

北京城市空气中多环芳烃的污染特征

赵淑莉¹, 戴天有², 段小丽², 魏复盛¹

1. 中国环境监测总站, 北京 100029

2. 中国环境科学研究院, 北京 100012

摘要: 对北京市分属不同功能区的十三陵、石景山、车公庄和芍药居等地的环境空气进行了采集和测量。采集的样品包括气相和颗粒相中的 PAHs, 采样流速为 450 ~ 500 L/min, 采集时间不小于 13 h, 将采集的样品进行预处理, 然后用液相色谱进行分析。结果表明: 北京城市空气中 PAHs 污染比较严重, 大于 4 环的 PAHs 在颗粒相中占主导地位, 小于 4 环的 PAHs 主要分布在气相中; 采暖期的 PAHs 污染比非采暖期较为严重, 取暖所带来的污染占主要地位; 同时研究表明, 夜间柴油车所产生的污染不容忽视。

关键词: 北京; 多环芳烃; 大气污染; 特征

中图分类号: X511

文献标识码: A

文章编号: 1001-6929(2007)03-0016-05

Pollution Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Beijing Ambient Air

ZHAO Shu-li¹, DAI Tian-you², DUAN Xiao-li², WEI Fu-sheng¹

1. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100029, China

2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

Abstract: Results from measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air in Beijing were presented. The samples were collected at four sites representing different functional areas, i. e. Shisanling, Shijingshan, Chegongzhuang and Shaoyaoju. The sampling equipment was high-volume sampler capable of pulling ambient air through the filter/sorbent cartridge at the flow rate of 450 ~ 500 L/min over a 13 h period, and an analysis was conducted by HPLC/UV. The experiment shows that the pollution of PAHs in the ambient air at Beijing is serious, and PAHs with less than four rings are higher in the gas phase than in the particle phase, while PAHs with more than four rings are predominant in the particle phase. The pollution of PAHs in the heating seasons is more serious than that in the non-heating seasons, meaning that the pollution resulted from heating facilities dominates. Meanwhile, the serious pollution in the night produced by the diesel vehicle fuels should not be neglected.

Key words: Beijing; PAHs; air pollution; characterization

多环芳烃(PAHs)是半挥发性有毒有害有机物, 是新 POPs 名单中的成员^[1]。多环芳烃最早发现在高沸点的煤焦油中, 主要是由有机物裂解和不完全燃烧引起。大气中多环芳烃主要来源于燃煤、垃圾焚烧、焦化厂以及汽车等机动车辆所排放的废气。根据物理化学性质的不同, 多环芳烃以气、固 2 种形式存在, 其中分子量小的 2 ~ 4 环 PAHs 主要以气态形式存在, 5 环以上的大分子量 PAHs 主要以颗粒态存在, 可随大气进行远距离迁移。PAHs 是最早被发现

的致癌类化合物之一, 不同粒径大气颗粒物中的多环芳烃对人体的危害不同, 这些颗粒物能在大气中飘浮数日或数周, 均能随着人的呼吸进入人体, 在混合功能氧化酶系统存在下, 生成多种代谢衍生物, 严重危害人体健康。气相中 PAHs 化合物也能与空气中硝基或羟基形成具有“三致”作用的硝基多环芳烃^[2-3]。

北京城市空气污染状况受到了格外关注, 了解 PAHs 的污染状况及特征对于改善北京城市空气质量具有十分重要的意义。因此笔者选择一些不同功能区作为采样点, 在不同的时段进行探查, 以积累基础数据。

1 实验

1.1 采样地点与采样时间

收稿日期: 2006-09-01

基金项目: 国家计划委员会环境保护科技发展项目; 留学人员科技活动择优资助项目; 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2003CB415003)

作者简介: 赵淑莉(1967-), 女, 河南封丘人, 高级工程师。

采样地点分别设在十三陵、石景山、车公庄和芍药居;采样时间为 1999—2002 年,包括采暖期和非采暖期,具体情况见表 1。

表 1 采样地点与时间
Table 1 Sampling sites and period

采样地点	采样时间
十三陵	2000 年 3 月,2001 年 9 月
石景山	2000 年 3 月,2001 年 9 月
车公庄	2000 年 3 月,2001 年 9 月
芍药居	1999 年 9 月,2000 年 3 月,2001 年 9 月 (同时进行白天与夜间的对比实验),2002 年 3 月 (同时进行 PAHs 在颗粒相和气相中的分布实验)

