第 29卷第 7期
2009年 7月

环 境 科 学 学 报
Acta Scientiae Circumstantiae

Vol 29, No. 7
Jul , 2009

段凤魁,贺克斌,马永亮. 2009. 北京 $PM_{2.5}$中多环芳烃的污染特征及来源研究[J]. 环境科学学报, 29(7): 1363 - 1371
Duan F K, He K B, Ma Y L. 2009. Concentration and sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in $PM_{2.5}$ in Beijing[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(7): 1363 - 1371

北京 $PM_{2.5}$中多环芳烃的污染特征及来源研究

段凤魁,贺克斌*,马永亮

清华大学环境科学与工程系,北京 100084

收稿日期: 2008-10-14 **录用日期**: 2009-05-07

摘要:采用 GC/MS定量分析了 2003年 9月至 2004年 7月期间北京市 $PM_{2.5}$中 16种优控 PAHs的含量. 研究表明, PAHs总浓度年均值 139. 59 ng·m^{-3},变化范围 1. 02～776. 4 ng·m^{-3}. 冬季浓度最高 271. 05 ng·m^{-3},夏季最低 26. 10 ng·m^{-3},反映了主要源排放(燃煤)变化与气象条件的共同影响. 全年平均不同环数 PAHs所占总浓度的比例由大到小: 4环 >5环 > 6环 > 3环 > 2环;冬季 4环 PAHs所占比例最大(48. 7%),其次为 5环(32. 5%)和 6环 PAHs(14. 9%);夏季 5环、6环 PAHs所占比例最高(36. 5%),其次为 4环 PAHs(24. 1%). 源排放特征化合物比值法和主成分分析法结果都表明,燃煤、机动车和油类挥发是多环芳烃的 3类主要污染源,能够解释主成分分析法总方差的 88%.

关键词: $PM_{2.5}$; PAHs;季节变化;气象条件;主成分分析

文章编号: 0253-2468(2009)07-1363-09 **中图分类号**: X511 **文献标识码**: A

Concentration and sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in $PM_{2.5}$ in Beijing

DUAN Fengkui, HE Kebin*, MA Yongliang

Department of Environmental Science and Environment, Tsinghua University, Beijing 100084

Received 14 October 2008; **accepted** 7 May 2009

Abstract: Sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined by GC/MS in $PM_{2.5}$ samples taken from September 2003 to July 2004 in Beijing. The annual average concentration of the total PAHs was 139. 59 ng·m^{-3}, ranging from 1. 02 ng·m^{-3} to 776. 4 ng·m^{-3} and showed strong seasonal variation, that is, the highest value in winter (271. 05 ng·m^{-3}) and the lowest in summer (26. 10 ng·m^{-3}). These results indicate the influence of both main source emission and meteorological conditions. Over the whole year, the average amounts of the different ring PAHs appeared in the following order: 4-ring > 5-ring > 6-ring >3-ring > 2-ring. In winter, the percentage of 4-ring PAHs was the highest (48. 7%), followed by 5-ring PAHs (32. 5%) and 6-ring PAHs (14. 9%); in summer, the percentage of 5-ring and 6-ring PAHs (36. 5%, together) were higher than 4-ring PAHs (24. 1%). Results from both the characteristic ratios of sources and principal component analysis (PCA) indicated that coal burning, gasoline and diesel vehicle emissions were the three main sources of PAHs in $PM_{2.5}$ in Beijing. These three sources can explain 88% of the total variance.

Keywords: $PM_{2.5}$; PAHs; seasonal variation; meteorological conditions; principal component analysis (PCA)

1 引言 (Introduction)

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons,简称 PAHs)是大气颗粒物的重要组成部分,直接或间接地影响着大气环境质量、气候变化和人体健康. 通过动物实验研究证实,多环芳烃是一种致癌、致畸、致突变的物质,参与生物及人类机体的代谢作用,具有很强的毒性. 美国环保总署(USEPA)在 20世纪 70年代就公布了 16种优先控制的 PAHs日本环境厅 1996年公布的 234种重点有害大气污染物中大多为 PAHs我国不少城市都较早地开展了 PAHs污染特征、来源等方面的研究(崔文恒等, 1993;成玉等, 1999;黄翠玲等, 2001;黄业茹等, 2001;彭林等, 2000),但基于 $PM_{2.5}$长期采样的研究

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(No. 20625722); 高等学校全国优秀博士学位论文作者专项资金(No. 2007B57)
Supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars (No. 20625722) and the National Excellent Doctoral Dissertation Author Funds (No. 2007B57)

作者简介: 段凤魁(1973—),女,博士, E-mail: duanfk@mail.tsinghua.edu.cn; *通讯作者(责任作者), E-mail: hekb@mail.tsinghua.edu.cn
Biography: DUAN Fengkui (1973—), female, Ph. D., E-mail: duanfk@mail.tsinghua.edu.cn; * **Corresponding author**, E-mail: hekb@mail.tsinghua.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

仍然较少,因而难以深入探讨 PAHs的浓度水平、季节变化特征以及来源. 鉴于此,本研究以大气细粒子 (fine particle,简称 $PM_{2.5}$)中 PAHs为研究对象,采样时间历时约 1年,覆盖了北京市春、夏、秋、冬 4个季节,典型气象条件下加密采样,深入讨论了 16种美国 EPA优控多环芳烃的浓度水平、污染特征以及可能的污染来源,可望为北京市大气污染治理提供数据支持.

