乐 翰,胡 柯,陈安雄,等.基于光化学损失的武汉城区大气挥发性有机物污染特征和来源解析 [J]. 中国环境科学, 2025,45(11):5950-5958.
Yue h, Hu K, Chen A X, et al. Characteristics and source analysis of atmospheric volatile organic compounds pollution in Wuhan urban area based on photochemical loss [J]. China Environmental Science, 2025,45(11):5950-5958.

基于光化学损失的武汉城区大气挥发性有机物污染特征和来源解析

乐 翰[1],胡 柯[2],陈安雄[2],龚海群[2],成海容[1*] (1.武汉大学资源与环境科学学院,湖北 武汉 430072；2.武汉市生态环境监控中心,湖北 武汉 430022)

摘要：对 VOCs 的污染特征和来源解析需要对 VOCs 的光化学损失进行评估.选取 2021 年 9 月 8~18 日在武汉城区开展 VOCs 连续在线监测,期间发生两次臭氧高污染过程,光化学反应较为活跃.利用光化学年龄的参数化方法对 VOCs 观测浓度(Ob)进行光化学损失矫正获取 VOCs 初始浓度(In),并分析 VOCs 的污染特征,使用正交矩阵因子模型(PMF)进行来源解析.研究结果表明,各类 VOCs 中光化学损失浓度和臭氧生成潜势(OFP)最高的均为烯烃,烯烃是控制臭氧污染的关键组分.基于初始值和测量值进行 PMF 源解析得到的 6 个主要排放源浓度贡献(初始值,观测值)为:机动车排放源(16.5%,17.7%)、化工排放源(14.7%,13.7%)、植物源(4.6%,4.0%)、燃烧源(20.2%,33.1%)、LPG/NG 使用源(21.1%,18.9%)和溶剂使用源(22.9%,12.6%).PMF 源解析结果受光化学反应影响显著,因此进行源解析时应考虑 VOCs 初始值,避免低估溶剂使用源,LPG/NG 源,植物源,化工排放源等的贡献.

关键词：挥发性有机物(VOCs)；光化学损失；正交矩阵因子分析(PMF)；臭氧生成潜势(OFP)
中图分类号：X511 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)11-5950-09

Characteristics and source analysis of atmospheric volatile organic compounds pollution in Wuhan urban area based on photochemical loss. YUE Han[1], HU Ke[2], CHEN An-xiong[2], GONG Hai-qun[2], CHENG Hai-rong[1*] (1.School of Resource and Environment Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China；2.Wuhan Environment Monitoring Center, Wuhan 430022, China). *China Environmental Science*, 2025,45(11)：5950~5958

Abstract：Assessment of photochemical losses is essential for characterizing VOC pollution and apportioning its sources. Continuous online monitoring of VOCs was conducted in urban Wuhan from September 8 to 18, 2021, capturing two ozone pollution episodes with active photochemical reactions. The parameterized method based on photochemical age was employed to correct observed VOC concentrations (Ob) for photochemical losses, deriving initial concentrations (In) for pollution characterization. Source apportionment was performed using the Positive Matrix Factorization (PMF) model. Results indicate that alkenes exhibited the highest photochemical loss concentrations and ozone formation potential (OFP) among VOC categories, identifying them as key species governing ozone pollution. PMF analysis based on initial and observed values identified six major emission sources with concentration contributions (initial, observed) as follows: vehicle emissions (16.5%, 17.7%), industrial chemical emissions (14.7%, 13.7%), biogenic sources (4.6%, 4.0%), combustion sources (20.2%, 33.1%), LPG/NG usage (21.1%, 18.9%), and solvent use (22.9%, 12.6%). The PMF results were significantly influenced by photochemical reactions, underscoring the necessity of employing initial VOC concentrations in source apportionment to avoid underestimating contributions from solvent use, LPG/NG sources, biogenic emissions, and industrial chemical sources.

Key words：volatile organic compounds；photochemical loss；positive matrix factorization；ozone formation potential

挥发性有机污染物(VOCs)是指常温下饱和蒸汽压大于 70Pa、常压下沸点在 260 ℃以下的有机化合物.VOCs 是影响二次有机气溶胶(SOA)和臭氧(O_3)生成的重要前体物之一[1-2],对人体健康有不利影响,在呼吸系统方面,可刺激呼吸道黏膜,还可能损伤肺部功能;对神经系统而言,长期接触 VOCs 可能会影响认知功能;部分 VOCs 如苯、甲醛还有致癌风险.

VOCs 具有较强的反应活性,在大气中可参与一系列的光化学反应,从排放源到监测点的过程中会产生不同程度的损耗.研究表明,在源解析过程中,光化学损失会导致低估或者高估 VOCs 的源贡献.根据不同学者对于光化学损失的研究,忽略 VOCs 的

收稿日期：2025-03-12
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42277093);湖北省杰出青年项目(2023AFA057);校基本科研业务费专项资金(2042024kf0013);湖北省联合基金项目(2024AFD204)
* 责任作者, 教授, chenghr@whu.edu.cn

光化学反应会导致对异戊二烯、烯烃、芳香烃的浓度低估.高雅琴等人在 2018 年 9 月对淄博市大气研究时[3]指出异戊二烯的浓度被低估 40%. Zhan 等[4]在 2016 年夏季表明光化学反应会导致初始烯烃损失 43.8%,初始芳香烃损失 18.1%.综上所述,忽略光化学反应的影响会低估 VOCs 的浓度,加大来源解析结果的不确定性.因此,要进一步探究 VOCs 的污染特征,需要获得未发生光化学损失的 VOCs 初始浓度,以及经历光化学反应的损失.

随着武汉市经济快速发展,以 O_3 为首要污染物的天数日益增多.目前对武汉市城区大气中 O_3 的前体物 VOCs 进行了大量研究,武汉市地区 2019 年夏季开展的 VOCs 来源解析[5]表明 LPG 燃烧源和油气挥发源是污染日主要的 VOCs 贡献源,2018~2019 年武汉市开展的研究表明, 总 VOCs 平均浓度为 29.39 $\times10^{-9}$,其中烷烃与烯炔烃占比最高.近年来在武汉市进行的 VOCs 污染特征分析与来源解析[6]都是基于观测的浓度,并没有考虑到 VOCs 在大气中会发生光化学反应的部分.

