

# 珠江三角洲城市大气中多环芳烃的污染特征、 来源解析和健康风险评估

邹昊灏<sup>1,2</sup>, 赵时真<sup>1\*</sup>, 田乐乐<sup>1,3</sup>, 邹世春<sup>2</sup>,  
杨颖<sup>2</sup>, 李军<sup>1</sup>, 张干<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中山大学 海洋科学学院, 广东 广州 510275; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是广泛存在于大气中的一类毒害有机污染物。本研究采集了 2018 年冬、夏两季珠江三角洲 9 个地级市的气态和颗粒态(PM<sub>2.5</sub>)样品, 分析了 16 种美国国家环境保护局优先控制 PAHs 的浓度水平和时空变化, 并结合 PM<sub>2.5</sub> 相中的有机碳(OC)、元素碳(EC)和左旋葡聚糖浓度, 使用正定矩阵因子分解(PMF)模型对 PAHs 进行了来源解析。∑<sub>16</sub> PAHs 的气相浓度范围为 7.08~284.08 ng/m<sup>3</sup>, PM<sub>2.5</sub> 相浓度范围为 0.30~17.00 ng/m<sup>3</sup>, 两相总浓度(37.48±41.53) ng/m<sup>3</sup>。季节特征上, ∑<sub>16</sub> PAHs 气相浓度为夏高冬低, PM<sub>2.5</sub> 相浓度则呈现冬高夏低, 总∑<sub>16</sub> PAHs 浓度呈夏高冬低。比值法和 PMF 源解析结果发现, 珠江三角洲 9 个典型城市大气的 PAHs 主要来自生物质燃烧(57%)、煤炭燃烧(30%)和机动车尾气排放(13%)。城市周边生物质燃烧引致的 PAHs 污染仍需重视。健康风险评估表明, 珠江三角洲大气 PAHs 致癌等效浓度处于较低水平(0.30~1.89 ng/m<sup>3</sup>), 主要由苯并[a]芘贡献(>45%), 建议重点关注。

**关键词:** 多环芳烃; 污染特征; 来源解析; 健康风险; 珠江三角洲

中图分类号: P593; X821 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2021)06-0644-10  
DOI: 10.19700/j.0379-1726.2021.06.010

## Pollution characteristics, source apportionment, and health risk assessment of priority PAHs in the urban air of the Pearl River Delta

ZOU Ze-hao<sup>1,2</sup>, ZHAO Shi-zhen<sup>1\*</sup>, TIAN Le-le<sup>1,3</sup>, ZOU Shi-chun<sup>2</sup>, YANG Ying<sup>2</sup>, LI Jun<sup>1</sup> and ZHANG Gan<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;  
2. School of Marine Sciences, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China;  
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a series of toxic organic pollutants that are widely present in the atmosphere. We collected gaseous and particulate (PM<sub>2.5</sub>) samples from nine prefecture-level cities in the Pearl River Delta (PRD) during the winter and summer of 2018. The concentration and spatial-temporal variations of 16 U.S. EPA PAHs were analyzed, and the sources of PAHs were resolved by the Positive Matrix Factorization (PMF) model with additional inputted concentrations of organic carbon (OC), elemental carbon (EC), and levoglucosan in the PM<sub>2.5</sub> phase. ∑<sub>16</sub> PAHs concentration ranged from 7.08 to 284.08 ng/m<sup>3</sup> and from 0.30 to 17.00 ng/m<sup>3</sup> in gaseous and PM<sub>2.5</sub> phases, respectively, with a total average concentration of (37.48±41.53) ng/m<sup>3</sup> for the two phases. For seasonal characteristics, the ∑<sub>16</sub> PAHs concentration was higher in summer than in winter in the gaseous phase while it was higher in winter than in summer in PM<sub>2.5</sub>. A higher level in summer was observed for summed ∑<sub>16</sub> PAHs concentration. The diagnostic ratio and PMF source analysis found that atmospheric PAHs in

收稿日期(Received): 2021-05-31; 改回日期(Revised): 2021-06-20; 接受日期(Accepted): 2021-06-25

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFE0103900, 2017YFC0212000); 广东省自然科学基金项目(2019A1515011254, 2021A1515012177)

作者简介: 邹昊灏(1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事大气污染方面的研究。E-mail: zouzh6@mail2.sysu.edu.cn

\* 通讯作者(Corresponding author): ZHAO Shi-zhen, E-mail: zhaoshizhen@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290186

nine typical cities of the PRD mainly came from: biomass burning (57%) > coal combustion (30%) > motor vehicle exhaust emissions (13%). The health risk evaluation showed that the atmospheric PAHs toxic equivalent concentration (TEQ) in the PRD was at a low level (0.30–1.89 ng/m<sup>3</sup>), mainly contributed by benzo[a]pyrene (>45%), which we recommend that should be focused on.

**Key words:** polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); pollution characteristics; source apportionment; health risk; Pearl River Delta (PRD)

## 0 引言

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类由两个或两个以上的苯环结构组成的稠环类有机化合物,广泛存在于大气、水和土壤等环境介质中。因其具有持久性、毒性和生物累积性,并有显著的致癌、致畸和致突变的“三致”作用,是空气中典型的持久性毒害物(persistent toxic substances, PTS)<sup>[1]</sup>。有研究早已证实 PAHs 和一些不良健康效应紧密相关<sup>[2]</sup>,即使长期低剂量的 PAHs 暴露也极大可能造成不良的健康风险<sup>[3]</sup>。其中,典型代表苯并[a]芘(BaP)致癌性极强,已有大量报道显示其可增加肺癌、膀胱癌和乳腺癌等恶性肿瘤的发病率<sup>[4-6]</sup>。我国新颁布的《环境空气质量标准(GB 3095—2012)》已严格限定环境空气中 BaP 年平均浓度不得超过 1 ng/m<sup>3</sup>。

PAHs 主要来自天然源和人为源。天然源包括火山爆发、森林火灾、微生物合成及植物挥发等过程;人为来源主要有各种燃料如煤、木材、天然气和石油等有机物不完全燃烧或由高分子有机物热解所形成<sup>[7]</sup>。进入大气中的 PAHs 可存在于气相和颗粒相中,经由大气进行远距离传输扩散。虽各国政府长期致力于减排和管控,但近期观测发现 PAHs 的大气浓度并未呈现衰减的趋势<sup>[8]</sup>,PAHs 的全球污染状况不容乐观,有必要对其进行长期监测和管控。

作为我国经济发展最快的城市群之一,珠江三角洲的工业化和城市群快速扩张带来了严峻的区域性空气污染问题。以往研究更关注 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 的环境归趋和污染来源,较少综合探究气态和颗粒态中 PAHs 的环境行为和人群暴露风险。综上,本研究在 2018 年冬、夏两季,对珠江三角洲 9 个地级市的大气进行了为期一周的连续采样观测,探讨了 PM<sub>2.5</sub> 相和气相中 16 种美国国家环境保护局(U.S. EPA)优先控制 PAHs 的浓度水平、时空分布、来源及其健康风险,可为决策部门制定典型空气毒害物的减排措施提供数据支撑。

