

泰州市环境空气中挥发性有机物分布特征

杨文武

(江苏省泰州环境监测中心, 江苏 泰州 225300)

摘要:于2018年4—9月对泰州市环境空气中挥发性有机物(VOCs)组分开展现场观测,结合观测数据分析该市大气中VOCs的时空分布特征。结果表明:观测期间泰州市环境空气中VOCs平均摩尔比为45.1 nmol/mol,其中含氧挥发性有机物占比为57.8%;受周边排放源和地理位置影响,下风向点位的VOCs测定值高于其他点位;VOCs月均最高值出现在6月,与臭氧月均最高值出现时间一致,7—9月气团出现老化,导致臭氧生成能力减弱;观测期间VOCs中甲苯/苯(T/B)比值范围为0.201 9~5.130 3,且大部分T/B比值>2,说明溶剂、油气和液化石油气挥发等排放源对泰州市环境空气中VOCs的影响较为显著。

关键词:挥发性有机物;臭氧;时空分布;环境空气;泰州市

中图分类号:X511 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2020)03-0068-04

Distribution Characteristics of Volatile Organic Compounds in the Ambient Air of Taizhou

YANG Wen-wu

(Jiangsu Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract: The components of volatile organic compounds(VOCs) in the ambient air of Taizhou were monitored through April to September, 2018. Based on the monitoring data, the spatial and temporal distribution characteristics were analyzed. The results showed that the average concentration of VOCs was 45.1 nmol/mol. The proportion of oxygen-containing VOCs was the highest, reaching to 57.8%. Affected by surrounding emission sources and geographic location, the concentrations of VOCs at downwind sites were higher than those at other sites. The highest monthly mean concentration of VOCs occurred in June, which was consistent with the highest monthly mean concentration of ozone. From July to September, air mass aging resulted in weak ozone production. During the monitoring period, T/B ratio ranged from 0.201 9 to 5.130 3, mostly over 2, indicating that volatile solvents, oil gas and LPG were the main contributors to VOCs in the ambient air of Taizhou.

Key words: VOCs; Ozone; Spatiotemporal distribution; Ambient air; Taizhou

挥发性有机物(VOCs)是大气中氧化性极强的一类污染物,主要来源于机动车尾气、燃料燃烧、工业废气、溶剂油气挥发等^[1-2],其能够作为主要成分参与大气光化学反应进而生成臭氧,影响大气氧化性,间接造成颗粒物污染。随着化学溶剂的广泛使用,石油天然气消耗量与日俱增,VOCs污染及其引发的臭氧污染问题日渐显著。掌握大气中VOCs变化规律和分布特征,对于减少光化学污染、控制PM_{2.5}浓度具有重要意义。

目前,针对北上广等重点城市的VOCs研究开

展较多。如罗达通等^[3-4]对北京、上海秋季VOCs进行了来源分析;高宗江等^[5]对上海某化工区典型光化学过程的VOCs污染特征进行了解析;王晖等^[6]研究了典型医化园区的VOCs污染特征。上述研究主要针对城区、化工园区等小尺度区域的

收稿日期:2019-01-23;修订日期:2020-03-10

基金项目:泰州市科技支撑计划(社会发展)基金资助项目(TS201709)

作者简介:杨文武(1979—),男,江苏泰兴人,高级工程师,硕士,从事环境监测工作。

VOCs 组成特征,结合臭氧分布特征开展的城市尺度 VOCs 分布规律研究相对较少。今以泰州市为例,结合城市整体布局和臭氧分布规律,沿臭氧污染时段主导风向布设点位开展监测,旨在分析该市环境空气中 VOCs 时空分布特征,探讨污染成因及其对臭氧的影响机制,为 VOCs 污染控制及减排提供科学依据。

1 研究方法

1.1 采样地点和时间

沿夏季主导风向东南风布设 5 个采样点进行 VOCs 手工监测分析,包含背景点 Q1(党校)、城市人口密集点 Q2(公园路)、VOCs 高浓度点 Q3(留学生创业园)、臭氧高浓度点 Q4(莲花)和下风向点 Q5(罡杨镇政府)。监测时段为 2018 年 4—9 月,每隔 6 d 采样 1 次,5 个测点采取同步采样方式。研究期间共计采样 31 d,采集苏玛罐样品 87 个,空白样品 4 个,平行样品 5 个;采集醛酮管样品 87 个,空白样品 5 个,平行样品 5 个。

1.2 材料与方 法

选择苏玛罐采集 57 种原 PAMS 物质,使用加湿零空气清洗苏玛罐,抽至真空 (<10 Pa) 备用;采样前测定罐内真空度,若 >6.65 Pa,则重新抽至真空再进行样品采集。选择醛酮管采集 13 种醛酮类物质,采样管符合规范要求,并通过空白测试。

