

# 福州市夏季绿植广场 VOCs 变化特征研究

王艳英<sup>1,2</sup>, 王 成<sup>1\*</sup>, 董建华<sup>3</sup>, 董建文<sup>4</sup>, 傅伟聪<sup>4</sup>

(1. 中国林业科学研究院 林业研究所/国家林业局森林培育重点实验室/国家林业局 城市森林研究中心, 北京 100091; 2. 温州科技职业学院, 浙江 温州 325006; 3. 杭州市林业科学研究院, 浙江 杭州 310016; 4. 福州农林大学 园林学院, 福建 福州 350002)

**摘 要:**利用开放式采样和自动热脱附-气相色谱/质谱联用(ATD-GC/MS)的方法,对福州市五一广场有机挥发物(VOCs)成分和浓度进行研究。结果表明:1)五一广场共监测出 219 种 VOCs,包括烷烃类 45 种、烯烃类 17 种、醇类 15 种、醛类 16 种、酮类 12 种、酸类 11 种、酯类 29 种、芳香烃类 31 种、其他类 43 种,各类物质的相对含量占总挥发物有机物含量的百分比分别为 12.85%、5.79%、12.28%、6.78%、4.93%、5.63%、16.59%、29.58%、5.95%;2)7:00 总有机挥发物的浓度和数量都高,但浓度和数量的日变化趋势不一致,两者没有直接的相关关系;3)五一广场中苯、甲苯、乙苯、二甲苯等苯系物质主要来源于汽车尾气,含氧有机挥发物和烯烃中的萜烯类物质(蒎烯、雪松烯)主要来源于五一广场的绿色植物释放,五一广场植物改善了区域空气质量。4)市民在广场的游憩锻炼活动应该避开有毒挥发物聚集时段,选在对人体健康有益挥发物成分释放的集中时间段出行。避开上下班高峰时段,锻炼选在 5:00—7:00、11:00—13:00、21:00—1:00 这 3 个时间段进行,其余时间段有毒有机挥发物相对含量相应较高。

**关键词:**挥发性有机物;福州;五一广场;变化特征

**中图分类号:**S731.2      **文献标志码:**A      **文章编号:**1001-7461(2015)04-0307-08

## Dynamics of VOCs in Green Plant Square in Summer in Fuzhou

WANG Yan-ying<sup>1,2</sup>, WANG Cheng<sup>1\*</sup>, DONG Jian-hua<sup>3</sup>, DONG Jian-wen<sup>4</sup>, FU Wei-cong<sup>4</sup>

(1. Research Institute of Forestry, Chinese Academy of Forestry/Key Laboratory of Tree Breeding and Cultivation, State Forestry Administration/Research Centre of Urban Forestry, State Forestry Administration, Beijing 100091, China;  
2. Wenzhou Vocational College of Science and Technology, Wenzhou, Zhejiang 325006, China;  
3. Research Institute of Forestry, Hangzhou Academy of Forestry, Hangzhou, Zhejiang 310163, China;  
4. College of Landscape Architecture, Fuzhou Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

**Abstract:** In order to study the composition and concentration of volatile organic compounds (VOCs) in Wuyi Square of Fuzhou, the method of open sampling and ATD-GC/MS were used. The results indicated that 1) 219 species of VOCs were detected, the main ingredients include 45 species of alkanes, 17 species of olefins, 15 species of alcohols, 16 species of aldehydes, 12 species of ketones, 11 species of acids, 29 species of esters, 31 species of aromatic hydrocarbons, 43 species of others, which accounted for 12.85%, 5.79%, 12.28%, 6.78%, 4.93%, 5.63%, 16.59%, 29.58% and 5.95%, respectively. 2) Concentration and quantity trends were inconsistent. The number of species was not directly related to the concentration. The highest concentration and quantity of the total volatile organic compounds were observed in 7:00. 3) BTEX which included benzene, toluene, ethylbenzene, xylene and other substances were mainly from vehicle exhaust in Wuyi Square, oxygenated volatile organic compounds and olefins (pinene, cedrene)

收稿日期:2014-10-07    修回日期:2014-11-12

基金项目:国家林业公益性行业科研专项(2014040301)。

作者简介:王艳英,女,讲师,研究方向:城市林业。E-mail:yingzi.1127@163.com

\* 通信作者:王成,男,研究员,研究方向:城市林业。E-mail:wangcheng@caf.ac.cn

mainly came from plants release. Wuyi Square plants improved regional air quality. 4)Citizens should avoid the time that toxic substances intensively released to exercise and recreate,especially in the rush hour, instead, Choose the periods that focused on volatiles which released beneficial to human health. Three time periods, 5:00—7:00,11:00—13:00,21:00—1:00 were very suitable for this purpose.

