DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2010.06.018

上海市机动车尾气 VOCs 组成及其化学反应活性*

鲁 君[1,2] 王红丽[1] 陈长虹[1#] 黄 成[1] 李 莉[1] 程 真[1] 刘 娟[3]

(1. 上海市环境科学研究院, 上海 200233; 2. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237;
3. 上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要 采用钢罐采样-气相色谱/质谱法, 采集并分析了上海市主要交通干道和隧道废气样品中挥发性有机物(VOCs)的污染水平。分析结果表明, 交通干道和隧道废气样品的总挥发性有机污染物(TVOC)质量浓度分别为(227.1±40.9)、(2 209.9±1 228.0)μg/m³; 隧道废气样品中的TVOC浓度是交通干道平均浓度的4.3~15.2倍; 交通干道废气样品中VOCs主要组分与隧道废气样品中VOCs主要组分非常类似, 说明交通干道废气样品中VOCs主要来源于机动车尾气排放。交通干道废气样品中TVOC的·OH消耗速率为(17.21±4.49)s^{-1}, 延安东路隧道和打浦路隧道废气样品中TVOC的·OH消耗速率分别为(300.37±120.78)、(138.09±25.30)s^{-1}, 烯烃对TVOC的·OH消耗速率贡献最大, 其对废气化学反应活性贡献率在70%以上。交通干道和隧道废气样品中关键活性组分是C_2~C_5的烯烃组分, 这些组分也是机动车尾气中的特征污染物, 因此可以判断机动车尾气是上海市大气化学反应活性的最大贡献者。

关键词 挥发性有机物 ·OH 消耗速率 机动车尾气

The composition and chemical reactivity of volatile organic compounds (VOCs) from vehicle exhaust in Shanghai, China

LU Jun[1,2], *WANG Hongli*[1], *CHEN Changhong*[1], *HUANG Cheng*[1], *LI Li*[1], *CHENG Zhen*[1], *LIU Juan*[3]. (1. *Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai* 200233; 2. *The School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237; 3. *Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai* 200030)

Abstract: The volatile organic compounds (VOCs) pollution situation on the arterial roads and tunnels in Shanghai was evaluated based on the canister sampling and GC/MS method. Results showed that the mass concentration of total volatile organic compounds (TVOC) on arterial roads and tunnels were (227.1±40.9) and (2 209.9±1 228.0) μg/m³ respectively; The TVOC concentration in tunnels was 4.3-15.2 times of that on arterial roads. Concentrations of ethene, toluene, and ethane were higher than other compounds both on the arterial roads and in tunnels. The ·OH-reactivity of total volatile organic compounds on the arterial roads, in the east Yan' an road tunnel and Dapu road tunnel were (17.21±4.49), (300.37±120.78), (138.09±25.30) s^{-1} respectively. Alkene contributed more than 70% of the VOCs reactivity. Ethene, propylene, 1-tubylene were the top three compounds which had highest ·OH-reactivity. The correlation coefficient of VOCs percentage composition between arterial roads and tunnels were 0.73 and 0.65, which showed that arterial roads were more easily impacted by vehicle exhaust emissions.

Keywords: VOCs; ·OH-reactivity; vehicle exhaust

挥发性有机物(VOCs)是重要的臭氧生成前体物, 其物种浓度和化学反应活性共同决定了其对臭氧生成的贡献[1]。VOCs的来源一般可分为人为源和天然源, 人为源包括固定源(如电厂排放、化石加工、加油站等)、流动源(如机动车、飞机、轮船排放等)、无组织排放源(如溶剂的使用、储存和运输等), 天然源主要指植物排放[2]。研究VOCs的组分、来源和浓度是认识臭氧问题的基础[3]。

经济的快速增长和机动车保有量的急剧增加, 使得机动车尾气逐步成为城市大气VOCs的主要来源[4], 并成为影响城市环境的重要因素[5,6]。隧道实验是研究机动车VOCs排放的常用方法之一, 该方法可以帮助人们了解机动车在实际行驶过程中VOCs的排放状况和源谱特征[7-9]。自1993年瑞士Gubrist隧道实验研究[10]以来, 国内外进行了大量的隧道机动车尾气VOCs排放测量实验[11-13], 为城市大气污染控制提供了科学基础。然而, 国内隧道实验研究大多关注机动车排放VOCs组分和排放因子, 但对各种VOCs的大气化学反应活性以及对臭氧形成贡献的研究尚不够深入。

第一作者: 鲁 君, 女, 1984年生, 硕士, 研究方向为大气污染控制。#通讯作者。
*国家"863计划"项目(No. 2007AA06Z409)。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

为此,笔者通过监测上海市交通干道和公路隧道废气中的VOCs,识别了机动车尾气排放VOCs的关键组分,对这些关键组分的大气化学反应活性和基本来源进行分析,建立了上海市机动车尾气排放的VOCs成分谱,为降低上海市大气中臭氧污染、改善城市空气质量提供科学资料。

1　材料与方法

1.1　样品采集

采用美国环境保护署指定的大气有害物质SUMMA钢罐采样法,分别在上海市延安东路、延安东路隧道及打浦路隧道采集早中晚3个时间段废气样品,进行机动车排放VOCs的源谱分析。采样时间为1 h,废气样品具体描述见表1,其中延安东路外环境的废气样品(编号YL1~YL3)和延安东路隧道的废气样品(编号YS1~YS3)采样日期为2009年1月13日,打浦路隧道的废气样品(编号DS1~DS3)采样日期为2008年12月30日。

表1　废气样品描述

Table 1　General information of sampling

样品编号	采样时间	采样地点
YL1	8:30~9:30	
YL2	12:15~13:15	延安东路
YL3	17:00~18:00	
YS1	8:30~9:30	
YS2	12:15~13:15	延安东路隧道
YS3	17:00~18:00	
DS1	8:30~9:30	
DS2	11:08~12:08	打浦路隧道
DS3	19:00~20:00	