2 实验材料与方法 (Materials and methods)

2.1 颗粒物样品采集

应用北京地质仪器厂生产的中流量 $PM_{2.5}$单通道采样器进行 $PM_{2.5}$样品的采集. 该仪器切割头依据惯性碰撞原理设计,切割粒径为 (2.5 ±0.2)μm,颗粒物采集误差 ≤ ±5%. 采样时段为 2003年 9月至 2004年 7月,每月采集至少 4个气溶胶样品,每个样品采集 24～48h,采样流量为 77.56 L·min^{-1}. 采样器被放置在距地面约 3～4m高的平台上,气流入口距地面约 4.5～5.5m. 有关采样原理以及采样过程的质量控制与保证详见文献 (余学春等, 2004). 用于进行 PAHs等有机组分分析的样品所用滤膜均为石英纤维滤膜 (#2500QAT-UP),直径为 90mm. 使用前于 500 ℃灼烧 2h,以除去可能吸附的有机污染物. 所采集的气溶胶样品均用铝箔密封于 -4℃下储存,直到分析测试.

2.2 样品处理与分析

2.2.1 试剂与仪器 本研究采用的标准样品包括以下几种: 16种多环芳烃混合标样的甲醇溶液 (Chem Service公司),使用时加以稀释;内标六甲苯 (99%, SUPELCO公司);内标蒽-d10 (Sigma-Aldrich公司);所用化学试剂正己烷、二氯甲烷、丙酮等均为色谱纯,购自 Dikma公司;无水 Na_2SO_4 (分析纯,北京化学试剂厂) 600 ℃下活化 8h;硅胶 (100-200目, SUPELCO公司) 140 ℃下活化 12h. 其中 16种优控 PAHs依次为萘 (Na)、苊 (Acy)、二氢苊 (Ace)、芴 (Fl)、菲 (Ph)、蒽 (An)、荧蒽 (Flu)、芘 (Pyr)、苯并(a)蒽 (BaA)、䓛 (Chr)、苯并 (b)荧蒽 (BbF)、苯并(k)荧蒽 (BkF)、苯并 (a)芘 (BaP)、茚 (1,2,3cd)并芘 (InP)、二苯并 (ah)蒽 (DbA) 和苯并 (ghi)苝 (BghiP).

实验所用全部玻璃仪器均用洗涤剂在自来水中浸泡并超声清洗,然后依次用自来水、去离子水彻底冲洗干净,再用丙酮淋洗,最后在马弗炉中 400 ℃下烘烧 5h,自然冷却后备用. 样品前处理所用仪器包括超声波清洗器、漩涡混合器、高纯水仪、20孔固相萃取装置及固相萃取柱 (Varian公司);分析仪器为 Theremo Finnign公司生产气相色谱-质谱联用 (GC-MS) (TraceGC/DSQ),配有石英毛细管柱 (DM-5MS, 30m ×0.25mm ×0.25mm).

2.2.2 样品处理 剪取一定量气溶胶样品,放入锥形瓶中,加入代用标准和萃取溶剂,密封,进行超声萃取,每次 30min. 用 20mL C_6H_{14}与 CH_2Cl_2分别萃取 2、3次,以分别提取非极性和弱极性以及中等极性/极性组分. 5次萃取液合并,旋转蒸发浓缩至 3mL左右,进一步用高纯 N_2浓缩至近干. 将其中的有机酸衍生化之后,混合溶液用正己烷萃取 3次,合并萃取液后浓缩至约 1mL,然后用固相萃取柱进行净化和分离,得到多环芳烃组分.

2.2.3 仪器分析条件 使用 Finnigan GC Trace型 GC/MS联用仪进行有机分析. 升温程序为:初温 50 ℃,保持 2min,然后以 10 ℃·min^{-1}、升至 280 ℃后保持 10min,进样口温度为 250℃,检测器温度 250 ℃;进样量都为 1μL, 不分流进样;载气为高纯 He气 (99.999%). 采用全扫描模式对化合物进行定性,扫描质量范围 100～650amu. 在 GC/MS全扫描基础上,结合谱图库检索与标准物质保留时间对目标化合物进行定性;然后采用选择离子模式 (SIM),根据标准物质的工作曲线进行定量 (外标法).

2.2.4 质量控制与保证 根据文献中报道的气溶胶中 PAHs的大致含量,以标准储备液为基础,配置 5种不同浓度系列的标准工作液,在选择优化的实验条件下,进行 GC/MS分析,以峰面积响应值与组分浓度绘制标准曲线. 结果表明,各组分峰面积与浓度值呈良好线性关系,绝大多数组分相关系数大于 0.999,满足后续定量分析要求. 为了监控超声萃取、衍生化以及分离净化等环节可能带来的污染,在分析气溶胶样品前,本研究进行了全程空白实验、溶剂空白实验以及加标回收率实验. 以蒽-d10为 PAHs代用内标物,在实验开始时滴加到滤膜上. 结果表明,全程空白实验以及溶剂空白实验中,没有目标组分出现. 加标回收率实验表明,该方法中目标组分回收率都在 70%～130%之间,满足美国 EPA方法的要求.

3 结果 (Results)

3.1 PAHs的浓度水平与季节变化特征

本研究中 16种美国 EPA优控 PAHs都能够定

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

量检出 (表 1、图 1). 多环芳烃总浓度 (ΣPAHs)变化范围是 1.02～776.4 ng·m^{-3},年均值为 139.59 ng·m^{-3}. ΣPAHs呈明显的季节变化特征,冬季最高,271.05 ng·m^{-3};其次是春、秋两季,分别为 42.46、36.76 ng·m^{-3};夏季最低,26.10 ng·m^{-3}. 这种浓度的季节变化可能是几个因素造成的:主要排放源的变化、气象条件如光照、温度 (Richard *et al*, 1988) 等的影响都会导致颗粒物中 PAHs可能发生化学变化. 这些因素既可以是其中某一个起主要作用,又可以是几个协同起作用. 当主要污染源发生变化时,一般认为源排放是主导因素. 北京地区冬季与其他 3个非采暖季节相比,最显著的特点是因供暖而导致的燃煤排放的增加. ΣPAHs冬/夏天质量浓度比值变化范围是 2.4～44.1,与香港交通区 PAHs冬/夏比值接近 (1～48),而远远高于其他城市两个季节 PAHs的浓度比值 (成玉等, 1997). 尽管比值范围接近,但北京市气溶胶中 PAHs质量浓度水平却远远超过香港气溶胶浓度水平. 根据 Guo等 (2003) 的研究结果,香港冬季 PAHs总浓度为 27.93 ng·m^{-3},约是北京市浓度的 1/10,与北京市夏季浓

