, 99-101]，因此低反应活性与高反应活性的 PAHs 的比值可以推测气团是来自本地源还是远距离传输来的。比值高表明气团中化合物几乎没有进行分光化学反应，说明气团主要来自本地源，相反如果比值较低，说明采集的气团发生了光化学反应，经过远距离传输而来。本次研究中没有测量苯并[e]芘的浓度，因此只采用了 AnT/PhA 和 BaA/Chr 的比值进行判断分析。距离较远的排放源排放的污染物进入自由对流层经过长距离传输对污染物的浓度有很大的影响^[102]。本章中对庐山和衡山特殊样品进行了分析，研究远距离传输对庐山和衡山大气污染物浓度的影响。

为了研究远距离传输对高山站点污染物浓度的影响，本文采用 HYSPLIT 软件结合拉格朗日离散模型模拟气团颗粒物的传输分散模式^[103]。在研究颗粒物后退时，根据平均风速和湍流传输估算颗粒物排放后的位置^[64]。关于该模型的详细信息可见 Draxler and Hess^[103]以及 Draxer 的研究^[104]。该模型可以估算颗粒物每小时的后推模式，判断气流的来向，很多研究者均采用该方法来模拟计算^[63, 64, 105]。HYSPLIT 模拟计算的的数据采用 GDAS，输出分辨率为 0.1×0.1 。LPDM 模式在水平网格分辨率 $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ （经度和纬度）进行计算可以完全覆盖衡山和庐山地区区域型污染物的传输。

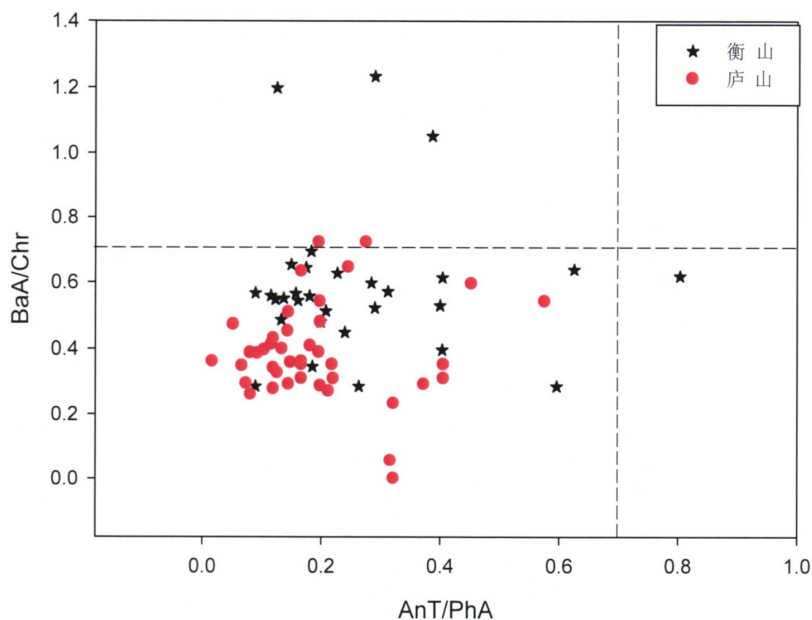


图 5-1 庐山和衡山 AnT/PhA 和 BaA/Chr 的比值分布。

5.2 远距离传输对庐山 PM_{2.5} 和 PAHs 的影响

本文研究的 PAHs 是附着在颗粒物 $PM_{2.5}$ 上的, 所以通过分析 $PM_{2.5}$ 和 PAHs 的浓度变化来分析远距离传输的影响。在庐山 AnT/PhA 和 BaA/Chr 的比值分布见图 5-1。其中 AnT/PhA 平均值为 0.20, 范围为 0.02-0.57; BaA/Chr 比值平均值为 0.40, 范围为 0.05-0.72, 大部分的值均小于 0.7, 说明采集的样品大部分为远距离传输来的气团。本小节中对高环 PAHs 和低环 PAHs 浓度的比较在第三章中说明。

根据庐山总 PAHs 日均浓度分析得到较高浓度的样品出现在 3 月 24 日、3 月 31 日、4 月 13 日、3 月 25 日和 3 月 23 日, 根据这几天采样的起止时间, 后推 72h 得到这些样品的后推气流轨迹图如图 5-2 所示。如图所示, 采样期间浓度较高的样品三天前均来自中国西北部地区, 并且气流传输距离比较长, 气流越靠近采样点, 对庐山产生的影响的概率就越大。庐山西北部地区为庐山区中小企业创业园, 一些新兴的工厂等就坐落在该区域, 而且庐山周围大部分的工业分布在庐山北部地区, 如化工涂料厂等, 样品后推路径恰好经过这些区域如图 2-1 所示

所示，导致污染物浓度变高；另一方面，这些气团经过北方大部分工业城市，携带的污染物到达庐山。由图中我们可以看出 4 月 13 日较远的内蒙地区对庐山的影响可能性要大于其他三个地区，该样品 2 环 PAHs 浓度要高于其它几个样品。

