

北京市植物排放的异戊二烯对大气中甲醛的贡献

张玉洁, 庞小兵, 牟玉静*

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 2006年3~11月期间利用2,4-二硝基苯肼涂敷的硅胶柱采集了北京市大气中的羰基化合物, 并使用高效液相色谱(HPLC)的方法测定了甲醛及异戊二烯光氧化特征产物: 甲基乙烯基酮(methyl vinyl ketone, MVK)和甲基丙烯醛(methacrolein, MACR)的大气浓度. 研究发现北京市大气中MVK和MACR具有明显的季节变化和日变化: 在植物生长季节的4~10月, 可在大气中检测出MVK和MACR, 它们在大气中的浓度(体积分数)的月平均范围分别为 $0.11 \times 10^{-9} \sim 0.67 \times 10^{-9}$ 和 $0.19 \times 10^{-9} \sim 1.36 \times 10^{-9}$, 日最高浓度均出现在10:00~14:00(4月除外), 8月的浓度达到最高; 3月和11月的大气中未检测出MVK和MACR, 可能是因为植物处于枯叶期, 异戊二烯的排放较少. 本研究通过异戊二烯与其光氧化产物MVK、MACR和甲醛之间的转化产率关系, 先利用测定的MVK和MACR的大气浓度反演在光氧化过程中损失的异戊二烯的大气浓度, 然后估算异戊二烯光氧化对甲醛形成的贡献量. 估算结果显示, 4~10月, 异戊二烯光氧化所产生的甲醛浓度(体积分数)范围为 $0.35 \times 10^{-9} \sim 2.50 \times 10^{-9}$, 占北京市大气中甲醛总量(在大气中的体积分数范围为 $5.49 \times 10^{-9} \sim 22.04 \times 10^{-9}$)的4.6%~11.5%, 在大气光化学活跃的夏季(6~8月)植物排放的异戊二烯对大气中甲醛贡献尤为显著. 本研究证实了北京市区植物排放异戊二烯对大气光氧化剂形成有重要贡献.

关键词: 植物排放; 异戊二烯; 甲醛; 甲基乙烯基酮(MVK); 甲基丙烯醛(MACR)

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-0976-06

Contribution of Isoprene Emitted from Vegetable to Atmospheric Formaldehyde in the Ambient Air of Beijing City

ZHANG Yu-jie, PANG Xiao-bing, MU Yu-jing

(Research Center of Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Methacrolein (MACR) and methyl vinyl ketone (MVK), which are the characteristic products of isoprene photooxidation in the atmosphere, as well as formaldehyde, were determined during March to November of 2006 in the ambient air of Beijing city. Cartridges coated with 2, 4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) were used to collect those carbonyls in ambient air and a high pressure liquid chromatography (HPLC) was used for quantification. Distinct amounts of MACR and MVK were detected during vegetable growing seasons from April to October with ambient levels in ranges of 0.11×10^{-9} – 0.67×10^{-9} and 0.19×10^{-9} – 1.36×10^{-9} , respectively, with their maximal concentrations appearing in August. MACR and MVK were measured under the detecting limit in March and November, which may be ascribed to low isoprene emission from the broadleaf trees without leaves during two months. According to the stoichiometric coefficients among MVK, MACR, isoprene and formaldehyde, the concentrations of the reacted isoprene due to photo-oxidation can be calculated derived from the concentrations of the measured MVK and MACR. Then, the monthly (April to October) average concentrations of formaldehyde produced by the photo-oxidation of reacted isoprene were roughly estimated to be in the range of 0.35×10^{-9} – 2.5×10^{-9} , which accounted for 4.6%–11.5% of total atmospheric formaldehyde. During the period with active atmospheric photo-oxidation (June to August), the contribution of biogenic isoprene to formaldehyde was predominant. Therefore, the biogenic isoprene is an important source to local photo-oxidant formation in Beijing and should be considered of.

Key words: biogenic emission; isoprene; formaldehyde; methyl vinyl ketone (MVK); methacrolein (MACR)

地球上覆盖着大面积的常绿林、落叶林和灌木丛等, 这些植物可排放大量的异戊二烯(C_5H_8 , isoprene)、单萜($C_{10}H_{16}$)、倍半萜烯($C_{15}H_{24}$)等碳氢化合物^[1], 全球范围内植物每年排放的VOCs总量达 $1\ 150\ Tg^{[2]}$. 植物排放的VOCs量大、反应活性高, 对臭氧及其它光氧化剂的形成有重要贡献. 异戊二烯是植物排放量最大的VOCs, 排放量为 $500\ Tg \cdot a^{-1}$ ^[2], 对大气中光氧化剂的形成具有重要贡献: 因为异戊二烯是大气中臭氧形成的重要前体物, 并且异戊二

烯在大气中可与 O_3 、 $\cdot OH$ 和 $\cdot NO_3$ 等发生反应而快速降解产生大量具有氧化性的物质, 如醛酮类化合物等, 其中甲基丙烯醛(MACR)和甲基乙烯基酮(MVK)是异戊二烯光氧化的特征产物^[3], 同时还有一定量甲醛产生.

