

沈龙娇<sup>1</sup> 梁胜文<sup>1</sup> 吴玉婷<sup>1</sup> 项萍<sup>2</sup> 陈安雄<sup>1</sup> 陈怡<sup>1</sup>

# 武汉市居民区大气 VOCs 的污染特征和来源解析

## 摘要

于2016年7月—2017年6月在武汉市典型居民区对大气中101种挥发性有机物(VOCs)进行了监测,以便研究武汉市典型居民区周边VOCs的组成特征和变化规律,并探讨了其主要来源。结果表明,武汉市空气中VOCs的体积分数为 $(46.24 \pm 24.57) \times 10^{-9}$ ,表现为烷烃>含氧有机物>烯烃>卤代烃>芳香烃。受交通排放影响烷烃的比例上午高于下午,1月机动车尾气为武汉市主要的VOCs排放源,夏季含氧类化合物浓度高于冬季,可能更多地受本地喷涂等溶剂使用行业和光化学反应生成的影响,5—9月表现出明显的生物源排放特征。利用正交矩阵因子分析(PMF)得到武汉市居民区大气VOCs主要有6个来源,分别为燃烧源、机动车尾气、工业排放、溶剂使用、汽油挥发和植物排放。其中,燃烧源、机动车尾气贡献比例最高,是该区域VOCs控制的重要排放源。

## 关键词

挥发性有机物(VOCs);PMF受体模型;源解析

中图分类号 X51

文献标志码 A

收稿日期 2018-08-10

资助项目 国家重点研发计划(2017YFC0212600);武汉市2013年重大科技攻关专项“武汉市大气灰霾成因与来源研究”

作者简介

沈龙娇,女,硕士,工程师,环境监测和大气污染防治方向.esabelle520@163.com

<sup>1</sup> 武汉市环境监测中心,武汉,430022

<sup>2</sup> 南京科略环境科技有限责任公司,南京,211800

## 0 引言

挥发性有机物(VOCs)作为光化学烟雾的关键前体物,在细颗粒物和臭氧的二次生成中扮演着重要角色<sup>[1]</sup>。大量研究表明,城市地区高浓度的臭氧和二次细颗粒物的形成都围绕着VOCs的光化学过程,加强对VOCs的研究是控制城市光化学污染和细颗粒物污染的关键环节之一<sup>[2-5]</sup>。武汉市作为华中区域中心城市,具有独特的地形条件和气候特征,拥有大量石油化工、基础化工、汽车喷涂、印刷等VOCs的重要人为来源,机动车保有量逐年快速攀升。近年来大气污染事件频发,臭氧已成为除PM<sub>2.5</sub>以外的第二大污染物,因此迫切需要对武汉市臭氧污染进行全面深入的研究。曾沛等<sup>[6]</sup>、Lu等<sup>[7]</sup>对武汉市VOCs的污染特征及其对臭氧的影响进行了分析,认为烯炔烃对臭氧的生成潜势最大,然而针对武汉市功能区环境空气中的VOCs的来源分析报道较少,有关研究十分缺乏。基于此,本研究于2016年7月—2017年6月在武汉市典型居民区周边开展挥发性环境样品的采集工作,分析大气挥发性有机物的组成和污染特征,并开展了VOCs的来源解析,为大气污染的控制和治理提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 样品采集与分析

本研究采样时间为2016年7月—2017年6月,采样地点位于武汉市武昌区某一建筑楼顶,该区域为武汉市中心城区,周边人口众多、经济繁华、车流量大,工业企业分布较少,以居民区为主,可以作为典型居民区挥发性有机物的采样点,采样高度约为30 m。点位处于武汉市中心城区,采样频率为每月3 d,原则上采用连续3 d采样,采样期间均为晴好天气,如遇阴雨天气或者仪器故障则顺延,采集瞬时样品,采样时间为9时和15时,分别代表光化学反应发生的开始时段和较强时段。使用体积为3.2 L的不锈钢采样罐(美国Entech公司)采集环境样品,最大承受压力50 psia(压力单位,磅/平方英寸)。

采用美国EPATO-15方法中的罐采样-低温冷阱预浓缩和GC-MSD/FID技术分析环境空气中的VOCs物种,测试仪器为北京大学和武汉天虹公司自主开发的TH300GC-MSD/FID系统,测定组分为101种,包括烷烃28种、烯炔烃12种、芳香烃17种、卤代烃34种、含氧有机物(OVOCs)9种及二硫化碳。样品经过预浓缩仪(美国Entech 7100A)

低温富集,解吸后迅速注入 GC.根据目标化合物的性质,用 Hewlett Packard 7890A 气相色谱(Agilent 公司)配合不同色谱柱对样品进行分离.利用 Dean-Switch 使大部分组分通过 DB-624 色谱柱(60 m×0.25 mm×1.8 μm,J&W Scientific)进行分离并利用质谱进行定量分析,另外 8 种 C2~C4 组分通过 PLOT(Al/KCl)色谱柱(30 m×0.25 mm×3.0 μm,J & W Scientific)进行分离并进入 FID 进行定量分析.GC 柱箱的初始温度设置 30 ℃,然后以 5 ℃/min 升温至 120 ℃,再以 6 ℃/min 升温至 180 ℃,全程运行 47 min.分析过程的质量控制和质量保证主要包括:利用目标组分与内标组分之间浓度的比值和响应的比值,建立工作曲线,用于目标化合物的定性和定量分析.研究中选择 4 种内标化合物:溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氘代氯苯、1-溴-4-氟苯(美国 Scott Specialty Gases 公司).采用动态稀释配气仪(美国 Entech 4600)用高纯氮稀释至  $8 \times 10^{-9}$  (体积分数).同时运用内标法对目标组分定量,在  $(0.5 \sim 8) \times 10^{-9}$  范围内选择 5 个浓度点建立工作曲线.测定结果表明,各组分工作曲线平方相关系数均大于 0.99,表明目标化合物浓度与色谱峰面积之间线性相关性较好.大部分组分的方法检测限在  $15 \times 10^{-12}$  以下,可以实现对目标组分的准确定量.大部分组分的测量精度都在 10% 以内,从而确保整个实验结果的准确性和精密度.该 VOCs 在线系统的原理、参数设置及质控措施参见文献[7].

