

Sự phân bố theo kích thước và nguồn gốc PAHs trong bụi không khí ở thành phố Hồ Chí Minh

- Tô Thị Hiền
- Huỳnh Văn An

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG – HCM

(Bài nhận ngày 20 tháng 03 năm 2013, nhận đăng ngày 20 tháng 1 năm 2014)

TÓM TẮT

Nghiên cứu điều tra sự phân bố và nguồn gốc của 10 PAHs từ 4 – 6 vòng benzene: Fluo, Py, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP và InP trong bụi không khí với kích thước khác nhau: > 9,0 ; 9,0 – 5,8; 5,8 – 4,7; 4,7 – 3,3; 3,3 – 2,1; 2,1 – 1; 1,1 – 0,7; 0,7 – 0,4; và < 0,4 μm . Mẫu bụi được lấy tại 3 vị trí: tầng hầm bãi giữ xe, ven đường và không khí xung quanh ở TPHCM từ ngày 27/12/2010 đến ngày 26/01/2011. Kết quả cho thấy, tổng nồng độ của 10 PAHs tại các vị trí tầng hầm, lề đường và không khí xung quanh lần lượt dao động từ 29,7 – 43,7 ng/m^3 , 37,1 – 45,7 ng/m^3 và 8,8 – 18,1 ng/m^3 . Nồng độ cực đại của tổng PAHs được tìm thấy ở hạt bụi có kích thước < 0,4 μm tại vị trí tầng hầm và lề đường,

Từ khóa: PAHs, kích thước hạt bụi, không khí, TPHCM.

trong khi đó tại vị trí không khí xung quanh nồng độ cực đại của tổng PAHs được tìm thấy ở hạt bụi có kích thước từ 0,4 – 0,7 μm . Các PAHs 5, 6 vòng benzene chủ yếu liên kết trong bụi mịn (kích thước < 2,1 μm) và PAHs 4 vòng benzene hiện diện nhiều trong cả bụi mịn và bụi thô (kích thước > 2,1 μm). Sử dụng phương pháp tỉ số của các đồng phân PAHs để suy đoán nguồn phát thải của PAHs cho thấy, phương tiện giao thông sử dụng nhiên liệu xăng là nguồn chính phát thải PAHs vào môi trường không khí TPHCM. Kết quả nghiên cứu cho thấy mức độ ô nhiễm PAHs trong môi trường không khí TPHCM là đáng quan tâm, vì vậy cần phải có các biện pháp để kiểm soát.

MỞ ĐẦU

Ô nhiễm bụi luôn thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học bởi vì những tác động tiêu cực của nó đến sức khỏe con người. Nguồn thải, đặc tính và mức độ ảnh hưởng đến sức khỏe của bụi thô (kích thước > 2,5 μm) và bụi mịn (kích thước \leq 2,5 μm) rất khác nhau. Nếu bụi thô chỉ đến được phần trên của đường hô hấp và nhanh chóng bị đẩy ra ngoài nhờ hoạt động của lớp nhầy thì bụi mịn có thể xâm nhập sâu vào phổi, nơi không được bảo vệ bởi lớp nhầy, do đó gây

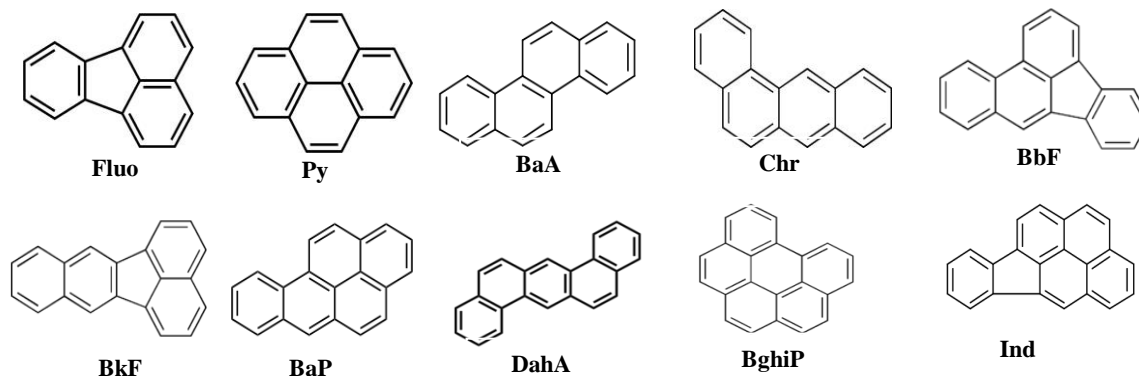
ra các bệnh về đường hô hấp và có khả năng gây ung thư, đột biến [16]. Độc tính của bụi không chỉ phụ thuộc vào kích thước mà còn phụ thuộc vào các chất hóa học có trong bụi, một trong số đó là hợp chất hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs).

PAHs là hợp chất hữu cơ, trong phân tử chỉ chứa nguyên tố carbon và hydro, công thức cấu tạo có ít nhất 2 vòng benzene. Có hàng trăm PAHs riêng rẽ được phát thải vào môi trường

không khí trong quá trình cháy không hoàn toàn hoặc nhiệt phân các chất hữu cơ. Khoảng 90% PAHs phát thải do hoạt động của con người là từ quá trình đốt cháy nhiên liệu hóa thạch, hoạt động công nghiệp, giao thông và các thiết bị đun nấu trong gia đình [1]. Trong số những PAHs phát sinh từ phương tiện giao thông, có nhiều PAHs là các chất gây ung thư, đột biến gen đối với con người theo quy định của Cơ quan quốc tế nghiên cứu về bệnh ung thư và Cục Bảo vệ Môi trường Mỹ [2]. Tùy thuộc vào tính chất vật lý và hóa học của từng chất mà PAHs có thể tồn tại trong không khí ở pha khí hoặc hấp phụ trên các hạt bụi (pha hạt). Những PAHs có cấu trúc phân tử ít hơn 4 vòng benzene được tìm thấy nhiều ở pha khí, trong khi đó các PAHs có cấu trúc phân tử nhiều hơn 4 vòng benzene là các chất có khả năng gây ung thư, đột biến gen cao đa số hấp phụ trên các hạt bụi [19]. Do vậy, những thông tin khoa học về sự phân bố của PAHs theo kích thước hạt bụi sẽ hữu ích cho việc đánh giá ảnh hưởng đến sức khỏe con người do phơi nhiễm PAHs trong môi trường không khí. Cho nên, các PAHs đã và đang được nghiên cứu sâu, rộng ở nhiều nước trên thế giới.

Việc gia tăng phương tiện giao thông ở Thành phố Hồ Chí Minh (TPHCM) trong các

năm gần đây không những làm trầm trọng vấn đề ô nhiễm bụi mà nồng độ PAHs trong môi trường không khí cũng sẽ tăng lên. Tuy nhiên, chương trình quan trắc ô nhiễm không khí của Sở Tài nguyên và Môi trường TPHCM chỉ giám sát các thông số như: bụi, NO₂, CO, benzene, tiếng ồn ... và nồng độ PAHs vẫn chưa được quan tâm. Hơn nữa, hiện nay, các nghiên cứu về PAHs ở Việt Nam nói chung và TPHCM nói riêng còn rất nghèo nàn nên thông tin về nồng độ PAHs trong môi trường không khí cũng rất hạn chế. Mục tiêu của nghiên cứu là tìm hiểu sự phân bố của 10 PAHs: Fluoranthene (Fluo), Pyrene (Py), Benzo[*a*]anthracene (BaA), Chrysene (Chr), Benzo[*b*]fluoranthene (BbF), Benzo[*k*]fluoranthene (BkF), Benzo[*a*]pyrene (BaP), Dibenzo[*a,h*]anthracene (DahA), Benzo[*g,h,i*]perylene (BghiP) và Indeno[*1,2,3-cd*]pyrene (InP) có trong hạt bụi với kích thước khác nhau: > 9,0; 9,0 – 5,8; 5,8 – 4,7; 4,7 – 3,3; 3,3 – 2,1; 2,1 – 1; 1,1 – 0,7; 0,7 – 0,4 và < 0,4 μm và dự đoán nguồn phát thải PAHs vào môi trường không khí TPHCM, từ đó tạo cơ sở khoa học để phục vụ công tác quản lý ô nhiễm PAHs ở TPHCM. Công thức cấu tạo của 10 PAHs được thể hiện ở Hình 1.



