科学通报 2020 年 第 65 卷 第 7 期: 610 ~ 621
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

基于中国四大城市群计算的最大增量反应活性

邱婉怡, 刘禹含*, 谭照峰, 陈肖睿, 陆克定*, 张远航

北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100871

* 联系人, E-mail: y.h.liu@pku.edu.cn; k.lu@pku.edu.cn

2019-10-08 收稿, 2019-11-26 修回, 2019-12-11 接受, 2020-02-28 网络版发表
国家自然科学基金(91544225)和国家重点研发计划(2017YFC0210004)资助

摘要 我国臭氧污染呈逐年加重的趋势, 已有研究显示我国大部分城市地区处于臭氧生成的挥发性有机物(volatile organic compound, VOCs)控制区, 因此准确计算VOCs对臭氧生成潜势的贡献是对于臭氧污染采取科学有效防控措施的前提条件. 本研究使用基于二代区域大气化学机理(the second regional atmospheric chemistry mechanism, RACM2)的盒子模型, 建立我国四大城市群(京津冀、长三角、珠三角以及成渝地区)的基准情景以及最大增量反应活性(MIR)情景, 计算了适用于我国大气复合污染条件下的VOCs最大增量反应活性(MIR_CHN). 与Carter基于美国39个城市所计算的MIR相比, 我国最活跃VOCs与最惰性VOCs之间的最大增量反应活性差异范围更大. 若使用基于美国39个城市所计算的MIR对我国城市地区的臭氧生成潜势进行预判, 容易造成对于我国城市地区臭氧污染控制过程中特征VOCs的误判. 因此本研究计算得到的MIR_CHN能够更准确地评估我国大气条件下VOCs的臭氧生成潜势, 且对臭氧生成过程中关键VOCs物种的判定更为准确.

关键词 最大增量反应活性, 臭氧, 挥发性有机物, NO_x, 二代区域大气化学机理(RACM2)

21世纪以来, 随着大气活性物质的大量排放[1], 以臭氧为代表的光化学氧化产物已成为继$PM_{2.5}$之后影响环境大气质量的重要污染物. 臭氧污染作为一个区域性污染问题, 其对于大气环境质量和生态环境变化的影响不容小觑: (1) 臭氧作为第三大温室气体, 其浓度增加将直接影响到气候的变化; (2) 臭氧具有的强氧化能力, 造成其在环境大气中浓度的增加会直接增强大气的氧化性[2]; (3) 臭氧与大气气溶胶发生相互作用, 进一步加剧大气二次污染[3]. 此外, 臭氧对人体的眼睛和呼吸道有很强的刺激性, 可能引发癌症等严重疾病; 对植物生长也有危害, 其在环境大气中浓度的增加将会直接导致农作物减产[4].

臭氧在环境大气中的化学生成过程可以用氮氧化物和挥发性有机物的循环进行表述. 反应(R1)~(R3)构成了清洁地区基本的光化学循环, 仅在此光化学循环过程中无臭氧的净生成. 随着排放到大气中的挥发性有机物(volatile organic compound, VOCs)被OH自由基、O_3以及NO_3自由基氧化生成过氧自由基HO_2和RO_2((R4)~(R6)), 引发环境大气中的HO_x循环. 在HO_x循环过程中, 过氧自由基通过与NO反应不断完成OH自由基的再生, 这一循环过程造成环境大气中NO的消耗, NO_2的生成, 从而导致臭氧的净生成.

$$NO_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + NO \quad (R1)$$

$$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad (R2)$$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (R3)$$

$$OH + VOCs \rightarrow HO_2 + RO_2 + 其他产物 \quad (R4)$$

$$O_3 + VOCs \rightarrow OH + HO_2 + RO_2 + 其他产物 \quad (R5)$$

引用格式: 邱婉怡, 刘禹含, 谭照峰, 等. 基于中国四大城市群计算的最大增量反应活性. 科学通报, 2020, 65: 610–621
Qiu W Y, Liu Y H, Tan Z F, et al. Calculation of maximum incremental reactivity scales for volatile organic compounds based on typical megacities in China (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 610–621, doi: 10.1360/TB-2019-0598

© 2020《中国科学》杂志社

$NO_3 + VOCs \rightarrow HO_2 + RO_2 + 其他产物$ (R6)

$RO_2 + NO \rightarrow NO_2 + HO_2 + 其他产物$ (R7)

$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH$ (R8)

环境大气中VOCs种类繁多，不同VOCs的氧化降解机制及反应速率不同，其对于臭氧生成的贡献也不同. VOCs与OH自由基的反应是其在环境大气中最主要的降解过程，对于烷烃而言甚至是唯一的降解途径. 在VOCs与OH自由基反应的过程中，与OH自由基反应较快且反应后能够再生OH自由基的VOCs反应活性高，其在降解过程中通过不断促进HO_x循环完成臭氧的净累积，这种高活性的VOCs对于环境大气中臭氧浓度的增加具有较大的贡献. 反之，在反应过程消耗OH自由基的VOCs反应活性较低，其对于环境大气中臭氧浓度增加的贡献较小[5]. 不同种类VOCs之间的反应活性甚至相差1个数量级，因此在臭氧污染控制中，基于活性的VOCs控制政策比基于质量的控制政策会更有效地削减臭氧浓度[6]. 尽管近年政府在加大对于VOCs排放的管控力度，但各地臭氧浓度水平仍呈抬升趋势，这主要是因为现有的VOCs管控政策着重总量控制，却没有考虑不同VOCs的反应活性及其对臭氧生成贡献的差异[7]，因此只有针对性控制臭氧生成过程中贡献最大的特定VOCs物种才能制定臭氧的最佳控制政策.

