

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018092701

孙俊玲, 王鹏焱, 张庆华. 机动车限行期间大气颗粒物(TSP、PM<sub>10</sub>)中二噁英(PCDD/Fs)的削减[J]. 环境化学, 2019, 38(7): 1582-1589.  
SUN Junling, WANG Pengyan, ZHANG Qinghua. Reduction of PCDD/Fs in TSP and PM<sub>10</sub> during traffic restriction[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(7): 1582-1589.

## 机动车限行期间大气颗粒物(TSP、PM<sub>10</sub>) 中二噁英(PCDD/Fs)的削减\*

孙俊玲<sup>1\*\*</sup> 王鹏焱<sup>2</sup> 张庆华<sup>3</sup>

(1. 山东省机动车排气污染监控中心, 济南, 250101; 2. 海南师范大学, 海口, 571158;  
3. 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

**摘要** 为探讨不同交通状况下大气颗粒物中二噁英(PCDD/Fs)的污染特征以及评估交通限行对大气颗粒物中二噁英(PCDD/Fs)变化趋势的影响, 在中国地质大学(北京)东门使用中流量采样器对大气颗粒物PM<sub>10</sub>和TSP样品进行了连续同步采集, 应用同位素稀释高分辨率气相色谱/高分辨率质谱(HRGC/HRMS)联用法和US EPA 1613B标准方法, 检测分析了北京市交通限行期间以及交通限行前后等不同交通状况下大气颗粒物TSP和PM<sub>10</sub>中17种2,3,7,8-氯取代PCDD/Fs浓度及其变化特征, 结果显示, PCDD/Fs在TSP中的浓度和毒性当量(TEQ)分别是交通限行前2117 fg·m<sup>-3</sup> (120.85 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>)、限行期间550 fg·m<sup>-3</sup> (25.26 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>), 在PM<sub>10</sub>中的浓度(毒性当量)分别是交通限行前2045 fg·m<sup>-3</sup> (112.87 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>)、限行期间484 fg·m<sup>-3</sup> (19.67 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>)、限行结束后1572 fg·m<sup>-3</sup> (81.06 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>)。PCDDs浓度远低于PCDFs, 体现了典型“热源”特征, 除OCDF外, PCDDs和PCDF同族体浓度变化趋势表现为随着取代氯原子个数的增加而增大, PCDD/Fs主要附着在PM<sub>10</sub>中, 占TSP中总浓度的87%—97%, 平均92%。交通限行期间PCDD/Fs污染水平明显降低, 临时交通流控制措施是PCDD/Fs降低的主要因素。当前的研究结果力求为评价交通源对大气环境中PCDD/Fs的影响以及交通限行对PCDD/Fs的削减贡献提供支撑。

**关键词** 二噁英, TSP, PM<sub>10</sub>, 交通限行, 北京大气

### Reduction of PCDD/Fs in TSP and PM<sub>10</sub> during traffic restriction

SUN Junling<sup>1\*\*</sup> WANG Pengyan<sup>2</sup> ZHANG Qinghua<sup>3</sup>

(1. Shandong Vehicle Emission Administration Center, Jinan, 250101, China; 2. Hainan Normal University, Haikou, 571158, China;  
3. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

**Abstract:** Atmospheric particles (PM<sub>10</sub>, TSP) with different traffic conditions sampling were carried out simultaneously in Beijing with middle-volume active sampler at the east gate of China University of Geosciences (CUGB) to investigate the concentrations, congener profiles and estimate the effect of traffic restriction on variation trends of Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), seventeen 2, 3, 7, 8-substituted congeners of PCDD/Fs were determined using high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS) based on US EPA 1613B method. The concentrations and I-TEQs of PCDD/Fs

2018年9月27日收稿(Received: September 27, 2018).

\* 国家自然科学基金(91743206, 21777186, 41676183)资助。

Supported by National Nature Science Foundation of China(91743206, 21777186, 41676183).

\*\* 通讯联系人, Tel: 0531-66226880, E-mail: jlsun990406@sina.com

Corresponding author, Tel: 0531-66226880, E-mail: jlsun990406@sina.com

were respectively  $2045 \text{ fg} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $112.87 \text{ fg I-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ ) (before traffic restriction),  $484 \text{ fg} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $19.67 \text{ fg I-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ ) (during traffic restriction) and  $1572 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $81.06 \text{ fg I-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ ) (after traffic restriction) for PM<sub>10</sub>, the concentrations and I-TEQs were  $2117 \text{ fg} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $120.85 \text{ fg I-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ ) (before traffic restriction) and  $550 \text{ fg} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $25.26 \text{ fg I-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ ) (during traffic restriction) for PCDD/Fs in TSP. The homologue profiles for PCDDs concentrations presented were obviously lower than those of PCDFs, which was classified as thermal source pollution profiles, both the PCDD and PCDF concentrations increased with the increasing levels of chlorination with the exception of OCDF, by contrasting the PM<sub>10</sub> and TSP results, an apparent trend was found with higher PCDD/F concentrations in PM<sub>10</sub>, which accounted for 87%—97% of the total PCDD/F concentrations in TSP, with an average contribution of 92%. The levels of PCDD/Fs during traffic restriction were significantly lower than that in normal traffic situation, which was attributed to the reduction of traffic flow as well as the increase of fleet speed during the Beijing Olympics. The results from present study provides further aid in evaluating the impact of vehicle as PCDD/Fs emission sources to ambient air, and further to assess the effectiveness of vehicle restriction measures in reducing atmospheric PCDD/Fs.

