

昆明中心城区夏秋季大气 VOCs 的污染特征及来源解析*

刘寅¹, 向峰^{1,2}, 韩新宇¹, 施择², 王成辉¹, 黄云², 史建武¹, 宁平¹

(1.昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南昆明 650500; 2.云南省环境监测中心站, 云南昆明 650032)

摘要: 2014年7月和10月, 在昆明市中心城区东风广场采样点用苏玛罐采集了大气 VOCs 样品, 并且利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对大气中 57 种 VOCs 进行分析. 结果表明: 昆明夏季和秋季大气中 VOCs 的日平均质量浓度分别为 $(14.95 \pm 3.91) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(45.48 \pm 6.26) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 夏季各类 VOCs 对臭氧生成潜势(OFP)的贡献率表现为: 烷烃 > 烯烃 > 芳香烃, 秋季各类 VOCs 对总 OFP 的贡献率表现为: 芳香烃 > 烯烃 > 烷烃. 源解析结果显示: 昆明中心城区夏季大气 VOCs 的最主要来源为工业过程源, 贡献率为 40.59%, 其次为交通工具尾气排放(19.33%), 溶剂使用(19.19%), LPG/NG 和汽油挥发(10.02%). 秋季大气中 VOCs 最主要来源为工业过程源, 其贡献率为 32.34%, 其次为溶剂使用源和 LPG/NG 挥发(27.68%), 交通工具尾气排放(23.26%)和汽油挥发(8.12%).

关键词: VOCs; 高原城市; 臭氧生成潜势(OFP); 污染来源解析

中图分类号: X 511 **文献标志码:** A **文章编号:** 0258-7971(2018)01-0104-09

挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是大气中非常重要的痕量气体, 其中包括烷烃、烯烃、芳香烃和卤代烃等, 是对流层中臭氧生成的重要前体物之一^[1]. 在紫外线照射下, VOCs 和氮氧化物(NO_x)会发生光化学反应生成 O_3 ^[2-4]. 同时光化学反应过程中还会产生一些中间产物, 而这些物质会促进二次有机气溶胶生成, 从而对城市和区域大气环境产生重要影响^[5-7]. 另外, VOCs 也会对人类的健康造成影响, 例如苯、1,3-丁二烯和二氯甲烷等物质均被美国 EPA 列为致癌物质. 这些 VOCs 可通过呼吸、口腔和皮肤等途径对人体造成毒害, 其毒害作用主要表现为对人体产生致畸、致突变和致癌等影响. 现如今世界上许多国家越来越重视由 VOCs 污染引起的空气质量恶化问题^[8-9], 国内研究主要集中在北方工业城市, 以及以珠江三角洲为代表的南方城市^[10-12]. 昆明

市作为云贵高原典型城市, 目前尚未有昆明市大气 VOCs 来源研究的报道.

昆明市是云南省的经济文化中心, 三面环山, 南濒滇池, 平均海拔 1 891 m, 强烈的太阳辐射易造成昆明市大气臭氧污染. 为有效防治臭氧污染, 查清其前体物 VOCs 污染特征以及来源, 本文选取昆明市东风广场作为采样点进行 VOCs 采样, 研究昆明市城区大气 VOCs 污染特征和可能的来源.

1 材料与方法

1.1 样品采集与分析 2014年7月和10月在昆明市东风广场进行大气 VOCs 样品采集. 东风广场位于昆明的繁华地区, 是商业区和居民区的混合区. 样品的采集设备使用体积为 6 L 的苏玛罐, 并且每月选取连续 7 d 采集大气 VOCs 样品, 每个苏玛

* 收稿日期: 2017-04-01

基金项目: 国家自然科学基金(21667014, 21567012, 21207055); 云南省科技厅社会发展科技计划项目(2012CA016).

作者简介: 刘寅(1992-), 男, 湖北人, 硕士生, 主要研究方向为高原大气细颗粒物和 VOCs 来源解析研究. E-mail: 616837289@qq.com.

通信作者: 史建武(1979-), 男, 河北人, 副教授, 主要研究方向为大气颗粒物、VOCs、Hg 等污染物监测、迁移行为及来源解析. E-mail: 12112514@qq.com.

