

北京市大气 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机物的时空变化

董雪玲¹, 刘大锰², 袁杨森³, 车瑞俊²

(1. 中国地质大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中国地质大学能源学院, 北京 100083; 3. 河南地矿局第二地质队, 焦作 454000)

摘要: 2005 年四季在北京市不同功能区 9 个采样点采集大气 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 样品, 并对其中有机物污染水平、分布特征及不同功能区 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机物的相关性进行了探讨. 结果表明, 市区 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机物年均值分别为 $41.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $34.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 是对照区十三陵的 1.44 倍和 1.26 倍; 冬季有机物污染最严重, 分别为春季的 1.15、1.82 倍, 秋季的 2.06、2.26 倍, 夏季的 4.53、6.26 倍. 不同季节 $\text{PM}_{2.5}$ 与 PM_{10} 中 EOM 的比值超过 0.60, 并呈现一定季节差异. 各功能区有机污染表现出工业区(商业区) > 居民区(交通区、对照区)的变化趋势, 且不同功能区 $\text{PM}_{2.5}$ 中 EOM 对 PM_{10} 中 EOM 的影响程度各异. 有机组分的年均值有非烃 > 沥青质 > 芳烃 > 饱和烃的变化规律, 而污染源的季节性排放是造成有机物组分季节变化的主要原因.

关键词: 北京; PM_{10} ; $\text{PM}_{2.5}$; 有机污染物; 时空变化

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0328-07

Spatial-Temporal Variations of Extractable Organic Matter in Atmospheric PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing

DONG Xue-ling¹, LIU Da-meng², YUAN Yang-sen³, CHE Rui-jun²

(1. School of Materials Science and Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. School of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3. The Second Geology Company, Henan Province Bureau of Geology and Mineral Resources, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ samples were collected in parallel in different function zones of Beijing during four seasons of 2005. The pollution level, distribution characteristics of the extractable organic matter (EOM) and relationship between EOM(PM_{10}) and EOM($\text{PM}_{2.5}$) were illustrated. The results show that: the annual mean concentrations of organic compound in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ are $41.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $34.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$, being 1.44 times and 1.26 times higher than Ming Tombs site. The concentrations of EOM in winter are $67.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM_{10}) and $64.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\text{PM}_{2.5}$), which are 1.15 and 1.82 times, 2.06 and 2.26 times, 4.53 and 6.26 times higher than that in spring, autumn, summer, respectively. Ratios of EOM in $\text{PM}_{2.5}$ to that in PM_{10} in different seasons exceed 0.60. In different function zones the concentrations of EOM present industrial and commercial zones > living, traffic and contrast zones. The influence of EOM($\text{PM}_{2.5}$) on EOM(PM_{10}) in different districts are various. The order of annual concentrations of organic compositions is non-hydrocarbons > asphaltenes > aromatics > saturated hydrocarbon. The seasonal emissions of pollution sources play an important role in seasonality of compositions of EOM.

Key words: Beijing; PM_{10} ; $\text{PM}_{2.5}$; extractable organic compounds; spatial-temporal variations

有机污染物作为大气颗粒物的重要成分, 在污染严重的城市地区一般占 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 质量的 20% ~ 60%, 而在偏远地区约占 PM_{10} 的 30% ~ 50%^[1], 这其中含有许多致癌、致畸和致突变性的有机污染物, 如多环芳烃、多氯联苯和含氮杂环化合物等, 它们直接影响着人类的健康及其赖以生存的环境. 因此, 大气有机污染物的研究已成为近年来的热点问题^[2~4].

随着城市化进程的推进, 北京已形成了高水平的复合型空气污染^[5], 且有机污染日趋突出. 近年来, 对北京市大气有机污染物的研究较多, 但主要集中在一个采样点或单一有机物等方面^[6~9], 关于城市不同功能区 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机物的空间变化、季

节性变化及相互关系等方面的研究仍比较薄弱. 本研究对 2005 年北京市不同功能区 4 个季节的大气颗粒物中有机污染物的浓度、季节性变化及空间分布进行探讨, 以期对北京市大气污染防治提供参考.

1 材料与方法

1.1 样品采集

1.1.1 采样点位及时间

在北京市设 9 个采样点进行大气颗粒物样品的

收稿日期: 2008-03-12; 修订日期: 2008-07-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(40475049); 北京市自然科学基金项目(8032012)

作者简介: 董雪玲(1971 ~), 女, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为能源与环境、材料学, E-mail: dongxl@cugb.edu.cn

采集(图 1 和表 1),对中国地质大学测试楼、成府路东口、前门、首钢焦化厂和首钢东门进行了 4 个季节采样;在中关村、军事医学科学院、北京化工大学和十三陵采集了夏、秋、冬 3 个季节的样品.受采样设备和人力条件所限,每个季节分 3 批进行采样,每个点位对 PM₁₀和 PM_{2.5}进行 72h 同步采样,并记录采样现场的温度、湿度、风向等气象条件(表 2).共采集 PM₁₀和 PM_{2.5}样品各 550 个.

