

北京奥运时段 VOCs 浓度变化、臭氧产生潜势及来源分析研究

吴方堃¹, 王跃思^{2*}, 安俊琳^{2,3}, 张俊刚²

(1. 兰州大学大气科学院, 兰州 730000; 2. 中国科学院大气物理研究所, 大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029; 3. 南京信息工程大学, 南京 210044)

摘要:挥发性有机物(VOCs)是大气中光化学污染臭氧(O_3)的重要前体物,其在大气中的浓度水平往往直接影响着臭氧的污染水平.以2008年夏季北京大气中VOCs浓度观测资料为基础,分析了VOCs浓度和组分随时间的变化特征,比较了各组分对臭氧产生的影响潜势,并利用主成分分析法研究了VOCs主要来源.结果表明,北京大气总VOCs在上午和下午的浓度分别是 34.38×10^{-9} (体积分数)和 27.13×10^{-9} (体积分数),组分中以烷烃最高,芳烃次之,烯烃最低,下午大气中VOCs浓度显著低于上午,烯烃、芳烃和烷烃依次下降28%、26%和15%;其中1,2,4-三甲苯等效丙烯浓度最高(8.05×10^{-9} C),其次为间对二甲苯(6.97×10^{-9} C)、甲苯(6.41×10^{-9} C)和1,3,5-三甲苯(5.64×10^{-9} C);芳烃对大气 O_3 生成贡献最大(47%),其次是烯烃(40%),烷烃最低(13%).北京大气中VOCs主要来源于机动车(28%)、溶剂挥发(19%)、液化气泄漏(15%)和工业排放(12%).为遏制近年来夏季 O_3 污染加重趋势,北京应大力减少VOCs排放,特别是芳香烃的排放量.

关键词:挥发性有机物;等效丙烯浓度;主成分分析;芳香烃

中图分类号: X51 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2010)01-0010-07

Study on Concentration, Ozone Production Potential and Sources of VOCs in the Atmosphere of Beijing During Olympics Period

WU Fang-kun¹, WANG Yue-si², AN Jun-lin^{2,3}, ZHANG Jun-gang²

(1. College of Atmospheric Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 3. Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Volatile organic compounds(VOCs) is one of the key precursors of atmospheric ozone(O_3), whose concentration variation influences directly the level of the photochemical pollutant O_3 . During Beijing Olympics, VOCs were measured near the Beijing National Stadium. Two and half-hour integrated canister samples were collected and analyzed in the morning and afternoon of each sampling day. Simultaneously, concentration, potential ozone production and sources of VOCs in the atmosphere of Beijing were studied. And the results indicated that the total VOCs species had higher concentrations in the morning (34.38×10^{-9}), and lower in the afternoon (27.13×10^{-9}), where the concentration of alkanes was the highest, and aromatics and alkenes came next. However, the concentrations of alkenes in the afternoon were significantly lower than those in the morning, which was 28%, and aromatics (26%) and alkanes (15%) came next. 1,2,4-Trimethylbenzene has the highest propylene-equivalent concentration (8.05×10^{-9} C), and *m/p*-xylene (6.97×10^{-9} C), toluene (6.41×10^{-9} C) and 1,3,5-trimethylbenzene (5.64×10^{-9} C) came next. Aromatics (47%) gives the most significant contribution to the production of O_3 in the atmospheric VOCs of Beijing, and then were alkenes (40%) and alkanes (13%). Automobile emissions accounted for approximately 28% of the total VOCs, and solvent volatilization (19%), LPG leakage (15%) and industrial sources (12%) came next, from which Beijing may decrease the atmospheric VOCs.

Key words: volatile organic compounds(VOCs); propylene-equivalent concentration; principal compound analysis(PCA); aromatic

北京作为我国的首都,位于华北平原西北边缘,全市面积16 801 km²,人口1 743万(截至2007年底).作为我国政治、文化和国际交流中心,北京综合经济实力始终保持在全国前列,2007年北京市国内生产总值达到9 006亿元人民币,同比增长12.3%,人均GDP为57 431元.伴随着经济高速发展的同时,北京地区大气臭氧(O_3)和颗粒物(PM_{2.5})的浓度也在不断上升,据统计,北京夏季 O_3 最大小时浓度从1996

年以后持续增加,1999~2000年期间多次出现达到国家空气质量二级标准(0.2 mg/m³)的2倍以上的持续污染天,2000年最大小时浓度达到0.486

收稿日期:2009-02-24;修订日期:2009-05-14

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB407303, 2005CB422001);中国科学院大气物理所LAPC开放课题项目(LAPC-KF-2008-08)

