

北京大气中 BTEX 的观测分析与研究

徐新, 王跃思*, 刘广仁, 孙扬, 王迎红

(中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

摘要: 采用二步深冷浓缩与气相色谱/质谱联用对北京大气中的苯类物质(BTEX)进行了长期连续观测. 最近 4 年观测数据表明: 日变化有双峰和 3 峰变化, 冬、春季呈现与交通高峰期吻合的双峰变化, 即上午 08:00 至 10:00 和下午 17:00 前后各出现一个高值; 秋季日变化中, 夜间 22:00 出现第 3 峰值; 夏季日变化呈 3 峰型, 最大峰值在正午前后. 2000~2002 年 BTEX 月平均总浓度为 $(44.1 \pm 24.5) \text{ nmol/mol}$ (碳单位), 季变化峰值出现在夏季. 年际变化趋势中, 北京大气 BTEX 的总平均浓度从 1999 年到 2002 年大幅度下降.

关键词: 二步深冷浓缩; 气相色谱/质谱联用; 苯类物质; 日变化; 季变化; 年际变化

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)03-0014-05

Measurement and Study on the Atmospheric Trace BTEX in Beijing

XU Xin, WANG Yue-si, LIU Guang-ren, SUN Yang, WANG Ying-hong

(Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: Atmospheric trace BTEX in Beijing was observed by a gas chromatography/mass spectrometry in the latest 4 years. The diurnal, lunar and annual concentration variations of these pollutants were reported. In winter and spring, the diurnal profiles exhibited two peak values corresponding to the daily rush hours 08:00~10:00am and 17:00pm; in autumn, there was the third peak value in the night at 22:00; the highest concentration of BTEX in summer appeared in the midday and totally three daily maxima were in the sampled day. In the lunar variation of the BTEX from 2000 to 2002, the average concentration was about $(44.1 \pm 24.5) \text{ nmol/mol}$ (C unit), and the seasonal maximum value appeared in summer. The trend of BTEX was decreased greatly from 1999 to 2002.

Key words: two step cryofocuses; GC/MS; BTEX; diurnal variation; seasonal variation; annual variation

苯类芳香族化合物对健康有着潜在的危险性和致癌性^[1~3]. 随着工业和城市的发展, 苯系物的应用将越来越广, 空气中的苯系物浓度将有所增高^[4]. 对 50 种痕量有机污染物 5 年的监测分析结果表明, 北京大气挥发性有机物(VOCs)中苯、甲苯、乙苯和二甲苯等苯类物质(BTEX)含量最高^[5]. BTEX 属于非甲烷烃, 除了对人体的直接侵害外, 还具有较高的光化学反应活性^[6], 在太阳辐射作用下可提供烃类过氧自由基形成有害的光化学烟雾^[7]. 它不仅是大气中 O_3 的前体物, 同时也是气溶胶粒子的前体物, 是导致大气二次污染的重要因素之一. BTEX 来源复杂^[8], 化石燃料、机动车尾气及某些工业过程是其主要来源^[9]. BTEX 中苯与甲苯的比值被认为是识别机动车尾气对空气中碳氢化合物贡献的重要指标^[10]; 另外, 间对二甲苯和乙苯的比值也可用来估测大气中碳氢化合物寿命^[11].

BTEX 的大气含量在 10^{-9} mol/mol 量级, 监测十分困难, 国内外对其长期观测研究的资料非常有限. 本文采用了二步深冷浓缩^[12]与气相色谱/质谱联用技术对大气中 BTEX 进行了长期监测, 试图了解 BTEX 在北京大气中的浓度、变化规律以及长期

变化趋势, 为政府部门制定调控措施奠定科学基础. 对观测系统最大的改进是通过二步深冷冻浓缩系统大大增加了进样量, 从而将 GC/MS 的检测限从 10^{-6} 相对降低到 10^{-12} 量级^[13].

