

应方,包贞 杨成军 等. 2012. 杭州市道路空气中挥发性有机物及其大气化学反应活性研究[J]. 环境科学学报, 32(12): 3056-3064

Ying F, Bao Z, Yang C J, et al. 2012. Analysis of volatile organic compounds (VOCs) and their atmospheric chemical reactivity in ambient air around urban traffic roads in Hangzhou [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 32(12): 3056-3064

杭州市道路空气中挥发性有机物及其大气化学反应活性研究

应方^{1,2,*}, 包贞¹, 杨成军¹, 姚琳¹, 朱利中², 焦荔¹, 洪盛茂¹

1. 杭州市环境监测中心站 杭州 310007

2. 浙江大学环境与资源学院 杭州 310027

收稿日期: 2012-03-22

修回日期: 2012-06-05

录用日期: 2012-06-20

摘要: 研究了夏季杭州市主要类型道路(隧道、快速道路、主干道和支路)空气中挥发性有机物的污染特征,以及2010年11月—2011年7月间快速道路空气中VOC的季节变化规律。分析结果表明,杭州市道路空气中VOC浓度显著大于风景区内VOC浓度,隧道浓度最高(828.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。其它道路空气中VOC浓度随着车流量减少而降低。源解析结果发现道路空气中VOC的主要贡献者为机动车排放,但同时也受到溶剂挥发、煤或生物质燃烧的影响,风景区内VOC则受煤或生物质燃料燃烧的影响更大。快速道路空气中VOC浓度和反应活性由机动车排放、植物排放和气象条件共同决定,呈现夏>秋>冬>春的季节变化特征。机动车排放的烯烃和芳香烃是道路空气中主导的活性VOC物种,说明机动车排放是杭州市大气反应活性的最大贡献者。此外,在夏、秋季节,植被排放的异戊二烯显著的增强了道路空气中VOC的反应活性。

关键词: 挥发性有机物; 城市道路; 机动车尾气; $\cdot\text{OH}$ 消耗速率

文章编号: 0253-2468(2012)12-3056-09

中图分类号: X51

文献标识码: A

Analysis of volatile organic compounds (VOCs) and their atmospheric chemical reactivity in ambient air around urban traffic roads in Hangzhou

YING Fang^{1,2,*}, BAO Zhen¹, YANG Chengjun¹, YAO Lin¹, ZHU Lizhong², JIAO Li¹, HONG Shengmao¹

1. Hangzhou Environmental Monitoring Center Station, Hangzhou 310007

2. College of Environmental & Resource Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027

Received 22 March 2012;

received in revised form 5 June 2012;

accepted 20 June 2012

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air were measured around main types of urban traffic roads (tunnel, expressway, trunk road and branch) from October 2010 to July 2011 in Hangzhou, China. The results showed that VOC concentration around the traffic roads was much higher than that in scenic spot, and the concentration decreased with the decrease of vehicle flow rate. Source apportionment results indicated that the VOCs in Hangzhou mainly came from anthropogenic sources, including vehicle emission, solvent evaporation, biomass fuel and coal burning. The VOCs around the traffic roads were mainly influenced by vehicle emissions, while the VOCs in scenic spot were more readily impacted by biomass fuel or coal burning. The concentration and chemical reactivity of VOCs around expressway was the highest in summer and lowest in spring, which was influenced by vehicle emissions, temperature, biogenic VOC and topographic conditions. Alkenes and aromatic compounds from the vehicle emissions contributed more than 80% of the VOCs reactivity in the air around all kinds of the traffic roads, suggesting that the VOCs reactivity in ambient air in Hangzhou was determined mainly by vehicle emissions. In summer and autumn, the emission of isoprene from plants increased the VOCs reactivity in the air around roads remarkably.

Keywords: VOCs; urban traffic road; vehicle emission; $\cdot\text{OH}$ reactivity

基金项目: 杭州市科技局重大科技创新项目(No. 20092113A05); 杭州市社会发展科研专项(No. 20110533B09); 杭州市环境保护科研课题(No. 2010003)

Supported by the Key Scientific and Technical Innovation Project, Hangzhou Science and Technology Bureau (No. 20092113A05), the Specialized Research Fund for the Social Development of Hangzhou (No. 20110533B09) and the Research Fund of Environmental Protection of Hangzhou (No. 2010003)

作者简介: 应方(1981—),男,工程师(博士); * 通讯作者(责任作者) E-mail: fying991@hotmail.com

Biography: YING Fang(1981—), male, engineer(Ph. D.); * Corresponding author E-mail: fying991@hotmail.com

1 引言(Introduction)

城市空气中挥发性有机物(VOC)组成复杂,不光包括了多种对人体有直接危害的VOC(Sweet *et al.*, 1992),而且是形成光化学氧化剂的重要前体物(Recycled *et al.*, 2002),VOC带来的污染会影响大气质量并危害动植物健康.研究证明,目前机动车尾气排放是城市中VOC的主要来源(Watson *et al.*, 2001; Qin *et al.*, 2007),而且机动车排放的高反应活性VOC物种极大的影响了城市空气中的光化学反应进程(唐孝炎等, 2006).目前,对机动车尾气的研究主要集中在VOC特征成分谱和排放因子(付琳琳等, 2005; Cai *et al.*, 2010),对不同类型道路空气中VOC污染特征的系统性分析与比较,特别是对大气反应活性研究还不够深入(鲁君等, 2010).而道路空气往往受到机动车尾气排放的影响最大,是城市空气中主要的污染线源,并且道路空气质量的好坏会直接影响道路周边人们的身体健康.王宇等(2010)对北京街道峡谷、交叉道路和开阔道路空气中的VOC进行研究,发现道路附近VOC的质量浓度主要受到机动车排放、气象条件和地形条件等因素的影响,但由于研究对象为非甲烷总烃和苯系物,未能对其它VOC种类进行定性定量分析,所以不能对VOC的具体成份及其来源进行有效分析判断.鲁君等(2010)通过对隧道和主干道空气中VOC的研究指出,上海市主干道空气中的VOC以及大气化学反应活性最大贡献者均来源于机动车尾气排放,但是他们的研究未对快速道路和支路等城市中主要交通道路类型进行分析.

