

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022071803

邹利林, 张洲, 蒋利华, 等. 长沙夏季大气非甲烷碳氢污染特征及来源解析[J]. 环境化学, 2024, 43(2): 578-589.

ZOU Lilin, ZHANG Zhou, JIANG Lihua, et al. Pollution characteristics and sources apportionments of ambient non-methane hydrocarbons during summer in Changsha[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (2): 578-589.

长沙夏季大气非甲烷碳氢污染特征及来源解析*

邹利林¹ 张洲^{1,2**} 蒋利华³ 王真真³ 姚运先³
黄忠辉⁴ 张艳利² 王新明²

(1. 中国科学院广州地球化学研究所长沙矿产资源勘查中心, 长沙, 410013; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室和广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州, 510640; 3. 长沙环境保护职业技术学院, 湖南省环境保护大气挥发性有机污染物监测与控制工程技术中心, 长沙, 410004; 4. 生态环境部华南环境科学研究所, 广州, 510655)

摘要 非甲烷碳氢 (NMHCs) 是臭氧等二次污染重要前体物. 选择长沙市 2 个城市站 (W 和 S 点) 于 2017 年夏季采集了大气 NMHCs 样品. 结果显示, 观测期间长沙市 NMHCs 平均体积浓度为 $(8.67 \pm 3.62) \times 10^{-9}$ (W) 和 $(12.30 \pm 6.01) \times 10^{-9}$ (S). 烷烃是最主要组分, 贡献了 64.7% (W) 和 60.5% (S); 其次是芳香烃, 占比 21.6% (W) 和 24.4% (S). 浓度组成及比值日变化特征表明 W 点 NMHCs 浓度上午高于下午, 主要受机动车排放影响; S 点则是早晚高中午低, 可能与中午光化学反应强、早高峰机动车排放大等有关. 芳香烃是最重要的活性化合物, 贡献了 53.9%—56.0% 的臭氧生成潜势; 异戊二烯和烯烃对等效丙烯浓度的贡献也较大 (合计 >40%). 长沙市夏季大气 NMHCs 来源主要有汽油车尾气 (25.0%)、工业过程与溶剂使用 (20.2%)、生物质燃烧与天然气使用 (19.8%)、汽油挥发 (17.2%)、柴油车尾气 (12.3%) 和植物排放 (5.5%). 不同站点来源存在差异: W 点受汽油车尾气影响最大 (30.2%), 其次是生物质燃烧与天然气使用 (22.6%); 而 S 点主要受工业过程与溶剂使用 (23.9%) 和汽油车尾气影响 (20.2%).

关键词 非甲烷碳氢, 污染特征, 来源解析, 光化学活性, 长沙.

Pollution characteristics and sources apportionments of ambient non-methane hydrocarbons during summer in Changsha

ZOU Lilin¹ ZHANG Zhou^{1,2**} JIANG Lihua³ WANG Zhenzhen³ YAO Yunxian³
HUANG Zhonghui⁴ ZHANG Yanli² WANG Xinming²

(1. Changsha Center for Mineral Resources Exploration, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Changsha, 410013, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry and Guangdong Key Laboratory of Environmental Resources Utilization and Protection, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 3. Hunan Provincial Environment Protection Engineering Center of Atmospheric Volatile Organic Compounds Monitoring and Control Technology, Changsha Environmental Protection College, Changsha, 410004, China; 4. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou, 510655, China)

2022 年 7 月 18 日收稿 (Received: July 18, 2022).

* 中国科学院战略性先导科技专项 (XDA23010303), 湖南省环保科研课题 (2021[湘财预]0001 号), 广东省基础与应用基础研究基金项目 (2021A1515110387) 和广州市科技计划项目 (202102020315) 资助.

Supported by the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA23010303), Hunan Provincial Environment Protection Research Project (2021[Xiangcaiyu]0001), Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2021A1515110387), and Guangzhou Science and Technology Plan Project (202102020315).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: zhouzhang@gig.ac.cn

Abstract Non-methane hydrocarbons (NMHCs) are important precursors of ozone and other secondary pollutants. Ambient NMHCs samples were collected at two urban sites (W and S) during summer of 2017 in Changsha. The results showed that average volume concentrations of NMHCs were $(8.67\pm 3.62)\times 10^{-9}$ and $(12.30\pm 6.01)\times 10^{-9}$ at Site W and Site S, respectively. Alkanes were the most abundant components with contributions of 64.7% (W) and 60.5% (S), followed by aromatics with percentages of 21.6% (W) and 24.4% (S), respectively. The diurnal variations of NMHCs concentrations, compositions and diagnostic ratios illustrated that NMHCs concentrations were higher in the forenoon than those in the afternoon at Site W, which were mainly influenced by vehicle emissions; while, concentrations at Site S were higher in morning and evening but lower in noon, which were probably influenced by strong photochemical reactivity in noon and enhanced vehicle emissions in morning. Aromatics were the most important reactive species and contributed 53.9%—56.0% to ozone formation potentials, while isoprene and alkenes were also contributed largely to propylene-equivalent concentrations (>40%). The main sources of NMHCs in summer air of Changsha were gasoline vehicle exhaust (25.0%), industrial process and solvent use (20.2%), biomass burning and natural gas usage (19.8%), gasoline evaporation (17.2%), diesel vehicle exhaust (12.3%), and plant emission (5.5%). Spatial difference showed that the largest source at Site W was gasoline vehicle exhaust (30.2%), followed by biomass burning and natural gas usage (22.6%), while NMHCs at Site S were mainly influenced by industrial process and solvent use (23.9%) and gasoline vehicle exhaust (20.2%).

Keywords non-methane hydrocarbons, pollution characteristics, source apportionments, photochemical reactivity, Changsha City.

非甲烷碳氢化合物(non-methane hydrocarbons, NMHCs)是挥发性有机物中重要的一类化合物,其在大气中含量虽微(体积浓度在 10^{-12} 至 10^{-9} 数量级),却在大气化学过程中扮演了极其重要的角色^[1-2]. NMHCs 是近地面臭氧等二次污染物的重要前体物,影响城市或区域空气质量和人体健康^[3-4]. 近年来,随着我国社会经济快速发展,近地面臭氧污染问题日益突出,2013—2019 年全国 74 个重点城市臭氧年评价价值上升了 28.8%,显示臭氧污染呈现快速上升和蔓延态势^[5]. 作为臭氧前体物, NMHCs 种类繁多、性质各异、来源复杂,既有化石燃料燃烧、工业生产、溶剂挥发等人为源排放,也包括植物等自然源排放^[6-8]. 因此,开展 NMHCs 污染特征及来源分析对有效控制臭氧等二次污染十分必要.

为评价光化学烟雾成因,美国环保署于 1994 年建立了光化学评价监测网(PAMS),监测分析臭氧及其前体物(NMHCs 为重点)的污染特征及来源^[9]. 目前,我国学者也开展了一些 NMHCs 观测研究,主要集中在京津冀^[10-12]、长三角^[13-14]和珠三角^[6,15]等经济发达地区,而在中西部地区进行的相关研究还较少^[16-20]. 长沙作为中部地区重要的省会城市之一,2021 年污染天气中臭氧超标天数占比 45.7%,特别是夏季臭氧污染时有发生^[21]. 前期有报道了长沙市大气 NMHCs 污染情况^[22-24],但关于不同区域(站点)日变化特征及定量源解析的相关研究还较缺乏.

