

某城区挥发性有机物的臭氧生成潜势及源解析

林小英,王鑫,刘学平

(福建工程学院 生态环境与城市建设学院,福建 福州 350118)

摘要: 基于福建省某市大气挥发性有机物的观测数据,分析其挥发性有机物的污染特征,研究臭氧(O_3)生成潜势,采用正矩阵因子分解法(PMF)模型开展源解析。本次研究共检测出化合物115种,定量分析51种挥发性有机物,包括烷烃、烯烃以及芳香烃,其中烷烃和芳香烃含量最高,烯烃的 O_3 生成潜势贡献最大(45%)。PMF模型源解析结果表明,挥发性有机物主要排放源包括机动车尾气排放、溶剂使用、植物源、生物质燃烧和工业过程,分别占比55.07%、9.37%、8.09%、12.01%和15.47%。

关键词: 挥发性有机物;臭氧;潜势分析;源解析

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2022)01-0074-04

Ozone generation potential and source analysis of volatile organic compounds in an urban area

LIN Xiaoying, WANG Xin, LIU Xueping

(School of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: Based on the observational data of the atmospheric volatile organic compounds in a city in Fujian Province, this study analyzed the pollution characteristics of volatile organic compounds, studied the O_3 generation potential, and used the PMF model for source analysis. A total of 115 compounds were detected and 51 volatile organic compounds were quantitatively analyzed, including alkanes, alkenes and aromatic hydrocarbons, among which alkanes and aromatic hydrocarbons have the highest content. Olefins contributes the most (45%) to the O_3 formation potential. PMF model source analysis results show that the main emission sources of volatile organic compounds include vehicle exhaust emissions, solvent use, plant sources, biomass combustion and industrial processes, accounting for 55.07%, 9.37%, 8.09%, 12.01% and 15.47% respectively.

Keywords: volatile organic compounds; O_3 ; potential analysis; source analysis

根据世界卫生组织的定义,挥发性有机物(volatile organic compound, VOCs)是指在常温下沸点 $50^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ 的各种有机化合物。在我国, VOCs是指常温下饱和蒸汽压大于70 Pa、常压下沸点在 260°C 以下的有机化合物,或在 20°C 条件下蒸汽压大于或者等于10 Pa且具有挥发性的全部有机化合物。

臭氧(O_3)是2020年福建省环境空气中的首要污染物质,占总污染物质的78%,是制约福建

空气质量改善的关键因素^[1]。本研究以VOCs观测数据为依据,分析了VOCs的污染特征、 O_3 生成潜势(O_3 formation potential, OFP)及来源特征,为制定环境污染防治策略提供科学依据。

1 研究数据

本研究采用的数据来自福建省某市,通过数据有效性核查、Excel数据筛选和统计、柱状图、饼状图分析等对数据进行处理,剔除因设备故障、调

收稿日期: 2021-12-08

基金项目: 福州市科技重点计划项目(2020-PT-144);福建省科技计划项目(2020Y0055);福建工程学院科研启动基金(GY-Z19168)

第一作者简介: 林小英(1974—),女,福建上杭人,教授,博士,研究方向:污染控制与资源再生利用。

试、数据校准等产生的无效数据,共获得 1 125 组有效监测数据。剔除研究时间内浓度低于检测限的 VOCs 物种、无法确定污染源的物种及在正矩阵因子分解法(PMF)模型中拟合效果较差的物种,最终以 51 种 VOCs 作为研究对象。其中烷烃 27 种、烯烃 8 种、芳香烃 13 种。

2 研究方法

2.1 VOCs 的 O₃生成潜势

O₃生成潜势(OFP)是衡量大气 VOCs 对 O₃贡献的重要指标^[2],能反映 O₃在二次生成过程中各类 VOCs 的相对贡献程度,进而确定其关键污染源及首要物种^[3],可用公式(1)计算:

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

式中, MIR_{*i*} 是 *i* 种 VOC 在 O₃ 最大增量反应中的 O₃ 生成系数, [VOC]_{*i*} 是第 *i* 种 VOC 的环境浓度, MIR 系数的 VOCs 各组分数据如表 1 所示。

表 1 OFP 贡献排名前十的物质

Tab.1 Top ten species with OFP contributions

物质名称	MIR	体积分数	臭氧生成潜势
丙烯	9.40	1.26×10 ⁻⁹	11.84×10 ⁻⁹
甲苯	2.70	3.44×10 ⁻⁹	9.29×10 ⁻⁹
间/对-二甲苯	7.40	0.81×10 ⁻⁹	6.03×10 ⁻⁹
1-丁烯	8.90	0.55×10 ⁻⁹	4.91×10 ⁻⁹
顺-2-丁烯	10.00	0.41×10 ⁻⁹	4.14×10 ⁻⁹
邻-二甲苯	6.50	0.59×10 ⁻⁹	3.84×10 ⁻⁹
反-2-丁烯	10.00	0.35×10 ⁻⁹	3.52×10 ⁻⁹
异戊烷	1.38	2.49×10 ⁻⁹	3.44×10 ⁻⁹
1,3,5-三甲苯	10.10	0.33×10 ⁻⁹	3.33×10 ⁻⁹
乙苯	2.70	1.10×10 ⁻⁹	2.97×10 ⁻⁹

2.2 PMF 模型

PMF 是一种受体模型,目前广泛用于颗粒物与 VOCs 的源解析中,其计算公式为:

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

式中, *x_{ij}* 为样品 *i* 中物种 *j* 的组分浓度, *p* 为对样品有贡献的因子数量, *g_{ik}* 为因子 *k* 对 *i* 样品的相对贡献值, *f_{kj}* 为物种 *j* 在因子 *k* 中的浓度含量, *e_{ij}* 为第 *i* 个样品中物种 *j* 的残差。

PMF 模型数据的不确定度是指对研究变量

的真值缺乏认识和了解,用置信区间或概率密度函数进行描述,源解析数据的不确定度主要来自样品采集、数据分析及样品本身^[4]。不确定度 Unc 的计算如公式(3)^[5]:

$$\text{Unc} = \sqrt{(\text{EF} \times \text{conc})^2 + (\text{MDL})^2} \quad (\text{conc} > \text{MDL}) \quad (3)$$

式中, EF 为误差比例; MDL 为仪器检测限。当浓度小于或等于 MDL 时, Unc 可用公式(4)计算:

$$\text{Unc} = \frac{5}{6} \times \text{MDL} (\text{conc} \leq \text{MDL}) \quad (4)$$

3 研究结果与讨论

3.1 VOCs 的组成特征

分析 VOCs 的组成特征如图 1 所示,其中,烷烃含量 6.472×10⁻⁹、占总 VOCs 的 60.3%;芳香烃含量 3.467×10⁻⁹、占总 VOCs 的 32.3%;烯烃含量 0.794×10⁻⁹、占总 VOCs 的 7.4%。浓度较高的化合物包括正丁烷、异丁烷、异戊烷、甲苯、间/对-二甲苯等,其中正丁烷和甲苯的平均质量浓度最高,分别为 1.569×10⁻⁹、1.450×10⁻⁹,如图 2 所示。

