

珠三角某港口的大气 VOCs 特征分析

邓晶晶¹, 陈家进², 王沛涛², 马理^{1*}

¹ 广西城市水环境重点实验室, 百色学院化学与环境工程学院 广西百色

² 广州禾信仪器股份有限公司 广东广州

【摘要】利用在线单光子电离质谱仪 (SPIMS), 在 2020 年 12 月对珠三角地区某港口大气挥发性有机物 (VOCs) 进行走航监测。该港口 VOCs 组分以烷烃 (23.1%) 和含氧含氮烃 (19.0%) 为主, 其次是卤代烃 (18.6%) 和芳香烃 (16.5%), 特征污染物为丁烷/丙酮、二甲苯/乙苯、甲苯、戊烷/异戊烷、四氯乙烯和 1, 3-二氯丙烯。质谱走航监测方法不仅有利于快速了解港口的大气污染现状, 还能为港口大气污染防治提供有效的技术支持和参考依据。

【关键词】质谱; 走航监测; 挥发性有机物; 特征污染物

【收稿日期】2025 年 4 月 6 日

【出刊日期】2025 年 5 月 8 日

【DOI】10.12208/j.jccr.20250002

Analysis of atmospheric VOCs characteristics at a port in the pearl river delta

Jingjing Deng¹, Jiajin Chen², Peitao Wang², Li Ma^{1*}

¹Key Laboratory of Guangxi Key Laboratory of Urban Water Environment, College of Chemistry & Environmental Engineering, Baise University, Baise, Guangxi

²Guangzhou Hexin Analytical Instrument Company Ltd., Guangzhou, Guangdong

【Abstract】 Using online single photon ionization mass spectrometry (SPIMS), we monitored the volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of a port in the Pearl River Delta region during December 2020. The VOCs in the port were mainly composed of alkanes (23.1%), and oxygenated and nitrogenous hydrocarbons (19.0%), followed by halogenated hydrocarbons (18.6%) and aromatic hydrocarbons (16.5%). The characteristic pollutants were butane/acetone, xylene/ethylbenzene, toluene, pentane/isopentane, tetrachloroethylene, and 1,3-dichloropropene. The mass spectrometric on-road monitoring method is not only beneficial for quickly understanding the current situation of air pollution in ports, but also provides effective technical support and reference basis for the prevention and control of air pollution in ports.

【Keywords】 Mass spectrometry; On-road monitoring; Volatile organic compounds; Characteristic pollutants

引言

随着全球贸易量的不断增加, 港口运输经济日益增长, 港口空气污染已经成为全球关注的问题^[1,2]。2020 年, 我国完成集装箱吞吐量 2.6 亿 TEU^[3]。港口作为国际贸易的重要枢纽, 承担着越来越多的货物进出口任务, 港口卡车、船舶、以及装卸设备等作业过程中会产生大量的 NO_x, VOCs, CO_x, SO_x 等有毒有害污染物^[4], 严重影响港口周边的空气质量, 导致雾霾、酸雨等环境问题。王延龙^[5]等人研究发现, 尽管珠三角地区不同季节的 PM_{2.5} 对大气污染贡献度不一样, 但都对城市环境和居民健康造成威胁。巫玉杞等人研究了我国各大港口城市的 SO₂、NO_x 和 PM_{2.5} 的贡献率, 进行了船舶排放分析,

发现 SO₂、NO_x 和 PM_{2.5} 的贡献率分别为 16.5%~62.5%、21.9%~72.9% 以及 5.9%~26.0%, 说明船舶排放对港口城市空气质量有明显影响^[6]。为了减少港口空气污染, 各国政府和相关部门采取了一系列措施。1985 年, 我国发布了《船舶工业污染物排放标准》(GB 4286-84), 防治船舶工业废水、废气对环境的污染。2012 年, 我国发布了《重点区域大气污染防治“十二五”规划》, 珠三角是该规划提出的重点区域之一。2016 年, 我国发布《船舶发动机排气污染物排放限值及测量方法(中国第一、二阶段)》(GB 15097-2016), 重点控制造船过程中的挥发性有机物 (VOCs) 等大气污染物排放, 同年针对我国珠三角、长三角和环渤海这三大船舶排放区的

