

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)
北京城乡结合部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)
NO ₃ 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, 滕思江 (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)
Co ₃ O ₄ 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 TiO ₂ 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)	

长沙大气中 VOCs 研究

刘全, 王跃思*, 吴方堃, 孙杰

(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)

摘要:应用大气采样罐采样技术和色谱-质谱联用(GC-MS)技术,对2008年长沙市大气中76种挥发性有机物(VOCs)的组分及其质量浓度水平进行测试,比较了各组分对臭氧产生的影响潜势,同时对其主要来源进行简单分析.结果表明,长沙大气总VOCs在上午和下午的浓度分别是 38.4×10^{-9} (体积分数)和 22.7×10^{-9} (体积分数),下午大气中VOCs浓度显著低于上午;季节变化呈现VOCs冬季浓度远高于夏季VOCs浓度,组分中以卤代烃最高,烷烃、芳烃次之,烯烃最低,OH消耗速率最高的物质是间、对二甲苯(10.71×10^{-9} C,碳单位体积比,下同);其次为1,2,4-三甲苯(6.04×10^{-9} C)和1,3,5-三甲苯(2.23×10^{-9} C).芳烃对大气 O_3 生成贡献最大(66%),其次是烯烃(26%),烷烃最低(8%).高浓度的异戊烷和丙烷说明了机动车排放和液化石油气是VOCs来源之一,苯/甲苯的特征比值接近0.8,远高于机动车尾气排放特征比值0.5;说明溶剂和涂料挥发是其主要来源之一.

关键词:挥发性有机物; OH消耗速率; 芳香烃; 液化石油气

中图分类号:X511 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)12-3543-06

Observation and Study on Atmospheric VOCs in Changsha City

LIU Quan, WANG Yue-si, WU Fang-kun, SUN jie

(State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) are one of the key precursors of atmospheric ozone (O_3), which also contribute to the production of SOA. During 2008, VOCs were measured near Changsha City. Weekly integrated canister samples were collected and analyzed in the morning and afternoon of each Tuesday. Simultaneously, concentration, potential ozone production and sources of VOCs in the atmosphere of Changsha were studied. The results indicated that the total VOCs species had higher concentrations in the morning (38.4×10^{-9}), and lower in the afternoon (22.7×10^{-9}), where the concentration of halo carbon was the highest, and alkanes, aromatics and alkenes came next. The *m/p*-xylene had the highest OH reactivity concentration (10.71×10^{-9} C), 1,2,4-trimethylbenzene (6.04×10^{-9} C) and 1,3,5-trimethylbenzene (2.23×10^{-9} C) came next. Aromatics (66%) had the most significant contribution to the production of O_3 in the atmospheric VOCs of Changsha, and alkenes (26%) and alkanes (8%) came next. The highest concentrations of propane and isopentane indicated vehicular exhaust and liquefied petroleum gas (LPG) appear to be the main source of VOCs in Changsha City. Benzene/toluene ratio was higher than 0.5 which was close to 0.8, showing solvent volatilization was also a main source of VOCs.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); OH reactivity; aromatic; liquefied petroleum gas (LPG)

随着城市发展和城市化进程的加快,城市大气环境污染越来越严重,臭氧(O_3)污染是许多城市所面临的主要空气污染问题之一^[1]. 国外一些研究结果表明,对于城市地区,受其地理位置、气象条件、污染源结构等因素的影响, O_3 可能受控于VOC的人为源排放或天然源排放,也可能受控于 NO_x 的人为源排放,还可能受2种排放的共同影响^[2~5]. 在北京、长三角和珠三角地区的研究^[6~8]发现城市地区的臭氧光化学产生一般属于VOC控制,而远郊区的臭氧光化学产生则一般属于 NO_x 控制. 所以要想控制城市的 O_3 污染问题,则必须对该城市的VOC进行研究. 再次,大气中很多VOCs物种对人体健康有直接危害,VOCs中的苯以及某些多环芳烃已经被确认对人体有致癌性^[9],随着中国经济的快

