

北京市大气颗粒物中多环芳烃(PAHs)污染特征

张迪瀚¹, 马永亮^{1*}, 贺克斌¹, 段凤魁¹, 贾英韬¹, 奥田知明², 田中茂²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 日本庆应大学应用化学系, 横浜 223-8522)

摘要:对北京市 2003-09~2004-07 的 10 个月空气中的 TSP 样品进行了连续采样, 周期为 1 次/周. 分析了 15 种 3~7 环的 PAHs, 其中以 4~5 环为主. $\sum$ PAHs 浓度及 BaP 的最大值分别达到 705 ng/m³ 和 52 ng/m³; 春夏秋冬 4 季 $\sum$ PAHs 的平均浓度分别为 46 ng/m³, 16 ng/m³, 52 ng/m³, 268 ng/m³; BaP 的 4 季平均浓度分别为 2.8 ng/m³, 0.23 ng/m³, 3.3 ng/m³, 16 ng/m³; 采暖期 $\sum$ PAHs 平均浓度为非采暖期的 9.5 倍. 在所分析的 3 种气象条件中, 降水能够明显降低 PAHs 的浓度; 非采暖期的 PAHs 浓度随温度的升高而降低, 采暖期的浓度与温度没有明显的相关性; 采暖期风速水平的增加会导致 PAHs 浓度的下降, 而非采暖期不同环数的 PAHs 和风速水平的关系各异, 3 环的 PAHs 浓度随风速水平增加而增加, 4、5 环的 PAHs 浓度变化不大, 6、7 环 PAHs 随风速水平的增加而浓度下降.

关键词:北京市; 大气颗粒物; 多环芳烃; 污染特征; 气象条件

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)07-1269-07

Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) on Airborne Particulates in Beijing

ZHANG Di-han¹, MA Yong-liang¹, HE Ke-bin¹, DUAN Feng-kui¹, JIA Ying-tao¹, Tomoaki Okuda², Shigeru Tanaka²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Faculty of Science and Technology, Keio University, Yokohama 223-8522, Japan)

Abstract: Total suspended particulates (TSP) samples were collected from Sep., 2003 to Jul., 2004 in Beijing, and 15 kinds of PAHs, ranging from 3 to 7 rings were analyzed. The maximum concentrations of $\sum$ PAHs and BaP were 705 ng/m³ and 52 ng/m³ respectively. Average $\sum$ PAHs concentrations in four seasons were 46 ng/m³, 16 ng/m³, 52 ng/m³ and 268 ng/m³ respectively; and the average BaP concentrations in four seasons were 2.8 ng/m³, 0.23 ng/m³, 3.3 ng/m³, 16 ng/m³ respectively. Regarding to the meteorological parameters, precipitation distinctly lowered the concentration; in heating period, PAHs concentrations fall with the temperature goes up, but there is no obvious relation between concentration and temperature in non-heating period; the increase of wind speed level causes the decrease of PAH concentrations in the heating period, but relation between PAH concentrations and wind speed varied with aromatic rings of PAHs and levels of wind speed in the non-heating period.

Key words: Beijing City; PAHs; airborne particulates; pollution characteristics; meteorological parameters

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是由 2 个或 2 个以上苯环 (或具有和苯环相同结构的 5 元环) 以稠环形式相连的有机化合物. 具有致癌、致畸、致突变性, 参与生物及人类机体的代谢作用, 具有很强的毒性. 国外在 20 世纪 80 年代初就开始关注大气中的 PAHs, 对不同城市 PAHs 的污染特征、浓度水平等有较详细的研究^[1, 2], 并分析了 PAHs 在气/粒分布上的规律^[3, 4], 建立了源解析的定性和定量方法^[5, 6]. 而国内以往的研究主要集中在京津地区^[7~9], 北方的一些工业城市如沈阳、兰州^[10, 11], 以及以珠三角为代表的南方城市^[12], 采样覆盖时间较短, 一般取不同季节集中采样. 本研究则延长采样覆盖时间, 进行长期连续监测, 分析其空气中的 PAHs 的污染水平和浓度特征以及季节变化规

律, 并探讨气象条件的影响.

1 样品采集与分析

本研究采集分析了 2003-09~2004-07 北京市大气 TSP 中的 PAHs. 将采样期分春夏秋冬 4 个季节, 其中 2003-09~2003-11 中旬为秋季; 从 2003-11 中旬~2004-03 中旬为北京市的采暖期, 作为冬季; 2004-03 中旬~2004-05 中旬为春季; 5 月中旬~7 月为夏季. 采样频次为每周 1 个样品, 每次 24h. 采样点选在清华大学环境系系馆二楼平台, 距离地面约 5m, 距交通干道 (圆明园东路) 约 1km.

