

北京怀柔夏季大气中的 VOCs 及其对 O₃ 和 SOA 的生成贡献^{*}

周毕安¹, 胡君², 奇奕轩³, 张迺嘉⁴, 霍鹏^{1,5,6}, 张元勋^{1,5,6}, 张阳^{1,5,6†}, 王淑兰^{7†}

(1 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 101408; 2 中环天合(北京)环境科学研究院有限公司, 北京 100085;

3 内蒙古鄂尔多斯市气象局, 内蒙古 鄂尔多斯 017010; 4 中国标准化研究院资源环境研究分院, 北京 100191;

5 中国科学院大学 北京燕山地球关键带国家野外科学观测研究站, 北京 101400; 6 中国科学院大学 VOCs 污染控制材料与
技术国家工程实验室, 北京 101400; 7 中国环境科学研究院, 北京 100012)

(2021 年 1 月 25 日收稿; 2021 年 3 月 23 日收修改稿)

Zhou B A, Hu J, Qi Y X, et al. Atmospheric VOCs and their contribution to O₃ and SOA formation in summer of Huairou District, Beijing City[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2023, 40(1): 39-49. DOI: 10.7523/j.ucas.2021.0025.

摘 要 为研究北京郊区挥发性有机物(VOCs)的污染特征、来源以及环境影响,于2016年夏季对北京市怀柔区大气中99种VOCs进行在线监测。结果表明,观测期间VOCs体积分数平均值为 20.02×10^{-9} ,其中烷烃占比最高为38.48%,其次是含氧挥发性有机物(OVOCs)占比28.28%,卤代烃、芳香烃、烯烃和炔烃及乙腈占比较小。初始VOCs每小时的臭氧生成潜势为 $157.03 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,主要贡献来自于OVOCs、烯烃和芳香烃,对二次有机气溶胶生成潜势贡献最大的组分为芳香烃。源解析结果表明VOCs来自背景源和燃烧源、工业源、柴油车排放、汽油车排放、油气挥发、天然源和有机溶剂使用。后向轨迹结果表明,除北京本地源排放外,河北、河南和山东省对北京VOCs污染贡献最大,天津市、辽宁省和内蒙古自治区也有一定贡献。

关键词 挥发性有机物(VOCs); 臭氧生成潜势(OFP); 二次有机气溶胶生成潜势(SOAFP); 源解析; 后向轨迹; 区域传输

中图分类号: X511 **文献标志码:** A **DOI:** 10.7523/j.ucas.2021.0025

Atmospheric VOCs and their contribution to O₃ and SOA formation in summer of Huairou District, Beijing City

ZHOU Bi'an¹, HU Jun², QI Yixuan³, ZHANG Lijia⁴, HUO Peng^{1,5,6}, ZHANG Yuanxun^{1,5,6},
ZHANG Yang^{1,5,6}, WANG Shulan⁷

(1 College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China;

2 ZHTH(Beijing) Environmental Science Research Institute Co. Ltd, Beijing 100085, China; 3 Ordos Meteorological Bureau,

Ordos 017010, Inner Mongolia, China; 4 Resource and Environmental Branch, China National Institute of Standardization,

Beijing 100191, China; 5 Beijing Yanshan Earth Critical Zone National Research Station, University of

Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China; 6 National Engineering Laboratory for VOCs Pollution Control

Material & Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China;

7 Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

^{*} 国家重点研发计划(2016YFC0503600)和国家环境保护公益性行业科研专项(201509002)资助

[†] 通信作者, E-mail: zhangyang@ucas.ac.cn; wangsl@craes.org.cn

Abstract In order to study the pollution characteristics and sources of volatile organic compounds (VOCs) and their environmental impact, 99 VOCs in Huairou District of Beijing were monitored online in summer 2016. During the observation period, the average concentration of VOCs was 20.02×10^{-9} , among which alkanes accounted for the highest proportion of 38.48%, followed by oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) (28.28%), halogenated hydrocarbons (12.89%), and halogenated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, olefins and alkynes and acetonitrile for a smaller percentage. The average hourly ozone formation potential of the initial VOCs was $157.03 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and the major contributors were OVOCs, while alkenes and aromatics, aromatics were the major contributors to secondary organic aerosol formation potential. Seven sources were identified by the PMF model, including background and combustion sources, industrial sources, diesel vehicle emissions, gasoline vehicle emissions oil and gas volatilization, natural sources, and organic solvent use. The results from backward trajectory show that, in addition to local emissions, Hebei, Henan, and Shandong provinces have major contributions to Beijing VOCs pollution, while Tianjin City, Liaoning Province, and Inner Mongolia Autonomous Region also have some contributions.

Keywords volatile organic compounds (VOCs); ozone formation potential (OFP); secondary organic aerosol formation potential (SOAFP); source apportionment; backward trajectory; regional transmission

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是指常压下沸点在 260°C 以下的有机物, 即常温下蒸气压不低于 0.01 kPa 的有机物, 包括芳香烃、卤化合物、醇、酮、醛、酯类和脂肪烃等^[1]。VOCs 不仅是近地面臭氧 (O_3) 的重要前体物, 影响局地、区域甚至全球光化学过程, 增强大气氧化性^[2-3]; VOCs 还显著影响人体健康, 如多环芳烃等具有致畸、致癌、致突变的“三致效应”。此外, VOCs 参与的光化学反应, 是大气自由基的重要来源, 促使大气细颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$) 浓度升高^[4-5], 诱发灰霾^[6-7]。部分 VOCs 如氟氯烃 (CFCs) 等破坏 O_3 层^[8]。

北京及其周边地区近年一直遭受严重的雾霾和光化学污染^[9]。北京市 VOCs 的来源主要有机动车尾气、溶剂使用、燃料蒸发、生物源、生物质燃烧、工商业和家庭源、天然源、汽油生产和储存过程等, 区域传输对北京本地贡献也不容忽视^[10-12]。现有的研究大多集中于北京城区, 对郊区的相关研究较少。因能源消费水平、产业结构和气象条件的差异, 各地区 VOCs 的来源及其环境健康效应各不相同^[13-14]。因此, 本研究于 2016 年夏季在北京市怀柔区对 VOCs 进行 30 d 的连续观测, 以期获得北京市郊区 VOCs 的污染水平、小时浓度变化特征, 估算 VOCs 的初始浓度及其对 O_3 和二次有机气溶胶 (secondary organic aerosols,

SOA) 生成的贡献, 确定 VOCs 的主要来源, 分析 VOCs 的区域传输路径和潜在源区。

1 材料与方法

1.1 采样地点与时间

采样点位于中国科学院大学雁栖湖校区教一楼楼顶 ($40^\circ 40' 77''\text{N}$ 、 $116^\circ 68' 30''\text{E}$, 离地高度约 20 m)。采样点西面靠山, 东面 100 m 处有 G111 国道, 南面为雁栖湖, 距北四环约 60 km, 地处北京上风向, 周边 3 km 内无工业排放源, 常被作为城市背景点。采样时间为 2016 年 7 月 23 日—8 月 23 日。

