

典型城市夏季 VOCs 污染特征及来源解析

陈红旭 李佳濛 王晨曦 陈玲红 岑可法

(浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室 浙江 杭州 310027)

摘要: 2021年8月18日至27日通过离线采样对某市大气中的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)浓度水平和组分特征进行分析,并通过来源解析和O₃生成活性评估探究VOCs排放源对O₃生成的影响。结果发现:采样期间环境空气中VOCs主要组分为含氧VOCs(OVOCs)和烷烃;VOCs单日浓度谷值与NO₂浓度谷值、O₃浓度峰值同时出现;VOCs的主要来源为汽车尾气排放、天然气/液化石油气(NG/LPG)的使用和挥发、工业排放和生物排放;通过O₃活性评估发现,关键物种为间乙基甲苯、乙苯、间二甲苯、1,2,3-三甲苯和异戊二烯等,烯烃、含氧VOCs类物质O₃活性较高;机动车是O₃生成影响最大的排放源。

关键词: VOCs; O₃生成潜势; 零维模型; 源解析

中图分类号: X823

文献标识码: A

文章编号: 1004-3950(2022)04-0056-07

DOI:10.16189/j.cnki.nygc.2022.04.007

Pollution characteristics and source apportionment of VOCs in a typical city during summer

CHEN Hong-xu, LI Jia-meng, WANG Chen-xi, CHEN Ling-hong, CEN Ke-fa

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The concentration and composition characteristics of VOCs in a city atmosphere were off-line sampled during August 18th to 27th, 2021. The effect of VOCs emission sources on the production of ozone was studied through VOCs source apportionment and ozone production activity appraisal. Results showed that OVOCs and alkanes were main components of sample. The concentration of ozone reached peak value while the concentration of VOCs and NO₂ reached valley value. The four principal sources of VOCs are: vehicle exhaust emission, use and volatilization of NG/LPG, industrial and biogenic emission. 3-ethyltoluene, ethylbenzene, m-xylene, 1,2,3-trimethylbenzene and isoprene are the most active species in ozone production. Among the four VOCs sources, vehicle exhaust contributes to the most production of ozone.

Key words: VOCs; ozone formation potential; 0-D model; source apportionment

0 引言

近年来,空气质量问题深受关注,在各方努力下我国整体PM_{2.5}浓度水平下降明显,雾霾问题已有很大改善。与此同时,全国范围内臭氧(O₃)污染却呈上升趋势,京津冀和长三角地区O₃污染逐年加重^[1]。O₃不仅会对植物造成伤害,也会对人体呼吸道形成危害^[2]。VOCs是O₃生成的重要前体物,当O₃生成位于VOCs控制区时,VOCs的浓度将直接影响O₃的浓度水平^[3-5]。因此,研究VOCs的浓度水平、组分特征及其来源^[6],VOCs物种的O₃生成活性及对O₃生成的影响有利于降低O₃污染水平。

不同地区、不同行业的VOCs的浓度水平、组分特征存在区别^[7-8],VOCs的相关研究已经在重庆^[9-10]、成都^[11-12]、杭州^[13-15]、大连^[16]、广州^[17-18]等城市开展。此外,江苏省^[19-22]开展了多次VOCs观测和研究活动,分析不同地市的VOCs污染特征,进而可针对不同地市制定相应的污染防治策略。本研究针对长三角地区某中小城市开展为期10天的VOCs采样,并基于观测所得数据分析了当地环境空气中VOCs的浓度水平和组分特征、排放来源、O₃生成活性和VOCs源排放对O₃生成的影响,探寻VOCs排放源管控策略,为当地夏季O₃污染防治提供参考。

收稿日期: 2022-02-18

作者简介: 陈红旭(1997-),女,重庆璧山人,硕士研究生,从事大气光化学污染研究。

1 数据与方法

1.1 采样地点与时间

PJZX 采样点位于长三角地区某县城中学楼顶,采样口距地面约 20 m。周边环境开阔,主要是居民区和工业园区。采样时间是 2021 年 8 月 18 日至 27 日,共计 10 天,每天采集三个样品,分别在 8:00、12:00 和 16:00 采样。



图 1 采样地点示意图

1.2 观测方法

VOCs 环境浓度的观测采用离线分析法,使用容量为 3.2 L 的 SUMMA 罐进行采样,采样和分析标准参考 GBHJ759-2015。采样前对 SUMMA 罐进行高纯度氮气预清洗并抽真空。采样时使用恒流采样器以 120 mL/min 的流量采集环境空气,罐内压力升至大气压后关闭阀门。采集到的所有样品均在采集后 3 天内送至实验室使用气相质谱色谱联用仪(GC/MS)进行分析,具体 GC/MS 工作方法参考课题组已发表论文^[23]。

