

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022061201

张桂芹, 樊联欢, 韩立钊, 等. 济南市典型区夏季 VOCs 分布特征及臭氧生成机制[J]. 环境化学, 2024, 43(1): 297-310.

ZHANG Guiqin, FAN Lianhuan, HAN Lizhao, et al. Pollution characteristics of volatile organic compounds and mechanism of ozone formation in typical areas of Jinan, China[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (1): 297-310.

济南市典型区夏季 VOCs 分布特征及臭氧生成机制*

张桂芹¹ 樊联欢¹ 韩立钊² 周梅³ 魏征⁴ 孙秀芹⁵ 魏小锋^{1**}

(1. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 济南, 250101; 2. 济南市生态环境局槐荫分局, 济南, 250021; 3. 济南市生态环境监控中心, 济南, 250014; 4. 山东省生态环境监测中心, 济南, 250101; 5. 核建利华科技工程有限公司, 北京, 102300)

摘要 基于 2020 年 6—8 月济南市石化区、市区和南部山区 VOCs 以及臭氧和气态污染物等在线监测数据, 结合气象因素分析了各典型区夏季 VOCs 污染特征, 并通过计算臭氧生成潜势 (OFP) 和 MCM 模型模拟分析了不同区域不同污染等级 VOCs 对臭氧生成的影响, 采用 PMF 模型对市区夏季 VOCs 进行了来源解析研究. 结果表明, 石化区 VOCs 浓度 ($158.29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 明显高于市区 ($47.71 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和南部山区 ($24.65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), VOCs 中均以烷烃占比最大, 其次为芳香烃, 3 个区域 VOCs 浓度均随污染等级升高而升高; 不同污染等级下均为石化区 OFP ($743.7\text{—}1474.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 大于市区 ($156.9\text{—}378.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和南部山区 ($113.4\text{—}168.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 3 个区域均是芳香烃 OFP 占比最大, 其次为烯烃, 说明芳香烃和烯烃类 VOCs 对臭氧生成的贡献最大, 其中 OFP 贡献最大的单体为间/对-二甲苯; MCM 模拟结果表明石化区 O_3 净生成速率 ($33.51\times 10^{-9} \cdot\text{h}^{-1}$) 最高, 其次为市区 ($22.97\times 10^{-9} \cdot\text{h}^{-1}$) 和南部山区 ($3.91\times 10^{-9} \cdot\text{h}^{-1}$); 石化区的 1-戊烯、甲苯、异戊二烯、间-乙基甲苯和邻二甲苯, 市区的 1-丁烯、间/对-二甲苯和顺式-2-丁烯, 南部山区的顺式-2-丁烯、异戊二烯、反式-2-丁烯相对增量反应活性 (RIR) 较大, 对臭氧生成的影响较为明显. PMF 模型解析结果表明济南市区夏季燃烧源、移动源和餐饮油烟源对 VOCs 贡献较大.

关键词 VOCs 分布特征, 不同污染等级, 臭氧生成机制, 夏季, PMF.

Pollution characteristics of volatile organic compounds and mechanism of ozone formation in typical areas of Jinan, China

ZHANG Guiqin¹ FAN Lianhuan¹ HAN Lizhao² ZHOU Mei³
WEI Zheng⁴ SUN Xiuqin⁵ WEI Xiaofeng^{1**}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan, 250101, China; 2. Huaiyin Branch of Jinan Ecological Environment Bureau, Jinan, 250021, China; 3. Jinan Ecological Environment Monitoring Center, Jinan, 250014, China; 4. Shandong Provincial Ecological Environment Monitoring Center, Jinan, 250101, China; 5. Approved Lihua Technology Engineering Co. LTD, Beijing, 102300, China)

Abstract Pollution characteristics of volatile organic compounds (VOCs) in typical areas of Jinan, China, in summer were analyzed and simulated. The analyses were based on online monitoring data of VOCs, ozone (O_3) and other related trace gases in a petrochemical area, urban area and southern mountainous area collected from June to August 2020, along with meteorological factors. The influence of different ozone pollution levels of VOC pollutants in different functional areas of Jinan

2022 年 6 月 12 日收稿(Received: June 12, 2022).

* 济南市大气源清单编制项目(Z21021Z)和济南市高校 20 条资助项目(Z21015Z)资助.

Supported by Jinan Major Air Source List Compilation Project(Z21021Z) and Jinan University 20 Funded Projects(Z21015Z).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: weixf@sdjzu.edu.cn

on O₃ formation was assessed by calculating the Ozone Formation Potential (OFP) and using a Master Chemical Mechanism (MCM) model. The sources of VOCs in urban areas in summer were analyzed by a Positive Matrix Factorization (PMF) model. The concentration of VOCs in the petrochemical area (158.29 μg·m⁻³) was significantly higher than that in the urban area (47.71 μg·m⁻³) and southern mountainous area (24.65 μg·m⁻³). Alkanes accounted for the largest proportion of VOCs, followed by aromatic hydrocarbons. The concentration of VOCs increased with increasing pollution level in all three areas. The calculated OFP in petrochemical areas (743.7–1474.9 μg·m⁻³) was higher than that in the urban area (156.9–378.1 μg·m⁻³) and southern mountainous area (113.4–168 μg·m⁻³). Alkene and aromatic hydrocarbons accounted for the largest proportion in three areas, indicating that these molecules contributed most to the formation of O₃. The monomer with the largest contribution to OFP was m/p-xylene. MCM stimulation revealed the highest net rate of O₃ formation in the petrochemical area (33.51×10⁻⁹·h⁻¹), followed by urban area (22.97×10⁻⁹·h⁻¹) and southern mountainous area (3.91×10⁻⁹·h⁻¹). Large increases in the relative incremental reaction activity were evident in the petrochemical area (1-pentene, toluene, isoprene, m-ethyl toluene, and o-xylene), urban area (1-butene, m/p-xylene, and cis-2-butene), and mountainous area (cis-2-butene, isoprene, and trans-2-butene). The increases had an obvious impact on O₃ formation. The PMF model analytical results revealed that combustion source, mobile source, and cooking fume source contributed greatly to VOCs in summer.

Keywords characteristics of VOCs distribution, different pollution level, ozone formation mechanism, summer, PMF.

近年来,臭氧(O₃)污染已成为重要的环境污染问题之一,高浓度臭氧对人体健康和生态环境造成很多不利影响^[1-3].挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)作为O₃生成的重要前体物之一,是影响环境空气臭氧污染的重要物质.环境空气中VOCs种类繁多,来源复杂^[4],不同区域VOCs浓度、特征和来源具有显著差异^[5-8],因此对比研究不同区域VOCs的污染特征和对臭氧的影响对于解决当前严峻的臭氧污染问题具有重要的指导意义.

目前大量对VOCs的研究主要有基于最大增量反应活性(Maximum Increment Reactivity, MIR)^[9]计算VOCs的臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)^[10-14]识别对臭氧生成有显著贡献的VOCs物种,利用PMF^[15-18]模型追溯VOCs的来源及其贡献,运用OBM^[19-23]模型模拟臭氧生成机制并识别关键活性物种,以及绘制EKMA^[24-27]曲线识别臭氧主控区并找出前体物NO_x/VOCs消减的最佳比例.李凯等^[28]发现,泰安市VOCs浓度占比最高的是含氧VOCs(OVOCs),其次为烷烃、芳香烃和烯烃,最大的排放源为液化石油气(LPG)和溶剂源;赵敏等^[29]利用本地化MIR值计算了东营市VOCs的OFP,发现芳香烃对OFP贡献明显,利用OBM模型模拟得出臭氧污染受到VOCs和NO_x的协同控制;王帅等^[30]研究表明淄博市芳香烃和烯烃类VOCs的OFP贡献较大,并利用PMF模型解析出淄博市主要的VOCs来源为移动源、固定燃烧源和溶剂使用源.但是环境空气中VOCs种类繁多,城市不同区域排放的VOCs存在明显差异,例如在对石化区VOCs^[31-33]的大量研究发现,OFP较高的是甲苯、1,3-丁二烯、二甲苯,主要与企业生产排放有关,其次还有溶剂源、液化石油气泄露和化石燃料源对VOCs的贡献也较大;汕头市城区^[34]和武汉市城区^[35]VOCs中烷烃浓度占比最大,主要来自于人为源中的燃烧源、机动车排放源和溶剂使用源;王雨燕等^[36]和Mazzuca等^[37]对背景点的研究发现,芳香烃类对OFP贡献较大,主要有间/对-二甲苯和异戊二烯,高频率的O₃污染事件发生是由于VOCs及臭氧的传输所引起的,也受局地机动车尾气和工业源排放影响.因此深入开展VOCs相关研究,尤其在不同区域的VOCs进行对比分析,对改善区域臭氧污染具有重要意义.

