上海市青浦区大气挥发性有机化合物的特征

张露露[1],蒋卫兵[2],张元勋[3],陈海宇[2],陈东红[2],王 峰[2],魏永杰[4*] (1.武汉理工大学环境科学与工程系,湖北 武汉 430070；2.上海青浦区环境监测站,上海 201700；3.中国科学院怀柔生态环境综合观测研究站,北京 101407；4.中国环境科学研究院,环境基准与风险评估国家重点实验室,北京 100012)

摘要：在 2012 年 11~12 月和 2014 年 5~10 月对上海市青浦区大气中 58 个 VOCs 物种进行了连续监测.结果表明,青浦区 VOCs 总体浓度水平较低,烷烃是其中含量最高的物种,百分含量为 41.64%,其次为芳香烃 25.66%、烯烃 15.21%、乙炔 7.71%.总 VOCs 的月变化特征表现为 11 月最高,10 月最低;日变化特征表现为明显的双峰分布.通过 OH 消耗速率和臭氧生成潜势(OFP)计算,评估了 VOCs 的化学反应活性.结果表明,上海市青浦区大气 VOCs 的化学反应活性较强,且与 VOCs 浓度具有良好的一致性.OH 消耗速率贡献最大的物种是烯烃 56.92%和芳香烃 45.24%,OFP 贡献最大的物种是烯烃 29.19%和芳香烃 40.82%;对臭氧生成贡献最大的关键活性物种是乙烯、异戊二烯、甲苯、间/对二甲苯及丙烯等物质.利用化学质量平衡(CMB)模型分析了 VOCs 的来源,结果显示,上海市青浦区大气中 VOCs 主要有 6 个来源,分别是汽车尾气排放、LPG 泄漏、涂料和溶剂挥发、植物排放、生物质燃烧、工业排放,其贡献率分别为 43%、5%、16%、3%、14%、7%.

关键词：挥发性有机物；月变化；日变化；化学反应活性；来源解析

中图分类号：X511 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2015)12-3550-12

The characteristics of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Qingpu Shanghai, China. ZHANG Lu-lu[1], JIANG Wei-bing[2], ZHANG Yuan-xun[3], CHEN Hai-yu[2], CHEN Dong-hong[2], WANG Feng[2], WEI Yong-jie[4*] (1.Department of Environmental Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China；2.Shanghai Qingpu Environmental Monitoring Station, Shanghai 201700, China；3.Chinese Academy of Sciences, Beijing 101407, China；4.Chinese Research Academy of Environment Sciences, Beijing 100012, China). *China Environmental Science*, 2015,35(12)：3550~3561

Abstract：The ambient concentrations of 58VOCs species were monitored continuously in November-December 2012 and May-July 2014 in the Qingpu District of Shanghai, China. The results showed that the average concentration of VOCs in Qingpu was low, among them, the alkanes were the most abundant component, accounting for 41.64% of the total VOCs, followed by aromatics (25.66%), alkenes (15.21%) and acetylene (7.71%). The monthly variation of the total VOCs indicated that the maximum values occurred in November while the minimum occurred in October. The diurnal pattern showed obviously two peaks. The OH radical loss rate and the ozone formation potential (OFP) were applied to assess the chemical reactivity of VOCs. The VOCs of Qingpu district showed rather high chemical activity and had the significant consistency with the concentration. For the OH radical loss rate, alkenes and aromatics accounted for 56.92% and 45.24%; and for the OFP, accounted for 29.19% and 40.82%. The most important contributors to ozone formation were ethene, isoprene, toluene, m/p-xylene, and propylene. By using the chemical mass balance (CMB) model, we analyzed the sources of VOCs. The results showed that there were six main sources of VOCs in Qingpu District of Shanghai, including vehicle exhaust, LPG leakage, paint and solvent evaporation, vegetable emission, biomass burning, industrial emission, which accounted for 43%, 5%, 16%, 3%, 14%, 7%, respectively.

Key words：volatile organic compounds；monthly variation；diurnal variation；chemical reactivity；source apportionment

挥发性有机化合物(VOCs)是一类分子量小,化学活性强的复杂化合物,主要由烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃和含氧有机物等化合物构成.它们从源排放到大气中,既可以以一次污染物的形态存在,又可能经历一系列复杂的物理和化学过

收稿日期：2015-05-15

基金项目：国家自然科学基金面上项目(21477119)

* 责任作者, 副研究员, weiyj@craes.org.cn

程转化为二次污染物,是大气中细颗粒物($PM_{2.5}$)和臭氧的重要前体物,对城市和区域雾霾的形成以及大气氧化性的增强等,均具有重要作用.近年来,我国经济建设发展迅速,机动车保有量显著增加,化工产业类目繁多,致使污染事件频发,城市大气污染趋于复杂化.因此,弄清 VOCs 的组成、变化规律和化学行为对于大气污染的防治和控制具有十分重要的意义.

目前,国内关于城市大气 VOCs 的研究[1-8]已经取得一些成果.从时间分布来看,大气挥发性有机物在不同季节具有不同的化学行为和变化趋势,在一天中的不同时段也在组成和浓度水平上有不同的变化特征;从空间分布来看,大气 VOCs 主要受局地污染源的影响[1],其次是外来输送,并且 VOCs 物种在不同的高度也会有不同的组成[2].烷烃是城市大气 VOCs 中最丰富的物种,其次是芳香烃和烯烃,对大气化学活性的贡献很大.机动车尾气是大气中芳香烃和低碳有机物的重要来源,汽油蒸汽、涂料使用和石油化工业也是不可忽视的污染源.天然源对大气挥发性有机物也有一定贡献,异戊二烯和单萜烯是目前研究最多的天然源 VOCs,植物是其主要的排放源[5].

对上海市大气中 VOCs 的研究[9-14]表明,上海市城区大气 VOCs 的来源较稳定,各季节均显著受机动车尾气排放的影响,其次是燃料挥发、涂料使用和工业生产.烯烃和芳香烃对上海市城区大气化学活性的贡献最大,是上海市大气 O_3 污染首要控制的 VOCs 物种.随着上海市城乡一体化的建设,青浦区被视为上海市新一轮发展的重要高地之一,并被认为是上海的后花园.但是,青浦淀山湖点位的 PM2.5 甚至在很多时候还高于城区的其他站点.为了弄清其成因,作者分别在 2012 年和 2014 年对青浦区大气 VOCs 进行了在线观测研究,以了解青浦区大气 VOCs 的组成、分布特征、时间变化规律及其主要来源等;并探讨了 VOCs 的化学反应活性,识别出对臭氧形成产生影响的关键 VOCs 活性物种.

1　实验方法

1.1　采样地点

本研究于 2012 年 11 月 9 日至 12 月 22 日、2014 年 5 月 4 日至 10 月 9 日两个时段,在上海市青浦区开展 VOCs 在线观测.观测点设置于上海市青浦区环境监测站三层(仪器设于室内,进样口设有过滤头,开于楼顶,距地面约 33m),东部 230m 处有漕盈路,南部和东南部 400m 处为沪青平公路,北部 700m 处为淀山湖大道,东部和东北部 2km 处为青浦城区,点位周边还存在部分农业用地及小型工业企业.