## 1 样品采集与分析

### 1.1 样品和采样信息

珠江三角洲一般指广州、佛山、肇庆、深圳、东莞、惠州、珠海、中山和江门 9 个城市。本研究依托珠江三角洲空气质量网,在这 9 个城市优选 9 个能代表各城市整体污染状况的大气监测站进行大气样品采集。采样分冬、夏两季进行,冬季采样于 2018 年 1 月~2 月期间进行;夏季采样于同年 7 月~8 月期间进行。每个站点、每个季节以 1 m<sup>3</sup>/min 的流量用大流量主动采样器(MY-1000 型,广州铭野环保科技有限公司)连续采集 7 d,每天采集 24 h。使用石英纤维滤膜(QFF, Munketll, 203 mm × 254 mm)和聚氨酯泡沫(PUF, 直径 6.5 cm, 高 7.5 cm, 密度 0.03 g/cm<sup>3</sup>)分别采集 PM<sub>2.5</sub> 和气相样品。采样前,石英纤维滤膜在马弗炉中 450 °C 煅烧 6 h 后放入恒温恒湿的干燥器平衡 48 h 后称重,聚氨酯泡沫海绵依次用丙酮和二氯甲烷索氏抽提净化 24 h。抽提后的海绵真空干燥,置于干净的铝箔袋,密封待用。共采集样品 252 个,其中 PM<sub>2.5</sub> 和气态样品各 126 个。

### 1.2 样品前处理

聚氨酯泡沫和 PM<sub>2.5</sub> 样品分别用二氯甲烷索氏抽提 24 h,抽提前加入 500 ng 的 5 种氘代 PAHs(萘-d8、萘-d10、菲-d10、蒽-d12 和芘-d12)回收率指示剂。抽提液氮吹浓缩后置换溶剂为正己烷,然后用硅胶-氧化铝复合层析柱净化,该层析柱从下至上分别为 3 cm 的中性氧化铝、3 cm 的中性硅胶和 1 cm 的无水硫酸钠。用 20 mL 体积比为 1:1 的正己烷和二氯己烷混合溶液洗脱样品后,将洗脱液氮吹浓缩定容至 0.5~1 mL,仪器分析前加入 500 ng 六甲基苯作为内标。本研究测定目标化合物覆盖 16 种美国国家环境保护局(U.S. EPA)规定优先控制的 PAHs(表 1),根据环数划分,2 环为萘(Naphthalene, NAP),萘(Acenaphthene, ACE)、萘烯(Acenaphthylene, ACY)

表1 珠江三角洲大气中16种优控PAHs、OC、EC和左旋葡聚糖的浓度以及检出率情况

Table 1 Concentration and detection frequency of atmospheric  $\sum_{16}$  PAHs, OC, EC and levoglucosan in urban atmosphere of the PRD

中文名称	缩写	PM <sub>2.5</sub>		气相	
		浓度范围(均值±标准偏差)(ng/m <sup>3</sup> )	检出率	浓度范围(均值±标准偏差)(ng/m <sup>3</sup> )	检出率
萘	NAP	<MDL~1.21 (0.04±0.13)	20%	<MDL~15.99 (3.62±4.55)	52%
苊烯	ACY	<MDL~0.12 (0.01±0.02)	63%	<MDL~2.96 (0.28±0.42)	95%
苊	ACE	<MDL~0.12 (0.01±0.01)	6%	<MDL~0.56 (0.09±0.12)	51%
芴	FLU	<MDL~0.15 (0.003±0.02)	44%	<MDL~12.82 (2.24±2.19)	98%
菲	PHE	<MDL~1.09 (0.35±0.33)	94%	<MDL~123.86 (14.32±18.37)	98%
蒽	ANT	<MDL~0.08 (0.02±0.02)	92%	<MDL~6.52 (0.80±1.13)	98%
荧蒽	FLA	0.03~2.35 (0.81±0.77)	100%	<MDL~130.63 (6.49±16.13)	98%
芘	PYR	0.03~2.04 (0.67±0.61)	100%	<MDL~50.89 (3.53±6.65)	98%
苯并[a]蒽	BaA	<MDL~1.48 (0.25±0.26)	99%	<MDL~0.58 (0.06±0.08)	82%
蒽	CHR	0.04~2.67 (0.68±0.60)	100%	<MDL~2.41 (0.28±0.35)	97%
苯并[b]荧蒽	BbF	0.04~2.90 (0.76±0.59)	100%	<MDL~0.26 (0.03±0.05)	34%
苯并[k]荧蒽	BkF	<MDL~0.81 (0.20±0.17)	96%	<MDL~0.07 (0.01±0.01)	45%
苯并[a]芘	BaP	<MDL~1.33 (0.28±0.25)	99%	<MDL~0.04 (<MDL)	3%
二苯并[a, h]蒽	DahA	<MDL~0.20 (0.05±0.04)	99%	<MDL~0.04 (<MDL)	9%
茚并[1, 2, 3-cd]芘	InP	0.02~1.76 (0.46±0.32)	100%	<MDL~0.04 (<MDL)	2%
苯并[g, h, i]芘	BghiP	0.02~2.06 (0.55±0.38)	100%	<MDL~0.04 (<MDL)	10%
16种多环芳烃浓度和	$\sum_{16}$ PAHs	0.31~17.00 (5.15±4.12)	6%~100%	7.08~284.08 (31.76±41.48)	3%~98%
有机碳	OC	1.41~27.55(7.61±4.13)	100%	未检测	未检测
元素碳	EC	0.28~2.12(1.00±0.36)	100%	未检测	未检测
左旋葡聚糖	Levo.	9.12~523.70(106.78±101.81)	91.13%	未检测	未检测

注: MDL 为方法检出限(method detection limit)。

和芴(Fluorene, FLU), 3环包括菲(Phenanthrene, PHE)、蒽(Anthracene, ANT)和荧蒽(Fluoranthene, FLA), 4环包括芘(Pyrene, PYR)、苯并[a]蒽(Benzo[a]anthracene, BaA)、蒽(Chrysene, CHR)、苯并[b]荧蒽(Benzo[b]fluoranthene, BbF)和苯并[k]荧蒽(Benzo[k]fluoranthene, BkF), 5环包括苯并[a]芘(Benzo[a]pyrene, BaP)、二苯并[a, h]蒽(Dibenz[a, h]anthracene, DahA)和茚并[1, 2, 3-cd]芘(Indeno[1, 2, 3-cd]pyrene, InP), 6环包括苯并[g, h, i]芘(Benzo[g, h, i]pyrene, BghiP)。

抽提分子标志物的基本步骤与上述相同, 主要区别为使用二氯甲烷和甲醇(体积比为9:1)进行抽提, 加入了1000 ng <sup>13</sup>C<sub>6</sub>标记的左旋葡聚糖(Levoglucosan-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>)作为回收率指示剂。抽提液过无水硫酸钠柱除水, 氮吹浓缩至0.5~1 mL, 加入600 ng 甲基-β-D-吡喃木糖苷(Meth-β-D-xylopyranoside, MXP)作为内标。最后将样液氮吹至干, 加入50 μL 2体积的双(三甲基硅基)三氟乙酰胺(Bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide, BSTFA)与1体积的吡啶混合溶液, 在70 °C下衍生化1 h, 加正己烷至0.2 mL后上机。