收稿日期: 2005-08-29; 修订日期: 2005-10-17

作者简介: 张迪瀚 (1981~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气颗粒物污染控制.

* 通讯联系人, E-mail: liang @tsinghua.edu.cn

采样仪器为大流量 TSP 空气采样器,流量为 800L/min; 采样滤膜为石英纤维滤膜 (Pallflex, QAT-2500UP, 8' ×10'). 采样结束后将滤膜尘面向里对折,用铝箔包好置于冰箱中低温保存. 使用二氯甲烷索氏提取 8h,然后用旋转蒸发器去除提取溶剂,浓缩至约 1mL; 用硅胶层析柱 (Si-column, 500mg/3 mL, 2cm ×1cm i. d., Waters Co.) 分离提纯 PAHs; 使用高效液相色谱/ 荧光检测器 (HPLC/ FLD, Shimadzu Co.) 检测样品中的 PAHs, 柱子是 SPELCOSIL LC-PAHs (ODS, 3.0 mm i. d. ×250 mm 7 Length, particle size: 5 mm, Spelco, Co.), 流

动相是乙腈/ 水梯度淋洗,开始用 65 %乙腈保持 5min,14min 内乙腈线性增至 86 %,然后 12min 增至 90 %,4min 增至 100 %,保持 5min. 流速为 0.6mL/min,柱温为 35 .

准确度和精密度实验使用美国国家标准技术研究院 (National Institute of Standard and Technology, NIST) 的 SRM1649a,各种 PAH 的回收率在 70 % ~ 111 %之间,精密度为 3.3 % ~ 15.1 %,各种 PAHs 的标准曲线线性良好, HPLC/ FLD 检出限 (3σ) 小于 10pg. 表 1 列出了分析的 15 种主要 PAHs.

表 1 本研究中主要分析的 PAHs

Table 1 The PAHs analyzed in this study

序号	名称	环数	缩写	样本数	浓度/ ng · m ⁻³				标准差
					最大值	最小值	中值	平均值	
1	菲	3	Phe	44	14.8	0.3	2.16	3.5	3.5
2	蒽	3	Ant	44	3.0	0.0	0.31	0.6	0.7
3	荧蒽	4	Flu	39	63.4	0.6	5.89	14.0	18.0
4	芘	4	Pyr	44	87.9	0.1	4.85	15.0	23.6
5	三亚苯	4	Tpl	44	25.5	0.1	1.52	4.3	6.6
6	间四联苯	4	Tpb	44	33.6	0.2	2.16	5.7	8.3
7	苯并(a)蒽	4	BaA	44	76.5	0.0	3.77	11.7	18.9
8		4	Chr	44	99.3	0.4	5.92	16.4	24.3
9	苯并(e)芘	5	BeP	38	49.9	0.1	3.80	8.5	13.1
10	苯并(b)荧蒽	5	BbF	44	96.8	1.1	8.47	18.3	24.6
11	苯并(k)荧蒽	5	BkF	44	30.4	0.2	2.81	5.6	7.4
12	苯并(a)芘	5	BaP	36	52.33	0.41	3.55	9.20	13.0
13	苯并[ghi]芘	6	BgP	41	44.5	0.0	5.83	10.1	11.3
14	茚(1,2,3cd)并芘	6	Ind	44	28.7	0.2	3.67	6.6	7.3
15	晕苯	7	Cor	43	15.6	0.2	2.19	3.9	4.1

2 结果与讨论

2.1 组成特征

本研究中检测出 3 ~ 7 环的 PAHs, 分别按照 4 个季节的 PAHs 的平均质量浓度计算各环数的比例, 如图 1 所示.

从图 1 中看出, 各个季节的 PAHs 组成特征有共同点, 就是以 4、5 环的为主, 占总浓度的 65 % ~ 84 %; 而在测出的 15 种 PAHs 中 4 环和 5 环也占了 11 种. 这说明在 TSP 中主要是以这 2 种类型的 PAHs 存在. 而 3 个非采暖期季节相对于冬季采暖期, PAHs 的主要组成特点是 4 环比例的减少和 6 环比例的增加. 这可能是在非采暖期气温较高, 低环的 PAHs 容易挥发, 所以更多的 4 环 PAHs 以气相存在^[13]. 另外, 秋季 7 环的 PAHs 比例较大, 在实验中检测到的 7 环 PAHs 只有晕苯 (Cor) 1 种, 如果从浓度上看, 秋季的平均值 (6.47 ng/m³) 也高于冬季

采暖期 (4.59 ng/m³). 造成秋季 Cor 浓度偏高的原因还不是十分明了, 有待进一步的研究.

