

全二维气相色谱法测定北京交通干道大气中芳香烃

毛婷, 徐晓斌*, 王瑛

(中国气象科学研究院大气成分观测与服务中心; 中国气象局大气化学重点开放实验室, 北京 100081)

摘要: 为了更全面地获得城市大气中芳香烃的基础数据, 借助具有强大分离、检测复杂样品能力的全二维气相色谱法(GC × GC), 于2007年国庆期间对北京交通干道大气中芳香烃进行了采样分析和初步研究. 结果表明, 该方法对大气中芳香烃检测范围较一维气相色谱法宽, 可同时测定单环芳烃和部分多环芳烃, 并能将目标芳香烃更好地分离和定量. 观测期间, 在北京交通干道大气中检测出30多种芳香烃, 其中, 单环芳烃平均浓度为 $0.75 \times 10^{-9} \sim 24.64 \times 10^{-9}$ C(碳单位体积比), 甲苯浓度最高, 间、对二甲苯与乙苯浓度次之; 多环芳烃平均浓度为 $0.03 \times 10^{-9} \sim 2.28 \times 10^{-9}$ C, 萘浓度最高, 2-甲基萘、4-甲基联苯浓度次之; 四环以上的稠环芳烃则没有检出. 芳香烃浓度变化明显受天气因素影响. 高碳数芳香烃之间相关性很高, 而苯、甲苯与高碳数的芳香烃相关性较差, 表明两者可能受汽车尾气和汽油挥发之外的其它源的显著影响.

关键词: 全二维气相色谱法(GC × GC); 芳香烃; 交通干道; 北京市; 气象因素

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-2845-07

GC × GC Measurements of Atmospheric Aromatic Compounds near a Busy High-speed Road in Beijing

MAO Ting, XU Xiao-bin, WANG Ying

(Key Laboratory for Atmospheric Chemistry, China Meteorological Administration, Centre for Atmosphere Watch and Services, Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC) is a powerful instrumental tool often used to analyze complex mixtures. An optimized GC × GC method had been applied to the quantitative analysis of aromatic compounds in air samples collected near a busy high-speed road in Beijing during the 2007 National Holidays. In the resulting GC × GC chromatograms, aromatic species were resolved from other compound classes and were grouped in a manner that facilitated identification and integration, showing more information of aromatic compounds compared to traditional one-dimensional GC. Totally more than 30 aromatic species were identified and quantified. The average concentrations of monocyclic aromatic compounds ranged from 0.75×10^{-9} to 24.64×10^{-9} C, with toluene having the highest concentration, followed by *m*, *p*-xylene and ethylbenzene. The average concentrations of the measured polycyclic aromatic compounds ranged from 0.03×10^{-9} to 2.28×10^{-9} C, with naphthalene having the highest concentration, followed by 2-methyl-naphthalene and 4-methyl-1,1'-biphenyl. The four-ring and higher polycyclic aromatic compounds were not detectable in the gaseous samples. The levels of aromatic compounds were significantly influenced by meteorological parameters. Benzene and toluene were poorly correlated with higher aromatic compounds though the latter compounds were highly correlated among each other, suggesting that both were significantly influenced by sources other than vehicle exhaust and gasoline evaporation.

Key words: comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC); aromatic compounds; high-speed road; Beijing City; meteorological parameters

芳香烃是一类重要的有毒有机化合物, 具有强烈的致癌性、致畸性和致突变性^[1-3], 也是 O₃、细粒子等二次污染物的重要前体物^[4-6]. 研究大气芳香烃组成、浓度分布对制定有效污染控制措施具有重要的意义. 交通相关污染源是大气中芳香烃的重要来源^[7], 无铅汽油的使用增加了世界各地大气中芳香烃含量^[8]. 汽车尾气、汽油蒸汽、液体汽油挥发出芳香烃种类繁多, 性质复杂. 分析芳香烃最常用的方法是气相色谱法和气相色谱/质谱法. 虽然已有学者运用这些方法对交通干道大气中芳香烃进行检测^[9-11], 但传统的一维气相色谱法因分离能力的限制, 在分析含有各种烃类以及含氧有机物的空气样

品时, 由于其他物质共流出引起的干扰, 一些芳香烃很难分辨或准确定量. 因此, 一维气相色谱一般只能检测出大气中苯、甲苯、乙苯和二甲苯(BTEX)和三碳烷基取代苯, 四碳以上烷基取代苯和多环芳烃同时检测的报道很少^[9-11], 不利于更全面反映大气芳香烃类物质的组成.

