

基于VOCs在线观测的六安市一次典型臭氧污染过程及其前体物VOCs排放特征分析

李平

安徽省马鞍山生态环境监测中心, 安徽 马鞍山

收稿日期: 2022年12月16日; 录用日期: 2023年1月20日; 发布日期: 2023年1月28日

摘要

2020年9月对长三角区域唯一一个连续9天出现臭氧污染的城市六安市的臭氧污染过程进行了深入分析并于2020年秋季在六安市城市监测站点进行为期41天的连续在线VOCs监测, 探究了臭氧前体物挥发性有机物(VOCs)的浓度水平和组成变化特征, 根据臭氧生成潜势(OFP)得到了监测站点的关键臭氧生成前体物, 利用受体模型(PMF)解析了VOCs的来源, 据此提出了六安市臭氧和VOCs污染防治对策。结果表明, 六安市的臭氧污染是气象因素和人为因素共同主导, 受台风外围的下沉气流及高空臭氧的垂直输送影响, 加上水平扩散较差, 导致出现连续的臭氧污染。监测站点VOCs平均浓度水平为30.9 ppb, 占比较高的VOCs类别为烷烃。OFP值与浓度值均大于该站点90分位数的组分为间/对二甲苯、甲苯, 这2种组分同时兼具较高的臭氧贡献潜势与管控减排潜力; 监测大楼站点OFP值排名前十的组分中, 芳香烃占5种, 烯烃占4种, OVOCs占1种, 说明当地工业排放和溶剂使用对臭氧生成起了主要的促进作用。运用PMF受体模型确定了燃烧源、溶剂使用源、工业排放源、油品挥发源、植物源、机动车尾气排放源, 六安市的O₃生成起到主导作用的是机动车尾气源和工业排放源, 建议作为优控源。

关键词

挥发性有机物, 六安市, 臭氧, 来源解析

Analysis of a Typical Ozone Pollution Process and Its Precursor VOCs Emission Characteristics in Lu'an City Based on Online VOCs Observation

Ping Li

Anhui Centre for Ecological and Environment Monitoring in Ma'anshan, Ma'anshan Anhui

Received: Dec. 16th, 2022; accepted: Jan. 20th, 2023; published: Jan. 28th, 2023

文章引用: 李平. 基于 VOCs 在线观测的六安市一次典型臭氧污染过程及其前体物 VOCs 排放特征分析[J]. 自然科学, 2023, 11(1): 81-95. DOI: 10.12677/ojns.2023.111011

Abstract

In September 2020, the ozone pollution process of Lu'an City, the only city in the Yangtze River Delta with ozone pollution for 9 consecutive days, was analyzed in depth. In the autumn of 2020, the 41-day continuous online VOCs monitoring was carried out at the urban monitoring station of Lu'an City, exploring the concentration level and composition change characteristics of volatile organic compounds (VOCs) as ozone precursors. According to the ozone generation potential (OFP), the key ozone precursors at the monitoring station were obtained, the source of VOCs was analyzed by using the receptor model (PMF), and the prevention and control measures of ozone and VOCs pollution in Lu'an City were put forward accordingly. The results show that the ozone pollution in Lu'an City is jointly dominated by meteorological factors and human factors. Influenced by the downdraft around the typhoon and the vertical transport of ozone in the upper air, coupled with poor horizontal diffusion, continuous ozone pollution occurs. The average concentration level of VOCs at the monitoring station is 30.9 ppb, and the VOCs with high proportion are alkanes. The components whose OFP value and concentration value are greater than the 90th percentile of the site are m-xylene/p-xylene and toluene, both of which have high ozone contribution potential and control and emission reduction potential; among the top ten components with OFP values at the monitoring building site, 5 are aromatic hydrocarbons, 4 are olefins, and 1 is OVOCs, indicating that local industrial emissions and solvent use play a major role in promoting ozone generation. The PMF receptor model is used to determine the combustion source, solvent use source, industrial emission source, oil volatile source, plant source, and vehicle exhaust emission source. The vehicle exhaust gas source and industrial emission source play a leading role in the generation of O₃ in Lu'an City, and it is recommended to be the optimal control source.

Keywords

VOCs, Lu'an City, O₃, Source Appointment

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

自大气污染防治计划在2013年开始实施,以细颗粒物(PM_{2.5})为首的空气污染在全国范围内大有改善,但是臭氧(O₃)问题依然凸显[1]。造成臭氧污染的主要是人为源排放前体物的化学生成,人类排放的氮氧化物和挥发性有机物与天然源一起在复杂的环境条件下通过光化学反应生成O₃。有研究表明,臭氧在高温、低湿、低压和静稳的气象条件下更容易生成。近年来,臭氧生成的前体物挥发性有机物污染问题更是恶化严重,这是由于管理、监测、和规范方面的不完善所导致的,所以国家环境保护“十二五”规划指出要进一步落实挥发性有机污染物的管控,加强有机污染治理,推进有机废气回收利用,加强管控企业在生产、运输过程中挥发性有机污染物的产生。提倡使用低挥发性有机溶剂,限制使用高挥发性有机溶剂,搭建完善的挥发性有机污染物监管体系,完善重点行业挥发性有机污染排放标准[1]。

根据世界卫生组织(WHO)的定义,VOCs(Volatile Organic Compounds)是在常温下,沸点50℃至260℃的各种有机化合物,在我国,VOCs是指常温下饱和蒸汽压大于70 Pa,常压下沸点在260℃以下的有机化合物,或在20℃条件下,蒸汽压大于或者等于10 Pa具有挥发性的全部有机化合物[2]。VOCs是以臭

氧为污染的光化学反应的关键前体物，人们通常通过降低 VOCs 来达到降低臭氧污染的目的[3] [4] [5]。VOCs 主要分为烷烃类、氧烃类、卤代烃类、烯烃类及芳香烃类等。已有研究表明我国大气环境中 VOCs 主要由 43.7% 机动车排放，26.0% 工艺过程，19.3% 固定燃烧源，6.3% 溶剂涂料使用以及 4.7% 油品储运过程等构成，其污染源排放特征与时间空间，气象条件和大气化学反应特征密切相关[6] [7] [8]。

六安市位于安徽省西部，地处江淮之间，地势西南高峻，东北低平，呈梯形分布，形成山地、丘陵、平原三大自然区域。其处在北亚热带向暖温带转换的过渡带，暖冷气流交会频繁，年际间季风强弱程度不同，进退早迟不一，因而造成气候多变。近年来六安市空气质量总体有所改善，除臭氧以外其他五个指标均呈逐年下降趋势。2020 年第二季度，O₃ 日最大 8 小时 90 分位浓度为 168 μg/m³，超过二级标准限值，与上季度相比，上升 51.4%，与上年同期相比，上升 37.7%，O₃ 的污染问题备受关注。本文通过对六安市一次臭氧连续污染分析，同时对 2020 年秋季 VOCs 的在线监测数据进行分析，观测其浓度与组分变化特征，并对反应活性、来源进行研究，分析六安市臭氧污染的主要成因，为六安市臭氧和 VOCs 管控提供基础数据和支撑。

