

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019112301

刘莹莹, 王丽涛, 齐孟姚, 等. 邯郸大气 VOCs 污染特征及其在 O₃ 生成中的作用[J]. 环境化学, 2020, 39(11): 3101-3110.

LIU Yingying, WANG Litao, QI Mengyao, et al. Characteristics of atmospheric VOCs and their role in O₃ generation in Handan[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(11): 3101-3110.

邯郸大气 VOCs 污染特征及其在 O₃ 生成中的作用*

刘莹莹^{1,2} 王丽涛^{1,2**} 齐孟姚^{1,2} 王雨^{1,2} 鲁晓晗^{1,2} 谭静瑶^{1,2}
 刘振通^{1,2} 汪庆^{1,2} 许瑞广^{1,2,3} 张海霞^{1,2}

(1. 河北工程大学能源与环境工程学院, 邯郸, 056038; 2. 河北省大气污染成因与影响重点实验室(筹), 邯郸, 056038;
 3. 中国科学院地球环境研究所, 西安, 710061)

摘要 本研究分别于 2017 年 10 月 1—31 日、2018 年 1 月 1—31 日、4 月 1—30 日和 7 月 1—31 日对邯郸市主要大气污染物 VOCs、O₃ 和 NO_x 进行在线监测, 并在此基础上进行了 VOCs 组成、臭氧(O₃)和氮氧化物(NO_x)的污染特征研究, 利用最大增量反应活性(MIR)和羟基反应速率(L_{OH})法综合分析各类 VOCs 的臭氧生成潜势(OFP), 并利用主成分分析(PCA)模型对邯郸市大气 VOCs 进行定性和定量的源解析. 结果表明, 监测期间邯郸市 VOCs 平均浓度为 128.7 μg·m⁻³, 与国内其他发达城市相比略低. VOCs 浓度冬季最高, 平均浓度为 151.6 μg·m⁻³. 各种成分中烷烃占比最高(49.5%), 其次是烯烃(26.1%), 最低的是芳香烃(24.4%). 其中浓度高的烷烃物种主要包括乙烷、丙烷、异戊烷、苯和甲苯. 每日之内 O₃ 浓度呈单峰结构, 在 10:00—16:00 期间达到高值, NO_x 与之趋势相反. 利用 MIR 法计算得烯烃和芳香烃对 O₃ 生成贡献较高, 分别为 43.7% 和 34.4%; 而烷烃对 O₃ 生成的贡献率相对最低, 为 21.9%. MIR 法与 L_{OH} 法计算结果相近, 对 O₃ 生成的贡献率相对较高的物种主要有乙烯、2-甲基戊烷、异戊二烯、1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯和 1,2,3-三甲基苯. 溶剂使用、燃料蒸发和汽车尾气排放以及工业污染源是邯郸市 VOCs 的主要来源.

关键词 VOCs, O₃, PCA, OFP, 邯郸.

Characteristics of atmospheric VOCs and their role in O₃ generation in Handan

LIU Yingying^{1,2} WANG Litao^{1,2**} QI Mengyao^{1,2} WANG Yu^{1,2} LU Xiaohan^{1,2}
 TAN Jingyao^{1,2} LIU Zhenlong^{1,2} WANG Qing^{1,2} XU Ruiguang^{1,2,3} ZHANG Haixia^{1,2}

(1. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, 056038, China;
 2. Hebei Key Laboratory of Air Pollution Cause and Impact (Preparatory), Handan, 056038, China;
 3. Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, 710061, China)

2019 年 11 月 23 日收稿 (Received: November 23, 2019).

* 国家自然科学基金(41475131, 41703088), 大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG-05-09, DQGG-01-07, DQGG-02-09, DQGG-03-04), 河北省杰出青年科学基金(D2017402086), 河北省重点研发计划项目(17273712D, 19273707D), 河北省青年拔尖人才支持计划, 河北省高校百名优秀创新人才支持计划(SLRC2017025)和河北省人才工程培养经费(A2016002022)联合资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41475131, 41703088), National Key Program of Cause and Control of Severe Air Pollution (DQGG-05-09, DQGG-01-07, DQGG-02-09, DQGG-03-04), Hebei Science Fund of Distinguished Young Scholars (D2017402086), Key Projects of Research and Development of Hebei Province (17273712D, 19273707D), the Program for the Outstanding Young Scholars of Hebei Province, the Hebei Support Program of Hundred Outstanding Innovative Talents from Universities (SLRC2017025) and Hebei Cultivating Project of Talent Development (A2016002022).

** 通讯联系人, Tel: 13722486322, E-mail: wanglitao@hebeu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13722486322, E-mail: wanglitao@hebeu.edu.cn

Abstract: In this study, volatile organic compounds (VOCs), nitrogen oxide (NO_x) and ozone (O_3) were monitored online in Handan during October 1—31, 2017, January 1—31, 2018, April 1—30, 2018, and July 1—31, 2018, respectively. Based on those data, the characteristics of VOCs compositions, O_3 and NO_x pollution were studied. Ozone formation potential (OFP) was analyzed using the Maximum Incremental Reactivity (MIR) and level of $\cdot\text{OH}$ radicals (L_{OH}). Our results showed that the average concentration of VOCs in Handan was $128.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, slightly lower than other developed cities in China. VOCs concentration was the highest in winter, with an average of $151.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Alkanes (49.5%) were the largest contributors, followed by alkenes (26.1%), and aromatic hydrocarbons (24.4%). Ethane, propane, isopentane, benzene, and toluene were the top five species of the VOCs. It was found that the O_3 concentrations in summer were much higher than those in other three seasons. Within a day, O_3 concentrations had a single peak during the time of 10:00—16:00. The results of OFP calculated by MIR showed that alkenes contributed 43.7% to O_3 generation, followed by aromatic hydrocarbons (34.4%), and alkanes (21.9%). The results by MIR and L_{OH} were similar that ethylene, 2-methylpentane, isoprene, 1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, and 1,2,3-trimethylbenzene were the major contributors to O_3 generation. It indicates that solvent use, fuel evaporation and vehicular emissions, and industrial sources are major sources. The variance contribution rates are 38.7%, 16.0%, and 15.1%, respectively.

