

· 研究报告 ·

某化学工业区挥发性有机物组成特征及大气化学反应活性

裴冰^{1,2}, 刘娟^{1*}, 孙焱婧¹

(1. 上海市环境监测中心, 上海 200030; 2. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 采用在线气相色谱法对某化学工业区大气中 52 种 VOCs 进行连续 90 d 的在线观测, 以 VOCs 中不同组分的质量浓度、体积分数、OH 消耗速率及最大增量反应活性 MIR 为统计方法, 分析该工业区大气 VOCs 的组成特征及大气化学反应活性。结果显示, 与城区大气中 VOCs 各类别分担率相比, 该工业区大气 VOCs 中烯烃浓度较高, 质量浓度和体积分数分担率分别为 32.2% 和 48.3%。以 OH 消耗速率及 MIR 法计, 烯烃分别贡献了总大气 VOCs 反应活性和臭氧生成潜力的 85.8% 和 53.9%, 均为首要组分。计算出该工业区大气 VOCs 平均 K^{OH} 为 $13.52 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 高于乙烯, 与邻二甲苯相当。烯烃中浓度较高的物种为乙烯与丙烯, 以 OH 消耗速率计, 烯烃中反应活性最大的 5 个物种为异戊二烯、乙烯、顺式-2-丁烯、丙烯及异丁烯; 以 MIR 法计, 烯烃中最大臭氧生成潜力排名靠前的 5 个物种为丙烯、顺式-2-丁烯、异戊二烯、1-丁烯及反式-2-丁烯。

关键词: 化学工业区; 挥发性有机物; 烯烃; 最大增量反应活性

中图分类号: X51 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2011) S₀-0001-06

The Composition and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds (VOCs) in a Certain Chemical Industry Park

PEI Bing^{1,2}, LIU Juan^{1*}, SUN Yan-jing¹

(1. Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Online GC method was adopted to monitor 52 kinds of VOCs from the ambient air in a certain chemical industrial park for 90 consecutive days. Different mass concentration, volume concentration, OH consumption rate and maximum incremental activity (MIR) of different components of VOCs were used as the statistical method. Composition characteristics and atmospheric chemical reaction of VOCs were analyzed in the chemical industrial park. Results showed that the concentration of alkene in the chemical industrial park was higher than in the central area of the city, whose mass concentration and volume concentration percentage were 32.2% share and 48.3%. Alkene contributed 85.8% and 53.9% to the total VOCs reactivity and ozone formation potential respectively. The average K^{OH} of VOCs was $13.52 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ in the chemical industry park, which was similar as that of *o*-xylene and higher than that of ethylene. Higher concentration of species in the alkene was ethylene and propylene. The reactivity of isoprene, ethylene, *cis*-2-butene, propylene and isobutylene were higher than other alkenes. Propylene, *cis*-2-butene, isoprene, 1-butene and *trans*-2-butene were the top five of ozone formation potential.

Key words: Chemical industry park; Volatile organic compounds; Alkene; Maximum incremental reactivity

作为光化学反应的重要“燃料”, 挥发性有机物(VOCs)的危害不仅在于参与大气光化学反应, 造成臭氧及二次气溶胶污染^[1-3], 而且其自身也大多为有毒有害物种^[4], 给暴露人群带来双重乃至

收稿日期: 2011-11-08

作者简介: 裴冰(1982—), 男, 河南南阳人, 工程师, 博士研究生, 主要从事污染源监测工作。

* 通讯作者: 刘娟 E-mail: liujuan@semc.gov.cn

— 1 —

多重的直接和间接危害。因此,对作为臭氧前体物的 VOCs 组成特征及反应活性开展研究,对于解决城市近地面臭氧污染问题具有重要意义^[5],同时,大气中 VOCs 的研究也是城市空气质量研究和控制战略中必不可少的组成部分^[6]。

