

镇江市挥发性有机物污染特征及来源分析

姚亦舟¹, 张先宝²

(1. 中国科学院大学南京地理与湖泊研究所, 江苏 南京 210008;

2. 江苏省镇江环境监测中心, 江苏 镇江 212000)

摘要: 利用镇江市2019年4—10月市区4个空气质量国控站点VOCs监测数据, 对大气中70种VOCs的组分特征、时间与区域变化进行分析, 并用比值法研究VOCs来源特征。结果表明, 4个站点PAMS组分的测定值为 $17.7 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 27.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 醛酮类组分为 $15.4 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 165 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。各站点VOCs来源侧重点略有不同, 主要来源是工业源、交通源、溶剂涂料的使用等。

关键词: 挥发性有机物; 污染特征; 来源分析; 环境空气; 镇江

中图分类号: X511

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2021)05-0060-04

Analysis of Pollution Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Zhenjiang

YAO Yi-zhou¹, ZHANG Xian-bao²

(1. Nanjing Institute of Geography & Limnology, Chinese Academy of Science, Nanjing, Jiangsu 210008, China;

2. Jiangsu Zhenjiang Environmental Monitoring Center, Zhenjiang, Jiangsu 212000, China)

Abstract: Based on the monitoring data of 70 VOCs at 4 national air quality control stations in Zhenjiang from April to October in 2019, the composition characteristics, temporal and spatial variation of concentration were analyzed. The source of VOCs was studied by ratio method. The results showed that the concentration of PAMS at each station ranged from $17.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ to $27.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, the concentration of aldehydes and ketones ranged from $15.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ to $165 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The source of VOCs at each station was different. The main sources were from industry, transportation and solvent coating.

Key words: VOCs; Pollution characteristics; Source analysis; Ambient air; Zhenjiang

VOCs是大气中普遍存在的一类化合物,是形成 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的关键前体物^[1-3]。以VOCs为首的一次污染物,其化学反应过程主导着城市地区光化学烟雾的形成,对城市地区灰霾和光化学烟雾等复合型大气污染的形成有着至关重要的影响^[4-5]。VOCs主要包括非甲烷烃类(烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃等),含氧有机物(醛、酮、醇、醚等),含氯有机物,含氮有机物,含硫有机物等。

镇江市为长三角苏南地区的三线城市,《大气污染防治行动计划》实施以来,环境空气质量持续改善, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度下降34%左右,二氧化硫、二氧化氮、 PM_{10} 浓度也大幅下降。然而,以 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 为特征污染物的大气复合污染形势依然严峻。 $\text{PM}_{2.5}$

浓度仍处于高位,年均值远超过国家环境空气质量二级标准,同时, O_3 浓度呈现上升趋势,尤其是在夏秋季已成为影响空气质量的首要污染物。对VOCs污染状况调查与来源分析,是VOCs管控与防治的前提,也是改善环境空气质量的重要基础。今采用苏码罐采样-大气预浓缩气相色谱质谱法分析环境空气中57种臭氧前体物(PAMS)类

收稿日期:2020-08-24;修订日期:2021-07-19

基金项目:江苏省 $\text{PM}_{2.5}$ 和臭氧污染协同控制重大专项“ $\text{PM}_{2.5}$ 、臭氧及其前体物监测体系、质控质保体系研究及示范应用”基金资助项目(2019023)

作者简介:姚亦舟(1993—),男,江苏镇江人,在读博士,研究方向为农业面源污染来源分析及相关环境治理策略研究。

VOC,采用DNPH小柱采样-液相色谱法分析空气中13种醛酮类化合物,对镇江市2019年4—5月间的VOCs污染物采样分析,并使用比值法分析该地区污染物来源。

1 实验与方法

1.1 观察点及采样时间

按照《2019年地级及以上城市环境空气质量挥发性有机物监测方案》,观察点沿镇江市从东南到西北的主导风向,以空气质量国控站点为基础,分别设定上风向监测点(新区办事处)、城市环境点(疾控中心)、地区影响边缘区点(丹徒监测站)、VOCs高浓度点(镇江监测站)进行采样分析。

2019年4—5月开展VOCs高浓度点位(镇江监测站)的监测。2019年6—10月,对4个站点全面监测,以每6d对57种PAMS、13种醛酮类,共计70种VOCs组分开展1次监测。

