

DOI: 10.11934/j.issn.1673-4831.2018.02.003

韩彩云, 赵欣, 单艳红, 等. 我国大气 VOCs 的监测技术和污染特征研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2018, 34(2): 114-123.

HAN Cai-yun, ZHAO Xin, SHAN Yan-hong, et al. A Review of Researches on Atmospheric VOCs Monitoring Technique and Pollution Characteristics in China[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2018, 34(2): 114-123.

我国大气 VOCs 的监测技术和污染特征研究进展

韩彩云^{1,2}, 赵欣^{1①}, 单艳红^{1②}, 张晓雨¹, 殷堂兵^{1,3}, 张春雷², 林玉锁¹ (1. 环境保护部南京环境科学研究所, 江苏 南京 210042; 2. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098; 3. 南京林业大学南方学院, 江苏 南京 210037)

摘要: 近年来,挥发性有机物(VOCs)作为光化学烟雾的前体物、灰霾天气形成的关键因素,引起国内外学者的广泛关注。该研究综述了我国大气 VOCs 的源与汇、监测技术和污染特征。首先概述了大气 VOCs 的源与汇,内容包括我国 VOCs 的自然源、人为源及主要的去除途径。然后讨论了国内外 VOCs 的监测技术,分析总结了我国现有的相关环境管理标准与技术规范。重点对我国近几年典型城市大气中 VOCs 的污染特征进行了归纳和对比,从检出 VOCs 种类、浓度释放水平和释放来源方面分析了各地区 VOCs 的污染水平,为大气环境的保护及污染防治提供科学依据。最后,在总结现有研究进展的基础上,提出了现阶段研究中存在的问题,展望了未来研究的主要方向。

关键词: 大气; 挥发性有机物; 源与汇; 监测技术; 污染特征

中图分类号: X51 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4831(2018)02-0114-10

A Review of Researches on Atmospheric VOCs Monitoring Technique and Pollution Characteristics in China.

HAN Cai-yun^{1,2}, ZHAO Xin¹, SHAN Yan-hong¹, ZHANG Xiao-yu¹, YIN Tang-bing^{1,3}, ZHANG Chun-lei², Lin Yu-suo¹ (1. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. College of Nanfang, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: In recent years, volatile organic compounds (VOCs) of precursor of photochemical smog and the key factors of the formation of hazy weather have aroused extensive concerns among scholars both at home and abroad. This is a review retrospectively and summarizing researches on source and sink, monitoring technology and pollution characteristics of atmospheric VOCs, in China. The review began with generalizing the source and sink of VOCs, including natural and anthropogenic sources of VOCs and main paths of removing the substances. Then the review went on discussing VOCs monitoring techniques used at home and abroad, analyzing and summarizing existing relevant environmental management standards and technical specifications in China, and collating and comparing VOCs pollution characteristics in typical urban atmospheres in recent years. From the aspects of species of VOCs detected, their concentration release levels and sources of releases, atmospheric VOCs pollution levels of various regions were evaluated, providing certain scientific basis for protection and pollution prevention of the atmospheric environment. In the end, based on the summarization of the current research progresses, some main problems existing in the current studies are pointed out and future directions and development are prospected.

Key words: atmosphere; VOCs; source and sink; monitoring technique; pollution characteristics

美国环境保护署 (Environmental Protection Agency, EPA) 将挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 定义为除 CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外任何参加大气光化学反应的碳化合物。世界卫生组织 (World Health Organization, WHO) 将 VOCs 定义为熔点低于室温而沸点在 50~260 °C 之间的挥发性有机化合物的总称。我

国 GB 50325—2001《民用建筑工程室内环境污染控制规范》定义 VOCs 为可参加气相光化学反应的有机化合物^[1]。VOCs 种类繁多,按其化学结构不同

收稿日期: 2017-06-16

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务专项(2016,2017)

① 通信作者 E-mail: jszhaoxin@qq.com

② 共同通信作者 E-mail: syh@nies.org

可分为烷类、芳烃类、烯类、卤烃类、酯类、醛类、酮类和其他^[2]。

VOCs 的排放源包括植物等自然源造成的萜烯和异戊二烯类化合物等排放^[3],以及由机动车、喷涂和工业过程等溶剂的使用和燃烧等人为源造成的有机污染物排放^[4]。空气中的 VOCs 参与光化学反应产生臭氧污染^[5]和细粒子污染^[6]等环境问题,是光化学烟雾^[7]和雾霾^[8]形成的前体物,部分 VOCs 具有毒性以及致癌、致畸和致突变等健康效应^[9]。因此,VOCs 的污染问题引起了国内外研究者的广泛关注,成为近年来的研究热点之一。

20 世纪 40—50 年代美国洛杉矶光化学烟雾事件的发生引起人们对 VOCs 的广泛关注。20 世纪 70 年代以来,世界各地广泛开展了 VOCs 的来源解析^[10]、环境行为^[11]和健康效应^[12]、监测技术^[13]以及污染特征^[14]的研究,我国也相继对许多城市的污染状况展开研究^[15-18],鉴于 VOCs 的采样与监测技术的差异性,目前我国各城市 VOCs 污染特征对比分析的研究较少。笔者在总结全球 VOCs 在环境中的源与汇研究的基础上,比较了当前热点的 VOCs 监测技术,分析归纳了我国现有的相关环境管理标准与技术规范,对我国近年来研究的城市大气 VOCs 的污染特征进行归纳和对比,以期为我国大气环境管理以及城市 VOCs 污染治理提供科学依据。

1 室外大气中 VOCs 的源与汇

室外大气 VOCs 的来源分为自然源与人为源^[19]。在全球尺度上,自然源 VOCs 排放量远高于人为源,研究表明自然源排放量贡献了 VOCs 总排放量的 91.9%,而人为源排放量仅占 VOCs 总排放量的 8.1%^[20]。但人为活动密集的区域,人类活动的增加导致人为源排放量超过自然源^[21]。研究发现,我国自然源和人为源 VOCs 排放量分别占到总排放量的 54.03%和 45.97%^[22],尤其是在高度城市化和工业化的珠江三角洲地区,人为源 VOCs 排放量是自然源的 3 倍多^[23]。WEI 等^[24]估算中国人为源 VOCs 排放量将从 2005 年的 19.4 Tg 持续增长到 2020 年的 25.9 Tg。

1.1 VOCs 的自然源

VOCs 的自然源主要来自植物释放、火山喷发和森林火灾,其中植物释放是最重要的释放源^[25]。GUENTHER 等在 1996^[26]和 2000 年^[27]分别对美国东南部和北美地区 VOCs 自然源排放的研究表明,植物释放占自然源 VOCs 总释放量的 98%,其中异戊二烯和单萜烯组分对总 VOCs 的贡献分别为 44%