Keywords: VOCs, O_3 , PCA, OFP, Handan.

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是由多种有机物组成的一类有机化合物^[1],作为主要前体物与氮氧化物(NO_x)反应生成臭氧(O_3)^[2],是生成光化学烟雾、城市空气污染加重的重要污染物^[3],在光化学反应和细颗粒物污染中发挥着重要的作用^[4],对大气颗粒物污染也具有一定贡献^[5-6],因此,VOCs在 O_3 生成中的作用及其潜在危害引起人们的广泛关注^[7-8].Melike等^[9]对博鲁高原地区VOCs的空间分布、季节变化和可能来源进行了研究,结果显示人为源占主导地位,夏季生物源VOCs浓度相对较高,主要与太阳强度和温度有关.溶剂挥发、木煤燃烧、生物排放是当地VOCs的主要来源;Sakamoto等^[10]对越南河内进行为期一年的监测,结果表明摩托车作为该地区VOCs和CO的主要来源,对 O_3 污染起到不可忽视的作用;Paralovo等^[11]分别于雨季和旱季在亚马孙森林与城市过渡地带进行采样,结果显示两个时段的BTEX浓度都较低,但旱季时会有所增长,而臭氧主要受生物质燃烧排放的影响.近年来,国内针对北京^[12-15]、天津^[16]、上海^[17-19]、郑州^[8]、成都^[20]、沈阳^[21-22]等多个城市大气中VOCs的组成成分与污染特征已开展了大量的研究工作.Wei等^[23]研究发现北京冬季雾霾期VOCs浓度显著增加.Liu等^[24]通过对天津市大气环境质量进行一年的监测分析,发现烯烃和芳香烃对天津臭氧的产生贡献较大,汽车尾气、工业排放等是天津市VOCs的主要来源.王玲玲等^[25]对郑州市环境空气中VOCs的种类组成的研究发现,汽车尾气是该地区VOCs的主要来源.郭宇宏等^[26]通过对奎屯市连续3年的监测数据分析得到夏季 O_3 污染较重,冬季和夏季 O_3 和VOCs浓度值分别相差近2.5倍和3倍.

邯郸市位于山西-河南-山东-河北四省交界处,本地源排放、外部污染源输送和不利的扩散条件等是导致邯郸市大气污染严重的重要因素^[27].2013年以来,邯郸均在全国污染最重的前10个城市之列.过去对于邯郸市污染的研究主要集中在 $\text{PM}_{2.5}$.Wei等^[28]对邯郸市2013年重霾期间 $\text{PM}_{2.5}$ 的组成进行分析并利用PMF对其进行源解析,发现燃煤源、二次源以及工业源为 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要来源;Meng等^[29]对邯郸市 $\text{PM}_{2.5}$ 成分的时空分布特征及来源进行分析,确定邯郸市水溶性无机离子主要来源于燃煤和生物质燃烧;Ma等^[30]分析了不同空气质量等级下 $\text{PM}_{2.5}$ 的污染特征及其化学成分.Zhang等^[31]发现,随着空气污染程度增加, $\text{PM}_{2.5}$ 中二次有机气溶胶和有机物的含量降低,表明光化学反应减弱;Zhao等^[32]通过对2013—2017年 $\text{PM}_{2.5}$ 及其主要化学成分进行分析,表明邯郸市除臭氧外的主要大气污染物浓度均有所下降.而对于VOCs的相关研究较少, O_3 污染在过去几年中呈加重趋势,逐渐成为夏季最主要的污染物.

本研究开展了56种VOCs主要成分的在线监测,对邯郸市VOCs和 NO_x 的污染特征进行分析,并进一步分析了典型VOCs成分污染特征及其与 O_3 生成的关系,评估其 O_3 生成潜势,以为邯郸市大气环

境 VOCs 和 O₃ 污染管控提供一定的科学依据。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 监测站点

本研究的监测站点设置在邯郸市河北工程大学能环实验楼 4 层平台 (36°34' N, 114°29' E)。监测点海拔约 56.5 m, 距地面 10 m 左右, 为典型的居民文教混合区。监测站点附近无明显大气污染排放源且无建筑遮挡, 监测结果具有一定的真实性、代表性。本研究分别于 2017 年 10 月 (秋季)、2018 年 1 月 (冬季)、4 月 (春季) 和 7 月 (夏季) 对大气中的 VOCs、O₃ 和 NO_x 进行同步在线监测, 并对监测数据进行分析。

1.2 监测设备

本研究的 VOCs 在线监测设备为德国 AMA Instruments 公司生产的集自动采样、分析于一体的 AMA GC5000 型挥发性有机物在线色谱监测系统, 具有 10⁻¹² 级检测灵敏度, 是以美国 EPA PAMS 为标准, 针对臭氧前体物中 C₂—C₁₂ 碳氢化合物的长期监测而设计的, 该仪器 24 h 连续采样, 系统时间分辨率为 1 h, 核心设备包括 GC5000 VOC 分析色谱 (两级富集, 目标化合物 C₂—C₆)、GC5000BTX 分析色谱 (单级富集, 目标化合物 C₆—C₁₂) 两台分析色谱仪和 DIM200 动态校准器 (最大稀释倍数 2500 倍)^[27]。该监测系统采用高纯氮作为载气, PAMS 标气 (德国 LINDE 公司) 经 DIM200 稀释后用于仪器校准, 氢气来源于氢气发生器电解蒸馏水。检测器采用火焰离子检测器 (GC-FID 德国 AMA Instruments 公司) 作为主要分析仪器, 共可检测出 56 种 VOCs, 其中包括 29 种烷烃、10 种烯烃、16 种芳香烃和 1 种炔烃, 每月用标气 (56 种臭氧前体物) 和高纯氮对仪器进行多点校准, 定时更换滤膜、硅胶和超纯水, 以确保仪器正常运行; 站内人员每天按照标准谱图对仪器前 1 d 生成谱图进行谱峰调整并导出数据, 以避免色谱图谱峰偏移, 确保数据精确可靠。