作者简介:吴方堃(1983~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气环境, E-mail: wfk@dq.cern.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: wys@dq.cern.ac.cn

mg/m³,光化学污染形势不容乐观^[1].随着近几年北京市采取了诸多控制减排措施,空气质量状况总体有所改善,O₃超标天数由1999年119 d下降为2005年57 d^[2],但O₃污染问题依然不容小视.Tang等^[2]利用中国科学院大气物理研究所在北京地区的9个站点联合监测研究结果表明,2000~2006年北京地区臭氧仍以平均每年(2.2±1.0)μg/m³的速率上升.

氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs)是近地层大气O₃重要前体物.VOCs浓度和组分变化可以影响O₃产生强弱程度.墨西哥城和圣地亚哥出现的高O₃污染事件就与液化石油气的泄漏有着密切联系^[3,4].而美国休斯敦出现高O₃浓度的原因主要是附近石油化工企业排放的高活性VOCs成分所致^[5,6].早在1994年邵敏等^[7]对北京大气中VOCs来源研究表明,北京大气中VOCs主要来自机动车排放、石化企业和燃煤释放.随着十几年的发展,北京机动车拥有量已从1991年50万辆增加到2007年的320万辆,而天然气使用量也从1999年的7.5亿m³增加到2007年的38.5亿m³^[8].Tang等^[2]的研究结果表明,2002~2007年NMHCs和NO_x排放量的比值由1.1升高到1.9,O₃生成与NMHCs浓度呈正相关,而与NO_x浓度呈负相关,北京市O₃浓度升高的原因是NMHCs排放的增多和NO_x排放的减少.但目前文献多数仅限于对VOCs总量与O₃关系的探讨,而分类研究VOCs对臭氧产生率的研究较少,本研究则以北京2008年奥运时段大气中夏季VOCs分类观测资料为基础,分析其浓度和组分随时间的变化特征,比较其对O₃产生潜势的影响程度,并利用主成分分析法(PCA)分析各组分的来源,以期对北京地区VOCs减排措施的制定提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 采样时间与地点

观测地点位于中国科学院大气物理研究所铁塔分部(39°9'N,116°4'E,海拔高度:49 m),其位于北京市北三环路以北四环路之间,距三环路约1 km,其东面200 m处为南北走向的八达岭高速公路,北边100 m处为东西走向的北土城西路,采样点设在铁塔分部内气象观测塔上的32 m平台.采样方法为人工操作无油压力/真空采样泵,通过0.635 cm泰氟龙采气管将气体样品抽入特制内表面硅烷化不锈钢采样钢瓶中,采样口装备有除粒子和O₃装置.采样时段为2008-06-01~2008-09-01,上午采样时间为08:30

~09:00,此时大气边界层尚未完全打开,混合层高度低,观测浓度数据反映的是VOCs局地排放源特征;下午采样时间为13:30~14:00,此时大气边界层湍流发展旺盛,对流通透,混合层具有当天最高的高度,观测数据反映的是区域VOCs分布特征.

1.2 分析仪器

样品分析仪器由Finnigan ultra trace GC/DSQ气相色谱/质谱仪(美国Thermo公司);三步预浓缩进样系统(美国Entech7100);采样钢瓶采用内表面硅烷化不锈钢采样钢瓶(美国Entech公司);标气采用含39种目标化合物的美国EPA认可的TO-14标准气体(Scotty公司)和易发生大气光化学反应的55种烷、烯烃类化合物混合标准气体(美国Entech公司).

1.3 分析方法

抽取500 mL样品,使用Entech 7100三步预浓缩进样系统进样.第一步样品首先进入冷阱1,冷冻温度为-165℃,解吸温度20℃.该冷阱浓缩过程可去除空气中的N₂、O₂和少量Ar.第二步由冷阱1解吸出的气体物质在-50℃下再次富集浓缩于冷阱2中,解吸温度200℃,去除微量CO₂.第三步样品被冷冻在聚焦冷阱3中.聚焦冷冻完毕后,利用加热的氮气快速升温使冷冻在毛细柱头的VOCs迅速气化,在氮载气的推动下,解吸进入GC的毛细柱分离并随后进入质谱检测器(MSD)检测.