杭州是我国著名旅游城市,气候上属亚热带季风气候,四季分明,而且具有三面环山一面城的地理特点,不利于污染物的扩散.独特的气候和地理条件对杭州市大气污染有显著影响.近年来,随着经济发展及城市规模的不断扩大,杭州城市气候效应日趋突出,加上由机动车保有量迅速增加带来的机动车尾气污染,杭州市区大气污染有加重的趋势.为了有效治理杭州城市大气污染,需要对机动车尾气排放带来的VOC污染特征以及不同气候条件的影响进行系统的分析研究.叶伟红等对杭州市VOC的季节变化研究指出交通干线空气中VOC污染呈现春季最高,秋季最低的特点,但是他们的研究只是针对美国EPA TO-15方法中的64种VOC,并未包括大量来自于机动车排放的低碳烷烃等

VOC种类,而且研究的道路类型未包括快速道路和支路,不能全面的判断机动车尾气排放的影响(叶伟红等, 2009).因此,本研究选取杭州市3种主要类型道路:快速道路、主干道和支路(以上类型道路占杭州市城市道路总长95%以上),以及隧道(作为机动车排放VOC排放特征)和风景区(背景点),系统性地研究了杭州市道路空气中的VOC时空污染特征、大气反应活性及其影响因素,旨在为杭州市大气污染控制措施提供科学基础.

2 实验部分(Experimental)

2.1 样品采集

杭州市交通道路主要由快速道路、主干道和支路组成,车流量大小在采样时间段为快速路(~ 4300 辆 $\cdot h^{-1}$) > 主干道(~ 2700 辆 $\cdot h^{-1}$) > 支路(~ 700 辆 $\cdot h^{-1}$),行驶车辆主要为乘用车(70%~80%),出租车(10%~20%)和公交车(5%~10%).根据市区交通道路的特点及其地理环境,本研究将采样地点设在杭州市区中河高架(快速道路,大型立交枢纽)、文一路(主干道)和杭大路(支路)、灵溪隧道(半封闭交通干线)与云栖(风景区,远离城市道路,作为背景点).

采样高度为1.5 m(人的平均呼吸高度),距机动车道两侧边缘1.0 m.样品采集使用美国环境保护署指定的大气有害物质SUMMA钢罐采样法,采样时间为30 min左右,采取限流阀调整流速控制采样时间.采样时段为2010年11月—2011年7月,在快速道路上按春(4月)、夏(7月)、秋(11月)、冬(2月)选取天气晴朗和风速较小的3—7日采样.其它采样点在7月份天气晴朗和风速较小的3—7日内采样.为反映VOC特征对光化学反应的影响,本研究选取了光化学反应最活跃的中午时间段12:00—14:00进行5~10次采样,并将多次采样分析结果进行平均以期能较准确的反应真实VOC污染特征.

2.2 样品分析

200 mL SUMMA罐内气体样品经过NUTECH 3550DS低温浓缩仪进行浓缩后(-180 °C)通过NUTECH 3600自动进样仪进样,使用安捷伦GC(6890N)-MS(5973N)气质联用仪进行定量分析,该方法可用于TO-15和PAMS规定的104种VOCs的定量测定.标准气体为美国SG公司生产的57种VOCs(PAMS)混合标气、64种VOCs(TO-15)混合

标气和 4 种内标混合标气(各化合物浓度为 $1 \text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$) ,其中乙烷、乙烯和乙炔因出峰无法准确定量而未列入本次研究的目标 VOC. 毛细柱为 DB-5 $60 \text{ m}\times 0.32 \text{ mm}\times 1.0 \text{ }\mu\text{m}$. 升温程序: $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (保持 3 min) \rightarrow $6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温 \rightarrow $140 \text{ }^\circ\text{C}$ \rightarrow $6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温 \rightarrow $280 \text{ }^\circ\text{C}$ (保持 3min). MS 扫描模式为全扫描,目标化合物由色谱保留时间和 MS 图鉴别.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 典型道路空气中 VOC 污染特征

3.1.1 VOC 总体水平 本次研究在隧道内共检出 65 种 VOC,包括烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃和含氧化合物.在快速道路、主干道、支路和风景区分别检出了 58、46、40 和 28 种 VOC.所检出的 VOC 中含有包括苯、甲苯、氯苯类、萘和四氯化碳等多种 EPA 重点控制空气中的有害污染物,此类污染物总浓度大小为隧道 > 快速道路 > 主干道 > 支路.图 1 给出了不同道路类型和风景区空气中 VOC 的质量浓度和反应活性.臭氧的光化学反应生成是从 VOC 和 OH 自由基开始的,因此本研究采用 OH 自由基消耗速率法来评价 VOC 的反应活性(Atkinson *et al.*, 2003; Stroud *et al.*, 2008).结果显示,VOC 质量浓度和反应活性在不同道路类型空气中有如下规律:隧道 > 快速道路 > 主干道 > 支路 > 风景区.其中,隧道内空气中 VOC 质量浓度($828.4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和反应活性(71.98 s^{-1})要远大于其它类型道路.各采样点(快速道路、主干道、支路)空气中 VOC 浓度和反应活性随着车流量的减少而降低,质量浓度在 $180 \sim 320 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 范围内,与北京上海道路空气中的 VOC 浓度接近(王宇等,2010; 鲁君等,2010),要远高于对照点空气中的 VOC 浓度值($86 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),说明杭州市道路空气中的 VOC 污染情况严重.