1.3 臭氧生成潜势 (OFP) 和羟基反应速率 (L_{OH}) 计算方法以及主成分分析 (PCA) 模型

VOCs 的大气反应活性是指 VOCs 中的组分参与大气化学反应的能力, 通常采用等效丙烯浓度、羟基反应速率和最大增量反应活性来表征^[33]。国内 VOCs 的大气反应活性研究多以羟基反应速率和最大增量反应活性为基础。Carter^[34] 经研究给出了最大增量反应活性的修正值, Atkinson 等^[35] 通过对主要的 VOCs 物种与大气中 O₃ 和羟基的反应机制进行研究, 给出了 VOCs 各组分与羟基的大气反应速率常数。

臭氧生成潜势用来估计某一地区 VOCs 物种在臭氧生成中作用^[36], 是衡量 VOCs 物种反应活性的一种重要参数, OFP 数值为某 VOC 化合物环境浓度与该 VOC 的 MIR 系数的乘积, 计算公式为:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{VOC}]_i$$

式中, [VOC]_i 表示实际观测中的某 VOC 大气环境浓度, 单位为 μg·m⁻³; MIR_i 表示某 VOC 化合物在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数, 本研究采用 Carter^[34] 研究的 MIR 系数。

VOC 的化学反应活性为各 VOC 化合物实际测量浓度乘以其与 ·OH 自由基的反应系数, 计算公式为:

$$L_{\text{OH}i} = K_{\text{OH}i} \times [\text{VOC}]_i$$

式中, [VOC]_i 表示实际观测中的某 VOC 大气环境浓度, 单位为 μg·m⁻³; K_{OHi} 表示某 VOC 化合物与 ·OH 自由基反应的速率常数, 本文采用 Atkinson^[35] 研究的 K_{OH} 系数。

PCA (principal component analysis) 是统计学中一种简化数据集的技术, 最重要的应用是对原有数据进行简化。PCA 的本质是对角化协方差矩阵, 可以有效的找出数据中最主要的元素和结构, 让维度之间的相关性最小 (降噪), 保留下来的维度的能量最大 (去冗余), 揭示隐藏在复杂数据背后的简单结构。将 *n* 维特征映射到 *k* 维上 (*k* < *n*), 这 *k* 维是全新的正交特征。这 *k* 维特征称为主元, 是重新构造出来的 *k* 维特征, 而不是简单地从 *n* 维特征中去除其余 *n-k* 维特征。目的是让维度之间的相关性最小 (降噪), 保留下来的维度的能量最大 (去冗余)。具体计算过程有 3 步, 奇异值分解、选择维数和旋转。1985 年由 Thurston 和 Spengler^[37] 首次提出该方法来确定波士顿地区的微粒物质源的分担率。在本研究中排除一些浓度较低, 贡献率较低及部分活性较高的物种, 最终对挑选出的 23 种 VOCs 进行来源分析。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 邯郸市 VOCs 污染特征和组成

2.1.1 VOCs 浓度水平及季节变化特征

表 1 给出了邯郸市 VOCs 各季节的总浓度和主要成分的浓度.由表 1 可见,邯郸市 VOCs 的平均浓度为 $128.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.其中烷烃占 49.5%,烯烃占 26.1%,芳香烃占 24.4%.浓度最高的 5 个物种分别是乙烷、丙烷、异戊烷、苯和甲苯.冬季浓度最高,为 $151.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;秋季次之,平均浓度为 $136.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;其次是春季, $120.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,夏季浓度最低,为 $106.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.不同城市的 VOCs 浓度水平相差较大,相较于天津^[13]、深圳^[38]和北京^[39]等发达城市,邯郸市的总体浓度相对较低.但也有些相似的特征,如苯和甲苯都是芳香烃中浓度最高的物种,乙烷和丙烷都是烷烃里浓度最高的物种.深圳的正己烷和甲苯浓度都较高,可能是因为局地排放源对其造成的影响^[38].相较于发达地区,邯郸市芳香烃物种浓度处于较低水平.2-甲基戊烷、异戊烷、乙烯、乙烷、丙烷、甲苯和苯是邯郸市 VOCs 的主要成分.

表 1 邯郸市部分 VOCs 物种浓度与其他城市的比较($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Table 1 Comparison of VOCs and main components concentration between Handan and other cities($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

种类 species	春季 spring (本研究 (this study))	夏季 summer (本研究 (this study))	秋季 autumn (本研究 (this study))	冬季 winter (本研究 (this study))	北京 Beijing ^[39] 2008.6—9	深圳 Shenzhen ^[38] 2010.1—11	天津 Tianjin ^[13] 2017.9	
烷烃	乙烷	2.9	6.7	8.7	13.6	4.7	—	4.8
	丙烷	2.6	6.9	6.1	8.9	5.6	8.6	2.6
	正戊烷	3.4	2.3	3.5	3.4	6.1	—	2.2
	异戊烷	20.0	11.8	6.3	5.5	6.4	6.6	0.7
烯烃	乙烯	2.2	6.1	11.0	17.3	2.0	—	3.1
	丙烯	0.8	1.1	1.2	3.1	1.0	3.4	1.2
	1-丁烯	0.8	0.8	0.7	1.2	4.0	—	0.7
	顺-2-丁烯	0.6	0.7	2.0	0.5	0.5	0.9	—
	异戊二烯	5.6	0.9	0.8	1.0	1.5	2.1	—
芳香烃	苯	2.1	4.3	5.5	8.4	2.9	7.8	2.8
	甲苯	2.9	5.4	7.2	8.8	7.0	42.8	4.7
	乙苯	2.1	1.8	2.8	2.1	2.7	13.1	1.7
	苯乙烯	3.9	1.8	1.6	1.6	0.2	—	—
	间/对二甲苯	1.2	1.5	3.1	2.5	1.4	16.2	1.8
TVOCs	120.5	106.6	136.0	151.6			54.4	

图 1 给出了邯郸市年均及四季 VOCs 浓度的日变化曲线.由图 1 可见,夏季 VOCs 浓度最低,平均浓度为 $47.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,浓度范围在 $42.2\text{—}57.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.而在冬季 VOCs 平均浓度水平为 $152.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,是夏季 VOCs 平均浓度的 3.2 倍.春季和秋季的 VOCs 浓度处于中等水平.由图中不难看出,VOCs 浓度的日变化规律基本一致.夜间污染物积累,浓度较高,尤其在冬季,夜间 VOCs 浓度最高达到 $181.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,主要是由于冬季采暖增加了 VOCs 的排放量,再加上冬季的温度、湿度和大气混合层高度等气象条件更加不利于污染物的扩散.受到城市边界层高度变化及交通早晚高峰的影响,在 9:00 之前会达到一个峰值.之后随着太阳辐射强度的增加,光化学反应速率逐渐加快,VOCs 浓度不断降低,总体呈现出早晚高,午后低的特点.