延安东路是上海市主城区东西向的主要交通干道,该道路为双向6车道,采样时间段内单向平均车流量在3 000辆/h以上,采样点位于延安东路和福建南路十字路口人行天桥上,离地高度5.2 m,周围除一块绿地和商业区外无其他工业污染源,以该采样点代表上海市交通干道废气的空气质量状况。延安东路隧道位于上海市中心,是穿越黄浦江连接浦西和浦东的地下通道,该隧道为双管双向4车道,单向平均车流量在1 000辆/h以上,该隧道通行的车辆90%以上为轻型汽油车,重型柴油车数量较少,采样点位于隧道浦西排气塔内。打浦路隧道位于上海市区西南角,为单管双向2车道,该隧道通行的车辆60%以上为重型柴油车,轻型汽油车仅为40%左右,因隧道是单管双向车流,内部通风条件很差,设计车流量为530辆/h,但是实际车流量达到458~637辆/h,采样点位于隧道浦东3号排气塔内。以延安东路隧道、打浦路隧道样品数据共同衡量上海市隧道废气的空气质量状况。

1.2　样品分析

采用气相色谱(GC)/质谱(MS)法分析废气样品中VOCs,用PAMS和TO-15 2种混合标准气对样品进行定量分析,该方法可用于102种VOCs的定量测定。废气样品由自动进样器进样,经预冷浓缩仪处理后进入GC/MS仪分析并采集数据。Entech 7100预浓缩仪首先抽取50 mL废气样品于液氮冷阱中,除水和除CO_2后,经GC分离进入MS检测分析。系统载气为氦气,升温程序为:初始温度−35 ℃,保持3 min,以6 ℃/min的速率升到220 ℃,保持6 min。MS扫描模式为全扫描,目标化合物由色谱保留时间和MS图来鉴别,浓度通过内标法计算。

2　结果与分析

2.1　VOCs总体水平及组成

2.1.1　VOCs总体水平

图1给出了9个废气样品中总挥发性有机污染物(TVOC)质量浓度。由图1可知,交通干道废气样品中TVOC质量浓度为(227.1±40.9) $\mu g/m^3$,隧道废气样品TVOC质量浓度为(2 209.9±1 228.0) $\mu g/m^3$,其中延安东路隧道和打浦路隧道废气样品中TVOC质量浓度分别为(2 559.2±878.7)、(1 260.3±278.4) $\mu g/m^3$。隧道废气样品中TVOC浓度是交通干道平均浓度的4.3~15.2倍;这与隧道内部通风不良、新风补充不足、污染物难以扩散、污染物在隧道内部累积等因素有关。YS3样品TVOC质量浓度最大,为3 437.9 $\mu g/m^3$,该样品采集于延安东路隧道17:00~18:00时间段,这与下班期间大量车辆从浦东向浦西输移有关。

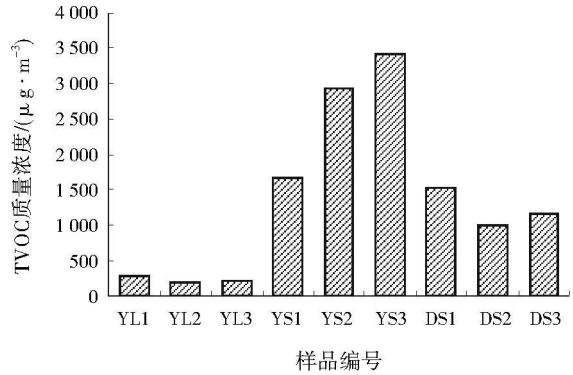


图1　交通干道与隧道废气样品中TVOC质量浓度比较

Fig.1　TVOC concentration situation on arterial roads and tunnels in Shanghai

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.1.2　VOCs 的组成

隧道和交通干道废气样品中分别检出 66、36 种 VOCs 化合物。根据 VOCs 组分的质量浓度与 ·OH 消耗速率常数[14,15] 计算其 ·OH 消耗速率，结果见表 2。由表 2 可知，隧道废气样品的 VOCs 中包括烷烃 28 种、烯烃 11 种、芳香烃 16 种、卤代烃 4 种、含氧/含硫化合物 6 种及乙炔，质量浓度从高到低依次为：烷烃＞烯烃＞芳香烃＞乙炔＞含氧/含硫化合物＞卤代烃，其中烷烃、烯烃、芳香烃质量浓度分别为（843.9±448.7）、（637.1±362.0）、（585.7±344.9）$\mu g/m^3$，3 者均值总和占 TVOC 的91.9%～94.4%（质量分数，下同）。

交通干道废气样品的 VOCs 中包括烷烃 13 种、烯烃 7 种、芳香烃 7 种、卤代烃 3 种、含氧/含硫化合物 5 种及乙炔。交通干道是一个开放系统，因此测得的 VOCs 数量较少、浓度相对较低。交通干道废气样品中 VOCs 质量浓度从高到低依次为：烷烃＞芳香烃＞烯烃＞含氧/含硫化合物＞炔烃≈卤代烃，其中烷烃、芳香烃、烯烃质量浓度分别为（90.3±18.2）、（56.5±8.1）、（41.6±9.3）$\mu g/m^3$，3 者均值总和占 TVOC 的 76.7%～83.6%，与隧道废气相比显著降低，但炔烃、卤代烃及含氧/含硫化合物对 TVOC 的贡献率明显高于隧道废气（见图 2）。

