孙溢华,皇甫宜博,袁 斌,等.深圳市春夏 BVOCs 浓度变化、来源及影响因素 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3604-3613.
Sun Y H, Huangfu Y B, Yuan B, et al. Concentration variations, sources, and influencing factors of BVOCs in Shenzhen during spring and summer [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3604-3613.

深圳市春夏 BVOCs 浓度变化、来源及影响因素

孙溢华[1],皇甫宜博[1*],袁 斌[1**],何贤俊[1],张春生[2],刘爱明[2],杨红龙[2],邵 敏[1] (1.暨南大学环境与气候学院,环境与气候研究院,粤港澳环境质量协同创新联合实验室,广东 广州 511443；2.深圳市国家气候观象台,广东 深圳 518040)

摘要：为研究城市地区天然源挥发性有机物(BVOCs)的浓度变化、来源特征及与相关环境因素的关系,于 2024 年春夏季节在深圳市气象梯度塔,应用质子转移反应飞行时间质谱仪(PTR-ToF-MS)对 100m 处 BVOCs 浓度开展了测量.结果显示,观测期间异戊二烯、甲基乙烯基酮＋甲基丙烯醛(MVK+MACR)和单萜烯的浓度分别为$(0.24\pm0.29)\times10^{-9}$、$(0.20\pm0.22)\times10^{-9}$ 和$(0.11\pm0.14)\times10^{-9}$.由于环境条件差异以及向上空传输过程的氧化消耗,异戊二烯的浓度低于文献报导中的北京春夏季节观测到的地面浓度.时间特征上,BVOCs 浓度高值出现在温度和光照最高的中午;空间特征上,BVOCs 浓度高值出现在风向为植被旺盛的南向.结合产物浓度计算获得的初始异戊二烯浓度远远高于异戊二烯的观测浓度,表明观测气团的老化程度较高.基于示踪物的来源解析结果显示人为源对单萜烯浓度的平均贡献仅为 9.9%,但在夜间其贡献可达 21.7%.温度是影响 BVOCs 浓度的重要环境因素,研究发现相比于异戊二烯观测浓度,初始异戊二烯浓度与温度拟合的经验系数与 MVK+MACR 的更加一致,表明初始异戊二烯能够更好的代表植物排放时对温度的依赖.

关键词：天然源挥发性有机物；时空特征；质子转移反应飞行时间质谱仪；环境因素
中图分类号：X511 **文献标识码**：A **文章编号**：100-6923(2025)07-3604-10

Concentration variations, sources, and influencing factors of BVOCs in Shenzhen during spring and summer. SUN Yi-hua[1], HUANGFU Yi-bo[1*], YUAN Bin[1**], HE Xian-jun[1], ZHANG Chun-sheng[2], LIU Ai-ming[2], YANG Hong-long[2], SHAO Min[1] (1.Guangdong-Hongkong-Macau Joint Laboratory of Collaborative Innovation for Environmental Quality,Institute for Environment and Climate Research, College of Environmental and Climate, Jinan University, Guangzhou 511443, China；2.Shenzhen National Climate Observatory, Shenzhen 518040, China). *China Environmental Science*, 2025,45(7)：3604~3613

Abstract：To investigate concentration variations, source characteristics, and relationships with environmental factors of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in urban areas, we conducted measurements of BVOCs at 100meters using a proton transfer reaction mass spectrometer (PTR-ToF-MS) at the Shenzhen Meteorological Gradient Tower in the spring and summer of 2024. During the observation period, the concentrations of isoprene, Methacrolein+methyl vinyl ketone (MVK+MACR), and monoterpenes were measured at $(0.24\pm0.29)\times10^{-9}$, $(0.20\pm0.22)\times10^{-9}$, and $(0.11\pm0.14)\times10^{-9}$, respectively. These results indicate the isoprene concentrations were lower than those reported in Beijing during the same seasons, likely due to differences in environmental conditions and oxidation during vertical transport. Temporally, BVOC concentrations peaked at midday under high temperatures and strong sunlight. Spatially, higher concentrations were observed in the upwind direction towards the south, where vegetation is lush. The initial isoprene concentrations, calculated from the product concentrations, were significantly higher than the observed concentrations, suggesting a high degree of air mass aging. Source apportionment based on tracers revealed that the average contribution of anthropogenic sources to monoterpene concentrations was only 9.9%, but this contribution could reach 21.7% at night. Temperature was identified as a significant environmental factor influencing BVOC concentrations. The study found that the empirical coefficients of initial isoprene concentrations with temperature were more consistent with those of MVK+MACR than with observed isoprene concentrations, indicating that initial isoprene better represents the temperature dependence of plant emissions.
Key words：biogenic volatile organic compounds；spatial and temporal characteristics；PTR-ToF-MS；environment factors

大气中天然源挥发性有机物(BVOCs)主要包括异戊二烯、单萜烯、醇、醚、酸[1]等活性较高的物种,可以和臭氧、OH 自由基生成甲基乙烯基酮(MVK)和甲基丙烯醛(MACR)等一系列重要的氧化产物[2-3].多项基于实验室和外场观测的研究表明,BVOCs 深度氧化后能生成一系列半挥发和低挥

收稿日期：2024-12-02
基金项目：2024 年广东省海洋经济发展专项(GDNRC[2024]36);国家重点研发计划项目(2023YFC3706202)
* 责任作者, 副教授, ybhuangfu@jnu.edu.cn; 教授, byuan@jnu.edu.cn

发性有机物,也是二次有机气溶胶(SOA)的重要来源[4-5].据估计在全球范围内来自天然源贡献的 SOA 已经远超人为源[6].同时 BVOCs 浓度的升高会大量消耗自由基,降低环境大气的氧化能力,从而延长甲烷等温室气体的寿命,加剧全球变暖[7-8].目前针对 BVOCs 的外场相关研究大多集中在草原、森林等自然生态系统中开展[9-11],在关键 BVOCs 物种的排放因子库建立[12]、模型参数化[13]、全球排放收支平衡[14]以及排放清单编制[15-16]等方面开展了大量的研究工作.但最近研究表明在城市地区人为源排放同样是异戊二烯等主要 BVOCs 的重要贡献来源[17].同时也发现在城市地区二氧化硫和氮氧化物等人为污染物能够促进 BVOCs 形成 SOA 的氧化过程[18-19].一些模型模拟的结果也表明在欧洲和国内一些城市的地面臭氧污染中,BVOCs 的贡献分别可达 15%[20]和 20%以上[21].因此 BVOCs 在城市环境中的影响不容小觑.