Hình 1. Công thức cấu tạo của 10 PAHs

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Vị trí lấy mẫu

Mẫu bụi được lấy từ ba vị trí đặc trưng cho từng môi trường khác nhau ở TPHCM. Tại vị trí Phú Thọ (PT) (10°46'10"N, 106°39'12"E), thiết bị lấy mẫu đặt trong tầng hầm của bãi giữ xe Thông Minh S-PARKING 3C thuộc khu A, chung cư Phú Thọ, Phường 15, Quận 11, TPHCM. Đây là tầng hầm kín, diện tích khoảng 1.600 m², có độ cao -6 m so với mặt đường. Tầng hầm chỉ giữ xe gắn máy, phục vụ 24/24 giờ và hằng ngày có hơn 2.500 lượt xe ra vào. Vì vậy, vị trí PT đặc trưng cho không khí tầng hầm bãi giữ xe và nồng độ PAHs tại vị trí này do phát thải trực tiếp từ xe gắn máy. Tại vị trí Lê Hồng Phong (LHP) (10°45'51"N, 106°40'55"E), thiết bị lấy mẫu đặt trên trạm xe buýt trước Cơ sở Ngoại ngữ - Tin học – Bồi dưỡng Văn hóa Lê Hồng Phong, số 235 đường Nguyễn Văn Cừ, Phường 4, Quận 5, TPHCM. Hằng ngày có một lượng lớn xe ô tô, xe gắn máy, xe tải và xe buýt lưu thông qua vị trí này nên vị trí LHP đặc trưng cho không khí ven đường. Tại vị trí Tự Nhiên (TN) (10°45'46"N, 106°40'58"E), thiết bị lấy mẫu đặt trên mái nhà của dãy nhà B thuộc trường Đại học Khoa học Tự nhiên Thành phố Hồ Chí Minh. Xung quanh khu vực lấy mẫu là khu dân cư, thương mại và nhiều trường học. Vị trí này đặc trưng cho không khí xung quanh trên địa bàn TPHCM.

Phương pháp lấy mẫu

Thiết bị sử dụng để lấy mẫu bụi với kích thước hạt khác nhau là Cascade Impactor, Kanomax, mã 3315 của Nhật Bản, kết hợp với máy bơm lưu lượng nhỏ. Impactor có 9 tầng và mỗi tầng giữ lại hạt bụi với khoảng kích thước nhất định. Tầng 0 giữ lại hạt bụi có kích thước > 9,0 μm, tầng 1 giữ lại bụi có kích thước từ 5,8 – 9,0 μm, tầng 2 từ 4,7 – 5,8 μm, tầng 3 từ 3,3 – 4,7 μm, tầng 4 từ 2,1 – 3,3 μm, tầng 5 từ 1,1 – 2,2 μm, tầng 6 từ 0,7 – 1,1 μm, tầng 7 từ 0,4 – 0,7 μm và tầng cuối cùng là tầng F giữ lại hạt bụi có kích thước nhỏ hơn 0,4 μm.

Giấy lọc sợi thủy tinh GA5580mm (ADVANTEC MFS, Inc) được xử lý bằng cách đặt trong lò nung giữ ở nhiệt độ 450°C trong thời gian 8 giờ để loại bỏ các chất hữu cơ. Sau đó, bọc giấy lọc bằng giấy nhôm và đặt vào bình hút ẩm trong 48 giờ. Sau khi hút ẩm, đem cân giấy lọc để xác định khối lượng. Khi tiến hành lấy mẫu, mỗi tờ giấy lọc được đặt vào mỗi tầng của Impactor, điều chỉnh lưu lượng của máy ở 28,3 L/phút và mẫu bụi với kích thước khác nhau được giữ lại trên mỗi tờ giấy lọc tương ứng. Mỗi một mẫu được lấy liên tục trong 24 giờ, bắt đầu từ 6 giờ sáng mỗi ngày. Sau thời gian lấy mẫu, giấy lọc được gập đôi, gói bằng giấy nhôm, bỏ vào túi nhựa và mang về phòng thí nghiệm. Tại đây, giấy lọc được đặt vào bình hút ẩm trong 48 giờ, sau đó tiến hành cân để xác định khối lượng bụi. Sau khi cân, giấy lọc tiếp tục được gói trong giấy nhôm, bỏ vào túi nhựa và bảo quản ở nhiệt độ -4°C cho đến khi chiết tách.

Phân tích PAHs

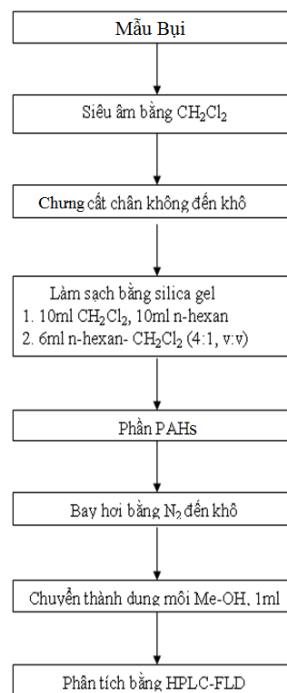
Quá trình xử lý mẫu nhằm chiết tách PAHs từ pha hạt sang pha lỏng và hòa tan vào dung môi thích hợp trước khi phân tích bằng máy HPLC. Phương pháp xử lý mẫu trong nghiên cứu được tổng hợp từ nhiều tài liệu khác nhau, trong đó chủ yếu dựa theo nghiên cứu của Xie và cộng sự [17]. Quy trình xử lý mẫu được thể hiện ở Hình 2.

Đầu tiên, mẫu giấy lọc được cắt thành từng mảnh nhỏ và cho vào erlen nút nhám thể tích 50 mL. Cho 25 mL DCM vào erlen, đánh siêu âm trong 15 phút và giữ nhiệt độ nhỏ hơn 10°C. Việc giữ nhiệt độ nhỏ hơn 10°C nhằm hạn chế trong quá trình đánh siêu âm DCM bay hơi làm mất mẫu. Sau khi đánh siêu âm, thể tích DCM được cho vào bình cầu. Thực hiện tất cả 4 lần. Sau quá trình này, thể tích DCM trong bình cầu khoảng 100 mL. Sau đó đem cô quay đuổi dung môi DCM đến khô, hòa tan cạn và tráng kỹ bình cầu bằng n-hexane, thu được dung dịch khoảng 3

mL. Sử dụng phương pháp chiết pha rắn để tách các PAHs có trong 3 mL n-hexane. Sử dụng loại cột chuyên dụng là cột SPE Strata Si-1 cartridges 500 mg, 3 mL (Phenomenex, Torrance, CA, USA), chất hấp phụ C18 là silica đã được biến tính gắn vào các hydrocarbon - C₁₈H₃₇. Đây là chất hấp phụ có bề mặt không phân cực, do đó có khả năng giữ lại các chất không phân cực và ít phân cực như là PAHs. Quy trình được thực hiện như sau: lần lượt cho 10 mL DCM và 10 mL n-hexane qua cột để làm tăng diện tích bề mặt hấp phụ trong cột và tạo môi trường bề mặt thích hợp cho việc hấp phụ PAHs; tiếp đến, cho 3 mL mẫu qua cột và để cột khô trong 5 phút và sau đó, quá trình giải hấp được thực hiện bằng cách cho 3 mL hỗn hợp DCM và n-hexane (tỉ lệ thể tích tương ứng là 1:4) qua cột, thu được thể tích khoảng 3 mL đựng trong ống màu nâu. Thổi nhẹ 3 mL mẫu bằng dòng khí N₂ tinh khiết đến khô và cặn được hòa tan lại bằng 1 ml Me-OH, cho qua màng lọc 0,45 μm rồi chuyển vào vial và phân tích bằng máy HPLC với đầu dò huỳnh quang. Điều kiện phân tích PAHs bằng máy HPLC được trình bày trong Bảng 1.