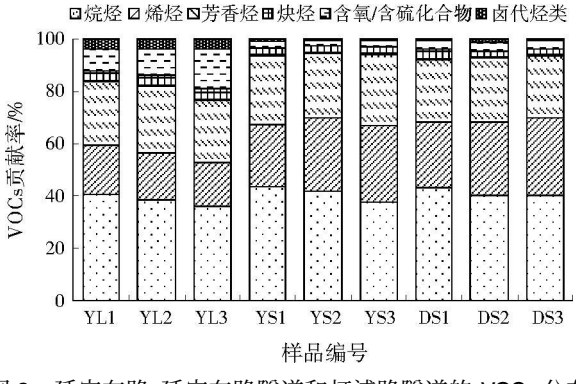


图 2　延安东路、延安东路隧道和打浦路隧道的 VOCs 分布

Fig. 2　Contribution of different VOCs species in east Yan'an road, east Yan'an road tunnel and Dapu road tunnel

就具体组分而言，延安东路隧道废气样品中平均浓度最高的 5 种 VOCs 依次为异戊烷、乙烯、甲苯、丙烷、丙烯，分别占 TVOC 的 7.7%、7.5%、6.8%、5.3%、5.3%；打浦路隧道废气中的平均浓度最高的 5 种 VOCs 则依次为乙烯、异戊烷、乙烷、甲苯、丙烯，分别占 TVOC 的 13.8%、9.1%、8.5%、6.0%、5.1%。而延安东路废气样品中平均浓度最高的 5 种 VOCs 依次为乙烯、甲苯、乙烷、丙烷、异戊烷，分别占 TVOC 的 10.5%、10.5%、8.4%、7.9%、5.5%。乙烯和甲苯与机动车燃料的燃烧有关，乙烷和丙烷与液化石油气的泄漏、燃料不完全燃烧等因素有关，而异戊烷则主要来源于汽油挥发和泄露[16]。上海市交通干道外环境中 VOCs 主要组分与隧道内环境 VOCs 主要组分非常类似，说明交通干道废气中 VOCs 主要来源于机动车尾气排放。

2.2　VOCs 在大气中的化学反应活性

VOCs 是光化学反应中的重要“燃料”，其在大气化学过程的作用不仅取决于浓度，同时与各 VOCs 组分的化学反应活性有很大关系[17]。衡量 VOCs 的化学反应活性及其对臭氧生成的贡献，常用方法是 ·OH 消耗速率法及 VOCs 增量反应活性法。相比 VOCs 增量反应活性法，·OH 消耗速率法相对简单，·OH 消耗速率常数更易获得[18]。为此，本研究采用 ·OH 消耗速率法来评价 VOCs 对大气化学过程的影响，特别是对臭氧生成的影响。

2.2.1　VOCs 的化学反应活性

计算结果显示，延安东路废气中 TVOC 的 ·OH 消耗速率为（17.21±4.49）s^{-1}，延安东路隧道和打浦路隧道废气中 TVOC 的 ·OH 消耗速率分别为（300.37±120.78）、（138.09±25.30）s^{-1}。图 3、图 4 分别为延安东路、延安东路隧道和打浦路隧道废气中 VOCs 组成及各组分对化学反应活性的相对贡献。经比较可知，废气样品中烯烃占 TVOC 的质量分数不足 30%，但对 ·OH 消耗速率贡献却超过了 70%。这些浓度虽低，但是大气化学反应活性较强的 VOCs 物种通常是重要的臭氧前体物[19]。

2.2.2　机动车排放关键活性组分

根据 ·OH 消耗速率均值，隧道废气样品中化学反应活性最强的 5 个组分分别为乙烯、丙烯、1-丁烯、逆-2-丁烯、逆-2-戊烯，全部属于烯烃，5 个组分的化学反应活性总和对 TVOC 总化学反应活性的贡献率为 57.6%～63.6%；交通干道废气样品中化学反应活性最强的 5 个组分依次为乙烯、丙烯、逆-2-丁烯、1-丁烯、间，对-二甲苯，主要为烯烃，5 个组分的化学反应活性总和对 TVOC 总化学反应活性的贡献率为62.8%～69.2%。烯烃主要源于机动车尾气排放，因此烯烃是机动车尾气排放的关键活性组分。

图 5 列出了交通干道和隧道废气样品中检出的各种烯烃的 ·OH 消耗速率均值。由图 5 可知，交通干道废气样品中 ·OH 消耗速率均值最大的为乙烯和丙烯，其 ·OH 消耗速率均值分别为4.36、2.92

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表2　上海市交通干道和隧道废气样品中的VOCs组分、TVOC质量浓度和·OH消耗速率[1)]

Table 2　List of VOCs concentration and ·OH-reactivity situation on arterial roads and tunnels in Shanghai

