环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第44卷 第7期
2023年7月15日

目　次

万方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环 境 科 学
Environmental Science

第44卷第7期 2023年7月
Vol.44, No.7 Jul., 2023

沈阳工业区夏季 VOCs 组成特征及其对二次污染形成的贡献

关璐[1], 苏枞枞[2], 库盈盈[1], 胡建林[3], 于兴娜[1*]

(1. 南京信息工程大学中国气象局气溶胶-云-降水重点开放实验室, 南京 210044; 2. 辽宁省沈阳生态环境监测中心, 沈阳 110013; 3. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室, 南京 210044)

摘要: 利用2019年和2020年夏季沈阳市工业区大气挥发性有机物(VOCs)的观测数据,研究沈阳市夏季工业区大气VOCs的组成特征并初步判断其来源,并利用最大增量反应活性(MIR)和气溶胶生成系数(FAC)法分别估算该地大气VOCs的臭氧生成潜势(OFP)及二次有机气溶胶生成潜势(AFP). 结果表明,观测期间沈阳市工业区 ρ(总VOCs)平均值为41.66 $\mu g \cdot m^{-3}$,烷烃、烯烃、芳香烃和乙炔分别占总VOCs浓度的48.50%、14.08%、15.37%和22.05%. 浓度排名前10的物种累计占总VOCs浓度的69.25%,其中大部分为C2 ~ C5的烷烃,还包括乙炔、乙烯和部分芳香烃. 总VOCs整体上呈现出早晚浓度高、中午浓度低的日变化特征,峰值分别出现在06:00和22:00,11:00 ~ 16:00处于较低水平. 由甲苯/苯(T/B)和异戊烷/正戊烷的比值判断工业区主要受机动车尾气排放、溶剂使用、燃烧源和LPG/NG的影响. 工业区大气VOCs的总AFP为 41.43×10^{-2} $\mu g \cdot m^{-3}$,其中芳香烃的贡献最大; 总OFP贡献值为117.59 $\mu g \cdot m^{-3}$,其中烯烃对OFP的贡献最大.

关键词: 沈阳; 挥发性有机物(VOCs); 工业区; 臭氧生成潜势(OFP); 二次有机气溶胶生成潜势(AFP)

中图分类号: X511 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2023)07-3779-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202206182

Composition Characteristics of Volatile Organic Compounds and Associated Contributions to Secondary Pollution in Shenyang Industrial Area in Summer

GUAN Lu[1], SU Cong-cong[2], KU Ying-ying[1], HU Jian-lin[3], YU Xing-na[1*]

(1. Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. Shenyang Ecological and Environmental Monitoring Center of Liaoning Province, Shenyang 110013, China; 3. Jiangsu Key Laboratory of High Technology for Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Based on the observation data of volatile organic compounds (VOCs) in the industrial area of Shenyang during the summer of 2019 and 2020, the composition characteristics and sources of VOCs were preliminarily studied. The ozone formation potential (OFP) and aerosol formation potential (AFP) of VOCs were also estimated using the max incremental reactivity (MIR) and aerosol formation coefficient (FAC) methods, respectively. The results showed that the average concentration of VOCs was 41.66 $\mu g \cdot m^{-3}$, and the proportions of alkanes, olefins, aromatics, and acetylene were 48.50%, 14.08%, 15.37%, and 22.05%, respectively. The top ten species of VOCs were primarily C2-C5 alkanes, also including acetylene, ethylene, and some aromatics, accounting for 69.25% of the total VOCs. VOCs showed obvious diurnal variation characteristics with a high concentration in the morning and evening (at 06:00 and 22:00) and a low concentration in the afternoon (11:00-16:00). According to the value of toluene/benzene (T/B) and isopentane/n-pentane, the atmosphere of the industrial area was mainly affected by vehicle exhaust emissions, solvent use, combustion sources, and LPG/NG. The total AFP of VOCs was up to 41.43×10^{-2} $\mu g \cdot m^{-3}$, and aromatics were the largest contributor. The total OFP of VOCs reached 117.59 $\mu g \cdot m^{-3}$, in which the alkenes contributed the most.

Key words: Shenyang; volatile organic compounds (VOCs); industrial area; ozone formation potential (OFP); aerosol formation potential (AFP)

大气挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)通常是指在标准状况下,饱和蒸气压较高、沸点较低、相对分子质量小且常温常压下易挥发的有机化合物. 其种类众多,主要包括烃类、卤代烃、含氧有机化合物和含氮有机化合物等,不同种类的VOCs的光化学反应活性也不相同. 一次排放的VOCs和氮氧化物(NO_x)可以通过光化学反应生成臭氧(O_3),是 O_3 形成的关键前体物[1]. 近些年来,我国 O_3 污染问题日渐严重,尤其是在夏季,这已经成为影响我国许多地区环境空气质量的关键问题[2]. 同时VOCs还是二次有机气溶胶(SOA)形成的重要前体物[3],对环境空气质量有直接影响. 因此VOCs对臭氧污染和霾污染起到至关重要的作用. 部分VOCs组分还对人体有毒有害. 大气VOCs来源复杂,主要包括自然源和人为源. 自然源主要是植物排放,人为源主要包括机动车尾气、工业排放和溶剂使用等[4]. 虽然自然源是VOCs的一大重要

收稿日期: 2022-06-16; **修订日期**: 2022-09-16
基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC0214604); 国家自然科学基金项目(41775154); 江苏省"六大人才高峰"项目(JNHB-057)
作者简介: 关璐(1999 ~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气化学,E-mail:785519855@qq.com
* 通信作者,E-mail:xnyu@nuist.edu.cn

来源,但是近年来随着各大城市的飞速发展,在人口集中和工业化程度较高的地区,人为源排放的 VOCs 量远超过自然源的排放量[5],尤其是工业区的排放,已经成为大气 VOCs 特别重要的来源之一. 因此研究 VOCs 浓度变化特征以及对二次污染物生成的贡献,特别是围绕工业区开展相关的研究,对解决当前大气污染问题有着重要的意义.

