

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20170114010

刘奇琛, 黄婧, 郭新彪. 北京市大气挥发性有机物(VOCs) 的污染特征及来源[J]. 生态毒理学报 2017, 12(3): 49-61

Liu Q C , Huang J , Guo X B. Pollution characteristics and sources of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Beijing [J]. Asian Journal of Ecotoxicology , 2017 , 12(3) : 49-61 (in Chinese)

北京市大气挥发性有机物(VOCs) 的污染特征及来源

刘奇琛, 黄婧, 郭新彪*

北京大学公共卫生学院劳动卫生与环境卫生学系 北京 100191

收稿日期: 2017-01-14 录用日期: 2017-03-20

摘要: 挥发性有机物(VOCs) 的排放是大气污染的重要来源, 已经成为我国最重要的环境问题之一, 北京市的污染尤为严重。本文对北京市近年来大气挥发性有机物、苯系物的污染情况和来源以及不同控制措施下挥发性有机物的浓度变化进行了总结概括, 并对今后的研究进行了展望。

关键词: 挥发性有机物; 苯系物; 北京; 综述

文章编号: 1673-5897(2017) 3-049-13 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Pollution Characteristics and Sources of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in Beijing

Liu Qichen , Huang Jing , Guo Xinbiao *

Department of Occupational and Environmental Health Sciences , School of Public Health , Peking University , Beijing 100191 , China

Received 14 January 2017 accepted 20 March 2017

Abstract: Emission of volatile organic compounds (VOCs) is a significant source of atmospheric pollution and has become one of the most important environmental problems in China , especially in Beijing. In this review , we summarized the pollution situation , including concentrations and sources of VOCs as well as benzene series (BTEX) , either under different control measures or not in Beijing in recent years. We also proposed directions for future research.

Keywords: volatile organic compounds; benzene series; Beijing; review

挥发性有机物(volatile organic compounds , VOCs) 指 20 ℃ 条件下, 蒸汽压大于等于 0.01 kPa , 或者在特定条件下具有挥发性的全部有机化合物的总称。VOCs 种类繁多, 一般可分为两类, 一类是由纯碳和氢构成的烷烃、烯烃、炔烃、环烷烃、芳香烃等; 另一类是有杂原子取代的如卤代烃、醇、醛、酮、酯、醚等物质。多数 VOCs 具有恶臭气味和毒性, 在

环境中达到一定浓度时, 短时间内便会造成人体的恶心、呕吐、头痛、头晕, 甚至造成昏迷、抽搐等症状, 并可能造成记忆力减退, 危害肝脏、肾脏和神经系统。苯、甲醛和甲苯可对人体造成严重危害, 苯已被世界卫生组织国际癌症研究机构(IARC) 列为 I 类致癌物。在强紫外线、低湿度和低风速的条件下, 某些 VOCs 会和氮氧化物(NO_x) 发生光化学反应形成以

基金项目: 国家重点研发计划(No.2016YFC0206506; No.2016YFC0207103); 国家自然科学基金(No.81502780)

作者简介: 刘奇琛(1991-) 男, 硕士研究生, 研究方向为环境与健康, E-mail: liuqichen@bjmu.edu.cn

* 通讯作者(Corresponding author) , E-mail: guoxb@bjmu.edu.cn

臭氧(O_3)为主的光化学烟雾,污染大气环境,刺激人体眼睛、黏膜、鼻、咽喉等器官,导致一系列呼吸系统疾病的发生;某些具有较强活性的 VOCs,可与 O_3 、 $\cdot NH_3$ 、 $\cdot OH$ 等氧化剂发生反应,通过吸收或吸附进入颗粒相,形成二次有机气溶胶(SOA),是细颗粒物($PM_{2.5}$)的重要组成成分,也是近年来严重影响人类健康的雾霾的重要组成。

大气中的 VOCs 来自于固定源和移动源的排放,包括汽车尾气、汽油蒸发、溶剂使用、工业使用以及燃烧。生物释放的 VOCs,也不可忽略,例如异戊二烯,但是在城区,相对于人为源排放的 VOCs,生物释放的含量却微乎其微。

北京市作为中国的首都,地处华北平原,三面环山,只有西北面面向高原。是典型的季风气候,在秋季和冬季的主导风向是西北风,而夏季的主导风向是东南风。它的地形特征和气象条件阻碍了空气污染物的扩散。在过去的20年来,经济实现了快速的发展,地区生产总值从1986年的284.9亿元到2014年的21330.8亿元,随之而来的便是空气的严重污染,尤其以颗粒物和臭氧污染最为严重。而 VOCs 作为臭氧以及二次有机气溶胶的前体物,近年来也受到了国内外科学家的强烈关注。

本文就近年来关于北京市 VOCs 浓度的研究进行总结,将从 VOCs 浓度一般变化特征、VOCs 的来源、苯系物(BTEX)的污染特征及来源、控制措施下 VOCs 的浓度变化,以及今后 VOCs 的研究方向进行阐述。

1 VOCs 浓度的一般变化特征(General variations of VOCs concentrations)

从2002年到2003, Liu等^[1]在北京市的6个地点测定了 VOCs 的含量,考察北京市整体的污染情况,包括代表城区的东四、宣武和东城,代表市郊的北京大学和通州以及反映背景参考值的明十三陵。本次共测定了108种大气污染物,包含54种有毒挥发性有机物,苯系物和卤代烃,其中苯、甲苯、丙烯、1,3-丁二烯、氯乙烯和1,2-二氯乙烷是含量较高的组分^[2]。北京市的平均总 VOCs 的含量是(132.6 ± 52.2) $\mu g \cdot m^{-3}$,其中烷烃类、芳香烃类和烯烃类含量较多,分别占35%、22%、17%。城区人口密集的东四总挥发性有机物(total volatile organic compounds, TVOC)的含量最高,上风向通州的 TVOC 的含量其次,明十三陵的含量最低。2004

年8月在北京大学进行的 VOCs 的监测发现, TVOC 的含量为 $971 \mu g \cdot m^{-3}$ ^[3],相对于张婧等^[2]在2002年11月的监测浓度有所降低(TVOC = (133.9 ± 38.1) $\mu g \cdot m^{-3}$),冬季供暖可能是造成两者 TVOC 含量差异的主要原因。

