南昌市 2021 年春季大气 VOCs 污染特征和来源分析

张浩然[1],刘　敏[2],王小嫚[1],杨舒迪[1],李宇笑[1],罗　笠[3*] (1.东华理工大学水资源与环境工程学院,江西 南昌 330013；2.江西省生态环境监测中心,江西 南昌 330013；3.海南大学南海海洋资源利用国家重点实验室,海南 海口 570228)

摘要：2021 年 2~4 月,利用 AQMS-900VCM 大气挥发性有机物在线监测系统对南昌市经济技术开发区大气中 114 种挥发性有机化合物(VOCs)进行了在线观测,分析了春季南昌市大气中 VOCs 浓度水平、日变化,估算了各种 VOCs 的臭氧生成潜势(OFP),并基于 PMF 模型探讨了 VOCs 的来源.结果表明,南昌市经济技术开发区 2021 年 2~4 月 VOCs 体积浓度为(146±40.1)×10^{-9},其中烷烃是主要的 VOCs 贡献者,占 TVOCs 的(56.6±19.1)%,其次是含氧挥发性有机物(OVOCs)和卤代烃,分别占 TVOCs 的(14.9±6.13)%和(14.8±5.12)%.TVOCs 浓度在白天高于晚上,这可能与白天人为活动有关.OFP 主要受烷烃、芳香烃和 OVOCs 影响,其对臭氧生成潜势贡献分别为 36.0%,29.5%和 23.0%.PMF 结果显示,南昌市 2021 年春季大气 VOCs 的主要来源分别为燃烧源(22.5%),天然源(22.1%),油气挥发源(21.1%),机动车排放源(17.7%)与溶剂使用和工业源(16.6%).

关键词：VOCs；臭氧生成潜势；源解析；南昌市；春季

中图分类号：X513　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-6923(2022)03-1040-08

Characteristics and sources of atmospheric VOCs during spring of 2021 in Nanchang. ZHANG Hao-ran[1], LIU Min[2], WANG Xiao-man[1], YANG Shu-di[1], LI Yu-xiao[1], LUO Li[3*] (1.School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China；2.Ecological Environment Monitoring Center of Jiangxi Province, Nanchang 330013, China；3.State Key Laboratory of Marine Resources Utilization in South China Sea, Hainan University, Haikou 570228, China). *China Environmental Science*, 2022,42(3)：1040~1047

Abstract：Total of 114 volatile organic compounds (VOCs) were measured by AQMS-900VCM online monitoring system from February to April 2021 in Nanchang. We analyzed concentration and diurnal variations of VOCs species, estimated the Ozone formation potential (OFP) by various VOCs, and explored the possible sources of VOCs by Positive Matrix Factorization (PMF) model. The volume concentration of total VOCs (TVOCs) in Nanchang spring was (146±40.1)×10^{-9}. Alkanes, oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) and halogenated hydrocarbons were the main contributors of VOCs, accounting for (56.6±19.1)%, (14.9±6.13)% and (14.8±5.12)% of TVOCs, respectively. Daily TVOCs concentrations were higher than those during night, suggested the influences of human activities on TVOCs. The estimated OFP was mainly affected by alkanes, aromatic hydrocarbons and OVOCs, and their potential contributions to ozone generation were 36.0%, 29.5% and 23.0%, respectively. PMF results showed that combustion source (22.5%), natural source (22.1%), oil and gas volatilization source (21.1%), motor vehicle emission source (17.7%) and solvent use and industrial source (16.6%) were the main sources of atmospheric VOCs in Nanchang in spring of 2021.

Key words：VOCs；ozone formation potential；source apportionment；Nanchang City；Spring

大气挥发性有机物(VOCs)具有毒性,且在紫外线照射下可通过光化学反应生成臭氧和二次有机气溶胶颗粒,直接或间接影响动物和植物的生理健康[1-2].

研究表明,上海市 VOCs 主要物种为烷烃和烯烃,但烯烃和芳香烃为 VOCs 的 OFP 主要贡献者[3].杭州市VOCs中,含氧挥发性有机物(OVOCs)和烷烃含量最高,分别为 33.9%和 30.7%,其中 OVOCs 对 OFP 的贡献高达 45.0%[4].臭氧生成浓度可通过 OFP 和 L_{OH} (OH 自由基反应活性)2 种方式表达,OFP 相对于L_{OH}更能反映VOCs对臭氧生成的整体贡献[5-6].城市大气中 VOCs 主要受机动车排放、工业排放和有机溶剂使用等人为源的影响,农村大气中 VOCs 主要受植物排放等自然源的影响[2].大气中 VOCs 来源的研究方法主要有特征物质比值法和受体模型,而受体模型又分为正交矩阵因子受体模型(PMF)、化学质量平衡法(CMB)和主要成分分析法(PCA)等.基于 VOCs 组成和 PMF 对南京研究发现,交通、液化石油气、生物质燃烧和燃煤、工业以及涂料有机溶剂挥发是南京市大气中 VOCs 的主要排放源[7].进一步对比香港[8]和上海市[9]研究发现,交通、液化石油气、溶剂使用和燃料挥发是城市大气 VOCs 的主要来源.

收稿日期：2021-07-25

基金项目：国家自然科学基金资助项目(41763001)

* 责任作者, 教授, L.Luo@hainanu.edu.cn

南昌市位于江西省中部偏北位置,为我国长江中游地区和华东地区重要的中心城市之一.徐义邦等[10]对南昌市 2015 年 $PM_{2.5}$ 研究发现,OC、EC、NH_4^+、NO_3^-和 SO_4^{2-} 为 $PM_{2.5}$ 主要成分,且 $PM_{2.5}$ 主要受扬尘和二次硫酸盐类物质影响.关于南昌市大气 VOCs 污染研究较少.本研究对南昌市 VOCs 的大气污染特征、OFP 及来源分析进行研究,以期对南昌市大气污染成因提供科学参考.

