

# 廊坊开发区秋季 VOCs 污染特征及来源解析

张敬巧<sup>1</sup>,吴亚君<sup>1</sup>,李慧<sup>1</sup>,凌德印<sup>2</sup>,韩克勇<sup>3</sup>,李建娜<sup>4</sup>,胡君<sup>1</sup>,王涵<sup>1</sup>,张萌<sup>1</sup>,王淑兰<sup>1\*</sup> (1.中国环境科学研究院,北京 100012; 2.廊坊经济技术开发区环境保护局,河北 廊坊 065001; 3.奥来国信(北京)检测技术有限责任公司,北京 101399; 4.北京市环境保护科学研究院,北京 100037)

**摘要:** 使用 ZF-PKU-1007 大气挥发性有机物(VOCs)在线连续监测系统,于 2018 年 09 月 25 日~10 月 18 日在廊坊市经济技术开发区对 99 种 VOCs 进行了在线连续观测。结果显示,观测期间 VOCs 浓度为  $69.56 \times 10^{-9}$ ,烷烃、烯烃、芳香烃、醛酮类及卤代烃体积分数占 VOCs 比例分别为 53.2%、5.9%、7.6%、10.5% 和 19.3%;使用 OH 消耗速率  $L_{OH}$  和臭氧生成潜势(OFP)估算了观测期间 VOCs 大气化学反应活性,结果表明醛酮类、芳香烃和烯烃是主要的活性物质;使用气溶胶生成系数法(FAC)估算了 VOCs 对二次有机气溶胶(SOA)的贡献,得出 VOCs 对 SOA 浓度的贡献值为  $1.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,其中芳香烃对 SOA 生成贡献占比为 94.3%,间/对二甲苯、甲苯为优势物种;使用 PMF 模型对 VOCs 进行了来源解析,识别了 5 个主要来源,分别为溶剂使用及挥发源(39.6%)、机动车源(22.5%)、固定燃烧源(17.6%)、石化工业源(11.1%)及植物排放源(9.4%),因此,溶剂使用及挥发源、机动车源及燃烧源应为廊坊开发区秋季大气 VOCs 控制的重点。

**关键词:** 挥发性有机物; 反应活性; 二次有机气溶胶; 来源解析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2019)08-3186-07

**Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds in autumn in Langfang development zones.**  
ZHANG Jing-qiao<sup>1</sup>, WU Ya-jun<sup>1</sup>, LI Hui<sup>1</sup>, LING De-yin<sup>2</sup>, HAN Ke-yong<sup>3</sup>, LI Jian-na<sup>4</sup>, HU Jun<sup>1</sup>, WANG Han, ZHANG Meng, WANG Shu-lan<sup>1\*</sup> (1.Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2.LangFang Development Zones Environmental Protection Agency, Langfang 065001, China; 3.Ao Lai Guo Xin (Beijing) Testing & Detection Technology Co., Ltd, Beijing 101399, China; 4.Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China). *China Environment Science*, 2019,39(8): 3186~3192

**Abstract:** A continuous measurement was conducted in Langfang development zones from 25<sup>st</sup> September to 18<sup>st</sup> October, 2018, and a total of 99 VOCs species were detected by ZF-PKU-1007. The resulted showed VOCs average concentration was  $69.56 \times 10^{-9}$  during research period, and the average proportions of alkane, alkene, aromatic, aldehydes and ketones, chlorinated hydrocarbon were 53.2%、5.9%、7.6%、10.5% and 19.3%; The ozone formation potential (OFP) and the OH radical loss rate ( $L_{OH}$ ) were applied to assess chemical reactivity of VOCs, result showed aldehydes and ketones, aromatic, and alkene were most active components. Fractional aerosol coefficients (FAC) was used to estimate the potential formation of secondary organic aerosol (SOA), and resulted showed the SOA concentration values was  $1.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , aromatic contributed 94.3% to the total SOA formation potential and M-p-xylene and toluene were the dominant species. By applying the positive matrix factorization ( PMF) model, five major sources were extracted to identify the sources of VOCs, including solvent usage and evaporation sources (39.6%), vehicle emission sources (22.5%), combustion sources (17.6%), petrochemical industry sources (11.1%) and plant emission sources(9.4%). Hence, solvent usage and evaporation, vehicle emission and combustion emission should be listed as priority of air pollution control strategy for Langfang development zones in autumn.

**Key words:** volatile organic compounds; reaction activity; secondary organic aerosol; source apportionment

挥发性有机污染物(VOCs),按照化学结构的不同,可以分为烷烃类、芳烃类、烯烃类、卤代烃类、酯类、醛类、酮类等,通过在大气中的光化学氧化、成核、凝结以及非均相反应过程,形成光化学烟雾,是臭氧( $O_3$ )以及二次有机气溶胶(SOA)的重要前体物,对城市及区域大气  $O_3$  和灰霾等大气复合污染的形成具有重要影响<sup>[1-4]</sup>。另外,VOCs 种类繁多,其中一些苯系物、醛类、卤代烃类等,具有刺激性、毒性并

可致癌,严重危害人体健康<sup>[5-6]</sup>。

近年来,VOCs 及其引起的大气污染问题日益得到重视,国内外针对 VOCs 的浓度水平、污染特征、活性成分及来源情况等开展了大量研究<sup>[7-9]</sup>,如北京<sup>[10]</sup>、天津<sup>[11]</sup>、上海<sup>[12]</sup>、南京<sup>[13]</sup>、深圳<sup>[14]</sup>等地。廊

