科学通报 2018 年 第 63 卷 第 12 期: 1130 ~ 1141
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

我国典型城市群 O_3 污染成因和关键 VOCs 活性解析

蒋美青[1], 陆克定[1*], 苏榕[1], 谭照峰[1], 王红丽[2], 李莉[2], 伏晴艳[3], 翟崇治[4], 谭钦文[5], 岳玎利[6], 陈多宏[6], 王占山[7], 谢绍东[1], 曾立民[1], 张远航[1*]

1. 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;
2. 上海市环境科学研究院, 国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室, 上海 200233;
3. 上海环境监测中心, 上海 200235;
4. 重庆市环境监测中心, 重庆 401147;
5. 成都市环境保护科学研究院, 成都 610072;
6. 广东省环境监测中心, 国家环境保护区域空气质量监测重点实验室, 广州 510308;
7. 北京市环境保护监测中心, 大气颗粒物监测技术北京市重点实验室, 北京 100048

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

2017-11-27 收稿, 2018-02-13 修回, 2018-02-22 接受, 2018-04-11 网络版发表
国家科技支撑计划(2014BAC21B01)、环境保护部公益性行业科研专项(201509001, 201409005)和国家自然科学基金(91544225)资助

摘要 京津冀、长三角、珠三角和成渝地区四大城市群在夏秋季大气臭氧(O_3)污染问题严重. 为了深入认识O_3的区域污染特征及其成因, 在上述4个城市群于2014~2016年夏秋季节, 开展了大气O_3及其前体物(氮氧化物(NO_x)、挥发性有机物(VOCs))等的综合观测研究. 观测发现, 臭氧污染区域性明显, 臭氧最大8 h值在59~146 (10^{-9} V/V), 整体上城市站点臭氧浓度水平较郊区站点低, 臭氧前体物NO_2平均浓度水平在4~22 (10^{-9} V/V), VOCs浓度为11~53 (10^{-9} V/V), VOCs活性水平在1.6~10.5 s^{-1}. 使用基于观测的盒子模型(OBM)分析臭氧生成控制区, 发现四大城市群的O_3生成多数处于人为源VOCs控制区或者过渡区, 且对烯烃和芳香烃的敏感性最强. 运用PMF受体模型对城市站点VOCs来源进行解析, 结果表明机动车尾气排放和汽油挥发是城市VOCs主要来源, 占比30%~50%; 溶剂涂料使用其次, 占比为10%~20%. 综合而言, 我国现阶段臭氧污染防控应以VOCs控制为主, 其中应着重控制机动车尾气排放和溶剂涂料使用.

关键词 臭氧, VOCs, 敏感性分析, 源解析, 经验动力学模拟法

近地面层臭氧(O_3)是由氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)等多种前体物在光照条件下, 通过一系列复杂的光化学反应生成. 近地面臭氧不仅是重要的氧化剂和温室气体, 也是全球性主要大气污染物之一. 研究表明, 在一定浓度水平下, 臭氧会危害人类健康, 也会对植被、农作物等产生不良影响[1~3]. 自Haggen-Smit确定了20世纪欧美国家相继发生的光化学烟雾的主要物种是O_3之后, 近地面O_3成为了环境科学领域的关注重点.

随着我国社会经济的快速发展, 以细颗粒物和臭氧为主的环境问题逐渐显现, 尤其是在以京津冀、长江三角洲(以下简称长三角)、珠江三角洲(以下简称珠三角)和成渝地区为主的特大型城市群及其周边地区臭氧污染恶化明显[4~7]. 自2013~2016年, 我国74个城市O_3日最大8 h平均第90百分位数浓度值由139 μg/m^{3}上升至154 μg/m^3, 浓度增加10.8%(http://www.zhb.gov.cn/). 近年来, 越来越多的研究指出, 强光照、高温的夏秋季节是我国特大城市群臭氧浓度超标

引用格式: 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
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, doi: 10.1360/N972017-01241

© 2018《中国科学》杂志社

频发的典型季节. 2005年夏季, 在北京山区监测到的O_3最大小时值达286 (10^{-9} V/V), 是目前为止我国观测到的O_3最高浓度[8]. O_3的长期观测表明, 2001~2014年京津冀及其周边地区O_3浓度的夏季平均值集中在20~36 (10^{-9} V/V) [9~13], 2001~2006和2005~2011年, 北京市夏季O_3浓度分别以1.1±0.5和2.6 (10^{-9} V/V) a^{-1}的平均速度增长[9,14]. 长三角的临安地区, 1991~2006年夏季的地面O_3浓度以1.8 (10^{-9} V/V) a^{-1}的速率逐年增加[15]. 1994~2007年香港背景站O_3年增长速度为0.58 (10^{-9} V/V) a^{-1}[5], 2006~2011年珠三角地区O_3浓度年增长率达0.86 (10^{-9} V/V) a^{-1}[16].

为了有效地控制近地面层中的O_3浓度水平, 开展对臭氧光化学产生过程的控制因素解析成为当前臭氧研究的重点. 目前主要采用三维空气质量模型(AOM)和基于观测的模型(observation based model, OBM)两种方法对臭氧生成的控制区化学机制进行研究. 利用空气质量模型研究发现, 2008年夏季我国京津冀、长三角及珠三角三大城市群均处于VOCs控制区[17], 对2005~2013年近10年的研究表明我国偏远地区及农村属于NO_x控制区, 而在发展迅速的特大城市群臭氧生成属于VOCs控制区[18]. 作为三维空气质量模型的一个补充, OBM模型逐年受到关注. 将OBM模型应用在城市地区, 同样地, 发现我国四大城市群均属于VOCs控制区[19~24]. 不同类别的VOCs对臭氧生成的敏感性又有所区分, 在南京, 烯烃的贡献最主要[25], 而在珠三角地区, 芳香烃的贡献更为显著[21,26]. 因此, 找准对O_3生成贡献最敏感的VOCs种类, 并且就其来源上进行减排控制, 将更有利于高效精确地控制臭氧的浓度水平.

本研究选取了2014~2016年我国京津冀、长三角、珠三角和成渝地区4个城市群在夏秋季节臭氧污染频发时段开展O_3及NO_x和VOCs等前体物观测, 研究不同地区的O_3污染特征, 并基于此, 利用OBM模型对局地臭氧光化学收支和主控因子进行系统分析, 应用正矩阵因素分解模型(positive matrix factorization, PMF)进行VOCs来源解析, 为政府制定臭氧的污染防治控制政策提供理论参考.

1 数据和方法

1.1 研究区域

本研究观测站点集中在我国四大城市群的城市及郊区站, 包含了京津冀(北京东四、定陵及河北望都)、长三角(朝晖、草场门、上海淀山湖、上海浦东、袍江)、珠三角(鹤山、西角、竹洞、磨碟沙、深圳)和成渝地区(超站、缙云山、南泉、彭州、郫县、人民南路、双流), 共计20个站点(表1). 望都、鹤山及重庆超站、缙云山、南泉站点的具体情况在已发表的文章中有详细描述[27~29].

京津冀观测时间在2014年夏季, 其中东四位于北京东城区, 受城市交通、居民生活来源污染影响明显, 是典型的城市站点. 定陵位于北京昌平区, 远离城区, 属于城市清洁对照点. 长三角的观测时间在2016年夏季, 杭州、南京、上海和绍兴的站点均设置在城区, 而上海淀山湖位于郊区, 并选取了8月20~23日和9月7~12日的各相关参数观测结果进行分析. 2016年夏季在珠三角布设了2个城市站点(广州市磨碟沙和深圳市北京大学深圳研究生院(以下简称北大深研院)), 3个郊区站点(鹤山超级站、惠州市西角、广州市竹洞). 成渝地区的成都市4个站点, 其中彭州为工业区站点, 其余3个分布在成都市区. 重庆市3个站点, 分别是位于郊区的南泉站和缙云山站以及位于城市的市超级站(以下简称超站).

