

南京工业区秋季大气挥发性 有机物污染特征及来源解析

曹梦瑶^{1,2} 林煜棋^{1,2*} 章炎麟^{1,2*1}

(1. 南京信息工程大学应用气象学院, 耶鲁大学

南京信息工程大学大气环境中心, 南京 210044;

2. 南京信息工程大学气象灾害预报预警与评估协同创新中心,

气象灾害教育部重点实验室, 南京 210044)

【摘要】: 2018 年秋季在南京利用大气挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)吸附浓缩在线监测系统(AC-GCMS1000)对大气 VOCs 进行连续观测, 以了解其化学特征、臭氧生成潜势和污染来源。结果表明, 南京秋季大气 VOCs 浓度为 $(64.3 \pm 45.6) \times 10^{-9}$, 以烷烃(33.1%)、含氧挥发性有机物(OVOCs)(22.3%)及卤代烃(21.8%)为主。VOCs 的昼夜变化呈“双峰型”变化特征, 高浓度主要出现在清晨的 06:00~07:00 及夜间的 18:00~20:00, 主要受机动车排放及气象要素的共同影响。秋季南京 VOCs 的臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)为 $267.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, 主要贡献物种是芳香烃类化合物(55.2%)和烯烃类化合物(20.8%)。PMF 受体模型源解析确定 5 个 VOCs 来源, 分别是交通排放(34%)、工业排放(20%)、LPG 排放(17%)、涂料及有机溶剂挥发(16%)以及生物质燃烧和燃煤排放(14%), 因此控制南京工业区秋季大气污染应主要着力于交通及工业排放的治理。

【关键词】: 南京 挥发性有机物(VOCs) 污染特征 臭氧生成潜势(OFP) 来源解析

由于城市工业化的快速发展及交通网络的大幅扩张, 城市地区的空气污染日渐严重, 大气中的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)浓度大幅上升^[1]。VOCs 作为大气污染物的重要组成, 是大气光化学反应的重要参与者, 对流层臭氧的形成与人类健康的危害有重要作用^[2,3]。随着城市的迅速发展, 各地的大气氧化性均有不同程度的增强, 使得臭氧成为继 PM_{2.5} 之后的另一区域性重要污染物, 而臭氧的形成主要是人类活动排放的 NO_x 和 VOCs 在大气中进行光化学反应生成。因此分析研究 VOCs 的浓度、组成特征及其污染来源对于制定高效的大气污染治理策略有重要的指导意义。

大气中的 VOCs 来源主要分为人为源和天然源, 城市地区的 VOCs 主要是人类活动产生, 农村地区主要来自生物排放^[4]。从全球尺度看, VOCs 的天然排放量远大于人为排放量, 有研究表明, 天然源的 VOCs 排放量约占总排放量的 91.9%, 人为源仅占 8.1%^[5]。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41977305); 国家自然科学基金重大研究计划(培育项目)(91644103); 江苏省杰出青年基金项目(BK20180040)

作者简介: 曹梦瑶(1996~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境, E-mail: 20181208002@nuist.edu.cn

***通信作者,** E-mail: yclin1226@outlook.com; dryanlinzhang@outlook.com

但由于城市扩张及经济发展的需要，在人类活动密集的区域，VOCs 的人为排放量远超天然排放量^[6]。

目前国内关于 VOCs 污染特征的研究主要集中在东部地区如长江三角洲^[7,8,9]、珠江三角洲^[10,11,12,13]及华北平原^[14,15,16,17]等经济发达和人口密集的城市群。南京地处中国东部、长江下游，作为江苏省的省会城市，是长三角辐射带动中西部地区发展的国家重要门户城市，也是长江经济带与东部沿海经济带战略交汇的重要节点。随着人口的增加和经济的飞速发展，南京的空气污染已经成为影响公众环境的主要问题之一。有研究表明工业活动的增强及汽车普及率的提升是南京大气污染严重的主要原因^[18]。要想制定有效的 VOCs 控制策略，首先必须确定大气中 VOCs 的含量、组成特征及污染源。本研究对南京秋季大气 VOCs 进行连续在线观测，利用最大增量反应活性因子(MIR)评估臭氧生成潜势，并利用正交矩阵因子受体模型(PMF)进行 VOCs 源解析，以期在南京秋季大气污染的防治工作提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 采样点及采样时间

本研究采样时间为 2018 年 9 月 16 日至 10 月 7 日，共计 22d。采样地点位于南京市浦口区南京信息工程大学文德楼楼顶(32° 20' E, 118° 72' N, 海拔高度：62m)。采样点以北和以东 3~6km 有石油化工厂、炼钢厂和化工厂等工业区，以东和以西毗邻公路和高速等交通要道，以南有森林覆盖区，西北方有农田，采样点周围分布居民区(图 1)。工业排放、交通排放、居民生活排放及生物排放等造成了该区域 VOCs 污染的多样性。

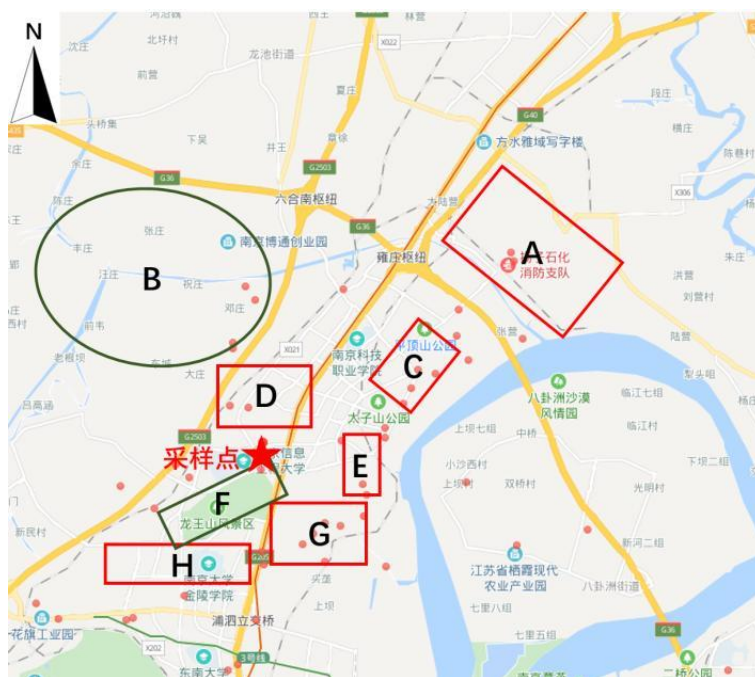


图 1 采样点的地理位置

A: 扬子石化; B: 农田; C: 南化; D: 盘城工业区; E: 南钢; F: 森林覆盖区; G: 丁解工业园; H: 高新开发区; 红点: 工厂

1.2 样品采集和分析方法

本采样点采用大气 VOCs 吸附浓缩在线监测系统(AC-GCMS1000, 禾信), 通过捕集、聚焦、解吸和反吹这 4 个过程完成样品的捕集进样。环境空气或标准气体等样品被捕集后自动选取分入两个通道(即 FID 通道和 MS 通道), 进入第一级超低温捕集管(-160℃), 将 N₂ 和 O₂ 等空气背景组分排出捕集管, 实现 VOCs 的第一级捕集和富集。当捕集量达到设定值后, 系统自动将 FID 和 MS 通道第一级捕集管快速升温(FID 升温至-40℃, MS 升温至 40℃), 使 VOCs 气化进入每个通道的第二级聚焦管, 实现 VOCs 二级超低温聚焦(-160℃)和进一步浓缩富集及脱水干燥。二级聚焦过程完成后, 两个通道的二级聚焦管与分析系统直接连接, 聚焦管快速升温(以 50℃·s⁻¹ 的速度升温至 170℃)将样品快速加热气化, GC 载气流过聚焦管将样品代入相应的色谱柱(GC-FID 和 GC-MS)完成在线定性与定量分析。解吸进样后, FID 和 MS 通道的第一级捕集管和第二级聚焦管重新连通, 并加热至 180℃, 同时利用氮气对整个捕集气路进行反吹, 将残留管路中的水汽和杂质等吹出系统。低碳组分(C₂~C₄)通过 FID 进行定量分析, 其余高碳组分的 VOCs, 包括碳数较高的烷烃、烯烃、炔烃、卤代烃、芳香烃及含氧挥发性有机物(OVOCs)则通过 MS 进行在线定性与定量分析^[19]。

