

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20230220

数字出版日期: 2024-06-21; 数字出版网址: <http://link.cnki.net/urlid/12.1355.N.20240620.1555.009>

天津市环境空气中挥发性有机物的污染特征

刘永全¹, 赵伊琳¹, 刘欢¹, 刘金玉², 降升平²

(1. 天津科技大学理学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学现代分析技术研究中心, 天津 300457)

摘要: 研究天津市不同功能区尤其是工业区与中心城区的环境空气中挥发性有机物(VOCs)的污染特征。于 2022 年 11 月—2023 年 5 月期间,选择工业区(BH 站位)、中心城区(HX 站位)两个站位在冬季、春季对环境空气中 115 种 VOCs 进行定量监测,分析其浓度水平、污染特征及光化学反应性。结果表明:观测期间,BH、HX 两站位总 VOCs 平均质量浓度分别为 $(105.23 \pm 63.61) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $(67.75 \pm 43.36) \mu\text{g}/\text{m}^3$,前者较后者高 55.3%,冬季、春季两站位 VOCs 均呈现出 BH 站位>HX 站位的特征,且从冬季到春季各 VOCs 组分质量浓度均有不同程度的下降;BH、HX 两站位占比最高的组分分别为烷烃和含氧挥发性有机物(OVOCs),BH 站位占比最高的物质为二氯甲烷,HX 站位则为丙酮;两站位对臭氧生成潜势(OFP)和二次有机气溶胶生成潜势(SOAP)贡献最高组分均为芳香烃,占比分别为 36.4%和 91.5%;此外,对 OFP 和 SOAP 贡献最大的组分分别为顺-2-丁烯和甲苯。特征比值分析表明本地 VOCs 气团老化程度较高,表示其浓度一定程度上受远距离传输影响。本研究结果可为差异化污染治理提供参考。

关键词: 挥发性有机物(VOCs); 污染特征; 臭氧生成潜势; 二次有机气溶胶生成潜势; 气相色谱-质谱法

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2024)06-0049-08

Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds in Ambient Air in Tianjin

LIU Yongquan¹, ZHAO Yilin¹, LIU Huan¹, LIU Jinyu², JIANG Shengping²

(1. College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. Research Center of Modern Analysis Technology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: We conducted our present study on the pollution characteristics of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air in different functional areas of Tianjin, especially in industrial areas and central urban areas. In the study, between November 2022 and May 2023, two stations in the industrial area (BH) and the central urban area (HX) were selected to quantitatively monitor 115 VOCs in ambient air in winter and spring, and analyze their concentration levels, pollution characteristics and photochemical reactivity. The results showed that during the observation period, the average concentrations of total VOCs at the BH and HX stations were $(105.23 \pm 63.61) \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $(67.75 \pm 43.36) \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, with the former 55.3% higher than the latter. Moreover, the VOCs at both stations in winter and spring were characterized by BH > HX and the mass concentration of VOCs decreased to different degrees from winter to spring. The components with the highest proportions at BH and HX were alkanes and oxygenated VOCs (OVOCs), respectively, and the species with the highest proportions at BH was methylene chloride, while acetone was found at HX. Aromatic hydrocarbons were the highest contributors to the ozone formation potential (OFP) and secondary organic aerosol formation potential (SOAP) at both stations, with 36.4% and 91.5%, respectively, while cis-2-butene and toluene were the highest contributors to the OFP and SOAP, respectively. The characteristic species ratios indicate that the local VOCs air masses are highly aged and somewhat affected by long-distance transport. The results of this research can provide reference for differentiated pollution control.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); pollution characteristics; ozone formation potential; secondary organic aerosol formation potential; gas chromatography-mass spectrometry

收稿日期: 2023-11-21; 修回日期: 2024-04-29

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目(18JCYBJC91200)

作者简介: 刘永全(1995—), 男, 辽宁抚顺人, 硕士研究生; 通信作者: 降升平, 高级实验师, jiangshengping@tust.edu.cn

引文格式:

刘永全, 赵伊琳, 刘欢, 等. 天津市环境空气中挥发性有机物的污染特征[J]. 天津科技大学学报, 2024, 39(6): 49–56.

LIU Y Q, ZHAO Y L, LIU H, et al. Pollution characteristics of volatile organic compounds in ambient air in Tianjin[J].

Journal of Tianjin university of science & technology, 2024, 39(6): 49–56.

作为近地面臭氧(O_3)和二次有机气溶胶(SOA)的重要前体物质^[1], 挥发性有机物(VOCs)在大气光化学循环中扮演重要角色。研究表明, VOCs 对本地 O_3 的生成具有深远影响^[2], 人为活动对 O_3 最大八小时浓度的影响高达94%^[3]。此外, SOA 为环境空气细颗粒物的重要组成部分, 占其有机组分的 18%~50%^[4], VOCs 中的重要组分芳香烃对 SOA 的生成有较大贡献, 最高可达 90% 以上^[5-6]。VOCs 一般由烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、卤代烃、含杂原子(氧、硫、氮)化合物等有机物组成, 其化学性质差异较大, 对环境空气的影响机制和表现也不尽相同。VOCs 的来源主要有天然源和人为源两大类, 天然源主要包括植物排放和森林火灾^[7], 人为源则包括交通运输、工业排放、溶剂使用、油气挥发、燃烧等^[8]。VOCs 在加剧大气污染的同时, 对人体健康也会造成一定危害^[9-10]。

