

北京市春季不同雾霾天挥发性有机物特征研究

胡春芳, 田媛, 李科

(北京工商大学 环境科学与工程系, 北京 100048)

[摘 要]文章主要研究北京市春季不同雾霾天气对大气中挥发性有机物(VOCs)特征的影响。选取北京工商大学东校区西门作为采样点, 使用采样吸附管和大气采样器采集空气中 VOCs, 采用热脱附-气质联用仪(TDS-GC-MS)测定空气中可挥发有机物的组分。分析数据得出: 在轻度雾霾时, 检测出 12 种 VOCs, 以烷烃类化合物和烯烃类化合物为主; 在中度雾霾时, 检测出 33 种 VOCs, 其中有少量的芳香烃类化合物; 在重度雾霾时, 检测出 43 种 VOCs, 烷烃类、芳香烃类、醛类化合物所占比例较大。由此得出结论, 大气中 VOCs 的种类与雾霾污染程度($PM_{2.5}$ 浓度)有一定的关系, 严重雾霾会影响人体健康。

[关键词]雾霾; 挥发性有机物; 春季; 特征变化; $PM_{2.5}$; 北京市

[中图分类号]TQ

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2017)21-0127-02

Characteristics of Volatile Organic Compounds from Different Haze Days in Spring of Beijing

Hu Chunfang, Tian Yuan, Li Ke

(Department of Environmental Science and Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: The article studied the effects of different fog and haze on the volatile organic compounds (VOCs) in the spring of Beijing. The experiment selected the west gate of east campus in Beijing technology and Business University as the sampling point, used sample adsorption tubes and air sampler to collect VOCs in the air, and used Thermal Desorption-Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (TDS-GC-MS) to determine the component of VOCs in the air. The results showed that in mild haze, the twelve kinds of VOCs were detected, and the main compounds were alkanes and alkenes; In moderate haze, the thirty-three kinds of VOCs were detected, including a small amount of aromatic hydrocarbons; In severe haze, the forty-three kinds of VOCs were detected, the alkanes, aromatic hydrocarbons and aldehydes accounted for a larger proportion. In a word, the types of VOCs in the atmosphere were related to the atmospheric pollution concentration ($PM_{2.5}$). Serious haze will affect human's health.

Keywords: haze; volatile organic compounds; spring; change of characteristics; $PM_{2.5}$; Beijing City

大气中挥发性有机物(VOCs)是空气中多种污染物的载体^[1-3], 是大气化学过程中重要的前体物^[4], 能与大气中的羟基自由基($\cdot OH$)、氮氧化物(NO_x)等发生光化学反应, 生成对环境有害的二次有机气溶胶等物质^[5-7], 是继 NO_x 、 SO_2 及氟利昂之后, 在世界范围内越来越受到重视的污染物。VOCs 主要包括: 有机氯化物、苯系物、酮、醚、醇、酸、酯等化合物^[8-10]。人类在接触高浓度 VOCs 的过程中, 会产生不良反应, 许多呼吸道疾病、心血管疾病及癌症等都是由挥发性有机物引起的。国内外学者对 VOCs 在大气光化学反应中的作用、反应活性以及城市不同功能区中 VOCs 的分布情况、污染源解析做了大量研究^[11]。

近年来北京的环境污染日益严重, 大气污染已由早期的燃煤型污染向燃煤和机动车尾气的复合型污染转变^[12-14]。空气中 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 NO_x 和 VOCs 等污染物的浓度越来越高, 导致北京市的空气质量日渐下降, 雾霾天气出现也越来越频繁, 引起人们的广泛关注, 相关的科学研究在逐步展开^[15]。市民在这样的大气环境里进行日常的活动, 接触到大气中的 VOCs, 这些 VOCs 会对人体健康产生伤害。此外, 几乎所有的 VOCs 都能吸收地表红外线, 加剧全球变暖, 严重危害生态系统。因此探究不同雾霾天气下挥发性有机物的组分是非常有意义的。本文以北京地区春季大气环境中的挥发性有机物为研究对象, 测定不同雾霾天气状况下对 VOCs 的影响, 分析其组成类别并测定不同雾霾天气 VOCs 组分的含量, 得到不同雾霾天的 VOCs 种类及数量。