目前,国内对于 VOCs 的观测与分析以发达地区城市及区域为主。张靖等^[7]、邵敏等^[6]对北京市大气中的 VOCs 进行了综合观测分析,得到其组成特征,并对其活性组分进行了分析;卢学强等^[8]对天津市中心城区夏季非甲烷有机化合物(NMHCs)的组成特征及其臭氧生成潜力进行了分析;张俊刚等^[9]对京津地区大气中的 NMHCs 分别观测及比对,得出北京地区大气中 NMHCs 的组成比天津稳定,且反应活性强于天津的结论;解鑫等^[10]对广州大气 VOCs 进行了为期一个月的在线观测,得到广州夏季 VOCs 的日变化特征,并使用光化学指数对其在臭氧生成中的作用进行了分析;钱群等^[11]、冉靛等^[12]对上海市大气中的 NMHCs 进行观测分析,得到其组成特点及大气反应活性。上述研究在一定程度上加深了对城市大气中 VOCs 组成特征及在大气环境化学中作用的认识,但多着眼于城市总体。今在以往研究的基础上,采用在线气相色谱法对某化学工业区的 VOCs 进行为期 3 个月的在线分析,观测化学工业区大气 VOCs 的组成特征,并通过 VOCs 与 OH 自由基的反应速率^[13]及最大增量反应活性 MIR(Maximum Incremental Reactivity)^[14],分析各物种的化学反应活性,旨在识别该工业区关键大气 VOCs 组分,为 VOCs 及城市近地面臭氧控制措施提供数据支持。

1 观测与分析

1.1 采样观测

该化学工业区位于城区南侧边缘,以基础化学工业为主,兼有电力、碳素和少量建材企业,共涉及企业 100 余家,原材料使用门类多、能耗大,生产工艺废气排放无序、污染成分复杂。

由于该工业区位于城区南侧,考虑到该地区主导风向及与市区的相对位置,采样点设置在工业区北边界,以更好地观测其对城区环境的影响。采样点位设置于一座 5 层办公楼楼顶,距地面约 15 m,周围无遮挡。

该次 VOCs 分析采用在线气相色谱法,共计对 52 种 VOCs 分析,其中,GC 955 - 815 系统可检测

22 种 C₂—C₅ 低沸点化合物,GC 955 - 615 系统可检测 30 种 C₆—C₁₂ 高沸点化合物,时间分辨率为 0.5 h。为保证数据的有效性,执行了严格的质量保证/质量控制措施,每日均有人员对 VOCs 数据审核,每周使用标准气体对系统校正。为进一步确认在线方法的可靠性,孙焱婧等^[15]将在线数据与手工法(EPA TO - 15 方法)数据作比对分析,结果显示,两者数据的偏差在一定范围内,可用于工业区环境 VOCs 的日常监测,该结论也为此次测试分析结果与国内其他学者研究成果作比较提供了实验及理论依据。

1.2 分析方法

采用质量浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)和体积分数(10^{-9})来表征 VOCs 的浓度水平。表征 VOCs 大气反应活性的指标较多,该研究采用 OH 消耗速率(s^{-1})及最大增量反应活性[MIR, $\text{g}(\text{O}_3)/\text{g}(\text{VOCs})$]来定量描述。OH 消耗速率指大气 VOCs 与 OH 自由基的反应速率(L^{OH}),MIR 表示该物种能够产生的最大臭氧浓度,通过不同的 VOCs 最大臭氧浓度可比较其相对臭氧产生的潜力。OH 消耗速率实质上为 VOCs 的动力学活性,其数值意味着大气 VOCs 的化学活性程度。MIR 定义为单位质量的 VOCs 改变引起的臭氧生成或损耗,其计算不仅考虑了 VOCs 的动力学活性,还考虑了不同 VOCs/ NO_x 比例下同一种 VOCs 对臭氧生成的贡献不同,即考虑了机理活性。上述两个指标分别有其优点及局限性,对 OH 消耗速率常数 K^{OH} 的研究较为成熟,但 L^{OH} 并没有考虑 VOCs 反应生成臭氧的机理反应活性;MIR 法虽然同时考虑了动力反应活性与机理反应活性,但其依赖的 MIR 因子由于自身可能的不确定性及一些物种(如卤代烃等)MIR 因子数据的缺少,使其可靠性有所限制^[8,16]。上述指标的计算公式如下:

$$L_i^{\text{OH}} = [\text{VOCs}]_i \times K_i^{\text{OH}} \quad (1)$$

$$L^{\text{OH}} = \sum [\text{VOCs}]_i \times K_i^{\text{OH}} \quad (2)$$

$$\text{Con}_{j, \text{MIR}} = \text{MIR}_j \times \text{Con}_{j, \text{ppbv}} \times \frac{\mu_j}{\mu_{\text{Ozone}}} \quad (3)$$

$$\text{Con}_{\text{MIR}} = \sum \text{MIR}_j \times \text{Con}_{j, \text{ppbv}} \times \frac{\mu_j}{\mu_{\text{Ozone}}} \quad (4)$$