本文利用光化学龄参数化方法对武汉市城区大气 VOCs 进行光化学损失估算,从而分析武汉市各类 VOCs 的光化学反应特征,并用正交矩阵因子模型(PMF)对 VOCs 进行来源解析.本研究将对城市制定更为精细化的 VOCs 污染控制措施具有重要意义.

1　材料与方法

1.1　样品采集和数据

2021 年 9 月 8~18 日进行 VOCs 的在线监测,监测点位于湖北省武汉市江汉区天门墩 13 号(30.6 °N,114.28 °E),站点设立于湖北省武汉市环境保护科学研究院楼顶(距地高度约 25m),处于交通、商业、居民混合区,四周 200m 内无高大建筑物,是典型的城区站点.

1.2　仪器与分析方法

使用 TH-300B 型气相色谱-质谱/火焰离子检测(GC-MS/FID)大气挥发性有机物快速在线监测系统进行分析,时间分辨率为 1h,分别选用溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氘代氯苯、对溴氟苯 4 种化合物作为内标,共分析出 106 种 VOCs,包括 29 种烷烃、11 种烯烃、乙炔、17 种芳香烃(含有苯环的碳氢化合物)、13 种 OVOC 和 35 种卤代烃(含有卤素原子)6 类.该系统主要包括超低温预浓缩采样系统及 GC-MS/FID 分析系统两部分.其中 FID 用于分析 C2-C5 的 NMHCs,MS 用于分析 C6~C12 的 NMHCs、卤代烃和含氧挥发性有机物(OVOCs). 使用 PAMS (Photochemical Assessment Monitoring Stations)、TO-15 和 OVOCs 标样(Spectra Gases Inc, New Jersey, USA)制作标准曲线,将标准样品稀释至 5 个浓度梯度,每个浓度重复测定 3 次.NMHCs 和其他化合物的标准曲线的 R2 分别为≥0.996 和≥0.960.

1.3　VOCs 的初始浓度估算

目前,通过受体模型对挥发性有机化合物进行来源解析是基于观测点数据.由于挥发性有机物具有较强的反应活性,会在大气的扩散和传输过程中发生光化学反应,所以通过观测浓度反应排放影响具有不准确性,预测在高臭氧污染期间 VOCs 的光化学损失更大.已有的研究表明,[OH]暴露量可以很好的用于计算 VOCs 的初始浓度[7],即大气中 VOCs 的 OH 自由基浓度和反应时间乘积,通过具有相似来源但是反应活性差异较大的两种化合物浓度比值计算[8],研究表明间/对二甲苯(X)和乙苯(E)非常适合计算城区的光化学初始浓度[9-10],计算公式如下[11]:

$$[OH]\Delta t=\frac{\ln\left(\frac{X}{E}\right)_0-\ln\left(\frac{X}{E}\right)_t}{k_X-k_E} \tag{1}$$

式中:K_X和K_E分别是间/对二甲苯和乙苯与 OH 自由基的反应速率常数,分别是 18.7×10^{-12}cm^3/molecule·s 和 7×10^{-12}cm^3/molecule·s,其中$\left(\frac{X}{E}\right)_0$表示未经过光化学反应的间/对二甲苯与乙苯比值,取 01:00~07:00 的 *X/E* 最大值,$\left(\frac{X}{E}\right)_0$=4.679.基于[OH]暴露量得到 VOCs 的初始浓度,计算式如下[12]:

$$[VOC_i]_0=[VOC_i]_t\cdot e^{[OH]\cdot\Delta t\cdot k_i} \tag{2}$$

式中:$[VOC_i]_0$ 和$[VOC_i]_t$表示 VOC 物种 i 的初始浓度和观测浓度;k_i 表示物种 i 的 OH 反应速率常数[13-14].

由于异戊二烯的排放收到环境温度和光辐射强度的影响,异戊二烯的排放浓度一般在中午达到峰值.因此异戊二烯的初始浓度并不适用公式进行

计算.一般利用异戊二烯的光化学反应产物甲基乙烯基酮(MVK)和甲基丙烯醛(MACR)来计算异戊二烯的初始浓度.但由于本研究没有测量 MVK 和 MACR,因此采用和 Wang 等[15]同样的方法来计算它的初始浓度,即异戊二烯取间/对二甲苯的 k 值代入计算.

1.4 正交矩阵因子分析模型

PMF 模型已经广泛应用于大气中 VOCs 的来源解析[16].应用 PMF 模型进行来源解析是在“目标函数”Q 值最小时,将受体样品中组分浓度矩阵 $\boldsymbol{X}$ 分解成因子贡献矩阵 $\boldsymbol{G}$ 和因子谱矩阵 $\boldsymbol{F}$,以及一个“残差矩阵”$\boldsymbol{E}$,可以用下式表示:

$$Q_{(E)}=\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}\left(\frac{E_{ij}}{\sigma_{ij}}\right)^2 \tag{3}$$

$$\boldsymbol{X}(n\times m)=\boldsymbol{G}(n\times p)\boldsymbol{F}(p\times m)+\boldsymbol{E}(n\times m) \tag{4}$$

式中:n 为样品个数,m 为挥发性有机物种数,p 为解析出的因子数目,σ_{ij} 为第 j 个样品中第 i 个化学成分的不确定度.

1.5 臭氧生成潜势(OFP)

挥发性有机物是臭氧的重要前提物,不同 VOC 物种对臭氧生成的贡献具有较大的差异性,臭氧生成潜势(Ozone formation potential,OFP)可以用于衡量 VOCs 物种对臭氧生成的贡献,评估物种的化学反应活性,计算公式如下:

$$\mathrm{OFP}_i=[\mathrm{VOC}]_I\cdot(M_i/M_{\mathrm{ozone}})\cdot \mathrm{MIR}_i \tag{5}$$

式中:OFP_i 为物种 i 的臭氧生成潜势;$[\mathrm{VOC}]_i$ 为物种 i 的浓度;M_i 和 $\mathrm{M}_{\mathrm{ozone}}$ 分别表示 i 物种和臭氧的相对分子质量;MIR_i 表示 i 物种的最大增量反应常数,表示单位质量 i 能够生成的最大 O_3 质量.本文所用 MIR 值来源于 Cater 的研究[17-18].