1　研究方法

1.1　采样地点

VOCs 观测点(28.7°N,116°E)位于南昌市江西省林业科学院,2~4 月主要受北风和东北风影响,南昌观测期间气象数据如表 1 所示.观测点周围有工业园区以及住宅、学校、商业区,位于南昌绕城高速与南昌市一环线之间.该观测点可代表工业城市典型的大气污染排放特征.

表 1　南昌市春季气象数据

Table 1　Monthly temperature, relative humidity and precipitation in Nanchang during spring of 2021

月份	2 月	3 月	4 月
平均温度(℃)	12.9±3.91	14.1±4.50	17.6±3.58
最高温度(℃)	24.8	26.8	31.8
最低温度(℃)	6.30	7.10	11.8
平均湿度(%)	74.8±18.7	79.5±16.3	78.8±16.0
月降雨量(mm)	165	628	429

1.2　仪器与分析方法

VOCs 数据观测利用 AQMS-900VCM 大气挥发性有机物在线监测系统对大气中 114 种 VOCs 进行高精度在线观测.该系统包括进样单元、稀释单元、富集单元、除湿单元、分析单元、气源系统、工控系统、标气、采样系统及机柜等部件. AQMS-900VCM 大气挥发性有机物在线监测系统分析单元,利用岛津公司商业化产品 GCMS-QP2010SE 气相色谱-质谱联用仪,其气相色谱具有 2 套独立的分析仪,采用双进样口、双色谱柱、双检测器配置,与前端的富集单元完美契合,很好的实现了高碳、低碳组分双路分析,C_2~C_4 利用 FID 检测器检测,C_5~C_{12} 利用 MS 检测,方法检出限≤0.1nmol/mol. 仪器主要参数信息:采样时间 30min,采样流量 20mL/min,捕集温度-20℃,解析温度 320℃,色谱柱型号 KB-AL2O3 和 KB-624,色谱柱流量 3.5mL/1.2mL,升温程序:初始温度设置为 35℃持续 4min 之后,5℃/min 上升至 80℃,持续 5min 后,5℃/min 上升至 180℃,10℃/min 升至 200℃,持续 3min,最后 15℃/min 升至 220℃,持续 2min,质谱离子源和质谱接口温度为 220℃.其标定利用外标和内标同时进行标定,外标每天进行 1 次外标,外标气体浓度为 2×10^{-9},FID 和 MS 检测器的误差范围分别为≤20%和≤30%,建立的标准曲线的相关系数 R≥0.98.另外其每小时的进样都会伴随着定量的内标气体,其浓度为 1×10^{-9}.通过内外标共同的检验,来确保仪器的正常工作与数据的可靠性.

2　结果与讨论

2.1　南昌市 VOCs 浓度水平

表 2　南昌市 2021 年春季 VOCs 物种物种体积浓度、质量浓度和占比情况

Table 2　Volume concentrations, mass concentrations and percentages of VOCs species to TVOCs in spring Nanchang, 2021

VOCs	2 月			3 月			4 月			2~4 月		
	体积浓度($\times10^{-9}$)	质量浓度($\mu g/m^3$)	比例(%)	体积浓度($\times10^{-9}$)	质量浓度($\mu g/m^3$)	比例(%)	体积浓度($\times10^{-9}$)	质量浓度($\mu g/m^3$)	比例(%)	体积浓度($\times10^{-9}$)	质量浓度($\mu g/m^3$)	比例(%)
烷烃	80.6±33.9	312±131	53.7±23.1	86.2±23.0	333±88.9	57.3±15.7	81.8±27.5	316±106	59.0±18.8	82.8±27.9	321±108	56.6±19.1
卤代烃	28.5±12.1	146±62.2	19.0±8.10	19.9±3.92	94.4±18.6	13.3±2.61	16.4±4.93	77.3±23.3	11.8±3.54	21.6±8.99	106±47.3	14.8±5.12
OVOCs	22.7±7.84	80.4±27.8	15.1±5.23	20.8±7.01	67.1±22.6	13.9±4.66	21.9±7.79	67.0±25.1	15.8±5.60	21.8±7.49	71.5±25.4	14.9±6.13
芳香烃	11.8±2.86	59.7±14.5	7.86±1.91	16.6±4.00	83.2±20.0	11.1±2.66	13.7±2.54	68.3±12.7	9.92±1.83	14.0±3.76	70.4±18.7	9.61±2.58
烯炔烃	6.68±1.36	11.9±2.41	4.45±0.93	6.80±1.05	12.6±1.95	4.52±0.72	4.70±0.86	9.11±1.60	3.40±0.59	6.06±1.46	11.2±2.62	4.12±1.01
TVOCs	150±47.4	610±195	100±32.5	150±33.0	591±129	100±22.5	139±40.2	538±156	100±27.8	146±40.1	580±161	100±27.6

对南昌 2021 年 2 月、3 月和 4 月烷烃(29 种)、烯炔烃(12 种,炔烃仅包含乙炔)、芳香烃(17 种)、卤代烃(35 种)和 OVOCs(21 种)等 114 种 VOCs 监测结果如表 2 所示,2 月、3 月和 4 月总挥发性有机物(TVOCs)体积浓度分别为分别为$((150\pm47.4)\times10^{-9})$、$((150\pm33.0)\times10^{-9})$和$((139\pm40.2)\times10^{-9})$,总平均为$((146\pm40.1)\times10^{-9})$.如表 3

所示,南昌市春季 TVOCs 浓度明显高于我国其他城市,表明南昌市春季 TVOCs 污染程度严重.其中烷烃占 TVOCs 的比为(56.6±19.1)%,明显高于卤代烃((14.8±5.12)%)、OVOCs((14.9±6.13)%)、芳香烃((9.61±2.58)%)和烯炔烃((4.12±1.01)%),这与我国其他城市的观测结果一致,表明烷烃是我国城市大气中 TVOCs 的重要组成部分.南昌市春季烷烃的浓度和烷烃占 TVOCs 的比都明显高于我国其他城市;卤代烃占 TVOCs 的比与成都、泰州和烟台相似,高于武汉和重庆,低于郑州和绍兴;OVOCs 占 TVOCs 的比与成都和重庆相似,低于其余城市;芳香烃占 TVOCs 的比与泰州和郑州相似,高于烟台,低于其余城市;烯炔烃占比最低,明显低于我国其他城市.这可能与采样的时空变化、能源架构以及产业结构有关.

