蔡晓倩,杨 宏,刘雪婷,等.西北典型炼化园区 VOCs 浓度特征及来源分析 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4152-4162.
Cai X Q, Yang H, Liu X T, et al. Characteristics and source analysis of VOCs concentration in a typical petrochemical parks in Northwest China [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4152-4162.

西北典型炼化园区 VOCs 浓度特征及来源分析

蔡晓倩,杨 宏*,刘雪婷,王书苏,万雨勤,潘 峰 (兰州大学大气科学学院,甘肃 兰州 730000)

摘要：为明确西北典型炼化园区夏季挥发性有机物(VOCs)浓度特征及来源,于 2024 年 6~7 月对 116 种 VOCs 开展连续监测,得到观测 VOCs(M_{VOCs})浓度,并计算得到初始 VOCs(In_{VOCs})及消耗 VOCs(C_{VOCs})浓度,进而利用正定矩阵因子分解方法(PMF)分析 M_{VOCs}、In_{VOCs}来源,利用主成分分析法(PCA)分析 C_{VOCs}来源,计算各 VOCs 来源主因子对臭氧(O_3)浓度生成的贡献.结果表明,观测期间观测总挥发性有机物(M-TVOC)和初始总挥发性有机物(In-TVOC)中,含氧 VOC(OVOCs)与烷烃的浓度占比均为最高,日变化呈早、晚双峰的特征;消耗总挥发性有机物(C-TVOC)浓度与 O_3 浓度日变化相关性达 0.89,其中烯烃、OVOCs 浓度占比最高;3 种 VOCs 臭氧生成潜势(OFP)前 10 位物种均以烯烃和醛类为主;M_{VOCs}和 In_{VOCs}来源及排序为:石油化工源>燃烧源>机动车排放源>植物排放源>溶剂使用源,C_{VOCs} 来源及排序为:石油化工源(51.1%)>汽油挥发源(26.0%)>植物排放源(18.2%)>溶剂使用源(4.8%);石油化工源是对 O_3 浓度生成的最大贡献源项.研究显示,减少石油化工源、燃烧源、机动车排放源排放是控制该园区周边夏季 VOCs 的有效措施,而减少石油化工源、溶剂使用源排放则是抑制 VOCs 排放对 O_3 生成贡献的有效手段.

关键词：VOCs 来源；新污染物；PMF；PCA；OFP；SHAP
中图分类号：X511 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)08-4152-11

Characteristics and source analysis of VOCs concentration in a typical petrochemical parks in Northwest China. CAI Xiao-qian, YANG Hong*, LIU Xue-ting, WANG Shu-su, WAN Yu-qin, PAN Feng (College of Atmospheric Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4152~4162

Abstract：To clarify the concentration characteristics and sources of volatile organic compounds (VOCs) in a typical northwestern petrochemical park during summer, continuous monitoring of 116 VOCs was conducted from June to July 2024. The measured VOC (MVOCs) concentrations were obtained, and the initial VOC (InVOCs) and consumed VOC (CVOCs) concentrations were calculated. Whereafter, the positive matrix factorization (PMF) was used to analyze the sources of MVOCs and InVOCs, the principal component analysis (PCA) was employed to identify the sources of CVOCs, and the contribution of the major factors of each VOC source to ozone (O_3) formation was also calculated. The results indicated that during the observation period, oxygenated VOCs (OVOCs) and alkanes exhibited the highest concentration contributions among both the measured total VOCs (M-TVOC) and the initial total VOCs (In-TVOC), with a diurnal variation characterized by bimodal peaks in the morning and evening. The consumed total VOCs (C-TVOC) exhibited a strong correlation (r = 0.89) with the diurnal variation of O_3 concentrations, with alkenes and OVOCs being the dominant contributing species. Among the top ten ozone formation potential (OFP) species for all three VOCs categories, alkenes and aldehydes were predominant. .The sources of MVOCs and InVOCs were ranked as follows: petrochemical sources > combustion sources > vehicle emissions > biogenic emissions > solvent utilization sources.. As for CVOCs, the sources were identified aspetrochemical sources (51.1%) > gasoline evaporation (26.0%) > biogenic emissions (18.2%) > solvent utilization sources (4.8%). Among these, petrochemical sources were identified as the largest contributor to O_3formation. The results indicated that reducing emissions from petrochemical sources, combustion sources, and vehicle emissions is an effective strategy for controlling summer VOCs around the park. Additionally, cutting emissions from petrochemical sources and solvent utilization sources can significantly decrease the contribution of VOCs to O_3 formation.

Key words：VOCs source；new pollutants；PMF；PCA；OFP；SHAP

当前我国西北地区大气污染物以臭氧(O_3)污染及细颗粒物($PM_{2.5}$)污染为主[1-4],挥发性有机物(VOCs)作为 O_3 及二次 $PM_{2.5}$ 生成的重要前体物[5],在日间参与大气光化学反应,增加大气的氧化性,促进 O_3 和其他氧化产物的形成[6],因此识别和量化不同来源对 VOCs 排放的贡献,对制定有效的减排策

收稿日期：2025-01-07
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42375136);甘肃省技术开发项目(0076938)
* 责任作者, 高级工程师, yanghongyh@lzu.edu.cn

略[7]以降低 O_3 及 $PM_{2.5}$ 污染水平至关重要.

VOCs 的来源分为天然源和人为源,天然源有植物排放源[8]等,人为源有燃烧源、机动车尾气源和汽油挥发源等一次源[9]以及参与大气光化学反应产生的二次源[10].各地 VOCs 污染及来源有所不同:兰州环境空气 VOCs 中烷、烯、卤代烃占比较多,机动车尾气源、油气挥发源以及有机溶剂使用源是中心城区 3 类主要的 VOCs 来源,而工业源是西固炼化工业区最重要的 VOCs 来源[11],夏季臭氧生成潜势(OFP)中芳香烃和烯烃贡献高[12];北京夏季 VOCs 以含氧 VOC(OVOCs)和烷烃为主,烯烃和醛类对 OFP 贡献较大,VOCs 来源主要是机动车尾气源、燃烧源、溶剂使用源和油气挥发源[13];广州雨季 VOCs 来源除交通污染源、溶剂使用污染、加油站燃料挥发之外,还有植物排放和餐厨废气[14];武汉市城区大气 VOCs 来自燃烧、机动车排放、溶剂使用、石油化工和植物排放源,乙烯、丙烯和间/对二甲苯对 OFP 贡献较大[15];江苏宿迁大气 VOCs 中二次源贡献最高占 31.3%,乙醛、甲苯和异戊二烯对 OFP 贡献较高[16].随着 VOCs 监测物种的扩充,部分新 VOCs 污染物被检测出来,“新污染物”指尚未有相关标准,但可能被纳入管制对象的物质[17-18],研究表明大气新污染物对人体健康的影响不可忽视[19],VOCs 中的新污染物也值得关注.

识别 VOCs 中的新污染物、量化 VOCs 各来源贡献是目前 VOCs 相关研究的主要工作.目前 VOCs 来源解析多利用监测数据(M_{VOCs})直接分析,但 VOCs 存在光化学损耗[20],观测到的 VOCs 是光化学反应消耗后的部分,无法反映初始 VOCs 的特征与来源[21].为解决这一问题,研究利用西北某典型炼化园区夏季 VOCs 监测数据,通过计算得到初始 VOCs(In_{VOCs})及消耗 VOCs(C_{VOCs}),分析 3 种 VOCs 的变化特征、来源贡献及对 O_3 生成的贡献,同时关注新 VOCs 污染物的浓度,为进一步做好西北地区 VOCs 减排以及 O_3 和 $PM_{2.5}$ 协同控制提供决策依据.