色谱条件:60 m×0.25 mm(id)DB-5色谱柱;3级程序升温:-15℃保持5 min,8℃/min升至100℃停留1 min,15℃/min升至250℃;高纯氮气作为载气,经过滤脱氧进一步净化;恒压模式,柱前压137 kPa;传输线温度为200℃.

质谱条件:离子源温度为200℃;电离方式为电子轰击(EI),电离能为70 eV;电子倍增器电压1 100 V(自调);全扫描方式,扫描范围20~200 u^[12].具体定性、定量方法参见文献[10].该方法灵敏度、回收率、线性范围、检测限和精密度指标优良,完全能够用于对大气中的VOCs准确定性、定量检测.

2 结果与讨论

2.1 大气浓度逐日变化特征

观测期间共采集180个样品,本研究将48种目标VOCs组分按照烷烃、烯烃和芳香烃分为3类进行分析.图1给出了采样时段VOCs浓度的逐日变化.从中可以看出,VOCs浓度上下午变化趋势相近,但呈现出上午高、下午低的变化特征.观测期间芳香烃、烯烃和烷烃上下午浓度分别为13.10×10⁻⁹、

9.73×10^{-9} 、 5.01×10^{-9} 、 3.62×10^{-9} 和 16.27×10^{-9} 、 13.78×10^{-9} . 上午观测时段大气边界层尚未完全打开,混合层高度低,观测浓度数据反应的是 VOCs 局地排放源特征. 由于局地汽车流动源的影响,表现为 VOCs 具有较高浓度;下午观测时段大气边界层湍流发展旺盛,对流通透,混合层具有当天最高的高度,观测数据反应的是区域 VOCs 分布特征.

由于空间的均匀混合和活性物种的光化学消耗,表现为浓度较低. 从 3 类物种在总 VOCs 中的比例变化,也可以推断出光化学消耗的存在. 烷烃、芳香烃和烯烃上、下午在 VOCs 所占比例分别为 47%、51%、38%、36%和 15%、13%. 活性强的烯烃和芳香烃在总量中所占份额分别相对下降了 2%,而活性较弱的烷烃则相对上升了 4%.