天津市作为我国重要的工业和港口城市, 其环境空气污染治理还需进一步细化。目前, 已有部分关于天津市中心城区和工业区环境空气 VOCs 污染特征的研究, 2019—2020 年, 天津市中心城区总 VOCs (TVOCs) 平均浓度范围为 42.02~56.56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[11-13], 烷烃为 VOCs 的主要组分; 2021 年春季、夏季, 天津市工业区 VOCs 平均浓度分别为 100.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、67.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[14], 占比较高的组分是烷烃、卤代烃。但是, 针对工业区和中心城区同时开展观测研究的工作不足。为进一步了解天津市不同功能区的 VOCs 污染状况, 选择天津经济技术开发区作为工业区代表, 该区域是天津市重要的经济贡献区域, 工业分布特点强, 因此在该区域设置站位具有重要意义, 且该站位研究数据严重不足; 同时, 还选择天津市河西区作为中心城区代表(目前也未见报道)。本研究同时对两个典型站位进行 VOCs 监测, 探讨 VOCs 的组成、时空变化、光化学反应活性并进行溯源分析, 多角度探究不同功能区 VOCs 的污染特征, 为本地大气污染差异化防治提供数据参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集与分析

1.1.1 样品采集

在 2022 年 11 月 19 日—2023 年 5 月 9 日期间,

分别在天津市滨海新区黄海北路天津科技大学滨海校区逸夫楼(BH 站位, 39.08°N, 117.71°E)与天津市河西区大沽南路天津科技大学河西校区图书馆(HX 站位, 39.07°N, 117.27°E)进行样品采集。BH 站位地处天津经济技术开发区, 周围遍布制药、汽车、能源、食品、化工等众多企业, 具有典型的工业区特征; HX 站位位于天津市河西区, 该站位周边人口稠密, 居民密集, 有各级各类学校十余所, 是典型的文教型中心城区。

采用 TENAX 型吸附管(英国 Markes 公司)进行手工离线采样, 采样体积 2 L, 采样高度 1.5 m, 采样时段分别为 09:00—10:00、14:00—15:00 和 19:00—20:00, 共采集有效样品 202 个。采样过程参照 HJ 644—2013《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样—热脱附/气相色谱—质谱法》^[15]进行操作。同时记录采样期间环境空气质量指数(AQI)以及气象参数, AQI 等数据来自天津市环境空气质量实时发布平台(<https://air.tjemc.org.cn/mapgis.html>), 气象参数来自国家气象科学数据中心全球实况发布系统(<http://data.cma.cn/dataGis/static/gridgis/#/pcindex>)。

1.1.2 样品分析

采用 TQ-8050 型热脱附/气相色谱—质谱联用仪(日本 SHIMADZU 公司)定量分析环境空气中 115 种 VOCs, 包括烷烃 27 种、烯烃 8 种、芳香烃 21 种、卤代烃 40 种、含氧挥发性有机物(OVOCs) 18 种以及含硫化合物 1 种(二硫化碳, 以下简称为“其他类”)。样品经热脱附仪脱附后, 注入气相色谱仪, 经 SH-I-624Sil MS 型色谱柱(60 m × 0.25 mm × 1.4 μm , 日本 SHIMADZU 公司)分离, 质谱定性, 内标法定量。内标物分别为氟苯、氯苯 d_5 、对溴氟苯和 1,4-二氯苯 d_4 (美国 AccuStandard 公司)。所有物质校准曲线相关系数 $r > 0.99$ 。目标化合物的检出限范围为 0.02~0.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

1.2 质量保证与质量控制

每次采样前, 使用解析管活化仪老化采样管, 采样后立即密封采样管, 于 7 d 内完成分析。每批次老化的空白采样管均随机选择 1 支上机分析以确保各物质浓度均低于检出限。每批次样品测定一次全程序空白, 将老化好的空白采样管按照采样程序运输、

保存、分析, 确保全程序空白中各物质浓度低于检出限。每月随机选择约 30% 批次样品采集平行双样, 确保其相对标准偏差低于 30%, 并且取平均值。

1.3 VOCs 的光化学反应性评估

分别从臭氧生成潜势 (OFP)^[16-17] 和二次有机气溶胶生成潜势 (SOAP)^[18] 两方面评估天津市环境空气中 VOCs 的二次反应活性。

OFP 计算公式为

$$P_{\text{OFP},i} = \rho(\text{VOC})_i \times A_{\text{MIR},i} \quad (1)$$

式中: $P_{\text{OFP},i}$ 为第 i 个物质的臭氧生成潜势, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; $\rho(\text{VOC})_i$ 为第 i 个物质的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; $A_{\text{MIR},i}$ 为第 i 个物质的最大增量反应活性, 该数值取自美国加利福尼亚大学河滨分校 Carter 公布的 SAPRC 系统 (<https://intra.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/>)。

SOAP 的计算公式为

$$P_{\text{SOAP},i} = \frac{\rho(\text{VOC})_i}{1 - w_i} \times C_i \quad (2)$$

式中: $P_{\text{SOAP},i}$ 为第 i 个物质的二次有机气溶胶生成潜势, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; C_i 为第 i 个物质的气溶胶生成系数; w_i 为第 i 个物质参与反应的质量分数, %。各物质的气溶胶生成系数和参与反应的质量分数来自烟雾箱模拟实验结果^[19-20]。

