环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2020
Vol.41 No.9
第41卷 第9期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第9期
2020年9月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第9期 2020年9月
Vol.41, No.9 Sep., 2020

连云港市挥发性有机化合物的组分特征及来源解析

崔金梦[1], 王体健[1*], 李秋潼[2], 董立文[2], 黄丛吾[1], 曹云擎[1]
(1. 南京大学大气科学学院, 南京 210023; 2. 连云港市生态环境局, 连云港 222001)

摘要: 挥发性有机化合物(VOCs)是臭氧和颗粒物等的重要前体物,对空气质量的影响尤为显著. 为研究连云港市 VOCs 的组分特征和来源,选择 4 个国控点开展春、夏和秋季典型日的 VOCs 采样和分析,计算 VOCs 不同组分对臭氧生成的影响,利用正交矩阵因子分解法(PMF)解析 VOCs 的来源. 结果表明,春季 VOCs 浓度为 $27.46\times10^{-9}\sim40.52\times10^{-9}$,夏季为 $45.79\times10^{-9}\sim53.45\times10^{-9}$,秋季为 $38.84\times10^{-9}\sim46.66\times10^{-9}$; 含氧化合物的浓度占比为 41%~48%,在各个季节均为最高,浓度水平较高的 VOCs 物种是丙酮、丙烯醛和丙醛等,异戊二烯的浓度在夏季较高; 一般而言 VOCs 浓度 09:00 高于 13:00,其中丙烯醛、乙烯和二氯甲烷的变化较大; 含氧化合物的臭氧生成潜势(OFP)最高,其次是芳香烃和烯烃类,烷烃的 OFP 最小,OFP 较高的 VOCs 物种是丙烯醛、丙烯和乙烯等; 影响连云港市 VOCs 的来源主要有工业源(49%)、溶剂使用源(23%)、交通源(14%)、涂料使用源(10%)和天然源(4%). 需重点关注连云港市 VOCs 中浓度水平和 OFP 均较高的含氧化合物,重点控制工业源对 VOCs 的影响.

关键词: 挥发性有机化合物(VOCs); 臭氧生成潜势(OFP); 正交矩阵因子分解法(PMF); 来源解析; 连云港
中图分类号: X511 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)09-3941-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201912209

Component Characteristics and Source Appointment of Volatile Organic Compounds in Lianyungang City

CUI Jin-meng[1], WANG Ti-jian[1*], LI Qiu-tong[2], DONG Li-wen[2], HUANG Cong-wu[1], CAO Yun-qing[1]
(1. School of Atmospheric Sciences, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. Lianyungang Ecology and Environment Agency, Lianyungang 222001, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) are important precursors of ozone and particulate matter; thus, their impacts on air quality are particularly significant. To study the composition characteristics and sources of VOCs in Lianyungang City, four national control sites were selected to conduct VOCs sampling and analysis on typical days in spring, summer, and autumn. Concentrations of VOCs, the effects of different components of VOCs on ozone formation were quantified, and the sources of VOCs were analyzed using the Positive Matrix Factorization model. The VOC concentrations were in the range of 27.46×10^{-9}-40.52×10^{-9} in spring, 45.79×10^{-9}-53.45×10^{-9} in summer, and 38.84×10^{-9}-46.66×10^{-9} in autumn. Concentrations of oxygenated compounds accounted for 41%-48% of all measured VOCs. VOC species with higher concentrations were acetone, acrolein, and propionaldehyde, and the concentration of isoprene was higher in summer. Generally, VOC concentrations were higher at 09:00 than at 13:00 when acrolein, ethylene, and dichloromethane concentrations changed greatly. The ozone formation potential (OFP) of oxygenated compounds was the highest, followed by aromatics and alkenes, and the OFP of alkanes was the smallest. The VOC species with higher OFP were acrolein, propylene, and ethylene. The main sources of VOCs in Lianyungang were industry (49%), solvent usage (23%), transportation (14%), paint usage (10%), and natural sources (4%). The results suggest further investigating the oxygenated compounds with higher concentrations and higher OFP in Lianyungang City, and studying the impacts of industrial sources on VOCs.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); ozone formation potential (OFP); positive matrix factorization (PMF); source appointment; Lianyungang

挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)通常指常温下饱和蒸气压大于 70.91 Pa 或常压下沸点低于260℃的有机化合物[1,2],主要包括非甲烷烃类(烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃等)、含氧化合物(酮、酚、醛和醚等)和卤代烃等,对大气环境和人体健康等均会产生不可忽视的影响. VOCs 与氮氧化物(nitrogen oxide, NO_x)等大气污染物发生光化学反应,产生臭氧等二次污染物,同时 VOCs 是细颗粒物的重要前体物[3~5]; 植被排放的部分 VOCs 组分具有辐射活性,可通过大气物理、化学和光化学等过程影响大气辐射平衡,进而影响气候; 此外,部分 VOCs 如卤代烃类会与臭氧发生循环链式反应,破坏臭氧层; 部分 VOCs 如多环芳烃具有一定致癌、致畸和致突变性[6].

研究 VOCs 具有重要意义,近年来的相关研究主要集中在经济发达的京津冀、长三角和珠三角地区,包括 VOCs 源成分谱、组分特征、对臭氧的影响和来源解析等. 莫梓伟等[7]总结了 VOCs 排放源成分谱的测量方法,并阐述了典型排放源 VOCs 成分

收稿日期: 2019-12-25; **修订日期**: 2020-03-24
基金项目: 国家自然科学基金项目(91544230, 41575145); 国家重点研发计划项目(2016YFC0203303)
作者简介: 崔金梦(1995~),女,硕士研究生,主要研究方向为挥发性有机化合物和大气臭氧, E-mail: 131170066@smail.nju.edu.cn
* 通信作者, E-mail: tjwang@nju.edu.cn

谱组分特征. 林旭[8]分析了南京北郊大气中 VOCs 及其组分的浓度变化特征. 王庆九等[9]的研究发现 2014 年南京市工业过程源对 VOCs 的贡献百分比为 46.8%; 郝伟华等[10]通过绘制 EKMA 曲线表明成都市臭氧生成处于 VOCs 控制区; 罗玮等[11]采用臭氧最大增量及 OH 自由基反应活性两种方法发现广州城区 VOCs 中烯烃的臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)最大. 在 VOCs 来源解析上, Cai 等[12]利用正交矩阵因子分解法(positive matrix factorization, PMF)解析上海 VOCs 来源并且说明了如何将源谱对应到不同的排放源; Henry 等[13]使用非参数回归模型(nonparametric regression, NPR)识别了休斯顿市的 VOCs 排放源; Ronald 等[14]介绍了非参数风回归方法(nonparametric wind regression, NWR); Kim 等[15]的研究发现条件概率函数(conditional probability function, CPF)分析比 NPR 更简单和容易计算; Olson 等[16]介绍了持续风关联法(sustained wind incidence method, SWIM).

