

苏州市大气VOCs特征及来源解析

李佳荫¹ 周明¹ 宁淼² 史旭荣² 严刚² 马强² 陆克定^{1,†}

1. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871; 2. 生态环境部环境规划院, 北京 100012; † 通信作者, E-mail: k.lu@pku.edu.cn

摘要 基于苏州市2020年7—10月VOCs离线采样数据, 探讨苏州市VOCs的时空分布特征、来源及其臭氧生成潜势(OFP), 并与国内其他研究进行对比。结果表明, 苏州市夏季VOCs平均浓度为47.1 nL/L, OFP平均贡献为334.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 芳香烃和含氧挥发性有机物(OVOCs)是VOCs的重要组分, 对臭氧生成贡献较大, 其浓度和组分与上海市趋势相似。PMF结果表明, VOCs的6个主要浓度来源排序为液化石油气挥发源(20.7%)>有机溶剂使用源(19.5%)>工业源(17.5%)>机动车尾气排放源>其他源>燃烧源, 苏州市液化石油气挥发源高于长三角地区普遍水平。长三角地区芳香烃浓度较高, 与较高的工业和溶剂使用源贡献相关。总体来说, 芳香烃和OVOCs对苏州市大气环境影响较大, 贡献较大的是表面涂层源、加油站、道路移动源、石化与化工源, 应重点管控。

关键词 VOCs; 源解析; 臭氧生成潜势; 苏州市

Characteristics and Source Apportionment of VOCs in Suzhou, China

LI Jiayin¹, ZHOU Ming¹, NING Miao², SHI Xurong², YAN Gang², MA Qiang², LU Keding^{1,†}

1. College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871; 2. Chinese Academy of Environmental Planning, Beijing 100012; † Corresponding author, E-mail: k.lu@pku.edu.cn

Abstract VOCs concentrations based on offline sampling in Suzhou from July to October 2020 were monitored, and temporal and spatial distribution characteristics, ozone formation potential (OFP) and sources of VOCs were conducted and compared with other studies in China. The results showed that the average concentration of VOCs in Suzhou in the summer is 47.1 nL/L, the average OFP is 334.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, and the aromatic hydrocarbons and oxygenated organics (OVOCs) are important components of VOCs in Suzhou and contribute a lot to ozone generation. The trends of VOCs concentration and composition in Suzhou are similar with those in Shanghai. Positive matrix factorization (PMF) model results showed that six major sources of VOCs in Suzhou are liquefied petroleum gas volatilization sources (20.7%), solvent usage sources (19.5%) and industrial sources (17.5%), followed by other sources, vehicle exhaust emission sources and combustion sources, in which the contribution of liquefied petroleum gas volatilization sources is higher than the general level in Yangtze River Delta. The higher concentration of aromatic hydrocarbons in the Yangtze River Delta is related to the higher contribution of industrial and solvent uses. In general, aromatic hydrocarbons and OVOCs have a greater impact on the atmospheric environment of Suzhou. The main sources are surface coating, gas stations, traffic emission, petrochemical sources and electric heating sources, which should be mainly controlled.

Key words VOCs; source apportionment; ozone formation potential; Suzhou

臭氧(O₃)的污染控制是我国现阶段大气环境治理的重要目标之一。挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)具备一定的光化学反应活性, 是

臭氧生成的重要前体物, 对其污染特征、影响迁移和来源进行解析可为臭氧污染的控制提供思路^[1-3]。VOCs不仅会形成光化学烟雾, 对环境造成危害,

也会对人体健康产生一定的危害^[4]。大气中 VOCs 来源复杂,可以分为一次源和二次源。一次源是由污染源直接排放进入大气,二次源是通过大气光化学反应生成^[5]。其中,一次源可以分为天然源和人为源,在人类活动频繁的城市空间范围内, VOCs 的人为源排放占据主要地位,是 VOCs 浓度升高的重要原因,可能造成区域性大气污染^[6],因此,研究大气中的 VOCs 十分重要。

近年来,国内外众多学者致力于全球各地区 VOCs 的研究^[7-9]。目前,我国关于 VOCs 的研究集中在臭氧污染多发的京津冀^[10-13]、长三角^[14-15]、珠三角^[16]、川渝地区^[9,17]、汾渭平原^[18-19]和苏皖鲁豫交界地区^[20-21]等地,对各地区的 VOCs 排放特征、变化特征、反应活性和来源进行研究和识别,编制地区性的 VOCs 排放清单,可以为各地区的大气污染防治提供有效的理论依据。近十年来,我国城市区域臭氧前体物排放强度大,臭氧生成 VOCs 控制区面积不断扩大。对于 VOCs 特征和排放源,不同城市群具有不同的特征。例如珠三角城市群这种高度工业化的地区,液化石油气、机动车尾气和工业排放等源类是当地 VOCs 的主要人为排放来源^[16]。环境大气中的 VOCs 物种繁多,其臭氧生成活性差异较大,其中芳香烃和烯烃等组分的活性较大^[9]。因此,对臭氧生成过程中的关键 VOCs 物种和关键 VOCs 排放源进行识别,有利于更好地制定和落实地区性的 VOCs 治理策略,为区域大气臭氧治理提供参考。

长三角地区位于长江入海之前的冲积平原,是“一带一路”与长江经济带的重要交汇地带,在国家建设中具有重要地位。然而,该地区现阶段面临较为严重的大气臭氧污染问题^[22-24]。研究表明,该地区的臭氧生成主要由 VOCs 控制^[25-27]。苏州市位于江苏省东南部,是长三角地区重要中心城市之一,对该城市的 VOCs 污染形势和来源解析可以助力苏州市大气环境质量的提升,为长三角城市群的臭氧控制提供思路。夏季是臭氧污染的高发季节, VOCs 活性高,反应活跃,因此本研究对苏州市 2020 年 7—10 月环境空气中的 VOCs 进行采样,依照苏州市主导风向设置位于城区和城郊的 6 个采样点,使用离线采样的手段,共监测 103 种 VOCs 和 13 种酮类,对 VOCs 污染特征、臭氧污染天与非污染天对比和 VOCs 来源进行探讨,并分析其臭氧生成潜势,以期为苏州市的大气 VOCs 和臭氧控制措

施提供科学支撑。

1 样品采集分析和数据处理

1.1 采样点位

为更好地捕捉 VOCs 的空间分布特征,探究污染成因,我们结合苏州市主导风向(东南风),共设置 6 个采样点位(表 1 和图 1),覆盖苏州市城区和郊区,均属于人口密集区,分别为相城区行政中心 6 号楼(相城区)、新区实验中学(实验中学)、彩香-石路街道(彩香)、吴江区鲈乡幼儿园越秀分幼儿园(越秀幼儿园)、太湖流域苏州市新太平桥站(新太平桥站)和吴江汾湖高级中学(汾湖高中),其中新太平桥站和汾湖高中是传输通道上的起始站点。