**Key words:**volatile organic compounds; Fuzhou; Wuyi Square; variation

城市的跨越式发展,大气环境中有机挥发物的污染问题成为城市可持续发展面临的严峻挑战之一,它的成分组成、来源、时空分布规律以及对人们健康的影响毋庸置疑地成为国内外关注的焦点。中国环保部在 2012 年出台的《重点区域大气污染防治“十二五”规划》中,首次明确提出要控制挥发性有机污染物,掌握大气环境中挥发性有机物浓度水平、季节变化、区域分布特征,强化有害有机挥发物的源头控制。据研究表明在北京、上海、广州等一线城市,人为源有机挥发物(volatile organic compounds, VOCs)已经成为城市环境污染的主要组成部分,不仅增加了空气的毒性,还严重威胁着市民的健康<sup>[1-2]</sup>。世界卫生组织调查表明,当人体长期吸入 1 mg·m<sup>-3</sup> 的总挥发性有机物时,致癌风险增加<sup>[3]</sup>。另外,挥发性有机物还是臭氧和二次颗粒物形成的重要前体物之一<sup>[4]</sup>,参与氧化氮反应,影响大气环境,达到一定浓度后对人体的神经系统、皮肤、肝脏、肾脏等都有一定的威胁。具体到 VOCs 的种类,其危害程度也有一定的差异,其中苯、三氯甲烷、四氯乙烯等已被 WTO 确定为对动物具有致癌和致畸性<sup>[5]</sup>。美国环境保护总署(EPA)将苯、丁二烯、四氯乙烯、1,4-二氯苯、乙醛、丙烯腈、四氯化碳、甲苯、1,3-二氯丙烯、二氯甲烷、四氯乙烷、甲基叔丁基醚、甲醛这 12 种列为国家或区域水平上具有较高健康风险的有毒空气污染物<sup>[6]</sup>。

城市绿地作为城市环境的生物过滤器,生态效益体现在大气、土壤、动物、微生物、景观的各个方面,并且越来越受到城市规划和建设者的重视<sup>[7]</sup>,目前国内外对城市绿地有机挥发物的研究主要以单一植物挥发物的成分、变化规律等为主<sup>[8-10]</sup>,对多种植物相互组合所释放的 VOCs 对环境所发挥的作用研究的比较少。针对城市绿地的缓解热岛效应<sup>[11]</sup>、固碳释氧<sup>[12-13]</sup>、降低噪音<sup>[14]</sup>等方面研究得比较多,但对城市绿地抗污染效应的研究还比较少,尤其是以人体健康为主导减少城市大气环境污染的生态功能方面还有待于深入研究。

福州市作为中国的东南沿海城市,经济发达,近年来随着城市建设的发展,城市水泥化、建筑密集化现象严重,并且机动车辆骤增,给城市环境承载力带来了很大的挑战。另外,福州市区地处闽江下游河

口盆地,四周被群山峻岭所环抱,大气扩散条件不佳,使四面八方的污染物向市中心聚集,加重了城市的污染,使福州市大气污染呈现出从“煤烟型污染”到“煤烟和机动车尾气并重型污染”状况<sup>[15]</sup>。通过绿化改造近年来五一广场已经成为福州市市民休闲游憩的重要地段,所以以五一广场为研究对象,对福州大气环境中有机挥发物种类和数量,各类挥发物的变化规律进行研究,从而揭示绿化植被对城市大气环境改善的作用,为城市森林的绿化建设提供理论依据。

## 1 研究区概况

研究地点选在福州市鼓楼区五一广场,其位于福州市最中心的于山南麓,方形结构,占地面积 7 万 m<sup>2</sup>,历史悠久,成为人民游览和休憩的大广场,也是福州“榕城”的显著地标之一。因为位于市中心繁华地段,四周贯通城市交通干道,其中北侧为主干道古田路,南侧为次干道广场南路,东西两侧分别为次干道海底支路和广达路,据统计,五一广场东西向主干道古田路早晚高峰时段车流量每小时可达 3 000 辆。广场周围服务设施健全,有福州人民会堂、福州大剧院、福建科技馆等大型标志性建筑。另外现广场绿化面积 31 373 m<sup>2</sup>,北侧铺有大面积带状草坪,草坪面积达 2 万 m<sup>2</sup>,其余地方下垫面均为硬质水泥材料,广场四周广植亚热带观赏树木南洋杉(*Araucaria cunninghamii*)、蒲葵(*Livistona chinensis*)、假槟榔(*Archontophoenix alexandrae*)、鱼尾葵(*Caryota ochlandra*)、棕榈(*Trachycarpus fortunei*)、白玉兰(*Magnolia denudata*)、杧果(*Mangifera indica*)及榕树(*Ficus microcarpa*)等乔木、灌木主要有金边黄杨(*Euonymus Japonicus*),杜鹃(*rhododendron*)、鸭舌草(*M. vaginalis*)、美人蕉(*Canna generalis*)等,绿化率达到 45%,除四周绿篱外,还有石椅、石桌等园林设施,成为市区高密度、高档次、多层次富有南国特色的中心绿地,也是人民群众喜爱的游览憩息场所之一。

## 2 研究方法

### 2.1 采样管的活化

采样管采用 TenaxTA60-80mesh 不锈钢热解

析管,用 TP-2040 型解析管处理器进行老化,每批可同时老化 9 根,老化时间为 2 h,氮气流量设置为  $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,温度  $270^{\circ}\text{C}$ ,活化后的采样管用黄铜接头密封并用锡纸包裹放入干燥器中储存备用。

## 2.2 样品的采集

采样时间选择在 2013 年 8 月下旬至 9 月上旬,排除阴雨大风天气,分别在 2013 年 8 月 25 日、8 月 26 日、8 月 27 日、9 月 2 日和 9 月 5 日分别采样,采样时间段的天气状况相似,都为多云天气,气温在  $26^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ ,风力  $<3$  级。采样点的选择避开早晚市民出入频繁的广场入口处,在五一广场的广场中心水泥下垫面平行每隔 2 m 设置一个采样点,重复设置 3 个。通过开放式采样的方式,采用 QC-I 型大气采样仪,用 1.5 m 高的三脚架将其固定,采样流量设置为  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,采样时间为 1 h,每 2 h 采样 1 次,分别在 7:00、9:00、11:00、13:00、15:00、17:00、19:00、21:00、23:00、1:00、3:00、5:00 进行采样,采完样的 Tenax TA 60-80mesh 不锈钢热解析管用黄铜接头密封锡纸包裹,放入干燥器中密封保存。