本研究在长沙市选取了 2 个代表性点位,采集了夏季不同时间环境空气样品,分析了 57 种 NMHCs 化合物的浓度组成、日变化特征,识别了关键活性组分,并利用 PMF 模型进行了定量来源解析,以期对长沙市精准控制 NMHCs 排放、改善空气质量提供更为细化的科学依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集

为更好地反映长沙城区 NMHCs 特征,本研究在长沙市城区范围内设置了 2 个采样点(图 1). 采样点具体信息可参见文献 [25]. 简单地讲,采样点 W(28.22°N , 112.95°E)位于岳麓区的中国科学院广州地球化学研究所长沙矿产资源勘查中心科研办公楼楼顶,距地面 15 m,南侧距城市主干道约 100 m,周

边主要为居民区、医院和商业区。采样点 S(28.13 °N, 113.02 °E)位于雨花区的长沙环境保护职业技术学院教学楼楼顶,距地面 30 m,北侧距城市主干道约 450 m,周围主要为教育商业和居民混合区。2 个采样点均位于城市典型功能区,周边居住人口密度较大,没有明显的局地排放源,与附近的空气质量监测国控站点的距离均在 4 km 以内,能够反映该区域大气非甲烷碳氢的污染特征,具有一定的代表性。

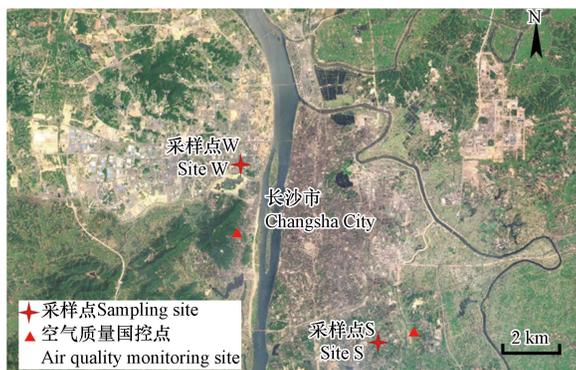


图 1 长沙市 2 个 NMHCs 采样点位置示意

Fig.1 Location map of the two NMHCs sampling sites in Changsha City

使用内表面经惰性化处理的 3 L 苏玛罐和 1 小时限流积分采样器在 2 个采样点同步进行大气 NMHCs 样品采集。采样前对苏玛罐进行多次清洗和空白检查确保无污染,并对积分采样器进行流量校准。选择夏季代表性月份中的连续晴天进行采样,样品连续采集 6 d(2017 年 8 月 24 日至 29 日)。为研究 NMHCs 日变化特征,每天分别于 7:00—8:00、10:00—11:00、13:00—14:00 和 16:00—17:00 采集小时均值样品,共采集 48 个大气样品。

采样期间天气以晴天或多云为主,符合长沙夏季典型天气特征。表 1 对比了采样期间采样点所在区域空气质量监测国控站点测量的气象和空气质量数据。采样点 W 和采样点 S 所在区域平均气温分别为 30.9 °C 和 30.7 °C,平均气压分别为 99.9 kPa 和 99.4 kPa,平均相对湿度分别为 59% 和 58%,平均风速分别为 2.6 m·s⁻¹ 和 2.6 m·s⁻¹,主导风向均为西北风。两个采样点所在区域气象参数差异不显著 ($P>0.05$)。PM_{2.5} 和臭氧小时浓度采样点 W 区域略高于采样点 S 区域(表 1)。

表 1 采样期间区域内空气质量和气象数据

Table 1 Air quality and meteorological data in sampling areas during sampling period

参数 Parameter	采样点W区域 Site W area	采样点S区域 Site S area
气温/°C	30.9 ± 2.6	30.7 ± 2.5
气压/kPa	99.9 ± 0.3	99.4 ± 0.3
相对湿度/%	59 ± 10	58 ± 9
风速/(m·s ⁻¹)	2.6 ± 0.8	2.6 ± 0.9
主导风向	西北	西北
PM _{2.5} 小时浓度/(μg·m ⁻³)	25 ± 13	20 ± 7
臭氧小时浓度/(μg·m ⁻³)	87 ± 39	85 ± 38

1.2 样品分析

利用预浓缩 (Entech 7200, Entech Instruments Inc., USA) - 气相色谱/质谱 (7890 GC-FID/5977 MSD, Agilent Technologies, USA) 联用系统分析气体样品中的 57 种 NMHCs 和其他 VOCs 组分。具体分析步骤和条件可参见文献 [26]。简而言之,样品中目标化合物首先被富集在已冷却至 -160 °C 的一级冷阱;然后高纯氮气将目标物转移到含有 Tenax-TA 吸附剂的二级冷阱,经过前两级冷阱去除样品中的大部分二氧化碳和水;最后 VOCs 被转移到 -170 °C 的三级冷阱,随后被迅速加热解析进入 GC-FID/MSD 系统。在 GC 中,目标化合物首先经 DB-1 毛细管柱 (60 m×0.32 mm×1.0 μm, Agilent Technologies, USA) 进行分离,然后分两路分别经过 PLOT-Q 柱 (30 m×0.32 mm×20.0 μm, Agilent Technologies, USA) 进入

FID 检测器和毛细管空柱(0.65 m×0.10 mm I.D.)进入 MSD 检测器. 气相色谱起始温度为 10 °C, 保留 3 min, 然后以 5 °C·min⁻¹ 的速率升温至 120 °C, 最后再以 10 °C·min⁻¹ 的速率升温至 250 °C, 保持 7 min. 质谱为选择离子扫描模式, 使用电子轰击源, 电离能为 70 eV.

利用高精度稀释仪(Entech 4700, Entech Instruments Inc., USA)将体积浓度为 1×10⁻⁶ 的 PAMS 标气(57 种 NMHCs)配制成 0.5×10⁻⁹、1×10⁻⁹、2×10⁻⁹、5×10⁻⁹、10×10⁻⁹ 的二级标样. 使用与样品同样的分析方法对 5 个标样和一个零级空气进行分析, 建立工作曲线, 目标化合物相关系数均在 0.995 以上. 在分析样品之前, 先进行空白分析, 确保分析系统无污染; 每天用 1×10⁻⁹ 标样进行单点校准, 如果超过工作曲线±10%, 则需重新建立标准曲线. 利用保留时间和特征离子对 NMHCs 组分定性, 外标法定量. NMHCs 化合物分析准确度在 10% 以内, 检出限在 0.01×10⁻⁹—0.08×10⁻⁹ 之间^[27].

1.3 光化学反应活性

大气 NMHCs 反应活性是指某一有机物通过反应生成产物或者臭氧的潜势, 可以通过臭氧生成潜势(OFP)、等效丙烯浓度(PEC)等指标评价. 计算公式如下:

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

$$\text{PEC}_i = [\text{NMHC}]_i \times K_{\text{OH}(i)} / K_{\text{OH}(\text{丙烯})} \quad (2)$$

式中, [NMHC]_{*i*} 为实际大气中 NMHC 物质 *i* 的环境浓度; MIR_{*i*} 为各化合物的最大增量反应活性, 数值来自于文献 [28]; K_{OH(*i*)} 和 K_{OH(丙烯)} 分别为 NMHC 物质 *i* 和丙烯与大气 OH 自由基的反应速率常数, 10⁻¹² cm³·s⁻¹, 数值来自于文献 [29].

1.4 正交矩阵因子分析(PMF)

正交矩阵因子分析法(Positive Matrix Factorization; PMF)是一种广泛应用于 NMHCs 等来源解析的受体模型方法^[2,6,27]. PMF 可以将外场观测数据组矩阵 *X* 分解为污染源贡献矩阵 *G* 和污染源成分谱矩阵 *F*, 及残差矩阵 *E*^[30]:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (3)$$

式中, *x_{ij}* 为样品 *i* 中化合物 *j* 的浓度; *g_{ik}* 为第 *k* 个源对样品 *i* 贡献量; *f_{kj}* 为第 *k* 个源成分谱中化合物 *j* 的比例; *e_{ij}* 为残差.