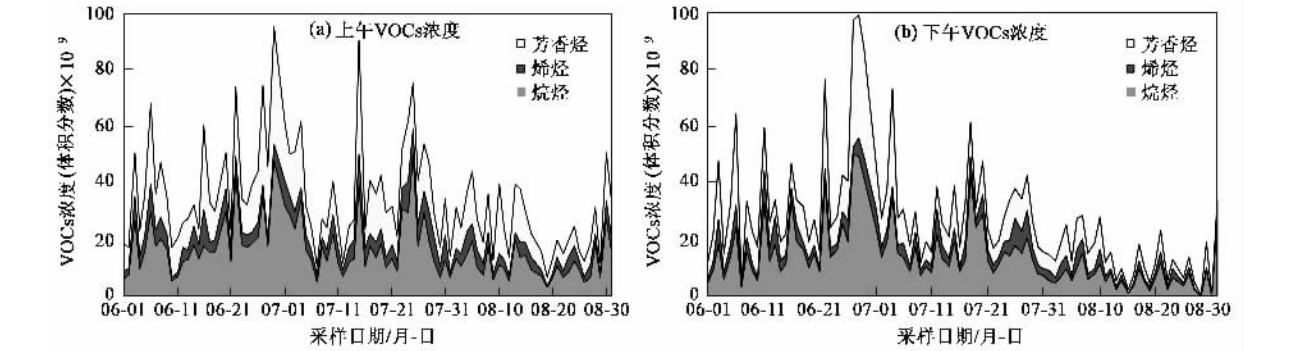


图 1 总 VOCs 逐日变化
Fig.1 Diurnal variations in concentrations of the total VOCs

2.2 不同组分变化特征及来源分析

表 1 给出了观测期间 VOCs 组分平均浓度. 在烷烃中,上午浓度最高的前 3 种组分是:异戊烷 3.97×10^{-9} (体积分数,下同),3-甲基戊烷 3.39×10^{-9} ,和异丁烷 2.37×10^{-9} . 下午浓度最高的前 3 种组分是:3-甲基戊烷 3.50×10^{-9} ,异戊烷 2.00×10^{-9} 和异丁烷 1.83×10^{-9} . 在烯烃中,上午浓度最高的前 3 种组分是:丙烯 1.63×10^{-9} ,1-丁烯 1.33×10^{-9} 和 1,3-丁二烯 0.38×10^{-9} . 下午浓度最高的前 3 种组分是:丙烯 1.42×10^{-9} ,1-丁烯 0.89×10^{-9} 和异戊二烯 0.27×10^{-9} . 异戊二烯下午浓度的上升是植物排放量随温度的增加而上升所致. 在芳香烃中,上午浓度最高的前 3 种组分是:甲苯 4.66×10^{-9} ,苯 2.83×10^{-9} 和间、对-二甲苯 1.42×10^{-9} . 下午顺序不变,浓度分别下降到:甲苯 3.96×10^{-9} ,苯 2.16×10^{-9} 和间、对-二甲苯 0.99×10^{-9} . 表现出除了机动车排放对苯类物质有所贡献,区域整体贡献也不能低估,特别是溶剂挥发的贡献. 总 VOCs 浓度上午为 34.38×10^{-9} ,其中烷烃 16.27×10^{-9} ,烯烃 5.01×10^{-9} ,芳香烃 13.10×10^{-9} ;下午为 27.13×10^{-9} ,其中烷烃 13.78×10^{-9} ,烯烃 3.62×10^{-9} ,芳香烃 9.73×10^{-9} . 这一结果与 Xie 等^[11]2006 年在北京大学的观测结果总 VOCs 平均浓度 29.1×10^{-9} 具有可比性. 与上午相比,下午浓度下降最多的是烯烃为 28%,芳香

烃下降 6%,烷烃下降 15%. 源汇变化、特别是光化学活性差异是造成这一日变化的主要原因.

表 2 给出了不同城市地区的 VOCs 组分浓度对比. 可以看出,在 7 座城市中,圣地亚哥浓度最高,卡拉奇次之,伦敦最低. 北京大气中 VOCs 浓度相对于其它 6 座城市较低,这种差异与观测实验方法、观测时段和各个城市排放源变化有一定的关系,例如,圣地亚哥和卡拉奇的机动车燃料种类和高机动车排放量是造成高 VOCs 浓度的主要原因^[4,13],而北京近年来机动车尾气排放标准不断提高,2000 年以来,机动车排放的 VOCs 在排放总量中一直呈下降趋势^[21]. 本研究观测时段正是北京举办第 29 届夏季奥运会时间,北京及周边采取了所有黄标车限行和机动车单双号限行,对 VOCs 浓度的下降,特别是区域整体下降具有重要作用.

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示物^[22]. 图 2 给出了本次观测的结果和其它城市地区和交通隧道^[7]的结果比较. 选取苯、甲苯、乙苯、间、对二甲苯和邻二甲苯 5 种苯系物作为指示物,这些组分与 OH 反应常数(K^{OH})见表 1,苯的光化学活性最低,间、对二甲苯的活性最高. 图 2 中对比了几座城市的甲苯/苯、乙苯/苯、间、对二甲苯/苯和邻二甲苯/苯的比值. 高比值反映大气中 VOCs 组分为新排

表 1 2008 年北京夏季观测期间 VOCs 组分平均浓度及其·OH 反应速率常数¹⁾

Table 1 Photochemical properties of averaged concentrations of measured species at a site in central of Beijing in summer of 2008

