DOI:10.19789/j.1004-9398.2018.03.009

大气中挥发性含氧有机物研究进展

陈 曦 李杏茹
(首都师范大学化学系,北京 100048)

摘 要

大气中的挥发性含氧有机物(oxygenated volatile organic compounds, OVOCs)主要由醛、酮、醇、酸、醚、酯及极其活泼的烯醛、烯酮等化合物组成. 挥发性含氧有机物对大气化学的研究起着十分重要的作用: 一方面OVOCs拥有较高的反应活性可直接参与大气光化学反应过程,进而形成臭氧等强氧化性的污染物. 另一方面OVOCs对二次有机气溶胶的形成(secondary organic aerosol,SOA)影响显著, 是SOA生成的重要前体物. 研究表明,OVOCs不仅在大气光化学反应中起到重要作用,而且会对人体造成一定危害,具有致癌、致畸、致突变等危害,因此受到国内外学者的广泛关注. OVOCs的来源广泛,其中主要包括自然源、人为源以及大气光化学反应的二次转化过程. 其在大气中的浓度变化范围大,反应活性高,且许多挥发性含氧有机物寿命短、含量低. 这些特点使得对其采样及测量方法有着非常严格的要求: 检测方法应有较高的灵敏度,且能实现痕量水平的分析; 采样及分析过程需避免目标物的降解或转化. 挥发性含氧有机物的分析方法包括离线分析法与在线连续分析法,其中离线分析法包括化学衍生法、气相色谱法(GC)、高效液相色谱法(HPLC)等方法,在线连续分析法包括在线气相色谱技术、质子转移质谱(PTR-MS)等方法,其中2,4-二硝基苯肼(DNPH)-高效液相色谱(HPLC)法应用最广.

关键词: 挥发性含氧有机物(OVOCs),危害,来源,浓度变化,反应活性,分析方法.
中图分类号: X131.1

1 OVOCs定义及研究意义

1.1 OVOCs定义

大气中的挥发性含氧有机物(oxygenated volatile organic compounds, OVOCs)是挥发性有机化合物中重要的一类,主要由醛酮类化合物、醇类化合物、醚类化合物、低分子有机酸、有机酯以及极其活泼的烯醛、烯酮等化合物组成.

1.2 OVOCs的研究意义

1.2.1 OVOCs的大气化学作用

挥发性含氧有机物对研究大气化学起着非常重要的作用: 一方面OVOCs拥有较高的反应活性可直接参与大气光化学反应过程,进而形成臭氧等强氧化性污染物. 另一方面OVOCs对二次有机气溶胶(secondary organic aerosol,SOA)形成影响显著, 是SOA生成的重要前体物[1-2].

OVOCs是大气中非甲烷碳氢化合物(NMHCs)通过光化学反应而形成的氧化产物,并且可以通过光解与OH·、NO_3·、烷氧基(RO·)等自由基以及臭氧等氧化物发生化学反应形成相应的活性自由基,是对流层大气氧化能力的重要贡献者. 一些低碳数的羰基化合物(如甲醛、乙醛、丙酮等)及醇类化合物也可通过自身光解或与OH·、NO_3·自由基反应,生成HO_x、RO_x等多种活性自由基,与碳氢化合物和OH、O(1D)、Cl等发生氧化反应所产生的自由基产量相当,在一定条件下甚至会超过碳氢化合物的氧化作用[3]. 2003年对墨西哥城大气氧化性的研究项目(MCMA)通过对RO_x自由基观测和模拟的结果也表明,甲醛、乙醛和丙酮对RO_x的贡献分别达19.4%,0.8%,和0.8%[4]. 通过对对流层上层大气HO_x来源的研究表明,丙酮光解对HO_x自由基生成的贡献可以占到其它各类来源的20%~40%[5]. 而且上述活性自由基,可使NO转化为NO_2,NO_2再光解产生NO及氧原子进而产生臭氧分子、过氧乙酰硝酸酯(PANs)等. 另外一些二次氧化产物可通过均相成核或凝结到已经存在的一次颗粒物上,从而形

收稿日期: 2017-09-12

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

成二次有机气溶胶. 因此,对大气中 OVOCs 进行测量研究,对了解大气光化学过程以及臭氧、SOA 等二次污染物的形成和消除具有重要的指导意义.

1.2.2 OVOCs 的危害

OVOCs 不仅是一次污染物,而且还是二次污染物以及光化学烟雾的主要成分,因此成为大气主要污染物之一. OVOCs 还是大气中自由基、臭氧和 PANs 的重要前体物[6],可以影响臭氧的生成. 而臭氧和 PANs 不仅对人类的健康而且对植物的生长都会带来严重的危害,因此对 OVOCs 的研究显得更加重要. 其次,OVOCs 的氧化也会对环境产生一定的影响,例如:甲醛和乙醛会氧化形成甲酸和乙酸,使得空气中的酸性增强,进而加剧酸雨的形成[7-9]. 另外 OVOCs 对人体的危害也很大,大多数 OVOCs 具有强烈的刺激性,能够通过刺激眼睛、皮肤以及上呼吸道等而令人产生不适感,并且还可能会引发哮喘. 不仅如此,绝大多数的 OVOCs 还具有致癌、致畸、致突变作用[10],对人体产生极大的危害. 例如甲醛被世界卫生组织(world health organization,WHO)确定为致癌和致畸形物质,长期接触甲醛会刺激眼睛、皮肤和上呼吸道并引起恶心、头疼、皮疹等症状[11-12],在严重的情况下,甚至可以导致昏迷或死亡. 乙醛、巴豆醛等被证实对动物有致癌性[13]. 酮类对眼睛、鼻黏膜以及神经末梢具有刺激作用[14],如果长时间处于含有高浓度的酮类化合物的环境之中,会导致昏迷、眩晕和身体不协调等症状. 正是由于 OVOCs 的这些危害,使得它受到人们的广泛关注,具有重要的研究意义.

2 OVOCs 来源

大气中挥发性含氧有机物来源较为复杂,主要有自然源、人为源以及大气光化学反应的二次转化过程.