### 1.3 样品分析

本研究使用气相色谱质谱联用仪 GC-MS(岛津QP-2010)进行分析检测, 离子源采用电子轰击源(electron impact, EI), 不分流模式进样, 用30 m×0.25 mm i.d.×0.25 μm DB-5MS毛细管色谱柱(Agilent J&W)。进样口温度为290 °C, 连接口温度为305 °C。色谱柱升温程序: 90 °C保持1 min, 以8 °C/min升温至170 °C, 再以4 °C/min升至250 °C, 然后以10 °C/min升至300 °C, 保持9 min。进样体积为1 μL, He载气流量为1.2 mL/min。质谱传输线与离子源的温度分别设定在280 °C和230 °C, 使用选择性离子(SIM)模式进行扫描, 定性主要依据特征离子以及保留时间, 同时对照标准物质的质谱图, 定量则采用内标法和校正曲线。

分子标志物同样使用 GC-MS(安捷伦 6890N-5975B)测定, 离子源为电子轰击源(EI源), 进样口温度为290 °C, 采用不分流模式进样, 使用了相同规格的毛细管色谱柱(DB-5MS), 色谱柱升温程序: 65 °C保留1 min, 以5 °C/min升温至295 °C, 保留20 min, 溶剂延迟为5 min, 离子源温度为250 °C。

使用全扫(SCAN)模式,  $m/z$  范围为 50~550。定性主要依据特征离子以及保留时间, 同时对照标准物质的质谱图, 定量则采用内标法和校正曲线。

有机碳、元素碳比例(OC/EC)数据使用 OC/EC 分析仪(sunset laboratory Inc., USA)进行测定, 采用 NIOSH 870 升温程序和热光透射法(thermal optical transmittance, TOT)<sup>[9]</sup>。

#### 1.4 质量保证和控制

每个采样点设置一个野外空白以监测采样与运输所造成的污染情况, 每抽提 24 个样品加入 1 个空白样品以监测样品前处理过程可能引起的污染。16 种 PAHs 与分子标志物的仪器检出限为 0.29~1.74 ng, 石英膜(包括 PAHs 与分子标志物样品)与聚氨酯泡沫样品(仅包括 PAHs 样品)分析的方法检出限分别为  $2.07 \times 10^{-3}$ ~ $0.10 \text{ ng/m}^3$  和  $2.89 \times 10^{-3}$ ~ $1.98 \text{ ng/m}^3$ 。PAHs 与左旋葡聚糖等分子标志物样品的回收率均值分别为 58.2%~96.5% 与 77.1%~98.3%。本研究中目标化合物浓度均经空白和回收率校正。GC-MS 每测试 20 个样品后, 随机抽查复检一个样品, 若重复测量误差超过 10%, 则重新建立标准曲线, 并确保标准曲线的线性相关关系  $R^2 > 0.999$ 。

在每一批样品的 OC/EC 分析前, 先送入一个空白石英滤膜进行完整的 OC/EC 测样流程, 以检查仪器运行状况。OC/EC 分析仪在每个样品分析完成后, 均会通入固定体积分 5% 甲烷的高纯 He 混合气体作为标气, 并以该气体对分析结果进行归一化校正。该法将自动对于仪器漂移及外部环境条件(温度、压力)变化做出相应补偿。

#### 1.5 正定矩阵因子分解法(PMF)模型

正定矩阵因子分解法(positive matrix factorization, PMF)是一类常用的受体模型, 应用数学统计方法定量解析不同因子对污染物浓度的贡献, 是目前应用比较广泛的源解析方法之一<sup>[10]</sup>。PMF 模型最大的优点在于不需要污染源的成分谱信息, 只需在模型中输入目标污染物的浓度及其不确定度。它将数据分解成两个矩阵, 即系数的贡献( $G$ )和因子数( $F$ ), 利用样品的浓度和不确定度数据进行各个点加权, 使得目标函数  $Q$  最小化, 计算公式如下。

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

式中,  $Q$  为累积残差,  $i$  为样品数,  $j$  为测定的污染物种

类;  $p$  为 PMF 模型找到的合适因子数;  $f$  为每个源的成分矩阵;  $g$  为样品中每种污染物的贡献矩阵;  $u_{ij}$  为样品中污染物种类的不确定性, 本研究使用了美国国家环境保护局发布的正定矩阵因子分解(positive matrix factorization, PMF)分析程序 EPA PMF 5.0 (v5.0.14)进行源解析, 在 PMF 模型计算过程中尝试将因子数设置为 3~5 进行分析, 结果表明, 当因子数为 3 时, 达到廖书林<sup>[11]</sup>在其研究中所提及的解析原则: (1)PMF 模型计算结果随着因子数的调整逐渐趋于稳定; (2)模型预测结果与实际值拟合效果较好; (3)绝大部分残差位于 -3.0~3.0 之间。此时源谱能相对独立和完整的指示源种类。

#### 1.6 PAHs 呼吸暴露风险

本研究采用致癌等效浓度(toxic equivalent quantity, TEQ)( $\text{ng/m}^3$ )评估 PAHs 的呼吸暴露风险<sup>[12]</sup>。TEQ 由各 PAHs 单体浓度( $\text{ng/m}^3$ )及其相应的以 BaP 为参照的致癌等效因子(toxic equivalency factor, TEF)的乘积加和得到, PAHs 单体的 TEF 值按照美国国家环境保护局的建议选取<sup>[13-14]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 珠江三角洲大气中 PAHs 浓度水平和时空特征

本研究测得的 16 种美国国家环境保护局优先控制的 PAHs 在  $\text{PM}_{2.5}$  相中与气相中的浓度以及检出率如表 1 所示, 冬、夏两季的浓度分布如图 1 所示。2~4 环 PAHs 主要分布在气态中, 占比 70%~95%, 而 5~6 环 PAHs 以颗粒态为主, 占比超过 90%。大部分单体在  $\text{PM}_{2.5}$  中的检出率高于气相, 尤其是中高环 PAHs, 几乎在所有样品中都检出。而气相中的 5~6 环 PAHs 检出率较低, 平均为 17%, 且环数越高检出率越低。

采样期间, 两相  $\sum_{16}$  PAHs 总浓度平均为  $(37.48 \pm 41.53) \text{ ng/m}^3$ , 主要由 3 环和 4 环组成, 分别贡献 48% 和 31%。 $\text{PM}_{2.5}$  相浓度范围为  $0.31 \sim 17.00 \text{ ng/m}^3$ , 主要由 4 环贡献, 占比超过 40%, 优势单体为 FLA (16%); 气态  $\sum_{16}$  PAHs 浓度范围为  $(7.08 \sim 284.10) \text{ ng/m}^3$ , 3 环贡献最高, 尤以 PHE 为主(45%)。BaP 是一种强致癌化合物, 《环境空气质量标准(GB 3095—2012)》规定的 BaP 日均浓度限值是  $2.50 \text{ ng/m}^3$ , 采样期间 BaP 的两相总浓度平均为  $(0.28 \pm 0.25) \text{ ng/m}^3$ , 远低于国家标准且未出现超标情况。