1.2　样品采集方法

观测仪器为法国 Chromatotec 公司生产的在线 VOCs 分析仪,采用自动在线气相色谱仪-氢火焰离子化检测器(GC-FID)实时监测,时间分辨率为 30min.该仪器包括两套独立的分析系统,分别测量低碳(C2~C6)和高碳(C6~C12)VOCs.两台监测仪的检测器均为 FID,可测 85 种 VOCs,具体种类可参见美国 EPA 规定的 TO14 和 PAMs 监测项目.VOCs 在线分析仪自带内部校准系统,由 3 根装有丁烷、己烷和苯的渗透管组成,在监测前分别用丁烷、己烷和苯 3 种物质对仪器进行自动标定,每天运行 1 次.观测期间每月利用美国 linde 公司提供的标准气对仪器进行校准,标准气含有 85 种体积百分数为 1×10^{-6} 的气体组分.

2　结果与讨论

2.1　组成特征

观测期间,参考美国 EPATO14 方法[15]对上海市青浦区环境大气中 58 种 VOCs 进行测定,包括烷烃 28 种、烯烃 13 种、芳香烃 16 种和乙炔,其含碳数以 C2~C12 为主.总 VOCs 的浓度变化范围为$(5.01\sim125.90)\times10^{-9}$,平均浓度为$(28.76\pm3.59)\times10^{-9}$,各季节浓度水平有所差异,其中春季(5 月)的平均浓度为$(24.38\pm9.16)\times10^{-9}$,夏季(6~8 月)的平均浓度为$(23.82\pm7.20)\times10^{-9}$,秋季(9~10 月)的平均浓度为$(19.58\pm7.36)\times10^{-9}$,冬季(11~12 月)的平均浓度为$(32.84\pm13.47)\times10^{-9}$.从 VOCs 的各类物种分布特征来看,与上海城区[10]和其他城市[16-27]的研究结果一致,烷烃的含量最高,占总 VOCs 的 41.64%,碳数分布从 C2 至 C11,其中 C2~C6 的低碳烷烃占主导地位.其次是芳香烃和

烯烃,分别占 25.66%和 15.21%,乙炔占 7.71%.平均浓度占总 VOCs 比例排名前 10 位的物种依次为甲苯(9.69%)、乙烷(8.96%)、丙烷(8.26%)、乙炔(7.29%)、乙烯(7.13%)、异丁烷(4.68%)、正丁烷(4.38%)、间/对二甲苯(4.12%)、乙苯(3.86%)和异戊二烯(2.92%).

表 1 上海市各研究 VOCs 平均浓度前 10 位物种的比较($\times10^{-9}$)

Table 1 Comparison of Top 10 VOCs measured in some studies of Shanghai ($\times10^{-9}$)

上海青浦 (2014 年 5 月)		上海青浦 (2014 年 6~8 月)		上海青浦 (2014 年 9~10 月)		上海青浦 (2012 年 11~12 月)		上海城区[10] (2010 年)		上海城区[10] (2010 年 5~10 月)	
甲苯	3.20	甲苯	3.38	甲苯	3.08	乙烷	4.61	甲苯	3.61	甲苯	3.26
乙烯	2.72	丙烷	1.99	乙炔	1.96	乙烯	3.80	乙炔	2.32	丙烷	1.81
乙烷	2.32	异戊二烯	1.83	丙烷	1.82	丙烷	3.30	丙烷	2.25	乙炔	1.80
丙烷	2.20	乙炔	1.71	乙烷	1.48	乙炔	2.88	乙烷	1.91	乙烷	1.44
乙炔	2.05	乙烷	1.60	间/对二甲苯	1.41	异丁烷	2.63	间/对二甲苯	1.40	异戊烷	1.35
正丁烷	1.28	乙烯	1.43	乙苯	1.36	甲苯	2.36	正丁烷	1.39	间/对二甲苯	1.33
异丁烷	1.24	间/对二甲苯	1.36	正丁烷	1.18	正丁烷	1.38	异戊烷	1.32	正丁烷	1.32
丙烯	1.04	乙苯	1.25	异丁烷	1.06	间/对二甲苯	1.21	乙烯	1.29	异丁烷	1.09
乙苯	0.98	正丁烷	1.23	乙烯	0.79	乙苯	1.08	乙苯	1.18	乙苯	1.12
间/对二甲苯	0.91	异丁烷	1.20	正辛烷	0.73	苯	1.01	异丁烷	1.17	乙烯	1.04

表 1 列出了上海市青浦区和城区在不同时期大气中 VOCs 平均浓度排名前 10 位的物种,除了 2012 年冬季对青浦区的观测结果,其余研究的主要 VOCs 物种和浓度水平差别不大.2010 年 5~10 月是上海市“世博会”特殊政策控制时期,VOCs 的平均浓度较全年平均水平低 9.83%[10],但关键组分基本无变化,甲苯、丙烷和乙炔为优势物种,说明上海市大气中 VOCs 的来源和组成相对稳定.本研究中 2014 年 5 月至 10 月青浦区的关键物种和平均浓度与上海市区“世博会”期间基本一致,总体 VOCs 浓度水平低于城区.

表 2 上海青浦和国内外一些城市部分 VOCs 物种浓度的比较($\times10^{-9}$)

Table 2 Comparison of selected VOCs measured in Qingpu and in other cities ($\times10^{-9}$)

物种	上海青浦(本研究)	中国 43 个城市[16] (2001 年 1~2 月)	深圳[3] (2010 年 8 月)	北京[17] (2008 年 6~9 月)	长沙[18] (2007 年)	广州[19] (2005 年 9 月)	广州万顷沙[20] (2006 年 7 月)	广州新垦[21] (2008 年 10 月)	香港[22] (2002 年 9 月~2003 年 8 月)	首尔[23] (2004 年)	名古屋[24] (2003 年 4 月~2005 年 5 月)	东京[25] (2004 年)	里尔[26] (1999 年 7 月~2000 年 6 月)	利物浦[27] (1996 年)	伦敦[27] (1996 年)
乙烷	2.58	3.7~17.0	n.d.	n.d.	n.d.	1.89	n.d.	0.89	1.86	3.85	3.86	n.d.	3.96	3.28	4.18
丙烷	2.37	1.5~20.8	2.81	2.82	1.31	6.79	1.52	n.d.	1.55	9.57	3.34	n.d.	1.80	3.04	2.04
正丁烷	1.26	0.6~14.5	3.31	1.74	n.d.	3.50	1.27	n.d.	1.41	5.37	2.61	8.65	1.61	3.58	3.23
异丁烷	1.34	0.4~4.6	2.45	1.60	0.71	2.16	n.d.	n.d.	0.80	3.16	1.40	8.25	0.87	1.52	1.38
异戊烷	0.13	0.3~18.8	1.45	1.99	1.14	2.47	n.d.	1.25	0.62	2.24	1.33	12.60	1.43	2.10	2.57
正己烷	0.33	0.1~3.2	3.41	0.36	0.21	0.84	n.d.	n.d.	n.d.	3.30	0.56	3.40	0.23	1.00	0.24
正庚烷	0.23	0.06~3.4	0.57	n.d.	0.10	0.69	n.d.	n.d.	n.d.	0.60	0.16	1.17	0.14	0.16	0.10
乙烯	2.05	2.1~34.8	n.d.	n.d.	n.d.	3.97	1.53	n.d.	1.58	1.73	2.90	n.d.	2.72	1.84	3.38
丙烯	0.63	0.2~8.2	1.26	0.66	1.05	0.81	n.d.	n.d.	0.33	2.12	0.71	5.00	0.67	1.87	1.36
1-丁烯	0.09	0.07~2.4	0.77	n.d.	0.41	0.37	0.19	1.5	0.10	0.22	0.21	3.40	0.19	0.23	0.20
反-2-丁烯	0.06	0.01~3.4	0.28	0.22	0.16	0.24	n.d.	0.53	n.d.	0.36	0.14	1.28	0.37	0.53	0.21
顺-2-丁烯	0.08	0.02~2.7	0.27	0.19	0.13	0.23	n.d.	1.51	n.d.	0.22	0.14	1.12	0.16	0.22	0.12
反-2-戊烯	0.10	0.02~5.3	0.17	n.d.	0.06	0.18	n.d.	n.d.	n.d.	0.19	0.15	0.91	0.05	0.13	0.13
顺-2-戊烯	0.04	0.02~9.4	n.d.	n.d.	0.04	0.10	n.d.	n.d.	n.d.	0.10	0.10	0.52	0.03	0.07	0.08