1.4 数据分析与处理

采用 Excel 2016 和 SPSS Statistics 25 处理数据并进行相关性分析。

2 结果与分析

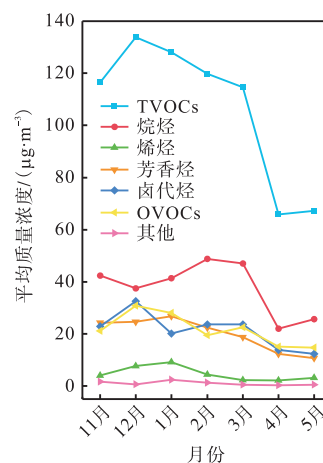
2.1 VOCs 质量浓度与变化特征

2.1.1 VOCs 质量浓度水平

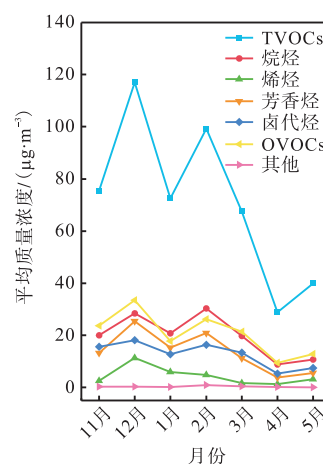
观测期间, 天津市 TVOCs 质量浓度范围为 $11.25 \sim 363.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均质量浓度为 $(91.32 \pm 59.65) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 各组分平均质量浓度依次为: 烷烃, $(31.14 \pm 28.96) \mu\text{g}/\text{m}^3$; OVOCs, $(20.61 \pm 10.87) \mu\text{g}/\text{m}^3$; 卤代烃, $(17.98 \pm 12.90) \mu\text{g}/\text{m}^3$; 芳香烃, $(16.88 \pm 14.36) \mu\text{g}/\text{m}^3$; 烯烃, $(4.01 \pm 3.73) \mu\text{g}/\text{m}^3$; 其他类, $(0.69 \pm 1.72) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

BH、HX 两站位 TVOCs 平均质量浓度分别为 $(105.23 \pm 63.61) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $(67.75 \pm 43.36) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 前者较后者高 55.3%, 且整个观测期间 VOCs 平均质量浓度均呈现出 BH 站位 > HX 站位的特征 (图 1)。两站位 VOCs 均在 2022 年 12 月达到峰值, 较全市平均水平高 20.0% ~ 30.0%; BH 站位烷烃、卤代烃和其他类组

分平均质量浓度大于 HX 站位, 而烯烃、芳香烃和 OVOCs 则为 HX 站位偏高。两站位 VOCs 均在 2023 年 4 月达到最低值, 月平均质量浓度仅为全市平均水平的 40.0% ~ 70.0%, 所有组分均表现出 BH 站位高、HX 站位低的特征。



(a) BH 站位



(b) HX 站位

图 1 BH、HX 两站位 TVOCs 月平均质量浓度

Fig. 1 Monthly average mass concentration of TVOCs at BH and HX stations

本研究与中国其他城市 VOCs 质量浓度的比较见表 1。相较于其他城市, 天津市 TVOCs 平均质量浓度处于中等偏高水平, 与兰州和成都相仿, 高于苏州和武汉, 低于中山。烷烃和烯烃平均质量浓度与这些城市接近, 芳香烃仅次于中山, 较苏州和武汉高约 1 倍, 卤代烃、OVOCs 和其他类则低于中山、成都和兰州, 高于武汉。天津市芳香烃较其他城市偏高可能是由于本研究观测站位均毗邻交通主干道, 受机动车排放影响较大。同时, 芳香烃在一定程度上也会受到工业源排放的影响^[21], 苏州与武汉的两项研究采样

点位均为居民区,受工业排放影响较小,其芳香烃质 量浓度偏低。

表 1 本研究与中国其他城市 VOCs 质量浓度的比较结果

Tab. 1 Comparison results of VOCs concentrations in this study with other cities in China

城市	平均质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)							采样时间	参考文献
	烷烃	烯烃	芳香烃	卤代烃	OVOCs	其他	TVOCs		
天津	31.14	4.01	16.88	17.98	20.61	0.69	91.32	2022 年 11 月—2023 年 5 月	本研究
苏州	29.08	3.44	9.21	19.71	17.38	—	80.11	2021 年 4 月—2021 年 9 月	[22]
武汉	26.27	3.99	8.73	16.38	10.63	0.41	67.70	2019 年 6 月—2019 年 7 月	[23]
中山	35.1	4.8	21.3	20.3	37.6	1.1	120.2	2021 年 9 月	[24]
成都	33.24	6.43	15.96	26.17	25.13	2.86	112.66	2019 年 6 月—2019 年 9 月	[25]
兰州	33.67	3.92	12.98	21.77	25.08	0.33	99.59	2020 年 7 月	[26]

