

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0826

印红玲,袁桦蔚,叶芝祥,等.2015.成都市大气中挥发性有机物的时空分布特征及臭氧生成潜势研究[J].环境科学学报,35(2):386-393

Yin H L, Yuan H W, Ye Z X, *et al.* 2015. Temporal and spatial distribution of VOCs and their OFP in the atmosphere of Chengdu [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(2): 386-393

成都市大气中挥发性有机物的时空分布特征及臭氧生成潜势研究

印红玲^{1,*},袁桦蔚^{1,2},叶芝祥¹,李世平¹,梁金凤¹

1. 成都信息工程学院,成都 610225

2. 四川省环境监测中心站,成都 610041

收稿日期:2014-04-15

修回日期:2014-07-05

录用日期:2014-07-11

摘要:对成都市 2011—2012 年期间大气中的 VOCs 在不同季节、不同功能区及不同高度的浓度和组成进行了 SUMMA 钢罐采样法监测与实验室分析,并讨论其臭氧生成潜势.结果表明:采样期间成都市大气中 VOCs 的季节变化为:秋季($106.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>夏季($74.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>春季($54.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>冬季($45.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).烷烃、酯类、醇类日变化规律呈单峰型,峰值在 8:00 出现,与交通流量的变化有关;烯烃和芳香烃的日变化规律则呈双峰型.烷烃、烯烃、芳香烃、醇类在不同功能区的浓度顺序为:交通居民混合区>工业区>风景区,而醛酮类则为:工业区>交通居民混合区>风景区.在垂直方向上,距地面 78 m 处 TVOCs 浓度最高,这可能与当时采样期间大气为逆温层结有关,其中,烷烃、芳香烃为主要组分.不同 VOCs 的平均臭氧生成潜势(OFP)及其贡献率排序为:芳香烃(75.5%)>烯烃(23.8%)>烷烃(0.8%);不同功能区的 OFP 排序为:交通居民混合区>工业区>风景区.

关键词:VOCs;时空分布;功能区;臭氧

文章编号:0253-2468(2015)02-386-08

中图分类号:X511

文献标识码:A

Temporal and spatial distribution of VOCs and their OFP in the atmosphere of Chengdu

YIN Hongling^{1,*}, YUAN Huawei^{1,2}, YE Zhixiang¹, LI Shiping¹, LIANG Jinfeng¹

1. Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225

2. Sichuan Province Environmental Monitoring Center Station, Chengdu 610041

Received 15 April 2014;

received in revised form 5 July 2014;

accepted 11 July 2014

Abstract: Atmospheric VOCs in different areas and heights were collected by SUMMA canister sampling method and analyzed for their seasonal and diurnal variations as well as ozone formation potential (OFP). Their concentrations showed a seasonal pattern with the highest values in fall ($106.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), followed by summer ($74.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), spring ($54.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and winter ($45.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). The diurnal patterns showed a peak at 8:00 am for alkanes, esters and alcohols mainly due to the traffic exhaust. In comparison, two peaks were observed for the diurnal variations of alkenes and aromatic hydrocarbons. Alkanes, alkenes, aromatic hydrocarbons and alcohols were found higher in traffic and residential mixed area, followed by industrial area and scenic area, while the highest concentrations of aldehydes and ketones were observed in industrial area followed by traffic/residential mixed area and scenic area. The highest concentrations of total VOCs with the most abundant composition of alkanes and aromatic hydrocarbons were found at the height of 78 m in the vertical profile, mostly likely due to the formation of inversion layer. The average contribution of OFP for aromatic hydrocarbons, olefins and alkanes was 75.5%, 23.8% and 0.8%, respectively. The highest OFP of TVOCs was found in traffic/residential mixed area, followed by industrial area and scenic area.

Keywords: VOCs; temporal and spatial distribution; function area; ozone

基金项目:四川省教育厅重点项目(No.13Z197);成都信息工程学院大气污染控制与环境模拟重点实验室开放项目(No.KFKT201305)

Supported by the Key Project of Sichuan Provincial Education Department(No.13Z197) and the Open Fund of Key Laboratory of Atmospheric Pollution Control and Environmental Simulation in Chengdu University of Information Technology (No.KFKT201305)

作者简介:印红玲(1978—),女,教授(博士);*通讯作者(责任作者),E-mail: belling15@sina.com

Biography: YIN Hongling(1978—), female, professor (Ph.D.); *Corresponding author, E-mail: belling15@sina.com

1 引言 (Introduction)

挥发性有机物 (VOCs) 是大气化学过程中非常重要的参与者,大多数 VOCs 具有大气化学反应活性,是形成光化学烟雾污染的重要前体物。同时, VOCs 是大气对流层中形成臭氧的重要前体物,对灰霾天气中细粒子的生成及其带来的二次污染也有重要影响,因而备受人们的关注。国外对 VOCs 的研究较早,从 20 世纪 40 年代美国洛杉矶光化学烟雾开始,日本、英国、澳大利亚和德国等发达国家就开展了大量关于 VOCs 污染水平及特征、组成分布、来源、影响因子、迁移转化等的研究 (Simon *et al.*, 2001; Vandaele *et al.*, 2002)。国内对 VOCs 的研究大多集中在珠三角、长三角、黄淮海这几个沿海区域及港澳地区 (庞小兵, 2007; 解鑫等, 2009; 应方等, 2012; 冯小琼等, 2013)。李用宇等 (2013) 采用 GC5000VOCs 在线监测系统和 EMS 系统测量了南京北郊大气中 56 种 VOCs 组分和反应性气体 (NO_x 、CO 和 O_3), 发现 VOCs 日变化呈明显双峰型特征,受机动车影响显著。崔虎雄对上海市市区和郊区的 55 种 VOCs 进行了自动连续监测和 OFP 估算,发现臭氧污染过程中 VOCs 日变化呈典型的双峰特征 (崔虎雄等, 2011; 崔虎雄, 2013)。