Để đảm bảo độ tin cậy của kết quả phân tích, nghiên cứu đã tiến hành khảo sát quy trình phân tích PAHs và xác định độ thu hồi để đánh giá hiệu suất của quá trình xử lý mẫu. Tất cả các loại dung môi dùng cho phân tích đều được kiểm tra

độ sạch trên thiết bị sắc ký trước khi sử dụng. Đã tiến hành dựng đường chuẩn 5 điểm cho 10 PAHs và hệ số tuyến tính R² của 10 đường chuẩn dao động từ 0,996 – 0,998. Hiệu suất thu hồi toàn quy trình của 10 PAHs dao động từ 72 – 108%. Vì vậy, có thể áp dụng phương pháp trên để xác định PAHs trong bụi.



Hình 2. Quy trình phân tích PAHs trong bụi

Bảng 1. Điều kiện phân tích PAHs bằng HPLC

HPLC	SHIMAZDU 1050			
Cột phân tích	Cột Intersil ODS - P 5 μm (4,0 x 25 mm)			
Detector huỳnh quang	Đầu dò RF – 10AXL			
Nhiệt độ buồng đặt cột	40°C			
Lưu lượng	1 mL/phút			
Thành phần pha động	Thời gian (phút)		Tỉ lệ Me-OH:H ₂ O (%)	
	0 – 7		80:20	
	7 - 11,5		80:20 → 97:3	
	11,5 – 35		97:3	
	35 – 40		97:3 → 80:20	
Chương trình bước sóng	Thời gian (phút)	Bước sóng kích thích (nm)	Bước sóng phát xạ (nm)	Chất phát hiện

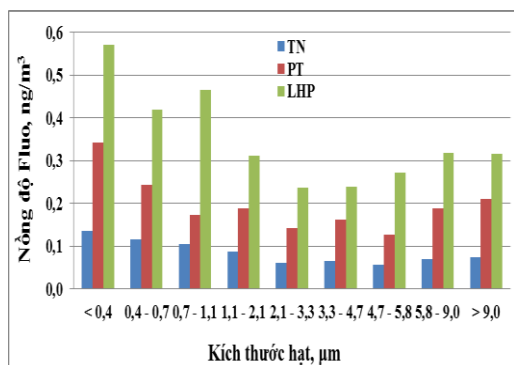
của detector huỳnh quang	0,0 - 15	280	460	Fluo
	15 - 16,5	270	401	Py
	16,5 - 18	270	401	BaA
	18 - 20	270	401	Chr
	20 - 22	270	401	BbF
	22 - 24	270	401	BkF
	24 - 26	270	401	BaP
	26 - 28	270	401	DahA
	28 - 30	286	410	BghiP
	30 - 40	293	498	IcdP

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

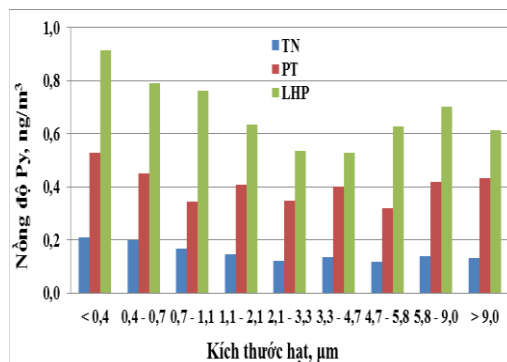
Sự phân bố của từng PAHs theo kích thước hạt bụi không khí

Dựa vào KLPT, 10 PAHs chia làm 2 nhóm: nhóm PAHs nhẹ, có 4 vòng benzene, KLPT từ 202 – 228, gồm: Fluo(4), Py (4), BaA (4) và Chr(4); nhóm PAHs nặng, có từ 5 – 6 vòng

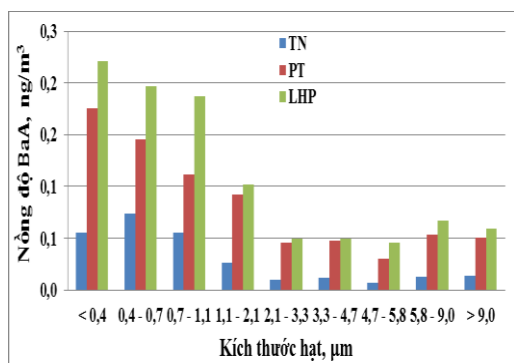
benzene, KLPT từ 252 – 278, gồm: BbF(5), BkF(5), BaP(5), DahA(5), BghiP(6) và InP(6). Sự phân bố của từng PAH theo kích thước hạt bụi không khí được thể hiện từ Hình 3a đến Hình 3j, phần trăm tích tụ từng PAH trong bụi mịn và bụi thô tại các vị trí lấy mẫu được thể hiện từ Hình 4a đến Hình 4c.



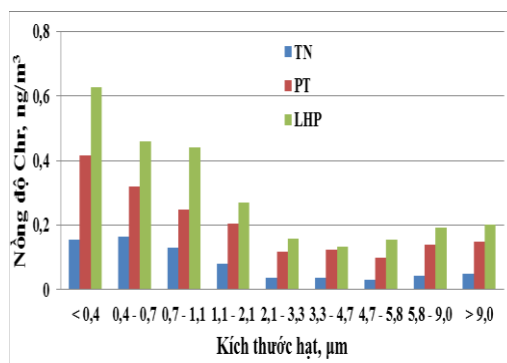
Hình 3a. Nồng độ của Fluo theo kích thước hạt bụi



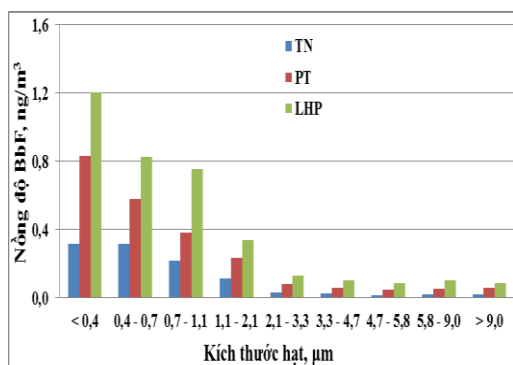
Hình 3b. Nồng độ của Py theo kích thước hạt bụi



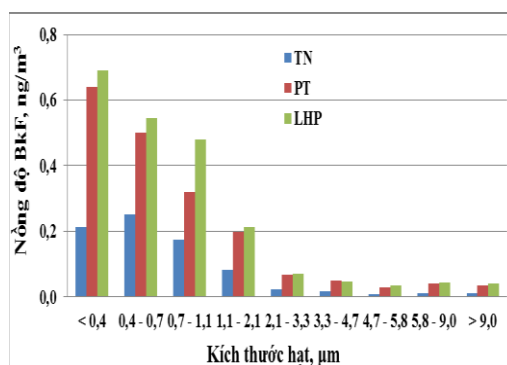
Hình 3c. Nồng độ của BaA theo kích thước hạt bụi