式(1)中, L_i^{OH} 为 VOCs 中物种 i 的反应速率(s^{-1}); $[\text{VOCs}]_i$ 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($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。计算某一类 VOCs(如烷烃、

烯烃等) 的反应活性, 则将该类物种的 L_i^{OH} 进行加和得到 L^{OH} 。

式(3)中, $\text{Con}_{j, \text{MIR}}$ 表示物种 j 能够产生的最大臭氧体积分数 (10^{-9}); MIR_j 为物种 j 的最大增量因子; $\text{Con}_{j, \text{ppbv}}$ 为物种 j 的体积分数 (10^{-9}); μ_j 和 μ_{Ozone} 分别代表物种 j 和臭氧的相对分子质量。计算某一类 VOCs (如烷烃、烯烃等) 能够产生的最大臭氧体积分数, 则将该类物种的 $\text{Con}_{j, \text{MIR}}$ 进行加和得到 Con_{MIR} 。

从各自的化学键及反应活性出发, 该研究将

VOCs 分为烷烃、烯烃和芳香烃进行讨论, 其中卤代烷烃和卤代烯烃分别归类于烷烃和烯烃。

2 结果与讨论

2.1 观测结果

连续 90 d 的观测结果见表 1, 其中, VOCs 各物种以质量浓度计, K^{OH} 及 MIR 数据来源于文献 [17-18]。检出率在 70% 以上的物种占总数的 80.8%, 说明观测期间该地区 52 种 VOCs 大部分均有较好的检出。

表 1 观测期间 VOCs 统计特征及其反应活性常数

Table 1 Statistical characteristics and incremental reactivity constant of VOCs during measuring period

序号	物种	检出率 /%	检出质量浓度 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$			标准偏差 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	MIR	K_i^{OH} $/ (10^{12} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
			平均值	最大值	最小值			
1	乙烯	100	7.10	10.4	4.02	1.28		8.52
2	丙烯	100	2.53	18.8	0.43	2.54	9.40	26.3
3	反式-2-丁烯	92.2	0.74	9.07	—	1.19	10.0	64.0
4	1-丁烯	100	1.19	9.31	0.05	1.46	8.90	31.4
5	异丁烯	100	1.53	5.15	0.17	0.93		51.4
6	顺式-2-丁烯	95.6	1.69	5.92	—	1.36	10.0	56.4
7	1,3-丁二烯	100	0.15	1.19	0.01	0.19	10.9	66.6
8	反式-2-戊烯	100	0.44	2.35	0.01	0.52	8.80	67.0
9	1-戊烯	100	0.21	1.03	0.03	0.16	6.20	31.4
10	顺式-2-戊烯	100	0.40	1.24	0.04	0.26	8.80	65.0
11	异戊二烯	100	1.48	10.8	0.15	1.71	9.10	100
12	2-甲基戊烷	100	0.15	0.97	0.01	0.17	1.50	5.20
13	3-甲基戊烷	98.9	0.06	1.59	—	0.17	1.50	5.20
14	正己烷	90.0	0.04	0.71	—	0.08	0.98	5.20
15	环己烷	81.1	0.03	1.71	—	0.18	1.28	7.49
16	2,3-二甲基戊烷	65.6	0.01	0.79	—	0.08	1.31	
17	3-甲基己烷	100	0.07	1.89	—	0.20	1.40	7.18
18	2,2,4-三甲基戊烷	78.9	—	0.03	—	0	0.93	3.34
19	正庚烷	98.9	0.13	6.55	—	0.69	0.81	6.76
20	甲基环戊烷	77.8	0.08	3.16	—	0.34	2.80	7.05
21	3-甲基庚烷	71.1	0.01	0.85	—	0.09	0.99	8.54
22	辛烷	98.9	0.05	0.79	—	0.08	0.60	8.11
23	乙烷	100	0.65	3.25	0.34	0.36	0.25	0.25
24	丙烷	2.2	0.04	3.32	—	0.35	0.48	1.09
25	异丁烷	100	1.86	10.1	0.39	1.28	1.21	2.12
26	正丁烷	100	2.28	14.0	0.13	2.36	1.02	2.36
27	环戊烷	100	3.44	29.7	—	5.65	1.38	3.90
28	异戊烷	100	4.24	43.1	—	8.11	2.40	3.60
29	正戊烷	100	2.42	29.7	—	5.59	1.04	3.80
30	2,2-二甲基丁烷	100	1.20	5.31	0.04	1.13	0.82	2.23
31	丙烯腈	10.0	0.01	0.80	—	0.08	6.50	13.6
32	三氯乙烯	33.3	1.46	23.7	—	4.02		2.20
33	氯乙烯	80.0	0.67	6.90	—	1.34		6.57

