

解鑫, 邵敏, 刘莹, 等. 2009 大气挥发性有机物的日变化特征及在臭氧生成中的作用——以广州夏季为例 [J]. 环境科学学报, 29(1): 54–62  
Xie X, Shao M, Liu Y, et al. 2009. The diurnal variation of ambient VOCs and their role in ozone formation: case study in summer in Guangzhou [J].  
Acta Scientiae Circumstantiae, 29(1): 54–62

# 大气挥发性有机物的日变化特征及在臭氧生成中的作用——以广州夏季为例

解鑫, 邵敏\*, 刘莹, 陆思华

环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871

收稿日期: 2008-02-19 录用日期: 2008-10-23

**摘要:** 为了得到实时的大气挥发性有机物 (VOCs) 浓度组成和日变化特征, 2006 年夏季在广州市区内高约 55m 的楼顶采用在线的气相色谱仪进行了为期一个月的观测. 结果表明, 影响城市 VOC 含量的物种以及对臭氧生成有重要贡献的典型物种的日变化存在不同的特征. 烷烃类和烯烃类物种出现早晚双峰值, 估计主要与机动车排放有关. 芳香烃除了与交通排放有关, 还受到溶剂挥发的影响. 早晨的峰值晚于交通高峰时间. 异戊二烯在正午时间出现一天的单峰值, 主要来自于天然源排放. 乙苯和间对二甲苯的比值被用来表征采样点上气团光化学反应的进程, 通常情况下, 广州市区点气团经历的光化学进程越久, 臭氧浓度越高.

**关键词:** 大气挥发性有机物; 日变化特征; 光化学年龄

文章编号: 0253-2468(2009)01-54-09 中图分类号: X511 文献标识码: A

## The diurnal variation of ambient VOCs and their role in ozone formation: case study in summer in Guangzhou

XIE Xin, SHAO Min\*, LU Ying, LU Sihua

State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871

Received 19 February 2008; accepted 23 October 2008

**Abstract** In order to obtain the chemical speciation and diurnal pattern of ambient volatile organic compounds (VOCs), a continuous half hour measurement was performed on top of a 55 meter tall building in Guangzhou in July, 2006 using a set of automated gas chromatography instruments. The various VOC species showed different diurnal variations. Alkanes and alkenes had two peaks in their morning and evening, corresponding to the local traffic rush hours, indicating these species were mainly due to vehicular emissions. The morning peaks of aromatics appeared later than traffic rush hour, suggesting that the concentrations of aromatics was affected by both traffic emissions and solvent evaporation. The peak of isoprene appeared around noon, showing that the major sources of isoprene were biogenic emissions. In this work, the ratios of ethylbenzene to m, p-xylene were used as an indicator for photochemical processing. And the measured results showed that the ratios of ethylbenzene to m, p-xylene had close correlation with the ground-level ozone concentrations.

**Keywords** VOCs; diurnal variation; photochemical age

### 1 引言 (Introduction)

大气中臭氧 ( $O_3$ ) 的形成起源于二氧化氮 ( $NO_2$ ) 的光解, 但是只有当大气中存在挥发性有机物 (VOC) 时, 才能形成臭氧的净增加. 所以, 对流层

臭氧光化学净生成和净损耗依赖于二氧化氮 ( $NO$ ) 和 VOCs 浓度, 并取决于  $HO_2$  自由基及  $RO_2$  自由基的反应速率常数. 一般来说城市地区大气中氮氧化物浓度较高, 在充足的  $RO_2$  自由基和特定的气象条件 (低风速、强光照) 下, 经过一系列化学反应, 高浓

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 40575059); 国家重点基础研究计划 (973) 项目 (No. 2002CB410801)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40575059) and the National Basic Research Program of China (No. 2002CB410801)

作者简介: 解鑫 (1982-), 女, E-mail: axin1982964@gnail.com; \* 通讯作者 (责任作者), Tel: 010-62757973, E-mail: msha@pku.edu.cn

Biography: XIE Xin (1982-), female, E-mail: axin1982964@gnail.com; \* Corresponding author, Tel: 010-62757973, E-mail: msha@pku.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

度的臭氧在城市和区域范围内累积下来. 因而, 城市地区高浓度的臭氧形成中围绕着 VOCs 的光化学过程 (唐孝炎等, 2006).

挥发性有机物对臭氧生成的贡献与挥发性有机物的化学组成和浓度水平有很密切的关系. 王伯光等 (2004) 采用罐采样气相色谱质谱分析方法研究了珠三角地区大气 VOC 的时空分布特征. 广州市区始终具有最高的 VOC 浓度水平, 并且夏季芳香烃的浓度全年最高. 空间分布上, 广州夏季在主导风向东南风的影响下, 污染物向下风向传输, 并且发生快速的光化学反应. Liu 等和 Wang 等分析了广州 2004 年秋季 VOC 化学组成特征以及它们和臭氧生成的关系 (Liu *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2008). 秋季 VOC 浓度组成中比重最大的是烷烃组分 (> 40%), 化学活性最活泼的是烯烃组分 (OH 反应损失速率 > 63%). VOCs 每天的峰值浓度出现在晚上 8 点到 9 点左右, 受交通高峰, 边界层变低, 风速变小多重因素的影响. 乙苯和间对二甲苯的浓度比值能够反应臭氧的生成与 VOCs 光化学反应之间的相关关系.

夏季, 大气 VOCs 在臭氧生成的化学过程中具有更加重要的作用, 因此, 需要高分辨率的 VOCs 变化信息来反映大气臭氧演变的过程. 本研究在过去研究工作的基础上, 主要采用在线气相色谱技术来测量广州市区点 2006 年夏季 7 月份 VOCs 的实时变化特征和典型物种的日变化特征, 并与 2004 年秋季的变化特征进行比较, 分析夏季和秋季 VOCs 变化特征的异同, 并进一步通过观测数据分析典型 VOC 物种浓度变化特征与臭氧生成的关系.