1.2 测量技术

四大城市群多站点空气质量联合观测实验的研究数据主要来自当地的监测网络, 各监测子站均采用相同的仪器测量O_3, NO/NO_2, CO, 依次分别为热电49i、热电42i、热电48i, 时间分辨率均为1 h(表2), 并且监测站对痕量气体的测量会在每日凌晨开展自动标定. HONO的测量使用气体气溶胶收集装置(gas aerosol collector, GAC), 时间分辨率30 min, 但是望都则使用长光程光度计(long path absorption photometer, LOPAP), 时间分辨率30 s. 采用在线气相色谱-质谱联用技术(GC-MS/FID)进行VOCs在线监测, 时间分辨率为1 h, 并且每日凌晨开展PAMS标样自动标定. 该技术可定量分析30种烷烃、11种烯烃、17种芳香烃、29种卤代烃、18种含氧VOC(OVOC)和乙炔等, 共计可达106种[30]. 望都及重庆各站采用光谱辐射计测量光解率参数$j(O^1D)$, $j(NO_2)$, j(HONO), 其他站点通过TUV模型模拟所得.

1.3 基于观测的盒子模型

基于观测的盒子模型(OBM)是利用实际观测数

表 1 我国四大城市群臭氧及其前体物观测信息

Table 1 Summary of field measurements of ozone and ozone precursors in four regions, China

区域	地点	观测时间	类型	O_3最大8 h浓度 (10^{-9} V/V)	O_3最大1 h浓度 (10^{-9} V/V)	O_3日最大8 h超标天数(d)	O_3日最大8 h超标率(%)
京津冀	望都, 保定	2014年6月8日~7月9日	郊区	118	145	19	59
	东四, 北京	2014年7月1~31日	城市	104	115	15	48
	定陵, 北京	2014年7月1~31日	郊区	146	187	17	55
长三角	朝晖, 杭州	2016年8月20日~9月12日	城市	96	114	11	46
	草场门, 南京	2016年8月20日~9月12日	城市	106	117	15	62
	淀山湖, 上海	2016年8月20日~9月12日	郊区	106	124	16	67
	浦东, 上海	2016年8月20日~9月12日	城市	90	111	8	33
	袍江, 绍兴	2016年8月20日~9月12日	城市	87	109	11	46
珠三角	鹤山, 江门	2015年10月15日~11月10日	郊区	118	142	6	22
	西角, 惠州	2015年10月15日~11月10日	郊区	59	73	0	0
	竹洞, 广州	2015年10月15日~11月10日	郊区	85	104	3	11
	磨碟沙, 广州	2015年10月15日~11月10日	城市	88	114	5	19
	北大深研院, 深圳	2015年10月15日~11月10日	城市	128	162	5	19
成渝	超站, 重庆	2015年8月24日~9月14日	城市	63	84	0	0
	缙云山, 重庆	2015年8月24日~9月14日	郊区	102	118	6	27
	南泉, 重庆	2015年8月24日~9月14日	郊区	124	144	2	9
	彭州, 成都	2016年9月1日~10月7日	工业	97	169	11	41
	郫县, 成都	2016年9月1日~10月7日	城市	112	134	14	38
	人民南路, 成都	2016年9月1日~10月7日	城市	88	104	5	13
	双流, 成都	2016年9月1日~10月7日	城市	93	126	9	24

表 2 四大城市群观测参数的测量及仪器性能[a)]

Table 2 Overview of observed parameters and instrumentation in four regions, China

参数	测量仪器	不确定性	检测限	观测实验
O_3	Thermo 49i	±5%	0.5 ppb	京津冀, 长三角, 成渝地区, 珠三角
NO	Thermo 42i	±10%	60 ppt	京津冀, 长三角, 成渝地区, 珠三角
NO_2	Thermo 42i	±10%	300 ppt	京津冀, 长三角, 成渝地区, 珠三角
VOCs	GC-MS	±15%	20~300 ppt	京津冀, 长三角, 成渝地区, 珠三角
CO	Thermo 48i	±5%	4 ppb	京津冀, 长三角, 成渝地区, 珠三角
HONO	GAC	±20%	50 ppt	望都, 南泉, 超站, 缙云山, 珠三角
HONO	LOPAP	±20%	10 ppt	望都
光解速率常数	光谱辐射计	±10%	~5×10^{-5}	望都, 南泉, 超站, 缙云山

a) 1 ppb=1×10^{-9} g/g; 1 ppt=1×10^{-12} g/g

据作为约束条件来模拟研究大气光化学的方法. 相对增量反应活性(relative incremental reactivity, RIR)是评估臭氧光化学污染控制因素的重要指标之一. 利用OBM模型可以估算臭氧前体物的RIR. 本研究OBM模型采用RACM2机理, 以实测的O_3, NO_2, CO, HONO, 分物种VOCs浓度、光解速率常数、温度、湿度和气压作为约束条件, 对光化学臭氧产生速率等参数进行估算[31]. 模型中涉及臭氧生成的过程可以由(R1)~(R3)表示:

$$HO_2+NO\rightarrow NO_2+OH, \quad (R1)$$

$$RO_2+NO\rightarrow \phi NO_2+HO_2, \quad (R2)$$

$$NO_2+h\nu\rightarrow NO+O_3. \quad (R3)$$

由式(1)计算臭氧的光化学总生成速率:

$$G_{O_3}=k_1[HO_2][NO]+k_2\phi[RO_2][NO]. \quad (1)$$

同时, 臭氧还可以通过与氮氧化物、烯烃、自由基等发生去除反应, 可由(R4)~(R8)表示:

$$(O_3+h\nu\rightarrow)O^1D+H_2O\rightarrow 2\times OH, \quad (R4)$$

$$O_3+OLE(\text{烯烃})\rightarrow Products, \quad (R5)$$

$$O_3+OH\rightarrow HO_2+O_2, \quad (R6)$$

$$O_3+HO_2\rightarrow OH+O_2, \quad (R7)$$

$$NO_2+OH\rightarrow HNO_3, \quad (R8)$$

因此, 臭氧的净光化学产生速率 P_{O_3} 可以表示为

$$P_{O_3}=G_{O_3}-k_4[O^1D][H_2O]-k_5[O_3][OLE]-k_6[O_3][OH]-k_7[O_3][HO_2]-k_8[NO_2][OH]. \quad (2)$$

OBM模型首先模拟计算出实测痕量气体的源效应方程: $S(X)$, X=O_3, NO, HONO, VOCs, 然后通过改变不同的源效应值计算得到不同的O_3生成, 进而计算O_3生成对不同污染物的敏感性结果. 主要一次排放污染物的相对增量反应活性可以由式(3)计算:

$$RIR(X)=\left[\frac{\Delta P_{O_3}(X)/P_{O_3}(X)}{\Delta S(X)/S(X)}\right]. \quad (3)$$

式中, X为某类特定一次排放污染物物种, $P_{O_3}(X)$是10∶00~18∶00臭氧生成潜势, $S(X)$是物种X的源效应. $\Delta S(X)$是假设的源效应变化量, $\Delta P_{O_3}(X)$是源效应变化$\Delta S(X)$后 $P_{O_3}(X)$的变化量, RIR(X)代表了物种X的相对增量反应活性, 本研究, 对一次排放污染物(X)的源效应进行20%的削减进行研究[29].