表 3 南昌市 VOCs 各组分与我国其他城市对比

Table 3 Comparisons of VOCs components between Nanchang and other Chinese cities

城市	观测时间	物种数量	VOCs 浓度或体积分数	烷烃(%)	卤代烃(%)	OVOCs(%)	芳香烃(%)	烯炔烃(%)	数据来源
南昌	2021 年 2~4 月	114	146×10^{-9}、587μg/m^3	56.6	14.8	14.9	9.61	4.12	本研究
成都	2017 年 8 月	98	31.9×10^{-9}	37.4	14.6	14.4	16.3	17.4	[2]
武汉	2014 年	105	92.9μg/m^3	37.1	11.2	22.0	16.2	13.6	[11]
重庆	2015 年 8~9 月	96	41.3×10^{-9}	35.2	9.60	14.9	12.2	25.2	[12]
泰州	2018 年 5~6 月	98	26.1×10^{-9}	34.9	13.3	24.2	9.53	11.3	[13]
郑州	2018 年 8 月	102	40.5×10^{-9}	24.7	18.7	34.1	10.7	10.2	[14]
绍兴	2019 年 8 月	98	77.4×10^{-9}	31.4	22.2	19.0	20.5	6.90	[15]
烟台	2020 年	117	27.7×10^{-9}	35.4	15.5	33.1	6.70	8.20	[16]

2.2 VOCs 主要物种

如由表 4 所示,2021 年南昌 2 月、3 月和 4 月 VOCs 各物种体积浓度排名前 10 位分别烷烃(8 种)和卤代烃(2 种)(2 月),烷烃(7 种)、卤代烃(1 种)、芳香烃(1 种)和 OVOCs(1 种)(3 月)以及烷烃(6 种)、卤代烃(1 种)、芳香烃(1 种)和 OVOCs(2 种)(4 月),整个观测期烷烃(6 种)、卤代烃(1 种)、芳香烃(1 种)和 OVOCs(2 种).其中,烷烃均为主要物种,2 月、3 月、4 月及整个观测期间分别占 TVOCs 比比例分别为(44.9±19.7)%、(48.0±15.2)%、(48.1±18.7)%和(48.1±17.8)%,占比基本一致.杭州 2018 年 4 月~2019 年 3 月大气中 117 种 VOCs 进行研究发现,体积分数排名前 10 位的 VOCs 物种中,烷烃为主要物种占比 23.0%[4],与之相比,南昌前 10 位 VOCs 物种中烷烃占比较高.

表 4 南昌市 2021 年春季前 20 位 VOCs 物种

Table 4 The most abundant 20VOCs Species in spring Nanchang, 2021

2 月		3 月		4 月		2~4 月		
VOCs	占比(%)	VOCs	占比(%)	VOCs	占比(%)	VOCs	平均值($\times10^{-9}$)	占比(%)
2-甲基戊烷	11.1±3.7	异戊烷	19.9±14.6	异戊烷	20.9±16.6	异戊烷	25.6±22.2	17.5±15.2
异戊烷	10.7±12.7	2-甲基戊烷	7.8±1.3	2-甲基戊烷	9.1±1.1	2-甲基戊烷	13.5±3.9	9.3±2.7
2,3-二甲基丁烷	6.5±3.6	二氯甲烷	4.9±1.7	2-甲基庚烷	5.0±0.58	2-甲基庚烷	6.9±1.4	4.7±1.0
二氯甲烷	5.2±2.6	2-甲基庚烷	4.4±0.77	2,3-二甲基丁烷	4.9±0.62	2,3-二甲基丁烷	7.4±3.4	5.1±2.3
2-甲基庚烷	4.7±1.4	2,3-二甲基丁烷	4.1±0.85	二氯甲烷	4.4±1.6	二氯甲烷	7.1±3.0	4.8±2.1
乙烷	3.9±1.0	乙烷	3.8±0.45	正十二烷	3.6±0.53	正十二烷	4.7±1.4	3.2±0.94
1,1,2-三氯乙烷	3.6±4.2	萘	3.3±0.35	乙醛	3.5±1.4	乙醛	3.4±1.7	2.3±1.1
正十二烷	2.8±1.2	正十二烷	3.1±0.94	乙烷	3.5±0.40	乙烷	5.5±1.0	3.7±0.70
正戊烷	2.7±2.6	正十一烷	2.9±1.0	丙酮	3.5±1.1	丙酮	4.2±1.6	2.9±1.1
丙烷	2.5±0.84	丙酮	2.6±1.2	萘	3.0±0.47	萘	4.2±1.0	2.8±0.69
丙酮	2.4±0.77	丙烷	2.5±0.54	丙烷	2.4±0.65	丙烷	3.7±1.0	2.5±0.68
氯甲烷	2.3±1.1	乙醛	1.9±0.50	正十一烷	2.1±0.42	正十一烷	3.6±1.4	2.4±0.93
萘	2.1±0.63	正戊烷	1.9±0.83	正戊烷	1.7±0.79	正戊烷	3.0±2.4	2.1±1.6
正十一烷	2.1±0.92	甲苯	1.5±0.45	氯甲烷	1.5±0.56	氯甲烷	2.6±1.2	1.8±0.85
苯甲醛	2.0±1.9	氯甲烷	1.5±0.44	甲苯	1.4±0.46	甲苯	2.0±0.8	1.4±0.54
间甲基苯甲醛	1.7±1.1	乙炔	1.5±0.26	丁烯醛	1.3±1.0	1,1,2-三氯乙烷	1.7±4.2	1.2±2.9