速发展,机动车保有量快速增长,汽车尾气已经成为城市大气污染的一个主要因素,在过去的几年中长沙的机动车数量以每年10%在递增,据统计到2006年底长沙有私家车230 000辆,摩托车210 000辆,其它机动车30 000辆,煤是长沙能源的主要来源之一,其60%的能源都来自于燃煤,数据显示长沙在2006年共计消费450万t煤、2.6亿 m^3 天然气和9 300 t液化石油气^[10]. 目前文献多数仅限于对VOCs总量

收稿日期:2011-05-28;修订日期:2011-07-23

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-Q02-03);北京市科技计划公益应用项目(D09040903670902);国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06A301)

作者简介:刘全(1982~),男,博士研究生,主要研究方向为大气环境, E-mail: lq@dq.cern.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: wys@dq.cern.ac.cn

与 O_3 关系的探讨,而分类研究 VOCs 对臭氧产生率的研究较少,对沿海和经济发达城市 VOCs 研究较多,对中国中部城市 VOCs 研究较少,本研究则以 2008 年长沙大气中 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,同时对其主要来源进行简单分析,以期对长沙地区大气污染处理措施制定提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 采样时间与地点

长沙为湖南省省会,位于湖南省东部,湘江下游长浏盆地西缘。长沙市南接株洲市和湘潭市,西抵娄底市,北达岳阳市、益阳市,东挨江西省宜春市、萍乡市。地理坐标为东经 $111^{\circ}53' \sim 114^{\circ}5'$,北纬 $27^{\circ}51' \sim 28^{\circ}40'$,东西长约 230 km,南北宽约 88 km。长沙西、东、南三面环山,北为洞庭湖区,使其地形为一向北开口的马蹄形,阻隔了东、南海洋季风的调节,使冬寒夏炎的特征尤为显著,长沙总面积 $11\,819.5\text{ km}^2$,总人口 689.5 万人;长沙年平均温度是 17°C ,最低温度在 1 月为 4.4°C ,最高温度在 6 月为 28.6°C 。采样点位于长沙东部的近郊区的中国科学院亚热带农业生态研究所内的一个三层小楼楼顶,离地面 10 m 高,采样点所处近郊远离工业和商业区,人口密度低,本地排放源较轻,长沙属亚热带季风性湿润气候,冬季刮西北风,夏季刮东南风,详细采样点见图 1, A 为具体采样点。

1.2 分析仪器

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 O_3 装置。样品采样完成后送到大气分中心分析,从采样到分析存贮时间不超过 2 个星期,采样时段为 2007 年 12 月 5 日~2008 年 11 月 26 日,每周二采样 2 次,上午采样时间为 $08:30 \sim 09:00$,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 $13:30 \sim 14:00$,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。

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°C ,解吸温度 20°C 。该冷阱浓缩过程可去除空气中的 N_2 、 O_2 和少量 Ar。第二步由冷阱 1 解



A 为具体采样点

图 1 长沙采样站点具体位置

Fig. 1 Sampling site of Changsha

吸出的气体物质在 -50°C 下再次富集浓缩于冷阱 2 中,解吸温度 200°C ,去除微量 CO_2 。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 迅速汽化,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: $60\text{ m} \times 0.25\text{ mm (id)}\text{ DB-5}$ 色谱柱; 3 级程序升温: -35°C 保持 5 min, $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 100°C 停留 1 min, $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250°C ; 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°C 。

质谱条件:离子源温度为 200°C ;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。在本研究中 76 种物质被定性和定量检测,大多数物质的最低检测限是 10×10^{-12} ,标准误差在 10% 以内,具体方法见文献 [11],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 长沙 TVOCs 浓度及其变化

观测期间共采集 104 个样品,本研究将 76 种目标 VOCs 组分按照烷烃、烯烃、芳香烃和卤代烃分为 4 类进行分析。图 2 给出了采样时段 TVOCs 浓度上下午变化。从图 2 可以看出,VOCs 浓度上下午变化