## 2.3 样品分析

样品分析方法采用自动热脱附-气相色谱/质谱联用(ATD-GC/MS)技术。

ATD-GC/MS 仪器:美国 PerkinElmer 公司生产的 Auto thermal desorber Turbo Matrix 650 ATD、Clarus 600 Tgas chromatography、Clarus 600T mass spectrometer。

ATD 主要条件:阀温  $230^{\circ}\text{C}$ ,样品管脱附温度  $260^{\circ}\text{C}$ ,传输线  $250^{\circ}\text{C}$ ,捕集阱  $-25^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ ,升温速率  $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{S}^{-1}$ 。出口分流  $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,入口分流  $0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,注入量 9.3%;脱附  $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,色谱柱流量  $1.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;干吹 1 min,脱附 10 min。

GC 工作条件:DB-5/MS 柱( $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ),通过液氮脱附进样,He 载气;程序升温为  $40^{\circ}\text{C}(2\text{ min})-5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}-160^{\circ}\text{C}(3\text{ min})-20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}-270^{\circ}\text{C}(8\text{ min})$ 。

MS 工作条件:EI 源(70 eV);质量范围 29~350 amu;GC/MS 接口温度  $250^{\circ}\text{C}$ ,离子源温度  $220^{\circ}\text{C}$ ;检出电压 400 V,发射电流  $100\text{ }\mu\text{A}$ ;全扫描和选择离子扫描,扫描周期 0.3 s,质谱扫描范围  $m/z$  29~500。

## 2.4 数据处理

采用 NIST2008 谱库,通过人工解析及计算机谱库检索确定化学结构,并参考有关质谱资料和化

学词典,进一步对物质进行核对和确认。

运用总离子流面积归一法计算总挥发物物质以及各成分的相对百分含量。

总挥发物的相对浓度/%=(环境中释放出的所有有机挥发物峰面积之和/样品管中所有有机挥发物峰面积之和) $\times 100$

环境中各挥发物的相对浓度/%=(某种挥发物峰面积/环境中释放出的所有挥发物峰面积之和) $\times 100$

## 3 结果与分析

### 3.1 五一广场环境空气中 VOCs 总体特征

五一广场大气环境中共检测出有机挥发物 219 种,其中烷烃类 45 种、烯烃类 17 种、醇类 15 种、醛类 16 种、酮类 12 种、酸类 11 种、酯类 29 种、芳香烃类 31 种,其他类 43 种。每类物质的相对含量占总挥发物有机物含量的百分比分别为:12.85%、5.79%、12.28%、6.78%、4.93%、5.63%、16.59%、29.58%、5.95%,相对含量最大的为芳香烃类,最小的为酸类。主要成分组成为烷烃、醇类、酯类、芳香烃类等,主要成分的相对百分含量之和在 70%以上。烷烃类物质主要是 C7-C26 的支链或者直链烷烃,相对含量和出现频率较高的烷烃为壬烷、癸烷、庚烷、十六烷等。烯烃类物质中主要是对人体有益的萜烯类,五一广场大气环境中共检测出萜烯类物质 8 种,分别为蒎烯、莰烯、右旋柠檬烯、雪松烯等。醇类物质的种类不多,并且除了 2-乙基-1-己醇和三联苯醇类在 1 d 中出现频率比较高外,其余醇类出现频率皆不高。酮、酸、酯类这 3 类含氧有机物,种类相差不大,其中酮类在 1 d 中出现频率较高的物质为环己酮和 3,5,5-三甲基-2-环己烯酮,酸类出现频率较高的物质为 1-乙酸丁酸酯醋酸和苯二羧酸类物质,酯类中出现频率较高的物质为乙酸乙酯和钛酸二丁酯。其他类物质主要包括卤代烷、茈类、茛类、呋喃类等。根据美国环境保护总署(EPA)所规定的国家或区域水平上具有较高健康风险的 12 种有毒空气污染物,五一广场大气环境中共检测出 5 种,分别是苯、四氯乙烯、1,4-二氯苯、甲苯、二氯甲烷。综上所述,从相对含量和种类来看,烷烃类和芳香烃、含氧有机物是本区域大气环境中有机挥发物较为丰富的成分。

### 3.2 总 VOCs 的相对含量及数目的日变化规律

总挥发物浓度变化趋势呈现“W”形(图 1),7:00 是挥发物浓度的最高值,昼夜分别出现 1 个低谷,白天的最低值出现在 13:00(52.37%),最低值

出现在 1:00(20.18%),并且 1:00 为总挥发物的浓度日变化中的极低值,这与夜间车流、人流减少,大气逆温层导致有机挥发物扩散有很大的关系。其余时间点有机挥发物浓度都在 70% 以上,变化平缓。总有机挥发物种类数量变化范围在 40~80 之间,一天中出现 3 个高峰值,分别为 7:00、21:00 和 3:00,凌晨 5:00 是有机挥发物种类的最低点,只有 40 种。

其余时间段种类数量变化较平缓,日变化中 5:00 种类数目的最低,7:00 达到最高点,期间的人为活动起到了很重要的作用。总挥发物浓度和数目的日变化没有显著的此消彼长或者此长彼长的关系,可见相对含量和数目之间没有直接的相关性,变化趋势不一致,并不是种类数目越多,其浓度值越大。