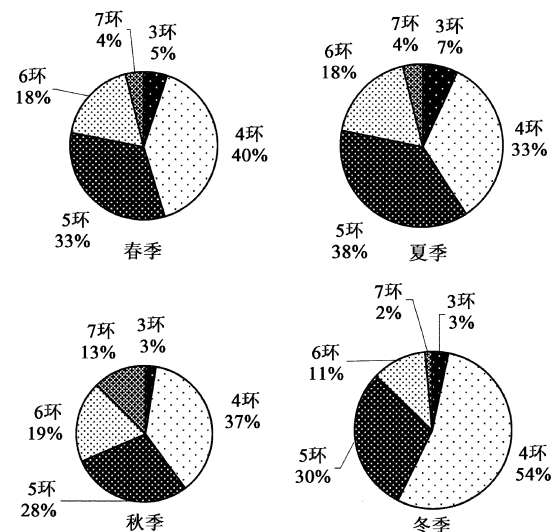


图 1 4 个季节各环 PAHs 比例

Fig. 1 Proportion of PAHs with different rings in four seasons

15 种 PAHs 各季节的平均浓度轮廓图如图 2 所示。4 个季节采集的 15 种 PAHs 中,浓度最高的都是 BbF,最小的为 Ant。有研究表明,轮廓图可以直观地反映污染来源的相似性^[14]。从图中看,4 季的 PAHs 轮廓图虽有相似,但还是有区别的:春夏 2 季较为相似;秋季高环 PAHs 浓度较高,Cor 浓度偏高在图

上表现得相当明显;冬季与其他季节的不同除了平均浓度普遍较高外,其低环的 Flu 和 Pyr 的浓度相对较高,而高环的 BaP、BgP、Ind 浓度相对较低,其原因可能是采暖期低环的 PAHs 易于在颗粒物上附着,而在气温较高的非采暖期则容易以气相存在。

2.2 浓度水平及随时间的变化

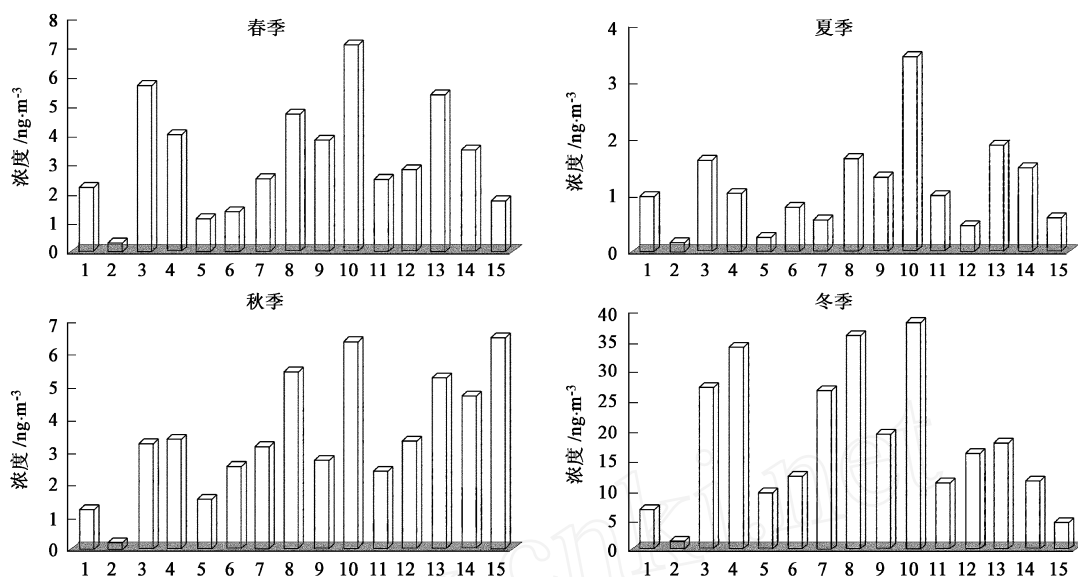


图 2 不同季节 15 种 PAHs 的浓度水平轮廓(序号对应 PAH 同表 1)

Fig. 2 Profiles of the 15 PAH concentrations in different seasons (order of PAH see Table 1)

国内现行《环境空气质量标准》仅对 PAHs 中的 BaP 规定了浓度限值为 $10\text{ng}/\text{m}^3$,WHO 建议的限值为 $1\text{ng}/\text{m}^3$,因此本文取 $\sum\text{PAHs}$ 以及 BaP 浓度为指标,分析其浓度随时间的变化,如图 3 所示。

