

段丽琴,吴雨彤,刘保双.临汾市臭氧污染时期 VOCs 来源解析研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(1):78-92.

Duan L Q, Wu Y T, Liu B S. Source apportionment of ambient VOCs during ozone pollution periods in Linfen [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):78-92.

临汾市臭氧污染时期 VOCs 来源解析研究

段丽琴¹,吴雨彤²,刘保双^{2*} (1.山西省临汾生态环境监测中心,山西 临汾 041000; 2.南开大学环境科学与工程学院,国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室,中国气象局-南开大学大气环境与健康研究联合实验室,天津 300350)

摘要: 本文通过基于光化学年龄的参数方法,估算了山西临汾市 2021 年 4 月 18 日~7 月 31 日在线监测的 VOCs 初始体积分数数据,矫正其光化学损耗影响;然后利用正定矩阵因子分解(PMF)模型进行了其来源解析.结果表明,研究期间临汾市环境总 VOCs(TVOCs)的平均体积分数为 17.1×10^{-9} ;其中白天 TVOCs 的平均初始体积分数为 27.2×10^{-9} ,其化学损耗达到 10.6×10^{-9} ,化学损耗率约为 39.0%.相比与其它 VOCs 类别,烯烃化学损耗率最高(66.0%),其中异戊二烯(3.16×10^{-9})、1,3-丁二烯(1.27×10^{-9})和乙烯(1.19×10^{-9})的化学损耗明显高于其它物种.臭氧污染时期 TVOCs 化学损耗达到 15.1×10^{-9} ,是非臭氧污染时期的 1.6 倍.臭氧污染时期烯烃的化学损耗率最高(81.7%),其中异戊二烯、1,3-丁二烯、反-2-丁烯和反-2-戊烯的化学损耗分别达到 5.05×10^{-9} 、 1.85×10^{-9} 、 1.59×10^{-9} 和 1.10×10^{-9} ,显著高于其它物种.基于初始体积分数的 PMF 来源解析(IC-PMF)结果发现,石化相关企业排放(36.4%)、天然气(17.2%)、柴油车排放和溶剂使用混合源(12.9%)、汽油车排放(9.6%)、液化石油气(8.6%)、植物排放(8.6%)和燃烧源(6.7%)是研究期间临汾市环境 VOCs 的主要贡献源类.相比于基于观测体积分数的 PMF 解析结果(OC-PMF),植物排放贡献被低估了 83.3%,其被低估量明显高于其它源类;其次是柴油车排放和溶剂使用混合源以及石化相关企业排放,分别被低估了 22.2%和 19.7%.同时,IC-PMF 结果表明臭氧污染期间贡献较高的源类是石化相关企业排放和植物排放,分别达到 24.1%和 21.7%.基于 IC-PMF 的解析结果,利用臭氧生成潜势(OPF)模型的估算结果表明,石化相关企业排放是臭氧生成潜势(OPF)最高的贡献源类,其对总 OPF 贡献率达到 50.7%,其次为植物排放以及柴油车排放和溶剂使用混合源,其对总 OPF 的贡献率分别达到 24.8%和 10.4%;其中臭氧污染期间对于 OPF 的贡献较高的源类为植物排放和石化相关企业排放,分别达到 52.6%和 27.8%.

关键词: 临汾; 挥发性有机化合物; 光化学损耗; 初始体积分数; 源解析

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)01-0078-15

Source apportionment of ambient VOCs during ozone pollution periods in Linfen. DUAN Li-qin¹, WU Yu-tong², LIU Bao-shuang^{2*} (1.Linfen Municipal Ecological and Environmental Monitoring Center of Shanxi Province, Linfen 041000, China; 2.State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, CMA-NKU Cooperative Laboratory for Atmospheric Environment-Health Research, Tianjin 300350, China). *China Environmental Science*, 2025,45(1): 78~92

Abstract: This study estimated the initial volume mixing ratios of the ambient VOCs measured from 18 April to 31 July 2021 in Linfen, Shanxi Province, using a photochemical age-based parameterization method, and corrected photochemical loss effects. Positive matrix factorization (PMF) was used to conduct the initial-data source apportionment. The results showed that the average volume mixing ratio of total VOCs (TVOCs) during the study period was 17.1×10^{-9} . The average initial volume mixing ratio of TVOCs in the daytime was 27.2×10^{-9} , with chemical loss of 10.6×10^{-9} and loss rate was approximately 39.0%. Compared with other VOC groups, alkenes had the highest loss rate (66.0%). The chemical losses of isoprene (3.16×10^{-9}), 1,3-butadiene (1.27×10^{-9}), and ethylene (1.19×10^{-9}) were higher than any other species. During the ozone pollution (OP) period, the chemical loss of TVOCs was 15.1×10^{-9} , which was 1.6 times higher than during the non-ozone pollution (NOP) period. During the OP period, the loss rate of alkenes was the highest (81.7%) than the other VOC groups. The losses of isoprene, 1,3-butadiene, trans-2-butene, and trans-2-pentene were 5.05×10^{-9} , 1.85×10^{-9} , 1.59×10^{-9} , and 1.10×10^{-9} , respectively, substantially higher than any other species. The PMF apportioned results based on the initial volume mixing ratios (i.e., IC-PMF) showed that petrochemical-related enterprise emissions (36.4%), natural gas (17.2%), the mixed source of diesel vehicle emissions and solvent usage (12.9%), gasoline vehicle emissions (9.6%), liquefied petroleum gas (8.6%), biogenic emissions (8.6%), and combustion sources (6.7%) were the main contributors to the ambient VOCs in Linfen during the study period. Compared to the PMF apportioned results based on the observed volume mixing ratios (i.e., OC-PMF), the contribution of biogenic emissions was underestimated by 83.3%, which was substantially higher than those of other sources; followed by the mixed sources of diesel vehicle emissions and solvent usage (22.2%) and the

收稿日期: 2024-06-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3705801);国家自然科学基金资助面上项目(42177085)

* 责任作者, 副教授, lbsnankai@foxmail.com

petrochemical-related enterprise emissions (19.7%). Meanwhile, the IC-PMF results suggested that the sources with higher contributions during the OP period were the petrochemical-related enterprise emissions and biogenic emissions, accounting for 24.1% and 21.7%, respectively. According to the IC-PMF apportioned results, the estimated results using the ozone formation potential (OFP) model showed that petrochemical-related enterprise emissions was the highest contributor to the OFP, with the contribution of 50.7% to the total OFP, followed by biogenic emissions (24.8%) and the mixed source of diesel vehicle emissions and solvent usage (10.4%). The emission sources with higher contributions to the OFP during OP period were biogenic emissions and petrochemical-related enterprise emissions, reaching 52.6% and 27.8%, respectively.

Key words: Linfen; volatile organic compounds (VOCs); photochemical loss; initial volume mixing ratio; source apportionment

近年来,随着我国大气污染控制措施的持续实施^[1-2],我国环境空气质量明显改善,PM_{2.5} 浓度呈明显下降趋势^[3-4].但近些年我国很多城市大气臭氧浓度却表现出上升趋势^[5-7].臭氧主要来自于前体物 VOCs 和 NO_x 的二次转化^[8-9],并受到气象因子(如温度和辐射)显著影响^[10-11].目前我国大部分城市的臭氧污染属于 VOCs 敏感区^[12-13],如张鸿宇等^[14]和李睿等^[15]的研究发现京津冀及周边、汾渭平原、苏鲁皖豫和长江三角洲的臭氧污染属于 VOCs 主控区.因此,环境 VOCs 污染特征及其来源解析已经成为当前研究热点^[16-18].

当前,环境 VOCs 来源解析方法主要包括正定矩阵因子分解(PMF)模型^[19-21]、化学质量平衡(CMB)模型^[22-23]、主成分分析/多元线性回归(PCA/MLR)^[24-25]以及基于光化学年龄的参数方法^[26-27].如 Hui 等^[28]、徐晨曦等^[29]、纪德钰^[30]和 Zhu 等^[31]分别利用 PMF、CMB、主成分分析和基于光化学年龄参数法对武汉市、宜宾市、大连市和深圳市环境 VOCs 进行了来源解析研究.2022 年, Yang 等^[17]梳理了 2015-2021 年全球关于 VOCs 来源解析的技术方法及其存在问题,发现 PMF 是目前主流的 VOCs 来源解析方法.但是,由于 VOCs 从源排放到扩散传输到受体点位的过程中经历了光化学损耗^[32-33],使得基于观测数据的源解析结果难以准确反映排放源的实际贡献^[34-35].Liu 等^[11]、Wang 等^[35]、Wu 等^[36]和 Gu 等^[37]研究发现 VOCs 化学损耗会对 PMF 解析因子谱及其贡献产生显著影响,其中生物质排放贡献低估值明显高于其它源类.

因此,有研究通过估算环境 VOCs 初始体积分数来矫正化学损耗的影响,然后利用其开展来源解析^[34,38].如 Gao 等^[39]、Wang 等^[35]、孔翠丽等^[32]基于光化学年龄参数方法分别估算了北京、上海和青岛的环境 VOCs 初始体积分数,然后利用 PMF 开展了

来源解析研究.随着我国臭氧污染事件频发,高臭氧污染期间 VOCs 的化学损耗将会明显增加,其对源解析结果的影响也会明显提升.Cui 等^[40]和 Wu 等^[41]分别在石家庄和青岛的研究表明,臭氧污染时期 VOCs 的光化学损耗及损耗率均显著高于非臭氧污染时期.Liu 等^[11]发现当臭氧浓度高于 140 μg/m³ 时,炼油厂、柴油车和汽油挥发、液化石油气以及机动车排放的贡献被显著低估.因此,通过矫正 VOCs 化学损耗后再开展来源解析十分必要,特别是在高臭氧污染时期,但目前相关研究仍十分有限.

临汾市位于我国汾渭平原,近些年臭氧污染问题逐年凸显.研究发现临汾市 2020 年 O₃ 年均浓度相比与 2014 年上升了 78.79%^[42],2020-2022 年 O₃ 年平均值均超过国家环境空气质量标准(GB 3095-2012)^[43-44].但近年来鲜有学者在临汾市开展 VOCs 来源解析研究^[45].此外,环境 VOCs 化学反应损耗才是大气中臭氧及二次有机气溶胶的实际贡献者^[39,46].因此,本研究主要利用基于光化学年龄参数方法矫正环境 VOCs 化学损耗,然后基于化学损耗矫正后的 VOCs 初始体积分数开展临汾市高臭氧污染时期的 VOCs 及其臭氧生成潜势来源解析研究,从而为临汾市臭氧污染的有效防治提供基础数据支撑.

