

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023040601

CSTR:32061.14.hjhx.2023040601

谢非, 白宇婷, 田永莉, 等. 基于季节性污染特征的大气 VOCs 化学活性及源解析[J]. 环境化学, 2024, 43(10): 3317-3332.

XIE Fei, BAI Yuting, TIAN Yongli, et al. Chemical activity and source apportionment of atmospheric volatile organic compounds based on seasonal pollution characteristics [J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (10): 3317-3332.

基于季节性污染特征的大气 VOCs 化学活性及源解析*

谢非^{1,2} 白宇婷¹ 田永莉² 李亮² 周兴军² 吕昌伟^{1,3}**

(1. 内蒙古大学生态与环境学院, 呼和浩特, 010021; 2. 内蒙古自治区环境监测总站, 呼和浩特, 010011;
3. 内蒙古大学环境地质研究所, 呼和浩特, 010021)

摘要 挥发性有机物 (VOCs) 是对流层大气氧化性的重要影响因子, 不同 VOCs 物种的化学反应活性与大气环境质量及污染过程关系密切。本文针对呼和浩特和包头采暖期长达半年的季节特征, 选取冬夏季清洁天、污染天和沙尘天的不同时间窗口, 识别并分析了两个城市大气中 117 种 VOCs 的体积浓度, 计算了不同季节不同大气特征条件下不同 VOCs 物种的化学反应活性, 并解析了两个城市大气 VOCs 的来源。结果表明, 乙烯、乙醛、丙烷、丙烯、丙醛、正丁醛、异戊二烯、甲苯、间/对二甲苯等是两个城市大气的主要活性 VOCs 物种; 不同大气特征条件下不同 VOCs 物种对 OFP (臭氧生成潜势) 和 L^{OH} (羟基自由基反应速率) 的影响差异较大, 且影响大小并不单独依赖于各 VOCs 物种浓度; 2 个城市冬季大气中的 O_3 对 VOCs 的浓度变化更敏感, 夏季则对 NO_x 的浓度变化更敏感, 体现了这两个城市 O_3 前体物的季节性差异; 受季节特征及供暖方式的影响, 2 个城市冬季燃烧源排放约贡献大气 VOCs 的 50%, 机动车排放和 LPG/NG 源次之; 与冬季相比, 夏季机动车、生物源及 LPG/NG、溶剂挥发等因子的重要性显著提升, 而燃烧源因子的比重明显下降, 意味着大气 VOCs 源具有显著的季节变化特征。本研究对准确辨析区域重污染天气特征与成因, 实现“十四五”期间 $\text{PM}_{2.5}$ 与臭氧协同控制等意义重大。

关键词 VOCs, 季节特征, 物种组成, 反应活性, 来源解析。

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Chemical activity and source apportionment of atmospheric volatile organic compounds based on seasonal pollution characteristics

XIE Fei^{1,2} BAI Yuting¹ TIAN Yongli² LI Liang²
ZHOU Xingjun² LYU Changwei^{1,3}**

(1. School of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot, 010021, China; 2. Inner Mongolia Environmental Monitoring Center, Hohhot, 010011, China; 3. Institute of Environmental Geology, Inner Mongolia University, Hohhot, 010021, China)

Abstract As an important factor affecting the oxidizing capacity of the tropospheric atmosphere, the chemical reactivity of different volatile organic compounds (VOCs) species is closely related to atmospheric environmental quality and pollution processes. In this work, the seasonal characteristics,

2023 年 4 月 6 日收稿 (Received: April 6, 2023).

* 内蒙古自治区科技重大专项 (2020ZD0013), 国家自然科学基金 (41763014) 和内蒙古自治区“青年科技人才支持计划”- A 类“青年科技领军人才” (NJYT2022092) 资助。

Supported by Science and Technology Major Project on Air Pollution Prevention and Prediction in Hohhot-Baotou-Ordos Cities Group of Inner Mongolia (2020ZD0013), National Natural Science Foundation of China (41763014), Young Scientific & Technological Leading Talent Program of Inner Mongolia (NJYT2022092).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: lcw2008@imu.edu.cn

chemical reactivity and source apportionment were discussed based on an observation of 117 species of VOCs during different periods (e.g., clean, polluted and dust period, respectively) both in summer and winter in Baotou and Hohhot. The results showed that propane, ethylene, propylene, isoprene, acetaldehyde, formaldehyde, *n*-butylaldehyde, toluene and xylene were the key reactive VOCs species of the two cities. Under different atmospheric conditions, the effects of VOCs on OFP (ozone formation potential) and L^{OH} (hydroxyl radical reaction rate) significantly varied with their species and are not only dependent on the concentration of VOC species. It was found that the concentrations of O_3 in the two cities were highly sensitive to VOCs and NO_x in winter and summer, respectively, indicating the seasonal difference in O_3 precursors. Influenced by heating events during winter, combustion sources contributed to approximately 50% of atmospheric VOCs, followed by vehicle exhaust and LPG/NG (Liquefied Petroleum Gas/Natural Gas) sources. Compared to winter, the importance of factors such as vehicle exhaust, biogenic, LPG/NG and solvent sources significantly increases in summer, while the proportion of combustion sources decreases significantly, indicating the significant seasonal variability of atmospheric VOC sources. This study is significant in accurately distinguishing the characteristics and causes of severe regional air pollution, and achieving joint control of $\text{PM}_{2.5}$ and O_3 during the “14th Five-Year Plan” period.

Keywords volatile organic compounds, seasonal pattern, species composition, reactivity, source apportionment.

近年来,我国“大气污染防治行动计划”等一系列行动和措施的成效突显,尤其是 SO_2 、 NO_2 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 等主要污染物浓度的稳定达标;但我国主要城市臭氧季节性超标频发,经常被列为影响环境空气质量的首要污染物,这与大气中氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs)的复合污染有关,尤其是长三角、京津冀及其周边区域^[1].

VOCs 的饱和蒸汽压较高,其沸点和辛烷值均较低^[2-3],主要包括烯烃、炔烃、烷烃、卤代烃、芳香烃、二硫化碳(CS_2)及含氧挥发性有机物(OVOCs)等 7 类化合物,也可据其来源划分为一次和二次源.一次源包括自然源和人为源,人为源主要涉及机动车尾气、化石燃料和生物质燃烧、LPG(液化石油气)/NG(天然气)、溶剂挥发及工业过程等^[4],主要排放烷烃、烯烃、芳香烃、OVOCs^[5-6]和卤代烃等^[7];自然源主要是指生物及非生物排放,生物排放主要来自植物或土壤微生物排放的异戊二烯等帖烯类化合物^[8],而非生物排放则涉及火山爆发、森林火灾等^[9].研究表明,生物源 VOCs 可占大气 VOCs 的近九成,且存在明显的地区和季节性差异^[10-11].国外学者对拉丁美洲和亚洲城市大气中 VOCs 的开展了短期监测^[12],并对比了城市站点、农村站点及室内家具涂料挥发环境中 VOCs 的浓度^[13]、来源和物种差异^[14].相对而言,我国大气 VOCs 研究工作开展较晚,但自“大气污染防治行动计划”实施以来,也取得了丰硕的成果.如系统研究了上海市不同区域不同季节大气 TVOCs 的浓度水平和物种组成^[15-16],总结了我国运城^[17]及西部某城市^[18]VOCs 的季节性特征,利用正交矩阵分解模型(PMF)解析了 VOCs 的季节性来源;同时,也在沈阳^[19]、成都^[20]、长沙^[21]、厦门^[22]等城市开展大气 VOCs 污染特征及源解析工作.

VOCs 是 O_3 的重要前驱物,在参与大气氧化反应时产生大量带有未成对电子的自由基,如羟基自由基($\text{OH}\cdot$)和过氧羟基自由基($\text{HO}_2\cdot$)等,促进了对流层大气中 O_3 和二次有机气溶胶(SOA)的形成^[23-25];同时,大气光化学反应也能产生 OVOCs^[26].因此, VOCs 对大气环境质量及污染过程的影响强烈依赖于不同 VOCs 物种的化学反应活性.研究表明,大气中烷烃、烯烃和芳香烃等均能与 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{RO}_2\cdot$ 、 $\text{NO}_3\cdot$ 等自由基表现出不同化学反应活性^[27],且不同氮氧化物条件下各 VOCs 物种的差异性光化学反应机制对臭氧的影响也不相同^[28];受辐射强度影响,夏季 VOCs 的浓度及物种组成对 O_3 生成潜势(OFP)高于冬季^[29].因此, VOCs 的来源解析及其区域特征是准确理解区域大气重污染特征及成因的关键.

呼包鄂城市群位于内蒙古自治区中西部,其大气污染具有显著的季节特征.2019 年呼包二市空气质量未全面达到自治区的大气约束性目标,尤其 2020 年初大气重污染情况显著增加.在此背景下,针

对呼和浩特和包头市具有 6 个月采暖期的季节性特征, 选取冬夏季清洁天、污染天和沙尘天的不同时间窗口, 本文在野外调研与现场采样的基础上, 识别了 2 个城市冬夏季大气中 VOCs 的物种组成特征, 阐释了 2 个城市 117 种 VOCs 的季节性污染特征, 计算了不同季节不同大气特征条件下不同 VOCs 物种的化学反应活性, 并采用 PMF 模型进行了源解析, 揭示了研究区大气 VOCs 排放源的季节性差异, 为精准辨析区域大气重污染特征及成因, 实现我国中西部资源型城市群大气细颗粒物与臭氧的协同控制等提供了重要参考。

1 实验部分 (Experiment section)

1.1 研究概况

呼和浩特市(110.76°—112.17°E, 40.85°—41.13°N, 下称呼和浩特)是内蒙古自治区的首府城市, 属典型的温带大陆性气候, 四季鲜明, 年温差和日温差均较大。研究时段内, 2021 年 1 月的最低和最高气温分别为-23.2 °C 和 3.4 °C, 平均气温为-10.9 °C, 累计日照时数 226.8 h, 主导风向为西风和西北风(3—4 级); 7 月的最低和最高气温分别为 12.3 °C 和 32.1 °C, 平均气温为 22.6 °C, 期间观测到 12 d 降水, 日最大降水量和累计降水量为 31.2 mm 和 89.2 mm, 累计日照时数 228.3 h, 主导风向为东风(1—2 级), 西风次之。该市常住人口约 350 万, 城镇化率 70.5%, 建成区面积 272.2 平方公里。呼和浩特 GDP 为 3000—4000 亿元, 第一、二、三产业增加值分别为 126.5、815.7、1858.5 亿元, 工业能源消费量约 1638×10^4 t 标准煤, 工业废气排放量为 4889×10^8 m³, 机动车保有量 128.16×10^4 辆, 其中汽车 126.58×10^4 辆^[30]。

