

# 太原市采暖大气挥发性有机物(VOCs)污染特征

李 婕<sup>1</sup>,高雪莹<sup>1</sup>,郭利利<sup>1</sup>,闫昱程<sup>1</sup>,李宏艳<sup>1</sup>,何秋生<sup>1</sup>,王新明<sup>2</sup>

(1. 太原科技大学环境与安全学院,太原 030024;

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,广州 510630)

**摘 要:**本研究于2017年10月和12月使用苏玛罐对太原市采暖期前及进入采暖期后大气 VOCs 进行采集,并用气相色谱-质谱仪/火焰离子检测器(GC-MS/FID)对57种 VOCs 进行分析。结果表明,进入采暖期后,VOCs 的总体浓度由  $51.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$  升高至  $102.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,在两个阶段中,各类 VOCs 均呈现烷烃 > 芳香烃 > 烯烃 > 炔烃的趋势,苯和丙烯最为显著;比值分析结果得出,太原市受本地排放影响较大,且燃烧源为主要排放源。利用气溶胶生成系数(FAC)估算两个阶段的 SOA 的生成潜势,发现进入采暖期后,SOA 生成潜势有大幅度的升高,芳香烃对 SOA 的贡献最大,且甲苯、苯和间/对-二甲苯是对 SOA 生成贡献大的物种。

**关键词:**挥发性有机化合物;采暖前后;来源分析;二次有机气溶胶

**中图分类号:**X511 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1673-2057.2020.02.002

我国大气环境呈现出高污染负荷,多污染叠加的复合型污染特征,细颗粒物成为多地区首要污染物。挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)和 OH 自由基等发生光化学反应可生成二次有机气溶胶(Secondary Organic Aerosol, SOA),对环境中臭氧及细颗粒物均有巨大贡献<sup>[1]</sup>。

众研究报道发现我国北方城市(北京  $264.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,石家庄  $149.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )大气 VOCs 污染较南方城市(南京  $92.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,成都  $137.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )严重<sup>[1-4]</sup>。Li<sup>[5]</sup>等人对京津冀的研究表明,因污染源的不同,京津冀地区乙烷、乙烯、丙烷和乙炔等有较高的占比,芳香烃含量较低。在上海和广州等地,苯和甲苯的浓度明显高于京津冀地区,这与汽车制造和溶剂相关的工业排放有关<sup>[6-7]</sup>。受燃煤取暖增强以及不利气象条件的影响,北方城市冬季 VOCs 污染更为突出<sup>[8-9]</sup>。

太原市是我国北方的重污染城市。Li<sup>[10]</sup>等人

对太原市 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 研究指出 2009-2013 年间,太原市 PAHs 污染仍居高不下,并未有显著降低。王美<sup>[11]</sup>等人报道了太原市公共场所 VOC 浓度水平为  $94.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,且利用比值分析法指出了燃煤排放为太原市 VOCs 的主要来源。冬季采暖对太原市大气 VOCs 的影响还未见报道。本研究采集了采暖前后 VOCs 样品,分析这两个时期的污染特征,同时利用气溶胶生成系数(FAC)估算 SOA 的生成量,探讨其对太原市大气颗粒物的贡献。

## 1 实验及方法

### 1.1 样品的采集与分析

采样点位于太原科技大学(37.88N, 112.50 E),距地面约 50 m 的综合楼楼顶。采样器为美国 Entech 公司生产的 3.2 L 苏玛罐,以及 20.9 mL/min 的恒流限流器(39-RS-x; Entech Instruments;

收稿日期:2019-11-01

基金项目:国家自然科学基金(41172316);海外及港澳学者合作研究基金(41728008);山西省研究生优秀创新项目(2017SY076)

作者简介:李 婕(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为大气挥发性有机物特征及环境影响;通信作者:何秋生教授, E-mail:heqs@tyust.edu.cn。