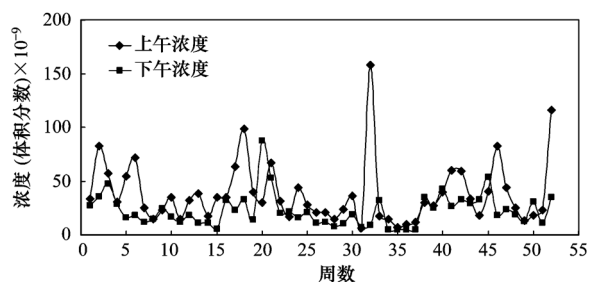


图2 TVOCs 浓度上下午变化

Fig. 2 Time series of TVOCs in Changsha in 2008

趋势相近,但呈现出上午高、下午低的变化特征.这是由于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,而 TVOC 的局地源尤其以机动车排放占主导,所以上午观测浓度数据高,而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,同时下午温度高,光化学反应强,活性物质参加反应,表现为下午 TVOCs 浓度偏低.长沙地区大气中 TVOCs 年平均浓度为 30.5×10^{-9} (体积分数,下同),最高值为 83.6×10^{-9} ,最低值为 5.8×10^{-9} ;其 TVOCs 上午年平均浓度为 38.4×10^{-9} ,下午年平均浓度为 22.7×10^{-9} ,其上午浓度为下午浓度的 1.7 倍.其冬季 TVOCs 浓度明显高于夏季 TVOCs 浓度,分别为 30.6×10^{-9} 和 21.3×10^{-9} ,VOC 在大气中的浓度受到许多因素的影响,如源排放、气象条件以及光化学反应等,其中气象条件是一个非常重要的因素,在冬季温度低,混合层高度低,污染物容易聚集,在夏季混合层高度高,污染物容易扩散和对流并且夏季温度高,光化学反应强,所以 VOC 浓度表现为冬季高于夏季.

2.2 不同组分变化特征及来源分析

将检测出的 76 种目标 VOCs 组分按照烷烃、烯烃、芳香烃和卤代烃分为 4 类进行分析.烷烃、芳香烃、烯烃和卤代烃在 VOCs 所占比例分别为 29%、30%、10%、31%,在烷烃中,浓度最高的前 3 种组分是:异戊烷 2.50×10^{-9} , 3-甲基戊烷 1.09×10^{-9} 和丙烷 1.03×10^{-9} (表 1),丙烷在大气中的寿命比较长,为 8.5 d,丙烷的主要来源是液化石油气 (LPG)^[12],异戊烷和 3-甲基戊烷则很大部分来自于汽油蒸气^[13],其中长沙丙烷浓度与香港丙烷浓度相近 (1.1×10^{-9}),远低于广州和东莞丙烷浓度 (6.79×10^{-9}) 和 (2.46×10^{-9})^[14],在烯烃中浓度最高的前 3 种组分是:丙烯 1.35×10^{-9} , 1-丁烯 0.43×10^{-9} 和异戊二烯 0.16×10^{-9} ,异戊二烯是大气中重

要的活性物质,它能与大气中的 OH 基团发生光化学反应,许多植物能释放出异戊二烯,它是植物正常生理过程中的代谢物,是化学信使物质萜类的合成前体,被认为是天然 VOCs 排放的示踪物^[15],实际上在城市中汽车尾气也是其重要来源^[16].丙烯、1,3-丁二烯、1-丁烯是燃煤及秸秆、薪柴等生物质燃烧的产物^[17].在芳香烃中,上午浓度最高的前 3 种组分是:甲苯 2.57×10^{-9} ,苯 1.99×10^{-9} 和间、对二甲苯 1.34×10^{-9} .表 2 给出了不同城市地区的 VOCs 中的芳香烃组分浓度对比.可以看出,在 8 座城市中,大阪浓度最高,雅典次之,长沙最低.长沙大气中 VOCs 浓度相对于其它 5 座城市较低,与北京 VOCs 浓度相近,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,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,而大阪的高芳香烃浓度则与其机动车燃料种类和高机动车排放量有关系^[19].

