

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, 吴廷名, 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)	

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*

(中国科学院生态环境研究中心环境纳米材料研究室, 北京 100085)

摘要:采用低温固体吸附采样, 热脱附-气相色谱-质谱方法对北京城乡结合部空气中挥发性有机物(VOCs)进行了观测分析, 对城乡结合部空气中挥发性有机物含量水平、时空变化、来源等进行了研究。所有样品共检测出挥发性有机物 265 种, 挥发性有机污染物的平均浓度为 $431.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 苯系物和烷烃是本地区大气环境中含量最为丰富的挥发性有机物, 浓度分别为 $248.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $130.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 烯烃 $11.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 卤代烃 $22.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 含氧化合物 $18.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 所占比例分别为 57.0%、30.0%、3.0%、6.0% 和 4.0%; 苯、甲苯、乙苯、二甲苯等是含量较高的物质; 有机污染物在交通早、晚高峰时期出现较高浓度水平, VOCs 浓度冬季最高, 秋季次之, 夏季最低; 源分析表明空气中挥发性有机物的主要来源有机动车尾气、油气挥发排放、黏结剂和溶剂利用以及植被排放等, 贡献率分别为 53.4%、20.1%、11.0% 和 5.93%。

关键词:北京; 城乡结合部; 挥发性有机物; 污染; 源解析

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)12-3560-06

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

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: A method for determining volatile organic compounds (VOCs) by cryogenic dynamic adsorption in solid adsorbent tubes, subsequent thermal desorption with cryofocusing in a cold trap and analysis by gas chromatography and mass spectrometry was adapted. Volatile organic content levels, spatial and temporal distribution and sources were studied. Results indicated that 265 species were detected in atmospheric environment of this area, including alkanes, alkenes, aromatics, halohydrocarbons and oxygenated compounds. The average concentration of VOCs is $431.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, followed by aromatics $248.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, alkanes $130.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, alkenes $11.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, halohydrocarbons $22.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, oxygenated compounds $18.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene and so on have a comparatively high content. Aromatics and alkanes are the most abundant VOCs; Organic pollutants generally occurred at a relatively high level in the morning and evening traffic rush hours. VOCs varied with seasons: winter maximum, followed by autumn, summer minimum. Source analysis showed that atmospheric VOCs mainly come from vehicular exhaust, gasoline evaporation, use of adhesive and solvent and vegetation emission. They accounted for 53.4%, 20.1%, 11.0% and 5.93%, respectively.

Key words: Beijing; urban-rural juncture belt; volatile organic compounds(VOCs); pollution; source apportionment

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是大气中分布广泛、种类繁多的气体排放物, 是对流层光化学烟雾形成的重要前体物, 导致二次有机气溶胶污染, 对人体健康有毒性和致癌作用。空气中的 VOCs 污染已成为国内外关注的焦点。

城乡结合部作为城市与农村交汇、兼具城乡两方面特征的独特地域, 是人口、资源、环境矛盾最突出的地区。在扩散条件不利、道路状况差、环境复杂等情况下, 城乡结合部这种局部微环境可能出现较严重的污染, 但这种污染程度往往不能在环境监测部门的空气指标中得到显示。城市挥发性有机物的主要来源是道路交通及其他燃烧过程、油气挥发等^[1]。目前 VOCs 研究主要关注城区重要功能区的污染, 其

污染状况已有比较深入的研究^[2~6], 而对于城乡结合部等非重点区域空气中有机污染物的研究涉及较少。本研究初步调查分析了北京城乡结合部大气中挥发性有机物污染现状, 并探讨其主要来源。

1 材料与方法

1.1 仪器及配件

QC-2 大气采样器; Markes 不锈钢吸附采样管

收稿日期: 2011-05-09; 修订日期: 2011-08-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(21007082); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-WY-IS402)

作者简介: 周裕敏(1984~), 男, 硕士, 主要研究方向为 VOCs 监测分析与风险评估, E-mail: zym8496@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wanghailin@rcees.ac.cn

(管长 89 mm, 外径 6.4 mm); 温湿度计、大气压力表、皂膜流量计; Markes UNITY Series 2 热脱附仪; 安捷伦 6890N/5973 GC/MS 化学工作站; 安捷伦 DB-5 ms 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm 毛细管柱; 蓄冷剂冰盒(北京优冷科技有限公司)。