自然源主要包括生物源、森林火灾、火山爆发等,这其中又以生物源为主. 生物源可分为生物的间接排放与直接排放. 间接排放主要包括植物表皮角质层蜡和生物脂肪酸的臭氧分解[15];直接排放则包括动物排泄以及植物的直接排放. 研究表明,植物可以释放大量 OVOCs 且不同的植物所释放的 OVOCs 种类各有不同[16-17]. 其中丙酮是植物所排放的低碳类 OVOCs 中最主要的一种组分(可达 80%). 此外,甲醛、乙醛和丁酮的部分来源也源自于植物的直接排放.

OVOCs 的人为来源包括机动车尾气、生物质燃烧、工业排放以及室内装修等. 近年来随着人们生活水平的提高,机动车几乎普及到每一个家庭,特别是对于一些大中型城市来说机动车数量的急剧增加使得机动车尾气成为大气中 OVOCs 的一个重要来源. 机动车尾气中含有较高浓度的醛酮类化合物,其中以甲醛浓度最高,乙醛、丙酮、苯甲醛等次之[18]. 生物质燃烧也是 OVOCs 的主要来源之一. 研究表明,一些低碳的醛酮类化合物如甲醛、乙醛、丙酮等是生物质燃烧过程中排放最为丰富的物质[19]. 另外,工业排放的废气、涂料的挥发、室内的装修材料(如家具、清漆材料等)也对 OVOCs 的排放有一定的贡献.

大气光化学反应的二次转化过程同样也是 OVOCs 的一个重要来源. 植物释放的碳氢化合物(如异戊二烯(Isoprene)、萜类化合物等)以及大气中的有机污染物可以直接与大气中的臭氧、OH 自由基等氧化剂反应生成 OVOCs[20-21],其中,以大气有机污染物的二次转化过程为主.

3 OVOCs 浓度变化特征

大气中挥发性含氧有机物的浓度水平以及时空变化特征是其研究工作中的一个重要内容. 由于 OVOCs 的浓度受到一次排放、二次反应生成以及气象条件等多种因素的影响,导致不同地区 OVOCs 的浓度不同,并且具有一定的日变化特征和季节变化特征.

一般来说,大气中含量最高的 OVOCs 分别为甲醛、乙醛和丙酮. 但不同国家(地区)、不同观测地点之间 OVOCs 浓度水平也存在很大的差异(见表 1—表 3). 在台湾地区甲醛浓度最高,乙醛、丙醛次之[22];广州地区丙酮含量最高,乙醛、甲醛次之[23];而北京、上海、西安、香港、法国奥兰多以及日本等地均是甲醛含量最高,乙醛、丙酮次之[24-28]. 另外城市地区 OVOCs 的浓度最高,而乡村和背景地区浓度相对较低. 我国大气中 OVOCs 总体浓度水平与变化特征与世界其他国家及城市基本一致,但北京、上海、广州等快速发展城市的 OVOCs 浓度水平略高于香港、日本、奥兰多等地区. 由于近些年环境治理措施的大力实施,北京等城市大气中 OVOCs 的浓度呈现出逐年降低的趋势. 因此对北京、上海、广州等发展迅速人口密集的大型城市地区大气中挥发性含氧有机物的深入研究尤为重要.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　世界不同地区挥发性含氧有机物浓度水平(Ⅰ)

	北京[24] a				广州[23] b							西安[26] a	成都[25] a	
	2013 年 6 月 21 日 – 30 日		2014 年 1 月 4 – 13、16 日 2 月 21 日 – 3 月 1 日		2005 年 4 月 23 日 – 26 日(春)		2005 年 6 月 21 日 – 24 日(夏)		2005 年 11 月 17 日 – 19 日 (秋)	2005 年 1 月 14 日 – 17 日(冬)		2009 年 6 月 2010 年 1 月	2010 年 8 月 (夏)	2011 年 1 月 (冬)
	雾霾	非雾霾	雾霾	非雾霾	荔湾	巫山	荔湾	巫山		荔湾	巫山			
甲醛(FA)	10. 33 ±4. 50	12. 17 ±6. 22	7. 65 ±3. 84	3. 49 ±2. 71	5. 87	3. 53	13. 70	11. 10	4. 78	9. 87	4. 01	5. 46 ±2. 29	11. 4 ±3. 80	3. 62 ±0. 86
乙醛(AA)	4. 27 ±2. 30	5. 11 ±2. 90	5. 89 ±2. 34	2. 36 ±1. 82	7. 26	6. 23	10. 60	17. 40	7. 09	10. 30	3. 82	4. 38 ±3. 63	3. 09 ±1. 05	2. 29 ±0. 69
丙酮(AC)	5. 89 ±2. 03	5. 46 ±1. 37	5. 83 ±2. 13	2. 69 ±1. 98	11. 80	12. 10	17. 10	16. 00	8. 48	20. 70	13. 70	3. 32 ±1. 91		
丙醛(PA)	0. 38 ±0. 20	0. 36 ±0. 21	0. 92 ±0. 40	0. 46 ±0. 39	1. 40	0. 99	1. 87	2. 05	0. 90	1. 69	0. 75	0. 36 ±0. 35	0. 47 ±0. 18	0. 29 ±0. 07
丁醛(BA)	0. 17 ±0. 16	0. 18 ±0. 08	0. 34 ±0. 19	0. 22 ±0. 23	2. 31	3. 43	12. 10	9. 01	5. 52	12. 75	2. 65	0. 14 ±0. 12	0. 26 ±0. 09	0. 07 ±0. 02
异丁烯醛 (MAC)	0. 34 ±0. 21	0. 43 ±0. 18	0. 44 ±0. 35	0. 17 ±0. 18										
苯甲醛(BZA)	0. 44 ±0. 57	0. 24 ±0. 15	0. 29 ±0. 14	0. 15 ±0. 11	1. 37	1. 04	1. 21	1. 61	0. 55	1. 12	0. 40	0. 15 ±0. 12	0. 26 ±0. 09	0. 14 ±0. 05
乙二醛(GL)	0. 22 ±0. 13	0. 32 ±0. 13	0. 22 ±0. 13	0. 13 ±0. 10								0. 13 ±0. 09		
甲基乙二醛 (MG)	1. 49 ±0. 90	1. 79 ±0. 77	0. 56 ±0. 28	0. 24 ±0. 17								0. 21 ±0. 13		
戊醛(VA)					2. 13	1. 69	3. 29	3. 57	2. 34	3. 53	0. 84	0. 06 ±0. 05	0. 09 ±0. 04	0. 06 ±0. 01
异戊醛(isoVA)					0. 18	0. 04			0. 09		0. 09	0. 40 ±0. 28	0. 36 ±0. 12	0. 33 ±0. 19
邻甲基 苯甲醛 (o-tol)					1. 23	0. 41	0. 50	1. 33	1. 49	0. 78	0. 15			
间甲基 苯甲醛 (m-tol)												0. 04 ±0. 03	0. 03 ±0. 02	0. 01 ±0. 01
对甲基 苯甲醛 (p-tol)					0. 08	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00		0. 01	0. 05 ±0. 02	0. 01 ±0. 01	
己醛 (HA)					0. 36	0. 11	0. 04	0. 20	0. 54		0. 12	0. 15 ±0. 08	0. 26 ±0. 10	0. 12 ±0. 03
2,5 – 二甲基苯甲 醛(2,5-DB)					0. 52	0. 80	2. 01	2. 55	0. 36	1. 57	0. 20	0. 12 ±0. 15	0. 04 ±0. 01	0. 02 ±0. 01