出现于20世纪90年代的全二维气相色谱(GC × GC)技术, 具有高灵敏度、高分离能力, 已被成功

收稿日期: 2008-11-09; 修订日期: 2009-02-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(40475046)

作者简介: 毛婷(1980~), 女, 博士, 主要研究方向为大气中挥发性有机物, E-mail: frances228@126.com

* 通讯联系人, E-mail: xuxb@cma.cma.gov.cn

地应用于分析石油、香料等样品,显示出强大的分离复杂样品的优势^[12,13].本世纪初该技术逐渐应用到大气样品检测和研究中^[14~16].例如利用 GC×GC 技术成功地对大气样品中数百种 VOCs 物质进行了定性分析^[15].为了更全面地了解我国大气挥发性有机物的种类与时空变化,本研究组首次建立了我国的大气样品 GC×GC 测量系统,并将其运用到大气样品的分离检测中.本研究介绍了 2007 年国庆期间运用这一方法对北京八达岭高速公路旁大气样品进行初步观测分析的结果.

1 材料与方法

1.1 样品采集

2007 年 10 月 1~9 日每天 18:00 在北京朝阳区建德门桥南八达岭高速公路旁 5m 处采集平行样品 2 个,具体采样地点见图 1.采样系统距地面 1.15 m.样品采集时利用流量设定为 50 mL/min 的采样泵(FLEC 1001,丹麦 CHEMATEC)将空气样品抽入充填了 Carbograph 2TD 和 5TD 这 2 种吸附剂的钝化不锈钢吸附管(Silcosteel/SafeLok,英国 Markes)中,并在吸附管进气口加装填装了无水亚硫酸钠的臭氧吸附管除去臭氧.去臭氧吸附管中同时加装了 PTFE 滤膜可除去大气中颗粒物.采样过程持续 30 min,采样体积为 1.50 L.采样结束后,迅速封紧吸附管两端,运回实验室放入冰箱待分析.采样过程中备有 2 个空白吸附管作为整个实验方法空白.



A 为采样点,地图来自 <http://ditu.google.cn/maps>

图 1 采样点位置示意

Fig.1 Location of the sampling site in Beijing City

1.2 样品分析

1.2.1 分析仪器

样品分析采用热解吸-全二维气相色谱(TD-GC×GC)系统.热解吸部分由 Unity 热解吸仪和配套的 Ultra 自动进样系统组成(英国 Markes).GC×GC 系统包括内含 2 根色谱柱的 Agilent 6890 气相色谱(GC)和一个调制器,其中,第一根色谱柱为 DB-1MS(Agilent),第二根色谱柱为 BP-20(SGE).GC 配有 2 个检测器,分别为 FID 检测器和 Agilent 5973i 质谱检测器.调制器为液氮冷喷式调制器(KT2004,美国 Zoex).色谱柱和调制器的具体参数见表 1.

表 1 色谱柱和调制器相关参数

Table 1 Experimental parameters

项目	参数
第一根色谱柱	DB-1MS (30 m×0.32 mm,膜厚 0.25 μm)
第二根色谱柱	BP-20 (1.05 m×0.1 mm,膜厚 0.1 μm)
调制器柱	100 cm×0.25 mm,膜厚 0.32 μm 脱活熔融石英管
调制器周期	6 s

1.2.2 分析条件

热解吸条件:采用两步解吸模式.首先在 300℃ 时解吸 3 min,解吸后的物质进入冷阱,在冷阱内物质在 -10℃ 停留 3 min,然后瞬间加热到 300℃ 解吸进入 GC.

程序升温:第一根色谱柱起始 30℃,停留 5 min 后以 3℃/min 的速率升到 225℃;第二根色谱柱起始 30℃,停留 5 min 以 3.3℃/min 的速率升到 245℃.载气(He)选用恒流模式,流速为 1.5 mL/min.

FID 检测器条件:温度 250℃,H₂ 流量 30 mL/min,空气流量 350 mL/min;数据采集频率 100 Hz.

MS 检测器条件:传输线温度 280℃,离子源 230℃;扫描模式为全扫描,m/z 范围 35~350 u.

调制条件:利用冷、热调制气交替调制.热调制气为加热的压缩空气,调制时间 0.3 s;冷调制气为液氮冷却的氮气,调制时间 5.7 s.

1.2.3 定性、定量及质量控制

数据的定性过程包括确定目标化合物和该化合物的保留时间.定性主要依据:①结合外标气体分析结果;②在相同色谱程序升温条件下得到的样品一维气相色谱/质谱分析鉴定结果;③国内外相关资料.

