

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第12期

Vol.34 No.12

2013

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(4503)

南京北郊大气 VOCs 体积分数变化特征 安俊琳,朱彬,李用宇(4504)

天津中心城区环境空气挥发性有机物污染特征分析 翟增秀,邹克华,李伟芳,王亘,翟友存(4513)

南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析 杨辉,朱彬,高晋徽,李用宇,夏丽(4519)

上海市春季臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的估算 崔虎雄(4529)

四川省典型人为污染源 VOCs 排放清单及其对大气环境的影响 韩丽,王幸锐,何敏,郭卫广(4535)

武汉市秸秆燃烧 VOCs 排放估算及管理对策 黄碧捷(4543)

北京市冬季灰霾期 NMHCs 空间分布特征研究 段菁春,彭艳春,谭吉华,郝吉明,柴发合(4552)

广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评价 李雷,李红,王学中,张新民,温冲(4558)

天津某家具城挥发性有机物健康风险评估 张银,王秀艳,高爽(4565)

废旧有机玻璃再生利用行业挥发性有机物(VOCs)排放特征研究 王浙明,徐志荣,叶红玉,许明珠,王晓星(4571)

农药企业场地空气中挥发性有机物污染特征及健康风险 谭冰,王铁宇,庞博,朱朝云,王道涵,吕永龙(4577)

电子产品加工制造企业挥发性有机物(VOCs)排放特征 崔如,马永亮(4585)

汽车涂料生产环节 VOCs 的排放特征及安全评价 曾培源,李建军,廖东奇,涂翔,许玫英,孙国萍(4592)

载人汽车室内空气 VOCs 污染的指标评价 陈小开,程赫明,罗会龙(4599)

基于 GC-MS 的烹调油烟 VOCs 的组分研究 何万清,聂磊,田刚,李靖,邵霞,王敏燕(4605)

VOCs 污染场地挖掘过程的环境健康风险评价 房增强,甘平,杨乐,戴子瑜,祁世鸿,贾建丽,何绪文(4612)

挥发性有机物污染场地挖掘过程中污染扩散特征 甘平,杨乐巍,房增强,郭淑倩,于妍,贾建丽(4619)

土壤中苯向大气挥发过程的影响因素和通量特征研究 杜平,王世杰,赵欢欢,伍斌,韩春媚,房吉敦,李慧颖,细见正明,李发生(4627)

土壤组分对四氯乙烯吸附解吸行为的影响 胡林,邱兆富,何龙,窦颖,吕树光,隋倩,林匡飞(4635)

自来水常规和深度处理工艺中挥发性有机物的变化规律 陈锡超,罗茜,陈虎,魏孜,王子健,许科文(4642)

杭州市典型企业废水中挥发性有机物排放特征及其评价 陈峰,徐建芬,唐访良,张明,阮东德(4649)

维生素 C 工业废水处理系统 VOCs 污染特性 郭斌,律国黎,任爱玲,杜昭,邢志贤,韩鹏,高博,刘淑娅(4654)

新型生物滴滤填料性能评价 梅瑜,成卓韦,王家德,活泼(4661)

微量臭氧强化生物滴滤降解甲苯性能研究 张超,赵梦升,张丽丽,陈建孟(4669)

BF 和 BTf 工艺去除 DCM 性能比较 潘维龙,於建明,成卓韦,蔡文吉(4675)

改性 13X 沸石蜂窝转轮对甲苯的吸附性能研究 王家德,郑亮巍,朱润晔,俞云锋(4684)

转轮吸附法处理有机废气的研究 朱润晔,郑亮巍,毛玉波,王家德(4689)

活性炭吸附有机蒸气性能的研究 蔡道飞,黄维秋,王丹莉,张琳,杨光(4694)

UV-生物过滤联合降解苯乙烯废气的研究 沙昊雷,杨国靖,夏静芬(4701)

蜂窝状 ZSM-5 型分子筛对丙酮和丁酮吸附性能研究 杜娟,栾志强,解强,叶平伟,李凯,王喜芹(4706)

内浮顶油罐“小呼吸”对环境影响过程的分析 吴宏章,黄维秋,杨光,赵晨露,王英霞,蔡道飞(4712)

基于 Tanks 4.0.9d 模型的石化储罐 VOCs 排放定量方法研究 李靖,王敏燕,张健,何万清,聂磊,邵霞(4718)

铜铈复合氧化物上石化行业典型 VOCs 的氧化行为与动力学 陈长伟,于艳科,陈进生,何焜(4724)