1　研究方法

1.1　观测地点和观测时间

为了解西北某典型炼化园区 VOCs 的污染特征及来源,在园区厂界外设置了采样点(36°6'58"N、103°36'21"E),采样高度离地约 4m.采样点位于兰州市城区西北向(见图 1),北侧紧邻某石化公司化工区,化工区北面是该石化公司的橡胶厂、东北方向是该公司炼油厂,污染源主要包括常减压蒸馏装置、重油催化裂化装置、连续重整装置、柴油(汽油、航煤)加氢装置、乙烯装置、高(低)密度聚乙烯装置、芳烃抽提装置、聚丙烯装置、丁二烯装置、苯乙烯装置、丁苯橡胶装置、丁腈橡胶装置等.采样时间为 2024 年 6 月 7 日~7 月 30 日,监测结果能够反映 O_3 污染高发季节夏季典型炼化园区周边环境空气质量.采样期间采样点气象要素变化如图 2 所示,温度(24.54±5.39)℃、湿度(45.78±15.09)%、风速(1.26±0.69)m/s;日均气温进入 7 月后整体上升,最高温达到 32℃;日均湿度基本保持在 30%~60%之间,进入 7 月后湿度波动范围减小;日均风速整体较小;日均主导风向以北风、东北风为主.

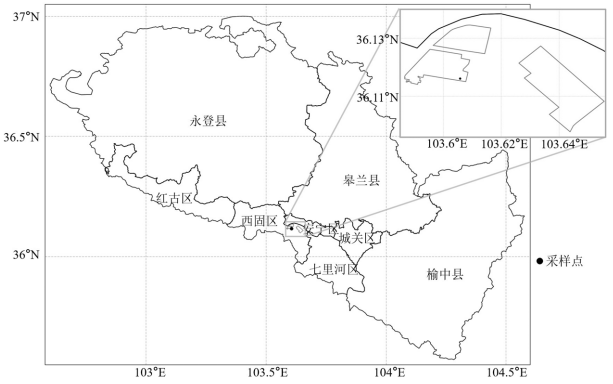


图 1　观测地点

Fig.1　The observation site

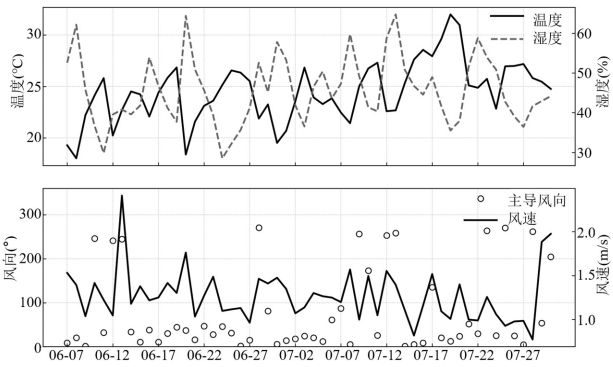


图 2　观测期间采样点气象要素日均序列

Fig.2　The time series of the daily average values of eteorological elements during the observation period

1.2　数据采集

利用 MarkesTT24−7−xr 大气预浓缩仪及

Agilent8890−5977B 气相色谱质谱联用仪进行采样,仪器化合物的检测限满足《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 1010−2018)“90%组分(至少包括乙烷和乙烯)的方法检出限≤0.1nmol/mol”的要求[22].分析使用的内标气及外标气均为有资质单位生产的标准气体,其中内标气为体积分数为 10×10^{-6} 的溴氯甲烷、1,4−二氟苯、氯苯−D5、4−溴氟苯混合气体,使用 SD6000 型标准气体稀释仪,将 PAMS、TO15、OVOC 原标气配置成体积分数为 20×10^{-9} 的混合标准气体作为外标气.在仪器正常工作状态下,依次从低浓度到高浓度通入 0.5,2,4,6,8,10nmol/mol 的标准气体进样分析.采用内标法标定,目标化合物和内标物的浓度比为横坐标,目标化合物与内标物的响应比为纵坐标,用最小二乘法绘制强制过零点的标准曲线,计算目标化合物的标准曲线相关系数,相关系数满足《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 1010−2018)≥0.98 的要求[22].检测得到 116 种 VOCs 小时数据,包括 29 种烷烃、11 种烯烃、18 种芳香烃、21 种含氧有机物(OVOCs)、36 种卤代烃以及乙炔(见表 1).

表 1 采样期间 VOCs 物种及分类

Table 1 VOCs species and classification during the sampling period during the observation period

VOCs 种类	VOCs 物种
烷烃	乙烷、丙烷、正己烷、环己烷、异丁烷、正丁烷、异戊烷、正戊烷、2,2−二甲基丁烷、2,3−二甲基丁烷、2−甲基戊烷、环戊烷、3−甲基戊烷、2,4−二甲基戊烷、甲基环戊烷、2−甲基己烷、2,3−二甲基戊烷、3−甲基己烷、2,2,4−三甲基戊烷、正庚烷、甲基环己烷、2,3,4−三甲基戊烷、2−甲基庚烷、3−甲基庚烷、正辛烷、正壬烷、癸烷、十一烷、十二烷
烯烃	乙烯、丙烯、丁二烯、正丁烯、反−2−丁烯、顺−2−丁烯、1−戊烯、反−2−戊烯、异戊二烯、顺−2−戊烯、1−己烯
芳香烃	苯、间/对−二甲苯、乙苯、甲苯、异丙苯、正丙苯、1−乙基−3−甲基苯、1−乙基−2−甲基苯、1,2,3−三甲苯、1,3−二乙基苯、对二乙苯、苯乙烯、邻二甲苯、对乙基甲苯、1,3,5−三甲苯、1,2,4−三甲苯、苯甲醛、萘
OVOC	甲醛、丙烯醛、丙醛、正丁醛、甲基丙烯醛、乙醛、戊醛、丁烯醛、己醛、间甲基苯甲醛、丙酮、2−丁酮、4−甲基−2−戊酮、2−己酮、四氢呋喃、甲基叔丁基醚、1,4−二氧六环、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、异丙醇
卤代烃	二氟二氯甲烷、氟利昂−114、一氯甲烷、氯乙烯、一溴甲烷、氯乙烷、一氟三氯甲烷、氟利昂−113、1,1−二氯乙烯、二硫化碳、顺 1,2−二氯乙烯、1,1−二氯乙烷、反 1,2−二氯乙烯、三氯甲烷、1,1,1−三氯乙烷、四氯化碳、二氯甲烷、1,2−二氯丙烷、反式−1,3−二氯−1−丙烯、一溴二氯甲烷、1,2−二氯乙烷、三氯乙烯、氯苯、1,2−二溴乙烷、二溴一氯甲烷、四氯乙烯、1,1,2−三氯乙烷、顺式−1,3−二氯−1−丙烯、三溴甲烷、四氯乙烷、1,3−二氯苯、对二氯苯、氯代甲苯、邻二氯苯、1,2,4−三氯苯、六氯丁二烯
其他	乙炔

利用 APIT400 臭氧分析仪得到 1h 连续在线监测 O_3 数据,利用 Airmar/150WX 气象五参数监测仪得到实时风速、风向、温度、湿度、气压等气象五参数的观测数据.

1.3 数据分析方法

1.3.1 消耗 VOCs 和初始 VOCs 计算 挥发性有机化合物的光化学消耗在不考虑分散发生的情况下,从源到受体的过程可以用公式(1)表示[21]:

$$C_{\mathrm{VOCs}} = \mathrm{In}_{\mathrm{VOCs}} - M_{\mathrm{VOCs}} \tag{1}$$

式中:C_{VOCs} 为 O_3 形成过程中从源到采样点与 OH 自由基发生反应的 VOCs 消耗体积分数,10^{-9};$\mathrm{In}_{\mathrm{VOCs}}$ 是污染源释放到空气中的 VOCs 初始体积分数,10^{-9};M_{VOCs} 是采样点的 VOCs 观测体积分数,10^{-9}.

