

长三角典型城市臭氧污染特征及 VOCs 来源解析

赵月

上海市环境监测中心, 上海 200235

摘要: 为了解长三角区域臭氧 (O_3) 污染特征及来源成因, 利用 2021 年 5—10 月长三角区域典型城市上海市、南京市和合肥市的挥发性有机物 (VOCs) 及常规连续在线观测数据, 识别对 O_3 生成贡献较大的 VOCs 组分, 并对比 O_3 污染日和非污染日 VOCs 组分体积分数的变化, 同时结合正交矩阵因子分析模型探究 VOCs 来源解析。结果表明: ①上海市、南京市和合肥市 O_3 日最大 8 h 滑动平均浓度的第 90 百分位数分别为 163、185 和 163 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 超标天数分别为 20、42 和 20 d, VOCs 平均体积分数分别为 $12.93\times 10^{-9}\pm 8.61\times 10^{-9}$ 、 $14.45\times 10^{-9}\pm 7.56\times 10^{-9}$ 和 $15.60\times 10^{-9}\pm 8.12\times 10^{-9}$, 3 个城市 VOCs 均以烷烃为主, 上海市 VOCs 中芳香烃、南京市 VOCs 中烯烃以及合肥市 VOCs 中炔烃占比较突出。②南京市和合肥市的臭氧生成潜势 (OFP) 月变化均呈先降后升的趋势, 上海市变化不明显。上海市和合肥市 VOCs 中芳香烃对 O_3 生成贡献最大, 贡献率在 40% 以上, 南京市 VOCs 中烯烃 (40.1%) 和芳香烃 (35.9%) 对 O_3 生成贡献较突出。③3 个城市 O_3 浓度日变化均呈单峰分布, 在污染日 12:00 之前 O_3 生成速率和生成量均显著高于非污染日, 其前体物 VOCs 体积分数和 NO_2 浓度呈相似的双峰分布特征。从示踪组分来看, O_3 污染日上海市机动车尾气源和工业排放源、南京市机动车尾气源和溶剂使用源、合肥市汽油挥发源等均有所增加。④机动车尾气源和工业排放源为 3 个城市 VOCs 的主要贡献源, 此外上海市的石化化工源、南京市的溶剂使用源以及合肥市的汽油挥发源和燃烧源对夏季 VOCs 的贡献不容忽视。研究显示, 较高的前体物浓度和较快的前体物消耗速率是 O_3 超标的重要原因, 长三角区域大气 VOCs 管控应重点关注机动车尾气源和工业源的排放。

关键词: 长三角; 臭氧生成潜势; 示踪组分; 来源解析

中图分类号: X51

文章编号: 1001-6929(2024)07-1500-13

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2024.05.09

Analysis of Variation Characteristics and Source of Atmospheric Ozone Pollution in the Yangtze River Delta Region

ZHAO Yue

Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200235, China

Abstract: From May to October 2021, volatile organic compounds (VOCs) and conventional continuous online observation data were monitored in typical cities such as Shanghai, Nanjing and Hefei in the Yangtze River Delta region to understand the characteristics and sources of ozone (O_3) pollution. The VOCs components that contribute significantly to O_3 production were identified, and the changes in VOCs component concentrations were compared between ozone polluted and non-polluted days. The positive matrix decomposition model was used to explore the source apportionment of VOCs. The results showed that: (1) The 90th percentile of daily maximum 8-hour average ozone concentration in Shanghai, Nanjing, and Hefei was 163, 185 and 163 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. The number of days exceeding the standard were 20 days, 42 days and 20 days, respectively. The average volume fraction of VOCs were $12.93\times 10^{-9}\pm 8.61\times 10^{-9}$, $14.45\times 10^{-9}\pm 7.56\times 10^{-9}$ and $15.60\times 10^{-9}\pm 8.12\times 10^{-9}$, respectively. The VOCs in all three cities were dominated by alkanes, among which aromatic hydrocarbons in Shanghai, olefins in Nanjing, and alkynes in Hefei account for prominent proportions. (2) The monthly variations of ozone generation potential (OFP) in Nanjing and Hefei showed a trend of first decreasing and then increasing, while the variation in Shanghai was not significant; aromatic hydrocarbons in VOCs in Shanghai and Hefei contributed the most to ozone generation, accounting for above 40% each. Olefins and aromatic hydrocarbons in Nanjing made significant contributions to ozone generation. (3) The daily variation of ozone in the three cities showed a unimodal distribution. The ozone generation rate and amount before 12:00 on polluted days were significantly higher than those on non-polluted days. The precursors VOCs and NO_2 showed similar

收稿日期: 2024-03-12

修订日期: 2024-04-11

作者简介: 赵月(1993-), 女, 天津人, 助理工程师, 硕士, 主要从事大气污染监测、预测及防控研究, zhaoy@sheemc.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目 (No.2022YFC3703501, 2022YFC3700104)

Supported by National Key Research and Development Program of China (No.2022YFC3703501, 2022YFC3700104)

bimodal distributions. From the perspective of tracer components, Shanghai's solvent coatings and industrial emissions, Nanjing's motor vehicle exhaust and solvent coatings, and Hefei's gasoline volatilization all increased on ozone pollution days. (4) Motor vehicle exhaust and industrial emissions were the main sources of VOCs in the three cities. In addition, the contributions of Shanghai petrochemical and chemical industry sources, Nanjing solvent use sources, and Hefei gasoline volatilization and combustion sources to VOCs in summer cannot be ignored. The results show that higher precursor concentrations and faster precursor consumption rate are important reasons for excessive ozone levels. The sources of atmospheric VOCs control in the Yangtze River Delta region should focus on vehicle exhaust and industrial source emissions.

Keywords: Yangtze River Delta; ozone formation potential; tracer components; source analysis

近年来,我国大气污染防治取得了显著成效,可吸入颗粒物(PM_{10})、细颗粒物($PM_{2.5}$)等大气污染物浓度显著下降,但臭氧(O_3)污染频发, O_3 已成为制约环境空气改善的重要因素^[1-3]。近地面的 O_3 是由一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs)在紫外线作用下发生一系列复杂光化学反应而生成的^[4-5],会对人体健康、生态环境和植被生长等产生不良影响^[6]。VOCs作为近地面大气 O_3 的重要前体物,其来源可分为天然源和人为源,因各地区产业结构的不同,VOCs的来源有所不同^[7-8]。因此,探究VOCs浓度水平、变化特征和来源成因,对夏季 O_3 污染管控具有重要的指导意义。

当前许多学者聚焦于夏季城市 O_3 污染问题,对 O_3 变化特征、VOCs浓度水平、臭氧生成潜势(OFP)及来源解析等开展了大量的研究。梁思远等^[9]研究发现:2021年北京市 O_3 浓度月际变化与日间紫外辐射和温度变化相似,表明紫外辐射和温度对 O_3 浓度变化具有影响;此外,VOCs中指示燃煤源的乙烯等物种在非臭氧季(10月—翌年3月)上升明显,与溶剂使用、油品挥发相关的间/对-二甲苯、甲苯、异戊烷和正丁烷等物种在臭氧季(4—9月)上升明显。贾智海等^[10]研究发现:青岛沿海区域 O_3 污染主要集中在4—10月,日变化呈单峰分布且因受到 NO_2 滴定作用和海陆风转化的影响,沿海区域 O_3 浓度峰值与谷值均滞后于青岛市区1h左右;从VOCs具体组分来看,1-丁烯、正丁烷与异戊烷是 O_3 污染期间导致 O_3 浓度上升的关键组分。宁倩等^[7]发现,黄河三角洲典型城市夏季首要污染物均是 O_3 ,且距离入海口越远的站点 O_3 超标天数占比越高;VOCs中烯烃和含氧挥发性有机物(OVOCs)对OFP贡献较大,芳香烃对二次有机气溶胶(SOA)生成贡献较大。金丹^[11]基于观测的模型发现:上海市5—6月属于 O_3 生成的VOCs控制,7—8月属于 NO_2 和VOCs控制的过渡期;此外,臭氧高发季节VOCs的主要组分是羰基化合物,其中甲醛占比最大,同时醛酮类日变化呈现昼高夜低规律,与光化学二次生成过程有关。黄继章等^[12]

发现,2022年广州市 O_3 浓度呈南高北低的空间分布,且 O_3 浓度峰值出现在9月, O_3 生成对OVOCs最为敏感,其次是植物源VOCs(BVOCs)、烯烃、芳香烃和烷烃。王星等^[13]发现, O_3 浓度主要与前体物和气象因素密切相关,且各因子交互作用的解释力显著大于单一因子,此外通过排放因子法解析VOCs的本地来源为溶剂使用源、工艺过程源和移动源。钱思瑶等^[14]运用正交矩阵因子分解法(PMF)进行VOCs来源解析,结果表明,杭州市VOCs主要来源为燃烧源、溶剂使用源、工业排放源、油气挥发源和机动车尾气排放源。阮兆元等^[15]结合特征比值法(甲苯与苯体积分数的比值,T/B)以及PMF模型发现,南京市溧水区VOCs主要来源于溶剂使用、有机合成及道路移动源。陈珺等^[4]对珠三角地区国庆假期前后的VOCs进行来源解析,结果表明,节假日时段VOCs主要贡献源为机动车,非节假日受到机动车和溶剂使用的共同影响,城区需关注油气挥发源,郊区需关注燃烧源。

