

# 北京市部分地区大气气溶胶中多环芳烃污染特征及污染源探讨

曾凡刚<sup>1</sup>,王关玉<sup>2</sup>,田 健<sup>2</sup>,虞 统<sup>3</sup>,张红远<sup>3</sup> (1. 中国人民大学环境学院,北京 100872;  
2. 北京大学地球与空间科学学院,北京 100871;3. 北京市环境保护监测中心,北京 100044)

**摘要** 对北京市不同功能区在不同季节大气气溶胶中多环芳烃污染特征及污染源进行了探讨.在石景山、前门、农展馆、十三陵等地区的气溶胶有机污染物中均检测出 EPA 优先控制的 16 种多环芳烃.在一年中,冬季有机污染物浓度大约为春季或夏季的 10 倍左右,夏季有机污染程度最低.冬季(12 月 24 日)大气中强致癌的多环芳烃 BaP 在所有地区均超过国家标准( $10 \text{ ng/m}^3$ ).农展馆地区超标 2.5 倍,前门地区超标 5 倍,石景山地区超标 7.5 倍.这些有机污染物主要来源于煤的不完全燃烧,也有相当部分来源于汽车尾气排放.

**关键词** 北京;大气;多环芳烃;优控污染物;定量

## Pollution characteristics and source apportionment of PAHs in atmospheric aerosols of some regions in Beijing

ZENG Fangang<sup>1</sup>, WANG Guanyu<sup>2</sup>, TIAN Jian, YU Tong, ZHANG Hongyuan (1. School of Environment and Resources, Renmin University of China, Beijing 100872; 2. Earth and Space Department of Peking University, Beijing 100871; 3. Beijing Municipal Environmental Protection Monitoring Center, Beijing 100044)

**Abstract** The pollution characteristics and source apportionment of PAHs in atmospheric aerosols in different functional districts in four seasons of 1998 were inquired into. 16 precedence-controlled PAHs of EPA were detected in the aerosol samples of Shisanling, Nongzhaguan, Qianmen and Shijingshan. The concentration of organic pollutants in winter was about 10 times higher than that in spring or summer. The lowest value was in summer. The concentration of highly carcinogenic BaP in aerosols of winter at the four regions all exceeded the national level ( $10 \text{ ng/m}^3$ ). The concentration of BaP in aerosols was 2.5 times higher than the national level in Nong Zhaguan, 5 times in Qianmen and 7.5 times in Shijingshan. These organic pollutants mainly originated from the incomplete combustion of coal and from vehicular exhaust partly.

**Keywords** Beijing; atmosphere; PAHs; precedence-controlled pollutants; quantitative determination

国内外对气溶胶中多环芳烃研究已从定性逐步深化为定量研究<sup>[1-5]</sup>.评价大气中多环芳烃污染时不仅要知道 PAHs 的种类,而且还要确定每种多环芳烃的量.因为气溶胶中各种多环芳烃的绝对量相差悬殊,另一方面,每种多环芳烃的危害性相差甚远,有些对人或其它生物只有轻微的毒性或基本上无副作用,而有些多环芳烃如苯并[a]芘对生物则有强烈的致癌作用.因此,在讨论大气中多环芳烃污染时必须考虑到量的因素.

## 1 研究方法

### 1.1 采样方法、采样时间和地点

大气气溶胶的采样使用美国热电子公司生产的 IE214A 型大流量采样仪,采用石英滤膜,

规格为 20 cm × 25 cm. 采样高度为 3.5 m 左右. 连续 24 h 采集总悬浮颗粒物, 共采集 1584 m<sup>3</sup> 空气. 采样时间为 1997 年 4 月 16 日(春季) 7 月 9 日(夏季) 10 月 28 日(秋季) 12 月 24 日(冬季) 24 h 连续采样. 地点为十三陵、前门、农展馆和石景山等 4 个不同功能区.

## 1.2 样品的提取分离与分析

所收集的样品用二次精馏的三氯甲烷, 在索氏抽提器中抽提 72 h, 将粗的抽提物抽提过滤, 浓缩干燥后恒重. 粗的抽提物经石油醚沉淀出沥青质后, 用层析柱分离出饱和烃、芳烃、非烃 3 部分, 并恒重, 其检测限为 0.01—0.1 mg. 其中芳烃用于 GC-MS 定性、定量分析.

