

西安市建成区大气卤代多环芳烃分布及影响因素研究

杏艳^{1,2}, 孙清³, 张鑫^{1,2}, 张霖琳⁴, 窦蓓蕾⁵, 牛天田^{1,2}, 葛毅^{1,2}

1. 陕西省环境监测中心站, 陕西 西安 710054
2. 陕西省环境介质痕量污染物监测预警重点实验室, 陕西 西安 710054
3. 成都大学建筑与土木工程学院, 四川 成都 610106
4. 中国环境监测总站, 国家环境保护环境监测质量控制重点实验室, 北京 100012
5. 西安市生态环境分局西咸新区分局, 陕西 西安 712000

摘要: 利用气相色谱-三重四极杆质谱联用方法分析了西安市建成区2022年9月—2023年8月大气颗粒相及气相中新污染物卤代多环芳烃(HPAHs)的浓度水平和分布特征, 以及影响HPAHs浓度的主要因素。结果表明, HPAHs在西安市建成区大气中普遍存在, 且以颗粒态为主, 浓度概率分布整体符合对数正态分布特征。10种HPAHs的年均总浓度为 504 pg/m^3 , 主要由6-氯苯并[a]芘(6-Cl-BaP)和9-氯菲(9-Cl-Phe)的浓度决定。HPAHs浓度按季节从高到低排序为冬季、秋季、春季、夏季。冬季浓度最高主要是由于西安冬季雾霾频发, 大气中的颗粒相浓度高, 进而导致吸附在颗粒相表面的HPAHs浓度也较高。此外, 氯代多环芳烃的浓度高于溴代多环芳烃; 三环HPAHs的浓度占比高于四环、五环HPAHs, 反映出环数越低的HPAHs在西安市建成区大气中浓度越高的分布特征; 一取代HPAHs的浓度高于二取代HPAHs, 主要是因为单取代化合物比二取代化合物更稳定。正交矩阵因子分析(PMF模型)结果显示, 西安市建成区大气HPAHs主要来自燃烧源、工业源、机动车排放源, 三者的贡献率分别为39.9%、39.4%、20.7%。因此, 通过控制工业排放、优化交通管理、提高能源效率等措施, 可有效降低西安市建成区大气HPAHs浓度。

关键词: 卤代多环芳烃; 浓度水平; 影响因素; 结构特征; 新污染物

中图分类号: X508 文献标志码: A 文章编号: 1002-6002(2026)01-0180-10

DOI: 10.19316/j.issn.1002-6002.2026.01.16

Study of Distribution and Influencing Factors of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere in the Built-up Area of Xi'an City

XING Yan^{1,2}, SUN Qing³, ZHANG Xin^{1,2}, ZHANG Linlin⁴, DOU Beilei⁵, NIU Tiantian^{1,2}, GE Yi^{1,2}

1. Shaanxi Province Environmental Monitoring Station, Xi'an 710054, China
2. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Monitoring and Forewarning of Trace Pollutants, Xi'an 710054, China
3. School of Architecture and Civil Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China
4. State Environmental Protection Key Laboratory of Quality Control in Environmental Monitoring, China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China
5. Xixian New Area Branch of Xi'an Ecological Environmental Bureau, Xi'an 712000, China

Abstract: The gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry was used to analyze the concentration levels and distribution characteristics of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons (HPAHs) in atmospheric particulate and gas phases in the built-up area of Xi'an from September 2022 to August 2023, and the main factors affecting HPAHs emissions. The results showed that HPAHs existed widely in the atmosphere of the built-up area of Xi'an, mainly in the particulate form, with concentration probability distributions conforming to log-normal characteristics. The annual average total concentration of 10 HPAHs was 504 pg/m^3 , mainly determined by the concentrations of 6-Cl-BaP and 9-Cl-Phe. Overall, the concentrations of HPAHs ranked from high to low as winter, autumn, spring, and summer. The highest concentrations in winter were mainly attributed to frequent occurrence of haze in Xi'an during season, which lead to elevated atmospheric particulate matter concentrations and consequently higher levels of HPAHs adsorbed on the surface of particulate matter. Furthermore, the concentrations of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons were higher than that those of brominated polycyclic aromatic hydrocarbons. The proportion of HPAHs in the third ring was higher than that in the fourth and fifth rings, reflecting a distribution

收稿日期: 2024-12-11; 修订日期: 2025-05-27

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划(2022JM-091, 2023-JC-YB-172); 陕西省创新能力支撑计划(2024RS-CXTD-48); 成都大学人才引进项目(X2097)

第一作者简介: 杏艳(1978—), 女, 博士, 正高级工程师, 19816857@qq.com。

通讯作者: 孙清, sunqing@cdu.edu.cn。

pattern where lower ring HPAHs exhibited higher concentrations in the atmosphere of the built-up area of Xi'an. The concentrations of mono-substituted HPAHs were higher than those of di-substituted HPAHs, mainly due to mono-substituted compounds are more stable than di-substituted compounds. The positive matrix factorization indicated that the main sources of atmospheric HPAHs in the built-up area of Xi'an were combustion sources, industrial sources, and motor vehicle emission sources, with contribution rates of 39.9%, 39.4%, and 20.7%, respectively. Therefore, measures such as controlling industrial emissions, optimizing traffic management, and improving energy efficiency can effectively reduce the concentration of atmospheric HPAHs in the built-up area of Xi'an.