1 实验部分

1.1 样品采集

北京工商大学坐落于北京市海淀区阜成路西三环马神庙公交站附近, 交通便捷, 校区外车流量较大, 污染程度适中, 能够代表北京市大气环境的基本状况, 因此选取北京工商大学东校区西门作为采样点。

1.2 主要仪器

德国吸附老化器(GERSTEL TC 2 型)、大气采样器(GERSTEL GS 1 型)、美国 Agilent 气相色谱质谱联用仪(7890A/5975C)配套高性能的热脱附系统(TDS3)。

1.3 实验方案

采样前需对采样吸附管进行活化处理, 使用老化器在温度 330 °C, 总压 5 MPa, 分压 0.5 MPa 条件下, 活化 2 h 关闭仪器, 吸附管自然冷却(约 4 h)后, 将活化的吸附管置于低温、密闭、干

燥、无臭的容器内保存、备用。

根据环保局监测数据选定采样日期, 重度雾霾天气(2014 年 3 月 25 日和 2014 年 3 月 26 日)、中度雾霾天气(2014 年 4 月 7 日和 2014 年 4 月 8 日)、轻度雾霾天气(2014 年 5 月 7 日和 2014 年 5 月 8 日)各两天, 用 $PM_{2.5}$ 均值浓度表示, 采样时间均为 10:00~16:00, 分别进行采集。采样前, 在采样地点附近进行测量定位, 并统一采集离地面 1.5 m(即人体正常呼吸高度)处的 VOCs。采样时将大气采样器置于大气环境内, 稳定 1 h 后以 0.2 L/min 开始采样, 设定每个样品的采样时间为 2 h。采集 3 个样品作为平行样, 同时采集空气样品作为背景值, 计算时扣除环境本底值。

1.4 仪器分析条件

TDS3 热脱附系统: 以 N_2 为载气, 在 20 KPa 条件下, 先将冷阱用液氮冷却至 -120 °C, 然后在 10 min 内加热炉逐渐升温至 250 °C, 使吸附管中不同沸点的 VOCs 逐步被脱附, 并被载气携带至冷阱中富集, 脱附完成后冷阱在数秒钟内迅速升温至 260 °C, 使冷阱中富集的 VOCs 进行 2 次脱附后直接进入与质谱相连的气相色谱柱头^[16]。

GC 工作条件: DB-5Low Bleed/MS(60 m×0.25 mm×0.5 μm)色谱柱, 通过液氮脱附、采用无分流进样, 设定 He 为载气, 压力为 20 KPa。程序升温: 初始温度为 30 °C(3 min), 设定分别为 2 °C/min 升温至 100 °C(3 min), 3 °C/min 升温至 190 °C(3 min), 最后 5 °C/min 升温至 260 °C(5 min), 全程分析时间为 90 min。

MS 工作条件: EI 源, 电子能量 70 eV, 质量范围 29~350 amu, GC/MS 接口温度为 250 °C, 离子源温度为 190 °C, 发射电流 150 μA , 检出电压 350 V, 扫描速度 0.4 s/scan, 质谱扫描范围为 19~435 m/z。通过 GC/MS 分析可获得原始数据-总离子流图(TIC), 根据色谱保留时间(min)进行确认及筛选, 得到不同雾霾天气下 VOCs 的组分。当样品中所有组分均能流出色谱柱且在检测器上都能产生信号时可采用归一化法进行定量。

计算公式: 浓度(%)=该物质峰面积/样品所有气体峰面积之和

通过计算得出的只是相对比值, 代表某物质在所采得的总的气体样品中的相对百分含量, 不是在大气中的绝对浓度。

2 结果与讨论

利用气相色谱质谱法对不同雾霾天气状况下挥发性有机物进行测定, 其中, 轻度雾霾时检测出 6 类 12 种 VOCs; 中度雾霾时检

[收稿日期] 2017-08-26

[作者简介] 胡春芳(1992-), 女, 河北人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生态。