1.2 采样及测定

VOCs大气样品使用限流阀苏玛罐采样。用预浓缩法(Entech 7100型大气预浓缩仪)对PAMS样品做前处理,两级冷阱去除水、二氧化碳、氮气等,经深冷聚焦后混合高纯氮注入气质联用(Agilent 7890B-5977B型)系统经色谱柱分离,并由DEANS SWITCH切换后C2~C3目标化合物由FID检测器定量,其余化合物用气质联用法测定。用填充了涂渍2,4-二硝基苯肼(DNPH)的采样管采集一定体积的空气样品,样品中的醛酮类化合物经强酸催化与涂渍于硅胶上的DNPH反应,生成稳定有颜色的腙类衍生物,经乙腈洗脱后,用高效液相色谱法(紫外360nm或二极管阵列检测器)测定,保留时间定性,峰面积定量。为保证实验结果的有效性,样品采集及分析过程中均执行严格的质量保证与质量控制措施,主要包括苏玛罐清洗、样品采集和保存、实验室分析、实验空白与重复性分析、分析仪器标准曲线建立等。

1.3 来源分析

开展VOCs来源初步分析,常常使用比值法进行VOCs来源的初步判断。比值分析可排除气象因素及物理因素如干湿沉降等的干扰,通过两种特征VOCs物种的算术均值或几何均值的比值(或线性拟合的斜率)初步判断该区域大气中VOCs的可能来源及相对重要性。活性相当的两物种,其环境浓度的比值与其排放源中的比值相等,如甲苯/

苯^[6-7]、甲醛/乙醛^[8]和间/对-二甲苯/乙苯,故可以通过分析物种间的比值与已知排放源的比值比较,来确定其主要来源。

使用比值法进行来源识别的特征物种遴选遵循原则主要有4条:①环境浓度较高,测量更为精确;②涵盖重要的VOCs类别,比如烯烃、芳香烃、烷烃等;③来源相对简单明确;④化学活性相近^[9]。根据镇江市VOCs监测情况,采用甲苯/苯和甲醛/乙醛进行比较分析。

2 结果与讨论

2.1 镇江市VOCs污染现状

上述研究VOCs采样测定57种PAMS组分,包括29种烷烃、10种烯烃、1种炔烃、17种芳香烃,以及13种醛酮类。2019年4—10月,4个点共取样本105个。在观测期间,采集的样品中57种PAMS组分均有不同程度检出。镇江市4—10月VOCs测定结果见表1。由表1可知,4月VOCs质量浓度显著高于5—10月,达192 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,其次是8月,为94.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,5月和7月较低,仅为42.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和43.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。具体从PAMS物质和醛酮浓度来看,7个月的PAMS质量浓度差异较小,范围在17.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~27.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间,说明VOCs月际浓度差异主要是醛酮导致的,其中4月醛酮质量浓度最为突出,高达165 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。另外,醛酮类月均数据起伏较大,经分析,由于调查采样严格按6d1次进行,5月与7月受雨天影响,导致醛酮类数据偏低,故醛酮类检测不宜在雨天进行。

表1 镇江市4—10月VOCs测定均值 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Table 1 Mean concentration of VOCs from April to October in Zhenjiang $\mu\text{g}/\text{m}^3$

时间	PAMS	醛酮类	PAMS + 醛酮类	备注
4月	26.9	165	192	单点
5月	27.5	15.4	42.9	单点
6月	20.1	62.9	83.0	4个国控点均值
7月	27.0	16.3	43.3	4个国控点均值
8月	17.7	77.0	94.7	4个国控点均值
9月	19.6	42.7	62.3	4个国控点均值
10月	21.7	68.7	90.4	4个国控点均值
极大值	27.5	165	192	
极小值	17.7	15.4	42.9	

PAMS物质和醛酮类的化学组成分析结果表明:57种PAMS物质中烷烃质量浓度最高为

13.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PAMS 总浓度的 59.8%; 烯烃和芳香烃分别为 1.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 7.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PAMS 总浓度的 5.5% 和 32.1%; 炔烃的质量浓度和占比最小, 为 0.56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 2.6%。13 种醛酮类物质中, 醛类物质的浓度和占比均显著高于酮类, 质量浓度分别为 42.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 14.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 两者占比分别为 74.8% 和 25.2%。