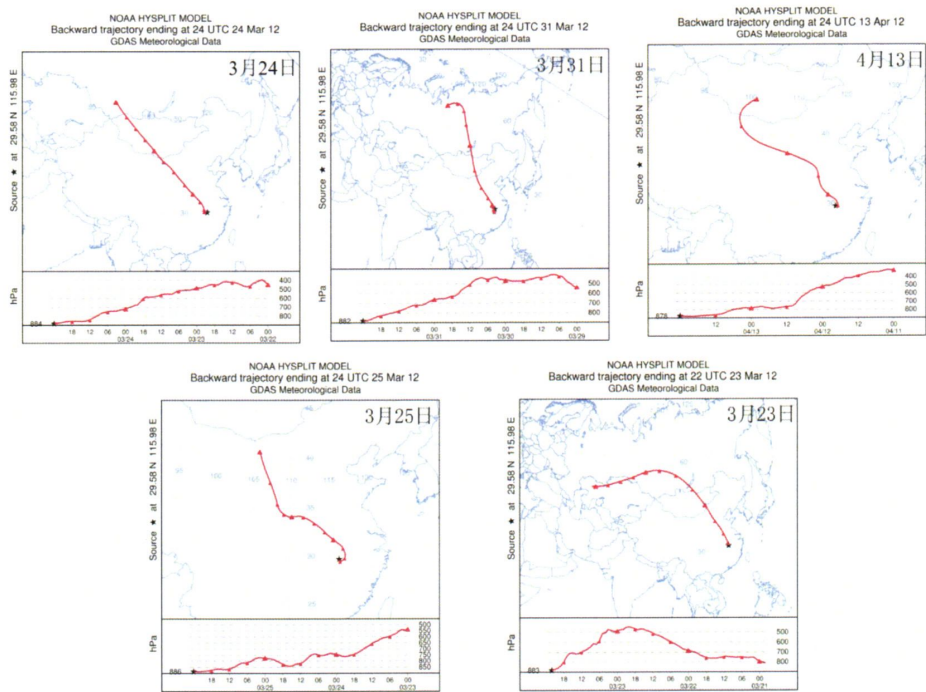


图 5-2 庐山浓度较高样品后推 72h 后退气流轨迹。

如图 5-3 所示为庐山浓度较低样品 72h 的后推气流轨迹，由图可以看出 5 月 10 日气流三天前来自我国南部海上大气，4 月 18 日、5 月 6 日和 5 月 7 日三天前来自庐山当地排放源，浓度相对偏低，且传输距离较短，PAHs 浓度偏低，说明本地排放源对高山大气污染物浓度影响较小；5 月 10 日三天前气流来自东部沿海高空大气，海上气团颗粒物较少，污染物浓度低，导致样品 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 浓度偏低。这五个浓度偏低的样品后推气流轨迹均表明来自庐山当地排放源气团污染物浓度较低，与较高浓度的后推气流轨迹相比明显可以看出浓度较低的样品的传输距离较短，说明本地排放源对庐山的影响比较小，庐山污染情况主要由远距离传输来的污染物所决定。

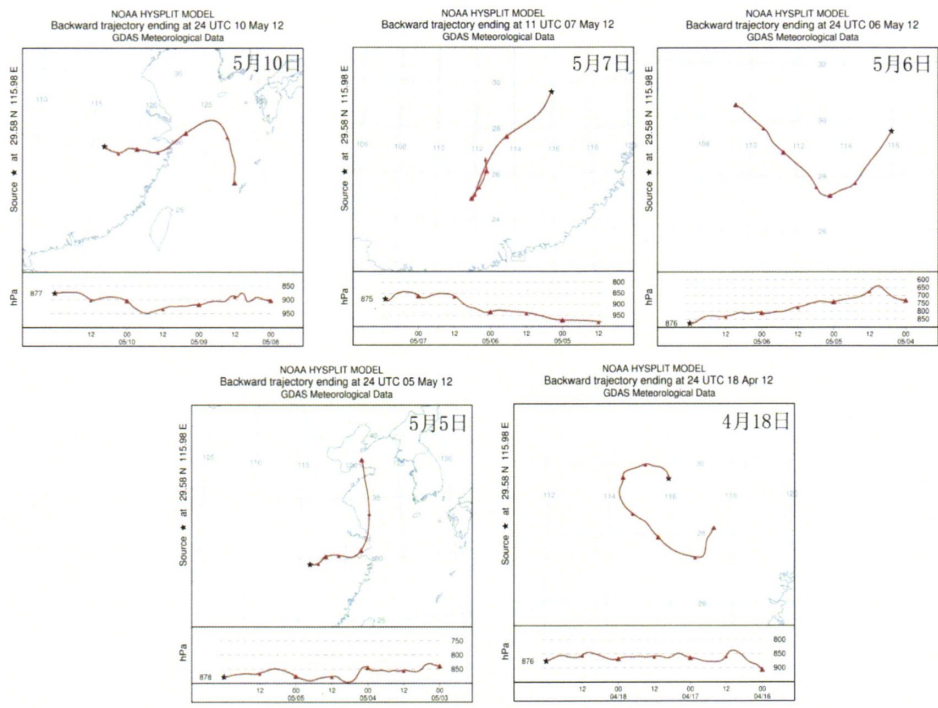


图 5-3 庐山采样期间浓度较低的样品后推 72h 后退气流轨迹

5.3 远距离传输对衡山 $PM_{2.5}$ 和 PAHs 的影响

在衡山 AnT/PhA 和 BaA/Chr 平均值分别为 0.28 和 0.60, 比值范围分别为 0.09-0.80 和 0.28-1.23。如图 5-1 所示, 大部分的比值小于 0.7, 说明影响衡山 PAHs 的气团也是通过远距离传输而来。衡山 PAHs 浓度变化较大, 可能是由于来源和传输路径不同, 本节也根据低分子量 PAHs (LMW, $\Sigma 2-3$ 环) 和高分子量 PAHs (HMW, $\Sigma 4-6$ 环) 浓度之间的关系挑选出几个特殊样品进行分析, 计算了 $PM_{2.5}$ 中高分子量和低分子量 PAHs 的浓度。LMW PAHs 的浓度是 HMW 的 4-8 倍的样品出现在 5 月 21 日、5 月 31 日、5 月 15 日、5 月 11 日和 4 月 9 日。尤其是 4 月 9 日 2 环 PAHs 的浓度尤其高, 占总 PAHs 浓度的 52.6%。HMW PAHs 浓度接近 LMW 浓度的日期是 3 月 19 日、3 月 20 日、4 月 20 日、4 月 22 日和 5 月 5 日。LMW PAHs 浓度约是 HMW 浓度 50% 的样品出现在 4 月 27、5 月 3、5 月 4 和 5 月 9 日。利用 HYSPLIT 软件模拟三种情况下特殊样品的后推气流轨迹, 后推 72h 见图 5-4。4 月 9 日颗粒物样品是在雨前采集的, 而当日的后推气流轨迹

显示气团来自中国东部海洋地区, 同样 5 月 15 日和 5 月 11 日采集的样品也都是在雨前或者雾前, 说明 LMW PAHs 浓度偏高主要与气象条件有关系, 研究结果与庐山的研究结果一致; 而高浓度的 HMW PAHs 的浓度样品的后退气流轨迹三天前来自东部沿海城市 (如上海、山东和广东), 包括中国南部两个重要的工业区, 一个以上海为中心, 另一个以广州附近地区为中心。因此, 高分子量 PAHs 的浓度偏高与来自工业区传输的污染物有很大的关系, 5 月 9 日经过湖南省有色金属冶炼厂的气流对该日高浓度的高分子量 PAHs 有巨大贡献, 因此高分子量 PAHs 浓度较高与工业排放有紧密联系。两者浓度相近的样品气流后推得到气团三天前主要来自三个方向, 5 月 4 日总 PAHs 的浓度最大, 该样品后退气流显示三天前来自交通、工业均中国比较发达的上海市。此外, 衡山周围邻近的一些工厂对 PAHs 也有一定的贡献。5 月 4 日大多数 PAHs 组分几乎没有发生光化学反应, 这也是 PAHs 浓度较高的另外一个原因。