PMF 通过最小化目标函数 *Q* 来确定源贡献和成分谱:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (4)$$

式中, *u_{ij}* 为样品 *i* 中化合物 *j* 的不确定度.

本研究使用美国环保署开发的 PMF5.0 用于环境空气中 NMHCs 的来源解析. 参考前期研究^[27], 缺失数据用全部数据的中位值代替; 低于检出限的数据用 1/2 检出限代替, 其不确定度用 5/6 检出限代替; 而浓度高于检出限的数据, 其不确定度为 [(0.1×浓度)²+检出限²]^{1/2}.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 NMHCs 的浓度组成

采样期间长沙市大气 NMHCs 体积浓度变化如图 2 所示. 采样点 W 观测浓度在 3.84×10⁻⁹—20.42×10⁻⁹ 范围内变化, 采样点 S 观测浓度在 3.86×10⁻⁹—25.26×10⁻⁹ 范围内变化. 如图 2 所示, 采样点 W 浓度最大值出现在 8 月 25 日 10:00—11:00, 除 8 月 29 日外其他采样日期样品中最大值也均出现在 10:00—11:00, 这可能与人为源排放量快速增加, 而光化学反应等去除速率增长相对较慢有关; 最低浓度出现在 8 月 27 日 16:00—17:00, 且该时间段其他采样日期(除 8 月 29 日外)NMHCs 浓度也较低, 这可能与源排放活动降低, 光化学反应较强有关. 采样点 S 观测的 NMHCs 浓度最大值出现在 8 月 28 日 7:00—8:00, 其他采样日期也类似, 这可能受早高峰特别是周一早高峰(8 月 28 日)机动车排放显著增

加,而大气光化学反应相对较弱等因素影响;最低值出现在8月25日13:00—14:00,可能与大气光化学反应较快有关.需要指出的是观测期间大气NMHCs浓度波动较大,这可能与夏季污染源排放、局部气象条件等变化较大有关系.但不同采样日期下NMHCs浓度日变化规律较一致,表明观测结果仍具有一定的代表性.

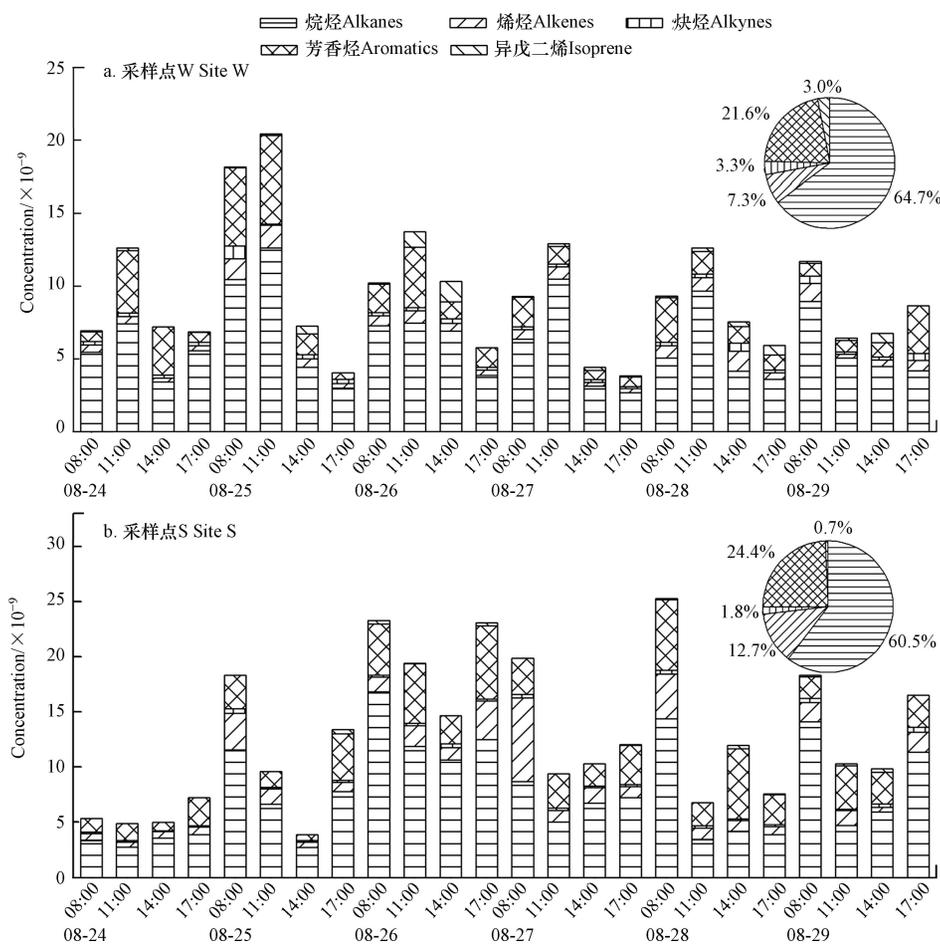


图2 采样期间长沙市夏季大气NMHCs浓度组成变化

Fig.2 Variations of NMHCs concentrations and compositions in summer of Changsha during sampling periods

2017年夏季长沙市采样点W和采样点S的NMHCs平均浓度分别为 $(8.67 \pm 3.62) \times 10^{-9}$ 和 $(12.03 \pm 6.01) \times 10^{-9}$,其中采样点S的平均浓度是W点的1.4倍.图3显示了两个站点主要NMHCs化合物的浓度.丙烷是浓度最高的化合物,分别为 1.12×10^{-9} (W)和 1.19×10^{-9} (S);其次是异戊烷,浓度分别为 0.97×10^{-9} (W)和 0.99×10^{-9} (S).两个站点浓度对比发现采样点S大部分主要化合物的浓度均大于采样点W观测浓度,而正丁烷、乙炔、异戊二烯的浓度则是采样点W大于采样点S(图3).气象条件、采样点高度、源排放等因素均可能造成大气NMHCs浓度差异^[1-2].表1对比显示两个采样点所在区域气象参数差异不显著($P > 0.05$),同时采样点W高度小于采样点S高度,而高度越低大气NMHCs浓度一般越高^[2],因此采样点高度和气象条件可能不是造成两个采样点NMHCs浓度差异的主要原因.采样点S的NMHCs及主要化合物平均浓度较高可能与源排放强度较高、与污染源距离较近等因素有关.

从组成上看(图2),长沙市大气NMHCs中烷烃的浓度最高,平均浓度分别为 5.61×10^{-9} (W)和 7.43×10^{-9} (S);其次是芳香烃,平均浓度分别为 1.88×10^{-9} (W)和 3.00×10^{-9} (S).烷烃和芳香烃分别贡献了采样点W的NMHCs浓度的64.7%和21.6%,以及采样点S的NMHCs浓度的60.5%和24.4%.而烯烃、炔烃、异戊二烯等浓度及对NMHCs的贡献均相对较低,在0.7%—12.7%范围内.

与长沙市其他观测研究对比发现,本研究观测的大气NMHCs浓度(10.49×10^{-9})低于2007年观测结果(18.32×10^{-9})^[24]及2017—2018年观测结果(43.31×10^{-9})^[23].这可能与采样高度和采样季节等的差异有关:本研究采样点高度较前期研究也略高,而高度越高一般NMHCs浓度越低^[2];本研究采样集中

在夏季, 夏季大气 NMHCs 浓度一般最低^[24], 而其它研究采样还包括其他浓度较高的季节. 另一方面可能与污染源排放的变化有关, 表现在 NMHCs 组成上差异: 本研究烷烃浓度与 2007 年报道浓度相当 (分别为 6.52×10^{-9} 和 6.56×10^{-9}), 但芳香烃浓度本研究 (2.44×10^{-9}) 仅为 2007 年浓度 (9.06×10^{-9}) 的 26.9%.