1.3 臭氧生成潜势的计算方法

臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFPs)是评价 VOCs 对臭氧生成影响的一个重要参数, 本研究采用最大增量反应活性(MIR)因子来估算大气中 VOCs 的 OFP。其计算方法为将 VOCs 的浓度乘以相应的最大增量反应活性因子, 计算公式如下:

$$OFP_i = MIR_i \times [VOC]_i \quad (1)$$

式中, OFP_i 为第 i 种 VOCs 的臭氧生成潜势, μg·m⁻³; MIR_i 为第 i 种 VOCs 的最大增量反应活性, 以 O₃/VOCs 计, g·g⁻¹, 计算时 MIR 采用 Carter^[20] 研究中的系数; [VOC]_i 为大气中第 i 种 VOCs 的浓度, μg·m⁻³。

1.4 PMF 受体模型

PMF 受体模型是一种基于对大量观测数据进行分析的多元素分析工具, 广泛应用于对大气污染物主要来源的解析^[21]。本研究使用的是由美国环境保护局开发的 PMF5.0 对秋季 VOCs 进行来源解析。PMF 需要两个输入文件: ①物种浓度矩阵; ②浓度不确定性矩阵。在污染源解析前, 需将原数据中低于检出限的物质浓度用 1/2 倍检出限替换, 低于检出限浓度的物质不确定度(Unc)用 5/6 倍检出限替换, 若浓度大于检出限, 则不确定度的计算公式如下:

$$Unc = \sqrt{(c \times \text{Error Fraction})^2 + (0.5 \times MDL_i)^2} \quad (2)$$

式中, c 为物种浓度; Error Fraction 为推估标准偏差的百分比; MDL_i 为第 i 个组分的方法检出限。

将包含浓度与不确定度数据的文件输入 PMF5.0 模型中, 用信噪比(S/N)判断物种是否适合放入模型分析^[22], 信噪比的定义如下:

$$\frac{S}{N} = \left(\frac{1}{2}\right) \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_{ij}^2}{\sum_{i=1}^n s_{ij}^2}} \quad (3)$$

式中, x_{ij} 为第 i 个样品中第 j 个物种的浓度, ×10⁻⁹; s_{ij} 为第 i 个样品中第 j 个物种的标准偏差。若 S/N 小于 0.5, 代表该物种

对解析结果有不良影响，应剔除；若 S/N 在 0.5~1.0 之间，将该物种设为“week”，此时模型预设将该物种的标准偏差(即不确定度)乘以 3 倍；若 S/N 大于 1.0，物种设为“strong”，可直接放入模型进行分析。

此外，将样品数据分解为因子贡献矩阵和因子源谱矩阵乘积，依靠目标函数 Q 值来缩小残差和不确定性^[23]，计算公式如下：

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{\sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right] \tag{4}$$

式中， g_{ik} 为第 k 个来源对第 i 个样本的贡献，%； f_{kj} 为第 k 个来源中第 j 个组分的占比，%； e_{ij} 表示第 i 个样本中第 j 个组分的残差；n 和 m 分别为样本数量和物种数量； u_{ij} 为第 i 个样本中第 j 个物种的不确定性。

为了充分考虑可能的污染来源，通过比较模型提供的 Q_{true} 与计算得到的 $Q_{expected}$ 的偏差进行因子数的判定，选取偏差值最小即最优的结果， $Q_{expected}$ 计算公式如下：

$$Q_{expected} = (n \times \text{"strong"}m) - [(a \times n) + (a \times m)] \tag{5}$$

式中，n 为样本量；m 为物种数量；“strong”m 为信噪比大于 1.0 的物种数量；a 为因子数。

2 结果与讨论

2.1 VOC 的浓度及组成特征

本研究针对 82 种 VOCs 物质，包括烷烃 20 种、烯烃 8 种、炔烃 1 种、芳香烃 17 种、卤代烃 22 种、含氧挥发性有机物 (OVOCs) 13 种及含硫化合物 1 种进行浓度特征的描述。表 1 列出了观测期间 82 种 VOCs 的浓度水平，结果表明，采样期间南京大气中总 VOCs (TVOCs) 浓度在 $10.9 \times 10^{-9} \sim 300.9 \times 10^{-9}$ 之间，平均浓度为 $(64.3 \pm 45.6) \times 10^{-9}$ ，各类 VOCs 浓度依次为：烷烃 $(21.3 \pm 23.0) \times 10^{-9}$ 、OVOCs $(14.3 \pm 9.6) \times 10^{-9}$ 、卤代烃 $(14.0 \pm 12.6) \times 10^{-9}$ 、芳香烃 $(8.0 \pm 6.3) \times 10^{-9}$ 、烯烃 $(4.5 \pm 6.0) \times 10^{-9}$ 、炔烃 $(1.5 \pm 1.0) \times 10^{-9}$ 及含硫化合物 $(0.7 \pm 1.0) \times 10^{-9}$ 。

表 2 为 VOCs、污染物及气象要素的相关性，图 2(a) 和 2(b) 为气象参数(温度、相对湿度、风速、风向)、 NO_x 及臭氧的时间序列。观测期间主导风向为西北风，温度和相对湿度之间及臭氧和 NO_x 之间存在明显的负相关关系，臭氧浓度的高峰时段为相对湿度较低、温度较高、太阳辐射较强的时候，通常这种气象条件有利于大气光化学反应的发生。图 2(c) 和图 2(d) 显示了总挥发性有机物 (TVOCs, 82 种 VOCs 浓度总和) 的时间序列及不同种类 VOCs 的占比情况。当大气中的 VOCs 与 NO_x 浓度累积到一定水平时，随着大气光化学反应的进行，臭氧浓度逐渐增加，VOCs 及 NO_x 的浓度随之逐步降低。TVOCs 浓度变化趋势与风速相反，表明气象条件，尤其是风速对于 VOCs 的积累和扩散起着重要的作用。

表 1 南京秋季大气 VOCs 各物质浓度及 OFPs 统计结果

类别	化合物名称	平均值	标准差	最大值	最小值	MIR	OFP	OFP 占比
		$\times 10^{-9}$	$\times 10^{-9}$	$\times 10^{-9}$	$\times 10^{-9}$	$/g \cdot g^{-1}$	$/\mu g \cdot m^{-3}$	/%
	乙烷	8.85	15.95	113.22	0.96	0.25	2.97	1.11
	丙烷	4.53	4.45	30.43	0.40	0.48	4.28	1.60