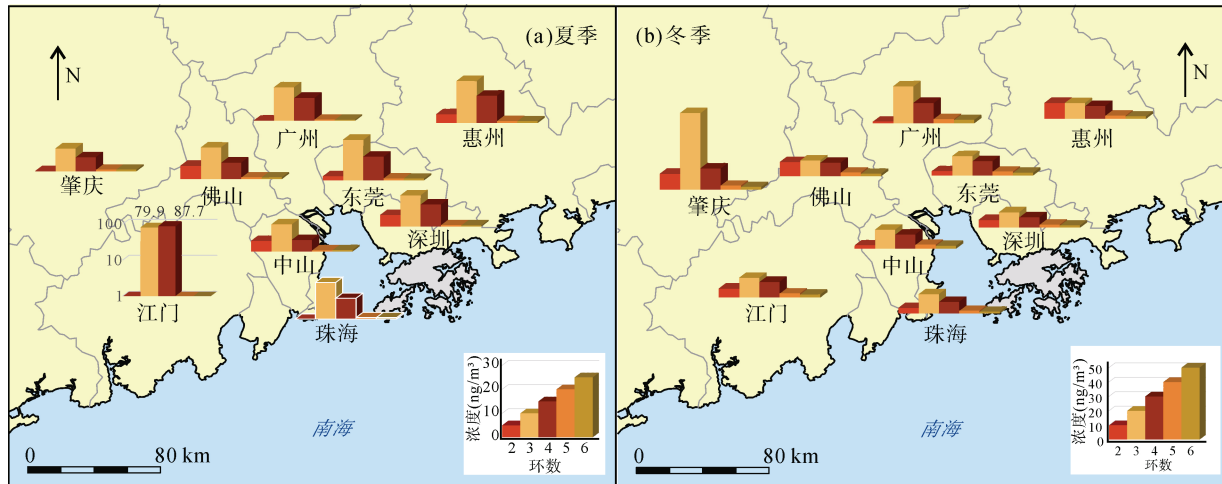


图1 珠江三角洲9个城市冬、夏两季大气 $\Sigma_{16}$ PAHs的浓度(PUF+QFF)和组成

Fig.1 Airborne (PUF+QFF)  $\Sigma_{16}$  PAHs concentration and composition in winter and summer of nine cities of Pearl River Delta  
PUF-聚氨酯泡沫; QFF-石英纤维滤膜。

本研究中,珠江三角洲9市的冬、夏两季两相 $\Sigma_{16}$  PAHs 平均浓度分别为 $(34.59 \pm 20.92)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ 和 $(39.24 \pm 54.65)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ ,夏季略高于冬季,具有显著性差异(独立样本曼-惠特尼 U 检验,  $p < 0.05$ )。两相中的 PAHs 浓度呈相反的季节特征,  $\text{PM}_{2.5}$  相中 $\Sigma_{16}$  PAHs 冬高夏低,冬季为 $(8.82 \pm 2.59)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ ,夏季为 $(1.48 \pm 0.68)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ ,这和珠江三角洲  $\text{PM}_{2.5}$  浓度的季节变化一致<sup>[15]</sup>。气相 $\Sigma_{16}$  PAHs 浓度则为冬低夏高,冬季为 $(25.77 \pm 20.01)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ ,夏季为 $(37.74 \pm 54.48)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ ,这可能由于夏季温度高,更多来源于路面、屋顶防水材料以及汽车尾气的低环 PAHs 进入大气中,导致夏季气相 PAHs 浓度的升高<sup>[7]</sup>。图1表明,珠江三角洲9市的 PAHs 组成类似,都是以2~3环为主。夏季浓度最高点为江门( $169.21 \pm 85.09$   $\text{ng}/\text{m}^3$ ),冬季高值出现在肇庆( $74.15 \pm 35.22$   $\text{ng}/\text{m}^3$ )。

对比相同地区历史上的类似研究<sup>[16-19]</sup>,我们可以发现,总体趋势上,大气 PAHs 浓度逐年下降。其中,广州2018年的 $\Sigma_{16}$  PAHs 两相之和浓度范围 $(9.39 \sim 287.23)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ 均低于2001年 $(60.9 \sim 602.3)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ <sup>[17]</sup>和2005年 $(27.9 \sim 329.4)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ <sup>[20]</sup>,2018年冬、夏两季广州颗粒相 $\Sigma_{16}$  PAHs 平均浓度 $(4.42)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ 低于2015年广州市颗粒相 $\Sigma_{16}$  PAHs 平均浓度 $(8.33)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ <sup>[21]</sup>。横向与国内其他地区相比,珠江三角洲地区的 $\Sigma_{16}$  PAHs 浓度整体低于山西太原 $(13.8 \sim 547)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ <sup>[22]</sup>,北京 $(94.33 \pm 65.25)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ 、天津 $(98.00 \pm 36.80)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ 和石家庄 $(211.07 \pm 107.79)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ <sup>[23]</sup>的平均浓度水平,以及王蕊等<sup>[24]</sup>观测的我国10个城市 PAHs 浓度水平 $(13.72 \sim 2002)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ 。与国外相比,本研究观测到的

PAHs 浓度低于土耳其 $(85.5 \sim 339.8)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ <sup>[25]</sup>和韩国 $(78.8 \pm 38.2)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ <sup>[26]</sup>,但是高于加拿大 $(10.2 \sim 83.7)$   $\text{ng}/\text{m}^3$ <sup>[27]</sup>。综上,珠江三角洲的大气 PAHs 污染处于较低水平,但是与部分空气质量较好的发达国家相比仍有下降空间。

## 2.2 珠三角大气中 PAHs 的来源解析

### 2.2.1 比值诊断法

特征比值法是基于不同污染源排放 PAHs 的浓度差异,通过特征化合物比值确定排放源以判断 PAHs 来源的一种方法,常用的特征比值有 ANT/(ANT+PHE)、FLA/(FLA+PYR)、BaA/(BaA+CHR)和 InP/(InP+BghiP)等<sup>[28]</sup>。图2a中,根据两相中 $\Sigma_{16}$  PAHs 浓度计算得出的 InP/(InP+BghiP)均值为 $(0.45 \pm 0.04)$ ,以及 ANT/(ANT+PHE)比值平均为 $(0.05 \pm 0.02)$ ,表明多环芳烃均主要来源于石油燃料燃烧等相关的石油来源<sup>[28]</sup>。此外, BaA/(BaA+CHR)和 FLA/(FLA+PYR)的平均比值分别为 $(0.23 \pm 0.06)$ 和 $(0.59 \pm 0.04)$ ,都落在0.4~0.5之间,这也说明煤和生物质燃烧在冬、夏季都是主要排放来源。夏季的比值总体比冬季离散,可能由于夏季环境温度高,促进了沥青、塑料制品等挥发性来源的排放<sup>[7,29]</sup>。在实际环境中,多环芳烃的排放来源十分复杂,且会在产生后发生降解和转化,在长距离迁移时,由于温度变化,也会在气相与颗粒相之间转变,导致特征比值只能用于初步辨别来源,给我们其他源解析手段带来一些提示。

