

广州及其周边地区非甲烷低分子碳氢化合物的初步研究

旷远文, 温达志, 周国逸, 李志安

(中国科学院华南植物研究所, 广东 广州 510650)

摘要: 采用室外现场采样及室内分析方法, 研究了广州及其周边地区非甲烷小分子碳氢化合物的组成及浓度。结果发现: (1) 4 个采样点中, 大气中被监测的饱和烷烃总浓度顺序为白云山 > 流溪河 > 鼎湖山 > 鹤山, 其主要成分是乙烷和丙烷, 二者在总饱和烃中占的百分数分别是 71% (鼎湖山) > 78% (鹤山) > 52% (白云山) 和 67% (流溪河); (2) 不饱和烃中, 4 个采样点 1, 3 - 丁二烯的浓度远低于其他 3 种不饱和烷烃, 其在不饱和烷烃中所占的比例分别是 1.49% (鼎湖山) > 1.45% (白云山) > 1.51% (流溪河) 和 0.99% (鹤山), 4 个样点的乙炔浓度都非常高, 其浓度接近甚至超过乙烯浓度; (3) 除鼎湖山外, 鹤山、白云山和流溪河采样点上的甲苯浓度明显高于其他芳香烃, 浓度顺序为甲苯 > 苯 > (间 + 对) 二甲苯 > 乙苯 > 邻二甲苯, 苯和甲苯占苯系物总浓度的百分比分别为 82.7% (鼎湖山) > 97.9% (鹤山) > 78.6% (白云山) 和 63.8% (流溪河), 是低分子苯系物的主要贡献成分。

关键词: 广州及周边地区; 低分子非甲烷碳氢化合物; 种类; 浓度

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1672 - 2043(2003)05 - 0570 - 04

Light Atmospheric Nonmethane Hydrocarbons at Areas Around Guangzhou, China

KUANG Yuan-wen, WEN Da-zhi, ZHOU Guo-yi, LI Zhi-an

(South China Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The composition and concentrations of light atmospheric nonmethane hydrocarbons (NMHC) of four selected sites around Guangzhou were revealed in this paper. The results were summarized as follows: (1) The main components of saturated hydrocarbons were ethane and propane, accounted for 52% (Baiyunshan) to 78% (Heshan) of the total detected hydrocarbons. The total concentration of all saturated hydrocarbons ranked as Baiyunshan > Liuxihe > Dinghushan > Heshan. (2) The concentration of 1, 3 - butadiene, only 1.49% of the total at Dinghushan, 1.45% at Baiyunshan, 0.99% at Heshan, 1.51% at Liuxihe, was much lower than that of any other unsaturated hydrocarbons. Acetylene showed highest concentration at four sites, which was approximately equal to, even higher than ethane among the unsaturated hydrocarbons; (3) The concentration of toluene was the highest among the BTEX group at all sampling sites except Dinghushan and showed a common pattern toluene > benzene > m + p Xylenes > ethylbenzene > o - Xylene in terms of concentration. Among BTEX at the four sampling sites, benzene and toluene were the major components indicated by their percentage of the total, 82.7% at Dinghushan, 97.9% at Heshan, 78.6% at Baiyunshan, and 63.8% at Liuxihe, implying that these two species play the most important role among BTEX at these areas around Guangzhou.

Keywords: Guangzhou and areas nearby; light NMHC; inventory; concentration

大气碳氢化合物有两个来源: 一是来自人为活动, 一是来自天然。有研究表明, 全球由人为活动引起的碳氢化合物年排放量为 2.7×10^7 t, 而地球上森林植被等排放到大气中的碳氢化合物却高达 1.75×10^8

t^[1]。大气碳氢化合物对全球碳循环和酸雨的形成起着十分重要的作用, 其中的某些成分如芳香族化合物对人体健康具有巨大的危害性。对天然源碳氢化合物的研究已引起了各国科学家的注意^[2, 3], 我国在这方面的工作也已开始^[4-8]。但对碳氢化合物的研究多限制在高分子多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons PHAs) 上^[9, 10], 对低分子低碳原子数 (8 个或 8 个以下) 非甲烷碳氢化合物 (Nonmethane Hydrocarbons NMHC) 的研究较少。NMHC 包括饱和烃、不饱和烃和