在我国珠三角[22-23]、长三角[24-26]、四川盆地[27]以及华北平原[26,28]地区均展开了关于 BVOCs 的观测及模拟研究.整体而言,BVOCs 排放呈现出明显的季节差异,春夏季节 BVOCs 排放量高于秋冬季节.由于珠三角地区地理位置独特,该地区气候温和,年温差较小,降雨和炎热的天气同时发生,同时亚热带常绿林是珠三角地区的主要植被类型,气候特征和植被分布增加了珠三角地区的 BVOCs 排放.

BVOCs 对大气边界层内环境的影响是一个重要但是研究相对较少的领域.大气边界层内 BVOCs 的浓度水平及变化规律有助于深入了解城市污染物的来源,同时较好评估化学传输模型.相较于飞机航测和系留气球等测量手段,基于高塔的定点观测可以作为长期的观测平台获取连续的观测数据[29],以监测相关气象参数或关键污染物的浓度.受观测条件的限制,目前多数关于 BVOCs 的研究均在地面展开[30-32],基于高塔对高空大气 BVOCs 浓度的研究较为有限.部分研究[33-34]基于广州塔对高空大气中的 BVOCs 开展了观测,发现异戊二烯对边界层内臭氧生成潜势的显著贡献.

本研究在 2024 年春夏季节基于深圳市气象梯度塔 100m 观测平台对深圳大气边界层内关键 BVOCs 物种进行了测量,分析了时空分布及来源特征,并与温度开展了相关性分析,以期为加强大气边界层内 BVOCs 的环境效应研究提供参考.

1　材料与方法

1.1　采样地点和时间

采样点位于深圳气象梯度观测塔(113.90°E, 22.65°N)100m 观测平台处,该塔位于深圳市宝安区石岩铁岗水库水源保护区内,塔体高度 356m,是目前亚洲最高的气象梯度观测塔[35].观测点周围包含高速公路、工业区、水库水源区和森林,主要植被类型为乔木和灌木.深圳市气候属于亚热带季风气候,全年平均气温较高且相对稳定,为 23.3℃,年降水量丰富,为 1930mm.

采样从 2024 年 5 月 16 日开始,至 2024 年 7 月 20 日结束.观测期间的风速、风向、温度由安装于 100m 观测平台的一体式三维超声风速计(Campbell, Irgason)测量,采用高频数据采集器(Campbell,CR6)记录数据.光合有效辐射通量数据(PAR)是由 KIPP&ZONEN 的 PQS1 传感器测量记录.

1.2　采样仪器及方法

VOCs 观测采用的是 Ionicon 公司生产的在线质子转移反应飞行时间质谱(PTR−QiToF−MS),可以在无需预处理的采样条件下实现 VOCs 浓度的高时间分辨率在线测量[36-37],该仪器采用软电离技术,使气态有机物 R 电离为 RH^+后,进入飞行时间质谱检测器进行在线检测.由于配备四极杆离子导向器,大幅提升了 VOCs 检测的灵敏度[38].观测期间仪器主要参数设置参见前期研究文章[36,39].

考虑到气象塔观测平台有限的操作空间难以满足大型仪器的正常运行条件,本研究使用真空泵将环境空气通过外径 1/2″的 Teflon 主管路抽取至地面观测站房内,再使用采样泵将部分样品空气通过外径 1/4″的 Teflon 管路引流至仪器开展浓度测量.所有的进样管路均使用保温管进行包裹并采用加热带恒温加热,防止采样管路中因温差产生冷凝水影响仪器正常运行.观测期间仪器的背景信号通过采集经过催化剂(加热至 365℃)的环境大气来获得.该方法能够催化去除环境大气中 VOCs 的同时保留原有环境湿度.通过程序控制电磁阀来切换环境空气采样与背景信号测定,每测量 29min 环境空气后将会自动切换,进行 1min 的背景校正.观测期间每天会采用商业定制的 VOCs 标准气体对 PTR−QiToF−MS 进行多浓度的梯度标定,以得到 VOCs 物种的响

应因子.由于 PTR-QiToF-MS 在定量物种时会受到湿度的影响[36],本文也开展了多湿度标定实验来获得 BVOCs 物种响应因子与湿度之间的关系,并基于实际的观测湿度进行校正以消除影响.

1.3 数据分析方法

使用 Tofware(版本 3.0.3)商用软件对 PTR-QiToF-MS 的原始数据进行处理,主要通过质量轴校正、基线确定校正、峰宽与峰形确定和高分辨率质谱峰拟合等多项分析步骤将原始信号数据处理成单个离子信号的数据格式.随后进行扣除背景、湿度影响校正等一系列数据处理工作.获得最终的BVOCs浓度数据.

异戊二烯的反应活性高,传输过程中会与 OH 自由基等氧化剂发生快速反应造成浓度损耗.因此本研究基于 Stroud 等[40]和 Liu 等[41]的计算公式, 假设 OH 自由基氧化为异戊二烯的降解途径,结合产物浓度来获取异戊二烯的初始排放水平.异戊二烯在大气中的氧化过程如式(1)~(3)所示.

$$\mathrm{Isoprene + OH \rightarrow 0.63HCHO + 0.32MVK + 0.23MACR} \quad [k_1 = 1.0\times10^{-10}\,\mathrm{cm^3/(molecule\cdot s)}] \tag{1}$$

$$\mathrm{MVK + OH \rightarrow products} \quad [k_2 = 1.9\times10^{-11}\,\mathrm{cm^3/(molecule\cdot s)}] \tag{2}$$

$$\mathrm{MACR + OH \rightarrow products} \quad [k_3 = 3.3\times10^{-11}\,\mathrm{cm^3/(molecule\cdot s)}] \tag{3}$$

式中:k_1、k_2、k_3 分别是异戊二烯、MVK、MACR 与 OH 自由基的反应速率常数[42].

根据上述的反应,异戊二烯的初始浓度可以根据式(4)~(7)计算得到.

$$\frac{[\mathrm{MVK}]}{[\mathrm{Isoprene}]} = \frac{0.32k_1}{k_2-k_1}(1-\mathrm{e}^{((k_1-k_2)[\mathrm{OH}]\Delta t)}) \tag{4}$$

$$\frac{[\mathrm{MACR}]}{[\mathrm{Isoprene}]} = \frac{0.23k_1}{k_3-k_1}(1-\mathrm{e}^{((k_1-k_3)[\mathrm{OH}]\Delta t)}) \tag{5}$$

$$\frac{[\mathrm{MVK}]+[\mathrm{MACR}]}{[\mathrm{Isoprene}]} = \frac{0.32k_1}{k_2-k_1}(1-\mathrm{e}^{((k_1-k_2)[\mathrm{OH}]\Delta t)}) + \frac{0.23k_1}{k_3-k_1}(1-\mathrm{e}^{((k_1-k_3)[\mathrm{OH}]\Delta t)}) \tag{6}$$

$$[\mathrm{Isoprene}]_{\mathrm{initial}} = [\mathrm{Isoprene}]\times\mathrm{e}^{k_1[\mathrm{OH}]\Delta t)} \tag{7}$$

式中:[Isoprene]为异戊二烯的观测浓度;[MVK+MACR]为 MVK+MACR 的观测浓度;$[\mathrm{Isoprene}]_{\mathrm{initial}}$为异戊二烯的初始浓度;[OH]$\Delta t$ 为 OH 暴露量,代表了成分在大气中的氧化程度.