1.3 正交矩阵因子分析模型

本文选用正交矩阵因子分析模型(positive matrix factorization, PMF)对 VOCs 做源解析,确定采样点 VOCs 的排放源及其对 VOCs 排放的贡献;使用臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)和丙烯等效浓度(propylene-equivalent concentrations, Prop-E)分析 VOCs 物质的臭氧生成活性,确定采样点的主要 VOCs 组分;使用基于观测的模型(observation-based model, OBM)模拟采样点的光化学污染过程,根据 PMF 源解析结果开展 VOCs 排放源削减情景分析,为制定排放控制策略提供理论依据。

PMF 是大气污染来源解析的一种受体模型,基于受体点的大量观测数据来估算污染源的组成及其对环境浓度的贡献,使用 EPA PMF5.0 模型进行运算^[24],最终选定 4 个因子进行解析,目标

函数 $Q_{\text{true}}/Q_{\text{expect}} < 1.5$, 满足数据正态分布。PMF 具体工作方法详见文献^[23]。

1.4 VOCs 活性评价

为定量计算 VOCs 在 O_3 生成过程中的贡献程度,采用 OFP 和 Prop-E 两种 VOCs 活性评价参数。其中, OFP 使用 VOC 物质的观测浓度进行计算

$$P_i = c_i \cdot \text{MIR}_i \quad (1)$$

式中 P_i 是物质 i 的 OFP 值, 10^{-9} ; c_i 是物质 i 的浓度, 10^{-9} ; MIR_i 是物质 i 的最大增量活性^[25]。Prop-E 利用 VOC 物种、丙烯和 OH 自由基的反应速率常数进行计算。

$$\text{PE}_i = c_i \cdot \left(\frac{K_i^{\text{OH}}}{K_{\text{prop}}^{\text{OH}}} \right) \quad (2)$$

式中 PE_i 是物质 i 的 Prop-E 值, 10^{-9} ; c_i 是 VOC 物种 i 的浓度, 10^{-9} ; K_i^{OH} 是物质 i 与 OH 的反应速率常数; $K_{\text{prop}}^{\text{OH}}$ 是丙烯与 OH 的反应速率常数^[26]。

1.5 观测数据光化学污染分析模型

以观测数据为基础的分析光化学污染过程的方法——OBM 模型作为大气化学研究方法,最大的优点是摆脱了对源清单的依赖^[27]。通过将气象资料和污染物观测数据输入到 OBM 模型即可得到采样点 O_3 的生成过程。

本文使用的 OBM 模型是搭载 MCMv3.3.1 的 FOAM 模型,包含约 5900 种化学物质和 16500 个化学反应。相关性系数(IOA)用于评价 OBM 计算的准确性,该指标可以表达 O_3 的 OBM 计算浓度和观测浓度之间的相关性。IOA 的值位于 0~1 范围内,越接近 1 时,模型模拟结果与观测结果的吻合度越高。

$$\text{IOA} = 1 - \left[\frac{\sum_{i=1}^n (O_i - S_i)^2}{\sum_{i=1}^n (|O_i - \bar{O}| + |S_i - \bar{O}|)^2} \right] \quad (3)$$

式中 S_i 和 O_i 分别是 O_3 的每小时模拟值和每小时观测值, \bar{O} 表示 O_3 的平均观测浓度, n 是样品数量(本研究中为模拟小时数)^[13]。

相对增量活性(RIR)是评估 O_3 生成控制因素的重要指标之一, RIR 值作为削减 O_3 前体物敏感性分析的分析评价标准,可以科学、高效防控 O_3 污染。通常情况下,物质的 RIR 为正值时,表示该物质浓度增加会导致 O_3 浓度也上升;反之,

物质的 RIR 值为负时表明降低物质浓度反而会使得 O_3 浓度升高^[27]。例如:若 VOCs 的 RIR 值为正,则表明降低 VOCs 浓度有助于降低 O_3 浓度。RIR 的计算方法为:

$$RIR(X) = \frac{\left[\frac{P_{O_3-NO_x}(X) - P_{O_3-NO_x}(X - \Delta X)}{P_{O_3-NO_x}(X)} \right]}{\left[\frac{\Delta S(X)}{S(X)} \right]} \quad (4)$$