## 1.3 多环芳烃定量分析条件

多环芳烃定量分析采用 Finnigan 公司生产的质谱仪, 与 GC8000 相连接, 采用 MassLab 工作站处理数据. 汽化室温度为 290℃, 传输线 300℃, 毛细管柱为 DB-5G 型, 柱长 30 m, 内径 0.25 mm. 程序升温从 50℃ 开始, 恒温 5 min 后以 3℃/min 的速率进行程序升温, 在 320℃ 恒温 20 min, 采用多离子检测(MD)方式采集数据. 该 GC-MS 检测的极限值为  $1.0 \times 10^{-12}$  g (1.0 pg)— $1.0 \times 10^{-11}$  g (10 pg), 方法检测极限值为 0.001—0.01 ng/m<sup>3</sup>. 分离分析方法经过 QC/QA 检验, 表明精度和准确度均已达到 U.S. EPA610 方法要求. 空白实验中未检出多环芳烃.

## 1.4 标准溶液的配制及标准曲线的绘制

标样为美国 SUPELCO 公司生产的 EPA610 多环芳烃混合标样, 包含美国环保局(EPA)规定的 16 种环境优先控制多环芳烃污染物. 记录所有 16 种 PAHs 在不同浓度溶液对应的质量色谱图中的峰面积值, 每种 PAH 配制 6 个浓度系列, 并利用此数据绘制每种 PAH 定量曲线. 样品溶液 PAHs 的浓度可通过定量曲线计算得到. 对于所有要定量的 PAHs 样品, 均需作质量色谱图并求得相应的峰面积, 代入定量方程中计算相应的浓度.

# 2 北京市大气中多环芳烃分布特征及浓度变化趋势

表 1 为北京市不同功能区在不同季节的大气中各种 PAHs 的浓度. 样品中的苯并[k]荧蒽(BkF)和苯并[b]荧蒽(BbF)在 GC-MS 的质量色谱图中两峰部分重叠而不能精确地分开. 因此, 将此两种 PAH 合并成一种物质进行分析, 简称为 BkF + BbF. 从表中 PAHs 的浓度可以看出, 十三陵地区的污染相对简单, 而前门和石景山地区的污染要复杂一些. 农展馆地区的污染复杂程度要低于前门或石景山, 属于市区内污染相对简单的地区.

## 2.1 北京市不同季节大气中多环芳烃浓度变化趋势

根据表 1 中 EPA 优控的 16 种 PAHs 在大气中的浓度数据分析, 发现 4 个功能区的 PAHs 浓度在 4 个季节中最明显的特征就是冬季各地区的 PAHs 浓度远远高于同一功能区春、夏及秋季的浓度. 冬季 PAHs 浓度与其它季节的差异在 6 倍以上, 有些功能区甚至在 10 倍以上.

苯并[a]芘(BaP)对温度和光照比较敏感, 因此我们又选择了对温度和光照相对不太敏感的 BkF、BbF 和 BeP 作为参照. 由于  $BaP/(BeP + BkF + BbF)$  对各种污染源变化不大<sup>[6]</sup>, 因此, 本文利用  $BaP/(BeP + BkF + BbF)$  比值的波动程度来检测 PAHs 受光照、气温等因素的影响程度. 表 2 列出了各地区不同季节  $BaP/(BeP + BkF + BbF)$  的比值. 样品中 BkF 与 BbF 比值基本恒定, 因此, 计算中采用  $BaP/(BeP + BkF + BbF)$ . 从表中数据可看到, 除个别地区(农展馆(秋)和前门(夏))外,  $BaP/(BeP + BkF + BbF)$  比值变化不大, 介于 0.2—0.4 之间. 说明温度、光照等外界因素所造成的 PAHs 的分解和转化的比例是有限的.

表 1 北京十三陵、前门、农展馆、石景山 16 种 PAH 浓度

Table 1 16 kinds of PAH concentration in the aerosol of Shisanlings, Qianmen, Nongzhanguan, Shijingshan in Beijing