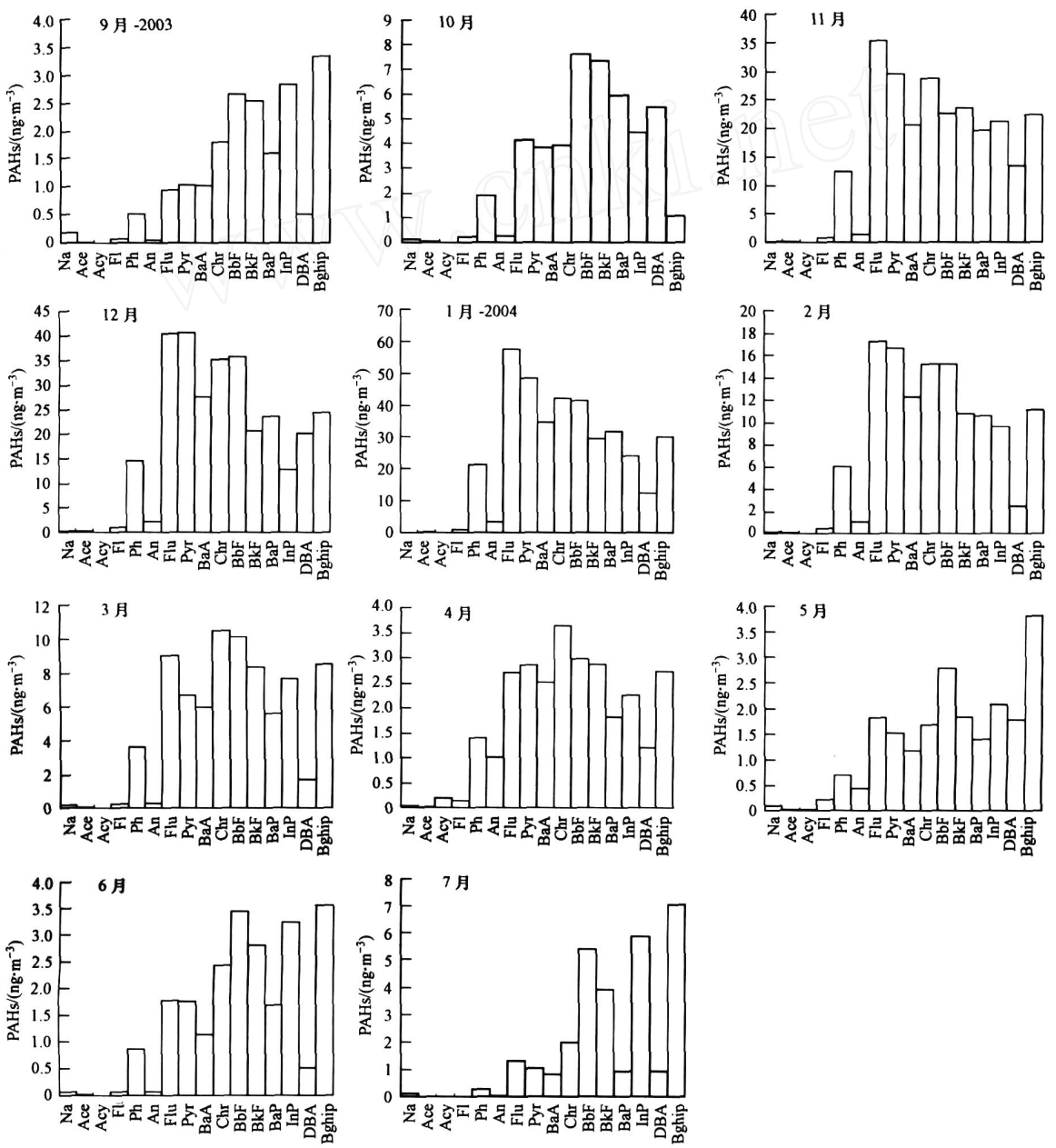

图 1　2003年 9月至 2004年 7月北京市 $PM_{2.5}$中不同月份多环芳烃质量浓度水平与分布

Fig 1　The distribution and concentration of PAHs in $PM_{2.5}$ from Sep. 2003 to Jul. 2004, Beijing

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

度接近.与美国 Houston工业区相比 (Fraser *et al*, 2002),北京市 PAHs浓度年均值约是其 PAHs浓度 (2.5 ng·m^{-3})的 50倍,冬季则是其 100倍.从单个 PAHs冬/夏比值来看,最大的是 An(44.1),其次是 Flu、Pry、BaA,分别为 25.0、24.9、24.7.研究表明这几种化合物一般来自于化石燃料燃烧过程.强致癌物质 BaP冬/夏比值为 16.4,说明燃煤是北京市大气中 BaP的一个重要污染来源.