1.2 样品采集与分析

VOCs 采样一般在臭氧污染较重的时段进行,苏州市臭氧污染较重的时段通常出现在春夏或夏秋季。受新冠肺炎疫情期间人口流动限制的影响,本次手工采样的监测时段为 2020 年 7—10 月,未包含春季。为满足对工作日和周末 VOCs 污染特征以及臭氧周末效应的分析,本次离线手工观测的频次为每周的工作日和休息日各一次,共采集 26 天。根据

表 1 采样点位经纬度和分类

Table 1 Latitude, longitude and classification of sampling sites

点位名称	经纬度	类型
相城区	N31°22'14.9", E120°38'27.6"	城区
实验中学	N31°17'57.8", E120°32'34.8"	城区
彩香	N31°18'6.84", E120°35'27.6"	城区
越秀幼儿园	N31°10'15.96", E120°37'40.4"	城区
新太平桥站	N30°53'5.28", E120°42'10.08"	城郊
汾湖高中	N31°0'36", E120°51'0.36"	城郊



图 1 VOCs 采样点地理位置

Fig. 1 Location of sampling sites

《环境空气挥发性有机物手工监测质量控制与监督检查要点(试行)》,本研究中的手工监测采样方式分为罐采样和吸附采样两种,罐采样监测 103 种 VOCs,吸附管采样监测 13 种醛酮类,共计 116 种 VOCs(具体种类查看附录)。两种采样方式的采样时间及频次见表 2。

本研究主要使用的 VOCs 监测仪器为苏玛罐(3.2 L)、智能综合大气采样器(深圳国技仪器有限公司 ADS-2062 二代),VOCs 分析仪器为气相色谱质谱联用仪(Agilent 7890B+5977B)。主要采样及分析过程如下。采样罐先在 60°C、氮气条件下进行清洗,清洗过程中加装除烃装置并进行加湿,循环清洗 20 个周期,真空度在 50 mTorr(6.7 Pa)以下并密封。采样前检查采样罐的真空度,随后采用限流装置进行恒流采样。采样结束后,检查采样罐的罐内压力并记录。分析样品前,首先对气相色谱质谱联用仪进行性能检查,然后分析空白样品,确认空白样品正常后对标准曲线进行分析,用内标法校准曲线。将采集所得样品置于预浓缩仪进样分析,进行样品定量,处理数据并汇总,保存谱图。主要质控措施有:每 10 个样品分析 1 个平行样品、1 个曲线中间点校核和 1 个空白样检验。在样品分析过程中,检查样品中内标的保留时间与正在使用的校准曲线中内标保留时间偏差不超过 20 s,定量离子峰面积变化在 60%~140%之间。

1.3 分析方法

1.3.1 臭氧生成潜势

本文臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)计算公式如下:

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

式中, $[\text{VOC}]_i$ 为某个 VOC 物种的浓度, MIR 为该 VOC 物种的最大增量反应活性,本文中 MIR 使用 Carter^[28]的研究结果。

1.3.2 PMF 分析方法

PMF (Positive Matrix Factorization, PMF)模型是一种广泛应用于 VOCs 源解析的受体模型^[29],其基本思路是首先利用权重计算总 VOCs 中各化学物种的误差,然后通过最小二乘法确定 VOCs 的主要污染源及其贡献率,基本原理如下。

将原始矩阵 $\mathbf{X}_{n \times m}$ 因子化,分解为两个因子矩阵——源成分谱矩阵 $\mathbf{F}_{p \times m}$ 和源贡献矩阵 $\mathbf{G}_{n \times p}$ 以及一个残差矩阵 $\mathbf{E}_{p \times m}$ 。

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}, \quad (2)$$

式中, x_{ij} 是矩阵 \mathbf{X} 的元素,为第 i 个样品中第 j 种 VOC 的浓度; p 为解析出来的源的数目; g_{ik} 和 f_{kj} 分别是矩阵 \mathbf{G} 和 \mathbf{F} 的元素,都是正值; e_{ij} 是矩阵 \mathbf{E} 的元素,即每个样品中每个物种的残差。

为得到最优的因子解析结果,PMF 定义了一个目标函数 Q ,最终解析得到使 Q 值最小的 \mathbf{G} 矩阵和 \mathbf{F} 矩阵:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2, \quad (3)$$

式中, σ_{ij} 是第 i 个样品中第 j 个化学成分的标准偏差或不确定性(uncertainty),是人为定义的变量。

PMF 模型利用最小二乘法进行迭代计算,按照式(2)和(3)的限制条件,不断地分解原始矩阵 \mathbf{X} ,最终收敛,计算得到正值的矩阵 \mathbf{G} 和 \mathbf{F} 。如果模型拟合成功的话, Q 值应近似于矩阵 \mathbf{X} 中的数据数目,即 $n \times m$ 。

本研究采用 EPA PMF 5.0 模型,对苏州市 7—10 月离线 VOCs 监测数据进行来源解析。所有 VOCs 中,对于未检出样品数量超过 30% 的组分,信噪比过低,不足以支持受体模式的计算,不选入模式的输入参数。经过多次模拟计算,最终模型输入的 VOCs 特征组分包括异丁烷、正丁烯、正丁烷、

表 2 采样时间与频次
Table 2 Sampling time and frequency

采样方式	采样流量	监测时段	采样频次	采样时间
罐采样 (GC-MS/FID 法测定 VOCs)	46.4 mL/min×60 min	7—10 月	1 次工作日/周、1 次休息日/周	08:00—09:00
				13:00—14:00
				19:00—20:00
吸附管采样 (高效液相色谱法测醛、酮类物质)	1.0 L/min×180 min	7—10 月	1 次工作日/周、1 次休息日/周	09:00—12:00
				13:00—16:00

反-2-丁烯、异戊烷、1-戊烯、正戊烷、反-2-戊烯、环戊烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、正己烷、甲基环戊烷、环己烷、2-甲基己烷、2,3-二甲基戊烷、苯、2,2,4-三甲基戊烷、正庚烷、甲基环己烷、甲苯、正辛烷、乙苯、对/间二甲苯、正壬烷、苯乙烯、邻二甲苯、1-乙基-3-甲基苯、对乙基甲苯、癸烷、1,2,4-三甲苯、十一烷、十二烷、乙烯、乙炔、乙烷、丙烯、丙烷、氯甲烷、二氯甲烷、叔丁基甲基醚、氯仿(三氯甲烷)、甲基正丁基酮(2-己酮)、甲醛、乙醛和丙酮共计46种,得到模拟结果。

2 结果与讨论

2.1 VOCs 浓度及组成特征

2.1.1 VOCs 总体分布特征

2020年7—10月,苏州市共检出103种VOCs,平均浓度为47.1 nL/L。全市VOCs组成以烷烃和含氧挥发性有机物(OVOCs)为主,占比分别为35.2%和24.4%;其次是卤代烃,占比为16.2%;芳香烃占比为13.6%,烯烃(除异戊二烯外)占比为7.1%,炔烃占比为2.7%;异戊二烯占比最小,为0.8%(图2(a))。排名靠前的物种为二氯甲烷、甲醛、丙烷、甲苯和异丙醇等。二氯甲烷主要来自工业排放,丙烷主要来源于液化石油气挥发和机动车尾气。