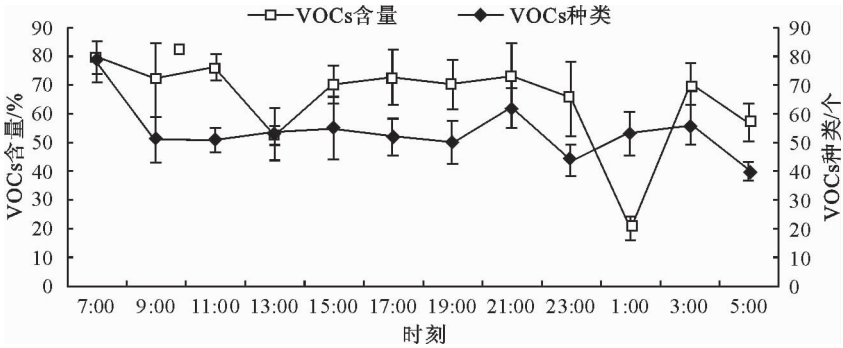


图 1 总 VOCs 的相对含量及数目日变化

Fig. 1 Diurnal variations of concentrations and the number of total VOCs

3.3 VOCs 各组分浓度和种类的日变化规律分析

各类挥发物在 1 天中各个时间段的分布状况有显著的变化(图 2)。烷烃主要集中在 13:00—21:00 之间,烯烃在夜间的相对含量普遍稍高,白天相对含量普遍很低,高峰值出现在凌晨 5:00,此刻的烯烃相对含量是其他时间段的 5~50 倍。醇类物质主要集中在 7:00—15:00、3:00,其中 3:00 达到峰值,相对含量达到 30.14%。酮类物质的释放主要集中在 7:00—11:00 和 19:00—23:00,浓度 1 天中的最高值出现在 9:00。醛类物质的释放量在 1 天中的波动不大,15:00 稍高,为 10.25%。酸类物质的峰值

出现在 7:00 和 15:00,5:00—7:00 之间的波动最大,5:00 几乎没有酸类物质的产生。酯类物质的释放主要集中在 11:00—13:00 和 1:00—5:00。芳香烃是各个时间段释放的主要物质,在每个时间段的相对含量都很高,其中 17:00—1:00 之间相对含量都在 45% 以上。其他类物质主要包括卤代烷类、呋喃类、茈类、硅类等物质,夜间相对含量稍微高于白天。以上分析表明,各类挥发物的相对和出现时段在 1 天中不同时段有显著的差异,芳香烃在各个时间段所占的比重都较大,每类物质高峰出现时段集中在 7:00—11:00 的较多。

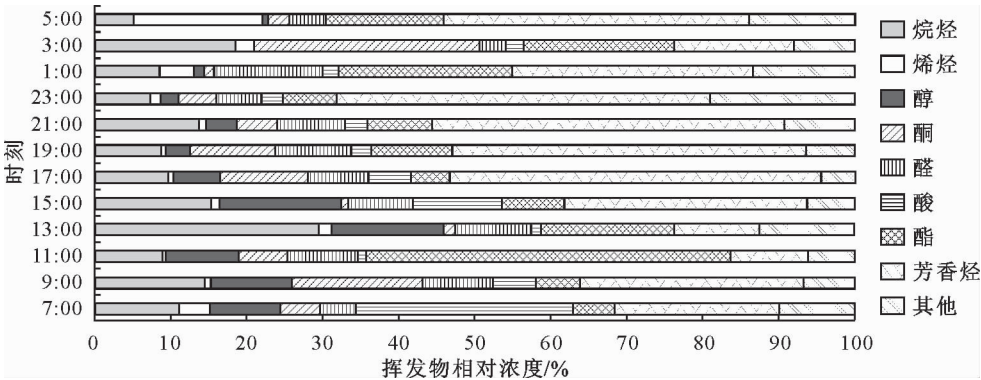


图 2 各类挥发物相对浓度日变化

Fig. 2 Diurnal variations of different concentrations

不同类型挥发物数目的日变化如表 1 所示,烷烃和芳香烃的数目变化较平缓,烷烃最大值出现在 7:00 和 15:00 左右,5:00 数目最少,芳香烃的数目除了在 9:00 至 15:00 之间略有减少以外,其余时间段十几种芳香烃稳定存在。醇、酮、醛类含氧有机物数目的变化趋势基本上呈现出白天大于夜间的规

律,酸类物质夜间出现数目最少,5:00 酸类物质消失。综上所述,各类物质在 1 天每个时间段都存在,烷烃和芳香烃类物质存在有机挥发物数目多,存在时间长,含氧类有机挥发物醇、醛、酮、酸等物质在大气中稳定性差,反应活性强,存在时间短,呈现出白天数目大于夜间。

表 1 五一广场环境中不同类型挥发物种类数量日变化

Table 1 The diurnal variation of the number of different types of volatile in Wuyi Square												
挥发物种类	7:00	9:00	11:00	13:00	15:00	17:00	19:00	21:00	23:00	1:00	3:00	5:00
烷烃	14	12	10	13	17	13	12	12	8	9	10	5
烯烃	6	3	1	3	3	2	1	2	2	3	4	6
醇	6	3	5	3	3	2	3	3	2	1	2	1
酮	5	5	5	3	2	3	2	3	2	1	1	1
醛	5	6	8	6	6	6	5	7	3	5	3	4
酸	6	3	2	2	6	5	2	4	1	1	2	0
酯	9	2	4	10	4	3	4	7	2	7	11	5
芳香烃	13	9	5	6	6	11	12	12	14	14	11	12
其他	12	7	10	8	8	6	7	10	9	12	14	7