指标		延安东路		延安东路隧道		打浦路隧道	
		质量浓度 /(μg·m⁻³)	·OH 消耗速率 /s⁻¹	质量浓度 /(μg·m⁻³)	·OH 消耗速率 /s⁻¹	质量浓度 /(μg·m⁻³)	·OH 消耗速率 /s⁻¹
烷烃	乙烷	19.2±1.3	0.10±0.01	110.2±32.9	0.55±0.16	123.4±77.4	0.61±0.38
	丙烷	18.8±3.8	0.28±0.06	141.8±28.5	2.11±0.42	19.2±19.2	0.28±0.28
	n-丁烷	9.2±2.1	0.22±0.05	55.0±25.8	1.34±0.63	22.2±3.4	0.54±0.08
	异丁烷	5.7±1.3	0.13±0.03	33.3±16.3	0.73±0.36	11.8±1.7	0.26±0.04
	2,2-二甲基丁烷	0	0	5.8±2.7	0.09±0.04	2.9±0.4	0.05±0.01
	2,3-二甲基丁烷	0	0	16.4±6.0	0.66±0.24	7.5±1.2	0.30±0.05
	n-戊烷	6.5±2.0	0.21±0.06	78.0±25.0	2.47±0.79	46.8±8.1	1.48±0.26
	异戊烷	13.2±2.9	0.33±0.07	191.7±68.6	4.82±1.73	113.0±17.8	2.84±0.45
	2-甲基戊烷	4.9±0.7	0.18±0.03	78.3±30.0	2.84±1.09	38.4±6.7	1.39±0.24
	3-甲基戊烷	3.3±0.4	0.12±0.01	49.7±19.3	1.80±0.70	24.6±3.0	0.89±0.11
	2,3-二甲基戊烷	0	—	9.2±3.2	—	4.1±1.0	—
	2,4-二甲基戊烷	0	0	5.7±2.1	0.16±0.06	2.7±0.5	0.08±0.01
	2,2,4-三甲基戊烷	0	0	1.7±1.7	0.03±0.03	0	0
	n-己烷	3.2±0.5	0.12±0.02	34.3±14.5	1.24±0.52	19.2±3.4	0.70±0.12
	2-甲基己烷	1.0±1.0	—	31.7±12.0	—	14.4±3.4	—
	3-甲基己烷	2.4±0.6	—	32.8±12.0	—	14.5±3.3	—
	n-庚烷	1.4±1.4	0.05±0.05	25.1±9.0	1.02±0.37	10.9±2.6	0.44±0.10
	2-甲基庚烷	0	—	14.2±5.8	—	6.3±2.0	—
	3-甲基庚烷	0	—	13.6±5.4	—	6.0±1.4	—
	n-辛烷	0	0	12.0±4.4	0.51±0.19	6.0±1.4	0.26±0.06
	n-壬烷	0	0	11.3±2.4	0.51±0.11	6.6±1.2	0.30±0.05
	n-癸烷	0	0	11.3±2.4	0.66±0.14	7.2±1.2	0.41±0.07
	n-十一烷	0	0	6.8±1.6	0.32±0.08	4.7±0.5	0.22±0.02
	n-十二烷	0	0	2.9±0.3	0.13±0.01	0	0
	环戊烷	0	0	8.0±3.5	0.34±0.15	4.1±0.8	0.17±0.03
	甲基环戊烷	1.1±1.1	—	28.3±12.1	—	15.2±3.4	—
	环己烷	0	0	4.3±1.5	0.21±0.07	2.6±0.7	0.13±0.03
	甲基环己烷	0	0	11.7±4.5	0.69±0.27	6.2±1.6	0.36±0.09
	合计	90.3±18.2	1.73±0.39	1 013.3±279.3	23.08±6.94	531.2±136.0	11.50±2.13
烯烃	乙烯	24.5±3.9	4.48±0.71	207.4±207.4	61.28±26.67	163.1±24.4	29.80±4.46
	丙烯	8.0±2.2	3.01±0.83	137.8±57.7	51.83±21.69	61.6±10.3	23.18±3.88
	1-丁烯	4.1±1.0	1.37±0.33	79.5±31.9	26.61±10.67	34.9±6.5	11.69±2.18
	顺-2-丁烯	1.5±0.4	0.91±0.24	26.3±13.0	15.91±7.87	11.2±1.9	6.78±1.15
	逆-2-丁烯	2.1±0.6	1.41±0.38	36.9±16.9	25.34±11.61	5.9±2.8	10.92±1.92
	1,3-丁二烯	0.7±0.7	0.48±0.48	15.0±3.2	11.08±2.33	6.1±0.8	4.52±0.59
	1-戊烯	0	0	13.3±5.3	3.57±1.41	8.2±1.9	2.20±0.50
	顺-2-戊烯	0	0	15.0±6.9	8.37±3.85	8.0±1.9	4.46±1.06
	逆-2-戊烯	0.7±0.7	0.40±0.40	28.4±13.5	16.30±7.73	14.6±3.6	8.40±2.07
	异戊二烯	0	0	5.6±1.8	4.90±1.55	0	0
	1-己烯	0	0	9.2±5.3	2.43±1.40	5.9±1.2	1.55±0.30
	合计	41.6±9.3	12.12±3.32	700.1±299.0	225.91±94.89	329.9±54.7	103.82±17.78
芳香烃	苯	10.3±1.6	0.10±0.02	110.5±37.1	1.04±0.35	51.0±6.5	0.48±0.06
	甲苯	24.8±3.4	0.91±0.13	179.4±59.7	6.60±2.19	76.6±18.0	2.82±0.66
	邻-二甲苯	3.2±0.6	0.25±0.05	50.3±18.1	3.87±1.39	21.0±5.4	1.62±0.41
	间,对-二甲苯	8.8±1.5	0.94±0.16	126.8±47.2	13.66±5.08	53.3±14.2	5.74±1.53
	乙苯	6.2±0.3	0.24±0.01	46.1±17.7	1.83±0.70	20.1±4.9	0.80±0.19
	苯乙烯	1.0±1.0	0.32±0.32	7.5±1.2	2.50±0.39	2.9±0.6	0.97±0.20
	1,2,3-三甲苯	0	0	12.6±4.8	2.06±0.79	5.9±1.3	0.97±0.21
	1,2,4-三甲苯	2.2±0.6	0.35±0.09	51.0±20.4	8.30±3.32	22.9±5.5	3.73±0.90
	1,3,5-三甲苯	0	0	14.7±6.1	4.16±1.72	6.7±1.6	1.90±0.45
	邻-乙基甲苯	0	0	13.2±5.4	0.78±0.32	5.8±1.5	0.34±0.09
	间-乙基甲苯	0	0	33.4±14.4	3.11±1.34	14.4±3.7	1.34±0.34

