

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第32卷 第12期

Vol.32 No.12

2011

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

序 郝郑平(3461)

我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究 王海林,张国宁,聂磊,王宇飞,郝郑平(3462)

我国 VOC 类有毒空气污染物优先控制对策探讨 陈颖,李丽娜,杨常青,郝郑平,孙汉坤,李瑶(3469)

工业固定源 VOCs 治理技术分析评估 栾志强,郝郑平,王喜芹(3476)

工业挥发性有机物排放控制的有效途径研究 江梅,张国宁,魏玉霞,邹兰,张明慧(3487)

台湾地区 VOCs 污染控制法规、政策和标准 栾志强,王喜芹,郑雅楠,刘平(3491)

国外固定源 VOCs 排放控制法规与标准研究 张国宁,郝郑平,江梅,王海林(3501)

挥发性有机物税收政策对我国经济的影响分析 刘昌新,王宇飞,王海林,郝郑平,王铮(3509)

民用生物质燃烧挥发性有机化合物排放特征 李兴华,王书肖,郝吉明(3515)

北京及周边地区大气羰基化合物的时空分布特征初探 王琴,邵敏,魏强,陈文泰,陆思华,赵越(3522)

北京市 BTEX 的污染现状及变化规律分析 孙杰,王跃思,吴方堃(3531)

上海城区典型污染过程 VOCs 特征及臭氧潜势分析 崔虎雄,吴迺名,高松,段玉森,王东方,张懿华,伏晴艳(3537)

长沙大气中 VOCs 研究 刘全,王跃思,吴方堃,孙杰(3543)

佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征 马永亮,谭吉华,贺克斌,程远,杨复沫,余永昌,谭赞华,王洁文(3549)

深圳市显著排放 VOCs 的园林植物调查与分析
..... 黄爱葵,李楠,Alex Guenther,Jim Greenberg,Brad Baker,Michael Graessli,白建辉(3555)

北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析 周裕敏,郝郑平,王海林(3560)

北京城乡结合地空气中挥发性有机物健康风险评价 周裕敏,郝郑平,王海林(3566)

城市污水处理厂恶臭挥发性羰基化合物的排放特征 周咪,王伯光,赵德骏,张春林,古颖纲(3571)

城市污水处理厂挥发性卤代有机物的排放特征及影响因素研究 何洁,王伯光,刘舒乐,赵德骏,唐小东,邹宇(3577)

城市污水处理厂恶臭挥发性有机物的感官定量评价研究 刘舒乐,王伯光,何洁,唐小东,赵德骏,郭薇(3582)

植物释放挥发性有机物(BVOC)向二次有机气溶胶(SOA)转化机制研究 李莹莹,李想,陈建民(3588)

NO₃ 自由基与 3 种环醚的大气化学反应动力学研究 盖艳波,葛茂发,王炜罡(3593)

3-甲基-3-丁烯基-1-醇与硫酸/过氧化氢混合溶液的吸收反应研究 王天鹤,刘泽,葛茂发,王炜罡(3599)

水中挥发性有机物的分析方法综评 许秀艳,朱擎,谭丽,梁宵,张颖,滕恩江(3606)

新型动态针捕集阱技术分析大气中低浓度的 VOCs 李想,陈建民(3613)

大气中总挥发性有机硫化物检测方法的研究 王艳君,郑晓玲,何鹰,张栋,王保栋(3617)

全自动阵列离子迁移谱仪连续监测挥发性有机化合物
..... 周庆华,仓怀文,鞠帮玉,李林,杜永斋,陈创,侯可勇,李京华,王卫国,李海洋(3623)

膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪在线检测水中 VOCs
..... 花磊,吴庆浩,侯可勇,崔华鹏,陈平,赵无垠,谢园园,李海洋(3628)

工业园区 TVOC 和恶臭的电子鼻检测技术研究 田秀英,蔡强,叶朝霞,郭威,卢岩文,张永明(3635)

电子鼻检测污染土壤中挥发性氯代烃的适用性研究 卜凡阳,文晓刚,万梅,刘锐,蔡强,陈吕军,张永明(3641)

工业管道中丙烯酸酯类物质的监测与分析 吴彬,张红燕,陆林光(3647)

硅改性制备疏水性沸石分子筛蜂窝体 王喜芹,李凯,魏冰,栾志强(3653)

氧化锰八面体分子筛的合成及其对苯催化氧化性能 李东艳,刘海弟,陈运法(3657)

蜂窝状活性炭对 VOCs 的吸-脱附性能研究 韩忠娟,罗福坤,李泽清(3662)

混合气体直接吸附分离回收过程研究 王红玉,羌宁,胡瑕(3667)

生物滴滤降解氯苯废气的实验研究 周卿伟,朱润晔,胡俊,张丽丽,陈建孟(3673)

复合吸收技术净化复杂工业有机废气 陈定盛,岑超平,唐志雄,方平,陈志航(3680)

烘房 VOCs 废气治理技术路线探析 李泽清,罗福坤(3685)

Co₃O₄ 纳米棒的制备及其对气相甲苯的催化氧化 闫清云,李新勇,肇启东,曲振平(3689)

Si 掺杂 TiO₂ 纳米管阵列制备、表征及其光催化氧化降解室内典型 VOCs 邹学军,李新勇,曲振平,王疆疆(3694)