在数据的定量方面,首先利用 GC×GC 专用软件 GC Image Version1.8b6 将 FID 信号构成的色谱图转化为 GC×GC 色谱图后,进行处理,取得各物质的峰体积,然后采用外标法进行定量.标准气为以 N₂ 为底气的含 56 种 VOCs 组分混合标气(50/100×10⁻⁹ C,美

国 Scott Specialty Gases)。由于芳烃类物质碳原子在 FID 中产生信号的效率大致接近,响应也大致接近,故对标气中没有的物质,根据甲苯的相对响应因子进行定量。

以不同浓度标准气体制作工作曲线,结果表明,在选定的色谱测定条件下,各目标芳香烃化合物工作曲线的线性相关系数(R^2)均大于 0.90。对目标化合物做重现性实验结果表明,芳香烃相对标准偏差在 0.8%~56% 之间,苯等单环芳烃的相对标准偏差较小,而 1,2,4-三甲苯、菲、蒽等物质相对标准偏差较大。本方法对单环芳烃和多环芳烃的检出限范围分别为 $0.02 \times 10^{-9} \sim 0.22 \times 10^{-9}$ C(碳单位体积比,下同)和 $0.02 \times 10^{-9} \sim 0.28 \times 10^{-9}$ C。对目标芳烃作回收率实验后结果表明大多数目标化合物回收率值 $> 100\%$,平均值为 $107.8\% \pm 7.6\%$ 。对空白采样管的分析仪检出少量目标化合物,不影响实验结果。

2 结果与讨论

2.1 定性分析结果

在方法建立和优化过程中比较了 3 套不同的分离系统,最后选定了表 1 所列的分离系统。在此基础上,通过改变载气流量、恒压或恒流模式,调节程序升温参数确定了较好分离目标化合物的分析条件(见 1.2.2 节)。利用优化的分离系统和条件所得到的样品 GC $\times$ GC 色谱图见图 2。其中的每个点代表一种化合物,其颜色、色度的差别显示了浓度的差别。色谱图的水平方向代表化合物在第一维上的保留时间,显示了物质挥发性的差别;色谱图的垂直方向代表化合物在第二维方向上的保留时间,显示了物质极性的差别。图中最下方是一条清晰的正构烷烃(C7、C8、……)基线。苯(C6B)、甲苯(C7B)、乙苯和二甲苯(C8B)、三碳烷基取代苯(C9B)和四碳烷基取代苯(C10B)位于正构烷烃基线上方。萘、甲基萘(C11N)、二碳烷基取代萘(C12N)、联苯和甲基联苯位于更上的位置。三环芳烃处在最高的位置。这样整个谱图被分成了不同的区域,代表不同族的化合物,充分利用了两维空间,实现了正交分离。由于一次进样就可实现单环芳烃和部分多环芳烃的同时分离、检测,这为本项工作和其它类似研究提供了很大的便利。

GC $\times$ GC 色谱图上用矩形标出的各组物质,即 C8B、C9B、C10B、C11N 和 C12N,均成瓦片状排列,非常易于辨认。这种现象称为瓦片效应(tile effect),即相同碳数取代的芳香烃排成斜线,不同碳数取代的

芳香烃平行排列。根据此效应定性更简单、准确。在同一瓦片内极性自下而上增强。在恰当的条件下,所有族都可以呈现瓦片效应^[17],显示出 GC $\times$ GC 技术强大的分离、鉴别能力。

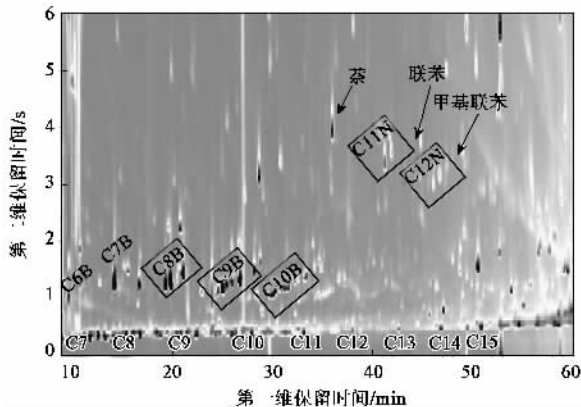


图 2 样品的全二维气相色谱图(FID 检测器检测结果)

Fig.2 GC $\times$ GC chromatogram of a roadside sample

2.2 芳香烃类物质的组成和浓度

样品中检出 30 多种芳香烃类目标化合物,包括单环芳烃和多环芳烃,既有挥发性芳烃也有半挥发性芳烃,检测范围相对较宽。对于半挥发性芳烃,本研究给出的只是气态浓度。

2.2.1 单环芳烃的组成和浓度

检出的单环芳烃主要包括苯(C6B)、甲苯(C7B)、5 种二碳烷基取代苯(C8B)、7 种三碳烷基取代苯(C9B)。需要说明的是,由于四碳烷基取代苯(C10B)和五碳烷基取代苯(C11B)同分异构体较多,难以准确将每种物质定量,但 GC $\times$ GC 可以根据瓦片状排列特征给出这类物质的总浓度。这也是该方法的优势之一。