续表 4

2 月		3 月		4 月		2~4 月		
VOCs	占比(%)	VOCs	占比(%)	VOCs	占比(%)	VOCs	平均值(×10^{-9})	占比(%)
乙醛	1.6±0.48	乙烯	1.3±0.32	苯甲醛	1.1±0.30	苯甲醛	1.7±1.8	1.2±1.2
乙炔	1.5±0.53	己醛	1.2±3.5	异丙醇	1.1±0.31	乙炔	1.9±0.8	1.3±0.54
乙烯	1.4±0.42	正丁烷	1.0±0.24	乙烯	1.0±0.34	乙烯	1.8±0.6	1.2±0.40
正丁烷	1.1±0.79	异丙醇	1.0±0.50	正丁烷	0.9±0.25	正丁烷	1.5±0.7	1.0±0.49
累计	73.0±26.8	累计	72.7±18.7	累计	77.1±24.1	累计	106±32.3	72.4±22.1

2021 年南昌 2 月、3 月和 4 月 VOCs 各物种体积浓度排名前 20 位均包含烷烃(10 种)、卤代烃(2 种)、芳香烃(1 种)、烯烃(1 种)和 OVOCs(2 种),其中,烷烃是最主要的 VOCs 物种,在 2 月、3 月、4 月及整个观测期间同种 VOCs 物种占 TVOCs 比例除了异戊烷、2−甲基戊烷区别较大,其余差别较小.各月份前 20 位 VOCs 物种也存在差异,2 月还包括 1,1,2−三氯乙烷、苯甲醛、间甲基苯甲醛和乙炔.3 月还包括甲苯、乙炔、己醛和异丙醇.4 月还包括甲苯、丁烯醛、苯甲醛和异丙醇.2 月、3 月、4 月以及整个观测期间前 20 位 VOCs 物种占 TVOCs 比例分别为(73.0±26.8)%、(72.7±18.7)%、(77.1±24.1)%和(72.4±22.1)%.占比均在 70%以上,说明观测期间南昌主要优势物种为烷烃,与前文研究结果一致.

2.3　VOCs 及各物种月均日变化特征

由图 1 可知,排放源和光化学反应等影响因素对 VOCs 和各物种日变化具有一定规律性.6:00~10:00 时,TVOCs 体积浓度及各物种体积浓度均有所上升,至 10:00 左右达到峰值,可能受交通早高峰的影响.11:00~17:00 时,TVOCs 整体含量除 13:00~15:00 略有升高以外,均处于较低水平,且整体为下降趋势,在 17:00 时左右 VOCs 体积分数及各物种体积分数达到一天的最低值.可能与温度升高、辐射增强,光化学反应更容易发生,使部分 VOCs 发生反应,导致部分 VOCs 被消耗有关,与此同时温度的升高导致边界层的升高,更利于 VOCs 的扩散[2,11].17:00~19:00 快速上升与曾沛等[11]研究结果一致,可能受交通晚高峰的影响.在夜晚 VOCs 及各物种仍保持较高浓度水平,张博韬等[17]研究结果一致,可能受夜间排放、边界层较低不利于污染物的扩散以及温度较低光化学反应进程缓慢 VOCs 消耗减少等因素等影响.

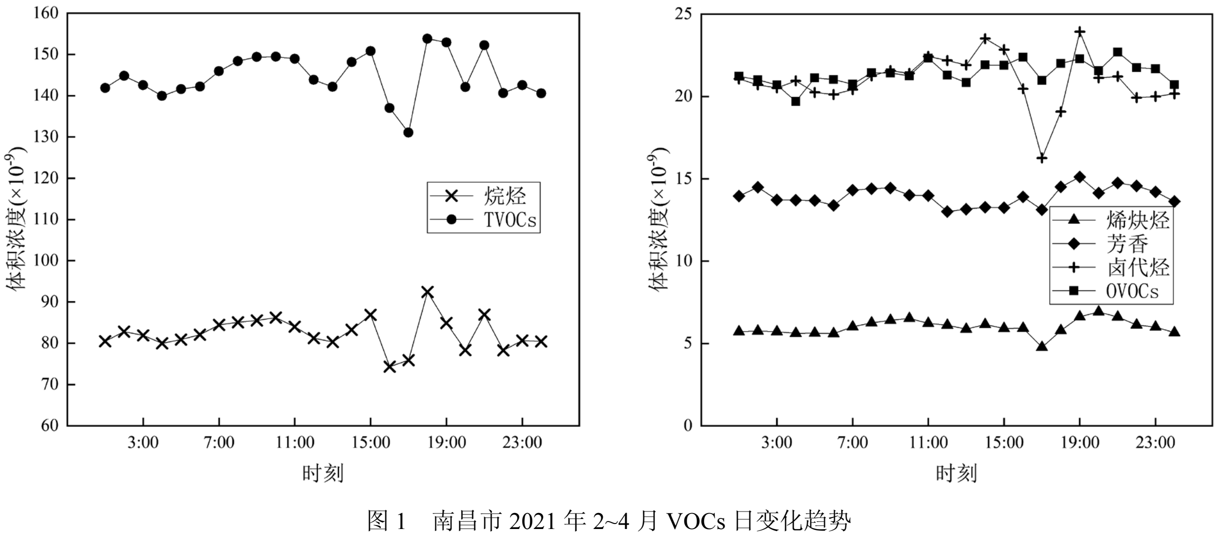

图 1　南昌市 2021 年 2~4 月 VOCs 日变化趋势

Fig.1　Diurnal variations of VOCs species in Nanchang from February to April 2021

2.4　VOCs 各物种 OFP 分析

采用最大增量反应活性(MIR)与 VOCs 各物种的质量浓度乘积来计算 VOCs 各物种的 OFP[18],公式如下:

$$\mathrm{OFP}_i = \mathrm{VOC}_i \times \mathrm{MIR}_i$$

式中:OFP_i 为 VOCs 物种 i 的臭氧生成潜势(μg/m³);

VOC_i 为 VOCs 物种 i 的质量浓度(μg/m³);MIR_i 为 VOCs 物种 i 的最大增量反应活性.

