

樊凡¹ 宋锴¹ 俞颖¹ 万子超¹ 陆思华¹ 唐荣志¹ 陈任意¹ 曾立民¹ 郭松^{1,2}

泰州市大气挥发性有机物化学组分特征、活性及来源解析

摘要

挥发性有机物(VOCs)是臭氧和大气颗粒物的重要前体物,本研究利用在线气相色谱-质谱仪(Online-GC-MS)于2018年5—6月对江苏省泰州市大气中98种VOCs进行监测,依据监测结果对泰州市大气VOCs的组成特征、日变化趋势进行分析,对醛酮类VOCs数据进行参数化拟合探究其一次二次贡献,并采用正矩阵因子分解模型(PMF)对VOCs数据进行来源分析,用最大增量反应活性(MIR)计算臭氧生成潜势(OFP)。研究结果表明:泰州市大气VOCs中烷烃占比最高,其次为醛酮;烷烃、烯烃、卤代烃和芳香烃浓度日变化趋势明显,特征相近;参数化方法表明醛类物质主要来自于二次生成,而酮类物质主要来自一次排放;PMF模型结果表明泰州市VOCs的主要贡献源分别为机动车排放、油气溶剂挥发、生物质燃烧、其他工业和天然源;OFP的主要贡献物种为烯烃类,占比34.18%。研究结果表明,控制工业排放和溶剂使用是泰州市大气污染物控制的重点。

关键词

挥发性有机物;PMF源解析;臭氧生成潜势

中图分类号 X511

文献标志码 A

收稿日期 2020-10-07

资助项目 国家重点研发计划(2016YFC0202000);国家自然科学基金(41977179,21677002,91844301)

作者简介

郭松(通信作者),男,博士,研究员,博士生导师,主要研究方向为大气环境化学、大气气溶胶二次转化及其效应。songguo@pku.edu.cn

1 北京大学环境科学与工程学院/环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京,100871

2 南京信息工程大学大气环境与装备技术协同创新中心,南京,210044

0 引言

挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是在常温下以蒸汽形式存在的一类有机物,可与大气中的氮氧化物和羟基自由基发生光化学反应,是臭氧、其他氧化物和二次有机气溶胶的重要前体物^[1]。其中,含氧挥发性有机物(OVOCs)是大气光化学反应过程的中间产物,对大气的氧化性能有很大的影响^[2]。研究大气中VOCs的种类、浓度与来源,减少VOCs排放,可以为臭氧污染控制提供思路 and 方向。

目前国内外已经开展了大量VOCs相关研究,主要内容包括VOCs污染特征分析、来源解析等。例如李一丹等对郑州市城区冬季VOCs污染特征进行了相关研究,研究结果表明OVOCs和烷烃为郑州市大气VOCs贡献最显著的组分^[3]。正矩阵因子分解模型(PMF)是大气源解析常用的受体模型,徐晨曦等采用此模型分析了成都市城区夏季大气VOCs,源解析结果表明成都市大气VOCs主要来源于机动车等移动源排放^[4];而高璟璐等在研究天津市城区VOCs污染特征的基础上,计算了臭氧生成潜势,结果表明控制石化工业源和溶剂使用源排放是天津市未来臭氧防控的重点^[5]。

长江三角洲地区经济总量规模较大,近年来随着工业化进程加快,大气污染类型逐渐向区域型、复合型转变^[6]。夏思佳等应用国内外排放因子研究成果及江苏省行业调研结果,采用排放因子法建立了江苏省的人为源VOCs排放清单^[7],统计结果表明江苏省人为VOCs排放源主要有化石燃料燃烧源、生物质燃烧源、工业过程源、溶剂使用源、移动源、油品储运源,石化行业作为该区域重点行业,大气污染排放贡献较大。泰州市作为江苏省及我国长江三角洲地区的重要地级市,近年来工业发展增速。因此,监测泰州市大气VOCs浓度水平,研究其大气VOCs浓度变化特征及来源等,不仅可以分析了解其日变化趋势和大气化学反应活性,更可以为江苏省和华东地区的VOCs及臭氧污染控制提供研究思路。

1 材料与方法

1.1 采样时间和采样地点

泰州市地处我国华东地区、江苏中部,是扬子江城市群重要组成

部分,中国长江三角洲中心区 27 城之一,是重要的工贸港口城市.为探究泰州市大气挥发性有机物浓度水平,本研究共监测泰州市 98 种大气 VOCs 组分,采样时间为 2018 年 5 月 15 日至 6 月 19 日.采样点位于泰州市兴泰路北段(119°57'E, 32°35'N).监测点位于泰州市城区北部,向南方向距离 S28 高速 2.4 km,距离东北方 S35 高速 2.5 km,附近交通量少;向南距离泰州城北工业园区 1.8 km,居民区和工业区适中(图 1).

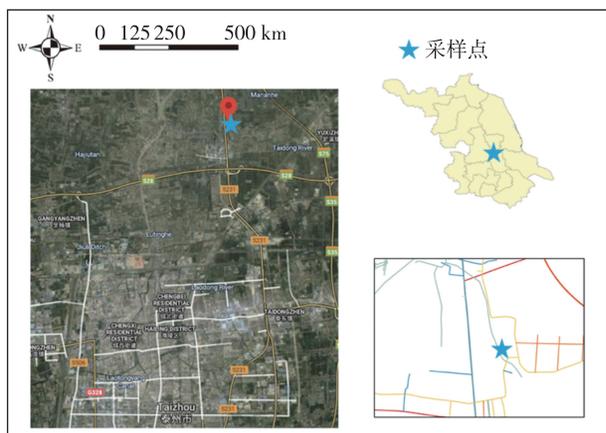


图 1 采样点位置

Fig. 1 Location of the sampling site

1.2 样品采集和分析方法

泰州市大气 VOCs 观测采用在线气相色谱-质谱/氢火焰离子化检测器(Online GC-MS/FID)测定方法^[8]. Online GC-MS/FID 系统(TH-300)对 VOCs 组分进行双气路采集, VOCs 组分经过冷冻捕集、热解析后进入气相色谱分析系统,通过 PLOT Al₂O₃ 和 DB624 色谱柱进行分离,双气路中一路经 FID 定量检测,另外一路由 MSD 定量检测,采用 GC-FID 分析 C2~C5 目标化合物,采用 GC-MS 分析其余目标化合物.一次完整的采样分析过程主要有 5 个步骤:除水控温、样品采集及预浓缩、加热解析、GC-MS/FID 分析和加热反吹.该仪器对不同物种的检测限在 (3~50)×10⁻¹²(体积分数)之间.