1.2 采样步骤

为了能够采集空气(包括气相和颗粒相)中多环芳烃,在 HVS-100 型大流量采样器的采样头下端加装不锈钢圆筒.将 XAD-2(用量约为 50 g)装填在玻璃筒(高 5 cm,直径 6.15 cm)中,上下分别用 PUF 支撑.然后将该玻璃筒完整地置入大流量采样器加装的不锈钢筒中,并用橡皮圈密封.采样流速约 450~500 L/min,采样量约 350~450 m³,在这样的采样条件下,不会出现穿透现象.连续采集 3 次,每次采样时间不少于 13 h。

1.3 样品预处理

采样结束后,先将玻璃纤维滤膜小心折叠后置于索氏提取器(2 000 mL)底部,然后将装有 XAD-2 加 PUF 的玻璃筒从采样器内取出,加入 0.50 mL 替代物,并迅速完整地放入提取器中,置于滤膜之上,加入 1 500 mL V(正己烷): V(丙酮) = 1:1 的混合液,提取 16 h 以上.提取后的溶液首先用 50 g 无水硫酸钠脱水,然后在 90 ℃ 水浴中 K-D 浓缩到约 5 mL,接着在 30~40 ℃ 的水浴中用高纯 N₂ 吹至小于 1 mL,冷却后用正己烷定容到 1 mL,待净化。

依次加入 10 mL 二氯甲烷和 45 mL 正己烷于净化柱上;当柱中仍留有高于吸附床 1~2 mL 的正己烷时,将提取好的 1 mL 溶液以 2~3 mL/min 的速度通过柱子,并加入 16 mL 正己烷浸泡 1 min;接着在柱子未完全干之前加入 35 mL 的二氯甲烷,并用 25 mL 浓缩瓶接取这部分洗脱液;最后将接取的二氯甲烷洗脱液用高纯氮气浓缩至 1 mL,并转移至 HPLC 自动进样小瓶中待分析。

1.4 样品分析

实验确定的梯度洗脱程序如表 2 所示.流动相分别为 100% 乙腈和 10% 乙腈的超纯水溶液,使用

前超声脱气 20 min (说明:由于乙腈为剧毒物质,盛装流动相的溶剂瓶一定要严格密封,且实验应在良好通风橱中进行).自动进样量为 10 μL,紫外检测波长为 254 nm,峰高定量.色谱峰可达到基线分离,被分离的化合物分别为萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒾、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘、茚并[1,2,3-cd]芘.峰高与单个多环芳烃浓度间的相关系数为 0.997~0.999,最低检出限为 50 pg~1 ng。

表 2 流动相梯度洗脱程序
Table 2 Gradient program of mobile phase

时间/ min	流动相		流速/ (mL·min ⁻¹)
	100% 乙腈	10% 乙腈的超纯水溶液	
0	33	67	1.5
5	33	67	1.5
32	100	0	1.5
45	100	0	1.5

1.5 质量保证与质量控制

用 P-terpphenyl-d₁₄ 作为替代物评价样品预处理过程中待测样品的回收情况.替代物一般在环境样品中不存在,且呈化学惰性,不会影响到目标化合物预处理过程及色谱分离过程的行为.每个样品在预处理前添加已知量的替代物,则替代物的实测量与添加量的百分比即为预处理过程的回收率.可根据该值判定前处理过程中是否存在基质干扰或其他方面的问题.若回收率不理想,则数据无效,应分析可能存在的问题并重新进行实验.该实验中替代物的回收率约为 68%~92%,这对于超痕量的有机污染物分析是可以接受的。

2 结果与讨论

2.1 PAHs 在颗粒相和气相中的分布

2002 年 3 月芍药居生活区采样点的实验结果表明:从萘到蒾,小于 4 环的化合物(包括 4 环化合物)70% 以上都分布在气相部分;从苯并[b]荧蒽到茚并[1,2,3-cd]芘,5 环以上的化合物(包括 5 环化合物)60% 以上都吸附在颗粒相上,代表性化合物苯并[a]芘 90% 以上都吸附在颗粒相上,其分布情况见图 1.空气中 PAHs 的存在形态主要和化合物本身的化学性质及气象条件有关,分子量小的 3,4 环 PAHs 具有较高的蒸气压,主要以气态存在;分子量大的 5 环以上的 PAHs 性质较稳定,主要存在颗粒相中。