罐均连续采集 24 h.

本研究中大气 VOCs 样品分析方法参考美国 EPA TO-15 分析方法.样品到达实验室,对每个苏玛罐进行加压至稀释因子 2,然后取 1 L 气样通过 Entech 7100 预冷浓缩仪对样品进行冷阱富集,然后进入 GC-MS(安捷伦 6890N-5973N)中分析样品.GC-MS 采用 GS-GASPRO 色谱柱(GS-GASPRO,60 m×φ0.32 mm).升温程序:初始温度 80 ℃(保持 0.5 min),以 25 ℃/min 至 175 ℃(保持 2 min),以 15 ℃/min 至 250 ℃(保持 15 min).质谱的进样口温度设置为 250 ℃,离子源温度设置为 230 ℃,扫描方式为选择离子扫描.标准气体采用的是 57 种组分的混合标气(PAMS,美国 Spectra Gases),钢瓶标准气体和静态配置的气体质量浓度为 10^{-6} mg/m³,使用动态稀释仪将标气稀释至质量浓度为 10^{-2} mg/m³,并作为工作标准气体.抽取不同体积的工作标准气体来绘制标准曲线,至少有 5 个质量浓度点,相关系数大于 0.995.

1.2 质量保证与质量控制 本文中采集样品用苏玛罐内壁进行抛光和惰性化处理,苏玛罐每次采样前用 Entech 3100 自动清罐仪清洗 3 次,最后抽真空使罐内压力小于 6.65 Pa.采集样品完成后,完成分析工作.

在分析过程中采用外标法进行定性和定量分析,并建立 5 种不同质量浓度水平的标准曲线.将中间一个质量浓度水平与标气理论质量浓度值对比,各目标物的相对标准偏差均小于 15%,标准曲线的相关系数(R^2)在 0.995 以上.另外,在进行标准样品分析之前和样品分析之后,或在进行了一个高含量的样品分析之后,进行零空气空白分析,测定结果显示各目标物的质量浓度均低于方法检测限(Method Detection Limit,MDL),确保样品之间没有交叉污染.

对已经稀释的标气连续进样 7 次,计算出相对标准偏差(S.D),并按统计置信度系数 3.14 计算出各 VOCs 的 MDL($3.14 \times S.D$),得到 VOCs 各化合物检测限范围为 0.03~1.00 μg/m³.另外每批样品中均设置了现场空白和实验室空白,以检查样品在采集、运输和存放过程中可能会受到的污染.测定结果为各类 VOCs 质量浓度均低于 MDL.

1.3 臭氧生成潜势的计算方法 臭氧生成潜势(Ozone Formation Potential, OFP)是衡量大气 VOCs 对臭氧生成贡献的重要指标,通过对各种成分 OFP

的分析能筛选出大气 VOCs 中形成臭氧的主要成分.OFP 的计算公式为:

$$OFP_k = MIR_k \times P_{VOC_k}, \quad (1)$$

式中 MIR_k 是第 k 种 VOC 在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数,本研究使用的是文献[13]中的 MIR 系数(见表 1), VOC_k 是第 k 种 VOC 的环境质量浓度,单位为 μg/m³.