芳香烃中很多物质是来源于汽车尾气排放和溶剂挥发,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^[21].苯的光化学活性低,甲苯的化学活性相对较高,因此苯和甲苯的比值 (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^[22],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^[23].在本次观测中, B/T 比值为 0.79,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.卤代烃所占比例最高,占到总 VOC 的 31%,其浓度最高的前三种物质分别是氯甲烷、1,1-二氯乙烷、二氯甲烷,浓度分别为 1.93×10^{-9} 、 1.28×10^{-9} 和 0.98×10^{-9} ,大气中氯甲烷由天然过程产生,主要来自于海洋,氯甲烷是生物质燃烧源特有的排放物种,邻二氯苯和二氯甲烷等卤代烃主要来源于周边地区居民日常生活和工业生产过程中的有机溶剂的挥发^[24].另外,相关研究也有指出,在燃煤过程也可以产生一定量的二氯甲烷^[25].

2.3 不同 VOCs 组分的 OH 消耗速率

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,通常用 OH 消耗速率来估算过氧自由基 (RO_2) 的生成速率,该反应是污染大气中臭氧形成过程的决速步骤,为了在同一水平估算不同 VOCs 组分对 O_3 产生的贡献,采用 OH 消耗速率来进行比较.

表 1 观测期间 VOCs 组分平均浓度(体积分数 $\times 10^{-12}$)

Table 1 Concentrations of VOCs compounds in Changsha in 2008($\times 10^{-12}$)