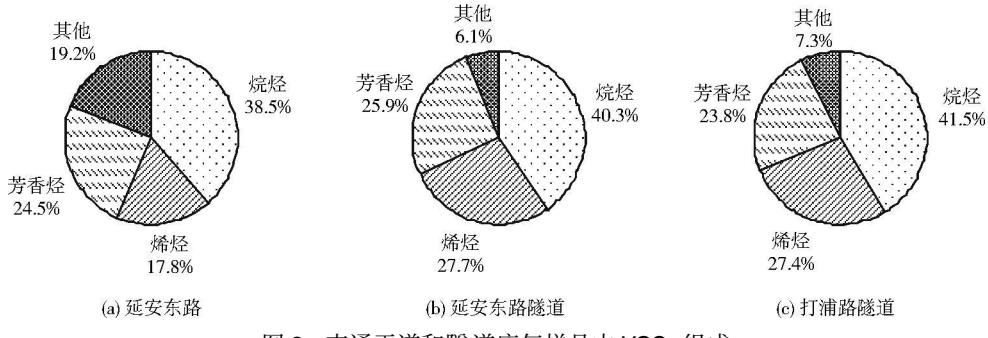
?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 2　上海市交通干道和隧道废气样品中的 VOCs 组分和 TVOC 质量浓度和 ·OH 消耗速率[1)](续)

Table 2　List of VOCs concentration and ·OH-reactivity situation on arterial roads and tunnels in Shanghai

指标		延安东路		延安东路隧道		打浦路隧道	
		质量浓度 /(μg·m^{-3})	·OH 消耗速率 /s^{-1}	质量浓度 /(μg·m^{-3})	·OH 消耗速率 /s^{-1}	质量浓度 /(μg·m^{-3})	·OH 消耗速率 /s^{-1}
芳香烃	4-乙基甲苯	0	0	13.6±5.8	0.98±0.42	6.1±1.5	0.44±0.11
	对-二乙苯	0	—	11.9±5.0	—	6.6±1.2	—
	间-二乙苯	0	—	2.0±2.0	—	0	—
	n-丙烯苯	0	—	7.0±3.0	—	3.1±0.7	—
	异丙苯	0	0	3.3±0.6	0.10±0.02	5.3±5.3	0.17±0.17
	合计	56.5±8.1	3.12±0.73	682.9±247.6	49.01±18.01	301.7±60.9	21.39±4.90
炔烃	乙炔	9.5±2.2	0.20±0.05	78.1±30.5	1.62±0.63	43.4±17.1	0.90±0.35
	合计	9.5±2.2	0.20±0.05	78.1±30.5	1.62±0.63	43.4±17.1	0.90±0.35
含氧/含硫化合物	丙酮	7.2±1.4	0.01±0	19.7±7.5	0.03±0.01	12.3±2.8	0.02±0
	甲基丁基酮	0	0	3.7±3.7	0.20±0.20	0	0
	甲基乙基酮	2.8±0.7	0.03±0.01	5.7±2.0	0.06±0.02	3.1±1.0	0.03±0.01
	甲基叔丁基醚	0	0	32.3±13.8	0.65±0.28	20.3±6.9	0.41±0.14
	乙酸乙烯酯	2.4±2.4	—	0	—	0	—
	乙酸乙酯	12.9±4.6	—	9.6±2.7	—	7.3±3.0	—
	二硫化碳	0.8±0.8	—	1.3±0.3	—	1.5±0.5	—
	合计	26.5±7.6	0.04±0.01	70.6±23.4	0.79±0.34	42.4±10.3	0.46±0.15
卤代烃	1,2-二氯乙烷	4.7±0.7	—	4.7±0.9	—	4.3±0.8	—
	二氯甲烷	3.7±0.5	—	4.1±0.5	—	4.6±1.8	—
	氯乙烯	0.9±0.9	—	1.1±1.1	—	0	—
	三氯乙烯	0	—	3.4±0.5	—	0.9±0.9	—
	合计	9.3±2.1	—	12.8±2.5	—	9.4±3.1	—
TVOC		227.1±40.9	17.21±4.49	2 559.2±878.7	300.37±120.78	1 260.3±278.4	138.09±25.30

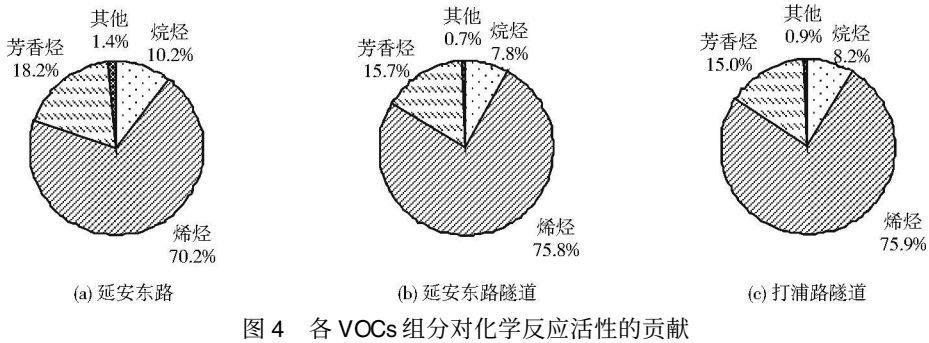
注：1)“—”表示该 VOCs 暂无 ·OH 消耗速率常数；数据以早、中、晚废气样品的最大值、最小值统计。



(a) 延安东路　(b) 延安东路隧道　(c) 打浦路隧道

图 3　交通干道和隧道废气样品中 VOCs 组成

Fig.3　Composition of VOCs on arterial roads and tunnels in Shanghai



(a) 延安东路　(b) 延安东路隧道　(c) 打浦路隧道

图 4　各 VOCs 组分对化学反应活性的贡献

Fig.4　The contribution of VOCs on atmospheric chemical activity

s^{-1}，2 者对烯烃总化学反应活性的贡献率分别为 37.3%和25.0%。延安东路隧道和打浦路隧道废气样品中对 ·OH 消耗速率贡献最大的亦为乙烯和丙烯，2 条隧道中乙烯的 ·OH 消耗速率均值分别为

