

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019080402

齐安安, 周小平, 雷春妮, 等. 兰州市功能区环境空气中挥发性有机物关键活性组分与来源解析[J]. 环境化学, 2020, 39(11): 3083-3093.
QI An'an, ZHOU Xiaoping, LEI Chunni, et al. Key active components and sources of volatile organic compounds in ambient air of Lanzhou City [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(11): 3083-3093.

兰州市功能区环境空气中挥发性有机物 关键活性组分与来源解析*

齐安安¹ 周小平^{1,2**} 雷春妮² 马鑫² 解迎双² 庞伟强³ 郝兰兰⁴

(1. 西北师范大学地理与环境科学学院, 兰州, 730070; 2. 兰州海关技术中心, 兰州, 730010;
3. 中国科学院地球环境研究所, 西安, 710061; 4. 甘肃农业大学食品科学与工程学院, 兰州, 730070)

摘要 为明确兰州市不同采样点环境空气中挥发性有机物组分特征、关键活性组分以及来源, 在 2017 年 12 月至 2018 年 6 月期间, 选取 5 个采样点, 依据 EPA TO-17 的挥发性有机物测定方法, 采用 TENAX 吸附管进行采样, TD-GC-MS 分析; 获得各个采样点功能区 VOCs 组分在采暖季与非采暖季的特征、含量变化趋势; 采用最大增量反应活性系数(MIR)、·OH 自由基消耗速率常数评估采样点功能区关键活性组分, 利用比率与因子分析法进行来源解析。结果表明, 共确定出 106 种挥发性有机物成分, 各个采样点功能区 VOCs 浓度特征与时空变化明显不同; 其浓度最高的物种为甲苯、苯乙烯, 2-甲基戊烷、三氯乙烯、苯乙烯、苯、甲苯、乙基苯、间二甲苯、邻二甲苯、萘、丙酮等次之; 而 VOCs 的关键活性组分有正己烷、甲基环戊烷、反-2-戊烯、甲苯等; VOCs 组分的·OH 自由基消耗速率与 OFP 贡献值在各个采样点具有明显的差异性。由因子分析法的结果显示, 5 个采样点功能区的 4 个因子提取了空气 VOCs 源成分 85.32% 以上的信息量, 且这 4 个因子的内容将成为人们关注的对象; 因子分析结果表明, 交通排放源、柴油燃烧和工业涂料释放为主要来源, 其中生物源与人为活动, 环境背景源也是不容忽视的来源之一。

关键词 兰州市, 挥发性有机物(VOCs), 关键活性组分, 来源解析。

Key active components and sources of volatile organic compounds in ambient air of Lanzhou City

QI An'an¹ • ZHOU Xiaoping^{1,2**} LEI Chunni² MA Xin² XIE Yingshuang²
PANG Weiqiang³ HAO Lanlan⁴

(1. Department of Environment, College of Geography and Environment Science, Northwest Normal University, Lanzhou, 730070, China;
2. Lanzhou Customs Technology Center, Lanzhou, 730010, China; 3. Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, 710061, China; 4. College of Food Science and Engineering, Gansu Agricultural University, Lanzhou, 730070, China)

Abstract: In order to clarify the characteristics, key active components and sources of volatile organic compounds in the ambient air at different sampling sites in Lanzhou City, five sampling sites were selected from December 2017 to June 2018, according to the EPA TO-17 method for the determination of volatile organic compounds, using TENAX adsorption tube for sampling and TD-GC-MS analysis. The characteristics and content trends of the VOCs in the functional zone of each sampling site during the heating and non-heating seasons were obtained. The maximum active

2019 年 8 月 4 日收稿(Received: August 4, 2019).

* 质检科技重大专项(2018IK059, 2017GK002)资助。

Supported by the Major Quality Inspection Technology Project (2018IK059, 2017GK002).

** 通讯联系人, Tel: 18153636915, E-mail: zhxp1123@163.com

Corresponding author, Tel: 18153636915, E-mail: zhxp1123@163.com

reactivity coefficient (MIR) and $\cdot\text{OH}$ radical consumption rate constant were used to evaluate the key active components in the sampling site functional area. The source and factor analysis methods were used for source analysis. One hundred and six volatile organic compounds were identified, and the characteristic concentrations of VOCs in the functional areas of each sampling site were significantly different from those in time and space. The main VOCs with the highest concentrations were toluene, styrene, 2-methylpentane, trichloroethylene, benzene, ethylene, benzene, toluene, ethylbenzene, *m*-xylene, *o*-xylene, naphthalene and acetone, and the key active components of VOCs were *n*-hexane, methyl-cyclopentane, trans-2-pentene, toluene, etc. The $\cdot\text{OH}$ radical consumption rate and ozone generation potential contribution of VOCs components were significantly different at each sampling site. The results of the factor analysis method showed that the four factors of the five sampling sites function area extracted more than 85.32% information on the content of VOCs source components, and the contents of these four factors became the objects of interest. The results of factor analysis showed that traffic emissions, diesel combustion and industrial coating release were the main VOCs sources. The results also indicated that biological sources human activities, and environmental background sources couldn't be ignored.

Keywords: Lanzhou City, volatile organic compounds (VOCs), key active components, source analysis.

挥发性有机化合物(以下简称 VOCs)是环境中发现的一类重要先驱污染物^[1-3]即使浓度很低,也会对人体健康产生严重的危害,如引起哮喘,过敏或中毒等^[4-5],也具有致突变和致癌性^[6];VOCs 不仅是臭氧、PM_{2.5}、PM₁₀等生成的前体物,也同 $\cdot\text{OH}$ 自由基等参与二次光化学反应^[7-8], $\cdot\text{OH}$ 自由基消耗速率、臭氧生成潜势是用于评估 VOCs 关键活性组分的主要手段^[9];因此,进行环境 VOCs 关键活性组分分析以及来源解析的研究^[10],对复合型大气污染控制以及污染源的重点治理具有重要的意义。

近年来,VOCs 一直以来是人们关注的热点问题^[11];国内外学者对区域 VOCs 中关键活性组分做了广泛的研究,王琴等在北京市大气 VOCs 的时空分布特征及化学反应活性中表明,北京 VOCs 活性组分以烯烃为主,关键活性组分乙烯、乙醛、间/对-二甲苯、甲苯、丙烯、邻-二甲苯、乙苯、正丁烷、1-丁烯和丙醛等^[12];郑伟巍等研究表明,宁波市大气挥发性有机物污染关键活性组分为 1-丁烯、反-2-丁烯、间,对-二甲苯、乙烯和戊烯^[13];而关于 VOCs 排放源的研究,Cao 等^[14]对北京轻型汽油车辆 VOCs 在路面上的排放特性分析表明,汽车排放源的控制能够使得 VOCs 的排放量下降,可以为 VOCs 的有效控制提供信息;Wang 等^[15]对餐饮行业 VOCs 的研究表明,烹饪排放是环境 VOCs 的来源之一且对空气质量和人类健康是有害的;Durmaz 等^[16]对 6 种针叶树和 9 种落叶树皮挥发性化学成分研究表明,它们在 VOCs 组成上差异显著.从区域范围 VOCs 的源解析研究来看,有对法国巴黎^[17]、巴西里约热内卢奥运会场馆^[18]、欧洲大陆北部^[19]、中国香港地区^[20]、珠江三角洲^[21]、上海^[22]、长春^[23-24]等地区的分析,为区域环境发展提供信息;不同区域环境中 VOCs 的浓度组分特征差异性较大.因此,分析区域环境 VOCs 关键活性组分的分析以及进行来源解析,对控制挥发性污染物以及环境治理具有重要的意义。