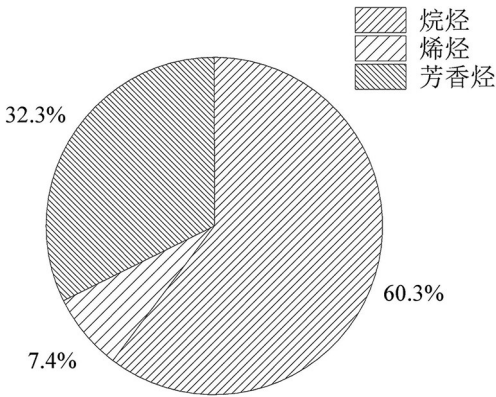


图 1 VOCs 组成特征

Fig.1 Characteristics of VOCs composition

3.2 O₃生成潜势计算

VOCs 的 OFP 平均体积分数为 78.06×10⁻⁹。其中,总芳香烃对 OFP 贡献最大为 45%;其次是烯烃和烷烃,分别为 35.9% 和 19.1%;烷烃对 VOCs 贡献虽然最高,但其光化学活性低,对 OFP 的贡献最小;烯烃对 VOCs 贡献仅为 12.4%,但对 OFP 贡献高达 35.9%;丙烯对 VOCs 浓度贡献比仅为 5.1%,但对 OFP 贡献高达 15.1%,采用公式(1)对观测数据进行分析计算,结果如表 1 所示。

研究期间对 OFP 贡献排名前 10 的物种,分

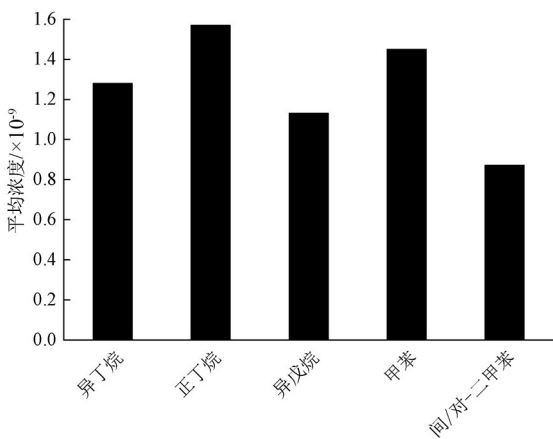


图 2 浓度较高的化合物

Fig.2 Compounds with higher concentrations

别是丙烯、1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯、异戊烷、甲苯、乙苯、间对二甲苯、1,3,5-三甲苯、对乙基甲苯,总贡献达 65%。因此除了控制污染浓度较高的一些物种外,还应重点关注一些反应活性较大的物种。

3.3 VOCs 来源解析

将 PMF 解析出的各个因子与各排放源进行对应,是 PMF 解析的关键环节。VOCs 的排放源众多,但是不同来源所排放的 VOCs 化学组成存在差异,这是利用受体模型对 VOCs 进行来源解析的前提。一般将因子数定为 4~7 之间,通过比较不同因子数下 Q_{robust}/Q_{true} 的值,来确定最佳因子数。经过初算和多次优化调试,对 PMF 模型获得的因子谱图进行解读,通过多次模型运转,确定最佳因子数为 5。

各来源贡献占比如图 3 所示,解析结果中各因子的 VOCs 浓度与贡献率如图 4 所示。因子 1 中丙烷和正丁烷贡献率最大,分别为 86.81%和 75.07%,丙烷和正丁烷是机动车尾气排放的主要产物^[7],因此判定因子 1 为机动车尾气排放,占比 55.07%,为主要来源。因子 2 里间/对-二甲苯、邻-二甲苯和乙苯是贡献最大的化合物,分别为 85.55%、83.81%和 80.51%,这些都是重要的有机溶剂^[8],判定因子 2 为溶剂使用,占比 9.37%。因子 3 中异戊二烯贡献最高,占比为 93.42%,异戊二烯是植物源排放的示踪剂,因此判定因子 3 为植物源排放,源贡献占比最小为 8.09%。因子 4 中氯甲烷贡献最大,氯甲烷通常是生物质燃烧的示踪剂^[9],因此判定因子 4 为生物质燃烧,占比 12.01%。因子 5 中甲苯占比最高,甲苯通常被当作工业原料,主要来自与汽油加工有关的排放,也来自于工业活动所造成的溶剂损失和排放^[10],因此认为因子 5 为工业过程,占比 15.47%。