成都市地处盆地平原地区,灰霾现象严重,近年来成都市区大气中各监测点 O_3 最大小时平均值均超过了国家二级标准 ($0.2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$), O_3 的污染程度已不容忽视 (钱骏等, 2011)。然而,对成都市 O_3 污染的主要前体物之一的 VOCs 研究甚少。因此,本文主要对成都市主城区大气中 VOCs 污染的浓度水平、组成特征、时空分布进行野外监测分析,研究 VOCs 的季节变化、日变化、空间分布特征及其臭氧生成趋势,以期为成都市大气复合污染的防控提供科学支撑。

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 样品采集

2011 年 11 月—2012 年 9 月期间,进行了成都市大气 VOCs 样品的采集和分析,包括不同功能区 (风景区、工业区、交通居民混合区) 监测、市区采样点的季节变化、日变化监测、垂直方向上不同高度的 VOCs 监测。其中,季节监测和日变化监测采样点设置在府青路一环路附近某居民小区住宅楼楼顶,住宅楼高 81 m。为方便测量,垂直方向上的监测也设

置在这栋楼的不同高度上。小区附近没有明显的工业污染源,有一个加油站,毗邻三洞桥公园,属于交通居民混合区。冬季采样时间为 2011 年 11 月 19—21 日和 2011 年 12 月 29 日—2012 年 1 月 1 日,分别在 8:00 和 20:00 两个时段采集样品,共计样品 14 个。为了更好地研究 VOCs 的日变化规律,其它 3 个季节均增加了每日采样次数,春季采样时间为 2012 年 4 月 3—5 日,分别在 2:00、8:00、14:00 和 20:00 四个时段采集样品,共计样品 12 个;夏季采样时间为 2012 年 6 月 2 日和 7 月 14 日,分别在 2:00、5:00、8:00、11:00、14:00、17:00、20:00 和 23:00 8 个时段采集样品,共计样品 16 个;秋季采样时间为 2012 年 8 月 23—24 日,每天采样时段与夏季一样,分为 8 个时段采集样品,共计样品 16 个。不同功能区采样时间为 2012 年 7 月,每个功能区分别采集了连续 3 d 的分时段 (8:00、11:00、14:00、17:00、20:00) 样品。风景区采样点设置在 5A 级风景名胜金堂云顶山,位于四川省金堂县境内龙泉山脉中段。工业区采样点设置在成龙大道成都经济开发区,附近有一汽大众成都分公司、阳光铝业等大型企业。交通居民混合区采样点设置在成都市府青路一环路附近一居民小区住宅楼顶,附近有府青路加油站、府青路二环路立交桥、三洞桥公园,能较好地代表交通居民混合区。垂直方向上的 VOCs 采样时间为 2012 年 4 月 21—22 日,分别在地面、距地面 21、42、78 m 4 个不同高度采集样品,共计样品 8 个。各功能区采样点位见图 1。

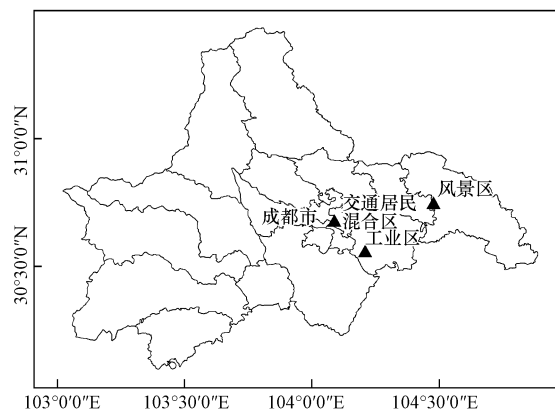


图 1 采样点位图

Fig.1 Map of sampling sites

样品采集时采用美国 EPA 指定的大气有害物质 SUMMA 钢罐采样法,采样时间为 30 min 左右,采取限流阀调整流速控制采样时间。采样前用高纯

氮气清洗 5 次后再抽真空,采样结束后及时关闭针型阀,立即送回实验室分析。

2.2 样品分析

分析样品所采用的标准气体为 1 ppm 的 TO-15 标准气体,共有 25 种化合物,分为 6 类,分别是烷烃、烯烃、芳香烃、醛酮类、酯类、醇类(表 1)。SUMMA 罐采样所用的三级冷阱预浓缩系统为 Entech 7100,所连的气质联用仪为 Varian3800 型,

分析条件如下:色谱柱为 HP-VOC(30 m×0.2 mm×1.12 μm),升温程序为:35 °C 保持 5 min,10 °C·min⁻¹的速率升温至 200 °C 保持 2 min,10 °C·min⁻¹的速率升温至 240 °C 保持 2 min,总时间为 29.5 min.测定 VOCs 浓度时,通过全扫描模式确定检测的 VOCs 种类,利用 TO-15 标准的校准曲线用外标法对 VOCs 进行定量。