1 实验部分

1.1 仪器及配件

气相色谱/质谱联用仪器 (HP5890II/GC/5972 MSD, Agilent 公司); 二步深冷浓缩进样系统 (经过改进的美国 Tekmar 公司产品); 自制自动累积式大气样品采集器, 其配件有: 两通和三通电磁阀 (荷兰 VERSA 公司), 六通进样阀 (美国 VICI 公司), 除水管和抽气泵 (美国杜邦公司和 GAST 公司), 压力和流量调节阀 (美国 NUPRO 公司产品). 不锈钢采样钢瓶, 容积 1000 cm^3 , 最大承载压力 200 kPa (美国 Entech 公司); 容积 0.1 m^3 的液氮罐 1

收稿日期: 2003-06-22; 修订日期: 2003-11-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40222202); 中科院优秀博士论文基金和中科院知识创新工程重大项目 (KZCX1-SW-01)

作者简介: 徐新 (1976~), 女, 北京市人, 硕士研究生, 主要研究方向为大气化学.

* 通讯联系人

个;1000cm³和500m³玻璃钢进样注射器各一个(澳大利亚SGE公司);高纯氮气(纯度99.999%),氢气(纯度99.999%),含BTEX等39种目标化合物的TO-14标气(美国国家标准物质中心NIST认可,Scott公司生产)。

1.2 采样方法

使用自制累积式大气样品采集器自动采集样品。室外大气由抽气泵(5000cm³·min⁻¹)吸入室内混气系统,再通过采气泵(100cm³·min⁻¹)将不同时刻的大气分别压入不同钢瓶中。采样地点设在北京西北郊中科院大气物理研究所CERN中心实验楼二层顶15m高。采样方式分2种:每周4下午14:00采集2个平行样品,分析结果的数值平均代表本周平均浓度水平;选择当季典型天气(晴,风力<3),每2h采样分析以获得日变化趋势结果。

1.3 二步深冷浓缩、气相色谱/质谱的分析条件

二步深冷浓缩器:冷阱(Trap)初步冷冻浓缩温度:-165℃,解析温度240℃,时间4min。深冷聚焦(Cryo Focus Intelligent Interface-CFII)接口:冷冻浓缩温度-150℃,进样温度240℃,进样时间1min;氮载气流量:40cm³·min⁻¹;氢载气流量:1.6cm³·min⁻¹;样品气浓缩速率:80cm³·min⁻¹。

HP5890IIGC条件:采用PONA柱规格50m×0.2mm×0.5μm的毛细管色谱;GC柱箱采取3级程序升温:0℃,保留1min;10℃·min⁻¹升温速率至100℃,保留1min;5℃·min⁻¹升温速率至150℃;12℃·min⁻¹升温至280℃,全过程运行33min左右完成对大气样品的分析。高纯氦气(99.999%)作载气,首先经过HP-220型He纯化过滤器(VICI公司)纯化,纯度达99.9999%以上。柱前压稳定在241kPa(0℃时柱流量为1.6cm³·min⁻¹)。色谱和质谱的接口采用直接导入型接口(Direct coupling),接口温度:290℃。

HP5972MSD的条件:离子源温度为180℃;电离方式:电子轰击(EI),电离能:70eV,电子倍增器电压:2294V(自调);采用全扫描方式,参数为:0~17min,m/z扫描范围为35~180amu;17~33min,m/z扫描范围为45~200amu。

1.4 定性定量分析方法

(1)定性分析方法 利用标准质谱库(NIST98)、标准物质保留时间双重条件进行定性分析。首先用NIST标准质谱图(约130000张标准物质质谱图)微机自动检索选定匹配度大于80%的化合物;而后根据在同样实验条件下分析含有目标物

的混合标气,通过保留时间的检索结果对比确定未知物。本文所确定的目标化合物与标气中的目标化合物质谱图吻合程度超过90%,保留时间(RT)窗口阈值小于30s,定性准确率接近100%。

(2)定量分析方法 相同实验条件下,将TO-14标气配制成一系列浓度梯度的工作标气进行分析测试,建立外标工作曲线。大气样品的浓度均在外标曲线的线性响应范围之内(5×10⁻⁹~100×10⁻⁹mol/mol)。表1列出了本文所讨论全部化合物的浓度与峰面积的线性响应,拟合系数均达到r²>0.98的要求。

表1 BTEX的外标线性响应¹⁾

Table 1 Calibration curve of BTEX

编号	化合物名称	线性回归方程	r ²
1	苯	$c = 4.01 \times 10^4 A - 1.21 \times 10^5$	0.999
2	甲苯	$c = 5.14 \times 10^4 A - 7.66 \times 10^5$	0.994
3	乙苯	$c = 6.92 \times 10^4 A - 1.78 \times 10^6$	0.983
4	间(对)二甲苯	$c = 1.05 \times 10^5 A - 2.87 \times 10^6$	0.983
5	邻二甲苯	$c = 5.37 \times 10^4 A - 1.46 \times 10^6$	0.980

