



环境科学
Environmental Science
ISSN 0250-3301, CN 11-1895/X

《环境科学》网络首发论文

题目：泰山大气卤代烃的长期变化趋势与来源
作者：赵峰, 陈天舒, 董灿, 李洪勇, 刘子璐, 毕于健, 国兆新, 王新锋, 杨凌霄, 王韬, 王文兴, 薛丽坤
DOI: 10.13227/j.hjkk.202103231
收稿日期: 2021-03-26
网络首发日期: 2021-08-09
引用格式: 赵峰, 陈天舒, 董灿, 李洪勇, 刘子璐, 毕于健, 国兆新, 王新锋, 杨凌霄, 王韬, 王文兴, 薛丽坤. 泰山大气卤代烃的长期变化趋势与来源. 环境科学. <https://doi.org/10.13227/j.hjkk.202103231>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

泰山大气卤代烃的长期变化趋势与来源

赵峰¹, 陈天舒¹, 董灿¹, 李洪勇¹, 刘子璐², 毕于健², 国兆新², 王新锋¹, 杨凌霄¹, 王韬³, 王文兴¹, 薛丽坤^{1*}

(1. 山东大学环境研究院, 青岛 266237; 2. 山东省泰安市气象局, 泰安 271000; 3. 香港理工大学土木与环境工程系, 香港 999077)

摘要: 卤代烃是大气环境与气候变化研究的热点问题。基于 2003—2018 年在泰山山顶 (36.25°N, 117.10°E, 海拔 1534 m) 的 6 期强化观测数据, 结合气流轨迹模型与受体源解析模型, 分析了华北平原区域背景大气中卤代烃的长期变化趋势和主要来源。结果表明, 《蒙特利尔议定书》已淘汰物种 (CFC-12、CFC-11、CFC-113、H-1211、CCl₄ 和 CH₃CCl₃) 体积分数显著下降, 受管控物种 (HCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142b 和 HFC-134a) 及未列入管控的物种 (CH₂Cl₂、C₂Cl₄、CH₃Cl、CHCl₃) 体积分数则呈上升趋势且体积分数中位值显著高于北半球中纬度大气背景中位值; 泰山卤代烃的体积分数主要受 4 种不同来向气团输送的影响, 其中来自华北地区气团占比最高 (41%); 主要来源包括生物质燃烧 (38.1%)、制冷剂 (26.2%)、工业及家用溶剂使用 (21.7%)、电子工业溶剂使用 (8.7%) 和氟氯烃储库泄漏 (5.3%)。本研究充分证实了我国对《蒙特利尔议定书》的履约, 也为进一步削减和管控卤代烃的排放提供了依据与建议。

关键词: 卤代烃; 长期趋势; 来源解析; 《蒙特利尔议定书》; 泰山

DOI: 10.13227/j.hj.kx.202103231

收稿日期: 2021-03-26; 修订日期: 2021-07-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41922051); 山东省自然科学基金杰出青年科学基金项目 (ZR2019JQ09); 国家重点研发计划项目 (2016YFC0200500)

作者简介: 赵峰 (1995 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气卤代烃的体积分数变化及来源解析, E-mail: 201912800@mail.sdu.edu.cn

*通信作者, E-mail: xuelikun@sdu.edu.cn

Long-term Trends and Sources of Atmospheric Halocarbons at Mount Taishan, Northern China

ZHAO Feng¹, CHEN Tian-shu¹, DONG Can¹, LI Hong-yong¹, LIU Zi-lu², BI Yu-jian², GUO Zhao-xin², WANG Xin-feng¹, YANG Ling-xiao¹, WANG Tao³, WANG Wen-xing¹, XUE Li-kun^{1*}

(1. Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237, China; 2. Taishan Meteorological Station of Shandong Province, Taian 271000, China; 3. Department of Civil and Environmental Engineering, Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China)

Abstract: Halocarbons are hot topics in the atmospheric environment and climate change research. Combining observational data from six field campaigns at the summit of Mount Taishan (36.25°N, 117.10°E, 1534 m above sea level) with the backward trajectory and the receptor source analysis, this study analyzes the long-term trends and major emission sources of halocarbons in the regional background atmosphere of the North China Plain (NCP) from 2003 to 2018. Results show that volume fraction of species eliminated by the Montreal Protocol (MP) showed a significant downward trend, but the MP-controlled and unregulated species showed an overall upward trend. Meanwhile, the median volume fraction of the MP-controlled and unregulated species at Mount Taishan were significantly higher than the mid-latitude median background values in the northern hemisphere. Mount Taishan air was mainly affected by four types of air masses, of which the air mass originated from NCP accounted for the highest proportion (41%). The major sources of halocarbons were biomass/biofuel burning (38.1%), refrigeration (26.2%), industrial and domestic solvent use (21.7%), solvents use in electronic industry (8.7%), and leakage of chlorofluorocarbons (CFCs) banks (5.3%). This study fully demonstrates that MP has been

effectively implemented in China, and provides evidence and recommendations to further reduce and control volume fraction of halocarbons.

Key words: halocarbons; long-term trends; source apportionment; Montreal Protocol; Mount Taishan

卤代烃是指烃分子中的氢原子被卤素原子取代后的一类烃的衍生物,在工业生产和日常生活中被广泛使用^[1],然而由于其对臭氧层的损耗作用、温室效应和健康毒性,近些年来受到各国政府的密切关注并进行严格管控。卤代烃种类繁多,主要包括氟氯烃(CFCs)、氢氟氯烃(HCFCs)、氢氟烃(HFCs)、氯烃和溴烃。CFCs和HCFCs是消耗臭氧层物质(ODS)^[2~4],可通过释放活性氯而导致平流层臭氧的损耗。HFCs是CFCs的第二代替品,虽然不含氯原子和溴原子,对臭氧层没有损耗作用,但具有较强的温室效应^[5,6]。鉴于其影响,上述物种受到《蒙特利尔议定书》(议定书)及其修正案的影响。因此,很有必要综合分析大气中卤代烃的变化趋势,准确解析其主要来源,从而为卤代烃的管控效果评估与减排控制提供科学依据。

作为发展中国家,我国大气卤代烃的管控进程备受关注。近年来,一些学者对我国大气卤代烃的体积分数和时空分布特征进行了观测和分析。Zhang等^[7]的研究于2011—2012年测量了5个中国背景站点的CFCs、HCFCs、HFCs、全氟化碳(PCFs)和六氟化碳(SF₆)的体积分数,发现与早期在上甸子站在线测量结果相比,CFCs背景体积分数在下降,而HCFCs、HFCs、PCFs和SF₆体积分数在增加。Zheng等^[8]的研究于2017年冬春季和夏季测量了黄河三角洲地区的卤代烃体积分数,发现议定书控制中的物种CFCs、哈龙和CH₃CCl₃中值体积分数较北半球背景体积分数增加较少,HCFCs和HFC-134a增加较多。Zeng等^[1]的研究利用2001—2018年在珠江三角洲测量的卤代烃数据,分析了主要卤代烃的长期趋势、来源变化和排放量,发现除CFC-114外CFCs体积分数在过去18a显著降低。同时,近年来有报道平流层臭氧的恢复速度趋于减缓^[9],议定书已淘汰的卤代烃再次引起了广泛关注。Montzka等^[10]的研究基于东亚和西太平洋的观测与模拟结果,发现自2012年以来全球范围内CFC-11的人为源排放量有所增加;Rigby等^[11]的研究指出东亚地区CFC-11体积分数降低速度减缓主要是由于我国华北地区的人为排放变化所导致的,其中2014~2017年来自我国华北地区的排放量每年比2008—2012年高 $(7.0 \pm 3.0) \times 10^3$ t,增加了1.1倍。

截至目前关于我国大气卤代烃的观测研究总体有限,且观测数据主要集中于长三角、珠三角和京津冀等发达地区的城市近地面大气,针对能够反映区域特征的自由对流层大气卤代烃的观测研究则比较缺乏,尤其缺少具有较长时间跨度的观测资料。同时由于卤代烃的大气寿命很长,通过自由对流层可以超长距离传输,因此迫切需要我国本土的观测结果来验证华北地区是否确为CFC-11的源区。目前,尚无研究报道华北地区自由对流层大气卤代烃的体积分数变化趋势。鉴于此,本研究基于在泰山山顶2003—2018年的观测数据,分析了华北平原区域背景大气中主要卤代烃的体积分数变化和长期趋势,同时运用后向气流轨迹模型(HYSPLIT)和正交矩阵因子模型(PMF)分析了卤代烃的区域传输和主要来源,以期评估中国对议定书的履约情况提供科学证据。

1 材料与方方法

1.1 野外采样与分析

泰山坐落于山东省泰安市,地处华北平原中部,位于京津冀和长三角地区气团传输通道的中间位置。泰山玉皇顶是华北平原的最高峰,海拔高度1548 m(图1)。附近潜在人为源主要为景区的小餐馆和庙宇,但是该站点位于游客量较少的山顶东部,因此受人为排放源的影响较^[12]。泰山的地理位置和海拔高度较好地代表了华北平原的区域背景大气。泰山在晴朗的白天通常位于边界层顶部,而在晚上则位于残留层或自由对流层内,因此泰山山顶的空气在一定程度上可以反映华北地区自由对流层大气的特征。