$\mathrm{In}_{\mathrm{VOCs}}$ 可根据观测到的 M_{VOCs} 计算得出[21],公式(2):

$$[\mathrm{VOC}_i]_{\mathrm{In}} = [\mathrm{VOC}_i]_{\mathrm{M}} \times \exp\left(k_i[\mathrm{OH}]\Delta t\right) \tag{2}$$

式中:$[\mathrm{VOC}_i]_{\mathrm{In}}$ 为第 i 种 VOCs 的初始体积分数,10^{-9};$[\mathrm{VOC}_i]_{\mathrm{M}}$ 为第 i 种 VOCs 的观测体积分数,10^{-9};k_i 表示第 i 种 VOCs 与 OH 自由基反应的速率常数,$\mathrm{cm}^3/(\mathrm{molecule}\cdot\mathrm{s})$,由式(3~4)计算得出;[OH]为 OH 自由基的浓度,$\mathrm{molecule/cm}^3$,由经验公式(5)计算得出[21];Δt 为 VOCs 与 OH 自由基从源到受体发生反应的光化学消耗时间.

$$k_{\mathrm{OH}} = AT^n\mathrm{e}^{-B/T} \tag{3}$$

$$k_{\mathrm{OH}} = A\mathrm{e}^{-B/T} \tag{4}$$

式中:A 为 Arrhenius 常数[23],$\mathrm{cm}^3\cdot$分子$^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}$;$T$ 为开尔文温度,K;B 为表观活化能(Ea)与摩尔气体常数(R)之比,K;n 为系数,一般为 n=210.烷烃使用式(3)计算 k_{OH},烯烃、炔烃和芳烃等使用式(4).

$$[\mathrm{OH}] = \left(0.0012\mathrm{O}_3 + 0.013\right)\times 2.46\times10^7 \tag{5}$$

式中:O_3 是环境大气中检测到的 O_3 浓度,$\times10^{-9}$.

1.3.2 臭氧生成潜势 臭氧生成潜势(OFP)表征 VOCs 不同组分对 O_3 的生成贡献,初步判定 VOCs 排放对 OFP 的影响,其计算见式(6)[24]:

$$\mathrm{OFP}=\sum_{i=1}^{m}\mathrm{VOC}_i\times\mathrm{MIR}_i \tag{6}$$

式中:OFP 表示 O_3 最大生成潜力, 10^{-9};VOC_i 表示第 i 种 VOCs 实测浓度,10^{-9};MIR_i 表示物种 i 的最大增量反应活性,MIR 值参考 Carter[25]研究的 MIR 系数.

1.3.3　正定矩阵因子分解模型　正定矩阵因子分解(PMF)基于最小二乘法进行迭代运算,可解析所测物质的来源,是一种比较成熟的统计分析方法,在 VOCs 源解析方面应用广泛,具体公式如下[26]:

$$x_{ij}=\sum_{k=1}^{p}\mathrm{g}_{ik}f_{kj}+e_{ij} \tag{7}$$

式中:x_{ij} 为样本 i 中第 j 个 VOCs 物种的体积分数,10^{-9};g_{ik} 为源 k 对样本 i 的贡献率,%;f_{kj} 为污染源 k 中第 j 个 VOCs 物种的体积分数,10^{-9};e_{ij} 为残差矩阵,由目标函数 Q 的最小值计算,Q 的计算公式如下:

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

式中:m、n 分别为样品量和物种量,$g_{ik}\geqslant 0$,$f_{kj}\geqslant 0$,$U_{ij}\geqslant 0$.

U_{ij} 的计算公式如下:

$$U_{ij}=\begin{cases}[(\mathrm{EF}_{ij}\times x_{ij})^2+(\mathrm{MDL})^2]^{1/2}, & x_{ij}>\mathrm{MDL}\\ 5\mathrm{MDL}/6, & x_{ij}\leqslant\mathrm{MDL}\end{cases} \tag{9}$$

式中: EF_{ij} 为误差分数,即样本 i 中物种 j 的测量误差占所分析物种 j 体积分数的比例,%; MDL 为检出限,10^{-9}.

1.3.4　主成分分析　主成分分析法(PCA)可以用少数指标反映原始数据的信息,可以用于 VOCs 来源研究[27-28].主成分分析将初始的因子载荷矩阵通过正交旋转变换进行“降维”处理,使原始数据信息浓缩为较少的新变量,再根据各变量的因子载荷情况来识别主因子[29],研究利用 PCA 对 116 种 VOCs 的消耗浓度进行分析,得出主成分并识别为各类污染源.

1.3.5　RF-SHAP 方法　随机森林(RF)是一种集成学习方法,它通过构建多个决策树并综合它们的预测结果来提高模型的准确性和鲁棒性[30].SHAP 值是一种解释模型预测的方法,它基于博弈论中的 Shapley 值,用于量化每个特征对模型预测的贡献[31].研究结合了 RF-SHAP 利用 SHAP 值解释 VOCs 来源对 O_3 的具体贡献.

1.3.6　PMF 及 PCA 因子选择及合理性判断　参考碎石图得到的主要因子个数,确定 PMF 及 PCA 因子数,对比该因子数附近范围内各因子对应的解析结果是否有实际意义.碎石图横轴是主成分,纵轴是主成分对应的特征值,保留图中“拐点”之前的主成分,即可确定因子数.

基于数据 KMO 和 Bartlett 的球形度检验结果,判断数据是否适合做 PCA.KMO 用于评估变量间的偏相关性是否足够强,判断数据是否适合进行因子分析,KMO 值越接近 1 则越适合[32];Bartlett 球形度检验用于确定变量间的相关性矩阵是否为单位矩阵[33],计算出卡方后找到对应的 p 值,当 $p<0.05$ 时方可进行因子分析,二者公式如下:

$$\mathrm{KMO}=\frac{\sum_{i\neq j}r_{ij}^2}{\sum_{i\neq j}r_{ij}^2+\sum_{i\neq j}p_{ij}^2} \tag{10}$$

$$\chi^2=-\left(n-1-\frac{2p+5}{6}\right)\ln|R| \tag{11}$$

式中:r_{ij} 指变量 i 与 j 之间的皮尔森相关系数;p_{ij} 指变量 i 与 j 之间的偏相关系数; Bartlett 球形度检验的卡方计算公式中 n 为样本量;p 为变量个数;R 为变量的相关系数矩阵.

2　结果与分析

2.1　观测 VOCs、初始 VOCs 和消耗 VOCs 特征对比分析

观测期间,观测总挥发性有机物(M-TVOC)体积分数日变化范围在 22.18×10^{-9}~38.85×10^{-9} 之间(见图 3),平均值为 27.98×10^{-9};初始总挥发性有机物(In-TVOC)体积分数日变化范围在 22.55×10^{-9}~40.66×10^{-9} 之间,平均值为 28.59×10^{-9}.M-TVOC 及 In-TVOC 日变化呈早、晚双峰,最高值出现在 11:00,二者组分占比排序均为:OVOCs>烷烃>烯烃>卤代烃>芳香烃,变化趋势及组分占比与北京、江苏、合肥等地一致[13,16,34],与 M-TVOC 相比 In-TVOC 的烯烃、芳香烃增加.考虑到夜间不发生光化学反应且各物种反应速率差异大,会导致 M-TVOC、In-TVOC 日变化及组分占比差距较小,对 11:00 的 MVOCs 及 InVOCs 物种变化率做排序(见表 2),前 10 个物种包括烯烃和芳香烃,各物种变化率大,异戊二烯变化率更是高达 63.96%,表明园区夏季 VOCs(尤其是烯烃和芳香烃)的光化学损耗不可忽略.