收稿日期: 2002 - 11 - 03

基金项目: 广东省环保局项目 (2000010, 200009), 国家自然科学基金 (30170191), 广东省自然科学基金项目 (990762)

作者简介: 旷远文 (1973—) 男, 江西省吉安人, 硕士生, 从事森林生态和环境生态研究。

联系人: 温达志

苯系物 (BTEX) 等, 是 O_3 光化学形成的重要前体物。20 世纪 90 年代以来, 国内外学者对 NMHC 已进行了许多研究工作^[5, 6, 11~15]。改革开放 20 多年来, 广州市的机动车辆也在迅速增加。统计表明, 目前广州市拥有机动车辆数已达 130 万辆, 尾气排放使广州及其周边地区大气质量受到一定程度的影响。对广州及其周边地区大气质量的研究已引起重视, 但多侧重在分子碳氢化合物上^[8, 16, 17]。本文测定了广州及其周边地区大气中低分子 NMHC 组成及其浓度, 并与国内其他地方的相关研究结果进行了比较。

1 样品的采集

本研究选择大都市广州城郊的白云山、肇庆鼎湖山自然保护区、鹤山和从化流溪河为大气采样点, 位于北纬 $22^{\circ}41' \sim 23^{\circ}10'$, 东经 $112^{\circ}32' \sim 113^{\circ}10'$ 南亚热带季风气候区内。各采样点年均温度和年均降雨量十分类似, 干湿季明显, 但在受城市污染的影响以及植被类型和覆盖程度等方面存在着较大的差异。

所有样本尽量远离污染源, 主干道用钢管采集,

表 1 各采样点低分子 NMHC 组成和浓度 ($\mu\text{L} \cdot \text{m}^{-3}$)

Table 1 The composition and concentration of light NMHC at 4 sampling sites ($\mu\text{L} \cdot \text{m}^{-3}$)

项目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	乙烯	丙烯	1, 3 - 丁二烯	乙炔	乙烷	丙烷	异丁烷	正丁烷	异戊烷	正戊烷	正庚烷	苯	甲苯	乙苯	间对 - 二甲苯	邻 - 二甲苯
鼎湖山	1.47	0.42	0.06	2.07	2.33	0.57	0.25	0.36	0.42	0.14	0.05	0.61	0.44	0.05	0.09	0.08
鹤山	0.92	0.28	0.02	0.8	1.36	0.18	0.05	0.11	0.08	0.09	0.10	0.36	5.43	0.04	0.06	0.02
白云山	2.23	0.63	0.09	3.23	1.20	1.69	0.61	0.99	0.68	0.28	0.20	1.55	3.29	0.36	0.70	0.26
流溪河	1.89	0.61	0.07	1.83	1.98	0.66	0.21	0.42	0.36	0.19	0.11	0.43	1.05	0.20	0.47	0.47

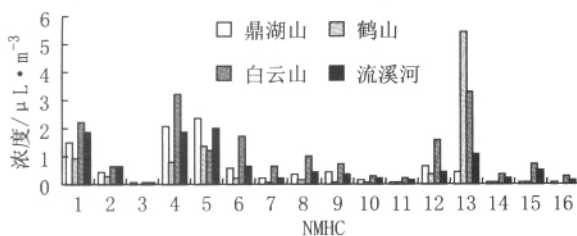


图 1 4 个采样点低分子非甲烷碳氢化合物组成和浓度
Figure 1 The composition and concentrations of light NMHC at 4 sampling sites

除鹤山的甲苯外, 白云山各类 NMHC 单个含量和总浓度均高于鼎湖山、鹤山和流溪河 NMHC 浓度, 特别是毒害性较高的苯系物 (BTEX), 白云山 BTEX 总浓度分别是鼎湖山和流溪河的 4.8 和 2.5 倍。鼎湖山 BTEX 总浓度比另外 3 个地方都低。