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

66.11、30.83 s^{-1}，对烯烃总化学反应活性的贡献率分别为27.6%和29.4%；丙烯的·OH消耗速率均值较前者略小，分别为54.05、23.63 s^{-1}，对烯烃总化学反应活性的贡献率分别为22.5%和22.6%。测试结果显示，延安东路、延安东路隧道和打浦路隧道废气中C_2～C_5的烯烃组分对烯烃总化学反应活性贡献率分别为70.1%、74.5%、74.9%。由此可见，交通干道和隧道废气中关键活性组分主要是C_2～C_5的烯烃组分，这些组分也是机动车尾气中的特征污染物。与交通干道附近空气相比，隧道废气样品中检出的烯烃组分相对较多，增加的组分主要为C_5和C_6烯烃组分。

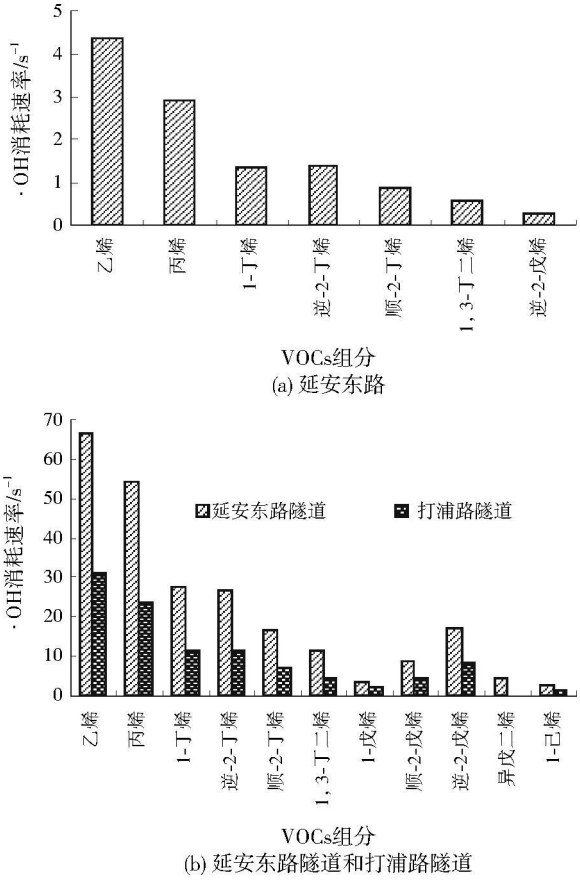


图5　交通干道与隧道废气样品中烯烃的·OH消耗速率

Fig. 5　·OH-reactivity of alkene compounds on arterial roads and tunnels in Shanghai

3　讨　论

将延安东路、延安东路隧道和打浦路隧道废气之间各VOCs组分质量分数相关性进行分析，结果见图6。结果显示，延安东路与延安东路隧道和打浦路隧道内废气样品中VOCs组分质量分数的相关系数R^2分别为0.73、0.65，相关性较好，说明交通干道废气样品中VOCs的来源与隧道废气样品中VOCs的来源基本一致，上海市中心城区交通干道大气环境受机动车尾气排放的影响明显。尽管打浦路隧道和延安东路隧道废气样品中VOCs质量分数的相关性较好（$R^2=0.80$），但是因车辆组成不同，因此VOCs的组成略有区别。

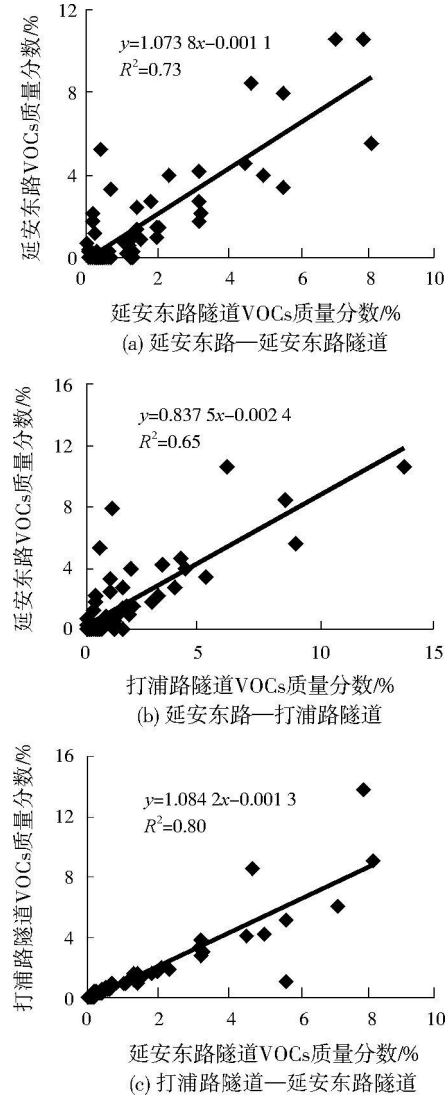


图6　延安东路、延安东路隧道和打浦路隧道废气样品中各VOCs质量分数相关性分析

Fig. 6　Correlation analysis of VOCs percentage composition among east Yan' an road, east Yan' an road tunnel and Dapu road tunnel

延安东路隧道和打浦路隧道均为穿越黄浦江连接浦东和浦西的地下通道，前者穿越市中心的核心地带，通行的车辆中90%以上为轻型汽油车；而后者以货物运输为主，通行的车辆中60%以上为重型柴油车。从测试结果看，延安东路隧道和打浦路隧道废气样品中检出的VOCs组分大致相同，但是因前者通行的大部分为汽油车，油气挥发强烈，且因延安东路隧道长于打浦路隧道，因此前者TVOC的质