收稿日期: 2019-01-18

基金项目: 总理基金项目(DQGG0304)

\* 责任作者, 研究员, wangsl@craes.org.cn

廊坊市是北京及周边传输通道重要城市之一,因其重要的地理位置使其空气质量状况备受关注。2017 年廊坊市  $O_3$  日最大 8h 滑动平均值 90% 分位数为  $207\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 超标 0.29 倍, 比 2016 年上升 13.7%<sup>[15-16]</sup>,  $O_3$  污染形势日益严峻。经济技术开发区位于廊坊市东北部, 工业企业较多, 分布着涂料生产、医药制造等多个 VOCs 排放量较大的企业, 但当前并无 VOCs 污染特征及来源解析情况的相关研究与报道。本研究于 2018 年 9 月~10 月在开发区开展 VOCs 在线监测, 分析其浓度特征及化学反应活性, 并对来源情况进行解析, 以期为廊坊市  $O_3$  及灰霾污染治理工作提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样点位及时间

采样点设置在廊坊会议展览中心综合楼楼顶, 周边分布着政府机关和商业区等, 周围无明显污染源, 能够代表周边一定区域内的大气污染状况。

本次观测时间为 2018 年 9 月 25 日~10 月 18 日, 连续 24d。期间平均温度为  $19.0^\circ\text{C}$ , 无雨, 平均相对湿度为 47.6%, 平均风速为  $1.1\text{m}/\text{s}$ , 主要风向为西南风和西风, 其他风向出现频率较低。

### 1.2 样品采集

VOCs 观测使用北京鹏宇昌亚生产的 ZF-PKU-VOC1007 大气 VOCs 在线监测系统, 该系统可进行实时监控, 采样时间分辨率设置为 1h, 该系统包括载气系统、电子制冷超低温预浓缩采样系统、GC-FID(Agilent7820)/MSD(Agilent 5977) 检测系统、记录系统等。大气样品经带过滤膜的进样口分别到达两路除水阱, FID 路温度设置在  $-100^\circ\text{C}$ 、MS 路  $-15^\circ\text{C}$ , 目的是除去水对监测结果的干扰, FID 路配备  $\text{CO}_2$  去除管, 除去  $\text{CO}_2$  对监测结果的影响, 之后在  $-150^\circ\text{C}$  的捕集柱浓缩。VOCs 预浓缩后通过快速升温到  $100^\circ\text{C}$  进行解析, 其中 C2~C5 的挥发性有机物通过 FID 检测器检测, 其余的通过 MSD 检测。监测期间, 共定量分析了 99 种 VOCs, 包括 28 种烷烃、12 种烯/炔烃、16 种芳香烃、28 种卤代烃、15 种含氧挥发性有机物。

为保证数据有效性和可靠性, 监测过程中严格执行质量保证和质量控制措施, 监测开始前使用 EPA 认可的  $O_3$  前体物标准光化学气体(PAMS)和含氧定制标准气体, 采用 5 点标准法做标准曲线, 相关

系数均在 0.998 以上, 内标校准物质为溴氯甲烷, 1,4-二氟苯, 氯苯-D5 和 4-溴苯; 同时, 每天 0:00 进  $2 \times 10^{-9}$  的 PAMS 标准气体, 通过单点校准外标数据对每天的数据进行峰窗漂移校准。

### 1.3 分析方法

**1.3.1 臭氧生成潜势(OFPs)** 大气中 VOCs 的种类非常复杂, 反应生成  $O_3$  的量取决于 VOCs 在大气中的浓度、被氧化的速率、具体的氧化机理、 $\text{NO}_x$  和其他物种浓度等因素。为了评估各种 VOCs 对  $O_3$  生成的贡献, Carter<sup>[17]</sup> 提出 VOCs 增量反应性(IR, g  $O_3/\text{g VOCs}$ )的概念, 其定义为在给定气团的 VOCs 中, 加入或去除单位被测 VOCs 所产生的  $O_3$  浓度的变化。通过改变 VOCs/ $\text{NO}_x$  的比值, 使 IR 达到最大值, 即最大增量反应活性(MIR)。MIR 可以用来衡量各种 VOCs 转化生成  $O_3$  的能力, 即 OFPs。环境大气的总 OFPs 就是各种污染组分的大气浓度与其 MIR 乘积的加和。OFPs 计算公式如下:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times \text{VOC}_i \quad (1)$$

式中:  $\text{MIR}_i$  为第  $i$  种 VOC 最大增量反应活性系数;  $\text{VOC}_i$  为物种在大气中的浓度,  $10^{-9}$ 。

**1.3.2 OH 消耗速率** OH 自由基是对流层大气中最重要的氧化剂, 各类 VOCs 的光氧化反应常以与 OH 的反应开始, 在  $\text{O}_2$ 、 $\text{NO}_x$  和光照下降解不断产生新的自由基, 从而引发链式反应。第一步生成过氧烷基的反应是污染大气中  $O_3$  形成的决速步骤<sup>[18]</sup>。OH 自由基反应活性将所有 VOCs 物种置于同一基点上来比较它们的活性, OH 消耗速率可以反映 VOCs 中各种物质对光化学反应的相对贡献, 其计算公式如下:

$$L_{\text{OH}} = C_i \times K_i^{\text{OH}} \quad (2)$$

式中:  $L_{\text{OH}}$  为 VOCs 中物质  $i$  的 OH 消耗速率,  $\text{s}^{-1}$ ;  $C_i$  为某个物种  $i$  在大气中的浓度,  $\times 10^{-9}$ ;  $K_i^{\text{OH}}$  为物种  $i$  与 OH 自由基的反应速率,  $\text{s}^{-1}$ 。