2.1.2 VOCs 的组成特征

图 2 给出了邯郸市及其他城市大气环境中 VOCs 的组成特征.从图 2 中可看出,邯郸市 VOCs 组分占比表现为烷烃>烯烃>芳香烃,与南京^[40]和郑州^[8]的 VOCs 的组成一致.结合表 1 不难发现,在烷烃中,

2-甲基戊烷、异戊烷、乙烷和丙烷是含量较高的物种,占总烷烃浓度的 48.9%。在芳香烃中,浓度最高的物种为苯和甲苯,占总芳香烃的 30.5%。相较于南京^[40]和郑州^[8],邯郸市烷烃和烯烃占比较大,芳香烃占比较小,可能由于不同城市发展水平和产业结构不同造成的^[8]。

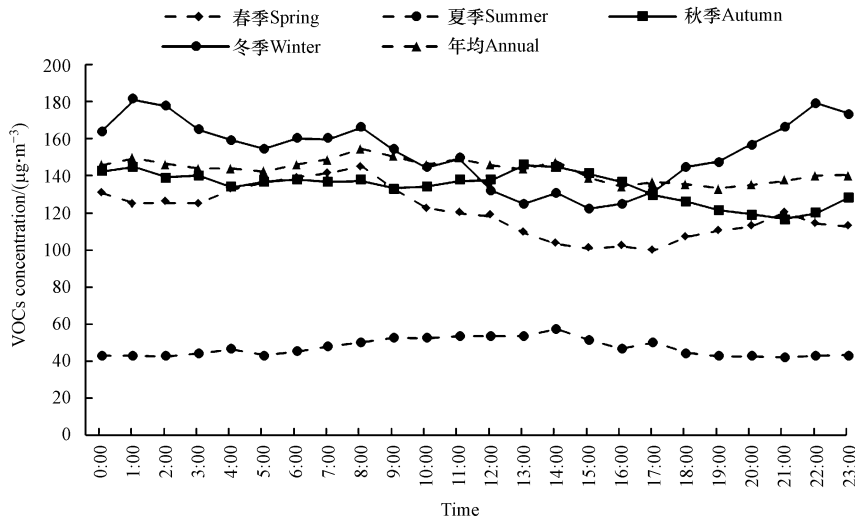


图 1 邯郸市 VOCs 平均小时浓度变化

Fig.1 Hourly variation of VOCs concentration in Handan

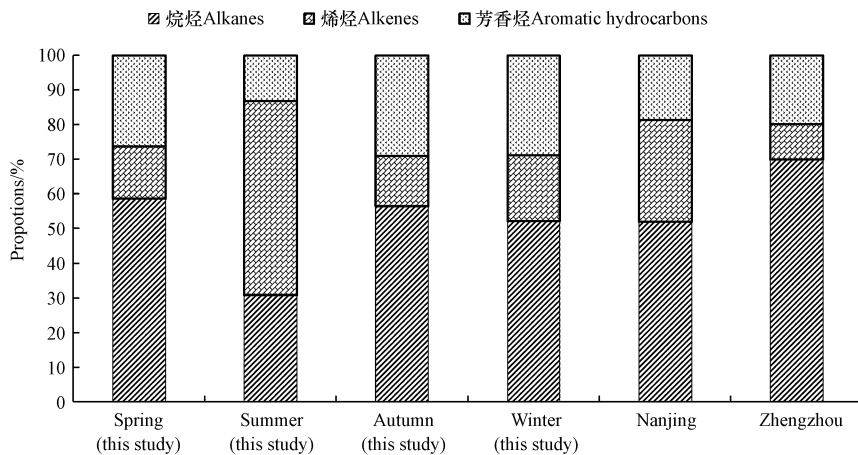


图 2 邯郸市 VOCs 组成与其他城市的对比

Fig.2 Comparison of VOCs composition between Handan and other cities

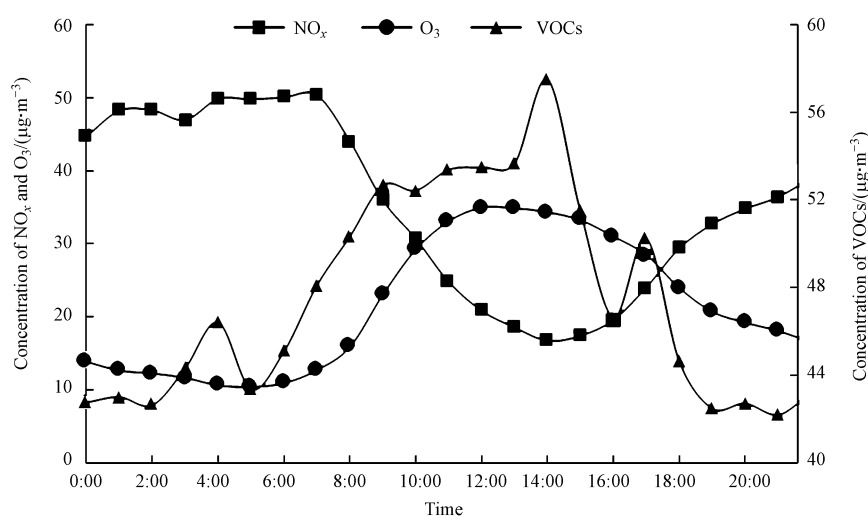
表 2 给出了邯郸市四季大气环境中 VOCs 中浓度最大的 10 种组分及其占比。从表 2 中可以看出,一年四季中 VOCs 的主要物种及浓度占比基本相同,从季节变化来看,乙烷、甲苯、异戊烷和乙炔的四季浓度占比都比较高。不同的是,在夏季,组分浓度占比相差较大。2-甲基戊烷浓度占比最高,高达 35.8%。其次是异戊烷,浓度占比为 12.0%;再次是异戊二烯,浓度占比为 3.3%。在秋冬季节,乙烯和乙烷是浓度占比最高的两种组分。尤其是在冬季,两者的浓度占比分别能达到 11.4%和 9.0%;其次是丙烷、甲苯和苯,浓度占比分别为 5.8%、5.8%和 5.6%;丙烯的浓度占比为 2.1%,是前 10 种组分中占比最低的组分。而在秋季,除了乙烯和乙烷之外,甲苯的浓度占比最高,为 5.3%;紧接着是正十二烷、异戊烷、丙烷和苯,分别占总 VOCs 浓度的 4.9%、4.6%、4.5%和 4.0%。在春季,异戊烷则是占比最高的组分,为 9.8%。其次是丙烷,占总 VOCs 浓度的 5.8%,再次是乙烷和乙烯,浓度占比分别是 5.5%和 5.0%。正十二烷浓度占比最低,仅为 2.6%。通过表 2 也不难看出,在春夏秋冬四季,前 10 种组分约占总 VOCs 浓度的 50%,尤其是在夏季,前 10 种组分的浓度占比高达 64.5%。

表 2 邯郸市 VOCs 浓度占比前 10 的物种

Table 2 Top 10 VOCs species in Handan for four seasons

春季 Spring		夏季 Summer		秋季 Autumn		冬季 Winter	
物种名称 Species	占比 Proportion/%	物种名称 Species	占比 Proportion/%	物种名称 Species	占比 Proportion/%	物种名称 Species	占比 Proportion/%
异戊烷	9.8	2-甲基戊烷	35.8	乙烯	8.1	乙烯	11.4
丙烷	5.8	异戊烷	12.0	乙烷	6.4	乙烷	9.0
乙烷	5.5	异戊二烯	3.3	甲苯	5.3	丙烷	5.8
乙烯	5.0	苯乙烯	2.3	正十二烷	4.9	甲苯	5.8
乙炔	4.6	正戊烷	2.0	异戊烷	4.6	苯	5.6
甲苯	4.5	乙炔	1.9	丙烷	4.5	乙炔	3.7