1 材料与方法

1.1 观测点位与监测时间

2021 年 4 月 18 日~7 月 31 日,本文在临汾市区 VOCs 监测站(36.10°N; 111.51°E)连续测量了小时分辨率 VOCs 数据,其中采样口距离地面约 12m,周边无遮挡.监测点位周边主要为居民区和商业区,西面有交通干道,西面约 6km 和西南方约 20km 处有多家石化企业(图 1).气象数据来自位于 VOCs 站的微型气象站(WS-6P,深圳市智翔宇仪器设备有限公司,中国),气象站定期校准,每月至少清洗一次采样管

路. O_3 和 NO_2 数据来自于 VOCs 站附近的国控监测站, 根据国家环境空气质量标准(GB 3095-2012)^[44], 本研究将 $\geq 160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 O_3 浓度的时刻作为臭氧污染

时期, 反之则为非臭氧污染时期. 研究期间、臭氧污染时期及非臭氧污染时期的 O_3 与 NO_2 平均浓度、气象参数见表 1 和图 2 所示.

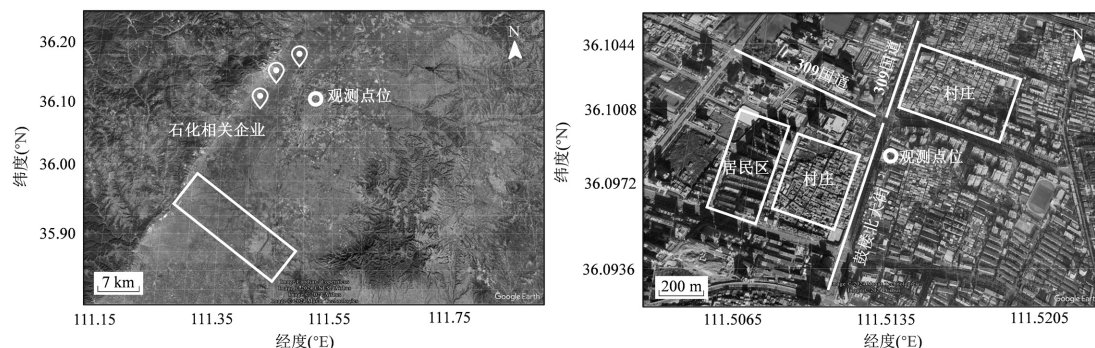


图 1 监测点位示意

Fig.1 Map of the monitoring site

表 1 不同时期 O_3 和 NO_2 浓度以及气象参数的平均值

Table 1 Average values of O_3 and NO_2 concentrations and meteorological parameters during different periods

参数指标	臭氧污染时期	非臭氧污染时期	研究期间
$O_3(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	200 ± 31	78 ± 41	101 ± 61
$NO_2(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	15 ± 6	29 ± 18	26 ± 17
温度($^{\circ}\text{C}$)	33.5 ± 3.9	23.8 ± 5.5	25.6 ± 6.5
相对湿度(%)	36.7 ± 10.9	56.2 ± 21.9	52.7 ± 21.7
风速(m/s)	1.1 ± 0.3	0.9 ± 0.3	0.9 ± 0.4

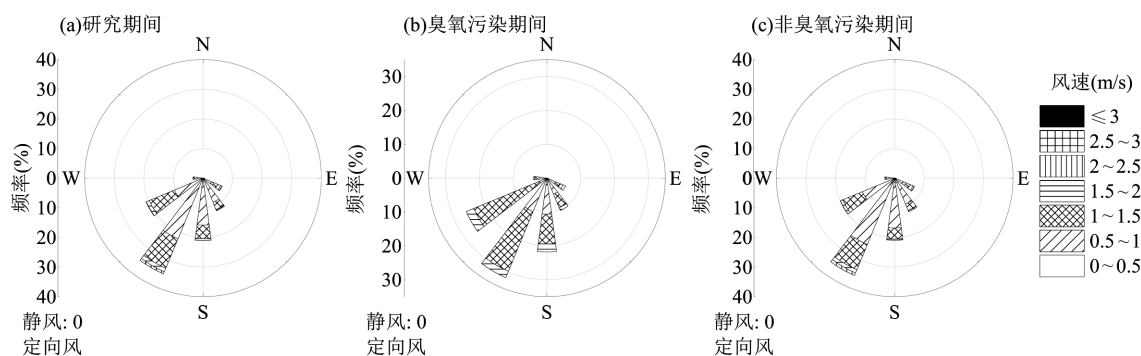


图 2 不同时期的风向玫瑰图

Fig.2 Wind roses during different periods

1.2 环境 VOCs 在线监测

利用中国杭州谱育科技发展有限公司 VOCs 监测仪器(EXPEC 2000-MS)开展监测, 共监测 55 种 VOCs 物种, 包括 29 种烷烃物种、11 种烯烃物种、14 种芳香烃以及 1 种炔烃. 仪器采用气相色谱-火焰离子检测/质谱(GC-FID/MS)方法. 样品经过深冷预处理装置除水和低温富集后, 通过高温热脱附, 被气相色谱柱分离; 其中低碳(C_2 - C_5)VOCs 物种利用 FID 测定, 高碳(C_6 - C_{12})VOCs 物种通过 MS 测定. 监

测期间使用大连大特气体有限公司 VOCs 标气每月进行一次五点标准曲线更新, 相关系数(R^2) >0.98 ; 同时使用标气进行每日单点校准. 对峰窗漂移校准, 保留时间漂移 <0.5 min. 检测器对目标化合物响应良好且稳定, 符合国家标准(实验室气相色谱仪, GB/T 30431-2020)^[47]要求. 此外, 每天进行仪器硬件的日常维护.

1.3 环境 VOCs 初始体积分数的估算方法

环境 VOCs 化学损耗假设主要来自与 $\cdot\text{OH}$ 自

由基的光化学反应^[11,35],本文使用基于光化学年龄参数方法^[48-49]估算临汾市环境 VOCs 初始体积分数.观测期间,间/对-二甲苯和乙苯体积分数相关系数(R^2)达到 0.84,故本文选取具有较高同源性的间/对-二甲苯(X)和乙苯(E)的初始比值(X/E)估算 VOCs 初始体积分数.环境 VOCs 物种初始体积分数的计算公式为:

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

$$[\text{VOC}_i]_{0,t} = [\text{VOC}_i]_t / \exp(-k_i [\cdot\text{OH}] \Delta t) \quad (2)$$

式中:[$\cdot\text{OH}$]为 $\cdot\text{OH}$ 浓度,[VOC_i] $_t$ 为 t 时刻 VOCs 物种 i 的观测体积分数;[VOC_i] $_{0,t}$ 为 t 时刻 VOC 物种 i 的初始体积分数; k_i 为 VOC 物种 i 的 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数,详见文献^[50-51],其中间/对-二甲苯的 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数来自间-二甲苯和对-二甲苯的均值; k_X 为间/对-二甲苯的 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数, k_E 为乙苯的 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数; Δt 为光化学反应年龄;(X/E) $_{t=0}$ 为间/对-二甲苯和乙苯的初始体积分数之比;(X/E) $_{t=t}$ 为间/对-二甲苯和乙苯在 t 时刻的体积分数之比.

参考 Liu 等^[11]、Gu 等^[37]和 Wu 等^[41]的估算方法计算初始 X/E 比值.基于研究期间 X/E 比值日变化,选择晚间 22:00~05:00 时间段的 X/E 比值估算其初始比值,选取这段时间内高于 95th 分位数 X/E 比值的均值(3.4)作为初始比值,同时相应的 X 和 E 体积分数的相关系数(R^2)高达 0.98.根据研究期间临汾市的日出日落时间,本文 VOCs 初始体积分数估算时间段为白天 06:00~19:00.

1.4 正定矩阵因子分解(PMF)模型

本文利用美国 EPA PMF 5.0 开展临汾市环境 VOCs 来源解析研究,其原理如下^[52]:

$$\mathbf{X}_{ij} = \sum_{k=1}^p \mathbf{G}_{ik} \cdot \mathbf{F}_{kj} + \mathbf{e}_{ij} \quad (3)$$

式中: \mathbf{X}_{ij} 代表第 i 个样本中第 j 个物种的浓度; \mathbf{G}_{ik} 代表第 k 个因子对第 i 个样本的贡献; \mathbf{F}_{kj} 代表第 k 个因子中第 j 个物种的含量; \mathbf{e}_{ij} 代表第 i 个样本中第 j 个物种的残差; p 表示因子数量.

通过最小化目标函数 Q 值从而解析出合理的因子谱及因子贡献,具体公式为:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{e_{ij}}{\mu_{ij}} \right]^2 \quad (4)$$

式中: μ_{ij} 代表第 i 个样本中第 j 个物种的不确定性; n

和 m 分别表示样本数量和物种数量.

本文中缺失值用相应 VOCs 物种的中位数替代,其不确定性为 4 倍的中位数;小于或等于方法检出限(MDLs)数据的不确定性设置为 5/6 的 MDLs,而大于 MDLs 数据的不确定性计算公式为:

$$\text{Unc.} = \left[\frac{(\text{Error Fraction} \times \text{concentration})^2}{(0.5 \times \text{MDL})^2} + 1 \right]^{1/2} \quad (5)$$

式中:Unc.代表不确定性;Error Fraction 为误差系数,主要来自于仪器测量与分析误差^[19,32],通常为 10%~50%^[19];concentration 为 VOCs 物种浓度.当物种信噪比(S/N)<1 时设置为“weak”,当 S/N>1 时设置为“strong”^[52].总 VOCs(TVOCs)同步纳入 PMF 模型计算,设定其为总变量(Total Variable),其不确定性为 4 倍 TVOCs 体积分数.本文分别将初始与观测体积分数数据纳入 PMF 进行解析,得到基于初始数据 PMF(即 IC-PMF)结果和基于观测数据 PMF(即 OC-PMF)结果.参考 Liu 等^[11]和 Gu 等^[37]报道,本文中输入 PMF 的初始数据主要包括白天(06:00~19:00)估算的初始数据与晚上(20:00~05:00)的观测数据.