包头市(109.25°—110.43°E, 40.25°—42.72°N)是我国典型的重工业城市, 也是世界轻稀土产业中心, 享有“稀土之都”的美誉。包头地处中温带大陆性季风气候区, 四季分明, 降水较少。研究时段内, 2021 年 1 月最低和最高气温分别为-25 °C 和 7 °C, 平均气温为-13.5 °C, 累计日照时数 243.3 h, 累积降水量为 7.9 mm, 主导风向为西风(1—2 级); 7 月最低和最高气温分别为 13 °C 和 37 °C, 平均气温为 22.7 °C, 期间观测到 9 d 降水, 累计降水量为 88 mm, 累计日照时数 264.7 h, 主导风向为东南风, 南风次之。该市常住人口 270 万人, 建成区面积 247.14 平方公里。包头具有钢铁制造、稀土开发、有色金属、重型汽车、电力产业、机械制造和化工产业等的典型重工业城市特征, GDP 为 3000—4000 亿元, 第一、二、三产业增加值分别为 105.23、1152.98、1529.15 亿元, 工业能源消费总量约 4908×10^4 t 标准煤(煤炭占 87.18%), 工业废气排放量为 10318×10^8 m³, 机动车保有量 80.28×10^4 辆, 其中汽车 76.64×10^4 辆。LPG 供气量约为 8454×10^4 m³ 万立方米, NG 供气总量为 106588×10^8 m³^[31]。

1.2 样点布设及样品采集

综合考虑区域地理、气象、污染源分布等特征, 结合研究区建成区及工业园区的实际情况, 参考《环境空气臭氧前体物手工监测技术要求》和《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》, 于呼和浩特和包头的国控、区控空气自动监测站附近分别布设 6 个 VOCs 采样点(图 1 和表 1)。采样点应避开餐饮、企业有组织排放烟道等对样品结果具有显著影响的区域, 以保证采样点位周边颗粒物及 VOCs 的真实水平。根据大气环境质量及首要污染物, 将研究窗口期划分为 5 种特征情况, 冬季清洁天(WC, 冬季 AQI 优良情况)、冬季污染天(WP, 首要污染物为 PM_{2.5} 的冬季轻度污染情况)、冬季沙尘天(WS, 首要污染物为 PM₁₀ 的冬季轻度污染情况)、夏季清洁天(SC, 夏季 AQI 优良情况)和夏季污染天(SP, 首要污染物为 O₃ 的夏季轻度污染情况), 详见表 2。

2021 年 1 月 6—26 日为冬季采样时间窗口, 设定 9:00—12:00、12:00—15:00 和 18:00—21:00 的 3 个采样时段; 夏季采样时间窗口为 2021 年 7 月 3—24 日(17 日未采), 采样时段为 9:00—12:00、12:00—15:00 和 21:00—24:00。根据采样规范, 风速超过 8 m·s⁻¹ 或遇降水则停止采样, 已采样品作废, 采样时间顺延。大气样品采用限流累积方式, 使用 3.2 L 苏玛罐采集(Entech Inc., USA), 样品采集高度不低于 1.5 m, 采样时长为 3 h; 为防止污染, 样品采集完毕须及时盖上苏玛罐的密封帽, 采样人员应于苏玛罐下风向操作且不得使用化妆品; 同时做好采样记录。呼和浩特冬夏季分别获得样品 441 个和 420 个, 包头冬夏季分别获得 377 个和 369 个。

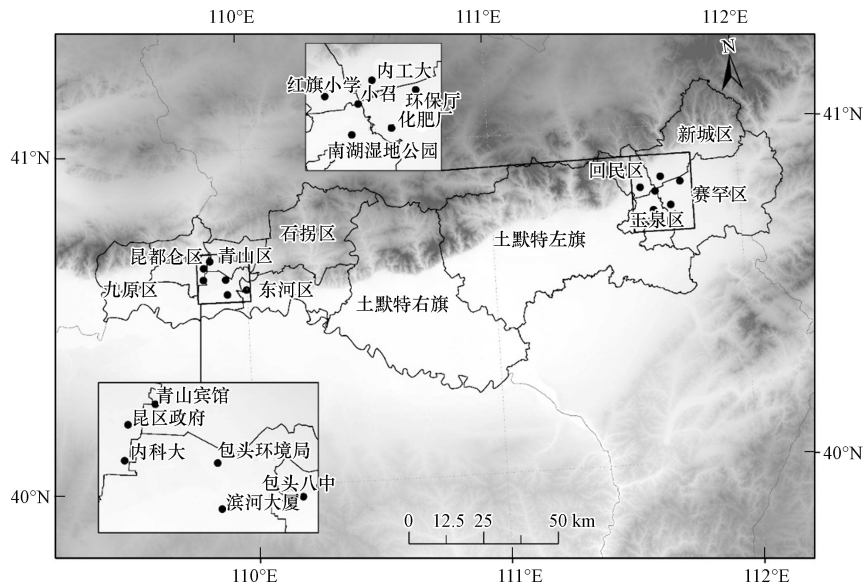


图 1 研究区概况及样点分布图

Fig.1 Study area and sampling sites

表 1 采样点位信息

Table 1 Information of sampling points

城市 City	点位编号 Sites ID	区/县 Region/County	点位名称 Site Name
呼和浩特	1	赛罕区	内蒙古生态环境厅
	2	赛罕区	化肥厂生活区
	3	回民区	红旗小学
	4	玉泉区	小召
	5	玉泉区	南湖湿地公园
	6	新城区	内蒙古工业大学
包头	7	昆都仑区	昆区政府
	8	青山区	青山宾馆
	9	东河区	包头八中
	10	九原区	滨河大厦
	11	昆都仑区	内蒙古科技大学
	12	九原区	包头环境局

表 2 不同大气环境污染特征划分

Table 2 Classification of different air quality in Hohhot and Baotou

	呼和浩特 (Hohhot)	包头 (Baotou)
冬季沙尘天(WC)	1月11—15日	1月11—15日
冬季污染天(WP)	1月20、21、24和25日	1月20和24日
冬季清洁天(WC)	1月6—10、16—19、22、23、26日	1月6—10、16—19、21—23、25、26日
夏季污染天(SP)	7月10、11和14日	7月9—11和13、14日
夏季清洁天(SC)	7月3—9、12、13、15—26日	7月3—8、12、15—24日

1.3 样品分析方法

根据《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样 气相色谱-质谱法》(HJ 759—2015), 采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, Agilent 7890A-5975C)分析测定 VOCs 物种及浓度. 环境空气以 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率被均匀吸取 400 mL 至 3.2 L 苏玛罐内, 然后转移至三级预浓缩系统进行 VOCs 浓缩富集的同时除去

环境空气中固有的 N_2 和 H_2O , 预浓缩后的 VOCs 组分解吸后以高纯氮气 (99.999%) 为载气进入 GC-MS 进行分析测试. GC-MS 配备了两根由安捷伦公司生产的固定相为 100% 二甲基聚硅氧烷的 DB-1 色谱柱分别用于分离 3 种 C_2 化合物和其他 114 种 VOCs; 同时, 由于乙烷、乙烯、乙炔相对分子量较小, 检测器端配备有氢离子火焰检测器 (FID) 和质量检测器. 标准曲线按 HJ 759-2015 中的要求绘制, 为保证观测数据的准确性, 对该系统的质量控制措施包括但不限于每日对气相色谱-质谱联用仪进行基线检查、保留时间检查、内标响应值检查 ($RSD < 30\%$) 和利用可以溯源的标准气体进行单点校准检查. 本研究识别出烷烃 29 种、烯烃 11 种、炔烃 1 种、芳香烃 18 种、卤代烃 35 种、OVOCs 22 种及 CS_2 等共 117 种 VOCs 物种.

1.4 PMF 模型

本文采用已得到广泛应用的正定矩阵因子 (PMF) 模型解析 VOCs 来源^[32-37]. 该模型以被测物种浓度与任务源剖面间的化学物质平衡为基本假设, 设定矩阵 $X(i \times j)$ 如下所示:

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

式中, X_{ij} 为样品 i 中 j 组分的浓度; g_{ik} 为第 k 个污染源对样品 i 的贡献; f_{kj} 为第 k 个排放源中 j 组分的含量; e_{ij} 为残差; p 指污染源数目.

PMF 模型采用费负约数参数降低因子旋转的自由度, 公式如下:

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

式中, u_{ij} 为样品 X_{ij} 的不确定度. 该模型不确定度按下述公式计算:

若浓度 $\leq MDL$, 则: $Unc = \frac{5}{6} \times MDL$; 若浓度 $> MDL$, 则 $Unc = \sqrt{(EF \times \text{实测浓度})^2 + MDL^2}$

其中, MDL 为当前污染物的检出限; EF 表示各组分的测量误差比 (由于 VOCs 物种光化学活性及浓度的差异, 误差值一般设置为 5% — 20%), 本研究设定为 10%^[35].

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 季节性特征

研究时段内, 呼和浩特和包头冬季 TVOCs 的浓度范围分别为 11.6×10^{-9} — 115.6×10^{-9} 和 14.3×10^{-9} — 290.0×10^{-9} (V/V), 平均浓度分别为 $(45.3 \pm 22.6) \times 10^{-9}$ (V/V) 和 $(53.1 \pm 36.0) \times 10^{-9}$ (V/V); 夏季两个城市 TVOCs 的浓度范围分别为 12.8×10^{-9} — 182.5×10^{-9} 和 13.1×10^{-9} — 142.9×10^{-9} (V/V), 平均浓度分别为 $(36.7 \pm 22.4) \times 10^{-9}$ (V/V) 和 $(34.2 \pm 20.2) \times 10^{-9}$ (V/V); 从大气的季节性污染状况来看, 两个城市大气 TVOCs 均有冬季污染天 (WP) $>$ 冬季沙尘天 (WS) 和清洁天 (WC)、夏季轻度污染天 (SP) $>$ 夏季清洁天 (SC) 的趋势 (图 2), 说明了呼和浩特和包头大气 TVOCs 含量的季节性差异, 也揭示了沙尘天气对大气 TVOCs 的贡献较小.