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

量浓度明显高于后者。

废气样品中 TVOC 的浓度变化与交通出行有着密切的关系。打浦路隧道和延安东路早、晚废气样品中 TVOC 浓度均高于中午，而延安东路隧道则不然(见图 1)。这是因为打浦路隧道和延安东路早、晚高峰期间交通流量较大，机动车排放的 VOCs 大量弥散于空气中。延安东路隧道的采样点设置在浦西风塔，在早高峰期间，大量车流由浦西涌向浦东，机动车排放的 VOCs 在隧道活塞风和风机的作用下，由浦东的风塔排入大气，因此早高峰期间在延安东路隧道浦西风塔测得的 TVOC 浓度较低；但是，随着全天商业活动的增加，浦东向浦西的车流量逐渐增加，测得的 TVOC 浓度逐渐升高；到晚间，大量下班族由浦东返回浦西，车流量大幅增加，使得延安东路隧道浦西风塔排出的 TVOC 浓度达到全天最高值。

由于 2 条隧道的车流量及检出 TVOC 浓度有较大差异，因此以下主要对 2 隧道中质量分数差异较大的 VOCs 组分进行分析。2 条隧道中质量分数差异最大的 VOCs 是乙烷、丙烷、异戊烷、甲苯和间，对-二甲苯(见图 7)。延安东路隧道废气中丙烷、甲苯和间，对-二甲苯占 TVOC 的质量分数均高于打浦路隧道废气，丙烷是液化石油气的重要组分之一，延安东路隧道丙烷浓度较高可能与该隧道内通行车辆中含有一定的液化石油车有关，甲苯和间，对-二甲苯是汽油挥发的重要芳香烃化合物，延安东路隧道中主要行驶车辆为汽油车，导致隧道内

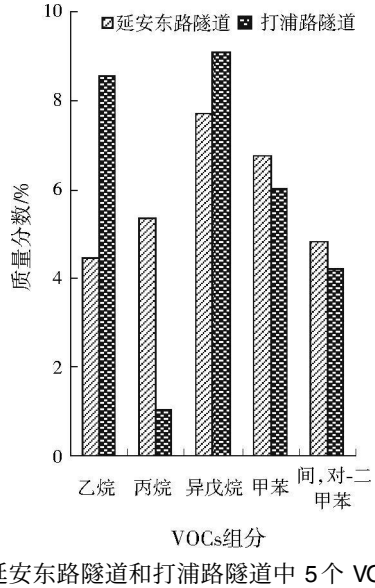


图 7　延安东路隧道和打浦路隧道中 5 个 VOCs 组分的质量分数差异

Fig. 7　Different VOCs percentage between east Yan' an road tunnel and Dapu road tunnel

甲苯和间，对-二甲苯的质量分数相对较高。打浦路隧道废气的乙烷和异戊烷的质量分数相对高于延安东路隧道废气，研究表明乙烷主要与液化石油气和天然气的泄露有关[20]，打浦路隧道早间段样品的乙烷浓度异常高，为所有样品中乙烷浓度最高的样品，由此初步推断该时间段内可能受特殊情况影响较大(液化石油气车辆经过或天然气泄露等)，从而导致打浦路隧道废气的乙烷质量分数明显高于延安东路隧道废气。异戊烷是汽油挥发的标志物，然而检测结果显示打浦路隧道中异戊烷的质量分数高于延安东路隧道，这可能与两条隧道的车流通行方式有着密切的关系，打浦路为双向混合车流，而沿延安东路隧道为单向车流。

隧道废气样品中检出的 VOCs 组分比交通干道废气多 30 余种，其中包括化学反应活性较大的异戊二烯、1-己烯、顺-2-戊烯、1-戊烯、1，2，3-三甲苯、1，3，5-三甲苯等，可能是由于交通干道是一个开放系统，一些 VOCs 在传输过程中被大气混合稀释或被大气光化学反应消耗。

4　结　论

(1) 上海市交通干道和隧道废气中分别检出 36、66 种 VOCs，其中包括烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、含氧/含硫化合物、乙炔等。交通干道和隧道废气样品中 TVOC 质量浓度分别为(227.1 ±40.9)、(2 209.9 ±1 228.0) $\mu g/m^3$；隧道废气样品中的 TVOC 浓度是交通干道平均浓度的 4.3 ~ 15.2 倍；延安东路隧道 17:00 ~ 18:00 时段废气样品中 TVOC 浓度最大，这与晚高峰期间大量车辆从浦东向浦西输移有关。

(2) 延安东路隧道废气样品中浓度最高的 5 种 VOCs 依次为异戊烷、乙烯、甲苯、丙烷、丙烯，分别占 TVOC 的 7.7%、7.5%、6.8%、5.3%、5.3%；打浦路隧道废气中浓度最高的 5 种 VOCs 依次为乙烯、异戊烷、乙烷、甲苯、丙烯，分别占 TVOC 的 13.8%、9.1%、8.5%、6.0%、5.1%。延安东路废气中浓度最高的 5 种 VOCs 依次为乙烯、甲苯、乙烷、丙烷、异戊烷，分别占 TVOC 的 10.5%、10.5%、8.4%、7.9%、5.5%。交通干道废气样品中 VOCs 主要组分与隧道废气样品中 VOCs 主要组分非常类似，说明交通干道废气样品中 VOCs 主要来源于机动车尾气排放。

(3) 交通干道废气样品中 TVOC 的 ·OH 消耗速率为(17.21 ±4.49) s^{-1}，延安东路隧道和打浦路

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

隧道废气样品中TVOC的·OH消耗速率分别为(300.37±120.78)、(138.09±25.30) s^{-1}。烯烃对·OH消耗速率贡献最大,相对贡献率超过了70%。交通干道和隧道废气样品中关键活性组分主要是C_2~C_5的烯烃组分,这些物种也是机动车尾气中的特征污染物,因此可以判断机动车尾气是上海市大气化学反应活性的最大贡献者。