注: a 单位为 ppbv; b 单位为 μg/m^3

大气中挥发性含氧有机物的浓度除了受到人为源和生物源等一次排放的影响外,还与二次反应生成、二次反应消耗以及温度、相对湿度、光照强度等气象条件有关. 因此,大气中 OVOCs 的浓度具有一定的日变化和季节变化特征.

夏季,在早高峰期间由于汽车尾气会排放出大量的 NMHCs 及 OVOCs,随着光照强度的增加,大气光化学反应活性增强,另外夏季相对湿度较高有利于 HONO 反应,充当了城市地区光化学反应重要的前体物[28],因此产生的 OVOCs 不断累积,在中午或午后达到峰值; 之后由于光反应的减弱和排放量的减少,OVOCs 浓度开始缓慢下降,在夜晚的浓度

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 2 世界不同地区挥发性含氧有机物浓度水平(Ⅱ)

	上海[25] a		武汉[25] a		拉萨[25] a		香港[27] b			台湾[23] b	
	2010 年 8 月(夏)	2011 年 1 月(冬)	2010 年 8 月(夏)	2011 年 1 月(冬)	2010 年 8 月(夏)	2011 年 1 月(冬)	2011 年 8 月、11 月 2012 年 2 月、5 月			2006 年 5 月、8 月、10 月、12 月	
							旺角	荃湾	香港科技大学	楠梓区	小港区
甲醛(FA)	4.69 ±2.33	1.99 ±0.70	7.43 ±4.14	4.57 ±1.16	1.72 ±0.18	1.55 ±1.09	6.47 ±1.89	5.74 ±3.53	2.40 ±1.40	18.33 ±7.20	18.74 ±8.14
乙醛(AA)	1.72 ±0.94	1.30 ±0.67	3.82 ±2.19	4.19 ±0.91	0.87 ±0.18	1.19 ±0.99	2.64 ±0.96	1.80 ±0.70	1.11 ±0.66	14.90 ±3.91	15.71 ±4.32
丙酮(AC)										1.23 ±0.20	1.14 ±0.13
丙醛(PA)	0.21 ±0.11	0.16 ±0.06	0.45 ±0.24	0.48 ±0.12	0.15 ±0.16	0.16 ±0.13	0.45 ±0.19	0.44 ±0.21	0.25 ±0.23	2.62 ±1.57	5.39 ±4.60
丁醛(BA)	0.17 ±0.08	0.05 ±0.01	0.35 ±0.23	0.12 ±0.03	0.07 ±0.01	0.05 ±0.03	0.32 ±0.14	0.28 ±0.12	0.21 ±0.21	1.89 ±0.24	3.46 ±1.69
异丁烯醛(MAC)											
苯甲醛(BZA)	0.18 ±0.08	0.07 ±0.04	0.69 ±0.56	0.19 ±0.06	0.05 ±0.01	0.05 ±0.04	0.40 ±0.34	0.35 ±0.19	0.23 ±0.22	1.55 ±0.64	2.16 ±0.91
乙二醛(GL)											
甲基乙二醛(MG)											
戊醛(VA)	0.04 ±0.02	0.03 ±0.01	0.15 ±0.09	0.10 ±0.04	0.03 ±0.01	0.03 ±0.02	0.18 ±0.09	0.26 ±0.20	0.07 ±0.12	1.08 ±0.15	1.11 ±0.04
异戊醛(isoVA)	0.11 ±0.07	0.12 ±0.06	0.17 ±0.11	0.26 ±0.12	0.04 ±0.01	0.06 ±0.05	0.55 ±0.35	0.52 ±0.33	0.29 ±0.32	1.36 ±0.01	1.36 ±0.02
邻甲基苯甲醛(o-tol)	0.01 ±0.00						0.06 ±0.03	0.06 ±0.08	0.03 ±0.00	1.55 ±0.36	1.27 ±0.15
间甲基苯甲醛(m-tol)	0.02 ±0.01	0.02 ±0.01	0.03 ±0.02	0.02 ±0.01		0.01 ±0.01	0.13 ±0.09	0.08 ±0.08	0.05 ±0.02	2.34 ±1.72	3.66 ±3.23
对甲基苯甲醛(p-tol)	0.01 ±0.00	0.01 ±0.00	0.01 ±0.01	0.01 ±0.00		0.01 ±0.01		0.27 ±0.18	0.20 ±0.02	2.17 ±1.40	1.96 ±0.73
己醛(HA)	0.12 ±0.05	0.08 ±0.03	0.41 ±0.21	0.26 ±0.10	0.05 ±0.01	0.04 ±0.03	0.37 ±0.22	0.47 ±0.46	0.18 ±0.42	1.19 ±0.10	1.19 ±0.11
2,5-二甲基苯甲醛(2,5-DB)	0.02 ±0.01	0.01 ±0.00	0.03 ±0.02	0.02 ±0.01	0.01 ±0.01	0.01 ±0.01	0.51 ±0.74	0.59 ±0.13			

注: a 单位为 ppbv; b 单位为 $\mu g/m^3$

较低. 而冬季由于光化学反应的减弱,OVOCs 主要受汽车尾气及燃煤等人为源影响,因此在夜间浓度最高. 同时,气象因素也是影响 OVOCs 日变化的一个重要因素. 研究表明,正常天气下大气中甲醛和乙醛的浓度在正午或午后达到峰值,但在灰霾天气条件下甲醛和乙醛浓度峰值则出现在夜晚; 且灰霾天气 OVOCs 的浓度比正常天气条件下高 1 ~ 4 倍,说明气象条件也会影响 OVOCs 浓度的日变化特征[29]. 对比北京地区夏季雾霾天、夏季非雾霾天、冬季雾霾天、冬季非雾霾天四种典型天气的 OVOCs 的浓度水平,夏季雾霾天 OVOCs 浓度略小于夏季非雾霾天,而在冬季由于 OVOCs 受大气边界层影响较大,雾霾天 OVOCs 浓度 2 倍于非雾霾天[24].