**Keywords:** PCDD/Fs, atmospheric TSP, atmospheric PM<sub>10</sub>, vehicle restriction, Beijing air.

二噁英(PCDD/Fs)具有高毒性和致畸性,被 WHO 确认为一级致癌物,在大气中主要富集在颗粒相上<sup>[14]</sup>,近年来,关于机动车排放对大气颗粒物的污染贡献受到广泛关注,相应地掀起了对这一领域的研究<sup>[5-7]</sup>高潮。然而,与颗粒物浓度、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、PAH 等常规污染物相比,关于交通源二噁英(PCDD/Fs)的数据还相当少<sup>[8]</sup>,这极少的数据也主要集中在机动车排气中 PCDD/Fs 污染总量和排放因子的表征研究,各单体的污染特征并未被揭示,例如,研究<sup>[9]</sup>报道 PCDD/Fs 释放因子重型柴油车  $1690 \text{ pg I-TEQ km}^{-1}$ ,柴油客车  $80.3 \text{ pg I-TEQ km}^{-1}$ ,汽油 SUV  $123 \text{ pg I-TEQ km}^{-1}$ ,在亚洲摩托车排放高达  $86\text{—}114 \text{ pg I-TEQ km}^{-1}$ <sup>[8]</sup>。文献<sup>[10]</sup>报道含铅汽油机动车尾气中 PCDD/Fs 检测值为  $39\text{—}151 \text{ pg I-TEQ} \cdot \text{km}^{-1}$ ,无铅汽油是  $4\text{—}19 \text{ pg I-TEQ} \cdot \text{km}^{-1}$ ,在欧洲柴油车尾气中 PCDD/Fs 含量是  $9.7 \text{ pg I-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ <sup>[11]</sup>,机动车润滑油燃烧也会产生 PCDD/Fs<sup>[12]</sup>,隧道中重型柴油货车尾气排放对 PCDD/Fs 贡献是  $175 \text{ pg I-TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$ <sup>[13]</sup>,交通运输占澳大利亚 PCDD/Fs 排放总量的 75%,对苏州大气 PCDD/Fs 的贡献是 35.5%<sup>[14]</sup>,据悉,目前国内还没有同时关于交通源大气颗粒物(TSP 和 PM<sub>10</sub>)PCDD/Fs 监测数据。

机动车排放是北京市大气污染物的重要来源<sup>[15]</sup>,治理机动车尾气污染对削减大气 PCDD/Fs 的污染意义重大,在没有找到其他减少机动车尾气排放的有效措施之前,机动车限行是解决机动车污染的必要措施,世界上的大城市均在不同程度上通过机动车限行来改善空气质量,例如雅典、亚特兰大等城市在奥运会举办期间,通过采取机动车限行,有效地减轻了机动车污染,北京在 2006 年中非论坛期间,采取了机动车限行措施,在部分程度上改善了空气质量<sup>[16]</sup>。29 届奥运会期间北京也实行了黄标车禁行,单双号限行、货运车限时通行等一系列严格的交通管制措施,使得奥运期间北京市与交通相关的 VOCs 与 PM<sub>10</sub>排放量较奥运前分别下降了 56.8% 和 51.6%<sup>[17]</sup>,NO<sub>x</sub>和 SO<sub>2</sub>下降 40%以上,轻型汽车 CO、HC 排放因子分别下降 26.8%、28.7%<sup>[18]</sup>,机动车控制措施也必然对城市交通环境 PCDD/Fs 的浓度、组成等污染特征产生影响。

分别于交通限行前、后和交通限行期间在北京交通繁忙的北四环交通干道附近,对大气颗粒物(TSP、PM<sub>10</sub>)中 17 种 2, 3, 7, 8-PCDD/Fs 的浓度水平、分布特征和粒径分布进行了监测,初步揭示了交通源对大气颗粒物中 PCDD/Fs 污染特征的影响。

## 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 样品采集

采样点设在中国地质大学(北京)东门,处于北京市海淀区成府路与学院路交叉路口,紧邻北四环,

车流量大,人口密集,为非点源污染区域,采样进气口离地面 1.5 m 以上,采样器设在路边距离交通干道约 2 m,以将地面扬尘的影响降到最低.利用 TSP/PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub>-2 型刮板式中流量大气颗粒物采样器(北京地质仪器厂迪克公司,北京),于 29 届北京奥运会(BOG)北京市实行机动车限行措施前 5 月 7—18 日(I)、限行期间 8 月 30 日—9 月 10 日(II)和限行结束后 10 月 1—12 日(III),用玻璃纤维滤膜(GFF,直径 9 cm)分别连续采集 12 d(约 1300 m<sup>3</sup>)TSP 和 PM<sub>10</sub> 样品,采样间隔 24 h,共采集 60 个样品,限行前和限行期间 TSP、PM<sub>10</sub> 分别各 12 个样品,共 48 个样品,限行结束后 PM<sub>10</sub> 12 个样品,TSP 未采集.使用前按照使用说明对采样器严格进行校准.采样器流量恒定:77.49 L·min<sup>-1</sup>.样品采集严格按照 US EPA 方法 TO-9A<sup>[19]</sup>进行,采样前 GFF<sub>s</sub>密封在铝箔中在马弗炉里 450 °C 的温度下灼烧 12 h,以除去其中的有机物影响,采样前后在恒温恒湿的天平室内平衡 24 h 后用十万分之一的电子天平准确称量,质量差为颗粒物质量,然后铝箔密封置于自封袋中冷冻保存,待用.