7 类 VOCs 在两个城市大气中均有检出, 其冬季的体积浓度排序均为: 烷烃 $>$ OVOCs $>$ 烯烃、炔烃 $>$ 卤代烃、芳香烃 $>$ CS_2 , 夏季为: 烷烃、OVOCs $>$ 卤代烃、芳香烃、炔烃、烯烃 $>$ CS_2 (图 2). 相较而言, 两个城市冬季大气中烯烃、炔烃、烷烃、芳香烃的浓度高于夏季, 充分体现了该地区的季节性污染特征, 即与冬季燃煤取暖导致的 VOCs 排放增加有关^[17, 38]; 也与研究区冬季太阳辐射弱温度低, 夜间大气对流弱边界层低, 大气层结稳定易形成逆温层, 不利于大气 VOCs 的扩散稀释及光化学消除^[37, 39]. 两个城市夏季大气 OVOCs 高于冬季的季节特征与已有研究相似^[40-41], 既与生物源和燃料不完全燃烧等一次排放有关, 也与夏季的强辐射与高温条件下 OVOCs 的二次生成有关^[42]. 此外, 由于卤代烃的寿命较长不易从大气中消除 (如 CH_3Cl 1.5 年、 CH_2Cl_2 0.41 年、 $CHCl_3$ 0.55 年、 CCl_4 42 年)^[43], 其浓度特征并未表现出显著的季节性差异.

从物种组成来看, 受机动车排放及生物质等燃料燃烧过程^[37, 44-45] 的影响, 乙烯、乙炔、乙烷、丙烷、甲醛、丙酮和苯等物种在两个城市冬季大气 VOCs 中的占比较大 (表 3). 各物种对两个城市冬季大

气 VOCs 的贡献有所差异, 例如作为燃烧源重要示踪物的乙炔^[46] 对包头(15%)冬季大气 VOCs 的贡献显著高于呼和浩特(8.5%), 与作为典型重工业城市的包头城区燃煤工业更多, 且存在大面积散煤燃烧有关. 研究表明, 甲醛和丙酮为一次和二次混合源的挥发性羰基化合物^[47], 但两个城市冬季温度低、光照弱不利于其二次生成, 故大气中的甲醛和丙酮主要归因于机动车尾气等一次源排放. 由于 2,2-二甲基丁烷被广泛用于汽油添加剂^[48], 冬季较高的 2,2-二甲基丁烷占比(污染天和清洁天占比分别为 9.5% 和 4.5%), 揭示了汽车尾气排放^[48] 和汽油挥发对大气 VOCs 的贡献. 此外, 冬季污染天占比较高的氯乙烯(3.1%)与其工业原材料属性有关, 揭示了工业源对呼和浩特城区大气 VOCs 的贡献^[18]. 与冬季相比, 两个城市夏季大气 OVOCs 中醛酮类物质(丙酮和乙醛、正丁醛、甲醛和乙醛)占比明显升高, 表明温度和光照增强促进了有机物的挥发及 OVOCs 的二次生成(非甲烷烃的光化学转化)^[49-50].

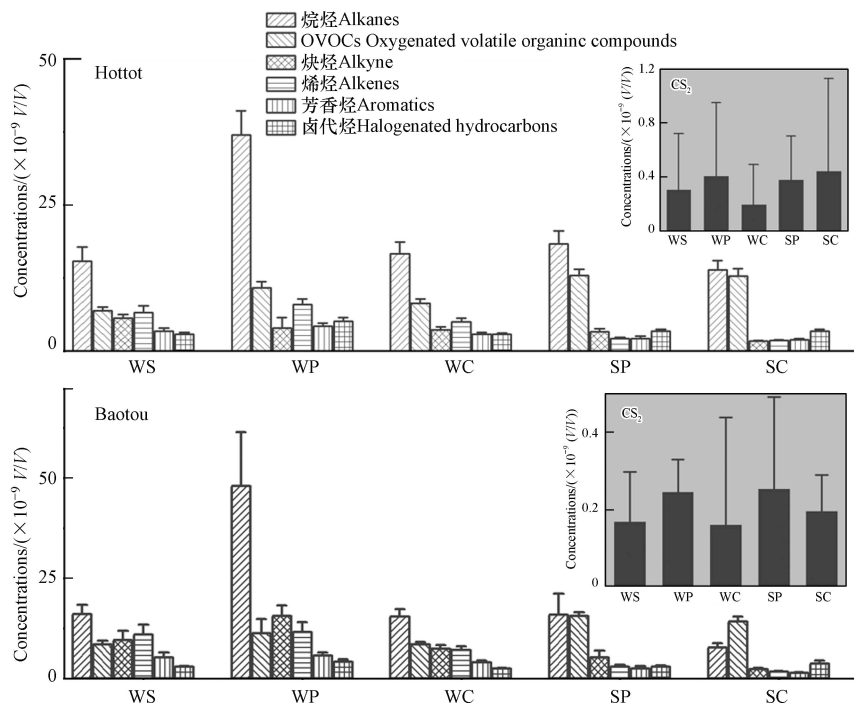


图 2 呼和浩特和包头城区不同大气特征条件 VOCs 含量

(WS, WP, WC, SP, SC 分别代表冬季沙尘天、冬季污染天、冬季清洁天、夏季污染天和夏季清洁天)

Fig.2 VOCs levels in Hohhot and Baotou under different air quality conditions

(WS, WP, WC, SP, SC stand for sandstorm in winter, pollution days in winter, clean days in winter, pollution days in summer and clean days in summer, respectively)

表 3 不同大气特征条件下 VOCs 平均浓度较高的 10 个物种

Table 3 Top ten VOCs species with highest average concentrations in different atmospheric quality

类型 Types	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th	9 th	10 th	
呼和浩特	WS	乙烷	乙炔	乙烯	丙烷	甲醛	丙酮	苯	异戊烷	丙烯	甲苯
	WP	乙烷	丙烷	2,2-二甲基丁烷	乙烯	乙炔	甲醛	正丁烷	丙酮	氯乙烯	苯
	WC	乙烷	乙烯	乙炔	丙烷	甲醛	2,2-二甲基丁烷	正丁醛	丙酮	苯	正丁烷
	SP	乙烷	正丁醛	丙酮	乙炔	丙烷	异戊烷	甲醛	乙醛	正己烷	乙烯
	SC	乙烷	丙酮	正丁醛	异戊烷	乙炔	丙烷	正己烷	甲醛	乙醛	正癸烷
包头	WS	乙炔	乙烯	乙烷	丙烷	苯	甲醛	异戊烷	丙酮	乙醛	丙烯
	WP	乙烷	乙炔	乙烯	丙烷	正丁烷	苯	丙酮	乙醛	异戊烷	甲苯
	WC	乙烷	乙炔	乙烯	甲醛	丙烷	苯	丙酮	乙醛	丙烯	甲苯
	SP	乙烷	丙酮	乙炔	乙醛	甲醛	丙烷	乙烯	异戊烷	丙醛	正丁烷
	SC	丙酮	乙烷	乙醛	乙炔	二氯甲烷	甲醛	丙烷	乙烯	正己烷	丙醛

2.2 VOCs 化学反应活性及其与大气污染的关系

2.2.1 化学反应活性

为评估观测窗口期 VOCs 的理论化学反应活性, 本文引入 MIR(最大增量反应活性)^[51-52] 和 K^{OH} (VOCs 与 $\cdot\text{OH}$ 自由基反应系数)^[27], 粗略地估算了不同大气特征条件下不同 VOCs 物种的臭氧生成潜势(OFP)和羟基自由基反应速率(L^{OH}). 文中所采用的 MIR 与 K^{OH} 均来源于文献中报道的烟雾箱理论值. 包头冬季大气 TVOCs 的 OFP 和 L^{OH} 值分别为 162.66×10^{-9} (V/V) 和 $14.42 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 显著高于呼和浩特(分别为 117.11×10^{-9} (V/V) 和 $10.68 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); 而夏季两个城市大气 TVOCs 的 OFP 和 L^{OH} 值相当(呼和浩特 OFP 和 L^{OH} 值分别为 87.28×10^{-9} (V/V) 和 $13.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 包头分别为 76.9×10^{-9} (V/V) 和 $10.39 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (表 4). 相较而言, 尽管冬季太阳辐射弱, 但因燃煤用量激增导致的大气 VOCs 各物种浓度的升高是冬季 VOCs 的 OFP 和 L^{OH} 值显著高于夏季的主要原因.

表 4 不同大气特征条件下 TVOCs 的 OFP 和 L^{OH}

Table 4 OFP and L^{OH} of VOCs under different atmospheric environmental quality conditions

		WS	WP	WC	SP	SC	冬季 Winter	夏季 Summer
OFP($\times 10^{-9}$)/(V/V)	呼和浩特城区	103.9	152.43	95	91.04	83.53	117.11	87.28
	包头城区	159.51	210.78	117.7	93.17	60.62	162.66	76.9
L^{OH} ($\times 10^{-12}$)/($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	呼和浩特城区	9.35	13.41	9.27	14.31	12.88	10.68	13.6
	包头城区	14.22	18.13	10.9	12.78	8.01	14.42	10.39