2207 Agate CT, Simi Valley, CA)。选定 2017 年 10 月 11 日至 15 日、12 月 25 日至 29 日为采暖开始前、后时期,并于每天 9:00~11:00、14:00~16:00、21:00~23:00 三个时间段进行样品采集,共采集有效样品 30 个。

样品分析使用 7100 预浓缩仪 7890AGC-5975C MS 系统<sup>[12]</sup>。1 ppm 臭氧前驱物(PAMS)标准混合气体稀释至 0.5, 1.25, 2.5, 5 和 10 ppbv 绘制标准曲线,并于每日选取中间浓度 2.5 ppbv 标准样品进行连续校准,要求各化合物响应与初始校准的百分偏差绝对值 $\leq 10\%$ ,以保证仪器稳定性及标准工作曲线的有效性。目标化合物以其相对保留时间和质谱图定性,通过多点外标法定量。

## 1.2 VOCs 对 SOA 生成潜势

本研究基于 Grosjean 等<sup>[13]</sup>的烟雾箱实验,采用气 FAC 估算大气 VOCs 的二次有机气溶胶生成潜势,对于可生成 SOA 的 VOCs 组分  $i$ ,其生成的 SOA 的计算公式:

$$SOA_i = VOCs_{i,initial} \times FAC_i \quad (1)$$

式中: $VOCs_{i,initial}$ 是 VOCs 的初始浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; FAC 值是 SOA 的生成系数, $VOCs_{i,initial}$ 的计算,考虑到受体点测得的 VOCs 往往是经过氧化后的浓度  $VOCs_t$ ,其计算公式:

$$VOCs_t = VOCs_{i,initial} \times (1 - F_{VOCt}) \quad (2)$$

该方法能从 VOCs 的排放清单或实测的环境浓度直接估算出 SOA 的量,并可以反映各 SOA 前体物的贡献。根据 Grosjean 的假设:SOA 的生成只在白天(08:00~17:00)发生,且 VOCs 只与 OH 自由基发生反应。由于早期学者认为异戊二烯非 SOA 前体物所以,Grosjean 的烟雾箱实验并没有给出其生成系数,本研究利用吕子峰等<sup>[1]</sup>给出的异戊二烯 FAC 值(2%)进行 SOA 的计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 采暖前后 VOCs 水平

本研究共检出 29 类烷烃,10 类烯烃,17 类芳香烃和 1 类炔烃(乙炔),共 57 个 VOC 物种。表 1 列举了采样期间各类 VOCs 的浓度,可以看出采暖期前 VOCs 的总浓度(TVOCs)为  $51.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,进入采暖期后 TVOCs 浓度有明显的升高,为  $102.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。两个阶段 VOCs 各组分占比表现一致,均为

烷烃 > 芳香烃 > 烯烃 > 炔烃,进入采暖期后,各类 VOCs 浓度均升高,芳香烃幅度最大,约增长 3.04 倍。

本研究中太原市浓度较高的 VOCs 主要为乙烷,乙炔和丙烷等  $C_2 - C_4$  低碳化合物及苯系物等,这与国内其他城市研究结论一致<sup>[14-16]</sup>。两个时期浓度较高的前 20 种 VOCs 中,相同的物种有 17 种(见图 1),分别占相应时期 TVOCs 的 90.40% 和 77.94%,进入采暖期后,各 VOCs 浓度均有所升高,但变化幅度有所差异。如苯,在进入采暖期后其浓度升高最显著,由  $2.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$  升至  $12.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,约为 4.61 倍,其次为丙烯,由  $0.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$  升至  $3.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。这与煤燃烧产生大量乙炔以及苯等低碳化合物有关。

表 1 太原市大气 VOCs 平均水平 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Tab.1 Ambient air VOCs concentrations in Taiyuan ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

名称 / 占比	采暖期前 VOCs 浓度 / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	采暖期间 VOCs 浓度 / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
烯烃	6.09 (11.71%)	18.07 (17.64%)
烷烃	30.27 (58.24%)	48.20 (47.06%)
芳香烃	10.02 (19.27%)	30.44 (29.72%)
乙炔	5.61 (10.78%)	5.72 (5.58%)
TVOCs	51.98	102.43