表 2 五一广场大气环境中主要 VOCs 物质日变化

Table 2 The diurnal variations of the main VOCs in Wuyi Square atmospheric environment													%
名称	7:00	9:00	11:00	13:00	15:00	17:00	19:00	21:00	23:00	1:00	3:00	5:00	总量
苯	1.43	2.32	0.70	0.92	2.82	2.03	2.44	2.36	0	2.36	1.36	3.23	21.97
甲苯	6.61	12.36	3.57	5.29	14.83	11.27	13.30	15.27	18.92	23.74	6.70	17.19	149.06
乙苯	4.20	4.87	3.14	2.39	3.74	7.80	6.89	7.31	7.84	8.00	0	11.25	67.44
间二甲基苯	5.14	0	0	0	9.10	17.68	15.13	13.99	12.79	12.47	5.47	0	91.78
临二甲基苯	0	7.27	2.19	1.28	0	0	0	0	0	0	0	0	10.74
对二甲基苯	0	0	0	0	0	6.67	0	0	0	0	0	0	6.67
1,3,5-三甲基苯	0	0.61	0.17	0.29	0.43	0	1.66	2.10	2.45	1.72	0.85	2.02	12.30
壬烷	0.34	0.38	0.20	0.27	0.32	0.39	0.81	0.51	0.82	0.59	0.40	0	5.03
癸烷	0.33	0.31	0.13	0.15	0.21	0.37	0.63	0.43	0.77	0.60	0.53	0.78	5.25
十六烷	1.55	1.76	0.82	1.29	2.64	1.01	0.39	2.37	1.10	1.79	0.46	1.19	16.37
十九烷	3.24	7.48	0	0	1.95	1.40	0	3.44	0	0.30	0.05	0	17.86
二十一烷	0	1.30	4.54	5.38	4.26	1.94	0	0	0	0	0	0	17.43
蒾烯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.95	1.81	11.10	14.85
茨烯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.21	0.43	0.65
endo-四氢二环戊二烯	0.32	0.25	0	0	0	0.31	0.51	0.28	0.62	0.42	0.26	0.93	3.90
雪松烯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4.51	4.51
樟脑	1.36	1.12	0.41	0.93	0.75	0	1.63	2.31	2.91	2.11	0.95	2.91	17.38
2-胛基乙醇	0	0	0	0	10.12	0	0	0	0	0	27.67	0	37.79
2-乙基-1-己醇	2.21	2.19	2.89	3.60	1.90	2.24	2.29	3.61	1.52	0.79	0	0.78	24.02
三联苯醇类	3.64	6.40	3.31	10.84	4.07	4.05	0	0	0	0	0	0	32.31
5-甲基-2-己酮	0	0	0	0	0	0	10.45	3.62	0	0	0	2.95	17.02
8-羟基-2-辛酮	0	4.37	1.82	0	0	0	0	0	3.58	0	0	0	9.77
2,5 二苯基-2,5-环己二烯-1,4 二酮	4.09	9.67	4.04	0	0	9.05	0	0	0	0	0	0	26.86
壬醛	0.95	1.10	4.12	2.22	1.70	1.76	4.79	2.32	1.24	1.53	1.06	0.66	23.46
癸醛	0.58	0.99	2.55	3.02	1.92	1.31	3.71	1.21	0.63	0.47	0.50	0.38	17.27
1-乙酸丁酸酯醋酸	1.60	1.98	0.90	0.66	0	2.07	1.73	1.87	0	1.60	1.78	0	14.18
二异辛基-1,2-苯二羧酸	25.92	3.14	0	0	3.01	1.73	0	0	0	0	0	0	33.80
2-苯乙基苯基丙酸乙酯	2.11	0	0	0.84	0	0	5.30	0.97	6.50	6.86	3.05	12.28	37.91
钛酸二丁酯	1.63	3.66	1.84	3.19	3.75	3.18	1.18	4.19	0	4.33	0.82	0	27.77
乙酸乙酯	0	2.00	0.70	1.90	2.92	1.56	3.80	1.99	0	2.12	11.74	1.87	30.60
卤代烃	0	1.94	0	0	0	0.66	0.57	0.13	0	0	0	0	3.31
四氯化烯	0	0.66	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.66
苯系物	17.68	28.41	10.40	11.00	31.98	52.84	41.86	44.01	45.41	50.07	15.36	35.92	主要来源于汽车尾气和溶剂挥发
烷烃	5.46	11.24	5.68	7.10	9.37	5.11	1.83	6.76	2.70	3.29	1.44	1.97	汽车尾气、植物挥发
萜烯类	1.68	1.37	0.41	0.93	0.75	0.31	2.14	2.59	3.53	4.47	3.23	19.88	广场植物
含氧 VOCs	42.73	35.49	22.19	26.28	29.39	26.95	33.25	19.77	13.47	17.70	46.62	18.93	汽车尾气
其他	0	2.60	0	0.66	0.57	0.13	0	0	0	0	0	0	汽车尾气

### 3.4 五一广场主要挥发性有机物相对含量日变化及来源解析

大气中挥发物的来源主要有 2 部分,人为源和生物源,人为源主要包括汽车尾气、化工业、工厂排放和燃料燃烧,生物源主要包括植物和生物,生物源以植物释放的有机挥发物为主。研究表明,仅运用总量综合指标不能明确地反映有机挥发物的来源和贡献<sup>[16]</sup>,相对含量的变化能很好地显示源排放的特点。表 2 中所列有机挥发性物质为五一广场环境中 1 天中出现频率较高、相对含量比较大的物质,通过这些物质的相对含量变化来解析福州市大气环境中有机挥发物的来源情况。