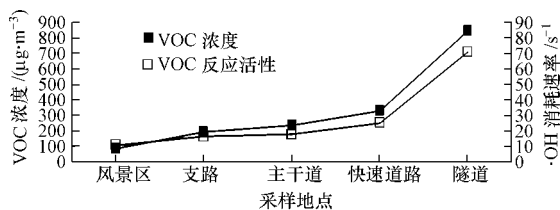


图1 杭州市不同类型道路和风景区空气中 VOC 浓度及其反应活性

Fig.1 VOC concentration and its atmospheric chemical activity on different types of roads and scenic area in Hangzhou

3.1.2 VOC 组成 图 2 为杭州市道路和风景区空气中 VOC 组分的质量浓度分布.结果显示在隧道空气中的 VOC 中,烷烃和芳香烃的比重最大,达到了 42% 和 31%,其余三类比重相对较小,在 5% ~ 11% 之间.快速道路、主干道和支路空气中烷烃所占比例最高,分别达到 35%、43% 和 44%,但是芳香烃所占比例较隧道中明显变小,同时卤代烃和含氧化合物含量所占比例明显增加.说明杭州市不同道路空气中 VOC 除了受机动车排放影响外可能还有其它来源.在风景区的空气中,各类 VOC 质量浓度从高到低依次为:卤代烃 > 烷烃 > 含氧化合物 > 烯烃 > 芳香烃,VOC 组成与隧道以及道路空气中 VOC 组成差异较大,其中,卤代烃和烯烃比例明显较其它采样点大.

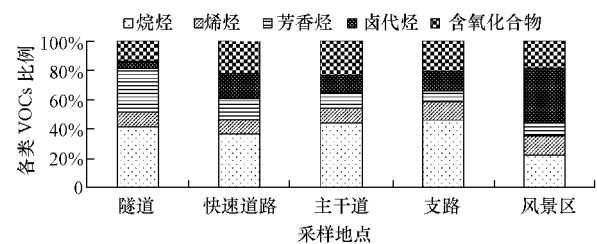


图2 杭州市不同类型道路和风景区空气中 VOC 组成

Fig.2 VOC composition on different types of roads and scenic area in Hangzhou

3.1.3 VOC 来源分析 隧道是半封闭交通干线,因此隧道内 VOC 特征可以作为机动车尾气排放 VOC 的实际情况来研究机动车排放对不同类型道路空气中 VOC 污染的影响(Hwa *et al.*, 2002; 付琳琳等,2005).本研究选取隧道内检出 VOC 的质量浓度与其它采样点相应 VOC 的质量浓度进行相关性分析,结果列于图 3 中.隧道与快速道路、主干道、支路和风景区空气中 VOC 组分质量分数的相关系数 R^2 分别为 0.6602、0.7481、0.7268 和 < 0.01 .说明各种道路空气中 VOC 的来源与隧道空气中的 VOC 来源相关性较高.杭州市道路空气受机动车排放的影响明显,而景区内空气中 VOC 受机动车排放的影响较小.

各采样点空气中浓度最高的前 10 种 VOC 列于表 1.隧道空气中 VOC 主要为 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 烷烃、苯系物(苯、甲苯、二甲苯)、含氧化合物(甲基叔丁基醚、丙酮)和丙烯.对城市中 VOC 排放源的研究表明 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 烷烃主要来自于机动车燃料的挥发(Geng *et al.*, 2009)和不完全燃烧(Grosjean *et al.*, 1999),苯系物来源于机动车排放(Guo *et al.*, 2004),甲基叔丁基

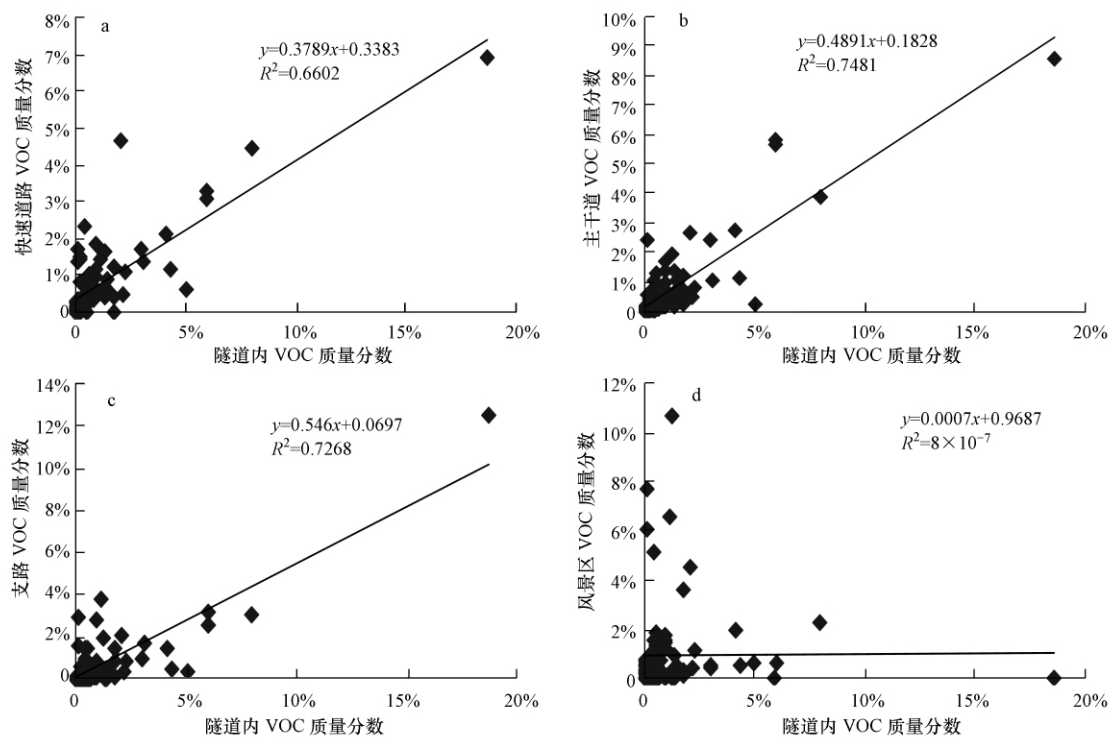


图3 隧道和其余采样点空气中 VOC 质量分数相关性分析(选取隧道内所有检出 VOC 为分析对象)