增量反应活性(incremental reactivity, IR)是指在给定气团的VOCs混合物中，加入或去除单位浓度特定VOCs所产生的O_3浓度的变化[8]. 这一数值的大小取决于VOCs的反应速率、大气反应机制以及污染物排放的大气环境(包含大气环境中已存在的其他污染物的相互作用). 然而，NO_x浓度水平的高低是造成大多数VOCs物种对臭氧生成贡献不同的最重要的因素[9]，因此，Carter[10]提出了适用于不同NO_x浓度水平下的增量反应活性：最大臭氧反应活性(maximum ozone incremental reactivity, MOIR)、等效反应活性(equal benefit incremental reactivity, EBIR)以及最大增量反应活性(maximum incremental reactivity, MIR). 其中，MOIR适用于最有利于臭氧生成的NO_x浓度水平；EBIR适用于臭氧生成对VOCs和NO_x的浓度变化表现出相同敏感性的情况，即VOCs和NO_x控制的过渡区；MIR适用于臭氧生成对VOCs浓度变化最为敏感的情况，即MIR在VOCs控制区有较强的适用性. 已有研究显示，我国大部分城市地区处于臭氧生成的VOCs控制区[11~15]，因此，应用MIR最适用于我国基于VOCs活性的臭氧控制政策. 然而利用MIR制定VOCs和臭氧控制政策时存在一定的争论，即大气状况、VOCs的组成、VOCs与NO_x的相对丰度在不同地区存在较大差异，导致不同地区的MIR变化范围较大[16~19]. 目前使用最广泛的MIR值是由Carter[20]以美国39个臭氧超标城市为数据来源，根据SAPRC-07机理计算所得，其计算过程中所涉及的环境大气条件反映了美国经历长时间污染治理后的情况，如VOCs平均浓度仅为3.6 ppb(1 ppb=1×10^{-9} m^3/m^3)，NO_x平均浓度为5.6 ppb，O_3浓度最大值为116.8 ppb[21]，这与我国基本情况具有一定差异性，因此所得到的MIR值是否能够完全反映出我国大气复合污染条件下VOCs对臭氧的贡献有待探讨. 目前，我国正在推行臭氧污染防治，为制定最有效的臭氧防治政策，本研究以我国典型超大城市群：京津冀、长三角、珠三角、成渝地区为基准，计算了适用于我国的本土化的MIR值.

1 方法

1.1 盒子模型

本研究在计算MIR的过程中使用零维盒子模型，该模型基于二代区域大气化学机理(the second regional atmospheric chemistry mechanism, RACM2)及LIM1机理的补充内容(异戊二烯氢转移[22]). 二代区域大气化学机理[23]适用于污染严重和较大化学、空间尺度的大气，其按照与OH自由基反应速率常数的差异对VOCs物种进行分类归纳，具体归纳物种见表1. RACM2模型中增加了异戊二烯及其氧化产物的氢转移机理[22]，大气中氧化生成OH自由基的反应并没有NO的参与. 在盒子模型中，边界层高度设置为1 km，干沉降速率设定为1 cm/s. 此外，为计算长寿命物种的初始浓度，在正式模拟前增加时长为2 d的模型预热期，模拟时长为3 d.

零维盒子模型在模拟过程中无法模拟污染物的传输混合对反应速率及VOCs活性的影响[24,25]，但已有研究显示，基于盒子模型、三维空气质量模型、三维光化学模型以及轨迹模型所计算的MIR均可比[16,26]，说明盒子模型可以准确表征在MIR计算过程中所需要的区域臭氧生成的重要特征值[27].

1.2 情景设置

(ⅰ) 基准情景. 本研究以区域代表性和数据有效性为原则，在中国的超大城市群区域，即京津冀、长三

表 1 RACM2机理物种分类

Table 1 RACM2 species list

RACM2归纳物种	RACM2归纳物种中文名称	本研究对应归纳物种所包含的VOCs物种	k_{OH}(298 K, 1 atm), $\times10^{-12}$ cm^3/(molecule s)
ISO	异戊二烯	异戊二烯	101.0
ETH	乙烷	乙烷	0.257
ETE	乙烯	乙烯	8.52
HC3	与OH反映速率(298 K, 1 atm)低于3.4×10^{-12} cm^3/s的烷烃、酯以及炔烃	丙烷、异丁烷、正丁烷、异戊烷	2.20
HC5	与OH反映速率(298 K, 1 atm)介于3.4×10^{-12}~6.8×10^{-12} cm^3/s的烷烃、酯以及炔烃	环戊烷、正戊烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、正己烷、2,4-二甲基戊烷、甲基环戊烷、2-甲基己烷、2,3-二甲基戊烷、2,2,4-三甲基戊烷	4.77
HC8	与OH反映速率(298 K, 1 atm)高于6.8×10^{-12} cm^3/s的烷烃、酯以及炔烃	环己烷、3-甲基己烷、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、正癸烷、正十一烷、正十二烷	10.8
OLI	内烯烃	反-2-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-戊烯、顺-2-戊烯	71.2
OLT	末端烯烃	丙烯、1-己烯、1-丁烯、1-戊烯、苯乙烯	30.6
ACE	乙炔	乙炔	0.75
BEN	苯	苯	1.21
TOL	甲苯及低活性的芳香烃	甲苯、乙苯、异丙基苯、正丙基苯	5.96
XYM	间二甲苯	间/对-二甲苯、间-乙基甲苯、1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯、1,2,3-三甲基苯、1,3-二乙基苯	23.1
XYO	邻二甲苯	邻-二甲苯、邻-乙基甲苯	13.6
XYP	对二甲苯	对-乙基甲苯、1,4-二乙基苯	14.3
DIEN	丁二烯和其他人为源二烯烃	1,3-丁二烯	66.5

角、珠三角和成渝地区，各选取一个城市站点(北京东四、上海浦东、广东深圳、成都玉林)和一个乡村站点(河北望都、上海淀山湖、广东鹤山、成都双流). 每个站点选取2014~2016年所有观测数据中第4个臭氧污染最严重的过程(以臭氧最大8 h均值为判断标准)作为分析时段, 建立基准情景, 具体输入参数设置如表2.

以表2中的参数及筛选标准对8个城市与乡村站点设置“基准情景”, 其中模型对CO, O_3, SO_2, NO_2浓度进行初始化，对其他污染物浓度进行实时约束. 其中VOCs浓度以及NO_x浓度如表3所示, 体现了我国不同地区的典型臭氧超标过程以及污染物的实际分布情况, 在此基准情景下的VOCs组成被称为VOCs的基准组成.

(ⅱ) MIR情景. Chameides和Stedman[30]研究发现, 有机物活性变化范围大且与VOCs/NO_x比值存在相关关系，因此将VOCs/NO_x比值定义为NO_x可利用性(NO_x availability), 用于衡量NO_x浓度的高低是否是限制臭氧生成的因素以及对于臭氧生成限制的程度，因而增量反应活性的取值范围与NO_x可利用性有关. 但是NO_x可利用性受NO_x浓度、VOCs浓度、光强、温度以及扩散速率等因素的影响，在不同地区的基准情景下有较大的变化, 从而造成增量反应活性的变化范围较大. 为缩小增量反应活性的变化范围, 得到较为一致的IR, 需调整NO_x输入浓度以达到特定的NO_x可利用性情景，从而获得至少在特定的NO_x可利用性条件下的具有较广泛适用性的增量反应活性值. MIR情景就是通过改变NO_x可利用性, 以达到臭氧生成对VOCs最为敏感的情景.