组分	分子式	体积分数	范围	组分	分子式	体积分数	范围
丙烯	C ₃ H ₆	1 345	299 ~ 6 440	甲基环戊烷	C ₆ H ₁₂	128	25 ~ 358
丙烷	C ₃ H ₈	1 032	140 ~ 5 447	2, 4-二甲基-戊烷	C ₇ H ₁₆	61	21 ~ 430
氟里昂 12	CF ₂ Cl ₂	654	163 ~ 2 025	1, 1, 1-三氯乙烷	C ₂ H ₃ Cl ₃	27	18 ~ 335
氯甲烷	CH ₃ Cl	1 929	282 ~ 6 560	1, 2-二氯乙烷	C ₂ H ₄ Cl ₂	567	114 ~ 3 587
异丁烷	C ₄ H ₁₀	899	114 ~ 3 630	苯	C ₆ H ₆	1 992	219 ~ 12 514
二氯四氟乙烷	C ₂ Cl ₂ F ₄	24	21 ~ 308	环己烷	C ₆ H ₁₂	102	27 ~ 496
氯乙烯	C ₂ H ₃ Cl	377	27 ~ 2 443	四氯化碳	CCl ₄	153	85 ~ 684
1-丁烯	C ₄ H ₈	435	61 ~ 1 373	2-甲基-己烷	C ₇ H ₁₄	49	32 ~ 447
1, 3-丁二烯	C ₄ H ₆	174	28 ~ 785	2, 3-二甲基戊烷	C ₇ H ₁₄	45	28 ~ 635
丁烷	C ₄ H ₁₀	323	55 ~ 1 309	3-甲基-己烷	C ₇ H ₁₄	139	38 ~ 987
顺 2-丁烯	C ₄ H ₈	197	28 ~ 971	2, 2, 4-三甲基戊烷	C ₈ H ₁₈	NA	
反 2-丁烯	C ₄ H ₈	182	23 ~ 1 370	庚烷	C ₇ H ₁₄	133	33 ~ 1 158
溴甲烷	CH ₃ Br	21	19 ~ 350	三氯乙烯	C ₂ HC _l ₃	37	19 ~ 248
氯乙烷	C ₂ H ₅ Cl	53	18 ~ 422	1, 2-二氯丙烷	C ₃ H ₄ Cl ₂	396	87 ~ 2 050
2-甲基-2 丁烯	C ₅ H ₁₀	26	15 ~ 160	甲基环己烷	C ₇ H ₁₄	84	41 ~ 688
异戊烷	C ₅ H ₁₂	2 496	997 ~ 17 360	反 1, 3-二氯丙烯	C ₃ H ₄ Cl ₂	38	21 ~ 283
三氯氟甲烷	CCl ₃ F	288	108 ~ 1 082	2, 3, 4-三甲基戊烷	C ₈ H ₂₀	NA	
1-戊烯	C ₅ H ₁₀	136	24 ~ 1 235	2-甲基庚烷	C ₈ H ₂₀	38	18 ~ 484
戊烷	C ₅ H ₁₂	572	69 ~ 1 769	甲苯	C ₇ H ₈	2 568	286 ~ 18 667
异戊二烯	C ₅ H ₈	163	40 ~ 735	顺 1, 3-二氯丙烯	C ₃ H ₄ Cl ₂	59	28 ~ 764
顺 2-戊烯	C ₅ H ₁₀	58	25 ~ 286	3-甲基庚烷	C ₈ H ₂₀	40	17 ~ 680
反 2-戊烯	C ₅ H ₁₀	NA		1, 1, 2-三氯乙烷	C ₂ H ₃ Cl ₃	94	41 ~ 542
1, 1-二氯乙烷	C ₂ H ₄ Cl ₂	1 277	689 ~ 10 775	辛烷	C ₈ H ₁₈	64	24 ~ 471
3-甲基-1-丁烯	C ₅ H ₁₀	72	30 ~ 350	四氯乙烯	C ₂ Cl ₄	52	27 ~ 384
三氟三氯乙烷	C ₂ Cl ₃ F ₃	108	25 ~ 1 175	1, 2-溴乙烷	C ₂ H ₄ Br ₂	NA	
2, 2-二甲基丁烷	C ₆ H ₁₄	60	20 ~ 380	氯苯	C ₆ H ₅ Cl	217	64 ~ 862
二氯甲烷	CH ₂ Cl ₂	929	115 ~ 2 250	乙苯	C ₈ H ₁₀	914	128 ~ 8 762
环戊烯	C ₅ H ₈	NA		间、对-二甲苯	C ₈ H ₁₀	1 338	213 ~ 11 204
4-甲基-1-戊烯	C ₆ H ₁₂	198	35 ~ 440	苯乙烯	C ₈ H ₈	666	87 ~ 4 952
环戊烷	C ₅ H ₁₀	190	24 ~ 398	邻二甲苯	C ₈ H ₁₀	722	162 ~ 9 824
2, 3-二甲基丁烷	C ₆ H ₁₄	395	65 ~ 1 085	壬烷	C ₉ H ₂₀	141	27 ~ 868
2-甲基戊烷	C ₆ H ₁₄	427	85 ~ 2 150	四氯乙烷	C ₂ H ₂ Cl ₄	44	19 ~ 1 052
3-甲基戊烷	C ₆ H ₁₄	1 089	187 ~ 8 520	异丙基苯	C ₉ H ₁₂	79	25 ~ 642
1, 1-二氯乙烷	C ₂ H ₄ Cl ₂	117	35 ~ 1 255	丙苯	C ₉ H ₁₂	284	46 ~ 2 583
己烷	C ₆ H ₁₄	445	105 ~ 2 850	1,3,5-三甲苯	C ₉ H ₁₂	247	87 ~ 1 201
顺 2-己烯	C ₆ H ₁₂	32	18 ~ 478	1,2,4-三甲苯	C ₉ H ₁₂	671	152 ~ 6 782
反 1, 2-二氯乙烯	C ₂ H ₂ Cl ₂	47	25 ~ 653	间二氯苯	C ₆ H ₄ Cl ₂	855	241 ~ 10 021
反 2-己烯	C ₆ H ₁₂	NA		对二氯苯	C ₆ H ₄ Cl ₂	983	191 ~ 8 974
氯仿	CHCl ₃	120	55 ~ 875	邻二氯苯	C ₆ H ₄ Cl ₂	133	61 ~ 4 162

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

Table 2 Comparison averaged concentrations of selected species measured in this study and other cities($\times 10^{-9}$)