### 2.2.2 正定矩阵因子分解法(positive matrix factorization)

预测物种浓度及每个物种对 PAHs 来源的贡献如图3所示。由于本研究只分析了颗粒相中的分子

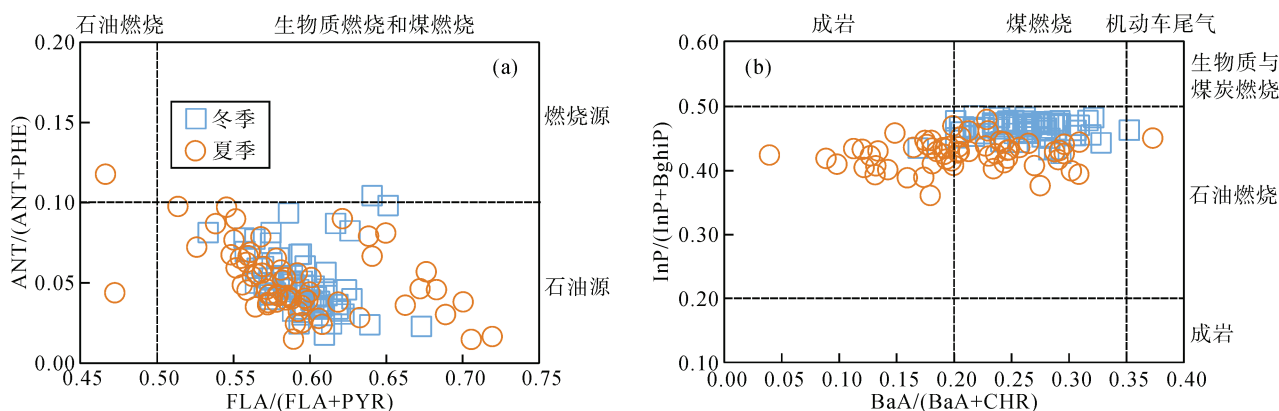


图 2 PAHs 双比值诊断参数图

Fig.2 Bivariate plots of molecular diagnostic ratios for PAHs

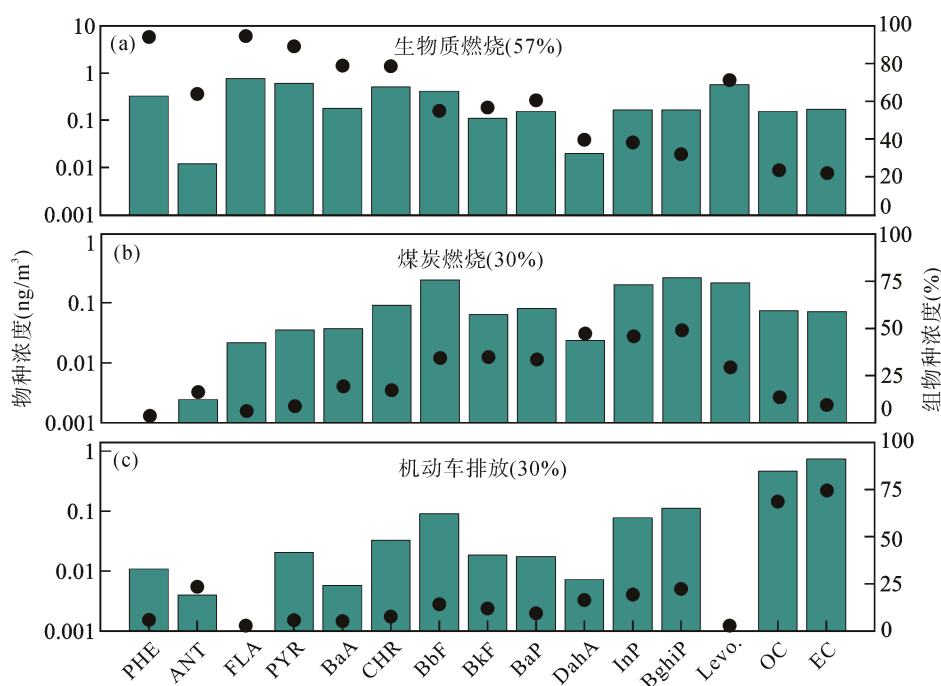


图 3 PMF 法解得的 3 个来源及其化学组成(绿色柱表明物种浓度, 黑点表明各组分贡献)

Fig.3 Three identified sources and their chemical composition derived from the PMF model. The green column represents the predicted compound concentrations and the black dots represent their relative contribution.

标志物和 OC/EC, 故输入 PMF 模型中的浓度数据仅包括颗粒相中的 PAHs。为了使因子解释更有意义, 本研究根据该源的一般特征, 将左旋葡聚糖(Levo.)与元素碳(EC)在不同源中的贡献做出了相应限制。

因子一(图 3a)主要由 3~4 环 PAHs 组成, Gao *et al.*<sup>[30]</sup>发现生物质燃烧对 4 环的 PAHs 的贡献更大, 同时由于左旋葡聚糖在这一因子中贡献较高, 推测因子一为生物质燃烧源, 平均源贡献率为 57%, 可能主要源于珠江三角洲周边农村地区秸秆等生物质的燃烧。珠江三角洲地区实行了日益严格的机动车排放控制措施后, 机动车排放来源的 PAHs 相对贡献显著下降。由于生物质燃烧分散, 相对难以控制, 生物

质燃烧可能已成为城市中 PAHs 的重要来源<sup>[19,30]</sup>。

因子二(图 3b)在 4~5 环的 PAHs 上有较高度的贡献, 其组成特征和文献[16]中燃煤来源的源组成高度重合, 推测为燃煤来源<sup>[31]</sup>。CHR、PYR、BaA、CHR、BbF、BkF 和 BaP 是燃煤来源的主要标志<sup>[32,33]</sup>, 普遍认为来自焦化、发电厂和钢铁工业等高温燃煤<sup>[33,34]</sup>。同时, 近期有研究<sup>[35,36]</sup>发现家用燃煤也会排放左旋葡聚糖, 故我们认为因子二为燃煤, 平均源贡献率为 30%。

因子三(图 3c)主要由高环(6 环)PAHs 贡献。Marr *et al.*<sup>[37]</sup>发现轻型汽车尾气排放主要贡献了 4~6 环 PAHs。同时因子三中作为机动车尾气来源示踪物的

元素碳贡献占比较高,为了确认,我们对比了珠江隧道中真实来源的机动车尾气源组成与 PMF 模型所解析出的源指纹<sup>[38]</sup>,可发现优势物种同样均为 BghiP 与元素碳等。故因子三可能为机动车排放来源,平均源贡献率为 13%。

对比珠江三角洲地区历史上的类似研究<sup>[16-19]</sup>,我们发现,机动车与燃煤来源所占比例基本保持平稳下降趋势,但生物质燃烧来源逐渐增加。造成这种现象可能的原因主要有:(1)由于珠江三角洲主要的煤燃烧排放源火力发电厂在“十二五”规划期间安装了烟气脱硫设施<sup>[15]</sup>,直接导致来自于燃煤源的 PM<sub>2.5</sub> 浓度下降,使得来自于燃煤源的 PM<sub>2.5</sub> 相中的 PAHs 占比下降。(2)由于生物质燃烧对 PAHs 的贡献以冬季为主,且珠江三角洲冬季时盛行北风,珠江三角洲地区外的 PM<sub>2.5</sub> 贡献常常超过地区内<sup>[15]</sup>,这就导致了区域外来源的生物质燃烧源占比相对上升。