续表

序号	物种	检出率 /%	检出质量浓度 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$			标准偏差 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	MIR	K_i^{OH} $/((10^{12}\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}))$
			平均值	最大值	最小值			
34	顺式-1,2-二氯乙烯	100	0.51	4.40	0.02	0.54		2.30
35	四氯乙烯	65.6	0.02	1.49	—	0.16		0.17
36	1,2-二氯乙烯	44.4	2.13	29.8	—	4.91		
37	四氯化碳	35.6	3.80	38.8	—	8.59		0.000 5
38	氯仿	82.2	4.41	35.1	—	6.94		0.10
39	二氯甲烷	94.4	0.19	4.03	—	0.61		0.11
40	苯	100	0.55	4.28	0.02	0.56	0.42	1.22
41	甲苯	100	15.4	31.6	3.51	10.2	2.70	5.63
42	氯苯	88.9	0.02	0.94	—	0.10		
43	乙苯	100	0.53	4.99	0.05	0.65	2.70	7.00
44	间,对-二甲苯	100	0.23	9.89	0.02	1.04	7.40	19.0
45	邻二甲苯	20.0	0.02	1.25	—	0.13	6.50	13.6
46	苯乙烯	100	0.17	2.17	0.01	0.25	2.20	58.0
47	异丙苯	41.1	0.01	0.76	—	0.08	2.20	6.50
48	1,3,5-三甲苯	42.2	0.01	0.83	—	0.09	10.1	56.7
49	正丙苯	95.6	0.04	0.89	—	0.09	2.10	5.80
50	邻-乙基甲苯	72.2	0.01	0.05	—	0.01		11.9
51	1,2,4-三甲苯	87.8	0.03	1.01	—	0.11	8.80	32.5
52	1,2,3-三甲苯	76.7	0.03	0.93	—	0.10	8.90	32.7

2.2 组成特征及反应活性

2.2.1 组成特征

观测期间使用 4 种统计方法得到的工业区 VOCs 分类组成特征见图 1。从质量浓度看,烷烃、烯烃和芳香烃所占比例差别相对较小,分别为 40.4%、32.2% 和 27.4%;以体积分数计,烯烃则占总量的近一半,为 48.3%,其次为烷烃,最后为芳香烃;从 OH 消耗速率及 MIR 值来看,烯烃均占据较大比例,分别为 85.8% 及 53.9%,说明该区域烯烃对大气反应活性及臭氧生成潜势均有较大程度的贡献。

