

王红丽,陈长虹,黄成,等. 2010. 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, 30(9): 1749–1757

Wang H L, Chen C H, Huang C, et al. 2010. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) around the Chinese Spring Festival and International Labour Day in the urban area of Shanghai, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 30(9): 1749–1757

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

王红丽¹, 陈长虹^{1,*}, 黄成¹, 李莉¹, 程真¹, 陈明华¹, 郑晓红²

1. 上海市环境科学研究院, 上海 200233

2. 上海市环境监测中心, 上海 200030

收稿日期: 2010-01-08

修回日期: 2010-03-05

录用日期: 2010-05-13

摘要: 挥发性有机物(VOCs) 是对对流层臭氧和二次有机气溶胶等二次污染生成过程的关键前体物. 研究 VOCs 的浓度水平、组成特征和反应活性对揭示复合型大气污染的形成机制具有重要意义. 本研究利用在线气相-氢离子火焰法测量了 2009 年春节和“五一”节期间上海市城区大气中 56 种 VOCs. 结果表明, 上海市城区大气受机动车尾气排放源影响明显, VOCs 浓度日变化特征呈双峰状, 与上下班交通高峰基本吻合. 大气中 VOCs 平均体积分数为 $(28.39 \pm 18.35) \times 10^{-9}$; 各组分百分含量依次为: 烷烃 46.6%, 芳香烃 27.0%, 烯烃 15.1%, 乙炔 11.2%. 用 OH 消耗速率和臭氧生成潜势(OFP) 评估了 VOCs 大气化学反应活性, 结果表明, 上海市城区大气 VOCs 化学反应活性与 VOCs 体积浓度相关性良好; VOCs 活性与乙烯相当, 平均化学反应活性较强; OH 消耗速率贡献最大的物种是烯烃 51.2% 和芳香烃 31.8%; OFP 贡献最大的物种是芳香烃 53.4% 和烯烃 30.2%; 对臭氧生成贡献最大的关键活性物种为丙烯、乙烯、甲苯、二甲苯以及丁烯类物质.

关键词: 挥发性有机物; 体积分数; 化学反应活性; OH 消耗速率; 臭氧生成潜势

文章编号: 0253-2468(2010)09-1749-09

中图分类号: X51

文献标识码: A

Characterization of volatile organic compounds (VOCs) around the Chinese Spring Festival and International Labour Day in the urban area of Shanghai, China

WANG Hongli¹, CHEN Changhong^{1,*}, HUANG Cheng¹, LI Li¹, CHENG Zhen¹, CHEN Minghua¹, ZHENG Xiaohong²

1. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233

2. Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030

Received 8 January 2010;

received in revised form 5 March 2010;

accepted 13 May 2010

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) have been recognized as important precursors in the production of tropospheric ozone and secondary organic aerosol. Studies on the concentration, speciation, and chemical reactivity of VOCs are necessary to further understand the formation process of atmospheric pollution. Gas chromatography with flame ionization detection (GC/FID) was employed to monitor VOCs in the urban area of Shanghai during Chinese Spring Festival (from Jan. 19th to Feb. 7th, 2009) and the International Labor Day (from Apr. 23rd to Jun. 5th, 2009) and 56 kinds of VOCs were detected. Two peaks in the morning and evening were observed in the diurnal profile of VOCs, consistent with the rush hours, suggesting that the atmosphere in the urban area of Shanghai was mainly affected by vehicle emissions. The average mixing ratio of VOCs in the urban area of Shanghai was $(28.39 \pm 18.35) \times 10^{-9}$. The major components of the VOCs were alkanes (46.6%), aromatics (27.0%), alkenes (15.1%), and acetylene (11.2%). The OH radical loss rate and the ozone formation potential were applied to access the chemical reactivity of VOCs. There was a significantly positive correlation between the mixing ratio and the chemical reactivity. The chemical reactivity of the atmosphere in the urban area of Shanghai was similar to that of ethylene. The alkenes and aromatics were the dominant species for the chemical reactivity. For the OH radical loss rate, the alkenes and

基金项目: 国家科技支撑计划(No. 2009BAK43B33); 国家高技术研究发展计划(863)(No. 2007AA06Z409)

Supported by the Key Projects in the National Science & Technology Pillar Program in the “Eleventh Five-year” Plan Period(No. 2009BAK43B33) and the National High-Tech Research and Development Program of China(No. 2007AA06Z409)

作者简介: 王红丽(1983—)女, E-mail: wanghl@saes.sh.cn; * 通讯作者(责任作者), E-mail: chench@saes.sh.cn

Biography: WANG Hongli(1983—), female, E-mail: wanghl@saes.sh.cn; * Corresponding author, E-mail: chench@saes.sh.cn

aromatics accounted for 51.2% and 31.8% , respectively; and for the ozone formation potential , they accounted for 30.2% and 53.4% , respectively. Considering individual compounds , propylene , ethylene , toluene , xylenes , and butenes were the most important contributors to ozone formation in the atmosphere in the urban area of Shanghai.

Keywords: volatile organic compounds; mixing ratio; chemical reactivity; OH radical loss rate; ozone formation potential

1 引言(Introduction)

挥发性有机物(Volatile Organic Compounds , VOCs) 是对流层臭氧(O_3) 和二次有机气溶胶(SOA) 等二次污染生成过程的关键前体物(Seinfeld and Pandis , 2006) . 越来越多的研究表明, 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(Beigin *et al.* , 2001; Tsigaridisa and Kanakidou , 2007) . 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 O_3 和灰霾等复合型大气污染的形成至关重要(Atkinson 2000; Derwent *et al.* , 2003) . 大气 VOCs 物种成千上万种, 各物种化学结构以及参加大气化学反应的能力也不尽相同, 对复合型大气污染的贡献也有很大差异(Sillman , 1999) . 研究 VOCs 的体积分数水平、组成特征和反应活性对揭示复合型大气污染的形成机制有重要意义.