表 1 1 ppm 的 TO-15 标准气体的 GC-MS 分析参数

Table 1 Parameters of 1 ppm TO-15 gas standard by GC/MS

编号	化合物名称	出峰时间/min	特征离子(m/z)	标准曲线	R ²
1	丙烯	2.324	42	y = 456.95x + 30732	0.9032
2	1,3-丁二烯	2.797	54, 53	y = 179.38x + 1619.5	0.9828
3	溴乙烯	3.577	108, 106	y = 512.22x + 102028	0.9371
4	丙酮	4.683	43, 58	y = 2056.7x + 46534	0.9933
5	二硫化碳	4.789	76, 44	y = 1003.5x + 38362	0.9901
6	异丙醇	4.789	45, 76	y = 869.7x + 98188	0.9627
7	氯丙烯	5.129	41, 76	y = 2930.4x - 245388	0.9865
8	反-1,2-二氯乙烯	5.827	73	y = 200.43x + 11900	0.8708
9	甲基叔丁基醚	5.856	61	y = 3129.1x + 199695	0.9987
10	正己烷	6.276	57, 41	y = 3813.4x + 313859	0.9962
11	乙酸乙烯酯	6.686	43, 86	y = 2192.8x - 32392	0.9961
12	丁酮	7.558	43, 72	y = 2145.9x + 52065	0.9983
13	乙酸乙酯	7.668	43	y = 2627.2x + 140169	0.9988
14	四氢呋喃	7.924	42, 72	y = 14517.5x - 258503	0.9715
15	环己烷	8.228	56, 84	y = 1455.5x + 213735	0.9958
16	2,2,4-三甲基戊烷	8.851	57, 56	y = 2612.8x + 547038	0.9571
17	正庚烷	9.144	43, 71	y = 4160.2x + 30156	0.9994
18	1,4-二氧六环烷	10.259	88, 58	y = 1241.3x + 100405	0.9903
19	一溴二氯甲烷	10.409	83, 85	y = 2402.8x - 30653	0.9988
20	甲基异丁基酮	11.307	43, 58	y = 3822.2x + 270434	0.9936
21	二溴一氯甲烷	12.494	129, 127	y = 2172.4x - 18744	0.9950
22	甲基正丁基酮	12.624	43, 58	y = 3482.1x - 59457	0.9924
23	溴仿	14.660	173, 171	y = 1507x - 112532	0.9962
24	4-乙基甲苯	15.669	105, 120	y = 3990.7x - 168245	0.9946
25	氯甲基苯	17.065	91, 126	y = 1558x - 173126	0.9943

注:y 为峰面积,x 为标准气体浓度。

2.3 OFP 计算方法

大气中 VOCs 是生成臭氧的重要前体污染物,臭氧生成潜势(OFP)可反映各类 VOCs 对臭氧生成的相对贡献,进而可以确定臭氧的关键源和关键物种.目前对大气中挥发性有机物化学反应活性进行探讨的研究都是以 Carter 的研究结果为基础(Carter, 1994; 胡高硕等, 2011; 苏雷燕等, 2013) VOCs 的化学反应活性主要集中于烷烃、芳香烃和烯烃这 3 类.本文结合实测数据和相关的 MIR 值分

析这 3 种 VOCs 的 OFP,公式如下:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{VOC}]_i \quad (1)$$

式中, MIR_i 表示某 VOC 化合物在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); $[\text{VOC}]_i$ 为实际观测中的某 VOC 大气环境浓度($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 成都市大气中 VOCs 在季节采样期间的变化

3.1.1 不同季节采样期内成都市大气 VOCs 的浓度

水平.表 2 中列出了成都、北京、杭州、香港等地大气中 VOCs 主要成分的浓度水平.从表 2 可以看出,成都的大气 VOCs 分布与北京、杭州、香港相似(张

靖等,2004;钟天翔,2005;冯小琼等,2013),烷烃和芳香烃为主要成分.与其他城市相比,成都测得的 VOCs 种类较少,浓度相对较低.

表 2 我国不同城市大气中 VOCs 浓度分布

Table 2 Distribution of atmospheric VOCs concentrations in different cities

城市	年份	VOCs 种类	VOCs/ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	烷烃	烯烃	芳香烃	含氧有机化合物			炔烃	卤代烃	文献来源
							醇类	酯类	醛酮			
成都	2012	41	69.94	41.18%	23.02%	16.3%	6.59%	6.98%	5.93%	—	—	本文
北京	2002	108	163.7±39.0	33.00%	16.00%	21.0%	—	—	—	—	30.0%	张靖等,2004
沈阳	2008—2009	108	371.0±132.4	11.40%	3.00%	8.5%	—	57.20%	—	—	20.0%	刘雅婷等,2009
珠海	2000	117	164.9	15.60%	48.70%	2.9%	—	16.00%	—	10.90%	5.90%	王伯光等,2004
杭州	2005	334	233.6	38.50%	13.40%	19.5%	—	—	—	—	—	应方等,2012
上海	2005	—	—	55.00%	7.00%	25.0%	4.00%	—	0	—	—	Geng <i>et al.</i> ,2008
广州	2011	—	—	58.00%	16.00%	26.0%	—	—	—	—	—	邹宇等,2013

成都市各季节采样期内总 VOCs 平均浓度水平、组成如图 2 所示.采样期内,成都大气中总 VOCs (TVOCs) 浓度、组成表现出季节性.春季采样期 VOCs 的优势组分为芳香烃(40%)及烷烃(19%),夏季采样期为烷烃(51%)及芳香烃(26%),秋季采样期为烷烃(44%)和醇类(35%),其醇类含量明显高于其它季节,冬季采样期为烷烃(45%)及芳香烃(28%).