	异丁烷	1.06	0.71	5.49	0.19	1.21	3.32	1.24
	正丁烷	2.28	1.90	14.02	0.27	1.02	6.03	2.26
	异戊烷	1.24	1.57	12.66	0.12	1.38	5.51	2.06
	正戊烷	0.83	1.00	7.29	0.08	1.04	2.79	1.04
	2,3-二甲基丁烷	0.28	0.30	2.59	0.11	1.07	1.16	0.43
	2-甲基戊烷	0.10	0.16	1.75	0.04	1.50	0.55	0.21
	环戊烷	0.13	0.16	1.31	0.06	2.40	1.01	0.38
	3-甲基戊烷	0.29	0.29	1.81	0.04	1.50	1.70	0.64
	正己烷	0.26	0.36	2.53	0.05	0.98	0.97	0.36
	甲基环戊烷	0.13	0.18	2.05	0.05	2.80	1.36	0.51
	2-甲基己烷	0.11	0.20	1.68	0.04	1.08	0.51	0.19
	环己烷	0.41	1.13	10.32	0.04	1.28	1.96	0.73
	3-甲基己烷	0.08	0.11	1.26	0.05	1.40	0.52	0.19
	甲基环己烷	0.11	0.09	1.14	0.09	1.80	0.87	0.33
	正辛烷	0.08	0.09	1.16	0.06	0.60	0.24	0.09
	癸烷	0.06	0.09	1.16	0.05	0.46	0.18	0.07
	十一烷	0.16	0.09	0.92	0.02	0.42	0.48	0.18
	十二烷	0.30	0.14	1.73	0.07	0.38	0.88	0.33
烷烃	合计	21.29	22.95	147.53	3.52	—	37.30	13.96
	乙烯	3.31	4.63	33.92	0.19	7.40	30.71	11.50
	丙烯	0.45	1.23	12.72	0.03	9.40	7.88	2.95
	反-2-丁烯	0.07	0.10	0.97	0.04	10.00	1.79	0.67
	顺-2-丁烯	0.20	0.16	1.88	0.06	10.00	4.92	1.84
	1-戊烯	0.13	0.21	1.70	0.04	6.20	2.55	0.96
	反-2-戊烯	0.08	0.14	1.59	0.04	8.80	2.23	0.83
	异戊二烯	0.16	0.18	1.41	0.07	9.10	4.38	1.64
	1-己烯	0.07	0.11	1.27	0.05	4.40	1.15	0.43
烯烃	合计	4.47	6.04	43.39	0.60	—	55.60	20.81
炔烃	乙炔	1.45	1.01	6.68	0.08	0.50	0.85	0.32
	苯	1.25	1.86	16.56	0.11	0.42	1.83	0.69
	甲苯	1.31	1.37	16.25	0.06	2.70	14.55	5.45
	乙苯	0.70	0.76	7.51	0.04	2.70	8.90	3.33
	间/对-二甲苯	0.69	0.85	8.51	0.05	7.40	24.24	9.07
	邻-二甲苯	0.70	0.73	6.63	0.03	6.50	21.42	8.02
	苯乙烯	0.43	0.68	5.91	0.04	2.20	4.35	1.63
	异丙苯	0.10	0.11	1.07	0.04	2.20	1.22	0.46
	正丙苯	0.14	0.12	1.15	0.02	2.10	1.62	0.61
	1-乙基-3-甲基苯	0.31	0.26	3.57	0.02	7.39	12.42	4.65
	对-乙基甲苯	0.09	0.10	0.98	0.07	4.39	2.08	0.78
	1,3,5-三甲苯	0.09	0.13	1.16	0.03	10.10	4.66	1.75
	1-乙基-2-甲基苯	0.10	0.14	1.51	0.03	5.54	3.03	1.14
	1,2,4-三甲苯	0.29	0.25	3.15	0.06	8.80	13.56	5.08

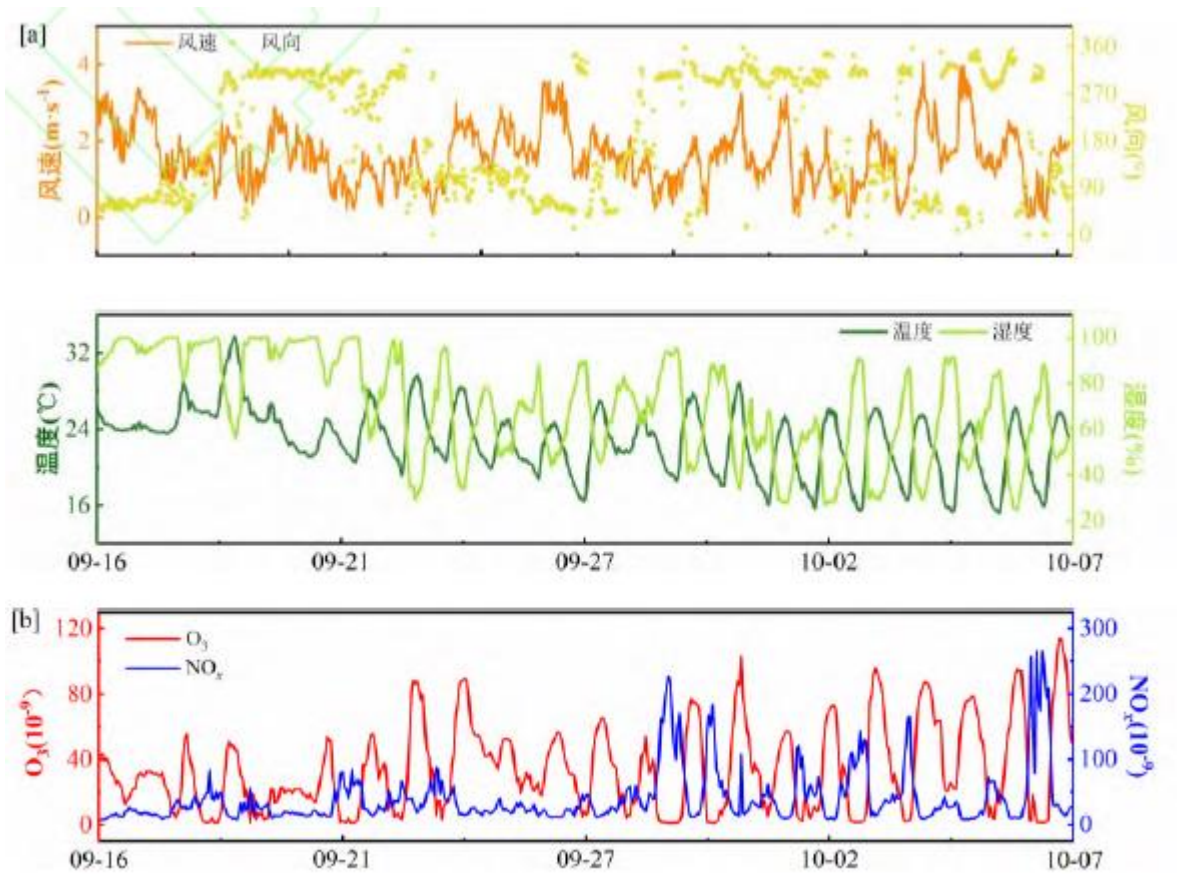
	1, 2, 3-三甲苯	0.21	0.13	1.40	0.05	8.90	10.16	3.80
	1, 3-二乙基苯	0.24	0.11	0.82	0.08	7.08	9.98	3.74
	对-二乙苯	0.20	0.09	0.83	0.07	4.39	5.20	1.95
	萘	1.21	1.28	10.25	0.06	1.17	8.12	3.04
芳香烃	合计	8.05	6.28	38.19	1.08	—	147.35	55.16
	一氯甲烷	0.31	0.38	2.35	0.07	—	—	—
	一溴甲烷	0.07	0.15	1.68	0.03	—	—	—
	一氟三氯甲烷	0.19	0.13	1.40	0.08	—	—	—
	二氯甲烷	2.52	2.49	19.16	0.32	—	—	—
	顺-1, 2-二氯乙烯	0.06	0.10	1.32	0.03	—	—	—
	三氯甲烷	0.54	0.60	7.06	0.04	—	—	—
	四氯化碳	0.20	0.12	1.34	0.07	—	—	—
	1, 2-二氯乙烷	2.81	2.11	10.56	0.14	—	—	—
	三氯乙烯	0.11	0.13	1.24	0.06	—	—	—
	1, 2-二氯丙烷	1.81	2.98	32.76	0.12	—	—	—
	反-1, 3-二氯-1-丙烯	0.09	0.10	1.30	0.07	—	—	—
	顺-1, 3-二氯-1-丙烯	0.13	0.08	1.09	0.12	—	—	—
	1, 1, 2-三氯乙烷	0.17	0.39	5.59	0.03	—	—	—
	四氯乙烯	0.08	0.10	1.14	0.06	—	—	—
	氯苯	3.18	8.28	71.71	0.03	—	—	—
	对称四氯乙烷	0.03	0.08	0.97	0.01	—	—	—
	1, 3-二氯苯	0.06	0.11	0.78	0.01	—	—	—
	对-二氯苯	0.93	0.95	5.92	0.06	—	—	—
	苄基氯	0.12	0.03	0.48	0.08	—	—	—
	邻-二氯苯	0.34	0.52	5.18	0.02	—	—	—
	1, 2, 4-三氯苯	0.06	0.08	0.58	0.01	—	—	—
	1, 1, 2, 3, 4, 4-六氯-1, 3-丁二烯	0.19	0.21	1.11	0.02	—	—	—
卤代烃	合计	14.02	12.58	102.53	2.35	—	—	—
	乙醇	4.58	4.88	38.07	0.22	1.34	12.63	4.73
	异丙醇	3.04	2.89	17.40	0.09	0.54	4.41	1.65
	丙烯醛	0.10	0.15	1.53	0.05	—	—	—
	丙酮	2.64	1.59	21.18	0.04	0.56	3.83	1.43
	2-丁酮	1.04	0.74	4.79	0.16	1.18	3.94	1.47
	4-甲基-2-戊酮	0.45	0.63	8.75	0.11	—	—	—
	2-己酮	0.24	0.07	1.06	0.14	—	—	—
	甲基叔丁基醚	0.50	0.71	6.70	0.05	0.62	1.22	0.46
	乙酸乙烯酯	0.26	0.37	2.72	0.04	—	—	—
	乙酸乙酯	1.06	0.95	7.48	0.25	—	—	—
	四氢呋喃	0.07	0.14	2.22	0.04	—	—	—
	甲基丙烯酸甲酯	0.26	0.09	1.23	0.09	—	—	—
	1, 4-二氧六环	0.12	0.08	1.18	0.04	—	—	—
OVOCs	合计	14.35	9.62	68.06	2.20	—	26.03	9.75