近年来, 国内外有大量关于城市地区 VOCs 组成特征的文献报道. Liu 等(Liu *et al.* , 2008a; Liu *et al.* , 2008b; 王新明等, 1999; 王伯光等, 2008) 对珠三角地区 VOCs 的组成和来源进行了系统的研究, 发现 LPG 公交车辆的使用是导致广州市区大气中丙烷体积分数显著高于其他物种的体积分数的主要原因; 而芳香烃类物质则是新垦市工业区大气中最主要的物种. 邵敏等(邵敏等, 2005; 张靖等, 2004) 的研究表明, 机动车尾气排放和油气挥发的 C4 和 C5 烯烃类化合物是北京市大气化学活性的主要贡献物种. 日本名古屋冬半年大气中 VOCs 体积分数显著高于夏半年, 但是夏半年天然源排放的大量活性 VOCs 物种则是名古屋市夏半年 VOCs 等效丙烯体积分数高于冬半年的重要因素(Saito *et al.* , 2009) . Geng 等(Geng *et al.* , 2007; 2009) 根据观测和模型计算认为上海市大气中 O_3 的生成对 VOCs 更敏感. 然而, 关于上海市大气中 VOCs 组成特征目前尚没有报道.

上海市是长三角地区的核心城市, 随着经济快速发展和城市化进程加速, 上海市的空气质量面临

严重挑战. 传统的 SO_2 和酸雨问题还未彻底解决, 日益恶化的机动车尾气污染导致的光化学烟雾及充斥大气的细颗粒形成的灰霾现象日益严重. 本研究分别于 2009 年春节和“五一”节前后共 2 个月, 采用气相-氢离子火焰(GC-FID) 方法连续测量了上海市城区大气中的 VOCs, 分析了上海市城区大气中 VOCs 的体积分数组成特征, 计算了这些 VOCs 物种的 OH 消耗速率(L^{OH}) 和臭氧生成潜势(Ozone Formation Potential , OFP) , 初步得到了上海市城区大气中关键 VOCs 反应活性物种.

2 采样和分析(Sampling and analysis)

本研究的观测点($32^{\circ}10'N$, $121^{\circ}25'E$) 位于上海市环境科学研究院培训楼 5 楼楼顶, 测量点离地高度约 15m. 观测点以东 500m 是交通干道沪闵高架桥, 以南 150m 是漕宝路, 观测点周围主要是居民住宅区和商用写字楼, 周围无明显局地污染源. 该测点位于上海市城区的西南角, 基本可代表上海市城区的污染状况(上海市环境质量报告, 2007) . 本次观测共分两个时段, 2009 年春节观测期间(1 月 19 日~2 月 7 日) 和“五一”节观测期间(4 月 23 日~6 月 5 日) . 春节观测期间的样品和“五一”节前后样品可基本代表冬季和春夏季大气的污染状况.

VOCs 采用自动在线 GC-FID 方法进行实时监测, 时间分辨率为 30min. VOCs 在线分析仪是法国 CHROMATO-SUD 公司生成的 Airmozone 气相色谱分析系统, 该系统包括两套独立的分析仪, 分别用来分析低碳(C2 ~ C6) VOCs 和高碳(C6 ~ C12) VOCs, 两台分析仪的检测器均为 FID, 可检测 56 种 VOC. VOCs 在线分析仪自带内部校准系统, 内部校准系统由三根装有丁烷、己烷和苯的渗透管组成, 每天运行 1 次, 分别用丁烷、己烷和苯 3 种物质对仪器进行自动标定. 内部校准系统对仪器进行标定时, 不对大气样品进行检测. 观测期间利用美国 Spectra Gases 公司提供的 PAMS - 58 标准气对仪器进行每月 1 次校准, 标准气包括 58 种物质. VOCs 各物种的最低检测限见表 1.

表 1 VOCs 在线分析仪各物种的最低检测限(0℃)

Table 1 The detection limits of VOCs

| 物种 | 检测限/ 10^{-9} | 物种 | 检测限/ 10^{-9} | 物种 | 检测限/ 10^{-9} |
|-----------|----------------|-------------|----------------|------------|----------------|
| 乙烷 | 0.17 | 2,3-二甲基丁烷 | 0.03 | 3-甲基庚烷 | 0.06 |
| 乙烯 | 0.03 | 2-甲基戊烷 | 0.05 | 正辛烷 | 0.10 |
| 丙烷 | 0.16 | 3-甲基戊烷 | 0.05 | 乙基苯 | 0.13 |
| 丙烯 | 0.07 | 正己烷 | 0.04 | 间,对-二甲苯 | 0.35 |
| 异丁烷 | 0.03 | 2-甲基-1-戊烯 | 0.08 | 苯乙烯 | 0.31 |
| 正丁烷 | 0.05 | 异戊二烯 | 0.06 | 邻-二甲苯 | 0.32 |
| 乙炔 | 0.05 | 2,2-二甲基丁烷 | 0.02 | 正壬烷 | 0.21 |
| 反-二丁烯 | 0.02 | 2,4-二甲基戊烷 | 0.02 | 异丙基苯 | 0.21 |
| 丁烯 | 0.03 | 甲基环己烷 | 0.02 | 正丙基苯 | 0.19 |
| 顺-二丁烯 | 0.02 | 苯 | 0.03 | 间-乙基甲苯 | 0.23 |
| 1,3-丁二烯 | 0.01 | 2-甲基己烷 | 0.03 | 对-乙基甲苯 | 0.20 |
| 环戊烷 | 0.02 | 2,3-二甲基戊烷 | 0.03 | 1,3,5-三甲基苯 | 0.20 |
| 异戊烷 | 0.02 | 3-甲基己烷 | 0.03 | 邻-乙基甲苯 | 0.29 |
| 正戊烷 | 0.01 | 2,2,4-三甲基戊烷 | 0.03 | 1,2,4-三甲基苯 | 0.29 |
| 反-二戊烯 | 0.02 | 正庚烷 | 0.04 | 正癸烷 | 0.29 |
| 戊烯 | 0.02 | 甲基环己烷 | 0.04 | 1,2,3-三甲基苯 | 0.35 |
| 顺-二戊烯 | 0.02 | 2,3,4-三甲基戊烷 | 0.04 | 间-二乙基苯 | 0.30 |
| 2,2-二甲基丁烷 | 0.03 | 甲苯 | 0.05 | 对-二乙基苯 | 0.28 |
| 甲基环戊烷 | 0.07 | 2-甲基庚烷 | 0.07 | 正十一烷 | 0.47 |

