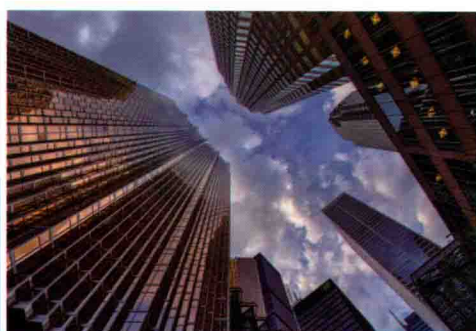
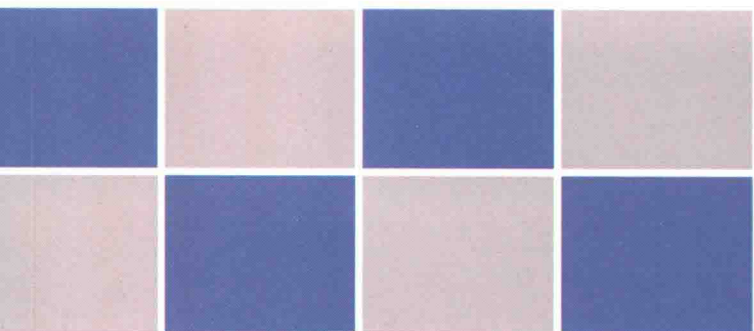


CHENGSHI DAQI JIANCEYONG CHOUYANG QIANTIWU
HUNHE QITI BIAOZHUN YANGPIN YANJIU



城市大气监测用臭氧前体物 混合气体标准样品研究

李宁 田文 等著



中国环境出版社

环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

城市大气监测用臭氧前体物 混合气体标准样品研究

李 宁 田 文 等 著

中国环境出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

城市大气监测用臭氧前体物混合气体标准样品研究/
李宁等著. —北京: 中国环境出版社, 2017.9

(环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书)

ISBN 978-7-5111-2909-3

I. ①城… II. ①李… III. ①城市—臭氧—混合
气体—大气监测—标准样品—研究 IV. ①X831

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 221922 号

出版人 王新程
策划编辑 丁莞歆
责任编辑 黄颖
责任校对 尹芳
封面设计 宋瑞

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67175507 (科技标准图书出版中心)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2017 年 9 月第 1 版
印 次 2017 年 9 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 8
字 数 162 千字
定 价 25.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

《环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书》

编委会

顾 问 黄润秋

组 长 邹首民

成 员 禹 军 陈 胜 刘海波

《城市大气监测用臭氧前体物混合气体标准样品研究》

编委会

第1章：孙自杰 田洪海 马小爽 李 宁

第2章：田 文 田洪海 杜 健

第3章：杜 健 李 宁 王 倩 杨 静

第4章：樊 强 李 宁 王帅斌 宁红兵

第5章：倪才倩 钱 萌 范 洁 樊 强

第6章：范 洁 钱 萌 倪才倩 王帅斌

第7章：王 倩 倪才倩 李 宁 樊 强

第8章：王帅斌 钱 萌 杜 健

第9章：杜 健 李 宁 王 倩

总 序

目前，全球性和区域性环境问题不断加剧，已经成为限制各国经济社会发展的主要因素，解决环境问题的需求十分迫切。环境问题也是我国经济社会发展面临的困难之一，特别是在我国快速工业化、城镇化进程中，这个问题变得更加突出。党中央、国务院高度重视环境保护工作，积极推动我国生态文明建设进程。党的十八大以来，按照“五位一体”总体布局、“四个全面”战略布局以及“五大发展”理念，党中央、国务院把生态文明建设和环境保护摆在更加重要的战略地位，新修订了《环境保护法》，又先后出台了《关于加快推进生态文明建设的意见》《生态文明体制改革总体方案》《大气污染防治行动计划》《水污染防治行动计划》《土壤污染防治行动计划》等一批法律法规和政策性文件，我国环境治理力度前所未有，环境保护工作和生态文明的进程明显加快，环境质量有所改善。

在党中央、国务院的坚强领导下，环境问题全社会共治的局面正在逐步形成，环境管理正在走向系统化、科学化、法制化、精细化和信息化。科技是解决环境问题的利器，科技创新和科技进步是提升环境管理系统化、科学化、法制化、精细化和信息化的基础，必须加快建立和持续改善环境质量的科技支撑体系，加快建立科学有效防控人群健康和环境风险的科技基础体系，建立开拓进取、充满活力的环保科技创新体系。