目前, 连云港市 VOCs 的变化特征及对臭氧的影响尚不清楚. 自"大气十条"实施以来, 全国范围内主要大气污染物的排放量有所降低, 但 2017 年江苏省臭氧同比上升, 2018 年受臭氧超标的影响, 连云港市环境空气质量未达二级标准[17, 18]. 为研究上述问题, 使用春、夏和秋这 3 个季节典型日的罐采样数据, 分析不同季节不同点位的 VOCs 污染特征, 并计算不同组分的 OFP, 利用 PMF 解析 VOCs 来源, 以期为实现连云港市 VOCs 科学减排和臭氧污染精准防控的目标提供依据.

1 材料与方法

1.1 采样及分析

选择 SUMMA 罐采样方法, 因其具有建设成本低, 操作简单, 样品贮存方便、贮存时间长和可多次分析等优点. 结合连云港市的功能区和污染源分布状况, 如图 1 所示, 确定市环境监测站(119.19°E, 34.59°N)、矿山设计院(119.15°E, 34.60°N)、德源药业(119.36°E, 34.70°N)和胡沟管理处(119.38°E, 34.76°N)这 4 个国控点为采样点位. 市环境监测站附近有居民区和交通干道; 矿山设计院站点距离市环境监测站较近, 附近有电厂、居民区和交通干道; 德源药业站点附近有药企, 植被覆盖率较高; 胡沟管理处附近有交通干道和山体, 周边植被覆盖率较高, 且更加靠近连云港港口. 4 个站点的平均状况代表连云港市的整体水平, 在 2018 年 8 月 23 ~ 27 日、2018 年 9 月 10 ~ 13 日和 2019 年 5 月 8 ~ 11 日, 选择较为开阔的地带, 每天在 09:00 和 13:00 进行采样.

图 1 VOCs 采样点位示意

Fig. 1 Locations of VOCs sampling sites

采样时严格按照《环境空气挥发性有机物的测定-罐采样/气相色谱质谱法(HJ 759-2015)》[19]中规定的离线瞬时方法进行样品采集. 采样前, 用自动清罐仪对 SUMMA 罐进行清洗, 以满足对 SUMMA 罐采样前的本底要求, 清洗时使用专用的电加热套套于 SUMMA 罐外进行加热(约 100℃), 持续通入潮湿的高纯氮气至压力达到 138 kPa, 保持 10 min 后, 再用真空泵抽成真空, 如此反复 10 次左右, 直至 SUMMA 罐空白本底小于方法检测限, 即可用于实际采样; 采样时, 在采样地点将罐阀打开, 待没有气体吸入声后, 等待 1 min, 关闭罐阀, 带回实验室进行分析, 同时记录 SUMMA 罐采样前后的压力, 采样时间, 采样点的温度、湿度、风向、风速和天气现象等信息; 如果采样后罐内压力小于 83 kPa 时, 必须用

高纯氮气加压至 138 kPa，并根据充入稀释气前后的压力变化计算稀释因子，针对采样获得的 VOCs 样品，用全二维气相色谱/飞行时间质谱法（GC × GC/TOFMS）对环境空气中的 VOCs 成分进行分析研究，样品通过快速连接头进入自动进样系统，随后进入三级冷阱 M1、M2 和 M3 预浓缩系统进行浓缩，浓缩的同时除掉水和二氧化碳（carbon dioxide，CO_2），预浓缩后的样品通过色谱柱分离，经飞行时间质谱仪检测，得到样品的色谱图，分析过程中所需要的仪器设备为：①SUMMA 罐；②Entech 7032A-L 自动进样装置；③Entech 7100 预浓缩装置；④Entech 4600 动态稀释仪；⑤全二维气相色谱/飞行时间质谱系统/Agilent 7890 气相色谱仪；⑥KT-2001 型冷喷调制器；⑦PegasusⅢ型飞行时间质谱仪. 需要的材料有：①校正用标准气体；②预浓缩用冷却液：液氮；③色谱用载气：高纯氦气（纯度：99. 999%）. 采用动态稀释仪将 TO15 系列标准气体稀释，配制为 0.50×10^{-9}、1.00×10^{-9}、2.00×10^{-9}、4.00×10^{-9} 和 8.00×10^{-9} 的标准系列，将配备的标准气体注入 SUMMA 罐待测，绘制校准曲线. 采用标准气体对样品中各物质进行校正，保留时间定性，内标法定量.

1.2　VOCs 对臭氧的影响

1.2.1　臭氧生成潜势

不同 VOCs 组分的反应活性不同，为了判断其对臭氧生成的影响，根据 Carter[20] 提出的计算方法，吴方堃等[21] 的研究发现 2008 年北京夏季 VOCs 中芳烃对大气臭氧生成的贡献最大（47%），其次是烯烃（40%），烷烃最低（13%）. 利用连云港市 3 个时段 4 个点位 SUMMA 罐采样的分析结果，分析不同 VOCs 组分的 OFP，探究其反应活性，为精准控制臭氧提供依据. 最大增量反应活性法计算公式为：

$$OFP_i = MIR_i \times [VOCs]_i \qquad (1)$$

式中，$[VOCs]_i$ 为某 VOCs 组分的大气环境浓度，MIR_i 表示某 VOCs 组分在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数，根据 Carter[20] 的研究结果，不同 VOCs 组分的 MIR 值见表 1.

1.2.2　EKMA 曲线

EKMA 曲线图反映了在控制臭氧生成上 NO_x 和 VOCs 的相对重要性，由不同初始浓度的 NO_x 和 VOCs 的混合物作为起始条件，计算出臭氧日最大浓度，然后绘出三维图得到. 在京津冀、长三角和珠三角的城市地区，臭氧生成一般是 VOCs 敏感的[22~24]. 根据连云港市不同采样期间的 VOCs 和 NO_x 的观测值、特定的气象条件，应用 CBM-Ⅰ机制到箱模式[25, 26] 中绘制本地化的 EKMA 曲线. 其中，绘制 EKMA 曲线的气象及 VOCs 和 NO_x 数据来自连云港市生态环境局提供的国控点自动气象站和环境监测站数据. 表 2 给出了连云港市不同采样期间不同组分的体积占比.

表 1　连云港市 VOCs 组分的 MIR

Table 1　Maximum incremental reactivity of compositions of VOCs in Lianyungang City