类别	组分	$K^{OH} \times 10^{12}$	平均浓度(体积分数) $\times 10^{-9}$	
			08:30 ~ 09:00	13:30 ~ 14:00
烷烃	丙烷	1.15	1.84 ± 1.463	1.80 ± 1.24
	异丁烷	2.12	2.36 ± 3.20	1.83 ± 1.40
	异戊烷	3.60	3.92 ± 5.26	2.90 ± 3.24
	正戊烷	3.94	0.96 ± 0.82	0.72 ± 0.82
	2,2-二甲基丁烷	2.32	0.13 ± 0.21	0.13 ± 0.55
	环戊烷	5.16	0.48 ± 0.73	0.44 ± 1.39
	2,3-二甲基丁烷	6.30	0.29 ± 0.31	0.46 ± 2.43
	2-甲基戊烷	5.60	0.66 ± 0.81	0.70 ± 2.44
	3-甲基戊烷	5.70	3.40 ± 4.48	3.58 ± 2.74
	正己烷	5.61	0.68 ± 0.94	0.76 ± 2.58
	甲基环戊烷	—	0.25 ± 0.21	0.23 ± 0.42
	2,4-二甲基戊烷	4.77	0.10 ± 0.11	0.13 ± 0.33
	环己烷	7.49	0.10 ± 0.07	0.09 ± 0.07
	2-甲基己烷	—	0.32 ± 0.59	0.32 ± 0.87
	2,3-二甲基戊烷	—	0.11 ± 0.21	0.11 ± 0.32
	3-甲基己烷	—	0.46 ± 0.90	0.45 ± 1.29
	异辛烷	3.34	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01
	正庚烷	7.15	0.39 ± 0.62	0.35 ± 0.86
	甲基环己烷	10.40	0.14 ± 0.07	0.09 ± 0.06
	2,3,4-三甲戊烷	6.60	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01
烯烃	2-甲基庚烷	—	0.08 ± 0.06	0.06 ± 0.08
	3-甲基庚烷	—	0.11 ± 0.10	0.09 ± 0.11
	正辛烷	8.68	0.11 ± 0.14	0.08 ± 0.07
	丙烯	26.30	1.63 ± 0.99	1.42 ± 1.01
	1-丁烯	31.40	1.34 ± 1.01	0.90 ± 0.81
	1,3-丁二烯	66.60	0.39 ± 0.58	0.21 ± 0.33
	反-2-丁烯	64.00	0.26 ± 0.27	0.18 ± 0.25
	顺-2-丁烯	56.40	0.27 ± 0.23	0.17 ± 0.19
	2-甲基-2-丁烯	68.90	0.03 ± 0.03	0.02 ± 0.02
	1-戊烯	31.40	0.26 ± 0.56	0.14 ± 0.28
	异戊二烯	101.00	0.27 ± 0.16	0.27 ± 0.21
	反-2-戊烯	67.00	0.12 ± 0.11	0.08 ± 0.10
	顺-2-戊烯	65.00	0.07 ± 0.09	0.04 ± 0.05
	3-甲基-1-丁烯	31.80	0.12 ± 0.12	0.08 ± 0.12
芳香烃	环戊烯	67.00	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01
	4-甲基-1-戊烯	—	0.15 ± 0.21	0.12 ± 0.21
	反-2-己烯	—	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.04
	顺-2-己烯	—	0.07 ± 0.10	0.06 ± 0.08
	苯	1.23	2.83 ± 1.64	2.16 ± 1.32
	甲苯	5.96	4.61 ± 5.08	3.94 ± 6.18
	乙苯	7.10	1.17 ± 0.73	0.91 ± 0.63
	间、对-二甲苯	19.00	1.42 ± 1.06	0.99 ± 0.95
	苯乙烯	10.00	0.44 ± 0.33	0.34 ± 0.33
	邻-二甲苯	13.70	0.74 ± 0.68	0.52 ± 0.52
	异丙苯	6.50	0.16 ± 0.19	0.10 ± 0.10
	正丙苯	6.00	0.42 ± 0.47	0.28 ± 0.34
	1,3,5-三甲苯	57.50	0.37 ± 0.54	0.21 ± 0.25
	1,2,4-三甲苯	32.50	0.95 ± 1.29	0.50 ± 0.64
	烷烃		18.29	16.20
	烯烃		4.99	3.68
	芳香烃		13.12	9.95
	总 VOCs		34.38	27.13

1) K^{OH} : VOCs 与·OH 反应常数[$\text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$]^[12]

表 2 不同城市间 VOCs 组分对比(体积分数) $\times 10^{-9}$

Table 2 Averaged concentrations for selected species measured of this study and other cities $\times 10^{-9}$

VOCs 组分	雅典 ^[18]	大阪 ^[19]	亚特兰大 ^[20]	卡拉奇 ^[14]	圣地亚哥 ^[5]	伦敦 ^[21]	北京 ¹⁾
甲苯	14.3	31.1	14.7	7.1	21.8	2.2	4.3
3-甲基戊烷	2.3	3.1		3.1	2.8		3.5
异戊烷	11.7	10.6		12.1	14.2	2.6	3.4
苯	5.0	5.1	8.8	5.2	6.0	1.1	2.5
异丁烷	1.1	5.1		11.0	27.0	1.4	2.1
1-丁烯				1.1	2.4	0.2	1.1
丙烯	3.9	6.1		5.5	8.0	1.4	1.5
1,2,4-三甲苯	3.9	2.9		1.0	3.1		0.7
间、对-二甲苯	12.1	7.7	7.6	3.1	10.3		1.2
乙苯	2.7	3.8	2.8				1.0
丙烷	1.2	8.9	4.8	41.0	137.5	2.0	1.8
2-甲基戊烷	3.3	3.9		4.7	4.8		0.7
邻-二甲苯	3.7	2.8	2.8	1.1	3.8	0.4	0.6
正丙苯	1.1						0.1
正己烷	1.6	5.5	3.4	7.4	4.1	0.2	0.7
1,3-丁二烯				0.8	1.5		0.3
正戊烷	4.2	7.7	9.4	13.4	6.6	0.6	0.8
1,3,5-三甲苯	9.2	1.2	1.8	0.4	1.4		0.3
环戊烷	0.2		1.6				0.5