1.3 质量控制

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)《环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》(HJ 683—2014)《臭氧前体物采样和分析技术支持文件》(EPA/600-R-98/161) 等进行采样和分析全过程质量控制。

2 结果与讨论

2.1 VOCs 空间分布特征

选取泰州市 5 个测点共 87 组样品 57 种 PAMS 组分和 13 种醛酮类组分的监测数据统计分析,结果表明,监测期间该市环境空气中 VOCs 平均摩尔比为 45.1 nmol/mol,其中,含氧挥发性有机物(OVOCs)占比最高,达到 57.8%;烷烃占比 23.2%;烯烃占比 7.8%;炔烃占比 5.9%;芳香烃占比 5.3%。图 1 为测定均值较高的前 20 种 VOCs 组分,在监测的 70 种组分中,醛酮类测定值

较高,甲醛、乙醛、己醛、丙酮为测定值最高的 4 个组分。

各点位 VOCs 组分测定值分布见图 2。监测期间 5 个测点 VOCs 平均摩尔比为 42.1 nmol/mol ~ 48.2 nmol/mol,其中,Q5 测点 VOCs 测定值最高(48.2 nmol/mol),其余点位测定值相差不大,Q3 和 Q2 测点略高。各点位测定值的差异可能与地理位置和区域环境有关。采样期间泰州市主导风向为东南风,Q5 测点罡杨镇政府位于建成区西北角,处于下风向,因而测定值偏高;Q3 测点留学生创业园位于工业园区,园区内多为喷胶、涂漆作业,都是产生 VOCs 的主要污染源;Q2 测点公园路为居民集中区,周边均为主要交通干道,车流量较大,受机动车尾气影响较大。

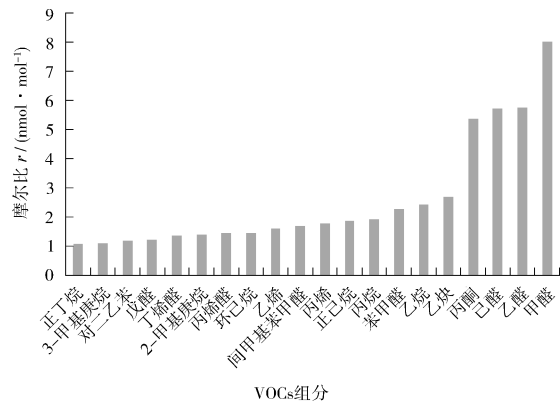


图 1 前 20 种 VOCs 组分测定均值

Fig. 1 The top 20 components with higher concentrations

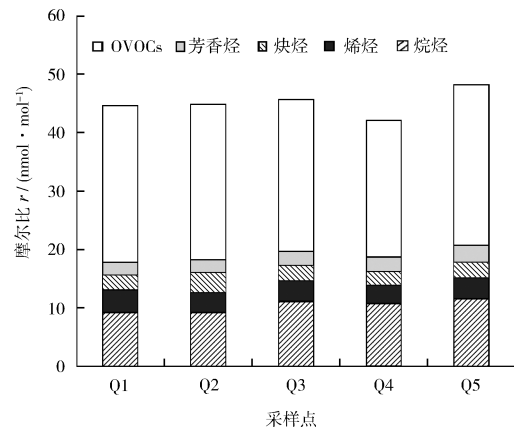


图 2 各点位 VOCs 组分测定值分布

Fig. 2 Concentration distribution of VOCs components of 5 observation points

由图2可见,各点位 VOCs 组分占比相差不大,主要组分均为 OVOCs,其中,Q5 测点 OVOCs 测定值最高,Q4 测点最低。此外,Q5 测点烷烃测定值较高,应该与其地理位置有关。研究发现,烷烃主要来源于机动车尾气、液化石油气(LPG)及某些溶剂使用等,其在大气中的化学反应活性较低,停留时间长,传输距离远^[7-8]。Q5 测点距离乡镇主干道较近,受机动车尾气影响显著,且该测点位于下风向,污染物极易在此处积累至峰值。

2.2 VOCs 时间分布特征

监测期间各月份 VOCs 组分测定值分布见图3。由图3可见,泰州市环境空气中 VOCs 月均最高值出现在6月,月均摩尔比为66.3 nmol/mol,远超其他月份;次高值出现在5月,为47.2 nmol/mol;4月、7月、8月测定值相差不大,9月测定值远低于其他月份。从 VOCs 组分构成来看,5—9月主要组分均为 OVOCs,其中,6月 OVOCs 的测定值和占比均达最高,分别为48.7 nmol/mol 和73.5%,这也是导致该月均值远高于其他月份的主要因素。产生测定值月度差异的原因可能与 VOCs 排放源和大气扩散条件有关。6月适宜的气温、光照和湿度条件促进植物释放大量的 VOCs,有利于发生光化学反应,进而生成中间产物 OVOCs,加之6月经常出现逆温现象,扩散条件相对较差,有利于污染物累积;9月气温稍降,扩散条件较好,有利于 VOCs 去除^[9]。结合空气质量监测数据分析,泰州市环境空气质量臭氧月均值6月最高,与 VOCs 月均最高值出现的月份相对应,说明较高浓度的前体物和适宜的气象条件促进了光化学反应的发生,进而生成高浓度臭氧。