在保证模型其他输入条件不变的前提下，通过迭代程序将NO输入值进行1%的变化，以得到增量反应活性随NO浓度递增的多项式变化曲线, 如图1所示, 其在各基准情景下都呈现一致的变化趋势. 当基准组成的VOCs增量反应活性达到峰值时，它所对应的NO浓度即为MIR情景的NO浓度输入值，结果如表3所示. NO浓度以及基准情景下的其他输入参数构成MIR情景，在此NO_x浓度条件下，VOCs对臭氧生成的贡献最大, 而NO_x对臭氧生成有最强烈的抑制作用[10].

1.3 最大增量反应活性

最大增量反应活性是在MIR情景下，增加一定量

表 2　基准情景输入参数

Table 2　The input parameters of Base scenarios

参数	筛选标准
VOCs浓度	三年观测数据中臭氧浓度超过200 μg/m^{3}时, VOCs浓度的中位值
NO_x浓度	三年观测数据中臭氧浓度超过200 μg/m^{3}时, NO_x浓度的中位值
O_3浓度	86 μg/m^3(全球臭氧背景浓度)
其他污染物(SO_2, CO)浓度	所选取臭氧污染过程的日间(6:00~18:00)浓度平均值
其他污染物(HONO)浓度	根据HONO与NO_2比值关系确定[28,29], 即所选取臭氧污染过程的NO_x日间(6:00~18:00)浓度平均值的0.05倍($NO_2/NO_x \geqslant 90\%$)或0.02倍($NO_2/NO_x < 90\%$)
太阳高度角	所选取臭氧污染过程的日间(6:00~18:00)太阳高度角平均值
光解速率常数($j(O^1D)$, $j(NO_2)$、j(HONO), j(HCHOR), j(HCHOM))	所选取臭氧污染过程的日间(6:00~18:00)光解速率常数平均值
气象参数(温度、相对湿度、压力)	所选取臭氧污染过程的日间(6:00~18:00)气象参数平均值

表 3　模型模拟中各站点基准情景、MIR情景的VOCs以及NO_x输入值

Table 3　The input values of Base scenarios and MIR scenarios

站点	VOCs(μg/m^3)	基准情景下NO_x浓度(μg/m^3)	MIR情景下NO_x浓度(μg/m^3)
北京东四	42.5	29.0	0.9
河北望都	21.5	5.5	1.0
上海浦东	59.6	30.9	1.8
上海淀山湖	30.5	17.9	0.6
广东深圳	104.1	49.2	3.0
广东鹤山	40.5	51.8	1.0
成都玉林	35.5	40.0	1.2
成都双流	24.6	18.3	1.1

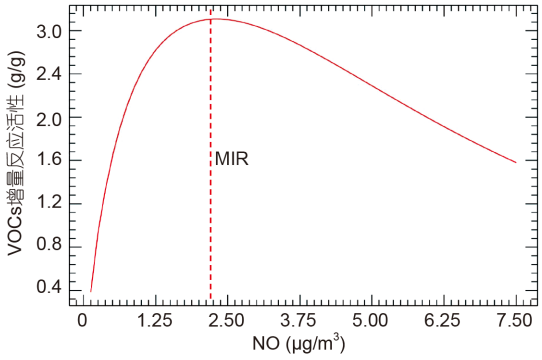

图 1　(网络版彩色)VOCs增量反应活性随NO浓度递增的变化曲线

Figure 1　(Color online) VOCs incremental reactivity as functions of the NO input concentrations

的VOCs所导致的臭氧浓度变化与VOCs增加量的比值, 如式(1)所示. 对于VOCs增加量的选择, 需要同时满足两个筛选标准: (1) VOCs的增加量需要足够大, 从而保证最终的计算结果不受模型模拟误差的影响; (2) VOCs的增加量要足够小, 以保证因VOCs增加所造成的臭氧增加量与VOCs的增加量呈线性变化. Carter[31]研究发现, 当增加的VOCs可使臭氧增加0.3%~1.5%时, VOCs的增加量基本满足上述要求.

$$\text{MIR} = \lim_{\text{VOC}\to 0}\left[\frac{O_3(\text{增加VOCs的MIR情景}) - O_3(\text{MIR情景})}{\text{VOCs的增加量}}\right], \quad (1)$$

其中, 臭氧浓度是以模拟过程中的最大值定量的, 单位为质量单位g, VOCs浓度单位为质量单位g, 选用质量单位是由于其便于减排政策的制定[17].

由于VOCs的MIR值因大气条件不同、NO_x可利用性差异在不同地点间均不同, 因此Carter[10]以39个城市MIR的平均值作为全国MIR值. 但是Russell等人[16]研究发现, 根据MIR平均值计算得到的标准差基本上是MIR平均值的22%, 而标准化可显著降低城市间MIR的差异. 因此本研究将各个站位计算得到的VOCs归纳物种的MIR值进行归一化后再取平均, 即可得到四大城市群VOCs归纳物种的MIR值, 以下称为MIR_CHN. 归一化的具体方法如式(2)~(4)所示[16]:

$$\text{归一化MIR值} = \frac{\text{MIR}_{i,m}}{\text{MIR}_m} \times \text{MIR}_A, \quad (2)$$

$$\text{MIR}_m = \sqrt[15]{\text{MIR}_{i_1,m} \times \text{MIR}_{i_2,m} \times \cdots \times \text{MIR}_{i_{15},m}}, \quad (3)$$

$$\text{MIR}_A = \sqrt[8]{\text{MIR}_{m_1} \times \text{MIR}_{m_2} \times \cdots \times \text{MIR}_{m_8}}, \quad (4)$$

式中, $\text{MIR}_{i,m}$表示站位m各归纳物种i的MIR值, MIR_m表示该城市15个VOCs归纳物种MIR值的几何均值, MIR_A表示8个站位的MIR_m的几何均值.

为与Cater计算值[20]进行比较, 将Cater所计算的单

个VOCs物种的MIR值转化成RACM2中归纳物种的MIR值, 其原理是反应活性的加和性, 即混合物的最大增量反应活性等于混合物中各组分的最大增量反应活性与该组分比例之积的和, 如下式所示[31]:

$$\mathrm{MIR}_j = \sum_i \mathrm{MIR}_i \times f_{j,i}, \quad (5)$$

其中, i为单个VOCs物质, j代表RACM2中VOCs归并物种, $f_{j,i}$是RACM2中归并VOCs物种j中包含的单个VOC物种i的比例. 通过式(5), 将Carter[20]计算的不同VOCs物种的MIR进行归并处理, 每个站点VOCs归并物种的MIR均值, 即为MIR_USA.