**1.3.3 二次有机气溶胶(SOA)生成潜势** 本研究采用 FAC 法, 估算 SOA 生成潜势。按 Grosjean 等<sup>[19]</sup> 的假设: 即 SOA 的生成只在白天(8:00~17:00)发生, 且 VOCs 只与 ·OH 发生反应生成 SOA, SOA 生成潜势估算公式如下:

$$\text{SOA}_p = \text{VOCst} / (1 - \text{Fvocr}) \times \text{FAC} \quad (3)$$

式中:  $\text{SOA}_p$  是 SOA 生成的潜势,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $\text{VOCst}$  是环境中某种 VOCs 的质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $\text{Fvocr}$  是该种 VOCs

物种中参与反应的分数,%;FAC 是 SOA 的生成系数<sup>[19-20]</sup>,%.

**1.3.4 来源解析方法(PMF) 正定因子矩阵(PMF)** 作为受体模型<sup>[21]</sup>,被广泛应用到 VOCs 的源解析研究中,其基本原理是将受体矩阵( $X$ )分解为源成分谱矩阵( $F$ )与贡献率矩阵( $G$ )以及残差矩阵( $E$ ):

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} \times f_{kj} \quad (4)$$

式中: $X_{ij}$ 为第  $i$  个受体样品中第  $j$  物种的浓度, $g_{ik}$  为第  $i$  个样品中第  $k$  个源的贡献率; $f_{kj}$  为第  $k$  个源中第  $j$  个污染物的源成分; $e_{ij}$  为残差.PMF 模型的主要目标是计算目标函数  $Q$  的最小值,由  $Q$  值与  $Q_{\text{theoretical}}$  的比值确定因子个数( $p$ ).其中目标函数  $Q$  与  $Q_{\text{theoretical}}$  计算公式分别如下所示:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (e_{ij}/u_{ij})^2 \quad (5)$$

$$Q_{\text{theoretical}} = i \times j - p \times (i+j) \quad (6)$$

式中: $u_{ij}$  为样品的不确定度,可以由误差比例和方法检出限确定,PMF 模型的具体应用可参考文献[21].

## 2 结果与讨论

### 2.1 VOCs 质量浓度特征

以 VOCs 代表检出的 99 种 VOCs 物种的总浓度,研究区域秋季大气中 VOCs 时间变化序列如图 2 所示,结果显示,VOCs 小时浓度的变化范围为  $10.46 \times 10^{-9} \sim 310.34 \times 10^{-9}$ ,平均浓度为  $(69.56 \pm 48.65) \times 10^{-9}$ ,最高小时浓度为出现在 10 月 12 日 4:00 的  $310.34 \times 10^{-9}$ .

观测期间 VOCs 的组成如图 3 所示,包括烷烃、烯烃、芳香烃、醛酮类、卤代烃、乙炔和其他共 7 类化合物.其中烷烃对 VOCs 贡献最高,占比达到 53.2%,平均浓度为  $(37.00 \pm 33.58) \times 10^{-9}$ ;其次为卤代烃和醛酮类,浓度分别为  $(13.43 \pm 6.25)$  和  $(7.32 \pm 3.01) \times 10^{-9}$ ;芳香烃、烯烃和乙炔占比相对较低,浓度分别为  $(5.27 \pm 4.02)$ 、 $(4.13 \pm 3.31)$  和  $(2.01 \pm 1.50) \times 10^{-9}$ .平均浓度前 10 位的物种为正丁烷、丙烷、异戊烷、乙烷、二氯甲烷、丙酮、1,2-二氯乙烷、乙烯、乙炔和异丁烷,占 VOCs 总浓度的 71.6%.由此可见,高浓度组分主要以低碳数的 VOCs 为主.城市地区低碳烷烃主要来源于汽车尾气,低碳烯烃一般与燃烧过程、工业溶剂及原料使用有关,而低碳的含氧有机物与植物排放、烹饪及有机合成等过程具有一定关系<sup>[22]</sup>.