表 1 不同季节 16种 PAHs的质量浓度

Table 1 The concentrations of 16 PAHs in the four seasons ng·m^{-3}

组分	春季	夏季	秋季	冬季	年均值	极小值	极大值
Na	0.11	0.08	0.17	0.19	0.16	nd	1.23
Ace	0.03	0.01	0.04	0.19	0.10	nd	1.19
Acy	0.08	0.01	0.01	0.02	0.03	nd	1.19
Fl	0.20	0.04	0.15	0.84	0.44	nd	3.29
Ph	2.00	0.60	1.26	14.19	7.05	0.02	56.37
An	0.60	0.05	0.15	2.11	1.15	nd	9.20
Flu	4.67	1.58	2.67	39.49	18.89	0.05	114.74
Pyr	3.82	1.45	2.54	35.84	17.06	0.05	110.92
BaA	3.35	1.00	2.57	24.96	12.43	0.07	75.37
Chr	5.48	2.25	4.94	31.83	16.60	0.06	87.43
BbF	5.44	4.28	5.20	30.52	15.98	0.11	95.01
BkF	4.50	3.27	4.50	21.82	12.06	0.14	63.52
BaP	3.03	1.37	3.06	22.43	11.50	0.08	67.54
InP	4.24	4.36	4.27	17.49	9.59	0.14	84.05
DBA	1.55	0.69	0.81	13.43	6.52	0.02	61.80
BghiP	5.99	5.07	5.44	22.99	14.06	0.19	72.80
∑PAHs	42.46	26.10	36.76	271.05	139.59	1.02	776.40

注:nd为低于检出限.

16种 PAHs中,BaP浓度变化范围 1.37～22.43 ng·m^{-3},年均值 11.50 ng·m^{-3},已经超过 GB3095-1996规定的 10 ng·m^{-3}限定值 (占全年 27%),远远超过世界卫生组织推荐的 1 ng·m^{-3} (占全年 84%),超过香港、美国、意大利等等国家和地区浓度水平 (Fraser *et al*, 2002; Guo *et al*, 2003; Lee *et al*, 2001).研究表明,广州、天津、北京等大、中城市的 BaP污染水平相近,高于香港城区浓度水平 (Guo *et al*, 2003; Lee *et al*, 2001),且多数超过 GB3095-1996规定标准的 2～3倍.其中北京市 1996年 (黄翠玲等, 2001;黄业茹等, 2001) BaP浓度约为 65 ng·m^{-3},而 1997年的水平则低了约 1/3.这可能和 1997年的数据是 4个地区的平均值有关 (曾凡刚等, 2001; 2002).石景山区是北京市的老工业区,其污染水平仍较高.本研究中清华园 BaP浓度低于文献中其它城区的浓度而接近 GB3095-1996规定的 BaP标准.这是因为测量点在校园区,车辆或者是工业、商业活动要比市中心相对要少,由此可见同一城市的不同功能区, PAHs污染物水平的差异也很大.与国外城市相比,我国城市的 PAHs污染浓度水平要高得多.例如汉城 1.17ng·m^{-3}和曼谷 0.98 ng·m^{-3} (Panther *et al*, 1999; Kim *et al*, 2000),休斯顿 0.02～0.87 ng·m^{-3} (Fraser *et al*, 2002)等.

全年平均而言,不同环数 PAHs浓度存在较大差异,分别为 (0.15 ±0.18) ng·m^{-3} (2环)、(8.61 ±7.30) ng·m^{-3} (3环)、(63.50 ±50.11) ng·m^{-3} (4环)、(44.57 ±53.17) ng·m^{-3} (5环)、(21.62 ±18.34) ng·m^{-3} (6环);由此所占 PAHs总浓度的百分比由大到小顺序依次是 4环 (49.74%) > 5环 (26.04%) > 6环 (17.04%) > 3环 (7.05%) > 2环 (0.13%).不同环数 PAHs分布呈明显季节变化特征:冬季以 4环 PAHs为主,燃煤特征明显;夏季以 5环、6环 PAHs为主,汽车尾气特征明显;冬季 4环 PAHs所占比例最大 (48.7%),其次为 5环 (32.5%)和 6环 PAHs(14.9%);夏季 5环、6环 PAHs所占比例最高 (36.5%),其次为 4环 PAHs (24.1%). 2、3环 PAHs由于分子量低,夏季高温、日照强的条件下容易挥发或分解,因而浓度低于其它季节;同时与 4～6环 PAHs相比,全年浓度都处于较低的水平 (见图 2).

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

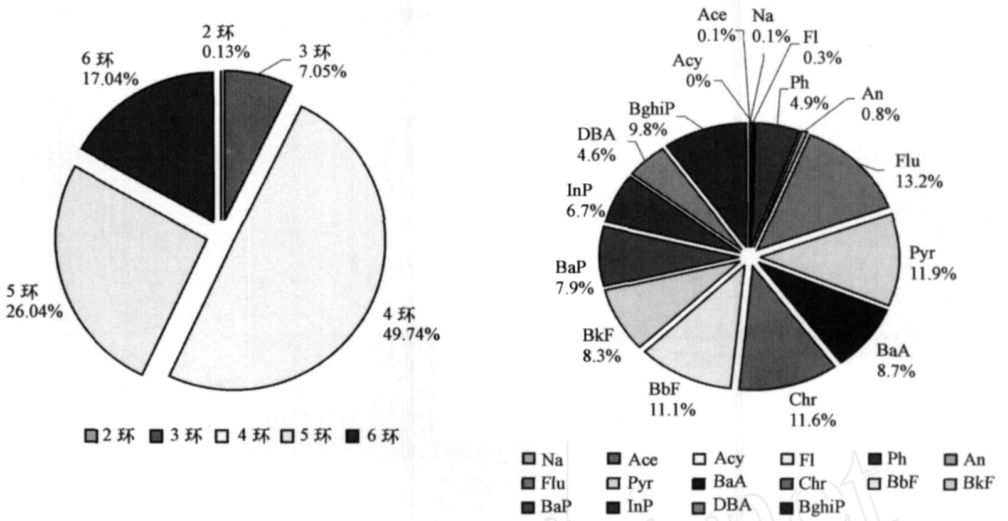

图 2　全年平均不同环数多环芳烃质量百分比

Fig 2　The percentages of different ring PAHs based on annual average concentrations