2. 实验和方法

2.1. 观测站点与时段

臭氧监测数据采用六安市各空气站点的数据；根据前期调研，VOCs 采样点设在六安市区的监测大楼点位(31.74°N, 116.52°E)。利用 VOCs 24 小时在线连续监测的方式，测定了 2020 年 9 月 28 日~2020 年 11 月 7 日，共计 41 天的 VOCs 数据。

六安市监测大楼站点，位于六安市市区内，监测点周边主要以居民区和商业区为主，是城市区域的典型代表，监测点周边空气流通，没有高大的建筑群影响污染物扩散，附近环境良好，没有明显污染源，可以客观反映城市生活、交通等污染源混合污染影响的情况。

2.2. 监测仪器

采用带有冷阱吸附式预浓缩的在线 VOCs 分析仪器(广州市禾信质谱仪器有限公司, AC-GCMS 1000)作为在线监测仪器，该仪器分辨率为 1 小时，24 小时在线连续采样，可分析 C₂~C₁₂ 挥发性有机物(包括 PAMS, TO-15、醛酮类的 117 种目标化合物)。

2.3. 样品分析与质量控制

本次监测标样采用了 TO-15、PAMS、醛酮类混合标气，共对大气中 117 种 VOCs 组分开展监测。站点初次标构建于 2020 年 9 月 28 日，通标浓度水平分别为 0.5 ppb、1.00 ppb、2.00 ppb、4.00 ppb、6.00 ppb、8.00 ppb、10.00 ppb。由于间-二甲苯与对-二甲苯无法在该色谱条件下进行分离，对间-二甲苯与对-二甲苯浓度进行合并。大气中 VOCs 种类多、浓度低，测量难度较大，数据质量往往受到各种因素的影响。因此，依据标准曲线的 R² 值和截距、空气色谱峰形状、质控数据频繁不合格等标准对无效组分进行筛选，共保留 98 种组分进行后续分析，具体见表 1。

在线性有效组分清单中，包括 16 种芳香烃、29 种卤代烃、14 种 OVOCs、27 种烷烃、10 种烯烃、1 种炔烃、1 种有机硫。

2.4. 分析方法

2.4.1. 臭氧生成潜势(OFP)

OFP (Ozone Formation Potential)为某 VOC 化合物环境浓度与该 VOC 的最大反应增量系数(MIR, Maximum Incremental Reactivity)的乘积，计算公式为：

Table 1. Linearity coefficient of effective component
表 1. 有效组分线性系数

序号	物质名称	cat	相关系数 R	序号	物质名称	cat	相关系数 R
1	乙烷	烷烃	1.00	50	三氯乙烯	卤代烃	1.00
2	乙烯	烯烃	1.00	51	甲基环己烷	烷烃	1.00
3	丙烷	烷烃	1.00	52	1,2-二氯丙烷	卤代烃	1.00
4	二氯二氟甲烷	卤代烃	1.00	53	戊醛	OVOCs	1.00
5	丙烯	烯烃	1.00	54	甲基丙烯酸甲酯	OVOCs	1.00
6	异丁烷	烷烃	1.00	55	1,4-二氧六环	OVOCs	1.00
7	正丁烷	烷烃	1.00	56	一溴二氯甲烷	卤代烃	1.00
8	乙炔	炔烃	1.00	57	2,3,4-三甲基戊烷	烷烃	1.00
9	反式-2-丁烯	烯烃	1.00	58	2-甲基庚烷	烷烃	1.00
10	顺式-2-丁烯	烯烃	1.00	59	反式-1,3-二氯丙烯	卤代烃	1.00
11	1-丁烯	烯烃	1.00	60	3-甲基庚烷	烷烃	1.00
12	1-戊烯	烯烃	1.00	61	4-甲基-2-戊酮	OVOCs	1.00
13	正戊烷	烷烃	1.00	62	甲苯	芳香烃	1.00
14	反式-2-戊烯	烯烃	1.00	63	正辛烷	烷烃	1.00
15	异戊二烯	烯烃	1.00	64	顺式-1,3-二氯丙烯	卤代烃	1.00
16	顺式-2-戊烯	烯烃	1.00	65	1,1,2-三氯乙烷	卤代烃	1.00
17	丙烯醛	OVOCs	1.00	66	四氯乙烯	卤代烃	1.00
18	1,1-二氯乙烯	卤代烃	1.00	67	2-己酮	OVOCs	1.00
19	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	卤代烃	1.00	68	二溴一氯甲烷	卤代烃	1.00
20	2,2-二甲基丁烷	烷烃	1.00	69	1,2-二溴乙烷	卤代烃	1.00
21	二硫化碳	有机硫	1.00	70	氯苯	卤代烃	1.00
22	二氯甲烷	卤代烃	1.00	71	乙苯	芳香烃	1.00
23	2,3-二甲基丁烷	烷烃	1.00	72	间/对二甲苯	芳香烃	1.00
24	2-甲基戊烷	烷烃	1.00	73	正壬烷	烷烃	1.00
25	环戊烷	烷烃	1.00	74	邻二甲苯	芳香烃	1.00
26	反-1,2-二氯乙烷	卤代烃	1.00	75	苯乙烯	芳香烃	1.00
27	3-甲基戊烷	烷烃	1.00	76	三溴甲烷	卤代烃	1.00
28	甲基叔丁基醚	OVOCs	1.00	77	异丙苯	芳香烃	1.00
29	1-己烯	烯烃	1.00	78	1,1,2,2-四氯乙烷	卤代烃	1.00
30	正己烷	烷烃	1.00	79	正丙苯	芳香烃	1.00
31	异丁烯醛	OVOCs	1.00	80	间乙基甲苯	芳香烃	1.00
32	1,1-二氯乙烷	卤代烃	1.00	81	对乙基甲苯	芳香烃	1.00
33	醋酸乙烯酯	OVOCs	1.00	82	1,3,5-三甲基苯	芳香烃	1.00
34	2,4-二甲基戊烷	烷烃	1.00	83	正癸烷	烷烃	1.00
35	甲基环戊烷	烷烃	1.00	84	邻-乙基甲苯	芳香烃	1.00
36	顺-1,2-二氯乙烯	卤代烃	1.00	85	苯甲醛	OVOCs	1.00
37	2-丁酮	OVOCs	1.00	86	1,2,4-三甲基苯	芳香烃	1.00
38	乙酸乙酯	OVOCs	1.00	87	1,3-二氯苯	卤代烃	1.00
39	四氢呋喃	OVOCs	1.00	88	1,4-二氯苯	卤代烃	1.00
40	1,1,1-三氯乙烷	卤代烃	1.00	89	1,2,3-三甲基苯	芳香烃	1.00
41	环己烷	烷烃	1.00	90	氯甲苯	卤代烃	1.00

