

Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Winter of Tianjin

Bin Liu¹, Dan Li^{1*}, Zhenyu Liu², Jun Kong¹, Yu Bai¹, Rui Guo¹

¹Tianjin Environmental Monitoring Center, Tianjin

²Tianjin Beisanhe Management Center, Tianjin

Email: lbsaga@foxmail.com, *18722023122@126.com

Received: Mar. 29th, 2018; accepted: Apr. 17th, 2018; published: Apr. 24th, 2018

Abstract

In this study, we conducted a continuous online observation as well as analyzed the pollution characteristics of volatile organic compounds (VOCs) which existed in Tianjin urban area in winter. Results indicated that the average concentration of 56 kinds of VOCs detected was 69.66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, of which the alkanes (50.34%) > aromatic hydrocarbons (29.76%) > alkenes (16.53%) > alkynes (3.38%). Compared with summer, the contribution of each component is relatively stable, but the difference between different species is more obvious. The concentration of isoprene in Tianjin urban area did not change much and was less affected by natural sources. The VOCs species in heavily polluted weather kept the source stable. Tianjin urban area is less affected by motor vehicles in winter when using the B/T value to measure the vehicle exhaust gas contribution.

Keywords

Volatile Organic Compounds, Concentration, Characteristics

天津市冬季挥发性有机物(VOCs)特征分析

刘彬¹, 李丹^{1*}, 刘振宇², 孔君¹, 白宇¹, 郭瑞¹

¹天津市环境监测中心, 天津

²天津市北三河管理处, 天津

Email: lbsaga@foxmail.com, *18722023122@126.com

收稿日期: 2018年3月29日; 录用日期: 2018年4月17日; 发布日期: 2018年4月24日

摘要

对天津市冬季挥发性有机物(VOCs)进行连续在线观测, 分析其冬季污染特征。结果表明: 56种检出

*通讯作者。

VOCs平均浓度为 $69.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$,其中烷烃(50.34%) > 芳香烃(29.76%) > 烯烃(16.53%) > 炔烃(3.38%),与夏季相比,各组分贡献相对稳定,但不同物种变化差异较为明显。天津市异戊二烯浓度变化不大,受天然源影响较小。重污染天气中各VOCs物种来保持源稳定。用B/T值衡量机动车尾气贡献,天津市冬季受机动车影响较弱。

关键词

挥发性有机物, 浓度, 特征

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

挥发性有机物是对流层臭氧和二次有机气溶胶的重要前体物[1] [2],在大气光化学烟雾和灰霾的形成中起到重要作用。近年来,以 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 为特征的大气复合性污染问题日益突出,对VOCs进行系统性研究是认识颗粒物和 O_3 污染的重要基础。

本研究以天津市2017年12月份VOCs监测数据为基础,综合分析天津市冬季VOCs污染水平、日变化及来源特征等,对大气中VOCs浓度及组分特征做了初步研究,希望为天津市VOCs污染防治提供有益参考。

2. 观测条件

2.1. 观测地点

从2017年12月1日至12月31日,在天津市环境监测中心大气综合观测实验室($117^{\circ}09'04''\text{E}$, $39^{\circ}05'49''\text{N}$)开展VOCs连续自动观测,仪器距地面高度约20 m,周边以商业活动区和住宅区为主,附近有主、次干道各1条,其中主干道位于监测点正北150 m,次干道位于监测点正南80 m。

2.2. 观测设备

选用德国AMA公司的GC5000在线色谱分析系统,包括GC5000VOC-FID/PID和GC5000BTX-FID两套分析系统,分别分析低沸点的 C_2 - C_6 物种和高沸点的 C_4 - C_{12} 物种等共56中VOCs。其原理是:空气样品通过采样管路经干燥后直接进入分析系统,有机物在富集管中吸附解析,进入毛细管柱进行分离,最后由氢火焰离子化检测器(FID)检测有机物含量,时间分辨率为1 h。

