

合肥市城区大气挥发性有机物污染特征及健康风险评价

王鑫^{1,2}, 张敏², 张付海², 刘桂建¹

(1.中国科学技术大学地球与空间科学学院,安徽合肥 230026;2.安徽省环境监测中心站,安徽合肥 230022)

摘要: 利用苏玛罐采样、大气预浓缩-气相色谱质谱联用技术,于2016年对合肥市城区大气中挥发性有机物(VOCs)进行监测,对4个不同季节的VOCs主要组成、浓度水平和变化特征进行了分析研究,并进行健康风险评价。结果表明:合肥市大气中共检出48种VOCs,主要包括烷烃、芳香烃以及卤代烃等;合肥市城区TVOCs(检出VOCs化合物之和)年平均浓度(体积分数)为 15.61×10^{-9} ,最高浓度为 47.64×10^{-9} ;合肥市城区TVOCs浓度呈明显季节变化,冬季最高,春秋次之,夏季最低,日均浓度具有早晚高、中午低的变化特征;化合物非致癌风险商值均在安全范围内,检出的苯等致癌性VOCs的致癌风险超过美国环保局给出的风险限值,存在较大的致癌风险。

关键词: 合肥市;挥发性有机物;污染特征;健康风险评价

中图分类号: X511 **文献标识码:** A doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2018.03.005

引用格式: 王鑫,张敏,张付海,等. 合肥市城区大气挥发性有机物污染特征及健康风险评价[J]. 中国科学技术大学学报,2018,48(3):210-220.

WANG Xin, ZHANG Min, ZHANG Fuhai, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds in Hefei urban area[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2018,48(3):210-220.

Pollution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds in Hefei urban area

WANG Xin^{1,2}, ZHANG Min², ZHANG Fuhai², LIU Guijian¹

(1. School of Earth and Space Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;
2. Anhui Environmental Monitoring Center Station, Hefei 230022, China)

Abstract: The ambient VOCs were monitored in the urban area of Hefei city during four seasons in 2016. They were analyzed using an off-line analysis method of SUMMA canister sampling and gas chromatography-mass spectrometer(GC-MS). The VOCs results show that 48 VOCs are identified in the air samples including alkane, arene, halohydrocarbon, etc. The annual mean concentration of total VOCs (TVOCs) is 15.61×10^{-9} , the largest one reaching 47.64×10^{-9} . The seasonal variation of TVOCs in this area is obvious, and the order is winter > spring > autumn > summer; the daily mean concentration of TVOCs shows a trend of concentrations being higher in the morning and in the evening, and lower at noontime. Non-carcinogenic risk indexes of VOCs are below 1, which would not cause non-carcinogenic health hazards to exposed populations. However, the cancer risk index exposed to carcinogenic VOCs is higher than the suggested value of USEPA(U. S. Environmental Protection Agency) (1×10^{-6}), which

收稿日期: 2017-04-20; 修回日期: 2017-12-04

基金项目: 安徽省省级环境保护科研项目(2015-004)资助。

作者简介: 王鑫,男,1983年生,博士生。研究方向:大气环境研究。E-mail:ahhbwx@126.com

通讯作者: 刘桂建,博士/教授。E-mail:lgj@ustc.edu.cn

could indicate a relatively higher cancer risk.

Key words: Hefei; volatile organic compounds (VOCs); pollution characteristic; health risk assessment (HRA)

0 引言

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是指沸点在 50~250°C 之间, 常温下以蒸汽形式存在于空气中的有机化合物, 包括各种烷烃、烯烃、芳香烃及其衍生物等, 在空气中普遍存在且组成复杂^[1-2]. 城区挥发性有机物主要来源于人为排放, 大致包括交通工具尾气排放、溶剂使用和挥发、化石燃料燃烧等^[3]. VOCs 危害性主要表现在两个方面: 一方面是大多数 VOCs 本身具有毒理特性, 部分甚至具有致癌性^[4-5]; 另一方面是 VOCs 物种具有较强的光化学反应活性, 能在环境中进行二次转化, 对臭氧的产生和光化学烟雾的形成具有重要作用^[6-9]. 因此, 研究 VOCs 的浓度水平组成特征及其健康风险评估对城市大气污染的控制和居民健康的保障具有重要意义.

近年来, 国内外学者已经对大气中 VOCs 的污染特征、变化规律以及健康风险进行了深入研究. 国内的研究主要集中在北京^[10-15]、上海^[16-19]、广州^[20-23]、南京^[24-28]等城市. 周裕敏等^[10,17]分别对北京城乡结合地和上海市城区空气中 VOCs 进行了观测分析, 结果均表明 VOCs 浓度日变化特征呈双峰状, 与交通高峰基本吻合. 李雷等^[22,28-29]利用 2009 年美国环保局提出的针对特定场所吸入途径污染物的健康风险评估方法对广州市中心城区环境空气、厦门市不同功能区以及南京北郊大气的评价结果均显示, 非致癌风险值在安全范围内, 但苯的致癌指数超过了致癌风险值. 国外 Dumanoglu 等^[30]对土耳其阿丽亚加地区空气 VOCs 监测分析结果表明, 脂肪烃含量最高, 芳香族 VOCs 次之, 卤代 VOCs 和含氧 VOCs 含量最低, 其中 7 种 VOCs 的致癌风险评估结果显示, 1,2-二氯乙烷风险最高, 苯、氯仿和四氯化碳风险较高, 均超过安全阈值. Bari 等^[31]对加拿大亚伯达省大气中 VOCs 健康风险评估结果表明化合物均未超过美国环保局安全范围. 由此可见, 大气中的 VOCs 及其健康风险已经引起了广泛关注, 有必要定量评价其对暴露人群的健康癌风险, 以保证人群的身体健