1.2 样品采集

1.2.1 采样管活化

不锈钢采样管内装 60 ~ 80 目的 Tenax TA/Carbograph 1TD, 首次使用前在 100、200、300、335℃ 下通过高纯氮气(99.999%)各老化处理 1 h, 氮气流量 100 mL·min⁻¹。每次采样分析后, 再在 100、200、300、335℃ 下各处理 15 min。老化后的采样管用聚四氟乙烯套管密封, 铝箔包裹, 再用密封袋密封, 放入干净、密闭、装有活性炭的容器里, 保存在 4℃ 的冰箱。

1.2.2 采样

采样点位于中国科学院生态环境研究中心环境化学楼 4 层楼顶, 18 m 高。采样前用皂膜流量计校准流量计流量。采集空气样品时在采样管的进气端以聚四氟乙烯管连接一根装填有碘化钾(KI)和无水硫酸钠(Na₂SO₄)的玻璃管, 采样管另一端与采样器相连, 调整地面高度 1.5 m 左右。碘化钾是用来吸收大气中的臭氧, 降低 O₃ 的干扰^[7], 无水硫酸钠用来吸收采样气流中的水分^[2~4]。无水硫酸钠事先在 550℃ 灼烧 4 h, 冷却后放置在干燥器内保存备用。将采样管放在蓄冷剂冰盒内, 保持吸附管温度在 0℃ 左右的环境中, 防止温度过高导致挥发性物质脱附损失。采样完毕, 将采样管用聚四氟乙烯套管密封, 铝箔包裹, 再用密封袋密封, 带回实验室分析测定。不及时处理的, 放入 4℃ 冰箱存放, 存放时间不超过 3 d。记录采样流量、时间、气温、湿度等数据。采样分为早上(08:00)、中午(12:00)、晚上(18:00)3 个时段, 采样流量 90 mL·min⁻¹, 采样时间 120 min。

1.3 仪器分析条件

Markes 热脱附仪条件: 采样管在室温下用高纯氮气(99.999%)作载气, 流量 30 mL·min⁻¹ 吹扫 1 min。内置冷阱降温保持 -10℃, 加热采样管至 280℃, 热脱附解析样品 10 min, 流量 30 mL·min⁻¹, 将待测组分转移到内置冷阱的捕集管中。加热内置冷阱, 以最快速率升温到 300℃, 待测组分脱附并注入气相色谱进行分离, 解析时间 5 min, 流量 5 mL·min⁻¹。

Agilent 6890N GC 条件: 初始温度 40℃, 保留 3 min; 5℃·min⁻¹ 的速率升温到 140℃; 然后再以

10℃·min⁻¹ 的速率升温到 220℃, 保留 5 min。高纯氮气(99.999%)作载气, 柱流量 1.0 mL·min⁻¹。

Agilent 5973 MSD 条件: 离子源温度 230℃; 电离方式: 电子轰击(EI); 采用全扫描方式, *m/z* 扫描范围为 35 ~ 300 u。

2 结果与讨论

2.1 大气中挥发性有机物组成

在所有样品中共检测出 265 种物质, 挥发性有机污染物的平均浓度 431.7 μg·m⁻³, 其中苯系物 248.1 μg·m⁻³, 烷烃 130.5 μg·m⁻³, 烯烃 11.7 μg·m⁻³, 卤代烃 22.4 μg·m⁻³, 含氧化合物 18.6 μg·m⁻³, 所占比例依次是: 57.0%、30.0%、3.0%、6.0% 和 4.0%。从污染物质量浓度看, 苯系物和烷烃是本地区大气环境中含量最为丰富的挥发性有机物。

苯系物的含量反映了城市汽车尾气的污染状况, 本研究中共检测出苯系物 57 种, 主要是苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、萘和 1, 2, 3-三甲基苯等物质, 主要化合物的浓度见表 1。在苯系物中甲苯的含量最高, 苯、甲苯、乙苯和二甲苯占苯系物含量的 78.3%。Perry 等^[8]指出, 改用无铅汽油会导致排放到大气中的苯、甲苯、乙苯等芳烃化合物增加。北京已全面推广使用无铅汽油, 可能会导致增加甲苯和其他单环芳烃类化合物的排放量。

