

沈阳市大气挥发性有机物(VOCs) 污染特征

刘雅婷¹, 彭跃², 白志鹏^{1*}, 张宝生², 史建武¹, 赵丽娟²

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室, 天津 300071; 2. 辽宁省环境监测中心站, 沈阳 110031)

摘要: 2008 年 4 月 ~ 2009 年 7 月间, 选取沈阳市不同功能区 5 个监测点位, 采集了 4 个不同季节的大气 VOCs 样品 187 个, 利用三级冷阱预浓缩-GC-MS 方法测定了 108 种大气 VOCs 物质, 考察了沈阳市大气 VOCs 浓度水平及其时空分布情况, 并对其主要的来源进行识别. 结果表明, 沈阳市大气总 VOCs 平均质量浓度为 $(371.0 \pm 132.4) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 其中含量最高的组分为含氧化合物 (57.2%), 其次为卤代烃 (20%), 烷烃 (11.4%), 芳香烃 (8.5%) 和烯烃 (3.0%). 全市大气总 VOCs 浓度呈现出春秋浓度较高, 冬夏浓度较低的季节变化特征. 主要受工业排放源的影响, 商业中心点大气 VOCs 浓度在冬季的 08:00 ~ 10:00 时段、12:00 ~ 16:00 时段和 20:00 ~ 22:00 时段均出现峰值, 而夏季则呈现出 10:00 ~ 12:00 时段和 18:00 ~ 20:00 时段的双峰现象. 工业区点位和商业中心区点位浓度高于其它功能区点位, 清洁对照点周围由于没有明显的大气 VOCs 排放源, 浓度水平最低. 相关性和比值分析结果表明, 机动车燃烧、煤炭生物质燃烧、汽油溶剂挥发和工艺过程是沈阳市大气 VOCs 的主要来源.

关键词: 挥发性有机物; 沈阳; 季节分布; 日变化; 空间分布; 来源识别

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)09-2777-09

Characterization of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Shenyang, China

LIU Ya-ting¹, PENG Yue², BAI Zhi-peng¹, ZHANG Bao-sheng², SHI Jian-wu¹, ZHAO Li-juan²

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Liaoning Province Environmental Monitoring Center, Shenyang 110031, China)

Abstract: From April, 2008 to July, 2009, 187 atmospheric samples in four different seasons were collected from five sites in Shenyang. The 108 species of VOCs were measured by using the method of pre-concentration-GC-MS. The objectives of this study were to investigate the VOCs pollution level as well as its spatial and temporal distribution, and to identify the main source in Shenyang city. The results showed that the average total mass concentration of VOCs in Shenyang was $371.0 \pm 132.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The major components were oxygen-containing compounds, halogenated hydrocarbon, alkanes, aromatics and alkenes, which accounted for 57.2%, 20%, 11.4%, 8.5%, and 3.0% of the total mass, respectively. A seasonal variation of VOCs across all the sampling sites was observed, with higher levels in spring and autumn and lower levels in winter and summer. Related with industrial emission, the diurnal variation of the total mean VOCs concentrations at downtown site showed three peaks in winter and two peaks in summer. The VOCs levels in the industrial and downtown areas were higher than those in other areas, with the lowest concentration observed at clean air site with no emission source around. From the results of correlation analysis and concentration ratios analysis, the VOCs pollutants in Shenyang were mainly contributed by automobile exhaust, coal & biofuel combustion, gasoline & solvent evaporation and industrial process.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); Shenyang; seasonal distribution; diurnal variation; spatial distribution; source identification

大气挥发性有机污染物 (volatile organic compounds, VOCs) 不仅是形成光化学烟雾的重要前体物^[1], 而且对人体健康具有潜在的危害性^[2]. 随着中国城市化进程的加快, 城市环境空气中 VOCs 的浓度大幅度上升, 组成越来越复杂^[3], 其组成和时空分布特征正越来越多地受到人们的关注. 已有的研究表明, 我国大气环境中 VOCs 主要来源为机动车排放 (43.7%)、工艺过程 (26.0%)、固定燃烧源 (19.3%)、溶剂涂料使用 (6.3%) 和油品储运过程 (4.7%)^[4], 其时间和空间分布与其污染源的排

放特征、气象条件和大气化学反应特征密切相关^[5]. 目前, 除 2005 年 Barletta 等^[6]对中国 43 城市大气中甲烷和 39 种非甲烷总烃 (NMHC) 进行的研究报道外, 我国研究者已对京津唐 (2004 年北京 108 种^[7,8]、2010 年天津 62 种^[9]、2010 年唐山 24 种^[8])、长江三角洲 (2010 年上海 56 种^[10-12]、2004

收稿日期: 2010-10-28; 修订日期: 2010-12-23

基金项目: 环保部公益性行业科研专项基金项目 (200709013)

作者简介: 刘雅婷 (1985 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气有机污染与人体健康, E-mail: nkliuyating@126.com

* 通讯联系人, E-mail: zhai@nankai.edu.cn

年南京 189 种^[13]和珠江三角洲^[5](2004 年整个三角洲地区 117 种、2003 年广州 56 种^[14,15]、2002 年香港 38 种^[16,17])地区中的大气 VOCs 污染状况进行了考察。其研究多集中在沿海城市,而对内陆的重工业城市研究较少;研究种类多集中在烃类,对多来自于化工行业的卤代烃和具有较高大气反应活性的含氧有机化合物^[18]研究较少。我国东北地区是传统的重工业基地,近年来随着振兴东北老工业基地政策的实施,工业化、城市化发展迅速,大气 VOCs 污染也随之加剧。目前此地区仅见 2000 年长春市 57 种烃类大气 VOCs 研究的相关报道^[1],此研究时间相对较早,且没有涉及卤代烃和含氧化合物的浓度水平。