## 1.2 PMF 模型

正交矩阵因子分析(Positive Matrix Factorization, PMF)广泛用于颗粒物及 VOCs 的来源解析.本研究使用美国 EPA 发布的 PMF5.0 对武汉市典型居民区的 VOCs 样品进行来解析.方法如下:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}, \quad (1)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( \frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right)^2, \quad (2)$$

式中,  $x_{ij}$  为  $j$  次观测的污染物  $i$  的浓度,  $k$  为因子,  $g_{ik}$  和  $f_{kj}$  分别为污染源成分谱和污染源贡献,  $e_{ij}$  为随机误差.  $p$  是源的个数,对于给定的  $p$  值,求解目标函数的最小值,就可以得到  $g_{ik}$  和  $f_{kj}$  的结果.  $u_{ij}$  是每个原始数据的不确定值.其他有关于 PMF 模型的参数说明参见文献[8-10].

## 2 结果与讨论

### 2.1 VOCs 组成及浓度水平

采样期间 VOCs 的体积分数范围为  $21.40 \times 10^{-9} \sim 127.34 \times 10^{-9}$ , 平均为  $(46.24 \pm 24.57) \times 10^{-9}$ , 其中烷烃 > OVOCs > 烯烃 > 卤代烃 > 芳香烃, 这与长沙、北京、韩国首尔等地区相似<sup>[8-12]</sup>, 与武汉市 2013 年秋冬季 VOC 主要物种的体积分数<sup>[7]</sup> 相比, 乙烯和芳香烃类化合物浓度有所下降, 但烷烃、丙烯和异戊二烯的浓度升高. 其中, 平均体积分数较高的物种依次为丙烷 ( $7.25 \times 10^{-9}$ )、丙酮 ( $5.93 \times 10^{-9}$ )、乙烷 ( $4.56 \times 10^{-9}$ )、乙烯 ( $2.95 \times 10^{-9}$ )、异戊烷 ( $2.87 \times 10^{-9}$ )、乙炔 ( $2.77 \times 10^{-9}$ )、正丁烷 ( $2.19 \times 10^{-9}$ )、异丁烷 ( $2.16 \times 10^{-9}$ ), 累计占总 VOCs 体积分数的 66.3%, 如图 1, 可以看出武汉市 VOCs 体积分数最高的物种主要是与工业排放有关的丙酮和低碳组分.

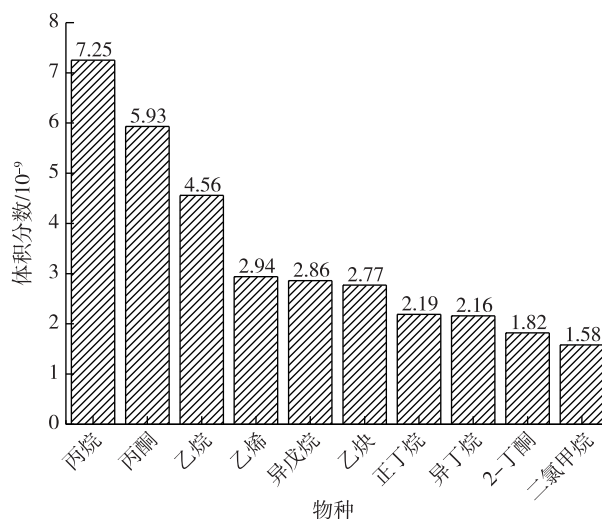


图1 武汉市大气 VOCs 物种体积分数水平

Fig. 1 Concentrations of VOCs species in the atmosphere of Wuhan

武汉与其他典型城市关键 VOCs 组分平均浓度比较如表 1 所示, 丙烷是液化石油气(LPG)挥发和泄漏的示踪物质<sup>[11]</sup>, 武汉市丙烷浓度水平远高于其他城市, 可能与点位周边的局地排放有关, 点位周边以居民住宅为主, 餐饮行业较为密集. 异戊烷是汽油挥发的示踪物种, 也是机动车尾气排放的典型物种<sup>[12]</sup>. 2016 年底武汉市机动车保有量达到 231 万辆, 全国排名第 11 位<sup>[13]</sup>, 呈现快速增长趋势. 武汉异戊烷的浓度在列表中仅低于北京, 高于其他城市, 说明点位周边机动车排放较为集中. 异戊二烯在夏季主要来自植被排放, 在秋冬季可能来自机动车尾气

表 1 武汉与其他典型城市关键 VOCs 组分平均体积分数比较

Table 1 Comparisons of VOCs volume concentrations in Wuhan and other cities

$10^{-9}$

| 化合物  | 武汉(本文) | 武汉 <sup>[7]</sup> | 北京 <sup>[15]</sup> | 上海 <sup>[16]</sup> | 广州 <sup>[6]</sup> | 南京 <sup>[17]</sup> | 重庆 <sup>[18]</sup> | 济南 <sup>[19]</sup> |
|------|--------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 丙烷   | 7.25   | 1.56              | 3.18               | 4.56               | 6.32              | 3.29               | 1.43               | 1.89               |
| 正丁烷  | 2.19   | 0.97              | 2.46               | 2.08               | 3.68              | 1.69               | 1.14               | 1.04               |
| 异丁烷  | 2.16   | 1.27              | 2.07               | 1.41               | 3.01              | 1.51               | 0.69               | 1.72               |
| 异戊烷  | 2.86   | 0.68              | 3.68               | 2.36               | 1.04              | 1.12               | 1.66               | 1.10               |
| 乙烯   | 2.94   | 4.25              | 4.14               |                    | 2.77              | 5.68               | 3.94               | 1.73               |
| 丙烯   | 0.68   | 0.10              | 1.05               | 0.96               | 0.69              | 2.45               | 0.84               | 1.88               |
| 异戊二烯 | 0.28   | 0.05              | 0.37               | 0.13               | 0.07              | 0.54               | 0.28               | 0.18               |
| 乙炔   | 2.77   | 2.10              | 4.82               |                    | 2.49              | 3.12               | 4.26               |                    |
| 苯    | 0.94   | 2.26              | 1.56               | 1.76               | 0.95              | 3.14               | 1.09               | 0.71               |
| 甲苯   | 1.14   |                   | 2.71               | 4.62               | 4.82              | 2.10               | 1.21               | 1.01               |
| 间二甲苯 | 0.38   | 0.40              | 1.80               | 1.36               | 0.93              | 0.94               | 0.71               | 0.55               |