和 11%,同时发现不同组分的排放量有显著的空间差异。如 LI 等^[28]、KIM 等^[29]和 LEE 等^[30]对比了中国南部和东南亚地区 VOCs 的时空变化数据,结果表明异戊二烯主要来自中国南方的阔叶林和灌木,而东南亚地区覆盖大面积的针叶林则是单萜烯主要的释放来源,树种差异是植物释放 VOCs 组成不同的主要原因。此外,植物叶龄也是影响 VOCs 释放速率的因素之一。2005 年 KIM 等^[31]以植物叶龄为研究目标,认为中龄树种对 VOCs 的贡献更大。2004 年 PEÑUELAS 等^[32]的研究认为除了树种差异和叶龄等植物内部因素外,温度、光照以及外界胁迫等环境因素也是影响 VOCs 释放速率的主要因素。2007 年 PINTO 等^[33]证明了当植物受到草食动物、昆虫、人工扰动等外界胁迫的干扰时,会增加植物 VOCs 的释放。2010 年 HOLOPAINEN 等^[34]的研究认为植物 VOCs 释放受多重应激因素的影响,高温、高光都会增加 VOCs 释放,夏季温度和太阳辐射都很高使得植物 VOCs 排放量在夏季最大,冬季最小。

1.2 VOCs 的人为源

20 世纪 90 年代 TERMONIA 等^[35]对生活垃圾填埋场的调查结果表明,萜烯、苯等 VOCs 的排放是气味滋扰居民的主要原因。除垃圾填埋场外,VOCs 还有很多重要的人为排放源,如 1998 年 MILLS 等^[36]的研究表明溶剂使用以及发电厂等工业过程是 VOCs 的重要来源。JAARS 等^[37]对南非苯系物人为源的研究也有类似发现,认为金属冶炼厂、石化行业和燃煤电厂都是苯系物的重要来源,其中甲苯是最丰富的组分。国内也进行了相关的研究,WEI 等^[38]以北京石油炼精厂为研究对象,进一步指出工业过程中的生产过程反应、化石燃料燃烧、原料的储存和运输等是苯系物的主要释放途径,并且认为石化生产过程是某些区域非甲烷总烃(non-methane hydrocarbon, NMHCs)最大的排放来源。FAUSER 等^[39]和 YUAN 等^[40]的研究表明,溶剂使用主要释放正己烷和苯系物。燃烧排放也是全球 VOCs 重要的排放来源,如 1999 年 LOBERT 等^[41]发布的全球生物质燃烧排放含氯挥发性有机物的清单中指出二氯甲烷和三氯甲烷的主要排放源是生物质燃烧。也有学者直接提出燃烧排放是一些地区 VOCs 最大的排放源,如 SHARMA 等^[42]发布的 2010 年印度人为源非甲烷挥发性有机物(non-methane volatile organic compounds, NMVOCs)的排放清单表明生物质燃烧占 60%,溶剂使用和石油占 20%,运输占 12%,农业残留物露天燃烧占 7%,其中

烯和炔烃对总 VOCs 的贡献为 38%,其次是烷烃(22%)和芳香族化合物(16%)。在中国 ZHANG 等^[43]和 WANG 等^[44]分别对珠江三角洲和长江三角洲排放来源的研究发现,燃烧排放主要包括生物质燃烧和煤炭燃烧,主要释放低碳烷烃、烯烃和苯系物。

随着中国经济迅速发展,尤其是近年来我国汽车保有量大幅增长,机动车尾气排放逐渐成为我国最重要的人为排放源。2006 年陆思华等^[45]运用化学质量平衡模型(CMB8.0)对中国大气 VOCs 源解析的结果表明:汽车尾气是最大的人为排放源,占总排放量的 61.7%。汽油车和柴油车尾气以苯系物、烷烃、烯烃为主,实施车辆排放标准会显著降低 VOCs 的贡献。ZHANG 等^[46]对 2005—2011 年北京夏季 VOCs 排放的研究结果表明,实施汽车减排后戊烷、苯、甲苯呈现明显下降趋势。WANG 等^[47]也对北京 2004—2012 年人为 VOCs 排放量进行调查,认为在奥运会期间实施具体的车辆控制措施后,汽车尾气和汽油蒸发对 VOCs 浓度的相对贡献下降 66%,因此减少与运输有关的 VOCs 排放对降低总 VOCs 排放十分有效。综上所述,目前室外大气 VOCs 主要的人为源有机动车排放、溶剂的使用、燃烧排放和工业过程等。主要人为源排放的典型 VOCs 种类见表 1。

表 1 主要人为源排放的典型 VOCs 种类^[48]

Table 1 Typical VOCs of anthropogenic sources

类型	排放源	VOCs 种类
固定源	填埋场	菇烯、苯系物
燃烧排放	煤燃烧	乙烯、乙炔、乙烷、丙烷、苯系物
	生物质燃烧	乙烯、乙烷、乙炔、丙烯、苯系物
工业过程	化学工厂	甲基环己烷、苯乙烯、正己烷、苯
	炼油厂	乙烯、正己烷、环戊烷、环己烷、甲基环己烷、苯
移动源	汽油车尾气	异戊烷、2-甲基戊烷、乙烯、乙炔、乙烷、苯系物
	柴油车尾气	乙烯、丙烯、正庚烷、甲基环戊烷、正辛烷、正癸烷、正十一烷、苯系物
油品挥发	汽油	异戊烷、反式-2-丁烯、顺式-2-丁烯、苯、甲苯
	柴油	正庚烷、甲基环戊烷、苯、甲苯
	液化石油气	丙烷、正丁烷、异丁烷
溶剂挥发	建筑涂装	苯系物
	工业过程	苯系物
	炼油厂	乙烯、正己烷、环戊烷、环己烷、甲基环己烷、苯

1.3 VOCs 的汇

VOCs 在大气中的去除主要包括发生化学反应

和转化生成有机气溶胶 2 个途径^{[49]75-76}。2003 年 JENKIN 等^[50]以对流层大气 VOCs 为研究对象,认为大气中 VOCs 最重要的反应是在气相中通过与羟基自由基(或较小程度上的臭氧、硝酸根和卤素自由基)发生的光化学氧化。2005 年 LEWIS 等^[51]研究北大西洋空气中丙酮、甲醇和乙醛的源和汇时也有类似发现,即气相有机物可以吸收阳光从而分解为较小的物质。干法和湿法沉积也是大气 VOCs 有效的物理去除方式,如 FORNARO 等^[52]在 2003 年对巴西圣保罗雨季大气化学的研究中证明了湿沉积是大气中一些 VOCs 的去除方式;2004 年 DOSKEY 等^[53]的研究认为干法沉积在草原空气表面交换中起到重要作用。2010 年 KARL 等^[54]对生态系统尺度通量测量的结果表明干沉降可以去除大量 VOCs,并且指出生物圈是 VOCs 主要的源与汇。此外,VOCs 也可通过转化或沉积到气溶胶表面而去除。COUSINS 等^[55]利用蒸气压与辛醇空气分配系数的经验关联式计算了多氯联苯、烷烃和多环芳烃等转化为气溶胶的能力。CLAEYS 等^[56]的研究表明,吸附在气溶胶相的 VOCs 也可能进一步发生氧化反应。另外,KUHN 等^[57]的研究表明直接生物摄取也可以有效地去除大气中的一些 VOCs。VOCs 的去除速率(寿命)与它们和自由基的反应速率、光解速率和干湿沉积速率有关,对流层 VOCs 的寿命在数小时到数月之间^{[49]76-77}。