式中 X 代表某物质; ΔX 是假设的源效应变化导致的物质 X 浓度的变化量; $P_{O_3-NO_x}$ 是模型计算出 O_3 的净生成与 NO_x 消耗之和, NO_x 的消耗视为一种产生 O_3 的潜能; $S(X)$ 是物质 X 的排放总量。

2 结果与讨论

2.1 VOCs 浓度水平和组分特征

采样期间,30 份样品共检测出 98 种 VOCs,其中有 27 种烷烃、7 种烯烃、1 种炔烃、18 种芳香烃、34 种卤代烃和 11 种 OVOCs。统计得到各类 VOCs 对环境空气浓度的贡献占比见图 2,其中烷烃在环境空气中占比最高,达 35.16%,炔烃占比最低,占 1.71%,其余 VOCs 类别浓度占比由高到低分别为 OVOCs(28.09%)、卤代烃(19.83%)、芳香烃(10.19%)和烯烃(5.01%)。

8 月 18 日至 27 日的 VOCs 浓度时间序列图见图 3,由图可知,烷烃和 OVOCs 的浓度波动明显,在单日内峰值与谷值浓度差距大,这是由于烷烃和 OVOCs 大部分源于直接排放,环境中浓度随排放情况改变;卤代烃与芳香烃浓度曲线相似,二者均是工业排放 VOCs 的重要组分;烯烃和炔烃浓度曲线较为平稳,主要是因为两类 VOCs 物质在环境中的浓度低,峰值、谷值积累效果不明显。采样期间,VOCs 总浓度最高值出现在 8 月 20 日 8:00,浓度最低值出现在 8 月 27 日 16:00。

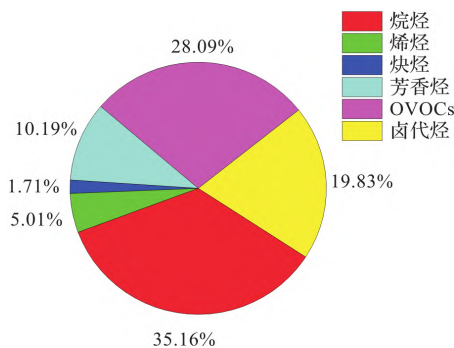


图 2 各类 VOCs 在环境浓度的占比

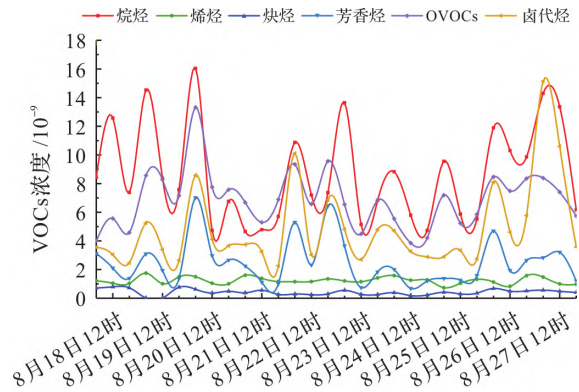


图 3 各类 VOCs 浓度的时间序列图

图 4 为采样期间 VOCs 和 NO_2 浓度数据时序图,可以看出, NO_2 浓度单日内双峰特征较为明显,且峰值时间与早晚高峰时间可对应。8 月 18 日,VOCs 峰值时间和 NO_2 谷值时间接近。除此以外,所有监测日均显示 VOCs 谷值时间与 NO_2 谷值时间吻合,二者均出现在 12:00 - 16:00 时段内。这可能是由于该时段为全天日照最强、温度最高的时段,VOCs 易与 NO_2 进行光化学反应生成 O_3 (见图 5),从而导致了 VOCs 和 NO_2 的大量消耗,浓度均到达谷值。