1.2 监测仪器与分析方法

采用武汉天虹 TH-PKU-300 在线监测环境空气中 99 种 VOCs 的浓度。该仪器利用超低温预浓缩抽取 5 min ($60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 气体样品, 除去水和 CO_2 后的 VOCs 在 -150°C 下冷冻富集, 经热解析进入气相色谱仪 (GC) 后分别用进入氢火焰离子化检测器 (FID) 和质谱检测器 (MS), 分别测定 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 和 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ 的 VOCs 浓度, 参照 PAMs 标准物质出峰时间和保留时间, 根据测得的色谱图与标准谱图匹配程度定性 VOCs 物种, 再采用外标法根据质谱图峰面积对物种进行定量分析。

数据质量控制与保证: 标准曲线绘制前, 反复通入 200 mL 氮气作为空白样测定, 查验设备内部

管路是否污染,直至空白样 VOCs 的浓度低于其检出限或低于 0.01×10^{-9} ;标准曲线通过 6 个浓度梯度绘制,每种 VOCs 标准曲线相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 不高于 15%;正式采样前,多次测定空白样以确保采样分析系统无 VOCs 残留,采样期间每日 0:00 插入一个 0.5×10^{-9} 外标样品对 VOCs 进行定性定量分析,校正各 VOCs 的保留时间,每个样品分析时均插入内标化合物 (包括溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氘代氯苯-d5、1-溴-4-氟苯) 跟踪质谱工作状态,进行内部校准,各 VOCs 浓度偏差在 30% 以内时认为合格,否则重新绘制标准曲线进行多点校准;为防止高反应活性的 VOCs 在采样过程中损失,大气样品在富集前通过亚硫酸钠管去除所含的臭氧等氧化剂;空气发生器使用的硅胶、活性炭和分子筛也进行定期更换,保证 VOCs 监测数据的准确性。

1.3 VOCs 初始浓度估算

VOCs 从污染源排放到环境空气中到被采样前,会被 OH 自由基和 O₃ 等氧化发生耗损^[15]。2008 年奥运会和残奥会期间,VOCs 的观测浓度比初始排放浓度分别低了近 41% 和 28%^[16]。以往 VOCs 浓度数据常采用监测值,很少考虑大气中的损耗,尤其与羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 反应较快的 VOCs,如果仅考虑监测值,则会低估 SOA 的生成潜势 (secondary organic aerosol formation potential, SOAFP) 和 O₃ 生成潜势 (ozone formation potential, OFP)。

在估算 VOCs 的初始浓度时,因 VOCs 与硝基自由基 ($\cdot\text{NO}_3$) 或 O₃ 的反应速率较慢,故仅考虑与 $\cdot\text{OH}$ 反应的损耗量。VOCs 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应遵循二级动力学反应^[17],如下所示:

$$-\frac{d[\text{VOC}_i]}{dt} = k_{\text{VOC}_i} \times [\text{VOC}_i] \times [\cdot\text{OH}], (1)$$

式中: k_{VOC_i} 表示 VOC_i 与 $\cdot\text{OH}$ 反应的二级反应速率常数 ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), $[\text{VOC}_i]$ 为测得的 VOCs 的体积分数, $[\cdot\text{OH}]$ 表示 $\cdot\text{OH}$ 浓度 ($\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$)。由下式可推出 VOC_i 的初始浓度:

$$\text{VOC}_{i,\text{initial}} = \text{VOC}_{i,t} \times \exp(-k_{\text{VOC}_i} \times [\cdot\text{OH}] \times \Delta t). (2)$$

式中: $[\text{VOC}_{i,\text{initial}}]$ 和 $[\text{VOC}_{i,t}]$ 分别是 VOC_i 初始和 t 时刻的体积分数, Δt 是自排放以来所经过的时间。 $[\cdot\text{OH}]$ 和 Δt 的乘积可以通过 2 种 VOCs

的比率来计算。通常使用排放源相似且 k_{VOC_i} 值相差很大的间/对-二甲苯和乙苯来计算^[18-19],如下式:

$$\Delta t \times [\cdot\text{OH}] = \frac{1}{k_X - k_E} \times \left[\ln \left(\frac{[X]}{[E]} \right) \Big|_{t=0} - \ln \left(\frac{[X]}{[E]} \right) \Big|_{t=t} \right], (3)$$

式中: k_X 和 k_E 是间/对-二甲苯和乙苯的 $\cdot\text{OH}$ 二级反应速率常数 ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), $[X]/[E] \Big|_{t=0}$ 和 $[X]/[E] \Big|_{t=t}$ 是间/对-二甲苯与乙苯的初始浓度和实测浓度比值。Sun 等^[20] 定义 $[X]/[E] \Big|_{t=0}$ 为当地时间上午 0:00—5:00 的间/对-二甲苯与乙苯平均浓度比值。

异戊二烯 (ISOP) 主要源自于植物排放,其排放速率随温度、光照强度增大而增大,在中午时排放速率远高于凌晨,比值法会高估 ISOP 的初始浓度^[15]。所以本文使用连续反应模型,通过 ISOP 的氧化产物甲基乙烯基酮 (MVK) 对 ISOP 初始浓度进行估算^[21-22]:

$$\frac{[\text{MVK}_t]}{[\text{ISOP}_t]} = \frac{0.32k_1}{k_m - k_1} \times \{1 - \exp(k_1 - k_m) \times [\cdot\text{OH}] \times \Delta t\}. (4)$$

式中: $[\text{MVK}_t]$ 和 $[\text{ISOP}_t]$ 分别为 MVK 和 ISOP 在 t 时刻的体积分数, k_m 和 k_1 分别为 MVK 和 ISOP 与 $\cdot\text{OH}$ 的二级反应速率常数 ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),得到的 $[\text{ISOP}_t]$ 代入公式 (2) 就可得到 ISOP 的初始浓度。

1.4 臭氧生成潜势 OFP

臭氧的形成机制被广泛研究,可由多种化学模型来有效地估计 OFP^[23]。然而,大量复杂的计算限制了这些模型的使用,本研究采用计算较为简洁的最大增量反应性 (maximum incremental reactivity, MIR) 法,即下式:

$$\text{OFP}_i = [\text{VOC}_{i,\text{initial}}] \times \text{MIR}_i. (5)$$

式中: OFP_i 代表 VOC_i 的臭氧生成潜势, $\text{VOC}_{i,\text{initial}}$ 代表 VOC_i 初始质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), MIR_i 代表 VOC_i 在 O₃ 最大增量反应中的生成系数。

1.5 二次有机气溶胶生成潜势 SOAFP

SOA 的形成是一个复杂的过程,其组成、生成途径和机理较为复杂,很难直接测定,间接估算是一种常用方法^[12]。甲苯通常被选为估算 SOAFP 的基础化合物,因为它有良好的排放特征,并被广泛认为是 SOA 形成的一个重要的人为