上海市、南京市和合肥市作为长三角区域的中心城市,为区域的经济增长提供了有力的支撑。已有研究主要关注于长三角区域单个城市 O_3 污染问题^[3,11,14-15],但是对比多个城市的 O_3 污染特征、探究区域内污染成因差异的研究较少。为深入了解长三角区域 O_3 的污染特征及来源成因,本研究以该区域上海市、南京市和合肥市大气超级站为研究对象,基于2021年5—10月 O_3 浓度、 NO_2 浓度、VOCs体积分数及气象参数等在线小时数据为基础,探究VOCs组分的体积分数、时间变化及影响因素并识别对 O_3 生成贡献较大的组分,对比各城市在 O_3 污染日和非污染日的浓度变化,同时利用正交矩阵因子分析法(PMF)对VOCs来源进行解析,以期对长三角区域 O_3 污染防治对策,以及联防联控机制的建立和完善提供参考价值。

1 研究方法 with 数据来源

1.1 观测区域与数据来源

本研究使用的数据来自上海市浦东超级站(121.53°E、31.23°N)、南京市草场门站(118.75°E、32.05°N)以及合肥市明珠广场站(117.19°E、31.78°N),

分别位于上海市浦东新区灵山路、南京市虎踞路和合肥市经开区繁华大道。监测点位均位于居民区和商业区附近,周边环境开阔,无固定排放源。观测时间为2021年5月1日—10月31日,共计184 d。期

间,对观测到的57种VOCs组分进行分析,包括28种烷烃、11种烯烃、17种芳香烃和1种炔烃(见表1)。此外,对常规污染物O₃和NO₂进行了逐小时观测。气象数据来自中国气象数据网(<http://data.cma.cn>)。

表1 研究期间监测的VOCs物种

Table 1 VOCs species were monitored during the study

VOCs种类	VOCs物种
烷烃(28种)	乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、异戊烷、正戊烷、2,2-二甲基丁烷、环戊烷、2,3-二甲基丁烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,4-二甲基戊烷、甲基环戊烷、环己烷、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(11种)	乙烯、丙烯、正丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯、1-戊烯、反-2-戊烯、异戊二烯、顺-2-戊烯、1-己烯、正己烯
芳香烃(17种)	苯、甲苯、对-二甲苯、乙苯、间-二甲苯、苯乙烯、邻-二甲苯、异丙苯、正丙苯、1-乙基-2-甲基苯、1-乙基-3-甲基苯、1,3,5-三甲苯、对-乙基甲苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯、1,3-二乙基苯、对-二乙苯
炔烃(1种)	乙炔

1.2 仪器设备与数据质量控制

上海市浦东超级站使用气相色谱-火焰离子化检测器(GC-FID, PerkinElmer-Clarus580型, PerkinElmer公司, 美国)进行VOCs观测,南京市草场门站和合肥市明珠广场站VOCs在线观测系统均使用气相色谱-质谱联用法[TH-300B型,武汉天虹环保产业股份有限公司;Synspec GC955-811型,聚光科技(杭州)股份有限公司]。常规污染物O₃和NO₂观测仪器使用臭氧分析仪和氮氧化物分析仪(Thermo, 42i型, 美国)。各项污染物和气象参数测量的时间分辨率均为1 h。

本研究使用的VOCs在线观测仪器运行维护和校准严格遵守《国家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)规定执行,常规污染物的观测数据质量和质控均按《环境空气质量自动检测技术规范》(HJ/T 193—2005)规定执行。

1.3 研究方法

1.3.1 臭氧生成潜势

为定量分析不同VOCs组分对O₃生成的贡献,识别对O₃贡献较大的关键活性VOCs组分。本研究使用臭氧生成潜势(OFP)对VOCs组分进行评估,MIR值是Carter^[16]通过烟雾箱实验所得,计算公式:

$$OFP_i = [VOCs]_i \times MIR_i \quad (1)$$

式中:OFP_i为观测到的VOCs组分*i*的O₃生成贡献,μg/m³; [VOCs]_i为VOCs组分*i*的浓度,μg/m³; MIR_i为VOCs组分*i*的最大增量反应活性。

1.3.2 正交矩阵因子分析(PMF)

本研究采用正交矩阵因子分析法(PMF)对大气环境VOCs进行来源解析,该模型基于受体点的监测数

据,运用最小二乘法估算污染源的组成和浓度贡献^[17-22]。

2 结果与讨论

2.1 观测期间臭氧污染特征

2021年5—10月长三角区域上海市、南京市和合肥市O₃日最大8 h滑动平均浓度的第90百分位数(O₃-8 h-90th浓度)分别为163、185和163 μg/m³,高于同年的青岛市(148 μg/m³)^[10]和琼海市(108 μg/m³)^[23],低于林州市(188 μg/m³)^[24],与广州市(175 μg/m³)^[25]接近。根据《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)^[26],南京市O₃超标(O₃-8 h浓度>160 μg/m³)天数较为突出,共计42 d,上海市和合肥市均为20 d。逐月来看,上海市5月O₃超标天数最多,达8 d,占其总超标天数的40%;南京市6月超标天数(13 d)最多,其次为9月,分别占总超标天数的31.0%和23.8%,且9月超标天数明显高于上海市和合肥市;合肥市6月超标天数最多,为11 d,占总超标天数的55.0%(见表2)。

表2 2021年5—10月长三角典型城市O₃超标天数

Table 2 Number of days of ozone exceeding standard in typical cities of the Yangtze River Delta from May to October in 2021

城市	O ₃ 超标天数/d						合计
	5月	6月	7月	8月	9月	10月	
上海市	8	2	3	1	5	1	20
南京市	7	13	4	5	10	3	42
合肥市	2	11	0	2	5	0	20

由图1可见:南京市和合肥市O₃-8 h-90th浓度均呈双峰分布,在6月和9月浓度较高,分别为197和204 μg/m³;而上海市O₃-8 h-90th浓度在5月达到峰值,为172 μg/m³,6月有所降低,随后至9月逐渐抬升,10月降至116 μg/m³。从臭氧前体物来看,2021年5—10月上海市、南京市和合肥市VOCs体积分数分

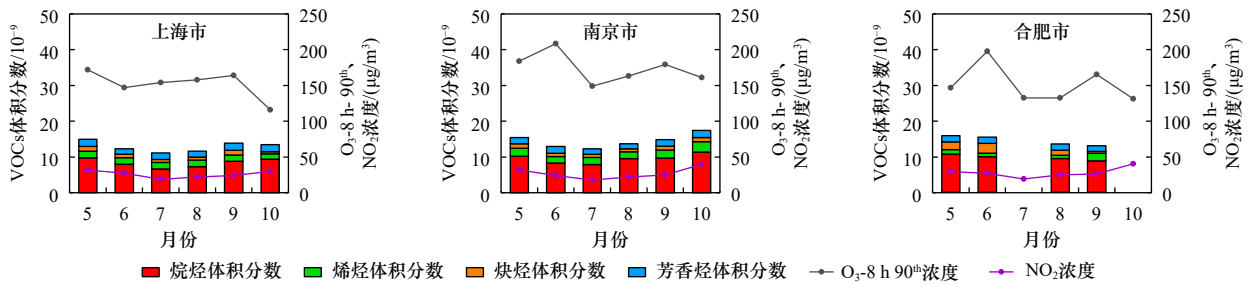


图1 2021年5—10月长三角区域典型城市VOCs体积分数及环境空气污染物浓度

Fig.1 Volume fraction of VOCs and ambient air pollutant concentrations in typical cities of the Yangtze River Delta from May to October in 2021

别为 $12.93 \times 10^{-9} \pm 8.61 \times 10^{-9}$ 、 $14.45 \times 10^{-9} \pm 7.56 \times 10^{-9}$ 和 $15.60 \times 10^{-9} \pm 8.12 \times 10^{-9}$ (其中合肥市7月和10月VOCs有效日数据不足10d,未纳入分析), NO_2 浓度分别为26、27和28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。3个城市VOCs体积分数和 NO_2 浓度整体呈先降后升的趋势。从VOCs化学组成来看,3个城市VOCs中烷烃占比均较高,均占60%以上,高于杭州市(49.2%)^[14]。南京市VOCs中烯烃占比(15.2%)高于上海市(13.4%)和合肥市(10.1%),尤其在10月占比最高;合肥市VOCs中炔烃占比较高(10.7%),在6月最突出;上海市VOCs中芳香烃占比比较高,为14.1%。