针对研究期内 5 种不同大气特征条件的计算结果显示, 包头冬季污染天(WP)、沙尘天(WS)和清洁天(WC)大气 TVOCs 的 OFP 和 L^{OH} 值均高于呼和浩特; 而两个城市夏季轻度污染天(SP)的 OFP 和 L^{OH} 值相当, 包头夏季清洁天(SC)的 OFP 和 L^{OH} 值则显著低于呼和浩特(表 4). 其中, 包头冬季轻度污染天(WP)TVOCs 的 OFP 和 L^{OH} 最高, 分别为 210.78×10^{-9} (V/V) 和 $18.13 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 其次是冬季沙尘天(WS)(分别为 159.51×10^{-9} (V/V) 和 $14.22 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). 尽管冬夏季烯烃体积浓度分别仅占大气 TVOCs 的 13.77% 和 5.44%, 但烯烃对 OFP 和 L^{OH} 的贡献率可达 50% 和 40% 以上(清洁天除外, SC 和 WC 条件下烯烃贡献率分别为 20% 左右)(图 3), 揭示了烯烃在大气化学及二次有机气溶胶形成中的重要角色, 与已有的研究结果一致^[53-54]; 同时, OVOCs 的体积浓度在冬夏季 TVOCs 中贡献较大(分别为 20.32% 和 41.57%), 对 SC 和 WC 阶段 OFP 和 L^{OH} 的贡献率达 40% 以上(图 3), 说明了对流层臭氧累积和光化学反应强度与 OVOCs 浓度及其活性的关联. 从 VOCs 具体物种来看, 乙烯、丙烯、异戊二烯、乙醛、丙醛、正丁醛等对大气 OFP 和 L^{OH} 的贡献较大, 在活性物种的种类上不存在季节差异(表 5). 这些物质主要来自燃煤、机动车排放、工业溶剂挥发和废气排放等人为过程^[4], 具有非常活泼的光化学反应活性, 可参与 $\text{OH}\cdot$ 的光化学反应, 生成的过氧自由基取代 O_3 参与大气氧化反应, 导致臭氧在近地表大气中累积^[55]. 有研究表明, 夏季大气中异戊二烯与植物源等自然排放关系密切, 其释放速率和化学转化受植被类型、光照强度、温度、湿度及 O_3 和 CO_2 浓度等条件的影响^[56]. 除一次排放外, 非甲烷烃的光化学反应也是乙醛和丙醛等大气中常见 OVOCs 的重要来源^[40]. 相较而言, 烷烃在冬夏季大气 VOCs 中分别占 38.27% 和 32.01%, 但对 OFP 和 L^{OH} 的贡献均仅低于 15%, 且冬夏季差异不大. 基于物种的计算结果表明, 不同大气特征条件下各 VOCs 类别和物种的 OFP 和 L^{OH} 差异较大, 且这种差异不单独依赖于各 VOCs 物种浓度(图 3 和表 5).

2.2.2 VOCs 与常规污染物的关系

一般而言, 乙烯、乙烷和苯多来自燃烧过程, 乙烯主要为燃料燃烧产物, 乙烷和苯则主要为生物质燃烧产物; NO_2 和 SO_2 经常用来表征移动源和固定源排放(如锅炉燃烧), CO 主要来自于不完全燃烧. Spearman 相关分析表明, 乙烯、乙烷、苯等 3 种 VOCs 物种均与 SO_2 、 NO_2 、 CO 的显著正相关($P < 0.01$, 图 4), 揭示了呼和浩特冬季大气中乙烯、乙烷、苯等 VOCs 物种与 SO_2 、 NO_2 、 CO 等常规污染物来源的相似性, 以及燃煤取暖过程和机动车排放等燃烧源对乙烯、乙烷、苯等 VOCs 物种的重要影响^[57-58]. 众所周知, 机动车尾气已成为中国城市大气环境质量的主要影响因子, 柴油车主要排放 C5 及以上烷

烃,而汽油车主要排放 C_2 — C_3 烷烃与芳香烃^[48]; 烯烃、苯乙烯则分别来自燃料燃烧与化学工业生产等过程^[59]. NO_2 、 SO_2 、 CO 、烷烃(C_3 、 C_5 和 C_7)、烯烃(C_2 、 C_3 和 异戊二烯)、芳香烃(乙苯和二甲苯)间均表现为显著正相关关系($P < 0.01$, 图 4), 表明呼和浩特市冬季大气环境质量和污染特征与工业排放和机动车排放紧密关联,也揭示了该市大气中异戊二烯来源的季节差异与多样性. O_3 与乙烯和丙烯均表现为显著负相关关系($P < 0.01$, 图 4), 这主要是由于 O_3 可加成到烯烃的不饱和双键上, 形成一种不稳定的分子臭氧化物, 进而迅速分解为羰基化合物和二元自由基有关; O_3 与 NO_2 的显著负相关关系($P < 0.01$, 图 4)一方面与冬季 NO_x 源强增加及较弱的太阳辐射不利于 O_3 生成的光化学反应有关, 另一方面则归因于 NO_2 光离解导致的 O_3 生成及 NO 氧化导致的 O_3 消耗和 NO_2 生成有关^[24]. 四氯乙烯常被用作工业有机溶剂, 呼和浩特夏季大气中正己烷与丙酮和四氯乙烯的显著正相关关系($P < 0.01$, 图 4)表明了正己烷与四氯乙烯均属工业来源^[60] 的同源性的可能; 作为重要的示踪物, 大气中氯甲烷一般用于指示生物质燃烧. 呼和浩特夏季大气中氯甲烷与乙醛的显著正相关关系($P < 0.01$, 图 4)表明了生物质燃烧也是大气乙醛潜在源的可能性^[44].

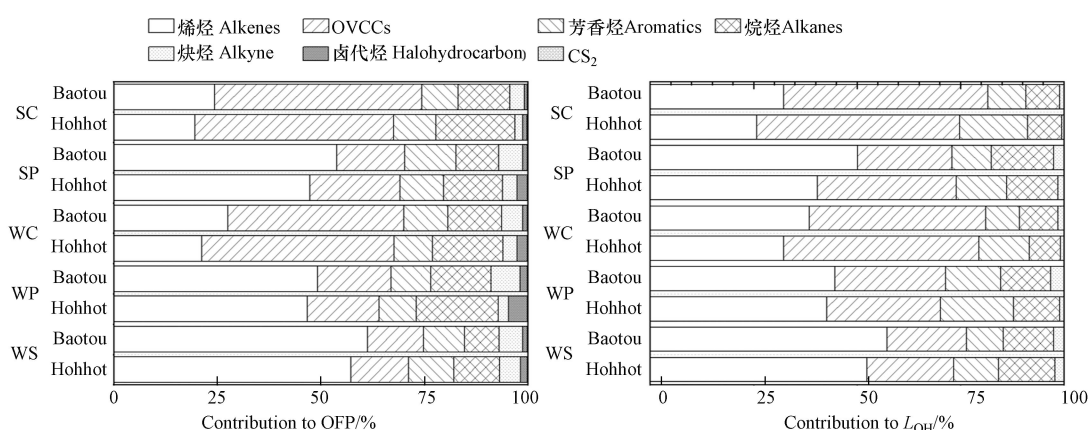


图 3 不同大气特征条件下各 VOCs 物种 OFP 和 L^{OH} 的贡献率

Fig.3 Contribution of VOCs species to OFP and L^{OH} in different atmospheric quality conditions

表 5 大气 OFP 和 L^{OH} 的主要贡献物种(前 10)

Table 5 Key species (top ten) for OFP and L^{OH} in atmosphere

	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th	9 th	10 th	
OFP	冬	乙烯 38.18%	丙烯 8.18%	乙醛 5.55%	乙炔 5.08%	正丁醛 3.53%	间,对-二甲苯 3.08%	甲苯 2.92%	丙醛 2.89%	正丁烯 2.70%	乙烷 2.43%
	夏	乙醛 16.60%	正丁醛 12.36%	乙烯 10.21%	丙醛 6.57%	异戊二烯 6.49%	乙炔 3.50%	甲苯 2.74%	丙烯 2.61%	间,对-二甲苯 2.61%	异戊烷 2.47%
L^{OH}	冬	乙烯 18.43%	丙烯 9.35%	正丁醛 7.28%	乙醛 6.48%	正丁烯 4.46%	丙醛 4.34%	丁二烯 4.16%	反式二丁烯 4.04%	间,对-二甲苯 3.74%	丁烯醛 2.76%
	夏	异戊二烯 18.95%	正丁醛 15.52%	乙醛 11.80%	丙醛 6.01%	己醛 4.53%	戊醛 3.09%	乙烯 3.00%	反式二戊烯 2.29%	丁烯醛 2.07%	异戊烷 2.00%

理论上,乙烷与生物质燃烧关系密切,乙炔则属典型的燃料和生物质燃烧产物,而乙烯、丙烯与苯除了燃料燃烧源外,还与机动车排放有关.包头市冬季大气中 NO_2 与乙炔、乙烯、乙烷、丙烷、丙烯、苯均表现为显著正相关($P < 0.01$, 图 4),表明燃烧源和移动源对包头城区冬季大气环境质量的显著影响;同时,这 7 种污染物均与 O_3 呈显著负相关($P < 0.01$, 图 4),原因与呼和浩特相同.一般地,大气中正庚烷主要来自于柴油车尾气排放和溶剂挥发等过程,而化工源则被认为是大气中苯乙烯的重要来源,包头冬季大气中正庚烷与乙苯、苯乙烯、二甲苯等芳香烃呈显著正相关($P < 0.01$, 图 4),表明苯系物在包头冬季大气中的来源较呼和浩特更具多样性^[61]. 烷烃属人为源的常见排放物质,故 C_3 — C_7 烷烃与丙醛表现出显著正相关关系($P < 0.01$, 图 4),可能也表明了包头冬季大气中丙醛有一次排放源贡献的可能性^[5]. 丙烯、丙烷、正丁烷、正庚烷和乙苯等 VOCs 物种主要来自柴油车和汽油车排放,夏季包头大气中的这些 VOCs 物种间均呈显著正相关($P < 0.01$, 图 4),即表明了其同源性,也揭示了移动源对大气 VOCs 物种及体积浓度的重要影响^[62]. 此外,氯甲烷与丙烷、四氯化碳与丙烷和正己烷均表现为显著正