2 结果与分析

2.1 观测期间污染物概况

2.1.1 VOCs 浓度和组分特征 环境空气质量标准规定,当 O_3 的日最大 8h 平均浓度超过 160μg/m³即确定当日出现臭氧污染.2021 年内,连续 3d 出现臭氧污染时段分别为:2021-06-22~2021-06-25,2021-09-08~2021-09-12,2021-09-15~2021-09-18.本研究时段内包含两次.因此研究这一时期武汉市城区大气臭氧的前体物之一 VOCs 的污染问题具有代表性.图 1 展示了研究时段内臭氧和 TVOCs 主要化学组分的浓度变化时间序列.

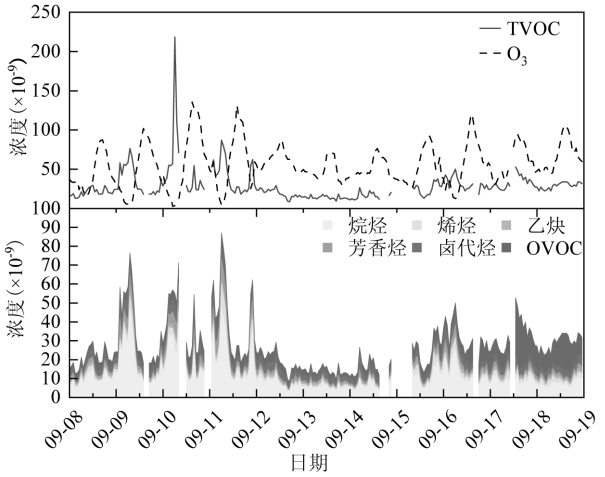


图 1 研究期间武汉城区大气 O_3、TVOCs 及其主要化学组分时间序列

Fig.1 Time series of atmospheric O_3, TVOCs and their main chemical components in Wuhan urban area during the study period

研究期间,武汉市城区大气 TVOCs 平均浓度为 27.8×10^{-9},各组分中烷烃的平均浓度(11.8×10^{-9})显著高于其他类别,占 TVOCs 的 42.3%,含氧挥发性有机物(OVOCs)(6.1×10^{-9})占 TVOCs 的 22.0%,卤代烃的平均浓度为 4.1×10^{-9},芳香烃 2.3×10^{-9},烯烃 2.1×10^{-9},乙炔 1.4×10^{-9},占比分别为 14.6%,8.3%,7.6%,5.1%.

通过比较本研究与国内其他城市城区的同时期 VOCs 浓度水平与各组分贡献率,各类 VOC 物种中占比最大的为烷烃和 OVOCs.武汉市城区的 TVOCs 浓度水平与同时期的西安接近,远低于贵阳城区,略高于南京和深圳.从组分特征上看,武汉市城区大气的烷烃占比较高,贡献与西安、深圳接近.烷烃主要来源于工业活动和燃料的不完全燃烧.其次 OVOCs 占比较高,OVOCs 既是烯烃、芳香烃的光化学产物,又是机动车尾气及溶剂使用的一次排放物[19].这与武汉市工业活动以及机动车使用量大密切相关,强调了他们对于武汉市城区大气环境中 TVOCs 的重要贡献.

2.1.2 VOCs 的日变化特征 大气中污染物的浓度受到局地排放源强度、气象条件和光化学反应的影响[24].武汉市城区大气 VOCs 浓度呈现显著的日变化特征(图 2).清晨,随着人为活动的增多,VOCs 的排放源增加.同时,由于边界层尚未完全抬升,并且此时的光辐射较弱,VOCs 的光化学反应刚刚开始,消

耗较少.加之夜间积累,导致 VOCs 浓度较高,在 6~8 时达到一天的峰值.随着温度升高和太阳辐射的增强,VOCs 的光化学反应逐渐剧烈,VOCs 物种参与光化学反应并被消耗,从而导致浓度降低.同时边界层逐渐抬升,有利于污染物的扩散和稀释.TVOCs 浓度在 14 时左右达到最低.傍晚 VOCs 的光化学反应减弱,VOCs 的消耗减少,同时交通排放源增加,大气边界层降低,这些导致 VOCs 的扩散和消耗速率降低,TVOCs 浓度逐渐上升.夜间 TVOCs 的浓度水平较高,虽然夜间污染物排放源减少,但是气象条件稳定,污染物不易扩散,并且夜间 VOCs 与大气中自由基反应减弱,易造成污染物累积.烷烃、烯烃、芳香烃表现出相似的日变化.

值得关注的是,OVOCs 呈现出独特的日变化特征,在中午达到较高水平.这一现象归因为 OVOCs 不仅是直接排放的一次污染物,也是烯烃和芳香烃的光化学产物.中午太阳辐射强,光化学反应促进了二次 OVOCs 的生成.