2.2 不饱和烃分析

对图 2 比较发现, 1, 3 - 二烯烃的浓度远低于其它 3 种不饱和烷烃, 其在不饱和烷烃中所占的比例分

用于低碳数低分子 NMHC 的分析和确定。过滤气泵采集气体样本, 之后用气相色谱仪和高效液相色谱仪进行分析。采样过程见 Hanssen et al.^[18] 的报道, 所得数据能和相关研究结果进行比较。

2 结果

2.1 总体特征评价

检测到的碳氢化合物组成及浓度见表 1。比较 4 个采样点碳氢化合物的浓度 (图 1), 可看出碳氢化合物中不饱和化合物如乙烯、丙烯的浓度比其它 NMHC 浓度要高。鼎湖山、白云山和流溪河 3 个地方不饱和烃及饱和烃的浓度均高于鹤山。在不饱和烷烃中, 4 个地方的共同特征是乙炔 > 乙烯 > 丙烯 > 1, 3 - 丁二烯, 乙烯浓度大小顺序为: 白云山 > 流溪河 > 鼎湖山 > 鹤山。相对于饱和烃而言, 鹤山、流溪河与鼎湖山的变化情景相似, 即乙烷和丙烷浓度比较高, 且乙烷 > 丙烷, 但鹤山饱和烷烃除乙烷显著高外, 其他饱和烷烃的浓度趋于相同水平。白云山例外, 丙烷 > 乙烷, 且其余 15 种 NMHC 浓度均高于鼎湖山、鹤山和流溪河。

别是: 鼎湖山 1.49%, 鹤山 0.99%, 白云山 1.45%, 流溪河 1.51%, 表明二烯烃主要来源于树木的天然排放, 印证了白郁华等人^[4] 的研究结果。4 个样点的乙炔浓度都非常高, 浓度甚至超过乙烯浓度, 表明广州地区存在大量的乙炔排放源。这种现象应该引起注意, 因为乙炔化学性质非常活泼, 很容易和其他物质发生反应生成其他有毒物质, 加剧大气污染。除乙炔外, 4 个样点都呈现出乙烯 > 丙烯 > 1, 3 - 丁二烯, 相对而言, 鼎湖山和鹤山的不饱和烃总量和单个浓度都比白云山和流溪河低。

2.3 饱和烷烃分析

从总浓度来看, 4 个样点中白云山的浓度最大, 明显高于鼎湖山、鹤山和流溪河, 其大小顺序为白云山 > 流溪河 > 鼎湖山 > 鹤山。检测到的 7 种饱和烃中 (图 3), 主要组分是乙烷和丙烷, 二者在总饱和烃中占的百分数分别是: 鼎湖山 71%, 鹤山 78%, 白云山 52%, 流溪河 67%, 乙烷浓度大小顺序为: 鼎湖山 >

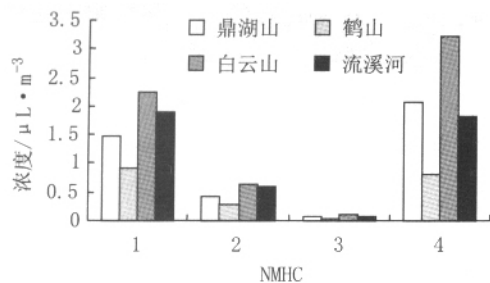


图2 4个采样点低分子NMHC不饱和烃组成及浓度

Figure 2 The composition and concentrations of unsaturated NMHC at 4 sampling sites

流溪河> 鹤山> 白云山。白云山其他饱和烃的浓度比鼎湖山、鹤山、流溪河都高,鹤山饱和烃中绝大部分是乙烷,占到近70%,其余烷烃浓度居于相似的水平。从中还可发现,饱和烃浓度随着碳原子数的增加有下降的趋势。除白云山,其余3处的共同特征是乙烷>丙烷,白云山丙烷>乙烷,其可能原因是附近存在广州机场,这种反常现象是否由飞机燃料的燃烧造成的,还有待研究。