3 结果(Results)

3.1 VOCs 污染特征

3.1.1 VOCs 体积分数水平及组成特征 两次观测期间,上海市城区 VOCs 小时体积分数变化范围为(4.36 ~ 140.77) $\times 10^{-9}$,平均体积分数为(28.39 \pm 18.35) $\times 10^{-9}$;各组分相对百分含量依次为:烷烃 46.6%,芳香烃 27.0%,烯烃 15.1% 以及乙炔 11.2%。图 1 是春节和“五一”节两次观测期间 VOCs 各组分体积分数水平。春节观测期间 VOCs 小

时体积分数变化范围为(5.04 ~ 90.09) $\times 10^{-9}$,平均体积分数(25.95 \pm 18.90) $\times 10^{-9}$;“五一”节观测期间 VOCs 小时体积分数变化范围为(4.36 ~ 140.77) $\times 10^{-9}$,平均体积分数是(29.03 \pm 18.90) $\times 10^{-9}$ 。“五一”节观测期间比春节观测期间 VOCs 平均体积分数高 11.9%。这可能是由于春节 20d 的观测期间,将近 1/2 的时间处于长假状态,期间大部分企业均处于停产或减产状态,人为 VOCs 排放源减少所致。春节和“五一”节观测期间大气中 VOCs 各组分体积分数水平有一定差异。春节观测期间 VOCs 各组分体积分数水平(百分含量)依次为烷烃 12.52 $\times 10^{-9}$ (48.2%),芳香烃 5.50 $\times 10^{-9}$ (21.2%),烯烃 4.45 $\times 10^{-9}$ (17.2%),乙炔 3.48 $\times 10^{-9}$ (13.4%);“五一”节观测期间 VOCs 各组分体积分数水平(百分含量)依次为烷烃 13.41 $\times 10^{-9}$ (46.2%),芳香烃 8.24 $\times 10^{-9}$ (28.4%),烯烃 4.26 $\times 10^{-9}$ (14.7%),乙炔 3.12 $\times 10^{-9}$ (10.7%)。“五一”节观测期间大气中芳香烃浓度较春节观测期间大气中芳香烃浓度高 49.8%,该值远高于“五一”节观测期间总 VOCs 浓度的增长比例(11.9%),这主要是由于“五一”节观测期间气温(21.1℃)高于春节(7.3℃),有利于芳香烃主要排放源溶剂和涂料的挥发。相比春节观测期间,“五一”节观测期间烯

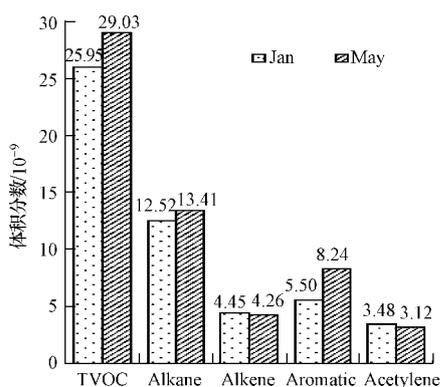


图 1 两次观测期间 VOCs 各组分体积分数水平

Fig. 1 Mixing ratios of VOCs during two monitoring periods

烃浓度有所降低,这可能是由于“五一”节观测期间太阳辐射强,气温相对较高,导致部分活性物质烯炔通过光化学反应消耗的结果(Atkinson *et al.*, 2006)。

两次观测期间体积分数百分含量最丰富的物种基本一致,春节观测期间体积分数最高的物种依次是乙炔 13.4%,丙烷 12.5%,乙烷 11.8%,乙烯 9.6%,甲苯 7.3%,正丁烷 5.6%,苯 5.1%,异戊烷 4.7%,异丁烷 3.8% 以及丙烯 3.2%,累计占总 VOCs 的 76.8%;“五一”节观测期间依次是乙炔 10.7%,甲苯 10.2%,丙烷 9.1%,乙烯 8.0%,乙烷 6.8%,异戊烷 5.5%,正丁烷 5.2%,苯 4.7%,间,对-二甲苯 4.2% 以及异丁烷 3.8%,累计占总 VOCs 的 68.4%。由此可见,上海市城区大气 VOCs 的优势物种主要是 C2 ~ C5 的烷烃类物质,乙烯和丙烯,以及苯、甲苯和二甲苯等。

春节和“五一”节观测期间 VOCs 时间序列如图

2 所示。由图 2 可见,春节放假期间(1月23日~1月31日),VOCs 体积分数整体水平低于放假前后;1月25日晚上(除夕)至1月26日凌晨,VOCs 体积分数较高,小时最高体积分数 72.31×10^{-9} ,这可能是由于除夕前夕大量车辆回赶导致机动车排放大幅上升,致使 VOCs 体积分数提高。从图 2 中可以看出,“五一”节放假期间(5月1日~5月3日) VOCs 体积分数相对较低,与观测期间最低体积分数水平相当;但是在放假前夕4月30日下午,VOCs 体积分数急剧上升,应该与放假前机动车流量增加有关。图 3 是假期期间 VOCs 体积分数和组成与假期前后的对比。由图 3 可见,春节放假期间,VOCs 体积分数分别比放假前后低 46.8% 和 40.1%,芳香烃类物质在总 VOCs 中的百分含量相对较低。“五一”节放假期间,VOCs 体积分数分别比放假前后低 29.2% 和 39.1%,VOCs 组成没有明显改变。