珠江三角洲 9 个城市 PAHs 来源的组成和季节变化都存在差异。如图 4a 所示,夏季 PAHs 污染主要由煤燃烧与机动车排放所引起,尤其是机动车排放,在所有城市都占到了 PAHs 污染 50%以上的贡献。其中广州、深圳与中山夏季受机动车尾气排放影响较重,分别达到 75%、69%和 68%。图 4b 中,冬季各地的 PAHs 污染主要由生物质燃烧引起,在肇庆、东莞与佛山,生物质燃烧分别占 46%、45%与 44%;冬季的广州相对其他城市,生物质燃烧所带来的 PAHs 仅占约 16%,余下的主要为燃煤源贡献,高达 47%,和文献报道类似<sup>[30]</sup>。各因子在不同季节的归一化贡献方面,燃煤源以及生物质燃烧源都在冬天贡献较高,分别为 82%和 93%;两个季节

的机动车排放对因子的归一化贡献相对稳定,夏季和冬季分别占比 43%和 57%。这样的季节变化规律也与前人对珠江三角洲大气 PAHs 来源的相关研究相吻合<sup>[18]</sup>。

本源解析结果亦可为珠江三角洲地区的大气污染管控政策提供科学支持。如,广州和深圳等机动车保有量大的城市,在夏季受到机动车尾气排放的影响严重,建议继续控制机动车排放标准,如 2019 年后上牌的机动车必须符合“国六”排放标准等<sup>[15]</sup>,进一步推进新能源汽车的普及。冬季珠江三角洲大部分城市受到生物质燃烧的影响较重,有研究表明,珠江三角洲地区的生物质燃烧控制较为完善,但由于冬季气象条件不利于大气扩散,易受到周围地区的大量木材、秸秆等生物质燃烧现象影响<sup>[15]</sup>,建议与其他生物质燃烧现象较为严重的省份联防联控,进一步改善相关污染。

### 2.3 健康风险评价

本次研究使用美国国家环境保护局(U.S. EPA)推荐的健康风险评价模型,其主要基于 PAHs 浓度及其相应的以 BaP 为参照的致癌等效因子(TEF)<sup>[14]</sup>,来计算以 BaP 为参照的致癌等效浓度(TEQ),评估 PAHs 通过呼吸暴露途径对人群的终身致癌风险。计算结果显示,珠江三角洲平均 TEQ 浓度为(0.57±0.08) ng/m<sup>3</sup>,所有点位浓度都呈冬高夏低趋势,冬季平均 TEQ 浓度为(1.06±0.35) ng/m<sup>3</sup>,夏季平均为(0.44±0.23) ng/m<sup>3</sup>。其中,风险最高值出现在冬季的肇庆,平均最高 TEQ 值达到了 1.89 ng/m<sup>3</sup>;夏季风险最高的城市为江门市,平均 TEQ 浓度为 1.07 ng/m<sup>3</sup>。五环类 PAHs

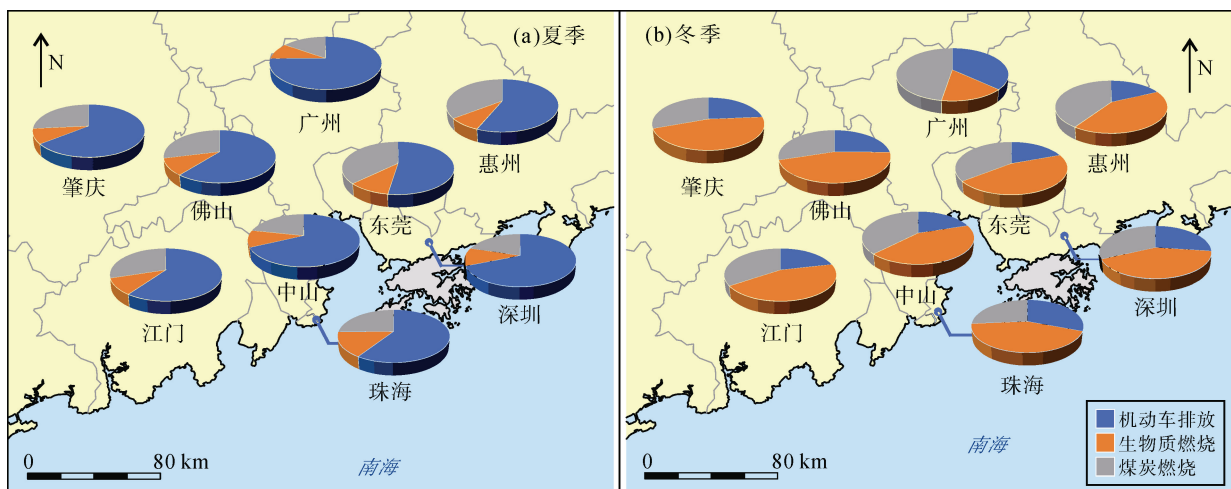


图 4 PMF 模型解得的珠江三角洲 9 个城市在夏季(a)和冬季(b)PAHs 来源的贡献比例

Fig.4 Proportions of three identified PAHs source contributions in nine cities of the PRD in summer (a) and winter (b) derived from the PMF model

贡献了超过 70% 的致癌风险, 单体 BaP 贡献了平均 (45±10)% 的致癌风险, 其次是 BbF(14±2%) 和 DahA(10±1%)。由于燃煤源产生的高毒性的高环 PAHs 占比较高, 燃煤源在 9 个城市冬、夏两季平均贡献了 (86±4)% 的致癌风险, 而生物质燃烧与机动车尾气则分别贡献了 (8±4)% 与 (6±4)% 的年均致癌风险; 冬季生物质燃烧致癌风险 (11±3)%, 夏季则机动车尾气致癌风险稍高 (9±3)%。年均最高值与表 2 中其他 TEQ 值相比较, 显著低于南京、武汉等地, 也低于梁秀梅<sup>[21]</sup>2015 年在广州的评估结果。WHO 规定大气 BaP 的标准值是 1 ng/m<sup>3</sup>, 在本研究 9 个城市中的日均浓度均低于 WHO 标准, 仅冬季的广州、肇庆与江门略微超出标准。因此, 可以认为, 珠江三角洲城市大气中 PAHs 处于可接受水平, 健康风险较低。

在气相中  $\Sigma_{16}$  PAHs 浓度均值为 (31.76±41.48) ng/m<sup>3</sup>, 约占大气  $\Sigma_{16}$  PAHs 总浓度的 85%, 而 PM<sub>2.5</sub> 中的  $\Sigma_{16}$  PAHs 浓度均值为 (5.15±4.12) ng/m<sup>3</sup>, 约占大气总浓度的 15%。就致癌风险来说, PM<sub>2.5</sub> 中  $\Sigma_{16}$  PAHs 的 TEQ 为 (0.51±0.36) ng/m<sup>3</sup>, 占大气 TEQ 的 90%, 而气相中 PAHs 的 TEQ 为 (0.06±0.05) ng/m<sup>3</sup>, 占大气 TEQ 的 10%。虽然大气中以气相 PAHs 为主,

但是毒性主要集中于 PM<sub>2.5</sub> 相 PAHs。PM<sub>2.5</sub> 上的 PAHs 可以 15% 的浓度产生 90% 的毒性, 其对人体健康的影响不容小视, 但我们同时应注意到, 气相 PAHs 由于具有相对 PM<sub>2.5</sub> 上 PAHs 较高的浓度, 仍能对人体产生一定的致癌风险, 在进行 PAHs 的健康风险评估时建议一并考虑。