续表 2

物种	上海青浦(本研究)	中国 43 个城市[16] (2001 年 1~2 月)	深圳[3] (2010 年 8 月)	北京[17] (2008 年 6~9 月)	长沙[18] (2007 年)	广州[19] (2005 年 9 月)	广州万顷沙[20] (2006 年 7 月)	广州新垦[21] (2008 年 10 月)	香港[22] (2002 年 9 月~2003 年 8 月)	首尔[23] (2004 年)	名古屋[24] (2003 年 4 月~2005 年 5 月)	东京[25] (2004 年)	里尔[26] (1999 年 7 月~2000 年 6 月)	利物浦[27] (1996 年)	伦敦[27] (1996 年)
异戊二烯	0.84	0.04~1.7	1.40	0.48	0.15	1.63	0.79	1.75	0.21	0.34	0.66	n.d.	0.05	n.d.	0.14
苯	0.83	0.7~10.4	1.56	0.84	2.04	2.05	0.91	n.d.	0.50	0.84	0.52	3.25	1.61	0.89	1.06
甲苯	2.78	0.4~11.2	8.21	1.71	2.51	5.87	2.61	1.53	2.60	39.80	2.54	23.50	2.32	2.08	2.16
间/对二甲苯	1.18	0.4~15.3	2.99	0.57	0.69	1.53	0.66	0.46	0.57	5.25	0.68	6.20	0.71	2.68	1.02
乙苯	1.11	0.1~2.7	2.38	0.58	0.79	1.24	n.d.	n.d.	0.35	4.35	0.52	4.50	0.26	0.87	0.37

注:n.d.为未检出

表 2 对青浦区与一些国内外城市的大气 VOCs 中典型物种的浓度水平作了比较,不同的城市具有不同的特征,但就目前的检测方法,在组成分类和所占比重上有一定的相似性,比如低碳烷烃在 VOCs 中占有较大的比例、甲苯是芳香烃中含量最丰富的物种.从烷烃类物种来看,国外城市普遍高于国内,青浦区处于国内较低水平,低于上海城区、广州和深圳,高于香港和广州郊区(万顷沙、新垦),与北京奥运和上海“世博会”采取控制措施期间相近.青浦区大气中的芳香烃浓度介于北京奥运期间和广州之间,浓度范围为 3.91×10^{-9}~12.36×10^{-9},且甲苯的浓度略高.青浦区大气中异戊二烯浓度水平明显高于其他城市,尤其是在夏季,这是其 VOCs 组成不同于其他城市的主要特点,与本地较大的绿化面积,和易排放异戊二烯的树种(香樟、枫香、垂柳等)较多有关.

2.2　时间变化特征

2.2.1　月变化特征　图 1 比较了 3 次监测过程逐月 VOCs 浓度水平数据,反映了上海市青浦区大气中 VOCs 的月变化特征,浓度水平及变化特征均与上海市城区[10]的分析结果类似.本研究中,2012 年 11 月和 12 月的 VOCs 浓度最高,分别为 35.32×10^{-9} 和 30.47×10^{-9},可能是由于冬季大气边界层较低,温度层结稳定,并且在夜间相较于其他季节更容易出现逆温现象,不利于污染物的扩散,同时,光照强度较弱,化学反应性相对较低,致使大气中 VOCs 的浓度较高.结合观测期间各季节的风向条件(图 2),青浦区在春、夏两季的主导风向为东南风,与全年情况一致,其烷烃、烯烃、芳香烃和乙炔等各组分浓度占总 VOCs 的比例与平均水平也较吻合.观测点东南部建有农场,主要为耕地和树林,异戊二烯和萜烯类在春夏季的排放量明显高于其他时期.5 至 8 月在全年中的气温最高,低沸点的化学溶剂更易挥发进入大气,观测点周围零星分布的小型化工厂也会贡献部分烯烃.冬季观测点主导风向为东北风,烷烃占总 VOCs 的比例高于其他季节,提示我们之所以活性物种占比例较低,可能是由于较多的 VOCs 来自于较远处的东北部城区的传输.2014 年 9 月和 10 月的 VOCs 浓度最低,仅为 20.37×10^{-9} 和 17.15×10^{-9},此期间青浦区盛行东风和北风,来自东部洁净的海洋风利于污染物扩散,使本地 VOCs 的整体浓度水平降低.而芳香烃的浓度与其他三季相当,可能是受到局地工业园区的影响.烷烃的月变化特征与总 VOCs 一致,烯烃和芳香烃的月变化特征则稍有差异,其原因是烷烃属于相对惰性的物种,在传输过程中可以保持稳定,而烯烃和芳香烃活性较高,在夏季会更快地参与光化学反应,发生消耗.

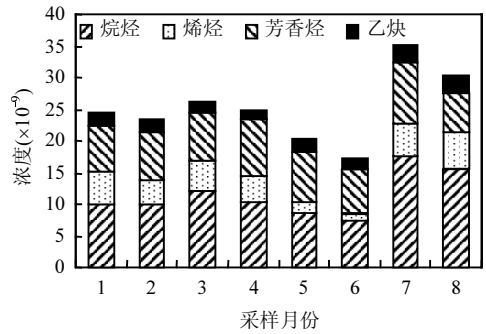

图 1　上海市青浦区大气中 VOCs 组分平均浓度的月变化

Fig.1　Monthly variation of average concentration of ambient VOCs components in Qingpu Shanghai

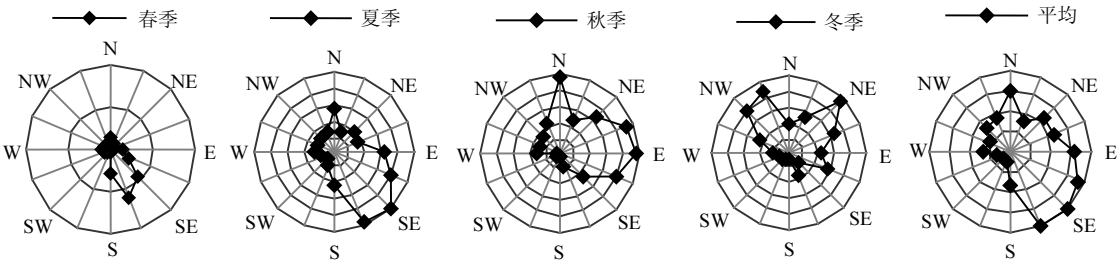

图 2 上海市青浦区不同季节的风向条件

Fig.2 Wind direction in different seasons in Qingpu Shanghai

总体看来,各物种均呈现出冬季浓度高于夏季浓度的特征.在冬季,作为天然气指示物的乙烷排放量较高,而夏季作为涂料、溶剂挥发指示物的甲苯排放量较大;异戊二烯的季节变化特征则正好相反,其浓度在夏季最高,而在冬季最低.