3. 结果与讨论

3.1. 浓度特征

3.1.1. 总体浓度特征

共监测56种VOCs,其中烷烃29种、芳香烃16种、烯烃10种、炔烃1种(乙炔),分别占总监测种类的51.79%、28.57%、17.86%、1.79%。

天津市VOCs日均浓度在 $24.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $186.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间,平均浓度为 $69.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$,其中烷烃 $35.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、芳香烃 $20.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、烯烃 $11.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙炔 $2.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$,分别贡献了50.34%、29.76%、16.53%、

3.38%。

与夏季(9月份)相比,冬季 VOC_S 浓度高出 36.17%,但各 VOC_S 物种贡献基本保持稳定,烷烃和芳香烃仍然是主要 VOC_S 物种,其中烯烃浓度涨幅最大,达到 84.19%,芳香烃次之,为 34.44%,烷烃为 16.81%,乙炔浓度下降 12.67%。

3.1.2. 主要 VOCs 浓度

图 1 是天津市区浓度在 1 μg/m³ 以上的主要 VOC_S, 占 VOC_S 浓度的 79.44%。由图 1 可见,天津市区 VOC_S 主要以烷烃为主,芳香烃、烯烃和乙炔等也有相当含量。浓度最高的前四种为乙烷、乙烯、苯、甲苯,含量达到 5 μg/m³ 以上,分别为 7.55 μg/m³、5.55 μg/m³、5.11 μg/m³、5.02 μg/m³,占 VOC_S 浓度的 10.83%、7.98%、7.33%、7.20%。与夏季相比,VOC_S 物种组成基本一致,共有 15 种 VOC 均出现在冬、夏两季主要 VOC_S 物种中,其浓度变幅在-36.24%~283.74%之间,平均变幅为 30.46%,整体而言天津市区 VOC_S 受季节影响较大,但烷烃物种变幅不一,乙烷浓度上升明显,且明显高于其他物种;芳香烃和烯烃呈现上升趋势,芳香烃中苯的浓度升幅最高(83.13%),烯烃中丙烯浓度升幅最高,达到 283.74%,与夏季相比,苯和甲苯,丙烯和乙烯的浓度更为接近。作为天然源排放的异戊二烯含量很低,浓度水平在 0.2 μg/m³ 左右,与夏季相比浓度变化不大,说明天津市区 VOC_S 受天然源影响不大。

表 1 列出了天津市区占各类 VOC_S 浓度 90%的物质及浓度,由表 1 可见,烷烃浓度最高的为乙烷,浓度显著高于其他烷烃,为 7.55 μg/m³,占烷烃浓度的 21.52%;芳香烃浓度最高的为苯、甲苯,为 5.11 μg/m³、5.02 μg/m³,分别占苯系物浓度的 24.65%、24.21%;烯烃浓度最高的为乙烯,为 5.56 μg/m³,占烯烃浓度的 48.30%。

3.2. 日变化特征

图 2 是观测期间天津市区 VOC_S、NO_x 和 O₃ 的日变化曲线。由图 2 可见,天津市区 VOC_S 与 NO_x 日变化曲线整体保持一致,均在早间 7、8 时出现高值,下午 14~17 时出现全天低值,17 时后,浓度缓慢上升。VOC_S 与 O₃ 变化趋势相反,呈现明显的负相关。