### 3 结 论

(1) 珠江三角洲 9 个城市大气中  $\Sigma_{16}$  PAHs 的气态和颗粒态总浓度为 (37.48±41.53) ng/m<sup>3</sup>, 处于较低水平, 季节特征呈夏高冬低, 组成以 3~4 环 PAHs 为主。

(2) 诊断比值法和 PMF 源解析结果发现, 珠江三角洲 9 个典型城市 PM<sub>2.5</sub> 中的 PAHs 主要来自生物质燃烧, 贡献排序为: 生物质燃烧 (57%) > 煤炭燃烧 (30%) > 机动车尾气排放 (13%)。城市周边的生物质燃烧引致的 PAHs 污染仍不容忽视。

(3) 健康风险评估表明, 珠江三角洲 9 市的年均 TEQ 为 (0.57±0.08) ng/m<sup>3</sup>, 处于较低水平, 主要来自苯并[a]芘 (>45%)。PM<sub>2.5</sub> 上的 PAHs 对总 TEQ 的贡献高达 90%, 主要来自燃煤和生物质燃烧 (>80%)。珠江三角洲地区 PAHs 的致癌风险水平整体呈降低态势, 表明该地区对 PAHs 类大气污染物管控得当。

表 2 各地大气 PAHs 日平均 TEQ (ng/m<sup>3</sup>)

Table 2 Average daily TEQ of airborne PAHs

城市	污染物相	TEQ (ng/m <sup>3</sup> )		
		夏季	冬季	平均
南京 <sup>a</sup>	P	292.16	287.22	289.69
武汉 <sup>a</sup>	P	199.07	74.04	141.36
深圳 <sup>a</sup>	P	1.87	2.23	2.05
哈尔滨 <sup>a</sup>	P	6.34	85.66	46.00
太原 <sup>a,b</sup>	P	4.26	65.69	34.98
	P	14.00	32.00	23.00
广州 <sup>c</sup>	P	1.19	3.99	1.80
广州 <sup>d</sup>	G+P	0.22	1.07	0.62
珠海 <sup>d</sup>	G+P	0.27	0.64	0.43
深圳 <sup>d</sup>	G+P	0.21	0.72	0.45
东莞 <sup>d</sup>	G+P	0.29	0.97	0.58
惠州 <sup>d</sup>	G+P	0.34	0.82	0.54
中山 <sup>d</sup>	G+P	0.23	0.98	0.58
江门 <sup>d</sup>	G+P	0.64	1.02	0.72
佛山 <sup>d</sup>	G+P	0.29	0.89	0.57
肇庆 <sup>d</sup>	G+P	0.27	1.02	0.62
珠江三角洲 <sup>d</sup>	G+P	0.44	1.06	0.57

注: a-金银龙等<sup>[39]</sup>; b-郭志明等<sup>[22]</sup>; c-梁秀梅<sup>[21]</sup>; d-本研究。

G-气相, P-颗粒相; TEQ-致癌等效浓度。

### 参考文献(References):

- [1] Ki-Hyun K, Ara J S, Ehsanul K, JC B R. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects[J]. Environ Int, 2013, 60: 71–80.
- [2] Nielsen T, Jorgensen H E, Larsen J C, Poulsen M. City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: Occurrence, sources and health effects[J]. Sci Total Environ, 1996, 189: 41–49.
- [3] Abdel-Shafy H I, Mansour M S M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation[J]. Egypt J Pet, 2016, 25(1): 107–123.
- [4] Armstrong B, Hutchinson E, Unwin J, Fletcher T. Lung cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review and meta-analysis[J]. Environmental health perspectives, 2004, 112(9): 970.
- [5] Lee B M, Shim G A. Dietary exposure estimation of benzo [a] pyrene and cancer risk assessment[J]. J Toxicol Environ Health A, 2007, 70(15/16): 1391–1394.
- [6] Denissenko M F, Pao A, Tang M, Pfeifer G P. Preferential formation of benzo [a] pyrene adducts at lung cancer mutational hotspots in P53[J]. Science, 1996, 274(5286): 430–432.
- [7] 李萍. 大气颗粒物上多环芳烃的污染特征、来源及健康风险评估 [D]. 长沙: 湖南大学, 2016.