注:—表示文献中未提及。

2.1.2 VOCs 质量浓度的季节变化特征

根据五天滑动平均气温^[27]将 2022 年 11 月 19 日—2023 年 3 月 2 日划分为冬季、2023 年 3 月 3 日—2023 年 5 月 9 日划分为春季。冬季、春季两站位 VOCs 平均质量浓度见表 2,从表 2 可以看出两站位 VOCs 平均质量浓度具有较强季节性差异。从冬季到春季,BH 和 HX 两站位 TVOCs 平均质量浓度分别下降 31.7%和 54.9%,且各 VOCs 组分质量浓度均有不同程度的降低;除其他类外,两站位质量浓度下降较多的组分为烯烃和芳香烃。相较于冬季,春季气温升高,太阳辐射与大气强对流增强,有利于 VOCs 的扩散与清除^[28];烯烃和芳香烃化学性质相对活泼,光化学寿命较短,因而其平均质量浓度在春季大幅下降。相对 HX 站位,BH 站位 VOCs 平均质量浓度的季节性差异较小,各组分下降比均远低于 HX 站位。可见,工业排放对 environment 空气 VOCs 具有一定影响。

表 2 冬季、春季两站位 VOCs 组分平均质量浓度

Tab. 2 Average mass concentration of VOCs at two stations in winter and spring

组分	平均质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			
	BH-冬季	BH-春季	HX-冬季	HX-春季
TVOCs	123.43 ± 64.76	84.26 ± 55.78	92.00 ± 44.15	41.49 ± 22.23
烷烃	43.58 ± 33.65	32.31 ± 28.06	25.42 ± 22.04	11.91 ± 9.91
烯烃	5.48 ± 3.92	2.47 ± 1.46	5.82 ± 5.15	1.82 ± 1.12
芳香烃	23.33 ± 17.16	14.85 ± 13.04	18.65 ± 10.2	6.12 ± 4.02
卤代烃	25.76 ± 14.72	16.45 ± 11.36	16.16 ± 8.30	7.78 ± 4.55
OVOCs	23.92 ± 12.82	17.80 ± 8.71	25.49 ± 9.20	13.68 ± 5.95
其他	1.37 ± 2.74	0.39 ± 0.66	0.45 ± 0.63	0.17 ± 0.36

从冬季到春季,两站位 VOCs 平均质量浓度下降较为明显的物质为顺-2-丁烯、正丁烷和间/对-二甲苯,平均降幅超过 50.0%;此外,反-2-丁烯、异丁烷和异戊烷的平均质量浓度也有不同程度的降低。顺-2-丁烯的主要排放源是交通排放与液化石油气/天然气的使用^[29],正丁烷、异丁烷和异戊烷等短链烷烃也主要来自交通排放^[30-31]。两站位均毗邻交通主干道,

受交通源影响较大,且冬春交替时节采暖期结束,液化石油气/天然气的使用大幅降低,加之春季气象条件本就有利于顺-2-丁烯等光化学活性较强的组分的清除,因而导致上述物质的平均质量浓度在两季之间存在较大差异。

2.2 VOCs 组成特征

观测期间两站位不同 VOCs 组分质量浓度占比如图 2 所示,从图 2 可以看出两站位 VOCs 组分占比具有一定差异。BH 站位质量浓度占比较高的组分为烷烃(36.4%)、卤代烃(20.4%),这两类物质的大气光化学活性相对较低且排放源广泛,可能导致其在该站位大气中存在一定累积;HX 站位 OVOCs(29.2%)、烷烃(28.0%)占比较高,该站位周边人口密度较大,因而主要排放源为生物排放与二次人为源的 OVOCs^[32]具有较高占比。两站位烯烃、芳香烃和其他类占比基本一致。

BH、HX 站位的 115 种 VOCs 中,质量浓度占比排名前 10 的物质合计分别占 TVOCs 的 53.9%和 53.5%。BH 站位质量浓度占比最高的物质为二氯甲烷(8.6%),较 HX 站位二氯甲烷的质量浓度高 61.7%,其次为正戊烷(8.2%)和丙酮(7.5%)。二氯甲烷和丙酮作为常用溶剂,广泛用于化工、医药产业,而正戊烷则受交通源、燃烧源和油气挥发 3 种排放源协同控制^[33]。由此可见,该区域应加大相关工业排放管控力度。HX 站位占比较高的物质为丙酮(11.2%)、正戊烷(7.7%)和乙醛(6.9%),即 OVOCs 是 HX 站位的显著特征污染组分。除工业源外,丙酮还来源于餐饮、生物排放等^[34],HX 站位周边餐饮行业发达,排污相对密集。由此可见,在居民区大气污染防治上,餐饮行业的排放管控亟待加强。此外,HX 站位排名前 10 的物质中还出现了 1,2-二氯乙烷这一燃煤和生物质燃烧的示踪物^[35],且冬季平均质量浓度较春季高 45.3%,这可能与采暖季燃煤、燃气用量大幅提

