

济南市大气中优先控制挥发性有机物的筛选研究

刘颖瑜¹, 王宝琳^{1*}, 张锐¹, 田子腾¹, 姚雪瑞¹, 艾煜程¹, 牛文鑫¹, 牟洪石¹, 孙佳欣¹,
范国兰², 许崇庆¹, 王琛^{1*}

¹齐鲁工业大学(山东省科学院)环境科学与工程学部, 山东 济南

²山东省济南生态环境监测中心, 山东 济南

收稿日期: 2024年11月14日; 录用日期: 2024年12月17日; 发布日期: 2024年12月31日

摘要

随着社会和经济的高速发展, 我国以细颗粒物(PM_{2.5})和臭氧(O₃)为主要特征污染物的复合型大气污染日益显著。挥发性有机物(VOCs)作为O₃和PM_{2.5}生成的重要前体物, 对其采取有效管控措施是大气环境治理的重要内容。本研究基于VOCs连续监测数据, 探讨了济南市VOCs的污染特征、关键活性组分、毒性效应, 并选取臭氧生成潜势(OFP)、二次气溶胶生成潜势(SOAP)、毒性效应这三个指标, 建立了综合评估体系, 进一步对VOCs优先控制物种进行筛选。结果表明, 济南市不同类别VOCs浓度从高到低依次为烷烃、OVOCs(含氧挥发性有机物)、卤代烃、烯烃、芳香烃、炔烃及含硫化合物。TVOCs的日变化特征呈现“双峰型”, 与交通早晚高峰密切相关。烯烃和芳香烃对OFP的贡献最高, 芳香烃对SOAP的贡献最高, 因此烯烃和芳香烃对济南市二次污染物的生成贡献最大。通过赋值进行综合评分, 得出济南市优先控制VOCs物种依次为: 苯、甲苯、间/对-二甲苯、乙苯、邻二甲苯、乙烯、苯乙烯、丙烯、丙酮和异戊二烯。

关键词

挥发性有机物, 污染特征, 综合环境效应评估, 优先控制物种

Screening of Volatile Organic Compounds for Priority Control in the Atmosphere of Jinan

Yingyu Liu¹, Baolin Wang^{1*}, Rui Zhang¹, Ziteng Tian¹, Xuerui Yao¹, Yucheng Ai¹,
Wenxin Niu¹, Hongshi Mou¹, Jiaxin Sun¹, Guolan Fan², Chongqing Xu¹, Chen Wang^{1*}

¹Department of Environmental Science and Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan Shandong

²Jinan Eco-Environmental Monitoring Center of Shandong Province, Jinan Shandong

*通讯作者。

文章引用: 刘颖瑜, 王宝琳, 张锐, 田子腾, 姚雪瑞, 艾煜程, 牛文鑫, 牟洪石, 孙佳欣, 范国兰, 许崇庆, 王琛. 济南市大气中优先控制挥发性有机物的筛选研究[J]. 环境保护前沿, 2024, 14(6): 1372-1382. DOI: 10.12677/aep.2024.146172

Abstract

With the rapid development of society and economy, the comprehensive air pollution in China with fine particulate matter (PM_{2.5}) and ozone (O₃) as the main characteristic pollutants is increasingly significant. Volatile organic compounds (VOCs), as the important precursors for the formation of O₃ and PM_{2.5}, are vital components of effective control measures in atmospheric environment management. Based on the continuous monitoring data of VOCs, this study explored the pollution characteristics, critical reactive components, and toxic effects of VOCs in Jinan City. A comprehensive assessment system was established based on the ozone generation potential (OFP), secondary aerosol generation potential (SOAP) and toxic effects, to further screen the priority species for the control of VOCs. The results showed that the concentrations of different categories of VOCs in Jinan City were, in descending order, alkanes, OVOCs, halogenated hydrocarbons, alkenes, aromatic hydrocarbons, acetylene and sulphur-containing compounds. The daily variation of TVOCs showed a bimodal pattern, which was highly correlated with the morning and evening peaks of traffic. Alkenes and aromatic hydrocarbons had the highest contribution to OFP, and aromatic hydrocarbons had the highest contribution to SOAP, so alkenes and aromatic hydrocarbons contributed most to secondary pollutants generation in Jinan. The results of the comprehensive effects assessment indicated that the priority VOCs species to be controlled in Jinan were benzene, toluene, m/p-xylene, ethylbenzene, o-xylene, ethylene, styrene, propene, acetone and isoprene.