表 1 大气环境中苯系物浓度水平/μg·m ⁻³			
Table 1 Annual average concentrations of aromatics/μg·m ⁻³			
化合物	平均浓度	标准偏差	最大值
苯	25.2	31.2	187.4
甲苯	53.8	66.6	390.7
乙苯	31	41.4	208.8
对二甲苯	41.5	55	388.1
间二甲苯	18	23.2	155.9
苯乙烯	24.9	31	215.3
邻二甲苯	24.1	33	209.1
丙苯	2.4	2.5	12.6
1, 2, 3-三甲基苯	8.3	10.3	63.4
1, 3, 5-三甲基苯	1.8	1.7	9.4
1, 2, 4-三甲基苯	3.2	3.1	14.1
1-乙基-4-甲基苯	6	5.2	24.5
1-乙基-3-甲基苯	2.6	2.9	15.7
1-乙基-2-甲基苯	6.5	8	45.2
萘	11.1	10.2	66.3

烷烃是大气中数量最为丰富的一类挥发性有机物, 共检测出烷烃类物质 91 种, 碳数分布从 5 个碳

到 19 个碳. 含量相对较高的为己烷、戊烷、2-甲基丁烷、2-甲基戊烷、壬烷、庚烷、癸烷、3-甲基戊烷等. 含量较丰富的烯烃是天然植物来源的二戊烯、异戊二烯、 α -蒎烯、2-甲基-2-丁烯等. 挥发性卤代烃中的痕量卤化物主要由人为产生, 大多是具有辐射活性且寿命较长的温室气体, 样品中共检测出卤代烃 23 种, 浓度较大的依次 1,4-二氯苯、CFC-113、CFC-11、四氯乙烯、三氯乙烯、1,2,3-三氯丙烷、三氯甲烷 (HFC-23)、1,2-二氯丙烷. 甲基叔丁基醚 (MBTE)、壬醛、乙酸乙酯、乙酸丁酯、苯甲醛、壬醛和己醛等是主要检出的羰基化合物.

为进一步分析本地区大气环境中 VOCs 的污染现状和特征, 对北京城市 VOCs 研究和国内外一些典型城市的环境大气中浓度较大的、主要的挥发性芳烃苯、甲苯、乙苯、二甲苯 (合称 BTEX) 浓度水平进行了归纳比较, 详见表 2. 单环芳烃是目前世界各国研究最为广泛且最为成熟的一类化合物, 关键原因是该类化合物既是影响环境空气质量的污染物, 又是直接影响人体健康的有毒有害物质. 与北京城区相比, 苯和甲苯含量都较高, 甲苯含量约是 Barletta 等^[9]研究结果的 2 倍. 但与发生臭氧异常时相比, 各物质浓度相对较低^[10]. 与国内外其他城市相比, 马尼拉和曼谷的甲苯浓度较高, 伯明翰、慕尼黑、伦敦等欧美城市浓度普遍较低, 本研究中甲苯浓度和首尔、雅典接近, 处于中间水平. 本次采样苯浓度和长春、曼谷、卡拉奇、大阪相近, 而乙苯和二甲苯浓度偏高, 比高污染的曼谷和马尼拉低, 但与大多数城市相比仍偏高. 由表 2 可知, 曼谷的 BTEX 具有最高值为 $350.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 本次采样 BTEX 浓度介于香港和大阪之间. 总体而言, 欧美发达国家城市的 BTEX 浓度普遍较发展中国家城市污染浓度低, 发展中国家的城市苯系物污染较为严重. 主要原因可能是城乡结合地路况较差、燃油质量低、燃烧不充分、机动车性能差、存在局地污染源影响等, 以及如曼谷等城市存在大量的工业挥发排放源所致.

2.2 大气中挥发性有机物时空变化规律

通过连续工作日小时变化监测结果见图 1 所示, 污染物浓度早晨先升高午后降低傍晚再升高, 呈双峰变化. 与其他相关研究结果一致, Ho 等^[24]对香港大气中苯系物研究也指出, 在早晨 09:00 ~ 12:00 和下午 15:00 ~ 18:00 之间苯系物浓度出现峰值. Velasco 等^[25]对墨西哥城的研究显示由于早晨交通早高峰到来, 苯、甲苯、乙苯、二甲苯和三甲苯达到最高浓度.