## 1.2 样品处理

严格按照 US EPA 1613B 的前处理方法,采样后称量完的 GFF<sub>s</sub>上添加含 15 种<sup>13</sup>C<sub>12</sub>标记的 PCDD/Fs 净化内标(<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,3,7,8-TCDD, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,7,8-PeCDD, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,7,8-HxCDD, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,6,7,8-HxCDD, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-OCDD, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,3,7,8-TCDF, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,7,8-PeCDF, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,3,4,7,8-PeCDF, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,7,8-HxCDF, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,6,7,8-HxCDF, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,7,8,9-HxCDF, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,3,4,6,7,8-HxCDF, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF),以 1:1 的正己烷/二氯甲烷为溶剂用加速溶剂抽提仪(ASE300, Dionex, USA)萃取,萃取液经旋转蒸发器旋蒸浓缩,再依次经过复合硅胶柱、碱性氧化铝柱和弗罗里土柱净化分离,净化溶液经旋转蒸发浓缩、氮吹浓缩后移至事先加入 20 μL 壬烷(做稳定剂)的进样小瓶,在样品溶液中加入<sup>13</sup>C<sub>12</sub>标记的 PCDD/Fs 进样内标(<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4-TCDD 和<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,7,8,9-HxCDD),涡轮混匀用 HRGC/HRMS 进行测定.本文分析了 17 种 2,3,7,8-氯取代 PCDD/Fs,所用溶剂为农残级.

## 1.3 样品测定

样品的测定采用高分辨气相色谱/高分辨质谱(AutoSpec Ultima, Waters)联用方法.质谱的电离方式为电子轰击(EI),电子能量为 35 eV,采集方式为选择离子检测模式(SIR),源温为 270 °C,载气(He)流速为 1.2 mL·min<sup>-1</sup>,分辨率 R≥10000.色谱柱为 DB-5MS(0.25 mm ID×0.25 μm film,柱长 60 m).无分流进样,进样量为 1 μL.气相色谱柱程序升温:150 °C(3 min)—230 °C(18 min, 20 °C·min<sup>-1</sup>), 230—235 °C(10 min, 5 °C·min<sup>-1</sup>), 235—320 °C(3 min, 4 °C·min<sup>-1</sup>).

## 1.4 质量控制和质量保证

实验过程中同时分析了实验空白和野外空白,空白实验的流程严格按照实际样品实验流程,以保证数据的准确性.空白实验结果表明,实验空白和野外空白中 PCDD/Fs 几乎没有检出,<sup>13</sup>C 标记的 PCDD/Fs 的平均回收率为 36%—125%,实际样品中 PCDD/Fs 的检测限为 0.001—0.052 pg·m<sup>-3</sup>,符合 US EPA 1613B 的要求.

# 2 结果与讨论(Result and discussion)

## 2.1 大气颗粒物(TSP、PM<sub>10</sub>)中 PCDD/Fs 的浓度

采样期间大气颗粒物 TSP 和 PM<sub>10</sub> 中 PCDD/Fs 的浓度和毒性当量如表 1 所示,未检出(nd)的单体浓度计算为 0.

交通限行期间大气 TSP 中 PCDD/Fs 浓度 550 fg·m<sup>-3</sup>,毒性当量 25.26 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>,PM<sub>10</sub> 中 PCDD/Fs 浓度 484 fg·m<sup>-3</sup>,毒性当量 19.67 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>,与英国乡村地区<sup>[20]</sup>(15—44 fg-TEQ·m<sup>-3</sup>)及全球农村郊区标准<sup>[21]</sup>(20—50 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>)接近.进一步对比发现,交通限行期间大气 PCDD/Fs 浓度和毒性当量比交通限行前后均大幅降低,TSP 中比交通限行前分别下降 74%和 79%,PM<sub>10</sub> 中 PCDD/Fs 浓度(毒性当量)比交通限行前和交通限行结束后分别下降 76%(83%)、69%(76%),达到了显著下降水平,这种剧烈变化与奥运期间机动车控制措施关联密切,首先奥运控制阶段由于各项保障空气质量的机动车临时管理措施的协同作用使得采样点附近机动车流量和车速发生了较大变化,夜间柴油车和白天轻型汽油

车日均车流量降幅分别为 65% 和 42%，机动车平均时速由 25 km 提高到 37 km<sup>[17-18]</sup>，使得机动车污染物排放量随之减少。其次奥运期间高排放的黄标车被禁行，其中多为黄标柴油货车，研究<sup>[6]</sup>显示，国零黄标柴油货车的 PM<sub>2.5</sub> 排放因子平均约为国 III 柴油货车的 82 倍，黄标车禁行导致机动车物排放污染水平显著降低。奥运期间，北京市机动车污染物排放总量减少了 63%<sup>[22]</sup>，交通有关的 PM<sub>2.5</sub> 中多环芳烃 (PAH) 降低了 52%<sup>[23]</sup>，轻型汽油车 CO、HC 排放因子分别下降 26.8%、28.7%<sup>[18]</sup>，京津冀地区大气污染物浓度呈现整体下降，SO<sub>2</sub> 降低 66%<sup>[24]</sup>，而 PCDD/Fs 降低程度高达 72%<sup>[25]</sup>。

