

山东省传输通道城市大气中 VOCs 污染特征及化学活性研究

张凤菊¹, 张保良², 曹方方¹, 韩文静³, 由希华^{1*}, 李红莉¹, 周成¹

(1. 山东省生态环境监测中心, 山东 济南 250101; 2. 山东电力工程咨询院有限公司, 山东 济南 250013; 3. 山东省生态环境保护宣传教育中心, 山东 济南 250012)

摘要:于2018年11月—2019年1月对山东7个传输通道城市大气中挥发性有机物(VOCs)开展现场监测,结合监测数据分析7市大气中VOCs污染特征。结果表明,监测期间7市大气中VOCs质量浓度范围为 $134 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 523 \mu\text{g}/\text{m}^3$,平均值为 $313 \mu\text{g}/\text{m}^3$,其中菏泽大气中VOCs浓度最高,聊城最清洁。菏泽大气的臭氧生成潜势最大,聊城最小。7市大气中VOCs的二次气溶胶生成潜势最大为济南,最小为济宁。菏泽大气中VOCs主要来自机动车尾气、涂料使用及溶剂挥发,济南、淄博、济宁和滨州大气中VOCs主要来源于机动车排放,德州和聊城大气中VOCs主要来源于煤炭燃烧。

关键词:挥发性有机物;臭氧;化学活性;污染特征;传输通道城市;山东

中图分类号:X511 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2022)03-0021-04

Study on Pollution Characteristics and Chemical Activity of VOCs in Urban Atmosphere of Transmission Channel in Shandong Province

ZHANG Feng-ju¹, ZHANG Bao-liang², CAO Fang-fang¹, HAN Wen-jing³,
YOU Xi-hua^{1*}, LI Hong-li¹, ZHOU Cheng¹

(1. Shandong Provincial Eco-environment Monitoring Center, Jinan, Shandong 250101, China;
2. Shandong Electric Power Engineering Consulting Institute Corp., Ltd., Jinan, Shandong 250013, China;
3. Shandong Ecological Environment Protection Publicity and Education Centre, Jinan, Shandong 250012, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of seven transmission channel cities in Shandong were monitored on site from November 2018 to January 2019. VOCs pollution characteristics were analyzed based on the monitoring data. The results showed that the mass concentration of VOCs in the atmosphere of the seven cities ranged from $134 \mu\text{g}/\text{m}^3$ to $523 \mu\text{g}/\text{m}^3$ during the monitoring period, with the average value of $313 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Among them, the concentration of VOCs in the atmosphere of Heze was the highest. Liaocheng was the cleanest city. Ozone generation potential was the highest in the atmosphere of Heze and the lowest in that of Liaocheng. Secondary aerosol generation potential of VOCs in the atmosphere of the seven cities was the largest in Jinan and the smallest in Jining. VOCs in the atmosphere of Heze mainly came from vehicle exhaust, coating use and solvent volatilization. VOCs in the atmosphere of Jinan, Zibo, Jining and Binzhou mainly came from motor vehicle emissions. VOCs in the atmosphere of Dezhou and Liaocheng were mainly from coal combustion.

Key words: Volatile organic compounds (VOCs); Ozone; Chemical activity; Pollution characteristic; Transmission channel city; Shandong

以地面臭氧(O₃)和细颗粒物(PM_{2.5})污染为主要特征的大气复合型污染已成为我国打赢蓝天保卫战的主要阻力,挥发性有机物(VOCs)是形成地面O₃和PM_{2.5}的重要前体物。烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、含氧VOCs(OVOCs)、挥发性卤代烃、恶臭

收稿日期:2021-05-07;修订日期:2022-03-17

基金项目:山东省环境保护与治理重大科技创新工程基金资助项目(2020CXGC011401)

作者简介:张凤菊(1985—),女,山东巨野人,高级工程师,硕士,主要从事环境介质中有机污染物监测工作。

*通信作者:由希华 E-mail: xihuayou@126.com

污染物是组成 VOCs 的关键组分。环境空气中 VOCs 的浓度特征、时空分布、来源及化学活性分析逐渐成为目前研究的热点^[1-3]。已有学者对山东省的济南^[4]、青岛^[5-6]、菏泽^[7]及枣庄^[8]环境空气中 VOCs 污染特征进行了相关研究。目前,北京^[9]、天津^[10]、石家庄^[11]、太原^[12]和南京^[13]等5个“2+26”城市环境空气中 VOCs 污染特征已被报道。