Keywords

Volatile Organic Compounds, Pollution Characterization, Integrated Environmental Effects Assessment, Priority Control of Species

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

大气复合污染是中国面临的主要环境问题，表现为夏季地面臭氧(O₃)的持续升高和冬季细颗粒物(PM_{2.5})污染严重。挥发性有机化合物作为大气中的重要气态污染物，是 O₃ 和二次有机气溶胶(SOA)的重要前体物[1] [2]，其中 SOA 是 PM_{2.5} 的重要成分。减少 VOCs 的排放对于有效控制空气污染至关重要。因此深入了解 VOCs 的污染特征和活性组分，制定有效的控制措施，是改善空气质量的关键。

目前，已有许多研究探讨了 VOCs 的污染特征、来源及关键活性物种等。研究表明，不同地区的 VOCs 浓度、组分及来源存在一些差异，这可能与各地的产业、能源和人类活动以及采样时空等因素有关[3] [4]。例如，Wu 等[5]对北京市某郊区站点夏季大气中 99 种 VOCs 进行观测，结果显示 TVOCs 的平均浓度为 18.3 ppbv，烷烃和 OVOCs 浓度最高，但对臭氧生成影响最显著的组分是 OVOCs、烯烃和芳香烃，在北京郊区控制烯烃、OVOCs 和芳香烃比控制烷烃能更好地缓解当地 O₃ 污染。齐一谨等人[6] 2023 年夏季在郑州市对 115 种 VOCs 进行在线监测，发现郑州 VOCs 浓度高达 74.7 μg/m³，烷烃、卤代烃和 OVOCs 的贡献最大，活性组分以烯烃和 OVOCs 为主，关键活性物种主要为异戊二烯、乙烯和丙醛。尉晴晴等人[7]在夏秋季节交替时对广州市大气中的 56 种 VOCs 展开监测，结果表明广州市 VOCs 的浓度水平约为 28.25 μg/m³ 左右，占比最大的是烷烃和芳香烃。活性组分中芳香烃和烯烃的比例较高，广州应该优先控制芳香烃物质，尤其

需要先控制间/对-二甲苯、甲苯和邻二甲苯等关键物种。上述研究对于优势物种的筛选都是基于 OFP 和 OH 自由基反应活性(L_{OH})作为评估指标,很少通过构建一个综合的评价体系对 VOCs 的各物种进行评估。

济南市一直以来面临着较为严重大气污染问题[8],因此需要筛选和识别关键污染物,以优化治理措施和提升空气质量。本研究基于 VOCs 连续监测数据,深入探讨其对 O_3 和 $PM_{2.5}$ 生成的贡献,并识别关键活性物种。评估各类 VOCs 物种的毒性效应,构建以 OFP、SOAP 及毒性效应为核心的综合评估体系,筛选济南市优先控制的 VOCs 物种,为济南市的 VOCs 减排和大气污染防治提供科学依据。

2. 数据与方法

2.1. 研究区域概括

本研究于 2023 年 10 月,在山东省济南市齐鲁工业大学(山东省科学院) ($36.55^{\circ}N$, $116.75^{\circ}E$) (如图 1) 对大气中的 VOCs 进行了连续观测,采样高度距离地面约 5 m,以减少地面干扰。采样点周边为大学校园、居民区、道路和山脉,无大型工业来源。此外,该站点距离济南市区约 30 公里,可以代表济南郊区 VOCs 污染水平。



Figure 1. Map of monitoring location

图 1. 监测点位图

2.2. 监测技术

本研究采用在线 GC-MS/FID 连续采集和分析大气中 107 种 VOCs,时间分辨率为 1 h (TH-PKU 300B, 武汉天虹仪器有限公司)。TH-PKU 300B 的工作流程如图 2 所示:首先,大气样品通过采样泵进入仪器,经过除水和二氧化碳的预处理步骤,以减少对后续分析的干扰。随后,样气进入预先冷却至 $-150^{\circ}C$ 的双通道捕集系统。在超低温环境下, VOCs 组分被有效冷冻捕获,实现目标 VOCs 的富集。完成样品采集后,捕集阱瞬间加热至 $110^{\circ}C$,同时系统切换气路,载气(氮气)流经捕集阱,完成 VOCs 的快速热解析。

解析后的 VOCs 进入双通道分析系统, 进行分离和检测。通道一用于分析 C₂-C₅ 的碳氢化合物, 采用 Al₂O₃/KCl PLOT 毛细管色谱柱进行分离, 并通过氢火焰离子化检测器(FID)进行检测。通道二用于分析 C₆-C₁₂ 的碳氢化合物、卤代烃和 OVOCs, 采用 DB-624 非极性毛细管色谱柱进行分离, 并通过质谱检测器(MS)进行检测。

为保证监测数据质量, 在 VOCs 在线分析系统运行过程中, 我们每天使用标准样品进行日校准, 使基于标准曲线的定量结果与理论浓度偏差在 20%以内, 确保仪器处于稳定运行状态。此外, 由于 CFC-113 已经被禁止使用多年, 且活性很低, 在大气中具有稳定的浓度, 本研究选用 CFC-113 在各个样品中的响应对环境样品的测量结果进行校正。

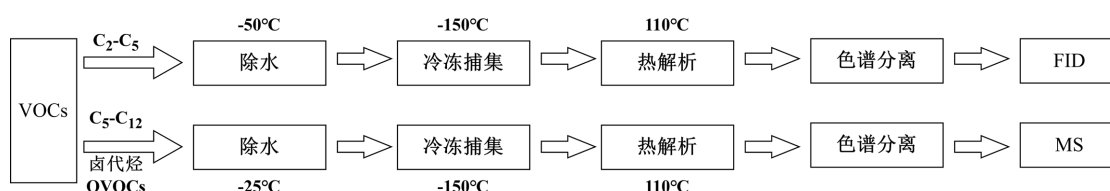


Figure 2. Workflow diagram of TH-PKU 300B

图 2. TH-PKU 300B 的工作流程图

2.3. VOCs 生成潜势的计算

臭氧生成潜势(OFP)用于定量评估不同 VOCs 物种对臭氧生成的贡献。OFP 的计算方法是将单个 VOCs 的浓度与其最大增量反应性(MIR)相乘, MIR 值来自 Zhang 等人[9]和 Carter [10]等人的研究。