注 1:采样时间分别为武汉(本文 2016-07—2017-06)、武汉(2013-09-12)、北京(2015-08)、上海(2016—2010 年)、广州(2013-04)、南京(2011-03—2012-02)、重庆(2015 年)、济南(2010-06—2012-05)。

或橡胶制造相关企业<sup>[14-15]</sup>,武汉异戊二烯浓度水平低于北京、南京,与重庆持平,高于上海、广州、济南,一方面与城市间绿化面积差异有关,也可能受到采样时间的影响.苯、甲苯和间/对-二甲苯主要来自工业排放和溶剂使用<sup>[16]</sup>,采样期间芳香烃的浓度要普遍低于其他城市,这与不同城市的工业布局及 VOCs 采样点周边工业较为分散有关.

一日之中 VOCs 的组成受到源强、化学过程和气象条件多种因素的影响.将武汉市上午(9 时)和下午(15 时)两个时段 VOCs 的化学组成结构进行了对比(图 2),可以发现上午 VOCs 的平均体积分数为  $52.90 \times 10^{-9}$ ,下午为  $39.66 \times 10^{-9}$ ,整体上 VOCs 上午的浓度水平要高于下午.对于人为源污染来说,9 时高于 15 时与交通排放(9 时为交通高峰期)、去除速率低(光化学刚开始)有关.烷烃的占比上午显著高于下午,而卤代烃则相反,烯烃、芳香烃和 OVOCs 的占比变化较小.烷烃在城市地区主要来自燃烧过程,

包括机动车尾气、燃煤和生物质燃烧<sup>[20]</sup>.燃煤和生物质燃烧具有季节周期性,说明武汉市 VOCs 物种浓度及化学组成受机动车尾气排放的影响较大.卤代烃在工业上常被用于电子行业、机械行业、化工行业等作为溶剂、清洗剂和化学反应介质<sup>[21]</sup>.卤代烃通过挥发作用进入大气,因而受温度影响显著,15 时处于一天中温度最高时段,光化学反应活跃,因而卤代烃的比例下午高于上午.

## 2.2 VOCs 的时间变化特征

由于 VOCs 的源、汇强度的差别,因而表现出的季节变化规律也不尽相同<sup>[22]</sup>.通过比较武汉市 4 个季节 VOCs 的化学组成(图 3),发现四季中烷烃和 OVOCs 是最主要的两类 VOCs 组分,其次是卤代烃、烯烃和芳香烃,但不同季节各类主要组分的污染水平有较大差异.烷烃、烯烃、芳香烃秋冬季节的浓度较高,夏季较低,含氧类化合物夏季的浓度显著高于

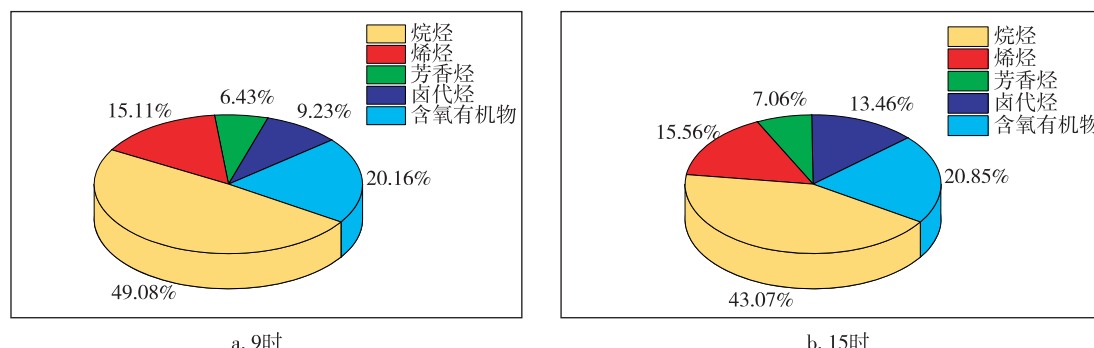


图 2 武汉市不同时段 VOCs 的化学组成对比

Fig. 2 Comparisons in the chemical composition of VOCs between different periods in Wuhan

秋冬季节,卤代烃的浓度水平季节变化特征不明显,这与郑州<sup>[23]</sup>、天津<sup>[24]</sup>、南京<sup>[25]</sup>等城市变化特征不太一致,可能是由于武汉市夏季的气候条件、本地污染源行业和光化学反应机制不同导致。

烷烃主要来自一次排放,夏秋季浓度升高主要是由于高温下烷烃的挥发作用更为显著,春季浓度最低的原因有待于进一步分析。烯烃和乙炔除来自工业排放外,城市地区燃烧是其重要来源。秋冬季节除了机动车尾气排放外,还有生物质燃烧及燃煤等活动,因而燃烧特征在秋冬季更为显著。芳香烃秋季浓度最高,其余季节浓度水平相当,推测与本地污染源强有关。卤代烃主要来自工业排放,其在大气中的浓度除受环境温度的影响外,还与局地工业生产活动密切相关,因此卤代烃的季节变化特征并不显著。