由图 2 可知,南昌 2021 年 2~4 月 VOCs 的 OFP 为 918μg/m³,其中 VOCs 各物种对臭氧生成贡献由高到低分别为烷烃(330μg/m³,36.0%)、芳香烃(270μg/m³,29.5%)、OVOCs(211μg/m³,23.0%)烯炔烃(73.2μg/m³,7.97%)和卤代烃(33.1μg/m³,3.61%).高亢等[19]对芜湖 2018 年 9 月~2019 年 8 月大气中 62 种 VOCs 进行研究发现,OFP 平均值为 255μg/m³,VOCs 各物种对 OFP 贡献由大到小分别为芳香烃(48.8%)、烷烃(21.0%)、烯烃(18.3%)、OVOCs(11.5%)和卤代烃(0.35%),南昌与之相比,OFP 值明显较高,且卤代烃对 OFP 贡献占比均为最低.从化学反应活性角度看,VOCs 各物种烷烃 OFP 值虽然略高于芳香烃与 OVOCs,但烷烃的浓度远大于芳香烃与 OVOCs,因此芳香烃与 OVOCs 光化学反应活性较高,同理烯炔烃的浓度值与 OFP 值相差较大,说明烯炔烃光化学反应活性较高,而卤代烃浓度较高但其 OFP 值贡献最低,光化学反应活性较低.

如图 3 所示,VOCs 物种对 OFP 贡献排名前 20 物种中包含烷烃(4 种)、烯炔烃(2 种)、芳香烃(8 种)和 OVOCs(6 种),由高到低分别为异戊烷、2-甲基戊烷、间对二甲苯、乙醛、2-甲基庚烷、2,3-二甲基丁烷、丁烯醛、甲基丙烯酸甲酯、萘、1,2,4-三甲苯、己醛、邻二甲苯、甲苯、对二乙苯、顺-2-丁烯、1,2,3-三甲苯、正丁醛、乙烯、丙烯醛、乙苯.前 20 位 VOCs 物种的 OFP 占总 OFP 的 69.8%,其中的烯炔烃、芳香烃与 OVOCs 化学反应活性较高,浓度细微变化对 OFP 值影响较大,烷烃化学反应活性较低但含量较高,因此南昌大气臭氧生成主要受烷烃、芳香烃和 OVOCs 影响.南昌臭氧污染防治可以通过控制烷烃、芳香烃与 OVOCs 的排放来有效地缓解臭氧污染.徐晨曦等[2]对成都 2017 年 8 月大气中 98 种 VOCs 进行研究发现,对 OFP 贡献前 20 位 VOCs 物种中主要以烯炔烃(8 种)为主,还包含烷烃(6 种)、芳香烃(4 种)和 OVOCs(2 种),前 20 位 VOCs 物种产生的 OFP 占总 OFP 比例为 88.0%.

图 3 中,乙烯、甲苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯和 1,2,4-三甲基甲苯等为 VOCs 重点活性物质[2],这些物质可能主要受有机溶剂的使用影响,可通过控制有机溶剂的使用来减少 VOCs 重点活性物质的排放,从而减少臭氧的生成.

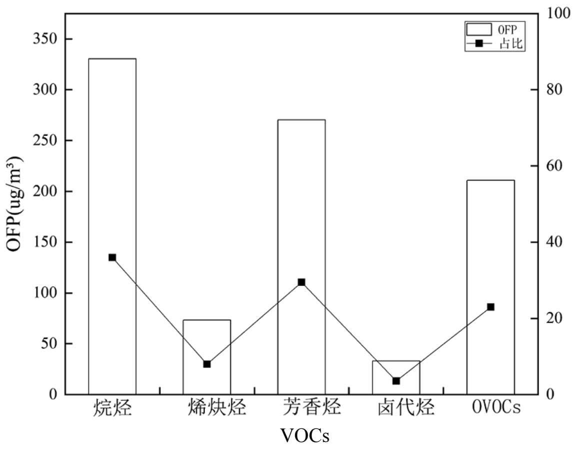

图 2 南昌市 2021 年 2~4 月 OFP 和占比

Fig.2 The OFP concentrations and its percentages in Nanchang from February to April 2021

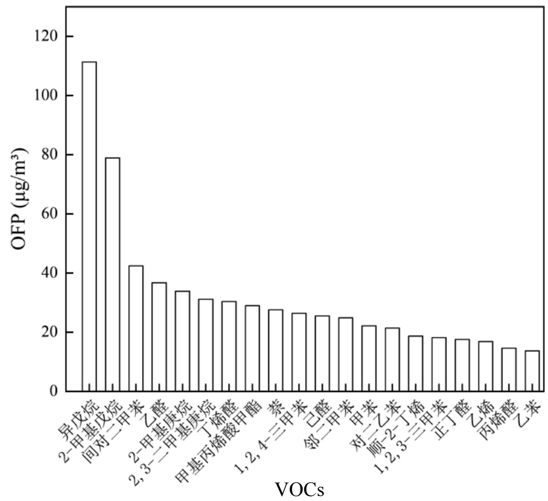

图 3 南昌市 2021 年 2~4 月 OFP 排名前 20 的 VOCs 物种

Fig.3 Top 20 VOCs species for OFP from February to April, 2021 in Nanchang

2.5 特征物质比值

VOCs 特征污染物之间的比值可判断 VOCs 物种的来源[3].大气中芳香烃主要来源有机动车排放和有机溶剂的使用,苯主要来源于机动车排放,而甲苯除受机动车排放影响外,还与有机溶剂的使用和工业排放有关,因此可用甲苯与苯体积浓度的比值(T/B)来代表受机动车排放影响程度[20].研究表明,当 T/B 接近 2 时,说明大气 VOCs 主要受机动车尾气排放的影响[21-22].当 $T/B<1$ 时,主要受燃烧源排放的影响[17,23].当 $T/B>2$ 时,主要受有机溶剂的使用的影响[24].由图 4 可知,南昌 2021 年 2~4 月 T/B 为 1.02~4.04,除 3 月 19 日为 4.04 外,其余为 1~3,2~4

月平均值为 1.98,说明其大气 VOCs 主要受机动车的影响.