济南作为山东的省会城市,近几年PM_{2.5}虽有明显改善,但夏季臭氧污染仍较严重,2020年济南市臭氧浓度位于全国排名的第8位(倒数).自2017—2019年济南市臭氧浓度逐年升高,分别为190、202、203 μg·m⁻³,2020年(184 μg·m⁻³)虽有下降,但仍然超标.目前对其VOCs的研究主要针对市区某一

个点位 VOCs 污染特征和来源解析^[38-40],且缺乏从 VOCs 对臭氧生成机制出发系统识别 VOCs 的关键物种和不同区域之间的 VOCs 活性差异对比.因此,为深入探讨不同区域臭氧的污染机制和关键 VOCs 活性物种,本研究通过分析济南市 3 个典型区 VOCs 的污染特征,计算 OFP 和运用 MCM 模式进行敏感性分析,以识别不同区域的关键活性物种,结合气象因素并利用 PMF 模型解析 VOCs 的来源,期望为不同区域臭氧污染控制对策提供科学依据.

1 材料和方法(Materials and methods)

1.1 采样点位

监测时间为 2020 年 6—8 月,在济南市共选取 3 个监测点位,包括 LY(石化区)、SJ(市区)和 NS(南部山区).其中 LY 点位(117.1675°E, 36.7036°N)位于某石化企业厂内办公楼楼顶,采样高度为 20 m,该点位代表石化区;SJ 点位(117.0494°E, 36.6627°N)位于山大路和和平路交口的原济南市监测站楼顶,采样高度为 20 m,周围交通密集,分布有居民区、学校和商业等,该点位代表城市综合区;NS 点位(117.2231°E, 36.4325°N)位于济南市南部山区,海拔高度为 700 m,周围植被茂密,受人类活动影响较小.具体位置如图 1 所示.

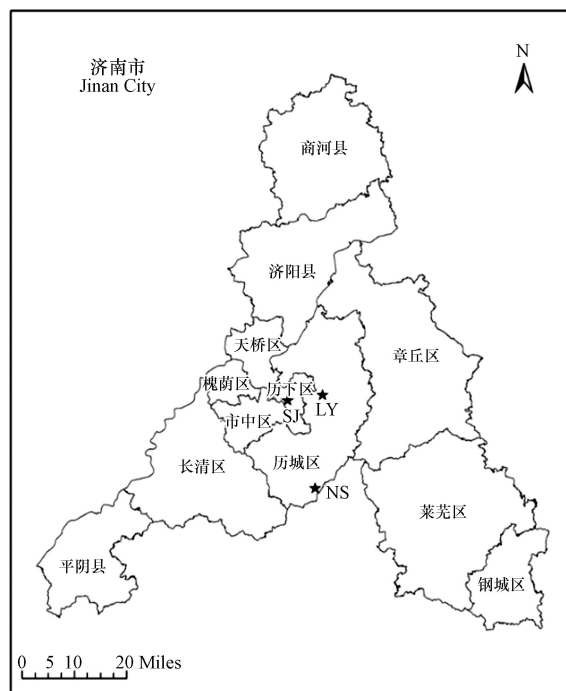


图 1 监测点位

Fig.1 Location of monitoring sites

1.2 数据来源及质控方法

VOCs 数据来自于 GC955-611 型(杭州聚光科技有限公司)高沸点臭氧前驱体分析仪在线监测设备,监测设备主要由 PID(photo ionization detector)和 FID(flame ionization detector)检测器、预浓缩管、预分离柱、分析柱、十通阀、内置计算机 PC 等组成;进样温度为 50 °C,载气为高纯氮,进样不分流^[38].监测的 VOCs 包括 57 种 VOCs 单体,其中烷烃 29 种,烯烃 11 种,芳香烃 16 种和炔烃 1 种,各项目标化合物最低检出限均为 0.03×10^{-9} ;采样时间分辨率为 1 h,24 h 连续监测,共得到 5338 份有效样品.采样期间每个点位每 10 d 对在线监测仪进行一次校正,校正气体采用美国环保署(EPA)的 PAMS 标准气体.臭氧、SO₂、NO₂、CO 等气态常规污染物、AQI 及气象数据均来自济南市环境空气自动在线监测点位同步采集,采样时间分辨率为 1 h.数据的质控(quality assurance and quality control, QA/QC)按照《环境空气质量自动监测技术规范》(HJ/T 193—2005)执行.

1.3 臭氧生成潜势计算

利用最大增量反应活性(Maximum Increment Reactivity, MIR)^[9]计算 VOCs 对臭氧生成的贡献率,计算出各类 VOCs 的臭氧生成潜势(Ozone Formation Potential, OFP),计算公式如下^[38]:

$$C_j^{\text{MIR}} = \text{MIR} \times C_j \times \mu_j / \mu_{\text{O}_3} \quad (1)$$

$$\text{OFP}_{\text{MIR}} = \sum C_j^{\text{MIR}} \quad (2)$$

式中, C_j^{MIR} 为 VOCs 物种 j 能产生的最大臭氧浓度, MIR 为 VOCs 物种 j 的最大反应活性因子, C_j 为 VOCs 物种 j 的实测浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); μ_j 和 μ_{O_3} 分别表示 VOCs 物种 j 和臭氧的相对分子质量; OFP_{MIR} 为所有 VOCs 物种能产生的最大臭氧浓度总和。

1.4 MCM 模型

Master Chemical Mechanism(mcm v3.3 mechanism, MCM)^[41-42] 模型是研究大气化学机理主要模型之一,包括 100 多种 VOCs 大气化学反应过程,目前被广泛应用于大气臭氧生成机制和 VOCs 敏感性物种筛选^[38],本文采用 MCM 模型结合分辨率为 1 h 的 SO_2 、 NO_2 、 CO 、 O_3 大气污染物、AQI 及气象数据,探索城市典型区域的臭氧生成机制和识别影响臭氧生成的关键 VOCs 物种。

1.5 PMF 分析

正交矩阵因子分析(Positive Matrix Factorization, PMF)模型(version5.0)已被广泛应用于大气中 VOCs 的来源解析^[15-18],利用各 VOCs 监测浓度并计算其不确定性,运用最小二乘法计算主要污染源及其贡献率,根据 PMF 5.0 用户操作指南,PMF 解析过程的计算公式如下:

$$\text{Unc} = \begin{cases} \sqrt{(\text{ErrorFraction} \times \text{concentration})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2}, & \text{concentration} > \text{MDL} \\ \frac{5}{6} \text{MDL}, & \text{concentration} \leq \text{MDL} \end{cases} \quad (3)$$

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (4)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (5)$$

式中, Unc 为不确定性; ErrorFraction 为系统误差, 本文将其设置为 5%; concentration 为监测物种浓度, 10^{-9} ; MDL 为检出限; x_{ij} 为样本 i 中物种 j 的浓度, 10^{-9} ; p 为污染源的数量; g_{ik} 为第 k 个来源对第 i 个因子的贡献量, %; f_{kj} 为第 k 个源中第 j 个组分的分布占比, e_{ij} 是每个样品的残差; n 为样本个数; m 为物种个数; u_{ij} 为样本中物种的不确定性。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 VOCs 的污染特征

2.1.1 济南市夏季不同区域 VOCs 浓度及组成

2020 年夏季济南市 3 个典型区域 VOCs 浓度如图 2 所示,石化区夏季 VOCs 平均浓度($158.29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)显著高于市区($47.71 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和南部山区($24.65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),石化区 6 月和 8 月 VOCs 浓度明显高于 7 月,市区和南部山区 VOCs 浓度月份变化不大. 与其他城市相比,石化区 VOCs 浓度高于上海市石化区($40.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[43]和日照市工业区($118.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[44];市区 VOCs 浓度与 2020 年夏季淄博市^[45]和 2018 年邯郸市居民混合区^[46]基本相当,但明显低于 2016 年济南市夏季 VOCs 平均浓度($89.10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[47],南部山区 VOCs 浓度与天津市郊区^[48]也大致持平. 总的来看,石化区存在较为严重的 VOCs 污染。

3 个典型区域 VOCs 种类组成相似,均为烷烃占比最大(52%—74%),除 6 月份石化区烯烃占比高于芳香烃外,其他月份均是芳香烃占比排第二位,烯烃位居第三,与 2019 年夏季^[49]、淄博市^[50] VOCs 种类分布基本一致. 与石化区和市区相比,南部山区芳香烃占比相对较高,烷烃占比相对较低. 有研究表

明烷烃^[46]主要来自机动车尾气、工业排放和燃油挥发, 芳香烃^[51]主要来自有机化工行业和汽车尾气, 南部山区周围植被较多, 相较于市区和石化区受人为活动和工业排放影响较少^[6], 加上该监测点地势相对较高, 受周围区域传输影响较大。