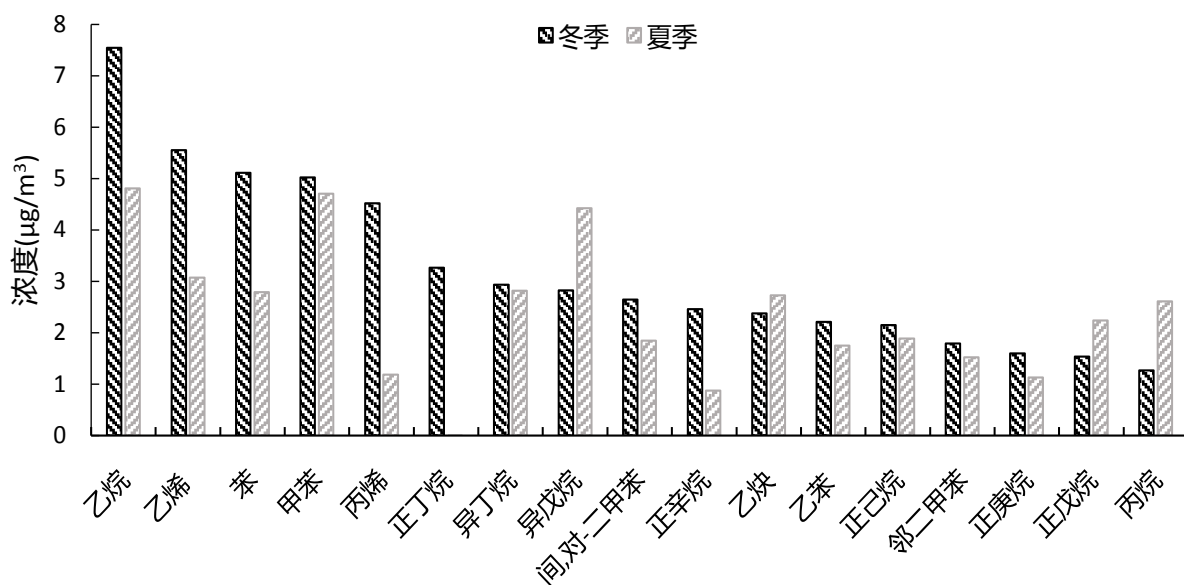


Figure 1. Concentration of main VOC_S in Tianjin

图 1. 天津市主要 VOC_S 浓度

Table 1. Major VOC_s species in Tianjin
表 1. 天津市主要 VOC_s 种类

种类	名称	浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
烷烃	乙烷	7.55
	正丁烷	3.26
	异丁烷	2.93
	异戊烷	2.82
	正辛烷	2.46
	正己烷	2.15
	正庚烷	1.60
	正戊烷	1.53
	丙烷	1.26
	3-甲基戊烷	0.95
	甲基环己烷	0.92
	正十一烷	0.90
	正壬烷	0.72
	正癸烷	0.69
	环己烷	0.69
	2,2,4-三甲基戊烷	0.69
	3-甲基己烷	0.62
芳香烃	苯	5.11
	甲苯	5.02
	间,对-二甲苯	2.64
	乙苯	2.21
	对乙基甲苯	0.49
	邻二甲苯	1.79
	苯乙烯	0.80
烯烃	乙烯	5.56
	丙烯	4.52
	1-丁烯	0.55
炔烃	乙炔	2.38

从逐小时浓度来看, 8 时后, 随着光照增强, 温度上升, 光化学反应加强, VOC_s 与 NO_x 消耗, O₃ 开始生成, 至 14~15 时, VOC_s 浓度降至全天最低水平, O₃ 浓度达到峰值, O₃ 浓度下降, 但 VOC_s 和 NO_x 浓度保持稳定; 入夜后, 受晚高峰等因素影响, 二者迅速上升, 而 O₃ 浓度迅速下降, 20 时后随着晚高峰结束、温度下降, 二者浓度涨幅放缓; 凌晨后呈现下降趋势, 直至早间受早高峰和温度回升影响, 浓度开始上涨。天津市区 VOC_s 日变化特征与北京[3]、广州[4]、沈阳[5]、济南[6]、朔州[7]等国内其他城市的双峰特征有所不同, 即上述城市在 8~10 时、17~20 时左右出现两个峰值, 说明这些城市明显受早晚高峰影响, VOC_s 大部分源于机动车尾气排放。而天津市区观测点位虽紧靠天津市交通干道, 但机动车对 VOC_s 影响相对有限, NO_x 也仅有早间一个峰值, 且峰值较弱, 在晚间并未出现明显峰值, 浓度呈现缓慢上升趋势, 而此时 VOC_s 浓度随着光化学反应减弱, 开始缓慢积累, 并在凌晨达到稳定。说明, 天津市