3.2　PAHs与气象因素的关系

对于一般大气污染物,气象因素如风速 (风向)、气温、相对湿度、气压、日照强度、日照时数、云量以及混合层高度等的影响表现在污染物扩散和二次污染物的形成两个方面. 对多环芳烃而言,气象因素如光照、高温等还可能导致低环 PAHs的挥发或分解. Richard等 (1988)研究了相对湿度对 PAHs浓度的影响,认为 PAH在相对湿度较高时分解较快. 最近的研究表明 PAHs的分解是受到光解作用,氧化作用以及 OH基团的进攻,而最后一个因素尤为重要. 在湿度较大的情况下,颗粒物周围包裹着一层水层,容易接受 OH等活性物质,从而导致 PAHs的分解. 本研究中多环芳烃与相对湿度的关系如图 3所示. 采暖期与非采暖期二者的相关性略有不同. 采暖期 PAHs与相对湿度呈弱的正相关性,而非采暖期呈负相关性. 反映了不同季节影响 PAHs存在的因素是多方面的,如采暖期污染源排放的增加、低的环境温度等. 降水对大气颗粒物的主要贡献是其将颗粒物从大气中去除的过程. 它对大气颗粒物的去除主要是通过雨除和冲刷两种机制. 例如 10月 11日的一次较大的降水直接导致 PAHs浓度明显偏低 (14.4 ng·m^{-3}),约为前后浓度 (平均 81.5 ng·m^{-3})的 1/5.

温度对多环芳烃的影响表现在较高的温度将促进 PAHs的分解反应,在中国南方城市尤其明显. 如祁士华等 (2000)对珠三角地区主要城市的 PAHs浓度特征的研究中证实了这一点. 南方城市夏季高温、强烈的太阳辐射等都是促进 PAHs分解的主要因素. 本研究中,温度对多环芳烃的影响也比较明显,二者呈较强的负相关,相关系数 R^2为 0.52. 如图 3所示,随着温度的升高, PAHs浓度逐渐下降. 冬季二者相关性略差, R^2仅为 0.3,说明一方面,采暖期燃煤排放的增加导致 PAHs浓度相应升高,同时,采暖期较低的环境温度减缓了 PAHs的分解,使得温度相对于源排放的增加而言是次要影响因素. 风速对 PAHs浓度的影响主要在于稀释作用,较低的风速容易造成污染物的积累,静风条件下污染物浓度最高. 本研究中 PAHs总浓度与风速呈弱的负相关性,如图 3所示. 将采样时间段内风速按照四舍五入的原则分为 4个级别: 1、2、3 m·s^{-1}以及大于等于 4 m·s^{-1} 4个等级,并以此为标准将 PAHs总浓度以及单个 PAH分为 4类,计算各风速级别下的平均值,计算结果表明,风速级别较大则污染物的浓度水平较低. 这说明大气的水平混合对其有较明显的稀释作用. 如上述 4个风速级别下 PAHs总浓度分别为 109.39 ng·m^{-3}、62.14 ng·m^{-3}、47.67 ng·m^{-3}和 14.40 ng·m^{-3}. 可以看出风速级别越大,则浓度降低得越快.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

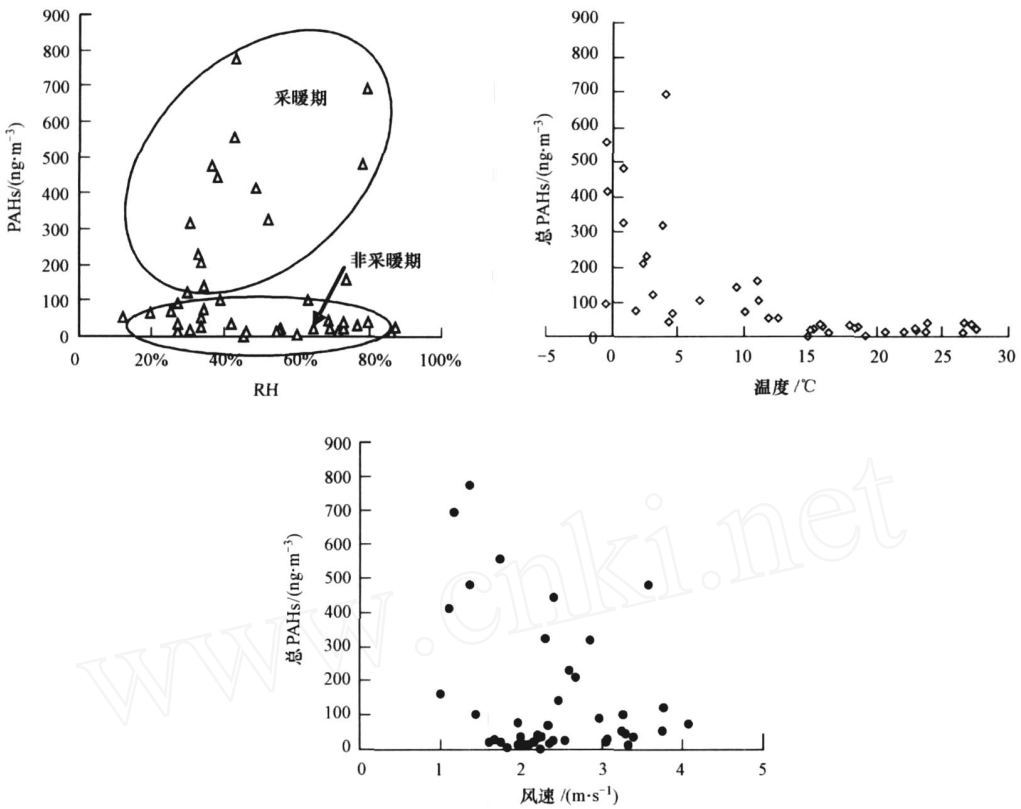

图 3 多环芳烃总浓度与气象条件的关系

Fig 3 Correlation between the total concentration of PAHs and meteorological conditions