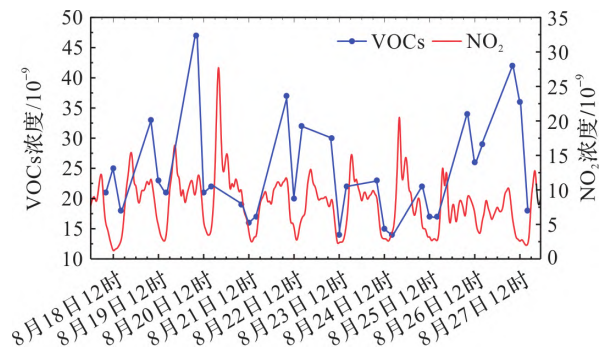


图 4 VOCs 和 NO_2 的浓度时间序列图

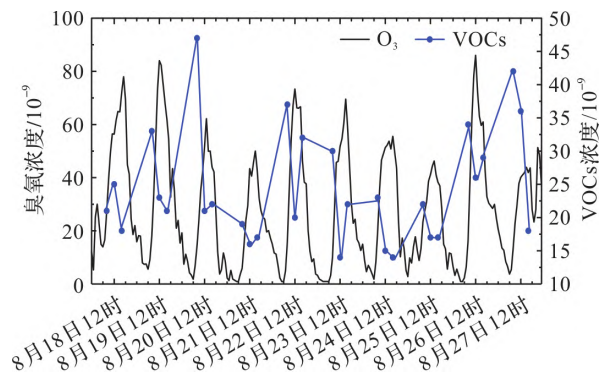


图 5 VOCs 和 O_3 的浓度时间序列图

2.2 VOCs 来源解析

使用 PMF 模型时,数据缺失较多的 VOCs 组分不纳入计算分析范畴,并通过信噪比筛选最终对共计 56 种 VOCs 组分进行源解析,并确定了 4 种污染源,解析结果如图 6 所示,因子 1 - 因子 4 分别为汽车尾气排放、生物排放、工业排放、天然气/液化石油气(NG/LPG)的使用和挥发。

因子 1 主要包括甲苯、乙炔等组分,城市中的甲苯主要来自汽车尾气排放。乙炔是燃烧源的典型示踪物,在城市背景空气中的乙炔主要来自于机动车尾气。此外,机动车排放的示踪物异戊烷和部分烯烃也存在于因子 1,判断因子 1 是汽车尾气排放。因子 2 中贡献占比最大的组分是异戊二烯和醛酮,异戊二烯是生物排放的示踪剂,而部

分植物在夏季强烈光照下会排放醛酮类物质^[6],并且植物排放的常见组分环己烷也存在于因子 2,因此判断因子 2 是生物排放。因子 3 主要包含芳香烃、卤代烃类组分,芳香烃主要来源于溶剂使用、表面涂料,卤代烃常用于脂类和醋酸纤维生产中,纺织业染料、溶剂的重要原料 2-丁酮也存在于因子 3,此外,印刷油墨溶剂的主要成分正辛烷也存在于因子 3 中,综合判定因子 3 是工业排放。因子 4 贡献占比最高的三种组分由高到低分别是丙烷、正丁烷、异丁烷,丙烷、正丁烷和异丁烷都是天然气(NG)燃烧和液化石油气(LPG)的辨识组分,C2-C4 的烷烃通常来自天然气和煤层气的泄露和使用,所以判断因子 4 是 NG/LPG 的使用和挥发。