测出8类33种 VOCs; 重度雾霾时检测出8类43种 VOCs。三种天气下检出的挥发性有机物类别与数量具体情况如表1所示, 相对含量如图1所示。

表1 挥发性有机物的检测组分清单
Tab.1 Lists of volatile organic compounds

| 天气 | PM _{2.5} 均值 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) | 共检测出 物质数量 | 类别 |
|------|--|--------------|-----|
| 轻度雾霾 | 40.5 | 12 种 | 烷烃 |
| | | | 烯烃 |
| | | | 炔烃 |
| | | | 醛类 |
| | | | 酯类 |
| 中度雾霾 | 131.5 | 33 种 | 其他类 |
| | | | 烷烃 |
| | | | 烯烃 |
| | | | 炔烃 |
| | | | 芳香烃 |
| | | | 醇类 |
| | | | 醛类 |
| | | | 酯类 |
| | | | 其他类 |
| | | | 烷烃 |
| | | | 烯烃 |
| | | | 炔烃 |
| | | | 芳香烃 |
| 重度雾霾 | 300 | 43 种 | 醇类 |
| | | | 醛类 |
| | | | 酯类 |
| | | | 其他类 |
| | | | 烷烃 |
| | | | 烯烃 |
| | | | 炔烃 |
| | | | 芳香烃 |

2.1 烷烃类化合物的变化

由图1可以看出, 烷烃类轻度污染含量比中度污染略高; 中度污染时烷烃类化合物含量最低是8.525%; 重度污染时, 烷烃类物质相对含量最高, 是最主要的化合物, 其含量几乎是中度污染时的2倍。VOCs 中烷烃类主要成分是乙烷、丙烷。

2.2 烯烃类和炔烃类化合物的变化

在3种雾霾天气下, 烯烃类和炔烃类化合物的相对含量整体呈现减小趋势。烯烃类化合物在轻度污染时达到18.41%, 是所有化合物中的主要组分; 中度污染时减少至15.215%, 重度污染时, 占总量的6.85%。炔烃类物质主要成分是3-甲基-1,2-丁二烯、1,3-丁二烯。随着天气状况加重, 虽然炔烃类化合物的相对含量有所减少, 但总体来说, 其含量仍较低。轻度污染时为6.61%, 中度污染时缓慢减至4.27%, 在重度污染天气下, 炔烃类化合物含量最低, 仅占总量的1.845%。

2.3 芳香烃类化合物的变化

如图1所示, 当天气是轻度污染时, 未检测到芳香烃类化合物, 由中度污染到重度污染, 芳香烃类化合物的相对含量由2.41%大幅度增加到10.31%。可见, 雾霾越严重, PM_{2.5}的每小时浓度越高, 芳香烃类化合物的相对含量越大; 相反, 雾霾不严重, PM_{2.5}的每小时浓度越低, 芳香烃类化合物的相对含量越小。

2.4 醇类、醛类及酯类化合物的变化

醇类化合物只在重度污染和中度污染时被检出, 而轻度污染时未被检出, 中度污染的含量比重度污染高10.42%。醛类化合物在中度污染时达到最低值3.56%, 比重度污染低4.825%, 比轻度污染低3.96%。酯类化合物的变化趋势是先升高后缓慢降低, 中度污染时含量最高为9.22%, 重度污染和轻度污染含量仅相差1.475%。

2.5 其他类化合物的变化

此外还有一氧化二氮、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑、2-异丙基噻唑等其他类化合物, 随着天气情况的变化, 其含量值变化相对平稳, 总体来说相差不大。

3 结论

(1)在轻度雾霾下, 检测出烷烃类、烯烃类、炔烃类、醛类、酯类和其他类, 共12种 VOCs。大气中 VOCs 的种类和数量较少, 且这些有机物中, 芳香烃类和醇类化合物未被检出, 一些碳氢化合物是大气常规物质, 对人体并无伤害。