同时,OVOCs 也拥有明显的季节变化特征,通常为夏季 OVOCs 浓度最高冬季 OVOCs 浓度最低. 这主要是由于光化学反应的影响. 在光化学反应较弱的冬季, OVOCs 与 O_3、CO、苯、甲苯等污染物的浓度变化相似,且其浓度水平与交通流量有较好的相关性, 表明冬季 OVOCs 主要来源于机动车尾气、化石燃料燃烧等人为排放源,因此丙醛和丁醛等燃煤源来源的挥发性含氧有机物在冬季浓度较高; 而夏季的光照强度以及气温均明显高于冬季,大气中 NMHCs 发生光化学反应生成 OVOCs 的比重显著增加,其贡献率占到 80% ~ 90%,而冬季光化学反应的贡献率仅为 33% ~ 35%[30-31].

4 OVOCs 的化学反应活性

OVOCs 拥有较高的反应活性可直接参与大

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 3　世界不同地区挥发性含氧有机物浓度水平(Ⅲ)

	洛杉矶 美国[31] a	白面山 美国[32] a	坎佩切 墨西哥[33] a	贝鲁特 黎巴嫩[34] a	奥兰多,法国[28] a				静冈市 日本[35] a
	1993 年 9 月	1994 年 6 月	2004 年 2 – 10 月	2003 年 7 – 12 月	2011 年 4 月 19 日 – 29 日 (春)	2011 年 6 月 28 日 – 7 月 1 日(夏)	2010 年 10 月 5 日 – 8 日 (秋)	2011 年 1 月 17 日 – 21 日 (冬)	2000 年 8 月
甲醛(FA)	5.30 ± 2.40	1.46	5.85	4.6	2.16 ± 0.59	3.08 ± 2.21	2.28 ± 0.82	1.46 ± 0.40	1.86
乙醛(AA)	4.00 ± 2.30	0.64	4.29	1.9	1.02 ± 0.28	1.04 ± 0.50	0.66 ± 0.29	0.67 ± 0.20	1.54
丙酮(AC)	1.60 ± 1.50	1.81	3.48	3.9	2.08 ± 0.72	2.00 ± 1.12	2.23 ± 1.08	1.06 ± 0.34	0.18
丙醛(PA)	0.79 ± 0.54		1.33	0.9	0.29 ± 0.15	0.21 ± 0.10	0.13 ± 0.08	0.17 ± 0.05	
丁醛(BA)	0.71 ± 0.32		1.06						
异丁烯醛(MAC)						0.10 ± 0.15	0.18 ± 0.10		
苯甲醛(BZA)	0.22 ± 0.11				0.23 ± 0.12				
乙二醛(GL)									
甲基乙二醛(MG)									
戊醛(VA)					0.14 ± 0.10	0.10 ± 0.05	0.15 ± 0.13	0.12 ± 0.1	
异戊醛(isoVA)									
邻甲基苯甲醛(o-tol)									
间甲基苯甲醛(m-tol)									
对甲基苯甲醛(p-tol)					0.07 ± 0.05	0.18 ± 0.24	0.08 ± 0.07		
己醛(HA)					0.08 ± 0.05	0.09 ± 0.04	0.11 ± 0.05		
2,5-二甲基苯甲醛(2,5-DB)									

注: a 单位为 ppbv

气光化学反应过程,进而形成臭氧等强氧化性污染物. 因此对 OVOCs 的大气反应活性进行研究,可以更好地了解其化学反应活性大小对对流层臭氧生成的贡献,并且对于大气光化学反应机理以及大气污染控制对策的研究均具有重要的意义.

4.1　等效丙烯浓度

等效丙烯浓度是将所研究 OVOCs 的大气浓度折合为丙烯浓度,以评估各类 OVOCs 化合物对大气活性的贡献[36],其计算方法如下:

$$\text{等效丙烯浓度}_i = [\text{VOC}]_i \frac{k_{\text{OH},i}}{k_{\text{OH},C_3H_6}}$$

$[\text{VOC}]_i$ 是物质 i 的浓度,$k_{\text{OH},i}$ 是物质 i 与 OH 自由基反应的速率常数,$k_{\text{OH,C3H6}}$ 是丙烯与 OH 自由基的反应速率常数.

4.2　OH 自由基消耗速率(L_{OH})

OH 自由基能够与大气中的各种还原性气体发生反应,因此能够决定大气中绝大部分痕量气体的化学寿命[37-38].

在大气中 OVOCs 会与 OH 自由基生成相应的过氧自由基($RO_2\cdot$),该反应是大气中臭氧生成的决速步反应,对臭氧的生成具有重要贡献. 而且大气中一旦有 OH 自由基生成,便会迅速与还原性气体(CO、SO_2 等)发生反应,生成过氧自由基($HO_2\cdot$ 和 $RO_2\cdot$),这些过氧自由基在 NO 的作用下,又可以进一步地循环再生 OH 自由基,并转化为 OVOCs. 夜晚大气边界层降低且 OH 浓度变低,大气中的污染物无法通过扩散或与 OH 反应去除而在近地面累积,因此反应活性增加; 白天,随着混合层高度的不断上升,有利于大气污染物的扩散,同时 OH 浓度升高,污染物去除速率加快,反应活性水平降低. 所以可以利用类似的测量技术对 OH 反应物进行在线测量,计算得到 CO,SO_2,NO_x,CH_4,NMHCs,OVOC 的反应活性.