到目前为止,已有很多学者对我国不同地区的大气 VOCs 开展了不同程度的研究. 孙瑞等[6]研究发现徐州市大气中 VOCs 的组成以醛酮类及烷烃为主,浓度季节变化为:春季 > 夏季 > 秋季; 景盛翱等[7]通过计算杭州市大气·OH的消耗速率($L^{\cdot OH}$)及臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)来比较该地不同种类 VOCs 的反应活性; 高亢等[8]利用气溶胶生成系数(FAC)法计算芜湖市二次有机气溶胶生成潜势(aerosol formation potential, AFP),发现芳香烃对二次有机气溶胶(SOA)贡献率最高,烷烃次之; 乔月珍等[9]利用特征物比值法,通过计算连云港大气 T/B(甲苯/苯)值来初步判断该地大气 VOCs 的污染来源,发现溶剂使用和机动车排放是该地大气 VOCs 的主要来源. 从目前情况来看,工业排放已成为大气 VOCs 的重要来源,因此对工业区 VOCs 的研究显得尤为重要. 于广河等[10]对深圳北部典型工业区进行观测来分析 VOCs 的污染特征,发现该地的芳香烃、OVOC 以及烷烃对 OFP 贡献最大,且甲苯与乙醛在夜间出现浓度峰值,说明该工业区可能存在夜间排放的情况. 冯云霞[11]研究了某石化工业区 VOCs 的排放特征和对二次污染的贡献和来源,发现控制该工业区内化工企业的排放有利于降低该地的 VOCs 排放及其对大气 SOA 的贡献. 王男[12]通过对沈阳市某化工园区 VOCs 的研究发现,该区域 VOCs 的体积分数与国内其他城市比相对较高,且该区域要加强对石油工业的管控.

总体来说,现有的研究大多集中在长三角[13,14]、珠三角[15~17]和京津冀[18,19]等经济发达地区,相比之下我国东北地区大气 VOCs 的研究相对较少. 沈阳市作为东北老工业基地和辽宁省省会,随着城市和工业的快速发展,其大气污染形势也愈加复杂,二次污染问题也越来越突出. 由于夏季气温高,光照辐射强,因此光化学反应更为剧烈,更易生成 O_3 等二次污染物; 且从沈阳市已有的研究来看,对该地工业区大气 VOCs 的研究相对较少[20,21]; 王男等[22]的研究表明沈阳市大气 VOCs 的污染情况主要受该地工业区的影响,因此为了更深入了解沈阳市大气 VOCs 的污染特征及其对二次污染的影响,本文选取 2019 年和 2020 年夏季沈阳市工业区站点对大气 VOCs 污染特征及反应活性展开研究,以期为沈阳市大气污染防治工作提供思路.

1 材料与方法

1.1 观测时间与地点

本研究利用沈阳市工业区站点 2019 年和 2020 年两年的 6 月 1 日至 8 月 31 日的大气 VOCs 在线观测数据,对该地大气污染状况进行研究. 采用的数据为每天 24 h 连续观测得到,时间分辨率为 1 h. 站点坐落于沈阳市经济技术开发区化学工业园内(图 1),站点距地高度为 9 m. 该化工园区位于沈阳市区西部,化工园区南北宽约 4 km,东西长约 6 km,总占地面积约为 24 km^2,整体为从东北向西南走向的长方形,浑蒲总干渠从化工园区中部穿过. 园内共有 45 家已投产企业,各企业分布较为密集,包括精细化工企业、橡胶制品企业、机械加工企业和其他企业,以上企业会产生大量工业废水和废气,且园区内还会有大型运输车辆排放尾气.

红色标记表示站点

图 1 工业区站点及周边环境示意

Fig. 1 Schematic diagram of industrial area station and surrounding environment

1.2 观测仪器

观测仪器为德国 AMA 公司生产的 GC5000 在线气相色谱仪, 该仪器包括两个分析系统(GC5000VOC 和 GC5000BTX 分析仪)、一台校准设备(DIM200VOC 校准仪)和其他辅助设备. GC5000VOC 分析仪用来分析 C2 ~ C5 等沸点低的碳氢化合物,GC5000BTX 分析仪负责分析 C6 ~ C12 等沸点高的碳氢化合物. 两个分析系统均用到氢火

焰离子化检测器法(FID),采样流量为 10 ~ 50 $mL\cdot min^{-1}$,丙烷和苯的最低检出限分别为 0.05×10^{-9} 和 0.03×10^{-9}. 两台分析仪每周靠 DIM200VOC 校准仪来进行校准维护. 每周需进行一次全系统空白检查来保证数据的可靠性. 用美国 Spectra Gases 公司生产的 PAMS-58 标准气,每周选取日常浓度平均值做一次单点检查,每次通标样品与之前定标时的标准样品保留时间差异需在 ±5% 及 1min 以内. 分析仪除了由于故障需要维护等原因导致缺失部分数据外,观测期间有效数据占 93% 以上.

1.3　数据分析方法

1.3.1　二次有机气溶胶生成潜势(AFP)计算方法

二次有机气溶胶(SOA)是悬浮在空气中的固体或液体微粒,是由天然源和人为源排放的 VOCs 通过气-粒分配和大气氧化等过程产生的[23,24]. 这部分 VOCs 物种对 SOA 的生成贡献用二次有机气溶胶生成潜势(AFP)来表示,常用气溶胶生成系数(FAC)法来计算不同 VOCs 物种的 AFP. 本研究基于 Grosjean 的烟雾箱实验[25],用 FAC 法来估算夏季沈阳市工业区大气中 VOCs 的 SOA 生成潜势(AFP). 其计算公式如下:

$$AFP_i = VOC_{i0} \times FAC_i \tag{1}$$

式中,AFP_i 为 VOCs 中物种 i 的二次有机气溶胶生成潜势; FAC_i 为 VOCs 中物种 i 的 SOA 的生成系数. VOC_{i0} 为 VOCs 物种 i 排放的初始浓度, $\mu g\cdot m^{-3}$; 而观测到的 VOCs 浓度是在大气中参与反应后的 VOC_{i1}, $\mu g\cdot m^{-3}$,两者的换算公式如下:

$$VOC_{i1} = VOC_{i0} \times (1 - FVOC_{ri}) \tag{2}$$

式中, $FVOC_{ri}$ 为 VOCs 物种 i 参与反应的质量分数,%. 公式(1)和(2)中的 FAC 和 $FVOC_r$ 值均来源于 Grosjean 等[25,26]的研究.