2 大气 VOCs 的监测技术

2.1 大气 VOCs 的离线技术

离线技术具有可多点同时采样以及进行 VOCs 区域分布规律研究的特点。表 2 对常用离线技术的优缺点进行了比较。早在 1984 年 HUTTE 等^[58]用吸附剂吸附汽车尾气和周围空气,用气相色谱法来分析预浓缩后的样品,检测结果精确到 0.02 nL · L⁻¹级。目前监测 VOCs 的常用采样方法除吸附采样外,还有气袋采样、罐采样等直接采样方式。如我国在 1999 年测定 NMHC_s 的标准方法中是用注射器或铝箔复合薄膜气袋进行采样,用气相色谱法进行分析。气相色谱法(GC)以其高效能、高选择性、高灵敏度等优点成为目前 VOCs 应用范围十分广泛的一种分离分析方法。通常与气相色谱联用进行 VOCs 分析的检测器有氢火焰离子检测器(FID)、电子捕获检测器(ECD)和光离子检测器(PID)。如 JANG 等^[59]、ZHANG 等^[60]和 LIU 等^[61]用 3 种不同检测器分析大气中 VOCs 的结果表明,FID 多用于分析 C2~C4 之间非甲烷总烃组分;ECD 由于其可

释放正离子流,因此对过氧化物以及卤代烃中带负电元素的组分具有高选择性和高灵敏度,检出限高于 FID;PID 对不饱和烃监测灵敏度非常高,因此为苯系物监测首选的检测器。但这些检测器选择性很强,仅对某类特征化合物有响应,而质谱检测器是通用型检测器,自 HOLMES 和 MORRELL 首次实现气相色谱与质谱联用后,气质联机技术日臻完善。LIU 等^[62]、RAS 等^[63]和 WANG 等^[64]分别用 GC/MS 对不同地区空气中 VOCs 进行检测,获得了高质量数据,检测限体积分数可达 10^{-12} 量级。常用的 VOCs 分析方法还有高效液相色谱法。ALLWOODA 等^[65]将高效液相色谱法应用于植物代谢组分分析中,分离效率和检测灵敏度都很高。液相色谱法和气相色谱法相比不受试样的挥发性和热稳定性限

制,目前液相色谱法主要应用于含氧挥发性有机物(oxygenated volatile organic compounds,OVOCs)的分析检测。但是,在对组分更为复杂的体系下进行分析时,传统的一维色谱不仅费时,而且易出现峰重叠,高效液相色谱-气相色谱联用(HPLC-GC)、气相色谱-质谱联用(GC-MS)以及中心切割式二维色谱(GC-GC)对其多组分体系的分离更为有效^[66]。20世纪90年代 LIU 和 PHILLIPS 提出的全二维气相色谱(GC×GC)方法将分离机理不同而又互相独立的2支色谱柱以串联方式结合起来,提供了一种真正的正交分离系统,具有峰容量大、灵敏度高、分析时间短以及大大增强了定性可靠性等优点^[67],该技术对于复杂体系的分离逐渐受到关注。

表2 大气 VOCs 离线技术的优缺点比较

Table 2 Advantages and disadvantages of offline techniques for atmospheric VOCs

离线技术	方法	优点	缺点
采样方式	直接采样	方便简单、无富集	易造成污染和采集损失
	有动力采样	采集效率高、适用范围广	成本高、需提供采样动力
	被动式采样	成本低、适合长期及偏远地区采样	干扰因素较大、重现性不佳
预处理方法	溶剂解吸法	方便简单	灵敏度低、检出限高
	固相微萃取法	选择性高、操作简便	被分析物质易流失、重现性较差
	低温预浓缩-热解吸法	灵敏度高、无需溶剂	成本高、不能重复分析
	固相吸附-热脱附技术	可检测低浓度化合物	分析精度和质量控制方面较差
分析方法	GC	灵敏度高、范围广	预处理过程复杂、有副产物产生
	GC-MS	定性能力强、检出限低(10^{-12})	设备价格昂贵
	HPLC	适用于 OVOCs 的分析	对低浓度醛酮类化合物有局限
	GC×GC	高峰容量、高分辨率、适用于分离检测复杂样品	环境基质组成复杂

2.2 大气 VOCs 的在线技术

由于离线技术时间分辨率低,对大气 VOCs 的时间变化规律及大气污染变化过程方面的研究缺乏优势,因此近年来在线连续自动监测技术逐步发展起来。表3比较了常用在线技术的优缺点。MALEKNIA 等^[68]的研究结果表明质子转移质谱(proton-transfer-reaction mass spectrometry, PTR-MS)是在线监测植物排放 VOCs 的可靠定量技术,但该技术存在区分同分异构体方面存在困难;HIROSHI 等^[69]采用飞行时间质谱(time of flight mass spectrometry, TOFMS)在线监测大气中 VOCs 能够更好地区分同分异构体,响应时间约 1 min,乙醛、丙酮、苯、甲苯和二甲苯的检测限都达到了 10^{-9} 量级,但其分辨率和灵敏度的提升是未来 TOFMS 研究的热点;而激光光谱技术(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)大大提高了灵敏度,LACKNER^[70]的研究表明,TDLAS 可在检测时间 1 s 内实现 10^{-6}

至 10^{-9} 量级的检测;KETOLA 等^[71]将热解析与傅里叶变换红外光谱法技术(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)结合,不仅实现了同分异构体的区分,且具有速度快、分辨率高等优点;CERCELARU 等^[72]用差分吸收光谱技术(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)对罗马尼亚蒂米什瓦拉空气中 VOCs 进行分析取得了良好的效果,不仅可定性确定某些化合物组分的存在,还可精确定量该组分的含量,在测量 VOCs 方面主要用于甲醛和单环芳烃的分析。此外,目前常用的在线技术还有在线气相色谱(在线 GC-FID/PID)、在线气相色谱-质谱/氢火焰离子化检测器(在线 GC-MS/FID)以及气相色谱-还原气体检测器(GC-RGD)等^[73-75],这些技术将样品的采集预处理过程和分析过程直接联合,缩短了采样和预处理时间。

