

上海洋山港环境空气 IVOCs 的浓度、组成和 G20 期间变化特征

王攀攀¹, 李英杰², 张帆¹, 陈颖军^{1*}, 冯艳丽³, 许建明⁴,
马英歌², 黄成², 李莉^{2*}, 李军⁵, 张干⁵

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 中国气象局上海城市气候变化应对重点实验室, 上海 200092; 2. 上海市环境科学研究院 大气环境研究所, 国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室, 上海 200233; 3. 上海大学 环境与化学工程学院, 环境污染与健康研究所, 上海 200444; 4. 上海市气象局 长三角环境气象预报预警中心, 上海市气象与健康重点实验室, 上海 200030; 5. 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, 广东 广州 510640)

摘要: 中等挥发性有机物(IVOCs)作为二次有机气溶胶的重要前体物倍受关注。柴油机(包括船舶)是重要的 IVOCs 排放源, 但其排放特征和环境影响亟待研究。本文选择船舶活动密集的上海洋山港为研究区, 采集夏季(2016 年 8 月~9 月)和冬季(2017 年 1 月~2 月)环境空气 IVOCs 样品, 分析其浓度、组成和季节变化特征, 探讨船舶排放对港口环境空气 IVOCs 的贡献, 并评估杭州 G20 峰会期间船舶管控措施的实际效果。结果表明: (1) 上海洋山港环境空气 IVOCs 平均浓度为(5.1±0.8) μg/m³, 其中, 正构烷烃和多环芳烃分别占 4.3%±0.8%和 1.6%±0.5%, 其余为不能单体识别的组分(UCM), 包括支链烷烃(26.9%±3.9%)和剩余 UCM(67.2%±4.4%); (2) 时间上, 洋山港 IVOCs 浓度夏季((5.7±0.3) μg/m³)高于冬季((4.6±0.7) μg/m³), “上午”(采样时段 7:30~15:30)高于“下午”(15:30~23:30)和“夜晚”(23:30~7:20), 显示船舶活动对港口环境空气的重要影响; (3) 杭州 G20 会期(2016 年 9 月 4 日~5 日)相比于会前(8 月 22 日~29 日), 洋山港 IVOCs、OC、SO₂ 和 NO₂ 浓度分别下降了 8%、47%、31%和 19%, 表明船舶排放管控措施具有较显著的减排效果。

关键词: 中等挥发性有机物(IVOCs); 上海洋山港; 船舶排放; 浓度水平; 化学组成

中图分类号: P593; X823 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2018)03-0313-09

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2018.03.008

Concentration, composition and variation of ambient IVOCs in Shanghai Port during the G20 summit

WANG Pan-pan¹, LI Ying-jie², ZHANG Fan¹, CHEN Ying-jun^{1*}, FENG Yan-li³, XU Jian-ming⁴,
MA Ying-ge², HUANG Cheng², LI Li^{2*}, LI Jun⁵ and ZHANG Gan⁵

1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Key Laboratory of Cities' Mitigation and Adaptation to Climate Change in Shanghai, China Meteorological Administration, Shanghai 200092, China;
2. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Key Laboratory of the Cause and Prevention of Urban Air Pollution Complex, Shanghai 200233, China;
3. Institute of Environmental Pollution and Health, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;
4. Shanghai Meteorological Service, Yangtze River Delta Center for Environmental Meteorology Prediction and Warning, Shanghai Key Laboratory of Meteorology and Health, Shanghai 200030, China;
5. State Key Laboratory of Organic Geochemical, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: There are serious concerns about intermediate-volatility organic compounds (IVOCs), which are important precursors of secondary organic aerosols. Diesel engines, such as those on ships, are important sources of IVOCs, and the associated emission characteristics and impacts on ambient air need to be understood. In this

收稿日期(Received): 2017-10-27; 改回日期(Revised): 2017-12-14; 接受日期(Accepted): 2018-01-24

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金; 国家自然科学基金(41773114, 41603090, 41473091, 91744203, 4171101108); 国家科技支撑计划(2014BAC22B00); 广州市科学研究专项重点项目(201504010002)

作者简介: 王攀攀(1990-), 男, 硕士研究生, 环境科学专业。E-mail: wangpanpan@tongji.edu.cn

* 通讯作者(Corresponding author): CHEN Ying-jun, E-mail: yjchentj@tongji.edu.cn; Tel: +86-21-36373769

LI Li, E-mail: lili@saes.sh.cn; Tel: +86-21-64085119

study, atmospheric IVOC samples were collected at Yangshan Deep-Water Port in Shanghai during summer (late August to early September 2016, and during the G20 Summit in Hangzhou, China) and winter (January and February, 2017). Concentration levels, components, and seasonal variation characteristics of IVOCs were analyzed. The contribution of IVOCs from shipping emissions to ambient air in the harbor area was then discussed, and the actual effect of controlling measures on shipping emissions during G20 Summit session (September 4–5, 2016) was also evaluated. Results showed that: (1) The average concentration of atmospheric IVOCs in Yangshan Deep-Water Port was $(5.1 \pm 0.8) \mu\text{g}/\text{m}^3$; 4.3% \pm 0.8% of this amount was attributed to *n*-alkanes and 1.6% \pm 0.5% to aromatic hydrocarbons, whereas the remaining amount was an Unresolved Complex Mixture (UCM). The UCM was comprised of two parts: an unspiciated *b*-alkanes accounting for 26.9% \pm 3.9%; and residual UCM, which accounted for 67.2% \pm 4.4%. (2) With respect to temporal characteristics, the average concentration of atmospheric IVOCs was higher in summer ($(5.7 \pm 0.3) \mu\text{g}/\text{m}^3$) than winter ($(4.6 \pm 0.7) \mu\text{g}/\text{m}^3$), and higher in “morning” (sampling time 07:30 – 15:30) than during “afternoon” (sampling time 15:30 – 23:30) and “night” (sampling time 23:30 – 7:20), which shows the strong influence of ship emissions on ambient air in the harbor. (3) Due to the controlling measures of ship emissions during Hangzhou G20 summit (September 4 – 5, 2016), there were evident declines in concentrations of IVOCs, OC, SO₂, and NO₂ by 8%, 47%, 31%, and 19%, respectively, which shows the significant emission reduction effect.

