

北京地区大气中 VHCs 观测结果的初步分析*

王木林 程红兵 丁国安

(中国气象科学研究院 中国气象局大气成分观测与服务中心
中国气象局大气化学重点开放实验室,北京 100081)

摘 要

采用 Tenax TA 和碳分子筛吸附富集—热脱附—毛细管柱气相色谱法,测定了北京地区大气中 C₂~C₁₀ 可挥发性烃类化合物(简称 VHCs)的浓度变化。从 2001 年 9 月到 2003 年 8 月,先后采集到有效样品 113 个。检出 55 个 VHCs 组分,其中烷烃 26 个,烯烃 19 个,芳香烃 10 个。TVHCs 的平均浓度为 $364.3 \pm 99.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$;11 月份浓度最高,为 $546.9 \pm 353.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$,8 月份浓度最低,为 $251.8 \pm 152.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$;采暖季比非采暖季高 30%,城区比郊区高 10%;有明显的日变化。初步分析发现,机动车尾气排放和天气气象条件是造成北京地区大气 VHCs 污染的两个最主要因素。

关键词:热解吸 毛细管柱气相色谱法 挥发性烃类化合物 时空变化

引 言

在当前严重的城市大气污染中,人们对可挥发性有机物(VOCs)的关注程度已不亚于传统污染物 SO₂, NO_x, O₃ 和可吸入颗粒物^[1~3],特别是随着家用汽车的迅猛发展,汽车尾气排放和机动车燃料挥发无疑加剧了大气中的有机物污染^[4~5],其中可挥发性烃类(VHCs)占 VOCs 的 80%。VHCs 大都具有较强的化学活性,受大气紫外线照射会很快被大气中氢氧基[OH]氧化,产生成分复杂的过氧化碳氢化物(OxHCs),造成光化学污染^[6]。OxHCs 可进一步将 NO 氧化为 NO₂,使白天大气边界层 O₃ 浓度增加^[7]。由于 VHCs 消耗了大气中的[OH],会使大气 CH₄ 浓度增加^[8]。研究表明,VHCs 不仅仅是大气 O₃ 的重要前体物之一,还是大气含碳气溶胶的重要来源。大气中 O₃, CH₄ 和含碳气溶胶浓度增加,又会影响到地球表面的辐射平衡,进而对全球气候产生影响^[9~10]。近年来,国内先后开展了一些大气 VOCs 的观测,但与国外相比相对滞后^[1,11~15]。

1 实验部分

1.1 采样点

采样点主要设西郊白石桥附近地区,2001 年 9 月 11~13 日(I),11 月 21~30 日(II),2002 年 1 月 30 日~2 月 4 日(III),在北京舞蹈学院主楼楼顶进行采样,距地面约 40 m,南邻紫竹院公园,北为中央民族大学,东、西为居民区,分别距离白颐路和西三环路约 200 m。2003 年 8 月 9~24 日(IV),在距白颐路东约 200 m 的北京气象学院综合楼楼

* 国家基础研究发展规划项目(TG1999045700)和科技部国际科技合作重点项目(2004DF A06100)共同资助。

2005-01-14 收到,2005-03-07 收到修改稿。

顶进行采样,距地面约 35 m,南邻北京动物园和北京五塔寺,其他为居民区。上述两采样点相距约 400 m,下垫面接近。另外,2001 年 9 月 11~13 日(V),在京郊十三陵昭陵停车场旁的平房房顶,距地面约 3 m,作为清洁对照点,同步采样。

1.2 采样管的制备与处理

用装填两种固体吸附剂的采样管现场富集样品。采样管为自制内抛光不锈钢管,外径 6.9 mm,长 90 mm,两端用带硅橡胶 O 形圈的 Teflon 帽密封。吸附剂为 Tenax TA (200 mg,60/80 目,Alltech) 和 TDX-01 (150 mg,80/100 目,天津试剂二厂)。Tenax TA 的处理:先后用甲醇(分析纯)和戊烷(分析纯),在索氏提取器中各提取 48 h,然后在 300 °C 管式炉内,在 100 ml/min 高纯氮气下,吹洗 5 h,过筛后装管。TDX-01 须在 500 °C 管式炉内,在 100 ml/min 高纯氮气下,吹洗 6 h。吸附剂之间与两端用石英棉分开和固定。每支采样管采样前需在 350 °C,50 ml/min 高纯氮气下活化 15 min,并进行空白检验。