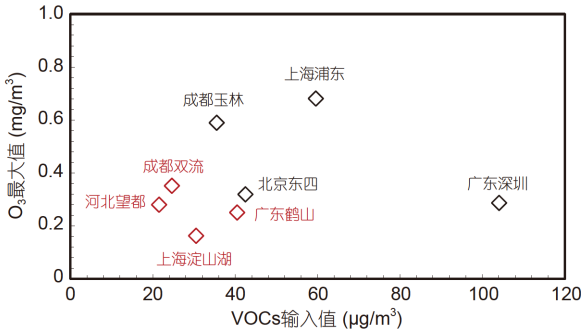

图 2 四大城市群最大臭氧浓度模拟. 黑色菱形代表城市站点, 红色菱形代表郊区站点

Figure 2 Simulation of maximum ozone concentrations in four megacities. Black diamonds represent urban sites; red diamonds represent rural sites

2 结果分析

2.1 四大城市群MIR值

MIR情景中, 在不同VOCs浓度输入条件下的臭氧模拟最大值如图2所示, 该图体现了我国四大城市群总体臭氧污染态势. 臭氧浓度与VOCs输入值整体呈现正相关, 但相关系数较低, 这体现了其他因素的作用, 如扩散、VOCs组成不同等. 尽管广东深圳的VOCs输入值最高, 但臭氧浓度保持在较低水平, 这是由于广东深圳所有VOCs的MIR值的几何均值最低(表4), 这与该地区的VOCs组成中较高的烷烃比例有关; 与之相反, 玉林所有VOCs的MIR值的几何均值最高, 因此尽管其VOCs输入值为城市站位中最低值, 其臭氧模拟最大值仍处于较高水平. 四大城市群中, 所有城市站位臭氧模拟最大值均高于对应乡村站位.

四大城市群经过归一化后的VOCs归纳物种的MIR平均值MIR_CHN如表4所示. 研究发现, 内烯烃、丁二烯和其他人为源二烯烃、异戊二烯这类含有两对

表 4 各地区未经归一化的MIR值、MIR_CHN[a)]及MIR_USA[b)]比较(g/g)

Table 4 Comparison of unnormalized MIR in four megacities, MIR_CHN and MIR_USA (g/g)

归纳物质	北京东四	河北望都	广东深圳	广东鹤山	成都玉林	成都双流	上海浦东	上海淀山湖	MIR_CHN	MIR_USA
ISO	34.548	12.909	4.759	11.320	75.607	30.411	23.109	16.891	20.379	10.607
ETH	0.242	0.128	0.041	0.116	0.390	0.182	0.243	0.143	0.159	0.281
ETE	8.967	4.465	1.535	4.135	16.364	8.000	10.191	5.426	6.207	8.995
HC3	1.142	0.546	0.173	0.449	2.358	0.969	1.308	0.593	0.754	0.928
HC5	0.890	0.330	0.092	0.169	2.056	0.689	0.770	0.230	0.461	1.387
HC8	2.998	1.302	0.362	1.101	6.500	2.256	2.941	1.019	1.744	1.140
OLI	223.263	185.646	106.814	144.255	353.244	170.425	490.021	95.884	209.662	13.042
OLT	21.927	11.783	5.585	9.810	33.068	13.856	28.065	11.276	14.945	9.428
ACE	NAN	NAN	0.023	0.065	0.288	0.134	0.172	0.086	0.111	0.954
BEN	0.685	0.379	0.145	0.416	0.999	0.584	0.694	0.423	0.487	0.721
TOL	3.003	1.650	0.631	1.747	4.445	2.575	3.023	1.821	2.116	3.752
XYM	21.189	11.307	4.532	13.438	28.525	17.733	20.152	13.928	15.028	9.676
XYO	12.605	7.034	2.676	7.911	17.023	10.610	12.164	8.459	9.012	7.343
XYP	11.969	6.659	2.559	7.659	21.160	10.556	11.564	8.562	8.984	4.441
DIEN	50.754	27.186	10.631	23.523	88.523	NAN[c)]	NAN[c)]	NAN[c)]	31.496	12.612
MIR_m	6.708	3.451	0.977	2.423	9.002	3.607	4.676	2.321	/[d)]	/[d)]

a) 本研究计算的四大城市群VOCs归纳物种MIR值; b) Carter所计算的VOCs归并物种MIR值; c) NAN表示该站位无该类VOCs测量数据; d) "/"表示没有相应的值

不饱和双键的烯烃，与OH自由基有相对较高的反应速率，因此是最大增量反应活性最强的物种；其他烯烃(末端烯烃、乙烯)，以及芳香烃类VOCs(间/邻/对-二甲苯和甲苯)的最大增量反应活性次之；相对稳定的烷烃HC8, HC5, HC3, 乙烷, 以及苯、乙炔的最大增量反应活性最低.

图3展示了中国和美国不同种类VOCs的MIR差异. 中国的高活性物质，如内烯烃、丁二烯、异戊二烯、末端烯烃、间/邻/对-二甲苯的MIR值相比于MIR_USA更高，尤其是内烯烃的MIR_CHN比MIR_USA高了1个数量级；而我国的低活性物质，尤其是HC5和乙炔的MIR_CHN低于MIR_USA；两国中间活性物质的MIR值较为接近.

由于本研究使用基于RACM2机理的盒子模型，进行时长3 d的模拟，这与Carter[20]使用基于SAPRC-07机理的盒子模型，仅模拟10 h的差别在一定程度上造成了MIR计算结果的差异性. 10 h的模拟时长仅能体现有反应性的有机物(reactive organic gas)的最大增量反应活性; 而本研究采用3 d的模拟时长, 同时呈现了反应性差的有机物(unreactive organic compounds)对臭氧生成的重要作用. 反应性差的有机物在大气中的停留时间较长(2~3 d)，这些有机物及其产物的浓度在多天模拟的情况下得以积累，而且其产物可能是高反应活性或者是低反应活性的，这对于该物质本身的MIR值也有影响.

在MIR的计算过程中，初级氧化反应和稳定中间产物的反应速率常数对MIR计算值的影响较大. 例如, 两国MIR计算结果中差距最大的内烯烃(OLI)所涉及的RACM2反应机理中[21]，相关链传递反应，如OLI与OH的反应速率、臭氧与OLI的反应速率(该反应是醛类物质、酰基过氧自由基的最主要来源)、NO_3与OLIP(由OLI反应生成的过氧自由基)的反应速率皆显著高于SAPRC-07机理，较高的链传递反应速率使得OLI对臭氧生成的贡献更大，MIR值更高；此外，OLI与臭氧反应再生成OH自由基的产率为0.63[21]，而同为烯烃类的OLT的OH再生产率仅为0.40，再生的OH越多，便会与VOCs更快地发生反应, 导致OLI的MIR更大. 因此不同机理的应用会影响最活跃和最惰性的VOCs之间的最大增量反应活性差异范围, 由图3可见, 使用RACM2机理所计算的MIR取值范围更大.