1.1.2 样品采集

样品采集使用 PM₁₀-PM_{2.5}型中流量颗粒物采样器(北京迪克机电技术有限公司),校正流速 77.49 L/min,流量误差≤5%.采样用的玻璃纤维滤膜(φ 90 mm)使用前于马弗炉 500℃灼烧 2 h,以去除其中的有机物,然后置于干燥器冷却至室温,将膜放在相对湿度约 50%的天平室平衡 24 h,用十万分之一电子天平准确称量,且 2 次称量之差<0.02 mg.采样后滤膜用相同方法称量,然后放入冰箱中避光、冷冻保存.



图 1 采样点位置

Fig.1 Location of sampling sites in Beijing

表 1 采样点描述
Table 1 Sampling sites

功能区	采样点	采样高度/m	特点
居民区	中国地质大学测试楼(海淀区)	15	测试楼楼顶平台
	军事医学科学院(丰台区)	12	居民楼顶,西邻东大街,另外,丽泽桥向西的路段正在大规模扩建
	北京化工大学(朝阳区)	3	居民楼旁,附近有饭店的厨房;南侧 100 m 为三环和平西桥路口
商业区	中关村(海淀区)	3	中海电子市场北门,人口流动量大,露天烹饪,交通繁忙
	前门(宣武区)	7	前门大栅栏清香宾馆三层,人口密度大,露天烹饪
交通要道区	成府路东口(海淀区)	3	向东 6 m 为学院路,交通繁忙,向南 200 m 为北四环
工业区	首钢焦化厂(石景山区)	8	焦化厂焦炉顶平台
	首钢东门(石景山区)	6	楼顶,向西距首钢东门 100 m,向南 15 m 为古城路,路南侧有大型烟囱
对照区	十三陵	3	仙人雨露农庄,距十三陵水库 5 km

表 2 采样时间和气象背景¹⁾
Table 2 Sampling durations and meteorological conditions

季节	采样时间	采样点 ²⁾	温度 /℃	湿度 /%	风向	风速	天气
春	2005-03-13 ~ 2005-03-16	①②	- 1 ~ 16	15 ~ 45	白天北转南, 夜间南转北,偏北风	1 ~ 3 级 间 4 级	晴好,干燥
	2005-03-16 ~ 2005-03-19	④	0 ~ 15	20 ~ 50			
	2005-03-22 ~ 2005-03-25	⑤⑥	5 ~ 19	25 ~ 40			
夏	2005-07-20 ~ 2005-07-26	①②③	24 ~ 33	45 ~ 90	偏南风,白天北转南, 夜间南转北	1 ~ 3 级	晴天多云 有阵雨 有阵雨
	2005-07-28 ~ 2005-07-31	④⑤⑥	22 ~ 35	30 ~ 90			
	2005-08-10 ~ 2005-08-14	⑦⑧⑨	24 ~ 34	40 ~ 95			
秋	2005-10-19 ~ 2005-10-22	①②③	4 ~ 21	20 ~ 80	白天北转南, 夜间南转北,偏北风	1 ~ 3 级,间 4 级 1 ~ 3 级,间 4 ~ 5 级 1 ~ 3 级	晴好 有浮尘 晴好
	2005-10-25 ~ 2005-10-28	⑦⑧⑨	2 ~ 19	20 ~ 95			
	2005-11-08 ~ 2005-11-11	④⑤⑥	3 ~ 18	10 ~ 85			
冬	2005-12-16 ~ 2005-12-19	①②③	- 8 ~ 2	10 ~ 50	偏北风间有北转南或 南转北风	1 ~ 3 级,间 4 ~ 6 级 1 ~ 3 级 1 ~ 3 级,间 4 级	空气质量较好 曾降小雪 晴好
	2005-12-26 ~ 2005-12-29	⑦⑧⑨	- 6 ~ 4	20 ~ 85			
	2006-01-05 ~ 2006-01-08	④⑤⑥	- 9 ~ 3	10 ~ 50			

1) 数据摘自北京市专业气象台,日期划分按气象惯例,即从前日 20:00 时至次日 20:00 时为 1d; 2) 采样点:①中国地质大学测试楼; ②成府路东口; ③中关村; ④前门; ⑤首钢焦化厂; ⑥首钢东门; ⑦军事医学科学院; ⑧北京化工大学; ⑨十三陵

1.2 样品处理

将每个采样点 72 h 采集的样品合并,用 2 次精馏的三氯甲烷索氏抽提 72 h,提取液挥发至干,放入干燥器中干燥至恒重.然后添加正己烷静置数 h,滤去不溶的沥青质.滤液经浓缩后转移至硅胶-氧化铝层析柱中,分别用正己烷、正己烷 + 二氯甲烷(1:2, 体积比)、乙醇 + 三氯甲烷依次冲淋出饱和烃、芳烃和非烃组分,晾干恒重.