*通讯作者: 马理

船舶排放进行严格的控制^[7], 为进一步推进港口污染防治工作奠定良好基础。2020 年, 我国对长江经济带的港口船舶等重点污染问题进行整治, 以提高港口的污染防治能力^[8]。

珠江三角洲处于广东省中部地区, 是中国三大城市群之一, 包含广州、佛山、肇庆、深圳、东莞、惠州、珠海、中山、江门共 9 个城市。珠三角具有“南海明珠”的美誉, 其与港澳接壤, 与东南亚隔海, 海陆运输方便, 自明朝开始大规模发展, 珠三角至今仍是广东省的人口、经济和文化中心, 被认为是人口最集中、最具创新能力和最强大的综合实力的地区之一。珠三角地形地貌独特, 西部、北部和东部是丘陵山地环绕, 三面环山, 一面临海, 又是西江、北江、东江三江的汇合处, 全区具有优良的港口、渔业、海洋能和水资源等资源。深圳港和广州港属于世界十大集装箱港口, Alphaliner 公布的 2021 年全球集装箱港口吞吐量前 30 强的年度排名, 排名前十的港口, 中国(含香港)占据 7 席, 其中深圳港和广州南沙港排名第 4 和第 5。珠三角某港口背靠广州, 面向珠江口, 是以内河港为主兼具内外贸运输的老牌港口, 也是粤港澳大湾区港口群的重要枢纽。为了解珠三角某港口的 VOCs 污染情况, 本文利用在线单光子电离质谱仪(SPIMS), 对该港口的大气 VOCs 进行在线走航监测, 为了解珠三角某港口的大气污染情况, 本文利用在线单光子电离质谱仪(SPIMS), 对珠三角某港口的大气 VOCs 进行在线走航监测, 可为制定相应的大气污染控制对策提供数据参考, 有利于绿色港口的建设。

1 实验部分

利用在线单光子电离质谱仪(SPIMS 2000, 广州禾信仪器股份有限公司)^[9], 在 2020 年 12 月 7 日(10:30-12:30)、9 日(10:30-12:20), 10 日(19:30-21:00), 11 日(14:30-16:00, 18:00-20:00), 对珠三角某港口的船舶卸货点附近的大气 VOCs 进行走航监测, 质谱采集到的数据由广州禾信仪器股份有限公司提供。SPIMS 正常工作的工作环境温度为 5 °C~35 °C、相对湿度为 20%~80%, 大气压力为 86~106 KPa, 供电电压为 AC 220 V (±10%)、电源频率为 50 Hz (±1 Hz), 输入功率约 350 VA, 仪器监测范围为 1~500 amu。在走航监测 VOCs 前, 按照严格的质量校准程序对 SPIMS 2000 进行校正, 以确保仪器的精准性, 实验细节如文献所描述^[10]。走航监测路线覆盖了该港口的主要作业区域及周边道路, 实时采集了走航路线、当日的风速以及风向等运行期间等同步数据。

2 实验结果与讨论

2.1 港口气象条件

监测期间天气状况多云, 气温 11-22 °C, 12 月 7 日为北风 3-4 级, 12 月 9-11 日北风 1-2 级。如图 1 所示, 在 2020 年 12 月 14 日到 18 日期间, PM_{2.5} 与 PM₁₀ 浓度均呈现振荡升高的趋势; NO₂ 与 O₃ 浓度监测期间维持震荡变化, 其中 NO₂ 浓度在夜间时段稍高, O₃ 浓度峰值出现在下午时段; SO₂ 与 CO 浓度维持较低且变化不明显; 此外 PM_{2.5}、PM₁₀ 以及 NO₂ 浓度在夜间 18 小时后均有明显的升高趋势。