表 3 大气 VOCs 在线技术的优缺点比较

Table 3 Advantages and disadvantages of online techniques for atmospheric VOCs

在线技术	优点	缺点
PTR-MS	时间分辨率高、灵敏度高、检测限低(10^{-11})	不能区分同分异构体、测量物种有限
TOFMS	快速、质量范围宽	检测分辨率和灵敏度较低
TDLAS	灵敏度高、选择性好、实时动态	检测范围有限、仪器价格高
FTIR	速度快、分辨率高	设备价格昂贵、体积大
DOAS	不需预浓缩和色谱分离、时间分辨率高	检测物种有限、易存在干扰
在线 GC-FID/PID	选择性好、灵敏度高、测量物种丰富	定性能力较弱
在线 GC-MS/FID	检测限低($5 \times 10^{-12} \sim 7.5 \times 10^{-11}$)、时间分辨率高、测量物种全面	易受壁效应影响、运行维护成本较高
GC-RGD	检测限低、对醛酮类化合物选择性好	测量物种有限、不能测量甲醛

2.3 我国 VOCs 监测方法

20 世纪末期我国出台了固定污染源排气中甲醇、氯乙烯、乙醛、丙烯醛、丙烯腈以及非甲烷总烃测定的标准方法,使用 100 mL 注射器或铝箔复合薄膜气袋采集 VOCs 气体,用氢火焰离子检测器测定。2010 年苯系物测定方法中增加了固相吸附/热脱附的预处理步骤,在常温条件下用填充聚 2,6-二苯基对苯醚采样管富集环境空气中的苯系物,提高了分析的灵敏度,降低了检出限,且分析成本较低,成为我国目前 VOCs 监测中较常用的方法。2013 年关于 VOCs 的测定中引入了气相色谱-质谱联用法,VOCs 经气相色谱分离后,用质谱进行检测,进一步降低了检出限,且定性能力强,VOCs 检测种类增加到 35

种。2014 年我国又引入液相色谱法来测定环境空气中醛、酮类化合物,使用高效液相色谱仪的紫外(360 nm)或二极管阵列检测器检测,对 OVOCs 测量效果好。2015 年我国借鉴美国 TO 系列标准方法中的 TO-14 和 TO-15 标准方法,制定了罐采样/气相色谱-质谱法,用内壁惰性化处理的不锈钢罐采集环境空气样品,经冷阱浓缩、热解析后,进入气相色谱分离,用质谱检测器进行检测,目前用 GC/MS 法已经可以检测到 67 种 VOCs,气相色谱-质谱法(GC/MS)逐渐成为我国 VOCs 分析中应用相对较多的测量手段。表 4 列出了我国现有的 VOCs 监测方法。

表 4 我国 VOCs 监测方法

Table 4 VOCs monitoring methods in China

标准名称	检测种类	检出限/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	监测方法
HJ/T 33—1999《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》	甲醇	2	GC-FID
HJ/T 34—1999《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》	氯乙烯	0.08	GC-FID
HJ/T 35—1999《固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法》	乙醛	4.0×10^{-4}	GC-FID
HJ/T 36—1999《固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法》	丙烯醛	0.1	GC-FID
HJ/T 37—1999《固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法》	丙烯腈	0.2	GC-FID
HJ/T 38—1999《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》	非甲烷总烃	4.0×10^{-4}	GC-FID
HJ 583—2010《环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法》	苯系物	5.0×10^{-4}	GC-FID
HJ 604—2011《环境空气 总烃的测定 气相色谱法》	总烃	0.04	GC-FID
HJ 644—2013《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法》	35 种 VOCs	$3.0 \times 10^{-4} \sim 10^{-3}$	GC-MS
HJ 683—204《环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》	13 种醛、酮类	$2.8 \times 10^{-4} \sim 1.69 \times 10^{-3}$	HPLC
HJ 734—2014《固定污染源废气挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》	24 种 VOCs	0.001~0.01	GC-MS
HJ 759—2015《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》	67 种 VOCs	$2.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$	GC-MS

3 我国典型城市大气中 VOCs 的污染特征

目前国内关于 VOCs 污染特征的研究主要集中在长江三角洲、珠江三角洲等区域和京津冀等经济发达、人口密集城市群,表 5 中列举了近几年我国典型城市或地区大气中 VOCs 的污染特征,主要报道了检测 VOCs 种类数、主要 VOCs 种类以及监测期间

城市 VOCs 的浓度范围和平均浓度。

在检出的 VOCs 种类方面,我国城市大气中检出的 VOCs 多达 108 种,各城市主要的 VOCs 种类包括烷烃、烯烃、炔烃、卤代烃、芳香烃、含硫化合物以及醇类、酮类、醚类和酯类等含氧 VOCs。北京、天津、南京、上海和广州烷烃含量很高,约占总 VOCs 的 20%~50%,多以 C3~C4、正己烷、正庚烷为主,其

次是芳香烃、烯烃和炔烃,分别占总 VOCs 的 10%~20%左右,其中上海和广州甲苯、乙苯、二甲苯等苯系物含量较高,约占总 VOCs 的 20%~30%左右。辽宁省排放较多的 VOCs 污染物是苯系物和氯代烷烃,其中铁冶炼(48.8%)和焦炭生产行业(37.7%)

中的卤化烃在总 VOCs 排放中所占比例较大。而重庆、武汉大气含量最丰富的 VOCs 物种是烯烃组分,约占到区域总 VOCs 的 50%左右,其次是 C2~C5 烷烃、芳香烃和乙炔,卤代烃占比最小。

表 5 我国典型城市大气中 VOCs 污染特征

Table 5 VOCs pollution characteristics of the atmosphere in certain cities typical of China

地区	采样点	VOCs 种类数	主要 VOCs 种类	总 VOCs 浓度范围 (VOCs 平均浓度)	采样年份	参考文献
北京	学院区	102	饱和烷烃、芳香烃、烯烃、卤代烃、炔烃	17.2~106.6(45.4) nL·L ⁻¹	2014	[76]
	学院区	108	烷烃、含氧 VOCs	14.4~110.5(43.7) nL·L ⁻¹	2014	[77]
天津	综合区	88	烷烃、苯系物、卤代烃	30.0~110.4(84.5) nL·L ⁻¹	2011—2012	[78]
	综合区	107	烷烃、芳香烃、烯烃	15.0~305.0(59.0) nL·L ⁻¹	2009	[79]
	居住区	108	烷烃、苯系物、卤代烃、烯烃	300~1 030(527) μg·m ⁻³	2010	[80]
辽宁	重工业区	107	卤代烃、芳香烃、含氧 VOCs	10 917~19 652(—) μg·m ⁻³	2013	[81]
南京	交通区	30	卤代烃、烷烃、烯烃、芳烃、含氧 VOCs	123~237(149) μg·m ⁻³	2014	[82]
	监测中心	98	烷烃、芳香烃、烯烃	—(64.6) nL·L ⁻¹	2013—2014	[83]
	学院区	56	烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃	—(43.5) nL·L ⁻¹	2011—2012	[84]
上海	监测站	58	烷烃、芳香烃、烯烃、乙炔	5.0~126.0(29.0) nL·L ⁻¹	2012—2014	[85]
	交通区	99	烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃	33.1~85.3(63.6) nL·L ⁻¹	2012	[86]
	综合区	106	烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃	17.6~116.6(32.1) nL·L ⁻¹	2012	[87]
广州	气象局	56	烷烃、芳香烃、烯烃	34.6~63.6(42.8) nL·L ⁻¹	2011—2012	[88]
	气象局	55	烷烃、烯烃、芳香烃	41.0~65.4(48.1) nL·L ⁻¹	2011—2012	[89]
武汉	监测站	99	乙烷、乙烯、甲苯	—(24.3) nL·L ⁻¹	2013—2014	[90]
重庆	学院区	78	烷烃、芳香烃、烯烃、卤代烃	27.0~42.6(33.9) nL·L ⁻¹	2012—2013	[91]
	工业区	28	烯烃、烷烃、芳烃	48.0~68.0(45.1) nL·L ⁻¹	2011	[92]