表 1 TSP、PM<sub>10</sub> 浓度及 PCDD/Fs 的浓度和毒性当量

Table 1 TSP and PM<sub>10</sub> concentrations, PCDD/Fs Levels during the sampling campaign

	TSP			PM <sub>10</sub>		
	I	II	III	I	II	III
PM/( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	304	93	NA	202	78	126
$\Sigma$ PCDFs/( $\text{fg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	1765	423	NA	1624	385	1194
$\Sigma$ PCDDs/( $\text{fg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	352	127	NA	421	99	378
$\Sigma$ PCDD/ $\Sigma$ PCDF	0.2	0.3	NA	0.26	0.26	0.32
$\Sigma$ PCDD/Fs/( $\text{fg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	2117	550	NA	2045	484	1572
$\Sigma$ I-TEQ/( $\text{fg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	120.85	25.26	NA	112.87	19.67	81.06

NA: 未分析 not analysed

Lee 等<sup>[26]</sup>通过多种分析方法证明，在交通拥挤的地区，PCDD/Fs 主要来源于交通排放，研究<sup>[27]</sup>显示在城市交通干道大气 PCDD/Fs 浓度高达 400—600 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>，甚至高于工业区<sup>[19]</sup>大气 PCDD/Fs 浓度 (43—247 fg WHO-TEQ·m<sup>-3</sup>)，在无点源的区域，大气污染主要来自交通源<sup>[28]</sup>。采样点位于北京市北四环附近，交通十分繁忙，且周围无其他固定点源释放，其大气 PCDD/Fs 主要受机动车尾气影响，交通限行期间 PCDD/Fs 污染水平的显著下降，必然主要归功于机动车控制措施，需要指出的是对毒性当量贡献最大的 2,3,4,7,8-PeCDF 在交通限行期间浓度和 TEQ 降幅均达到 87%，交通限行的临时控制措施对大气环境中 PCDD/Fs 的污染控制成效显著，另外奥运期间北京市及周边地区加强了电厂、工业锅炉以及建筑工地等污染源的控制减少了大气远距离传输，对大气 PCDD/Fs 降低也作出了一定贡献。研究<sup>[29]</sup>报道 2007 年北京地区交通限行期间与交通限行前后相比 PCDD/Fs 的污染浓度没有明显变化，并且限行期间还出现了 PCDD/Fs 比限行前后浓度增加的现象，但两个研究之间 PCDD/Fs 单体分布特征相似，说明污染源相似，那么这种差异可能是因为 2007 年的交通限行时间短只有 4 d (8 月 17—20 日)，4 d 内机动车污染虽然会降低，但机动车限行措施对污染物的削减呈现过程性<sup>[28]</sup>，在大气中原始积累的本底污染基数较大的情况下，污染物短时间内来不及扩散，当前的研究是在交通限行接近 2 个月时采集的限行期间大气颗粒物样品，大气中原始积累的本底污染基本已随大气迁移扩散殆尽，大气本底污染基数小，所以 PCDD/Fs 的浓度明显低于 2007 年交通限行期间的浓度。

交通限行前 TSP 中 PCDD/Fs 单体浓度范围 1—562 fg·m<sup>-3</sup>，总浓度  $\Sigma_{17}$ PCDD/Fs 2117 fg·m<sup>-3</sup>，相应的毒性当量范围 0.2—55.5 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>，总毒性当量  $\Sigma$ TEQ 120.85 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>，PM<sub>10</sub> 中 PCDD/Fs 各单体浓度范围 1—529 fg·m<sup>-3</sup>，总浓度  $\Sigma_{17}$ PCDD/Fs 2045 fg·m<sup>-3</sup>，毒性当量 0—8.5 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>， $\Sigma$ TEQ 112.87 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>。监测结果低于国内其他城市，比如天津<sup>[30]</sup> (91.4 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>)、广州<sup>[31]</sup> (57—1280 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>)、上海<sup>[32]</sup> (497.1 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>)、苏州<sup>[14]</sup> (320 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>)、大连<sup>[33]</sup> (235 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>)、中国香港 (18—430 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>)<sup>[34]</sup>、中国台湾<sup>[1]</sup> (634 fg·m<sup>-3</sup>) 等，进一步比较发现，目前的研究结果低于其他亚洲城市，韩国<sup>[35]</sup> (347 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>) 和日本<sup>[36]</sup> (4—580 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>)，相比欧美城市，与西班牙<sup>[37]</sup> 交通源 (10—357 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>) 和葡萄牙<sup>[38]</sup> (149 fg WHO-TEQ·m<sup>-3</sup>) 相当，但略高于罗马<sup>[39]</sup> (65 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>) 和休斯顿<sup>[40]</sup> (40—55 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>)。

交通限行结束后，PM<sub>10</sub> 中 PCDD/Fs 单体浓度 1—458 fg·m<sup>-3</sup>， $\Sigma_{17}$ PCDD/Fs 1572 fg·m<sup>-3</sup>，毒性当量 0.8—34.5 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>， $\Sigma$ TEQ 81.06 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>，与上述国内外城市相比，处于较低或相当水平。比较交通限行前，PM<sub>10</sub> 中 PCDD/Fs 浓度和毒性当量明显降低，分别降低 26% 和 33%，虽然交通限行前后采样地点均处于常规交通状况，但是污染物在空气中的富集呈现过程性<sup>[7]</sup>，交通限行后的采样时段与交通管