温度、风向、风速、PAR 和 BVOCs 浓度的数据分辨率均采用 30min 进行结果分析,数据处理、统计分析及绘图均采用 Igor pro9 软件.

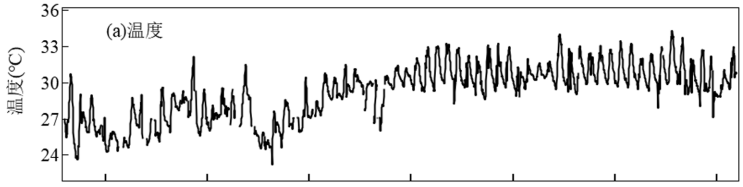
2 结果与讨论

2.1 深圳市 BVOCs 的浓度特征

由图 1 可知整个观测期间的环境温度在 23~35℃之间,PAR 在 0~3500μmol/(m^2·s)之间.由于异戊二烯和单萜烯主要来源为日间的植物排放,基于日出日落的时间,本文将每日的 06:00~18:00 定义为日间,18:00~次日的 06:00 定义为夜间.日间异戊二烯和单萜烯的平均浓度分别为(0.29±0.26)×10^{-9} 和(0.16±0.17)×10^{-9},夜间异戊二烯和单萜烯的浓度为(0.10±0.11)×10^{-9} 和(0.05±0.07)×10^{-9},夜间的异戊二烯和单萜烯的浓度水平仅为日间的 34.5%、31.3%,体现了日间天然源排放的主导贡献.

观测前期受到持续降水的影响,而后期多为晴朗天气.根据天气情况,本文将整个观测时间分为前期(5 月 16 日~6 月 19 日)和后期(6 月 20 日~7 月 20 日).如图 1 所示,观测后期的异戊二烯、MVK+MACR 和单萜烯的浓度水平明显高于观测前期.相比于前期的平均浓度,后期的异戊二烯平均浓度升高 18.6%,MVK+MACR 平均浓度升高 24.3%,单萜烯平均浓度水平升高 28.6%.这主要是由于观测后期气温升高(约升高3.1℃),在一定温度区间内植物催化 BVOCs 合成的酶会因温度升高而活化,从而促进 BVOCs 的释放[43].

基于式(1)~(7)计算获得本研究中异戊二烯的初始浓度,这代表异戊二烯在光化学消耗之前的初始排放浓度,本研究中异戊二烯的初始浓度为(0.75±0.82)×10^{-9},随着 OH 暴露量的增加,初始浓度与观测浓度的差距就越大.



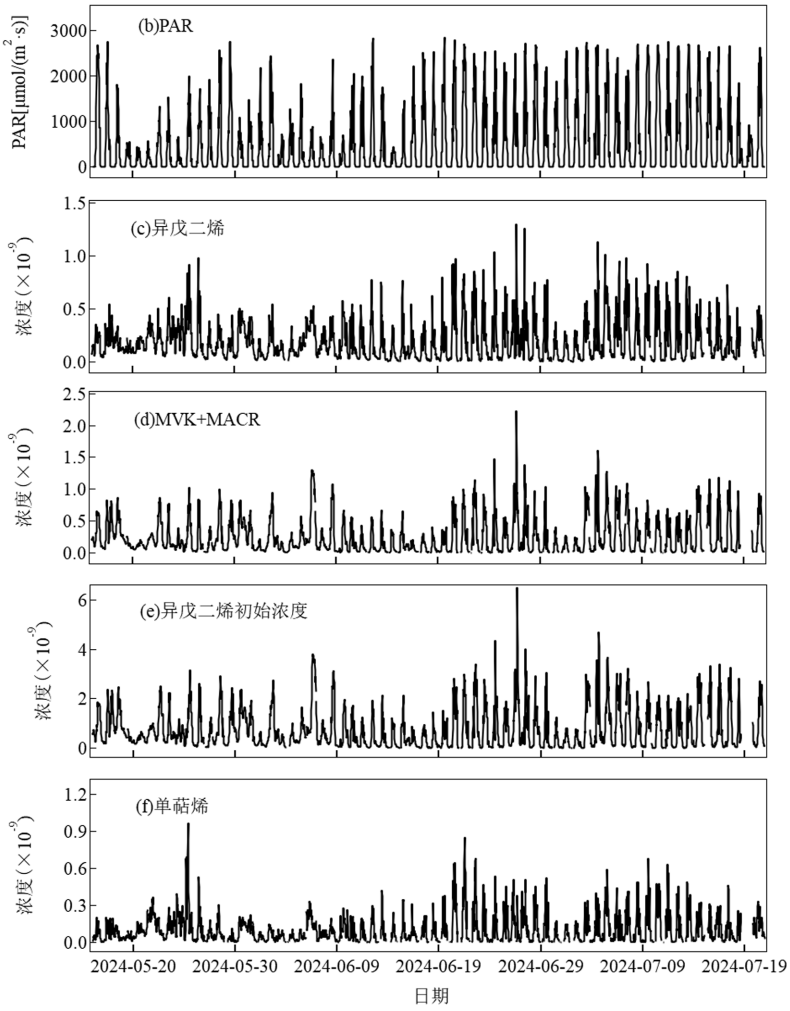


图 1　环境因素及 BVOCs 浓度的时间序列图

Fig.1　Timeseries of environmental factors and BVOC concentrations

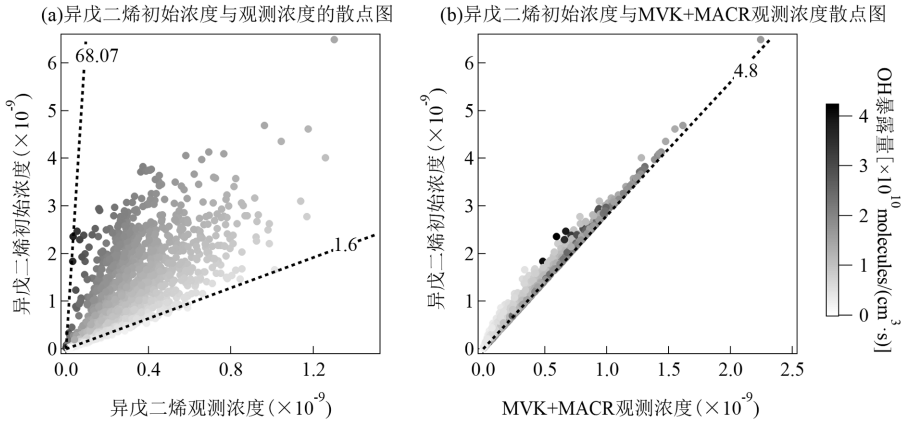


图 2　异戊二烯初始浓度与异戊二烯观测浓度、MVK+MACR 观测浓度的散点图

Fig.2　Scatter plot of initial isoprene concentrations with observed isoprene and MVK+MACR concentrations