本研究的EKMA曲线(empirical kinetics modeling approach)是将除NO_x与VOCs以外的物种实测平均值作为模型的约束条件. 其中考虑到天然源排放VOCs控制的可行性较人为源VOCs排放控制的低, 所以情景中异戊二烯设置为固定值, 不对其进行灵敏度实验. 具体方法为: 假设NO_x和AHC活性各30种排放情景, 共900个情景, 利用RACM2机理模拟对应情景下的 P_{O_3}, 从而绘制 P_{O_3} 等浓度曲线. 在情景假设中, 研究时段为每天10∶00~16∶00. 通过式(4)可以定量O_3, NO_x, VOCs三者之间的非线性关系.

$$P_{O_3}=f(NO_x\pm\Delta NO_x, VOCs\pm\Delta VOCs). \quad (4)$$

1.4 正矩阵因子分解法受体模型

正矩阵因子分解法(PMF)是由芬兰赫尔辛基大学Paatero教授和Tapper在1993年提出的多元统计分析方法[32], 初期主要应用在大气颗粒物的来源解析, 而后在挥发性有机物的源解析方面也得到广泛应用[33,34]. PMF受体模型基本原理是先利用权重计算样本中各化学组分的误差, 然后通过最小二乘法确定主要的污染源及其贡献率, 通过迭代最小化算法对Q求解, 并要求Q值尽可能的小, 具体的表现为式(5)和(6).

$$\boldsymbol{x}_{ij}=\sum_{k=1}^{p}\boldsymbol{g}_{ik}\boldsymbol{f}_{kj}+\boldsymbol{e}_{ij}, \quad (i=1,2,\cdots,n;\ k=1,2,\cdots,p;\ j=1,2,\cdots,m), \quad (5)$$

$$Q=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}\left[\frac{\boldsymbol{x}_{ij}-\sum_{k=1}^{p}\boldsymbol{g}_{ik}\boldsymbol{f}_{kj}}{\boldsymbol{u}_{ij}}\right]^2, \quad (i=1,2,\cdots,n;\ k=1,2,\cdots,p;\ j=1,2,\cdots,m). \quad (6)$$

假设$\boldsymbol{x}_{ij}$为$i\times j$矩阵, i为样品数, j为VOCs种类数目, 再将$\boldsymbol{x}$分解为矩阵$\boldsymbol{g}$和矩阵$\boldsymbol{f}$, 其中$\boldsymbol{g}$为$i\times k$的源贡献矩阵, $\boldsymbol{f}$为$k\times i$ 的源成分谱矩阵, p为主要的污染源数目, $\boldsymbol{u}_{ij}$为$\boldsymbol{x}_{ij}$的标准偏差.

本研究使用美国环保署推荐的PMF5.0版进行挥发性有机物的来源解析, 不确定度是根据PMF5.0用户指南提供的计算公式进行计算[35], 当所测量物种的浓度高于该物种的测量检测限(MDL)时使用式(7), 反之使用式(8).

$$U_j=k\times c_j+\frac{d_j}{3}\ (c_j\geqslant MDL), \quad (7)$$

$$U_j=\frac{5}{6}\times MDL\ (c_j<MDL), \quad (8)$$

式中, U_j为VOCs中物种j的不确定度, k代表测量的不确定度, 参考文献[34,36], 本研究k取值为10%, c_j指物种j的浓度, d_j为物种j的检测限(MDL).

2 结果与讨论

2.1 臭氧及其前体物污染状况

图1给出了4个区域典型城市站点的臭氧及其相关参数(O_3的光解速率常数, 温度, 相对湿度, NO_2, NO, O_x, VOC, k_{VOC})的平均日变化. 分别为京津冀的东四、长三角的浦东、珠三角的磨碟沙和成渝地区的超站. 观测期间, 4个站点的O_3光解速率常数高值为1.5×10^{-5}~3.5×10^{-5} s^{-1}, 温度集中在25~32℃, 日间相对湿度在42%~75%之间; O_3日变化呈现典型的单峰型, 峰值范围在45~75 (10^{-9} V/V), 峰值出现时间集

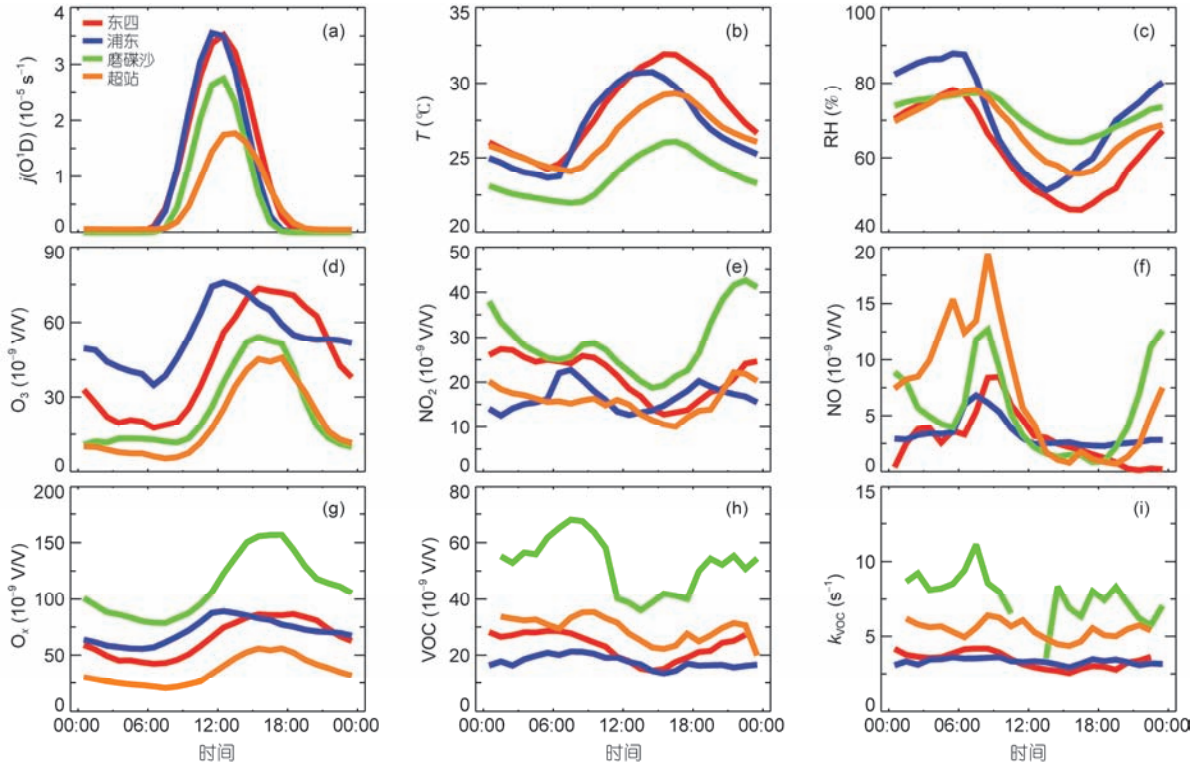


图 1 观测期间 4 个区域典型城市站点(东四、浦东、磨碟沙、超站)的光解速率$j(O^1D)$, 温度(T)、相对湿度(RH), O_3, NO_2, NO, O_x, VOC, k_{VOC} 平均日变化

Figure 1 Average diurnal patterns of $j(O^1D)$, T, RH, O_3, NO_2, NO, O_x, VOC and k_{VOC} at four cities during field measurements (Dongsi, Pudong, Modiesha, Chaozhan)

中在12∶00~15∶00, 与各站点温度日变化的峰值时间较为一致, 说明了温度对O_3浓度具有一定的影响, 而造成4个站点的O_3峰值时间的差异可能是受观测时间不同以及地理位置不同影响, 其中浦东站点O_3峰值时间最早, 在中午12∶00左右, 其余3个站点的O_3峰值时间在15∶00左右. 此外, 浦东和东四站点的夜间O_3浓度水平较高, 尤其是浦东, 夜间O_3浓度超过40 (10^{-9} V/V); NO_2日间浓度范围在10~30 (10^{-9} V/V), 浦东和磨碟沙站点的NO_2早晚高峰明显, NO浓度高值出现在上午9∶00左右, 浓度在5~20 (10^{-9} V/V); VOCs浓度及其活性水平日变化较不明显, 但是磨碟沙的VOCs浓度和活性水平呈现出明显的早晚高峰的特征.