基于现场试验的石油类污染物自然衰减能力研究 贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌(3699)

膜分离法处理加油站油气研究 朱玲,陈家庆,张宝生,王建宏(3704)

机动车加油过程中气液两相流动特性的 CFD 数值模拟 陈家庆,张男,王金惠,朱玲,尚超(3710)

《环境科学》第 32 卷(2011 年)总目录 (3717)

《环境科学》征稿简则(3679) 《环境科学》征订启事(3684) 信息(3554, 3616, 3622, 3672)

佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征

马永亮¹, 谭吉华^{1,2}, 贺克斌¹, 程远¹, 杨复沫^{1,2}, 余永昌³, 谭赟华³, 王洁文³

(1. 清华大学环境学院, 北京 100084; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 佛山市环境保护局, 佛山 528000)

摘要: 2008 年 12 月 6 ~ 31 日在佛山收集大气挥发性有机物 (VOCs), 并进行定量分析. 结果表明, 灰霾期 VOCs 浓度较高, 其中甲苯 ($68.93 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \pm 37.78 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 最高, 非灰霾期异戊烷 ($20.59 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \pm 14.28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 最高. 灰霾期烷烃和炔烃日变化不明显, 而烯烃和芳烃在中午有较大幅度降低, 非灰霾天气日变化相对稳定. 等效丙烯浓度灰霾期远高于非灰霾期, 灰霾期等效丙烯浓度从高到低分别为甲苯、丙烯和乙烯, 非灰霾期分别为丙烯、乙烯和 1-丁烯, 灰霾天气芳烃对等效丙烯浓度的贡献有明显增加. 灰霾期苯浓度很高, 对人体健康有较大的潜在危害. 日变化规律和特征比值表明机动车尾气排放是灰霾期大多数 VOCs (如异戊烷和乙炔) 的主要来源, 同时其它来源如溶剂挥发对 VOCs 苯和甲苯的贡献不容忽视.

关键词: 挥发性有机物; 污染特征; 灰霾; 来源; 佛山

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)12-3549-06

Characteristics of Volatile Organic Compounds During Haze Episode in Foshan City

MA Yong-liang¹, TAN Ji-hua^{1,2}, HE Ke-bin¹, CHENG Yuan¹, YANG Fu-mo^{1,2}, YU Yong-chang³, TAN Yun-hua³, WANG Jie-wen³

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Foshan Environmental Protection Bureau, Foshan 528000, China)

Abstract: Volatile Organic Compounds (VOCs) in Foshan City were investigated in December 6 to 30 2008. The concentrations of VOCs in haze days were significantly higher than those in no-haze days. Toluene ($68.93 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \pm 37.78 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) was the most abundant compound of VOCs in haze days and *i*-pentane ($20.59 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \pm 14.28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) was the most abundant compound in no-haze days, respectively. During haze episodes, the diurnal variations of alkanes and alkynes were not significantly; however, alkenes and aromatic hydrocarbon decreased significantly at noon. During no-haze episodes, the diurnal variations patterns of VOCs were stable. Propylene-equivalent concentrations in haze days were significantly higher than those in no-haze days, toluene was the most abundant compound of Propylene-equivalent concentration in haze days, followed by propene and ethene; propene was the most abundant compound in no-haze days, followed by ethene and 1-butene. High concentration of benzene ($18.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) in haze days posed a great health threat to public in Foshan city. Both diurnal variation of VOCs and measured ratios indicated vehicular emissions acted as the main sources of most VOCs and other sources like solvent application also contributed to VOCs (benzene and toluene).

Key words: volatile organic compounds (VOCs); pollution characteristics; haze; emission; Foshan City

作为二次气溶胶粒子的重要前驱物, 灰霾期间 VOCs 的污染水平和污染特征, 直接影响灰霾污染的形成. 珠三角地区经常出现灰霾污染, 特别是冬季灰霾出现频率很高^[1,2]. 佛山市地处珠三角腹地, 已形成以工业为主导的制造名城. 能源结构以燃煤和燃油为主, 其中纺织服装、人工合成皮革、印刷和家具制造等行业排放大量颗粒物以及挥发性有机物, 导致佛山市空气质量迅速恶化, 已成为珠三角灰霾污染最为严重的城市之一^[3]. 因此, 研究不同污染期间 VOCs 的污染水平、污染特征和来源, 对于灰霾污染控制有十分重要意义.

大气中挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是城市大气化学过程中关键的前体物^[4], 能够与大气中的氧化剂如羟基自由基

($\cdot\text{OH}$)、超氧化氢自由基 ($\text{HO}_2\cdot$) 以及氮氧化物 (NO_x) 等发生化学反应, 生成一系列产物如二次有机气溶胶、光化学中间产物和 O_3 等^[5], 并在适当气象条件下造成严重的城市空气污染事故如洛杉矶光化学烟雾^[6]. 除自然源外^[7], 在城市地区 VOCs 以人为源为主, 主要有尾气排放、燃料泄漏、溶剂挥发及工业排放等^[8~12].

目前, 对佛山市灰霾期 VOCs 的污染特征研究目前还很缺乏. 本研究选择灰霾污染较为严重的冬季进行采样, 分析灰霾和非灰霾期间 VOCs 的污染

收稿日期: 2011-06-28; 修订日期: 2011-07-23

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目 (XMXX280732); 国家重点实验室专项基金项目 (10K13ESPCT)

作者简介: 马永亮 (1965 ~), 男, 副研究员, 主要研究方向为大气污染及控制, E-mail: Liang@tsinghua.edu.cn

特征和变化规律,以期探明灰霾天气 VOCs 的污染特征及主要来源,为环保决策提供可靠的科学依据.