1.5 臭氧生成潜势(OFP)估算方法

环境 VOCs 物种的臭氧生成潜势(OFP)能被用来评估 VOCs 物种对于大气 O_3 的生成能力^[53-54].本文采用环境 VOCs 物种的最大增量反应活性(MIR)法估算 VOCs 物种的 OFP,具体公式为:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{VOC}]_i \quad (6)$$

$$\text{OFP} = \sum \text{OFP}_i \quad (7)$$

式中: OFP_i 为 VOCs 物种 i 的 OFP; MIR_i 为 VOCs 物种 i 的 MIR 系数,引自文献^[50];OFP 为全部 VOCs 物种的臭氧生成潜势之和.

2 结果与讨论

2.1 臭氧污染时期 VOCs 体积分数的变化特征及臭氧生成潜势

研究期间环境 TVOCs 的平均体积分数为 17.1×10^{-9} ,其中烷烃和烯烃的体积分数分别为 8.88×10^{-9} 和 4.64×10^{-9} ,明显高于芳香烃和炔烃(图 3).臭氧污染期间 TVOCs 的平均体积分数为 13.7×10^{-9} ,显著低于非臭氧污染期间的 17.7×10^{-9} ,这可能与臭氧污染期间高温(表 1)导致的较高化学损耗有关^[11,55];同时也使得臭氧污染期间 TVOCs 的 OFP 值

(40.8×10^{-9}) 低于非臭氧污染期间 (60.2×10^{-9})。臭氧污染期间烷烃平均体积分数为 7.87×10^{-9} , 低于非臭氧污染期间 (9.04×10^{-9}), 占到 TVOCs 的 57.4%; 烯烃的平均体积分数为 3.07×10^{-9} , 占到 TVOCs 的 22.4%。相比与非臭氧污染期间, 臭氧污染期间烯烃的体积分数及其占比明显降低, 表明烯烃的化学损耗相比与其它 VOCs 物种类别要相对较高^[34,39], 同时这也

导致了臭氧污染期间烯烃的 OFP 值明显下降(图 3); 这与 Wu 等^[36]、Liu 等^[11]和 Gu 等^[37]在北京、天津和青岛的研究结果一致。非臭氧污染期间烯烃的 OFP 值达到 46.1×10^{-9} , 而臭氧污染期间 OFP 值则明显降低到了 29.8×10^{-9} 。尽管如此, 臭氧污染期间烯烃的 OFP 值仍占到总 OFP 值的 73.0%, 明显高于其它 VOCs 物种类别(图 3)。

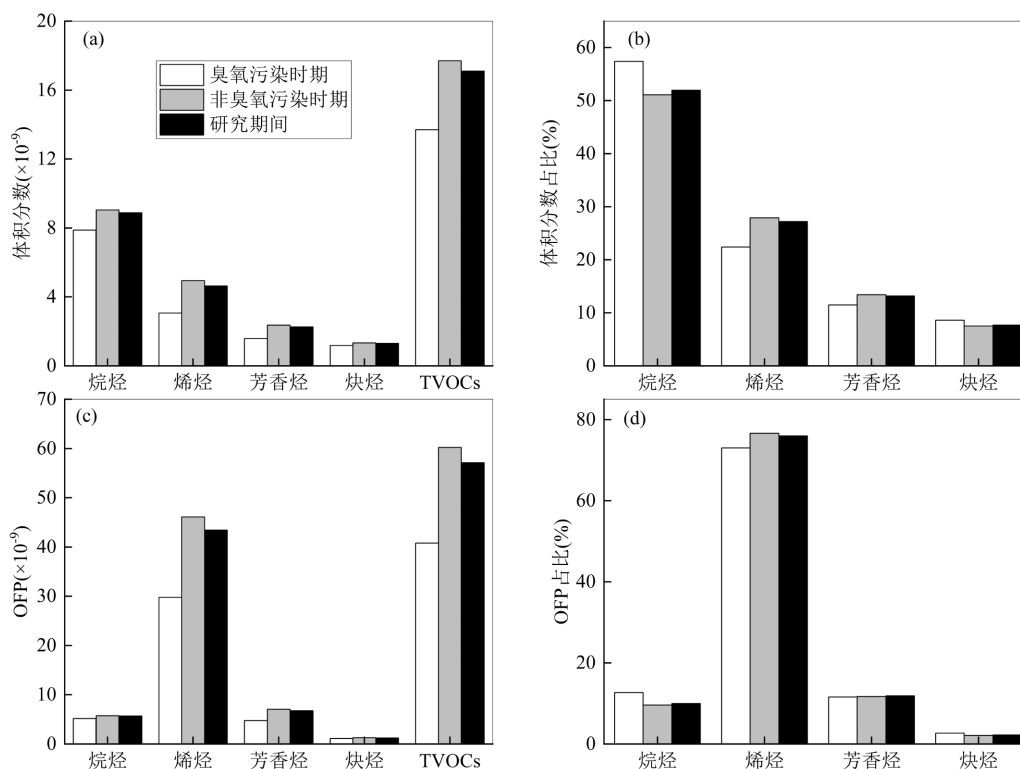


图 3 临汾市不同时期不同 VOCs 类别的体积分数和臭氧生成潜势及其相关占比

Fig.3 The volume mixing ratios, ozone formation potentials and related percentages of VOC groups in Linfen during different periods

臭氧污染与非污染时期主要 VOCs 物种的体积分数及其 OFP 值见图 4 所示。臭氧污染期间乙烷、丙烷、乙烯及乙炔的体积分数分别为 3.81×10^{-9} 、 1.45×10^{-9} 、 1.61×10^{-9} 和 1.18×10^{-9} , 分别占到 TVOCs 的 27.8%、10.6%、11.8% 和 8.61%, 明显高于其它 VOCs 物种。尽管如此, 臭氧污染期间乙烯和异戊二烯的 OFP 值分别为 14.5×10^{-9} 和 9.66×10^{-9} , 分别占到总 OFP 的 35.5% 和 23.6%, 显著高于其它物种, 可能与二者较高的最大增量反应活性有关^[50]。研究表明乙烯和异戊二烯主要来自于燃烧源、石化企业和生物质排放源^[56-58]。非臭氧污染期间主导 VOCs 物种与臭氧污染期间基本一致, 其中乙烷、丙烷、乙烯、

苯和乙炔体积分数分别为 4.68×10^{-9} 、 1.52×10^{-9} 、 3.99×10^{-9} 、 1.27×10^{-9} 和 1.33×10^{-9} , 明显高于其它物种; 期间乙烯 OFP 值高达 35.9×10^{-9} , 占到总 OFP 的 59.7%, 显著高于其它物种。相比与非臭氧污染时期, 臭氧污染时期乙烯体积分数及其 OFP 值均下降了 59.6%。相比之下, 大部分烷烃类物种的体积分数及其 OFP 值在臭氧污染与非污染时期却变化不大(图 4), 可能与它们相对较低的最大增量反应活性有关^[50]。此外, 臭氧污染与非污染期间甲苯/苯(T/B)比值均为 0.36, 而异戊烷/正戊烷(i/n)比值分别为 2.04 和 1.97。研究发现 T/B 小于 2.0 或 i/n 接近 2.9 时, 可能表明机动车排放的影响较为明显^[17,59]。

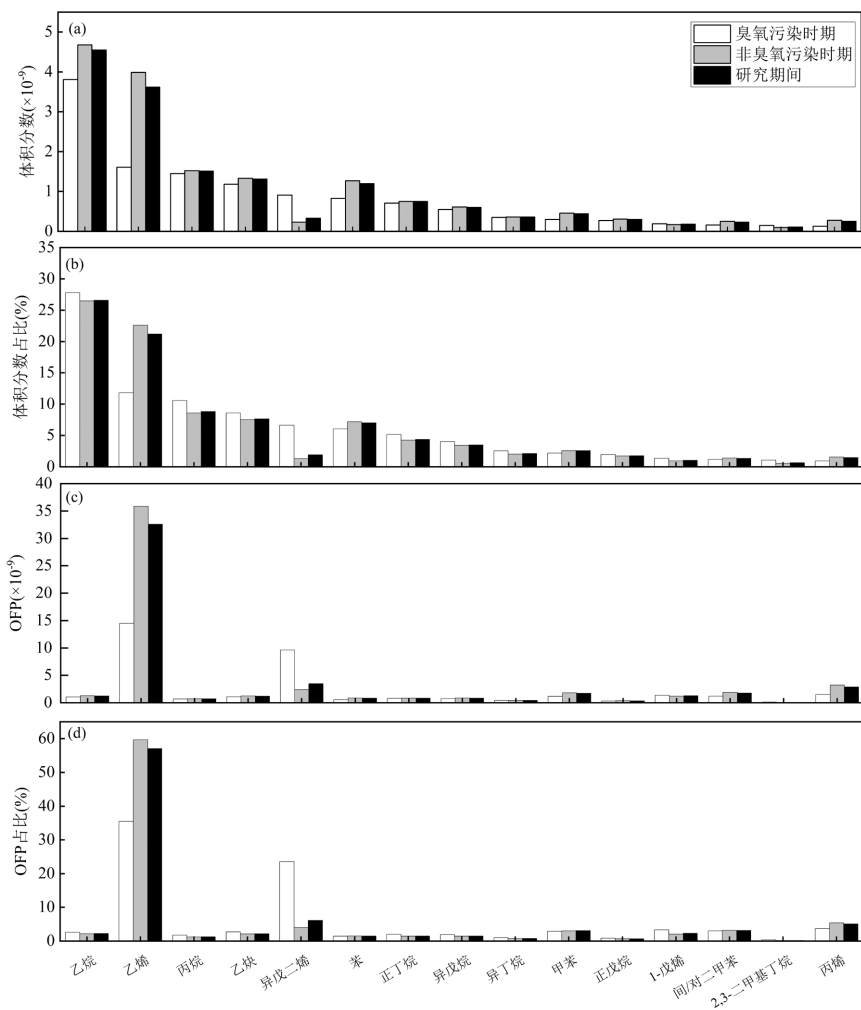


图4 临汾市不同时期主要 VOCs 物种的体积分数及占比和臭氧生成潜势及占比情况

Fig.4 Volume mixing ratios and percentages of main VOC species and their ozone formation potentials and percentages in Linfen during different periods