2006年8月在清华大学的采样结果显示共检测出57种非甲烷碳氢化合物(non-methane hydrocarbons, NMHCs),烷烃含量最高,占总量的55%,芳香烃和烯烃类分别占总量的29%和13%。其中,丙烷、丁烷、戊烷、己烷、乙烷、丙烯、异戊二烯、乙炔、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三甲基苯是含量最丰富的物种,占总量的69%^[4]。Xie等^[5]在2006年8月和9月同时监测了北京大学和榆垓北京黄埔大学校园内(位于北京市南边,距离北京市中心65 km的农村地区)的 VOCs 的浓度,北大校园内共检测出47种挥发性有机物,榆垓监测点共检测出39种挥发性有机物,两地 TVOC 浓度无明显差异(北大校园内浓度为(29.1 ± 17.2) ppbv,榆垓监测点的浓度为(28.2 ± 15.3) ppbv),且人为源的排放均占主导,异戊二烯只占 TVOC 含量的2%,烷烃类最多(>50%),其次为芳香烃类(21%~32%)和烯烃类(9%~24%),但是两地含量最丰富的物种略有不同,北大监测点 TVOC 的主要组成成分是甲苯、异戊烷、苯、丁烷、正戊烷、己烷、间对二甲苯和异戊二烯,榆垓监测点的主要成分是乙烷、乙烯、丙烷、丁烷、异戊烷、环己烷、苯、甲苯和丙烯。张俊刚等^[6]通过对北京市中科院大气物理研究所2006年每周收集的样品中的非甲烷碳氢化合物进行测定和分析发现,北京市大气中浓度最高的非甲烷碳氢化合物是烷烃和芳香烃,总非甲烷碳氢化合物的浓度在夏秋两季最高,春季最低。2007年,赵红帅等^[7]在北京市环境保护监测中心进行的隔月一次为期一周的24 h连续采样,定量检测出42种 VOCs,其主要成分是含氯烃类、芳香烃类、含氧烃类、烷烃类等,有27种属于美国环保署(EPA)规定的有毒污染物,甲苯浓度最大值为 $66 \mu g \cdot m^{-3}$,苯浓度最大值为 $38 \mu g \cdot m^{-3}$;芳香烃类和含氧烃类化合物的浓度随时间变化比较大,含氯烃类和烷烃类化合物的浓度随时间变化较小。

Wang等^[8]在中国科学院大气物理研究所内连续8年(2000—2007)的监测中发现,从2000年到2003年,由于机动车数量的快速增长,TVOC的含量不断增加;一系列空气污染控制措施以及欧洲三级标准的汽油和柴油的使用,使得 TVOC 的含量从

2003年起开始下降。VOCs的含量在早晚交通高峰出现峰值,在午间由于发生光化学发应浓度开始下降。而且,烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃在研究期间所占的比例变化不大,除2003年外,烷烃一直都是含量最高的物种。

An等^[9]于2008年6月到8月早上8:30,下午13:30这2个时段监测了VOCs的含量,结果与之前的研究类似,烷烃类的含量最多,占TVOC含量的44.3%~50.1%,其次为芳香烃类(34.5%~39.2%)和烯烃类(12.3%~15.5%)。2个时间段含量最多的20种VOCs的含量分别占总量的86.9%和88%,甲苯(11.8%~12.7%)、异戊烷(10.0%~10.7%)、苯(8.6%~8.9%)均是2个时间段含量最丰富的挥发性有机物,但其他含量丰富的有机物的顺序略有不同。印丽媛^[10]于2011年6月对北京站(北京城市气象研究所楼顶观测点和中国气象局科技大楼楼顶观测点)、上甸子站(北京郊区密云县的上甸子区域大气本底监测站)、昌平站(北京城郊的昌平区气象观测站)以及固城站(位于河北固城的生态与农业气象试验站)的VOCs的含量进行监测,共检测出107种VOCs,32种C4~C15的烷烃,13种C4~C10的烯烃,18种C6~C12的芳香烃,15种C1~C6的卤代烃(包括卤代烷烃、卤代烯烃和卤代芳香烃),C2~C13含氧有机物29种(包括醇、醛、酮、酯等),北京城郊和城区的TVOC浓度水平基本相当,分别为84.57 ppb和82.27 ppb,其次为河北农村站75.25 ppb。上甸子区域背景站的TVOC浓度在4个站点中最低(49.58 ppb),分别比北京城郊、城区、河北农村站低41%、40%和34%。4个站点的含氧有机物对TVOC的贡献率均为最大,约占41%~46%,其次为烷烃、

烯烃、卤代烃和芳香烃,对TVOC的贡献率在9%~12%之间。4个站点的VOCs日变化特征各有不同,主要受各自环境中排放源的影响。中国多分辨率排放清单(Multi-resolution Emission Inventory for China, MEIC)显示,从2002年到2013年非甲烷烃的人为源排放量呈现增加趋势,而Wang等^[11]将2012年北京大学的监测结果与2003年的监测结果进行对比发现非甲烷烃的浓度有显著减少,更多的研究需要去核实MEIC清单的准确性(表1)。2014年10月北京市出现了严重的雾霾天气,Wu等^[12]在北京大学对雾霾前后VOCs的浓度变化进行了监测,共检测出108种VOCs,雾霾天气下TVOC的浓度高达89.29 ppbv,比非雾霾天气下TVOC的浓度高2~5倍,烷烃类含量最高,占TVOC浓度的37%,其次为含氧烃和卤代烃。刘丹等^[13]也对北京市雾霾天气下VOCs浓度的变化进行了观测,从2015年11月10日到2016年1月13日的连续观测时间内,共检出挥发性有机物200余种,对其中66种物质进行了定性和定量的分析,TVOC的日均值是332.34 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,变化范围为64.20~1 016.70 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中苯系物166.57 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,卤代烃90.10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,含氧烃74.03 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,烷烃1.64 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,所占比例依次是50%、12%、27.11%、22.28%、0.49%。

由以上研究发现,北京市VOCs浓度的监测多集中在城区,且城区的浓度一般都高于郊区。从2003年起,VOCs浓度开始呈现下降趋势,但是在冬季雾霾频发期,VOCs浓度会显著升高,究其原因,主要是因为冬季燃煤供暖排放出大量挥发性有机物,而冬季低温少雨的气象条件易形成逆温导致挥发性有机物难以扩散,造成VOCs浓度的升高。

表1 VOCs浓度的一般变化特征及来源汇总

Table 1 General characteristics and sources of VOCs concentrations

监测时间 Monitoring time	监测地点 Monitoring site	TVOC 浓度 TVOC concentration	VOCs 数量 VOCs number	主要成分 Main component	参考文献 References
2002—2003	东四、宣武和东城,北京大学,通州和明十三陵 Dongsi, Xuanwu, Dongcheng, Peking University, Tongzhou and Ming Tombs	(132.6±52.2) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	108	烷类(35%), 芳香烃(22%), 烯烃(17%) Alkane (35%), aromatic hydrocarbons (22%), olefins (17%)	[1-2]
2004.8	北京市环境监测中心 Beijing Municipal Environmental Monitoring Center	97 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		甲苯、苯、间对二甲苯等 Toluene, benzene, m,p-xylene, etc.	[3]