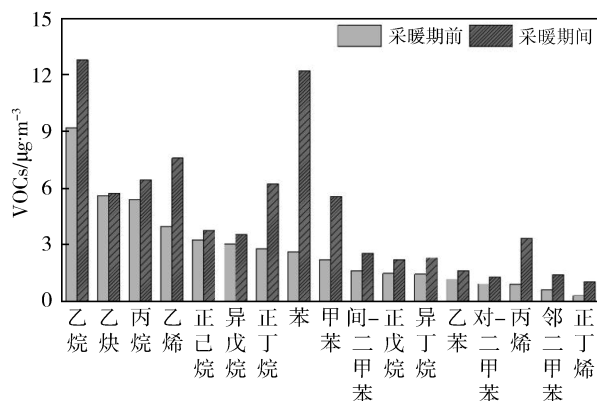


图 1 监测期间太原市环境空气中主要 VOCs 物种浓度

Fig.1 Main components of VOCs in Taiyuan during the observation period

### 2.2 采暖前后 VOCs 变化特征及影响因素

太原市大气 VOCs 浓度存在显著的日变化特征(图 2),基本表现为晚上 > 上午 > 下午,晚上 VOCs 较高的浓度可能受夜间逆温现象使污染物扩散不畅,导致积累等诸多因素有关。