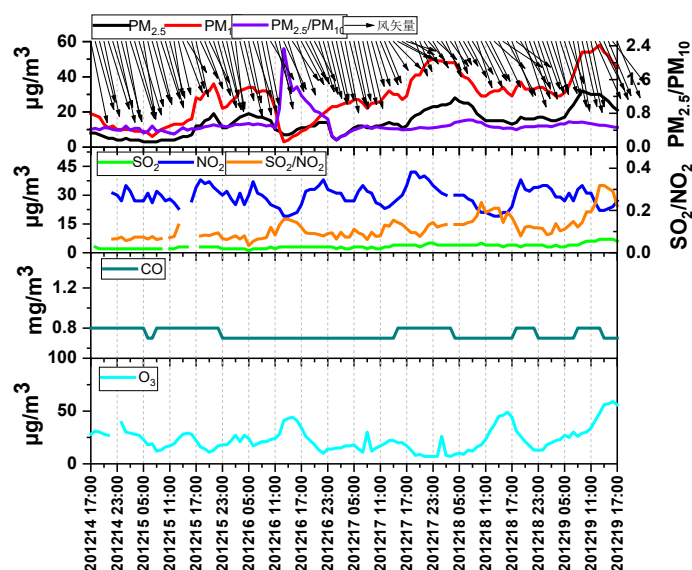


图 1 港口常规六项污染物浓度时间变化趋势

2.2 港口 VOCs 组分分析

港口监测期间所测得的 VOCs 组分为烷烃、含氧含氮烃、卤代烃、芳香烃、有机硫和烯烃共六类, 对应的 VOCs 组分占比为 23.1%、19.0%、18.6%、16.5%、13.1% 和 9.7%。图 2 为港口监测期不同时段 VOCs 组分占比, 可以看出夜间时段芳香烃污染占比上升, 从 15.0%

升高至 27.0%, 取代卤代烃, 成为三大物种之一。芳香烃主要来自机动车汽油或柴油引擎尾气的排放^[1], 推测是因为夜间机动车通行流量增大。本文虽然监测了风速以及风向等监测期间的气象数据, 但因为仅使用了 VOCs 总浓度、VOCs 组分占比, 因此没有对气象条件对污染物浓度的影响进行探讨。

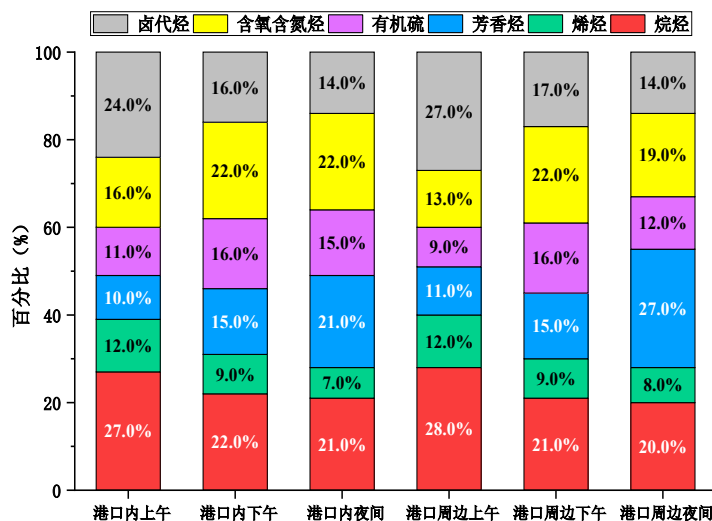


图 2 港口监测期间不同时段 VOCs 组分占比

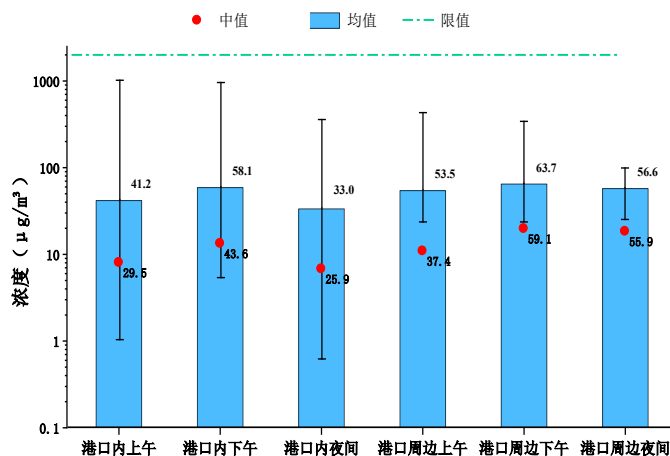


图 3 港口监测期间不同时段 VOCs 浓度

2.3 不同时段 VOCs 浓度分析

图 3 为港口监测期间不同时段 VOCs 浓度。港口峰值浓度按区域和监测时段由高到低排序: 港口内上午 > 港口内下午 > 港口周边上午 > 港口内夜间 > 港口周边下午 > 港口周边夜间, 实际上浓度的影响也深受风向、风速、温度等气象条件的影响。研究表明, 风速越大, VOCs 的扩散距离越远, 扩散速度也越快。反之,

