柯鹏振,胡金涛,吴雅琴,等.咸宁市臭氧污染日VOCs组成及来源[J].环境科学与技术,2024,47(S1):102-110. Ke Pengzhen, Hu Jintao, Wu Yaqin, et al. Composition and source of VOCs on ozone pollution days in Xianning City[J]. Environmental Science & Technology,2024,47(S1):102-110.

咸宁市臭氧污染日VOCs组成及来源

柯鹏振[1,2], 胡金涛[2*], 吴雅琴[1], 王珺婷[2], 夏丽星[1]
(1.湖北省生态环境厅咸宁生态环境监测中心,湖北 咸宁 437100;
2.武汉理工大学资源与环境工程学院,湖北 武汉 430000)

摘 要:该研究利用在线监测仪器获取了咸宁市2021年6-8月环境大气中107种挥发性有机化合物(VOCs)小时浓度数据,对比研究了咸宁市臭氧污染日与非污染日VOCs组成及来源。观测期间,VOCs臭氧污染日平均浓度为16.6×10^{-9},非污染日平均浓度为13.9×10^{-9}。臭氧污染日各类VOCs浓度占比大小为烷烃(31.3%)>丙酮(25.6%)>卤代烃(13.6%)>OVOCs(8.8%)>烯烃(7.6%)>乙炔(6.9%)>芳香烃(6.2%)。利用最大反应增量估算了各类VOCs对臭氧生成潜势贡献大小,具体为烯烃(49.4%)>芳香烃(16.2%)>OVOCs(13.9%)>烷烃(11.6%)>乙炔(4.3%)。将监测数据输入PMF模型,结果显示,污染日VOCs最主要来源为机动车排放源及工业排放源,非污染日VOCs最主要排放源为机动车排放源。

关键词:VOCs源解析; OFP; PMF模型; 臭氧污染; 大气环境
中图分类号:X51 **文献标志码:**A **doi:**10.19672/j.cnki.1003-6504.0366.23.338 **文章编号:**1003-6504(2024)S1-0102-09

Composition and Source of VOCs on Ozone Pollution Days in Xianning City

KE Pengzhen[1,2], HU Jintao[2*], WU Yaqin[1], WANG Junting[2], XIA Lixing[1]
(1. Xianning Ecological Environment Monitoring Center of Hubei Provincial Department of Ecological Environment, Xianning 437100, China;
2. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430000, China)

Abstract: This study used online monitoring instruments to obtain the hourly concentration data of 107 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient atmosphere of Xianning City from June to August 2021, and compared the composition and sources of VOCs on ozone-polluted days and non-polluted days in Xianning City. During the observation period, the daily average concentration of VOCs ozone pollution was 16.6×10^{-9}, and the average daily concentration of non-pollution was 13.9×10^{-9}. The proportion of various VOCs concentrations on ozone pollution days is alkanes (31.3%)>acetone (25.6%)>halogenated hydrocarbons (13.6%)>OVOCs (8.8%)>olefins (7.6%)>acetylenes (6.9%)>aromatics hydrocarbons (6.2%), using the maximum reaction increment (MIR) to estimate the contribution of various VOCs to the ozone generation potential (OFP), specifically olefins (49.4%)>aromatic hydrocarbons (16.2%)>OVOCs (13.9%)>alkanes (11.6%)>acetylenes (4.3%). The monitoring data was input into the PMFmodel, and the results showed that, the main sources of VOCs on pollution days were motor vehicle emission sources and industrial emission sources, and the main sources of VOCs on non-pollution days were motor vehicle emission sources.

Key words: VOCs source analysis; OFP; PMF model; ozone pollution; atmospheric environment

近年来,臭氧逐渐成为影响我国空气质量的主要污染物,在我国广大地区呈现快速增长和恶化趋势[1-3]。相比于颗粒物污染,臭氧污染更具有隐蔽性,即使在晴朗的蓝天,也可能出现臭氧污染的问题。近地面臭氧是典型的二次污染物,大气边界层内臭氧是由光化学反应产生,并没有直接的排放源。在高温、强辐射的作用下,氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs)在大气环境中经过一系列复杂的光化学反应形成臭氧。因此,臭氧的最大浓度一般在阳光最强的午后城市下风向的城郊地区出现。工业生产、燃料燃烧和汽车尾气排放均可产生大量的NO_x和VOCs,但VOCs的种类繁多、成分复杂、来源广泛,相对氮氧化物更难以管控。近地面的臭氧可刺激呼吸道,引起肺功能改变、呼吸道感染和哮喘,严重威胁人体健康[4-6]。

《环境科学与技术》编辑部:(网址)http://fjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com
收稿日期:2023-05-06;修回2023-07-25
作者简介:柯鹏振(1982-),男,高级工程师,硕士,主要从事环境监测工作,(电子信箱)362566956@qq.com;*通讯作者,(电子信箱)2424845486@qq.com。

为了进行臭氧污染精准防控，减小臭氧污染浓度及天数，有关臭氧污染日VOCs组成及来源的研究显得尤为重要。

臭氧污染时刻VOCs来源及组成是当今研究热点。苏维峰等[7]的研究发现武汉市夏季臭氧污染日烷烃、烯烃、芳香烃和含氧VOCs分别比非污染日高40.7%、39.5%、26.9%和21.5%。污染日总臭氧生成潜势为(102±69.6) μg/m³，超出清洁天33.5%。刘芮伶等[8]通过PMF模型对夏季重庆市主城区VOCs进行源解析，发现交通源贡献最大(50.4%)，其次是工业源和溶剂源的贡献(>30%)，生物源及二次生成的贡献最小。林理量等[9]对深圳市臭氧污染日VOCs组成及来源进行了研究，发现VOCs来源主要包括生物质燃烧、汽油挥发、机动车尾气、工业工程以及溶剂使用等，其中对OFP贡献率较大的排放源为溶剂使用(45.8%)、机动车尾气(27.3%)。咸宁市对于臭氧污染的研究较少，VOCs源解析研究有待加强。因此，本文以在线监测的2021年6月15日−2021年8月15日VOCs、O_3、$PM_{2.5}$、PM_{10}、NO_2等气象数据为基础，分析咸宁市O_3污染日与非污染日VOCs组成差异以及来源的不同，计算各VOCs组分的OFP值，采用PMF模型进行VOCs源解析，识别出造成臭氧污染的主控因子，为进一步提高咸宁市空气质量提供科学依据。