1) c为浓度(10⁻⁹mol/mol);A为化合物相应的峰面积;r²为拟合系数

2 结果与讨论

2.1 日变化

本文的典型日变化采样日期为:秋季2001-11-14(非采暖期);冬季2002-11-21(采暖期);春季2000-04-30;夏季2002-08-20。天气状况均为晴,风力<3级。图1列出了以上代表4季的日变化趋势图。

采样当天大气中BTEX日变化呈双峰或3峰型。春、秋、冬季在上午08:00~10:00和下午17:00左右出现峰值,秋季夜晚的22:00仍有一峰值。夏季的3峰主要出现在中午12:00~16:00和晚上22:00前后及清晨的峰值。BTEX总浓度及各化合物的相对百分比见表2。

如文献[14]所述,影响日变化形式主要因素有:污染源状况和大气稳定度^[15]。城市地区交通污染是污染源的主要代表。BTEX类物质是与机动车活动密切相关的物种,它们的浓度大小取决于汽车尾气的排放^[16]。图1中春秋冬季BTEX的浓度峰值基本与交通高峰时间吻合,最大峰值出现在上午10:00和下午18:00左右。夏季日变化趋势中最大峰值在正午左右出现,推测造成这一现象的主要因素是气温升高造成的汽油挥发。另外,夜间大气边界层相对稳定,当有污染源排放时,污染物不易扩散会出现浓度峰值。秋、夏季22:00出现峰值可能与白天排放的污染物在夜间稳定的逆温层中积累有关。