沈阳市是东北地区第一大中心城市,是中国重

要的装备制造业基地之一,其能源结构仍然以煤为主,大部分煤炭直接燃烧^[19],能源消耗量呈逐年上升趋势^[20],大气 VOCs 污染状况不容忽视。本研究的主要目标是考察沈阳市环境中包括烷烃、烯炔烃、芳香烃、卤代烃和含氧化合物在内的 108 种 VOCs 的浓度水平、组成及时空变化特征,并分析典型功能区大气 VOCs 的主要来源。

1 材料与方法

1.1 采样点布设和采样日期

在 2008 年 4 月~2009 年 7 月间,依据不同的功能区划,在沈阳市区选取 5 个国控点作为 VOCs 的采样点,具体采样点位如图 1 和表 1 所示。

采样日期、气象条件和采集样品数等具体采样

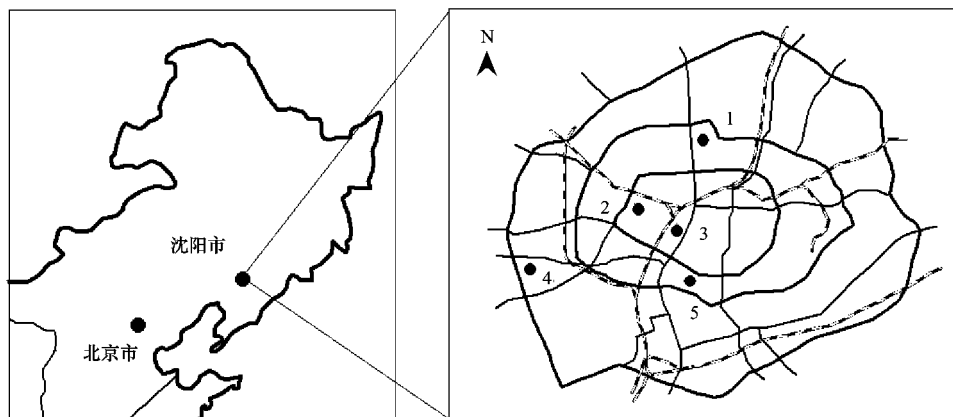


图 1 采样点的地理位置示意

Fig. 1 Map of the geographical location of sampling sites

表 1 沈阳市 VOCs 采样点位介绍

Table 1 Description of the VOCs sampling sites in Shenyang

点位编号	点位名称	功能区划	经度	纬度	周边环境状况
1	北陵公园	一类清洁对照区	41°50'22.42"	123°25'18.65"	北陵公园院内,无明显污染源
2	二毛	三类工业区	41°48'40.42"	123°21'2.23"	红梅味精厂院内
3	太原街	二类商业区	41°47'52.63"	123°24'4.12"	自来水厂院内
4	张士	三类工业区	41°46'0.90"	123°17'25.09"	开发区,化工、机械制造工业
5	文艺路	二类混合区	41°45'42.35"	123°24'58.88"	东北大学院内,无明显污染源

实施情况如表 2 所示。

1.2 样品的采集与分析

采用体积为 3.2 L,内壁经抛光钝化的不锈钢苏码罐采集全空气样品。采样前使用自动清罐仪(ENTECH 公司 3100A 型号)清洗至经 MS 分析无杂质,抽真空至 250 Pa 以下,放在平稳的地方,用扳手拧开采样进口螺母,连接限流阀、不锈钢过滤头和采样管。在指定采样时间打开采样罐阀门开

始采样,控制采样流量为 2.0 mL/min,采样结束后关闭采样罐阀门,停止采样,卸下采样管、过滤头和限流阀,拧上螺母,贴上标签,记录采样有关数据,带回实验室等待分析(保存不超过 1 个月)。

分析中主要依据 US EPA TO-14A 方法,对 29 种烷烃,12 种烯炔烃,17 种芳香烃,20 种卤代烷烃,11 种卤代烯炔,6 种卤代芳香烃和醇酮醚酯等共 108 种目标污染物进行测定。

在设定的色谱、质谱条件下,选取 4 个浓度梯度,以各有机化合物的浓度值为横坐标,响应峰面积的平均值为纵坐标,绘制标准曲线。质谱部分调谐校准通过后,样品通过快速接头进入自动进样系统(ENTECH 公司 7016 型号),通过三级冷阱(ENTECH 公司 7100A 型号)预浓缩后,除掉大部分水和 CO₂,将近 100 L 样品浓缩至几 μL。预浓缩后

样品被转移至气相色谱/质谱联用仪(日本岛津公司 QP-2010 型号),被色谱柱(DB-624 型号,60 m × 0.25 mm × 1.4 μm)分离、质谱检测器检测,从而获得样品的色谱图。采用标准物质对样品中各物质进行校正,谱库检索和保留时间定性,峰面积外标法进行定量。预浓缩仪器、气相色谱及质谱的实验条件如表 3 所示。