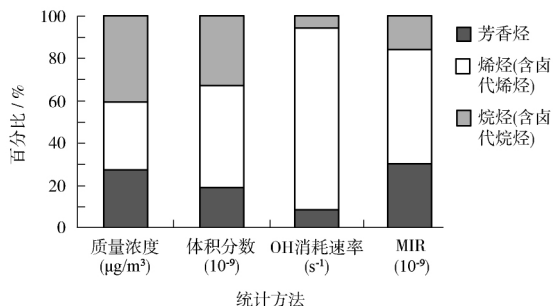


图 1 观测期间不同 VOCs 类别组成比例

Fig. 1 Composition proportion of different VOCs species during measuring period

与国内其他学者的研究成果相比较,张靖等^[7]使用 EPA TO-14 及 TO-15 方法测定北京市大气中的 VOCs,以质量浓度计,大气 VOCs 各组分所占比例分别为 47.2% (烷烃)、31.0% (芳香烃) 和 21.7% (烯烃)。该研究中烯烃所占比例 (32.2%) 相对北京市略高,考虑到烯烃在大气 VOCs 中为活性相对较高的组分,这可能意味着该区域化工企业有较大的局地烯烃排放量。以体积分数计,卢学强等^[8]对天津中心城区大气中 VOCs 的观测结果表明,烷烃类占总量的 28%,芳香烃占 25%,含氧烃及卤代烃总和约占 19%,烯烃仅占 9%;冉靛等^[12]对上海徐家汇地区的观测结果表明,烷烃类约占总量的 38%,烯烃约占 13%,芳香烃约占 23%,卤代烃等约占 26%。天津和上海城市中心区域的烯烃体积分数(分别为 9% 和 13%) 明显低于该研究中烯烃所占比例(48.3%),烷烃和芳香烃则相差不多,这同样也印证了该化工区域有较高的局地烯烃排放量。由此可知,大气 VOCs 中较高的烯烃浓度应为该工业区 VOCs 组成的特征。

2.2.2 反应活性

对 VOCs 反应活性的讨论,该研究用 OH 消耗速率法及 MIR 法来表征。该工业区大气中 VOCs 反应活性与体积分数的关系见图 2。

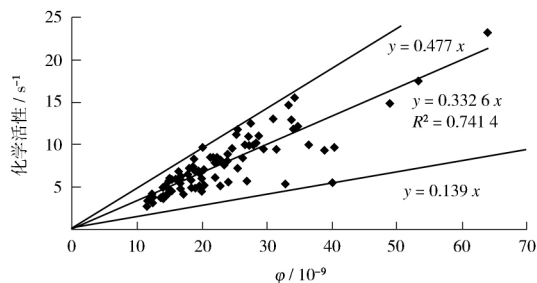


图 2 该工业区大气中 VOCs 化学活性与体积分数的关系
Fig. 2 Relationship of chemical activity and volume concentration of VOCs in the ambient air of certain chemical industry park

由图 2 可见,该化工区域内 VOCs 的化学活性

与体积分数的关系较离散。从相关直线及线性拟合结果可得出,如将该区域内的 VOCs 作为一个整体,则总 VOCs 的 K^{OH} 在 $5.65 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ~ $19.39 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间,线性拟合平均 K^{OH} 为 $13.52 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这意味着该化工区域内 VOCs 有较高的化学活性,以 OH 消耗速率计,高于乙烯,与邻二甲苯相当。与此相比,邵敏等^[6]2005 年的观测结果显示,北京大气 VOCs 的 K^{OH} 约为 $11 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,2004 年夏季美国新英格兰地区的观测结果为 $4.2 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[19],均低于该次观测值。

统计 OH 消耗速率法及 MIR 法 VOCs 中化学活性位于前 10 位的物种,见表 2。

表 2 OH 消耗速率法及 MIR 法化学活性位于前 10 位的物种
Table 2 Top 10 species of chemical activity by OH consumption rate and MIR

序号	OH 消耗速率法			MIR 法		
	物种	百分比/%	累积百分比/%	物种	百分比/%	累积百分比/%
1	异戊二烯	16.0	16.0	甲苯	27.3	27.3
2	乙烯	15.9	31.9	丙烯	15.6	42.9
3	顺式-2-丁烯	12.5	44.4	顺式-2-丁烯	11.1	54.0
4	丙烯	11.7	56.1	异戊二烯	8.8	62.8
5	异丁烯	10.3	66.4	1-丁烯	7.0	69.8
6	甲苯	6.9	73.3	异戊烷	6.7	76.5
7	反式-2-丁烯	5.9	79.2	反式-2-丁烯	4.6	81.1
8	1-丁烯	4.9	84.1	环戊烷	3.1	84.2
9	反式-2-戊烯	3.1	87.2	反式-2-戊烯	2.5	86.7
10	顺式-2-戊烯	2.7	89.9	顺式-2-戊烯	2.3	89.0