制措施取消间隔小,大气本底污染基数过小,短期内大气污染物丰度不会大幅度改变,另外北京 10 月秋高气爽的气象条件比静稳程度较高的夏季更有利于污染物扩散,都是导致交通限行后大气颗粒物 PCDD/Fs 浓度较低的原因。

综上所述,与国内外城市相比,交通限行与非交通限行时段,北京市大气颗粒物中 PCDD/Fs 污染水平低于国内一般城市,与欧美国家相当或略高,但均处于全球城市标准( $100\text{--}400\text{ fg I-TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$ )<sup>[24]</sup>中的较低水平,也低于日本大气标准( $0.6\text{ pg -TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$ )<sup>[41]</sup>和美国标准( $1.0\text{ pg -TEQ}\cdot\text{m}^{-3}$ )<sup>[23]</sup>,说明北京市大气 PCDD/Fs 环境风险较低。

## 2.2 PCDD/Fs 的同系物分布特征

表 1 显示,大气 PCDD/Fs 污染水平与颗粒物质量浓度呈正相关性,与其他研究<sup>[22,24]</sup>结果相同,符合大气 PCDD/Fs 主要在颗粒相的分配特征<sup>[19]</sup>. 3 个监测时段同系物分布模式相似,说明他们受相同的释放源和气象条件影响<sup>[28]</sup>. 图 1 表明,对 PCDD/Fs 浓度贡献最大的是 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF,其次是 OCDF>OCDD,三者对总浓度的贡献范围为 57%—62%,平均贡献 59%,其他主要单体是 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 2,3,4,7,8-PeCDF,对总浓度的贡献相当.不同单体对毒性当量的贡献存在差异(见图 2),贡献最大的是 2,3,4,7,8-PeCDF,交通限行前后为 45%,限行期间 32%,其次是 1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF,对  $\Sigma\text{TEQ}$  的贡献相当,总贡献交通限行前后为 34%,限行期间 43%,其他研究<sup>[28,31]</sup>有相似的单体浓度和毒性当量的分布特征,与机动车排放<sup>[11,42-43]</sup> PCDD/Fs 的标志物相符,说明采样期间,采样点附近大气颗粒物中 PCDD/Fs 主要来自机动车排放.关于粒径分布,与 TSP 相比,PCDD/Fs 更趋向于富集在  $\text{PM}_{10}$  中,交通限行前 97%、限行期间 85%,与其文献报道相似<sup>[2-4]</sup>.

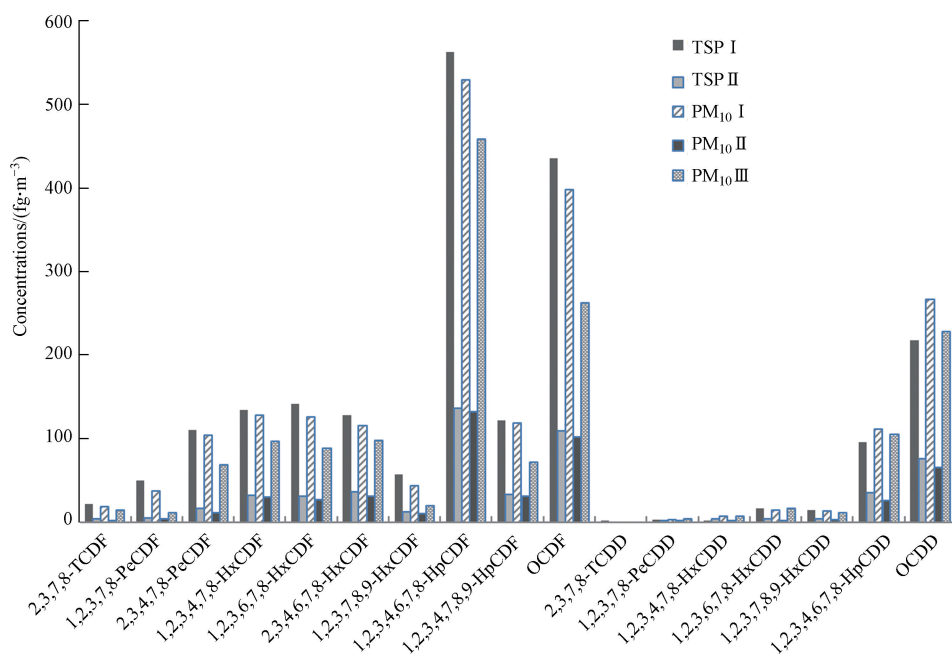


图 1 大气颗粒物中 PCDD/F 单体浓度分布特征

Fig.1 Distribution profiles of PCDD/F concentration in atmospheric particles

从图 3 可以看出,不同氯取代数的 PCDD/Fs 同族体丰度存在很大差别,变化趋势表现为,除 OCDF 外,PCDFs 和 PCDD 浓度均随着氯原子取代个数的增加而增大,其他地区<sup>[19,44]</sup>和机动车排放<sup>[13]</sup>也呈现相似特征,但 Hunt 等<sup>[45]</sup>的研究却显示了不同的趋势,PCDDs 的浓度随着取代氯原子个数的增加而增大,而 PCDFs 同族体浓度随氯原子取代个数的增加而减少,是非污染源地区大气中的二噁英典型分布模式<sup>[46]</sup>,垃圾焚烧炉<sup>[47]</sup>附近大气中的分析结果却截然相反,PCDFs 和 PCDDs 浓度随氯原子取代个数的增加而减少,可能是污染源结构和强度不同所致. PCDFs 与 PCDDs 比较来看,PCDFs 的浓度和毒性当量明显高,  $\Sigma\text{PCDDs}/\Sigma\text{PCDFs}$  比值 0.20—0.32, 平均值 0.27, 是典型的“燃烧源”特征<sup>[47]</sup>.