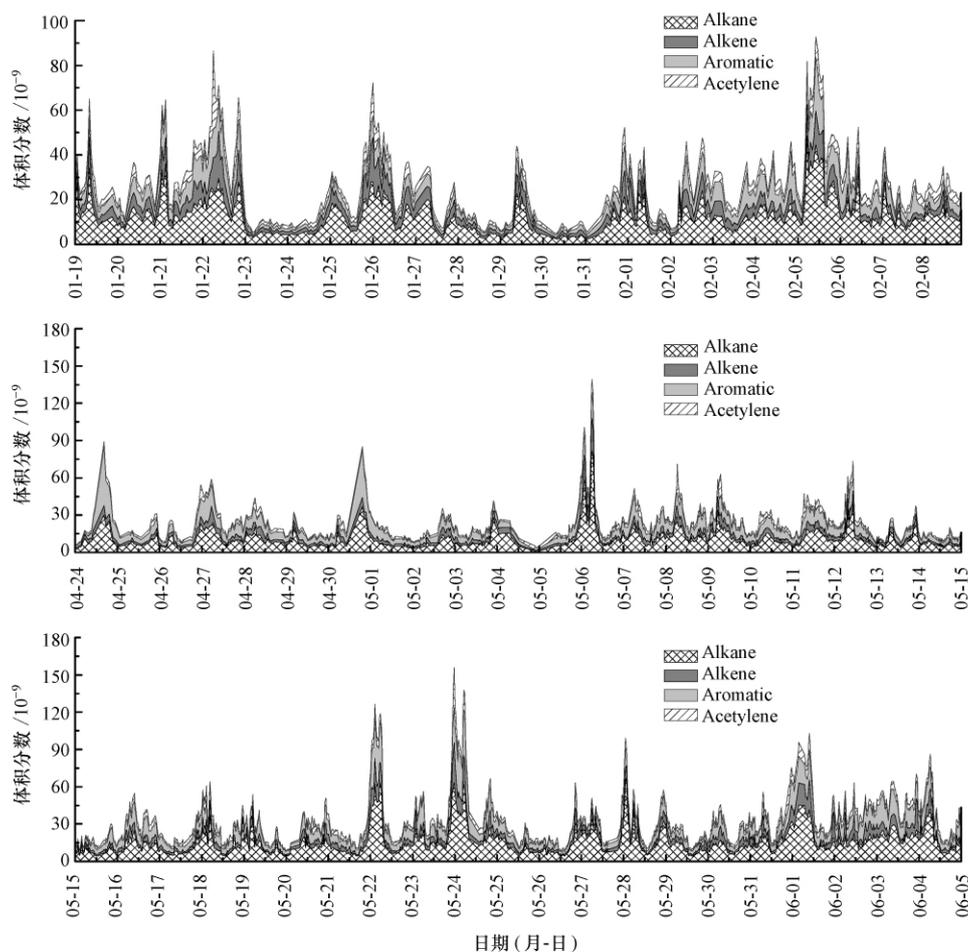


图 2 春节和“五一”节观测期间 VOCs 时间序列

Fig. 2 The time profiles of VOCs around the Spring Festival and International Labour Day

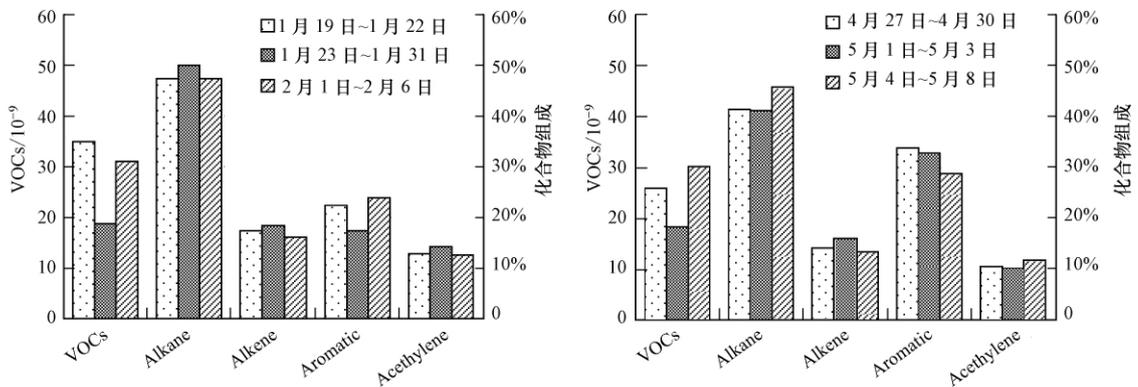


图3 节假日与假期前后 VOCs 体积分数和组成的对比

Fig. 3 Comparison of the mixing ratio and content of VOCs between holidays and non-holidays

3.1.2 日变化特征 图4是春节和“五一”节观测期间该观测点位 VOCs 及部分气体的日变化特征。由图可见, NO_x 和 VOCs 的日变化特征呈双峰状, 且与早晚上下班交通高峰基本一致, 从而进一步说明上海市城区大气主要受机动车尾气排放的影响; 中午二者体积分数明显低于早晚高峰可能有 3 方面原因: 一是中午交通排放源相对较少, 二是大气扩散条件较好, 三是中午光化学过程相对活跃二次转化

过程较强。“五一”节观测期间, 一次污染物体积分数早高峰出现的时间略早于春节, 这可能受交通高峰的影响; 而晚高峰有拖尾现象, 可能是受下班交通流量滞后以及夜间混合层高度降低两方面的影响; O_3 体积分数变化呈典型光化学污染特征, 中午 12:00 ~ 14:00 达到最大值, 夜间体积分数较低, 受 NO 滴定反应的影响(唐孝炎等, 2006), 凌晨体积分数达到一天的最低水平。