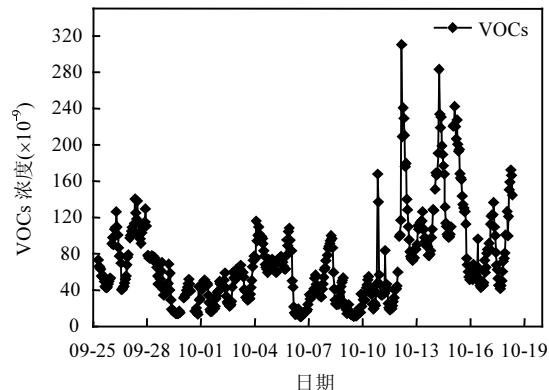


图 1 观测期间 VOCs 时间变化序列

Fig.1 Time series of VOCs concentration during research period

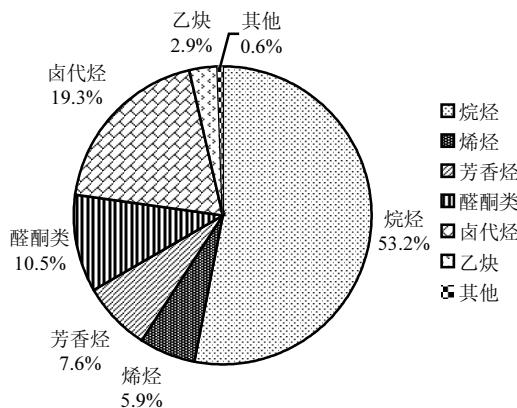


图 2 观测期间大气 VOCs 物种组成

Fig.2 Composition of ambient VOCs during research period

### 2.2 VOCs 关键活性组分

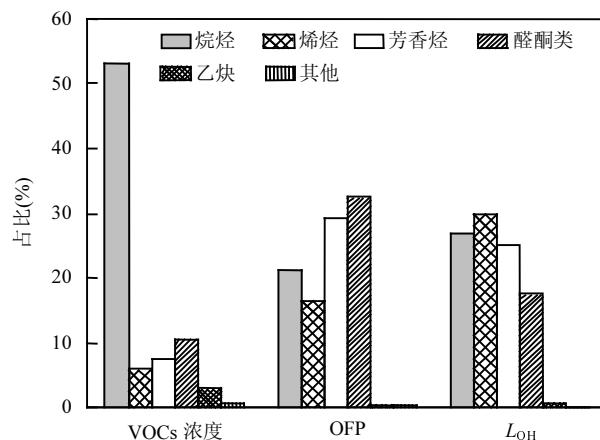


图 3 观测期间大气 VOCs 中各组分体积分数及其对 OFP 和  $L_{OH}$  贡献占比

Fig.3 Mixing ratio of VOCs components and their contribution to  $L_{OH}$  and OFP during research time

大气中 VOCs 光化学反应活性除与 VOCs 浓度有

关外,还与各自的自身反应活性有关<sup>[23]</sup>.为评估不同种类 VOCs 对 O<sub>3</sub>生成的影响,本研究使用 MIR,计算了各 VOCs 物种的 OFPs,如图 3 所示.烷烃、烯烃、芳香烃、醛酮类和乙炔对廊坊开发区秋季空气 VOCs 的 OFPs 分别为  $38.19 \times 10^{-9}$ 、 $30.12 \times 10^{-9}$ 、 $53.12 \times 10^{-9}$ 、 $58.79 \times 10^{-9}$  和  $0.62 \times 10^{-9}$ ,对 OFP 的贡献比例最高的为醛酮类的 32.4% 和芳香烃的 29.3%.就具体物种而言,乙醛、间/对-二甲苯、异戊烷、乙烯、甲苯等是臭氧生成潜势较高的物种.结果显示,醛酮类和芳香烃类化合物对廊坊开发区秋季 O<sub>3</sub>影响较大,虽然其浓度水平较低,而浓度水平较高的烷烃类化合物,由于光化学反应活性较低,对 O<sub>3</sub>生成的影响相对较弱.因此,醛酮类和芳香烃类物种的控制,对本地 O<sub>3</sub>污染控制尤为重要.

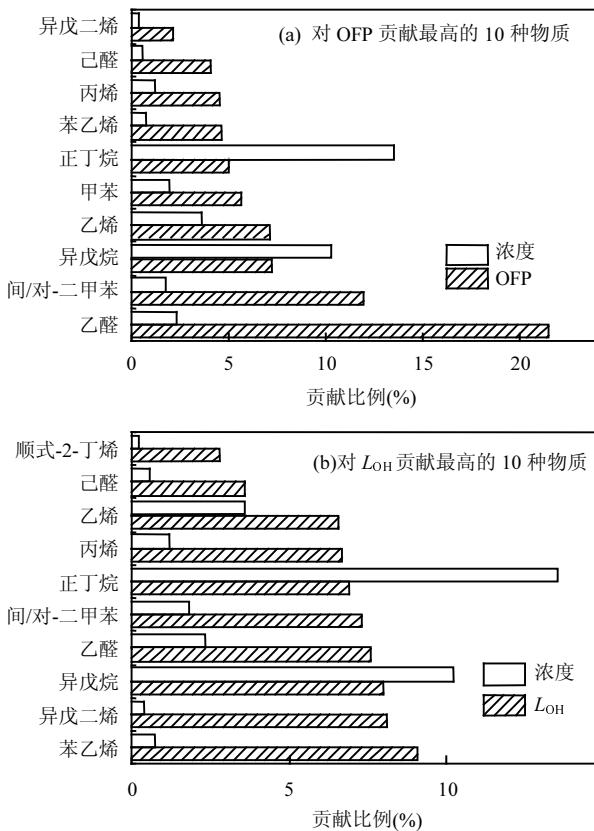


图 4 观测期间大气 VOCs 物种对 OFP 和 L<sub>OH</sub> 贡献最高的 10 种物质

Fig.4 Top 10 species of VOCs contribution to the L<sub>OH</sub> and OFP during research time

另外,研究采用 L<sub>OH</sub> 表征 VOCs 大气化学反应活性,以进一步识别 VOCs 的关键活性组分.如图 4 所示,对 L<sub>OH</sub> 贡献最大的为烯烃,贡献比例为 29.8%;烷烃和芳香烃贡献略低且相差不大,分别为 26.9% 和

25.1%;醛酮类为 17.5%.对 L<sub>OH</sub> 贡献最大的 10 个物种中,烯烃类有 4 种,烷烃类、芳香烃和醛类分别 2 种,其中贡献最大的为苯乙烯,占总比例的 13.7%,其次为异戊二烯和异戊烷,占比分别为 12.2% 和 12.0%,贡献最高的前 10 种物种共占总 L<sub>OH</sub> 的 66.6%.