1) 取本研究上午观测值

放,而低比值反映出气团已发生一定程度的光化反应。可以看出,北京与亚特兰大和卡拉奇变化情况较一致,都低于城市隧道中试验的结果,说明北京大气中苯系物的来源主要除了机动车排放外,还存在其他污染源。苯和甲苯的比值(B/T)也常常被用来确定 VOCs 的主要来源。B/T 比值接近于 0.5 反映出机动车排放是 VOCs 的主要污染源^[3,15],而当 B/T 比值远大于 0.5 时,大气中 VOCs 主要来自石油化工和涂料使用^[15]。在本次观测中,B/T 比值为 0.58 ± 0.21 ,也说明了除机动车排放,苯类物质的另一个重要来源为区域面源溶剂挥发。

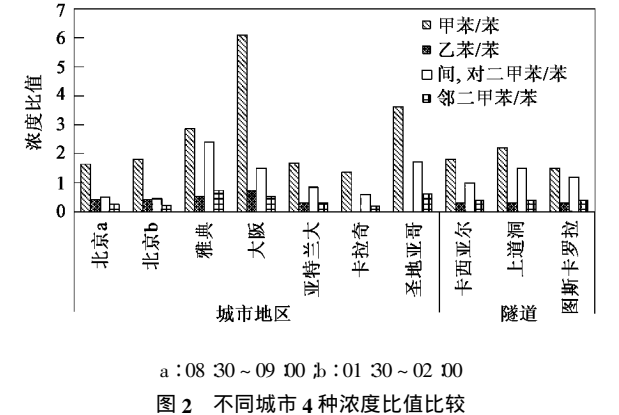


Fig.2 Four species ratios of this study and other cities

2.3 不同 VOCs 组分的等效丙烯浓度

等效丙烯浓度是 VOCs 活性分析方法的一种,

它的原理是把所有 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 自由基的反应常数对一种 VOCs 物种,其等效丙烯浓度定义为:

$$\text{VOCs 等效丙烯浓度} = \frac{\text{VOCs 浓度} \times K^{\text{OH}}(\text{VOCs})}{K^{\text{OH}}(\text{丙烯})}$$

式中, $K^{\text{OH}}(\text{VOCs})$ 为某一 VOCs 物种与 $\cdot\text{OH}$ 反应的速率常数, $K^{\text{OH}}(\text{丙烯})$ 为丙烯与 $\cdot\text{OH}$ 反应的速率常数,VOCs 浓度单位采用体积分数($\times 10^{-9}$),VOCs 与 $\cdot\text{OH}$ 大气光化学反应的速率常数参见文献[12]。

大气中光化学污染 O_3 的产生与其两大前体物 VOCs 和 NO_x 浓度及变化密切相关,Tang 等^[21]的研究结果表明北京大气近年来臭氧大气浓度水平受 VOCs 控制,为了在同一水平估算不同 VOCs 组分对 O_3 产生的贡献,采用等效丙烯浓度来进行比较。图 3 按等效丙烯浓度高低给出了北京大气 VOCs 中前 20 种等效丙烯浓度最高的物种,其中等效丙烯浓度最高的物质是 1,2,4-三甲苯,为 8.05×10^{-9} C(碳单位体积比,下同);其次为间、对二甲苯, 6.97×10^{-9} C;甲苯, 6.41×10^{-9} C;1,3,5-三甲苯, 5.64×10^{-9} C 和 1-丁烯, 5.35×10^{-9} C。最高 20 种等效丙烯浓度中,芳香烃最高,占 47%;其次是烯烃,占 40%;烷烃最低,占 13%。说明目前在北京大气中对 O_3 产生贡献最大的是芳香烃类化合物。