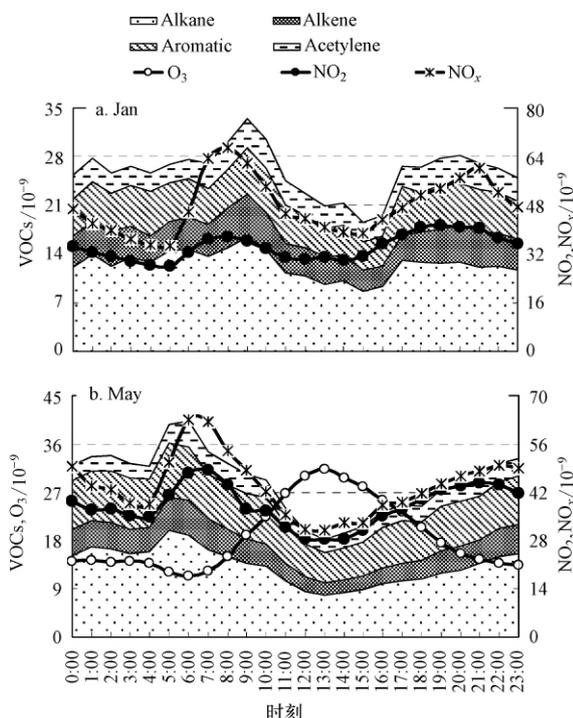


图4 两次观测期间各污染物日变化特征

Fig. 4 The diurnal profiles of the pollutants during two monitoring periods

图5是乙烯、丙烷、甲苯体积分数以及 T/B (甲苯/苯) 在节假日期间(1月23日~1月31日)和假期前后(1月19日~1月22日和2月1日~2月6日)日变化情况。由图5可见, 作为机动车尾气排放的主要物质, 乙烯和丙烷在假期前后均有相对明显的日变化规律, 呈双峰状态, 与上下班交通高峰基本吻合; 春节放假期间, 二者日变化规律与假期前后日变化规律不同, 没有明显的双峰出现, 整体表现为中午体积分数低早晚体积分数高, 与节假日期间机动车出行情况有关。甲苯主要来源是机动车和溶剂的使用, 在假期前后, 受上下班交通流影响, 甲苯体积分数在白天呈双峰状; 放假期间, 甲苯体积分数没有明显日变化规律。T/B (甲苯/苯) 的比值常被用来评价机动车尾气的贡献, 该值越大说明气团受溶剂挥发影响越大, 机动车影响越小; 从图5中可以看出, 节假日期间 T/B 值显著低于非节假日期间的 T/B 值, 说明对甲苯有重要贡献的溶剂使用在节假日期间显著减少。

3.2 大气 VOCs 化学反应活性分析

大气 VOCs 的种类繁多, 各物种化学结构迥异, 这决定了这些物种参与大气化学反应的能力各异, 从而对复合型大气污染形成的贡献也不尽相同

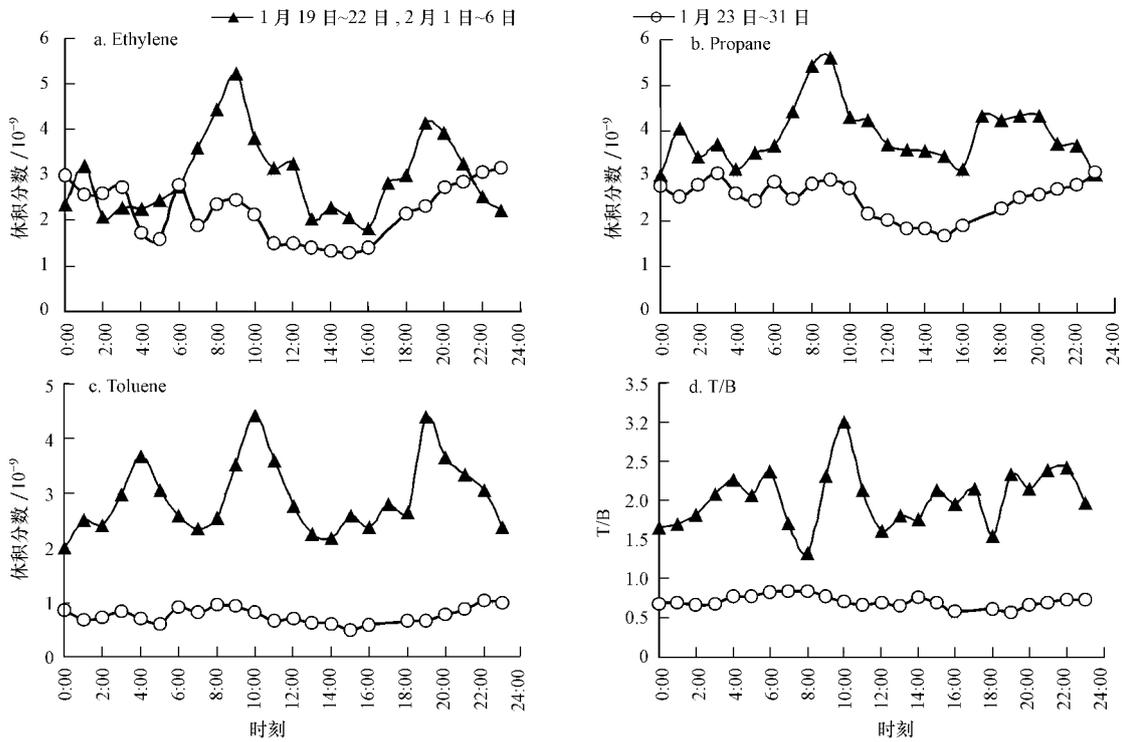


图 5 乙烯、丙烷、甲苯浓度以及 T/B (甲苯/苯) 在节假日期间和假期前后日变化情况

Fig. 5 The diurnal profiles of ethylene , propane , toluene , and T/B (toluene/benzene) during holidays and non-holidays

(Sillman ,1999) . 为此 ,本研究计算了各 VOCs 物种的 L^{OH} 和 OFP ,拟在了解上海市城区大气 VOCs 体积分数组成特征基础上 ,进一步识别影响上海市大气污染的 VOCs 关键活性物种 (Goldan *et al.* ,2004) . L^{OH} 反映的是 VOCs 物种在大气中参加化学反应的快慢 ,OFP 则是代表 VOCs 物种在最佳反应条件下对 O_3 生成的最大贡献 . L^{OH} 仅仅考虑 VOCs 物种与 OH 自由基的反应速率 ,没有考虑 OH 引发反应之后的后续反应 ,其大小主要决定于 VOCs 物种的体积

分数和该物种与 OH 自由基的反应速率常数 . OFP 是综合衡量 VOCs 物种的反应活性及对 O_3 生成潜势的指标参数 ,其大小主要决定于 VOCs 物种的体积分数和该物种的最大增量反应活性 (唐孝炎 ,2006) . 本研究使用的 OH 消耗速率常数和最大增量反应活性常数来自文献 (Atkinson and Arey ,2003; Duan *et al.* ,2008; 唐孝炎等 ,2006) .