从全市6个点位的监测情况来看,VOCs浓度在42.1~54.4 nL/L之间,各点位浓度存在差距。结合苏州市夏季主导风向为东南风和观测点位的分布情况分析,VOCs浓度从郊区(新太平桥)至城区(相城区)出现两次递减过程,新太平桥站VOCs浓度较高,汾湖高中和越秀幼儿园VOCs浓度依次递

减,实验中学点位VOCs浓度回升,且为最高值,随后的彩香和相城区站点VOCs浓度依次递减。因此,传输通道上的新太平桥站和汾湖高中点位在传输过程中不断消耗VOCs,而实验中学站点附近存在较强的局部排放。此外,各站点的VOCs组成成分差异不大,均以烷烃、OVOCs、芳香烃和卤代烃为主。

为了解国内城市群的VOCs污染特征以及苏州市与国内城市的异同,本研究对比了京津冀及周边地区、长三角地区、川渝地区和珠三角地区的VOCs体积浓度和组成成分(表3)。4个地区的烷烃浓度均较高,京津冀地区烯烃浓度较高,长三角和珠三角地区芳香烃浓度较高。较高的芳香烃浓度可能与长三角和珠三角地区较多的工业和溶剂使用有关^[41]。苏州市VOCs浓度水平和组成成分与上海的研究结果类似,说明整个长三角区域不同城市VOCs浓度虽有差异,但整体特征相似,即不同城市的污染物水平不仅受本地排放影响,还受区域传输影响。值得注意的是,由于不同研究中不同地区VOCs测量物种和物种数量有所差异,若可以统一VOCs的监测物种和数量,将提升不同地区间VOCs物种特征判定的准确性。

2.1.2 VOCs 时间分布特征

如图3所示,7—10月苏州市VOCs浓度变化较大,7月和9月浓度较高,8月和10月浓度较低。VOCs浓度最高日出现在9月20日,为75.1 nL/L,其次为7月27日,浓度为72.8 nL/L。VOCs浓度最低日出现在10月14日,为24.9 nL/L。通过对比最高日和最低日的组分分布情况,发现最高日和最低

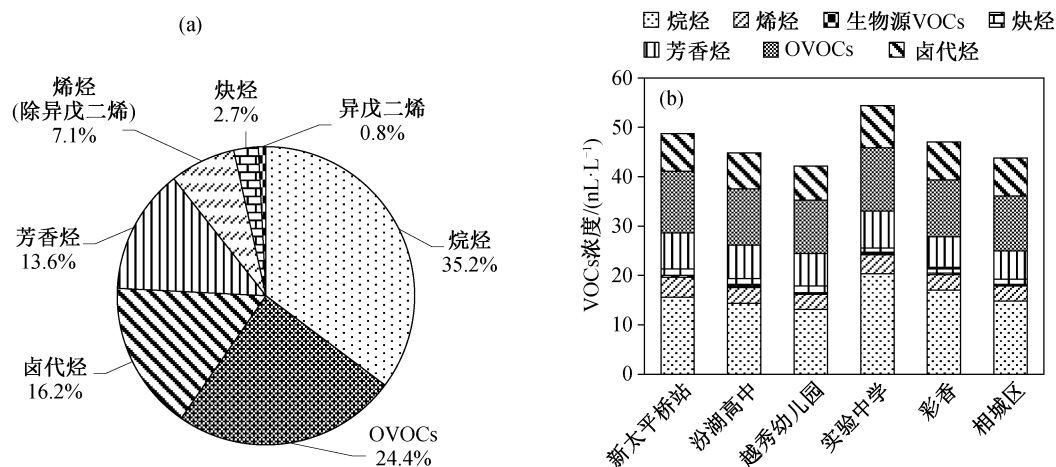


图2 2020年7—10月苏州VOCs浓度分布

Fig. 2 Composition and concentration of VOCs in Suzhou from July to October 2020

表 3 国内城市 VOCs 体积浓度对比(nL/L)
Table 3 Comparison of VOCs concentrations in different cities (nL/L)

城市	采样时间	VOCs 浓度	烷烃	烯烃	炔烃	芳香烃	OVOCs	卤代烃	文献
京津冀 ^b	2017 年 11—2018 年 1 月	61.04±65.18 (101)	23.66	12.27	4.24	8.27	5.18	8.47	[30]
天津 ^a	2018 年 6—8 月	13.9±12.3 (54)	7.0	4.4	1.2	1.5	—	—	[31]
北京 ^a	2016 年 7 月	40.2 (99)	14.8	3.4	2.0	5.9	9.5	4.3	[32]
济南 ^a	2019 年 6 月	29.29±13.34 (106)	11.05	3.65	—	1.56	0.25	8.36	[21]
杭州 ^a	2013 年 7—8 月	55.9 (56)	18.56	14.48	9.28	13.58	—	—	[33]
上海 ^a	2017 年 5 月	42.7±23.0 (108)	15.1	2.4	1.2	5.1	13.5	5.4	[34]
上海 ^b	2016 年 8—9 月	25.58 (56)	13.84	2.49	1.02	8.23	—	—	[35]
上海 ^a	2016 年 8—9 月	17.36 (56)	11.23	2.46	0.03	3.64	—	—	[35]
重庆 ^a	2015 年 8—9 月	41.2 (96)	14.63	5.89	4.33	4.82	6.26	4.0	[36]
成都 ^{ab}	2016 年 5 月—2017 年 1 月	57.54 (99)	22.34	5.82	4.60	5.87	12.63	5.98	[37]
成都 ^b	2016 年 5 月—2017 年 1 月	64.49 (99)	27.79	5.93	4.55	6.58	12.89	6.28	[38]
佛山 ^b	2019 年 1—12 月	39.64±30.46 (56)	22.38	2.72	2.60	11.93	—	—	[39]
江门 ^b	2016 年 7—8 月	8.45 (57)	3.63	1.44	0.42	2.96	—	—	[40]
广州 ^a	2016 年 7—8 月	34.78 (57)	21.84	4.21	1.70	7.03	—	—	[40]
苏州 ^a	2020 年 7—10 月	47.1 (103)	16.6	3.64	1.27	6.41	11.49	7.63	本研究