2 结果与讨论

2.1 昆明夏秋季大气 VOCs 的组成特征 本研究对昆明市东风广场采集到的夏秋季大气样品(7 月为夏季,10 月为秋季)进行分析,一共检测出了 35 种 VOCs,其中包括 C₃~C₁₁ 饱和烷烃,烯烃和芳香烃.表 1 列出了 VOCs 的质量浓度平均值和标准差.从季节上分析可知,夏季昆明大气中 VOCs 的日平均质量浓度为(14.95 ± 3.91) μg/m³,其中昆明夏季大气中烷烃、烯烃和芳香烃日平均质量浓度分别为(10.25 ± 3.94)、(1.16 ± 0.54) μg/m³ 和(3.53 ± 1.73) μg/m³.秋季大气中 VOCs 的日平均质量浓度为(45.48 ± 6.26) μg/m³,其中秋季大气中的烷烃、烯烃和芳香烃日平均质量浓度分别为(16.83 ± 0.98)、(8.54 ± 0.84) μg/m³ 和(20.11 ± 4.94) μg/m³.可以看出,夏季大气中各类 VOCs 的日平均质量浓度均低于秋季,这可能与昆明地区的气候以及当地的污染源排放强度有关:一方面,昆明市夏季多雨,使得夏季平均气温与秋季相差不大^[14],因此在昆明市温度并不能成为影响 VOCs 污染源排放强度的主要因素,而昆明市夏季的太阳辐射更高,更强烈的太阳辐射可能会使高活性的 VOCs 更快地发生反应,化学寿命更短.另一方面,从表 1 可以看出秋季中丙烷、丁烷和苯系物质量浓度较夏季明显增加,这可能是秋季中溶剂使用源和液化石油气 LPG(Liquefied petroleum gas)/天然气 NG(Natural gas)挥发源活动水平的增加造成的.因为溶剂使用源和 LPG/NG 挥发源是丙烷、丁烷和苯系物的主要来源,而且从主成分分析(Principia component analysis,PCA)结果也可以看出,秋季中溶剂使用源和 LPG/NG 挥发源的贡献率比夏季高,因此导致昆明市主城区大气 VOCs 季节上的差异.例如甲苯和二甲苯均呈现明显的季节差异.而活性较小的烷烃季节差异性较小.

昆明市中心城区夏季大气中 VOCs 中所占份额最高的是烷烃,其次是芳香烃,分别占总 VOCs

表1 昆明市夏秋两季 VOCs 质量浓度与臭氧生成潜势(单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)Tab.1 Mass concentration and OFP of ambient VOCs in summer and autumn at Kunming (unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

VOCs	MIR	质量浓度		臭氧生成潜势	
		夏季	秋季	夏季	秋季
丙烷	0.48	0.00±0.00	4.55±1.11	0.00	2.18
异丁烷	1.21	2.54±2.34	3.60±0.39	3.07	4.35
正丁烷	1.02	1.75±1.00	3.43±0.57	1.79	3.50
异戊烷	1.38	1.32±0.48	1.58±1.19	1.83	2.18
正戊烷	1.04	1.23±0.57	1.79±2.09	1.28	1.86
环戊烷	2.40	0.07±0.04	0.00±0.00	0.16	0.00
2,2-二甲基丁烷	0.82	0.07±0.05	0.00±0.00	0.06	0.00
2,3-二甲基丁烷 & 2-甲基戊烷	1.29	1.17±1.49	0.00±0.00	1.51	0.00
甲基环戊烷 & 3-甲基戊烷	1.50	0.42±0.14	0.00±0.00	0.63	0.00
正己烷	0.98	0.15±0.20	0.47±0.38	0.14	0.46
环己烷	1.28	0.06±0.15	0.04±0.10	0.08	0.05
2,4-二甲基戊烷	1.50	0.04±0.10	0.00±0.00	0.06	0.00
2,3-二甲基戊烷	1.31	0.07±0.08	0.00±0.00	0.09	0.00
2-甲基己烷 & 3-甲基己烷	1.24	0.61±1.22	0.00±0.00	0.75	0.00
甲基环己烷	1.80	0.14±0.09	0.36±0.44	0.26	0.65
正庚烷	0.81	0.11±0.08	0.00±0.00	0.09	0.00
2,3,4-三甲基戊烷	1.60	0.37±0.92	0.00±0.00	0.60	0.00
正辛烷	0.60	0.00±0.00	0.48±0.38	0.00	0.29
壬烷	0.54	0.12±0.08	0.52±0.46	0.07	0.28
丙烯	9.40	0.32±0.18	2.06±0.16	3.01	19.39
1-丁烯	8.90	0.23±0.22	1.53±0.05	2.01	13.60
反-2-丁烯	10.00	0.20±0.10	1.64±0.26	1.97	16.36
顺-2-丁烯	10.00	0.18±0.24	2.05±0.84	1.77	20.50
1-戊烯	6.20	0.13±0.14	0.00±0.00	0.80	0.00
反-2-戊烯	8.80	0.01±0.03	0.00±0.00	0.13	0.00
顺-2-戊烯	8.80	0.08±0.11	0.14±0.35	0.73	1.26
1-己烯	4.40	0.02±0.03	1.13±0.61	0.08	4.95
苯	0.42	1.31±0.83	2.52±2.09	0.55	1.06
甲苯	2.70	1.57±0.88	4.11±1.21	4.23	11.09
乙苯	2.70	0.39±0.28	1.51±0.62	1.06	4.09
苯乙烯	2.20	0.01±0.01	1.02±0.11	0.01	2.25
间-二甲苯 & 对-二甲苯	7.40	0.16±0.39	1.87±1.00	1.18	13.81
邻-二甲苯	6.50	0.10±0.16	1.24±0.42	0.67	8.09
1,3,5-三甲苯	10.10	0.00±0.00	4.70±0.36	0.00	47.46
1,2,4-三甲苯	8.80	0.00±0.00	0.96±1.05	0.00	8.49
1,2,3-三甲苯	8.90	0.00±0.00	2.17±0.73	0.00	19.34
TVOC		14.95±3.91	45.48±6.26	30.66	207.54