2.2 PAHs 在采暖期和非采暖期的分布

4 个功能区——十三陵背景点、石景山工业区、

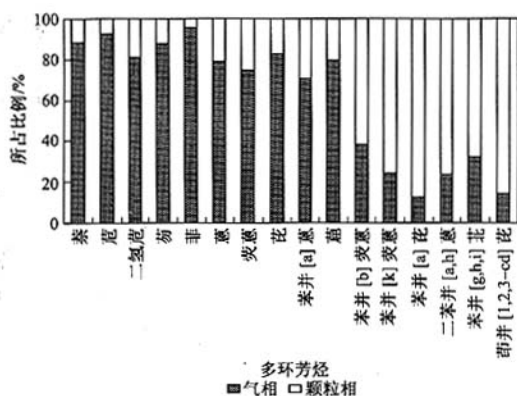


图1 PAHs在气相和颗粒相中的分布

Fig.1 Distribution of PAHs in the particulates

车公庄交通区和芍药居生活区采暖期(3月)PAHs的含量普遍高于非采暖期(9月);4个功能区相比,十三陵背景点的PAHs含量最低,石景山工业区的含量最高。

结果显示, $\rho(\text{PAHs})$ 的最大值出现在采暖期的石景山工业区为 459 ng/m^3 ,是同时期十三陵背景点的14倍;其次是在芍药居生活区(278 ng/m^3),是同时期十三陵背景点的9倍;车公庄交通区最小(130 ng/m^3),但仍是同时期十三陵背景点的4倍。芍药居生活区不仅仅是单一的生活区,属于多功能区域,它的污染比交通区还严重。

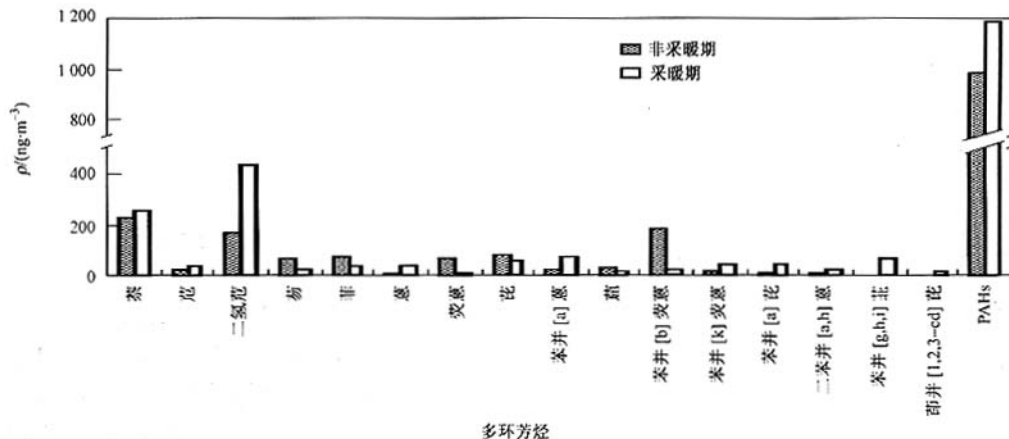


图2 PAHs在采暖期和非采暖期的分布

Fig.2 Distribution of PAHs in different periods

2.3 PAHs在白天和夜晚的分布

2001年9月芍药居生活区的样品分析结果表明:白天 $\rho(\text{菲})$ 最高,为 54.4 ng/m^3 , $\rho(\text{蒽})$ 最低,为 2.32 ng/m^3 ;白天 $\rho(\text{PAHs})$ 为 278 ng/m^3 ,其中 $\rho(\text{苯并[a]芘})$ 占 $\rho(\text{PAHs})$ 的4.91%,为 13.7 ng/m^3 ,

在十三陵背景点,非采暖期的 $\rho(\text{蒽})$ 和采暖期的 $\rho(\text{二氢苊})$ 最高,分别为 7.62 和 8.45 ng/m^3 ;在石景山工业区,非采暖期的 $\rho(\text{苯并[k]蒽})$ 和采暖期的 $\rho(\text{蒽})$ 最高,分别为 15.5 和 233 ng/m^3 ;在车公庄交通区,非采暖期的 $\rho(\text{苯并[b]蒽})$ 和采暖期的 $\rho(\text{蒽})$ 最高,分别为 17.1 和 28.3 ng/m^3 ;在芍药居生活区,非采暖期的 $\rho(\text{苯并[g,h,i]芘})$ 和采暖期的 $\rho(\text{菲})$ 最高,分别是 16.7 和 54.4 ng/m^3 。