2.2 臭氧污染时期 VOCs 化学损耗特征及其影响因素

研究期间白天 VOCs 物种类别的初始体积分数及其化学损耗(即初始浓度减去观测浓度)见图 5 所示。白天 TVOCs 的平均初始体积分数为 27.2×10^{-9} , 其中烯烃和烷烃的初始体积分数为 13.7×10^{-9} 和 8.98×10^{-9} , 明显高于其它 VOCs 物种类别。白天 TVOCs 的化学损耗为 10.6×10^{-9} , 其化学损耗率达到 39.0%, 其 OFP 值为 107×10^{-9} 。烯烃在白天的化学损耗为 9.04×10^{-9} , 其化学损耗率和化学损耗占比分别达到 66.0% 和 85.0%, 显著高于其它物种类别。臭氧污染时期 TVOCs 的化学损耗达到 15.1×10^{-9} , 是非臭氧污染时期的 1.6 倍; 其中烯烃在臭氧污染时期的化学损耗达到 13.4×10^{-9} , 其化学损耗率和化学损耗占比分别达到 81.7% 和 88.6%。相比于其它物种, 烷烃和炔烃的化学损耗及其 OFP 值均较低;

其在臭氧污染时期与非污染时期变化不大。此外, 临汾市 TVOCs 化学损耗及其损耗率要明显低于青岛^[37]、天津^[11], 但高于北京^[36]和广州^[60]。

临汾市白天、臭氧污染与非污染时期主要 VOCs 物种的化学损耗及其 OFP 值见图 6 所示。白天异戊二烯、1,3-丁二烯和乙烯的化学损耗分别达到 3.16×10^{-9} 、 1.27×10^{-9} 和 1.19×10^{-9} , 其化学损耗率分别为 85.9%、94.8% 和 25.1%, OFP 值分别为 33.5×10^{-9} 、 16.0×10^{-9} 和 10.7×10^{-9} 。异戊二烯主要来自于生物质排放^[17,36], 而 1,3-丁二烯和乙烯主要来自机动车、燃烧源和石化企业排放^[56-57,61]。苯乙烯和间/对-二甲苯化学损耗分别为 0.32×10^{-9} 和 0.20×10^{-9} , 明显高于其它芳香烃类物种; 其中苯乙烯主要来自于石化企业排放^[62]。相比之下, 白天烷烃类 VOCs 物种化学损耗均低于 0.1×10^{-9} 。

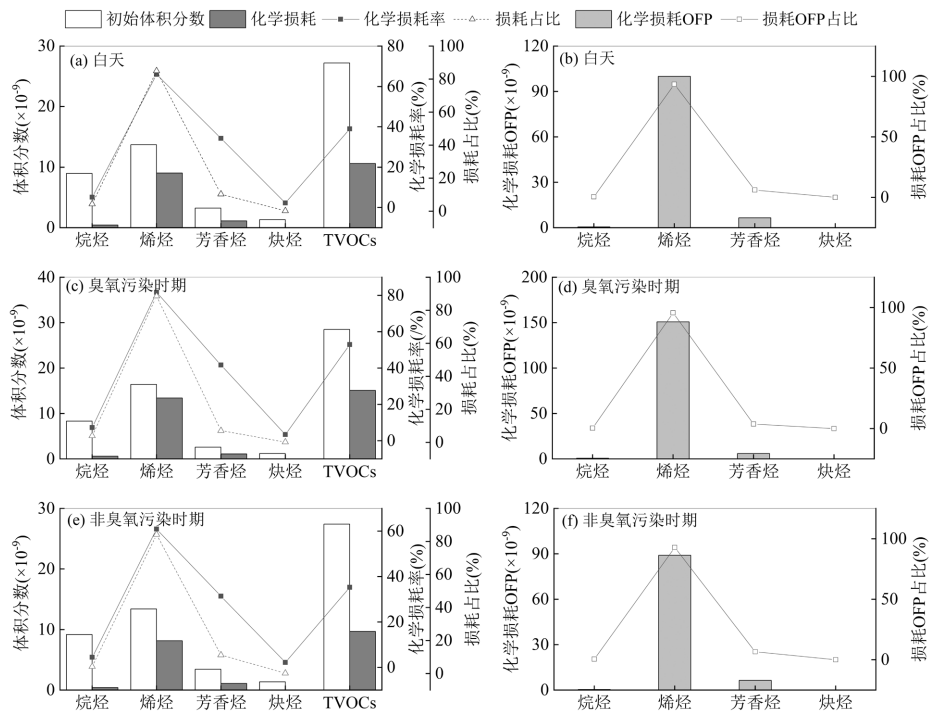


图 5 临汾白天(a-b)、臭氧污染(c-d)与非污染(e-f)期间不同 VOCs 类别的初始体积分数、化学损耗及其臭氧生成潜势(OFP)

Fig.5 Initial volume mixing ratios, chemical losses and ozone formation potentials (OFPs) of different VOC groups in Linfen during daytime (a-b), ozone pollution periods (c-d), and non-pollution periods(e-f)

化学损耗率为化学损耗占到初始体积分数的比例(%),损耗占比为不同 VOCs 类别的化学损耗占到总损耗的比例(%),损耗 OFP 占比为不同 VOCs 类别化学损耗的 OFP 占到总损耗 OFP 的比例(%)

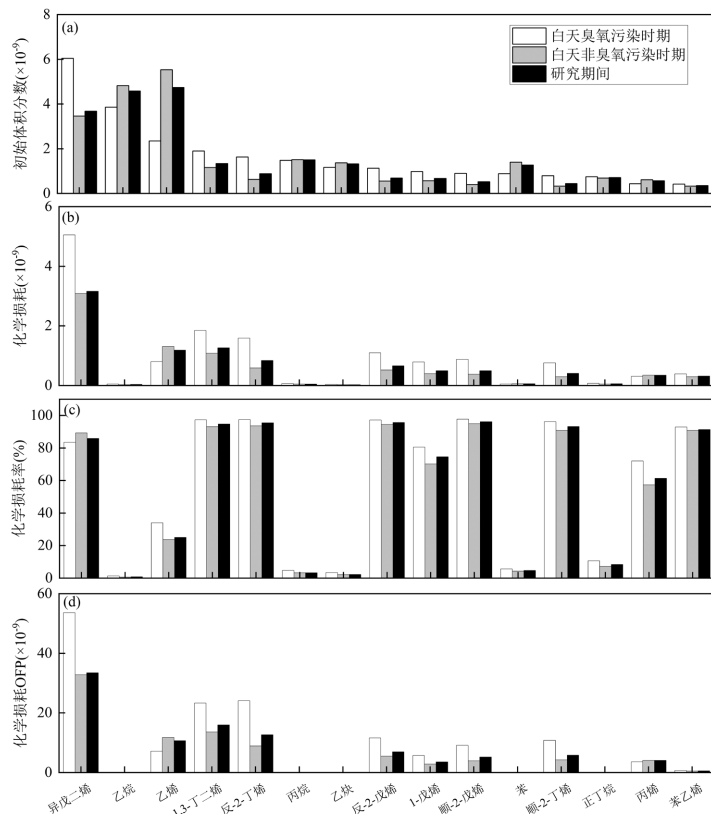


图 6 白天不同时期主要 VOCs 物种的初始体积分数、化学损耗及其臭氧生成潜势

Fig.6 Initial volume mixing ratios, chemical losses and ozone formation potentials of main VOCs species in different periods during the daytime

臭氧污染期间,异戊二烯、1,3-丁二烯、反-2-丁烯和反-2-戊烯的化学损耗分别达到 5.05×10^{-9} 、 1.85×10^{-9} 、 1.59×10^{-9} 和 1.10×10^{-9} ,其化学损耗率分别达到 83.6%、97.4%、97.5%和 97.3%,OFP 值分别达到 53.6×10^{-9} 、 23.3×10^{-9} 、 24.1×10^{-9} 和 11.6×10^{-9} ;基于物种标识性表明臭氧污染期间生物质排放、机动车以及燃烧源对于臭氧生成的影响可能较为明显^[58,61,63].相比与非臭氧污染时期,臭氧污染时期异戊二烯、1,3-丁二烯和反-2-丁烯的化学损耗及其 OFP 值均分别增加了 63.4%、71.3%和 170%,可能表明臭氧污染期间生物质排放和机动车排放对于臭氧生成的贡献明显增加^[61,63-64].臭氧污染与非污染期间烷烃、芳香烃和炔烃类 VOCs 的化学损耗及其 OFP 值变化不大,这可能与它们较低的反应活性^[50-51]以及较低的浓度有关(图 4 和图 6).

2.3 基于初始体积分数的环境 VOCs 来源解析

2.3.1 因子识别 使用美国 EPA PMF 5.0 模型对临汾市的观测 VOCs 数据和初始数据进行来源解析研究.选取 30 个物种纳入 PMF 模型,纳入物种的选择标准为:①选择具有较强源标识性的物种;②选择具有较高体积分数的物种;③选择大气光化学反应活性相对较弱的物种.根据排放源实地调研以及 PMF 模型设置 4~8 个因子后的多次运算调整,最终确定 7 个因子作为模型的输入因子数.本研究中 OC-PMF 和 IC-PMF 运算结果的 $Q_{\text{true}}/Q_{\text{exp}}$ 分别为 1.10 和 1.07,Bootstrap 结果表明 80%以上的因子被重新映射,运算结果较为合理.

OC-PMF 和 IC-PMF 解析的因子谱如图 7 所示.因子 1 中乙烷的贡献率和含量最高,它是天然气的标识性物种^[65-66],因此,该因子被识别为天然气.因子 2 中乙炔的贡献率和含量最高,它是燃烧源的标识性物种^[67-68],故该因子被识别为燃烧源.因子 3 中正辛烷、正壬烷、正癸烷、乙苯、邻-二甲苯、间/对-二甲苯、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯和 1,3,5-三甲苯贡献率相对较高,同时苯、甲苯、乙苯、邻-二甲苯和间/对-二甲苯的含量较高,研究表明高碳烷烃是柴油车排放的标识性物种^[61,69],而芳香烃是溶剂使用的标识性物种^[70-71],因此,该因子被识别为柴油车排放和溶剂使用混合源.因子 4 中异戊烷、正戊烷的 2-甲基戊烷的贡献率较高,同时异戊烷的含量最高,2-甲基戊烷是汽油车排放的标识性物种^[69,71],异

戊烷和正戊烷主要来源于汽油车排放^[61,73],故因子 4 被识别为汽油车排放.因子 5 中乙烯、丙烯和苯的贡献率较高,且乙烯和苯的含量较高,乙烯和苯是石化企业排放的标识性物种^[56,61],同时丙烯也会排放于石化企业^[56,74],因此,该因子被识别为石化相关企业排放.因子 6 中异戊二烯的贡献率和含量最高,异戊二烯是植物排放的标识性物种^[58,75],因此,因子 6 被识别为植物排放.因子 7 中丙烷、异丁烷和正丁烷的贡献率和含量最高,研究表明丙烷、异丁烷和正丁烷是液化石油气的标识性物种^[76-77],故因子 7 被识别为液化石油气.