2.2 镇江市 VOCs 质量浓度及构成时间变化

镇江市 4—10 月采样日共计 36 个, 按日分析, PAMS 物质的质量浓度范围为 9.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ 46.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 最高值出现在 4 月 13 日, 最低值在 8 月 11 日。由于国控站点一般距污染源较远, 加上本次调查采样 6 d 1 次, 总体来看 PAMS 浓度波动较大且无明显规律, 说明以目前点位布设与采样频次, 监测结果尚不能体现镇江地区 PAMS 排放源排放强度与季节变化相关性。从 PAMS 逐日化学组成来看, 4—10 月采样日均以烷烃为主, 占比为 49% ~ 79%, 变化较大, 芳香烃占比为 8% ~ 37%, 波动也较大, 烯烃和炔烃则相对稳定。烷烃最高值 (23.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 和最低值 (7.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 分别出现在 4 月 13 日和 8 月 11 日, 芳香烃最高值 (22.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 和最低值 (1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 分别出现在 5 月 13 日和 8 月 11 日, 表明烷烃和芳香烃是 PAMS 主要组成部分。其中, 4 月 13 日和 5 月 13 日, 芳香烃质量浓度显著高于其他采样日, 分别为 21.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 22.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 尤其 5 月 13 日芳香烃占比达 56.7%。研究表明, 芳香烃主要来源于溶剂涂料的使用和挥发, 这两天的芳香烃可能受到这类源的影响。镇江市 4—10 月醛酮类化学组成的逐日变化情况表明, 醛酮类浓度变化趋势呈波浪形, 变化幅度较大。从化学组成来看, 其中 5 月 1 日—25 日和 7 月 12 日—30 日的采样日酮类都未检出。整体来看, 醛类浓度和占比均要高于酮类, 且醛类占比变化幅度较大。部分时段受气象条件和局部污染源影响, VOCs 浓度会有较高峰值出现。

2.3 镇江市 VOCs 浓度及构成空间变化

以上分析主要针对镇江市整体 VOCs (PAMS + 醛酮) 污染特征。为了解 VOCs 的空间差异, 对各站点间的 VOCs 浓度和化学组成的差异进行分析, 4 个站点同步采样的时间主要集中在 6—10 月, 故这部分的空间分析主要是针对 6—10 月 4 个站点的 VOCs 特征。镇江市各站点的 VOCs 测定均值见表 2。由表 2 可知, 镇江监测站的 VOCs 质量浓度较高, 为 87.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 其次是丹徒监测站和新区办事处, 分别为 78.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 75.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 疾控中心最低, 为 68.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。具体来看, 除镇江监测站的 PAMS 物质质量浓度 25.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 略高于其他站点外, 其他站点 PAMS 物质质量浓度接近且在 17.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ 21.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间。镇江监测站的醛酮质量浓度最高, 为 61.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 丹徒监测站、新区办事处、疾控中心的醛酮类物质的质量浓度水平基本相当, 分别为 57.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、54.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、50.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。醛酮类物质主要来自工业及其前体物的二次氧化、溶剂与建材使用等方面, 丹徒测点浓度相对较高, 特征分析表明丹徒测点受溶剂与建材使用影响较大, 当地相关部门应对该类污染源重点关注。

各站点 PAMS 的化学组成数据表明: 各站点 VOCs 污染均以烷烃为主, 占比为 52.3% ~ 68.2%, 其中疾控中心和新区办事处的烷烃占比相当; 4 个国控站点的烯烃占比相当, 为 3.9% ~ 7.9%; 疾控中心站点和丹徒监测站的芳香烃占比明显低于镇江监测站和新区办事处, 尤其镇江监测站的芳香烃占比达 41.4%; 4 个国控站点的乙炔为 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ 0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 处于较低水平状态。各站点醛类和酮类占比差别不大, 且醛类物质占比显著高于酮类, 醛类占比为 72.7% ~ 77.4%, 酮类为 22.6% ~ 27.3%, 其中丹徒监测站醛类占比最高 (77.4%), 镇江监测站醛类占比最低 (72.7%)。

2.4 污染来源分析

2.4.1 甲苯和苯特征物种相关性及其比值

城市大气中单环芳香烃物种 (苯、甲苯、乙苯、间/对-二甲苯和邻-二甲苯等) 的浓度较高, 是人

表 2 镇江市各站点 VOCs 测定均值
Table 2 Mean concentration of VOCs at each station in Zhenjiang

站点	$\mu\text{g}/\text{m}^3$								$\mu\text{g}/\text{m}^3$
	烷烃	烯烃	炔烃	芳香烃	PAMS	醛类	酮类	醛酮类	
镇江监测站	13.4	1.0	0.6	10.6	25.6	44.7	16.8	61.5	87.1
新区办事处	12.8	1.3	0.6	6.3	21.0	40.2	14.3	54.5	75.5
疾控中心	11.4	1.4	0.5	4.4	17.7	38.5	11.9	50.4	68.1
丹徒监测站	14.4	1.1	0.5	5.1	21.1	44.5	13.0	57.5	78.6

为源排放 VOCs 的代表物种。大部分苯系物之间的相关性很好,可以说明其具有相似来源。甲苯与苯的浓度比值(T/B)是一种常用的识别芳香烃来源的指标。在工业区的环境空气中测到的 T/B 为 4.8~5.8,而涂料中 T/B 是 11.5,在隧道实验中 T/B 是 1.52,在其他燃烧过程中 T/B 是 0.2~0.6。