此外, 模拟区域的不同, 即中国四大城市群与美国地区的臭氧前体物比例、VOCs组成以及光解速率常数的差异, 也都会影响两国MIR的计算结果.

不同环境条件下VOCs与NO_x的比值也存在较大差异. Carter在计算MIR时的VOCs/NO_x平均值为3.9[21]，而本研究中的VOCs/NO_x平均值是16.2. 由于自由基各链终止反应((R9)~(R11))的比重随VOCs与NO_x相对丰度而变化，在低VOCs/NO_x条件下，以硝酸的生成主导链终止反应((R9))[32]，增加VOCs可增强其同NO_2竞争与OH自由基反应的能力((R4)), 进而增加臭氧的生成, 因此最大增量反应活性较高；而在高VOCs/NO_x条件下, 自由基的碰并过程主导链终止反应，增加VOCs将增强自由基碰并过程((R10), (R11))[33]，从而抑制臭氧的生成, 因此最大增量反应活性较低. 而乙烷、HC3这种反应机制中不存在明显的自由基源汇的VOCs物种[8]，其最大增量反应活性受VOCs/NO_x的影响较小，因此在中

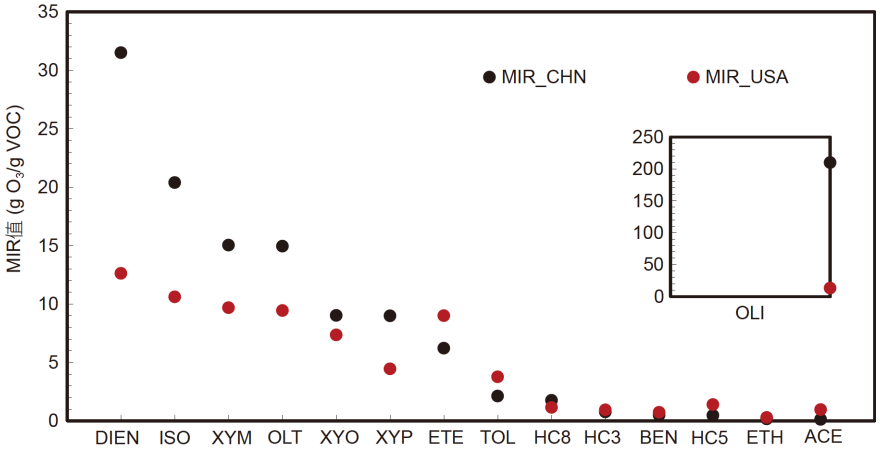

图 3 不同地区MIR计算结果比对
Figure 3 Comparison of MIR_CHN and MIR_USA

国四大城市群及美国的MIR计算差异较小.

$$OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 \quad (R9)$$

$$HO_2 + RO_2 \rightarrow ROOH + O_2 \quad (R10)$$

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (R11)$$

Carter和Atkinson[8]研究表明不同的VOCs组成会导致不同的自由基源汇情况, 进而影响MIR计算值. 烷烃是我国VOCs中含量最大的组分、其次是芳香烃、OVOCs和烯烃; 然而, 美国VOCs组成中, OVOCs占比最大, 其次是烷烃、烯烃和芳香烃[21], 两国的VOCs组成差异较大, 也会对MIR计算结果产生影响.

此外, Carter[10]计算MIR过程中所使用的光解速率常数是根据公式计算而来, 高于本研究模型模拟时所采用的实测值, 因此会对光解类物质的最大增量反应活性计算产生影响. 表4中各地区未经归一化的VOCs归纳物种的MIR值进一步展示了地域差异对MIR计算结果的影响.

总体而言, 在NO输入浓度较低的地区(淀山湖), NO限制了过氧自由基再生反应, 尤其对于长链烷烃而言, 其反应过程中会生成较多的有机硝酸盐, 从臭氧生成链循环中去除了NO_x和HO_x, 抑制臭氧的生成[32], 因此淀山湖站位的MIR值较低. 在NO输入浓度较高的地区(如成都玉林、北京东四以及上海浦东), 自由基循环过程较为高效, VOCs的最大增量反应活性较强, 其中芳香烃类物质由于在低VOCs/NO_x站位下, 发生光反应产生的苯环断裂产物活性较强[8], 因此芳香烃在低VOCs/NO_x站位的MIR值更大. 而在NO输入浓度过高的地区(广东深圳), 过氧自由基受滴定作用, 导致臭氧生成速率在高NO_x区间有所下降. 此外, 研究表明, 在高NO_x条件下, 模型会显著低估HO_2自由基浓度[34,35], 导致臭氧生成速率的低估, 二者的综合效应使得广东深圳各VOCs的MIR值及其几何均值为各站位中最低值.

由表4可以看出, 同一VOCs物质的MIR值在不同站位间可相差数10倍, 因此通过归一化才能缩小站位间MIR值的标准差, 降低站位间MIR的差异, 得到较为一致的, 适用于中国四大城市群的MIR值.

2.2 各输入参数对MIR计算结果的影响及不确定性分析

为验证VOCs浓度、NO_x浓度、SO_2浓度、HONO浓度以及反应速率常数对MIR计算结果的影响, 本研究依据各参数的不确定性按照控制变量的方法改变各参数的输入数值, 模拟并计算MIR值的变化范围. 研究发现, 臭氧生成前体物VOCs和NO_x浓度输入值对MIR计算结果的影响最为显著; 反应速率的快慢直接影响光化学过程, 进而影响MIR计算结果; HONO作为OH自由基的重要来源, 其浓度改变间接影响MIR计算值; 由表5计算得到的MIR不确定性为25%.

3 讨论

臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)是某VOCs物种的大气环境浓度与其最大增量反应活性的乘积, 可反映各类VOCs对臭氧生成的相对贡献.

$$OFP_i = [VOC]_i \times MIR_i, \quad (6)$$

式中, OFP_i表示RACM2中归纳物种i的臭氧生成潜势($\mu g/m^3$), VOC_i为实际观测中归纳物种i的浓度($\mu g/m^3$), MIR_i为归纳物种i的最大增量反应活性(g/g). 不同VOCs物种在计算其臭氧生成潜势时, 相对应的最大增量反应活性的取值直接影响计算得到的该VOCs物种的臭氧生成潜势. 本研究以四大城市群的基准情景为例, 分析利用两种MIR值(MIR_CHN和MIR_USA)计算的臭氧生成潜势的异同.