KrBr⁺ 准分子灯直接光解一甲胺气体 赵洁,刘玉海,韦连梅,叶招莲,张善端(4734)

异味混合物中组分浓度与其强度贡献关系研究 颜鲁春,刘杰民,付慧婷,孙媛,林文辉(4743)

挥发性有机污染物排放控制标准制订中的关键技术问题研究 江梅,张国宁,任春,邹兰,魏玉霞(4747)

挥发性有机污染物排放控制标准体系的建立与完善 江梅,张国宁,邹兰,魏玉霞,张明慧(4751)

我国 VOCs 的排放特征及控制对策研究 王铁宇,李奇锋,吕永龙(4756)

固定源废气 VOCs 排放在线监测技术现状与需求研究 王强,周刚,钟琪,赵金宝,杨凯(4764)

石化行业炼油恶臭污染源治理技术评估 牟桂芹,隋立华,郭亚逢,马传军,杨文玉,高阳(4771)

植物源挥发性有机化合物排放清单的研究进展 谢军飞,李延明(4779)

基于动态 CGE 的挥发性有机污染物 VOCs 排放预测和控制研究 刘昌新,王宇飞,郝郑平,王铮(4787)

《环境科学》第34卷(2013年)总目录 (4792)

《环境科学》征订启事(4717) 《环境科学》征稿简则(4742) 信息(4528, 4626, 4693, 4700)

北京市冬季灰霾期 NMHCs 空间分布特征研究

段菁春¹, 彭艳春², 谭吉华^{3*}, 郝吉明⁴, 柴发合¹

(1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 2. 长沙环境保护职业技术学院环境工程系, 长沙 410004; 3. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049; 4. 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 2005 年冬季一个典型灰霾期, 在北京市城区和郊区选择了 6 个代表性采样点(北四环、天安门、苹果园、垡头、首都机场和密云)同时采集并分析了非甲烷烃(NMHCs)和 NO_x 样品。采样期间 NMHCs 污染水平从高到低依次是: 北四环(1 101. 29 μg·m⁻³) > 垡头(692. 40 μg·m⁻³) > 天安门(653. 28 μg·m⁻³) > 苹果园(370. 27 μg·m⁻³) > 首都机场(350. 36 μg·m⁻³) > 密云(199. 97 μg·m⁻³), 采样期北京大气苯污染较严重。北京市城区采样点 NMHCs/NO_x (2. 1 ~ 6. 3) 指示采样期北京市大气臭氧峰值浓度受挥发性有机污染物(VOCs)控制; 丙烯等效浓度和臭氧生成潜势均显示, NMHCs 的反应性从高到低的次序为: 北四环 > 垡头 > 天安门 > 苹果园 > 首都机场 > 密云。苯/甲苯比值(0. 52 ~ 0. 76)表明北京冬季除机动车污染外, 还存在煤燃烧等其它排放源的影响; 异戊烯的区域变化特征表明, 北京市冬季异戊烯的人为源有所增加而植物排放减少; 丙烷和丁烷浓度的区域变化表明, 北京存在城区液化石油气排放。

关键词: 非甲烷烃; 灰霾; 空间变化; 臭氧生成潜势; 挥发性有机物

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)12-4552-06

Spatial Distribution Characteristics of NMHCs During Winter Haze in Beijing

DUAN Jing-chun¹, PENG Yan-chun², TAN Ji-hua³, HAO Ji-ming⁴, CHAI Fa-he¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Department of Environmental Engineering, Changsha Environmental Protection College, Changsha 410004, China; 3. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: NMHCs and NO_x samples were simultaneously collected and analyzed in six urban and suburban representative sampling sites (Sihuan, Tian'anmen, Pinguoyuan, Fatou, Beijing Airport and Miyun) during a typical haze period in winter 2005, Beijing. The concentrations of NMHCs during the sampling period in descending order were: Sihuan (1 101. 29 μg·m⁻³) > Fatou (692. 40 μg·m⁻³) > Tian'anmen (653. 28 μg·m⁻³) > Pinguoyuan (370. 27 μg·m⁻³) > Beijing Airport (350. 36 μg·m⁻³) > Miyun (199. 97 μg·m⁻³). Atmospheric benzene pollution in Beijing was rather serious. The ratio of NMHCs/NO_x ranged from 2. 1 to 6. 3, indicating that the peak ozone concentrations in urban Beijing were controlled by VOCs during the sampling period. Analysis of propylene equivalent concentration and ozone formation potential showed that the NMHCs reactivity descended in the order of Sihuan > Fatou > Tian'anmen > Pinguoyuan > Beijing Airport > Miyun. B/T values (0. 52 to 0. 76) indicated that besides motor vehicle emission, coal combustion and other emission sources were also the sources of NMHCs in Beijing in winter. The spatial variations of isoprene in Beijing indicated that the contribution of anthropogenic sources to isoprene increased and the emissions by biogenic sources decreased in winter. The spatial variations of propane and butane indicated that LPG emissions existed in the urban region of Beijing.