2.3.2 臭氧污染与非污染期间环境 VOCs 源贡献变化特征 研究期间 OC-PMF 和 IC-PMF 的源解析结果见图 8 所示.基于 IC-PMF 的解析结果可知,石化相关企业排放的贡献体积分数和占比分别达到 7.6×10^{-9} 和 36.4%,明显高于其它源类,可能与临汾市存在多家石化企业有关.天然气、柴油车排放和溶剂使用混合源、汽油车排放的贡献体积分数和占比分别达到 3.6×10^{-9} 和 17.2%、 2.7×10^{-9} 和 12.9%、 2.0×10^{-9} 和 9.6%.相比之下,液化石油气、植物排放和燃烧源的贡献体积分数和占比相对较低,分别为 1.8×10^{-9} 和 8.6%、 1.8×10^{-9} 和 8.6%、 1.4×10^{-9} 和 6.7%.OC-PMF 结果中,石化相关企业排放的贡献体积分数和占比分别为 6.1×10^{-9} 和 37.4%,明显高于其它源类;其贡献体积分数相比于 IC-PMF 结果被低估了 19.7%,但其贡献占比变化不大;该源类贡献被低估的原因可能与其排放的乙烯和苯等主要物种的化学活性相对较高有关(图 7)^[50-51].植物排放的贡献体积分数和占比为 0.3×10^{-9} 和 1.8%,相比于 IC-PMF 的结果分别被低估了 83.3%和 79.1%,明显高于其它源类,可能与其主导物种异戊二烯的反应活性较高有关(图 7)^[50-51].柴油车排放和溶剂使用混合源的贡献体积分数和占比分别为 2.1×10^{-9} 和 12.9%,其贡献体积分数相比于 IC-PMF 被低估了 22.2%,但贡献占比保持不变.该源类因子谱中主要物种为芳香烃(图 7),其较高的化学反应活性可能是该源类贡献体积分数被低估的重要原因^[50-51].OC-PMF 中汽油车排放和液化石油气的贡献体积分数和占比分别为 1.9×10^{-9} 和 11.7%、 1.8×10^{-9} 和 11.0%,与 IC-PMF 解析的这两类源贡献体积分数差异并不明显;可能是由于汽油车排放的异戊烷和正戊烷含量较高(图 7),液化石油气

的主要物种为丙烷、异丁烷和正丁烷(图 7),而这些烷烃物种的反应活性均较低^[50-51]。

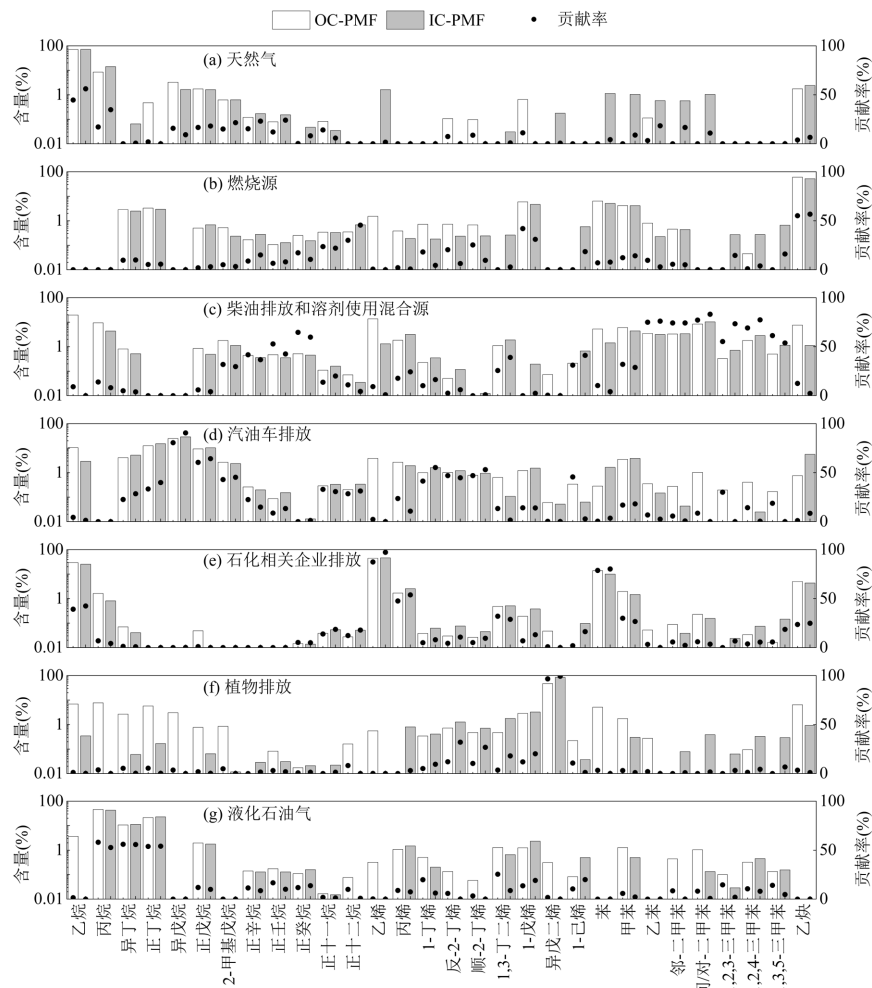


图 7 研究期间 OC-PMF 和 IC-PMF 计算的因子谱

Fig.7 Factor profiles calculated by OC-PMF and IC-PMF during the study period

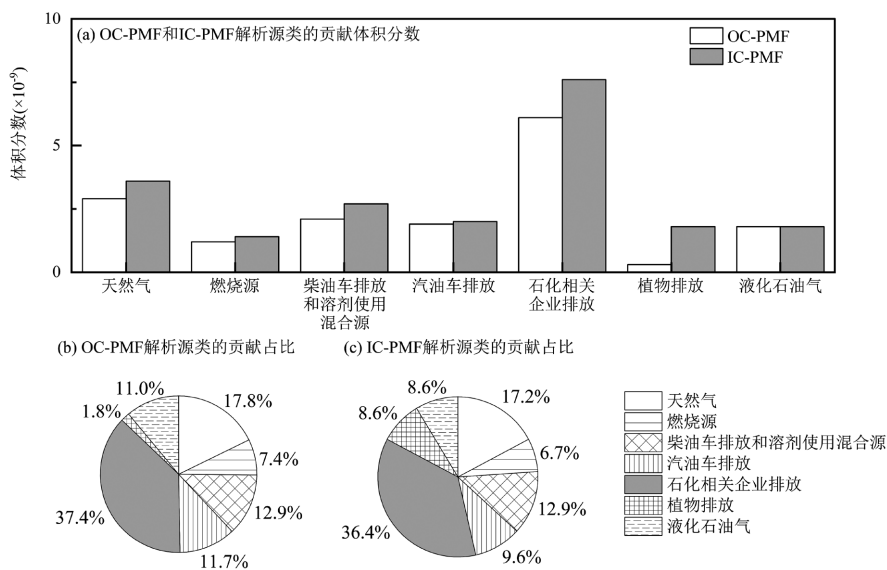


图 8 研究期间 OC-PMF 和 IC-PMF 解析的不同源类对于环境 VOCs 的贡献体积分数和占比

Fig.8 The contribution mixing ratios and percentages of different sources resolved from OC-PMF and IC-PMF to ambient VOCs during the study period

IC-PMF 和 OC-PMF 解析的臭氧污染与非臭氧污染期间不同源类的贡献体积分数和占比如图 9 所示。IC-PMF 解析结果中臭氧污染与非臭氧污染期间贡献较高的源类有所不同,其中臭氧污染期间贡献较高的源类为石化相关企业排放(24.1%)和植物排放(21.7%),而非臭氧污染期间贡献较高的源类是石化相关企业排放(38.0%)和天然气(16.9%)。相比于 IC-PMF 结果,OC-PMF 解析的臭氧污染与非臭氧污染期间贡献损耗最多的源类均为植物排放和石化相关企业排放;其中臭氧污染期间植物排放

和石化相关企业排放的贡献损耗分别为 3.7×10^{-9} 和 2.5×10^{-9} ,高于非臭氧污染期间的 1.3×10^{-9} 和 1.4×10^{-9} 。植物排放的主要物种为异戊二烯(图 7),而石化相关企业排放的主要物种为乙烯和苯(图 7);故臭氧污染期间的高损耗可能与该时期较高的气温以及烯烃具有较高的反应活性有关^[50-51]。此外,其它源类的贡献体积分数在臭氧污染与非臭氧污染时期被低估程度的差异性并不明显,可能与这些源类主要排放烷烃、乙炔等反应活性相对较低的物种有关^[50-51]。

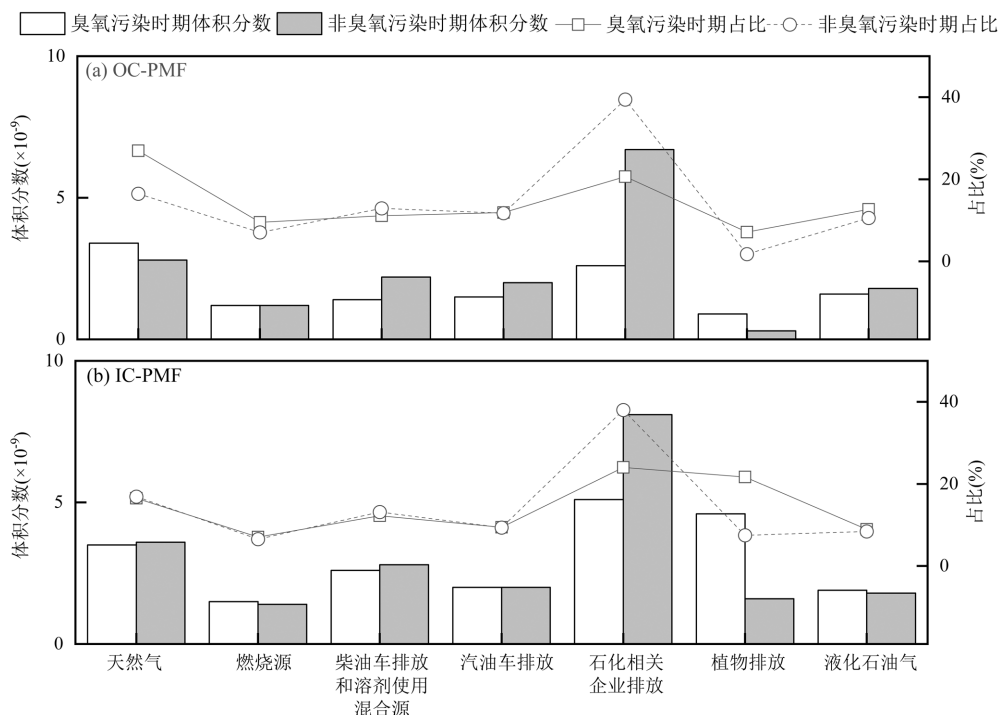


图 9 臭氧污染期间和非臭氧污染期间 OC-PMF 和 IC-PMF 解析的不同源类对于环境 VOCs 的贡献体积分数和占比
Fig.9 The contribution mixing ratios and percentages of different sources resolved from OC-PMF and IC-PMF to the ambient VOCs during ozone pollution and non-ozone pollution periods

