

北京大气中可形成气溶胶的有机物^{*}

——现状及变化规律的初步研究

王跃思 周 立 王明星 郑循华 张仁健

(中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

摘 要 北京大气中可形成气溶胶的有机污染物增加迅速, 并有明显的季节变化、日变化和空间变化。其中含量最高增长也最快的是 BTXE, 1995~1998 年增长率为 20% / a, 1998~1999 年增长率突增为 128% / a, 但 CFCs 增长速率有所减慢。BTXE 冬季出现峰值, 夏季出现谷值, 峰值比谷值高 3~5 倍; CFCs 夏季出现明显峰值, 但变化幅度比 BTXE 相对小。晴风天气与阴雾天气有相反的日变化形式, 阴雾天大气的 BTXE 含量比晴风天的高 2~3 倍, 北京城乡结合部的三、四环路地区污染物含量最高, 天安门、中关村和石景山区大气污染程度相近。

关键词: 有机污染物; BTXE; 变化

1 研究背景

在 1998 年世界卫生组织 (WMO) 调查的 500 多座大城市中, 大气质量符合标准的不到 1%, 我国的北京、兰州和西安在世界十大污染最严重的城市中榜上有名。以北京为例, 城市中未解决的煤烟型污染与近年来日益加剧的机动车尾气相叠加, 品种繁多的低浓度、高毒性的有机污染物及高浓度的光化学氧化剂和大量的气溶胶细粒子遮天蔽日, 使街上行人难以喘息。据统计, 1998 年前 50 周, 北京市区空气污染指数四级周数由前一年的 14 周增加到 20 周, 连历来秋高气爽的 9、10 月份, 空气质量也往往高达四级以上。城市大气污染不仅给北京的国际声誉和经济发展带来了极为恶劣的影响, 而且还直接威胁着人民的身体健康。北京市自 1998 年起, 投入巨资开展了以治理大气污染为主要目标的一系列环保活动, 得到了广大市民的积极响应和广泛支持。然而, 当人们的注意力集中在二氧化硫 (SO₂)、氮氧化物 (NO_x)、臭氧 (O₃)、一氧化碳 (CO) 和悬浮颗粒物 (TSP) 这 5 种高浓度污染物的治理时, 低浓度、高毒性可挥发有机物 (VOCs) 含量正在北京大气中迅猛上升。与发达国家大中城市相比^[1], 北京的大气有机物污染有其自身的特点。首先是品种繁多。根据实测, 北京大气中体积分数 10⁻¹² 量级以上的有机物至少有 200 种, 苯类物质 20 余种, 氯氟烃 (CFCs) 20 余种, 含 O、S 和 N 等杂原子的有机醛、酮、硫醇、硫醚和胺类物质大约 20 种, 其余 100 多种均为烷烃、烯烃和环烷烃等非甲烷烃 (NMHC)。其次是浓度范围广。北京大气中体积分数在 10⁻⁹ 量级以上的有机物至少有 50 种, 其中以苯 (Benzene)、甲苯 (Toluene)、二甲苯

(Xylene) 和乙苯 (Ethylbenzene) (以上 4 种合称 BTXE) 浓度最高。污染严重时三致 (致残、致畸和致癌变) 物质^[2~4]BTXE 的体积分数可达 $100 \times 10^{-9} \sim 200 \times 10^{-9}$; 破坏 O_3 层的 CFCs 和重要的光化学烟雾前体物 NMHC 的体积分数可达 $1 \times 10^{-9} \sim 10 \times 10^{-9}$; 而有些物质, 如二甲基硫 (DMS) 体积分数一般为 10^{-12} , 但有机硫化物对人体的毒害作用和形成酸雨的潜能不容忽视。再次是在大气中的化学反应极其复杂, 二次生成物多。发达国家城市一般是分别经历了煤燃烧和油气燃烧大气污染过程, 污染物在大气中的反应过程多数为相对简单的均相光化学反应过程^[1,4~6]; 而发展中的中国大中型城市则是煤与油气燃烧和工业与民用排放并存, 先进生产方式的外资、中外合资企业与落后生产方式的乡镇企业、私人作坊并存, 各种燃烧与生产过程向大气中排放的污染物是多相态、化学成分相当复杂的混合物, 浓度量级也有很大差别。因此, 在大气中的反应过程除了简单的均相光化学反应过程, 还有更为复杂的非均相光化学和非光化学反应过程^[4], 加之大气这一超级流体独特的运动规律和光能量引发和驱动的大气光化学反应又受到太阳辐射变化的影响, 造成对大气有机污染物的研究难度非常大, 其中有许多难以解决的科学问题。据此, 中国科学院大气物理研究所大气化学实验室科研人员从 1993 年开始, 从实际观测入手, 对与国民经济发展同期的城市大气污染问题展开了从实验到理论的系统研究, 本文报道的是最近 5 年的研究结果。