表 2 采样情况汇总

Table 2 Summary of sampling process in Shenyang

项目	采样起止时间	采样频率/h	温度/°C	风向	各点位样品采集情况					样品数	总样品数
					北陵公园	二毛	太原街	张士	文艺路		
季节变化样品	2008-04-15 ~ 2008-04-19	24	26.4	西	√	√	√	√	√	24	97
	2008-07-30 ~ 2008-08-05	24	31.6	南	√	√	√	√	√	25	
	2008-10-21 ~ 2008-10-26	24	14.9	西	√	√	√	√	√	25	
	2008-01-17 ~ 2008-01-21	24	0	西南	√	√	√	√	√	23	
日变化样品	2009-03-09 ~ 2009-03-14	2	0	南北			√			45	90
	2009-07-03 ~ 2009-07-08	2	24	西			√			45	
样品数					20	18	110	19	20		187

表 3 预浓缩和 GC-MS 主要仪器控制参数

Table 3 Operating conditions for pre-concentration and GC-MS

位置	三级冷阱预浓缩(CTD)方法温度控制条件		
冷阱 1	trap: -150°C; preheat: 10°C; desorb: 10°C; bake: 150°C (10 min)		
冷阱 2	trap: -30°C; preheat: 50°C; desorb: 180°C; bake: 190°C (2.5 min)		
冷阱 3	focus: -160°C; inject: 1.5 min; bake: 2 min		
	气相色谱条件	质谱条件	
载气	高纯氮气	EI 离子源电压	70eV
进样方式	不分流进样	EI 离子源温度	200°C
进样口温度	150°C	光电倍增管电压	1.1 kV
柱流量	1.2 mL/min, 恒流模式	接口温度	250°C
		Scan/SIM 扫描	Scan
升温程序	升温 40°C, 保持 3 min, 8°C/min 升至 90°C, 再以 6°C/min 升至 200°C, 保持 9 min	m/z 范围	45 ~ 360 u

1.3 质量控制和质量保证

在实验室的日常分析过程中,在正式建立工作曲线和每批样品分析前进行 GC-MS 系统运行检查,每日对工作曲线中间一个浓度水平、每月对 4 个浓度水平的混合标准样品进行测定,定量结果与配气理论浓度值偏差范围 < 30%。另外,在进行标准样品分析之后和样品分析之前,或在进行了一个高含量的样品分析之后,进行零空气空白分析,测定结果显示各目标物的浓度均低于方法检测限(method detection limit, MDL),确保没有被测目标物驻留在分析系统。

对经稀释的标准气体(美国 Spectra 生产,含有 108 种 VOCs 化合物的混合物)重复进样 7 次,计算相对标准偏差(S. D),按统计置信度系数 3.14 计算各化合物的 MDL (3.14 × S. D),得到 VOCs 各化

合物检测限范围为 0.006 ~ 0.986 μg/m³,平均 0.075 μg/m³,符合方法的要求。

在每个采样点处,第 1 d 采样的同时设置一个现场空白,同时在实验室设置 5 个实验室空白,以检查样品在采集、运输和存放过程中可能受到的污染。分析测定结果为各目标 VOCs 浓度均低于 MDL。

2 结果与讨论

2.1 沈阳市大气 VOCs 总体污染特征

研究期间,沈阳市城市大气 VOCs 总质量浓度在 120.6 ~ 639.7 μg/m³之间变化,平均值为(371.0 ± 132.4) μg/m³。从 VOCs 污染物组成来看,图 2 所示,含氧类物质和卤代烃所占比例分别达到 57.2% 和 20%。烷烃(11.4%)是烃类物质中含量最高的一类,其后为芳香烃(8.5%)和烯烃类(3.0%)。

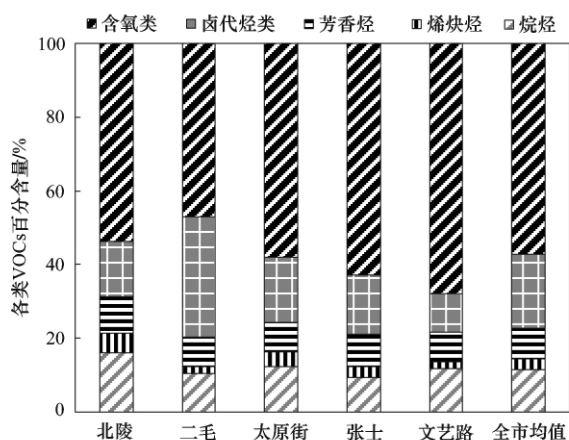


图2 各点位及全市平均 VOCs 组成

Fig. 2 Composition of VOCs at every monitoring station and the whole city

含氧类物质中,丙酮和乙醇含量较高,分别占此类物质的质量分数为 52.3% 和 40.2%; 卤代烃类物种丰富,包含 29 种 $C_1 \sim C_3$ 的卤代烷烃、9 种 $C_2 \sim C_4$ 的卤代烯炔和 6 种氯苯类物质,且均具有毒性; 烷烃类物质碳数分布广泛,包含从 $C_2 \sim C_{12}$ 的 29 种

物质,其中正丁烷(42.8%)和十二烷(33.2%)含量最高.另一类有毒的芳香烃以甲苯(30.1%)和苯(20.4%)为代表.1-丁烯在烯炔类中含量最高(55.9%).