济南、淄博、济宁、德州、聊城、滨州、菏泽7市被原环境保护部于2017年确定为京津冀大气污染物传输通道“2+26”城市,其大气中 VOCs 污染特征、浓度水平对京津冀周边大气污染扩散轨迹、区域性大气复合污染的形成具有重要的影响。然而,淄博、济宁、德州、聊城和滨州等城市的 VOCs 污染特征、来源解析、化学活性、空间变化趋势等的相关研究较为罕见,也缺乏相应的背景资料。今于2018—2019年采暖季对上述7个传输通道城市开展大气 VOCs 监测,分析 VOCs 污染特征和化学活性,探讨其污染成因,为 VOCs 污染精准控制、联防联控提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 采样时间和地点

于2018年11月—2019年1月分别在7个京津冀大气污染物传输通道城市选择 VOCs 浓度高且具有代表性的综合区布设1个采样点位,进行区域性采样。采样点地理位置分别为济南(E117.05°, N36.66°)、淄博(E118.02°, N36.49°)、济宁(E116.59°, N35.41°)、德州(E116.38°, N37.43°)、聊城(E115.98°, N36.50°)、滨州(E117.94°, N37.40°)、菏泽(E115.51°, N35.23°),能较客观地反映采暖季各区域的 VOCs 浓度水平。

1.2 样品采集和分析

使用经过硅烷化惰性处理的3.2 L 苏玛罐采集 VOCs 样品,采集昼夜24 h的均值样品,连续采样3 d;OVOCs 采集3 h均值样品。采集有效样品24个。使用三级冷阱预浓缩-冷柱箱气质联用仪分析57种 O₃前体物;使用三级冷阱预浓缩-气质联用仪分析65种有毒有害 VOCs;使用高效液相色谱仪分析13种 OVOCs。

1.3 方法研究

采用 Carter^[14]提出的最大增量反应活性法来计算不同 VOCs 组分的 O₃生成潜势(OFP), OFP 可以反映各类、单个组分对 O₃生成的贡献,进而可

以确定 O₃的关键源和关键组分。其计算公式为:

$$\text{OFP} = \rho(\text{VOCs}) \times \text{MIR} \quad (1)$$

式中:MIR 是 VOCs 最大增量活性系数; $\rho(\text{VOCs})$ 为大气环境中某 VOC 的实测值, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

基于 Grosjean 等^[15-16]的烟雾箱实验,采用气溶胶生成系数(FAC)估算 VOCs 的二次气溶胶(SOA)生成潜势。SOA 生成量计算公式为:

$$\text{SOA}_p = \text{VOCs}_0 \times \text{FAC} \quad (2)$$

式中:SOA_p 为 SOA 生成潜势, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; VOCs₀ 为 VOCs 的初始质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; FAC 为 SOA 的生成系数。环境空气中测得的 VOCs 是经过氧化后的浓度 VOCs_t, 其与 VOCs₀ 的关系为:

$$\text{VOCs}_t = \text{VOCs}_0 \times (1 - \text{FVOC}_t) \quad (3)$$

式中:FVOC_t 为 VOCs 组分中参与反应的分数,%。按照 Grosjean 等^[15-16]的假设:SOA 的生成只发生在白天(8:00—17:00),且 VOCs 只与羟基(-OH)发生反应。