Continued

42	2,3-二甲基戊烷	烷烃	1.00	91	间-二乙基苯	芳香烃	1.00
43	四氯化碳	卤代烃	1.00	92	1,2-二氯苯	卤代烃	1.00
44	3-甲基己烷	烷烃	1.00	93	对-二乙基苯	芳香烃	1.00
45	苯	芳香烃	1.00	94	正十一烷	烷烃	1.00
46	1,2-二氯乙烷	卤代烃	1.00	95	3-甲基苯甲醛	OVOCs	1.00
47	2,2,4-三甲基戊烷	烷烃	1.00	96	正十二烷	烷烃	1.00
48	正庚烷	烷烃	1.00	97	1,2,4-三氯苯	卤代烃	1.00
49	丁烯醛	OVOCs	1.00	98	六氯丁二烯	卤代烃	1.00

$$OFP_i = MIR_i \times [VOC]_i \quad (1)$$

公式 1 中 $[VOC]_i$ 为观测到的某 VOC 物种在大气中的质量浓度； MIR_i 为该 VOC 在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数，采用 Carter 研究的 MIR 系数[9]。

2.4.2. PMF 受体模型

本研究选用正定矩阵因子分解模型(PMF)方法,其通过诠释一系列时间序列环境数据而确定作用于该环境的污染源种类、源的组成和源对各个样品的贡献。通过将 $i \times j$ 的样品数据矩阵 X 分解为两个矩阵的乘积: 因子贡献矩阵和因子源谱矩阵, 通过最小二乘法运算, 确定主要污染源。该模型运算公式如下:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (2)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2 \quad (3)$$

公式 2 中, i 为样品数, j 为组分数, x_{ij} 为第 i 个样品中组分 j 的体积分数, g_{ik} 为因子 k 对第 i 个样品的相对贡献, f_{kj} 为组分 j 在因子 k 中的体积分数, e_{ij} 为第 i 个样品中组分 j 的随机误差。

公式 3 中, n 为样品数, m 为 VOCs 组分数, u_{ij} 为第 i 个样品中组分 j 的不确定度。PMF 通过反复运算来获得稳定的最小 Q 值, 从而确定式中的各项参数, 且要求 g_{ik} 与 f_{kj} 非负。

用 PMF 受体模型对大气 VOCs 数据开展来源解析, 需要输入浓度数据和不确定度数据。浓度数据由实际测量获得, 综合考虑拟合物种筛选原则进行适当处理, 包括: 1) 删除偏离平均值严重的异常样本, 删除零值较多和浓度非常低的 VOCs 种类, 低于检出限的值以该物种 1/2 检出限代替, 并以 5/6 检出限代替其相应的不确定度; 2) 缺失值以中位数替代, 并以 4 倍的检出限代替其相应的不确定度; 3) VOCs 从排放源到采样点要经过一定距离的传输, 传输过程中性质活泼的 VOCs 会反应分解, 因此选取时排除一些有较高活性的物质。不确定度的算法根据 EPA PMF 官方规定方法如下(公式 4):

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

公式 4 中, C 为 VOCs 物种浓度, Unc 为 VOCs 物种不确定度, EF (Error Fraction) 为误差分数, 一般可设为 5%~20%, MDL (Method Detection Limit) 为最低检出限。

3. 结果与讨论

3.1. 典型臭氧污染过程分析

2020 年 9 月 1~9 日期间, 先后受“美莎克”及“海神”两个台风外围下沉气流影响, 长三角区域内

整体天气静稳，扩散条件较差。六安市出现了连续 9 个臭氧污染天，为长三角区域唯一一个连续 9 天臭氧污染的城市。由图 1 六安、合肥、南京和上海市 9 月 1~9 日臭氧浓度小时值可以看出，除明显的午后臭氧浓度峰值外，均在凌晨时段还出现了次峰值。

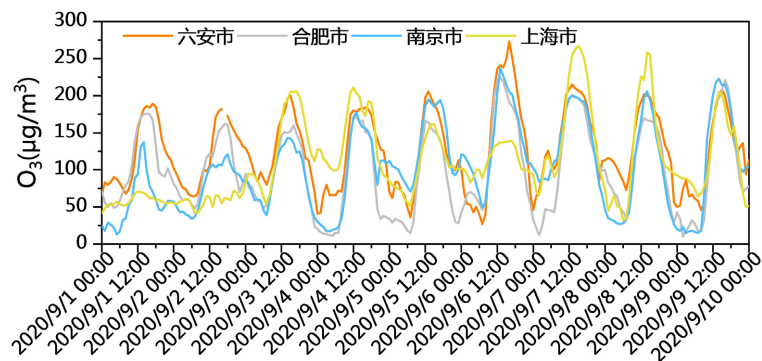


Figure 1. Changes in ozone concentration in Lu'an, Hefei, Nanjing and Shanghai from September 1 to 9, 2020

图 1. 2020 年 9 月 1 至 9 日六安、合肥、南京及上海臭氧浓度变化

以 2021 年 9 月 6 日，六安市臭氧浓度最高的一天为例，从图 2 中可知 9 月 6 日台风位于中国东部沿海地区，其中心海平面气压极低，以台风眼为中心出现逆时针气旋环流，台风中心降水较大，温度较低。受到台风外围的影响，六安市气压偏低，风速较小，无降水，温度高。该气象条件十分有利于臭氧的生成。

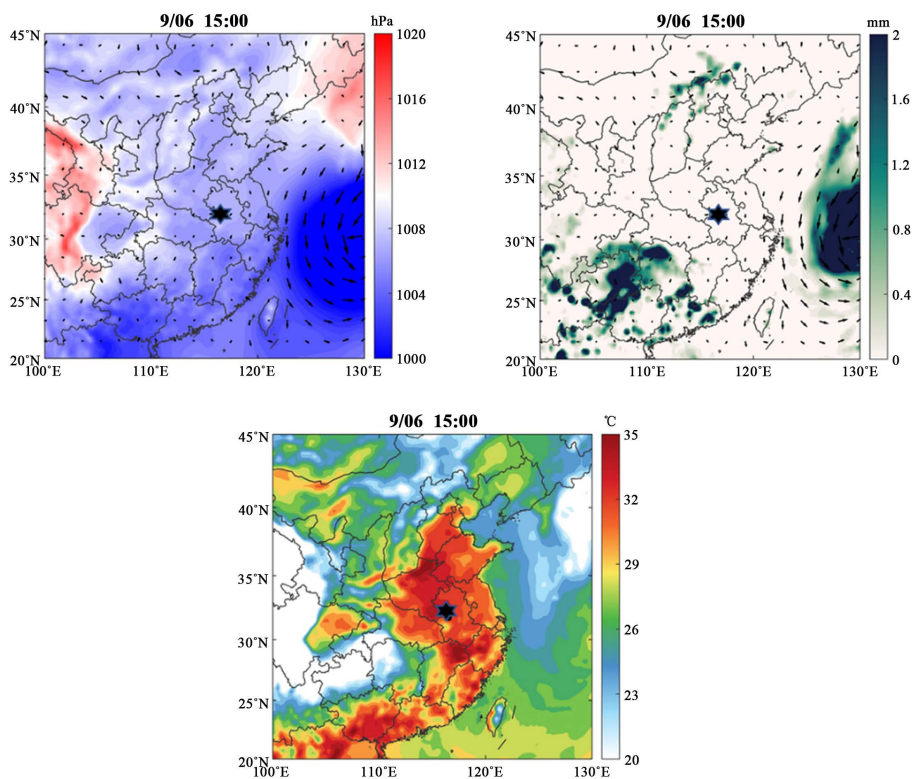


Figure 2. Distribution of mean sea level pressure, wind field, precipitation and temperature in Lu'an City under typhoon weather on September 6, 2020