VOCs 组分	MIR	VOCs 组分	MIR
乙烷	0.28	2,3-二甲基戊烷	1.34
乙烯	9.00	环己烷	1.25
丙烷	0.49	3-甲基己烷	1.61
丙烯	11.66	四氯化碳	0.00
异丁烷	1.23	苯	0.72
正丁烷	1.15	2,2,4-三甲基戊烷	1.26
乙炔	0.95	1,2-二氯乙烷	0.21
反-2-丁烯	15.16	庚烷	1.07
1-丁烯	9.73	三氯乙烯	0.64
环戊烷	2.39	甲基环己烷	1.70
顺-2-丁烯	14.24	2-戊酮	2.81
异戊烷	1.45	1,2-二氯丙烷	0.29
正戊烷	1.31	戊醛	5.08
1,2-二氯四氟乙烷	0.00	3-戊酮	1.24
氯甲烷	0.04	二氯溴甲烷	0.00
异丁烯	6.29	2,3,4-三甲基戊烷	1.03
氯乙烯	2.83	2-甲基庚烷	1.07
1,3-丁二烯	12.61	3-甲基庚烷	1.24
溴甲烷	0.02	顺-1,3-二氯-1-丙烯	5.03
氯乙烷	0.29	甲苯	4.00
三氯一氟甲烷	0.00	正辛烷	0.90
1-戊烯	7.21	反-1,3-二氯丙烯	3.70
反-2-戊烯	10.56	1,1,2-三氯乙烷	0.09
异戊二烯	10.61	四氯乙烯	0.03
丙烯醛	7.45	正己醛	4.35
顺-2-戊烯	10.38	1,2-二溴乙烷	0.10
丙醛	7.08	氯苯	0.32
1,1-二氯乙烯	1.79	乙基苯	3.04
1,1,2-三氟三氯乙烷	0.00	正壬烷	0.78
2,2-二甲基丁烷	1.17	对/间-二甲苯	5.84
丙酮	0.36	邻-二甲苯	7.64
碘甲烷	−0.56	苯乙烯	1.73
乙腈	0.00	三溴甲烷	0.00
二氯甲烷	0.04	异丙基苯	2.52
2,3-二甲基丁烷	0.97	1,1,2,2-四氯乙烷	0.00
2-甲基戊烷	1.50	丙基苯	2.03
3-甲基戊烷	1.80	3-乙基甲苯	7.39
甲基叔丁基醚	0.73	4-甲乙苯	4.44
1-己烯	5.49	癸烷	0.68
正己烷	1.24	1,3,5-三甲苯	11.76
2-甲基丙烯醛	6.01	2-乙基甲苯	5.59
1,1-二氯乙烷	0.07	1,2,4-三甲基苯	8.87
2,4-二甲基戊烷	1.55	1,3-二氯苯	0.18
丁醛	5.97	1,4-二氯苯	0.18
丁烯酮	9.65	1,2,3-三甲基苯	11.97
甲基环戊烷	2.19	苄基氯	0.00
顺-1,2-二氯乙烯	1.70	1,3-二乙基苯	7.10
2-丁酮（MEK）	1.48	1,4-二乙基苯	4.43
三氯甲烷	0.02	十一烷	0.61
1,1,1-三氯乙烷	0.00	邻-二氯苯	0.18
2-甲基己烷（异庚烷）	1.19	十二烷	0.55

表 2 连云港市各类 VOCs 的体积占比

Table 2 Volume proportions of various VOCs in Lianyungang City

挥发性有机化合物种类	夏季		秋季		春季	
	等量体积 $\times 10^{-9}$	体积占比	等量体积 $\times 10^{-9}$	体积占比	等量体积 $\times 10^{-9}$	体积占比
PAR	90.31	1.80	76.71	1.53	66.15	1.32
OLE	4.68	0.09	3.55	0.07	2.13	0.04
IOLE	2.31	0.05	0.39	0.01	0.72	0.01
ALD2	14.15	0.28	9.69	0.19	4.43	0.09
HCHO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOL	0.93	0.02	1.45	0.03	1.70	0.03
XYL	1.09	0.02	1.73	0.04	1.51	0.03
ETHA	3.99	0.08	4.32	0.09	4.85	0.10
ETH	2.26	0.05	1.41	0.03	3.60	0.07
ISOP	0.49	0.01	0.36	0.01	0.22	0.00

1.3 VOCs 来源解析

VOCs 源解析的方法主要有 3 类:排放源清单法、扩散模型法和受体模型法. 受体模型法从受体环境出发,通过对 VOCs 受体和排放源样本的化学成分进行分析, 识别受体的源类并确定各类源对受体的定量贡献. 由于 VOCs 源的排放因子具有很大的不确定性,排放源清单法难以准确估计 VOCs 的排放量,扩散模型法又依赖于气象条件和排放源的排放状况,计算效率偏低,所以使用受体模型法进行 VOCs 来源解析.

受体模型法基于质量平衡原理,质量平衡方程可以写作计算 n 个样品中的全部 m 种化学物种来自 p 个独立排放源的方程.

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{kj} \tag{2}$$

式中,$i=1,2,\cdots,n$ 个样品,$j=1,2,\cdots,m$ 个物种,$k=1,2,\cdots,p$ 个排放源. 针对方程式(2),已知源谱的情形下,可以采用化学质量平衡模型(chemical mass balance,CMB); 未知源谱的情形下可以采用因子分析,其中最为广泛使用的是 PMF,PMF 模型是综合了数据中的误差估计来解决一个受限制加权最小二乘线性模型的矩阵分解法,可以更多地利用数据,不需要关于 VOCs 源和分布的任何先验知识. PMF 的输入文件主要包括 VOCs 的浓度数据和不同组分的不确定性,输入数据中,缺失数据以该组分的算术平均浓度作为替代,低于检测限的数据以检测限的2/3作为替代.

PMF 将一个由特定样本数据组成的矩阵分解成两个矩阵,简而言之,方程式(3)表示在第 i 个样本中的化学物种 j 的浓度来自 p 个独立来源.

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \tag{3}$$

式中,X_{ij}代表第 i 个样本第 j 种物种的浓度,g_{ik}是第 i 个样本的第 k 个源的物种贡献,f_{kj}是来自第 k 个源的第 j 个物种分数,e_{ij}是每个样本/物种的残差. 如果浓度小于或等于所提供的方法检出限(method detection limit,MDL),不确定性(uncertainty,Unc)的计算使用 MDL 的固定部分,

$$\text{Unc} = (5/6) \times \text{MDL} \tag{4}$$

如果浓度大于提供的 MDL,则采用公式(5)来计算 Unc.

$$\text{Unc} = \sqrt{(\text{Error Fraction} \times \text{concentration})^2 + (0.5\text{MDL})^2} \tag{5}$$

根据不确定性(μ),对象函数 Q 可以检查每个组分的分布以评估解决方案的稳定性.

$$Q = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{kj}}{\mu_{ij}} \right]^2 \tag{6}$$

本研究使用 PMF5.0[27] 得出连云港 VOCs 的主要来源及其各个来源的分担率. 解析出的因子需要利用既有的源谱信息及排放清单进行解释,以识别对样品有贡献的源类型.

2 结果与讨论

2.1 VOCs 浓度特征

2.1.1 VOCs 整体浓度水平

不同季节不同点位的 VOCs 浓度(体积分数,下同)如图 2 所示,春、夏和秋季典型日对应的均值浓度分别为 35.10×10^{-9}、49.08×10^{-9} 和 43.44×10^{-9},其中春季 VOCs 浓度为 $27.46 \times 10^{-9} \sim 40.52 \times 10^{-9}$,为 3 个季节中最低,秋季次之,为 $38.84 \times 10^{-9} \sim 46.66 \times 10^{-9}$,夏季高达 $45.79 \times 10^{-9} \sim 53.45 \times 10^{-9}$,VOCs 的季节差异主要考虑 VOCs 的来源,人为源对 VOCs 的影响有季节差异如在夏季会有更多的油漆喷涂等,此外自然源如植被在夏季释放更多的异戊二烯、单萜烯和其他化合物等,夏季温度高,VOCs 排放量大,排放量超过氧化水平,导致 VOCs 浓

度高；春、夏和秋季 VOCs 浓度最高的站点分别是德源药业、矿山设计院和德源药业；4 个站点中，矿山设计院的 VOCs 浓度季节差异最大. 市环境监测站和矿山设计院距离较近，均位于市中心位置，附近有居民区和交通干道，二者在空间上距离较近，排放源较为相似，且更易受到相似环境的影响；德源药业和胡沟管理处位于郊区位置，附近有交通干道，植被覆盖率较高，所以 VOCs 浓度水平较为相似.