Fig. 3 Correlation analysis of VOC composition between tunnel and other sampling site

表1 杭州市道路和景区空气中质量浓度最高的前10种VOC物种

Table 1 Ten most abundant VOC species in the air on different types of roads and scenic area in Hangzhou

隧道		快速道路		主干道		支路		风景区	
化合物	浓度贡献	化合物	浓度贡献	化合物	浓度贡献	化合物	浓度贡献	化合物	浓度贡献
异戊烷	18.18%	丙酮	11.05%	丙酮	10.79%	异戊烷	21.19%	二氯甲烷	12.78%
甲苯	7.77%	异戊烷	7.31%	正戊烷	10.47%	丙酮	10.19%	异戊二烯	9.15%
甲基叔丁基醚	5.85%	二氯甲烷	7.03%	异戊烷	9.28%	正丁烷	6.04%	四氯化碳	7.82%
正戊烷	5.79%	正己烷	4.91%	甲基叔丁基醚	7.42%	正戊烷	3.59%	丙酮	7.60%
丙烯	4.89%	甲苯	4.69%	正丁烷	4.30%	异丁烷	3.45%	2,2,4-三甲基戊烷	7.19%
对二甲苯	4.24%	正丁烷	3.73%	甲苯	4.22%	甲苯	3.40%	氯仿	6.07%
苯	4.01%	甲基叔丁基醚	3.44%	异丁烷	3.61%	2,2,4-三甲基戊烷	3.30%	正己烷	5.42%
2,3-二甲基丁烷	2.98%	正戊烷	3.29%	氯甲烷	3.38%	乙酸乙酯	3.15%	1-己烯	4.32%
3-甲基戊烷	2.91%	异丁烷	2.99%	苯	2.95%	甲基叔丁基醚	2.85%	氯甲烷	3.66%
丙酮	2.82%	氯仿	2.43%	正己烷	2.56%	1-丁烯	2.68%	正丁烷	3.54%

醚作为汽油的添加剂随机动车尾气排出,而丙烯则是燃料在发动机内不完全燃烧产生的 (Scheff *et al.*, 1993). 结果证明隧道空气主要 VOC 均来源于机动车排放. 快速道路空气中丙酮、二氯甲烷和氯仿,主干道空气中丙酮和氯甲烷,支路空气中丙酮、乙酸乙酯、1-丁烯和 $C_4 \sim C_8$ 烷烃的含量相比隧道内显著上升. 丙酮是机动车尾气中主要 VOC 物种之一(叶伟红等, 2009),也作为溶剂在工业中被广

泛使用. 因此杭州市道路空气中相对高含量的丙酮可能来源于机动车排放和溶剂挥发. 二氯甲烷和氯仿也是工业生产中使用广泛的溶剂. 由于采样是在夏季,温度较高,因此笔者认为二氯甲烷和氯仿主要来自于工业使用时的溶剂挥发,而氯甲烷可能来自于煤或生物质燃料的燃烧(Liu *et al.*, 2008). 以上结果说明除机动车排放外,快速道路空气中 VOC 可能还受到溶剂挥发的影响,而主干道空气则受到

溶剂挥发和燃料燃烧产生 VOC 的影响. Geng 等的研究显示城市中乙酸乙酯可能主要来自于工业源的排放 (Geng *et al.*, 2009), 而 1-丁烯和 $C_4 \sim C_8$ 烷烃可能由燃料 (汽油、液化石油气、天然气和柴油) 的挥发造成 (Barletta *et al.*, 2005; Geng *et al.*, 2009). 说明来自于机动车燃料挥发产生的 VOC 对支路空气有较大影响, 这主要是因为支路相对于快速路和主干道较狭窄, 空气流动性差, 而且支路两侧往往建有商业或居民楼, 机动车停放数量大, 使得机动车燃料挥发产生的 VOC 相对较多.

本研究还利用了空气中芳香烃各组分的比值来研究 VOC 的排放源. 通常认为苯/甲苯 = 0.5 (质量比) 可以代表机动车排放特征 (Perry *et al.*, 1995; Brocco *et al.*, 1997). Barletta 等通过对中国道路空气中 VOC 的研究指出当空气中苯/甲苯 = 0.6 ± 0.2 时可以认为 VOC 主要来自于机动车排放, 而苯/甲苯 > 1 时 VOC 则可能受生物质、木炭和煤的燃烧影响较大 (Barletta *et al.*, 2005). 邵敏课题组对北京空气中 VOC 的研究也得出类似结果, 同时指出若比值小于 0.5 时甲苯还可能来源于有机溶剂挥发 (Liu *et al.*, 2005). 经过计算, 杭州市隧道、快速道路、主干道、支路和风景区空气中苯/甲苯的比值分别为 0.52、0.47、0.70、0.49 和 0.88, 证明道路空气中的 VOC 受机动车排放的影响显著. 主干道比值偏高可能是因为主干道边饭店使用煤或生物质燃料燃烧造成的, 主要表现为氯甲烷的含量明显升高 (Liu *et al.*, 2008). 而风景区空气 VOC 则受燃料燃烧的影响较大, 这是因为采样点附近机动车稀

少且有多家茶楼 (饭店), 茶楼 (饭店) 对木炭和煤的使用极大的影响了空气中 VOC 的组成, 这与相关性分析的结果吻合.