的 68.58% 和 23.64%, 烯烃占 7.78%. 而秋季中 VOCs 中所占份额最高的是芳香烃 (44.21%), 其次是烷烃 (37.00%) 和烯烃 (18.79%). 表 2 比较了昆明市与其他城市的苯系物 (Benzene Toluene Ethylbenzene & Xylene, BTEX) 污染浓度. 图 1 比较了昆明与其他城市大气中各种烃类的百分比^[15-20]. 相较于其他城市, 昆明市城区的苯系物污染浓度水平较低, 同时昆明中心城区大气 VOCs 中烯烃所占的比重比其他站点高, 这可能是因为昆明的工业水平不及其他城市, 导致污染源排放强度不大. 另外, 昆明地区强烈的太阳辐射会使 VOCs 更快地参加化学反应.

2.2 昆明夏秋季节大气 VOCs 的 OFP 从表 1 可以看出, 昆明市秋季大气中 VOCs 的总 OFP 明显比夏季高. 夏季昆明市区大气中对总 OFP 贡献最高的 10 种物质是: 甲苯、异丁烷、丙烯、1-丁烯、反-2-

-丁烯、异戊烷、正丁烷、顺-2-丁烯、2,3-二甲基丁烷 & 2-甲基戊烷和正戊烷, 约占总 OFP 的 73.29%. 秋季昆明市大气中对总 OFP 贡献最高的 10 种物质是: 1,3,5-三甲苯、顺-2-丁烯、丙烯、1,2,3-三甲苯、反-2-丁烯、间-二甲苯 & 对-二甲苯、1-丁烯、甲苯、1,2,4-三甲苯和邻-二甲苯, 约为总 OFP 的 85.83%. 图 2 是昆明市城区在不同季节大气中各类 VOCs 的比例及其对总 OFP 的贡献率. 从中可以看出, 夏季各类 VOCs 对臭氧的相对贡献表现为烷烃>烯烃>芳香烃, 秋季各类 VOCs 对臭氧的贡献率表现为芳香烃>烯烃>烷烃.

2.3 昆明夏秋季大气 VOCs 的来源解析 本文利用 PCA 模型对观测期间的 2 个季节的 VOCs 来源解析. 表 3 和表 4 分别给出了昆明夏季和秋季 2 个季节的 PCA 分析结果. 这 2 个季节的因子累积解释方差分别为 97.48% (夏季) 和 96.79% (秋季),

表 2 昆明市和国内外其他城市苯系物质量浓度比较 (单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Tab.2 Comparison of BTEX concentrations between Kunming and other urban centers (unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

苯系物	昆明	沈阳	上海	厦门	广州	长沙	首尔
苯	2.06	5.6	6.47	3.98	9.75	6.94	5.6
甲苯	3.05	5.8	20.31	13.63	57.87	10.55	52.6
乙苯	1.03	1.4	6.50	4.48	10.46	4.33	8.5
间,对-二甲苯	1.09	7.9	6.14	3.62	24.42	6.33	17.5
邻-二甲苯	0.73	3.5	2.42	2.63	12.45	3.42	7.1