如图 2(a)所示,环境大气中的初始异戊二烯与异戊二烯的比值越大,代表 OH 暴露量越大,即气团的氧化程度也越大.本研究中二者之间的比值最大可以达到 68.07,即使代表最新鲜的气团,二者之间的最小比值也有 1.6.图 2(b)中初始异戊二烯浓度与 MVK+MACR 表现出良好的相关性.相比于初始异戊二烯与异戊二烯的比值和 OH 暴露量之间有较好的正相关,本研究中,初始异戊二烯与 MVK+MACR 的比值与

OH 暴露量之间的相关性并不明显,可以看出,当 OH 暴露量约在 2×10^{10}molecules/(cm^3·s)时,初始异戊二烯与 MVK+MACR 的比值最小,约为 2.8,但当 OH 暴露量升高或降低时,都会导致比值的升高.

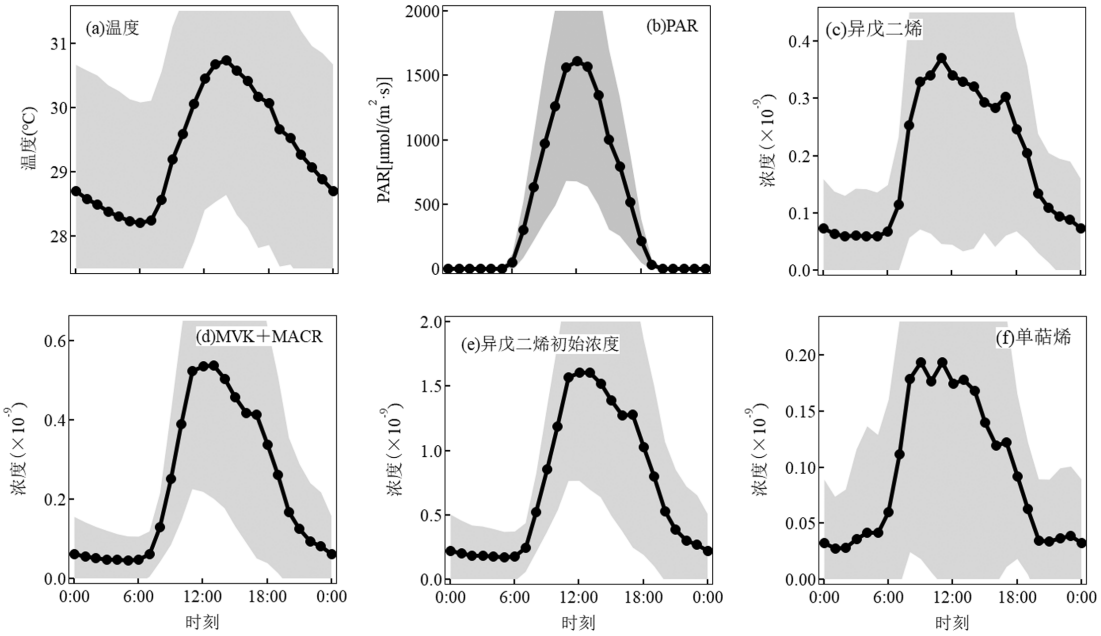


图 3 环境因素及 BVOCs 浓度的日变化

Fig.3 Diurnal variation of environmental factors and BVOC concentrations

阴影区域表示标准偏差

2.2 深圳市 BVOCs 的时空分布及来源特征

由图 3 可知,在 06:00~10:00 时段异戊二烯和单萜烯浓度均呈现出快速的上升趋势,并在中午 12:00 左右达到峰值,这与 PAR 日变化峰值出现时间较为一致,而温度峰值出现时间相对较晚,在 14:00 左右,与 MVK+MACR 峰值出现时间基本一致.异戊二烯和单萜烯与 PAR 的峰值出现时间均在 12:00 左右.

由图 4(a)可以发现,观测期间的主导风向为南风、西南风和东南风.由图 4(b)和图 4(c)可知,异戊二烯和单萜烯的浓度高值均出现在主导风向为南向、西南向和东南向时,浓度最高分别可达 0.7×10^{-9} 和 0.4×10^{-9},浓度高值出现的上风向区域和气象塔周围植被覆盖更旺盛的区域较为一致.同时可发现异戊二烯和单萜烯的浓度最大值均出现在风速较低(<3m/s)或无风时,这表明观测点周围的植被是 BVOCs 显著的局地来源,在风速较低时,有利于 BVOCs 浓度的积累.

大量在城市地区的研究结果表明交通运输[44-45]、工艺过程[46]和个人护理品[47-48]也会排放单萜烯.考虑到观测点的北向和东向为高速公路和工业区,均存在潜在的单萜烯人为排放来源.本文选取异戊二烯作为天然源排放示踪物,C9 芳香烃作为人为源排放示踪物,将单萜烯与异戊二烯和 C9 芳香烃进行相关性分析.单萜烯和C9芳香烃均较活泼,日间浓度受到光化学氧化消耗的影响,因此在相关性分析中,本文使用二者的夜间浓度数据,在一定程度上能够更好的反映单萜烯与 C9 芳香烃的真实排放比.如图 5 所示,不仅单萜烯与异戊二烯表现出显著的正相关,单萜烯与 C9 芳香烃的夜间浓度也表现出一定的相关性,表明人为排放对单萜烯浓度也存在不可忽视的排放贡献.

为进一步探究本次观测中人为源和天然源对单萜烯的贡献,本文应用多元线性回归[49]的方法,以异戊二烯和 C9 芳香烃分别作为天然源和人为源排放的代表成分,通过对单萜烯浓度进行回归分解,初步量化了天然源和人为源对单萜烯浓度的贡献.拟合采用的公式见式(8).

$$[\mathrm{MT_{fit}}]=C_0+a\cdot[\mathrm{Isoprene}]+b\cdot[\mathrm{C9_aromatics}] \quad (8)$$

式中:$\mathrm{MT_{fit}}$为单萜烯的多元线性回归拟合值;C_0为拟合的残差;a 和 b 为拟合系数;[Isoprene]和[C9_aromatics]分别为异戊二烯和C9芳香烃的观测浓度.