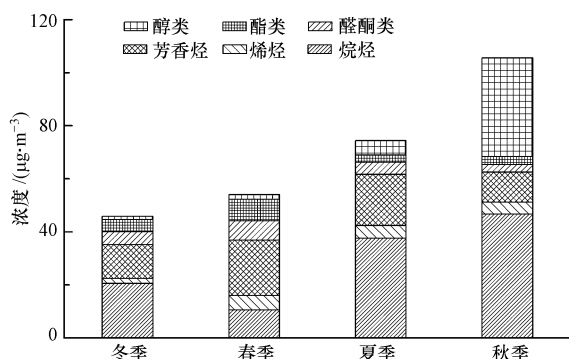


图 2 采样期内成都大气中 TVOCs 的季节变化

Fig.2 Seasonal variation of TVOCs during sampling periods in Chengdu

成都市大气 TVOCs 浓度在秋季最高,平均值为 $106 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其余依次为夏季($74.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、春季($54.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、冬季($45.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).夏、秋季采样期空气中 VOCs 的浓度显著高于春冬季,其中,秋季为冬季的 2.3 倍.夏秋季节气温较高,各种源的 VOCs 更易于挥发,而机动车尾气和溶剂挥发都能产生大量的 VOCs.秋季采样期间,成都的大气稳定度较高,对流作用较弱,使得污染物不易扩散,加之秋季日

照时间缩短,大气中 VOCs 的光化学作用降低, VOCs 的降解能力减弱(刘雅婷等,2011),造成秋季采样期 VOCs 浓度最高.春冬季气温低,限制了易挥发的 VOCs 的源排放,大气中的 VOCs 更多的以颗粒态存在.此外,夏秋季节是装修高峰期,家装材料中溶剂的挥发对空气中 VOCs 的浓度也有显著影响(杭维琦等,2004).

3.1.2 不同季节采样期内成都市大气 VOCs 的组成分布 烷烃在成都大气 VOCs 中含量最为丰富,主要有己烷、庚烷、辛烷和环戊烷,与珠江三角洲大气成分相似(Yuan *et al.*, 2010).采样期内,烷烃的季节变化表现为秋季($46.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>夏季($37.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>冬季($20.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>春季($10.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),其中,秋季的浓度水平是春季的 4 倍.烷烃在大气中光化学反应活性较低,秋季排放出的烷烃可持续存在于大气中,浓度高于其他季节,但烷烃在 TVOCs 中的比例随季节的变化表现为夏季(51%)>冬季(45%)>秋季(44%)>春季(19%).高浓度的烷烃主要来自汽车尾气排放、燃料挥发、溶剂使用,其中, C4~C8 的烷烃与机动车燃料(汽油、液化石油气、天然气和柴油)挥发和不完全燃烧有关(应方等,2012).

芳香烃在成都大气 VOCs 中含量较高,主要是苯系物,含量相对较高的有苯、甲苯、二甲苯.采样期内,芳香烃的季节分布为春季($20.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>夏季($19.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>冬季($12.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>秋季($11.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),其中,春季的芳香烃浓度是秋季的 1.85 倍.芳香烃含量高主要是受溶剂使用、交通尾气排放、建筑涂料、工业生产和燃料挥发的影响.

与北京等城市相比,成都大气 VOCs 中检测到

的烯烃化合物种类较少,长期监测到的有 α -蒎烯、异戊二烯、环己烯、柠檬烯(Mao *et al.*, 2008).成都大气中烯烃的季节分布状况为春季($5.44 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>夏季($4.79 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>秋季($4.50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>冬季($1.86 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),其中,春季浓度是冬季浓度的 2.92 倍.烯烃主要来自于交通工具尾气排放和燃料挥发,植物正常代谢能释放出异戊二烯和 α -蒎烯.成都市绿化覆盖率达到 36.1%,在生长旺盛的春季和温度较高的夏季,植物释放出大量异戊二烯,因而采样期内成都市大气 VOCs 中烯烃含量在春夏季较高.

醛酮类、酯类、醇类化合物在成都大气 VOCs 中所占比例不大,主要检测到的醛酮类化合物有壬醛、己醛、2-丁酮等,酯类物质主要是乙酸丁酯、乙酸甲基酯等,醇类物质主要检测到 2-壬烯-1-醇、2-乙烯-1-戊醇等.采样期间,成都市醛酮类化合物浓度季节变化为春季($7.25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>冬季($4.86 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>夏季($4.57 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>秋季($2.86 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),春季浓度相当于秋季浓度的 1.7 倍;酯类为春季($8.11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>冬季($4.60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>秋季($2.99 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>夏季($2.73 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),春季浓度几乎是夏季浓度的 3 倍;醇类则为秋季($37.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>夏季($5.48 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>春季($1.83 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>冬季($1.13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).汽车尾气直接排放及大气中 VOCs 的光氧化是大气中醛酮化合物的主要来源,此外,植物生长中会释放醛酮及醇类物质,工业生产中常用的溶剂及某些原料的挥发也会释放醇类物质.