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

2 L 不锈钢采样罐 (Canister, 美国 Polar Ware 公司); VOCs 混合标气 (Supelco TO-14 Calibration Mix, 1.0×10^{-6} , 美国 Supelco 公司); 美国 Entech 公司 3100 型采样罐清洗仪; 全自动预浓缩系统色谱/质谱联用仪 (7100/6890/5973N).

1.2 样品采集

采样点位于佛山市环境监测中心站楼顶 (离地面约 30 m), 距离楼顶面约 2 m. 该点位于佛山市禅城区中心区域, 周围有 3 条主干道, 周围是居民生活区和商业区. 环境空气自动监测站的常年监测数据表明, 该采样点的监测数据能较好地反映佛山市禅城区的大气污染状况. 采样日期为 2008 年 12 月 6 ~ 13 日及 12 月 27 ~ 31 日, 采样时间分为 3 个时段: 早晨 (08:00 ~ 09:00)、中午 (14:00 ~ 15:00) 及晚上 (19:00 ~ 20:00). 采样罐在采样前用美国 Entech 公司 3100 型采样罐清洗仪和高纯氮气清洗 5 次后抽成真空. 每个样品采样持续时间为 1 h.

1.3 样品分析

样品的定量分析在中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室进行. 根据美国 EPA 的 TO-14 法测定 NMHCs, 具体方法可参考文献 [13, 14]. Entech 7100 抽吸 250 mL 样品, 经冷阱除杂、气相色谱分离, 进入质谱检测器分析.

分析条件: 色谱柱 (HP-VOC, 60 m \times 320 μ m i. d. \times 1.0 μ m), 升温程序: 40 $^{\circ}$ C 保留 2 min, 以 6 $^{\circ}$ C/min 由 40 $^{\circ}$ C 升到 230 $^{\circ}$ C, 保留 10 min; 分流模式为不分流进样, 进样量为 250 mL. 分离后的化合物进入 5973N 质谱检测器在 35 ~ 400 u 的范围内进行质量扫描. 采用不同含量梯度 (0.0×10^{-9} 、 1.0×10^{-9} 、 5.0×10^{-9} 、 10.0×10^{-9} 、 20.0×10^{-9} 、 40.0×10^{-9} 、 50.0×10^{-9} , 体积分数) VOCs 标气做标准曲线, 所得标准曲线相关因子 (R^2) 都在 0.995 以上.

2 结果与讨论

2.1 气象条件

佛山地处亚热带, 全年平均气温为 21 ~ 22 $^{\circ}$ C, 日平均气温都在 0 $^{\circ}$ C 以上. 图 1 为采样期间的气象条件, 灰霾期间的平均温度高于非灰霾期, 风速小于

非灰霾期. 从图 1 右边灰霾不同时段的气象条件来看, 中午平均温度、风速和能见度都要高于晚上和早上, 灰霾天气晚上能见度高于早上, 而非灰霾天气晚上能见度低于早上.

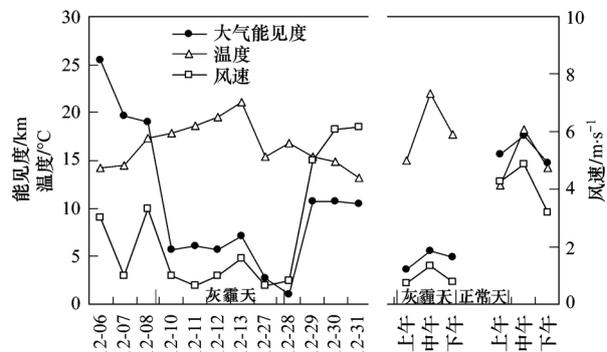


图 1 采样点采样期间的气象条件

Fig. 1 Meteorological condition during sampling periods

2.2 灰霾期 VOCs 的污染水平

灰霾期和非灰霾期大气中检测到 65 种化合物, 并对 29 种主要化合物进行定量分析, VOCs 总量为 29 种化合物浓度之和. 本研究将目标化合物分为烷烃、烯烃、炔烃和芳烃 4 类进行分析. 图 2 给出了灰霾和非灰霾天气大气中 4 类化合物含量. 相对于非灰霾天气, 灰霾天气各种浓度比较高. 同时与国内其他城市与地区的浓度相比, 灰霾天气大部分化合物的浓度均相当高^[11, 13].

从图 2 中还可以看出, 除灰霾天气烷烃外, 其他组分均表现为中午低, 早上和晚上高的特点. 非灰霾天气早上和晚上大气混合层比较低, 反映局地排放源特征, 同时由于这 2 个时段人类排放源的增加, 因此具有较高浓度; 中午时段大气对流强烈, 混合层较高, 因此浓度较低. 对于灰霾天气, 大气一直处于逆温状态, 大气混合层高度变化没有非灰霾天气强烈, 灰霾期烷烃和炔烃日变化不明显, 而烯烃和芳烃日变化特征强烈, 这主要与烷烃和炔烃化学性质比较稳定, 而烯烃和芳烃活性强有关. 灰霾天气烷烃和芳烃日变化幅度较大, 烷烃和芳烃在早上、中午和晚上的比例分别为 38%、19%; 51%、12% 和 36%、19%, 芳烃在总量中所占份额分别相对下降了 7%, 活性较弱的烷烃则相对上升了 13%, 而非灰霾天气各类化合物浓度日变化相对很稳定.