收稿日期: 2008-04-11; 修订日期: 2008-08-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(20577064, 20677067); 北京农业技术推广项目(BJNY 2006-02)

作者简介: 张玉洁(1983~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为光化学反应机制, E-mail: zhangyujie83@126.com

* 通讯联系人, E-mail: yjmu@cees.ac.cn

大气中的醛酮化合物是城市大气普遍存在的一类重要痕量组分,在大气光化学反应中发挥重要作用,其中甲醛为大气中 HO_2 的重要来源,也是过氧乙酰基硝酸酯(PAN)和 O_3 等光氧化剂的重要前驱物^[4].醛酮类化合物对皮肤、眼睛和呼吸道粘膜具有刺激作用,特别是甲醛,对人体还有潜在的致癌性和致变性.以往,国内外研究主要集中在森林地区及偏远背景地区植物排放的碳氢化合物对大气光氧化剂的贡献^[5-8],对城市区域的相关研究较少.Chameides等^[9]1988年在Science上首次报道了植物排放的碳氢化合物特别是异戊二烯对城市区域大气臭氧形成具有重大影响.近年大量观测研究和模式模拟研究也证实植物异戊二烯的排放对城市光氧化剂的水平具有重要贡献^[5,10].

我国多数城市处于温带和亚热带,城市区域种植了大量的落叶阔叶树种,夏秋季阳光充足气温较高,可排放大量的异戊二烯.我国科研工作者(包括本课题组)已对北京市不同树种的异戊二烯排放开展了一些研究,结果表明北京市一些常见绿化树种(如法国梧桐、龙爪槐、白杨和柳树等)具有很强异戊二烯排放潜势,其中法国梧桐和龙爪槐的排放因子以干重计高达232和213 $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ ^[11].近年来北京市绿化面积显著提高,至2006年底绿化面积占市区总面积的42.5%,新增的植物主要是阔叶树、灌木和草,这些植物必然会增加大气中异戊二烯的浓度,从而显著提高了大气光氧化剂的形成.但是有关植物异戊二烯排放对北京市大气光氧化剂(包括臭氧和醛酮类化合物等)影响的研究还鲜见报道.为认识北京市植物排放的异戊二烯对大气中光氧化剂的贡献,本研究针对异戊二烯的降解特征产物-甲基乙烯基酮和甲基丙烯醛进行了约一年的观测,并由此初步估算了北京市区植物排放异戊二烯对大气中甲醛生成的贡献.

1 材料与方法

大气采样点位于中国科学院生态环境研究中心环境化学楼四楼顶层,距地面约12 m.中心位于北京市北四环和北五环之间,周围主要是居民区和大学教学区,在采样点东边100 m处和南边100 m处各有一条公路,平时交通流量较小,中心院内植被覆盖率较高,种植的主要植物包括法国梧桐、龙爪槐、白杨、柳树、银杏及各类花卉等.

采样及分析方法主要依据美国环保署(EPA)标准方法 TO-11A^[12],所用试剂均为色谱纯,实验用水

二次蒸馏后再经 Milli-Q 过滤,2,4-二硝基苯肼(2,4-DNPH)购于 Fluka 公司,并在色谱纯乙腈(Fisher)中重结晶2次,15种醛酮(甲醛、乙醛、丙酮等)的 DNPH 苯腙混和标准样品(TO11/IP6A)购自 Supelco 公司,另外甲基丙烯醛(methacrolein, MACR)和甲基乙烯基酮(methyl vinyl ketone, MVK)的 DNPH 标准样品在本实验室合成.采样管为2,4-DNPH涂敷过的 Sep-Pak 硅胶柱(Waters).

本实验于2006年3~11月期间,每个月选择晴朗小风的3~6 d进行采样,采样时间为08:00~20:00(9~11月份采样时间为08:00~18:00),每2 h采集1个样品.样品分析的具体实验条件见文献[13].大气臭氧浓度监测使用一台臭氧分析仪(Thermal Environmental Instruments Model 49),检出限(体积分数)为 0.2×10^{-9} ,精密度(体积分数)为 2×10^{-9} .