## 2 实验 (Experimental)

### 2.1 采样地点

从 2006 年 7 月 3 日到 7 月 30 日连续一个月在广州市区测定环境空气中挥发性有机物. 广州市区采样点 (北纬 23°13', 东经 113°25') 设在广东省环境保护监测站 17 层楼顶, 地面高度大约为 55m, 在这个高度上污染物基本混合均匀. 监测站位于东风

中路上, 是广州市主要的交通干道, 周围主要是高层建筑, 作为一个商业和居民混合区, 能够代表广州城市的大气污染情况.

广州市位于中国南海海岸, 具有典型的亚热带气候. 在观测期间, 受高压系统的影响, 边界层的高度普遍比较低, 晴朗天气的平均高度在 1500m 左右, 夜晚边界层高度大概在 500m 左右. 白天在充足的日照, 合适的温度和微风的条件下, 有利于污染物的累积和光化学烟雾的形成.

### 2.2 样品采集和分析方法

在线气相色谱仪是由杭州大地安科公司提供的 Syntech Spectras GC955 分析系统. 该系统包括 GC955-611 和 GC955-811 两台分析仪, 因此, 由两组采样系统和两组分离色谱柱系统组成: 一台用于低沸点 C2~C5 监测, 一台用于高沸点 C6~C12 的监测. 环境空气样品经过干燥管后在常压下直接进入分析系统. GC955-811 低沸点分析仪内置了冷却预浓缩系统, 挥发性有机物在 5°C 预浓缩至 Carbonsieves SIII 上, 之后在下一循环的初始阶段迅速热脱附, 通过两维色谱柱得到分离, 柱子分别采用了毛细薄膜柱和毛细 PLOT 柱. 通过这种分析方法, 低沸点碳氢化合物可以得到良好分离. 检测器采用光离子化检测器 (PD) 和火焰离子化检测器 (FD), 双检测器的使用确保分析的高灵敏度和高选择性. GC955-611 高沸点分析仪内置常温预浓缩系统, 挥发性有机物预浓缩至 Tenax GR 富集管上, 热脱附并在 AT<sup>TM</sup>-1 柱上分离以达到最佳分离并防止其它不相关化合物的干扰. 检测系统采用光离子化检测器 (PD), 确保高灵敏度和高选择性.

在观测期间, GC955 分析系统测得 45 种挥发性有机物, 时间分辨率为 0.5h. 为保证观测数据的有效性和可靠性, 观测期间进行每周一次的校正, 并同时在观测前和观测后都进行了校正气体的运行. 观测期间的校正气体采用由美国加州大学 Irvine 分校 (UCI) Don Blake 提供的混合气体. 表 1 列出了 GC955 分析系统的检测限和观测期间在广州市区采样点能够测量的物种的平均浓度.

表 1 Syntech Spectras GC955 分析系统测量的检测限和广州市区物种的浓度水平

Table 1 Concentrations of VOCs in Guangzhou (GZ) and the measurement detection limit (DML) with Syntech Spectras GC955 analyzer

物种名称	英文名	检测限 /ppbv	浓度 /ppbv	检测器
烷烃	Alkanes			
乙烷	Ethane	$8.58 \times 10^{-2}$	$4.77 \pm 0.56$	FD
丙烷	Propane	$4.83 \times 10^{-2}$	$11.04 \pm 8.23$	FD
异丁烷	i-Butane	$4.85 \times 10^{-2}$	$3.37 \pm 1.91$	FD

续表 1

物种名称	英文名	检测限 /ppbv	浓度 /ppbv	检测器
正丁烷	n-Butane	$4.32 \times 10^{-2}$	$5.00 \pm 2.77$	FD
异戊烷	i-Pentane	$3.12 \times 10^{-2}$	$3.21 \pm 1.85$	FD
正戊烷	n-Pentane	$2.95 \times 10^{-2}$	$1.14 \pm 0.61$	FD
环戊烷	Cyclopentane	$4.06 \times 10^{-2}$	$0.57 \pm 2.99$	FD
己烷	hexane	$3.72 \times 10^{-3}$	$0.41 \pm 0.27$	PD
环己烷	cyclohexane	$3.08 \times 10^{-2}$	$0.18 \pm 0.2$	PD
2-甲基戊烷	2-methylpentane	$5.05 \times 10^{-3}$	$0.36 \pm 0.12$	PD
3-甲基戊烷	3-methylpentane	$4.39 \times 10^{-3}$	$1.13 \pm 0.53$	PD
2-甲基己烷	2-Methylhexane	$2.22 \times 10^{-2}$	$1.42 \pm 0.92$	PD
3-甲基己烷	3-Methylhexane	$9.11 \times 10^{-3}$	$0.70 \pm 0.44$	PD
甲基环己烷	methylcyclohexane	$5.19 \times 10^{-3}$	$0.01 \pm 0.01$	PD
2,4-二甲基戊烷	2,4-dimethylpentane	$1.01 \times 10^{-2}$	$0.48 \pm 0.32$	PD
庚烷	heptane	$2.24 \times 10^{-3}$	$1.45 \pm 0.97$	PD
2-甲基庚烷	2-methylheptane	$8.98 \times 10^{-3}$	$0.35 \pm 0.23$	PD
3-甲基庚烷	3-methylheptane	$1.11 \times 10^{-2}$	$0.26 \pm 0.16$	PD
2,2,4-三甲基戊烷	2,2,4-trimethylpentane	$5.73 \times 10^{-3}$	$0.44 \pm 0.37$	PD
辛烷	octane	$1.49 \times 10^{-2}$	$0.48 \pm 0.24$	PD
壬烷	nonane	$1.04 \times 10^{-2}$	$0.13 \pm 0.06$	PD
<b>烯烃</b>				
乙烯	Ethene	$3.00 \times 10^{-2}$	$3.78 \pm 0.88$	PD
丙烯	Propene	$2.23 \times 10^{-3}$	$2.32 \pm 1.13$	PD
1-丁烯	1-Butene	$2.36 \times 10^{-3}$	$0.47 \pm 0.27$	PD
异丁烯	iso-Butene	$1.47 \times 10^{-3}$	$1.15 \pm 0.36$	PD
反-2-丁烯	trans-2-Butene	$1.46 \times 10^{-3}$	$0.77 \pm 0.34$	PD
顺-2-丁烯	cis-2-Butene	$1.91 \times 10^{-3}$	$0.75 \pm 0.33$	PD
1,3-丁二烯	1,3-Butadiene	$1.33 \times 10^{-3}$	$0.44 \pm 0.2$	PD
1-戊烯	1-pentene	$2.07 \times 10^{-3}$	$0.62 \pm 0.32$	PD
反-2-戊烯	trans-2-Pentene	$2.02 \times 10^{-3}$	$0.39 \pm 0.21$	PD
顺-2-戊烯	cis-2-Pentene	$2.24 \times 10^{-3}$	$0.20 \pm 0.11$	PD
异戊二烯	Isoprene	$1.74 \times 10^{-3}$	$0.82 \pm 0.42$	PD
3-甲基丁烯	3-methylbutene	$2.24 \times 10^{-3}$	$0.26 \pm 0.13$	PD
<b>芳香烃</b>				
苯	benzene	$2.08 \times 10^{-3}$	$2.65 \pm 1.57$	PD
甲苯	toluene	$2.19 \times 10^{-3}$	$7.52 \pm 4.87$	PD
间对二甲苯	m&p-xylene	$2.01 \times 10^{-3}$	$1.88 \pm 1.48$	PD
邻二甲苯	o-xylene	$3.31 \times 10^{-3}$	$0.82 \pm 0.62$	PD
苯乙烯	styrene	$3.36 \times 10^{-3}$	$0.22 \pm 0.19$	PD
乙苯	ethylbenzene	$2.33 \times 10^{-3}$	$1.17 \pm 0.87$	PD
异丙基苯	isopropylbenzene	$2.85 \times 10^{-3}$	$0.01 \pm 0.01$	PD
丙基苯	propylbenzene	$2.55 \times 10^{-3}$	$0.04 \pm 0.03$	PD
1,3,5-三甲基苯	1,3,5-trimbenzene	$2.58 \times 10^{-3}$	$0.14 \pm 0.35$	PD
1,2,4-三甲基苯	1,2,4-trimbenzene	$2.47 \times 10^{-3}$	$0.20 \pm 0.15$	PD
1,2,3-三甲基苯	1,2,3-trimbenzene	$3.13 \times 10^{-3}$	$0.11 \pm 0.08$	PD
对乙基甲苯	p-Ethyltoluene	$1.29 \times 10^{-3}$	$0.11 \pm 0.08$	PD