图2呈现了典型季节时我国四大城市群臭氧及其前体物的整体污染情况. 根据我国环境空气质量标准(2012年)规定的臭氧最大8 h浓度等于160 μg/m^{3}近似为75(10^{-9} V/V), 结合表1中给出的观测期间各个站点臭氧最大8 h浓度、最大小时浓度、臭氧日最大8 h超标天数及超标率, 可以发现京津冀和长三角臭氧超标率明显高于珠三角和成渝地区, 并且显示出臭氧污染区域性强的特点. 其中, 北京的城市下风向郊区站定陵发现臭氧浓度的最大值, 观测期间最大8 h浓度和最大小时浓度分别达到146和187 (10^{-9} V/V). 在珠三角城市上风向的郊区站西角, 臭氧的浓度水平显著低于该区域的其他站点, 其最大8 h浓度为59 (10^{-9} V/V), 最大小时浓度为73 (10^{-9} V/V). 从各个区域的空间尺度上看, 臭氧浓度的高值发生在下风向的郊区, 如京津冀的城市站点东四臭氧浓度水平低于郊区站点望都和定陵; 长三角地区中郊区站点淀山湖的臭氧浓度略高于该区域城市站点; 成渝地区, 重庆市城市站点超站的臭氧水平显著低于郊区站点缙云山和南泉, 成都市郫县站点的臭氧最大8 h浓度值最大, 而彭州工业站点的最大小时值浓度最高; 但是, 珠三角臭氧分布情况较为复杂, 其臭氧最大8 h值发生在城市站点深圳, 最大值达128 (10^{-9} V/V), 这可能与珠三角复杂的工业布局有关.

图2(a)~(d)展示了4个城市群非甲烷碳氢化合物(NMHCs)、NO_2平均浓度水平及分类VOCs的活性均值. 可以看出4个区域NMHCs浓度范围在11~53 (10^{-9} V/V),

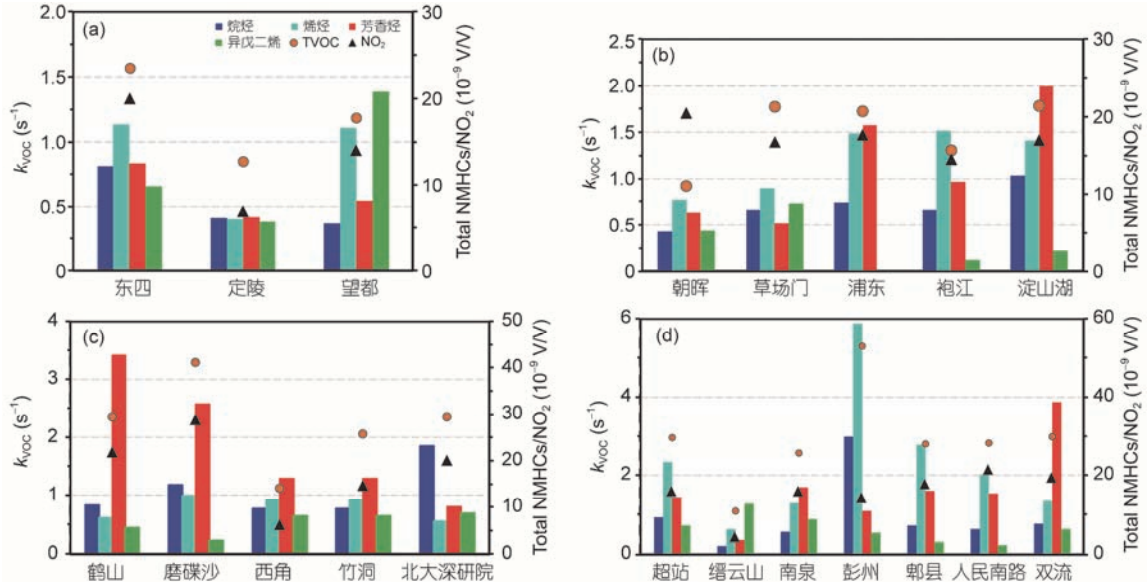


图 2 各站点各类VOCs的OH反应活性和总VOCs浓度以及NO_2浓度. (a) 京津冀; (b) 长三角; (c) 珠三角; (d) 成渝地区

Figure 2 The OH loss rate of major VOC groups, total VOC concentrations and NO_2 concentrations at every sites. (a) Beijing-Tianjin-Hebei; (b) Yangtze River Delta; (c) Pearl River Delta; (d) Sichuan Basin

NO_2浓度水平为4~22 (10^{-9} V/V), VOCs活性在1.6~10.5 s^{-1}. 由于受到城市人为源排放影响, 城市站点的NMHCs浓度水平明显高于郊区站点. 将VOCs分为人为源(anthropogenic hydrocarbons, AHC)的烷烃(ALKA)、烯烃(ALKE)、芳香烃(ARO)和天然源异戊二烯(NHC)4类, 通过各类的活性比较, 可以发现京津冀VOCs活性以烯烃贡献为主, 但郊区站点望都则以异戊二烯为主, 其次为烯烃; 长三角的烯烃和芳香烃活性占VOC总活性的50%以上, 最高达80%(浦东站点); 珠三角除北大深研院VOCs活性以烷烃贡献为主外, 其他4个站点均表现出芳香烃活性贡献比例最大, 其次再为烯烃或烷烃; 成渝地区的城市站点VOCs活性贡献以烯烃和芳香烃为主, 彭州站点受工业排放影响明显, 其VOCs活性最大, 并且烯烃的活性水平达5.9 s^{-1}, 是所有站点中活性水平最高的, 双流站点具有典型的芳香烃活性水平, 显著高于其他三类VOCs. 整体上, 四个区域(除彭州站点外)的VOCs浓度水平和活性水平接近, 但是VOCs活性主要贡献种类有所差异, 大致上郊区站点异戊二烯活性贡献明显, 城市站点则是烯烃和芳香烃贡献为主.

2.2 臭氧光化学产生控制区分析

基于OBM模型, 计算了观测期间四大城市群在数据较为完整的晴天下光化学臭氧产生过程中主要的一次排放前体物——人为源VOCs、天然源VOCs、CO和NO_x的相对增量反应活性水平(RIR), 并进一步细化为烷烃、烯烃和芳香烃三类, 如图3所示. 由图可知, 我国四大区域的臭氧生成大部分处于VOCs控制区, 部分站点处于过渡区, 城市地区受NO_x滴定作用明显. 进一步分析各类AHC对各个区域臭氧生成的敏感性, 可以发现京津冀的烯烃对臭氧生成影响最为明显, 其次是芳香烃(图3(a)); 长三角除浦东站点受芳香烃影响显著外, 其余站点以烯烃影响最突出(图3(b)); 珠三角地区除鹤山站点对芳香烃的敏感性强于其他类型AHC外, 其他4个站点均表现出对烯烃较强的敏感性(图3(c)); 成渝地区也是对烯烃的敏感性较强(图3(d)), 但是双流站点对芳香烃较为敏感. 而就CO而言, 在4个区域中的RIR值均为正值, 但是数值一般较小, 表明了CO的削减对于我国区域臭氧的控制是有利的, 但并不是十分关键的因素.