由于乙烷化学反应活性低,在大气中保持相对稳定,而乙炔化学反应活性较高,在大气光化学反应中不断被消耗,因此乙烷与乙炔的比值(E/A)常用于表示大气气团光化学年龄,机动车 E/A 原始排放比为 0.47±0.26[3].由图 4 可知,南昌 2021 年 2、3 和 4 月 E/A 为(2.21~3.15,平均 2.57);(2.04~3.31,平均 2.62)和(2.41~14.4,平均值 5.62).2 月和 3 月基本一致,4 月稍高,可能与 4 月温度和太阳辐射较高,光化学反应速率加快,加快气团老化有关.2021 年南昌 2~4 月 E/A 值远大于机动车 E/A 原始排放比,说明存在气团老化现象.

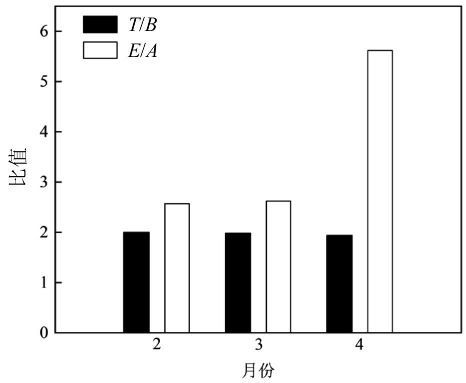

图 4　南昌市 2021 年 2~4 月典型 VOCs 比值

Fig.4　Ratios of typical VOCs from February to April of 2021 in Nanchang

2.6　VOCs 源解析

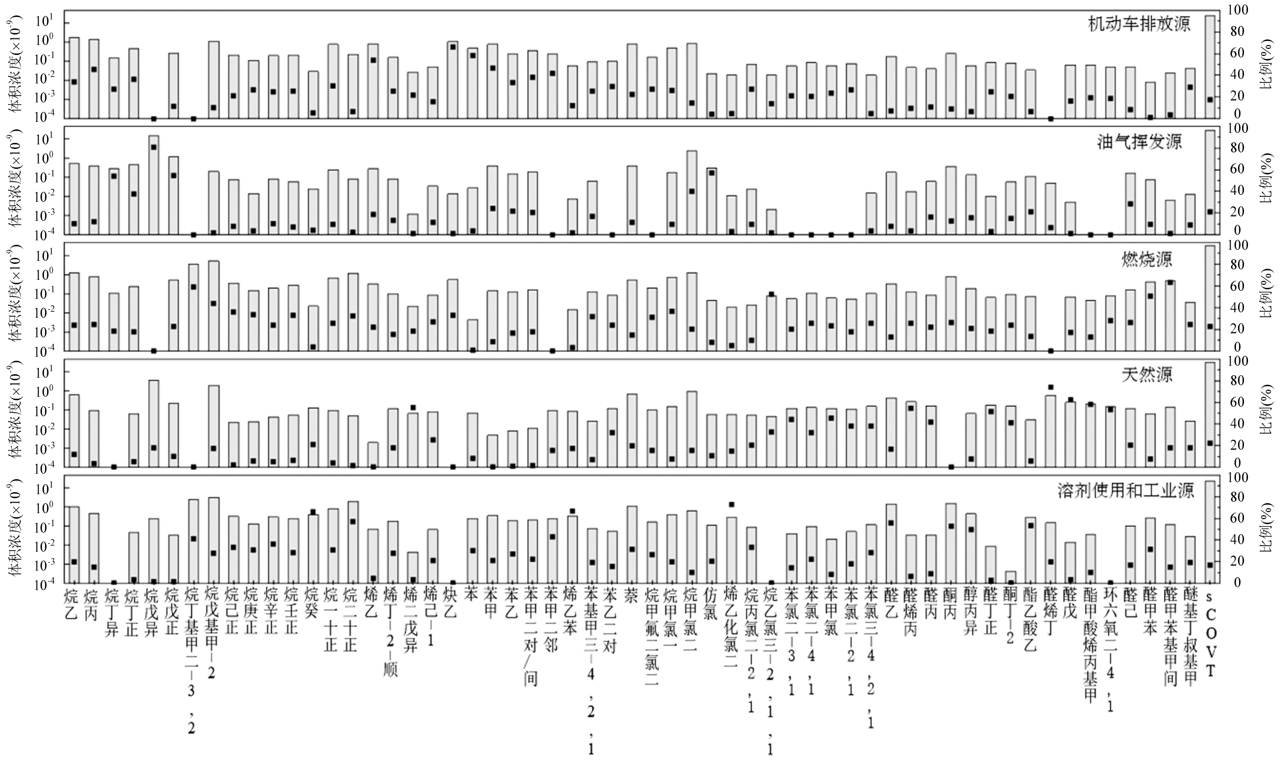

图 5　PMF 对南昌市春季 VOCs 的源解析图谱

Fig.5　Sources apportionment profile of the VOCs by PMF in spring Nanchang

柱状图为体积浓度;■为比例

大气中 VOCs 的时空分布与污染源的气象条件、排放特征和化学反应特征有关.利用 PMF 针对 2021 年南昌 2~4 月的 VOCs 进行源解析.从 114 个 VOCs 物种中,选取 57 个浓度较高、示踪性强的物种进行源解析,Q(Ture)/Q(Robust)为 1.1 小于 1.5,选取 5 个因子,结果最稳定,解析结果如图 5 所示:因子 1 主要包含 C2~C5 烷烃、乙烯、乙炔、苯、甲苯、邻二甲苯、间/对二甲苯等物质,C2~C5 低碳烷烃[25]分别为汽油车排放的主要成分,苯等芳香烃也是机动车排放主要物质,乙烯和乙炔为燃烧源重要指示物质[25-26],因此因子 1 视为机动车排放源;因子 2 主要包含正丁烷、异丁烷、正戊烷和异戊烷,正丁烷和异丁烷为液化石油气(LPG)主要物质[26],正戊烷和异戊烷为汽油挥发主要示踪物质[27],且乙炔含量较低,