### 3 结果 (Results)

#### 3.1 夏季广州市区挥发性有机物的变化和组成特征

图 1 给出了观测期间总挥发性有机物 (TVOC), 氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 和臭氧在当时的气象条件下的时间序列图. 在观测期间, 以南风风向为主导的天气状况下, 总挥发性有机物每天的浓度水平在 40~ 100ppbv 之间波动; 在北风风向主导的天气情况下, 气团经过内陆地区, 总挥发性有机物的浓度水平普遍偏高, 每天的浓度水平在 40~ 140ppbv 之间波动. 在 7 月 23 日、24 日夜, 总挥发性有机物和氮氧化物都出现观测期间的最高浓度, 分别为 252 259ppbv, 当时的气象条件不利于污染物的扩散, 风向以偏北风为主, 风速较低 (< 2.0 m·s<sup>-1</sup>).

从图 1 中可以看出, 7 月 12 日, 臭氧浓度高达

147 ppbv, 总挥发性有机物和氮氧化物的浓度都相对比较高, 风速小, 光照强烈, 有利于光化学烟雾的产生; 7 月 13 14 日, 虽然太阳总辐射强度比 12 日还要强烈, 总挥发性有机物和氮氧化物的浓度水平与 12 日类似, 但是风速逐渐增大, 所以, 广州市区点臭氧没有出现 12 日的高浓度值, 并且逐日降低, 日最高浓度分别为 76ppbv 和 62ppbv. 7 月 19 日到 25 日, 臭氧浓度持续出现高值, 最高浓度出现在 21 日, 达到 181ppbv. 这 7 日臭氧日最高平均浓度为 145ppbv, 远远超过国家二级标准 100ppbv (国家环保总局 (SEPA), 1996). 与 7 月 12 日情况类似, 风速比较小, 光照强烈, 总挥发性有机物和氮氧化物相对比较高. 26 日以后, 风速逐渐增大, 主导风主要来自干净的海面, 虽然总挥发性有机物和氮氧化物还是维持在比较高的浓度, 但是广州市区观测点观测到的臭氧浓度均低于国家二级标准.