1.3 采样方法

采样用 QZ-2 型大气采样器(青岛崂山电子试验所)和精密转子流量计(0~100 ml/min)。空气样品须从 Tenax TA 一端进入,流量为 30 ml/min,采样时间为 20 min。进样口与楼顶相对高度约 2 m。每日分 3 或 4 次采样。转子流量计刻度需用皂膜流量计标定。当空气相对湿度大于 90%时,在采样管前串接一支干燥管脱水,干燥剂为分析纯无水 K_2CO_3 ^[16]。采样前后,将采样管用铝箔纸包裹,密封在 25 ml 具塞比色管内保存,在 4 °C 下允许保存时间为 1 周^[17]。采样时还需同步观测气温、气压、风向、风速、相对湿度等气象要素,计算大气 VHCs 浓度时,须采用标准状态下(0 °C,101.3 kPa)的采样体积。

1.4 样品分析

样品分析采用热解吸—毛细柱二维气相色谱法^[18]。仪器为 Autosystem XL 气相色谱仪(Perkin Elmer),带双氢焰检测器(FID)和两根毛细柱。柱 1 为 HP-PLOT/ Al_2O_3 ,50 m×0.32 mm×8.0 μm;柱 2 为 SGE-BP1,50 m×0.22 mm×1.0 μm。用 He 作载气,流速为 2.5 ml/min。柱箱采用程序升温,初始温度为 55 °C,保持 15 min,以 5 °C/min 升至 170 °C,再以 15 °C/min 升至 200 °C,保持 8 min,全程共 48 min。检测器温度为 250 °C。进样用二级自动热解吸仪(ATD-400,Perkin Elmer),一级热解吸温度 300 °C,二级热解吸温度 325 °C,冷阱温度 -30 °C,阀温 175 °C,传输线温度 200 °C。标准气为用 N_2 稀释,含 56 个 VHCs 组分混合标气(50/100×10⁻⁹C,Scott Specialty Gases,USA)。样品分析方法采用保留时间定性,峰面积/外标法定量,方法最低检测浓度小于 1×10⁻⁹C,分析精度约为 5%,各组分定量线性响应的相关系数 r^2 范围:0.995~0.9999。

2 结果与讨论

2.1 VHCs 组成的基本特征

在 5(I~V)次观测中,累计观测天数为 35 d,获得有效样本 113 个(不含空白样)。先后检出 C₂~C₁₀ 共 55 个组分,其中包括烷烃 26 种,烯烃 19 种,芳香烃 10 种(见表 1)。乙炔因在富集样品过程中穿透,未检测出。由表 1 可见,组分的平均检出率为 76%,烷、烯、芳香烃的平均检出率分别为 81%,66%,83%,而芳香烃中苯系物(BTEX)的检出率最

高,平均检出率为96%,苯(B)检出率为100%。组分的平均浓度为 $8.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$,烷、烯、芳香烃组分的平均浓度分别为 $7.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $6.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $13.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。有11个组分的平均浓度超过 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$,详见表1。其中有5个最轻的组分分别是乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、异丁烷,它们主要来自机动车尾气排放和天然气泄漏。异戊烷主要来自汽油的挥发和机动车尾气。苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯和1,2,4-三甲苯主要是机动车燃料燃烧后的排放产物^[4,12]。

表1 VHCs组分的平均浓度与检出率

序号	组分名称	平均浓度 /($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	检出率 / %	序号	组分名称	平均浓度 /($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	检出率 / %
1	ethane 乙烷	20.9	98	32	benzene (B) 苯	30.7	100
2	ethylene 乙烯	31.4	97	33	cyclohexane 环己烷	6.7	60
3	propane 丙烷	29.0	93	34	2-methylhexane 2-甲基己烷	5.0	85
4	propylene 丙烯	16.5	80	35	2,3-dimethylpentane 2,3-二甲基戊烷	8.5	79
5	isobutane 异丁烷	9.1	86	36	3-methylhexane 3-甲基己烷	5.1	96
6	n-butane 正丁烷	5.0	79	37	2,2,4-trimethylpentane 2,2,4-三甲基戊烷	5.1	92
7	t-2-butene 反-2-丁烯	8.6	42	38	n-heptane 正庚烷	5.3	95
8	isobutene 异丁烯	11.2	70	39	methylcyclohexane 甲基环己烷	3.2	88
9	1-butene 1-丁烯	9.9	87	40	2,3,4-trimethylpentane 2,3,4-三甲基戊烷	1.4	41
10	cis-2-butene 顺-2-丁烯	4.3	57	41	toluene (T) 甲苯	35.0	98
11	cyclopentane 环戊烷	8.0	64	42	2-methylheptane 2-甲基庚烷	7.9	82
12	isopentane 异戊烷	24.4	53	43	3-methylheptane 3-甲基庚烷	2.9	88
13	n-pentane 正戊烷	7.6	90	44	n-octane 正辛烷	5.7	99
14	2-m-2-butene 2-甲-2-丁烯	2.6	67	45	ethylbenzene (E) 乙苯	8.4	96
15	cyclopentene 环戊烯	1.9	73	46	m,p-xylene (X) 对,间-二甲苯	20.7	92
16	t-2-pentene 反-2-戊烯	3.3	40	47	styrene 苯乙烯	12.8	85
17	3-m-1-butene 3-甲-1-丁烯	3.9	43	48	o-xylene (X) 邻二甲苯	9.4	92
18	1-pentene 1-戊烯	7.1	46	49	n-nonane 正壬烷	5.2	84
19	cis-2-pentene 顺-2-戊烯	2.2	59	50	isopropylbenzene 异丙苯	2.5	63
20	2,2-dimethylbutane 2,2-二甲基丁烷	2.3	80	51	n-propylbenzene 正丙苯	3.3	85
21	2,3-dimethylbutane 2,3-二甲基丁烷	4.1	61	52	a-pinene α -蒎烯	4.5	54
22	2-methylpentane 2-甲基戊烷	5.9	78	53	1,3,5-trimethylbenzene 1,3,5-三甲苯	4.2	45
23	3-methylpentane 3-甲基戊烷	6.2	72	54	β -pinene β -蒎烯	6.9	48
24	isoprene 异戊二烯	4.4	65	55	1,2,4-trimethylbenzene 1,2,4-三甲苯	4.2	45
25	4-m-1-pentene 4-甲-1-戊烯	1.9	93		均值	8.5	76
26	2-m-1-pentene 2-甲-1-戊烯	1.7	98				
27	n-hexane 正己烷	5.9	92				
28	t-2-hexene 反-2-己烯	4.9	62				
29	cis-2-hexene 顺-2-己烯	3.9	72				
30	methylcyclopentane 甲基环戊烷	6.0	92				
31	2,4-dimethylpentane 2,4-二甲基戊烷	4.4	49				

注:序号是按照出峰的先后排序,其中“1~26”从PLOT柱流出,由FID1检测;“27~55”从BP1柱流出,由FID2检测。

表2分别列出每次观测烷烃、烯烃、芳香烃、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、BTEX和TVHCs的平均浓度。可见,北京地区TVHCs的平均浓度高达 $364.3 \pm 99.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$,烷、烯、芳香烃的平均浓度分别为 $152.0 \pm 41.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $81.1 \pm 37.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $130.8 \pm 35.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$,分别占总烃的42%,22%和36%。在芳香烃中,BTEX的平均浓度为 $120.3 \pm 32.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$,占总芳香烃的比例高达78%。可见,北京地区烯烃和BTEX所占比例明显偏高。因此,其化学活性和毒性较强,更容易产生城市大气的光化学污染和对人类健康的危害^[1]。

从分子大小的分布看,C2,C3,C10的组分最少,各检出2个组分。C6组分最多,共检

表 2 VHCs 中烷、烯、芳香烃及 BTEX 的平均浓度

 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	I (6)	II (32)	III (23)	IV (46)	V (6)	平均浓度
烷 烃	182.5	206.9	150.5	88.4	132.0	152.0 ± 41.8
烯 烃	71.9	146.0	93.5	56.5	36.9	81.1 ± 37.5
芳香烃	94.5	194.3	120.0	104.3	141.0	130.8 ± 35.4
苯 (B)	20.5	47.1	32.8	21.1	32.2	30.7 ± 9.7
甲苯 (T)	28.5	60.0	39.6	26.0	21.1	34.4 ± 14.2
乙苯 (E)	5.3	12.2	8.0	10.8	11.4	9.5 ± 2.5
二甲苯 (X)	17.8	40.4	24.1	12.8	42.0	27.4 ± 11.8
BTEX	70.1	159.7	104.5	70.7	106.6	102.3 ± 32.7
TVOCs	349.0	546.9	363.6	251.8	309.8	364.3 ± 99.3

注:括号中为样本数。

出 12 个组分。其次是 C5, C8, C7, C4, C9, 分别检出 10, 9, 7, 6, 5 个组分。从分子中含碳原子数相同的 VHCs 总浓度的平均值(表 3)看, C6 ~ C8 浓度最高, 为 57.8 ~ 60.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。其次是 C2, 为 52.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。C10 浓度最低, 只有 11.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。单组分平均浓度 C2 最高, 其次是 C3。

表 3 分子中含碳原子数相同的 TVHCs 的平均浓度

 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

含碳原子数	I	II	III	IV	V	平均浓度
C2	54.3	81.4	58.4	28.5	38.1	52.1 ± 18.1
C3	47.1	44.9	36.9	16.9	34.3	36.0 ± 10.8
C4	36.1	51.0	29.9	17.5	22.3	31.4 ± 11.8
C5	40.5	45.3	41.4	17.8	12.4	31.5 ± 13.6
C6	46.9	107.5	43.6	42.5	59.3	60.0 ± 24.5
C7	49.9	97.6	63.9	45.1	32.3	57.8 ± 22.4
C8	41.5	86.4	57.1	53.5	57.3	59.1 ± 14.8
C9	15.0	28.1	8.3	26.4	28.8	21.3 ± 8.3
C10	17.8	4.9	3.1	5.6	25.4	11.4 ± 8.8

2.2 时空变化

2.2.1 日变化

秋冬季采样时间相同, 每日 4 次, 分别为 08:00(北京时, 下同), 10:00, 14:00, 16:00。夏季为每日 3 次, 分别为 07:00, 12:00, 17:00。结果表明, 北京地区 VHCs 浓度存在明显日变化。在 28 天完整的观测数据中, 平均日变化为 317.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 最大日变化为 462.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 最小日变化为 16.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。日变化归纳起来有三种类型(图 1)。第一类早晨 07:00 和 08:00 浓度最高, 之后浓度递减, 傍晚或夜间最低, 此类变化类似稀释过程, 约占 30%。第二类早晨浓度最低, 之后浓度递增, 傍晚或夜间浓度最高, 此类变化类似累积过程, 约占 25%。第三类最大浓度出现在 10:00 左右, 午后浓度递减, 有时傍晚出现次高, 与交通流量变化呈正相关, 此类约占 45%。各种类型均与当日的气象条件关系甚密, 第一类在风速大、地面大气层结不稳定时出现。相反, 第二类出现在风速小、地面大气层结稳定, 特别是有逆温存在时。第三类一般出现在中性天气条件下。从历次观测的平均日变化看, IV、V 为第一种类型, II 为第二种类型, I, III 为第三种类型。

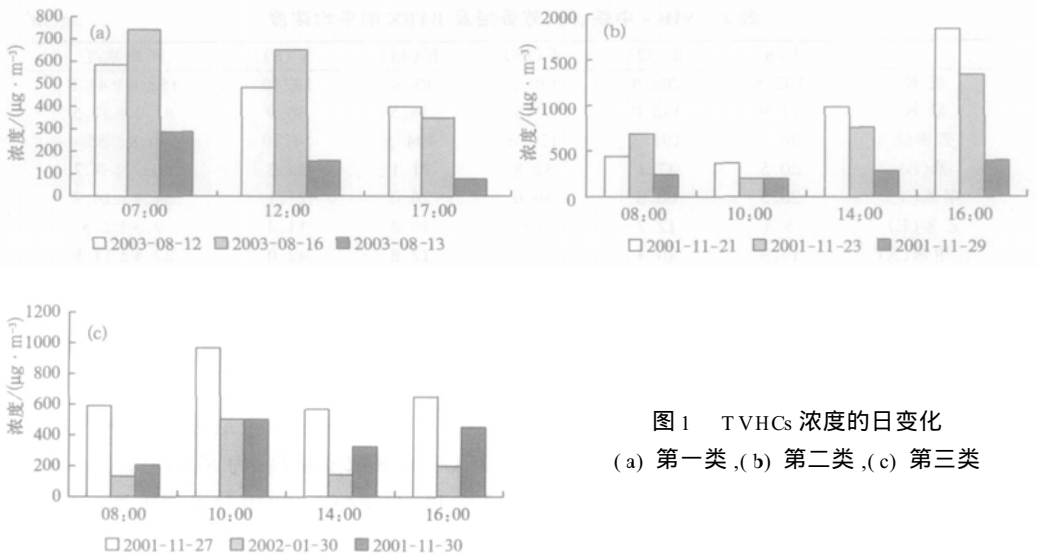


图1 TVHCs浓度的日变化
(a) 第一类, (b) 第二类, (c) 第三类

2.2.2 季节性变化

在I ~ V次观测中,涵盖了秋、冬、夏3个季节。I (V)、II为秋季,III为冬季,IV为夏季,其平均浓度分别为 $401.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $363.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $251.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。可见秋季最高,夏季最低。除源强外,北京秋季地面大气层结比较稳定,并容易形成逆温,不利于近地层污染物扩散,是造成北京秋季污染较重的重要原因。第III次观测有意选在春节期间,由于春节长假,交通排放源相对较弱,期间又赶上冷空气过境,故浓度相对不高。第IV次观测正值盛夏,虽然气温高,会加大机动车燃料的挥发,但因为夏季大气中OH自由基浓度最高,阳光辐射最强,故VHCs汇也最强^[1,19]。另外,北京每年11月15日至第二年3月15日为采暖季,II、III次观测在采暖季,其平均浓度为 $455.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。I (V)、IV次观测在非采暖季,其平均浓度为 $303.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。采暖季比非采暖季高约30%。从不同季节VHCs基本组成特征分析历次观测烷、烯、芳香烃各占总烃的百分比。秋、冬季VHCs组成相近,烷烃占40%~45%,烯烃占24%~26%,芳香烃占32%~33%。而夏季烷烃占35%,明显偏低,芳香烃占42%,明显偏高。表明秋、冬季源结构相近。图2给出历次观测分子大小不同的VHCs的分布特征。秋(I、II)、冬(III)季分布有相似之处,C2~C7占总烃的80%,其中I、III更加接近,差别仅在于C4偏低,C5偏高。夏季(IV)C2~C5占30%,明显偏低,而C6~C8占60%,明显偏高。

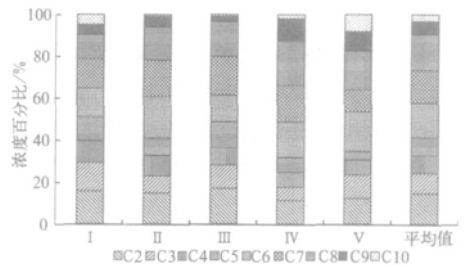


图2 分子大小不同的VHCs的变化

2.2.3 VHCs 的空间变化

虽然仅从 I、V 两次同步观测的结果,而得出城区和郊区的 VHCs 变化差异具有较大的局限性,但是从中还是能看到明显的区别和有益的结果。首先,城区和郊区的 TVHCs 的平均浓度分别为 $349.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $309.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$,城区偏高 10%。其次,VHCs 组成特征差异明显,烷、烯烃类占的比例城区偏大,芳香烃类占的比例郊区偏高。轻分子烃($\text{C}_2 \sim \text{C}_5$)城区占的比例高,重分子烃类郊区占的比例高。图 3 为 BTEX 浓度分布,由图可见,城区 BTEX 浓度分布特征都相似。其中甲苯浓度最高,其次是苯、二甲苯,乙苯浓度最低,具有典型的机动车尾气排放特征。而郊区明显不同,二甲苯浓度最高,苯浓度高于甲苯。表明城区和郊区的污染源不同,可能与郊区柴油机相对较多有关,苯还有机动车尾气以外的污染源存在。

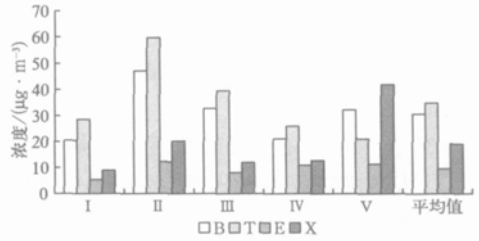


图 3 苯系物(BTEX)平均浓度的变化特征

2.3 与国内外观测结果的比较

国内开展 VOCs 观测较为集中的地区主要有北京和珠江三角洲地区。采样和样品分析方法不尽相同,其中样品富集一般采用固体吸附或冷冻捕集法,样品分析用毛细柱 GC/MS(FID)法。据报道^[11,14,15],1996 年 7 月,广州市大气中主要挥发烃类总含量为 $237.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。1998 年 9 月至 2001 年 4 月,珠江三角洲 NMHC 的平均浓度范围为 $(20 \sim 910) \times 10^{-9}\text{C}$,平均浓度达 $360 \times 10^{-9}\text{C}$ 。江门为 $270 \times 10^{-9}\text{C}$,深圳为 $350 \times 10^{-9}\text{C}$,东莞为 $460 \times 10^{-9}\text{C}$ 。2002 年 11 月至 2003 年 4 月,北京东四地区 VOCs 浓度为 $244.5 \pm 7.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。2003 年台湾 VOCs 浓度为 $547.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。单环芳香烃所占芳香烃的比例较高,毒性强而最引人注目^[11],特别是通常被简称为苯系物的 BTEX。表 4 列出了国内外部分城市的 BTEX 浓度。由表 4 可见,我国广州和北京的 BTEX 浓度是相对较高的。但与 1998 年相比,2001~2003 年北京大气中 BTEX 浓度降低了约 30%,空气质量有明显改善。另据国外有关 VHCs 观测结果的报道^[24],悉尼(1982 年)为 $279.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$,亚特兰大(1991 年)为 $332.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$,大坂(1993 年)为 $501.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。可见,本文获得的北京 2001~2003 年 VHCs 浓度与国外 20 世纪 80~90 年代相当。

表 4 与国内外著名大城市苯系物(BTEX)浓度的比较

城市名	年份	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m,p Xylene	o Xylene	T-BTEX
北京 [*]	1998	35	46	10	37	23	151
广州 ^[11]	1996	33.8	62.0	15.6	38.1	18.2	167.7
洛杉矶 ^[20]	1987	21	48	11	9	22	111
伦敦 ^[21]	1986	31	56	4.2	5.9	13	110.1
蒙特利尔 ^[22]	1998	3.8	14	3.8	3.6	11	36.2
澳门 ^[23]	1998	6.3	34.9	5.5	8.9	3.9	57.2
北京(本文)	2001~2003	30.8	35.0	8.4	20.6	9.4	104.2

注:北京^{*}的数据从文献[1]图中折算而得,曾于 1999 年第 1 季度测得 BTEX 浓度约为 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$,是 1998 年的 2.7 倍。1999~2002 年^[13]为 $(36.8 \sim 224.8) \times 10^{-9}\text{C}$ 。

3 结 论

(1) 从 2001 年 9 月到 2003 年 8 月观测期间,北京地区大气中 TVHCs 的平均浓度高达 $364.3 \pm 99.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在共计 113 次有效观测中,有 13 次超过 TVOCs 室内空气质量国家标准($0.6 \text{ mg}/\text{m}^3$),表明其污染是比较严重的。

(2) 从时空分布上看,TVHCs 的平均浓度郊区比城区低约 10%。在 4 次观测所涵盖的 3 个季节中,秋季最高,其次是冬季,夏季最低,夏季仅为秋季的 60%。采暖季比非采暖高出约 30%。

(3) 从 VHCs 的成分组成看,烷、烯、芳香烃所占的比例分别为 42%,22%,36%,其中,9 月市内烷烃高达 52%,郊区为 43%,市内烯烃为 21%,郊区仅有 12%。从 BTEX 组成特征看,城区大气中 VHCs 是较为典型的机动车尾气污染,郊区苯似乎有尾气以外的来源。BTEX 在芳香烃中所占比例均值为 78%,其中,夏季所占比例明显偏低,仅有 66.4%。

(4) 从浓度日变化可见,除排放源外,影响北京地区大气中 VHCs 浓度的最重要因素是天气条件。

参 考 文 献

- 1 王跃思,周立,王明星,等.北京大气中可形成气溶胶的有机物—现状与变化规律的研究.气候与环境研究,2000,5(1):13~19.
- 2 Read R, Read C. Breathing can be hazardous to your health. *New Scientist*,1991,23(2):34~37.
- 3 Shinji Saito,Ippei Nagao,Hiroshi Tanaka. Relationship of NO_x and NMHC to photochemical O_3 production in a coastal and metropolitan areas of Japan. *Atmos Environ*,2002,36:1277~1286.
- 4 Broderick B M, Marnane I S. A comparison of the C2-C9 hydrocarbon compositions of vehicle fuels and urban air in Dublin, Ireland. *Atmos Environ*,2002,36:975~986.
- 5 Duffy B L, Nelso P E. Non methane exhaust composition in the Sydney Harbour Tunnel:a focus on benzene and 1,3-butadiene. *Atmos Environ*,1996,30:2759~2786.
- 6 Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO. *Atmos Environ*,2000,34:2063~2101.
- 7 Haagen-Smit A J, Fox M M. Photochemical ozone formation with hydrocarbon and automobile exhaust. *J of air pollution control association*, 1954,4:105~109.
- 8 Brasseur G P, Chartfield R B. The Fate of Biogenic Trace Gases in the Atmosphere. In: Sharkey T D, et al.ed. Trace Gas Emissions by Plants, London:Academic Press, 1991. 1~27.
- 9 Sturges W T. New direction: VOCs and biosphere-atmosphere feedbacks. *Atmos Environ*,2001,35:189~191.
- 10 Fehsenfeld F, Calvert J, Fall R, et al. Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Global Biogeochemical Cycles*, 1992,6:389~430.
- 11 王新明,傅家谟,盛国英,等.广州街道空气中挥发性烃类特征和来源分析.环境科学,1999,20(5):30~34.
- 12 盛国英,傅家谟,成玉,等.粤港澳地区大气中有机污染物初步研究.环境科学,1999,20(4):6~11.
- 13 徐新,王跃思,刘广仁,等.北京大气中 BTEX 的观测分析与研究.环境科学,2004,25(3):14~18.
- 14 王伯光,张远航,邵敏.珠江三角洲大气环境 VOCs 的时空分布特征.环境科学,2004,25(增刊):7~15.
- 15 张靖,邵敏,苏芳.北京市大气中挥发性有机物的组成特征.环境科学研究,2004,17(5):1~5.

- 16 徐东群,崔九思,韩克勤,等.活性碳纤维吸附/热解吸/毛细管气相色谱法测定低浓度 VOCs 的方法.环境化学,1999,18(6):566~572.
- 17 Boissard C, Cao X L, Juan C Y, et al. Seasonal variation in VOC emission rates from gorse(*Ulex europaeus*). *Atmospheric Environ*, 2001, 35:917~927.
- 18 王木林,程红兵,孟昭阳,等.二维毛细柱气相色谱法测定大气中挥发性烃类.色谱,2002,20(2):172~177.
- 19 周秀骥主编.长江三角洲低层大气与生态系统相互作用研究.北京:气象出版社,2004.103~130.
- 20 Harkov R, Kebbekus B, Bozzelli J W. In toxic air pollution. Lioy P, Daisey J, ed. Publishers Inc: Chelsea MI, 1987. 69~90.
- 21 Finlayson-Pitts B J, Pitts J N. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- 22 Baldasano J M, Delgado R, Calbo J. Applying receptor models to analyze urban/suburban VOCs air quality in Martorell (Spain). *Environ Sci Technol*, 1998, 32:405~412.
- 23 陈才,张干,王新明,等.澳门塔石球场小区大气挥发性有机物研究.环境科学研究,2001,14(2):4~10.
- 24 Hsieh Chur chin, Tsai Jiun-horng. VOC concentration characteristics in Southern Taiwan. *Chemosphere*, 2002, 50:545~556.

THE PRELIMINARY STUDY ON MEASURED RESULTS OF AMBIENT VHCs IN BEIJING AREAS

Wang Mulin Cheng Hongbing Ding Guoan

(Key Laboratory for Atmospheric Chemistry, Center for Atmosphere Watch and Services,
Chinese Academy of Meteorological Sciences, CMA, Beijing 100081)

Abstract

The variation of atmospheric concentration of C₂~C₁₀ volatile hydrocarbon compounds (VHCs) is measured out in Beijing areas using Tenax TA and Carbosieve sorption-thermodesorption-capillary gas chromatography. 113 samples are collected during the period of September 2001 to August 2003. 55 VHCs species are detected including 26 alkanes, 19 alkenes and 10 aromatics. The average mass concentration of VHCs is $364.3 \pm 99.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The seasonal peak value is $546.9 \pm 353.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ which appears in autumn. The valley value appears in summer which is $251.8 \pm 152.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The VHCs average concentration is 30% in the heating season more than that in the non-heating season. The average concentration in the urban area is 10% higher than that in the suburbs. There are the significant daily variations of VHCs in Beijing. Results show that the polluted levels of ambient air depended mainly on the vehicle emissions and the meteorological conditions.

Key words: Thermal desorption Capillary gas chromatography Volatile hydrocarbon compounds Special and temporal distribution