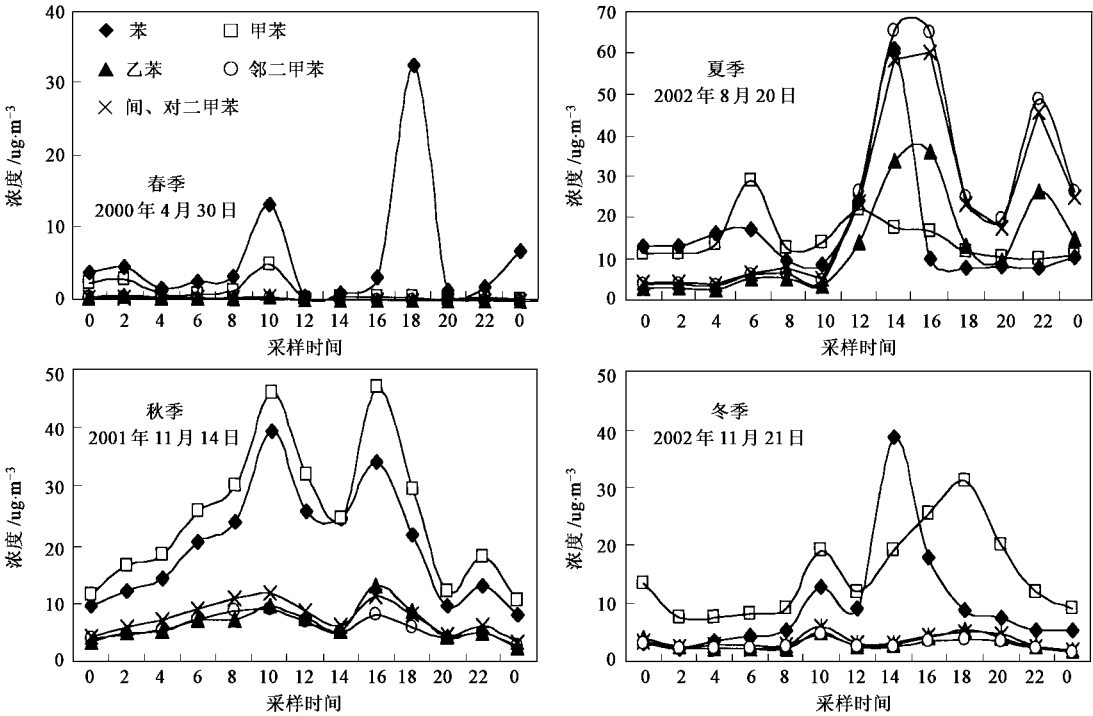


图 1 BTEX日变化

Fig.1 Diurnal variation of BTEX

表 2 BTEX日变化平均浓度

Table 2 Diurnal average concentration of BTEX

采样季节	BTEX/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	苯/BTEX	甲苯/BTEX	乙苯/BTEX	间(对)二甲苯/BTEX	邻二甲苯/BTEX	苯/甲苯
秋	64.4	0.31	0.38	0.10	0.12	0.09	0.80
冬	34.0	0.28	0.44	0.09	0.10	0.08	0.64
春	7.4	0.79	0.16	0.02	0.02	0.01	5.05
夏	89.0	0.18	0.16	0.15	0.25	0.26	1.09

从苯与甲苯的比值(见表 2)分析,秋季、夏季苯与甲苯比值接近于 1,两者有基本相同的污染来源;但在冬季苯的浓度低于甲苯,而春季相反,苯的浓度大大超出甲苯浓度,说明可能有工业源、自然源或煤燃烧等其它因素造成浓度差异。

2.2 季节变化

BTEX的月平均浓度是由 2000 到 2002 年每年 52 个周样采样的平均值得到。季节变化中春季采用 3、4、5 月数值平均;夏季采用 6、7、8 月均值;秋季采用 9、10、11 月均值;冬季采用 12、1、2 月均值^[17]。

苯、甲苯、乙苯、二甲苯各月份浓度变化见图 2。可以看出,苯的平均浓度最高(7.5 ± 1.9) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;甲苯为(6.0 ± 1.9) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;二甲苯和乙苯分别为(3.4 ± 1.6) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和(2.4 ± 1.0) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。苯与甲苯浓度比的变化范围也不大(0.4~3.2)。

从季节平均变化趋势(图 3)上看,北京大气中

的 BTEX 在夏季出现峰值,浓度最高值达到(56.2 ± 32.5) nmol/mol (已换算碳含量^[8]);全年中浓度最低值出现在春季(33.3 ± 19.3) nmol/mol ;年平均值约为(44.1 ± 24.5) nmol/mol 。

芳香族化合物的汇主要是在大气中与羟基(OH)自由基的光化学反应^[6,8],而主要的源是汽油挥发、汽车尾气和冬季取暖燃煤废气^[5]。经分析,BTEX 在夏季出现峰值主要是由于源的增强,如加油站、汽车油箱的汽油挥发。冬季 BTEX 并未出现峰值反而呈现下降趋势,估计气温降低限制了挥发源的挥发。1995~1996 年的数据结果表明,BTEX 在冬季出现峰值^[1]是大量燃煤造成的面源排放所致。而自从 1998 年 12 月至 2000 年 10 月北京市政府陆续采取了 4 期控制大气污染的紧急措施^[18],实施了冬季供暖使用优质煤、天然气替代低质燃料煤、集中供热高排高放等措施,大大降低了包括 BTEX

在内的大气污染物在人为活动最重要层面——近地层的积累.就目前的 BTEX 数据分析结果来看,近 2 年北京大气的 BTEX 污染来源并非以燃煤为主控

因子,主要因子可能是汽油挥发和汽车尾气排放.确定结论仍需进一步观测实验与源因子分析研究后才能给出.