利用两种MIR值计算得到的四大城市群的臭氧生成潜势如图4所示. 京津冀地区VOCs的臭氧生成潜势在四大城市群中处于最低水平, 尽管河北望都的VOCs浓度(21.5 $\mu g/m^3$)仅为北京东四的1/2(42.5 $\mu g/m^3$), 但由于河北望都的VOCs组成以具有高反应活性的异戊二烯、内烯烃为主, 对臭氧生成贡献较大; 而北京东四的乙烷、HC3以及HC5为其VOCs主要组分, 在臭氧生成过程中的促进作用较小, 因此望都的臭氧生成潜势高于东四. 广东深圳地区异戊二烯的降解主导了当地臭氧的生成; 而由于珠三角轻工业(如制衣)发达[36], 因此

表 5 各输入参数对MIR计算结果的影响

Table 5 Influence of inputs parameters on MIR

参数	参数不确定性(%)	参数输入值变化范围(%)	MIR计算结果变化范围(%)
VOCs浓度	±15	±15	±10
NO_x浓度	±20	20	13
		−20	−22
反应速率	±10	±10	±7
HONO浓度	±20	±20	±2
SO_2浓度	±5	±5	0

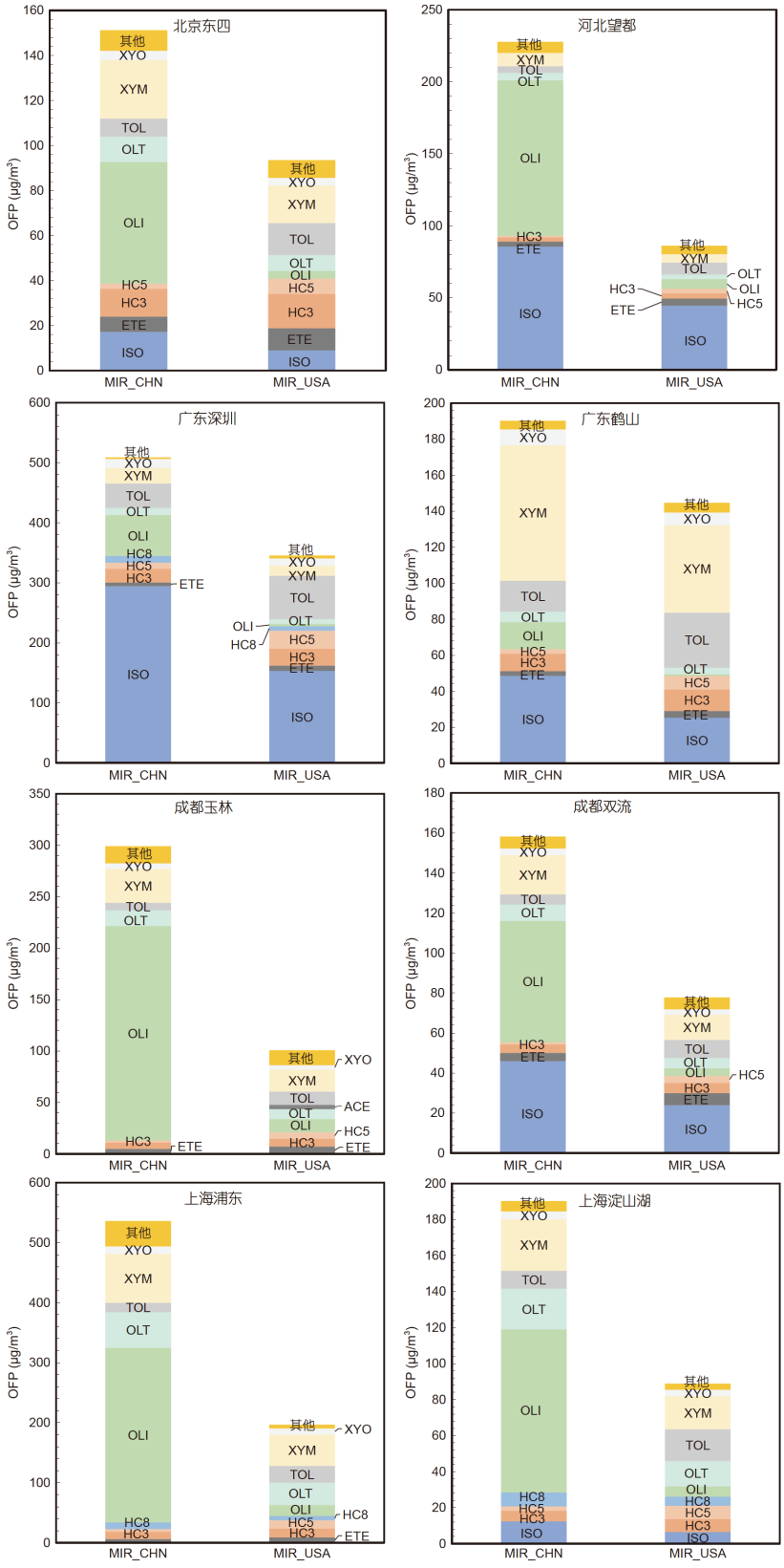

图 4 四大城市群基准情景下使用MIR_CHN和MIR_USA所计算的OFP

Figure 4 Ozone formation potential of four megacities calculated via MIR_CHN and MIR_USA in Base scenarios

主要来源于工业和溶剂使用的间二甲苯对广东鹤山地区臭氧生成潜势的贡献较大. 成渝地区及长三角地区的突出特点是人为源VOCs(内烯烃、末端烯烃和芳香烃)的臭氧生成潜势大, 天然源对臭氧生成的影响小. 其中, 上海城区浦东与成都玉林所在的武侯区分别是上海市和成都市人口最多的行政区, 经济发达, 生物排放很小, 故天然源异戊二烯的臭氧生成潜势小于6 μg/m^3.

除广东深圳、广东鹤山站位外, 内烯烃在其余站位的总臭氧生成潜势中皆占最大份额. 研究表明, 我国内烯烃主要来源于机动车(主要为摩托车)尾气、燃煤、基础化学以及生物质燃烧[37~40]. 因此, 为有效削减内烯烃浓度, 可加严机动车尾气排放标准, 加强车用燃料管理并发展新能源机动车[41]; 逐步使用清洁能源(电、太阳能、沼气)替代燃煤; 在化工过程采用密闭工艺技术, 提高有机废气收集率; 同时应以工业化方式对秸秆进行深度开发利用, 以杜绝大面积燃烧生物质的现象[42].

在8个站位采用MIR_CHN计算的OFP均显著高于根据MIR_USA计算的OFP, 前者是后者的1.3倍(广东鹤山)~3.1倍(成都玉林). 且使用MIR_CHN计算发现, 我国四大城市群地区臭氧生成的关键物种为异戊二烯、内烯烃以及间二甲苯; 而根据MIR_USA计算得到的各类VOCs臭氧生成贡献分布更为均匀, 不利于臭氧控制政策的制定. 两种计算结果的差异说明, 采用Carter[20]基于美国39个城市所计算的MIR值对我国VOCs的臭氧生成潜势进行计算, 会低估我国光化学过程中臭氧生成的能力, 同时会对臭氧生成过程中关键VOCs物种的判定产生误导.

4 结论

本研究通过使用基于RACM2的盒子模型, 建立我国四大城市群的基准情景和MIR情景, 计算了适用于我国大气复合污染条件下的VOCs物种的最大增量反应活性MIR_CHN. 与Carter[20]基于美国39个臭氧超标城市所计算的MIR_USA相比, 高活性物质, 如内烯烃、丁二烯、末端烯烃、异戊二烯、间/邻/对-二甲苯的MIR_CHN更高, 尤其是本研究计算的内烯烃MIR_CHN比MIR_USA高了1个数量级; 而低活性物质, 尤其是HC5和乙炔的MIR_CHN低于MIR_USA. 所使用的反应机理、模拟时长、臭氧前体物比例、VOCs组成的不同是造成MIR_CHN与MIR_USA差异的最主要因素. 本研究最后分别用MIR_CHN和MIR_USA评估四大城市群的臭氧生成潜势, 发现使用MIR_USA会比MIR_CHN低估我国VOCs对臭氧生成的贡献量, 且对臭氧生成关键物种的判断也存在差异. 因此, 本研究基于我国四大城市群计算的最大增量反应活性, 更适合于我国大气复合污染条件下对于臭氧生成过程中关键VOCs物种的确定. 本研究结果能够为我国基于活性的VOCs、臭氧防治政策的制定以及准确削减关键VOCs组分提供准确的科学支撑.

参考文献

1 Fu X, Wang S, Zhao B, et al. Emission inventory of primary pollutants and chemical speciation in 2010 for the Yangtze River Delta region, China. Atmos Environ, 2013, 70: 39–50

2 Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. Atmospheric Environmental Chemistry (in Chinese). 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2006 [唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2006]

3 Qin Y, Zhao C S. Basic Chemistry of Atmosphere (in Chinese). Beijing: China Meteorological Press, 2003 [秦瑜, 赵春生. 大气化学基础. 北京: 气象出版社, 2003]

4 Jerrett M, Burnett R T, Pope Iii C A, et al. Long-term ozone exposure and mortality. N Engl J Med, 2009, 360: 1085–1095

5 Jenkin M E, Hayman G D. Photochemical ozone creation potentials for oxygenated volatile organic compounds: Sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters. Atmos Environ, 1999, 33: 1275–1293

6 Derwent R G, Jenkin M E, Passant N R, et al. Reactivity-based strategies for photochemical ozone control in Europe. Environ Sci Policy, 2007, 10: 445–453

7 Ling Z H, Guo H. Contribution of VOC sources to photochemical ozone formation and its control policy implication in Hong Kong. Environ Sci Policy, 2014, 38: 180–191

8 Carter W P L, Atkinson R. Computer modeling study of incremental hydrocarbon reactivity. Environ Sci Technol, 1989, 23: 864–880

9 Wang L, Milford J B, Carter W P L. Reactivity estimates for aromatic compounds. Part 1. Uncertainty in chamber-derived parameters. Atmos Environ, 2000, 34: 4337–4348

10 Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. J Air Waste Manag Assoc, 1994, 44: 881–899

11 Jiang M Q, Lu K D, Su R, et al. Ozone formation and key VOCs in typical Chinese city clusters (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 1130–1141

[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. 科学通报, 2018, 63: 1130−1141]
12 Lu K, Zhang Y, Su H, et al. Oxidant (O_3 + NO_2) production processes and formation regimes in Beijing. J Geophys Res Atmos, 2010, 115: D07303
13 Tan Z, Lu K, Jiang M, et al. Exploring ozone pollution in Chengdu, southwestern China: A case study from radical chemistry to O_3-VOC-NO_x sensitivity. Sci Total Environ, 2018, 636: 775–786
14 Tan Z, Lu K, Jiang M, et al. Daytime atmospheric oxidation capacity in four Chinese megacities during the photochemically polluted season: A case study based on box model simulation. Atmos Chem Phys, 2019, 19: 3493–3513
15 Wang H. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and the impact on ozone formation during the photochemical smog episode in Shanghai, China. Acta Sci Circums, 2015, 35: 1603−1611
16 Russell A, Milford J, Bergin M S, et al. Urban ozone control and atmospheric reactivity of organic gases. Science, 1995, 269: 491–495
17 Czader B H, Byun D W, Kim S T, et al. A study of VOC reactivity in the Houston-Galveston air mixture utilizing an extended version of SAPRC-99 chemical mechanism. Atmos Environ, 2008, 42: 5733–5742
18 Derwent R G, Jenkin M E, Pilling M J, et al. Reactivity scales as comparative tools for chemical mechanisms. J Air Waste Manage Assoc, 2010, 60: 914–924
19 Martien P T, Harley R A, Milford J B, et al. Evaluation of incremental reactivity and its uncertainty in southern California. Environ Sci Technol, 2003, 37: 1598–1608
20 Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism. Atmos Environ, 2010, 44: 5324–5335
21 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 Air Waste Manage Assoc, 2018, 68: 1301−1316
22 Peeters J, Müller J F, Stavrakou T, et al. Hydroxyl radical recycling in isoprene oxidation driven by hydrogen bonding and hydrogen tunneling: The upgraded LIM1 mechanism. J Phys Chem A, 2014, 118: 8625–8643
23 Goliff W S, Stockwell W R, Lawson C V. The regional atmospheric chemistry mechanism, version 2. Atmos Environ, 2013, 68: 174–185
24 Carter W P L, Seinfeld J H. Winter ozone formation and VOC incremental reactivities in the upper green river basin of wyoming. Atmos Environ, 2012, 50: 255–266
25 Tan Z, Fuchs H, Lu K, et al. Radical chemistry at a rural site (Wangdu) in the North China Plain: Observation and model calculations of OH, HO_2 and RO_2 radicals. Atmos Chem Phys, 2017, 17: 663–690
26 Chang T Y, Nance B I, Kelly N A. Modeling smog chamber measurements of vehicle exhaust reactivities. J Air Waste Manage Assoc, 1999, 49: 57–63
27 Luecken D J, Mebust M R. Technical challenges involved in implementation of VOC reactivity-based control of ozone. Environ Sci Technol, 2008, 42: 1615–1622
28 Liu Y, Lu K, Li X, et al. A comprehensive model test of the HONO sources constrained to field measurements at rural north China plain. Environ Sci Technol, 2019, 53: 3517–3525
29 Elshorbany Y F, Steil B, Brühl C, et al. Impact of HONO on global atmospheric chemistry calculated with an empirical parameterization in the EMAC model. Atmos Chem Phys, 2012, 12: 9977–10000
30 Chameides W L, Stedman D H. Ozone formation from nitrogen oxides in “clean air”. Environ Sci Technol, 1976, 10: 150–153
31 Carter W. Calculation of reactivity scales using an updated carbon bond IV mechanism. Assessed on 5 October 2018, https://intra.engr.ucr.edu/~carter/
32 Farmer D K, Perring A E, Wooldridge P J, et al. Impact of organic nitrates on urban ozone production. Atmos Chem Phys, 2011, 11: 4085–4094
33 Silva C M D, Silva L L D, Corrêa S M, et al. Kinetic and mechanistic reactivity. Isoprene impact on ozone levels in an urban area near Tijuca Forest, Rio de Janeiro. Bull Environ Cont Toxicol, 2016, 97: 1−5
34 Griffith S M, Hansen R F, Dusanter S, et al. Measurements of hydroxyl and hydroperoxy radicals during calnex-la: Model comparisons and radical budgets. J Geophys Res Atmos, 2016, 121: 4211–4232
35 Martinez M. OH and HO_2 concentrations, sources, and loss rates during the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, summer 1999. J Geophys Res, 1999, 108: 4617
36 Su R. O_3-NO_x-VOCs sensitivity analysis of typical cities in China (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: Peking University, 2017 [苏榕. 我国典型城市群大气O_3-NO_x-VOCs敏感性研究. 博士学位论文. 北京: 北京大学, 2017]
37 Sun W. Volatile organic compound emission inventory and reactivity reduction in China (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: Peking University, 2018 [孙文. 中国挥发性有机物排放清单与活性减排初探. 博士学位论文. 北京: 北京大学, 2018]
38 Fu L L. Emission characteristics of anthropogenic volatile organic compound (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: Peking University, 2005 [付琳琳. 大气挥发性有机物(VOCs)人为源排放特征研究. 博士学位论文. 北京: 北京大学, 2005]
39 Wang S. Observation and research of atmospheric background VOCs in different regions of China (in Chinese). Doctor Dissertation. Lanzhou: Lanzhou University, 2008 [王珊. 中国不同区域大气本底VOCs的观测与研究. 博士学位论文. 兰州: 兰州大学, 2008]