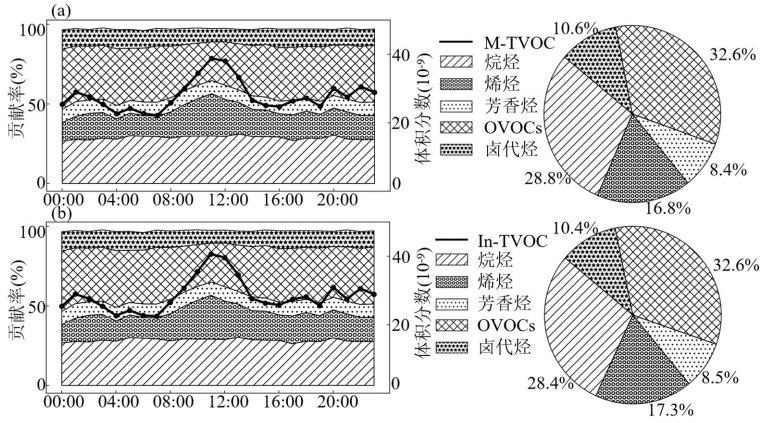


图 3 M−TVOC、In−TVOC 的组分贡献率和体积分数日变化及组分占比

Fig.3 Diurnal variation of composition contribution rate, volume fraction of M−TVOC、In−TVOC and composition proportion

表 2 11:00MVOCs 和 InVOCs 变化最大的前 10 个物种

Table 2 The top 10species with the largest changes in MVOCs and InVOCs at 11: 00

物种	观测值(10^{-9})	初始值(10^{-9})	变化率(%)
异戊二烯	0.20	0.33	63.96
苯乙烯	0.10	0.14	41.76
丁二烯	0.21	0.29	39.82
顺-2-戊烯	0.01	0.02	30.39
反-2-丁烯	0.19	0.25	27.88
反-2-戊烯	0.04	0.05	27.38
1,3,5-三甲苯	0.04	0.05	25.33
顺-2-丁烯	0.11	0.13	22.58
1-己烯	0.06	0.07	17.51
正丁烯	0.64	0.74	16.51

根据现有大气新污染物清单[35]及监测水平,在 116 中 VOCs 组分中筛选出丙烯醛、丁二烯、三氯甲烷、萘、四氯乙烯、四氯乙烷、甲苯、二氯甲烷、1,4−二氧六环、三氯乙烯 10 种新污染物.通过观测期间小时均值、小时最大值与检出限、现有相关标准对比(见表 3)发现:三氯甲烷、四氯乙烯、四氯乙烷和 1,4−二氧六环小时均值未超过仪器检出限,10 种新污染物均未超过现有对应的标准值,暂不需要采取管控措施,但考虑到其对人体健康的影响,仍需持续关注其浓度变化.

计算消耗 VOCs 和初始 VOCs 时,考虑到多数卤代烃(尤其是全卤代烃)在低层大气高度稳定,需要到达平流层才能被短波紫外线分解,故不考虑卤代烃的消耗[39].

观测期间,除卤代烃的消耗总挥发性有机物(C−TVOC)体积分数日变化范围在 0~1.81×10^{-9} 之间(见图 4),平均值为 0.61×10^{-9},C−TVOC 日变化趋势与 O_3 日变化趋势高度一致,相关性为 0.89,证明 VOCs 中被消耗的部分是影响 O_3 生成的重要因素.VOCs 在日出后开始参与光化学反应,随着太阳辐射增强、温度升高,反应速率迅速增加,C−TVOC 于 11:00 到达日均峰值后逐渐降低,直到日落 VOCs 因缺少辐射条件停止参与光化学反应.C−TVOC 组分以烯烃、OVOCs、芳香烃这三类强光化学反应活性的组分为主;烷烃光化学反应活性不高,其体积分数占比与 M−TVOC、In−TVOC 相比大幅下降.

表 3 观测期间 10 种新污染物小时均值、小时最大值与检出限、现有相关标准对比

Table 3 Comparison of hourly average values and hourly maximum values of 10new pollutants during the observation period with detection limits and existing relevant standards

新污染物种类	平均观测浓度 (μg/m^3)	最大小时浓度 (μg/m^3)	检出限 (μg/m^3)	标准值(mg/m^3)
丙烯醛	0.63	9.74	0.13	0.05[36]
丁二烯	0.21	9.68	0.12	1[37]
三氯甲烷	0.14	7.46	0.31	50[37]
萘	0.47	3.51	0.29	/
四氯乙烯	0.08	1.33	0.37	0.12[38]
四氯乙烷	0.06	0.37	0.37	/
甲苯	1.29	13.67	0.21	0.2(8h 平均)[38]
二氯甲烷	1.57	28.78	0.19	100[37]
1,4−二氧六环	0.03	0.35	0.20	/
三氯乙烯	0.69	13.31	0.20	0.006(8h 平均)[38]

为了更加清晰地识别观测期间西北典型化工园区大气中 VOCs 的关键活性物种,分别计算了 M_{VOCs}、In_{VOCs}、C_{VOCs} 各组分的 O_3 生成潜势(OFP)(见表 4),结果表明 M_{VOCs} 的平均 OFP 值为 0.89,In_{VOCs} 的平均 OFP 为 0.93,而 C_{VOCs} 的平均 OFP 值因其平均体积分数较低,仅为 0.04;每类 VOCs 物种的贡献

率排序并不相同,OFP 占比前 10 位物种以烯烃和醛类为主.M_{VOCs} 和 In_{VOCs} 的 OFP 组分占比排序均为烯烃>OVOCs>烷烃>芳香烃>卤代烃,C_{VOCs} 的 OFP 组分占比排序则是烯烃>OVOCs>芳香烃>烷烃,烯烃、OVOCs 和芳香烃占总 OFP 的 98.7%,是 C_{VOCs} 中主要的光化学反应活性组分(见图 5).

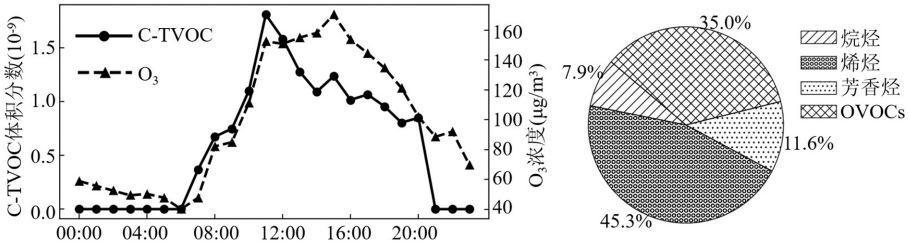


图 4　C−TVOC 和 O_3 日变化及 VOC 各组分占比

Fig.4　Diurnal variations of C−TVOC and O_3 and the proportion of each VOC component

表 4　观测期间 M_{VOCs}、In_{VOCs}、C_{VOCs} 的 OFP 前 10 位物种及其占比

Table 4　Top 10OFP Species and Proportion of M_{VOCs}, In_{VOCs}, C_{VOCs} during Observation Period

序号	M_{VOCs} 物种	OFP 占比(%)	In_{VOCs} 物种	OFP 占比(%)	C_{VOCs} 物种	OFP 占比(%)
1	乙烯	24.63	乙烯	24.15	丙烯	17.25
2	乙醛	15.15	乙醛	14.92	2−甲基 1,3−丁二烯	14.11
3	丙烯	13.03	丙烯	13.20	丙醛	12.80
4	丙醛	11.90	丙醛	11.94	乙烯	12.67
5	正丁烯	3.78	正丁烯	3.92	乙醛	9.26
6	甲醛	3.54	甲醛	3.48	正丁烯	7.14
7	反−2−丁烯	2.03	反−2−丁烯	2.17	反−2−丁烯	5.68
8	异戊烷	1.98	2−甲基 1,3−丁二烯	1.93	丁二烯	4.44
9	丙烯醛	1.82	异戊烷	1.91	顺−2−丁烯	3.60
10	顺−2−丁烯	1.60	丙烯醛	1.75	甲醛	1.88

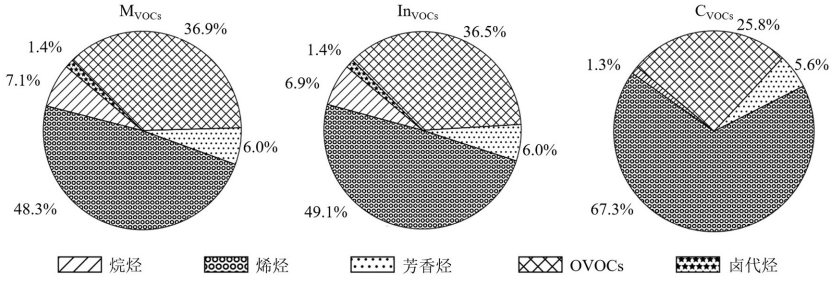


图 5　采样期间 M_{VOCs}、In_{VOCs}、C_{VOCs} 的 OFP 组分占比

Fig.5　OFP component ratio of M_{VOCs}, In_{VOCs}, C_{VOCs} during sampling period

2.2　观测 VOCs 和初始 VOCs 来源对比分析

对 M_{VOCs}、In_{VOCs} 小时体积分数数据进行主成分分析,利用碎石图辅助判断 M_{VOCs}、In_{VOCs} 主成分个数都为 6,将其作为 PMF 因子数选择的参考.在因子数附近范围内选择相应 PMF 因子个数,试算后比较输出结果和各主成分实际意义,最终确定 M_{VOCs}、In_{VOCs} 的 PMF 因子数都为 6.