将沈阳市各类 VOCs 浓度与国内外其他城市作比较,如表 4 所示,包括烷烃、烯炔和芳香烃在内的 NMHC 浓度在表中所列的各城市研究结果中为最低值,这可能与城市间不同的气象条件(大气稳定度、风向、风速等)、地理条件、工业活动、机动车和燃料使用情况、建筑物朝向和排列方式等有关.表 4 还显示出甲苯通常是各城市苯、甲苯、乙苯和二甲苯(BTEX)中浓度最高的物质.沈阳市甲苯浓度与 1997 年的赫尔辛基和 2000 年横滨市浓度接近;而苯浓度相对较高,与 2003 年首尔、2001 年伯明翰、2003 年台湾和 2002 年香港的苯浓度相近,这说明沈阳市可能存在苯含量较高的排放源.另外,沈阳市乙苯和二甲苯浓度与其他城市相比也处于较低水平.特别地与同处东北地区的长春市相比,各污染物浓度均较之低一个数量级.

2.2 VOCs 季节分布特征

表 4 沈阳和国内外其他城市 VOCs 浓度对比/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ Table 4 Comparison of VOCs concentrations between Shenyang and other urban centers/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

城市	年份	烷烃	烯炔	芳香烃	NMHC	苯	甲苯	乙苯	<i>m-p</i> -二甲苯	<i>o</i> -二甲苯	文献
悉尼	1982	145.1	53.2	81.6	279.9	9.1	36.6	6.2	18.5	7.1	[21]
芝加哥	1989	77.9	19.0	32.8	129.7	8.4	15.6			1.9	[21]
维也纳	1990	138.7	24.2	120.3	283.2	20.9	44.8	8.5	27.0	10.9	[21]
亚特兰大	1991	169.7	13.2	149.4	332.3	30.6	60.4	13.3	36.0	13.3	[21]
赫尔辛基	1997					2.1	6.6	1.3	4.1	1.6	[22]
横滨	2000					1.3	5.1	0.6	2.2	0.1	[23]
伯明翰	2001					6.0	21.8		10.8	3.3	[24]
首尔	2003					5.6	52.6	8.5	17.5	7.1	[21]
台湾南部	2003	273.7	113.2	160.5	547.4	4.5	30.0	5.7	7.1	5.2	[21]
长春	2000			430.0		47.0	84.2	20.3			[1]
广州	2000					33.8	62.0	15.6	38.1	18.2	[23]
香港	2002					4.2	16.0	3.3	9.9	4.3	[16]
北京	2004	57.9	26.6	38.0	122.5	7.5	12.5	2.2	4.0	1.4	[6]
南京	2004					9.0	10.2	3.6	2.7	5.0	[13]
中国 43 城市	2005					19.3	23.8	6.6	37.1	16.6	[21]
沈阳	2008	42.3	11.0	31.5	84.8	5.6	5.8	1.4	7.9	3.5	本研究

在 2008 年 4 月~2009 年 1 月,沈阳市环境空气中 VOCs 总浓度呈现出 4 月和 10 月较高,1 月和 7 月较低的特点,如图 3 所示.其中,含氧化合物变化趋势与总 VOCs 相一致;而烃类(包括烷烃、烯炔和芳香烃)和卤代烃类浓度在 4 月、7 月和 1 月间均较低,仅在 10 月其浓度相对较高.考察采样期间沈阳市主导风向(如表 2 所示)状况可知:4 月和 10 月盛行西风,7 月和 1 月盛行南或西南风.由于沈阳市

2 个工业区点位张士和二毛位于沈阳市西侧,在 4 月和 10 月间污染物会在主导风的作用下迁移扩散到其他各点位,使得全市平均浓度升高.另外,沈阳市气候特点为春季多风(>6 级风的日数占全年大风日数的 46%左右),夏季多雨(降水占全年总降水量的 60%左右),而 10 月间较 4 月和 7 月的春夏季相比,大气稳定度高,对流作用较弱,污染物的垂直混合和扩散作用都有所降低;加之 10 月日照时间明

显缩短,太阳辐射和光化学反应强度均减低,降解作用减弱,使得烃和卤代烃浓度在 10 月达到最高值. 1 月虽处于采暖季,固定燃烧排放有所增加,且大气稳定度好,光化学反应强度会更低,但由于冬季沈阳市气温较低,一定程度上也限制了以挥发为主的 VOCs 源的排放.

2.3 VOCs 日变化特征

考察商业中心点——太原街点位烷烃、卤代烃两类物质的浓度,并选择 1,3-丁二烯、异戊二烯和丙酮为标识物,对比冬夏两季工作日及休息日的污染特征,结果如图 4 所示.

在夏季的工作日,VOCs 总浓度自 09:00 前后开始上升,至 11:00 前后达到峰值,在经历一次低谷后,于 19:00 前后再次达到峰值. 其中被认为主要来源于机动车尾气^[25]的 1,3-丁二烯浓度在一日之内呈现出 3 个明显的峰,分别出现在 10:00~12:00 时段、16:00~18:00 时段和 20:00~22:00 时段,与交通高峰时段的出现有所差异,说明其还可能存在于工业排放等来源. 多来自于直接挥发的轻质烷烃^[25]和主要来源于植物排放的异戊二烯^[25-27]均主

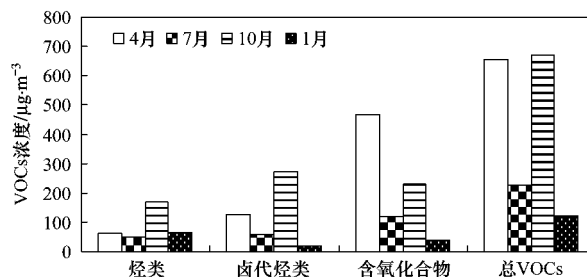


图 3 全市总 VOCs 及各主要类别 VOCs 浓度季节变化
Fig. 3 Seasonal variation of VOCs in Shenyang (all sites combined)

要受温度的影响,在一日内浓度较稳定,在温度较高的 10:00~18:00 段浓度较高. 由图 4(a) 可以看出,在 11:00 前后各类物质同时达到峰值,说明可能是工业排放、机动车尾气排放和挥发等过程的共同作用使总 VOCs 浓度出现第一个峰值. 但其后由于卤代烃类和丙酮排放量的降低及午后光化学反应的增强,使得总 VOCs 浓度呈现出下降的趋势. 14:00 前后,由于卤代烃类和丙酮排放量的依次增加,总 VOCs 浓度再次上升,至 19:00 前后再次达到峰值.