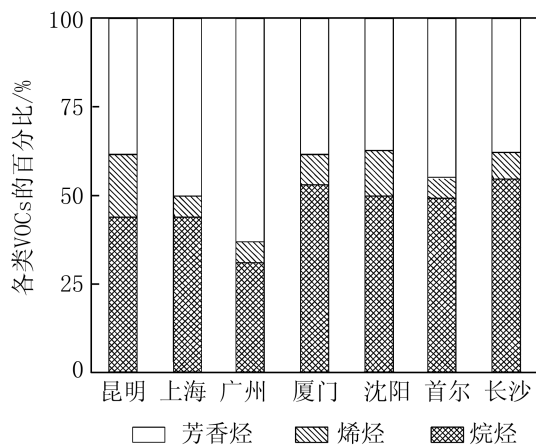


图 1 昆明与其他城市大气中各类 VOCs 的百分比对比
Fig. 1 Comparison of contributions of different kinds of VOCs between Kunming and other urban centers

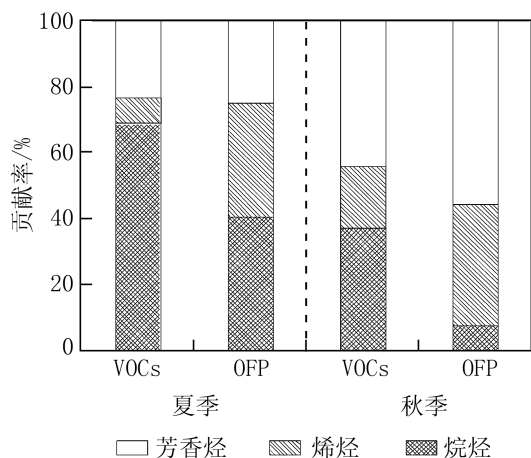


图 2 不同季节昆明城区大气中各类 VOCs 的比例及其对 OFP 的贡献率
Fig. 2 Contributions of different kinds of VOCs and their contributions to OFP in different seasons at Kunming

这表明主成分分析提取了 VOCs 来源的主要信息。

从表 3 中可知,夏季 VOCs 主要有 5 类来源。因子 1 与甲基环己烷、3-甲基己烷和 2,3,4-三甲戊烷有较好的相关性。沥青拌合厂等工业源是这些种类 VOCs 的主要来源^[21],因此将因子 1 归为工业过程源 1。

因子 2 中丙烯、异戊烷和苯具有较高的载荷,而在城市地区汽车尾气排放是丙烯和苯的主要来源^[22-23]。另外,C3~C6 的烷烃也与交通工具的尾气排放中未完全燃烧成分有关^[24]。因此因子 2 为交通工具尾气排放源。

因子 3 中芳香烃的载荷较高,而芳香烃是涂料的主要成分^[24-26]。因此,涂料使用是大气中芳香烃的主要来源之一。2013 年以来,昆明东风广场附近不断地在新建地铁和商业设施,而商业装潢和建筑工地都会大量使用涂料,因此因子 3 定性为溶剂使用源。

因子 4 中丁烷及戊烷的载荷较高。而丁烷是液化石油气/天然气(LPG/NG)的主要成分^[1],异戊烷是典型的汽油挥发的示踪剂^[27-28]。因此,因子 4 可归纳为燃料挥发源。

因子 5 中 1-戊烯、反-2-戊烯和顺-2-戊烯均具有较高的载荷,而一些工业过程是 1-戊烯、反-2-戊烯和顺-2-戊烯的来源,例如石油化工企业^[24]。所以将因子 5 归为工业过程源 2。

从表 3 可以看出,昆明中心城区夏季大气中 VOCs 主要来源为工业过程源(40.59%)、交通工具尾气排放(19.33%)、溶剂使用(19.19%)以及 LPG/NG 和汽油挥发(10.02%)。

从表 4 可知,昆明市东风广场秋季 VOC 也有 5 类主要的来源。因子 1 中 1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯和 1,2,3-三甲苯均有很高的载荷,三甲苯来自于一些工业源,例如合成材料制造业、鞋厂、化学药品厂和家具制造厂等等^[29]。因此,因子 1 归为工业过程源 1。

