

文章编号:1672-9250(2006)04-0019-06

# 近年来珠三角地区大气中痕量氟氯烃(CFCs)的浓度水平与变化特征

张芳<sup>1,2</sup>, 王新明<sup>1\*</sup>, 李龙凤<sup>1</sup>, 易志刚<sup>1</sup>, 周凌晔<sup>2</sup>, Donald R Blake<sup>3</sup>, 盛国英<sup>1,4</sup>, 傅家谟<sup>1,4</sup>

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 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; 3. 加州大学 Irvine 分校化学系; 4. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200436)

**摘要:** 用预浓缩-GC/MS 方法研究了珠江三角洲大气中的  $\text{CCl}_2\text{F}$ 、CFC-12、CFC-113 和 CFC-114 等 4 种痕量氟氯烃气体。结果表明, 2005 年珠江三角洲背景点鼎湖山大气中 CFC-12 和 CFC-11 的年平均浓度高于全球本底站, 说明珠三角地区还存在一定 CFC-11 和 CFC-12 的排放源; CFC-113 浓度水平则与全球本底站点浓度接近, 且 CFC-113 和 CFC-114 在广州城区与鼎湖山差别不显著, 表明区内其排放源强度应很小。观测日内广州和鼎湖山大气中四种 CFCs 的日变化幅度均较小, 无明显的昼夜变化规律。广州市 CFCs 总体呈夏秋高、冬春低的特征, 与城区致冷设备高温季节使用频率较大有关; 鼎湖山则呈冬春高、夏秋低的特征, 主要受扩散作用和季风的影响。初步分析显示, 从 1997 年到 2005 年, CFC-11、CFC-12 和 CFC-114 浓度总体呈现先上升后缓慢降低的趋势, 而 CFC-113 的浓度一直逐年下降。

**关键词:** 氟氯烃; 卤代烃; 破坏臭氧层物质; 珠江三角洲

**中图分类号:** X511

**文献标识码:** A

由于氟氯烃(CFCs)具有化学性能稳定、无毒、无臭、不可燃等特性, 自上世纪三十年代以来, 就作为致冷剂、喷雾剂、泡沫塑料发泡剂、电子器件清洁剂、气溶胶推进剂、有机溶剂和灭火剂等而被广泛使用。人类所使用的 CFCs 最终几乎全部进入了对流层大气, 由于 CFCs 类物质在对流层大气中的寿命都达到几十到几百年, 短期内很难消解<sup>[1-2]</sup>, 致使其在对流层大气中的浓度迅速增长<sup>[3]</sup>。据估计, 到 1982 年大气中已存在 1 200 万吨氟氯烃, 1996 年大气中 CFCs 的浓度达到极大值, 随后开始出现缓慢下降趋势<sup>[4]</sup>。1974 年 Rowland 等指出 CFCs 氟氯烃对大气臭氧层的破坏作用<sup>[5-6]</sup>后, CFCs 的生产与使用越来越受到国际社会关注, 并最终形成《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》及一系列修正案。据这一国际公约规定, 发达国家将在 2000 年之前完全停止氟氯烃的生产、使用和销售, 而发展中国家至多可以有十年延缓期。为对各国履约情况

进行监督, 同时为进一步研究世界各国停止生产、使用氟氯烃之后滞留在对流层中的 CFCs 对平流层中臭氧浓度变化的持续影响, 自 20 世纪 70 年代以来, 世界一些机构相继对 CFCs、HCFCs、HFCs、 $\text{CCl}_4$  以及  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  等消耗臭氧层物质以及卤代温室气体进行长期系统的观测, 目前分布在全球各地的各类卤代烃的基准观测站达三十多个, 其中 CFCs 有 34 个观测站点。