1　材料和方法

1.1　监测概况

在线监测位点位于咸宁市咸安区银桂路15号，咸宁市生态环境局楼顶(距离地面高度约30 m)，经度为东经114°18′38.72″，纬度为北纬29°50′43.48″。监测时段为2021年6月15日−8月15日，每天24 h连续监测，共计1 348 h有效数据，每份小时数据包括107种VOCs，除仪器故障或维修保护等造成的VOCs数据缺失外，数据有效率达94.53%。

在线监测系统设备采用武汉天虹TH−300B型VOCs在线监测系统以及安捷伦GC7890/MS5975分析系统测定VOCs，该系统双通道采样，两路样品进入两路捕集柱，在超低温条件下被冷冻富集，然后快速加热解析，最后进入分析系统进行分析。O_3由Thermo49i紫外光度法O_3分析仪测定，NO_2由Thermo42i化学发光法NO−NO_2−NO_X分析仪测定，CO由Thermo48i气体滤光法CO分析仪测定，SO_2由Thermo43i脉冲(紫光)荧光法SO_2分析仪测定，颗粒物由Thermo、TEOM−1405DF微量振荡天平法PM_{10}/$PM_{2.5}$双通道颗粒物分析仪测定。

1.2　监测站点

本研究监测站点位于咸宁市生态环境局楼顶，监测数据实际有效辐射范围为5 km，该站点位于一个典型的城区，附近有小型商圈和多个居民区，人流量适中，属于交通、商业、公园和居民混合区，周围200 m内无高大建筑物遮挡，环境稳定，视野开阔，没有明显的污染源(图1)，因此该站点可以较好地反映周围大气的污染情况，可作典型反映咸宁市城区大气污染状况。



图1 观测站点示意图

1.3　臭氧生成潜势

VOCs是地面臭氧的重要前体物，臭氧生成潜势(ozone generation potential，OFP)被广泛用于估算单个VOC化合物对O_3生成的贡献[10]。OFP是通过在不同场景下实施盒子模型模拟而开发的，具体是指：在某VOCs混合气团中，增加或去除单位的某VOCs物种，所产生的臭氧浓度变化。VOCs物种反应越快，其反应活性(incremental reactivity，IR)越大，改变VOCs/NO_x比值使得IR最大，此情况下的IR即为最大增量反应活性[11](maximum incremental reactivity，MIR)。本文采用Venecek[12]研究的MIR系数，OFP计算公式为：

$$OFP=[VOC]_i\times MIR_i \quad (1)$$

式中，$[VOC]_i$表示VOCs物种i在大气中的质量浓度，单位为μg/m³；MIR_i为VOCs物种i的MIR系数，单位为g/g，以VOCs/O_3计。本研究监测到MIR系数>0的88种VOCs的MIR系数如表1所示。

1.4　正定矩阵因子模型

正定矩阵因子(positive matrix factorization，PMF)模型被广泛应用于环境VOCs源解析研究[13,14]。PMF是一种受体模型，其基本原理是将受体矩阵X分解成为源成分谱矩阵F、贡献率矩阵G和残差矩阵E，公式如下：

$$x_{ij}=\sum_{k=1}^{p} g_{ik}f_{kj}+e_{ij} \quad (2)$$

式中，x_{ij}为样品i中物种j的浓度；g_{ik}为样品i中第k个源的贡献；f_{kj}为第k个源中物种j的百分占比；e_{ij}为

表1 VOCs MIR系数表[12]

序号	物种	MIR/(g·g⁻¹)	序号	物种	MIR/(g·g⁻¹)
1	乙烯	8.64	45	1-戊烯	7.21
2	间\对二甲苯	7.76	46	辛烷	0.90
3	丙烯	11.66	47	四氢呋喃	4.31
4	甲苯	4.00	48	2,3-二甲基丁烷	1.34
5	邻二甲苯	7.64	49	1,2-二氯丙烷	0.29
6	异戊二烯	10.61	50	3-甲基己烷	1.61
7	乙炔	0.95	51	1,2-二氯乙烷	0.21
8	丙烷	0.49	52	甲基环己烷	1.70
9	正丁烷	1.15	53	正丙基苯	2.03
10	萘	3.34	54	正壬烷	0.78
11	1-丁烯	9.73	55	苯乙烯	1.73
12	反-2-丁烯	15.16	56	环己烷	1.25
13	异丁烷	1.23	57	1,3-二乙基苯	4.43
14	乙烷	0.28	58	正庚烷	1.07
15	2-丁酮	1.48	59	1,4-二氧六环	2.62
16	丙酮	0.36	60	氯乙烯	2.83
17	乙苯	3.04	61	二氯甲烷	0.04
18	顺-2-丁烯	14.24	62	异丙苯	2.52
19	1,2,4-三甲基苯	8.87	63	1-己烯	5.49
20	乙醇	1.53	64	2-甲基己烷	1.19
21	正戊烷	1.31	65	异戊烷	0.04
22	2-己酮	3.14	66	顺-2-戊烯	10.38
23	3-乙基甲苯	7.39	67	二硫化碳	0.25
24	1,3,5-三甲基苯	11.76	68	2,2-二甲基丁烷	1.17
25	丙烯醛	6.98	69	乙酸乙烯酯	3.20
26	反-2-戊烯	10.56	70	2,2,4-三甲基戊烷	1.26
27	苯	0.72	71	2,3-二甲基戊烷	1.34
28	1,2,3-三甲基苯	11.97	72	反-1,2-二氯乙烯	2.83
29	4-乙基甲苯	7.39	73	2,4-二甲基戊烷	1.55
30	1,3-丁二烯	10.61	74	3-甲基庚烷	1.24
31	4-甲基-2-戊酮	3.88	75	正癸烷	0.68
32	乙酸乙酯	0.63	76	2-甲基庚烷	1.07
33	3-甲基戊烷	1.80	77	氯甲烷	0.04
34	正己烷	1.24	78	三氯乙烯	0.64
35	环戊烷	2.39	79	2,3,4-三甲基戊烷	1.03
36	甲基叔丁基醚	0.73	80	1,1-二氯乙烯	1.79
37	2-甲基戊烷	1.50	81	氯乙烷	0.29
38	甲基环戊烷	2.19	82	十一烷	0.61
39	反式-1,3-二氯丙烯	5.03	83	十二烷	0.55
40	顺式-1,3-二氯丙烯	3.70	84	氯苯	0.32
41	2-乙基甲苯	4.44	85	1,4-二氯苯	0.18
42	甲基丙烯酸甲酯	15.61	86	1,1-二氯乙烷	0.21
43	异丙醇	0.61	87	三氯甲烷	0.02
44	1,4-二乙基苯	4.43	88	邻二氯苯	0.18