本研究采用内标和外标法进行质量保证和质量控制措施.4 种内标化合物—溴—氯甲烷、1,2-二氟苯、氯苯-d5、4-溴氟苯,以及 PAMS(Photochemical Assessment Monitoring Stations) 外标化合物均来自于美国 Linde Electronics and Specialty Gases 公司所提供的气体标准物质.内标与外标化合物采用 Entech 4600 动态稀释配气仪,用高纯氮进行稀释,内标体积分数为

4×10⁻¹²,外标体积分数范围为(0.5~8.0)×10⁻¹²,在此体积分数范围内分别选择 5 个点建立工作曲线,进样时加入等量的内标物进行 GC-MSD/FID 分析,同一体积分数梯度重复进样 3~4 次,以各目标化合物相对于内标物的相对响应(Ri/Ristd)为纵坐标,标准物质和内标物的体积分数比(Ci/Cistd)为横坐标作图,回归得到标准工作曲线.监测期间,标准工作曲线各化合物的线性 R² 值均在 0.99 以上.

1.3 PMF

PMF 即正矩阵因子分解模型是一种多元因子分析工具,是源解析常用的受体模型,可以表征潜在的源类别并量化源贡献.PMF 将样本数据矩阵分解为 2 个矩阵:源贡献矩阵 **G** 和源廓线矩阵 **F**,用矩阵形式表示如下:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^n g_{ik} f_{kj} + e_{ij},$$

其中, X_{ij} 是第 i 个样品中第 j 个物种的浓度, g_{ik} 是第 i 个样品中第 k 个因子的贡献, f_{kj} 是第 j 个物种在第 k 个因子中的因子分布, e_{ij} 是第 i 个样品中测得的第 j 个物种的残差矩阵.

2 结果与讨论

2.1 泰州市大气 VOCs 体积分数水平

本研究共监测 98 种 VOCs,包括 28 种烷烃、11 种烯烃、23 种卤代烃、21 种芳香化合物、13 种含氧有机物(OVOC),还包括乙腈和乙炔.观测期间总 VOCs 体积分数为 (26.14±20.02)×10⁻⁹,烷烃占比最高,为 34.93%,其次为醛酮类,占 24.18%,VOCs 种类体积分数及占比如表 1 所示.体积分数位于前十名的 VOCs 依次为丙酮、丙烷、乙烷、乙烯、乙醛、乙炔、二氯甲烷、丁烷、甲苯、1,2-二氯乙烷,分别为 3.31×10⁻⁹、3.13×10⁻⁹、2.45×10⁻⁹、2.02×10⁻⁹、1.54×10⁻⁹、1.43×10⁻⁹、1.08×10⁻⁹、0.94×10⁻⁹、0.91×10⁻⁹和 0.76×10⁻⁹,占比分别为 12.66%、11.97%、9.37%、7.73%、5.89%、5.47%、4.13%、3.60%、3.48%和 2.91%(图 2).

表 1 泰州市大气 VOCs 种类平均体积分数占比

Table 1 Volume fractions and percentages of VOCs in Taizhou

VOCs 种类	体积分数/10 ⁻⁹	占比/%
烷烃	9.13	34.93
醛酮	6.32	24.18
卤代烃	3.47	13.27
烯烃	2.95	11.29
芳香化合物	2.49	9.53

丙酮是泰州市大气 VOCs 体积分数排名第一的物种.研究表明,丙酮、甲苯常来自工业生产过程的排放和溶剂使用的挥发^[9].此外,排名前十物种中,乙炔与不完全燃烧过程有关,是机动车排放的示踪物种^[10],乙烷、丙烷是天然气的主要组成成分^[11],1,2-二氯乙烷主要来自于石油化工工业^[12].泰州市前十种大气 VOCs 中,有丙酮、甲苯、1,2-二氯乙烷 3 种 VOCs 与工业生产排放过程有关,表明工业源可能对泰州市大气 VOCs 有较大贡献.

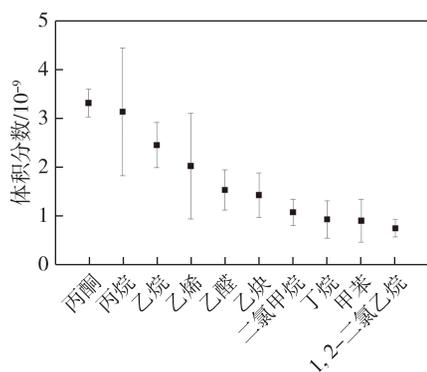


图2 泰州市大气 VOCs 体积分数排名前十物种
Fig.2 Top 10 VOC species by volume fraction in Taizhou

表 2 是泰州市和其他城市 VOCs 体积分数的对比结果.从表 2 中可以看出,泰州市大气 VOCs 的体积分数水平整体相对其他城市来说较低,其中与苏

州和上海的体积分数水平相近.在 VOCs 的占比和组成方面,泰州市与其他城市较为接近.

表 2 泰州市与其他城市 VOCs 体积分数的比较

Table 2 Comparison of VOCs volume fractions measured in Taizhou and other cities 10^{-9}

VOCs	泰州(本文)	南京 ^[13]	苏州 ^[14]	杭州 ^[15]	上海 ^[16]
总体积分数	26.14	43.52	31.26	59.40	32.40
乙烷	2.45	6.97	2.18	2.76	4.81
丙烷	3.13	3.29	2.61	4.59	1.43
正丁烷	0.94	1.69	1.28	3.20	2.03
乙烯	2.02	5.68	1.57	4.95	
丙烯	0.32	2.45	0.36	1.41	0.84
异戊二烯	0.13	0.54	0.08	3.72	0.12
苯	0.52	3.14	0.64	0.91	1.81
甲苯	0.91	2.10	3.10	1.98	4.70
间/对二甲苯	0.25	0.94	1.23	0.42	1.40
乙醛	1.54		3.07		
乙炔	1.43	3.12	1.66	5.51	
丙酮	3.31		4.41		