2 检测方法

与 SO_2 、 O_3 、CO、 NO_x 和 TSP 在大气中含量相比, 大气中的 VOCs 含量较低, 并且没有选择性和灵敏度足够高的专门检测仪, 使用常规观测仪器又无法检测^[7,8]。为此, 首先研制出了空气样品浓缩系统^[9,10], 并结合国外引进的气相色谱/质谱仪 (GC/MS), $500 \sim 1\,000\text{ cm}^3$ 空气样品进样量, 使整个仪器检测系统对大气中有机物的检测下限可达 10^{-12} 。参照国际上认可的美国 EPA TO-14 方法, 进口标气结合质谱谱库检索, 实验方法对目标化合物的定性准确率可达 100%, 外标曲线定量不确定度在 10% 以下。该实验设备与方法为开展对污染城市大气有机物检测与研究提供了可靠的技术保证。每周一次的样品采集点设置在北京城北中国科学院大气物理研究所气象铁塔三层, 采样高度离地面 15 m, 并定期进行日变化测定; 每个季节分别从北京城郊固定的 16 个典型地区进行采样分析。因此, 本文给出的数据基本可以代表北京大气有机物污染分布与变化状况。

3 结果与讨论

据对最近 5 年观测结果的初步分析, 北京大气中有机污染物增加迅速, 并有明显的季节变化、日变化和空间变化。1995~1998 年, 北京大气 BTXE 增长迅速, 但年增长率平稳, 约为 20% / a。1998 底至 1999 年初, 北京大气中的 BTXE 出现暴涨, 而 CFCs 增长速率有所减慢。

3.1 年际增长

对 50 种体积分数在 10^{-9} 的有机污染物 5 年的检测分析的结果表明, 北京大气

VOCs 中 BTXE 总量最高, BTXE 中又往往以甲苯平均含量为最高, 近一二年来, 乙苯或二甲苯有时在大气中的含量也会超过甲苯而成为大气中含量最高的有机污染物。图 1 为北京大气中 BTXE 的变化趋势。1995~1998 年变化平稳, 平均增长率为 20% / a, 而 1999 年第 1 季度平均值比 1998 年同期平均增长了 128%, 其中乙苯增长率最高为 220%, 其次为甲苯 91%, 间、对二甲苯增长和为 133%, 邻二甲苯和苯分别增长了 39%和 7%。经济发展和人口膨胀致使城市扩张, 取暖燃煤和机动车尾气是大气污染物最主要来源, 局地源数量和排放强度的增加是北京大气中 BTXE 持续增长的主要原因。1998~1999 年大气中 BTXE 暴涨的原因则是北京市 1998 年 1 月全市禁销含铅汽油, 而在推广使用无铅汽油的同时没能及时推广使用三元催化转化器, 致使汽车尾气排放有机污染物失控。为了提高无铅汽油的辛烷值水平, 常以芳烃(主要为 BTXE)取代铅^[1]。如果使用无铅汽油的机动车没有安装催化转化器, 就会排放出更多的 BTXE。CFCs 的增长状况与 BTXE 正好相反, 从图 2 可以看出, 北京大气中的 CFCs 在 1995~1998 年增长较快, 增长率为 38% / a, 而 1998~1999 年增长率下降至 19% / a。CFCs 增长率下降则是因为中国控制 CFCs 行动方案^[5]已经进入实行阶段, 并已初见成效。但目前北京大气中 CFCs 的上升趋势仍与全球大气 CFCs 已经出现的总体下降趋势不相符, 其原因主要是在减少氟里昂使用的同时, 氟里昂替代物使用增加。