含硫化合物	二硫化碳	0.70	1.04	10.57	0.04	—	—	—
TVOC		64.33	45.55	300.91	10.88	—	267.12	100.00

表 2 VOCs、污染物及气象要素的相关性

	TVOC	O ₃	NO _x	温度	湿度	风速	风向
TVOC	1	-0.213**	0.226**	0.056	0.257**	-0.252**	-0.220**
O ₃	-0.213**	1	-0.503**	0.536**	-0.727**	0.523**	-0.311**
NO _x	0.226**	-0.503**	1	-0.457**	0.176**	-0.538**	0.220**
温度	0.056	0.536**	-0.457**	1	-0.243**	0.308**	-0.269**
湿度	0.257**	-0.727**	0.176**	-0.243**	1	-0.232**	0.176**
风速	-0.252**	0.523**	-0.538**	0.308**	-0.232**	1	-0.265**
风向	-0.220**	-0.311**	0.220**	-0.269**	0.176**	-0.265**	1

1) *表示 P<0.05, **表示 P<0.01



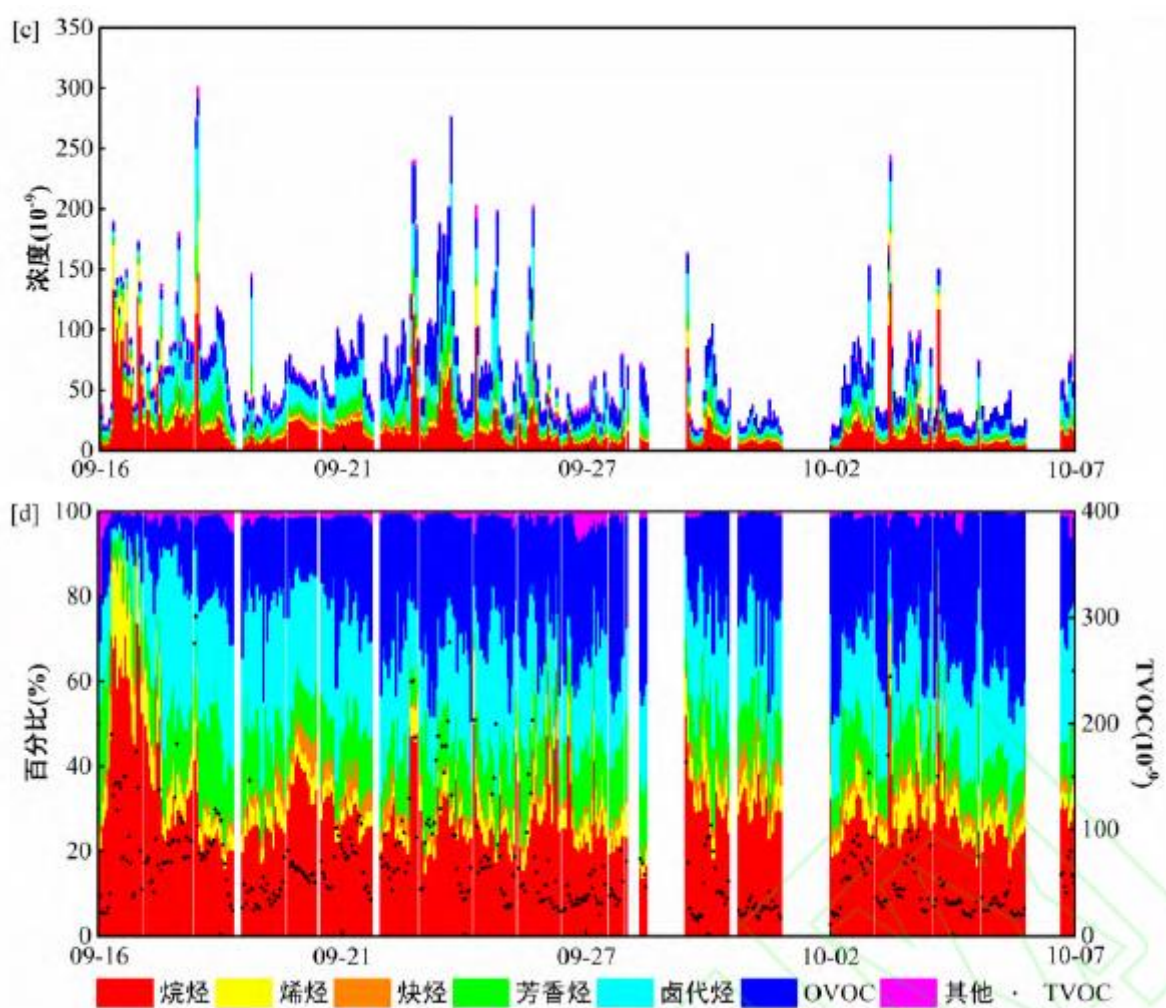
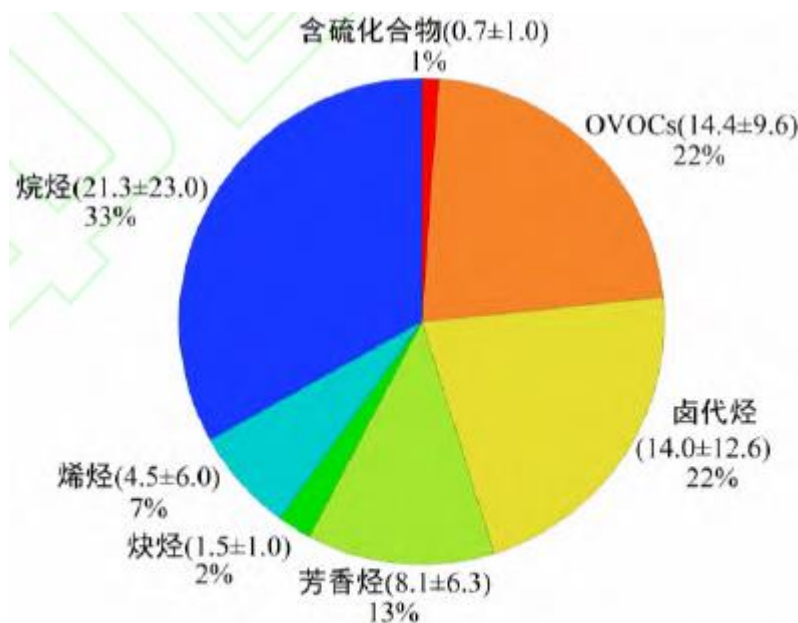