二次有机气溶胶生成潜势(SOAP)用于量化各类 VOCs 对 SOA 生成的贡献。SOAP 的计算通过将单个 VOCs 的浓度与其相对于甲苯生成 SOA 的潜力(SOAP*)相乘而得, SOAP*值依据 Derwent 等人[11]的研究结果。具体的计算公式见式(1)和式(2)。

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{VOC}_i] \quad (1)$$

$$\text{SOAP}_i = \text{SOAP}_i^* \times [\text{VOC}_i] \quad (2)$$

2.4. VOCs 毒性效应的计算

本研究针对 107 种 VOCs 组分进行毒性效应分级与赋值, 评估方法综合了英国 VOCs 物种分级中的健康风险数据, 并补充参考了欧盟人类健康影响分类、国际癌症研究机构(IARC)、欧盟有机化合物 MAC 毒性分级及美国有机 HAPs 目录等, VOCs 的毒性效应计算公式如(3)所示。

$$\text{毒性效应} = \text{赋值评分} \times [\text{VOC}_i] \quad (3)$$

其中, 本研究对 VOCs 物种按毒性效应赋值评分, 具体为:

- 一级毒害(4 分): 一级、二级致癌、致畸、致突变及高毒性物种;
- 二级毒害(3 分): 三级致癌、致畸、致突变物种;
- 三级毒害(2 分): IARC 2B 级、三级致癌和毒性物种;
- 四级毒害(1 分): 有害及刺激性物种。

2.5. 综合贡献评估

本研究构建了一个基于 OFP、SOAP 及毒性效应的多指标评价体系。各 VOCs 物种的贡献通过计算其在臭氧生成、二次气溶胶形成及毒性影响中的权重得出。综合评估公式如(4)所示:

$$\text{综合评估} = 0.4 \times \text{OFP}_i + 0.4 \times \text{SOAP}_i + 0.2 \times \text{毒性效应}$$

(4)

OFP 和 SOAP 分别赋予 40%的权重，是因为已有研究表明这两者对环境和人体健康具有显著影响[12]-[14]。由于现阶段关于 VOCs 毒性效应的研究较为有限，将其权重定为 20%。随着科学技术的进步和研究的深入，未来可对权重分配进行优化，以确保评估体系的科学性和准确性。

3. 结果与讨论

3.1. VOCs 的污染特征

3.1.1. 济南市 VOCs 浓度水平及组成特征

本研究共监测 107 种 VOCs，包括 29 种烷烃，11 种烯烃，1 种炔烃，17 种芳香烃，35 种卤代烃，13 种 OVOCs 和 1 种含硫化合物。在整个观测期间，VOCs 的浓度范围为 6.1 ppbv 至 62.5 ppbv，平均浓度为 21.39 ± 9.2 ppbv，其中不同组分 VOCs 的浓度分别为：烷烃 8.55 ppbv、烯烃 1.98 ppbv、炔烃 1.28 ppbv、芳香烃 2.07 ppbv、卤代烃 3.62 ppbv、OVOCs 3.80 ppbv 和含硫化合物 0.07 ppbv，占比分别为 40%、9.3%、6%、9.7%、16.9%、17.8%和 0.3%(如图 3 所示)。在各类 VOCs 中，烷烃占比最大，其次是 OVOCs 和卤代烃，占比最小的是含硫化合物。

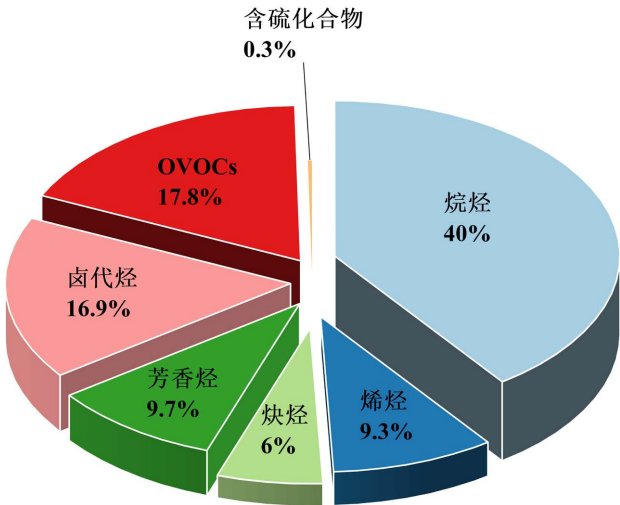


Figure 3. Percentage of different categorized VOCs in total VOCs in Jinan
图 3. 济南市 VOCs 各组分占比