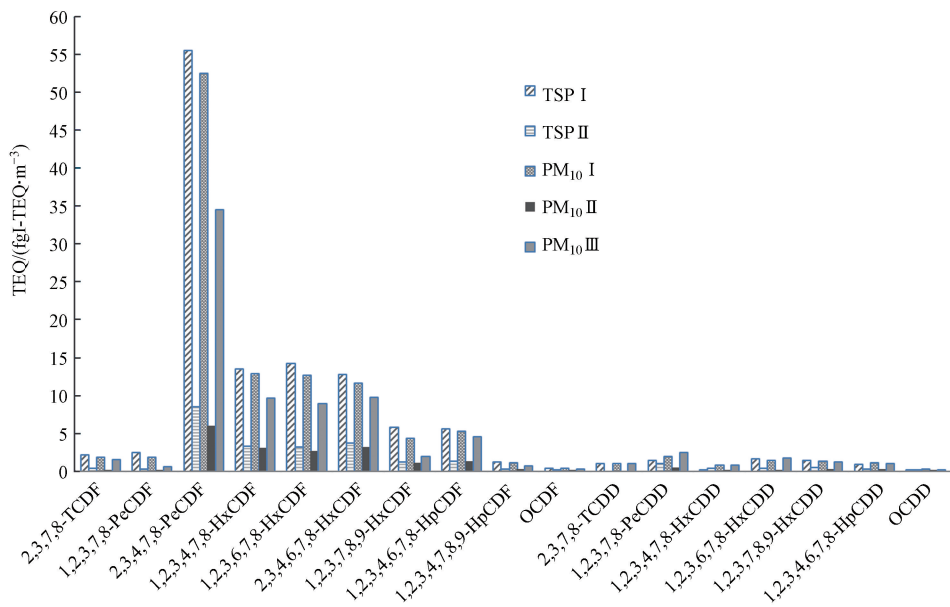


图 2 大气颗粒物中 PCDD/F 毒性当量分布特征

Fig.2 Distribution profiles of PCDD/F TEQ in atmospheric particles

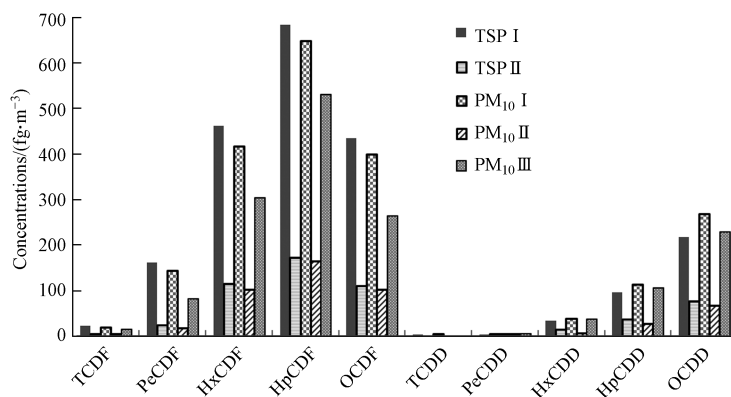


图 3 大气颗粒物中 PCDD/F 同族体分布特征

Fig.3 Distribution characters of PCDD/F homologue in atmospheric particle

综上所述,不同采样时段大气颗粒物中 PCDD/Fs 污染水平虽然不同,但其单体分布特征一致,说明来源相同,均主要来源于机动车尾气排放。

### 3 结论(Conclusion)

采样期间,北京大气颗粒物中 17 种 PCDD/Fs 的浓度(毒性当量)为:交通限行前,在 TSP 和 PM<sub>10</sub> 中分别是 2117 fg·m<sup>-3</sup> (120.85 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>), 2045 fg·m<sup>-3</sup> (112.87 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>); 交通限行期间,在 TSP 为 550 fg·m<sup>-3</sup> (25.26 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>), 在 PM<sub>10</sub> 中为 484 fg·m<sup>-3</sup> (19.67 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>); 交通限行结束后,在 PM<sub>10</sub> 中为 1572 fg·m<sup>-3</sup> (81.06 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>)。PCDD/Fs 浓度与颗粒物质量浓度呈正相关性,符合大气 PCDD/Fs 主要在颗粒相的特征。交通限行期间 PCDD/Fs 的浓度(毒性当量)大幅降低,TSP 中比交通限行前下降 74%(79%),PM<sub>10</sub> 中 PCDD/Fs 浓度(毒性当量)比交通限行前和交通限行结束后分别下降 76%(83%)、69%(76%),达到了显著下降水平,交通限行措施的实施是采样点附近 PCDD/Fs 下降的主要原因,且成效显著,另外奥运期间北京及周边地区加强了工业和建筑工地污染源控制减少了污染物大气传输,在一定程度上也导致了大气 PCDD/Fs 降低。