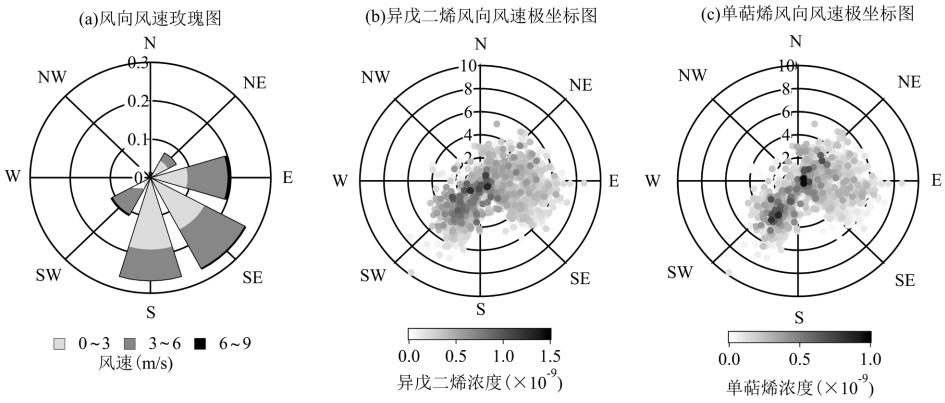


图 4　观测期间风向与 BVOCs 浓度的极坐标

Fig.4　Polar plot of wind direction and BVOC concentrations during the observation period

图(a)的半径表示分布概率;图(b)和图(c)的半径表示风速(m/s)

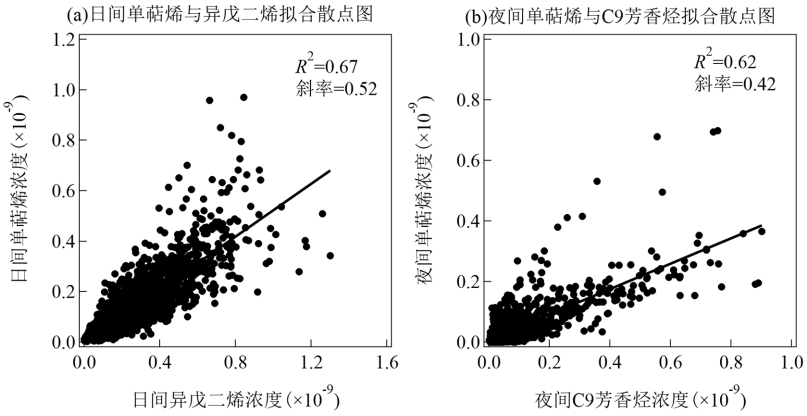


图 5　不同时段单萜烯与异戊二烯、C9 芳香烃的散点图

Fig.5　Scatter plots of monoterpenes with isoprene and C9 aromatics during different times

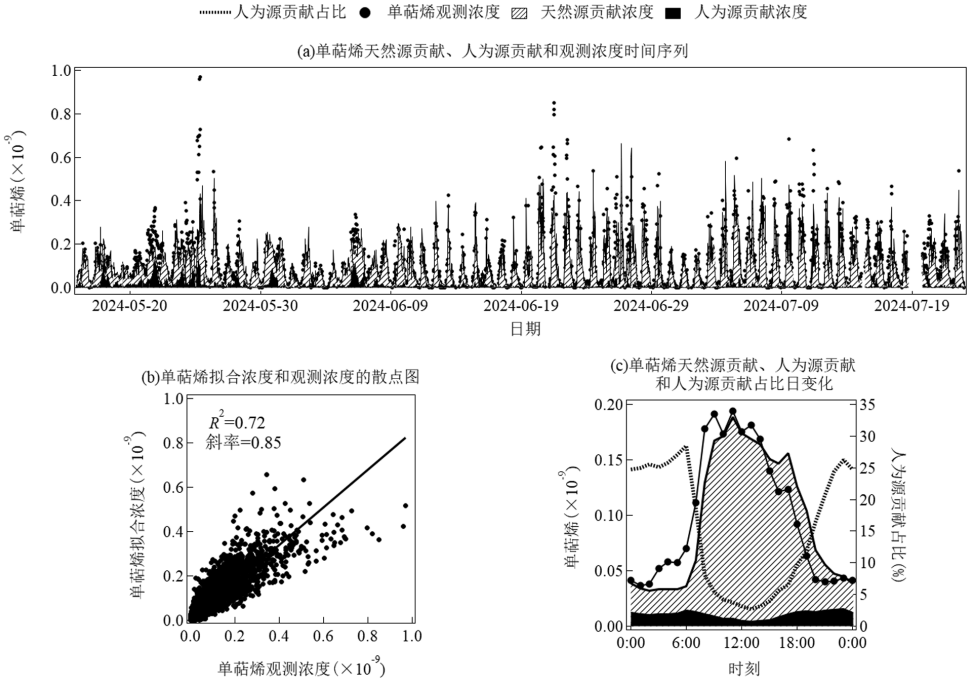


图 6　单萜烯的天然源贡献和人为源贡献浓度的时间序列及日变化

Fig.6　Timeseries and diurnal variations of natural and anthropogenic contributions to monoterpene concentrations

如图 6(b)所示,拟合结果与实际测量值的相关系数 R^2 为 0.72,斜率为 0.85,表明整体拟合效果较好.异戊二烯浓度项的拟合系数 a 为 0.51,C9 芳香烃浓度项的拟合系数 b 为 0.16,通过对比图 5 中的拟合斜率可以看出,日间单萜烯与异戊二烯浓度的散点斜率(0.52)和拟合系数 a(0.51)基本一致,表明异戊二烯可以较好指代天然源贡献,且天然源单萜烯和异戊二烯浓度的比值在日间和夜间也基本一致.而夜间单萜烯与 C9 芳香烃的斜率(0.42)显著高于拟合系数 b(0.16),这可能是由于夜间除了以 C9 芳香烃为示踪物的人为源外,还存在其他单萜烯的人为来源.

计算结果表明人为源排放对单萜烯的贡献可以达到 9.9%,当盛行北风,即风从工业区较多的北方吹来时,这一比例可增至 18.1%.由图 6 (c)可知,人为源浓度贡献呈现出明显的夜间高,日间低的特点,夜间人为源对单萜烯浓度的贡献可高达 21.7%.这说明即使在天然源排放最旺盛的夏季,城市地区人为源对大气中单萜烯的贡献仍不容小觑.