相关关系($P<0.01$, 图 4), 表明夏季包头大气中丙烷(生物质燃烧与工业源)和正己烷(工业来源)的多源特征。

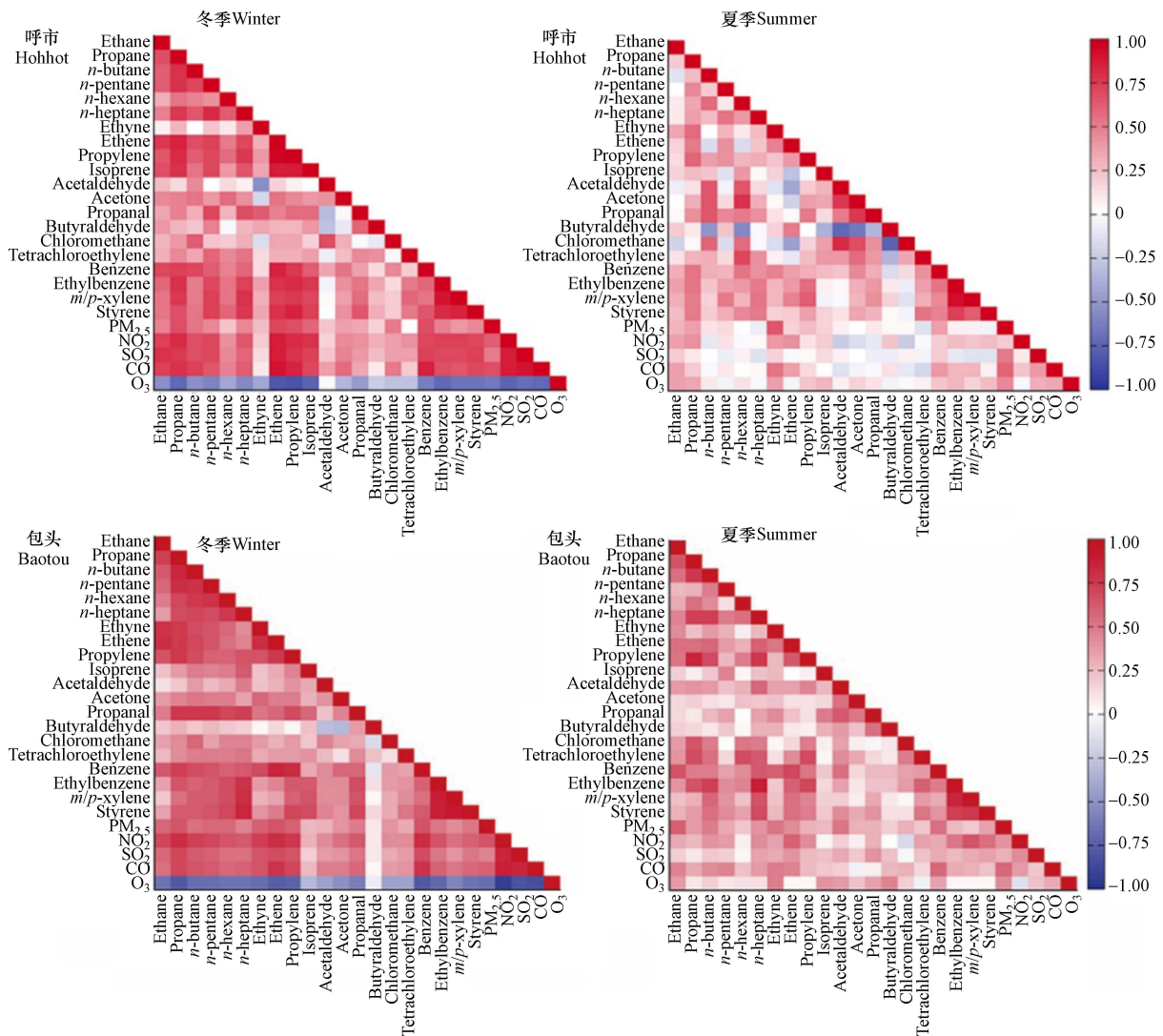


图 4 大气 VOCs 与 O_3 、 NO_2 及 $PM_{2.5}$ 的相关性

Fig.4 Correlation of VOCs with O_3 , NO_2 , and $PM_{2.5}$

前体物对 O_3 生成的贡献可根据 $VOCs/NO_x$ 值进行粗略判识. 理论上, 在典型城市大气环境条件下, $VOCs$ 和 $\cdot OH$ 自由基与 NO_2 和 $\cdot OH$ 反应速率常数约为 5.5. 当 $VOCs/NO_x < 5.5$ 时, $\cdot OH$ 自由基主要参与 NO_x 的氧化反应加速了大气中 $\cdot OH$ 自由基的损耗, 抑制了 O_3 的生成, 故 O_3 生成主要依赖于 $VOCs$ 浓度; 当 $VOCs/NO_x > 5.5$ 时, $\cdot OH$ 自由基主要与 $VOCs$ 反应, O_3 的生成对 NO_x 较为敏感^[1, 24, 28]. 呼和浩特和包头冬季大气 $VOCs/NO_2$ 值分别为 1.70 和 2.03, 低于夏季的 3.54 和 3.08, 冬季 NO_2 浓度高于夏季(冬季分别为 $38.76 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $49.90 \mu g \cdot m^{-3}$, 夏季分别为 $15.81 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $20.68 \mu g \cdot m^{-3}$), 且冬季 NO_2 与 O_3 显著负相关($P<0.01$, 图 4), 表明呼和浩特和包头城区冬季大气中的 O_3 对 $VOCs$ 的浓度变化更敏感; 当太阳辐射在夏季增强, 意味着 $\cdot OH$ 对 $VOCs$ 表现出更好的化学活性, O_3 的生成与累积虽然对 NO_x 的浓度变化表现出更敏感的依赖关系^[1, 24, 28], 但 $VOCs/NO_x$ 结果表明 O_3 的生成与累积仍对 $VOCs$ 浓度变化较为敏感, 这体现了这两个城市 O_3 前体物的季节性敏感性的一致性。

2.3 VOCs 来源解析

为避免不同 $VOCs$ 物种光化学活性差异所导致的来源解析的不确定性, 本研究基于 $VOCs$ 物种的指示性及其光化学活性的稳定性, 综合选取了 40 种 $VOCs$ 开展来源解析. 呼和浩特冬季大气 $VOCs$ 源解析表明(表 6), 因子 1 为燃烧源, 主要为与化石和生物燃料燃烧过程相关的乙炔^[63]. 因子 2 可认定为

LPG(液化石油气)/NG(天然气), 主要包括正丁烷、异丁烷和正戊烷等, 与 LPG 和 NG 的运输及使用关系密切^[48, 63-64]. 与前文对汽油和柴油车排放尾气中 VOCs 物种的识别相符^[48, 65], 因子 3 中主要包含异丁烷、异戊烷、2, 3-二甲基丁烷、环己烷、正丁烷、正戊烷、1, 3 丁二烯、反二丁烯和戊烯, 可判识为机动车排放^[63]. 乙烯、丙烯及异戊二烯^[66-67] 等烯烃均有可能来自燃料燃烧, 而苯与生物质燃烧密切相关, 故因子 4 也认定为燃烧源^[64, 68], 主要涉及乙烷、乙烯、丙烯、正丁烯、1, 3 丁二烯、反二丁烯、顺二丁烯、1-戊烯、异戊二烯和苯等. 涂料等溶剂使用过程主要释放苯系物与高碳烷烃^[14, 69] 等 VOCs 物种, 因子 5 主要包括甲基环戊烷、甲基环己烷、正庚烷、正辛烷和, 以及甲苯、乙苯、邻二甲苯、间对二甲苯和 1, 2, 4-三甲基苯等芳香烃, 归属为溶剂使用源. 因子 6 主要为卤代烃, 可认定为工业源^[70-71], 包括氯甲烷、二氯甲烷和三氯甲烷, 以及苯等芳香烃. 同样地, 呼和浩特夏季大气 VOCs 源解析也获得 6 个因子, 最重要的前 3 个因子分别为 LPG/NG 与机动车排放的混合源(因子 1)、生物源^[67, 72](因子 2)、工业源与机动车排放的混合源(因子 3)(表 6).

表 6 呼和浩特和包头大气 VOCs 的 PMF 源解析结果

Table 6 Source apportionment of VOCs according to PMF

		冬季 (n=441) Winter	夏季 (n=420) Summer
呼和浩特	因子1	乙炔(69.7%)	正丁烷(76.8%)、正戊烷(37.5%)、甲基环戊烷(61.8%)、反二丁烯(81.2%)、顺二丁烯(77.4%)、1-丁烯(53.6%)
	因子2	正丁烷(66.6%)、异丁烷(56.3%)、正戊烷(45.9%)	异戊二烯(84.8%)
	因子3	异丁烷(67.2%)、异戊烷(66.6%)、2, 3-二甲基丁烷(46.8%)、环己烷(44.2%)、正丁烷(42.3%)、正戊烷(39.8%)、1, 3 丁二烯(51.9%)、反二丁烯(36.2%)、戊烯(35.6%)	环己烷(63.4%)、三氯甲烷(62.5%)、异戊烷(56.8%)
	因子4	乙烯(53.7%)、丙烯(48.2%)、正丁烯(54.3%)、乙烷(48.0%)、1-戊烯(46.7%)、异戊二烯(44.1%)、苯(50.5%)、1, 3 丁二烯(34.5%)、反二丁烯(37.3%)、顺二丁烯(32.3%)	乙烷(57.2%)、乙烯(70.3%)、乙炔(56.2%)、丙烷(50.2%)、丙烯(41.3%)、1, 3 丁二烯(65.4%)、苯(48.5%)
	因子5	甲基环戊烷(53.4%)、正庚烷(34.5%)、正辛烷(28.2%)、甲基环己烷(34.4%)、甲苯(48.2%)、乙苯(48.1%)、间对二甲苯(67.4%)、邻二甲苯(73%)、1, 2, 4-三甲基苯(62.3%)	2, 3-二甲基丁烷(69.7%)、2-甲基戊烷(59.3%)、3-甲基戊烷(60.0%)、甲基环己烷(53.4%)、2-甲基己烷(54.8%)、正庚烷(48.7%)、正辛烷(39.7%)、甲苯(61.3%)、乙苯(55.3%)、间对二甲苯(69.6%)、1, 2, 4-三甲基苯(64.6%)
	因子6	氯甲烷(61.7%)、二氯甲烷(47.9%)、三氯甲烷(56.8%)、苯(22.2%)	氯甲烷(89.8%)、二氯甲烷(57.3%)、1, 2-二氯丙烷(54.2%)、四氯化碳(55.2%)、四氯乙烯(57.6%)、邻二甲苯(33.7%)、萘(50.7%)
		冬季 (n=377) Winter	夏季 (n=369) Summer
包头	因子1	反二丁烯(72.9%)、顺二丁烯(75.9%)、1, 3 丁二烯(69.4%)、2, 3-二甲基丁烷(46.1%)	丙烷(75.5%)、丙烯(67.2%)、丁烷(45.0%)、1, 3 丁二烯(41.2%)
	因子2	乙炔(52.7%)、丙烷(41.5%)、正丁烷(42.0%)、异丁烷(28.8%)	异戊二烯(81.9%)
	因子3	氯甲烷(80.3%)、四氯化碳(79.3%)、三氯甲烷(60.1%)	1, 3 丁二烯(53.2%)、苯乙烯(48.8%)、萘(50.1%)
	因子4	甲基环己烷(64.9%)、正庚烷(59.5%)、正辛烷(55.6%)、邻二甲苯(87.2%)、间对二甲苯(82.4%)、1, 2, 4-三甲基苯(86.3%)、乙苯(77.0%)、异戊二烯(49.3%)	二氯甲烷(52.8%)、氯甲烷(43.9%)、三氯甲烷(46.0%)
	因子5	乙烯(70.5%)、乙炔(39.8%)、乙烷(51.5%)、丙烷(50.2%)、苯(59.9%)	乙烷(42.8%)、乙烯(70.3%)、乙炔(56.2%)、苯(47.1%)
	因子6		2, 3-二甲基丁烷(50.3%)、正戊烷(45.2%)、异戊烷(49.4%)、顺二丁烯(67.3%)、反二丁烯(56.6%)、2-甲基戊烷(57.6%)、3-甲基戊烷(59.2%)、1-戊烯(60.0%)、甲基环己烷(38.7%)、2-甲基己烷(61.7%)、正庚烷(40.5%)、甲苯(56.8%)、间对二甲苯(45.1%)、乙苯(40.6%)、1, 2, 4-三甲基苯(51.1%)