本研究于 2003 年夏季和秋季、2007 年春季、2014 年夏季、2017 年冬季和 2018 年春季在泰山山顶采集了大气样品并测定了主要卤代烃的体积分数。采样点位于泰山日观峰气象观测站(36.25°N, 117.10°E, 海拔 1534 m)。泰安市区位于泰山山脚下采样点南向 15 km 处, 拥有 560 多万人口, 山东省省会济南市位于泰山以北 60 km 处, 拥有 890 多万人口, 泰安和济南市的人为活动可能对泰山采样点的大气环境有一定影响。关于泰山站的详细信息可见文献[13, 14]。

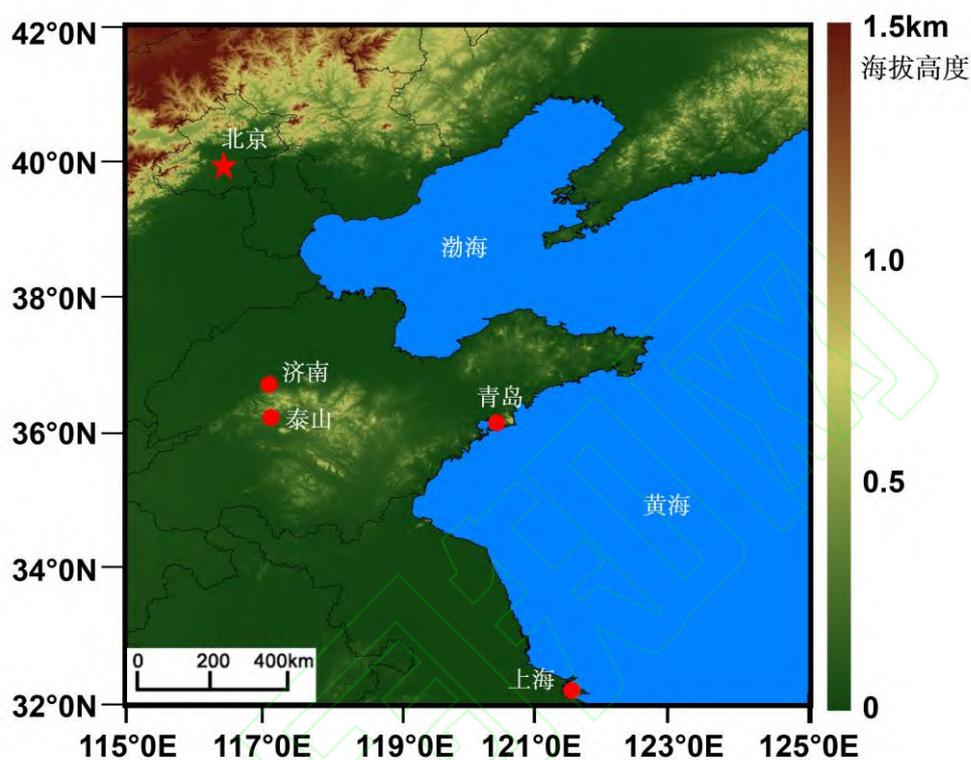


图 1 泰山采样点位置及周边主要城市

Fig. 1 Location of the Mount Taishan site and the major surrounding cities

本研究使用加州大学尔湾分校 (UCI) Rowland-Blake 实验室的 2 L 预真空、电抛光和钝化处理的不锈钢罐采集环境大气样品, 详细采样信息见表 1。采样前先将采样罐的胶皮保护套取下, 晃动 1 min 以除去管口郁结的残留空气, 之后将采样罐的阀门缓慢打开并采样 3 min, 最后将阀门关闭、盖上保护套和贴上采样信息标签。每期采样实验结束后, 立刻将采样罐空运寄回 UCI 实验室测定主要 VOCs 成分的体积分数。分析过程中使用了气相色谱 (GC)、氢火焰离子检测器 (FID)、电子捕获检测器 (ECD) 和四级杆质谱检测器 (MSD) 检测大气样品中各种 VOCs 的体积分数^[8], 包括 C₂~C₁₀ 的非甲烷烃、C₁~C₂ 的卤代烃、C₁~C₅ 的烷基硝酸酯以及一些硫化物等。CO 观测是由美国 Teledyne Advanced Pollution Instrumentation (API) 公司生产的两个型号仪器 Model 300 和 Model T300U 测量, 原理是基于朗伯-比尔定律, 利用 CO 分子对 4.7 μm 红外光的吸收, 通过对比被测气体与标准气体对红外光吸收量的不同计算样品中 CO 的体积分数。本研究主要分析了 18 种卤代烃 (包括 CFCs、HCFCs、HFCs、氯烃、哈龙、溴烃) 和 CO 的体积分数数据。

表 1 泰山大气卤代烃采样概况

Table 1 Summary of halocarbon sampling at Mount Taishan

观测日期 (年-月-日)	季节	采样时间	采样频率/个·d ⁻¹	样品数
2003-06-19~2003-07-05	夏季	白天	1~2 个·d ⁻¹	9
2003-10-27~2003-11-22	秋季	白天	1 个·d ⁻¹	14
2007-04-07~2007-04-23	春季	白天和晚上	6~8 个·d ⁻¹	22
2014-06-04~2014-07-04	夏季	白天和晚上	1~3 个·d ⁻¹	70
2017-11-26~2017-12-29	冬季	白天和晚上	1~2 个·d ⁻¹	32
2018-03-22~2018-04-05	春季	白天和晚上	1~5 个·d ⁻¹	32

UCI所采用的测量方法精度因卤代烃物种而异,精度范围为3%~10%,其中CFCs和CCl₄为1%,HCFCs为2%~4%,HFC-134a和CH₂Cl₂为5%,H-1211、甲基卤化物、CH₃CCl₃、C₂Cl₄和CHBr₃为2%。测量的准确度也因化合物而异,CFCs为2%(其中CFC-114为5%),HCFCs、C₂Cl₄、CH₂Cl₂、CH₃I和CHBr₃为10%,哈龙、HFC-134a、CH₃CCl₃、CCl₄、CH₃Cl和CH₃Br为5%。检测限(LOD)从氯溴化物的0.01×10⁻¹²到CFC-12的10×10⁻¹²不等。关于每种化合物的具体测定分析方法、各种检测器的精密度以及校准的详细信息可见文献[15, 16]。

1.2 后向气流轨迹模型

本研究使用混合型单粒子拉格朗日综合轨迹模式(HYSPLIT, Version 4.9)来追溯泰山山顶采样期间的气团来源,并研究不同来源气团对泰山大气卤代烃体积分数的影响。HYSPLIT轨迹模式是由美国国家海洋和大气管理局(NOAA)研发的一种用于计算和分析大气污染物输送和扩散轨迹的专业模型,该模型可处理多种气象要素输入场和多种大气物理过程,含有较为完整的输送、扩散和沉降模块,已被广泛地应用于多种污染物的传输和扩散研究中^[2, 14, 17]。

本研究使用了2003年精度为2.5°×2.5°的NCEP/NCAR Reanalysis气象数据和2007~2018年精度为1°×1°的GDAS(global data assimilation system)气象数据。每日计算起始时间为采样时间点,时间间隔为1h的后向轨迹气流,后推时间为96h。将泰山采样点设为起始点,模拟高度设置为海拔高度1534m。为进一步探讨采样点大气污染物的长距离输送特征,本研究针对采样时间点对应的所有后向气流轨迹进行了聚类分析,按照不同轨迹所经区域及高度划分为4类气团(见图6),并结合污染物体积分数评估不同气团来源对泰山山顶卤代烃体积分数的影响。

1.3 PMF受体模型

本研究采用正交矩阵因子模型(PMF5.0)对采样期间的卤代烃数据进行来源解析^[18, 19]。PMF是基于样品成分来量化各类源对样品贡献的数学方法。该模型根据观测结果将特定样本矩阵 X 分解成源贡献矩阵(G)和污染物成分谱矩阵(F),解析过程要求目标函数(Q)趋于最小:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p G_{ik} \cdot F_{kj} + E_{ij} \quad (1)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{X_{ij} - \sum_{k=1}^p G_{ik} F_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (2)$$

式中, X_{ij} 为第*i*个样本中第*j*种物质的体积分数, p 为污染源的数量, G_{ik} 为第*k*个源对第*i*个样本的贡献, F_{kj} 为第*k*个因子中第*j*种物质的占比, E_{ij} 为第*i*个样本中的第*j*种物质的残差, n 和 m 分别代表样本和物种的数量, u_{ij} 为第*i*个样本中的第*j*种物质的不确定度。

PMF 的运行需要体积分数数据和不确定度数据，不确定度 (Uncertainty) 的计算公式如下：

$$\text{Uncertainty} = \frac{5}{6} \times \text{MDL} \quad (3)$$

$$\text{Uncertainty} = \sqrt{(\text{Error Fraction} \times \text{concentration})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} \quad (4)$$

式中，MDL 为方法检出限，如果体积分数小于或等于检出限，则使用式 (3)；如果体积分数大于检出限，则使用式 (4)。

2 结果与讨论

2.1 体积分数水平和长期趋势

表 2 总结了在泰山采集的卤代烃的体积分数水平。总体来看，在所有测得的卤代烃中 CH_3Cl 的平均值最高，其次是 CFC-12、CFC-11、HCFC-22 和 CH_2Cl_2 。根据议定书，将测得的卤代烃分为 3 类（议定书已淘汰物种、议定书控制中的物种和未列入议定书管控的物种），以下将分别介绍这 3 类物种的体积分数水平和长期趋势。