各 VOCs 物种浓度排在前十位的分别为丙烷、丙酮、乙烷、乙炔、二氯甲烷、乙烯、正丁烷、氯甲烷、苯、异戊烷，对 VOCs 体积分数的贡献分别为 12.7%、11.3%、9.3%、6.0%、5.4%、5.1%、5.0%、3.8%、3.2%和 3.0%，累计贡献达到了 65.3%。丙烷、乙烷、正丁烷等 C₂-C₅ 的烷烃所占比例较大，表明济南市 VOCs 浓度显著受到燃料挥发和机动车尾气排放的影响。烷烃类物质通常与汽油和液化石油气 (LPG) 的挥发以及汽车尾气相关[15] [16]。丙酮在 VOCs 中的占比排名第 2，是医药制造、汽车零部件生产和合成材料等工业工程的常见排放物[17] [18]。乙炔主要来自于机动车尾气和燃料不完全燃烧[19]。二氯甲烷在医药化工行业常被使用，也在生物质燃烧过程中释放[17] [18]。氯甲烷则被认为是生物质燃烧的示踪物[20]，这两种化学物质由于化学反应活性较低且大气寿命较长，容易在大气中累积[21]。苯的来源较为广泛，既可能来自溶剂使用，也可由交通排放和燃烧源排放。综上所述，济南市的 VOCs 主要来源包括机动车尾气、燃料挥发、工业过程及生物质燃烧。

3.1.2. VOCs 的日变化特征

VOCs 的浓度会受到污染源、光化学反应以及大气边界层等因素的影响呈现出一定的日变化特征[21]。图 4(a)是监测期间 TVOCs 的日变化情况,可以看出 TVOCs 的日变化呈现双峰分布。这种“双峰型”日变化特征反映了人为活动和大气环境条件对 VOCs 浓度的共同影响。早高峰出现在 8:00 左右,与早晨交通高峰期的机动车排放密切相关。这时,车辆数量激增导致排放增加,且由于清晨大气边界层较低,不利于污染物扩散,从而使 TVOCs 浓度迅速上升。20:00 的第二个峰值与夜间交通和工业排放相关。同时夜间大气边界层下降,抑制了污染物的扩散,导致 VOCs 浓度再次上升。此外,夜间部分工业设施的持续运转也会对 VOCs 的浓度产生贡献。15:00 的最低值通常与大气边界层高度增加和光化学反应的活跃有关。下午阳光充足、温度升高,大气对流加剧,使得污染物扩散和稀释能力增强。

从 VOCs 典型物种上来看,异戊烷呈现出早晚高峰的日变化特征(图 4(b)),异戊烷与机动车排放密切相关[16]。在 08:00~09:00 出现早高峰,随光化学反应的增强,其浓度开始降低,15:00 降至最低值;之后,随着交通晚高峰的到来及光化学反应的减弱,至 20:00 达到高值;夜间由于没有光化学消耗,并且边界层较低,浓度保持较高水平。异戊二烯是天然源排放的示踪物[22],通常会受到光照和温度的影响,因此异戊二烯的日变化呈现出“单峰型”(图 4(c))。乙炔是燃烧源的示踪物[19],其日变化特征主要与交通排放和其他燃烧活动相关。如图 4(d)所示,乙炔在早高峰(08:00~09:00)时出现显著升高,这是由于机动车排放增加。随着光化学反应和大气边界层高度的增加,乙炔的浓度逐渐降低,在 15:00 左右达到最低值。然而,晚间随着交通流量的回升和边界层下降,乙炔的浓度在 21:00 左右再次出现高峰。由于乙炔的光化学反应活性相对较低,其浓度变化幅度较小。