3.2 成都市大气中夏季 VOCs 的日变化规律

不同 VOCs 的日变化规律相差较大,主要与其排放源和大气化学反应速率有关.夏季气温较高,太阳辐射强,各类源排放的 VOCs 更多的以气相存在,光化学反应也最强烈,故本文重点分析了夏季采样期间 VOCs 的日变化规律,结果见图 3.从图 3 可以看出,夏季采样期间,TVOCs 浓度的日变化规律总体呈单峰型,其峰值在 8:00 出现.由于烷烃含量比其它 VOCs 高一个数量级,故 TVOCs 浓度的变化显著受烷烃浓度变化的影响.在交通晚高峰 17:00 时芳香烃、酯类有较高的峰值,使得 TVOCs 有一个较小的峰值.但由于晚间烷烃浓度较低,故 TVOCs 在 17:00 的峰值不显著.除醛酮类以外,其他的 VOCs 在早上 8:00 都有一个峰值,这主要是受到早高峰时期汽车尾气大量排放的影响.其中,烷烃、酯类、醇类日变化规律都呈单峰型,且峰值均出现在 8:00.8:00 后,随着温度升高,光化学反应速率会加快, VOCs

在高温和光照的作用下发生更剧烈的大气光化学反应导致其浓度降低.醛酮类日变化规律也呈单峰型,但其峰值在 17:00.醛酮类物质主要由光氧化产生,随着大气光化学反应的进行,醛酮类物质的浓度不断积累,在 17:00 时出现峰值,其浓度水平达到 $6.40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

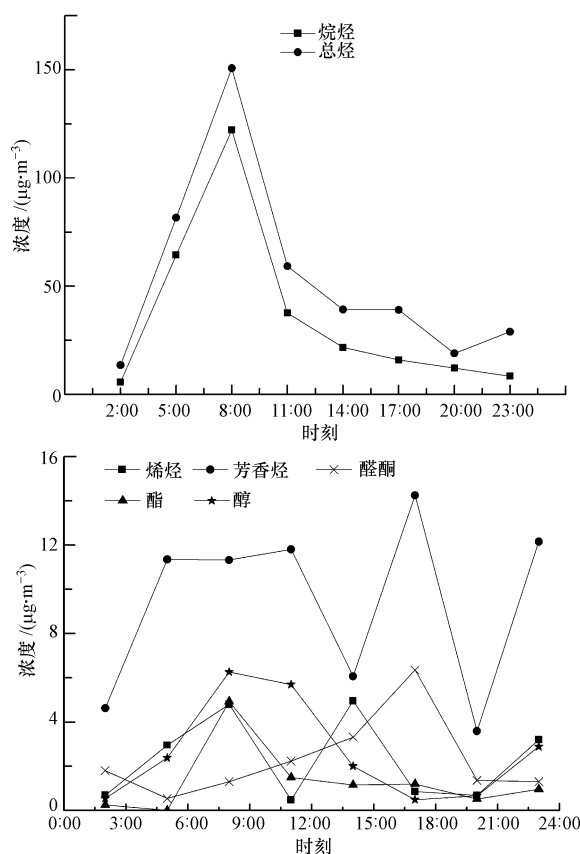


图 3 夏季各类 VOCs 及 TVOCs 的日变化规律

Fig.3 Diurnal variation of different VOCs and TVOCs in summer

成都大气 VOCs 中烯烃和芳香烃在夏季采样期间的日变化规律呈双峰型.烯烃峰值分别在 8:00 及 14:00,检测出的烯烃中主要成分为蒎烯和异戊二烯,这两种化合物主要由植物释放出来.温度升高和光合有效辐射的增加,会增加异戊二烯和蒎烯的排放量,这就造成了烯烃浓度的增加.因为成都市气温一般在 14:00 达到最高,所以烯烃浓度日变化峰值在 14:00 出现,其浓度水平为 $5.00 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.在白天烯烃类物质与 $\cdot\text{OH}$ 快速反应,因此,出现峰值之后烯烃浓度降低;晚上蒎烯、异戊二烯与 NO_3 发生反应,反应速率相对 $\cdot\text{OH}$ 低,烯烃浓度出现了上升的趋势.芳香烃峰值出现在 8:00 及 17:00,其浓度水平分别为 $11.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 及 $14.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.芳香烃的高峰值出现在早晚交通高峰期,这说明汽车尾气排放是芳

香烃急剧增加的主要原因。另外,中午温度较高,芳香烃因参与强烈的光化学反应而被大量消耗,午后出现浓度低谷,其浓度水平降低至 $6.10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

3.3 成都市不同功能区大气中 VOCs 的组成分布及来源分析

各城市中不同功能区的 VOCs 含量及分布均有一定差异,说明 VOCs 的污染程度和特征均与当地的城市布局、发展水平及环境现状有一定关系(陈洪伟等,2003;曹文文等,2012)。成都市不同功能区各类 VOCs 在夏季采样期内的平均浓度及组成见图 4,其 VOCs 含量顺序为:交通居民混合区>工业区>风景区。