说明: a 表示城区站点, b 表示城郊站点, 下同; VOCs 浓度括号内数字表示该研究测量的 VOCs 物种数。

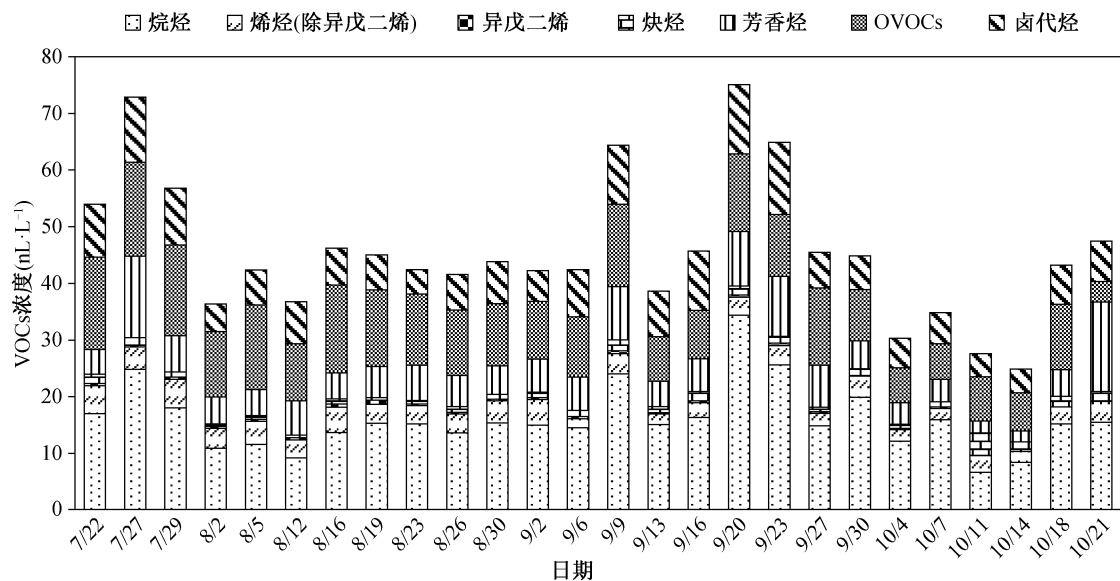


图 3 2020 年 7—10 月苏州不同批次 VOCs 浓度及组分分布

Fig. 3 Composition and concentration distribution of different batches of VOCs in Suzhou from July to October 2020

日烷烃占比分别为 45.8%和 33.9%, 芳香烃占比分别为 12.7%和 7.9%, OVOCs 分别为 15.3%和 26.9%, 其余组分的占比差距不大。因此, 与最低日相比, 最高日的芳香烃和烷烃占比较多, OVOCs 占比较少。芳香烃主要来自人为排放源, 因此苏州市 VOCs 浓度受人为活动的影响较大。

2.1.3 污染天与非污染天分析

基于苏州市南门站点臭氧在线观测数据, 计算

苏州市 2020 年 7—10 月臭氧 8 小时浓度值, 以 $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 为标准, 得到本次 VOCs 观测期间的臭氧污染天为 7 月 22 日、8 月 16 日、9 月 6 日、9 月 9 日、9 月 13 日和 9 月 16 日, 其余时间为非污染天, 其 VOCs 的组分分布如图 4 所示。污染天的 VOCs 平均浓度为 $48.5 \text{ nL}/\text{L}$, 非污染天的 VOCs 平均浓度为 $44.9 \text{ nL}/\text{L}$, 污染天的 VOCs 浓度比非污染天高。组分分布情况表明, 污染天的卤代烃和 OVOCs 占比

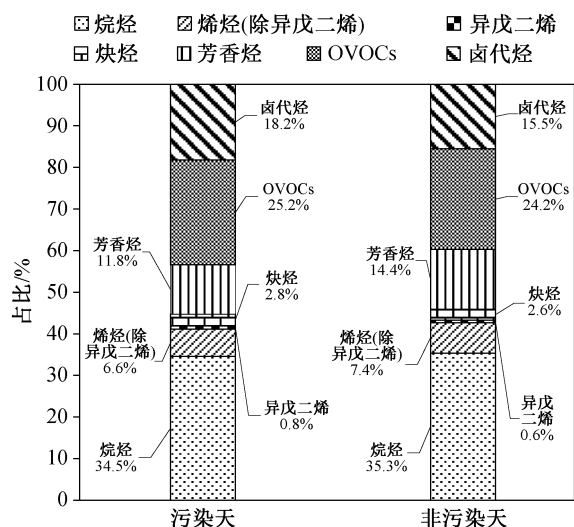


图 4 臭氧污染天与非污染天的 VOCs 组分分布

Fig. 4 Distribution of VOCs components in ozone-polluted and non-polluted days

高于非污染天, 芳香烃占比低于非污染天, 说明污染天的 OVOCs 和卤代烃含量更高, 应给予更多的关注。

2.2 VOCs 来源解析

2.2.1 VOCs 特定物种分析

通常, 可以利用一些特定 VOCs 物种的比值初步识别 VOCs 的来源。T/B (甲苯/苯) 常用于大气 VOCs 来源的定性判断。一般认为, T/B < 2 时主要贡献源为机动车尾气等交通来源, T/B > 2 时主要贡献源为燃料挥发、溶剂涂料和工业源等其他非交通污染源^[42-43]。如图 5 所示, 2020 年 7 月 22 日至 10 月 21 日, 苏州市各批次 VOCs 监测数据 T/B 比值范围

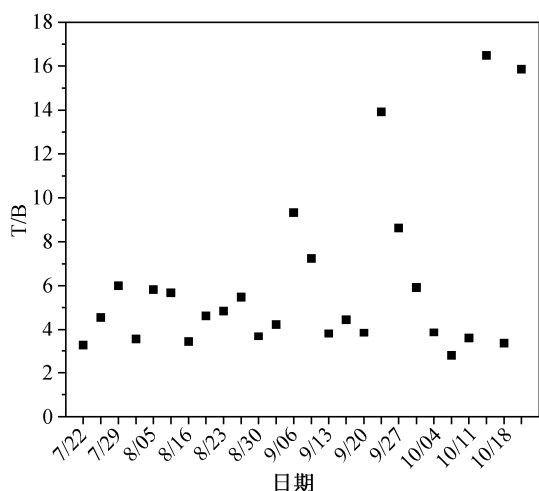


图 5 2020 年 7—10 月苏州市 T/B 图

Fig. 5 T/B in Suzhou during the research period from July to October 2020

均大于 2, 说明监测期间 VOCs 受溶剂、油气和燃料蒸发等非交通源的影响比较突出。

2.2.2 PMF 模型 VOCs 来源解析

PMF 模型计算得到的苏州市 7—10 月的污染源可以分为 6 个因子, 各类源的因子谱如图 6 所示。

第 1 个因子中, 十一烷和低碳物种的贡献率较高, 判断为燃烧源。第 2 个因子中, 苯系物的贡献较高, 判断为有机溶剂使用源。第 3 个因子中, 正己烷、卤代烃等物种的贡献率较高, 判断为工业源。第 4 个因子中, 乙烷、丙烷、乙烯、丙烯和乙炔等低碳烷烃以及烯烃的贡献率较高, 判断为液化石油气挥发源。第 5 个因子中, 异戊烷、正戊烷、正丁烷、异丁烷、甲基叔丁基醚(汽油防爆剂)、2-甲基戊烷和 3-甲基戊烷等物种贡献率较高, 判断为机动车排放源。第 6 个因子中, OVOCs 含量较高, 物种的行业特征不明显, 判断为其他源, 即二次生成和其他排放源。