兰州市(36.07°N, 103.82°E)位于青藏高原、内蒙古高原和黄土高原的交汇点,面积达 16316 km²,东西距离 14 km 和最大的北南宽度约为 35 km,海拔 1600 m,作为西北地区主要的重工业城市和中国西北地区主要的交通枢纽,也是黄河穿过的唯一省会城市;在过去,兰州市环境污染严重;近年来,经过一系列的环境治理措施的实施,不断向好的趋势发展,但特殊的盆地地形^[25]以及冬季逆温使得污染物不易扩散^[26];再者,虽然兰州市的空气质量通过交通管控与清洁能源使用等措施实施且在逐渐向好发展,但痕量的挥发性有机污染物也是不容忽视的.关于兰州市 VOCs 的相关研究,Jia 等^[27]对兰州市石化区与市中心的 53 种 VOCs 特征与浓度进行源解析.然而,对于兰州市 VOCs 的关键活性组分分析未见文献报道,因此,对兰州市区 VOCs 关键活性组分以及来源解析的分析是十分必要的。

本研究旨在分析兰州市不同功能区挥发性有机物的浓度变化趋势、组分特征以及时空变化;通过 $\cdot\text{OH}$ 自由基消耗速率常数计算 $\cdot\text{OH}$ 自由基消耗速率、最大增量反应活性系数(MIR)计算臭氧生成潜势

来评价兰州市区 VOCs 物种大气反应活性;通过因子分析法对 VOCs 的成分贡献值分析,对其来源进行解析,以期控制 VOCs 排放、改善环境空气质量提供科学依据。

1 实验部分(Experimental section)

1.1 采样点与采样时间

选取兰州市区 5 个采样点作为观测区域,1[#]点(郊区)处于黄河兰州段出口南岸 0.5 km 处,周围 1 km 范围内无高大建筑物,地域空旷,植被稀少;2[#]点(居住区)处于中山桥中央,中山桥上无车辆行驶通过,仅限行人步行以及观赏风景,南北岸均为居民区所在;3[#]点(商业区)处于连接安宁区与七里河区,距离兰州西站商业街 2.0 km,属于七里河区;4[#]点(文教区)处于安宁区湿地公园上方,周围无明显污染源;5[#]点(工业区)处于兰州黄河西段南岸;每个采样点周围环境状态稳定,且均无明显污染源,观测点均离近地面 1.5 m 高度。采取间断采样模式,时间选取 2017 年 12 月至 2018 年 6 月,将采样具体时间设为每天早上 8:00—10:00 且采样持续 60 min。

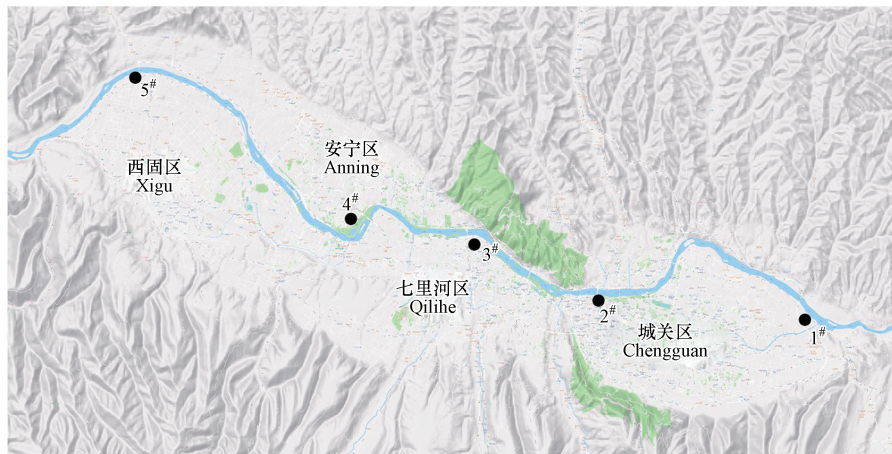


图1 采样点分布图

Fig.1 Sampling sites distribution

1.2 采样工具

依据 TO-17 方法(EPA, 1999.) 使用吸附管采样,为了实现对兰州市特定区域环境空气中的痕量 VOCs 进一步了解,采用便携式采样泵采样,实验室分析的流程^[28],采样泵装置为前端连接装有 TENAX 固体吸附剂的吸附管^[29-30],进行 VOCs 的吸附,TENAX 吸附剂为 EPA 和 NIOSH 等许多标准分析方法指定使用,样品采集后在热解吸系统进行解析,可检测到 10^{-9} 和 10^{-12} 级水平的挥发物^[31];采样泵流量为 $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,每次采样前进行流量校准。

1.3 实验仪器

Agilent7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦公司产品;Auto TD 自动热脱附解吸仪、不锈钢采样管(90 mm×6.4 mm,内装 150 mg Tenax-TA 吸附剂),均为中国成都科林仪器公司产品;SHC 型计量型空气泵,山东塞克赛斯氢能源有限公司产品。

热脱附仪条件:一级解吸温度 $180 \text{ }^\circ\text{C}$,解吸时间 5 min;二级解吸温度 $280 \text{ }^\circ\text{C}$,解吸时间 8 min;进样时间 60 s;冷阱温度 $-30 \text{ }^\circ\text{C}$;传输线温度 $200 \text{ }^\circ\text{C}$;阀温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$;载气为高纯氦气(纯度 $\geq 99.999\%$),载气压力 90 kPa。色谱条件:色谱柱:DB-624(30 m×250 μm ×1.4 μm);程序升温:初始温度 $35 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 2 min,以 $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 $50 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 0 min;以 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 $135 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 0 min;再以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 $220 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 4 min;载气为高纯氦气(纯度 $\geq 99.999\%$);进样口温度 $260 \text{ }^\circ\text{C}$;恒压模式 68.95 kPa;分流比为 5:1;分流流量为 $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。质谱条件:EI 离子源;电子能量 70 eV;接口温度 $250 \text{ }^\circ\text{C}$;离子源温度 $230 \text{ }^\circ\text{C}$;溶剂延迟 3 min;采样模式为全扫描,质量扫描范围 m/z 35—400;NIST14 质谱库。以全氟三丁胺(PFTBA)标准品为外标对质谱图进行校正。