Keywords: halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons; concentration levels; influencing factors; structural characteristics; emerging pollutants

卤代多环芳烃 (Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, HPAHs) 是母体多环芳烃 (PAHs) 苯环上的氢原子被卤素原子取代所形成的 PAHs 衍生物, 是一类高风险、高毒害的新污染物, 目前已在许多城市大气中被检出^[1]。HPAHs 表现出与其母体 PAHs 相当甚至更高的致癌、致畸、致突变毒性, 对生态环境和人类健康危害性极大^[2]。近年来, 以氯代多环芳烃 (Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, ClPAHs) 和溴代多环芳烃 (Brominated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, BrPAHs) 为代表的 HPAHs 在环境介质中的污染状况^[3-6], 以及与其相关的人群环境暴露行为和 health 风险评价等研究, 备受人们的关注^[4]。

目前, 国内学者^[3-4] 主要在深圳、上海等城市开展了 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 等颗粒相中 HPAHs 的浓度水平、排放来源和季节变化特征等方面的研究, 国外学者^[5-6] 则更加关注 HPAHs 在颗粒相和气相组分中的加和总量研究。事实上, HPAHs 在气相和颗粒相中均有分布, 仅针对单一相的研究无法真实反映大气中 HPAHs 的污染状况。因此, 需同时获取大气气相和颗粒相组分中 HPAHs 的分布情况, 才能真实反映研究区污染现状。西安作为西北地区最大的中心城市, 是我国大气污染较严重的城市之一^[7]。大气 HPAHs 的来源主要与城区人类活动相关, 但针对西安市建成区大气 HPAHs 污染开展的研究鲜见报道。因此, 本研究分析了采集自西安市建成区的气态和颗粒态样品, 获取气态和颗粒态样品中的 HPAHs 并分析其浓度水平和分布特征, 研究结果对于有效控制西安市大气 HPAHs 浓度具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 采样点布设与样品采集

采样点位于陕西省西安市市区中东部, 具体

位置为西影路与雁翔路交叉口西南约 200 m 处 (34°13'47"N, 108°59'32"E), 距地面高度约为 10.0 m, 海拔高度为 450 m, 周围无高大建筑物遮挡。采样点周边为居民和商业聚集区, 以及大雁塔旅游景区, 同时有西影路、雁翔路、二环路、三环路等多条交通干道, 是西安市典型的人类活动密集区。因此, 监测该点位的 HPAHs 情况可以反映西安市建成区大气 HPAHs 的普遍水平。

采样所用仪器为大流量采样器 (意大利 BCT, ECHO HiVol)。本研究于 2022 年 9 月—2023 年 8 月进行了采样, 每月采样 7 次, 每次连续采集 24 h (上午 09:00—次日 09:00), 采样流速为 225 L/min。颗粒物采样过程遵循《国家大气颗粒物组分网手工监测作业指导书 (第一版)》的有关要求。采样前, 将石英滤膜 (MK360, $\phi = 102$ mm) 放在马弗炉内于 450 °C 下焙烧 6 h 待用; 对于聚氨酯泡沫 (PUF), 先用蒸馏水清洗, 再用丙酮超声清洗 3 次, 最后放入真空干燥箱中干燥 8 h 待用。采样结束后, 将石英滤膜和 PUF 用铝箔纸包好, 放入干燥器中保存直至提取。

为研究 HPAHs 的季节变化规律, 根据气象划分法, 将 2022 年 9—11 月采集的样品作为秋季样品, 2022 年 12 月—2023 年 2 月采集的样品作为冬季样品, 2023 年 3—5 月采集的样品作为春季样品, 2023 年 6—8 月采集的样品作为夏季样品。

1.2 实验仪器、试剂与标准品

实验仪器: 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪 (美国安捷伦, 7890B-7000C); 加速溶剂萃取仪 (美国赛默飞, ASE-350); 全自动样品浓缩仪 (杭州菲跃, FY-ADCY12S)。

试剂与标准品: 甲醇、丙酮、正己烷、二氯甲烷 (色谱纯); ClPAHs 混标溶液 (单种 ClPAH 的浓度为 50.0 mg/L), 组分为氯或溴的一取代/二取

代 HAPs, 环数分布为 3~5 环, 具体包括 9-氯菲 (9-Cl-Phe)、9-氯蒽 (9-Cl-Ant)、1,4-二氯蒽 (1,4-Cl₂-Ant)、9,10-二氯蒽 (9,10-Cl₂-Ant)、3-氯荧蒽 (3-Cl-Flu)、6-氯苯并[a]芘 (6-Cl-BaP); BrPAHs 混标溶液 (单种 BrPAH 的浓度为 50.0 mg/L), 包含 3-溴菲 (3-Br-Phe)、9-溴蒽 (9-Br-Ant)、9,10-二

溴蒽 (9,10-Br₂-Ant)、7-溴苯并[a]蒽 (7-Br-BaA); 内标混合溶液 (*d*-PAHs, 4.00×10³ mg/L), 包含菲-*d*₁₀、蒽-*d*₁₂ 和芘-*d*₁₂; 去活化硅胶 (粒径 0.15~0.25 mm)、无水硫酸钠。实验过程所用有机溶剂均经过了二次重蒸。本研究主要关注 10 种常见 HPAHs, 其基本信息如表 1 所示。

表 1 本研究关注的 10 种 HPAHs
Table 1 The 10 HPAHs that this study focused on

序号	名称缩写	CAS 编号	取代基数量/个	环数/个	分子量	分子式	结构式
1	9-Cl-Phe	947-72-8	1	3	213	C ₁₄ H ₉ Cl	
2	9-Cl-Ant	17135-78-3	1	3	213	C ₁₄ H ₉ Cl	
3	3-Br-Phe	715-50-4	1	3	257	C ₁₄ H ₉ Br	
4	9-Br-Ant	1564-64-3	1	3	257	C ₁₄ H ₉ Br	
5	3-Cl-Flu	25911-51-7	1	4	237	C ₁₆ H ₉ Cl	
6	7-Br-BaA	32795-84-9	1	4	307	C ₁₈ H ₁₁ Br	
7	6-Cl-BaP	21248-01-1	1	5	287	C ₂₀ H ₁₁ Cl	
8	1,4-Cl ₂ -Ant	66259-12-9	2	3	247	C ₁₄ H ₈ Cl ₂	
9	9,10-Cl ₂ -Ant	605-48-1	2	3	247	C ₁₄ H ₈ Cl ₂	
10	9,10-Br ₂ -Ant	523-27-3	2	3	336	C ₁₄ H ₈ Br ₂	