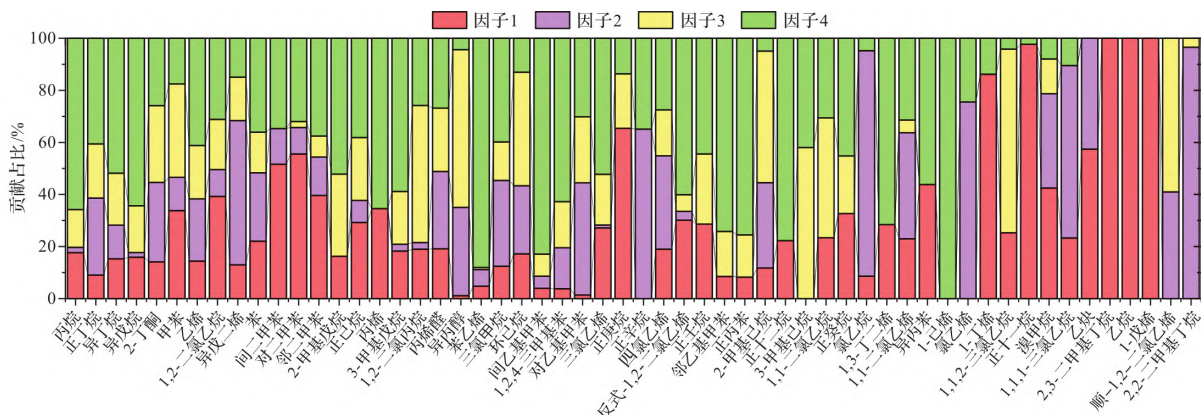


图6 VOCs 组分在 PMF 解析因子中的贡献率

2.3 VOCs 的 O₃生成活性

从 VOCs 类别看,烯烃和 OVOCs 对 O₃生成的影响最大(见图 7),对 OFP 的贡献占比分别为 26.26% 和 24.16%,合计占比超过 50%。六种 VOCs 的 OFP 排序为烯烃(26.26%) > OVOCs(24.16%) > 烷烃(20.67%) > 芳香烃(20.06%) > 卤代烃(8.03%) > 炔烃(0.82%)。对比各 VOCs 的观测浓度占比,烯烃在 VOCs 总浓度中占比约为 5%,但其对 O₃生成的贡献超过了 25%;烷烃在 VOCs 总浓度中占比超过了 35%,其对 O₃生成的贡献约为 20%。

为了全面评估各 VOCs 对 O₃生成的影响,本文还对 VOCs 的 Prop-E 进行了统计(见图 8)。与 OFP 结果相同,Prop-E 计算结果显示烯烃和 OVOCs 对 O₃生成的影响最大,其占比分别为

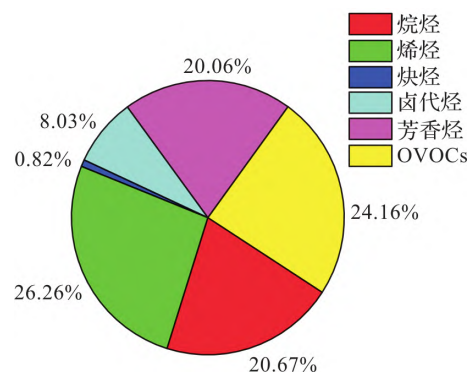


图7 各类 VOCs 的 OFP 占比

28.04% 和 26.34%,合计占比仍超过 50%。其余 VOCs 的 Prop-E 从高到低分别为芳香烃(25.59%) > 烷烃(18.42%) > 卤代烃(1.56%) > 炔烃(0.06%)。

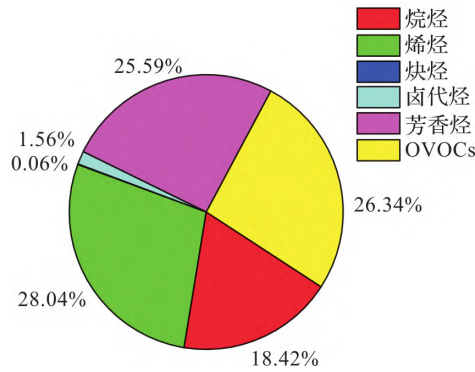


图8 各类 VOCs 的 Prop-E 占比

两种 O_3 生成活性分析结果均发现烯烃和 OVOCs 对生成的贡献最高, 卤代烃和炔烃则对生成的影响较小。OFP 结果显示烷烃对生成的影响

略高于芳香烃, Prop-E 结果显示芳香烃对生成的影响高于烷烃, 但 OFP 和 Prop-E 计算得到烷烃、芳香烃合计对生成的贡献占比约为 41% ~ 44%, 结果相差不多。

结合 OFP 和 Prop-E 计算结果发现, 烯烃虽然在排放中占比较小, 但会明显影响 O_3 的生成; OVOCs 不仅在环境空气中大量存在, 其对 O_3 生成也会产生较大影响; 烷烃和芳香烃在环境空气中占比约为 45%, 二者在 O_3 生成中的贡献在 40% ~ 44% 区间内, 比例基本维持不变; 卤代烃在排放中的占比明显高于其对 O_3 生成的贡献占比; 炔烃的排放浓度和其对 O_3 生成的贡献都很低。为此, 在制定 O_3 减排策略时, 建议对气态前体物中的烯烃、OVOCs、烷烃和芳香烃进行管控。