前体物^[24]。在本研究中,VOC 种类对 SOA 的贡献是基于 Derwent 的 SOAP 系数法计算的^[25],如下式:

$$\text{SOAFP}_i = [\text{VOC}_{i,\text{initial}}] \times \text{SOAP}_i. \quad (6)$$

式中: SOAFP_i 代表 VOC_i 的二次有机气溶胶生成潜势, SOAP_i 反映了 VOC_i 相比于同等质量甲苯的 SOA 的潜力指数,甲苯的 SOAP 为 100。

1.6 正定矩阵因子法

本研究利用正定矩阵因子法(positive matrix factorization, PMF)来解析 VOCs 的污染来源。仅需输入受体点成分谱信息,而不需要输入源谱信息,即可用最小二乘法解出源贡献量和源谱信息,所以比 CMB 模型更受到广泛使用^[26],具体计算原理如下式:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}. \quad (7)$$

式中: x_{ij} 为 i 样品中 j 组分的体积分数; g_{ik} 为第 k 个排放源对 i 样品的贡献(%); f_{kj} 为第 k 个排放源中 j 组分的体积分数; p 为污染源个数; e_{ij} 为残差。PMF 模型在 $g_{ik} \geq 0, f_{kj} \geq 0$ 约束条件下通过迭代优化计算 2 个版本的目标函数 $Q, Q(\text{true})$ 是所有数据的拟合优度参数, $Q(\text{robust})$ 是剔除不匹配模型的数据的拟合优度参数,两者的差异体现高尺度残差数据点的影响,理论上当 $Q(\text{true})$ 和 $Q(\text{robust})$ 比值趋向于 1 时,得到最优解^[26]。

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} + \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right)^2. \quad (8)$$

式中: n 为样品量, m 为 VOCs 种类数, u_{ij} 表示 i 样品中 j 组分的不确定度。

不确定度(Unc)由下式计算:

$$\text{Unc} = \frac{5}{6} \times \text{MDL}, x_{ij} \leq \text{MDL}, \quad (9)$$

$$\text{Unc} = \sqrt{(\text{EF}_{ij} \times x_{ij})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2}, x_{ij} > \text{MDL}. \quad (10)$$

式中:MDL 为方法检出限; EF_{ij} 为 i 样品中 j 组分的误差分数,在本研究中对活性较高的物种如烯烃、三甲苯及醛酮等设为 30%,其余物种设为 10%。本研究根据以下原则筛选出模型输入数据:1) 保留具有明确污染来源的组分如异戊二烯、乙腈等;2) 剔除缺失或浓度低于 MDL 比例较高的组分数据;3) 剔除光化学活性强、大气寿命短的组分^[27]。符合条件的 VOCs 组分还要进一步根据 PMF 软件的 S/N 筛选,即: $S/N > 1$,归类为

“强”; $1 \geq S/N \geq 0.5$,归类为“弱”,提高不确定度进行计算; $S/N < 0.5$,归类为“差”,“差”的数据被剔除^[28]。

1.7 潜在源贡献因子法和浓度权重轨迹法

潜在源贡献因子法(potential source contribution function, PSCF)和浓度权重轨迹法(concentration weighted trajectory, CWT)相结合来计算本地排放和区域传输对 VOCs 的贡献比例。PSCF 首先利用 TrajStat 软件和美国国家海洋和大气管理局提供的全球气象数据运行后向轨迹模型,然后将后向轨迹覆盖的区域划分为 $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ 网格单元阵列,从而在空间上识别和定位潜在来源^[29]。PSCF 具体公式如下:

$$\text{PSCF}_{ij} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}}. \quad (11)$$

式中: n_{ij} 表示通过单元网格(i, j)的总轨迹数, m_{ij} 表示通过单元网格(i, j)的测量值超过阈值的轨迹数,阈值通常为浓度的 75 百分位数^[30]。为减少 n_{ij} 值较小的影响,通常对 PSCF 值乘以权重函数 W_{ij} 以降低不确定性^[31]。 W_{ij} 的值定义如下:

$$W_{ij} = \begin{cases} 1.00, & 80 < n_{ij}, \\ 0.70, & 20 < n_{ij} \leq 80, \\ 0.42, & 10 < n_{ij} \leq 20, \\ 0.05, & n_{ij} \leq 10. \end{cases} \quad (12)$$

PSCF 法侧重于计算网格内经过的轨迹总数和污染轨迹数之间的关系,而 CWT 法则通过计算网格内经过的轨迹总数、轨迹在网格内的停留时间以及每条轨迹对应污染物浓度值的关系,来确定不同网格对研究区域的污染贡献大小。当格点的浓度值略高或远高于阈值时,PSCF 结果是一样的,不能反映污染轨迹的污染程度,因此需同时参考 CWT 的分析结果^[32],如下式:

$$\text{CWT}_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^M C_l \tau_{ijl}}{\sum_{l=1}^M \tau_{ijl}}, \quad (13)$$

式中: τ_{ijl} 是该区域网格(i, j)中污染轨迹节点数, C_l 是轨迹的污染物浓度, M 是后向轨迹的总数,CWT 值采用与 PSCF 法相同的权重函数 W_{ij} 进行校正,减少不确定性^[33]。

2 结果与讨论

2.1 VOCs 的污染特征

本研究监测 VOCs 物种 99 种,包括 29 种烷

烃、11 种烯烃、1 种炔烃、16 种芳香烃、28 种卤代烃、13 种含氧挥发性有机物 (OVOCs) 和乙腈。整个观测期间 VOCs 体积分数平均值为 20.02×10^{-9} , 低于 2016 年 7 月在北京城区的观测值 34.40×10^{-9} ^[11], 变化范围是 $(6.42 \sim 48.90) \times 10^{-9}$, 其中烷烃平均体积分数占比最高, 占总挥发性有机物 (TVOCs) 的 38.48%; 其次是 OVOCs 占 28.28%, 卤代烃占比 12.89%; 芳香烃、烯烃和炔烃分别占比 7.86%、6.60% 和 5.19%; 乙腈占比最小, 仅为 0.71%。

如图 1 所示, 烷烃、烯烃、乙炔和芳香烃均是 12:00—17:00 时段浓度较低, TVOCs 也有相似的趋势, 这是因为中午和下午强烈的太阳辐射和升温导致光化学活性的增加从而增加了 VOCs 的消耗,

而夜间光化学反应性弱, 大气边界层低, 风速低, 使 VOCs 浓度降低得较慢^[34]。烯烃和乙炔还存在早晚的浓度双峰, 这与车辆的早晚高峰有关。OVOCs 的浓度则呈现相反的趋势, 这是由白天光化学反应和植物排放的增强导致的。此外, 1:00—6:00 时段 TVOCs 和烷烃浓度也较高, 这可能是因为凌晨从 G111 国道过往的柴油车排放所致。乙腈的傍晚浓度峰值较有周期性, 作为生物质燃烧的典型示踪物, 可能与附近居民烹饪有关。卤代烃平均浓度在 20:00 出现峰值, 是因少数天数浓度过高导致, 特别在 7 月 27 日 20:00 高达 9.24×10^{-9} 。卤代烃化学性质较为稳定, 主要是工业排放的示踪物, 可能与怀柔区部分企业偶然排放有关, 周边地区的区域传输也会造成其浓度的波动。