1.3 质量保证与控制

采样时携带空白滤膜,除不装在采样器上外,其余操作与样品处理步骤相同,以校正运输过程中的污染.另外,取空白滤膜,按照与样品相同的实验步骤进行分析,以检验实验操作过程中的污染情况.

2 结果与讨论

2.1 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中有机物的浓度水平和季节变化

大气颗粒物中有机物浓度是指单位体积的空气所含可用有机溶剂抽提出来的可溶有机质(extractable organic matter, EOM^[10])含量,有机物的百分浓度是指有机物质量占样品质量的百分比.表 3 给出了北京市 2005 年 4 个季节 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中有机物质量浓度变化状况,市区 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 EOM 年均质量浓度分别是对照区十三陵 EOM 的 1.44 倍和 1.26 倍,表明市区大气有机污染较为严重.

表 3 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中有机物的浓度及 EOM 在 PM_{2.5} 与 PM₁₀ 中的比值

Table 3 Mass concentrations and percentage concentrations of EOM in PM_{2.5}, PM₁₀ and PM_{2.5}/PM₁₀ ratios

季节	有机物质量浓度(平均值 ± SD)/μg·m ⁻³			有机物百分浓度(平均值 ± SD)/%		EOM(PM _{2.5})/ EOM(PM ₁₀)
	PM ₁₀	PM _{2.5}	样品个数	PM ₁₀	PM _{2.5}	
春	58.17 ± 12.12	35.42 ± 15.44	5	20.1 ± 17.02	17.87 ± 3.93	0.61
夏	14.81 ± 5.23	10.33 ± 4.67	8	11.42 ± 6.36	17.63 ± 8.48	0.70
秋	32.48 ± 7.63	28.64 ± 4.56	8	11.58 ± 2.17	18.18 ± 4.85	0.88
冬	67.04 ± 11.84	64.64 ± 11.59	8	36.41 ± 8.67	56.07 ± 19.03	0.96
年均值	41.39 ± 8.95	34.84 ± 5.76		19.70 ± 4.57	28.60 ± 6.28	0.84
对照点	28.78 ± 12.43	27.65 ± 8.59	3	15.30 ± 5.79	21.40 ± 2.99	0.96

2.2 有机物在 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中的分配

有机污染物在大气 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中的分配如表 3 所示.市区 EOM(PM_{2.5}/PM₁₀) 比值均超过 0.60,表明细粒子比粗颗粒物更易于富集有机污染物.从各个季节的比值情况看,秋冬季高于春夏季,这与北京大气 PM_{2.5} 主要污染源的季节变化有关^[14~16].秋冬季节生物质燃烧和燃煤排放是北京市大气细粒子的重要排放源^[17~19].农作物秸秆燃烧作为一类重要的生物质燃烧形式,占生物质燃烧的 20% 左右^[20],在 PM_{2.5} 中所占比例(40% ~ 60%)比 PM₁₀ 中的相应值(20% ~ 30%)大^[21],且具有明显的季节性特点.秋

市区不同季节 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中有机物质量浓度差异较大(表 3),冬季污染最严重,平均为 67.04 μg/m³ (PM₁₀) 和 64.64 μg/m³ (PM_{2.5}),超过年均值 61.97% 和 85.53%,分别为春季的 1.15、1.82 倍,秋季的 2.06、2.26 倍,夏季的 4.53、6.26 倍.取暖燃煤是北京市冬季相对较重的污染源,再加上该季节易出现逆温天气,大气稳定度增大,尽管采样期间天气良好,并有 4 ~ 6 级大风,大气污染物得到一定扩散,但有机污染仍然十分严重,表明污染源强是导致 EOM 污染较重的直接原因.夏季 EOM 污染最轻,仅为年均值的 0.36(PM₁₀) 和 0.30(PM_{2.5}).相对较弱的源排放和夏季气象条件(气温较高、光化学降解反应活跃)^[11] 是夏季大气颗粒物中有机污染较轻的主要原因.

PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中有机物百分浓度均超过 10%,且两者的季节变化基本一致(表 3),都有春夏秋三季较低,冬季较高的特点;但 PM_{2.5} 中 EOM 百分浓度总体上高于 PM₁₀ 中相应值,说明细颗粒物中 EOM 对大气污染的贡献比较显著.和往年相比,PM_{2.5} 中 EOM 年均百分浓度(28.60%)略低于 2001 年(30% ~ 34%)^[12],冬季 PM_{2.5} 中 EOM 百分浓度(56.07%)则高于 2003 年同期水平(51%)^[13].说明北京市大气有机污染治理仍需加大力度.

季采样正处于北京市郊区和周边省份农村地区焚烧秸秆的时段,这可能是导致 PM_{2.5} 中 EOM 含量较高的原因.冬季 EOM(PM_{2.5}/PM₁₀) 比值最高,反映了取暖燃煤造成的严重影响.另外,由于不同季节的气温、光照强度等差异,从不同污染源排放的有机物会有不同的气固分配模式,这也在一定程度上影响 EOM 在 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中的分配. Brown 等^[22] 研究表明,夏季高温和强太阳辐射为二次有机颗粒物提供了更适宜的条件,而它们大多存在于粒径 < 2 μm 的细颗粒物中,导致夏季比值高于春季.尽管十三陵大气有机物浓度较市区低得多,但 PM_{2.5} 在 PM₁₀ 的含量

(72.19%) 高于市区 (65.36%), 导致 EOM (PM_{2.5}/PM₁₀) 比值偏高。

2.3 有机物的空间分布特征

不同采样点 EOM 的季节变化呈现夏季最低, 冬季最高, 春季和秋季居中的特点(图 2)。同一季节 EOM 污染表现出区域性差异, 相同采样点 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 EOM 没有显著差异(*t* 检验, $\alpha = 0.05$)。

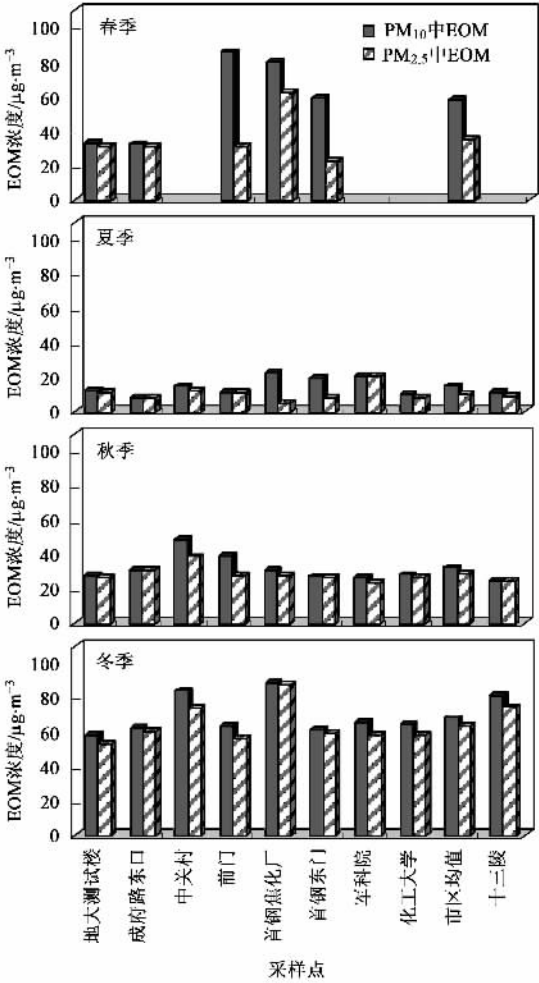


图2 各采样点PM₁₀和PM_{2.5}中有机物质量浓度的季节分布

Fig.2 Seasonal variations of EOM in PM_{2.5} and PM₁₀ at different sampling sites

春季 EOM 在 22.23 ~ 85.85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间, EOM (PM₁₀) 在首钢工业区和前门污染较重, 分别为春季均值的 1.48 倍和 1.37 倍; EOM (PM_{2.5}) 以首钢焦化厂最高(62.21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 超出均值的 75.63%。春季采样时正处于采暖结束前后, 燃煤污染对 EOM 具有一定贡献。另外, 该季节采样点较少, 且包括污染较重的前门和首钢工业区, 这也是 EOM 均值相对较高的