1.3.2　臭氧生成潜势(OFP)的计算

不同 VOCs 物种大气反应活性不同,其对 O_3 生成所作的贡献也不同. 不同 VOCs 物种对 O_3 生成的贡献常用臭氧生成潜势(OFP)来衡量. OFP 值与 VOCs 物种的最大增量反应活性(MIR)和该物种在大气中的浓度有关. 其计算公式如下:

$$OFP_i = [VOCs]_i \times MIR_i$$

式中, $[VOCs]_i$ 为 VOCs 物种 i 的实测浓度, $\mu g\cdot m^{-3}$; MIR_i 为 VOCs 物种 i 的最大增量反应活性. 其中, VOCs 各物种的 MIR 值均来自 Carter[27] 的研究.

2　结果与讨论

2.1　沈阳市工业区夏季 VOCs 浓度组成特征

沈阳市工业区 2019 年和 2020 年夏季(6 ~ 8 月)VOCs 各组分浓度均值如表 1 所示. 本研究共监测到 56 种 VOCs,其中烷烃 29 种、烯烃 10 种、芳香烃 16 种和乙炔. 观测期间 ρ(总 VOCs)月平均值为 41.66 $\mu g\cdot m^{-3}$,其中 ρ(烷烃)、ρ(烯烃)、ρ(芳香烃)和 ρ(乙炔)分别为 20.20、5.86、6.40 和 9.18 $\mu g\cdot m^{-3}$,分别占总 VOCs 浓度的 48.50%、14.08%、15.37% 和 22.05%. 可见,烷烃的浓度和占比明显高于其他组分,其占比接近 50%; 其中烷烃组分中浓度较大的物种为乙烷、丙烷、异丁烷和正丁烷等; 烯烃和芳香烃的浓度及占比较为接近,占比约为 15%. 虽然观测到的炔烃只有乙炔,但是乙炔的浓度比其它组分里的单个物种浓度要高很多,其占比达到了 22.05%.

2020 年夏季 ρ(总 VOCs)平均值比 2019 年高 7.45 $\mu g\cdot m^{-3}$,且各组分浓度平均值均高于 2019 年,其中烷烃组分高出的最多,为 3.86 $\mu g\cdot m^{-3}$. 图 2 分别表示两年夏季 VOCs 各组分的占比情况. 从中可以看出,两年夏季 VOCs 各组分的占比分布相似. 但 2020 年夏季芳香烃和乙炔较 2019 年占比更小,这可能与 2020 年夏季该工业区涂料和石油化工等行业以及化石燃料燃烧排放量减小有关[28,29].

表 1　沈阳市夏季工业区 VOCs 物种浓度/$\mu g\cdot m^{-3}$

Table 1　Concentration of VOCs species during summer in industrial area of Shenyang /$\mu g\cdot m^{-3}$

种类	2019 年				2020 年			
	6 月	7 月	8 月	平均值	6 月	7 月	8 月	平均值
烷烃	16.50	17.25	21.06	18.27	18.86	24.49	23.04	22.13
烯烃	4.52	5.08	5.58	5.06	3.62	6.35	10.02	6.67
乙炔	5.26	8.66	11.37	8.43	13.14	8.72	7.95	9.93
芳香烃	4.28	4.61	9.58	6.16	7.02	9.17	3.76	6.65
总计	30.57	35.61	47.60	37.93	42.64	48.74	44.77	45.38

浓度排名前 10 的 VOCs 物种如图 3 所示. 沈阳市夏季工业区浓度平均值排名前 10 的物种累计占总 VOCs 浓度的 69.25%,其中大部分为 C2 ~ C5 的烷烃,还包括乙炔、乙烯和部分芳香烃. C2 ~ C5 的烷烃主要来源于机动车尾气和汽油挥发[28]; 乙烷还是天然气中的重要成分,丙烷、异丁烷和正丁烷又是液化石油气排放的重要指示物种. 乙炔主要来自于燃烧源[29]及石油化工的排放,沈阳市工业区浓度排名第一的乙炔可能是工业区内存在固定排放源. 乙烯主要来源于燃烧过程源、机动车排放及石

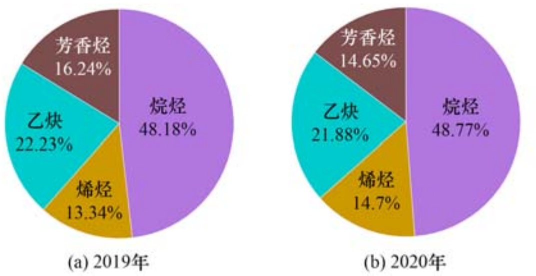
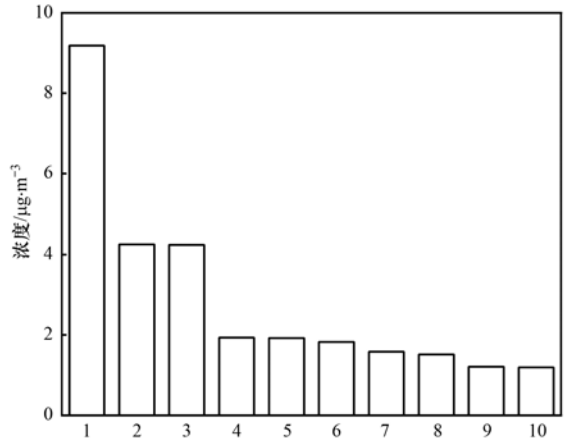


图 2 沈阳市工业区 2019 年和 2020 年夏季 VOCs 各组分占比

Fig. 2 Proportion of VOCs components in Shenyang industrial area in summer of 2019 and 2020

油化工等的排放；甲苯和间/对-二甲苯主要来源于溶剂涂料挥发源和机动车排放[28]. 说明监测站点周围可能主要受机动车排放、燃烧过程、石油化工排放和溶剂涂料使用影响.

沈阳市与其他城市工业区 VOCs 浓度水平的对比情况见表 2. 可以看出，在所列的城市中，除厦门市工业区外，其他城市的工业区烷烃在总 VOCs 中的占比都是最高的，尤其是上海市和淄博市，烷烃占比达 60% 以上；而厦门市工业区占比最大的组分则为芳香烃，其占比接近 50%；其次是烷烃，芳香烃和烷烃总占比为93.63%. 与表2中其他城市工业区相比较，沈阳市工业区大气 VOCs 浓度较低，与上海市工业区 VOCs 浓度水平接近. 而淄博市工业区大气 VOCs 浓度是沈阳的 6 倍多. 值得注意的是，沈阳的乙炔占比明显高于其他工业区，这可能与该工业区的燃烧和石油化工排放量在所有污染排放量中的占比较高有关.