表 1　武汉城区与国内其他城区大气 VOCs 比较

Table 1　Comparison of VOCs between Wuhan urban area and other urban areas in China

城市	采样时间	TVOC	烷烃(%)	烯烃(%)	乙炔(%)	芳香烃(%)	卤代烃(%)	OVOCs(%)	文献
武汉	2021 年 9 月 8~18 日	27.8	42.3	7.6	5.1	8.3	14.6	22.0	本研究
西安	2021 年 7~9 月	24.3	48.6	9.5	2.9	17.3	--	21.8	[20]
南京	2022 年 7~9 月	21.6	27.8	6.9	4.2	5.1	16.2	39.8	[21]
贵阳	2020 年 8~9 月	45	86.9	4.0	2.0	7.1	-	-	[22]
深圳	2022 年 8 月	19.6	39.3	7.1	2.6	11.7	18.9	16.8	[23]

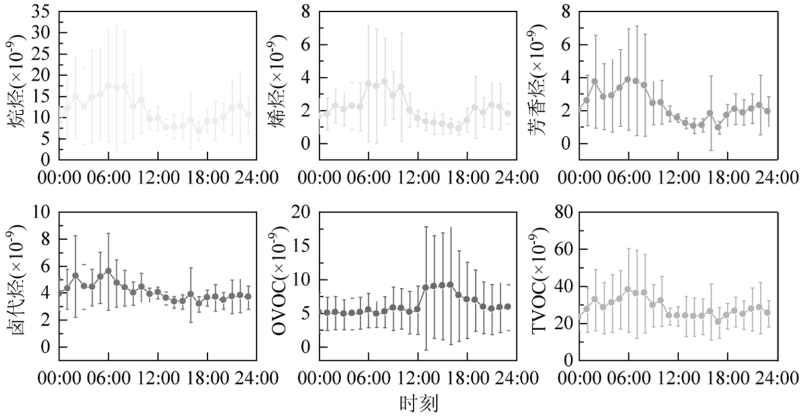


图 2　基于观测浓度的各 VOCs 组分的日变化

Fig.2　Diurnal variation in observed VOC concentration

2.2　VOCs 的光化学反应特征

2.2.1　光化学参数法计算 VOCs 物种初始浓度　本研究采用光化学参数法计算 VOCs 物种的初始浓度,武汉城区大气中 TVOCs 的初始浓度为 37.3×10^{-9}.图 3 展示了武汉市城区大气 VOCs 基于观测和初始浓度值及其占比情况,在 4 类 VOCs 中烷烃的初始浓度最高(13.4×10^{-9}),占比为 35.9%.其次是烯烃(8.7×10^{-9}),占 23.3%.除烷烃和烯烃外,从高到低分别为 OVOC(6.2×10^{-9},16.7%),卤代烃(4.1×10^{-9},10.9%),芳香烃(3.5×10^{-9},9.5%),乙炔(1.4×10^{-9},3.8%).TVOCs 光化学损失为 9.5×10^{-9},损耗率达 25.4%.这高于广州夏季(5.12×10^{-9})[25]、北京(7.72×10^{-9})[26]的研究结果,低于天津春季和夏季的研究结果(17.8×10^{-9})[27-28].从各组分上分析,烯烃是光化学损失最高的物种,为 6.6×10^{-9},损耗率达 75.5%,其次是芳香烃损失 1.2×10^{-9},损耗率为 34.5%.烷烃和 OVOCs 的光化学损失较低,分别为 1.6×10^{-9} 和 0.1×10^{-9}.因此基于光化学损失对强反应性 VOCs 物种进行校正是有必要的.

武汉城区大气中 VOCs 浓度排名前十的 VOCs 物种如图 4 所示.与 Ob-优势物种相比较,In-优势物种中前三位相同,分别为丙烷(5.4×10^{-9},14.3%)、丙酮(5.0×10^{-9},1.5%)和乙烷(2.6×10^{-9},6.9%).根据武汉市

城区已有研究[29]来看,丙烷浓度呈现持续逐年上升趋势,丙烷是液化石油气(LPG)的示踪物种,LPG 产生的烷烃在空气中大量存在,其中丙烷比例达到95%,但 In-优势物种中,反式-2-丁烯(2.0×10^{-9},5.2%)、乙烯(1.9×10^{-9},5.1%)、顺式-2-丁烯(1.5×10^{-9},3.9%)等烯烃类排名有明显上升,可见烯烃的自身高反应活性导致了其较高的光化学损失.

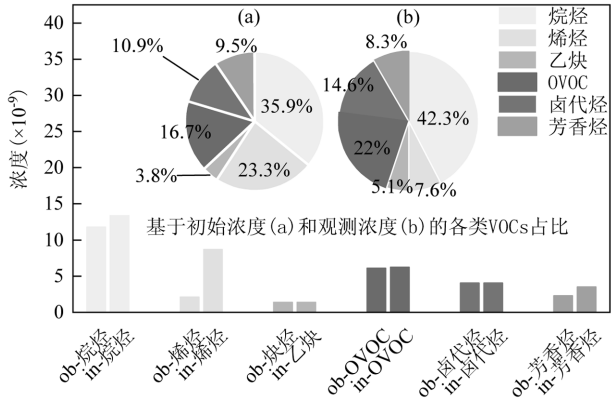


图 3 武汉市城区 VOCs 基于观测和初始浓度值及其占比情况

Fig.3 VOCs in Wuhan urban area based on the observed and initial concentration values and their proportion

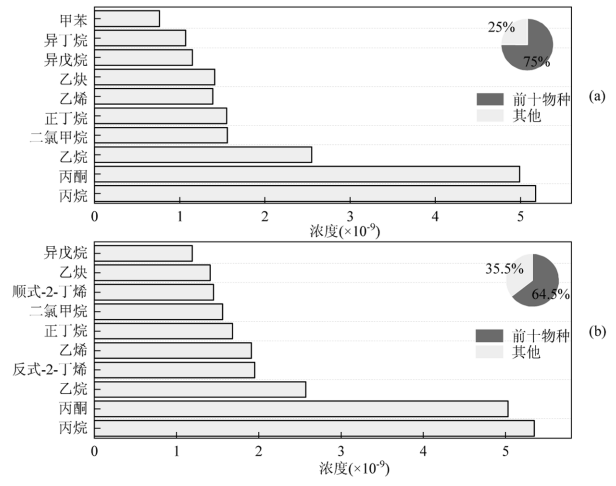


图 4 基于观测(a)和初始(b)浓度的优势物种浓度值

Fig.4 Concentration values of dominant species based on observed (a) and initial (b) concentrations