由表 2 可见,OH 消耗速率法及 MIR 法排名前 10 位的物种分担率总和分别占各自总量的 89.9% 及 89.0%。事实上,两者排名前 4 位的物种累计分担率之和已占总量的 50% 以上,这表明该工业区 VOCs 各物种对于大气 VOCs 化学活性的贡献较为集中。两种统计方法前 10 位中重合的物种为 8 种,从臭氧控制的角度出发,应将其作为首要控制的物种。OH 消耗速率法前 10 位物种主要为烯烃及芳香烃(甲苯),MIR 法前 10 位物种则由烯烃、芳香烃(甲苯)及少部分烷烃构成。烯烃主要为化工企业及机动车尾气排放的结果,芳香烃(甲苯)、烷烃则普遍认为主要来源于机动车尾气排放及汽油挥发。异戊二烯在两种统计方法中均有较大的贡献,该物种不但是天然 VOCs 排放的示踪物,也来源于机动车尾气排放^[6,16]。上海及天津中心城区大气活性中分担率最高的均为芳香烃^[8,12],与此

工业区内分担率最高为烯烃的结论明显不同。

鉴于该研究中烯烃在大气 VOCs 中的质量浓度、体积分数及对大气 VOCs 活性的贡献率均较高,图 3 给出了其组成特征及对反应活性的贡献率。

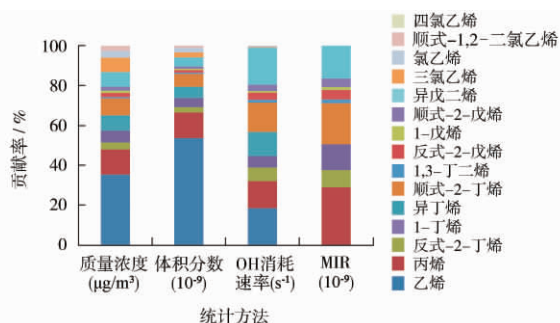


图 3 烯烃各组分组成特征及对反应活性的贡献率
Fig. 3 Composition characteristics and contribution ratio for reactivity of different alkene

由图 3 可见, 乙烯的质量浓度及体积分数分担率分别为烯烃总量的 35.3% 及 53.7%, 均占据首位; 其次为丙烯, 分担率分别为 12.6% 及 12.8%。乙烯与丙烯均为重要的化工原料, 大气 VOCs 中较高的浓度分担率表明该工业区内储罐、阀门等的泄漏控制仍有潜力可挖。OH 消耗速率法中分担率排名靠前的物种为异戊二烯 (18.6%)、乙烯 (18.5%)、顺式-2-丁烯 (14.6%)、丙烯 (13.5%) 及异丁烯 (12.0%), 5 个物种之和占据总量的 77.2%; MIR 法中排名靠前的物种为丙烯 (29.0%)、顺式-2-丁烯 (20.6%)、异戊二烯 (16.3%)、1-丁烯 (12.9%) 及反式-2-丁烯 (8.6%), 5 个物种之和占据总量的 87.4%, 需要说明的是, 乙烯与卤代烯烃均缺乏 MIR 数据。除机动车尾气排放及汽油挥发外, 化工企业的泄漏与排放也应为烯烃的重要来源。因此, 对上述物种进行有针对性的控制, 对降低该工业区内的大气 VOCs 反应活性, 进而控制臭氧生成具有积极意义。

3 结论

(1) 采用在线气相色谱法对某化学工业区大气中 52 种 VOCs 进行连续 90 d 的在线观测, 期间检出率在 70% 以上的物种占总数的 80.8%。

(2) 以质量浓度计, 观测期间该工业区大气 VOCs 中烷烃、烯烃和芳香烃的分担率分别为 40.4%、32.2% 和 27.4%; 以体积分数计, 烷烃、烯烃和芳香烃的分担率分别为 32.8%、48.3% 和 18.9%。与国内其他学者的研究成果相比, 较高的烯烃浓度应为该工业区大气 VOCs 组成的特征。