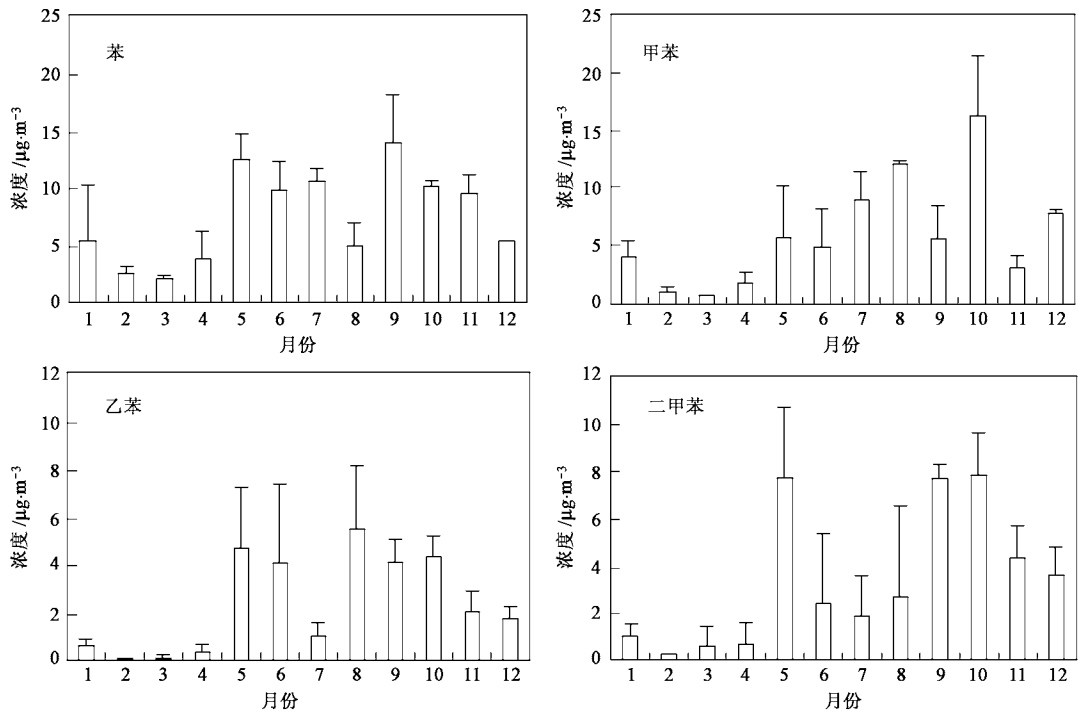


图 2 BTEX 各化合物月变化趋势

Fig.2 Lunar variation of BTEX

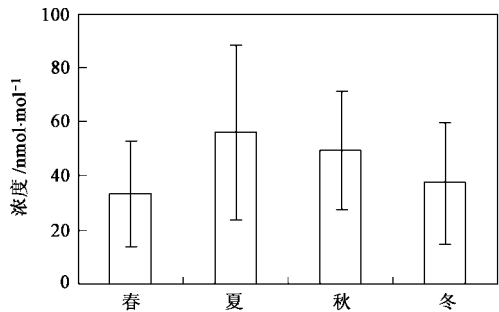


图 3 BTEX 季节变化趋势

Fig.3 Seasonal variation of BTEX

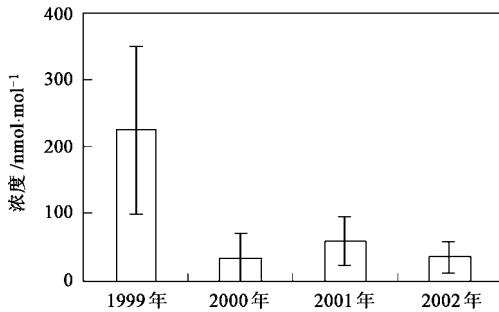


图 4 BTEX 年变化趋势比较

Fig.4 Annual variation of BTEX

2.3 年际增长

图 4 为北京市大气中 BTEX 总量的年变化趋势.1999 年浓度高达(224.8 ±58.6) nmol/ mol.自 1999 年后,BTEX 的年平均量明显下降,而 2000 年到 2002 年均值量变化平稳,平均浓度基本保持在 (45.5 ±17.9) nmol/ mol.2000 年与 1999 年同期相比降低了 80 %左右.2001 年与同期的 2000 年浓度相比略有抬升,达到 (60.6 ±28.0) nmol/ mol.而 2002 年又有所下降,相当于 (36.8 ±14.2) nmol/ mol.

分析 1999 年 BTEX 浓度格外高的原因在于:使用无铅汽油的机动车若没有安装三元催化器则会排放出更多的芳香组化合物^[10].但 2000 年以后,随着环保法规的贯彻实施,污染状况有较大改善.同时,由于经济的发展和人口的膨胀,城市迅速扩张,机动车保有量也飞速增加,使得汽车尾气、汽油挥发等大气污染源的影响占到相当比例.2000 ~ 2002 年 BTEX 总量的平缓波动,也正说明了经济、环保、人口等等诸多因素共同影响着北京市的大气状况.