M_{VOCs} 和 In_{VOCs} 的 PMF 源解析结果分为溶剂使用源、燃烧源、石油化工源、机动车排放源、植物排放源 5 类(见图 6、图 7).M_{VOCs} 因子 1 与 In_{VOCs} 因子 3 中甲苯、乙苯、苯乙烯、间/对−二甲苯、苯、邻二甲苯等苯系物因子贡献占前 6,这些组分作为有机溶剂广泛存在和应用于涂料、油漆中,将因子识别为溶剂使用源[11,40];M_{VOCs} 因子 2 与 In_{VOCs} 因子 5 中因子贡献率占前 6 位的有对乙基甲苯、乙醛、一氯甲烷、正壬烷、甲醛、乙炔,木质素热解会产生对乙基甲苯[41],乙醛、甲醛可能来自纤维素、半纤维素等的热解和氧化[42],一氯甲烷是生物质燃烧的典型示踪物[20,43],乙炔是不完全燃烧的产物[44],正壬烷是植物蜡燃烧的典型产物[45],故将因子识别为燃烧

源;M_{VOCs}因子 3 与 In_{VOCs}因子 1 中乙烯和丙烯因子贡献率占前 2 位且都超过 70%,石油化工厂附近大气中的乙烯、丁烯等烯烃的浓度明显高于烷烃或芳香烃物[15],将因子识别为石油化工源;M_{VOCs} 因子 4 与 In_{VOCs}因子 6 中 2-甲基戊烷因子贡献率最高,正丁烷、正戊烷、3-甲基戊烷因子贡献率也在前 5 位,这些组分作为汽车尾气的示踪物,将因子识别为机动车排放源[40];M_{VOCs}因子 5 与 In_{VOCs}因子 2 中异戊二烯因子贡献率最高,分别为 76.2%和 74.1%,是植物排放的典型示踪物[20,43],将因子识别为植物排放源;M_{VOCs}因子 6 与 In_{VOCs}因子 4 中四氯化碳、1,1-二氯乙烯、甲基叔丁基醚、顺-2-丁烯、乙酸乙酯因子贡献率排前 5 位,四氯化碳、甲基叔丁基醚虽然因子贡献率大但体积分数极小,1,1-二氯乙烯作为氯乙烯生产的中间体,来自石油化工中的氯代烃合成[46],顺-2-丁烯是石油裂解产物,常见于炼油或烯烃生产[47],乙酸乙烯酯可能由石油衍生的乙醇和乙酸合成[48],将因子并入石油化工源.

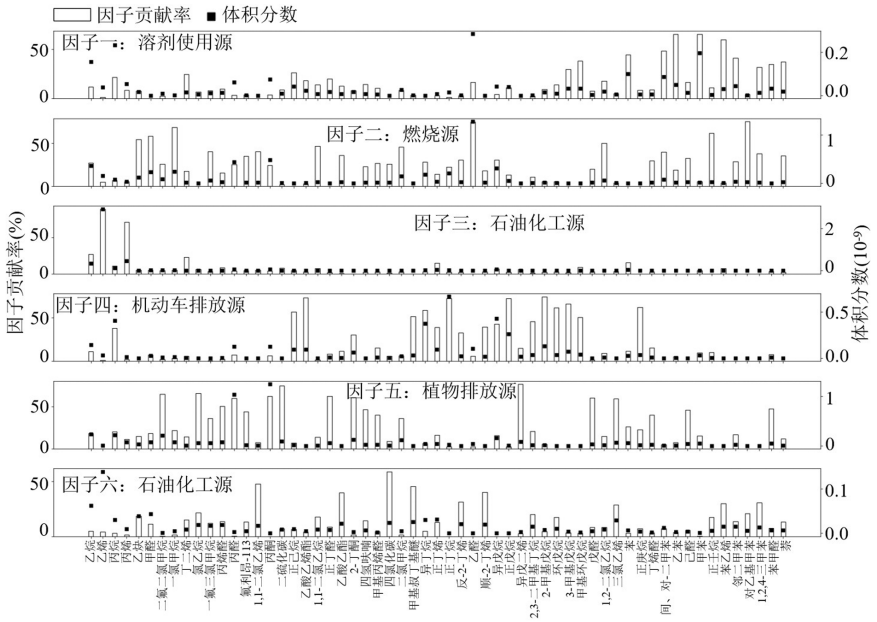


图 6 M_{VOCs}的 PMF 源解析结果

Fig.6 The source apportionment results of MVOCs by PMF

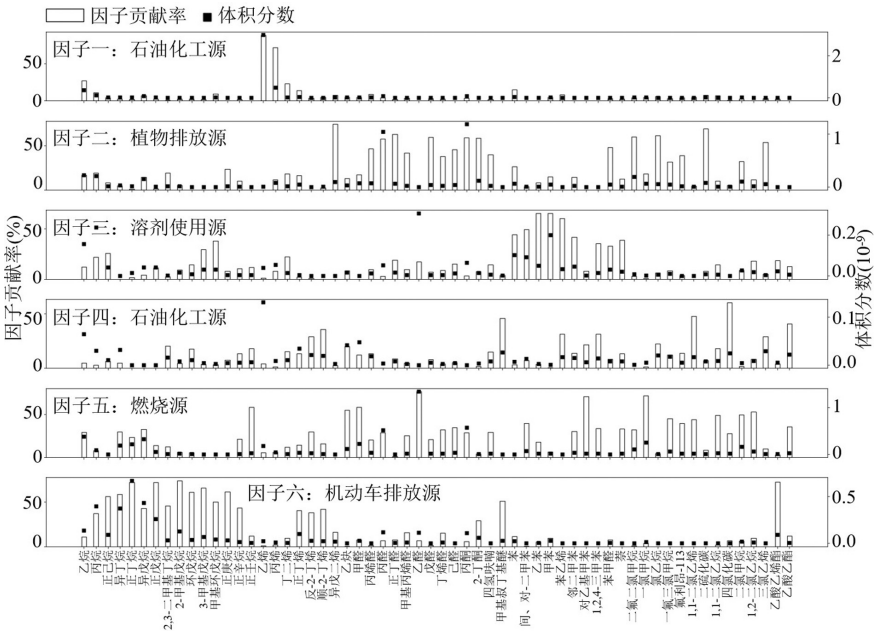


图 7 In_{VOCs}的 PMF 源解析结果

Fig.7 The source apportionment results of In_{VOCs} by PMF

M_{VOCs}和 In_{VOCs}的 PMF 来源排序相同(见图 8),均为石油化工源>燃烧源>机动车排放源>植物排放源>溶剂使用源,In_{VOCs} 相比于 M_{VOCs} 燃烧植物排放占比降低,其余源占比持平或增加.