基于3个城市地面气象要素(温度、相对湿度、风向和风速)以及 O_3 浓度数据,计算 O_3 浓度与各气

象要素的皮尔逊相关系数(r),量化气象条件的改变对 O_3 浓度的影响。由图2可见,3个城市 O_3 浓度均与温度呈显著正相关($P < 0.05$),均与相对湿度呈显著负相关($P < 0.05$)。这是因为当温度升高时, O_3 前体物发生光化学反应的速率加快从而使得 O_3 浓度升高^[7]。而大气中的水汽通过影响太阳紫外辐射从而影响光化学反应^[13],较高的相对湿度会消耗氧原子从而不利于 O_3 浓度的积累^[27]。对比3个城市 O_3 浓度与各气象参数的 r 值发现,南京市和合肥市 O_3 浓度与温度的 r 值(分别为0.51和0.57)大于上海市(0.30),表明温度升高对南京市和合肥市 O_3 生成的影响要强于对上海市的影响,同理发现相对湿度的降低对上海市和合肥市 O_3 生成的影响强于南京市。

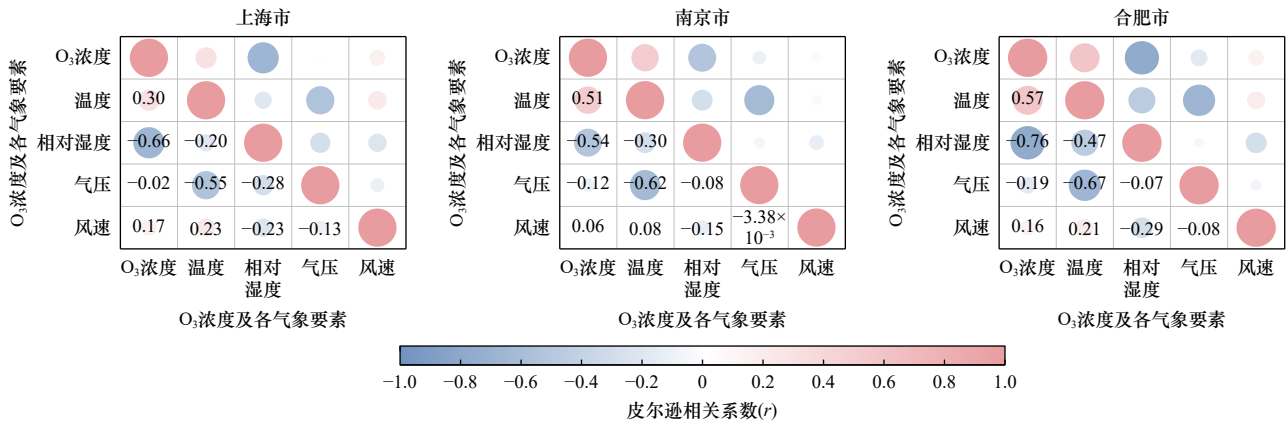


图2 2021年5—10月长三角区域典型城市 O_3 浓度与温度、相对湿度、气压和风速的相关性

Fig.2 Correlation between O_3 concentration and temperature, relative humidity, air pressure, and wind speed in typical cities of the Yangtze River Delta from May to October in 2021

由图3可见,3个城市 O_3 浓度高值主要集中在25~35 $^{\circ}\text{C}$,其中上海市和南京市少数 O_3 浓度高值出现在35~40 $^{\circ}\text{C}$ 。此外,相对湿度低于60%时多出现 O_3 浓度高值,这与林州市在温度为25~30 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为50%~60%时易发生 O_3 污染的研究结果^[24]相似,而与关中地区(温度在36 $^{\circ}\text{C}$ 以上、相对湿度为

45%~75%时易发生 O_3 污染)^[28]存在差异。因此,温度在30 $^{\circ}\text{C}$ 以上且相对湿度低于60%的高温、低湿气象条件易造成本地 O_3 的生成,这对长三角区域 O_3 污染预报及防治有一定指导意义。

风场对大气污染物的传输具有重要影响,风速的大小能反映污染物的传输效率或污染物的清除效果,

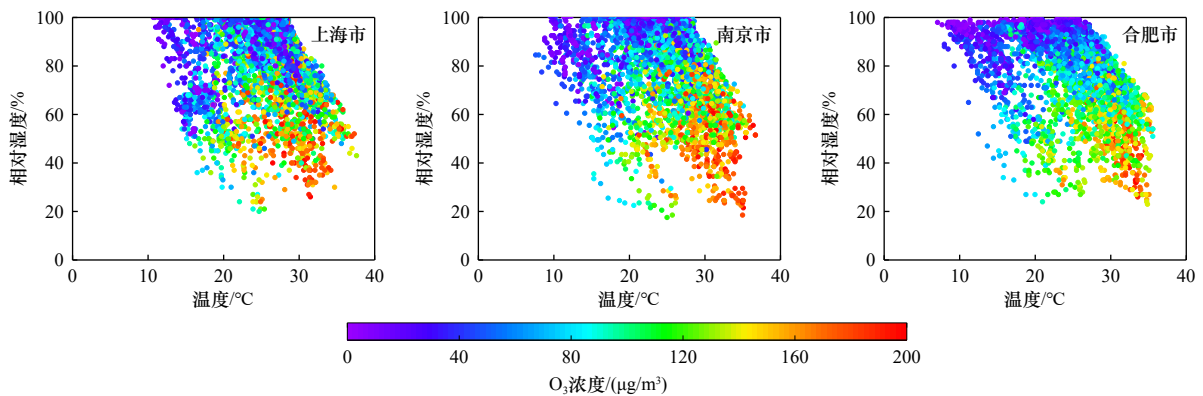


图 3 2021 年 5—10 月长三角区域典型城市 O₃ 浓度与温度、相对湿度的关系

Fig.3 Relationship between O₃ concentration, temperature, and relative humidity in typical cities of the Yangtze

River Delta from May to October in 2021

而不同的风向能决定污染物的传输方向^[29]。此外,由于下垫面结构和周边环境的不同,各地风场对 O₃ 浓度的影响不同^[30]。不同风速条件下 O₃ 浓度如表 3 所示。由表 3 可见: 随风速的增大 3 个城市的 O₃ 浓度整体均呈先增后减的相似变化趋势。风速小于 1 m/s 时的 O₃ 浓度高于风速在 1~2 m/s 之间的浓度水平; 风速在 2~6 m/s 之间时, 随着风速的增大, O₃ 浓度逐渐增大; 风速超过 5 m/s 时, O₃ 浓度逐渐减小。其原因主要是, 当近地面风速较小时, 整层大气处于较稳定状态, 本地生成的 O₃ 不利于扩散, O₃ 浓度居高不下; 随着风速增大, 大气垂直混合运动增强, 平流层和对流层 O₃ 在下沉气流驱动下向地表输送, 有利于近地面 O₃ 浓度升高; 当风速增大到一定程度后, 大气的稀释和水平扩散能力增强, 此时随着风速的增大, O₃ 浓度下降。

2.2 VOCs 对臭氧生成的影响

2.2.1 臭氧生成潜势

长三角区域上海市、南京市和合肥市 VOCs 的 OFP 分别为 77.42、82.63 和 90.70 µg/m³。从逐月变

表 3 2021 年 5—10 月长三角区域典型城市不同风速下 O₃ 浓度

Table 3 Average ozone concentration under different wind speed conditions in typical cities of the Yangtze River Delta from May to October in 2021

风速区间/(m/s)	O ₃ 浓度/(µg/m ³)		
	上海市	南京市	合肥市
[0,1]	75	81	76
(1,2]	67	78	72
(2,3]	80	83	82
(3,4]	82	88	81
(4,5]	77	81	79
(5,6]	68	74	72
(6,7]	68	67	66
(7,8]	61	49	54

化来看, 南京市和合肥市均呈先降后升的变化趋势, 分别在 10 月和 9 月达到峰值 (99.11 和 87.59 µg/m³), 而上海市月均变化不明显, 10 月未出现高值, 主要与第四届中国国际进口博览会前期企业实施自主减排有关 (见图 4)。

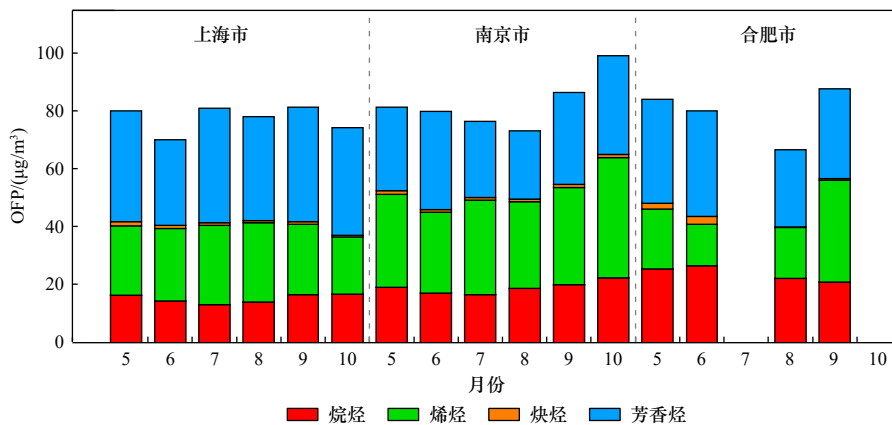


图 4 2021 年 5—10 月长三角区域典型城市 VOCs 的 OFP

Fig.4 OFP of VOCs in typical cities in the Yangtze River Delta from May to October in 2021

从化学组成来看, 3 个城市 VOCs 中芳香烃和烯烃对 O₃ 生成影响较大, 与其较强的化学活性有关^[31-32]。上海市和合肥市 VOCs 中芳香烃最高, 占比均在 40% 以上, 南京市 VOCs 中烯烃和芳香烃占比较高, 分别

为 40.1% 和 35.9%(见 图 5)。考虑到 VOCs 的排放种类受该区域产业结构及工业布局影响较大, 因此在不同城市对 O₃ 生成贡献存在差异。

2.2.2 关键 VOCs 人为源组分

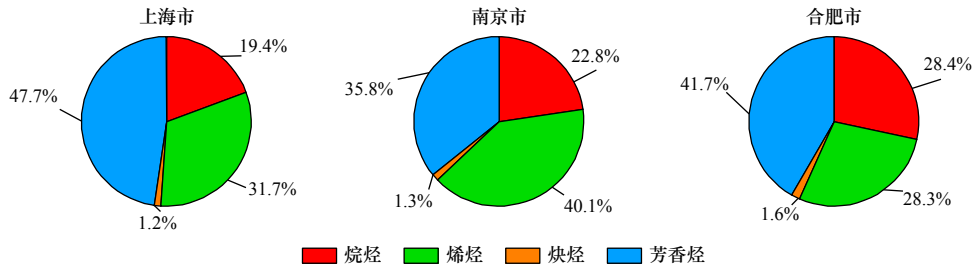


图 5 2021 年 5—10 月长三角区域典型城市 OFP 的化学组成

Fig.5 Chemical composition of OFP in typical cities in the Yangtze River Delta region from May to October in 2021

为进一步识别关键 VOCs 组分, 特别是人为源 VOCs 组分对 O₃ 生成的影响, 本研究重点对比了 3 个城市对 VOCs 贡献前 10 位的人为源组分的体积分数。由表 4 可见, 南京市对 VOCs 体积分数贡献前 10 位组分的体积分数总占比 (83.5%) 最高, 上海市 (82.9%) 次之, 合肥市 (78.8%) 最低。上海市和南京市对 VOCs 体积分数贡献前 3 位的组分均为乙烷、丙烷和乙烯, 合肥市对 VOCs 体积分数贡献前 3 位的组分为乙烷、丙烷和乙炔, 其中乙炔体积分数相对较高。

尽管体积分数排名前 10 位的组分中烷烃数量较多且体积分数较高, 但是由于其较低的反应活性^[32], 对 OFP 贡献率均较低。对比 3 个城市对 OFP 贡献前 10 位组分的贡献率之和, 仍呈南京市>上海市>合肥市的趋势。上海市和合肥市芳香烃对 OFP 贡献率较大, 分别为 41.9% 和 29.2%(见表 5)。芳香烃对 OFP

贡献率较烯烃突出, 这一现象与成都^[33] 和厦门^[34] 等城市一致。南京市烯烃对 OFP 贡献率 (31.6%) 最大, 与西安^[35] 和杭州^[14] 等城市相似。从具体组分来看, 上海市和合肥市应注意对间/对-二甲苯、甲苯等芳香烃类 VOCs 的减排, 南京市 VOCs 减排应集中在乙烯、丙烯等烯烃类组分。

2.2.3 VOCs 示踪组分

对比 O₃ 污染日和非污染日发现, 3 个城市在污染日 12:00 之前 O₃ 生成速率和生成量均显著高于非污染日, 其前体物 VOCs 体积分数和 NO₂ 浓度呈相似的双峰分布特征 (见图 6)。从 O₃ 浓度日变化来看, 污染日与非污染日 O₃ 浓度均呈单峰分布特征, 即自 07:00 开始攀升, 于 15:00 前后达到当日峰值, 且变化趋势与气温一致^[36]。利用污染物抬升或消耗速率 (污染物当天浓度极大值与极小值的差值除以对应小时

表 4 2021 年 5—10 月长三角区域典型城市 VOCs 中排名前 10 位的人为源组分的体积分数

Table 4 Volume fraction of the top ten anthropogenic source components in VOCs of typical cities in the Yangtze River Delta from May to October in 2021

序号	上海市		南京市		合肥市	
	VOCs组分	体积分数/10 ⁻⁹	VOCs组分	体积分数/10 ⁻⁹	VOCs组分	体积分数/10 ⁻⁹
1	丙烯	0.35	正戊烷	0.42	苯	0.36
2	间/对-二甲苯	0.41	甲苯	0.58	甲苯	0.58
3	异戊烷	0.51	丙烯	0.62	乙烯	0.86
4	甲苯	0.58	异丁烷	0.78	异丁烷	0.88
5	异丁烷	0.73	异戊烷	0.8	异戊烷	1.10
6	正丁烷	0.76	正丁烷	1.02	正丁烷	1.14
7	乙炔	1.01	乙炔	1.03	正戊烷	1.20
8	乙烯	1.15	乙烯	1.33	乙炔	1.67
9	丙烷	2.25	乙烷	2.52	丙烷	1.98
10	乙烷	2.97	丙烷	2.96	乙烷	2.51

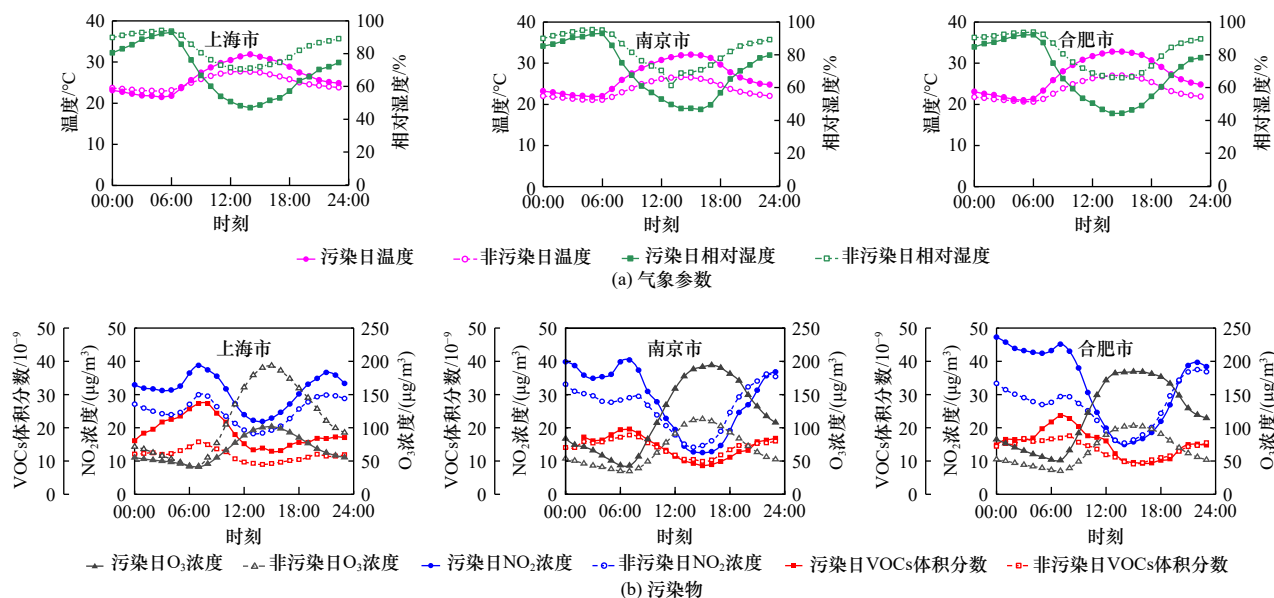
表5 2021年5—10月长三角区域典型城市VOCs中排名前10位的人为源组分的OFP

Table 5 OFP of the top ten anthropogenic source components in VOCs of typical cities in the Yangtze River Delta from May to October in 2021

序号	上海市		南京市		合肥市	
	VOCs组分	OFP/($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	VOCs组分	OFP/($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	VOCs组分	OFP/($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	正丁烷	2.07	异丁烷	2.26	正丁烷	3.09
2	异丁烷	2.12	乙苯	2.27	1,2,3-三甲苯	3.47
3	1,2,3-三甲苯	2.12	丙烷	2.60	丙烯	3.66
4	异戊烷	2.19	正丁烷	2.78	1-丁烯	3.68
5	乙苯	2.48	异戊烷	3.42	邻-二甲苯	4.00
6	邻-二甲苯	5.15	邻-二甲苯	3.51	正戊烷	4.63
7	丙烯	7.03	甲苯	8.75	异戊烷	4.69
8	甲苯	8.69	间/对-二甲苯	10.79	甲苯	8.67
9	乙烯	11.25	丙烯	12.44	乙烯	8.87
10	间/对-二甲苯	13.99	乙烯	13.68	间/对-二甲苯	10.34

数)来评估污染物生成或消耗的能力。经计算,上海市、南京市和合肥市污染日 O_3 抬升速率分别为15.16、15.13和14.84 $\mu\text{g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$,表明在 O_3 污染时段

上海市和南京市 O_3 生成能力强于合肥市。同时对非污染日发现,3个城市在污染日 O_3 抬升速率分别提高了235%、210%和203%。

图6 长三角区域典型城市 O_3 污染日及非污染日VOCs体积分数、 NO_2 浓度、 O_3 浓度及气象参数日变化情况Fig.6 Daily variation of VOCs volume fraction, NO_2 and O_3 concentrations and meteorological parameters in typical cities of the Yangtze River Delta with and without ozone pollution

O_3 前体物 NO_2 浓度日变化呈较明显的双峰特征,峰值时段与城市早晚高峰时段相吻合。上海市污染日 NO_2 浓度明显高于非污染日,南京市和合肥市 NO_2 浓度仅在污染日00:00—10:00明显高于非污染日。随着光化学反应的增强, NO_2 浓度明显下降,14:00左右光化学反应最为剧烈, NO_2 浓度达到谷值。经计算上海市、南京市和合肥市污染日 NO_2 消耗速

率分别为2.11、3.10和3.78 $\mu\text{g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$,较非污染日分别提高了25.7%、41.7%和116.6%。从VOCs体积分数日变化来看,自07:00起3个城市VOCs体积分数随光化学反应增强而降低,于15:00前后达到谷值,随后缓慢攀升。其中,上海市污染日VOCs体积分数明显大于非污染日,于07:00达到峰值 23.63×10^{-9} ;合肥市污染日05:00—13:00的VOC体积分数略高于

非污染日。此外,上海市、南京市和合肥市污染日 VOCs 消耗速率分别为 1.60、1.23 和 1.43 $\mu\text{g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$, 相较非污染日提高了 34.8%~88.0%。综上,较高的前体物浓度和较快的前体物消耗速率是 O_3 浓度超标的重要原因。

特定 VOCs 组分可以指示不同污染源对 VOCs 的影响,本研究选取指示汽油挥发源的异戊烷^[37],指示燃烧源、机动车尾气源和石化化工源的乙烯^[14],指示溶剂使用源和工业排放源的甲苯^[38]以及指示溶剂使用源的间/对-二甲苯^[39]进行 O_3 污染日和非污染日的对比研究。由图 7 可见,3 个城市在 O_3 污染日受

各类源排放的影响均大于非污染日。上海市污染日乙烯和甲苯体积分数较大,分别为 1.72×10^{-9} 和 1.00×10^{-9} ,同时污染日甲苯体积分数较非污染日升幅达 96.1%;南京市污染日乙烯体积分数 (1.41×10^{-9}) 较高,乙烯和甲苯体积分数升幅较大,均在 30% 以上;合肥市污染日异戊烷体积分数和变幅均较大,分别为 1.37×10^{-9} 和 25.7%。排除气象条件带来的影响,以上结果反映出 O_3 污染期间上海市机动车尾气源和工业排放源,南京市机动车尾气源和溶剂使用源以及合肥市汽油挥发源等排放强度均有所增加。

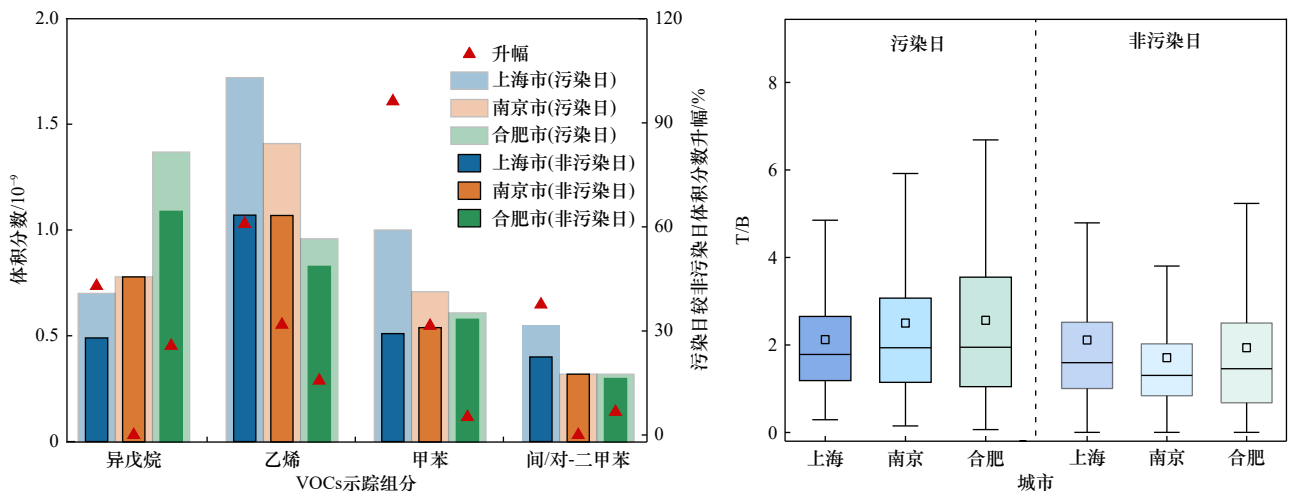


图 7 长三角区域典型城市 O_3 污染日及非污染日示踪物组分体积分数及 T/B

Fig.7 Volume fractions of tracer components and values of toluene/benzene for O_3 pollution and non pollution days in typical cities in the Yangtze River Delta region

甲苯与苯体积分数的比值 (T/B) 可以用来指征机动车尾气源、溶剂使用源、燃烧源等贡献^[40]。通常情况下,当 $T/B < 2$ 时,主要贡献源为机动车尾气源;当 $T/B < 1$ 时,受燃煤/生物质源影响较大;当 $T/B > 5$ 时,受工业排放源和溶剂使用源等影响较大^[41]。由图 7 可见, O_3 污染日上海市、南京市和合肥市 T/B 分别为 2.12 ± 1.42 、 2.50 ± 2.18 和 2.56 ± 2.11 ,高于北京市 (1.60)^[9],低于珠三角地区 (11.5)^[4],表现出受机动车尾气源和工业排放源等共同影响且以机动车尾气源影响为主的特征。此外,3 个城市在 O_3 污染日的 T/B 均高于非污染日,再次印证在 O_3 污染日机动车尾气源和工业排放源等有所增加。

2.3 VOCs 来源解析

本研究采用美国环境保护局 PMF 5.0 模型分别对长三角典型城市 O_3 超标天数最多和最少的月份 (见表 2) 进行 VOCs 来源解析。以合肥市为例,由图 8 可见:因子 1 中 $\text{C}_3\sim\text{C}_6$ 烷烃以及苯、甲苯等占比较高,判断为机动车尾气源^[42-43];因子 2 中乙烷、 $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ 烷烃

以及乙烯等占比较高,判断为工业排放源^[44];因子 3 中间/对-二甲苯、邻二甲苯等芳香烃占比较高,判断为溶剂使用源^[45];因子 4 中异戊二烯占比最高,判断为植物排放源^[46];因子 5 中正戊烷、异戊烷等 $\text{C}_3\sim\text{C}_8$ 烷烃占比较高,判断为汽油挥发源^[47];因子 6 中 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烷烃以及乙炔等占比较高,其中,丙烷、正丁烷和异丁烷是液化石油气 (LPG) 的主要成分,乙烷是天然气 (NG) 的典型指示物^[48],乙炔是燃料不完全燃烧的指示物^[49],判断因子 6 为 LPG/NG 燃烧源。此外,不同于合肥市 VOCs 源解析结果,上海市和南京市 VOCs 源解析中 LPG/NG 燃烧源贡献均不显著,而 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 烷烃、 C_5 以下低碳烷烃等占比较大,判断该因子为石化化工源。

根据 PMF 源解析结果,计算 3 个城市在 O_3 超标天数最多和最少月份各排放源的贡献率,源解析结果与示踪组分及特征比值的结论基本一致。由图 9 可见:上海市和南京市源解析种类一致,均为 5 类源;而合肥市源解析有所差异,分为 6 类源,汽油挥发源和