化合物	大气中 PAHs 浓度 $\text{ng}/\text{m}^3$														
	十 三 陵				前 门				农业展览馆				石 景 山		
	春	夏	秋	冬	春	夏	秋	冬	春	夏	秋	冬	春	秋	冬
芴	0.01	0.04	0.09	0.21	0.12	0.05	0.85	0.93	0.06	0.03	0.09	0.72	0.08	0.70	2.68
菲	0.74	0.08	0.70	5.82	1.97	0.38	14.07	43.51	1.33	0.13	1.31	9.92	1.90	11.44	56.07
蒽	0.05	0.02	0.05	0.50	0.17	0.02	1.19	6.21	0.14	0.02	0.05	2.75	0.20	1.11	7.35
荧蒽	2.85	0.30	1.44	19.13	4.71	0.97	11.05	85.53	3.25	0.28	2.76	37.27	6.19	9.68	85.73
芘	2.54	0.30	1.24	17.94	4.55	0.79	10.18	78.75	2.84	0.24	0.60	36.72	6.18	8.99	109.40
	1.81	0.23	0.86	16.72	5.10	0.72	5.52	57.35	3.07	0.13	0.20	30.21	8.15	9.75	89.27
苯并 a 蒽	3.16	0.55	1.49	21.58	7.92	3.01	9.72	74.48	4.91	0.28	3.52	36.59	13.27	16.49	113.88
苯并 k + b 荧蒽	2.26	0.71	1.99	19.40	9.80	9.06	5.27	65.80	6.29	0.14	4.79	31.33	15.08	8.17	109.09
苯并 a 芘	1.85	0.37	0.82	13.26	5.98	0.21	3.63	48.89	3.95	0.13	0.09	23.87	7.91	9.11	73.83
茚并 1 2 3-cd 芘	0.20	0.84	1.85	7.42	6.90	8.20	5.37	51.71	4.65	0.18	2.29	10.72	11.07	6.40	70.66
二苯并 a,h 蒽	0.18	0.15	0.25	0.91	1.12	0.97	0.88	4.77	0.76	0.02	0.34	2.55	1.50	0.80	6.07
苯并 ghi ]	2.80	0.90	1.78	13.65	9.88	6.93	9.48	57.64	6.70	0.19	0.36	24.27	12.99	12.59	69.74
苯并 e 芘	2.95	0.77	1.68	16.01	8.34	4.42	9.50	56.54	4.75	0.18	1.79	25.45	10.17	17.34	79.06
总 计	21.38	5.25	14.24	152.58	66.56	5.72	86.71	632.13	42.71	1.96	18.20	272.35	94.69	112.57	872.83

表 2 北京十三陵、前门、农展馆、石景山大气中 BaP/( BeP + BkF + BbF )和 BaP/[H ghi ]Pe 比值

Table 2 BaP/( BeP + BkF + BbF ) and BaP/[H ghi ]Pe ratios in the aerosols of Shisanlings, Qianmen, Nongzhanguan, Shijingshan in Beijing

测定项目	十 三 陵				前 门				农展馆				石景山		
	春	夏	秋	冬	春	夏	秋	冬	春	夏	秋	冬	春	秋	冬
BaP/( BeP + BkF + BbF )	0.35	0.25	0.22	0.37	0.33	0.02	0.25	0.40	0.36	0.40	0.01	0.42	0.31	0.36	0.39
BaP/[H ghi ]Pe	0.66	0.41	0.46	0.97	0.61	0.03	0.38	0.85	0.59	0.68	0.25	0.98	0.61	0.72	1.06

2.2 北京市不同功能区大气中多环芳烃分布趋势( PAHs 浓度-PAHs 种类关系 )

从表 1 中 PAHs 种类和 PAHs 浓度关系来看 ,在任何季节 ,石景山工业区污染最为严重 ,其次是前门地区 ,再次是农展馆地区 ,污染程度最轻的是十三陵地区 . 春季 PAHs 浓度与 PAHs 种类关系的变化趋势一致 ,说明春季各功能区内主污染源类型一致 ,而只是污染程度有所区别 . 污染程度从重到轻依次为石景山 ,前门、农展馆和十三陵 .

从夏季 PAHs 浓度与 PAHs 种类关系的趋势性来看 ,污染类型明显分为两大类 .前门夏季 PAHs 的浓度变化趋势与其它功能区的变化趋势有着明显的差异 ,除 PAHs 的浓度普遍高于其它功能区外 ,还有几种 PAH 的浓度异常突出 .这几种物质分别是苯并 k 荧蒽 ,苯并 b 荧蒽 ,茚并 1 2 3-cd 芘和苯并[ ghi ] .前门地区交通异常繁忙 ,而夏季燃煤污染又相对最少 .因此 ,异常浓度的化合物可能与交通有关 .一些学者<sup>[7,8]</sup>研究表明苯并[ ghi ] 主要与汽车尾气排放有关 ,还可能与前门餐饮点多有关 ,而在燃煤过程中排放量较低 ,本实验的结果正好与此相吻合 .农展馆地区夏季 PAHs 浓度低于前门、石景山等地区 ,污染程度在市区范围内相对较轻 .