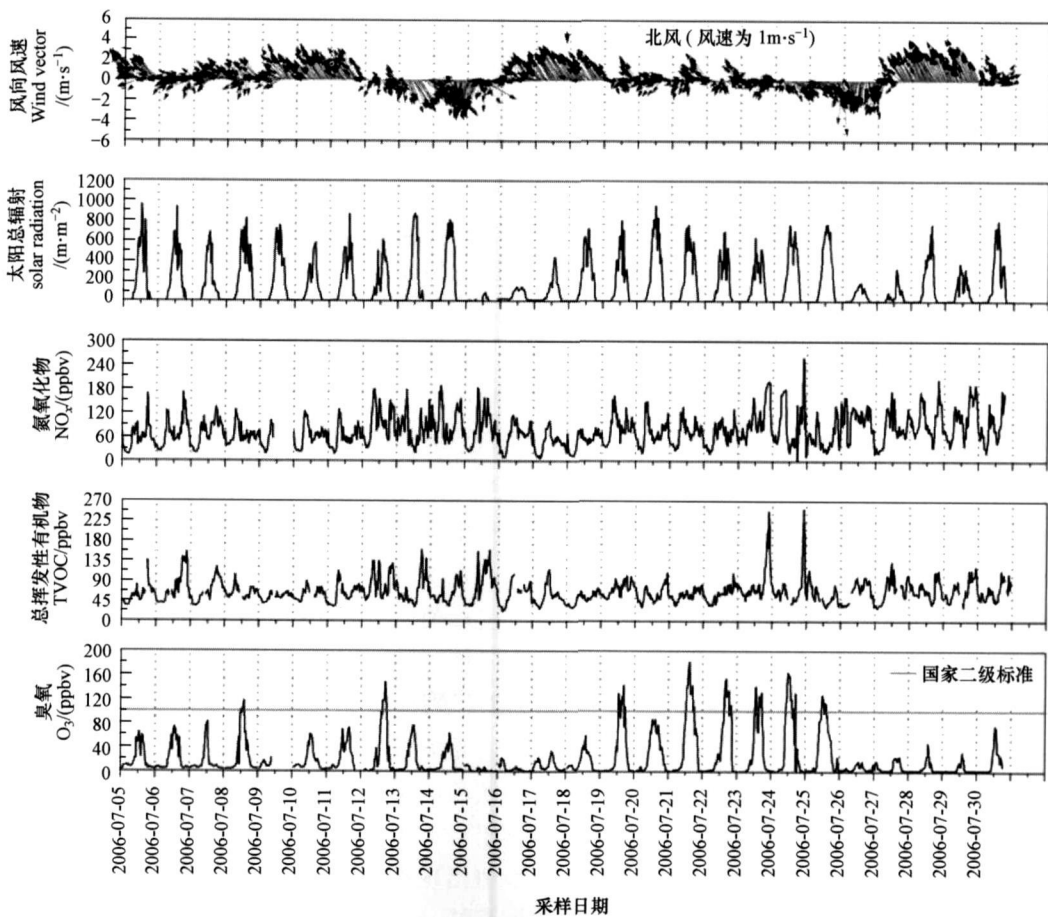


图 1 观测期间广州市区观测点 VOC, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>和风速风向, 太阳总辐射的时间序列

Fig 1 Time series ofVOC, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, wind direction, wind speed and solar radiation in GZ

图 2反映了广州市区观测点高浓度臭氧日和低浓度臭氧日 VOC 化学组成的变化特征. 从图中可以

看出在高浓度臭氧日的情况下, 芳香烃和异戊二烯的浓度和百分比稍高于低臭氧浓度日, 可能在高臭

氧浓度日,光照比较强烈,芳香烃浓度受溶剂挥发的影响比较大;异戊二烯主要来自天然源排放,在大气中的浓度与光照强度成正比.烷烃的浓度和百分比在高浓度臭氧日与低浓度臭氧日相似.烯烃浓度和百分比在高浓度臭氧日要比低浓度臭氧日低,说明可能在高浓度臭氧日,更多的活泼烯烃发生光化学氧化损耗,因为大部分的烯烃物种化学活性高于芳香烃和烷烃 (Atkinson *et al.*, 2005).

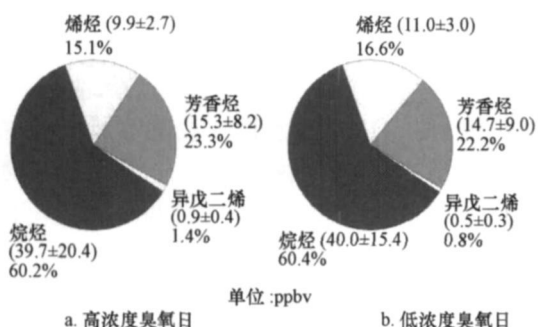


图 2 高浓度臭氧日 (7-12, 7-19~7-25) 和低浓度臭氧日 (7-26~7-30) 所测得的 VOC 化学组成特征

Fig. 2 Percentage of VOC groups in total measured VOCs on high ozone concentration days (7-12, 7-19~7-25) and low ozone concentration days (7-26~7-30)

图 3 比较了广州市区观测点夏季和秋季大气浓度前 10 位的 VOC 物种. 广州夏季和秋季主要 VOC 物种浓度水平基本一致, 丙烷、甲苯、丁烷、乙烷、乙烯等物种是广州市区主要的优势物种. 丙烷、正丁烷、异丁烷主要来自于城市公交车 LPG 燃料的使用

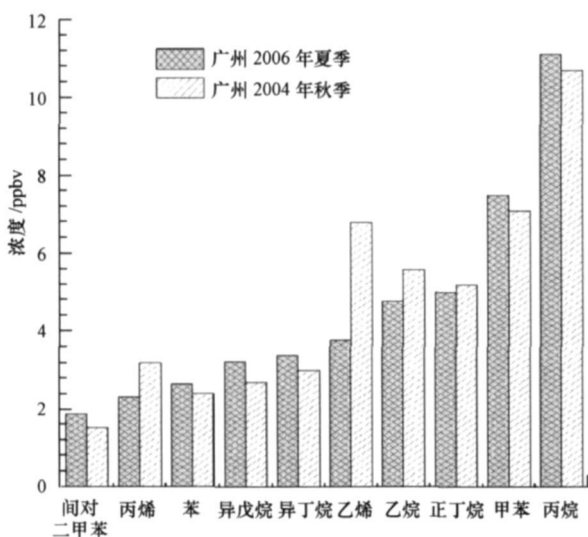


图 3 广州市区点 2006 年夏季和 2004 年秋季 VOC 平均浓度前 10 位物种比较 (2004 年秋季数据见文献 (刘莹, 2007))

Fig. 3 Ten most abundant species measured in summer 2006 in GZ compared with those measured in fall 2004 in GZ

(付琳琳等, 2005), 夏季和秋季的浓度水平差不多. 芳香烃组分夏季平均浓度略高于秋季, 可能因为芳香烃的主要排放源之一的溶剂源挥发在夏季强于秋季. 乙烯和丙烯平均浓度低于秋季测量浓度 1~3 ppbv 左右, 可能因为夏季光化学作用强烈, 活泼烯烃的光化学损耗比较多. 乙炔在 2004 年秋季所测得浓度仅次于丙烷, 也是广州地区的优势物种, 但是本研究的在线测量物种没有乙炔组分, 所以在此不能和秋季的乙炔浓度进行比较.