1. 乙炔，2. 乙烷，3. 丙烷，4. 异丁烷，5. 正丁烷，6. 乙烯，7. 甲苯，8. 间/对-二甲苯，9. 正戊烷，10. 异戊烷

图 3 沈阳市夏季工业区浓度排名前 10 VOCs 物种

Fig. 3 Top ten VOCs with the highest concentration in Shenyang summer industrial area

表 2 沈阳市工业区与其他城市工业区 VOCs 浓度水平比较1)

Table 2 Comparison of VOCs concentration between Shenyang industrial area and other industrial areas

研究区域	年份	VOCs 物种数量	ρ(VOCs) /$\mu g \cdot m^{-3}$	烷烃占比 /%	烯烃占比 /%	芳香烃占比 /%	炔烃占比 /%	文献
沈阳	2019 ~ 2020	56	41. 66	48. 50	14. 08	15. 37	22. 05	本研究
淄博	2019	57	275. 07	63. 05	19. 92	15. 94	1. 09	[30]
上海	2017	57	40. 70	66. 20	25. 90 (包含炔烃)	7. 90	/	[31]
厦门	2014	48	120. 88	44. 95	6. 38	48. 68	/	[32]

1)“/”表示文献中没有相关数据

2. 2 沈阳市工业区夏季 VOCs 日变化特征

图 4 表示 2019 年和 2020 年两年夏季沈阳市工业区大气总 VOCs 及各组分的日变化规律. 可以看出，除乙炔和芳香烃组分外，总 VOCs 与烷烃和烯烃组分整体上都呈现出早晚浓度高、中午浓度低的变化趋势. 在 00:00 ~ 06:00 时，由于工业区夜间排放的积累以及边界层高度相对较低，污染物不易发生扩散，使得这个时段浓度处于比较高的状态，于 06:00前后达到一个峰值，ρ(总 VOCs) 峰值为 106. 49 $\mu g \cdot m^{-3}$. 随着白天气温升高，太阳辐射增强，导致 VOCs 与空气中 NO_x 发生的光化学反应增强，使得 VOCs 浓度下降，同时白天边界层高度相对较高，污染物易发生扩散，工厂排放的 VOCs 及其中的烷烃和烯烃组分得到稀释，导致其在 11:00 ~ 16:00均处于较低的浓度水平. 随后，由于太阳辐射

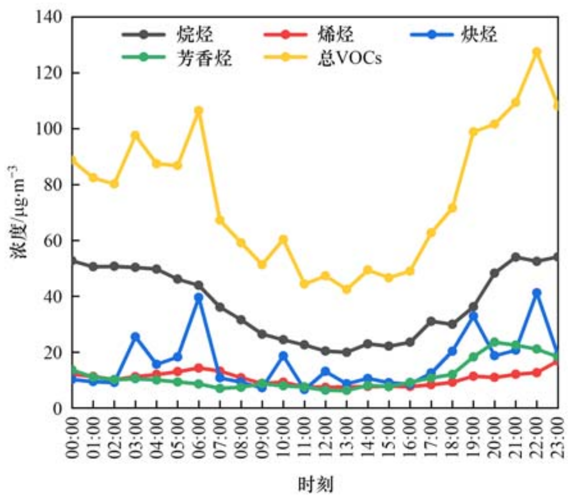


图 4 沈阳市夏季工业区大气 VOCs 浓度日变化特征

Fig. 4 Diurnal variation in VOCs concentration in Shenyang summer industrial area

减弱使得光化学反应减弱，以及边界层高度降低，工厂排放的污染物不易消耗和扩散，外加晚高峰时段机动车尾气排放增多，从而导致 VOCs 浓度再次升高，于夜晚 22:00 前后达到峰值，ρ(总 VOCs)峰值为 127.58 $\mu g\cdot m^{-3}$，较高浓度的 VOCs 一直持续到次日清晨. 相比之下，芳香烃浓度不高，日变化特征也与上述组分不同，其早晨和白天的浓度都一直保持着较低水平，而傍晚的浓度逐渐升高，于夜晚 20:00 达到峰值，这可能是由于该工业区在傍晚的涂料溶剂挥发量变大造成芳香烃在夜晚浓度出现高值，建议该工业区在傍晚时段合理使用涂料溶剂并控制使用量；而乙炔则不规律地出现多个峰值，由于乙炔主要来自于燃烧过程及石油化工的排放，所以这可能与工厂的不定时燃烧过程以及石油的生产与排放有关.

2.3　特征物比值法初步判断 VOCs 来源

大气中的 VOCs 来源复杂，且不同排放源产生的 VOCs 化学组分也不相同[33]. VOCs 组分中，有一些物种的反应速率与·OH相似，这些特征物种的比值可以用来初步判断部分 VOCs 物种的污染来源[34,35]，目前已被国内外研究广泛使用. 比如，用甲苯/苯(T/B)可以判别机动车尾气的影响，异戊烷/正戊烷用于判断燃烧过程源的排放特征[36].

环境空气中甲苯的主要来源为溶剂和涂料的挥发，也来源于机动车的排放[37]，苯的主要来源为汽车尾气、生物质燃烧和煤燃烧等燃烧源[20]. 因此本研究采用甲苯/苯(T/B)来初步判断机动车尾气对该地 VOCs 的影响程度. 已有研究表明，当 T/B > 2 时，溶剂挥发等其他排放源为主要贡献；当 T/B < 2 时机动车尾气排放为主要贡献源[35]；其中，隧道实验中得到 T/B 比值为 1.52[4]，生物质燃烧源的 T/B 比值为 0.21 ~ 0.64[38]. 图 5(a)为 2019 年和 2020 年夏季沈阳市大气 T/B 月变化情况. 沈阳市工业区大气 T/B 的比值范围在 1.14 ~ 3.30 之间，两年夏季的总均值为 2.02，说明这两年工业区夏季主要受机动车尾气排放和溶剂挥发等排放源的共同影响. 其中，这两年的 6 月和 8 月 T/B 比值相差较大. 与 2019 年 6 月相比，2020 年 6 月大气 VOCs 受溶剂挥发等其他源影响更大；而 2019 年 8 月大气 VOCs 的主要贡献源为溶剂挥发等其他排放源，2020 年 8 月大气 VOCs 主要来源为机动车尾气.