OVOCs 的来源复杂,一部分来自于天然源和人为源的直接排放,另一部分则来自于大气光化学反应的二次转化过程,是光化学烟雾过程中重要的中间产物。OVOCs 主要来自工业溶剂排放和光化学过程<sup>[20-21]</sup>,OVOCs 在工业上被广泛用作溶剂,尤其是在喷涂行业,如乙酸乙酯就主要是涂装的溶剂使用,而丙酮是重要的化工材料,在不同工业行业均被广泛用于溶剂。夏季温度高、光辐射强,挥发强度和二次生成速率均高于冬季,导致夏季 OVOCs 浓度高于

冬季,可能更多地受本地喷涂等溶剂使用行业和光化学反应生成的影响。

总的 VOCs 体积分数秋季最高,为  $56.95 \times 10^{-9}$ ,其次为夏季,体积分数为  $51.02 \times 10^{-9}$ ,春季最低,为  $31.58 \times 10^{-9}$ ,主要与污染物的源强和气象条件有关。夏季与挥发有关的 VOCs 类浓度排放强度大于冬季,但与燃烧排放有关的 VOCs 物种排放强度在秋冬季高于夏季。武汉属于亚热带季风气候,夏季平均气温约  $30^\circ\text{C}$ ,冬季平均气温仅约  $8^\circ\text{C}$ 。夏季高温、日照强烈的情况下,OH 自由基等活性物种浓度相对较高,对 VOCs 的化学清除作用加强,武汉市降雨多集中在每年 6—8 月,会对污染物有一定清除作用,污染物的累积过程相对减少。冬季干燥少雨,紫外线强度减弱,光化学反应弱,边界层下降,湍流作用缓慢,污染物不易扩散和稀释,容易造成累积。

### 2.3 特征比值

VOCs 的污染水平会受到 VOC 物种的来源、光化学的消耗和生成作用的影响。因此本研究选取了来源不同,但 OH 反应常数类似、大气寿命相近的物种对比值进行来源的判断。图 4 展示了 i-戊烷/乙炔、甲苯/乙烯、异戊二烯/1,3-丁二烯比值的月均变化规律。乙炔、乙烯和 1,3-丁二烯的主要来源为机动车尾气排放,i-戊烷、甲苯和异戊二烯同时也受到汽

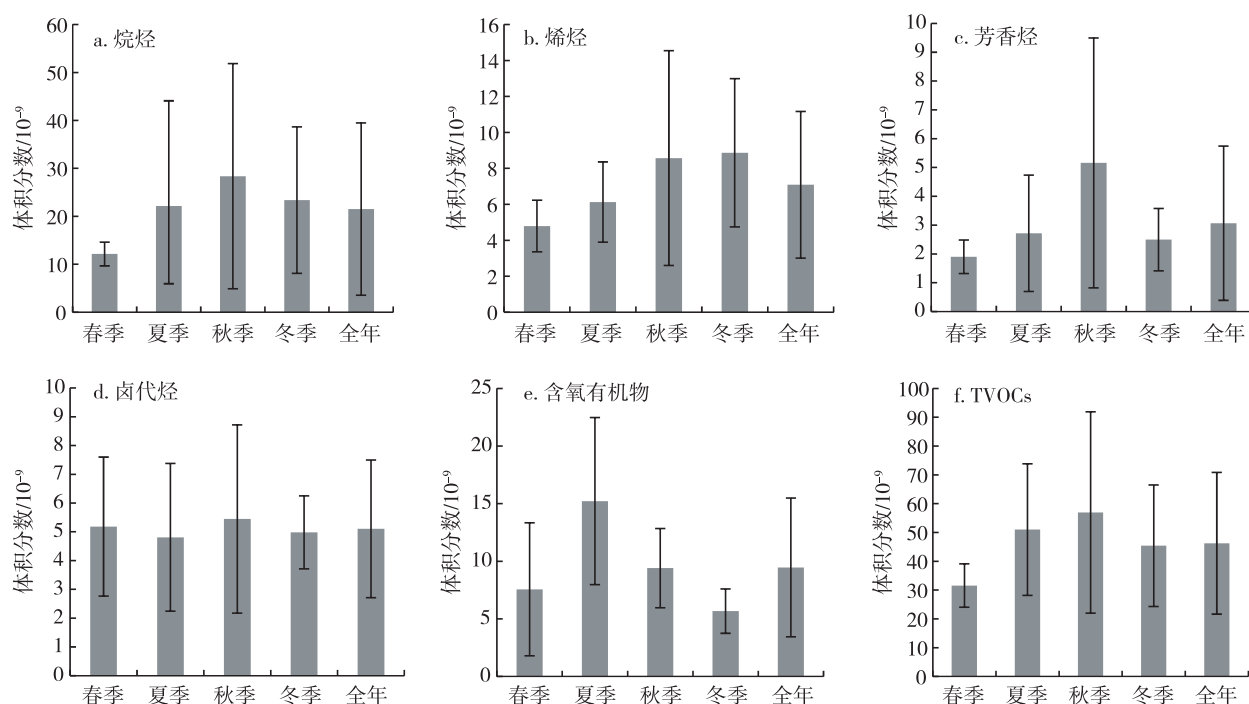


图3 (a)烷烃、(b)烯烃、(c)芳香烃、(d)卤代烃、(e)含氧有机物和(f)总挥发性有机物的季节变化特征

Fig. 3 Season variations of (a) alkanes, (b) alkenes, (c) aromatics, (d) halohydrocarbons, (e) OVOCs and (f) TVOCs