1.3 样品预处理

将采集样品后的石英滤膜和 PUF 一同装入

66.0 mL 快速溶剂萃取池中, 利用加速溶剂萃取仪进行样品提取。设置萃取温度为 120 °C, 预加

热平衡时间为 6.00 min, 静态萃取时间为 7.00 min, 用正己烷-二氯甲烷混合溶液(体积比 1:1) 循环萃取 3 次。随后, 浓缩提取液, 并将其过硅胶柱净化。先将硅胶柱(从上到下分别为 2.00 g 无水硫酸钠、10.0 g 硅胶)依次用 50.0 mL 二氯甲烷和 80.0 mL 正己烷淋洗, 然后用 70.0 mL 正己烷-二氯甲烷混合溶液(体积比 3:2)淋洗, 收集淋洗液并浓缩定容至 500 μL , 待上机测试。上机测试前, 加入已知量的内标。

1.4 仪器分析

使用气相色谱-三重四极杆质谱联用仪分析测试样品, 其中气相色谱柱为 DB-5MS 毛细管色谱柱(30.0 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 载气为高纯氦气(99.999%), 恒定流量(1.00 mL/min), 不分流进样。色谱柱升温程序: 初始温度为 60.0 $^{\circ}\text{C}$, 先以 10.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$, 接着以 2.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 214 $^{\circ}\text{C}$, 然后以 4.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3.00 min。三重四极杆质谱仪的离子源为电子轰击离子源(EI), 碰撞气为高纯氦气(99.999%), 数据采集模式为多重反应监测模式(MRM)^[8]。

1.5 来源及贡献分析

正定矩阵因子分解法(Positive Matrix Factorization, PMF)是一种多元因子分析方法, 可用于确定环境介质中污染物的主要来源及其贡献率。其原理是将污染物浓度矩阵分解为排放源贡献矩阵、污染源成分谱矩阵以及残差矩阵。本研究采用美国环保署(Environmental Protection Agency, EPA)PMF 模型(5.0 版本)对西安市建成区大气中 HPAHs 的来源进行定量解析^[9-11]。将 HPAHs 浓度矩阵及其不确定度矩阵输入模型, 所输入数据的信噪比(S/N) ≥ 1.00 时归类为“strong”, $1.00 > \text{S/N} \geq 0.50$ 时归类为“weak”, $\text{S/N} < 0.50$ 时归类为“bad”, 以保证模型的合理性。具体计算公式为

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (1)$$

式中: x_{ij} 表示 i 样品中 j 物种的浓度, 10^{-9} ; g_{ik} 表示 k 来源对 i 样品的相对贡献量; f_{kj} 表示 k 来源中 j 物种的含量; e_{ij} 表示 i 样品中 j 物种的残差; p 表示污染源数量。

PMF 模型定义了一个目标函数 Q , 通过最小化 Q 推导各因子贡献情况。

$$Q = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^m \left[\left(x_{ij} \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \right) u_{ij}^{-1} \right] \quad (2)$$

式中: u_{ij} 表示 i 样品中 j 物种的不确定度; p 代表样品数; m 代表物种数。

在使用 PMF 模型进行解析时需要剔除缺失数据的项。有效数据的不确定度计算公式为

$$U_{nc} = \begin{cases} \sqrt{\text{EF} \times \varphi^2 + \left(\frac{\text{MDL}}{2}\right)^2} & (\varphi > \text{MDL}) \\ \frac{5 \times \text{MDL}}{6} & (\varphi \leq \text{MDL}) \end{cases} \quad (3)$$

式中: U_{nc} 表示不确定度; EF 表示误差系数, %; φ 表示物种体积分数, 10^{-9} ; MDL 表示该物种的检出限, 10^{-9} 。

1.6 质量保证与控制

将每月采集的 7 个样品作为一批, 每批样品准备 1 个实验室空白样品和 1 个空白加标样品。实验室空白样品用来监测实验室预处理过程中的污染和干扰状况, 空白加标样品用来判断实验室分析过程的正确度是否符合要求。空白样品中的目标物含量均低于本实验室建立的检出限。经分析, 目标物在空白加标样品中的回收率为 70.0%~130%。进行数据统计处理时, 将低于方法检出限的目标物浓度按检出限的 1/2 计。当样品浓度大于等于 1.00 pg/m^3 时, 检测结果保留 3 位有效数字; 当样品浓度小于 1.00 pg/m^3 时, 检测结果保留至小数点后第 2 位。检测结果以内标法定量, 所有物质的校准曲线线性回归系数(R^2)均大于 0.995, 检出限为 0.080~0.600 pg/m^3 ^[11-12]。

2 结果与讨论

2.1 大气 HPAHs 浓度水平

西安市建成区大气中 HPAHs 的浓度如表 2 所示。大气气相和颗粒相中 10 种 HPAHs 的检出率均超过 90.0%, 年均总浓度($\Sigma_{10}\text{HPAHs}$)为 504 pg/m^3 , 表明 HPAHs 在该地区大气中广泛存在; 月均总浓度的分布为 200~951 pg/m^3 , 远高于 1992—2002 年日本静冈($\Sigma\text{CIPAHs} = 32.0 \text{ pg}/\text{m}^3$)以及 2013 年中国上海($\Sigma\text{CIPAHs} = 9.52 \text{ pg}/\text{m}^3$)相关检测结果^[4], 可能与现阶段西安市机动车的广泛使用以及中国工业大气污染逐渐向西北地区迁移有关^[13]。西安市建成区大气 HPAHs 月均总浓度最大值出现在 1 月, 最小值出现在 7 月, 与日本和韩国的相关研究结果类似^[14-15]。通常, 颗粒态 HPAHs 浓度冬季较夏季高^[14]; 气态 HPAHs 浓

度夏季高于冬季^[15],且以低环、低分子量的CIPAHs为主导。西安市建成区大气HPAHs整体表现出颗粒相HPAHs的浓度分布特征,因而推测该区域大气HPAHs以颗粒态为主。利用蒙特卡罗模拟方法对西安市建成区大气中10种HPAHs

的浓度分布特征进行拟合,结果显示,除了9,10-Br₂-Ant(逻辑分布)、3-Cl-Flu(Pareto分布)和6-Cl-BaP(Pareto分布),其余7种HPAHs的月均浓度分布以及10种HPAHs的月均总浓度分布均符合对数正态分布(图1)。

表2 研究区大气样品中HPAHs的浓度水平
Table 2 Concentration levels of HPAHs in atmospheric samples from the study area

时间(年-月)	9-Cl-Phe	9-Cl-Ant	1,4-Cl ₂ -Ant	9,10-Cl ₂ -Ant	3-Cl-Flu	6-Cl-BaP	3-Br-Phe	9-Br-Ant	9,10-Br ₂ -Ant	7-Br-BaA	pg/m ³
2022-09	93.7	62.6	6.30	9.60	24.7	63.0	0.75	0.33	0.10	0.69	
2022-10	176	75.1	11.7	13.8	35.1	102	0.95	0.66	0.10	1.03	
2022-11	293	96.9	17.8	24.1	61.7	226	1.50	1.22	0.44	1.87	
2022-12	299	139	16.2	20.1	97.3	347	1.77	1.42	0.57	2.00	
2023-01	280	195	19.5	25.3	81.5	344	1.02	1.16	1.29	2.54	
2023-02	302	110	15.0	19.8	77.9	361	1.26	1.24	0.10	1.98	
2023-03	229	86.7	12.2	15.8	47.1	150	0.97	0.83	0.10	0.96	
2023-04	127	74.6	8.98	9.94	36.9	99.2	0.74	0.45	0.10	0.87	
2023-05	138	55.1	7.82	4.83	25.7	74.2	0.59	0.18	0.10	0.76	
2023-06	111	41.5	8.00	5.29	27.3	58.3	0.63	0.26	0.10	0.66	
2023-07	78.8	39.7	5.22	7.58	20.8	46.8	0.49	0.21	0.10	0.58	
2023-08	89.8	43.1	6.09	6.85	21.2	51.3	0.52	0.27	0.10	0.43	
秋季平均值	188	78.2	11.9	15.8	40.5	130	1.07	0.74	0.21	1.20	
冬季平均值	294	148	16.9	21.7	85.6	351	1.35	1.27	0.65	2.17	
春季平均值	165	72.1	9.67	10.2	36.6	108	0.77	0.49	0.10	0.86	
夏季平均值	93.1	41.4	6.44	6.57	23.1	52.1	0.55	0.25	0.10	0.56	
年平均值	185	84.9	11.2	13.6	46.4	160	0.93	0.69	0.27	1.20	

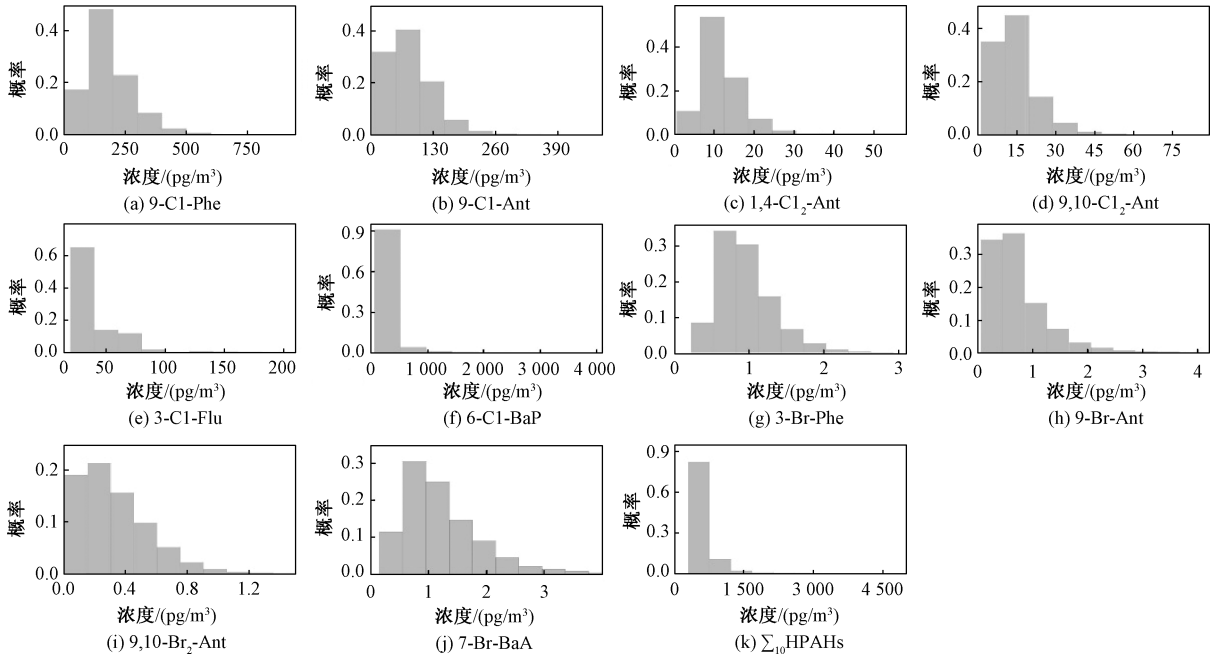


图1 研究区大气中HPAHs的浓度概率分布

Fig. 1 Probability distribution of concentrations of HPAHs in the atmosphere of the study area

10种HPAHs中,浓度最高的是9-Cl-Phe、6-Cl-BaP、9-Cl-Ant(图2),其年均浓度分别为185、160、84.9 pg/m³,在10种HPAHs总浓度中的占比分别为36.7%、31.7%、16.8%,合计占比

超过85%。对10种HPAHs年均总浓度进行敏感度分析,结果表明,其敏感度主要由CIPAHs决定,尤其是6-Cl-BaP(敏感度51.4%)和9-Cl-Phe(敏感度38.6%),二者贡献了90.0%的敏

感度(图3)。其中,6-Cl-BaP对HPAHs的影响最大。6-Cl-BaP具有较低的蒸气压和水溶解度,较高的辛醇/水分配系数、辛醇/空气分配系数以及土壤或沉积物吸附系数,这些特性使得6-Cl-BaP在环境中非常稳定、不易移动、具有持久性^[16],导致6-Cl-BaP广泛存在于全球各种环境介质中。这一结果与OHURA等^[17]、吴明红等^[18]、MA等^[19]、HORII等^[20]、NILSSON^[5]等在