图 2. 2020 年 9 月 6 日台风天气下六安市平均海平面气压、风场、降水和温度分布

形成上述气象条件的原因与台风外围的下沉气流有关。由图 3 可知, 受到多个台风的影响, 9 月 2 日至 9 日六安市上空频繁出现下沉气流。有研究表明, O_3 的浓度在垂直方向上是随高度先升高后下降, 无论污染天与非污染天, 峰值出现在 600~800 m 范围, 一方面在 O_3 污染时段, 在午间到午后, 高浓度输送带在低空形成, 持续向下输送, 这种低空输送的 O_3 与地表光化学反应生成的 O_3 形成叠加影响, 地表 O_3 污染加重[10]。另一方面, 高空缺乏滴定臭氧的 NO , 且随着夜间边界层高度降低, 有可能导致 O_3 从高空残余层进入地面的夜间混合层, 导致近地面 O_3 浓度的夜间升高。

叠加本次台风过境外围的强下沉气流的影响, 可能进一步加剧了夜间高空臭氧的垂直输送, 导致本次长三角区域多个城市出现夜间臭氧浓度不降反升(表 2)。

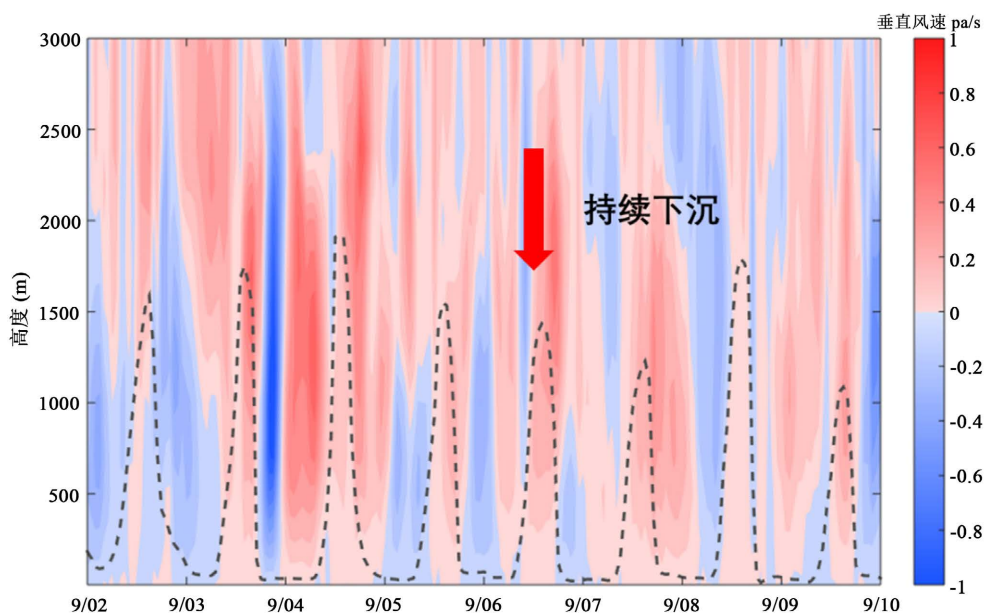


Figure 3. Time-height diagram of vertical wind speed in Lu'an City from September 2 to 9, 2020 (red indicates subsidence, blue indicates rise, and black dotted line indicates boundary layer height)

图 3. 六安市 2020 年 9 月 2 日至 9 日垂直风速时间 - 高度图(红色表示下沉, 蓝色表示上升, 黑色虚线为边界层高度)

Table 2. Urban ozone concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in Yangtze River Delta region from September 1 to 9, 2020

表 2. 2020 年 9 月 1~9 日长三角区域城市臭氧浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

区域	城市	9/1	9/2	9/3	9/4	9/5	9/6	9/7	9/8	9/9	超标天数
西部 区域	黄山市	110	121	138	122	128	149	147	143	154	0
	蚌埠市	162	127	151	153	163	192	176	182	186	6
	六安市	177	167	175	180	181	240	204	188	180	9
	滁州市	113	132	129	181	213	202	190	163	191	6
	淮北市	188	165	141	134	161	215	172	195	180	7
	铜陵市	85	106	127	121	163	176	166	142	150	3
	亳州市	159	167	154	142	145	175	176	200	182	5
	宣城市	105	113	145	137	152	150	181	177	170	3
淮南市	173	161	165	153	185	225	199	183	197	8	

Continued

西部 区域	宿州市	178	160	138	138	156	193	171	183	170	5
	阜阳市	144	163	155	141	159	196	185	176	187	5
	合肥市	162	144	146	158	148	203	190	159	190	4
	安庆市	140	130	159	152	148	192	174	168	164	4
	芜湖市	78	100	143	142	163	172	176	161	141	4
	马鞍山市	88	97	145	163	157	209	201	155	162	4
	池州市	128	136	174	152	173	222	200	180	176	6
北部 区域	连云港市	128	163	138	160	186	216	214	172	175	7
	徐州市	150	166	142	144	155	212	170	182	178	5
	盐城市	78	108	136	177	190	196	199	220	176	6
	淮安市	94	108	115	180	181	195	193	161	157	5
	宿迁市	122	142	141	156	177	210	204	201	184	5
腹地 城市	南京市	95	109	132	158	185	205	193	170	203	5
	扬州市	79	116	139	178	194	203	178	220	177	6
	镇江市	85	112	171	180	193	206	192	206	194	7
	泰州市	76	115	143	211	218	187	190	222	186	6
	常州市	90	117	178	187	205	197	220	221	234	7
	苏州市	92	113	186	193	188	169	234	232	256	7
	无锡市	106	110	176	198	206	179	224	243	237	7
	南通市	70	87	146	190	168	136	193	204	216	5
	上海市	66	67	194	194	146	136	243	210	176	5
	嘉兴市	102	114	188	223	176	190	231	222	257	7
	杭州市	123	124	165	163	168	191	202	199	222	7
	湖州市	135	99	182	206	197	225	205	242	222	7
南部 区域	宁波市	73	117	201	171	155	152	221	143	170	4
	绍兴市	111	132	197	172	160	205	232	162	244	7
	金华市	119	129	176	157	189	185	168	160	217	5
	衢州市	105	110	153	96	153	156	156	167	180	2
	温州市	77	90	157	175	159	136	197	114	158	2
	台州市	65	94	180	184	173	169	208	162	154	6
	舟山市	66	99	189	185	137	143	223	187	141	4
	丽水市	118	101	140	148	157	166	159	127	136	1

图4为2020年9月1~9日六安市臭氧浓度及风矢量(监测大楼点位数据)小时变化,由图4可以看出,期间风向有明显的日变化特征:午后臭氧浓度峰值时段,往往主导风向为偏西北风或偏东风(东北和东南风)主导;而进入夜间后,凌晨臭氧浓度升高时段往往主导风向转为偏南风。9月8日凌晨臭氧浓度出现高值,浓度超过 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