图 2 气象参数、 NO_x 、臭氧及 VOCs 时间序列

图 3 为各 VOCs 组分的占比情况，各物种所占 TVOCs 的百分比依次为烷烃 (33.1%)、OVOCs (22.3%)、卤代烃 (21.8%)、芳香烃 (12.5%)、烯烃 (7.0%)、炔烃 (2.3%) 和含硫化合物 (1.1%)。图 4 所示，平均浓度前 15 的物质依次是：乙烷 $[(8.8 \pm 15.9) \times 10^{-9}]$ 、乙醇 $[(4.6 \pm 4.9) \times 10^{-9}]$ 、丙烷 $[(4.5 \pm 4.4) \times 10^{-9}]$ 、乙烯 $[(3.3 \pm 4.6) \times 10^{-9}]$ 、氯苯 $[(3.2 \pm 8.3) \times 10^{-9}]$ 、异丙醇 $[(3.0 \pm 2.9) \times 10^{-9}]$ 、1,2-二氯乙烷 $[(2.8 \pm 2.1) \times 10^{-9}]$ 、丙酮 $[(2.6 \pm 1.6) \times 10^{-9}]$ 、二氯甲烷 $[(2.5 \pm 2.5) \times 10^{-9}]$ 、正丁烷 $[(2.3 \pm 1.9) \times 10^{-9}]$ 、1,2-二氯丙烷 $[(1.8 \pm 3.0) \times 10^{-9}]$ 、乙炔 $[(1.5 \pm 1.0) \times 10^{-9}]$ 、甲苯 $[(1.3 \pm 1.4) \times 10^{-9}]$ 、苯 $[(1.3 \pm 1.9) \times 10^{-9}]$ 和异戊烷 $[(1.2 \pm 1.6) \times 10^{-9}]$ ，这些物质浓度累积对 TVOCs 的贡献率超过 70%，说明南京秋季大气中 VOCs 的优势物种为 C2~C5 烷烯烃、OVOCs 及卤代烃。



括号中表示各 VOCs 组分的浓度，单位： 10^{-9}

图 3 南京秋季各 VOCs 组分占比

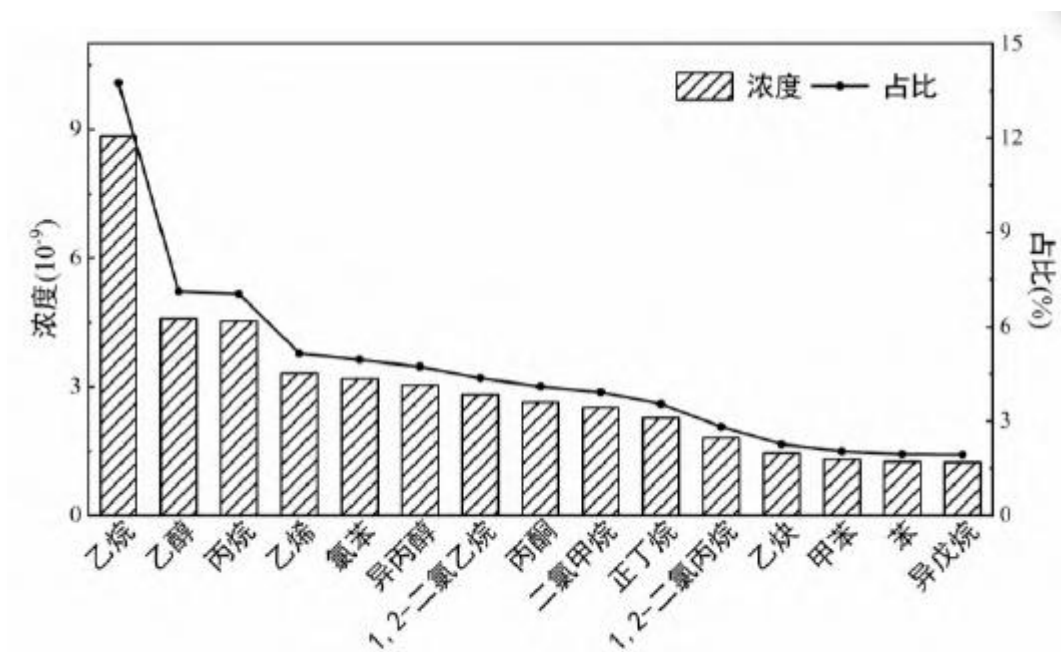


图 4 南京秋季大气中的主要 VOCs 物种

本研究以南京秋季臭氧浓度的中位数为划分标准，将 VOCs 分为高、低臭氧浓度污染时期，分析对比二者 VOCs 的组成特征差异。图 5 反应了南京秋季高低臭氧污染时期 VOCs 化学组成的变化特征。在高臭氧污染时期，所有 VOCs 中仅卤代烃和 OVOCs 的浓度和百分比高于低臭氧污染时期，而烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃的浓度和百分比在高臭氧污染时期均略低于低臭氧污染时期，由于大部分烯烃和炔烃的化学活性较其他 VOCs 物种更为活泼^[24]，推测在高臭氧污染时期，大气氧化能力较强，因此烯烃和炔烃

可能与较多的 OH 自由基发生光化学氧化而损耗。

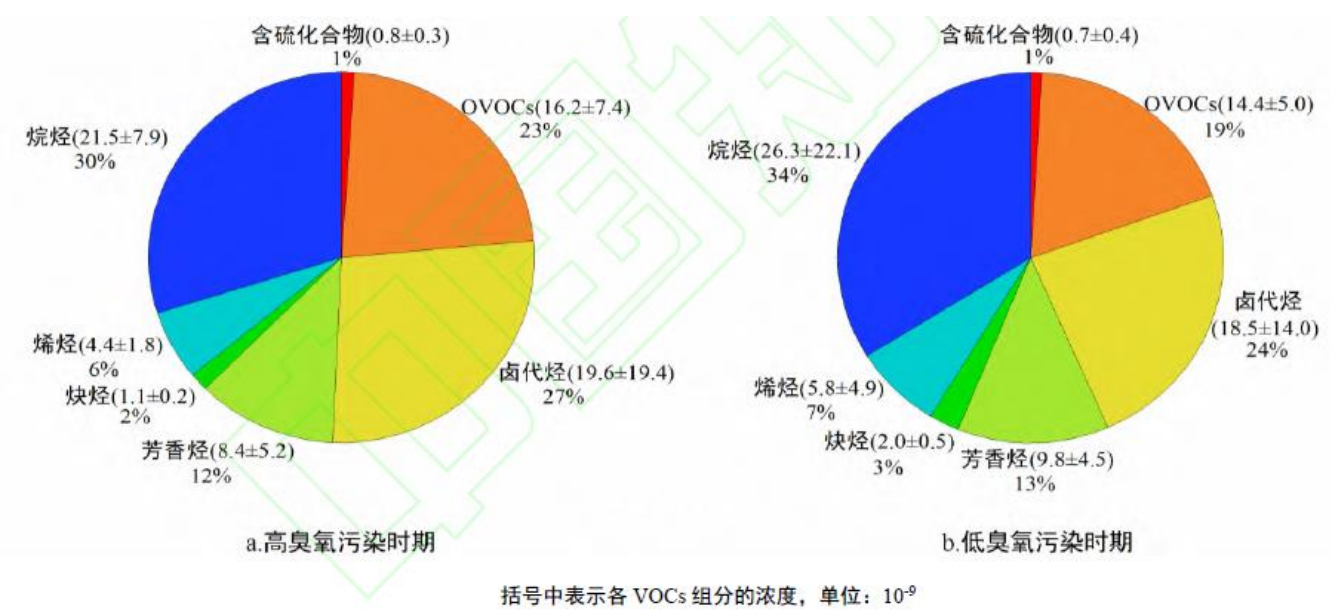


图 5 高臭氧污染时期和低臭氧污染时期所测得的 VOCs 化学组成特征

2. TVOCs 的日变化规律

监测期间各类 VOCs、臭氧、NO_x 及气象要素等的昼夜变化如图 6 所示。TVOCs 浓度的昼夜变化基本呈“双峰型”变化。日间 VOCs 峰值的出现时间为 06:00~07:00，同时间 NO 及 NO_x 的峰值出现，说明白天 VOCs 的峰值可能主要来源于交通污染源的贡献。此后，随着温度的升高和太阳辐射的增强，大气光化学反应随之增强，VOCs 逐渐转化生成臭氧，并且随着风速的增大，边界层高度的升高，污染物扩散速度加快，TVOCs 浓度逐渐下降，至 15:00 前后达到最低值。然而，在 18:00~20:00 期间 TVOCs 再次出现峰值，此时 NO 及 NO_x 的浓度逐渐上升，且温度和风速逐渐下降，光化学反应减弱，边界层高度降低，这样的气象要素更有利于大气污染物的累积，因此在交通污染源和气象要素的共同作用下，TVOCs 的浓度在 20:00 前后达到第二个峰值。交通晚高峰后，各类 VOCs 浓度均有所下降，NO₂ 的光解反应也随着辐射的降低逐渐减弱，大气光化学反应对 VOCs 的消耗作用逐渐减小，因此至午夜左右 (23:00~24:00)，TVOCs 的浓度有所回升。整体而言，夜间的 TVOCs 平均浓度明显高于白天，说明光化学反应过程和气象条件的影响对 VOCs 的消耗有十分重要的作用。