在采暖期 PAHs 和 BaP 浓度都远远高于非采暖期。PAHs 总浓度及 BaP 的最大值分别达到 $705\text{ng}/\text{m}^3$ 和 $52\text{ng}/\text{m}^3$ 。春夏秋冬 4 季的 $\sum\text{PAHs}$ 平均浓度分别为 $46\text{ng}/\text{m}^3$, $16\text{ng}/\text{m}^3$, $52\text{ng}/\text{m}^3$, $268\text{ng}/\text{m}^3$ 。采暖期 $\sum\text{PAHs}$ 平均浓度为非采暖期的 9.5 倍。

除了夏季有几次没有检测出 BaP,其他 3 个季节的 BaP 浓度都超过了 WHO 的推荐限值;采暖期的浓度也大部分高出了我国的 BaP 限值,非采暖期的 BaP 浓度都小于我国的限值,BaP 4 个季节平均浓度分别为 $2.8\text{ng}/\text{m}^3$, $0.23\text{ng}/\text{m}^3$, $3.3\text{ng}/\text{m}^3$, $16\text{ng}/\text{m}^3$ 。

虽然有文献指出 BaP 在光照条件下易分解,半衰期为 5.3h ^[1],但本研究中 $\sum\text{PAHs}$ 和 BaP 浓度随时间的变化特征非常相似,且两者的相关性非常好,采暖期和非采暖期两者的相关系数平方分别达

到 0.98 和 0.82,参见图 4,故可以用 BaP 作为代表反映大气颗粒物中 $\sum\text{PAHs}$ 的污染水平。

2.3 气象条件对 PAHs 浓度的影响

本研究采样周期内对应的北京市气象资料(包括气温,风速,相对湿度以及降水量等)部分在中国气象科学数据共享服务网(<http://cdc.cma.gov.cn>)上的公众气象资料中查得,部分在中国气象局获得。经过分析,在本研究中影响 PAHs 浓度的气象条件主要有降水、气温和风速 3 项。

2.3.1 降水的影响

由于北京市的降水量并不是非常丰富,在采样当天正好有降水的机会就更少,尤其是在冬季的采暖期降水量非常小。所以主要针对秋季和春夏 2 季来分析,将降水量以柱状表示,PAHs 浓度以曲线表示,如图 5 所示。

采样当天降水量较大是 2003-10-11 (44.6mm) 和 2004-06-19 (18.9mm);另外还有几次少量降水:09-02、09-27、05-15 和 05-29。其中的 10-11、05-15 当天的颗粒相 PAHs 总浓度值处在峰谷;06-05 当天也录得微量降水,由于没有具体的数值所以没有在图

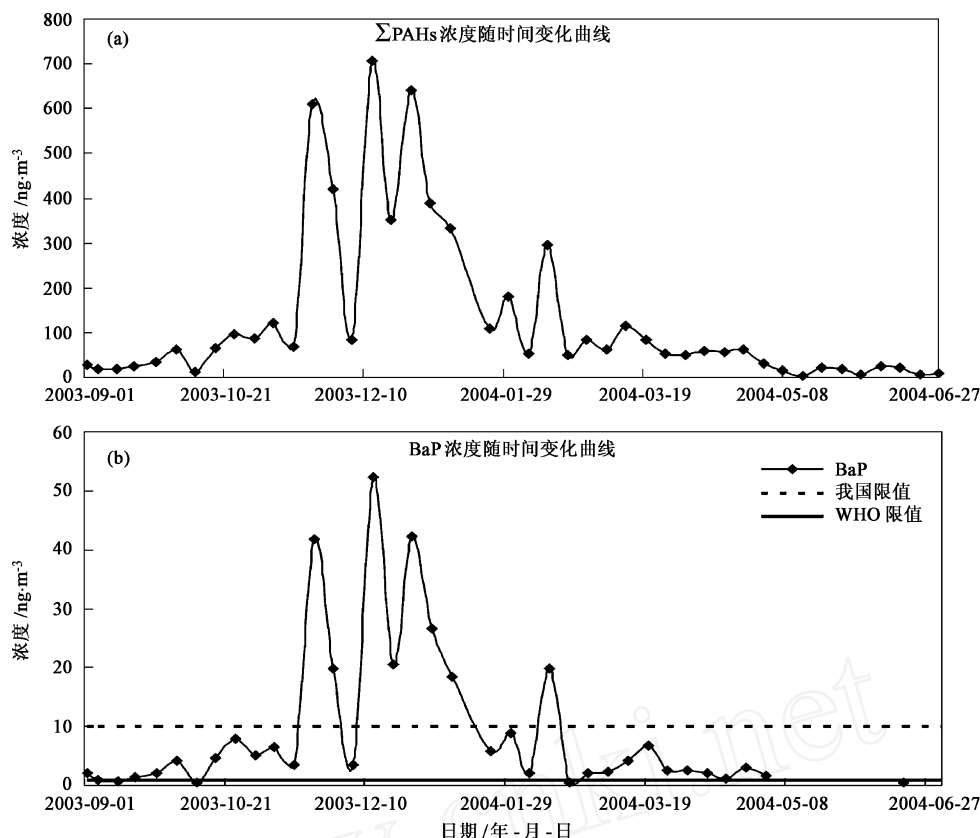
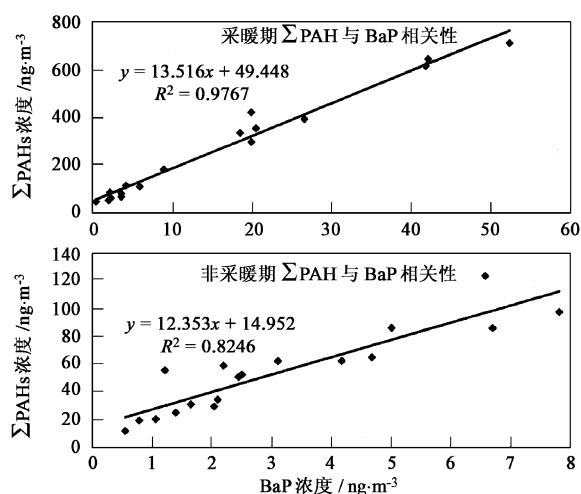
图3 Σ PAHs 及 BaP 浓度随时间变化