表 2 BTEX 在国内外城市中的平均浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Mass concentration of BTEX in domestic and international cities/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

城市	苯	甲苯	乙苯	对/间二甲苯	邻二甲苯	BTEX	文献
伯明翰	3.6	8.4	2.3	6.9	2.3	23.5	[11]
里尔	8.5	21	3.8	12.1	4.7	50.1	[12]
慕尼黑	10.4	23.4	5.7	13.7	5.2	58.4	[13]
伦敦	3.8	9			1.9	14.7	[14]
雅典	17.4	58.7			17.5	93.6	[15]
大阪	17.8	127.7		38.9	10.9	195.3	[16]
首尔	5.6	52.6	8.5	17.5	7.1	91.3	[17]
长春	31.3	71.9	13.7			116.9	[18]
香港	12	85.2	15.3	17.9	8.7	139.1	[19]
广州	7.1	24.1	5.9	7.3	2.7	47.1	[20]
东莞	4.4	25.2	5	7	2.4	44	[20]
卡拉奇	18.1	29.2		15.1	4.7	67.1	[21]
马尼拉	12.6	168	21.9	55.8	16.8	275.1	[22]
曼谷	18.2	186	36.6	81	28.9	350.7	[22]
北京	20.5	28.3					[23]
北京	50.2	79.8	41.1	77.4	29.4	278	[23]
北京	25.2	53.8	31	41.5	24.9	176.4	本研究

日变化主要是受 2 个原因影响, 一是污染源强度的变化, 二是扩散条件 (如气温、气压、风速) 的改变. 源排放增加, 大气稳定度增强, 有机污染物积累导致浓度升高, 上午和傍晚浓度高与早晚交通高峰相关; 对流作用大, 光强度增强, 光化学作用消耗显著加强, 有机物污染浓度则降低, 与午后浓度较低一致.

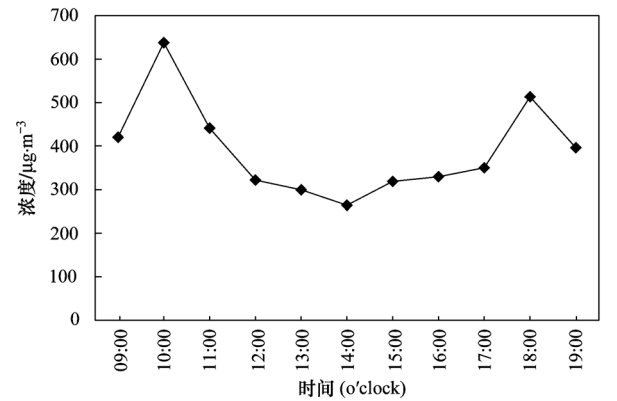


图 1 VOCs 的日变化

Fig. 1 Diurnal variations of VOCs

图 2 所示的是烷烃、烯烃、苯系物、卤代烃和含氧化合物在不同季节的浓度变化. 季节变化中春季采用 3、4、5 月数值平均, 夏季采用 6、7、8 月均值, 秋季采用 9、10、11 月均值, 冬季采用 12、1、2 月均值. 结果表明, 烷烃和苯系物、烯烃和卤代烃变化趋势相似, 冬季浓度最高, 秋季和春季次之, 夏季浓度最低, 含氧化合物则随着季节有一定幅度的升高. 夏