由于大气中卤代烃的含量很低, 其体积分数大多数为  $10^{-12}$  数量级, 分析比较困难, 因此大气中痕量卤代烃的观测经历了较长时间的实验分析方法的探索与改进, 如 AGAGE 经历了从 20 世纪 70 年代早期的气相色谱-混合监测器(GC-MD, 包括 ECD、FPD 和 MRD)分析系统, 到 20 世纪 90 年代的吸附/解吸-气相色谱/质谱联用系统(ADS GC-MS), 再到目前所采用的超低温预浓缩系统, 如 Medusa GC-MS 分析系统<sup>[7-8]</sup>。美国加州大学 Irvine 分校化学系 Rowland/Blake 研究组也建立了包括 CFCs 在内的大气中一系列挥发性有机化合物的 GC-ECD/FID/MSD 分析方法<sup>[9]</sup>。目前相关的全球性观测网络与研究主要集中在欧洲以及北美等发达国家, 中国在该方面的观测和研究相对非常缺乏, 珠

收稿日期: 2006-03-22; 修回日期: 2006-07-24

基金项目: 科学院重要方向性项目(KZCX3-SW-121); 科技部 973 项目(2002CB810403); 国家自然科学基金(40203011)

第一作者简介: 张芳(1981-), 女, 硕士研究生, 研究方向为大气有机污染。E-mail: zhangf@cams.cma.gov.cn

\* 通信作者, E-mail: wangxm@gig.ac.cn

江三角洲作为中国工业化和城市化程度较高的地区,其CFCs的使用和排放可能在我国占有相对重要地位,但目前尚没有相关研究报道,因而十分有必要进行长期而系统的观测研究。本文利用低温预浓缩-GC/MS系统,测定了珠三角地区大气中四种痕量CFCs的浓度,并对其日变化、季节变化以及年度变化趋势进行了初步分析和探讨。

## 1 实验

采用体积为2 L、内部经抛光处理的不锈钢采样罐(Canister)进行采样。采样罐在采样前用Entech 3100自动清洗系统进行清洗,充高纯氮后静置一段时间进行分析,如未检出目标化合物则抽真空后备用。2005年全年在广州天河城区一办公楼楼顶采样,采样点距地面15 m;每个星期三采样,每个样品采样时长为1 h,每隔2 h采一次样。另外,本研究还在典型月份选择2~3天连续采样观测。广州2005年共获得样品432个,此外广州还分别在1997年和2001年3月进行了采样分析。鼎湖山森林(23°09′—23°11′N,112°30′—112°33′E)距广州86 km,本研究将其作为珠三角地区的背景点进行了对比分析,共获得样品128个。

将采集好样品的采样罐连接到低温预浓缩系统的进样通道上,样品在Entech 7100预浓缩仪中经过三级冷阱处理,除去水和CO<sub>2</sub>后经冷聚焦进入Agilent 5973 GC/MSD进行分离分析。所用色谱柱为长60 m、内径0.32 mm、膜厚1.0 μm的HP-1毛细管色谱柱。气相色谱的升温程序如下:初始化炉温为-50℃,保留2 min;然后以5℃/min升温至140℃,保留5 min;最后以15℃/min升温至250℃,保留5 min。载气为高纯氮气。MSD(质谱检测器)的电子能量为70 eV,电子倍增管电压为

1 800 V,数据采集模式为选择离子检测(SIM),检测四种CFCs的目标离子为m/z 85, 101, 135和151;用标准混合气体建立浓度-响应标准工作曲线,其相关因子(R<sub>2</sub>)都在0.99以上。用体积分数为40.8×10<sup>-12</sup>标样重复进样7次,计算相对标准偏差,得到4种CFCs的检测限分别为:2.6×10<sup>-12</sup>(CFC-12)、2.3×10<sup>-12</sup>(CFC-11)、0.7×10<sup>-12</sup>(CFC-113)和1.3×10<sup>-12</sup>(CFC-114)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CFCs浓度水平及其与全球观测站点观测值的比较