日本名古屋、中国上海等地对大气颗粒相、道路灰尘、电子垃圾回收处理厂附近土壤和灰尘、焚烧炉飞灰及公路隧道空气中HPAHs的研究结果一致。此外,9-Cl-Phe和9-Cl-Ant对西安市建成区大气HPAHs浓度的影响仅次于6-Cl-BaP,这主要归因于二者主要来源于工业排放,可视为工业污染的标志物^[14,21],而西北地区是我国工业污染排放的重要源区^[13]。

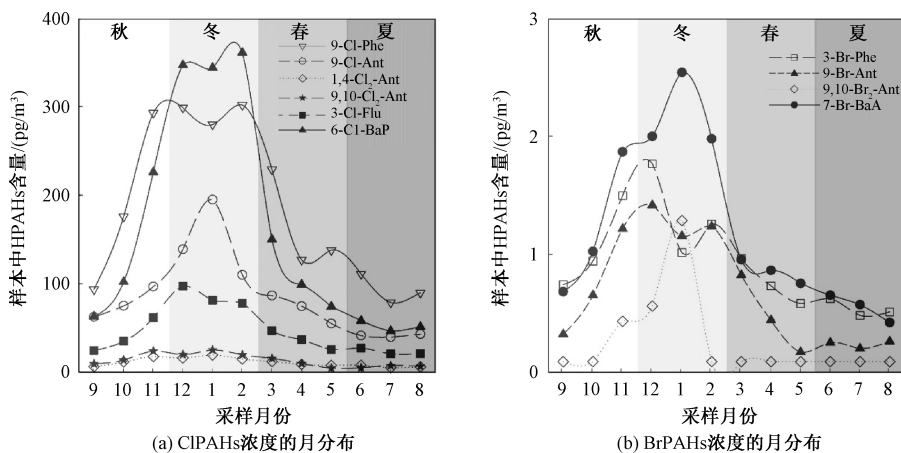


图2 研究区大气样本中HPAHs浓度的月分布

Fig. 2 Monthly distribution profile of concentrations of HPAHs in the atmosphere of the study area

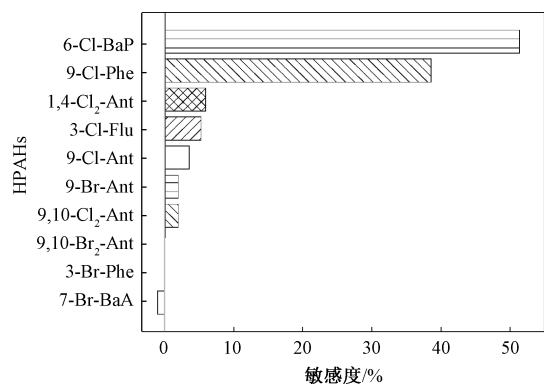


图3 研究区大气样本中HPAHs浓度贡献的敏感度分析

Fig. 3 Sensitivity analysis of HPAHs contribution in atmospheric samples from the study area

10种HPAHs中,4种BrPAHs在西安市建成区大气中的浓度均较低,对总浓度敏感度的合计贡献仅为1.00%(图3),影响非常小。该结果与孙建林等^[3]对深圳大气颗粒相中9-Br-Ant、9,10-Br₂-Ant和7-Br-BaA等的研究结论相反。造成这种地区之间显著性差异的原因,可能是不同地区具有不同的污染源类型。在电子工业发达的深圳

地区,含溴类阻燃剂的使用及电子垃圾拆解过程等会造成溴代类化合物浓度较高^[22];而在地处北方地区的西安,供暖季燃煤排放的大量颗粒相可能是氯代类化合物的主要来源^[23]。

2.2 HPAHs季节变化特征

除9,10-Br₂-Ant的浓度变化表现为冬季>秋季>春季=夏季以外,其余9种HPAHs在西安市建成区大气中的浓度均表现为冬季>秋季>春季>夏季的季节变化规律(图4)。造成此差异的主要原因可能是9,10-Br₂-Ant在大气中的浓度较低,检测难度较大(9,10-Br₂-Ant的春季与夏季浓度均为0.10 pg/m^3)。10种HPAHs的浓度均表现为冬季高、夏季低,可能是由于冬季处于采暖期,并且雾霾多发,大气中的颗粒相浓度较其余季节高,吸附在颗粒相表面的HPAHs浓度也较高。

2.3 HPAHs浓度变化特征与其结构的关系

2.3.1 取代基的影响

本研究关注的10种HPAHs在取代基上的区别包括取代基数量(一取代与二取代)、取代基类别(氯代与溴代)(表1)。分析结果显示,一取代的9-Cl-Ant的浓度明显高于二取代的1,4-Cl₂-Ant

和 9,10-Cl₂-Ant, 相同的规律也出现在 9-Br-Ant 和 9,10-Br₂-Ant 之间, 反映出取代基数量较少的 HPAHs 在西安市建成区大气中的浓度更高。造成这种现象的原因可能是单取代 HPAHs 的稳定性高于多取代 HPAHs^[24]。对比不同类别取代基 HPAHs 发现, 6 种 ClPAHs 的年均总浓度为 501 pg/m³, 月均总浓度分布在 199~945 pg/m³; 4 种 BrPAHs 的年均总浓度为 3.09 pg/m³, 月均总浓度分布在 1.32~6.01 pg/m³。西安市建成区大气中 ClPAHs 的浓度远高于 BrPAHs, 二者的浓度差异可达上百倍(图 1、图 3)。GAO 等^[25]在深圳塘朗山隧道中检测 HPAHs 时也有类似的发现(ClPAHs 浓度高于 BrPAHs), 且认为汽车尾气中的 ClPAHs 主要来自汽车装饰物和配件中的二氯乙烷添加剂。在本研究中, 采样点位于交叉路口附近, 车流量大, 因此汽车尾气排放可能是导致 ClPAHs 浓度高于 BrPAHs 的主要原因。

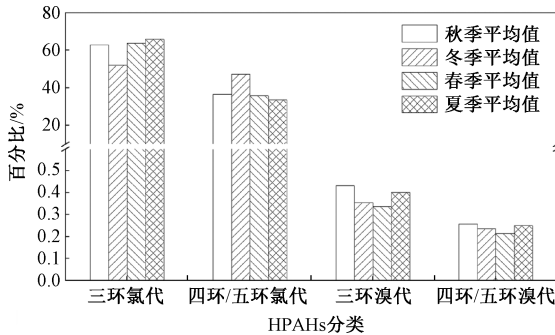


图 4 大气样品中不同环数及取代基类别的 HPAHs 浓度占比的季节变化

Fig. 4 Seasonal variations of HPAHs concentration proportions with different ring numbers in atmospheric samples