3.1.4 VOC 组分反应活性分析 图 4 为各个采样点 VOC 组分对反应活性的相对贡献. 由图可见, 各采样点空气中烯烃的 OH 自由基消耗速率贡献率最大, 说明烯烃在大气光化学反应生成臭氧等光化学氧化剂的反应中起到了主要作用. 从图 2 可知, 烯烃的质量浓度在隧道、快速道路、主干道、支路和风景区分别为 10.2%、9.5%、9.8%、12.7% 和 12.5%, 各采样点的浓度略有变化, 但是对 OH 自由基消耗速率的贡献却有所差别, 特别是风景区空气中烯烃贡献超过了 90%, 说明各采样点的烯烃组成有所不同. OH 自由基消耗速率最高的 10 种 VOC 列于表 2. 隧道中主要活性 VOC 为烯烃来自于机动车排放 (Cai *et al.*, 2010). 其余采样点中 $C_3 \sim C_5$ 烯烃和异戊二烯为主要活性物种, 其中烯烃源于机动车排放, 而异戊二烯主要来自于植物排放 (Guenther *et al.*, 1993). 但是也有研究表明机动车尾气排放

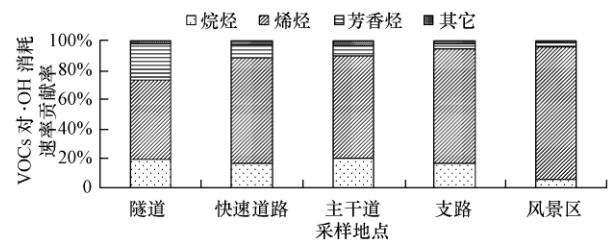


图 4 VOC 组成对反应活性的贡献

Fig. 4 The contribution of VOC on atmospheric chemical activity

表 2 杭州市道路和景区空气中反应活性最高的前 10 种 VOC 物种

Table 2 Ten VOC species with relatively higher atmospheric chemical reactivity in the air on different types of roads and scenic area in Hangzhou

隧道		快速道路		主干道		支路		风景区	
化合物	浓度贡献	化合物	浓度贡献	化合物	浓度贡献	化合物	浓度贡献	化合物	浓度贡献
丙烯	22.00%	异戊二烯	21.39%	反-2-丁烯	12.74%	反-2-丁烯	20.10%	异戊二烯	67.81
反-2-戊烯	11.65%	顺-2-戊烯	12.52%	顺-2-丁烯	11.50%	异戊二烯	18.01%	1-己烯	16.08
1-己烯	9.33%	反-2-戊烯	9.68%	顺-2-戊烯	10.90%	顺-2-丁烯	10.98%	1-戊烯	3.08
顺-2-戊烯	8.89%	1-丁烯	8.44%	1-己烯	7.70%	1-丁烯	10.01%	丙烯	2.18
异戊烷	7.07%	反-2-丁烯	7.43%	异戊二烯	7.44%	1-己烯	8.46%	正己烷	1.76
对二甲苯	4.11%	顺-2-丁烯	5.61%	反-2-戊烯	6.10%	异戊烷	7.66%	萘	1.68
甲苯	3.62%	异戊烷	3.09%	1-丁烯	5.55%	反-2-戊烯	6.25%	2,2,4-三甲基戊烷	1.16
1,2,4-三甲苯	3.26%	丙烯	3.06%	正戊烷	4.52%	1-戊烯	2.39%	甲苯	0.87
1,3,5-三甲苯	2.70%	1,3-丁二烯	2.69%	1-戊烯	4.02%	丙烯	1.81%	正丁烷	0.77
间二甲苯	2.47%	正己烷	2.50%	异戊烷	3.97%	正丁烷	1.77%	异丙醇	0.71

有可能也是城市中异戊二烯的重要来源 (Barletta *et al.*, 2002; Hung-Lung *et al.*, 2007). 在本次研究中发现杭州市隧道空气只检测到微量的异戊二烯, 而风景区内异戊二烯对 VOC 活性的贡献超过了 50%, 说明杭州市道路空气中的异戊二烯可能更多的来自于植被排放. 这主要是因为杭州市植被覆盖率高, 夏季中午时植物在高温压力下通过保护机制释放的异戊二烯量最多 (Guenther *et al.*, 2000). 以上结果说明机动车排放烯烃是道路空气中活性 VOC 组分的主要来源, 而夏季植被排放异戊二烯显著增加了空气中 VOC 的活性.

3.2 快速道路空气中 VOC 污染特征及季节变化

对不同类型道路空气中的 VOC 研究发现, 道路空气中 VOC 除了受到机动车排放影响外, 还会受到其它工业源和植物源排放的影响. 而气象条件的季节性变化, 包括温度、大气环流和降水等因素都会影响空气中 VOC 的来源和组成 (洪盛茂等, 2010). 因此, 本文以车流量最大的快速道路为对象, 研究季节变化对快速道路空气中 VOC 组成特征和来源的影响.

3.2.1 VOC 总体水平 如图 5 所示, 在冬春夏秋各季节检测到总挥发性有机物浓度分别为 225、181、325 和 308 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 各季节快速道路空气中

VOC 浓度明显高于杭州市区环境空气中 VOC 数据 (所有点位 VOC 浓度均小于 $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) (杭州市环境监测中心站, 2007), 而且呈现夏 > 秋 > 冬 > 春的特点, VOC 的反应活性也呈现出与浓度类似的季节变化特征.