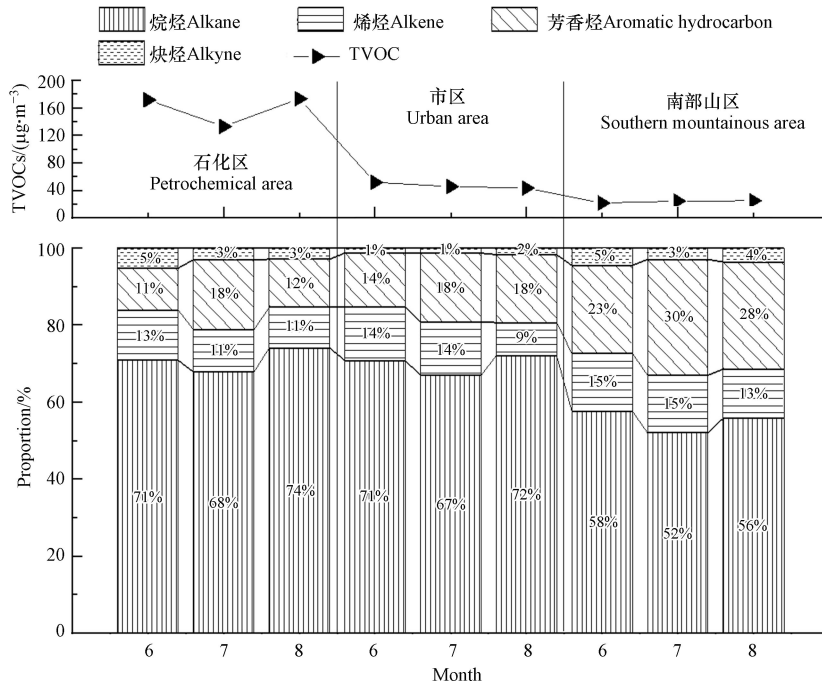
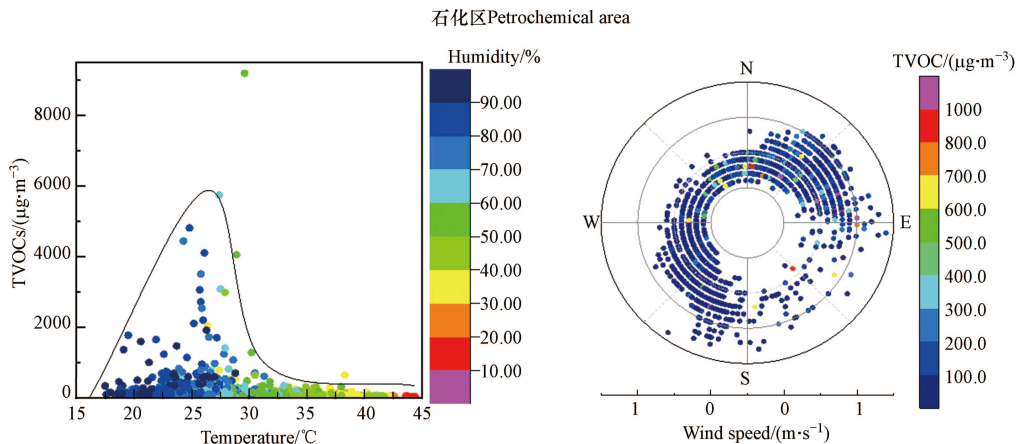


图 2 夏季 3 个典型区 VOCs 浓度和组成

Fig.2 VOCs concentration and composition in three typical areas in summer

2.1.2 气象因素对 VOCs 的影响

气象是影响 VOCs 浓度水平的重要因素^[29,36], 夏季不同区域 VOCs 与温度、湿度、风速、风向的关系如图 3 所示. 不同区域 VOCs 浓度随温度升高呈现先升高再降低趋势, 而与湿度呈现正相关性. 不同区域 VOCs 浓度峰值不同, 石化区峰值浓度最高, 市区次之, 南部山区最低, 且随温度和湿度又表现出一定的差异性, 石化区温度在 25 °C 左右和湿度在 70% 以上较窄的范围内, VOCs 浓度高值点密集, 而市区 VOCs 浓度受温度影响范围较广, 温度在 22—30 °C 左右和湿度在 50% 以上时, VOCs 浓度呈现高值区域, 南部山区 VOCs 浓度高值主要在 20 °C 左右和湿度在 80% 以上; 3 个区域在温度大于 30 °C 和湿度在 40% 以下的高温低湿时均呈现出 VOCs 浓度低值, 主要原因是温度较高时光化学反应剧烈, VOCs 被大量消耗所导致的。



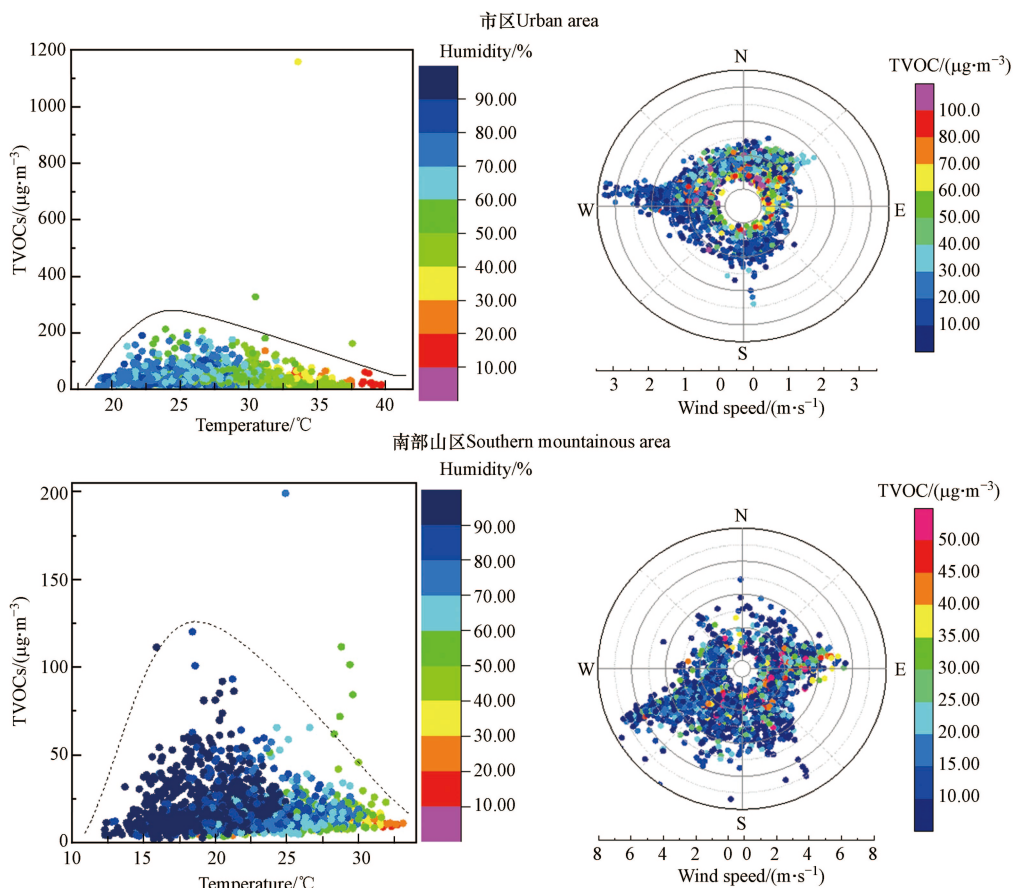


图3 夏季3个典型区VOCs浓度与气象因素的关系

Fig.3 Relationship between VOCs concentration and meteorological factors in three typical areas in summer

风速、风向对VOCs浓度也有一定影响.石化区VOCs浓度高值主要表现出风速较小,且各个方向均有VOCs浓度高值分布,说明该监测点位所在的石化企业本身排放影响较大;市区点位VOCs浓度高值主要表现出风速较小时受近距离局地源影响和风速在 $1\text{--}2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时东北方向排放源影响;南部山区点位风速较小时,VOCs浓度高值点密集;而在 $2\text{--}4\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风速较大时,VOCs浓度高值点也较多,主要受偏东方向和东南方向传输影响较大.