3.2.1 VOCs 化学反应活性 图 6 是 VOCs 混合比体积分数与 L^{OH} 以及 OFP 的回归分析 . 从图中可以

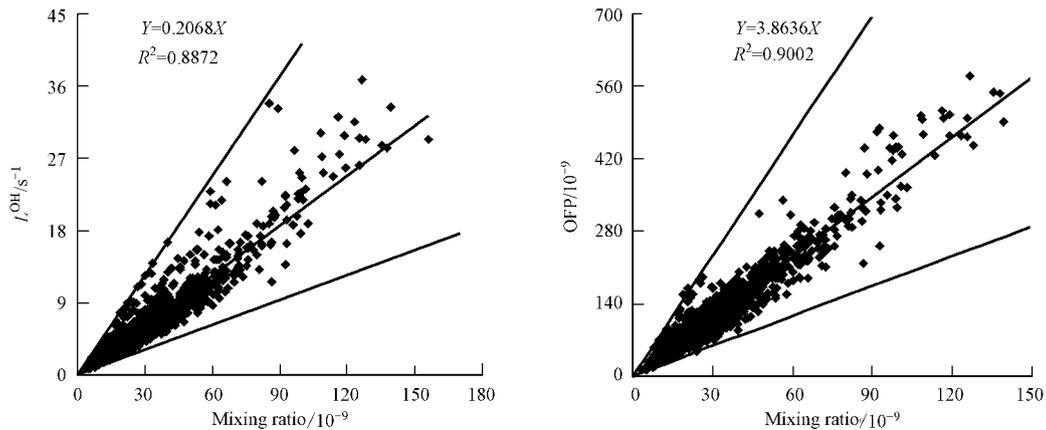


图 6 VOCs 混合比浓度与 L^{OH} 以及 OFP 的关系

Fig. 6 The relationships of the mixing ratio of VOCs with L^{OH} and OFP

看出,随着 VOCs 混合比体积分数的增加, L^{OH} 和 OFP 也随之增加,VOCs 混合比体积分数与 L^{OH} 和 OFP 之间有良好的线性关系,可决系数 R^2 分别高达 0.8872 ($n = 2096$) 和 0.9002 ($n = 2096$)。上海市城区大气 VOCs 的平均 OH 消耗速率常数为 $8.11 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{分子}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,平均 VOCs 最大 O_3 增量反应活性为 $3.86 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$,与乙烯的 OH 消耗速率常数 ($8.52 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{分子}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 和最大 O_3 增量反应活性 ($4.33 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$) 相当 (Atkinson and Arey, 2003; 唐孝炎等, 2006); 上海市城区大气中 VOCs 大气化学反应活性较强。

3.2.2 VOCs 关键活性组分 图 7 是 VOCs 各组分体积分数、 L^{OH} 以及 OFP 的相对百分比。由图可见,占总体积分数 45% 以上的烷烃其 L^{OH} 和 OFP 相对百

分含量均不到 20%; 类似地,占总体积分数 10% 以上的乙炔其 L^{OH} 和 OFP 相对百分含量仅占 1% 左右; 相反,烯烃和芳香烃在总 L^{OH} 和总 OFP 中的相对含量均显著高于它们在总体积浓度中的相对含量。烯烃和芳香烃在总 L^{OH} 中的相对含量分别是 56.9% (春节) / 46.4% (五一) 和 27.8% (春节) / 35.2% (五一); 烯烃和芳香烃在总 OFP 中的相对含量分别是 36.2% (春节) / 25.9% (五一) 和 47.4% (春节) / 57.8% (五一)。两次观测 VOCs 组分对 OH 消耗速率贡献最大的物种是烯烃 51.2%, 其次是芳香烃 31.8%; VOCs 组分对 OFP 贡献最大的物种是芳香烃 53.4%, 其次是烯烃 30.2%。总之,影响本市市区 VOCs 化学反应活性的主要组分是烯烃和芳香烃。