康. 合肥市是安徽省省会, 长三角城市群副中心城市. 随着其经济社会的迅速发展, 频繁出现的雾霾和

PM_{2.5} 突破警戒线日益凸显大气污染的严重性. 目前对于合肥市大气污染的研究主要集中在颗粒物方面^[32-36], 对于大气中 VOCs 及其健康风险的研究尚未见报道. 本研究以合肥市城区大气环境为研究对象, 在 2016 年 1 月至 10 月间, 利用苏玛罐采样, 大气预浓缩-气相色谱质谱联用技术对环境空气中 VOCs 进行监测, 研究 VOCs 组成特征、浓度水平和变化规律, 并对 VOCs 的健康风险进行评价, 以期对合肥市空气质量评估和 VOCs 污染防治工作提供基础资料和技术支持.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点 (如图 1) 在合肥市环境监测站 6 楼楼顶, 相对地面的垂直高度约为 16m, 位于长江中路北侧, 南侧为国购广场和之心城商业中心, 东面 600m 为安徽农业大学, 西面 500m 为五里墩立交桥. 采样点周边主要为居民区、商业区和教育区, 车流量众多, 具有城区基本大气环境特征. 样品采集时间范围为 2016 年的 1 月、4 月、8 月和 10 月, 分别代表冬、春、夏、秋 4 个季节, 共采样 20d. 采样时段为早晨 (8:00~9:00)、中午 (13:00~14:00) 和下午 (18:00~19:00). 同时在 2016 年 5 月 23 日从 0:00~24:00 进行连续每小时的样品采集, 共采集样品 95 个. 采样同时记录温度、湿度、气压、风向等参数. 合肥市 2016 年大气 PM_{2.5} 和臭氧指数数据来自安徽省环保厅官方网站, 车流量的相关信息是参考交通部门车流量统计方式获取.



图 1 采样点位示意图

Fig.1 Location of sampling sites

使用内壁硅烷化处理的苏玛罐进行空气样品的采集. 采样前, 通过自动清罐仪在 50℃ 下通入高纯氮气反复清洗苏玛罐, 清洗完成后充入高纯氮气进行空白试验, 确保苏玛罐的本底值低于方法检出限, 即可进行实际样品的采集. 使用限流阀 (Entech CS1200E) 配合样品采集, 采样前使用皂膜流量计将流速调整成 100 mL/min, 以保证在 1h 的采样时间内匀速采样. 当看到限流阀上压力接近回零时, 关闭苏玛罐阀门, 采样完毕. 样品在 24h 内送回实验室进行仪器分析.

1.2 分析方法

本研究中 VOCs 分析主要参照 HJ 759-2015 中的大气预浓缩气质联用分析方法, 具体采用预浓缩仪 (Entech 7200)-GC (Agilent 7890A)-MS (Agilent 5975C) 分析 VOCs. 首先将苏玛罐与自动进样器 (Entech 7016) 连接, 进样体积为 400mL, 样品气体经过前两级冷阱去除 N_2 、 CO_2 、 O_2 、 H_2O 等干扰物, 只留下待分析的 VOCs, 在第三级冷阱冷聚焦后瞬时加热使 VOCs 气化, 以氦气为载气将 VOCs 带入 GC. 通过 GC-MS 分析可获得总离子流图, 根据保留

时间和碎片离子, 经美国国家标准与技术研究院 (NIST) 谱库检索, 确定样品中 VOCs 的成分. 具体色谱条件: 色谱柱采用 DB-624 (60 m × 0.25 mm × 1.4 μm), 初始温度为 35℃, 保持 5 min, 以 5℃/min 的速率升到 150℃, 保持 7 min, 然后以 10℃/min 的速率升到 200℃, 保持 4 min, 全程运行 44 min; 以高纯氮气 (99.999%) 作为载气, 流速为 1.0 mL/min, 进样口温度为 140℃. 质谱条件: 质谱检测器的离子源类型为电子轰击电离 (EI), 离子源温度 230℃, 以全扫描 (SCAN) 方式操作, 扫描范围为 35 amu ~ 300 amu. 定量外标气采用的是美国 Spectra Gas 公司生产的含 39 种化合物的 TO-14 标气. 内标气也是美国 Spectra Gas 公司生产含 4 种化合物的内标气. 标准曲线采用 Entech 4700 标准气体稀释仪将浓度 (体积分数, 下同) 为 1×10^{-6} 的标气, 配置成 0.25×10^{-9} , 1×10^{-9} , 2.5×10^{-9} , 5×10^{-9} , 10×10^{-9} , 20×10^{-9} 6 个不同浓度, 各化合物标准曲线的线性定量相关系数范围为 0.9917 ~ 0.9999, 具体见表 1.

表 1 39 种化合物的线性定量参数

Tab.1 Parameters of calibration curve of 39 VOCs

序号	化合物名称	线性方程	相关系数
1	2-二氟二氯甲烷	$y = 5.07 \times 10^5 x + 5.11 \times 10^4$	0.999 5
2	1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷	$y = 4.89 \times 10^5 x - 1.36 \times 10^4$	0.999 9
3	氯甲烷	$y = 1.47 \times 10^5 x - 9.41 \times 10^3$	0.998 8
4	氯乙烯	$y = 1.72 \times 10^5 x - 8.17 \times 10^4$	0.992 6
5	溴甲烷	$y = 8.45 \times 10^4 x - 1.08 \times 10^4$	0.992 1
6	氯乙烷	$y = 3.88 \times 10^4 x - 8.59 \times 10^3$	0.996 3
7	一氟三氯甲烷	$y = 3.27 \times 10^5 x + 5.20 \times 10^4$	0.993 9
8	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	$y = 4.50 \times 10^5 x + 1.30 \times 10^4$	0.999 8
9	二氯甲烷	$y = 1.63 \times 10^5 x - 2.23 \times 10^4$	0.999 2
10	顺 1,2-二氯乙烯	$y = 2.70 \times 10^5 x - 1.14 \times 10^5$	0.992 9
11	1,1-二氯乙烷	$y = 2.86 \times 10^4 x - 8.77 \times 10^3$	0.997 5
12	反 1,2-二氯乙烯	$y = 1.96 \times 10^5 x - 1.09 \times 10^5$	0.994 9
13	三氯甲烷	$y = 3.93 \times 10^5 x - 5.36 \times 10^4$	0.999 5
14	1,1,1-三氯乙烷	$y = 2.67 \times 10^5 x - 3.20 \times 10^4$	0.998 6
15	四氯化碳	$y = 4.88 \times 10^4 x - 1.07 \times 10^5$	0.999 6
16	苯	$y = 5.69 \times 10^5 x - 2.20 \times 10^5$	0.996 2
17	1,2-二氯乙烷	$y = 2.64 \times 10^5 x - 2.45 \times 10^4$	0.999 7
18	三氯乙烯	$y = 2.94 \times 10^4 x - 1.24 \times 10^5$	0.992 7