2.1.3 不同污染等级下VOCs的浓度

结合环境空气监测数据,计算3个典型区夏季不同污染等级下VOCs浓度,如图4所示,3个典型区VOCs浓度基本均随着污染等级的升高而升高,尤其中度污染等级VOCs浓度增幅最大,石化区、市区和南部山区中度污染VOCs浓度分别为 303.84 、 65.90 、 $36.84\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,与良等级相比VOCs浓度增幅分别达116%、92%和56%,均高于文献报道的淄博^[45]、郑州^[52]等城市臭氧污染日较非污染日VOCs浓度增幅.各污染等级下石化区VOCs浓度均高于市区和南部山区,尤其中度污染天石化区VOCs浓度分别是市区和南部山区的4.6倍和8.2倍,与Hu^[6]研究的合肥市不同功能区VOCs浓度分布特征基本一致.在VOCs不同种类中,石化区、市区和南部山区在不同污染等级下均出现烷烃的浓度最大,其次为芳香烃;与良等级相比,中度污染等级下石化区各VOCs种类浓度均明显升高,市区为烷烃和芳香烃浓度有明显升高,南部山区则主要是烷烃.总体来看,臭氧污染加重时,烷烃和芳香烃贡献明显.

2.2 臭氧生成潜势

3个典型区不同污染等级下的OFP值及占比如表1所示,同一区域OFP值基本随污染等级升高而升高,主要与VOCs浓度的升高有关;同一污染等级下均是石化区($743.7\text{--}1474.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)OFP值最大,其次为市区($56.9\text{--}378.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和南部山区($113.4\text{--}168.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),说明石化区高浓度的VOCs会导致该区域臭氧污染比市区和南部山区严重.良和轻度污染等级下3个典型区均是芳香烃OFP占比最大,在41.64%—62.96%之间,其次是烯烃,占比在23.30%—35.21%之间,太原市^[53]不同功能区的OFP计算结果显示不同功能区在夏季烯烃OFP较大,冬季芳香烃OFP较大,背景点^[54]中烯

烃 OFP 最大. 中度污染等级下, 市区芳香烃 OFP 占比最大为 58.03%, 石化区和南部山区芳香烃和烯烃 OFP 占比较高且相差不大, 尽管烷烃类 VOCs 的浓度占比最大, 但是 MIR 值较小, 而烯烃和芳香烃的 MIR 值较大, 光化学反应活性较强, 因此芳香烃和烯烃类 VOCs 对臭氧生成的贡献最大.

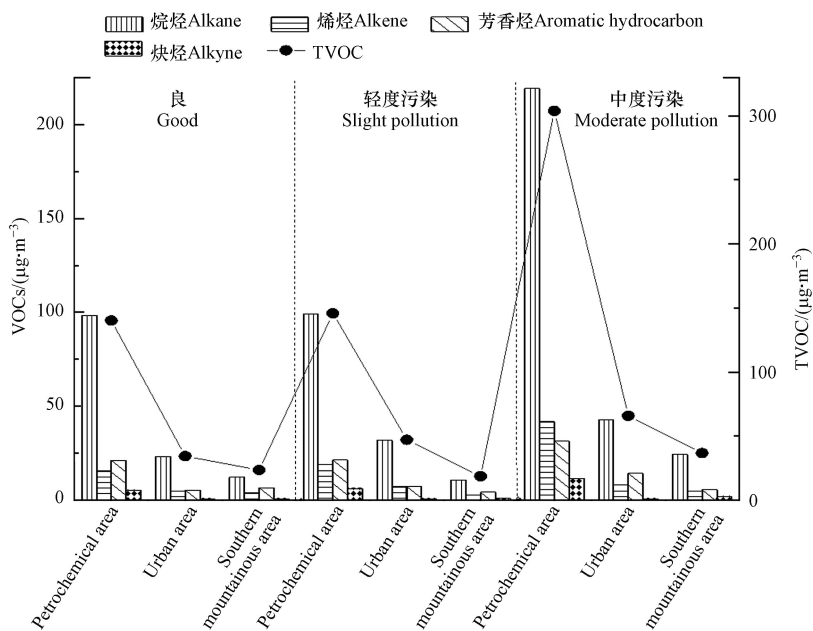


图 4 不同污染等级下 VOCs 浓度

Fig.4 VOCs concentration under different pollution levels

表 1 不同污染等级下 OFP 值及占比 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Table 1 OFP value and proportion under different pollution levels ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

污染等级 Pollution level	典型区 Typical areas	烷烃 Alkane		烯烃 Alkene		芳香烃 Aromatic hydrocarbon		炔烃 Alkyne		VOCs OFP
		OFP	占比	OFP	占比	OFP	占比	OFP	占比	
良	石化区	173.1	23.3%	176.5	23.7%	377.0	50.7%	17.1	2.3%	743.7
	市区	33.5	21.3%	53.0	33.8%	68.5	43.6%	2.0	1.3%	156.9
	南部山区	20.7	12.3%	39.3	23.3%	106.3	63.0%	2.5	1.5%	168.7
轻度污染	石化区	180.0	22.5%	225.2	28.2%	373.5	46.7%	20.7	2.6%	799.5
	市区	48.7	22.0%	77.9	35.2%	92.1	41.6%	2.5	1.1%	221.2
	南部山区	16.4	14.4%	34.0	30.0%	59.9	52.8%	3.2	2.8%	113.4
中度污染	石化区	414.4	28.1%	518.7	35.2%	503.7	34.2%	38.1	2.6%	1474.9
	市区	69.2	18.3%	87.0	23.0%	219.4	58.0%	2.7	0.7%	378.1
	南部山区	37.0	22.5%	57.5	35.0%	63.2	38.5%	6.7	4.1%	164.3

为进一步分析影响臭氧生成的 VOCs 物种, 图 5 给出了济南市 3 个典型区不同污染等级下的 VOCs 浓度和 OFP 贡献前 10 的单体, 其中石化区的异戊烷、市区的丙烷在不同等级下浓度最大, 南部山区的丙烷、乙烷和正十一烷浓度最大. 除石化区的异戊烷 OFP 较高外, 其他区域的高浓度单体对 OFP 的贡献并不明显. 除市区的轻度污染外, 3 个典型区对 OFP 贡献最大的 VOCs 单体均为间/对-二甲苯, 市区的轻度污染对 OFP 贡献最大的是 1-丁烯和间/对-二甲苯, 石化区 VOCs 浓度前 10 物种中包括了间/对-二甲苯, 但是市区和南部山区的浓度前 10 物种中没有间/对-二甲苯, 市区和南部山区的间/对-二甲苯浓度较小, 间/对-二甲苯 OFP 贡献最大主要与其反应活性较强, MIR 值较高有关, 间/对-二甲苯主要来源于溶剂使用源. 除间/对-二甲苯外, 在石化区对 OFP 贡献较大的 VOCs 还有异戊烷、1-戊烯和顺式-2-丁烯等, 这些 VOCs 浓度也较高, 主要与石化企业无组织排放有关, 在石化行业的罐装区检测到较高浓度的异戊烷^[55], 以及在汽车尾气中也检测到大量的异戊烷^[56], 1-戊烯主要来自石化行业焦化汽油

罐溶剂的泄露^[57],顺式-2-丁烯则主要来自石化行业储罐的无组织排放和气体分馏、污油罐工艺^[56,57],因此石化区应关注活性较强的间/对-二甲苯和排放浓度较高的烷烃和烯烃.市区 OFP 贡献较高的除 1-丁烯和间/对-二甲苯外,还有甲苯、1,2,3-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯、1,3,5-三甲基苯、间/对-二乙基苯等芳香烃和异戊二烯,市区芳香烃类 VOCs 浓度占比较小,但 OFP 贡献较显著,这些活性较强的苯系物主要来自于有机溶剂使用、汽修等行业^[58],异戊二烯常常作为生物源的示踪剂^[59],在城市地区机动车尾气也是异戊二烯的来源^[60],因此市区应加强有机溶剂的使用和机动车尾气排放以降低臭氧的污染.南部山区 OFP 贡献较高的主要是甲苯、1,2,3-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯、1,3,5-三甲基苯、间/对-二乙基苯等芳香烃和异戊二烯、顺式-2-丁烯等烯烃,与市区的 VOCs 活性物种相似,应主要控制烯烃和芳香烃类 VOCs 的排放.