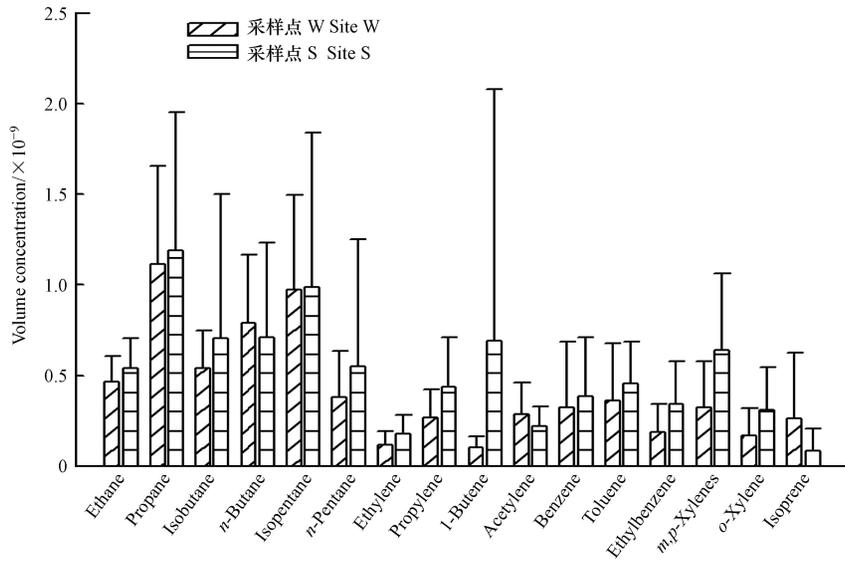


图 3 长沙市夏季大气主要 NMHCs 浓度

Fig.3 Concentrations of major NMHCs species during summer in Changsha

2.2 NMHCs 的日变化特征

图 2 显示采样期间长沙市大气 NMHCs 具有明显的日变化特征, 图 4 进一步对比分析了两个采样点 NMHCs 浓度、组成及特征比值的日变化规律.

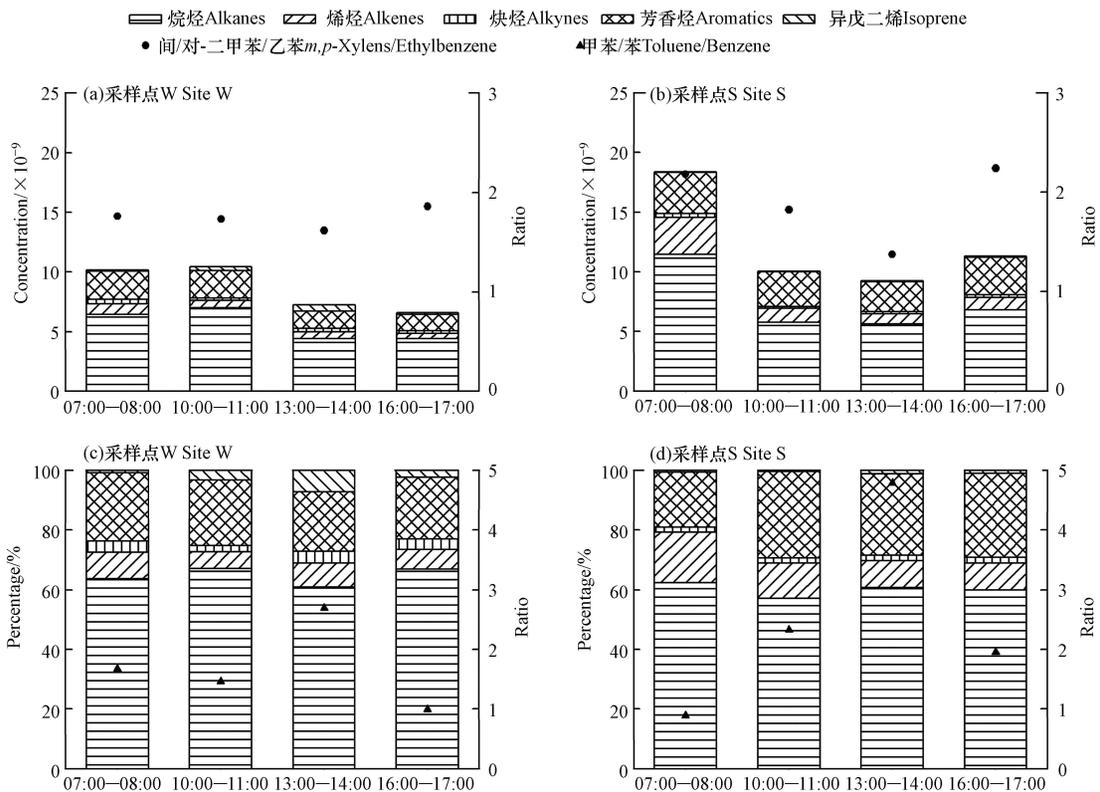


图 4 长沙市夏季大气 NMHCs 浓度和组成日变化特征

Fig.4 Diurnal variation of concentration and composition of NMHCs in summer air of Changsha

分析发现两个采样点的日变化特征存在差异: 采样点 W 的总 NMHCs 浓度在 10:00—11:00 最高, 略高于 7:00—8:00 的浓度, 13:00—14:00 和 16:00—17:00 浓度较低(图 4a); 而采样点 S 的总 NMHCs 浓度呈现“U 形”特征, 即在早上 7:00—8:00 浓度较高, 之后浓度逐渐下降, 在中午 13:00—14:00 时浓度最低, 然后再升高到下午 16:00—17:00 的浓度高值(图 4b). 不同类化合物的浓度及组成日变化也有所不同: 采样点 W 的烷烃和芳香烃体积浓度和体积百分比与总 NMHCs 体积浓度日变化特征相似, 但烯烃和炔烃浓度则是在早上 7:00—8:00 最高; 采样点 S 的烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃浓度的日变化特征均呈现“U 形”特征, 与该站点总 NMHCs 浓度日变化特征相似, 但芳香烃体积百分比则是在上午 10:00—11:00 最高, 在早上 7:00—8:00 最低. 此外, 两个站点异戊二烯体积浓度和体积百分比均呈现“倒 U 形”特征, 即在中午 13:00—14:00 最高, 10:00—11:00 和 16:00—17:00 次之, 早上 7:00—8:00 最低.

NMHCs 浓度及组成的日变化特征差异可能受排放源强度、光化学反应、气象条件等因素共同影响^[16,18]. 间/对-二甲苯与乙苯比值常用于表征大气光化学强度或光化学老化时间, 该比值越小说明大气光化学反应强度越强, 光化学老化时间越长^[26]. 本研究观测的间/对-二甲苯/乙苯日变化如图 4 所示. 采样点 S 的间/对-二甲苯/乙苯比值日变化较大: 早上 7:00—8:00 和下午 16:00—17:00 比值大于 2, 与排放源中比值接近, 表明大气光化学活动较弱, 与排放源距离较近, 受邻近污染源排放影响较大; 而中午 13:00—14:00 比值最低(1.4), 表明大气光化学活动较强, 反应消耗造成中午 NMHCs 浓度最低. 而采样点 W 的间/对-二甲苯/乙苯比值日变化也显示中午 13:00—14:00 最低, 16:00—17:00 和 7:00—8:00 较高, 说明大气光化学活动对采样点 W 浓度变化有影响. 但采样点 W 的比值变化较小, 范围在 1.6—1.9 之间, 一方面可能是因为采样点 W 距离地面相对较近, 受光化学反应影响相对较弱, 另一方面可能是由于源排放区域或强度变化, 导致受体点观测的平均光化学老化时间发生变化.