Key words: NMHCs; haze; spatial variation; ozone formation potential; VOCs

非甲烷烃(NMHCs)是大气挥发性有机物的重要组成部分^[1]。NMHCs 不仅可以跟大气中的氮氧化物(NO_x)在阳光下紫外线下发生反应生成臭氧, 而且还会通过光化学反应生成高浓度的二次有机气溶胶(SOA)^[2-4], 同时 NMHCs 中的部分化合物如苯和甲苯还会对人体产生直接的毒害作用^[5]。NMHCs 来源复杂, 既有生物来源, 如植物排放^[6]; 也有人来源^[7-10], 如机动车排放、油品挥发、工业燃烧排放和涂料生产及应用排放等。

北京市近来灰霾频发, 以 PM_{2.5} 为代表大气颗粒物浓度居高不下, 夏季近地面臭氧污染严重, 这均与北京市 NMHCs 污染具有一定联系^[1]。北京市利用举办奥运会的机会, 在污染企业停产外迁、加严机

收稿日期: 2013-07-01; 修订日期: 2013-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(41105111, 41275134); 环境保护公益性行业科研专项(201009032); 中国环境科学研究院研究专项(2012ysky09)

作者简介: 段菁春(1974~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为大气污染控制与空气质量管理, E-mail: duanjc@ craes. org. cn

* 通讯联系人, E-mail: tanjh@ucas. ac. cn

动车排放标准、开展加油站油气回收利用和开展喷涂行业 VOCs 控制等方面采取了相当多的措施,有力地保障了奥运会的胜利举行. 近年来,国内研究者对北京及周边地区大气 VOCs 特别是 NMHCs 的污染特征,时空变化规律开展了较多的研究^[11~14]. 然而这些研究主要集中在北京采取大量污染控制措施之后^[12],对奥运之前的北京市 NMHCs 的时空分布特征报道较少,这不利于对比采取措施前后的效果评估. 本研究整理了奥运会前(2005~2006 年)北京市 6 个代表性点位的 NMHCs 数据,开展时空分布和臭氧生成潜能的研究,这对于了解奥运前北京市 NMHCs 污染特征,评估其后污染控制措施的效果具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 采样点选取

如图 1 所示,在北京市城区和郊区选择了 6 个采样点(北四环、天安门、苹果园、垡头、首都机场和密云)同时采集了 NMHCs 和 NO_x 样品. 其中北四环采样点位于北四环边,采样期间机动车流量 $> 10\,000$ 辆 $\cdot\text{h}^{-1}$,代表交通源. 天安门位于北京城区正中央,代表 NMHCs 的综合污染状况. 苹果园位于石景山区,代表钢铁工业区. 垡头位于北京朝阳区,代表化工生产区. 首都机场位于北京近郊,代表机场排放和近郊污染状况. 密云采样点周围植被茂密,污染源较少,代表植物排放和远郊区. 采样时尽量远离机动车道路,避免局地机动车排放对采样的影响.

1.2 样品采集

采样日期为 2005-11-30,采样时间为上午 08:00~09:00 之间,6 个采样点同期采样. NMHCs 样品采用 2 L 不锈钢采样罐采集,采样前检验采样罐无目标化合物并抽成真空,采样时打开采样罐阀门,调节阀控制流量,控制采样时间约为 2 min. NO_x 样品采用 5 L 气体采样袋采集,采样前用零空气清洗 3 次,采集后 3 h 内送实验室由 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ 分析仪 (Model 42C, Thermo Environmental Instrument) 进行分析. 采样期间正逢北京市连续灰霾天气,空气质量较差.

1.3 样品分析

样品分析设备为:预浓缩/GC/MS (Preconcentration Entech 7100/HP6890/5973MSD). 色谱柱为 HP-VOC (60 m \times 0.32 mm \times 1.8 μm),载气为氦气. 升温程序为:始温 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,

6 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 220 $^{\circ}\text{C}$,保持 6 min. 质谱扫描模式为全扫描,质量范围为 35~400 u. 目标化合物通过色谱保留时间和质谱鉴定,浓度通过外标法计算.