2 结果与讨论

2.1 MVK 和 MACR 在大气中的月浓度(体积分数)变化

3~11月采样期间共获得了208个样品,其中134个样品可检测出MVK和MACR,它们在大气中的浓度(体积分数)范围分别为 $0.12 \times 10^{-9} \sim 2.36 \times 10^{-9}$ 和 $0 \sim 1.25 \times 10^{-9}$.图1和图2为3~11月大气中MVK和MACR浓度(体积分数)的日变化趋势图.从中可知,3月和11月中并没有在大气中检测到MVK和MACR,直到4月中旬后才明显检测到,其在大气中的体积分数变化范围分别为 $0.28 \times 10^{-9} \sim 0.50 \times 10^{-9}$ 和 $0.18 \times 10^{-9} \sim 0.26 \times 10^{-9}$,但不同于5~10月,4月的18:00~20:00时段未检测出MVK和MACR.许多研究发现植物的异戊二烯排放量除与植物种类密切相关外,还受各种外界因素控制,如植物叶冠大小、植物生长周期、太阳光辐射强度、大气温度等,即植物异戊二烯的排放呈明显季节和日变化规律^[2,6].3月,北京的阔叶植物还未发芽,11月,阔叶植物处于落叶期,这2个月植物的异戊二烯排放量非常少,这可能是未检测出MVK和MACR的原因;虽然有报道发现汽车尾气中含有MVK和MACR^[5,7],但本研究现象表明其主要来源可能来自异戊二烯的光氧化,汽车尾气对北京市大气中的MVK和MACR的贡献可以忽略.4月的18:00~20:00时段太阳光辐射几乎消失,植物的异戊二烯排放及其与 $\cdot\text{OH}$ 的光氧化速率显著减少,可能导致了该时段未检测出MACR和MVK.5月大气中MVK

和 MACR 的浓度较 4 月高,可能是因为 5 月的树叶已成熟,且气温和光辐射强度均高于 4 月,促进了植物异戊二烯的排放.随着气温和太阳光辐射继续升高,大气中的 MVK 和 MACR 浓度在 6~8 月持续增加,并在 8 月 8 日的 10:00~14:00 时段达到最高,最高浓度(体积分数)分别为 2.1×10^{-9} 和 1.15×10^{-9} . 这可能是因为植物的异戊二烯排放速率通常在 1 d 中气温和太阳光辐射强度最高的中午前后最大^[11,14,15], 8 月又是北京全年气温和光辐射强度最高的时期,同时从图 3 可以看出大气中 O₃ 日最高浓度(体积分数)的平均值在 8 月达到最大(130×10^{-9}),证明 8 月是大气光化学反应最活跃时期.可见,太阳辐射强度、大气温度及植物异戊二烯的排放量是决定大气中 MVK 和 MACR 浓度的关键因素.

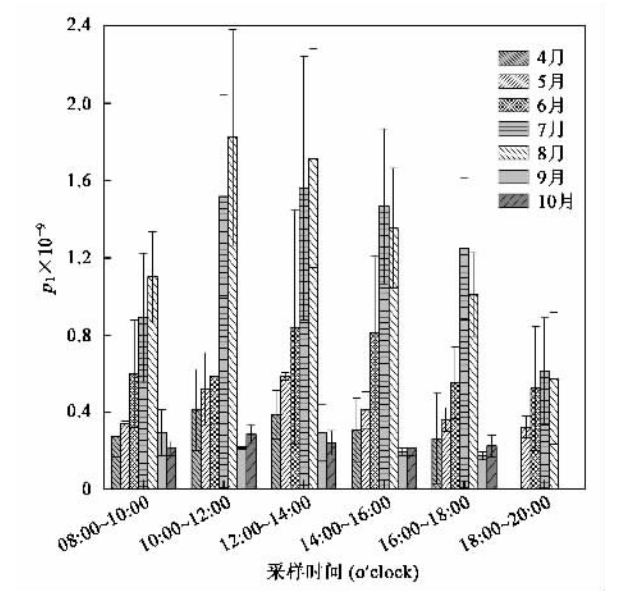
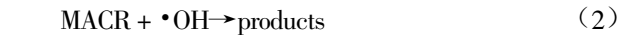
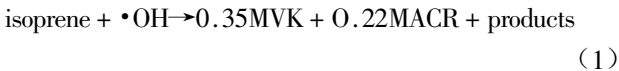


图 1 不同月份大气中甲基乙烯基酮平均浓度(体积分数) p_1 日变化
Fig. 1 Average diurnal variations of MVK in different months

比较图 1 和图 2 发现北京市大气中 MVK 的浓度明显高于 MACR 的浓度,这一观测结果与其它文献报道^[16,17,22]吻合.大气中 MVK 与 MACR 的浓度差异与异戊二烯的光氧化机制以及它们与·OH 的反应速率密切相关.