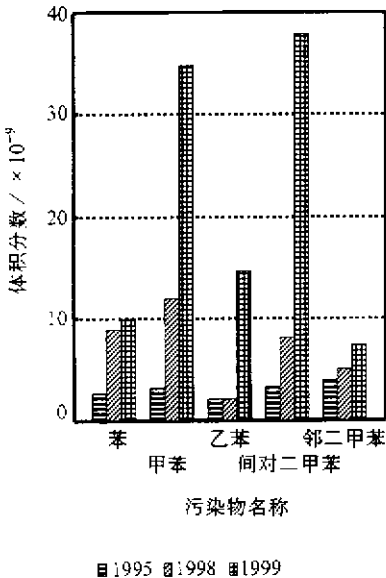


图 1 北京大气中 BTXE 的变化

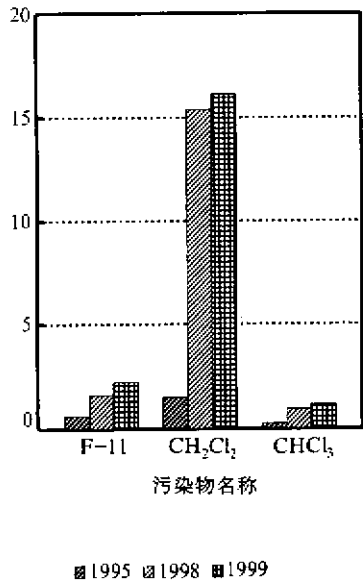


图 2 北京大气中 CFCs 的变化

3.2 季节变化

中国北方城市大气有机污染物主要来源于两个方面, 即汽车尾气和冬季取暖燃煤废气。1~3 月和 11~12 月为北京大气中的 BTXE 一年之中的高值期。图 3 充分体现了燃煤对大气中 BTXE (10 种苯系物平均值) 浓度水平的影响和 BTXE 在大气 VOCs (36 种主要挥发性 VOCs 平均值) 中的主要作用。由于大量使用制冷设备, CFCs (26 种 CFCs 的平均值) 的含量在夏季出现峰值, 但对大气中 VOCs 总量强烈的季节变化没有显著影响。与之相比, 图 4 给出的广东鼎湖山地区大气中的 BTXE 和 VOCs 季变

化均没有北京强烈。CFCs 的季变化明显受到城市源排放的影响。值得注意的是, 汽车大量增加正在使季变化差异逐渐缩小, 1995 年前后, 冬季大气中 BTXE 浓度比夏季高 3~7 倍, 一年之中燃煤排放与汽车尾气排放的有机污染物比例约为 1:1; 而根据 1999 年前两季度检测值的分析, 这一比例已经达到 1:3, 即北京大气污染正从燃煤和汽车尾气双重污染, 逐渐向以汽车尾气污染为主转化。夏秋季节气态有机污染物出现低值, 除了源强度降低和夏季边界层对流活动强烈, 还与大气中气-粒光化学转化加剧有关。高温晴朗天气更易出现光化学烟雾, 在消耗部分大气中 VOCs 的同时, 产生了大量对人体有害的细粒子。

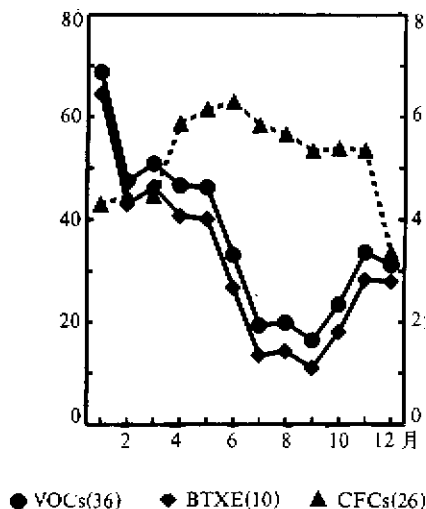


图3 北京大气有机污染物季变化
(1995 年和 1996 年月平均值)

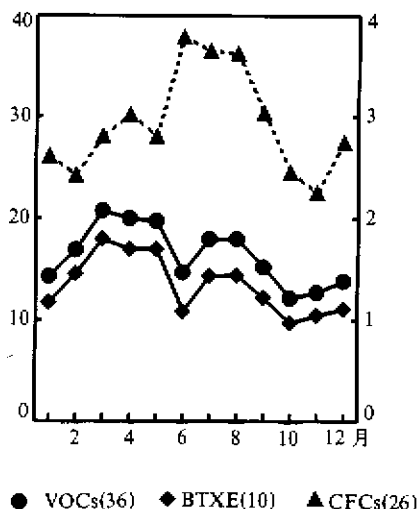


图4 鼎湖山大气有机污染物季变化
(1995 年月平均值)