图 3 为灰霾和非灰霾大气中主要 VOCs 化合物浓度. 灰霾天气甲苯和异戊烷含量最高, 二者平均浓度非常接近, 早上和晚上甲苯高于异戊烷, 由于中午光化学反应较强, 中午异戊烷远远高于甲苯, 而非灰

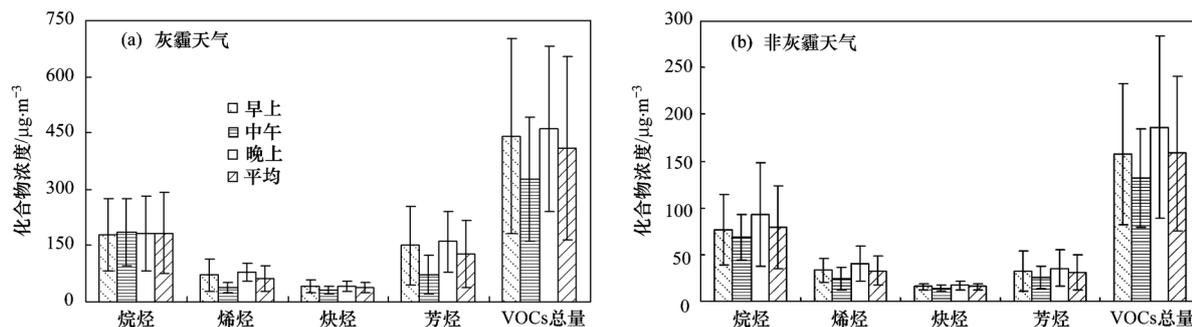


图2 灰霾和非灰霾天气大气中不同组成化合物含量

Fig.2 Level of Different VOCs during haze and non-haze periods

霾异戊烷和丙烷为含量最丰富的物种. 研究表明异戊烷是汽油挥发和植物排放的产物, 中午浓度的上升是植物排放和汽油挥发随温度的增加所致. 乙炔是尾气排放的标志物, 异戊烷和乙炔是 VOCs 中重要组分, 说明灰霾天气佛山市汽油挥发和尾气排放是烃类化合物的一个重要污染源. 除了机动车排放外, 溶剂挥发也是甲苯的一个重要来源. 佛山纺织服装、人工合成皮革、印刷和家具制造等产业发达, 甲苯作为苯的一种替代溶剂大量使用, 而向大气中排放大量甲苯, 导致灰霾天气甲苯浓度的明显上升. 苯是一种强致癌物质, 并且占到了机动车排放致癌风险物的 68%^[15], 目前美国环保署 EPA^[11] 给出大气环境苯的浓度限定值为 $13.93 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 有的时候会更低^[16]. 佛山采样期间灰霾天气苯平均浓度为 $18.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 且最大值达到了 $48.20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 因此需关注灰霾天气高浓度的苯对人体健康造成的潜在危害.

从图 3 还可以看出, 对于大部分 VOCs 而言, 上午浓度较高, 之后开始降低, 中午浓度最低, 随后再上升到一个较高的水平, 呈现明显的双峰形. 灰霾和非灰霾天气对于大部分挥发性有机物 (除异戊烷) 从早上到中午浓度分别降低大约 41% 和 18%, 随后从中午到晚上又分别增长大约 69% 和 37%. 这种日变化模式与其他城市 VOCs 的日变化规律相似, 如广州和北京^[13, 17], 表明这些 VOCs 主要是来自于机动车尾气排放, 机动车在早上和晚上会出现流量高峰. 这些化合物的最低值出现在中午与 OH 自由基的光化学反应及大气混合边界层的增加有关. 研究表明在中午期间·OH 以及大气混合边界层的高度由于较高的太阳辐射及温度而达到最大值^[17]. 对于异戊烷, 灰霾和非灰霾天气从早上到中午浓度分别增加了大约 108% 和 12%, 从中午到晚上分别降低大约 40% 和 8%. 从挥发性有机物浓度

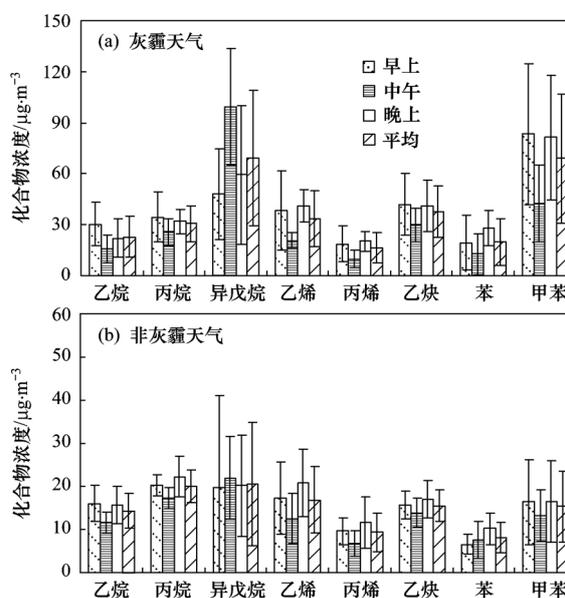


图3 灰霾和非灰霾天气大气中不同化合物浓度

Fig.3 Concentration of VOC compounds during haze and non-haze periods

日变化来说, 灰霾天气变化幅度要远高于非灰霾天气, 与灰霾天气各种污染物浓度高和气象条件复杂有关.