大气中的 VOCs 的水平会受到源强及气象因素的影响。PM<sub>2.5</sub>、SO<sub>2</sub> 以及 CO 等作为与燃烧有关的

指示物可以初步指示源强。

一致的变化趋势,指示进入采暖期后,源强的变化可能导致 VOCs 水平的变化。

图2显示,VOCs与 $PM_{2.5}$ 、 $SO_2$ 及CO具有基本

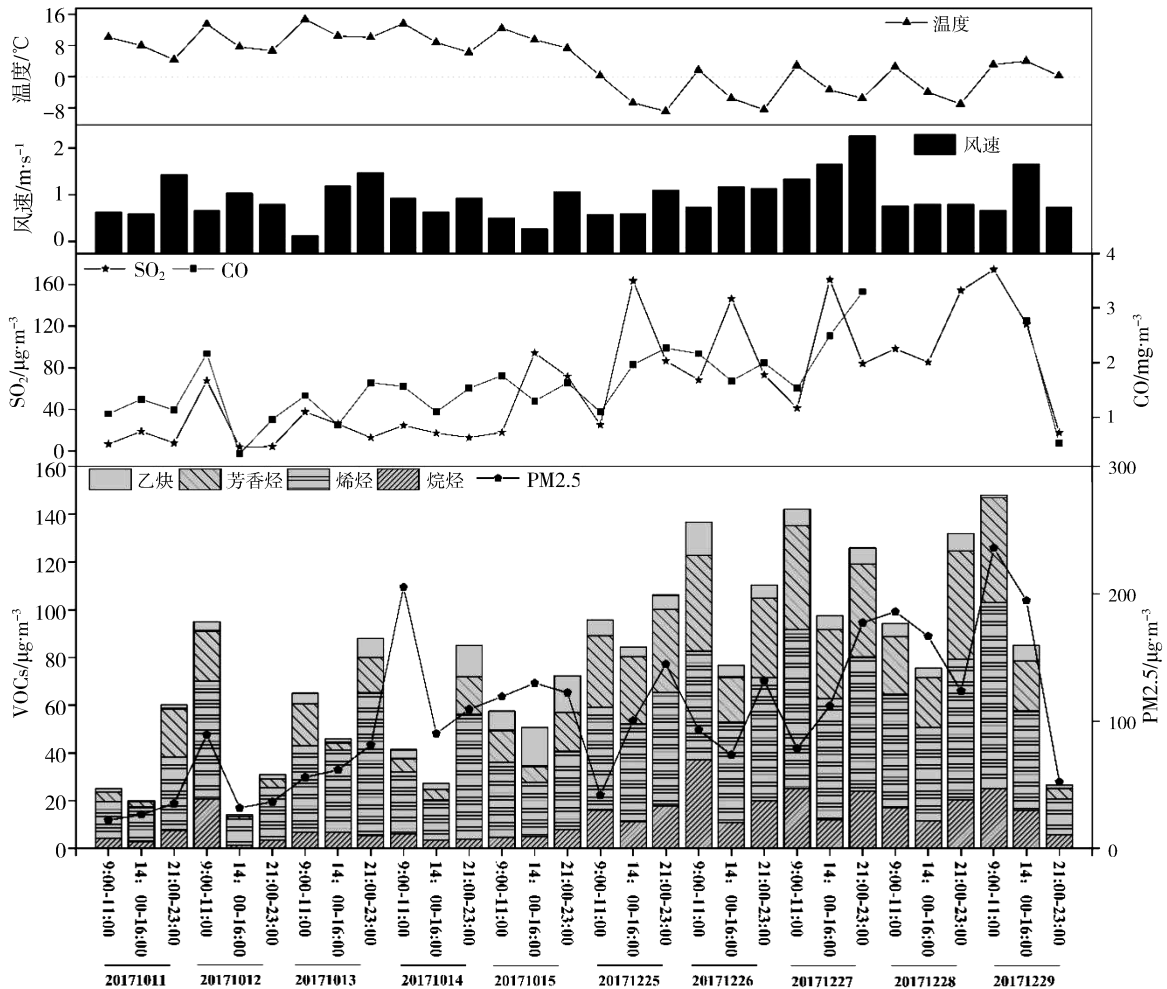


图2 采暖前后 VOCs 及气象因素(温度和风速)的时间序列变化

Fig. 2 Time series of VOCs, inorganic gases ( $SO_2$ , CO), particulate matter ( $PM_{2.5}$ ) and meteorological factor (temperature and wind speed) during the investigated time in Taiyuan

温度与 VOCs 浓度呈负相关,显示受低温条件下,供暖需求增加,VOCs 排放升高。风速在整个采样期间变化较小,与 VOCs 水平无明显的相关性。但在进入采暖期后,风速对 VOCs 的影响主要体现在,VOCs 排放较高时,风速与 VOCs 有相反的变化趋势,以 2017 年 12 月 29 日为例,9:00~11:00 风速处于一个相对较低的水平(0.67 m/s)时,VOCs 浓度达到峰值( $148.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ),同时在当日 14:00~16:00 时风速(1.67 m/s)升高,VOCs 浓度也相应的下降。这与采暖期间排放增强,静稳天气下污染物易积累,不利于污染物的扩散有关。

### 2.3 VOCs 比值特征

苯/甲苯(B/T)的比值被广泛运用来初步判定污染物的来源。生物燃料和煤消耗过程释放的废

气中 B/T 值较高,往往大于 1<sup>[17]</sup>,比值为 0.3~0.7 指示污染为机动车尾气主导,<0.2 为工业污染主导<sup>[18]</sup>。

研究中,苯与甲苯在采暖期前及采暖期间均具有较强的相关性,分别为  $R^2=0.87$  和  $R^2=0.86$ ,表明来自相同的源,同时 B/T 值在各阶段均明显大于 1(图 3),进入采暖期后比值升高,(1.55 至 2.24),表明燃烧源为太原市 VOCs 主要污染源,且采暖期污染排放增强。

在当前区域污染的环境下,VOCs 的污染除了本地排放外,还受区域传输的影响。间,对二甲苯与乙苯的比值(X/B)常被用来评价气团的老化程度<sup>[19]</sup>。本研究中两个阶段的 X/B 值分别为 2.08 和 2.44(图 4),均大于北京城区(1.6)<sup>[19]</sup>,福州<sup>[20]</sup>