“十一五”以来，中央财政加大对环保科技的投入，先后启动实施水体污染控制与治理科技重大专项、清洁空气研究计划、蓝天科技工程专项，同时设立了环保公益性行业科研专项。根据财政部、科学技术部的总体部署，环保公益性行业科研专项紧密围绕《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006—2020年）》《国家创新驱动发展战略纲要》《国家科技创新规划》和《国家环境保护科技发展规划》，立足环境管理中的科技需求，积极开展应急性、培育性、基础性科学研究。“十一五”

以来,环境保护部组织实施了公益性行业科研专项项目 479 项,涉及大气、水、生态、土壤、固体废物、化学品、核与辐射等领域,共有包括中央级科研院所、高等院校、地方环保科研单位和企业等几百家参与,逐步形成了优势互补、团结协作、良性竞争、共同发展的环保科技“统一战线”。目前,专项取得了重要研究成果,已验收的项目中,共提交各类标准、技术规范 997 项,各类政策建议与咨询报告 535 项,授权专利 519 项,出版专著 300 余部,专项研究成果在各级环保部门中得到了较好的应用,为解决我国环境问题和提升环境管理水平提供了重要的科技支撑。

为广泛共享环保公益性行业科研专项项目研究成果,及时总结项目组织管理经验,环境保护部科技标准司组织出版《环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书》。该丛书汇集了一批专项研究的代表性成果,具有较强的学术性和实用性,是环境领域不可多得资料文献。丛书的组织出版,在科技管理上也是一次很好的尝试,我们希望通过这一尝试,能够进一步活跃环保科技的学术氛围,促进科技成果的转化与应用,不断提高环境治理能力的现代化水平,为持续改善我国环境质量提供强有力的科技支撑。

中华人民共和国环境保护部副部长

黄润秋

前 言

随着我国经济社会的快速发展,以煤炭为主的能源消耗大幅攀升,机动车保有量急剧增加,光化学污染加剧,夏季以臭氧超标为主、秋冬季以 $\text{PM}_{2.5}$ 为代表性的灰霾天气已经引起了人们广泛关注。

2012 年发布的《环境空气质量标准》,要求 2012 年在京津冀、长三角、珠三角等重点区域以及直辖市和省会城市开展细颗粒物与臭氧等项目监测工作。

我国 VOCs 污染呈现区域性强和组分复杂的特征,京津冀、长江三角洲、珠江三角洲等区域的城市空气中均检出挥发性烷烃、烯烃、芳香烃等臭氧前体物。然而我国环境标准样品的研究还十分薄弱,与发达国家还存在着很大的差距,尚未研制出满足环境监测需要的臭氧前体物混合气体标准样品。目前臭氧前体物监测依赖于进口标准样品。购买国外的标准样品无论从经济角度还是从时间角度都会制约污染控制的时效性,不符合我国环境监测工作的实际需要,已经严重制约了我国臭氧前体物监测工作的开展。为了解决环境空气中臭氧前体物监测的需要,2013 年环境保护部在环保公益性科研专项中设立了“城市大气监测用 20 种臭氧前体物混合气体标准样品研究”。本项目研究于 2015 年 12 月研制完成了 30 种臭氧前体物混合气体标准样品,为实现臭氧前体物监测数据溯源性和保证各区域间臭氧前体物监测结果的可比性提供标准技术支撑。

本书编写过程中参考了国内外有关专家的论著,在此谨表谢忱。由于编者水平有限,书中还存在一些不足,敬请广大读者批评指正。

目 录

第 1 章 臭氧的危害及来源概述	1
1.1 臭氧	1
1.2 臭氧的形成	2
第 2 章 臭氧前体物研究现状	4
2.1 概述	4
2.2 国外 VOCs 监测与控制技术研究现状	5
2.3 我国城市大气中臭氧前体物研究现状	5
第 3 章 分析方法研究	12
3.1 国外分析方法研究现状	12
3.2 国内分析方法研究现状	14
3.3 原材料纯度分析	14
3.4 GC-MS 测定 30 种臭氧前体物混合气体标准样品	17
3.5 GC-MS 测定臭氧前体物混合气体标准样品的分析方法研究	19
第 4 章 制备技术研究	24
4.1 制备技术难点	24
4.2 国外 VOCs 气体标准样品的制备技术	25
4.3 项目采用的制备技术	26
4.4 制备重复性研究	29
第 5 章 气瓶筛选技术研究	32
5.1 气瓶介绍	32
5.2 气瓶筛选难点	33
5.3 气瓶吸附的评价方法	33
5.4 气瓶评价结果	34