(3) 该工业区内大气 VOCs 平均 K^{OH} 为 $13.52 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 高于乙烯, 与邻二甲苯相当。

(4) 该工业区内大气 VOCs 活性分担率最高的物种为烯烃, OH 消耗速率法及 MIR 法排名前 10 位的物种分担率总和分别占各自总量的 89.9% 及 89.0%, 表明该工业区 VOCs 各物种对于大气 VOCs 化学活性的贡献较为集中。

(5) 烯烃中浓度较高的物种为乙烯与丙烯。从大气 VOCs 化学活性分析, 以 OH 消耗速率计, 反应活性最大的 5 个物种为异戊二烯、乙烯、顺式-2-丁烯、丙烯及异丁烯, 其和占据总量的 77.2%; 以 MIR 法计, 最大臭氧生成潜力排名靠前

的 5 个物种为丙烯、顺式-2-丁烯、异戊二烯、1-丁烯及反式-2-丁烯, 其和占据总量的 87.4%。

[参考文献]

- [1] 张远航, 邵可声, 唐孝炎. 中国城市光化学烟雾污染研究 [J]. 北京大学学报 (自然科学版), 1998, 34(2-3): 329-400.
- [2] CHAMEIDES W L, DEMERJIAN K L. An assessment of tropospheric ozone pollution: a North America perspective [M]. Palo Alto, California, USA 2000.
- [3] DERWENT R G, JENKIN M E, SAUDERS S M, et al. Photochemical ozone formation in north west Europe and its control [J]. Atmospheric Environment 2003, 37: 1983-1991.
- [4] U. S. EPA. Carcinogenic effects of benzene: an update, EPA Report No. EPA/600/P-97/001F [R]. Washington D. C.: National Center for Environmental Assessment, EPA, 1998.
- [5] RUSSELL A, MILFORD J, BERGIN M S, et al. Urban ozone control and atmospheric reactivity of organic gases [J]. Science, 1995, 269: 491-495.
- [6] 邵敏, 付琳琳, 刘莹, 等. 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 辑: 地球科学, 2005, 35(增刊 1): 123-130.
- [7] 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.
- [8] 卢学强, 韩萌, 冉靛, 等. 天津中心城区夏季非甲烷有机化合物组成特征及其臭氧产生潜力分析 [J]. 环境科学学报, 2011, 31(2): 373-380.
- [9] 张俊刚, 王思跃, 王珊, 等. 京津地区大气中非甲烷烃 (NMHCs) 质量浓度水平和反应活性研究 [J]. 环境科学研究, 2008, 21(5): 158-162.
- [10] 谢鑫, 邵敏, 刘莹, 等. 大气挥发性有机物的日变化特征及在臭氧生成过程中的作用——以广州夏季为例 [J]. 环境科学学报 2009, 29(1): 54-62.
- [11] 钱群, 张大年. 上海市大气中非甲烷烃挥发性有机物的组成及特点 [J]. 上海环境科学, 1999, 18(9): 400-403.
- [12] 冉靛, 赵春生, 耿福海, 等. 上海市区非甲烷有机化合物 (NMOCs) 的观测分析 [J]. 北京大学学报 (自然科学版), 2010, 46(2): 199-206.
- [13] GOLDAN P D, KUSTER W C, WILLIAMS E, et al. Non-methane hydrocarbon and oxy-hydrocarbon measurements during the 2002 New England air quality study [J]. Journal of Geophysical Research 2004, 109: D21309-21323.
- [14] MARTIEN P T, HARLEY R A, MILFORD J B. Evaluation of incremental reactivity and its uncertainty in Southern California [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37: 1598-1608.
- [15] 孙焱婧, 刘娟, 伏晴艳, 等. 环境空气中 VOCs 在线监测法与 SUMMA 罐采样气相色谱-质谱法比对研究 [J]. 中国环境监测 2009(6): 23-28.