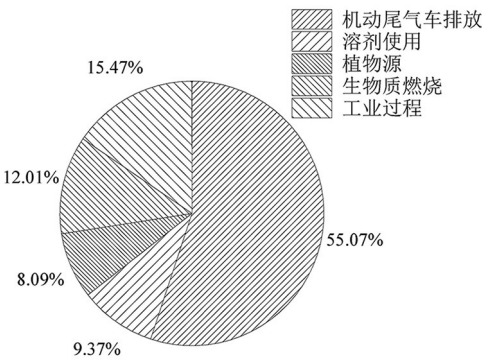
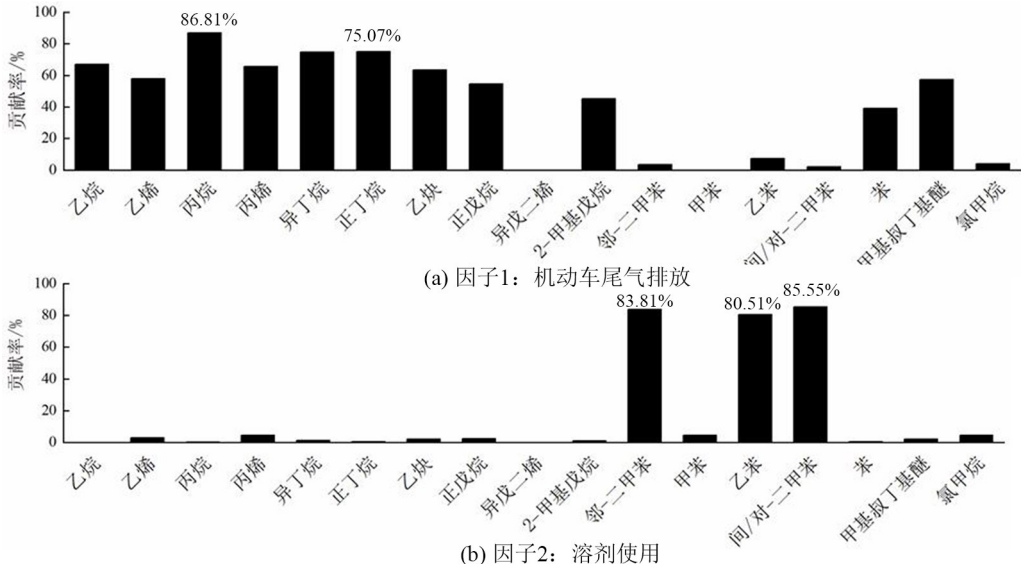