续表1

监测时间 Monitoring time	监测地点 Monitoring site	TVOC 浓度 TVOC concentration	VOCs 数量 VOCs number	主要成分 Main component	参考文献 References
2006.8	清华大学 Tsinghua University	264.44 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	57	烷烃类 (55%) ,芳香烃类 (29%) ,烯烃类 (13%) Alkanes (55%) , aromatic hydrocarbons (29%) , olefins (13%)	[4]
2006.8.15—9.10	北京大学 Peking University	(29.1±17.2) ppbv	47	甲苯、异戊烷、苯、丁烷、正戊烷、己烷、间对二甲苯和异戊二烯 Toluene , isopentane , benzene , butane , n-pentane , hexane , m-p-xylene and isoprene	[5]
2006.8.15—9.10	榆垓黄埔大学 Yufa Huangpu University	(28.2±15.2) ppbv	39	乙烷、乙烯、丙烷、丁烷、异戊烷、环己烷、苯、甲苯和丙烯 Ethane , ethylene , propane , butane , isobutane , cyclohexane , benzene , toluene and propylene	[5]
2006 全年 2006 year	中科院大气物理研究所 Institute of Atmospheric Physics , Chinese Academy of Sciences			烷烃和芳香族的化合物平均浓度最高 ,浓度最高的是异戊烷、丁烷、甲苯和苯 The average concentrations of alkanes and aromatic compounds were the highest , and isobutane , butane , toluene and benzene were the most abundant pollutant	[6]
2007 年偶数月 Even months in 2007	北京市环境监测中心 Beijing Municipal Environmental Monitoring Center		42	芳香烃类浓度最高 ,其次是含氧烃类和含氯烃类 ,烷烃类浓度最低 Aromatic hydrocarbons were the highest , followed by oxygenated hydrocarbons and chlorinated hydrocarbons , alkanes concentrations were the lowest	[7]
2000—2007	中科院大气物理研究所 Institute of Atmospheric Physics , Chinese Academy of Sciences			烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃在这些年间所占的比例变化不大 ,除 2003 年外 ,烷烃一直都是含量最高的物种 Alkanes , olefins , aromatic hydrocarbons and halogenated carbons accounted for relative fixed proportion in these years , except in 2003 , alkanes had been the most abundant species	[8]
2008.6—2008.8	中科院大气物理研究所 Institute of Atmospheric Physics , Chinese Academy of Sciences	(28.5±11.5) ppbv (8: 30) (19.5±8.7) ppbv (13: 30)		烷烃含量最多 (44.3% ~ 50.1%) ,其次是芳香烃 (34.5% ~ 39.2%) 和烯烃 (12.3% ~ 15.5%) Alkanes (44.3%~50.1%) were the most abundant species , followed by aromatic hydrocarbons (34.5%~39.2%) and olefins (12.3%~15.5%)	[9]
2009—2010	中国气象局北京城市气象研究所 Institute of Urban Meteorology , CMA , Beijing	51.62 ppb	110	含氧有机物 (58%) 含量最多 ,依次为芳香烃 (25%) 、烷烃 (12%) 、卤代烃 (4%) 、烯烃 (1%) Oxygen organic compounds (58%) were the most abundant species , followed by aromatic hydrocarbons (25%) , alkanes (12%) , halogenated hydrocarbons (4%) , olefins (1%)	[10]
2011.6	中国气象局北京城市气象研究所 Institute of Urban Meteorology , CMA , Beijing	82.27 ppb	107	含氧有机物浓度最高 其次依次为烷烃、烯烃、芳香烃和卤代烃。化合物中 浓度最高的是乙醇 ,其次依次为正丁烷、异戊烷、丙酮、乙醛 Oxygen organic compounds were the most abundant species , followed by alkanes , olefins , aromatic hydrocarbons , halogenated hydrocarbons. The average concentration of ethanol was the highest , followed by n-butane , isopentane , acetone and acetaldehyde	[10]

续表1

监测时间 Monitoring time	监测地点 Monitoring site	TVOC 浓度 TVOC concentration	VOCs 数量 VOCs number	主要成分 Main component	参考文献 References
2011.6	北京密云县的上甸子区域 大气本底监测站 Shangdianzi atmospheric background monitoring station in Miyun , Beijing	49.58 ppb	107	含氧有机物浓度最高 ,其次依次为烷烃、烯烃、 卤代烃和芳香烃; 浓度最高的化合物是乙醇 ,然 后依次为乙醛、丙酮、异丁烯、正丁烷 Oxygen organic compounds were the most abundant species , followed by alkanes , olefins , halogenated hydrocarbons , aromatic hydrocarbons. The average concentration of ethanol was the highest , followed by acetaldehyde , acetone , isobutene and n-butane	[10]
2011.6	北京市昌平区气象观测站 Meteorological observatory in Changping , Beijing	84.57 ppb	107	含氧有机物浓度最高 ,其次依次为烷烃、烯烃、 卤代烃、芳香烃; 浓度最高的化合物是乙醇 ,然 后依次为丙酮、正丁烷、异丁烯 Oxygen organic compounds were the most abundant species , followed by alkanes , olefins , halogenated hydrocarbons , aromatic hydrocarbons. The average concentration of ethanol was the highest , followed by acetone , n-butane and isobutene	[10]
2011.6	河北固城的生态与农业气 象试验站 Ecological and agricultural meteorological station in Gucheng , Hebei	75.25 ppb	107	含氧有机物浓度最高 ,然后依次为烷烃、烯烃、芳 香烃、卤代烃; 在化合物中 ,乙醛的浓度最高 ,然 后依次为丙酮、异丁烯、正丁烷、异戊烷 Oxygen organic compounds were the most abundant species , followed by alkanes , olefins , aromatic hy- drocarbons , halogenated hydrocarbons. The aver- age concentration of acetaldehyde was the highest , followed by acetone , isobutene , n-butane and iso- pentane	[10]
2014.10	北京大学 Peking University	89.29 ppbv	108	烷烃类化合物含量最高 ,其次为含氧有机物和 卤代烃 Alkanes were the most abundant species , followed by oxygen organic compounds and halogenated hy- drocarbons	[12]
2015.11—2016.1	中国科学院生态环境研究中心 Research Center for Eco-En- vironmental Sciences , Chi- nese Academy of Sciences	332.34 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	66	苯系物和卤代烃是该地区含量最高的挥发性有 机物化合物 Benzene series and halogenated hydrocarbons were the most abundant species	[13]

2 VOCs 的来源(Sources of VOCs)

利用 VOCs 的观测数据进行源解析可以分析和推断 VOCs 的来源 ,有利于针对性得进行污染控制。目前 ,关于 VOCs 的来源解析方法总体上可以分为定性和半定量法以及定量法。定性和半定量法主要包括比值法、轮廓图法和特征化合物法。

定量方法主要包括源排放清单法、扩散模型法和受体模型法 ,而扩散模型法也需要源排放清单的

相关信息。受体模型法发展至今 ,主要方法包括化学质量平衡法(CMB) 和因子分析法(FA) ,其中因子分析法根据大量样品的化学物种相关关系 ,从中归纳总结公因子 ,计算因子载荷 ,通过因子载荷以及源类特征示踪物推断源类别。主要包括主成分分析法(principal component analysis ,PCA) 、正定矩阵因子分解法(positive matrix factorization ,PMF) 、多元线性模型(multi-linear engine2 ,ME2) 等方法。国内对 VOCs 的来源解析多采用化学质量平衡法和因子分析法。