升有关。

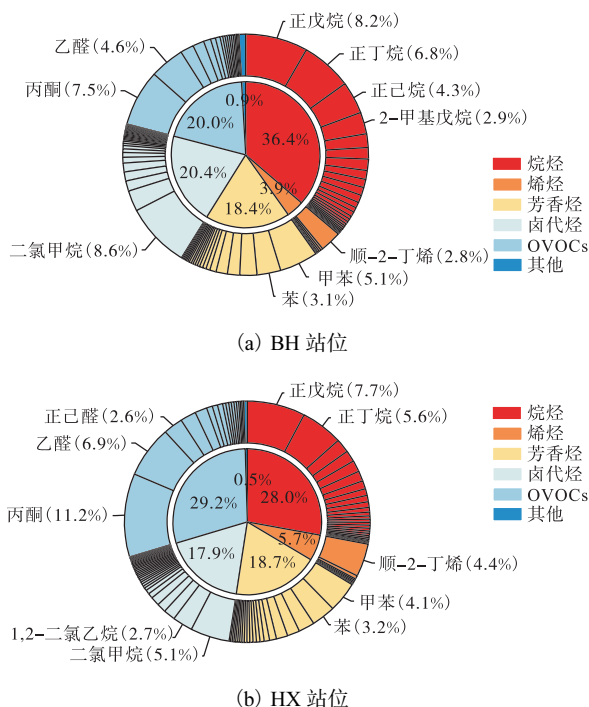


图 2 观测期间两站不同 VOCs 组分质量浓度占比

Fig. 2 Proportion of different VOC species mass concentrations at two stations during the observation period

2.3 VOCs 的光化学反应特征

2.3.1 VOCs 的 OFP 特征及变化

不同 VOCs 组分对 OFP 的贡献如图 3 所示。由图 3 可知, BH、HX 两站位的总 OFP 分别为 $(253.45 \pm 159.19) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $(192.69 \pm 131.60) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 并分别在 2023 年 1 月和 2022 年 12 月达到峰值, 而进入春季后呈下降趋势, 在 2023 年 4 月达到最低值。BH 站位对 OFP 贡献最大的组分为芳香烃 (36.4%), 其次为烯烃 (21.1%)、OVOCs (20.8%) 和烷烃 (20.3%); HX 站位对 OFP 贡献最大的组分亦为芳香烃 (31.5%), 与 BH 站位芳香烃主导、其余组分占比平均的特征不同, HX 站位烯烃 (26.9%) 和 OVOCs (27.4%) 对 OFP 的贡献升高, 而烷烃的占比下降, 仅为 12.8%。此外, 卤代烃和其他类对 OFP 的贡献非常低, 两站位两者对 OFP 的贡献均不足 2%。环境空气中芳香烃、OVOCs 具有较高占比且光化学活性较强^[36-37], 在总 OFP 中占比较大, 而烷烃虽有较大占比, 但其光化学活性不高, 使其对 OFP 的贡献也相对较低。相反, 烯烃在环境空气中占比较低, 但因其具有较强的光化学活性^[38], 使烯烃对 OFP 的贡献明显增大。观测期间, 烯烃对 OFP 的贡献占比呈现出与

总 OFP 相同的变化特征, 表现出冬季升高、春季降低的趋势, 而烷烃、OVOCs 则呈相反趋势, 从冬季到春季逐渐升高, 芳香烃、卤代烃、其他类则无明显变化, 月均占比比较为平稳。

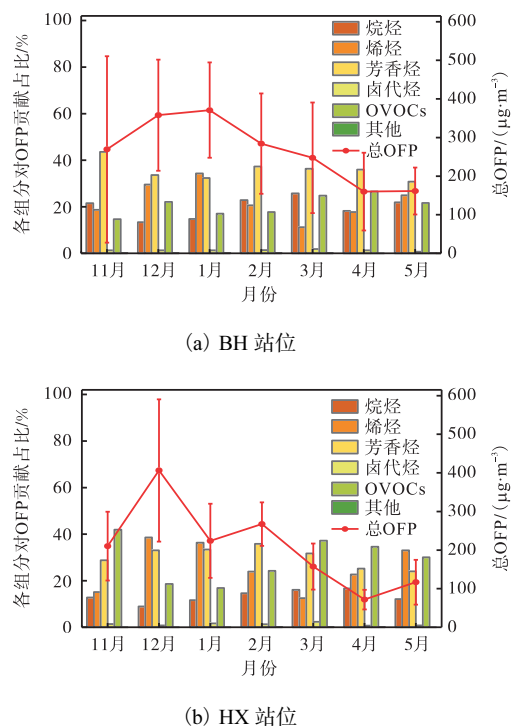


图 3 不同 VOCs 组分对 OFP 的贡献

Fig. 3 Contribution of different VOCs species to OFP

两站位对 OFP 贡献排名前 10 的物质如图 4 所示。两站位排名前 10 的物质组成比较相似, 贡献较大的物质均为顺-2-丁烯、乙醛、甲苯、间/对-二甲苯; 不同的是, BH 站位包含 2-甲基戊烷、正己烷, 而 HX 站位包含正己醛和 1,2,4-三甲基苯。这与两站位的排放源有关, 正己烷为常用工业溶剂, BH 站位正己烷质量浓度占比较高, 使其对 OFP 贡献升高; 正己醛主要来自餐饮源排放^[39], HX 站位周围遍布餐饮商户, 大量正己醛随油烟排放至环境空气中, 可能导致其对 OFP 的贡献增大。

2.3.2 VOCs 的 SOAP 特征及变化

本研究共计算了包括 12 种烷烃、1 种烯烃 (异戊二烯)、18 种芳香烃在内的 31 个 VOCs 对 SOA 生成的贡献。观测期间, 天津市总 SOAP 为 $(1.00 \pm 0.91) \mu\text{g}/\text{m}^3$, BH、HX 两站位总 SOAP 分别为 $(1.15 \pm 1.02) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $(0.73 \pm 0.60) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。不同 VOCs 组分对 SOAP 的贡献如图 5 所示。芳香烃的 SOAP 为 $(0.91 \pm 0.84) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占总 SOAP 的 91.5%, BH、HX 两站位芳香烃的 SOAP 分别为 $(1.05 \pm 0.94) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $(0.67 \pm$