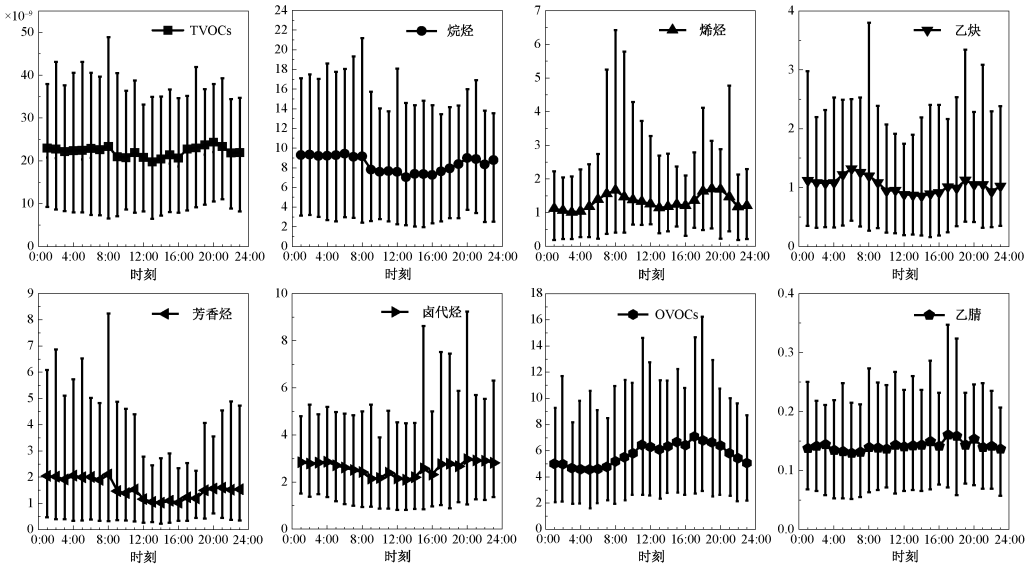


图 1 各类 VOCs 的观测浓度日变化规律

Fig. 1 Diurnal variation of observed concentrations of group of VOCs

2.2 OFP 结果分析

图 2 显示了前 20 的 VOCs 的 OFP 值, 占总 OFP 的 85.31%, 其中有 7 种 OVOCs、6 种芳香烃、4 种烯烃和 3 种烷烃。在所有测量的 VOCs 中, 异戊二烯对总 OFP 值的贡献最大, 其次是间/对-二甲苯和己醛。虽然它们的初始体积浓度占比分别为 4.70%、1.63% 和 3.85%, 但对 OFP 的贡献分别为 19.15%、9.62% 和 9.38%。

观测期间, 炔烃和卤代烃对 OFP 的贡献分别为 0.66% 和 0.65%, 基本可以忽略。而烷烃虽然初始体积浓度占比最高, 高达 35.21%, 但是对 OFP 的贡献仅有 10.20%。对 OFP 贡献较大的主要是 OVOCs (31.68%)、烯烃 (30.85%)、芳香烃

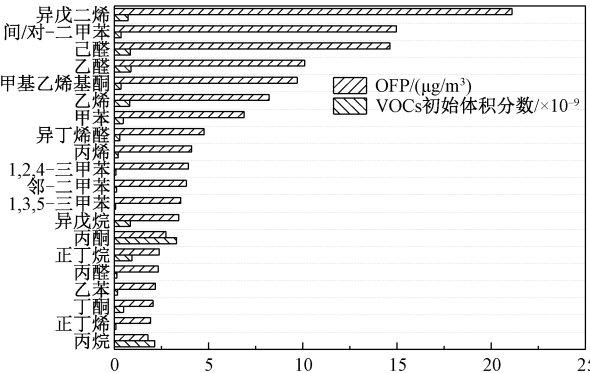


图 2 OFP 排名前 20 的 VOCs 及其初始体积浓度

Fig. 2 Top 20 of the OFP of VOCs and their initial volume concentrations

(25.97%)。这 3 类 VOCs 的主要来源是植物排放、机动车排放以及有机溶剂使用^[35-36]。将 OFP 前 10 的 VOCs 初始浓度与怀柔站的 O₃ 小时浓度进行斯皮尔曼相关分析,发现相关性最强的为甲基乙烯基酮,相关系数为 0.63,OVOCs、异戊二烯的相关系数均大于 0.45,而乙烯、丙烯、芳香烃相关系数均低于 0.2。这表明怀柔地区植物排放源对 O₃ 生成贡献较为显著,人为排放源对 O₃ 生成具有一定贡献。

2.3 SOAFP 结果分析

SOAFP 排名前 15 的 VOCs 如图 3 所示,有 13 种芳香烃,1 种烷烃,1 种烯烃。甲苯 (26.00%)、间/对-二甲苯 (17.61%)、苯 (16.22%)、乙苯 (12.19%) 是对 SOA 贡献最大的 4 种物种。BTEX(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)及其他芳香烃的来源主要为有机溶剂使用和汽车尾气排放^[35]。将 BTEX 初始浓度分别与怀柔站 PM_{2.5} 小时浓度进行斯皮尔曼相关分析,结果发现相关系数均在 0.45~0.5,这因为 PM_{2.5} 中一般还存在大量无机物,但仍说明 BTEX 对细颗粒物有相当的贡献。因此,要控制北京市怀柔地区的 SOA 生成,需要着重控制怀柔当地及周边地区纺织、家具、涂料等有机溶剂使用行业,并且有效管控机动车排放。

2.4 源解析结果分析

本研究多次检测 0.5×10⁻⁹ 的标气,得到 VOCs 的平均信噪比(S/N),将 3 倍 S/N 时的浓度作为 MDL 输入 PMF,剔除 PMF 软件中 S/N 小于 0.5、浓度低于检出限数据占比较高以及光化学活性较强的物种,但典型的示踪物如指示植物排放