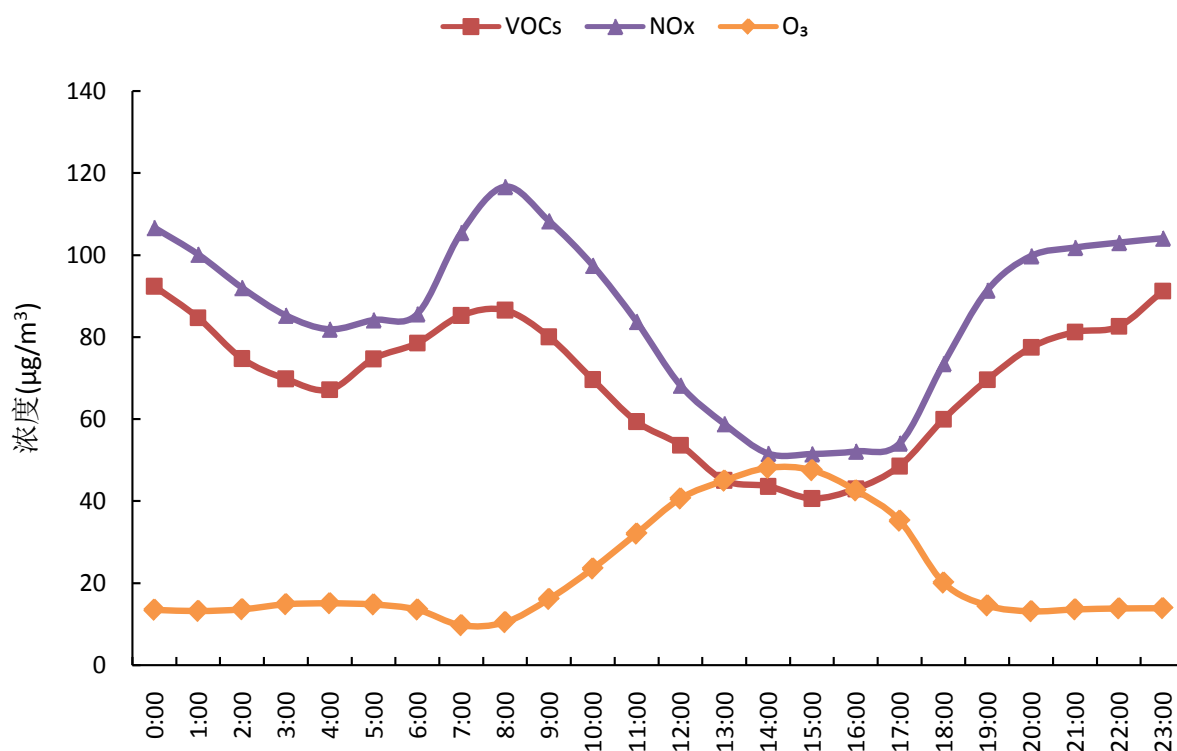


Figure 2. Diurnal variation of VOC_s, NO₂ and O₃ in Tianjin

图 2. 天津市 VOC_s、NO_x 和 O₃ 日变化特征

区 VOC_s 的来源相对稳定，交通对 VOC_s 的贡献相对有限。

图 3 是天津市各类 VOC_s 的变化曲线。由图 3 可见，烷烃、芳香烃、烯烃、乙炔的浓度日变化特征总体与 VOC_s 日变化特征基本一致，但烯烃在夜间浓度的相对稳定，芳香烃夜间浓度增幅较烷烃平缓，但早高峰时段升幅明显，

炔烃和苯系物在夜间浓度基本保持稳定，烷烃和烯烃在 0~5 时有一定程度下降，随后随着早高峰的到来，浓度开始上升，特别是烯烃，在凌晨至早间浓度变化显著，苯系物在早高峰时段也有一定程度上升。其中，烷烃中的乙烷、异戊烷、丙烷、正戊烷、正己烷，苯系物中除苯以外的有机物及烯烃中的乙烯、丙烯在早高峰时间峰值明显。

3.3. 重污染天气 VOC_s 特征

2017 年 12 月 29 日至 31 日，天津市发生了一次连续重污染天气过程，期间，VOC_s 平均浓度为 132.35 µg/m³，较平均浓度上升 90.99%，其中烷烃 64.86 µg/m³、芳香烃 39.22 µg/m³、烯烃 23.6 µg/m³、乙炔 4.67 µg/m³，分别上升 84.93%、89.21%、104.86%、96.35%，各组分在 VOC_s 中的占比基本保持不变。