第 6 章 瓶内均匀性研究 42

 6.1 瓶内均匀性检验 42

 6.2 瓶内均匀性的结果评定 43

第 7 章 稳定性研究 51

 7.1 时间稳定性检验 51

 7.2 时间稳定性趋势分析 51

 7.3 低温存放实验 58

 7.4 小结 59

第 8 章 定值分析 60

 8.1 基准气体的量值评定 60

 8.2 气体标准样品的量值评定 70

 8.3 30 种 VOCs 气体标准样品的标准值和相对扩展不确定度 72

 8.4 不确定度的影响因素及贡献 73

第 9 章 量值比对分析 75

附录 79

 附录 1 中华人民共和国国家标准样品证书 79

 附录 2 分析方法线性数据图 84

 附录 3 气瓶检测报告及筛选实验数据 99

参考文献 117

第1章 臭氧的危害及来源概述

1.1 臭氧

臭氧 (O_3), chòu yǎng (或 xiù yǎng), 英文 Ozon 源自希腊语 ozon, 意为“嗅”。臭氧是氧气 (O_2) 的同素异形体。在常温常压下, 稳定性较差, 在常温下可自行分解为氧气。臭氧的气体明显地呈蓝色, 液态呈暗蓝色, 固态呈蓝黑色。臭氧的密度是 2.14 g/L (0°C , 0.1 MP), 沸点是 -111°C , 熔点是 -192°C , 分子结构呈三角形。在常温、常态、常压下, 较低浓度的臭氧是无色气体, 当浓度达到 15% 时, 呈现出淡蓝色。臭氧不溶于液态氧、四氯化碳等, 可溶于水, 且在水中的溶解度较氧大, 0°C , 1 标准大气压时, 1 体积水可溶解 0.494 体积臭氧。在常温、常态、常压下, 臭氧在水中的溶解度比氧高约 13 倍, 比空气高 25 倍, 但臭氧水溶液的稳定性受水中所含杂质的影响较大, 特别是有金属离子存在时, 臭氧可迅速分解为氧, 在纯水中分解较慢。臭氧分子结构是不稳定的, 它在水中比在空气中更容易自行分解, 因为它遵守亨利定律, 其溶解度与体系中的分压和总压成比例。臭氧在空气中的含量极低, 故分压也极低, 那就会迫使水中臭氧从水和空气的界面上逸出, 使水中臭氧浓度总是处于不断降低的状态。

臭氧是与人类生存环境关系最为紧密的关键物质之一。在大气层中, 氧分子因高能量的辐射而分解为氧原子 (O), 而氧原子与另一氧分子结合, 即生成臭氧。臭氧又会与氧原子、氯或其他游离性物质反应而分解消失, 由于这种反复不断的生成和消失, 臭氧含量可维持在一定的均衡状态。臭氧主要存在于距地球表面 20 km 的同温层下部的臭氧层中, 含量约为 50×10^{-6} (质量比)。

O_3 在地球大气化学中扮演着重要的角色, 它在平流层起到保护人类与环境的重要作用。大气中臭氧层对地球生物的保护作用现已广为人知——它吸收太阳释放出来的绝大部分紫外线, 使动植物免遭其危害。在天然大气中, 臭氧在低层大气中决定着 $OH \cdot$ 与 $NO_3 \cdot$ 的生成, 其本身也是一种重要氧化剂, 可以清除很多天然和人为释放的污染物。如果没有臭氧, 很多天然和人为释放的污染物, 如 CH_4 、 CO 、 NO_x 就会在大气中积聚。因此, 臭氧可

以作为大气氧化能力的重要指示剂。

人类活动已经导致在两极地区平流层臭氧严重损耗, 不仅南极地区出现了臭氧洞, 近年来通过实地观测发现, 由于全球变暖以及损耗臭氧的物质在北极地区的积聚, 北极地区冬春季也出现了臭氧低值。为了弥补日渐稀薄的臭氧层乃至臭氧层空洞, 人们想尽一切办法 (比如推广使用无氟制冷剂), 以减少氟利昂等物质对臭氧的破坏。世界上还为此专门设立国际保护臭氧层日。