根据 2002—2003 年北京 6 个地点的监测结果, Liu 等^[1]利用 CMB 受体模型法发现和交通相关的汽车尾气排放是 VOCs 最主要的污染源,贡献率为 57.7%,其他排放源为油漆操作(12.4%)、汽油蒸发(11.3%)和液化石油气(5.8%)。在 2005 年 8 月, Song 等^[14]借助 PMF 的方法共得出 8 个 VOCs 的主要来源,汽油相关排放(包括汽油尾气的排放和汽油气体的蒸发)、石油化工产品和液化石油气是主要的污染源,贡献率分别是 52%、20%和 11%,其他污染源包括天然气(5%)、油漆(5%)、柴油机动车辆排放(3%)和生物源的释放(2%)。张俊刚等^[6]对 2006 年北京气象塔每周大气中非甲烷烃(NMHC)数据进行了分析和研究,利用 PMF 模型解析出 5 个非甲烷烃可能来源,分别是汽车尾气、汽油挥发、工业排放、燃烧源和植被排放。PMF 解析的 NMHC 浓度与实测值有很好的-一致性($r^2 = 0.9774$)。和交通相关的汽车尾气和汽油挥发是主要的排放源,贡献率分别为 36%和 26.3%,其他排放源为工业排放(23.1%)、燃烧源(10.1%)、植被排放(4.6%)。由于源、汇以及气象条件的影响,PMF 解析出的各种排放源贡献也表现出明显的季节变化。Duan 等^[4]通过对 2006 年 8 月收集到的 VOCs 样品进行研究,通过主成分分析/绝对主成分分析(PCA/APCA)发现燃烧、溶剂使用和生物释放主要生成了非甲烷烃,而羰基类化合物的主要来源是车辆排放、烹调 and 生物释放。Yuan 等^[15]在 2006 年利用 PMF 的方法对比了北京市城区和农村 VOCs 的来源,研究发现与车辆相关的排放无论在城区和农村都是 VOCs 的最主要来源,贡献率分别是 62%和 38%,其他依次为液化石油气(城区和农村的贡献率分别为 13%和 37%)、油漆和工业涂料(城区和农村的贡献率分别为 16%和 14%)。Wang 等^[11]利用 PMF 的方法分析了 2004 年至 2012 年每年 8 月北京城区(监测地点

在北京大学)非甲烷烃的来源趋势变化,结果发现汽车尾气排放以及汽油蒸发的贡献率下降了 66%,与 MEIC 清单显示的结果几乎一致(与交通相关的贡献率下降了 67%),显示了这些年来交通限行措施在控制非甲烷烃排放中发挥的巨大作用。此外,研究结果还提示,溶剂使用和工业排放的贡献率在这十几年间变化不大。Wu 等^[12]运用 PMF 的方法对北京市 2014 年冬季雾霾期间 VOCs 的来源进行了分析,其中汽油车尾气的排放是主要来源,贡献率为 46%,其他依次为化石燃料的燃烧(15%)、生物质燃烧(13%)、溶剂的使用(12%)、汽油蒸发(6%)、工业过程排放(5%)、柴油机废气(2%)、液化石油气(1%)。刘丹等^[13]的研究也得出了相近的结论,机动车尾气的排放是冬季雾霾频发期的主要来源,但是由于监测时期空气处于稳定静止状态,不利于污染物的扩散,加之监测地点位于科研单位,导致科研溶剂使用量增大,从而使科研溶剂使用源的占比上升。

在大多数研究者聚焦在 TVOC 的来源时, Liu 等^[16]则把关注的焦点投向了高反应活性的烃类。Liu 等^[16]利用 2005 年 8 月在北京大学搜集的样本进行了研究,通过主成分分析的方法发现汽车尾气是高反应性活性烃类的主要来源(用羟基损失率得出的高反应活性烃类为 C2~C5 烯烃、异戊二烯、C1~C3 醛类),并且发现接近 50%的 C1~C3 醛类是二次形成的(表 2)。

综合以上研究结果发现,从 2002—2015 年来,机动车尾气的排放是北京市大气 VOCs 的最主要来源,但是季节因素会对源强度造成重要影响,夏季由于气温增高,溶剂挥发源和汽油挥发源的源强度增大,冬季由于供暖的原因,煤炭等化石燃料燃烧源的强度会明显增大。因此,若要有效得降低大气 VOCs 的浓度,在不同的季节,需要对不同的排放源采取相应的控制措施。

表 2 北京市 VOCs 的来源
Table 2 Sources of VOCs in Beijing

监测时间 Monitoring time	监测地点 Monitoring site	方法 Method	主要来源 Main source	参考文献 References
2002—2003	东四、宣武和东城,北京大学通州和明十三陵 Dongsì, Xuanwu, Dongcheng, Peking University, Tongzhou and Ming Tombs	化学质量平衡法 Chemical Mass Balance (CMB)	汽车尾气(57.7%)、油漆操作(12.4%)、汽油蒸发(11.3%)、液化石油气(5.8%) Automobile exhaust (57.7%), painting operation (12.4%), gas-oline evaporation (11.3%), liquefied petroleum gas (5.8%)	[1]

续表2

监测时间 Monitoring time	监测地点 Monitoring site	方法 Method	主要来源 Main source	参考文献 References
2005.8	北京大学 Peking University	正定矩阵因子分解法 Positive Matrix Factorization (PMF)	汽油相关排放(52%) ,石油化工产品(20%) ,液化石油气(11%) ,天然气(5%) ,油漆(5%) ,柴油机动车辆排放(3%) ,生物源的释放(2%) Gasoline related emissions (52%) , petrochemical products (20%) , liquefied petroleum gas (11%) , natural gas (5%) , paint (5%) , diesel vehicle emission (3%) , biological source release (2%)	[14]
2006 全年 2006 year	中科院大气物理研究所 Institute of Atmospheric Physics , Chinese Academy of Sciences	正定矩阵因子分解法 Positive Matrix Factorization (PMF)	汽车尾气(36.0%) ,汽油挥发(26.2%) ,工业排放(23.1%) ,燃烧源(10.1%) ,植物排放(4.1%) Automobile exhaust (36.0%) , gasoline evaporation (26.2%) , industrial emissions (23.1%) , combustion sources (10.1%) , plant emissions (4.1%)	[6]
2006.8	清华大学 Tsinghua University	主成分分析法/绝对主成分分析法 Principal Components Analysis/ Absolute Principal Component Analysis (PCA/APCA)	非甲烷烃的主要来源是燃烧、溶剂使用和生物释放; 羰基化合物的主要来源是车辆排放、烹调 and 生物释放 The main sources of non-methane hydrocarbons are combustion , solvents and biological release. The main sources of carbonyl compounds are vehicle emissions , cooking , and biological release	[4]
2006.8.15— 2006.9.10	北京大学 Peking University	正定矩阵因子分解法 PMF	车辆相关排放(62%) ,液化石油气(13%) ,油漆和工业涂料(16%) Vehicle related emissions (62%) , liquefied petroleum gas (13%) , paints and industrial coatings (16%)	[15]
2006.8.15— 2006.9.10	榆堡 Yufa	正定矩阵因子分解法 PMF	车辆相关排放(38%) ,液化石油气(37%) ,油漆和工业涂料(14%) Vehicle related emissions (38%) , liquefied petroleum gas (37%) , paints and industrial coatings (14%)	[15]
2004—2012	北京大学 Peking University	正定矩阵因子分解法 PMF	从 2004—2012 年汽车尾气排放与汽油蒸发的贡献率下降了 66% ,溶剂使用和工业排放近 10 年来变化不大 The contribution of automobile exhaust and gasoline evaporation decreased by 66% from 2002-2012 , and the use of solvent and industrial emissions in the past ten years had not changed much	[11]
2014.10	北京大学 Peking University	正定矩阵因子分解法 PMF	汽油车尾气排放(46%) 、化石燃料的燃烧(15%) 、生物质燃烧(13%) 、溶剂的使用(12%) 、汽油蒸发(6%) 、工业过程排放(5%) 、柴油机废气(2%) 、液化石油气(1%) Gasoline vehicle emissions (46%) , fossil fuels combustion (15%) , biomass combustion (13%) , the use of solvents (12%) , gasoline evaporation (6%) , industrial process emissions (5%) , diesel exhaust gas (2%) , liquefied petroleum gas (1%)	[12]
2015.11— 2016.1	中国科学院生态环境研究中心 Research Center for Eco-Environmental Sciences , Chinese Academy of Sciences	正定矩阵因子分解法 PMF	机动车尾气排放是冬季雾霾频发期的主要来源,科研溶剂的挥发也是该地区 VOCs 的主要来源之一 Vehicle emissions were the main source of VOCs in winter haze period , and volatilization of scientific solvents was another main source of VOCs in that region	[13]
2005.8	北京大学 Peking University	正定矩阵因子分解法 PMF	高反应活性的烃类的主要来源是汽车尾气,50% 的醛类是二次形成的 The main source of the highly reactive hydrocarbons was automobile exhaust , 50% of aldehydes were secondary formed	[16]