(下转第 23 页)

(3) 不同污染阶段 O_3 与 OFP 之间存在典型的负相关关系, 不同污染日存在不同的相关关系; 每日 OFP 的最低水平为 $0.10 \text{ mg/m}^3 \sim 0.20 \text{ mg/m}^3$, 说明上海城区大气活性较强, 前体物的 OFP 没有完全反应生成臭氧, 臭氧浓度仍有很大上升空间, 这对评估大气中 VOCs 对臭氧生成的影响具有重要意义。

[参考文献]

- [1] GANGOITI G, ALBIZURI A, ALONSO L, et al. Sub-continental transport mechanisms and paths during two ozone episodes in northern Spain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2006, 6: 1469–1484.
- [2] LELIEVELD J, HOOR P, JÖCKEL P, et al. Severe ozone air pollution in the Persian Gulf region [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2009, 9: 1393–1406.
- [3] KLEINMAN L I, DAUM P H, JMRE D, et al. Ozone production rate and hydrocarbon reactivity in 5 urban areas: A cause of high ozone concentration in Houston [J]. *Geophysical Research Letters* 2002, 29(10): D105.
- [4] CHAND D, LAL S. High ozone at rural sites in India [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2004, 4: 3359–3380.
- [5] VINCENT T F, WANG C T. Observational study of ozone pollution at a rural site in the Yangtze Delta of China [J]. *Atmospheric Environment* 2001, 35: 4947–4958.
- [6] 陆克定, 张远航, 苏杭, 等. 珠江三角洲夏季臭氧区域污染及其控制因素分析 [J]. *中国科学: 化学*, 2010, 40(4): 407–420.
- [7] 刘彩霞, 冯银厂, 孙韧. 天津市臭氧污染现状与污染特征分析 [J]. *中国环境监测* 2008, 24(3): 52–56.
- [8] 张爱东, 王晓燕, 修光利. 上海市中心城区低空大气臭氧污染特征和变化状况 [J]. *环境科学与管理* 2006, 31(6): 21–26.
- [9] 李锦菊, 伏晴艳, 吴谚名, 等. 上海大气面源 VOCs 排放特征及其对 O_3 的影响 [J]. *环境监测管理与技术* 2009, 21(5): 54–57.
- [10] 张元茂, 郝叶飞, 楼文艳, 等. 上海市中心城区臭氧污染水平和变化状况 [J]. *环境监测管理与技术*, 2003, 15(5): 15–20.
- [11] 陈洪伟, 李攻科, 李核, 等. 广州地区大气中挥发性有机物的污染状况 [J]. *环境化学* 2003, 22(1): 89–92.
- [12] ZHANG J, WANG T, CHAMEIDES W L, et al. Source characteristics of volatile organic compounds during high ozone episodes in Hongkong, Southern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 2008, 8: 8847–8879.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] CAI C J, GENG F H, TIE X X, et al. Characteristics of ambient volatile organic compounds (VOCs) measured in Shanghai, China [J]. *Sensors* 2010, 10: 7843–7862.
- [16] 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): 1749–1757.
- [17] XU J L, ZHU Y X, LI J L. Seasonal cycles of surface ozone and NO_x in Shanghai [J]. *Journal of Applied Meteorology*, 1997, 36: 1424–1429.
- [18] 黄志新. 上海市郊春季臭氧及其前体物观测研究 [J]. *环境科学与技术* 2011, 34(5): 87–89.
- [19] LIANG R, ZHAO C S, GENG F H, et al. Ozone photochemical production in urban Shanghai, China: Analysis based on ground level observations [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2009, 114: D15301.
- [20] 唐文苑, 赵春生, 耿福海, 等. 上海地区臭氧周末效应研究 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学* 2009, 39(1): 99–105.
- [21] 谈建国, 陆国良, 耿福海, 等. 上海夏季近地面臭氧浓度及其相关气象因子的分析和预报 [J]. *热带气象学报* 2007, 23(5): 515–520.

(上接第 6 页)

- [16] BARLETTA B, MEINARDI S, SIMPSON I J, et al. Mixing ratio of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan [J]. *Atmospheric Environment* 2002, 36(21): 3429–3443.
- [17] ATKINSON R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds [J]. *Journal of Physical Chemical Reference Data*, 1994, Monograph 2: 1–216.
- [18] CATER W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. *J Air & Waste Management Assoc*, 1994, 44: 881–899.
- [19] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社 2006.