臭氧在平流层起到了保护人类与环境的重要作用, 由此给人的印象似乎是臭氧应该越多越好, 其实不然, 如果大气中的臭氧在对流层浓度增加, 尤其是地面附近的大气中的臭氧聚集过多, 对人类来说反而是个祸害。臭氧对眼睛和呼吸道有刺激作用, 对肺功能也有影响, 较高浓度的臭氧对植物也是有害的。研究表明, 空气中臭氧能够对人产生一定反应的浓度为 $(0.5 \sim 1) \times 10^{-6}$ (质量比), 时间长了会感到口干等不适, 浓度在 $(1 \sim 4) \times 10^{-6}$ (质量比) 时会引起人的咳嗽。原因在于, 作为强氧化剂, 臭氧几乎能与任何生物组织反应。当臭氧被吸入呼吸道时, 就会与呼吸道中的细胞、流体和组织快速反应, 导致肺功能减弱和组织损伤。对那些患有气喘病、肺气肿和慢性支气管炎的人来说, 臭氧的危害更为明显。同时, 地面高浓度 O_3 将引发城市光化学烟雾, 影响人类健康, 对生态环境造成严重的危害。此外, 臭氧也是一种温室气体, 能够导致温室效应。

1.2 臭氧的形成

这些臭氧是从哪里来的呢? 同铅污染、硫化物等一样, 它也是源于人类活动, 汽车、燃料、石化等是臭氧的重要污染源。

O_3 是天然大气的重要微量组分, 平均含量为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \mu\text{g}/\text{cm}^3$, 大部分集中在 10~30 km 的平流层, 仅有 10% 左右的 O_3 分布在对流层^[1]。对流层大气中的 O_3 是由天然源和人为源排放的 NO_x 和碳氢化合物在太阳光照射下, 发生光化学反应生成的光化学烟雾二次污染物^[2]。

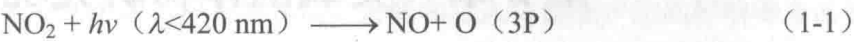
光化学烟雾是一种在阳光照射下, 大气中的 NO_x 、CH 化合物和氧化剂之间发生一系列光化学反应而生成的二次污染物显示的蓝色烟雾。光化学烟雾对人体的健康有很大的危害。臭氧就是光化学烟雾的主要成分, 它不是直接被排放的, 而是转化而成的, 比如汽车排放的氮氧化物, 只要在阳光辐射及适合的气象条件下就可以生成臭氧。随着汽车和工业排放的增加, 地面臭氧污染在欧洲、北美、日本以及我国的许多城市中成为普遍现象。

20 世纪 70 年代 Levy、Crutzen、Chameides 和 Fishman 等提出了臭氧主要是大气光化学反应的结果。据美国环保局估计, 当平流层臭氧耗减 25% 时, 城市光化学烟雾的发生几率将增加 30%。目前普遍认为大气边界层内臭氧主要由光化学反应产生^[3]。汽车尾气以及

工业排放所产生的 NO_x (NO、NO₂) 以及挥发性有机物 (VOCs) 是对流层光化学反应产生臭氧的前体物。

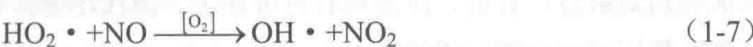
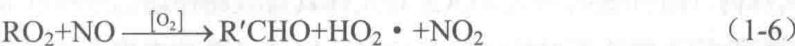
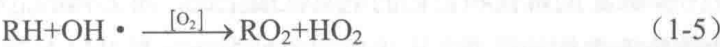
NO₂ 是臭氧的重要前体物之一。

大气中 NO₂-NO-O₃ 的光解循环反应链为：



但是仅由二氧化氮的光解循环并不会产生富余的臭氧，NO、NO₂ 和 O₃ 将维持光稳定状态，还不会造成 O₃ 累积。

影响光化学反应的碳氢化合物主要为反应性有机气体。如下反应（其中 RH 代表碳氢化合物）展示了碳氢化合物在臭氧生成过程中发挥的作用。



在 VOC 和 NO_x 共同作用的大气光化学循环反应链中，由于 VOC 的加入，产生的 RO₂·（过氧化烷基）与 HO₂·（过氧化羟基）替代臭氧完成 NO 向 NO₂ 转化，从而破坏 NO₂-NO-O₃ 的光解循环，使臭氧累积。