2.2.2 VOCs 的臭氧生成潜势 VOCs 是臭氧的重要前体物之一,但是各 VOC 物种的反应速率和化学反应机制不同,其对于臭氧的生成贡献也有所差别.VOCs 的光化学反应活性是影响近地面臭氧形成的重要因素.如图 5,本次研究基于监测期间 VOCs 的观测浓度和初始浓度分别计算了其臭氧生成潜势(OFP).武汉市城区大气基于观测和初始 TVOCs 的总 OFP 分别为 194.27×10^{-9} 和 44.90×10^{-9},相差 149.37×10^{-9},损耗率高达 77%,表明光化学损失的 VOCs 对臭氧的贡献不可忽略.其中烯烃是 OFP 最重要的贡献组分.基于烯烃初始浓度计算的 OFP 达到 157.7×10^{-9},与基于观测的烯烃 OFP 相差 137.1×10^{-9},这凸显了烯烃在臭氧生成中的关键作用.除烯烃外,基于初始和基于观测的芳香烃 OFP 贡献也较高,分别为 11.4%和 24.1%.烷烃尽管为 TVOCs 中占比最高的组分,它对 OFP 的贡献并不大,基于初始和观测的贡献分别为 4.50%、17.66%.OVOCs 是 OFP 的贡献分别为 2.19%(初始)和 9.31%(观测).

以上分析表明,烯烃对 OFP 的贡献远大于其他组分,是武汉市城区 O_3 生成的关键活性组分,其次是芳香烃和烷烃.武汉市城区大气中烯烃和芳香烃的 TVOC 体积分数占比不高,但是对 OFP 的贡献较高,说明化学反应活性远高于烷烃,主导了武汉市城区的臭氧生成,这与之前研究一致[30].

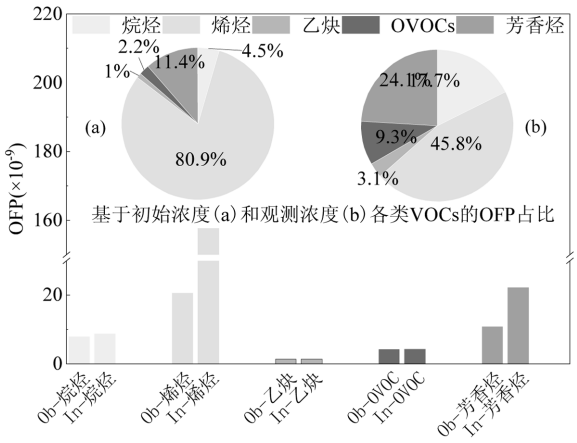


图 5 武汉市城区 VOCs 基于观测和初始浓度各组分 OFP 贡献及占比

Fig.5 OFP contribution and proportion of VOCs components in Wuhan urban area based on observation and initial concentration

不同 VOCs 的分子结构和化学反应性各不相同,它们各自对于 O_3 生成的影响不同,需要对 VOCs 中影响 O_3 生成的关键物种进行更深入的研究.研究期间内 Ob-VOCs 和 In-VOCs 各组分中对 OFP 贡献前十的优势物种如图 6 所示.对比基于观测浓度和基于初始浓度的优势物种,烯烃类的 OFP 有明显增加,特别是顺式-2-丁烯、反式-2-丁烯和 1,3-丁二烯.

基于初始浓度计算的 OFP 优势物种主要是烯烃(图 6 右),包括顺式−2−丁烯、反式−2−丁烯、1,3−丁二烯、乙烯、丙烯、反式−2−戊烯、顺式−2−戊烯和 1−丁烯.此外还有两种芳香烃甲苯和间/对二甲苯.前十物种共占总 OFP 的 84.2%.表明这些高活性物质是武汉城区大气中 O_3 的关键前体物.因此,它们应该成为控制大气臭氧的焦点,我们应重点关注这些关键物种的排放源.

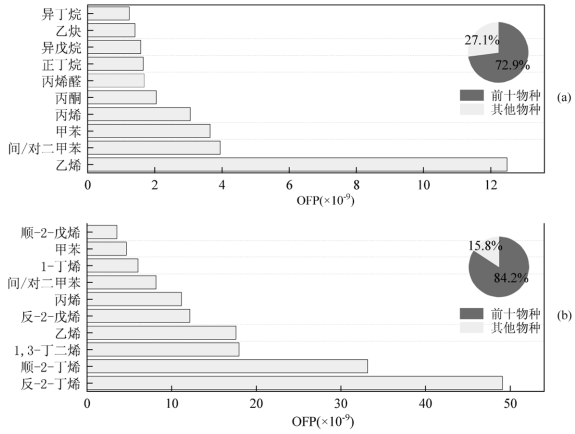


图 6　基于观测(a)和初始(b)浓度的优势物种 OFP 值及占比情况

Fig.6　OFP values and proportion of dominant species based on observed (a) and initial (b) concentrations

2.3　VOCs 的来源解析

利用 PMF 模型对污染物来源进行解析,选取了 25 个具有代表性的组分作为输入.在 PMF 模型的计算过程中,对 5~8 个因子进行了分析,并发现当模拟结果输出为 6 个因子时,模拟效果最佳,Q_{robust}/Q_{true} 值小于 1.5,接近 1.基于初始浓度和观测浓度数据,PMF 模型解析得到的污染源种类及其主要物种基本一致.这 6 个污染源包括:机动车排放源、植物源、燃烧源、LPG/NG 使用源、化工排放源和溶剂使用源.

因子 1 中乙烷、丙烷、乙烯、丙烯、乙炔、氯甲烷和二氯甲烷占比较高.其中乙烯和乙炔是典型的燃烧源示踪剂,乙烷和丙烷等是煤炭燃烧排放的重要 VOCs 物种[31-32],氯甲烷是生物质燃烧的典型物质[33].因此将因子 1 判断为燃烧源.

因子 2 中顺式−2−丁烯和反式−2−丁烯的贡献较高.这两种烯烃是有机化工合成的重要中间产物,是化工生产的重要特征物种.2019 年到 2021 年间在武汉成立了众多轮胎和橡胶制品生产商.这两种烯烃是合成橡胶的主要原料.因此,将因子 2 定义为化工排放源.