不同采样时段,PCDD/Fs各单体浓度和毒性当量分布模式相同,对PCDD/Fs浓度贡献最大的是1,2,3,4,6,7,8-HpCDF,其次是OCDF>OCDD,三者对总浓度的贡献范围为57—62%,平均贡献59%,对毒性当量贡献最大的是2,3,4,7,8-PeCDF,交通限行前后45%,限行期间32%.与TSP相比,PCDD/Fs更趋向于富集在PM<sub>10</sub>中,交通限行前97%、限行期间85%.除OCDF外,PCDFs和PCDDs浓度均随着氯原子取代个数的增加而增大,PCDFs的浓度和毒性当量明显高于PCDDs, $\Sigma$ PCDDs/ $\Sigma$ PCDFs比值范围0.20—0.32,平均值0.27,是典型的“燃烧源”特征.北京市大气颗粒物中PCDD/Fs污染水平低于国内及亚洲一般城市,与欧美国家相当或略高,但均处于全球城市标准(100—400 fg I-TEQ·m<sup>-3</sup>)中的较低水平,也低于日本大气标准(0.6 pg -TEQ·m<sup>-3</sup>)和美国标准(1.0 pg -TEQ·m<sup>-3</sup>),说明北京市交通路口大气PCDD/Fs环境风险较低.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] KUO Y C, CHEN Y C, LIN M Y, et al. Ambient air concentrations of PCDD/Fs, coplanar PCBs, PBDD/Fs, and PBDEs and their impacts on vegetation and soil [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12:2997-3008.
- [ 2 ] IN H J, PARK S U. The soil particle size dependent emission parameterization for an Asian dust (Yellow Sand) observed in Korea in April 2002 [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 4625-4636.
- [ 3 ] LEE S J, ALE D, CHANG Y S, et al. Seasonal and particle sizedependent variations in gas /particle partitioning of PCDD/Fs [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 153: 215-222.
- [ 4 ] LEE R G M, JONES K C. Gas-particle partitioning of atmospheric pcdd/fs: Measurements and observations on modeling [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33 (20): 3596-3604.
- [ 5 ] KARABEKTAS M, HOSOZ M. Performance and emission characteristics of a diesel engine using isobutanol-diesel fuel blends [J]. *Renewable Energy*, 2009, 34: 1554-1559.
- [ 6 ] SUN Y, ZHUANG G S, WANG Y, et al. The air-borne particulate pollution in Beijing-concentration, composition, distribution and sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 5990-6004.
- [ 7 ] HE K B, YANG F M, MA Y L, et al. The characteristics of PM<sub>2.5</sub> in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 4959-4970.
- [ 8 ] CHERUIYOT N K, LEE W J, YAN P, et al. An overview of PCDD/F inventories and emission factors from stationary and mobile sources: what we know and what is missing [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2016, 16: 2965-2988.
- [ 9 ] CHUANG, S C, HUANG, K L, CHEN, S J, et al. PCDD/F emissions from gasoline and diesel fueled vehicles [J]. *Sustainable Environment Research*, 2011, 21: 29-36.
- [ 10 ] SCHWIND K H, THOMA H, HUTZINGER O, et al. Emission halogenerter Dibenzodioxine (PXDD) und Dibenzofurane (PXDF) aus Verbrennungsmotoren [J]. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, 1991, 3:291-298.
- [ 11 ] GEUEKE K J, GESSNER A, QUASS U, et al. PCDD/F emissions from heavy duty vehicle diesel engines [J]. *Chemosphere*, 1999, 38 (12): 2791-2806.
- [ 12 ] COOPER D A. HCB, PCB, PCDD and PCDF emissions from ships [J]. *Atmospheric Environment* 2005, 39: 4901-4912.
- [ 13 ] GERTLER A W, SAGEBIEL J C, DIPPEL W A, et al. Measurements of dioxin and furan emission factors from heavy-duty diesel vehicles [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1998, 48:276-278.
- [ 14 ] XUAN Z Q, BI C L, LI J F, et al. Source contributions to total concentrations and carcinogenic potencies of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs) in ambient air: A case study in Suzhou City, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 10: 1007-1018.
- [ 15 ] CAI H, XIE S. Estimation of vehicular emission inventories in China from 1980 to 2005 [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 8963-8979.
- [ 16 ] 科学时报, 限行是解决机动车污染的必然措施 [EB/OL]. [2007-08-28]. <http://news.sciencenet.cn/sbhtmlnews/20078290515358188060.html>. Science Times, Limit line is an inevitable measure to solve motor vehicle pollution [EB/OL]. [2007-08-28]. <http://news.sciencenet.cn/sbhtmlnews/20078290515358188060.html>.
- [ 17 ] ZHOU Y, WU Y, YANG L, et al. The impact of transportation control measures on mission reductions during the 2008 Olympic Games in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44:285-293.
- [ 18 ] WANG S X, ZHAO M, XING J, et al. Quantifying the air pollutants emission reduction during the 2008 Olympic Games in Beijing [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 4(7): 2490-2496.
- [ 19 ] LI Y M, WANG P, DING L, et al. Atmospheric distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls around a steel plant Area, Northeast China [J]. *Chemosphere*, 2010, 79: 253-258.
- [ 20 ] LOHMANN R, LEE R G M, GREEN N J L, et al. Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34:2529-2537.
- [ 21 ] LOHMANN R, JONES K C. Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behavior and processes [J]. *Science of The Total Environment*, 1998, 219: 53-81.
- [ 22 ] 张菊, 欧阳志云, 苗鸿, 等. 奥运前期与奥运期间北京市大气细颗粒物特征比较分析 [J]. *环境科学*, 2013, 34(7): 2512-2518. ZHANG J, OU-YANG Z Y, MIAO H, et al. Characteristic comparative study of particulate matters in Beijing before and during the olympics