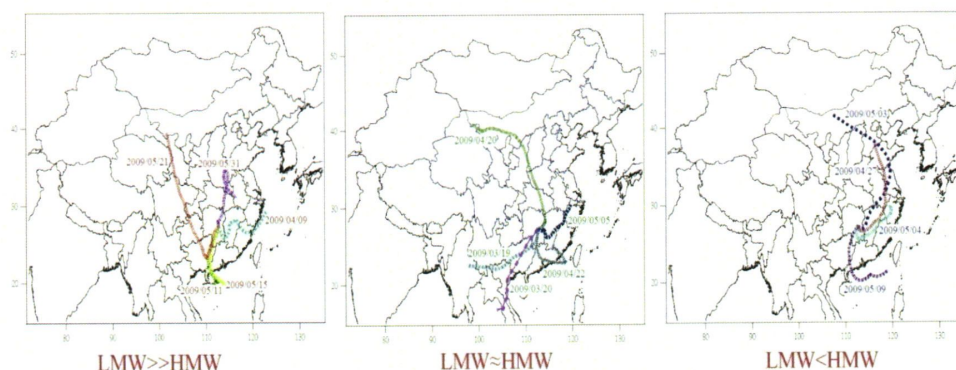


图 5-4 衡山高环 PAHs 与低环 PAHs 浓度大小三种情况下气团后推轨迹 (72h)

根据比值分析 (AnT/PhA 和 BaA/Chr) 得到衡山主要受远距离传输来的污染物的影响。根据 PAHs 总浓度挑选出浓度最高和最低的样品来分析远距离传输对衡山大气 PAHs 浓度的影响。其中图 5-5 为浓度较高的几个样品的后退气流轨迹图。如图 3-1 所示总 PAHs 浓度最高样品出现在 5 月 4 日、4 月 27 日、5 月 3 日、4 月 9 日、4 月 21 日和 5 月 5 日。图 5-5 为这些样品的后退气流轨迹图, 表示三天之内气流的传输过程^[65, 106]。本文研究的 PAHs 是以 $PM_{2.5}$ 为载体, 所以本研究认为 $PM_{2.5}$ 和 PAHs 来自同一排放源, 由图可以看出高浓度 PAHs 样品三天前均来自于采样点的东部, 即中国的东部和北部地区, 经过传输携带污染物到达衡山,

尤其是浓度较高的 5 月 4 日和 4 月 27 日的样品，三天之内的传输距离几乎沿整个我国东部沿海城市，且没有海上气团的影响，横跨了整个江西省的东西部。因此，三天之内中国东部沿海城市的污染物可以随着大气运动被传输到衡山，主要的污染物来自湖南省东部和江西省的东部。东部沿海城市工业和交通运输业产生的污染物较多，排放的大量的污染物通过大气传输向四周扩散，到达衡山导致 $PM_{2.5}$ 和 PAHs 的浓度偏高。4 月 9 日虽然气团三天前也来自海上，但是气流传输的沿地面传输，并不是沿高空传输，将地面大部分的污染传输到衡山。另一方面，为了确定远距离传输对衡山污染物浓度的影响，本研究筛选出浓度最低的样品进行研究分析。PAHs 总浓度最低的样品是在 5 月 15 日、4 月 30 日、4 月 23 日、5 月 31 日、5 月 21 日和 4 月 22 日。同样对这些特殊样品的后推气流轨迹进行模拟如图 5-6 所示。其中，对于浓度最低的两个样品（5 月 15 日、4 月 30 日和 4 月 23 日），中国南部海洋的气流三天内到达衡山地区，海洋气团颗粒物含量较少，且在传输过程中主要是沿高海拔地区，并且传输路径较长，PAHs 在传输过程中也会发生降解，所以这三天浓度较低。此外，南部海洋上工业和交通运输业均不发达，相比于东部沿海城市产生的污染较小，这也是浓度较低的另一个主要原因。对于在 5 月 31 日、5 月 21 日和 4 月 22 日采集的样品，由图可以看出这三天虽然附近污染物传输距离比前三者短，但是三天前排放源都在采样点附近，说明本地排放源排放的 $PM_{2.5}$ 和 PAHs 对衡山影响比较小。因此本地排放源对衡山大气污染物浓度的影响较小，影响衡山污染物浓度的主要因素是远距离传输，而且来自发达地区的污染物对衡山污染物浓度的影响更大。