PMF 模型 VOCs 来源解析结果(图 7)显示, 对苏州市 VOCs 浓度贡献较高的是液化石油气挥发源、有机溶剂使用源和工业源, 分别贡献 20.7%, 19.5% 和 17.5%; 其次为其他源和机动车尾气排放源, 分别贡献 16.9% 和 13.7%; 最后为燃烧源, 贡献 11.7%。由于离线监测的局限性, 本研究得到的异戊二烯浓度没有明显的变化规律, 未解析出天然源贡献。二次生成和传输等其他源对苏州市 VOCs 浓度有较大的贡献, 此外, 研究表明, 工业源不仅会在本地生成, 在风力的影响下, 还会在区域内传输^[44]。因此, 苏州市应在控制本地排放的基础上, 同时协调周边城市, 共同削减 VOCs 的现有排放量。

基于受体模型来源解析结果, 结合苏州市本地化的 VOCs 来源排放清单, 可实现精细化的 VOCs 来源解析, 将源贡献分配到 VOCs 的二级排放源类上, 便于为地方管控对策的建立提供支撑。苏州市平均精细化来源解析结果(图 7)表明, 苏州市表面涂层源(17.2%)、加油站(13.7%)、道路移动源(13.2%)、石化与化工源(10.9%)、电力供热(8.0%)和油气运输(6.8%)是贡献较高的源类。同时, 苏州市受二次生成和传输等其他源的影响较大, 占比为 16.9%。

对比长三角地区、京津冀、珠三角和川渝地区代表城市的 PMF 模型 VOCs 来源解析结果如表 4 所示。京津冀地区的研究结果显示, 其 VOCs 来源以涂料与溶剂使用、工业排放和交通源为主。川渝

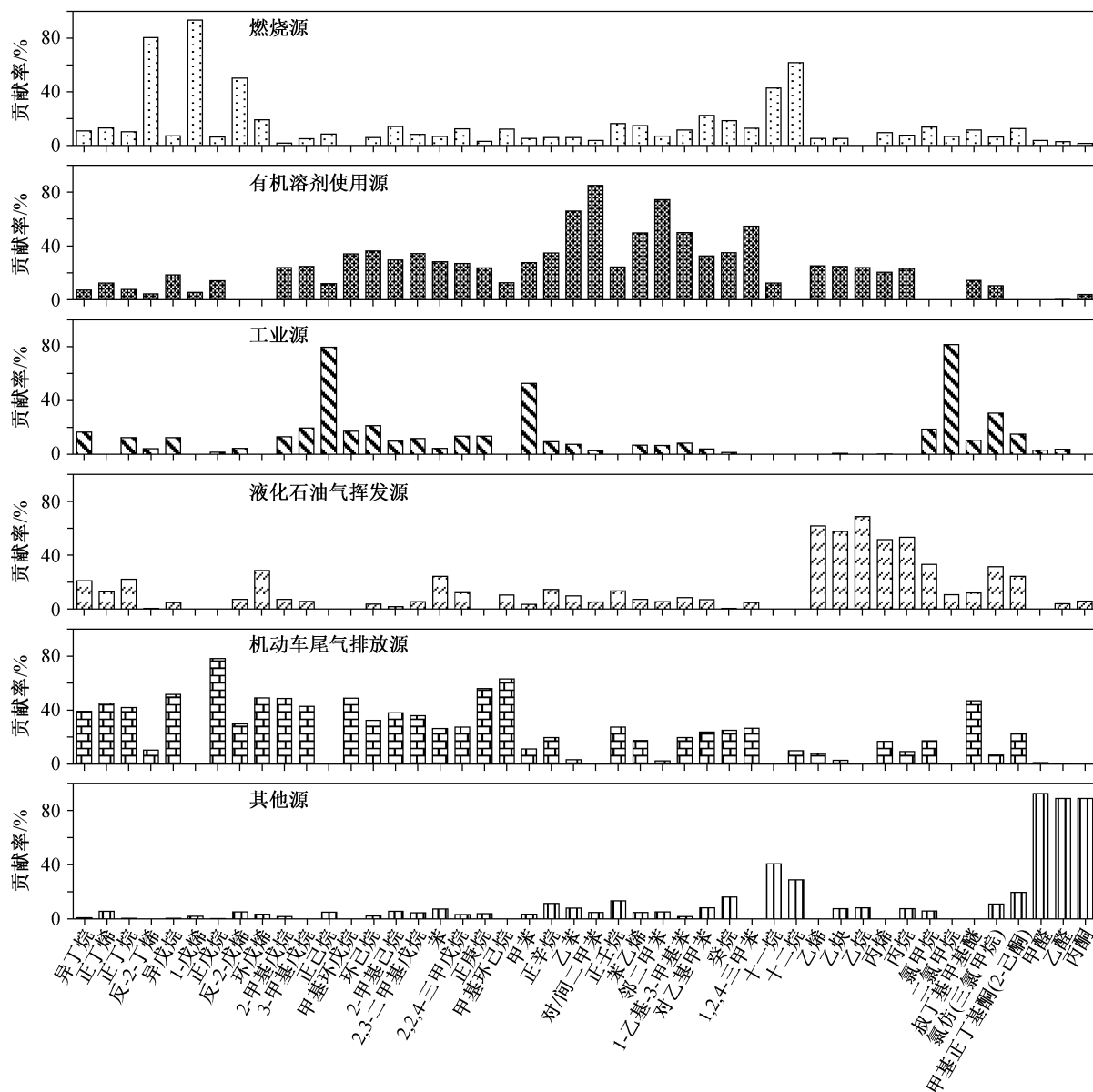


图 6 VOCs 的 PMF 源解析因子谱图

Fig. 6 Contribution of each VOCs species to each factor by PMF

地区的天然源贡献明显比其他地区高, 达 12% 以上, 其主要的 VOCs 来源为交通源、涂料与溶剂使用源、工业源、天然源和生物质燃烧源, 其中交通源占据主导地位。根据成都市交通运输局办公室发布的数据, 成都市机动车在 2020 年 12 月达到 598 万辆, 位于全国第二位。即川渝地区较高的交通源贡献与较高的机动车保有量有关。长三角地区和珠三角地区主要的 VOCs 来源均为工业源、交通源和涂料与溶剂使用源。两个地区中, 大多数城市的交通源贡献为 20%~30%, 差异不大, 但在广州市和南京市, 交通源贡献占比较高, 分别达到 43% 和 38.9%。

与长三角地区其他城市相比, 苏州市的主要 VOCs 来源为油气挥发源、涂料与溶剂使用源和工业源, 油气挥发源占比偏高, 交通源贡献低, 各类贡献占比差异较小。

2.3 VOCs 的臭氧生成潜势

2020 年 7—10 月, 苏州市 VOCs 对 OFP 的平均贡献为 $334.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。从各组分对 OFP 贡献情况(图 8(a))来看, 芳香烃为主要的活性组分, 贡献占比为 39.4%; 其次是 OVOCs (24.4%), 烯烃(除异戊二烯)、烷烃、异戊二烯、卤代烃和炔烃对 OFP 的平均贡献率分别为 17.2%, 14.4%, 3.3%, 0.9% 和 0.4%。