受到台风的影响,六安市上空出现明显的下沉气流。从图3中可知,9月8日凌晨的下沉气流从2500m左右一直延伸至地面,表明凌晨的臭氧高值一部分原因是由高层下沉气流造成的。除了垂直输送以外,水平传输可能也是夜间臭氧高值的原因之一。图5结合六安市周围的地势特征和当日的风场分布可知,

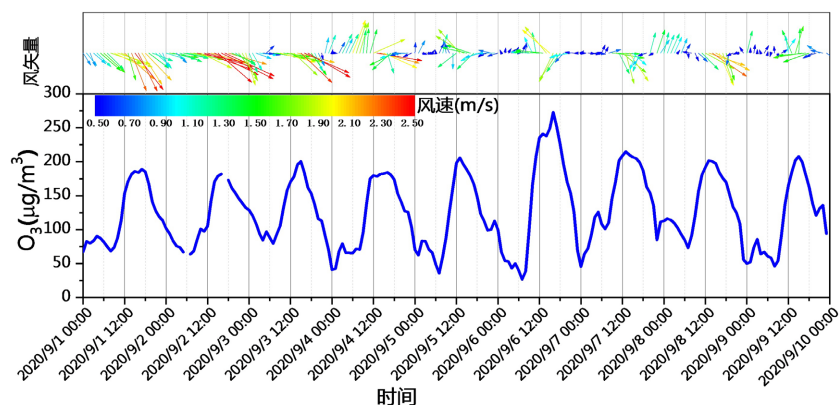


Figure 4. Ozone concentration and wind direction and speed at monitoring buildings in Lu'an City from September 1 to 9, 2020

图 4. 2020 年 9 月 1~9 日六安市监测大楼点位臭氧浓度及风向风速

六安市的西南方向存在一个山脉，这个山脉会阻挡气流的水平传输，导致山脉所在的区域风速变小，且风向紊乱。在 9 月 7 日夜间至 9 月 8 日的凌晨，主导风向为西南风。当气流经过山脉时，风速受到山脉的阻挡作用而变小，导致六安市的污染扩散能力较差。因此，9 月 8 日凌晨的臭氧高值的形成原因是：1) 受到台风外围的下沉气流影响，高空较高浓度的臭氧下沉至地表；2) 受到大别山脉的阻挡，水平扩散能力较差，导致污染物无法扩散出去。

综上所述，六安市这次臭氧连续污染过程是气象因素和人为因素共同主导，主要是受台风外围的下沉气流及高空臭氧的垂直输送影响，加上水平扩散较差，导致出现连续的臭氧污染。

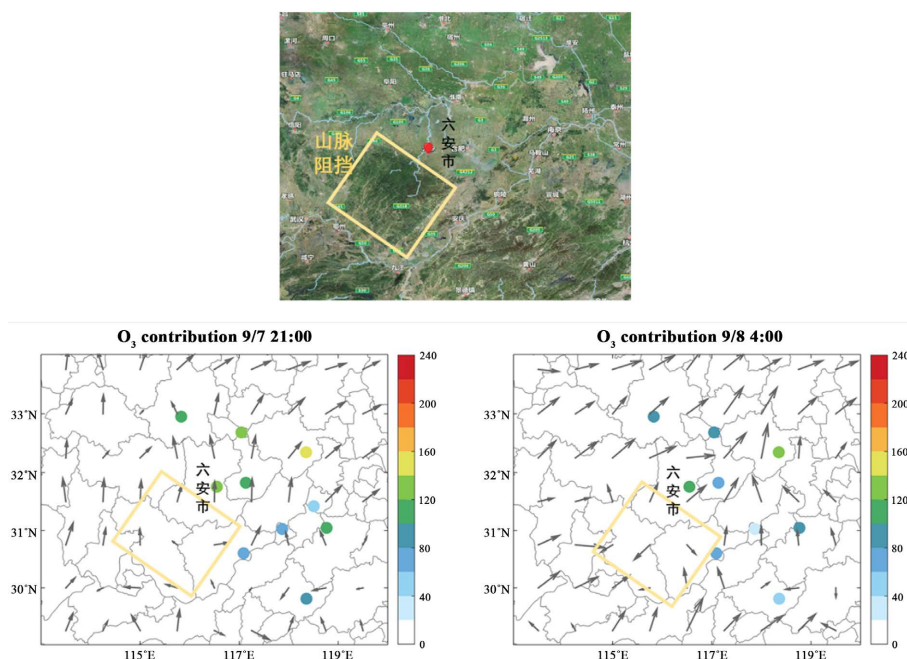


Figure 5. Terrain around Lu'an City and distribution of wind field and ozone concentration at 21:00 p.m. on September 7 and 4:00 a.m. on September 8 (yellow box is the location of Dabie Mountain)

图 5. 六安市周边地形及 9 月 7 日夜间 21:00 时与 9 月 8 日凌晨 4:00 时风场及站点臭氧浓度分布(黄色框为大别山所在位置)

3.2. VOCs 污染水平

在线监测期间，站点 TVOC 的平均浓度为 30.9 ppb。TVOC 的浓度水平波动幅度较大，从图 6 的时间来看，TVOC 的夜间浓度水平普遍高于白天，夜间浓度波动幅度较明显，这是由于夜间边界层高度下降，不利于污染物扩散，且缺乏光化学反应，致使 TVOC 浓度水平较高，而白天由于 VOCs 的光化学反应，浓度较低。整体 TVOC 浓度水平呈现逐渐升高的趋势，这主要是由于进入秋冬季后，扩散条件进一步转差。

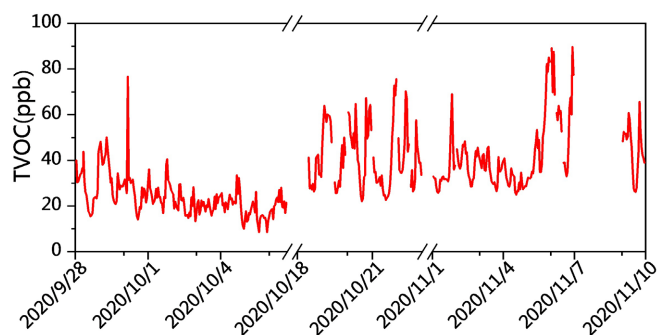


Figure 6. Change trend of VOCs concentration of monitoring site
图 6. 监测站点 VOCs 总浓度变化趋势

3.3. VOCs 特征物种分析

监测期间六安市在线站点 VOCs 类别中占比最高的为烷烃，为 34.50%，其次为氯代烃，占比为 16.65%，随之为芳香烃，为 16.45%，这三种类别的浓度占比高达 67.6% (图 7)。随着监测时间的推移，整体烷烃占比呈现下降的趋势，芳香烃、卤代烃和 OVOCs 占比逐渐升高(图 8)。