因子 2 中芳香烃有较高的载荷,因此可以将因

子 2 归为溶剂使用源。而且因子 2 中丙烷、丁烷的载荷也较高,但是略低于在因子 3 中的载荷,说明因子 2 中 LPG 和 NG 也是主要来源之一^[23]。

因子 3 中丙烷、丁烷、丙烯和苯均有较高的载荷,在城市地区这些物质主要来自于汽车尾气排放,因此可将因子 3 视为交通工具尾气排放源。

在因子 4 中,异戊烷,正戊烷和正己烷有较高的载荷,说明在因子 4 中汽油蒸发是主要来源。因子 5 与丙烯和 1-丁烯具有较好的相关性。烷烃与一些工业过程源有关,例如印刷厂和炼油厂等等^[21]。因此,因子 5 可以归为工业过程源 2。

从表 4 可以看出,秋季大气中 VOCs 的主要来源为工业过程源(32.34%)、溶剂使用源和 LPG/NG 挥发(27.68%)、交通工具尾气排放(21.26%)和汽油挥发(8.12%)。

3 结 论

(1) 夏季昆明大气中挥发性有机化合物 VOCs 的日平均质量浓度为 $(16.01 \pm 4.48) \mu\text{g}/\text{m}^3$,秋季大气中 VOCs 的日平均质量浓度为 $(45.48 \pm 6.26) \mu\text{g}/\text{m}^3$,夏季大气中 VOCs 质量浓度低于秋季。

(2) 采样期间的昆明市中心城区大气中苯系物质量浓度与国内外其他站点相比较低。

(3) 昆明市中心城区秋季 VOCs 的总臭氧生成潜势 OFP 要高于夏季,夏季大气中各类 VOCs 对臭氧的相对贡献表现为:烯烃>芳香烃>烷烃,而昆明秋季中各类 VOCs 对臭氧的贡献率表现为:芳香烃>烯烃>烷烃。

(4) 对昆明市大气中 VOCs 进行主成分分析表明:昆明市中心城区夏季大气 VOCs 的主要来源从大到小依次为工业过程源(40.59%)、交通工具尾气排放(19.33%)、溶剂使用(19.19%)以及 LPG/NG 和汽油挥发(10.02%)。秋季的主要来源为工业过程源(32.34%)、溶剂使用源和 LPG/NG 挥发(27.68%)、交通工具尾气排放(23.26%)和汽油挥发(8.12%)。

表 3 昆明市夏季大气中 VOCs 的 PCA 分析
Tab.3 PCA analysis of VOCs in summer of Kunming

VOCs	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5
异丁烷			0.662	-0.397	
正丁烷			0.664		
异戊烷		0.523	0.618	0.495	
正戊烷			0.341	0.878	
环戊烷		0.645			0.400
2,2-二甲基丁烷		0.530	0.613		0.323
2,3-二甲基丁烷 & 2-甲基戊烷	0.965				
甲基环戊烷 & 3-甲基戊烷	0.441	0.537	0.665		
正己烷	0.950				
环己烷	0.956				
2,4-二甲基戊烷	0.956				
2,3-二甲基戊烷	0.562	0.804			
2-甲基己烷 & 3-甲基己烷	0.975				
甲基环己烷	0.970				
正庚烷		0.750	0.515		
2,3,4-三甲基戊烷	0.956				
壬烷		0.667		-0.489	
丙烯		0.628	0.373		0.361
1-丁烯			0.667	-0.378	
反-2-丁烯				0.646	
顺-2-丁烯				0.884	
1-戊烯					0.901
反-2-戊烯		0.375			0.918
顺-2-戊烯	0.893				0.396
1-己烯		0.941			0.316
苯		0.778			
甲苯		0.681	0.397		
乙苯			-0.687		
苯乙烯			-0.907		
间-二甲苯 & 对-二甲苯			-0.907		
邻-二甲苯			-0.757		
初始特征值	12.990	6.187	6.140	3.207	2.670
方差/%	40.595	19.333	19.188	10.023	8.343
累积/%	40.595	59.928	79.116	89.140	97.482
主要来源	工业过程源 1	交通工具排放	溶剂使用	LPG/NG 和 汽油挥发	工业过程源 2