原因。

夏季 EOM (< 22.37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 明显回落, 且波动不大, 以首钢工业区、军事医学科学院和中关村污染相对较高。军事医学科学院 EOM 浓度异常偏高, 可能与当时采样点附近的燃煤锅炉有一定关系(在秋冬季采样时此锅炉已拆除)。中关村采样点附近有许多露天烧烤, 可能对 EOM 有较大贡献。尽管在首钢工业区和军事医学科学院采样期间曾有阵雨, 对颗粒物有一定冲刷作用, 但污染源的影响更为显著。

秋季 EOM (23.92 ~ 39.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 的高污染集中在商业区和交通要道区。中关村 EOM 污染达 48.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM₁₀) 和 38.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM_{2.5}), 分别是均值的 1.49 倍和 1.35 倍, 明显高于其他采样点的水平; 成府路东口 EOM 为 31.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM₁₀) 和 31.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM_{2.5}), 污染比夏季明显上升, 主要是因为机动车排放属于低层污染源, 秋冬季逆温使它们不容易扩散出去^[23]。

冬季 EOM (52.78 ~ 88.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 污染明显上升, 虽然首钢焦化厂和中关村采样时段天气状况较好, 但 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 EOM 水平较高, 超出均值的 16.99% ~ 38.61%, 其他采样点 EOM 与均值接近。值得注意的是, 该季节十三陵 EOM 浓度高于市区均值, 说明相对“清洁”地区的空气质量并不“清洁”。

由此可见, 同一季节受不同功能区污染源排放和气象条件的影响, EOM 的高污染多集中在首钢工业区和商业区, 而交通要道区、居民区和对照区相对较低。另外, 通过对功能区 and 季节 2 个因素进行方差分析发现, 不同季节市区有机质含量存在显著差异 ($p < 0.01$, $\alpha = 0.05$)。

2.4 PM₁₀和PM_{2.5}中有机物的相关分析

图 3 给出了市区不同功能区 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 EOM 线性回归分析的结果。从相关性检验 [$R_{0.05}(6) = 0.7067$, $R_{0.05}(5) = 0.7545$, $R_{0.05}(2) = 0.9500$] 发现, 居民区和交通要道区 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 EOM 线性相关性很好 ($R^2 > 0.99$), 首钢工业区次之 ($R^2 = 0.81$), 商业区较差 ($R^2 = 0.67$)。表明商业区 EOM 污染来源比较广泛, 而其它功能区 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 EOM 污染来源相同或相似。回归直线的截距与 PM_{2.5} 中 EOM 浓度无关, 可以认为是粗颗粒有机污染的贡献。该截距以首钢工业区和商业区数值较高, 说明这 2 个区域 PM_{2.5-10} 产生的 EOM 相对较多。

另外, 回归直线的斜率反映 PM_{2.5} 中 EOM 对 PM₁₀ 中 EOM 的影响程度。首钢工业区工厂集中, 燃

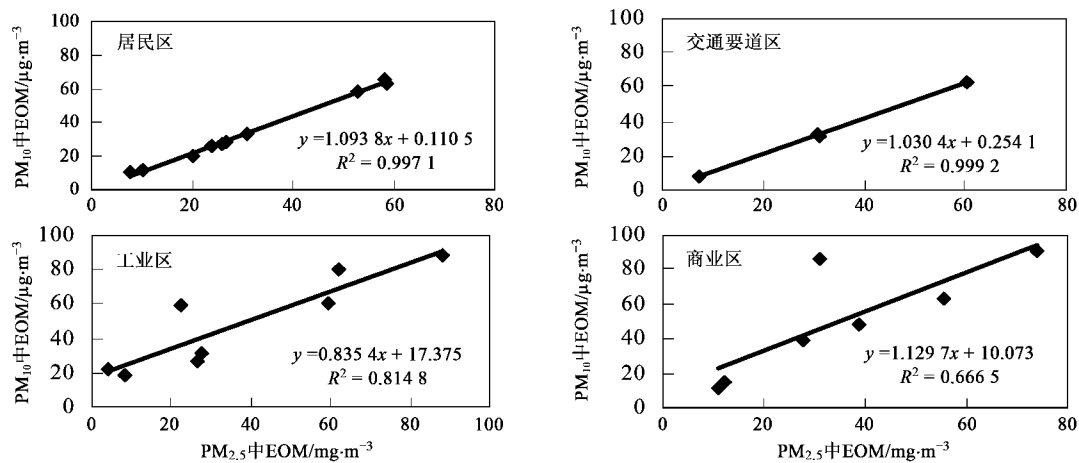


图3 不同功能区 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中 EOM 的关系

Fig.3 Correlation between EOM in $PM_{2.5}$ and in PM_{10} at different function zones