样品i中物种j的残差;p为来源数量。

PMF模型主要是为了计算目标函数Q的最小值,Q的计算公式如下:

$$Q=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}\left[\frac{x_{ij}-\sum_{k=1}^{p}g_{ik}f_{kj}}{\mu_{ij}}\right]^2 \quad (3)$$

式中,n为样品数量;m为物种数量;μ_{ij}为样品i中物种j的不确定度。通过反复计算,将Q值最小对应的解确定为最优解[15]。

本研究采用PMF 5.0模型对VOCs进行源解析,PMF运算需提供浓度数据与不确定度数据,不确定度数据根据PMF 5.0 User Guide提供的公式计算。

$$\mathrm{Unc}=\sqrt{(\mathrm{EF}\times c)^2+(0.5\times \mathrm{MDL})^2} \quad (c>\mathrm{MDL}) \quad (4)$$

$$\mathrm{Unc}=5/6\times \mathrm{MDL} \quad (c\leqslant \mathrm{MDL}) \quad (5)$$

式中,c为VOCs物种浓度;Unc为不确定度;EF为error fraction,根据大气实际检出情况、信噪比(S/N)等,通常设置为5%~20%,本研究取10%;MDL为最低检出限(method detection limit)。

2　结果和讨论

2.1　臭氧与各污染关系

观测期间各污染物时间（小时）序列如图2所示。日最大8 h平均浓度超过国家二级标准限值160 μg/m³定义为O_3污染日。图2中灰色区域分别代表：O_3污染日①，6月22日13:00−20:00；O_3污染日②，6月23日14:00−21:00；O_3污染日③，7月31日13:00−20:00；O_3污染日④，8月1日11:00−18:00；O_3污染日⑤，8月2日11:00−18:00；O_3污染日⑥，8月3日12:00−19:00。其余时段未发现O_3污染现象。

对O_3与其他污染物进行Spearman相关性分析，结果如表2所示。O_3与PM_{10}、$PM_{2.5}$、CO、SO_2相关性较低，与VOCs相关系数在O_3污染时段为−0.538，比观测期间全时段（−0.196）显著上升，与NO_2相关系数在O_3污染时段为−0.595，也比观测期间全时段（−0.332）有所上升。表明在O_3污染时段，O_3浓度与VOCs、NO_2浓度负相关性较高，图2也能看出O_3污染日前后往往出现VOCs、NO_2浓度高值，这是因为O_3生成需要消耗其前体物VOCs及NO_2，当前体物浓度较高时才会出现O_3污染现象。同时，当出现O_3污染现象时，各污染物均出现高值，这可能是因为O_3污染跟大气整体化学反应活性相关，说明整体环境质量的提升将有助于O_3污染的改善。

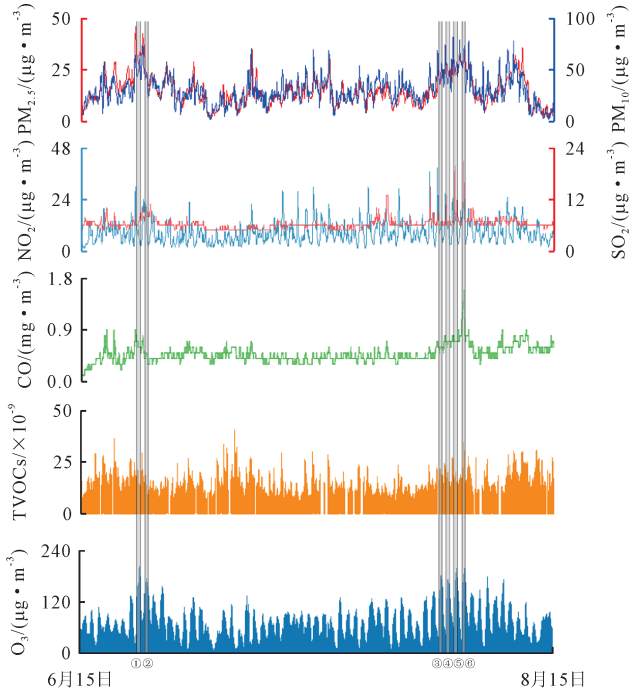


图2　观测期间各污染物时间序列

表2　臭氧与其他污染物Spearman相关系数

相关系数	O_3	VOCs	NO_2	CO	$PM_{2.5}$	PM_{10}	SO_2
观测期间全时段	1	−0.196	−0.332	0.31	0.279	0.220	/
臭氧污染时段	1	−0.538	−0.595	−0.115	−0.171	−0.119	0.065

2.2　臭氧污染与气象参数关系

图3为观测期间气象参数时间序列变化，①②③④⑤⑥表示6个臭氧污染过程。

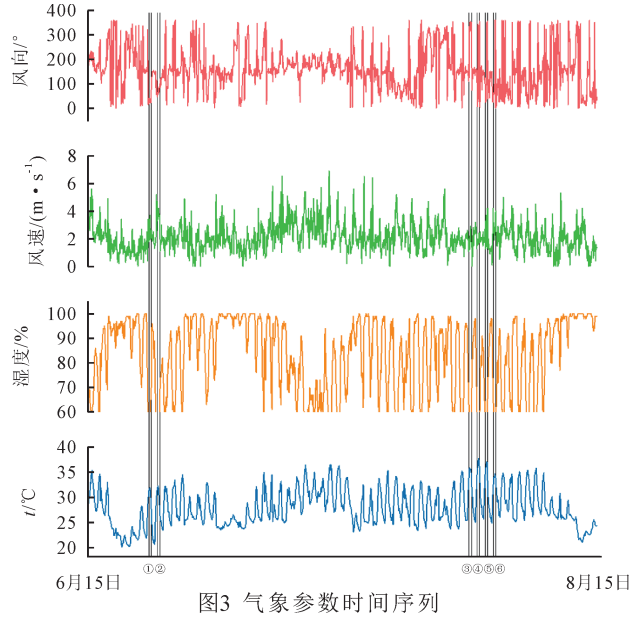


图3　气象参数时间序列

从图3中可以看出臭氧污染现象的出现伴随着相似的气象特征，即风速低、湿度低、温度高。臭氧污染日平均风速、湿度、温度分别为2.2 m/s、72.2%、27.8 ℃，非污染日平均风速、湿度、温度分别为2.1 m/s、82.8%、29.4 ℃。臭氧污染日与非污染日相比，平均湿度减少10.6%，平均温度升高1.6 ℃，风速（增大0.1 m/s）变化不大。因此，低湿度和高温可能是导致咸宁发生臭氧污染的主要气象因素。湿度降低，不利于大气中臭氧的沉降，水汽对紫外辐射的消光作用也会减小[16]。温度高表明光照强度大，生成O_3的光化学反应强度升高。

2.3　日变化特征

图4为O_3、VOCs、NO_2、风速、温度、湿度日变化，污染日VOCs、NO_2浓度整体高于非污染日。VOCs、NO_2、湿度在上午06:00出现峰值，温度在上午06:00出现谷值，O_3在上午07:00出现谷值，随后O_3浓度快速升高至15:00，这是因为O_3前体物VOCs、NO_2在上午06:00开始累积，此时温度开始上升，光照强度增大，相对湿度快速降低，O_3得以快速合成。O_3的谷值时刻为07:00，比06:00晚1 h可能是因为O_3的合成需要时间。O_3浓度从15:00−18:00区域稳定变化不大，O_3浓度从18:00开始因光照强度减小，湿度开始升高等原

因开始快速降低，这段时间变化趋势与温度变化趋势类似。VOCs与NO_2浓度呈现明显的“双峰”日变化特征，第一个峰值出现在09:00左右，第二个峰值出现在21:00左右。风速在污染日和非污染日整体差别不大。臭氧污染日与非污染日相比，平均湿度减少10.6%，平均温度升高1.6 ℃，但在臭氧浓度最高的12:00−19:00，污染日比非污染日平均相对湿度减少18.3%，温度升高3.2 ℃。

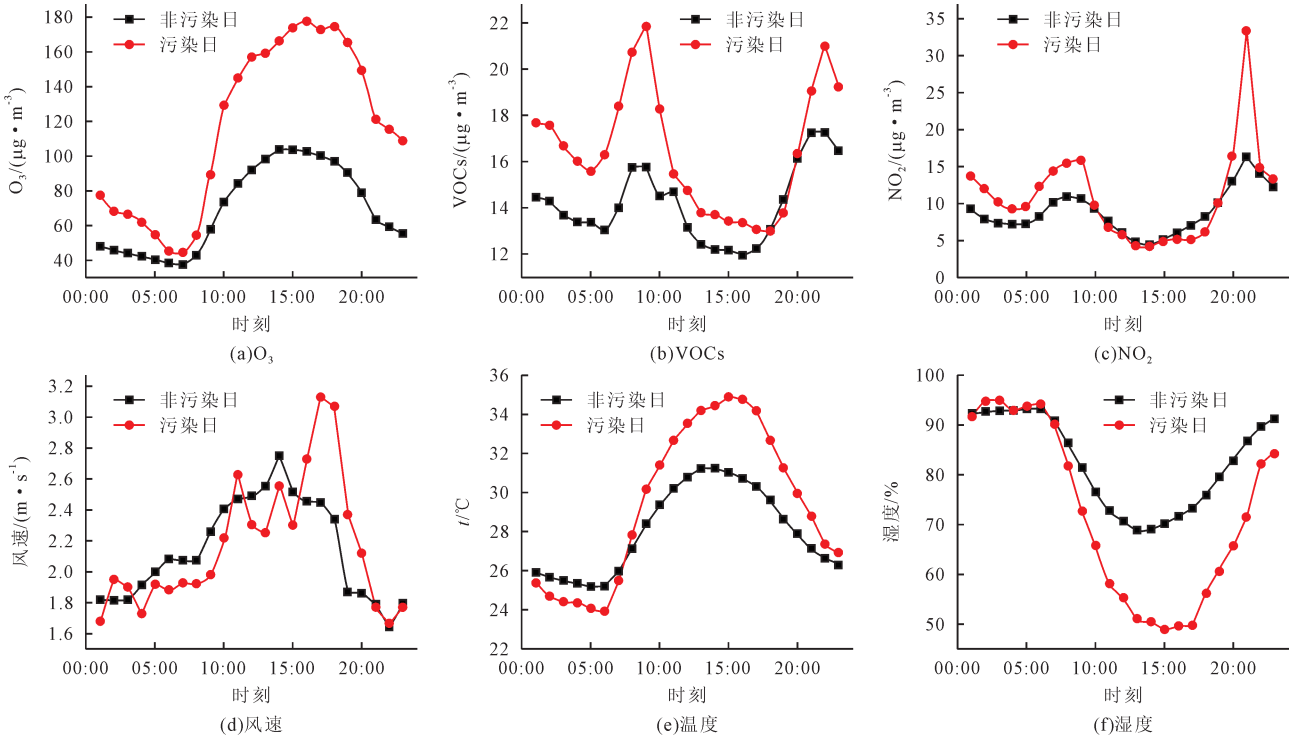


图4 臭氧及其前体物、气象参数日变化

2.4 VOCs和OFP特征

监测期内TVOC浓度为782.4×10^{-9}，臭氧污染日总浓度为99.6×10^{-9}（平均浓度16.6×10^{-9}），非臭氧污染日总浓度为682.9×10^{-9}（平均浓度为13.9×10^{-9}）。VOCs浓度前10组分中，丙酮平均浓度最高，为臭氧污染日4.237×10^{-9}（占比25.6%），非臭氧污染日2.499×10^{-9}（占比18%）；监测到的炔烃只有乙炔，平均浓度为臭氧污染日1.140×10^{-9}（占比6.9%），非臭氧污染日1.019×10^{-9}（占比7.4%）。从图5可以看出臭氧污染日各类VOCs占比大小为烷烃(31.3%)>丙酮(25.6%)>卤代烃(13.6%)>OVOCs(8.8%)>烯烃(7.6%)>乙炔(6.9%)>芳香烃(6.2%)，非臭氧污染日各类VOCs占比大小为烷烃(32.9%)>丙酮(18.0%)>卤代烃(13.2%)>烯烃(10.8%)>OVOCs(9.3%)>芳香烃(8.3%)>乙炔(7.4%)。其中，烷烃浓度占比最大，为臭氧污染日31.3%(5.2×10^{-9})，非臭氧污染日32.9%(4.6×10^{-9})；丙酮浓度占比位居第二，为臭氧污染日25.6%(4.2×10^{-9})，非臭氧污染日18.0%(2.5×10^{-9})。臭氧污染日相较于非污染日各类别VOCs平均浓度变化情况为烷烃上升13.3%，烯烃下降16.5%，乙炔上升10.8%，芳香烃下降11.0%，卤代烃上升22.2%，丙酮上升69.5%，OVOCs上升13.0%，TVOCs上升19.1%。臭氧污染日丙酮浓度上升较为显著。

本研究中，监测到的VOCs有107种，其中卤代烃大多活性较低，监测到MIR系数大于0的VOCs有88种，将监测到的VOCs浓度结合式(1)计算得到OFP数据。臭氧污染日平均OFP总浓度为24.972 μg/m^3，其中OFP前10占比达70.9%，具体如表3所示，烯烃(OFP占比49.4%)>芳香烃(OFP占比16.2%)>OVOCs(OFP占比13.9%)>烷烃(OFP占比11.6%)>乙炔(OFP占比4.3%)。

其中OFP前5分别为乙烯（占比20.6%）、异戊二烯（占比14.3%）、丙烯（7.3%）、丙酮（6.1%）、间\对二甲苯（占比5.9%），总占比达54.2%。乙烯OFP位居首位高达20.6%，其在机动车和石油化工排放种占有较大比例，同时乙烯也常作为天然源排放的示踪物[8]，异戊二烯也是作为天然源指示物之一[17]，其OFP位居第二达到14.3%，说明监测站点植物数量较多，天然源占比较大。臭氧污染日烷烃浓度占比31.3%位居首位，而烷烃OFP却仅为11.6%，这是因为烷烃光化学反应活性不高，其MIR值整体较低。相反臭氧污染日烯烃浓度仅为7.6%，但由于烯烃光化学反应活性很高，其MIR值整体较高，OFP达49.4%，位居首位。芳香烃和

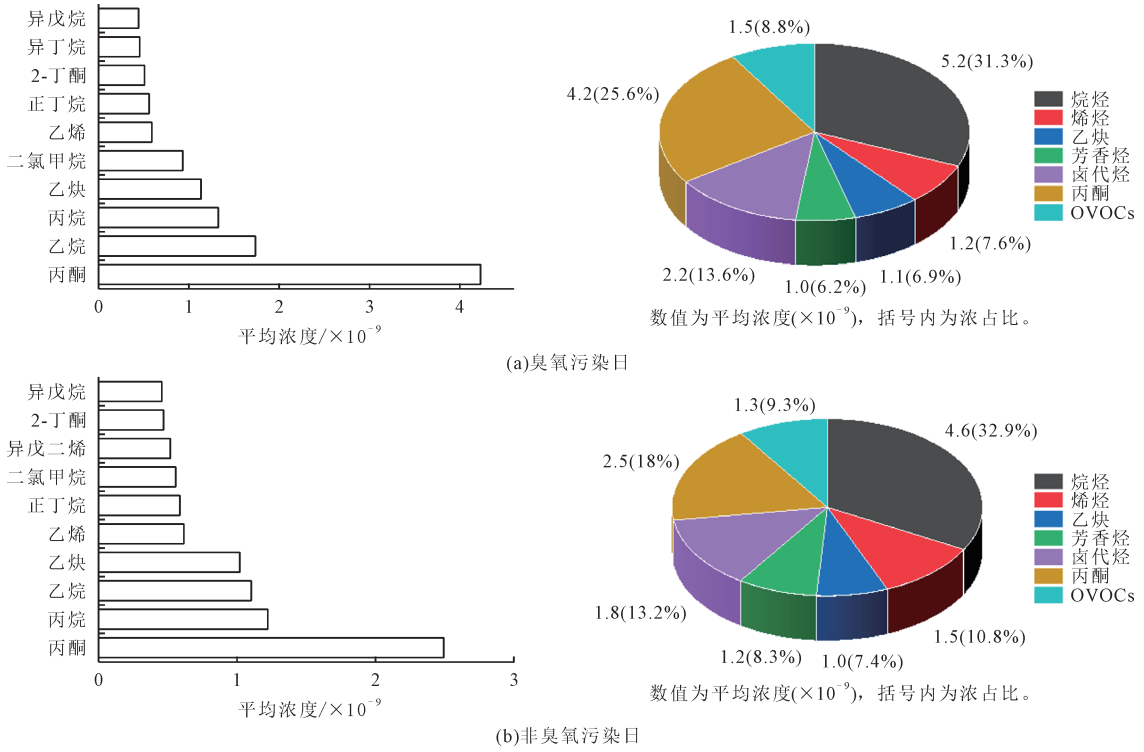


图5 污染日与非污染日VOCs浓度组成

OVOCs则与烯烃类似，光化学反应活性普遍较高，这两者臭氧污染日浓度占比仅为15.0%，而其OFP达到了30.1%。

表3　臭氧污染日OFP前10VOCs浓度及占比

序号	物种	OFP/(μg·m⁻³)	OFP占比/%
1	乙烯	5.132	20.551
2	异戊二烯	3.576	14.320
3	丙烯	1.831	7.332
4	丙酮	1.525	6.107
5	间\对二甲苯	1.474	5.903
6	乙炔	1.083	4.337
7	甲苯	0.960	3.844
8	2-丁酮	0.756	3.027
9	乙醇	0.689	2.759

2.5　VOCs来源初判

一般来说，城市大气中单环芳香烃物种(苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯等)的浓度较高，是人为源排放VOC的代表物种。大部分苯系物之间的相关性很好，可以说明它们具有相似的来源。甲苯与苯的比值(*T*/*B*)常用来说明城市交通源的排放特征，当*T*/*B*小于0.20时，判断为溶剂使用，在0.50~0.60时为车辆排放，在1.50~2.20时为燃煤排放，比值为2.50时为生物质燃烧[18]。臭氧污染日及非污染日甲苯与苯相关性可以用式(6)和式(7)表示(1表示污染日、2表示非污染日)。

$$y(T1)=0.860x(B1)+0.035,R^2=0.378 \quad (6)$$

$$y(T2)=0.777x(B2)+0.175,R^2=0.195 \quad (7)$$

由图6可知，对于*T*/*B*，无论在臭氧污染日还是非污染日，R^2值均较低，说明芳香烃在几种排放源各有分布。

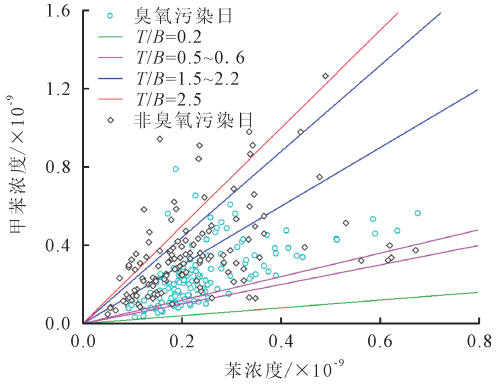


图6 甲苯/苯比值分布

异戊烷是汽油挥发的特征物种，异戊烷与正戊烷的比值(*I*/*N*)常用来说明燃烧源的排放特征，异戊烷与正戊烷比值越大，显示受到汽油挥发的影响越大。当*I*/*N*约为2.93时，表现为机动车排放，煤燃烧比值为0.56~0.80，液体汽油和燃料蒸发比值分别在1.50~3.00和1.80~4.60之间[19]。其中臭氧污染日及非污染日异戊烷与正戊烷相关性可以用式(8)和式(9)表示(1表示污染日、2表示非污染日)。

$$y(I1)=2.679x(N1)-0.047,R^2=0.915 \quad (8)$$

$$y(I2)=2.006x(N2)+0.066,R^2=0.853 \quad (9)$$

由图7可知，对于*I*/*N*，无论在臭氧污染日还是非污染日，R^2值都很高，相关性很高，说明臭氧污染日*I*/*N*基本集中在2.679附近，非臭氧污染日基本集中在2.006附近，说明咸宁市戊烷主要来源为液体汽油和燃料蒸发。

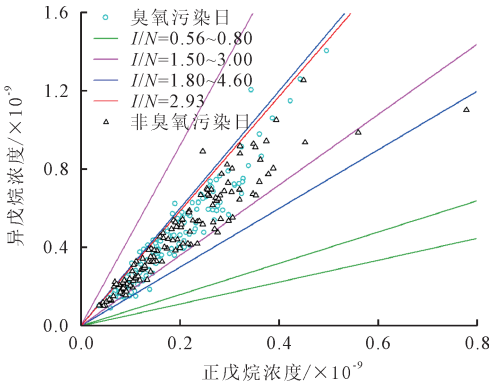


图7 异戊烷/正戊烷比值分布

2.6 VOCs源解析

本研究中输入PMF 5.0模型的30种VOC见表4。源解析共获得5个因子，各因子中VOCs浓度及贡献率见图8，现对各因子进行识别。

因子1中的异戊二烯一般是由自然中的植物排放产生[20]，异物二烯对因子1贡献率高达90.23%，因此将因子1识别为植物排放源。

因子2中的特征物种甲基叔丁基醚(MTBE)对因子2贡献率为56.42%，MTBE是汽油中的添加剂[21]，因子2中优势物种主要为C_2–C_5烷烃、C_2–C_4烯烃、乙炔，其中乙烯、1–丁烯、乙炔常存在于机动车尾气中，所以因子2可识别为机动车排放源。

因子3中的甲苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯对因子3贡献率为10.87%、46.72%、60.56%、57.63%，其余VOCs贡献率基本低于10%。芳香烃主要产生于涂料、清洗剂和油漆等溶剂[22–24]，且这4种芳香烃都是重要的有机溶剂，因此将因子3识别为溶剂使用源。

因子4中的优势物种为卤代烃以及OVOCs，贡献率基本在50%以上，同时部分芳香烃贡献率达30%左右，其他物种贡献率都较低，呈现较为明显的工业排

表4 PMF5.0模型输入VOCs物种表

烷烃	烯炔烃	芳香烃	OVOCs	卤代烃
乙烷	乙烯	苯	丙酮	二氯甲烷
丙烷	异戊二烯	甲苯	2–丁酮	四氯化碳
正丁烷	丙烯	乙苯	2–己酮	氟利昂11
异丁烷	反–2丁烯	间/对二甲苯	乙醇	1,2二氯乙烷
正戊烷	顺–2丁烯	邻二甲苯	乙酸乙酯	
异戊烷	1–丁烯	萘	甲基叔丁基醚	
3–甲基戊烷	乙炔			