广州和鼎湖山大气CFCs浓度水平及其与全球本底站的观测值的比较结果见表1。广州CFC-12浓度高于全球本底值,比本底站点高了(81.4~94.1)×10<sup>-12</sup>;CFC-11为271.5×10<sup>-12</sup>,比Trinidad Head浓度值低,但比别的站点高(17.3~19.6)×10<sup>-12</sup>;CFC-113的浓度略低于或几乎接近于本底观测值。鼎湖山作为珠江三角洲地区的背景点,CFC-12平均浓度为554.8×10<sup>-12</sup>,也高出本底观测值(11.9~21.9)×10<sup>-12</sup>;CFC-11为265.1×10<sup>-12</sup>,低于特立尼达岛54.2×10<sup>-12</sup>,但比其他几个本底站点的观测值高了(10.9~13.2)×10<sup>-12</sup>;CFC-113为79.3×10<sup>-12</sup>,与本底观测值很接近。因这些CFCs完全是人类活动来源,如果珠江三角洲地区某种CFCs有较强的排放源,则其在广州水平应显著高于鼎湖山。从广州与鼎湖山的对比来看,CFC-12在两地的差异比较显著。综上所述,珠三角地区CFC-12和CFC-11高于全球本底水平,显示区内可能存在其排放源,特别是CFC-12,可能有较强的排放源;CFC-113与本底站点观测值接近,且CFC-113和CFC-114两者在鼎湖山和广州浓度差别不大,区内排放可能很少。

表1 广州和鼎湖山大气CFCs以及全球本底站点的浓度观测值

Table 1. Mean levels of CFCs in Guangzhou and Dinghu Mountain in comparison with those in global background stations

(×10<sup>-12</sup>)

观测点	Trinidad Head (41°N, 124°W)	Ragged Point (13°N, 59°W)	Cape Matatula (14.3°S, 170.6°W)	Mace Head (53°N, 10°W)	Cape Grim (40.7°S, 144.8°E)	南极 <sup>a</sup> (90°S)	鼎湖山 <sup>c</sup> (23.1°N, 112.3°E)	广州 <sup>c</sup> (23.8°N, 113.2°E)
CFC-12	545.6	545.3	542.9	545.2	541.4	532.9	554.8	627.0
CFC-11	319.3	254.2	252.9	254.2	251.9	254.0	265.1	271.5
CFC-113	80.8 <sup>b</sup>	80.6 <sup>b</sup>	80.98 <sup>b</sup>	80.5 <sup>b</sup>	80.47 <sup>b</sup>	79.3	79.2	80.2
CFC-114	NA	NA	NA	NA	NA	NA	14.0	15.3

注:a.来自美国国家海洋与大气局地球系统研究实验室采样观测结果(NOAA/ESRL, flask);不做标记的全球基准站数据均来自大气寿命实验/全球大气气体成份观测实验等研究计划采样观测数据(ALE/GAGE/ AGAGE, flask); b. 2002年观测的数据,其余全球本底站点的数据均为2004年观测所得; c. 2005年观测数据。

## 2.2 CFCs 的日变化

4种CFCs典型日变化见图1,观测日内广州城区大气4种CFCs(除CFC-12外)变化幅度与同期观测的HCFC-22相比<sup>[10]</sup>,相对较小,整体变化趋势比较平缓。具体为:CFC-12在3个观测日内的平均浓度为 $(694.2 \pm 103.0) \times 10^{-12}$ ,8月4日下午15:00—16:00和18:00—19:00观测时段内的浓度较大,分别是观测日内平均浓度的1.6倍和1.4倍,其余观测时段的浓度基本接近平均浓度值。CFC-11的平均浓度为 $(287.3 \pm 32.5) \times 10^{-12}$ ,偏离平均浓度值较大的值出现在8月4日中午12:00—13:00和下午18:00—19:00,分别达到了平均浓度的1.4倍和1.3倍。CFC-113在观测日内的平均浓度为 $(90.1 \pm 7.2) \times 10^{-12}$ ,相对于CFC-11和CFC-12,其

变化幅度更小,各时段观测值与平均浓度之差在 $\pm 9\%$ 以内,说明CFC-113的浓度基本日变化幅度较小。CFC-114的平均浓度为 $(15.8 \pm 1.1) \times 10^{-12}$ ,同样变化幅度小,且未呈现明显的昼夜变化规律。