戊烷主要来源于机动车尾气排放、燃料、液体汽油的挥发和天然气排放. 正戊烷和异戊烷的理化性质相似，可以用它们的体积分数比值初步判断燃烧源对该地影响情况[34]. 当异戊烷/正戊烷的比值为 0.56 ~ 0.80 左右时，燃烧源为主要贡献源；当比值约为 2.93 时，机动车排放贡献较大；液化石油气/天然气(LPG/NG)为主要贡献源时比值为 1.5 ~ 3.0；汽油挥发为主要贡献时比值为 1.8 ~ 4.6[39]. 图 5(b)表示 2019 年和 2020 年夏季沈阳市工业区大气异戊烷/正戊烷月变化情况. 可以看出，沈阳市工业区异戊烷/正戊烷比值变化范围为 0.84 ~ 1.19，2019 年和 2020 年的平均比值非常接近，分别为 1.05 和 0.99，且这两年中对应的每个月的比值也相差较小，说明夏季沈阳市工业区可能受到燃烧源和 LPG/NG 的共同影响.

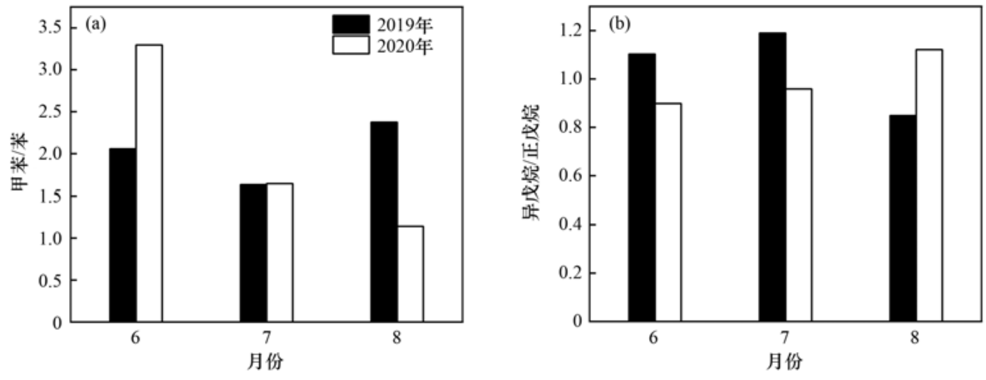


图 5　沈阳市夏季工业区大气特征物比值月变化

Fig. 5　Monthly variation in characteristic ratio in Shenyang summer industrial area

2.4　VOCs 二次有机气溶胶生成潜势

本研究观测的 56 种 VOCs 物种中有 27 种对 SOA 有生成潜势，其中有 11 种烷烃、1 种烯烃和 15 种芳香烃. 表 3 给出了对 SOA 生成贡献较大的部分 VOCs 物种的浓度平均值、对应的 SOA 生成潜势及其占比.

总体来说，对 SOA 生成有贡献的 ρ(VOCs)平均值为 9.43 $\mu g\cdot m^{-3}$，占总 VOCs 的 22.64%，总 SOA 生成潜势为 41.43 × 10^{-2} $\mu g\cdot m^{-3}$，其中烷烃、烯烃和芳香烃的 SOA 生成量分别占 SOA 总生成量的 6.41%、4.92% 和 88.67%. 对比 VOCs 各组分的浓度情况来看，质量分数为 48.50% 的烷烃对 SOA 的

贡献率仅为6.41%；而质量分数仅为15.37%的芳香烃对SOA的贡献率却高达88.67%，说明沈阳市夏季工业区对SOA生成影响最大的VOCs物种为芳香烃。对大气SOA生成贡献排名前5的VOCs物种分别为间/对-二甲苯(25.95%)、甲苯(23.41%)、乙苯(8.28%)、邻-二甲苯(7.34%)和异戊二烯(4.92%)。甲苯、乙苯和二甲苯等苯系物主要来源于涂料溶剂使用和工业生产过程的排放，异戊二烯虽大部分来源于陆生植物的排放，但也来源于工业排放[40]。因此，要有效控制沈阳市工业区大气SOA的生成，应把重点放在对涂料溶剂使用和工业生产排放的管控上。

表3 部分VOCs物种的浓度平均值和AFP

Table 3 Average concentrations and AFP of some VOCs species

物种	浓度平均值 /μg·m^{-3}	AFP×100 /μg·m^{-3}	AFP占比 /%
异戊二烯	0.61	2.04	4.92
苯	0.65	1.44	3.48
甲苯	1.58	9.70	23.41
乙苯	0.54	3.43	8.28
邻-二甲苯	0.45	3.04	7.34
间/对-二甲苯	1.51	10.75	25.95
邻-乙基甲苯	0.13	0.95	2.29
间-乙基甲苯	0.12	1.10	2.66
1,3,5-三甲苯	0.11	1.23	2.97
对-二乙基苯	0.08	0.95	2.29

2.5 夏季沈阳市工业区臭氧生成潜势

为了检验夏季沈阳市工业区VOCs对臭氧生成的影响，本研究利用最大增量反应活性系数(MIR)计算了VOCs各物种的臭氧生成潜势(OFP)。其中各物种的MIR值来自文献[27]。图6给出了VOCs各组分对OFP贡献率的情况。从中可知，2019年和2020年夏季沈阳市工业区大气总VOCs的OFP贡献为117.59 μg·m^{-3}，其中烷烃、烯烃、乙炔和芳香烃的OFP分别为18.09、58.35、8.72和32.44 μg·m^{-3}，分别占总OFP的15.38%、49.62%、7.42%和27.58%。烯烃对OFP贡献最大，芳香烃次之。烷烃虽然在沈阳市大气VOCs中浓度和占比均较高，但其对OFP的贡献仅为烯烃的31%。本研究结果与银川工业区的宁东采样点研究结果相似[41]；而同为银川工业区的永宁采样点主要OFP贡献组分则以长链烷烃和烯烃为主，与本研究结果相差较大，这种结果是由不同种类的工业排放源和不同强度的污染物排放所造成。

从图7可以看出，2019年和2020年夏季VOCs各组分对OFP贡献率分布相似，每年各组分对OFP的贡献率仍然是烯烃最大，芳香烃次之。两年的烷烃对OFP贡献率都为15%左右，乙炔的贡献率也相差甚小。但2020年的烯烃组分对OFP的贡献率高于2019年，为53%，而2019年则不足50%，说明在制定2020年夏季沈阳市工业区臭氧防控策略时，应加大对烯烃组分VOCs的控制力度。