3 苯系物的污染特征与来源(Pollution characteristics and sources of BTEX)

苯系物是可挥发性有机化合物中含量最高的一类化合物,其中苯、甲苯、间、对二甲苯、邻二甲苯、乙苯是苯系物中含量较高,最具代表性的部分,合称为BTEX。有研究称北京大气气溶胶中有70%来自于苯系物的转化,且苯系物都对人体有潜在的危险性和致癌性^[17-19],对人类健康危害极大。随着经济和科学技术的快速发展,苯系物在现代生活中的应用也越来越广泛,大气中苯系物的浓度也有所增高。苯系物除了对人体的直接健康危害外,还具有较高的光化学反应活性^[20],在紫外线的作用下可以提供烃类过氧自由基形成具有极大危害的光化学烟雾。它不仅是臭氧的前体物,也是二次有机气溶胶的前体物,具有很高的转化率,是导致大气二次污染的主要因素之一。苯系物来源广泛复杂^[21],车辆尾气、石油炼制过程、住宅供暖等都是苯系物的主要来源^[22]。苯系物中苯与甲苯的比值被认为是识别车辆尾气对空气中可挥发性有机物贡献的重要指标^[23],间对二甲苯和甲苯的比值也可以用来预估碳氢化合物的寿命^[24]。鉴于苯系物的极大健康危害和独特用途,本文将单独对苯系物做出总结。

王跃思等^[25]通过对1995—1999年中科院大气物理研究所监测的样品研究发现,BTEX是这几年增长最快的挥发性有机化合物,1995—1998年以每年20%的增长率增长,1998年底到1999年初,北京大气中的BTEX出现暴涨,增长率为每年128%,其原因是北京市1998年1月全市禁销无铅汽油,而在推广使用无铅汽油的同时没能及时推广使用三元催化转换器,致使汽车尾气排放有机物失控。BTEX冬季出现峰值,夏季出现谷值,峰值比谷值高3~5倍,晴天天气与阴雾天气有相反的变化形式,晴天天气表现出早晚出现污染峰值,而正午前后出现谷值,表现出污染源的排放强度和边界层的稳定程度均会对BTEX的日变化产生影响;雾天由于逆温层的存在,正午前后污染物在大气中的含量最高,表现出与晴天正好相反的日变化模式。阴雾天大气的BTEX含量比晴天的高2~3倍。北京城乡结合部的三、四环路地区污染物含量最高,天安门、中关村和石景山区大气污染程度相近。主要污染源的排放强度和气象条件是决定北京城近郊区有机物日变化和区域变化的两大重要因素。

徐新等^[26]对大气中的BTEX进行了长期连续

观测,监测地点在中科院大气物理研究所,1999—2002的数据表明:日变化有双峰和3峰变化,冬春季节呈现与交通高峰吻合的双峰变化即上午8点到10点和下午5点前后各出现一个峰值;秋季日变化中,夜间10点出现第3个峰值;夏季日变化呈现3峰型,由于汽油挥发的强烈影响,最大值出现正午前后。夏、秋季苯/甲苯变化率接近于1,说明它们有相同的污染来源,而冬、春季污染来源则不同。2000—2002年BTEX月变化总浓度为 $(44.1 \pm 22.5) \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ (碳单位),由于夏季汽油的强烈挥发,季变化峰值出现在夏季。年变化趋势中,BTEX的总平均浓度从1999年到2002年大幅度下降。Liu等^[1]的研究也得出了类似的结论,芳香烃(如甲苯、乙苯、二甲苯)的浓度峰值出现在夏季,而不是像烷烃和烯烃的谷值出现在夏季,峰值出现在11月,夏天汽油等的蒸发过程导致了苯系物含量的大幅度上升。在日变化过程中,苯系物的变化也与其他VOCs不同,苯系物的峰值出现在下午3点左右,而不是随交通峰值出现,这可能是由于气温的升高,溶剂的蒸发排放增加有关。张俊刚等^[27]于2006年8月15号—9月15日在北京对大气中的非甲烷烃进行了测量,共检测目标化合物47种,芳香烃的含量最高,占非甲烷烃总量的58.2%;在芳香烃中,乙苯的含量最高,为 $31.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,其次是间对二甲苯,为 $25.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,比张婧等^[2]在2002—2003年测定的结果更高,这可能与近几年北京市机动车保有量的快速增长有关,更多的尾气排放和汽油蒸发导致了苯系物含量的增高。此外,研究还发现苯系物对臭氧生成的影响最大,占臭氧生成潜势的75%。

Wang等^[8]于2000—2007年对北京城区连续8年的监测发现芳香烃的含量在7年内所占TVOCs的比例一直稳定在35%,甲苯是含量最高的物种,浓度为 $9.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,其次为苯,浓度为 $8.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。苯与甲苯的比例在本次研究中的变化范围是0.05~4.2,一般变化范围从0.4~1可认为来源主要是交通排放,此次研究的结果则表示苯的来源除了机动车排放外,还有蒸发和其他不同形式的燃烧等^[28-29]。异戊烷可以作为汽油蒸发的一个良好的标志物,而苯系物与异戊烷的相关系数都很低,也说明汽油蒸发并不是苯系物的最主要来源。