甲苯与苯的比值可用于识别不同的排放源^[26,31]: 其中煤/生物质燃烧排放的甲苯/苯比值一般小于 1, 机动车排放的甲苯/苯比值在 1.4—1.8 左右, 而工业溶剂等排放的甲苯/苯比值一般大于 2. 本研究观测的甲苯/苯比值如图 3 所示. 采样点 W 早上 7:00—8:00 和上午 10:00—11:00 的甲苯/苯比值分别为 1.7 和 1.5, 均处于机动车排放特征比值范围内, 说明采样点 W 在这两个时间段主要受机动车排放影响. 事实上采样点 W 西侧为某三甲医院且道路情况复杂, 南侧城市主干道和西侧城市支路在早高峰和上午时间车流量特别大且容易堵车, 机动车排放的 NMHCs 累积造成采样点 W 的 NMHCs 在这两个时间段呈现较高浓度. 此外, 采样点 W 中午 13:00—14:00 的甲苯/苯比值(2.7)大于 2, 表明该时间段受工业过程和溶剂挥发等排放影响较大; 而下午 16:00—17:00 的甲苯/苯比值接近 1, 表明该时间段受机动车排放和煤/生物质燃烧等燃烧源影响较大. 对于采样点 S, 其甲苯/苯比值在 13:00—14:00 最高(4.8), 这与大气光化学反应活动变化相反, 说明中午时段具有较高甲苯/苯比值的污染源排放强度增加, 比如工业过程和溶剂挥发源. 此外, 溶剂挥发受气温影响较大, 中午 13:00—14:00 气温最高有利于溶剂挥发, 可能也是造成采样点 S 中午甲苯/苯比值升高的原因. 采样点 S 除 7:00—8:00 外, 其他时间段的甲苯/苯比值均较大(>2), 说明采样点 S 白天特别是中午受工业过程和溶剂挥发源影响较大; 而 7:00—8:00 的甲苯/苯比值较低, 可能主要受燃烧源排放影响, 比如早高峰机动车排放影响.

大气中的异戊二烯主要来自植物排放, 受温度和光照影响较大^[8]. 13:00—14:00 温度最高且光照最强, 促进了植物排放异戊二烯, 从而造成 13:00—14:00 观测的异戊二烯浓度和百分比均最高.

2.3 NMHCs 光化学活性分析

由于 VOCs 各物种的化学结构和化学性质各不相同, 其光化学活性差异较大. 图 5 对比了长沙市夏季两个采样点臭氧生成潜势(OFP)和等效丙烯浓度(PEC)的浓度及组成变化. 采样点 W 的总 OFP 平均值为 42.42×10^{-9} , 其中芳香烃对 OFP 的贡献最大, 为 53.9%; 总 PEC 为 3.51×10^{-9} , 其中异戊二烯和芳香烃对 PEC 的贡献较大, 分别为 28.8% 和 28.5%. 采样点 S 的总 OFP 和总 PEC 平均值分别为 70.72×10^{-9} 和 5.51×10^{-9} , 均显著大于采样点 W 的值. 采样点 S 的 OFP 主要贡献来自于芳香烃, 其次是烯烃; 而 PEC 主要贡献来自于烯烃, 其次是芳香烃; 芳香烃和烯烃合计贡献了该点 OFP 的 80.0% 和 PEC 的 68.8%. 与 NMHCs 浓度组成对比发现, 浓度占比最大的烷烃(>60%)对 OFP 和 PEC 的贡献仅为 20% 左右; 而对浓度贡献较小的芳香烃、烯烃和异戊二烯(合计<40%)则贡献了 OFP 和 PEC 的约 80%. 因此, 芳香烃、烯烃和异戊二烯是长沙市夏季大气光化学反应的关键活性 VOCs 组分.

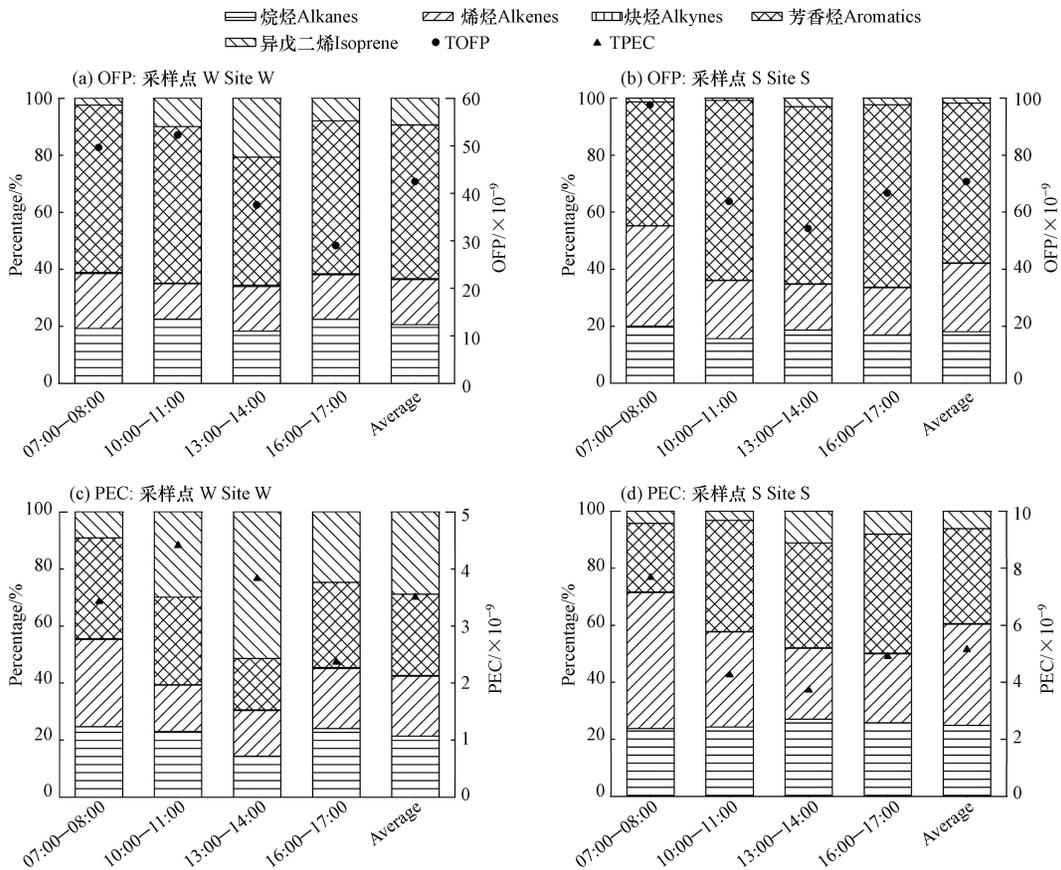


图5 长沙市夏季大气臭氧生成潜势和等效丙烯浓度组成

Fig.5 Compositions of ozone formation potentials and propylene-equivalent concentrations in summer air of Changsha