VOCs 组分	雅典 ^[19]	大阪 ^[20]	卡拉奇 ^[18]	东莞 ^[14]	广州 ^[14]	长沙 ¹⁾	北京 ^[11]
甲苯	14. 3	31. 1	7. 1	6. 1	5. 9	2. 6	4. 3
苯	5. 0	5. 1	5. 2	1. 3	2. 1	2. 0	2. 5
1,2,4-三甲苯	3. 9	2. 9	1. 0	0. 2	0. 3	0. 7	0. 7
间、对-二甲苯	12. 1	7. 7	3. 1	1. 5	1. 6	1. 3	1. 2
乙苯	2. 7	3. 8		1. 1	1. 2	0. 9	1. 0
邻-二甲苯	3. 7	2. 8	1. 1	0. 5	0. 6	0. 7	0. 6
正丙苯	1. 1			0. 1	0. 1	0. 3	0. 1
1,3,5-三甲苯	9. 2	1. 2	0. 4	0. 1	0. 1	0. 3	0. 3

1) 取本研究平均观测值

OH 消耗速率是 VOCs 活性分析方法的一种,它提供单个 VOCs 物种对日间光化学反应的相对贡献,其 OH 消耗速率定义为:

$$L_{OH} = \text{VOCs 浓度} \times K^{OH}(\text{VOCs})$$

式中, $K^{OH}(\text{VOCs})$ 为某一 VOCs 物种与 OH 反应的速率常数, VOCs 浓度单位采用体积分数 ($\times 10^{-9}$), VOCs 与 OH 大气光化学反应的速率常数参见文献 [20]. 图 3 按 OH 消耗速率高低给出了北京大气 VOCs 中前 20 种 OH 消耗速率最高的物种,其中 OH 消耗速率最高的物质是间、对-二甲苯,为 $10.71 \times 10^{-9} \text{ C}$ (碳单位体积比,下同);其次为 1,2,4-三甲苯, $6.04 \times 10^{-9} \text{ C}$; 1,3,5-三甲苯, $2.23 \times 10^{-9} \text{ C}$; 甲苯 $17.98 \times 10^{-9} \text{ C}$ 和丙烯 $4.04 \times 10^{-9} \text{ C}$. 最高 20 种 OH 消耗速率物质中,芳香烃最高,占 66%;其次是烯烃,占 26%;烷烃最低,占 8%. 说明目前在长沙大气中芳香烃类物质活性较高,对 O_3 产生贡献最大.

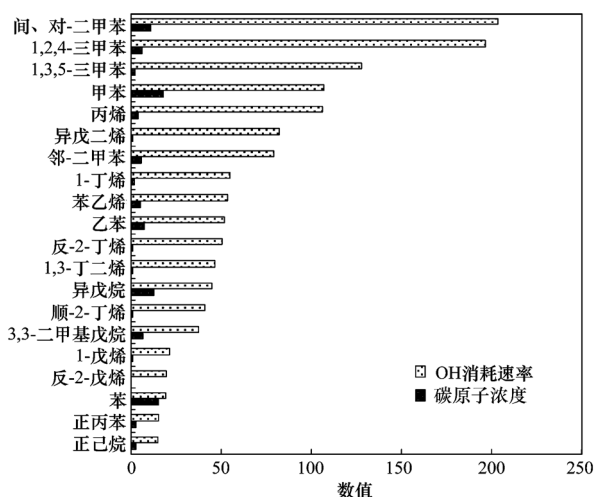


图 3 VOCs 组分中 20 种最高 OH 消耗速率和碳原子浓度

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

3 结论

(1) 长沙大气总 VOCs 浓度上午高于下午 1.7 倍,浓度为 $20 \times 10^{-9} \sim 40 \times 10^{-9}$. 季节变化表现为冬季浓度高,夏季浓度低,各组分组成卤代烃含量最高(31%)、芳香烃次之(30%);烷烃和烯烃所占比例较少,分别为 29% 和 10%.