Fig. 3 Variation of total PAHs and BaP concentrations

图4 不同时期 Σ PAHs 和 BaP 相关关系Fig. 4 Correlation between Σ PAHs and BaP in different periods

上反映,但是当天也出现了浓度的低值.从 06-14 ~ 06-24,基本上每天都有降水,而这段时间的 PAHs 浓度也呈现了不断下降的趋势.然而 2003 年秋季 11-06、11-07 的 2d 降水没有使 PAHs 浓度有明显下

降,推测可能是进入秋冬季节,部分地区开始采暖使得 PAHs 浓度逐渐增加的缘故.

通过上述分析可以看出降水可以很大程度降低大气颗粒物中 PAHs 浓度,降水对大气颗粒物的淋洗作用直接而迅速.

2.3.2 气温的影响

有文献报道^[15],分子量在 128 ~ 178 的 PAHs 在颗粒物中的浓度与温度无相关性,而分子量在 202 ~ 278 的 PAHs 和总 PAHs 具有相似的变化规律,与温度呈现为弱的相关性.在本研究中取菲 (Phe, MW = 178),三亚苯 (Tl, MW = 228),苯并 (a) 芘 (BaP, MW = 252),以及总 PAHs 为对象考察其与温度的关系(图 6 和图 7).

首先将采暖期与非采暖期的样品分开,考虑秋、冬 2 个季节 PAHs 随气温的变化,选择秋季是因为数据较多,温度稳定且降水较少,能较好地反映气温单一因素的影响.

从图 6 中可以看出,秋季的几种 PAHs 和温度有很好的负相关性,随温度的增加而浓度降低.检测出的 15 种 PAHs 中,除 Ind 和 Cor 外,与温度的相

关系数的平方在 0.61 到 0.90 之间,Ind 和 Cor 去掉 浓度异常小的 11-08 点后, R^2 也达到 0.80 以上.