OH 损耗速率计算 OVOCs 的化学反应活性可以为单个 OVOCs 对大气化学反应的相对贡献提供简单指标. 其计算公式如下:

$$L_{\text{OH}} = \frac{R}{[\text{OH}]} = k_{\text{OH}}[\text{OVOC}]$$

$$L_{\text{OH}} = \sum [\text{OVOC}]_i \times k_{\text{OH},i} = K_{\text{总}} \times [\text{OVOC}]_{\text{总}}$$

$$R = k_{\text{OH}}[\text{OVOC}][\text{OH}]$$

其中 R 为反应速率,$[\text{OVOC}]_i$ 及 $[\text{OVOC}]_{\text{总}}$ 是

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

物质 i 及全部 OVOCs 的浓度，[OH] 是 OH 自由基的浓度，$k_{OH,i}$ 是物质 i 与 OH 自由基反应的速率常数，$K_{总}$ 为总反应的速率常数.

OVOCs 的 OH 自由基消耗速率主要受到大气浓度和反应速率常数等因素的影响，因此，不同物种、不同区域、不同季节 OVOCs 的反应活性有所差异. 例如，在美国田纳西乡村地区植被丰富，来自于植物排放的异戊二烯含量高，其发生氧化反应而产生的甲醛、甲基乙烯基酮(MVK)和甲基丙烯醛(MACR)等羰基化合物的反应活性远高于其它 OVOCs，贡献了当地 OVOCs 总 OH 反应活性的 35%[39]. 在冬季由于温度降低和光照强度的减弱，OVOCs 的二次转化减少，对总 L_{OH} 的贡献也有所下降.

由于目前直接测量技术有限，为获得未知的反应活性，一般会利用盒子模型模拟未测量但在大气化学过程中又较为重要的 OVOCs 浓度，通过模拟反应进程可以帮助对于 OVOCs 与 OH 自由基反应机理的研究，并且减小 OH 反应活性测量值与计算值之间的差异，从而提高 OVOCs 反应活性的准确. 目前常用的模型有区域大气化学机制(RACM)、甲醛模型、主反应机理(MCM)等，但由于目前仍存在一些未知因素，因此，通过模型模拟只能相对的完善 OVOCs 与 OH 自由基的反应而不能完全模拟整个反应过程.

4.3 最大臭氧生成潜势的估算

OH 自由基消耗速率法所计算的化学反应活性只适用于 OVOCs 与 OH 的反应，对于后续的光化学反应过程无法估算，因此，Carter 等提出增量反应性(incremental reactivity，IR)的概念，增量反应活性是指在给定气团的 VOCs 中，加入或去除单位 VOCs 所产生的 O_3 浓度的变化，其计算方法如下:

$$IR = \frac{\Delta [O_3]}{\Delta [VOC]}$$

对于给定的 VOCs 气团，改变 NO_x 的浓度使得 O_3 的浓度发生变化，当 IR 达到最大值，即为理想情况下某 VOCs 物种能生成 O_3 的最大潜力，定义为:最大增量反应活性(maximum incremental reactivity，MIR)[40].

根据某 VOCs 物种的 MIR 值可估算其最大臭氧生成潜势(ozone formation potential，OFP)，计算方法如下:

$$OFP_i = MIR_i \times [VOC]_i$$

OFP_i 表示某 VOC 的最大臭氧生成潜势，MIR_i 为此 VOC 的最大增量反应活性，$[VOC]_i$ 为此 VOC 的浓度.

5 OVOCs 采样及分析方法

5.1 离线分析法

5.1.1 化学衍生化法

化学衍生化法是指通过利用衍生化试剂与目标物中活性羰基的专一性反应，来降低目标物的极性和反应活性，得到化学特性稳定的衍生物来进行后续分析的方法. 在选择相应的衍生化试剂时满足以下要求[41]:(1)与目标物反应形成稳定的衍生物且副产物少;(2)所得衍生物能很好的分离和检测;(3)衍生化试剂采样效率高，与目标物反应速度快，能满足定量分析的要求. 目前常用的衍生化试剂有:2,4-二硝基苯肼(DNPH)、五氟化苯肼(PFPH)等. 目前技术最为成熟运用最为广泛的是 2,4-二硝基苯肼-高效液相色谱(DNPH-HPLC)法，并且此方法被美国环保局(USEPA)推荐为检测大气中 OVOCs 的标准方法(TO-11 A). 但此法也存在一定弊端，首先，化合物的共溢出现象十分严重. 例如:丙烯醛与丙酮、己醛与 2,5-二甲基苯甲醛等难以实现分离，从而干扰化合物的识别和定量. 其次，DNPH 衍生物容易与大气中的臭氧和氮氧化物(NO_x)发生反应，使得 OVOCs 的检测值偏低. 因此在采集样品时应在采样管前加一个碘化钾(KI)过滤管来除去臭氧，消除干扰[41].

相较于高效液相色谱，使用气相色谱(GC)检测 OVOCs 更具优势. 首先，气相色谱柱柱效较高，对于相近组分的分离度更好，可在一定程度上避免共溢出现象，如丙醛和丙烯醛. 如果同时连接质谱(MS)检测器，可使得衍生物的检测限更低，灵敏度更高. 其次，气相色谱进样后所需的平衡时间比液相色谱(梯度法)短，节约了样品分析的时间间隔. 第三，使用液相色谱进行分析会产生大量废液，而气相色谱则没有. 因此，许多学者尝试用 2,4-二硝基苯肼-气相色谱法(DNPH-GC/MS)代替 DNPH-HPLC 法，但是由于 DNPH 衍生物的挥发性低、热稳定性差等原因并没有得到广泛应用[42-43].

五氟苄基羟胺(PFBH)能快速捕捉大气中的 OVOCs 并生成热稳定性高、挥发性强的衍生产物. 因此可作为衍生化试剂结合固相微萃取-热脱附技术(SPME-TD)和 GC/MS 分析检测大气中

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

OVOCs[44]. 但该方法也存在很多不足,如采用 PFBH 为衍生剂,采样流速较低,为降低方法检测限,只能加长采样时间,并且所需的采样管制作复杂,操作起来十分繁琐[45].