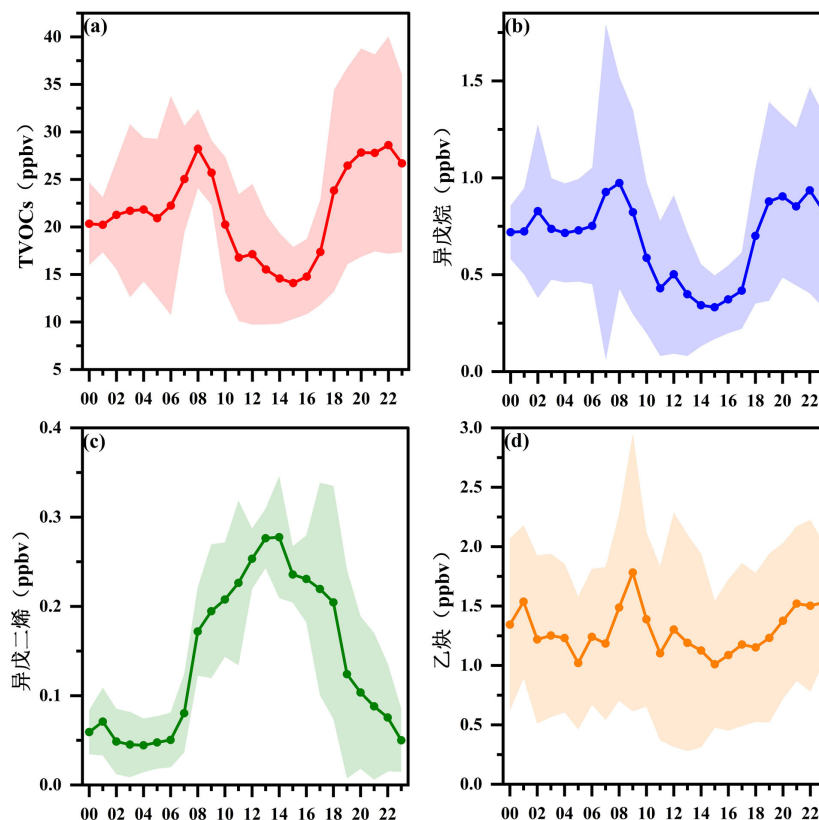


Figure 4. Diurnal characterization of TVOCs, isopentane, isoprene and acetylene

图 4. TVOCs、异戊烷、异戊二烯和乙炔的日变化特征

3.2. VOCs 的关键活性组分

不同的 VOCs 组分有不同的化学反应活性，本研究通过臭氧生成潜势和二次有机气溶胶生成潜势，评估 VOCs 的化学反应活性。观测期间，VOCs 组分的总 OFP 为 24.96ppbv，SOAP 为 194.76ppbv。在 OFP 方面，烯烃贡献最大，为 47%，其次为芳香烃、烷烃和 OVOCs，贡献率分别为 21%、17%和 12% (图 5)。虽然烯烃在大气中的含量较少，但由于其大气活性较强[23]，能够使其在光化学反应中导致 O₃ 的大量生成，因此烯烃对 OFP 的贡献显著高于其他 VOCs 组分。从具体物种上来看，对 OFP 贡献排名前十的物种分别为：乙烯、丙烯、间/对-二甲苯、异戊二烯、1-戊烯、甲苯、丙酮、顺-2-丁烯、正丁烷和丙烷。异戊二烯作为天然源的示踪物[22]，其对 OFP 的贡献占比较大，这表明除了人为排放源外，我们不能忽视天然源对 O₃ 生成的贡献。在 SOAP 方面，芳香烃的贡献最大，为 97% (图 5)，芳香烃经过光化学反应，生成较多的饱和蒸气压较低的产物，这些低挥发性有机物可以通过成核或凝结吸附到颗粒物上，导致 SOA 的生成[24]，因此，芳香烃是 SOA 最主要的贡献者。对 SOAP 贡献最大的前十名物种依次为：苯、甲苯、间/对-二甲苯、乙苯、邻-二甲苯、苯乙烯、间-乙基甲苯、乙烯、对-乙基甲苯和 1,2,4-三甲基苯。因此，我们在治理 O₃ 和二次有机气溶胶污染时，应优先控制烯烃和芳香烃的排放，并关注其主要排放源。

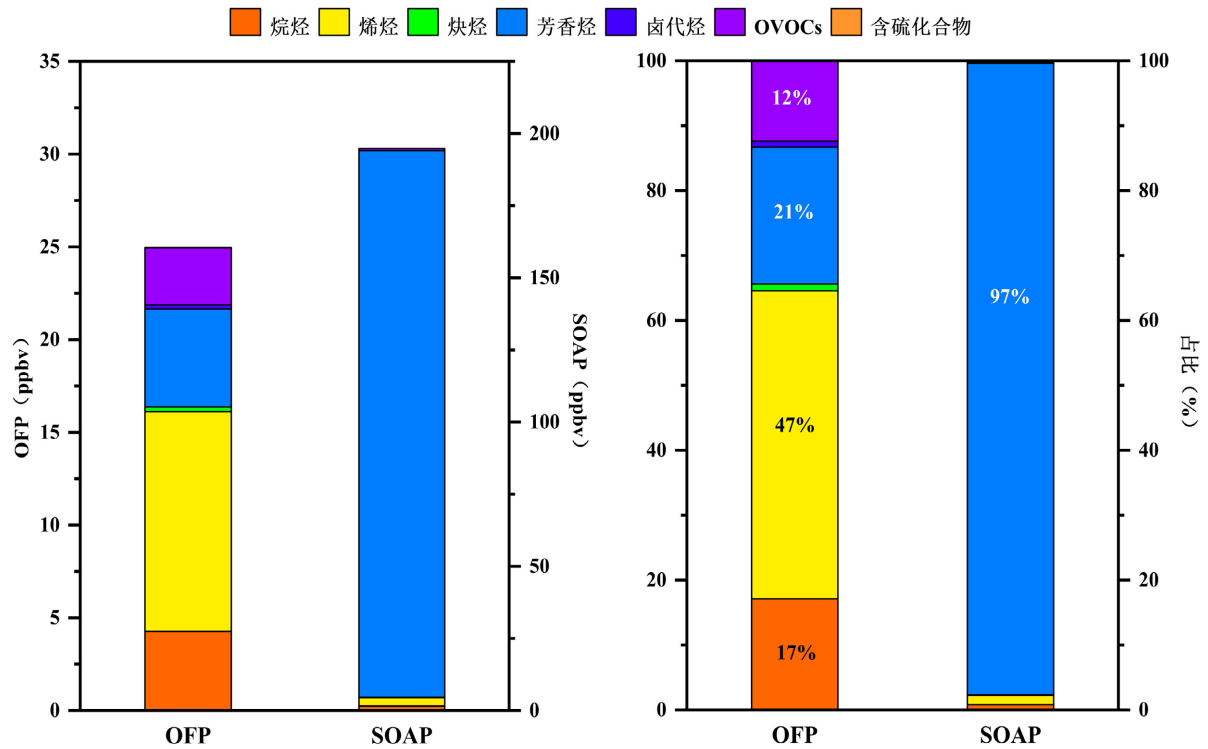


Figure 5. OFP and SOAP of VOCs components and their contributions to total OFP and SOAP
图 5. VOCs 各组分的 OFP 和 SOAP 及其占比