煤及炼焦等产生大量有机物^[24],污染源比较固定,该区域斜率最低(0.84),说明 $PM_{2.5}$ 中 EOM 对 PM_{10} 中 EOM 的贡献相对较小;商业区交通便利,人口流动频繁,商业、饮食业发达,人为排放比较活跃复杂,回归斜率较高(1.13)反映出 PM_{10} 中 EOM 受 $PM_{2.5}$ 中 EOM 的贡献较为明显;居民区和交通要道区斜率在 1.0 左右,说明源于居民生活排放和交通排放的 EOM($PM_{2.5}$)对 PM_{10} 中 EOM 的影响也较大。

2.5 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中有机组分的分布特征

北京市大气 PM_{10} 中 EOM 的 4 个组分(饱和烃、芳烃、非烃、沥青质)具有不同的分布特征(图 4、表 4),市区各组分的年均浓度具有非烃 > 沥青质 > 芳烃 > 饱和烃的特点。从季节性变化看,春、夏、秋季呈现饱和烃 < 沥青质 < 芳烃 < 非烃的变化趋势,冬季则表现为芳烃 < 饱和烃 < 非烃 < 沥青质的分布特征,表明冬季与其它季节主污染源类型存在较大的差异,而春、夏、秋季主污染源类型基本一致,只是污染程度有所区别。这与邵龙义等^[25,26]关于北京大气 PM_{10} 中 EOM 组分春夏季表现为芳烃 < 饱和烃 < 沥青质 < 非烃,而秋冬季表现为饱和烃 < 芳烃 < 非烃 < 沥青质的研究结果有所不同。研究表明,大气有机污染物既有人为源贡献,又有天然源贡献^[27]。饱和烃主要受高等植物等现代生物和化石燃料不完全燃烧产物的影响;芳烃主要来自煤、石油和木柴等燃料的不完全燃烧及机动车尾气排放等人为源的贡献^[28,29];非烃来源广泛,烹调油烟、各种燃烧排放(煤、机动车、生物质、城市生活垃圾焚烧等)、人工合成化学品(如酞酸酯)等都是其重要来源,另外,道路扬尘、沥青、刹车尘、轮胎屑等对其也有一定贡

献^[30~32];沥青质则主要从煤及烟尘和汽车尾气中释放出来^[33]。4 个季节非烃和沥青质总和为饱和烃和芳烃总和的 1.76 倍,可见市区由燃烧排放所造成的有机污染相当严重。冬季饱和烃含量($15.39 \mu g/m^3$)偏高,与生物质和化石燃料的不完全燃烧对大气中正构烷烃的贡献有直接关系^[34],另外,煤燃烧所引起的烟尘中含有萘烷、甾烷类化合物^[35],也在一定程度上加重了饱和烃的污染。春季芳烃和非烃明显高于其它季节,可能与采样点多设在污染较重首钢工业区和商业区有一定关系,有待分析各采样点的具体情况做进一步研究。

和市区相比,十三陵仅有饱和烃浓度略高于市区,这与该地区远离市区,受工业污染源、机动车尾气排放的影响相对较小,而天然源的植物排放及生

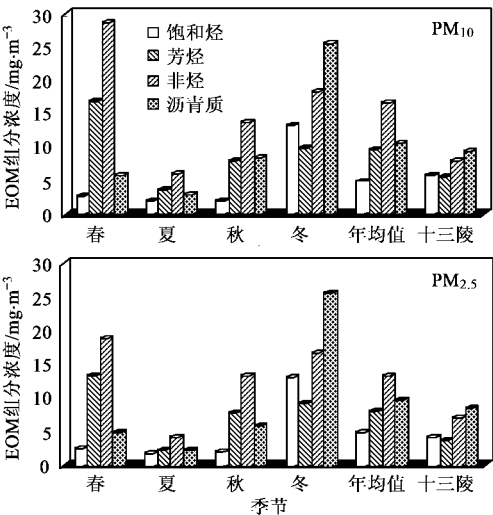


图4 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中 EOM 组分质量浓度季节分布

Fig.4 Seasonal variations of compositions of EOM in PM_{10} and $PM_{2.5}$

物排放占有一定优势有关.从各组分占 PM₁₀ 的百分浓度看,沥青质含量最高,表明煤及烟尘是该区大气有机污染物的一个重要来源.