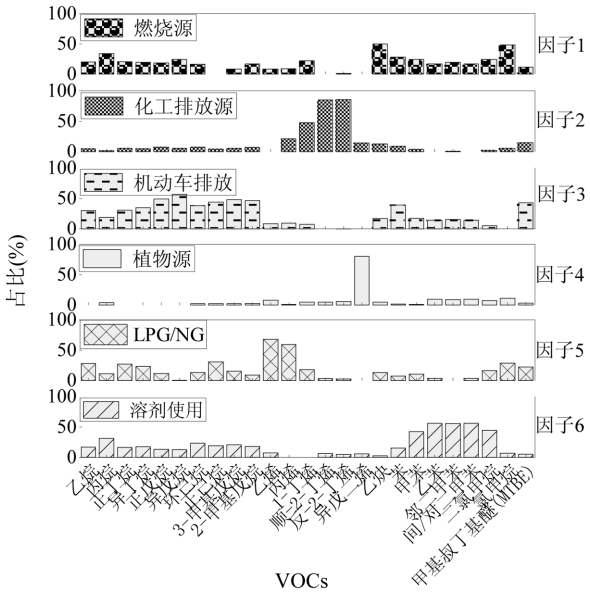


图 7　VOCs 基于初始浓度的来源解析结果

Fig.7　PMF results of VOCs based on initial concentration

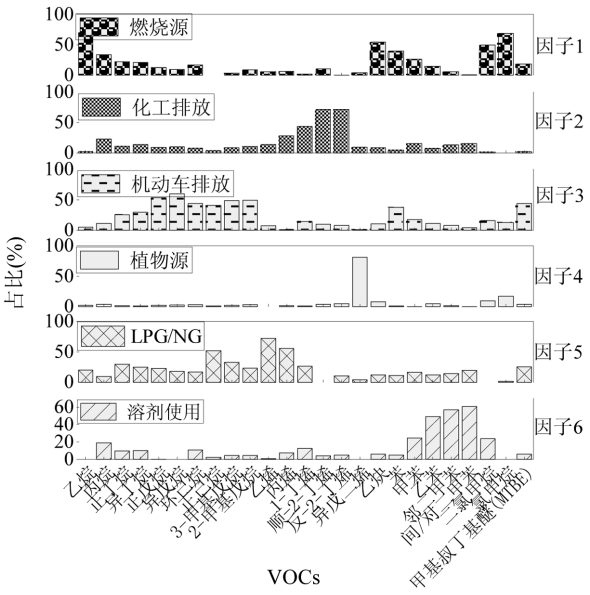


图 8　VOCs 基于观测浓度的来源解析结果

Fig.8　PMF results of VOCs based on observed concentration

因子 3 中 C2~C6 短链烷烃、甲基叔丁基醚(MTBE)占比较高,异丁烷、正丁烷、异戊烷、正戊烷、2−甲基戊烷、3−甲基戊烷等短链烷烃是汽油尾气中的重要标志物种,甲基叔丁基醚是汽油防爆添加剂,另外汽油车尾气中也会产生一定量的苯和甲

苯.因此将因子 3 判定为机动车排放源.

因子 4 中,城市中,异戊二烯主要来自于植物源.王红丽等人在总结工艺过程源与溶剂使用源的源谱中指出异戊二烯会在涂料、燃料制造和炼焦过程中产生,质量分数分别为 0.17%和 0.41%[34].但是因子 4 中溶剂使用和工业过程排放的典型物种苯系物贡献并不明显,异戊二烯浓度占比为 81%,是绝对的优势物种.所以因子 4 定义为植物源.

因子 5 中顺式-2-丁烯、反式-2-丁烯、1-丁烯和短链烷烃占比较高.液化石油气(LPG)中的主要成分是丙烷、异丁烷和正丁烷,在使用过程中会排放丙烯、1-丁烯和顺/反-2-丁烯等物种[35].天然气(NG)作为主要的家庭烹饪燃气和道路运输燃料,在使用过程中会产生乙烷、丙烷等短链烷烃[36].因此将因子 5 定义为 LPG/NG 使用源.

因子 6 中,甲苯、乙苯、邻二甲苯、间/对二甲苯这些芳香烃类贡献占比较高,芳香烃主要产生于涂料、清洗剂、油漆等溶剂,制造业等化工生产过程中的溶剂挥发也会排放苯系物[37].因此将因子 6 命名为溶剂使用源.

如图所示,基于观测浓度解析的各污染源浓度贡献分别为:机动车排放源(17.7%,3.1×10^{-9})、化工排放源(13.7%,2.4×10^{-9})、植物源(4.0%,0.7×10^{-9})、燃烧源(33.1%,5.8×10^{-9})、LPG/NG 使用源(18.9%,3.3×10^{-9})和溶剂使用源(12.6%,2.2×10^{-9}),基于初始浓度解析的污染源浓度贡献分别为机动车排放源(16.5%,3.6×10^{-9})、化工排放源(14.7%,3.2×10^{-9})、植物源(4.6%,1.0×10^{-9})、燃烧源(20.2%,4.4×10^{-9})、LPG/NG 使用源(21.1%,4.60×10^{-9})和溶剂使用源(22.9%,5.0×10^{-9}).

经过光化学校正后的 PMF 因子浓度由 17.5×10^{-9} 增加到 21.8×10^{-9},光化学反应导致的对 VOCs 污染源总浓度的低估 25.0%.与基于观测浓度的解析结果相比,基于初始浓度的解析结果中燃烧源的占比变化最大(从 33.1%到 20.2%),其次是溶剂使用源(从 12.6%到 22.9%),LPG/NG 使用源(从 18.9%到 21.1%),机动车排放源(从 17.7%到 16.5%),化工排放源(从 13.7%到 14.7%)和植物源(从 4%到 4.6%).其中溶剂使用源、LPG/NG 使用源、化工排放源和植物源占比增加,主要贡献物种分别为芳香烃和烯烃,有较大的光化学损失,说明观测值存在一定的低估.燃烧源与机动车排放源的主要特征物种为烷烃,虽然有光化学损失,但变化相对与其他源较小,因此占比降低.在对北京市 VOCs 和南京市 VOCs 光化学损失的研究中[38],北京市基于测量值的 LPG 使用源和溶剂使用源占比基于初始值的源解析低估了 2.6%,机动车尾气高估了 3.3%.南京市校正前后石油化工源和溶剂使用源排放占比分别被低估了 0.82%和 5.74%.