### 3.2 挥发性有机物的日变化特征

图 4~图 6 给出了部分 VOC 物种和一氧化碳的日变化, 其中丙烷浓度最高, C4~C5 的烯烃是烯烃组分中化学活性的主要贡献者 (邵敏等, 2005). 芳香烃是目前研究最为广泛的一类化合物, 该类化合物既影响环境空气质量, 又是直接影响人体健康的有毒有害物质 (张靖等, 2004). 珠江三角洲大气中芳香烃含量高是一个突出的特征 (王伯光, 2002). 异戊二烯是天然源的代表物种. 图中显示, 总挥发性有机物 (TVOC) 与一氧化碳具有相似的日变化规律, 早、晚的浓度峰值分别出现在 8:00~10:00 和 18:00~22:00 与交通高峰时间一致, 而且由于晚上的边界层高度降低, 傍晚 TVOC 的峰值水平比早上的峰值还高, 这一现象与 2004 年秋季类似 (Wang *et al.*, 2008). 丙烷的浓度从早晨 6:00 开始急剧增加, 中午时间在光化学反应和扩散的共同作用下, 浓度降低, 傍晚的交通高峰开始的时候, 丙烷出现第二峰值, 一直持续到 20:00~22:00, 说明丙烷也受到交通源影响, 估计主要来自于 LPG 燃料公交车和出租车排放. C4~C5 的烯烃日变化特征与 TVOC 的日变化特征相似, 在早晚交通高峰的时候出现浓度峰值, 在中午光化学作用强烈的时候, 浓度迅速降低. 刘莹 (2007) 讨论了广州市区观测点大气中顺-2-丁烯和反-2-丁烯、顺-2-戊烯和反-2-戊烯具有很好的相关性 ( $R^2 > 0.95$ ), 并且绝大部分数据点与隧道实验的相关性一致, 表明 C4~C5 的烯烃主要来自于机动车排放 (刘莹, 2007). 芳香烃早晨的浓度峰值出现在 10:00~12:00 晚于烯烃和一氧化碳的早高峰, 估计芳香烃的浓度不仅受流动源影响, 而且受溶剂挥发的影响, 因为夏季气温较高使挥发排放增大. 在城市中, 用甲苯和苯的浓度的比值可以初步分析这两种物质的来源, 通常认为甲苯/苯 (T/B) 的特征比值 2.0 代表机动车尾气排放特征 (Nelson *et al.*, 1984), 若高于 2.0 则认为甲苯还可能来源

于有机溶剂挥发. 广州市区观测点甲苯和苯的浓度比值等于  $2.9 \pm 1.4$  说明广州地区夏季溶剂挥发对芳

香烃的排放具有一定的影响. 异戊二烯的浓度在中午 (12:00~14:00) 出现峰值, 可能来自于天然源排放.

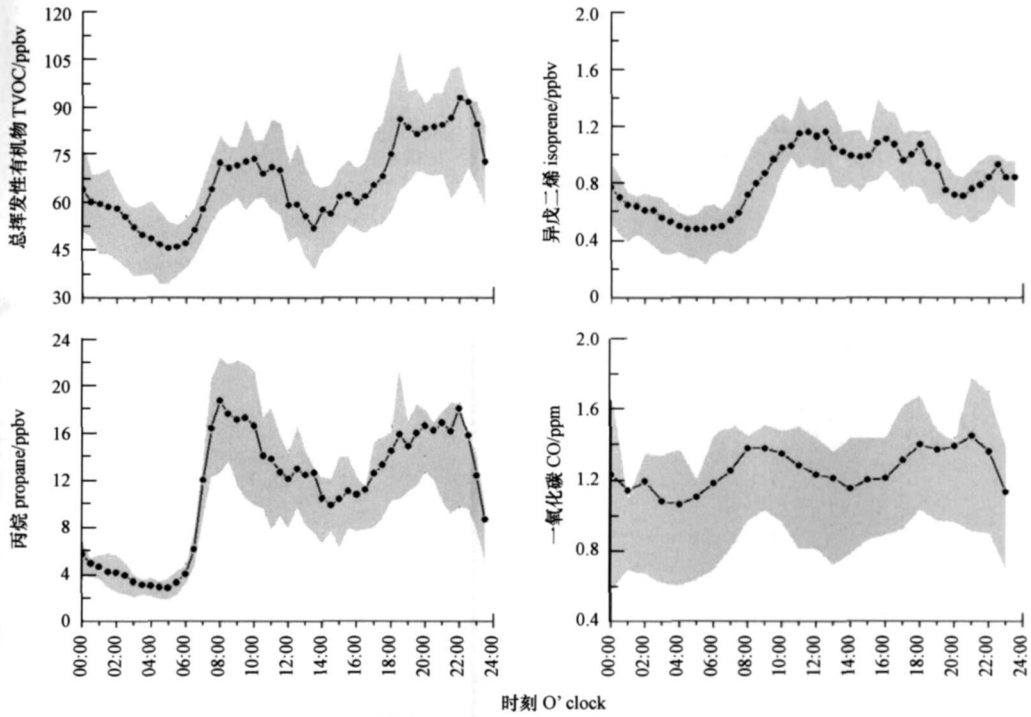


图4 观测期间广州市区点总挥发性有机物, 异戊二烯, 丙烷和一氧化碳日变化特征  
Fig. 4 Diurnal variation of TVOC, isoprene, propane and CO in GZ