PM_{2.5} 中 EOM 组分分布与 PM₁₀ 中的情况相似(图 4).PM_{2.5} 各组分占 PM₁₀ 中相应组分的比例均超过 60%,且年均比例有饱和烃(92.84%)>芳烃、沥青质(80%左右)>非烃(77.32%)的特点(表 4).饱和烃以春、夏季比例较高,这与 2 个季节树木花草吐

绿、繁盛,由高等植物、花粉和微生物等排放的饱和烃增加有关;芳烃和非烃都在秋、冬季贡献率较大,沥青质在冬季比例最高,这反映出生物质燃烧及燃煤等季节性释放源的影响.另外,由于秋收时段燃烧的主要为玉米秆,其不如麦秸燃烧充分,易产生更多的有机物,可能导致该季节饱和烃、芳烃和非烃的比例都很高.表明 PM_{2.5} 中 EOM 各组分占 PM₁₀ 中组分的比例与污染源的季节变化有一定关系.

表 4 有机组分在颗粒物中的百分浓度及其在 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中的分布比例
Table 4 Percentage concentrations of composition of EOM in PM₁₀, PM_{2.5} and ratios of compositions in PM_{2.5} to in PM₁₀

组分	组分/PM ₁₀ /%		组分/PM _{2.5} /%		组分(PM _{2.5})/组分(PM ₁₀)/%					
					市区					十三陵
	市区	十三陵	市区	十三陵	春	夏	秋	冬	年均值	
饱和烃	1.97	3.22	2.94	3.29	98.15	92.46	96.03	84.73	92.84	73.82
芳烃	3.8	2.96	4.94	3.17	77.92	61.20	97.99	83.50	80.15	67.38
非烃	6.64	4.43	8.07	5.59	65.46	69.60	97.84	76.39	77.32	91.12
沥青质	4.23	5.35	5.84	6.73	85.13	79.17	68.20	87.46	79.99	90.85

3 结论

(1) 北京市区 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 EOM 年均值分别为 41.39 μg/m³ 和 34.84 μg/m³, 是对照区十三陵 EOM 的 1.44 倍和 1.26 倍; 冬季有机污染最严重, 平均为 67.04 μg/m³ (PM₁₀) 和 64.64 μg/m³ (PM_{2.5}), 分别为春季的 1.15、1.82 倍, 秋季的 2.06、2.26 倍, 夏季的 4.53、6.26 倍.

(2) PM_{2.5} 中 EOM 与 PM₁₀ 中 EOM 比值超过 0.60, 表明细粒子比粗颗粒物更易于富集有机污染物. 受污染源季节性排放的影响, 比值呈现一定季节差异.

(3) 同一季节各功能区的有机污染程度不同, 表现出工业区(商业区)>居民区(交通区、对照区)的变化趋势. 不同功能区 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 中 EOM 的线性回归反映了 PM_{2.5} 中 EOM 对 PM₁₀ 中 EOM 的影响程度及其区域性特点.

(4) 市区大气有机污染物呈现非烃>沥青质>芳烃>饱和烃的变化规律, 污染源排放的季节变化是造成 EOM 组分季节变化的主要原因. PM_{2.5} 中 EOM 各组分占 PM₁₀ 中组分的比例与污染源的季节变化有一定关系.

参考文献:

[1] 谢绍东, 于淼, 姜明. 有机气溶胶的来源与形成研究现状[J]. 环境科学学报, 2006, 26(12): 1933-1939.

[2] Cecinato A, Mabilia R, Marino F. Relevant organic components in ambient particulate matter collected at Svalbard Islands (Norway) [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34: 5061-5066.

[3] Adler H, Siren H, Kulmala M, et al. Capillary electrophoretic separation of dicarboxylic acids in atmospheric aerosol particles[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 990: 133-141.

[4] 牛红云, 黄宏, 高士祥, 等. 大气气溶胶中有机成分研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(2): 10-15.

[5] 董雪玲, 刘大锰, 袁杨森, 等. 北京市 2005 年夏季大气颗粒物污染特征及影响因素[J]. 环境工程学报, 2007, 1(9): 100-104.

[6] 张树才, 张巍, 王开颜, 等. 北京东南郊大气 TSP 中多环芳烃浓度特征与影响因素[J]. 环境科学, 2007, 28(3): 460-465.

[7] 徐殿斗, 淡默, 宋燕, 等. 北京大气气溶胶中有机碳及可萃取有机卤素污染物[J]. 中国环境科学, 2005, 25(增刊): 17-21.

[8] 王玮, 岳欣, 陈建华, 等. 北京市交通路口大气颗粒物污染特征研究(Ⅲ)[J]. 环境科学研究, 2005, 18(2): 44-47.

[9] 高少鹏, 刘大锰, 安祥华, 等. 高效液相色谱法测定某钢铁厂地区大气颗粒物 PM_{2.5} 中 16 种多环芳烃[J]. 环境科学, 2006, 27(6): 1052-1055.