图 3 各来源贡献占比图

Fig.3 Contribution ratio of each source



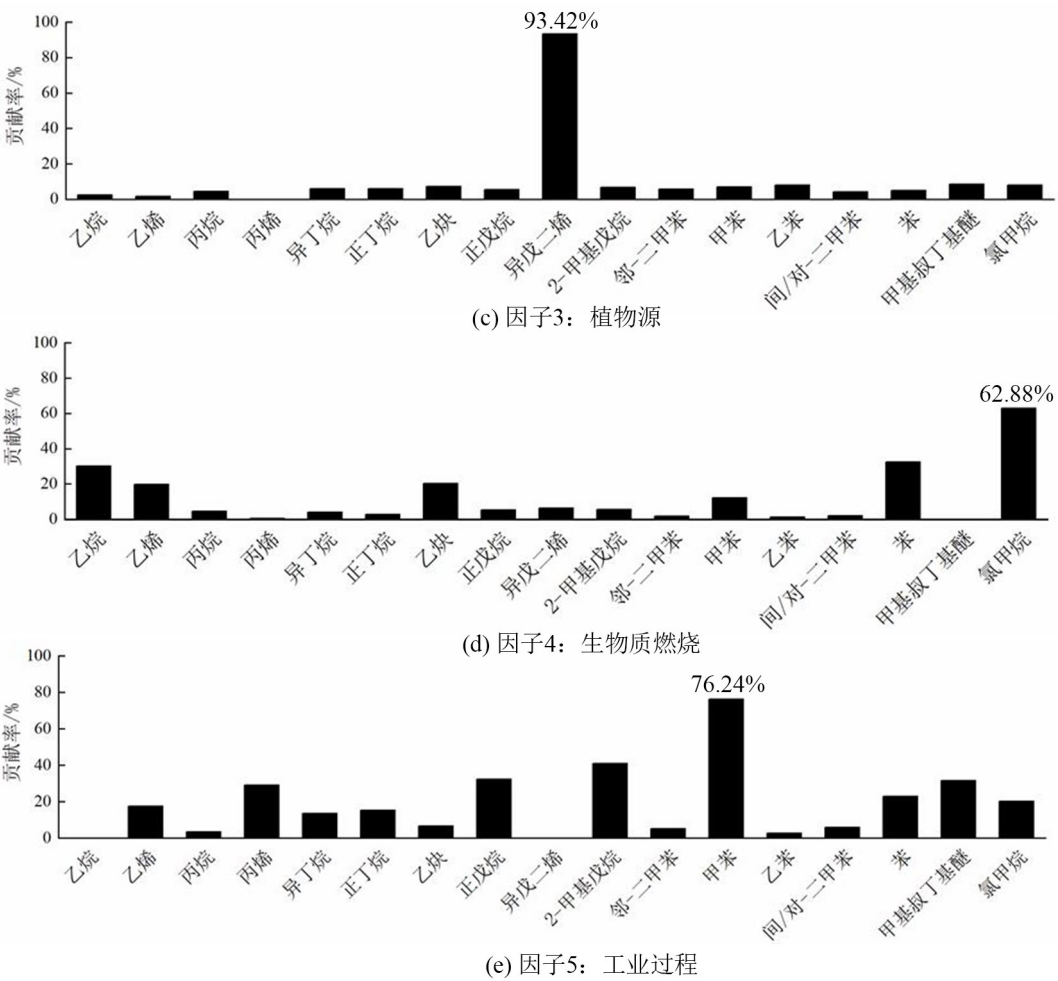


图 4 各因子中 VOCs 浓度及贡献率

Fig.4 VOCs concentration and contribution rate of each factor

4 结论

1)本研究针对福建省某城区 VOCs 监测数据,定量分析 51 种 VOCs,包括烷烃、烯烃以及芳香烃。其中烷烃和芳香烃分别占总 VOCs 的 60.3%和 32.3%,烯烃含量最低,占总 VOCs 的 7.4%。

2)VOCs 组分占比表现为烷烃>芳香烃>烯烃,浓度较高的化合物包括正丁烷、异丁烷、异戊烷、甲苯、间/对-二甲苯等。

3)VOCs 组分中对 O₃ 贡献最高的是芳香烃,烷烃贡献最小。O₃ 生成潜势最大的 10 种成分分别是丙烯、甲苯、间/对-二甲苯、1-丁烯、顺-2-丁

烯、邻-二甲苯、反-2-丁烯、异戊烷、1,3,5-三甲苯、乙苯,总贡献达 65.9%。

4)VOCs 排放主要来自人为源排放,少部分来自天然源。人为源排放主要来自机动车尾气排放、溶剂使用、生物质燃烧和工业过程,天然源主要来自植物源排放。

5)建议加强机动车管理,加强柴油货车尤其是夜间进城的柴油货车监管抽查力度,组织柴油货车集中停放地的随机抽查,加强申请延期使用的营运性老旧车辆的更新与淘汰工作,加强冒黑烟车辆监管和处罚力度,实现对不达标车辆的严处,同时加强重点企业的监督管理。

参考文献:

[1] 谢祖欣, 冯宏芳, 林文, 等. 气象条件对福州市夏季臭氧(O₃)浓度的影响研究[J]. 生态环境学报, 2020, 29(11): 2251-2261.