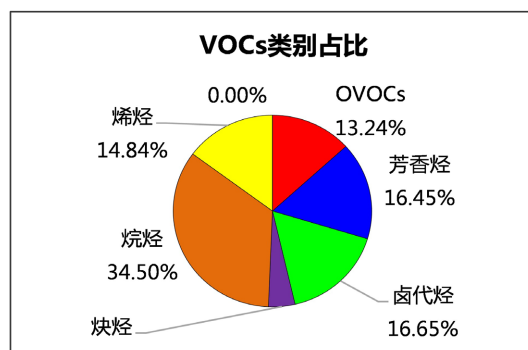


Figure 7. VOCs Category proportion diagram
图 7. VOCs 类别占比图

3.4. VOCs 活性分析

六安市在线站点前 10 组分(图 9)中，主要包括 3 种烷烃、2 种芳香烃、2 种 OVOCs、1 种炔烃和 2 种卤代烃。高浓度组分主要以烷烃为主，排在前两位的是乙烷和丙烷，浓度分别为 2.77 ppb 和 2.71 ppb；乙炔和乙烯次之，浓度分别为 1.79 ppb 和 1.71 ppb；其余组分的浓度在 0.93~1.38 ppb 范围内。在浓度最大的 10 种 VOCs 物种中，浓度较高的物种烷烃占比为 42.6%，结合数据及实地情况，该类物质的主要来源为机动车尾气排放或其他燃烧过程。

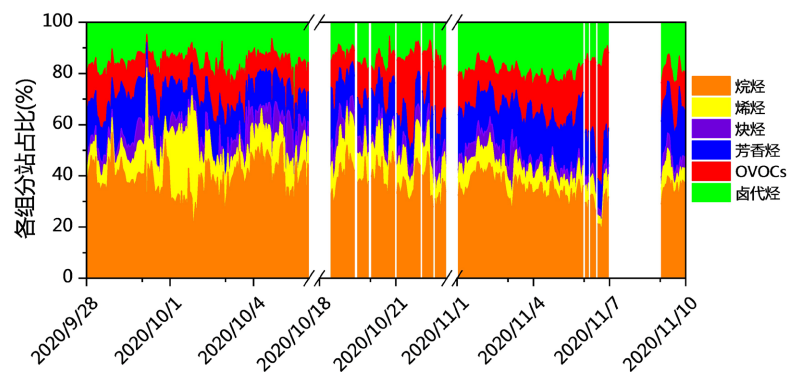


Figure 8. VOCs category proportion time series stack diagram

图 8. VOCs 各类别占比时间序列堆叠图

在站点的所有监测组分(图 10、图 11)中, OFP 值与浓度值均大于该站点 90 分位数的组分为间/对二甲苯、甲苯, 这 2 种组分同时兼具较高的臭氧贡献潜势与管控减排潜力。因此, 间/对二甲苯、甲苯作为该站点的优控物种。站点 OFP 值排名前十的组分中, 芳香烃占 5 种, 烯烃占 4 种, OVOCs 占 1 种。

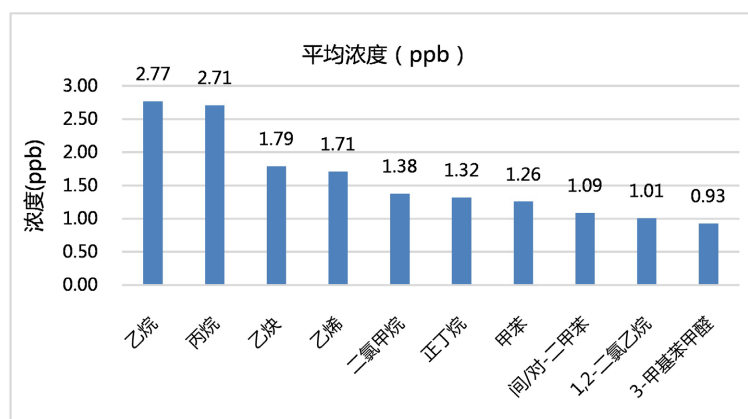


Figure 9. Top ten concentration components and concentration contributions

图 9. 前十个浓度组分和浓度贡献

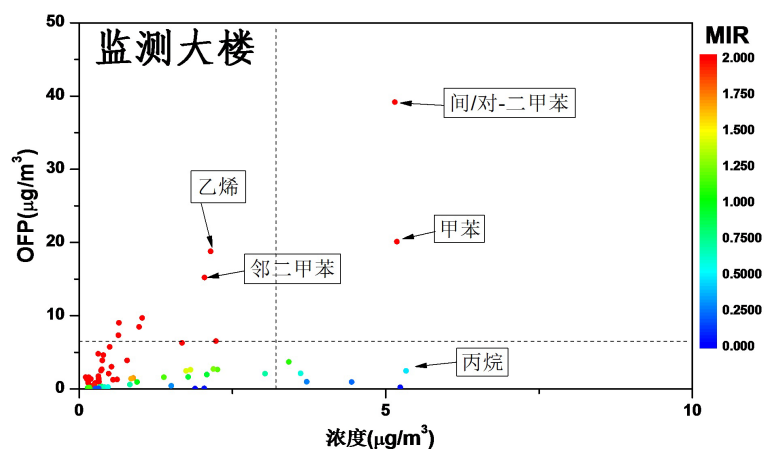


Figure 10. Scatter diagram of component concentration and OFP value

图 10. 组分浓度与 OFP 值散点图

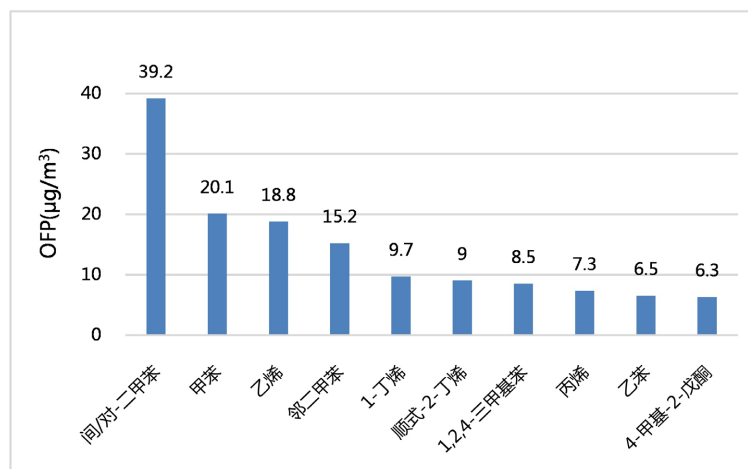


Figure 11. Histogram of the top 10 OFP of each component
图 11. 各组分的 OFP 排名前 10 的柱状图

3.5. VOCs 源解析

运用 PMF 受体模型对本次监测期间的 VOCs 在线监测数据进行来源解析。通过实际 Q 值与理论 Q 值、模拟值和观测值的对比，数据残差的检验，各个因子的代表性和之间的分离度、各因子的特征物种的确定等，最终确定了 6 个不同的来源，即燃烧源、溶剂使用源、工业排放源、油品挥发源、植物源、机动车尾气排放源，如图 12 所示。

因子 1 中主要贡献物乙烷、丙烷、乙炔、乙烯、丙烯、苯。苯及短链烷/烯炔等是燃烧相关过程排放的重要 VOCs 特征物种，丙烷与化石燃料相关，乙炔与乙炔为燃烧源示踪物[11]，因此判断该源为燃烧源。