包头冬季大气 VOC 共解析出 5 个因子, 包括机动车排放源(因子 1)、燃烧和机动车排放源(因子 2)、工业源(因子 3)、溶剂挥发源^[60](因子 4)、燃烧源^[68](因子 5); 夏季解析出了 6 个因子, 为机动车排放源(因子 1)、生物源(因子 2)、溶剂挥发源(因子 3)、工业源(因子 4)、燃烧源(因子 5)、溶剂挥发与机动车排放的混合源(因子 6)(表 6).

受季节特征及供暖方式的影响,燃烧源排放对呼和浩特和包头冬季大气 VOCs 的贡献约占 50%, 其次为 LPG/NG 和机动车排放源(贡献率约为 1/3), 溶剂使用和工业排放源的贡献为 14.3%—24% (图 5). 与冬季相比,两个城市夏季机动车、生物源及 LPG/NG、溶剂挥发等因子的重要性显著提升,而燃烧源因子的比重明显下降,意味着大气 VOCs 主要来源具有显著的季节变化特征,与前文化学活性的结论相一致.两个城市比较来看,呼和浩特冬季燃烧源和机动车排放源影响较为突出,而包头冬季则机动车排放源、燃烧源、工业源影响较大;同时,包头夏季溶剂挥发源和工业源的影响也较呼和浩特突出,印证了包头的典型重工业城市特征.此外,受季节和太阳辐射的影响,生物源排放对呼和浩特和包头夏季大气 VOCs 贡献率分别达 8% 和 11.9%,季节性差异显著.

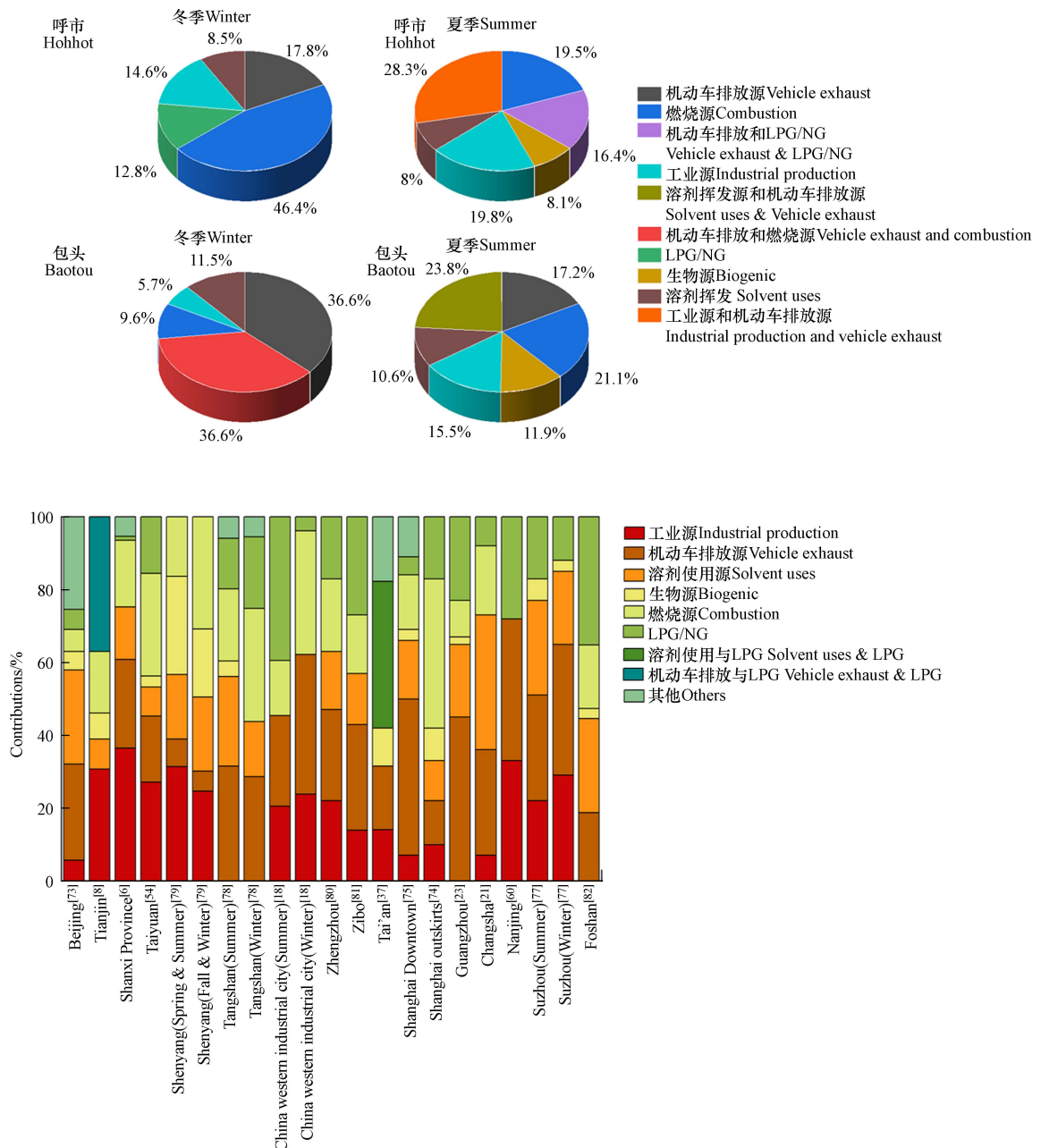


图 5 不同区域冬夏季 PMF 源解析结果比较

Fig.5 Comparison of PMF source apportionment in different cities

与北京^[73]、上海^[74-75]、天津^[8]、南京^[61]等城市的 VOCs 源解析结果^[6, 18, 21, 37, 54, 76-82]对比发现(图 5), 与呼和浩特和包头相似,燃烧源对沈阳、唐山及西部工业城市冬季大气 VOCs 的影响明显强于夏季. LPG/NG 和机动车排放源对北京、长沙、天津、太原及山西省等地 VOCs 的贡献达 33%, 与呼和浩特和包头相当. 与城市的工业特征相符,长沙、苏州、沈阳及山西等的溶剂使用和工业排放源对 VOCs 的贡

献占比为 48%, 与包头相当; 天津、南京、太原次之(35%), 上海、广州、唐山、佛山及西部工业城市较低(22%)。天津、广州、泰安等地的生物源排放约占大气 VOCs 的 9%, 与呼和浩特和包头相当。

3 结论 (Conclusion)

(1) 研究时段内, 呼和浩特和包头冬季 TVOCs 的平均浓度分别为 $(45.3 \pm 22.6) \times 10^{-9}$ (I/V) 和 $(53.1 \pm 36.0) \times 10^{-9}$ (I/V), 夏季分别为 $(36.7 \pm 22.4) \times 10^{-9}$ (I/V) 和 $(34.2 \pm 20.2) \times 10^{-9}$ (I/V); 2 个城市大气 TVOCs 均有冬季污染天 (WP) > 冬季沙尘天 (WS) 和清洁天 (WC)、夏季轻度污染天 (SP) > 夏季清洁天 (SC) 的趋势。两个城市大气中均识别出了 7 类 VOCs, 冬季 VOCs 体积浓度序列为: 烷烃 > OVOCs > 烯烃、炔烃 > 卤代烃、芳香烃 > CS₂, 夏季为: 烷烃、OVOCs > 卤代烃、芳香烃、炔烃、烯烃 > CS₂。

(2) 两个城市大气的主要 VOCs 活性物种为: 乙烯、乙醛、丙烷、丙烯、丙醛、正丁醛、异戊二烯、甲苯、间/对二甲苯等; 不同大气特征条件下不同 VOCs 物种对 OFP(臭氧生成潜势)和 L^{OH}(羟基自由基反应速率)的影响差异较大, 且影响大小并不单独依赖于各 VOCs 物种浓度; 呼和浩特和包头城区冬季大气中的 O₃ 对 VOCs 的浓度变化更敏感, 但当太阳辐射在夏季增强, 意味着·OH 对 VOCs 表现出更好的化学活性, O₃ 的生成与累积对 NO_x 的浓度变化表现出更敏感的依赖关系, 体现了这两个城市 O₃ 前体物的季节性差异。

(3) 受季节特征及供暖方式的影响, 燃烧源排放对两个城市冬季大气 VOCs 的贡献约占 50%; 其次为 LPG/NG 和机动车排放源(贡献率约为 1/3); 与冬季相比, 夏季机动车、生物源及 LPG/NG、溶剂挥发等因子的重要性显著提升, 而燃烧源因子的比重明显下降, 意味着大气 VOCs 源具有显著的季节变化特征。

参考文献 (References)