$k_1 = 3.3 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$



$k_2 = 0.68 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$

白天异戊二烯主要被大气中·OH氧化,反应生

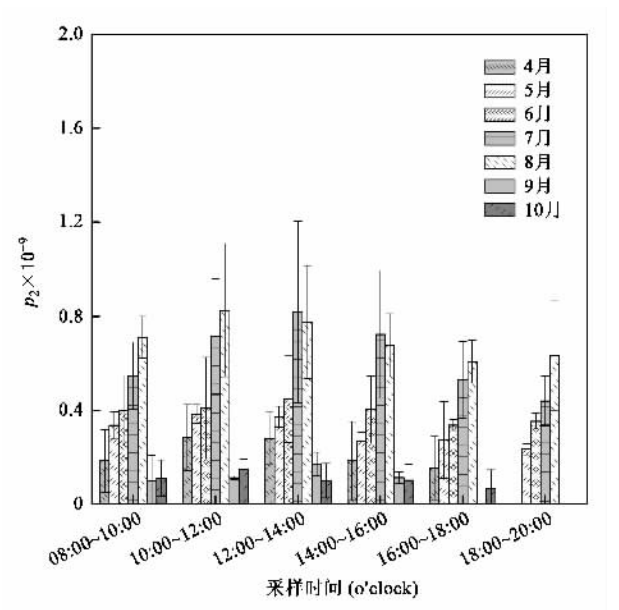


图 2 不同月份大气中甲基丙烯醛平均浓度(体积分数) p_2 日变化
Fig. 2 Average diurnal variations of MACR in different months

成 MVK 和 MACR 的相对产率近似等于 3/2, 如反应式(1)所示^[1];此外,生成的 MACR 和 MVK 也会被·OH氧化消耗,如反应式(2)和(3)所示,MACR 的反应速率常数比 MVK 的反应速率常数约高 5 倍,即大气中 MACR 较 MVK 更容易被光氧化而降解^[19]. 以上两方面因素导致大气中 MVK 的浓度高于 MACR 的浓度.本研究结果显示 MVK/MACR 日变化幅度在 1.1~2.8 范围内,与文献[20]报道的比值 1.5~2.5 基本一致;且 MVK/MACR 在早晨和傍晚较低,中午 12:00~14:00 最高;中午时刻大气·OH浓度最大,异戊二烯与·OH的反应以及 MACR 被快速氧化导致 MVK/MACR 升高;而在光氧化反应较弱的早晨和傍

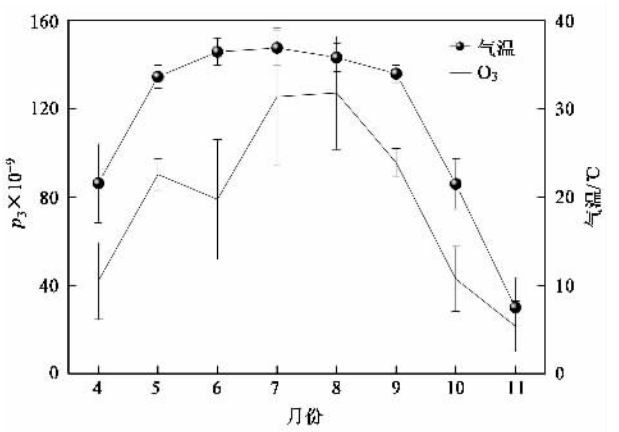


图 3 采样期间日最高气温和日最高臭氧在大气中的浓度(体积分数) p_3 的月平均值
Fig. 3 Monthly average peak air temperature and O₃ concentration during sampling day

晚,异戊二烯主要与臭氧或 NO_3 的反应,而这些反应生成的 $\text{MVK}/\text{MACR} < 1^{[21]}$.

2.2 甲醛的季节变化

甲醛是北京市大气中浓度最高的羰基化合物^[13],本研究所有的大气样品中都能检测出甲醛.如图4所示,3月和11月大气中甲醛的浓度(体积分数)较低(约为 6×10^{-9})且日变化趋势不明显;而7月和8月,甲醛浓度(体积分数)显著升高,达到 30×10^{-9} ,并且显示出明显的日变化趋势.大气中的甲醛主要来自一次污染源排放(如生物质和化石燃料的不完全燃烧等)和大气中易挥发性有机物(VOCs)的光氧化反应.3月和11月,太阳光辐射和气温都较低,VOCs的光氧化对甲醛的贡献很微小,甲醛主要来自一次污染源直接排放,所以这2个月的甲醛浓度较低,并且日变化不明显;而7月和8月,VOCs光氧化对大气甲醛的形成有重要贡献,假设3月大气中的甲醛全都来自一次源直接排放,并且排放总