(2)在中度雾霾下, 检测出烷烃类、烯烃类、炔烃类、芳香烃类、醇类、醛类、酯类和其他类 VOCs。VOCs 的种类和数量较轻度雾霾而言明显上升。与此同时, 也检测出少量的芳香烃类与醛类化合物, 芳香烃类物质会损害人体的神经系统、造血系统, 有些甚至致癌。醛类物质会引起心悸、胸闷等。这说明在中度雾霾天时, 对人类的危害性有所增加。

(3)在重度雾霾下, 检测出 VOCs 的类别和轻度雾霾时相似, 但数量有所增加。检测出的烷烃类、芳香烃类、醛类化合物所占的比例较大, 当 VOCs 达到一定浓度时, 会引起头痛、恶心、呕吐等症状, 严重时甚至引发抽搐、昏迷, 伤害肝脏和神经系统, 造成记忆力减退等, 危及人类身体健康。

(4)当天大气污染程度(PM_{2.5}浓度)与大气中 VOCs 的数量有一定的关系。雾霾越严重, PM_{2.5}的每小时浓度越高, 检测出 VOCs 的数量就越多。相反, 雾霾不严重, PM_{2.5}的每小时浓度越低, 检测出 VOCs 的数量就越少。

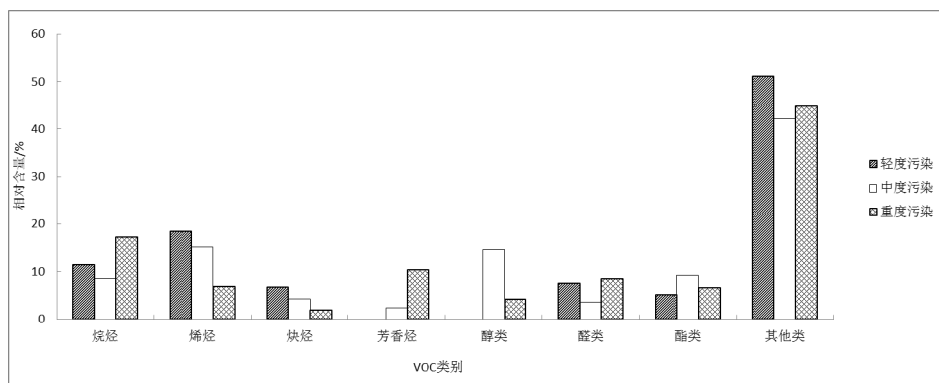


图1 3种雾霾天气下挥发性有机物类别与相对含量的关系图

Fig.1 The relationship between volatile organic compounds and relative contents in three kinds of haze weathers

参考文献

- [1]SheeY G, Al-Mansoori M H, Yaakob S, et al. Millimeter wave carrier generation based on a double-Brillouin-frequency spaced fiber laser[J]. Optics Express, 2012, 20(12): 13402-13408.
- [2]Ambrozek B, Zwarycz-Makles K. Theoretical and experimental studies of the recovery of volatile organic compounds from waste air streams in the

- thermal swing adsorption system with closed-loop regeneration of adsorbent[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 85(1): 646-654.
- [3]Vrhovsek U, Lotti C, Masuero D, et al. Quantitative metabolic profiling of grape, apple and raspberry volatile compounds(VOCs) using a GC/MS/MS method[J]. Journal of Chromatography B Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 2014, 966(S1): 132-139.

(下转第133页)

可和放电产生的和 O_3 反应产生自由基,从而降解污染物,相应的反应式如(1)~(4)所示^[11-12]。



其中, M 为 O_3 、 $\cdot OH$ 、 HO_2 、 O_3 等高活性物质。

流光放电过程中还存在光辐射和热辐射,其中短波长 UV 光也能够产生部分降解作用,热辐射也对污染物的降解存在辅助作用^[11]。因此,流光放电处理废水,是高能电子、自由基、臭氧和光、热辐射等多种因素综合作用于污染物产生的效果。由于高能电子、自由基、臭氧和光辐射作用下的化学反应速度非常快,因此,流光放电能够快速、高效处理难降解废水。