- [1] 燕丽, 雷宇, 张伟. 我国区域大气污染防治协作历程与展望 [J]. 中国环境管理, 2021, 13(5): 61-68.
YAN L, LEI Y, ZHANG W. Progress and prospect of regional air pollution prevention and control cooperation in China[J]. Chinese Journal of Environmental Management, 2021, 13(5): 61-68 (in Chinese).
- [2] 张钢锋, 卜梦雅, 李杰. 我国挥发性有机物 (VOCs) 研究进展与态势分析 [J]. 安全与环境学报, 2023, 23(3): 951-961.
ZHANG G F, BU M Y, LI J. Research progress and trend analysis of volatile organic compounds in China[J]. Journal of Safety and Environment, 2023, 23(3): 951-961 (in Chinese).
- [3] 姜德超. 城市大气挥发性有机物 (VOCs) 污染特征及来源解析 [D]. 济南: 山东建筑大学, 2015.
JIANG D C. Pollution characteristics and source apportionment of urban air of volatile organic compounds (VOCs)[D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2015 (in Chinese).
- [4] 梁小明. 我国人为源挥发性有机物反应性排放清单与臭氧控制对策研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
LIANG X M. Reactivity-based anthropogenic volatile organic compounds emission inventory and O₃ control strategies in China[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017 (in Chinese).
- [5] 刘金凤, 赵静, 李涵涵, 等. 我国人为源挥发性有机物排放清单的建立 [J]. 中国环境科学, 2008, 28(6): 496-500.
LIU J F, ZHAO J, LI T T, et al. Establishment of Chinese anthropogenic source volatile organic compounds emission inventory[J]. China Environmental Science, 2008, 28(6): 496-500 (in Chinese).
- [6] 闫雨龙, 彭林. 山西省人为源 VOCs 排放清单及其对臭氧生成贡献 [J]. 环境科学, 2016, 37(11): 4086-4093.
YAN Y L, PENG L. Emission inventory of anthropogenic VOCs and its contribution to ozone formation in Shanxi Province[J]. Environmental Science, 2016, 37(11): 4086-4093 (in Chinese).
- [7] 黄薇薇. 我国工业源挥发性有机化合物排放特征及其控制技术评估研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
HUANG W W. Characteristics of industrial VOCs emissions and evaluation of control technology in China[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016 (in Chinese).
- [8] 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 (in Chinese).
- [9] SCHAUER J J, KLEEMAN M J, CASS G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(9): 1716-1728.

- [10] GUENTHER A B, JIANG X, HEALD C L, et al. The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): An extended and updated framework for modeling biogenic emissions[J]. *Geoscientific Model Development*, 2012, 5(6): 1471-1492.
- [11] 龚道程. 南岭高山森林大气挥发性有机物的源汇机制研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2019.
GONG D C. Sources and sinks of atmospheric volatile organic compounds in the high-elevated forests in Nanling Mountains, China[D]. Guangzhou: Jinan University, 2019 (in Chinese).
- [12] GEE I L, SOLLARS C J. Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities[J]. *Chemosphere*, 1998, 36(11): 2497-2506.
- [13] 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.
- [14] SALTHAMMER T. Emission of volatile organic compounds from furniture coatings[J]. *Indoor Air*, 1997, 7(3): 189-197.
- [15] 张露露. 上海市青浦区大气挥发性有机物的特征及来源分析 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
ZHANG L L. Study of characteristics and sources of ambient volatile organic compounds in Qingpu district of Shanghai[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2016 (in Chinese).
- [16] 王红丽. 上海市大气挥发性有机物化学消耗与臭氧生成的关系 [J]. 环境科学, 2015, 36(9): 3159-3167.
WANG H L. Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the formation of ozone in Shanghai[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(9): 3159-3167 (in Chinese).
- [17] 高千卓. 运城市大气挥发性有机物特征及来源研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2020.
GAO Q Z. Characteristics and sources apportionment of ambient volatile organic compounds in Yuncheng[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2020 (in Chinese).
- [18] 杨亚美. 中国西部某工业城市 VOCs 污染成因及减排对策和建议 [D]. 兰州: 兰州大学, 2021.
YANG Y M. The source apportionment of VOCs, and countermeasures and suggestions for emission reduction in an industrial city in western China[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2021 (in Chinese).
- [19] 王男. 沈阳市某化工园区环境空气中挥发性有机物污染特征及来源分析 [J]. *辽宁化工*, 2022, 51(2): 239-243.
WANG N. Pollution characteristics and source analysis of volatile organic compounds in ambient air of a chemical industrial park in Shenyang city[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2022, 51(2): 239-243 (in Chinese).
- [20] 何丽. 成都城区大气挥发性有机物污染特征及来源研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2018.
HE L. Pollution characterization and source apportionment of vocs in Chengdu urban air[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2018 (in Chinese).
- [21] 徐彬. 长沙市城市中心区大气挥发性有机物污染特征及来源解析 [D]. 长沙: 湖南农业大学, 2020.
XU B. The study of pollution characteristics and source apportionment of volatile organic compounds in the urban center of Changsha[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2020 (in Chinese).
- [22] NIU Z C, ZHANG H, XU Y, et al. Pollution characteristics of volatile organic compounds in the atmosphere of Haicang District in Xiamen City, Southeast China[J]. *Journal of Environmental Monitoring: JEM*, 2012, 14(4): 1145-1152.
- [23] 韩成. 广州市不同功能区 VOCs 污染特征及臭氧形成潜势研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2019.
HAN C. Pollution profile and ozone formation potential investigation of volatile organic compounds in different functional areas of Guangzhou city[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2019 (in Chinese).
- [24] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
TANG X Y, ZHANG Y H, SHAO M. Atmospheric environmental chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006(in Chinese).
- [25] 方文政. 大气氧化及光氧化挥发性有机物生成二次有机气溶胶的研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012.
FANG W Z. The studies of secondary organic aerosols formed from the atmospheric oxidation and photooxidation of volatile organic compounds[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2012 (in Chinese).
- [26] 陈曦, 李杏茹. 大气中挥发性含氧有机物研究进展 [J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2018, 39(3): 45-55.
CHEN X, LI X R. Study advance on oxygenated volatile organic compounds in atmosphere[J]. *Journal of Capital Normal University (Natural Science Edition)*, 2018, 39(3): 45-55 (in Chinese).
- [27] ATKINSON R, AREY J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103(12): 4605-4638.
- [28] CARTER W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. *Air & Waste*, 1994, 44(7): 881-899.
- [29] GALVO E S, SANTOS J M, REIS JUNIOR N C, et al. Volatile organic compounds speciation and their influence on ozone formation potential in an industrialized urban area in Brazil[J]. *Environmental Technology*, 2016, 37(17): 2133-2148.
- [30] 呼和浩特市统计局, 2021 呼和浩特统计年鉴 [R]. 中国统计出版社, 2022.
Statistics Bureau of Hohhot, 2021 Statistical Yearbook of Hohhot[R]. China Statistics Press, 2022 (in Chinese).
- [31] 包头市统计局, 2021 包头统计年鉴 [R]. 中国统计出版社, 2022.
Statistics Bureau of Baotou, 2021 Statistical Yearbook of Baotou[R]. China Statistics Press, 2022 (in Chinese).

- [32] PAATERO P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, 37(1): 23-35.
- [33] PAATERO 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.
- [34] SONG C B, LIU B S, DAI Q L, et al. Temperature dependence and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) at an urban site on the North China plain[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 207: 167-181.
- [35] LIU B S, YANG J M, YUAN J, et al. Source apportionment of atmospheric pollutants based on the online data by using PMF and ME2 models at a megacity, China[J]. *Atmospheric Research*, 2017, 185: 22-31.
- [36] 孟祥来, 孙扬, 廖婷婷, 等. 北京市城区夏季 VOCs 变化特征分析与来源解析 [J]. *环境科学*, 2022, 43(9): 4484-4496.
MENG X L, SUN Y, LIAO T T, et al. Characteristic analysis and source apportionment of VOCs in urban areas of Beijing in summer[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(9): 4484-4496 (in Chinese).
- [37] 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).
- [38] 牛月圆. 典型煤炭资源城市挥发性有机物排放清单的建立和验证 [D]. 北京: 华北电力大学, 2021.
NIU Y Y. Establishment and verification of anthropogenic volatile organic compound emission inventory in A typical coal resource-based city[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2021 (in Chinese).
- [39] TORO M V, CREMADES L V, CALB J. Relationship between VOC and NO_x emissions and chemical production of tropospheric ozone in the Aburrá Valley (Colombia)[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5): 881-888.
- [40] 郑玄. 长沙市大气中醛酮类化合物的污染研究 [D]. 长沙: 长沙理工大学, 2019.
ZHENG X. Study on the pollution of carbonyls in the atmosphere of Changsha city[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2019 (in Chinese).
- [41] PANG X B, MU Y J. Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in Beijing ambient air[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(33): 6313-6320.
- [42] 武彩虹. 广州城市地区大气挥发性有机物 (VOCs) 反应活性贡献研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2020.
WU C H. Reactivity contribution of volatile organic compounds(VOCs) in Guangzhou urban region[D]. Guangzhou: Jinan University, 2020 (in Chinese).
- [43] 王琛. 广州大气中挥发性卤代烃的时空分布特征与来源分析研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2010.
WANG C. Study on spatial-temporal distribution of atmospheric volatile halocarbons and their sources apportionment in Guangzhou city[D]. Guangzhou: Jinan University, 2010 (in Chinese).
- [44] 李兴华, 王书肖, 郝吉明. 民用生物质燃烧挥发性有机化合物排放特征 [J]. *环境科学*, 2011, 32(12): 3515-3521.
LI X H, WANG S X, HAO J M. Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from biofuel combustion in China[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(12): 3515-3521 (in Chinese).
- [45] 莫梓伟, 邵敏, 陆思华. 中国挥发性有机物 (VOCs) 排放源成分谱研究进展 [J]. *环境科学学报*, 2014, 34(9): 2179-2189.
MO Z W, SHAO M, LU S H. Review on volatile organic compounds(VOCs) source profiles measured in China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(9): 2179-2189 (in Chinese).
- [46] 刘雅婷, 彭跃, 白志鹏, 等. 沈阳市大气挥发性有机物 (VOCs) 污染特征 [J]. *环境科学*, 2011, 32(9): 2777-2785.
LIU Y T, PENG Y, BAI Z P, et al. Characterization of atmospheric volatile organic compounds in Shenyang, China[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(9): 2777-2785 (in Chinese).
- [47] 姜加龙, 曾立民, 王文杰, 等. 华北地区冬季和夏季大气甲醛污染特征分析 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(6): 1895-1901.
JIANG J L, ZENG L M, WANG W J, et al. Characteristics of atmospheric formaldehyde pollution in winter and summer in North China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(6): 1895-1901 (in Chinese).
- [48] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 机动车排放及汽油中 VOCs 成分谱特征的研究 [J]. *北京大学学报 (自然科学版)*, 2003, 39(4): 507-511.
LU S H, BAI Y H, ZHANG G S, et al. Study on the characteristics of VOCs source profiles of vehicle exhaust and gasoline emission[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinesis*, 2003, 39(4): 507-511 (in Chinese).
- [49] QU H, WANG Y H, ZHANG R X, et al. Chemical production of oxygenated volatile organic compounds strongly enhances boundary-layer oxidation chemistry and ozone production[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(20): 13718-13727.
- [50] 王淑妍. 大气典型含氧挥发性有机物形成二次有机气溶胶的烟雾箱模拟研究 [D]. 济南: 山东大学, 2020.
WANG S Y. Chamber simulation study on secondary organic aerosols formation from typical oxygenated volatile organic compounds in the atmosphere[D]. Jinan: Shandong University, 2020 (in Chinese).
- [51] VENECEK M A, CARTER W P L, KLEEMAN M J. Updating the SAPRC maximum incremental reactivity (MIR) scale for the United States from 1988 to 2010[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, 2018, 68(12): 1301-1316.