镇江市 4—10 月手工监测期间 T/B 比值见图 1。由图 1 可见,在监测期间,从镇江市全部数据看,T/B 值(线性拟合斜率)为 1.44,与机动车尾气的 T/B 值较为接近,表明镇江市芳香烃主要来源为机动车尾气。从不同站点来看,镇江监测站的 T/B 值为 0.69,新区办事处 T/B 值为 0.51,主要在燃烧源的 T/B 值附近,说明燃烧源对镇江监测站和新区办事处测点的影响较大;丹徒监测站的 T/B 比值为 3,在 1.52~4.8 之间,说明工业生产排放和机动车尾气均对丹徒监测站的 VOCs 有一定影响;疾控中心 T/B 比值为 1.81,说明机动车尾气对疾控中心的影响更大。

2.4.2 甲醛和乙醛特征物种相关性及其比值

甲醛和乙醛的浓度比值(C1/C2)通常用来指示大气中醛酮化合物的来源。C1/C2 用作判断自然排放的 VOCs 对大气中光氧化反应贡献多少的重要指数参数,在森林地区天然源排放的 VOCs 光化学氧化生成的甲醛要多于乙醛,比值可达 10;而在城市地区,大气中的甲醛和乙醛的来源具有同一性,主要来自机动车尾气及人为源碳氢化合物的氧化,比值为 0.22~2.6。

4—10 月 4 个国控站点样品的 C1/C2 比值分别为镇江监测站 2.0,新区办事处 1.5,疾控中心 1.7,丹徒监测站 1.8,范围为 1.5~2.0,波动较小,平均值为 1.7,与城市地区人为源比值范围较为

吻合。表明镇江市各站点的醛酮类化合物主要来源于机动车尾气的直接排放及人为源排放碳氢化合物的二次生成。

3 结语

VOCs 污染物的空间分布表明,4 个站点 PAMS 组分为 $17.7 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 25.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$,镇江监测站的 PAMS 组分浓度稍高于其他站点;醛酮类组分为 $50.4 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 61.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$,镇江监测站和丹徒监测站的浓度水平显著高于其他 2 个站点,需要重点关注。时间分布表明,4—10 月 PAMS 组分质量浓度变化差异较小,为 $17.7 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 27.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$,其中 4 月份稍高于其他月份;而醛酮类物质的时间变化波动较大,尤其是 4 月份醛酮类物质达到 $165 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。甲苯/苯和甲醛/乙醛比值初步分析表明,镇江市 VOCs 污染来源主要为工业源、机动车尾气及人为源排放碳氢化合物的二次生成。

手工监测数据分析不够精细,待各站点设置 VOCs 自动监测设施,将更有益于现状和来源分析。同时,有条件时增加走航监测,监测结果由点到线,更加全面地进行区域分析,并更容易发现污染热点。

[参考文献]

- [1] 许震,张峰,刘志伟,等. 苏州高新区典型行业 VOCs 排放特征及控制对策探讨[J]. 环境监测管理与技术,2018,30(2): 57-60.
- [2] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学[M]. 北京:高等教育出版社,2006:116-123.
- [3] 周阳,姚立英,张丽娜,等. 基于大气化学机制的天津市重点行业 VOCs 化学物种谱研究[J]. 中国环境科学,2018,38(7):2451-2460.
- [4] 魏淑珍,杨圣佳,陈子杰,等. 福建省重点地区人为源 VOCs 排放清单[J]. 环境监测管理与技术,2019,31(5):35-39.
- [5] 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[J]. 中国环境科学,2019,39(9):3655-3662.
- [6] 夏芬美,李红,李金娟,等. 北京市东北城区夏季环境空气中苯系物的污染特征与健康风险评价[J]. 生态毒理学报,2014,9(6):1041-1052.
- [7] 李雷,李红,王学中,等. 广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评价[J]. 环境科学,2013,34(12):4558-4564.
- [8] 魏恩棋,时庭锐,尹彦勋,等. 天津市大气中羰基化合物特征[J]. 中国环境监测,2011,27(2):37-41.
- [9] 生态环境部. 环境空气臭氧污染来源解析技术指南(试行)[EB/OL]. [2018-07-03] https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/201807/t20180706_629781.html.

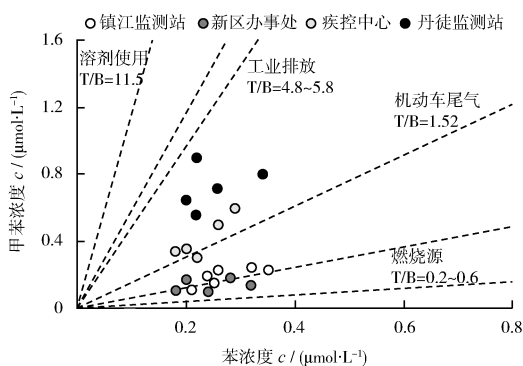


图1 镇江市各站点甲苯/苯比值分析

Fig.1 Ratio of T/B at each station in Zhenjiang