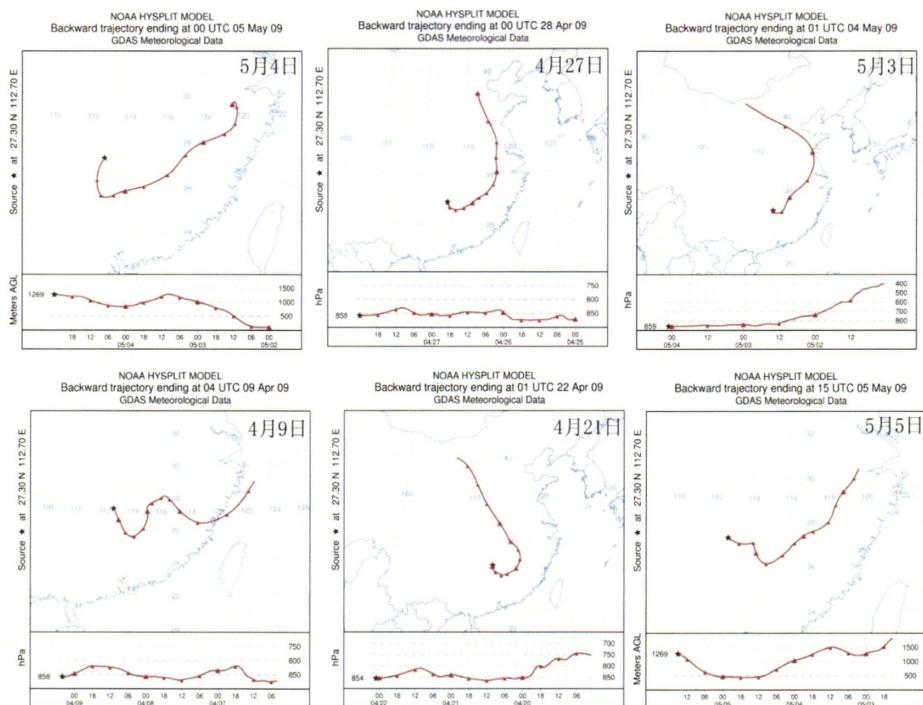


图 5-5 衡山浓度较高的样品 72h 的后推气流轨迹

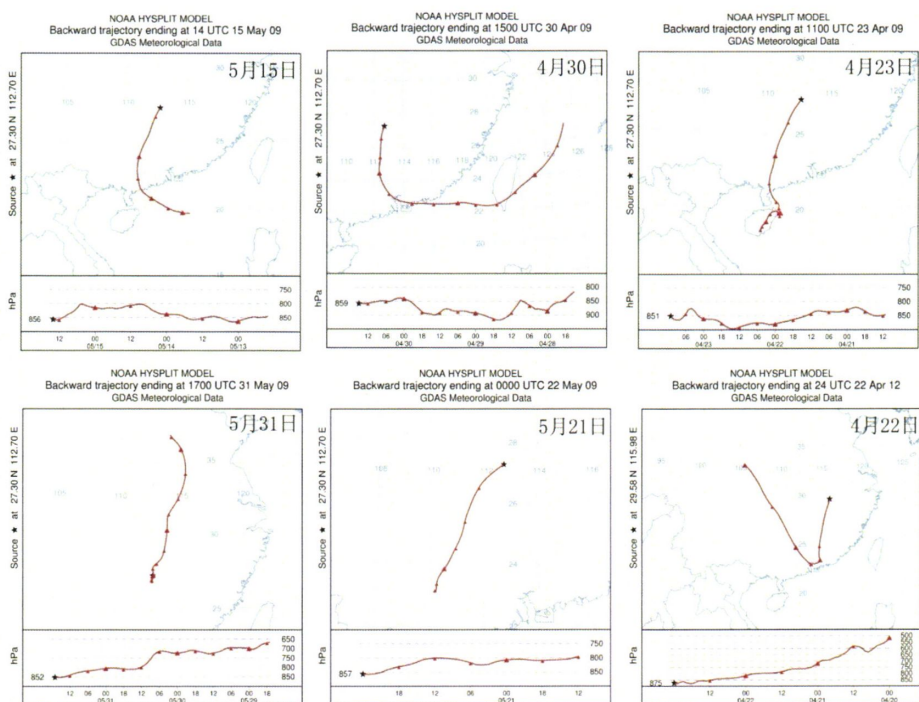


图5-6 衡山浓度较低的样品72h后推气流轨迹图

5.4 小结

比值分析得到在庐山和衡山采集的样品气团大部分来自远距离传输,说明这两个高山站均受到远距离传输来的污染物的影响。对庐山和衡山较高浓度和较低浓度模拟 72h 的后推气流轨迹图进行分析,浓度高较高的样品气团三天前起始方向是一致的,庐山主要来自西北方向,而衡山来自东部地区,且都是来自较远的距离;浓度较低的样品气团一部分都是来自南部沿海区域,说明南部沿海区域 PAHs 的浓度较低,对庐山和衡山的影响较小,另一部分则都是由本地排放源的影响,说明本地排放源对高山大气的影响很小。可以得到衡山和庐山受本地排放源的影响较小,主要是受自由对流层内远距离传输带来的污染物的影响,自由对流层内气流运动对于污染物的分布和扩散有很大的影响。通过分析高环 PAHs 浓度与低环 PAHs 浓度发现,不论在庐山还是在衡山,低环 PAHs 浓度较高均出现在雨前或者雾前,说明低环 PAHs 浓度高与气象因素有关,而高环 PAHs 浓度较高的原因则在两个站点不同。

第 6 章 研究结论及展望

在本章主要总结了本研究的主要结论，并提出了与本论文相关的下一步研究工作的建议，并且分析了本文的不足之处。

6.1 研究结论

通过对衡山和庐山两个中国南部高山站点进行的细颗粒物 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的采样、化学分析以及数据处理，得到了庐山和衡山两个高山站点 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的浓度分布特征，对主要污染来源进行了初步分析，由于采样点处于的自由对流层，进一步分析了自由对流层远距离传输的影响。本论文各部分得到的结论如下：

- (1) 庐山和衡山 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的平均质量浓度分别为 $160.24\mu\text{g/g}$ 和 $77.99\mu\text{g/g}$ ，浓度范围分别为 $63.86\text{--}427.97\ \mu\text{g/g}$ 和 $20.20\text{--}500.66\mu\text{g/g}$ ，浓度变化均比较大。在庐山含量最高的化合物是 BbF、Pyr 和 BP，浓度较低的化合物是 Ace、AnT 和 BaA；在衡山浓度最高的化合物是 FluA、PhA、BbF 和 Pyr，而含量较低的是 DbA、Ace、AnT 和 BaA，颗粒物中 PAHs 主要以高环形式存在。与国内其他站点相比较，衡山和庐山 PAHs 浓度水平均处于中等偏低，但是仍远高于国外站点。
- (2) 在庐山 4 环和 6 环 PAHs 的浓度水平最高，2 环 PAHs 的浓度最低；在衡山 3 环和 6 环 PAHs 浓度水平最高，最低的是仍然是 2 环 PAHs，两个站点最高浓度的都是 6 环 PAHs，最低的都是 2 环，说明 $PM_{2.5}$ 中高环 PAHs 含量高，而易挥发的低环 PAHs 含量则相对较少。
- (3) 在庐山 3 月份 PAHs 浓度整体明显高于 5 月份的浓度，说明低温有利于 PAHs 存在于颗粒物中，而高温则会降低 PAHs 在颗粒物中的浓度；对庐山和衡山日均浓度变化发现雨前和雾前的采集的 PAHs 样品中低环 PAHs 的浓度明显高于高环的浓度，说明降雨或云雾天气利于低环 PAHs 存在颗粒物中。说明气象条件对 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 浓度有很大的影响。
- (4) 在衡山采样期间由于沙尘暴的影响， $PM_{2.5}$ 的浓度急剧增加，而 PAHs 的质量浓度却下降，明显低于平时的浓度，说明沙尘暴剧烈的大气湍流降低了颗粒物中 PAHs 的质量浓度。此外由于沙尘暴的影响，PhA、BP 和 Acy 成为浓度最高的化