2.4 源分析

为了分析影响北京大气 O_3 浓度的 VOCs 来源,

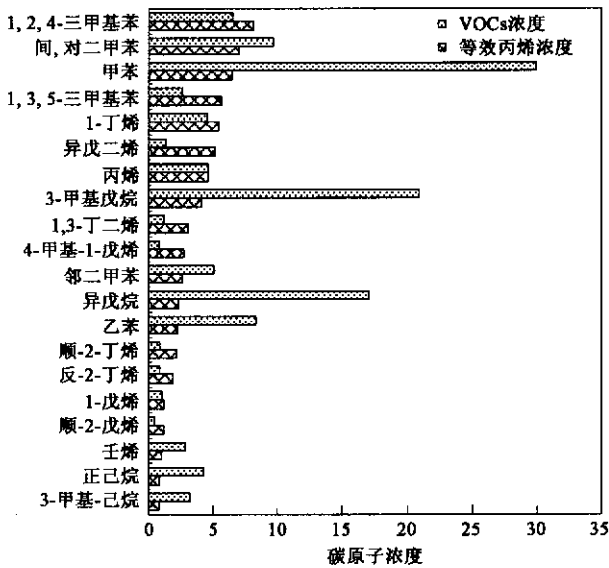


图3 VOCs 组分中 20 种最高等效丙烯浓度和碳原子浓度

Fig.3 Top 20 OH-reactivity-based and carbon-based mean concentrations

本研究选取上午观测资料中 VOCs 浓度最高的 12 种组分(约占总 VOCs 总浓度的 75%)进行主成分统计分析,结果列在表 3.从中可以看出,北京大气 VOCs 主要来源可粗分为 4 类,第一来源主要由甲苯、3-甲基戊烷、2-甲基戊烷、异丁烷和异戊烷等组分构成,这些组分主要来自机动车尾气燃烧不完全排放或与汽车相关的过程排放,因此称之为机动车源,约占 VOCs 排放源的 27.8%;第二来源主要由 1,2,4-三甲基苯和间、对-二甲苯构成,这些物质主要用于化学溶

表 3 北京大气中 VOCs 浓度主成分分析 ¹⁾				
Table 3 Principal component analysis of VOCs in Beijing				
VOCs 组分	主因子			
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4
甲苯	0.51			
3-甲基戊烷	0.87			
异戊烷	0.76			
苯				0.66
异丁烷	0.83			
1-丁烯				
丙烯			0.87	
1,2,4-三甲基苯	0.51			
间、对-二甲苯	0.92			
乙苯				0.90
丙烷			0.88	
2-甲基戊烷	0.82			
特征值	3.33	2.28	1.84	1.44
方差贡献率/%	27.77	19.04	15.39	12.03
累积方差贡献率/%	27.77	46.81	62.20	74.22

1) 抽取方法:主成分分析;旋转方法:方差最大正交旋转;迭代次数:11 次;仅列出因子负载 > 0.5 的因子

剂、胶黏剂和涂料的稀释剂等,因此称为溶剂挥发源,其占大气 VOCs 总量的 19.%;第三来源主要由丙烯和丙烷组成,这 2 种物质主要来源于高压液化石油气或天然气泄漏,因此称之为泄漏源,其占 VOCs 总量的 15%;第四来源主要由芳香烃类化合物苯和乙苯组成,这些物质都是除了部分来源于汽车和溶剂挥发外,工业生产过程也会有一定比例排放,如石油化工、胶版印刷、家具制造和电路板清洗等过程,都会存在这类物质的排放,因此称之为工业源,占 VOCs 总量的 12%.北京大气 VOCs 4 类排放源,机动车及相关过程源对 VOCs 贡献最大,其次为溶剂源和漏泄源,工业源最小.这一分析结果与 Tang 等^[2]通过源统计分析获得的结果相近.

3 结论

- (1) 北京大气总 VOCs 浓度上午高于下午 1.27 倍,浓度量级为 $20 \times 10^{-9} \sim 40 \times 10^{-9}$. VOCs 各组分体积混合比烷烃 > 芳香烃 > 烯烃,三者上午浓度分别是下午的 1.18、1.38 和 1.35 倍.
- (2) 汽车尾气和溶剂挥发是北京大气两大主要 VOCs 来源,各占 28% 和 19%;同时石油液化气和天然气泄漏占到 15%,在控制汽车及相关过程 VOCs 排放的同时,应注意溶剂挥发和液化石油气泄漏的控制.
- (3) 北京地区对大气中 O_3 产生潜力最大的是芳香烃类化合物占 47%,其次是烯烃占 40%,烷烃最低占 13%;臭氧产生潜力最高的是 1,2,4-三甲基苯,其次为间、对二甲苯,甲苯,1,3,5-三甲基苯和 1-丁烯.为控制不断上升的区域光化学污染,北京及周边区域应加大 VOCs 排放的控制力度,特别是苯类物质的排放.

