

唐山市和北京市夏秋季节大气 VOCs 组成及浓度变化

孙杰^{1,2}, 王跃思^{1*}, 吴方堃¹, 邱俊²

(1. 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029; 2. 吉林化工学院化学与制药工程学院, 吉林 132022)

摘要: 2007 年和 2008 年 6~9 月, 利用前级浓缩-气相色谱/质谱法, 对唐山市大气中挥发性有机物的组成及浓度变化进行了采样分析研究. 2008 唐山市大气 VOCs 平均浓度为 163.5×10^{-9} C (碳单位体积比, 下同), 其中饱和烷烃占 45.9%、芳香烃占 29.9%、烯烃占 5.9%、卤代烃占 18.8%; 相对 2007 年同期唐山大气 VOCs 平均浓度 340.4×10^{-9} C 下降了 51.9%, 苯系物下降幅度最大为 66.5%, 卤代烃中工业排放的二氯苯浓度有所上升; 2008 唐山市大气 VOCs 比同期北京大气 VOCs 浓度低 8.5%, 奥运时段 VOCs 变化表明, 唐山市大气 VOCs 除交通源外工业排放也是大气污染的重要来源.

关键词: 唐山市; 预浓缩-GC-MS; VOCs; 组成; 奥运会

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)07-1438-06

Concentration and Change of VOCs in Summer and Autumn in Tangshan

SUN Jie^{1,2}, WANG Yue-si¹, WU Fang-kun¹, QIU Jun²

(1. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

Abstract: In order to study the potential impact of volatile organic compounds (VOCs) in summer and autumn on region ozone, ambient concentrations and changes of VOCs were analyzed at Tangshan from June to September 2007 and 2008, by using the method of two-step-concentration-gas spectrometry/mass (CCD-GC/MS). The average concentration in Tangshan was 163.5×10^{-9} C. The major components were alkanes, aromatics, alkenes and halogen hydrocarbons which accounted for 45.9%, 29.9%, 5.9% and 18.9% respectively. The average concentration decreased 51.9% compare with 2007 (340.4×10^{-9} C), confine gas stations is the main reason of the decline of alkyl, the large decline is aromatic hydrocarbons, 67%, which has the most potential impact of ozone formation, and dichlorobenzene in industrial emissions has increased. The concentrations of VOCs in Tangshan were lower 8% than that of Beijing during the same period in 2008. The changes of VOCs during 2008 Beijing Olympic show that in addition to traffic source industrial emissions is also an important source of atmospheric pollution.

Key words: Tangshan; CCD-GC-MS; volatile organic compounds (VOCs); compose; Olympic

挥发性有机物(VOCs)在大气中的浓度很低,但在大气化学反应过程中却扮演着极其重要的角色. VOCs 中部分组分不仅是二次光化学污染物生成的重要前体物^[1-3],而且还能够提高城市或区域大气氧化能力和生成二次有机气溶胶(SOA)^[4],对生态环境造成严重危害^[5,6]. 其中最重要的作用是其浓度大小和反应活性,会对近地层大气臭氧的生成和浓度水平产生重要影响.

继珠江和长江三角洲经济崛起后,我国大大加强了环渤海经济区的建设,尤其是京津冀地区,有望在 2010 年左右,成为中国经济板块中乃至东北亚地区极具影响力的经济隆起地带. 目前对于京津冀地区空气质量的研究还主要集中在北京地区^[7-10],唐山市地处环渤海湾中心地带,南临渤海,北依燕山,西与北京、天津毗邻,是连接华北、东北两大地区的走廊. 近几年随着唐山市工业发展和机动车数量的增加,不仅造成本市空气污染日益严重,还对区域大气质量产生影响. 初步研究结果表明,唐山地区大气

颗粒物和重金属污染严重,夏季臭氧时有超标,但对大气挥发性有机物污染的研究还鲜见报道. 本研究对唐山市夏秋季节大气中挥发性有机物的种类组成、浓度水平及变化规律的采样进行了分析,以期为进一步的 VOCs 区域大气臭氧生成潜势研究和可能的减排措施制订奠定部分科学基础.