- [J]. Environmental Science, 2013, 34(7):2512-2518(in Chinese).
- [23] JIA Y L, STONE D, WANG W T, et al. Estimated reduction in cancer risk due to PAH exposures if source control measures during the 2008 Beijing Olympics were sustained [J]. Environmental Health Perspectives, 2011, 119: 815-820.
- [24] XIN J Y, WANG Y S, TANG G Q, et al. Variability and reduction of atmospheric pollutants in Beijing and its surrounding area during the Beijing 2008 Olympic Games [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55: 1937-1944.
- [25] LI Y M, WANG T, WANG P, et al. Reduction of atmospheric polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) during the 2008 Beijing Olympic Games [J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45: 3304-3309.
- [26] LEE W S, CHANG-CHIEN G P, WANG L C, et al. Source identification of PCDD/Fs for various atmospheric environments in a highly industrialized city [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38: 4937-4944.
- [27] MAKIYA K, UEDA H, NAKANO T, et al. Environmental levels (air and soil) of other organohalogen and ioxins P298: National environmental monitoring in Japan [J]. Organohalogen Compounds, 1999, 43: 217-220.
- [28] CHANG M B, WENG Y M, LEE T Y, et al. Sampling and analysis of ambient dioxins in Northern Taiwan [J]. Chemosphere, 2003, 51: 1103-1110.
- [29] 李英明, 张庆华, 王亚玮, 等. 交通限行对北京市空气中二噁英和多氯联苯的影响 [C]. 第四届全国环境化学学术大会论文集, 南京, 2007, 767-768.
- LI Y M, ZHANG Q H, WANG Y W, et al. Impact of traffic restriction on PCDD/Fs and PCBs in Beijing air [C]. Proceedings of the Fourth National Conference on Environmental Chemistry, Nanjing, China, 2007, 767-768 (in Chinese).
- [30] DING L, LI Y M, WANG P, et al. Spatial concentration, congener profiles and inhalation risk assessment of PCDD/Fs and PCBs in the atmosphere of Tianjin, China [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58:971-978.
- [31] YU L P, MAI B X, MENG X Z, et al. Particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in the atmosphere of Guangzhou, China [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40: 96-108.
- [32] LI H R, FENG J L, SHENG G Y, et al. The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China [J]. Chemosphere, 2008, 70: 576-583.
- [33] QIN S T, ZHU X H, WANG W, et al. Concentrations and gas-particle partitioning of PCDD/Fs in the urban air of Dalian, China [J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57 (26): 3442-3451.
- [34] SIN D W M, CHOI J Y Y, LOUIE P K K, et al. A study of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere of Hong Kong [J]. Chemosphere, 2002, 47: 647-653.
- [35] KIM D G, MIN Y K, JEONG J Y, et al. Ambient air monitoring of PCDD/Fs and co-PCBs in Gyeonggi-do, Korea [J]. Chemosphere, 2007, 67: 1722-1727.
- [36] Government of Japan. Information brochure dioxin, 2009 [R]. 2009, 8-9.
- [37] ABAD E, MARTÍNEZ K, GUSTEMS L, et al. Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air of Catalonia (Spain) [J]. Chemosphere, 2007, 67: 1709-1714
- [38] COUTINHO M, PEREIRA M., BONEGO C. Monitoring of ambient air PCDD/F levels in Portugal [J]. Chemosphere, 2007, 67: 1715-1721.
- [39] MENICHINI E, IACOVELLA N, MONFREDINI F, et al. Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs imultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome, [J]. Chemosphere, 2007, 69: 422-434.
- [40] CORREA O, RIFAI H, RAUN L, et al. Concentrations and vapor-particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ambient air of Houston, TX [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 6687-6699.
- [41] Ministry of the Environment Government of Japan, 1999. Environmental quality standards in Japan-Air quality [EB/OL]. [1999-12-27]. <http://www.env.go.jp/en/air/aq/aq.html>.
- [42] CHEN Y C, TSAI P J, WANG L C, et al. An integrated approach for identification of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) pollutant sources based on human blood contents [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2010, 17:759-769.
- [43] CHANG M B, CHANG S H, CHEN Y W, et al. Dioxin emission factors for automobiles from tunnel air sampling in Northern Taiwan [J]. Science of the Total Environment, 2004, 325:129-138.
- [44] ZHU X H, PFISTER G, HENKELMANN B, et al. Simultaneous monitoring of PCDD/Fs and PCBs in contaminated air with semipermeable membrane devices and fresh spruce needles [J]. Chemosphere, 2007, 68: 1623-1629.
- [45] HUNT G T. Atmospheric concentrations of PCDDs /PCDFs in Metropolitan Hartford Connecticut -Current levels and historical data [J]. Chemosphere, 2008, 73(1) :S106-S113.
- [46] HAGENMAIR H, LINDIG C, She J. Correlation of environmental occurrence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans with possible source [J]. Chemosphere, 1994, 29: 2163-2173.
- [47] CHEN T, ZHAN M X, LIN X Q, et al. Distribution of PCDD/Fs in the fly ash and atmospheric air of two typical hazardous waste incinerators in eastern China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22:1207-1214.