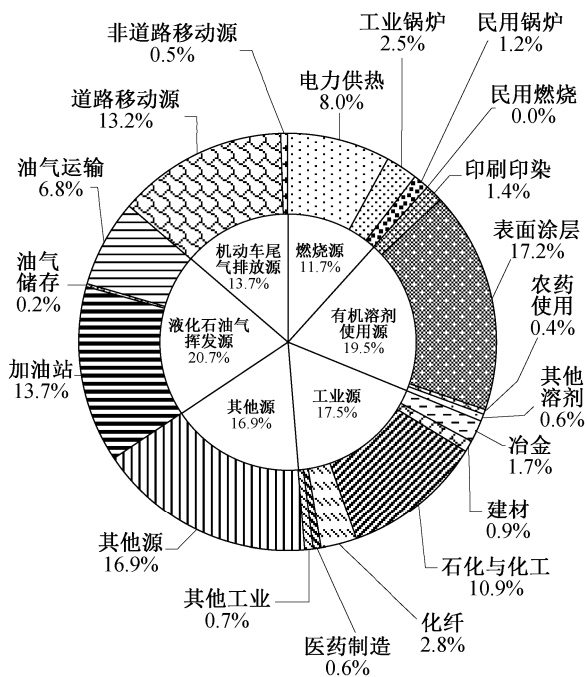


图 7 苏州市 VOCs 来源解析结果
Fig. 7 Contributions of the sources to VOCs in Suzhou

如图 8(b)所示, VOCs 中 OFP 较高的物种为甲醛、间/对二甲苯、甲苯和乙醛等, 前 10 位的物种中, 大部分为芳香烃和 OVOCs。值得一提的是, 目前 OFP 计算主要依据国外的 MIR 数据, 亟需开展我国的 MIR 计算和研究^[46]。

臭氧污染天与非污染天的 OFP 组分分布情况如图 9 所示, VOCs 组分对臭氧生成产生贡献的排序

为芳香烃>OVOCs>烯烃(除异戊二烯)>烷烃>异戊二烯>卤代烃>炔烃。从污染天和非污染天组分贡献对比来看, 芳香烃均占据主导地位, 占比为 34% 以上。污染天的 OVOCs 贡献比非污染天高 4.1%, 说明污染天 OVOCs 对臭氧生成的贡献比非污染天高。因此, 在臭氧污染天, OVOCs 贡献了更多的臭氧生成活性。OVOCs 主要来自燃烧源和柴油车尾气^[47], 苏州市在臭氧污染天也应关注燃烧源和柴油车尾气排放源。结合精细化 PMF 源解析结果, 应主要关注柴油车尾气源和电力供热源。此外, OVOCs 对臭氧的形成有重要的贡献, 对其进行测量应得到更多的重视。

3 结论

1) 2020 年 7—10 月, 苏州市 VOCs 平均浓度为 47.1 nL/L, 平均 OFP 为 334.7 μg/m³。浓度组成以烷烃(35%)、OVOCs (25%)、卤代烃(16%)和芳香烃(14%)为主。

2) 芳香烃和 OVOCs 是苏州市 VOCs 组成的重要组成部分, 对臭氧生成贡献较大。各 VOCs 组分中, 芳香烃的 OFP 贡献排第一位, 占比为 39.4%。在 VOCs 高值日, 芳香烃占比较高。在臭氧超标天, OVOCs 浓度占比和 OFP 贡献均较高, 说明 OVOCs 在臭氧的生成上有重要贡献, 对其开展观测十分必要。

3) 液化石油气挥发源、有机溶剂使用源和工

表 4 国内城市 PMF 模型 VOCs 来源解析结果对比(%)
Table 4 Comparison of contributions of VOCs sources determined by the PMF model of different cities (%)

城市	年份	交通源	涂料与溶剂使用	工业排放	油气挥发	生物质燃烧	其他源	天然源	文献
北京 ^a	2016	9.5	34.6	30.3	21.2	-	-	4.4	[32]
天津 ^b	2018	27	29	31	12	-	-	-	[33]
南京 ^a	2016	38.9	23.6	37.6	-	-	-	-	[23]
上海 ^a	2017	34.7	22.5	-	14.1	-	21.1	7.6	[6]
上海 ^a	2016	25.5	17.4	45.6	11.5	-	-	-	[35]
上海 ^b	2016	24.4	19.1	33	23.5	-	-	-	[35]
杭州 ^a	2018	25.34	14.34	-	16.25	9.64	28.51	5.91	[29]
重庆 ^a	2015	30	9	23	-	-	24	14	[45]
成都 ^{ab}	2016—2017	24	20	18	-	15	11	12	[37]
成都 ^{ab}	2016—2017	22	21	13	-	15	12	17	[38]
江门 ^b	2016	34	12	38	-	4	-	12	[40]
广州 ^a	2016	43	13	33	-	7	-	4	[40]
佛山 ^b	2019	25.8	42.4	14.6	7.9	-	7.6	1.7	[39]
苏州 ^a	2020	13.7	19.5	17.5	20.7	1.7	16.9	-	本研究

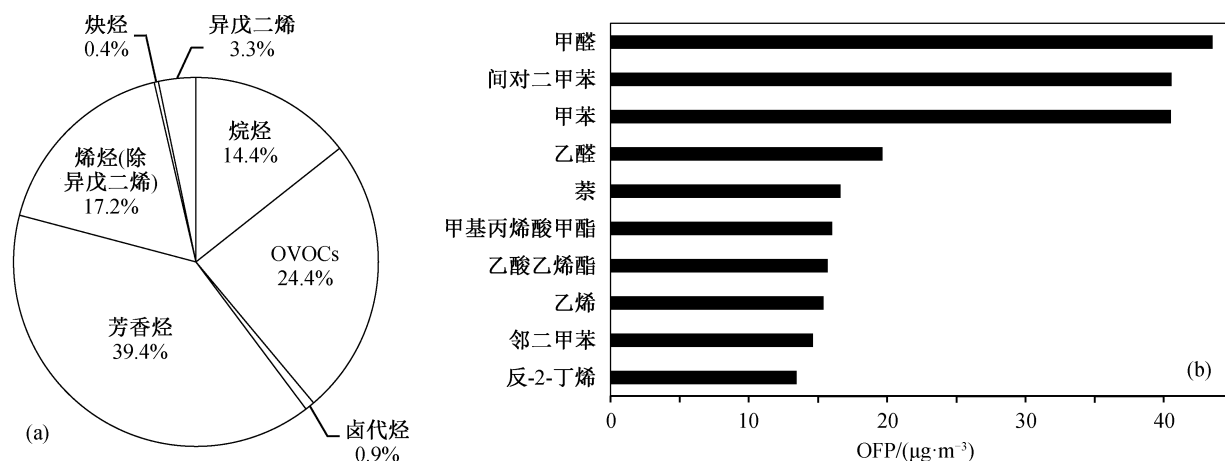


图 8 2020 年 7—10 月苏州 VOCs 组分 OFP 分布和排名前 10 物种

Fig. 8 OFP distribution of VOCs and top 10 OFP of VOCs species in Suzhou from July to October 2020