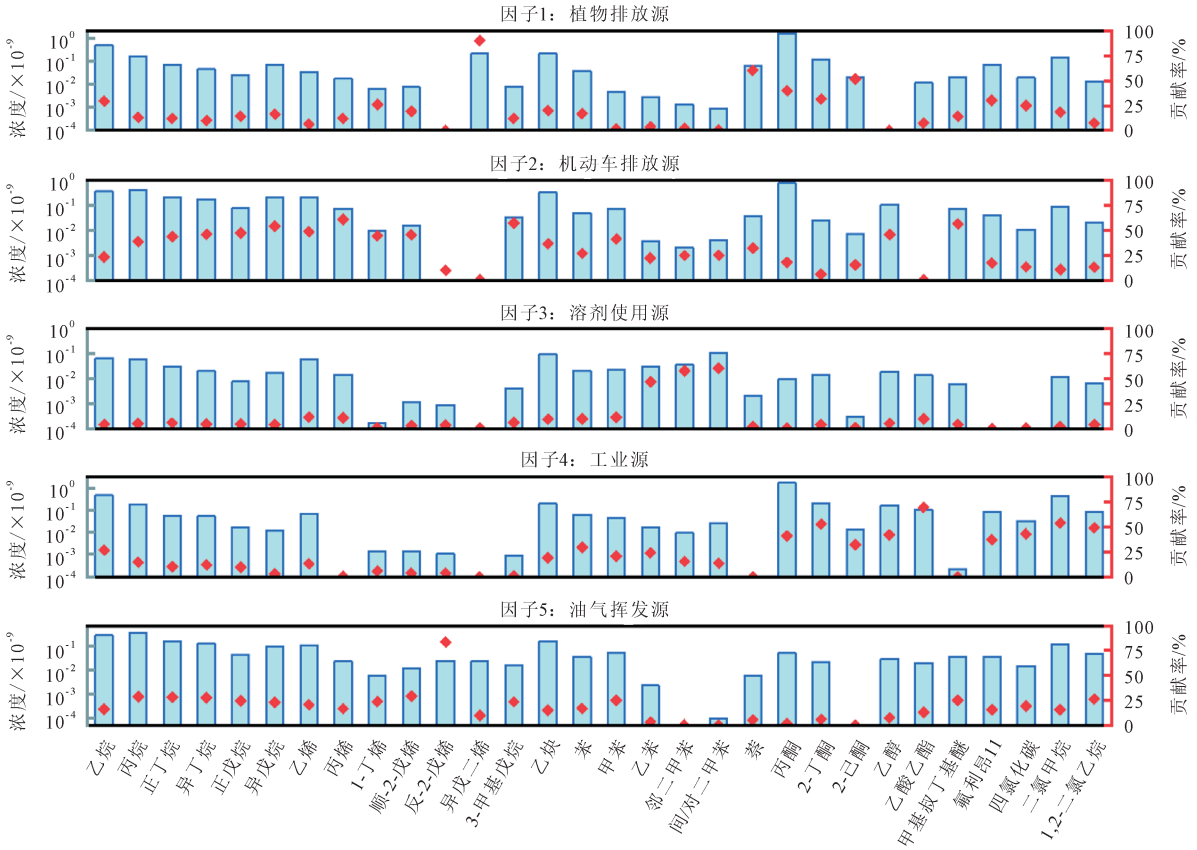


图8 臭氧污染日PMF模型源解析图

放的特征，故将因子4识别为工业排放源。

因子5中的正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷对因子5贡献率较高，而这4种VOCs是油气挥发源的标识物[25]，MTBE对因子5贡献率也较高，故因子5可识别为油气挥发源。

对非臭氧污染日VOCs进行以上相同源解析工作，最终得臭氧污染日和非污染日的源贡献及OFP贡献饼状图（图9、图10）。臭氧污染日，VOCs源贡献大小依次为工业排放源（28.6%）>机动车排放源（27.5%）>植物排放源（25.4%）>油气挥发源（13.6%）>溶剂使用源（4.9%），对应源的OFP贡献率依次为机动车排放源（24.7%）>油气挥发源（23.6%）>工业排放源（20.5%）>植物排放源（15.6%）=溶剂使用源（15.6%）。非臭氧污染日，VOCs源贡献大小依次为机动车排放源（44.7%）>油气挥发源（17.3%）>工业排放源（17%）>溶剂使用源（12.3%）>植物排放源（8.8%），对应源的OFP贡献率以此为机动车排放源（43.5%）>油气挥发源（22.0%）>溶剂使用源（15.5%）>工业排放源（11.3%）>植物排放源（7.7%）。

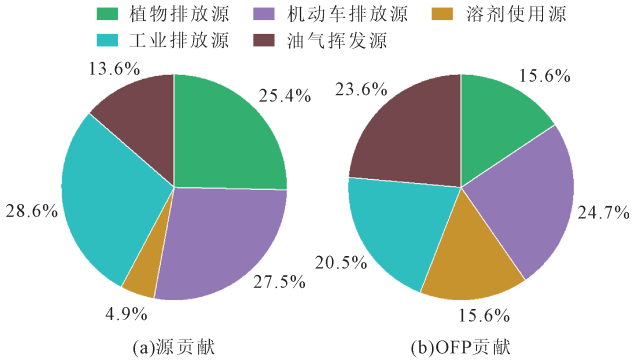


图9 臭氧污染日VOCs源贡献率及OFP贡献率

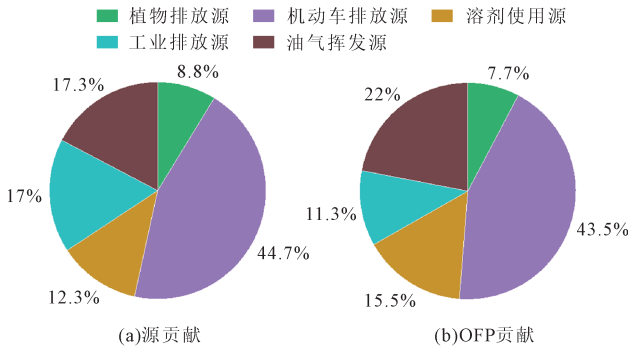


图10 非臭氧污染日VOCs源贡献率及OFP贡献率

对比发现，相比于非臭氧污染日，臭氧污染日源贡献增加最大的是植物排放源，由非污染日的8.8%上升至污染日的25.4%，其次是工业排放源，由非污染日的17.0%上升至污染日的28.6%。相比于非臭氧污染日，臭氧污染日OFP贡献率增加最大的是工业排放源，由非污染日的11.3%上升至污染日的20.5%，其次是植物排放源，由非污染日的7.7%上升至污染日的15.6%。且无论是否出现臭氧污染现象，机动车排放源的源贡献量以及OFP贡献率都占有很大比例。因此，污染日VOCs最主要来源为机动车排放源及工业排放源，非污染日VOCs最主要排放源为机动车排放源。

3　结论

（1）O_3污染日前后往往出现VOCs、NO_2浓度高值，这是因为O_3生成需要消耗其前体物VOCs及NO_2。同时，当出现O_3污染现象时，各污染物均出现高值，这可能是因为O_3污染跟大气整体化学反应活性相关，说明整体环境质量的提升将有助于O_3污染的改善。

（2）监测期间，VOCs臭氧污染日平均浓度为16.6×10^{-9}，非臭氧污染日平均浓度为13.9×10^{-9}。臭氧污染日各类VOCs占比大小为烷烃（31.3%）>丙酮（25.6%）>卤代烃（13.6%）>OVOCs（8.8%）>烯烃（7.6%）>乙炔（6.9%）>芳香烃（6.2%）。

（3）监测期间，VOCs臭氧污染日平均OFP总浓度为24.972 μg/m³，臭氧污染日VOCs对OFP贡献前30占比达94.9%，其中各类VOCs对OFP贡献大小为烯烃（49.4%）>芳香烃（16.2%）>OVOCs（13.9%）>烷烃（11.6%）>乙炔（4.3%）。对OFP贡献最大的前5个物种是乙烯（20.6%）、异戊二烯（14.3%）、丙烯（7.3%）、丙酮（6.1%）、间\对二甲苯（5.9%），累计贡献OFP达54.2%。

（4）基于比值法对VOCs来源初判显示，咸宁戊烷主要来源为液体汽油和燃料蒸发。VOCs源解析结果显示，污染日VOCs最主要来源为机动车排放源及工业排放源，非污染日VOCs最主要排放源为机动车排放源。

[参考文献]

[1] 张淼，丁椿，李彦，等. 山东省O_3时空分布及影响因素分析[J]. 环境科学，2021，42(12)：5723-5735.
Zhang Miao, Ding Chun, Li Yan, et al. Spatial and temporal distribution of ozone and influencing factors in Shandong Province[J]. Environmental Science, 2021, 42(12): 5723-5735.