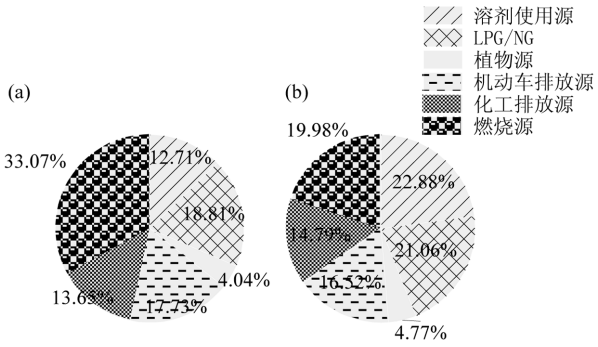


图 9 基于观测浓度(a)和初始浓度(b)的不同排放源浓度贡献

Fig.9 Concentration contributions from different emission sources based on observed concentrations (a) and initial concentrations (b)

结果表明 VOCs 的源解析结果受光化学反应影响较为显著,各类排放源应尽可能考虑到光化学损失的情况.

3 结论

3.1 经过光化学损失矫正后,TVOC 初始浓度为 37.3×10^{-9},光化学损失为 9.5×10^{-9},其中烯烃是光化学损失最高的物种,为 6.6×10^{-9},损耗率达 75.5%,其次是芳香烃,为 1.2×10^{-9},损耗率为 34.5%.基于观测和初始 TVOCs 的总 OFP 分别为 194.3×10^{-9} 和 44.9×10^{-9},相差 149.4×10^{-9},损耗率高达 65.5%.

3.2 基于初始值和测量值进行 PMF 源解析得到的 6 个主要排放源浓度贡献(初始值,观测值)为:机动车排放源(3.6×10^{-9},3.1×10^{-9})、化工排放源(3.2×10^{-9},2.4×10^{-9})植物源(1.0×10^{-9},0.7×10^{-9})、燃烧源(4.4×10^{-9},5.8×10^{-9})、LPG/NG 使用源(4.6×10^{-9},3.3×10^{-9})和溶剂使用源(5.0×10^{-9},2.2×10^{-9}).

3.3 PMF 来源解析中受到光化学反应影响显著,光化学损失导致溶剂使用源,LPG/NG 使用源,植物源,化工排放源浓度贡献分别被低估 10.2%,2.3%,0.7%,

1.1%.这四类源在以往研究中对武汉市城区大气的影响在以往研究中存在低估.

参考文献：

[1] 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.

[2] Lyu X P, Chen N, Guo H, et al. Ambient volatile organic compounds and their effect on ozone production in Wuhan, central China [J]. Science of the Total Environment, 2016,541:200−209.

[3] Gao Y Q, Li M, Wan X, et al. Important contributions of alkenes and aromatics to VOCs emissions, chemistry and secondary pollutants formation at an industrial site of central eastern China [J]. Atmospheric Environment, 2021,244:117927.

[4] Zhan J L, Feng Z, Liu P F, et al. Ozone and SOA formation potential based on photochemical loss of VOCs during the Beijing summer [J]. Environment Pollution, 2021,285:117−444.

[5] 苏维峰,孔少飞,郑　煌,等. 武汉市夏季大气挥发性有机物实时组成及来源 [J]. 环境科学, 2022,43(6):2966−2978.
Su W F, Kong S F, Zheng H, et al. Real−time composition and sources of VOCs in summer in Wuhan [J]. Environmental Science, 2022,43(6): 2966−2978.

[6] 彭　瑾,成海容,王祖武,等.武汉市城区大气挥发性有机物的污染特征及来源解析 [J]. 武汉大学学报(理学版), 2020,66(4):369−376.
Peng J, Cheng H R, Wang Z W, et al. Pollution characteristics and sources apportionment of atmospheric volatile organic compounds in Wuhan urban area [J]. J Wuhan Univ (Nat Sci Ed), 2020,66(4): 369−376.

[7] Liu H F, Wang N, Chen D, et al. How photochemically consumed volatile organic compounds affect ozone formation: A case study in Chengdu, China [J]. Atmosphere, 2022,13(10):1534.

[8] Roberts J M, Fehsenfeld F C, Liu S C, et al. Measurements of aromatic hydrocarbon ratios and No_x concentrations in the rural troposphere−observation of air−mass photochemical aging and No_x removal [J]. Atmospheric Environment, 1984,18(11):2421–2432.

[9] He Z R, Wang X M, Ling Z H, et al. Contributions of different anthropogenic volatile organic compound sources to ozone formation at a receptor site in the Pearl River Delta region and its policy implications [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019,19: 8801–8816.

[10] Yuan B, Hu W W, Shao M, et al. VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013,13:8815–8832.

[11] Yang Y, Liu B, Hua J, et al. Global review of source apportionment of volatile organic compounds based on highly time−resolved data from 2015 to 2021 [J]. Environment International, 2022,165:107330.

[12] Han D M, Wang Z, Cheng J P, et al. Volatile organic compounds (VOCs) during non−haze and haze days in Shanghai: Characterization and secondary organic aerosol (SOA) formation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017,24:18619–18629.

[13] Carter W P L. Development of the SAPRC−07chemical mechanism [J]. Atmospheric Environment, 2010,44(40):5324−5335.

[14] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. Chemical Reviews, 2003,103(12):4605−4638.

[15] Wang H L, Chen C H, Wang Q, et al. Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the source analysis through a two−year continuous measurement [J]. Atmospheric Environment, 2013,80:488−498.

[16] Ling Z H, Guo H. Contribution of VOC sources to photochemical ozone formation and its control policy implication in Hong Kong [J]. Environmental Science & Policy, 2014,38:180−191.