苯系物的含量反映了城市汽车尾气的污染状况,J. Bailey<sup>[17]</sup>等的研究表明单环芳烃和低碳数链烃是汽车尾气的 VOCs 的组成。其中苯和甲苯的比值通常在 0.5 左右,代表机动车尾气的排放特征<sup>[18]</sup>,比值偏小,说明除了机动车尾气外还有其他的来源<sup>[19]</sup>。本研究中,苯/甲苯的比值在 0~0.22 之间,平均值为 0.16,说明五一广场大气环境中苯系物来源除了机动车尾气,还有其他来源。苯系物(苯、甲苯、临、间、对-二甲苯)在 5:00 和 7:00,17:00 到 1:00 之间浓度相对较高,早晨因为上班高峰,车流量和逆温层的双重作用导致苯系物含量出现高峰值,9:00—15:00 之间车流量变小,同时大气逆温层被破坏,在一定程度上增强了大气污染物的扩散,17:00 之后,下班高峰的轮番出现又导致了苯系物的增加,并且 19:00 之后,五一广场纳凉、锻炼的市民急剧增多,汽车尾气排放的苯系物由于大气流通性差,苯系物集聚,浓度又出现峰值,高浓度的苯系物暴露也是大多数城市存在的普遍问题。C3~C6 的烷烃主要与交通工具的尾气排放未完全燃烧有关<sup>[20]</sup>,五一广场的主要烷烃挥发物碳原子数都大于 6,其变化规律特点为随时间的推移,百分含量螺旋式降低,在 9:00、15:00 和 21:00 分别出现小高峰,说明烷烃来源于汽车尾气的相对含量比较少。单萜类物质的主要来源于天然源植物的释放,它的日变化规律为白天释放值较少,夜晚释放量增加,5:00 达到最高峰(19.88%),这与单萜类物质的释放不依赖于光,单萜类物质在植物体内有特殊的贮藏结构,它的挥发来源于贮藏库,有一定的节律变化有关。含氧有机挥发物中壬醛、癸醛属于 C8 以上的醛类物质,在一天中各个时间段都有分布,其中 11:00—13:00 和 19:00—21:00 相对含量较高,具有花香和水果香味,可以使人嗅闻后产生愉悦的意识。相对含量比较高的有机酸类物质(1-乙酸丁酸酯醋酸,二异辛基-1,2-苯二羧酸),分别集中出现在

17:00—21:00 和 7:00,这些有机酸类物质的出现对酸化空气环境,而起到抑菌的作用,这些物质主要来源于植物花、叶、果的释放。卤代烃物质的出现时间主要集中在 9:00 和 17:00—21:00,四氯化烯只在 9:00 检测到,这 2 类物质的出现与交通高峰时间段相吻合,可以看出主要来源于汽车尾气排放。

综上所述,五一广场大气环境中苯系物和卤代烃类物质主要来自于汽车尾气,少量来自于周围宾馆、商场等公共设施的溶剂挥发,植物所释放的有机挥发物对五一广场的大气环境主要有有机挥发物贡献值很大,广场绿植一定程度上改善了广场大气环境。

## 4 结论与讨论

### 4.1 VOCs 组成种类和相对含量

从全球尺度来看,植物排放的 VOCs 占全球排放 VOCs 的 90%<sup>[21]</sup>,五一广场共检测中挥发物种类 219 种,包括烷烃、烯烃、醇、酮、醛、酸、酯等物质,在空气中的组成比较丰富。将五一广场环境中的有机挥发物种类和相对含量与国内大中型城市相比较,一方面种类相对较多,2004 年北京 108 种<sup>[22]</sup>、2010 年天津 62 种<sup>[23]</sup>、2010 年上海 56 种<sup>[24]</sup>、2003 年广州 56 种<sup>[25]</sup>、2011 年沈阳 108 种<sup>[26]</sup>等,这些城市检测出的挥发物种类都比五一广场中要少,可见植物释放出的有机挥发物种类丰富了五一广场环境中的有机挥发物,影响了福州区域环境的大气有机挥发物成分的组成,另一方面北京、上海、广州、沈阳等这些城市中 VOCs 种类组成主要是卤代烷和烷烃类,不含萜烯类和有机酸类物质,并且醇类、酯类、醛类物质的种类非常少<sup>[27]</sup>。福州市五一广场烷烃类、烯烃类、醇类、醛类、酮类、酸类、酯类、芳香烃类,其他类。每类物质的相对含量占总挥发物有机物含量分别为:12.85%、5.79%、12.28%、6.78%、4.93%、5.63%、16.59%、29.58%、5.95%,北京市大气环境中饱和烷烃、芳香烃、烯烃所占比例分别为 47.1%、31%、21.7%,且烯烃主要为 C3~C5 的烯烃,这些烯烃主要来源于机动车的排放,洪蓉<sup>[28]</sup>对采用开放式采样的方式对北京植物园内的路边、针阔疏林区和松柏园进行挥发性有机物的采集,苯系物相对含量分别为 72.21%、48.52%、31.03%。杭州市隧道烷烃和芳香烃所占百分含量分别为 42%和 31%,快速车道和主干道的烷烃相对含量也都超过 35%。沈阳大气环境中苯系物占到 61%,烷烃类占到 39%,所以相比较而言,福州五一广场的有机挥发物种类丰富,并且来源于机动车尾气等人为源污染的烷烃、芳香烃等物质所占比例偏低。