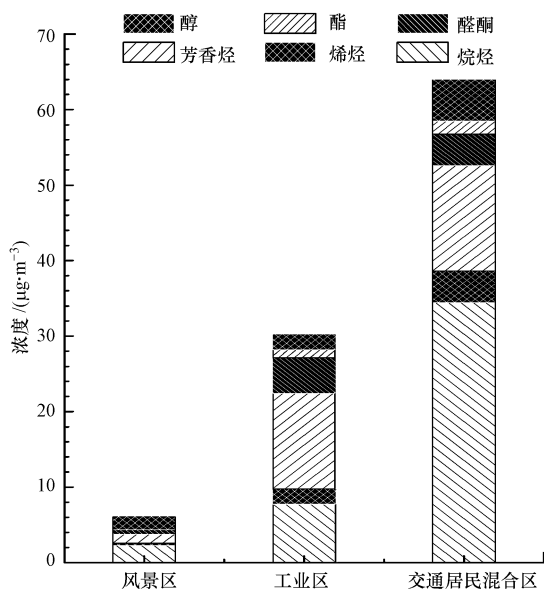


图 4 不同功能区大气中 VOCs 的组成和浓度

Fig.4 Concentration and composition of VOCs in different functional areas

风景区中共检出 27 种 VOCs,其中,含量最高的是烷烃($2.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),约占 TVOCs 的 37%;其余依次为醇类 $1.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (29%),芳香烃 $1.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (19%),醛酮类 $0.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (10%),烯炔 $0.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (5%),其中,烷烃浓度是烯炔的 7.7 倍。由于风景区的植被覆盖率较高,植物生长中会释放出醇类、异戊二烯和单萜烯等物质,而烯炔的光反应活性较强,在大气中参与光化学反应被消耗,因此,风景区检测到的烯炔较少。苯和甲苯的比值(B/T)可以用来判断 VOCs 的主要来源(Barletta *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2005)。成都市不同功能区大气中的 B/T 值见表 3。由表可知,风景区的 B/T 值为 1.58,表明风景区大气 VOCs 可能来源于远距离输送或者受生物质

燃料燃烧的影响较大,采样点附近有多家饭店,木炭和煤的使用影响了空气中 VOCs 的组成。

表 3 不同功能区中甲苯与苯的平均浓度比值

Table 3 Ratio of toluene and benzene in different functional areas

功能区	B/T
风景区	1.58
工业区	0.26
交通居民混合区	0.54

工业区大气中共检出 35 种 VOCs,芳香烃($12.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)是含量最多的一类,以甲苯浓度最高($3.00 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),其次为烷烃($7.73 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、醛酮类($4.72 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、烯炔($2.05 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、醇类($2.10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、酯类($1.00 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),分别占检出的 VOCs 的 41%、26%、16%、7%、7%、3%。其中,芳香烃浓度水平是风景区的 10.7 倍,对人体健康威胁较大。工业区的 B/T 值为 0.26,说明主要是局地污染源排放,采样点附近有一汽大众成都分公司、阳光铝业等大型企业,燃料挥发、汽车尾气排放会增加大气中烷烃、芳香烃的浓度,且工业生产对 VOCs 也有很大贡献。因此,工业区的 VOCs 浓度远大于其他功能区。

交通居民混合区大气中共检出 41 种 VOCs,浓度最高的是烷烃($34.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占 53%),其次为芳香烃($13.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,21%)、醇类($5.57 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,9%)、烯炔($4.20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,7%)、醛酮类($4.19 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,7%)、酯类($1.70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,3%),芳香烃的浓度水平是风景区的 11.7 倍,烷烃和烯炔浓度水平分别为风景区的 15 和 14 倍。交通居民混合区 B/T 值为 0.54,说明交通居民混合区明显受交通排放源的影响,采样点附近有住宅、交通要道、公园等,环境较为复杂,汽车尾气排放、燃料挥发、植物代谢释放等是影响 VOCs 浓度的主要因素。

3.4 不同垂直高度上大气 VOCs 的含量及组成

2012 年 4 月 21—22 日采样期间,VOCs 浓度在垂直高度上的差异很大(图 5)。在不同垂直高度上,烷烃、芳香烃的浓度变化趋势与 TVOCs 一样,先随着高度的增加而增加,到距地面 42 m 时浓度降低,再到距地面 78 m 时浓度猛增达到最高值。作为含氧有机物的醛酮类、酯类的含量变化趋势与烷烃、芳香烃大体一致,然而,醇类主要集中在距地面 21 m 以下,醛酮类主要集中在距地面 42 m 处,酯类主要集中在距地面 78 m 处。烯炔的地面浓度较低,仅为 $1.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 左右,距地面 42 m 处烯炔逐渐减少到未检出,但距地面 78 m 处烯炔浓度达到最高为

5.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 结果说明:除了醇类物质以外,其它类 VOCs 存在向上扩散的趋势, VOCs 在高空处不断积累.在迁移转化过程中,由于各类 VOCs 的分子结构差异决定了不同 VOCs 的化学反应机理和反应速率,不同类 VOCs 在垂直高度上所表现出的浓度变化有着一定的差异.化学活性较低的烷烃浓度在 78 m 处最大,可能是烷烃类化合物大气稳定性较好,化学削减较慢,故近地面的烷烃不断向上扩散并在高空积累.化学活性较高的烯烃、芳香烃先随着高度的增加浓度大幅下降,但在垂直高度 78 m 处浓度也较大,表明其主要原因是在近地面由于大气光化学反应消耗了一部分,在向上传输过程中由于逆温层的存在导致其在一定高度上逐渐堆积而浓度升高.四川省气象站的地面及高空气象数据表明,采样期间由于成都平原地形和气温特别,从早晨到夜晚均形成了较稳定的特殊逆温层,风速很小,严重地阻碍着空气的对流运动,污染物不易扩散,在上空积累,导致高层大气 VOCs 浓度高于近地面.