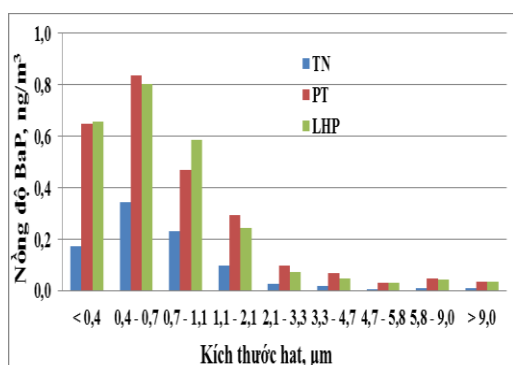
Hình 3d. Nồng độ của Chr theo kích thước hạt bụi



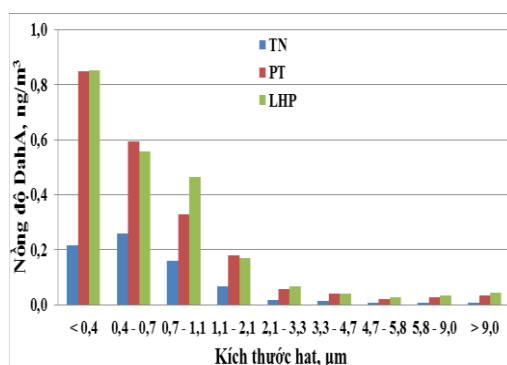
Hình 3e. Nồng độ của BbF theo kích thước hạt bụi



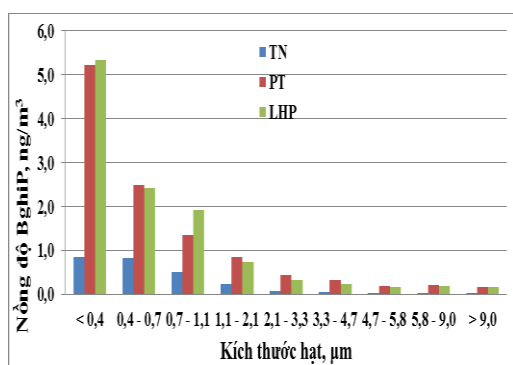
Hình 3f. Nồng độ của BkF theo kích thước hạt bụi



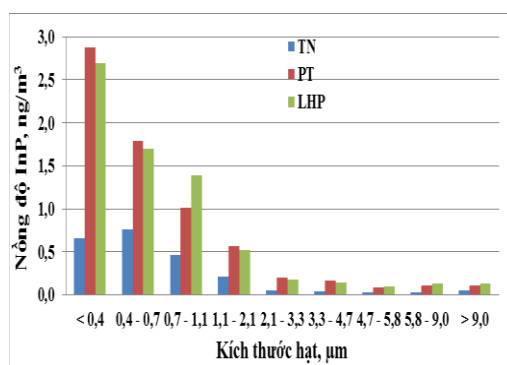
Hình 3g. Nồng độ của BaP theo kích thước hạt bụi



Hình 3h. Nồng độ của DahA theo kích thước hạt bụi



Hình 3i. Nồng độ của BghiP theo kích thước hạt bụi



Hình 3j. Nồng độ của InP theo kích thước hạt bụi

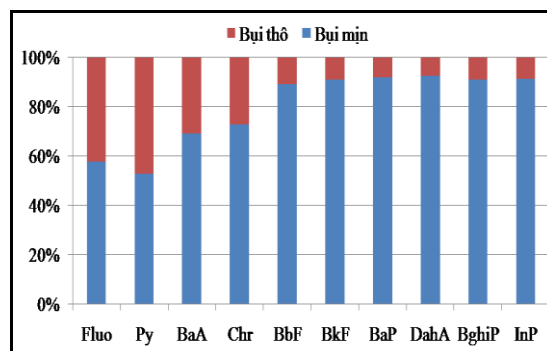
Kết quả nghiên cứu cho thấy, có sự khác nhau rõ rệt trong kiểu phân bố theo kích thước hạt bụi giữa những PAHs có KLPT thấp và PAHs có KLPT cao tại mỗi vị trí lấy mẫu. Mặc dù, nồng độ PAHs tại các vị trí là khác nhau nhưng sự phân bố theo kích thước hạt bụi của tất cả

PAHs 5, 6 vòng benzene hầu như giống nhau tại các vị trí, đó là sự phân bố mà đa số PAHs 5, 6 vòng liên kết với bụi mịn, có kích thước < 2,1 μm và chỉ một phần rất nhỏ là liên kết với bụi thô, có kích thước > 2,1 μm. Cụ thể, nồng độ PAHs 5, 6 vòng trong bụi mịn chiếm đến 89 – 93%; 87 –

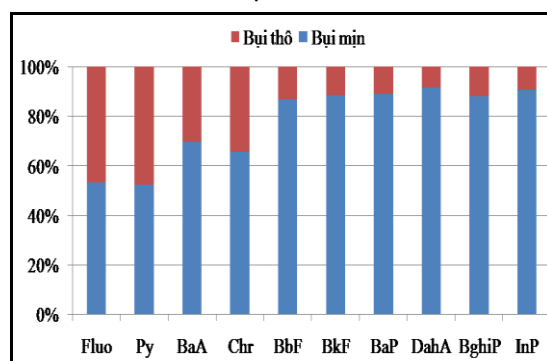
91% và 85 – 91%, trong bụi thô chỉ chiếm 7 – 11%; 9 – 13% và 9 – 15% lần lượt đối với vị trí TN, PT và LHP. Ngược lại, các PAHs 4 vòng phân bố nhiều trong cả bụi mịn và bụi thô. Cụ thể, nồng độ của PAHs 4 vòng trong bụi mịn chiếm 52 – 79%; 47 – 66% và 51 – 68%, trong bụi thô chiếm 21 – 48%; 34 – 52% và 32 – 49% lần lượt đối với vị trí TN, PT và LHP.

Dù không gian lấy mẫu khác nhau, trong đó vị trí TN đặc trưng cho môi trường không khí xung quanh, nơi mà nồng độ PAHs chịu tác động hỗn hợp của nhiều nguồn khác nhau; vị trí LHP đặc trưng cho môi trường không khí lề đường, nơi mà nồng độ PAHs chịu tác động trực tiếp từ nguồn giao thông và vị trí PT đặc trưng cho môi trường không khí tầng hầm bãi giữ xe, nơi mà nồng độ PAHs là do phát thải trực tiếp từ xe gắn máy. Song tất cả các PAHs 5, 6 vòng là những chất có độc tính cao chủ yếu liên kết với các hạt bụi mịn, có kích thước < 2,1 µm và chỉ một phần nhỏ liên kết với hạt bụi thô, có kích thước > 2,1 µm, trong khi đó các PAHs 4 vòng có độc tính thấp hơn hiện diện nhiều ở cả bụi mịn và bụi thô. Kết quả về sự phân bố PAHs theo kích thước hạt bụi trong nghiên cứu này cung cấp thông tin hữu ích về ảnh hưởng của PAHs trong bụi. Bởi vì bụi mịn dễ dàng thâm nhập sâu vào hệ hô hấp, nơi không được bảo vệ bởi lớp nước nhầy và gây nên những tác động nghiêm trọng đến sức khỏe, đặc biệt là khả năng ung thư phổi và đột biến gen do những PAHs có độc tính cao như BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP và InP hiện diện nhiều trong bụi mịn [8].