2.3 特征比值

VOCs 中各组分的化学活性差异很大, 因此一些组分常用来作为大气化学活性和追踪污染源的指标物, 其中苯的光化学活性最低, 二甲苯的活性最高^[18]. 表 1 给出了不同采样期间苯系物与苯浓度比值. 高比值反映大气中 VOCs 组分为新排放, 而低比值反映出气团已发生一定程度的光化反应. 灰霾天气各个时段苯系物与苯浓度比值要远高于非灰霾天气, 说明灰霾天气 VOCs 主要以局地排放为主, 而非灰霾天气受区域排放影响更加明显. 甲苯与苯的比值(T/B)经常用来指示 VOCs 的来源, 机动车

排放中其 T/B 值约为 2 (质量比)^[19,20], 更低 T/B 值则可能是来源于生物质燃料、木炭或煤燃烧^[21,22]. 在本研究中, 灰霾和非灰霾天气 T/B 平均值分别为 3.79 ± 2.11 、 1.73 ± 0.83 , 灰霾与非灰霾天气早、中、晚上分别为 4.55 ± 2.39 、 4.31 ± 3.24 和 2.51 ± 0.71 ; 2.00 ± 0.82 、 1.87 ± 1.20 和 1.33 ± 0.46 . T/B

比值灰霾天气远高于非灰霾天气, 说明机动车排放是佛山市灰霾天气大气 VOCs 的主要来源. 佛山市平均 T/B 值(3.44)与广州(3.57)^[17] 非常接近. 在广州高 T/B 值被认为是工厂所使用含甲苯溶剂的挥发. 因此, 灰霾天气中高 T/B 值也表明含甲苯溶剂的使用对佛山市大气有较大的贡献.

表 1 不同采样期间苯系物与苯浓度比值对比

Table 1 Ratio of BTEX to benzene in different sampling periods

项目	早上		中午		晚上	
	非灰霾	灰霾	非灰霾	灰霾	非灰霾	灰霾
甲苯/苯	2.00 ± 0.82	4.55 ± 2.39	1.87 ± 1.20	4.31 ± 3.24	1.33 ± 0.46	2.51 ± 0.71
乙苯/苯	0.43 ± 0.42	0.93 ± 0.62	0.27 ± 0.19	0.62 ± 0.51	0.28 ± 0.15	0.71 ± 0.41
二甲苯/苯	0.31 ± 0.24	0.48 ± 0.26	0.17 ± 0.11	0.26 ± 0.20	0.20 ± 0.09	0.45 ± 0.15
邻二甲/苯	0.17 ± 0.14	0.28 ± 0.16	0.12 ± 0.08	0.16 ± 0.13	0.11 ± 0.06	0.21 ± 0.11

乙炔广泛地被用于作为机动车尾气排放的示踪物^[9,15], 大气环境中高浓度的乙炔($31.00 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \pm 17.13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)说明机动车尾气排放对佛山市大气 VOCs 有重要贡献. 由于乙炔在大气中比较稳定, 为了讨论机动车对灰霾与非灰霾天气的 VOCs 的影响, 计算了其他 VOCs 化合物对乙炔的比值(图 4), 一般认为比值越低, 说明机动车贡献越大. 从图 4 中可以看出, 除异戊烷外, 其他化合物与乙炔的比值, 灰霾天气要小于非灰霾天气, 说明灰霾天气机动车有较大的贡献.

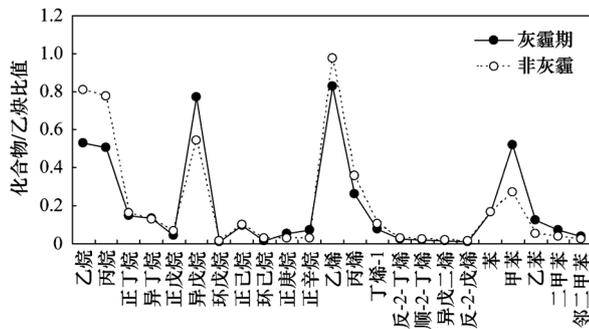


图 4 灰霾与非灰霾期间 VOC 化合物与乙炔浓度比值

Fig. 4 Ratio of individual VOC compound to ethyne in haze and no-haze days

2.4 等效丙烯浓度

VOCs 对光化学反应的贡献不仅取决于其大气质量浓度, 还取决于其光化学活性. VOCs 活性分析方法把所有 VOCs 置于一个平等的基点上进行比较, 同时考虑物种的浓度和与·OH 的反应常数, 常用方法包括等效丙烯浓度和·OH 的消耗速率. 本研究采用等效丙烯浓度来评价 VOCs 光化学活性^[23].