3 结论

(1) 采用 HP5890II GC/5972 MSD 与二步深冷浓缩进样系统联用技术进行分析,检测限从 10^{-6} 相对降低到 10^{-12} 量级,方法适用于对大气样品中的苯、甲苯、乙苯、二甲苯等 BTEX 类物质进行分析,线性响应范围符合实验设计要求。

(2) BTEX 日变化在秋冬春季呈现明显的双峰或 3 峰形式,交通污染源及边界层大气稳定状况基本可解释上述日变化形式;而夏季由于汽油挥发的强烈影响,BTEX 浓度最大值出现在中午前后。夏、秋季苯/甲苯变化率接近于 1,说明它们有相同的污染来源;而冬、春季污染来源有所不同。

(3) 大气中的 BTEX 在夏季达到峰值(56.2 ± 32.5) nmol/mol,其主要决定因子是源的作用,即汽油挥发;冬季浓度峰值并没有呈现较高值,可能与近几年北京市集中对冬季污染来源控制管理的大气治理措施初见成效有关。

(4) BTEX 1999~2002 年的年际变化总体呈下降趋势,尤其是 2000 年比 1999 年的下降幅度达到 80%,说明了北京市的环保政策法规实施的持续性和有效性。最近 3 年 BTEX 浓度变化幅度较大又显示出影响因素的复杂性。

致谢:感谢王明星和张文研究员在本文撰写过程中给予的指导,同时感谢大气物理研究所 LAPC325 m 气象塔维护组成员在架设自动观测系统过程中给予的技术支持。

参考文献:

- [1] Christensen C S, Palmgren H Skov F. C5~C8 non-methane hydrocarbon measurements in Copenhagen: concentrations, sources and emission estimates[J]. The Science of the Total Environment, 1999, 5: 163~171.
- [2] Elson Derek. Smog Alert - Managing Urban Air Quality[M].

London: Earthscan Publication Ltd, 1996. 50~100.

- [3] Read R, Read C. Breathing can be hazardous to your health[J]. New Scientist, 1991, 23(2): 34~37.
- [4] 郭少为,吴文权.城市居住区空气中苯系物的测定来源分析[J].城市环境与城市生态,1996,9(3): 26~29.
- [5] 王跃思.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[J].气候与环境研究, 2000, 5(1): 13~19.
- [6] Seinfeld John H, Pandis Spyros N. Atmospheric chemical and physics: From air pollution to climate change[M]. A Wiley-Interscience Publication, 1997. 277~282.
- [7] 籍伟.关于环境中非甲烷烃的表征与标准的探讨[J].抚顺石油化工研究院院报,1994,7(3): 63~69.
- [8] 唐孝炎.大气环境化学[M].北京:高等教育出版社,1989. 48~53.
- [9] Ferrai C P, Kaluzny P, Roche A, et al. Aromatic Hydrocarbons and Aldehydes in the Atmosphere of Grenoble [J]. France Chemistry, 1998, 37(8): 1587~1601.
- [10] Ivan L Gee, Christopher J Sollars. Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities[J]. Chemistry, 1998, 36(11): 2497~2506.
- [11] Nelson P F, Quigley S M. The m, p, xylenes: ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres[J]. Atmospheric Environment, 1983, 17(3): 659~662.
- [12] 陈清美,王跃思.大气中痕量烯烃的观测和分析[J].中国环境科学,2002,22(5): 442~446.
- [13] 王跃思,王明星,刘广仁等.大气中痕量有机物的 GC/MS 分析与研究[J].质谱学报,1996,17(4): 25~33.
- [14] 张传秀.浅谈大气中污染物浓度的时空分布[J].上海有色金属,1994,15(4): 239~244.
- [15] 杨贤为,叶殿秀,马天健.北京地区冬、春季节大气稳定度演变特征[J].气象,28(1): 43~46.
- [16] 邵敏,等.北京地区大气中非甲烷碳氢化合物(NMHC)的人为源排放特征[J].中国环境科学,1994,14(1): 6~11.
- [17] Wang Yuesi, Zhou Li, Wang Mingxin. Trend of Atmospheric Methane in Beijing[J]. Chemistry-Global Change Science, 2001, 3: 65~71.
- [18] 袁敬.北京市控制大气污染四期紧急措施环境有效性分析[J].环境科学,2002,23(3): 9~13.