2.3.3 臭氧污染与非污染期间不同排放源的臭氧生成潜势变化特征 本研究参考王艺璇等^[19]构建的方法,基于 OC-PMF 和 IC-PMF 的源解析结果,利用 OFP 模型对不同源类的 OFP 贡献结果进行了估算,如图 10 所示。IC-PMF 结果中石化相关企业排放是研究期间对臭氧生成贡献最高的源类,其 OFP 值达到 36.6×10^{-9} ,占总 OFP 的 50.7%;其次是植物排放、柴油车排放和溶剂使用混合源, OFP 分别达到 17.9×10^{-9} 和 7.5×10^{-9} ,占总 OFP 的 24.8%和 10.4%。相比之下,其它源类对臭氧生成的贡献相对较低,其中汽油车排放、天然气、燃烧

源和液化石油气的 OFP 和占比分别为 3.8×10^{-9} 和 5.3%、 2.3×10^{-9} 和 3.2%、 2.1×10^{-9} 和 2.9%、 2.0×10^{-9} 和 2.8%。OC-PMF 结果中石化相关企业排放的 OFP 及其占比分别达到 28.2×10^{-9} 和 59.9%,为 OFP 贡献最高的源类;其 OFP 值相比 IC-PMF 的降低了 8.4×10^{-9} ,这可能与该源类排放的主导物种乙烯和苯的反应活性较高有关(图 7)^[50-51]。植物排放的 OFP 及其占比分别为 1.9×10^{-9} 和 4.0%;相较于 IC-PMF 分别降低了 89.4%和 83.9%,是被低估程度最高的源类,可能与异戊二烯的高反应活性有关(图 7)^[50-51]。

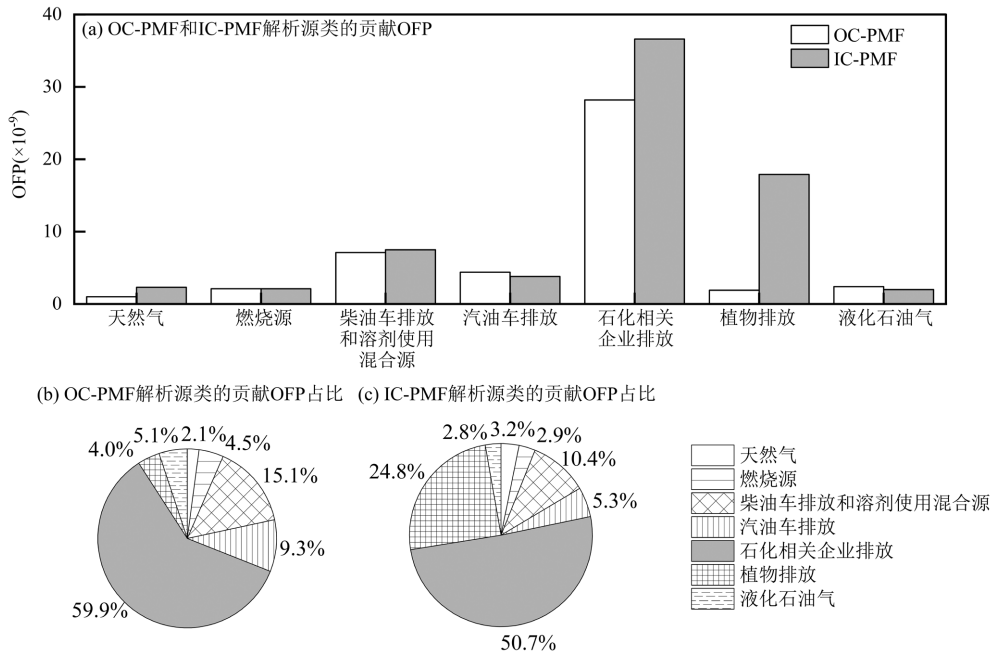


图 10 研究期间 OC-PMF 和 IC-PMF 解析的不同源类对 OFP 的贡献体积分数和占比

Fig.10 The contribution mixing ratios and percentages of different sources to ozone formation potential resolved from OC-PMF and IC-PMF during the study period

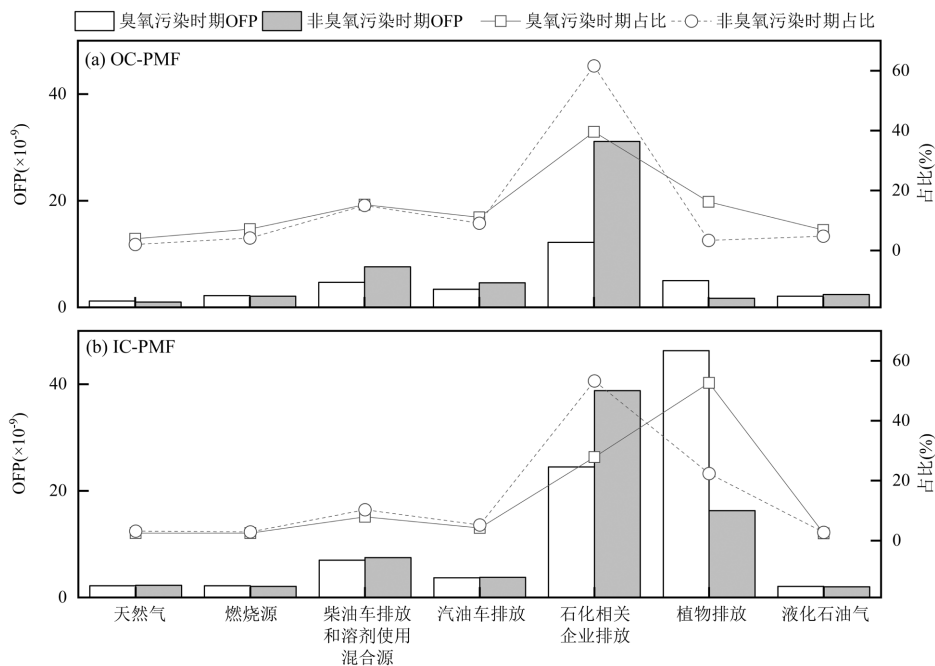


图 11 臭氧污染期间和非臭氧污染期间 OC-PMF 和 IC-PMF 解析的不同源类对 OFP 的贡献体积分数和占比

Fig.11 The contribution mixing ratios and percentages of different sources to ozone formation potential resolved from OC-PMF and IC-PMF during ozone pollution and non-ozone pollution periods

臭氧污染与非臭氧污染期间 IC-PMF 和 OC-PMF 解析的不同源类 OFP 及其占比结果如图 11 所示。IC-PMF 结果中臭氧污染与非臭氧污染期间对臭氧生成贡献较高的源类均为植物排放和石化相关企业排放,臭氧污染期间两者的 OFP 占比分别为

52.6%和 27.8%,而非臭氧污染期间的占比分别为 22.4%和 53.3%。相较于 OC-PMF 结果,臭氧污染与非臭氧污染时期 OFP 降低最高的源类均为植物排放和石化相关企业排放。臭氧污染期间植物排放和石化相关企业排放的 OFP 分别降低了 41.3×10^{-9} 和

12.3×10^{-9} , 远高于非臭氧污染期间;可能与臭氧污染期间较高的气温促使植物排放强度增加^[11,78-80]以及这些源排放的烯烃物种具有较高的化学反应活性有关^[50-51].相比之下,其它源类在臭氧污染与非臭氧污染时期被低估 OFP 值的差异性并不明显.

3 结论

3.1 临汾市白天 TVOCs 平均初始体积分数为 27.2×10^{-9} , 其化学损耗与损耗率分别为 10.6×10^{-9} 和 39.0%. 烯烃化学损耗率为 66.0%, 显著高于其它物种类别, 其中异戊二烯、1,3-丁二烯和乙烯的化学损耗分别为 3.16×10^{-9} 、 1.27×10^{-9} 和 1.19×10^{-9} , 其 OFP 值分别达到 33.5×10^{-9} 、 16.0×10^{-9} 和 10.7×10^{-9} .

3.2 臭氧污染时期 TVOCs 化学损耗为 15.1×10^{-9} , 是非臭氧污染时期的 1.6 倍. 烯烃化学损耗与损耗率分别为 13.4×10^{-9} 和 81.7%. 异戊二烯、1,3-丁二烯、反-2-丁烯和反-2-戊烯化学损耗较高, 分别为 5.05×10^{-9} 、 1.85×10^{-9} 、 1.59×10^{-9} 和 1.10×10^{-9} .

3.3 IC-PMF 结果可见, 石化相关企业排放(36.4%)、天然气(17.2%)、柴油车排放和溶剂使用混合源(12.9%)、汽油车排放(9.6%)、液化石油气(8.6%)、植物排放(8.6%)和燃烧源(6.7%)是临汾市 VOCs 主要贡献源类. 相比于 IC-PMF, OC-PMF 结果中植物排放贡献被低估了 83.3%; 其次是柴油车排放和溶剂使用混合源以及石化相关企业排放, 分别被低估了 22.2% 和 19.7%. 臭氧污染期间贡献较高的源类为石化相关企业排放和植物排放, 占比分别达到 24.1% 和 21.7%.