1 材料与方法

1.1 样品采集

唐山大气样品采集地点位于唐山市中心偏西的河北理工大学研究生楼顶层(10 层),气象要素分析表明此地点可以较好代表唐山市大气污染平均水平. 北京空气样品采集地点位于中国科学院大气物

收稿日期: 2009-07-08; 修订日期: 2010-01-26

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB407303); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06A301); 中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX1-YW-06-01)

作者简介: 孙杰(1976~),女,博士研究生,主要研究方向为大气化学与环境, E-mail: sj@dq.cern.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: wys@mail.iap.ac.cn

理研究所 325 m 气象塔 32 m 采样平台,位于北京市北三环路与北四环路之间,距三环路约 1 km,可代表北京市区大气污染水平. 采样时间分别为 2007 年 7 月 1~30 日和 2008 年 6 月 1 日~9 月 30 日,每天分别于 09:00 和 14:00 各采样 1 次,每次 1 对平行样品,具体采样方法参见文献[11],样品保存在内壁经抛光特殊处理的 1 L 采样钢瓶中,采样后送实验室一周内完成分析.

1.2 仪器与配件

气相色谱/质谱仪(美国 Finnigan ultra trace GC/DSQ);三步预浓缩进样系统(Entech7100);无油压力/真空采样泵(美国 GAST);内表面硅烷化专用不锈钢采样钢瓶(美国 Entech);0.1 m³ 的液氮罐(国产);1 000 cm³和 500 cm³ 玻璃钢气密性注射器(澳大利亚 SGE).

1.3 样品检测仪器及条件

样品分析基于美国 EPA 推荐的 TO-14 分析方法,冷冻浓缩富集系统(Entech7100,美国 Entech 公司)进样,气相色谱质谱联用仪分离检测对物质进行定性和定量分析.

首先用 1 000 cm³ 玻璃钢注射器抽取 500 mL 样品,然后使用 Entech 7100 三步预浓缩进样系统进样. 第一步样品首先进入 Module1 冷阱,Module1 为玻璃珠冷凝模块,主要用于除水, N₂ 和 O₂, 冷冻温度为 -165℃,解吸温度 10℃;第二步由 Module1 解吸出的气体物质在 -50℃ 下富集浓缩于 Tenax 吸附阱中,用以除去 Ar、CH₄、CO₂ 和微量水分,解吸温度 180℃;第三步样品被冷冻在聚焦冷阱(Module3)中,冷阱由空毛细管构成,冷冻温度为 -160℃,聚焦冷冻完毕后,Module3 快速升温使冷冻在毛细柱头的 VOCs 迅速汽化,在氮载气的推动下,解吸进入色谱仪(GC)的毛细柱得到分离并随后进入质谱检测器(MSD)检测.

色谱条件:选用 60 m×0.25 mm(id)的 DB-5 色谱柱;GC 柱箱采用三级程序升温:-15℃ 停留 5 min,以 8℃/min 的速率升到 100℃ 停留 1 min,然后以 15℃/min 的速率升到 250℃,全程运行 29.4 min;高纯氦气(99.999%)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 250℃.

质谱条件:离子源温度为 200℃;电离方式: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]. 具体仪器分析方法见文献[13,14].

1.4 定性与定量分析

利用标准质谱库(NIST98)检索、标准物质保留时间(RT)相结合方法进行定性. 在样品总离子流图中对每个谱峰与 NIST98 标准质谱图相比较,匹配度须 >90%;相同实验条件下分析混合标气 5 次,标气中单一化合物平均保留时间与实际样品中目标化合物保留时间相差 <10 s. 双重条件使本方法能够对目标化合物(有标准物质)准确定性.

使用外标法对大气中痕量挥发性有机物进行定量. 将浓度为 100×10⁻⁹ C(碳单位体积比,下同)的 TO-14 和烷烯烃类标气用高纯 N₂ 稀释,利用静态配气法配制成 2×10⁻⁹、6×10⁻⁹、10×10⁻⁹、20×10⁻⁹、40×10⁻⁹及 80×10⁻⁹ C 等 5 个浓度的工作标气,使用确定的实验室标准分析方法分析,并建立标准工作曲线,实际大气样品中所有的挥发性有机物浓度均使用建立的标准曲线方程计算获得.