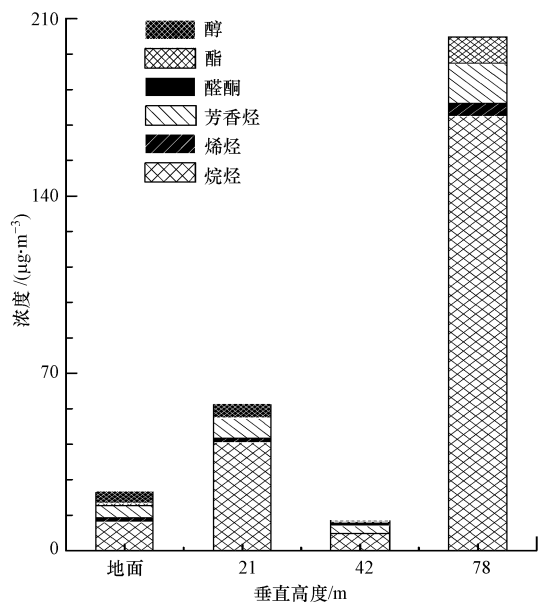


图5 不同垂直高度各类 VOCs 与总挥发性有机物的浓度变化
Fig.5 Concentration variation of different kinds of VOCs and TVOCs in different vertical heights

3.5 成都市大气中 VOCs 的臭氧生成潜势分析

3.5.1 不同季节采样期内成都市大气中 VOCs 的 OFP 由图 6 可知,不同季节采样期内成都市 VOCs 的平均 OFP 顺序为:芳香烃 (75.5%) > 烯烃 (23.8%) > 烷烃 (0.8%). 烷烃浓度在不同季节都较高,但烷烃的 MIR 值很小,仅为 $0.015 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ (即每增加 1 g 的烷烃所增加的臭氧量仅有 0.015 g). 芳香烃

的浓度只有春季高于烷烃,但由于芳香烃的 MIR 值为 $2.7 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$,远大于烷烃的 MIR 值,导致芳香烃的 OFP 远高于烷烃.虽然烯烃的浓度在 3 类 VOCs 中最低,但烯烃的 MIR 值最高,达到 $3.3 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$,故烯烃的 OFP 也高于烷烃.成都市这 3 类化合物的 OFP 顺序与京津地区、上海市大气中这三类化合物的 OFP 顺序一致(张俊刚等,2008;陈长虹等,2012).故芳香烃类、烯烃类是成都市大气臭氧生成潜势贡献较大的 VOCs 物质.

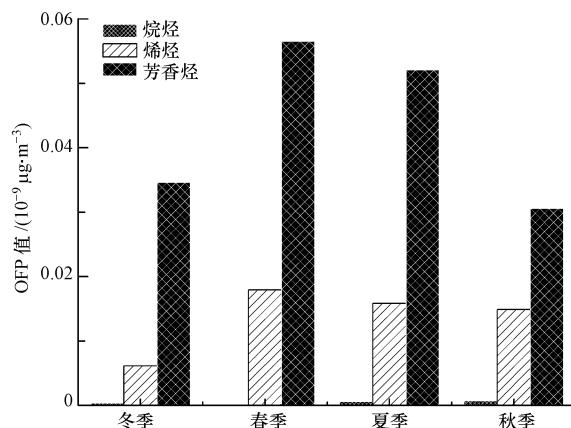


图6 不同季节成都市 VOCs 的平均 OFP

Fig.6 Average OFP of VOCs in different seasons in Chengdu

3.5.2 不同功能区成都市大气中 VOCs 的 OFP 不同功能区大气中 VOCs 平均 OFP 顺序为:交通居民混合区 > 工业区 > 风景区 (图 7); 3 类 VOCs 平均 OFP 顺序均是芳香烃 > 烯烃 > 烷烃,风景区芳香烃、烯烃、烷烃的贡献值分别为 75.8%、23.3%、0.8%,工业区分别为 83.3%、16.4%、0.3%,交通居民混合区分别为 72.3%、26.7%、1.0%.工业区芳香烃浓度大于交通居民混合区和风景区,因此,工业区芳香烃的 OFP 贡献值比交通居民混合区和风景区大.

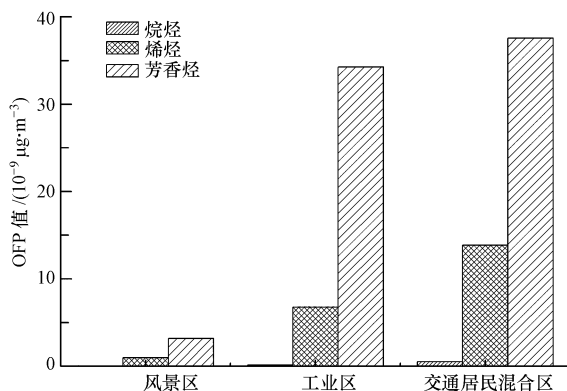


图7 不同功能区大气中 VOCs 平均 OFP

Fig.7 Average OFP of VOCs in different regions

4 结论 (Conclusions)

1) 成都大气中各类 VOCs 组分的相对含量顺序为: 烷烃 > 芳香烃 > 醇类 > 酯类 > 醛酮类 > 烯烃, 其中, 烷烃和芳香烃为优势物种. 采样期间成都市大气中 VOCs 的季节变化为: 秋季 ($106.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) > 夏季 ($74.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) > 春季 ($54.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) > 冬季 ($45.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). 春季的优势物种主要为芳香烃 (含量为 40%), 夏、秋、冬季以烷烃浓度最高.

2) 夏季采样期内成都大气中 VOCs 的日变化研究发现, 除醛酮类以外, 其它 VOCs 在早上 8:00 都有一个峰值, 主要受到交通早高峰汽车尾气排放的影响. 烷烃、酯类、醇类日变化规律呈单峰型, 峰值在 8:00 出现, 与交通流量的变化有关. 醛酮类日变化规律呈单峰型, 其峰值出现在 17:00, 主要原因是醛酮类随着光化学反应逐渐积累. 烯烃和芳香烃日变化规律呈双峰型, 烯烃峰值分别在 08:00、14:00 出现, 芳香烃峰值出现在 8:00 及 17:00, 这与其主要来源及光化学反应活性的差异有关.