交通干道大气样品中单环芳烃的浓度见表 2。单环芳烃中 C6B~C9B 浓度范围为 $0.75 \times 10^{-9} \sim 24.64 \times 10^{-9}$ C,其中,甲苯浓度最高,平均为 24.64×10^{-9} C,其次是间/对二甲苯和乙苯等二碳烷基苯,平均浓度分别为 13.42×10^{-9} C 和 13.11×10^{-9} C。C8B 芳香烃中,间、对二甲苯浓度最高,C9B 中,1,2,4-三甲苯浓度最高。单环芳烃的浓度和组成显示出明显的交通源特征。陆思华等^[18]对机动车排放及汽油中 VOCs 成分谱特征的研究表明,汽车尾气、汽油蒸气、液体汽油排放具有相近的排放特征,即甲苯、间/对二甲苯和 1,2,4-三甲苯的相对比例相应于同类源的其他芳香化合物出现了峰值,这与本研究结果相符。单环芳烃中 C10B 总浓度为 6.45×10^{-9} C,与苯浓度接近。C11B 总浓度较 C10B 低,为 1.81×10^{-9} C,

表 2 样品中检出的单环芳烃平均浓度

Table 2 Average concentrations of monocyclic aromatic compounds in samples

化合物名称	相对分子质量	分子式	平均浓度 $\times 10^{-9} \text{C}$
苯	78	C_6H_6	8.47 ± 3.83
甲苯	91	C_7H_8	24.64 ± 14.83
乙苯	106	C_8H_{10}	13.11 ± 8.77
间/对二甲苯	106	C_8H_{10}	13.42 ± 10.08
苯乙烯	104	C_8H_8	1.30 ± 0.88
邻二甲苯	106	C_8H_{10}	10.93 ± 7.22
异丙苯	120	C_9H_{12}	0.75 ± 0.54
丙苯	120	C_9H_{12}	3.18 ± 2.21
1-乙基四甲基苯	120	C_9H_{12}	3.95 ± 2.82
1,3,5-三甲苯	120	C_9H_{12}	3.77 ± 2.48
1-乙基二甲基苯	120	C_9H_{12}	1.02 ± 0.63
1,2,4-三甲苯	120	C_9H_{12}	7.60 ± 4.86
1,2,3-三甲苯	120	C_9H_{12}	1.26 ± 0.89
C10 苯	134	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	6.45 ± 3.39
C11 苯	148	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$	1.81 ± 0.97

但仍超过部分 C8B 和 C9B 芳烃.可见,虽然 C10B、C11B 中每一种单个物质浓度比较低,但这类物质浓度总和并不低.由于这些多取代的芳烃臭氧生成潜势也很强,这样 C10B、C11B 在臭氧和二次有机气溶胶的形成过程中也起着不可忽视的作用.较普通一维色谱,全二维色谱分析技术能够为大气中芳香烃有关大气化学研究提供更全面的信息.

图 3 将北京交通干道和城内生活区大气样品(同时期采自中国气象局院内)中 C6B、C7B、C8B、C9B、C10B、C11B 浓度在单环芳烃中的相对含量做比较.从中可见,在交通干道和生活区大气样品中 C8B 相对含量均最高,占总单环芳烃浓度的 40% 左右,其次是 C7B, 占总单环芳烃浓度的 20% 以上. C9B 相对含量也较高.交通干道大气样品中高碳数的单环芳烃(C9B、C10B、C11B)的相对含量明显高于

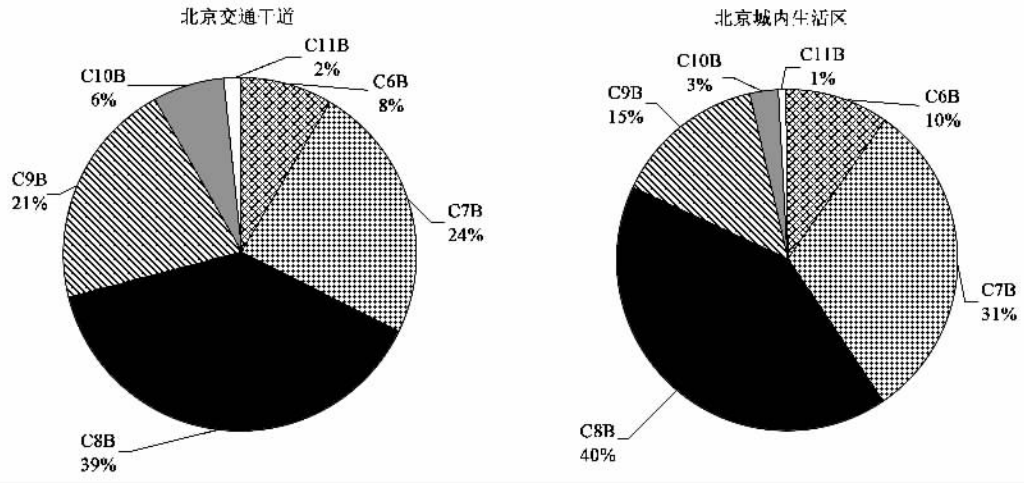


图 3 北京交通干道与北京城内生活区中单环芳烃浓度相对百分含量对比

Fig.3 Comparison of contributions of six classes to the concentration of monocyclic aromatic hydrocarbons in samples collected near a high-speed road in Beijing with samples collected in residential area in Beijing City

生活区.这可能与生活区大气样品采样点离公路较远,高碳数单环芳烃从源扩散传输到采样点过程中易发生化学反应损失有关.