Key words: IVOCs; Yangshan Port in Shanghai; ship emissions; concentration lever; chemical composition

0 引言

大气细颗粒物(PM_{2.5})从不同尺度影响着空气质量、人体健康和气候变化^[1], 其中复合污染条件下二次气溶胶的爆发性增长是目前关注的重要科学问题之一^[2]。相比于二次无机气溶胶的研究进展(如硫酸盐的快速生成^[3]), 二次有机气溶胶(SOA)的前体物和形成机制更为复杂^[4–8]。中等挥发性有机物(Intermediate-volatility organic compounds, IVOCs)是近些年倍受重视的一类 SOA 前体物^[9–11]。IVOCs 是指常温下有效饱和浓度在 $10^3 \sim 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间的有机物^[8,9,12], 其挥发性介于挥发性有机物(VOCs)和半挥发性有机物(SVOCs)之间, 与 C₁₂~C₂₂ 正构烷烃的挥发性相当^[9,13,14]。烟雾箱实验和空气质量模型研究均证实了 IVOCs 对 SOA 的生成有显著贡献^[11,15–25]。例如, Zhao *et al.*^[7] 在化学传输模型(CTM)中引入 IVOCs 模块后发现, CTM 对 SOA 生成量的模拟能力大幅提升, 对我国东部地区 PM_{2.5} 浓度的预测能力也有显著改善。

然而到目前为止, IVOCs 的研究工作还处于起步阶段, 其在环境空气中的浓度、组成以及主要排放源的测量数据均非常缺乏。Zhao *et al.*^[9] 测量了美国加州帕萨迪纳市区夏季环境空气中 IVOCs 的浓度及组成特征; Crosss *et al.*^[26] 报道了中型柴油机的 IVOCs 排放特征; Zhao *et al.*^[13–14] 对柴油车和汽油车尾气的排放因子和组成特征进行了实测, 表明柴油机是 IVOCs 的重要排放源。我国目前还鲜见关于 IVOCs 研究的报道。船舶作为一类重要的柴油机械,

大量排放的颗粒物、SO₂、NO_x 等污染物对沿岸地区和港口城市的空气质量有显著影响^[27–28], 其 IVOCs 的排放特征也亟待关注。

本文选择船舶活动密集且远离陆岸影响的上海洋山港为研究区, 采集夏季(2016年8月~9月)和冬季(2017年1月~2月)环境空气的 IVOCs 样品, 分析其浓度、组成和时间变化特征, 探讨船舶排放对港口环境空气质量的影响, 并评估杭州 G20 峰会期间(2016年9月4日~6日)港口地区实施船舶管控措施的实际减排效果。

1 采样与分析

1.1 样品采集

采样点位于上海市气象局洋山气象站(小洋山岛)的观测场内(122.03°E, 30.38°N), 南边紧邻上海洋山深水港船舶码头, 小洋山岛的西北方向通过东海大桥与上海浦东连接, 距离陆岸最近点约 30 km (图 1)。

IVOCs 采样管为不锈钢吸附管(SEFM-S60, Agilent), 充填 200 mg Tenax TA 吸附剂(0.18/0.25 mm, CNW)。采样管在使用前在 300 °C 并通氮气条件下进行活化和净化(2 h)。采样器为便携式 8 位自动采样器(上海昕霄环境科技有限公司), 采样流量为 0.5 L/min。每天连续采集 3 个样品, 时段分别为“上午”(7:30~15:30)、“下午”(15:30~23:30)和“夜晚”(23:30~7:20)。除去天气条件影响, 实际采样情况为:

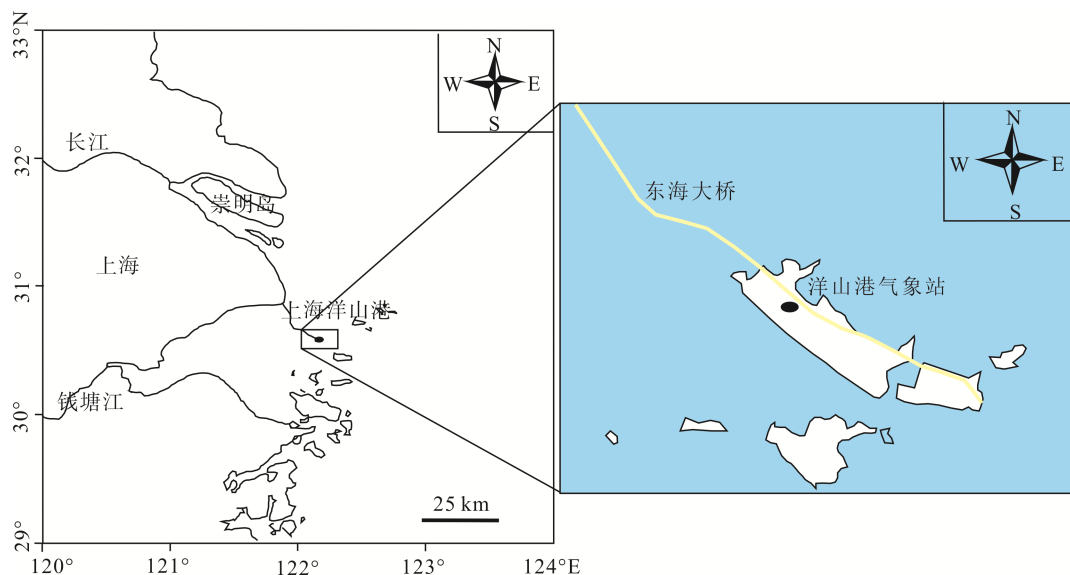


图1 小洋山岛采样点位图

Fig.1 Sampling site at Yangshan Island

夏季 28 个样品, 包括 2016 年 8 月 22 日~29 日和 9 月 4 日~6 日; 冬季 24 个样品, 包括 2017 年 1 月 16 日~23 日和 2 月 18 日~25 日。采样结束后立即密封采样管两端, 在 -18°C 条件下保存以待分析。采样过程中每天采集一个现场空白样品(放置采样器上 24 h, 但采样流量为零)。

与此同时, 在采样期间, 用 300 L/min 中流量 $\text{PM}_{2.5}$ 采样器(广州铭野环保科技有限公司)每天采集一个石英纤维滤膜(Whatman QMA)样品, 共采集 23 个 $\text{PM}_{2.5}$ 滤膜样品(夏季 11 个, 冬季 12 个)。滤膜在采样前进行灼烧(550°C , 4 h)和称重(25°C , 45% RH, 24 h), 得到 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度。滤膜样品通过 TOR 碳分析仪(DRI IMPROVE 2001A)测量有机碳(OC)和元素碳(EC)的含量。