- Li Ping. Pollution characterization, source apportionment and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matters[D]. Changsha: Hunan University, 2016 (in Chinese with English abstract).
- [8] Yu Y, Katsoyiannis A, Bohlin Nizzetto P, Brorström-Lundén E, Ma J, Zhao Y, Wu Z, Tych W, Mindham D, Sverko E, Barresi E, Dryfhout-Clark H, Fellin P, Hung H. Polycyclic aromatic hydrocarbons not declining in Arctic air despite global emission reduction[J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(5): 2375–2382.
- [9] Cavalli F, Alastuey A, Areskoug H, Ceburnis D, Čech J, Genberg J, Harrison R M, Jaffrezo J L, Kiss G, Laj P, Mihalopoulos N, Perez N, Quincey P, Schwarz J, Sellegri K, Spindler G, Swietlicki E, Theodosi C, Yttri K E, Aas W, Putaud J P. A European aerosol phenomenology -4: Harmonized concentrations of carbonaceous aerosol at 10 regional background sites across Europe[J]. *Atmos Environ*, 2016, 144: 133–145.
- [10] 张夏夏, 袁自冰, 郑君瑜, 林小华, 刘启汉, 郁建珍, 余立之. 大气污染物监测数据不确定度评估方法体系建立及其对 PMF 源解析的影响分析[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(1): 95–104.  
Zhang Xia-xia, Yuan Zi-bing, Zheng Jun-yu, Lin Xiao-hua, Alexis K H Lau, Yu Jian-zhen, Alfred L C Yu. Establishment of an uncertainty assessment framework for atmospheric pollutant monitoring data and its impact on PMF source apportionment[J]. *Acta Sci Circumst*, 2019, 39(1): 95–104 (in Chinese with English abstract).
- [11] 廖书林. 辽河口湿地土壤中多环芳烃的分布特征及来源解析[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.  
Liao Shu-lin. Distribution and sources apportionment of PAHs from Liaohu estuarine wetland soils[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011 (in Chinese with English abstract).
- [12] WHO. Air quality guidelines for Europe. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 2000.
- [13] EPA U S. Development of a relative potency factor (Rpf) approach for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) mixtures (external review draft)[M]. Washington: Environmental Protection Agency, 2010: 1–622.
- [14] Nisbet I C, Lagoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulat Toxicol Pharmacol*, 1992, 16(3): 290–300.
- [15] Lu X, Chen Y, Huang Y, Lin C, Li Z, Fung J C H, Lau A K H. Differences in concentration and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> between 2006 and 2015 over the PRD region in southern China[J]. *Sci Total Environ*, 2019, 673: 708–718.
- [16] Gao B, Guo H, Wang X M, Zhao X Y, Ling Z H, Zhang Z, Liu T Y. Tracer-based source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM<sub>2.5</sub> in Guangzhou, southern China, using positive matrix factorization (PMF) [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2012, 20(4): 2398–2409.
- [17] 李军, 张干, 祁士华. 广州市大气中多环芳烃分布特征, 季节变化及其影响因素[J]. *环境科学*, 2004, 25(3): 7–13.  
Li Jun, Zhang Gan, Qi Shi-hua. Characteristics and seasonal variations and influence factors on polycyclic aromatic hydrocarbons in Guangzhou City[J]. *Environ Sci*, 2004, 25(3): 7–13 (in Chinese with English abstract).
- [18] Gao B, Yu J Z, Li S X, Ding X, He Q F, Wang X M. Roadside and rooftop measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM<sub>2.5</sub> in urban Guangzhou: Evaluation of vehicular and regional combustion source contributions[J]. *Atmos Environ*, 2011, 45(39): 7184–7191.
- [19] Yu Q Q, Gao B, Li G H, Zhang Y L, He Q F, Deng W, Huang Z H, Ding X, Hu Q H, Huang Z Z, Wang Y J, Bi X H, Wang X M. Attributing risk burden of PM<sub>2.5</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons to major emission sources: Case study in Guangzhou, south China[J]. *Atmos Environ*, 2016, 142: 313–323.
- [20] Yang Y Y, Guo P R, Zhang Q, Li D L, Zhao L, Mu D H. Seasonal variation, sources and gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in Guangzhou, China[J]. *Sci Total Environ*, 2010, 408(12): 2492–2500.
- [21] 梁秀梅. 广州市大气PM<sub>2.5</sub>中多环芳烃的污染特征及健康风险评估[D]. 南宁: 广西医科大学, 2017.  
Liang Xiu-mei. Pollution characteristics and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM<sub>2.5</sub> in Guangzhou[D]. Nanning: Guangxi Medical University, 2017 (in Chinese with English abstract).
- [22] 郭志明, 刘嶙, 林田, 李军, 于志强, 张干. 太原城区 PM<sub>2.5</sub> 中多环芳烃, 硝基多环芳烃的污染特征, 来源解析和健康风险评估[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(3): 1102–1108.  
Guo Zhi-ming, Liu Di, Lin Tian, Li Jun, Yu Zhi-qiang, Zhang Gan. Concentration, source identification, and exposure risk assessment of PM<sub>2.5</sub>-bound PAHs and nitro-PAHs in the atmosphere of Taiyuan[J]. *Acta Sci Circumst*, 2018, 38(3): 1102–1108 (in Chinese with English abstract).
- [23] Niu X, Ho S S H, Ho K F, Huang Y, Sun J, Wang Q, Zhou Y, Zhao Z, Cao J. Atmospheric levels and cytotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated-PAHs in PM<sub>2.5</sub> in the Beijing-Tianjin-Hebei region[J]. *Environ Pollut*, 2017, 231(1): 1075–1084.
- [24] 王蕊, 苏玉红, 卓少杰, 韩洋, 沈国锋, 沈惠中, 陈源琛, 杜伟, 孟文君, 陶澍. 我国 10 城市冬季大气颗粒物中多环芳烃污染及呼吸暴露风险评估[J]. *生态毒理学报*, 2015, 10(4): 96–104.  
Wang Rui, Su Yu-hong, Zhuo Shao-jie, Han Yang, Shen Guo-feng, Shen Hui-zhong, Chen Yuan-shen, Du Wei, Meng Wen-jun, Tao Shu. Pollution and inhalation exposure risk of PM<sub>10</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons during the winter time in ten cities, China[J]. *Asian J Ecotoxicol*, 2015, 10(4): 96–104 (in Chinese with English abstract).
- [25] Gaga E O, Ari A. Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic site in Eskisehir, Turkey[J]. *Atmos Res*, 2011, 99(2): 207–216.
- [26] Kim Y. The dynamics of health and its determinants among the elderly in developing countries[J]. *Econom Human Biol*, 2015, 19: 1–12.
- [27] Anastasopoulos A T, Wheeler A J, Karman D, Kulka R H. Intraurban concentrations, spatial variability and correlation of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and PM<sub>2.5</sub> [J]. *Atmos Environ*, 2012, 59: 272–283.
- [28] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, Mitchell R H,

- Goyette D, Sylvestre S. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. *Org Geochem*, 2002, 33(4): 489–515.
- [29] Li J, Zhang G, Li X D, Qi S H, Liu G Q, Peng X Z. Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China[J]. *Sci Total Environ*, 2006, 355(1/3): 145–155.
- [30] Gao B, Wang X-M, Zhao X Y, Ding X, Fu X X, Zhang Y L, He Q F, Zhang Z, Liu T Y, Huang Z Z, Chen L G, Peng Y, Guo H. Source apportionment of atmospheric PAHs and their toxicity using PMF: Impact of gas/particle partitioning[J]. *Atmos Environ*, 2015, 103: 114–120.
- [31] 朱先磊, 刘维立, 卢妍妍, 朱坦. 民用燃煤、焦化厂和石油沥青工业多环芳烃源成分谱的比较研究[J]. *环境科学学报*, 2002, 22(2): 199–203.  
Zhu Xian-lei, Liu Wei-li, Lu Yan-yan, Zhu Tan. A Comparison of PAHs source profiles of domestic coal combustion, coke plant and petroleum asphalt industry[J]. *Acta Sci Circumst*, 2002, 22(2): 199–203 (in Chinese with English abstract).
- [32] Harrison R M, Smith D, Luhana L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(3): 825–832.
- [33] Yang H H, Lai S O, Hsieh L T, Hsueh H J, Chi T W. Profiles of PAH emission from steel and iron industries[J]. *Chemosphere*, 2002, 48(10): 1061–1074.
- [34] Khalili N R, Scheff P A, Holsen T M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions[J]. *Atmos Environ*, 1995, 29(4): 533–542.
- [35] Sun J, Shen Z X, Zhang Y, Zhang Q, Lei Y L, Huang Y, Niu X Y, Xu H M, Cao J J, Ho S S H, Li X X. Characterization of PM<sub>2.5</sub> source profiles from typical biomass burning of maize straw, wheat straw, wood branch, and their processed products (briquette and charcoal) in China[J]. *Atmos Environ*, 2019, 205: 36–45.
- [36] Yan C Q, Zheng M, Sullivan A P, Shen G F, Chen Y J, Wang S X, Zhao B, Cai S Y, Desyaterik Y, Li X Y, Zhou T, Gustafsson Ö, Collett J L Jr. Residential coal combustion as a source of Levoglucosan in China[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(3): 1665–1674.
- [37] Marr L C, Kirchstetter T W, Harley R A, Miguel A H, Hering S V, Hammond S K. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(18): 3091–3099.
- [38] He L-Y, Hu M, Zhang Y H, Huang X F, Yao T T. Fine Particle Emissions from On-Road Vehicles in the Zhujiang Tunnel, China[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(12): 4461–4466.
- [39] 金银龙, 李永红, 常君瑞, 丁昌明, 程义斌, 徐东群, 崔国权, 陈连生, 彭朝琼, 赵宝新, 龚洁. 我国五城市大气多环芳烃污染水平及健康风险评估[J]. *环境与健康杂志*, 2011, 28(9): 758–761.  
Jin Yin-long, Li Yong-hong, Chang Jun-rui, Ding Chang-ming, Cheng Yi-bin, Xu Dong-qun, Cui Guo-quan, Chen Lian-sheng, Peng Chao-qiong, Zhao Bao-xin, Gong Jie. Atmospheric PAHs Levels and Health Risk Assessment in Five Cities of China[J]. *Environ Health*, 2011, 28(9): 758–761 (in Chinese with English abstract).