2.1.1 议定书已淘汰物种

根据议定书的约定，发展中国家应于 2010 年之前淘汰 CFCs、 CCl_4 和 H-1211 的生产与消费（除了相对较小的关键用途豁免外），同时应在 2015 年之前淘汰 CH_3CCl_3 和 CH_3Br ^[20]。表 2 给出了 2003~2018 年这 6 个采样时段泰山大气中主要卤代烃的体积分数统计情况。2010 年之前泰山大气卤代烃的体积分数相对较高，其中 2007 年 CFC-12、CFC-11、CFC-113、H-1211 和 CCl_4 （平均体积分数 \pm 标准偏差，下同）分别为 $(556\pm 18) \times 10^{-12}$ 、 $(295\pm 18) \times 10^{-12}$ 、 $(106\pm 6) \times 10^{-12}$ 、 $(4.7\pm 0.2) \times 10^{-12}$ 和 $(114\pm 9) \times 10^{-12}$ 。2010 年之后这些物种的体积分数呈现出显著下降趋势 ($P < 0.001$)，2014 年观测均值为 $(532\pm 9) \times 10^{-12}$ 、 $(267\pm 21) \times 10^{-12}$ 、 $(77\pm 4) \times 10^{-12}$ 、 $(4.4\pm 0.2) \times 10^{-12}$ 和 $(88\pm 4) \times 10^{-12}$ ，这充分证实了议定书在中国的有效履行。 CH_3CCl_3 体积分数也呈显著下降趋势 ($P < 0.001$)，其在 2003、2007 和 2014 年的平均体积分数分别为 $(27\pm 2) \times 10^{-12}$ 、 $(16\pm 1) \times 10^{-12}$ 和 $(4.0\pm 0.3) \times 10^{-12}$ ，表明了中国对议定书的提前履约。上述结果与以往研究所报道的中国其他地区卤代烃体积分数的降低趋势一致，如 Zeng 等^[1]的研究发现珠江三角洲地区的 CFC-12、CFC-113、H-1211、 CCl_4 和 CH_3CCl_3 的体积分数呈下降趋势，分别从 2001~2004 年间的 $(603\pm 3.2) \times 10^{-12}$ 、 $(292\pm 1.7) \times 10^{-12}$ 、 $(97\pm 1.3) \times 10^{-12}$ 、 $(13\pm 0.7) \times 10^{-12}$ 、 $(121\pm 1.2) \times 10^{-12}$ 和 $(60\pm 2.6) \times 10^{-12}$ 下降到 2015~2018 年间的 $(508\pm 6.6) \times 10^{-12}$ 、 $(245\pm 5.3) \times 10^{-12}$ 、 $(66\pm 3.8) \times 10^{-12}$ 、 $(3.9\pm 0.3) \times 10^{-12}$ 、 $(89\pm 1.9) \times 10^{-12}$ 和 $(5.9\pm 1.2) \times 10^{-12}$ 。Xue 等^[21]报道的中国东北地区的 CH_3CCl_3 和 CCl_4 的体积分数在与早期的 PEM-West B (1994) 和 TRACE-P (2001)^[22] 测量结果相比也呈下降趋势。值得注意的是，泰山地区的 CH_3Br 体积分数总体上并未下降，其体积分数均值在 $(9\sim 12) \times 10^{-12}$ 之间波动，可能是由于天然排放源的影响。

表 2 2003—2018 年泰山大气卤代烃的体积分数统计¹⁾

Table 2 Statistics of halocarbon volume fraction at Mount Taishan from 2003 to 2018

物种	时间				
	2003 年-夏秋季	2007 年-春季	2014 年-夏季	2017 年-冬季	2018 年-春季
CFC-12	551 (551±16)	554 (556±18)	532 (532±9)	521 (522±9)	528 (527±11)
CFC-11	265 (265±9)	298 (295±18)	263 (267±21)	246 (248±10)	247 (251±15)
CFC-113	83 (83±2)	107 (106±6)	74 (74±1)	76 (77±4)	74 (75±4)
CFC-114	15 (15±1)	14 (14±0.4)	17 (17±1)	17 (17±0.4)	16 (17±0.4)
H-1211	5.5 (6.3±3.7)	4.6 (4.7±0.2)	4.4 (4.4±0.2)	3.3 (3.4±0.1)	3.4 (3.4±0.2)
HFC-134a	38 (45±21)	44 (44±2)	91 (92±9)	104 (103±6)	112 (113±9)
HCFC-22	184 (187±13)	220 (229±28)	371 (369±62)	304 (306±35)	332 (325±42)
HCFC-142b	17 (18±3)	20 (22±4)	33 (32±4)	26 (27±3)	27 (29±8)
HCFC-141b	21 (22±2)	23 (23±3)	40 (40±6)	31 (34±8)	43 (43±8)
CHCl ₃	21 (22±7)	180 (164±64)	71 (77±31)	82 (111±82)	165 (183±120)
CH ₂ CCl ₃	26 (27±2)	16 (16±1)	4.0 (4.0±0.3)	2.3 (2.4±0.2)	2.4 (2.4±0.1)
CCl ₄	100 (102±9)	115 (114±9)	87 (88±4)	87 (87±7)	86 (85±7)
CH ₂ Cl ₂	57 (72±37)	41 (49±23)	82 (83±23)	216 (231±95)	366 (391±274)
C ₂ HCl ₃	3 (4±3)	36 (37±18)	4.6 (5.5±3.9)	7.3 (12.8±12.8)	7.4 (11.1±9.7)
C ₂ Cl ₄	13 (14±5)	203 (165±74)	15 (17±8)	9 (9±4)	12 (21±36)
CH ₃ Cl	650 (680±125)	706 (764±211)	1183 (1222±397)	763 (801±163)	784 (848±262)
CH ₃ Br	11 (11±1)	9 (11±5)	11 (11±2)	9 (9±1)	12 (12±2)
CH ₂ Br ₂	1.0 (1.0±0.2)	1.4 (1.4±0.1)	1.0 (1.1±0.3)	1.0 (1.0±0.1)	0.8 (1.0±0.7)
CO	402 (490±260)	355 (423±198)	393 (398±141)	385 (454±266)	478 (488±183)

1) 数值表示中位值 (平均值±标准偏差); CO 的单位为 10^{-9} , 其余的单位为 10^{-12}

为进一步了解泰山卤代烃的体积分数水平, 将其与北半球背景体积分数进行了对比。北半球背景数据来自世界温室气体数据中心 (<https://gaw.kishou.go.jp/>), 选取了 2 个与泰山纬度接近的背景站点, 即瑞士的少女峰 (46.55°N, 7.99°E, 3580 m) 和爱尔兰的梅斯海德^[23] (53.32°N, 9.90°W, 8.4 m)。图 2 给出了不同年份采样期间北半球中纬度背景站点卤代烃体积分数的中位值和泰山观测数据中位值的对比, 计算方法如式 (5):

$$\text{增幅} = \frac{\text{观测中位体积分数} - \text{背景中位体积分数}}{\text{背景中位体积分数}} \times 100\% \quad (5)$$

2010 年以后, 对于议定书已淘汰物种, 泰山大气中 CFC-114 和 CFC-12 的中值体积分数与北半球背景中值体积分数相当 (中值体积分数的增加幅度分别为 0.7%~2.8% 和 1.8%~3.4%), 除 CH₃Br 之外的其他物种的中值体积分数增加幅度为 4.1%~12.5%, 表明了中国对议定书已淘汰物种的有效控制。CH₃Br 的中值体积分数较北半球背景体积分数高 29.4%~57.7%, 表明存在着较强的 CH₃Br 源。CH₃Br 的来源包括自然源 (海洋、稻田和其他陆地生态系统) 和人为源 (土壤熏蒸和含铅汽油)^[1]。议定书已禁止 CH₃Br 的人为用途, 因此其体积分数极有可能受到天然排放源的影响。但由于观测数据有限, 具体的原因需要继续进行观测和研究分析。