2.3.2 环数的影响

由图 3 可以看出, 西安市建成区大气中三环 HPAHs 的浓度占比高于四环及五环 HPAHs, 环数越低的 HPAHs 在西安市建成区大气 HPAHs 中占比越高。具体来看, 三环 ClPAHs 浓度之和占所有 HPAHs 总浓度的百分比的季节排序为夏季 (65.8%) > 春季 (63.6%) > 秋季 (62.9%) > 冬季 (52.1%), 表现为夏季高、冬季低; 四环和五环 ClPAHs 浓度百分比的季节排序为冬季 (47.3%) > 秋季 (36.5%) > 春季 (35.8%) > 夏季 (33.5%), 表现为冬季高、夏季低, 与 OHURA 等^[17]的研究结果一致。低分子量 ClPAHs 的相对浓度在夏季较高, 高分子量 ClPAHs 的相对浓度在冬季较高, 这主要是因为冬季逆温层的存在减缓了 HPAHs 的

光衰变过程和再挥发作用^[15]。三环 BrPAHs 浓度百分比的季节排序为秋季 (0.430%) > 夏季 (0.400%) > 冬季 (0.350%) > 春季 (0.340%), 表现为夏秋季高、冬春季低; 四环 BrPAHs 浓度百分比的季节排序为秋季 (0.260%) > 夏季 (0.250%) > 冬季 (0.240%) > 春季 (0.210%), 同样表现为夏秋季高、冬春季低。这可能是由于气温升高, BrPAHs 从降尘、土壤等环境介质中挥发出来^[15], 但因 BrPAHs 整体浓度水平不高, 其浓度百分比的季节差异不明显。

2.3.3 同分异构体的影响

10 种 HPAHs 中有 3 组同分异构体, 即 9-Cl-Phe/9-Cl-Ant、1,4-Cl₂-Ant/9,10-Cl₂-Ant、3-Br-Phe/9-Br-Ant。整体来看, 9-Cl-Phe/9-Cl-Ant 浓度水平最高, 1,4-Cl₂-Ant/9,10-Cl₂-Ant 次之, 3-Br-Phe/9-Br-Ant 最低。具体来看, 9-Cl-Phe 与 9-Cl-Ant 浓度水平差异明显, 9-Cl-Phe 的月均浓度均明显高于 9-Cl-Ant, 尤其是在秋冬季节; 3-Br-Phe 与 9-Br-Ant 浓度接近, 整体表现为 3-Br-Phe 浓度略高于 9-Br-Ant, 但也出现了部分月份低于 9-Br-Ant 或与 9-Br-Ant 相当的情况; 1,4-Cl₂-Ant/9,10-Cl₂-Ant 的情况与 3-Br-Phe/9-Br-Ant 相似(图 2)。

2.4 HPAHs 来源解析

本研究采用 EPA PMF 5.0 模型对 10 种 HPAHs 的来源进行定量分析, 以明确各来源对西安市建成区大气颗粒态 HPAHs 的贡献。经过多次调试及优化, 利用该模型解析出对西安市建成区大气颗粒态 HPAHs 贡献最大的 3 个源, 此时的残差分布在 -0.750~2.75 之间。除 9,10-Br₂-Ant ($r=0.720$) 外, 其余 9 种 HPAHs 的实测浓度与预测浓度均表现出良好的相关性 ($r>0.870$), 表明本研究中的 PMF 模型参数选择合理、运算结果可靠, 可用于解析西安市建成区大气颗粒态 HPAHs 的来源。

利用 PMF 模型解析获得的 3 个主要来源对西安市建成区大气中 10 种 HPAHs 的贡献如图 5 所示。由于 9-Cl-Phe 和 9-Cl-Ant 可视为工业污染的标志物^[14,21], 且来源 1 是西安市建成区大气中 9-Cl-Phe 和 9-Cl-Ant 的最主要来源, 所以判定来源 1 为工业源。研究显示, 供暖季燃煤排放的大量颗粒物可能是氯代类化合物的主要来源^[23]。按污染物浓度来看, 来源 3 对 ClPAHs 浓度的贡献是来源 2 的约 1.93 倍, 因而判定来源 3 为燃烧源。同时, 有研究发现, 6-Cl-BaP 是垃圾焚烧炉产

生的飞灰的主要成分^[20]。西安市建成区大气中 6-Cl-BaP 的主要来源为来源 3,这进一步验证了来源 3 为燃烧源。Br 是机动车尾气的重要标志物^[26]。按因子总计百分比来看,除 9,10-Br₂-Ant 外,来源 2 对其余 3 种 BrPAHs 的贡献分别是来源

1 和来源 3 的 1.36 倍和 1.68 倍,因而判定来源 2 为机动车排放源。利用 PMF 模型解析获得的 3 个主要污染来源对西安市建成区大气 HPAHs 总浓度的贡献率排序为:燃烧源 (39.9%) > 工业源 (39.4%) > 机动车排放源 (20.7%) (图 5)。