[17] Carter W. Reactivity estimates for selected consumer product compounds [R]. California: Air Resources Board, 2008.

[18] Carter W P L. Development of a database for chemical mechanism assignments for volatile organic emissions [J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 2015,65(10):1171–1184.

[19] Zou Y, E Charlesworth, Wang N, et al. Characterization and ozone formation potential (OFP) of non−methane hydrocarbons under the condition of chemical loss in Guangzhou, China [J]. Atmospheric Environment, 2021,262:118630.

[20] 敖泽林,王红磊,徐　灿,等.西安大气挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜势分析 [J]. 地球与环境, 2024,52(6):733−744.
Ao Z L, Wang H L, Xu C, et al. Volatile organic compounds pollution and ozone generation potential in Xi'an [J]. Earth and Environment, 2024,52(6):733−744.

[21] 张良瑜,母应锋,朱志锋,等.南京市大气 VOCs 污染特征及来源解析 [J]. 环境监控与预警, 2023,15(5):128−133.
Zhang L Y, Mu Y F, Zhu Z F, et al. Pollution characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs in Nanjing [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2023,15(5):128−133.

[22] 彭园花,郭　苛,练　川.贵阳市大气臭氧前体挥发性有机物特征及来源解析 [J]. 四川环境, 2023,42(4):99−112.
Peng Y H, Guo K, Lian C. Characteristics and saource analysis of ozone precursor volatile organic compounds in the atmosphere of Guiyang [J]. Sichuan Environment, 2023,42(4):99−112.

[23] 吴浩然,彭　杏,符　楠,等.深圳市夏季大气挥发性有机物的光化学反应特征及来源解析 [J]. 中国环境科学, 2024,44(8):4145−4154.
Wu H R, Peng X, Fu N, et al. Photochemical reaction characteristics and source apportionment of atmospheric volatile organic compounds during summer in Shenzhen [J]. China Environmental Science, 2024, 44(8):4145−4154.

[24] Wang T T, Tao J, Li Z, et al. Characteristic, source apportionment and effect of photochemical loss of ambient VOCs in an emerging megacity of Central China [J]. Atmospheric Research, 2024,305: 107429.

[25] Zou Y, Yan X L, R M Flores, et al. Source apportionment and ozone formation mechanism of VOCs considering photochemical loss in Guangzhou, China [J]. Science of the Total Environment, 2023,903: 166191.

[26] Gao J, Zhang J, Li H, et al. Comparative study of volatile organic compounds in ambient air using observed mixing ratios and initial mixing ratios taking chemical loss into account−A case study in a typical urban area in Beijing [J]. Science of the Total Environment, 2018,628−629:791−804.

[27] Liu B S, Yang Y, Yang T, et al. Effect of photochemical losses of

ambient volatile organic compounds on their source apportionment [J]. Environment International, 2023,172:107766.

[28] Liu Z G, Wang B L, Wang C, et al. Characterization of photochemical losses of volatile organic compounds and their implications for ozone formation potential and source apportionment during summer in suburban Jinan, China [J]. Environmental Research, 2023,238:117158.

[29] 沈龙娇,梁胜文,吴玉婷,等.武汉市居民区大气 VOCs 的污染特征和来源解析 [J]. 南京信息工程大学学报(自然科学版), 2018,10(5):527−535.
Shen L J, Liang S W, Wu Y T, et at. Pollution characteristics and source apportionment of VOCs in ambient air of a residential area in Wuhan [J]. Journal of Nanjing University of Information Science & Technology(Natural Science Edition), 2018,10(5):527−535.

[30] 彭 瑾,成海容,王祖武,等.武汉市城区大气挥发性有机物的污染特征及来源解析 [J]. 武汉大学学报(理学版), 2020,66(4):369−376.
Peng J, Cheng H R, Wang Z W, et al. Pollution characteristics and sources apportionment of atmospheric volatile organic compounds in Wuhan urban area [J]. J. Wuhan Univ. (Nat Sci Ed), 2020,66(4):369−376.

[31] Barletta B, Meinardi S, Simpson I J, et al. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) in Asian and North American pollution plumes during INTEX−B: Identification of specific Chinese air mass tracers [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009,9(14):5371−5388.

[32] Mo Z, Shao M, Lu S. Compilation of a source profile database for hydrocarbon and OVOC emissions in China [J]. Atmospheric Environment, 2016,143:209−217.

[33] 何 丽.成都城区大气挥发性有机物污染特征及来源研究 [D]. 成都:西南交通大学, 2018.
He L.Pollution charaterization and source apportionment of VOCs in Chengdu urban air [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2018.

[34] 王红丽,杨肇勋,景盛翱.工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展 [J]. 环境科学, 2017,38(6):2617−2628.
Wang H L, Yang Z X, Jing S A.Volatile organic compounds (VOCs) source profiles of industrial processing and solvent use emissions: A review [J]. Environmental Science, 2017,38(6):2617−2628.

[35] Zhang Y L, Wang X M, Zhang Z, et al. Sources of C2−C4 alkenes, the most important ozone nonmethane hydrocarbon precursors in the Pearl River Delta Region [J]. Science of the Total Environment, 2015,502:236−245.

[36] Kong L, Zhou L, Chen D, et al. Atmospheric oxidation capacity and secondary pollutant formation potentials based on photochemical loss of VOCs in a megacity of the Sichuan Basin, China [J]. Science of the Total Environment, 2023,901:0048−9697.

[37] Li P, Chen C, Liu D, et al. Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds and ozone generation sensitivity in urban Jiaozuo, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2024,138:607−625.

[38] 周 红.基于光化学校正的 VOCs 来源解析和臭氧生成机制分析 [D]. 南京:南京信息工程大学, 2024.
Zhou H. Analysis of VOCs source apportionment and ozone formation mechanisms based on photochemical schooling [D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology, 2024.

作者简介: 乐 翰(1998−),男,湖北咸宁人,武汉大学硕士研究生,主要从事大气挥发性有机物来源解析研究.yuehan98@whu.edu.cn.