对一种 VOCs 物种, 其等效丙烯浓度定义为:

VOCs 等效丙烯浓度 = VOCs 浓度 ×

$$K^{\text{OH}}(\text{VOCs})/K^{\text{OH}}(\text{丙烯})$$

式中, $K^{\text{OH}}(\text{VOCs})$ 为某一 VOCs 物种与·OH 反应的速率常数, $K^{\text{OH}}(\text{丙烯})$ 为丙烯与·OH 反应的速率常数. VOCs 浓度单位采用体积分数($\times 10^{-9}$, 以 C 计, 下同), VOCs 与·OH 大气光化学反应的速率常数参见文献[23]. 本研究对烷烃、烯烃和芳烃主要化合物的等效丙烯浓度进行讨论.

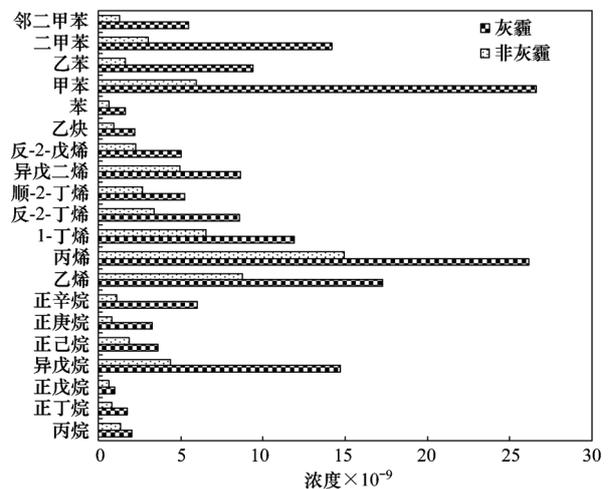


图 5 灰霾与非灰霾期间 VOC 主要 20 种化合物等效丙烯浓度

Fig. 5 Top 20 OH-reactivity-based mean concentrations in haze and no-haze days

同时研究表明, 大气光化学污染与 VOCs 和 NO_x 浓度及变化密切相关. 近年来珠三角地区大气臭氧浓度水平受 VOCs 控制. 为了在同一水平估算不同 VOCs 组分对臭氧产生的贡献, 图 5 按等效丙烯浓度高低给出了佛山大气 VOCs 中前 20 种等效

丙烯浓度最高的物种. 灰霾天气与非灰霾天气等效丙烯浓度的分布特征有明显的差异. 灰霾天气等效丙烯浓度远高于非灰霾天气, 为非灰霾天气的 2.55 倍, 灰霾天气等效丙烯浓度从高到低前 4 种物种分别为甲苯、丙烯、乙烯和二甲苯, 分别为 26.6×10^{-9} 、 26.1×10^{-9} 、 17.3×10^{-9} 和 14.6×10^{-9} . 非灰霾天气分别为丙烯、乙烯、1-丁烯和甲苯, 分别为 14.9×10^{-9} 、 8.7×10^{-9} 、 6.5×10^{-9} 和 5.9×10^{-9} . 与其他城市不同^[18], 佛山灰霾甲苯等效丙烯浓度最高, 说明在不同的污染期间 VOCs 对臭氧的形成贡献有明显的差异.

在所分析的 20 种化合物等效丙烯浓度当中, 烷烃、烯烃和芳烃等效丙烯浓度灰霾所占比例分别为 19.5%、46.8% 和 32.4%, 非灰霾天气分别为 17.7%、62.9% 和 18.1%. 不管在灰霾与非灰霾期间, 烯烃对等效丙烯总浓度贡献最大. 说明目前在佛山城区大气中对臭氧产生贡献最大的是烯烃类化合物, 但在灰霾期间芳烃对总等效丙烯浓度的贡献有一个显著的增加, 特别是甲苯.

3 结论

(1) 佛山市灰霾天气 VOCs 的浓度远高于非灰霾天气, 灰霾天气甲苯和异戊烷含量最高, 非灰霾天气异戊烷和丙烷含量最高, 说明灰霾天气溶剂挥发对 VOCs 贡献要远高于非灰霾天气.

(2) 佛山市大气 VOCs 异戊烷和乙炔等主要来自于机动车尾气排放, 同时溶剂挥发对苯和甲苯的贡献不能忽视, 应注意溶剂挥发的控制.

(3) 灰霾期 VOCs 浓度的日变化幅度要远大于非灰霾期, 特别是烯烃和芳烃类化合物, 与灰霾天气各种污染物浓度高和气象条件复杂有关.

(4) 对大气臭氧生成潜力影响最大的是烯烃类化合物, 其次是芳烃类化合物. 灰霾期间芳烃对臭氧生成潜力有大幅度的增加, 灰霾期间臭氧生成潜力最大的单体化合物为甲苯.