续表 1

序号	化合物名称	线性方程	相关系数
19	1,2-二氯丙烷	$y=1.86 \times 10^5 x - 5.14 \times 10^4$	0.997 6
20	顺 1,2-二氯-1-丙烯	$y=1.44 \times 10^5 x - 1.72 \times 10^4$	0.992 3
21	甲苯	$y=7.27 \times 10^5 x - 4.06 \times 10^4$	0.998 6
22	反 1,2-二氯-1-丙烯	$y=1.98 \times 10^4 x - 2.40 \times 10^3$	0.992 5
23	1,1,2-三氯乙烷	$y=2.78 \times 10^4 x - 1.04 \times 10^3$	0.996 3
24	四氯乙烯	$y=4.49 \times 10^5 x - 1.21 \times 10^5$	0.997 4
25	1,2-二溴乙烷	$y=3.86 \times 10^5 x - 1.17 \times 10^5$	0.997 3
26	氯苯	$y=6.15 \times 10^5 x - 3.45 \times 10^4$	0.996 0
27	乙苯	$y=1.01 \times 10^6 x - 5.56 \times 10^5$	0.995 1
28	间/对二甲苯	$y=1.21 \times 10^6 x - 1.03 \times 10^5$	0.998 6
29	邻二甲苯	$y=8.16 \times 10^5 x - 4.61 \times 10^5$	0.994 3
30	苯乙烯	$y=6.57 \times 10^5 x - 3.44 \times 10^5$	0.996 6
31	四氯乙烷	$y=5.08 \times 10^5 x - 1.56 \times 10^5$	0.995 0
32	1,3,5-三甲苯	$y=6.55 \times 10^5 x - 3.58 \times 10^5$	0.995 0
33	1,2,4-三甲苯	$y=8.47 \times 10^5 x - 5.58 \times 10^5$	0.992 8
34	1,3-二氯苯	$y=6.60 \times 10^5 x - 3.75 \times 10^4$	0.991 7
35	1,4-二氯苯	$y=6.47 \times 10^5 x - 3.97 \times 10^4$	0.992 8
36	1,2-二氯苯	$y=5.06 \times 10^5 x - 2.75 \times 10^4$	0.993 0
37	1,2,4-三氯苯	$y=2.26 \times 10^5 x - 3.45 \times 10^4$	0.993 9
38	1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯	$y=3.70 \times 10^5 x - 4.72 \times 10^4$	0.998 5

1.3 质量保证和质量控制

采样前,将氮气注入清洗完全的两个苏玛罐中,一个留在实验室作为实验室空白,另一个带至采样现场作为运输空白随样品一起带回,并在每批次样品进样前完成测试,确保结果低于检出限以保证样品不受污染.每批次样品中平行样品数量不低于总量的 10%,化合物测定结果的相对偏差不大于 30%.样品中内标物的保留时间与标准曲线中内标物的保留时间的偏差不超过 20s,定量离子峰面积变化范围为 60%~140%.至少每两个月绘制一次标准曲线(最少 5 个浓度点),每批次样品进样前,进一个中间浓度的标样,各目标化合物相对相应因子的相对标准偏差均确保小于 20%,否则重新进行标准曲线的配置.

1.4 健康风险评价方法

健康风险评价主要是通过有害因子对人体不良影响概率的估算,评价暴露于该有害因子的人体健

康受到影响的危险.目前国际上通用的健康风险评价方法是美国国家科学院于 1983 年提出的健康风险评价四步法,包括危害鉴定、剂量-反应关系评价、暴露评价和风险特征分析.健康风险评价根据污染物是否具有致癌性分为致癌风险评价和非致癌风险评价.本研究中健康风险评价方法采用美国环保局 2009 年提出的针对特定场所吸入途径污染物的健康风险评价新方法(EPA-540-R-070-002).具体计算公式如下:

$$EC = (CA \times ET \times EF \times ED) / AT \quad (1)$$

式中,EC(exposure concentration)为慢性和亚慢性暴露时的暴露浓度,单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; CA(contaminant concentration in Air)为空气中污染物浓度,单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; ET(exposure time)为暴露时间,单位为 h/d; EF(exposure frequency)为暴露频率,单位为 d/a; ED(exposure duration)为暴露时间,单位为 a; AT(averaging time)为平均生存时

间,单位为 h.

$$R = EC \times IUR \quad (2)$$

式中,R(Risk)为终生致癌风险值,单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; IUR(inhalation unit)为单位吸入致癌风险,单位为 $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$.

$$HQ = EC / (RFC \times 1000) \quad (3)$$

式中,HQ(hazard quotient)为非致癌风险危害商值;RFC(reference concentration)为参考浓度,单位为 mg/m^3 .

$$HI = \sum HQ \quad (4)$$

式中,HI(hazard index)为多种污染物危害商值之和,即危害指数.上述公式中相关参数说明见表 2.

表 2 健康风险评价方法中相关参数^[28]

Tab.2 Related variables used in health risk assessment^[28]

变量	定义	数值	单位
CA	环境浓度		$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
ET	暴露时间	24	$\text{h} \cdot \text{d}^{-1}$
EF	暴露频率	365	$\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$
ED	暴露时间	70	a
AT	平均时间	$70 \times 365 \times 24$	
IUR	单位吸入致癌风险		$(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$
RfC	参考浓度		$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$