1.4 质量控制

采用热脱附技术对吸附管采集的样品进行脱附,冷阱捕集结合一级、二级解析,利用 GC/MS(EPA, 1996)安捷伦 7890A-5975C 气质联用仪器一次性进样对空气样品进行离线数据采集.每次采样前进行吸附管活化 3—4 次,活化干净的吸附管两端立即密封,装入吸附管盒内,放入 4 °C 冰箱保存,依据《HJ 194—2017 环境空气质量手工监测技术规范》,样品管在低温状态下运输,样品采集结束 24 h 内进行仪器分析.采样泵流量的控制进行检查与校准,在样品分析前对实验数据采集条件进行优化,包括吸附管中吸附剂吸附性能^[32](样品管需要进行穿透性实验分析)、热脱附的脱附效果、气相分离以及质谱调谐质量轴的校准^[33],在实验过程中每次带空白样,与采集样品进行分析,确保实验过程以及采集数据的准确性.每次采样以相同保存条件带空白样品管进行过程质量控制,样品数据采集时使用标样进行仪器单点校准,数据分析前对 VOCs 进行保留时间检查,通过 NIST14 质谱库比对、34 种空气 VOCs 混合标准溶液和其他多种单标的保留时间、质谱图进行目标化合物的鉴定;结合外标法进行定量分析确保定性定量的准确性^[34].

1.5 评估计算

通过 NIST14 质谱库比对、34 种空气 VOCs 混合标准溶液以及其他多种单标的保留时间和质谱图进行目标化合物的鉴定与外标法进行定量分析.

关于 ·OH 自由基消耗速率^[35]的公式:

$$L_{iOH} = C_i \times K_{iOH}$$

式中, L_{iOH} 表示物种 i 的 ·OH 消耗速率, s^{-1} ; C_i 表示 VOC 物种 i 的摩尔浓度, $mol \cdot m^{-3}$; K_{iOH} 为物质 i 与 ·OH 自由基的消耗速率常数, $m^3 \cdot (mol \cdot s)^{-1}$.

关于臭氧生成潜势的计算公式:

$$OFP_i = C(\text{VOCs})_i \times MIR_i$$

式中, OFP_i 表示 VOC 物种 i 的臭氧生成潜势, $\mu g \cdot m^{-3}$; $C(\text{VOCs})_i$ 表示 VOC 物种 i 的质量浓度, $\mu g \cdot m^{-3}$; MIR_i 表示 VOC 物种 i 的最大增量反应活性系数,使用盛涛等^[36-37]的方法进行评估与计算.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 功能区视角 VOCs 污染物组分类别以及时空特征分析

观测期间,从兰州市环境空气中检出 106 种 VOCs,其要包括烷烃 33 种、烯烃 10 种、卤代烃 7 种、芳烃 18 种、含氧 VOCs(醇、醛、酮、脂、酸类)31 种、其他 7 种,其含碳数以 C_2 — C_{10} 为主,如图 2 所示,观测期 VOCs 总浓度中烷烃占 32.26%,烯烃 12.42%,芳烃 15.83%,卤代烃 10.74%,含氧 VOCs 17.90%,其他 10.85%,其中烷烃所占比重最高,这与文献关于兰州石化区的研究结果一致^[27],但本实验数据表明含氧 VOCs 所占比重也是不容忽视的一项主要内容.

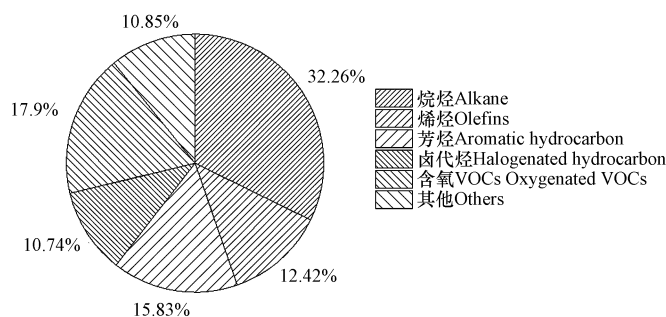


图 2 观测期 VOCs 总浓度百分比

Fig.2 Percentage of total concentration of VOCs during observation period

从时间序列来看, VOCs 总浓度如图 3a 所示,烷烃类总浓度逐步降低;烯烃、芳烃、卤代烃、含氧 VOCs 都随着采样时间的变化具有稳定上升的趋势.除烷烃类总浓度(冬季均为高值)外,烯烃、芳烃、卤

代烃、含氧 VOCs, 其他类非采暖季 (2018 年 4 月—2018 年 6 月份) 均高于采暖季 (2017 年 11 月—2018 年 3 月)。烷烃类 VOCs 总浓度在 2017 年 11 月的变化值较大; 芳烃与含氧 VOCs 均随时间变化而具有一致升高的趋势, 卤代烃、烯烃和其他类在时间序列的变化较为一致; 在 5 个功能区采样点范围内, 烷烃类总浓度高于其他类别总浓度; 随着时间序列的变化, 各个类别所占比值有逐步上升的趋势。图 3b 所示在采暖季与非采暖季变化较大, 采暖季烷烃、烯烃、芳烃、卤代烃、含氧 VOCs 类化合物在各个 VOCs 类别所总浓度变化较大; 从非采暖季的总浓度来看, 则以含氧 VOCs 为主; 其次为烷烃、芳烃、烯烃、卤代烃类化合物。

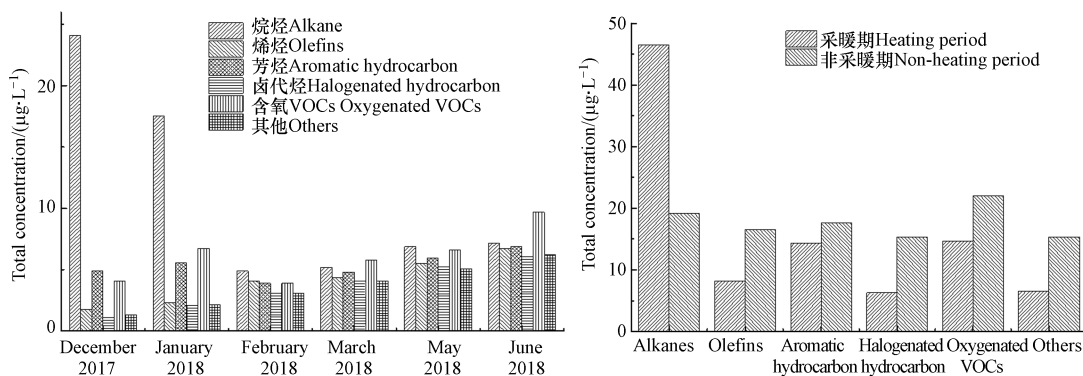


图 3 时间序列检出 VOCs 浓度值变化

Fig.3 Time series detection of VOCs mass concentration changes

图 4 a 可见, 在空间尺度上 5 个功能区的数据显示, 烷烃类化合物总浓度由居住区 > 商业区 > 文教区 > 郊区, 且烷烃类化合物在采样期间总浓度逐渐降低; 在 5 个功能区的采样期间烯烃、卤代烃类化合物总浓度显示比较稳定; 芳烃化合物类化合物郊区高于居住区; 从 VOCs 组分类别来看 (图 4b 可见), 总浓度的变化由烷烃 > 芳烃、含氧 VOCs > 烯烃、卤代烃、其他; 空间尺度上 VOCs 组分总浓度在功能区的相对较高差异性可能是因为气象要素以及整个大气环流的影响 (包括河流的扰动作用), 也有可能受多种条件的综合所形成的叠加效应影响。