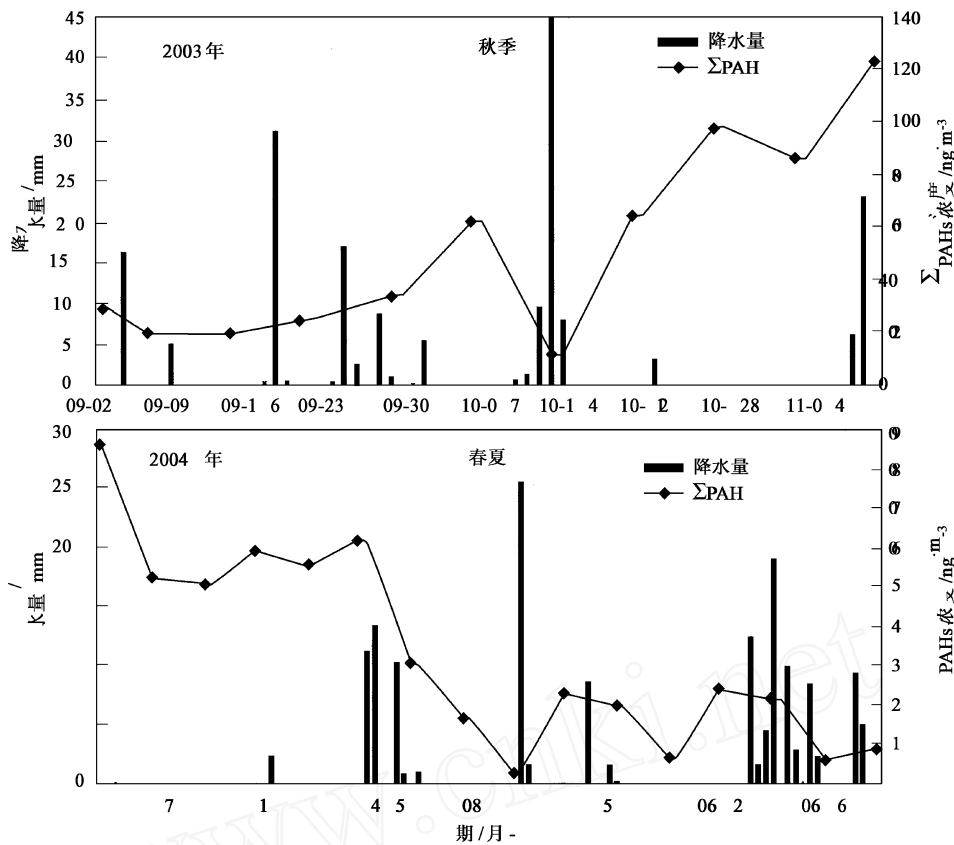


图 5 PAHs 总浓度与降水量的关系

Fig. 5 Relationship between PAHs concentrations and precipitation

而对于采暖期,从图 7 看不出 PAH 浓度与温度之间的相关关系,图中未列出的其它 PAH 也有类似的情况.采暖期和非采暖期 PAHs 与温度的关系差别甚大,主要原因可能是采暖期的排放量远大于非采暖期,因此温度影响的因素要相对弱一些;另外从后面的分析可以看到采暖期 PAHs 浓度受风速的影响较强;而且这个时期会有较多的特殊天气状况,如沙尘暴、逆温层的形成,这些因素在分析温度影响时并没有排除,故得到的结果并不能完全反映温度与浓度的关系.

2.3.3 风速的影响

一般来说,较大的风速对污染物浓度的影响主要在于产生的大气水平混合可对污染物的浓度起到稀释作用,而较低的风速则有利于污染物的积累.分别考虑采暖期(冬季)和非采暖期(其他 3 个季节)的情况.为了消除降水和温度的影响,将受降水影响较大的样品,采暖期将平均气温高于 5 所采的样品以及非采暖期低于 9 所采的样品均排除.分别将非采暖期和采暖期中各环数的 PAHs 对风速作图,

见图 8.对于非采暖期,关系不明显,在风速 2.5m/s 附近似乎有一个极低值;对于采暖期,则有较明显的负相关关系.

进一步分析,将风速分成若干等级,可以使浓度与风速的关系更加清晰,如表 2、表 3 所示.

表 2 非采暖期风速与 PAHs 浓度的关系

Table 2 Relation between PAH concentrations and wind speed in no-heating period

风速等级 / m s ⁻¹	PAHs 浓度/ ng · m ⁻³				
	3 环平均	4 环平均	5 环平均	6 环平均	7 环平均
v ≤ 2	0.63	1.45	3.01	3.82	3.48
2 < v ≤ 3	0.89	1.95	3.25	3.63	2.59
3 < v ≤ 4	1.12	1.86	3.15	2.86	1.09

从表 2 中可以看到,低环的 PAHs 浓度随风速水平增加而增加,4、5 环的 PAHs 浓度变化不大,而 6、7 环高环数的 PAHs 随风速水平的增加而浓度下降;而表 3 中所显示的采暖期各环数的 PAHs 浓度则都随风速水平增加而下降.

在非采暖期,平均气温较高,低环 PAHs 很大一部分以气相存在,导致所采集到的颗粒物样品中低

表 3 采暖期风速与 PAHs 浓度的关系

Table 3 Relation between PAH concentrations
and wind speed in heating period

风速等级 / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	PAHs 浓度/ $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$				
	3 环平均	4 环平均	5 环平均	6 环平均	7 环平均
$v \leq 1$	6.02	45.02	33.61	27.49	8.83
$1 < v \leq 2$	4.57	41.53	29.29	25.60	8.71
$2 < v \leq 3$	3.93	28.03	19.68	16.59	5.41
$3 < v \leq 4$	4.61	23.36	15.97	12.66	3.88
$4 < v \leq 6$	3.29	14.02	9.79	7.46	2.00