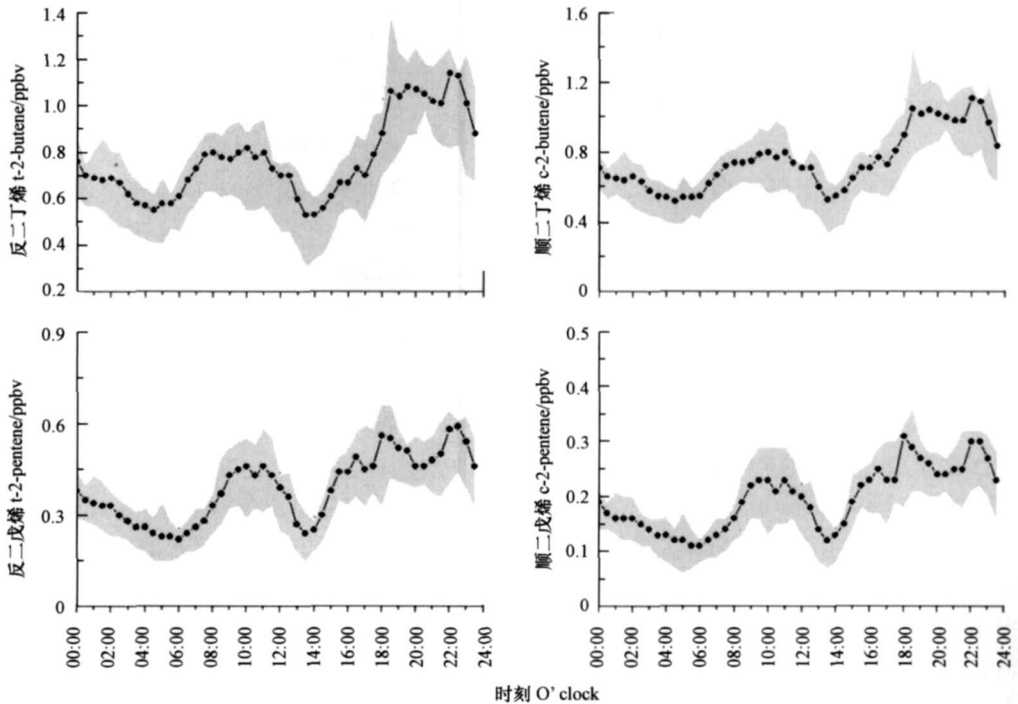


图5 观测期间广州市区点顺反二丁烯和顺反二戊烯日变化特征  
Fig. 5 Diurnal variation of t-2-butene, c-2-butene, t-2-pentene and c-2-pentene in GZ

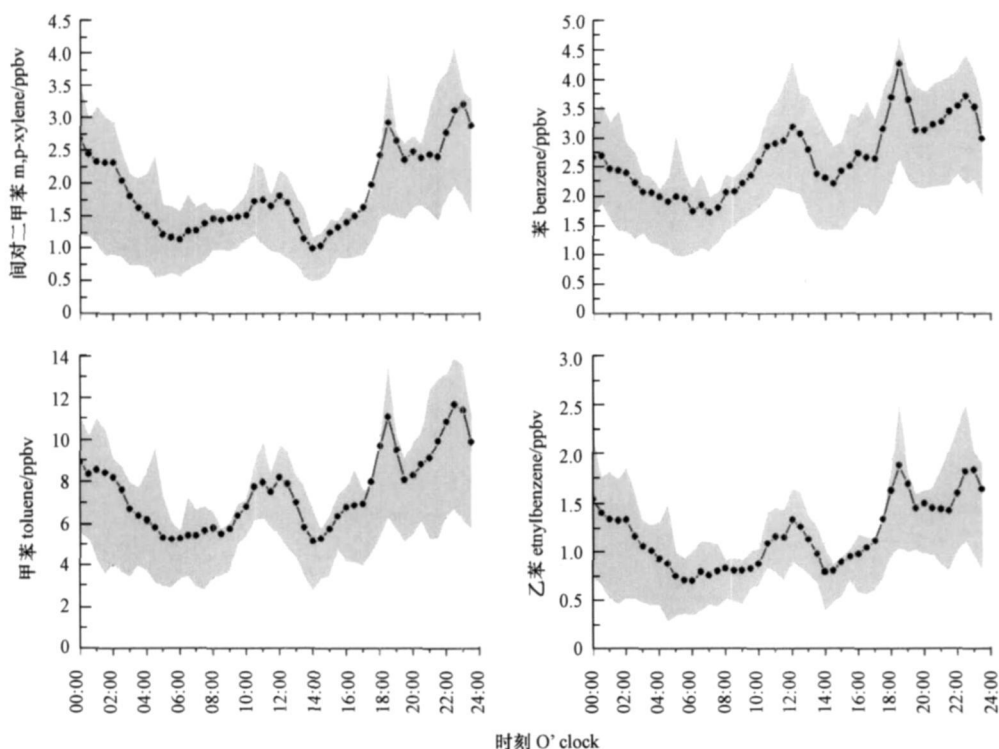


图 6 观测期间广州市区点 BTEX 日变化特征

Fig. 6 Diurnal variation of m, p-xylene, benzene, toluene and ethylbenzene in GZ

### 3.3 光化学指数与臭氧变化的关系

臭氧是一个二次污染物,是复杂光化学反应的产物,并且受气象因素的影响,所以它的浓度不直接决定于对应的受体点测量的挥发性有机物的浓度,但是我们可以用两种来自于同一个源但是具有不同活性的挥发性有机物来反映光化学反应的进程。

Nelson and Quigley 1983 年提出把特定的烃类物种浓度之间的比例作为光化学指数,它们具有不同的化学活性,通过它们的比例关系消掉大气物理传输的影响, VOC 物种间的浓度比值的变化主要取决于它们的大气光化学过程,该比值就可以估计气团的光化学年龄 (Nelson *et al.*, 1983), 光化学指数假设活泼的烃类化合物主要和 OH 发生反应. 正丁烷 / 丙烷、甲苯 / 苯、二甲苯 / 乙苯、乙炔 / CO 等浓度比值广泛应用于许多研究中, 来衡量气团中大气化学反应进度和光化学龄 (McKeen *et al.*, 1993; Grosjean *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 2005).

本研究选取乙苯 ( $k_{OH} = 7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) 和间对二甲苯 ( $k_{OH} = 21 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) 的浓度比值作为特定的烃类物种对, 来考察广州市区点夏季大气光化学进程 (Atkinson *et al.*, 2005). 乙苯和间对二甲苯从同一污染源排放到大气中, 间对二甲苯比较活泼, 随着它们在大气中不断的发生

化学反应消耗掉, 乙苯和间对二甲苯的浓度比值会越来越高. 空气中大部分的间对二甲苯和乙苯来自于同样的排放源, 如图 7 中所示, 在这 3 个时间段内, 乙苯与间对二甲苯浓度具有很好的相关性, 并且在不同类型的源中, 乙苯与间对二甲苯浓度具有相似的比值 (Nelson *et al.*, 1983), 这样乙苯和间对二甲苯之间浓度比值的不同能够很明确的表现是受新鲜排放的影响还是经历光化学作用的影响. 因而, 若气团中乙苯 / 间对二甲苯的浓度比值相对高些, 则说明该气团经历的化学进程较长, 离排放源比较远 (Zhang *et al.*, 2004). 通常情况下, 臭氧浓度越高, 气团经历的化学进程就越长. 从图 8 中可以看出, 乙苯和间对二甲苯的浓度比值通常在每天 12:00 ~ 16:00 之间出现峰值, 和臭氧每天的峰值时间一致. 并且, 在臭氧出现高值浓度的时候, 乙苯和间对二甲苯的浓度比值大部分时间也出现观测期间的高值. 乙苯和间对二甲苯的浓度比值与臭氧在时间和浓度上的重合, 说明臭氧的生成和挥发性有机物的光化学反应的相关性.