(下转第 102 页)

施工企业技术创新的复杂性,后续会将更多影响因素纳入考虑,完善指标测度体系;二是加强 QCA 方法校准数据的客观性,使数据分级更清晰;三是继续收集更多年份数据,加大在时间维度的解释强度。

参考文献:

[1] 高建,汪剑飞,魏平.企业技术创新绩效指标:现状、问题和新概念模型[J].科研管理,2004,25(S1):14-22.

[2] 刘桦,臧倪亮.技术创新管理行为对创新绩效的影响:以建筑企业为例[J].技术经济与管理研究,2011(6):44-47.

[3] 李永福,宋钰,李成伟,等.智力资本、知识管理与企业创新绩效:以建筑施工企业为例[J].会计之友,2019(21):69-75.

[4] 梁莱歆,金杨,赵娜.基于企业生命周期的 R&D 投入与企业绩效关系研究:来自上市公司经验数据[J].科学与科学技术管理,2010,31(12):11-17,35.

[5] 毕克新,吕健.信息化条件下制造业企业工艺创新能力评价指标体系研究[J].科技进步与对策,2010,27(3):124-127.

[6] 冯晓青.促进我国企业技术创新与知识产权战略实施的激励机制研究[J].社会科学战线,2013(2):213-224.

[7] 李成龙,刘智跃.产学研耦合互动对创新绩效影响的实证研究[J].科研管理,2013,34(3):23-30.

[8] RAGIN C C. Set relations in social research: evaluating their consistency and coverage[J]. Political Analysis, 2006, 14(3):291-310.

[9] 杜运周,贾良定.组态视角与定性比较分析(QCA):管理学研究的一条新道路[J].管理世界,2017(6):155-167.

[10] 谭海波,范梓腾,杜运周.技术管理能力、注意力分配与地方政府网站建设:一项基于 TOE 框架的组态分析[J].管理世界,2019,35(9):81-94.

[11] PARK Y, MITHAS S. Organized complexity of digital business strategy: a configurational perspective[J]. MIS Quarterly, 2020, 44(1):85-127.

(责任编辑:王圆圆)

(上接第 77 页)

[2] QU Y W, WANG T J, CAI Y F, et al. Influence of atmospheric particulate matter on ozone in Nanjing, China: observational study and mechanistic analysis[J]. Advances in Atmospheric Sciences, 2018, 35(11):1381-1395.

[3] 库盈盈,任万辉,苏枫枫,等.沈阳市不同功能区挥发性有机物分布特征及臭氧生成潜势[J].环境科学,2021,42(11):5201-5209.

[4] 张夏夏,袁自冰,郑君瑜,等.大气污染物监测数据不确定度评估方法体系建立及其对 PMF 源解析的影响分析[J].环境科学学报,2019,39(1):95-104.

[5] 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.

[6] LIU Y F, KONG L W, LIU X G, et al. Characteristics, secondary transformation, and health risk assessment of ambient volatile organic compounds (VOCs) in urban Beijing, China[J]. Atmospheric Pollution Research, 2021, 12(3):33-46.

[7] FAN M Y, ZHANG Y L, LIN Y C, et al. Source apportionments of atmospheric volatile organic compounds in Nanjing, China during high ozone pollution season[J]. Chemosphere, 2021, 263:128025.

[8] 王倩.2019 年 5 月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源[J].环境科学,2020,41(6):2555-2564.

[9] SUN J, SHEN Z X, ZHANG Y, et al. Urban VOC profiles, possible sources, and its role in ozone formation for a summer campaign over Xi'an, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(27):27769-27782.

[10] 林理量,程勇,曹礼明,等.深圳臭氧污染日的 VOCs 组成与来源特征[J].中国环境科学,2021,41(8):3484-3492.

(责任编辑:方素华)