光化学参数NMHCs/NO_x比值被广泛地应用于判断臭氧光化学生成控制区属性. 在本研究中, 这个光化学参数表达为k_{NO_x}/k_{AHCs}. 以各个城市群内各站点的NO_x, VOCs, 温度和气压等相关观测数据的平均值作为约束, 使用OBM情景模拟绘制各区域的EKMA图, 结果如图4所示. 图中曲线代表的是臭氧的净光化学产生速率P_{O_3}, 红线为EKMA图的脊线, 脊线的斜率代表了光化学参数k_{NO_x}/k_{AHCs}, 白色阴影部分代表了

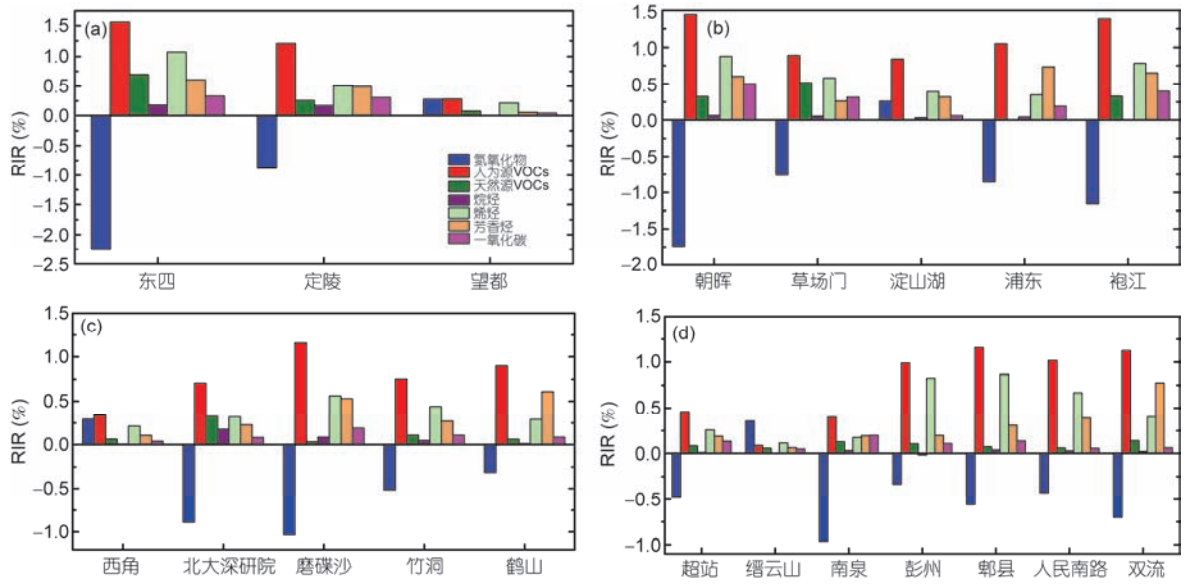


图 3 观测期间各站点主要臭氧前体物类别的相对增量反应活性(RIR). (a) 京津冀; (b) 长三角; (c) 珠三角; (d) 成渝地区

Figure 3 Mean RIR values of ozone precursors at every sites during campaigns. (a) Beijing-Tianjin-Hebei; (b) Yangtze River Delta; (c) Pearl River Delta; (d) Sichuan Basin

脊线的计算误差, 可以理解为臭氧控制过渡区的范围. 由图4可以看出我国城市群的臭氧生成大部分处于VOCs控制区和过渡区, 小部分站点处于NO_x控制区, 如珠三角的西角和重庆的缙云山. k_{NO_x}/k_{AHCs}比值空间差异明显, 具体为京津冀0.30、长三角0.40、珠三角0.28、成渝地区0.30.

2.3 VOCs来源解析结果

根据PMF解析结果, 确认了我国四大区域主要城市站点VOCs可能的主要排放源, 图5中饼图代表的是各个排放源对VOCs贡献的百分比, 柱状图为各烃类中排放源的贡献大小. 整体上, VOCs的来源主要包括了机动车尾气、汽油挥发、工业排放、溶剂涂料使用、燃料燃烧、天然源和二次源等7类, 不过各城市的各类来源占比又有所区别. 图5(a)展示东四的VOCs来源主要以汽油挥发、汽车尾气、固定源燃烧、溶剂涂料使用、柴油车尾气和天然源贡献6类为主, 分别贡献了35%, 22%, 19%, 11%, 9%和4%, 来自汽油车的贡献占比超过了50%, 这与北京市540万辆的汽车保有量不无关系, 该结果与Li和Xie[37]对北京市2015年8月的VOCs来源解析结果相近, 他们发现在亚洲太平洋经济合作组织(Asia-Pacific Economic Cooperation, APEC)管控前期机动车尾气和汽油挥发对VOCs的来源贡献总计为57%, 不过, 相对陆思华等人[38]在2002年对中关村大气进行源解析得到的汽车尾气和汽油挥发共占70%的结果有所下降. 分析各烃类中VOCs排放源的贡献可以发现东四站烷烃的主要来源贡献为汽油挥发, 其次是汽车尾气排放和固定源燃烧, 烯烃以汽车尾气和汽油挥发为主, 柴油车尾气、汽油车尾气、汽油挥发和溶剂涂料使用构成了芳香烃的主要来源.

上海淀山湖和浦东站点的PMF解析结果表明, 该地VOCs的主要来源为机动车尾气(34%), 其次是溶剂涂料使用(22%)、固定源燃烧(19%)、汽油挥发(17%)和工业排放(8%), 解析结果与Cai等人[39]研究发现上海2007~2010年机动车尾气是VOCs来源的主要贡献者相一致. 上海烷烃的主要来源贡献为机动车尾气、汽油挥发和固定源燃烧, 烯烃的主要来源也为机动车尾气, 而涂料溶剂使用占芳香烃来源的51%(图5(b)).

磨碟沙的VOCs来源贡献以液化石油气(LPG)使用为主(32%), 其次是机动车尾气(27%)、工艺过程(12%)、二次生成源(9%)、化工行业(8%)、溶剂涂料使用(7%)和天然源(5%). LPG使用是烷烃和烯烃的主要来源, 芳香烃的主要来源贡献是机动车尾气的排放, 其次为溶剂涂料使用和工艺过程(图5(c)).