因子 2 中主要贡献物为甲苯、乙苯、间对二甲苯、邻二甲苯等苯系物以及二氯甲烷，甲苯、乙苯、间对二甲苯及邻二甲苯通常来源于涂料使用，主要来源包括建筑涂料喷涂过程、家庭生活中的油漆溶剂使用，以及涂料生产、金属表面处理、家具制造等行业。其次，二氯甲烷常用作工业溶剂或粘合剂[7]，因此判断该源为溶剂使用源。

因子 3 中主要贡献物为正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷等高碳烷烃以及 1,3,5-三甲苯、1,2,4 三甲苯、1,2,3 三甲苯等苯系物、以及二氯甲烷，1,2,-二氯甲烷等卤代烃。有研究发现高碳烷烃多以化工行业排放为主[12]，而三甲苯等苯系物也是工业排放的重要物质[13] [14]，因此判断该源为工业排放源。

因子 4 中主要贡献物种为正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷这类与汽油相关的物种，异戊烷、正戊烷常见于汽油蒸汽中，且该源中乙烯、乙炔这类与燃烧相关的污染物含量非常低，同时与工业源有关的烯炔类物质含量也非常低[13]，因此判断该源为油品挥发源。

因子 5 中主要贡献物种为异戊二烯，异戊二烯浓度约占该源浓度的 94%，其余组分在该因子中含量较低，而异戊二烯主要来源于植物光合作用排放[15]，因此判断该源为植物排放源。

因子 6 中主要贡献物种为低碳烷烃，如乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷等，这些低碳烷烃通常出现于化石燃料相关来源。该源中除低碳烷烃外还存在与燃烧相关的物种如乙烯与乙炔，乙炔、乙炔会产生于机动车内燃机的不完全燃烧，以及苯与甲苯等苯系物。有研究发现苯、甲苯在城市中也常见于汽车尾气排放，该因子中甲苯/苯(T/B)小于 2.0，一般认为 T/B 小于 2.0 表示机动车尾气为主要来源[16]。因此判断该源为机动车尾气源。

根据模型运行出的结果，做各个源成分谱相关性，得到各个因子间的相关性系数 r 均小于 0.8，各个因子间呈弱相关或者无相关性，差异较大，分源较合理。

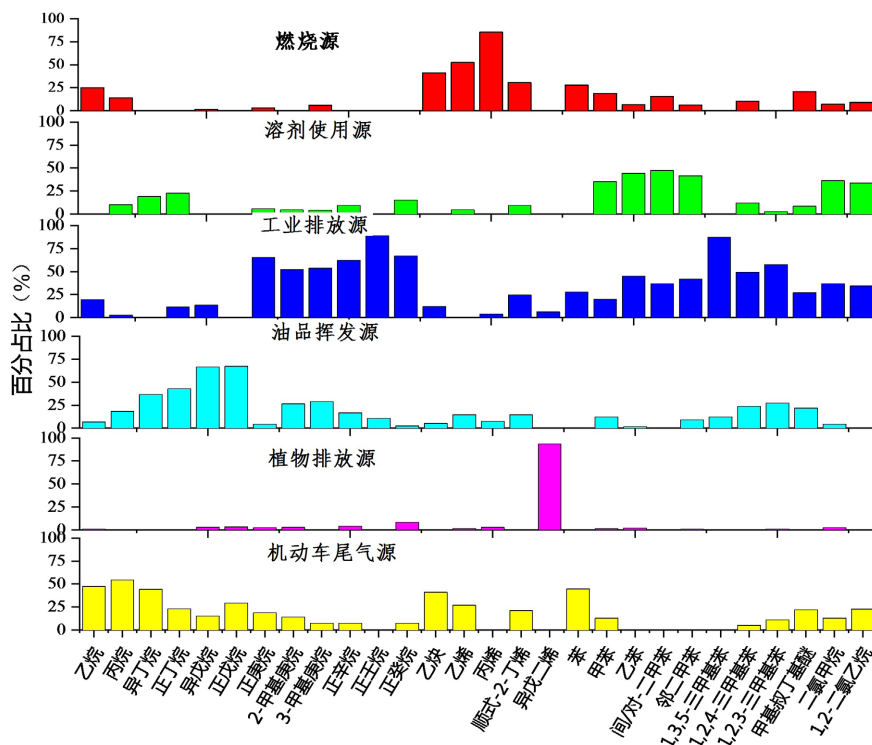


Figure 12. Concentration composition spectrum of VOCs pollution source at monitoring station

图 12. 监测站点 VOCs 污染源的浓度成分谱

六安在线站点各污染源对 VOCs 贡献占比及各污染源 OFP 贡献情况分别见图 13。从 VOCs 贡献占比可得，机动车尾气占比最高，达 28.93%，其次为工业排放源，占比为 18.53%。从 OFP 贡献分布来看，人为源中工业排放源对 OFP 的贡献最大，占总 OFP 生成的 28.42%，其次为溶剂使用源，对 OFP 的贡献为 23.96%。

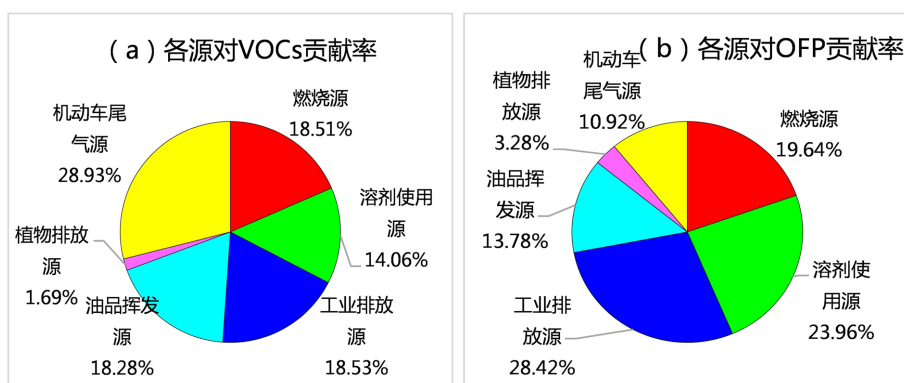


Figure 13. Contribution of each pollutant source to VOCs (a) and OFP (b) were calculated by PMF model

图 13. PMF 模型解析出的各污染源对 VOCs 贡献率(a)及各污染源对 OFP 贡献率(b)

根据前述分析，在线 VOCs 监测站点的 OFP 前十组分为间/对 - 二甲苯、甲苯、乙烯、邻二甲苯、1-丁烯、顺式-2-丁烯、1,2,4-三甲苯、丙烯、乙苯、4-甲基-2-戊酮。因基于模型运算和组分本身性质所限，