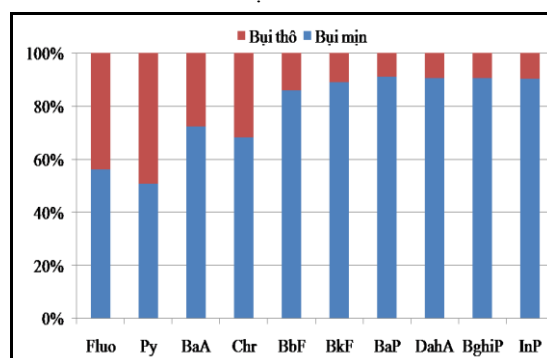
PAHs phát thải chủ yếu từ quá trình cháy, quá trình này cũng phát thải hạt bụi mịn trong phạm vi kích thước từ 0,01 – 0,08 µm [5]. Điều đó cho thấy rằng, PAHs trong nghiên cứu này lúc đầu cũng được phát thải trong pha khí hoặc liên kết với hạt bụi mịn. Nếu không có quá trình nào ảnh hưởng đến trạng thái tồn tại của PAHs thì tất cả PAHs chỉ được tìm thấy trong bụi mịn mà không có trong bụi thô.



Hình 4a. % tích tụ từng PAH trong bụi mịn và bụi thô tại TN



Hình 4b. % tích tụ từng PAH trong bụi mịn và bụi thô tại PT



Hình 4c. % tích tụ từng PAH trong bụi mịn và bụi thô tại LHP

Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, PAHs được tìm thấy trong cả bụi mịn và bụi thô nhưng kiểu phân bố thì khác nhau, điều này cũng tương tự như các nghiên cứu của Kaupp [10], Kawanaka [11] và Yamaguchi [18]. Kaupp và cộng sự [10] nghiên cứu sự phân bố của 11 PAHs từ 4 đến 7 vòng benzene: Fluo, Py, BaA, Chr, Tri (4 vòng), BbF, BkF, BeP, BaP, DahA(5 vòng), InP, BghiP

(6 vòng) và Cor (7 vòng) theo kích thước hạt bụi khác nhau: > 26; 8,6 – 26; 2,9 – 8,6; 0,95 – 2,9; 0,32 – 0,95 và < 0,32 μm ở vùng nông thôn Bayreuth, Đức. Kết quả cho thấy, (1) 92,7% nồng độ PAHs có trong hạt bụi với kích thước < 2,9 μm và chỉ 7,3% nồng độ PAHs có trong hạt bụi với kích thước > 2,9 μm , (2) nồng độ của những PAHs có 5, 6, 7 vòng trong hạt bụi với kích thước < 2,9 μm chiếm 95,3 – 97,1%, trong khi đó nồng độ của các PAHs 4 vòng trong hạt bụi với kích thước < 2,9 μm chiếm 75,5 – 80,0%. Nghiên cứu của Kawanaka và cộng sự [11] về sự phân bố của 9 PAHs: BbF, BkF, BeP, BaP, PER, IcdP, DahA, BghiP và Cor trong bụi không khí ở Saitama, Nhật Bản với kích thước hạt khác nhau: > 11; 11 – 7,6; 7,6 – 5,1; 5,1 – 3,5; 3,5 – 2,1; 2,1 – 1,2; 1,2 – 0,68; 0,68 – 0,48; 0,48 – 0,29; 0,29 – 0,19; 0,19 – 0,11 và < 0,11 μm cho thấy nồng độ PAHs trong hạt bụi có kích thước < 2,1 μm chiếm 91,5% và trong hạt bụi có kích thước > 2,1 μm chiếm 8,5%. Kết quả nghiên cứu Yamaguchi và cộng sự [18] về sự phân bố của 10 PAHs: Fluo, Ant, Py, Chr, BaP, BeP, BbF, BkF, BaP và BghiP có trong bụi không khí với kích thước hạt khác nhau: > 7,0; 3,3 – 7,0; 2,0 – 3,3; 1,1 – 2,0 và < 1,1 μm ở Kobe, Nhật Bản cũng cho thấy có đến 95% nồng độ PAHs có trong hạt bụi với kích thước < 2,0 μm và chỉ 5% nồng độ PAHs có trong hạt bụi với kích thước > 2,0 μm .

Theo Zielinska [21] sự khác nhau trong kiểu phân bố PAHs theo kích thước hạt bụi chủ yếu bởi vì sự khác nhau về nguồn phát thải và sự phân chia pha khí và pha hạt của PAHs. Hơn nữa, sự phân bố theo kích thước hạt của PAHs cũng thay đổi từ thành phố này đến thành phố khác, từ vùng đô thị đến nông thôn, từ mùa này sang mùa khác, và phụ thuộc vào nhiều yếu tố như điều kiện khí tượng, nguồn phát thải và tính chất hóa lý của từng PAH [6]. Quá trình kiểm soát sự phân bố của PAHs theo kích thước hạt bụi rất phức tạp, trong đó tính chất hóa lý của PAHs là yếu tố quan trọng [20]. Nghiên cứu này dựa vào tính

chất hóa lý, cụ thể là áp suất hơi (cho biết khả năng bay hơi) của từng PAH để giải thích sự khác nhau giữa kiểu phân bố theo kích thước hạt của PAHs có 5, 6 vòng so với PAHs có 4 vòng, từ đó làm rõ nguyên nhân PAHs hiện diện nhiều trong bụi mịn và ít trong bụi thô.

Sau khi phát thải trong bụi mịn, PAHs có thể liên kết với hạt bụi lớn hơn thông qua quá trình “già hóa” của hạt bụi và quá trình bay hơi từ bụi mịn, sau đó ngưng tụ lại trên bụi thô. Nhìn chung PAHs có áp suất hơi thấp và có xu hướng giảm dần theo chiều tăng của KLPT, điều đó có nghĩa ở điều kiện bình thường, các PAHs có KLPT càng lớn thì càng khó bay hơi (ít tồn tại ở dạng khí). Cụ thể: Fluo(4) và Pyrene(4) có KLPT là 202 và áp suất hơi là $1,6 \cdot 10^{-2}$ và $6,0 \cdot 10^{-4}$ Pa; BaA(4) và Chr(4) có KLPT là 228 và áp suất hơi là $2,8 \cdot 10^{-5}$ và $8,4 \cdot 10^{-5}$ Pa; BbF(5), BkF(5) và BaP(5) có KLPT là 252 và áp suất hơi lần lượt là $6,7 \cdot 10^{-5}$, $1,3 \cdot 10^{-8}$ và $7,3 \cdot 10^{-7}$; BghiP(6) và InP(6) có KLPT là 276 và áp suất hơi là $1,4 \cdot 10^{-8}$ và $1,3 \cdot 10^{-8}$ Pa và DahA(5) có KLPT là 278, áp suất hơi là $1,3 \cdot 10^{-8}$ Pa. Bởi vì, PAHs 5, 6 vòng có áp suất hơi thấp hơn và phân tử lượng lớn PAHs 4 vòng nên sau khi liên kết với hạt bụi mịn chúng hầu như không bay hơi. Do đó, chúng có xu hướng ở lại trong bụi mịn, làm cho nồng độ của các PAHs này có nhiều trong bụi mịn, rất ít trong bụi thô. Và cũng vì khả năng bay hơi kém nên tỉ lệ phân bố của những PAHs này theo kích thước hạt bụi dao động rất lớn. Cụ thể, đối với BbF(5) dao động từ 1,2 – 29,5%; 2,0 – 35,6% và 2,3 – 33,2%, đối với BkF(5) dao động từ 1,0 – 31,8%; 1,6 – 34,1% và 1,6 – 32,0%, BaP(5) dao động từ 0,9 – 37,3%; 1,3 – 33,1% và 1,3 – 31,8%, DahA(5) dao động từ 1,0 – 34,1%; 1,0 – 39,8% và 1,2 – 37,8%, BghiP(6) dao động từ 1,1 – 31,9%, 1,5 – 46,4% và 1,4 – 46,4% và cuối cùng là InP(6) dao động từ 1,2 – 33,0%; 1,2 – 41,7% và 1,4 – 38,6% lần lượt đối với vị trí TN, PT và LHP. Trong khi đó, các PAHs 4 vòng có KLPT nhỏ hơn và áp suất hơi lớn hơn nên dễ dàng bay

hơi hơn so với PAHs 5, 6 vòng và sau đó ngưng tụ lại trên hạt bụi thô nên nồng độ của PAHs 4 vòng có nhiều trong cả bụi mịn và bụi thô. Do khả năng bay hơi cao hơn PAHs 5, 6 vòng nên tỉ lệ phân bố của các PAHs 4 vòng theo kích thước hạt dao động không lớn và mức dao động này nhỏ hơn so với PAHs 5, 6 vòng. Cụ thể, đối với Fluo(4), dao động từ 7,4 – 17,6%; 7,2 – 19,2% và 7,5 – 18,2%, với Py(4) dao động từ 8,7 – 15,3%; 8,7 – 14,5% và 8,6 – 15,0%, BaA(4) dao động từ 2,8 – 27,8%; 4,0 – 23,3% và 4,6 – 22,6% và đối với Chr(4) dao động từ 4,1 – 22,7%; 5,4 – 22,9% và 5,0 – 23,8% lần lượt đối với vị trí TN, PT và LHP. Bidleman và cộng sự [3] cũng đã chỉ ra rằng, sự khác nhau trong kiểu phân bố của PAHs có 4 vòng benzene so với PAHs có 5, 6 vòng benzene là do sự khác nhau về áp suất hơi của từng PAH.

Như phân tích ở phần trên, PAHs hiện diện trong bụi thô là do quá trình “già hóa” của hạt bụi, quá trình bay hơi của PAHs từ bụi mịn sau đó ngưng tụ lại trên bụi thô. Tùy thuộc vào khả năng bay hơi của từng PAH mà chúng hiện diện nhiều hay ít trong bụi thô. Những PAHs 4 vòng lúc đầu chỉ có ở bụi mịn nhưng do dễ bay hơn (linh động hơn) nên chúng sẽ bay hơi và sau đó ngưng tụ trên bụi thô, làm cho chúng hiện diện nhiều trong cả bụi mịn và bụi thô. Trong khi đó, những PAHs 5, 6 vòng lúc đầu cũng hiện diện trong bụi mịn nhưng do khó bay hơi hơn (ít linh động hơn) nên sẽ không có “cơ hội” ngưng tụ trên bụi thô nên nồng độ trong bụi thô rất ít. Điều đó làm cho tổng nồng độ PAHs trong bụi mịn chiếm tỉ lệ lớn (vì bao gồm nhiều PAHs 5, 6 vòng và nhiều PAHs 4 vòng) còn trong bụi thô chiếm tỉ lệ nhỏ (vì bao gồm nhiều PAHs 4 vòng và rất ít PAHs 5, 6 vòng).

Sau khi phát thải từ nguồn, bản thân hạt bụi

và các chất PAHs bám trên chúng sẽ trải qua quá trình biến đổi vật lý, hóa học dưới tác động của môi trường làm thay đổi nồng độ và dạng phân bố ban đầu của chúng. Hơn nữa, hạt bụi

càng nhỏ thì diện tích bề mặt riêng càng lớn và khả năng hấp phụ càng cao. Do đó, càng gần nguồn phát thải thì hàm lượng PAHs có trong bụi nhỏ càng nhiều. Trong ba vị trí khảo sát thì vị trí PT và LHP gần nguồn phát thải hơn so với vị trí TN. Tại vị trí PT và LHP, 9/10 PAHs có nồng độ cao nhất được tìm thấy ở hạt bụi có kích thước < 0,4 μm , đó là: Fluo(4), Py(4), BaA(4), Chr(4), BbF(5), BkF(5), DahA(5), BghiP(6) và InP(6) nên nồng độ cao nhất của tổng 10 PAHs ở hai vị trí này được tìm thấy ở hạt bụi có kích thước < 0,4 μm ; còn tại vị trí TN, 7/10 PAHs có nồng độ cao nhất được tìm thấy ở hạt bụi có kích thước 0,4 – 0,7 μm , đó là: BaA(4), Chr(4), BbF(5), BkF(5), DahA(5), BghiP(6) và InP(6) nên nồng độ cao nhất của tổng 10 PAHs tại vị trí này được tìm thấy trong hạt bụi có kích thước 0,4 – 0,7 μm . Tổng nồng độ PAHs trong bụi có kích thước < 0,4 μm tại vị trí PT và LHP là 12,53 và 13,76 ng/m^3 , chiếm đến 35,8% và 32,8% tổng nồng độ PAHs trong tất cả các kích thước hạt; đối với vị trí TN, tổng nồng độ PAHs trong bụi có kích thước 0,4 – 0,7 μm là 3,32 ng/m^3 , chiếm đến 28,5% tổng nồng độ PAHs có trong tất cả các kích thước hạt. Như vậy có sự “dịch chuyển” nồng độ cực đại của từng PAH dẫn tới sự dịch chuyển nồng độ cực đại của tổng 10 PAHs từ hạt bụi có kích thước < 0,4 μm đối với vị trí gần nguồn phát thải là PT và LHP sang hạt bụi có kích thước 0,4 – 0,7 μm đối với vị trí xa nguồn phát thải hơn là LHP.

Kết quả nghiên cứu sự phân bố của 10 PAHs: Fluo, Py, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, InP có trong bụi không khí với kích thước hạt: > 9,0; 9,0 – 5,8; 5,8 – 4,7; 4,7 – 3,3; 3,3 – 2,1; 2,1 – 1,1; 1,1 – 0,7; 0,7 – 0,4 và < 0,4 μm tại ba vị trí đặc trưng cho ba môi trường khác nhau ở TPHCM cho thấy: (1) tại các vị trí khảo sát, PAHs đều hiện diện nhiều trong bụi mịn và ít trong bụi thô, trong đó PAHs 5, 6 vòng chủ yếu có trong bụi mịn, chỉ một phần rất nhỏ trong bụi thô và PAHs 4 vòng hiện diện nhiều

trong cả bụi mịn và bụi thô; (2) có sự “dịch chuyển” nồng độ cực đại của các PAHs từ hạt bụi có kích thước $< 0,4 \mu\text{m}$ đối với vị trí gần nguồn phát thải là PT và LHP sang hạt bụi có kích thước $0,4 - 0,7 \mu\text{m}$ đối với vị trí xa nguồn phát thải hơn là TN, nói cách khác càng gần nguồn phát thải thì hàm lượng PAHs có trong bụi nhỏ càng nhiều.

Dự đoán nguồn phát thải PAHs vào môi trường không khí

Do độc tính gây ung thư, đột biến gen và các bệnh nguy hiểm khác của PAHs đối với con người nên cần phải có biện pháp quản lý nồng độ PAHs trong môi trường. Đối với môi trường không khí, bên cạnh việc xây dựng tiêu chuẩn chất lượng không khí và ban hành những hướng dẫn để hạn chế sự phơi nhiễm PAHs thì việc xác định nguồn phát thải PAHs để có biện pháp kiểm soát, giảm thiểu, loại bỏ ngay tại nguồn cần được quan tâm hàng đầu. Vì vậy, dự đoán nguồn phát thải PAHs vào môi trường không khí rất quan trọng.