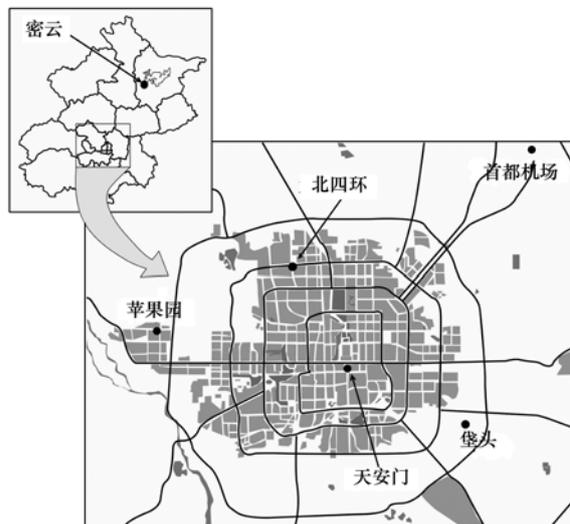


图 1 采样点位置分布示意

Fig. 1 Six NMHC sampling sites in Beijing

2 结果与讨论

2.1 北京市 NMHCs 空间分布特征

采样期间北京为重灰霾天气, NMHCs 污染水平(表 1)从高到低依次是:北四环($1\,101.29\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) $>$ 垡头 ($692.40\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) $>$ 天安门 ($653.28\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) $>$ 苹果园 ($370.27\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) $>$ 首都机场 ($350.36\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) $>$ 密云 ($199.97\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 北四环位于北京市流量最大的交通道路边,采样时间正逢交通高峰期,较高的 NMHCs 浓度水平表明机动车是北京市最重要的污染来源之一. 垡头周边有北京化工二厂、北京焦化厂等 VOCs 重要排放来源,较高的浓度表明化工企业排放可能也是北京市 NMHCs 污染的主要来源之一. 天安门位于北京市正中央,周围除了不可避免的机动车影响,没有明显的污染源,天安门采样点较高的 NMHCs 浓度水平表明北京市采样期间污染较为严重. 北京市采样期间已进入采暖季,较高的 NMHCs 浓度水平除来自机动车以外,燃煤污染来源也不容忽视. 苹果园采样点 NMHCs 浓度明显低于北四环、垡头和天安门采样点,这一方面是由于该采样点较远离市中心,市区机动车和燃煤污染影响有所减弱外;另一方面也说明,虽然首钢被认为是北京市颗粒物的主要来源之一,但其排放 NMHCs 较少. 首都机场远离北京城区,周围居民生活、采暖及机动车排放源均较少,但

续表 1

NMHCs	密云	北四环	首都机场	天安门	垡头	苹果园
<i>trans</i> -2-Butene	0.33	7.93	2.40	6.10	6.12	3.42
1,3-Butadiene	0.00	0.33	0.11	0.24	0.43	0.31
<i>cis</i> -2-Butene	0.39	8.52	2.58	6.47	6.21	3.76
3-Methyl-1-butene	0.20	2.53	0.71	1.69	1.52	1.16
1-Pentene	0.00	5.05	1.90	3.50	3.79	2.79
Isoprene	1.54	4.67	1.36	1.65	4.13	6.39
<i>trans</i> -2-Pentene	0.22	10.11	2.40	6.52	4.85	6.98
2-Methyl-2-butene	0.15	3.28	0.80	2.05	1.94	1.65
<i>cis</i> -2-Pentene	0.54	19.14	4.63	12.54	10.47	10.02
alpha-Pinene	0.65	2.85	0.97	2.35	6.38	0.45
beta-Pinene	0.15	0.55	0.19	0.34	0.22	0.23
炔烃						
Ethyne	5.14	26.33	18.65	41.93	13.33	7.93
芳烃						
Benzene	5.16	23.72	19.06	28.70	47.92	16.35
Toluene	81.56	83.52	28.88	55.24	63.40	28.16
Ethylbenzene	1.51	27.17	7.43	19.52	18.61	6.04
<i>m/p</i> -Xylene	3.45	64.66	21.55	49.49	50.03	26.24
<i>o</i> -Xylene	1.40	26.42	7.26	18.08	18.24	9.45
<i>i</i> -Propylbenzene	0.15	1.39	0.36	0.73	0.59	0.55
<i>n</i> -Propylbenzene	0.35	5.98	1.40	3.63	2.51	2.02
<i>m</i> -Ethyltoluene	0.67	17.88	3.26	10.82	6.91	7.11
<i>p</i> -Ethyltoluene	0.75	19.56	3.68	11.89	7.59	7.73
<i>o</i> -Ethyltoluene	0.62	10.39	2.21	5.69	4.07	4.20
1,3,5-Trimethylbenzene	0.43	10.21	2.48	6.01	3.90	0.00
1,2,4-Trimethylbenzene	1.80	48.81	9.69	28.09	18.79	22.09
1,2,3-Trimethylbenzene	0.71	14.51	3.44	8.66	6.33	5.20
1,3-Diethylbenzene	0.56	20.54	3.74	8.81	6.85	5.80
1,4-Diethylbenzene	0.53	18.27	3.60	7.88	6.78	5.92
1,2-Diethylbenzene	0.69	22.06	4.41	9.54	8.30	7.22
合计 NMHCs	199.97	1 101.29	350.36	653.28	692.40	370.27
芳烃占比/%	51.50	38.62	36.91	44.62	39.88	42.52
烷烃占比/%	38.59	49.83	44.12	41.89	49.77	41.28
烯烃占比/%	9.92	11.55	18.96	13.49	10.35	16.19