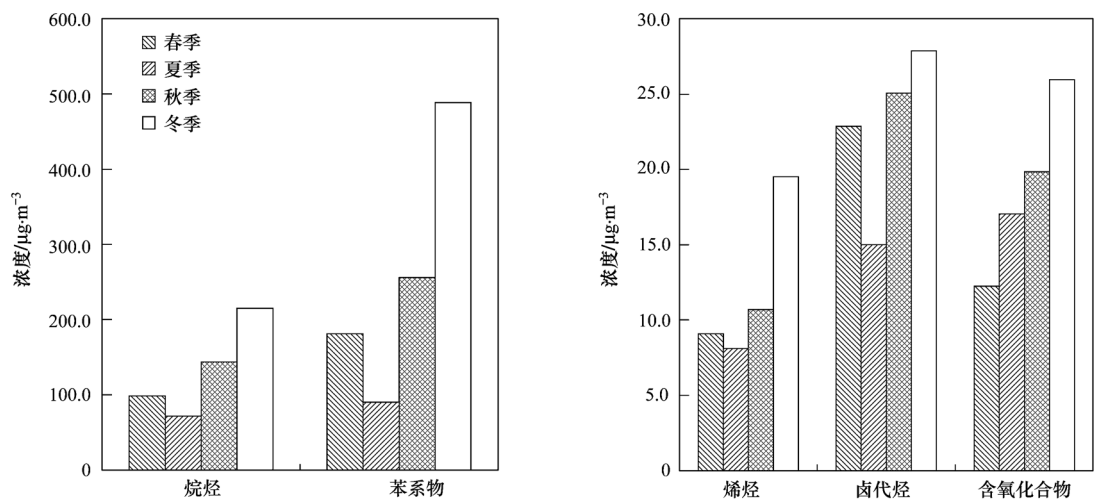


图2 VOCs 的季节变化

Fig.2 Seasonal variations of VOCs

季 VOCs 浓度较低可能是由于夏季气温高,大气对流强,天气条件有利于发生光化学反应,光化学作用增强、消耗更多的 VOCs 所致;冬季、秋季含量很高可能由于低温条件不利于污染物稀释扩散和光化学作用消除作用有限,冬季供暖燃煤源排放增强,也造成大气 VOCs 浓度的升高. 总体而言,VOCs 浓度冬季最高,秋季次之,夏季最低,没有出现随着夏季温度升高,溶剂挥发等源排放增强导致浓度升高,也可能是北京大气中光化学作用较强,对污染物的去除作用较大,降低了污染物在近地面的积累.

2.3 挥发性有机物的来源分析

大气中挥发性有机物的来源较为复杂,对检出的主要有机污染物进行主成分分析(PCA)的结果见表3. 主成分共抽取出4个主成分因子,4个主成分方差累计贡献率为90.4%. 第一个主成分因子方差贡献率为53.4%,C6~C10的烷烃及苯系物因子负荷较大. 交通排放对城市大气环境有机污染贡献大,交通排放主要成分是烷烃和单环芳烃^[22~24],考虑到采样点周边地区上、下班交通高峰时车流量较大,主成分1代表机动车的尾气排放. 第二个主成分异戊烷和戊烷的负荷大,异戊烷是机动车汽油挥发的特征产物^[6,25],可认为主成分2来源于油气挥发,贡献率为20.1%. 主成分3中的CFC-11、CFC-113、四氯乙烯和1,2-二氯乙烷(1,2-DCA)负荷较高,CFC类卤代烃主要来源于人为过程,在工业生产和生活中用作制冷剂、发泡剂和气雾剂等^[26,27],四氯乙烯目前广泛用作干洗剂及印刷线路板、精密金属零部件清洗,1,2-DCA广泛应用于黏合剂、清洗剂、润

滑油、工业溶剂、汽油防爆剂等^[26],结合该地区存在油漆喷涂、旧家具回收等行业,主成分3是生产生活中黏结剂和溶剂的使用排放所致,贡献率为11.0%. α -蒎烯和异戊二烯主要来自植物排放^[27],在主成分4中负荷较大,则主成分4代表植被排放.