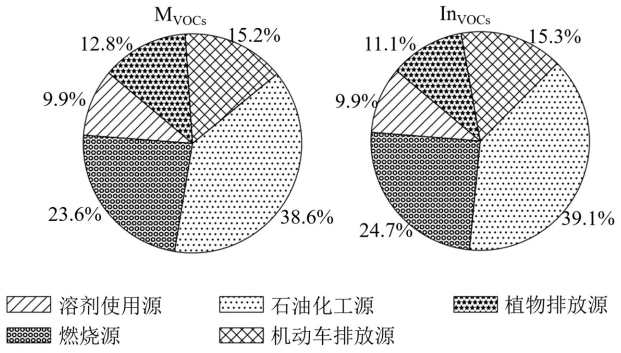


图 8　M_{VOCs}、In_{VOCs}的 PMF 源解析结果占比

Fig.8　The proportion of source apportionment results of M_{VOCS} and In_{VOCs} by PMF

2.3　消耗 VOCs 来源对比分析

考虑到C_{VOCs}是受光化学作用被消耗的,数值在夜间无太阳辐射时为 0,浓度整体较低且部分浓度未超出检出限,利用 PMF 模型求解 C_{VOCs} 来源的方法会损失大量数据,因此使用 PCA 主成分分析的方法解析 C_{VOCs} 来源.对 C_{VOCs} 小时数据进行归一化处理后,通过 KMO 和 Bartlett 的球形度检验,KMO 的量测结果为 0.95,高于 0.5;Bartlett 球形度检验的 P 值为 0,说明 C_{VOCs} 小时数据存在很好的相关性,适宜进行因子分析[49].通过 PCA 分析后得出的碎石图显示 C_{VOCs} 主成分应为 5 个,试算后比较输出结果和各主成分实际意义,最终确定 C_{VOCs} 的主成分数为 5,同时构建多元线性回归可得出各因子对 C-TVOC 的贡献,各因子源解析情况见表 5.

各因子方差值均大于 1,方差占比累计可解释 83.46%的数据,表明选取 5 个因子即可充分反映所有数据.因子 1 中环戊烷特征值最大,其次是环己烷、甲基环己烷等烷烃,采样点东北方向是某石化公司炼油厂,将因子识别为石油化工源[24];因子 2 中特征值前 5 种都是苯系物,将因子识别为溶剂使用源[11,50];因子 3 中苯、乙苯、苯乙烯、乙烯、等物种特征值较高,采样点北向是某石化公司橡胶厂,乙烯、甲苯、苯等与橡胶制造、有机合成等行业有关[34,51],将因子并入石油化工源;因子 4 中顺-2-丁烯、反-2-丁烯特征值均较高,二者主要来自于汽油挥发排放[43],因子识别为汽油挥发源;因子 5 中异戊二烯特征值最高,是植物排放的典型示踪物[20,43],将因子识别为植物排放源.

C_{VOCs}各因子对 C-TVOC 的贡献排序为石油化工源>汽油挥发源>植物排放源>溶剂使用源,为控制直接影响 O_3 生成的 C_{VOCs},该园区附近需要重点关注石油化工源、汽油挥发源.

表 5　C_{VOCs}的 PCA 分析结果

Table 5　The results of PCA analysis of C_{VOCs}

项目	因子一	因子二	因子三	因子四	因子五
各因子特征值最大的前 5 个 VOCs 物种	环戊烷	对乙基甲苯	苯	1-戊烯	异戊二烯
	环己烷	对二乙苯	乙苯	顺-2-丁烯	己醛
	甲基环戊烷	1,3-二乙基苯	苯乙烯	反-2-丁烯	4-甲基-2-戊酮
	甲基丙烯醛	1,3,5-三甲苯	乙烯	反-2-戊烯	戊醛
	3-甲基戊烷	1,2,3-三甲苯	苯甲醛	异丙醇	2-己酮
源类识别	石油化工源	溶剂使用源	石油化工源	汽油挥发源	植物排放源
方差值	35.57	14.11	5.71	3.90	2.52
方差占比(%)	48.02	19.06	7.71	5.27	3.40
VOCs 贡献率(%)	32.00	4.75	19.06	25.99	18.19

2.4　观测 VOCs、初始 VOCs 和消耗 VOCs 对臭氧生成的贡献

M_{VOCs}、In_{VOCs}和 C_{VOCs}各源项 OFP 如图 9 所示,M_{VOCs}和 In_{VOCs}来源中石油化工源和燃烧源 OFP 占比较高,是影响该园区周围 O_3 生成的主要源项;C_{VOCs}来源中石油化工源 OFP 占比最高,同时溶剂使用源 OFP 占比较 M_{VOCs}、In_{VOCs}大幅度增加.

为进一步探究 M_{VOCs}、In_{VOCs}和 C_{VOCs}中对 O_3 生成产生主要作用的具体源项,利用 PMF、PCA 得到 M_{VOCs}、In_{VOCs}和 C_{VOCs}各因子的小时变化贡献,结合 O_3 的小时浓度数据,构建 RF 模型,进而通过 SHAP 值解释各因子逐小时变化对 O_3 小时浓度的具体贡献(见图 10).3 种 VOCs 来源 OFP 占比中石油化工源均为最高,各因子对 O_3 浓度的贡献排序再次

证明了 C_{VOCs} 中的石油化工源是影响该园区周围 O_3 浓度的主要源项;In_{VOCs} 中的溶剂使用源 OFP 占比不高(可能受大气中源项含量影响)但对 O_3 浓度的贡献排第二,说明大气中溶剂使用源含量不高但对 O_3 生成的贡献高.其次,汽油挥发源、植物排放源亦值得关注,汽油挥发源主要包含了烯烃,较强的化学反应活性决定了其对 O_3 生成的贡献普遍较大[52-53];植物排放源在光化学反应中产生的自由基和其它活性物质进一步参与到 O_3 的生成过程中,该过程对异戊二烯尤为敏感[54].

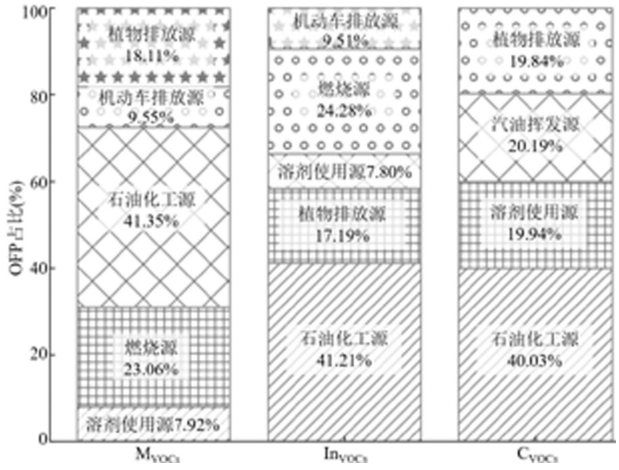


图 9 各 VOCs 来源臭氧生成潜势占比

Fig.9 The proportion of ozone formation potential (OFP) from each VOCs source

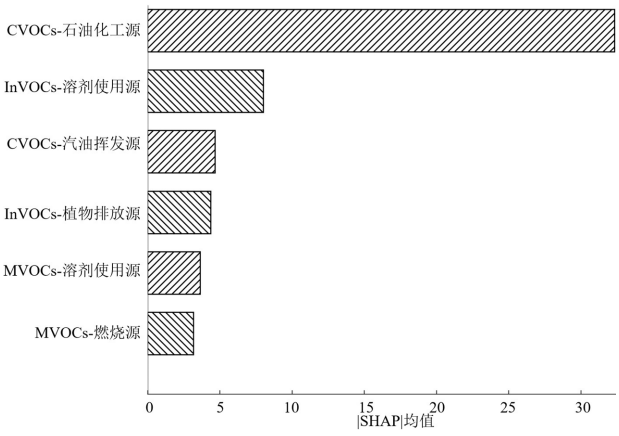


图 10 各因子对臭氧浓度的贡献排序(取前 6 种)

Fig.10 The ranking of ozone concentration contributions from each factor (top 6)

3 结论

3.1 观测期间,M-TVOC 体积分数平均值为 27.98×10^{-9},In-TVOC 体积分数平均值为 28.59×10^{-9},OVOCs 与烷烃的贡献均为最高,日变化呈早、晚双峰的特征;C-TVOC 日变化趋势与 O_3 日变化趋势高度一致,相关性达 0.89,其中烯烃、OVOCs 的贡献最高.

3.2 关注的 10 种新 VOCs 污染物均未超过现有对应的标准值,需持续关注其浓度变化.

3.3 观测期间 OFP 前 10 位物种以烯烃和醛类为主,C_{VOCs} 的 OFP 组分占比排序为烯烃>OVOCs>芳香烃>烷烃,烯烃、OVOCs 和芳香烃占总 OFP 的 98.7%,是 C_{VOCs} 中主要的光化学反应活性组分.