2 结果与讨论

2.1 VOCs 浓度组成与分布特征

监测期间7个传输通道城市采暖季大气中共检出114种 VOCs,包括29种烷烃、12种烯烃炔烃、18种芳香烃、36种卤代烃、18种 OVOCs 和1种硫化物,VOCs 质量浓度范围为134 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ 523 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,平均值为313 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。7个城市的 VOCs 均值由高到低为菏泽(523 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 济宁(506 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 滨州(367 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 济南(282 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 淄博(192 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 德州(184 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 聊城(134 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。采暖季菏泽 VOCs 污染最严重,聊城最轻,菏泽 VOCs 质量浓度是聊城的3.90倍。表1为7市 VOCs 主要组分质量浓度分布。由表1可知,烷烃质量浓度由高到低为滨州 > 菏泽 > 济南 > 德州 > 淄博 > 聊城 > 济宁;烯烃炔烃质量浓度为济宁(228 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、菏泽(193 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)和滨州(46.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)较高,其余4市均低于20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;芳香烃质量浓度均在20.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ 56.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间。卤代烃质量浓度除了济宁(165 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)和济南(112 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)较高外,其余5市在40.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ 76.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间。7市大气中 OVOCs 质量浓度在13.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ 78.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间。硫化物质量浓度变化较显著,济宁最高(12.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$),滨州最低(1.60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$),其余5市在2.80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ 8.40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间。

表 1 7 市 VOCs 主要组分质量浓度分布 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Table 1 Mass concentration distribution of VOCs main

components in the seven cities $\mu\text{g}/\text{m}^3$

城市	烷烃	烯烃炔烃	芳香烃	卤代烃	OVOCs	硫化物
济南	70.6	12.8	48.2	112	31.4	7.14
淄博	41.1	10.6	20.5	76.0	35.0	8.40
济宁	18.5	228	23.9	165	57.7	12.9
德州	56.1	14.9	34.0	44.6	29.6	4.30
聊城	27.8	17.1	26.8	45.6	13.1	3.50
滨州	184	46.1	56.7	40.3	38.2	1.60
菏泽	148	193	40.3	60.1	78.8	2.80

从 7 市 6 类 VOCs 主要组分的贡献率来看, 济南、淄博和聊城主要污染物为卤代烃, 分别占 VOCs 总质量浓度 (TVOCs) 的 39.70%、39.67% 和 34.06%; 德州和滨州主要污染物为烷烃, 其对 TVOCs 的贡献率分别为 30.57% 和 50.15%, 工业生产和机动车排放可能对德州和滨州采暖季大气 VOCs 有重要贡献; 济宁和菏泽含有较高浓度的烯烃炔烃, 其分别占 TVOCs 的 45.06% 和 36.90%。由此可见, 山东省 7 个传输通道城市采暖季大气中 VOCs 主要组分有明显差异。

2.2 VOCs 的 O_3 生成潜势

7 个传输通道城市 O_3 生成潜势 (OFP) 由高到低为菏泽 ($1\ 691\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 济宁 ($1\ 204\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 滨州 ($872\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 济南 ($433\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 淄博 ($336\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 德州 ($293\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 聊城 ($226\ \mu\text{g}/\text{m}^3$)。表 2 为 7 市 VOCs 主要组分对 OFP 的贡献率。由表 2 可知, 济南、德州和聊城 O_3 生成潜势最大的化合物为芳香烃, 其贡献率分别为 59.67%、36.12% 和 48.17%。而芳香烃质量浓度在济南、德州和聊城的 TVOCs 中占比较低, 分别为 17.08%、18.53% 和 20.01%, 较低的浓度占比却显示出较高的 OFP 占比, 表明芳香烃类化合物光化学反应活性较强。由此可见, 济南、德州和聊城采暖季芳香烃类化合物对其环境空气中 O_3 的生成贡献最大。淄博 O_3 生成潜势最大的化合物为 OVOCs, 其贡献率为 60.66%, 而采暖季淄博的 OVOCs 质量浓度占 TVOCs 的比例为 18.27%, 表明采暖季 OVOCs 是影响淄博 O_3 生成的关键活性组分。济宁、滨州和菏泽 O_3 生成潜势最大的化合物为烯烃类, 其 OFP 贡献率分别为 92.78%、40.15% 和 61.92%, 表明烯烃类组分是济宁、滨州和菏泽采暖季大气中 O_3 生成的关键活性物质。