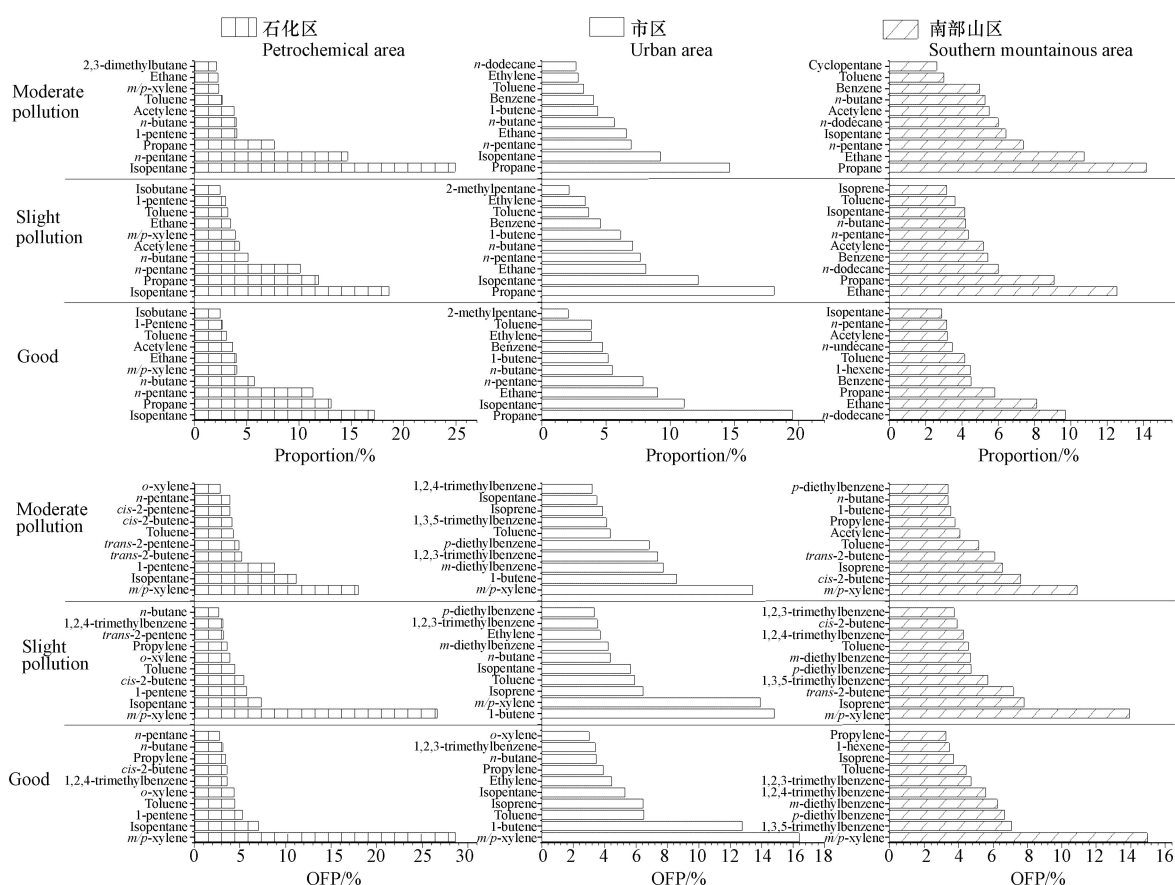


图 5 不同污染等级下 VOCs 浓度和 OFP 值前 10 物种

Fig.5 Top ten species of VOCs concentration and OFP value under different pollution levels

2.3 典型污染日臭氧生成机制

为进一步分析烯烃和芳香烃对臭氧生成的贡献,选择了 3 个典型区臭氧污染等级均为中度污染的 6 月 5 日作为臭氧典型污染日,采用 MCM 模型对典型污染日烯烃和芳香烃 VOCs 单体进行了 VOCs 相对增量反应活性 (Relative Incremental Reactivity, RIR) 计算,即减少某一 VOCs 单体浓度 20% 以判断其对臭氧生成的影响,RIR 值是评估 O_3 光化学污染控制因素的重要指标之一^[49],RIR 值越大,其对臭氧生成的影响越大.计算结果如图 6 所示,石化区的 1-戊烯、甲苯、异戊二烯、间-乙基甲苯和邻二甲苯,市区的 1-丁烯、异戊二烯、间/对-二甲苯和顺式-2-丁烯,南部山区的 1-丁烯、异戊二烯 RIR 值较大,对臭氧生成的影响较大,与 OFP 贡献大的结果相一致.

利用 MCM 模型模拟了典型污染日 3 个典型区臭氧生成机制,臭氧的生成和消耗以及二者路径分解曲线如图 7 所示,3 个典型区 O_3 的生成都主要受过氧羟基自由基($HO_2\cdot$)+NO 及甲基过氧自由基($CH_3O_2\cdot$)+NO 控制,说明 VOCs 的光化学反应产生 O_3 的途径主要是通过过氧自由基($HO_2\cdot$ 、 $RO_2\cdot$)氧化 NO 生成 NO_2 , NO_2 再光解产生 O_3 ^[61],净生成反应速率存在正午峰值;石化区 O_3 净生成速率最高,其次为市区、南部山区,分别为 $33.51 \times 10^{-9} h^{-1}$ 、 $22.97 \times 10^{-9} h^{-1}$ 、 $3.91 \times 10^{-9} h^{-1}$,净生成速率最大值为

$43.51 \times 10^{-9} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $35.01 \times 10^{-9} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $21.35 \times 10^{-9} \cdot \text{h}^{-1}$, 这说明石化区臭氧光化学反应较为强烈^[62], 市区与临沂 ($20.0 \times 10^{-9} \cdot \text{h}^{-1}$)^[63]、东营 ($26.0 \times 10^{-9} \cdot \text{h}^{-1}$)^[29] 相比大致相当, 但和国内光化学污染较重的城市广州 ($90 \times 10^{-9} \cdot \text{h}^{-1}$)、上海 ($50 \times 10^{-9} \cdot \text{h}^{-1}$)、兰州 ($40 \times 10^{-9} \cdot \text{h}^{-1}$) 等^[64] 城市相比, 市区 O_3 净生成速率较低。