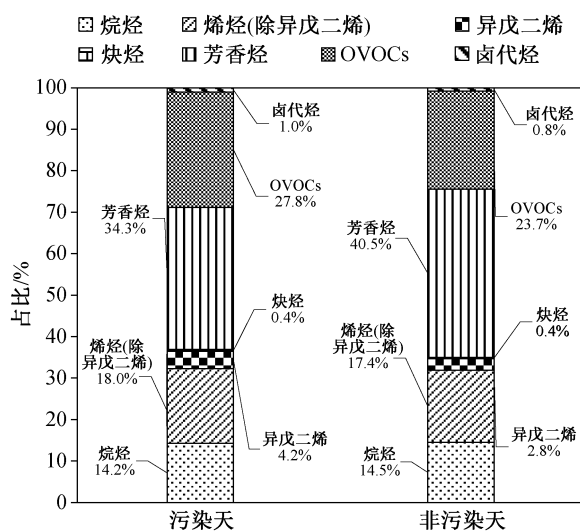


图 9 臭氧污染天与非污染天的 OFP 分布

Fig. 9 Distribution of OFP in ozone-polluted and non-polluted days

业源对苏州市 VOCs 浓度贡献较高, 分别贡献 20.7%, 19.5%和 17.5%。长三角地区工业源贡献较高, 苏州市液化石油气挥发源高于长三角普遍水平, 交通源低于长三角普遍水平, 各源类贡献占比的差异较小。

4) VOCs 浓度和组成存在区域性影响。苏州市 VOCs 组成与上海市相似, 长三角地区芳香烃占比比较高, 与其较多的工业和溶剂使用源贡献相关。

5) 芳香烃和 OVOCs 对苏州市大气环境影响较大。苏州市表面涂层源(17.2%)、加油站(13.7%)、道路移动源(13.2%)、石化与化工源(10.9%)、电力供热(8.0%)和油气运输(6.8%)是贡献较高的源类。

同时, 苏州市受二次生成和传输等其他源的影响较大, 占比为 16.9%。

致谢 VOCs 浓度和 OFP 计算使用由山东大学环境研究院薛丽坤教授课题组的博士生陈天舒开发的 FOQAT 大气外场观测快速分析工具包, 在此表示感谢。

参考文献

- [1] 陈乃华, 杨育姗, 邓以勤, 等. 海峡西岸清洁岛屿秋季 VOCs 特征及来源解析. 环境科学学报, 2020, 40(12): 4400–4409
- [2] 代伶文, 孟晶, 李倩倩, 等. 长江经济带湖北省人为源 VOCs 排放清单及变化特征. 环境科学, 2021, 42(3): 1039–1052
- [3] Li B, Ho S S H, Qu L, et al. Temporal and spatial discrepancies of VOCs in an industrial-dominant city in China during summertime. Chemosphere, 2021, 264: 128536
- [4] Xuan L, Ma Y, Xing Y, et al. Source, temporal variation and health risk of volatile organic compounds (VOCs) from urban traffic in Harbin, China. Environmental Pollution, 2021, 270: 116074
- [5] Yan Y, Peng L, Li R, et al. Concentration, ozone formation potential and source analysis of volatile organic compounds (VOCs) in a thermal power station centralized area: a study in Shuzhou, China. Environmental Pollution, 2017, 223: 295–304
- [6] Zhu H, Wang H, Jing S, et al. Characteristics and sources of atmospheric volatile organic compounds

- (VOCs) along the mid-lower Yangtze River in China. *Atmospheric Environment*, 2018, 190: 232–240
- [7] Zhang X, Yin Y, Wen J, et al. Characteristics, reactivity and source apportionment of ambient volatile organic compounds (VOCs) in a typical tourist city. *Atmospheric Environment*, 2019, 215: 116898
- [8] Saeaw N, Thepanondh S. Source apportionment analysis of airborne VOCs using positive matrix factorization in industrial and urban areas in Thailand. *Atmospheric Pollution Research*, 2015, 6(4): 644–650
- [9] 苏榕, 陆克定, 余家燕, 等. 基于观测模型的重庆大气臭氧污染成因与来源解析. *中国科学: 地球科学*, 2018, 48(1): 102–112
- [10] 张敬巧, 吴亚君, 李慧, 等. 廊坊开发区秋季VOCs污染特征及来源解析. *中国环境科学*, 2019, 39(8): 3186–3192
- [11] 杜桂敏, 张良, 王晓利, 等. 衡水夏季典型时段VOCs污染特征及O₃污染过程分析. *中国环境监测*, 2020, 36(6): 72–79
- [12] 王琴, 刘保献, 张大伟, 等. 北京市大气VOCs的时空分布特征及化学反应活性. *中国环境科学*, 2017, 37(10): 3636–3646
- [13] 郭凤艳, 刘芯雨, 程晓娟, 等. 天津临港某石化企业VOCs排放特征研究. *中国环境科学*, 2017, 37(6): 2072–2079
- [14] 华倩雯, 冯菁, 杨珏, 等. 苏州市人为源挥发性有机物排放清单及特征. *环境科学学报*, 2019, 39(8): 2690–2698
- [15] 李康为, 应方, 陈玲红, 等. 杭州市主城区VOCs污染特征及影响因素. *浙江大学学报(工学版)*, 2019, 53(4): 671–683
- [16] 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. *环境科学学报*, 2020, 40(7): 2323–2332
- [17] 印红玲, 袁桦蔚, 叶芝祥, 等. 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. *环境科学学报*, 2015, 35(2): 386–393
- [18] 张栋, 于世杰, 王楠, 等. 郑州市冬季VOCs污染特征、来源及健康风险评估. *环境科学学报*, 2020, 40(8): 2935–2943
- [19] 司雷霆, 王浩, 李洋, 等. 太原市夏季大气VOCs污染特征及臭氧生成潜势. *中国环境科学*, 2019, 39(9): 3655–3662
- [20] 刘泽常, 张帆, 侯鲁健, 等. 济南市夏季环境空气VOCs污染特征研究. *环境科学*, 2012, 33(10): 3656–3661
- [21] 高素莲, 闫学军, 刘光辉, 等. 济南市夏季臭氧重污染时段VOCs污染特征及来源解析. *生态环境学报*, 2020, 29(9): 1839–1846
- [22] Gao D, Xie M, Chen X, et al. Systematic classification of circulation patterns and integrated analysis of their effects on different ozone pollution levels in the Yangtze River Delta Region, China. *Atmospheric Environment*, 2020, 242: 117760
- [23] Wang M, Qin W, Chen W, et al. Seasonal variability of VOCs in Nanjing, Yangtze River delta: Implications for emission sources and photochemistry. *Atmospheric Environment*, 2020, 223: 117254
- [24] Li L, An J Y, Shi Y Y, et al. Source apportionment of surface ozone in the Yangtze River Delta, China in the summer of 2013. *Atmospheric Environment*, 2016, 144: 194–207
- [25] Geng F, Tie X, Guenther A, et al. Effect of isoprene emissions from major forests on ozone formation in the city of Shanghai, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(20): 10449–10459
- [26] Xue LK, Wang T, Gao J, et al. Ground-level ozone in four Chinese cities: precursors, regional transport and heterogeneous processes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(23): 13175–13188
- [27] He Z, Wang X, Ling Z, et al. Contributions of different anthropogenic volatile organic compound sources to ozone formation at a receptor site in the Pearl River Delta region and its policy implications. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(13): 8801–8816
- [28] Carter W P. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [R/OL]. California Air Resources Board Contract, 2009 [2021–03–25]. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download;jsessionid=DE86C4EABC5E02EF66FD7EC479C1BC7C?doi=10.1.1.423.173&rep=rep1&type=pdf>
- [29] Han L, Chen L, Li K, et al. Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) during Ozone Polluted Days in Hangzhou, China. *Atmosphere*, 2019, 10(12): 780
- [30] Yang Y, Ji D, Sun J, et al. Ambient volatile organic compounds in a suburban site between Beijing and Tianjin: concentration levels, source apportionment and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 2019, 695: 133889