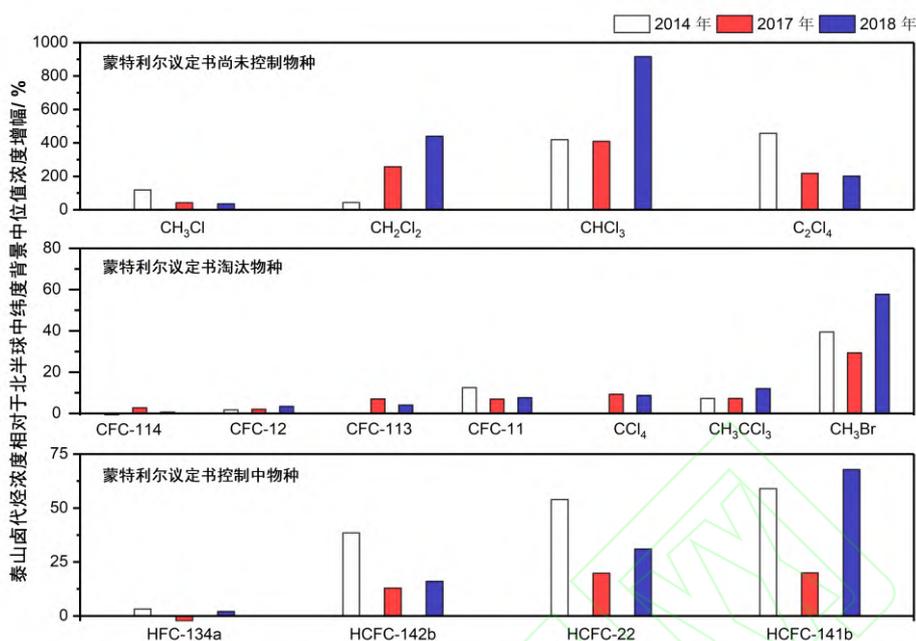
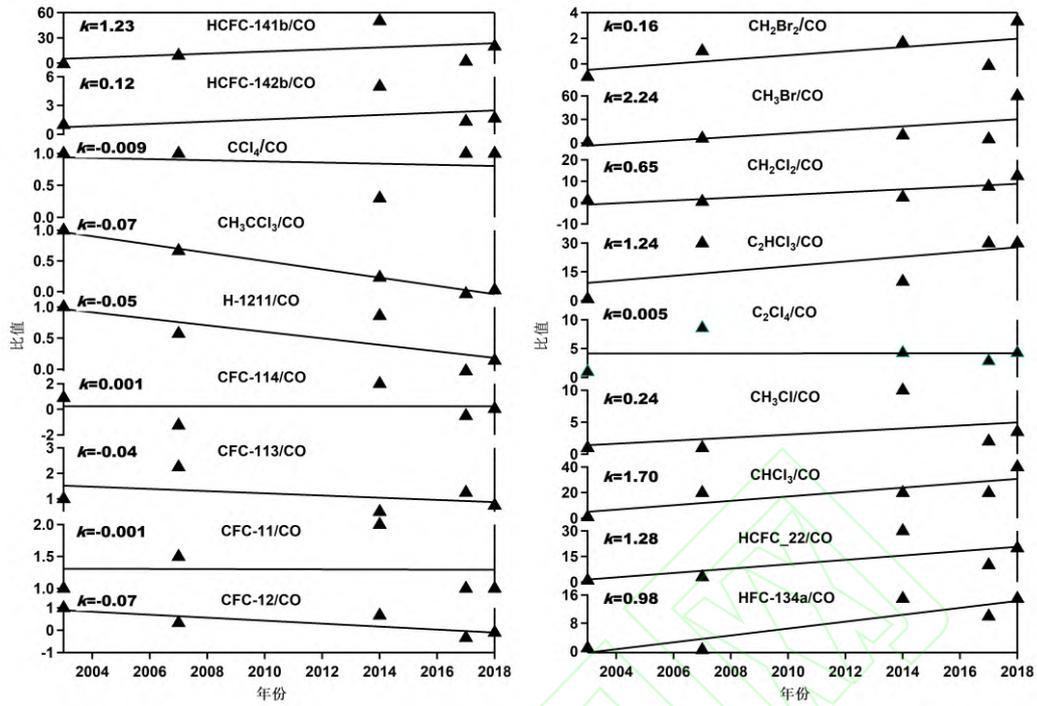


图 2 泰山大气中卤代烃体积分数相对于北半球中纬度背景中值体积分数的增幅

Fig. 2 Median enhancement of halocarbons at Mount Taishan compared with the mid-altitude background in the northern hemisphere

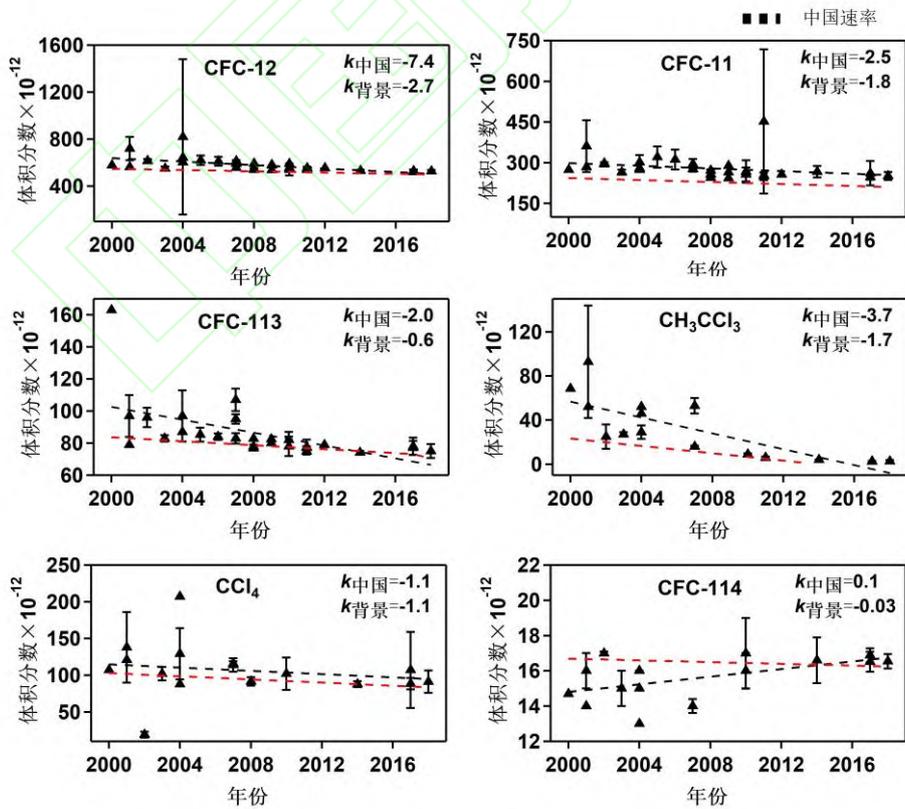
为评估泰山卤代烃的长期变化趋势，消除稀释扩散等物理因素的干扰，本文采用 CO 比值法分析了卤代烃体积分数的长期趋势。由于大部分卤代烃和 CO 具有同源性（例如工厂、机动车排放和燃烧等）且化学反应性均较低，大气寿命较长，该方法被广泛应用于卤代烃的研究^[24-27]。以 2003 年卤代烃与 CO 体积分数比值作为基准进行均一化处理（见图 3），结果表明 2003~2018 年间泰山大气中 CFC-11、CFC-12、CFC-113、H-1211、CH₃CCl₃ 和 CCl₄ 的体积分数水平整体呈显著下降趋势（斜率分别为-0.07、-0.001、-0.04、-0.05、-0.07 和-0.009， $P < 0.01$ ），由于图 3 中数据仅为实际测量数据，并未涵盖全年，所以此结果存在不确定性。为进一步评估中国关于议定书的整体履约情况，搜集 2000~2018 年间中国境内关于大气卤代烃的观测数据进行了趋势分析^[3, 4, 6, 28-33]，并与同期北半球背景地区（世界温室气体数据中心 <https://gaw.kishou.go.jp/>）的变化趋势进行了对比，结果如图 4 所示。自 2000 年以来，中国大气中 CFC-11、CFC-12、CFC-113、CCl₄ 和 CH₃CCl₃ 的体积分数分别以 -2.5×10^{-12} 、 -7.4×10^{-12} 、 -2.0×10^{-12} 、 -1.1×10^{-12} 和 $-3.7 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ 的速率下降，而对应物种北半球背景值的下降速率分别为 -1.8×10^{-12} 、 -2.7×10^{-12} 、 -0.6×10^{-12} 、 -1.1×10^{-12} 和 $-1.7 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ 。以上物种已被禁止生产和消费超过 10a 或 5a，中国地区大气环境体积分数的下降速度是北半球背景地区的 1.0~3.3 倍，充分证明中国高效执行了议定书的履约工作，如期淘汰了大量 ODS。此外，CFC-114 在中国和北半球背景站的变化幅度均相对较小，分别为 0.1×10^{-12} 和 $-0.03 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ 。