2.3 SOA 的生成潜势

表 2 7 市 VOCs 主要组分对 OFP 的贡献率 %

Table 2 Contribution rate of VOCs main components

to OFP in the seven cities %

城市	烷烃	烯烃	炔烃	芳香烃	OVOCs
济南	11.73	10.02	0.66	59.67	17.92
淄博	9.81	10.91	0.28	18.34	60.66
济宁	1.84	92.78	0.36	0.04	4.98
德州	16.73	21.20	1.08	36.12	24.87
聊城	11.23	22.45	2.28	48.17	15.87
滨州	20.65	40.15	0.32	25.35	13.53
菏泽	8.34	61.92	0.06	8.87	20.81

利用监测期间 28 种 VOCs (12 种高碳烷烃、15 种芳香烃、1 种植物源示踪物异戊二烯) 的 SOA 生成潜势来定量评估 7 个传输通道城市采暖季大气中 VOCs 对 SOA 生成的影响。结果显示, 28 种 VOCs 对 SOA 的生成潜势由高到低为济南 ($0.750\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 滨州 ($0.706\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 菏泽 ($0.550\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 德州 ($0.376\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 聊城 ($0.319\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 淄博 ($0.216\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 济宁 ($0.019\ \mu\text{g}/\text{m}^3$)。7 市监测期间 28 种 VOCs 生成 SOA 的潜势存在显著差异, 其中济南 SOA 生成能力最强, 济宁最弱。与国内城市相比, 山东 7 个传输通道城市采暖季 SOA 生成潜势均低于上海 ($2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右)^[17] 和杭州 ($1.64\ \mu\text{g}/\text{m}^3$)^[18], 属于正常水平。

7 市烷烃、芳香烃和异戊二烯的 SOA 生成潜势及其占比见表 3。由表 3 可知, 7 市大气中植物源排放对 SOA 的生成基本无贡献。芳香烃是山东 7 个传输通道城市采暖季大气中 SOA 生成的重要前体物, 其贡献率均 > 85%, 与国内外的研究结果一致, 如杭州城区大气中芳香烃对 SOA 生成潜势的贡献率为 93.81%^[18], 希腊雅典环境空气中 60% ~ 90% 的 SOA 来自芳香烃^[19]。对 SOA 生成贡献最

表 3 7 市 VOCs 关键组分的 SOA 生成潜势及其占比

Table 3 SOA generation potential and its proportion of

VOCs key components in the seven cities

城市	烷烃		芳香烃		异戊二烯	
	SOA _p $\rho/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	占比 /%	SOA _p $\rho/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	占比 /%	SOA _p $\rho/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	占比 /%
济南	0.110	14.66	0.640	85.29	0.000 4	0.05
淄博	0.006	2.78	0.210	97.13	0.000 2	0.09
济宁	0.001 8	9.57	0.017	90.43	0	0
德州	0.034	9.04	0.340	90.40	0.002 1	0.56
聊城	0.008 3	2.60	0.310	97.15	0.000 8	0.25
滨州	0.045	6.37	0.660	93.49	0.001 0	0.14
菏泽	0.057	10.35	0.490	89.03	0.003 4	0.62

大的前10种化合物分别为甲苯、间/对-二甲苯、苯、邻-二甲苯、乙苯、间-二乙苯、1,2,4-三甲苯、间-乙基甲苯、壬烷和癸烷,其贡献率分别为33.58%、18.20%、10.62%、7.59%、6.21%、5.37%、3.91%、2.93%、2.58%和1.92%。

2.4 VOCs 来源解析

芳香烃是7个传输通道城市 SOA 生成的关键活性组分,同时也是济南、德州和聊城采暖季环境空气中 VOCs 对 O₃ 生成贡献最大化合物,利用 VOCs 组分比值进一步解析其来源。苯与甲苯的特征浓度比值(B/T)常被用于指示环境空气中 VOCs 的来源^[5,20]。当 B/T 值在 0.5 左右时,主要来源于机动车排放^[9];当 B/T 值 > 1 时,主要贡献为煤炭燃烧;当 B/T 值 < 0.5 时,主要来源于交通尾气、涂料的使用、溶剂的挥发等。济南、淄博、济宁、滨州和菏泽的 B/T 值分别为 0.84、0.69、0.52、0.60 和 0.36,说明菏泽冬季大气中 VOCs 除来自机动车尾气外,还有涂料使用、溶剂挥发等贡献,而济南、淄博、济宁和滨州 VOCs 主要来源于机动车排放;德州和聊城 B/T 值分别为 1.11 和 1.15,均 > 1,说明两市冬季大气中 VOCs 主要来源于煤炭燃烧。