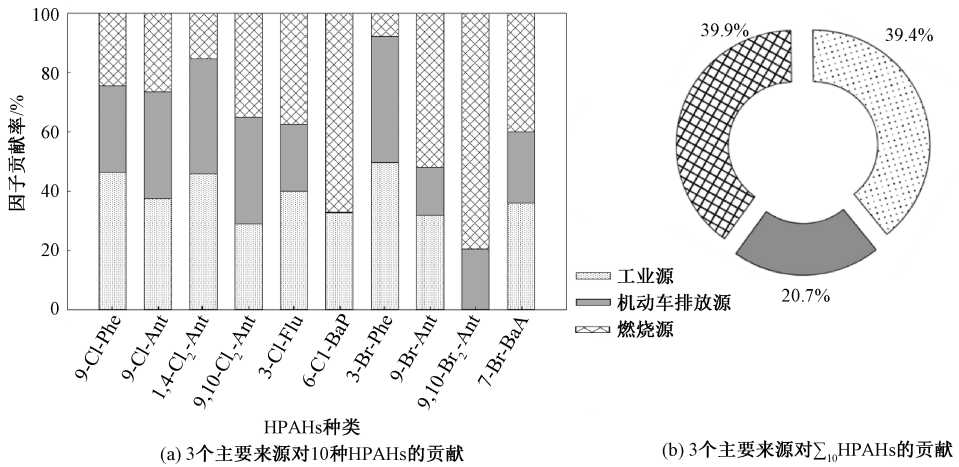


图 5 研究区大气 HPAHs 来源解析

Fig. 5 Source apportionment of HPAHs in the atmosphere of the study area

根据西安市建成区大气 HPAHs 来源解析结果,降低该区域大气中 HPAHs 的浓度需提高能源利用效率,特别是在冬季减少燃煤取暖,推广清洁能源;加强工业排放控制,特别是对产生 CIPAHs 的企业实施更严格的排放标准,推广清洁生产技术;优化交通管理,减少汽车尾气排放,推广新能源汽车;增强对 HPAHs 的监测和研究,提高监测技术精度;加强公众健康教育,提高公众对 HPAHs 污染及其健康风险的认识。此外,政策和法规的不断完善,也将为 HPAHs 污染控制技术的研发和应用、污染防控体系的改进提供有力支持^[27-28]。

2.5 研究局限

目前对于 BrPAHs 的研究尚不全面,这主要是因为环境中 BrPAHs 的浓度较低,加之现有技术设备的精度限制,导致其检测难度较大。已有的研究多聚焦于环境中浓度较高且检测技术较为成熟的 BrPAHs 物种,关于 BrPAHs 污染状况的支撑数据仅来源于少量文献,因此仍需对该领域进行更深入的研究。此外,当前的技术水平还无法实现对一类化合物的所有同分异构体进行全面分离,这可能导致在实验过程中不可避免地检测到目标 HPAHs 物种的同分异构体,从而影响检测结果的准确性。同时,由于缺乏相应的标准品,无法对化合物的所有同分异构体进行精确的定量分

析,这也使得难以判断各同分异构体的分布特征及相互关系。

3 结论

1) HPAHs 在西安市建成区大气中普遍存在,且以颗粒态为主。10 种 HPAHs 的浓度概率分布总体符合对数正态分布,年均总浓度为 504 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,主要由 6-Cl-BaP 和 9-Cl-Phe 的浓度决定,BrPAHs 对其影响很小。西安市建成区大气 HPAHs 主要来自燃烧源、工业源、机动车排放源,3 者的贡献率分别为 39.9%、39.4%、20.7%。

2) 从季节来看,HPAHs 浓度总体符合冬季>秋季>春季>夏季的季节分布规律,主要是由于西安冬季雾霾多发,大气中的颗粒相浓度高,吸附在颗粒相表面的 HPAHs 浓度也较高。

3) 从 HPAHs 结构来看,CIPAHs 浓度高出 BrPAHs 上百倍,其中 9-Cl-Phe、6-Cl-BaP 和 9-Cl-Ant 为主要污染物,这主要与汽车尾气排放和工业生产排放有关;三环 HPAHs 的占比高于四环、五环 HPAHs,环数越低的 HPAHs 在西安市建成区大气中的浓度越高;一取代 HPAHs 的浓度高于二取代 HPAHs,主要是因为单取代化合物比二取代化合物更稳定。

参考文献 (References):

- [1] 杨静,杜健,邱鹏,等. 固定污染源废气监测用挥发性卤代烃标准气体制备不确定度研究[J]. 中国环境监测,2024,40(1):216-225.
YANG Jing, DU Jian, QIU Peng, et al. Research on Preparation Uncertainty of Volatile Halogenated Hydrocarbon Reference Materials for Exhaust Gas Monitoring of Stationary Pollution Sources [J]. Environmental Monitoring in China, 2024, 40 (1): 216-225.
- [2] SUN Q, LU F H, NI H G. Microplastic-Water Partitioning of Two States Halogenated PAHs: Solute and Sol [J]. Environmental Research, 2021, 202: 111634.
- [3] 孙建林,常文静,陈正侠,等. 深圳大气颗粒物中卤代多环芳烃污染研究[J]. 环境科学,2015(5): 1 513-1 522.
SUN Jianlin, CHANG Wenjing, CHEN Zhengxia, et al. Pollution of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matters of Shenzhen [J]. Environmental Science, 2015 (5): 1 513-1 522.
- [4] 陈祖怡. 上海市大气颗粒物 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中溴代阻燃剂、多环芳烃及氯代多环芳烃污染特征的研究及风险评价[D]. 上海:上海大学,2013.
- [5] NILSSON U L, OESTMAN C E. Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Method of Analysis and Their Occurrence in Urban Air [J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(9): 1 826-1 831.
- [6] OHURA T, FUJIMA S, AMAGAI T, et al. Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere: Seasonal Levels, Gas-Particle Partitioning, and Origin [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(9): 3 296-3 302.
- [7] 麦尔哈巴·图尔贡,王鑫鑫,史兴民. 西安市区主要大气污染物暴露水平及健康风险评价[J]. 中国环境监测,2024,40(4):100-110.
TURHUN Marhaba, WANG Xinxin, SHI Xingmin. Exposure Level and Health Risk Assessment of Major Air Pollutants in Xi'an City [J]. Environmental Monitoring in China, 2024, 40(4): 100-110.
- [8] 蒋洋,谭丽,陈焯,等. 硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中消耗臭氧层物质的便携式 GC-MS 测定方法 [J]. 中国环境监测, 2020, 36(5): 153-159.
JIANG Yang, TAN Li, CHEN Ye, et al. In Situ Detection of Ozone Depleting Substances in Rigid Polyurethane Foam and Compound Polyether [J]. Environmental Monitoring in China, 2020, 36 (5): 153-159.
- [9] 段丽琴,吴雨彤,刘保双. 临汾市臭氧污染时期 VOCs 来源解析研究 [J]. 中国环境科学, 2025, 45 (1): 78-92.
DUAN Liqin, WU Yutong, LIU Baoshuang. Source Apportionment of Ambient VOCs During Ozone Pollution Periods in Linfen [J]. China Environmental Science, 2025, 45(1): 78-92.
- [10] 王帝伟,沈振兴,白鸽子,等. 西安市大气 PM_{2.5} 分子演化和来源对其氧化潜势的影响 [J]. 中国环境科学, 2025, 45(2): 629-636.
WANG Diwei, SHEN Zhenxing, BAI Gezi, et al. Effects of Molecular Evolution and Emission Sources on Atmospheric Oxidative Potential in Xi'an [J]. China Environmental Science, 2025, 45(2): 629-636.
- [11] 阎守政,刘畅,虞小芳,等. 大连市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 [J]. 中国环境监测, 2024, 40(5): 42-52.
YAN Shouzheng, LIU Chang, YU Xiaofang, et al. Pollution Characteristic and Source Analysis of Volatile Organic Compounds in Summer in Dalian [J]. Environmental Monitoring in China, 2024, 40 (5): 42-52.
- [12] 牛少敏,张鑫,田渭花,等. 加速溶剂萃取-硅胶柱净化-气相色谱-三重四级杆质谱法测定环境空气气态和颗粒态样品中 20 种卤代多环芳烃 [J]. 冶金分析, 2024, 44(1): 35-43.
NIU Shaomin, ZHANG Xin, TIAN Weihua, et al. Determination of 20 Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Gaseous and Particulate Samples of Ambient Air by Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry with Accelerated Solvent Extraction and Silica Gel Column Purification [J]. Metallurgical Analysis, 2024, 44(1): 35-43.
- [13] 蒋姝睿,王玥,王萌,等. 区域视角下中国工业行业与工业污染关系 [J]. 中国环境科学, 2017, 37 (11): 4 380-4 387.
JIANG Shurui, WANG Yue, WANG Meng, et al. Industrial Sectors and Pollution in China Based on the Regional Perspective [J]. China Environmental Science, 2017, 37(11): 4 380-4 387.
- [14] VUONG Q T, KIM S J, NGUYEN T N T, et al. Passive Air Sampling of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Largest Industrial City in Korea: Spatial Distributions and Source Identification [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382: 121238.