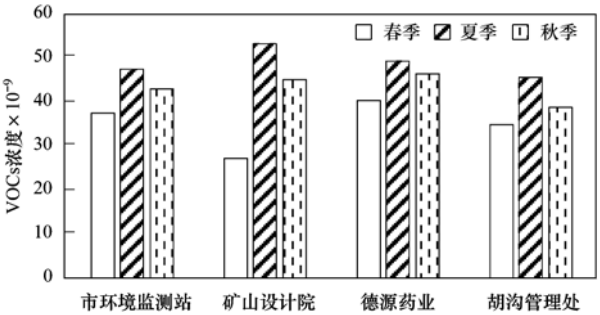

图 2　不同季节连云港市各站点 VOCs 的浓度水平

Fig. 2　Concentration levels of VOCs at different sites in different seasons in Lianyungang City

采样点 09:00 与 13:00 的 VOCs 浓度如图 3 所示，除胡沟管理处 13:00 浓度略高于 09:00 外，其他 3 个站点均是 13:00 浓度低于 09:00，尤其是矿山设计院站点浓度变化大，其附近的 VOCs 化学组分反应活性较高，具体到组分而言，丙烯醛、乙烯和二氯甲烷的浓度变化较大，通过光化学反应生成臭氧. 不同季节的 VOCs 浓度在 09:00 和 13:00 的情况如图 4，整体来看，在各个季节 VOCs 的浓度均是 09:00 高于 13:00，春季的差异是最大的. 09:00 和 13:00 的 VOCs 浓度高低与排放源有关，也和气象条件的日变化有关. 早晨人类活动开始频繁，机动车排放增加，导致 VOCs 浓度上升，09:00 浓度较高，随着太阳辐射的增强，光化学反应活跃，消耗掉部分 VOCs，并且 13:00 温度较高，大气边界层被抬高，气体的流动性较强，利于污染物的扩散，因此 13:00 时 VOCs 浓度降低.

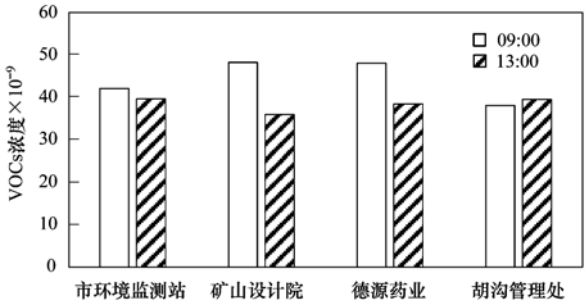

图 3　连云港市各站点 09:00 与 13:00 VOCs 浓度差异

Fig. 3　VOCs concentration differences between 09:00 and 13:00 at different sites in Lianyungang City

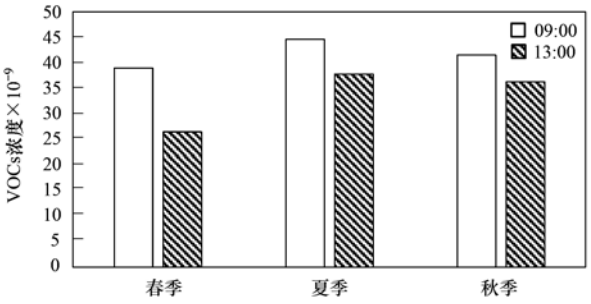

图 4　连云港市各季节 09:00 与 13:00 VOCs 浓度差异

Fig. 4　VOCs concentration differences between 09:00 and 13:00 in different seasons in Lianyungang City

2.1.2　VOCs 组分特征

SUMMA 罐采样分析共得到 102 种 VOCs 组分，如表 3 所示将组分按照官能团的不同，划分成不同的类别. 图 5 是连云港市春、夏和秋季典型日的 VOCs 组分浓度占比，含氧化合物的占比在各个季节均是最高的，在夏季的占比高达 48%；烷烃春季占比高达 29%，秋季降到 15%；卤代烃秋季占比高达 16%，夏季只有 6%；烯烃夏季占比达 17%，其中异戊二烯在夏季相对较高，异戊二烯主要来自植被排放，连云港夏季臭氧生成还受到较多植被排放的影响. 春季 VOCs 浓度大小依次是：含氧化合物（41%）＞烷烃（29%）＞卤代烃（10%）＞烯烃（9%）＞芳香烃（5%）＞其他（4%）＞炔烃（1%），排名前 3 的组分分别是丙酮、乙烷和正丁烷；夏季 VOCs 浓度排序是：含氧化合物（48%）＞烷烃（19%）＞烯烃（17%）＞卤代烃（6%）＞芳香烃（5%）＞炔烃（3%）＞其他（2%），其中以丙酮、丙烯醛和异丁烯为多；秋季 VOCs 浓度依次是：含氧化合物（46%）＞卤代烃（16%）＞烷烃（15%）＞烯烃（8%）＞芳香烃（8%）＞其他（4%）和炔烃（3%），浓度水平居前列的组分是丙酮、丙烯醛和丙醛.

2.2　影响臭氧的 VOCs 组分

图 6 是不同季节典型日连云港市 VOCs 的 OFP. 含氧化合物在 VOCs 中含量最高，OFP 也最大；其次是芳香烃和烯烃类；烷烃 OFP 最小. 春季臭氧生成潜势最大的前 10 个物种分别是乙烯、丙烯醛、丙醛、反-2-戊烯、顺-2-戊烯、丁烯酮、正丁烷、顺-1,2-二氯乙烯、丙酮和异戊二烯，对臭氧的贡献达 69.40%；夏季臭氧生成潜势最大的前 10 个物种分别是丙烯醛、异丁烯、丙醛、乙烯、顺-2-戊烯、丁醛、戊醛、丁烯酮、异戊二烯和丙烯，对臭氧的贡献达 84.03%；秋季臭氧生成潜势最大的前 10 个物种分别是丙烯醛、丙醛、乙烯、丁醛、戊醛、异丁烯、异戊二烯、对/间-二甲苯、1-己烯和丁烯酮，对臭氧的贡献达 70.89%. 整体上看，OFP 较高的 VOCs 物种是丙