2 结果与讨论

2.1 唐山大气 VOCs 组成及浓度

本实验方法可从唐山大气样品检出 4 类挥发性有机物,饱和烷烃、芳香烃、烯烃和卤代烃共计 77 种,碳数分布范围从 C3~C9,本实验方法不能检出大气中 C2 以下烃类物种,因此,本研究讨论 TVOCs 时不包括甲烷、乙烷和乙烯等物质.

2008 年 6~9 月观测结果表明,唐山市大气中 TVOCs 夏秋季节平均浓度为 163.5×10⁻⁹ C;最高浓度为 383.5×10⁻⁹ C,最低为 70.8×10⁻⁹ C. 其中,饱和烷烃、芳香烃、烯烃、卤代烃的平均浓度分别为 74.9×10⁻⁹、48.9×10⁻⁹、9.8×10⁻⁹ 和 29.8×10⁻⁹ C,体积分数分别为饱和烷烃 45.9%、芳香烃 29.9%、烯烃 5.9%、卤代烃 18.2%.

检出烷烃 25 种,浓度最高的为异戊烷 38.7×10⁻⁹ C,占总烷烃的 51.7%,其次为 3-甲基戊烷 8.9×10⁻⁹ C,占总烷烃的 6%. 检出 10 种苯系物,苯、甲苯、乙苯、*m/p/o*-二甲苯、1,2,4/1,3,5-三甲苯、异丙苯和乙烯基苯,其中以甲苯、苯的含量最高,分别为 (15.5±19.2)×10⁻⁹ C 和 (13.5±10.8)×10⁻⁹ C,这 2 种物质占到总 VOCs 的 17.7%. 唐山市大气中还富含卤代烃,本研究共检出 28 种,其中 *m*-二氯苯和 *p*-二氯苯含量最高,分别为 15.6×10⁻⁹ C 和 6.6×10⁻⁹ C,占卤代烃的 75%;唐山大气烯烃含量较低,丙烯所占烯烃总量比例最高为 37%,其次是 1,3-丁二烯为 16.8% 和异戊二烯为 16.3%. 醛类物质和多环芳烃也有少量检出,但本实验方法不适合

于这 2 类物质的定量分析,本研究不作讨论.

2.2 2007 与 2008 年的比对分析

连续 2 年夏秋季节观测发现,2007 年唐山市大气 VOCs 总量为 340.4×10^{-9} C (表 1),2008 年同期大气中挥发性有机物的浓度为 $163.5 \times$

10^{-9} C,总体下降 51.9%. 唐山市大气 VOCs 总量的大幅降低,是由于 2008 年唐山市加强了环境污染治理,关闭了部分高排放厂房,一 加强了对市区 29 座加油站油气回收治理工程和密闭管路工程的管理.