1) 黑体字为各采样点浓度最高的 5 个物种

2.2 北京市 NMHCs 的反应活性

研究表明^[19],在高 NO_x 条件下,臭氧生成量是由 VOCs 反应生成的自由基浓度决定的,而在低 NO_x 浓度条件下,臭氧的生成量则是由 NO_x 的浓度决定,所以 VOCs/NO_x 通常被用来衡量大气臭氧的生成是 VOCs 控制还是 NO_x 控制。有学者认为当早上 VOCs/NO_x 的值小于 10 的时候,臭氧的峰值浓度受 VOCs 控制,而当早上 VOCs/NO_x 大于 20 的时候大气臭氧峰值浓度受 NO_x 控制^[20]。NMHCs 是 VOCs 的主要组成部分,所以本研究中用 NMHCs/NO_x 代替 VOCs/NO_x 进行分析。本研究中除密云采样点 NMHCs/NO_x 较高外(32.7),其它采样点在 2.1~6.3 的范围内。这一研究明显低于 2006 年夏季高臭氧污染时段的平均值 11.8 ± 3.9^[1],这表明采样期北京市大气臭氧峰值浓度受 NMHCs 控制。

产生这一差异的原因可能主要是北京冬季自然排放 NMHCs 的明显减少和冬季采暖锅炉 NO_x 的大量排放。

除了 NMHCs/NO_x 比值法外,为了评估 VOCs 的光化学反应活性和臭氧生成潜势,最常用的两种方法是丙烯等效浓度法(Prop-Equiv)和利用 VOCs 组分的最大臭氧益增活性(MIR)计算臭氧生成潜势的方法^[19,21]。

丙烯等效浓度的定义如下:

$$\text{Prop-Equiv}(j) = \text{Conc.}(j) \times k_{\text{OH}}(j) / k_{\text{OH}}(\text{丙烯})$$

式中,Conc.(*j*)是物种 *j* 用 ppbc 表示的浓度; *k*_{OH}(*j*)和 *k*_{OH}(丙烯)分别为物种 *j* 和丙烯与 OH 的反应速率常数。Prop-Equiv(*j*)是基于与 OH 反应活性的丙烯等效浓度。

臭氧生成潜势则可以用 VOCs 物种的浓度与

MIR 系数的乘积来衡量. 本研究中各采样点的丙烯等效浓度和臭氧生成潜势列于表 2. 从中可以看出, 不论按丙烯等效浓度还是按臭氧生成潜势

来衡量, 从高到低的次序均与 NMHCs 浓度排序一致: 北四环 > 垡头 > 天安门 > 苹果园 > 首都机场 > 密云.

表 2 北京市臭氧前驱物浓度水平

Table 2 Concentration of ozone precursors in Beijing

物种	密云水库	北四环	首都机场	天安门	垡头	苹果园
NMHCs/ppbv	64.7	337.0	128.8	219.5	214.5	115.2
NMHCs/ppbc	327.4	1779.9	567.9	1063.8	1119.3	601.0
NMHCs/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	200.0	1101.3	350.4	653.3	692.4	370.3
丙烯等效浓度/ppbc	99.1	799.2	236.5	499.9	479.5	340.2
O ₃ 生成潜势/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	564.7	4066.2	1271.0	2454.5	2223.5	1538.0
B/T(质量比)	0.06	0.28	0.66	0.52	0.76	0.58
NO	1.4	257.5	156.2	193.0	171.6	257.5
NO ₂	8.6	24.0	21.6	28.5	18.6	25.5
NO _x	10.0	281.5	177.8	221.5	190.2	283.0
NMHC/NO _x	32.7	6.3	3.2	4.8	5.9	2.1