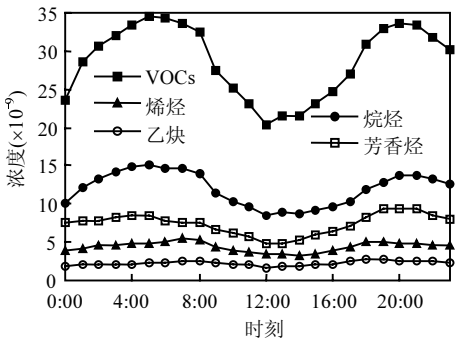

图 3 上海市青浦区大气中总 VOCs 及各组分平均浓度的日变化

Fig.3 Diurnal variation of TVOC and components in Qingpu Shanghai

2.2.2 日变化特征 图 3 描述了观测期间(2012 年 11~12 月及 2014 年 5~10 月)上海市青浦区大气中总 VOCs 及其分类组分的日均浓度变化情况,可以看出,大气中总 VOCs 呈现出明显的双峰分布.其浓度在早上 6:00 左右达到第一个峰值,然后逐渐降低,在中午 12:00~13:00 间跌至一天中的最低值,随后浓度慢慢升高,到晚上 21:00 再次达到峰值,之后大气中 VOCs 在夜间积累,浓度下降缓慢.一般认为上午 6:00~9:00 以及晚间 16:00~20:00 左右的高值与早晚交通高峰排放有关.上午上班期间出现交通早高峰,机动车的 VOCs 排放量较高,再加上夜晚较长时间的污染积累,导致 VOCs 浓度在早上迅速升高;随后环境温度逐渐升高,大气边界层抬升,有利于污染物的扩散.同时中午光照强度强,大气光化学反应的剧烈进行以及交通源的排放也不那么集中,使 VOCs 的浓度下降;晚上在交通晚高峰期间,VOCs 排放总量再次增加,夜间风速较小,混合层高度降低导致污染物扩散较慢,并且可与 VOCs 反应的自由基浓度减少,这些都是造成夜间 VOCs 积累的原因.

烷烃和芳香烃的日均浓度呈现出类似总 VOCs 的变化,与交通源的相关程度较大.烯烃的化学性质活泼,在大气中的停留时间短,不易积累,其浓度变化与烷烃的日变化规律略有不同(图 3),第 1 个高值出现时间较烷烃晚,而第 2 个高值出现较烷烃早.乙炔的日变化与烯烃一致.如图 4 所示,甲苯、低碳烷烃、乙烯和乙炔等组分主要来自于交通源,其日均浓度呈现出明显的双峰分布,与交通高峰出现时段基本一致,说明青浦区机动车尾气的排放对大气中 VOCs 的贡献较大.异戊二烯则呈现出相反的变化特征,其日均浓度在午间达到高峰,最低值出现在早上 7:00 左右.间/对二甲苯和乙苯的浓度日变化具有相似性,白天期间浓度水平较低,在 6:00~7:00 和 11:00~12:00 间出现 2 个低谷,午后其浓度逐渐上升,16:00 后浓度明显高于早间交通高峰,在晚上 19:00 前后达到最高值.大气中的间/对二甲苯和乙苯除了交通源的贡献外,还来自于涂料排放[6-7],推测其在下午和夜间的高值是生产排放所致,为控制大气中 VOCs 污染,应当加强监察管理.通常以 T/B(甲苯/苯)的比值来评价机动车尾气的贡献[28],一般认为 T/B 小于 2.0 表示受机动车尾气排放显著[29],

该值越大说明气团受溶剂挥发的影响较大,而受机动车的影响相对较小.观测期间,上海市青浦区T/B的平均值为3.35,说明青浦区大气VOCs除机动车尾气排放的来源外,受溶剂挥发等其他VOCs排放源的影响也比较显著.

总体上,各种燃烧过程以及有机化合物的挥发,如燃煤、燃油、生物质燃烧、汽油柴油储罐、机动车、溶剂挥发、工业生产以及植物天然排放等过程,都会对大气中的VOCs有所贡献,因此大气中 VOCs 浓度的日变化与机动车的行驶量和行驶时间、工业生产的工艺和流程以及气象条件都有着紧密联系.

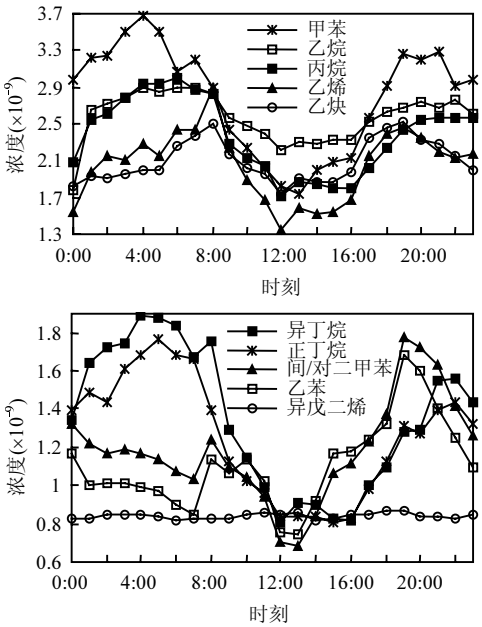

图 4　上海市青浦区大气中主要 VOCs 物种的平均浓度的日变化

Fig.4　Diurnal variation of main VOC species in Qingpu Shanghai

2.2.3　植物排放 VOCs 物种的特征　图 5 呈现了青浦区大气中异戊二烯的月变化情况,在夏季气温较高的 7、8 月份,其浓度水平显著高于其他月份,2012 年冬季青浦区大气中异戊二烯的日均浓度较低,仅为 2014 年夏季的 4.02%,一天中浓度最大值为 0.11×10^{-9},出现在中午 12:00,表现出明显的植物排放特征[30].植物排放的异戊二烯在大气中的浓度与环境温度和光照强度成正比,而冬季温度较低,光照较弱,植物的光合作用和呼吸作用不剧烈,所以异戊二烯的排放速率和排放量均有所降低.

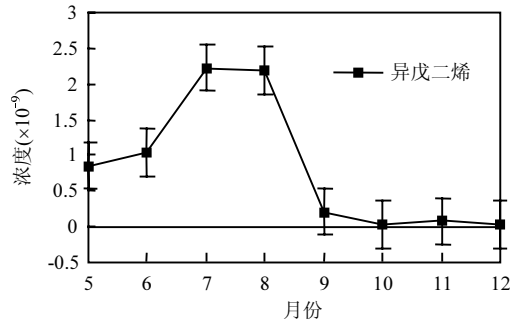

图 5　青浦区大气中异戊二烯平均浓度月变化

Fig.5　Monthly variation of average concentration of isoprene in Qingpu

图 6 为青浦区在春(5 月)、夏(6~8 月)、秋(9~10 月)季节植被排放 VOCs 的主要物种的日变化情况,包括异戊二烯和 α-蒎烯、β-蒎烯,可以看出环境温度和光照强度等自然因素是影响植物排放 VOCs 的主要因素.值得注意的是,异戊二烯和 α-蒎烯、β-蒎烯这 3 个物种在不同时间,及物种之间均没有明显的变化规律和关联.一般的,不同树种排放的 VOCs 不同,这是植物自身的生理特征和生态功能决定的[31].青浦区共有森林面积 63.5km^2,其中包括水源涵养林、通道防护林、生态片林、经济果林等,域内树种以香樟树和水杉居多,森林陆域覆盖率达到 11.63%.杭州市的绿化树种与上海市青浦区相似,主要为香樟、枫香及银杏等树种.研究表明[32-33],枫香在杭州市公园绿地的异戊二烯排放中占有最大比重,达到66%,其次为香樟、垂柳等;而单萜烯的排放则主要来源于香樟,其次为银杏、广玉兰和垂柳等.另有研究[34]发现,水杉排放的 VOCs 主要是分子量较小、挥发性较高的单萜类物质.可以确定本地的香樟和水杉等树种对大气中的异戊二烯和 α-蒎烯、β-蒎烯有较大贡献.