对流层中产生 O₃ 的关键性反应类别是：NO₂ 的光解导致了 O₃ 的生成；VOCs 的氧化生成了活性自由基，尤其是 HO₂·、RO₂·等；过氧自由基 HO₂·、RO₂·引起了 NO 向 NO₂ 转化，进一步提供了生成 O₃ 的 NO₂ 源。研究表明，对流层 O₃ 的生成不仅与日照、垂直混合、温度和风等气象条件有关，而且还与前体物 NO_x 和 VOCs 呈高度非线性关系。

第2章 臭氧前体物研究现状

2.1 概述

根据世界卫生组织（WHO）的定义，挥发性有机化合物（VOCs）是指在 25℃ 蒸气压大于 133.32 Pa，沸点为 50~260℃ 的各种有机化合物。VOCs 按化学结构可以进一步分为烷烃类、芳烃类、酯类、醛类等，目前已鉴定出的有 300 余种。

VOCs 的毒性和它们的电负性成正比，对人体的危害主要是切断细胞内电子的传递，损害细胞内部的代谢。由于空气中的 VOCs 是以气态存在，因此能直接通过呼吸系统进入人体内。研究表明一些 VOCs 对人体具有致癌作用。一些挥发性卤代烃对动物具有致癌和致畸作用，吸入挥发性卤代烃能对中枢神经系统产生不可逆转的损害，尤其是三卤甲烷进入人体后对肝脏、肾脏、血液具有毒害作用。卤代烃容易在人体脂肪中积累。因此这类物质的污染已受到广泛的重视。

VOCs 多半具有光化学反应性^[1]，经由紫外光照射，会与大气中其他化学成分（如 NO）反应，形成二次污染物（如臭氧、高氧化物等）或者化学活性较强的中间产物（如自由基等），从而增加烟雾、臭氧的地表浓度，造成对生态环境的危害。

挥发性有机物（VOCs）是大气中光化学污染臭氧（O₃）的重要前体物，其在大气中的浓度水平往往直接影响着臭氧的污染水平。挥发性有机物（VOCs）是对流层臭氧（O₃）和二次有机气溶胶（SOA）等二次污染物的重要前体物，其光化学反应主导着光化学烟雾的进程，对城市和区域臭氧的生成至关重要，其大气化学反应的产物是细颗粒物中的重要组分。大气 VOCs 光化学反应的二次产物是颗粒物特别是细颗粒物的重要组分。以 VOCs 为首的一次污染物，其化学反应过程主导着城市地区光化学烟雾的形成，对城市地区 O₃ 和灰霾等复合型大气污染的形成至关重要。挥发性有机化合物在光氧化反应中会随着物种的不同，反应速率也不同，对臭氧生成的影响也不同。

2.2 国外 VOCs 监测与控制技术研究现状

从 20 世纪七八十年代开始,美国、欧洲、日本等国家或地区相继开展了相应的工作,研究主要是围绕 VOCs 在大气化学过程中的作用、来源和对人体健康产生的影响等方面展开。随着研究的深入,监测技术也在不断地发展,一些时间分辨率高、灵敏度好的方法不断涌现。气态 VOCs 的监测方法主要包括离线技术和在线技术,这些技术通常包括采样、预浓缩、分离和检测几个过程。空气中 VOCs 的采样方式可分为直接采样、有动力采样和被动式采样;样品预处理方法有溶剂解析法、固相微萃取法、低温预浓缩-热解析法等;分析 VOCs 的方法有气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱法以及最新发展的质子转移反应质谱法技术等。各种技术通过固定监测点长期观测和大规模的野外观测实验,对于大气中 VOCs 的化学反应机理、浓度水平和时空分布有了较深入的了解;并对大气中 VOCs 的来源、组成和在光化学反应中生成臭氧的能力进行了分析。

20 世纪 90 年代,美国在《清洁空气法》中的环境空气质量监测法规修改条例中规定,各州或地方,在臭氧持续超过国家空气质量标准的地区联合开展关于 O_3 及其前体物的更广泛的监测,因此 EPA(美国环保局)在 24 个城市地区建立了光化学评估监测站网络(Photochemical Assessment Monitoring Stations, PAMS)。该项目以臭氧、氮氧化物(NO_x)、NMHCs、部分含氧有机物和气象参数为监测目标建立相应的监测网络,建立空气质量的数据库,以获得对臭氧及其前体物更全面的信息,分析环境空气质量变化的趋势,利用 PAMS 的数据对光化学模式性能进行改善和评估,制定臭氧控制的相关策略。美国环保局根据监测的要求给出了技术指南,指南中对建立光化学评估站的要求、相应的监测指标的技术方法、质量控制体系等都给出了详细的规定。