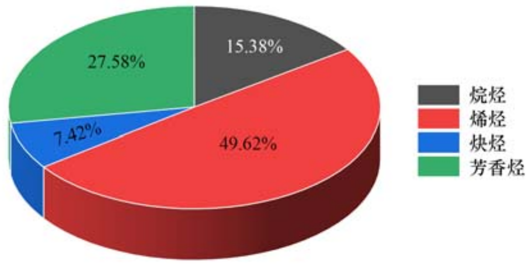


图6 VOCs各组分对OFP贡献率的情况

Fig. 6 Contribution rate of VOCs to OFP

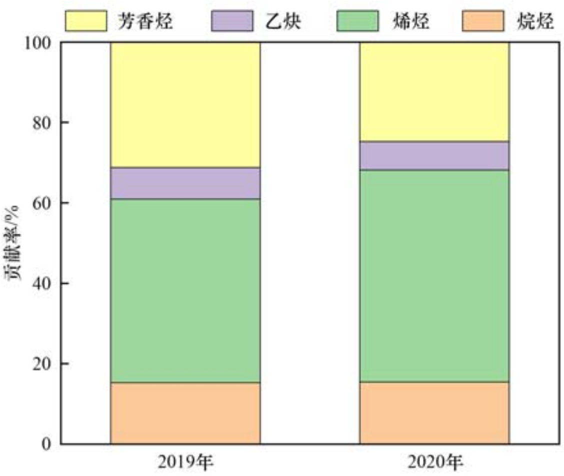


图7 2019和2020年夏季大气VOCs各组分对OFP贡献率

Fig. 7 Contribution rate of VOCs to OFP in summer of 2019 and 2020

图8为OFP贡献排名前10的物种。可以看出，沈阳市夏季工业区OFP贡献排名前10的物种为乙烯、间/对-二甲苯、丙烯、乙炔、顺-2-丁烯、异戊二烯、正丁烯、邻-二甲苯、反-2-戊烯和1-己烯，占总OFP贡献率的64.56%，主要为C2~C6的烯烃和C8的芳香烃，可见，对该地臭氧影响显著的组分是烯烃和芳香烃。乙炔由于其浓度很高，所以对OFP的贡献也较为显著。虽然浓度排名前10的物种里有一半及以上的物种都是烷烃，但对OFP贡献排名前10的物种中并没有出现烷烃，推测是由于烷烃产生臭氧的光化学反应活性较弱，因此不易反应生成臭氧。对比图3发现，在浓度排名前10的物种中，乙烯排名第6，而对OFP的贡献率却最大，达到16.41%，这是由于较高的乙烯浓度以及乙烯具有较强的光化学反应活性共同导致。间/对-二甲苯浓度排名第8，但对OFP贡献排名第2。顺-2-丁烯、异戊二烯、正丁烯、邻-二甲苯、反-2-戊烯和1-己烯的浓度虽然较低，但它们对OFP的贡献排名却进入前10位。可

见,这些烯烃和芳香烃的浓度虽然不是很高,有些甚至很低,但它们对 OFP 贡献却很大,主要归因于它们具有较强的化学反应活性.

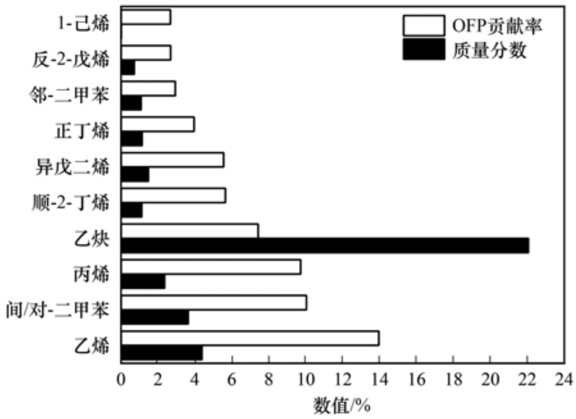


图 8　OFP 贡献排名前 10 物种及其质量分数

Fig. 8　Top ten species contributing to OFP and their mass fraction of VOCs

图 9 为 VOCs 各组分 OFP 日变化情况. 可以看出,VOCs 的 OFP 日变化特征与总 VOCs 的浓度日变化特征相似,即呈现 06:00 和 22:00 达到较大值,而在 13:00 出现较低值的状态. 通过对 VOCs 浓度的日变化特征分析,这种 OFP 的变化特征同样受工业源的排放、光化学反应强度和边界层高度等影响. 同时,烯烃仍然是 OFP 日变化贡献的最主要组分,芳香烃次之. 综上,要控制该地臭氧浓度时,首先控制烯烃和芳香烃组分 VOCs,同时重点关注该地区浓度高且光化学反应活性高的 VOCs 物种,如乙烯、乙炔和间/对-二甲苯等. 乙烯主要来源为机动车尾气、燃烧源和石油化工排放,间/对-二甲苯主要来自涂料使用,因此控制该地的机动车尾气排放、石油化工排放、燃烧源排放和涂料的使用,均可以有效减少沈阳市工业区的臭氧污染. 此外,2020 年夏

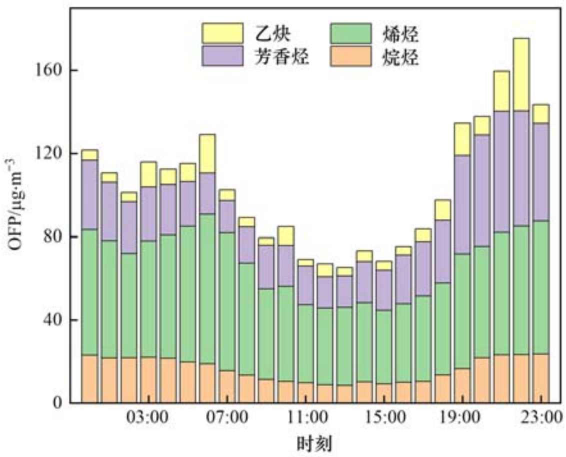


图 9　夏季沈阳市工业区大气 VOCs 各组分 OFP 日变化

Fig. 9　Diurnal variation in OFP of VOCs in Shenyang summer industrial area

季顺-2-丁烯因浓度较 2019 年增大而对 OFP 贡献值较高,故 2020 年在烯烃组分中还应重点关注顺-2-丁烯的排放.