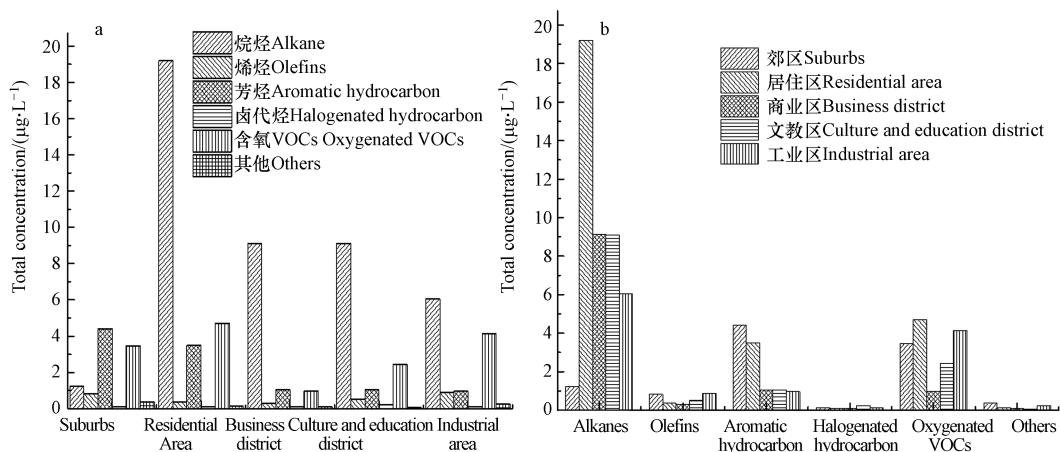


图 4 空间序列兰州功能区 VOCs 总浓度变化

Fig.4 Space-time series Lanzhou functional area VOCs detection category ratio

2.2 功能区视角 VOCs 浓度特征成分分析

观测期间 VOCs 组分类别浓度最大的 20 种如表 1 所示, 所检出的 VOCs 总浓度变化范围在 $0.0023\text{--}26.3367\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度 $0.0004\text{--}4.3894\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 从 VOCs 组分具体浓度来看, 采暖季的正己烷、2-甲基戊烷、甲苯、丙酮、苯、正戊烷、正辛烷、甲基环戊烷、3-甲基戊烷、2-甲基丁烷、新戊醇、乙醇、乙酸、苯乙烯、甲基环己烷、萘、间/对二甲苯、2-丁酮、反-2-戊烯、乙基苯; 非采暖季的乙酸、2-乙基-4-甲基

1-戊醇、正己烷、甲醛甲酸正丁酯、三氯乙烯、丙酮、苯、甲苯、正辛烷、2-甲基戊烷、2-丁酮、双戊烯、正十九烷、甲基环戊烷、乙基苯、乙酸仲丁酯、正己醛、间/对二甲苯、六甲基环三硅氧烷、正戊烷的平均浓度相对较高,这可能与大气化学反应活性以及非采暖季大气环流具有一定的相关性。

表 1 观测采暖与非采暖季期间 VOCs 所测排名前 20 个组分浓度

Table 1 Observing the top 20 component concentrations measured by VOCs during the heating and non-heating seasons

| 采暖季 Heating season | | | | 非采暖季 Non-heating season | | | |
|-----------------------|----------|---|---|----------------------------|-----------|---|---|
| 化合物 Compounds | CAS | 均值 Mean/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | 中值 Median/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | 化合物 Compounds | CAS | 均值 Mean/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | 中值 Median/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) |
| 2-甲基丁烷 | 78-78-4 | 0.3860 | 0.5321 | 乙酸 | 64-19-7 | 0.5197 | 0.2718 |
| 正戊烷 | 109-66-0 | 0.5910 | 0.7814 | 2-乙基 4-甲基 1-戊醇 | 106-67-2 | 0.5174 | 0.4201 |
| 2-甲基戊烷 | 107-83-5 | 1.6090 | 2.0558 | 正己烷 | 110-54-3 | 0.4691 | 0.4958 |
| 3-甲基戊烷 | 96-14-0 | 0.4230 | 0.1597 | 甲醛甲酸正丁酯 | 6295-06-3 | 0.4681 | 0.4633 |
| 正己烷 | 110-54-3 | 8.3098 | 7.2245 | 三氯乙烯 | 79-01-6 | 0.3741 | 0.3029 |
| 甲基环戊烷 | 96-37-7 | 0.4666 | 0.5945 | 丙酮 | 67-64-1 | 0.3172 | 0.3825 |
| 甲基环己烷 | 108-87-2 | 0.2050 | 0.2489 | 苯 | 71-43-2 | 0.2679 | 0.2839 |
| 正辛烷 | 111-65-9 | 0.5510 | 0.5825 | 甲苯 | 108-88-3 | 0.2138 | 0.1850 |
| 反-2-戊烯 | 646-04-8 | 0.1605 | 0.2407 | 正辛烷 | 111-65-9 | 0.1903 | 0.1269 |
| 苯乙烯 | 100-42-5 | 0.2672 | 0.2441 | 2-甲基戊烷 | 107-83-5 | 0.1516 | 0.1337 |
| 苯 | 71-43-2 | 0.7033 | 0.8139 | 2-丁酮 | 78-93-3 | 0.1245 | 0.1016 |
| 甲苯 | 108-88-3 | 1.1266 | 1.4154 | 双戊烯 | 138-86-3 | 0.1091 | 0.1052 |
| 乙基苯 | 100-41-4 | 0.1555 | 0.1921 | 正十九烷 | 629-92-5 | 0.0814 | 0.0794 |
| 间/对二甲苯 | 108-38-3 | 0.1646 | 0.1961 | 甲基环戊烷 | 96-37-7 | 0.0792 | 0.0968 |
| 萘 | 91-20-3 | 0.1918 | 0.2135 | 乙基苯 | 100-41-4 | 0.0771 | 0.0730 |
| 乙醇 | 64-17-5 | 0.3399 | 0.0000 | 乙酸仲丁酯 | 105-46-4 | 0.0666 | 0.0858 |
| 丙酮 | 67-64-1 | 1.0265 | 0.7991 | 正己醛 | 66-25-1 | 0.0620 | 0.0579 |
| 新戊醇 | 75-84-3 | 0.3858 | 0.0563 | 间/对二甲苯 | 108-38-3 | 0.0580 | 0.0516 |
| 2-丁酮 | 78-93-3 | 0.1607 | 0.1737 | 六甲基环三硅氧烷 | 541-05-9 | 0.0567 | 0.0318 |
| 乙酸 | 64-19-7 | 0.2984 | 0.3755 | 正戊烷 | 109-66-0 | 0.0551 | 0.0748 |