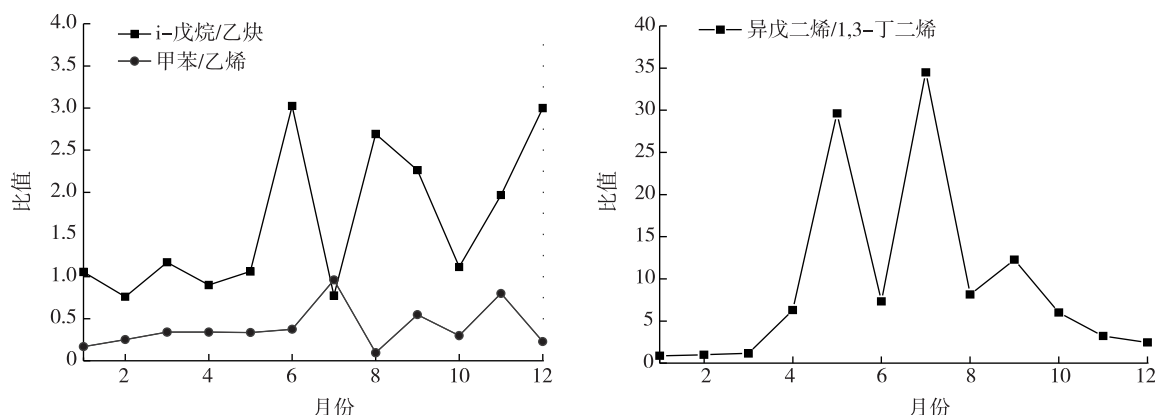


图4 i-戊烷/乙炔(左)、甲苯/乙烯(左)和异戊二烯/1,3-丁二烯(右)比值的月变化规律

Fig. 4 Monthly variations in the average ratios of i-pentane/acetylene (left), toluene/ethylene (left) and isoprene/1,3-butadiene (right)

油蒸发、溶剂和油漆使用的影响,图4(左)中i-戊烷/乙炔、甲苯/乙烯夏季较冬季的比值高主要是由于夏季高温可以增加汽油和油漆的挥发速率.其中7月i-戊烷/乙炔比值出现了低值可能是由于2016年7月武汉处于梅雨季节,采样期间虽然避开了下雨天,但由于空气湿度较大,挥发作用表现得并不明显.8月甲苯/乙烯比值出现了明显低值,可能是由于采样期间局地机动车尾气的排放.

1月异戊二烯/1,3-丁二烯的比值为0.87,接近机动车尾气排放的异戊二烯/1,3-丁二烯比值(0.3~0.5)<sup>[19]</sup>,表明1月机动车尾气为武汉市主要的VOCs排放源,5—9月异戊二烯/1,3-丁二烯的比值范围为5~35,大大高于1月比值,表明5—9月生物源为武汉市异戊二烯的主要来源,体现出明显的生物源排放特征,这与Wang等<sup>[19]</sup>研究北京市VOCs的时空分布和来源解析中的规律相同.

## 2.4 VOCs的来源解析

综合考虑VOCs组分的浓度、物种示踪意义、物种活性,本研究最终筛选了28种拟合物种来解析各类排放源对大气VOCs的相对贡献,主要包括:9种C2~C8烷烃、7种C2~C5烯烃、乙炔、5种芳香烃、5种卤代烃和MTBE(甲基叔丁基醚).在因子选择上,本研究测试了3到8个因子的解析结果,随机从不同样品开始计算 $Q_{\text{true}}$ 、 $Q_{\text{robust}}$ 的值差异较小,根据因子指示意义的可解释度最终确定6个因子.PMF模型运算后 $Q_{\text{robust}} = 32\,493$ 、 $Q_{\text{true}} = 36\,858$ ,二者比值为1.13,在1~1.5区间内,接近1,拟合结果收敛.各物种残差均符合正态分布,主要分布在-3~+3范围内.各物种拟合值与实测值之间相关系数主要分布

在0.7和1.0之间.每个因子的绝对浓度和各因子对VOCs组分变化的解释率(因子解释率)如图5所示.下面将逐一对各个因子的特征进行介绍,并确定各个因子所对应的排放源.

因子1中主要组分为C7~C8芳香烃:甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯.甲苯等苯系物是溶剂使用时的挥发产物<sup>[26]</sup>,涂料和溶剂使用过程中会排放大量的芳香烃,因而将因子1识别为与溶剂使用相关的排放源.

因子2中优势组分为异戊烷和正戊烷,还有部分甲基叔丁基醚(MTBE).异戊烷是汽油挥发的典型示踪物种<sup>[27]</sup>,MTBE是提高汽油辛烷值的一种汽油添加剂,因此,本研究将因子2识别为汽油挥发源.

因子3中主要组分是卤代烃,包括氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷以及1,2-二氯乙烷和1,2-二氯丙烷.氯代烃相关的化工业渗透到日常生活的方方面面,包括农药、医药、化学纤维、塑料、橡胶还有专用日用化学品等,另外在电子产品中也会用到二氯甲烷等作为电路板清洗剂.卤代烃类物种被认为是工业源排放的示踪物<sup>[28]</sup>,因此因子3识别为工业排放源.

因子4中既有C2~C6烷烃,也有乙烯、丙烯、1,3-丁二烯等C4烯烃、乙炔、MTBE、苯和甲苯.MTBE主要存在于汽油产品中.异戊烷是汽油挥发的示踪物种,正戊烷、异丁烷等同时存在于汽油挥发和机动车尾气中<sup>[29]</sup>,而因子1中还含有汽油燃烧的产物乙烯、丙烯、乙炔、1,3-丁二烯等.乔月珍等<sup>[30]</sup>选取轻型汽油车、重型柴油车和摩托车等城市典型机动车种采用底盘测功机及实际道路实验得出不同类型车辆(小轿车、出租车、公交车、卡车、摩托车和LPG