2.3 北京市的 NMHCs 来源特征分析

特征比值法是最简单和常用的来源解析方法. 其中苯与甲苯的比值(B/T)经常用来指示 NMHCs 的来源. 据报道机动车排放的 B/T 值为 0.5 (质量比) 左右^[22,23], 而更高的 B/T 值则可能是来源于生物质燃料燃烧、木炭或煤燃烧^[24,25]. 在本研究中, B/T 值为 0.06 ~ 0.76 (表 2), 这表明机动车源应该是主要的 NMHCs 排放源. 但本研究中除密云外的其它采样点的 B/T 值(0.52 ~ 0.76)明显高于机动车排放占优势的北四环采样点, 这表明北京冬季明显存在煤燃烧等其它排放源的影响.

异戊烯通常来源于生物质排放或机动车排放. Barletta 等^[18]和 So 等^[21]对巴基斯坦卡拉奇和中国香港大气 VOCs 组成的研究中发现异戊烯既来源于生物质排放又来自于人为源. Barletta 等^[26]对 43 个中国城市冬季 NMHCs 组成的研究后认为机动车为主要污染源的城市来源于机动车的异戊烯比例可达到 60%. 本研究中(如表 1), 异戊烯高值出现在受机动车和工业源排放影响较大的北四环、垡头和苹果园采样点, 而在植被茂盛的密云、首都机场和天安门等处出现了低值, 这表明北京市冬季人为源增加而植物排放减少对异戊烯环境浓度的影响.

其它具有指示意义的物种还包括: 指示燃烧源的乙炔和苯, 指示机动车不完全燃烧和液化石油气的丙烷和丁烷, 指示汽油挥发的异戊烷^[26]. 如表 1 所示, 城区中的天安门、垡头和苹果园采样点具有明显较高的丙烷和丁烷浓度, 这可能与北京城区居民大量使用的液化石油气有关. 而异戊烷在所有采样点均是浓度最高的 5 个物种之一, 表明汽油挥发是北京市 NMHCs 重要来源. 特别是在北四环采样

点异戊烷浓度最高, 表明这个采样点对机动车排放具有非常好的代表性.

3 结论

(1) 北京市 2006 年冬霾采样期间 NMHCs 污染水平从高到低依次是: 北四环($1101.29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 垡头($692.40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 天安门($653.28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 苹果园($370.27 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 首都机场($350.36 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 密云($199.97 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 采样期北京大气苯污染较严重.

(2) 采样期北京市大气臭氧峰值浓度受 VOCs 控制; 不论按丙烯等效浓度还是按臭氧生成潜势来衡量, 从高到低的次序均与 NMHCs 浓度排序一致: 北四环 > 垡头 > 天安门 > 苹果园 > 首都机场 > 密云.

(3) B/T 值(0.52 ~ 0.76)表明北京冬季除机动车污染外, 还存在煤燃烧等其它排放源的影响; 异戊烯的区域变化特征表明, 北京市冬季异戊烯的人为源有所增加而植物排放减少; 丙烷和丁烷浓度的区域变化表明, 北京存在城区液化石油气排放.

参考文献:

- [1] 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**(1): 25-35.
- [2] 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.
- [3] 谭吉华, 赵金平, 段菁春, 等. 广州秋季灰霾污染过程大气颗粒物有机酸的污染特征[J]. *环境科学*, 2013, **34**(5): 1982-1986.