表 3 合肥市大气中 VOCs 主要类别和化合物

Tab.3 Composition of VOCs detected in Hefei

化合物类别	数量	化合物名称
烷烃	5	2-甲基丁烷、正戊烷、丙烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷
芳香烃	10	苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、萘、苯乙烯
卤代烃	12	氯甲烷、溴甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、氯乙烷、四氯化碳、1,2-二氯丙烷、2-二氯二氟甲烷、1-氟-1,1-二氯乙烷、1,1-二氯乙烷、一氟三氯甲烷、1,2,2-三氯-1,1,2-三氟乙烷
卤代芳香烃	3	氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯
烯烃	4	丙烯、丁烯、2-甲基丙烯、3,3,-二甲基-1-丁烯、2,2-二甲基-3-戊烯
卤代烯烃	3	氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯
醛类	3	乙醛、戊醛、庚醛
酮类	4	丙酮、甲基乙烯基酮、丁酮、己酮
其他	3	二硫化碳、乙酸乙酯、乙醇

2 结果与讨论

2.1 合肥市大气中 VOCs 的物质组成与浓度水平

本次对合肥市区大气进行监测,共检出 48 种 VOCs,包括甲基丁烷、正戊烷等饱和烷烃 5 种,苯、甲苯、乙苯等芳香烃 10 种,二氯甲烷、氯甲烷、四氯化碳等卤代烃 12 种,二氯苯等卤代芳香烃 3 种,丁烯、丙烯等烯烃 5 种,氯乙烯等卤代烯烃 3 种,丙烯等醛类 3 种,丙酮等酮类 4 种以及二氧化硫等其他化合物 3 种,具体名称见表 3.

表 4 为定量检出的 VOCs 浓度范围及检出限.由于定量使用的标气为含有 39 种化合物的 TO-14 标气,因此本研究中的 TVOCs 主要包括芳香烃、卤代烃、卤代烯烃和卤代芳香烃的浓度之和.研究期间合肥市区 TVOCs(检出 VOCs 化合物之和)年平均浓度为 15.61×10^{-9} ,变化范围为 $47.64 \times 10^{-9} \sim 3.74 \times 10^{-9}$.各组分中芳香烃所占比例最高,占 VOCs 总浓度的 45.8%,其次是卤代烃,占比 24.8%,二者占据 VOCs 总浓度的 71%.卤代烯烃和卤代芳香烃占比分别是 19.2%和 10.2%.甲苯和苯是含量最高的 VOCs 化合物,浓度分别是 3.11×10^{-9} , 1.76×10^{-9} ,分别占 VOCs 总浓度的 12.6%,7.2%.

表 4 合肥市大气中 VOCs 浓度范围、平均值及检测限

Tab.4 Annual average concentrations and detection limitation of VOCs in Hefei

化合物	最低浓度/ (1×10^{-9})	最高浓度/ (1×10^{-9})	平均浓度/ (1×10^{-9})	检测限/ (1×10^{-9})
甲苯	0.59	13.28	3.11	0.06
苯	0.41	16.35	1.76	0.04
间/对二甲苯	0.05L	5.55	1.45	0.05
二氯甲烷	0.05L	6.85	1.29	0.05
四氯化碳	0.04L	3.67	1.09	0.04
乙苯	0.06L	2.69	0.97	0.06
邻二甲苯	0.06L	2.33	0.91	0.06
1,4-二氯苯	0.09L	5.14	0.90	0.09
1,2,4-三甲苯	0.07L	2.64	0.68	0.07
1,2-二氯丙烷	0.03L	2.76	0.65	0.03
氯乙烯	0.05L	3.23	0.43	0.05
四氯乙烯	0.04L	2.22	0.42	0.04
一氟三氯甲烷	0.04L	1.95	0.41	0.04
1,3,5-三甲苯	0.04L	2.14	0.29	0.04
三氯甲烷	0.04L	0.69	0.27	0.04
氯甲烷	0.04L	0.95	0.25	0.04
氯苯	0.04L	0.69	0.23	0.04
1,1-二氯乙烷	0.03L	0.68	0.22	0.03
苯乙烯	0.06L	0.58	0.19	0.06
氯乙烷	0.16L	0.32	0.18	0.16
三氯乙烯	0.03L	1.71	0.16	0.03
溴甲烷	0.05L	0.18	0.08	0.05
2-二氯二氟甲烷	0.05L	0.12	0.06	0.05

大气中的挥发性有机物种类复杂,以苯、甲苯为代表的苯系物因其突出的污染特性和广泛的存在而受到广泛研究,在各地的 VOCs 中均占有较大的比重.表 5 对比分析了本研究与国内其他城市苯系物的浓度.由表 5 可知,各城市苯系物浓度差别较大,但甲苯均为浓度最高的污染物.与其他城市相比,合肥市大气中苯系物浓度远低于北京,整体处于中等偏下的位置,苯系物浓度小于除了天津和吉林之外的其他城市.由于天津临近渤海,较好的扩散条件可能是其低浓度的主要原因^[37].吉林的苯系物浓度较低,可能是采样点位选择在较为洁净和偏远的风景

区内,周边无明显交通和工业等排放源^[38].

表 5 合肥市大气中苯系物年均浓度和

国内主要城市的比较 (1×10^{-9})

Table 5 Comparison of BTEX annual average concentrations between Hefei and other cities (1×10^{-9})

城市	苯	甲苯	乙苯	对/间 二甲苯	邻二 甲苯	参考 文献
合肥	1.76	3.11	1.13	1.61	1.27	本研究
北京	7.24	13.10	6.55	8.77	5.09	[10]
深圳	2.23	10.4	2.76	3.41	2.47	[39]
吉林	1.32	1.15	0.66	/	0.49	[38]
郑州	3.02	4.19	1.58	2.47	/	[40]
天津	0.72	0.79	0.18	/	/	[37]