(0.77) 等地区的比值,指示太原市冬季受局地排放

的影响较大,且采暖期尤为严重。

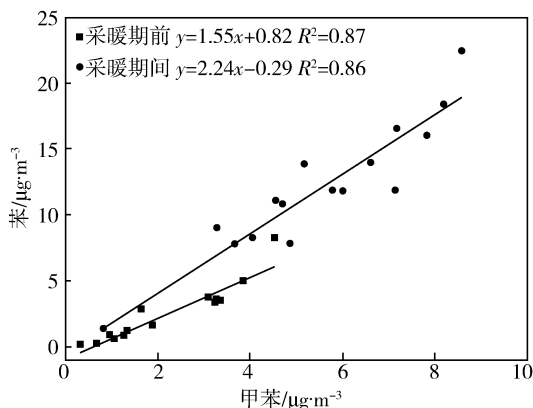


图 3 太原市环境空气中苯/甲苯比值分析  
Fig. 3 B/T in ambient air of Taiyuan

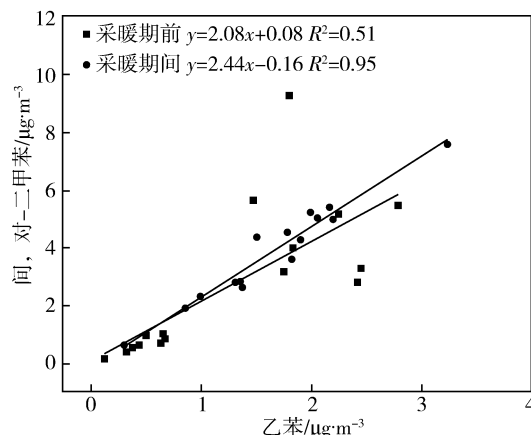


图 4 太原市环境空气中 间,对-二甲苯/乙苯比值分析  
Fig. 4 X/B in ambient air of Taiyuan

### 2.4 二次有机气溶胶生成潜势

研究中的 57 个 VOCs 物种中,已有研究表明对 SOA 具有生成潜势的共有 27 个,其中烷烃类 10 个物种,芳香烃类 16 个物种,烯烃类 1 个物种,其不同时期 VOCs 浓度及相应 SOA 生成潜势见表 2,采暖期前 SOA 生成潜势为 0.54  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,其中烷烃占比为 2.47%,芳香烃占比为 97.28%,烯烃占比为 0.25%;采暖期间 SOA 生成潜势为 1.45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,其中烷烃占比为 4.68%,芳香烃占比为 94.96%,烯烃占比为 0.37%。在进入采暖期后烷烃占 SOA 生成的比例明显上升,这与进入采暖期后燃烧源贡献升高导致低碳烃类排放增强有关。而芳香烃在两个时期中对 SOA 生成潜势中均处于主导地位,其中甲苯、苯、间/对-二甲苯和苯等占比最大,芳香烃

中苯系物是生成 SOA 的重要物种。

### 3 结论

(1) 太原市采暖期前 VOCs 平均质量浓度为 51.98  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,进入采暖期后,受燃煤及冬季逆温的影响 VOCs 浓度迅速上升,平均质量浓度为 102.43  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(2) 太原市 VOCs 主要以本地排放为主。煤燃烧为 VOCs 的主要来源,且进入采暖期后对 VOCs 的贡献增强。

(3) 太原市采暖期间 SOA 的生成量由 0.54  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  升至 1.45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,芳香烃为形成 SOA 的主要 VOCs,甲苯、苯、和间/对-二甲苯等苯系物占比最大。

表 2 太原市监测期间 VOCs 对 SOA 的生成潜势

Tab. 2 Potential formation of VOCs to SOA during the investigated time in Taiyuan