### 2.3 二次有机气溶胶(SOA)生成潜势

表 1 观测期间 VOCs 浓度水平及 SOA 生成潜势

Table 1 VOCs concentrations and SOA formation potential during research time

项目	物种	VOCs ( $\times 10^{-9}$ )	FAC (%)	Fvocr (%)	SOAp × 100 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	贡献率 (%)
	非 SOA 前体物	0	0	0	0	0
	正庚烷	0.71	0.06	14	0.05	0.0
	正辛烷	0.38	0.06	17	0.03	0.0
	壬烷	0.36	1.5	20	0.68	0.6
	正癸烷	0.44	0.2	22	0.11	0.1
烷烃	正十一烷	0.39	2.5	25	1.30	1.2
	甲基环戊烷	0.97	0.17	10	0.18	0.2
	2-甲基庚烷	0.20	0.5	10	0.11	0.1
	甲基环己烷	0.53	2.7	20	1.79	1.6
	环己烷	0.62	0.17	14	0.12	0.1
	3-甲基庚烷	0.22	0.5	10	0.12	0.1
	小计	4.83	-	-	4.49	4.0
	非 SOA 前体物	0	0	0	0	0
	苯	2.44	2	10	5.42	4.8
	甲苯	4.98	5	12	28.28	25.0
	间/对二甲苯	4.91	4.7	34	34.97	31.0
	邻二甲苯	1.90	5	26	12.82	11.4
	邻乙基甲苯	0.17	5.6	23	1.26	1.1
	间乙基甲苯	0.39	6.3	31	3.53	3.1
芳香烃	乙苯	1.88	5.4	15	11.96	10.6
	丙苯	0.18	1.6	12	0.33	0.3
	异丙苯	0.15	4	13	0.67	0.6
	1,2,4-三甲基苯	0.29	2	58	1.37	1.2
	1,3,5-三甲基苯	0.17	2.9	74	1.90	1.7
	对乙基甲苯	0.22	2.5	21	0.69	0.6
	间二乙苯	0.07	6.3	47	0.88	0.8
	对二乙苯	0.13	6.3	47	1.56	1.4
	1,2,3-三甲基苯	0.12	3.6	51	0.91	0.8
	小计	18.00	-	-	106.54	94.3
	非 SOA 前体物	0	0	0	0	0
烯烃	异戊二烯	0.95	2	0	1.91	1.7
	小计	0.95	-	-	1.91	1.7
	合计	23.78	-	-	112.94	100.0

本研究计算了不同 VOCs 物种对 SOA 的生成潜势,以评估不同种类 VOCs 对 SOA 生成的贡献.观测期间日间 TVOC 的平均体积分数为  $62.99 \times 10^{-9}$ ,其中烷烃、烯烃、芳香烃、醛酮类、卤代烃及乙炔的体积分数分别占 TVOC 的 51.5%、5.8%、7.2%、11.5%、20.3% 和 3.1%.一般认为 6 个碳以上的 VOCs

氧化才能形成 SOA,本研究亦考虑了苯和异戊二烯,研究发现,二者氧化产生的含羰基产物可以通过低聚等异相反应生成 SOA<sup>[19-20,24-26]</sup>.所测 VOCs 物种中对 SOA 具有生成潜势的共 26 种,其中烷烃类有 10 个物种,芳香烃类有 15 个物种,还有 1 种烯烃即异戊二烯;观测期间,SOA 的生成量为  $1.13\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,其中烷烃、芳香烃和烯烃对 SOA 生成贡献的占比分别为 4.0%、94.3% 和 1.7%,如表 1 所示,可知 SOA 的生成主要受芳香烃的影响.另外,对 SOA 生成贡献最大的前 5 个物种分别为间/对二甲苯、甲苯、邻二甲苯、乙苯和苯,其贡献占比依次为 31.0%、25.0%、11.4%、10.6% 和 4.8%,其他物种贡献相对较低.与国内其他城市相比,烷烃和芳香烃对 SOA 生成的贡献与广州市<sup>[18]</sup>和上海市<sup>[12]</sup>的研究结果类似.广州的研究结果亦计算了异戊二烯对 SOA 的贡献,二者结果相近,广州和廊坊开发区异戊二烯对 SOA 的贡献分别为 1.95% 和 1.7%.本研究中对 SOA 生成贡献最大的物

种为间/对二甲苯,与上海一致,如表 2 所示.

表 2 廊坊开区与其他城市 VOCs 对 SOA 生成贡献的比较 (%)

Table 2 Comparison of formation potential of secondary organic aerosol with other cities (%)

VOCs	广州夏季 <sup>[16]</sup>	成都 <sup>[25]</sup>	上海 <sup>[12]</sup>	北京 <sup>[26]</sup>	本研究
烷烃	2.5	3.68	3.36	9.1	4
芳香烃	95.54	96.32	96.64	90.9	94.3
烯烃	1.95				1.7
优势物种	甲苯	甲苯	间/对二甲苯	甲苯	间/对二甲苯

#### 2.4 VOCs 的来源解析

大气 VOCs 是 SOA 及  $\text{O}_3$  生成的重要前体物,对其进行来源解析具有重要意义.本研究采用 EPA 推荐的 PMF5.0 模型对廊坊开发区秋季大气 VOCs 进行来源解析.选取 27 种 VOCs 以及 CO、温度数据组成  $89 \times 29$  的受体矩阵输入 PMF 模型,经过多次运算获得 5 个因子,如图 5 所示.