2.2 合肥市大气中 VOCs 浓度季节变化、日变化及小时变化特征

大气中 VOCs 浓度的季节变化主要受到污染源的排放、气象条件以及光化学反应等的影响^[38].合肥市大气中 VOCs 浓度的季节变化如图 2 所示,合肥市大气中 TVOCs 浓度冬季(32.06×10^{-9}) > 春季(14.45×10^{-9}) > 秋季(10.04×10^{-9}) > 夏季(4.23×10^{-9}),这与周裕敏等^[10]的研究结果相似.合肥市位于我国华东地区,地处中纬度地带,属亚热带季风性湿润气候,季风明显,四季分明.合肥市夏季日照充足,气温较高,太阳辐射强度高,大气中羟基自由基浓度也随之升高,并加速 VOCs 的光化学反应,导致 VOCs 浓度偏低^[39].同时夏季风速相对较大,空气对流明显,不利于 VOCs 的积累,浓度也相应变低^[10].合肥市冬季温和少雨,风力较小,低空大气层稳定,近地面易出现逆温层,不利于 VOCs 的垂直向上扩散^[41].同时冬季由于供暖也带来更多的 VOCs 的排放^[10].由图 2 可知,TVOCs 浓度变化趋势和空气中 PM_{2.5} 浓度平均值基本一致:PM_{2.5} 污染严重时,TVOCs 的浓度就越高,反之,PM_{2.5} 低时,TVOCs 的浓度越低,说明 VOCs 浓度与空气中 PM_{2.5} 以及受 PM_{2.5} 影响显著的空气质量关系密切;TVOCs 浓度与空气中 O₃ 浓度趋势却几乎相反,VOCs 浓度高时,空气中 O₃ 浓度反而较低.由于 VOCs 是重要的臭氧前驱体,可由 OH 自由基等引发氧化反应产生自由基中间体,最终光解形成臭氧^[7],因此这种相互消耗的关系造成二者负相关性.

图 3 为合肥市大气中 VOCs 浓度的平均日变化趋势.由图 3 可以看出,在上午和下午时段道路空

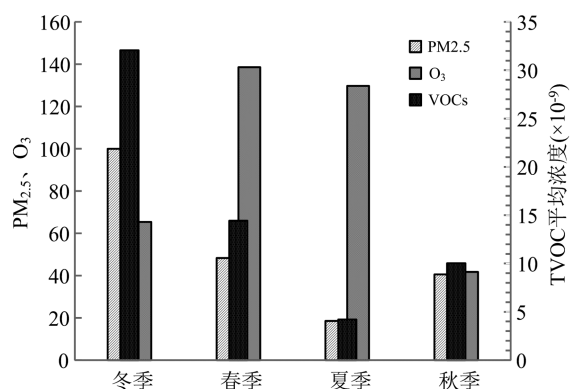


图 2 合肥市大气中 VOCs 浓度季节变化以及 PM_{2.5} 和 O₃ 变化趋势图

Fig.2 Seasonal variations of VOCs concentration, PM_{2.5} and O₃ concentration in Hefei

气中 VOCs 的浓度高于中午时段, 呈现较明显“V”型分布形态. 中午 VOCs 浓度低是因为大气边界层高度增加, 边界层湍流运动增强, 便于垂直输送. 同时一天中中午时段气温最高, 有利于污染物的扩散, 光照强度的增加也会加速 VOCs 的消耗^[10,16]. 芳香烃和卤代烃浓度同样有早晚高、中午低的情况, 而卤代芳香烃和卤代烯烃浓度基本没有明显变化, 这可能是由于卤代芳香烃和卤代烯烃更多存在于环境本底中, 与周边排放源关系不大.

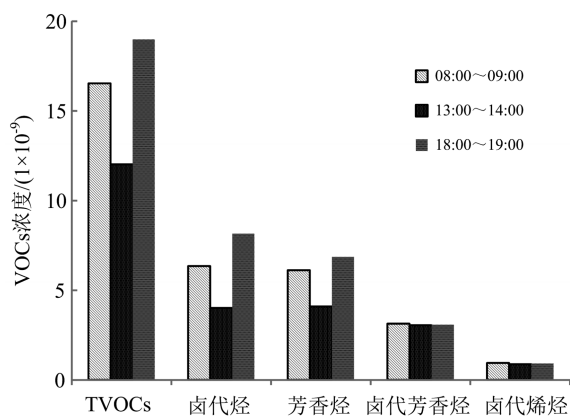


图 3 合肥市大气中 VOCs 浓度平均日变化趋势

Fig.3 Average diurnal variations of VOCs concentration in Hefei

图 4 为合肥市大气中 VOCs 连续 24h 监测结果. 由图 4 可知, VOCs 浓度具有较为明显的时间变化规律, 分别在上午 11 点和下午 6 点出现峰值. 早晨各类工业、商业以及车辆活动频繁, VOCs 浓度逐渐增加. 中午紫外线强度升高, 大气光化学反应消耗 VOCs 浓度^[10,16], 同时气温升高, 大气边界层高度抬高, 气体流动性增加导致扩散性良好, VOCs 浓度

降低. 下午交通晚高峰的到来也带来第二次 VOCs 的浓度峰值. 在各类 VOCs 中, 卤代烃变化趋势和 TVOCs 基本一致, 也是在上午 11 点和下午 6 点达到最高浓度; 芳香烃也是类似的双峰变化趋势, 在下午 6 点出现第二次最高浓度, 第一次高浓度出现的时间基本上在 9 点~11 点之间; 而卤代烯烃和卤代芳香烃在一天中浓度变化趋势同样不明显. 大量研究表明, 汽车尾气中苯和甲苯的特征浓度比值 (B/T) 通常在 0.5 左右^[42-43], 代表燃油型或机动车尾气排放特征. B/T 大于 0.50 表示大气受机动车尾气排放显著影响, 该值越大说明受机动车的影响程度越大^[17,44]. 本研究中 B/T 比值在 0.3~0.9 之间, 平均值为 0.57, 说明合肥市大气中苯系物受机动车尾气影响显著.

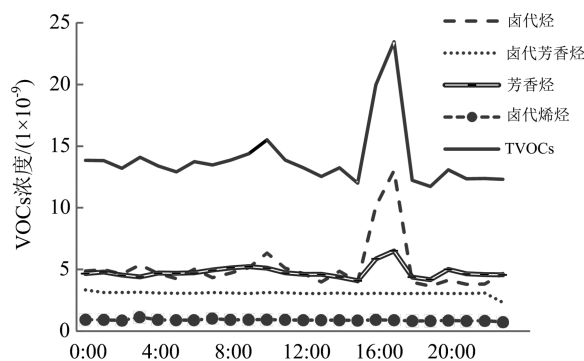


图 4 合肥市大气中 VOCs 浓度日变化趋势图

Fig.4 Diurnal variations of VOCs concentration in Hefei

采样的同时对采样点周边马路的车流量也进行观测记录, 图 5 是 VOCs 浓度与观测到的车流量变化趋势图. 由图 5 可知, 合肥市车流量分别在上午 9 点、中午 3 点以及下午 7 点出现最大值. 但 VOCs 浓度出现峰值的时间是上午 11 点和下午 6 点, 二者变化趋势并不完全一致. 原因可能是大气中 VOCs 除了交通源之外还有其他的污染源. 而采样点位处于五里墩交通枢纽正东侧, 采样时风向为 3 级西北风, 且在傍晚时逐渐加大, VOCs 扩散至采样点的速度以及扩散中的稀释也可能是二者趋势不完全一致的另一原因.