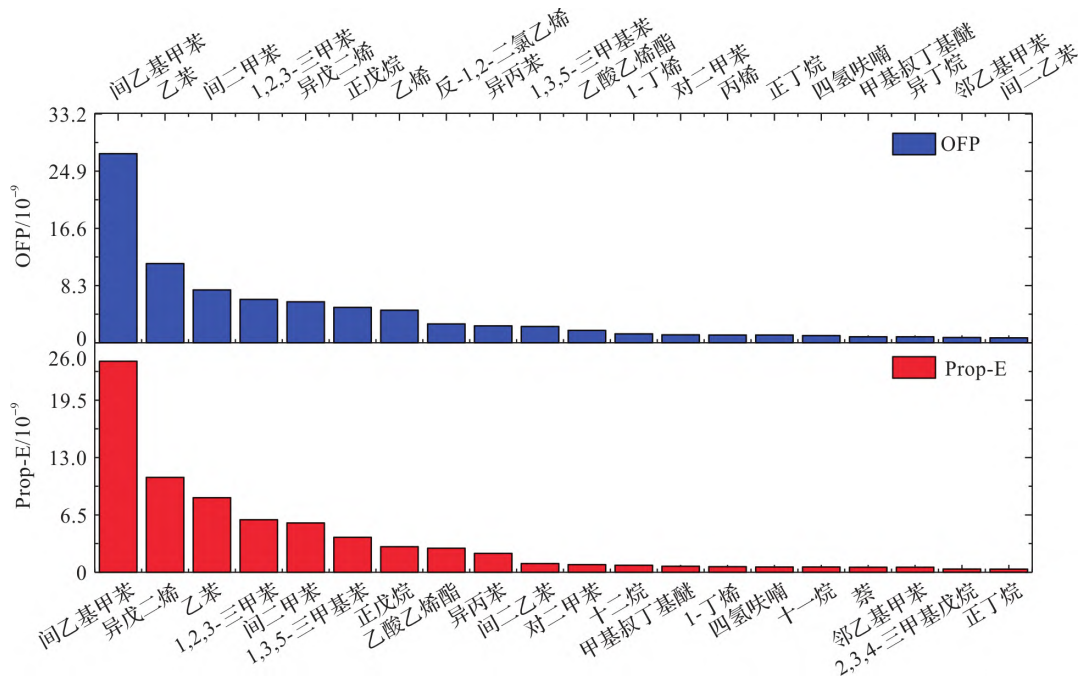


图9 OFP 和 Prop-E 排名前 20 种物质

对 OFP 和 Prop-E 最高的 20 种 VOCs 物质进行排序, 结果如图 9 所示。OFP 最高的 20 种物质分别是间乙基甲苯、乙苯、间二甲苯、1,2,3-三甲苯、异戊二烯、正戊烷、乙烯、反-1,2-二氯乙烯、异丙苯、1,3,5-三甲基苯、乙酸乙烯酯、1-丁烯、对二甲苯、丙烯、正丁烷、四氢呋喃、甲基叔丁基醚、异丁烷、邻乙基甲苯和间二乙苯。Prop-E 最高的 20 种物质分别是间乙基甲苯、异戊二烯、乙苯、1,2,3-三甲苯、间二甲苯、1,3,5-三甲基苯、正戊烷、乙酸乙烯酯、异丙苯、间二乙苯、对二甲苯、十二烷、甲基叔丁基醚、1-丁烯、四氢呋喃、十一烷、萘、邻乙基甲苯、2,3,4-三甲基戊烷和正丁烷。

两种不同的计算方法得到的对 O_3 生成影响最大的 20 种物质重合度很高, OFP 最高的 5 种物质也是 Prop-E 最高的 5 种物质。由研究结果可以认为间乙基甲苯、乙苯、间二甲苯、1,2,3-三甲苯、异戊二烯是 PJZX 站点 O_3 生成影响最大的 5 种 VOCs。其中, 异戊二烯是烯烃类物质, 主要来

自植物天然排放,其余四种物质均属于芳香烃类物质,多由工业排放和机动车尾气排放产生。同时,两个不同分析方法得出结果的一致性说明同时使用 OFP 和 Prop-E 两个指标比使用单一标准更有利于全面、准确地判断 VOCs 物种对 O₃ 生成的影响。

2.4 VOCs 排放源对 O₃ 生成的影响

使用 OBM 计算 PJZX 站点的 O₃ 生成过程,计算结果和观测结果对比见图 10,全观测时段的计算 IOA 为 0.75,在 0.6~0.9^[28] 的范围内,说明了计算结果的可靠性。