表 3 将本研究中 BTEX 浓度与国内外其它城市交通干道大气中相应物质浓度进行了比较.从中可看出,本研究中苯、甲苯浓度分别比巴塞罗那交通干道旁相应物质浓度高 6 倍与 4 倍.与香港上世纪末观测结果相比,2007 年国庆期间北京交通干道的苯与前者较为接近,乙苯和二甲苯约为前者的 2 倍,但甲苯只有前者的一半左右.徐新等^[19]2001 年在与本研究采样点非常接近的地点对大气中 BTEX 进行了观测,与其结果比较,苯和甲苯当前浓度要明显低于 6a 前浓度,而乙苯和二甲苯浓度基本接近.北京交

通干道旁 BTEX 当前浓度也明显比南方城市南京、上海、广州和澳门早期的 BTEX 浓度低很多.可能原因是,这些城市的研究相对较早,当时我国在完善燃油配方结构、处理机动车尾气方面能力还较弱,因而 BTEX 排放量相对较大.而近几年来,北京加大了防治机动车尾气污染工作力度,淘汰了污染较高的 4 000 辆老旧公交车和 3 万辆不合格的出租车,更新的车辆全部达到国Ⅲ标准;环保等部门继续加强对车用燃油质量的监管.这些措施有效地降低了近年来北京市大气中 VOCs 的浓度.另一个可能原因是,国庆假期交通流量较平时有所下降,加上采样期间遇到了降雨和大风,有利于芳香烃等污染物稀释和扩散(见 2.3 节).

表 3 国内外交通干道大气中 BTEX 浓度比较

Table 3 Comparison of the concentrations of roadside ambient BTEX in different cities

采样地点	采样时间	浓度 × 10 ⁻⁹ C					文献
		苯	甲苯	乙苯	间/对二甲苯	邻二甲苯	
北京交通干道	2007-10	8.47	24.64	13.11	13.42	10.93	本研究
本研究采样点附近 1 km 处	2001-11	37.55	46.02	11.86	14.26	10.70	[19]
南京交通干道	2001-09	55.70	66.56	20.65	44.69	11.21	[9]
上海交通干道	2004-12	21.25	138.4	37.46	65.5 ¹⁾		[10]
广州道路边	1996-10 ~ 1996-11	97.1	144.1	32.9	150.9 ¹⁾		[20]
澳门道路边	1995-11	65.8	160.1	44.6	176.8 ¹⁾		[20]
香港道路边	1999-04 ~ 2000-03	9.14	53.71	5.75	7.36	5.27	[21]
巴塞罗那 1 环路附近	2004-10	1.44	6.37				[22]

1) 3 种二甲苯浓度之和

2.2.2 多环芳烃的组成和浓度

表 4 给出了检出的浓度较高具有代表性的多环芳烃: 萘、甲基萘、3 种二碳烷基取代萘; 联苯、甲基联苯、4 种三碳烷基取代萘和芴、菲、蒽等的平均浓度. 需要指出的是, 表 4 中少数二甲基和三甲基联苯只在部分样品中检出, 因此计算所得平均浓度接近相应检测限. 多环芳烃平均浓度范围为 $0.03 \times 10^{-9} \sim 2.28 \times 10^{-9}$ C, 其中, 萘浓度最高, 平均为 2.28×10^{-9} C, 2-甲基萘、4-甲基联苯次之, 平均分别为 0.93×10^{-9} C 和 0.5×10^{-9} C. 四环以上的稠环芳烃没有检出. 黄业茹等^[23]的研究表明, 多环芳烃最初在气相中生成, 随着进一步排放而冷凝, 并吸附在已有的颗粒上. 挥发性高的多环芳烃直接进入大气气相中, 最难挥发的多环芳烃在排放时便很快进行气体-颗粒物转换, 因此 2 和 3 个苯环构成的多环芳烃主要存在于气相中, 而 4 个苯环以上的多环芳烃较难在气相中检测到.