3.3 PAHs的来源分析

PAHs来源复杂,可以分为两大类:自然源与人为源.自然源如森林大火、草原大火、火山爆发等过程.人为源包括机动车、飞机等流动源的燃油排放、工业和民用的燃煤排放以及垃圾焚烧.此外,还可能来自有机质的热降解过程.气溶胶中 PAHs大部分来自人类生产或生活活动过程中的化石燃料或有机燃料的不完全燃烧.我国是燃煤大国,煤炭占能源消耗的 3/4.北方城市中民用煤炉仍然是主要取暖方式之一.近期研究表明 (Chen *et al*, 2005),民用煤炉排放的废气中,致癌性多环芳烃浓度可达 10^3 μg·m^{-3}.与其他煤型相比,含沥青质煤以民用煤炉方式燃烧 PAHs排放量最高,210.6 mg·kg^{-1}.同时,机动车尾气排放是多环芳烃重要污染源之一.我国机动车保有量增长迅速,目前北京市机动车保有量已经超过 300万辆.可以预见随着我国能源结构的改善和经济的进一步发展,机动车尾气排放的贡献将占有越来越大的比重.

PAHs的源解析方法很多,目前应用最多的是受体模型法.受体模型法分为定性/半定量法和定量法.前者包括比值法、轮廓图法、特征化合物法;后者包括化学质量平衡法、因子分析和多重线性回归法.这几种方法各有优缺点,在实际研究中常常几种并用相互作为补充.比值法与因子分析法方法比较简单因而应用广泛.本研究中采用这两种方法对北京市气溶胶中多环芳烃进行来源识别与定量解析.

3.3.1 特征化合物比值法 气溶胶中 PAHs的环数分布、浓度水平、特征化合物的存在与否以及其比值大小等都可以用来识别不同排放源.研究发现,汽油发动机尾气中富含苯并 (ghi)芘和晕苯 (Miguel *et al*, 1998),而柴油发动机尾气则以荧蒽 (Flu)、芘 (Pyr)和䓛 (Chr)为特征. Flu、Pyr、Ant、Phe一起被发现是木柴燃烧的指示物,BaA则是燃煤排放的示踪化合物 (Khalili *et al*, 1995).应用这些化合物的比值可以判别北京市气溶胶中多环芳烃的来源.特征比值法则是由于燃料的种类和燃烧条件的不同情况下,生成的 PAHs组成和相对量都有不同程度的差别,根据其比值高低识别污染源.该方法较简单,应用较多,但仅能做定性识别.同时,由

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

于大多数比值项中都有 BaP,而 BaP是一种反应活性较强的 PAHs,会给污染源的判断带来一些不确定性(孙韧等,1997).常用的特征比值包括 Ph/An、BaP/BghiP、BaA/Chr、InP/(BghiP + InP)、BaP/(BaP +Chr)及 Phe/(Phe +Ant)等等.本研究中 PAHs的各种特征比值如表 2所示.

表 2　不同地区及污染源 PAHs特征比值比较

Table 2　The characteristic parameters of different areas and sources

研究出处	研究地区	Ph/An	BaP/BghiP	BaA/Chr	InP/(BghiP + InP)	BaP/(BaP +Chr)	Ph/(Ph +An)
本研究	北京居民 /城区	11.94	0.59	0.57	0.46	0.39	0.88
Simcik *et al*, 1999	Chicago/Lake Michigan, 美国	7.60	0.84	0.66	-	-	-
Lee *et al*, 2001	Jersey City, 美国	16.80	0.33	0.38	0.56	0.29	0.94
Guo *et al*, 2003	香港交通区	3.13	0.48	0.38	0.63	0.51	0.76
	香港工业区	2.60	0.68	0.22	0.63	0.51	0.72
Fraser *et al*, 2002	Houston工业区,美国	3.00	0.37	0.46	0.47	0.42	0.75
Venkataraman *et al*, 1994	Los Angeles隧道,美国	-	0.26	0.46	0.66	0.65	-
Caricchia *et al*, 1999	Naples城区,意大利	5.50	0.24	0.39	0.34	0.47	0.85
源排放(Chen *et al*, 2005; Khalili *et al*, 1995)	燃煤	3,3～70.2	0.9～6.6	1.0～1.2	-	-	0.76
	机动车		0.3～0.78	0.63	-	-	0.50
	道路扬尘	2.7	-	-	-	-	-
	汽油尾气	8	0.3～0.4	0.63～1.20	0.18	0.49	-
	柴油尾气	3.4～8	0.46～0.81	0.17～0.36	0.30	0.73	0.65
	木柴燃烧	7.6～8.8,3	-	0.93	0.21	-	-

Ph/An或 Ph/(Ph +An)比值常被用来指示燃烧源排放. Khalili等(1995)的研究表明 Ph/(Ph + An)比值为 0.5、0.65、0.76分别表示汽油尾气、柴油尾气及燃煤的贡献,本研究中此特征值为 0.88(表 2),反映出冬季燃煤的贡献.本研究中 Ph/An高达 11.94,接近于美国 Jersey城区数值(Lee *et al*, 2004).中科院广州地球化学研究所的近期研究成果表明(Chen *et al*, 2005),民用燃煤炉燃烧含沥青质煤能排放出大量 PAHs,其排放因子高达 210.6 mg·kg^{-1}.计算表明,他们研究中使用的 5种煤型 Ph/An比值范围为 3～70.2.可以判断,燃煤排放是北京市尤其是冬季气溶胶 PAHs的一个主要来源. BaP/BghiP比值常被用来表征燃油排放.与表 2中机动车(包括汽油车、柴油车)BaP/BghiP值相比,本研究中 0.59在 0.30～0.78范围内,说明了机动车是 PAHs的重要来源. BaA/Chr比值 0.57介于汽油车尾气与柴油车尾气排放比值之间,同样说明了这两种燃油型机动车的贡献.