曹函玉等^[30]于2007年12月—2010年11月使用被动采样和化学分析相结合的方法对北京城区的BTEX和 O_3 进行了连续3年的同步观测,结果表明,

北京城区大气 BTEX 中甲苯的浓度高达 $(8.7 \pm 3.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其次为苯 $(7.1 \pm 3.3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、乙苯 $(4.2 \pm 1.4) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和间对二甲苯 $(3.4 \pm 1.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。BTEX 总浓度在春、夏、秋和冬季的平均值分别为 $(16.8 \pm 1.4) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $(24.7 \pm 2.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $(25.9 \pm 4.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $(26.8 \pm 12.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 冬季苯的浓度全年最高, 而夏季甲苯浓度高于冬季, 对二甲苯对生成臭氧的贡献最大。机动车尾气和溶剂挥发是北京城区大气 BTEX 的主要来源, 冬季苯的浓度可能受取暖燃煤的影响, 夏季溶剂挥发对 BTEX 的贡献更大, 并对臭氧生成有一定贡献。

王宇亮^[31]对北京市城区(中国科学院生态环境研究中心)2009 年连续一年的观测发现 BTEX 月变化趋势为冬季月份较高, 夏季月份最低, 日变化呈现早晚高、下午低的趋势, 与交通尾气源密切相关。北京城区空气中, 6 种苯系物的平均浓度为苯 $4.837 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 甲苯 $7.661 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 乙苯 $2.956 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 间对

二甲苯 $4.554 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和邻二甲苯 $2.241 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。B/T 值冬季最高, 说明除了汽车尾气源, 冬季供暖燃煤源也是不可忽视的影响因素。E/X 夏季最高, 说明夏季光化学反应活性强烈(表 3)。

Li 等^[32]于 2012 年 8 月 24 日到 9 月 4 日在中国环境科学研究院大气观测站对北京市城区 BTEX 的浓度进行了观测, 在观测期间, 总 BTEX 每日的平均浓度是 $11.98 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 变化范围是 $0.99 \sim 49.71 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。苯系物的浓度表现出早晚高、午间低的特征, 机动车尾气的排放是 BTEX 的最主要的来源。

由以上研究发现, 北京市 BTEX 的浓度从整体上呈现下降趋势, 且机动车尾气的排放是 BTEX 的主要来源。但是我国学者对北京市 BTEX 污染的研究多集中在城区, 若想要了解全北京市 BTEX 的污染状况, 还需要对北京市各个不同功能分区分别进行采样分析。

表 3 BTEX 的污染特征及来源

Table 3 Pollution characteristics and sources of BTEX

监测时间 Monitoring time	监测地点 Monitoring site	污染特征 Pollution characteristics	来源 Sources	参考文献 References
1995—1999	中科院大气物理研究所 Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences	BTEX 是这几年增长最快的挥发性有机物, 冬季出现峰值, 夏季出现谷值, 晴天早晚出现峰值, 雾天正午出现峰值 BTEX were the fastest growing volatile organic matter in the past few years, the peak values appeared in the winter, and the valley values appeared in the summer in a year. The peak values appeared in the morning and evening in a sunny day, and the peak values appeared at noon in foggy weather.		[25]
1999—2002	中科院大气物理研究所 Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences	冬春季节双峰与交通高峰吻合, 夏秋季在夜间出现另一高峰, 由于汽油蒸发, 夏季在正午前后出现峰值; 季变化峰值出现在夏季, 北京大气 BTEX 的总平均浓度从 1999 年到 2002 年大幅度下降 Winter and spring peak values coincided with traffic rush hours; another peak values appeared at night in summer and autumn; due to gasoline evaporation, peak values in summer appeared around mid-day. Peak values appeared in summer throughout the year, and the average concentration of atmospheric BTEX in Beijing dropped sharply from 1999 to 2002.	汽车尾气、汽油挥发、工业源、自然源或煤燃烧 Automobile exhaust, gasoline volatilization, industrial source, natural source or coal combustion	[26]
2002—2003	东四、宣武和东城, 北京大学 通州和明十三陵 Dongsi, Xuanwu, Dongcheng, Peking University, Tongzhou and Ming Tombs	由于汽油的挥发, 芳香烃的峰值出现在夏季; 日变化中, 因溶剂的蒸发排放增加, 苯系物的峰值出现在下午 3 点 Due to gasoline evaporation, the peak value of aromatic hydrocarbon appeared in summer. Owing to increasing of solvents evaporation, the peak value of benzene series appeared at 3 pm in a day.		[1]
2006.8—2006.9	中科院大气物理研究所 Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences	乙苯的含量最高, 为 $31.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其次是间对二甲苯, 为 $25.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ The average concentration of ethylbenzene was highest ($31.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), followed by m/p-xylene ($25.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)		[27]

续表3

监测时间 Monitoring time	监测地点 Monitoring site	污染特征 Pollution characteristics	来源 Sources	参考文献 References
2000—2007	中科院大气物理研究所 Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences	芳香烃含量稳定, 甲苯含量最高, 其次是苯 The content of aromatic hydrocarbons was stable, the content of toluene was the highest, followed by benzene	机动车排放, 蒸发和其他不同形式的燃烧 Vehicle emissions, evaporation and other different forms of combustion	[8]
2007.12—2010.11	中科院大气物理研究所 Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences	甲苯的平均浓度是(8.7±3.1) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 苯的平均浓度是(7.1±3.3) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 乙苯的平均浓度是(4.2±1.4) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 间对二甲苯的浓度是(3.4±1.5) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬季苯的浓度最高, 夏季甲苯浓度高于冬季 The average concentration of toluene, benzene, ethylbenzene, m/p-xylene was (8.7±3.1), (7.1±3.3), (4.2±1.4), (3.4±1.5) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectively. In winter, the concentration of benzene was highest, and the concentration of toluene was higher in summer than that in winter.	机动车尾气和溶剂挥发是 BTEX 的主要来源 The main sources of BTEX were vehicle exhaust and solvent evaporation	[30]
2009	中国科学院生态环境研究中心 Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences	BTEX 浓度呈现冬季月份较高, 夏季月份较低, 日变化呈现早晚高, 中午低的趋势 The concentrations of BTEX were higher in winter months and were lower in summer months during a year. And the concentrations of BTEX were higher in the morning and evening and were lower at noon.	汽车尾气、冬季供暖燃煤源 Automobile exhaust, coal combustion in winter heating supplied period	[31]
2012.8.24—9.4	中国环境科学研究院大气观测站 Atmospheric observation station, Chinese Research Academy of Environmental Sciences	总 BTEX 每日的平均浓度是 11.98 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 苯系物的浓度表现出早晚高, 午间低的特征 The average daily concentration total BTEX was 11.98 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and the concentrations of BTEX were higher in the morning and evening and were lower at noon.	汽车尾气 Automobile exhaust	[32]

4 不同控制措施下 VOCs 的浓度变化(Variations of VOCs concentrations under different control measures)

由于北京空气严重污染的现状, 北京市在不同的情况下曾开启紧急的控制措施去保证好的空气质量, 许多科学家也抓住了这些天然实验的机会去探讨在不同的控制措施下 VOCs 浓度的变化。

魏山峰等^[33]在“好运北京”体育赛限行前后(即 2007.8.15—8.20)对北京奥运场馆, 即四环路健翔桥附近大气中的 6 种苯系物进行了连续监测。监测结果表明, 被测空气中的苯系物中甲苯所占比例最大, 为 32.1%~42.5%, 限行后总苯系物平均质量浓度降低了近 47%。车辆限行前后, 苯系物呈现类似的变化规律, 在交通早晚高峰出现峰值。限行前苯系物处于累积状态, 日最高值出现在 18 点, 限行后苯系物处于扩散状态, 日最高值出现在 8 点。苯系物来源解析表明, 整个交通管制期间苯/甲苯浓度的比值为 0.49~0.55, 且苯系