另外,不同树种的排放时段和排放速率不同,而同一树种在不同时段也具有不同的排放速率.根据植物的生长规律,中午的温度和光强均达到一天中的最高水平,植物的光合作用和呼吸作用

最强,与环境空气的交换速率达到最大值,因而排放速率也最大[35].到了夜间,植物的光合作用基本停止,而呼吸作用还在继续,并且在子夜前后又到达高峰期[36],因此异戊二烯的浓度较夜间要高.而光照并不是植物合成单萜烯的主要因子[37],同时植物体内具有单萜烯的贮藏结构[38],因此一天内 α-蒎烯和 β-蒎烯的浓度随光照强度的变化不明显,在夜间也有一定的排放量.

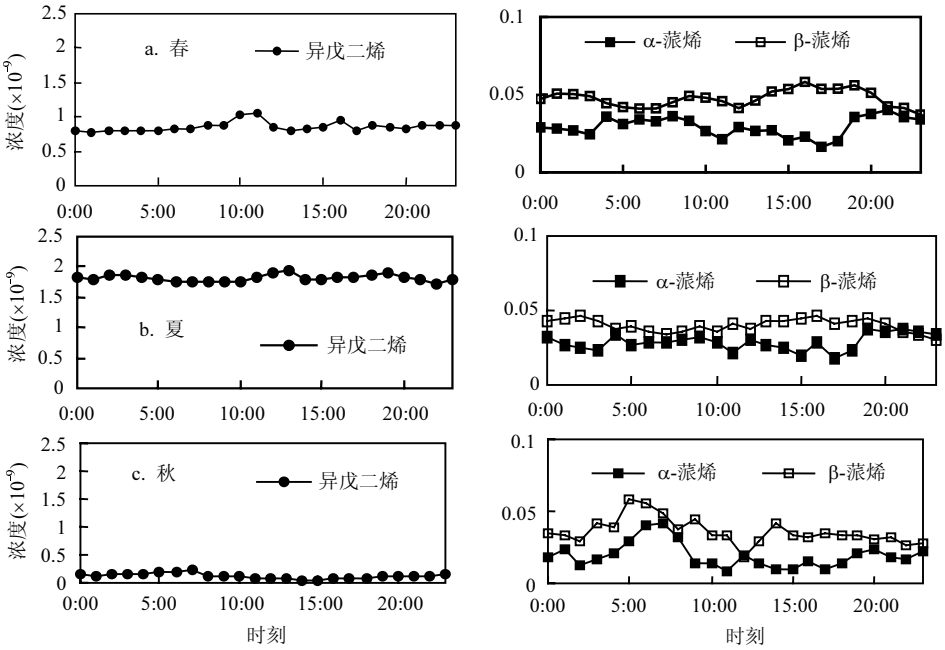

图 6 青浦区大气中植物排放 VOCs 主要物种日变化

Fig.6 Diurnal variation of main species of BVOC in Qingpu

2.3 化学反应活性分析

2.3.1 化学反应活性的计算 大气中 VOCs 各组分的化学反应活性差异非常大,对臭氧生成的贡献也不同.因此,分析大气 VOCs 各组分的反应活性、找出对城市地区臭氧生成过程贡献较大的关键组分,对研究排放控制策略有重要的指导意义.本研究利用 OH 消耗速率(L^{OH})和臭氧生成潜势(OFP)来衡量 VOCs 的反应活性.

VOCs 与 OH 自由基的反应是污染大气中臭氧形成过程的决速步骤,通常用 L^{OH} 来估算初始过氧自由基(RO_2)的生成速率,它反映的是单个 VOCs 物种对日间光化学反应的相对贡献.某一 VOCs 物种的反应活性表达为:

$$L_i^{OH} = [VOCs]_i \times K_i^{OH}$$

式中: L_i^{OH} 为 VOCs 中 i 物种的反应速率,s^{-1}; $[VOCs]_i$ 为物种 i 的大气浓度,mol/cm^3; K_i^{OH} 为物种 i 与大气中 OH 自由基的反应速率常数, cm^3/(mol·s).

计算某一类(如烷烃、烯烃、芳香烃或碳原子数为 4 的烯烃等)的反应活性,则将该类物种的 L_i^{OH} 进行加和:

$$L^{OH} = \sum [VOCs]_i \times K_i^{OH}$$

现在的研究中多采用最大增量反应活性(MIR)衡量 VOCs 的反应活性和它们对臭氧生成的贡献能力.臭氧生成潜势(OFP,×10^{-9})便是基于 MIR 来量化 VOCs 对臭氧生成贡献的指标,定义为多种痕量组分的大气浓度与其最大增量反应活性的乘积的加和.OFP 仅说明该地区大气 VOCs 具有的臭氧生成的最大能力,实际对臭氧生成的贡献量还受当地 NO_x 浓度水平、OH 浓度和其他污染气象条件等制约.可根据不同 VOC 物种对 OFP 的贡献率的大小识别关键活性组分作为控制近地面臭氧浓度的优先考虑物种.

$$\Phi_{OFP} = \xi_{MIR} \times \rho(C_2 \sim C_{12})$$

式中: Φ_{OFP} 是最大臭氧生成潜势量; ξ_{MIR} 是最大增量反应性; $\rho(C_2 \sim C_{12})$ 是各组分的质量浓度.本研究使用的 OH 消耗速率常数(K_{OH})和最大增量反应活性常数(MIR)取自文献[39−40].

表 3　上海市青浦区 VOCs 各组分的 OFP 和 L^{OH}

Table 3　OFP and L^{OH} of VOCs components in Qingpu Shanghai

组分	浓度 ($\times10^{-9}$)	MIR (mol/mol)	OFP ($\times10^{-9}$)	K_{OH} [$\times10^{-12}$cm^3/(mol·s)]	L^{OH} ($\times10^{-12}$s^{-1})
烷烃	11.97	0.76	9.10	2.87	34.38
烯烃	4.37	7.54	33.01	34.01	148.80
芳香烃	7.38	4.04	29.78	10.34	76.29
乙炔	1.06	0.48	1.06	0.86	1.91
总 VOCs	28.76	2.54	72.96	9.09	261.39

2.3.2　化学反应活性分析　由表 3 可以看到,占 VOCs 体积分数为 41.64%的烷烃,对 L^{OH} 和 OFP 的贡献均不到 14%;占 VOCs 体积分数为 25.66%的芳香烃,对 L^{OH} 和 OFP 的贡献分别为 29.19%和 40.82%;占 VOCs 体积分数为 15.21%的烯烃,对 L^{OH} 和 OFP 的贡献分别为 56.92%和 45.24%.由此可见,烯烃和芳香烃是上海市青浦区 VOCs 对 L^{OH} 和 OFP 的贡献最大的关键活性组分.此结果与 2010 年[10]对上海市城区的研究结果一致,说明上海市大气中 VOCs 的化学组成基本稳定.而同年在深州市[3]的研究表明芳香烃对区域臭氧生成的贡献显著高于其他组分,因为深圳市大气 VOCs 中芳香烃的含量较高,主要物种为甲苯、间/对二甲苯和乙苯.上海市青浦区大气 VOCs 的平均 OH 消耗速率常数为 9.09×10^{-12}cm^3/(mol·s),平均 VOCs 最大 O_3 增量反应活性为 2.54mol/mol,与乙烯的 OH 消耗速率常数[8.52×10^{-12}cm^3/(mol·s)]和最大 O_3 增量反应活性(4.33mol/mol)相当,说明本地大气中 VOCs 的大气反应活性较强,乙烯是其中最重要的物种.