图 7a 显示了乙苯 / 间对二甲苯与臭氧浓度之间的相关性, 在这 3 个时段内, 乙苯与间对二甲苯的比值都与臭氧浓度存在比较好的正相关性. 在 7-12、7-19 ~ 7-25 这两段时间内, 随着光化学年龄的增长的

时候, 都伴随着臭氧浓度高值的出现, 并且这两段时间内, 广州市区点观测到的气团经历的光化学进程类似, 产生同一水平浓度的臭氧. 7-26~7-30的情况与7-12和7-19~7-25这两段时间不同. 从光化学年龄角度分析, 观测点的气团经历了比较长的光化学进程, 但是没有预期的高浓度臭氧的生成. 根据前面 VOC、NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>和风速风向, 太阳总辐射的时间序列的分析, 高浓度的臭氧有可能在主导风向

南风的影响下, 向观测点的下风向传输, 所以观测点没有出现高浓度的臭氧污染日. 同时说明, 根据光化学年龄估算 VOC物种的光化学消耗量, 并进一步计算未经过光化学消耗的 VOC物种的原始浓度, 是非常有必要的一件事情. 根据 VOC物种的原始浓度计算出来的臭氧生成潜能相对比较准确的反应该地区的臭氧生成能力, 并为臭氧污染问题提出可行而有效的控制政策.

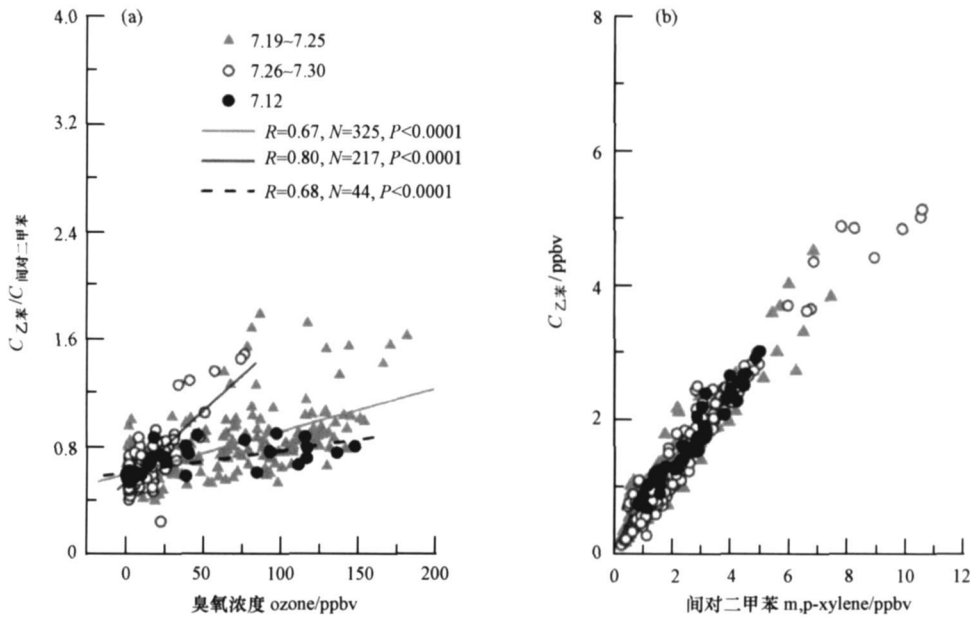


图7 乙苯与间对二甲苯的比值与臭氧的相关性 (a) 和乙苯与间对二甲苯的相关性 (b)

Fig. 7 The ethylbenzene to m,p-xylene ratio versus ozone concentration (a) and the correlation of ethylbenzene and m,p-xylene (b)

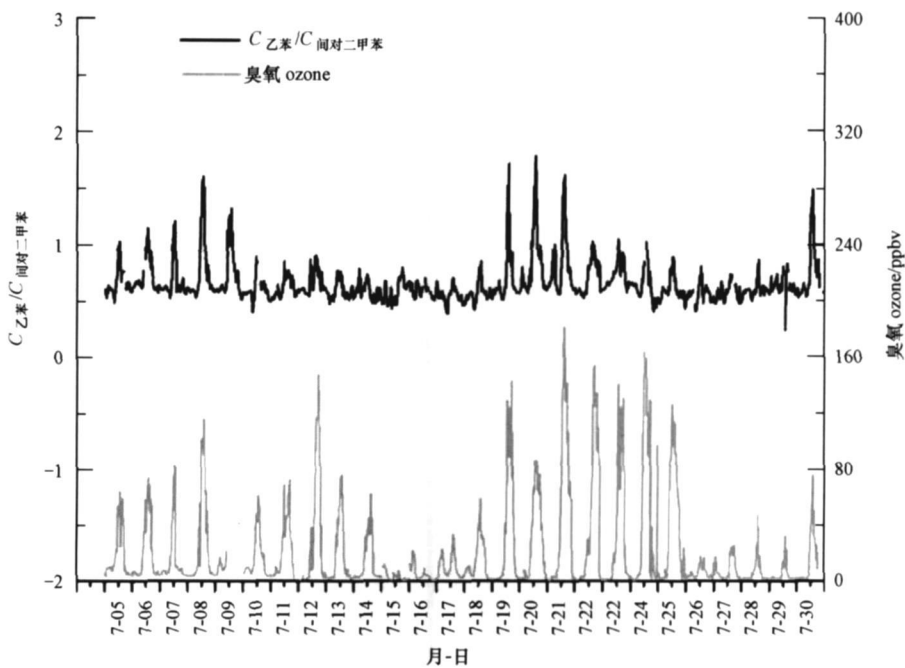


图8 观测期间乙苯和间对二甲苯的比值和臭氧的时间序列

Fig. 8 Time series of ethylbenzene to m,p-xylene ratio and the time series of ozone for comparison

## 4 结论 (Conclusions)

1) 夏季广州市区的 VOC 污染具有典型的城市特征, 主要受交通源排放影响. 丙烷是 VOC 的优势物种, 主要来自与 LPG 燃料公交车和出租车的使用. 重污染日出现在偏北风的气象条件下, 从内陆过来的污染气团增加了广州市区观测点的 VOC 浓度.