VOCs	物种	FAC /%	F <sub>VOC,r</sub> /%	采暖期前			采暖期间		
				VOC / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	SOA/ $\times 100$ / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	贡献率 /%	VOC / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	SOA/ $\times 100$ / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	贡献率 /%
烷烃	甲基环戊烷	0.17	10	0.24	0.05	0.09	0.61	0.12	0.08
	环己烷	0.17	14	0.20	0.04	0.07	0.90	0.18	0.12
	正庚烷	0.06	14	0.19	0.01	0.02	0.61	0.04	0.03
	甲基环己烷	2.70	20	0.20	0.68	1.25	0.49	1.67	1.15
	2-甲基庚烷	0.50	10	0.10	0.05	0.10	0.25	0.14	0.10
	3-甲基庚烷	0.50	10	0.07	0.04	0.07	0.50	0.28	0.19
	正辛烷	0.06	17	0.19	0.01	0.03	0.45	0.03	0.02
	正壬烷	1.50	20	0.10	0.20	0.36	0.55	1.03	0.71
	癸烷	0.20	22	0.10	0.03	0.05	0.66	0.17	0.12
	十一烷	2.50	25	0.07	0.23	0.43	0.93	3.11	2.15
小计	—	—	—	1.47	1.34	2.47	5.96	6.76	4.68

表2(续)

VOCs	物种	FAC /%	F <sub>voc,r</sub> /%	采暖期前			采暖期间		
				VOC / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	SOA/ $\times 100$ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	贡献率 /%	VOC / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	SOA/ $\times 100$ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	贡献率 /%
芳香烃	苯	2.00	10	2.64	5.87	10.81	12.18	27.07	18.71
	甲苯	5.00	12	2.23	12.69	23.37	5.58	31.70	21.91
	乙苯	5.40	15	1.21	7.70	14.19	1.65	10.51	7.27
	间/对-二甲苯	4.70	34	2.60	18.54	34.15	3.88	27.65	19.11
	邻二甲苯	5.00	26	0.65	4.40	8.10	1.43	9.69	6.70
	异丙苯	4.00	13	0.04	0.18	0.33	0.13	0.59	0.41
	正丙苯	1.60	12	0.03	0.05	0.09	0.26	0.47	0.33
	1-乙基-2-甲基苯	5.60	23	0.03	0.22	0.41	0.77	5.62	3.88
	1-乙基-3-甲基苯	6.30	31	0.04	0.33	0.61	0.29	2.66	1.84
	1,3,5-三甲苯	2.90	74	0.04	0.42	0.78	0.33	3.67	2.54
	对乙基甲苯	2.50	21	0.03	0.10	0.18	0.40	1.27	0.88
	1,2,4-三甲苯	2.00	58	0.03	0.15	0.28	1.19	5.67	3.92
	1,2,3-三甲苯	3.60	51	0.04	0.28	0.51	0.52	3.79	2.62
	1,3-二乙基苯	6.30	47	0.06	0.75	1.38	0.24	2.87	1.98
	小二	6.30	47	0.09	1.12	2.06	0.35	4.15	2.87
小计	—	—	9.77	52.81	97.28	29.21	137.39	94.96	
烯烃	异戊二烯	2.00	0	0.07	0.14	0.25	0.27	0.53	0.37
	小计	—	—	0.07	0.14	0.25	0.27	0.53	0.37
合计		—	—	11.31	54.29	100.00	35.44	144.68	100.00