日变化特征(图5)显示采样点W的总OFP值在10:00—11:00最高,其次是7:00—8:00;而总PEC值在10:00—11:00最高,其次是13:00—14:00,这主要是因为异戊二烯在13:00—14:00浓度最高且其对PEC贡献最大。OFP组成上,采样点W的芳香烃和烯烃在7:00—8:00对总OFP贡献最大,分别为58.7%和19.3%,而异戊二烯则在13:00—14:00对总OFP贡献最大,达到了20.6%(图5a)。PEC组成上,采样点W的异戊二烯在13:00—14:00贡献了50%以上的总PEC,其次是10:00—11:00和16:00—17:00,分别贡献了29.9%和24.7%的总PEC,贡献最低值出现在7:00—8:00,仅为9.1%;芳香烃、烯烃、烷烃等对总PEC的贡献变化与异戊二烯相反,即在7:00—8:00贡献比例最高,而在13:00—14:00贡献最低(图5c)。采样点S的总OFP和总PEC值日变化特征相似(图5b和5d),总OFP和总PEC值在7:00—8:00最高,且显著大于其他时间段,这可能与7:00—8:00污染物特别是活性污染物排放显著增加有关。组成上,7:00—8:00时间段烯烃对总OFP和总PEC的贡献显著大于其他时间段,而芳香烃的贡献则小于其他时间段。采样点S观测的异戊二烯对总OFP和总PEC的贡献同样在13:00—14:00显著增加。此外,炔烃在不同时间段对两个采样点总OFP和总PEC的贡献均较小(<0.5%)(图5)。

表2汇总了两个采样点OFP和PEC贡献前十的NMHC物种。前十化合物合计贡献了采样点OFP和PEC的62.0%—67.7%。其中,间/对-二甲苯对采样点W的OFP贡献最大,为16.5%;异戊二烯对采样点W的PEC贡献最大,为28.8%。此外,邻二甲苯、甲苯、1,2,4-三甲基苯等芳香烃、丙烯、1-丁烯等烯烃,以及异戊烷等化合物对采样点W的OFP和PEC贡献也均较大。采样点S的OFP最大化合物同样为间/对-二甲苯(19.5%),其次是1-丁烯(11.1%);而PEC最大化合物为1-丁烯(16.0%),其次是间/对二甲苯(9.5%)。采样点S的OFP前十化合物还包括邻二甲苯、丙烯、1,2,4-三甲基苯、甲苯、1,2,3-三甲基苯、乙苯、异戊烷、间乙基甲苯等,PEC前十化合物还包括丙烯、异戊二烯、苯乙烯、正十二烷、1,2,4-三甲基苯、反式-2-丁烯、邻二甲苯、异戊烷等。总体上看,间/对-二甲苯、邻二甲苯、甲苯、1,2,4-三甲基苯等芳香烃、丙烯、1-丁烯等人为源烯烃,以及异戊二烯等自然源烯烃是长沙市大气环境中的关键活性化合物。

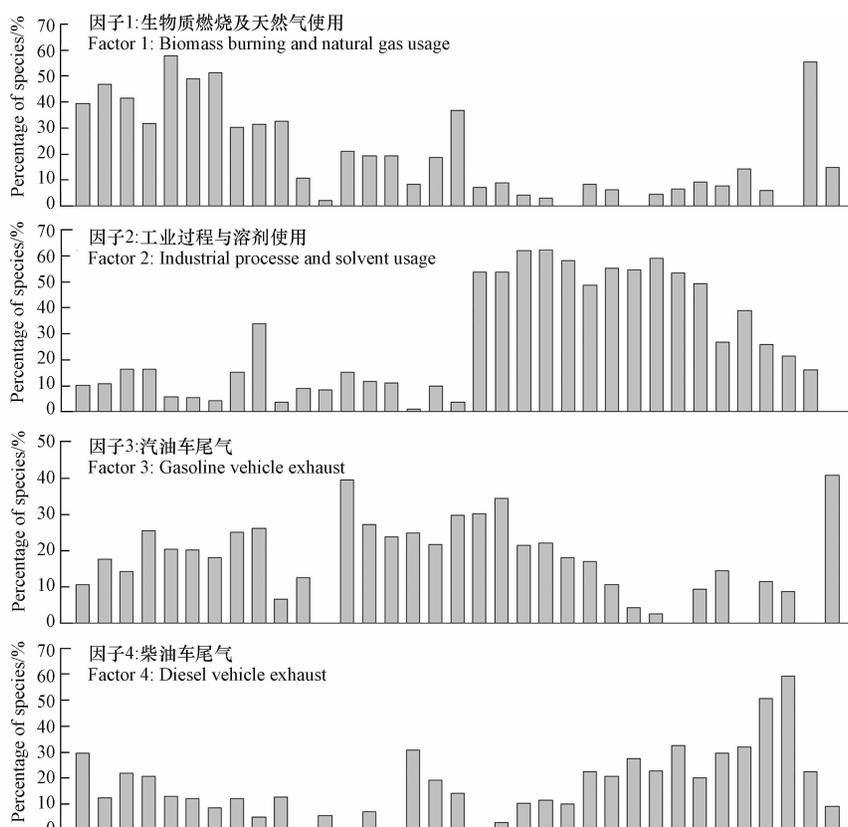
表 2 长沙市夏季大气臭氧生成潜势和等效丙烯浓度贡献前十的 NMHCs 化合物

Table 2 Contributions of TOP 10 NMHCs species to ozone formation potentials and propylene-equivalent concentrations in summer air of Changsha

W-OFP		W-PEC		S-OFP		S-PEC	
前十化合物 TOP 10 Species	百分比/% Percentage/%						
间/对-二甲苯	16.5	异戊二烯	28.8	间/对-二甲苯	19.5	1-丁烯	16.0
异戊二烯	9.3	丙烯	7.6	1-丁烯	11.1	间/对二甲苯	9.5
邻二甲苯	6.7	间/对-二甲苯	7.1	邻二甲苯	7.4	丙烯	8.5
甲苯	6.5	异戊烷	4.1	丙烯	6.3	异戊二烯	6.1
丙烯	6.4	1,2,4-三甲基苯	4.1	1,2,4-三甲基苯	5.3	苯乙烯	4.6
1,2,4-三甲基苯	6.0	苯乙烯	4.1	甲苯	5.0	正十二烷	4.1
异戊烷	5.0	1-丁烯	3.6	1,2,3-三甲基苯	4.2	1,2,4-三甲基苯	4.0
1,2,3-三甲基苯	4.5	反式-2-丁烯	3.0	乙苯	3.3	反式-2-丁烯	3.3
乙苯	3.0	邻二甲苯	2.5	异戊烷	3.0	邻二甲苯	3.1
1-丁烯	2.8	甲苯	2.3	间乙基甲苯	2.7	异戊烷	2.8
前十之和	66.8	前十之和	67.1	前十之和	67.7	前十之和	62.0

2.4 PMF 来源分析

本研究使用 PMF 模型解析出 6 个源, 其源谱特征如图 6 所示. 因子 1 中乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、氯甲烷等的占比较高. 丙烷、正丁烷、异丁烷等是天然气、液化石油气的标志物^[32-34]; 而氯甲烷是生物质燃烧的典型标志物^[7,35]. 此外, 因子 1 中乙烯、乙炔、丙烯、2-丁烯、苯等燃料燃烧产物比例也较高, 且甲苯/苯比值为 0.4, 在生物质等燃烧源范围内^[26,32]. 因此, 因子 1 被识别为生物质燃烧与天然气使用源.