(2) 长沙地区大气 VOCs 中 $B/T > 0.5$ 接近 0.8 说明其主要来源于汽车污染、溶剂挥发,同时高浓度的丙烷和丙烯说明生物质燃烧也是其重要来源.

(3) 长沙地区对大气中 O_3 产生潜力最大的是芳香烃类,其次是烯烃,烷烃最低,臭氧产生潜力最

高的是间、对-二甲苯,其次为 1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、丙烯和甲苯. 为控制不断上升的区域光化学污染,长沙地区应该加大 VOCs 排放的控制力度,特别是苯类物质的排放.

参考文献:

- [1] 张远航,邵可声,唐孝炎,等. 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**(2-3): 392-400.
- [2] Christensen C S, Skov H, Palmgren F. C5-C8 non-methane hydrocarbon measurements in Copenhagen: concentrations, sources and emission estimates [J]. Science of the Total Environment, 1999, **236**(1): 163-171.
- [3] Hidy G M. Ozone process insights from field experiments Part I: Overview [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(12-14): 2001-2022.
- [4] Kleinman L I, Daum P H, Lee Y N, et al. A comparative study of ozone production in five U. S. metropolitan areas [J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2005, **110**(D2301): 301-321.
- [5] Kleinman L I, Daum P H, Imre D, et al. Ozone production rate and hydrocarbon reactivity in 5 urban areas: a cause of high ozone concentration in Houston [J]. Geophysical Research Letters, 2002, **29**(10): 1051-1054.
- [6] 王雪松, 李金龙, 张远航, 等. 北京地区臭氧污染的来源分析 [J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, **39**(6): 548-559.
- [7] Wang T, Ding A J, Gao J, et al. Strong ozone production in urban plumes from Beijing, China [J]. Geophysical Research Letters, 2006, **33**(21): 806-811.
- [8] 胡建林, 张远航. 长江三角洲地区臭氧生成过程分析 [J]. 环境科学研究, 2005, **18**(2): 13-18.
- [9] Derek E. Smog Alert 2 Managing Urban Air Quality [M]. London: Earthscan Publication Ltd, 1996.
- [10] 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.
- [11] 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**: 221-223.
- [12] Guo H, Wang T, Blake D R, et al. Regional and local contributions to ambient non-methane volatile organic compounds at a polluted rural/coastal site in Pearl River Delta, China [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(13): 2345-2359.
- [13] 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.
- [14] Liu Y, Shao M, Lu S H, et al. Volatile organic compounds (VOC) measurements in the Pearl River Delta (PRD) region, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, **8**: 1531-1545.
- [15] 赵静, 白郁华, 王志辉, 等. 我国植物 VOCs 排放速率的研究 [J]. 中国环境科学, 2004, **24**(6): 654-657.
- [16] 王珊, 王跃思, 张俊刚, 等. 长白山地区大气 VOCs 的观测研究 [J]. 中国环境科学, 2008, **28**(6): 491-495.

- [17] 王木林,程红兵,丁国安,等. 临安和上甸子大气本底站大气中 NMHCs 组成与浓度变化特征[J]. 气象学报, 2006, **64**(5):658-664.
- [18] 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**(21):3429-3443.
- [19] Moschonas N, Glavas S. C₃-C₁₀ hydrocarbons in the atmosphere of Athens Greece [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(15):2769-2772.
- [20] 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 A, 1993, **642**(1-2):383-388.
- [21] Monod A, Sive B C, 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**(1):135-149.
- [22] 郭少为,吴文权. 城市居住区空气中苯系物的测定来源分析[J]. 城市环境与城市生态, 1996, **9**(3): 26-29.
- [23] Moreira dos Santos C Y, De Almeida Azevedo D A, 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.
- [24] 刘刚,盛国英,傅家谟,等. 香港大气中有毒挥发性有机物研究[J]. 环境化学, 2000, **19**(1):61-66.
- [25] 姜洁. 北京大气中痕量挥发性有机污染物的浓度变化研究[D]. 北京:中国科学院大气物理研究所, 2006.

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	GAO 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	全国各地邮电局	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

国内外公开发刊