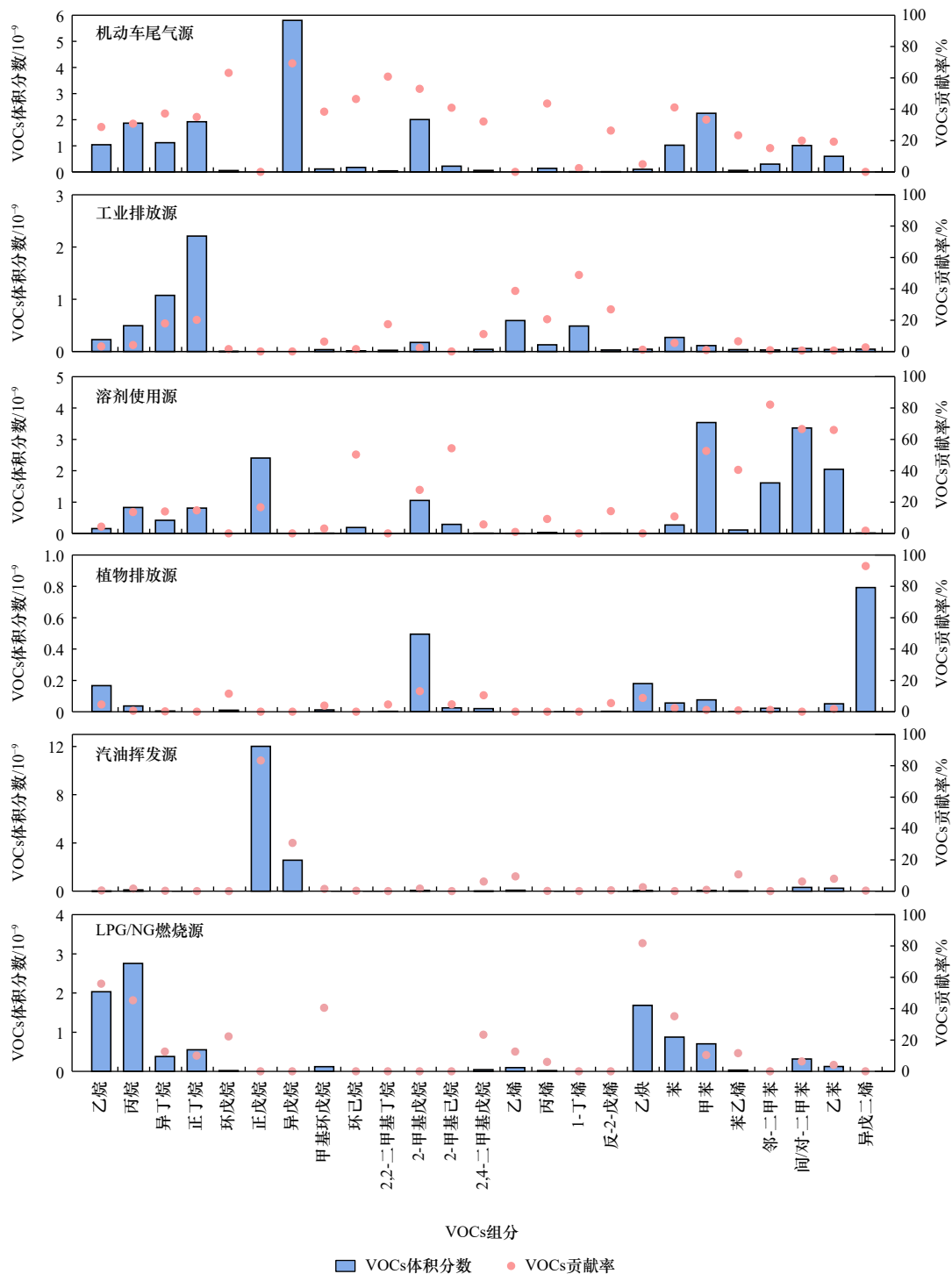


图 8 VOCs 的 PMF 源解析谱图 (以合肥市为例)

Fig.8 Spectral analysis of PMF sources of VOCs (taking Hefei City as an example)

LPG/NG 燃烧源主要与合肥市地域特色和产业结构有关^[50]。从源解析占比来看,上海市在 O_3 超标天数最多月份 (5 月) VOCs 主要来源为机动车尾气源,其贡献率为 41.5%;其次为石化化工源和工业排放源,贡献率分别为 24.1% 和 16.8%。与 O_3 超标天数最少月份 (10 月) 相比,机动车尾气源和工业排放源贡献

率分别增长了 2.4% 和 4.2%。南京市在 O_3 超标天数最多月份 (6 月) VOCs 来源主要为机动车尾气源和溶剂使用源,贡献率分别为 35.3% 和 28.8%,工业排放源 (16.4%) 和石化化工源 (12.9%) 的贡献次之。这与张良瑜等^[51]对 2022 年南京市 VOCs 来源解析的结果类似,其中机动车尾气源和工业排放源贡献率分别

为23.6%和20.8%。对比O₃超标天数最少月份(10月),南京市机动车尾气源和溶剂使用源贡献率有所增长,增幅为2%~4%。合肥市在O₃超标天数最多月份(6月)机动车尾气源和汽油挥发源贡献率分别为26.6%和21.7%,对比O₃超标天数最少月份增长近

3%。工业排放源、溶剂使用源和LPG/NG燃烧源在O₃超标天数最多和最少月份的贡献率均在10%以上,这与马啸^[52]2019年合肥市VOCs源解析结果一致(溶剂使用源、工业排放源、燃烧源贡献率分别为18.6%、12.5%、10.0%)。

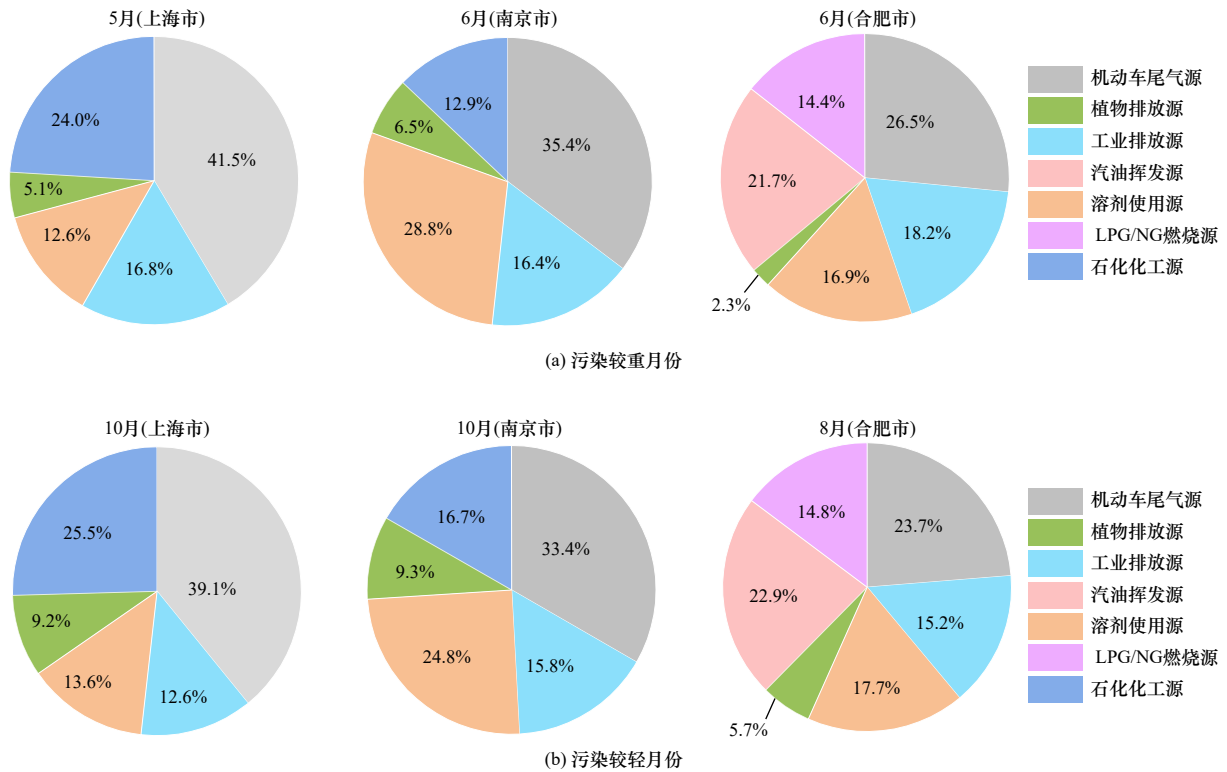


图9 长三角区域典型城市O₃超标天数最多和最少月份VOCs源解析贡献率

Fig.9 Contribution rate of VOCs source apportionment in the months with the highest and lowest O₃ exceeding standards in typical cities in the Yangtze River Delta

综上,长三角区域大气VOCs管控来源应重点关注机动车尾气源和工业排放源的排放,同时上海市的石化化工源、南京市的溶剂使用源以及合肥市的汽油挥发源和LPG/NG燃烧源亦不容忽视。