采样期间的气象参数和常规污染物监测数据分别来自位于观测场内的气象站和环境空气质量监测站。气象参数包括: 温度、相对湿度、风向、风速、压强和降水, 所使用的仪器为: 江苏省无线电科学研究所有限公司生产的 DZZ4 型气象观测仪; 常规污染物有 PM_{10} (Thermo Sharp 5030)、 $\text{PM}_{2.5}$ (Thermo Sharp 5030)、 SO_2 (Thermo Sharp 43i)、 O_3 (Thermo Sharp 49i)、 NO_2/NO (Thermo Sharp 42i)。

1.2 IVOCs 分析

IVOCs 分析采用热脱附-气相色谱-飞行时间质谱联用仪(TD-GC-TOFMS)。热脱附仪为英国 Markes 公司生产的 TD-100 自动热脱附系统, 载气为高纯

He; GC 是美国热电公司生产的 Trace 1300 Series(色谱柱型号为 UP-ULTRA 2, $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}$); MS 是英国 Markes 公司生产的 Markes Bench TOF。热脱附条件: 一次解析温度为 275°C , 载气流速为 50 mL/min , 解析时间为 5 min; 二次解析温度为 300°C , 载气流速为 20 mL/min , 分流比为 7.7:1。色谱柱的升温程序为: 50°C 保持 4 min, 然后以 15°C/min 的速率升至 100°C , 再然后以 20°C/min 的速率由 100°C 升至 260°C , 并于 260°C 保持 6 min, 最后以 50°C/min 的速率由 260°C 升至 300°C , 并保持 26.5 min; 质谱离子源电压为 70 eV, 质量扫描范围为 35~400 amu。

图 2 为典型的 IVOCs 样品色谱图。其中, 可以定性识别的单体成分(正构烷烃和多环芳烃)仅占很少部分(在本研究中共有 18 种, 包括 10 种正构烷烃和 8 种芳烃), 其余绝大部分为不能单体识别的组分(unresolved complex mixture, UCM), 主要是共洗脱的烃类(包括支链烷烃和环烷烃等)和含氧化合物^[9]。随着碳原子数的增加, 这些共洗脱的烃类同分异构体数量呈指数增长^[29], 例如, 对于一个含有 12 个碳原子的烷烃, 就有超过 100 种可能的同分异构体^[10], 传统的一维 GC 系统无法分离这些同分异构体^[30-31]。由于 UCM 中不同结构和挥发性的化合物具有不同的 SOA 生成潜力^[10,32,33], (例如, 对于某种给定碳原子数的烃类物质, 其 SOA 生成潜力通常遵循: 环状烃>直链烃>支链烃), 本研究参考 Zhao *et al.*^[9] 的方法, 除了定量正构烷烃、芳烃和 UCM 之外, 还对 UCM 中的支链烷烃和剩余部分进一步定量分解。

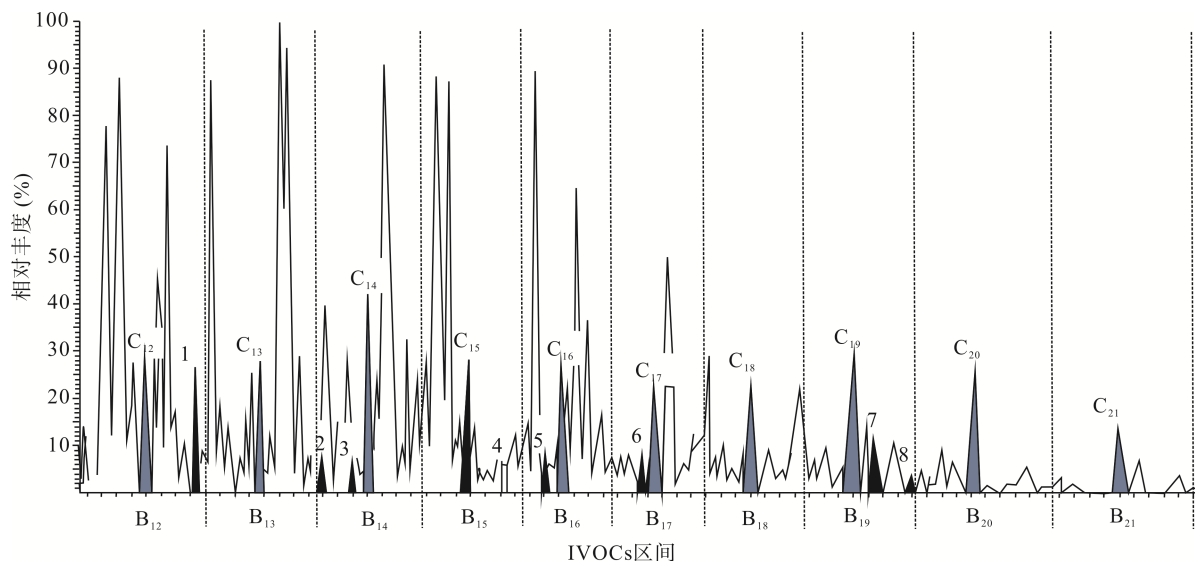


图2 典型 IVOCs 样品色谱图

Fig.2 Chromatograms of typical sample

C_{12} ~ C_{21} 分别是正构十二烷到正构二十一烷。1. 萘; 2. 1-甲基萘; 3. 2-甲基萘; 4. 苈; 5. 苈烯; 6. 苈; 7. 苈; 8. 苈。 B_{12} ~ B_{21} 分别是 C_{12} ~ C_{21} 为中心保留时间的分区。

C_{12} to C_{21} represent *n*-alkanes of Dodecane to Heneicosane respectively; the numbers of 1-8 represent Naphthalene: 1. Methyl-naphthalene, 2-8. Methyl-naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene; B_{12} ~ B_{21} are 10 bins based on the retention time of *n*-alkanes (C_{12} ~ C_{21}).