表 3 按照官能团的 VOCs 组分分类

Table 3 Classification of VOCs components by functional groups

分类		组分
非甲烷烃类	烷烃	乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、环戊烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、正己烷、2,4-二甲基戊烷、甲基环戊烷、2-甲基己烷(异庚烷)、2,3-二甲基戊烷、环己烷、3-甲基己烷、2,2,4-三甲基戊烷、庚烷、甲基环己烷、2,3,4-三甲基戊烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、正辛烷、正壬烷、癸烷、十一烷和十二烷
	烯烃	乙烯、丙烯、反-2-丁烯、1-丁烯、顺-2-丁烯、异丁烯、1, 3-丁二烯、1-戊烯、反-2-戊烯、异戊二烯、顺-2-戊烯和 1-己烯
	炔烃	乙炔
	芳香烃	苯、甲苯、乙基苯、对/间-二甲苯、邻-二甲苯、苯乙烯、异丙基苯、丙基苯、3-乙基甲苯、4-甲乙苯、1,3,5-三甲苯、2-乙基甲苯、1,2,4-三甲基苯、1,2,3-三甲基苯、1,3-二乙基苯和 1,4-二乙基苯
含氧化合物	酮	丙酮、丁烯酮、2-丁酮(MEK)、2-戊酮和 3-戊酮
	酚	丙烯醛、丁醛、戊醛和正己醛
	醛	丙醛、2-甲基丙烯醛
	醚	甲基叔丁基醚
卤代烃		1, 2-二氯四氟乙烷、氯甲烷、氯乙烯、溴甲烷、氯乙烷、三氯一氟甲烷、1,1-二氯乙烯、1,1,2-三氟三氯乙烷、碘甲烷、二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、顺-1,2-二氯乙烯、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、二氯溴甲烷、顺-1,3-二氯-1-丙烯、反-1,3-二氯丙烯、1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯、1,2-二溴乙烷、氯苯、三溴甲烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、苄基氯和邻-二氯苯
其他		乙腈

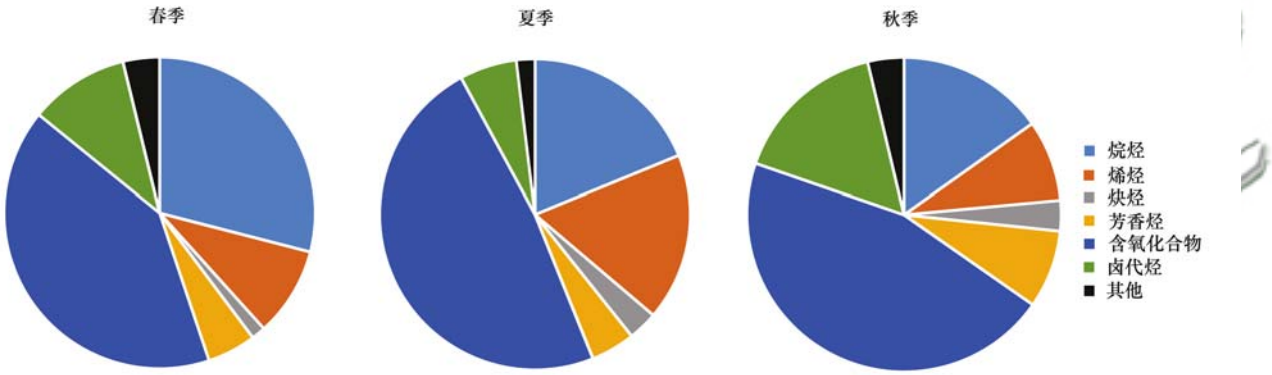

图 5 不同季节连云港市的 VOCs 浓度

Fig. 5 VOCs concentrations in different seasons in Lianyungang City

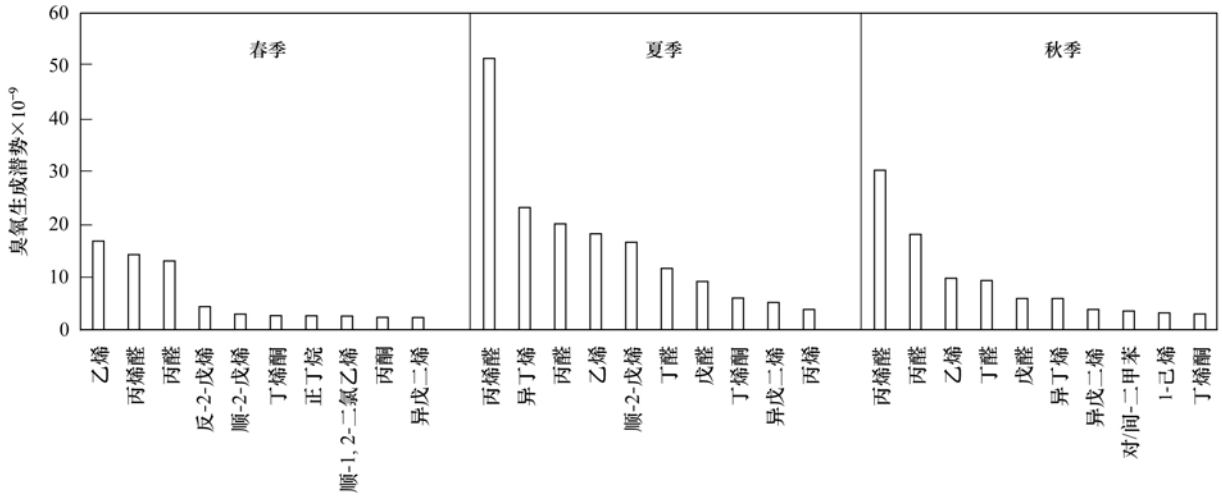

图 6 不同季节连云港市 VOCs 的 OFP

Fig. 6 OFP of VOCs in different seasons in Lianyungang City

烯醛、丙烯和乙烯等,对臭氧生成的影响较大. 不同季节丙烯醛的 OFP 差异较大,是由于包括丙烯醛在内的 TVOCs 在各个季节中的浓度差异较大. 环境中丙烯醛的污染来源包括橡胶、塑料、香料和人造树脂等合成工业,药物生产,机动车尾气,建筑和装饰材料等,晴朗和多云天气条件对醛酮类化合物浓度影

响较大，夏季光化学反应也是丙烯醛的重要源，植物释放的有机物的光氧化分解使得夏季和秋季的丙烯醛浓度高于春季，而湿沉降是其重要的汇. 从季节变化上看，丙烯醛的浓度夏季最高，秋季次之，春季最低，故丙烯醛的 OFP 呈现这样的季节变化特征.

依据连云港市不同采样期间的气压、温度、相对湿度等气象条件以及 VOCs 和 NO_x 的比例，利用箱模式做出的 EKMA 曲线如图 7，可以看到，观测期间连云港市的臭氧生成主要处于 VOCs 控制区，在不同采样期间存在一定的差异. 春季 VOCs/NO_x 的过渡值约为 3.03，夏季约为 5.83，秋季约为 5.77. 不同季节的 EKMA 曲线存在的差异主要是由气象条件的季节差异、VOCs 组分的差异及 NO_x 中 NO 和 NO_2 的占比造成的，春季 VOCs 单键碳原子（PAR）占比相对较小，且 NO_2/NO 较夏季和秋季高.