从各 VOC_s 物种来看，浓度为 1 µg/m³ 以上的物种增加到 26 种，较 12 月整体情况增加了 9 种，但物种浓度排序仍然相对稳定。同时，这些 VOC_s 物种也占据了全部 VOC_s 浓度的 90%，与 12 月整体情况相比，物种数量和种类也保持了相对稳定。从各 VOC_s 物种浓度和占比情况来看，重污染天气与 12 月整体情况相比差异不大，说明冬季天津市 VOC_s 来源相对稳定。

3.4. 苯系物特征分析

苯/甲苯(B/T)常用来衡量机动车尾气的贡献[8]，单一机动车尾气源的 B/T 值为 0.5 左右，天津市区冬

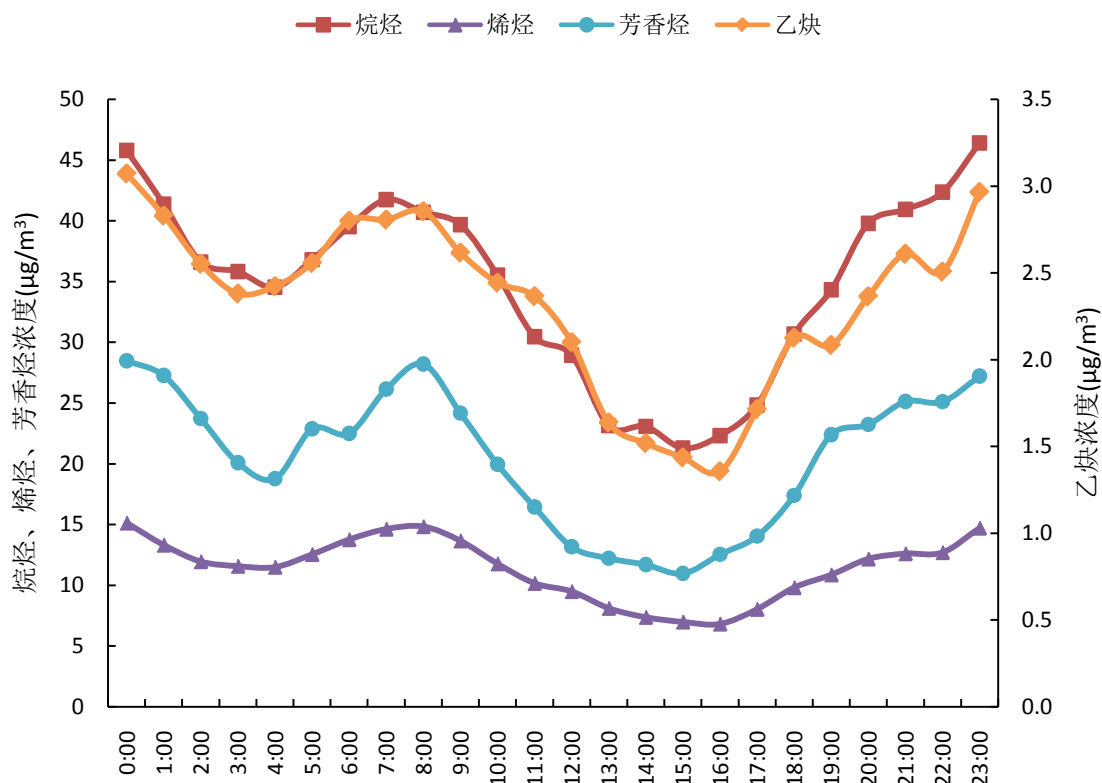


Figure 3. Diurnal variation of alkane, benzenes, olefins and alkyne in Tianjin

图 3. 天津市烷烃、苯系物、烯烃、炔烃日变化特征

季 B/T 为 1.20, 与天津市滨海新区 B/T 值(1.32) [9]接近, 说明天津市区冬季受机动车影响相对较小。

4. 结论

1) 天津市区冬季 VOC_S 日均浓度为 24.80 µg/m³~186.56 µg/m³, 平均浓度为 69.66 µg/m³, 其中烷烃 35.07 µg/m³、芳香烃 20.73 µg/m³、烯烃 11.52 µg/m³、乙炔 2.38 µg/m³, 分别贡献了 50.34%、29.76%、16.53%、3.38%, 与夏季(9 月份)相比, 各 VOC_S 物种贡献基本保持稳定。