量在全年每个月都相同,天气条件的影响也忽略,根据图(4)的数据,可以计算出6、7和8月大气中VOCs光氧化对甲醛的贡献量分别占大气甲醛总量的71%、78%和73%,与罗马市^[22]夏季大气中80%~90%的甲醛来自VOCs光氧化接近.北京市区覆盖着大量的落叶阔叶树种,这些植被可排放大量VOCs,如法国梧桐在夏季时异戊二烯排放通量以干重计高达 $232 \mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ ^[11].异戊二烯光氧化过程会生成大量甲醛,对大气中甲醛有重要的贡献,但异戊二烯对北京大气甲醛的贡献大小目前还未见报道.

2.3 异戊二烯氧化对大气中甲醛的贡献

许多研究报道了偏远农村、森林和城市地区大气中的异戊二烯及其光氧化产物甲基乙烯基酮(MVK)和甲基丙烯醛(MACR)的变化特征及它们对大气臭氧形成的贡献^[23,24],也有一些研究利用异戊二烯光氧化过程生成甲醛的产率估算了一些城市地区如美国的德克萨斯中部和农村地区以及意大利的Insubria大气中异戊二烯对甲醛形成的贡献量^[11,6,25].需要指出的是异戊二烯生成MVK、MACR和甲醛的产率数据是研究者通过光化学烟雾箱模拟异戊二烯与 $\cdot\text{OH}$ 在含高浓度的 NO_x 的空气中发生光氧化反应所获得,异戊二烯光氧化生成MVK、MACR和甲醛的产率分别为0.35、0.22和0.63^[18,26,27],在本研究的多数情况下大气中 NO_x 浓度较高,与实验模拟条件基本相符合,通过上述产率数据可得到如下计算方程式:

$$\Delta \text{isoprene} = 0.5[\text{MACR}]/0.22 + 0.5[\text{MVK}]/0.35$$

(4)

$$[\text{HCHO}]_{\text{isoprene}} = f \times \Delta \text{isoprene}$$

$$(f = 0.63)$$

(5)

式中, $\Delta \text{isoprene}$ 为因光氧化反应所损失的异戊二烯浓度, $[\text{MACR}]$ 和 $[\text{MVK}]$ 为测定的MACR和MVK的大气浓度, $[\text{HCHO}]_{\text{isoprene}}$ 为异戊二烯光氧化所生成的甲醛浓度, f 为异戊二烯(isoprene)生成的甲醛的产率.通过方程式(4)、(5)和测定的大气中MVK和MACR的浓度,可以计算出4~10月大气中光氧化消耗的异戊二烯,从而进一步计算其光氧化生成的甲醛浓度,有关结果列于表1中.需要指出的是在光氧化活跃的大气条件下,大气中部分MACR和MVK会被光氧化而损失,所测MACR和MVK大气浓度可能会低于实际生成的浓度,从而低估了异戊二烯损失量,进而低估了其产生甲醛的量^[6],尤其在大气光氧化活跃的夏季.由表1可知,在大多数月份里(除4月外)大气中异戊二烯光氧化产生的甲醛浓度(体