合物，而 BaA、Chr 和 DbA 则均低于检出限；6 环 PAHs 的浓度最高，其次是 3 环和 2 环的，浓度最低的是 5 环 PAHs，主要是由排放源决定的。

(5) 通过各环之间的相关性分析、比值分析和主因子分析法得到庐山和衡山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 均来自热解源，包括石油类燃料、煤炭等生物质的燃烧，这与两座高山地理位置接近，而且均受远距离传输来的污染物的影响有关。

(6) 比值分析得到衡山和庐山的气团大部分来自远距离传输，本地贡献比较少。利用 HYAPLIT 对庐山和衡山 PAHs 浓度较高和较低的特殊样品 72h 的后推气流轨迹，浓度较低的样品均呈现出气团来自南部沿海区域，携带污染物较少，或者来自本地污染源，说明本地污染源对高山的影响较小，而浓度较高的样品也呈现出一致的方向，庐山气流均来自西北地区，而衡山均来自东部地区，且传输距离均较长。说明自由对流层内污染物的远距离传输对高山的影响较大，自由对流层内气流运动对于污染物的分布和扩散有很大的影响。

6.2 展望

本文主要论述了庐山和衡山 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的浓度特征、污染来源和远距离传输的影响。由于颗粒物上的 PAHs 在大气中迁移转化的复杂性，在迁移过程中可能会发生降解或者与颗粒物上其它物质发生反应，生成新的物质，因此想要更清楚的了解和掌握 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的化学特征，还需要对颗粒物上其它物质进行分析，由于高山采样困难，想要了解污染物季节变化特征，还需要长时间的连续监测分析。

PAHs 的来源解析还存在很多不确定性，而且比值分析也是很多年前提出来的，随着社会和科学技术的发展，污染源的结构发生了一定的变化，因此比值分析判断依据也需要更新。主因子分析来源，也存在一定的局限性，现在需要更精确的方法来判断 PAHs 的污染来源。由于缺乏 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 排放源清单，对于远距离传输的影响只能进行定性分析，

参考文献

- [1] Wang Y, Hopke P K, Xia X, Rattigan O V, Chalupa D C, Mark J. Utell D E. Source apportionment of airborne particulate matter using inorganic and organic species as tracers [J]. *Atmos Environ*, 2012, 55): 525-32
- [2] 戴树桂. 环境化学 [M]. 第二版: 高等教育出版社, 2006.
- [3] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学 [M]. 第二版: 高等教育出版社, 2006.
- [4] Lippmann M, Frampton M, Schwartz J, Dockery D, Schlesinger R. The U.S. Environmental Protection Agency Particulate Matter Health Effects Research Centers Program: A Midcourse Report of Status, Progress, and Plans [M]. 2003.
- [5] Olivella M À. Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and surface waters of Lake Maggiore, a subalpine lake in Northern Italy [J]. *Chemosphere*, 2006, 63(1): 116-31.
- [6] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, Mitchell R H, Goyette D, Sylvestre S, H. Mitchell D G S S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33): 489-515
- [7] Sverdrup L E, Nielsen T, Krogh P H. Soil Ecotoxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Relation to Soil Sorption, Lipophilicity, and Water Solubility [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(11): 2429-35.
- [8] Yang Z, Feng J, Niu J, Shen Z. Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from Yangtze River sediment cores during periods of simulated resuspension [J]. *Environ Pollut*, 2008, 155(2): 366-74.
- [9] 邓琼. 成都东郊大气颗粒物 (TSP) 中多环芳烃 (PAHs) 的污染研究 [D] [D]; 成都理工大学, 2010.
- [10] Shen H, Huang Y, Wang R, Zhu D, Li W, Shen G, Wang B, Zhang Y, Chen Y, Lu Y. Global atmospheric emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from 1960 to 2008 and future predictions [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(12): 6415-24.
- [11] Wang Y, Li P-h, Li H-l, Liu X-h, Wang W-x. PAHs distribution in precipitation at Mount Taishan China. Identification of sources and meteorological influences [J]. *Atmos Res*, 2010, 95(1-7
- [12] Guo H, Lee S C, Ho K F, Wang X M, Zou S C. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong [J]. *Atmos Environ*, 2003, 37(38): 5307-17.
- [13] Lee S, Chiu M, Ho K, Zou S, Wang X. Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong [J]. *Chemosphere*, 2002, 48(3): 375-82.
- [14] Kaneyasu N, Takada H. Seasonal variations of sulfate, carbonaceous species (black carbon and polycyclic aromatic hydrocarbons), and trace elements in fine

- atmospheric aerosols collected at subtropical islands in the East China Sea [J]. *J Geophys Res: Atmos* (1984–2012), 2004, 109(D6):
- [15] Schroeder W H, Lane D A. The fate of toxic airborne pollutants [J]. *Environ Sci Technol*, 1988, 22(3): 240-6.
- [16] Louchouart P, Chillrud S N, Houel S, Yan B, Chaky D, Rumpel C, Largeau C, Bardoux G, Walsh D, Bopp R F. Elemental and molecular evidence of soot-and char-derived black carbon inputs to New York City's atmosphere during the 20th century [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(1): 82-7.
- [17] Muri G, Wakeham S G, Rose N L. Records of atmospheric delivery of pyrolysis-derived pollutants in recent mountain lake sediments of the Julian Alps (NW Slovenia) [J]. *Environ Pollut*, 2006, 139(3): 461-8.
- [18] Daly G L, Wania F. Organic contaminants in mountains [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(2): 385-98.
- [19] Hafner W D, Carlson D L, Hites R A. Influence of local human population on atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(19): 7374-9.
- [20] Macdonald R, Barrie L, Bidleman T, Diamond M, Gregor D, Semkin R, Strachan W, Li Y, Wania F, Alaee M. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways [J]. *Sci Total Environ*, 2000, 254(2): 93-234.
- [21] Ipc O. Environmental Health Criteria 202-Selected non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons [J]. World Health Organisation, International Programme on chemical Safety <http://www.inchem.org>, 1998, 179-.
- [22] Neff J. Polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Fundamentals of Aquatic Toxicology: Methods and Applications* Hemisphere Publishing Corporation Washington DC 1985 p 416-454, 2 fig, 7 tab, 140 ref, 1985,
- [23] Cancer I A f R o, Cancer I A f R o. Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs volumes 1 to 42 [M]. International Agency for Research on Cancer Lyon, France, 1987.
- [24] Cancer I A f R o, Humans I W G o t E o C R t. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans [M]. IARC, 2004.
- [25] Santodonato J. Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: relationship to carcinogenicity [J]. *Chemosphere*, 1997, 34(4): 835-48.
- [26] 3095-1996 G. 中华人民共和国国家标准环境空气质量标准 [D], 1996.
- [27] Keith L, Telliard W. ES&T special report: priority pollutants: Ia perspective view [J]. *Environ Sci Technol*, 1979, 13(4): 416-23.
- [28] Wong M, Choi K, Grosheva E, Sakai S, Shibata Y, Suzuki N, Wang J, Zhou H, Leung A. Regionally based assessment of persistent toxic substances [J].