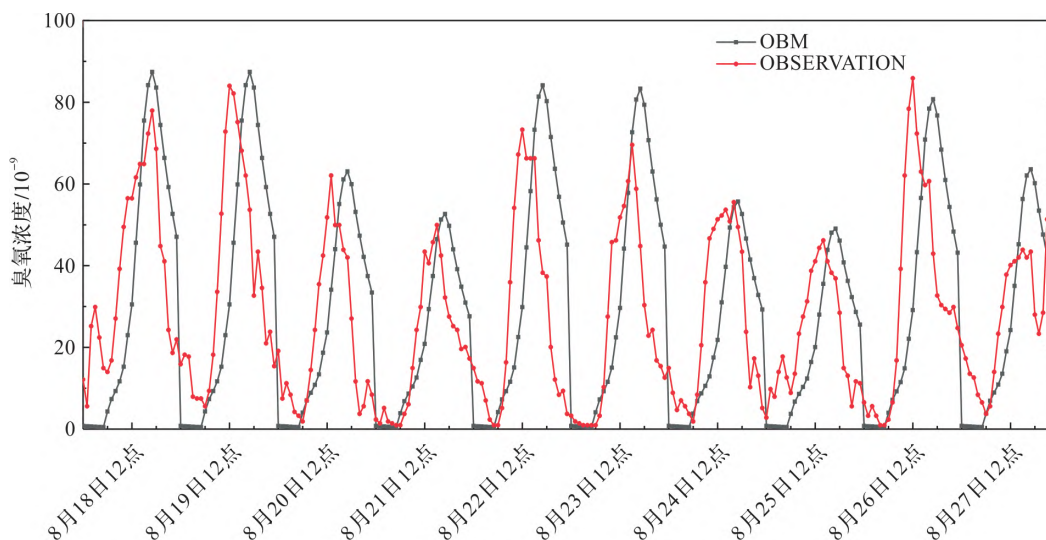


图 10 OBM 计算和观测 O₃ 浓度时间序列图

根据 OBM 模型计算和 PMF 源解析结果,对 PJZX 站点采样期间进行相对增量反应活性分析。预设对各 VOCs 排放源效应进行 10% 比例的削减,然后计算各 VOCs 排放源的 RIR,结果如图 11 所示。当分别对汽车尾气排放的 VOCs、生物排放的 VOCs、工业排放的 VOCs 和 NG/LPG 使用和挥发的 VOCs 进行削减时,RIR 分别为 0.54、0.13、0.22 和 0.31,减少四种 VOCs 排放源的 VOCs 排放都能降低 PJZX 站点的 O₃ 浓度水平。RIR 结果显示,PJZX 站点 O₃ 生成对汽车尾气排放最为敏感,其次是 NG/LPG 的使用和挥发及工业排放,最后是生物排放。考虑到实际减排情况中生物排放很难人为控制,且生物排放对 O₃ 生成的影响较小,在 PJZX 站点制定 O₃ 减排策略时可以着重考虑其他三种 VOCs 排放源。

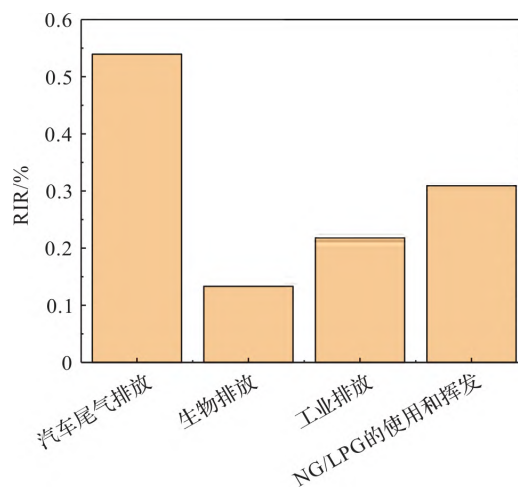


图 11 各种 VOCs 排放源的 RIR 计算结果

3 结论

(1) PJZX 站点 2021 年 8 月 18 日至 27 日环境中 VOCs 的浓度排序为烷烃(35.16%) > OVOCs(28.09%) > 卤代烃(19.83%) > 芳香烃(10.19%) > 烯烃(5.01%) > 炔烃(1.71%); OFP 贡献排序为烯烃(26.26%) > OVOCs(24.16%) >

烷烃(20.67%) > 芳香烃(20.06%) > 卤代烃(8.03%) > 炔烃(0.82%); Prop-E 排序为烯烃(28.04%) > OVOCs(26.34%) > 芳香烃(25.59%) > 烷烃(18.42%) > 卤代烃(1.56%) > 炔烃(0.06%)。烯烃在 VOCs 总浓度中浓度占比低,但在 O₃ 生成过程中起到关键作用。