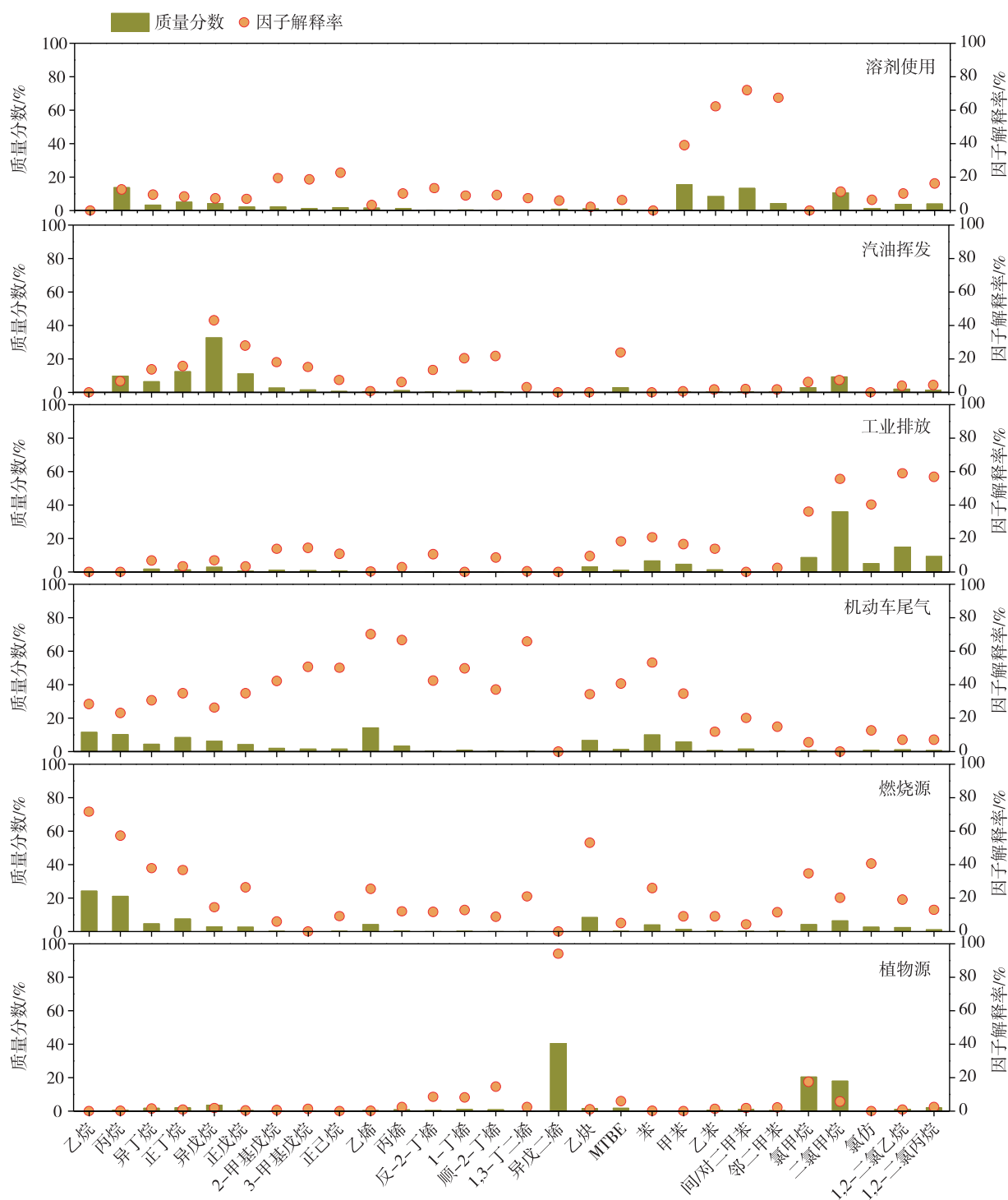


图 5 本研究 PMF 解析出的各因子 VOCs 化学组成特征

Fig. 5 VOCs profiles of the resolved factors from the PMF in this study

助动车)的尾气排放源谱,乙炔、异戊烷、苯和甲苯是主要的尾气排放物种,因而因子 4 具有明显的机动车尾气排放特征。

因子 5 中主要组分为典型燃烧排放物种,包括乙烷、丙烷、乙烯、乙炔以及苯,因此将其归属为燃料

燃烧源。因子 6 中主要物种为异戊二烯。异戊二烯在夏季主要来自植被排放,冬季可能来自交通和工业排放,考虑到因子 6 中异戊二烯是绝对优势组分,异戊二烯是植物排放的标识性部分<sup>[13-15,31]</sup>,因此,将因子 6 归属为植物排放源。

通过 PMF 解析出的 6 类源对环境 VOCs 的贡献百分比(图 6)可以看出,燃烧源占比 30.8%,机动车尾气占比 30.6%,工业排放占比 14.7%,溶剂使用占比 10.9%,汽油挥发和植物排放分别占比 9.7%、3.3%。不同城市 VOCs 的来源结构存在一定的差异,这主要与城市工业类型、能源结构方式、机动车保有量等密切相关,本研究中燃烧源的比例较高(30.8%),远远高于天津市燃烧源的排放比例(10.8%)<sup>[32]</sup>,可能是由于本研究选取的居民区代表性点位,周边存在民用燃煤、液化石油气等化石燃料的排放。各城市的 VOCs 来源也有一定的共性特征,如机动车尾气、燃油挥发等与交通排放有关的污染源,本研究中机动车尾气源的贡献(30.6%)与天津<sup>[32]</sup>、上海<sup>[33]</sup>、南京<sup>[34]</sup>等城市机动车尾气的排放比例较为接近,为 25%~33%,与 2013—2015 年由北京大学团队开展的武汉市 VOCs 排放清单研究成果对比验证具有可比性。针对这一区域而言,溶剂使用和工业排放是仅次于燃烧源和机动车尾气排放的重点源类。

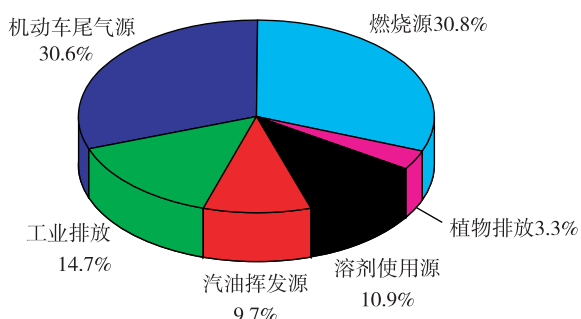


图 6 PMF 模型解析出的各类源对 VOCs 的平均贡献率

Fig. 6 Percentages of various sources estimated by PMF

### 3 结论

1) 观测期间 VOCs 平均体积分数为  $(46.24 \pm 24.57) \times 10^{-9}$ , 其中烷烃 > 含氧有机物 > 烯烃 > 卤代烃 > 芳香烃, VOCs 体积分数最高的物种主要为与工业排放有关的丙酮和低碳组分。丙烷浓度水平高于北京、上海、广州等城市,可能受采样点位周边餐饮源密集影响,异戊烷的浓度仅低于北京,高于其他城市,说明点位周边机动车排放较为集中,异戊二烯浓度处于中等水平,芳香烃的浓度低于其他城市。VOCs 上午的浓度水平整体要高于下午,烷烃的占比上午显著高于下午,而卤代烃则相反,烯烃、芳香烃和 OVOCs 的占比变化较小。