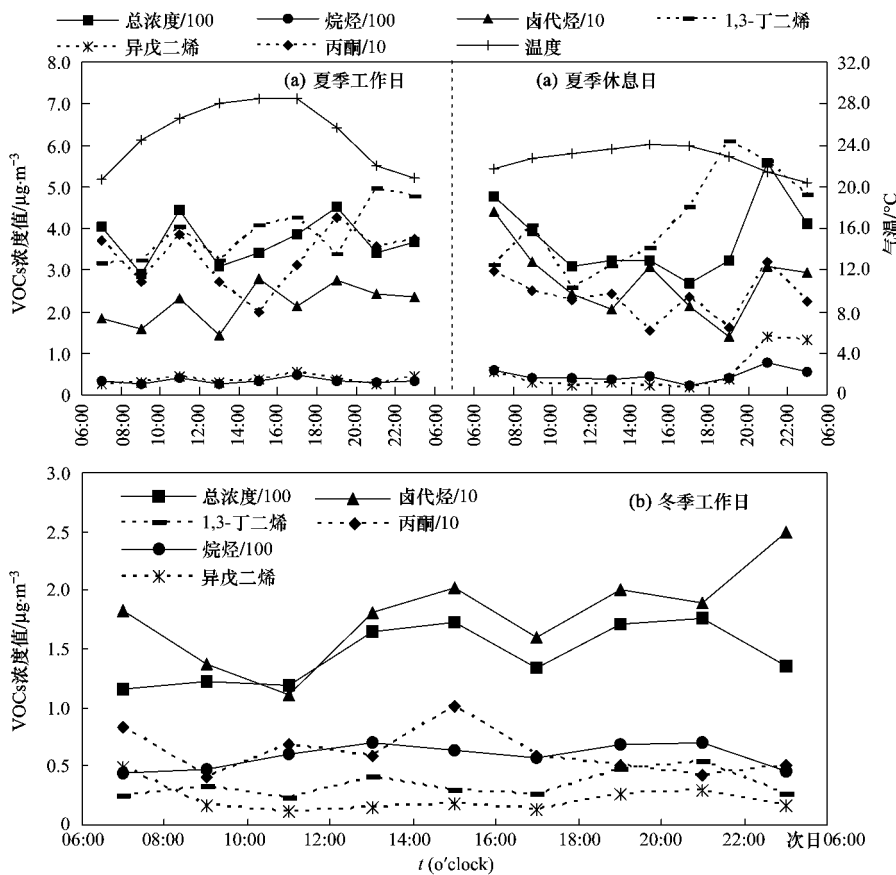


图 4 太原街点位典型 VOCs 及总 VOCs 浓度日变化

Fig. 4 Diurnal variation of representative VOCs and average total VOCs concentration at Taiyuanjie site

在整个观测期间,丙酮、卤代烃类和 1,3-丁二烯与总 VOCs 浓度的线性相关系数分别为 0.76、0.52 和 0.02,表明在夏季工作日总 VOCs 可能的主要排放源为可能排放丙酮和卤代烃类的工业源,而不是机动车源。

在夏季休息日,VOCs 总浓度的峰值出现在 08:00~10:00、12:00~14:00 和晚间 20:00~22:00 时段,1,3-丁二烯浓度在 10:00~12:00 时段开始有一个显著的增长,至 20:00 左右缓慢下降,这与休息日人群出行和车流量特点相一致。

冬季的工作日的日变化情况有所不同,1,3-丁二烯与 VOCs 总浓度变化趋势相一致,均呈现出 3 个明显的峰,分别出现在 08:00~10:00、12:00~16:00 和 20:00~22:00 时段,说明此 3 个时段较高的交通流量可能是引起浓度升高的主要原因,它将会同时加强尾气排放和油气蒸发排放^[28]。11:00 前后由于卤代烃类排放量的增加和温度升高引起的溶剂挥发排放增强作用,使总 VOCs 浓度升高至 15:00 前后,后由于太阳辐射减弱,温度开始下降,虽光化学反应程度下降,但 VOCs 总浓度仍出现明显开始下降的趋势。17:00 前后,由于车流量再次增加而使污染物浓度再次增加,在 18:00~22:00 期间始终维持在一个较高水平。此后由于车流量和温度下降,浓度再次降低直至第 2 d 早上;在整个监测期间,1,3-丁二烯也呈现出相同的变化趋势,且其峰值浓度与总 VOCs 浓度均在整体上呈现出上升的趋势。