4.2 VOCs 变化规律与市民出行

对于以工业源和交通源为主要来源的有机挥发物,其日变化规律呈现出早八晚五的趋势,即挥发物各组分在 8:00 和 17:00 点出现高峰值<sup>[29]</sup>。植物排放的 VOCs 的速率主要受光照和温度的影响<sup>[21]</sup>,王志辉<sup>[30]</sup>对北京油松、侧柏和中国槐的有机挥发物释放规律研究结果表明,异戊二烯和单萜类物质的排放存在明显的日变化特征,呈抛物线形,中午达到最高值。五一广场的萜烯类物质高峰值出现在 5:00 左右,这与王志辉的研究结果不同,造成这种现象的原因可能是由于单帖类物质特殊的储存部位和人为干扰有关,关于这部分的机理研究还有待于进一步深入。

从有机挥发物对人体的影响来看,有些物质对人体的危害比较大,如苯、甲苯、乙苯作为美国环保署制定的大气有毒污染物中优先控制的物质,不仅影响空气质量,而且对人体的健康有毒害作用<sup>[22]</sup>,同时也是目前研究比较广泛的一类化合物,芳香烃主要对人体的中枢神经系统有麻醉作用,苯的毒性最强。也有些物质有益于人体的健康,主要来源于植物源的挥发物释放,释放出来的物质按照化学结构类型主要分为萜类、烷烃、烯烃、醇类、酯类和羧基类物质等<sup>[31]</sup>,其中的萜烯类物质由呼吸道进入肺部,具有促进血液循环、加快新陈代谢、刺激神经、消除疲劳、增强体力等功效<sup>[32]</sup>,植物有机挥发物中的萜烯类具有的保健功能,能够对人的心理和生理产生影响,环境中的酯类、醛类、酮类物质可以让人产生心旷神怡的感觉,如辛醛、壬醛、癸醛、十一醛、十三醛、苯甲醛、苯乙醛、乙酸乙酯等,壬醛稀释时具有橙子及玫瑰香调,辛醛带有茉莉气息,癸醛稀释时有类似甜橙油和玫瑰的强烈香气<sup>[33-34]</sup>。所以根据以上研究,市民在广场的游憩锻炼等活动应该避开污染有毒挥发物聚集时段,选在对人体健康有益挥发物成分释放的时间段出行。避开上下班高峰时段,锻炼选在 7:00 前、11:00—13:00、21:00—1:00,其余时间段有毒有机挥发物相对含量相应较高。

4.3 广场绿植对改善大气环境的作用

植物所释放到大气环境中的 VOC 不仅可以改变环境的空气组分,而且还能改善空气质量。以城市大气环境中芳香烃、烷烃、卤代烃等对人体有害的物质在总挥发物中所占比例为对照,天津市芳香烃、烷烃、卤代烃这 3 类物质所占比例为 83%<sup>[23]</sup>,北京市大气环境中烷烃、芳香烃、烯烃的相对含量为 99.8%<sup>[22]</sup>,沈阳市烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃相对含量占到 80.1%<sup>[26]</sup>,杭州市隧道中仅烷烃和芳香烃的相对含量就已经超过 70%<sup>[35]</sup>,在交通繁忙的街

道,烷烃和芳烃的相对含量超过总挥发物的 80%<sup>[36]</sup>,在本研究中,烷烃、芳烃、其他类物质的相对含量仅仅占总挥发物的 51%,说明植物挥发性有机物释放到空气中,明显影响环境的空气组分。多种植物所释放的 VOCs 相互作用,可能能起到很好的改善环境的效果,从而形成健康稳定的具有保健功能的城市绿地,扩大城市绿地面积和加强城市森林建设成为缓解城市大气污染的途径之一。

参考文献:

[1] 魏巍. 中国人为源挥发性有机化合物的排放现状及未来趋势 [D]北京:清华大学, 2009.

[2] 王玲玲,王潇磊,南淑清,等. 郑州市环境空气中挥发性有机物的组成及分布特点[J]. 中国环境监测, 2008,24(4):66-69.  
WANG L L, WANG X L, NAN S Q, *et al.* The composition and distribution of VOCs in the atmosphere of Zhengzhou[J]. Environmental Monitoring in China, 2008, 24(4): 66-69. (in Chinese)

[3] H. U. WANNER, M. KUHN. Indoor air pollution by building materials Environ[J]. International, 1986,12(1/4):311-315.

[4] 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):392-400.  
ZHANG Y H, SHAO K S, TANG X Y. The study of urban photochemical smog pollution in China[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 1998,34(2/3):392-400. (in Chinese)

[5] BARTEL THU NT S L, BURNSS E, SMITH J A. Nonionic organic solute sorption on to two organ ob entonit es as a function of org anic carbon content [J]. Journa l of Colloid and Interface Science, 2003, 266(2):251-258.

[6] 陈颖,李丽娜,杨常青,等. 我国 VOC 类有毒空气污染物优先控制对策探讨[J]. 环境科学, 2011(12):3469-3475.  
CHEN Y, LI L N, YANG C Q, *et al.* Countermeasures for priority control of toxic VOC pollution[J]. Environmental Science, 2011(12):3469-3475. (in Chinese)

[7] 李锋,王如松. 城市绿色空间生态服务功能研究进展[J]. 应用生态学报, 2004,15(3):527-531  
LI F, WANG R S. Research advance in ecosystem service of urban green space[J]. Chinese Journal of Applied Ecology , 2004,15(3):527-531(in Chinese)

[8] 李娟,王成,彭银华,等. 侧柏春季挥发物浓度日变化规律及其影响因子研究[J]. 林业科学研究, 2011,24(1):82-90.