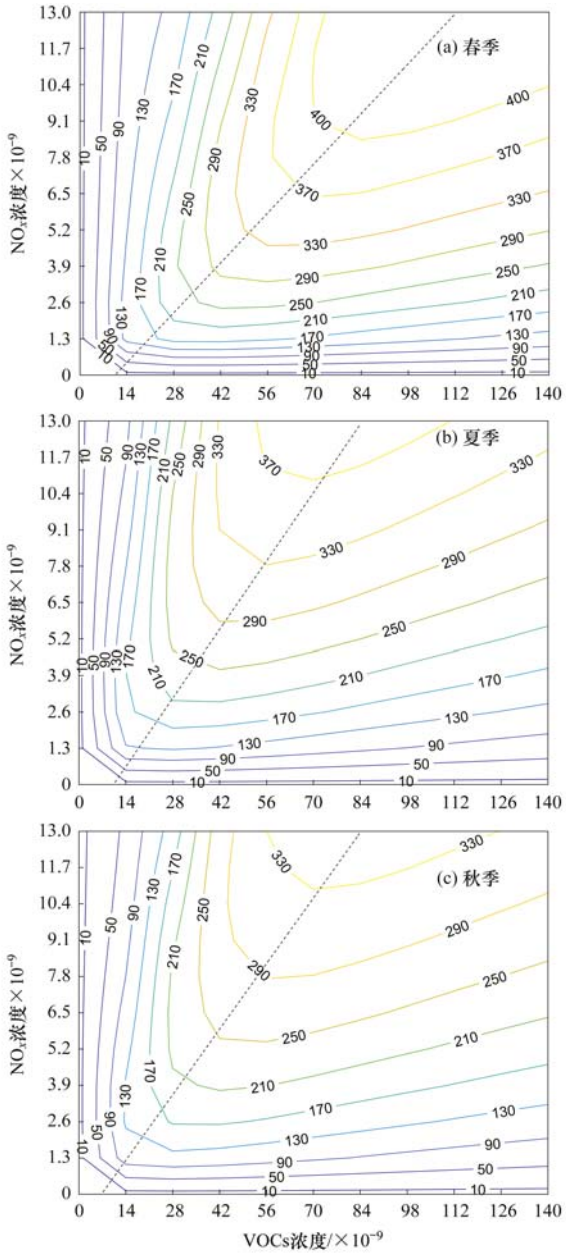

图 7　连云港市 EKMA 曲线

Fig. 7　EKMA curves of Lianyungang City

2.3　VOCs 来源解析

有效组分的选取对于准确解析连云港市 VOCs 的来源具有重要意义，根据 EPA 的推荐，信噪比（S/N）小于 0.2 的物种不参与计算，S/N 高于 0.2 且低于 2 的物种设置为“weak”，S/N 大于 2 的物种设置为“strong”. 结合实际情况，部分物种满足 S/N 的筛选条件，但是环境浓度较低，测量误差较大，根据其源代表性合理地降低回归权重或直接不参与计算. 此外，存在过多缺失值或低于 MDL 的组分也不参与计算. 各组分从排放源到受体点要经过一定距离的传输，在传输过程中一些性质比较活泼的有机物容易受光照辐射等各种因素的影响而反应分解，导致 PMF 运行结果有偏差，所以在选取 PMF 模型中物种时，需要排除一些有较高反应活性的物质. 选择人为排放源最丰富且最典型的 VOCs 示踪组分用于 PMF. 由于连云港市不同 VOCs 组分浓度有较大差异，对臭氧生成的影响不同，且存在一些特殊示踪因子，如异戊二烯是植被排放的特征化合物，综合考虑，选择如表 4 所示的 36 种 VOCs 共 106 个样本用于 PMF5.0 模型进行来源解析，了解连云港市 VOCs 污染源种类构成和来源特点.

表 4　用于 PMF 解析的 VOCs 组分

Table 4　VOC species selected for PMF analysis

序号	VOCs 组分	序号	VOCs 组分
1	乙烯	19	2-丁酮
2	丙烯醛	20	乙腈
3	丙醛	21	乙烷
4	丁烯酮	22	二氯甲烷
5	异戊二烯	23	乙炔
6	顺-2-戊烯	24	丙烷
7	异丁烯	25	异丁烷
8	丁醛	26	甲苯
9	戊醛	27	异戊烷
10	丙烯	28	正戊烷
11	对/间-二甲苯	29	苯
12	1-己烯	30	二甲基戊烷
13	正丁烷	31	己烷
14	顺-1,2-二氯乙烯	32	顺-2-丁烯
15	丙酮	33	反-2-丁烯
16	反-2-戊烯	34	氯甲烷
17	甲基叔丁基醚	35	三氯乙烯
18	四氯乙烯	36	1,2-二氯乙烷

通过 Q 值和 e_{ij}/σ_{ij} 对模式运行进行设置和诊断. 其中 Q 值在误差估计合理的情况下应该接近 X 矩阵中元素的个数，Q(true) 不能超过 Q(robust) 的 1.5 倍，Q(true)/Q(robust) 约为 1.02，否则说明异常值严重破坏了数据满足正态分布的假设，而

e_{ij}/σ_{ij}可代表解析结果和原始数据拟合程度,经PMF解析结果的残数值大部分在 -3.0 ~ 3.0 之间,随着因子数的调整,计算结果趋于稳定. PMF经过多次运行,最终确定7个因子,如图8所示,每个因子对VOCs的贡献百分比有所差异. 此时多数化合物的观测值与模拟值的拟合相关性 $R^2 > 0.9$,表明7个因子能较好地解释原始数据所包含的源信息.