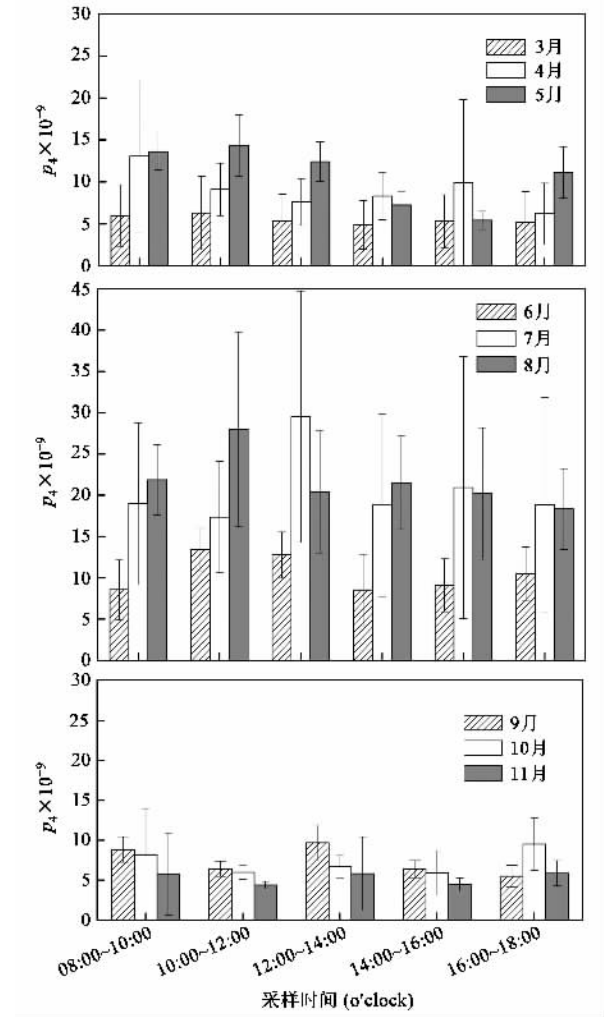


图4 3~11月大气中甲醛浓度(体积分数) p_4 的平均日变化

Fig. 4 Diurnal variations of atmospheric formaldehyde concentrations in different months

积分数)日变化趋势基本一致,最高值出现在 10:00 ~ 14:00 时,最低值出现在 16:00 ~ 18:00,这可能由于 10:00 ~ 14:00 时段内气温和太阳辐射强度最高,有利于植物异戊二烯排放和大气中 VOCs 的光氧化. 4~8 月,由异戊二烯光氧化产生的甲醛浓度(体积分数)逐渐升高,8 月其在大气中的体积分数达到最高,为 $(3.54 \pm 1.05) \times 10^{-9}$,这可能因为 4~8 月,太阳光辐射强度和气温都逐渐增加,到 8 月达到 1 a 中的最高值;9 月开始甲醛浓度(体积分数)迅速下降,因为 9 月采样期间天气条件不稳定,风速较大,

加速了大气污染物(包括植物排放的异戊二烯)的扩散;10 月,阔叶树叶变黄逐渐枯萎,植物排放异戊二烯显著降低. 4 月最高浓度(体积分数)出现在 08:00 ~ 10:00 时段,可能是因为北京地区在早春(4 月)早上容易出现逆温天气,不利于污染物的扩散;另外 4 月北京出现了几次强降雨过程,大气湿度较高,有利于大气光化学引发剂 HONO 的形成(吸附在颗粒物和悬浮物上的 NO₂ 与水在夜间发生非均相反应形成)^[26],HONO 在早上可迅速被光解,生成的·OH 与植物排放的异戊二烯快速反应导致高浓度甲醛的产生.

表 1 4~10 月异戊二烯光氧化对甲醛的贡献 $p_5(p_5 \times 10^{-9})$ 的日变化(Mean $\pm$ SD)									
Table 1 Average diurnal contribution from isoprene to ambient formaldehyde during sampling months (Mean $\pm$ SD)									
月份	08:00 ~ 10:00	10:00 ~ 12:00	12:00 ~ 14:00	14:00 ~ 16:00	16:00 ~ 18:00	18:00 ~ 20:00	月平均	环境中 HCHO	异戊二烯对甲醛贡献/%
4	0.88 $\pm$ 0.01	0.80 $\pm$ 0.49	0.75 $\pm$ 0.28	0.72 $\pm$ 0.20	0.48 $\pm$ 0.39	ND ¹⁾	0.73 $\pm$ 0.35	10.55	6.89
5	0.88 $\pm$ 0.02	1.21 $\pm$ 0.32	1.11 $\pm$ 0.08	0.75 $\pm$ 0.13	0.72 $\pm$ 0.14	0.59 $\pm$ 0.12	0.88 $\pm$ 0.14	10.78	8.14
6	0.77 $\pm$ 0.13	1.18 $\pm$ 0.40	1.34 $\pm$ 0.78	1.36 $\pm$ 0.64	0.98 $\pm$ 0.19	0.93 $\pm$ 0.21	1.09 $\pm$ 0.42	9.815	11.17
7	1.58 $\pm$ 0.48	2.39 $\pm$ 0.82	2.55 $\pm$ 1.17	1.92 $\pm$ 0.74	1.61 $\pm$ 0.53	1.27 $\pm$ 0.36	1.88 $\pm$ 1.04	19.90	9.48
8	1.21 $\pm$ 0.24	3.54 $\pm$ 1.05	2.79 $\pm$ 0.84	2.19 $\pm$ 0.47	1.78 $\pm$ 0.31	1.26 $\pm$ 0.66	2.53 $\pm$ 0.74	22.04	11.45
9	0.59 $\pm$ 0.28	0.40 $\pm$ 0.09	0.50 $\pm$ 0.22	0.23 $\pm$ 0.19	0.17 $\pm$ 0.17	ND	0.38 $\pm$ 0.12	5.49	6.88
10	0.29 $\pm$ 0.12	0.44 $\pm$ 0.04	0.34 $\pm$ 0.11	0.33 $\pm$ 0.13	0.33 $\pm$ 0.13	ND	0.35 $\pm$ 0.15	7.49	4.64