观测日内鼎湖山4种CFCs的日变化比广州的变化趋势整体更为平缓(见图1),无明显的昼夜变化规律。鼎湖山CFC-12的平均浓度为 $(502.0 \pm 36.7) \times 10^{-12}$ ,各时段浓度与平均浓度之差在 $\pm 8\%$ 以内。CFC-11的平均浓度为 $(234.9 \pm 23.1) \times 10^{-12}$ 。CFC-113和CFC-114在观测日内的平均浓度分别为 $(71.6 \pm 5.3) \times 10^{-12}$ 和 $(13.5 \pm 1.1) \times 10^{-12}$ ,各时段的观测值与平均值之差在 $\pm 6\%$ 和 $\pm 10\%$ 以内。

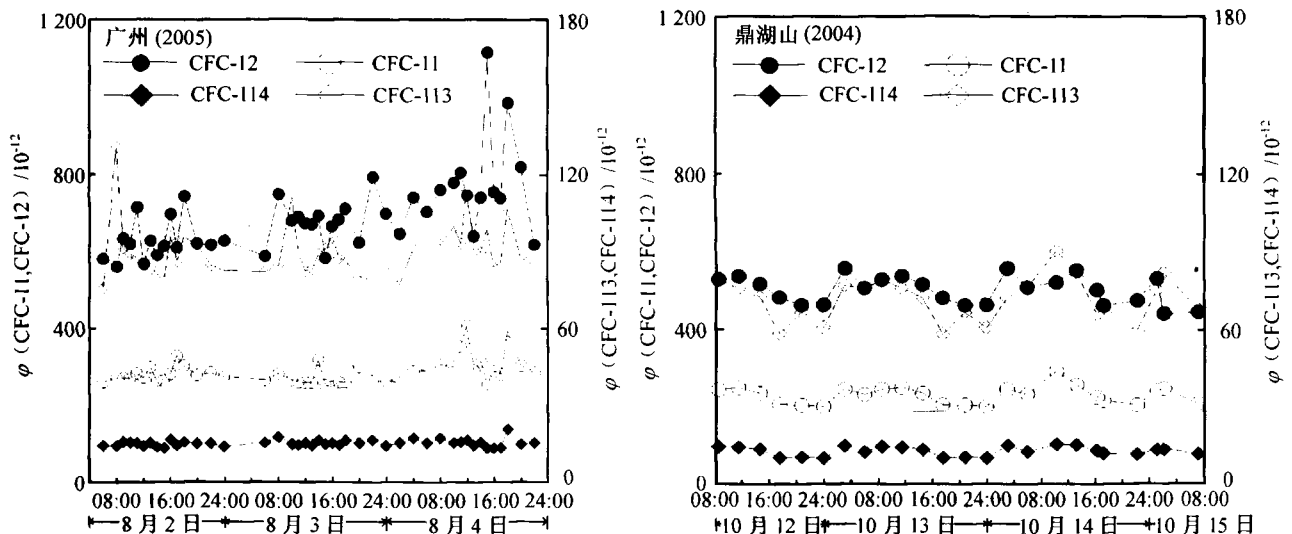


图1 广州和鼎湖山大气中4种CFCs的典型日变化

Fig. 1. Diurnal variations of CFCs in both Guangzhou and Dinghu Mountain.

## 2.3 季节变化

广州四种CFCs的季节变化特征见图2,4种CFCs浓度基本呈现出夏秋季节高于冬春季节的特征,与各月份平均气温呈现不同程度的正相关,以CFC-12和CFC-11更为显著。月均浓度在温度相对较高的5月、6月、7月和8月较高,其中4种CFCs平均浓度在5月份均达到最大值,分别为 $341.8 \times 10^{-12}$ (CFC-11)、 $780.1 \times 10^{-12}$ (CFC-12)、 $101.4 \times 10^{-12}$ (CFC-113)、 $18.2 \times 10^{-12}$ (CFC-114)。浓度较低值出现在1月、2月以及12月气温较低的月份,其中CFC-12和CFC-113在1月份出现最小值,分别为 $538.8 \times 10^{-12}$ (CFC-12)、 $68.4 \times 10^{-12}$ (CFC-