2) 天津市区冬季 VOC_S 中浓度在 5 µg/m³ 以上的有乙烷(7.55 µg/m³)、乙烯(5.55 µg/m³)、苯(5.11 µg/m³)、甲苯(5.02 µg/m³), 占 VOC_S 浓度的 10.83%、7.98%、7.33%、7.20%。

3) 天津市区 VOC_S 受季节影响较大, 各物种变化情况不一: 烷烃中乙烷上升明显; 芳香烃和烯烃呈现上升趋势, 与夏季相比, 苯和甲苯, 丙烯和乙烯的浓度更为接近。作为天然源排放的异戊二烯含量很低, 浓度水平在 0.2 µg/m³ 左右, 与夏季相比浓度变化不大, 说明天津市区 VOC_S 受天然源影响不大。

4) 烷烃中乙烷浓度显著高于其他烷烃, 为 7.55 µg/m³, 占烷烃浓度的 21.52%; 芳香烃浓度最高的为苯、甲苯, 为 5.11 µg/m³、5.02 µg/m³, 分别占苯系物浓度的 24.65%、24.21%; 烯烃浓度最高的为乙烯, 为 5.56 µg/m³, 占烯烃浓度的 48.30%。

5) 天津市区 VOC_S 与 NO_x 日变化曲线整体保持一致, 与 O₃ 呈现明显的负相关。VOC_S 日变化特征与北京、广州、沈阳、济南、朔州等国内其他城市的双峰特征有所不同。

6) 重污染天气过程期间, VOC_S 平均浓度为 132.35 µg/m³, 上升 90.99%, 各组分在 VOC_S 中的占比基本保持不变, VOC_S 来源相对稳定。

7) 用 B/T 值衡量机动车尾气贡献, 天津市区 B/T 值为 1.20, 受机动车影响较小。

参考文献

- [1] Varutbangkul, V., Brechtel, F.J., Bahreini, R., *et al.* (1977) Hygroscopicity of Secondary Organic Aerosols Formed by Oxidation of Cycloalkenes, Monoterpenes, Sesquiterpenes and Related Compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **32**, 466-467.
- [2] Hatfield, M.L. and Hartz, K.E.H. (2011) Secondary Organic Aerosol from Biogenic Volatile Organic Compound Mixtures. *Atmospheric Environment*, **45**, 2211-2219. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.01.065>
- [3] 罗达通, 高健, 王淑兰, 等. 北京秋季大气挥发性有机物及相关污染特征分析[J]. 中国科学院大学学报, 2014, 31(3): 329-336.
- [4] Liu, Y., Shao, M., Lu, S.H., *et al.* (2008) Volatile Organic Compound (VOC) Measurements in the Pearl River Delta (PRD) Region, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **8**, 1531-1545. <https://doi.org/10.5194/acp-8-1531-2008>
- [5] 刘雅婷, 彭跃, 白志鹏, 等. 沈阳市大气挥发性有机物(VOC_S)污染特征[J]. 环境科学, 2013, 33(9): 2777-2785.
- [6] 刘泽常, 张帆, 侯鲁健, 等. 济南市夏季环境空气 VOC_S 污染特征研究[J]. 环境科学, 2013, 33(10): 3656-3661.
- [7] 李如梅, 武媛媛, 彭林, 等. 朔州市夏季环境空气中 VOC_S 的污染特征及来源解析[J]. 环境化学, 2017, 36(5): 984-993.
- [8] Yin, C.L., Wah, C.K., Chun, Z.S. *et al.* (2006) Characteristics of Nonmethanehydrocarbons (NMHC_S) in Industrial, Industrial-Urban, and Industrial-Suburban Atmosphere of the Pearl River Delta (PRD) Region of South China. *Journal of Geophysical Research*, **111**, 304.
- [9] 董海燕, 朱玲, 边玮璐, 等. 天津市滨海新区夏季挥发性有机物的污染特征分析[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(5): 77-81.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org