“—”表示文献中未列出该数据。

在浓度释放水平方面,各地区 VOCs 污染水平存在显著差异,北京、天津、辽宁 VOCs 污染水平最高,其次是南京、上海、广州,武汉和重庆 VOCs 污染水平较低,总 VOCs 浓度范围在 5~305 nL·L⁻¹之间不等。北京、天津等华北地区城市监测期间 VOCs 浓度范围在 14.4~305.0 nL·L⁻¹之间,平均浓度在 43.7~84.5 nL·L⁻¹范围内;辽宁省监测期间 VOCs 浓度范围在 10 917~19 652 μg·m⁻³之间;上海和广州等地区 VOCs 浓度范围在 5~126 nL·L⁻¹之间,平均浓度在 29.0~63.6 nL·L⁻¹之间;武汉和重庆等地区 VOCs 浓度范围在 27.0~68.0 nL·L⁻¹之间,平均浓度在 24.3~45.1 nL·L⁻¹之间。

从释放来源的分析方面,VOCs 污染源主要有机动车排放、油品挥发、燃料燃烧和工业过程。交通源在各城市城区及各个季节贡献均很大,占总 VOCs 的 30%~50%,但是重庆、武汉地区机动车保有量远低于北京、上海、南京等大型城市,因此交通源排放对重庆、武汉主城区的影响小于其他大型城市。其他源受各季节的环境因素的影响表现出不

同的变化,在夏季,各类排放源的挥发作用较强,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,油品挥发的平均源贡献在 40%左右。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,占到总排放源的 10%~20%。而火力发电厂、钢铁厂、焦化厂等高耗能产业是重工业基地辽宁省主要的 VOCs 释放来源,占总排放源的 50%以上。污染源排放必然是导致高 VOCs 污染城市的主要原因,但是采样期间气象条件的影响也不容忽视,天津地区冬季调查期间正值主导风向西南风,各化工企业所排放的 VOCs 物质在大气输送作用下对天津市中心城区环境空气质量有着重要影响,导致天津地区 VOCs 污染浓度最高。

4 研究展望

(1)大气 VOCs 参与大气光化学反应产生臭氧、过氧乙酰硝酸酯和二次有机气溶胶等二次污染物,是光化学烟雾和雾霾形成的前体物。由于 VOCs 化

合物种类多,来源复杂,因此开展城市大气 VOCs 的来源、转化及分布规律等方面的研究具有重要意义。

(2) VOCs 监测技术的发展趋向于多样化、小型化、集成化。随着前处理设备、色谱材料与质谱技术的发展, VOCs 在离线监测与在线技术方面都有着非常大的前景。吸附管与罐采集方式与气相色谱、质谱联用的方法逐步成熟;与此同时,结合顶空进样、固相微萃取前处理技术的在线、便携式 VOCs 的商业化设备在现场有机污染物快速筛查与定量分析上形成有效的补充,尤其是固相微萃取探针材料的发展与质谱技术的结合,可以实现超微量气体如香气、低阈值气体组分的辨识研究。近年来发展的全二维气相色谱分析方法(GC×GC)具有高峰容量和高分辨率,对复杂基质中的未知污染物具有很好的定性鉴别能力,在环境污染物的分析中具有非常广阔的应用前景。

(3) 当前我国自然背景区域下的 VOCs 研究较少,典型城市大气 VOCs 相关监测数据还比较欠缺,尤其针对我国人群呼吸暴露途径的风险评估研究鲜有报道,因此未来开展人为活动密集区域的大气 VOCs 污染程度与时空污染特征的相关研究对于了解人群环境健康风险具有重要意义。

参考文献:

- [1] GB 50325—2010,民用建筑工程室内环境污染控制规范[S]. [GB 50325 - 2010, Code for Indoor Environmental Pollution Control of Civil Building Engineering[S].]
- [2] 邵敏,董东.我国大气挥发性有机物污染与控制[J].环境保护,2013,41(5):25-28. [SHAO Min, DONG Dong. Pollution and Control of Atmospheric Volatile Organic Compounds in China[J]. Environmental Protection, 2013, 41(5): 25-28.]
- [3] KALOGRIDIS C, GROS V, SARDA-ESTEVE R, *et al.* Concentrations and Fluxes of Isoprene and Oxygenated VOCs at a French Mediterranean Oak Forest[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14: 10085-10102.
- [4] KLIMONT Z, STREETS D G, GUPTA S, *et al.* Anthropogenic Emissions of Non-Methane Volatile Organic Compounds in China [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(8): 1309-1322.
- [5] WU R R, XIE S D. Spatial Distribution of Ozone Formation in China Derived From Emissions of Speciated Volatile Organic Compounds[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(5): 2574-2583.
- [6] LI J L, ZHANG M G, WU F K, *et al.* Assessment of the Impacts of Aromatic VOC Emissions and Yields of SOA on SOA Concentrations With the Air Quality Model RAMS-CMAQ[J]. Atmospheric Environment, 2017, 158: 105-115.
- [7] YOU Z Q, ZHU Y, JANG C, *et al.* Response Surface Modeling-Based Source Contribution Analysis and VOC Emission Control Policy Assessment in a Typical Ozone-Polluted Urban Shunde, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 51: 294-304.
- [8] WU R R, LI J, HAO Y F, *et al.* Evolution Process and Sources of Ambient Volatile Organic Compounds During a Severe Haze Event in Beijing, China[J]. Science of the Total Environment, 2016, 560/561: 62-72.
- [9] ZHOU J, YOU Y, BAI Z P, *et al.* Health Risk Assessment of Personal Inhalation Exposure to Volatile Organic Compounds in Tianjin, China[J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(3): 452-459.
- [10] 莫梓伟,邵敏,陆思华.中国挥发性有机物(VOCs)排放源成分谱研究进展[J].环境科学学报,2014,34(9):2179-2189. [MO Zi-wei, SHAO Min, LU Si-hua. Review on Volatile Organic Compounds (VOCs) Source Profiles Measured in China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(9): 2179-2189.]
- [11] 杨新兴,李世莲,尉鹏,等.环境中的 VOCs 及其危害[J].前沿科学,2013,7(4):21-35. [YANG Xin-xing, LI Shi-lian, WEI Peng, *et al.* Volatile Organic Compounds in the Environment and Their Harms[J]. Frontier Science, 2013, 7(4): 21-35.]
- [12] HAN L, QIAN L B, YAN J C, *et al.* A Comparison of Risk Modeling Tools and a Case Study for Human Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in Contaminated Groundwater[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(2): 1234-1245.
- [13] WANG C Z, SU Y, LI D, *et al.* Analysis of Volatile Organic Compounds From *Dendranthema indicum* var. *aromaticum* by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Accurate Mass Measurement[J]. Analytical Letters, 2010, 43(15): 2297-2310.
- [14] ZHANG H, LI H, ZHANG Q Z, *et al.* Atmospheric Volatile Organic Compounds in a Typical Urban Area of Beijing: Pollution Characterization, Health Risk Assessment and Source Apportionment[J]. Atmosphere, 2017, 8(3): 61.
- [15] 王红丽.上海市大气挥发性有机物化学消耗与臭氧生成的关系[J].环境科学,2015,36(9):3159-3167. [WANG Hong-li. Chemical Loss of Volatile Organic Compounds and Its Impact on the Formation of Ozone in Shanghai[J]. Environmental Science, 2015, 36(9): 3159-3167.]
- [16] 安俊琳,朱彬,王红磊,等.南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析[J].环境科学,2014,35(12):4454-4464. [AN Jun-lin, ZHU Bin, WANG Hong-lei, *et al.* Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Northern Suburb of Nanjing[J]. Environmental Science, 2014, 35(12): 4454-4464.]
- [17] WU R R, LI J, HAO Y F, *et al.* Evolution Process and Sources of Ambient Volatile Organic Compounds During a Severe Haze Event in Beijing, China[J]. Science of the Total Environment, 2016, 560/561: 62-72.
- [18] LI L Y, XIE S D, ZENG L M, *et al.* Characteristics of Volatile Organic Compounds and Their Role in Ground-Level Ozone Formation in the Beijing-Tianjin-Hebei Region, China[J]. Atmospheric Environment, 2015, 113: 247-254.
- [19] AN J L, WANG J X, ZHANG Y X, *et al.* Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in an Urban Environment at the Yangtze River Delta, China[J]. Archives of Environmental Contamina-

- tion and Toxicology, 2017, 72(3): 335–348.
- [20] AN J L, WANG Y S, WU F K, *et al.* Characterizations of Volatile Organic Compounds During High Ozone Episodes in Beijing, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184(4): 1879–1889.
- [21] 魏巍, 王书肖, 郝吉明. 中国人为源 VOC 排放清单不确定性研究[J]. 环境科学, 2011, 32(2): 305–312. [WEI Wei, WANG Shu-xiao, HAO Ji-ming. Uncertainty Analysis of Emission Inventory for Volatile Organic Compounds From Anthropogenic Sources in China. [J]. Environmental Science, 2011, 32(2): 305–312.]
- [22] WEI W, WANG S X, CHATANI S, *et al.* Emission and Speciation of Non-Methane Volatile Organic Compounds From Anthropogenic Sources in China [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(20): 4976–4988.
- [23] ZHENG J Y, ZHENG Z Y, YU Y F, *et al.* Temporal, Spatial Characteristics and Uncertainty of Biogenic VOC Emissions in the Pearl River Delta Region, China [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(16): 1960–1969.
- [24] WEI W, WANG S X, HAO J M, *et al.* Projection of Anthropogenic Volatile Organic Compounds (VOCs) Emissions in China for the Period 2010–2020 [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(38): 6863–6871.
- [25] KANSAL A. Sources and Reactivity of NMHCs and VOCs in the Atmosphere: A Review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 17–26.
- [26] GUENTHER A, ZIMMERMAN P, KLINGER L, *et al.* Estimates of Regional Natural Volatile Organic Compound Fluxes From Enclosure and Ambient Measurements [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1996, 101(D1): 1345–1359.
- [27] GUENTHER A, GERON C, PIERCE T, *et al.* Natural Emissions of Non-Methane Volatile Organic Compounds; Carbon Monoxide, and Oxides of Nitrogen From North America [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12/13/14): 2205–2230.
- [28] LI L Y, CHEN Y, XIE S D. Spatio-Temporal Variation of Biogenic Volatile Organic Compounds Emissions in China [J]. Environmental Pollution, 2013, 182: 157–168.
- [29] KIM H J, TAKATA K, TANAKA K, *et al.* Regional Climatic Effects According to Different Estimations of Biogenic Volatile Organic Compounds During the Asian Summer Monsoon [J]. Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences, 2014, 50(4): 423–435.
- [30] LEE K H, KIM H C, HU C G. A Study on the Estimation of BVOCs Emission in Jeju Island (2): Emission Characteristic and Situation [J]. Journal of Environmental Science International, 2015, 24(2): 207–219.
- [31] KIM J C, KIM K J, KIM D S, *et al.* Seasonal Variations of Monoterpene Emissions From Coniferous Trees of Different Ages in Korea [J]. Chemosphere, 2005, 59(11): 1685–1696.
- [32] PEÑUELAS J, LLUSIÀ J. Plant VOC Emissions; Making Use of the Unavoidable [J]. Trends in Ecology & Evolution, 2004, 19(8): 402–404.
- [33] PINTO D M, BLANDE J D, NYKÄNEN R, *et al.* Ozone Degrades Common Herbivore-Induced Plant Volatiles; Does This Affect Herbivore Prey Location by Predators and Parasitoids? [J]. Journal of Chemical Ecology, 2007, 33(4): 683–694.
- [34] HOLOPAINEN J K, GERSHENZON J. Multiple Stress Factors and the Emission of Plant VOCs [J]. Trends in Plant Science, 2010, 15(3): 176–184.
- [35] TERMONIA A, TERMONIA M. Characterisation and On-Site Monitoring of Odorous Organic Compounds in the Environment of a Landfill Site [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1999, 73(1): 43–57.
- [36] MILLS W B, LEW C S, LOH J Y. Predictions of Potential Human Health and Ecological Risks From Power Plant Discharges of Total-residual Chlorine and Chloro Form Into Rivers [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(14): 2162–2171.
- [37] JAARS K, BEUKES J P, VAN ZYL P G, *et al.* Ambient Aromatic Hydrocarbon Measurements at Welgegund, South Africa [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14(13): 7075–7089.
- [38] WEI W, CHENG S Y, LI G H, *et al.* Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted From a Petroleum Refinery in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2014, 89: 358–366.
- [39] FAUSER P, IIIERUP J B. Danish Emission Inventory for Solvents Used in Industries and Households [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(34): 7947–7953.
- [40] YUAN B, SHAO M, LU S H, *et al.* Source Profiles of Volatile Organic Compounds Associated With Solvent Use in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(15): 1919–1926.
- [41] LOBERT J M, KEENE W C, LOGAN J A, *et al.* Global Chlorine Emissions from Biomass Burning: Reactive Chlorine Emissions Inventory [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1999, 104(D7): 8373–8389.
- [42] SHARMA S, GOEL A, GUPTA D, *et al.* Emission Inventory of Non-Methane Volatile Organic Compounds From Anthropogenic Sources in India [J]. Atmospheric Environment, 2015, 102: 209–219.
- [43] ZHANG Y S, SHAO M, LIN Y, *et al.* Emission Inventory of Carbonaceous Pollutants From Biomass Burning in the Pearl River Delta Region, China [J]. Atmospheric Environment, 2013, 76: 189–199.
- [44] WANG H L, LOU S R, HUANG C, *et al.* Source Profiles of Volatile Organic Compounds From Biomass Burning in Yangtze River Delta, China [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2014, 14: 818–828.
- [45] 陆思华, 白郁华, 张光山, 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. [LU Si-hua, BAI Yu-hua, ZHANG Guang-shan, *et al.* Source Apportionment of Anthropogenic Emissions of Volatile Organic Compounds [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(5): 757–763.]
- [46] ZHANG Q, YUAN B, SHAO M Z, *et al.* Variations of Ground-Level O₃ and Its Precursors in Beijing in Summertime Between 2005 and 2011 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14(12): 6089–6101.
- [47] WANG M, SHAO M, CHEN W, *et al.* Trends of Non-Methane Hydrocarbons (NMHC) Emissions in Beijing during 2002–2013 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, 15: 1489–1502.
- [48] LIU Y, SHAO M, FU L L, *et al.* Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) Measured in China; Part I [J]. Atmospheric