113),CFC-11月均最小浓度为 $226.7 \times 10^{-12}$ ,出现在12月份;CFC-114月均最小值为 $12.8 \times 10^{-12}$ ,出现在2月份。CFCs的季节性差异,主要是由于CFCs排放的季节性差异引起。以CFCs类物质作为制冷剂的设备(如家用空调,工商业用空调等)在夏季使用率增加,同时在维修这些设备的过程中也会导致CFCs的泄漏<sup>[11]</sup>。另外,高温有利于CFCs的挥发,因此用于发泡剂、清洗剂中的CFCs也会随温度升高导致释放到大气中的CFCs浓度增加。正因为排放主要集中在气温较高的夏秋季节,所以夏秋季节气象条件虽然更有利于污染物扩散,但与一般常规污染物不同<sup>[12]</sup>,CFCs仍在夏秋季节表现出较

高浓度。广州 HCFC-22 的这种季节变化特征相对于 CFCs 来说,更加明显,表明 HCFC-22 作为 CFCs

过渡性替代物,目前在广州市用量相对于 CFCs 可能也要占较大比重。

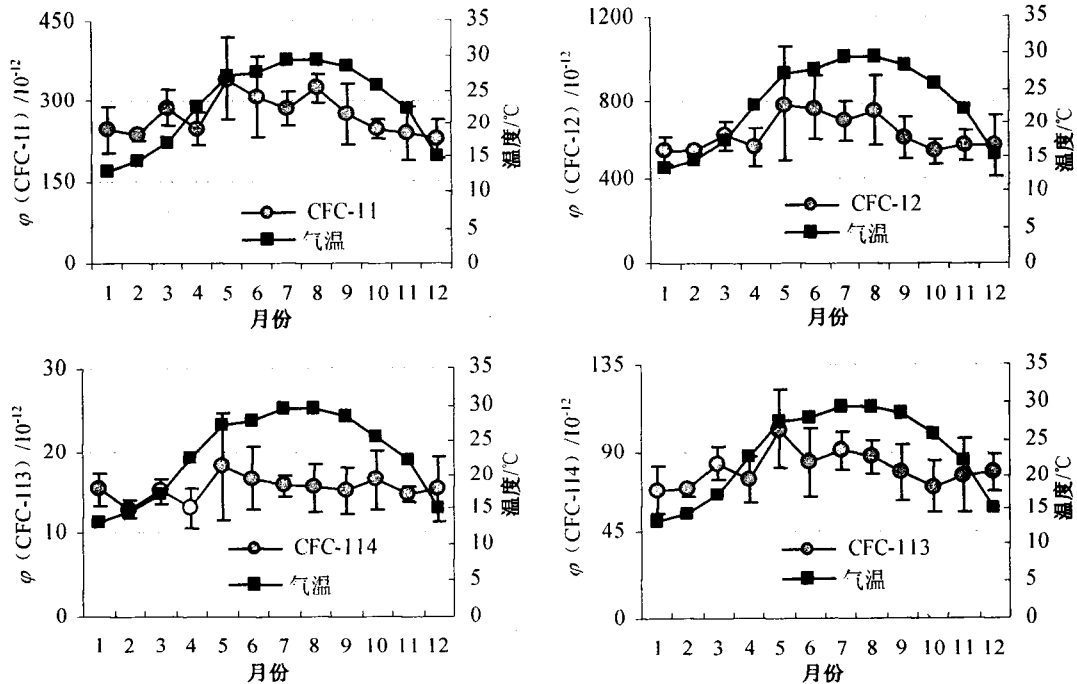


图 2 广州大气中四种 CFCs 的季节变化

Fig. 2. Seasonal variations of four CFCs in Guangzhou.