(4)延安东路与延安东路隧道和打浦路隧道废气样品内各VOCs组分质量分数的相关系数R^2分别为0.73、0.65,说明交通干道废气样品中VOCs的组成与隧道相一致,上海市中心城区交通干道附近VOCs的来源与机动车尾气排放和燃油蒸发等因素密切相关。

(5)隧道废气样品中检出的VOCs组分比交通干道多30余种,其中包括化学反应活性较大的异戊二烯、1-己烯、顺-2-戊烯、1-戊烯、1,2,3-三甲苯、1,3,5-三甲苯等,可能是由于交通干道是一个开放系统,一些VOCs在传输过程中被大气混合稀释或被大气光化学反应消耗。

参考文献:

[1] WILLIAM P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 1994, 44: 881-899.

[2] BARBARA B, SIMONE M F, SHERWOOD R, et al. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(32): 5979-5990.

[3] WANG P, ZHAO W. Assessment of ambient volatile organic compounds (VOCs) near major roads in urban Nanjing, China [J]. Atmospheric Research, 2008, 89(3): 289-297.

[4] CHIANG H L, HWU C S, CHEN S Y, et al. Emission factors and characteristics of criteria pollutants and volatile organic compounds (VOCs) in a freeway tunnel study[J]. Science of the Total Environment, 2007, 381(1/2/3): 200-211.

[5] 陆思华, 白郁华, 赵运宽, 等. 北京市机动车排放挥发性有机物的特性[J]. 中国环境科学, 2003, 23(2): 127-130.

[6] 谢绍东, 张远航, 唐孝炎. 我国城市地区机动车污染现状与趋势[J]. 环境科学研究, 2000, 13(4): 22-25.

[7] 付琳琳, 邵敏, 刘源. 机动车VOCs排放特征和排放因子的隧道测试研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(7): 879-885.

[8] KWANGSAM N, YONG P K, MOON K C, et al. Chemical composition of major VOC emission sources in the Seoul atmosphere[J]. Chemosphere, 2004, 55(4): 585-594.

[9] HSU Y C, TSAI J H, CHEN H W, et al. Tunnel study of on-road vehicle emissions and the photochemical potential in Taiwan[J]. Chemosphere, 2001, 42(3): 227-234.

[10] JOHANNES S, KURT S, TONI B, et al. Emission factors from road traffic from a tunnel study (Gubrist tunnel, Switzerland). Part Ⅰ: concept and first results[J]. The Science of the Total Environment, 1995, 169(1/2/3): 141-147.

[11] KWANGSAM N. Determination of VOC source signature of vehicle exhaust in a traffic tunnel[J]. Journal of Environmental Management, 2006, 81(4): 392-398.

[12] TOUATY M, BONSANG B. Hydrocarbon emissions in a highway tunnel in the Paris area[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(6): 985-996.

[13] PIERSON W R, GERTLER A W, ROBINSON N F, et al. Real-world automotive emissions-summary of studies in the Fort McHenry and Tuscarora mountain tunnels[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(12): 2233-2256.

[14] DUAN Jingchun, TAN Jihua, LIU Yang, et al. Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing[J]. Atmospheric Research, 2008, 88(1): 25-35.

[15] ROGER A, JANET A. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. Chemical Reviews, 2003, 103(12): 4605-4638.

[16] ROGER A. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions[J]. Chemical Reviews, 1985, 85(1): 69-201.

[17] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2006.

[18] STROUD C A, MORNEAU G, MAKAR P A. OH-reactivity of volatile organic compounds at urban and rural sites across Canada: evaluation of air quality model predictions using speciated VOC measurements[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(33): 7746-7756.

[19] KWANGSAM N, YONG P K, KIL C M. Seasonal variation of the C_2-C_9 hydrocarbons concentrations and compositions emitted from motor vehicles in a Seoul tunnel[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(12): 1969-1978.

[20] YANG Kuangling, TING Chenqung, WANG Jialin, et al. Diurnal and seasonal cycles of ozone precursors observed from continuous measurement at an urban site in Taiwan[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(18): 2829-2838.

编辑: 丁怀 (修改稿收到日期: 2010-01-10)

(上接第3页)

[8] 王全金, 李丽, 李忠卫. 四种植物潜流人工湿地脱氮除磷的研究[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(2): 33-36.

[9] 帖靖玺, 郑正, 钟云, 等. 潜流-上行垂直流复合人工湿地对氮磷去除效果[J]. 生态学杂志, 2006, 25(3): 265-269.

[10] 赵联芳, 朱伟, 赵建. 人工湿地处理低碳氮比污染河水时的脱氮机理[J]. 环境科学学报, 2006, 26(4): 1821-1827.

[11] 张春华, 严云良. 医药数理统计[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 212.

[12] DRIZO A, FROST T C A, GRACE J, et al. Physico-chemical screening of phosphate removing substrates for use in constructed wetland systems[J]. Water Research, 1999, 33(17): 3595-3602.

[13] PROCHASKA C A, ZOUBOULIS A I. Removal of phosphates by pilot vertical-flow constructed wetlands using a mixture of sand and dolomite as substrate[J]. Ecological Engineering, 2006, 26(3): 293-303.

[14] 雒维国, 王世和, 钱卫一, 等. 潜流型人工湿地除磷效果研究[J]. 安全与环境工程, 2004, 11(4): 21-25.

[15] 黄辉, 赵浩, 饶群, 等. 人工湿地基质除磷影响因素研究进展[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(11): 112-115.

编辑: 黄苇 (修改稿收到日期: 2010-02-03)

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net