表 4 样品中检出的多环芳烃目标化合物的平均浓度

Table 4 Average concentrations of polycyclic aromatic compounds in samples

化合物名称	相对分子质量	分子式	平均浓度 × 10 ⁻⁹ C
萘	128	C ₁₀ H ₈	2.28 ± 1.96
2-甲基萘	142	C ₁₁ H ₁₀	0.93 ± 0.86
1-甲基萘	142	C ₁₁ H ₁₀	0.47 ± 0.40
联苯	154	C ₁₂ H ₁₀	0.22 ± 0.23
1-乙基萘	156	C ₁₂ H ₁₂	0.21 ± 0.20
1,7-二甲基萘	156	C ₁₂ H ₁₂	0.41 ± 0.23
1,6-二甲基萘	156	C ₁₂ H ₁₂	0.08 ± 0.06
4-甲基联苯	168	C ₁₃ H ₁₂	0.50 ± 0.45
2,3,6-三甲基联苯	170	C ₁₃ H ₁₄	0.09 ± 0.18
1,6,7-三甲基联苯	170	C ₁₃ H ₁₄	0.07 ± 0.12
1,4,6-三甲基联苯	170	C ₁₃ H ₁₄	0.07 ± 0.13
1,4,5-三甲基联苯	170	C ₁₃ H ₁₄	0.03 ± 0.05
芴	166	C ₁₃ H ₁₀	0.27 ± 0.23
菲	178	C ₁₄ H ₁₀	0.12 ± 0.11
蒽	178	C ₁₄ H ₁₀	0.25 ± 0.29

虽然相对于大气中单环芳烃, 这些多环芳烃浓度较低, 但比颗粒态上相应浓度却要高很多. 在颗粒态上这些物质的浓度一般在几个至几十个 10⁻¹² 级别^[23]. 而这些多环芳烃是一类重要的有毒有机化合物, 具有强烈的致癌性和免疫抑制毒性^[1~3]. 联苯及其衍生物, 是一类化学性质相当稳定的双苯环芳香化合物, 能够在生物和人体内积累, 对内脏和神经系统造成损害. 因此获得这些物质在大气中的浓度分布是非常重要的. 郑大威等^[24]曾对北京交通干道大气中多环芳烃浓度进行研究, 但对象是 4 环以上多环芳烃. 2~3 环多环芳烃在交通干道气相中浓度分布研究较少, 还需更多观测分析.

已有的关于交通干道大气中芳香烃的研究基本采用一维气相色谱方法, 大部分仅能给出 C9 芳香烃的浓度和相对含量, 少数研究涉及到 C10 芳香烃. 本研究借助 GC × GC 的强大分离能力, 不但给出了 C6 ~ C10 芳香烃浓度和相对含量, 还同时取得了萘类物质、联苯类物质及 3 环芳烃浓度和相对含量, 可为汽车尾气的源解析提供更多的依据.

2.3 气象条件对交通干道旁芳香烃逐日变化的影响

图 4 显示了不同单环芳烃和多环芳烃浓度及气象参数 10 月 1~9 日逐日变化形式. 从中可知, 这些单环芳烃和多环芳烃浓度逐日变化形式主要分为 3 类. 第 1 类物质浓度在 10 月 1~4 日呈上升的形式, 10 月 4 日浓度最大, 从 10 月 5 日后浓度下降, 10 月 7 日浓度达到整个过程最低值, 10 月 8 日、9 日浓度有一定幅度回升. 属于此类的物质有苯、甲苯. 第 2 类物质浓度在 10 月 3 日达到最大值后, 从 10 月 4 日开始下降, 10 月 7 日浓度达到整个过程最低值, 10 月 8 日、9 日浓度同样有一定幅度回升. 属于此类的物质有 C8 及 C9 苯和萘. 第 3 类物质浓度在 10 月 3 日达到最大值后, 10 月 4 日下降, 而 10 月 5 日浓

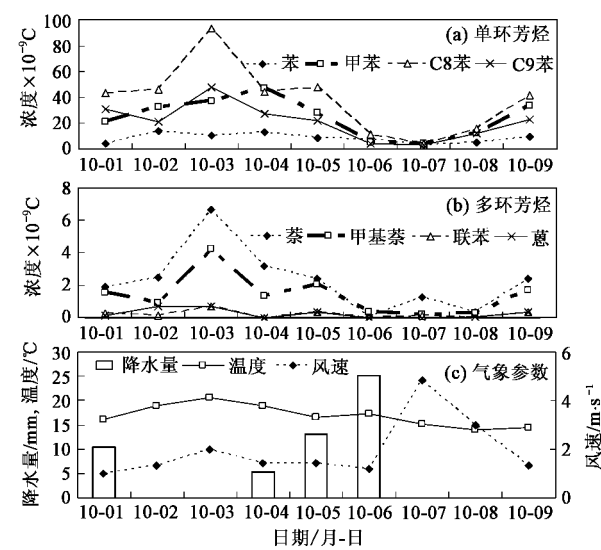


图4 北京交通干道大气中芳香烃浓度和气象参数逐日变化
Fig.4 Day-to-day variations of the concentrations of aromatic compounds in samples collected near a high-speed road in Beijing City

度有一定幅度增加后,在10月6~8日浓度下降,最后于10月9日浓度回升.甲基萘、联苯和蒽等较高环数的芳香烃属于此类.