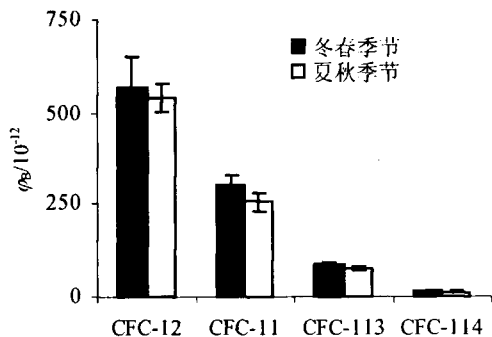


图 3 鼎湖山大气中 4 种 CFCs 的季节特征

Fig. 3 Seasonal variations of four CFCs in the Dinghu Mountain.

图 3 为鼎湖山 4 种痕量 CFCs 的季节特征,与广州相反,呈现出冬春季节高于夏秋季节的特征。原因在于鼎湖山地处偏远的森林区域,对于完全由人类活动所释放的各种 CFCs 来说,鼎湖山不存在其局地排放源,因而 CFCs 类物质在鼎湖山的季节变化不受局地排放源的季节性差异所制约,而主要受气象条件影响,夏秋季有利的扩散条件和偏南风

带来相对洁净的海洋气流,均有利于污染物的扩散和稀释,导致鼎湖山各种痕量 CFCs 浓度与珠三角地区一般的空气污染物类似,呈现出冬春季节高、夏秋季节低的特征<sup>[12-13]</sup>。

#### 2.4 CFCs 在广州大气中的变化趋势

广州市大气 4 种主要 CFCs 浓度变化趋势如图 4 所示。根据 1997、2001 和 2005 年各年份同期(三月份)CFCs 浓度水平(每年同期样本个数均为 30 个,1997 和 2001 年数据为本研究组未发表数据),对近年广州四种主要 CFCs 的浓度变化趋势做了粗略的估计。结果表明,广州大气 CFC-11、CFC-12 和 CFC-114 的浓度 1997 年到 2001 年呈上升趋势并在 2001 年左右达到峰值,之后开始缓慢下降,其中 CFC-11 和 CFC-12 的下降趋势较明显,CFC-114 浓度变化趋势非常缓慢。1997 到 2005 年,CFC-113 则一直单调缓慢下降。CFCs 类物质近几年在大气中呈现逐年下降趋势说明我国政府配合《蒙特利尔议定书》及其修正案,在控制 CFCs 生产和排放方面的措施已经取得了明显的成效。