1)ND 表示未检出

图 5(a)为异戊二烯光氧化对甲醛的月平均贡献量,可见来自异戊二烯光氧化形成的甲醛从 4 月开始并逐渐增加,到 8 月份其在大气中的体积分数达到最高值(约 3.0×10^{-9}),9 月份开始明显下降,到 11 月份异戊二烯对大气中甲醛不再有贡献.为了更清楚地认识北京地区植物排放异戊二烯对大气中甲醛的相对贡献,本研究又进一步计算了异戊二烯产生的甲醛占大气中总甲醛的百分比[图 5(b)]. 4

~10 月的,植物排放的异戊二烯光氧化所产生的甲醛占大气中总甲醛的百分比的月平均值分别为:6.9%、8.1%、11.0%、9.5%、11.4%、6.9% 和 4.6%,8 月植物排放的异戊二烯对大气甲醛的贡献率最高,6 月和 7 月贡献率也在 10% 左右.以上数据显示,北京市区植物排放异戊二烯对大气中甲醛的形成有重要贡献,尤其在大气光化学反应活跃的夏季(6~8 月).因此在北京市区植物排放 VOCs 对

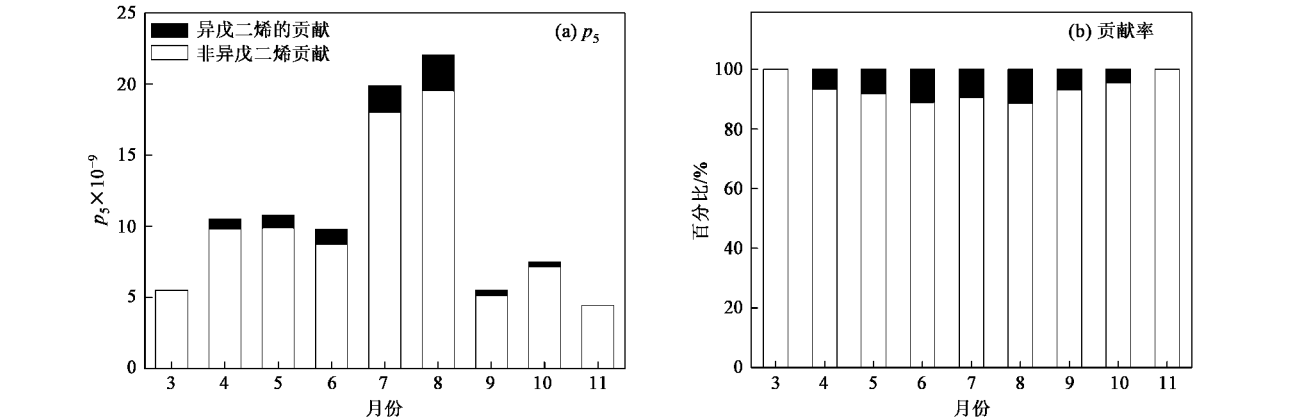


图 5 大气中的异戊二烯光氧化对甲醛月贡献量(体积分数) p_5 和贡献率

Fig. 5 Monthly average mixing ratios of formaldehyde attributed to photo-oxidation of isoprene and monthly average percentage of contribution from isoprene

大气光氧化剂污染的贡献不容忽视。

3 结论

本研究通过北京市大气中甲基乙烯基酮(MVK)和甲基丙烯醛(MACR)浓度季节变化规律,判断 MVK 和 MACR 主要来自植物排放的异戊二烯的光氧化;通过测定大气 MVK 和 MACR 浓度,反演计算出因光氧化损失的异戊二烯大气浓度,从而确定异戊二烯光氧化对大气甲醛生成具有重要贡献;在 4 ~ 10 月期间由异戊二烯光氧化所产生甲醛的在大气中的体积分数范围为 $0.35 \times 10^{-9} \sim 2.5 \times 10^{-9}$, 占北京大气中甲醛总量的 4.6% ~ 11.5%。由此可见,北京市区植物排放异戊二烯对大气光氧化剂形成有重要贡献。

参考文献:

[1] Kesselmeier J, Staudt M. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOCs): An Overview on Emission, Physiology and Ecology[J]. Journal of Atmos Chem, 1999, **33**: 23-88.

[2] Guether A B, Monson R K, Flynt M S. 2, 4-Dinitrophenylhydrazones emissions from deciduous trees[J]. Atmos Environ, 2000, **34**: 3027-3032.