重庆市的PMF解析结果如图5(d)所示, 可以发现该站的VOCs主要源有7类, 分别为工艺过程(23%)、机

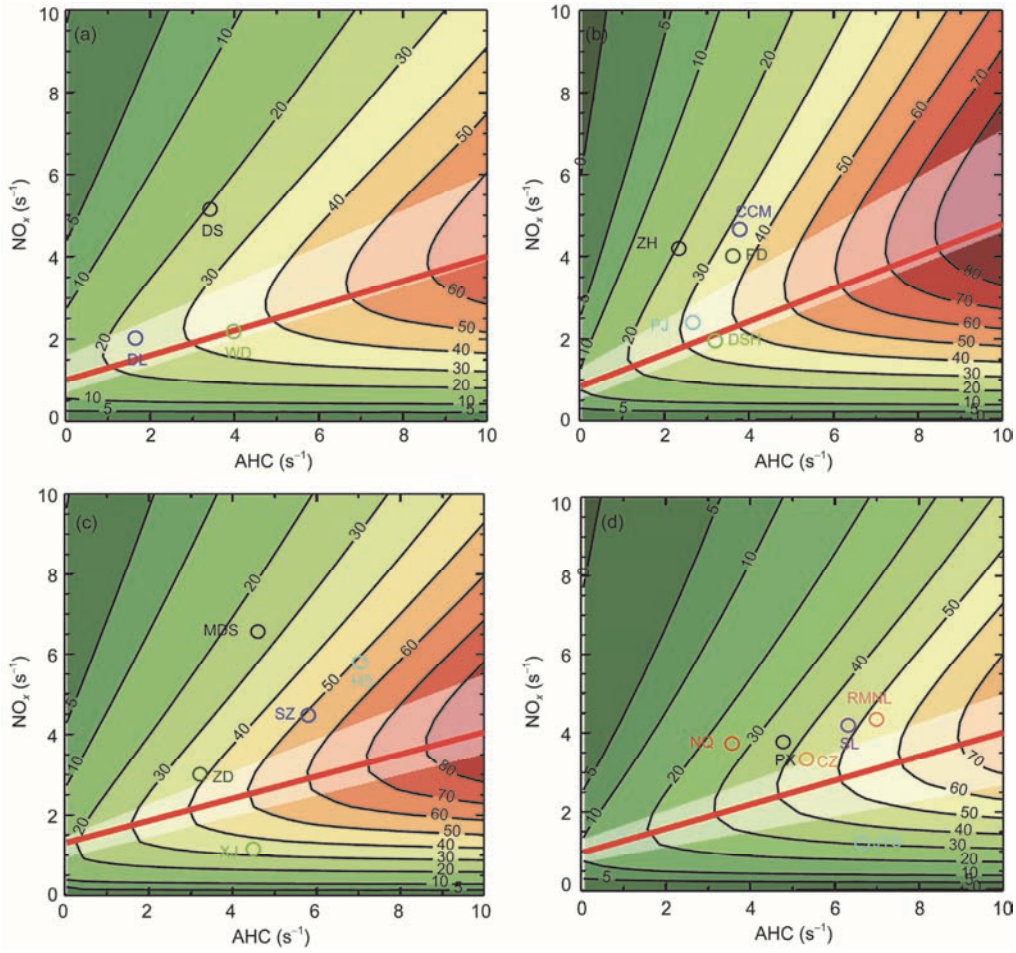


图 4 经验动力学模型模拟结果(EKMA). 横轴为AHC的OH反应活性, 纵轴为NO_x的OH反应活性, 等值线为局地臭氧产生速率 P_{O_3}, 单位: $(10^{-9}$ V/V) h^{-1}. 白色阴影部分代表了脊线计算误差, 可理解为过渡区的范围. (a) 京津冀(DL, 定陵; DS, 东四; WD, 望都); (b) 长三角(ZH, 朝晖; CCM, 草场门; DSH, 淀山湖; PD, 浦东; PJ, 袍江); (c) 珠三角(XJ, 西角; PKUSZ, 北大深研院; MDS, 磨碟沙; ZD, 竹洞; HS, 鹤山), (d) 成渝地区(CZ, 超站; JYS, 缙云山; NQ, 南泉; PX, 郫县; RMNL, 人民南路; SL, 双流)

Figure 4 Result of empirical kinetics modeling approach (EKMA). Horizontal axis and vertical axis mean the OH loss rate of AHC and NO_x, respectively. The contours mean the *in situ* net O_3 production ($(10^{-9}$ V/V) h^{-1}). White shaded represents calculation error of ridge, it can be understood as the range of transition zone, as well. (a) Beijing-Tianjin-Heibei (DL, Dingling; DS, Dongsi; WD, Wangdu). (b) Yangtze River Delta (ZH, Zhaohui; CCM, Caochangmen; DSH, Dianshanhu; PD, Pudong; PJ, Paojiang). (c) Pearl River Delta (XJ, Xijiao; PKUSZ, Peking university Shenzhen graduate school; MDS, Modiesha; ZD, Zhudong; HS, Heshan). (d) Chongqing (CZ, Chaozhan; JYS, Jinyunshan; NQ, Nanquan; PX, Pixian; RMNL, Renminnanlu; SL, Shuangliu)

动车尾气(22%)、天然源(14%)、区域背景(14%)、二次生成源(10%)、溶剂涂料使用(9%)和柴油车尾气(8%). 从各烃类分析, 工艺过程和机动车尾气是烷烃的主要来源, 烯烃的主要源是机动车尾气, 而涂料溶剂使用是芳香烃最重要的来源.

根据PMF解析结果, 对东四、浦东、磨碟沙和超站4个站点进一步诊断各类VOCs来源对臭氧生成的影响. 主要通过PMF解析得到每种VOCs在各类VOCs排放来源中的分配比例, 然后对每类来源中的每种VOCs进行20%的削减, 计算臭氧的相对增量反应活性, 结果如图6所示, 可以发现天然源对东四和磨碟沙站点臭氧生成的影响与图3一致, RIR值分别为0.6和0.2. 整体上, 人为源VOCs对各城市站点臭氧生成的影响是相似的, 机动车尾气贡献最大, 其次是溶剂涂料使用, 个别站点工艺过程对臭氧生成具有一定的贡献. 因此, 对我国城市站点VOCs的控制应该以控制机动车尾气和溶剂涂料使用为主.

3 结论

本文对2014~2016年在我国京津冀、长三角、珠

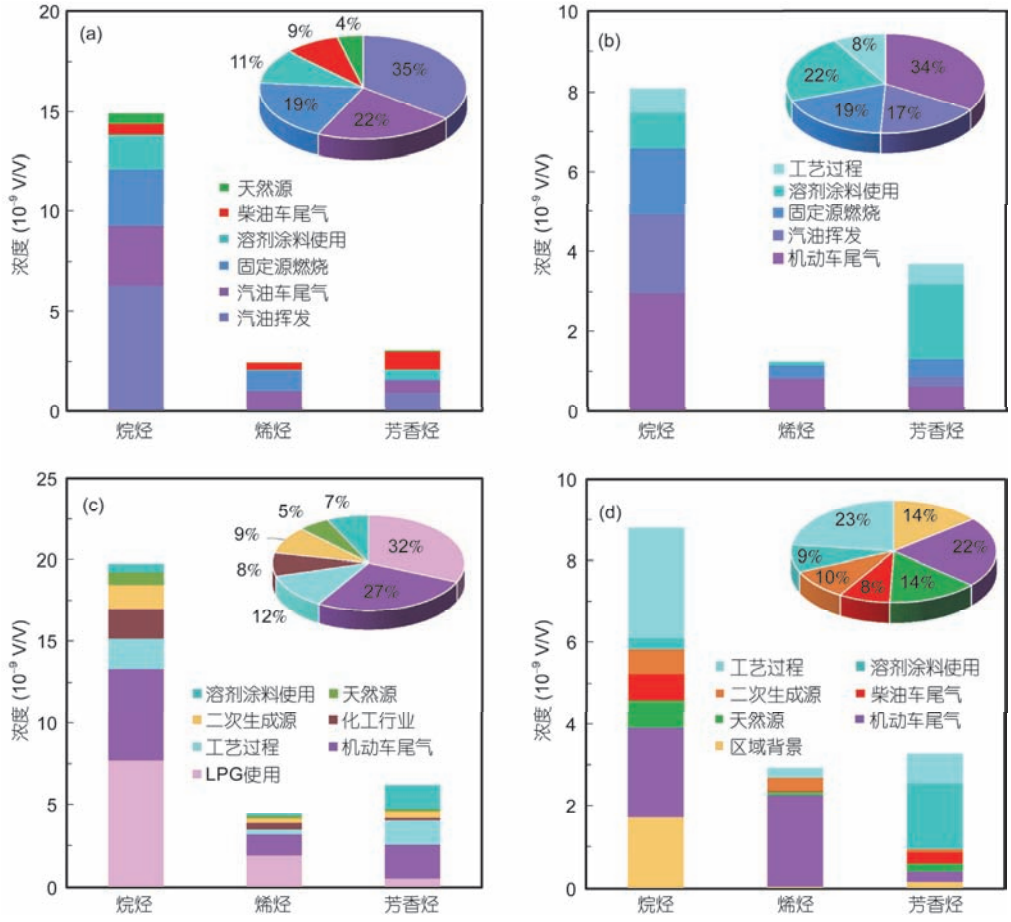


图 5 PMF解析的各类VOCs排放来源贡献(柱状图)和总VOCs组成各类来源百分比(饼图). (a) 京津冀-东四; (b) 长三角-上海; (c) 珠三角-磨碟沙; (d) 重庆-超站