比较夏冬两季工作日 VOCs 浓度的日变化特点可以看出,夏季总 VOCs 浓度水平要高于冬季。夏季总 VOCs 浓度呈现上午和晚上的 2 个峰值,而在冬季的上午、下午、晚间这 3 个时段均出现浓度高值,这可能主要是由于在夏季的下午,光化学反应和大气稳定度增强,丙酮浓度出现低谷,虽主要来自工业排放的卤代烃浓度出现小高峰,总 VOCs 浓度依然没有形成峰值;而在冬季的下午太阳辐射强度影响较弱,主要受到卤代烃浓度峰值的影响,总 VOCs 浓度亦出现峰值。比较冬夏两季 1,3-丁二烯日变化趋势,1 d 之内均出现 3 个明显的峰,但上午和下午峰值出现的时间夏季要晚于冬季。烷烃类和异戊二烯在 2 个季节的日浓度变化均较为平缓,但夏季峰值出现在 10:00~12:00 和 16:00~18:00 的温度较高的时段,而冬季二者浓度在 12:00~16:00 和 20:00~22:00 时段较高,晚高峰浓度的出现说明可能还存在温度以外的其他的影响因素。

2.4 VOCs 空间分布特征

图 5 分析了沈阳市不同功能区总 VOCs 及各主要类别 VOCs 浓度分布特征。

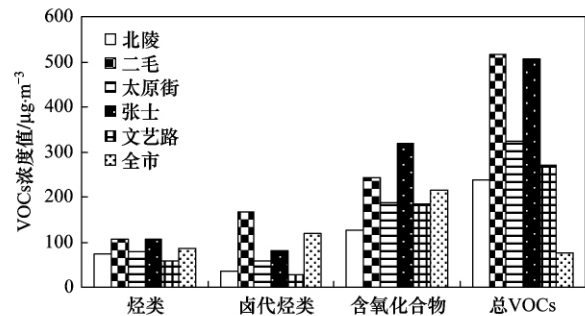


图 5 不同功能区总 VOCs 及各主要类别 VOCs 浓度变化

Fig. 5 Spatial variation of VOCs at different function areas in Shenyang

从全年 VOCs 总浓度的监测结果来看,北陵和文艺路点位浓度较低,分别为 $(242.5 \pm 95.7) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(280.7 \pm 211.5) \mu\text{g}/\text{m}^3$,此两处分别位于公园内和校园内,均远离城市交通和工业污染源,VOCs 在平流输送的过程中由于稀释^[29]、扩散、沉积和化学反应等作用使其浓度降低。张士点位浓度最高为 $(577.9 \pm 516.6) \mu\text{g}/\text{m}^3$,其次为二毛点位,浓度为 $(551.9 \pm 454.2) \mu\text{g}/\text{m}^3$,此二点位地处工业区,周围均存在工业源;太原街点位浓度居中为 $(339.2 \pm 209.9) \mu\text{g}/\text{m}^3$,它位于沈阳市中心最大的商业区,其街道相对狭窄且车流量大,导致交通阻塞,使汽车长期处于低速行进和频繁空转加速的状态会使车辆排放更多的污染物,同时路边各种建筑物也会阻碍污染物的扩散,使 VOCs 浓度维持在一个较高水平。工业城区点位浓度明显高于交通拥挤区也说明了工业生产在沈阳市是更为重要的一类 VOCs 排放源。

另外,从各类别 VOCs 浓度的具体监测结果来看,各类 VOCs 变化趋势同 VOCs 总浓度空间分布趋势相一致,均为北陵和文艺路点位浓度较低,张士和二毛点位浓度较高,太原街点位浓度居中。各点位芳香烃浓度较为稳定,基本在 $21.6 \sim 45.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间变化。但在文艺路点,含氧类物质比例达到 67.8%,居各点位之首。北陵点位烷烃和烯烃浓度比例较高,二者之和达到 21%。而二毛点位的卤代烃浓度是排在其后的张士点其浓度的 2 倍多,也说明此地存在明显工业源。

2.5 相关性及比值分析

研究中常用不同 VOCs 物种之间的相关性及

特定物质的特征比值作为识别某地区污染物排放源的有效方法. 本研究计算商业区点位——太原

街各典型烃类物质间的相关系数及特征比值如表 5 所示.

表 5 商业区点位烃类特征物质比值及相关系数

Table 5 Selected hydrocarbon concentration ratios and correlation coefficients at downtown site

项目	冬季			夏季			机动车源	数据来源	城市大气	数据来源
	平均值	S. D.	R ²	平均值	S. D.	R ²				
苯/甲苯 (B/T)	0.77	0.28	0.51	0.61	0.23	0.64	0.5~0.62	[23 30 31]	0.2~0.64	[6 32 33]
苯/乙苯 (B/E)	3.18	1.77	0.30	2.14	1.35	0.22	2.26~3	[30 32]	3~7	[6]
苯/二甲苯 (B/X)	1.84	0.99	0.31	1.62	0.99	0.19	0.38~1	[30 32]	0.75~2.33	[6]
甲苯/乙苯 (T/E)	4.10	1.69	0.79	3.57	2.04	0.38	3.62~5.63	[30 32]	5~14	[6]
甲苯/二甲苯 (T/X)	2.38	0.94	0.81	2.82	1.76	0.25	0.75~1.67	[30 32]	3.5~3.67	[6]
乙苯/二甲苯 (E/X)	0.59	0.09	0.95	0.81	0.25	0.84	0.17~0.33	[30 32]	0.25~0.33	[6]
乙炔	5.51	3.12	—	1.52	0.93	—				
乙炔/总烃	0.06	0.03		0.02	0.01					
戊烷/9种 C ₂ ~C ₅ VOCs ¹⁾	0.08	0.03		0.22	0.12					
TEX ²⁾ /总芳香烃	0.54	0.10		0.66	0.36					