3.3 日变化和地域变化

由上节分析可知, 北京大气有机污染物季变化形式主要受燃煤和汽车尾气排放的控制, 即直接受污染源强度变化的影响, 那么, 日变化则主要是受气象因素和源 (主要是汽车尾气) 排放的双重影响。图 5 为晴风天北京大气 BTXE 早 8:30 至晚 20:30 的白日变化模式, 晴风天气表现出早晚出现污染峰值, 而正午前后出现谷值, 表现出污染源排放强度和边界层的稳定程度均会对 BTXE 的日变化产生影响。上午 8:30 和下午 17:30 左右的交通高峰时间, BTXE 高于中午前后的非交通高峰时间 1~2 倍; 而雾天由于逆温层的存在, 使城市上空像盖了锅盖, 正午前后污染物在大气中的含量最高, 表现出与晴风天正好相反的日变化模式。一般情况下, 阴雾天气大气中有机污染物含量高于晴风天时的 1~2 倍。由于受机动车流动源的影响, 北京城区大气有机污染物 24 小时日变化更为复杂。以城乡结合区域为例, 一般有机污染物, 特别是 BTXE 的最高峰不是出现在上、下班时间, 而是出现在 20:30~23:30, 其原因是 20:30 左右, 大量外地进京载重货车和农用车驶入京城, 在 21:30~22:30 经常造成交通拥堵。正是这些占机动车总量不足 25% 的以柴油为燃料的车辆排放了 75% 以上的有害气体。图 6 为北京北郊健翔桥

至马甸桥之间区域 VOCs 的 24 小时日变化图形，白日变化形式与图 5 所示的北京地区平均日变化模态十分相似，但晴风天气，随着夜幕的降临，BTXE 在大气中的含量迅猛上升，最高时体积分数可超过 1×10^{-6} ，日平均也可超过 200×10^{-9} 。1999 年第 1 季度对北京市郊天安门、中关村、木樨园和十三陵等具有区域代表性的 16 个采样点 3 次采样分析结果表明，城乡结合部的木樨园、健德门桥和大北窑地区有机污染物含量最高，仅 BTXE 就已经超过 900×10^{-9} ，其次为政治中心天安门、科学城中关村和儿童活动场所动物园地区，大气有机污染物含量与石景山工业区持平，均已超过 400×10^{-9} 。阴雾天，实测污染物含量则是周平均值的 2~3 倍。主要污染源的排放强度和气象条件是决定北京城近郊区有机污染物日变化和区域变化的两大重要因素。