参考文献:

- [1] Tan J H, Duan J C, Chen D H, *et al.* Chemical characteristics of haze during summer and winter in Guangzhou [J]. Atmospheric Research, 2009, **94**(2): 238-245.
- [2] Tan J H, Duan J C, He K B, *et al.* Chemical characteristics of PM_{2.5} during a typical haze episode in Guangzhou [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, **21**(6): 774-781.
- [3] Guangdong Province Environmental Protection Monitoring Centre (GDEMC), Pearl River Delta Regional Air Quality Monitoring Network, A report of monitoring results in 2006 [A]. Guangdong Environmental Protection Monitoring Center, Guangzhou, 2008.
- [4] Atkinson R. Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. alkanes and alkenes [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1997, **26**(2): 215-290.
- [5] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOC_s and NO_x [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(12-14): 2063-2101.
- [6] Zhang B N, Kim Oanh N T. Photochemical smog pollution in the Bangkok Metropolitan Region of Thailand in relation to O₃ precursor concentrations and meteorological conditions [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(26): 4211-4222.
- [7] 张钢锋, 谢绍东. 基于树种蓄积量的中国森林 VOC 排放估算 [J]. 环境科学, 2009, **30**(10): 2816-2822.
- [8] 邵敏, 赵美萍, 白郁华, 等. 燕山石化地区 NMHC 的特征研究 [J]. 环境化学, 1994, **13**(1): 40-45.
- [9] 沈昱嘉, 郝吉明, 王丽涛. 中国加油站 VOC 排放污染现状与控制 [J]. 环境科学, 2006, **27**(8): 1473-1478.
- [10] 魏巍, 王书肖, 郝吉明. 中国涂料应用过程挥发性有机物的排放计算及未来发展趋势预测 [J]. 环境科学, 2009, **30**(10): 2809-2815.
- [11] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(32): 5979-5990.
- [12] Shao M, Zhang Y H, Zeng L M, *et al.* Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production [J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90**(1): 512-518.
- [13] Duan J C, Tan J H, Yang L, *et al.* Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOC_s) during ozone episode in Beijing [J]. Atmospheric Research, 2008, **88**(1): 25-35.
- [14] 王跃思, 孙扬, 徐新, 等. 大气中痕量挥发性有机物的分析方法研究 [J]. 环境科学, 2005, **26**(4): 18-23.
- [15] Chan C Y, Chan L Y, Wang X M, *et al.* Volatile organic compounds in roadside microenvironment of metropolitan Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(12): 2039-2047.
- [16] Barletta B, Meinardi S, Simpson I J, *et al.* Mixing ratios of volatile organic compounds (VOC_s) in the atmosphere of Karachi, Pakistan [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(21): 3429-3443.
- [17] Tang J H, Chan L Y, Chan C Y, *et al.* Characteristics and diurnal variations of NMHC_s at urban, suburban, and rural sites in the Pearl River Delta and a remote site in South China [J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(38): 8620-8632.
- [18] 吴方堃, 王跃思, 安俊琳, 等. 北京奥运时段 VOCs 浓度变化、臭氧产生潜势及来源分析研究 [J]. 环境科学, 2010, **31**(1): 10-16.
- [19] Perry R, Gee I L. Vehicle emissions in relation to fuel composition [J]. Science of the Total Environment, 1995, **169**(1-3): 149-156.
- [20] Brocco D, Fratarcangeli R, Lepore L, *et al.* Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Roma [J]. Atmospheric Environment, 1997, **31**(4): 557-566.

- [21] Andreae M O, Merlet P. Emissions of trace gases and aerosols from biomass burning[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, **15**(4): 955-966.
- [22] Moreria dos Santos C Y, De Almeida Azevedo D, De Aquino Neto F R. Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(9): 1247-1257.
- [23] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5979-5990.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2010年11月26日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了2009年“百种中国杰出学术期刊”评选结果.《环境科学》再次荣获“百种中国杰出学术期刊”的称号,这也是自首次评选以来连续9次获此殊荣.