欧洲环境保护署为了更加规范监测污染物的排放和环境浓度水平出台了一系列针对污染物测量的技术指导文件,其中 TGN M8 和 TGN M16 分别总结了环境大气中 VOCs 污染物浓度和工业排放 VOCs 的测量技术。中国台湾地区环境部门在 2011 年发表了公告,颁布了《空气中挥发性有机化合物检测方法——不锈钢采样筒/气相层析质谱仪法(NIEAA715.14B)》,同时废止了 2008 年发表的有关方法。该方法也是在 EPA TO 系列方法基础上进行了改进。

2.3 我国城市大气中臭氧前体物研究现状

我国 VOCs 污染呈现区域性强和组分复杂的特征,京津冀、长江三角洲、珠江三角洲等区域的城市空气中均检出挥发性烷烃、烯烃、芳香烃等大气氧化活性较高的光化学前体

物,其污染状况接近国外典型灰霾污染城市 20 世纪 80 年代中期污染水平。2005 年到 2006 年,北京地区在上午 9 时到下午 16 时观测到的臭氧超标情况占总数的 90%以上。研究证明对 O_3 生成具有贡献的 112 种 VOCs 中,间二甲苯对 O_3 生成的贡献率为 36%。2006 年至 2011 年,珠三角区域整体空气质量逐步改善,二氧化硫、二氧化氮及可吸入颗粒物的年平均浓度分别下降了 49%、13%及 14%,但是 6 年间臭氧浓度却上升了 21%,成为唯一上升的大气污染物指标。究其原因,我国京津冀、长江三角洲、珠江三角洲等区域是 VOCs 控制区,即 O_3 浓度随 VOCs 浓度的上升而上升,随 NO_x 浓度的上升反而下降,因此控制 VOCs 排放是降低 O_3 浓度,改善空气质量的当务之急。我国的环保科学工作者也就引起我国城市大气中臭氧污染的主要原因等问题展开了学术研究和探讨。

臭氧前体物 (precursor) 指在城市大气光化学反应中可生成臭氧等污染物的混合物,主要包括非甲烷烃 (NMHC) 和氮氧化物 (NO_x),其浓度直接决定臭氧的生成量和生成速率。臭氧生成潜势 (Ozone Forming Potential, OFP) 指臭氧前体物生成臭氧的能力^[2]。

2.3.1 京津冀地区的臭氧前体物监测现状及臭氧优势物种分析

近年来我国京津冀地区发生了严重的光化学污染,夏季以臭氧超标为主,秋冬季以 $PM_{2.5}$ 为代表性的灰霾天气,已经引起人们的广泛注意。特别是 2015 年,多次出现灰霾天气橙色、红色预警。挥发性有机物污染是引发臭氧和 $PM_{2.5}$ 污染的主要原因之一,相关领域的科研工作者在这方面做了较深入的研究和报道。

邵敏等以大气中 VOCs 与 OH 自由基的反应速率为基础,比较分析北京市各类 VOCs 组分的化学活性^[4]。结果显示,在大气 VOCs 的混合比中大约仅占 15%的烯烃化合物提供了大约 75%的大气化学活性,其中尤以 C4 和 C5 的烯烃组分最为重要。大气 VOCs 各类排放源的成分谱研究表明,北京市大气中的烯烃主要来源于机动车尾气的排放和汽油挥发。对这两类源中的烯烃组分进行削减,将是控制北京市大气光化学烟雾污染的有效措施。烯烃中对 VOCs 的化学活性贡献最大的组分是 C4~C5 的化合物。

王雪松等研究了北京市及其周边地区的臭氧生成机制存在明显的空间变化,认为北京市城近郊区及其下风向的臭氧高值区域中臭氧生成主要受 VOCs 控制;而在远郊区县而在远郊区县和农村地区,臭氧生成对 NO_x 的敏感性变得重要^[5]。