表3 化合物主成分分析				
Table 3 Principal component analysis of compounds				
物质	主成分			
	1	2	3	4
异戊烷	0.039	0.918	0.057	0.165
戊烷	0.112	0.765	0.090	0.553
2-甲基戊烷	0.727	0.332	0.344	0.208
3-甲基戊烷	0.605	0.328	0.523	0.213
己烷	0.807	0.353	0.419	0.040
3-甲基己烷	0.926	0.202	0.208	0.045
庚烷	0.960	0.031	0.142	0.063
壬烷	0.790	0.204	0.523	0.092
癸烷	0.819	0.468	0.153	0.179
苯	0.852	0.062	0.456	0.085
甲苯	0.988	0.042	0.023	0.119
乙苯	0.776	0.051	0.466	0.250
对二甲苯	0.968	0.179	0.091	0.097
间二甲苯	0.823	0.188	0.422	0.213
邻二甲苯	0.974	0.171	0.015	0.077
苯乙烯	0.937	0.227	0.049	0.049
萘	0.803	0.115	0.531	0.183
1,2-二氯乙烷	0.090	0.605	0.714	0.192
三氯甲烷	0.821	0.152	0.323	0.151
四氯乙烯	0.544	0.119	0.674	0.096
异戊二烯	0.274	0.315	0.128	0.823
α -蒎烯	0.073	0.117	0.153	0.886
乙酸乙酯	0.637	0.305	0.395	0.308
氟利昂 113	0.225	0.441	0.796	0.037
氟利昂 11	0.112	0.199	0.899	0.008
特征值	13.356	5.016	2.746	1.482
方差贡献率/%	53.424	20.066	10.986	5.930

从季节的源贡献看(表4),机动车尾气、油气挥发、溶剂利用和植被挥发排放贡献有一定的季节变化,春、夏、秋季具有4个主要来源,贡献率有所变化.冬季主要贡献源只有3个,即机动车尾气、油气挥发和有机溶剂挥发排放,春季中溶剂排放和生物源排放联合贡献率为11.0%,夏季生物源贡献较大,可能原因是夏季植被生长旺盛,排放量增大.

表4 四季 VOCs 的源贡献

Table 4 Seasonal variation of source contributions

源	贡献率/%			
	春季	夏季	秋季	冬季
机动车尾气	65.1	47.4	41.6	62.2
油气挥发	14.1	13.8	22.5	9.1
溶剂利用	11.0	6.1	17.0	14.3
生物排放	11.0	11.4	8.1	
总和	90.2	78.7	89.2	85.6

研究表明,汽车尾气中苯和甲苯的特征浓度比值(B/T)通常在0.5左右^[6,30,31],代表燃油型或机动车尾气排放特征,比值明显偏小则说明除了机动车尾气外还有其他来源的苯系物排入大气环境,较高的B/T比则可能受生物燃料和木炭燃烧的影响^[28],B/T>1则主要受燃煤影响^[29].本研究中B/T比值在0.3~0.7之间,B/T平均值为0.47,也说明大气中苯系物主要排放源是机动车尾气.

大量的研究也发现,利用苯、甲苯、乙苯和二甲苯(BTEX)各物质之间相关性分析可以用来估计BTEX的光化学反应影响及可能的来源^[6,25].在城市大气环境中,乙苯的来源相对单一,主要来自交通排放^[30].甲苯、(对、间、临)二甲苯和乙苯之间的相关系数分别为0.816 4、0.905 4、0.883 8、0.830 4,说明乙苯与甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯来自相同的源排放.所以,交通排放是乙苯和甲苯、二甲苯的主要来源.苯和乙苯的相关性较差(相关系数为0.645),可能原因是苯和乙苯的大气寿命不同(苯大气寿命9.4 d,乙苯1.6 d)或苯存在其他潜在的排放源.

3 结论

(1)在城乡结合地大气中共检测出265种物质,挥发性有机污染物的平均浓度为431.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中苯系物248.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,烷烃130.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,烯烃11.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,卤代烃22.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,含氧化合物18.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,所占比例依次是:57.0%、30.0%、3.0%、6.0%和4.0%.

(2)有机污染物日变化呈双峰变化,在交通早、

晚高峰时期出现较高水平,可能跟车流量及稀释扩散条件等影响因素有关.VOCs具有明显的季节变化,冬季浓度较高,春夏季浓度较低,浓度从高到低的顺序是:冬季>秋季>春季>夏季.

(3)因子分析、特征化合物特征比值分析和相关性分析表明,城乡结合地空气中挥发性有机物主要来自机动车尾气排放以及油气挥发,黏结剂和溶剂利用挥发以及植被排放,贡献率分别为53.4%、20.1%、11.0%和5.9%.