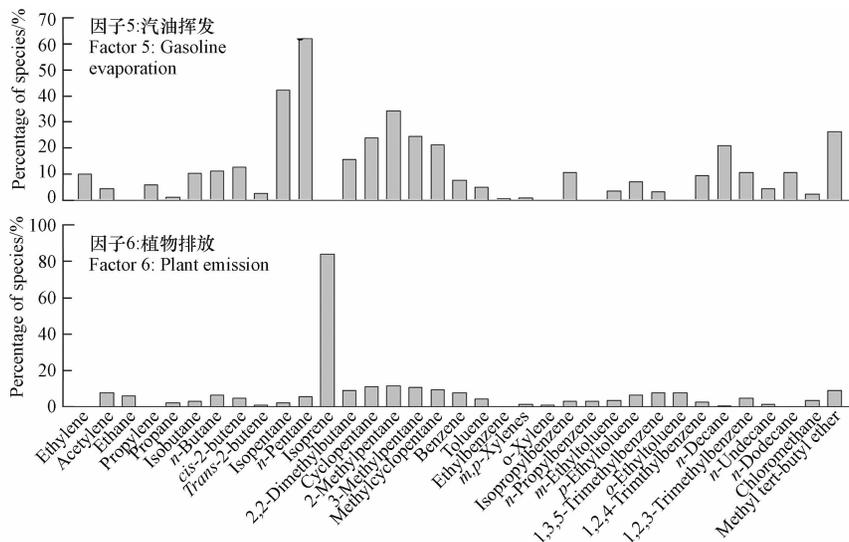


图 6 PMF 源解析因子贡献谱

Fig.6 Factor profiles (% of species sum) resolved by PMF

因子 2 中甲苯、乙苯、二甲苯、三甲苯等苯系物占比特别高且甲苯/苯比值远大于 2; 苯系物在工业上常被用作溶剂, 所以该因子识别为工业过程与溶剂使用源^[27,36]. 因子 3 中甲基叔丁基醚和 C₅-C₆ 烷烃类化合物贡献比例较高. 甲基叔丁基醚和 2,2-二甲基丁烷为汽油添加剂, 用于提高汽油的辛烷值, 可作为汽油车排放指示物^[37-38]. C₅-C₆ 烷烃类化合物主要来源于未完全燃烧的机动车尾气排放^[13]. 此外, 因子 3 中甲苯/苯比值在 2.0 左右, 与隧道和路边站观测比值相当^[32]. 因此, 因子 3 为汽油车尾气排放. 因子 4 识别为柴油车尾气排放主要是因为正十一烷、正十二烷占比高^[39]. 因子 5 中异戊烷、正戊烷占比最高, 其次是甲基叔丁基醚、C₆ 烷烃等. 这些化合物在汽油及汽油挥发样品中比例较高^[40], 且异戊烷常用作汽油挥发示踪物^[41], 因此因子 5 为汽油挥发源. 因子 6 中异戊二烯贡献最高, 主要来自于植物排放^[8].

图 7 为长沙市夏季大气 NMHCs 主要排放源贡献组成. 采样点 W 中, 汽油车尾气是最主要的排放源, 贡献了 30.2% 的 NMHCs; 其次是生物质燃烧与天然气使用源, 贡献比例为 22.6%. 而采样点 S 中, 工业过程与溶剂使用源对大气 NMHCs 的贡献最大, 为 23.9%; 其次是汽油车尾气排放, 贡献比例为 20.2%. 这与 NMHCs 日变化特征分析结论较一致. 两个站点 NMHCs 主要来源存在较明显差异: 汽油车尾气、生物质燃烧与天然气使用、植物排放等对采样点 W 的 NMHCs 贡献大于采样点 S; 而工业过程与溶剂使用、汽油挥发、柴油车尾气等对 NMHCs 的贡献则是采样点 S 大于采样点 W. 平均地看, 长沙市夏季大气 NMHCs 的主要来源贡献从高到低依次为: 汽油车尾气 (25.0%) > 工业过程与溶剂使用 (20.2%) > 生物质燃烧与天然气使用 (19.8%) > 汽油挥发 (17.2%) > 柴油车尾气 (12.3%) > 植物排放 (5.5%).

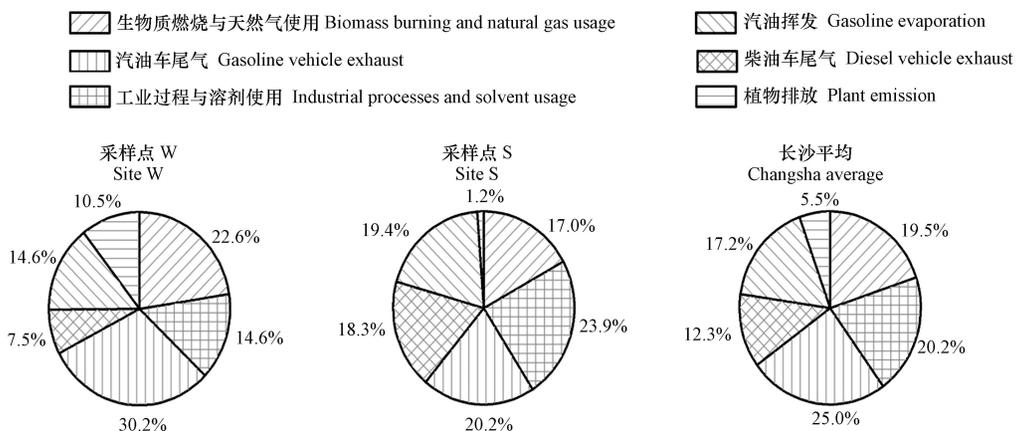


图 7 长沙市夏季大气 NMHCs 来源贡献

Fig.7 Source contributions of NMHCs in summer air of Changsha City

3 结论(Conclusion)

(1)长沙市 2017 年夏季大气 NMHCs 观测浓度在 3.84×10^{-9} — 25.82×10^{-9} 范围,平均值为 10.49×10^{-9} ,且采样点 S 浓度是采样点 W 的 1.4 倍. 烷烃是浓度最高的组分,分别贡献了 NMHCs 的 64.7%(采样点 W)和 60.5%(采样点 S);其次是芳香烃,分别占两点 NMHCs 的 21.6% 和 24.4%.

(2)日变化特征显示采样点 W 的 NMHCs 浓度和主要组成浓度上午高于下午;而采样点 S 则呈“U 型”特征,即早上和下午高,中午低. 间/对-二甲苯/乙苯比值分析表明中午大气光化学反应较强造成中午 NMHCs 浓度降低. 甲苯/苯比值发现采样点 W 早上和上午受机动车排放影响较大导致浓度较高;而采样点 S 大气 NMHCs 可能受工业过程与溶剂挥发源和早高峰机动车排放影响较大. 另外受温度和光照影响,植物排放的异戊二烯浓度及比例在中午最高.

(3)芳香烃是臭氧生成潜势的最大贡献者,分别贡献了采样点 W 和采样点 S 总 OFPs 的 53.9% 和 56.0%,显著大于其对浓度组成的贡献比例. 等效丙烯浓度的主要贡献在采样点 W 为异戊二烯和芳香烃,在采样点 S 为烯烃和芳香烃. 长沙市夏季大气关键活性 NMHCs 物质主要包括间/对-二甲苯、邻二甲苯、甲苯等芳香烃,丙烯、1-丁烯等烯烃,以及异戊二烯.

(4)长沙市夏季大气 NMHCs 的主要来源为汽油车尾气 25.0%、工业过程与溶剂使用 20.2%、生物质燃烧与天然气使用 19.8%、汽油挥发 17.2%、柴油车尾气 12.3%、植物排放 5.5%. 不同区域主要来源存在差异:采样点 W 受汽油车尾气影响最大(30.2%),其次是生物质燃烧与天然气使用(22.6%);而采样点 S 则主要受工业过程与溶剂使用(23.9%)和汽油车尾气排放影响(20.2%).