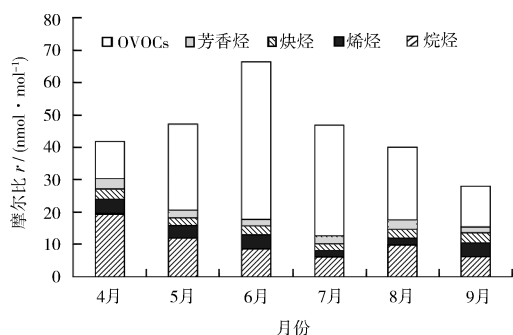


图3 各月份 VOCs 组分测定值分布

Fig. 3 Average monthly concentration of VOCs components

分析各测点4—9月 VOCs 测定值变化趋势,

Q1、Q2、Q4 测点的 VOCs 月均值变化趋势较为相似,均在6月出现高值,分别为78.8 nmol/mol、70.2 nmol/mol、63.7 nmol/mol,9月测定值最低;Q3 测点月均值相差不大,月度变化趋势较为平缓,6月测定值稍高,为59.5 nmol/mol,9月最低;Q5 测点月均值在7月达到最大值75.1 nmol/mol,9月最低。各测点9月测定值均出现大幅度下降,可能与气象条件有关。

各测点 VOCs 组分基本以 OVOCs 为主,其次为烷烃、芳香烃,炔烃、炔烃浓度最低。监测期间各测点 VOCs 组分月均值变化趋势有一定区别,Q1 和 Q5 测点芳香烃测定值在8月均出现大幅度上升,这2个测点位于城郊,可能与周边农村烧柴有关。各测点 OVOCs 月均值变化较大,这也是导致 VOCs 测定值变化较大的主要因素。

2.3 VOCs 主要组分分析

2.3.1 同分异构体

环境空气 VOCs 中检出率较高的同分异构体之间一般会呈现较好的相关性,可以通过此类同分异构体物种间的相关性来辅助判断数据质量。分别对间,对-二甲苯与邻-二甲苯、正丁烷与异丁烷进行线性回归分析。计算4—9月 VOCs 监测数据,间,对-二甲苯检出率为87%,邻-二甲苯检出率为79%,二者之间的线性方程为 $y = 0.379x + 0.403$,相关系数 R 为0.7719;正丁烷检出率为94.2%,异丁烷检出率为85.2%,二者之间的线性方程为 $y = 0.497x + 0.544$,相关系数 R 为0.6927,均表现出较好的相关性。

2.3.2 关键物种比对分析

研究认为,间,对-二甲苯/乙苯(X/E)在环境空气中的浓度比值较为稳定,基本在1.3~4.48范围。计算4—9月 VOCs 监测数据,X/E 比值范围为0.50~3.49,其中有51.2%的数据 X/E 比值在1.3~4.48之间,比值较为稳定,与多个研究结果相近^[10-11]。

VOCs 中有一些特征污染物的比值可以表征污染物来源,如甲苯/苯(T/B)比值常用于定性判断大气 VOCs 来源,比值越低表明机动车尾气排放对苯系物生成的贡献越大,一般认为当 T/B 比值 < 2 时主要贡献为机动车尾气,当 T/B 比值 > 2 时主要贡献为溶剂挥发等其他污染源^[12]。分析4—9月 VOCs 监测数据,T/B 比值范围为0.2019~5.1303,大部分监测数据的 T/B 比值 > 2,表明监

测期间除机动车尾气外,溶剂、油气和LPG挥发等排放源对泰州市环境空气中VOCs的影响也较为显著。此外,从各月份VOCs的T/B比值变化趋势来看,泰州市环境空气中的VOCs也符合以溶剂、油气和LPG挥发等为主要贡献源的特征。