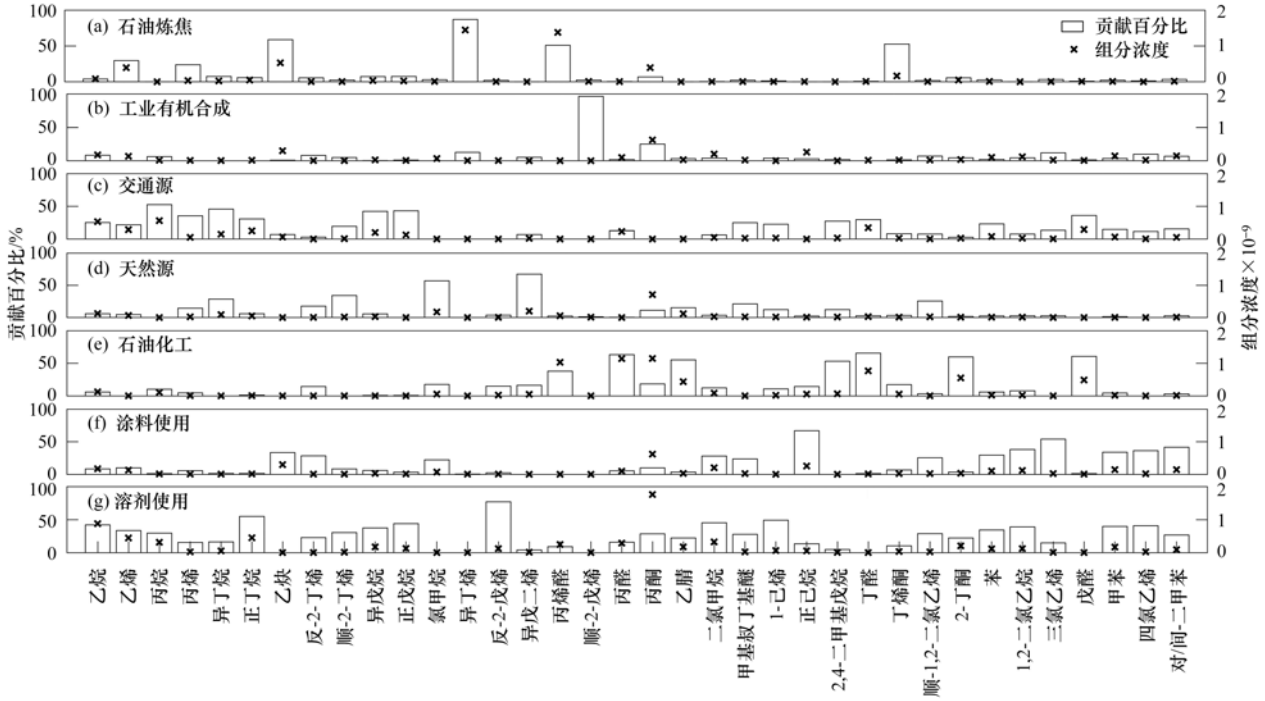

图8 各个因子对VOCs的贡献百分比及组分浓度

Fig. 8 Percent contribution of each factor to VOCs and component concentrations

因子1中异丁烯、乙炔、丁烯酮、丙烯醛、乙烯和丙烯占比较高,乙炔是燃烧源的标志,而烯烃多在石油炼焦过程中出现,因此将因子1判定为石油炼焦,即工业生产1; 因子2中顺-2-戊烯占比最高,此外丙酮占比较高,顺-2-戊烯主要用于有机合成,丙酮主要用作有机合成及溶剂,因此判定因子2为有机合成,即工业生产2; 因子3中丙烷、异丁烷、异戊烷和戊烷等较多,异戊烷通常作为油气挥发的示踪因子[28,29],同时具有较多的甲基叔丁基醚,甲基叔丁基醚通常看作是道路移动源的示踪因子,因此因子3判定为交通源; 因子4中异戊二烯占比最高,其次是氯甲烷,异戊二烯通常是植被排放源的示踪因子[30],氯甲烷是海洋源的示踪因子,因此判定因子4为天然源; 因子5中丙醛、丁醛、2-丁酮、戊醛、乙腈和2,4-二甲基戊烷占比较高,乙腈是燃烧源的示踪因子,醛酮类和2,4-二甲基戊烷通常在石油化工源中占比较高[31],因此被因子5被判定为石油化工源,即工业生产3; 因子6中正己烷和三氯乙烯较高,因此被判定为涂料使用源; 因子7中反-2-戊烯、正丁烷、1-己烯、二氯溴甲烷和正戊烷占比较高,同时苯和甲苯相对较高,卤代烃含量较高,因此因子7被认定为溶剂使用源.

Cai等[12]的研究发现上海市城区大气VOCs的来源主要为机动车尾气、化学工业、溶剂挥发、溶剂使用、钢铁业、生物质燃烧以及煤炭燃烧,其贡献率依次为25%、17%、15%、15%、12%、9%和7%; 吴方堃等[21]分析了北京奥运时段VOCs的来源,发现机动车(28%) > 溶剂挥发(19%) > 液化气泄漏(15%) > 工业排放(12%); 纪德钰[32]分析大连地区的VOCs物种,提取出6个因子,分别归纳为溶剂使用、液化石油气、汽车尾气、植物排放、石化炼制加工和老化气团传输; 李璇等[33]的研究发现工业源、机动车排放源和居民源是宁波市VOCs的主要人为来源,分别贡献宁波市人为源VOCs总量的62.0%、17.2%和15.5%. 国内广泛开展了环境空气中VOCs的来源研究,但由于不同城市的VOCs排放源的结构不同,气象条件不同,所以不同城市和地区的污染源特征显示出较大的差异. 本研究中,因子1、2和5合起来被认定为工业源,综上所述连云港的VOCs主要来自工业源、天然源、交通源、涂料使用和溶剂使用源,不同源对连云港市VOCs浓度的贡献分别为49%、4%、14%、10%和23%,图9可见工业源对连云港市的VOCs的贡献最大. 连云港市人民政府提出"产业兴市、工业立市"的口号,对工业发

展有一定重视，除传统工业和医药化工企业，新医药、新材料、新能源等产业的发展给连云港市带来了新的经济活力，新的战略机遇下，方案[34]将连云港确定为全国七大石化基地之一，工业实力整体攀升，工业投资增速在江苏省位居前列，且产业布局逐步优化，一纵一横产业布局业已形成，产业向园区集聚的步伐加快.

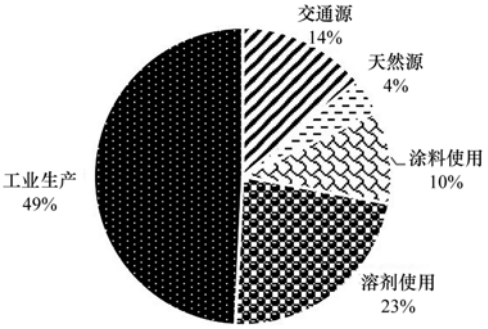

图 9　采样期间 VOCs 污染源的平均贡献

Fig. 9　Average contribution of VOCs pollution sources during sampling period

3　结论

(1)采样期间，春季典型日 VOCs 浓度为 $27.46\times10^{-9}\sim40.52\times10^{-9}$，为 3 个季节中最低，秋季次之，为 $38.84\times10^{-9}\sim46.66\times10^{-9}$，夏季高达 $45.79\times10^{-9}\sim53.45\times10^{-9}$. 4 个站点中，矿山设计院的 VOCs 浓度季节差异最大. 除胡沟管理处外，其他 3 个站点 VOCs 浓度均是 13:00 低于 09:00，尤以矿山设计院站点浓度变化大，就组分而言，丙烯醛、乙烯和二氯甲烷的浓度变化较大.

(2)含氧化合物的占比为 41%～48%，在各个季节均为最高，其中夏季占比高达 48%，烷烃春季占比高达 29%，秋季降到 15%，卤代烃秋季占比高达 16%，夏季只有 6%，烯烃夏季占比达 17%，浓度水平较高的 VOCs 物种是丙酮、丙烯醛和丙醛等，其中异戊二烯在夏季相对较高，异戊二烯主要来自植被排放，连云港夏季臭氧生成受到较多植被排放的影响.

(3)含氧化合物在 VOCs 中含量最高，OFP 也最大，其次是芳香烃和烯烃类，烷烃 OFP 最小，OFP 较高的 VOCs 物种是丙烯醛、丙烯和乙烯等. 春季 OFP 最大的前 3 个物种分别是乙烯、丙烯醛和丙醛；夏季 OFP 最大的前 3 个物种分别是丙烯醛、异丁烯和丙醛；秋季 OFP 最大的前 3 个物种分别是丙烯醛、丙醛和乙烯.