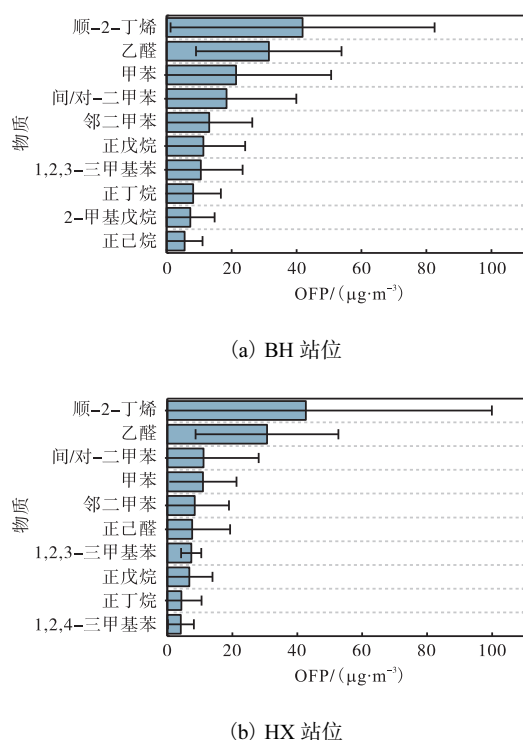


图4 两站点对 OFP 贡献排名前 10 的物质

Fig. 4 Top 10 substances contributing to OFP at two stations

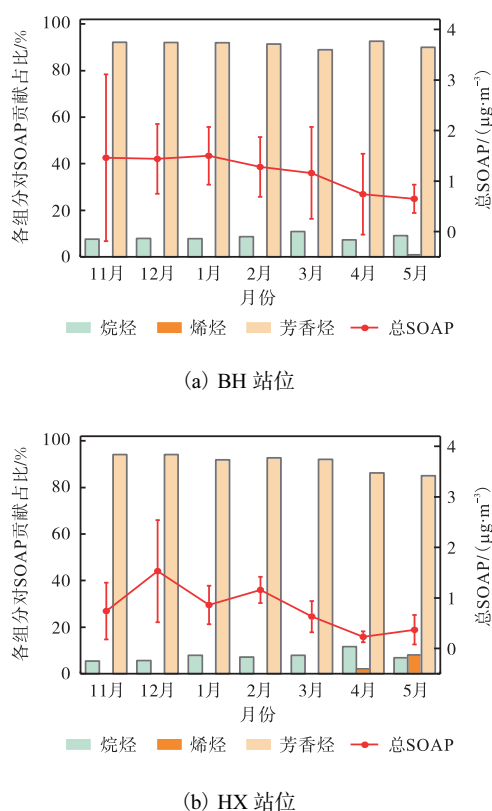


图5 不同 VOCs 组分对 SOAP 的贡献

Fig. 5 Contribution of VOCs species to SOAP

$0.57) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 分别占两站总 SOAP 的 91.2% 和

91.8%, 表现出主导地位, 其次为烷烃和烯烃, 对总 SOAP 的贡献均不足 10%。由于芳香烃为 VOCs 中主导 SOA 生成的组分, 所以观测期间 SOAP 组成占比的时间与空间变化并不明显, 仅在 5 月由于异戊二烯质量浓度的上升导致烯烃的占比有小幅上升。BH、HX 两站点的总 SOAP 分别在 2023 年 1 月和 2022 年 12 月达到峰值, 在进入春季后呈下降趋势, 分别在 2023 年 4 月和 5 月达到最低值。两站点对 SOAP 贡献较高的物质均为苯、甲苯、乙苯和二甲苯, 合计占 SOAP 的 66.6%, 其中甲苯的平均 SOAP 为 $(0.27 \pm 0.38) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 为观测期间对本地 SOAP 贡献最大的物质 (27.0%); 其次为间/对-二甲苯和邻-二甲苯, 对 SOAP 的贡献分别为 14.4% 和 10.1%。环境空气中的芳香烃类物质具有高光化学反应性和二次转化性, 同时其在 VOCs 的组成上具有优势, 严格控制其质量浓度可有效降低本地 VOCs 及其光化学产物 SOA 的质量浓度, 进而改善空气质量。

2.4 特征组分比值分析

环境空气中 VOCs 的组成复杂且排放源广泛, 不同排放源存在一定的特异性示踪物, 因此可用这些物质的比值初步探究 VOCs 的来源^[40]。甲苯/苯的质量浓度比值 (T/B 比值) 可用于评价 VOCs 受交通源排放的影响程度, T/B 比值 < 2.0 表示主要受交通排放影响, T/B 比值 > 2.0 则表示主要受溶剂使用和工业源排放影响^[41]。观测期间, BH 站点 T/B 比值范围为 $0.43 \sim 16.79$, 冬季、春季平均值分别为 1.48 ± 1.66 、 2.36 ± 3.15 , 表明从冬季到春季, BH 站点 VOCs 从主要受交通源排放控制转变为主要受工业源排放控制, 可能与经济技术开发区内工业生产特点有关。而 HX 站点 T/B 比值范围为 $0.29 \sim 3.09$, 冬季、春季平均值分别为 1.36 ± 0.62 、 1.14 ± 0.42 , 表明 HX 站点 VOCs 主要受交通源排放影响, 同时可能会受到工业排放在大气传输作用下对该区的影响。