总体来说,衍生化方法针对性强,准确度高,重现性好,适用于醛酮类物质的监测,但是不能检测醇类及醚类物质. 其次,化学衍生化法采样时间较长,在时间分辨率上存在缺陷,仍不能完全满足大气化学研究的要求.

5.1.2　罐采样法

不锈钢罐采样法是 USEPA 推荐的标准 OVOCs 采样方法(TO-14 A、TO-15),并且被广泛地应用于 NMHCs 的采样分析. 该方法具有样品采集分析方便,不发生光分解,一次样品可多次分析等优点. 应用不锈钢罐采样法采集 OVOCs 样品是对已有 VOCs 分析方法的拓展,但将该方法应用于 OVOCs 样品的分析也存在一定的问题,例如: OVOCs 反应活性高、水溶性大,在采样罐中的稳定性存在一定问题.

研究表明,虽然即时分析罐采样法所得样品对测量的结果影响不大,但样品存放时间的增长、湿度的减小,样品的浓度会随之下降,对样品测量的准确性产生了一定影响.

5.1.3　低温采样及二维气相色谱法(2D-GC)

低温采样技术是利用液氮、液氧或干冰等冷冻剂对大气中的 OVOCs 进行富集的方法,可有效地降低样品的检测限. 二维气相色谱(2D-GC)法可以通过两根色谱柱及两种不同的检测器同时对目标物进行分析,最早由 Jonsson 和 Berg[46] 用于极性有机物的分析. 二维气相色谱法的基本原理是先用填充柱(高极性固定相填充,最大程度锁住水分)将极性有机物和非极性有机物从水中分离,然后用毛细管色谱柱分离从填充柱回收的有机样品. 所有在水之前交换出的物质被冷阱收集在非极性的毛细管柱上,通过程序升温进一步得到分离. 样品采集在填充捕集阱中完成,并通过温热解析传入二维气相色谱系统.

低温采样及二维气相色谱法可以分析 C_1-C_5 含氧有机物,包括一系列 C3-C5 醛酮类物质,如丙酮,丙醛,MACR,MVK 和 2-丁酮(MEK)等[46],且效率都在 90% 以上.

但二维气相色谱法同样存在许多弊端. 首先,由于填充柱的使用,进样量要求大; 其次,高活性 OVOCs(如 MACR 和 MVK)在采集过程中可能与臭氧反应; 第三,低温采样法对液氮、液氧等的供给要求较高,冷阱采样装置相对庞大复杂,实施采样较为繁琐,因此逐渐不为大家所用.

5.2　在线连续分析法

由于离线分析法采样不方便且周期较长,罐采样法稳定性差、不利于保存等弊端,研究人员开发出了连续自动检测技术,避免了衍生化法、罐采样法或其他采样方法的繁琐过程及可能带来的干扰,使得测量结果更为准确. 同时从根本上提高了时间分辨率,是 OVOCs 测量技术今后发展的一个方向. 不过由于仪器自身的局限性使得其采样地点的选择受到限制,并且这些仪器的操作及维护一般都较为复杂、运行成本要求较高,且受天气条件影响较大,在今后的研究中仍有许多问题亟待解决.

5.2.1　在线气相色谱技术

与其他物质相比,OVOCs 的气相色谱分析需要考虑的因素很多,例如分析系统造成的损失、臭氧干扰、湿度等. Montzka, Goldan 等[47-49] 将在线 GC-FID/MS 技术应用于 OVOCs 的测量,并一直致力于该方法的改进优化,目前已经形成一套相对完整的分析系统,并也已成为广为流行的 OVOCs 分析测量手段,为许多研究人员所采用. 此套分析系统采用的是低温进样技术,但在进样系统上与以往方法存在些许不同: (1) 采用全特氟龙(Teflon)采样系统并与分析系统直接相连,防止活性物质及亲水性物质在管道上吸附所带来的损失; (2) 在进样系统前安装臭氧去除装置,从而避免了分析过程中某些 OVOCs 会与臭氧发生反应,影响被测组分的浓度水平; (3) 在冷阱样品采集装置前安装除水装置以除大部分水,避免水溶性物质在低温预浓缩过程中的损失.

与衍生化方法相比,GC-FID/MS 在线分析技术优点显著: 使得测量物种不再局限于醛酮类物质,还可测量醇类物质; 测量的时间分辨率大大提高; 可与常规 VOCs 监测同步,获得完整的大气 VOCs 监测数据,更利于大气光化学氧化过程的研究.

但 GC-FID/MS 技术也存在一些不足之处,对于在光化学烟雾中占重要地位的甲醛目前还无法测量,只能通过所测得的乙醛数据进行估算,其次,由于在线技术本身的局限性使得采样地点受到限制,空间分辨率较低.

5.2.2　质子转移质谱(PTR-MS)

近年来,质子转移质谱(PTR-MS)是一种快速测量大气中痕量挥发性有机物的在线分析技术,具

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

有更高的时间分辨率(几秒到几分),被广泛地应用于 OVOCs 的测量之中[50-52].

PTR-MS 不需要样品预浓缩以及色谱分析,能够大大的缩短分析时间. 并且检出限较低(几至几十个 pptv),能满足对高活性易挥发物质的快速测量,在环境大气测量方面具有重要意义,尤其是对 NMHCs 和甲醇、乙醛、丙酮等 OVOCs 的分析测定发挥着重要作用.

PTR-MS 的优点:(1)不需要预浓缩,灵敏度高,检出限低;(2)时间分辨率高,所得质量数据的重复性强;(3)不需要进行复杂的光谱和色谱分析便可以快速测量物质.

PTR-MS 的缺点:(1)仅限于测量质子亲合力比大于水的物质,目前能实现准确定量的 OVOCs 不到 10 种;(2)物质的定性和定量因为可能存在具有相同质量数的物质片断而变得复杂. 因此,PTR-MS 的测量基本上处于实验室探索阶段,并没有大量的投入到具体的应用之中.