(4)连云港市 VOCs 的来源主要有工业源、天然源、交通源、涂料使用和溶剂使用源，贡献占比分别为 49%、4%、14%、10% 和 23%，其中工业源对连云港市的 VOCs 贡献最大，需重点控制.

参考文献：

[1] 江梅，邹兰，李晓倩，等. 我国挥发性有机物定义和控制指标的探讨[J]. 环境科学，2015，**36**(9)：3522-3532.
Jiang M, Zou L, Li X Q, *et al*. Definition and control indicators of volatile organic compounds in China [J]. Environmental Science, 2015, **36**(9): 3522-3532.

[2] 城市大气挥发性有机化合物(VOCs)监测技术指南(试行)(征求意见稿)[EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201401/W020140124409251090837.pdf, 2019-12-25.

[3] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(12-14): 2063-2101.

[4] Sun J, Wu F K, Hu B, *et al*. VOC characteristics, emissions and contributions to SOA formation during hazy episodes[J]. Atmospheric Environment, 2016, **141**: 560-570.

[5] Shao M, Zhang Y H, Zeng L M, *et al*. Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production [J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90**(1): 512-518.

[6] 柳领君，魏全伟. 室内总挥发性有机化合物污染与人体健康[A]. 见：环境与健康：河北省环境科学学会环境与健康论坛暨2008年学术年会论文集[C]. 石家庄：河北省环境科学学会，2008.

[7] 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.
Mo Z W, Shao M, Lu S H. Review on volatile organic compounds (VOCs) source profiles measured in China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(9): 2179-2189.

[8] 林旭. 南京北郊 VOCs 变化特征及其对二次有机气溶胶和臭氧的贡献研究[D]. 南京：南京信息工程大学，2016.

[9] 王庆九，谢放尖，杨峰，等. 南京 VOCs 排放的臭氧生成潜势(OFP)分析与 VOCs 控制措施研究[J]. 安徽农学通报，2017，**23**(23)：86，128.
Wang Q J, Xie F J, Yang F, *et al*. Ozone formation potential (OFP) analysis and VOCs control measures in Nanjing[J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2017, **23**(23): 86, 128.

[10] 郝伟华，王文勇，张迎春，等. 成都市臭氧生成敏感性分析及控制策略的制定[J]. 环境科学学报，2018，**38**(10)：3894-3899.
Hao W H, Wang W Y, Zhang Y C, *et al*. Analysis of ozone generation sensitivity in Chengdu and establishment of control strategy[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(10): 3894-3899.

[11] 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*. VOC ozone formation potential and emission sources in the atmosphere of Guangzhou [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **34**(5): 80-86.

[12] 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.

[13] Henry R C, Chang Y S, Spiegelman C H. Locating nearby sources of air pollution by nonparametric regression of atmospheric concentrations on wind direction[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(13): 2237-2244.

[14] Henry R, Norris G A, Vedantham R, *et al*. Source region identification using kernel smoothing[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(11): 4090-4097.

[15] Kim E, Hopke P K. Comparison between conditional probability function and nonparametric regression for fine particle source directions[J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(28): 4667-4673.

[16] Olson D A, Vedantham R, Norris G A, *et al*. Determining source impacts near roadways using wind regression and organic source markers[J]. Atmospheric Environment, 2012, **47**: 261-268.

[17] 江苏省环境状况公报(2017)[EB/OL]. http://hbt.jiangsu.gov.cn/art/2018/5/4/art_1649_7629368.html, 2019-12-25.

[18] 2018年度江苏省生态环境状况公报[EB/OL]. http://hbt.jiangsu.gov.cn/art/2019/5/22/art_51339_8343747.html, 2019-12-25.

[19] HJ 759-2015, 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法[S].

[20] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. Air & Waste, 1994, **44**(7): 881-899.

[21] 吴方堃, 王跃思, 安俊琳, 等. 北京奥运时段 VOCs 浓度变化、臭氧产生潜势及来源分析研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(1): 10-16.
Wu F K, Wang Y S, An J L, *et al*. Study on concentration, ozone production potential and sources of VOCs in the atmosphere of Beijing during Olympics period[J]. Environmental Science, 2010, **31**(1): 10-16.

[22] Han X, Zhu L Y, Wang S L, *et al*. Modeling study of impacts on surface ozone of regional transport and emissions reductions over North China Plain in summer 2015[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, **18**(16): 12207-12221.

[23] Jin X M, Holloway T. Spatial and temporal variability of ozone sensitivity over China observed from the ozone monitoring instrument[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2015, **120**(14): 7229-7246.

[24] Wang T, Xue L K, Brimblecombe P, *et al*. Ozone pollution in China: a review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects[J]. Science of the Total Environment, 2017, **575**: 1582-1596.

[25] 蔡彦枫, 王体健, 谢旻, 等. 南京地区大气颗粒物影响近地面臭氧的个例研究[J]. 气候与环境研究, 2013, **18**(2): 251-260.
Cai Y F, Wang T J, Xie M, *et al*. Impacts of atmospheric particles on surface ozone in Nanjing[J]. Climatic and Environmental Research, 2013, **18**(2): 251-260.

[26] Qu Y W, Wang T J, Cai Y F, *et al*. Influence of atmospheric particulate matter on ozone in Nanjing, China: observational study and mechanistic analysis[J]. Advances in Atmospheric Sciences, 2018, **35**(11): 1381-1395.

[27] Positive Matrix Factorization Model for environmental data analyses [EB/OL]. https://www.epa.gov/air-research/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses, 2019-12-25.

[28] 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.

[29] 陆思华, 白郁华, 陈运宽, 等. 北京市机动车排放挥发性有机化合物的特征[J]. 中国环境科学, 2003, **23**(2): 127-130.
Lu S H, Bai Y H, Chen Y K, *et al*. The characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from motor vehicle in Beijing[J]. China Environmental Science, 2003, **23**(2): 127-130.

[30] Guenther A, Geron C, Pierce T, *et al*. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America[J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(12-14): 2205-2230.

[31] 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 S H, Bai Y H, Zhang G S, *et al*. Source apportionment of anthropogenic emissions of volatile organic compounds[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, **26**(5): 757-763.

[32] 纪德钰. 大连地区夏季非甲烷烃(NMHC)特征及其来源解析[J]. 环境科学, 2018, **39**(8): 3535-3543.
Ji D Y. Characteristics and source analysis of Non-methane Hydrocarbons (NMHC) in Dalian[J]. Environmental Science, 2018, **39**(8): 3535-3543.

[33] 李璇, 王雪松, 刘中, 等. 宁波人为源 VOC 清单及重点工业行业贡献分析[J]. 环境科学, 2014, **35**(7): 2497-2502.
Li X, Wang X S, Liu Z, *et al*. Anthropogenic VOC emission inventory and contribution from industrial sources in Ningbo[J]. Environmental Science, 2014, **35**(7): 2497-2502.

[34] 发改产业[2014]2208 号, 石化产业规划布局方案[Z].

HUANJING KEXUE Vol. 41 No. 9
Environmental Science (monthly) Sep. 15, 2020

CONTENTS