载荷因子<0.3 的未标出

表 4 昆明市秋季大气中 VOC 的 PCA 分析
Tab.4 PCA analysis of VOCs in autumn of Kunming

VOCs	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5
丙烷		0.464	0.533		
异丁烷	0.392	0.800	0.433		
正丁烷	0.387	0.551	0.737		
异戊烷				0.315	
正戊烷				-0.721	
正己烷				0.839	
环己烷	0.793	0.378	0.397		
甲基环己烷	-0.767		0.565		
正辛烷			0.724		
壬烷		0.326	0.817		
丙烯			0.347		0.708
1-丁烯	0.337				0.889
反-2-丁烯		0.793			
顺-2-丁烯			0.800		
顺-2-戊烯	0.793	0.378	0.397		
1-己烯			-0.885		
苯	-0.723	0.522	0.315		
甲苯		0.961			
乙苯		0.923			
苯乙烯		0.662	0.561		
间-二甲苯 & 对-二甲苯	0.487	0.866			
邻-二甲苯		0.963			
1,3,5-三甲苯	0.945				
1,2,4-三甲基苯	0.905				
1,2,3-三甲基苯	0.911				
初始特征值	8.084	6.919	5.315	2.031	1.849
方差/%	32.337	27.677	21.260	8.123	7.395
累积/%	32.337	60.014	81.274	89.398	96.793
主要来源	工业过程源 1	溶剂使用源+ LPG/NG 挥发	交通工具排放	汽油挥发	工业过程源 2

载荷因子<0.3 的未标出

参考文献:

- [1] 蔡长杰,耿福海,俞琼,等.上海中心城区夏季挥发性有机物(VOCs)的源解析[J].环境科学学报,2010,30(5):926-934.
CAI C J, GENG F H, YU Q, et al. Source apportionment of VOCs at city centre of Shanghai in summer [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(5): 926-934.
- [2] 徐慧,张晗,邢振雨,等.厦门冬春季大气 VOCs 的污染特征及臭氧生成潜势[J].环境科学,2015,36(1):11-17.
XU H, ZHANG H, XING Z Y, et al. Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient VOCs in winter and spring in Xiamen [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(1): 11-17.
- [3] 安俊琳,朱彬,王红磊,等.南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析[J].环境科学,2014,35(12):4454-4464.
AN J L, ZHU B, WANG H L, et al. Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the northern suburb of Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12): 4454-4464.
- [4] 史建武,米雪峰,邓昊,等.高原地区高速路-森林接触带光化学臭氧形成机制研究[J].云南大学学报:自然科学版,2017,39(3):415-424.
SHI J W, MI X F, DENG H, et al. Study on photochemical formation mechanism of ozone at contact area of highway-forest in plateau [J]. *Journal of Yunnan University: Natural Sciences Edition*, 2017, 39(3): 415-424.
- [5] 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学[M].北京:高等教育出版社,2006.
TANG X Y, ZHANG Y H, SHAO M. *Atmospheric environmental chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006.
- [6] ZHANG Y H, SU H, ZHONG L J, et al. Regional ozone pollution and observation-based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD2004 campaign [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(25): 6203-6218.
- [7] WEI W, WANG S X, CHATANI S, et al. Emission and speciation of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(20): 4976-4988.
- [8] PRÉVÔT ASH, DOMMEN J, BÄUMLE M, et al. Influence of road traffic on volatile organic compound concentrations in and above a deep Alpine valley [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(27): 4719-4726.
- [9] JORQUERA H, RAPPENGLÜCK B. Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(25): 4243-4263.
- [10] AN J L, WANG Y S, WU F K, et al. Characterizations of volatile organic compounds during high ozone episodes in Beijing, China [J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2012, 184(4): 1879.
- [11] GENG F, CAI C, TIE X, et al. Analysis of VOC emissions using PCA/APCS receptor model at city of Shanghai, China [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2009, 62(3): 229-247.
- [12] ZOU S C, LEE S C, CHAN C Y, et al. Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China [J]. *Chemosphere*, 2003, 51(9): 1015-1022.
- [13] TAN J H, GUO S J, MA Y L, et al. Non-methane hydrocarbons and their ozone formation potentials in Foshan, China [J]. *Aerosol & Air Quality Research*, 2012, 12(3): 387-398.
- [14] 李建文,毕丽玫,韩新宇,等.昆明市 PM_{2.5} 中水溶性无机离子时空变化特征及来源分析[J].云南大学学报:自然科学版,2017,39(1):63-70.
LI J W, BI L M, HAN X Y, et al. Characteristics and source apportionment of the water soluble inorganic ions in PM_{2.5} of Kunming [J]. *Journal of Yunnan University: Natural Sciences Edition*, 2017, 39(1): 63-70.
- [15] CAI C J, GENG F H, TIE X X, et al. Characteristics of ambient volatile organic compounds (VOCs) measured in Shanghai, China [J]. *Sensors*, 2010, 10(8): 7843-7862. DOI: 10.3390/S100807843.
- [16] TANG J H, CHAN L Y, CHAN C Y, et al. Implications of changing urban and rural emissions on non-methane hydrocarbons in the Pearl River Delta region of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(16): 3780-3794.
- [17] 刘全,王跃思,吴方堃,等.长沙大气中 VOCs 研究[J].环境科学,2011,32(12):3543-3548.
LIU Q, WANG Y S, WU F K, et al. Observation and study on atmospheric VOCs in Changsha city [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(12): 3543-3548.
- [18] 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估[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.