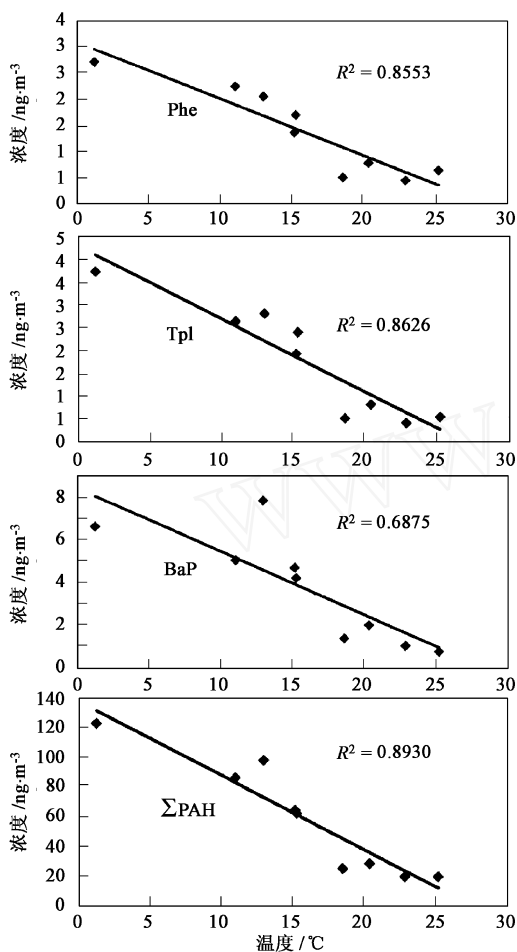


图 6 PAHs 浓度与温度的关系(秋季)

Fig. 6 Relation between PAHs concentrations
and temperature (Autumn)

环数 PAHs 浓度较低,而且受温度的影响较大,所以其与风速的关系并没有好的代表性.而能够在颗粒物中存在的高环数的 PAHs 就反映出浓度随风速水平增加而减小的关系,在平均气温较低的采暖期也是如此.另外在采暖期各地区取暖情况的差异也造成了 PAHs 浓度的差异,因此风速对其浓度的变化影响较大.

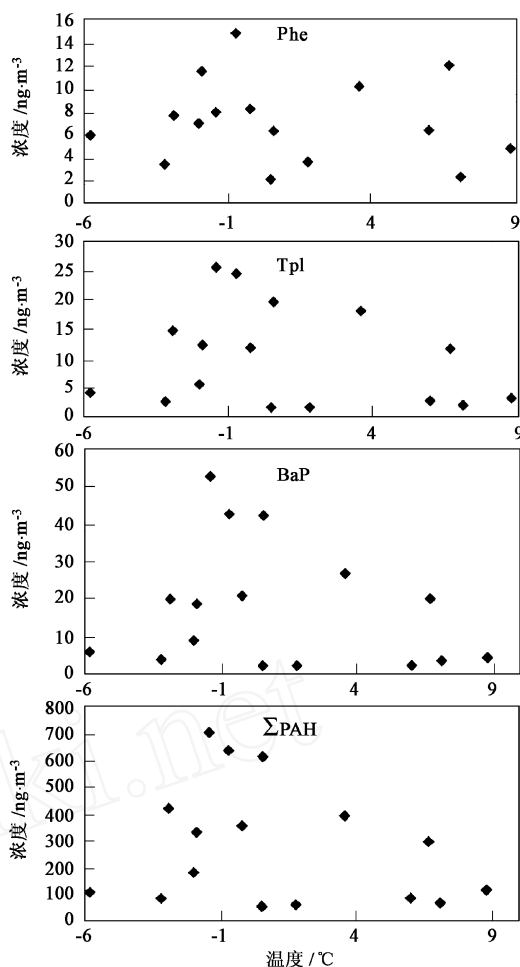


图 7 PAHs 浓度与温度的关系(冬季)

Fig. 7 Relation between PAHs concentrations and temperature (winter)

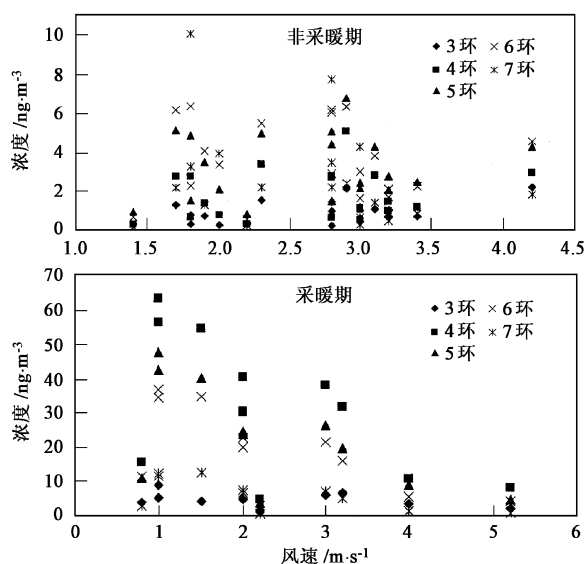


图 8 采暖期和非采暖期不同环数 PAHs 与风速的关系

Fig. 8 Relation between different rings of PAHs and wind
speed in heating and non-heating period