- Environment, 2008, 42(25): 6247-6260.
- [49] 唐孝炎. 大气环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. [TANG Xiao-yan. Atmospheric Environmental Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 1990.]
- [50] JENKIN M E, SAUNDERS S M, WAGNER V, *et al.* Protocol for the Development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): Tropospheric Degradation of Aromatic Volatile Organic Compounds [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2003, 3(1): 181-193.
- [51] LEWIS A C, HOPKINS J R, CARPENTER L J, *et al.* Sources and Sinks of Acetone, Methanol, and Acetaldehyde in North Atlantic Marine Air [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2005, 5(7): 1963-1974.
- [52] FORNARO A, GUTZ I G R. Wet Deposition and Related Atmospheric Chemistry in the Sao Paulo Metropolis, Brazil: Part 2: Contribution of Formic and Acetic Acids [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(1): 117-128.
- [53] DOSKEY P V, KOTAMARTHI V R, FUKUI Y, *et al.* Air-Surface Exchange of Peroxyacetyl Nitrate at a Grassland Site [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2004, 109(D10): D10310.
- [54] KARL T, HARLEY P, EMMONS L, *et al.* Efficient Atmospheric Cleansing of Oxidized Organic Trace Gases by Vegetation [J]. Science, 2010, 330(6005): 816-819.
- [55] COUSINS I T, MACKAY D. Gas-Particle Partitioning of Organic Compounds and Its Interpretation Using Relative Solubilities [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(4): 643-647.
- [56] CLAEYS M, WANG W, ION A C, *et al.* Formation of Secondary Organic Aerosols From Isoprene and Its Gas-Phase Oxidation Products Through Reaction With Hydrogen Peroxide [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(25): 4093-4098.
- [57] KUHN U, ROTTENBERGER S, BIESENTHAL T, *et al.* Exchange of Short-Chain Monocarboxylic Acids by Vegetation at A Remote Tropical Forest Site in Amazonia [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2002, 107(D20): 8069.
- [58] HUTTE R S, WILLIAMS E J, STAEHELIN J, *et al.* Chromatographic Analysis of Organic Compounds in the Atmosphere [J]. Journal of Chromatography A, 1984, 302: 173-179.
- [59] JANG C H, KIM Y H, KIM K H. Effective Carbon Number (ECN)-Based Evaluation of GC-FID Sensitivity and Split Ratio in the Analysis of Gaseous VOC: Comparison Between SPME and Direct Injection Method [J]. Journal of Odor and Indoor Environment, 2013, 12(1): 17-26.
- [60] ZHANG Y L, WANG X M, SIMPSON I J, *et al.* Ambient CFCs and HCFC-22 Observed Concurrently at 84 Sites in the Pearl River Delta Region During the 2008-2009 Grid Studies [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2014, 119(12): 7699-7717.
- [61] LIU K K, QUAN J N, MU Y J, *et al.* Aircraft Measurements of BTEX Compounds Around Beijing City [J]. Atmospheric Environment, 2013, 73: 11-15.
- [62] LIU Y, SHAO M, ZHANG J, *et al.* Distributions and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Beijing City, China [J]. Journal of Environmental Science and Health: Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2005, 40(10): 1843-1860.
- [63] RAS M R, BORRULL F, MARCÉ R M. Sampling and Preconcentration Techniques for Determination of Volatile Organic Compounds in Air Samples [J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2009, 28(3): 347-361.
- [64] WANG B, SHAO M, LU S H, *et al.* Variation of Ambient Non-Methane Hydrocarbons in Beijing City in Summer 2008 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(13): 5565-5597.
- [65] ALLWOODA J M, GOODACREA R. An Introduction to Liquid Chromatography-Mass Spectrometry Instrumentation Applied in Plant Metabolomic Analyses [J]. Phytochemical Analysis, 2010, 21(1): 33-47.
- [66] PHILLIPS J B, BEENS J. Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: A Hyphenated Method With Strong Coupling Between the Two Dimensions [J]. Journal of Chromatography A, 1999, 856(1/2): 331-347.
- [67] KALLIO M, HYÖTYLÄINEN T. Quantitative Aspects of Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1148(2): 228-235.
- [68] MALEKNIA S D, BELL T L, ADAMS M A. PTR-MS Analysis of Reference and Plant-Emitted Volatile Organic Compounds [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2007, 262(3): 203-210.
- [69] HIROSHI T, NOBUYUKI A, SATOSHI I, *et al.* Development of a PTR-TOFMS Instrument for Real-Time Measurements of Volatile Organic Compounds in Air [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2007, 263(1): 1-11.
- [70] LACKNER M. Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TD-LAS) in the Process Industries: A Review [J]. Reviews in Chemical Engineering, 2007, 23(2): 65-147.
- [71] KETOLA R A, KIURU J T, TARKIAINEN V, *et al.* Detection of Volatile Organic Compounds by Temperature-Programmed Desorption Combined With Mass Spectrometry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy [J]. Analytical Chimica Acta, 2006, 562(2): 245-251.
- [72] CERCELARU C, IONEL I, VETRES I. Air Pollution Analysis Established by a DOAS System [J]. Journal of Environmental Protection and Ecology, 2014, 15(2): 395-404.
- [73] PARK C, SCHADE G W, BOEDEKER I. Flux Measurements of Volatile Organic Compounds by the Relaxed Eddy Accumulation Method Combined With a GC-FID System in Urban Houston, Texas [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(21/22): 2605-2614.
- [74] WANG M, ZENG L M, LU S H, *et al.* Development and Validation of A Cryogen-Free Automatic Gas Chromatograph System (GC-MS/FID) for Online Measurements of Volatile Organic Compounds [J]. Analytical Methods, 2014, 6(23): 9424-9434.
- [75] CAVALCANTE R M, DE-ANDRADE M V F, MARINS R V, *et al.* Development of a Headspace-Gas Chromatography (HS-GC-PID-FID) Method for the Determination of VOCs in Environmental Aqueous Matrices: Optimization, Verification and Elimination of Matrix Effect and VOC Distribution on the Fortaleza Coast, Brazil [J]. Microchemical Journal, 2010, 96(2): 337-343.
- [76] LI J, WU R R, LI Y Q, *et al.* Effects of Rigorous Emission Controls