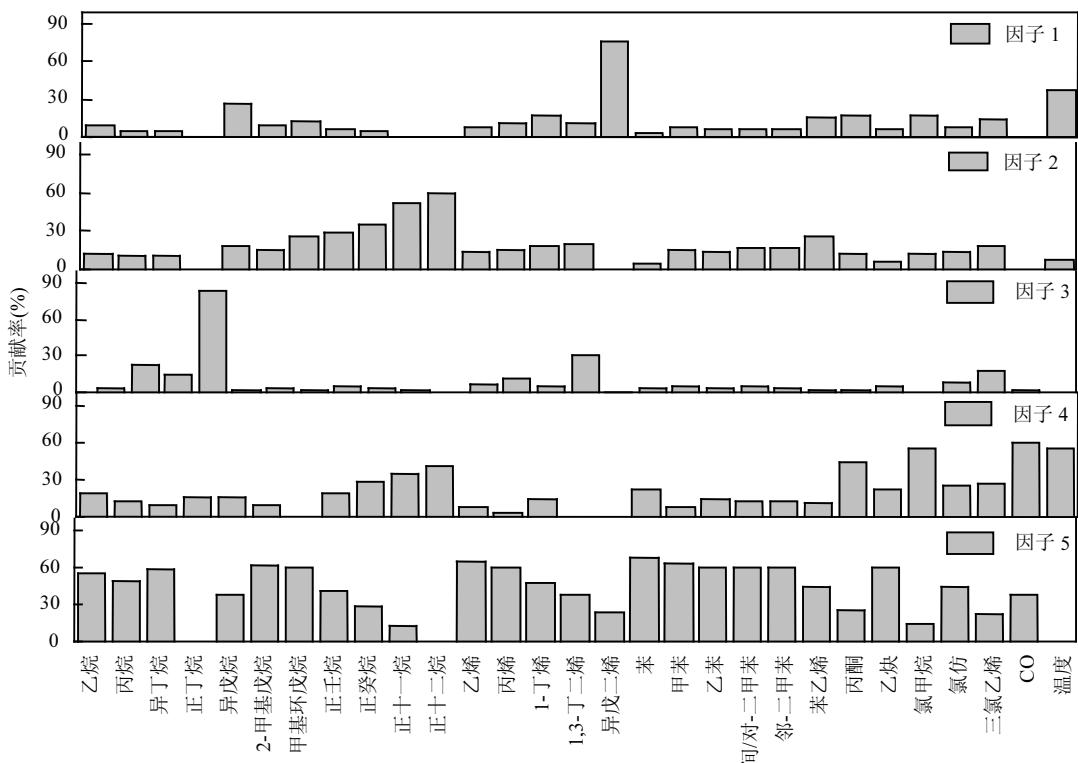


图 5 各因子中不同物种的贡献

Fig.5 Contribution of each VOCs species to each factor

因子 1 中异戊二烯贡献最高,同时与温度相关性较高,故识别为植物排放源<sup>[29-30]</sup>;因子 2 中异戊烷、苯乙烯、三氯乙烯以及十一烷、十二烷等长链烷烃物质

比重较大,与有关研究中石化行业 VOCs 物种的相关性较好<sup>[31]</sup>,因此判别为石油化工源;因子 3 中丙烷、1,3-丁二烯、异丁烷、正丁烷、丙烯等物种贡献较大,是

机动车排放的典型特征物种<sup>[32-33]</sup>,因此判别因子 3 为机动车源;因子 4 中,乙炔和氯甲烷两类生物质燃烧的典型特征物种占比较高,同时与 CO 的相关性较大,CO 是化石和生物质燃料不完全燃烧的产物<sup>[34-35]</sup>,因此鉴定因子 4 为燃烧源;因子 5 对 C7-C9 苯系物如苯、甲苯、乙苯等贡献较大,同时丙酮以及氯仿等物种浓度较高,而这些物种都来源于有机溶剂、涂料等<sup>[36-38]</sup>,因此因子 5 代表了溶剂使用及挥发源。

根据 PMF 源解析结果,获得各类源对 VOCs 的贡献率,如图 6 所示。结果显示,溶剂使用及挥发源、机动车源是廊坊开发区秋季大气 VOCs 的主要来源,贡献占比分别为 39.6% 和 22.5%。燃烧源贡献亦相对较高,为 17.6%,石化工业源与植物排放源贡献相对较低,分别为 11.1% 和 9.4%。因此,溶剂使用及挥发源和机动车是廊坊开发区秋季 VOCs 控制的重点。

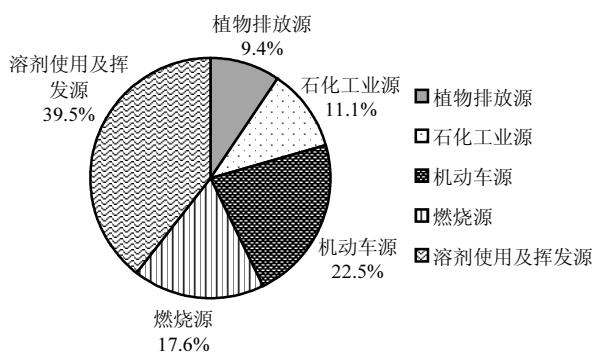


图 6 各类源对 VOCs 的贡献  
Fig.6 Contribution of each sources to VOCs

### 3 结论

**3.1** 连续在线监测了 99 种 VOCs 污染物,共 24d 的样品。监测期间 VOCs 小时浓度变化范围为  $10.46 \times 10^{-9} \sim 310.34 \times 10^{-9}$ ,平均浓度为  $(69.56 \pm 48.65) \times 10^{-9}$ ;烷烃占 VOCs 比例较高,为 53.2%,其次为卤代烃的 19.3%,其他种类占比相对较低,烯烃、芳香烃及醛酮类体积分数占 VOCs 比例分别为 5.9%、7.6% 和 10.5%;