对空气环境中 106 种 VOCs 按照含量最高条件进行筛选(如图 5 所示),获得每个采样点 VOCs 含量最高的 5 种;分析数据表明,在 2017 年 11 月的郊区采样点,苯 $0.2057 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、正己烷 $0.1508 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、丙酮 $0.1038 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的含量较高;居住区与商业区的 2-甲基戊烷、正己烷、甲苯;文教区的正戊烷、2-甲基戊烷、正己烷;工业区的 2-甲基戊烷、正己烷、甲苯;在 2018 年 6 月郊区的三氯乙烯、2-乙基 4-甲基 1-戊醇、甲醛甲酸正丁酯;居住区的正己烷、乙酸、甲醛甲酸正丁酯;商业区的正己烷、乙酸、甲醛甲酸正丁酯;文教区三氯乙烯、2-乙基 4-甲基 1-戊醇、甲醛甲酸正丁酯;工业区正己烷、2-乙基 4-甲基 1-戊醇、甲醛甲酸正丁酯的浓度最高。从毒性特征来看在 5 个采样点相对含量最高的 3 种 VOCs 成分 80% 以上的都具有毒性;从采样点空间分布视角来看,所有检出点正己烷的含量最低点为郊区采样点,而最高点出现在居住区、商业区、工业区采样点;而甲苯、丙酮的最高值则出现在工业区。因此,对含量较高以及检出频率最低化合物进行分析,可以进一步了解其特性。

2.3 VOCs 的 $\cdot\text{OH}$ 自由基消耗速率

挥发性有机物与羟基自由基的反应是有机物进一步转化的主要化学过程, $\cdot\text{OH}$ 自由基消耗速率被用来评估各 VOCs 物种的化学活性。由图 6 可知,2017 年 12 月平均大气 VOCs 对 $\cdot\text{OH}$ 自由基的消耗速率常数 ($10.21 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 在各个采样点高于 2018 年 6 月 ($5.62 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 这表明冬季兰州市大气 VOCs 化学反应活性较强,极易发生化学反应以及灰霾天气的发生,而夏季 $\cdot\text{OH}$ 自由基的消耗速率常数则偏低,光化学反应强度并不大,这与观测事实基本吻合^[38]。

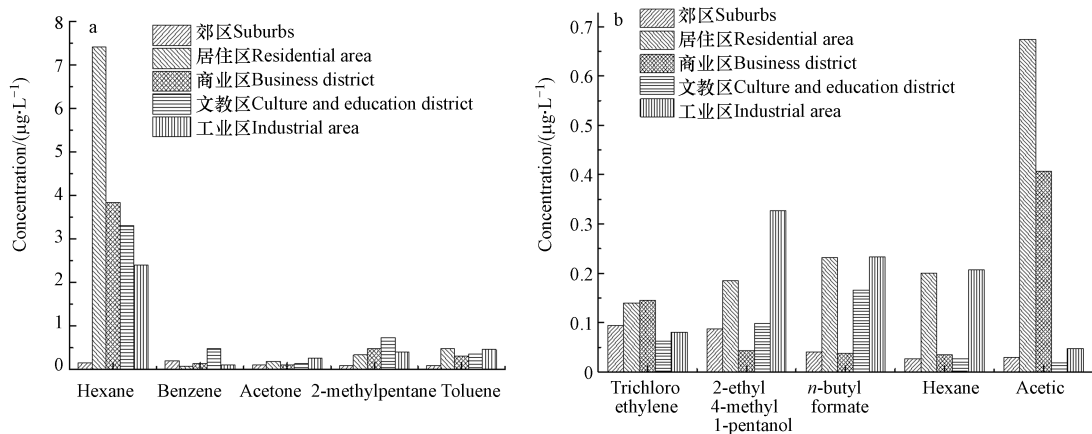
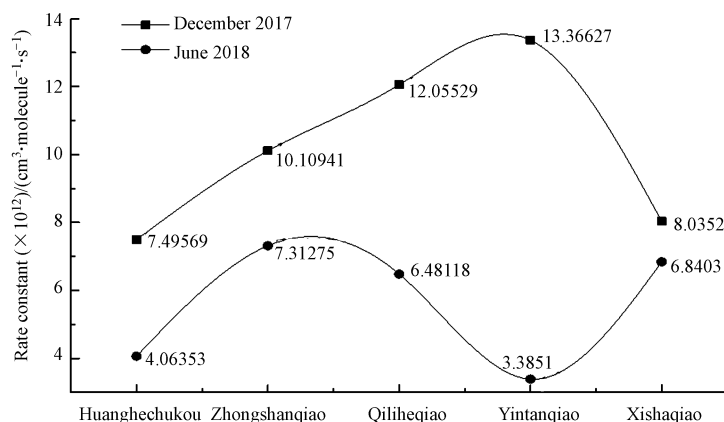


图5 功能区最大浓度组分变化

Fig.5 Functional zone maximum concentration component change

利用 Atkinson 等所获得 $\cdot\text{OH}$ 自由基消耗速率常数, 结合本实验所得的 51 种 VOCs 物种绝对浓度值进行计算. 依据 $\cdot\text{OH}$ 自由基消耗速率的均值计算数据表明, 在 1[#] 采样点 (郊区), 前 10 项主要的活性物种为甲基环戊烷 (0.84 s^{-1})、萘、环戊二烯、苯乙烯、正己烷、甲苯、2-甲基戊烷、间/对二甲苯、苯、正戊烷; 2[#] 采样点 (居住区) 前 10 项主要的活性物种为甲基环戊烷 (12.88 s^{-1})、甲基环戊烷、反-2-戊烯、2-甲基戊烷、甲苯、正辛烷、苯乙烯、间/对二甲苯、3-甲基戊烷、萘; 3[#] 采样点 (商业区) 前 10 项主要的活性物种为甲基环戊烷 (6.67 s^{-1})、正己烷、反-2-戊烯、2-甲基戊烷、苯乙烯、甲苯、间/对二甲苯、正辛烷、偏三甲苯、正戊烷; 4[#] 采样点 (文教区) 前 10 项主要的活性物种为甲基环戊烷 (8.57 s^{-1})、正己烷、环戊二烯、苯乙烯、间戊二烯、2-甲基戊烷、甲苯、正辛烷、反-2-戊烯、间/对二甲苯; 5[#] 采样点 (工业区) 前 10 项主要的活性物种为甲基环戊烷 (3.43 s^{-1})、甲基环戊烷、甲苯、乙醇、2-甲基戊烷、苯乙烯、正辛烷、正己烷、萘、环戊二烯. 因此, 通过 $\cdot\text{OH}$ 自由基消耗速率常数评估, 可得出兰州市区大气环境中 $\cdot\text{OH}$ 自由基与 VOCs 的关键活性组分为甲基环戊烷、正己烷; 而在各个功能区内其关键活性组分具有明显差异.