- Regional Report, Central and North East Asia UNEP/GEF, Geneva, Switzerland, 2002,
- [29] Caricchia A M, Chiavarini S, Pezza M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy) [J]. *Atmos Environ*, 1999, 33(23): 3731-8.
- [30] Duan J, Bi X, Tan J, Sheng G, Fu J. The differences of the size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) between urban and rural sites of Guangzhou, China [J]. *Atmos Res*, 2005, 78(3): 190-203.
- [31] Allen J O, Dookeran N M, Smith K A, Sarofim A F, Taghizadeh K, Lafleur A L. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(3): 1023-31.
- [32] Kim S-Y, Peel J L, Hannigan M P, Dutton S J, Sheppard L, Clark M L, Vedal S. The temporal lag structure of short-term associations of fine particulate matter chemical constituents and cardiovascular and respiratory hospitalizations [J]. *Environmental health perspectives*, 2012, 120(8): 1094-9.
- [33] Xie M, Barsanti K C, Hannigan M P, Dutton S J, Vedal S. Positive matrix factorization of PM_{2.5} – eliminating the effects of gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds [J]. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13): 7381–93.
- [34] Tian F, Chen J, Qiao X, Wang Z, Yang P, Wang D, Ge L. Sources and seasonal variation of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Dalian, China: factor analysis with non-negative constraints combined with local source fingerprints [J]. *Atmos Environ*, 2009, 43(17): 2747-53.
- [35] Pui D Y H, Chen S-C, ZuoDepartment Z. PM_{2.5} in China: Measurements, sources, visibility and health effects, and mitigation [J]. *Particuology* 2013,
- [36] Mai B-X, Fu J-M, Sheng G-Y, Kang Y-H, Lin Z, Zhang G, Min Y-S, Zeng E Y. Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China [J]. *Environ Pollut*, 2002, 117(3): 457-74.
- [37] Bispo A, Jourdain M J, Jauzein M. Toxicity and genotoxicity of industrial soils polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(8): 947-52.
- [38] Geffard O, Geffard A, His E, Budzinski H. Assessment of the bioavailability and toxicity of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals applied to *Crassostrea gigas* embryos and larvae [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46(4): 481-90.
- [39] Chemicals U. Global Report 2003: Regionally Based Assessment of Toxic Substances [J]. GEF, UNEP Chemicals: Chatelaine, GE, Switzerland, 2003,
- [40] Cook J. The Production of Cancer by Pure Hydrocarbons.--Part II [J].

- Proceedings of the Royal Society of London Series B, Containing Papers of a Biological Character, 1932, 485-96.
- [41] Liu S, Tao S, Liu W, Liu Y, Dou H, Zhao J, Wang L, Wang J, Tian Z, Gao Y. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in North China: a winter-time study [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(24): 8256-61.
- [42] Wang W, Jariyasopit N, Schrlau J, Jia Y, Tao S, Yu T-W, Dashwood R H, Zhang W, Wang X, Simonich S L M. Concentration and photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and toxicity of PM_{2.5} during the Beijing Olympic Games [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(16): 6887-95.
- [43] Aceves M, Grimalt J O. Seasonally dependent size distributions of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(13): 2896-908.
- [44] 闫雨龙. 太原市气溶胶中细粒子污染特征及多环芳烃两相分配研究 [D]; 太原科技大学, 2011.
- [45] 刘书臻, 李喜青, 陶澍, 田在峰, 王靖飞, 高远. 河北与京津地区非采暖期大气中的 PAHs 污染特征 [J]. *环境科学学报*, 2008, 28(10): 2105-10.
- [46] 孔令军. 黑龙江典型城市和农村大气中 PAHs 污染特征及源解析 [D]. 环境工程; 哈尔滨工业大学, 2011.
- [47] Vestreng V, Klein H. Emission data reported to UNECE/EMEP: Quality assurance and trend analysis & Presentation of WebDab [J]. MSC-W Status Report, 2002,
- [48] Simoneit B R. Triphenylbenzene in Urban Atmospheres, a New PAH Source Tracer [J]. *Polycycl Aromat Comp*, 2015, 35(1): 3-15.
- [49] Kumata H, Uchida M, Sakuma E, Uchida T, Fujiwara K, Tsuzuki M, Yoneda M, Shibata Y. Compound class specific ¹⁴C analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM₁₀ and PM_{1.1} aerosols from residential areas of suburban Tokyo [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(11): 3474-80.
- [50] Gordon G E. Receptor models [J]. *Environ Sci Technol*, 1988, 22(10): 1132-42.
- [51] Ma W-L, Li Y-F, Qi H, Sun D-Z, Liu L-Y, Wang D-G. Seasonal variations of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to a northeastern urban city, China [J]. *Chemosphere*, 2010, 79(4): 441-7.
- [52] Li J, Zhang G, Li X, Qi S, Liu G, Peng X. Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China [J]. *Sci Total Environ*, 2006, 355(1): 145-55.
- [53] 段菁春, 谭吉华, 盛国英, 傅家谟. 广州灰霾期间颗粒态 PAHs 的污染特征及来源 [J]. *环境科学*, 2009, 30(6): 1574-9.
- [54] Jung K H, Yan B, Chillrud S N, Perera F P, Whyatt R, Camann D, Kinney P L, Miller R L. Assessment of benzo (a) pyrene-equivalent carcinogenicity and mutagenicity of residential indoor versus outdoor polycyclic aromatic