物具有良好的相关性, 证明被测空气中苯系物有良好的同源性, 均来自汽车尾气。限制车流量可以有效降低大气中的苯系物浓度。

为了实现绿色奥运会的目标, 北京市政府在 2008 年奥运会举办期间施行了一系列排放控制措施, 包括单双号限行, 提倡“绿色出行”; 停止施工工地部分作业; 重点污染企业停产和限产; 燃煤设施污染减排; 减少有机废气排放等。Liu 等^[34]在 2008 年 7 月到 10 月期间监测了北京城区 BTEX 的浓度, 在奥运会期间, 苯、甲苯、乙苯、间对二甲苯、邻二甲苯的每人平均浓度分别为 2.37、3.97、1.92、3.51 和 1.90 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 比奥运会后的浓度分别下降了 52.8%、63.9%、56.4%、56.8% 和 46.9%。CO 与 BTEX 的高相关性以及苯与甲苯的比值都提示在整个研究期间, 机动车排放是 BTEX 的主要来源。在雾霾天气中午, 乙苯与间对二甲苯的高比例显示研究期间光化学反应的高活性。

与奥运会时期的控制措施类似, 在 2014 年 11

月份 APEC(Asia-Pacific Economic Cooperation) 举行期间,北京市政府也采取了一系列的排放控制措施。在 APEC 会议举行期间 Li 等^[35]监测了北京大学校园内 VOCs 的浓度变化,研究发现,APEC 会议前中后 TVOCs 的平均浓度分别为 86.17、48.28 和 72.97 ppbv,APEC 会议控制期间的浓度下降了 44%。乙腈、卤化烃、含氧 VOCs、芳香烃、乙炔、烷烃及所有烃类分别下降了 65%、62%、54%、53%、37%、36%和 23%。所有被检测到的 VOCs 物种在控制措施施行期间均有所下降,其中所受影响最明显的是氯化 VOCs(氯乙烷、1,1-二氯乙烯、氯苯)。PMF 方法显示大气 VOCs 共有 8 个主要来源,且在排放控制期间,重点控制源的排放也明显减少,机动车尾气的排放量减少最为明显,排放量减少了 19.65 ppb(控制前期机动车尾气的排放量减去控制期间机动车尾气的排放量),工业生产以及溶剂使用的排放量分别减少了 10.29 ppbv 和 6.20 ppbv。液化汽油的蒸发以及工业化工原料减少的较少,排

放量分别减少了 2.85 ppbv 和 0.35 ppbv。

为纪念中国抗战胜利 70 周年,北京在 2015 年 9 月 3 日举行了盛大的阅兵仪式,一系列污染物排放控制措施也随之施行。从 2015 年 8 月 11 到 9 月 3 日, Li 等^[36]在北京大学校园内监测了 VOCs 的浓度。利用 GC-MS/FID(气相色谱-质谱联用仪/火焰离子化监测仪)的监测技术和 PMF 源解析的方法发现,控制措施有效改善了北京市的空气质量。VOCs 的平均浓度在控制期间和非控制期间分别为 27.53 ppbv 和 45.52 ppbv,控制期间的总浓度相比于非控制期间下降了 40%。控制期和非控制期的主要污染物均是烷烃,其次是含氧 VOCs。在研究期间共有 102 种 VOC 被检测出,几乎所有的 VOC 浓度在控制期间均有所下降(表 4)。

上述的控制措施均取得了良好的效果,VOCs 的浓度均显著性下降。但是在控制措施结束后,污染物的浓度又开始上升。因此,要想获得良好的空气质量和生活环境,需长时间实行控制措施。

表 4 不同控制措施下 VOCs 浓度变化

Table 4 Variations of VOCs concentrations under different control measures

监测时间 Monitoring time	监测地点 Monitoring site	控制时期 VOCs 浓度变化 Variations of VOCs concentrations during emissions control period	参考文献 References
2007.8.15—8.20	北京奥运场馆 Beijing Olympic venues	限行后总苯系物平均质量浓度均下降了近 47%,限制车流量可有效降低苯系物浓度 The average mass concentration of total BTEX was decreased by nearly 47% after traffic control measures implemented, and traffic control measures could reduce the concentrations of BTEX effectively	[33]
2008.7— 2008.10	中科院生态环境研究中心 Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences	在奥运会期间,苯、甲苯、乙苯、间对二甲苯、邻二甲苯的浓度分别是 2.37、3.97、1.92、3.51 和 1.90 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,比奥运会后分别下降了 52.8%、63.9%、56.4%、56.8%和 46.9% During the Olympic Games, the concentration of benzene, toluene, ethylbenzene, m/p-xylene, o-xylene were 2.37, 3.97, 1.92, 3.51 and 1.90 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectively, and decreased by 52.8%, 63.9%, 56.4%, 56.8% and 46.9% compared with post-Olympics	[34]
2014.11	北京大学 Peking University	APEC 会议前中后 TVOC 的平均浓度分别为 86.17、48.28 和 72.97 ppbv, APEC 会议控制期间的浓度下降了 44%,在控制措施施行期间,所有的 VOCs 物种的浓度都有所下降,重点控制源的排放也明显减少 The average concentration of TVOC were 86.17, 48.28 and 72.97 ppbv before, during and after APEC respectively, and the concentration of TVOC decreased by 44% compared with pre-APEC. During APEC, the concentrations of every volatile organic compounds decreased and emissions from key control sources were also significantly reduced.	[35]
2015.8.11— 2015.9.3	北京大学 Peking University	VOCs 的平均浓度在控制期间和非控制期间分别为 27.53 ppbv 和 45.52 ppbv,控制期间的总浓度相比于非控制期间下降了 40%,几乎被检出的 102 种 VOCs 浓度在控制期间均有所下降 The average concentration of VOCs in the control and non-control period were 27.53 ppbv and 45.52 ppbv respectively, and the total concentration of VOCs in control period decreased by 40% compared with non-control period. 102 VOCs detected almost decreased during control	[36]

5 VOCs 的研究展望 (Research prospect of VOCs)

改善空气质量已经成为北京乃至中国最重要的任务之一。近些年,许多科学家已经开始将科研的重点从 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 转移到它们的前体物 VOCs。关于 VOCs 的检测方法有很多,包括实验室检测、现场测量和模型模拟。这3种方法各有利弊,在今后的研究中,应该将这种方法有机结合,以期得到更加精确的数据。此外,关于控制措施是否改善空气质量的评价,不应该只局限于对单个污染物,如只研究 VOCs,应该将 VOCs 的评价与 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的研究结合起来,包括 VOCs 的降低导致二次气溶胶以及 O_3 减少,需给出一个整体的空气质量改善的评价,并且最好能与人群健康和国民经济相关联。

通讯作者简介:郭新彪(1961-),男,教授,博士,主要研究方向为环境医学与环境毒理学。

参考文献 (References):