在十三陵背景点,非采暖期和采暖期的 $\rho(\text{苯并[a]芘})$ 分别为未检出和 0.52 ng/m^3 ,达到了国家标准;石景山工业区非采暖期和采暖期的 $\rho(\text{苯并[a]芘})$ 分别为 14.5 和 17.3 ng/m^3 ,超过了国家标准,分别是国家标准的1.4和1.7倍;车公庄交通区非采暖期和采暖期的 $\rho(\text{苯并[a]芘})$ 分别为 4.22 和 5.61 ng/m^3 ,达到了国家标准;芍药居生活区非采暖期和采暖期的 $\rho(\text{苯并[a]芘})$ 分别为 7.05 和 16.2 ng/m^3 ,采暖期的值是国家标准的1.6倍。

采暖期的 $\rho(\text{PAHs})$ 大于非采暖期(见图2)说明,采暖是造成北京城市空气中有毒有害有机物累积的原因之一。采暖的方式和所用燃料是决定PAHs污染程度的关键因素^[4]。集中式采暖比分散式采暖不仅在燃料的质量上更容易控制,而且更重要的是燃料用量大大减少,烟气易于扩散,此外,建议采用清洁燃料代替传统的燃料(如煤)以减少PAHs的排放。

是国家标准值(10 ng/m^3)的1.4倍。

夜晚 $\rho(\text{芴})$ 最高,为 107 ng/m^3 , $\rho(\text{苯并[g,h,i]芘})$ 最低,为 3.12 ng/m^3 。夜晚 $\rho(\text{PAHs})$ 为 553 ng/m^3 ,其中 $\rho(\text{苯并[a]芘})$ 占 $\rho(\text{PAHs})$ 的3.11%,为 17.2 ng/m^3 ,是国家标准值的1.7倍。

除个别化合物外,夜晚 PAHs 的质量浓度(包括 $\rho(\text{PAHs})$)普遍大于白天,差别最大的化合物是芴,差值为 83.7 ng/m^3 ,其夜晚质量浓度是白天的 5 倍.而苯并[b]荧蒹和二苯并[a,h]蒽的白天质量浓度大于夜晚,最大差值为 34.8 ng/m^3 ,白天的质量浓度是夜晚的 4 倍(见图 3).

夜晚测量值与白天相比,相差倍数最大的为芴, $\rho(\text{芴})$ 夜晚和白天分别为 56.1 和 2.32 ng/m^3 ,相差倍数达 24.2.有些化合物(如芴,苯并[g,h,i]芘)测量值夜晚与白天基本相同 $\rho(\text{芴})$ 白天与夜晚分别为 20.5 和 21.6 ng/m^3 ,而 $\rho(\text{苯并[g,h,i]芘})$ 白天与夜晚分别为 2.84 和 3.13 ng/m^3 .

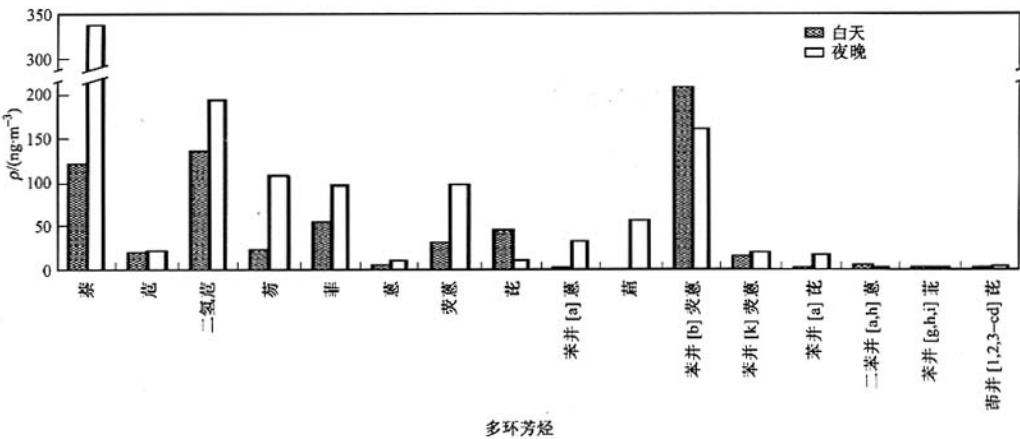


图 3 PAHs 在白天和夜晚的分布
Fig.3 Distribution of PAHs in daytime and night

PAHs 夜间污染更严重,原因之一可能是柴油车进城引起的.在四环路上,白天禁止柴油车行驶,但夜间可以行驶.由图 3 可知,2~4 环的 PAHs 夜间含量大于白天,而 5 环 PAHs 却是白天大于夜间; $\rho(\text{芴})$ 夜间排放最高,为 107 ng/m^3 ,其也是夜间与白天排放量差别最大的化合物,差值为 83.7 ng/m^3 .与文献报道的关于柴油车排放 3 环 PAHs(如芴)的量大于汽油车,但 5~6 环 PAHs 的排放量小于汽油车基本一致^[2].因此虽然夜间北京四环路上车流量远低于白天,但排放的 PAHs 却不容忽视.