表 1 2007 和 2008 年唐山市大气各类 VOCs 中浓度占前 10 位的物质浓度及体积分数

Table 1 Ten most abundant species measured in 2007 and 2008 in Tangshan

VOCs	2007 年		VOCs	2008 年	
	浓度 $\times 10^{-9}$ /C	体积分数/%		浓度 $\times 10^{-9}$ /C	体积分数/%
烷烃	156.88	46.13	烷烃	74.99	45.86
异戊烷	76.74	22.57	异戊烷	38.76	23.70
戊烷	28.18	8.29	3-甲基-戊烷	8.06	4.93
3-甲基-戊烷	10.77	3.17	丙烷	4.52	2.76
异丁烷	5.63	1.65	异丁烷	3.34	2.05
丙烷	5.26	1.55	戊烷	3.06	1.87
壬烷	4.27	1.25	甲基环戊烷	2.29	1.40
2-甲基-戊烷	3.26	0.96	己烷	1.85	1.13
1-丁烷	3.04	0.89	壬烷	1.73	1.06
戊烷	2.24	0.66	2-甲基-戊烷	1.67	1.02
己烷	2.21	0.65	1-丁烷	1.47	0.90
烯烃	18.77	5.52	烯烃	9.79	5.98
丙烯	4.90	1.44	丙烯	3.06	1.87
1-丁烯	3.26	0.96	异戊二烯	1.90	1.16
1,3-丁二烯	2.62	0.77	1,3-丁二烯	1.56	0.95
异戊二烯	2.14	0.63	1-丁烯	1.32	0.81
cis-2-丁烯	1.04	0.31	cis-2-丁烯	0.34	0.21
1-戊烯	0.97	0.28	trans-2-丁烯	0.29	0.18
trans-2-丁烯	0.85	0.25	3-甲基-1-丁烯	0.27	0.16
4-甲基-1-戊烯	0.77	0.23	1-戊烯	0.24	0.15
3-甲基-1-丁烯	0.60	0.18	4-甲基-1-戊烯	0.24	0.15
trans-2-戊烯	0.60	0.18	trans-2-戊烯	0.22	0.14
苯系物	146.46	43.07	苯系物	48.99	29.95
异丙苯	37.76	11.10	甲苯	15.49	9.47
苯	27.74	8.16	苯	13.53	8.27
甲苯	23.41	6.88	乙苯	4.43	2.71
1,2,4-三甲基-苯	18.86	5.54	1,2,4-三甲基-苯	3.64	2.23
m/p-二甲苯	8.31	2.44	m/p-二甲苯	3.36	2.05
乙苯	7.87	2.31	o-二甲苯	2.49	1.52
o-二甲苯	6.93	2.04	苯乙烯	2.48	1.52
苯乙烯	5.89	1.73	1,3,5-三甲基-苯	1.28	0.79
1,3,5-三甲基-苯	5.14	1.51	丙苯	1.25	0.77
丙苯	4.56	1.34	异丙苯	1.02	0.63
卤代烃	17.97	5.28	卤代烃	29.77	18.21
二氯甲烷	4.05	1.19	p-二氯苯	15.93	9.74
p-二氯苯	3.90	1.15	m-二氯苯	6.60	4.04
氯乙烷	2.22	0.65	二氯甲烷	1.32	0.80
1,2-二氯丙烷	0.98	0.29	氯甲烷	0.82	0.50
m-二氯苯	0.86	0.25	1,2-二氯乙烷	0.75	0.46
F12	0.85	0.25	四氯乙烷	0.65	0.40
1,2-二氯乙烷	0.73	0.22	1,2-二氯丙烷	0.59	0.36
氯苯	0.56	0.16	F12	0.55	0.34
F11	0.51	0.15	o-二氯苯	0.43	0.26
o-二氯苯	0.45	0.13	氯仿	0.27	0.17

2 a 的监测结果表明,饱和烷烃为唐山市大气 VOCs 的主要成分,其中以异戊烷的含量最高占总烷烃的 20% ~ 23%。由表 1 可知,2007 年唐山大气烷烃中异戊烷、正戊烷和 3-甲基戊烷的含量都较高,分别是 76.7×10^{-9} 、 28.1×10^{-9} 和 10.8×10^{-9} C,2008 年分别下降到 38.7×10^{-9} 、 3.06×10^{-9} 和 8.06×10^{-9} C,异戊烷、正戊烷和 3-甲基戊烷等是液体汽油及其蒸气中含量丰富物种^[15],2008 年唐山市加强了对市区 29 座加油站的治理,这几种物质的大幅下降也表明,加油站泄漏和汽油挥发曾是唐山是大气 VOCs 的重要排放源。

2 a 的下降幅度最大是苯系物,由 2007 年的 146.5×10^{-9} C 下降到 2008 年的 48.9×10^{-9} C,下降了 66.5%。同时其组成也发生较大变化,2007 年唐山大气异丙苯在苯系物中所占比例最高为 25.8%,2008 年同期则降低到了 2%;而乙苯的排放比例有所上升,从 2007 年的 5.3%,上升到 2008 年的 9.1%。苯和甲苯仍为苯系物中含量最高物种,相对于 2007 年,2008 年苯的含量下降 51.2%,甲苯下降 33.8%;B/T 比值(质量比)也从 2007 年的 1.0 下降到 2008 年的 0.7,一般情况下认为大气中 B/T < 0.5 为燃油型或机动车排放控制的大气污染特征^[16],唐山的 B/T 说明唐山市还不具有机动车污染