图 7 和图 8 分别描述了上海市青浦区大气 VOCs 中对 OFP 和 L^{OH} 的贡献排名前十位的物种.其中,对 OFP 的贡献最大的前 10 个物种,有 3 种是烯烃类物质,5 种是芳香烃类物质,还有 2 种烷烃,它们对 OFP 的贡献分别为 38.26%、34.08%、4.30%.根据对 OFP 的贡献大小,其中的关键活性物种依次为乙烯 20.60%、间/对二甲苯 13.06%、甲苯 11.04%、异戊二烯 10.21%、丙烯 7.45%.对 L^{OH} 的贡献最大的前 10 个物种,有 6 种是烯烃类物质,4 种是芳香烃类物质,它们对 L^{OH} 的贡献分别为 51.02%、21.73%.根据对 L^{OH} 的贡献大小,其中的关键活性物种依次为异戊二烯 31.62%、间/对二甲苯 9.36%、甲苯 6.81%、乙烯 6.62%、丙烯 5.82%.由此可见,上海市青浦区大气 VOCs 中的关键活性物种是乙烯、异戊二烯、甲苯、间/对二甲苯、丙烯等物质,这与上海市城区[10]和珠江三角洲[41]大气 VOCs 中的关键活性组分相似.乙烯的臭氧生成潜势最高,可能与观测点周边的化工企业的原料、生产工艺和排放有关;异丁烷和正辛烷的出现,说明了交通源对臭氧贡献的影响.异戊二烯的化学活性高,说明本地既具有城区的污染特征,还具有本地特有的植物排放的影响.

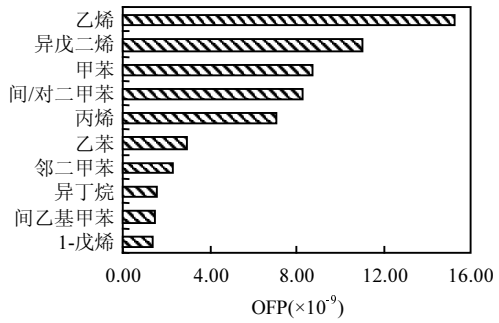

图 7　上海市青浦区 VOCs 物种对 OFP 贡献最大的前 10 位物种

Fig.7　Top 10species of VOCs to OFP in Qingpu Shanghai

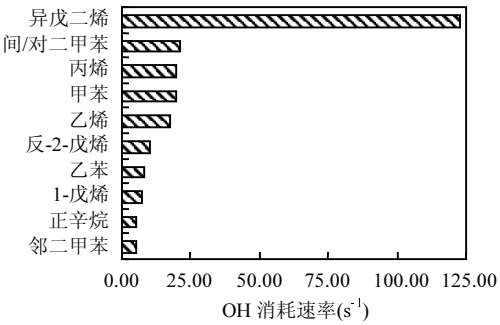

图 8　上海市青浦区 VOCs 物种对 L^{OH} 贡献最大的前 10 位物种

Fig.8　Top 10species of VOCs to L^{OH} in Qingpu Shanghai

由图 9 可以看出,上海市青浦区大气中 VOCs 各组分的 OFP 和 L^{OH} 的月变化与 VOCs 的月均浓度的变化规律一致.7 月、8 月和 11 月大气中 VOCs 的浓度较高,此时臭氧生成潜势和 OH 消耗速率也较高,说明在这些时段内,上海市青浦区容易产生二次污染物,造成大气细粒子和臭氧污染.

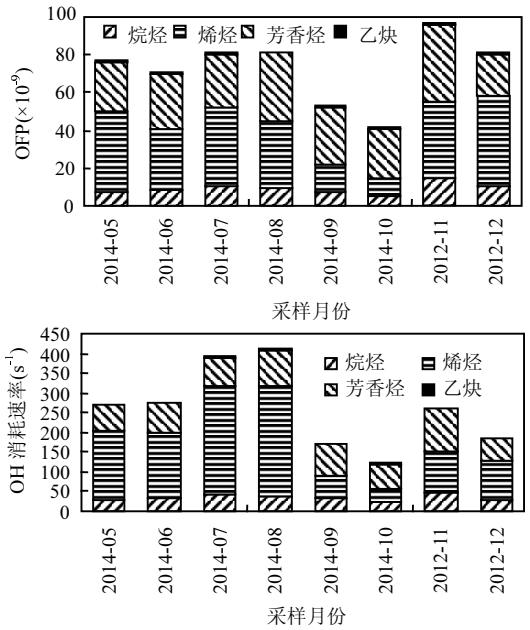

图 9 上海市青浦区大气中 VOCs 各组分的 OFP 和 L^{OH} 月变化

Fig.9 Monthly variation of OFP and L^{OH} of ambient VOCs components in Qingpu Shanghai

2.4 来源解析

2.4.1 CMB 模型计算 化学质量平衡受体模型(CMB)是应用较为广泛的源解析技术之一.该方法基于质量守恒,通过受体点大气 VOCs 物种的浓度和污染源排放 VOCs 组分含量估计排放源对大气 VOCs 的贡献率.

模型的基本原理是:假设 j 排放源对某受体的总质量贡献为 S_j,F_{ij} 为 j 排放源所排出的 i 组分的含量(即源成分谱),则在该受体点测得的 i 组分的浓度 C_i 应为各排放源(共 J 个源)所贡献的 i 组分的和,即:

$$C_i = \sum_{j=1}^{J} F_{ij} \times S_j \qquad i=1,2,\ldots,I$$

选定拟合元素和拟合源,当拟合元素的数目 I 大于或等于拟合源的数目 J 时,可以解出此线性方程组,得到各个排放源对该受体点的贡献值 S_j 和相应的源贡献率 β_j:

$$\beta_j = \left(S_j / \sum_{j=1}^{J} S_j \right) \times 100\%$$

模型计算基于源成分谱和环境样品两套数据,在此基础上用有效方差最小二乘法对方程进行求解,该方法综合考虑了源谱和环境样品的测量不确定性,对一些测定精度较高的物种增加了权重值,减少了一些不太精确的测量值的影响,使加权后的组分测量值与计算值之差的平方和最小,因此模型可以较好运用到气态污染物的解析研究.

2.4.2 来源分析 根据研究组建立的源成分谱,结合地区特点,确定了以流动源、燃料的挥发、石油液化气、石油化工以及涂料的使用为典型污染源进行 VOCs 来源分析,具体的污染源情况见表4.