- [31] 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. 环境科学, 2021, 42(1): 75–87
- [32] Zhang C, Liu X, Zhang Y, et al. Characteristics, source apportionment and chemical conversions of VOCs based on a comprehensive summer observation experiment in Beijing. *Atmospheric Pollution Research*, 2021, 12(3): 183–194
- [33] Li K, Chen L, Ying F, et al. Meteorological and chemical impacts on ozone formation: a case study in Hangzhou, China. *Atmospheric Research*, 2017, 196: 40–52
- [34] Liu Y, Wang H, Jing S, et al. Characteristics and sources of volatile organic compounds (VOCs) in Shanghai during summer: Implications of regional transport. *Atmospheric Environment*, 2019, 215: 116902
- [35] Zheng S, Xu X, Zhang Y, et al. Characteristics and sources of VOCs in urban and suburban environments in Shanghai, China, during the 2016 G20 summit. *Atmospheric Pollution Research*, 2019, 10(6): 1766–1779
- [36] Li J, Zhai C, Yu J, et al. Spatiotemporal variations of ambient volatile organic compounds and their sources in Chongqing, a mountainous megacity in China. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 1442–1452
- [37] Simayi M, Shi Y, Xi Z, et al. Understanding the sources and spatiotemporal characteristics of VOCs in the Chengdu Plain, China, through measurement and emission inventory. *Science of the Total Environment*, 2020, 714: 136692
- [38] Tan Q, Liu H, Xie S, et al. Temporal and spatial distribution characteristics and source origins of volatile organic compounds in a megacity of Sichuan Basin, China. *Environmental Research*, 2020, 185: 109478
- [39] 邓思欣, 刘永林, 司徒淑婷, 等. 珠三角典型产业重镇大气VOCs污染特征及来源解析. 中国环境科学, 2021, 41(7): 2993–3003
- [40] Zhang T, Xiao S, Wang X, et al. Volatile organic compounds monitored online at three photochemical assessment monitoring stations in the Pearl River Delta (PRD) region during summer 2016: sources and emission areas. *Atmosphere*, 2021, 12(3): 327
- [41] Fu X, Wang S, Zhao B, et al. Emission inventory of primary pollutants and chemical speciation in 2010 for the Yangtze River Delta region, China. *Atmospheric Environment*, 2013, 70: 39–50
- [42] Elbir T, Cetin B, Cetin E, et al. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and their sources in the air of Izmir, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, 133(1/2/3): 149–160
- [43] 王伶俐, 李海燕, 陈程, 等. 长三角北部沿海城市2018年大气VOCs分布特征. 环境科学学报, 2020, 40(4): 1385–1400
- [44] Qiu W, Li S, Liu Y, et al. Petrochemical and Industrial Sources of Volatile Organic Compounds Analyzed via Regional Wind-Driven Network in Shanghai. *Atmosphere*, 2019, 10(12): 760
- [45] 蒋美青, 陆克定, 苏榕, 等. 我国典型城市群O₃污染成因和关键VOCs活性解析. 科学通报, 2018, 63(12): 1130–1141
- [46] 邱婉怡, 刘禹含, 谭照峰, 等. 基于中国四大城市群计算的最大增量反应活性. 科学通报, 2020, 65(7): 610–621
- [47] Mo Z, Shao M, Lu S. Compilation of a source profile database for hydrocarbon and OVOC emissions in China. *Atmospheric Environment*, 2016, 143: 209–217

附录

本研究中的 116 种 VOCs 包括: 异丁烷、正丁烯、正丁烷、反-2-丁烯、顺-2-丁烯、异戊烷、1-戊烯、正戊烷、反-2-戊烯、2-甲基 1,3-丁二烯、顺-2-戊烯、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、环戊烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、1-己烯、正己烷、甲基环戊烷、2,4-二甲基戊烷、环己烷、2-甲基己烷、2,3-二甲基戊烷、苯、3-甲基己烷、2,2,4-三甲基戊烷、正庚烷、甲基环己烷、2,3,4-三甲基戊烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、甲苯、正辛烷、乙苯、对/间二甲苯、正壬烷、苯乙烯、邻二甲苯、异丙苯、正丙苯、1-乙基-3-甲基苯、对乙基甲苯、1,3,5-三甲苯、癸烷、1-乙基-2-甲基苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯、1,3-二乙基苯、对二乙苯、十一烷、十二烷、乙烯、乙炔、乙烷、丙烯、丙烷、二氯二氟甲烷(Freon 12)、氯甲烷、二氯四氟乙烷(Freon 114)、氯乙烯、1,3-丁二烯、溴甲烷、氯乙烷、三氯一氟甲烷(Freon 11)、异丙醇、1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、三氯三氟乙烷(Freon 113)、二硫化碳、反-1,2-二氯乙烯、叔丁基甲基醚、1,1-二氯乙烷、乙酸乙烯酯、顺-1,2-二氯乙烯、氯仿(三氯甲烷)、乙酸乙酯、四氢呋喃、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、1,2-二氯丙烷、三氯乙烯、一溴二氯甲烷、1,4-二氧六环、甲基丙烯酸甲酯、顺-1,3-二氯丙烯、甲基异丁基酮、反-1,3-二氯丙烯、1,1,2-三氯乙烷、甲基正丁基酮(2-己酮)、一氯二溴甲烷、1,2-二溴乙烷、四氯乙烯、氯苯、三溴甲烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,3-二氯苯、氯甲基苯(苄基氯)、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯、萘、六氯-1,3-丁二烯、甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、甲基丙烯醛、2-丁酮、正丁醛、苯甲醛、间甲基苯甲醛、戊醛、己醛。