参考文献 (References)

- [1] ZHANG X M, XUE Z G, LI H, et al. Ambient volatile organic compounds pollution in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 55: 69-75.
- [2] WANG F L, DU W, LV S J, et al. Spatial and temporal distributions and sources of anthropogenic NMVOCs in the atmosphere of China: A review [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2021, 38(7): 1085-1100.
- [3] GU S, GUENTHER A, FAIOLA C. Effects of anthropogenic and biogenic volatile organic compounds on Los Angeles air quality [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(18): 12191-12201.
- [4] LI F J, TONG S R, JIA C H, et al. Sources of ambient non-methane hydrocarbon compounds and their impacts on O₃ formation during autumn, Beijing [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 114: 85-97.
- [5] WANG W J, PARRISH D D, WANG S W, et al. Long-term trend of ozone pollution in China during 2014–2020: Distinct seasonal and spatial characteristics and ozone sensitivity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, 22(13): 8935-8949.
- [6] ZOU Y, DENG X J, ZHU D, et al. Characteristics of 1 year of observational data of VOCs, NO_x and O₃ at a suburban site in Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(12): 6625-6636.
- [7] 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(25): 6247-6260.
- [8] ZHENG J Y, ZHENG Z Y, YU Y F, et al. Temporal, spatial characteristics and uncertainty of biogenic VOC emissions in the Pearl River Delta region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(16): 1960-1969.
- [9] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Office of Air Quality Planning and Standards. SLAMS/NAMS/PAMS Network Review Guidance [R]. 1998, EPA-454/R-98-003, Research Triangle Park, NC 27711.
- [10] 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 in Beijing [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(11): 2410-2418(in Chinese).
- [11] 张利慧, 毋振海, 李斌, 等. 北京市城区春季大气挥发性有机物污染特征 [J]. *环境科学研究*, 2020, 33(3): 526-535.
ZHANG L H, WU Z H, LI B, et al. Pollution characterizations of atmospheric volatile organic compounds in Spring of Beijing urban area [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(3): 526-535(in Chinese).
- [12] YAO D, TANG G Q, SUN J, et al. Annual nonmethane hydrocarbon trends in Beijing from 2000 to 2019 [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 112: 210-217.
- [13] 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.
- [14] LIU Y H, WANG H L, JING S G, et al. Characteristics and sources of volatile organic compounds (VOCs) in Shanghai during summer: Implications of regional transport [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 215: 116902.
- [15] 虞小芳, 程鹏, 古颖纲, 等. 广州市夏季VOCs对臭氧及SOA生成潜势的研究 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3): 830-837.
YU X F, CHENG P, GU Y G, et al. Formation potential of ozone and secondary organic aerosol from VOCs oxidation in summer in Guangzhou, China [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(3): 830-837(in Chinese).
- [16] 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.
LI Y H, LI R M, HU D M, et al. Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds of different functional areas in Taiyuan City [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(4): 920-930 (in Chinese).
- [17] 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 A A, ZHOU X P, LEI C N, 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 (in Chinese).
- [18] HUI L R, LIU X G, TAN Q W, et al. Characteristics, source apportionment and contribution of VOCs to ozone formation in Wuhan, Central China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 192: 55-71.
- [19] 徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 等. 成都市2017年夏季大气VOCs污染特征、臭氧生成潜势及来源分析 [J]. *环境科学研究*, 2019, 32(4): 619-626.
XU C X, CHEN J H, HAN L, et al. Analyses of pollution characteristics, ozone formation potential and sources of VOCs atmosphere in Chengdu City in summer 2017 [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32(4): 619-626 (in Chinese).
- [20] 李陵, 李振亮, 张丹, 等. 重庆市主城区O₃污染时期大气VOCs污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2021, 42(8): 3595-3603.
LI L, LI Z L, ZHANG D, et al. Pollution characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs during ozone pollution period in the main urban area of Chongqing [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(8): 3595-3603 (in Chinese).
- [21] 伏志强, 戴春皓, 王章玮, 等. 长沙市夏季大气臭氧生成对前体物的敏感性分析 [J]. *环境化学*, 2019, 38(3): 531-538.
FU Z Q, DAI C H, WANG Z W, et al. Sensitivity analysis of atmospheric ozone formation to its precursors in summer of Changsha [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(3): 531-538 (in Chinese).
- [22] 刘全, 王跃思, 吴方堃, 等. 长沙大气中VOCs研究 [J]. *环境科学*, 2011, 32(12): 3543-3548.
LIU Q, WANG Y S, WU F K, et al. Observation and study on atmospheric VOCs in Changsha City [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(12): 3543-3548 (in Chinese).
- [23] 黄海梅, 戴春皓, 王章玮, 等. 长沙市大气挥发性有机物的组成与来源 [J]. *环境化学*, 2019, 38(3): 539-547.
HUANG H M, DAI C H, WANG Z W, et al. Composition and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Changsha, China [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(3): 539-547 (in Chinese).
- [24] ZHANG J G, WANG Y S, WU F K, et al. Nonmethane hydrocarbon measurements at a suburban site in Changsha City, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 408(2): 312-317.
- [25] 邹利林, 姚运先, 蒋利华, 等. 长沙市环境空气中BTEX的污染特征及健康风险 [J]. *环境工程*, 2022, 40(1): 102-109.
ZOU L L, YAO Y X, JIANG L H, et al. Pollution characteristics and health risks of BTEX in ambient air of Changsha [J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(1): 102-109 (in Chinese).
- [26] ZHANG Z, ZHANG Y L, WANG X M, et al. Spatiotemporal patterns and source implications of aromatic hydrocarbons at six rural sites across China's developed coastal regions [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2016, 121(11): 6669-6687.
- [27] YANG W Q, ZHANG Y L, WANG X M, et al. Volatile organic compounds at a rural site in Beijing: Influence of temporary emission control and wintertime heating [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(17): 12663-12682.
- [28] CARTER W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(40): 5324-5335.
- [29] ATKINSON R, AREY J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103(12): 4605-4638.
- [30] PAATERO P, TAPPER U. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. *Environmetrics*, 1994, 5(2): 111-126.
- [31] ZHANG Y L, WANG X M, BARLETTA B, et al. Source attributions of hazardous aromatic hydrocarbons in urban, suburban and rural areas in the Pearl River Delta (PRD) region [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250/251: 403-411.
- [32] SHAO P, AN J L, XIN J Y, et al. Source apportionment of VOCs and the contribution to photochemical ozone formation during summer in the typical industrial area in the Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, 176/177: 64-74.
- [33] BARLETTA B, MEINARDI S, SIMPSON I J, et al. Ambient mixing ratios of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in two major urban centers of the Pearl River Delta (PRD) region: Guangzhou and Dongguan [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(18): 4393-4408.
- [34] FENG J J, ZHANG Y L, SONG W, et al. Emissions of nitrogen oxides and volatile organic compounds from liquefied petroleum gas-fueled taxis under idle and cruising modes [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 115623.
- [35] SUTHAWAREE J, KATO S, OKUZAWA K, et al. Measurements of volatile organic compounds in the middle of Central East China during Mount Tai Experiment 2006 (MTX2006): Observation of regional background and impact of biomass burning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(3): 1269-1285.
- [36] MO Z W, LU S H, SHAO M. Volatile organic compound (VOC) emissions and health risk assessment in paint and coatings industry in the Yangtze River Delta, China [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 269: 115740.
- [37] CHANG C C, LO S J, LO J G, et al. Analysis of methyl tert-butyl ether in the atmosphere and implications as an exclusive indicator of automobile exhaust [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(34): 4747-4755.
- [38] CHANG C C, WANG J L, LIU S C, et al. Assessment of vehicular and non-vehicular contributions to hydrocarbons using exclusive vehicular indicators [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(33): 6349-6361.
- [39] YUAN Z B, LAU A K H, SHAO M, et al. Source analysis of volatile organic compounds by positive matrix factorization in urban and rural environments in Beijing [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2009, 114: D00G15.
- [40] ZHANG Y L, WANG X M, ZHANG Z, et al. Species profiles and normalized reactivity of volatile organic compounds from gasoline evaporation in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 79: 110-118.
- [41] BARLETTA B, MEINARDI S, ROWLAND F S, et al. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(32): 5979-5990.