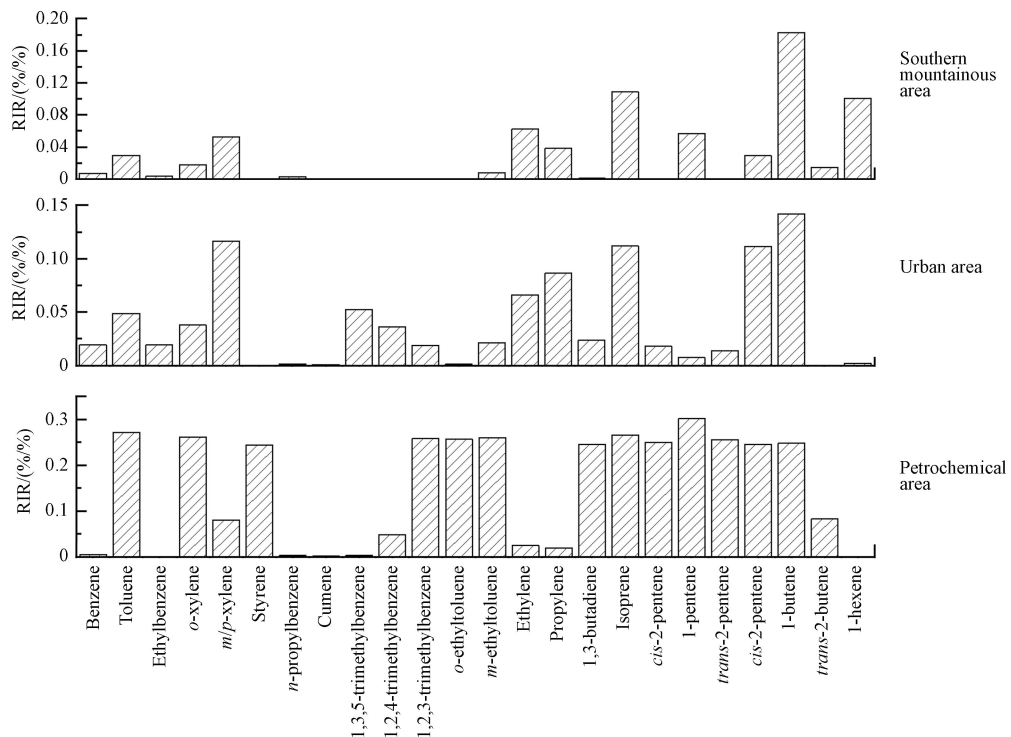


图 6 典型污染日的敏感性分析

Fig.6 Sensitivity analysis of typical pollution days

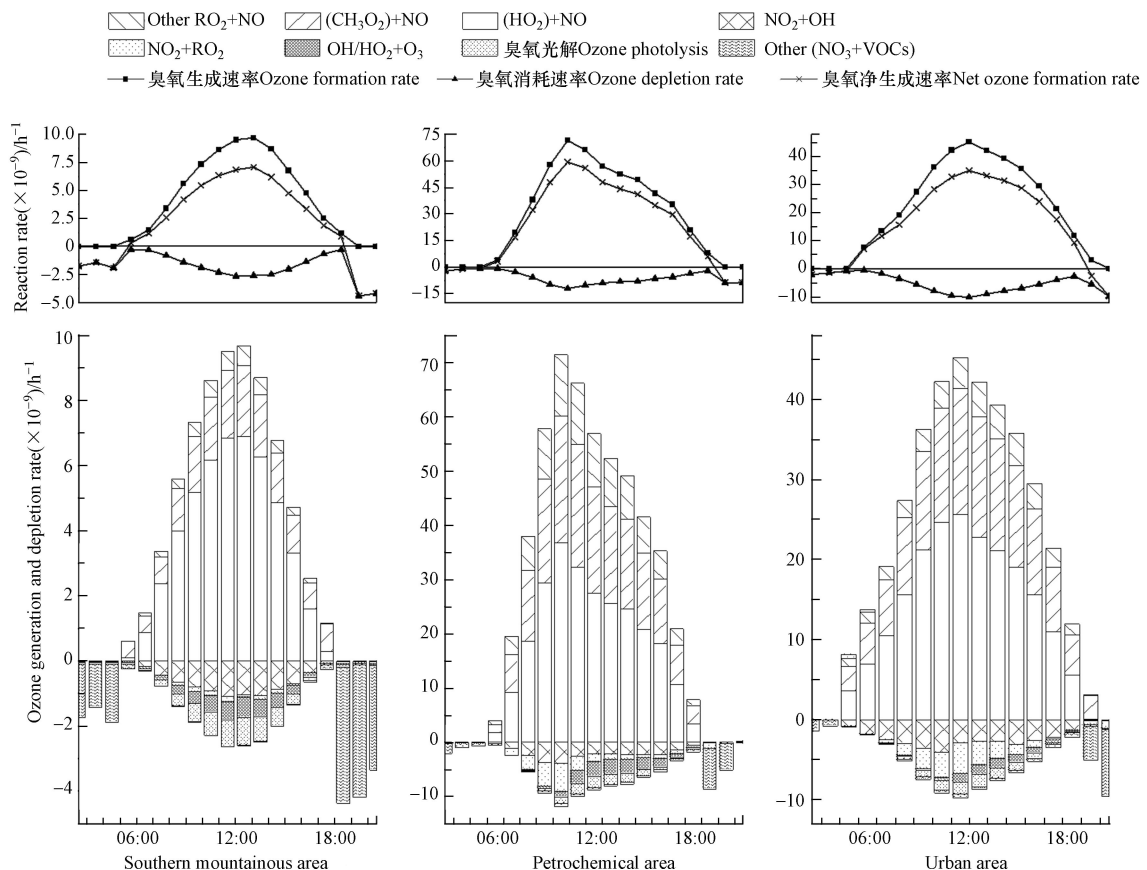


图 7 典型污染日臭氧生成机制

Fig.7 Ozone formation mechanism of typical pollution day

2.4 VOCs 来源解析

为研究济南市 O₃ 污染的主要来源, 采用 PMF 对济南市区点位夏季 VOCs 进行了来源解析, 依据 S/N(信噪比)值及实际值和计算值拟合结果的对比, 解析并筛选出 29 种有效 VOCs 组分和 5 个因子参与计算. 如图 8 所示, 因子 1 中主要由乙烯(69.16%)、乙炔(67.34%)、乙烷(65.06%)贡献, 乙烷和乙炔为不完全燃烧的示踪剂, 因此判断因子 1 为燃烧源. 因子 2 中贡献较大的物种有正丁烷(49.45%)、正戊烷(47.77%)、异戊烷(44.09%), 异戊烷是典型的汽油挥发示踪剂, 正戊烷是汽油挥发的主要成分, 且区域范围内交通密集, 因此判断因子 2 为移动源. 因子 3 中苯系物和顺式-2-丁烯(34.63%)的贡献较大, 苯系物如间-二乙基苯(35.40%)和对-二乙基苯(26.98%), 主要来自有机溶剂使用、汽修等行业大量排放, 因此确定因子 3 为溶剂使用源. 因子 4 中 1-丁烯(86.10%)贡献率远高于其他物种, 其次还有正丁烷(29.59%)和顺式-2-丁烯(28.38%), 1-丁烯是重要的化工原料, 顺式-2-丁烯主要来自石化行业, 因此认定因子 4 为石化排放源. 因子 5 中正庚烷(56.81%)、正己烷(53.24%)、甲基环戊烷(50.51%)、3-甲基戊烷(44.57%)贡献率较高, 餐饮油烟中所含烃类多为 C₅ 及 C₅ 以上^[65], 如正戊烷和正庚烷^[66], 点位周边餐饮行业聚集, 因此判定因子 5 为餐饮油烟源.

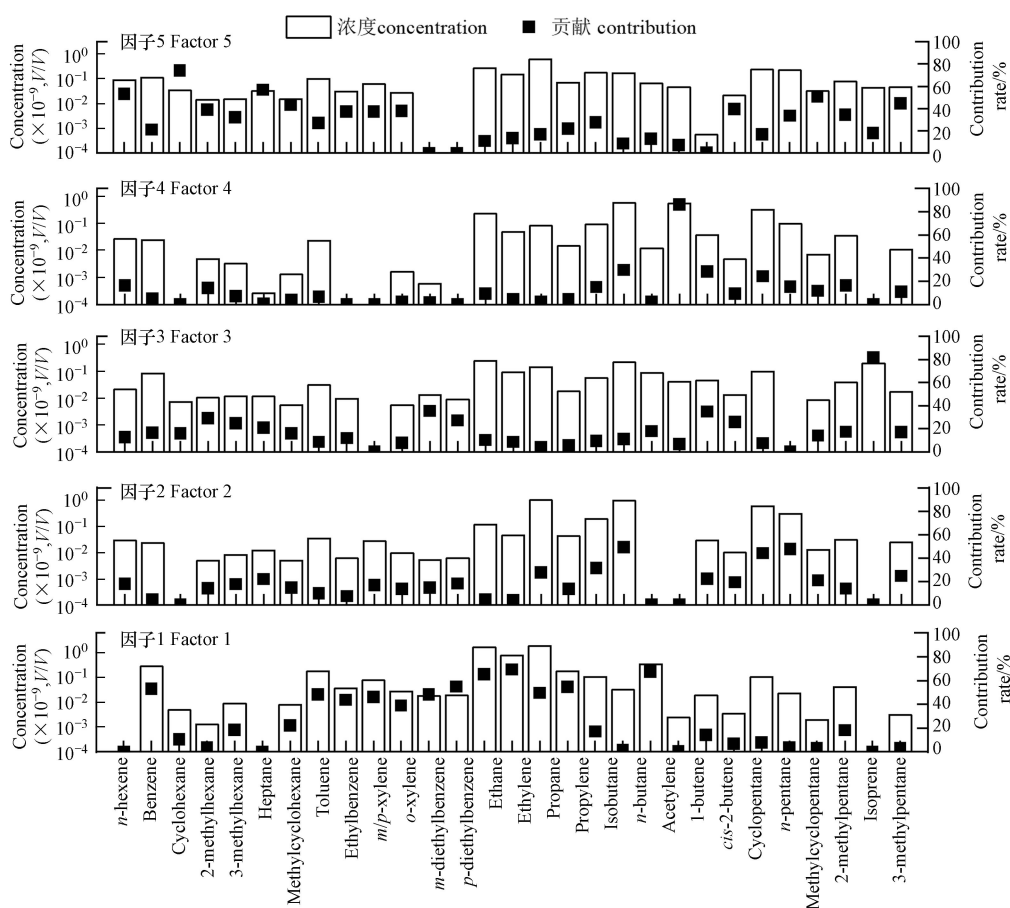


图 8 各因子中 VOCs 物种浓度及其贡献率

Fig.8 VOCs species concentration and its contribution rate in each factor

PMF 模型解析出的 VOCs 贡献来源占比如图 9, 燃烧源贡献率最大, 其次为移动源和餐饮油烟源, 两者贡献率相当, 溶剂使用源和石化排放源贡献率较小. 总体来讲, 重点控制对燃烧源与汽油挥发的管理, 同时加大餐饮油烟的无组织排放管控.