3.3.2　主成分分析法　除了上述特征比值法定性判断多环芳烃来源外,主成分分析法(Principle components analysis, 简称 PCA)也是目前应用较多的一种来源识别方法(Simcik *et al*, 1999; Harrison *et al*, 1996).该方法是定性识别主要污染源类型的多元统计分析方法.其基本原理是将污染源看作若干个待求的因子,建立起污染源因子与污染物浓度数据之间的数学模型,再由该数学模型推导出两者之间应满足的关系式.解算得关系式后,需要对关系式系数矩阵即因子负载矩阵进行判断,从而判断出某区域主要污染源的类型及其方差贡献率.本方法基本思想是把实测的多指标即多维向量用少数几个潜在的指标的线性组合来表示.对于大气污染物而言,通常是几种污染物来自同一污染源和多个污染源的叠加,并受到气象条件和地面粗糙度以及其它未知因素等的影响.这些因素可能就是实测数据中未能体现出来的起主导作用的潜在因子,准确找出这些潜在因子,并给予正确的分析和合理的解释. PCA有两种类型:Q型和 R型,本研究中采用后者.假设有 N个样品,每个样品测得 P个变量即化学组分浓度,它们之间有相关关系. R型主成分分析的计算步骤如下:

①计算样品相关矩阵;②用 Jacobi法求相关矩阵 R的特征值和特征向量;③求主因子个数 M;④求主因子的因子负载矩阵 A;⑤对规格化的因子负载矩阵 A进行方差最大正交旋转;⑥计算各主因子

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

得分.

本研究中以采集的 65个 $PM_{2.5}$样品为样本,每个样品 16种多环芳烃,即 16个变量.主成分分析的结果如表 3所示.可以看出,主因子 1主要是与 3、4环 PAHs有很强的相关性.这些化合物一般产生于化石燃料的燃烧. PYR可以视为灰化和焚烧源的指纹性化合物,这些低环的 PAHs在该因子上的高负载符合煤焦炉排放的特点. Chr、BaP和 BbF负载也较高,这些化合物可能也与高温燃烧源有关,所以该因子可以代表燃煤源.

表 3 气溶胶中多还芳烃的 PCA分析结果

Table 3 The PCA result for PAH sources

变量	主因子 1	主因子 2	主因子 3
Na	0.12	0.19	0.72
Ace	0.28	0.30	0.88
Acy	0.01	-0.12	0.87
Fl	0.89	0.29	0.10
Ph	0.80	0.49	0.20
An	0.75	0.41	0.42
Flu	0.76	0.61	0.10
Pyr	0.79	0.56	0.10
BaA	0.77	0.59	0.12
Chr	0.67	0.73	0.06
BbF	0.68	0.91	0.00
BkF	0.44	0.85	-0.04
BaP	0.72	0.64	0.11
InP	-0.05	0.94	0.00
DBA	0.30	0.84	-0.03
BghiP	0.18	0.91	-0.11
方差贡献率	66.66%	14.39%	6.88%

主因子 2可能与机动车排放有关,表现在与交通排放有关的 5、6环化合物如 DbA、InP在此主因子上有较高负载系数. Na、Ace、Acy等低环化合物在主因子 3有较高的负载,这几种低环数多环芳烃一般与汽油的挥发有关.主因子 1、2、3解释总方差的 85.7%,说明已经基本包括了主要污染源的信息.

需要指出的是,无论是特征比值法还是 PCA法,都只能定性地判别主要污染来源.若要定量化,尚需在定性识别的基础上,运用其它模型如 CMB,根据污染源排放清单,进一步解析出每一类污染源的贡献率.

4 结论 (Conclusions)

1) PAHs不同月份环数分布特征明显.冬季以 4环 PAHs为主,燃煤特征明显;夏季以 5环、6环 PAHs为主,汽车尾气特征明显.全年平均不同环数 PAHs所占总浓度的比例由大到小: 4环 > 5环 > 6环 > 3环 > 2环,显示燃煤、机动车是两类主要排放源;冬季 4环 PAHs所占比例最大 (48.7%),其次为 5环 (32.5%)和 6环 PAHs (14.9%);夏季 5环、6环 PAHs所占比例最高 (36.%),其次为 4环 PAHs(24.1%).

2) PAHs总浓度年均值 139.59 ng·m^{-3},变化范围 1.2～776.4 ng·m^{-3}.冬季浓度最高 271.05 ng·m^{-3},夏季最低 26.10 ng·m^{-3},反映了主要源排放 (燃煤)变化与气象条件的共同影响. BaP质量浓度年均值 11.38 ng·m^{-3},变化范围 0.13～67.54 ng·m^{-3};BaP高浓度值出现在冬季采暖期 (平均 22.43 ng·m^{-3}),表明燃煤排放是其主要来源;夏季最低, 1.37 ng·m^{-3};春、秋两季浓度持平 (3.10 ng·m^{-3});BaP质量浓度超过 GB3095-1996标准 (10 ng·m^{-3})的占全年 27%;超过 WHO推荐标准 (1 ng·m^{-3})的占全年 84%.

3) 与源排放特征化合物比值比较,说明燃煤、汽油、柴油机动车排放是北京气溶胶中 PAHs主要来源;应用主成分分析法,识别出燃煤、机动车和油类挥发是多环芳烃 3类主要污染源,能够解释总方差的 88%.