2.2 VOCs 体积分数日变化特征

泰州市大气 VOCs 中烷烃、烯烃、卤代烃和芳香化合物体积分数日变化呈现日间低夜间高的特征(图 3).夜间光化学反应停滞,边界层较低,利于 VOCs 积聚,故而夜间体积分数缓慢提升^[17],在早上 06:00 至 08:00 呈现体积分数峰值.随后白天光照增

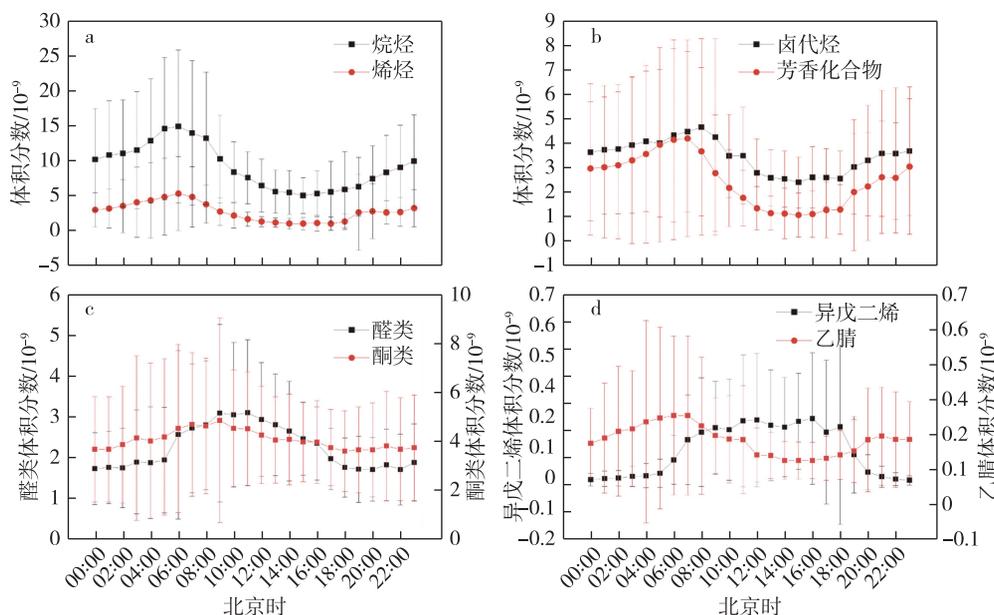


图 3 泰州市大气 VOCs 体积分数日变化趋势

Fig.3 Diurnal variations of VOC species in Taizhou, (a) alkanes and alkenes, (b) halogenated hydrocarbons and aromatics, (c) aldehydes and ketones, and (d) acetonitrile and isoprene

强, VOCs 与 NO_x 发生光化学反应生成 O_3 , 故而日间 VOCs 体积分数水平持续降低, 15:00 至 17:00 随光照减弱降至最低值。

醛酮类物质体积分数日变化呈现单峰特征, 日间从 06:00 直至 17:00 体积分数水平较高, 夜间体积分数水平较低, 在 09:00—11:00 出现峰值。醛酮类物质是光化学反应的中间产物, 丙酮是泰州市大气 VOCs 中体积分数水平最高的物种, 醛酮类物质与泰州市溶剂使用增多有关, 来源包括一次排放和二次生成。

乙腈是生物质燃烧的示踪物质^[18], 体积分数日变化呈现双峰特征, 且波动幅度较小, 在早上 06:00 至 07:00 和晚 21:00 出现峰值; 异戊二烯是天然源的排放指示物^[19], 体积分数日变化趋势呈日间高夜间的特征, 其体积分数水平与光照、温度等条件有关, 日间温度高, 光照条件优越, 故而异戊二烯排放速率高。

2.3 醛酮来源解析

本次研究监测数据表明, 泰州市大气 VOCs 中醛酮类化合物体积分数较高, 故探究醛酮类物质的一次排放和二次生成占比情况。通过基于光化学龄的参数化方法来表征大气中 VOCs 的释放, VOCs 与 OH 自由基反应的一阶反应关系被用来约束 OVOC 的测量浓度^[20]。

首先由测得的间/对二甲苯(X)与苯(E)的体积分数比计算 OH 自由基×光化学年龄 Δt :

$$[\text{OH}]\Delta t = \frac{1}{k_X - k_E} \times \left(\ln \frac{[\text{X}]}{[\text{E}]} \Big|_{t=0} - \ln \frac{[\text{X}]}{[\text{E}]} \right),$$

其中, $\frac{[\text{X}]}{[\text{E}]} \Big|_{t=0}$ 和 $\frac{[\text{X}]}{[\text{E}]}$ 分别是间/对二甲苯和苯的初始比值和环境体积分数比值, k_X 和 k_E 分别是间/对二甲苯和苯的 OH 速率常数 ($18.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 、

$1.22 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)。监测期间测得的间/对二甲苯和苯体积分数比值的日变化如图 4a 所示, 白天体积分数比值较低, 夜间体积分数比值较高。分 3 步估算间/对二甲苯和苯的初始比值: 对在 00:00 到 05:00 测量的间/对二甲苯和苯的数据进行自然对数转换, 然后进行线性拟合, 将回归线外推到此间的最高苯浓度, 并计算间/对二甲苯与苯的初始比值, 经计算为 2.25 (图 4b)。

OVOCs 的体积分数计算可分为一次排放、二次形成和背景体积分数 ($[\text{bg}]$), 如以下等式所示:

$$[\text{OVOC}] = R_{\text{OVOC,E}} \times ([\text{CO}] - 0.1) \times \exp(-k_{\text{OVOC}} - k_{\text{CO}})[\text{OH}]\Delta t) + R_{\text{pre,E}} \times ([\text{CO}] - 0.1) \times \frac{k_{\text{pre}}}{k_{\text{OVOC}} - k_{\text{pre}}} \times \frac{\exp(-k_{\text{pre}}[\text{OH}]\Delta t) - \exp(-k_{\text{OVOC}}[\text{OH}]\Delta t)}{\exp(-k_{\text{CO}}[\text{OH}]\Delta t)} + [\text{bg}],$$