3 结论

(1)溶液的 pH 呈酸性时有利于罗丹明 B 的降解,且 pH 越低,降解效果越好;电压峰值越高,注入反应器的能量越多,处理效果越好。放电间距小,处理效果好,但间距太小时,容易出现火花放电和电弧放电,不利于污染物的降解。

(2)当 pH 约为 1、放电间距为 12 mm、电压峰值为 13.8 kV 时,经过 60 min,可将罗丹明 B 去除 90.8 %。

(3)流光放电能够产生大量的高能电子,在高能电子作用下,产生自由基、臭氧和光、热辐射,快速、高效降解污染物。

参考文献

[1]苟治铭,毛炼.难降解有机废水危害及治理技术研究进展[J].广东化工,2017,44(6):128-129.

(上接第 128 页)

[4]刘兴隆,曾立民,陆思华,等.大气中挥发性有机物在线监测系统[J].环境科学学报,2009,29(12):2471-2477.

[5]崔虎雄,吴彦名,段玉森,等.上海市浦东新区二次气溶胶生成的估算[J].环境科学,2013,34(5):2003-2009.

[6]Do D H, Langenhove H V, Chigbo S I, et al. Exposure to volatile organic compounds: Comparison among different transportation modes[J]. Atmospheric Environment, 2014, 94(94): 53-62.

[7]沈旻嘉,郝吉明,王丽涛.中国加油站 VOC 排放污染现状及控制[J].环境科学,2006,27(8):1473-1478.

[8]Derwent R, Beevers S, Chemel C, et al. Analysis of UK and European NO_x and VOC emission scenarios in the Defra model intercomparison exercise[J]. Atmospheric Environment, 2014, 94(3): 249-257.

[9]Ciccioli P, Centritto M, Loreto F. Biogenic volatile organic compound emissions from vegetation fires[J]. Plant Cell and Environment, 2014, 37(8): 1810-1825.

[10]Han L, Wang X R, He M, et al. Inventory and environmental impact of VOCs emission from the typical anthropogenic sources in Sichuan province[J]. Environmental Science, 2013, 34(12): 4535-4542.

(上接第 137 页)

(2)在实际生产运行中,需根据计算高密度澄清池每日的加药量,及时进行排泥,置换高密度澄清池底部无机污泥;合理控制高密度澄清池絮凝剂和助凝剂的投加量。

(3)小试实验对高密度澄清池实际生产调控具有指导意义,同时节约生产成本,为污水厂创造出更大的经济效益。

参考文献

[1]沈霖昱.PTA 生产废水净化处理技术探讨[J].石油化工环境保护,1994(4).

[2]张懿,李福德.对苯二甲酸和聚酯生产废水处理技术综述[J].石油化工环境保护,2001(2):21-23.

[3]刘念曾,齐慧敏,林大泉.精对苯二甲酸生产工艺的废水处理[J].石油炼制与化工,1999(7):49-53.

[4]王珠.PTA 污水处理及其理论的探讨[J].石油化工环境保护,1998(3):18-25.

[5]蒋富海,安鹏.高密度澄清池—滤布滤池在污水深度处理中的应用及控制[J].给水排水,2017,43(4):24-28.

[6]李国炜.重庆市悦来水厂高密度澄清池设计优化[J].中国给水排水,2016,32(24):78-82.

[7]石瑾,孔令勇,王鲲鹏,等.高密度澄清池(DENSADEG!)的基本原理及其在净水厂中的应用[J].净水技术,2007,26:58-61.

[2]孙怡,于利亮,黄浩斌,等.高级氧化技术处理难降解有机废水的研发趋势及实用化进展[J].化工学报,2017,05(68):1743-1756.

[3]史冉冉,王宝辉,苑丹丹.难降解有机废水处理技术研究进展[J].工业催化,2014,22(9):665-670.

[4]徐志红,高云虎,王涛,等.超临界水氧化技术处理难降解有机物的研究进展[J].现代化工,2013,33(6):19-22.