致谢:感谢中国科学院 CERN 大气分中心研究人员对采样和分析过程的大力支持.

参考文献:

[1] 马一琳,张远航.北京大气光化学氧化剂污染研究[J].环境科学研究,2000,13(1):14-17.

[2] Tang G Q, Li X, Wang Y S, et al. Surface ozone trend details and interpretations in Beijing, 2001-2006 [J]. Atmos Chem Phys Discuss, 2009, (9):8159-8185.

[3] Duan J C, Tan J H, Yang L, et al. Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing [J]. Atmospheric Research, 2008, 88:25-35.

[4] Blake D R, Rowland F S. Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico-City Air-Quality [J]. Science, 1995, 269:

- 953-956.
- [5] Chen T Y , Simpson I J , Blake D R , *et al.* Impact of the leakage of liquefied petroleum gas (LPG) on Santiago air quality [J]. *Geophysical Research Letters* , 2001 , **28** : 2193-2196 .
 - [6] Ryerson T B , Trainer M , Angevine W M , *et al.* Effect of petrochemical industrial emission of reactive alkenes and NO_x on tropospheric ozone formation in Houston , Texas [J]. *Journal of Geophysical Research* , 2003 , **108** (D8) , 4249 , doi : 10.1029/2002JD003070 .
 - [7] Jobson B T , Berkowitz C M , Kuster W C , *et al.* Hydrocarbon source signatures in Houston , Texas : influence of the petrochemical industry [J]. *Journal of Geophysical Research* , 2004 , **109** (D24) , D24305 , doi : 10.1029/2004JD004887 .
 - [8] Shao M , Zhao M , Bai Y , *et al.* Study on emission characteristics of nonmethane hydrocarbons from anthropogenic sources in the atmosphere of Beijing [J]. *China Environmental Science* , 1994 , **14** : 6-12 .
 - [9] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京 : 中国统计出版社 2007 .
 - [10] 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 .
 - [11] Xie X , Shao M , Liu Y , *et al.* Estimate of initial isoprene contribution to ozone formation potential in Beijing , China [J]. *Atmospheric Environment* , 2008 , **42** : 6000-6010 .
 - [12] Atkinson R , Arey J . Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chemical Reviews* , 2003 , **103** : 4605-4638 .
 - [13] Carter W P L . Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association* , 1994 , **44** : 881-899 .
 - [14] Barletta B , Meinardi S , Simpson I J , *et al.* Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi , Pakistan [J]. *Atmospheric Environment* , 2002 , **36** : 3429-3443 .
 - [15] Brocco D , Fratarcangeli R , Lepore L , *et al.* Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome [J]. *Atmospheric Environment* , 1997 , **31** : 557-566 .
 - [16] Moreira dos Santos C Y , Azevedo D A , Aquino Neto F R . Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station [J]. *Atmospheric Environment* , 2004 , **38** : 1247-1257 .
 - [17] Barletta B , Meinardi S , Rowland F S , *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities [J]. *Atmospheric Environment* , 2005 , **39** : 5979-5990 .
 - [18] Moschonas N , Glavas S . C₃-C₁₀ hydrocarbons in the atmosphere of Athens Greece [J]. *Atmospheric Environment* , 1996 , **30** : 2769-2772 .
 - [19] Tsujino Y , Kuwata K . Sensitive flame ionization detector for the determination of traces of atmospheric hydrocarbons by capillary column gas chromatography [J]. *Journal of Chromatography* , 1993 , **642** : 383-388 .
 - [20] National Research Council (NRC). Committee on tropospheric ozone formation and measurement . Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution [M]. Washington , DC : National Academy Press , 1991 .
 - [21] Derwent R G , Davies T J , Delaney M , *et al.* Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for C₂-C₈ hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996 [J]. *Atmospheric Environment* , 2000 , **34** : 297-312 .
 - [22] Monod A , Sive C S , Avino P , *et al.* Monoaromatic compounds in ambient air of various sites : a focus on correlation between the xylenes and ethylbenzene [J]. *Atmospheric Environment* , 2001 , **35** : 135-149 .
 - [23] Sillman S . The relation between ozone , NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environment [J]. *Atmospheric Environment* , 1999 , **33** : 1821-1845 .
 - [24] 安俊琳 王跃思 李昕 , 等 . 北京大气中 NO、NO_x 和 O₃ 浓度变化的相关性分析 [J]. *环境科学* 2007 **28** (4) : 706-711 .