**3.2** 对于 VOCs 关键活性组分,醛酮类和芳香烃对 OFP 贡献比例最高,分别为 32.4% 和 29.3%。烯烃对  $L_{OH}$  贡献比例最高,占比为 29.8%,烷烃与芳香烃贡献相差不大,分别为 26.9% 和 25.1%。

**3.3** 使用 FAC 估算 SOA 的生成潜势,结果显示,观测期间 99 种 VOCs 物种中对 SOA 具有生成潜势的

物种共 26 种,其中烷烃类 10 种、芳香烃类 15 种、烯烃类 1 种;观测期间 SOA 总生成潜势为  $1.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,其中烷烃、芳香烃和烯烃对 SOA 的生成潜势贡献比例分别为 4.0%、94.3% 和 1.7%,间/对-二甲苯和甲苯为贡献最大的物种。

**3.4** 廊坊开发区秋季 VOCs 的 PMF 来源解析结果显示,植物排放源、石化工业源、机动车源、燃烧源和溶剂使用及挥发源对 VOCs 的贡献占比分别为 9.4%、11.1%、22.5%、17.6% 和 39.5%,溶剂挥发源、机动车源是廊坊开发区秋季大气 VOCs 的主要来源,是秋季该地区 VOCs 的控制重点。

### 参考文献:

- [1] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学 [M]. 北京:高等教育出版社, 2010:172-175.  
Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. Atmospheric environmental chemistry [M]. Beijing:Higher Education Press, 2010:172-175.
- [2] Ding X, Wang X M, Gao B, et al. Tracer-based estimation of secondary organic carbon in the Pearl River Delta, south China [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2012,117(D5).
- [3] Shao M, Zhang Y, Zeng L, et al. Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO<sub>x</sub> in its production [J]. Journal of Environmental Management, 2009,90(1):512-518.
- [4] Guo S, Hu M, Guo Q F, et al. Primary sources and secondary formation of organic aerosols in Beijing, China [J]. Environmental Science and Technology, 2012,46(18):9846-9853.
- [5] USEPA (United States Environmental Protection Agency). Carcinogenic effects of benzene: an update [R]. Washington: Prepared by the National Center for Environmental Health, Office of Research and Development, 2002.
- [6] 周裕敏,郝郑平,王海林.北京城乡结合地空气中挥发性有机物健康风险评价 [J]. 环境科学, 2011,32(12):3566-3570.  
Zhou Y M, Hao Z P, Wang H L. Health risk assessment of atmospheric volatile organic compounds in Urban-rural Juncture Belt Area [J]. Environmental Science, 2011,32(12):3566-3570.
- [7] Guo H, Ling Z H, Cheng H R, et al. Tropospheric volatile organic compounds in China [J]. Science of the Total Environment, 2017, 574:1021-1043.
- [8] Barthelme R J, Pryor S C. Secondary organic aerosols: formation potential and ambient data [J]. Science of the Total Environment, 1997,205(2/3):167-178.
- [9] Dechapanya W, Russell M, Allen D T. Estimates of anthropogenic secondary organic aerosol formation in Houston, Texas [J]. Aerosol Science and Technology, 2004,38(S1):156-166.
- [10] 刘奇琛,黄婧,郭新彪.北京市大气挥发性有机物(VOCs)的污染特征及来源 [J]. 生态毒理学报, 2017,12(3):49-61.  
Liu Q C, Huang J, Guo X B. Pollution characteristics and sources of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Beijing [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017,12(3):49-61.
- [11] 于艳,王秀艳,杨文.天津市机动车二次有机气溶胶生成潜势的估算 [J]. 中国环境科学, 2015,35(2):381-386.  
Yu Y, Wang X Y, Yang W. Estimate of vehicles generation of