Figure 5 Individual contributions of VOC sources in each group of VOCs (histogram plot) and of total VOCs (pie plot). (a) Beijing-Tianjin-Hebei: Dongsi; (b) Yangtze River Delta: Shanghai; (c) Pearl River Delta: Modiesha; (d) Chongqing: Chaozhan

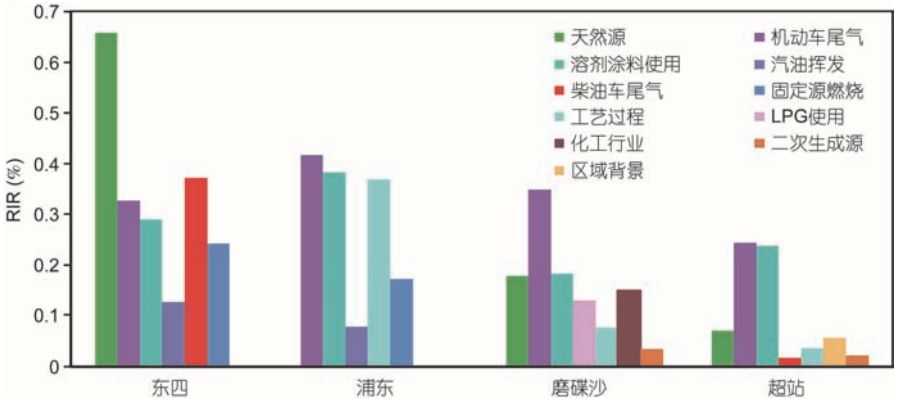


图 6 观测期间 4 个典型城市站点各类VOCs排放源的相对增量反应活性

Figure 6 The RIR values of different VOCs sources at four cities during campaign

三角和成渝地区4个城市群开展O_3及NO_x和VOCs等前体物观测结果进行分析发现, 四大城市群夏秋季存在较为严重的臭氧区域污染, 城市站点的臭氧浓度水平较郊区站点低, 郊区站点臭氧前体物VOCs的活性以异戊二烯的贡献为主, 而城市站点以烯烃和芳香烃为主. 结合臭氧增量反应活性RIR与OBM模

型对臭氧光化学产生过程控制区进行分析发现，四大城市群的臭氧生成多数处于人为源VOCs控制区或者过渡区，并且对烯烃和芳香烃的敏感性最强.

运用PMF受体模型对各区域城市站点的VOCs进行来源解析并依据解析结果分析不同VOCs来源对臭氧生成的贡献，结果发现机动车尾气排放和汽油挥发是城市VOCs主要来源，占比最高达50%，对臭氧生成贡献明显，其次是溶剂涂料使用，最高可达20%，对臭氧生成也具有较大的贡献. 此外，不同区域又有其特点，比如重庆地区工艺过程对当地VOCs贡献与机动车相当，广州LPG使用对VOCs来源贡献高于机动车排放，但臭氧生成贡献较低.

参考文献

1 Aunan K, Berntsen T K, Seip H M. Surface ozone in China and its possible impact on agricultural crop yields. Ambio, 2000, 29: 294–301

2 Felzer B S, Cronin T, Reilly J M, et al. Impacts of ozone on trees and crops. C R Geosci, 2007, 339: 784–798

3 Feng Z Z, Hu E Z, Wang X K, et al. Ground-level O_3 pollution and its impacts on food crops in China: A review. Environ Pollut, 2015, 199: 42–48

4 Chan C K, Yao X. Air pollution in mega cities in China. Atmos Environ, 2008, 42: 1–42

5 Wang T, Wei X L, Ding A J, et al. Increasing surface ozone concentrations in the background atmosphere of Southern China, 1994–2007. Atmos Chem Phys, 2009, 9: 6217–6227

6 Ma Z Q, Xu J, Quan W J, et al. Significant increase of surface ozone at a rural site, north of eastern China. Atmos Chem Phys, 2016, 16: 3969–3977

7 Verstraeten W W, Neu J L, Williams J E, et al. Rapid increases in tropospheric ozone production and export from China. Nat Geosci, 2015, 8: 690–695

8 Wang T, Ding A J, Gao J, et al. Strong ozone production in urban plumes from Beijing, China. Geophys Res Lett, 2006, 33: L21806

9 Tang G, Li X, Wang Y, et al. Surface ozone trend details and interpretations in Beijing, 2001–2006. Atmos Chem Phys, 2009, 9: 8813–8823

10 Xu J, Ma J Z, Zhang X L, et al. Measurements of ozone and its precursors in Beijing during summertime: Impact of urban plumes on ozone pollution in downwind rural areas. Atmos Chem Phys, 2011, 11: 12241–12252

11 Meng X Y, Wang R B, Du L, et al. The characters of variation of ozone in experimental cities (in Chinese). Environ Monit China, 2013, 29: 64–70 [孟肖艳, 王瑞斌, 杜丽, 等. 试点城市 O_3浓度特征分析. 中国环境监测, 2013, 29: 64–70]

12 Wang Y H, Hu B, Tang G Q, et al. Characteristics of ozone and its precursors in Northern China: A comparative study of three sites. Atmos Res, 2013, 132: 450–459

13 Li J D, Tie X X, Cao J J. A preliminary study of $PM_{2.5}$ weekend effect in typical cities (in Chinese). J Earth Environ, 2015, 6: 224–230 [李建东, 铁学熙, 曹军骥. 城市地区 $PM_{2.5}$周末效应的初步研究. 地球环境学报, 2015, 6: 224–230]

14 Zhang Q, Yuan B, Shao M, et al. Variations of ground-level O_3 and its precursors in Beijing in summertime between 2005 and 2011. Atmos Chem Phys, 2014, 14: 6089–6101

15 Xu X, Lin W, Wang T, et al. Long-term trend of surface ozone at a regional background station in eastern China 1991–2006: Enhanced variability. Atmos Chem Phys, 2008, 8: 2595–2607

16 Li J F, Lu K D, Lv W, et al. Fast increasing of surface ozone concentrations in Pearl River Delta characterized by a regional air quality monitoring network during 2006–2011. J Environ Sci, 2014, 26: 23–26

17 Liu X H, Zhang Y, Xing J, et al. Understanding of regional air pollution over China using CMAQ, part II. Process analysis and sensitivity of ozone and particulate matter to precursor emissions. Atmos Environ, 2010, 44: 3719–3727

18 Jin X M, Holloway T. Spatial and temporal variability of ozone sensitivity over China observed from the Ozone Monitoring Instrument. J Geophys Res-Atmos, 2015, 120: 7229–7246

19 Zhang Y H, Su H, Zhong L J, et al. Regional ozone pollution and observation—Based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD2004 campaign. Atmos Environ, 2008, 42: 6203–6218

20 Lu K D, Zhang Y H, Su H, et al. Oxidant (O_3+NO_2) production processes and formation regimes in Beijing. J Geophys Res-Atmos, 2010, 115: D07303

21 Cheng H, Guo H, Wang X, et al. On the relationship between ozone and its precursors in the Pearl River Delta: Application of an observation-based model (OBM). Environ Sci Pollut Res, 2010, 17: 547–560

22 Xue L K, Wang T, Gao J, et al. Ground-level ozone in four Chinese cities: Precursors, regional transport and heterogeneous processes. Atmos Chem Phys, 2014, 14: 13175–13188

23 Wang H L. Characterization of volatile organic compound (VOCs) and the impact on ozone formation during the photochemical smog episode in Shanghai, China (in Chinese). Acta Sci Cirumst, 2015, 35: 1603–1611 [王红丽. 上海市光化学污染期间挥发性有机物的组成特征及其对臭氧生成的影响研究. 环境科学学报, 2015, 35: 1603–1611]

24 Wang T, Xue L K, Brimblecombe P, et al. Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects. Sci Total Environ, 2017, 575: 1582–1596

25 An J L, Zou J N, Wang J X, et al. Differences in ozone photochemical characteristics between the megacity Nanjing and its suburban surroundings, Yangtze River Delta, China. Environ Sci Pollut Res, 2015, 22: 19607–19617