其中, $[\text{OVOC}]$ 和 $[\text{CO}]$ 分别是 OVOC 和 CO 的体积分数, k_{OVOC} 、 k_{CO} 和 k_{pre} 分别是 OVOC、CO 和 OVOC 前体物的 OH 速率常数。 $R_{\text{OVOC,E}}$ 和 $R_{\text{pre,E}}$ 分别是 OVOC 和 OVOC 前体物与 CO 的排放比。式中的参数 k_{OVOC} 采用文献值^[21], $R_{\text{OVOC,E}}$ 、 $R_{\text{pre,E}}$ 、 k_{pre} 和 $[\text{bg}]$ 未知, 由 OriginLab (9.6.0.172) 非线性拟合确定。OVOC 的拟合结果如表 3 所示。

根据拟合参数计算醛酮类物质的一二次体积分数占比, 结果如表 4 所示。5 种醛类物质均主要来自于二次生成和背景值, 乙醛、丙醛、正丁醛、戊醛和丙烯醛的二次生成占比分别为 63.70%、59.32%、43.52%、48.67% 和 57.50%; 背景值占比分别为 33.95%、37.89%、49.79%、51.33% 和 32.79%。VOCs 的光化学反应生成中间产物有一定贡献。4 种酮类物质主要来自于一次排放和背景值, 丙酮、甲基乙基

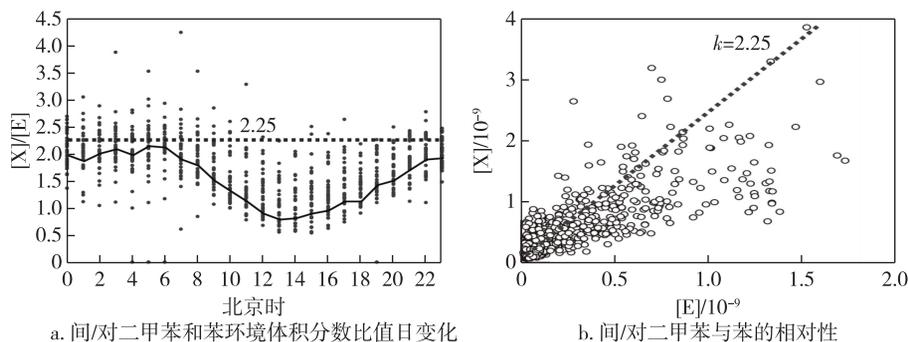


图 4 间/对二甲苯和苯的环境体积分数比值

Fig. 4 Diurnal variation of volume fraction ratios of m+p-xylene to benzene (a), correlation between m+p-xylene and benzene (b)

表3 OVOC 体积分数计算参数非线性拟合结果

Table 3 Parameters describing OVOC volume fractions in Taizhou

物种	$R_{OVOC,E}/10^{-9}$	$R_{pre,E}/10^{-6}$	$k_{OVOC}/10^{-12}$	$k_{pre}/10^{-12}$	$[bg]/10^{-9}$	拟合 R^2 值
乙醛	0.97	28.28	15.00	7.23	0.653	0.71
丙醛	0.20	4.76	20.00	5.39	0.081	0.75
正丁醛	0.20	1.61	24.00	3.86	0.034	0.69
戊醛	0	1.48	28.00	4.49	0.028	0.69
丙烯醛	0.21	1.05	18.30	10.73	0.024	0.84
丙酮	11.45	0.28	0.17	35.66	1.264	0.78
甲基乙基酮	2.34	1.03	1.22	9.28	0.032	0.73
2-戊酮	0.06	0.32	4.40	0.30	0.007	0.77
3-戊酮	0.03	0.05	2.00	7.70	0.006	0.80

酮、2-戊酮和3-戊酮的一次排放占比分别为60.79%、73.20%、44.51%和29.75%，背景值占比分别为37.92%、6.36%、46.04%和41.11%，这与泰州市溶剂使用增多、溶剂挥发有关。

表4 醛酮类物质一次排放和二次生成占比

Table 4 Percentages of primary emission and secondary formation of OVOC %

物种	一次排放	二次生成	背景
乙醛	2.35	63.70	33.95
丙醛	2.80	59.32	37.89
正丁醛	6.68	43.52	49.79
戊醛	0.00	48.67	51.33
丙烯醛	9.71	57.50	32.79
丙酮	60.69	1.39	37.92
甲基乙基酮	73.20	20.44	6.36
2-戊酮	44.51	9.45	46.04
3-戊酮	29.75	29.14	41.11

图5为拟合后醛酮类物质的体积分数日变化趋势。醛类物质主要来自于二次生成，二次生成变化趋势为明显的单峰特征，体积分数日间高夜间低，在08:00—09:00出现峰值，夜间有小幅度波动；一次排

放夜间较高，变化幅度不大。酮类物质主要来自于一次排放，呈现单峰特征，体积分数日间高夜间低，在07:00出现峰值，夜间有波动；二次生成总体平稳，清晨体积分数相对较高，变化幅度不大。

2.4 PMF 源解析

本研究采用 USEPA 最新版的 EPA PMF5.0 模型对泰州市 VOCs 数据进行来源贡献分析。按照物种高浓度或者强示踪性的原则，从 98 种 VOCs 中筛选出 35 种物种输入模型进行计算，实测结果与 PMF 对这些物种的模拟结果吻合较好。经过多次尝试，确定 5 个因子对泰州市大气 VOCs 的源解析结果最优。考虑到共线性问题，总挥发性有机物(TVOC)并未加入模型中。PMF 模型解析的 5 种 VOCs 排放源各组分的贡献率如图 6 所示。

因子 1 中，烯烃类以及芳香化合物物质贡献占比较高，1,3-丁二烯贡献占比为 83.5%，丙烯、甲苯、二甲苯和苯乙烯等为工业源排放的 VOCs 特征组分，常来自于制鞋、家具、印刷等工业生产过程^[22]。考虑到监测点南方有集中的工业园区，附近有一定数量的石化企业，故而认为该因子为工业生产。因子 2