特征。由表 1 可知,2 a 间唐山市苯所占的体积分数稳定在 8% 左右,而甲苯的体积分数从 2007 年的 6.8% 上升到 2008 年的 9.5%,虽然苯的减少也能降低 B/T 值,但唐山市 B/T 比值的下降是由于甲苯含量的相对增加造成。

唐山市大气中卤代烃却呈现相反变化,2007 年唐山大气 VOCs 中卤代烃含量为 17.9×10^{-9} C,2008 年上升为 29.8×10^{-9} C。从表 1 中可知唐山市大气中卤代烃含量的增加是由于二氯苯的增加造成的,*p/m*-二氯苯由 07 年的 4.7×10^{-9} C 增加到 2008 年的 22.5×10^{-9} C,增加的幅度超过了卤代烃总量的增加,不考虑二氯苯的异常变化,唐山市 2 a 间卤代烃含量是略有下降的。二氯苯在工业上常用于生产抗蛀剂、空气脱臭剂,是合成染料、药剂的原料,在生产酚、氯代硝基苯的车间或工厂中大量使用,2008 年唐山市在监测期间的二氯苯高值可能与唐山海港经济开发区年产 15 万 t 双酚 A 项目的生产有关系。

2.3 与北京市比较

与北京市大气 VOCs 比对分析发现,2008 年秋夏唐山市大气中挥发性有机物的平均浓度略低于北京市水平(178.8×10^{-9} C)8.5%,烷烃、烯烃、苯系物和卤代烃的组成略有不同(见表 2),其中烷烃和卤代烃所占的体积分数略高于北京,烯烃和苯系物

表 2 2008 年唐山市与北京市大气各类 VOCs 中浓度占前 5 位的物质浓度及其所占体积分数

Table 2 Five most abundant species measured in 2008 in Tangshan and Beijing

VOCs	北京		VOCs	唐山	
	浓度 $\times 10^{-9}$ /C	体积分数/%		浓度 $\times 10^{-9}$ /C	体积分数/%
TVOC	178.83		TVOC	163.54	
烷烃	73.25	40.96	烷烃	74.99	45.86
异戊烷	14.52	7.71	异戊烷	38.76	23.70
3-甲基-戊烷	12.82	6.81	3-甲基-戊烷	8.06	4.93
异丁烷	7.75	4.11	丙烷	4.52	2.76
丙烷	7.50	3.98	异丁烷	3.34	2.05
1-丁烷	3.77	2.00	戊烷	3.06	1.87
烯烃	15.30	8.55	烯烃	9.79	5.98
丙烯	4.52	2.40	丙烯	3.06	1.87
1-丁烯	3.62	1.92	异戊二烯	1.90	1.16
异戊二烯	1.24	0.66	1,3-丁二烯	1.56	0.95
1-戊烯	1.24	0.66	1-丁烯	1.32	0.81
1,3-丁二烯	1.03	0.54	<i>cis</i> -2-丁烯	0.34	0.21
苯系物	64.77	36.22	苯系物	48.99	29.95
甲苯	24.78	13.15	甲苯	15.49	9.47
苯	11.88	6.31	苯	13.53	8.27
<i>m/p</i> -二甲苯	6.86	3.64	乙苯	4.43	2.71
乙苯	6.67	3.54	1,2,4-三甲基-苯	3.64	2.23
1,2,4-三甲基-苯	3.85	2.04	<i>m/p</i> -二甲苯	3.36	2.05
卤代烃	29.12	16.28	卤代烃	29.77	18.21
<i>m</i> -二氯苯	9.02	4.79	<i>p</i> -二氯苯	15.93	9.74
<i>p</i> -二氯苯	8.10	4.30	<i>m</i> -二氯苯	6.60	4.04
二氯甲烷	2.11	1.12	二氯甲烷	1.32	0.80
氯甲烷	1.50	0.80	氯甲烷	0.82	0.50
F12	1.36	0.72	1,2-二氯乙烷	0.75	0.46