3.4 IC-PMF 结果中, 临汾市石化相关企业排放的 OFP 值高达 36.6×10^{-9} , 占到总 OFP 的 50.7%, 对臭氧生成的贡献较为显著; 其次为植物排放、柴油车排放和溶剂使用混合源, 其对总 OFP 的贡献占比分别为 24.8% 和 10.4%; 臭氧污染期间对于 OFP 贡献较高的源类为植物排放和石化相关企业排放, 占比分别为 52.6% 和 27.8%.

3.5 光化学反应损耗会导致基于直接观测数据的环境 VOCs 来源解析结果被明显低估, 难以准确有效的支撑环境 VOCs 和臭氧污染的防治工作, 通过矫正光化学损耗后的数据准确解析 VOCs 来源及其贡献十分必要.

参考文献:

[1] 张运江, 雷若媛, 崔世杰, 等. 2015~2020 年我国主要城市 $PM_{2.5}$ 和 O_3

- 污染时空变化趋势和影响因素 [J]. 科学通报, 2022,67(18):2029-2042.
- Zhang Y J, Lei R Y, Cui S J, et al. Spatiotemporal trends and impact factors of $PM_{2.5}$ and O_3 pollution in major cities in China during 2015~2020 [J]. Chinese Science Bulletin, 2022,67(18):2029-2042.
- [2] 冯 媛, 赵侣璇, 刘冰燕, 等. 广西钢铁行业大气污染治理现状及控制对策建议 [J]. 环境工程, 2024,42(6):63-70.
- Feng Y, Zhao L X, Liu B Y, et al. Current situation and suggestions of air pollution emission control of steel industry in Guangxi [J]. Environmental Engineering, 2024,42(6):63-70.
- [3] 张小曳, 徐祥德, 丁一汇, 等. 2013~2017 年气象条件变化对中国重点地区 $PM_{2.5}$ 质量浓度下降的影响 [J]. 中国科学:地球科学, 2020, 50(4):483-500.
- Zhang X Y, Xu X D, Ding Y H, et al. The impact of meteorological changes from 2013 to 2017 on $PM_{2.5}$ mass reduction in key regions in China [J]. Science China Earth Sciences, 2020,50(4):483-500.
- [4] 张文辉, 虞晓芬, 吕 焯, 等. 杭州市主城区大气 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃污染特征分析 [J]. 中国卫生检验杂志, 2023,33(3):372-376.
- Zhang W H, Yu X F, Lv Y, et al. Pollution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric $PM_{2.5}$ in main urban areas of Hangzhou City [J]. Chinese Journal of Health Laboratory, 2023,33(3):372-376.
- [5] 魏相男, 马云峰, 包慧玉, 等. 沈阳市 $PM_{2.5}$ 与 O_3 污染特征分析 [J]. 环境工程, 2024,42(10):73-82.
- Wei X N, Ma Y F, Bao H Y, et al. Characteristics analysis of $PM_{2.5}$ and O_3 pollution in Shenyang City [J]. Environmental Engineering, 2024,42(10):73-82.
- [6] Li K, Jacob D J, Shen L, et al. Increases in surface ozone pollution in China from 2013 to 2019: anthropogenic and meteorological influences [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020,20(19):11423-11433.
- [7] 陆嘉晖, 吴 影, 刘慧琳, 等. 南宁市冬季挥发性有机物特征及其来源分析 [J]. 中国环境科学, 2022,42(8):3616-3625.
- Lu J H, Wu Y, Liu H L, et al. Characteristics and source of volatile organic compounds (VOCs) in winter over Nanning of China [J]. China Environmental Science, 2022,42(8):3616-3625.
- [8] 贾 龙, 于姗杉, 徐永福. 解析北京郊区一次典型臭氧污染的物理化学过程 [J]. 大气科学, 2024,48(1):391-404.
- Jia L, Yu S S, Xu Y F. Physicochemical processes of a typical ozone pollution in suburb of Beijing [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences, 2024,48(1):391-404.
- [9] 王梦珂, 曹 乐, 徐力强, 等. 河南省 $PM_{2.5}$ - O_3 双高复合污染的特征及影响因素 [J/OL]. 环境科学, 2024, <https://doi.org/10.13227/j.hjkk.202402090>.
- Wang M K, Cao L, Xu L Q, et al. Characteristics and influencing factors of $PM_{2.5}$ - O_3 composite pollution in Henan province [J/OL]. Environmental Science, 2024, <https://doi.org/10.13227/j.hjkk.202402090>.
- [10] 赵梦珂, 王玲玲, 马双良, 等. 2015~2022 年春季豫北地区 $PM_{2.5}$ - O_3 复合污染特征及影响因素分析 [J]. 环境科学学报, 2024,44(8):12-21.
- Zhao M K, Wang L L, Ma S L, et al. Analysis of $PM_{2.5}$ - O_3 compound pollution characteristics and influencing factors in the spring from 2015 to 2022 in northern Henan [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2024,44(8):12-21.

- [11] Liu B S, Yang Y, Yang T, et al. Effect of photochemical losses of ambient volatile organic compounds on their source apportionment [J]. *Environment International*, 2023,172:107766.
- [12] 余传冠,刘旭,宋美真,等.典型生态功能区臭氧生成敏感性及其气象驱动力解析——以千岛湖地区为例 [J]. *中国环境监测*, 2024,40(1):118-129.
- Yu C G, Liu X, Song M Z, et al. Analysis of ozone formation sensitivity and meteorological drivers in typical ecological functional areas: A case study of the Qiandao Lake Area [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2024,40(1):118-129.
- [13] 孙晓艳,赵敏,申恒青,等.济南市城区夏季臭氧污染过程及来源分析 [J]. *环境科学*, 2022,43(2):686-695.
- Sun X Y, Zhao M, Shen H Q, et al. Ozone formation and key VOCs of a continuous summertime O₃ pollution event in Ji'nan [J]. *Environmental Science*, 2022,43(2):686-695.
- [14] 张鸿宇,王媛,卢亚灵,等.我国臭氧污染控制分区及其控制类型识别 [J]. *中国环境科学*, 2021,41(9):4051-4059.
- Zhang H Y, Wang Y, Lu Y L, et al. Identification of ozone pollution control zones and types in China [J]. *China Environmental Science*, 2021,41(9):4051-4059.
- [15] 李睿,魏巍,王兴锋,等.基于Brute-Force方法的京津冀区域夏季臭氧反应机制 [J]. *环境科学*, 2023,44(10):5400-5409.
- Li R, Wei W, Wang X F, et al. Summer ozone mechanism and control strategy in Beijing-Tianjin-Hebei region using Brute-Force method [J]. *Environmental Science*, 2023,44(10):5400-5409.
- [16] Duan C S, Liao H, Wang K D, et al. The research hotspots and trends of volatile organic compound emissions from anthropogenic and natural sources: A systematic quantitative review [J]. *Environmental Research*, 2023,216:114386.
- [17] Yang Y, Liu B, Hua J, et al. Global review of source apportionment of volatile organic compounds based on highly time-resolved data from 2015 to 2021 [J]. *Environment International*, 2022,165:107330.
- [18] 谢晓栋,胡建林,张远航.基于文献计量学的我国臭氧污染研究热点与趋势分析 [J/OL]. *中国环境科学*, 2024,<https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20240605.001>.
- Xie X D, Hu J L, Zhang Y H. Research topic and trend analysis of ozone pollution in China based on bibliometric review [J/OL]. *China Environmental Science*, 2024,<https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20240605.001>.
- [19] 王艺璇,刘保双,吴建会,等.天津市郊夏季VOCs化学特征及其时间精细化的来源解析 [J]. *环境科学*, 2021,42(12):5644-5655.
- Wang Y X, Liu B S, Wu J H, et al. Chemical characteristics and source apportionment with temporal refinement for VOCs in Tianjin suburb in summer [J]. *Environmental Science*, 2021,42(12):5644-5655.
- [20] 邢怡然,牛月圆,闫雨龙,等.典型工业城市长治市夏季大气挥发性有机物来源及对臭氧生成贡献 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(8):4202-4210.
- Xing Y R, Niu Y Y, Yan Y L, et al. Research on the sources of volatile organic compounds in the summer atmosphere and the contribution to ozone generation in Changzhi, a typical industrial city [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(8):4202-4210.
- [21] 贾智海,顾瑶,孔翠丽,等.青岛市臭氧污染与非污染期间VOCs化学特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2023,44(4):1962-1973.
- Jia Z H, Gu Y, Kong C L, et al. Chemical characteristics and source apportionment for VOCs during the ozone pollution episodes and non-ozone pollution periods in Qingdao [J]. *Environment Science*, 2023,44(4):1962-1973.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Wang Y, Yang G, Wang L T, et al. Characteristics and Source Apportionment of VOCs in a City with Complex Pollution in China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2020,20(10):2196-2210.
- [26] Huang X-F, Zhang B, Xia S-Y, et al. Sources of oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) in urban atmospheres in North and South China [J]. *Environmental Pollution*, 2020,261:114152.
- [27] Zhu B, Huang X F, Xia S Y, et al. Biomass-burning emissions could significantly enhance the atmospheric oxidizing capacity in continental air pollution [J]. *Environmental Pollution*, 2021,285:117523.
- [28] Hui L, Liu X, Tan Q, et al. VOC characteristics, chemical reactivity and sources in urban Wuhan, central China [J]. *Atmospheric Environment*, 2020,224:117340.
- [29] 徐晨曦,陈军辉,韩丽,等.宜宾市冬季挥发性有机物污染特征及来源 [J]. *环境科学研究*, 2019,32(6):1020-1025.
- Xu C X, Chen J H, Han L, et al. Pollution characteristics and source apportionments of volatile organic compounds in Yibin City in winter [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019,32(6):1020-1025.
- [30] 纪德钰.大连地区夏季非甲烷烃(NMHC)特征及其来源解析 [J]. *环境科学*, 2018,39(8):3535-3543.
- Ji D Y. Characteristics and source analysis of non-methane hydrocarbons (NMHC) in Dalian [J]. *Environmental Science*, 2018,39(8):3535-3543.
- [31] Zhu B, Han Y, Wang C, et al. Understanding primary and secondary sources of ambient oxygenated volatile organic compounds in Shenzhen utilizing photochemical age-based parameterization method [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019,75:105-114.
- [32] 孔翠丽,吴雨彤,顾瑶,等.基于化学损耗校正的青岛胶州市环境VOCs来源解析 [J]. *环境科学*, 2023,44(12):6551-6563.
- Kong C L, Wu Y T, Gu Y, et al. Source apportionment of ambient VOCs in Qingdao based on photochemical loss correction [J]. *Environmental Science*, 2023,44(12):6551-6563.
- [33] Gu Y, Liu B S, Dai Q L, et al. Multiply improved positive matrix factorization for source apportionment of volatile organic compounds during the COVID-19shutdown in Tianjin, China [J]. *Environment International*, 2022,158:106979.
- [34] 罗瑞雪,刘保双,梁丹妮,等.天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物VOCs的来源解析 [J]. *环境科学*, 2021,21(1):75-87.
- Luo R X, Liu B S, Liang D N, et al. Characteristics of ozone and source apportionment of the precursor VOCs in Tianjin suburbs in