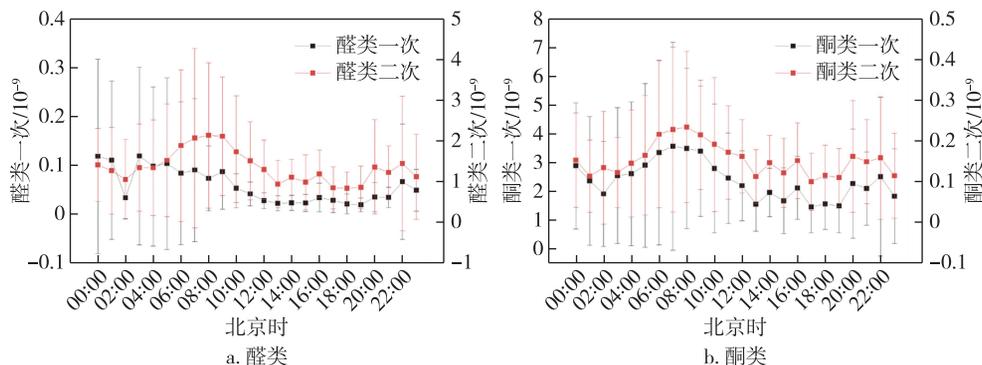


图5 醛酮类 OVOC 体积分数日变化趋势

Fig. 5 Diurnal variation of OVOCs volume fractions in Taizhou, (a) aldehydes, (b) ketones

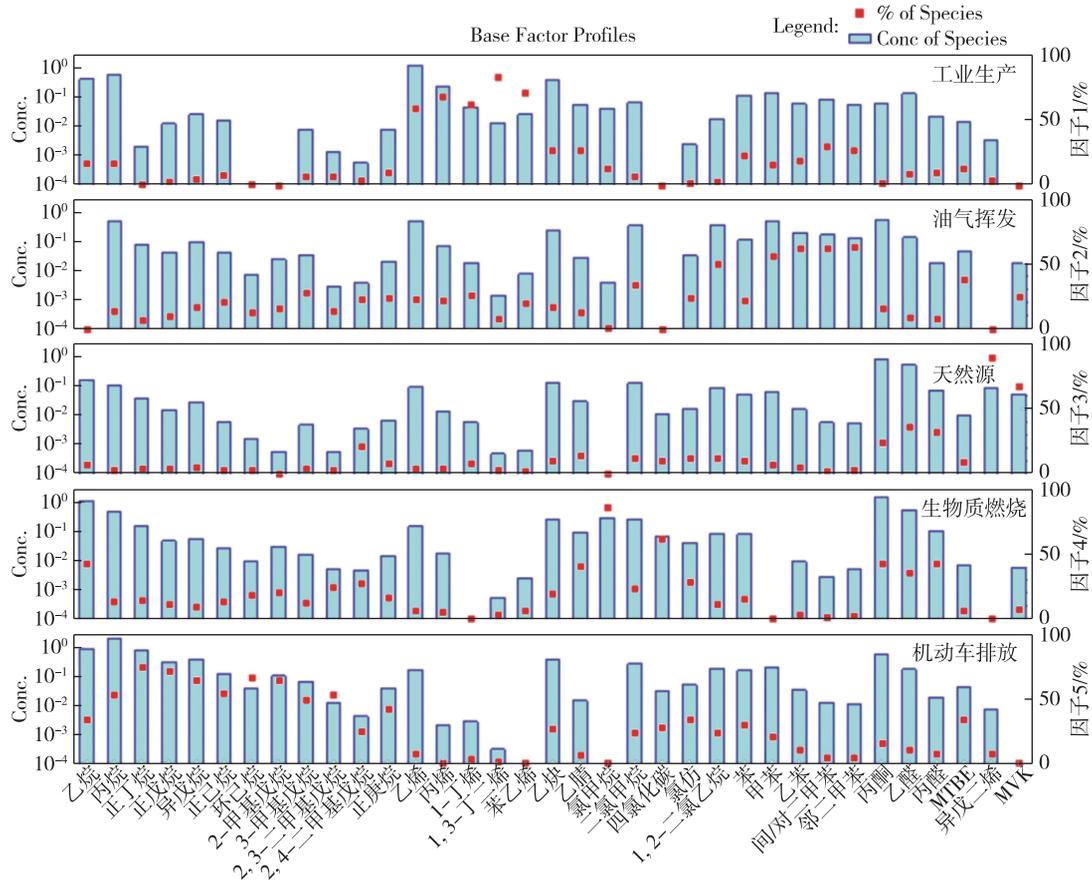


图6 泰州市 PMF 源解析结果

Fig. 6 Profiles of the resolved factors from PMF

中,二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯仿贡献占比较大,分别为 34.1%、50.3%和 24%,甲基叔丁基醚占比为 38.2%,为油气挥发示踪物种^[23];此外,芳香化合物贡献占比适中,均在 50%~60%之间.考虑到显著的溶剂挥发源芳香化合物在 70%~80%之间,且根据文献[24],芳香烃是轻型汽油车和摩托车油料的成分,在排放尾气中也有大量存在,故判定因子 2 主要来自油气挥发,为油气挥发源.因子 3 中异戊二烯贡献占比为 89.4%,异戊二烯是天然源的排放指示物^[19],甲基乙烯基酮(MVK)是异戊二烯的重要氧化产物,贡献占比为 67.9%,因此判定该因子为天然源.因子 4 中,乙腈的贡献占比为 40.4%,氯甲烷的贡献占比为 86%,这 2 种物质为生物质燃烧的示踪物质^[18],故因子 4 为生物质燃烧源.因子 5 中,贡献较大的物种主要为 C2~C8 烷烃和乙炔,均为机动车尾气示踪物种^[16],甲基叔丁基醚常用作汽油添加剂^[25],因此判断该因子为机动车排放源.根据 PMF 源解析结果,泰州市大气 VOCs 主要来源分别为机动车排放(28.71%)、油气挥发(19.17%)、生物质燃

烧(17.43%)、工业生产(23.15%)和天然源(11.54%).

根据 PMF 分配到每个因子的体积分数贡献值,每个因子以观测期间的平均贡献值作归一化后,作排放源的日变化趋势,如图 7 所示.机动车排放为单峰特征,早上 03:00 体积分数开始缓慢升高,在 06:00—07:00 达到峰值,随后缓慢下降,与机动车早高峰有关;机动车晚高峰时期未观察到明显的峰值变化,在 17:00 有小幅度的峰值,随后呈稳定的上升趋势.工业生产为明显的单峰特征,早上 04:00 体积分数开始缓慢升高,在 06:00—07:00 达到峰值,随后缓慢下降,直至夜间保持稳定,与早上开始工业生产有关.油气挥发源贡献呈现日间低夜间高的特征;生物质燃烧源早上 06:00 贡献最低,此外日间夜间均有小幅度波动,与居民区人为活动有关;天然源贡献日变化趋势为明显的单峰特征,在 10:00 达到峰值.日间贡献水平高,夜间贡献水平低,这是因为植物排放受光照和温度影响,在午间排放强度最大,排放体积分数最高.