表 4 CMB 模式计算使用的污染源成分谱

Table 4 Source profile for CMB model calculation

污染源类型	源谱简称	源成分谱描述
汽车尾气排放	GASOLINE	汽油车尾气排放
涂料和溶剂使用	PAINT	建筑涂料、溶剂等使用与挥发
LPG 泄漏	LPG	LPG 挥发和泄漏
工业排放	INDU	工业生产排放
植物排放	BIOGE	植物天然排放
生物质燃烧	BIO_BUN	秸秆、树叶焚烧

选择在大气中比较稳定的 16 种化合物为拟合物种,用 CMB 模型对本地大气 VOCs 进行来源解析.模型输出的拟合参数为 R^2:0.99,Chi^2:0.44,Percent Mass:88.4%,均符合 CMB 模型诊断参数要求.观测期间青浦区大气 VOCs 来源解析结果如图 10.

从解析结果中可以看出,青浦区 VOCs 中,汽车尾气排放所占比例较大,达到了总排放量的 43%;涂料和溶剂使用以及生物质燃烧排放水平相当,贡献率在 15%左右;工业排放、LPG 泄漏和植物排放的贡献较低,分别为 7%、5%和 3%;未知源贡献为 12%.各种排放源,因各个地区的工业企

业结构以及自然环境的不同,会表现出具有本地特点的来源分布.汽车尾气和 LPG 排放主要受监测点周边交通的影响,同时,本地有较多的水道,机动渔船也有类似汽车尾气的排放.涂料和溶剂使用则来自于附近施工现场、化工类企业、家具、涂装等生产排放.蔡长杰等[14]应用 PCA/APCS 受体模型对上海市徐家汇区大气中 VOCs 进行来源分析的结果表明,夏季该区域大气 VOCs 有五个来源,其贡献率分别为:交通工具尾气排放(34%),燃料挥发(24%),溶剂使用(16%),工业生产(14%),和生物质/生物燃料燃烧(12%).与本研究的排放源组成结构类似,各类源贡献比率有所差异.

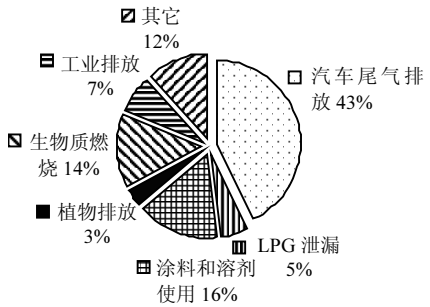

图 10　青浦区大气 VOCs 来源解析结果

Fig.10　Source apportionment of ambient VOCs in Qingpu Shanghai

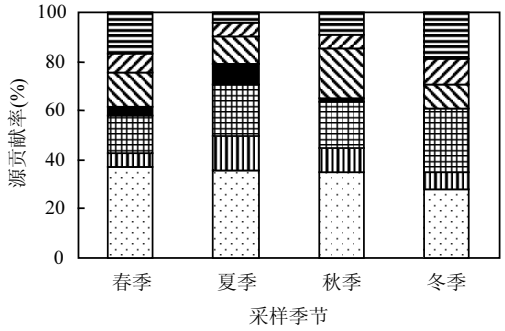

图 11　青浦区大气 VOCs 不同来源贡献的季节变化

Fig.11　Average source contributions of ambient VOCs in different seasons in Qingpu Shanghai

图 11 给出了各污染源的贡献率在不同季节的分布情况,春季和冬季的未知源占有较大比例.机动车尾气排放在四个季节中均为青浦区大气 VOCs 最主要的排放源,其他源受各季节的环境因素的影响表现出不同的变化.植物排放的 VOCs 具有明显的季节效应,夏季气温较高,植物源的贡献率也较其他季节高,而在秋、冬季节,植物排放的贡献很小,仅在 1%左右.在夏季,各类排放源的挥发作用也较强,因此涂料和溶剂使用以及 LPG 泄漏的贡献率均高于春、秋两季.而冬季由于观测点受到北部工业园区的影响,涂料和溶剂的排放较显著,与机动车尾气的排放相当.区域内及区域周边的秸秆燃烧现象集中发生在秋季,因此秋季生物质燃烧的贡献率明显高于其他季节.

表 5　各分类组分的平均源贡献(%)

Table 5　Average source contributions of each component (%)

物种	汽车尾气	LPG 泄漏	涂料溶剂使用	植物排放	生物质燃烧	工业排放
烷烃	75.75	0.72	9.80	0	10.54	3.19
烯烃	74.18	0	5.21	1.33	17.64	1.64
芳香烃	40.09	0	40.31	0	5.67	13.93
乙炔	0	0	0	0	94.88	5.12

表 5 给出了不同污染源对 VOCs 各组分的贡献百分数,可以看到,最主要的排放源为汽车尾气,而生物质燃烧和工业源对每种组分都有一定贡献.烷烃的主要来源是汽车尾气排放,其次为生物质燃烧和涂料的使用与挥发,C2~C5 的烷烃是其主要的贡献物种.同时烷烃也是 LPG 排放贡献的主要组分,丙烷、异丁烷和正丁烷大部分来自于液化石油气的使用和挥发.烯烃主要来自于汽车尾气排放和生物质燃烧,这些源对 1-丁烯均有一定贡献,汽车尾气对反-2-丁烯和顺-2-丁烯的贡献量较大.同时,异戊二烯几乎全部来自于植物的排放.涂料和溶剂使用和汽车尾气对芳香烃的贡献率接近,苯、甲苯、二甲苯等单环芳香烃是汽车尾气的主要贡献物种,同时还来自于涂料的排放[6].生物质燃烧是乙炔最主要的来源,工业排放也有一定贡献,其它排放源对乙炔的贡献均不显著.

3　结论

3.1　上海市青浦区大气 VOCs 在观测期间的平均浓度为 $(28.76\pm3.59)\times10^{-9}$,总体水平较低.从 VOCs 的各类物种分布特征来看,烷烃的含量最

高,其次是芳香烃和烯烃,乙炔含量最低.各物种平均浓度占总 VOCs 比例排名前 10 位的物种依次为甲苯(9.69%)、乙烷(8.96%)、丙烷(8.26%)、乙炔(7.29%)、乙烯(7.13%)、异丁烷(4.68%)、正丁烷(4.38%)、间/对二甲苯(4.12%)、乙苯(3.86%)和异戊二烯(2.92%).

3.2 上海市青浦区大气中 VOCs 的月变化特征表现为 2012 年 11 月最高,2014 年 10 月最低;日变化特征表现为明显的双峰分布,与交通高峰期较为吻合,受流动源排放影响较大.

3.3 天然源 VOCs 主要由本地的香樟和水杉等树种排放.异戊二烯的变化规律与总 VOCs 相反,夏季浓度高于冬季,白天浓度高于晚上,最低值出现在早上 7:00 左右,于午间达到峰值.萜烯的浓度无明显的变化规律,与天气条件和树种、树龄等因素相关.

3.4 上海市青浦区大气 VOCs 的活性较强,经光化学氧化反应生成二次有机气溶胶和臭氧,容易形成区域大气细颗粒物和臭氧污染.L^{OH} 和 OFP 计算结果表明,烯烃和芳香烃是对臭氧生成贡献最大的组分.关键活性物种是乙烯、异戊二烯、甲苯、间/对二甲苯、丙烯等物质,对 L^{OH} 和 OFP 的贡献分别为 59.87%和 62.36%.

3.5 CMB 模型计算结果表明,上海市青浦区大气中 VOCs 主要有 6 个来源,分别是汽车尾气排放、LPG 泄漏、涂料和溶剂使用、植物排放、生物质燃烧、工业排放,其贡献率分别为 43%、5%、16%、3%、14%、7%.机动车尾气排放在四个季节中均为最主要的排放源,其他各类排放源受到环境因素的影响,其贡献率在不同季节具有不同的分布情况.烷烃的主要来源是汽车尾气,其次为生物质燃烧、涂料和溶剂使用.烯烃主要来自于汽车尾气排放和生物质燃烧.同时,植物的排放仅对烯烃有一定贡献.涂料和溶剂使用及汽车尾气是芳香烃最主要的来源,工业生产对芳香烃也有显著贡献.