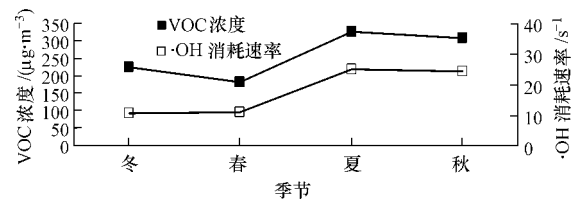


图 5 快速道路空气中 VOC 浓度及其反应活性的季节变化

Fig. 5 Seasonal variation of VOC concentration and its atmospheric chemical activity in the air on expressway

3.2.2 道路空气中 VOC 组成及活性的季节性变化特征 如图 6 所示, 不同季节 VOC 各类别所占比重情况有所不同. 对比各个季节, 苯系物在冬秋季节含量相对其它季节高, 春季含氧化合物占比较高, 而夏秋季时空气中含有烯烃比例较其它季节高. 反应活性结果显示, 冬季苯系物对反应活性贡献最高, 烯烃次之, 其余 3 个季节中烯烃都是贡献最大的 VOC 种类, 特别是夏季时烯烃贡献的比例超过了 70%.

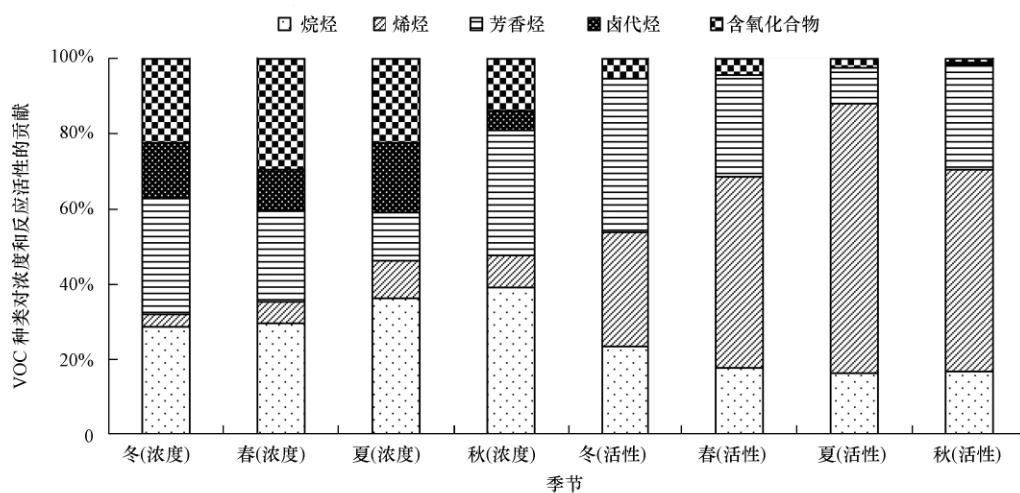


图 6 快速道路空气中 VOC 组成和反应活性随季节变化特征

Fig. 6 Seasonal variation of VOC composition and their atmospheric chemical reactivity in the air on expressway

3.2.3 不同季节 VOC 来源分析 各个季节浓度和反应活性最高的 10 种 VOC 列于表 3 中. 如表所示, 各个季节中的快速道路空气都检出了高比例的苯系物和 $\text{C}_4 \sim \text{C}_6$ 烷烃等机动车排放的特征污染物, 说明道路空气受到机动车的影响较大. 相对于隧道内

的 VOC 组成 (表 1), 快速道路空气中卤代烃和含氧化合物的浓度明显增加, 说明快速道路空气受到了溶剂挥发和工业源排放的影响. 苯/甲苯的比值在冬、春、夏、秋四季分别为 0.57、0.87、0.47 和 0.67. 可以推断冬夏秋季节中苯系物的最主要来源为机

动车排放,而春季空气中的 VOC 则可能受到煤等燃料燃烧的影响较大 (Perry *et al.*, 1995; Barletta *et al.*, 2005). 此外,当 VOC 受燃烧影响时,苯在苯系物(苯,甲苯,乙苯和对二甲苯)中的比例会较高 (Barletta *et al.*, 2005). 本研究中冬、春、夏、秋四季苯/苯系物的比例分别为 0.209, 0.275, 0.212 和 0.211, 结果也证明了春季 VOC 可能受到燃料燃烧影响,这可能是因为离杭州市区最近的工业区位于杭州的东南角,而春季杭州盛行东南风,空气流动性强,易于将开发区内锅炉燃烧排放的 VOC 污染物带入市区导致的. 此外,夏季空气中浓度最高的 10 种 VOC 中, C₄ ~ C₆ 烷烃占了一半,说明机动车燃料的挥发和不完全燃烧导致的排放对空气影响较大 (Grosjean *et al.*, 1999; Geng *et al.*, 2009).

反应活性结果显示,冬季时苯系物和烯烃为主要活性组分,而其余 3 个季节中活性组分基本为 C₃~C₆ 烯烃,这与上海城区的 VOC 反应活性观测结果类似 (王红丽等, 2010). 由前讨论可知,冬季时苯系物和各个季节的 C₃ ~ C₆ 烯烃均主要来自于机动车排放,因此机动车排放是影响快速道路空气中 VOC 反应活性的主要因素.

此外,冬春两季空气中的异戊二烯浓度低于检出限,说明杭州市区植被排在冬春季节对空气中 VOC 反应活性影响较小,而夏季和秋季则分别检出 6.10 和 2.97 μg·m⁻³ 的异戊二烯,大大增加了空气中 VOC 的反应活性,促进了城市臭氧等光化学污染物的产生.