## 参考文献:

- [1] 吕子峰,郝吉明,段菁春,等.北京市夏季二次有机气溶胶生成潜势的估算[J].环境科学,2009,30(4):969-975.
- [2] 冯超.石家庄市典型国控点环境空气挥发性有机物污染特征[D].石家庄:河北科技大学环境科学与工程学院,2017.
- [3] 林旭,朱彬,安俊琳,等.南京北郊VOCs对臭氧和二次有机气溶胶潜在贡献的研究[J].中国环境科学,2015,35(4):976-986.
- [4] 王倩,王红丽,周来东,等.成都市夏季大气挥发性有机物污染及其对二次有机气溶胶生成的贡献[J].环境污染与防治,2015(7):19-25.
- [5] LI L, XIE S, ZENG L, et al. Characteristics of volatile organic compounds and their role in ground-level ozone formation in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China [J]. Atmospheric Environment, 2015, 113:247-254.
- [6] CAI C, GENG F, TIE X, et al. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(38):5005-5014.
- [7] LIU Y, SHAO M, FU L, et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China; Part I [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(25):6247-6260.
- [8] JIA C, MAO X, HUANG T, et al. Non-methane hydrocarbons (NMHCs) and their contribution to ozone formation potential in a petrochemical industrialized city, Northwest China [J]. Atmospheric Research, 2016, 169:225-236.
- [9] WANG M, SHAO M, CHEN W, et al. Trends of non-methane hydrocarbons (NMHC) emissions in Beijing during 2002-2013 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14(13):85-94.
- [10] LIU Z, LI N, WANG N, et al. Characterization and source identification of ambient VOCs in Jinan, China [J]. Air Quality, Atmosphere & Health, 2016, 9(3):285-291.
- [11] 王美,郭利利,闫雨龙,等.太原公共场所空气中挥发性有机物的暴露特征[J].环境科学研究,2014,27(11):1236-1242.
- [12] HE Q S, YAN Y L, LI H Y, et al. Characteristics and reactivity of volatile organic compounds from non-coal emission sources in China. Atmospheric Environment, 2015, 115:153-162.
- [13] GROSJEAN D, SEINFELD J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. Atmospheric En-

vironment,1989,23(8):1733-1747.

- [14] 李用宇,朱彬,安俊琳,等.南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究 [J]. 环境科学,2013,34(8):2933-2942.
- [15] 王琴,刘保献,张大伟,等.北京市大气 VOCs 的时空分布特征及化学反应活性 [J]. 中国环境科学,2017(10):38-48.
- [16] 何丽,罗萌萌,潘巍,等.成都秋季大气污染过程 VOCs 特征及 SOA 生成潜势 [J]. 中国环境科学,2018(8):2840-2845.
- [17] LIU P W G, YAO Y C, TSAI J H, et al. Source impacts by volatile organic compounds in an industrial city of southern Taiwan [J]. Science of the Total Environment,2008,398(1-3):154-163.
- [18] 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.
- [19] 徐敬.北京地区大气有机物对臭氧生成的影响研究 [D]. 中国气象科学研究院,2012.
- [20] HONG Z, LI M, WANG H, et al. Characteristics of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) at a mountainous forest site and two urban sites in the southeast of China [J]. Science of the Total Environment,2019,657:1491-1500.

## Characteristics of Atmospheric Volatile Organic Compounds (VOCs) During Heating Period in Taiyuan

LI Jie<sup>1</sup>, GAO Xue-ying<sup>1</sup>, GUO Li-li<sup>1</sup>, YAN Yu-cheng<sup>1</sup>, LI Hong-yan<sup>1</sup>,  
HE Qiu-sheng<sup>1</sup>, WANG Xin-ming<sup>2</sup>

(1. College of Environment and Safety, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China;

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510630, China)

**Abstract:** In October and December 2017, the ambient VOCs were collected by SUMMA canister before and during the heating period in Taiyuan, and 57 kinds of VOCs were analyzed by GC-MS/FID. The results showed that the VOCs concentration increased from 51.98  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  to 102.43  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  entering the heating period. In the two period, VOCs showed the trend of alkanes > aromatics > alkene > alkynes, and entering the heating period, benzene and propylene were the most significant; the ratio analysis results showed that Taiyuan is greatly affected by local emissions, and the combustion source is the main emission source. Using FAC to estimate the formation potential of SOA in two stages, it is found that entering the heating period, the formation potential of SOA is significantly higher than that before the heating period, Aromatic contributes most to SOA, and toluene, benzene and m/p-xylene were the top 5 largest contributors to SOA production.

**Key words:** volatile organic compounds, before and during heating period, source analysis, secondary organic aerosol