二甲苯/乙苯的质量浓度比值 (X/E 比值) 可用于判断气团老化程度, 当 X/E 比值 < 3 时, 表示气团的光化学年龄较长, 存在老化现象^[42]。研究期间, BH、HX 两站二甲苯与乙苯的平均质量浓度相关性显著 ($r_{\text{BH}}^2 = 0.85$, $r_{\text{HX}}^2 = 0.95$), X/E 比值分别为 1.40 ± 0.47 、 1.29 ± 0.43 , 表明两者来源接近且气团老化程度较高, 输送距离较远。与此同时, HX 站点气团老化程度更高, 表明其 VOCs 质量浓度水平更受远距离气团影响, 继而导致部分采样时间 T/B 比值 > 2.0 , 呈现出一定程度上受远距离工业源排放气团影响的特征。

3 结 论

(1) 观测期间, BH、HX 站位 TVOCs 平均质量浓度分别为 $(105.23 \pm 63.61) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $(67.75 \pm 43.36) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。两站位差异明显, 工业区的 VOCs 质量浓度远高于居民区的, 工业排放对本地环境空气 VOCs 的累积有较大贡献。两站位 VOCs 均呈现出冬季大于春季的特征, 从冬季到春季各 VOCs 组分均有不同程度的降低。

(2) BH、HX 两站位质量浓度占比最高的组分分别为烷烃 (36.4%) 和 OVOCs (29.8%)。BH 站位占比最高的物质为二氯甲烷 (8.6%), 其次为正戊烷 (8.2%) 和丙酮 (7.5%), 该区域应加强对相关工业排放的管控; HX 站位占比最高的物质为丙酮 (11.2%), 其次为正戊烷 (7.7%) 和乙醛 (6.9%), 丙酮、乙醛可能与餐饮、生物排放等人为源有关, 该区域应加强对餐饮行业排放的管控。

(3) 观测期间 BH、HX 两站位 OFP 分别为 $(253.45 \pm 159.19) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $(192.69 \pm 131.60) \mu\text{g}/\text{m}^3$, SOAP 分别为 $(1.15 \pm 1.02) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $(0.73 \pm 0.60) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。芳香烃在两站位的 O_3 和 SOA 生成上起主导作用。两站位对 OFP 和 SOAP 贡献最大的物质均为顺-2-丁烯和甲苯。

(4) 特征物质比值分析结果显示, 从冬季到春季 BH 站位 VOCs 的排放从受交通源控制转变为工业排放控制, 而 HX 站位主要还是受交通源排放影响; 此外, 本地气团老化程度较高, VOCs 浓度受远距离输送影响较大。

参考文献:

- [1] CHEN G J, LIU T T, JI X T, et al. Source apportionment of VOCs and O_3 production sensitivity at coastal and inland sites of Southeast China[J]. *Aerosol and air quality research*, 2022, 22(11): 220289.
- [2] 符传博, 丹利, 佟金鹤, 等. 海口市臭氧污染变化特征及潜在源区分析[J]. *生态环境学报*, 2023, 32(2): 331-340.
- [3] ZHANG X Y, XU W Y, ZHANG G, et al. First long-term surface ozone variations at an agricultural site in the North China Plain: evolution under changing meteorology and emissions[J]. *Science of the total environment*, 2023, 860: 160520.
- [4] 林旭, 朱彬, 安俊琳, 等. 南京北郊 VOCs 对臭氧和二次有机气溶胶潜在贡献的研究[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(4): 976-986.
- [5] LIU N W, LI X L, REN W H, et al. Concentration characteristics and photochemical reactivities of VOCs in Shenyang, China[J]. *Atmosphere*, 2021, 12(10): 1240.
- [6] ZHANG H X, CHEN C R, YAN W J, et al. Characteristics and sources of non-methane VOCs and their roles in SOA formation during autumn in a central Chinese city[J]. *Science of the total environment*, 2021, 782: 146802.
- [7] 余家燕, 韩燕, 陈木兰, 等. 拉萨市挥发性有机物的组成特征、季节变化和来源解析[J]. *环境科学*, 2022, 43(1): 113-122.
- [8] ZHANG J G, WANG Y S, WU F K, et al. Nonmethane hydrocarbon measurements at a suburban site in Changsha City, China[J]. *Science of the total environment*, 2009, 408(2): 312-317.
- [9] CHOI E, CHOI K, YI S M. Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of a Metropolitan City and a background site in South Korea: sources and health risk potentials[J]. *Atmospheric environment*, 2011, 45(40): 7563-7573.
- [10] ZHANG T, LI G Y, YU Y X, et al. Atmospheric diffusion profiles and health risks of typical VOC: numerical modelling study[J]. *Journal of cleaner production*, 2020, 275: 122982.
- [11] 高璟赞, 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]. *环境科学*, 2021, 42(1): 55-64.
- [12] 刘金玉, 李丛舒, 秦润, 等. 天津滨海新区冬季环境空气中挥发性有机物的污染特征及溯源分析[J]. *天津科技大学学报*, 2021, 36(6): 55-59.
- [13] 陈泽鑫, 古金霞, 霍光耀, 等. 天津市挥发性有机物污染特征与来源及其 O_3 生成潜势[J]. *环境污染与防治*, 2022, 44(2): 201-205.
- [14] 李丛舒, 刘永全, 刘欢, 等. 天津工业区春夏季 VOCs 污染特征及精细化来源解析[J]. *环境工程技术学报*, 2023, 13(2): 491-500.
- [15] 环境保护部. 环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法: HJ 644—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [16] CARTER W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. *Air & waste*, 1994, 44(7): 881-899.
- [17] CARTER W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism[J]. *Atmospheric environment*, 2010, 44(40): 5324-5335.
- [18] GROSJEAN D, SEINFELD J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols[J].