26 Shao M, Zhang Y H, Zeng L M, et al. Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO(x) in its production. J Environ Manage, 2009, 90: 512–518

27 Tan Z F, Fuchs H, Lu K D, 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

28 Ou Y B, Yue D L, Zhong L J, et al. Establishment and operational management mechanism (in Chinese). Env Sci Manag, 2013, 38: 63–67 [区宇波, 岳玎利, 钟流举, 等. 中国广东大气超级监测站的规划建设与运行机制研究. 环境科学与管理, 2013, 38: 63–67]

29 Su R, Lu K D, Yu J Y, et al. Exploration of the formation mechanism and source attribution of ambient ozone in Chongqing with an observation-based model. Sci China Earth Sci, 2018, 61: 23–32 [苏榕, 陆克定, 余家燕, 等. 基于观测模型的重庆大气臭氧污染成因与来源解析. 中国科学: 地球科学, 2018, 48: 102–112]

30 Wang M, Zeng L M, Lu S H, et al. Development and validation of a cryogen-free automatic gas chromatograph system (GC-MS/FID) for online measurements of volatile organic compounds. Anal Methods, 2014, 6: 9424–9434

31 Lu K D, Zhang Y H, Su H, et al. Regional ozone pollution and key controlling factors of photochemical ozone production in Pearl River Delta during summer time (in Chinese). Sci Sin Chim, 2010, 40: 407–420 [陆克定, 张远航, 苏杭, 等. 珠江三角洲夏季臭氧区域污染及其控制因素分析. 中国科学: 化学, 2010, 40: 407–420]

32 Paatero P, Tapper U. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems. Chemometr Intell Lab Syst, 1993, 18: 183–194

33 Song Y, Shao M, Liu Y, et al. Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing. Environ Sci Technol, 2007, 41: 4348–4353

34 Yuan B, Shao M, de Gouw J, et al. Volatile organic compounds (VOCs) in urban air: How chemistry affects the interpretation of positive matrix factorization (PMF) analysis. J Geophys Res-Atmos, 2012, 117: D24302

35 Norris G, Duvall R, Brown S, et al. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User's Guide, 2014

36 Wu R R, Li J, Hao Y F, et al. Evolution process and sources of ambient volatile organic compounds during a severe haze event in Beijing, China. Sci Total Environ, 2016, 560-561: 62–72

37 Li J, Xie S. Characterization of ambient volatile organic compounds and their sources in Beijing, before, during, and after Asia-Pacific Economic Cooperation China 2014. Atmos Chem Phys, 2015, 15: 7945–7959

38 Lu S H, Bai Y H, Zhang G S, et al. Source apportionment of anthropogenic emissions of volatile organic compounds (in Chinese). Acta Sci Cirumst, 2006, 26: 757–763 [陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 大气中挥发性有机化合物(VOCs)的人为来源研究. 环境科学学报, 2006, 26: 757–763]

39 Cai C J, Geng F H, Tie X X, et al. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China. Atmos Environ, 2010, 44: 5005–5014

Summary for “我国典型城市群 O_3 污染成因和关键 VOCs 活性解析”

Ozone formation and key VOCs in typical Chinese city clusters

Meiqing Jiang[1], Keding Lu[1*], Rong Su[1], Zhaofeng Tan[1], Hongli Wang[2], Li Li[2], Qingyan Fu[3], Chongzhi Zhai[4], Qinwen Tan[5], Dingli Yue[6], Duohong Chen[6], Zhanshan Wang[7], Shaodong Xie[1], Limin Zeng[1] & Yuanhang Zhang[1*]

[1] *State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;*
[2] *State Environmental Protection Key Laboratory of Formation and Prevention of the Urban Air Complex, Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China;*
[3] *Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200235, China;*
[4] *Ecological and Environmental Monitoring Center of Chongqing, Chongqing 401147, China;*
[5] *Chengdu Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610072, China;*
[6] *State Environmental Protection Key Laboratory of Regional Air Quality Monitoring, Guangdong Environmental Monitoring Center, Guangzhou 510308, China;*
[7] *Beijing Key Laboratory of Atmospheric Particulate Monitoring Technology, Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100048, China*
* Corresponding authors, E-mail: k.lu@pku.edu.cn; yhzhang@pku.edu.cn

China, especially Beijing-Tianjin-Hebei (BTH), Yangtze River Delta (YRD), Pearl River Delta (PRD), and Sichuan Basin (SCB), suffers from severe ozone pollution problems during summer and autumn. Ground-level ozone is formed via a series of complex photochemical reactions between nitrogen oxides (NO_x) and volatile organic compounds (VOCs), which are one of the most concerning pollutants in the four megacities and have adverse impacts on human health. In recent years, O_3 concentrations that exceed the national ambient air quality standard have been frequently observed during summer and autumn. However, the mechanism of O_3 formation and the key factors that regulate this mechanism have not been studied in detail.

To evaluate ozone pollution episodes in Chinese megacities, field observation data of O_3 and its precursors at 20 sites in the four major urban regions during summer and autumn from 2014 to 2016 were collected in this study. We found that all the four regions suffered from serious O_3 pollution. The daily maximum 8-hour average O_3 concentrations ranged from 59–146 (10^{-9} V/V). Moreover, the hourly maximum O_3 concentrations were in the range of 73–187 (10^{-9} V/V). High values of both these parameters were measured at the same site, Dingling, which is a rural area of Beijing. Furthermore, O_3 concentrations in urban areas were lower than those in suburban regions. Ozone non-attainment days occurred more frequently in BTH and YRD than in the other regions. Although the concentrations of NO_x and VOCs, which are ozone precursors, varied largely across different sites, they were generally in ranges of ~4–22 (10^{-9} V/V) and 11–53 (10^{-9} V/V), respectively. Additionally, isoprene reactivity significantly contributed to total the VOC reactivity (k_{VOC}) in rural sites. However, in urban sites, the reactivities of alkenes and aromatics were significant contributors.

To evaluate the effectiveness of various ozone precursor control strategies in reducing ozone pollution, we combined the observation-based model (OBM) with the relative incremental reactivity (RIR) method. The sensitivity of O_3 production was studied by varying the emission of ozone precursors at each site and the key indicators that affect the local ozone production rate were identified. The ozone precursors were divided into four groups: anthropogenic hydrocarbons (AHC), which consist of alkanes, alkenes, and aromatics, natural hydrocarbons (NHC, only isoprene), NO_x, and CO. It was found that most of the sites in these four regions were in a VOC-limited regime or transition regime (VOC and NO_x sensitive) and the key VOC precursors were alkenes and aromatics. Additionally, an empirical kinetic modeling approach (EKMA) was used to determine the cooperative control scheme for NO_x and VOCs. Most of the urban sites were under VOC-limited conditions while the suburban site was in a NO_x-limited regime. These results are consistent with the results derived with the RIR method.

To further explore the role of anthropogenic emissions in ozone pollution, we used the positive matrix factorization (PMF) model to identify the major sources contributing to VOCs. This model identified five to seven VOCs sources in different urban sites. The major sources for these sites were vehicular exhaust and gasoline evaporation, accounting for 30%–50% of the observed VOCs. According to the source profile, a series of sensitivity tests were performed by reducing each source by 20% to determine the RIR of the individual source. Vehicular exhaust and solvent utilization were the major contributors to O_3 formation in Dongsi, Pudong, Modiesha, and Chaozhan, which are located in BTH, YRD, PRD, and SCB, respectively. In summary, by regulating VOCs emissions, especially vehicular emissions and emissions from solvent use, the O_3 concentration in China can be efficiently regulated.

ozone, VOCs, sensitivity analysis, source apportionment, empirical kinetics modeling approach (EKMA)

doi: 10.1360/N972017-01241