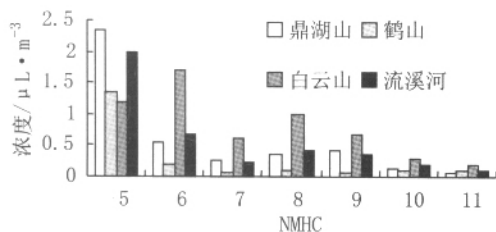


图3 4个采样点低分子NMHC饱和烃组成及浓度

Figure 3 The composition and concentrations of saturated hydrocarbons NMHC at 4 sampling sites

2.4 苯系物分析

由图4可见,除鼎湖山外,其他3个地方甲苯的浓度明显高于其他芳香烃,白云山和鹤山特别突出,鹤山的含量最高,分别是苯、乙苯、间对-二甲苯和邻-二甲苯的15.8倍、135.7倍、9.05倍、271.5倍。鼎湖山甲苯浓度最低,分别是鹤山、白云山和流溪河甲苯的8.1%、13.4%和41.9%,但鼎湖山芳香烃中苯的浓度最高。鹤山、白云山和流溪河的共同特征是甲苯>苯>间对-二甲苯>乙苯>邻-二甲苯。4个地方苯和甲苯所占苯系物的百分率最大,分别是:鼎湖山82.7%,鹤山97.9%,白云山78.6%,流溪河

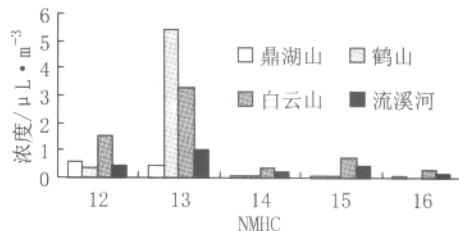


图4 4个采样点低分子NMHC苯系物组成及浓度

Figure 4 The composition and concentrations of BTEX NMHC at 4 sampling sites

63.8%,表明在低分子苯系物中其主要成分是甲苯和苯。

3 讨论

直接测定大气中的低分子碳氢化合物可以衡量大气的质量。某些挥发性碳氢化合物,如苯、甲苯、乙苯、二甲苯等对表征空气质量,特别是对模拟光化学氧化物形成的背景值有很大用处,能反映出光化学过程和 O_3 形成的潜在可能性^[19]。已有研究表明,大气中低分子烷烃的含量与机动车辆尾气排放、树木燃烧、天然气、地热蒸汽等诸多因素有关^[20]。鼎湖山、白云山和流溪河不饱和烃中,乙炔的浓度显著高于乙烯、丙烯和1,3-丁二烯,很可能是附近存在着大量的排放源;但鼎湖山、鹤山和流溪河乙烷浓度大于丙烷浓度,表明有可能是做饭时使用了天然气所产生的影响。白云山丙烷大于乙烷,其原因是否因为飞机燃料的使用,还有待于进一步探讨。与白建辉等人的研究结果(表2)比较发现,鼎湖山非甲烷碳氢化合物的结果与本实验基本一致:即鼎湖山非甲烷碳氢化合物的主要来源是森林的排放。白云山烷烃值均明显高于鼎湖山、鹤山和流溪河,这与白云山地处广州市郊关系密切。因为已有研究表明,城市街道机动车排出的碳氢化合物成分主要是非甲烷烃,占总烃的62%~92%^[21]。

一般认为苯系物BTEX(包括苯、乙苯、邻-二甲苯、甲苯、对+间-二甲苯、苯乙烯等)主要与人为污染有关,如机动车辆的排放、溶剂的使用、化学制品、森林大火、燃料燃烧等。BTEX具有两种分布形式,一种是苯的含量大于甲苯的含量,另一种是甲苯的含量