- [19] NA K, KIM Y P. Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(15): 2 603-2 614.
- [20] 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): 2 777-2 785.
- 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): 2 777-2 785.
- [21] HUANG C H, CHEN K S, WANG H K. Measurements and PCA/APCS analyses of volatile organic compounds in Kaohsiung municipal sewer systems, Southern Taiwan [J]. *Aerosol & Air Quality Research*, 2012, 12(6): 1 315-1 326.
- [22] NELSON P F, QUIGLEY S M. The hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline fuelled vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 1984, 18(1): 79-87.
- [23] GUO H, WANG T, BLAKE D R, et al. Regional and local contributions to ambient non-methane volatile organic compounds at a polluted rural/coastal site in Pearl River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(13): 2 345-2 359.
- [24] 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.
- [25] BROCCO D, FRATARCANGELI R, LEPORE L, et al. Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, 31(4): 557-566.
- [26] LIU Y, FU S L, LU S, et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(25): 6 247-6 260.
- [27] BARLETTA B, MEINARDI S, ROWLAND F S, et al. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(32): 5 979-5 990.
- [28] DUAN J, TAN J, YANG L, et al. Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2008, 88(1): 25-35.
- [29] AN J L, WANG Y S, WU F K, et al. Characterizations of volatile organic compounds during high ozone episodes in Beijing, China. [J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2011, 184(4): 1 879-1 889.

On pollution characteristics and sources apportionment of ambient VOCs in summer and autumn in Kunming

LIU Yin¹, XIANG Feng², HAN Xin-yu¹, SHI Ze², WANG Cheng-hui¹,
HUANG Yun², SHI Jian-wu¹, NING Ping¹

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

2. Yunnan Environmental Monitoring Center, Kunming 650032, China)

Abstract: A set of VOCs samples from Dongfeng Square of Kunming have been collected at July and October 2014, and 57 selected VOCs have been analyzed by GC-MS. Average concentrations of VOCs in summer and autumn which were $(14.95 \pm 3.91) \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $(45.48 \pm 6.26) \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively. In summer, alkanes contributed the most total OFP, followed by alkenes and aromatics. In autumn, aromatics makes up the most total OFP, followed by alkenes. Alkanes all makes up the least in OFP in summer and autumn. In summer, 40.59% of the total VOC concentrations are attributed to industrial production, 19.33% to vehicle related emissions, 19.19% to solvent usage and 10.02% to LPG/NG and gasoline evaporation. In autumn, 32.34% of the total VOC concentrations are attributed to industrial production, 27.68% to solvent usage and LPG/NG evaporation, 23.26% to vehicle related emissions and 8.12% to gasoline evaporation.

Key words: VOCs; plateau city; ozone formation potential (OFP); pollution source apportionment