- [4] 吕子峰, 郝吉明, 段菁春, 等. 北京市夏季二次有机气溶胶生成潜势的估算[J]. 环境科学, 2009, **30**(4): 969-975.
- [5] Tang J H, Chan L Y, Chan C Y, *et al.* Characteristics and diurnal variations of NMHCs 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 沈旻嘉, 郝吉明, 王丽涛. 中国加油站 VOC 排放污染现状及控制[J]. 环境科学, 2006, **27**(8): 1472-1478.
- [9] 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.
- [10] 马永亮, 谭吉华, 贺克斌, 等. 佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3549-3554.
- [11] 张新民, 柴发合, 岳婷婷, 等. 天津武清大气挥发性有机物光化学污染特征及来源[J]. 环境科学研究, 2012, **25**(10): 1085-1091.
- [12] 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.
- [13] Pang X B, Mu Y J, Zhang Y J, *et al.* Contribution of isoprene to formaldehyde and ozone formation based on its oxidation products measurement in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(13): 2142-2147.
- [14] Xu J, Ma J Z, Zhang X L, *et al.* Measurements of ozone and its precursors in Beijing during summertime: impact of urban plumes on ozone pollution in downwind rural areas[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(23): 12241-12252.
- [15] Streets D G, Fu J S, Jang C J, *et al.* Air quality during the 2008 Beijing Olympic games[J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(3): 480-492.
- [16] 张靖, 邵敏, 苏芳. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征[J]. 环境科学研究, 2004, **17**(5): 1-5.
- [17] Chan C Y, Chan L Y, Wang X M, *et al.* Volatile organic compounds in roadside microenvironments of metropolitan Hong Kong[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(12): 2039-2047.
- [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] Carter W P. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. Air & Waste, 1994, **44**(7): 881-899.
- [20] Sillman S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**(12): 1821-1846.
- [21] So K L, Wang T. C₃-C₁₂ non-methane hydrocarbons in subtropical Hong Kong: spatial-temporal variations, source-receptor relationships and photochemical reactivity[J]. Science of the Total Environment, 2004, **328**(1-3): 161-174.
- [22] Perry R, Gee I L. Vehicle emissions in relation to fuel composition[J]. Science of the Total Environment, 1995, **169**(1): 149-156.
- [23] Brocco D, Fratarcangeli R, Lepore L, *et al.* Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome[J]. Atmospheric Environment, 1997, **31**(4): 557-566.
- [24] Andreae M O, Merlet P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2001, **15**(4): 955-966.
- [25] 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.
- [26] Barletta B, Meinardi S, Sherwood R F, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities[J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(32): 5979-5990.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping (4503)
Variation Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in Nanjing Northern Suburb, China	AN Jun-lin, ZHU Bin, LI Yong-yu (4504)
Pollution Characterization of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Tianjin Downtown	ZHAI Zeng-xiu, ZOU Ke-hua, LI Wei-fang, <i>et al.</i> (4513)
Source Apportionment of VOCs in the Northern Suburb of Nanjing in Summer	YANG Hui, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (4519)
Estimation of the Formation Potential of Ozone and Secondary Organic Aerosol in Shanghai in Spring	CUI Hu-xiong (4529)
Inventory and Environmental Impact of VOCs Emission from the Typical Anthropogenic Sources in Sichuan Province	HAN Li, WANG Xing-rui, HE Min, <i>et al.</i> (4535)
Study on Volatile Organic Compounds Emission of Straw Combustion and Management Countermeasure in Wuhan City	HUANG Bi-jie (4543)
Spatial Distribution Characteristics of NMHCs During Winter Haze in Beijing	DUAN Jing-chun, PENG Yan-chun, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (4552)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric VOCs in the Downtown Area of Guangzhou, China	LI Lei, LI Hong, WANG Xue-zhong, <i>et al.</i> (4558)
Health Risk Assessment of VOCs from a Furniture Mall in Tianjin	ZHANG Yin, WANG Xiu-yan, GAO Shuang (4565)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Recycled Waste Polymethyl Methacrylate (PMMA) Industry	WANG Zhe-ming, XU Zhi-rong, YE Hong-yu, <i>et al.</i> (4571)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds (VOCs) in Pesticide Factory	TAN Bing, WANG Tie-yu, PANG Bo, <i>et al.</i> (4577)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Electronic Products Processing and Manufacturing Factory	CUI Ru, MA Yong-liang (4585)
Emission Characteristics and Safety Evaluation of Volatile Organic Compounds in Manufacturing Processes of Automotive Coatings	ZENG Pei-yuan, LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, <i>et al.</i> (4592)
Index Assessment of Airborne VOCs Pollution in Automobile for Transporting Passengers	CHEN Xiao-kai, CHENG He-ming, LUO Hui-long (4599)