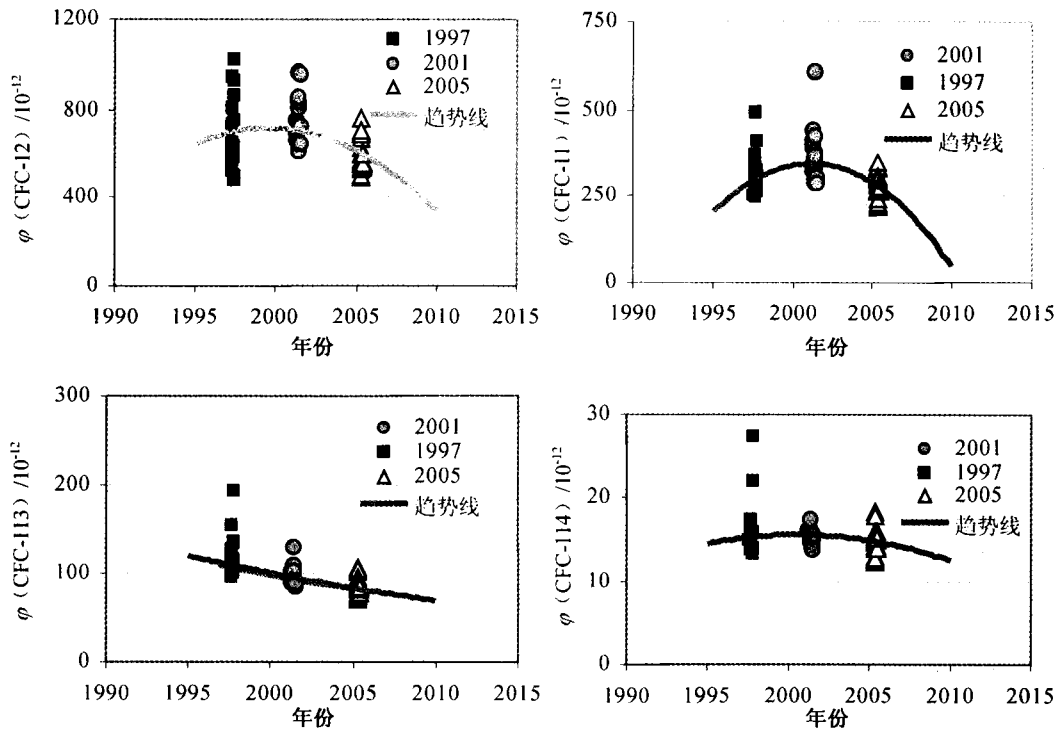


图4 广州市大气CFCs变化趋势粗略估计

Fig. 4. Rough estimation of trends for the four CFCs in Guangzhou.

### 3 结论

在珠江三角洲的中心城市广州的城区和作为区域背景的鼎湖山的采样分析表明:(1)广州和鼎湖山的CFC-12和CFC-11的平均浓度与全球本底站点观测值相比,体积分数高于本底站几十到上百个 $10^{-12}$ ,说明珠三角地区存在CFC-11和CFC-12的排放源,特别是CFC-12差异更加显著;CFC-113和全球本底站点浓度相当,且CFC-113和CFC-114在广州市区和鼎湖山差异很小,推断珠三角地区CFC-113和CFC-114排放源强度很小。(2)典型天气大气中4种CFCs的日变化整体趋势平缓,变化幅度

较小,均未呈现明显的昼夜变化规律。广州2005年4种CFCs浓度峰值出现在气温较高的夏秋季节,这主要与以这类物质作为制冷剂的设备在气温较高的夏季使用频率增加有关。而受扩散条件与季风影响,鼎湖山4种CFCs与一般空气污染物一样呈冬春高、夏秋低的特征。(3)初步估计表明,1997—2005年珠三角地区CFC-12、CFC-11和CFC-114均呈先上升后缓慢下降的变化趋势,只有CFC-113浓度逐年单调下降。各种CFCs的下降趋势说明我国配合《蒙特利尔议定书》以及其修正案,在控制消耗臭氧层物质(ODS)的生产和排放方面的措施已初见成效。

### 参 考 文 献

- [1] Montzka S A, Fraser P J, Butler J H, et al. Controlled Substances and Other Source Gases, Chapter 1 in Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002[R]. Global Ozone Research and Monitoring Project No. 47, Geneva, 2003
- [2] Ravishankara A R, Solomon S, Turnipseed A A, et al. Atmospheric lifetimes of long-lived halogenated species [J]. Science, 1993, 259: 194-199
- [3] Walker S J, Weiss R F, Salameh P K, et al. Reconstructed histories of annual mean atmospheric mole fractions for the halocarbons CFC-11, CFC-12, CFC-113, and carbon tetrachloride[J]. Journal of Geophysical Research, 2000, 105:14258-14296
- [4] Doherty S O, Cunnold D M, Montzka S A, et al. Rapid growth of hydrofluorocarbon 134a and hydrochlorofluorocarbons 141b, 142b, and 22 from Advanced Global Atmospheric Gases Experiment (AGAGE) observations at Cape Grim, Tasmania, and Mace Head, Ireland[J]. Journal of Geophysical Research, 2004, 109: 6310-6325