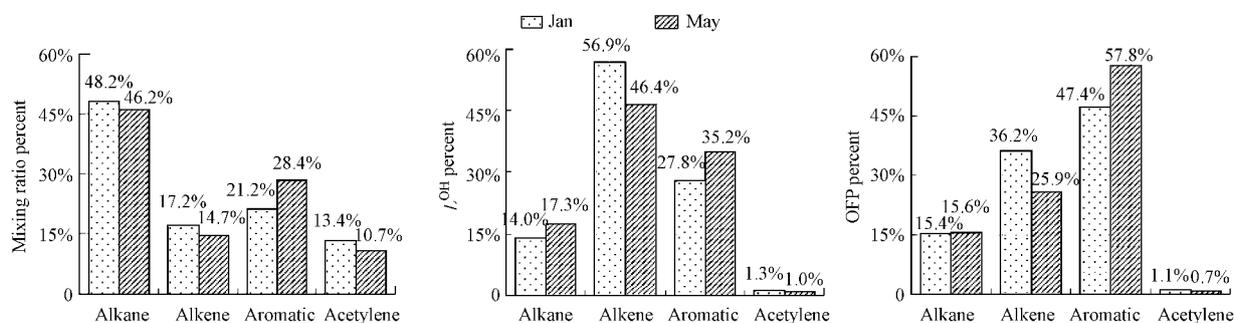


图 7 VOCs 各组分混合比, L^{OH} 以及 OFP 相对百分比

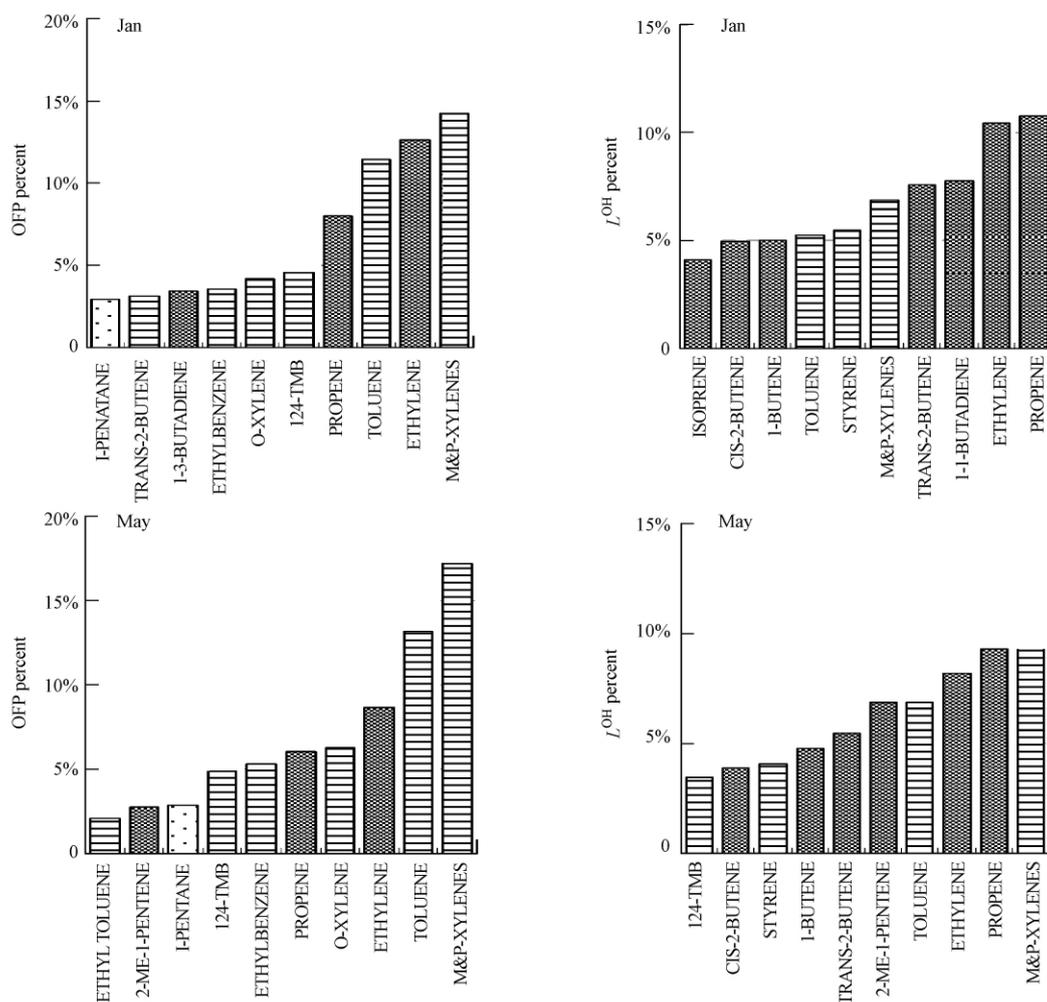
Fig. 7 The percent of each chemical group in the mixing ratio, L^{OH} , and OFP

图 8 是 VOCs 物种对 L^{OH} 以及 OFP 贡献最大的前 10 种物质。由图可见,与体积分数贡献大为不同的是,VOCs 物种对 L^{OH} 以及 OFP 贡献最大的前 10 种物质几乎全是烯烃类物质和芳香烃类物质。具体来讲,春节观测期间对 L^{OH} 贡献最大的前 10 种物质中共有 7 种是烯烃类物质,另外 3 种是芳香烃类物质,两类物质分别贡献 50.6% 和 17.5%; “五一”节观测期间对 L^{OH} 贡献最大的前 10 种物质中共有 6 种是烯烃类物质,另外 4 种是芳香烃类物质,两类物质分别贡献 38.4% 和 21.8%。依据 L^{OH} 贡献大小,两次观测期间关键活性物种依次是丙烯 10.0%, 乙烯 9.3%, 间,对-二甲苯 8.1%, 反-2-丁烯 6.5% 和甲苯 6.1%。

春节观测期间对 OFP 贡献最大的前 10 种物质中有 5 种芳香烃类物质,4 种烯烃类物质,还有异戊烷,它们分别贡献 38.1%、27.2% 和 2.9%; “五一”

节观测期间对 OFP 贡献最大的前 10 种物质中有 6 种芳香烃类物质,3 种烯烃类物质,还有异戊烷,它们分别贡献 48.9%、14.7% 和 2.9%。依据 OFP 贡献大小,两次观测期间关键活性物种依次是间,对-二甲苯 15.7%, 甲苯 12.3%, 乙烯 10.6%, 丙烯 7.0% 以及邻-二甲苯 5.2%。

烯烃类物质化学物质相对活泼,OH 消耗速率常数较大,因此,相比其它 VOCs 物种,同样浓度水平的烯烃类物质的 L^{OH} 较大。对于最大增量反应活性较大,体积分数水平较高的甲苯、二甲苯以及其它芳香烃类物质,其 OFP 计算结果相对要更大。 L^{OH} 和 OFP 评价的角度不同,得出的结果也略有不同。总的来讲,上海市城区大气 VOCs 对臭氧生成贡献最大的关键活性物种是乙烯、丙烯、甲苯、二甲苯以及丁烯类物质等。

图8 VOCs物种对 L^{OH} 和OFP贡献最大的前10种物质Fig. 8 The first 10 VOCs with the largest contribution to the L^{OH} and OFP

4 结论 (Conclusion)

1) 上海市城区冬春季大气 VOCs 小时体积分数变化范围为: $(4.36 \sim 140.77) \times 10^{-9}$, 平均体积分数为 $(28.39 \pm 18.35) \times 10^{-9}$. 春节观测期间 VOCs 小时体积分数变化范围为: $(5.04 \sim 90.09) \times 10^{-9}$, 平均体积分数 $(25.95 \pm 18.90) \times 10^{-9}$; 五一观测期间 VOCs 小时体积分数变化范围为: $(4.36 \sim 140.77) \times 10^{-9}$, 小时平均体积分数是 $(29.03 \pm 18.90) \times 10^{-9}$, 比春节观测期间 VOCs 小时体积分数高 11.9%.