(1) 正构烷烃和多环芳烃。定性和定量过程直接参考相应的标准品, 包括 11 种正构烷烃(n - C_{12} ~ n - C_{22})和 8 种多环芳烃(萘、1-甲基萘、2-甲基萘、苈、二苈苈、苈、苈、苈)。这些化合物的标准工作曲线在 0.2~20 $\mu\text{g/g}$ 内均有良好的线性响应(线性相关系数均大于 0.995)。实际样品中各目标化合物的响应均比空白样品高出一个数量级, 并进行了相应的空白扣除。

(2) 整体 UCM。参考 Zhao *et al.*^[9] 的方法, 根据正构烷烃的保留时间把每个 IVOC 样品的总离子流(TIC)色谱图划分为 10 个区间, 用 B_n ($n=12\sim 21$) 表示(图 2)。每个区间以位于其中的正构烷烃 C_n 为中心, 以相邻的两个正构烷烃的保留时间的中点为边界。以正构烷烃作为 IVOCs 区间划分的主要原因是: 正构烷烃有效饱和浓度 C^* 随着碳原子数的变化呈现规律性的变化^[34-35], 且所有 IVOCs 均包含在可检测的正构烷烃范围之内。

每个区间 B_n 内的 IVOCs 的质量 m_{IVOCs, B_n} 根据以下方法来估算:

$$m_{\text{IVOCs}, B_n} = \frac{TA_{\text{TIC}, B_n}}{RF_{n\text{-alkane}, C_n}} \quad (1)$$

其中: TA_{TIC, B_n} 为区间 B_n 的色谱图丰度(积分面积); $RF_{n\text{-alkane}, C_n}$ 为 B_n 区间内正构烷烃 C_n 的响应因子。 B_n 区间内 UCM 的质量为 m_{IVOCs, B_n} 减去该区间内可以定性的单体化合物的质量。

(3) 支链烷烃和剩余 UCM。根据 Zhao *et al.*^[9] 对 UCM 中支链烷烃的定量方法, 假设在区间 B_n 中, 所有质荷比为 57 的离子碎片均来自正构和支链烷烃(烷烃和环烷烃等化合物对 m/z 57 的贡献相对较小)。因此, 支链烷烃的离子碎片丰度是 m/z 57 的总丰度减去区间内正构烷烃的丰度。即, B_n 区间内不可定性的支链烷烃总量 $m_{\text{b-alkane}, B_n}$ 的计算公式为:

$$\begin{aligned} m_{\text{b-alkane}, B_n} &= \frac{BA_{\text{b-alkane}, B_n}}{RF_{n\text{-alkane}, C_n}} = \frac{BA_{m/z57, B_n}}{RF_{n\text{-alkane}, C_n}} \times \frac{1}{f_{m/z57, \text{b-alkane}}} \\ &= \frac{(TA_{m/z57, B_n} - NA_{m/z57, C_n})}{RF_{n\text{-alkane}, C_n}} \times \frac{1}{f_{m/z57, \text{b-alkane}}} \end{aligned} \quad (2)$$

式中: $NA_{m/z57, B_n}$ 为 B_n 区间内正构烷烃产生的 m/z 57 的离子碎片丰度; $f_{m/z57, \text{b-alkane}}$ 为已知 11 种支链烷烃所确定的 m/z 57 的离子碎片丰度与色谱图中支链烷烃总丰度的平均比例(详见 Zhao *et al.*^[9])。剩余 UCM 为整体 UCM 减去支链烷烃后的质量。

2 结果与讨论

2.1 洋山港环境空气 IVOCs 的浓度和组成

上海洋山港环境空气中 IVOCs 的浓度为 3.3~6.8 $\mu\text{g/m}^3$, 平均为(5.1±0.8) $\mu\text{g/m}^3$ 。其中, 正构烷烃(n - C_{12} ~ n - C_{21})和多环芳烃的平均浓度分别为(226±35) ng/m^3 和(81±16) ng/m^3 , 分别占 IVOCs 总量的

4.3%±0.8%和 1.6%±0.5%; 其余为 UCM, 占 IVOCs 总量的 94.1%, 包括支链烷烃 26.9%±3.9%((1.4±0.2) μg/m³) 和剩余 UCM 部分 67.2%±4.4%((3.5±0.7) μg/m³)。图 3 显示了 11 个分区 B_n 的 IVOCs 质量浓度分布, 呈现逐渐下降的趋势, 其中, B₁₂~B₁₅ 4 个分区的质量分别为 1.4 μg/m³、1.2 μg/m³、0.8 μg/m³ 和 0.7 μg/m³, 其加合占总体 IVOCs 质量的 80%。

洋山港位于较远离陆岸的小洋山岛, 岛上主要的空气污染源是港口及邻近海域的船舶尾气排放, 此外还有少量的港口作业机械和运输车辆的尾气排放。伏晴艳等^[27]研究表明船舶尾气排放对 PM_{2.5} 的贡献是 5.3%。在本次测试中, 夏季样品的 IVOCs 浓度为(5.7±0.3) μg/m³, 与 Zhao *et al.*^[9]等报道的美国加州帕萨迪纳市夏季环境空气浓度为(6.3±1.9) μg/m³ 很接近, 说明船舶活动对港口附近环境空气质量有显著影响。

进一步观察洋山港环境空气 IVOCs 的组成特征, 发现洋山港 IVOCs 的组成更接近于柴油机尾气^[13], 即可以定性的单体成分的比例<10%, 在 UCM 中, 支链烷烃所占的比例约为 20%, 其余是环烷烃或其他成分。与 Zhao *et al.*^[14]进行的汽油车台架试验的 IVOCs 组成有较大不同: 在汽油车尾气 IVOCs 中, B₁₂ 区间的质量浓度约占总 IVOCs 的一半, 远高于 B₁₃ 及其后区间的质量, 而在本研究中, B₁₂ 和 B₁₃ 区间的质量分别占总 IVOCs 的 26%和 23%(图 3)。这可能与汽油和柴油的化学组成有关, 而洋山港及附近的船舶更多使用柴油作为燃料油。因此, 本研究观测的环境空气 IVOCs 组成特点可以较好地代表柴油机船舶尾气源的排放特征。