参考文献:

- [1] Ras-Mallorqu M R, MarcRecasens R M, Borrull-Ballar F. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2007, **72**(3): 941-950.
- [2] Bailey J, Schmidl B, Williams M. Speciated hydrocarbon emissions from vehicles operated over the normal speed range on the road[J]. *Atmospheric Environment*, 1990, **24**(1): 43-52.
- [3] Baldasano J M, Delgado R, Calbo J. Applying receptor models to analyze urban/suburban VOCs air quality in Martorell (Spain) [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(3): 405-412.
- [4] Srivastava A, Joseph A E, Patil S, *et al.* Air toxics in ambient air of Delhi[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(1): 59-71.
- [5] Zhao L, Wang X, He Q, *et al.* Exposure to hazardous volatile organic compounds, PM10 and CO while walking along streets in urban Guangzhou, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(36): 6177-6184.
- [6] 徐新,王跃思,刘广仁,等.北京大气中BTEX的观测分析与研究[J]. *环境科学*, 2004, **25**(3): 14-18.
- [7] Helmig D. Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(21): 3635-3651.
- [8] Perry R, Gee I. Vehicle emissions in relation to fuel composition [J]. *Science of the Total Environment*, 1995, **169**(1-3): 149-156.
- [9] Barletta B, Meinardi S, Sherwood R F, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5979-5990.
- [10] Duan J, Tan J, 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**(1): 25-35.
- [11] Derwent R G, Middleton D R, Field R A, *et al.* Analysis and interpretation of air quality data from an urban roadside location in Central London over the period from July 1991 to July 1992 [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**(8): 923-946.
- [12] Boudries H, Toupance G, Dutot A L. Seasonal variation of atmospheric nonmethane hydrocarbons on the western coast of Brittany, France[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, **28**(6):

- 1095-1112.
- [13] Rappenglück B, Fabian P. Nonmethane hydrocarbons (NMHC) in the Greater Munich Area/Germany [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(23): 3843-3857.
- [14] Derwent R G, Davies T J, Delaney M, *et al.* Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C₂-C₈ hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996 [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(2): 297-312.
- [15] Moschonas N, Glavas S. C₃-C₁₀ hydrocarbons in the atmosphere of Athens, Greece [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(15): 2769-2772.
- [16] 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.
- [17] Na K, Kim Y P. Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(15): 2603-2614.
- [18] Liu C, Xu Z, Du Y, *et al.* Analyses of volatile organic compounds concentrations and variation trends in the air of Changchun, the northeast of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(26): 4459-4466.
- [19] Lee S C, Chiu M Y, Ho K F, *et al.* Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong [J]. *Chemosphere*, 2002, **48**(3): 375-382.
- [20] Barletta B, Meinardi S, Simpson I J, *et al.* Ambient mixing ratios of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in two major urban centers of the Pearl River Delta (PRD) region: Guangzhou and Dongguan [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(18): 4393-4408.
- [21] 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.
- [22] Gee I L, Sollars C J. Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities [J]. *Chemosphere*, 1998, **36**(11): 2497-2506.
- [23] Barletta B, Meinardi S, Simpson I J, *et al.* Ambient halocarbon mixing ratios in 43 Chinese cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(40): 7706-7719.
- [24] Ho K F, Lee S C, Guo H, *et al.* Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **322**(1-3): 155-166.
- [25] Velasco E, Lamb B, Westberg H, *et al.* Distribution, magnitudes, reactivities, ratios and diurnal patterns of volatile organic compounds in the Valley of Mexico during the MCMA 2002 and 2003 field campaigns [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7**(2): 329-353.
- [26] De Wildeman S, Diekert G, Van Langenhove H, *et al.* Stereoselective microbial dehalorespiration with vicinal dichlorinated alkanes [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, **69**(9): 5643.
- [27] Guenther A, Baugh W, Davis K, *et al.* Isoprene fluxes measured by enclosure, relaxed eddy accumulation, surface layer gradient, mixed layer gradient, and mixed layer mass balance techniques [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, **101**(D13): 18555-18567.
- [28] Andreae M, Merlet P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, **15**(4): 955-966.
- [29] Moreira 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.
- [30] Ras-Mallorqui M R, Marce-Recasens R M, Borrull-Ballarin F. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2007, **72**(3): 941-950.

CONTENTS

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

国内外公开发行人