2) 总的 VOCs 体积分数秋季最高,为  $56.95 \times 10^{-9}$ ,其次为夏季,体积分数为  $51.02 \times 10^{-9}$ ,春季最低,为  $31.58 \times 10^{-9}$ ,主要与污染物的源强和气象条件有关。不同季节 VOCs 组分的浓度变化特征与郑州<sup>[13]</sup>、天津<sup>[32]</sup>、南京<sup>[34]</sup>等城市不太一致。烷烃夏秋季的浓度较高,烯烃秋冬季节的浓度较高,夏季较低,含氧类化合物夏季浓度显著高于秋冬季节。1 月机动车尾气为武汉市主要的 VOCs 排放源,5—9 月除机动车外,生物源排放为武汉市异戊二烯的主要来源,体现明显的生物质源排放特征。

3) 通过 PMF 模型解析出武汉市典型居民区大气中挥发性有机物主要是 6 类源,分别为燃烧源、机动车尾气源、工业排放源、溶剂使用源、汽油挥发源和植物排放源。观测期间对 VOCs 浓度贡献最大的源类为燃烧源,贡献率为 30.8%,其次为机动车尾气(30.6%)、工业排放(14.7%)、溶剂使用(10.9%)、汽油挥发(9.7%)和植物排放(3.3%)。燃烧源的贡献率较高,机动车尾气源的贡献(30.6%)与同等城市机动车尾气的排放比例较为接近,与 2013—2015 年由北京大学团队开展的武汉市 VOCs 排放清单结果对比验证具有可比性。

### 参考文献

#### References

- [1] Seinfeld J H, Pandis S N, Seinfeld J H, et al. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change[J]. Environment Science & Policy for Sustainable Development, 1998, 40(7): 26-26
- [2] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 大气中挥发性有机化合物(VOCs)的人为来源研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(5): 757-763  
LU Sihua, BAI Yuhua, ZHANG Guangshan, et al. Source apportionment of anthropogenic emissions of volatile organic compounds[J]. Journal of Environmental Sciences, 2006, 26(5): 757-763
- [3] 邵敏, 刘莹, 陆思华. 大气挥发性有机物活性和来源研究[C]//全国环境化学学术大会, 2007  
SHAO Min, LIU Ying, LU Sihua. Study on chemical reactivity and source apportionment of atmospheric VOCs[C]//National Conference on Environmental Chemistry, 2007
- [4] 史建武. 中国北方城市大气挥发性有机物活性及来源研究[D]. 天津: 南开大学, 2010  
SHI Jianwu. Study on chemical reactivity and source apportionment of atmospheric VOCs in northern cities[D]. Tianjin: Nankai University, 2010
- [5] 周炎, 岳玓利, 张涛. 春季广州城区空气中 VOCs 来源解析[J]. 环境监控与预警, 2017, 9(1): 42-47  
ZHOU Yan, YUE Dingli, ZHANG Tao. Source apportionment of spring ambient volatile organic compounds in Guangzhou [J]. Environmental Monitoring and