Study on the Chemical Compositions of VOCs Emitted by Cooking Oils Based on GC-MS	HE Wan-qing, NIE Lei, TIAN Gang, <i>et al.</i> (4605)
Health-based Risk Assessment in the Excavating Process of VOCs Contaminated Site	FANG Zeng-qiang, GAN Ping, YANG Le, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Gaseous Pollutants Distribution During Remedial Excavation at a Volatile Organic Compound Contaminated Site	GAN Ping, YANG Yue-wei, FANG Zheng-qiang, <i>et al.</i> (4619)
Factors Affecting Benzene Diffusion from Contaminated Soils to the Atmosphere and Flux Characteristics	DU Ping, WANG Shi-jie, ZHAO Huan-huan, <i>et al.</i> (4627)
Effects of Soil Compositions on Sorption and Desorption Behavior of Tetrachloroethylene in Soil	HU Lin, QIU Zhao-fu, HE Long, <i>et al.</i> (4635)
Occurrence and Distribution of Volatile Organic Compounds in Conventional and Advanced Drinking Water Treatment Processes	CHEN Xi-chao, LUO Qian, CHEN Hu, <i>et al.</i> (4642)
Characteristics and Evaluation of Volatile Organic Compounds Discharge in Typical Enterprise Wastewater in Hangzhou City	CHEN Feng, XU Jian-fen, TANG Fang-liang, <i>et al.</i> (4649)
Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds from Wastewater Treatment System of Vitamin C Production	GUO Bin, LÜ Guo-li, REN Ai-ling, <i>et al.</i> (4654)
Performance Evaluation of Three Novel Biotrickling Packings	MEI Yu, CHENG Zhuo-wei, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (4661)
Performance of Trace Ozone-augmented Biological Trickling Filter in Toluene Degradation	ZHANG Chao, ZHAO Meng-sheng, ZHANG Li-li, <i>et al.</i> (4669)
Removal Characteristics of DCM by Biotrickling Filter and Biofilter	PAN Wei-long, YU Jian-ming, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i> (4675)
Removal of Toluene from Waste Gas by Honeycomb Adsorption Rotor with Modified 13X Molecular Sieves	WANG Jia-de, ZHENG Liang-wei, ZHU Run-ye, <i>et al.</i> (4684)
Treatment of Organic Waste Gas by Adsorption Rotor	ZHU Run-ye, ZHENG Liang-wei, MAO Yu-bo, <i>et al.</i> (4689)
Study on Adsorption Properties of Organic Vapor on Activated Carbons	CAI Dao-fei, HUANG Wei-qiu, WANG Dan-li, <i>et al.</i> (4694)
Degradation of Styrene by Coupling Ultraviolet and Biofiltration	SHA Hao-lei, YANG Guo-jing, XIA Jing-fen (4701)
Adsorption Characteristics of Acetone and Butanone onto Honeycomb ZSM-5 Molecular Sieve	DU Juan, LUAN Zhi-qiang, XIE Qiang, <i>et al.</i> (4706)
Analysis of the Distribution of VOCs Concentration Field with Oil Static Breathing Loss in Internal Floating Roof Tank	WU Hong-zhang, HUANG Wei-qiu, YANG Guang, <i>et al.</i> (4712)
Study on the Quantitative Estimation Method for VOCs Emission from Petrochemical Storage Tanks Based on Tanks 4.0.9d Model	LI Jing, WANG Min-yan, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (4718)
Oxidation Behavior and Kinetics of Representative VOCs Emitted from Petrochemical Industry over CuCeO _x Composite Oxides	CHEN Chang-wei, YU Yan-ke, CHEN Jin-sheng, <i>et al.</i> (4724)
Direct Photolysis of Methylamine Gas by KrBr* Excilamp	ZHAO Jie, LIU Yu-hai, WEI Lian-mei, <i>et al.</i> (4734)
Study on the Relationship Between Odor Intensity and Components Concentrations of Odor Mixture	YAN Lu-chun, LIU Jie-min, FU Hui-ting, <i>et al.</i> (4743)
Study on Key Technical Problems in the Development of Volatile Organic Pollutants Emission Standards	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, REN Chun, <i>et al.</i> (4747)
Establishment and Improvement of Emission Control Standard System of Volatile Organic Compounds in Industry	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, ZOU Lan, <i>et al.</i> (4751)
Characteristics and Countermeasures of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission in China	WANG Tie-yu, LI Qi-feng, LÜ Yong-long (4756)
Status and Needs Research for On-Line Monitoring of VOCs Emissions from Stationary Sources	WANG Qiang, ZHOU Gang, ZHONG Qi, <i>et al.</i> (4764)
Evaluation of Treatment Technology of Odor Pollution Source in Petrochemical Industry	MU Gui-qin, SUI Li-hua, GUO Ya-feng, <i>et al.</i> (4771)
Research Advances on Volatile Organic Compounds Emission Inventory of Plants	XIE Jun-fei, LI Yan-ming (4779)
Study of VOCs Emission Prediction and Control Based on Dynamic CGE	LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, HAO Zheng-ping, <i>et al.</i> (4787)

《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)

2013年12月15日 34卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 12 Dec. 15, 2013

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. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. 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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行