2.4 PAHs 污染程度

表 3 列出了国内外几个城市环境空气中 $\rho(\text{PAHs})$ 的测定结果.由表 3 可知,1999 年秋季北京市以芍药居为代表的生活区 $\rho(\text{PAHs})$ 为 109 ng/m^3 ,低于 1980 年的北京地区和 1982 年冬季北京中关村;同时也远低于 1984 年的太原地区,1991 年冬季的呼和浩特市,1994 年冬季的大同和 1988 年冬季的成都地区;略低于 1998 年春季青岛市工业区;与 1991 冬季的 Augusta 等国外城市多环芳烃的污染水平相当.

表 3 北京与其他城市环境空气中多环芳烃的比较
Table 3 Comparison of PAHs levels in Beijing with other cities

采样地点	采样时间	化合物名称														PAHs
		芴	芴	菲	蒽	荧蒽	芘	苯并[a]蒽	芴	苯并[b]荧蒽	苯并[k]荧蒽	苯并[a]芘	二苯并蒽	苯并[a]芘	芘并芘	
北京地区 ^[5]	1980 年			219	86.2	214	172					500	1600	793		3 584
大同市 ^[6]	1994 年 12 月					2 227						1 099				3 326
成都地区 ^[7]	1988 年冬季			0.8	35.1	4.2	235.8	249.3	152.6			116.6				794
太原地区 ^[8]	1984 年	2.15	27.66	301.4	61.82	261.7	210.9	108.5	161.6	175.7		75.55		90.1		1 477
北京中关村 ^[9]	1982 年 1 月	126.7			21.2	246.2	543.3	152.1	164.6		61.1	69.5	15.7	131.6		1 532
呼和浩特市 ^[10]	1991 年 1 月				354.7		626		371			165.5	1 215	184.3		2 916
伦敦 ^[11]	1991 年	4.72	31.6	82	6.7	13.3	12.3	1.82	3.05	1.66	1.78	1.06				160
Stevenage ^[12]	1991 年	3.61	20.2	43.7	3.52	7.55	5.72	1.11	2.08	1.2	1.27	0.65		3.26		93.9
Kosnica ^[13]	1990 年 2 月	40.3	18.02	15.5	1.93	20.62	1.22	7.15	6.8			3.1	1.2	9.67	1.94	127
Augusta ^[14]	1991 年冬季				7.29	11.64	16.04	38.12	18.06	16.28		5.62	23.31	6.24		143
青岛市工业区 ^[13]	1998 年 3 月	12.5		22	5.12	42.9	43.1	25	35.1	28.5	10.1	23.7	44.5		14.1	307
北京市生活区 ¹⁾	1999 年秋季	2.11		1.68	0.07	7.63	7.79	9.16	21.46	32.44	8.88	10.99		4.66	2.69	109

1)为笔者研究结果.
注:二苯并蒽即二苯并[a,h]蒽;苯并芘即苯并[g,h,i]芘;芘并芘即芘并[1,2,3-cd]芘.

3 结论

a. 北京城市空气中 2~4 环 PAHs 大部分分布在气相中, 5 环及 5 环以上的 PAHs 主要被颗粒物所吸附。

b. 采暖期导致空气中 PAHs 污染加重, 建议集中供暖, 采用清洁能源, 削减 PAHs 的排放量。

c. 空气中苯并[a]芘的污染严重, 超过国家标准的情况比较普遍。

d. 虽然柴油车夜间通行, 但产生的 PAHs 污染贡献率却不容忽视。

e. 北京市空气中的 PAHs 的污染程度比国外某些城市严重, 但比国内的一些城市轻。

参考文献:

- [1] 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)——大气颗粒物中多环芳烃污染特征[J]. 环境科学研究, 2005, 18(2): 43—47.
Wang Wei, Yue Xin, Chen Jianhua, *et al.* Pollution property of particulates in the air at the traffic crossing in Beijing part III: pollution property of PAHs in the particulates in the air[J]. Research of Environmental Sciences, 2005, 18(2): 43—47.
- [2] 周家斌, 王铁冠, 黄云碧, 等. 北京地区大气可吸入颗粒物中多环芳烃分布特征[J]. 环境科学研究, 2004, 17(5): 10—14.
Zhou Jiabin, Wang Tieguan, Huang Yunbi, *et al.* Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in inhalable particles in Beijing[J]. Research of Environmental Sciences, 2004, 17(5): 10—14.
- [3] 王静, 朱利中, 沈学优. 某焦化厂空气中 PAHs 的污染现状及健康风险评估[J]. 环境科学, 2003, 24(1): 136—138.
Wang Jing, Zhu Lizhong, Shen Xueyou. PAHs pollution in air of coke plant and health risk assessment [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2003, 24(1): 136—138.
- [4] 于晓丽, 张江. 多环芳烃污染与防治对策[J]. 油气田环境保护, 1996, 6(4): 53—56.
Yu Xiaoli, Zhang Jiang. Pollution by multiring aromatic hydrocarbon and its preventive treatment strategy [J]. Environmental Protection of Oil and Gas Fields, 1996, 6(4): 53—56.
- [5] 钟晋贤, 李洪海, 张凤珠. 北京地区大气中多环芳烃相关性研究[J]. 环境化学, 1983, 2(4): 22—26.
Zhong Jinxian, Li Honghai, Zhang Fengzhu. Correlation of polynuclear aromatic hydrocarbons in the ambient air in Beijing City [J]. Chinese Journal of Environmental Chemistry, 1983, 2(4): 22—26.
- [6] 刘瑞莲, 马西林, 丁中华. 大同市空气中多环芳烃的分析[J]. 环境科学进展, 1996, 4(4): 54—57.
Liu Ruilian, Ma Xilin, Ding Zhonghua. Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in the ambient air in Datong City [J]. Advances in Environmental Science, 1996, 4(4): 54—57.
- [7] 张世森, 刘勇. 成都地区大气颗粒物中复杂有机物的色谱—质谱分析[J]. 色谱, 1991, 9(4): 236—241.
Zhang Shisen, Liu Yong. Study on complex organic compounds in airborne particulates in Chengdu area by gas chromatography-mass spectrograph [J]. Chinese Journal of Chromatography, 1991, 9(4): 236—241.
- [8] 章安安, 柳庸行. 太原地区大气飘尘中部分有机物的分析[J]. 环境化学, 1985, 4(5): 21—23.
Zhang An'an, Liu Yongxing. Analysis of partial organic pollutants in airborne particulates in Taiyuan City [J]. Chinese Journal of Environmental Chemistry, 1985, 4(5): 21—23.
- [9] 将亨远, 赵志远. 北京中关村地区大气多环芳烃的污染[J]. 环境化学, 1984, 3(3): 32—35.
Jiang Hengyuan, Zhao Zhiyuan. Pollution of polynuclear aromatic hydrocarbons in Zhongguancun ambient air in Beijing [J]. Chinese Journal of Environmental Chemistry, 1984, 3(3): 32—35.
- [10] 高春梅, 阮玉英, 冯沈迎, 等. 呼和浩特市大气中多环芳烃的分布规律[J]. 环境科学, 1993, 14(5): 79—82.
Gao Chunmei, Ruan Yuying, Feng Shenyong, *et al.* Distribution of polynuclear aromatic hydrocarbons in the ambient air in Huhehaote City [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 1993, 14(5): 79—82.
- [11] Halsall Crispin J, Coleman Peter J, Davis Brian J, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in U.K. urban air[J]. Environ Sci Technol, 1994, 28(13): 2380—2388.
- [12] Eskinja I, Soljic Z. Sources and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of urban and rural croatian sites[J]. Intern J Environ Anal Chem, 1996, 63(4): 251—261.
- [13] Librando V, Fazzino S D. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitro derivatives in atmospheric particulate matter of agusta city[J]. Chemosphere, 1993, 27(9): 1646—1650.
- [14] 谭培功, 于彦彬. 青岛市大气中多环芳烃污染状况及变化规律[J]. 中国环境监测, 1999, (特刊): 55—59.
Tan Peigong, Yu Yanbin. Study on pollution degree and variable regularity of PAHs in atmospheric environment in Qingdao area [J]. Environmental Monitoring in China, 1999, (suppl): 55—59.

(编辑: 孙彩萍)