说明物质不是燃烧产生,因此因子 2 视为油气挥发源;因子 3 主要包含一氯甲烷、乙炔、乙烯等烯烃以及少量苯系物,一氯甲烷为生物质燃烧主要示踪物质[2],因此视为燃烧源.因子 4 主要包含异戊二烯,异戊二烯被视为天然源的指示物质[19,28],因此因子 4 视为天然源;因子 5 主要包含高碳烷烃、苯系物和部分含氧化合物,正己烷、苯乙烯、乙酸乙酯和 2,3-二甲基丁烷主要作为溶剂使用,丙酮、氟利昂-12、异丙醇主要用于工业过程中,且低碳烷烃与低碳烯烃较少[14,19,27],因此因子 5 视为溶剂使用和工业源.机动车排放源、油气挥发源、燃烧源、天然源以及溶剂使用和工业源分别贡献为 17.7%、21.1%、22.5%、22.1%和 16.6%.2021 年 2~4 月南昌大气 VOCs 主要来源为油气挥发源、燃烧源,为缓解南昌 VOCs 污染,可通过针对以上主要排放源加强管理和监督.

3 结论

3.1 2021 年 2~4 月南昌城市 TVOCs 平均体积浓度为$(146\pm40.1)\times10^{-9}$,物种体积浓度占比分别是烷烃(56.6±19.1)%、OVOCs(14.9±6.13)%、卤代烃(14.8±5.12)%、芳香烃(9.61±2.58)%和烯炔烃(4.12±1.01)%.2 月、3 月和 4 月前 20 位 VOCs 物种基本相同,其占比均在 70%以上,与中国其他城市相比南昌 VOCs 污染较为严重.

3.2 2021 年 2~4 月南昌城市 VOCs 具有明显的日变化趋势,VOCs 及各物种明显受早晚车流量高峰的影响导致 VOCs 上升;高温和强太阳辐射加快了光化学反应,使 VOCs 的消耗增多,在 17:00 时左右 VOCs 体积浓度及各物种体积浓度达到一天的最低值;在夜晚 VOCs 及各物种仍保持较高浓度水平,可能与夜间排放、边界层较低等因素有关.

3.3 南昌 2021 年 2~4 月 VOCs 的 OFP 为 918μg/m³,其中 VOCs 各物种对臭氧生成贡献分别为烷烃(36.0%)、芳香烃(29.5%)、含氧挥发有机物(23.0%)烯炔烃(7.97%)和卤代烃(3.61%),其中芳香烃与 OVOCs 化学反应活性较高,浓度细微变化对 OFP 值影响较大,烷烃化学反应活性较低,但浓度较高,因此南昌臭氧污染防治可以通过控制烷烃、芳香烃与 OVOCs 的排放来有效地缓解臭氧污染.

3.4 通过特征物质比和 PMF 源解析得出,南昌城区受机动车排放源、油气挥发源、燃烧源、天然源以及溶剂使用和工业源五种排放源的影响,分别贡献为 17.7%、21.1%、22.5%、22.1%和 16.6%.油气挥发源、燃烧源为主要污染源.

参考文献:

[1] 罗达通,高 健,王淑兰,等.上海秋季大气挥发性有机物特征及污染物来源分析 [J]. 中国环境科学,2015,35(4):987-994.
Luo D T, Gao J, Wang S L, et al. Characteristics of Atmospheric Volatile Organic Compounds and Sources of Pollutants in Autumn in Shanghai [J]. China Environmental Science, 2015,35(4):987-994.

[2] 徐晨曦,陈军辉,韩 丽,等.成都市 2017 年夏季大气 VOCs 污染特征、臭氧生成潜势及来源分析 [J]. 环境科学研究, 2019,32(4):619-626.
Xu C X, Chen J H, Han L, et al.Characteristics of atmospheric VOCs pollution, ozone generation potential and source analysis in Chengdu in summer of 2017 [J]. Research of Environmental Sciences, 2019, 32(4):619-626.

[3] 陈长虹,苏雷燕,王红丽,等.上海市城区 VOCs 的年变化特征及其关键活性组分 [J]. 环境科学学报, 2012,32(2):367-376.
Chen C H, Su L Y, Wang H L, et al. Annual variation characteristics and key active components of VOCs in Shanghai urban area [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012,32(2):367-376.

[4] 沈建东,叶旭红,朱英俊,等.杭州市大气 VOCs 浓度特征及其化学活性研究 [J]. 中国环境监测, 2020,36(5):80-87.
Shen J D, Ye X H, Zhu Y J, et al. Hangzhou atmospheric concentrations of VOCs characteristic and chemical activity research [J]. Environmental Monitoring in China, 2020,36(5):80-87.

[5] 罗 玮,王伯光,刘舒乐,等.广州大气挥发性有机物的臭氧生成潜势及来源研究 [J]. 环境科学与技术, 2011,34(5):80-86.
Luo W, Wang B G, Liu S L, et al. Ozone potential and Source of volatile organic compounds in Guangzhou atmosphere [J]. Environmental Science & Technology, 2011,34(5):80-86.

[6] Song Y U, Shao M, Liu Y, et al. Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing [J]. Environmental Science & Technology, 2007,41(12):4348-53.

[7] 曹梦瑶,林煜棋,章炎麟.南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2020,41(6):2565-2576.
Cao M Y, Lin Y Q, Zhang Y L. Pollution characteristics and source analysis of volatile organic compounds in nanjing Industrial Area in autumn [J]. Environmental Science, 2020,41(6):2565-2576.

[8] 冯小琼,彭 康,凌镇浩,等.香港地区 2005~2010 年 VOCs 污染来源解析及特征研究 [J]. 环境科学学报, 2013,33(1):173-180.
Feng X Q, Peng K, Ling Z H, et al. Analysis of VOCs pollution in Hong Kong from 2005 to 2010 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013,33(1):173-180.

[9] 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 C J, Geng F H, Yu Q, et al. Shanghai central city summer source analysis of volatile organic compounds (VOCs) [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010,30(5):926-934.

[10] 徐义邦,邓 磊,张美芳,等.南昌市环境空气 $PM_{2.5}$ 化学组分的时空

分布特征 [J]. 中国环境管理干部学院学报, 2019,29(2):70-73.