2.2 洋山港环境空气 IVOCs 的季节变化

洋山港环境空气 IVOCs 的浓度和组成存在较显

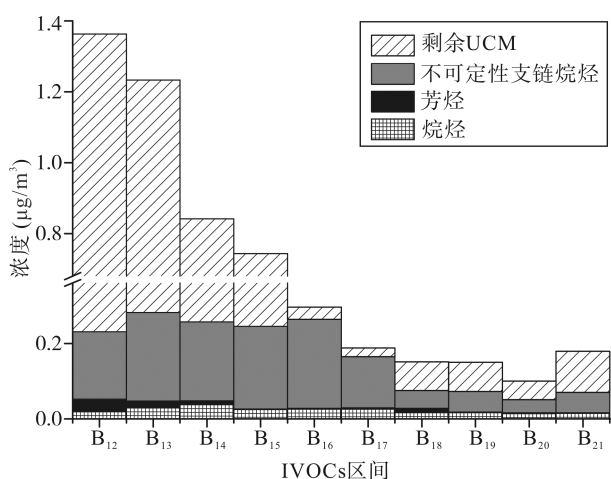


图3 洋山港 IVOCs 分区间的平均浓度及成分组成

Fig.3 Average concentration and composition of IVOCs in each bin

著的季节变化特征。其中, 夏季和冬季的 IVOCs 浓度分别为(5.7±0.3) μg/m³ 和(4.6±0.7) μg/m³。这种夏季 IVOCs 浓度高于冬季的变化特征不同于同期 PM_{2.5} 样品中 OC 和 EC 的变化趋势(夏季 OC 和 EC 浓度分别为(2.0±1.2) μg/m³ 和(0.8±0.4) μg/m³, 冬季则为(2.7±1.4) μg/m³ 和(1.9±1.1) μg/m³), 表明除风速和风向等气象条件的季节差异外, 气温对 IVOCs 的质量浓度有显著影响: 夏季气温相对较高使得更多的 IVOCs 存在于气相。这一点可从 IVOCs 的组成特征得以证明(图 4), 夏季 IVOCs 中正构烷烃的浓度低于冬季(多环芳烃的情况相似), 但成分复杂的 UCM 则相反, 导致夏季 IVOCs 总体浓度高于冬季。另外, 通过采样期间冬夏季节气团的后向平均轨迹图(图 5) 可以看出: 夏季风向多为南风及东南风, 两者占气团轨迹的 65%; 而采样点位于船舶码头的西北方向, 因此推断受船舶排放影响较大; 而冬季恰好相反, 只有 18%来源于偏南方向(但风速偏低), 即更多地受到来自北方陆地源的影响, 但仍然在一定程度上受到了船舶排放的影响。因此, IVOCs 及其他污染物的季节变化在一定程度上反映了其来源的差异。

除季节变化外, IVOCs 的质量浓度还表现出昼夜不同时段之间的差异性。如图 6 所示, 无论是夏季还是冬季, “上午”时段(7:30~15:30)IVOCs 质量浓度略高于“下午”(15:30~23:30)和“夜晚”(23:30~7:20), 但不同时段之间的 IVOCs 组成特征无显著差异。这可能与港口地区不同时间段的船舶活动强度差异以及陆海风的影响有关(如: “上午”时段, 港口位于采样点的上风向)。采样期间, 夏季“上午”、“下午”和“夜晚”PM_{2.5} 的平均浓度分别为: (20.3±2.9) μg/m³、(21.0±6.7) μg/m³、(20.9±6.8) μg/m³; PM₁₀ 的浓度有着类似的变化(其冬季“上午”、“下午”和“夜晚”的平均浓度分别为(29.2±8.4) μg/m³、(29.0±6.6) μg/m³、(31.7±8.1) μg/m³); 另外, SO₂ 的平均浓度“夜晚”略高于“上午”(平均浓度分别为: (2.6±0.5) μg/m³、(2.4±0.4) μg/m³、(3.0±0.5) μg/m³)。对于冬季, PM_{2.5}, PM₁₀ 和 SO₂ 浓度的日变化与 IVOCs 则相反(冬季“上午”、“下午”和“夜晚”的 PM_{2.5} 的平均浓度分别为: (38.0±18.9) μg/m³、(29.0±27.6) μg/m³、(44.1±37.8) μg/m³; PM₁₀ 的浓度为: (50.0±24.5) μg/m³、(38.4±27.5) μg/m³、(57.5±43.6) μg/m³; SO₂ 的平均浓度分别为: (2.9±1.2) μg/m³、(2.7±1.4) μg/m³、(3.7±1.1) μg/m³)。对比 IVOCs, PM 和 SO₂ 的日变化可以发现: 昼夜不同时间段的差异主要表现在冬季; 对于冬季, 颗粒物和 SO₂ 的浓度呈现出“夜晚”明显高于“上午”, 这与