则低于北京市水平。

2个城市烷烃在大气 VOCs 中所占比例均为最多,北京烷烃中异戊烷、3-甲基-戊烷和戊烷的含量均较高,具有典型的液体汽油挥发特点,而唐山市仅异戊烷就占总烷烃的 23.7%,高出北京市 1.6 倍,呈现高浓度,——2007 年同期唐山市异戊烷的含量高达 $76.7 \times 10^{-9} \text{C}$,虽有报道在交通不畅的情况下,道路边大气环境中异戊烷浓度很高^[17],但唐山市呈现出的异常高值,仍有待进一步分析.与北京市相比唐山市苯系物的含量较低,北京市苯系物含量为 $64.8 \times 10^{-9} \text{C}$ 占大气 VOCs 的 36.2%,唐山市同期苯系物的含量为 $48.9 \times 10^{-9} \text{C}$ 占大气 VOCs 的 29.9%,低于北京市水平 24.3%.进一步研究发现,唐山市苯系物的总体水平虽低于北京,但苯的含量却高于北京 12.1%,且北京的 B/T 值为 0.4,唐山的 B/T 值为 0.7,有研究表明和交通源相关的汽车尾气和汽油挥发是北京主要的排放源^[18],与北京相比唐山市苯系物除交通源外还有其它主要排放源。

图 1 给出唐山市与北京市在奥运前后 4 个月的大气 VOCs 中各组分的浓度对比,体现了 2 个城市 VOCs 排放源的各自特点。

2008 年奥运前的 6~7 月,唐山大气中 VOCs 各组分浓度均低于北京,而在奥运时段北京市 VOCs 为 $105.5 \times 10^{-9} \text{C}$ 低于唐山水平 $117.6 \times 10^{-9} \text{C}$.从图 2 可以看出北京市在奥运时段 VOCs 的低值是由于烷烃和苯系物的大幅下降,与 6 月相比分别下降 68.3% 和 65.4%,其中主要来自机动车排放的物种下降幅度最大,体现了北京 VOCs 受机动车排放控制的特点.北京市大气中卤代烃在奥运前后变化不大,其中最高值出现在 7 月为 $35.5 \times 10^{-9} \text{C}$,最低值出现在 9 月为 $23.0 \times 10^{-9} \text{C}$;奥运期间为 $25.7 \times 10^{-9} \text{C}$,可见北京奥运污染源减排对大气卤代烃影响不显著。

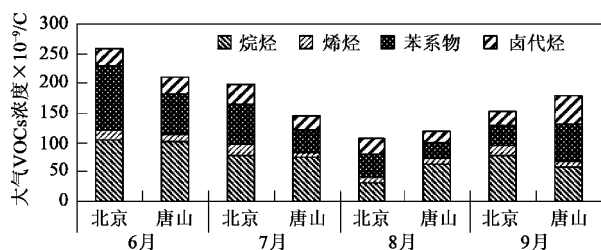


图 1 2008 年 6~9 月唐山市与北京市大气 VOCs 浓度对比

Fig. 1 Concentration of VOCs in Beijing compared to Tangshan from Jun to Sep 2008

与北京相比,唐山大气卤代烃浓度在奥运前后变化显著.6 月份卤代烃浓度为 $28.5 \times 10^{-9} \text{C}$,最低浓度出现在奥运时段为 $17.8 \times 10^{-9} \text{C}$,最高浓度在 9 月为 $48.2 \times 10^{-9} \text{C}$,回升了 63.1%.其中唐山大气富含的二氯苯浓度从 7 月的 $18.3 \times 10^{-9} \text{C}$,降为奥运时段的 $13.2 \times 10^{-9} \text{C}$,9 月则上升到 $44.4 \times 10^{-9} \text{C}$.表明奥运时段唐山采取的污染源减排措施对工业卤代烃排放效果显著。