表 3 快速道路空气中浓度和反应活性最高的 10 种 VOC

Table 3 Ten most abundant VOCs species in mass and chemical reactivity on expressway

冬		春		夏		秋	
化合物	浓度贡献	化合物	浓度贡献	化合物	浓度贡献	化合物	浓度贡献
甲苯	8.89%	丙酮	10.91%	丙酮	11.05%	甲苯	6.53%
乙酸乙酯	6.48%	异戊烷	9.21%	异戊烷	7.31%	丙烷	5.72%
苯	5.04%	甲苯	5.74%	二氯甲烷	7.03%	苯	4.37%
二氯甲烷	4.93%	苯	5.01%	正己烷	4.91%	异戊烷	3.68%
异戊烷	4.73%	乙醇	4.95%	甲苯	4.69%	丙酮	3.22%
2,3-二甲基丁烷	4.29%	2,2,4-三甲基戊烷	3.76%	正丁烷	3.73%	邻二甲苯	3.15%
乙苯	3.90%	乙酸乙酯	2.96%	甲基叔丁基醚	3.44%	正十二烷	3.03%
丙酮	3.85%	二氯甲烷	2.81%	正戊烷	3.29%	乙苯	2.86%
乙醇	3.80%	对二甲苯	2.64%	异丁烷	2.99%	正丁烷	2.73%
对二甲苯	2.99%	甲基叔丁基醚	2.44%	氯仿	2.43%	对二甲苯	2.65%
化合物	反应活性贡献	化合物	反应活性贡献	化合物	反应活性贡献	化合物	反应活性贡献
甲苯	7.34%	反-2-戊烯	9.31%	异戊二烯	21.39%	1,3-丁二烯	10.90%
1-戊烯	7.29%	1-己烯	8.94%	顺-2-戊烯	12.52%	1-丁烯	6.93%
1,3-丁二烯	6.37%	反-2-丁烯	8.34%	反-2-戊烯	9.68%	顺-2-戊烯	6.60%
丙烯	6.35%	1,3-丁二烯	7.29%	1-丁烯	8.44%	异戊二烯	5.96%
顺-2-戊烯	6.00%	1-丁烯	7.06%	反-2-丁烯	7.43%	反-2-丁烯	5.17%
萘	5.57%	顺-2-戊烯	5.19%	顺-2-丁烯	5.61%	反-2-戊烯	4.69%
对二甲苯	5.15%	异戊烷	4.97%	异戊烷	3.09%	1-戊烯	3.82%
1,3,5-三甲苯	4.53%	丙烯	4.78%	丙烯	3.06%	间二甲苯	3.62%
1-己烯	4.35%	1,3,5-三甲苯	4.52%	1,3-丁二烯	2.69%	丙烯	3.62%
间二甲苯	4.26%	甲苯	3.71%	正己烷	2.50%	1,2,4-三甲苯	3.42%

因此可以推断,杭州市道路空气中 VOC 污染程度夏季高的原因应该与高温(平均气温 28.9 °C)导致燃料、溶剂的挥发和植被排放 VOC 的增加有关;而秋季次高是由于杭州市秋季平均气温(20.2 °C)高于春季(17.4 °C)和冬季(6.6 °C),挥发产生的

VOC 较多,而且秋季有频繁的冷空气南下,经常出现大范围的下沉气流,不利于污染物的扩散(邹旭恺, 2008);冬季时虽然由于低温导致燃料、溶剂的挥发和植被排放产生的 VOC 较少,但由于处于冷空气控制,大气比较稳定,污染物扩散缓慢,使得冬季

VOC 浓度低于夏秋季但高于春季; 春季则由于对流增强和降水增加, 使得污染物在空气中能迅速被稀释和冲刷, 不能在大气中积累, 使得总体上 VOC 浓度最低, 但杭州市春季的主导风向可能将远处工业区排放的 VOC 污染物带入市区。

4 结论(Conclusions)

1) 杭州市道路空气中 VOC 污染较严重, 不同类型道路空气中 VOC 浓度为风景区空气中的 2~4 倍, 而且包含了包括苯系物和卤代烃在内的多种列入 EPA 重点控制空气中的有害污染物。EPA 重点控制空气中的有害污染物的浓度、VOC 总浓度和反应活性随着机动车流量的减少而减少, 呈现隧道 > 快速道路 > 主干道 > 支路的特点。

2) 杭州市道路空气中的 VOC 受机动车排放的影响最显著, 其中苯系物、烷烃和烯烃等主要来源于机动车排放, 而风景区内 VOC 则受煤和生物质燃料燃烧排放的影响更大。源分析结果发现除机动车尾气的影响外, 夏季杭州市不同类型道路空气还受到了卤代烃等溶剂挥发和煤、生物质燃料燃烧或燃料挥发产生 VOC 的影响。说明城市中有有机溶剂的使用、居民或饭店使用燃料以及机动车内燃料的挥发都能够影响城市大气 VOC 污染特征。

3) 快速道路空气中 VOC 呈现明显季节变化特征, 浓度和化学活性大小顺序为夏 > 秋 > 冬 > 春。夏季 VOC 污染程度高的原因是高温导致了燃料、溶剂的挥发和植被排放 VOC 的增加; 春季空气流动性强, 主导风向将市郊工业区内燃料燃烧排放的 VOC 带入市区空气; 但是由于大气污染物能够被快速流动的空气迅速稀释, 不会在大气中积累, 所以 VOC 浓度最低。而秋冬季节 VOC 浓度较高主要是因为气象条件不利于污染物的扩散。

4) 化学活性研究表明, 机动车排放烯烃是不同道路和快速道路不同季节空气中活性 VOC 组成的主要来源。道路空气中异戊二烯主要来源于植被排放, 而非机动车尾气排放。夏季和秋季植被排放的异戊二烯显著增加了空气中 VOC 的活性, 而风景区 VOC 的化学活性则受植被排放异戊二烯的影响显著。因此, 杭州市在治理光化学反应污染时需要同时考虑机动车排放和植被排放 VOC 的影响。

责任作者简介: 应方(1981—), 男, 博士, 工程师, 主要从事大气物理与大气环境研究。

参考文献(References):

- Atkinson R, Arey J. 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chemical Reviews*, 103: 4605-4638
- Barletta B, Meinardi S, Sherwood Rowland F, et al. 2005. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities [J]. *Atmospheric Environment*, 39(32): 5979-5990
- Barletta B, Meinardi S, Simpson I J, et al. 2002. Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan [J]. *Atmospheric Environment*, 36(21): 3429-3443
- Brocco D, Fratarcangeli R, Lepore L, et al. 1997. Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome [J]. *Atmospheric Environment*, 31(4): 557-566
- Cai C, Geng F, Tie X, et al. 2010. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 44(38): 5005-5014
- Chiang H L, Hwu C S, Chen S Y, et al. 2007. Emission factors and characteristics of criteria pollutants and volatile organic compounds (VOCs) in a freeway tunnel study [J]. *Science of The Total Environment*, 381(1/3): 200-211
- 付琳琳, 邵敏, 刘源, 等. 2005. 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*, 25(7): 879-885
- Fu L L, Shao M, Liu Y, et al. 2005. Tunnel experimental study on the emission factors of volatile organic compounds (VOCs) from vehicles [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 25(7): 879-885 (in Chinese)
- Geng F, Cai C, Tie X, et al. 2009. Analysis of VOC emissions using PCA/APCS receptor model at city of Shanghai, China [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 62(3): 229-247
- Grosjean E, Rasmussen R A, Grosjean D. 1999. Toxic air contaminants in Porto Alegre, Brazil [J]. *Environmental Science & Technology*, 33(12): 1970-1978
- Guenther A, Geron C, Pierce T, et al. 2000. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America [J]. *Atmospheric Environment*, 34(12/14): 2205-2230
- Guenther A B, Zimmerman P R, Harley P C, et al. 1993. Isoprene and monoterpene emission rate variability—Model evaluations and sensitivity analyses [J]. *Journal of Geophysical Research*, 98(D7): 12609-12617
- Guo H, Wang T, Louie P K K, 2004. Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: Application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model [J]. *Environmental Pollution*, 129(3): 489-498
- 杭州市环境监测中心站. 2007. 杭州市颗粒物控制(蓝天工程)和光化学污染预防的研究[R]. 杭州. 108
- Hangzhou environmental monitoring station. 2007. "Research on atmospheric particulates pollution control (The blue sky project) and photochemistry pollution prevention in Hangzhou city". Hangzhou. 108 (in Chinese)
- 洪盛茂, 焦荔, 何曦, 等. 2010. 杭州市区空气污染物变化特征及其

- 与气象条件的关系[J]. 气象, 36(2): 93-101
- Hong S M, Jiao L, He X, *et al.* 2010. Variation of air pollutants and their relation with meteorological conditions in Hangzhou [J]. Meteorological Monthly, 36(2): 93-101 (in Chinese)
- Hwa M Y, Hsieh C C, Wu T C, *et al.* 2002. Real-world vehicle emissions and VOCs profile in the Taipei tunnel located at Taiwan Taipei area [J]. Atmospheric Environment, 36(12): 1993-2002
- Liu Y, Shao M, Fu L, *et al.* 2008. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I [J]. Atmospheric Environment 42(25): 6247-6260
- Liu Y, Shao M I N, Zhang J, *et al.* 2005. Distributions and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Beijing City, China [J]. Journal of Environmental Science and Health (Part A), 40(10): 1843-1860
- 鲁君, 王红丽, 陈长虹, 等. 2010. 上海市机动车尾气 VOCs 组成及其化学反应活性[J]. 环境污染与防治, 32(6): 19-25
- Lu J, Wang H L, Chen C H, *et al.* 2010. The composition and chemical reactivity of volatile organic compounds (VOCs) from vehicle exhaust in Shanghai, China [J]. Environmental Pollution & Control, 32(6): 19-25 (in Chinese)
- Perry R, Gee I L. 1995. Vehicle emissions in relation to fuel composition [J]. Science of The Total Environment, 169(1/3): 149-156
- Qin Y, Walk T, Gary R, *et al.* 2007. C₂-C₁₀ nonmethane hydrocarbons measured in Dallas, USA-Seasonal trends and diurnal characteristics [J]. Atmospheric Environment, 41(28): 6018-6032
- Recycled P, Cook R, Glover E L. 2002. Technical Description of the Toxics Module for MOBILE6.2 and Guidance on Its Use for Emission Inventory Preparation [R]. USA: EPA, EPA420-R-02-029. 1-12
- Scheff P A, Wadden R A. 1993. Receptor modeling of volatile organic compounds. 1. Emission inventory and validation [J]. Environmental Science & Technology, 27(4): 617-625
- Stroud C A, Morneau G, Makar P A, *et al.* 2008. 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, 42(33): 7746-7756
- Sweet C W, Vermette S J. 1992. Toxic volatile organic compounds in urban air in Illinois [J]. Environmental Science & Technology, 26(1): 165-173
- 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 (second edition) [M]. Beijing: Higher Education Press (in Chinese)
- 王红丽, 陈长虹, 黄成, 等. 2010. 上海市城区春节和“五一”节日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 (in Chinese)
- 王宇, 齐飞, 伦小秀, 等. 2010. 北京市道路空气中挥发性有机物时空分布规律[J]. 环境科学研究 23(5): 596-600
- Wang Y, Qi F, Lun X X, *et al.* 2010. Temporal and spatial distribution rule of volatile organic compounds in ambient air around urban traffic roads in Beijing [J]. Research of Environmental Sciences, 23(5): 596-600 (in Chinese)
- Watson J G, Chow J C, Fujita E M. 2001. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance [J]. Atmospheric Environment, 35(9): 1567-1584
- 叶伟红, 孙晓慧, 刘劲松, 等. 2009. 杭州市交通干线空气中挥发性有机物研究[J]. 中国环境监测, 25(6): 85-89
- Ye W H, Sun X H, Liu J S, *et al.* 2009. Study on air pollution of VOC in arterial traffic [J]. Environmental Monitoring in China, 25(6): 85-89 (in Chinese)
- 邹旭恺, 陈峪, 刘秋锋, 等. 2008. 2007年中国气候概况[J]. 气象, 34(4): 118-123
- Zhou X K, Chen Y, Liu Q F, *et al.* 2008. Overview of the climate in China in 2007 [J]. Meteorological Monthly, 34(4): 118-123 (in Chinese)