光化学年龄是反映气团被氧化程度的一项指标,通常用来源相似而光化学寿命差异较大的两类物种浓度比值作为衡量气团大气化学反应进度和老化程度的指标,如T/B、乙烷/乙炔(E/A)、正丁烷/丙烷、异丁烷/丙烷等^[13]。研究选用E/A比值初步判断气团的光化学年龄,其中,乙炔为活性较大的物种,在大气化学反应中会不断被消耗,而乙烷活性较低,故E/A比值会随着光化学反应过程而发生变化,比值越大表明气团光化学年龄越长。此外,大气老化程度较高,表明VOCs的产生受区域传输的影响较大。分析4—9月VOCs监测数据,E/A均值为1.121 0,比值范围为0.21~3.33,远高于其在新鲜机动车尾气中的比值(0.47 ± 0.26)^[14]。其中,4—6月E/A比值较低,7—9月E/A比值显著上升,气团经历了比较典型的老化过程,由此解释了4—6月泰州市臭氧浓度较高的现象。这主要是因为臭氧的生成与光化学反应相关,而大气的光化学反应能力主要由气团的光化学年龄表征,处于光化学年龄较大的气团,由光化学反应生成的臭氧浓度可能会出现下降的趋势,处于光化学年龄较小的气团,臭氧的生成能力较强^[15-16],7—9月气团出现老化,臭氧生成能力减弱,因而浓度呈下降趋势。由此可见,科学控制VOCs排放是缓解当前臭氧污染形势的有效手段之一。

3 结论

(1)2018年4—9月,泰州市环境空气中VOCs平均摩尔比为45.1 nmol/mol,其中OVOCs占据主导,醛酮类物质测定值较高。受地理位置和区域环境等因素影响,5个测点的VOCs测定值存在差异,下风向测点Q5罡杨镇政府测定值最高。

(2)适宜的气温、光照和湿度条件促进植物释放大量的VOCs,有利于发生光化学反应,进而生成中间产物OVOCs,导致6月VOCs均值最高,与臭氧浓度最高值出现时间相符,印证了较高浓度的前体物和适宜的气象条件促进光化学反应发生进而

生成高浓度臭氧的理论。

(3)物种比对分析表明,监测期间泰州市环境空气中的VOCs受机动车尾气、溶剂、油气和LPG挥发等排放源影响较为显著,控制机动车尾气、溶剂挥发等排放源是泰州市VOCs减排的关键。

[参考文献]

- [1] 董黎静,孙佳,戴玄吏,等.典型化工园区大气中挥发性有机物污染调查[J].环境监控与预警,2016,8(2):45-51.
- [2] 李宁,王倩,杜健,等.我国空气中挥发性有机物标准体系建设的对策和建议[J].环境监测管理与技术,2014,26(1):1-4.
- [3] 罗达通,高健,王淑兰,等.上海秋季大气挥发性有机物特征及污染物来源分析[J].中国环境科学,2015,35(4):987-994.
- [4] 罗达通,高健,王淑兰,等.北京秋季大气挥发性有机物及相关污染物特征分析[J].中国科学院大学学报,2014,31(3):329-336.
- [5] 高宗江,高松,崔虎雄,等.上海市某化工区夏季典型光化学过程VOCs特征及活性研究[J].环境科学学报,2017,37(4):1251-1259.
- [6] 王晖,丁苗,饶钦全,等.典型医化园区废气和环境空气中挥发性有机物污染特征[J].环境监控与预警,2018,10(6):43-47.
- [7] 薛莲,王静,冯静,等.青岛市环境空气中VOCs的污染特征及化学反应活性[J].环境监测管理与技术,2015,27(2):26-30.
- [8] 周炎,岳玳利,张涛.春季广州城区空气中VOCs来源解析[J].环境监控与预警,2017,9(1):42-47.
- [9] 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[J].浙江大学学报(工学版),2019,53(1):1-13.
- [10] 古颖纲,虞小芳,杨闻达,等.广州市天河区2016年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析[J].环境科学,2018,39(6):2528-2537.
- [11] 刘泽常,李娜,侯鲁健,等.济南市环境空气VOCs污染特征及来源识别[J].中国环境监测,2014,30(6):83-88.
- [12] 李斌,张鑫,李娜,等.北京市春夏挥发性有机物的污染特征及源解析[J].环境化学,2018,37(11):2410-2418.
- [13] 钟雪芬,陈峰,丁晖,等.福州清洁地区夏季和秋季VOCs浓度特征及化学反应活性[J].环境科学学报,2016,36(4):1393-1401.
- [14] 付琳琳,邵敏,刘源,等.机动车VOCs排放特征和排放因子的隧道测试研究[J].环境科学学报,2005,25(7):879-885.
- [15] 葛宝珠,徐晓斌,林伟立,等.上甸子本底站臭氧生成效率的观测研究[J].环境科学,2010,31(7):1444-1450.
- [16] 陆晓波,丁峰,朱志锋,等.南京市臭氧污染现状及变化特征的研究[J].环境监测管理与技术,2019,31(2):11-15.

本栏目编辑 吴珊 姚朝英