从秋季 PAHs 浓度与 PAHs 种类关系的趋势性来看 ,对于大多数 PAHs ,前门和石景山地区的污染程度很接近 .如芴、蒽、二苯并[ a,h ]蒽等浓度几乎一致 ,而另外一些 PAHs 如菲、荧蒽、

茚并[1,2,3-cd]芘等的浓度很接近.这一趋势说明:在秋季,前门和石景山地区 PAHs 污染类型相似.

从冬季 PAHs 浓度与 PAHs 种类关系的趋势性来看,不同功能区 PAHs 浓度与 PAHs 种类关系的变化趋势类似,说明污染类型基本一致,而不同功能区污染的程度则有区别.石景山地区 PAHs 污染最严重,前门次之,十三陵污染最轻,农展馆地区 PAHs 污染高于十三陵而低于前门地区处于中间水平.

总体上来讲,在本研究中的 1 年 4 个季节中,石景山地区的 PAHs 污染最为严重,前门次之,农展馆在市区中 PAHs 污染较轻,而十三陵的 PAHs 污染最轻.冬季和春季 PAHs 污染物的主污染源及污染类型在各地基本一致.夏季前门地区的污染与其它地区有明显差别.秋季前门和石景山地区的 PAHs 污染更为接近.这些规律同利用可溶有机质的浓度、产率及族组份比例所得到的结论是一致的<sup>[5]</sup>.

3 北京市大气中多环芳烃污染物的来源探讨

3.1 不同功能区多环芳烃污染特征

为了更能直接反映出各功能区 PAHs 污染物内各芳烃之间的关系,我们以每种 PAH 占 EPA16 种 PAHs 总浓度百分比进行了 PAHs 指纹分析,可以发现,不同功能区的曲线形状一致性最好的为冬季,其次为春季.冬季每一功能区内每种 PAH 所占的比例大致相同,说明冬季有机主污染源是一致的,即燃煤是北京市冬季各区有机污染的主要污染源.对于春季,除十三陵外,其余三个区域 PAH 的比例基本一致.而石景山属重工业区,每年消耗大量的煤炭,且工业消耗煤炭基本不受季节的影响.因此,本文认为春季各区有机污染类型同石景山地区是一致的,即主要贡献仍来自燃煤.

由于燃料的种类和燃烧条件的差别,生成的 PAHs 组成和相对含量都有不同程度的差别<sup>[9]</sup>, Sawicki<sup>[10]</sup>提出可用 BaP/[Flu]Pe 比值来判断污染类型.比值介于 0.3—0.44 为交通污染,而比值为 0.9—6.6 时为燃煤污染.表 2 列出了北京市各功能区在不同季节大气中 BaP/[Flu]Pe 比值.

前面已讨论过前门秋季以燃煤污染为主,而前门 BaP/[Flu]Pe 为 0.38.因此我们认为,对于北京市的污染而言,汽车污染比值应小于 0.38.按此标准,除农展馆秋季和前门夏季属较典型的交通污染外,其它地区样品都不同程度的以燃煤为主.

此外,我们检测到了晕苯(COR)和环戊[cd]芘(BNT).据 Grimmer<sup>[11]</sup>研究,BNT 为煤燃烧时裂解产生的,COR 主要存在于汽车尾气中<sup>[12]</sup>.因此可根据 COR/BNT 比值判断各季节的主污染源.如表 3

表 3 北京前门地区大气中 COR/BNT, COR/Ch 比值

Table 3 COR/BNT, COR/Ch ratio in the aerosols of Qianmen in Beijing

	春	夏	秋	冬
COR/BNT	2.83	10.02	2.55	1.46
COR/Ch	0.20	0.46	0.18	0.09

所示:以冬季比值 1.46 作为典型燃煤污染的比值,以夏季 10.02 作为典型交通污染比值.以这两个数据可以计算春季与秋季燃煤和交通各自的贡献.在春季(或秋季)燃煤污染的贡献应为交通污染的 6 倍左右.尽管这样处理会有误差,但至少可以肯定,燃煤污染在北京市大气有机污染中起主导作用.利用 COR/Ch 的比值(表 3)也可以说明该问题. [Ch]主要存在于煤中,因此其燃烧产物中含有大量的.表 3 为 COR/Ch 的比值,按与 COR/BNT 同样的方法处理,即

以冬季 0.09 作为燃煤污染比值,以夏季 0.46 作为交通污染比值,则春季同秋季样品中燃煤所造成的污染至少为交通污染的 3 倍.因此,北京市的有机污染主要来源于燃煤.即使在春季,交通污染只在个别地区(如前门)是占主导地位.