- Atmospheric environment, 1989, 23 (8) : 1733–1747.
- [19] GROSJEAN D. In situ organic aerosol formation during a smog episode: estimated production and chemical functionality[J]. Atmospheric environment, part A: general topics, 1992, 26 (6) : 953–963.
- [20] 徐虹, 唐邈, 肖致美, 等. 天津市冬季重污染二次有机化学污染特征及 VOCs 对 SOA 生成潜势[J]. 环境科学, 2020, 41 (8) : 3492–3499.
- [21] HUANG A Z, YIN S S, YUAN M H, et al. Characteristics, source analysis and chemical reactivity of ambient VOCs in a heavily polluted city of central China[J]. Atmospheric pollution research, 2022, 13 (4) : 101390.
- [22] 李月娥, 朱彬, 王玥, 等. 苏州市城区 VOCs 污染特征及来源解析[J]. 扬州大学学报(自然科学版), 2022, 25 (3) : 69–78.
- [23] 苏维峰, 孔少飞, 郑煌, 等. 武汉市夏季大气挥发性有机物实时组成及来源[J]. 环境科学, 2022, 43 (6) : 2966–2978.
- [24] 温丽容, 江明, 黄渤, 等. 珠三角典型区域臭氧成因分析与 VOCs 来源解析: 以中山为例[J]. 生态环境学报, 2023, 32 (3) : 500–513.
- [25] 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]. 环境科学, 2020, 41 (12) : 5316–5324.
- [26] 赵玉龙. 兰州市城区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. 中国环境监测, 2022, 38 (6) : 117–124.
- [27] 全国气候与气候变化标准化技术委员会. 气候季节划分: GB/T 42074—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [28] HUI L R, LIU X G, TAN Q W, et al. Characteristics, source apportionment and contribution of VOCs to ozone formation in Wuhan, Central China[J]. Atmospheric environment, 2018, 192: 55–71.
- [29] ZHANG Y L, WANG X M, ZHANG Z, et al. Sources of C₂–C₄ alkenes, the most important ozone nonmethane hydrocarbon precursors in the Pearl River Delta region[J]. Science of the total environment, 2015, 502: 236–245.
- [30] LIU Y, WANG H, JING S, et al. Characteristics and sources of volatile organic compounds (VOCs) in Shanghai during summer: implications of regional transport[J]. Atmospheric environment, 2019, 215: 116902.
- [31] SONG C B, LIU B S, DAI Q L, et al. Temperature dependence and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) at an urban site on the north China plain[J]. Atmospheric environment, 2019, 207: 167–181.
- [32] HUANG X F, ZHANG B, XIA S Y, et al. Sources of oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) in urban atmospheres in North and South China[J]. Environmental pollution, 2020, 261: 114152.
- [33] 梁思远, 王帅, 高松, 等. 北京市城区挥发性有机物污染特征及其对臭氧影响分析[J]. 中国环境监测, 2021, 37 (6) : 21–30.
- [34] 黄杰, 张俊丰, 张青梅, 等. 中小型城市大气挥发性有机物特征研究: 以益阳为例[J]. 环境科学与技术, 2022, 45 (4) : 126–136.
- [35] 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.
- [36] LI F J, TONG S R, JIA C H, et al. Sources of ambient non-methane hydrocarbon compounds and their impacts on O₃ formation during autumn, Beijing[J]. Journal of environmental sciences, 2022, 114: 85–97.
- [37] CHEN D Y, ZHOU L, WANG C, et al. Characteristics of ambient volatile organic compounds during spring O₃ pollution episode in Chengdu, China[J]. Journal of environmental sciences, 2022, 114: 115–125.
- [38] QIN J J, WANG X B, YANG Y R, et al. Source apportionment of VOCs in a typical medium-sized city in North China Plain and implications on control policy[J]. Journal of environmental sciences, 2021, 107: 26–37.
- [39] 钱骏, 韩丽, 陈军辉, 等. 四川省餐饮源挥发性有机物组分特征和清单[J]. 环境科学, 2022, 43 (3) : 1296–1306.
- [40] LIU C T, ZHANG C L, LIU J F, et al. Characteristics and sources of volatile organic compounds during summertime in Tai'an, China[J]. Atmospheric pollution research, 2022, 13 (3) : 101340.
- [41] 韩桥, 何向东, 王明仕, 等. 安庆市城区春季挥发性有机物组成特征及大气反应活性[J]. 环境化学, 2021, 40 (8) : 2473–2480.
- [42] YAN Y L, PENG L, LI R M, et al. Concentration, ozone formation potential and source analysis of volatile organic compounds (VOCs) in a thermal power station centralized area: a study in Shuozhou, China[J]. Environmental pollution, 2017, 223: 295–304.

责任编辑: 周建军