- secondary organic aerosols of Tianjin [J]. China Environmental Science, 2015,35(2):381–386.
- [12] 王倩,陈长虹,王红丽,等.上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究 [J]. 环境科学, 2013,34(2):424–433.  
Wang Q, Chen C H, Wang H L, et al. Forming potential of secondary organic aerosols and sources apportionment of VOCs in autumn of Shanghai, China [J]. Environmental Science, 2013,34(2):424–433.
- [13] 杨笑笑,汤莉莉,胡丙鑫,等.南京城区夏季大气 VOCs 的来源及对 SOA 的生成研究——以亚青和青奥期间为例 [J]. 中国环境科学, 2016,36(10):2896–2902.  
Yang X X, Tang L L, Hu B X, et al. Sources apportionment of volatile organic compounds VOCs in summertime Nanjing and their potential contribution to secondary organic aerosols (SOA) [J]. China Environmental Science, 2016,36(10):2896–2902.
- [14] 王扶潘,朱乔,冯凝,等.深圳大气中 VOCs 的二次有机气溶胶生成潜势 [J]. 中国环境科学, 2014,34(10):2449–2457.  
Wang F P, Zhu Q, Feng N, et al. The generation potential of secondary organic aerosol of atmospheric VOCs in Shenzhen [J]. China Environmental Science, 2014,34(10):2449–2457.
- [15] 廊坊市生态环境局.廊坊市环境质量概要(2017 年) [EB/OL].  
<http://sthj.lf.gov.cn/Item/5495.aspx>.  
LangFang Ecology and Environment Bureau. Langfang environmental quality overview (2017) [EB/OL]. <http://sthj.lf.gov.cn/Item/5495.aspx>.
- [16] 廊坊市生态环境局.廊坊市环境质量概要(2016 年) [EB/OL].  
<http://sthj.lf.gov.cn/Item/3946.aspx>.  
LangFang Ecology and Environment Bureau. Langfang environmental quality overview (2016) [EB/OL]. <http://sthj.lf.gov.cn/Item/5495.aspx>.
- [17] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. Air & Waste, 1994,44(7):881–899.
- [18] 虞小芳,程鹏,古颖纲,等.广州市夏季 VOCs 对臭氧及 SOA 生成潜势的研究 [J]. 中国环境科学, 2018,38(3):830–837.  
Yu X F, Cheng P, Gu Y G, et al. Formation potential of ozone and secondary organic aerosol from VOCs oxidation in summer in Guangzhou, China [J]. China Environmental Science, 2018,38(3):830–837.
- [19] Grosjean D. In situ organic aerosol formation during a smog episode: estimated production and chemical functionality [J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1992,26(6):953–963.
- [20] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. Atmospheric Environment (1967), 1989,23(8):1733–1747.
- [21] Gary N, Ram V. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide [Z]. USA: EPA, 2008.
- [22] 解鑫,邵敏,刘莹,等.大气挥发性有机物的日变化特征及在臭氧生成中的作用——以广州夏季为例 [J]. 环境科学学报, 2009, 29(1):54–62.  
Xie X, Shao M, Liu Y, et al. 2009, The diurnal variation of ambient VOCs and their role in ozone formation: case study in summer in Guangzhou [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009,29(1):54–62.
- [23] Sillman S. The relation between ozone, NO<sub>x</sub> and hydrocarbons in urban and polluted rural environments [J]. Atmospheric Environment, 1999,33(12):1821–1845.
- [24] Jacobson M C, Hansson H C, Noone K J, et al. Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science [J]. Reviews of Geophysics, 2000,38(2):267–294.
- [25] Kroll J H, Ng N L, Murphy S M, et al. Secondary organic aerosol formation from isoprene photo oxidation under high-NO<sub>x</sub> conditions [J]. Geophysical Research Letters, 2005,32(18).
- [26] Jang M, Czoschke N M, Lee S, et al. Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions [J]. Science, 2002,298:814–817.
- [27] 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, 2015,37(7):6–12.  
Wang Q, Wang H L, Zhou L D, et al. Pollution of volatile organic compounds and their contribution to the secondary organic aerosol formation in summer of Chengdu [J]. Environmental Pollution & Control, 2015,37(7):6–12.
- [28] 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.  
Lv Z F, Hao J M, Duan J C, et al. Estimate of the formation potential of secondary organic aerosol in Beijing summertime [J]. Environmental Science, 2009,30(4):969–975.
- [29] 王志辉,张树宇,陆思华,等.北京地区植物 VOCs 排放速率的测定 [J]. 环境科学, 2003,24(2):7–12.  
Wang Z H, Zhang S Y, Lu S H, et al. Screenings of 23 plant species in Beijing for volatile organic compound emissions [J]. Environmental Science, 2003,24(2):7–12.
- [30] Guenther A, Geron C, Pierce T, et al. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America [J]. Atmospheric Environment, 2000,34(12–14):2205–2230.
- [31] Chan L Y, Chu K W, Zou S C, et al. Characteristics of non-methane hydrocarbons (NMHCs) in industrial, industrial urban, and industrial-suburban atmospheres of the Pearl River Delta (PRD) region of south China [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2006,111:D11304.
- [32] Batterman S A, Peng C Y, James B, et al. Levels and composition of volatile organic compounds on commuting routes in Detroit, Michigan [J]. Atmospheric Environment, 2002,36(39/40):6015–6030.
- [33] Chiang P C, Ching Y C, Ching E E. Characterization of hazardous air pollution emitted from motor vehicles [J]. Toxicological Environmental Chemistry, 1996,56(1–4):85–104.
- [34] Cai C J, Geng F H, Tie X X, et al. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. Atmospheric Environment, 2010,44(38):5005–5014.
- [35] Shao P, An J L, Xin J Y, et al. Source apportionment of VOCs and the contribution to photochemical ozone formation during summer in the typical industrial area in the Yangtze River Delta, China [J]. Atmospheric Research, 2016,176/177:64–74.
- [36] Liu Y, Shao M, Fu L L, et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: part I [J]. Atmospheric Environment, 2008,42(25):6247–6260.
- [37] Yuan B, Shao M, Lu S H, et al. Source profiles of volatile organic compounds associate with solvent use in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2010,44(15):1919–1926.
- [38] 魏巍,王书肖,郝吉明.中国涂料应用过程挥发性有机物的排放计算及未来发展趋势预测 [J]. 环境科学, 2009,30(10):2809–2815.  
Wei W, Wang S X, Hao J M. Estimation and Forecast of Volatile Organic Compounds Emitted from Paint Uses in China [J]. Environmental Science, 2009,30(10):2809–2815.

**作者简介:** 张敬巧(1985-),女,河北保定人,工程师,硕士,主要研究方向为大气污染特征及来源解析。发表论文近 10 篇。