表2 鼎湖山NMHC比较($\mu L \cdot m^{-3}$)

Table 2 The composition and concentrations of NMHC at DingHuShan ($\mu L \cdot m^{-3}$)

项目	乙烷	丙烷	间对-二甲苯	异戊烷	正戊烷	乙烯	丙烯	乙炔	苯	甲苯	乙苯	邻-二甲苯
本研究	2.33	0.57	0.09	0.42	0.14	1.47	0.42	2.07	0.61	0.44	0.05	0.08
白建辉等 ^[6]	1.27	2.66	0.06	0.82	0.17	1.41	0.41	0.88	0.87	0.6	0.03	0.05

大于苯的含量,在绝大多数情况下 BTEX 的分布属于后一种。根据已有的研究发现,机动车尾气来源的 BTEX 分布具有第一种分布特征^[22, 23]。白云山、鹤山和流溪河苯系物中的甲苯含量都高于苯的含量,说明其来源主要不是机动车辆的尾气排放,而是另有其它排放源。Zimmerman 等人^[24]的结果中也是甲苯浓度远大于苯,广州的结果也是如此^[16]。鼎湖山苯浓度大于甲苯,符合 BTEX 第一种分布特征,表明鼎湖山芳烃的来源主要是汽车尾气的排放。表 3 给出了不同地方 BTEX 的浓度,可以看出城区 BTEX 的含量远远高于

表 3 各地苯系物浓度比较 ($\mu\text{L} \cdot \text{m}^{-3}$)Table 3 The comparison of concentrations of BTEX species measured at different sites ($\mu\text{L} \cdot \text{m}^{-3}$)

项目	苯	甲苯	乙苯	间+对-二甲苯	邻-二甲苯
鼎湖山	0.61	0.44	0.05	0.09	0.08
鹤山	0.36	5.43	0.04	0.06	0.02
白云山	1.55	3.29	0.36	0.07	0.26
流溪河	0.43	1.05	0.20	0.47	0.17
南海市	32.00	21.82	2.75	9.52	1.84
广州市	10 410.40	17 722.00	4 171.60	8 763.00	4 186.00

注:南海市和广州市资料根据文献 [16] [17] 按 ppm 与 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 换算关系^[25]转换得到。

非城区。这表明苯、甲苯、二甲苯等苯系物 BTEX 的浓度能表征城市机动车辆尾气及其它来源的排放。

4 个采样点饱和烃和不饱和烃的总量都大致相当,但其来源可能不同。白云山距城区较近,空气污染严重,其烷烃可能大部分来自汽车尾气的排放,而鼎湖山、鹤山和流溪河则可能来源于植物的排放。研究表明天然源碳氢化合物排放对广州地区的臭氧浓度起着重要作用,当天然源碳氢化合物排放为零时, O_3 浓度减少 51%;人为源碳氢化合物排放为零时, O_3 平均浓度减少 34.4%^[8]。当空气中的碳氢化合物总量达到 $500 \times 10^{-6} \sim 600 \times 10^{-6}$ 时,会影响人体健康,有些烃类严重危害人体健康。具有致癌作用^[26]。某些碳氢化合物在大气中滞留的时间各不相同,滞留时间越短,它对空气质量的影响便越小。这些信息对评价广州及其周围地区空气质量是很有价值的。

参考文献:

[1] Rasmussen R A and Went F W. What do hydrocarbons from trees contribute to air pollution[J]. *Air Pollution Control Assoc*, 1972, 22 (7): 537 - 543.

[2] Anastasi C L Hopkinson and Simpson V J. Natural hydrocarbon emission in the United Kingdom[J]. *Atmospheric Environment*, 1991, 25A(7): 1403 - 1408.

[3] Clement B, Riba M L, Leduc R, et al. Concentration of monoterpene in

a maple forest in Quebec[J]. *Atmospheric Environment*, 1990, 24A (9): 2513 - 2516.