1) 9种 C₂~C₅ VOCs 指: 正戊烷、异戊烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、乙烯、丙烯、乙炔; 2) TEX 指: 甲苯、乙苯和二甲苯

由表 5 可以看出,在冬季除苯之外,甲苯、乙苯和总二甲苯之间相关性均较强,相关系数分别为 0.79、0.81 和 0.95,说明其可能来自同一类城市常见排放源(如机动车燃烧源^[61]);而苯与甲苯、乙苯和二甲苯(TEX)的相关系数在 0.30~0.51 之间,这表明苯与 TEX 来源不同.相比在夏季,除乙苯与总二甲苯相关系数为 0.84,苯和甲苯为 0.64 之外,其余二者之间的相关系数均在 0.19~0.38 之间,相关性并不明显.将沈阳市冬夏季特征比值与已有的研究进行对比,中心商业区点位苯/甲苯的浓度比值(B/T)在冬季为 0.77,高于机动车源的 B/T 比值;夏季为 0.61,与机动车源接近.同时苯/乙苯的浓度比值(B/E)也呈现出类似的特征,这表明沈阳市在夏季机动车源为 BTEX 的主要来源,而在冬季则可能存在与 TEX 来源不同的苯含量更高的非机动车源^[34].根据沈阳市能源结构的状况和已有的研究推断,生物质^[35]和煤^[36]的燃烧会是一类重要的排放源,这也与之前的相关性分析结果相一致.此外,苯/二甲苯的浓度比值(B/X)、甲苯/二甲苯的浓度比值(T/X)和乙苯/二甲苯的浓度比值(E/X),均高于机动车源的 B/X 值,这可能是因为二甲苯异构体与羟基自由基反应的活性强于苯,在迁移过程中降解速率不同,使得 B/X 比值升高^[37].

乙炔作为一种光化学活性较弱^[38]的物质常被用作机动车源的标识物,其浓度在本研究中呈现出冬季显著高于夏季的特点,这说明冬季机动车燃烧源的排放强度要高于夏季.考察乙炔/总烃的浓度

比值,结果显示夏季较冬季低(0.02<0.06),这说明可能是因为夏季温度高,非机动车源(如汽油、溶剂等挥发作用)排放增强使得总烃浓度上升的结果.另由于 *n*/*i*-丁烷、*n*/*i*-戊烷主要来自汽油挥发,但丁烷可能用作燃料,C₆~C₉的芳香烃也可能来自汽油挥发,因此选择计算戊烷与 9 种 C₂~C₅ VOCs 的比值,此值夏季高(0.22),冬季低(0.08),与机动车燃烧排放结果相反,与温度呈现正相关关系,也说明了汽油挥发是一类重要的排放源.溶剂使用源与汽油挥发类似,其中 TEX 在溶剂中占到最大比例^[33],总芳香烃为 C₂~C₉,因此常用 TEX/总芳香烃的浓度比值来标识,太原街此值夏季高于冬季(0.66>0.54),说明溶剂源的存在.

考察卤代烃、含氧化合物和总烃之间的相关系数如表 6 所示.卤代烃类与总烃和含氧化合物的相关性均较弱,说明与二者来源不同.已有研究认为卤代烃类与其它两类相比具有抗光化学反应的特性,会在大气中存在相对较长的时间,多为一次排放源.图 4 显示,卤代烃在各个点位浓度存在显著差异,这也说明其可能主要来自本地源,如小型工业的工艺过程排放^[39].含氧化合物的空间变化情况同芳香烃类似,说明其可能主要来自机动车源的燃烧反应,但具体的机制还不是很清楚.丙酮作为工业溶剂在沈阳市排放浓度偏高.也有研究表明含氧化合物中,除丙酮外,都与温度有着显著的相关性,其主要来自光化学反应的产物,大部分的 VOCs 与温度存在负相关关系^[30].

表 6 太原街点位各类 VOCs 相关系数
Table 6 Correlation coefficients between different VOCs concentrations at Taiyuanjie site

	总烃	卤代烃	羰基化合物	总 VOCs
总烃	1.00	0.53	0.72	0.96
卤代烃		1.00	0.38	0.62
含氧化合物			1.00	0.87
总 VOCs				1.0

3 结论

(1) 在沈阳市大气中所检测的 108 种 VOCs 包括含氧化合物 (57.2%), 卤代烃 (20%), 烷烃 (11.4%), 芳香烃 (8.5%) 和烯烃 (3.0%)。总 VOCs 年平均质量浓度为 $(371.0 \pm 132.4) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 总体上处于较低水平。

(2) 总 VOCs 质量浓度在春秋季节较高, 冬夏季较低; 空间上为工业区点位浓度最高, 其次是商业区, 教育生活区浓度最低。其季节和空间分布受温度、光化学反应、源强度和大气稳定度等多因素共同的影响。

(3) 沈阳市最大商业区太原街点位总 VOCs 质量浓度日变化趋势在冬季和夏季、工作日和周末之间存在差异, 主要为车流量、温度、光化学反应强度及大气稳定度等综合作用所致。

(4) 利用相关性及比值分析方法识别出沈阳市商业中心区 VOCs 污染的主要来源为机动车燃烧、煤炭生物质燃烧和汽油及溶剂挥发, 另外工艺过程的排放也不容忽视。

参考文献:

[1] Liu C M, Xu Z, Du Y G, *et al.* Analysis 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.