图6 大气 VOCs 的 $\cdot\text{OH}$ 自由基消耗速率常数变化Fig.6 Change of $\cdot\text{OH}$ radical consumption rate constant of atmospheric VOCs

2.4 功能区 VOCs 的臭氧生成潜势

由于各类物种在大气中的反应活性不同, 本实验通过已发表文献以及 Carter 的部分 VOCs 最大增量反应活性常数 (MIR), 对不同种 VOCs 的臭氧生成的贡献值进行计算. 本研究获取了 54 种 VOCs 的 MIR, 观测期间 VOCs 对 OFP 的贡献值见图 7, 表明烷烃类平均 OFP 为 $111.727\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 且烯烃与苯系物

对 OFP 的贡献值最高;在各个功能区中 VOCs 的 OFP 贡献趋势是一致的($2^{\#}>3^{\#}>4^{\#}>5^{\#}>1^{\#}$).

在 $1^{\#}$ (郊区)各个组分中其关键活性组分有 2-甲基戊烷、三氯乙烯、苯乙烯、苯、甲苯、乙基苯、间二甲苯、邻二甲苯、萘、丙酮且对 OFP 的贡献值最大;在 $2^{\#}$ (城关区)的活性组分反-2-戊烯、偏三甲苯、邻二甲苯、2-甲基戊烷、正己烷、萘、间二甲苯、三氯乙烯、苯乙烯、甲苯; $3^{\#}$ (七里河区)的平均最高活性组分乙基苯、反-2-戊烯、2-甲基戊烷、萘、邻二甲苯、偏三甲苯、三氯乙烯、间二甲苯、甲苯、苯乙烯; $4^{\#}$ (安宁区)平均最高活性组分乙基苯、间戊二烯、2-甲基戊烷、邻二甲苯、偏三甲苯、萘、三氯乙烯、间二甲苯、甲苯、苯乙烯; $5^{\#}$ (西固区)平均最高活性组分正己烷、苯、邻二甲苯、2-甲基戊烷、间二甲苯、萘、乙醇、三氯乙烯、苯乙烯、甲苯.可看出,在各个功能区 VOCs 物种的 OFP 贡献值存在明显差异.

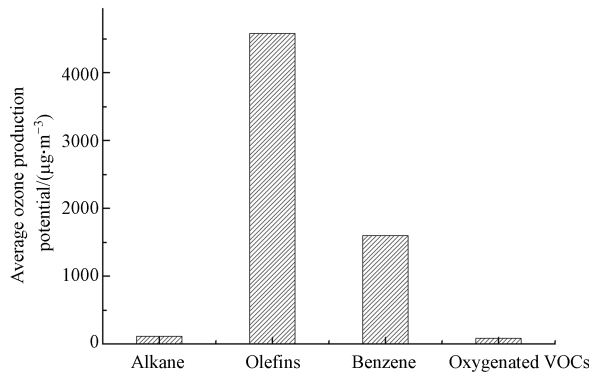


图 7 观测期间 VOCs 类别组分的平均 OFP 变化

Fig.7 Average OFP changes in VOCs category components during observation

2.5 VOCs 组分贡献值以及来源解析

主成分分析法^[39]广泛应用于环境空气的挥发性有机物分析中^[40-41]在本项研究中,提取检出频率较高的 94 种挥发性有机物,数据通过 spss22.0(SPSS Inc., USA)经因子分析,最终提取贡献值最大的 9 个因子,每一个因子包含几个或几十种挥发性有机物,并对因子中能够解释大于 30% 变量挥发性有机物进一步解析.

有研究表明,甲苯/苯(T/B)比值与 VOCs 排放源具有相关性,认为大于 2 时主要是受到溶剂挥发和工业排放的影响,小于 1.0 时说明除机动车尾气之外还有其他来源^[42];此外 2,2-甲基丁烷,3-甲基戊烷是机动车尾气排放标志物^[43];由表 3 可见, $3^{\#}$ 、 $4^{\#}$ 、 $5^{\#}$ 点位 2,2-甲基丁烷,3-甲基戊烷相对含量水平较高,说明受交通污染影响较大.

由表 2 可见,因子 1 被认定为包括交通排放源、柴油燃烧和工业涂料释放的综合;包含的特征化合物有邻二甲苯、间二甲苯、乙基苯、均三甲苯、偏三甲苯;正庚烷、正辛烷、正壬烷、癸烷、十一烷、十三烷等;对环境空气中 106 种挥发性有机物贡献值达 52.243%,因而也是对于兰州市挥发性有机物排放贡献值最大的来源,结果符合对兰州市石化区非甲烷总烃的研究^[27].有研究表明,正庚烷、正辛烷、正壬烷可以作为工业涂料源的标志物^[44];十一烷、十三烷作为柴油燃烧的示踪剂.因子 2 的贡献值(14.965%),有生物源与人为活动的成分;包含了 2-甲基丁烷、正戊烷、反-2-戊烯、间戊二烯、2-甲基戊烷、新戊醇、正己烷、甲基环戊烷、乙酸乙酯、环己烷、4-甲-1-己烯、正庚基丙烯酸酯、甲基环己烷、3-甲基庚烷、异辛烷、N-苄基-2-苯乙胺、茛菪满、3,7-二甲基壬烷化合物.因子 3 的贡献值(11.216%)三氯氟甲烷、2-甲基戊烷、正己醇、氯化苜、2-甲基庚烷、正辛烷、2,4-二甲基庚烷、4-甲基辛烷、3-丁烯-2-醇、茛菪满、2,2-二甲基丁烷、氧化苯乙烯.因子 4 的贡献值 6.00%,可以解释为汽油排放和环境背景源;其中特征化合物包含了苯、苯乙烯、萘、2-甲基萘等化合物;而苯、乙烯、丙烯、1,3-丁二烯通常是由汽油的排气口排出的^[45-46];四氯乙烯,四氯化碳,1,2-二氯乙烷、1,4-二氯这些物种有长期的大气寿命^[47].由于 5 个采样点功能区的 4 个因子提取了空气 VOCs 源成分 85.32% 以上的信息量以及表示其变化状态,所以对于其他因子未做解释.