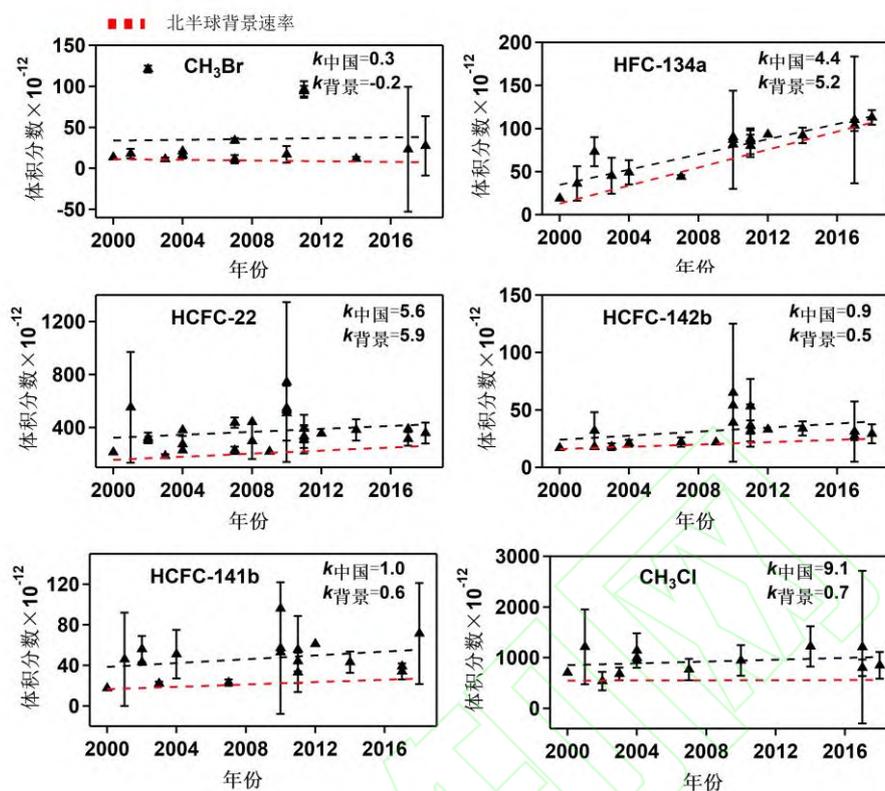


k 表示卤代烃/CO 平均比值的年变化速率(10^{-3} a^{-1}); 仅为实际测量时段的数据, 未涵盖全年

图 3 2003~2018 年间泰山大气卤代烃/CO 平均比值长期变化趋势

Fig. 3 Long-term trend of atmospheric halocarbons based on the halocarbon to CO volume fraction ratios at Mount Taishan from 2003 to 2018





k 表示卤代烃的年变化速率(10^{-12} a^{-1}); 中国香港、澳门和台湾资料暂缺

图 4 2003~2018 年中国与北半球背景站主要卤代烃的历史变化趋势

Fig. 4 Long-term trends of major halocarbons over China and in the mid-latitude background stations of the northern hemisphere from 2003 to 2018

图 5 所示为泰山与北半球背景站点夏季和冬春季卤代烃体积分数的对比情况。大多数议定书已淘汰物种(如 CFC-11、CFC-12、CFC-113、CFC-114、H-1211、 CCl_4 、 CH_3CCl_3 和 CH_3Br)与北半球背景体积分数相当,未呈现出明显的季节差异。这是因为它们已被淘汰超过 10a 或 5a,并且由于大气寿命很长,已在大气中进行了充分混合,因而时空分布的差异较小。此外,先前研究报道近年来 CFC-11 和 CCl_4 在华北地区可能存在着比较强烈的排放源^[10, 11, 34],而泰山地区的观测发现华北区域背景大气中这两个物种的体积分数一直呈现显著的下降趋势,且与北半球背景体积分数相当,与上述研究中的变化趋势及观点有所不同,但与 Montzka 等^[35]报道的 CFC-11 体积分数加速下降一致。

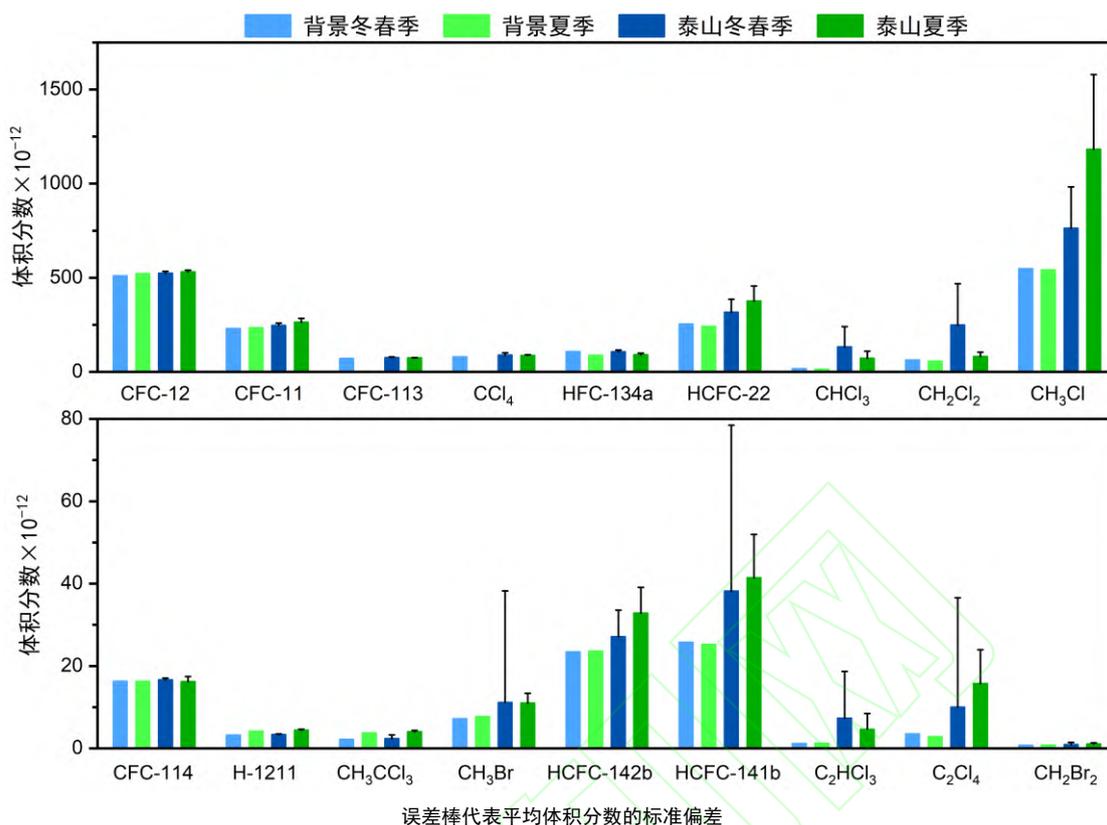


图5 泰山与北半球中纬度背景站点夏季和冬春季大气卤代烃体积分数对比

Fig. 5 Comparisons of halocarbon volume fraction at Mount Taishan and the mid-altitude background values in the northern hemisphere in summer, winter, and spring

2.1.2 议定书控制中的物种

如表2所示,HCFC-22、HCFC-142b、HCFC-141b和HFC-134a的体积分数从2003年的 $(187 \pm 13) \times 10^{-12}$ 、 $(18 \pm 3) \times 10^{-12}$ 、 $(22 \pm 2) \times 10^{-12}$ 和 $(45 \pm 21) \times 10^{-12}$ 分别增加到了2018年的 $(325 \pm 42) \times 10^{-12}$ 、 $(29 \pm 8) \times 10^{-12}$ 、 $(43 \pm 8) \times 10^{-12}$ 和 $(119 \pm 9) \times 10^{-12}$,增幅依次为74%、61%、95%和164% (P 值均小于0.001)。图2显示自2010年CFCs被淘汰以后,泰山HCFCs和HFCs的中值体积分数相比于北半球背景中值体积分数增加较多,其中HCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142b和HFC-134a中值体积分数的增幅分别为19.8%~53.9%、19.9%~67.8%、12.9%~38.4%和2.0%~3.2%。我国HFC-134a、HCFC-22、HCFC-142b和HCFC-141b体积分数的增长速率依次为 4.4×10^{-12} 、 5.6×10^{-12} 、 0.9×10^{-12} 和 $1.0 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ (见图4),表明这些物质在中国仍然被广泛使用。HCFCs和HFCs与CO体积分数的比值也一直呈显著增长趋势(见图3)。与之对应,这些物种的北半球背景体积分数也表现出类似的升高趋势。议定书指出:在2013年将HCFCs的消费冻结在2009~2010年平均水平的基线上,在2015年减少10%,在2020年减少35%,预计到2030年在全球范围内淘汰其使用^[20]。为减少HFCs对全球变暖的影响,2016年《蒙特利尔议定书(基加利修正案)》增加了对HFCs使用和生产的管制^[34]。以上研究结果表明,我国HCFCs和HFCs的排放仍然需要加强监管。

图5显示泰山大气中HCFC-22和HCFC-142b的体积分数具有明显的季节差异,二者在夏季的体积分数较高,且具有较好的相关性($r=0.73$)。HCFC-22被广泛用作空调等设备的制冷剂,因此可认为夏季体积分数较高的原因是由于大量使用空调制冷。此外,夏季HCFC-141b的体积分数也高于冬春季。

2.1.3 未列入议定书管控的物种

有研究指出,全球范围内大气 CH_2Cl_2 体积分数在2013年急剧增加,之后由于排放量相对稳定

其趋势趋于平稳^[36, 37]。如表 2 所示, 泰山大气中 CH_2Cl_2 的体积分数从 2014 年的 $(83 \pm 23) \times 10^{-12}$ 增加到了 2018 年的 $(391 \pm 274) \times 10^{-12}$ (增幅为 371%; $P < 0.001$)。图 2 表明泰山 CH_2Cl_2 的中值体积分数相比北半球背景中值体积分数增加了 43%~427%, 同时图 3 也显示了 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CO}$ 体积分数比值一直呈显著上升趋势 (斜率为 0.65)。以上结果说明华北平原地区存在着较强的 CH_2Cl_2 排放源。除 CH_2Cl_2 以外, 其他议定书未管控物种的体积分数也在持续升高。 C_2Cl_4 、 CH_3Cl 和 CHCl_3 的中值体积分数比北半球的中值体积分数高 35.9%~915.9% (图 2)。图 4 中我国 CH_3Cl 的增长速率 ($9.1 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$) 远远超过北半球背景 CH_3Cl 增长速率 ($0.7 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$), 且与 CO 体积分数的比值也呈显著上升趋势 (见图 3, 斜率均为正值), 表明其仍被广泛使用并具有较高的排放量。