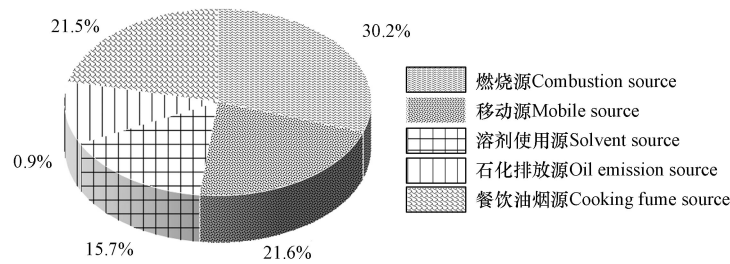


图 9 不同污染源对 VOCs 的贡献率

Fig.9 Contribution rate of different pollution sources to VOCs

3 结论(Conclusion)

(1) 济南市夏季石化区 VOCs 平均浓度为 $158.29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 明显高于市区和南部山区, 存在较为严重的 VOCs 污染, 3 个典型区 VOCs 中均以烷烃占比最大, 其次为芳香烃和烯烃。

(2) 不同区域 VOCs 浓度随温度升高呈现先升高后降低的趋势, 而与湿度呈现正相关的关系, 高温低湿条件下均呈现 VOCs 浓度高值。石化区受石化企业本身排放影响较大, 市区受到局地源影响和区域传输的影响。

(3) 3 个典型区 VOCs 浓度和 OFP 均随污染等级的升高而升高, 各污染等级下石化区 VOCs 浓度和 OFP 均高于市区和南部山区; 3 个典型区芳香烃和烯烃 OFP 占比均较大, 对臭氧生成的贡献最大。对 OFP 贡献最大的单体是间/对-二甲苯, 石化区的异戊烷、1-戊烯和顺式-2-丁烯, 市区的 1-丁烯和三甲苯、二乙苯等芳香烃, 南部山区的异戊二烯和顺式-2-丁烯等烯烃对臭氧生成的贡献也较大。

(4) MCM 模拟结果表明 3 个典型区臭氧生成均主要受过氧化羟基自由基($\text{HO}_2\cdot$)+NO 及甲基过氧自由基($\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$)+NO 控制, O_3 净生成速率在石化区最高; 石化区 1-戊烯、甲苯、异戊二烯、间-乙基甲苯和邻二甲苯, 市区的 1-丁烯、间/对-二甲苯、顺式-2-丁烯和异戊二烯, 南部山区的 1-丁烯、异戊二烯 RIR 值较大, 说明其对臭氧生成的影响较大。

(5) PMF 结果表明济南市夏季 VOCs 主要来源为燃烧源(30.2%)、移动源(21.6%)和餐饮油烟源(21.5%)。

参考文献 (References)

- [1] LIU Y F, KONG L W, LIU X G, et al. Characteristics, secondary transformation, and health risk assessment of ambient volatile organic compounds (VOCs) in urban Beijing, China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2021, 12(3): 33-46.
- [2] XIE Y T, CHENG C L, WANG Z H, et al. Exploration of O_3 -precursor relationship and observation-oriented O_3 control strategies in a non-provincial capital city, southwestern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 800: 149422.
- [3] PHILLIPS M, GLEESON K, HUGHES J M B, et al. Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: A cross-sectional study [J]. *The Lancet*, 1999, 353(9168): 1930-1933.
- [4] 朱軻欣, 刘立忠, 刘焕武, 等. 大连市夏季 VOCs 化学反应活性及来源 [J]. 环境科学, 2022, 43(8): 3944-3952.
ZHU K X, LIU L Z, LIU H W, et al. Chemical reaction activity and source apportionment of atmospheric VOCs in summer in Dalian [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(8): 3944-3952 (in Chinese).
- [5] 赵延云. 城市典型区域臭氧污染特征、生成机制及管控策略研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
ZHAO Y Y. Study on the characteristics, chemical mechanism and control strategies of ozone pollution in typical urban areas [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021 (in Chinese).
- [6] HU R Y, LIU G J, ZHANG H, et al. Levels, characteristics and health risk assessment of VOCs in different functional zones of Hefei [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 160: 301-307.
- [7] LI C L, LIU Y F, CHENG B F, et al. A comprehensive investigation on volatile organic compounds (VOCs) in 2018 in Beijing, China: Characteristics, sources and behaviours in response to O_3 formation [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 150247.
- [8] ZHANG D, HE B, YUAN M H, et al. Characteristics, sources and health risks assessment of VOCs in Zhengzhou, China during haze pollution season [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 108: 44-57.
- [9] CARTER W P L, PIERCE J A, LUO D M, et al. Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(18): 2499-2511.

- [10] 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.
- [11] KUMAR A, SINGH D, KUMAR K, et al. Distribution of VOCs in urban and rural atmospheres of subtropical India: Temporal variation, source attribution, ratios, OFP and risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 613/614: 492-501.
- [12] LI J H, DENG S X, LI G H, et al. VOCs characteristics and their ozone and SOA formation potentials in autumn and winter at Weinan, China [J]. *Environmental Research*, 2022, 203: 111821.
- [13] 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.
- [14] FU S, GUO M X, LUO J M, et al. Improving VOCs control strategies based on source characteristics and chemical reactivity in a typical coastal city of South China through measurement and emission inventory [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 744: 140825.
- [15] WANG M, QIN W, CHEN W T, et al. Seasonal variability of VOCs in Nanjing, Yangtze River Delta: Implications for emission sources and photochemistry [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 223: 117254.
- [16] MENG Y, SONG J W, ZENG L W, et al. Ambient volatile organic compounds at a receptor site in the Pearl River Delta region: Variations, source apportionment and effects on ozone formation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 111: 104-117.
- [17] GAO Y Q, LI M, WAN X, et al. Important contributions of alkenes and aromatics to VOCs emissions, chemistry and secondary pollutants formation at an industrial site of central Eastern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2021, 244: 117927.
- [18] ZHANG X F, YIN Y Y, WEN J H, et al. Characteristics, reactivity and source apportionment of ambient volatile organic compounds (VOCs) in a typical tourist city [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 215: 116898.
- [19] XU Z N, HUANG X, NIE W, et al. Influence of synoptic condition and holiday effects on VOCs and ozone production in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 168: 112-124.
- [20] LI Y F, GAO R, XUE L K, et al. Ambient volatile organic compounds at Wudang Mountain in Central China: Characteristics, sources and implications to ozone formation [J]. *Atmospheric Research*, 2021, 250: 105359.
- [21] TAN Z F, LU K D, JIANG M Q, et al. Exploring ozone pollution in Chengdu, southwestern China: A case study from radical chemistry to O₃-VOC-NO_x sensitivity [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636: 775-786.
- [22] LI K W, CHEN L H, YING F, et al. Meteorological and chemical impacts on ozone formation: A case study in Hangzhou, China [J]. *Atmospheric Research*, 2017, 196: 40-52.
- [23] SHEN H Q, LIU Y H, ZHAO M, et al. Significance of carbonyl compounds to photochemical ozone formation in a coastal city (Shantou) in Eastern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 764: 144031.
- [24] HUI L R, LIU X G, TAN Q W, et al. Characteristics, source apportionment and contribution of VOCs to ozone formation in Wuhan, Central China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 192: 55-71.
- [25] TAN Z F, LU K D, DONG H B, et al. Explicit diagnosis of the local ozone production rate and the ozone-NO_x-VOC sensitivities [J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(16): 1067-1076.
- [26] FAN M Y, ZHANG Y L, LIN Y C, et al. Source apportionments of atmospheric volatile organic compounds in Nanjing, China during high ozone pollution season [J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 128025.
- [27] ZENG P, LYU X P, GUO H, et al. Causes of ozone pollution in summer in Wuhan, Central China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 241: 852-861.
- [28] 李凯, 潘宁, 梅如波, 等. 泰安市大气挥发性有机物污染特征及来源解析 [J]. *环境化学*, 2022, 41(2): 482-490.
LI K, PAN N, MEI R B, et al. Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Taian [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(2): 482-490(in Chinese).
- [29] 赵敏, 申恒青, 陈天舒, 等. 黄河三角洲典型城市夏季臭氧污染特征与敏感性分析 [J]. *环境科学研究*, 2022, 35(6): 1351-1361.
ZHAO M, SHEN H Q, CHEN T S, et al. Characteristics and sensitivity analysis of ozone in the representative city of the Yellow River Delta in summer [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(6): 1351-1361(in Chinese).
- [30] 王帅, 王秀艳, 杨文, 等. 淄博市城区臭氧超标期间的VOCs污染特征与来源解析 [J]. *环境科学*, 2022, 43(3): 1277-1285.
WANG S, WANG X Y, YANG W, et al. Characteristics and source analysis of VOCs pollution during the period of ozone exceeding the standard in Zibo City [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(3): 1277-1285(in Chinese).
- [31] 周振, 肖林海, 费蕾蕾, 等. 东莞工业集中区夏季臭氧污染与非污染期间VOCs组分特征及其来源 [J]. *环境科学*, 2022, 43(9): 4497-4505.
ZHOU Z, XIAO L H, FEI L L, et al. Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds(VOCs) in a typical industrial area in Dongguan during periods of ozone and non-ozone pollution in summer [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(9): 4497-4505(in Chinese).
- [32] 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.
- [33] SHEN L J, XIANG P, LIANG S W, et al. Sources profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in a typical industrial process in Wuhan, central China [J]. *Atmosphere*, 2018, 9(8): 297.
- [34] 李娟, 李成柳, 郭岩, 等. 汕头市城区大气 VOCs 来源解析及其对臭氧生成的影响 [J]. *环境保护科学*, 2021, 47(2): 145-152.
LI J, LI C L, GUO Y, et al. Source analysis of volatile organic compounds and its influence on ozone formation in urban area of Shantou [J]. *Environmental Protection Science*, 2021, 47(2): 145-152(in Chinese).
- [35] 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.
PENG J, CHENG H R, WANG Z W, et al. Pollution characteristics and sources apportionment of atmospheric volatile organic compounds in Wuhan urban area [J]. *Journal of Wuhan University (Natural Science Edition)*, 2020, 66(4): 369-376(in Chinese).
- [36] 王雨燕, 杨文, 王秀艳, 等. 淄博市城郊臭氧污染特征及影响因素分析 [J]. *环境科学*, 2022, 43(1): 170-179.
WANG Y Y, YANG W, WANG X Y, et al. Characteristics of ozone pollution and influencing factors in urban and suburban areas in Zibo [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(1): 170-179(in Chinese).
- [37] MAZZUCA G M, REN X R, LOUGHNER C P, et al. Ozone production and its sensitivity to NO_x and VOCs: Results from the DISCOVER-AQ field experiment, Houston 2013 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(22): 14463-14474.
- [38] 孙友敏, 赵继峰, 闫怀忠, 等. 石化企业周边采暖季大气 VOCs 污染特征及化学反应活性 [J]. *环境化学*, 2020, 39(9): 2358-2370.
SUN Y M, ZHAO J F, YAN H Z, et al. Pollution characteristics and effects to atmospheric chemistry of VOCs in heating period surrounding petrochemical enterprise [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(9): 2358-2370(in Chinese).
- [39] 高素莲, 闫学军, 刘光辉, 等. 济南市夏季臭氧重污染时段 VOCs 污染特征及来源解析 [J]. *生态环境学报*, 2020, 29(9): 1839-1846.
GAO S L, YAN X J, LIU G H, et al. Characteristics and source apportionment of ambient VOCs in serious ozone pollution period of summer in ji'nan [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, 29(9): 1839-1846(in Chinese).
- [40] ZHANG G Q, WANG N, JIANG X J, et al. Characterization of ambient volatile organic compounds (VOCs) in the area adjacent to a petroleum refinery in Jinan, China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2017, 17(4): 944-950.
- [41] 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.
- [42] JENKIN M E, SAUNDERS S M, WAGNER V, et al. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): Tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, 3(30): 181-193.
- [43] 盛涛, 陈筱佳, 高松, 等. 上海某石化园区周边区域 VOCs 污染特征及健康风险 [J]. *环境科学*, 2018, 39(11): 4901-4908.
SHENG T, CHEN X J, GAO S, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of VOCs in areas surrounding a petrochemical park in Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(11): 4901-4908(in Chinese).
- [44] 姚维杰, 王大玮, 谢付莹, 等. 日照市夏季 VOCs 物种空间分布特征及其对臭氧生成的影响 [J]. *环境科学*, 2022, 43(2): 714-722.
YAO W J, WANG D W, XIE F Y, et al. Spatial distribution characteristics of VOCs and its impact on ozone formation potential in Rizhao City in summer [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(2): 714-722(in Chinese).
- [45] 秦涛, 李丽明, 王信梧, 等. 典型工业城市夏季 VOCs 污染特征及反应活性 [J]. *环境科学*, 2022, 43(8): 3934-3943.
QIN T, LI L M, WANG X W, et al. Characteristics and reactivity of VOCs in a typical industrial city in summer [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(8): 3934-3943(in Chinese).
- [46] 刘莹莹, 王丽涛, 齐孟姚, 等. 邯郸大气 VOCs 污染特征及其在 O₃ 生成中的作用 [J]. *环境化学*, 2020, 39(11): 3101-3110.
LIU Y Y, WANG L T, QI M Y, et al. Characteristics of atmospheric VOC_s and their role in O₃ generation in Handan [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(11): 3101-3110(in Chinese).
- [47] 曹方方, 张凤菊, 由希华. 中国东部典型城市夏季 VOCs 污染特征及臭氧生成潜势研究 [C]//中国环境科学学会 2021 年科学技术年会论文集(一). 天津, 2021: 196-207.
- [48] 姚青, 韩素芹, 张裕芬, 等. 天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响 [J]. *环境科学*, 2020, 41(4): 1573-1581.
YAO Q, HAN S Q, ZHANG Y F, et al. Effects of VOCs on ozone formation in the Tianjin suburbs in summer [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(4): 1573-1581(in Chinese).
- [49] 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(in Chinese).
- [50] 甘浩, 徐勃, 张向炎, 等. 淄博市化工园区夏季环境 VOCs 污染特征及健康风险评估 [J]. *环境科学研究*, 2022, 35(1): 20-29.
GAN H, XU B, ZHANG X Y, et al. Characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in a chemical industrial park of Zibo in summer [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(1): 20-29(in Chinese).