[2] Jackson R B, Schenk H J, Jobbagy E G, *et al.* Belowground consequences of vegetation change and their treatment in models [J]. *Ecological Applications*, 2000, **10**(2): 470-483.

[3] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(12-14): 2063-2101.

[4] 汤大纲, 鲍林发, 谢邵东, 等. 中国大气挥发性有机物和氨排放研究[R]. 北京: 中国环境科学研究院, 2005. 114-115.

[5] 王伯光, 张远航, 邵敏. 珠江三角洲大气环境 VOCs 的时空分布特征[J]. *环境科学*, 2004, **25**(6): 7-15.

[6] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5979-5990.

[7] 张靖, 邵敏, 苏芳. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征[J]. *环境科学研究*, 2004, **17**(5): 1-5.

[8] 孙杰, 王跃思, 吴方堃, 等. 唐山市和北京市夏秋季节大气 VOCs 组成及浓度变化[J]. *环境科学*, 2010, **31**(7): 1438-1443.

[9] 魏恩棋, 时庭锐, 李利荣. 天津市大气中挥发性有机物的组成及分布特点[J]. *中国环境监测*, 2010, **26**(4): 4-8.

[10] Geng F H, Zhao C S. Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: A case study [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(5): 989-1001.

[11] Geng F H, Tie X X. Characterizations of ozone, NO_x , and VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(29): 6873-6883.

[12] 王红丽, 陈长虹, 黄成, 等. 上海市城区春节和“五一”节期间大气挥发性有机物的组成特征[J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(9): 1749-1757.

[13] 杭维琦, 薛光璞. 南京市环境空气中挥发性有机物的组成与特点[J]. *中国环境监测*, 2004, **20**(2): 14-16.

[14] Zou S C, Lee S C. Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China [J]. *Chemosphere*, 2003, **51**(9): 1015-1022.

[15] 陈洪伟, 李攻科, 李核, 等. 广州地区大气中挥发性有机物的污染状况[J]. *环境化学*, 2003, **22**(1): 89-92.

[16] Ho K F, Lee S C. Identification of atmospheric volatile organic compounds (VOCs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in Hong Kong [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, **289**(1-3): 145-158.

[17] Lee S C, Chiu M Y. Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong [J]. *Chemosphere*, 2002, **48**(3): 375-382.

[18] 陆思华, 李晓华, 刘莹. 大气中挥发性含氧有机物研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2006, **29**(10): 112-114.

[19] 杨彬. 沈阳市环境空气质量近 10 年变化趋势与污染控制对策[J]. *环境保护科学*, 2009, **35**(1): 6-8.

[20] 沈阳市统计局. 沈阳统计年鉴 2008 [M]. 沈阳: 中国统计出版社, 2008.

[21] Hsieh C C, Tsai J H. VOC concentration characteristics in Southern Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2003, **50**(4): 545-556.

[22] Pankow J F, Luo W T. Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(36): 5023-5046.

[23] Chan C Y, Chan L Y. Volatile organic compounds in roadside microenvironments of metropolitan Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(12): 2039-2047.

[24] Na K, Kim Y P. Diurnal characteristics of volatile organic compounds in the Seoul atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(6): 733-742.

[25] Khalil M A K, Rasmussen R A. Forest hydrocarbon emissions: Relationships between fluxes and ambient concentrations [J]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 1992, **42**(1): 810-813.

[26] Guenther A B, Zimmerman P R, Harley P C, *et al.* Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluations and

- sensitivity analyses [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1993, **98**(D7): 12 609–12 617.
- [27] Jobson B T, Wu Z, Niki H, *et al.* Seasonal trends of isoprene, C₂–C₅ alkanes, and acetylene at a remote boreal site in Canada [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1994, **99**(D2): 1589–1599.
- [28] Filella I, Penuelas J. Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(40): 7752–7769.
- [29] Sexton K, Westberg H. Nonmethane hydrocarbon composition of urban and rural atmospheres [J]. *Atmospheric Environment*, 1984, **18**(6): 1125–1132.
- [30] Mohamed M F, Kang D W. Volatile organic compounds in some urban locations in United States [J]. *Chemosphere*, 2002, **47**(8): 863–882.
- [31] Lonneman W A, Seila R L, Meeks S A. Non-methane organic composition in the Lincoln Tunnel [J]. *Environmental Science and Technology*, 1986, **20**(8): 790–796.
- [32] Gee I L, Sollars C J. Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities [J]. *Chemosphere*, 1998, **36**(11): 2497–2506.
- [33] Brocco D, Fratarcangeli R, Lepore L, *et al.* Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(4): 557–566.
- [34] 王新明, 傅家谟, 盛国英, 等. 广州街道空气中挥发烃类特征和来源分析 [J]. *环境科学*, 1999, **20**(5): 30–34.
- [35] Andreae M O, Merlet P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, **15**(4): 955–966.
- [36] Moreira dos Santos C Y, De Almeida Azevedo D, De Aquino Neto F R. Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station [J]. *Atmospheric Environment* 2004, **38**(9): 1247–1257.
- [37] Zielinska B, Fujita E M. Characterization of ambient volatile organic compounds at the western boundary of the SCOS97–NARSTO modeling domain [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(s2): 171–180.
- [38] Na K, Kim Y P. Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(15): 2603–2614.
- [39] Ohura T, Amagai T, Senga Y, *et al.* Organic air pollutants inside and outside residences in Shimizu, Japan: Levels, sources and risks [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **366**(2–3): 485–499.