在低风速条件下, VOCs 的扩散受到限制, 浓度可能在排放源附近积累。同时, 风向决定了 VOCs 的传输方向, 风速和风向共同决定了 VOCs 的扩散模式^[12,13]。同时, 温度也是影响港口 VOCs 扩散和传输的重要因素。温度升高会加速 VOCs 的扩散和挥发, 改变其传输路径, 并影响浓度分布。港口内及港口周边总 VOCs 高浓度峰值易出现在白天, 这是因为白天港口作业多。中值浓度按

区域和监测时段由高到低排序: 港口周边下午 > 港口周边夜间 > 港口内下午 > 港口周边上午 > 港口内上午 > 港口内夜间。均值浓度按区域和监测时段由高到低排序: 港口周边下午 > 港口内下午 > 港口周边夜间 > 港口周边上午 > 港口内上午 > 港口内夜间。中位值能代表整体数据的常规水平, 均值浓度和中位值浓度变化趋势较为一致, 且二者数值差异较小。

监测期间港口内 VOCs 均值浓度范围为 33.0~58.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 港口周边 VOCs 均值浓度为 53.5~63.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 港口周边 VOCs 浓度略高于港口内, 因为港口周边受大量货物运输车等机动车通行影响。从整体上看, 港口的 VOCs 浓度在一定程度上受港口周边区域排放的影响, 包括周边区域机动车尾气和工业工艺源等, 以及当时气象条件的影响。

2.4 不同时段 VOCs 前十组分分析

表 1 港口不同时段 VOCs 前十特征污染物

污染物名称	港口内			港口周边			出现概率
	上午	下午	夜间	上午	下午	夜间	
丁烷、丙酮	9.6	15.1	4.8	4.5	3.5	3.2	1.0
二甲苯、乙苯	6.7	5.2	3.7	1.8	3.9	5.6	1.0
甲苯	2.9	3.8	1.7	1.4	2.9	4.7	1.0
戊烷、异戊烷	2.8	4.7	2.1	3.2	2.4	2.2	1.0
四氯乙烯	2.5	2.4	2.3	2.2			0.7
1, 3-二氯丙烯	2.2	3.3	2.7	2.5			0.7
二乙基苯	2.7	5.9	5.7				0.5
二甲基二硫醚				2.9	3.6	3.5	0.5
三甲苯	1.8					1.4	0.3
苯	1.7			1.3			0.3
三氯乙烯	1.4		2.1				0.3
乙硫醚、丁硫醇		2.5	2.7				0.3
1, 1-二氯乙烯		2.3	1.5				0.3
戊烯					2.8	2.7	0.3
二硫化碳、丙硫醇					2.6	1.5	0.3
正十二烷					1.9	1.7	0.3
氯化苳					1.6	1.4	0.3
丁烯		2.3					0.2
氯苯				3.5			0.2
己烯、甲基环戊烷				3.4			0.2
正癸烷					1.5		0.2

走航监测捕捉到船舶特征污染物芳香烃, 船舶尾气是继工业废气和机动车尾气之后的第三大大气污染物^[1]。珠三角某港口主要受货物运输车通行影响, 且机动车通行流量在夜间时段增多。结合不同时段 VOCs 特征分析, 结果表明港口的 VOCs 浓度在一定程度上受港口周

表 1 为港口不同时段 VOCs 前十特征污染物, 根据 VOCs 的均值浓度, 得到 VOCs 的组分占比, 色阶颜色的变化代表不同时间该港口 VOCs 组分的差异。出现概率较高的 VOCs 污染物有丁烷/丙酮、二甲苯/乙苯、甲苯、戊烷/异戊烷、其次是四氯乙烯、1, 3-二氯丙烯。主要组分为二甲苯、甲苯为主的芳香烃, 以及丁烷、戊烷等低碳化合物。余涛、张卫东等人^[14]的研究表明, 船舶尾气中 VOCs 的主要成分是芳香烃和碳氢化合物^[15]。船舶的发动机功率不同, VOCs 排放特征和产生的 VOCs 浓度也不同^[16]。船舶排放的污染不但会给环境带来危害, 也会对人体健康产生危害, 同时也会引起水体酸化, 严重影响到地球的生态环境^[17]。港口 VOCs 的排放来源主要是工艺排放源和移动废气源^[18]。因此推断港口 VOCs 的主要来源是港口周边区域货物运输车等机动车量以及船舶尾气^[19]。