正丁烷	3.7	邻-乙基甲苯	1.9	苯	4.0	异戊烷	3.6
苯	3.6	正癸烷	1.8	正丁烷	3.4	正丁烷	3.5
2-甲基戊烷	2.8	乙烷	1.8	乙炔	3.2	正戊烷	2.3
正十二烷	2.6	甲苯	1.8	正戊烷	2.6	丙烯	2.1

邯郸市 O_3 平均浓度夏季最高, 为 $21.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 由图 3 可以看出, O_3 浓度变化表现出单峰结构, 9:00—19:00 浓度均高于 $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 在 10:00—16:00 达到峰值, 中午 12:00 时浓度最高, 为 $34.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 高于日均浓度 65.4%; 而 20:00—次日 8:00 的 O_3 浓度均低于日均浓度, 其中 5:00 浓度最低, 为 $10.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 夏季 VOCs 小时浓度变化表现出与 O_3 相同的趋势. NO_x 和 O_3 整体浓度变化趋势相反, 表现出弱峰深谷结构, 相较于晚上, 白天的 NO_x 浓度要明显较低. NO_x 浓度在 7:00 达到峰值, 为 $50.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 14:00 降到最低, 为 $16.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 由于受到下班晚高峰的影响, 16:00—20:00 开始增长; 22:00 之后 NO_x 浓度快速增长, 是因为夜间的边界层高度较低甚至出现逆温层, 导致夜间的大气扩散能力不如白天^[41], 所以 NO_x 在夜间发生累积, 浓度处于较高值. 而在光照条件下, NO_x 会与大气中的 VOCs 发生光化学反应, 使得大气中的 O_3 含量增加, O_3 浓度在 07:00 之前处于较低水平, 随着光照强度的增强, 光化学反应开始进行, O_3 浓度快速上升. 在 16:00 之后, 随着光照强度减弱、温度降低, 光化学反应减弱, O_3 浓度逐渐降低.

图 3 夏季邯郸市 NO_x 、 O_3 和 VOCs 平均小时浓度变化Fig.3 Hourly variation of the concentration of NO_x , O_3 and VOCs in Handan in summer

2.2 臭氧生成潜势

OFP 和 L_{OH} 都可以计算出某一地区 VOCs 的臭氧生成潜力大小, 但两者并非完全一致^[2]. L_{OH} 反映了单个 VOC 物种对日间光化学反应的相对贡献, 但是仅考虑到 VOCs 与 $\cdot\text{OH}$ 自由基的反应速率. 而 OFP 综合考虑了后续反应 (如光解反应), 衡量了 VOCs 化合物的反应活性及对 O_3 生成潜势的影响^[42]. MIR

法计算的结果显示,烯烃、芳香烃和烷烃对 OFP 的贡献率分别是 43.7%、34.4%和 21.9%,烯烃>芳香烃>烷烃;而烯烃、芳香烃和烷烃对 L_{OH}法的贡献率分别是 41.5%、36.9%和 21.6%,烯烃>芳香烃>烷烃,说明烯烃和芳香烃是邯郸市 VOCs 对 OFP 和 L_{OH}贡献最大的关键活性组分,而烷烃的贡献相对较小。