如图 5 所示, 由于 CH_3Cl 的来源主要是生物质燃烧, 其夏季的体积分数较高; CH_2Cl_2 , C_2HCl_3 和 CHCl_3 均为工业化学品, 冬春季的体积分数相对较高, 这与 Simmonds 等^[38]基于爱尔兰梅斯海德和澳大利亚格里姆角半岛的观测结果一致。除人为源排放的季节差异外, 其他可能导致卤代烃体积分数季节变化的因素还有气象条件、大气氧化能力 ($\cdot\text{OH}$ 体积分数) 和边界层高度等。例如, 在排放量相同的情况下, 高风速和高边界层高度有利于卤代烃的稀释扩散, 而高大气氧化能力则会促进卤代烃的光化学分解, 从而降低其在大气中的体积分数。

2.2 长距离输送特征

如图 6 所示, 采样期间到达泰山的气团可分为 4 类: 第 1 类气团来自我国华北地区 1800 m 高空, 经河南和安徽等地达泰山; 第 2 类气团和第 3 类气团分别来自西伯利亚和俄罗斯西部 3500 m 的高空, 途经外蒙古、内蒙古、山西和京津冀地区到达泰山; 第 4 类气团来自我国东北地区 3000 m 左右高空, 途经京津冀地区到达泰山。采样期间, 来自我国华北地区的气团是影响泰山最频繁的气团, 占比为 41%; 其次是来自西伯利亚地区 (27%) 和俄罗斯西部的气团 (19%); 来自我国东北地区的气团所占比重最小 (13%)。

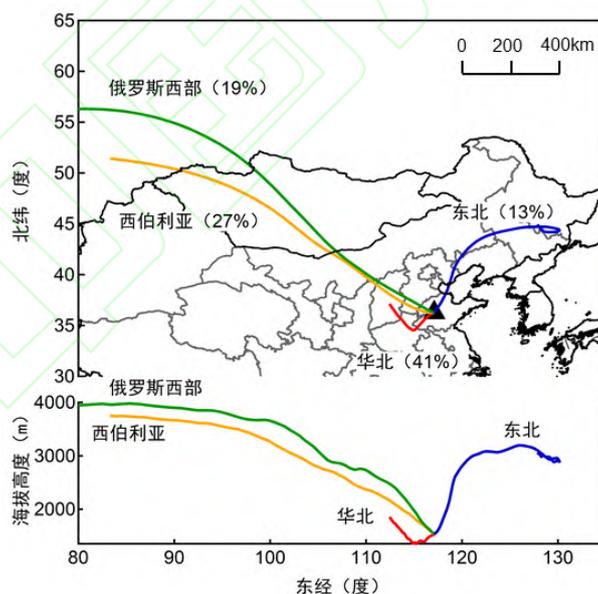


图 6 影响泰山卤代烃的 4 类气团

Fig. 6 Four types of air masses affecting the halocarbons at Mount Taishan

为研究各类气团对泰山大气卤代烃体积分数的影响, 将不同气团对应样品的卤代烃体积分数进行了统计分析, 结果见表 3。华北气团中的卤代烃和 CO 体积分数整体水平较高, 其中 HCFC-22 、 HCFC-142b 、 CH_3Cl 、 CH_3Br 和 CO 的平均体积分数高于其余 3 个气团 ($P < 0.002$), 表明这些物种在华北地区大气中的体积分数较高。西伯利亚和俄罗斯西部气团中的 CH_2Cl_2 和 CFC-114 平均体积分

数高于华北和东北气团，表明 CH_2Cl_2 和 CFC-114 在上述西伯利亚、俄罗斯西部及气流途径地区大气中的体积分数较高。东北气团中 C_2Cl_4 、 C_2HCl_3 、CFC-113、CFC-11、 CCl_4 和 CHCl_3 的平均体积分数高于其它 3 个气团，表明这些物种在中国东北地区且所途经的京津冀地区的体积分数较高。以上结果表明：不同来源的气团中卤代烃的化学组成特征存在明显差异，意味着不同地区的卤代烃具有不同的污染特征和排放源。

表 3 4 类主要气团中的卤代烃体积分数统计情况¹⁾

Table 3 Statistics of halocarbon volume fraction associated with the four types of air masses arriving at Mount Taishan

项目	华北气团	西伯利亚气团	俄罗斯西部气团	东北气团
CFC-12	534±14	538±20	529±16	533±11
CFC-11	268±21	262±20	251±16	275±28
CFC-113	77±7	82±13	78±9	84±17
CFC-114	16.4±0.9	16.1±1.8	16.2±1.0	15.4±1.4
HCFC-22	365±93	288±84	292±83	336±90
HCFC-142b	31±7	26±6	27±9	29±8
CHCl_3	111±92	108±92	105±75	124±85
CH_3CCl_3	5.7±6.4	10.2±10.2	7.3±8.7	7.4±5.5
CCl_4	92±10	96±13	91±13	96±14
CH_2Cl_2	157±139	197±262	184±135	69±29
C_2HCl_3	10±11	11±12	8±9	21±24
C_2Cl_4	21±23	44±74	30±59	105±147
CH_3Cl	1166±379	816±306	716±118	1005±342
CH_3Br	17±24	11±3	11±13	11±4
CO	453±164	431±212	415±182	399±199

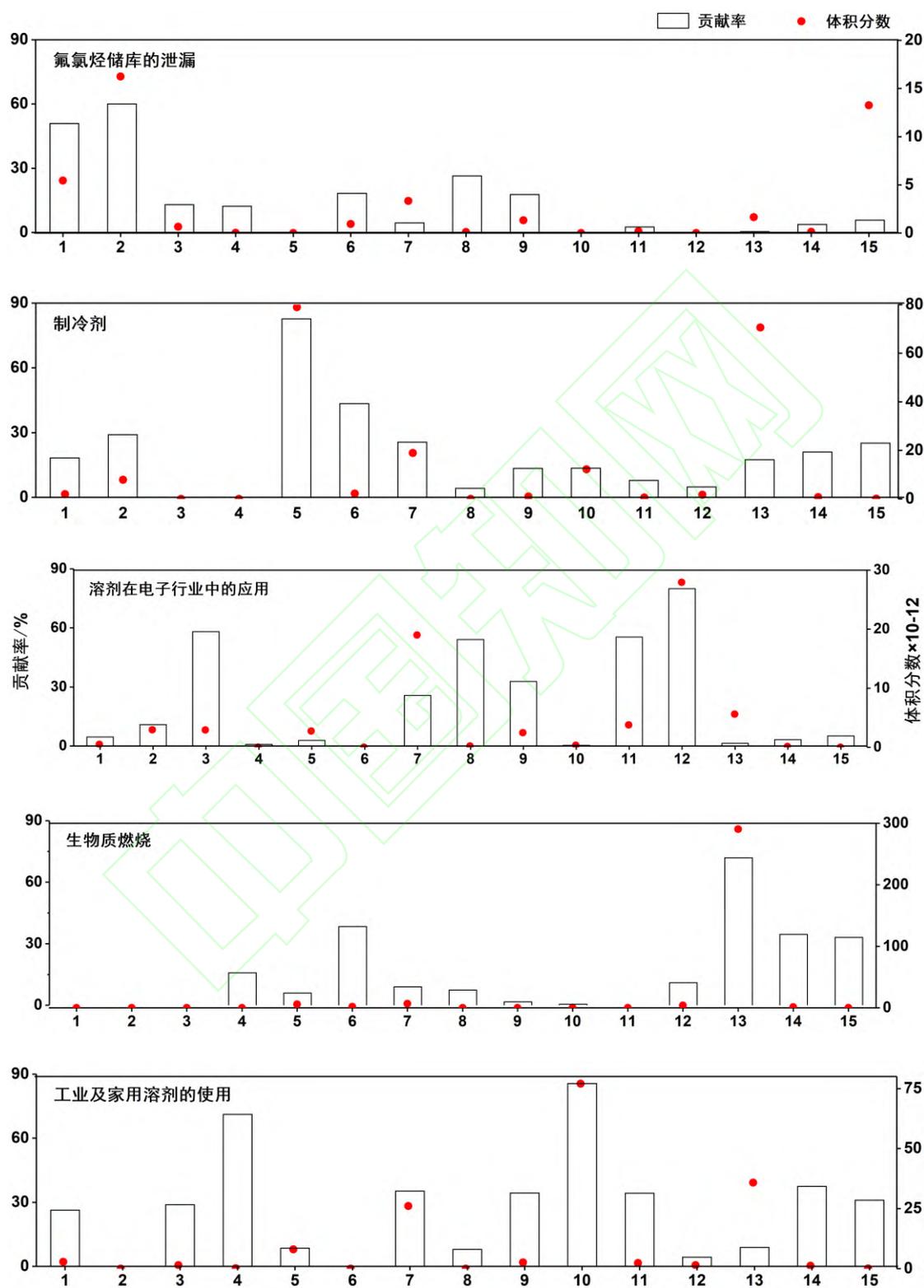
1) 数值表述平均值±标准偏差；CO 的单位为 10^{-9} ，其余的单位为 10^{-12}

2.3 大气卤代烃来源解析

采用 PMF 模型解析了泰山大气卤代烃的主要来源，结果如图 7 所示。在 PMF 模型运行之前选定 15 种卤代烃、CO 和所有输入卤代烃物种的体积分数之和作为输入，其中 CO 作为燃烧源示踪物。由于一些卤代烃的寿命很长，全球和区域背景对其体积分数均有显著影响，因此此处使用全球背景扣除法（观测体积分数减去全球或半球平均体积分数）来消除这种影响^[10]。对于缺少全球背景体积分数的物种，使用测量值的 5% 分位数作为背景体积分数；若数据在减去背景体积分数后出现负值，则将负值替换为其检测限体积分数的 1/2^[21]。按照上述方法，最终确定了 5 种卤代烃的主要排放源。

因子 1 的特征是 CFC-11 和 CFC-12 的贡献较高，分别贡献了二者总体积分数的 60% 和 51%。这些 CFCs 已被淘汰了超过 10a，但是在议定书生效前所生产的 CFCs 仍然储存在设备和产品中，并可能泄漏到环境中。因此，判定因子 1 为氟氯烃储库的泄漏。因子 2 的特征是 HCFCs（HCFC-22 和 HCFC-142b）的贡献较高。作为 CFCs 的主要替代品，HCFC-22 被广泛用于家用和商业制冷以及相关服务部门的制冷剂^[39]；HCFC-142b 作为普遍使用的高温制冷剂，同时还被用作化工原料，主要取代 CFC-11^[31]。此外， CHCl_3 也有小部分占比被分配到该源，其常被用作化学品制造的原料，最主要的用途是与氟化氢反应生成 HCFC-22，在中国大约 75% 的 CHCl_3 被用作生产 HCFC-22^[2]。综上所述，判定因子 2 为制冷剂。因子 3 中 C_2Cl_4 （80%）和 C_2HCl_3 （55%）的贡献较高。 C_2Cl_4 被广泛用作电子工业中的工业清洁溶剂、金属脱脂剂和干洗剂等^[5]； C_2HCl_3 主要用作电子和纺织工业中的表面脱脂剂和溶剂^[5]。因此将这一来源判定为电子工业溶剂的使用。因子 4 中含有高比例的 CH_3Cl （72%）和 CO。 CH_3Cl 常被看作生物质燃烧的指示剂^[23]，CO 也是燃烧源的典型示踪剂，故将因子 4 判定为

生物质燃烧源。因子 5 中 CH_2Cl_2 (86%) 的贡献较高。因 CH_2Cl_2 能溶解多种有机化合物，故被广泛用作家用和工业溶剂（如喷雾剂、释放剂以及泡沫塑料产品和金属的清洗剂等），并被视为工业源的示踪物^[9, 24]。因此，判定因子 5 为工业及家用溶剂的使用。



1.CFC-12, 2.CFC-11, 3.CFC-113, 4.CFC-114, 5.HCFC-22, 6.HCFC-142b, 7. CHCl_3 , 8. CH_2Cl_2 , 9. CCl_4 , 10. CH_2Cl_2 , 11. C_2HCl_3 , 12. C_2Cl_4 , 13. CH_3Cl , 14. CH_3Br , 15.CO; CO 的单位为 10^{-9} , 其余的单位为 10^{-12}

图 7 基于 PMF 模型的泰山地区大气卤代烃源解析谱图 (2013~2018 年)

Fig. 7 Source profiles resolved from PMF at Mount Taishan (2013-2018)

图 8 所示为每个因子对泰山大气总卤代烃体积分数的贡献。如图 8 (a) 所示, 2003~2018 年, 生物质燃烧对泰山大气总卤代烃的贡献最大 (38.1%), 其次是制冷剂 (26.2%)、工业及家用溶剂使用 (21.7%)、电子工业溶剂使用 (8.7%) 和氟氯烃储库泄漏 (5.3%)。此外, 泰山大气卤代烃的来源构成也呈现出明显的季节变化特征[图 8 (b) 和 8 (c)]: 其中生物质燃烧源在夏季的贡献较高 (夏季 58.4%、冬春季 12.6%), 这与夏季是山东及其邻近省份的生物质燃烧季节有关^[40]; 同时夏季制冷剂的贡献 (33.2%) 也显著高于冬春季 (17.3%), 这主要与夏季高频率的空调和制冷系统的使用以及高温环境下泡沫产品残留物的挥发有关; 而工业和家用溶剂使用源在冬春季对卤代烃的贡献更大, 占比为 46.3%。自 CFCs 被淘汰之后, 氟氯烃储库的泄露对卤代烃总体积分数的贡献呈下降趋势, 进一步说明了我国执行议定书的效果。

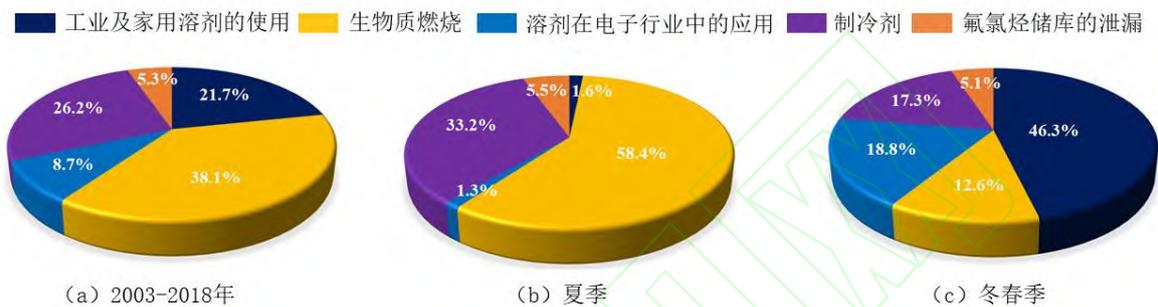


图 8 各排放源对泰山大气总卤代烃体积分数的贡献

Fig. 8 Contribution of each emission source to atmospheric halocarbons at Mount Taishan

结合大气传输和排放源结果 (图 9), 发现生物质燃烧源主要来自华北 (50.4%), 华北气团发源于山西省, 行进速度慢且高度低, 又途经山东南部地区, 因此极易与污染物结合, 为站点带来严重的卤代烃污染, 可以解释华北气团中较高体积分数的 CH_3Cl 、 CH_3Br 和 CO 。同时, 华北气团中的制冷剂占比也高于其余 3 个气团, 可解释该气团中较高体积分数的 HCFC-22 和 HCFC-142b 。工业及家用溶剂的使用源主要是来自西北方向, 与西伯利亚和俄罗斯西部气团中含有较高体积分数的 CH_2Cl_2 和 CFC-114 一致; 而电子工业溶剂使用源主要是来自东北地区 (31.7%), 东北气团途经京津冀地区, 经过的地区污染重, 容易与污染物混合, 可以解释东北气团中高体积分数的示踪物 (C_2Cl_4 、 C_2HCl_3 和 CFC-113)。上述结果说明大气卤代烃的来源存在明显的时间和空间分布特征, 未来的监管控制措施需要因时因地而异。

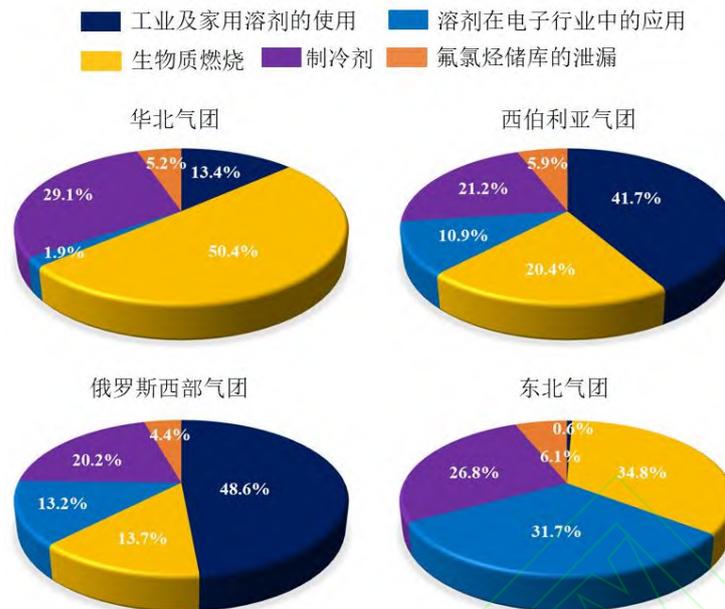


图 9 4 类不同来源的气团中各排放源大气总卤代烃体积分数的贡献

Fig. 9 Contribution of each emission source to atmospheric total halocarbons volume fraction in the four types of air masses

3 结论

(1) 《蒙特利尔议定书》淘汰物种的体积分数水平普遍呈下降趋势，证实了中国对破坏臭氧层物质的有效减排。《蒙特利尔议定书》管制中物种的体积分数水平高于北半球中纬度背景值，未列入管控的物种体积分数呈增加趋势，未来需要进一步加强对 HCFCs 和 HFCs 的管控，并努力寻找零臭氧破坏潜势和低温室效应的新一代替代品。

(2) 泰山大气卤代烃的体积分数主要受来自我国华北地区、西伯利亚地区、俄罗斯西部和我国东北地区的 4 种典型气团传输的影响，各类气团中所含主要卤代烃的体积分数和化学组成有明显差异。