图4还给出了10月1~9日平均温度、平均风速和降雨量.由图4(c)可见,虽然10月1日出现过降雨,10月1~3日总体天气晴朗、微风,污染物不易扩散.相应地,芳香烃浓度10月1日~3日较高,且10月3日部分物质达到整个观测期的最高浓度.10月4日晚、5日和6日均有明显降雨过程,且10月6日降雨量最大.10月7日出现大风.这些气象条件有利于大气污染物去除和稀释.在10月4~6日的降雨冲刷下,芳香烃浓度总体持续下降,尤其是较

高碳数的芳香烃,10月6日接近最低点.10月7日的大风进一步抑制了这些芳香烃浓度的回升,直至10月8日风速下降之后,各物质浓度才有所回升.可见,即使在机动车川流不息的北京交通干道旁,大气中芳香烃浓度变化受天气因素影响也较大.较大的风速对所有芳香烃有良好的扩散、稀释作用.降雨过程使较高碳数的芳香烃浓度下降更明显.这可能与降雨对较高碳数的芳香烃在气相和颗粒相分配有一定影响有关.

2.4 芳香烃相关性研究

如果2种物质具有相同类似的来源和类似的大气清除过程,则这2种物质具有好的相关性.不同VOCs相关性研究有助于这些物质的源解析^[27].表5给出了主要芳香烃浓度之间的相关系数.

从表5中可看出,除与甲苯相关性较好外,苯与其余芳香烃相关性均较差.甲苯与苯等其它各类芳香烃相关系数差别不大,均在0.7左右,相关性较好.而C8B、C9B、C10B等高碳数单环芳烃之间相关性非常好,相关系数均大于0.9.这些物质与萘、甲基萘之间相关性也较好,相关系数>0.85.萘与甲基萘之间相关性非常好,但与苯相关性很差.Villarrenaga等^[27]对西班牙拉科鲁纳市大气中苯类物质研究也表明C8B与C9B之间相关性要好于它们与甲苯之间的相关性,主要原因是甲苯受温度的影响比C8B与C9B大.这些主要的芳香烃相互之间的相关性结果还表明,高碳数的芳香烃来源较一致,而苯与甲苯可能除汽车尾气、汽油挥发外还较多地受别的来源影响.采样点高速公路旁有一家大型家俱店,可能店内大量涂料等建筑材料也对测得的苯、甲

表5 主要的芳香烃相关系数							
Table 5 Correlation coefficients between main aromatic compounds							
	苯	甲苯	C8B	C9B	C10B	萘	甲基萘
苯	1	0.78	0.52	0.40	0.39	0.48	0.32
甲苯	0.78	1	0.76	0.77	0.77	0.73	0.62
C8B	0.52	0.76	1	0.96	0.92	0.94	0.95
C9B	0.40	0.77	0.96	1	0.98	0.90	0.91
C10B	0.39	0.77	0.92	0.98	1	0.87	0.86
萘	0.48	0.73	0.94	0.90	0.87	1	0.93
甲基萘	0.32	0.62	0.95	0.91	0.86	0.93	1

苯浓度有显著贡献.

3 结论

(1)2007年国庆期间利用GC×GC方法对北京交通干道大气中芳香烃进行了分析检测,结果表明,

该方法应用于受汽车尾气等影响的复杂大气样品中芳香烃物质分离,具有灵敏、快速、操作简单等优点且检测范围明显宽于传统气相色谱.

(2)单环芳烃中C6B~C9B浓度范围为 $0.75\times 10^{-9}\sim 24.64\times 10^{-9}$ C,甲苯浓度最高,其浓度分布显

示出明显来自交通源的特征. 本研究取得的 BTEX 浓度较国内其它大城市交通干道低, 与近年来北京防治机动车尾气污染工作有效地降低了 BTEX 排放、国庆假期交通流量较平时有所下降和采样期间气象条件有利于污染物清除和稀释有关. 多环芳烃平均浓度范围为 $0.03 \times 10^{-9} \sim 2.28 \times 10^{-9}$ C, 萘浓度最高, 四环以上的稠环芳烃则没有检出. 这一结果较全面地给出了交通干道大气中芳香烃组成、浓度信息, 可为大气中芳香烃源解析提供更多依据.

(3) 北京交通干道大气中芳香烃浓度变化明显受天气因素影响, 降雨过程使较高碳数的芳香烃浓度下降更明显. 高碳数芳香烃之间相关性非常好, 而苯、甲苯与高碳数的芳香烃相关性较差, 表明除汽车尾气、汽油挥发外, 样品中苯与甲苯可能还受别的来源显著影响.