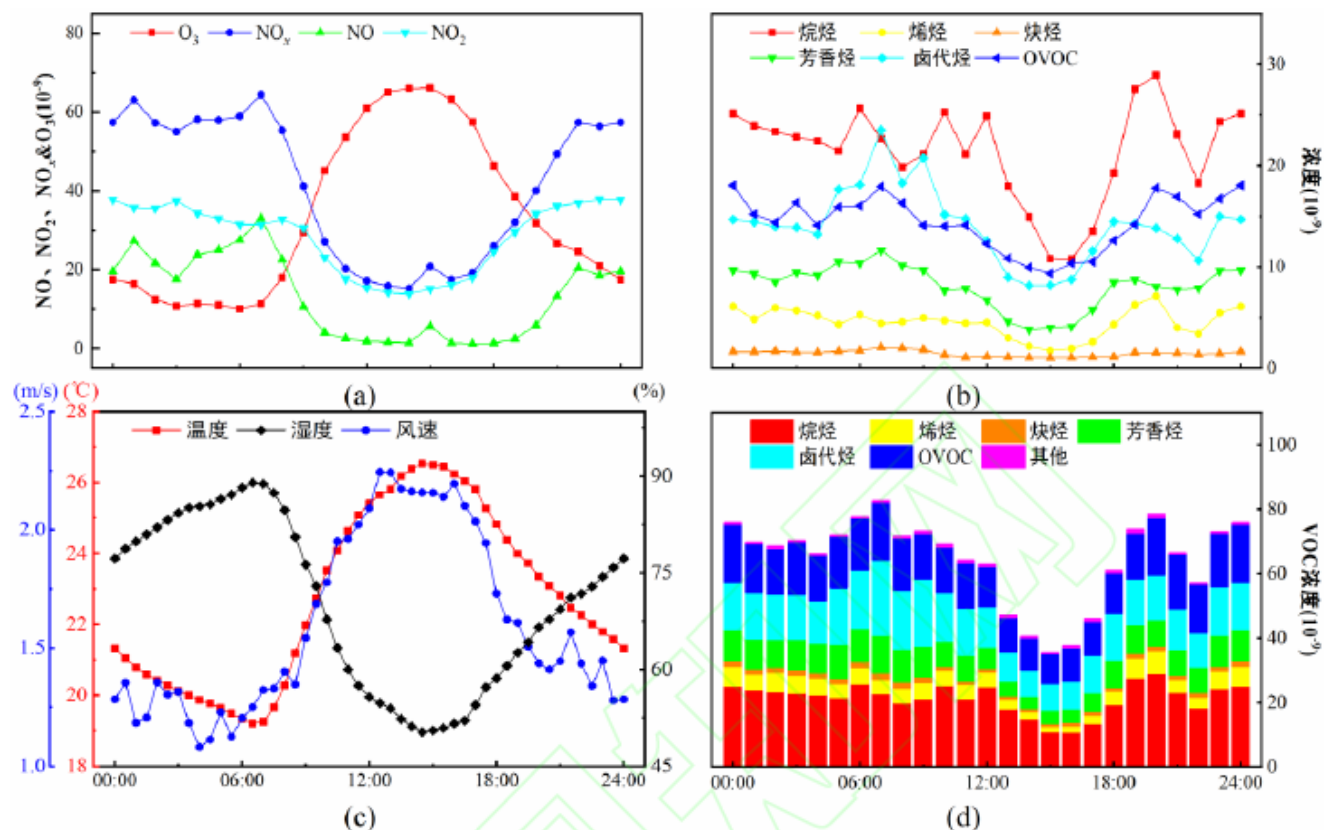


图6 南京秋季主要污染物、VOCs 及气象要素日变化

2.3 VOCs 的臭氧生成潜势

南京秋季大气各 VOCs 的 OFP 及其占比情况如表 1 所示, TVOCs 的 OFPs 为 $267.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中芳香烃对于 OFP 的贡献最大, 约占 55.2%, 其次依序是烯烃(20.8%)、烷烃(14.0%)、OVOCs(9.7%)和炔烃(0.3%)。从表中不难发现, 尽管烷烃的浓度在所有 VOCs 物种中占比最高, 但由于其光化学反应活性较低, 与 OH 自由基的反应较为缓慢, 生成臭氧的能力也相对较弱, 所以烷烃对 OFPs 的贡献相对较小, 因此控制烷烃的排放对于缓解南京秋季臭氧污染的态势并无显著效果。相较之下, 芳香烃和烯烃的浓度远低于烷烃, 烯烃浓度仅占 TVOCs 的 7.0%, 芳香烃仅占 12.5%, 但与其他 VOCs 相比, 芳香烃和烯烃与 OH 反应化学活性较高, 因此较为活泼的烯烃和芳香烃更易参与光化学反应的过程, 发生光化学氧化, 生成更多的臭氧, 因此它们对 OFPs 的贡献度较其他 VOCs 物种更高。芳香烃对于 OFPs 的相对贡献率高达 55.2%, 而烯烃对 OFPs 的贡献率仅次于芳香烃, 达到 20.8%。芳香烃和烯烃在南京秋季臭氧形成中具有极大的潜力, 因此控制一次排放的芳香烃和烯烃更有利于控制南京秋季大气臭氧的生成。

国内各典型城市及季节 VOCs 的 OFP 如表 3 所示, 从季节对比来看, 秋季略小于夏季, 从时间跨度来看, 南京 VOCs 的 OFP 呈逐年递减趋势, 说明南京近年来的 VOCs 防治工作卓有成效。同国内其他典型城市相比, 广州、朔州及天津等华南及华北工业城市 VOCs 的 OFPs 远大于南京, 说明工业排放的 VOCs 对 OFP 的影响巨大, 上海和厦门等华东地区城市 VOCs 的 OFPs 与南京相近, 太原、武汉、郑州及昆明等华北、华中和西南地区省会城市 VOCs 的 OFP 则低于南京, 说明南京秋季 VOCs 的 OFP 远低于重工业城市, 但较其他省会城市而言, 其臭氧生成水平仍旧偏高, 因此南京对于 VOCs 的防治仍旧不能松懈。

表 3 国内典型城市大气 OFP 组成情况

城	采样日期(年-月-日)	烷烃	烯烃	芳香烃	炔烃	卤代烃	OVOC	OFP	文献
---	-------------	----	----	-----	----	-----	------	-----	----

市		$/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	
南京	2018-09-16~2018-10-07	37.3	55.6	147.3	0.8	—	26.0	267.0	本研究
南京	2014-05-01~2014-07-31	40.2	78.4	150.3	2.6	—	—	271.5	[25]
	2015-06-01~2015-07-16	42.3	92.9	135.3	15.0	—	—	271.8	[25]
南京	2011-03~2012-02	42.7	163.5	156.5	1.8	—	—	364.5	[26]
上海	2013-03-01~2013-03-31	38.4	86.7	120.1	2.4	—	—	247.6	[27]
广州	2011-06~2012-05	81.3	112.7	207.9	—	—	—	401.9	[28]
厦门	2014-01	24.5	27.1	94.0	—	—	—	145.7	[29]
	2014-03	52.9	65.5	169.9	—	—	—	288.2	[29]
天津	2014-05-01~2014-09-05	123.9	282.1	197.8	—	—	—	603.8	[30]
武汉	2014-01-01~2014-12.31	30.3	75.719	51.9	—	—	—	157.9	[31]
郑州	2018-04-14~2018-04-22	50.0	34.9	76.1	—	11.3	23.4	195.6	[32]
太原	2018-08-01~2018-08-07	23.4	58.3	38.8	1.7	—	—	122.2	[33]
朔州	2015-07-22~ 24&2015-08-18~19	35.9	63.7	334.2	1.1	—	—	434.9	[34]
昆明	2014-07	12.5	10.5	7.7	—	—	—	30.7	[35]
	2014-01	15.8	76.1	115.7	—	—	—	207.5	[35]