[4] 白郁华, 李金龙, 张宝祥, 等. 北京地区树木植被排放碳氢化合物的定性监测[J]. *环境科学研究*, 1994, 7(2): 49 - 54.

[5] 白建辉, 王明星, John Graham, 等. 亚热带森林非碳氢化合物的研究 I. 季节变化[J]. *气候与环境研究*, 2001, 6(3): 286 - 293.

[6] 白建辉, 王明星. 亚热带森林非碳氢化合物的研究 II. 日变化[J]. *气候与环境研究*, 2001, 6(4): 456 - 466.

[7] 祁士华, 盛国英, 叶兆贤, 等. 珠江三角洲地区大气气溶胶中有机污染物背景研究[J]. *中国环境科学*, 2000, 20(3): 225 - 228.

[8] 彭立新, 唐孝炎, 白郁华, 等. 天然源排放碳氢化合物对广州地区光化学污染的影响[J]. *中国环境科学*, 2000, 20(2): 132 - 135.

[9] 祁士华, 盛国英, 傅家谟, 等. 不同高程气溶胶中多环芳烃分布研究[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(3): 308 - 311.

[10] 成玉, 盛国英, 傅家谟, 等. 大气气溶胶中多环芳烃的定量分析[J]. *环境化学*, 1996, 15(4): 360 - 365.

[11] 赵美萍, 邵敏, 等. 我国几种典型树种非甲烷烃类的排放特征[J]. *环境化学*, 1996, 15(1): 69 - 75.

[12] Fehsenfeld, et al. Emission of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry[J]. *Global Biogeochem Cycles*, 1992, 6: 389 - 430.

[13] Gong Q, et al. Measurement and analysis of C2 - C10 hydrocarbons at White face Mountain, New York[J]. *J Geophys Res*, 1997, 102: 28059 - 28069.

[14] Guenther A B, et al. Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analysis[J]. *J Geophys Res*, 1993, 98: 1209 - 1217.

[15] Jobson B T, et al. Seasonal trends of isoprene, C2 - C5 alkanes, and acetylene at a remote boreal site in Canada[J]. *J Geophys Res*, 1994, 99: 1589 - 1599.

[16] 王新民, 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[J]. *环境科学*, 1999, 20(6): 30 - 34.

[17] 简颖涛, 陈才, 叶兆贤, 等. 广佛公路(盐布段)两侧挥发性有机物(VOC)污染研究[J]. *中国环境监测*, 2001, 17(1): 11 - 14.

[18] Hanssen J E, Schaugh J Semb A. Sampling and chemical analysis. EMEP/CCC - Report 1/95. revised 1996. Norwegian Institute for Air Research, Kjeller Norway (0 - 7726).

[19] Espen Lydersen, Valter Angell, Odd Eilertsen, et al. Planing of an Integrated Acidification Study and Survey on Acid Rain Impacts in China: Final Report[R]. NIVA REPO.

[20] Graedel T E, Donald T Hawkings, Claxton L D. Atmospheric chemical compounds[M]. Academic press. Inc., Harcourt Brace Jovanovich. Publishet, 1986.

[21] 邓顺熙, 赵剑强, 成平. 城市道路机动车排放总烃与非甲烷烃的关系[J]. *交通环保*, 1999, 20(6): 12 - 14.

[22] Michiel, Roemer, Peter Bultjes, et al. C2 - C5 hydrocarbon measurements in the Netherlands 1981 - 1991[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 3579 - 3595.

[23] Moussiopoulos N, Sabm P, Kessler Ch. Numerical simulation of photochemical smog formation in the Athens, Greece - a case study[J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29: 3619 - 3632.

[24] Zimmerman P, Greenberg J and Westberg C. Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon boundary layer[J]. *J Geophys Res*, 1988, 93: 1407 - 1416.

[25] 中国预防医学中心卫生研究所. 大气污染检测方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 1020.

[26] 张改莲, 戚慧心. 汽车排气污染物的形成及危害[J]. *生物学通报*, 2000, 35(6): 17 - 19.