表 2 因子贡献值解释

Table 2 Factor contribution value interpretation

| 因子 Components | 初始特征值 Initial feature value | | | 提取载荷的平方和 Extract the square sum of loads | | | 旋转载荷平方和 Sum of squared rotation loads | | |
|------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|---|-----------------------------------|-------------------------|--|-----------------------------------|-------------------------|
| | 合计 Total | 方差百分比 Variance percentage/% | 积累百分比 Accumulation/% | 合计 Total | 方差百分比 Variance percentage/% | 积累百分比 Accumulation/% | 合计 Total | 方差百分比 Variance percentage/% | 积累百分比 Accumulation/% |
| 1 | 262.121 | 52.243 | 52.243 | 262.121 | 52.243 | 52.243 | 31.657 | 6.31 | 6.31 |
| 2 | 75.082 | 14.965 | 67.208 | 75.082 | 14.965 | 67.208 | 67.667 | 13.487 | 19.796 |
| 3 | 56.276 | 11.216 | 78.424 | 56.276 | 11.216 | 78.424 | 45.246 | 9.018 | 28.814 |
| 4 | 34.610 | 6.898 | 85.323 | 34.61 | 6.898 | 85.323 | 120.097 | 23.937 | 52.751 |
| 5 | 22.056 | 4.396 | 89.719 | 22.056 | 4.396 | 89.719 | 72.492 | 14.448 | 67.199 |
| 6 | 15.510 | 3.091 | 92.81 | 15.51 | 3.091 | 92.81 | 87.074 | 17.355 | 84.554 |
| 7 | 12.290 | 2.45 | 95.26 | 12.29 | 2.45 | 95.26 | 31.347 | 6.248 | 90.802 |
| 8 | 6.496 | 1.295 | 96.554 | 6.496 | 1.295 | 96.554 | 20.057 | 3.998 | 94.799 |
| 9 | 5.382 | 1.073 | 97.627 | 5.382 | 1.073 | 97.627 | 14.187 | 2.828 | 97.627 |

3 结论 (Conclusion)

(1) 5 个功能区采样点检出的 106 种 VOCs 组分中类别包括烷烃类、烯烃类、芳烃类、卤代烃类、含氧 VOCs 等。其中特征成分有正己烷、异己烷、苯、甲苯、丙酮、乙酸等。

(2) 最大增量反应活性系数 (MIR)、·OH 自由基消耗速率常数被用于评估功能区关键活性组分。结果表明,正己烷、甲基环戊烷、反-2-戊烯、甲苯等为兰州市大气 VOCs 的关键活性组分;采暖季的·OH 自由基消耗速率高于非采暖季,在各个功能区 VOCs 组分的臭氧生成潜势贡献值与·OH 自由基消耗速率具有明显差异性。

(3) 通过比率法与因子分析法并依据源的挥发性有机标志化合物对环境空气中 VOCs 分析。结果表明,5 个采样点功能区的 4 个因子提取了空气 VOCs 源成分 85.32% 以上的信息量,说明兰州市各个功能区 VOCs 组分含量水平的主要影响因子在工业区不仅有工业源,而且有道路交通源、溶剂源、燃烧源;在文教区人的行为活动以及植物排放源占很大比重;商业区以交通源与人的生活行为活动源为主;居住区以人的生活行为活动源为主;郊区由于气象条件与城-郊区大气环流影响,受综合源的影响。而兰州市 VOCs 组分的综合来源分析结果表明,交通排放源、柴油燃烧和工业涂料释放为主要来源,其中生物源与人为活动,环境背景源也是不容忽视的来源之一。

参考文献 (References)

- [1] 王西琴,张远,高伟.城市大气环境安全距离测度模型与应用[J].中国环境科学,2017,37(9):3292-3300.
WANG X Q, ZHANG Y, GAO W. A model and application of urban atmospheric environmental safety distance measurement[J]. China Environmental Science, 2017, 37(9): 3292-3300 (in Chinese).
- [2] AUGUGLIARO V, COLUCCIA S, LODDO V, et al. VOC's abatement; Photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO₂ catalyst[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1997(110): 663-672.
- [3] KHAN F I, GHOSHAL A K. Removal of volatile organic compounds from polluted air[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2000, 13(6): 527-545.
- [4] SHOJANIA S, OLESCHUK R D, MCCOMB M E, et al. The active and passive sampling of benzene, toluene, ethyl benzene and xylenes compounds using the inside needle capillary adsorption trap device[J]. Talanta, 1999, 50(1): 193-205.
- [5] MARIA S, RADOSEA W W, MONIKA A Z. Evaluation of the correlation between concentration of volatile organic compounds and temperature of the exhaust gases in motor vehicles[EB/OL]. [2019-08-04]. <https://core.ac.uk/display/120072914>
- [6] DANA L, YANN G, BÉATRICE L, et al. On behalf of the international agency for research on cancer monograph working group IARC, Lyon, France. The carcinogenicity of outdoor air pollution[J]. The Lancet Oncology, 2013, 14(13): 1262-1263.
- [7] GUO H, LING Z H, CHENG H R, et al. Tropospheric volatile organic compounds in China[J]. Science of the Total Environment, 2017, 574(1): 1021-1043.