2018年秋季观测期间 OFPs 前 10 位 VOCs 物种详见图 7。对 OFPs 贡献前 10 种组分别为：乙烯(11.5%)、间/对-二甲苯(9.1%)、邻-二甲苯(8.0%)、甲苯(5.4%)、1,2,4-三甲苯(5.1%)、乙醇(4.7%)、间-乙基甲苯(4.7%)、1,2,3-三甲苯(3.8%)、1,3-二乙基苯(3.7%)和乙苯(3.3%)，其中芳香烃贡献率占 43.1%，烯烃占 11.5%，可见烯烃和芳香烃对南京秋季环境空气中臭氧的影响较大。其中乙烯通常主要来源于机动车尾气排放及石油化工排放^[4,36]，间/对-二甲苯、邻-二甲苯和甲苯等苯系物通常来源于机动车尾气排放和溶剂的使用^[37]，因此控制南京地区的交通和石油化工排放，有利于减少本地区的臭氧污染。

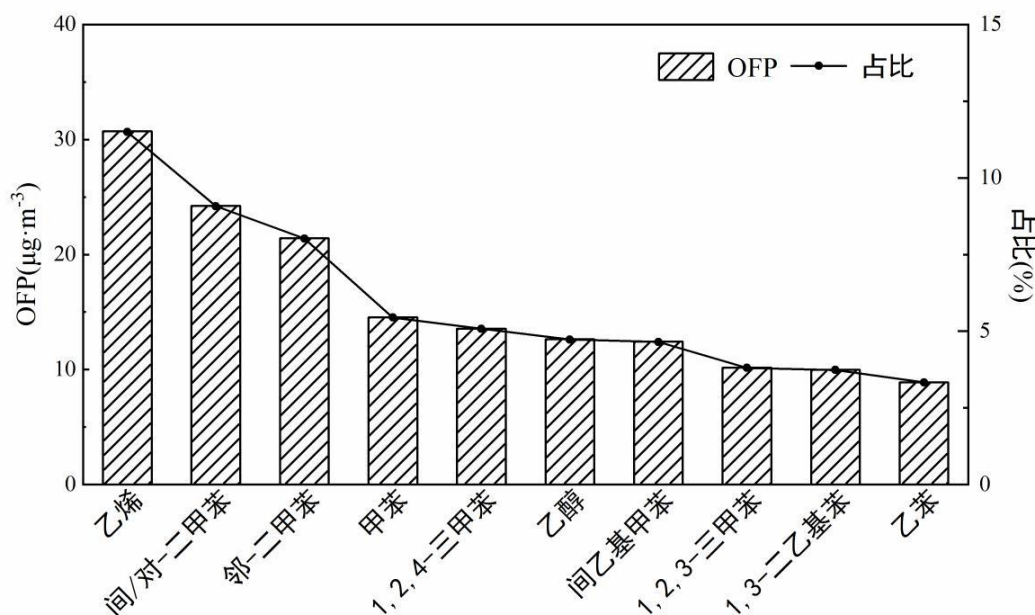


图7 南京秋季 OFPs 前 10 位 VOCs 物种及其占比

2.4 PMF 来源解析

本研究利用 PMF 受体模型对南京工业区秋季大气 VOCs 组分进行来源解析，图 8 为 PMF 模型的源贡献图，共确定了 7 种可能的排放源，即石油化工排放源、LPG(液化石油气)排放源、涂料及有机溶剂排放源、汽油车排放源、工业炼焦排放源、生物质燃烧与燃煤排放源、柴油车排放源。

因子 1 中丙烯、乙烷、乙烯及正己烷的贡献率较高，丙烯、乙烷及乙烯可以通过汽车尾气排放^[14,38]，也可以在工业炼焦过程中排放^[4,7]，由于采样点附近有一规模较大的石油化工厂，各种炼油过程中相关 VOCs 的泄露是不可避免的，且与燃烧源有关的乙炔和苯的占比极小，因此确认因子 1 为石油化工工业排放。因子 2 中 C2~C4 烃类占比较高，其中丙烷、异丁烷和正丁烷是 LPG 排放的重要指标^[26]，乙炔主要与不完全燃烧有关^[39,40]，因此判断因子 2 为 LPG 排放源。因子 3 中芳香烃贡献率较高，其中苯乙烯、间/对二甲苯、邻二甲苯及乙苯主要与涂料及有机溶剂使用有关^[37,41]，因此因子 3 定性为涂料及有机溶剂排放源。因子 4 的特征是 C4~C5 烷烯烃含量较高，尤其是异戊烷、1-戊烯、正戊烷和 2,3-二甲基丁烷，其中正戊烷和异戊烷是汽油车排放的典型示踪剂^[39]，因此判断因子 4 为汽油车排放源。因子 5 中的氯苯、环己烷及苯均为工业排放的典型排放物，其中环己烷和苯均与石化行业炼焦排放有关^[39]，因此确定因子 5 为工业炼焦排放。因子 6 中氯甲烷的贡献率最高，为生物质燃烧的典型示踪剂^[4,7]，贡献度次高的丙酮可能与燃煤排放有关，因此认为因子 6 是生物质燃烧及燃煤排放。因子 7 中贡献度较高的物质为 C5~C10 烷烃，如正癸烷、甲基环己烷、正辛烷、2-甲基戊烷及 2,3-二甲基丁烷，其中正癸烷为柴油车排放示踪剂^[14]，甲基环己烷为柴油车挥发示踪剂^[7]，2-甲基戊烷为交通排放的标志物^[42]，因此判断因子 7 为柴油车排放源。

图 9 为 PMF 各因子的贡献占比情况，由于因子 1 和因子 5 分别为石油化工及工业炼焦排放产生，因此合并为工业排放源，而因子 4 为汽油车排放源，因子 7 为柴油车排放源，因此合并为交通排放源，最终通过 PMF 确定了 5 个 VOCs 来源。从中可以看出南京秋季 VOCs 污染的主要来源为交通排放(34%)和工业排放(20%)，其次是 LPG(液化石油气)(17%)和涂料溶剂排放(16%)，因此控制南京秋季大气 VOCs 污染应着重于控制交通及工业排放。此外，虽然生物质燃烧和燃煤排放贡献率略低于其他各因子，但其贡献率仍有 14%之多，说明南京秋季燃烧源排放对大气 VOCs 仍有重要影响，而秋季生物质燃烧主要来源于农田秸秆燃烧，因此对于南京秋季秸秆燃烧现象仍需严格治理。

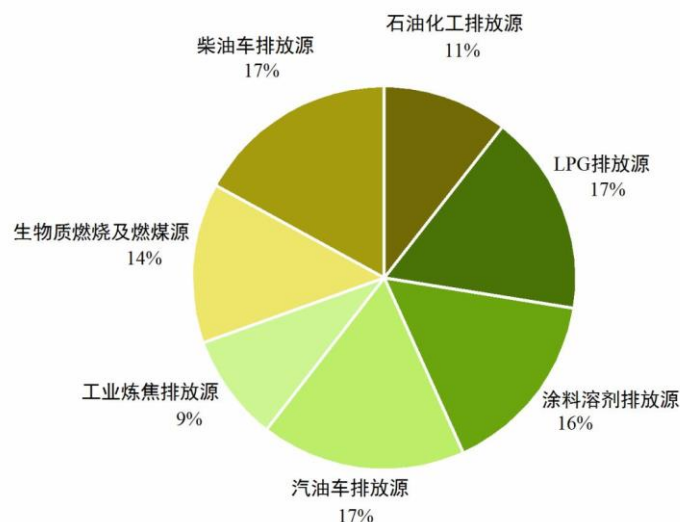


图 9 南京秋季大气 VOCs 各来源贡献率

3 结论

(1) 观测期间, 南京秋季 VOCs 浓度在 $10.9 \times 10^{-9} \sim 300.9 \times 10^{-9}$ 之间, 小时平均浓度为 $(64.3 \pm 45.6) \times 10^{-9}$, 其中烷烃和 OVOCs 浓度占比最高, 优势物种为 C2~C4 烷烃、OVOCs 及卤代烃。高臭氧污染时期卤代烃和 OVOCs 的浓度和占比较低臭氧污染时期高, 而烷烃、烯烃和炔烃的浓度和百分比较低, 说明在高臭氧污染时期, 烯烃和炔烃更易发生光化学氧化损耗。