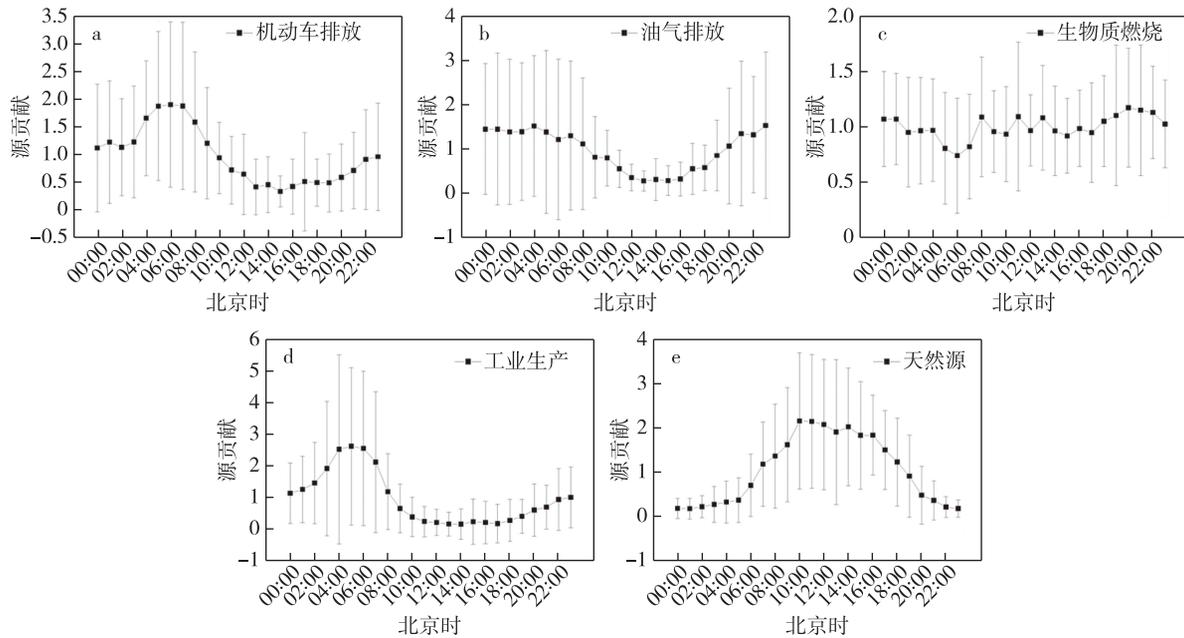


图7 PMF源解析VOCs排放源贡献日变化趋势

Fig. 7 Diurnal variation of VOCs sources based on PMF, (a) vehicle emission, (b) solvent volatilization, (c) biomass combustion, (d) industry, and (e) natural source

根据PMF源贡献归一化结果和气象数据,作VOCs排放源来源的双极坐标图(图8),图右侧的色标即为源贡献的相对值大小.工业生产受风向的影响较小,且主要分布于低风速部分($<1\text{ m/s}$),表明其受本地排放影响较大.当风来自南方且风速较大

时($>5\text{ m/s}$),机动车排放、油气挥发、生物质燃烧和天然源的传输作用明显.机动车排放和油气挥发源部分来自于南方的城市区的传输;生物质燃烧源主要来自于东侧的居民区传输;天然源则主要来自于植被覆盖面积较大的西南方传输.

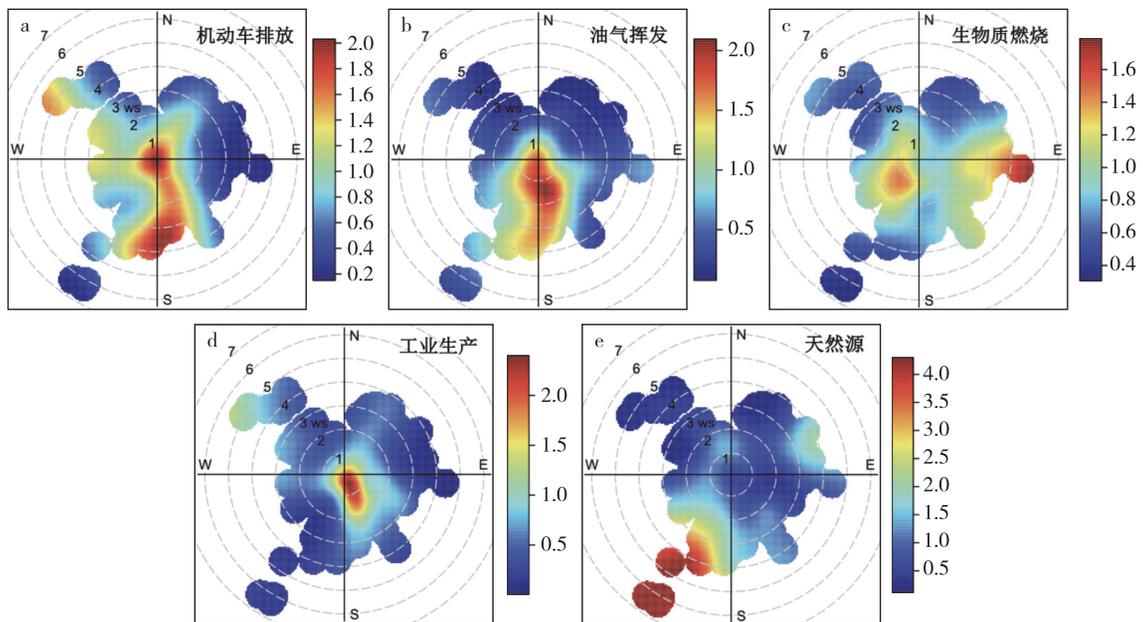


图8 VOCs排放源来源

Fig. 8 Sources of VOCs emission, (a) vehicle emission, (b) solvent volatilization, (c) biomass combustion, (d) industry, and (e) natural source

2.5 臭氧生成潜势

大气有机物化学反应活性是指某一有机物通过反应生成产物或者生成臭氧的潜势 (OFP), 国际上普遍使用 VOCs 物种的最大浓度与最大增量反应活性 (MIR) 的乘积作为臭氧生成潜势 (OFP), 来表示各物种生成臭氧的能力, 计算公式为