与北京相比,唐山大气苯系物浓度在奥运前后变化也十分显著.北京 8 月和 9 月苯系物的浓度分别为 $34.8 \times 10^{-9} \text{C}$ 和 $37.9 \times 10^{-9} \text{C}$ 由于天气状况和残奥会的进行,未发生较大变化,而唐山 8 月份苯系物的浓度为 $26.2 \times 10^{-9} \text{C}$,9 月大幅上升为 $62.3 \times 10^{-9} \text{C}$,相对奥运时段回升了 58.0%,其中以苯、甲苯和二甲苯的浓度回升较大,苯、甲苯和二甲苯除机动车排放外,工业上也大量用做溶剂.由奥运时期 VOCs 变化的数据表明,唐山市 VOCs 除交通源外,工业排放也是大气污染的重要来源。

3 结论

(1) 唐山市大气中 TVOCs 夏秋季平均浓度为 $(163.5 \pm 76.3) \times 10^{-9} \text{C}$,其中饱和烷烃占 45.9%、芳香烃占 29.9%、烯烃占 5.9%、卤代烃占 18.8%。

(2) 2008 年夏秋季唐山大气 VOCs 总体水平较 2007 年相同时段降低 51.9%。其中,对加油站的治理是烷烃下降的主要原因,苯系物下降幅度最大为 66.5%,工业排放二氯苯浓度上升。

(3) 2008 年夏秋季唐山市大气 VOCs 低于北京市 8.5%。奥运时段 VOCs 变化表明,唐山市大气 VOCs 除交通相关源外工业排放也是大气污染的重要来源。

(4) 相对北京而言,唐山地区更应注意调控工业源 VOCs 排放,尤其是苯系物和卤代苯。

致谢:感谢王晓元、孙志强和河北理工大学在实验期间给予的大力帮助。

参考文献:

- [1] 唐孝炎. 大气环境化学[M]. 北京:高等教育出版社,1990.
- [2] 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.
- [3] 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]. Geophys Res Lett, 2001, 28: 2193-2196.
- [4] 张远航,邵可声,唐孝炎. 中国城市光化学烟雾污染研究[J].

- 北京大学学报(自然科学版),1998,**34**(2-1):392-400.
- [5] Rabl A, Eyre N. An estimate of regional and global O₃ damage from precursor NO_x and VOC emissions [J]. Environ Int, 1998, **24**: 835-850.
- [6] Burnett R T, Brook J R, Yung W T, *et al.* Association between ozone and hospitalization for respiratory diseases in 16 Canadian cities [J]. Environ Res, 1997, **72**: 24-31
- [7] Mao T, Wang Y S, Jiang J, *et al.* The vertical distributions of VOCs in the atmosphere of Beijing in autumn [J]. Sci Total Environ, 2008, **390**: 97-108.
- [8] Jobson B T, Berkowitz C M, Kuster W C, *et al.* Hydrocarbon source signatures in Houston, Texas: influence of the petrochemical industry [J]. J Geophys Res, 2004, **109**(D24), D24305, doi:10.1029/2004JD004887.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 王跃思,孙扬,徐新,等. 大气中痕量挥发性有机物分析方法研究[J]. 环境科学, 2005, **26**(4): 18-23.
- [12] 毛婷,王跃思,姜洁,等. 2004 年秋季北京大气中挥发性有机物浓度垂直分布初步研究[J]. 分析测试学报, 2005, **24**(增刊): 221-223.
- [13] 毛婷,王跃思,姜洁,等. 2004 年国庆假期北京大气挥发性有机物浓度监测及气象条件对其浓度变化影响研究[J]. 分析测试学报, 2006, **25**(2): 47-51.
- [14] 王伯光,张远航,邵敏,等. 预浓缩-GC-MS 技术研究室内空气挥发性有毒有机物[J]. 环境化学, 2001, **20**(06): 606-615.
- [15] 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.
- [16] Srivastava A, Josepha A E, Patila S, *et al.* Air toxics in ambient air of Delhi[J]. Atmos Environ, 2005, **39**(1): 59-71.
- [17] 陆思华,白郁华,陈运宽,等. 北京市机动车排放挥发性有机化合物的特征[J]. 中国环境科学, 2003, **23**(2): 127-130.
- [18] 张俊刚,王跃思,王珊,等. 北京市大气中非甲烷烷烃(NMHC)的来源特征研究[J]. 环境科学与技术, 2009, **32**(5): 35-39.