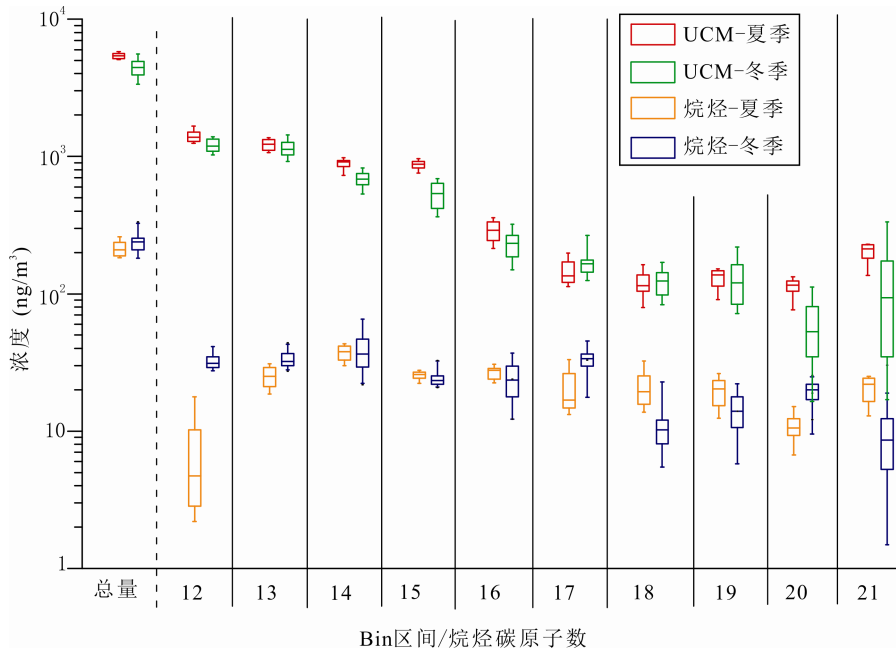


图 4 IVOCs 不同区间正构烷烃和 UCM 的浓度分布

Fig.4 Concentration distributions of alkanes and UCM in different IVOCs bins

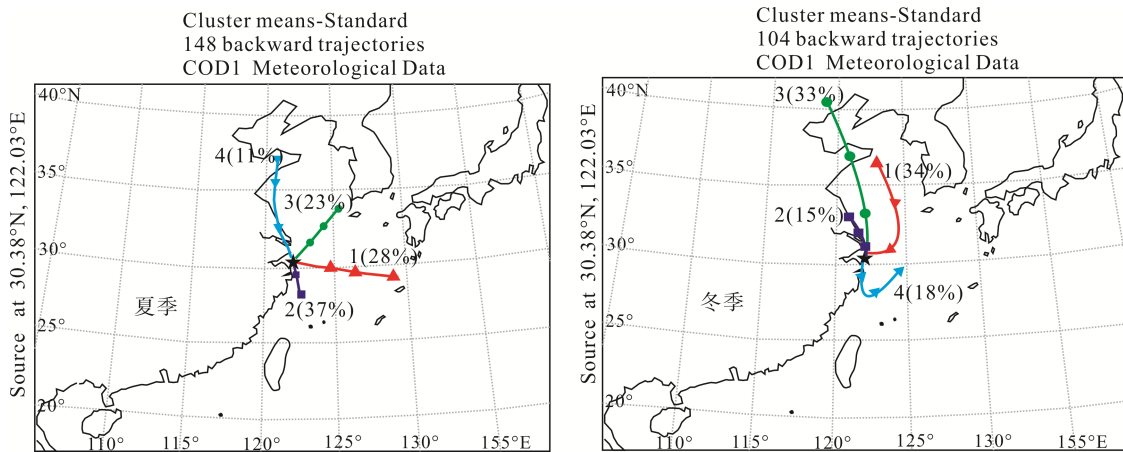


图 5 采样点的平均后向气团轨迹

Fig.5 Cluster-mean trajectories in sampling site

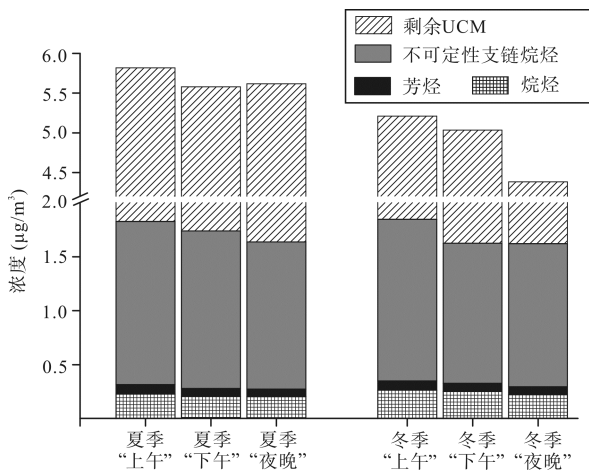


图 6 IVOCs 的日变化特征

Fig.6 Diurnal patterns of IVOCs

IVOCs 浓度变化正好相反。这主要可能是因为: (1)冬夏季节污染物的来源不同, 如图 5 所示, 冬季采样点受到来自陆地的远距离传输源影响很大, 源的差异可能在一定程度影响了冬季污染物的昼夜变化; (2) IVOCs 成分复杂, 且不同源的 IVOCs 排放特征及其在大气中的变化过程目前还存在着很多未知, 另外, IVOCs 浓度也会受到气象因素较大的影响, 比如: 在晴朗天气下, “上午”时段(7:30~15:30)光化学反应相比于其他时间段更强。综上这些因素的共同作用导致了 IVOCs 及其他污染物的昼夜变化特征。

2.3 G20 期间洋山港 IVOCs 的浓度变化特征

2016 年杭州 G20 峰会期间(9 月 4 日~5 日), 为

协同杭州市做好环境空气质量保障工作, 上海市在8月24日~9月6日对全市包括船舶在内的各重要污染源实施了一系列管控措施, 要求: 有条件的靠港船舶一律使用岸电或改燃低硫油等低排放控制措施; 200吨以下的干散货船、单壳化学品船、600吨载重以上的单壳油船停驶; 港作机械等非道路移动源停用30%等(《G20峰会上海市环境空气质量保障方案》)。本研究夏季采样时间覆盖了G20峰会的会前(8月22日~29日)和会期, 可用IVOCs及同期其他参数(PM_{2.5}、OC、EC、SO₂、NO₂、PM₁₀)的浓度变化, 初步评估管控措施对环境空气质量的改善效果。

如图7所示, 洋山港环境空气IVOCs质量浓度自8月22日(6.09 μg/m³)至9月5日(5.27 μg/m³)整体呈现逐渐下降的趋势, 降幅到13%。其中, G20峰会前期和会中的平均浓度分别为(5.8±0.3) μg/m³和(5.3±0.2) μg/m³, 平均下降8%。根据该观测场内的环境空气质量监测数据, 除PM_{2.5}浓度略有上升外(会前和会期的平均浓度分别为19.3 μg/m³和22.5 μg/m³), 其他污染物的浓度均表现出不同程度的下降, SO₂、NO₂和PM₁₀的平均浓度分别下降了31%、19%和8%。而大流量PM_{2.5}滤膜样品中的OC浓度下降最为显著, 从2.4 μg/m³降至1.3 μg/m³, 降幅达47%, EC的平均浓度则没有变化, 均为0.8 μg/m³。此外, 在会期结束之后的9月6日, 全部污染物的浓度都有所回升。这说明杭州G20峰会的船舶管控措施具

有较好的污染减排效果。

3 结论

(1) 洋山港环境空气IVOCs的平均浓度为(5.1±0.8) μg/m³。其中, 正构烷烃和多环芳烃仅占5.9%±1.1%, 其余为不可能单体识别的组分UCM, 包括支链烷烃(占26.9%±3.9%)和剩余UCM(67.2%±4.4%)。洋山港IVOCs的组成特点更接近柴油车尾气, 而与汽油车尾气差异较大, 表明洋山港环境空气受到船舶活动的影响显著, 且在一定程度上代表了船舶尾气的组成特征。

(2) 时间上, 洋山港IVOCs浓度表现为夏季((5.7±0.3) μg/m³)高于冬季((4.6±0.7) μg/m³), 以及“上午”(7:30~15:30)略高于日内其他时段; IVOCs的组成也呈现一定程度的季节变化, 说明洋山港IVOCs不仅受季节性的气象条件(风速、风向和气温等)影响外, 还与不同时间段的船舶活动强度和陆海风有关。