- [51] WANG M, SHAO M, CHEN W, et al. A temporally and spatially resolved validation of emission inventories by measurements of ambient volatile organic compounds in Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(12): 5871-5891.
- [52] 任义君, 马双良, 王思维, 等. 郑州市春季大气污染过程VOCs特征、臭氧生成潜势及源解析 [J]. *环境科学*, 2020, 41(6): 2577-2585.
REN Y J, MA S L, WANG S W, et al. Ambient VOCs characteristics, ozone formation potential, and source apportionment of air pollution in spring in Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(6): 2577-2585 (in Chinese).
- [53] 李颖慧, 李如梅, 胡冬梅, 等. 太原市不同功能区环境空气中挥发性有机物特征与来源解析 [J]. *环境化学*, 2020, 39(4): 920-930.
LI Y H, LI R M, HU D M, et al. Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds of different functional areas in Taiyuan City [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(4): 920-930 (in Chinese).
- [54] 韩婷婷, 李颖若, 邱雨露, 等. 上甸子区域背景站VOCs污染特征及其对臭氧生成贡献 [J]. *环境科学*, 2020, 41(6): 2586-2595.
HAN T T, LI Y R, QIU Y L, et al. Characteristics of VOCs and their roles in ozone formation at a regional background site in Beijing, China [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(6): 2586-2595 (in Chinese).
- [55] 王俏丽. 浙江省沿海地区PM_{2.5}和VOCs源成分谱构建及大气复合污染来源解析[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
WANG Q L. Source profile of PM_{2.5} and VOCs and source apportionment of combined air pollution in typical coastal area in Zhejiang Province[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019(in Chinese).
- [56] WEI W, CHENG S Y, LI G H, et al. Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a petroleum refinery in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 89: 358-366.
- [57] 张欣. 天津石化行业挥发性有机物源排放成分谱研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2016.
ZHANG X. Study on emission component spectrum of volatile organic compounds in Tianjin petrochemical industry[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2016(in Chinese).
- [58] 魏巍. 中国人为源挥发性有机化合物的排放现状及未来趋势[D]. 北京: 清华大学, 2009.
WEI W. Study on current and future anthropogenic emissions of volatile organic compounds in China[D]. Beijing: Tsinghua University, 2009(in Chinese).
- [59] 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.
- [60] BROWN S G, FRANKEL A, HAFNER H R. Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(2): 227-237.
- [61] 张明棣, 云龙, 李成柳, 等. 基于观测模型量化VOCs对深圳市城区臭氧生成的影响 [J]. *环境科学研究*, 2021, 34(11): 2599-2608.
ZHANG M D, YUN L, LI C L, et al. Quantifying impacts of VOCs on ozone formation in urban area of Shenzhen based on observation-based model [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(11): 2599-2608 (in Chinese).
- [62] ZHANG C, LIU X G, ZHANG Y Y, et al. Characteristics, source apportionment and chemical conversions of VOCs based on a comprehensive summer observation experiment in Beijing [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2021, 12(3): 230-241.
- [63] 杨雪, 安馨悦, 刘玉启, 等. 山东临沂大气夏季典型时段臭氧污染特征及其控制因素分析 [J]. *环境科学*, 2022, 43(2): 696-706.
YANG X, AN X Y, LIU Y Q, et al. Pollution characteristic and control factor analysis of atmospheric ozone during summer typical periods in Linyi, Shandong [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(2): 696-706 (in Chinese).
- [64] XUE L K, WANG T, GAO J, et al. Ground-level ozone in four Chinese Cities: Precursors, regional transport and heterogeneous processes [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(23): 13175-13188.
- [65] 黄永海. 餐饮油烟中VOCs代表物的排放特征及催化氧化研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2020.
HUANG Y H. Investigation of the emission characteristics and catalytic oxidation of the representatives of VOCs in the cooking oil fumes[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020(in Chinese).
- [66] 何万清, 聂磊, 田刚, 等. 基于GC-MS的烹调油烟VOCs的组分研究 [J]. *环境科学*, 2013, 34(12): 4605-4611.
HE W Q, NIE L, TIAN G, et al. Study on the chemical compositions of VOCs emitted by cooking oils based on GC-MS [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(12): 4605-4611 (in Chinese).