2.3 与其他地区 BVOCs 浓度研究结果的对比

由表 1 可见,本研究中的异戊二烯浓度低于北京和广州的地面观测结果[33,46,50],反而和 Li 等[51]在北京冬季地面测到的异戊二烯浓度(0.22±0.13)×10^{-9} 相当.他们观测期间的平均温度要稍低于本研究期间的温度,且北京塔和广州塔附近的植被覆盖程度要低于深圳塔附近. Song 等[52]和 Zhang 等[53]分别在深圳气象塔和北京气象塔对 BVOCs 开展观测研究,均发现在垂直方向上,异戊二烯和单萜烯的浓度水平随着海拔的升高而降低,这主要是 BVOCs 在向上空传输扩散过程中不断被氧化消耗导致浓度降低.Kuhn 等[54]在森林地区也发现过此现象.与其他在地面上空的观测结果相比,由于森林等生态系统的植被要比城市旺盛许多,本次在深圳观测到的异戊二烯浓度远低于森林等生态系统中观测到的浓度水平.但本研究观测到的单萜烯的浓度结果与 Langford 等[55]在马来西亚森林约 60m 处观测到的水平相当,这可能是由于 Langford 的研究是在春季进行,而本研究是在夏季进行,观测期间的温度和 PAR 水平相对较高本研究的单萜烯浓度水平也高于 Zhang 等[53]在北京城市地区 102m 处的观测结果,这主要由于本研究区域内的植被覆盖程度高于北京塔周围覆盖程度,且观测站点周围种植了大片荔枝等果树,此前 Lun 等[57]的研究也报道过荔枝树有较高的单萜烯排放潜势.

表 1 与不同研究 BVOCs 浓度(×10^{-9})的对比

Table 1 Comparison of BVOC concentrations (×10^{-9}) across various studies

观测地点	高度(m)	类型	异戊二烯	单萜烯	采样仪器	采样时间
北京[50]	~20	城市	0.89±0.55	-	GC-FID	2006.08~2006.09
北京[51]	~15	城市	0.22±0.13	0.06 ± 0.06	PTR-ToF-MS	2015.02
北京[46]	8	城市	0.93 ± 0.53	-	GC-866	2014.03~2015.02
北京[53]	102	城市	1.35 ± 0.51	0.07 ± 0.06	PTR-ToF-MS	2017.06
广州[33]	450	城市	0.29	0.28	PTR-ToF-MS	2020.09~2020.10
马来西亚沙巴洲[55]	75	森林	1.4	0.14	PTR-MS	2008.06~2008.07
巴西马瑙斯[56]	40	雨林	1.66±0.9	0.47±0.2	PTR-MS	2010.09~2010.10
巴西圣塔伦[56]	~65	雨林	1.88	0.32	PTR-MS	2014.06
深圳(本研究)	100	城市	0.24±0.29	0.11±0.14	PTR-QiToF-MS	2024.05~2024.07

注:-表示无数据.

2.4 BVOCs 浓度与环境因素的相关分析

植被排放是异戊二烯和单萜烯的主要来源,温度和光照会影响催化 BVOCs 合成的酶从而影响植被排放异戊二烯和单萜烯的速率,进而影响异戊二烯和单萜烯在大气中的浓度.如图 7 所示,BVOCs 的浓度与温度呈现出了较好的指数正相关.在本研究中异戊二烯的低值和单萜烯的低值均出现在晚上,也是在一天中温度最低的时间.本研究对每日最大温度和日间 BVOCs 的浓度均值进行了相关性分析,基于 Guenther 的拟合公式对二者之间的关系进行了趋势拟合,公式见式(9).

$$M = M_s \cdot e^{(\beta(T-T_s))} \quad (9)$$

式中:M 表示 BVOCs 的拟合浓度值;M_s 为标准温度下 BVOCs 的浓度; T_s 为标准温度,本研究中选取 25℃作为标准温度;β 为 BVOCs 的温度经验系数,代表了 BVOCs 排放速率对温度的依赖;T 为温度.

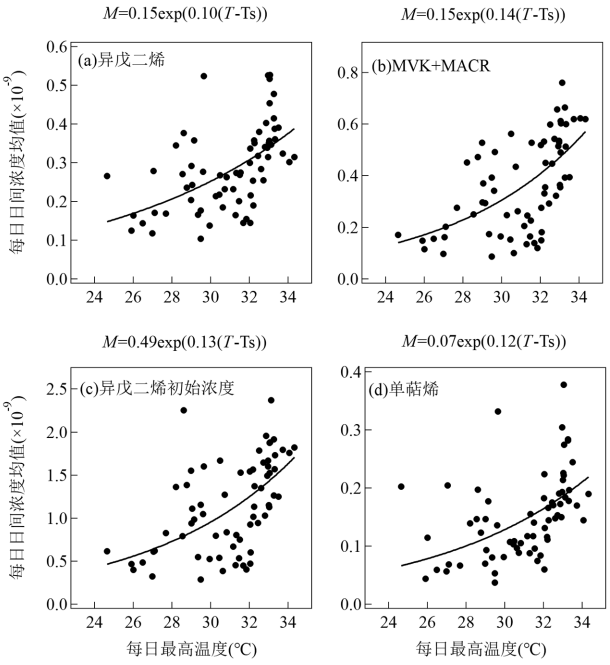


图 7　每日日间(06:00~18:00)BVOCs 浓度均值与每日最高温度的相关性分析

Fig.7　Correlation analysis between daily daytime (06:00~18:00) mean BVOC concentrations and daily maximum temperature

基于式(9)的拟合结果,得到异戊二烯、MVK+MACR、初始异戊二烯以及单萜烯与每日最高温度拟合的β.单萜烯和异戊二烯的β分别为 0.12 和 0.10,二者之间的区别可能是由于植物对不同 VOCs 的排放速率存在差异.但本文的结果显示,异戊二烯拟合的 β 为 0.10,小于初始异戊二烯拟合的 β(0.13),这个数值与 Guenther 等[58]开发的 MEGAN 模型中阔叶林树种的 β(0.13)一致.相较于异戊二烯的观测浓度,初始异戊二烯与 MVK+MACR 的 β(分别为 0.14 和 0.13)更为接近,这表明初始异戊二烯能够更好的反映植物排放异戊二烯时对温度的响应.

3　结论

3.1　深圳市 100m 处大气中异戊二烯和单萜烯在白天的平均浓度分别为(0.29±0.26)×10^{-9} 和(0.15±0.17)×10^{-9},计算获得的初始异戊二烯浓度是异戊二烯的观测浓度的 3.1 倍,即使在低 OH 暴露量的情况下,初始异戊二烯与异戊二烯的比值仍可达到 1.6,这表明观测的气团老化程度较高.

3.2　时间特征上,BVOCs 的浓度高值出现在一天中温度和光照最强的中午;空间特征上,BVOCs 的浓度高值出现在观测站点的主导风向为南向、西南向和东南向时,这几个方向均覆盖有大面积植被,表明天然源排放的高值贡献.