(3) 比较2016年杭州G20峰会前期(8月22日~29日)和会期(9月4日~5日)的各种污染物浓度, 发现IVOCs、SO₂、NO₂和PM₁₀的质量浓度分别下降了8%、31%、19%和8%, 虽然PM_{2.5}浓度略有上升, 但其中OC浓度降幅达47%, 说明杭州G20峰会的船舶管控措施对洋山港环境空气质量改善具有较好的效果。

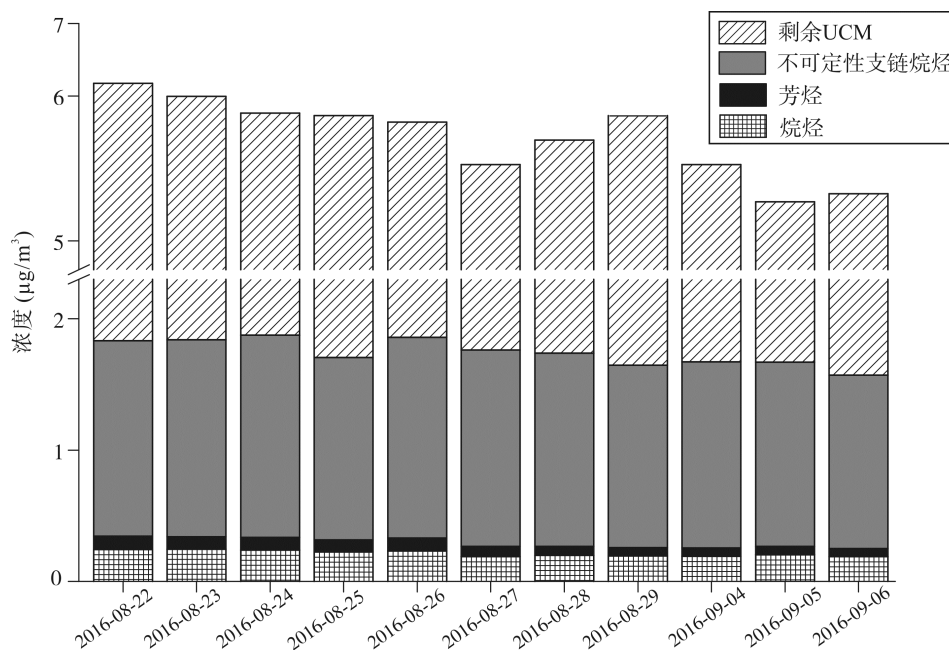


图7 杭州G20峰会前后洋山港IVOCs日均浓度变化

Fig.7 Daily concentrations of IVOCs in G20 periods

感谢美国国家海洋和大气管理局(NOAA)空气资源实验室提供的 HYSPLIT 传输模型以及 READY 网页(<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>)。

参考文献(References):

- [1] Stocker T F, Qin D, Plattner G K, Tignor M, Allen S K, Boschung J, Nauels A, Xia Y, Bex B, Midgley B M. IPCC, 2013: Climate change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change[J]. Comput Geom, 2013, 18(2): 95–123.
- [2] Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, Ho K F, Cao J J, Han Y, Daellenbach K R, Slowik J G, Platt S M, Canonaco F. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 2014, 514(7521): 218–222.
- [3] Wang G H, Zhang R Y, Gomez M E, Yang L X, Levy Z M, Hu M, Lin Y, Peng J F, Guo S, Meng J J, Li J Y, Cheng C L, Hu T F, Ren Y Q, Wang Y S, Gao J, Cao J J, An Z S, Zhou W J, Li G H, Wang J Y, Tian P F, Wilmarie M O, Du Z F, Zheng J, Shang D J, Zeng L M, Shao M, Wang W G, Yao H, Wang Y, Zhu Y J, Li Y X, Hu J X, Pan B W, Cai L, Cheng Y T, Ji Y M, Zhang F, Daniel R, Peter S L, Robert A D, Charles E K, Mario J M. Persistent sulfate formation from London Fog to Chinese haze[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2016, 113(48): 13630–13635.
- [4] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, Rudich Y, Simpson D, Claeys M, Dommen J, Donahue N M, George C, Goldstein A H, Hamilton J F, Herrmann H, Hoffmann T, Iinuma Y, Jang M, Jenkin M E, Jimenez J L, Kiendler-Scharr A, Maenhaut W, McFiggans G, Mentel Th F, Monod A, Prévôt A S H, Seinfeld J H, Surratt J D, Szmigielski R, Wildt J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues[J]. Atmos Chem Phys, 2009, 9(14): 5155–5236.
- [5] Donahue N M, Henry K M, Mentel T F, Kiendler-Scharr A, Spindler C, Bohn B, Brauers T, Dorn H P, Fuchs H, Tillmann R, Wahner A, Saathoff H, Naumann K-H, Möhler O, Leisner T, Müller L, Reinnig M-C, Hoffmann T, Salo K, Hallquist M, Frosch M, Bilde M, Tritscher T, Barmet P, Praplan A P, Decarlo P F, Dommen J, Prévôt A S H, Baltensperger U, Faculty of S, Naturvetenskapliga f, Gothenburg U. Aging of biogenic secondary organic aerosol via gas-phase OH radical reactions[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2012, 109(34): 13503–13508.
- [6] Chacon-Madrid H J, Henry K M, Donahue N M. Photo-oxidation of pinonaldehyde at low NO_x: From chemistry to organic aerosol formation[J]. Atmos Chem Phys, 2013, 13(6): 3227–3236.
- [7] Zhao B, Wang S, Donahue N M, Jathar S H, Huang X, Wu W, Hao J, Robinson A L. Quantifying the effect of organic aerosol aging and intermediate-volatility emissions on regional-scale aerosol pollution in China[J]. Sci Rep, 2016, 6: 28815.
- [8] Robinson A L, Donahue N M, Shrivastava M K, Weitkamp E A, Sage A M, Grieshop A P, Lane T E, Pierce J R, Pandis S N. Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging[J]. Science, 2007, 315(5816): 1259–1262.
- [9] Zhao Y L, Hennigan C J, May A A, Tkacik D S, de Gouw J A, Gilman J B, Kuster W C, Borbon A, Robinson A L. Intermediate-volatility organic compounds: A large source of secondary organic aerosol[J]. Environ Sci Technol, 2014, 48(23): 13743–13750.
- [10] Tkacik D S, Presto A A, Donahue N M, Robinson A L. Secondary organic aerosol formation from intermediate-volatility organic compounds: Cyclic, linear, and branched alkanes[J]. Environ Sci Technol, 2012, 46(16): 8773–8781.
- [11] Presto A A, Miracolo M A, Kroll J H, Worsnop D R, Robinson A L, Donahue N M. Intermediate-volatility organic compounds: A potential source of ambient oxidized organic aerosol[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(13): 4744–4749.
- [12] Donahue N M, Robinson A L, Stanier C O, Pandis S N. Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(8): 2635–2643.
- [13] Zhao Y L, Nguyen N T, Presto A A, Hennigan C J, May A A, Robinson A L. Intermediate volatility organic compound emissions from on-road diesel vehicles: Chemical composition, emission factors, and estimated secondary organic aerosol production[J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(19): 11516–11526.
- [14] Zhao Y L, Nguyen N T, Presto A A, Hennigan C J, May A A, Robinson A L. Intermediate volatility organic compound emissions from on-road gasoline vehicles and small off-road gasoline engines[J]. Environ Sci Technol, 2016, 50(8): 4554–4563.
- [15] Chan A W H, Kautzman K E, Chhabra P S, Surratt J D, Chan M N, Crouse J D, Kürten A, Wennberg P O, Flagan R C, Seinfeld J H. Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: Implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs)[J]. Atmos Chem Phys, 2009, 9(9): 3049–3060.
- [16] Lim Y B, Ziemann P J. Effects of molecular structure on aerosol yields from OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes in the presence of NO_x[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(7): 2328–2334.
- [17] Presto A A, Miracolo M A, Donahue N M, Robinson A L. Secondary organic aerosol formation from high-NO_x photooxidation of low volatility precursors: N-alkanes[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(6): 2029–2034.
- [18] Weitkamp E A, Sage A M, Pierce J R, Donahue N M, Robinson A L. Organic aerosol formation from photochemical oxidation of diesel exhaust in a smog chamber[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(20): 6969–6975.
- [19] Gordon T D, Presto A A, May A A, Nguyen N T, Lipsky E M, Donahue N M, Gutierrez A, Zhang M, Maddox C, Rieger P, Chattopadhyay S, Maldonado H, Maricq M M, Robinson A L. Secondary organic aerosol formation exceeds primary particulate matter emissions for light-duty gasoline vehicles[J]. Atmos Chem Phys, 2014, 14(9): 4661–4678.
- [20] Gordon T D, Presto A A, Nguyen N T, Robertson W H, Na K, Sahay K N, Zhang M, Maddox C, Rieger P, Chattopadhyay S, Maldonado H, Maricq M M, Robinson A L. Secondary organic