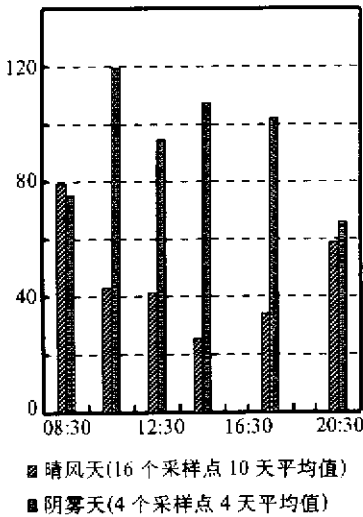


图 5 北京大气中 BTXE 白日变化

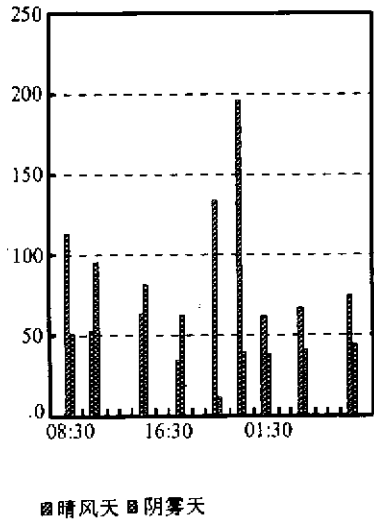


图 6 北京大气中 VOCs 的 24 小时日变化

3.4 光化学反应

晴天无风或微风天气，北京城区上空时常笼罩着白色烟雾，初步采样分析表明，主要成分为汽车尾气排放的颗粒物、地面扬尘和光化学烟雾的混和体。光化学烟雾往往从上午 10:00 开始出现，可持续到下午日落之前。70 年代以来，美国、英国和日本等发达国家对大气光化学烟雾的产生进行了大量的科学研究^[3,5,6]，认为气粒转化过程生成的细粒子（直径小于 $2.5 \mu\text{m}$ ）对人体及环境的危害最大。图 7 为实测晴天不同光化学活性物质在大气中的日变化情况（白天），从某些微量有机气体大气含量降低速率分析，北京大气中存在着较为强烈的光化学转化过程。其中以光化学活性最强的异戊二烯、丁二烯、柠檬烯、 α -蒎烯和萜烯等二烯类物质转化最快，其次为单烯烃和芳香烯类，如戊烯和苯乙烯。图 7 中苯乙烯和苯甲醛的日变化曲线表现出后者有可能部分由前者转化而来的迹象。通过与图 8 显示的阴天观测结果对照分析，近地层 F-11 基本不发生光化学反应，而阴天微弱的光线也不会引发大气光化学气-粒转化过程。这也是阴天 VOCs 在大气中出现高值和夏秋季节有机污染物出现低值的原因之一。

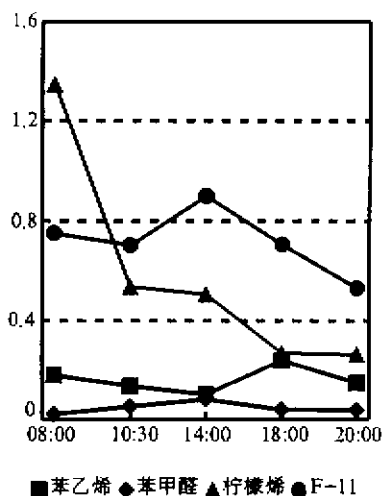


图7 晴天不同光化学活性物质日变化
(1999年1月11~14日平均值)

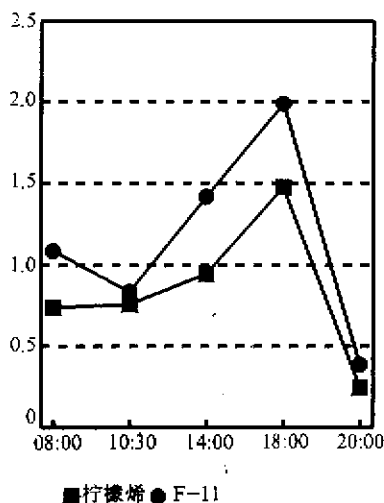


图8 阴天不同光化学活性物质日变化
(1999年3月12~13日平均值)

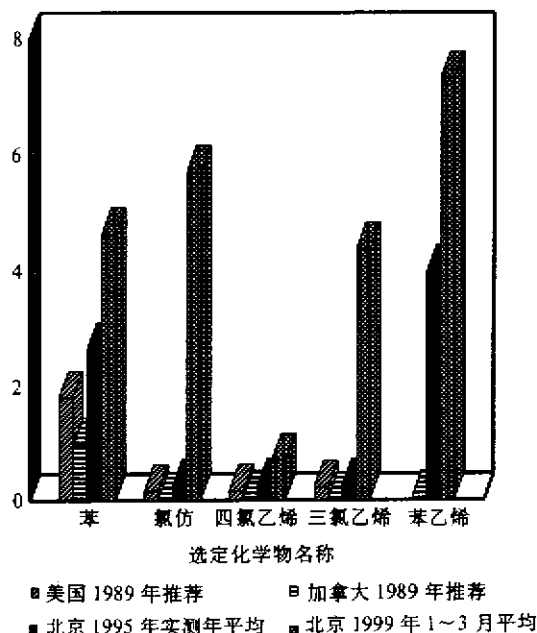


图9 长时间暴露致癌可能推荐值与实测值比较

应该注意的是,发达国家城市目前的大气光化学反应是以单一的气-粒转化过程为主,而像北京这样的发展中大城市,燃煤、柴油车一次排放和地面扬尘、建筑扬尘粒子在城市烟雾中占有一定比例,这些一次排放粒子作为晶核可引发大气非均相光化学转化过程,加速气-粒转化,使光化学污染更加严重,这些粒子还可使大气中的水汽加速凝聚成雾。对同样的VOCs浓度和光照强度,中国北方城市北京和兰州产生的光化学中间产物——醛类物质比南方城市上海高5~6倍;同样是阴雾天,大城市内的能见度低于郊区1~2倍。根据1998年的观测结果,在北京和兰州的夏秋季节,大气光化学中间产物之一甲醛平均含量高于上海5.3倍,其中以兰州最高,年平均值可达 80×10^{-9} 。