参考文献 (References) :

Caricchia A M, Chiavarini S, Pezza M. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy) [J]. Atmos Environ, 33 (23): 3731—3738

Chen Y J, Sheng G Y, Bi X H, *et al* 2005. Emission factors for carbonaceous particles and polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion in China[J]. Environ Sci Technol, 39: 1861—1867

成玉,盛国英,闵育顺,等. 1997. 香港气溶胶烃类物质组成、分布及来源初探 [J]. 地球化学, 16: 45—53

Cheng Y, Sheng G Y, Min Y S, *et al* 1997. Composition, distribution and sources of hydrocarbons in aerosols from Hong Kong [J]. Geochimica, 16: 45—53 (in Chinese)

成玉,盛国英,闵育顺,等. 1999. 珠江三角洲气溶胶中正构烷烃分布规律、来源及其时空变化 [J]. 环境科学学报, 19 (1): 96—100

Cheng Y, Sheng G Y, Min Y S, *et al* 1999. Distributions and sources of n alkanes in aerosols from the pearl river delta and their changes with seasons and function zones [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 19 (1) : 96—100 (in Chinese)

崔文恒,姚渭溪,徐晓白. 1993. 燃煤污染源多环芳烃的排放规律及其分布特征 [J]. 环境科学学报, 13: 317—324

Cui W H, Yao W X, Xu X B. 1993. Emission regularity and distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

combustion sources [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 13: 317—324 (in Chinese)

Fraser M P, Yue ZW, Tropp R J, *et al* 2002. Molecular composition of organic fine particulate matter in Houston, TX [J]. Atmos Environ, 36: 5751—5758

Guo H, Lee S, Ho K, Wang X, *et al* 2003. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong [J]. Atmos Environ, 37: 5307—5317

Harrison R M, Smith D J T, Luhana L. 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK [J]. Environ Sci Technol, 30 (3): 825—832

黄翠玲,徐文菁,赵国栋,等. 2001. 北京市大气颗粒物中多环芳烃的组成 [J]. 环境科学, 22: 16—20

Huang C L, Xu W J, Zhao G D, *et al* 2001. The Composition of PAHs in Fly Ash in Beijing [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 22: 16—20 (in Chinese)

黄业茹,狄一安,施钧慧,等. 2001. 北京、东京、筑波大气中有机污染物组成研究 [J]. 环境科学研究, 14: 4—8

Huang Y R, Di Y A, Shi J H, *et al* 2001. PAHs and normal-alkanes in urban air of Beijing, Tokyo and Tsukuba [J]. Research of Environmental Sciences, 14: 4—8 (in Chinese)

Khalili N R, Scheff P A, Holse T. 1995. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline-engines, highway tunnels and wood combustion emissions [J]. Atmos Environ, 29 (4): 533—542

Kim O N, Reutergardh L, Dung B, *et al* 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the airborne particulate matter at a location 40km north of Bangkok, Thailand [J]. Atmos Environ, 34: 4557—4563

Lee J H, Gigliotti C L, Offenberg J H, *et al* 2004. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons to the Hudson River Airshed [J]. Atmos Environ, 38 (35): 5971—5981

Lee S C, Ho K F, Chan L Y. 2001. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in urban atmosphere of Hong Kong [J]. Atmos Environ, 35: 5949—5960

Miguel A H, Kirchstetter T W, Harley R A, *et al* 1998. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles [J]. Environ Sci Technol, 32 (4): 450—455

Panther B C, Hooper M A, Tapper N J. 1999. A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments [J]. Atmos Environ, 33: 4087—4099

彭林,陈名,张春梅. 2000. 兰州市大气飘尘中多环芳烃分布及来源判识 [J]. 太原理工大学学报, 31: 126—128

Peng L, Chen M, Zhang C M. 2000. Identifying the distribution and pollution sources of PAH in airborn particulat in Lanzhou [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 31: 126—128 (in Chinese)

祁士华,王新明,傅家谟,等. 2000. 珠江三角洲经济区主要城市不同功能区大气气溶胶中优控多环芳烃污染评价 [J]. 地球化学, 29: 337—342

Qi S H, Wang X M, Fu J M, *et al* 2000. Evaluation on pollution of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosols at different function areas of main cities in Pearl River Delta economic region [J]. Geochimica, 29: 337—342 (in Chinese)

Richard M. Kamens Z, Guo J, *et al* 1988. Influence of humidity, sunlight, and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles [J]. Environ Sci Technol, 22 (1): 103—108

Simcik M F, Eisenreich S J, Lioy P J. 1999. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan [J]. Atmos Environ, 33: 5071—5079

孙韧,朱坦,白志鹏. 1997. 大气颗粒物上多环芳烃的识别和源解析的进展 [J]. 城市环境与城市生态, 10: 27—31

Sun R, Zhu T, Bai Z P. 1997. Source apportionment and indentification of polycyclic aromatic hydrocarbons on airborn particulate [J]. Urban Environment & Urban Ecology, 10: 27—31 (in Chinese)

Venkataraman K, Friedlander M. 1994. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon 2. Ambient measurement and effects of atmospheric processes [J]. Environ Sci & Technol, 28: 563—572

余学春,贺克斌,马永亮,等. 2004. 北京市 $PM_{2.5}$水溶性有机物污染特征 [J]. 中国环境科学, 24: 53—57

Yu X C, He K B, Ma Y L, *et al* 2004. Pollution character of $PM_{2.5}$ water-soluble organic compounds in Beijing City [J]. China Environmental Science, 24: 53—57 (in Chinese)

曾凡刚,王玮,吴燕红,等. 2001. 北京前门、天坛、定陵地区大气中多环芳烃研究 [J]. 中央民族大学学报, 10: 162—166

Zeng F G, Wang W, Wu Y H, *et al* 2001. The research on PAHs in the atmosphere: in Beijing Qianmen, Tiantan, Dingling District [J]. Journal of the Central University For Nationalities (Natural Science Edition), 10: 162—166 (in Chinese)

曾凡刚,王关玉,田健,等. 2002. 北京市部分地区大气气溶胶中多环芳烃污染特征及染源探讨 [J]. 环境科学学报, 22: 284—288

Zeng F G, Wang G Y, Tian J, *et al* 2002. Pollution characteristics and source apportionment of PAHs in atmospheric aerosols of some regions in Beijing [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 22: 284—288 (in Chinese)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net