[5]朱安娜,王晓晨,周海龙,等.沿面脉冲流光放电等离子体降解水中的氟磷酸二异丙酯[J].水处理技术,2014,06(40):54-57+61.

[6]VAN DURME J, DEWULF J, LEYS C, et al. Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2008, 78(3):324-333.

[7]邵涛,严萍.大气压气体放电及其等离子体应用[M].北京:科学出版社,2015.

[8]陈永铎,王晓晨,李颖,等.等离子体辅助 Fenton 洗消甲基磷酸二甲酯水溶液[J].浙江大学学报(工学版),2013,47(12):2195-2201.

[9]宁致远,沈欣军,李树然,等.湿式除尘器内部湍流场与粒子轨迹的数值分析[J].浙江大学学报(工学版),2017,02(51):384-392.

[10]Biljana P Dojčinović, Goran M Roglić, Bratislav M Obradović, et al. Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(2):763-771.

[11]陈永铎.液面低温等离子体降解水中有机污染物[D].杭州:浙江大学,2014.

[12]Shen Jimin, Chen Zhonglin, Xu Zhenzhen, et al. Kinetics and mechanism of degradation of p-chloronitrobenzene in water by ozonation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(3):1325-1331.

(本文文献格式:冯发达,吴培练,王福山,等.流光放电处理罗丹明 B 废水的研究[J].广东化工,2017,44(21):131-133)

[11]Nunes T V, Pio C A. Emission of volatile organic compounds from Portuguese eucalyptus forests[J]. Chemosphere-Global Change Science, 2001, 3(3):239-248.

[12]Schneidmesser E V, Monks P S, Plass-Duelmer C. Global comparison of VOC and CO observations in urban areas[J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(39):5053-5064.

[13]Rene E, Montes M, Veiga M C, et al. Biotreatment of gas-phase VOC mixtures from fibreglass and composite manufacturing industry[J]. Journal of Biotechnology, 2010, 150(6):218-219.

[14]张靖,邵敏,苏芳.北京市大气中挥发性有机物的组成特征[J].环境科学研究,2004,17(5):1-5.

[15]朱逢豪,李成,柳树成,等.北京市 $PM_{2.5}$ 的研究进展[J].环境科学与技术,2012,35(S2):152-155.

[16]Ho K F, Lee S C, Guo H, et al. Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds(VOCs) in the atmosphere of Hong Kong[J]. Science of the Total Environment, 2004, 322(1):155-166.

(本文文献格式:胡春芳,田媛,李科.北京市春季不同雾霾天挥发性有机物特征研究[J].广东化工,2017,44(21):127-128)

[8]Min Ma, Junnong Gu, Yuxian Li, et al. Residual aluminum control for source water with high risk of overproof coagulant residue: A novel application of principal component analysis[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, In Press, Accepted Manuscript.

[9]Chris Maher J B. Neethling, Sudhir Murthy, Krishna Pagilla. Kinetics and capacities of phosphorus sorption to tertiary stage wastewater alum solids, and process implications for achieving low-level phosphorus effluents[J]. Water Research, 2015, 85:226-234.

[10]徐佳佳,梅荣武,王冬,等.印染废水污泥原位减量应用工程实践.水处理技术,2016,42(10):129-132.

[11]王红萍,黄种买,张运华,等.高密度澄清池与 V 型滤池在钢铁废水处理中的应用.环境科学与技术,2013,36(8):91-96.

[12]李伟华,周梅芳,刘伟勇,等.生物澄清池/高密度澄清池工艺处理造纸中段废水.2011,27(23):96-99.

[13]刘国宏.炼油废水深度处理工艺设计与运行调试.河北科技大学,2015.

[14]陆晓如,周雅珍,黄竹君.高密度澄清池在黄浦江原水中的试验应用[J].净水技术,2002,21(2):14-16.

(本文文献格式:杜易,郭磊,卜勇,等.优化 PAFC 和 PAM 投加量提高高密度澄清池对 PTA 废水絮凝沉淀应用研究[J].广东化工,2017,44(21):136-137)