(2) 南京秋季 VOCs 浓度的日变化基本呈“双峰型”变化规律, VOCs 峰值出现的时间与交通早晚高峰时间基本一致, 其浓度峰值的出现是交通污染源与气象要素共同作用的结果, 且由于夜间光化学反应的减弱及有利污染物堆积的气象条件, 晚上 TVOCs 的峰值水平较早晨更高。

(3) 南京秋季大气 VOCs 的臭氧生成潜势为 $267.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 芳香烃和烯烃类化合物是 OFP 最高的 VOCs 物种, 占总 OFP 的 76%。因此, 通过控制南京秋季交通排放、石油化工及溶剂挥发排放将有利于削减该地区对臭氧生成潜势贡献最大的物质, 从而达到控制大气臭氧污染及改善南京秋季空气质量的目的。

(4) 将 PMF 解析 VOCs 的污染源根据其相似性归纳为 5 个污染来源, 分别是交通排放源 (34%)、工业排放源 (20%)、LPG 排放源 (17%)、涂料及有机溶剂排放源 (16%) 及生物质燃烧和燃煤源 (14%)。南京秋季大气污染应着重管控交通及工业排放, 且对于秸秆燃烧等生物质燃烧源的治理仍不能放松。

参考文献:

- [1] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12-14):2063-2101.
- [2] 唐孝炎, 张远航, 邵敏, 等. 大气环境化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2010.
- [3] Liu C, Xu Z, Du Y, et al. Analyses of volatile organic compounds concentrations and variation trends in the air of Changchun, the northeast of China[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(26):4459-4466.

-
- [4] 莫梓伟, 邵敏, 陆思华. 中国挥发性有机物 (VOCs) 排放源成分谱研究进展[J]. 环境科学学报, 2014, 34 (9): 2179-2189.
- [5] An J L, Wang Y S, Wu F K, et al. Characterizations of volatile organic compounds during high ozone episodes in Beijing, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184 (4): 1879-1889.
- [6] 魏巍, 王书肖, 郝吉明. 中国人为源 VOC 排放清单不确定性研究[J]. 环境科学, 2011, 32 (2): 305-312.
- [7] Liu Y, Shao M, Fu L L, et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42 (25): 6247-6260.
- [8] 王红丽. 上海市光化学污染期间挥发性有机物的组成特征及其对臭氧生成的影响研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35 (6): 1603-1611.
- [9] 张爱东, 王晓燕, 修光利. 上海市交通干道空气中挥发性有机物冬季污染特征研究[J]. 环境科学与管理, 2006, 31 (1): 54-56.
- [10] Zhang Y L, Wang X M, Zhang Z, et al. Sources of C2-C4 alkenes, the most important ozone non-methane hydrocarbon precursors in the Pearl River Delta region[J]. Science of the Total Environment, 2015, 502: 236-245.
- [11] 邹宇, 邓雪娇, 王伯光, 等. 广州番禺大气成分站挥发性有机物的污染特征[J]. 中国环境科学, 2013, 33 (5): 808-813.
- [12] 马永亮, 谭吉华, 贺克斌, 等. 佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征[J]. 环境科学, 2011, 32 (12): 3549-3554.
- [13] 王伯光, 张远航, 邵敏. 珠江三角洲大气环境 VOCs 的时空分布特征[J]. 环境科学, 2004, 25 (S1): 7-15.
- [14] Song M D, Tan Q W, Feng M, et al. Source apportionment and secondary transformation of atmospheric non-methane hydrocarbons in Chengdu, southwest China[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2018, 123 (17): 9741-9763.
- [15] 范莉茹, 王淑娟, 高博, 等. 石家庄市采暖期间环境空气中挥发性有机物污染特征分析[J]. 绿色环保建材, 2018, (1): 14-15.
- [16] 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.
- [17] 翟增秀, 邹克华, 李伟芳, 等. 天津中心城区环境空气挥发性有机物污染特征分析[J]. 环境科学, 2013, 34 (12): 4513-4518.
- [18] Wang P, Zhao W. Assessment of ambient volatile organic compounds (VOCs) near major roads in urban Nanjing, China[J]. Atmospheric Research, 2008, 89 (3).
- [19] 王甫华, 吴曼曼, 乔佳, 等. 新型挥发性有机物吸附浓缩在线监测系统的研制[J]. 质谱学报, 2019, 40 (2): 177-188.

-
- [20] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. Air & waste: journal of the Air & Waste Management Association, 1996, 44(7):881-899.
- [21] Pentti P, Unto T. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. Environmetrics, 1994, 5(2):111-126.
- [22] Pentti P, Philip K. H. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 490(1):277-289.
- [23] Steven G. B, Anna F, Hilary R. H. Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization[J]. Atmospheric Environment, 2006, 41(2):227-237.
- [24] 解鑫, 邵敏, 刘莹, 等. 大气挥发性有机物的日变化特征及在臭氧生成中的作用——以广州夏季为例[J]. 环境科学学报, 2009, 29(1):54-62.
- [25] 张玉欣, 安俊琳, 王俊秀, 等. 南京工业区挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估[J]. 环境科学, 2018, 39(2):502-510.
- [26] 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]. Atmospheric Environment, 2014, 97.
- [27] 崔虎雄. 上海市春季臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的估算[J]. 环境科学, 2013, 34(12):4529-4534.
- [28] Zou Y, Deng X J, Zhu D, et al. Characteristics of 1 year of observational data of VOCs, NO_x and O₃ at a suburban site in Guangzhou, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, 15:6625-6636.
- [29] 徐慧, 张晗, 邢振雨, 等. 厦门冬春季大气 VOCs 的污染特征及臭氧生成潜势[J]. 环境科学, 2015, 36(1):11-17.
- [30] 韩旸, 吴宇峰, 董海燕, 等. 天津滨海新区大气 VOCs 组成及光化学活性分析[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(7):28-32.
- [31] 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.
- [32] 张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 等. 郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析[J]. 环境科学, 2019, 40(10):4372-4381.
- [33] 司雷霆, 王浩, 李洋, 等. 太原市夏季大气 VOCs 污染特征及臭氧生成潜势[J]. 中国环境科学, 2019, 39(9):3655-3662.
- [34] 李如梅, 武媛媛, 彭林, 等. 朔州市夏季环境空气中 VOCs 的污染特征及来源解析[J]. 环境化学, 2017, 36(5):984-993.

-
- [35] 刘寅, 向峰, 韩新宇, 等. 昆明中心城区夏秋季大气 VOCs 的污染特征及来源解析[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2018, 40(1):104-112.
- [36] 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.
- [37] Li G H, Wei W, Shao X, et al. A comprehensive classification method for VOC emission sources to tackle air pollution based on VOC species reactivity and emission amounts[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 67(5):78-88.
- [38] An J L, Zhu B, Wang H L, 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.
- [39] 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(Pt 2): 2624-2639..
- [40] 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.
- [41] Li G H, Wei W, Shao X, et al. A comprehensive classification method for VOC emission sources to tackle air pollution based on VOC species reactivity and emission amounts[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 67(5):78-88.
- [42] Chan L Y, Chu K W, Zou S C, et al. Characteristics of non-methane 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, 111 (D11304):1-9.