- hydrocarbons exposing young children in New York City [J]. *International journal of environmental research and public health*, 2010, 7(5): 1889-900.
- [55] Nisbet I C, LaGoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory toxicology and pharmacology*, 1992, 16(3): 290-300.
- [56] Durant J L, Lafleur A L, Busby W F, Donhoffner L L, Penman B W, Crespi C L. Mutagenicity of C 24 H 14 PAH in human cells expressing CYP1A1 [J]. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 1999, 446(1): 1-14.
- [57] 王瑞霞, 杨敏敏, 徐丽, 詹恩超, 张凤菊, 李红莉, 朱晨, 王艳. 济南市大气中多环芳烃的污染及致癌风险 [J]. *环境与健康杂志*, 2014, 3(020).
- [58] Wang W, Huang M-j, Kang Y, Wang H-s, Leung A O, Cheung K C, Wong M H. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban surface dust of Guangzhou, China: status, sources and human health risk assessment [J]. *Sci Total Environ*, 2011, 409(21): 4519-27.
- [59] Chen C-W, Chen C-F. Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan [J]. *Marine pollution bulletin*, 2011, 63(5): 417-23.
- [60] Xia Z, Duan X, Qiu W, Liu D, Wang B, Tao S, Jiang Q, Lu B, Song Y, Hu X. Health risk assessment on dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taiyuan, China [J]. *Sci Total Environ*, 2010, 408(22): 5331-7.
- [61] Zhang Y, Guo C-S, Xu J, Tian Y-Z, Shi G-L, Feng Y-C. Potential source contributions and risk assessment of PAHs in sediments from Taihu Lake, China: comparison of three receptor models [J]. *water research*, 2012, 46(9): 3065-73.
- [62] Suzuki Y, Niwa M, Yoshinaga J, Mizumoto Y, Serizawa S, Shiraishi H. Prenatal exposure to phthalate esters and PAHs and birth outcomes [J]. *Environment international*, 2010, 36(7): 699-704.
- [63] Ding A, Fu C, Yang X, Sun J, Zheng L, Xie Y, Herrmann E, Nie W, Petäjä T, Kerminen V-M. Ozone and fine particle in the western Yangtze River Delta: an overview of 1 yr data at the SORPES station [J]. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13(11): 5813-30.
- [64] Ding A, Wang T, Fu C. Transport characteristics and origins of carbon monoxide and ozone in Hong Kong, South China [J]. *J Geophys Res: Atmos*, 2013, 118(16): 9475-88.
- [65] Ding A, Wang T, Xue L, Gao J, Stohl A, Lei H, Jin D, Ren Y, Wang X, Wei X. Transport of north China air pollution by midlatitude cyclones: Case study of aircraft measurements in summer 2007 [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 2009, 114(D8):
- [66] Baumard P, Budzinski H, Garrigues P, Sorbe J, Burgeot T, Bellocq J.

- Concentrations of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in various marine organisms in relation to those in sediments and to trophic level [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1998, 36(12): 951-60.
- [67] Baumard P, Budzinski H, Michon Q, Garrigues P, Burgeot T, Bellocq J. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1998, 47(1): 77-90.
- [68] Zakaria M P, Takada H, Tsutsumi S, Ohno K, Yamada J, Kouno E, Kumata H. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(9): 1907-18.
- [69] Zhang Z, Huang J, Yu G, Hong H. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China [J]. *Environ Pollut*, 2004, 130(2): 249-61.
- [70] Tao S, Cui Y, Xu F, Li B, Cao J, Liu W, Schmitt G, Wang X, Shen W, Qing B. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin [J]. *Sci Total Environ*, 2004, 320(1): 11-24.
- [71] 房倩. 衡山大气及云雾水中 PCBs 的浓度水平及来源分析 [D]; 山东大学, 2012.
- [72] Sun M, Wang Y, Wang T, Fan S, Wang W, Li P, Guo J, Li Y. Cloud and the corresponding precipitation chemistry in south China: Water-soluble components and pollution transport [J]. *J Geophys Res: Atmos* (1984–2012), 2010, 115(D22):
- [73] Li A, Jang J-K, Scheff P A. Application of EPA CMB8. 2 model for source apportionment of sediment PAHs in Lake Calumet, Chicago [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(13): 2958-65.
- [74] Ding X, Wang X-M, Xie Z-Q. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons observed over the North Pacific Ocean and the Arctic area: partial distribution and source identification [J]. *Atmos Environ*, 2007, 41): 2061–72.
- [75] Li P H, Wang Y, Li Y H, Wang Z F, Zhang H Y. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons deposition in PM_{2.5} and cloud/fog water at Mount Taishan (China) [J]. *Atmos Environ*, 2010, 44): 1996-2003
- [76] Wu Y, Yang L, Zheng X. Characterization and source apportionment of particulate PAHs in the roadside environment in Beijing [J]. *Sci Total Environ*, 2014, 76-83
- [77] Li Z, Porter E N, Sjödin A, Needham L L, Lee S, Russell A G, Mulholland J A. Characterization of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta—Seasonal variations at urban, suburban, and rural ambient air monitoring sites [J]. *Atmos Environ*, 2009, 43(27): 4187-93.
- [78] Ravindra K, Sokhi R, Van Grieken R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation [J]. *Atmos*

- Environ, 2008, 42(13): 2895-921.
- [79] Vasilakos C, Levi N, Maggos T, Hatzianestis J, Michopoulos J, Helmis C. Gas-particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece [J]. Journal of hazardous materials, 2007, 140(1): 45-51.
- [80] Singh D, Gadi R, Mandal T K. Characterization of particulate-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and trace metals composition of urban air in Delhi, India [J]. Atmos Environ, 2011, 45(40): 7653-63.
- [81] Li W, Peng Y, Shi J, Qiu W, Wang J, Bai Z. Particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban Northeast Region of China: profiles, distributions and sources [J]. Atmos Environ, 2011, 45(40): 7664-71.
- [82] Crimmins B S, Dickerson R R, Doddridge B G, Baker J E. Particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the Atlantic and Indian Ocean atmospheres during the Indian Ocean Experiment and Aerosols99: Continental sources to the marine atmosphere [J]. J Geophys Res: Atmos (1984-2012), 2004, 109(D5):
- [83] Lodovici M, Venturini M, Marini E, Grechi D, Dolara P. Polycyclic aromatic hydrocarbons air levels in Florence, Italy, and their correlation with other air pollutants [J]. Chemosphere, 2003, 50(3): 377-82.
- [84] Tham Y W, Takeda K, Sakugawa H. Exploring the correlation of particulate PAHs, sulfur dioxide, nitrogen dioxide and ozone, a preliminary study [J]. Water, air, and soil pollution, 2008, 194(1-4): 5-12.
- [85] Brown J N, Peake B M. Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff [J]. Sci Total Environ, 2006, 359(1): 145-55.
- [86] Budzinski H, Jones I, Bellocq J, Pierard C, Garrigues P H. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary [J]. Marine chemistry, 1997, 58(1): 85-97.
- [87] Dunbar J C, Lin C-I, Vergucht I, Wong J, Durant J L. Estimating the contributions of mobile sources of PAH to urban air using real-time PAH monitoring [J]. Sci Total Environ, 2001, 279(1): 1-19.
- [88] Feng J, Hu M, Chan C K, Lau P S, Fang M, He L, Tang X. A comparative study of the organic matter in PM_{2.5} from three Chinese megacities in three different climatic zones [J]. Atmos Environ, 2006, 40(21): 3983-94.
- [89] Zhang W, Zhang S, Wan C, Yue D, Ye Y, Wang X. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall [J]. Environ Pollut, 2008, 153(3): 594-601.
- [90] Mai B, Qi S, Zeng E Y, Yang Q, Zhang G, Fu J, Sheng G, Peng P, Wang Z. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region off Macao, China: assessment of input sources and transport pathways using compositional