[2] 赵伟，高博，卢清，等. 2006-2019年珠三角地区臭氧污染趋势[J]. 环境科学，2021，42(1)：97-105.
Zhao Wei, Gao Bo, Lu Qing, et al. Ozone pollution trend in the Pearl River Delta Region during 2006-2019[J]. Environmental Science, 2021, 42(1): 97-105.

[3] 周明卫，康平，汪可可，等. 2016-2018年中国城市臭氧浓度时空聚集变化规律[J]. 中国环境科学，2020，40(5)：1963-1974.
Zhou Mingwei, Kang Ping, Wang Keke, et al. Temporal and spatial accumulation of ozone concentration in China from 2016 to 2018[J]. China Environmental Science, 2020, 40(5):

1963−1974.

[4] Huang J P, Zhou C H, Lee X H, et al. The effects of rapid urbanization on the levels in tropospheric nitrogen dioxide and ozone over East China[J]. Atmospheric Environment, 2013, 77:558−567.

[5] 蒋美青,陆克定,苏榕,等. 我国典型城市群O_3污染成因和关键VOCs活性解析[J]. 科学通报, 2018,63(12):1130−1141.
Jiang Meiqing, Lu Keding, Su Rong, et al. Ozone formation and key VOCs in typical Chinese city clusters[J]. Chinese Science Bulletin, 2018,63(12):1130−1141.

[6] Tang H Y, Liu G, Zhu J G, et al. Seasonal variations in surface ozone as influenced by Asian summer monsoon and biomass burning in agricultural fields of the northern Yangtze River Delta[J]. Atmospheric Research, 2013,122:67−76.

[7] 苏维峰,孔少飞,郑煌,等. 武汉市夏季大气挥发性有机物实时组成及来源[J]. 环境科学, 2022,43(6):2966−2978.
Su Weifeng, Kong Shaofei, Zheng Huang, et al. Real−time composition and sources of VOCs in summer in Wuhan[J]. Environmental Science, 2022,43(6):2966−2978.

[8] 刘芮伶,翟崇治,李礼,等. 重庆主城区夏秋季挥发性有机物(VOCs)浓度特征及来源研究[J]. 环境科学学报, 2017,37(4):1260−1267.
Liu Ruiling, Zhai Chongzhi, Li Li, et al. Concentration characteristics and source analysis of ambient VOCs in summer and autumn in the urban area of Chongqing[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017,37(4):1260−1267.

[9] 林理量,程勇,曹礼明,等. 深圳臭氧污染日的VOCs组成与来源特征[J]. 中国环境科学, 2021,41(8):3484−3492.
Lin Liliang, Cheng Yong, Cao Liming, et al. The characterization and source apportionment of VOCs in Shenzhen during ozone polluted period[J]. China Environmental Science, 2021,41(8):3484−3492.

[10] Seinfeld J H, Pandis S N, Noone K. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change[J]. Physics Today, 1998,51(10):88−90.

[11] 付昱萌,杨红刚,卢民瑜,等. 鄂州市大气VOCs污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2020,41(3):1085−1092.
Fu Yumeng, Yang Honggang, Lu Minyu, et al. Characteristics and source analysis of atmospheric VOCs pollution in Ezhou city[J]. Environmental Science, 2020, 41(3): 1085−1092.

[12] 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.

[13] Bari M A, Kindzierski W B. Ambient volatile organic compounds (VOCs) in communities of the Athabasca oil sands region: sources and screening health risk assessment[J]. Environmental Pollution, 2018,235:602−614.

[14] Zheng H, Kong S F, Yan Y Y, et al. Compositions, sources and health risks of ambient volatile organic compounds (VOCs) at a petrochemical industrial park along the Yangtze River[J]. Science of the Total Environment, 2020, 703: 135505.

[15] Zheng H, Kong S F, Chen N, et al. Source apportionment of volatile organic compounds: implications to reactivity, ozone formation, and secondary organic aerosol potential[J]. Atmospheric Research, 2021,249:105344.

[16] 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 Yijun, Ma Shuangliang, Wang Siwei, et al. VOCs characteristics, ozone generation potential and source analysis of air pollution process in Zhengzhou in spring[J]. Environmental Science, 2020,41(6):2577−2585.

[17] Steeghs M, Bais H P, de Gouw J, et al. Proton−transfer−reaction mass spectrometry as a new tool for real time analysis of root−secreted volatile organic compounds in Arabidopsis [J]. Plant Physiology, 2004,135(1):47−58.

[18] 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.

[19] Ling Z H, Guo H. Contribution of VOC sources to photochemical ozone formation and its control policy implication in Hong Kong [J]. Environmental Science & Policy, 2014, 38:180−191.

[20] 王成辉,陈军辉,韩丽,等. 成都市城区大气VOCs季节污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2020,41(9):3951−3960.
Wang Chenghui, Chen Junhui, Han Li, et al. Seasonal pollution characteristics and source analysis of atmospheric VOCs in Chengdu city[J]. Environmental Science, 2020,41(9):3951−3960.

[21] Cai C J, Geng F H, Tie X X, et al. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China[J]. Atmospheric Environment, 2010,44(38):5005−5014.

[22] Mo Z W, Shao M, Lu S H. Compilation of a source profile database for hydrocarbon and OVOC emissions in China[J]. Atmospheric Environment, 2016,143:209−217.

[23] Zhong Z M, Sha Q E, Zheng J Y, et al. Sector−based VOCs emission factors and source profiles for the surface coating industry in the Pearl River Delta Region of China[J]. Science of the Total Environment, 2017,583:19−28.

[24] Simayi M, Shi Y Q, Xi Z Y, et al. Understanding the sources and spatiotemporal characteristics of VOCs in the Chengdu Plain, China, through measurement and emission inventory [J]. Science of the Total Environment, 2020,714:136692.

[25] 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.