- [8] ROGER A. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x[J].*Atmospheric Environment*,2000,34:2063-2101.
- [9] 林旭,朱彬,安俊林,等.南京北郊 VOCs 对臭氧和二次有机气溶胶潜在贡献的研究[J].*中国环境科学*,2015,35(4):976-986.
LIN X, ZHU B, AN J L, et al. Study on the potential contribution of VOCs in the northern suburbs of Nanjing to ozone and secondary organic gas sol[J].*China Environmental Science*,2015,35(4):976-986(in Chinese).
- [10] 杨笑笑,汤莉莉,胡丙鑫,等.南京城区夏季大气 VOCs 的来源及对 SOA 的生成研究[J].*中国环境科学*,2016,36(10):2896-2902.
YANG X X, TANG L L, HU B X, et al. Sources of atmospheric VOCs in Nanjing urban area and their generation of SOA[J].*China Environmental Science*,2016,36(10):2896-2902(in Chinese).
- [11] HANSEN A B, PALMGREN F P. VOC air pollutants in Copenhagen[J].*Science of the Total Environment*,1996,189/190(28):451-457.
- [12] 王琴,刘保献,张大伟,等.北京市大气 VOCs 的时空分布特征及化学反应活性[J].*中国环境科学*,2017,37(10):3636-3646.
WANG Q, LIU B X, ZHANG D X, et al. Temporal and spatial distribution characteristics and chemical reactivity of atmospheric VOCs in Beijing[J].*China Environmental Science*,2017,37(10):3636-3646(in Chinese).
- [13] 郑伟巍,毕晓辉,吴建会,等.宁波市大气挥发性有机物污染特征及关键活性组分[J].*环境科学研究*,2014,27(12):1411-1419.
ZHENG W Z, BI X H, WU J H, et al. Characteristics and key active components of atmospheric volatile organic compounds in Ningbo City [J].*Research of Environmental Sciences*,2014,27(12):1411-1419(in Chinese).
- [14] CAO X Y, YAO Z L, SHEN X B, et al. On-road emission characteristics of VOCs from light-duty gasoline vehicles in Beijing, China[J].*Atmospheric Environment*,2016,124(B):146-155.
- [15] WANG H L, XIANG Z Y, WANG L N, et al. Emissions of volatile organic compounds (VOCs) from cooking and their speciation: A case study for Shanghai with implications for China[J].*Science of The Total Environment*,2018,625(15):1300-1309.
- [16] DURMAZ S, ÖZGENÇ Ö, ÇELİK G, et al. Comparative phytochemical analysis of VOCs by SPME-GC-FID/MS from six coniferous and nine deciduous tree bark species grown in Turkey[J].*South African Journal of Botany*,2017,113(10):23-28.
- [17] ALEXIA B, VALÉRIE G, STÉPHANE S, et al. Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France)[J].*Atmos Chem Phys*,2016,16:11961-11989.
- [18] CELESTE S S, MARCELA P L, BRUNO C A, et al. Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near Olympic games sites in Rio de Janeiro, Brazil[J].*Microchemical Journal*,2017,133(7):638-644.
- [19] LAURILA T, HAKOLA H, LINDFORS V. Biogenic VOCs in continental Northern Europe concentrations and photochemistry[J].*Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere*,1999,24(6):689-693.
- [20] HO K F, LEE S C, GUO H, et al. Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong [J].*Science of The Total Environment*,2004,322:155-166.
- [21] PETER K K, JOSEPHINE W K, ROY C W et al. VOCs and OVOCs distribution and control policy implications in Pearl River Delta region, China[J].*Atmospheric Environment*,2013,76(9):125-135.
- [22] CAI C J, GENG F H, TIE X X, et al. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China[J].*Atmospheric Environment*,2010,44(38):5005-5014.
- [23] LIU C M, XU Z L, DU Y G, et al. Analyses of volatile organic compounds concentrations and variation trends in the air of Changchun, the northeast of China[J].*Atmospheric Environment*,2000,34(26):4459-4466.
- [24] 杨帆,闫雨龙,戈云飞,等.晋城市冬季环境空气中挥发性有机物的污染特征及来源解析[J].*环境科学*,2018,39(9):4042-4049.
YANG F, YAN Y L, GE Y F, et al. Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds in winter in Jincheng [J].*Environment Science*,2018,39(9):4042-4049(in Chinese).
- [25] TA W Q, TAO W, XIAO H L, et al. Gaseous and particulate air pollution in the Lanzhou Valley, China[J].*Science of The Total Environment*,2004,320(2/3):163-176.
- [26] ZHANG L, CHEN C. Research on air pollution and its control of Lanzhou area[J].*J Lanzhou Univ (Nat Sci)*,1994,30(1):137-141.
- [27] JIA C H, MAO X X, HUANG T, et al. Non-methane hydrocarbons (NMHCs) and their contribution to ozone formation potential in a petrochemical industrialized city, Northwest China[J].*Atmospheric Research*,2016,169(1A):225-236.
- [28] KWANGSAM N, KIL-CHOO M, YONG P K. Source contribution to aromatic VOC concentration and ozone formation potential in the atmosphere of Seoul[J].*Atmospheric Environment*,2005,39(30):5517-5524.
- [29] PAPAPOPOULOS A, VASILAKOS C, HATZIANESTIS J, et al. Volatile organic compounds concentration levels on a day without traffic in the center of Athens. Fresen[J].*Environ Bull*,2005,14(6):498-502.
- [30] PATERAKI S T, MAGGOS T H, MICHPOPOULOS J, et al. Ions species size distribution in particulate matter associated with VOCs and meteorological conditions over an urban region[J].*Chemosphere*,2008,72(3):496-503.
- [31] WU C H, FENG C T, LO Y S, et al. Determination of volatile organic compounds in workplace air by multisorbent adsorption/thermal TD-GC/MS[J].*Chemosphere*,2004,56(1):71-80.
- [32] ARNTS R R. Evaluation of adsorbent sampling tube materials and Tenax-TA for analysis of volatile biogenic organic compounds[J].*Atmospheric Environment*,2010,44(12):1579-1584.
- [33] CARLOS R N, RAFAEL F, VÍCTOR C. Use of thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC-MS) on identification of odorant emission focus by volatile organic compounds characterisation[J].*Chemosphere*,2012,89(11):1426-1436.

- [34] ALBA M, LAURA V, FRANCESC B, et al. New approach to resolve the humidity problem in VOC determination in outdoor air samples using solid adsorbent tubes followed by TD-GC-MS[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599/600(1):1718-1727.
- [35] ATKINSON R, AREY J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103: 4605-4638.
- [36] CARTER W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. *Air & Waste*, 1994, 44:881-899.
- [37] 盛涛,陈筱佳,高松,等.上海市某石化周边区域 VOCs 污染特征及健康风险[J]. *环境科学*, 2018, 39(11):4902-4908.
SHENG T, CHEN Y J, GAO S, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of VOCs in areas surrounding a petrochemical park in Shanghai[J]. *Environment Science*, 2018, 39(11):4902-4908 (in Chinese).
- [38] 郭宇宏,裴冰,王海林,等.石化基地大气 VOCs 大气化学反应活性分析[J]. *干旱环境监测*, 2018, 32(1):5-11.
GUO Y H, YAN B, WANG H L, et al. Analysis of atmospheric chemical reactivity of atmospheric VOCs in petrochemical bases[J]. *Arid Environmental Monitoring*, 2018, 32(1):5-11 (in Chinese).
- [39] BORBON A, LOCOGE N, VEILLEROT M, et al. Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: Overview of the main sources [J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 292:177-191.
- [40] KIM Y M, HARRAD S, HARRISON R M. Concentrations and sources of VOCs in urban domestic and public microenvironments [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35:997-1004.
- [41] HEAVNER D L, MORGAN W T, OGDEN M W. Determination of volatile organic compounds and ETS apportionment in 49 homes [J]. *Environment International*, 1995, 21:3-21.
- [42] LIU Y, SHAO M, FU L L, et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China; Part I [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42:6247-6260.
- [43] LI R M, WU Y Y, PENG L, et al. Characteristics and source analysis of VOCs in environmental air in Quzhou City in summer [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(5):984-993.
- [44] BEAUREGARD D. TRC environmental corporation, locating and estimating air emissions from sources of toluene [M]. North Carolina; U.S. Environmental Protection Agency, 1994:35-36.
- [45] WATSON J G, CHOW J C, FUJITA E M. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35:1567-1584.
- [46] SCHAUER J J, KLEEMAN M, CASS G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. C1-C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36:1169-1180.
- [47] RAMAMOORTHY S. Chlorinated organic compounds in the environment: Regulatory and monitoring assessment [M]. London; Lewis Publishers, 1997:52-54.