3.3. VOCs 的毒性效应

在监测的 107 个物种中，有 68 个物种存在毒性效应，其中 VOCs 各组分毒性占比如图 6 所示，芳香烃、卤代烃、OVOCs 对毒性效应贡献显著，以上三种组分的 VOCs 的毒性效应占比合计高达 94.4%，是毒性效应的主控组分。

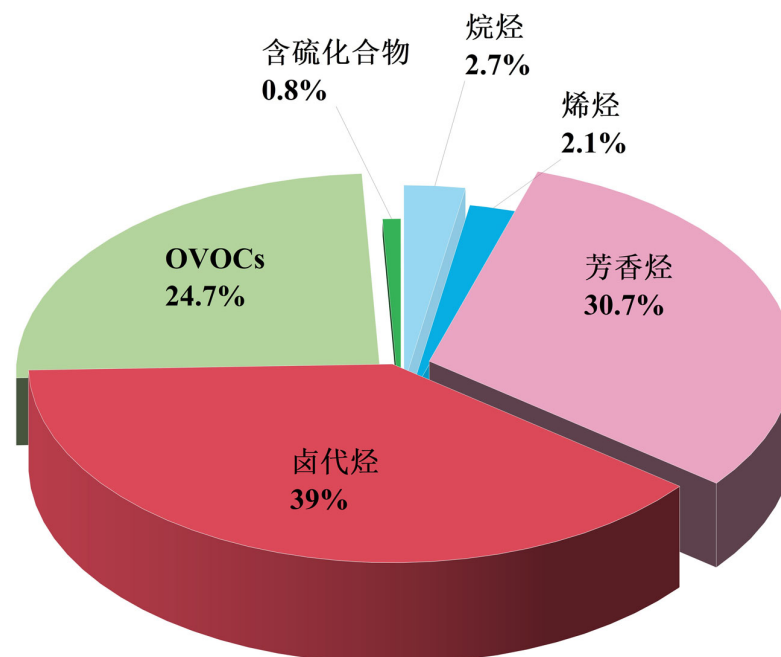


Figure 6. Contribution of components of VOCs in toxic effects
图 6. VOCs 各组分在毒性效应中的贡献

从具体物种上看,毒性效应排名前十的物种分别是苯、丙酮、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯甲烷、甲苯、间/对-二甲苯、三氯甲烷、正己烷和乙酸乙酯,这一些物种对整体毒性贡献合计达到了 74.8%。其中,苯被国际癌症研究机构(IACR)明确归为 1 类致癌物,具有高毒性和致癌性。丙酮和乙酸乙酯虽然毒性相对较低,但由于它们在环境中的较高浓度,因此对总体毒性效应的贡献不容忽视。此外,二氯甲烷、1,2-二氯乙烷和三氯甲烷等卤代烃, IACR 将其归为 2B 类致癌物,意味着它们具有潜在的致癌性和一定的毒性。

3.4. 综合评估体系的建立

本研究中基于 OFP、SOAP 和毒性效应的多指标评价体系,对济南市大气中 VOCs 物种的综合影响进行了评估(图 7)。研究结果显示,芳香烃在综合评分中占主导地位,其贡献高达 86.2%。其次是烯烃、烷烃和 OVOCs,占比分别为 6.5%、2.7%和 2.8%。芳香烃由于其高 SOAP 值和毒性,对环境污染和健康风险起着至关重要的作用。烯烃因其较强大气活性,对 OFP 的贡献最大,使其在综合评分中的贡献排名第 2。烷烃则是因其较高的大气浓度而得分靠前,OVOCs 不仅来源于一次排放,还可以由其他物种二次生成,因此 OVOCs 由于其较高的大气浓度和毒性效应,综合评分也较高。综合评分中排名前十的物种包括苯、甲苯、间/对-二甲苯、乙苯、邻二甲苯、乙烯、苯乙烯、丙烯、丙酮和异戊二烯,这些物种合计贡献率达到 90%。苯、甲苯、间/对-二甲苯、乙苯和邻二甲苯的主要来源是机动车尾气、溶剂使用和工业过程[25]-[27]。苯乙烯的主要来源是石化工业[28],乙烯和丙烯的主要来源有燃料不完全燃烧、工业过程、机动车尾气,丙酮主要来自工业过程[17][18],异戊二烯的主要来源是天然源和机动车[22]。因此,建议济南市在未来的空气质量改善和大气污染控制策略中,优先减少苯、甲苯、间/对-二甲苯、乙苯、邻二甲苯、乙烯、苯乙烯、丙烯、丙酮及异戊二烯的排放,同时结合其主要的排放源采取有针对性的治理措施。这将有助于有效降低 O₃ 和 SOA 的生成,改善空气质量并显著降低对居民健康的风险。

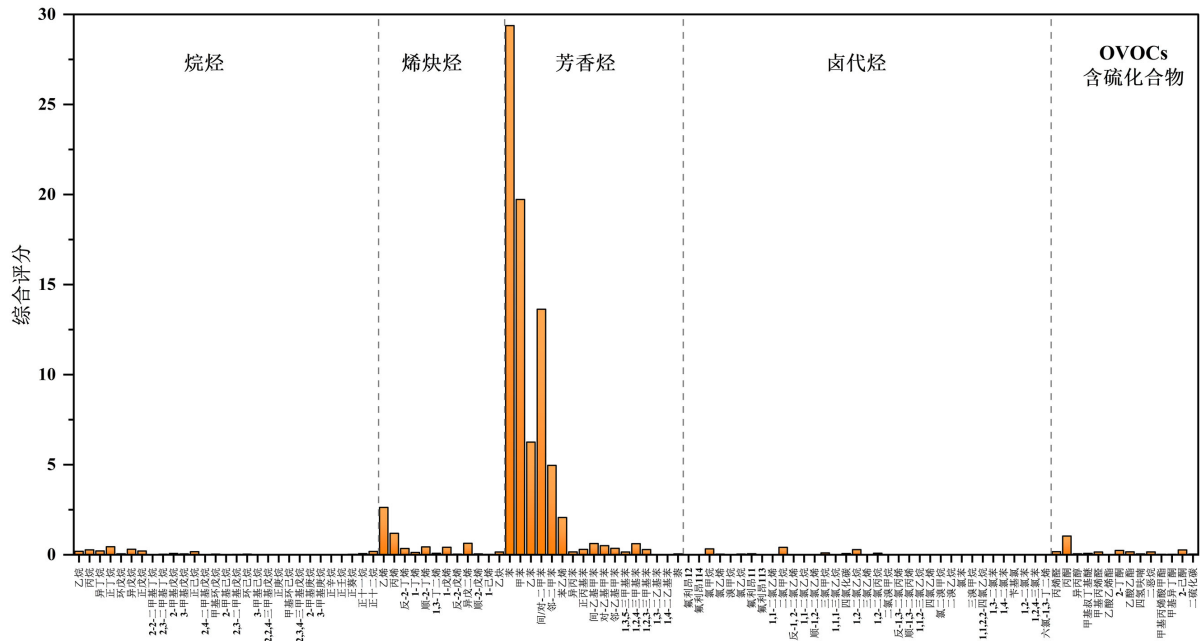


Figure 7. Results of composite scores for each species of VOCs
图 7. VOCs 各物种的综合评分结果

4. 结论

本研究建立了 VOCs 综合评估体系，筛选出济南市需进行优先控制的 VOCs 物种。具体结论如下：

1) 济南市 VOCs 的平均浓度为 21.39 ± 9.2 ppbv，贡献率排序依次为：烷烃(40%)、OVOCs (17.8%)、卤代烃(16.9%)、芳香烃(9.7%)、烯炔(9.3%)、炔烃(6%)、含硫化物(0.3%)。

2) 在化学活性方面 VOCs 各组分的 OFP 为 24.96ppbv，贡献率从大到小依次为：烯炔(21%)、芳香烃(17%)、烷烃(12%)、OVOCs、炔烃、卤代烃和含硫化物。VOCs 各组分的 SOAP 为 194.76 ppbv，其中芳香烃贡献最高，达到了 97%。因此，我们在治理二次污染物时，应优先控制烯炔和芳香烃的排放。

3) 通过 OFP、SOAP 和毒性构建的多指标评价体系对济南市 107 种 VOCs 进行综合评估，结果表明济南市应优先控制的 VOCs 类别为芳香烃和烯炔，优先控制的 VOCs 物种为苯、甲苯、间/对 - 二甲苯、乙苯、邻二甲苯、乙烯、苯乙烯、丙烯、丙酮和异戊二烯，并针对这些物种的主要来源采取有效的控制措施，以实现空气质量提升和居民健康风险的降低。

本研究基于 OFP、SOAP、毒性等指标建立的 VOCs 综合评估体系，可为各地市 VOCs 优先控制物种的筛选及 VOCs 管控提供指导方向。

基金项目

齐鲁工业大学(山东省科学院)科教产融合试点工程项目(2023PY041、2022JBZ02-05)。

参考文献

- [1] 邵敏. 挥发性有机物(VOCs)来源及其大气化学作用[M]. 北京: 科学出版社, 2020.
- [2] Mozaffar, A. and Zhang, Y. (2020) Atmospheric Volatile Organic Compounds (VOCs) in China: A Review. *Current Pollution Reports*, 6, 250-263. <https://doi.org/10.1007/s40726-020-00149-1>
- [3] 高璟赞, 肖致美, 徐虹, 等. 2019 年天津市挥发性有机物污染特征及来源[J]. 环境科学, 2021, 42(1): 55-64.