2) 夏季广州市区的典型烷烃、烯烃的浓度日变化特征都具有早晚高峰, 与机动车高峰时间吻合, 主要来自于机动车排放. 芳香烃的浓度日变化特征说明芳香烃的浓度受到机动车排放和溶剂挥发双重影响. 异戊二烯主要来自于天然排放.

3) 可以用乙苯与间对二甲苯浓度的比值代表光化学年龄, 来反映广州市区的光化学进程和臭氧生成的关系. 在 2006-7-12 和 2006-7-19~7-25 日这两段时间内, 臭氧浓度越高, 气团经历的化学进程就越长. 7.26~7.30 日观测点的气团经历比较长的光化学进程, 但是没有预期的高浓度臭氧的生成, 有可能受主导风向南风的影响, 污染物向观测点下风向传输.

责任作者简介: 邵敏 (1965—), 男, 北京大学环境科学与工程学院副院长, 教授. 主要的研究方向是大气中的有机物分析和来源. 目前在大气化学领域发表学术论文 90 篇.

### 参考文献 (References):

Atkinson R A, Baulch D L, Cox R A, *et al* 2005 Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry [OL]. 2005-10-11 <http://www.iupa-kineticchem.ac.uk/>

付琳琳, 邵敏, 刘莹, 等. 2005 机动车 VOCs 排放特征和排放因子的隧道测试研究 [J]. 环境科学学报, 25(7): 879—885

Fu L L, Shao M, Liu Y, *et al* 2005 Tunnel experimental study on the emission factors of volatile organic compounds (VOCs) from vehicles [J]. *Acta Scientiarum Circumstantiae* 25(7): 879—885 (in Chinese)

Grosjean E, Ramussen R A, Grosjean D. 1999. Toxic air contaminants in Porto Alegre, Brazil [J]. *Environmental Science & Technology*, 33(12): 1970—1978

Liu Y, Shao M, Lu S H, *et al* 2007 Volatile Organic Compound (VOC) measurements in the Pearl River Delta (PRD) region, China [J]. *Atmos Chem Phys Discuss* 7: 14707—14745

刘莹. 2007 北京和珠江三角洲大气挥发性有机物活性和来源研究 [D]. 北京: 北京大学, 84—86 166—168

Liu Y. 2007. The Chemical Reactivity and Source of Ambient Volatile Organic Compounds in Beijing and Pearl River Delta [D]. Beijing Peking University, 84—86 166—168 (in Chinese)

McKeen S A, Liu S C. 1993. Hydrocarbon ratios and photochemical history of air masses [J]. *Geophysical Research Letters* 20(21):

2363—2366

Nelson P E, Quigley S M. 1983. The m, p-xylene/ethylbenzene ratio: a technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmosphere [J]. *Atmospheric Environment* 17: 659—662

Nelson P E, Quigley S M. 1984 The hydrocarbons compositions of exhaust emitted from gasoline fueled vehicles [J]. *Atmospheric Environment* 18(1): 79—87

国家环保总局 (SEPA). 1996 中国大气环境质量标准 [OL]. (<http://www.zhb.gov.cn/english/chane45/GB3095-1996.doc>)

SEPA. 1996 Ambient air quality standard [OL]. <http://www.zhb.gov.cn/english/chane45/GB3095-1996.doc> (in Chinese)

邵敏, 付琳琳, 刘莹, 等. 2005 北京市大气挥发性有机物的关键活性组分及其来源 [J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 35(S1): 123—130

Shao M, Fu L L, Liu Y, *et al* 2005 Major reactive species of ambient volatile organic compounds (VOCs) and their sources in Beijing [J]. *Science in China Series D*, 35(S1): 123—130 (in Chinese)

唐孝炎, 张远航, 邵敏, 等. 2006 大气环境化学 (第 2 版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 232—233

Tang X Y, Zhang Y H, Shao M, *et al* 2006 Atmospheric Environmental Chemistry (2 Edition) [M]. Beijing Higher Education Press 232—233 (in Chinese)

王伯光, 张远航, 邵敏. 2004 珠江三角洲大气环境 VOCs 的时空分布特征 [J]. 环境科学, 25(增刊): 7—15

Wang B G, Zhang Y H, Shao M. 2004 Special and temporal distribution character of VOCs in the ambient air of Pearl River Delta Region [J]. *Environmental Science* 25(S): 7—15 (in Chinese)

王伯光. 2002 珠江三角洲大气挥发性有机物的组成特征及来源研究 [D]. 北京: 北京大学, 19—34

Wang B G. 2002 Study on chemical speciation and source apportionment of atmospheric volatile organic compounds in the Pearl River Delta (PRD) region, China [D]. Beijing Peking University, 19—34 (in Chinese)

Wang J L, Wang C H, Lai C H, *et al* 2008. Characterization of ozone precursors in the Pearl River Delta by time series observation of non-methane hydrocarbons 42(25): 6233—6246

Wang T, Guo H, Blake D R, *et al* 2005 Measurements of trace gases in the inflow of South China Sea background air and outflow of regional pollution at Tai O, Southern China [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 52(3): 295—317

Zhang J, Chan E W L, Wang T, *et al* 2004. Final report for Hong Kong and the Pearl River Delta Pilot Air Monitoring Project Pilot study on the use of atmospheric measurements to manage air quality in Hong Kong and the Pearl River Delta—Project 1: Ground-level Ozone Pollution in Hong Kong [R]. Civic Exchange, Hong Kong

张靖, 邵敏, 苏芳. 2004 北京市大气中挥发性有机物的组成特征 [J]. 环境科学研究, 17(5): 1—5

Zhang J, Shao M, Su F. 2004 Study on composition of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in Beijing City [J]. *Research of Environmental Sciences* 17(5): 1—5 (in Chinese)