- aerosol production from diesel vehicle exhaust: Impact of aftertreatment, fuel chemistry and driving cycle[J]. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14(9): 4643–4659.
- [21] Tkacik D S, Lambe A T, Jathar S, Li X, Presto A A, Zhao Y L, Blake D, Meinardi S, Jayne J T, Croteau P L, Robinson A L. Secondary organic aerosol formation from in-use motor vehicle emissions using a potential aerosol mass reactor[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(19): 11235–11242.
- [22] Hodzic A, Jimenez J L, Madronich S, Canagaratna M R, Decarlo P F, Kleinman L, Fast J. Modeling organic aerosols in a megacity: Potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation[J]. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10(12): 5491–5514.
- [23] Hayes P L, Carlton A G, Baker K R, Ahmadov R, Washenfelder R A, Alvarez S, Rappengluck B, Gilman J B, Kuster W C, de Gouw J A, Zotter P, Prevot A S H, Szidat S, Kleindienst T E, Offenberg J H, Ma P K, Jimenez J L. Modeling the formation and aging of secondary organic aerosols in Los Angeles during CalNex 2010[J]. *Atmos Chem Phys*, 2015, 15(10): 5773–5801.
- [24] Woody M C, West J J, Jathar S H, Robinson A L, Arunachalam S. Estimates of non-traditional secondary organic aerosols from aircraft SVOC and IVOC emissions using CMAQ[J]. *Atmos Chem Phys*, 2015, 15(12): 6929–6942.
- [25] Jathar S H, Woody M, Pye H O T, Baker K R, Robinson A L. Chemical transport model simulations of organic aerosol in southern California: Model evaluation and gasoline and diesel source contributions[J]. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17(6): 4305–4318.
- [26] Cross E S, Sappok A G, Wong V W, Kroll J H. Load-dependent emission factors and chemical characteristics of IVOCs from a medium-duty diesel engine[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(22): 13483–13491.
- [27] 伏晴艳, 沈寅, 张健. 上海港船舶大气污染物排放清单研究[J]. *安全与环境学报*, 2012, 12(5): 57–64.
- Fu Qing-yan, Shen Yin, Zhang Jian. One the ship pollutant emission inventory in Shanghai port[J]. *J Saf Environ*, 2012, 12(5): 57–64
- [28] Zhao M J, Zhang Y, Ma W C, Fu Q Y, Yang X, Li C L, Zhou B, Yu Q, Chen L M. Characteristics and ship traffic source identification of air pollutants in China's largest port[J]. *Atmos Environ*, 2013, 64: 277–286.
- [29] Goldstein A H, Galbally I E. Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(5): 1514–1521.
- [30] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, Simoneit B R T. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C₁ through C₃₀ organic compounds from medium duty diesel trucks[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(10): 1578–1587.
- [31] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, Simoneit B R T. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁-C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(6): 1169–1180.
- [32] Lim Y B, Ziemann P J. Products and mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of *n*-alkanes with OH radicals in the presence of NO_x[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(23): 9229–9236.
- [33] Lim Y B, Ziemann P J. Effects of molecular structure on aerosol yields from OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes in the presence of NO_x[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(7): 2328–2334.
- [34] Presto A A, Hennigan C J, Nguyen N T, Robinson A L. Determination of volatility distributions of primary organic aerosol emissions from internal combustion engines using thermal desorption gas chromatography mass spectrometry[J]. *Aerosol Sci Technol*, 2012, 46(10): 1129–1139.
- [35] Kroll J H, Seinfeld J H. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere[J]. *Atmos Environ*, 2008, 42(16): 3593–3624.