- summer [J], *Environmental Science*, 2021,21(1):75-87.
- [35] Wang H L, Chen C H, Wang Q, et al. Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the source analysis through a two-year continuous measurement [J]. *Atmospheric Environment*, 2013,80:488-498.
- [36] Wu Y J, Fan X L, Liu Y, et al. Source apportionment of VOCs based on photochemical loss in summer at a suburban site in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2023,293:119459.
- [37] Gu Y, Liu B S, Meng H, et al. Source apportionment of consumed volatile organic compounds in the atmosphere [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023,459:132138.
- [38] 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.
- [39] Gao J, Zhang J, Li H, et al. Comparative study of volatile organic compounds in ambient air using observed mixing ratios and initial mixing ratios taking chemical loss into account - A case study in a typical urban area in Beijing [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,628-629:791-804.
- [40] Cui Y, Liu B, Yang Y, et al. Primary and oxidative source analyses of consumed VOCs in the atmosphere [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024,476:134894.
- [41] Wu Y, Liu B, Meng H, et al. Changes in source apportioned VOCs during high O₃ periods using initial VOC-concentration-dispersion normalized PMF [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,896:165182.
- [42] 宋晓伟,郝永佩,朱晓东,等.临汾市臭氧污染变化特征、气象影响及输送源分析 [J]. *中国环境科学*, 2022,42(8):3626-3634.
- Song X W, Hao Y P, Zhu X D, et al. Variations in ozone pollution and their meteorological influences and transmission sources in Linfen City of China [J]. *Environmental Science*, 2022,42(8):3626-3634.
- [43] 逯艳丽.临汾市大气臭氧污染特征及治理分析 [J]. *中国资源综合利用*, 2024,42(1):131-134.
- Lu Y L. Analysis of the characteristics and treatment of atmospheric ozone pollution in Linfen City [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2024,42(1):131-134.
- [44] GB 3095-2012 环境空气质量标准 [S].
- GB 3095-2012 Ambient air quality standards [S].
- [45] 宁一.2019~2021 年临汾市臭氧污染特征及来源分析 [D]. 太原: 中北大学, 2022.
- Ning Y. Study of ozone pollution characteristics and sources in Linfen city, 2019~2021 [D]. Taiyuan: North University of China, 2022.
- [46] 吴浩然,彭杏,符楠,等.深圳市夏季大气挥发性有机物的光化学反应特征及来源解析 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(8):4145-4154.
- Wu H R, Peng X, Fu N, et al. Photochemical reaction characteristics and source apportionment of atmospheric volatile organic compounds during summer in Shenzhen [J]. *China Environmental Science*, 2024, 44(8):4145-4154.
- [47] GB/T 30431-2020 实验室气相色谱仪 [S].
- GB/T 30431-2020 Gas chromatography for laboratory [S].
- [48] de Gouw J A, Middlebrook A M, Warneke C, et al. Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002 [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2005,110:D16305.
- [49] Yuan B, Shao M, de Gouw J, et al. Volatile organic compounds (VOCs) in urban air: How chemistry affects the interpretation of positive matrix factorization (PMF) analysis [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012,117(D24):D24302.
- [50] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 2010,44(40):5324-5335.
- [51] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chemical Reviews*, 2003,103(12):4605-4638.
- [52] Norris G, Duvall R. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide [Z]. U.S. Environmental Protection Agency, 2014.
- [53] 陈纯,李嘉鑫,廉洁,等.河南省典型炭素企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析 [J]. *环境科学学报*, 2022,42(11):383-394.
- Chen C, Li J X, Lian J, et al. Analysis of VOCs emission characteristics and ozone formation potential of typical carbon enterprises in Henan Province [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(11):383-394.
- [54] 饶芝菡,赵豆豆,母康生,等.遂宁市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 [J]. *中国环境监测*, 2022,38(3):96-104.
- Rao Z H, Zhao D D, Mu K S, et al. Characterization and source apportionment of atmospheric volatile organic compounds in Suining in summer [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2022,38(3):96-104.
- [55] Liu B, Yang T, Kang S, et al. Changes in factor profiles deriving from photochemical losses of volatile organic compounds: Insight from daytime and nighttime positive matrix factorization analyses [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2025,151:627-639.
- [56] Rhew R C, Deventer M J, Turnipseed A A, et al. Ethene, propene, butene and isoprene emissions from a ponderosa pine forest measured by relaxed eddy accumulation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017,17(21):13417-13438.
- [57] Zhou M M, Jiang W, Gao W D, et al. A high spatiotemporal resolution anthropogenic VOC emission inventory for Qingdao City in 2016 and its ozone formation potential analysis [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020,139:147-160.
- [58] Chang K H, Chen T F, Huang H C. Estimation of biogenic volatile organic compounds emissions in subtropical island-Taiwan [J]. *Science of the Total Environment*, 2005,346(1-3):184-199.
- [59] Hui L, Liu X, Tan Q, et al. Characteristics, source apportionment and contribution of VOCs to ozone formation in Wuhan, Central China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018,192:55-71.
- [60] Zou Y, Yan X, Flores R M, et al. Source apportionment and ozone formation mechanism of VOCs considering photochemical loss in Guangzhou, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,903:166191.
- [61] 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.
- [62] Mo Z W, Shao M, Lu S H, et al. Process-specific emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from

- petrochemical facilities in the Yangtze River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015,533:422-431.
- [63] 张 栋,于世杰,王 楠,等.郑州市冬季 VOCs 污染特征、来源及健康风险评估 [J]. *环境科学学报*, 2020,40(8):2935-2943.
Zhang D, Yu S J, Wang N, et al. Characteristics, sources and health risk assessment of ambient VOCs in winter of Zhengzhou [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020,40(8):2935-2943.
- [64] Huang Y S, Hsieh C C. Ambient volatile organic compound presence in the highly urbanized city: source apportionment and emission position [J]. *Atmospheric Environment*, 2019,206:45-59.
- [65] Lyu X P, Chen N, Guo H, et al. Ambient volatile organic compounds and their effect on ozone production in Wuhan, central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016,541:200-209.
- [66] Vinciguerra T, Yao S, Dadzie J, et al. Regional air quality impacts of hydraulic fracturing and shale natural gas activity: Evidence from ambient VOC observations [J]. *Atmospheric Environment*, 2015,110:144-150.
- [67] Zhang F, Shang X, 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.
- [68] Mo Z W, Shao M, Lu S H. Compilation of a source profile database for hydrocarbon and OVOC emissions in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2016,143:209-217.
- [69] Yang T, Liu B, Yang Y, et al. Improved positive matrix factorization for source apportionment of volatile organic compounds in vehicular emissions during the Spring Festival in Tianjin, China [J]. *Environmental Pollution*, 2022,303:119122.
- [70] An J L, Wang J X, Zhang Y X, et al. Source apportionment of volatile organic compounds in an urban environment at the Yangtze River Delta, China [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017,72(3):335-348.
- [71] Yuan B, Shao M, Lu S H, et al. Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010,44(15):1919-1926.
- [72] Deng C, Jin Y, Zhang M, et al. Emission characteristics of VOCs from on-road vehicles in an urban tunnel in Eastern China and predictions for 2017-2026 [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2018,18(12):3025-3034.
- [73] 刘雨婷,杜展霞,张新民,等.鹤壁市臭氧及 VOCs 污染特征、来源与减排控制策略分析 [J]. *环境科学*, 2024,45(7):3840-3848.
- Liu Y T, Du Z X, Zhang X M, et al. Analysis of ozone and VOCs pollution characteristics, sources and abatement control strategies in Hebi [J]. *Environmental Science*, 2024,45(7):3840-3848.
- [74] 薛 莲,和 慧,李瑞芃,等.港口城市工业源 VOCs 排放特征及二次污染物生成贡献——以青岛市为例 [J]. *环境科学学报*, 2024,44(8):48-58.
Xue L, He H, Li R P, et al. VOCs emission characteristics and secondary pollutants generation contribution of industrial sources in port cities: A case study in Qingdao [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2024,44(8):48-58.
- [75] Li Z, Ho K F, Yim S H L. Source apportionment of hourly-resolved ambient volatile organic compounds: Influence of temporal resolution [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,725:138243.
- [76] Guo H, Zou S C, Tsai W Y, et al. Emission characteristics of nonmethane hydrocarbons from private cars and taxis at different driving speeds in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2011,45(16):2711-2721.
- [77] Lai C H, Chang C C, Wang C H, et al. Emissions of liquefied petroleum gas (LPG) from motor vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 2009,43(7):1456-1463.
- [78] 姜建彪,戴春岭,窦 红,等.石家庄市臭氧污染特征及气象因素对臭氧污染的影响 [J/OL]. *河北师范大学学报(自然科学版)*, 2024, <https://doi.org/10.13763/j.cnki.jhebnu.nse.202405020>.
Jiang J B, Dai C L, Dou H, et al. The relevance between the pollution characteristics of O₃ and meteorological factors in Shijiazhuang [J/OL]. *Journal of Hebei Normal University (Natural Science)*, 2024, <https://doi.org/10.13763/j.cnki.jhebnu.nse.202405020>.
- [79] Wu K, Yang X Y, Chen D, et al. Estimation of biogenic VOC emissions and their corresponding impact on ozone and secondary organic aerosol formation in China [J]. *Atmospheric Research*, 2020,231:104656.
- [80] 付晓辛,张 洲,谌 书,等.成渝盆地典型地区夏季大气非甲烷烃污染特征及来源解析 [J]. *环境科学学报*, 2024,44(8):35-47.
Fu X X, Zhang Z, Chen S, et al. Pollution characteristics and source apportionments of ambient NMHCs during summer in typical areas of the Chengdu-Chongqing Basin [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2024,44(8):35-47.

作者简介: 段丽琴(1974-),女,山西临汾人,工程师,学士,研究方向为环境监测与数据分析.发表论文 4 篇.dlq740113a@126.com.