[10] Sevastyanova O, Novakova Z, Hanzalova K, et al. Temporal variation in the genotoxic potential of urban air particulate matter[J]. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2008, 649: 179-186.

[11] Li M, McDow S R, Tollerud D J, et al. Seasonal abundance of organic molecular markers in urban particulate matter from Philadelphia, PA[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40: 2260-2273.

[12] He K B, Yang F M, Ma Y, et al. The characteristics of PM_{2.5} in

- Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**: 4959-4970.
- [13] He L Y, Hu M, Huang X F, *et al.* Seasonal pollution characteristics of organic compounds in atmospheric fine particles in Beijing[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **359**: 167-176.
- [14] 杨复沫, 贺克斌, 马永亮, 等. 北京 $PM_{2.5}$ 浓度的变化特征及其与 PM_{10} 、TSP 的关系[J]. *中国环境科学* 2002, **22**(6): 506-510.
- [15] 朱先磊, 张远航, 曾立民, 等. 北京市大气细颗粒物 $PM_{2.5}$ 的来源研究[J]. *环境科学研究*, 2005, **18**(5): 1-5.
- [16] 祝斌, 朱先磊, 张元勋, 等. 农作物秸秆燃烧 $PM_{2.5}$ 排放因子的研究[J]. *环境科学研究*, 2005, **18**(2): 29-33.
- [17] 于国光, 王铁冠, 吴大鹏, 等. 北京市大气气溶胶中含氧有机化合物的研究[J]. *环境科学与技术*, 2007, **30**(8): 29-32.
- [18] 段凤魁, 鲁毅强, 狄一安, 等. 秸秆焚烧对北京市空气质量的影响[J]. *中国环境监测*, 2001, **17**(3): 8-11.
- [19] Duan F K, Liu X D, Yu T, *et al.* Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**: 1275-1282.
- [20] Crutzen P J, Andreae M O. Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles[J]. *Science*, 1990, **250**: 1669-1678.
- [21] 郑晓燕, 刘咸德, 赵峰华, 等. 北京市大气颗粒物中生物质燃烧排放贡献的季节特征[J]. *中国科学(B 辑)*, 2005, **35** (4): 346-352.
- [22] Brown S G, Herckes P, Ashbaugh L, *et al.* Characterization of organic aerosol in Big Bend National Park, Texas[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 5807-5818.
- [23] 宋宇, 唐孝炎, 方晨, 等. 北京市大气细粒子的来源分析[J]. *环境科学*, 2002, **23**(6): 11-16.
- [24] 刘大锰, 王玮, 李运勇. 首钢焦化厂环境中多环芳烃分布赋存特征研究[J]. *环境科学学报*, 2004, **24** (4): 746-749.
- [25] 邵龙义, 贺桃娥, 李红, 等. 城市秋季大气 PM_{10} 中的有机污染特征研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2003, **32**(4): 383-387.
- [26] 贺桃娥. 北京市大气 PM_{10} 中有机污染特征及来源分析[D]. 北京: 中国矿业大学, 2003. 18-21.
- [27] Roxanne V, Li S M. The Pacific 2001 Air Quality Study-synthesis of findings and policy implications[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**: 2637-2649.
- [28] Guoa Z G, Shenga L F, Feng J L, *et al.* Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**: 1825-1834.
- [29] Oros D R, Simoneit B R T. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter[J]. *Fuel*, 2000, **79**: 515-536.
- [30] 金宜英, 田洪涛, 聂永丰, 等. 3 个城市生活垃圾焚烧飞灰中二喹英类分析[J]. *环境科学*, 2003, **24**(3): 21-25.
- [31] 魏爱雪, 徐晓白. 环境中邻苯酸酯类化合物污染研究概况[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, **6**(7): 89-93.
- [32] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, *et al.* Sources of Fine Organic Aerosol 3. Road Dust, Tire Debris, and Organometallic Brake Lining Dust: Roads as Sources and Sinks[J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, **27**(9): 1892-1904.
- [33] 梁丽明, 彭林, 张春梅. 等. 烟尘、汽车尾气颗粒物中有机质的成分特征[J]. *中国环境监测*, 2000, **16**(4): 47-49.
- [34] 袁杨森, 刘大锰, 车瑞俊, 等. 北京夏季大气颗粒物中有机污染源的生物标志物示踪[J]. *中国科学院研究生院学报*, 2007, **24**(5): 601-611.
- [35] 曾凡刚, 王玮, 吴燕红, 等. 化石燃料燃烧产物对大气环境质量的影响及研究现状[J]. *中央民族大学学报(自然科学版)*, 2001, **10**(2): 113-120.