[9] 吴学文,熊艳,游奎一. 樟树叶挥发性成分研究[J]. 广西植物, 2011,31(1):139-142.

[10] 杨伟伟,王成,鄧光发,等. 北京西山春季侧柏游憩林内挥发物成分及其日变化规律[J]. 林业科学研究, 2010,23(3):462-466.

[11] 王剑强,王志泰. 基于缓解城市热岛效应的山地城市生态斑块研究—以贵州省贞丰县为例 [J]. 西北林学院学报, 2014,29(2):232-236.  
WANG J Q, WANG Z T. Mountainous urban ecological plaques based on relieving heat island — a case studying in Zhenfeng Country, Guizhou Province [J]. Journal of North-



west Forestry University, 2014, 29 (2): 232-236. (in Chinese)

[12] 黄延梅,章银柯,郭超,等. 杭州西湖风景名胜区内10种园林树种固碳释氧效益研究[J]. 西北林学院学报, 2013,28(4): 209-212.

HUANG Y M, ZHANG Y K, GUO C, *et al.* Carbon fixation and oxygen release capabilities of 10 garden plants in the West lake scenic area in Hangzhou [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2013,28 (4):209-212. (in Chinese)

[13] 韩焕金.城市绿化植物的固碳释氧效应[J]. 东北林业大学学报, 2005,33(5):68-70.

HAN H J. Effect of carbon fixation and oxygen release about urban greening plants[J]. Jouranal of Northeast Forestry University, 2005,33(5):68-70. (in Chinese)

[14] 张明丽,胡永红,秦俊.城市植物群落的减噪效果分析[J]. 植物资源与环境学报, 2006,15(2):25-28.

[15] 陈郁青.福州市区大气污染特征及防治对策研究[D].福州:福建师范大学,2001.

[16] 王伯光,祝昌键,俞开衡,等.广州地区环境空气中挥发性有机物[J]. 广州环境科学, 1999,14(2):9-12.

[17] BAILEY J, SCHMIDL B, WILLIAMS M. Speciated hydrocarbon emissions from vehicles operated over the normal speed range on the road [J]. Atmospheric Environment, 1990,24(1):43-52.

[18] NELSON P F, QUIGLEY S M. The hydrocarbons compositions of exhaust emitted from gasoline fueled vehicles[J]. Atmospheric Environment, 1984,18 (1):79-87.

[19] ANDREA E M O, MERLET P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2001,15 (4):955-966.

[20] GUO H, WANG T, LOU I E P K K. Source apportionment of ambient non methane hydrocarbons in Hong Kong: application of a principal component analysis (PCA) / a b solute principal component scores (APCS) receptor model[J]. Environmental Pollution, 2004,129(3):489-498.

[21] GUENTHER A, ERICKSON D, FALL R, *et al.* global model of natural volatile organic compound emissions[J]. Journal of Geophysical Research, 1995,100:8873-8892.

[22] 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.

[23] 魏恩棋,时庭锐,李利荣.天津市大气中挥发物有机物的组成及分布特点[J]. 中国环境监测, 2010,26(4):4-8.

[24] 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.

WANG H L, CHEN C H, HUANG C, *et al.* Characterization of volatile organic compounds (VOCs) around the Chinese Spring Festival and International labour day in the urban area of Shanghai, China [J]. Acta Circumstantiae, 2010,30(9): 1749-1757. (in Chinese)

[25] 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.

[26] 刘雅婷,彭跃,白志鹏,等.沈阳市大气挥发性有机物(VOCs)污染特征[J]. 环境科学, 2011,32(9):2777-2785.

LIU Y T, PENG Y, BAI Z P, *et al.* Air pollution due to volatile organic compounds in Shenyang Area [J]. Environmental Science, 2011,32(9):2777-2785. (in Chinese)

[27] 曹文文,史建武,韩斌,等.我国北方典型城市大气中VOCs的组成及分布特征[J]. 中国环境科学, 2012,32(2):200-206.

CAO W W, SHI J W, HAN B, *et al.* Composition and distribution of VOCs in the ambient air of typical cities in Northern of China [J]. China Environmental Science, 2012,32(2):200-206. (in Chinese)

[28] 洪蓉.北京植物园空气挥发物[D]. 北京:北京林业大学, 2002.

[29] 王刚.大气中挥发性有机物污染现状分析[J]. 辽宁化工, 2012,41(2):184-186.

[30] 王志辉,张树宇,陆思华,等.北京地区植物VOCs排放速率的测定[J]. 环境科学, 2003,24(2):7-12.

[31] 高岩.北京市绿化树木挥发性有机物释放动态及其对人体健康的影响[D]. 北京:北京林业大学, 2005.

[32] 石强,余树全.生态旅游地的保健功能及其在生态保健园中的应用[J]. 浙江林学院学报, 2002,19(4):403-407.

[33] 林翔云.香料香精辞典[M]. 北京:化学工业出版社, 2007.

[34] 凌关庭.天然食品添加剂手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2000.

[35] 应方,包贞,杨成军,等.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, 2012,32(12): 3056-3064.

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

[36] 盛国英,傅家谟,成玉,等.粤港澳地区大气中有机挥发物初步研究[J]. 环境科学, 1999(4):6-12.

SHENG G Y, FU J M, CHENG Y, *et al.* Preliminary study on organic pollutants in atmosphere of Guangzhou, Hong Kong and Macao [J]. Environmental Science, 1999(4):6-12. (in Chinese)