- [15] OHURA T, SUHARA T, KAMIYA Y, et al. Distributions and Multiple Sources of Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Air over Japan [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649:364-371.
- [16] 马静,吴明红,徐刚,等. 结构-活性关系对氯代多环芳烃性质的预测[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2010, 16(5):536-540.
- MA Jing, WU Minghong, XU Gang, et al. Physical/Chemical Property Estimation for Cl-PAHs Congeners by Quantitative Structure-Activity Relationship [J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science Edition)*, 2010, 16(5):536-540.
- [17] OHURA T, KAMIYA Y, IKEMORI F. Local and Seasonal Variations in Concentrations of Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Particles in a Japanese Megacity [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 312:254-261.
- [18] 吴明红,王玉洁,刘文龙,等. 上海中心城区道路灰尘中氯代多环芳烃的时空分布特征[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2016, 22(2):131-140.
- WU Minghong, WANG Yujie, LIU Wenlong, et al. Seasonal and Spatial Distributions of Chlorinated PAHs in Road Dust from Downtown Shanghai [J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science Edition)*, 2016, 22(2):131-140.
- [19] MA J, HORII Y, CHENG J P, et al. Chlorinated and Parent Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples from an Electronic Waste Recycling Facility and a Chemical Industrial Complex in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(3):643-649.
- [20] HORII Y, OK G, OHURA T, et al. Occurrence and Profiles of Chlorinated and Brominated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Waste Incinerators [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(6):1904-1909.
- [21] HORII Y, KHIM J S, HIGLEY E B, et al. Relative Potencies of Individual Chlorinated and Brominated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Induction of Aryl Hydrocarbon Receptor-Mediated Responses [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(6):2159-2165.
- [22] 秦佩恒,倪宏刚,刘阳生,等. 深圳市表层土壤中 PBDEs 空间分布特征及蓄积量估算 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2011, 47(1):127-132.
- QIN Peiheng, NI Honggang, LIU Yangsheng, et al. Spatial Distribution and Mass Inventory of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Surface Soil of Shenzhen, China [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2011, 47(1):127-132.
- [23] 赵淑莉,陈少坤,于秀豪,等. 美丽中国建设过程中重点关注的新污染物监测研究 [J]. *中国环境科学*, 2024, 44(8):4576-4587.
- ZHAO Shuli, CHEN Shaokun, YU Xiuhao, et al. Study on Monitoring Widespread Concerned Emerging Contaminants Under the Construction of the Beautiful China [J]. *China Environmental Science*, 2024, 44(8):4576-4587.
- [24] HARNER T, SHOEIB M, DIAMOND M, et al. Passive Sampler Derived Air Concentrations of PBDEs Along an Urban-Rural Transect: Spatial and Temporal Trends [J]. *Chemosphere*, 2006, 64(2):262-267.
- [25] GAO P P, ZHAO Y B, NI H G. Incidence of Real-World Automotive Parent and Halogenated PAH in Urban Atmosphere [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237:515-522.
- [26] TAO J, GAO J, ZHANG L, et al. PM_{2.5} Pollution in a Megacity of Southwest China: Source Apportionment and Implication [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(16):8679-8699.
- [27] 王鼎铭,刘德才,刘莉,等. 闭坑矿区多环芳烃污染特征、源解析和健康风险 [J]. *中国环境科学*, 2025, 45(4):2086-2097.
- WANG Dingming, LIU Decai, LIU Li, et al. Pollution Characteristics, Source Apportionment and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Abandoned Mining Areas [J]. *China Environmental Science*, 2025, 45(4):2086-2097.
- [28] 张斌,李丹,沈振兴,等. 民用燃烧源排放 PM_{2.5} 中多环芳烃的光化学氧化过程 [J]. *中国环境科学*, 2024, 44(10):5371-5377.
- ZHANG Bin, LI Dan, SHEN Zhenxing, et al. Photochemical Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM_{2.5} Emitted from Residential Combustion Sources [J]. *China Environmental Science*, 2024, 44(10):5371-5377.