3.4 利用 PMF 模型解析出 M_{VOCs} 和 In_{VOCs} 的 6 类污染源及排序均为石油化工源>燃烧源>机动车排放源>植物排放源>溶剂使用源,控制石油化工源、燃烧源排放是控制该园区周边 VOCs 的有效措施.

3.5 利用 PCA 分析出 C_{VOCs} 的 4 类污染源排序为石油化工源(51.1%)>汽油挥发源(26.0%)>植物排放源(18.2%)>溶剂使用源(4.8%).

3.6 利用 SHAP 值解释各因子逐小时变化对 O_3 小时浓度的具体贡献中,石油化工源贡献最大,控制石油化工源排放是有效抑制 VOCs 排放对 O_3 生成贡献的重要手段,除此之外溶剂使用源、汽油挥发源、植物排放源对 O_3 贡献也值得关注.

参考文献:

[1] 陕西省生态环境厅.2023 年陕西省生态环境状况公报 [R]. 西安:陕西省生态环境厅, 2024.
Shaanxi Provincial Department of Ecology and Environment. Bulletin on the ecological environment in Shaanxi Province in 2023 [R]. Xi'an: Shaanxi Provincial Department of Ecology and Environment, 2024.

[2] 甘肃省生态环境厅.2023 年甘肃省生态环境状况公报 [R]. 兰州:甘肃省生态环境厅, 2024.
Department of Ecology and Environment of Gansu Province. Bulletin of ecological environment in Gansu Province in 2023 [R]. Lanzhou: Department of Ecology and Environment of Gansu Province, 2024.

[3] 青海省生态环境厅.2023 年青海省生态环境状况公报 [R]. 西宁:青海省生态环境厅, 2024.
Department of Ecology and Environment of Qinghai Province. Bulletin of ecological environment in Qinghai Province in 2023 [R]. Xining: Department of Ecology and Environment of Qinghai Province, 2024.

[4] 宁夏回族自治区生态环境厅.2023 年宁夏生态环境状况公报 [R]. 银川:宁夏回族自治区生态环境厅, 2024.
Department of Eco-environment of Ningxia Hui Autonomous Region. Bulletin on eco-environment in Ningxia in 2023 [R]. Yinchuan: Department of Eco-environment of Ningxia Hui Autonomous Region, 2024.

[5] 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.

[6] Wang Y, Zhu S Q, Ma J L, et al. Enhanced atmospheric oxidation capacity and associated ozone increases during COVID-19lockdown in the Yangtze River Delta [J]. Science of the Total Environment, 2021,768.

[7] 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):3839-3848.
Liu Y T, Du Z X, Zhang X M, et al. Pollution characteristics,sources and emission reduction control strategies of ozone and VOCs in Hebi City [J]. Environmental Science, 2024,45(7):3839-3848.

[8] Kalogridis C, Gros V, Sarda-Esteve R, et al. Concentrations and fluxes of isoprene and oxygenated VOCs at a French Mediterranean oak forest [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014,14(18):10085-10102.

[9] Wei W, Wang S X, Chatani S, et al. Emission and speciation of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in China [J]. Atmospheric Environment, 2008,42(20):4976-4988.

[10] 李　陵,李振亮,张　丹,等.重庆市主城区 O_3 污染时期大气 VOCs 污染特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2021,42(8):3595-3603.
Li L, Li Z L, Zhang D, et al. Characteristics and sources of atmospheric VOCs pollution during O_3 pollution in Chongqing [J]. Environmental Science, 2021,42(8):3595-3603.

[11] 刘浩天,仝纪龙,杨　宏,等.兰州市中心城区与西固炼化工业区 VOCs 污染特性及来源解析对比分析 [J]. 环境工程, 2024,42(4):139-147.
Liu H T, Tong J L, Yang H, et al. Comparative analysis of VOCs pollution characteristics and sources between Lanzhou downtown and Xigu refining and chemical industrial zone [J]. Environmental Engineering, 2024,42(4):139-147.

[12] 杨燕萍,陈　强,孟宪红,等.兰州市夏季挥发性有机物污染特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2022,43(12):5442-5452.
Yang Y P, Chen Q, Meng X H, et al. Pollution characteristics and source analysis of volatile organic compounds in Lanzhou in summer [J]. Environmental Science, 2022,43(12):5442-5452.

[13] 张博韬,景　宽,王　琴,等.北京城区夏季 VOCs 初始体积分数特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2024,45(1):81-92.
Zhang B T, Jing K, Wang Q, et al. Characteristics and source analysis of initial VOCs in summer in Beijing [J]. Environmental Science, 2024,45(1):81-92.

[14] 古颖纲,虞小芳,杨闻达,等.广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2018,39(6):2528-2537.DOI:10.13227/j.hjkx.201710178.
Gu Y G, Yu X F, Yang W D, et al. Pollution characteristics and source analysis of volatile organic compounds in the rainy season in Tianhe District of Guangzhou in 2016 [J]. Environmental Science, 2018, 39(6):2528-2537.DOI:10.13227/j.hjkx.201710178.

[15] 彭　瑾,成海容,王祖武,等.武汉市城区大气挥发性有机物的污染特征及来源解析 [J]. 武汉大学学报(理学版), 2020,66(4):369-376. DOI:10.14188/j.1671-8836.2019.0385.
Peng J, Cheng H R, Wang Z W, et al. Pollution characteristics and source analysis of atmospheric volatile organic compounds in Wuhan city [J]. Journal of Wuhan University (Science Edition), 2020, 66(4):369-376.DOI:10.14188/j.1671-8836.2019.0385.

[16] 孙　鹏,李媛媛,钟　声,等.基于工业源成分谱的宿迁市 VOCs 来源解析及污染特征分析 [J]. 环境科学, 2024:1-16.
Sun P, Li Y Y, Zhong S, et al. Source apportionment and pollution characteristics analysis of VOCs in Suqian based on industrial source composition spectrum [J]. Environmental Science, 2024:1-16.

[17] 李青倩,李丽和,王　锦,等.新污染物的污染现状及其检测方法研究进展 [J]. 应用化工, 2023,52(7):2202-2206.
Li Q Q, Li L H, Wang J, et al. Pollution status of new pollutants and research progress of detection methods [J]. Applied Chemical Industry, 2023,52(7):2202-2206.

[18] 马　丁.新污染物的生态环境检测标准分析 [J]. 大众标准化, 2024, (18):7-9.
Ma T. Analysis of ecological environment detection standards for new pollutants [J]. Popular Standardization, 2024,(18):7-9.

[19] 孙　鹏,钟　声,徐　政,等.大气中部分新污染物浓度特征、来源解析及健康风险评估 [J]. 环境监控与预警, 2023,15(5):156-162.
Sun P, Zhong S, Xu Z, et al. Concentration characteristics, source analysis and health risk assessment of some new pollutants in the atmosphere [J]. Environmental Monitoring and Early Warning, 2023, 15(5):156-162.

[20] 胡　君,王淑兰,吴亚君,等.北京怀柔 O_3 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.
Hu J, Wang S L, Wu Y J, et al. Characteristics and source analysis of initial VOCs concentration during O_3 pollution in Huairou,Beijing [J]. Research on Environmental Science, 2019,32(5):766-775.

[21] Wang Z Y, Shi Z B, Wang F, et al. Implications for ozone control by understanding the survivor bias in observed ozone-volatile organic compounds system [J]. npj Climate and Atmospheric Science, 2022,5(1):39.

[22] HJ 1010-2018　环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法 [S].
HJ 1010-2018　Technical requirements and detection methods of continuous monitoring system for volatile organic compounds in ambient air by gas chromatography [S].

[23] Roger A, Janet A. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. Chemical Reviews, 2003,103(12),4605-4638.DOI: 10.1021/cr0206420.

[24] 胡天鹏,李　刚,毛　瑶,等.某石油化工园区秋季 VOCs 污染特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2018,39(2):517-524.
Hu T P, Li G, Mao Y, et al. Characteristics and sources of VOCs pollution in a petrochemical park in autumn [J]. Environmental Science, 2018,39(2):517-524.