2) 上海市城区冬春季 VOCs 体积分数组成为烷烃 46.6%, 芳香烃 27.0%, 烯烃 15.1%, 乙炔 11.2%; 两次观测期间 VOCs 组成略有差异, 春节观测期间各组分体积分数贡献最大的是烷烃 48.2%, 芳香烃 21.2%, 烯烃 17.2%, 乙炔 13.4%; “五一”

节观测期间各组分体积分数贡献分别为烷烃 46.2%, 芳香烃 28.4%, 烯烃 14.7%, 乙炔 10.7%. “五一”节观测期间, 溶剂和涂料的大量挥发是导致芳香烃相对贡献增大的重要原因.

3) 上海市城区 VOCs 大气化学反应活性与 VOCs 体积分数相关性良好; VOCs 的 OH 平均消耗速率和最大增量反应活性与乙烯相当, 平均化学反应活性较强; 影响本市 VOCs 反应活性的物种是烯烃类和芳香烃类. 两次观测 VOCs 组分对 OH 消耗速率贡献最大的物种是烯烃 51.2%, 其次是芳香烃 31.8%; VOCs 组分对 OFP 贡献最大的物种是芳香烃 53.4%, 其次是烯烃 30.2%. 对臭氧生成贡献最大的关键活性物种为丙烯、乙烯、甲苯、二甲苯以及丁烯类物质.

责任作者简介: 陈长虹 (1954—), 男, 教授, 上海市环境科学

研究院大气所所长. 长期从事城市与区域大气环境研究, 先后获上海市科学技术进步二等奖和三等奖. E-mail: chench@saes.sh.cn.

参考文献 (References):

- Atkinson R, Arey J. 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chem Rev*, 103: 4605—4638
- Atkinson R. 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmos Environ*, 34: 2063—2101
- Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, *et al.* 2006. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II—gas phase reactions of organic species [J]. *Atmos Chem Phys*, 6: 3625—4055
- Beigin M H, Cass G R, Xu J, *et al.* 2001. Measurement of aerosol radiative, physical and chemical properties in Beijing during June 1999 [J]. *J Geophys Res*, 106: 17969—17980
- Derwent R G, Jenkin M E, Saunders S M, *et al.* 2003. Photochemical ozone formation in northwest Europe and its control [J]. *Atmos Environ*, 37: 1983—1991
- Duan J C, Tan J H, Yang L, *et al.* 2008. Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing [J]. *Atmos Res*, 88: 25—35
- Geng F H, Zhang Q, Tie X X, *et al.* 2009. Aircraft measurements of O₃, NO_x, CO, VOCs, and SO₂ in the Yangtze River Delta region [J]. *Atmos Environ*, 43: 584—593
- Geng F H, Zhao C S, Xu T G, *et al.* 2007. Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: A case study [J]. *Atmos Environ*, 41: 989—1001
- Glodan P D, Kuster W C, Williams E, *et al.* 2004. Non-methane hydrocarbon and oxy-hydrocarbon measurements during the 2002 New England air quality study [J]. *J Geophys Res*, 109: D21309, 1—14, doi: 10.1029/2003JD004455
- Liu Y, Shao M, Lu S H, *et al.* 2008a. Volatile Organic Compound (VOC) measurements in the Pearl River Delta (PRD) region, China [J]. *Atmos Chem Phys*, 8: 1531—1545
- Liu Y, Shao M, Lu S H, *et al.* 2008b. Source apportionment of ambient volatile organic compounds in the Pearl River Delta, China: Part II [J]. *Atmos Environ*, 42, 6261—6274
- Saito S, Nagao I, Kanzawa H. 2009. Characteristics of ambient C₂—C₁₁ non-methane hydrocarbons in metropolitan Nagoya, Japan [J]. *Atmos Environ*, 43: 4384—4395
- Seinfeld J H, Pandis S N. 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change* [M]. New York: Wiley
- 上海市环境保护局. 2007. 上海市环境质量报告书 [R]. 20070029. 上海: 上海市环境保护局. 84—86
- Shanghai Environmental Protection Agency. 2007. The report of the environmental quality in Shanghai [R]. 20070029. Shanghai: Shanghai Environmental Protection Agency. 84—86 (in Chinese)
- 邵敏, 付琳琳, 刘莹, 等. 2005. 北京市大气挥发性有机物的关键活性组分及其来源 [J]. *中国科学 (D)*, 35: 123—130
- Shao M, Fu L L, Liu Y, *et al.* 2005. Major reactive species of ambient volatile organic compounds (VOCs) and their sources in Beijing [J]. *Science in China (D)*, 35: 123—130 (in Chinese)
- Sillman S. 1999. The relation between ozone, NO_x, and hydrocarbons in urban and polluted rural environments [J]. *Atmos Environ*, 33: 1821—1845
- 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 2006. *大气环境化学* [M]. 北京: 高等教育出版社
- Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. 2006. *Atmospheric Environmental Chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press (in Chinese)
- Tsigaridis K, Kanakidou M. 2007. Secondary organic aerosol importance in the future atmosphere [J]. *Atmos Environ*, 41: 4682—4692
- 王伯光, 张远航, 邵敏, 等. 2008. 广州地区大气中 C₂—C₉ 非甲烷碳氢化合物的人为来源 [J]. *环境科学学报*, 28(7): 1430—1440
- Wang B G, Zhang Y H, Shao M, *et al.* 2008. Sources apportionment of anthropogenic C₂—C₉ non-methane hydrocarbons in the atmosphere of Guangzhou, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 28(7): 1430—1440 (in Chinese)
- 王新明, 傅家谟, 盛国英, 等. 1999. 广州市街道空气中挥发烃类特征和来源分析 [J]. *环境科学*, 20(5): 30—33
- Wang X M, Fu J M, Sheng G Y, *et al.* 1999. Characteristics and sources of atmospheric volatile hydrocarbons in Guangzhou streets [J]. *Environ Science*, 20(5): 30—33 (in Chinese)
- 张靖, 邵敏, 苏芳. 2004. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征 [J]. *环境科学研究*, 17(5): 1—5
- Zhang J, Shao M, Su F. 2004. Study on composition of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Beijing city [J]. *Res Environ Sciences*, 17(5): 1—5 (in Chinese)