(3) 生物质燃烧、制冷剂、工业及家用溶剂使用、电子工业溶剂使用以及氟氯烃储库的泄漏是影响泰山大气卤代烃的主要来源，其中生物质燃烧源对总卤代烃的贡献最大。此外，影响大气中卤代烃体积分数的来源呈现出显著的时间变化和空间差异，未来对大气卤代烃的监管和控制需要因地制宜。

致谢：感谢山东省泰安市气象局和泰山气象站的工作人员在采样期间给予的支持与帮助；感谢加州大学尔湾分校 Ronald Blake 教授对于卤代烃体积分数的测定与分析；感谢美国国家海洋与大气管理局（NOAA）提供 HYSPLIT 模型以及美国环保署（USEPA）提供 PMF 模型。

参考文献:

- [1] Zeng L, Dang J, Guo H, *et al.* Long-term temporal variations and source changes of halocarbons in the Greater Pearl River Delta region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **234**, doi:10.1016/j.atmosenv.2020.117550.
- [2] Sarkar S, Wei H F, Jia S, *et al.* A quantitative assessment of distributions and sources of tropospheric halocarbons measured in Singapore [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **619-620**: 528-544.
- [3] Xingqin A N, Stephan H, Yao B, *et al.* Estimating emissions of HCFC-22 and CFC-11 in China by atmospheric observations and inverse modeling [J]. *Science China Chemistry*, 2012, **55**(10): 2233-2241.
- [4] Chang C C, Lai C H, Wang C H, *et al.* Variability of ozone depleting substances as an indication of emissions in the Pearl River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(29): 6973-6981.
- [5] Simmonds P G, Rigby M, McCulloch A, *et al.* Changing trends and emissions of hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) and their hydrofluorocarbon (HFCs) replacements [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(7): 4641-4655.
- [6] Ou-Yang C F, Chang C C, Chen S P, *et al.* Changes in the levels and variability of halocarbons and the compliance with the Montreal Protocol from an urban view [J]. *Chemosphere*, 2015, **138**: 438-446.
- [7] Zhang G, Yao B, Vollmer M K, *et al.* Ambient mixing ratios of atmospheric halogenated compounds at five background stations in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **160**: 55-69
- [8] Zheng P, Chen T, Dong C, *et al.* Characteristics and sources of halogenated hydrocarbons in the Yellow River Delta region, northern China [J]. *Atmospheric Research*, 2019, **225**: 70-80
- [9] Oram D E, Ashfold M J, Laube J C, *et al.* A growing threat to the ozone layer from short-lived anthropogenic chlorocarbons [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(19): 11929-11941.
- [10] Montzka S A, Dutton G S, Yu P, *et al.* An unexpected and persistent increase in global emissions of ozone-depleting CFC-11 [J]. *Nature*, 2018, **557**(7705): 413-417.
- [11] Rigby M, Park S, Saito T, *et al.* Increase in CFC-11 emissions from eastern China based on atmospheric observations [J]. *Nature*, 2019, **569**(7757): 546-550.
- [12] Gao J, Wang T, Ding A J, *et al.* Observational study of ozone and carbon monoxide at the summit of Mount Tai (1534 m a.s.l.) in central-eastern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(26): 4779-4791.
- [13] Jiang Y, Xue L, Gu R, *et al.* Sources of nitrous acid (HONO) in the upper boundary layer and lower free troposphere of the North China Plain: insights from the Mount Tai observatory [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, **20**(20): 12115-12131.
- [14] Sun L, Xue L, Wang T, *et al.* Significant increase of summertime ozone at Mount Tai in Central Eastern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(16): 10637-10650.
- [15] Blake N J, Blake D R, Chen T Y, *et al.* Distribution and seasonality of selected hydrocarbons and halocarbons over the western Pacific basin during PEM-West A and PEM-West B [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1997, **102**, doi:10.1029/97JD02538
- [16] Colman J J, Swanson A L, Simone M, *et al.* Description of the analysis of a wide range of volatile organic compounds in whole air samples collected during PEM-Tropics A and B [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, **73**(15): 3723-3731
- [17] Draxler R R, Hess G D. An overview of the HYSPLIT_4 modeling system for trajectories, dispersion, and deposition [J]. *Australian Meteorological Magazine*, 1998, **47**(4): 295-308.
- [18] 刘丹, 解强, 张鑫, 等. 北京冬季雾霾频发期 VOCs 源解析及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2016, **37**(10): 3693-3701.
Liu D, Xie Q, Zhang X, *et al.* Source apportionment and health risk assessment of VOCs during the haze period in the winter in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(10): 3693-3701.
- [19] Gary Norris R D. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide [M]. U.S. Environmental Protection Agency, 2014.
- [20] US Department of Commerce, NOAA. Scientific Assessment of Ozone Depletion 2018 [M]. *Nature*, 2018.
- [21] Xue L, Wang T, Simpson I J, *et al.* Vertical distributions of non-methane hydrocarbons and halocarbons in the lower troposphere over northeast China [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(36):6501-6509.

- [22] Blake N J, Blake D R., Simpson I J, *et al.* NMHCs and halocarbons in Asian continental outflow during the transport and chemical evolution over the Pacific (TRACE-P) field campaign: comparison with PEM-WestB [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, **108**, doi:10.1029/2002JD003367
- [23] 姚波, 周凌晞, 刘钊, 等. 北京上甸子区域大气本底站甲基氯仿在线观测研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2449-2453.
Yao B, Zhou L X, Zhao L, *et al.* In-situ measurement of atmospheric methyl chloroform at the Shangdianzi GAW regional background station [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(7):2449-2453.
- [24] Shao M, Huang D, Gu D, *et al.* Estimate of anthropogenic halocarbon emission based on measured ratio relative to CO in the Pearl River Delta region, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(10): 5011-5025.
- [25] Dunse B L, Steele L P, Wilson S R, *et al.* Trace gas emissions from Melbourne, Australia, based on AGAGE observations at Cape Grim, Tasmania, 1995–2000 [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(34): 6334-6344.
- [26] Palmer P I, Jacob D J, Mickley L J, *et al.* Eastern Asian emissions of anthropogenic halocarbons deduced from aircraft volume fraction data [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003, **108**, doi:10.1029/2003JD003591
- [27] Biraud S, Ciais P, Ramonet M, *et al.* European greenhouse gas emissions estimated from continuous atmospheric measurements and radon 222 at Mace Head, Ireland [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2000, **105**, doi: 10.1029/1999JD900821
- [28] Wu J, Fang X, Martin J W, *et al.* Estimated emissions of chlorofluorocarbons, hydrochlorofluorocarbons, and hydrofluorocarbons based on an interspecies correlation method in the Pearl River Delta region, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **470-471**, doi:10.1016/j.scitotenv.2013.09.071
- [29] Barletta B, Meinardi S, Simpson I J, *et al.* Ambient halocarbon mixing ratios in 45 Chinese cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(40): 7706-7719.
- [30] Zhang G, Mu Y, Liu J, *et al.* Seasonal and diurnal variations of atmospheric peroxyacetyl nitrate, peroxypropionyl nitrate, and carbon tetrachloride in Beijing [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(1): 65-74.
- [31] Yao B, Vollmer M K, Xia L, *et al.* A study of four-year HCFC-22 and HCFC-142b in-situ measurements at the Shangdianzi regional background station in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **63**, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.09.011
- [32] An X, Zhou L, Yao B, *et al.* Analysis on source features of halogenated gases at Shangdianzi regional atmospheric background station [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **57**, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.04.042
- [33] Chan C, Tang J, Li Y, *et al.* Mixing ratios and sources of halocarbons in urban, semi-urban and rural sites of the Pearl River Delta, South China [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(38): 7331-7345.
- [34] Lunt M F, Park S, Li S, *et al.* Continued emissions of the ozone - depleting substance carbon tetrachloride from Eastern Asia [J]. *Geophysical Research Letters*, 2018, **45**(20): 11423-11430.
- [35] Montzka S A, Dutton G S, Portmann R W, *et al.* A decline in global CFC-11 emissions during 2018-2019 [J]. *Nature*, 2021, **590**(7846): 428-432.
- [36] Schuck T J, Lefrancois F, Gallmann F, *et al.* Establishing long-term measurements of halocarbons at Taunus Observatory [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(22): 16553-16569.
- [37] Hossaini R, Chipperfield M P, Montzka S A, *et al.* The increasing threat to stratospheric ozone from dichloromethane [J]. *Nature Communications*, 2017, **8**, doi:10.17863/CAM.21715
- [38] Simmonds P G, Manning A J, Cunnold D M, *et al.* Global trends, seasonal cycles, and European emissions of dichloromethane, trichloroethene, and tetrachloroethene from the AGAGE observations at Mace Head, Ireland, and Cape Grim, Tasmania [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2006, **111**, doi:10.1029/2006JD007082.
- [39] Wu J, Fang X, Xu W, *et al.* Chlorofluorocarbons, hydrochlorofluorocarbons, and hydrofluorocarbons in the atmosphere of four Chinese cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **75**, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.04.031
- [40] Zhu Y, Yang L, Chen J, *et al.* Characteristics of ambient volatile organic compounds and the influence of biomass burning at a rural site in Northern China during summer 2013 [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **124**, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.08.097