2.3 健康风险评估

在检测出的 VOCs 中有 14 种化合物包含在美国环保局公布的有毒有害空气污染物名单中, 分别为甲苯、苯、氯乙烯、二氯苯、二氯甲烷、三氯乙烯、对二甲苯、四氯化碳、邻二甲苯、乙苯、苯乙烯、三氯甲烷、二氯乙烷. 其中苯被国际癌症研究机构 (IARC) 认定为一类致癌物质. 根据美国环保局提供的各化

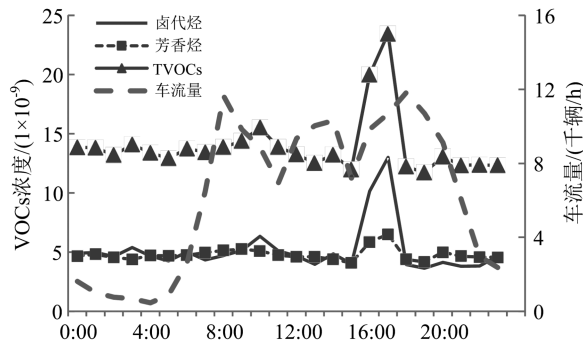


图 5 合肥市大气中 VOCs 小时浓度变化趋势与车流量关系图

Fig.5 Relationship between VOCs concentrations and traffic volume in Hefei

化合物的单位吸入致癌风险(IUR)和参考浓度(RFC)等参数,计算得到非致癌和致癌风险值见表 6.由表 6 可知,合肥市空气中 VOCs 的暴露浓度(EC)在

0.52~12.77 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间,非致癌风险危害商值(HQ)在 $5.19 \times 10^{-4} \sim 4.70 \times 10^{-1}$ 之间,危害指数(HI)为 9.03×10^{-1} .根据美国环保局标准,化合物 HQ 小于 1 时,不会对人体有明显伤害.检出化合物中 HQ 值较高的分别是苯、三氯乙烯、氯乙烯、对二甲苯、四氯化碳和邻二甲苯,苯和三氯乙烯 HQ 值最高,达到 0.2 和 0.47,均在安全范围内.对于致癌风险,苯、氯乙烯、三氯乙烯、四氯化碳、三氯甲烷和二氯乙烷致癌风险值(RISK)在 $3.8 \times 10^{-6} \sim 4.5 \times 10^{-5}$ 之间,苯的风险值最高,达到 4.78×10^{-5} ,均高于美国环保局规定的安全阈值(1.00×10^{-6}),表明这几种化合物对人体健康具有一定影响,长期暴露其中易对人群健康造成危害.尤其是苯,暴露浓度、致癌风险和非致癌风险在化合物均为最高,建议加大对苯的来源调查,管控排放途径,保证居民身体健康.

表 6 合肥市 VOCs 日平均暴露量和健康风险评价
Tab.6 EC, HQ and Risk of VOCs in Hefei

化合物	EC/ $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	RFC/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	IUR/ $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$	R	HQ
甲苯	12.77	5	/	/	2.55×10^{-3}
苯	6.13	0.03	7.8×10^{-6}	4.78×10^{-5}	0.20
氯乙烯	1.12	0.1	8.8×10^{-6}	9.9×10^{-6}	1.12×10^{-2}
二氯苯	5.91	0.8	/	/	7.38×10^{-3}
二氯甲烷	4.90	0.6	1×10^{-8}	4.9×10^{-8}	8.16×10^{-3}
三氯乙烯	0.94	0.002	4.1×10^{-6}	3.8×10^{-6}	0.47
对二甲苯	6.86	0.1	/	/	6.86×10^{-2}
四氯化碳	7.49	0.1	6×10^{-6}	4.5×10^{-5}	7.49×10^{-2}
邻二甲苯	4.31	0.1	/	/	0.04
乙苯	4.59	1	/	/	4.59×10^{-3}
苯乙烯	0.88	0.09	/	/	9.80×10^{-3}
三氯甲烷	1.44	/	2.3×10^{-5}	3.3×10^{-5}	/
二氯乙烷	0.97	/	2.6×10^{-5}	2.52×10^{-5}	/
氯乙烯	0.52	1	/	/	5.19×10^{-4}
HI					9.03×10^{-1}

3 结论

(I)对合肥市区大气中 VOCs 的监测结果表明,挥发性有机物中主要成分包括烷烃、芳香烃、卤代烃以及烯烃等.VOCs 年平均浓度为 15.61×10^{-9} ,冬季浓度最高,春秋次之,夏季最低,VOCs 中

芳香烃和卤代烃占比最高,分别占总浓度的 39%和 27%;日均浓度具有早晚高、中午低的双峰变化特征,与交通流量的早晚高峰现象基本相符.