参考文献:

- [1] Boström C E, Gerde P, Hanberg A, *et al.* Cancer risk assessment, indicators and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the ambient air[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2002, **110** (3): 451-488.
- [2] Harvey R G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons[M]. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- [3] Tsai P J, Shih T S, Chen H L, *et al.* Assessing and predicting the exposures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their carcinogenic potencies from vehicle engine exhausts to highway toll station workers[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38** (2): 333-343.
- [4] Calvert J G, Atkinson R, Becker K H, *et al.* Atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons[M]. New York: Oxford University Press, 2002.
- [5] Henze D K, Seinfeld J H, Ng N L, *et al.* Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high- vs. low-yield pathways[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**: 2405-2421.
- [6] Niemeier U, Granier C, Komblueh L, *et al.* Global impact of road traffic on atmospheric chemical composition and on ozone climate forcing[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2006, **111**, D09301, doi: 10.1029/2005JD006407.
- [7] Kristensson A, Johansson C, Westerholm R, *et al.* Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38** (5): 657-673.
- [8] Kerbach R, Boughedaoui M, Bounoua L, *et al.* Ambient air pollution by aromatic hydrocarbons in Algiers [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40** (21): 3995-4003.
- [9] 苗欣, 孙成, 王禹, 等. 南京市交通干道大气环境中挥发性有机物的研究[J]. *环境保护科学*, 2003, **29** (119): 6-9.
- [10] 张爱东, 王晓燕, 修光利. 上海市交通干道空气中挥发性有机物冬季污染特征研究[J]. *环境科学与管理*, 2006, **31** (1): 54-56.
- [11] 李利荣, 吴宇峰, 时庭锐, 等. 机动车油料、尾气和天津市环境空气中挥发性有机污染物[J]. *城市环境与城市生态*, 2007, **20** (5): 14-19.
- [12] Edam R, Blomberg J, Janssen H G, *et al.* Comprehensive multi-dimensional chromatographic studies on the separation of saturated hydrocarbon ring structures in petrochemical samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, **1086** (1-2): 12-20.
- [13] Mondello L, Casillia A, Tranchida P Q, *et al.* Comprehensive two-dimensional gas chromatography in combination with rapid scanning quadrupole mass spectrometry in perfume analysis[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, **1067** (1-2): 235-243.
- [14] Lewis A C, Carslaw N, Marriott P J, *et al.* A larger pool of ozone-forming carbon compounds in urban atmospheres[J]. *Nature*, 2000, **405**: 778-781.
- [15] Xu X, Stee L L P, Williams J, *et al.* Comprehensive two-dimensional gas chromatography GC $\times$ GC measurements of volatile organic compounds in the atmosphere [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, **3**: 665-682.
- [16] Xu X, Williams J, Plass-Dülmer C, *et al.* GC $\times$ GC measurements of C7-C11 aromatic and n-alkane hydrocarbons on Crete, in air from Eastern Europe during the MINOS Campaign [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, **3**: 1461-1475.
- [17] 阮春海, 叶芬, 孔宏伟, 等. 石油样品全二维气相色谱分析的分 离特性[J]. *分析化学研究报告*, 2002, **21** (3): 332-336.
- [18] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 机动车排放及汽油中 VOCs 成分 谱特征的研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2003, **39** (4): 507-511.
- [19] 徐新, 王跃思, 刘广仁, 等. 北京大气中 BTEX 的观测分析与研 究[J]. *环境科学*, 2004, **25** (3): 14-18.
- [20] Wang X M, Sheng G Y, Fu J M, *et al.* Urban roadside aromatic hydrocarbons in three cities of the Pearl River Delta, People's Republic of China[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36** (33): 5141-5148.
- [21] Ho K F, Lee S C, Chiu G M Y. Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36** (1): 57-65.
- [22] Filella I, Peñuelas J. Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40** (40): 7752-7769.
- [23] 黄业茹, 狄一安, 施钧慧, 等. 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*, 2001, **14** (4): 4-8.
- [24] 郑大威, 方方, 郑菁英, 等. 北京市区交通干线路口大气中 PAHs 污染情况测定[J]. *北京工业大学学报*, 1997, **23** (1): 30-35.
- [25] 朱书奎, 邢钧, 吴采樱. 全二维气相色谱的原理、方法及应用概 述[J]. *分析科学学报*, 2005, **21** (3): 332-336.
- [26] 范国梁, 宋崇林, 周维义, 等. 氢火焰离子化检测器校正因子的 理论计算[J]. *分析化学*, 2002, **30** (8): 906-910.
- [27] Fernández-Villarenaga V, López-Mahía P, Muniategui-Lorenzo S, *et al.* C1 to C9 volatile organic compound measurements in urban air [J]. *Science of the Total Environment* 2004, **334-335**: 167-176.