[3] Starn T K, Shepson P B, Riemer D D, *et al.* Nighttime isoprene chemistry at an urban-impacted forest site[J]. J Geophys Res, 1998, **103**: 22437-22447.

[4] Lary D J, Shallcross D E. Central role of carbonyl compounds in atmospheric chemistry [J]. J Geophys Res, 2000, **105**(15): 19771-19778.

[5] Duane M, Poma B, Rembges D, *et al.* Isoprene and its degradation products as strong ozone precursors in Insubria, Northern Italy[J]. Atmos Environ, 2002, **36**: 3867-3879.

[6] Shepson P B, Hastie D R, Schiff H I, *et al.* Atmospheric concentrations and temporal variations of C1-C3 carbonyl compounds at two rural sites in central Ontario[J]. Atmos Environ, 1991, **25**: 2001-2015.

[7] Solberg S, Dye C, Walker S, *et al.* Long-term measurements and model calculations of formaldehyde at rural European monitoring sites [J]. Atmos Environ, 2001, **35**: 195-207.

[8] Yokouchi Y. Seasonal and diurnal variation of isoprenes and its reaction products in a semi-rural area[J]. Atmos Environ, 1994, **28**: 2651-2658.

[9] Chameides W L, Lindsay R W, Richardson J, *et al.* The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study[J]. Science, 1988, **241**: 1473-1475.

[10] Biesenthal T A, Wu Q, Shepson P B, *et al.* A study of relationships between isoprene, its oxidation products, and ozone, in the Lower Fraser Valley, BC[J]. Atmos Environ, 1997, **98**: 2049-2058.

[11] Zhang X, Mu Y, Song W, *et al.* Seasonal variations of isoprene emissions from deciduous trees[J]. Atmos Environ, 2000, **34**: 3027-

3032.

[12] EPA/625/R-96/010b, Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [S].

[13] Mu Y J, Pang X B, Quan J N, *et al.* Atmospheric carbonyl compounds in Chinese background area: A remote mountain of the Qinghai-Tibetan Plateau [J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2007, **112**, D22302, doi: 10.1029/2006JD008211.

[14] 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.

[15] 赵静,白郁华,王志辉,等. 我国植物 VOCs 排放速率的研究 [J]. 中国环境科学 2004,**24**(6):654-657.

[16] Fehsenfeld F C. Emission of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry[J]. Global Biogeochem Cycles, 1992, **6**:389-430.

[17] Tuazon E C, Atkinson R. A product of the gas-phase reaction of isoprene with the OH radical in the presence of NO_x[J]. Int J Chem Kinet, 1990, **22**: 1221-1236.

[18] Atkinson R. Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: Alkanes and Alkenes[J]. J Phys Chem Refer Data, 1997, **26**:215-290.

[19] Chuong B, Stevens P. Measurements of the kinetics of the OH-initiated oxidation of methyl vinyl ketene and methacrolein[J]. Int J Chem Kinet, 2004, **36**: 12-25.

[20] 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]. J Geophys Res, 2001, **106**(D8): 8035-8046.

[21] Warneke C, de Gouw J A, Goldan P D, *et al.* Comparison of daytime and nighttime oxidation of biogenic and anthropogenic VOCs along the New England coast in summer during New England Air Quality study 2002 [J]. Geophys Res, 2004, **109**(D10): Art. D10309.

[22] Paulson S E, Flagan R C, Seinfeld J H. Atmospheric photooxidation of isoprene, The hydroxyl radical reaction and ground state atomic oxygen reactions[J]. Int J Chem Kinet, 1992, **24**: 1539-1542.

[23] Roberts J M. Measurements of PAN, PPN and MPAN made during the 1994 and 1995 Nashville intensive of the Southern Oxidants study: implications for regional ozone production from biogenic hydrocarbons [J]. J Geophys Res, 1998, **103**:22473-22490.

[24] Williams J, Monson. Regional ozone from biogenic hydrocarbons deduced from airborne measurement of PAN, PPN and MPAN[J]. Geophys Res Lett, 1997, **24**: 1099-1102.

[25] Wiedinmyer C, Frieled W, Baugh J, *et al.* Measurement and analysis of atmospheric concentrations of isoprene and its reactions products in central Texas[J]. Atmos Environ, 2002, **35**: 1001-1013.

[26] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. Atmos Environ, 2000, **34**: 2063-2101.

[27] Carter W P L, Atkinson R. Development and Evaluation of a Detailed Mechanism for the Atmospheric Reactions of Isoprene and NO_x [J]. Int J Chem Kinet, 1996, **28**:497-530.