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{VOCs}]_i,$$

式中: MIR_i 单位为 $\text{g}(\text{O}_3)/\text{g}(\text{VOCs})$, $[\text{VOCs}]_i$ 单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

计算结果表明, 泰州市大气 VOCs 总 OFP 贡献值为 $128.90 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中烷烃、烯烃、芳香烃、OVOCs 对 OFP 贡献所占比例分别为 11.49%、34.17%、25.62%、26.05%。烯烃的体积分数占比仅为 11.29%, 而对泰州市总 OFP 的贡献最大。泰州市 OFP 贡献排名前十的物种如图 9 所示, 前十名物种的 OFP 贡献占总 OFP 的 67.8%。

表 5 不同种类 VOCs 的 OFP 贡献

Table 5 The OFP of VOCs species

VOCs 种类	OFP/ $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	占比/%
烷烃	14.82	11.49
烯烃	44.05	34.17
芳香烃	33.02	25.62
醛酮	33.58	26.05
卤代烃	1.67	1.30
其他	1.76	1.37
总计	128.90	100.00

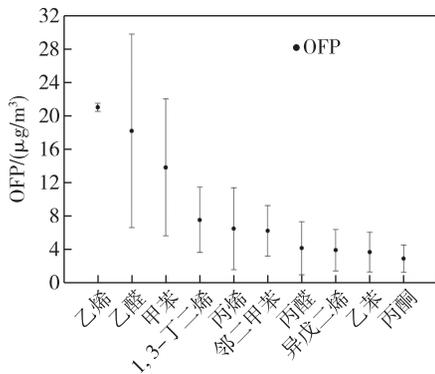


图 9 泰州市 OFP 贡献排名前十的 VOCs 种类

Fig. 9 Top 10 VOCs species by OFP in Taizhou

根据 PMF 源解析结果各组分在各排放源中的贡献占比, 计算各 VOCs 排放源的 OFP 和占比, 结果如表 6 所示。OFP 贡献占比最大的为工业生产, 占 31.42%, 与监测点附近有工业集中区有关; 其次为

油气挥发, 占 25.36%; 机动车排放、天然源、生物质燃烧的 OFP 贡献相近, 在 13%~15% 之间, 故而工业排放和油气挥发为主要的 OFP 贡献源。

表 6 VOCs 排放源 OFP 贡献及占比

Table 6 The OFP and its percentage of VOCs sources

VOCs 排放源	OFP/ $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	占比/%
油气挥发	26.49	25.36
机动车排放	15.47	14.81
天然源	15.76	15.09
生物质燃烧	13.90	13.31
工业生产	32.82	31.42

3 结论

1) 泰州市大气 VOCs 日均体积分数为 26.14×10^{-9} , 烷烃、醛酮、卤代烃、烯烃、芳香化合物的占比分别为 34.93%、24.18%、13.27%、11.29%、9.53%。体积分数位于前十名的 VOCs 依次为丙酮、丙烷、乙烷、乙烯、乙醛、乙炔、二氯甲烷、丁烷、甲苯、1,2-二氯乙烷。

2) 泰州市大气 VOCs 烷烃、烯烃、卤代烃和芳香化合物体积分数日变化趋势呈现日间低夜间高的特征; 醛酮类物质体积分数日变化趋势呈现单峰特征, 异戊二烯体积分数日变化趋势日间高夜间低; 乙腈体积分数日变化呈现双峰特征且波动幅度较小。

3) 参数化方法计算醛酮类一二次体积分数占比结果表明, 5 种醛类物质均主要来自于二次生成和背景值, 乙醛、丙醛、正丁醛、戊醛和丙烯醛的二次生成占比分别为 63.70%、59.32%、43.52%、48.67% 和 57.50%; 4 种酮类物质主要来自于一次排放和背景值, 丙酮、甲基乙基酮、2-戊酮和 3-戊酮的一次排放占比分别为 60.79%、73.20%、44.51% 和 29.75%, 这与泰州市溶剂使用增多、溶剂挥发有关。

4) PMF 源解析结果表明, 泰州市大气 VOCs 主要来源分别为机动车排放 (28.71%)、油气挥发 (19.17%)、生物质燃烧 (17.43%)、工业生产 (23.15%) 和天然源 (11.54%)。

5) 臭氧生成潜势 (OFP) 分析表明, 泰州市大气 VOCs 中烯烃体积分数占比为 11.29%, 而对泰州市总 OFP 的贡献最大, 为 34.17%; 而在泰州市的 VOCs 来源中, 工业排放和油气挥发的 OFP 贡献较大, 占比 31.42% 和 25.36%; 因此, 控制溶剂使用和工业排放是泰州市臭氧污染控制的重点。