3　结论

(1) 沈阳市夏季工业区大气 ρ(总 VOCs) 平均值为 41.66 $\mu g \cdot m^{-3}$,其中烷烃、烯烃、芳香烃和乙炔分别占 48.50%、14.08%、15.37% 和 22.05%,烷烃占比明显高于其他组分,烯烃和芳香烃的占比较为接近. 浓度排名前 10 的物种有 C2 ~ C5 烷烃、乙炔、乙烯和部分芳香烃,说明该地主要受机动车排放、燃烧过程、石油化工排放和溶剂涂料使用的影响.

(2) 总 VOCs 以及烷烃和烯烃组分浓度呈现早晚高、中午低的日变化特征. 总 VOCs 浓度峰值分别出现在 06:00 和 22:00,在 11:00 ~ 16:00 处于较低浓度水平. 芳香烃日均浓度较低,且在夜晚 20:00 取得峰值; 乙炔由于受工厂不定时燃烧过程及石油生产排放的影响,不规律地出现多个峰值.

(3) 采用特征物比值法对 VOCs 来源进行初步判断,发现 T/B(甲苯/苯)的比值在 1.14 ~ 3.30 之间,均值为 2.02; 异戊烷/正戊烷的比值在 0.84 ~ 1.19 之间,均值为 1.02. 这些结果说明夏季沈阳市工业区大气 VOCs 主要受到机动车尾气排放、溶剂的使用、燃烧源和 LPG/NG 的共同影响.

(4) 芳香烃是对该地 AFP 贡献最大的组分,控制涂料溶剂使用和工业生产排放会减少该地芳香烃的排放,从而减轻夏季沈阳市工业区的霾污染. 烯烃是该地对 OFP 贡献最大的组分,芳香烃次之; 而乙炔由于浓度高,其对 OFP 的贡献值也不可忽视. 综合来看,控制该地的燃烧源排放、机动车尾气排放、石油化工排放和涂料溶剂的使用,都可以有效减少该地的臭氧污染.

参考文献:

[1] Zhou M M, Jiang W, Gao W D, *et al*. A high spatiotemporal resolution anthropogenic VOC emission inventory for Qingdao City in 2016 and its ozone formation potential analysis[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, **139**: 147-160.

[2] 牛月圆, 刘倬诚, 李如梅, 等. 阳泉市区夏季挥发性有机物污染特征、来源解析及其环境影响[J]. 环境科学, 2020, **41**(7): 3066-3075.
Niu Y Y, Liu Z C, Li R M, *et al*. Characteristics, source apportionment, and environmental impact of volatile organic compounds in summer in Yangquan[J]. Environmental Science, 2020, **41**(7): 3066-3075.

[3] 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**: 2624-2639.

[4] 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.

[5] 刘齐, 卢星林, 曾鹏, 等. 柳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, 2021, **42**(1): 65-74.
Liu Q, Lu X L, Zeng P, *et al*. Characteristics and source apportionment of ambient VOCs in spring in Liuzhou[J]. Environmental Science, 2021, **42**(1): 65-74.

[6] 孙瑞, 邓国庆. 徐州市城区大气挥发性有机物的污染特征和臭氧生成潜势研究[J]. 环境科学与管理, 2022, **47**(3): 130-134.
Sun R, Deng G Q. Pollution characteristics of atmospheric volatile organic compounds and ozone formation potential in Xuzhou city[J]. Environmental Science and Management, 2022, **47**(3): 130-134.

[7] 景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 等. 杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性[J]. 环境科学, 2020, **41**(12): 5306-5315.
Jing S A, Gao Y Q, Shen J D, *et al*. Characteristics and reactivity of ambient VOCs in urban Hangzhou, China[J]. Environmental Science, 2020, **41**(12): 5306-5315.

[8] 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*. Characteristics, atmospheric reactivity, and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Wuhu[J]. Environmental Science, 2020, **41**(11): 4885-4894.

[9] 乔月珍, 陈凤, 李慧鹏, 等. 连云港不同功能区挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜势[J]. 环境科学, 2020, **41**(2): 630-637.
Qiao Y Z, Chen F, Li H P, *et al*. Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient volatile organic compounds (VOCs) in summer and autumn in different functional zones of Lianyungang, China[J]. Environmental Science, 2020, **41**(2): 630-637.

[10] 于广河, 林理量, 夏士勇, 等. 深圳市工业区VOCs污染特征与臭氧生成敏感性[J]. 中国环境科学, 2022, **42**(5): 1994-2001.
Yu G H, Lin L L, Xia S Y, *et al*. The characteristics of VOCs and ozone formation sensitivity in a typical industrial area in Shenzhen[J]. China Environmental Science, 2022, **42**(5): 1994-2001.

[11] 冯云霞. 石化工业区VOCs排放特征及其对二次污染形成的贡献[J]. 石油炼制与化工, 2022, **53**(6): 120-127.
Feng Y X. Characteristics of VOCs emission from a petrochemical industry area and associated contributions to secondary pollution [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2022, **53**(6): 120-127.

[12] 王男. 沈阳市某化工园区环境空气中挥发性有机物污染特征及来源分析[J]. 辽宁化工, 2022, **51**(2): 239-243.
Wang N. Pollution characteristics and source analysis of volatile organic compounds in ambient air of a chemical industrial park in Shenyang city[J]. Liaoning Chemical Industry, 2022, **51**(2): 239-243.

[13] 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 C, Zhang Y L. Characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs in the Nanjing industrial area in autumn[J]. Environmental Science, 2020, **41**(6): 2565-2576.

[14] 金丹. 上海城郊夏季大气VOCs在臭氧生成中的作用[J]. 环境科学, 2022, **43**(1): 132-139.
Jin D. Role of atmospheric VOCs in ozone formation in summer in Shanghai suburb[J]. Environmental Science, 2022, **43**(1): 132-139.

[15] 武彩虹. 广州城市地区大气挥发性有机物(VOCs)反应活性贡献研究[D]. 广州: 暨南大学, 2021.

[16] 颜敏, 黄晓波, 张文忠, 等. 深圳大气挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜势[J]. 环境科学与技术, 2021, **44**(2): 57-65.
Yan M, Huang X B, Zhang W Z, *et al*. Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient volatile organic compounds in Shenzhen[J]. Environmental Science & Technology, 2021, **44**(2): 57-65.

[17] 宋锴, 俞颖, 陆思华, 等. 珠海市秋季大气挥发性有机物变化趋势和大气化学反应活性[J]. 环境科学学报, 2020, **40**(7): 2323-2332.
Song K, Yu Y, Lu S H, *et al*. Variation and reactivity of ambient volatile organic compounds (VOCs) in autumn of Zhuhai [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, **40**(7): 2323-2332.