(II)对于非致癌风险,合肥市大气中 VOCs 非致癌风险危害商值在美国环保局认定的安全值范围内;对于致癌风险,苯、三氯乙烯以及四氯化碳等致

癌风险值均超过美国环保局给出的限值,说明合肥市大气存在较大的致癌风险,建议采取措施,降低对居民健康影响。

参考文献(References)

- [1] MARONI M, SEIFERT B, LINDVALL T. Indoor Air Quality: A Comprehensive Reference Book [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 1995.
- [2] World Health Organization Region Office for Europe, Copenhagen. WHO Air Quality Guidelines for Europe [M]. Copenhagen: World Health Organization, 1987.
- [3] 张桂芹,姜德超,李曼,等. 城市大气挥发性有机物排放源及来源解析[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(120): 195-200.
ZHANG Guiqin, JIANG Dechao, LI Man, et al. Emission sources and analytical sources of volatile organic compounds in urban atmospheric [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 37(120): 195-200.
- [4] SMITH M T, ZHANG L P, MCHALE C M, et al. Benzene, the exposome and future investigations of leukemia etiology[J]. Chemico-Biological Interactions, 2011, 192: 155-159.
- [5] KHAN H A. Benzene's toxicity: A consolidated short review of human and animal studies[J]. Human & Experimental Toxicology, 2007, 26(9): 677-685.
- [6] CARTER W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 1994, 44: 881-899.
- [7] DERWENT R G, JENKIN M E, SAUNDERS S M, et al. Photochemical ozone formation in north west Europe and its control[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(14): 1983-1991.
- [8] VARUTBANGKUL V, BRECHTEL F J, BAHREINI R, et al. Hygroscopicity of secondary organic aerosols formed by oxidation of cycloalkenes, monoterpenes, sesquiterpenes, and related compounds [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006, 6: 2367-2388.
- [9] HATFIELD M L, HARTZ K E H. Secondary organic aerosol from biogenic volatile organic compound mixtures[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(13): 2211-2219.
- [10] 周裕敏,郝郑平,王海林. 北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析[J]. 环境科学, 2011, 32(12):3560-3565.
ZHOU Yumin, HAO Zhengping, WANG Hailin. Pollution and source of atmospheric volatile organic compounds in urbanrural juncture belt area in Beijing [J]. Environmental Science, 2011, 32(12):3560-3565.
- [11] 罗达通,高健,王淑兰,等. 北京秋季大气挥发性有机物及相关污染物特征分析[J]. 中国科学院大学学报, 2014, 31(3): 329-336.
LUO Datong, GAO Jian, WANG Shula, et al. Characteristics of volatile organic compounds and relative pollutants observed in autumn in Beijing[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2014, 31(3):329-336.
- [12] 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.
ZHANG Jing, SHAO Min, SU Fang. Study on composition of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Beijing City[J]. Research of Environmental Science, 2004, 17(5): 1-5.
- [13] 杨干,魏巍,吕兆丰,等. APEC 期间北京市城区 VOCs 浓度特征及其对 VOCs 排放清单的校验[J]. 中国环境科学, 2016, 36(5):1297-1304.
YANG Ga, WEI Wei, LYU Zhaofeng, et al. Characteristics of VOCs in Beijing urban area during APEC period and its verification for VOCs emission inventory[J]. China Environmental Science, 2016, 36(5):1297-1304.
- [14] 刘丹,解强,张鑫,等. 北京冬季雾霾频发期 VOCs 源解析及健康风险评估[J]. 环境科学, 2016, 37(10): 3693-3701.
LIU Dan, XIE Qiang, ZHANG Xin, et al. Source apportionment and health risk assessment of VOCs during the haze period in the winter in Beijing [J]. Environment Science, 2016, 37(10): 3693-3701.
- [15] 徐敬. 北京地区大气有机物对臭氧生成的影响研究 [D]. 北京:中国气象科学研究院, 2012.
XU Jing. Research of effect of ambient organic compounds on ozone formation in Beijing area [D]. Beijing: Chinese Academy of Meteorological Sciences, 2012.
- [16] 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 Datong, GAO Jian, WANG Shulan, et al. Characteristics of volatile organic compounds and relative pollutants observed in autumn Shanghai [J]. China Environmental Science, 2015, 35(4): 987-994.
- [17] 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 Hongli, CHEN Changhong, HUANG Cheng, 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 Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(9): 1749-1757.
- [18] 蔡长杰, 耿福海, 俞琼, 等. 上海中心城区夏季挥发性有机物(VOCs)的源解析[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(5): 926-934.
CAI Changjie, GENG Fuhai, YU Qiong, et al. Source apportionment of VOCs at city centre of Shanghai in summer [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(5): 926-934.
- [19] 张珊, 高松, 崔虎雄, 等. 上海市典型化工园区 VOCs 特征及臭氧生成潜势分析[J]. *安徽农学通报*, 2016, 22(15): 71-72.
ZHANG Shan, GAO Song, CUI Huxiong, et al. Characteristics of Ambient VOCs and their role in ozone formation in one typical industrial park in Shanghai [J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2016, 22(15): 71-72.
- [20] 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 Xuejiao, WANG Boguang, et al. Pollution characteristics of volatile organic compounds in Panyu Composition Station. [J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(5): 808-813.
- [21] 解鑫, 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中的作用——以广州夏季为例[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(1): 54-62.
XIE Xin, SHAO Min, LIU Ying, et al. The diurnal variation of ambient VOCs and their role in ozone formation: case study in summer in Guangzhou [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(1): 54-62.
- [22] 李雷, 李红, 王学中, 等. 广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评估[J]. *环境科学*, 2013, 34(12): 4558-4564.
LI Lei, LI Hong, WANG Xuezhong, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in the downtown area of Guangzhou, China [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(12): 4558-4564.
- [23] 冯艳丽, 陈颖军, 文晟, 等. 广州大气中羰基化合物特征[J]. *环境科学与技术*, 2007, 30(2): 51-54.
FENG Yanli, CHEN Yingjun, WEN Sheng, et al. Characteristics of ambient carbonyl compound in Guangzhou [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 30(2): 51-54.
- [24] 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 Xiaoxiao, TANG Lili, HU Bingxin, 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.
- [25] 杨笑笑, 汤莉莉, 张运江, 等. 南京夏季市区 VOCs 特征及 O₃ 生成潜势的相关性分析[J]. *环境科学*, 2016, 37(2): 443-451.
YANG Xiaoxiao, TANG Lili, ZHANG Yunjiang, et al. Correlation analysis between characteristics of VOCs and ozone formation potential in summer in Nanjing urban district [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(2): 443-451.
- [26] 杭维琦, 薛光璞. 南京市环境空气中挥发性有机物的组成与特点[J]. *中国环境监测*, 2004, 20(2): 14-16.
HANG Weiqi, XUE Guangpu. Composition and characteristics of VOCs in ambient air in Nanjing [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2004, 20(2): 14-16.
- [27] 杨辉, 朱彬, 高晋徽, 等. 南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析[J]. *环境科学*, 2013, 4(12): 4519-4528.
YANG Hui, ZHU Bin, GAO Jinhui, et al. Source apportionment of VOCs in the northern suburb of Nanjing in summer [J]. *Environmental Science*, 2013, 4(12): 4519-4528.
- [28] 张玉欣, 安俊琳, 林旭, 等. 南京北郊冬季挥发性有机物来源解析及苯系物健康评估[J]. *环境科学*, 2017, 38(1): 1-12.
ZHANG Yuxin, AN Junlin, LIN Xu, et al. Source apportionment of volatile organic compounds and health assessment of benzene series in northern suburb of Nanjing in winter [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(1): 1-12.
- [29] 徐慧, 邓君俊, 邢振雨, 等. 厦门不同功能区 VOCs 的污染特征及健康风险评估[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(9): 2701-2709.
XU Hui, DENG Junjun, XING Zhenyu, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of VOCs in different functional zones of Xiamen [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(9): 2701-2709.
- [30] DUMANOGLU Y, KARA M, ALTIOK H, et al. Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 98: 168-178.
- [31] BARI M A, KINDZIERSKI W B, SPINK D. Twelve-year trends in ambient concentrations of volatile organic compounds in a community of the Alberta Oil Sands Region, Canada. [J]. *Environment International*, 2016,