“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定.该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,并具有广泛影响.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping(3461)
Study on Control and Management for Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) in China	
.....	WANG Hai-lin, ZHANG Guo-ning, NEI Lei, <i>et al.</i> (3462)
Countermeasures for Priority Control of Toxic VOC Pollution	CHEN Ying, LI Li-na, YANG Chang-qing, <i>et al.</i> (3469)
Evaluation of Treatment Technology of Volatile Organic Compounds for Fixed Industrial Resources	LUAN Zhi-qiang, HAO Zheng-ping, WANG Xi-qin(3476)
Emission Control Way of Volatile Organic Compounds in Industry	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, WEI Yu-xia, <i>et al.</i> (3487)
Regulations and Policies for Control of Volatile Organic Compounds and the Emission Standards in Taiwan	
.....	LUAN Zhi-qiang, WANG Xi-qin, ZHENG Ya-nan, <i>et al.</i> (3491)
Study on Foreign Regulations and Standards of Stationary Sources VOCs Emission Control	ZHANG Guo-ning, HAO Zheng-ping, JIANG Mei, <i>et al.</i> (3501)
VOCs Tax Policy on China's Economy Development	LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, WANG Hai-lin, <i>et al.</i> (3509)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Biofuel Combustion in China	LI Xing-hua, WANG Shu-xiao, HAO Ji-ming(3515)
Spatial and Temporal Variations of Ambient Carbonyl Compounds in Beijing and Its Surrounding Areas	
.....	WANG Qin, SHAO Min, WEI Qiang, <i>et al.</i> (3522)
Analysis on Status Pollution and Variation of BTEX in Beijing	SUN Jie, WANG Yue-si, WU Fang-kun(3531)
Characteristics of Ambient VOCs and Their Role in O ₃ Formation; A Typical Air Pollution Episode in Shanghai Urban Area	
.....	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, GAO Song, <i>et al.</i> (3537)
Observation and Study on Atmospheric VOCs in Changsha City	LIU Quan, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (3543)
Characteristics of Volatile Organic Compounds During Haze Episode in Foshan City	
.....	MA Yong-liang, TAN Ji-hua, HE Ke-bin, <i>et al.</i> (3549)
Investigation on Emission Properties of Biogenic VOCs of Landscape Plants in Shenzhen	
.....	HUANG Ai-kui, LI Nan, Alex Guenther, <i>et al.</i> (3555)
Pollution and Source of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area in Beijing	
.....	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3560)
Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3566)
Source Emission Characteristics of Malodorous Volatile Organic Carbonyls from a Municipal Sewage Treatment Plant	
.....	ZHOU Mi, WANG Bo-guang, ZHAO De-jun, <i>et al.</i> (3571)
Source Emission Characteristics and Impact Factors of Volatile Halogenated Organic Compounds from Wastewater Treatment Plant	
.....	HE Jie, WANG Bo-guang, LIU Shu-le, <i>et al.</i> (3577)
Quantification Assessment of the Relationship Between Chemical and Olfactory Concentrations for Malodorous Volatile Organic Compounds	
.....	LIU Shu-le, WANG Bo-guang, HE Jie, <i>et al.</i> (3582)
Study on Transformation Mechanism of SOA from Biogenic VOC Under UV-B Condition	LI Ying-ying, LI Xiang, CHEN Jian-min(3588)
Kinetic Studies on the Gas-phase Reactions of NO ₃ Radicals with Three Cyclic Ethers	GAI Yan-bo, GE Mao-fa, WANG Wei-gang(3593)
Uptake of 3-methyl-3-buten-1-ol into Aqueous Mixed Solution of Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide	WANG Tian-he, LIU Ze, GE Mao-fa, <i>et al.</i> (3599)
An Overview on Analytical Method of Volatile Organic Compounds in Water	XU Xiu-yan, ZHU Qing, TAN Li, <i>et al.</i> (3606)
Determination of Low Concentration VOCs in Air by a Newly Designed Needle Trap Device	LI Xiang, CHEN Jian-min (3613)
Research on Determination of Total Volatile Organic Sulfur Compounds in the Atmosphere	
.....	WANG Yan-jun, ZHENG Xiao-ling, HE Ying, <i>et al.</i> (3617)
Automatic Continuous Monitoring of Volatile Organic Compounds Using Ion Mobility Spectrometer Array	
.....	ZHOU Qing-hua, CANG Huai-wen, JU Bang-yu, <i>et al.</i> (3623)
Development of a Membrane Inlet-Single Photon Ionization/Chemical Ionization-Mass Spectrometer for Online Analysis of VOCs in Water	
.....	HUA Lei, WU Qing-hao, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (3628)
Detection of TVOC and Odor in Industrial Park Using Electronic Nose	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, YE Zhao-xia, <i>et al.</i> (3635)
Applicability of an Electronic Nose for Detection of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Soil	
.....	BU Fan-yang, WEN Xiao-gang, WAN Mei, <i>et al.</i> (3641)
Test and Analysis of Acrylic Acid Ester in Industry Pipelines	WU Bin, ZHANG Hong-yan, LU Lin-guang(3647)
Preparation of Honeycombed Monolithic Zeolite and Hydrophobic Modification with SiCl ₄	WANG Xi-qin, LI Kai, WEI Bing, <i>et al.</i> (3653)
Synthesis of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve and Their Application in Catalytic Oxidation of Benzene	LI Dong-yan, LIU Hai-di, CHEN Yun-fa(3657)
Adsorption-Desorption Performance of Honeycomb-Shaped Activated Carbon	HAN Zhong-juan, LUO Fu-kun, LI Ze-qing(3662)
Process of Adsorption and Separating Recovery Solvents from Vapor Mixture Directly	WANG Hong-yu, QIANG Ning, HU Xia(3667)
BTF Performance Treating a Chlorobenzene-Contaminated Gas Stream	ZHOU Qing-wei, ZHU Run-ye, HU Jun, <i>et al.</i> (3673)
Purification of Complicated Industrial Organic Waste Gas by Complex Absorption	CHEN Ding-sheng, CEN Chao-ping, TANG Zhi-xiong, <i>et al.</i> (3680)
Analysis of the Treatment Technology Pathway of VOCs Released from Oven	LI Ze-qing, LUO Fu-kun(3685)
Fabrication of Co ₃ O ₄ Nanorods and Its Catalytic Oxidation of Gaseous Toluene	YAN Qing-yun, LI Xin-yong, ZHAO Qi-dong, <i>et al.</i> (3689)
Preparation, Characterization of Si Doped TiO ₂ Nanotubes and Its Application in Photocatalytic Oxidation of VOCs	
.....	ZOU Xue-jun, LI Xin-yong, QU Zhen-ping, <i>et al.</i> (3694)
Research of the Natural Attenuation Capacity of Oil Pollutants Based on <i>in-situ</i> Experiment	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (3699)
Experimental Research of Oil Vapor Pollution Control for Gas Station with Membrane Separation Technology	
.....	ZHU Ling, CHEN Jia-qing, ZHANG Bao-sheng, <i>et al.</i> (3704)
CFD Numerical Simulation onto the Gas-Liquid Two-Phase Flow Behavior During Vehicle Refueling Process	
.....	CHEN Jia-qing, ZHANG Nan, WANG Jin-hui, <i>et al.</i> (3710)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2011年12月15日 32卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Founded in 1976)

Vol. 32 No. 12 Dec. 15, 2011

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行