3) 成都市 VOCs 在不同功能区的含量顺序为: 交通居民混合区 > 工业区 > 风景区. 工业区内 VOCs 的来源主要是局地污染源排放, 交通居民混合区明显受交通排放源的影响.

4) 在不同垂直高度上除了醇类物质以外, 其它类 VOCs 存在向上扩散并在距地面 78 m 时达到最大值. 这一现象可能与当时采样期间大气为逆温层结有关.

5) 成都大气中 3 类 VOCs 的平均 OFP 及其贡献率排序为: 芳香烃 (75.5%) > 烯烃 (23.8%) > 烷烃 (0.8%). 不同功能区的排序 OFP 为: 交通居民混合区 > 工业区 > 风景区, 3 类 VOCs 平均 OFP 均是芳香烃 > 烯烃 > 烷烃.

责任作者简介: 印红玲 (1978—), 女, 博士, 教授. 主要研究领域为环境监测与评价及痕量有机污染.

参考文献 (References):

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

曹文文, 史建武, 韩斌, 等. 2012. 我国北方典型城市大气中 VOCs 的组成及分布特征 [J]. *中国环境科学*, 32(2): 200-206

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

陈长虹, 苏雷燕, 王红丽, 等. 2012. 上海市城区 VOCs 的年变化特征及其关键活性组分 [J]. *环境科学学报*, 32(2): 367-376

陈洪伟, 李攻科, 李核, 等. 2003. 广州地区大气中挥发性有机物的污

染状况 [J]. *环境化学*, 22(1): 89-92

崔虎雄, 吴迺名, 段玉森, 等. 2011. 上海城区典型臭氧污染 VOCs 特征及潜势分析 [J]. *环境监测管理与技术*, 23(增刊): 18-32

崔虎雄. 2013. 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*, 34(12): 4529-4534

冯小琼, 彭康, 凌镇浩, 等. 2013. 香港地区 2005—2010 年 VOCs 污染来源解析及特征研究 [J]. *环境科学学报*, 33(1): 173-180

Geng F H, Tie X X, Xu J M, et al. 2008. Characterizations of ozone, NO_x, and VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 42(29): 6873-6883

杭维琦, 薛光璞. 2004. 南京市环境空气中挥发性有机物的组成与特点 [J]. *中国环境监测*, 20(2): 14-16; 9

胡高硕, 徐永福, 贾龙. 2011. 烟雾箱模拟丙烷-NO_x 的大气光化学反应 [J]. *化学学报*, 69(14): 1593-1600

解鑫, 邵敏, 刘莹, 等. 2009. 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*, 29(1): 54-62

李湘, 肖天贵, 汪丽. 2007. 四川地区 44 年来气候季节划分及变化特征的研究 [J]. *成都信息工程学院学报*, 22(4): 531-538

李用宇, 朱彬, 安俊琳, 等. 2013. 南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究 [J]. *环境科学*, 34(8): 2933-2942

刘雅婷, 彭跃, 白志鹏, 等. 2011. 沈阳市大气挥发性有机物 (VOCs) 污染特征 [J]. *环境科学*, 32(9): 2777-2785

Liu Y, Shao M, Zhang J, et al. 2005. Distributions and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing City, China [J]. *Journal of Environmental Science and Health (Part A)*, 40(10): 1843-1860

Mao T, Wang Y S, Jiang J, et al. 2008. The vertical distributions of VOCs in the atmosphere of Beijing in Autumn [J]. *Science of the Total Environment*, 390(1): 97-108

庞小兵. 2007. 大气中醛酮类化合物的观测及其来源的初步研究 [D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心

钱骏, 廖瑞雪, 邓利群, 等. 2011. 成都市大气中 O₃ 污染水平及来源分析 [J]. *四川环境*, 30(3): 20-23

Simon V, Luchetta L, Torres L. 2001. Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem [J]. *Atmospheric Environment*, 35(Suppl 1): S115-S126

苏雷燕, 赵明, 李岩, 等. 2013. 环境空气中挥发性有机物 (VOCs) 光化学行为的研究进展 [J]. *绿色科技*, 11: 178-182

Vandaele A C, Tsouli A, Carleer M, et al. 2002. UV Fourier transform measurements of tropospheric O₃, NO₂, SO₂, benzene, and toluene [J]. *Environmental Pollution*, 116(2): 193-201

王伯光, 张远航, 邵敏. 2004. 珠江三角洲大气环境 VOCs 的时空分布特征 [J]. *环境科学*, 25(增刊): 7-15

应方, 包贞, 杨成军, 等. 2012. 杭州市道路空气中挥发性有机物及其大气化学反应活性研究 [J]. *环境科学学报*, 32(12): 3056-3064

Yuan B, Liu Y, Shao M. 2010. Biomass burning contributions to ambient VOCs species at a receptor site in the Pearl River Delta (PRD), China [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(12): 4577-4582

张靖, 邵敏, 苏芳. 2004. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征 [J]. *环境科学研究*, 17(5): 1-5

张俊刚, 王跃思, 王珊, 等. 2008. 京津地区大气中非甲烷烃 (NMHCs) 质量浓度水平和反应活性研究 [J]. *环境科学研究*, 21(5): 158-162

钟天翔. 2005. 杭州市空气中挥发性有机物与 PM_{2.5} 污染研究 [D]. 杭州: 浙江大学

朱少峰, 黄晓锋, 何凌燕, 等. 2012. 深圳大气 VOCs 浓度的变化特征与化学反应活性 [J]. *中国环境科学*, 32(12): 2140-2148

邹宇, 邓雪娇, 王伯光, 等. 2013. 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*, 33(5): 808-813