总结 3 种气象条件对 PAHs 的影响,各季节的降水可以明显降低 PAHs 的浓度;温度对于非采暖期的 PAHs 有负相关关系,在采暖期温度和 PAHs 没有明显的相关关系;而非采暖期中 PAHs 浓度与风速水平的关系比较复杂,3 环的 PAHs 浓度随风速水平增加而增加,4、5 环的 PAHs 浓度变化不大,6、7 环高环数的 PAHs 随风速水平的增加而浓度下降,采暖期风速水平越高,PAHs 浓度越低。

3 结论

(1) 检测出 15 种 3~7 环 PAHs,其中以 4~5 环为主,占总比例的 65%~84%;整个采样期内

$\sum$ PAHs 浓度及 BaP 的最大值分别达到 705 ng/m³ 和 52 ng/m³;春夏秋冬 4 季的 BaP 平均浓度为 2.8 ng/m³,0.23 ng/m³,3.3 ng/m³,16 ng/m³,除了夏季的其他季节 BaP 浓度都超过了 WHO 的推荐限值;

$\sum$ PAHs 和 BaP 相关性很好,采暖期和非采暖期的相关系数平方分别达到 0.98 和 0.82。

(2) 影响 PAHs 浓度的气候条件主要有降水、气温和风速 3 项。降水可以很大程度降低 PAHs 的浓度;非采暖期的 PAHs 浓度与温度有很好的相关性,随温度的升高而浓度降低,而采暖期的 PAHs 浓度与温度没有明显的相关性;非采暖期低环的 PAHs 浓度随风速水平增加而增加,4、5 环的 PAHs 浓度变化不大,6、7 环高环数的 PAHs 随风速水平的增加而浓度下降,采暖期随风速水平的升高而减小。

参考文献:

- [1] Panther B C, Hooper M A, Tapper N J. A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments[J]. *Atmos. Environ.*, 1999, 33(24-25): 4087~4099.
- [2] Mantis J, Chaloulakou A, Samara C. PM₁₀-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the greater area of Athens, Greece[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(5): 593~604.
- [3] Finizio A, Mackay D, Bidleman T, *et al.* Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols[J]. *Atmos. Environ.*, 1997, 31(15): 2289~2296.
- [4] Paasivirta J, Sinkkonen S, Mikkelsen P, *et al.* Estimation of vapor pressures, solubilities and Henry's law constants of selected persistent organic pollutants as functions of temperature[J]. *Chemosphere*, 1999, 39(5): 811~832.
- [5] Park S S, Kim Y J. Source contributions to fine particulate matter in an urban atmosphere[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(2): 217~226.
- [6] Harrison Roy M, Smith D J T, Luhana L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U. K. [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(3): 825~832.
- [7] 吴水平, 兰天, 左谦. 天津武清大气颗粒物中 PAHs 的污染特征和来源[J]. *农业环境科学学报*, 2004, 23(6): 1106~1109.
- [8] 曾凡刚, 王关玉, 田健, 等. 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[J]. *环境科学学报*, 2002, 22(3): 284~288.
- [9] 张逸, 陈永桥, 张晓山. 北京市不同区域采暖期大气颗粒物中多环芳烃的分布特征[J]. *环境化学*, 2004, 23(6): 681~685.
- [10] 王玉平, 王莉. 沈阳市空气中 PAH 的污染及其粒径分布[J]. *中国环境监测*, 1990, 6(5): 42~46.
- [11] 彭林, 陈名梁, 张春梅. 兰州市大气飘尘中多环芳烃分布及来源识别[J]. *太原理工大学学报*, 2000, 31(2): 126~128.
- [12] 祁士华, 王新明, 傅家谟, 等. 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*, 2000, 29(4): 337~342.
- [13] 毕新慧, 盛国英, 谭吉华, 等. 多环芳烃 (PAHs) 在大气中的相分布[J]. *环境科学学报*, 2004, 24(1): 101~106.
- [14] Roger Roussel, Michel Allaire, Rserge Frai. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at a point source of emissions. Part A: Identification and determination of polycyclic aromatic compounds in airborne particulate matter near a Horizontal Stud Soderberg plant [J]. *Air Waste Manage Assoc.*, 1992, 42(12): 1609~1613.
- [15] 李军, 张干, 祁士华. 广州市大气中多环芳烃分布特征、季节变化及其影响因素[J]. *环境科学学报*, 2004, 25(3): 7~13.