[25] Carter P W. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 1994,44:881-899.

[26] Paaatero P, Tapper U. Positive matrix factorization:A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values [J]. Environmetrics, 1994,5(2):111-126.https://doi.org/10.1002/env.3170050203.

[27] 张军科,王跃思,吴方堃,等.贡嘎山本底站大气中 VOCs 的研究 [J]. 环境科学, 2012,33(12):4159-4166.
Zhang J K, Wang Y S, Wu F K, et al. Study on VOCs in the atmosphere of Gongga Mountain background station [J]. Environmental Science, 2012,33(12):4159-4166.

[28] Guo H, Wang T, Simpson I J, et al. Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China [J]. Atmospheric Environment, 2004,4551-4560.https://doi.org/10.1016/j.atmosenv. 2004.05.004.

[29] 高　蒙,安俊琳,杭一纤,等.PMF 和 PCA/APCS 模型对南京北郊大气 VOCs 源解析对比研究 [J]. 气象与环境学报, 2014,30(1):43-50.
Gao M, An J L, Hang Y X, et al. Comparative study on atmospheric VOCs sources in the northern suburbs of Nanjing by PMF and PCA/APCS models [J]. Journal of Meteorology and Environment,

2014,30(1):43−50.

[30] 刘昭仪,王士同.基于分层和随机策略的鲁棒随机森林 [J/OL]. 计算机工程与应用, 2024:1−13.
Liu Z Y, Wang S T. Robust random forest based on hierarchical and stochastic strategy [J/OL]. Computer Engineering and Application, 2024:1−13.

[31] 周 红,王 鸣,柴文轩,等.基于随机森林的北京城区臭氧敏感性分析 [J]. 环境科学, 2024,45(5):2497−2506.
Zhou H, Wang M, Chai W X, et al. Analysis of ozone sensitivity in Beijing urban area based on random forests [J]. Environmental Science, 2024,45(5):2497−2506.

[32] KAISER H F, RICE J. Little Jiffy, Mark Iv [J]. Educational and psychological measurement, 1974,34(1):111−117.DOI:10.1177/001316447403400115.

[33] Bartlett M S. Tests of significance in factor analysis [J]. British Journal of Statistical Psychology, 1950,3(2):77−85.DOI:10.1111/j.2044−8317.1950.tb00285.x.

[34] 孙 喆,刘书同,张 红,等.合肥市工业园区秋季 VOCs 组分特征及其源解析 [J]. 大气与环境光学学报, 2024,19(2):185−198.
Sun Z, Liu S T, Zhang H, et al. Composition characteristics and source apportionment of VOCs in Hefei industrial park in autumn [J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2024,19(2):185−198.

[35] Ebere C E, Wirnkor A V, Wang Q, et al. An overview of emerging pollutants in air: Method of analysis and potential public health concern from human environmental exposure [J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2020,28.

[36] 中华人民共和国环境保护部,中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.乘用车内空气质量评价指南:GB/T 27630−2011 [S]. 北京, 2011.
Ministry of Environmental Protection of PRC,General Administration of Quality Supervision,Inspection and Quarantine of the PRC. Guide for Evaluation of Air Quality in Passenger Cars: GB/T 27630−2011 [S]. Beijing, 2011.

[37] GB31571−2015 石油化学工业污染物排放标准 [S].
GB31571−2015 Discharge standard of pollutants in petrochemical industry [S].

[38] GB/T18883−2022 室内空气质量标准: [S].
GB/T18883−2022 Indoor air quality standard [S].

[39] World Meteorological Organization(WMO). Scientific assessment of ozone depletion [R]. Geneva: WMO, 2022.

[40] 李佳荫,周 明,宁 淼,等.苏州市大气 VOCs 特征及来源解析 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 2022,58(4):771−781.
Li J Y, Zhou M, Ning M, et al. Characteristics and sources of atmospheric VOCs in Suzhou [J]. Journal of Peking University (Natural Science Edition), 2022,58(4):771−781.

[41] Kawamoto H. Lignin pyrolysis reactions [J]. Journal of Wood Science, 2017,63.DOI:10.1007/s10086−016−1606−z.

[42] Akagi S K, Yokelson R J, Wiedinmyer C, et al. Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011,11(9):4039−4072.DOI:10.5194/acp−11−4039−2011.

[43] 陈 斯,倪经纬,齐一谨,等.郑州市 O_3 攻坚期大气 VOCs 污染特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2024,45(10):5671−5686.
Chen S, Ni J W, Qi Y J, et al. Characteristics and source analysis of atmospheric VOCs pollution in Zhengzhou during O_3 attack [J]. Environmental Science, 2024,45(10):5671−5686.

[44] 连世泽,邓萌杰,陈 楠,等.黄冈市大气挥发性有机物污染特征、来源及对臭氧生成的影响 [J]. 环境科学, 2023,44(10):5410−5417.
Lian S Z, Deng M J, Chen N, et al. Characteristics and sources of atmospheric volatile organic compounds pollution in Huanggang City and its influence on ozone generation [J]. Environmental Science, 2023,44(10):5410−5417.

[45] Simoneit B R T. Biomass burning−a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion [J]. Applied Geochemistry, 2002,17(3):129−162.DOI:10.1016/S0883−2927(01)00061−0.

[46] Rossberg M, Lendle W, Pfleiderer G, et al. Chloromethanes [M]. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2011.

[47] Schulze J, Homann M. C4−hydrocarbons and derivatives [M]. Berlin: Springer, 1989.DOI:10.1007/978−3−642−73858−6.

[48] 杜佳奇,李文龙,王佳杰,等.乙醇制含氧化学品和烯烃催化剂研究进展 [J]. 低碳化学与化工, 2025:1−9.
Du J Q, Li W L, Wang J J, et al. Research progress of catalysts for producing oxygenated chemicals and olefins from ethanol [J]. Low carbon chemistry and chemical engineering, 2025:1−9.

[49] 王美华.PCA−APCS−MLR 和地统计学的典型农田土壤重金属来源解析 [J]. 环境科学, 2023,44(6):3509−3519.DOI:10.13227/j.hjkx.202208002.
Wang M H. Source analysis of heavy metals in typical farmland soils based on PCA−APCS−MLR and geostatistics [J]. Environmental Science, 2023,44(6):3509−3519.DOI:10.13227/j.hjkx. 202208002.

[50] 叶 露,郜菁菁,俞华明.汽车工业区大气挥发性有机物(VOCs)变化特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2021,42(2):624−633.
Ye L, Gao J J, Yu H M. Variation characteristics and source analysis of atmospheric volatile organic compounds(VOCs) in automobile industrial areas [J]. Environmental Science, 2021,42(2):624−633.

[51] 王怡然.基于光化学损失校正的挥发性有机化合物(VOCs)来源解析方法优化及应用 [D]. 华南理工大学, 2020.DOI:10.27151/d.cnki.ghnlu.2020.003873.
Wang Y R. Optimization and application of source apportionment method of volatile organic compounds(VOCs) based on photochemical loss correction [D]. South China University of Technology, 2020.DOI:10.27151/d.cnki.ghnlu.2020.003873.

[52] 包亦姝,王 斌,邓 也,等.成都市典型有机溶剂使用行业 VOCs 组成成分谱及臭氧生成潜势研究 [J]. 环境科学学报, 2020,40(1):76−82.DOI:10.13671/j.hjkxxb.2019.0300.
Bao Y S, Wang B, Deng Y, et al. Study on VOCs composition spectrum and ozone generation potential of typical organic solvent use industries in Chengdu [J]. Journal of Environmental Science, 2020,40(1):76−82.DOI:10.13671/j.hjkxxb.2019.0300.

[53] 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, 2020,224117340−117340.

[54] 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. Analysis of a typical physical and chemical process of ozone pollution in Beijing suburbs [J]. Atmospheric Science, 2024,48(1):391−404.

作者简介: 蔡晓倩(2001−),女,广东广州人,硕士研究生,主要从事大气污染、大气环境等方面研究.发表论文 1 篇.caixq2023@lzu.edu.cn.