3 结论

(1) 监测期间,山东7个传输通道城市大气中 VOCs 质量浓度范围为 134 μg/m³ ~ 523 μg/m³,平均值为 313 μg/m³。济南、淄博和聊城主要污染物是卤代烃,德州和滨州以烷烃为主,济宁和菏泽含有较高浓度的烯烃炔烃。

(2) 济南、德州和聊城 O₃ 生成潜势最大的为芳香烃类化合物。OVOCs 对淄博大气中 OFP 贡献最大;烯烃类化合物为济宁、滨州和菏泽 O₃ 生成潜势的关键物质。7市大气中 VOCs 的 SOA 生成潜势由高到低为济南 > 滨州 > 菏泽 > 德州 > 聊城 > 淄博 > 济宁。芳香烃是 SOA 生成的重要前体物。

(4) 菏泽冬季大气中 VOCs 主要来源于机动车尾气、涂料使用和溶剂挥发等,济南、淄博、济宁和滨州冬季大气中 VOCs 主要由机动车排放贡献,德州和聊城冬季大气中 VOCs 主要来源于煤炭燃烧。

[参考文献]

[1] 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.
[2] SHAO M, ZHANG Y H, ZENG L M, et al. Ground-level ozone in

the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90 (1): 512 - 518.

- [3] YUAN B, HU W W, SHAO M, et al. VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13 (17): 8815 - 8832.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 徐少才,薛莲,薛传文,等. 青岛市大气臭氧的生成敏感性及其影响因素分析 [J]. *环境监测管理与技术*, 2016, 28 (2): 19 - 22.
- [7] 曹方方,李红莉,刘春花,等. 菏泽市环境空气中 VOCs 污染特征研究 [J]. *中国环境监测*, 2017, 33 (3): 73 - 79.
- [8] 张勇,刘建. 枣庄市夏秋季挥发性有机物对环境空气质量影响的研究 [J]. *低碳世界*, 2020, 10 (8): 8 - 9.
- [9] DUAN J C, TAN J H, 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.
- [10] 翟增秀,邹克华,李伟芳,等. 天津中心城区环境空气挥发性有机物污染特征分析 [J]. *环境科学*, 2013, 34 (12): 4513 - 4518.
- [11] 王梦璇,田建立,宋岚,等. 石家庄市环境空气中 VOCs 的时空变化规律研究 [J]. *煤炭与化工*, 2018, 41 (10): 155 - 160.
- [12] 李颖慧,李如梅,胡冬梅,等. 太原市不同功能区环境空气中挥发性有机物特征与来源解析 [J]. *环境化学*, 2020, 39 (4): 920 - 930.
- [13] 高蒙,安俊琳,杭一纤,等. PMF 和 PCA/APCS 模型对南京北郊大气 VOCs 源解析对比研究 [J]. *气象与环境学报*, 2014, 30 (1): 43 - 50.
- [14] CARTER W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 1994, 44 (7): 881 - 899.
- [15] GROSJEAN D. In situ organic aerosol formation during a smog episode: Estimated production and chemical functionality [J]. *Atmospheric Environment*, 1992, 26 (6): 953 - 963.
- [16] GROSJEAN D, SEINFELD J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 1989, 23 (8): 1733 - 1747.
- [17] 王倩,陈长虹,王红丽,等. 上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究 [J]. *环境科学*, 2013, 34 (2): 424 - 433.
- [18] 沈建东,叶旭红,朱英俊,等. 杭州市大气 VOCs 浓度特征及其化学活性研究 [J]. *中国环境监测*, 2020, 36 (5): 80 - 87.
- [19] KOURTIDIS K, ZIOMAS I. Estimation of secondary organic aerosol (SOA) production from traffic emissions in the city of Athens [J]. *Global Nest Journal*, 1999, 1 (1): 33 - 39.
- [20] 杨文武. 泰州市环境空气中挥发性有机物分布特征 [J]. *环境监测管理与技术*, 2020, 32 (3): 68 - 71.