[18] 罗瑞雪, 刘保双, 梁丹妮, 等. 天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物VOCs的来源解析[J]. 环境科学, 2021, **42**(1): 75-87.
Luo R X, Liu B S, Liang D N, *et al*. Characteristics of ozone and source apportionment of the precursor VOCs in Tianjin suburbs in summer[J]. Environmental Science, 2021, **42**(1): 75-87.

[19] 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.
Liang S Y, Wang S, Gao S, *et al*. Characteristics of volatile organic compounds and its impact on O_3 formation in Beijing urban area[J]. Environmental Monitoring in China, 2021, **37**(6): 21-30.

[20] 杜寒冰, 王男, 任万辉, 等. 沈阳市挥发性有机物污染特征及反应活性[J]. 环境科学, 2021, **42**(12): 5656-5662.
Du H B, Wang N, Ren W H, *et al*. Pollution characteristics and reactivity of volatile organic compounds in Shenyang[J]. Environmental Science, 2021, **42**(12): 5656-5662.

[21] 刘雅婷, 彭跃, 白志鹏, 等. 沈阳市大气挥发性有机物(VOCs)污染特征[J]. 环境科学, 2011, **32**(9): 2777-2785.
Liu Y T, Peng Y, Bai Z P, *et al*. Characterization of atmospheric volatile organic compounds in Shenyang, China[J]. Environmental Science, 2011, **32**(9): 2777-2785.

[22] 王男, 刘闽, 林宏, 等. 沈阳市环境空气中挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. 中国环境监测, 2021, **37**(5): 41-52.
Wang N, Liu M, Lin H, *et al*. Pollution characteristic and source apportionment of VOCs in Shenyang[J]. Environmental Monitoring in China, 2021, **37**(5): 41-52.

[23] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, *et al*. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, **9**(14): 5155-5236.

[24] Carlton A G, Wiedinmyer C, Kroll J H. A review of secondary organic aerosol (SOA) formation from isoprene[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, **9**(14): 4987-5005.

[25] 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.

[26] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. Atmospheric Environment (1967), 1989, **23**(8)：1733-1747.

[27] Carter W P L. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [M]. California：California Air Resources Board Contract, 2010.

[28] 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.
Xu C X, Chen J H, Jiang T, *et al*. Characteristics and sources of atmospheric volatile organic compounds pollution in summer in Chengdu[J]. Environmental Science, 2020, **41**(12)：5316-5324.

[29] 库盈盈，任万辉，苏枞枞，等. 沈阳市不同功能区挥发性有机物分布特征及臭氧生成潜势[J]. 环境科学，2021，**42**(11)：5201-5209.
Ku Y Y, Ren W H, Su C C, *et al*. Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient VOCs in different functional zones of Shenyang, China[J]. Environmental Science, 2021, **42**(11)：5201-5209.

[30] 甘浩，徐勃，张向炎，等. 淄博市化工园区夏季环境 VOCs 污染特征及健康风险评价[J]. 环境科学研究，2022，**35**(1)：20-29.
Gan H, Xu B, Zhang X Y, *et al*. Characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in a chemical industrial park of Zibo in summer[J]. Research of Environmental Sciences, 2022, **35**(1)：20-29.

[31] 盛涛，陈筱佳，高松，等. 上海某石化园区周边区域 VOCs 污染特征及健康风险[J]. 环境科学，2018，**39**(11)：4901-4908.
Sheng T, Chen X J, Gao S, *et al*. Pollution characteristics and health risk assessment of VOCs in areas surrounding a petrochemical park in Shanghai [J]. Environmental Science, 2018, **39**(11)：4901-4908.

[32] 徐慧，邓君俊，邢振雨，等. 厦门不同功能区 VOCs 的污染特征及健康风险评价[J]. 环境科学学报，2015，**35**(9)：2701-2709.
Xu H, Deng J J, Xing Z Y, *et al*. Pollution characteristics and health risk assessment of VOCs in different functional zones of Xiamen[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(9)：2701-2709.

[33] Song Y, Shao M, Liu Y, *et al*. Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing[J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(12)：4348-4353.

[34] 李凯，潘宁，梅如波，等. 泰安市大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. 环境化学，2022，**41**(2)：482-490.
Li K, Pan N, Mei R B, *et al*. Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Taian [J]. Environmental Chemistry, 2022, **41**(2)：482-490.

[35] 盛涛，陈筱佳，高松，等. VOCs 比值法的应用研究进展[J]. 环境科学与技术，2018，**41**(12)：122-130.
Sheng T, Chen X J, Gao S, *et al*. Progress in the research of application of VOCs ratio method[J]. Environmental Science and Technology, 2018, **41**(12)：122-130.

[36] 高千卓. 运城市大气挥发性有机物特征及来源研究[D]. 北京：华北电力大学(北京)，2021.

[37] 叶露，邰菁菁，俞华明. 汽车工业区大气挥发性有机物(VOCs)变化特征及来源解析[J]. 环境科学，2021，**42**(2)：624-633.
Ye L, Tai J J, Yu H M. Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the automobile industrial park of Shanghai [J]. Environmental Science, 2021, **42**(2)：624-633.

[38] 段玉森. 基于 SOA 和 O_3 生成潜势的上海市 VOCs 优控物种研究[J]. 中国环境监测，2020，**36**(2)：138-147.
Duan Y S. Study on the priority species of VOCs based on SOA and O_3 formation potential [J]. Environmental Monitoring in China, 2020, **36**(2)：138-147.

[39] Ling Z H, Guo H. Contribution of VOC sources to photochemical ozone formation and its control policy implication in Hong Kong [J]. Environmental Science & Policy, 2014, **38**：180-191.

[40] Guo H, Wang T, Louie P K K. Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong：application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model [J]. Environmental Pollution, 2004, **129**(3)：489-498.

[41] 马陈煨，王章玮，刘建军，等. 银川都市圈大气挥发性有机物的污染特征及臭氧生成潜势初步分析[J]. 环境化学，2022，**41**(3)：801-812.
Ma C H, Wang Z W, Liu J J, *et al*. Preliminary analysis of pollution characteristics of ambient volatile organic compounds and ozone formation potential in Yinchuan metropolitan area[J]. Environmental Chemistry, 2022, **41**(3)：801-812.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 44 No. 7

Jul. 15, 2023

CONTENTS