3.3　通过多元线性回归拟合发现,整个观测期间人为源对单萜烯浓度的平均贡献为 9.9%,而当上风向为工业区分布较多的北向时,人为源的贡献更是达到 18.1%.单萜烯的人为源贡献浓度呈现夜间高白天低的日变化特征,夜间人为源对单萜烯的浓度贡献可达 21.7%.

3.4　异戊二烯、MVK+MACR 和单萜烯均与温度存在指数正相关.相比于异戊二烯的观测浓度,初始异戊二烯拟合的 β(0.14)与 MVK+MACR 的 β(0.13)更接近,与 MEGAN 模型中阔叶林树种的 β 结果(0.13)一致,表明初始异戊二烯能更好反映植物排放异戊二烯对温度的依赖.

参考文献：

[1] Kesselmeier J, Staudt M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1999,33(1):23−88.

[2] Sprengnether M, Demerjian K L, Donahue N M, et al. Product analysis of the OH oxidation of isoprene and 1,3-butadiene in the presence of NO [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2002,107(D15):ACH 8−1−ACH 8−13.

[3] Perring A E, Wisthaler A, Graus M, et al. A product study of the isoprene+NO_3 reaction [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(14):4945−4956.

[4] Mahilang M, Deb M K, Pervez S. Biogenic secondary organic aerosols: A review on formation mechanism, analytical challenges and environmental impacts [J]. Chemosphere, 2021,262:127771.

[5] Li J, Han Z, Wu J, et al. Secondary organic aerosol formation and source contributions over east China in summertime [J]. Environmental Pollution, 2022,306:119383.

[6] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, et al. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009,9(14): 5155−5236.

[7] Weber J, Archer−Nicholls S, Abraham N L, et al. Chemistry−driven changes strongly influence climate forcing from vegetation emissions [J]. Nature Communications, 2022,13(1):7202.

[8] Boy M, Zhou P, Kurtén T, et al. Positive feedback mechanism between biogenic volatile organic compounds and the methane lifetime in future climates [J]. npj Climate and Atmospheric Science, 2022,5(1): 72.

[9] Baker B, Bai J H, Johnson C, et al. Wet and dry season ecosystem level fluxes of isoprene and monoterpenes from a southeast Asian secondary forest and rubber tree plantation [J]. Atmospheric Environment, 2005,39(2):381−390.

[10] Eerdekens G, Ganzeveld L, Vilà-Guerau de Arellano J, et al. Flux estimates of isoprene, methanol and acetone from airborne PTR-MS measurements over the tropical rainforest during the GABRIEL 2005 campaign [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009,9(13):4207-4227.

[11] Bai J, Guenther A, Turnipseed A, et al. Seasonal and interannual variations in whole-ecosystem BVOC emissions from a subtropical plantation in China [J]. Atmospheric Environment, 2017,161:176-190.

[12] Matsunaga S N, Shimada K, Masuda T, et al. Emission of biogenic volatile organic compounds from trees along streets and in urban parks in tokyo, Japan [J]. Asian Journal of Atmospheric Environment, 2017, 11(1):29-32.

[13] Guenther A B, Zimmerman P R, Harley P C. Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluations and sensitivity analyses [J]. Journal of Geophysical Research, 1993,98(D7): 12609-12617.

[14] Wang L, Lun X, Wang Q, et al. Biogenic volatile organic compounds emissions, atmospheric chemistry, and environmental implications: a review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2024,22(6):3033-3058.

[15] 李奥哲,段文娇,亓浩雲,等.基于多模型和多源数据的京津冀地区 BVOCs 排放清单 [J]. 中国环境科学, 2023,43(10):5052-5061.
Li A Z, Duan W J, Qi H Y, et al. BVOCs emission inventory in the Beijing-Tianjin-Hebei region based on multiple models and data sources [J]. China Environment science, 2023,43(10):5052-5061.

[16] 李俊仪,田梁宇,伦小秀,等.北京地区植物源挥发性有机物(BVOCs)排放清单 [J]. 环境化学, 2017,36(4):776-786.
Li J Y, Tian L Y, Lun X X, et al. Emission inventory of botanical volatile organic compounds (BVOCs) in Beijing [J]. Environmental Chemistry, 2017,36(4):776-786.

[17] Peron A, Graus M, Striednig M, et al. Deciphering anthropogenic and biogenic contributions to selected non-methane volatile organic compound emissions in an urban area [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2024,24(12):7063-7083.

[18] Shilling J E, Zaveri R A, Fast J D, et al. Enhanced SOA formation from mixed anthropogenic and biogenic emissions during the CARES campaign [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013,13(4):2091-2113.

[19] Xu L, Guo H, Boyd C M, et al. Effects of anthropogenic emissions on aerosol formation from isoprene and monoterpenes in the southeastern United States [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015,112(1):37-42.

[20] Curci G, Beekmann M, Vautard R, et al. Modelling study of the impact of isoprene and terpene biogenic emissions on European ozone levels [J]. Atmospheric Environment, 2009,43(7):1444-1455.

[21] 蔡 斌,程昊淼,亓浩雲,等.京津冀植被类型对典型城市夏季 O_3 和 $PM_{2.5}$ 贡献 [J]. 中国环境科学, 2023,43(6):2734-2743.
Cai B, Cheng H M, Qi H Y, et al. Contributions to O_3 and $PM_{2.5}$ in summer of vegetation types in typical cities in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. China Environment science, 2023,43(6):2734-2743.

[22] Zheng J, Zheng Z, Yu Y, 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.

[23] Tsui J K Y, Guenther A, Yip W K, et al. A biogenic volatile organic compound emission inventory for Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2009,43(40):6442-6448.

[24] Liu Y, Li L, An J, et al. Estimation of biogenic VOC emissions and its impact on ozone formation over the Yangtze River Delta region, China [J]. Atmospheric Environment, 2018,186:113-128.

[25] 张明明,邵 旻,陈培林,等.长三角地区 VOCs 排放特征及其对大气 O_3 和 SOA 的潜在影响 [J]. 中国环境科学, 2023,43(6):2694-2702.
Zhang M M, Shao M, Chen P L, et al. Characteristics of anthropogenic and biogenic VOCs emissions and their potential impacts on O_3 and SOA in the Yangtze River Delta region [J]. China Environment science, 2023,43(6):2694-2702.

[26] 袁相洋,许 燕,杜英东,等.南京和北京城市天然源挥发性有机物排放差异 [J]. 中国环境科学, 2022,42(4):1489-1500.
Yuan X Y, Xu Y, Du Y D, et al. Differences of biogenic volatile organic compound emissions from urban forests in Nanjing and Beijing [J]. China Environment science, 022,42(4):1489-1500.