- analysis [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(21): 4855-63.
- [91] Soclo H H, Garrigues P H, Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40(5): 387-96.
- [92] Xiang L, Li Y, Yang Z, Shi J. Influence of traffic conditions on polycyclic aromatic hydrocarbon abundance in street dust [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2010, 45(3): 339-47.
- [93] Szelewski M, Wilson B, Perkins P. Improvements in the Agilent 6890/5973 GC/MSD system for Use with USEPA Method 8270 [J]. Agilent Technologies publication, 2001,
- [94] Yang H-H, Lee W-J, Chen S-J, Lai S-O. PAH emission from various industrial stacks [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, 60(2): 159-74.
- [95] Ho K F, Lee S C, Chiu G M. Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station [J]. *Atmos Environ*, 2002, 36(1): 57-65.
- [96] Kulkarni P, Venkataraman C. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India [J]. *Atmos Environ*, 2000, 34(17): 2785-90.
- [97] Park S S, Kim Y J, Kang C H. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea [J]. *Atmos Environ*, 2002, 36(2917-24 %\ 014-05-13 09:44:00.
- [98] Simcik M F, Eisenreich S J, Liou P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan [J]. *Atmos Environ*, 1999, 33(30): 5071-9.
- [99] Butler J D, Crossley P. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles [J]. *Atmos Environ*(1967), 1981, 15(1): 91-4.
- [100] Kamens R M, Guo Z, Fulcher J N, Bell D A. The influence of humidity, sunlight, and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles [J]. *Environ Sci Technol*, 1988, 22(1): 103-8.
- [101] Schauer J J, Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, Cass G R, Simoneit B R. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers [J]. *Atmos Environ*, 1996, 30(22): 3837-55.
- [102] Gao J, Wang T, Ding A, Liu C. Observational study of ozone and carbon monoxide at the summit of mount Tai (1534m asl) in central-eastern China [J]. *Atmos Environ*, 2005, 39(26): 4779-91.
- [103] Draxler R R, Hess G D. An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories dispersion, and deposition [J]. *Australian Meteorological Magazine*, 1998, 47(4): 295-308.
- [104] Draxler R R. Demonstration of a global modeling methodology to determine the relative importance of local and long-distance sources [J]. *Atmos Environ*, 2007,

41(4): 776-89.

- [105] Nie W, Ding A, Wang T, Kerminen V-M, George C, Xue L, Wang W, Zhang Q, Petäjä T, Qi X. Polluted dust promotes new particle formation and growth [J]. Scientific reports, 2014, 4(1-6) .
- [106] Stohl A, Forster C, Eckhardt S, Spichtinger N, Huntrieser H, Heland J, Schlager H, Wilhelm S, Arnold F, Cooper O. A backward modeling study of intercontinental pollution transport using aircraft measurements [J]. J Geophys Res: Atmos, 2003, 108(D12): 4370.

致谢

在研究生三年中，无论在生活上还是科研学习上，都发生很大的变化。在此期间我得到了许多老师和朋友的无私帮助。衷心的感谢山东大学环境科学与工程学院的老师们对我三年的培养和教育。

本论文是在山东大学王艳教授的悉心指导下完成的，文章从开始选题、实验、结果分析到成文无不凝结了王艳老师的心血。她正直严谨的科学作风和宽容谦和的生活态度尤其值得我敬重。在硕士生三年里，王老师在生活中给予我无微不至的关怀和帮助，在科研上为我提供了难得的学习机会和极大的支持与信任。无论在学术还是做人上都给予我一生受用不尽的教导。

在采样期间，衡山气象站和庐山气象站的工作人员提供实验场地，在测样期间感谢山东省环境监测站李红莉老师和济南市环境监测站张厚勇老师在实验分析方面对我提供的极大支持和帮助。感谢丁爱军老师和刘强师兄在远距离传输模型方面提供的软件作图分析，感谢毕业的李玉华、杨学巧、张楠、桑博曾经对我热心指导与帮助，感谢李涛、王瑞霞、孙雷、吴志成、刘澎、孙潇、李海燕、吴琛、李雅欣对我实验和工作的热情帮助。

特别感谢我的父母、亲人和所有关心我的朋友。感谢他们在我三年的学习中默默的支持和宽容的理解。他们在生活和精神上巨大的关怀和无私的帮助，支持和激励着我顺利地完成了三年的学习，在此谨向他们表示衷心的感谢。

发表论文

- (1) **Minmin Yang**, Yan Wang, Hongli Li, Yuhua Li. Influence of sandstorms on levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in PM_{2.5} in southern China, Energy and Environment, 2015. 4, 103-106
- (2) 王瑞霞, **杨敏敏**, 徐丽, 詹恩超, 张凤菊, 李红莉, 朱晨, 王艳. 济南市大气中多环芳烃的污染及致癌风险, 环境与健康杂志, 2014.3, 31 (3), 235-239

学位论文评阅及答辩情况表

论文评阅人	姓 名		专业技术职务	所 在 单 位		对论文总体评价*	
	周长利		教授	济南大学		A	
	高灿柱		教授	山东大学		A	
答辩委员会成员	姓 名		专业技术职务	是否博导（硕 导）		备 注	
	主席	周长利	教授	是			
	委 员	李小明	教授	是			
		高灿柱	教授	是			
		苏继新	教授	是			
		殷永泉	副教授	是			
答辩委员会对论文的 总体评价*			A	答辩秘书	张为明	答辩日期	2015.5.18
备注							

※ 优秀为“A”；良好为“B”；合格为“C”；不合格为“D”