Xu Y B, Deng L, Zhang M F, et al. Spatial and temporal distribution of $PM_{2.5}$ chemical components in ambient air in Nanchang [J]. Journal of Environmental Management College of China, 2019,29(2):70-73.

[11] 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 P, Guo H, Liang S W, et al. Characteristics of VOCs pollution in Wuhan and its influence on ozone generation [J]. Environmental Science & Technology, 2018,41(7):117-124.

[12] 刘芮伶,李 礼,余家燕,等.重庆市夏秋季 VOCs 对臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的估算 [J]. 环境科学研究, 2017,30(8):1193-1200.

Liu R L, Li L, Yu J Y, et al. Estimation of VOCs potential of ozone and secondary organic aerosols in Chongqing in summer and autumn [J]. Research of Environmental Sciences, 2017,30(8):1193-1200.

[13] 樊 凡,宋 锴,俞 颖,等.泰州市大气挥发性有机物化学组分特征、活性及来源解析 [J]. 南京信息工程大学学报(自然科学版), 2020,12(6):695-704.

Fan F, Song K, Yu Y, et al. Chemical composition characteristics, activity and source analysis of atmospheric volatile organic compounds in Taizhou [J]. Journal of Nanjing University of Information Science & Technology, 2020,12(6):695-704.

[14] 于世杰,张翼翔,郭 旺,等.郑州市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 [C]//中国环境科学学会科学技术年会论文集(第四卷), 2020:532-538.

Yu S J, Zhang Y X, Guo W, et al. Pollution characteristics and source analysis of atmospheric volatile organic compounds in Zhengzhou in summer [C]//Proceedings of the annual conference of science and technology of Chinese society of Environmental Sciences (Volume IV), 2020:532-538.

[15] 李晶晶,孙松华,蒋晓军,等.绍兴城区夏季大气挥发性有机物特征、来源及大气反应活性 [J]. 环境污染与防治, 2020,42(9):1145-1148, 1170.

Li J J, Sun S H, Jiang X J, et al. Characteristics, sources and atmospheric reactivity of volatile organic compounds in Shaoxing city in summer [J]. Environmental Pollution & Control, 2020,42(9):1145-1148,1170.

[16] 王敏玲,王晓军,李 斌,等.烟台市大气 VOCs 污染特征及臭氧生成潜势分析 [J]. 环境科学与技术, 2021,44(S1):210-216.

Wang M L, Wang X J, Li B, et al. Analysis of VOCs pollution characteristics and ozone generation potential in Yantai [J]. Environmental Science & Technology, 2021,44(S1):210-216.

[17] 张博韬,安欣欣,王 琴,等.2015 年北京大气 VOCs 时空分布及反应活性特征 [J]. 环境科学, 2018,39(10):4400-4407.

Zhang B T, An X X, Wang Q, et al. Spatial-temporal distribution and reactive characteristics of atmospheric VOCs in Beijing in 2015 [J]. Environmental Science, 2018,39(10):4400-4407.

[18] Guo H, Cheng H R, Ling Z H, et al. Which emission sources are responsible for the volatile organic compounds in the atmosphere of Pearl River Delta? [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,188(1): 116-124.

[19] 高 亢,章 慧,刘梦迪,等.芜湖市大气挥发性有机物污染特征、大气反应活性及源解析 [J]. 环境科学, 2020,41(11):4885-4894.

Gao K, Zhang H, Liu M D, et al. Pollution characteristics, atmospheric reactivity and source analysis of volatile organic compounds in Wuhu [J]. Environmental Science, 2020,41(11):4885-4894.

[20] C.Y Chan, Chan L Y, Wang X M, et al. Volatile organic compounds in roadside microenvironments of metropolitan Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2002,36(12):2039-2047.

[21] Barletta B, Meinardi S, Simpson I J, et al. Ambient mixing ratios of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in two major urban centers of the Pearl River Delta (PRD) region: Guangzhou and Dongguan [J]. Atmospheric Environment, 2008,42(18):4393-4408.

[22] Niu Z, Han Z, Xu Y, et al. Pollution characteristics of volatile organic compounds in the atmosphere of Haicang District in Xiamen City, Southeast China. [J]. Journal of Environmental Monitoring: JEM, 2012,14(4):1145-52.

[23] Ying L, Min S, Fu L, et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I [J]. Atmospheric Environment, 2008,42(25):6247-6260.

[24] Tang J H, Chu K W, Chan L Y, et al. Non–methane hydrocarbon emission profiles from printing and electronic industrial processes and its implications on the ambient atmosphere in the Pearl River Delta, South China [J]. Atmospheric Pollution Research, 2014,5(1):151-160.

[25] 杨 帆,闫雨龙,戈云飞,等.晋城市冬季环境空气中挥发性有机物的污染特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2018,39(9):4042-4050.

Yang F, Yan Y L, Ge Y F, et al. Pollution characteristics and source analysis of volatile organic compounds in ambient air of Jincheng City in winter [J]. Environmental Science, 2018,39(9):4042-4050.

[26] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, et al. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(32):5979-5990.

[27] 赵秋月,李春燕,陈 凤,等.南通市夏季 VOCs 污染特征与来源研究 [J]. 中国环境监测, 2020,36(2):148-156.

Zhao Q Y, Li C Y, Chen F, et al. Study on Characteristics and Sources of VOCs Pollution in Nantong City in Summer [J]. Environmental Monitoring in China, 2020,36(2):148-156.

[28] 邓思欣,刘永林,司徒淑娉,等.珠三角产业重镇大气 VOCs 污染特征及来源解析 [J]. 中国环境科学, 2021,41(7):2993-3003.

Deng S X, Liu Y L, Situ S P, et al. Characteristics and source analysis of VOCs pollution in the air of the Pearl River Delta [J]. China Environmental Science, 2021,41(7):2993-3003.

作者简介： 张浩然(1995-),男,安徽亳州人,东华理工大学硕士研究生,主要研究方向为气溶胶 VOCs 和颗粒无机碳.发表论文 2 篇.