### 3.2 从 PAHs 污染特征及浓度变化趋势探讨北京市大气环境质量

陈秉颜和谢重阁等<sup>[13]</sup>对大气中 BaP 浓度和肺癌的死亡率进行过研究,结果是二者之间存在高度的正相关关系( $R = 0.97$ ).因此,对于大气中 BaP 的浓度必须严加控制.除 BaP 外,其它多环芳烃如 1,2,9,10-四甲基蒽、四甲基菲、2-甲基—2,4-苯并菲、3,4,9,9-二苯并芘等化合物均具有很强的致癌性<sup>[14]</sup>.

从表 1 数据来看,所有检测地区在冬季 BaP 浓度均超过国家标准( $10 \text{ ng}/\text{m}^3$ ).如前门地区超标 5 倍,石景山地区超标 7.5 倍,农展馆地区超标 2.5 倍. BaP 污染相当于美国 60 年代商业区污染较严重的情况,比纽约居住区也要高得多<sup>[15]</sup>.就北京市而言,民用煤占全市煤耗的 2%—13%,而这部分燃煤造成的尘污染高达 50%.而有机污染尤其是多环芳烃污染物主要是吸附于不同粒径的颗粒物上,可以想象,这部分燃煤造成的有机污染是相当严重的.因此,要从根本上解决燃煤造成的城市大气有机污染,就要从改进城市燃料结构入手,积极发展城市煤气、天然气、液化石油气等.同时,逐步实现集中供热供暖,提高能源的利用效率.这样的话,同燃煤相关的  $\text{SO}_2$  等污染也将大大减轻.

尽管交通污染在当前北京市大气有机污染中不占首要地位,但由于北京市机动车保有量正在迅速增加,这也构成了潜在的不容忽视的有机污染源.在燃煤很少的夏季,交通对有机污染也起到相当重要的作用(如前门夏季).因此,治理北京大气有机污染的重点是改进燃料结构.同时也要减少汽车尾气的有机污染物排放.

### 参考文献:

- [1] 成玉,陈立民,盛国英,等.广州市气溶胶中多环芳烃分布季节性变化及来源判别指标[J].中国环境科学,1998,18(2):136
- [2] 彭林,梁丽明,孙建星.太原市大气颗粒物中有机物浓度的分布特征[J].沉积学报,1999,17(4):651—653
- [3] 彭林,沈平.兰州市大气飘尘中有机物浓度的变化及其分布特征[J].沉积学报,1996,14(1):156—161
- [4] Simoneit B R T, Cardoso J N, Robinson N. An assessment of terrestrial higher molecular weight lipid compounds in aerosol particulate matter over the south Atlantic from about 30—70 S[J]. Chemosphere, 1991, 23:447—465
- [5] 曾凡刚.化石燃料产生的有机污染物对北京大气的影响[J].地学前缘,2000 年增刊:256—257
- [6] 钟晋贤.北京地区大气中 PAH 相关性研究[J].环境化学,1983,2(4):22
- [7] Greenborg A. Correlations between lead and coronene concentrations at urban, suburban and industrial sites in New Jersey[J]. Environ Sci & Tech, 1981, 15:556
- [8] Gretney J R. Analysis of PAH in air-particulate matter from a lightly industrial urban area[J]. Environ Sci & Tech, 1985, 19(5):397
- [9] 汤国才.气溶胶中多环芳烃的污染源识别方法[J].环境科学研究,1993,6(3):37
- [10] Sawicki E. Analysis for Airborne Particulate Hydrocarbons, Their Relative Proportion Affected by Different Types of Pollution[J]. Nat Cancer Inst Monograph, 1962, 9:201
- [11] Grimmer G. Environmental Carcinogens Polycyclic Aromatic Hydrocarbons[M]. Florida: CRC Press, Inc Boca Raton, 1983
- [12] 姚渭溪.煤和煤烟、柴油及发动机尾气中 PAHs 的分布研究[J].环境化学,1983,2(2):22
- [13] 谢重阁,张月英,孙兰香,等.环境中的苯并[a]芘及其分析技术[M].北京:中国环境科学出版社,1991
- [14] 嵯口博.公害与毒物、危险物(有机篇)[M].北京:化学工业出版社,1980
- [15] 田裘学.兰州市大气飘尘中致突变物变化规律的研究[J].环境科学学报,1985,5(2):201