40 Min S, Bin W, Sihua L, et al. Effects of Beijing Olympics control measures on reducing reactive hydrocarbon species. Environ Sci Technol, 2011, 45: 514–519
41 Wang M. Verification of volatile organic compounds (VOCs) emission inventory based on field observations (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: Peking University, 2013 [王鸣. 基于外场观测的挥发性有机物(VOCs)排放清单验证. 博士学位论文. 北京: 北京大学, 2013]
42 Huang B J. Study on volatile organic compounds emission of straw combustion and management countermeasure in Wuhan city. Environ Sci, 2013, 34: 4543–4551

补充材料

图S1 河北望都站位2014年6~7月臭氧模拟值与观测值比对
表S1 不同模拟时长下MIR_CHN(g/g)

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “基于中国四大城市群计算的最大增量反应活性”

Calculation of maximum incremental reactivity scales based on typical megacities in China

Wanyi Qiu, Yuhan Liu*, Zhaofeng Tan, Xiaorui Chen, Keding Lu* & Yuanhang Zhang

State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

* Corresponding authors, E-mail: y.h.liu@pku.edu.cn; k.lu@pku.edu.cn

Ozone pollution is becoming increasingly serious in China, the accurate calculation of the volatile organic compounds (VOCs) contributions to ozone formation potential is the precondition for scientific and effective ozone control strategies. Maximum incremental reactivity (MIR) is an effective tool to evaluate VOCs' reactivities, which may vary significantly because of different atmospheric conditions, VOCs compositions, and the relative abundances of VOCs and NO_x. Nevertheless, the most widely used MIR calculated by Carter based on 39 urban areas in the United States reflected the ozone formation potential of each VOCs species under atmospheric conditions in US. Whether their MIR values are appropriate under atmospheric conditions in China or not is still under discussion. In order to calculate the real contribution of VOCs to ozone formation, we firstly calculated the indigenized MIR values for Chinese megacities.

Box model based on the second Regional Atmospheric Chemistry Mechanism (RACM2) was used to calculate the indigenized MIR for China. Observed data of four megacities (Beijing-Tianjin-Hebei, Yangtze River Delta, Pearl River Delta and Chengdu-Chongqing) which represent the typical atmospheric conditions in China were used as input parameters in calculation. We set two scenarios (Base scenarios and MIR scenarios) for MIR calculation, where Base scenarios were established by selecting the fourth highest ozone day during three years' observed data, MIR scenarios were set by adjusting the NO_x availability to obtain the scenarios where ozone formation was most sensitive to VOCs. MIR values were calculated via the ratio of the change in ozone concentration due to the change in VOCs concentration divided by the change of VOCs concentrations in MIR scenarios. MIR_CHN (MIR values for four megacities) was obtained by averaging the normalized MIR values of all sites, with an uncertainty of 25%.

Compared to the MIR calculated by Carter (MIR_USA in this study), our results showed a larger range values between the most active VOCs and the most inert VOCs. The MIR_CHN values of highly reactive VOCs (such as internal alkenes, butadiene, anthropogenic dienes, terminal alkenes, isoprene and o/m/p-xylene) were higher than MIR_USA values. Whereas MIR_CHN values of low reactive VOCs (HC5 and acetylene) were lower than MIR_USA values. Values of MIR_CHN and values of MIR_UAS were comparable for the moderate reactive VOCs. The differences between MIR_CHN and MIR_USA may be caused by differences in simulation time, reaction mechanism, and proportion of ozone precursors, NO_x availability, and VOCs compositions. Ozone formation potential of four megacities calculated by the MIR_CHN were much higher than that calculated by the MIR_USA, which meant that using MIR_USA may not only underestimate ozone formation potential, but also miss the key VOCs species in ozone formation in China. The key VOCs were isoprene, internal alkenes and m/p-xylene in ozone formation in China based on MIR_CHN calculation.

maximum incremental reactivity, ozone, volatile organic compounds, NO_x, the second regional atmospheric chemistry mechanism (RACM2)

doi: 10.1360/TB-2019-0598