表 3 给出了 MIR 法和 L_{OH}法两种方法计算得到的反应活性贡献率排名前 10 的物种。可以看出,两者计算结果较为相近,均显示乙烯、2-甲基戊烷、异戊二烯、1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯和 1,2,3-三甲基苯对臭氧生成的贡献较高。对 OFP 贡献最高的 10 种物种依次是乙烯、2-甲基戊烷、异戊二烯、1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯、甲苯、1,2,3-三甲基苯、间/对-二甲苯、丙烯和邻-二甲苯,臭氧生成量占总 OFP 的 69.3%。而对 L_{OH}贡献率最高的 10 种物种依次是异戊二烯、苯乙烯、1,3,5-三甲基苯、2-甲基戊烷、乙烯、1,2,4-三甲基苯、1,2,3-三甲基苯、顺-2-丁烯、正十二烷和反-2-丁烯,它们的总贡献率为 60.5%。由此可见,对邯郸市臭氧产生起主要作用的是烯烃和芳香烃。

表 3 反应活性贡献率排名前 10 物种

Table 3 Top 10 VOCs species to OFP with MIR and L_{OH}

MIR 法		L _{OH} 法	
物种名称 Species	贡献率 Contribution/%	物种名称 Species	贡献率 Contribution/%
乙烯	21.4	异戊二烯	14.6
2-甲基戊烷	7.6	苯乙烯	8.6
异戊二烯	6.1	1,3,5-三甲基苯	7.4
1,3,5-三甲基苯	6.1	2-甲基戊烷	5.7
1,2,4-三甲基苯	5.5	乙烯	5.4
甲苯	5.0	1,2,4-三甲基苯	4.4
1,2,3-三甲基苯	4.8	1,2,3-三甲基苯	3.8
间/对-二甲苯	4.8	顺-2-丁烯	3.8
丙烯	4.5	正十二烷	3.5
邻-二甲苯	3.5	反-2-丁烯	3.2

2.3 PCA 模型源解析

当 $n \geq m + 50$ (n 为样本数, m 为待分析的污染物的数量) 可得到稳定的 PCA 结果。本研究满足 PCA 方法的要求。对选取的 23 种 VOCs 进行主成分分析,按照特征值大于 1 的标准提取 3 个因子,结果见表 4。在表 4 中,因子 1、2 和 3 初始解释方差分别为 38.7%、16.0%和 15.1%,最终累计解释方差为 69.8%,表明 PCA 提取了 VOCs 的主要信息。此外,3 个因子没有出现主要成分汇聚的现象,表明 PCA 的结果是可信的。由表 4 可知,甲苯、乙基苯和间对二甲苯与因子 1 显著相关,甲苯经常被用作涂料、油漆等溶剂^[43],因此因子 1 定性为溶剂;丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷以及异戊烷与因子 2 有显著的相关性。丁烷是液化石油气的主要成分,异戊烷为典型的汽油蒸发示踪,汽车尾气中最丰富的物种为正丁烷、异丁烷、异戊烷及苯系物,因此因子 2 定性为汽油挥发和汽车尾气排放源。因子 3 中丙烯、反-2-丁烯、1-丁烯和顺-2-丁烯等的载荷较高。丙烯、顺-2-丁烯等主要来源与石油燃烧和石油化工厂排放,因子 3 定性为工业源。

表 4 不同种类 VOCs 特征统计

Table 4 Descriptive statistics of VOCs

VOCs 种类 VOCs species	因子 1 Factor 1	因子 2 Factor 2	因子 3 Factor 3
丙烷	—	0.89	—
异丁烷	0.03	0.86	0.03
正丁烷	—	0.84	—
异戊烷	0.10	0.06	0.77
正戊烷	—	0.76	—
2-甲基戊烷	0.16	0.72	—
3-甲基戊烷	0.40	0.67	0.44
正己烷	0.06	0.49	0.08

续表4

VOCs 种类 VOCs species	因子 1 Factor 1	因子 2 Factor 2	因子 3 Factor 3
2-甲基己烷	0.21	—	0.89
3-甲基己烷	0.07	—	0.86
正庚烷	0.08	—	0.74
丙烯	—	0.87	0.81
反-2-丁烯	0.27	0.07	0.83
1-丁烯	—	0.09	0.89
顺-2-丁烯	—	0.12	0.82
1-戊烯	—	0.75	0.11
异戊二烯	0.13	0.71	0.31
苯	0.18	—	0.91
甲苯	0.71	0.19	—
邻二甲苯	—	0.05	0.11
间/对二甲苯	0.65	—	—
乙苯	0.69	0.08	—
苯乙烯	0.13	0.56	0.82
初始特征值	9.00	3.65	2.08
初始方差百分比	38.7	16.0	15.1
累计方差百分比	38.7	54.7	69.8

3 结论 (Conclusion)

(1) 监测期间邯郸市 VOCs 平均浓度为 $128.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 相比于北京、天津、深圳等大城市较低. 季节变化特征表现为: 冬季 VOCs 浓度最高, 为 $151.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其次是秋季和春季, 平均浓度分别为 $136.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $120.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 夏季平均浓度最低, 为 $106.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

(2) VOCs 组分特征表现为: 烷烃 (49.5%) > 烯烃 (26.1%) > 芳香烃 (24.4%). 在烷烃中, 2-甲基戊烷、异戊烷、乙烷和丙烷的平均浓度较高. 苯和甲苯是芳香烃中浓度占比最高的物种. 从季节变化来看, 乙烷、甲苯、异戊烷和乙炔的四季浓度占比都较高. 不同的是, 夏季组分浓度占比相差较大. 2-甲基戊烷浓度占比最高, 高达 35.8%. 其次是异戊烷和异戊二烯. 在秋冬季节, 乙烯和乙烷是浓度占比最高的两种组分.

(3) MIR 法计算的对 OFP 贡献率结果为烯烃 (43.7%) > 芳香烃 (34.4%) > 烷烃 (21.9%), 和 L_{OH} 法计算结果相近似, 贡献最大的物种主要有乙烯、2-甲基戊烷、异戊二烯、1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯和 1,2,3-三甲基苯.

(4) PCA 模型解析邯郸市 VOCs 主要来源包括溶剂使用、燃料蒸发和汽车尾气排放以及工业污染源, 其方差贡献率分别为 38.7%、16.0% 和 15.1%.