参考文献:

[1] 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 [J]. 环境科学, 2004,25(增刊):7-15.

[2] 王思源,邵 敏,王 玮.北京市大气中 VOCs 垂直分布的航测研究 [J]. 中国环境科学, 2009,29(7):679-684.

[3] 朱少峰,黄晓峰,何凌燕,等.深圳大气 VOCs 浓度的变化特征与化学反应活性 [J]. 中国环境科学, 2012,32(12):2140-2148.

[4] 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.

[5] 邹 宇,邓雪娇,王伯光,等.广州番禺大气成分站挥发性有机物的污染特征 [J]. 中国环境科学, 2013,33(5):808-813.

[6] 陆思华,白郁华,张广山,等.大气中挥发性有机化合物(VOCs)的人为来源研究 [J]. 环境科学学报, 2006,26(5):757-763.

[7] 陆思华,白郁华,张广山,等.机动车排放及汽油中 VOCs 成分谱特征的研究 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 2003,39(4):507-511.

[8] 杭维琦,薛光璞.南京市环境空气中挥发性有机物的组成与特点 [J]. 中国环境监测, 2004,20(2):14-17.

[9] 王红丽,陈长虹,黄 成,等.上海市城区春节和“五一”节期间大气挥发性有机物的组成特征 [J]. 环境科学学报, 2010,30(9):749-757.

[10] 陈长虹,苏雷燕,王红丽,等.上海市城区 VOCs 的年变化特征及其关键活性组分 [J]. 环境科学学报, 2012,32(2):367-376.

[11] Geng F H, Tie X X, Xu J M, et al. Characterizations of ozone, NO_x, and VOCs measured in Shanghai, China [J]. Atmospheric Environment, 2008,42:6873-6883.

[12] Geng F H, Zhao C S, Tang X, et al. Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: A case study [J]. Atmospheric Environment, 2007,41:989-1001.

[13] Cai C J, Geng F H, Tie X X, et al. Characterizations of ambient volatile organic compounds (VOCs) measured in Shanghai, China [J]. Sensors, 2010,10:7843-7862.

[14] 蔡长杰,耿福海,俞 琼,等.上海中心城区夏季挥发性有机物(VOCs)的源解析 [J]. 环境科学学报, 2010,30(5):926-934.

[15] Manning J A, Burckle J O, Hedges S, et al. Method TO-14A, determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography [S]. EPA/625/R-96/010b, 1999.

[16] Barbara Barletta, Simone Meinardi, F. Sherwood Rowland, et al. Volatile organic compounds in 43Chinese cities [J]. Atmospheric Environment, 2005,39:5979-5990.

[17] Wang B, Shao M, Lu S H, et al. Variation of ambient non-methane hydrocarbons in Beijing city in summer 2008 [J]. Atmos. Chem. Phys., 2010,10:5911-5923.

[18] Zhang J G, Wang Y S, Wu F K, et al. Nonmethane hydrocarbon measurements at a suburban site in Changsha City, China [J]. Science of the Total Environment, 2009,408:312-317.

[19] Barbara B, Meinardi S, Simpson I J, et al. Ambient mixing ratios of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in two major urban centers of the Pearl River Delta (PRD) region: Guangzhou and

Dongguan [J]. Atmospheric Environment, 2008,42:4393−4408.

[20] Yuan B, Chen W T, Shao M, et al. Measurements of ambient hydrocarbons and carbonyls in the Pearl River Delta (PRD), China [J]. Atmospheric Research, 2012,116:93−104.

[21] 罗　玮,王伯光,刘舒乐,等.广州大气挥发性有机物的臭氧生成潜势及来源研究 [J]. 环境科学与技术, 2011,34(5):80−86.

[22] Guo H, So K L, Simpson I J, et al. Cl−C8volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: Overview of atmospheric processing and source apportionment [J]. Atmospheric Environment, 2007,41:1456−1472.

[23] Hang Thi Nguyena, Ki−Hyun Kima, Min−Young Kim. Volatile organic compounds at an urban monitoring station in Korea [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,161:163−174.

[24] Shinji Saito, Ippei Nagao, Hiroshi Kanzawa. Characteristics of ambient C2–C11non−methane hydrocarbons in metropolitan Nagoya, Japan [J]. Atmospheric Environment, 2009,43:4384−4395.

[25] Jun−ya Hoshi, Saeko Amano, Yuko Sasaki, et al. Investigation and estimation of emission sources of 54volatile organic compounds in ambient air in Tokyo [J]. Atmospheric Environment, 2008,42:2383−2393.

[26] Borbon A, Locoge N, Veillerot M, et al. Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources [J]. The Science of the Total Environment, 2002,292:177−191.

[27] Derwent R G, Davies T J, Delaney M, et al. Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26C2−C8hydrocarbons at 12United Kingdom sites during 1996 [J]. Atmospheric Environment, 2000,34:297−312.

[28] Chan L Y, Chu K W, Zou S C, et al. Characteristics of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in industrial, industrial−urban, and industrial−suburban atmospheres of the Pearl River Delta (PRD) region of South China [J]. J Geophys Res, 2006,111,D11304,doi: 10.1029 /2005JDO06481.

[29] Nelson P E, Quigley S M. The hydrocarbons compositions of exhaust emitted from gasoline fueled vehicles [J]. Atmospheric Environment, 1984,18(l):79−87.

[30] 李继泉,金幼菊,沈应柏,等.环境因子对植物释放挥发性化合物的影响 [J]. 植物学通报, 2001,18(6):649−656.

[31] 陈　颖,史　奕,何兴元.沈阳市四种乔木树种 BVOCs 排放特征 [J]. 生态学杂志, 2009,28(12):2410−2416.

[32] 朱轶梅.亚热带城乡区域植物源 VOC 排放的研究 [D]. 浙江:浙江大学, 2011.

[33] 王智慧.樟树叶化学成分的研究 [D]. 安徽:安徽农业大学, 2013.

[34] 殷　倩.3 种杉科植物挥发组分测定及其园林绿地应用分析 [D]. 浙江:浙江农林大学, 2012.

[35] 高　岩.北京市绿化树木挥发性有机物释放动态及其对人体健康的影响 [D]. 北京:北京林业大学, 2005.

[36] 赵美萍,邵　敏,白郁华,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):68−75.

[37] Guenther A, Karl T, Harley P, et al. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature) [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006,6:3181−3210.

[38] 蔡志全,秦秀英.植物释放挥发性有机物(VOCs)的研究进展 [J]. 生态科学, 2002,21(1):086−090.

[39] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. Chemical Reviews, 2003,103:4605−4638.

[40] 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, 2008,88:25−35.

[41] 邓雪娇,王新明,赵春生,等.珠江三角洲典型过程 VOCs 的平均浓度与化学反应活性 [J]. 中国环境科学, 2010,30(9):1153−1167.

致谢：感谢上海市环境科学研究院王红丽老师协助采集 2012 年 11~12 月的大气 VOCs 样品,感谢北京大学环境科学与工程学院陆思华老师对本研究数据分析和论文撰写过程中的指导与支持.

作者简介：张露露(1991−),女,湖北武汉人,硕士,主要从事大气化学研究.