- [5] Rowland F S. Chlorocarbon compounds and stratospheric ozone [J]. *Journal of Photochemistry*, 1976, 5(3):180
- [6] Molina M, Rowland F S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes; Chlorine catalyzed destruction of ozone [J]. *Nature*, 1974, 249: 810—812
- [7] MEDUSA Gas Chromatography with Mass Spectrometry (Medusa GC-MS) [EB/OL]. <http://agage.eas.gatech.edu/instruments-gcms-medusa.htm>, 2006-03-01
- [8] Miller B R, Salameh P K, Mühle J, et al. The Medusa Automated Cryofocusing Gas Chromatograph-Mass Spectrometer System for the Measurement of Atmospheric Trace Gases [J/OL]. [http://www.cmdl.moaa.gov/publicatins/annmeet2006/pdf\\_2006/talk%202006%2018.pdf](http://www.cmdl.moaa.gov/publicatins/annmeet2006/pdf_2006/talk%202006%2018.pdf), 2006-03-01
- [9] Jonah J C, Aaron L S, Simone M, et al. 2001. Description of the Analysis of a Wide Range of Volatile Organic Compounds in Whole Air Samples Collected during PEM-Tropics A and B [J]. *Anal. Chem.*, 73: 3723—3731
- [10] 张芳,王新明,易志刚,等. 珠三角地区大气中 HCFC-22 的浓度观测和变化趋势初步研究[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(6):987—991
- [11] Diana H B, Steven C W, Brian P F, et al. Urban/industrial pollution for the New York City-Washington, D. C. corridor, 1996—1998; 2. A study of the efficacy of the Montreal Protocol and other regulatory measures[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108: 4186—4206
- [12] 陈泽雄,张芳,王新明,等. 广州城区大气中的 HCFC-22 的变化特征及与常规大气污染物的比较[J]. *地球化学* (接受)
- [13] Wang X, Sheng G, Fu J, et al. Urban roadside aromatic hydrocarbons in three cities in the Pearl River Delta Region, People's Republic of China[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(33): 5141—5148

## RECENT LEVELS AND TRENDS OF TRACE CHLOROFLUOROCARBONS (CFCs) IN THE PEARL RIVER DELTA REGION

ZHANG Fang<sup>1,2</sup>, WANG Xin-ming<sup>1\*</sup>, YI Zhi-gang<sup>1</sup>, LI Long-feng<sup>1</sup>, ZHOU Lin-xi<sup>2</sup>,  
Donald R Blake<sup>3</sup>, SHENG Guo-yin<sup>1,4</sup>, FU Jia-mo<sup>1,4</sup>

- (1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory for Atmospheric Chemistry (LAC), Centre for Atmosphere Watch and Services (CAWAS), Chinese Academy of Meteorological Sciences (CAMS), CMA, Beijing 100081; 3. Department of Chemistry, University of California, Irvine, CA 92697, USA; 4. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200436, China)

### Abstract

Ambient chlorofluorocarbons (CFCs), including CFC-11, CFC-12, CFC-113 and CFC-114, were measured in the Pearl River Delta (PRD) region by the cryogenic pre-concentration-GC/MS method. The annual mean levels of CFC-12 and CFC-11 in the Dinghu Mountain, a regional background site in PRD, were higher than those in global background stations, indicating that there were emission sources of CFC-12 and CFC-11 in PRD. Levels of CFC-113 are approximate to those in global background stations, also the levels in urban areas of Guangzhou were almost close to those in the Dinghu Mountain for both CFC-113 and CFC-114, implying negligible emission of CFC-113 and CFC-114 in PRD. Diurnal variations are of small scale for the four CFCs both in Guangzhou and Dinghu Mountain without obvious patterns. CFCs in Guangzhou are higher in summer and autumn when air conditioning systems with CFCs as refrigerants are frequently used due to higher air temperature. The mean levels of CFCs in the Dinghu Mountain, however, are lower in summer and autumn than in winter and spring. The reason is that there are no emission sources in Dinghu and the levels there are mainly controlled and influenced by diffusion conditions and monsoons in PRD. Preliminary estimation shows that in PRD the atmospheric levels of CFC-12, CFC-11 and CFC-114 reached peak values around 2001 and decreased slowly afterwards, whereas the levels of CFC-113 monotonously decreased during 1997-2005.

**Key words:** chlorofluorocarbon (CFC); halocarbon; ozone-layer depleting substance; Pearl River Delta Region