3 结论

a) 2021年5—10月长三角区域典型城市上海市、南京市和合肥市O₃日最大8h滑动平均浓度的第90百分位数分别为163、185和163 μg/m³, O₃超标天数分别为20、42和20 d。从O₃关键前体物来看,3个城市VOCs体积分数分别为12.93×10⁻⁹±8.61×10⁻⁹、14.45×10⁻⁹±7.56×10⁻⁹和15.60×10⁻⁹±8.12×10⁻⁹,其中烷烃占比均较高,上海市VOCs中的芳香烃、南京市VOCs中的烯烃以及合肥市VOCs中的炔烃占比较突出。

b) 上海市、南京市和合肥市OFP分别为77.42、82.63和90.70 μg/m³。从逐月变化情况来看,南京市和合肥市OFP均呈先降后升的变化趋势,而上海市

变化不明显。上海市和合肥市VOCs中芳香烃对O₃生成贡献均最大,贡献率在40%以上,南京市VOCs中烯烃和芳香烃对O₃生成贡献较高。从具体组分来看,上海市和合肥市应注意对间/对-二甲苯、甲苯等芳香烃类的减排,南京市VOCs减排应集中在乙烯、丙烯等烯烃类组分。

c) 对比O₃污染日和非污染日,3个城市O₃浓度日变化均呈单峰分布,在污染日12:00之前O₃生成速率和生成量均显著高于非污染日,其前体物VOCs体积分数与NO₂浓度呈现相似的双峰分布特征。从示踪组分来看,上海市在污染日乙烯和甲苯体积分数较大,且非污染日甲苯体积分数升幅达96.1%;南京市在污染日乙烯体积分数和升幅均较大;合肥市在污染日异戊烷体积分数及升幅较突出。

d) PMF源解析结果表明,3个城市VOCs主要来源以机动车尾气排放源和工业排放源为主,贡献率均

在 50% 左右,其中,上海市的石化化工源、南京市的溶剂使用源以及合肥市的汽油挥发源和 LPG/NG 燃烧源对夏季 VOCs 的贡献不容忽视。

参考文献 (References):

- [1] LU X,ZHANG L,WANG X L,et al.Rapid increases in warm-season surface ozone and resulting health impact in China since 2013[J].*Environmental Science & Technology Letters*,2020,7(4):240-247.
- [2] LI K,JACOB D J,SHEN L,et al.Increases in surface ozone pollution in China from 2013 to 2019:anthropogenic and meteorological influences[J].*Atmospheric Chemistry and Physics*,2020,20(19):11423-11433.
- [3] 王茜.上海城郊夏季 VOCs 变化特征及其对 O₃ 污染的贡献分析[J].*环境科学*,2023.doi:10.13227/j.hjcx.202307220.
WANG Q.Characteristics and influence of atmospheric VOCs in ozone formation potential in suburb of Shanghai during summer[J].*Environmental Science*,2023.doi:10.13227/j.hjcx.202307220.
- [4] 陈珺,龚道程,廖彤,等.珠三角大气挥发性有机物的国庆效应及其源解析[J].*中国环境科学*,2023,43(7):3265-3280.
CHEN J,GONG D C,LIAO T,et al.National Day effect and source analysis of atmospheric volatile organic compounds in the Pearl River Delta Region[J].*China Environmental Science*,2023,43(7):3265-3280.
- [5] 张涵,姜华,高健,等.我国大气 O₃ 污染成因及影响因素综述[J].*环境科学研究*,2022,35(12):2657-2665.
ZHANG H,JIANG H,GAO J,et al.Review on causes and influencing factors of O₃ pollution in China[J].*Research of Environmental Sciences*,2022,35(12):2657-2665.
- [6] 郑镇森,窦建平,张国涛,等.华北工业城市夏季大气臭氧生成机制及减排策略[J].*环境科学*,2023,44(4):1821-1829.
ZHENG Z S,DOU J P,ZHANG G T,et al.Photochemical mechanism and control strategy optimization for summertime ozone pollution in an industrial city in the North China Plain[J].*Environmental Science*,2023,44(4):1821-1829.
- [7] 宁倩,贺美,纪元元,等.黄河三角洲地区大气复合污染特征、成因与 VOCs 来源解析[J].*环境科学研究*,2024,37(3):439-454.
NING Q,HE M,JI Y Y,et al.Characteristics and formation of complex air pollution and sources of VOCs in the Yellow River Delta Region[J].*Research of Environmental Sciences*,2024,37(3):439-454.
- [8] 靳宁,王亚俊,李丹,等.黄河金三角地区城市 O₃ 污染的时空格局演变特征[J].*环境科学研究*,2024,37(3):502-513.
JIN N,WANG Y J,LI D,et al.Spatiotemporal pattern and characteristics of O₃ pollution in the Yellow River golden triangle demonstration urban area[J].*Research of Environmental Sciences*,2024,37(3):502-513.
- [9] 梁思远,王帅,高松,等.北京市城区挥发性有机物污染特征及其对臭氧影响分析[J].*中国环境监测*,2021,37(6):21-30.
LIANG S Y,WANG S,GAO S,et al.Characteristics of volatile organic compounds and its impact on O₃ formation in Beijing urban area[J].*Environmental Monitoring in China*,2021,37(6):21-30.
- [10] 贾智海,黄燕,李新,等.2022 年青岛市沿海区域臭氧污染特征及传输影响分析[J].*环境监控与预警*,2023,15(5):121-127.
JIA Z H,HUANG Y,LI X,et al.Characteristics and transmission effects of ozone pollution in coastal areas of Qingdao in 2022[J].*Environmental Monitoring and Forewarning*,2023,15(5):121-127.
- [11] 金丹.上海城郊夏季大气 VOCs 在臭氧生成中的作用[J].*环境科学*,2022,43(1):132-139.
JIN D.Role of atmospheric VOCs in ozone formation in summer in Shanghai suburb[J].*Environmental Science*,2022,43(1):132-139.
- [12] 黄继章,高健,余美芳,等.广州市 2022 年臭氧污染特征与成因分析[J].*中国环境科学*,2024.doi:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20240022.001.
HUANG J Z,GAO J,YU M F,et al.Characteristics and cause analysis of ozone pollution in Guangzhou in 2022[J].*China Environmental Science*,2024.doi:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20240022.001.
- [13] 王星,霍艾迪,吕继强,等.关中地区大气臭氧污染变化特征及其来源解析[J].*环境科学*,2023.doi:10.13227/j.hjcx.202305229.
WANG X,HUO A D,LV X Q,et al.Variation characteristics and source analysis of atmospheric ozone pollution in Guanzhong region[J].*Environmental Science*,2023.doi:10.13227/j.hjcx.202305229.
- [14] 钱思瑶,关净文,关璐,等.杭州市大气 VOCs 组成特征及二次污染生成贡献[J].*中国环境科学*,2024,44(4):1921-1928.
QIAN S Y,GUAN J W,GUAN L,et al.Composition characteristics of volatile organic compounds and contribution to secondary pollution formation in Hangzhou[J].*China Environmental Science*,2024,44(4):1921-1928.
- [15] 阮兆元,燕鸥,王体健,等.南京市溧水区大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J].*环境科学*,2023,44(11):5933-5945.
RUAN Z Y,YAN O,WANG T J,et al.Pollution characteristics and source apportionment of volatile organic compounds in Lishui Area of Nanjing[J].*Environmental Science*,2023,44(11):5933-5945.
- [16] CARTER W P L.Development of the SAPRC-07 chemical mechanism[J].*Atmospheric Environment*,2010,44(40):5324-5335.
- [17] BUZCU B,FRASER M P.Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston,TX[J].*Atmospheric Environment*,2006,40(13):2385-2400.
- [18] 胡玲,宋兴伟,吴祺,等.基于 PMF 模型的南京市 VOCs 污染特征与来源解析研究[J].*环境与发展*,2022,34(4):131-138.
HU L,SONG X W,WU Q,et al.Research on the characteristics and source analysis of VOCs pollution in Nanjing City based on PMF model[J].*Environment and Development*,2022,34(4):131-138.
- [19] PARK J,KIM H,KIM Y,et al.Source apportionment of PM_{2.5} in Seoul,South Korea and Beijing,China using dispersion normalized PMF[J].*Science of the Total Environment*,2022,833:155056.

- [20] 王佳佳,夏晓圣,程先富,等.合肥市PM_{2.5}浓度时空分布特征及影响因素分析[J].长江流域资源与环境,2020,29(6):1413-1421.
WANG J J,XIA X S,CHENG X F,et al.Temporal and spatial distribution characteristics and influencing factors of PM_{2.5} concentration in Hefei City[J].Resources and Environment in the Yangtze Basin,2020,29(6):1413-1421.
- [21] 赵伟,高博,刘明,等.气象因素对香港地区臭氧污染的影响[J].环境科学,2019,40(1):55-66.
ZHAO W,GAO B,LIU M,et al.Impact of meteorological factors on the ozone pollution in Hong Kong[J].Environmental Science,2019,40(1):55-66.
- [22] 郑丽英,许婷婷,陈志安,等.成都市夏季臭氧污染特征及影响因素[J].气象与环境学报,2019,35(5):78-84.
ZHENG L Y,XU T T,CHEN Z A,et al.Characteristics and influencing factors of ozone pollution in summer in Chengdu[J].Journal of Meteorology and Environment,2019,35(5):78-84.
- [23] 谢荣富,胡珊瑚.2018—2021年琼海市城区臭氧污染特征研究[J].环境科学与管理,2023,48(11):40-45.
XIE R F,HU S H.Study on ozone pollution characteristics in Qionghai City from 2018 to 2021[J].Environmental Science and Management,2023,48(11):40-45.
- [24] 孙天宝,李秀阳,王振楠,等.豫北“盆地”型城市臭氧污染与气象的关系特征研究:以林州市为例[J].环境与发展,2023,35(5):82-86.
SUN T B,LI X Y,WANG Z N,et al.Study on the relationship between ozone pollution and meteorology in ‘basin’ cities in Northern Henan Province:a case study of Linzhou City[J].Environmental and Development,2023,35(5):82-86.
- [25] 陈漾,张金谱,邱晓暖,等.2021年广州市臭氧污染特征及气象因子影响分析[J].生态环境学报,2022,31(10):2028-2038.
CHEN Y,ZHANG J P,QIU X N,et al.Characteristic of ozone pollution and meteorological factors analysis in Guangzhou in 2021[J].Ecology and Environmental Sciences,2022,31(10):2028-2038.
- [26] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.环境空气质量标准:GB 3095—2012[S].北京:中国环境科学出版社,2016.
- [27] ZHAO W,FAN S J,GUO H,et al.Assessing the impact of local meteorological variables on surface ozone in Hong Kong during 2000-2015 using quantile and multiple line regression models[J].Atmospheric Environment,2016,144:182-193.
- [28] 黄蕾,王丽,杜萌萌,等.2014—2020年关中地区近地面臭氧污染特征及气象条件分析[J].干旱气象,2023,41(3):413-422.
HUANG L,WANG L,DU M M,et al.Characteristics of near-ground ozone pollution and relationships with meteorological conditions in Guanzhong Region from 2014 to 2020[J].Journal of Arid Meteorology,2023,41(3):413-422.
- [29] 韩力慧,兰童,程水源,等.唐山市大气颗粒物和O₃不同时间尺度的变化及其影响因素:有效区分和定量估算源排放和气象因素对大气污染物的贡献[J].中国环境科学,2023.doi:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20231129.015.
HAN L H,LAN T,CHEN S Y,et al.The variations and influencing factors of atmospheric particulate matter and O₃ at different time scales in Tangshan:effectively distinguishing and quantitatively estimating the contributions of source emissions and meteorological factors to atmospheric pollutants[J].China Environmental Science,2023.doi:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20231129.015.
- [30] 吕恩奇,蔡惠文,薛文华,等.气象因子对大气污染物浓度扩散影响研究[J].环境科学与管理,2024,49(1):115-118.
LV E Q,CAI H W,XUE W H,et al.Influence of meteorological factors on concentration and diffusion of air pollutants[J].Environmental Science and Management,2024,49(1):115-118.
- [31] 窦蓓蕾,李养养,葛毅,等.西安市西咸新区秋季大气挥发性有机物组分特征及臭氧生成潜势分析[J].环境污染与防治,2024,46(1):64-67.
DOU B L,LI Y Y,GE Y,et al.Characteristics of atmospheric volatile organic compounds and ozone formation potential in autumn in Xixian New Area of Xi'an[J].Environmental Pollution & Control,2024,46(1):64-67.
- [32] 刘佳,翟崇治,余家燕,等.重庆市环境空气中VOCs的空间分布及来源解析[J].环境科学与技术,2018,41(2):71-76.
LIU J,ZHAI C Z,YU J Y,et al.Source apportionment of VOCs at city center of Chongqing in summer[J].Environmental Science & Technology (China),2018,41(2):71-76.
- [33] 徐晨曦,陈军辉,姜涛,等.成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J].环境科学,2020,41(12):5316-5324.
XU C X,CHEN J H,JIANG T,et al.Characteristics and sources of atmospheric volatile organic compounds pollution in summer in Chengdu[J].Environmental Science,2020,41(12):5316-5324.
- [34] 徐芯蓓,刘涛涛,徐玲玲,等.2017年厦门金砖会晤期间人为减排和气象条件变化对臭氧污染特征的影响[J].环境科学学报,2020,40(12):4380-4389.
XU X B,LIU T T,XU L L,et al.Effects of emission control and changes in meteorological conditions on the characteristics of ozone pollution during the 2017 BRICS Summit in Xiamen[J].Acta Scientiae Circumstantiae,2020,40(12):4380-4389.
- [35] 薛兴钊,陈妙,李顺姬,等.西安市主城区冬夏季大气挥发性有机物污染特征及来源研究[J].环境科学与管理,2023,48(1):128-133.
XUE X Z,CHEN M,LI S J,et al.Characteristics and source analysis of atmospheric VOCs pollution in main urban area of Xi'an during winter and summer[J].Environmental Science and Management,2023,48(1):128-133.
- [36] 包艳秋,朱玉姣,张吉,等.泰山夏季O₃和PM_{2.5}污染特征及成因分析[J].环境科学研究,2024,37(3):427-438.
NIE Y Q,ZHU Y J,ZHANG J,et al.Characterization and causes analysis of O₃ and PM_{2.5} pollution at Mount Tai in summer[J].Research of Environmental Sciences,2024,37(3):427-438.
- [37] SONG Y,SHAO M,LIU Y,et al.Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing[J].Environmental Science & Technology (China),2007,41(12):4348-4353.

- [38] 李红丽.中国东部地区 PM_{2.5} 和臭氧污染的协同规律及驱动因素研究 [D].上海:上海大学,2021.
- [39] 方莉,刘文文,陈丹妮,等.北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱 [J].环境科学,2019,40(10):4395-4403.
FANG L,LIU W W,CHEN D N,et al.Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) from typical solvent-based industries in Beijing[J].Environmental Science,2019,40(10):4395-4403.
- [40] LI B W,HO S S H,GONG S L,et al.Characterization of VOCs and their related atmospheric processes in a central Chinese city during severe ozone pollution periods[J].Atmospheric Chemistry and Physics,2019,19(1):617-638.
- [41] BARLETTA B,MEINARDI S,SIMPSON I J,et al.Ambient mixing ratios of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in two major urban centers of the Pearl River Delta (PRD) Region:Guangzhou and Dongguan[J].Atmospheric Environment,2008,42(18):4393-4408.
- [42] LI B W,HO S S H,XUE Y G,et al.Characterizations of volatile organic compounds (VOCs) from vehicular emissions at roadside environment:the first comprehensive study in Northwestern China [J].Atmospheric Environment,2017,161:1-12.
- [43] ZHENG H,KONG S F,XING X L,et al.Monitoring of volatile organic compounds (VOCs) from an oil and gas station in Northwest China for 1 year[J].Atmospheric Chemistry and Physics,2018,18(7):4567-4595.
- [44] HUI L R,LIU X G,TAN Q W,et al.VOC characteristics,chemical reactivity and sources in urban Wuhan,Central China[J].Atmospheric Environment,2020,224:117340.
- [45] ZHENG J Y,YU Y F,MO Z W,et al.Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta,China[J].Science of the Total Environment,2013,456/457:127-136.
- [46] 张鹏辉,胡冬梅,彭林,等.晋城市大气 VOCs 污染特征及来源解析 [J].中国环境科学,2023,43(9):4525-4533.
ZHANG P H,HU D M,PENG L,et al.Characteristics and sources of atmospheric VOCs pollution in Jincheng[J].China Environmental Science,2023,43(9):4525-4533.
- [47] 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.
- [48] 赵金帅,于世杰,王楠,等.郑州市少数民族运动会期间 O₃ 及 VOCs 污染特征的演变和评估 [J].环境科学,2020,41(10):4436-4445.
ZHAO J S,YU S J,WANG N,et al.Evolution and evaluation of O₃ and VOCs in Zhengzhou during the national traditional games of ethnic minorities period[J].Environmental Science,2020,41(10):4436-4445.
- [49] 齐一谨,王玲玲,倪经纬,等.郑州市夏季大气 VOCs 污染特征及来源解析 [J].环境科学,2022,43(12):5429-5441.
QI Y J,WANG L L,NI J W,et al.Characteristics and source apportionment of ambient summer volatile organic compounds in Zhengzhou,China[J].Environmental Science,2022,43(12):5429-5441.
- [50] 王鑫.安徽省大气中挥发性有机物污染特征、来源解析及健康风险评估 [D].合肥:中国科学技术大学,2020.
- [51] 张良瑜,母应锋,朱志锋,等.南京市大气 VOCs 污染特征及来源解析 [J].环境监控与预警,2023,15(5):128-133.
ZHANG L Y,MU Y F,ZHU Z F,et al.Pollution characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs in Nanjing[J].Environmental Monitoring and Forewarning,2023,15(5):128-133.
- [52] 马啸.基于 PMF 模型对大气 VOCs 源解析及其污染特征研究:以合肥市为例 [D].合肥:合肥工业大学,2021.

(责任编辑:刘 方)