参考文献 (References)

- [1] KOUNTOURIOTIS A, ALEIFERIS P G, CHARALAMBIDES A G. Numerical investigation of VOC levels in the area of petrol stations [J]. Science of the Total Environment, 2014, 470/471: 1205-1224.
- [2] 罗玮, 王伯光, 刘舒乐, 等. 广州大气挥发性有机物的臭氧生成潜势及来源研究 [J]. 环境科学与技术, 2011, 34(5): 80-86.
LUO W, WANG B G, LIU S L, et al. Ozone formation potential and source of volatile organic compounds in Guangzhou [J]. Environmental Science and Technology, 2011, 34(5): 80-86 (in Chinese).
- [3] 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.
LI B, ZHANG X, LI N, et al. Pollution characteristics and source analysis of volatile organic compounds in spring and summer of Beijing [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(11): 2410-2418 (in Chinese).
- [4] 韩婷婷, 李颖若, 邱雨露, 等. 上甸子区域背景站 VOCs 污染特征及其对臭氧生成贡献 [J]. 环境科学, 2020, 41(6): 2586-2595.
HAN T T, LI Y R, QIU Y L, et al. VOCs pollution characteristics and its contribution to ozone generation in shangdianzi area background

- station [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(6): 2586-2595 (in Chinese).
- [5] 王楚涵, 张鑫, 吴鸣, 等. 沈阳市郊区环境空气中醛酮类化合物的污染特征与来源分析 [J]. *环境科学研究*, 2020, 3(12), doi: 10.13198/j.issn.1001-6929.2020.03.39
WANG C H, ZHANG X, WU M, et al. Pollution characteristics and source analysis of aldehydes and ketones in ambient air of Shenyang suburb [J]. *Environmental Science Research*, 2020, 33(12): doi: 10.13198/j.issn.1001-6929.2020.03.39 (in Chinese).
- [6] ZHU Y, YANG L, CHEN J, et al. Characteristics of ambient volatile organic compounds and the influence of biomass burning at a rural site in Northern China during summer 2013 [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 124: 156-165.
- [7] LI M, ZHANG L. Haze in China: Current and future challenges [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 189: 85-86.
- [8] 张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 等. 郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析 [J]. *环境科学*, 2019, 40(10): 4372-4381.
ZHANG Y X, YIN S S, YUAN M H, et al. Pollution characteristics and source analysis of volatile organic compounds in Zhengzhou spring [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(10): 4372-4381 (in Chinese).
- [9] MELIKE D, ODABASI M, SERPIL Y. Source apportionment of biogenic and anthropogenic VOCs in Bolu plateau [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 731: 139201.
- [10] SAKAMOTO Y, SHOJI K, BUI M T, et al. Air quality study in Hanoi, Vietnam in 2015-2016 based on a one-year observation of NO_x, O₃, CO and a one-week observation of VOCs [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2018, 9(3): 544-551.
- [11] PARALOVO S L, BARBOSA C G G, CARNEIRO I P S, et al. Observations of particulate matter, NO₂, SO₂, O₃, H₂S and selected VOCs at a semi-urban environment in the amazon region [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 996-1006.
- [12] 王雪松, 李金龙. 人为源排放 VOC 对北京地区臭氧生成的贡献 [J]. *中国环境科学*, 2002, 22(6): 501-505.
WANG X S, LI J L. Contribution of man-made emission VOC to ozone generation in Beijing area [J]. *China Environmental Science*, 2002, 22(6): 501-505 (in Chinese).
- [13] 胡春芳, 田媛, 李科. 北京市春季不同雾霾天挥发性有机物特征研究 [J]. *广东化工*, 2017, 44(21): 127-128.
HU C F, TIAN Y, LI K. Characteristics of volatile organic compounds in different haze days in Beijing in spring [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2017, 44(21): 127-128 (in Chinese).
- [14] 刘奇琛, 黄婧, 郭新彪. 北京市大气挥发性有机物 (VOCs) 的污染特征及来源 [J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(3): 49-61.
LIU Q C, HUANG J, GUO X B. Pollution characteristics and sources of volatile organic compounds (VOCs) in Beijing air [J]. *Asian Journal Ecotoxicology*, 2017, 12(3): 49-61 (in Chinese).
- [15] 吕子峰, 郝吉明, 段菁春, 等. 北京市夏季二次有机气溶胶生成潜势的估算 [J]. *环境科学*, 2009, 30(4): 969-975.
LU Z F, HAO J M, J DUAN J C, et al. Estimation of secondary organic aerosol formation potential in summer in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(4): 969-975 (in Chinese).
- [16] 刘彬, 李丹, 刘振宇, 等. 天津市夏季挥发性有机物 (VOCs) 特征分析 [J]. *环境与可持续发展*, 2018, 43(2): 137-139.
LIU B, LI D, LIU Z Y, et al. Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) in summer in Tianjin [J]. *Environment and Sustainable Development*, 2018, 43(2): 137-139 (in Chinese).
- [17] 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.
LUO D T, GAO J, WANG S L, et al. Analysis on the characteristics of volatile organic compounds and the sources of pollutants in autumn air in Shanghai [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(4): 987-994 (in Chinese).
- [18] 崔虎雄. 上海市春季臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的估算 [J]. *环境科学*, 2013, 34(12): 4529-4534.
CUI H X. Estimation of spring ozone and secondary organic aerosol formation potential in Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(12): 4529-4534 (in Chinese).
- [19] 张露露. 上海市青浦区大气挥发性有机物的特征及来源分析 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
ZHANG L L. Characteristics and source analysis of atmospheric volatile organic compounds in qingpu district, Shanghai [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2016 (in Chinese).
- [20] 何丽, 罗萌萌, 潘巍, 等. 成都秋季大气污染过程 VOCs 特征及 SOA 生成潜势 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(8): 2840-2845.
HE L, LUO M M, PAN W, et al. VOCs characteristics and potential of SOA generation in autumn air pollution process in Chengdu [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(8): 2840-2845 (in Chinese).
- [21] 陈颖, 李德文, 史奕, 等. 沈阳地区典型绿化树种生物源挥发性有机物的排放速率 [J]. *东北林业大学学报*, 2009, 37(3): 47-49.
CHEN Y, LI D W, SHI Y, et al. Emission rate of biogenic volatile organic compounds from typical tree species in Shenyang area [J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2009, 37(3): 47-49 (in Chinese).
- [22] 李晶, 曲健, 王成辉, 等. 沈阳市典型区域环境空气中挥发性有机物污染状况分析 [J]. *环境保护与循环经济*, 2018, 38(7): 58-60.
LI J, QU J, WANG C H, et al. Analysis of volatile organic matter pollution in typical regional environment of Shenyang [J]. *Environmental Protection and Circular Economy*, 2018, 38(7): 58-60 (in Chinese).
- [23] WEI W, LI Y, WANG Y, et al. Characteristics of VOCs during haze and non-haze days in Beijing, China: Concentration, chemical degradation and regional transport impact [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 194: 134-145.
- [24] LIU B, LIANG D, YANG J, et al. Characterization and source apportionment of volatile organic compounds based on 1-year of observational data in Tianjin, China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218: 757-769.