- on Reducing Ambient Volatile Organic Compounds in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 557/558: 531-541.
- [77] WU R R, LI J, HAO Y F, *et al.* Evolution Process and Sources of Ambient Volatile Organic Compounds During a Severe Haze Event in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 560/561: 62-72.
- [78] 翟增秀, 邹克华, 李伟芳, 等. 天津中心城区环境空气挥发性有机物污染特征分析 [J]. *环境科学*, 2013, 34(12): 4513-4518. [ZHAI Zeng-xiu, ZOU Ke-hua, LI Wei-fang, *et al.* Pollution Characterization of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Tianjin Downtown [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(12): 4513-4518.]
- [79] HAN M, LU X Q, ZHAO C S, *et al.* Characterization and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Urban and Suburban Tianjin, China [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2015, 32(3): 439-444.
- [80] 宁晓宇, 刘博, 王亘. 天津市某重点居住区 VOCs 污染现状浅析 [J]. *科技导报*, 2011, 29(29): 56-60. [NING Xiao-yu, LIU Bo, WANG Gen. Volatile Organic Compounds Pollution in a Key Residential Area of Tianjin [J]. *Science & Technology Review*, 2011, 29(29): 56-60.]
- [81] SHI J W, DENG H, BAI Z P, *et al.* Emission and Profile Characteristic of Volatile Organic Compounds Emitted From Coke Production, Iron Smelt, Heating Station and Power Plant in Liaoning Province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 515/516: 101-108.
- [82] 孙云杰, 陆建刚, 赵欣, 等. 南京市典型交通区与背景区春季大气中 VOCs 的污染水平与日变化趋势 [J]. *生态与农村环境学报*, 2015, 31(2): 151-157. [SUN Yun-jie, LU Jian-gang, ZHAO Xin, *et al.* Atmospheric VOCs Pollution Level and Its Diurnal Variation in Typical Urban Traffic Area and Background Area of Nanjing of China in Spring [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2015, 31(2): 151-157.]
- [83] 杨笑笑, 汤莉莉, 胡丙鑫, 等. 南京城区夏季大气 VOCs 的来源及对 SOA 的生成研究: 以亚青和青奥期间为例 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(10): 2896-2902. [YANG Xiao-xiao, TANG Li-li, HU Bing-xin, *et al.* Sources Apportionment of Volatile Organic Compounds VOCs in Summertime Nanjing and Their Potential Contribution to Secondary Organic Aerosols (SOA) [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(10): 2896-2902.]
- [84] 安俊琳, 朱彬, 王红磊, 等. 南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2014, 35(12): 4454-4464. [AN Jun-lin, ZHU Bin, WANG Hong-lei, *et al.* Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Northern Suburb of Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12): 4454-4464.]
- [85] 张露露, 蒋卫兵, 张元勋, 等. 上海市青浦区大气挥发性有机化合物的特征 [J]. *中国环境科学*, 2015, 35(12): 3550-3561. [ZHANG Lu-lu, JIANG Wei-bing, ZHANG Yuan-xun, *et al.* The Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in Qingpu Shanghai, China [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(12): 3550-3561.]
- [86] 罗达通, 高健, 王淑兰, 等. 上海秋季大气挥发性有机物特征及污染物来源分析 [J]. *中国环境科学*, 2015, 35(4): 987-994. [LUO Da-tong, GAO Jian, WANG Shu-lan, *et al.* Characteristics of Volatile Organic Compounds and Relative Pollutants Observed in Autumn Shanghai [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(4): 987-994.]
- [87] 王红丽. 上海市光化学污染期间挥发性有机物的组成特征及其对臭氧生成的影响研究 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(6): 1603-1611. [WANG Hong-li. Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) and the Impact on Ozone Formation During the Photochemical Smog Episode in Shanghai, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(6): 1603-1611.]
- [88] ZOU Y, DENG X J, ZHU D, *et al.* Characteristics of 1 Year of Observational Data of VOCs, NOx and O₃ at a Suburban Site in Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15: 6625-6636.
- [89] 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. [ZOU Yu, DENG Xue-jiao, WANG Bo-guang, *et al.* Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds in Panyu Composition Station [J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(5): 808-813.]
- [90] LYU X P, CHEN N, GUO H, *et al.* Ambient Volatile Organic Compounds and Their Effect on Ozone Production in Wuhan, Central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 541: 200-209.
- [91] 祁心, 郝庆菊, 吉东生, 等. 重庆市北碚城区大气中 VOCs 组成特征研究 [J]. *环境科学*, 2014, 35(9): 3293-3301. [QI Xin, HAO Qing-ju, JI Dong-sheng, *et al.* Composition Characteristics of Atmospheric Volatile Organic Compounds in the Urban Area of Beibei District, Chongqing [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(9): 3293-3301.]
- [92] 翟崇治, 刘芮伶, 余家燕, 等. 重庆城区大气 VOCs 的浓度变化特征与臭氧生成潜势 [J]. *环境影响评价*, 2013, 35(6): 45-49, 53. [ZHAI Chong-zhi, LIU Rui-ling, YU Jia-yan, *et al.* Concentration Variation Characteristics and Ozone Generation Potential of Atmospheric VOCs in Chongqing Urban Area [J]. *Environmental Impact Assessment*, 2013, 35(6): 45-49, 53.]

作者简介: 韩彩云(1992—), 女, 山西太原人, 硕士生, 主要研究方向为大气中挥发性有机物。E-mail: 541143494@qq.com

(责任编辑: 许素)