4 发展趋势与调控措施

北京等中国发展中大城市的大气污染已经达到了相当严重的地步。由图9可以看出,北京大气中苯、氯仿和苯乙烯等可致癌物在大气中的含量已经远远超过美国和加拿大1989年推荐的长时间暴露致癌可能性最高值,其中北京1995年大气中苯日平均含量就已经高出美国推荐值的44%,1999年第1季度实测平均值已经超出美国1.5倍;

1999 年第 1 季度阴雾天气下测定平均值, 也比美国、加拿大 1989 年推荐的短时间暴露癌变可能性危险值高得多, 其中氯甲烷比美国推荐值高 5.2 倍, 比加拿大推荐值高 45 倍。苯乙烯为大气中恶臭物质, 并有较强的光化学活性, 发达国家对此种物质在大气中的含量限制在很低的水平, 而北京大气中苯乙烯的年平均体积分数在 5×10^{-9} 以上, 污染高峰时可达 50×10^{-9} 。苯乙烯主要源于生活垃圾分解, 部分来源于燃烧过程, 北京大气中苯乙烯含量过高, 体现出北京生活垃圾产量大, 并且处理不当。大气污染不仅给北京的国际声誉和经济发展带来了极其恶劣的影响, 而且还直接影响着市民的身体健。长此下去, 后果难以设想。

参 考 文 献

- 1 Matthew P. Fraser, Glen R. Cass and Bernd R. T. Simoneit, Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**(14), 2051~2060.
- 2 Derek Elson ed., Smog Alert—Managing Urban Air Quality, London: Earthscan Publication Ltd, 1996, 50~100.
- 3 Read, R. and C. Read, Breathing can be hazardous to your health, *New Scientist*, 1991, **23**(2), 34~37.
- 4 唐孝炎主编, 大气环境化学, 北京: 高等教育出版社, 1989, 94~128.
- 5 王明星, 大气化学 (第二版), 北京, 气象出版社, 1999, 165~252.
- 6 Matthew P. Fraser, Glen R. Cass, Bernd R. T. Simoneit and R. A. Rasmussen, Air quality model evaluation data for organics, 5. C_6 – C_{22} nonpolar and semipolar aromatic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**(14), 1760~1770.
- 7 崔九思、王钦源、王汉平主编, 大气污染监测方法 (第二版), 北京: 化工出版社, 1997, 626~632.
- 8 Graedel, T. E., Hawkins, D. I. and L. D. Claxton ed., Atmospheric compounds: sources, occurrence and bioassay, Orlando: Academic Press, 1986.
- 9 王跃思、王明星、刘广仁、施钧慧, 大气中痕量有机物的分析与研究, 质谱学报, 1996, **17**(4), 25~33.
- 10 王庚辰、温玉璞主编, 温室气体浓度和排放监测及相关过程, 北京: 中国环境科学出版社, 1996, 66~71.

A Research on Variation of Organic Pollutants in the Atmosphere of Beijing

Wang Yuesi, Zhou Li, Wang Mingxing, Zheng Xunhua and Zhang Renjian

(Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Abstract The concentrations of organic pollutants are increasing dramatically, with significant seasonal, daily and spatial variation. Among them, BTXE have the highest value of concentration and increasing rate. From 1995 to 1998, the average increasing rate of BTXE was 20% / a. There was a sharply increasing from 1998 to 1999, although with a slow-down at the rate of CFCs. For BTXE, its peak value appears in winter, about 3~5 times more than its valley values which appears in summer. With the significant peak value in summer, the variation of CFCs is comparatively less than that of BTXE. Daily variation pattern in clear weather is different from that in foggy weather. The average concentration of BTXE in foggy weather is 2~3 times more than that in clear day. At the edge of the urban areas in Beijing, the concentrations of organic pollutants around the 3rd and the 4th Ring Road areas is the highest, while the pollution levels in Tian'anmen Square (political center) and Zhongguancun (science city) are almost the same as Shijingshan (industrial area).

Key words: organic pollutant; BTXE; variation