Hiện nay, hai phương pháp được sử dụng phổ biến để dự đoán nguồn gốc của PAHs là phương pháp phân tích thành phần chính (principal components analysis – PCA) và phương pháp tỉ số của một số đồng phân PAHs. Phương pháp PCA là một kỹ thuật thống kê đa biến được sử dụng nhiều trong nghiên cứu ô nhiễm không khí. Nguyên tắc của PCA là giảm số lượng biến (variables) trong bộ dữ liệu (số liệu) gốc nhưng vẫn giữ được thông tin của bộ dữ liệu gốc ở mức độ nhiều nhất có thể và do đó các biến có những đặc điểm giống nhau của bộ dữ liệu gốc sẽ được nhóm vào cùng hợp phần (thành phần) [7]. Fang và cộng sự [4] sử dụng phương pháp PCA để nhận dạng nguồn phát thải PAHs trong không khí ở lễ đường và không khí xung quanh trung tâm Đài Loan, Taichung. Kết quả cho thấy, cả hai vị trí nguồn phát thải PAHs bao gồm: phương tiện giao thông (cả động cơ sử dụng xăng và dầu diesel), lò đốt rác và hoạt động

công nghiệp. Khume và cộng sự [13] sử dụng phương pháp PCA để nhận dạng nguồn phát thải PAHs vào không khí đô thị Shizuoka, Nhật Bản. Kết quả cho thấy, phương tiện giao thông có động cơ sử dụng dầu diesel là nguồn chính phát thải PAHs vào không khí đô thị Shizuoka. Phương pháp tỉ số của một số đồng phân PAHs dựa trên cơ sở cho rằng các PAHs được đặc trưng bởi những nguồn phát thải khác nhau [14]. Đây là phương pháp đơn giản, ít tốn kém và cũng được sử dụng rộng rãi trong nhiều nghiên cứu về dự đoán nguồn phát thải PAHs vào môi trường. Chẳng hạn, Zhou và cộng sự [20] sử dụng tỉ số $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$, $\text{Fluo}/(\text{Fluo} + \text{Py})$, $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$, $\text{InP}/(\text{InP} + \text{BghiP})$ và $\text{BeP}/(\text{BeP} + \text{BaP})$ để xác định nguồn phát thải PAHs trong bụi không khí ở vùng đô thị và ngoại ô Bắc Kinh, Trung Quốc. Kết quả cho thấy, (1) hoạt động đốt than phục vụ sinh hoạt là nguồn chính phát thải PAHs trong mùa đông; (2) vào các mùa khác trong năm, phương tiện giao thông sử dụng động cơ xăng và dầu diesel là nguồn chính phát thải PAHs; (3) tất cả các mùa trong năm, hoạt động đốt sinh khối và bụi đường chỉ đóng góp một phần nhỏ hàm lượng PAHs trong bụi không khí tại Bắc Kinh. Luận văn này sử dụng phương pháp tỉ số của một số đồng phân PAHs để suy đoán nguồn phát thải PAHs vào không khí TPHCM.

Tỉ số nồng độ của InP/BghiP cho biết sự khác nhau giữa các loại nhiên liệu được đốt cháy. Theo Part và cộng sự [15] tỉ số InP/BghiP có giá trị khoảng 0,4 biểu thị cho sự phát thải trực tiếp từ động cơ sử dụng xăng, có giá trị là 1 biểu thị cho sự phát thải trực tiếp từ động cơ sử dụng dầu diesel, từ 0,23 – 0,33 là do đốt gỗ. Theo kết quả tính của luận văn, tỉ số InP/BghiP có giá trị là 0,45 tại vị trí PT, 0,61 tại vị trí LHP và vị trí TN là 0,86. Như trình bày ở phần trên, vị trí PT đặc trưng cho nguồn phát thải PAHs trực tiếp từ xe gắn máy sử dụng nhiên liệu là xăng, do đó giá trị tỉ số InP/BghiP tại vị trí này phù hợp với nghiên cứu của Park. Giá trị tỉ số InP/BghiP tại vị trí

LHP và TN là 0,61 và 0,86 cho thấy, nguồn chính phát thải PAHs tại hai vị trí này là từ phương tiện giao thông.

Để làm rõ hơn nguồn phát thải PAHs từ phương tiện giao thông là do động cơ sử dụng nhiên liệu xăng hay dầu, một tỉ số khác giữa các đồng phân PAHs được tham khảo. Tỉ số nồng độ của BaA/Chr cho biết sự khác nhau giữa động cơ sử dụng nhiên liệu xăng, dầu, quá trình đốt gỗ và đốt than đá. Tỉ số BaA/Chr có giá trị từ 0,27 – 0,49 biểu thị cho sự phát thải trực tiếp từ động cơ sử dụng xăng, từ 0,49 – 0,66 phát thải từ động cơ sử dụng dầu diesel, từ 0,66 – 0,92 đặc trưng cho sự phát thải trực tiếp từ quá trình đốt gỗ và từ 1,05 – 1,17 là do quá trình đốt than đá [9]. Kết quả tính tỉ số BaA/Chr tại LHP và TN lần lượt là 0,37 và 0,38. Điều này cho phép nhận định rằng, nguồn phát thải PAHs vào môi trường không khí TPHCM từ phương tiện giao thông có động cơ sử dụng nhiên liệu xăng chiếm đa số, phần đóng góp của động cơ sử dụng nhiên liệu dầu diesel chiếm tỉ lệ nhỏ. Kết quả này phù hợp với đặc điểm giao thông ở TPHCM với phương tiện giao thông chủ yếu là xe gắn máy. Cụ thể, theo thống kê của Phòng Cảnh Sát Giao Thông Đường Bộ - Đường Sắt TP. HCM, phương tiện giao thông ở Thành phố tăng liên tục từ năm 2000 – 2010, năm 2000 là 1.700.537 chiếc, đến tháng 11 – 2010 là 4.839.347 chiếc, tăng gần gấp ba lần, trong đó số lượng phương tiện sử dụng nhiên liệu xăng tại mỗi thời điểm chiếm hơn 90% tổng số phương tiện tham gia giao thông.

Bên cạnh đó, theo các nghiên cứu của Kulkarni [12] và Ho [7] thì động cơ sử dụng xăng phát thải nhiều BghiP, InP. Tỉ lệ đóng góp của BghiP, InP trong tổng nồng độ PAHs tại vị trí PT lần lượt là 35,7% và 16,1%, tại vị trí LHP là 27,4% và 16,6%, đối với vị trí TN là 22,9% và

19,7%. Tổng nồng độ của 2 PAHs này chiếm đến 51,8%, 44,0% và 42,6% tổng nồng độ PAHs lần lượt đối với vị trí PT, LHP và TN. Có thể thấy rằng BghiP và InP đều hiện diện nhiều tại các vị trí lấy mẫu. Điều này củng cố thêm nhận định PAHs trong không khí TPHCM có nguồn gốc chủ yếu từ phương tiện giao thông có động cơ sử dụng nhiên liệu xăng. Nhận định này cũng phù hợp với nghiên cứu của Tô Thị Hiền [6] về nguồn phát thải PAHs vào môi trường không khí TPHCM.

KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu sự phân bố và nguồn gốc của 10 PAHs từ 4 – 6 vòng benzene: Fluo, Py, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP và InP trong bụi không khí với kích thước khác nhau: > 9,0 ; 9,0 – 5,8; 5,8 – 4,7; 4,7 – 3,3; 3,3 – 2,1; 2,1 – 1; 1,1 – 0,7; 0,7 – 0,4; và < 0,4 μm cho thấy:

Các PAHs có 4 vòng benzene hiện diện nhiều trong cả bụi mịn và bụi thô, tuy nhiên, PAHs có 5 và 6 vòng benzene, là những chất có khả năng gây ung thư cao, đa số hiện diện trong hạt bụi mịn. Sự khác nhau đó là do sự khác nhau về áp suất hơi của PAHs 4 vòng so với PAHs 5 và 6 vòng;

Có sự “dịch chuyển” nồng độ cực đại của từng PAH dẫn tới sự dịch chuyển nồng độ cực đại của tổng 10 PAHs từ hạt bụi có kích thước < 0,4 μm đối với vị trí gần nguồn phát thải là PT và LHP sang hạt bụi có kích thước 0,4 – 0,7 μm đối với vị trí xa nguồn phát thải hơn là TN;

Sử dụng tỉ số giữa các đồng phân PAHs để dự đoán nguồn phát thải PAHs vào môi trường không khí TPHCM cho thấy, PAHs có nguồn gốc chủ yếu từ xe gắn máy sử dụng nhiên liệu xăng, phần đóng góp của động cơ diesel chiếm tỉ lệ nhỏ.

Size distribution and resources of pahs in atmospheric particulate matters in Ho Chi Minh city

• To Thi Hien

• Huynh Van An

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

In this study, size distribution of 10 PAHs, with 4 – 6 rings in atmospheric particulate matters (PM) at the basement, the roadside and the ambient air in Ho Chi Minh City were measured from 27 December 2010 to 26 January 2011. PM was separated into nine fractions of different sizes as follows: > 9.0, 9.0 – 5.8; 5.8 – 4.7; 4.7 – 3.3, 3.3 – 2.1; 2.1 – 1.1; 1.1 – 0.7, 0.7 – 0.4; và < 0.4 μm . The results showed that the total concentrations of 10 PAHs (total PAHs) varied from 29.7 – 43.7 ng/m^3 , 37.1 – 45.7 ng/m^3 , and 8.8 – 18.1 ng/m^3 , respectively, at the basement site, the roadside site and the ambient air site. Total PAHs were mainly concentrated in particles with aerodynamic diameter smaller than 0.4 μm at the basement and roadside site. On the other

hand, total PAHs were mainly concentrated in particles with aerodynamic diameter 0.4 – 0.7 μm at the ambient air site. Generally, the five- and six-ring PAHs were predominately on fine particles (smaller than 2.5 μm aerodynamic diameter) and the 4 – ring PAHs spread-out in both fine and coarse particles (more than 2.5 μm aerodynamic diameter). Diagnostic ratios of specific PAHs were used to characterize the PAH emission sources in the atmosphere. The result of this study indicated that motorcycles and gasoline automobiles are suggested as the main emission sources of PAHs in Ho Chi Minh City and it is necessary to control PAHs concentration in air environment in Ho Chi Minh City.

Key words: PAHs, size of particulate matters, air, Ho Chi Minh City.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nghiêm Trung Dũng, Nghiên cứu mức độ phát thải và lan truyền của các hydrocarbon thơm đa vòng (PAH) tại Hà Nội, Luận án Tiến sỹ Công nghệ Tận dụng Phế liệu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội (2004).
- [2]. T.F. Bidleman, Atmosphere processes, *Environment Science Technology* 23, 75 – 83 (1989).
- [3]. T.F. Bidleman, W.N. Billings, W.T. Foreman, Vapour-Particle Partitioning of Semivolatile Organic Compounds: Estimates from Field Colltion, *Environmental Science and Technology* 20, 1038 – 1043 (1986).
- [4]. G. Fang, C. Chang, Y. Wu, I. Yang, M. Chen, Characterization, Identification of ambient and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung,

- Science of the total Environment* 327, 135 – 148 (2004).
- [5]. B. Finlayson-Pitt, J.N. Pitts, Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments, and applications, *Academic Press, London*, 438 – 439 (2000).
- [6]. T.T. Hien, L.T. Thanh, J.T. Kameda, N. Takenaka, H. Bandow, Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons with particle size in urban aerosols at the roadside in Ho Chi Minh City, Viet Nam, *Atmospheric Environment* 41, 1575 – 1586 (2006).
- [7]. K.F. Ho, S.C. Lee, Identification of atmospheric volatile organic compounds (VOCs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in Hong Kong, *Sci Total Environ* 289, 145 – 158 (2007).
- [8]. T. Kameda, Inazu, H. Bandow, S. Sanukida, Y. Maeda, Diurnal change of direct-acting mutagenicity of soluble organic fraction of airborne particles collected at Southern Osaka: correlation between the mutagenicity, particles-associated nitroarenes, and gaseous emission, *Atmos. Environ* 38, 1903 – 1912 (2004).
- [9]. R.M. Kamens, Z. Guo, J.N. Fulcher, D.A. Bell, Influence of Humidity, Sunlight and Temperature on the Daytime Decay of Polyaromatic Hydrocarbons on Atmospheric Soot Particles, *Environment Science and Technology* 22, 103 – 108 (1998).
- [10]. H. Kaupp, S. Michael, Distribution of polychlorinated dibenzo-P-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within full size range of atmospheric particles, *Atmospheric Environment* 34, 73 – 83 (2000).
- [11]. Y. Kawanaka, E. Matsumoto, K. Sakamoto, N. Wang, Size distributions of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor, *Atmospheric Environment* 38, 2125 – 2132 (2002).
- [12]. P. Kulkarni, C. Venkataraman, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India, *Atmos. Environ. Sci. Technol* 34, 2785 – 2790 (2000).
- [13]. K. Kume, T.O. Noda, T. Amagai, M. Fusaya, Seasonal and spatial trends of suspended – particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban Shizuoka, Japan, *Journal of Hazardous Materials* 144, 513 – 521 (2007).
- [14]. Y. Ma, J. Cheng, F. Jiao, Z. Rong, M. Li, W. Wang, Distribution, sources, and potential risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in drinking water resources from Henan Province in middle of China, *Environmental Monitoring Assessment* 146, 127 – 138 (2008).
- [15]. S.S. Park, Y. Kim, C.H. Kang, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment* 36, 2917 – 2924 (2002).
- [16]. G. Wang, L. Huang, S. Gao, L. Wang, Characterization of water-soluble species of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in urban area in Nanjing, China, *Atmospheric Environment* 36, 1299 – 1307 (2002).
- [17]. M.X. Xie, F. Xie, Z.W. Deng, G.S. Zhuang, Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in aerosol by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrum, *Talanta* 60, 1245 – 1257 (2003).
- [18]. T. Yamaguchi, C. Yamasaki, H. Yamazaki, Characteristic of size-classified airborne particulates in Kobe, Japan, *Journal Health Science Technology* 16, 189 – 194 (2004).
- [19]. K. Yasuda, Stack sampling Technique for PAHs, Materials of the Third ASEAN Workshop on Air Pollution Monitoring and Analysis with Emphasis on PAHs,

- Environmental Reseach and Training Center, Bangkok, Thailand (1995).*
- [20].J. Zhou, T. Wang, Y. Huang, T. Mao, N. Zhong, Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and suburban sites of Beijing, China, *Chemosphere* 61, 792 – 799 (2005).
- [21].B. Zielinska, J. Sagebiel, W.P. Arnott, C.F. Rogers, K.E. Kelly, D. A. Wagner, J.S. Lighty, A.F. Sarofim, G. Palmer, Phase and Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel and Gasoline Vehicle Emissions, *Environment Science Technology* 38, 2557 – 2567 (2004).