- 91:40-50.
- [32] 张玉丽,朱家明,何玉,等. 合肥环境空气中 PM_{2.5} 的影响因素和时空分布[J]. 成都工业学院学报, 2015, 18(4): 43-46.
ZHANG Yuli, ZHU Jiaming, HE Yu, et al. Research on the influence of PM_{2.5} on environmental pollution of Hefei based on statistical analysis[J]. Journal of Chengdu Technological University, 2015, 18(4): 43-46.
- [33] 施学美,李学德,魏桢,等. 合肥市春季大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中碳组分的污染特征[J]. 环境监测管理和技术, 2015, 27(6): 27-32.
SHI Xuemei, LI Xuede, WEI Zhen, et al. Pollution characteristics of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} and PM₁₀ sampled in Hefei during the spring [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2015, 27(6): 27-32.
- [34] 魏桢,朱余,张劲松,等. 合肥市黑炭气溶胶浓度分布和变化特征研究[J]. 中国环境监测, 2015, 31(6): 22-27.
WEI Zhen, ZHU Yu, ZHANG Jinsong, et al. The concentration distribution and variation characteristics of black carbon aerosols in Hefei [J]. Environmental Monitoring in China, 2015, 31(6): 22-27.
- [35] 郑志侠,潘成荣,高坤龙,等. 合肥市大气颗粒物 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 PAHs 的污染特征及健康风险评估[J]. 环境科学导刊, 2014, 33(6): 55-59.
ZHENG Zhixia, PAN Chengrong, GAO Shenlong, et al. Pollution characteristics and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀ and PM_{2.5} of Hefei City[J]. Environmental Science Survey, 2014, 33(6): 55-59.
- [36] 陈刚,刘佳媛,皇甫延琦,等. 合肥城区 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 季节污染特征及来源解析[J]. 中国环境科学, 2016, 36(7): 1938-1946.
CHEN Gang, LIU Jiayuan, HUANGPU Yanqi. Seasonal variations and source apportionment of ambient PM₁₀ and PM_{2.5} at urban area of Hefei, China[J]. China Environmental Science, 2016, 36(7): 1938-1946.
- [37] 翟增秀,邹克华,李伟芳. 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 Zengxiu, ZOU Kehua, LI Weifang, et al. Pollution characterization of volatile organic compounds in ambient air of Tianjin downtown[J]. Environmental Science, 2013, 34(12): 4513-4518.
- [38] 吴方堃,孙杰,余晔,等. 长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析[J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3308-3314.
WU Fangkun, SUN Jie, YU Ye, et al. Variation characteristics and source analysis of atmospheric volatile organic compounds in Changbai Mountain Station[J]. Environmental Science, 2016, 37(9): 3308-3314.
- [39] 朱少峰,黄晓锋,何凌燕,等. 深圳大气 VOCs 浓度的变化特征与化学反应活性[J]. 中国环境科学, 2012, 32(12): 2140-2148.
ZHU Shaofeng, HUANG Xiaofeng, HE Lingyan. Variation characteristics and chemical reactivity of ambient VOCs in Shenzhen[J]. China Environmental Science, 2012, 32(12): 2140-2148.
- [40] 南淑清,梁晶,张丹,等. 郑州市环境空气中 VOCs 的空间分布及源解析[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(3): 119-124.
NAN Shuqing, LIANG Jing, ZHANG Dan, et al. VOCs in ambient air of Zhengzhou City: Spatial distribution and source apportionment [J]. Environmental Sciences and Technology, 2015, 38(3): 119-124.
- [41] 郑佳俊,林启灿,袁中新,等. 大气边界层中 VOCs 层化分布与逆温现象之相关性探讨[C]// 十一届全国气溶胶会议暨海峡两岸气溶胶技术研讨会论文集. 武汉: 中国颗粒学会, 2013.
ZHENG Jiajun, LIN Qican, YUAN Zhongxin, et al. Correlation between layer distribution in atmospheric boundary layer and temperature inversion [C]// Proceeding of 11st National Aerosol Conference and 10th Cross-strait Workshop for Aerosol Science and Technology. Wuhan: Chinese Society of Particuology, 2013.
- [42] CHAN L Y, CHU K W, ZOU S C, et al. Characteristics of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in industrial, industrial-urban, and industrial-suburban atmospheres of the Pearl River Delta (PRD) region of south China [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2006, 111: D11304.
- [43] RAS-MALLORQUÍ M R, MARCÉ-RECASENS R M, BORRULL-BALLARÍN F. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography - mass spectrometry [J]. Talanta, 2007, 72(3): 941-50.
- [44] NELSON P F, QUIGLEY S M. The hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline fuelled vehicles[J]. Atmospheric Environment, 1984, 18(1): 79-87.