- [1] Liu Y, Shao M, Zhang J, et al. Distribution and source appointment of ambient volatile organic compounds in Beijing City, China [J]. Journal of Environmental Science & Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2005, 40(10): 1843-1860
- [2] 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
- Zhang J, Shao M, Su F. Study on composition of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Beijing City [J]. Research of Environmental Sciences, 2004, 17(5): 1-5 (in Chinese)
- [3] Gros V, Sciare J, Yu T. Air-quality measurements in megacities: Focus on gaseous organic and particulate pollutants and comparison between two contrasted cities, Paris and Beijing [J]. Comptes Rendus Geosciences, 2007, 339(11): 764-774
- [4] 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
- [5] Xie X, Shao M, Liu Y, et al. Estimate of initial isoprene contribution to ozone formation potential in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(24): 6000-6010
- [6] 张俊刚,王跃思,王珊,等.北京市大气中 NMHC 的来源特征研究[J].环境科学与技术,2009,32(5): 35-39
- Zhang J G, Wang Y S, Wang S, et al. Source apportionment of non-methane hydrocarbon in Beijing using positive matrix factorization [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(5): 35-39 (in Chinese)
- [7] 赵红帅,张广山.北京市大气环境挥发性有机物种类及浓度变化初步研究[C].北戴河:华北五省市区环境科学学会学术年会,2009
- [8] Wang Y S, Ren X Y, Ji D S, et al. Characterization of volatile organic compounds in the urban area of Beijing from 2000 to 2007 [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(1): 95-101
- [9] An J L, Wang Y S, Wu F K, et al. Characterizations of volatile organic compounds during high ozone episodes in Beijing, China [J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2012, 184(4): 1879-1889
- [10] 印丽媛.华北地区不同类型站点大气挥发性有机物(VOCs)特征研究[D].北京:中国地质大学(北京),2012: 36-79
- Yin L Y. Investigation on atmospheric volatile organic compounds different types of stations in North China [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2012: 36-79 (in Chinese)
- [11] Wang M, Shao M, Chen W, et al. Trends of non-methane hydrocarbons (NMHC) emissions in Beijing during 2002-2013 [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2015, 15(3): 1489-1502
- [12] Wu R R, Li J, Hao Y F, et al. Evolution process and sources of ambient volatile organic compounds during a severe haze event in Beijing, China [J]. Science of the Total Environment, 2016, 560-561: 62-72
- [13] 刘丹,解强,张鑫,等.北京冬季雾霾频发期 VOCs 源解析及健康风险评估[J].环境科学,2016,37(10): 3693-3701
- Liu D, Xie Q, Zhang X, et al. Source apportionment and health risk assessment of VOCs during the haze period in the winter in Beijing [J]. Environmental Science, 2016, 37(10): 3693-3701 (in Chinese)
- [14] Song Y, Shao M, Liu Y, et al. Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(12): 4348-4353
- [15] Yuan Z, Lau A K H, Shao M, et al. Source analysis of volatile organic compounds by positive matrix factorization in urban and rural environments in Beijing [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2009, 114(16): 4723-4734
- [16] Liu Y, Shao M, Kuster W C, et al. Source identification of reactive hydrocarbons and oxygenated VOCs in the

- summertime in Beijing [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(1): 75-81
- [17] 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(1-3): 163-171
- [18] Read R, Read C. Breathing can be hazardous to your health [J]. *New Scientist*, 1991, 129(1757): 24-37
- [19] Guerra G, Lemma A, Lerda D, et al. Benzene emissions from motor vehicle traffic in the urban area of Milan: Hypothesis of health impact assessment [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(23): 3559-3569
- [20] Seinfeld J H, Pandis S N, Noone K. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change [J]. *Environment: Science and Policy for Sustainable Development*, 1998, 51(7): 88-90
- [21] 唐孝炎. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1989: 48-53
- [22] Ferrari C P, Kaluzny P, Roche A, et al. Aromatic hydrocarbons and aldehydes in the atmosphere of Grenoble, France [J]. *Chemosphere*, 1998, 37(8): 1587-1601
- [23] 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
- [24] Nelson P F, Quigley S M. The m, p- xylenes: Ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres [J]. *Atmospheric Environment*, 1983, 17: 659-662
- [25] 王跃思, 周立, 王明星, 等. 北京大气中可形成气溶胶的有机物—现状及变化规律的初步研究[J]. *气候与环境研究*, 2000, 5(1): 13-19
- Wang Y S, Zhou L, Wang M X, et al. A research on variation of organic pollutants in the atmosphere of Beijing [J]. *Climatic and Environmental Research*, 2000, 5(1): 13-19 (in Chinese)
- [26] 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
- Xu X, Wang Y S, Liu G R, et al. Measurement and study on the atmospheric trace BTEX in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2004, 25(3): 14-18 (in Chinese)
- [27] 张俊刚, 王跃思, 王珊, 等. 京津地区大气中非甲烷烃(NMHCs)质量浓度水平和反应活性研究[J]. *环境科学研究*, 2008, 21(5): 158-162
- Zhang J G, Wang Y S, Wang S, et al. Ambient mass concentration and reactivity of non-methane hydrocarbons (NMHCs) in Beijing and Tianjin Cities [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2008, 21(5): 158-162 (in Chinese)
- [28] Monod A, Sive B C, Avino P, et al. Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: A focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(1): 135-149
- [29] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, et al. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(32): 5979-5990
- [30] 曹函玉, 潘月鹏, 王辉, 等. 2008~2010年北京城区大气 BTEX 的浓度水平及其 O₃生成潜势[J]. *环境科学*, 2013, 34(6): 2065-2070
- Cao H Y, Pan Y P, Wang H, et al. Concentrations and ozone formation potentials of BTEX during 2008-2010 in urban Beijing, China [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(6): 2065-2070 (in Chinese)
- [31] 王宇亮. 北京市苯系物污染水平和变化特征[D]. 北京: 北京林业大学, 2010: 21-26
- Wang Y L. The study on concentration levels and changes of BTEX in Beijing [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2010: 21-26 (in Chinese)
- [32] Li L, Li H, Zhang X, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of benzene homologues in ambient air in the northeastern urban area of Beijing, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(1): 214-223
- [33] 魏山峰, 滕曼, 付强, 等. 车辆限行前后奥运场馆附近空气中苯系物污染特征与来源[J]. *中国环境监测*, 2007, 23(6): 48-52
- Wei S F, Teng M, Fu Q, et al. Pollution characteristic and source analysis of BTEX in ambient air of Olympic Gymnasium before and after traffic restriction [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2007, 23(6): 48-52 (in Chinese)
- [34] Liu J F, Mu Y J, Zhang Y J, et al. Atmospheric levels of BTEX compounds during the 2008 Olympic Games in the urban area of Beijing [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 408(1): 109-116
- [35] Li J, Xie S D, Zeng L M, et al. Characterization of ambient volatile organic compounds and their sources in Beijing, before, during, and after Asia-Pacific Economic Cooperation China 2014 [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2015, 15(8): 12453-12490
- [36] Li J, Wu R, Li Y, et al. Effects of rigorous emission controls on reducing ambient volatile organic compounds in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 557-558: 531-541