6 小 结

目前,我国灰霾天气频发,二次污染突出. 对于二次污染过程的形成,大气中的 OVOCs 起着十分重要的作用,因此相关研究显得尤为重要. 就目前国内的研究状况来说,相关研究已经取得了一些进展,但仍存在一些问题:研究主要集中于北上广等几个大型城市而绝大多数的城市研究相对薄弱,缺乏对 OVOCs 进行更加全面、深入、系统的研究,并且对 OVOCs 的在线连续检测分析仍存在一些弊端尚未解决. 同时,应加强对 OVOCs 的形成、相关反应以及迁移和转化机理的研究.

参 考 文 献

[1] Mellouki A, Wallington T J, Chen J. Atmospheric chemistry of oxygenated volatile organic compounds: impacts on air quality and climate [J]. Chem Rev, 2015, 115(10): 3984 – 4014.

[2] Elliott S M, Rowland F S. Methyl halide hydrolysis rates in natural waters [J]. J Atmos Chem, 1995, 20(3): 229 – 236.

[3] Grosjean E, Grosjean D, Fraser M P. Air quality model evaluation data for organics. 2. C1—C14 carbonyls in Los Angeles air [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(9): 2687 – 2703.

[4] Vogel M, Büldt A, Karst U. Hydrazine reagents as derivatizing agents in environmental analysis – a critical review [J]. Fresenius´ Journal of Analytical Chemistry, 2000, 366(8): 781 – 791.

[5] Müller J F, Brasseur G. Sources of upper tropospheric HO_x: a three-dimensional study [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1999, 104(D1): 1705 – 1715.

[6] Grosjean D, Edwin L Williams E L, Grosjean E. Peroxyacyl nitrates at southern California mountain forest locations [J]. Environ Sci Technol, 1993, 27(1): 110 – 121.

[7] J Kesselmeier J, Bode K, Hofmann U, et al. Emission of short chained organic acids, aldehydes and monoterpenes from *Quercus ilex* L. and *Pinus pinea* L. in relation to physiological activities, carbon budget and emission algorithms [J]. Atmospheric Environment, 1997, 31(4): 119 – 133.

[8] Mielke L H, Pratt K A, Shepson P B, et al. Quantitative determination of biogenic volatile organic compounds in the atmosphere using proton-transfer reaction linear ion trap mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(19): 7952 – 7957.

[9] Klouda G A, Lewis C W, Stiles, D C, et al. Biogenic contributions to atmospheric volatile organic compounds in Azusa, California [J]. Journal of Geophysical Research, 2002, 107(D8): ACH7-1 – ACH7-13

[10] Delfino R J. Epidemiologic evidence for asthma and exposure to air toxics: linkages between occupational, indoor, and community air pollution research [J]. Environmental Health Perspectives, 2002, 110(Suppl 4): 573 – 589.

[11] Olsen J H, Jensen S P, Hink M, et al. Occupational formaldehyde exposure and increased nasal cancer risk in man [J]. International Journal of Cancer, 1984, 34(5): 639 – 644.

[12] Olsen J H, Asnaes S. Formaldehyde and the risk of squamous cell carcinoma of the sinonasal cavities [J]. Occupational and Environmental Medicine, 1986, 43(11): 769 – 774.

[13] Achatz S, Lörinci G, Hertkorn N, et al. Disturbance of the determination of aldehydes and ketones: structural

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

elucidation of degradation products derived from the reaction of 2, 4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) with ozone [J]. Fresenius´ Journal of Analytical Chemistry, 1999, 364(1/2): 141 - 146.

[14] Lin Y W, Hee S S. Regulated workplace ketones and their interference in the PFBHA method for aldehydes [J]. Appl Occup Environ Hyg, 2000, 15(11): 855 - 62.

[15] Fruekilde P, Hjorth J, Jensen N R. Ozonolysis at vegetation surfaces: a source of acetone, 4-oxopentanal, 6-methyl-5-hepten-2-one, and geranyl acetone in the troposphere [J]. Atmospheric Environment, 1998, 32(11): 1893 - 1902.

[16] Fall R, Karl T, Hansel A, et al. Volatile organic compounds emitted after leaf wounding: on-line analysis by proton-transfer-reaction mass spectrometry [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1999, 104(D13): 15963 - 15974.

[17] Ignacio Villanueva-Fierro I, Popp C J, Martin R S. Biogenic emissions and ambient concentrations of hydrocarbons, carbonyl compounds and organic acids from ponderosa pine and cottonwood trees at rural and forested sites in Central New Mexico [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(2): 249 - 260.

[18] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(10): 1578 - 1587.

[19] McDonald J D, Zielinska B, Fujita E M, et al. Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(11): 2080 - 2091.

[20] Jüttner F. Quantitative analysis of monoterpenes and volatile organic pollution products (VOC) in forest air of the Southern Black Forest [J]. Chemosphere, 1988, 17(2): 309 - 317.

[21] Sumner A L, Shepson P B, Couch T L, et al. A study of formaldehyde chemistry above a forest canopy [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2001, 106(D20): 24387 - 24405.

[22] Wang H K, Huang C H, Chen K S, et al. Measurement and source characteristics of carbonyl compounds in the atmosphere in Kaohsiung city, Taiwan [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1/3): 1115 - 1121.

[23] Lyu H X, Cai Q Y, Wen S, et al. Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in the urban atmosphere of Guangzhou, China [J]. Sci Total Environ, 2010, 408(17): 3523 - 3529.

[24] Rao Z H, Chen Z M, Liang H, et al. Carbonyl compounds over urban Beijing: Concentrations on haze and non-haze days and effects on radical chemistry [J]. Atmospheric Environment, 2016, 124: 207 - 216.

[25] Ho K F, Ho S S, Huang R J, et al. Spatiotemporal distribution of carbonyl compounds in China [J]. Environ Pollut, 2015, 197: 316 - 324.

[26] Dai W T, Ho S, Ho K F, et al. Seasonal and diurnal variations of mono- and di-carbonyls in Xi´an, China [J]. Atmospheric Research, 2012, 113: 102 - 112.

[27] Cheng Y, Lee S C, Huang Y, et al. Diurnal and seasonal trends of carbonyl compounds in roadside, urban, and suburban environment of Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2014, 89(2): 43 - 51.

[28] Jiang Z, Grosselin B, Daële V, et al. Seasonal, diurnal and nocturnal variations of carbonyl compounds in the semi-urban environment of Orleans, France [J]. J Environ Sci (China), 2016, 40(2): 84 - 91.