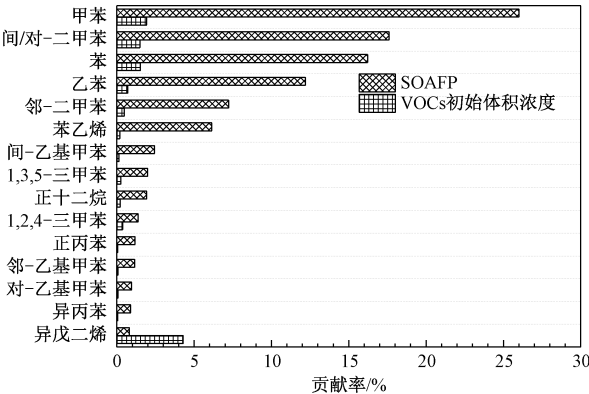


图 3 SOAFP 排名前 15 的 VOCs 及其初始体积浓度

Fig. 3 Top 15 of the SOAFP of VOCs and their initial volume concentrations

的异戊二烯会得到保留,最终选择 40 种 VOCs 解析污染源。选取 4~10 因子逐一运行模型, Q(True) 和 Q(Robust) 随因子数的变化如图 4 所示,当因子数为 7 和 9 时, Q(True)/Q(Robust) 较小约为 1.065。由于 7 因子能够较好地解释初始浓度所包含的源信息,且多数物种观测值与模拟值的拟合相关性 R²>0.9,因此本研究将 VOCs 视为有 7 个来源,其成分谱图如图 5 所示。

因子 1 对乙腈和氯甲烷的贡献高达 50.15% 和 55.59%。乙腈是典型的生物质燃烧示踪剂,通常在生物质燃烧羽流中大量存在^[37-38]。氯甲烷通常被认为是重要的生物质燃烧示踪剂^[39-40]。此外,乙烷 (23.70%)、丙烷 (18.91%)、乙烯 (17.54%)、丙烯 (40.02%)、乙炔 (31.55%) 等燃料燃烧的产物受该因子贡献较大^[41]。因子 1 对氟利昂 113(69.51%)、氟利昂 11(61.53%)、四氯化碳 (59.21%)、对-二氯苯 (49.01%) 也有较高贡献,这些卤代烃化学性质较为稳定,为背景源的典型示踪物^[42-43]。因此因子 1 认定为燃烧源和背景源。

因子 2 中 1,2-二氯丙烷 (63.07%)、1,2-二氯乙烷 (58.12%)、二氯甲烷 (41.26%)、氯仿 (31.98%)、1,1-二氯乙烯 (31.76%)、四氯乙烯 (26.48%) 等卤代烃贡献较高,这些都是工业排放的典型示踪物^[44]。同时,苯 (11.81%)、间/对二甲苯 (17.66%)、乙苯 (25.31%) 等芳香烃作为工业原料和有机化学品的溶剂被广泛应用于工业生产^[27]。因此,因子 2 认定为工业源。

因子 3 可视为柴油车排放,因为正辛烷 (38.03%)、正癸烷 (43.72%)、正十二烷 (45.06%) 贡献率较高,这些长链烷烃都是柴油车排放的主要产物^[45]。此外,该源对部分卤代烃如二氯甲烷 (42.28%)、对-二氯苯 (30.80%) 也有

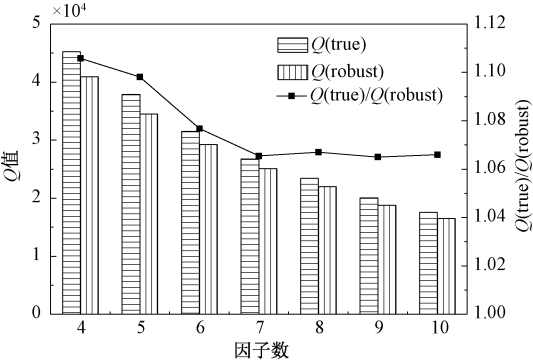


图 4 PMF 模型 Q 值随因子变化

Fig. 4 Variation of Q value with factor in PMF model

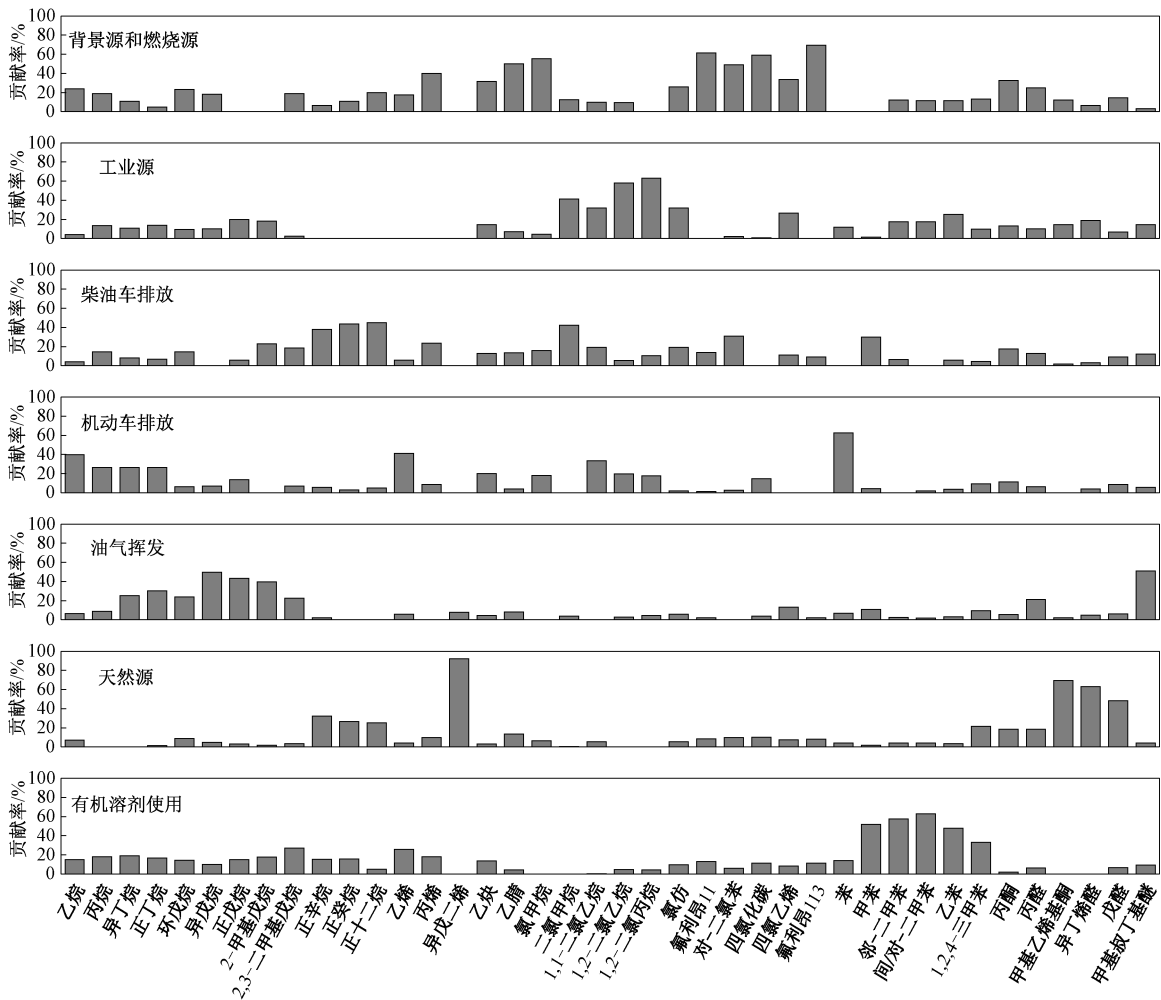


图 5 PMF 模型解析来源成分谱图

Fig. 5 Source profiles of the resolved factors from the PMF model

一定贡献。

因子 4 对乙烷(39.88%)、丙烷(35.37%)、正丁烷(35.74%)、异丁烷(34.73%)、正戊烷(20.88%)贡献较大,这些 C2~C5 的短链烷烃是汽油车尾气的主要成分^[12]。此外,因子 4 对乙烯(41.08%)、丙烯(18.16%)、乙炔(19.90%)和苯(62.72%)等机动车排放的重要指示物贡献也较大^[46-47],所以因子 4 认定为汽油车排放。

因子 5 对异丁烷(25.13%)、正丁烷(30.16%)、环戊烷(23.88%)、异戊烷(49.90%)、正戊烷(43.23%)、2-甲基戊烷(41.17%)贡献较大。丁烷是液化石油气(LPG)的重要示踪物^[48],戊烷是汽油挥发的主要成分^[49]。此外,甲基叔丁基醚(51.13%)是提高汽油辛烷值的一种常用添加剂^[50-51],因此因子 5 认定为油气挥发。

异戊二烯是生物排放的典型示踪物,因子 6

对其的贡献高达 92.17%^[36]。异戊二烯在大气中可与·NO₃、·OH 和 O₃ 等发生反应而快速产生醛酮类物质^[52]。该因子对甲基乙烯基酮(69.23%)、异丁烯醛(63.16%)、戊醛(48.25%)等异戊二烯的氧化产物也有较高贡献,则因子 6 认定为植被排放的天然源。

因子 7 中甲苯(51.76%)、邻-二甲苯(57.60%)、间/对-二甲苯(62.88%)、乙苯(47.78%)及 1,2,4-三甲苯(32.85%)贡献较高。芳香烃的高比率与印刷、家具、制鞋和黏合剂等行业的溶剂使用有关^[35]。此外,有研究报告称,2,3-甲基戊烷(27.06%)可用于家用产品和消费品的溶剂中^[53]。因此,因子 7 认定为有机溶剂使用。

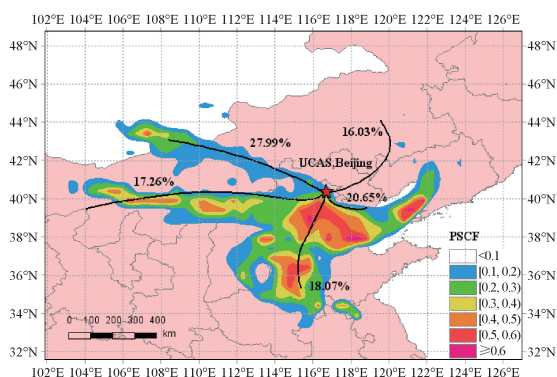
2016 年北京市郊区夏季大气 VOCs 主要来源为机动车排放源,汽油车排放、柴油车排放和油气挥发分别贡献了 20.34%、11.79% 和 11.27%。背

景源和燃烧源 (20.63%) 对环境 VOCs 贡献也较大,说明北京农村地区仍有散煤和生物质的燃烧。工业源 (13.31%) 和有机溶剂使用 (11.13%) 也有一定的贡献,尽管怀柔区当地污染企业较少,但是周边地区的工业排放仍会通过区域传输造成污染。且由于怀柔区有较多风景区,植被密度较大,天然源的贡献也相对城区较高,为 11.74%。刘新罡等^[11]的研究结果显示,2016 年 7 月北京城区的 VOCs 的主要来源为汽油排放 (28.1%)、煤炭燃烧 (28.1%)、生物质燃烧 (19.9%)、柴油排放 (14.3%)。由于夏季不需供暖,北京郊区的燃煤源贡献相对较少,而北京城区由于工业煤燃烧和餐饮等因素燃煤源和生物质燃烧贡献都较大。从上述结果可以看出,夏季控制北京郊区的环境 VOCs 浓度需着重控制机动车排放、燃料燃烧以及周边地区企业的排放。

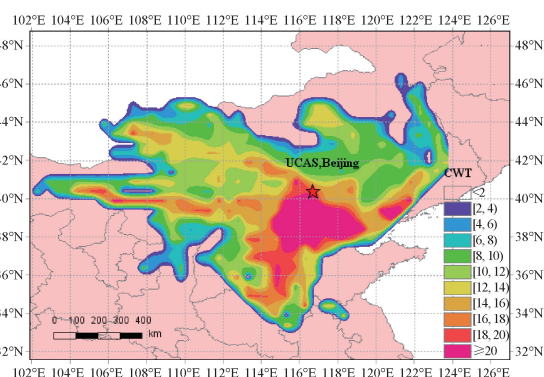
2.5 后向轨迹模型结果分析

从图 6(a) 聚类分析结果来看,北京上空的主

要气团与西北的长距离输送 (27.90%) 和东部的中距离输送 (20.65%) 有关,另外 3 个气团则来自南部 (18.07%)、西部 (17.26%)、东北部 (16.03%)。PSCF 结果表明,区域传输对北京市 VOCs 的污染主要来源于南部,东部也存在一定的污染源,来自西部的气团造成轻微 VOCs 污染,西北部 and 东北部的气团基本不造成 VOCs 污染。相比于 PSCF, CWT 结合了污染物浓度和停留时间来计算对不同网格对研究区域的污染贡献,可以更有效地区分中等来源和强来源^[32]。图 6(b) 中,北京西部和西北部的内蒙古自治区也对北京的污染具有一定贡献,但是贡献最大的还是南部以及东部。这是因为北京的西部有太行山脉,北部和东北部地区被燕山山脉包围,而南部的河北省、河南省和山东省有许多重污染企业,东部的天津市和辽宁省的工业也较为发达,北京市在滞流天气中很容易累积来自南部和东部地区的空气污染物,使 VOCs 浓度迅速上升。



(a) 后向轨迹聚类分布和PSCF图



(b) CWT图

图 6 北京中国科学院大学 2016.07.23—08.23 的 48 h 后向轨迹聚类分布、PSCF 和 CWT 图

Fig. 6 The 48 h backward trajectories clustering distribution, PSCF, and CWT from UCAS, Beijing for 2016.07.23—08.23

3 结论

1) 观测期间 99 种 VOCs 体积分数平均值为 20.02×10^{-9} , 其中烷烃占比最高, 为 38.48%, 其次是 OVOCs 占 28.28%, 卤代烃占比 12.89%; 芳香烃、烯烃和炔烃分别占比 7.86%、6.60% 和 5.19%; 乙腈占比最小, 仅为 0.71%。

2) OFP 较大的 VOCs 主要为 OVOCs (31.68%)、烯烃 (30.85%)、芳香烃 (25.97%)。烷烃虽然初始体积浓度占比高达 35.21%, 但是对 OFP 的贡献仅有 10.20%, 而炔烃 (0.66%) 和卤代烃 (0.65%) 对 OFP 的贡献可以忽略不计。经相关分析, 怀柔地区天然源对 O_3 生成贡献较为

显著, 人为源具有一定贡献。

3) SOAFP 排名前 15 的 VOCs 中有 13 种芳香烃, 其中 BTEX 贡献了 72.02%, 且与 $PM_{2.5}$ 浓度呈中度相关性, 需要控制相关有机溶剂使用和机动车排放等 BTEX 污染源来控制 $PM_{2.5}$ 。

4) PMF 源解析结果表明北京怀柔地区 VOC 共有 7 个来源, 分别为背景源和燃烧源 (20.63%)、工业源 (13.11%)、柴油车排放 (11.79%)、汽油车排放 (20.34%)、油气挥发 (11.27%)、天然源 (11.74%) 和有机溶剂使用 (11.13%), 控制 VOCs 污染应着重控制机动车排放、散煤和生物质的燃烧以及周边地区工业排放。

5) 后向轨迹分析的结果显示, 除北京的本地

污染源,北京南部的河北省、河南省和山东省对北京 VOCs 污染贡献最大,东部的天津市和辽宁省也造成了一定的 VOCs 污染,且内蒙古自治区有少量贡献。因此,2+26 城市的区域联防联控对控制北京 VOCs 污染意义重大。

参考文献

- [1] 江梅,邹兰,李晓倩,等.我国挥发性有机物定义和控制指标的探讨[J].环境科学,2015,36(9):3522-3532. DOI:10.13227/j.hjxx.2015.09.051
- [2] Cooper O R, Parrish D D, Stohl A, et al. Increasing springtime ozone mixing ratios in the free troposphere over western North America[J]. Nature, 2010, 463(7279): 344-348. DOI:10.1038/nature08708.
- [3] He Z R, Wang X M, Ling Z H, et al. Contributions of different anthropogenic volatile organic compound sources to ozone formation at a receptor site in the Pearl River Delta region and its policy implications[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, 19(13): 8801-8816. DOI:10.5194/acp-19-8801-2019.
- [4] 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物特征分析[J].中国科学院大学学报,2014,31(3):329-336. DOI:10.7523/j.issn.2095-6134.2014.03.006.
- [5] Sommariva R, de Gouw J A, Trainer M, et al. Emissions and photochemistry of oxygenated VOCs in urban plumes in the Northeastern United States[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, 11(14): 7081-7096. DOI:10.5194/acp-11-7081-2011.
- [6] 桑博,魏凤霞.济南市市区大气中 VOCs 的浓度、来源及健康风险评价[J].中国科学院大学学报,2019,36(2):169-177. DOI:10.7523/j.issn.2095-6134.2019.02.004.
- [7] Song S K, Shon Z H, Kang Y H, et al. Source apportionment of VOCs and their impact on air quality and health in the megacity of Seoul[J]. Environmental Pollution, 2019, 247: 763-774. DOI:10.1016/j.envpol.2019.01.102.
- [8] Newman P A, Oman L D, Douglass A R, et al. What would have happened to the ozone layer if chlorofluorocarbons (CFCs) had not been regulated? [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(6): 2113-2128. DOI:10.5194/acp-9-2113-2009.
- [9] 高文康,唐贵谦,辛金元,等.京津冀地区严重光化学污染时段 O₃ 的时空分布特征[J].环境科学研究,2016,29(5):654-663. DOI:10.13998/j.issn.1001-6929.2016.05.06.
- [10] Wang G, Cheng S Y, Wei W, et al. Characteristics and source apportionment of VOCs in the suburban area of Beijing, China[J]. Atmospheric Pollution Research, 2016, 7(4): 711-724. DOI:10.1016/j.apr.2016.03.006.
- [11] Liu Y F, Song M D, Liu X G, et al. Characterization and sources of volatile organic compounds (VOCs) and their related changes during ozone pollution days in 2016 in Beijing, China [J]. Environmental Pollution, 2020, 257: 113599. DOI:10.1016/j.envpol.2019.113599.
- [12] Li Q Q, Su G J, Li C Q, et al. An investigation into the role of VOCs in SOA and ozone production in Beijing, China[J]. Science of the Total Environment, 2020, 720: 137536. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.137536.
- [13] 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, 2015, 15(3): 1489-1502. DOI:10.5194/acp-15-1489-2015.
- [14] Li B W, Ho S S H, Gong S, et al. Characterization of VOCs and their related atmospheric processes in a central Chinese city during severe ozone pollution periods [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, 19(1): 617-638. DOI:10.5194/acp-19-617-2019.
- [15] 胡君,王淑兰,吴亚君,等.北京怀柔 O₃ 污染过程初始 VOCs 浓度特征及来源分析[J].环境科学研究,2019,32(5):766-775. DOI:10.13198/j.issn.1001-6929.2019.03.20.
- [16] Shao M, Wang B, Lu S H, et al. Effects of Beijing olympics control measures on reducing reactive hydrocarbon species [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(2): 514-519. DOI:10.1021/es102357t.
- [17] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. Chemical Reviews, 2003, 103(12): 4605-4638. DOI:10.1021/cr0206420.
- [18] Ait-Helal W, Borbon A, Sauvage S, et al. Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris: variability, origin and importance for SOA formation [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14(19): 10439-10464. DOI:10.5194/acp-14-10439-2014.
- [19] Han D M, Gao S, Fu Q Y, et al. Do volatile organic compounds (VOCs) emitted from petrochemical industries affect regional PM_{2.5}? [J]. Atmospheric Research, 2018, 209: 123-130. DOI:10.1016/j.atmosres.2018.04.002.
- [20] Sun J, Wu F K, Hu B, et al. VOC characteristics, emissions and contributions to SOA formation during hazy episodes [J]. Atmospheric Environment, 2016, 141: 560-570. DOI:10.1016/j.atmosenv.2016.06.060.
- [21] Stroud C A, Roberts J M, Goldan P D, et al. Isoprene and its oxidation products, methacrolein and methylvinyl ketone, at an urban forested site during the 1999 Southern Oxidants Study [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2001, 106(D8): 8035-8046. DOI:10.1029/2000jd900628.
- [22] Xie X, Shao M, Liu Y, et al. Estimate of initial isoprene contribution to ozone formation potential in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(24): 6000-6010. DOI:10.1016/j.atmosenv.2008.03.035.
- [23] Liang X M, Sun X B, Xu J T, et al. Improved emissions inventory and VOCs speciation for industrial OFP estimation in China [J]. Science of the Total Environment, 2020, 745:

140838. DOI:10. 1016/j. scitotenv. 2020. 140838.
- [24] Johnson D, Utembe S R, Jenkin M E. Simulating the detailed chemical composition of secondary organic aerosol formed on a regional scale during the TORCH 2003 campaign in the southern UK[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6(2): 419-431. DOI:10. 5194/acp-6-419-2006.
- [25] Derwent R G, Jenkin M E, Utembe S R, et al. Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(16): 3374-3381. DOI:10. 1016/j. scitotenv. 2010. 04. 013.
- [26] Norris G, Duvall R, Brown S, et al. EPA positive matrix factorization(PMF) 5.0 fundamentals and user guide[R]. US Environmental Protection Agency EPA/600/R-14/108, 2014.
- [27] Guo H, Cheng H R, Ling Z H, et al. Which emission sources are responsible for the volatile organic compounds in the atmosphere of Pearl River Delta? [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 188(1/2/3): 116-124. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2011. 01. 081.
- [28] Paatero P, Hopke P K. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 490(1/2): 277-289. DOI:10. 1016/S0003-2670(02)01643-4.
- [29] Draxler R R, Hess G D. An overview of the HYSPLIT_4 modeling system of trajectories, dispersion and deposition [J]. *Australian Meteorological Magazine*, 1998, 47(4): 295-308.
- [30] Ashbaugh L L, Malm W C, Sadeh W Z. A residence time probability analysis of sulfur concentrations at grand Canyon National Park[J]. *Atmospheric Environment*(1967), 1985, 19(8): 1263-1270. DOI:10. 1016/0004-6981(85)90256-2.
- [31] Polissar A V, Hopke P K, Paatero P, et al. The aerosol at Barrow, Alaska: long-term trends and source locations[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(16): 2441-2458. DOI: 10. 1016/S1352-2310(98)00423-3.
- [32] Hsu Y K, Holsen T M, Hopke P K. Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(4): 545-562. DOI:10. 1016/S1352-2310(02)00886-5.
- [33] Han Y J, Holsen T M, Hopke P K, et al. Comparison between back-trajectory based modeling and Lagrangian backward dispersion modeling for locating sources of reactive gaseous mercury[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(6): 1715-1723. DOI:10. 1021/es0498540.
- [34] Hui L R, Liu X G, Tan Q W, et al. VOC characteristics, chemical reactivity and sources in urban Wuhan, central China[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 224: 117340. DOI:10. 1016/j. atmosenv. 2020. 117340.
- [35] Liu B S, Liang D N, Yang J M, et al. Characterization and source apportionment of volatile organic compounds based on 1-year of observational data in Tianjin, China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218: 757-769. DOI: 10. 1016/j. envpol. 2016. 07. 072.
- [36] Wu F K, Yu Y, Sun J, et al. Characteristics, source apportionment and reactivity of ambient volatile organic compounds at Dinghu Mountain in Guangdong Province, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 548/549: 347-359. DOI:10. 1016/j. scitotenv. 2015. 11. 069.
- [37] de Gouw J A, Warneke C, Parrish D D, et al. Emission sources and ocean uptake of acetonitrile (CH_3CN) in the atmosphere [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003, 108(D11): 4329. DOI: 10. 1029/2002jd002897.
- [38] Hecobian A, Liu Z, Hennigan C J, et al. Comparison of chemical characteristics of 495 biomass burning plumes intercepted by the NASA DC-8 aircraft during the ARCTAS/CARB-2008 field campaign[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(24): 13325-13337. DOI:10. 5194/acp-11-13325-2011.
- [39] Levine J S. Experimental evaluation of biomass burning emissions: nitrogen and carbon containing compounds[M]// *Global biomass burning: atmospheric, climatic, and biospheric implications*. Cambridge, Mass.: MIT Press, 1991: 289-304.
- [40] Ling Z H, Guo H, Cheng H R, et al. Sources of ambient volatile organic compounds and their contributions to photochemical ozone formation at a site in the Pearl River Delta, southern China[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2310-2319. DOI:10. 1016/j. envpol. 2011. 05. 001.
- [41] 高璟赞, 肖致美, 徐虹, 等. 2019 年天津市挥发性有机物污染特征及来源[J]. *环境科学*, 2021, 42(1): 55-64. DOI:10. 13227/j. hjkx. 202006257.
- [42] 刘佳, 翟崇治, 余家燕, 等. 重庆市环境空气中 VOCs 的空间分布及来源解析[J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(2): 71-76. DOI:10. 19672/j. cnki. 1003-6504. 2018. 02. 011.
- [43] Zhang F, Shang X N, Chen H, et al. Significant impact of coal combustion on VOCs emissions in winter in a North China rural site[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137617. DOI:10. 1016/j. scitotenv. 2020. 137617.
- [44] Jobson B T, Berkowitz C M, Kuster W C, et al. Hydrocarbon source signatures in Houston, Texas: influence of the petrochemical industry[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2004, 109(D24): D24305. DOI: 10. 1029/2004jd004887.
- [45] Xiong Y, Bari M A, Xing Z Y, et al. Ambient volatile organic compounds (VOCs) in two coastal cities in western Canada: spatiotemporal variation, source apportionment, and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 706: 135970. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2019. 135970.
- [46] Bari M A, Kindzierski W B, Wheeler A J, et al. Source

apportionment of indoor and outdoor volatile organic compounds at homes in Edmonton, Canada[J]. Building and Environment, 2015, 90: 114-124. DOI: 10. 1016/j. buildenv. 2015. 03. 023.

[47] Perry R, Gee I L. Vehicle emissions in relation to fuel composition[J]. Science of the Total Environment, 1995, 169 (1/2/3): 149-156. DOI: 10. 1016/0048-9697 (95) 04643-F.

[48] Barletta B, Meinardi S, Sherwood Rowland F, et al. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(32): 5979-5990. DOI:10. 1016/j. atmosenv. 2005. 06. 029.

[49] Tsai W Y, Chan L Y, Blake D R, et al. Vehicular fuel composition and atmospheric emissions in South China: Hong Kong, Macau, Guangzhou, and Zhuhai [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006, 6: 3281-3288. DOI:10. 5194/ acp-6-3281-2006.

[50] Legreid G, Reimann S, Steinbacher M, et al. Measurements of OVOCs and NMHCs in a Swiss highway tunnel for estimation of road transport emissions [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(20): 7060-7066. DOI:10. 1021/es062309+.

[51] Zhang Y L, Wang X M, Zhang Z, et al. Sources of C₂-C₄ alkenes, the most important ozone nonmethane hydrocarbon precursors in the Pearl River Delta region[J]. Science of the Total Environment, 2015, 502: 236-245. DOI:10. 1016/j. scitotenv. 2014. 09. 024.

[52] Starn T K, Shepson P B, Bertman S B, et al. Nighttime isoprene chemistry at an urban-impacted forest site [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1998, 103 (D17): 22437-22447. DOI:10. 1029/98jd01201.

[53] Ling Z H, Guo H. Contribution of VOC sources to photochemical ozone formation and its control policy implication in Hong Kong [J]. Environmental Science & Policy, 2014, 38: 180-191. DOI:10. 1016/j. envsci. 2013. 12. 004.