(2) 采样期间该地 VOCs 主要来自四个排放源,各排放源对 O₃ 生成的影响从高到低依次为汽车尾气排放、NG/LPG 的使用和挥发、工业排放和

生物排放。分析各类 VOCs 的 O₃ 生成活性发现管控烯烃、OVOCs、烷烃和芳香烃的排放效果较好,具体物质来看,减低人为排放的关键 VOCs(间二甲苯、乙苯、间二甲苯和 1,2,3-三甲苯)的浓度可以有效降低 O₃ 水平。对采样期间 VOCs-O₃ 排放源削减情景分析,显示管控汽车尾气排放、NG/LPG 的使用和挥发和工业排放三类排放源降低 O₃ 浓度的效果较好。

参考文献:

- [1] 程麟钧. 我国臭氧污染特征及分区管理方法研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2018.
- [2] WANG T, XUE L, BRIMBLECOMBE P, *et al.* Ozone pollution in China: a review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 575: 1582 - 1596.
- [3] 伏志强, 郭佳, 王章玮, 等. 贵阳市大气臭氧生成过程与敏感性初步分析 [J]. *环境化学*, 2019, 38(1): 161 - 168.
- [4] 成翔, 赵继峰, 肖洋, 等. 工业聚集区大气 VOCs 组成特征及对臭氧生成的影响 [J]. *环境工程技术学报*, 2020, 10(5): 823 - 830.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 齐应欢. 石化行业挥发性有机物 (VOCs) 排放特征和环境影响分析 [D]. 济南: 山东大学, 2018.
- [8] 马丹阳. 兰州市石化生产行业对主城区近地面臭氧污染的数值模拟研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2020.
- [9] 李晓茜. 重庆市北碚城区大气中 VOCs 的组成特征与长期变化规律研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2020.
- [10] 侯建平, 张文斌, 谭丽, 等. 重庆市典型城区大气 VOCs 的臭氧生成潜势与来源解析 [J]. *环境影响评价*, 2018, 40(3): 71 - 75.
- [11] 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.
- [12] 徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 等. 成都市 2017 年夏季大气 VOCs 污染特征、臭氧生成潜势及来源分析 [J]. *环境科学研究*, 2019, 32(4): 619 - 626.
- [13] 景盛翱, 叶旭红, 高雅琴, 等. 典型光化学污染期间杭州大气挥发性有机物污染特征及反应活性 [J]. *环境科学*, 2020, 41(7): 3076 - 3084.
- [14] 景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 等. 杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性 [J]. *环境科学*, 2020, 41(12): 5306 - 5315.
- [15] 沈建东, 叶旭红, 朱英俊, 等. 杭州市大气 VOCs 浓度特征及其化学活性研究 [J]. *中国环境监测*, 2020, 36(5): 80 - 87.
- [16] 曹姗姗. 大连城区环境空气 VOCs 变化特征与来源分析 [J]. *云南化工*, 2020, 47(9): 63 - 66.
- [17] 冯旻. 广州典型印刷企业挥发性有机物排放特征研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [18] 虞小芳, 程鹏, 古颖纲, 等. 广州市夏季 VOCs 对臭氧及 SOA 生成潜势的研究 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3): 830 - 837.
- [19] 杨文武. 泰州市环境空气中挥发性有机物分布特征 [J]. *环境监测管理与技术*, 2020, 32(3): 68 - 71.
- [20] 乔月珍, 陈凤, 李慧鹏, 等. 连云港不同功能区挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜势 [J]. *环境科学*, 2020, 41(2): 630 - 637.
- [21] 赵秋月, 李春燕, 陈凤, 等. 南通市夏季 VOCs 污染特征与来源研究 [J]. *中国环境监测*, 2020, 36(2): 148 - 156.
- [22] 刘昌威. 宿迁市秋冬季 VOCs 走航监测研究 [J]. *绿色科技*, 2020(20): 126 - 128.
- [23] HAN L, CHEN L, LI K, *et al.* Source apportionment of volatile organic compounds (vocs) during ozone polluted days in Hangzhou, China [J]. *Atmosphere*, 2019, 10(12): 780.
- [24] 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.
- [25] CARTER W P. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. *Air & Waste*, 2012, 44(7): 881 - 889.
- [26] ROGER A, JANET A. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103(12): 4605 - 4638.
- [27] WANG Y, GUO H, ZOU S, *et al.* Surface O₃ photochemistry over the south China sea: application of a near-explicit chemical mechanism box model [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 234: 4605 - 4638.
- [28] ZHAO Y, CHEN L, LI K, *et al.* Atmospheric ozone chemistry and control strategies in Hangzhou, China: Application of a 0-d box model [J]. *Atmospheric Research*, 2020, 246: 105109.

(责任编辑 周洁)