[29] Lyu H X, Cai Q Y, Wen S, et al. Carbonyl compounds in the ambient air of hazy days and clear days in Guangzhou, China [J]. Atmospheric Research, 2009, 94(3): 363 - 372.

[30] Bakeas E B, Argyris D I, Siskos P A. Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece [J]. Chemosphere, 2003, 52(5): 805 - 813.

[31] Possanzini M, Palo V D, Cecinato A. Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(19): 3195 - 3201.

[32] Khwaja H A, Narang A. Carbonyls and non-methane hydrocarbons at a rural mountain site in northeastern United States [J]. Chemosphere, 2008, 71(11): 2030 - 2043.

[33] Cerón R M, Cerón J G, Muriel M. Diurnal and seasonal trends in carbonyl levels in a semi-urban coastal site in the Gulf of Campeche, Mexico [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(1): 63 - 71.

[34] Moussa S G, El-Fadel M, Saliba N A. Seasonal, diurnal and nocturnal behaviors of lower carbonyl compounds in the urban environment of Beirut, Lebanon [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(14): 2459 - 2468.

[35] Ohura T, Amagai T, Fusaya M. Regional assessment of ambient volatile organic compounds in an industrial harbor area,

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Shizuoka, Japan [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(2): 238 – 248.

[36] Na K, Kim Y P, Moon K C. Diurnal characteristics of volatile organic compounds in the Seoul atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(6): 733 – 742.

[37] Levy H. Tropospheric budgets for methane, carbon monoxide, and related species [J]. Journal of Geophysical Research, 1973, 78(24): 5325 – 5332.

[38] Wang C C, Davis Jr L I. Measurement of hydroxyl concentrations in air using a tunable uv laser beam [J]. Physical Review Letters, 1974, 32(7): 349 – 352.

[39] Riemer D, Pos W, Milne P, et al. Observations of nonmethane hydrocarbons and oxygenated volatile organic compounds at a rural site in the southeastern United States [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1998, 103(D21): 28111 – 28128.

[40] Carter W. SAPRC atmospheric chemical mechanisms and VOC reactivity scales [OL]. [2013]. http://www.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/.

[41] Pires M, Carvalho L R F. An artifact in air carbonyls sampling using C 18 DNPH-coated cartridge [J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 367(1 – 3): 223 – 231.

[42] Suliman F E O, Soma Y. Identification of an artifact peak co-eluting with formaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone derivative by GC-MS and chemometrics [J]. Microchemical Journal, 2002, 72(1): 27 – 33.

[43] Shibamoto T. Analytical methods for trace levels of reactive carbonyl compounds formed in lipid peroxidation systems [J]. J Pharm Biomed Anal, 2006, 41(1): 12 – 25.

[44] Pan L, Pawliszyn J. Derivatization/solid-phase microextraction: new approach to polar analytes [J]. Anal Chem, 1997, 69(2): 196 – 205.

[45] Ho S S, Yu J Z. Concentrations of formaldehyde and other carbonyls in environments affected by incense burning [J]. J Environ Monit, 2002, 4(5): 728 – 733.

[46] Jonsson A, Berg S. Determination of low-molecular-weight oxygenated hydrocarbons in ambient air by cryogradient sampling and two-dimensional gas chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1983, 279: 307 – 322.

[47] Montzka S A, Trainer M, Goldan P D, et al. Isoprene and its oxidation products, methyl vinyl ketone and methacrolein, in the rural troposphere [J]. Journal of Geophysical Research, 1993, 98(98): 1101 – 1111.

[48] Goldan P D, Kuster W C, Fehsenfeld F C, et al. The observation of a C5 alcohol emission in a North American pine forest [J]. Geophysical Research Letters, 2013, 20(11): 1039 – 1042.

[49] Goldan P D, Kuster W C, Williams E, et al. Nonmethane hydrocarbon and oxy hydrocarbon measurements during the 2002 New England air quality study [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2004, 109(D21): 1729 – 1742.

[50] Warneke C, De Gouw J A, Kuster W C, et al. Validation of atmospheric VOC measurements by proton-transfer-reaction mass spectrometry using a gas-chromatographic preseparation method [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(11): 2494 – 501.

[51] Lindinger W, Hansel A, Jordan A. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research [J]. International Journal of Mass Spectrometry & Ion Processes, 1998, 173(3): 191 – 241.

[52] Warneke C, Holzinger R, Hansel A, et al. Isoprene and its oxidation products methyl vinyl ketone, methacrolein, and isoprene related peroxides measured online over the tropical rain forest of surinam in march 1998 [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2001, 38(2): 167 – 185.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Study Advance on Oxygenated Volatile Organic Compounds in Atmosphere

Chen Xi　Li Xingru

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing　100048)

Abstract

Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) are mainly composed of aldehydes, ketones, alcohols, acids, ether, ester and extremely vivacious olefine aldehyde, ketene etc. In the study of atmospheric chemistry, OVOCs plays a very important role: on the one hand, the high reactivity make OVOCs participate in atmospheric photochemical reaction and form strong oxidizing pollutants such as ozone; on the other hand, OVOCs has significant contribution to the formation of secondary organic aerosols (SOA), it is an important precursor to produce SOA. Research shows that OVOCs are not only the important role in atmospheric photochemical reaction, but also cause certain harm to human body. They have carcinogenic, teratogenic and mutagenic effects, so more and more scholars pay close attention to them. The main sources of OVOCs are natural source, man-made source and the atmospheric photochemical reaction of quadratic transformation process. The concentration range of OVOCs is very wide, and they have the high reactivity, short lifetime and low content, which make the sampling and measuring methods have very strict requirements. The test method should have a higher sensitivity, and can realize the trace level analysis. Sampling and analysis process must avoid the degradation or transformation of the property objectives. The analysis method of OVOCs includs off-line analysis method and on-line continuous analysis method. Off-line analysis method includs chemical derivative, gas chromatography (GC), high performance liquid chromatography (HPLC), and line continuous analysis method includs online meteorological chromatography, proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS). Among all kinds of method, 2,4-dinitrobenzene hydrazine (DNPH)-high performance liquid chromatography (HPLC) is the most widely used.

Key words: oxygenated volatile organic compounds(OVOCs), harm, source, concentration change, reaction activity, analysis method.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net