1-丁烯、4-甲基-2-戊酮并不适合在 PMF 中进行来源解析。因此本次只分析了甲苯、间对二甲苯、乙苯、乙烯、邻二甲苯、1,2,4-三甲苯、顺-2-丁烯、丙烯等组分。由图 14 可知, 臭氧生成潜势第二高的甲苯主要来源于溶剂使用源(35%); 排名第 1、第 9、第 4 的间对二甲苯、乙苯、邻二甲苯主要来源于溶剂使用外, 还来源于工业排放; 排名第 3 的乙烯主要来源于燃烧源(52%)和机动车尾气(26%); 排名第 7 的 1,2,4-三甲苯主要来源于工业排放(49%); 排在第 6 的顺-2-丁烯主要来源为工业排放(24%)、燃烧源(30%)和机动车尾气(21%)。排在第 8 的丙烯主要来自于燃烧源(85%)。

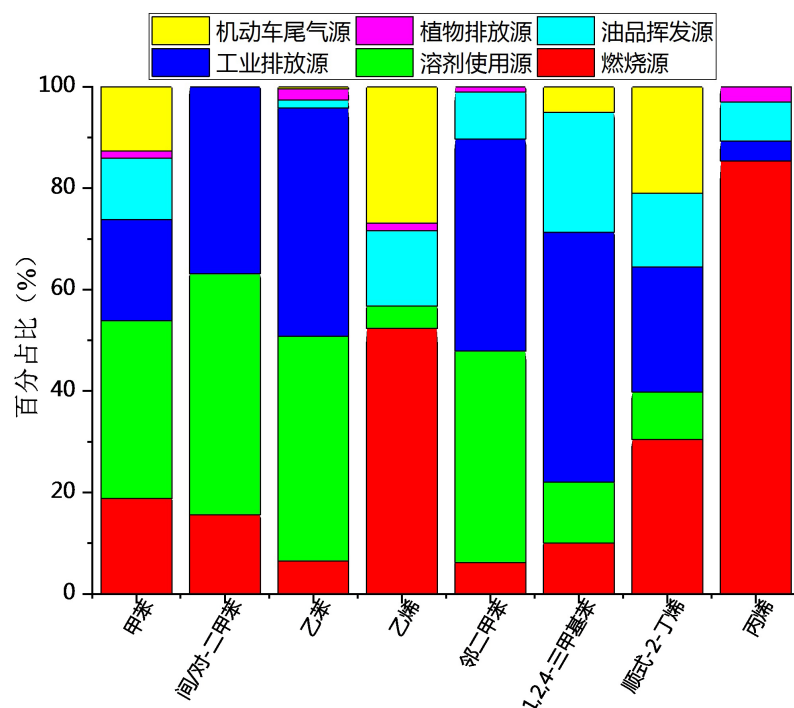


Figure 14. Proportion of pollutant sources of the top 10 VOC components with the largest OFP contribution during monitoring

图 14. 监测期间 OFP 贡献最大的前 10 种 VOC 组分的各污染源占比

4. 结论

六安市的一次连续臭氧污染受到台风外围的下沉气流叠加山脉的阻挡导致扩散受阻的影响, 气象因素主导的臭氧污染, 由于气象因素不可控, 进一步探究人为因素的臭氧前体物排放的特征。主要研究结论有:

1) 在六安市在线 VOCs 监测中, 得到站点 VOCs 平均浓度水平为 30.9 ppb, 占比较高的 VOCs 类别为烷烃。监测大楼站点 OFP 值排名前十的组分中, 芳香烃占 5 种, 烯烃占 4 种, OVOCs 占 1 种, OFP 值与浓度值均大于该站点 90 分位数的组分为间/对二甲苯、甲苯, 这 2 种组分同时兼具较高的臭氧贡献潜势与管控减排潜力, 说明当地工业排放和溶剂使用对臭氧生成起了主要的促进作用。

2) 运用 PMF 受体模型确定了 6 个不同的来源, 即燃烧源、溶剂使用源、工业排放源、油品挥发源、植物源、机动车尾气排放源, 六安市的 O₃ 生成起到主导作用的是机动车尾气源和工业排放源, 建议该源作为优控源。

3) 臭氧污染的发生是复杂多变的, 是自然因素和人为因素共同作用导致的, 由于气象因素的不可控, 所以了解六安市当地 VOCs 的排放特征、主要来源, 对六安市的臭氧污染防控有重要的意义。

参考文献

- [1] 朱萍, 胡金旭, 朱海林, 等. 黄冈市臭氧及其前体物 VOCs 污染特征及来源解析[J]. 工程建设与设计, 2019(20): 118-122.
- [2] 姜德超. 城市大气挥发性有机物(VOCs)污染特征及来源解析[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东建筑大学, 2015.
- [3] 李阳. 挥发性有机物(VOCs)污染防治技术政策[J]. 化工管理, 2017(27): 123.
- [4] Sillman, S. (1999) The Relation between Ozone, NO_x and Hydrocarbons in Urban and Polluted Rural Environments. *Atmospheric Environment*, **33**, 1821-1845. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00345-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00345-8)
- [5] Duan, J.C., Tan, J., Yang, L., *et al.* (2008) Concentration, Sources and Ozone Formation Potential of Volatile Organic Compounds (VOCs) during Ozone Episode in Beijing. *Atmosphere Research*, **88**, 25-35. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2007.09.004>
- [6] Geng, F.H., Zhang, Q., Tie, X.X., *et al.* (2009) Aircraft Measurements of O₃, NO_x, CO, VOCs, and SO₂ in the Yangtze River Delta Region. *Atmospheric Environment*, **43**, 584-593. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.021>
- [7] 刘泽常, 张帆, 侯鲁健, 等. 济南市夏季环境空气 VOCs 污染特征研究[J]. 环境科学, 2012, 33(10): 3656-3661.
- [8] 李娜. 济南市环境空气中 VOCs 组分特征及转化规律研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东建筑大学, 2014.
- [9] 张靖, 邵敏, 苏芳. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征[J]. 环境科学研究, 2004, 17(5): 1-5.
- [10] Ou, J., Zheng, J., Li, R., *et al.* (2015) Speciated OVOC and VOC Emission Inventories and Their Implications for Reactivity-Based Ozone Control Strategy in the Pearl River Delta Region, China. *Science of the Total Environment*, **530-531**, 393-402. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.062>
- [11] Li, K., Li, J., Wang, W., *et al.* (2017) Evaluating the Effectiveness of Joint Emission Control Policies on the Reduction of Ambient VOCs: Implications from Observation during the 2014 APEC Summit in Suburban Beijing. *Atmospheric Environment*, **164**, 117-127. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.05.050>
- [12] 何国文, 吴兑, 吴晟, 等. 嘉兴夏季臭氧污染的近地层垂直变化特征[J]. 中国环境科学, 2020, 40(10): 4265-4274.
- [13] 杨辉, 朱彬, 高晋徽, 等. 南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析[J]. 环境科学, 2013, 34(12): 4519-4528.
- [14] 余宇帆. 珠江三角洲地区典型工业 VOCs 源排放成分谱研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [15] 郭文凯, 刘镇, 刘文博, 等. 兰州生物质燃烧 VOCs 排放特征及其大气环境影响[J]. 中国环境科学, 2019, 39(1): 40-49.
- [16] 傅晓钦, 翁燕波, 钱飞中, 等. 行驶机动车尾气排放 VOCs 成分谱及苯系物排放特征[J]. 环境科学学报, 2008, 28(6): 1056-1062.