王跃思等以 2008 年夏季北京大气中 VOCs 浓度观测资料为基础,分析了 VOCs 浓度和组分随时间的变化特征,比较了各组分对臭氧产生的影响潜势,并利用主成分分析法研究了 VOCs 主要来源^[6]。研究结果表明,北京大气中 VOCs 在上午和下午的浓度分别是 $34\ 138 \times 10^{-9}$ (体积分数) 和 $27\ 113 \times 10^{-9}$ (体积分数),组分中以烷烃最高,芳香烃次之,烯烃最低,下午大气中 VOCs 浓度显著低于上午,烯烃、芳香烃和烷烃依次下降 28%、26% 和 15%; 其中 1,2,4-三甲苯等效丙烯浓度最高 ($8\ 105 \times 10^{-9}$), 其次为间二甲苯、对二甲苯

(6.197×10^{-9})、甲苯(6.141×10^{-9})和1,3,5-三甲苯(5.164×10^{-9})；芳香烃对大气 O_3 生成贡献最大(47%)，其次是烯烃(40%)，烷烃最低(13%)。北京大气中 VOCs 主要来源于机动车(28%)、溶剂挥发(19%)、液化气泄漏(15%)和工业排放(12%)。为遏制近年来夏季 O_3 污染加重趋势，北京应大力减少 VOCs 排放，特别是芳香烃的排放量。北京地区对大气中 O_3 产生潜力最大的是芳香烃类化合物占 47%，其次是烯烃占 40%，烷烃最低占 13%；臭氧产生潜力最高的是 1,2,4-三甲苯，其次为间二甲苯、对二甲苯、甲苯、1,3,5-三甲基苯和 1-丁烯。为控制不断上升的区域光化学污染，北京及周边区域应加大 VOCs 排放的控制力度，特别是苯类物质的排放。

王淑兰等认为由于 O_3 是由 NO_x 和碳氢化合物经光化学反应生成的二次污染物，因此，为了有效地防治 O_3 污染，归根结底需要实现对其前体物浓度的控制^[7]。我国执行的空气质量标准中，规定了 NO_2 的系列浓度标准，如果单从对人体健康的角度考虑，这个标准的制定是科学可行的；通过对监测数据的统计分析发现，当 NO_2 浓度达标时， O_3 浓度仍然出现超标现象，这说明如果从 O_3 生成前体物控制的角度考虑，这个标准则是不合适的。

张新民等于 2006 年的测定结果表明天津郊区武清环境空气中 VOCs 体积混合比平均浓度为 24.6×10^{-9} ；VOCs 主要由烷烃和烯烃组成，机动车排放、轻烃工艺、生物排放、沼气和碳氢溶剂是其重要来源^[8]。根据等效丙烯浓度和 MIR 方法评估，烯烃对臭氧光化学产生的贡献占主导地位，其中异戊二烯、丙烯、二甲苯和甲苯是臭氧生成潜势较大的物种。通过与天津城区比较发现，郊区与城区的大气 VOCs 不仅组成不同，而且化学活性物种也不同。

卢学强等认为天津夏季非甲烷有机化合物(NMOCs)日均体积混合比浓度大约为 73×10^{-9} (体积比)，平均含碳量浓度大约为 342×10^{-9} (质量比)，市区的 NMOCs 主要由芳香烃和烷烃类组成，含氧烃和卤代烃含量大体相当，烯烃含量最低。反应活性和含碳数浓度都较高的芳香烃对臭氧光化学产生的贡献占主导地位，其中丁烯、二甲苯和三甲苯是臭氧产生潜力最大的几个物种^[9]。值得注意的是，植物排放的异戊二烯虽然浓度水平不高，但对臭氧产生贡献却很大。

2006 年 8 月 15 日到 9 月 15 日，张俊刚等同时在北京和天津对大气中的非甲烷烃(NMHCs)进行了同步观测，结果表明苯系物对臭氧生成的影响最大，分别占总臭氧生成潜势的 75%和 73%，其次是烯烃(占 13%和 11%)和烷烃(占 12%和 16%)^[10]。比较两地 Q (NMHCs) 和 NMHCs 的反应活性可知，北京地区大气中 NMHCs 的组成比天津的稳定，且其反应活性强于天津。结合臭氧浓度发现，北京地区大气的氧化能力比天津强。

付强等^[11]在北京道路旁空气中共监测检出 84 种 VOCs，主要成分包括饱和烷烃 10 种、烯烃 6 种、芳香烃 9 种、卤代烃 14 种、醇类 8 种、醛酮类 12 种、酸酯类 6 种、胺类 10 种，其他物质 9 种。