[27] Huang D, Li Q, Han Y, et al. Biogenic volatile organic compounds dominated the near-surface ozone generation in Sichuan Basin, China, during fall and wintertime [J]. Journal of Environmental Sciences, 2024,141:215-224.

[28] Zhang Y, Zhao Y, Li J, et al. Modeling ozone source apportionment and performing sensitivity analysis in summer on the North China Plain [J]. Atmosphere, 2020,11(9):992.

[29] Liu Z, Li X, Yuan B, et al. Progress on the vertical observation methods of volatile organic compounds and their applications within the atmospheric boundary layer [J]. Chinese Science Bulletin, 2021,66(32):4098-4111.

[30] Kuhn U, Rottenberger S, Biesenthal T, et al. Seasonal differences in isoprene and light‐dependent monoterpene emission by Amazonian tree species [J]. Global Change Biology, 2004,10(5):663-682.

[31] Zhang X, Mu Y, Song W, et al. Seasonal variations of isoprene emissions from deciduous trees [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(18):3027-3032.

[32] Mo Z, Shao M, Wang W, et al. Evaluation of biogenic isoprene emissions and their contribution to ozone formation by ground-based measurements in Beijing, China [J]. Science of The Total Environment, 2018,627:1485-1494.

[33] Li X B, Yuan B, Wang S, et al. Variations and sources of volatile organic compounds (VOCs) in urban region: insights from measurements on a tall tower [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2022,22(16):10567-10587.

[34] Mo Z, Huang S, Yuan B, et al. Deriving emission fluxes of volatile organic compounds from tower observation in the Pearl River Delta, China [J]. Science of The Total Environment, 2020,741:139763.

[35] 古锐昌.深圳气象梯度观测塔建设及初步效益 [J]. 气象科技进展, 2019,9(3):82-83.
Gu R C. Construction and initial benefits of the Shenzhen meteorological gradient observation tower [J]. Advances in Meteorological Science and Technology, 2019,9(3):82-83.

[36] Yuan B, Koss A R, Warneke C, et al. Proton-transfer-reaction mass spectrometry: applications in atmospheric sciences [J]. Chemical Reviews, 2017,117(21):13187-13229.

[37] De Gouw J, Warneke C. Measurements of volatile organic compounds

in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry [J]. Mass spectromery reviews, 2007,26(2):223-257.

[38] Sulzer P, Hartungen E, Hanel G, et al. A proton transfer reaction-quadrupole interface time-of-flight mass spectrometer (PTR-QiTOF): High speed due to extreme sensitivity [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2014,368:1-5.

[39] Wu C, Wang C, Wang S, et al. Measurement report: Important contributions of oxygenated compounds to emissions and chemistry of volatile organic compounds in urban air [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020,20(23):14769-14785.

[40] Stroud C A, Roberts J M, Goldan P D, et al. Isoprene and its oxidation products, methacrolein and methylvinyl ketone, at an urban forested site during the 1999 Southern Oxidants Study [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2001,106(D8):8035-8046.

[41] Liu Y, Shao M, Kuster W C, et al. Source identification of reactive hydrocarbons and oxygenated VOCs in the Summertime in Beijing [J]. Environmental Science & Technology, 2009,43(1):75-81.

[42] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II–gas phase reactions of organic species [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006,6(11):3625-4055.

[43] Monson R K, Jaeger C H, Adams III W W, et al. Relationships among isoprene emission rate, photosynthesis, and isoprene synthase activity as influenced by temperature [J]. Plant Physiol, 1992,98:1175-1180.

[44] Panopoulou A, Liakakou E, Sauvage S, et al. Yearlong measurements of monoterpenes and isoprene in a Mediterranean city (Athens): Natural vs anthropogenic origin [J]. Atmospheric Environment, 2020, 243:117803.

[45] Khan M A H, Schlich B L, Jenkin M E, et al. A two-decade anthropogenic and biogenic isoprene emissions study in a London urban background and a London urban traffic site [J]. Atmosphere, 2018,9(10):387.

[46] Cheng X, Li H, Zhang Y, et al. Atmospheric isoprene and monoterpenes in a typical urban area of Beijing: Pollution characterization, chemical reactivity and source identification [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018,71:150-167.

[47] Coggon M M, Gkatzelis G I, Mcdonald B C, et al. Volatile chemical product emissions enhance ozone and modulate urban chemistry [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2021,118(32): e2026653118.

[48] Gkatzelis G I, Coggon M M, Mcdonald B C, et al. Identifying volatile chemical product tracer compounds in US cities [J]. Environmental Science & Technology, 2021,55(1):188-199.

[49] Vanderschelden G, De Foy B, Herring C, et al. Contributions of wood smoke and vehicle emissions to ambient concentrations of volatile organic compounds and particulate matter during the Yakima wintertime nitrate study [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2017,122(3):1871-1883.

[50] Xie X, Shao M, Liu Y, et al. Estimate of initial isoprene contribution to ozone formation potential in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2008,42(24):6000-6010.

[51] Li K, Li J, Tong S, et al. Characteristics of wintertime VOCs in suburban and urban Beijing: concentrations, emission ratios, and festival effects [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019,19(12): 8021-8036.

[52] Song X, Li X B, Yuan B, et al. Elucidating key factors in regulating budgets of ozone and its precursors in atmospheric boundary layer [J]. npj Climate and Atmospheric Science, 2024,7(1):262.

[53] Zhang H, Zhang Y, Huang Z, et al. Vertical profiles of biogenic volatile organic compounds as observed online at a tower in Beijing [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020,95:33-42.

[54] Kuhn U, Andreae M O, Ammann C, et al. Isoprene and monoterpene fluxes from Central Amazonian rainforest inferred from tower-based and airborne measurements, and implications on the atmospheric chemistry and the local carbon budget [J]. Atmospheric Chemistry and Physics 2007,7(11):2855-2879.

[55] Langford B, Misztal P K, Nemitz E, et al. Fluxes and concentrations of volatile organic compounds from a South-East Asian tropical rainforest [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010,10(17):8391-8412.

[56] Alves E G, Jardine K, Tota J, et al. Seasonality of isoprenoid emissions from a primary rainforest in central Amazonia [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016,16(6):3903-3925.

[57] Lun X, Lin Y, Chai F, et al. Reviews of emission of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in Asia [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020,95:266-277.

[58] Guenther A B, Jiang X, Heald C L, et al. The Model of emissions of gases and aerosols from nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions [J]. Geoscientific Model Development, 2012,5(6):1471-1492.

作者简介：孙溢华(2001-),女,河南鹤壁人,暨南大学硕士研究生,主要研究方向为挥发性有机物来源及排放特征.sunyihua0115@126.com.