- [25] 王玲玲,王潇磊,南淑清,等.郑州市环境空气中挥发性有机物的组成及分布特点[J]. 中国环境监测,2008,24(4):66-69.
WANG L L, WANG X L, NAN S Q, et al. Composition and distribution of volatile organic compounds in ambient air of Zhengzhou [J]. Environmental Monitoring of China, 2008, 24(4): 66-69 (in Chinese).
- [26] 郭宇宏,朱俏俏,杨春,等.奎屯市大气环境中 O₃ 与 VOCs、NO_x 的关系[J]. 干旱区研究,2019,36(3):734-742.
GUO Y H, ZHU Q Q, YANG C, et al. The relationship between O₃, VOCs and NO_x in the atmospheric environment of Kuitun [J]. Arid Area Study, 2019, 36(3): 734-742 (in Chinese).
- [27] 鲁晓晗,王丽涛,马笑,等.邯郸市 VOCs 变化特征及 O₃ 和 SOA 生成潜势[J]. 环境科学与技术,2019,42(3):30-37.
LU X H, WANG L T, MA X, et al. Change characteristics of VOCs in Handan and potential generation of O₃ and SOA [J]. Environmental Science and Technology, 2019, 42(3): 30-37 (in Chinese).
- [28] WEI Z, WANG L T, CHEN M Z, et al. The 2013 severe haze over the Southern Hebei, China: PM_{2.5} composition and source apportionment [J]. Atmospheric Pollution Research, 2014, 5(4): 759-768.
- [29] MENG C C, WANG L T, ZHANG F F, et al. Characteristics of concentrations and water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Handan City, Hebei Province, China[J]. Atmospheric Research, 2016, 171: 133-146.
- [30] MA S M, WANG L T, WEI Z, et al. Characterization of PM_{2.5} and its chemical compositions under different air quality grades in Handan, China[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2016, 25(12): 5162-5171.
- [31] ZHANG C Y, WANG L T, QI M Y, et al. Evolution of key chemical components in PM_{2.5} and potential formation mechanisms of serious haze events in Handan, China[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2018, 18(7): 1545-1557.
- [32] ZHAO L, WANG L T, TAN J H, et al. Changes of chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} during 2013—2017 in urban Handan, China[J]. Atmospheric Environment, 2019, 206: 119-131.
- [33] 苏雷燕,赵明,李岩,等.环境空气中挥发性有机物(VOCs)光化学行为的研究进展[J]. 绿色科技,2013,11(1):178-182.
SU L Y, ZHAO M, LI Y, et al. Advances in the study of the photochemical behavior of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air [J]. Journal of Green Science and Technology, 2013, 11(1): 178-182 (in Chinese).
- [34] CARTER W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. Air & Waste Management Association, 1994, 44(7): 881-899.
- [35] ATKINSON R, AREY J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. Chemical Reviews, 2003, 103(12): 4605-4638.
- [36] WU W, ZHAO B, WANG S, et al. Ozone and secondary organic aerosol formation potential from anthropogenic volatile organic compounds emissions in China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 53(3): 224-237.
- [37] 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.
GAO M, AN J L, HANG Y X, et al. Analysis and comparison of VOCs sources in northern suburbs of Nanjing by PMF and PCA/APCS [J]. Journal of Meteorology and Environment, 2014, 30(1): 43-50 (in Chinese).
- [38] 朱少峰,黄晓锋,何凌燕,等.深圳大气 VOCs 浓度的变化特征与化学反应活性[J]. 中国环境科学,2012,32(12):2140-2148.
ZHU S F, HUANG X F, HE L Y, et al. Variation characteristics and chemical reactivity of atmospheric VOCs concentration in Shenzhen [J]. China Environmental Science, 2012, 32(12): 2140-2148 (in Chinese).
- [39] WANG B, SHAO M, LU S H, et al. Variation of ambient non-methane hydrocarbons in Beijing in summer 2008 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(13): 5911-5923.
- [40] 谢馨.南京市典型石化企业 VOCs 的排放特征及臭氧生成潜势的分析[C]//合肥:2018 中国环境科学学会科学技术年会.
XIE X. Analysis on VOCs emission characteristics and ozone generation potential of typical petrochemical enterprises in Nanjing [C]// Hefei: 2018 Annual Scientific and Technological Meeting of Chinese Society of Environmental Sciences (in Chinese).
- [41] 张涛,张振华.日照市环境空气中氮氧化物及气象因子对臭氧污染的影响[J]. 节能与环保,2019,4(2):80-81.
ZHANG T, ZHANG Z H. Effects of nitrogen oxides in ambient air and meteorological factors on ozone pollution in Rizhao [J]. Energy conservation and Environmental Protection, 2019(2): 80-81 (in Chinese).
- [42] 陈长虹,苏雷燕,王红丽,等.上海市城区 VOCs 的年变化特征及其关键活性组分[J]. 环境科学学报,2012,32(2):367-376.
CHEN C H, SU L Y, WANG H L, et al. Variation and key reactive species of ambient VOCs in the urban area of Shanghai, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(2): 367-376 (in Chinese).
- [43] SONG Y, DAI W, SHAO M, et al. Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China [J]. Environmental Pollution, 2008, 156(1): 174-183.