- [4] 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.
- [5] Wu, Y., Fan, X., Liu, Y., Zhang, J., Wang, H., Sun, L., *et al.* (2023) Source Apportionment of VOCs Based on Photochemical Loss in Summer at a Suburban Site in Beijing. *Atmospheric Environment*, **293**, Article ID: 119459. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119459>
- [6] 齐一谨, 刘洋, 何敬, 等. 郑州市一次连续臭氧污染过程的特征及源解析[J]. 环境科学研究, 2024, 37(11): 2466-2477.
- [7] 尉晴晴, 杨威强, 裴成磊, 等. 珠三角夏秋转换季臭氧污染成因及前体物减排策略分析[J]. 环境科学, 2024, 45(10): 5695-5705.
- [8] Lyu, X., Wang, N., Guo, H., Xue, L., Jiang, F., Zeren, Y., *et al.* (2019) Causes of a Continuous Summertime O₃ Pollution Event in Jinan, a Central City in the North China Plain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **19**, 3025-3042. <https://doi.org/10.5194/acp-19-3025-2019>
- [9] Zhang, Y., Xue, L., Carter, W.P.L., *et al.* (2021) Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds in a Chinese Megacity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **21**, 11053-11068.
- [10] Carter, W.P.L. (2010) Development of the SAPRC-07 Chemical Mechanism. *Atmospheric Environment*, **44**, 5324-5335. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.01.026>
- [11] Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Utembe, S.R., Shallcross, D.E., Murrells, T.P. and Passant, N.R. (2010) Secondary Organic Aerosol Formation from a Large Number of Reactive Man-Made Organic Compounds. *Science of the Total Environment*, **408**, 3374-3381. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.013>
- [12] 邹巧莉, 孙鑫, 田旭东, 等. 嘉善夏季典型时段大气 VOCs 的臭氧生成潜势及来源解析[J]. 中国环境监测, 2017, 33(4): 91-98.
- [13] 邹宇, 邓雪娇, 李菲, 等. 广州番禺大气成分站复合污染过程 VOCs 对 O₃ 与 SOA 的生成潜势[J]. 环境科学, 2017, 38(6): 2246-2255.
- [14] 单龙, 咸月, 王磊黎, 等. 盐城市城区 VOCs 污染特征及来源解析[J]. 中国环境监测, 2021, 37(6): 38-49.
- [15] 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.
- [16] 曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟. 南京工业区秋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(6): 2565-2576.
- [17] 周阳, 姚立英, 张丽娜, 等. 基于大气化学机制的天津市重点行业 VOCs 化学物种谱研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(7): 2451-2460.
- [18] 何华飞, 王浙明, 许明珠, 等. 制药行业 VOCs 排放特征及控制对策研究——以浙江为例[J]. 中国环境科学, 2012, 32(12): 2271-2277.
- [19] Liu, Y., Shao, M., Fu, L., Lu, S., Zeng, L. and Tang, D. (2008) Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) Measured in China: Part I. *Atmospheric Environment*, **42**, 6247-6260. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.070>
- [20] Wang, T., Guo, H., Blake, D.R., Kwok, Y.H., Simpson, I.J. and Li, Y.S. (2005) Measurements of Trace Gases in the Inflow of South China Sea Background Air and Outflow of Regional Pollution at Tai O, Southern China. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **52**, 295-317. <https://doi.org/10.1007/s10874-005-2219-x>
- [21] 高素莲, 闫学军, 刘光辉, 等. 济南市夏季臭氧重污染时段 VOCs 污染特征及来源解析[J]. 生态环境学报, 2020, 29(9): 1839-1846.
- [22] Wagner, P. and Kuttler, W. (2014) Biogenic and Anthropogenic Isoprene in the Near-Surface Urban Atmosphere—A Case Study in Essen, Germany. *Science of The Total Environment*, **475**, 104-115. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.026>
- [23] Yang, X., Wu, K., Wang, H., Liu, Y., Gu, S., Lu, Y., *et al.* (2020) Summertime Ozone Pollution in Sichuan Basin, China: Meteorological Conditions, Sources and Process Analysis. *Atmospheric Environment*, **226**, Article ID: 117392. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117392>
- [24] Al-Naiema, I.M. and Stone, E.A. (2017) Evaluation of Anthropogenic Secondary Organic Aerosol Tracers from Aromatic Hydrocarbons. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **17**, 2053-2065. <https://doi.org/10.5194/acp-17-2053-2017>
- [25] 齐一谨, 倪经纬, 王玲玲, 等. 郑州市秋季 VOCs 污染特征及来源解析研究[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(4): 116-125.
- [26] 刘振通, 王丽涛, 齐孟姚, 等. 邯郸市高校区苯系物(BTEX)污染特征及其健康风险评价[J]. 环境化学, 2021, 40(7): 1978-1988.

- [27] 张玉欣, 安俊琳, 林旭, 等. 南京北郊冬季挥发性有机物来源解析及苯系物健康评估[J]. 环境科学, 2017, 38(1): 1-12.
- [28] Jobson, B.T., Berkowitz, C.M., Kuster, W.C., Goldan, P.D., Williams, E.J., Fesenfeld, F.C., *et al.* (2004) Hydrocarbon Source Signatures in Houston, Texas: Influence of the Petrochemical Industry. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **109**, D24305. <https://doi.org/10.1029/2004jd004887>