- Forewarning, 2017, 9(1):42-47
- [6] 曾沛,郭海,梁胜文,等.武汉市大气 VOCs 污染特征及其对臭氧生成的影响[J].环境科学与技术,2018,41(7):117-124  
ZENG Pei, GUO Hai, LIANG Shengwen, et al. Ambient volatile organic compounds and their contributions to ozone formation in Wuhan[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(7):117-124
- [7] Lu X, Chen N, Wang Y, et al. Radical budget and ozone chemistry during autumn in the atmosphere of an urban site in central China[J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2017, 122(6):3672-3685
- [8] Na K, Yong P K. Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(15):2603-2614
- [9] Saito S. Characteristics of ambient C2-C11 non-methane hydrocarbons in metropolitan Nagoya, Japan[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(29):4384-4395
- [10] Xu J, Zhang X, Xu X, et al. Measurement of surface ozone and its precursors in urban and rural sites in Beijing[J]. Procedia Earth & Planetary Science, 2011, 2(1):255-261
- [11] Yuan Z, Lau A K H, Shao M, et al. Source analysis of volatile organic compounds by positive matrix factorization in urban and rural environments in Beijing[J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2009, 114(D2):4723-4734
- [12] Wang M, Shao M, Chen W, et al. A temporally and spatially resolved validation of emission inventories by measurements of ambient volatile organic compounds in Beijing, China[J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2014, 14(12):5871-5891
- [13] 武汉市统计局.武汉市统计年鉴(2016)[M].武汉:中国统计出版社,2017:79-408  
Wuhan District Bureau of Statistics. Wuhan statistical year book: 2016 [M]. Wuhan: China Statistics Press, 2017:79-408
- [14] Wang B, Shao M, Lu S H, et al. Variation of ambient non-methane hydrocarbons in Beijing city in summer 2008[J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2010, 10(13):5565-5597
- [15] Yuan B, Shao M, Lu S, et al. Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(15):1919-1926
- [16] Cai C J, Geng F H, Tie X X, et al. Characteristics of ambient volatile organic compounds (VOCs) measured in Shanghai, China[J]. Sensors, 2010, 10(8):7843-62
- [17] 安俊琳,朱彬,王红磊,等.南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析[J].环境科学,2014,35(12):4454-4464  
AN Junlin, ZHU Bin, WANG Honglei, et al. Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the northern suburb of Nanjing[J]. Environmental Science, 2014, 35(12):4454-4464
- [18] 翟崇治,刘芮伶,余家燕,等.重庆城区大气 VOCs 的浓度变化特征与臭氧生成潜势[J].环境影响评价,2013(6):45-49  
ZHAI Chongzhi, LIU Ruiling, YU Jiayan, et al. Characteristics and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) in the urban site of Chongqing[J]. Environmental Impact Assessment, 2013(6):45-49
- [19] Wang N, Li N, Liu Z, et al. Investigation of chemical reactivity and active components of ambient VOCs in Jinan, China[J]. Air Quality Atmosphere & Health, 2016, 9(7):785-793
- [20] 姚兰.山东典型地区大气 PM<sub>2.5</sub> 化学组成、来源及二次生成研究[D].济南:山东大学,2016  
YAO Lan. Chemical compositions, sources and secondary formation of PM<sub>2.5</sub> in typical areas in Shandong[D]. Jinan: Shandong University, 2016
- [21] Yuan B, Liu Y, Shao M, et al. Biomass burning contributions to ambient VOCs species at a receptor site in the Pearl River Delta (PRD), China[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(12):4577-4582
- [22] Kim K H, Hong Y J, Pal R, et al. Investigation of carbonyl compounds in air from various industrial emission sources[J]. Chemosphere, 2008, 70(5):807-820
- [23] 南淑清,张霖琳,张丹,等.郑州市环境空气中 VOCs 的污染特征及健康风险评价[J].生态环境学报,2014(9):1438-1444  
NAN Shuqing, ZHANG Linlin, ZHANG Dan, et al. Health risk assessment of VOCs in ambient air in Zhengzhou[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014(9):1438-1444
- [24] 魏恩棋,时庭锐,李利荣,等.天津市大气中挥发性有机物的组成及分布特点[J].中国环境监测,2010,26(4):4-8  
WEI Enqi, SHI Tingrui, LI Lirong, et al. The composition and distribution of VOCs in the atmosphere of Tianjin[J]. Environmental Monitoring in China, 2010, 26(4):4-8
- [25] 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
- [26] Zhong Z, Sha Q, Zheng J, et al. Sector-based VOCs emission factors and source profiles for the surface coating industry in the Pearl River Delta region of China[J]. Science of the Total Environment, 2017, 583:19-28
- [27] Sairat T, Homwuttiwong S, Homwuttiwong K, et al. Investigation of gasoline distributions within petrol stations: spatial and seasonal concentrations, sources, mitigation measures, and occupationally exposed symptoms[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2015, 22(18):13870-13880
- [28] 刘奇琛,黄婧,郭新彪.北京市大气挥发性有机物(VOCs)的污染特征及来源[J].生态毒理学报,2017,12(3):49-61  
LIU Qichen, HUANG Jing, GUO Xinbiao. Pollution characteristics and sources of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Beijing[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(3):49-61
- [29] 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(增刊2):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(sup2):195-200
- [30] 乔月珍,王红丽,黄成,等.机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性[J].环境科学,2012,33(4):1071-1079  
QIAO Yuezheng,WANG Hongli,HUANG Cheng,et al.Source profile and chemical reactivity of volatile organic compounds from vehicle exhaust[J].Chinese Journal of Environmental Science,2012,33(4):1071-1079
- [31] 池彦琦,谢绍东.基于蓄积量和产量的中国天然源 VOC 排放清单及时空分布[J].北京大学学报(自然科学版),2012,48(3):475-482  
CHI Yanqi,XIE Shaodong.Spatiotemporal inventory of biogenic volatile organic compound emissions in China based on vegetation volume and production[J].Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis,2012,48(3):475-482
- [32] 韩萌,卢学强,冉靛,等.天津市城区夏季 VOCs 来源解析[J].环境科学与技术,2011,34(10):76-80  
HAN Meng,LU Xueqiang,RAN Liang,et al.Source apportionment of volatile organic compounds in urban Tianjin in the summer[J].Environmental Science & Technology,2011,34(10):76-80
- [33] 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
- [34] 杨辉,朱彬,高普徽,等.南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析[J].环境科学,2014,34(12):4519-4528  
YANG Hui,ZHU Bing,GAO Puhui,et al.Source apportionment of VOCs in the northern suburb of Nanjing in summer[J].Environmental Science,2014,34(12):4519-4528

## Pollution characteristics and source apportionment of VOCs in ambient air of a residential area in Wuhan

SHEN Longjiao<sup>1</sup> LIANG Shengwen<sup>1</sup> WU Yuting<sup>1</sup> XIANG Ping<sup>2</sup> CHEN Anxiong<sup>1</sup> CHEN Yi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Wuhan Municipal Environmental Monitoring Center,Wuhan 430022

<sup>2</sup> Nanjing Intelligent Environmental Sci-Tech Company Limited,Nanjing 211800

**Abstract** Ambient volatile organic compounds (VOCs) were collected from July 2016 to June 2017 at a residential site in Wuhan.The characteristics and source apportionment were studied.The results showed that the total concentration of VOCs was  $(46.24 \pm 24.57) \times 10^{-9}$ ; the concentration of alkanes was largest,followed by oxygenated VOCs,olefins,halogenated hydrocarbons,and aromatic hydrocarbons.Affected by motor vehicle exhaust,the ratio of alkanes was higher in the morning than in the afternoon.Vehicular exhaust was the major source in January, and the concentrations of VOCs in summer were higher than those in winter because of local coating solvents used for the chemical industry and photochemical reactions.The characteristics of biogenic emissions were clear from May to September.The positive matrix factorization model was used to investigate sources of VOCs in a residential area of Wuhan,and six factors were resolved,including combustion sources,vehicle exhaust,industrial processes,solvent use,gasoline volatilization,and biogenic sources.The contribution rate of combustion sources and vehicle exhaust was highest,which were important sources of controlled VOC emissions in the region.

**Key words** volatile organic compounds;PMF receptor model;source apportionment