- [52] DUAN J C, TAN J H, YANG L, et al. Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing[J]. *Atmospheric Research*, 2008, 88(1): 25-35.
- [53] 肖凯, 张晓伟, 郝志飞, 等. 焦化厂 VOCs 的臭氧生成潜势及二次有机气溶胶生成潜势分析 [J]. 环境工程, 2022, 40(9): 19-25, 43.
XIAO K, ZHANG X W, HAO Z F, et al. Analysis of ozone formation potential and secondary organic aerosol formation potential of vocs in a coking plant[J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(9): 19-25, 43 (in Chinese).
- [54] 宋琪. 基于 PMF 模型的太原市大气挥发性有机物污染特征及化学反应性研究 [D]. 太原: 太原科技大学, 2018.
SONG Q. Study on pollution characteristics and chemical reactivity of volatile organic compounds by PMF in atmospheric environment, Taiyuan[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology, 2018 (in Chinese).
- [55] 林威. 福州市园林植物 BVOCs 释放及其臭氧生成潜势对温度和光照的响应 [D]. 福州: 福建农林大学, 2019.
LIN W. The response of BVOC emission and its ozone formation potential to temperature and light of garden plants in Fuzhou[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2019 (in Chinese).
- [56] 冯兆忠, 袁相洋. 臭氧浓度升高对植物源挥发性有机化合物 (BVOCs) 影响的研究进展 [J]. 环境科学, 2018, 39(11): 5257-5265.
FENG Z Z, YUAN X Y. Effects of elevated ozone on biogenic volatile organic compounds(BVOCs)emission: A review[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(11): 5257-5265 (in Chinese).
- [57] BAI Y T, WANG Z C, XIE F, et al. Changes in stoichiometric characteristics of ambient air pollutants pre-to post-COVID-19 in China[J]. *Environmental Research*, 2022, 209: 112806.
- [58] 付琳琳, 邵敏, 刘源, 等. 机动车 VOCs 排放特征和排放因子的隧道测试研究 [J]. 环境科学学报, 2005, 25(7): 879-885.
FU L L, SHAO M, LIU Y, et al. Tunnel experimental study on the emission factors of volatile organic compounds (VOCs) from vehicles[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(7): 879-885 (in Chinese).
- [59] JOBSON B T, BERKOWITZ C M, KUSTER W C, et al. Hydrocarbon source signatures in Houston, Texas: Influence of the petrochemical industry[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109(D24): D24305.
- [60] 江梅, 张国宁, 邹兰, 等. 有机溶剂使用行业 VOCs 排放控制标准体系的构建 [J]. 环境工程技术学报, 2011, 1(3): 221-225.
JIANG M, ZHANG G N, ZOU L, et al. Study on emission control standard system of VOCs from the use of organic solvents in industries[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2011, 1(3): 221-225 (in Chinese).
- [61] 曹梦瑶. 南京工业区大气挥发性有机物污染特征、来源解析及环境效应 [D]. 南京: 南京信息工程大学, 2021.
CAO M Y. Characteristics, source analysis and environmental effects of atmospheric volatile organic compounds in Nanjing industrial zone[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2021 (in Chinese).
- [62] 陆思华, 白郁华, 陈运宽, 等. 北京市机动车排放挥发性有机化合物的特征 [J]. 中国环境科学, 2003, 23(2): 127-130.
LU S H, BAI Y H, CHEN Y K, et al. The characteristics of volatile organic compounds(VOCs) emitted from motor vehicle in Beijing[J]. *China Environmental Science*, 2003, 23(2): 127-130 (in Chinese)
- [63] 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.
- [64] DERWENT R G, DAVIES T J, DELANEY M, et al. Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C2-C8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(2): 297-312.
- [65] 门正宇, 刘笃优, 郭全有, 等. 机动车制动磨损颗粒物及挥发性有机物的组分特征 [J]. 环境科学, 2022, 43(10): 4348-4356.
MEN Z Y, LIU D Y, GUO Q Y, et al. Chemical component of particulate matters and VOCs characteristics during vehicle brake processes[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(10): 4348-4356 (in Chinese).
- [66] 邹宇, 邓雪娇, 李菲, 等. 广州大气中异戊二烯浓度变化特征、化学活性和来源分析 [J]. 环境科学学报, 2015, 35(3): 647-655.
ZOU Y, DENG X J, LI F, et al. Variation characteristics, chemical reactivity and sources of isoprene in the atmosphere of Guangzhou[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(3): 647-655 (in Chinese).
- [67] 李亮, 吴方堃, 孟晓艳. 北京大气中异戊二烯的季变化、日变化形式及影响因素研究 [J]. 中国环境监测, 2013, 29(2): 120-124.
LI L, WU F K, MENG X Y. Seasonal and diurnal variation of isoprene in the atmosphere of Beijing[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2013, 29(2): 120-124 (in Chinese).
- [68] ANDREAE M O, MERLET P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15(4): 955-966.
- [69] 吴应. 上海市重点工业涂装行业 VOCs 排放特征与控制标准体系研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
WU Y. Emission characteristics and control standard system of volatile organic compounds(VOCs)from main industrial coating industries in Shanghai[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2020 (in Chinese).
- [70] 王瑞文. 工业源排放 VOCs 成分谱及其在 PMF 解析中的应用 [D]. 广州: 暨南大学, 2019.
WANG R W. Volatile organic compounds(VOCs)source profiles for industrial sources and it's application in PMF source apportionment[D]. Guangzhou: Jinan University, 2019 (in Chinese).

- [71] 杨利娟. 我国工业源 VOCs 排放时空分布特征与控制策略研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
YANG L X. Study on temporal-spatial characteristic and control strategy of industrial emissions of volatile organic compounds in China[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012 (in Chinese).
- [72] 张诗炆, 龚道程, 王好, 等. 南岭国家大气背景站异戊二烯的在线观测研究 [J]. 中国环境科学, 2017, 37(7): 2504-2512.
ZHANG S Y, GONG D C, WANG H, et al. Online measurement of isoprene at a national air background monitoring station in the Nanling Mountains, South China[J]. China Environmental Science, 2017, 37(7): 2504-2512 (in Chinese).
- [73] 王琴, 刘保献, 张大伟, 等. 北京市大气 VOCs 的时空分布特征及化学反应活性 [J]. 中国环境科学, 2017, 37(10): 3636-3646.
WANG Q, LIU B X, ZHANG D W, et al. Temporal and spatial distribution of VOCs and their role in chemical reactivity in Beijing[J]. China Environmental Science, 2017, 37(10): 3636-3646 (in Chinese).
- [74] 叶露. 上海北郊大气挥发性有机物 (VOCs) 变化特征及来源解析 [J]. 装备环境工程, 2020, 17(6): 107-116.
YE L. Change characteristics and source apportionment of volatile organic compounds(VOCs) in the northern suburb of Shanghai[J]. Equipment Environmental Engineering, 2020, 17(6): 107-116 (in Chinese).
- [75] 苏雷燕. 上海市城区大气 VOCs 的变化特征及反应活性的初步研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
SU L Y. A preliminary study of ambient VOCs variation and chemical reactivity in the urban area of Shanghai, China[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012 (in Chinese).
- [76] 李明谦. 西安城区空气中挥发性有机物的污染特征和化学反应活性研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
LI M Q. Pollution characterization and chemical reactivity of VOCs in Xi'an urban air[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015 (in Chinese).
- [77] 刘金荣. 长三角城市群大气 VOCs 污染特征及来源解析 [D]. 南京: 南京信息工程大学, 2018.
LIU J R. Characteristics and source apportionment of VOCs pollution in the urban agglomeration of the Yangtze River delta[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2018 (in Chinese).
- [78] 张宝军. 唐山市 VOCs 排放特征及来源解析: 以 2020 年 1~7 月为例 [J]. 环境经济, 2021(12): 57-59.
ZHANG B J. Emission characteristics and source analysis of VOCs in Tangshan city: a case study from January to July 2020[J]. Environmental Economy, 2021(12): 57-59 (in Chinese).
- [79] 王男, 刘闽, 林宏, 等. 沈阳市环境空气中挥发性有机物污染特征及来源解析 [J]. 中国环境监测, 2021, 37(5): 41-52.
WANG N, LIU M, LIN H, et al. Pollution characteristic and source apportionment of VOCs in Shenyang[J]. Environmental Monitoring in China, 2021, 37(5): 41-52 (in Chinese).
- [80] 张栋. 省会郑州和重工业城市济源 VOCs 污染特征及对比分析 [D]. 郑州: 郑州大学, 2021.
ZHANG D. Study on the pollution characteristics of VOCs and comparative analysis for the provincial capital of Zhengzhou and heavy industry city of Jiyuan[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2021 (in Chinese).
- [81] 姜雪松, 张向炎, 宋艳艳, 等. 淄博市夏季大气 VOCs 污染特征及来源解析 [J]. 新型工业化, 2022, 12(2): 180-185.
JIANG X S, ZHANG X Y, SONG Y Y, et al. Characteristics and source apportionment of VOCs in Zibo summer periods[J]. New Industrialization, 2022, 12(2): 180-185 (in Chinese).
- [82] 李瑞瑜, 郑雅清, 陈耿. 佛山市大气 VOCs 污染特征及来源解析 [J]. 广东化工, 2021, 48(454): 158-192.
LI R Y, ZHENG Y Q, CHEN G. Pollution characteristics and source apportionment of VOCs in Foshan City[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(454): 158-192 (in Chinese).