参考文献

References

- [1] Warneke C, de Gouw J A, Holloway J S, et al. Multiyear trends in volatile organic compounds in Los Angeles, California: five decades of decreasing emissions [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, 117 (D21): D00V17
- [2] 陆思华, 李晓华, 刘莹, 等. 大气中挥发性含氧有机物研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2006, 29 (10): 112-114, 121
LU Sihua, LI Xiaohua, LIU Ying, et al. Study advance on oxygenated VOCs in atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 29 (10): 112-114, 121
- [3] 李一丹, 尹沙沙, 张瑞芹, 等. 郑州市某城区冬季不同污染水平大气 VOCs 特征及源解析 [J]. *环境科学*, 2020, 41 (8): 3500-3510
LI Yidan, YIN Shasha, ZHANG Ruiqin, et al. Characteristics and source apportionment of VOCs at different pollution levels during the winter in an urban area in Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2020, 41 (8): 3500-3510
- [4] 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 等. 成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 [J/OL]. *环境科学*: 1-19 [2020-10-10]. <https://doi.org/10.13227/j.hjxk.202006040>
XU Chenxi, CHEN Junhui, JIANG Tao, et al. Characteristics and sources atmospheric of volatile organic compounds pollution in summer of Chengdu [J/OL]. *Environmental Science*: 1-19 [2020-10-10]. <https://doi.org/10.13227/j.hjxk.202006040>
- [5] 高璟贇, 肖致美, 徐虹, 等. 2019 年天津市挥发性有机物污染特征及来源 [J/OL]. *环境科学*: 1-13 [2020-10-10]. <https://doi.org/10.13227/j.hjxk.202006257>
GAO Jingyun, XIAO Zhimei, XU Hong, et al. Characterization and source apportionment of atmospheric VOCs in Tianjin in 2019 [J/OL]. *Environmental Science*: 1-13 [2020-10-10]. <https://doi.org/10.13227/j.hjxk.202006257>
- [6] 席富娟. 长三角地区石化行业大气污染物排放状况及 VOCs 控制技术分析 [D]. 杭州: 浙江大学, 2018
XI Fujuan. Analysis of pollutants emission status and evaluation of VOCs control technologies for petrochemical industry in Yangtze River Delta [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018
- [7] 夏思佳, 赵秋月, 李冰, 等. 江苏省人为源挥发性有机物排放清单 [J]. *环境科学研究*, 2014, 27 (2): 120-126
XIA Sijia, ZHAO Qiuyue, LI Bing, et al. Anthropogenic source VOCs emission inventory of Jiangsu province [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27 (2): 120-126
- [8] 宋轶, 俞颖, 陆思华, 等. 珠海市秋季大气挥发性有机物变化趋势和大气化学反应活性 [J]. *环境科学学报*, 2020, 40 (7): 2323-2332
SONG Kai, YU Ying, LU Sihua, et al. Variation and reactivity of ambient volatile organic compounds (VOCs) in autumn of Zhuhai [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40 (7): 2323-2332
- [9] Gao J, Zhang J, Li H, et al. Comparative study of volatile organic compounds in ambient air using observed mixing ratios and initial mixing ratios taking chemical loss into account—a case study in a typical urban area in Beijing [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628/629: 791-804
- [10] Hui L R, Liu X G, Tan Q W, et al. VOC characteristics, sources and contributions to SOA formation during haze events in Wuhan, Central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650 (2): 2624-2639
- [11] Wu R R, Li J, Hao Y F, et al. Evolution process and sources of ambient volatile organic compounds during a severe haze event in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 560/561: 62-72
- [12] Cetin E, Odabasi M, Seyfioglu R. Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 312 (1/2/3): 103-112
- [13] 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
- [14] 刘金荣. 长三角城市群大气 VOCs 污染特征及来源解析 [D]. 南京: 南京信息工程大学, 2018
LIU Jinrong. Characteristics and source apportionment of VOCs pollution in the urban agglomeration of the Yangtze River Delta [D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2018
- [15] 景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 等. 杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性 [J/OL]. *环境科学*: 1-18 [2020-10-10]. <https://doi.org/10.13227/j.hjxk.2020004021>
JING Sheng'ao, GAO Yaqin, SHEN Jiandong, et al. Characteristics and reactivity of ambient VOCs in urban Hangzhou, China [J/OL]. *Environmental Science*: 1-18 [2020-10-10]. <https://doi.org/10.13227/j.hjxk.2020004021>
- [16] Cai C J, Geng F H, Tie X X, et al. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44 (38): 5005-5014
- [17] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34 (12/13/14): 2063-2101
- [18] 李兴华, 王书肖, 郝吉明. 民用生物质燃烧挥发性有机化合物排放特征 [J]. *环境科学*, 2011, 32 (12): 3515-3521
LI Xinghua, WANG Shuxiao, HAO Jiming. Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from bio-fuel combustion in China [J]. *Environmental Science*, 2011, 32 (12): 3515-3521
- [19] An J L, Zhu B, Wang H L, et al. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in an industrial area of Nanjing, Yangtze River Delta, China [J]. *Atmos-*

- pheric Environment, 2014, 97: 206-214
- [20] Yuan B, Hu W W, Shao M, et al. VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in Eastern China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13(17): 8815-8832
- [21] Yuan B, Shao M, de Gouw J, et al. Volatile organic compounds (VOCs) in urban air: how chemistry affects the interpretation of positive matrix factorization (PMF) analysis[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2012, 117: D24302
- [22] 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(D11): D11304
- [23] Barletta B, Meinardi S, Sherwood Rowland F, et al. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(32): 5979-5990
- [24] 区家敏, 冯小琼, 刘郁葱, 等. 珠江三角洲机动车挥发性有机物排放化学成分谱研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(4): 826-834
- OU Jiamin, FENG Xiaoqiong, LIU Yucong, et al. Source characteristics of VOCs emissions from vehicular exhaust in the Pearl River Delta region[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(4): 826-834
- [25] Li L Y, Xie S D, Zeng L M, et al. Characteristics of volatile organic compounds and their role in ground-level ozone formation in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China[J]. Atmospheric Environment, 2015, 113: 247-254
- [26] Chen T S. Filed observation quick analysis toolkit (FOQAT) [R/OL]. [2020-07-12]. <https://github.com/tian-shu129/foqat>

Chemical composition and source apportionment of ambient VOCs in Taizhou

FAN Fan¹ SONG Kai¹ YU Ying¹ WAN Zichao¹ LU Sihua¹
TANG Rongzhi¹ CHEN Shiyi¹ ZENG Limin¹ GUO Song^{1,2}

1 College of Environmental Sciences and Engineering/State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Peking University, Beijing 100871

2 Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044

Abstract Volatile organic compounds (VOCs) are important precursors of ozone and atmospheric particulate matters. In this study, 98 VOCs were measured by online Gas Chromatography-Mass Spectrometer (Online GC-MS) from May to June in 2018 at a regional site in Taizhou, Jiangsu province. The compositions and diurnal variations of VOCs in Taizhou were analyzed, followed by a parameterization approach to calculate primary emissions and secondary formation of aldehydes and ketones. Source apportionment was conducted using the EPA Positive Matrix Factorization (PMF 5.0), while the Ozone Formation Potential (OFP) was calculated using the Maximum Incremental Reactivity (MIR). The results indicated that alkanes accounted for the highest proportion of VOCs in Taizhou, followed by aldehydes and ketones. The diurnal profiles of alkanes, alkenes, halogenated hydrocarbon, and aromatics were similar. The parameterization method demonstrated that aldehydes mainly came from secondary formation, while ketones mainly came from primary emission. PMF model results showed that VOCs in Taizhou were mainly influenced by vehicle emission, solvent volatilization, biomass combustion, and other industrial or natural sources. OFP results indicated that alkenes were predominant, accounting for 34.18% of the total ozone formation potential. As a result, measures of reducing industrial emissions and the use of solvent will play an important role in air pollutant control strategies of Taizhou.

Key words volatile organic compounds (VOCs); source apportionment by positive matrix factorization; ozone formation potential