边区域排放的影响, 主要污染来源是周边区域机动车以及船舶。

3 结论

监测期间珠三角某港口大气中的主要 VOCs 污染物为丁烷/丙酮、二甲苯/乙苯、甲苯、戊烷/异戊烷, 其次

是四氯乙烯和 1,3-二氯丙烯。VOCs 组分以烷烃(23.1%)和含氧含氮烃(19.0%)为主, 其次是卤代烃(18.6%)和芳香烃(16.5%)。芳香烃污染占比在夜间时段上升, 从 15.0%升高至 27.0%。根据船舶特征污染物芳香烃, 推断港口 VOCs 的主要污染来源是船舶排放、周边区域机动车尾气和工业工艺源。

参考文献

- [1] 别淑君. 港口地区大气 PM_{2.5} 及其化学成分的组成特征及来源解析[D]. 济南, 山东大学, 2020.
- [2] Corbett J J, Fischbeck P S, Pandis S N, et al. Global nitrogen and sulfur inventories for oceangoing ships[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(D3): 3457.
- [3] 赵楠, 谢文卿. 2020 年集装箱港口逆势增长[J]. *中国航务周刊*, 2021, 24: 30-32.
- [4] 贾旭, 封学军, 蒋柳鹏, 等. 港口作业机械大气污染物排放研究[J]. *华东交通大学学报*, 2014, 31(03): 12-17.
- [5] 王延龙, 李成, 黄志炯, 等. 2013 年中国海域船舶大气污染物排放对空气质量的影响[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(06): 2157-2166.
- [6] 巫玉杞, 黄志炯, 张志炜, 等. 船舶排放及不确定性对中国空气质量的影响[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(07): 2870-2879.
- [7] 李剑峰, 戴宇彤. 港口低排区气态污染控制的国际经验与中国的实践[J]. *海洋环境科学*, 2021, 40(01): 16-23.
- [8] 崔明勋, 付志浩. 长江经济带某码头雨水污染治理改造设计探讨[J]. *广东化工*, 2021, 48(05): 109-110.
- [9] 郭雪琪, 余茂礼, 费蕾蕾, 等. VOCs 走航监测: 技术与案例应用[J]. *生态环境学报*, 2020, 29(02): 311-318.
- [10] 麦泽彬. 在线 VOCs 质谱走航监测系统的研制及初步应用[D]. 广州: 暨南大学, 2019.
- [11] 李振. 炼焦生产排的芳香烃与苯并芘相关性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.
- [12] Zhang G, Fan L, Han L, et al. Pollution characteristics of volatile organic compounds and mechanism of ozone formation in typical areas of Jinan, China[J]. *Environmental Chemistry*, 2024, 43(1): 297-310.
- [13] Chen C, Wang L, Zhang Y, et al. Spatial and Temporal Distribution Characteristics and Source Apportionment of VOCs in Lianyungang City in 2018[J]. *Atmosphere*, 2021, 12(12): 1598.
- [14] 余涛, 张卫东, 李灿, 等. 蒸汽动力舰船汽轮机油散发挥发性有机物的组成特征[J]. *舰船科学技术*, 2016, 38(21): 91-94.
- [15] 蒋鹏. 船舶尾气中甲酸甲酯与甲基叔丁基醚的催化分解[D]. 大连: 大连海事大学, 2019.
- [16] 李军伟. 十堰市内河船舶的 VOCs 排放特征研究[D]. 太原: 山西师范大学, 2020.
- [17] 李军伟, 张晓红, 张新民. 我国船舶大气污染物排放及控制研究[J]. *资源节约与环保*, 2020, 10: 94-97.
- [18] 王经洁, 邵丽红. 连云港港 VOCs 排放清单分析[J]. *绿色环保建材*, 2018, 10: 22-25.
- [19] 贺林林, 焦钰祺, 贾瑞, 等. 绿色港口建设中港口大气污染物排放研究综述[J]. *重庆交通大学学报 (自然科学版)*, 2021, 40(08): 78-87.

版权声明: ©2025 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS