

刘毅<sup>1</sup> 俞颖<sup>1</sup> 宋锴<sup>1</sup> 万子超<sup>1</sup> 陆思华<sup>1</sup> 于雪娜<sup>1</sup> 曾立民<sup>1,2</sup> 郭松<sup>1,2</sup>

# 德州市冬季大气挥发性有机物污染特征及其对臭氧和二次有机气溶胶生成的贡献

## 摘要

利用气相色谱-质谱仪/火焰离子检测器(Online-GC-MS/FID)对2017年冬季山东德州大气中99种挥发性有机物(VOCs)进行连续测量,研究了VOCs浓度和组分特征、日变化趋势、来源及其对臭氧(O<sub>3</sub>)、二次有机气溶胶(SOA)生成的贡献。结果表明,德州大气VOCs平均体积分数为(47.74±33.11)×10<sup>-9</sup>,烷烃占比最大,为40.66%。总VOCs及其组分表现出早晚体积分数高、中午体积分数低的日变化规律。德州大气中丙烷、丙烯、苯及甲苯和二氯甲烷分别受到液化石油气挥发、生物质燃烧、机动车排放和溶剂使用等人为源的影响。反向轨迹模型分析发现,北方内陆气团对德州VOCs体积分数具有一定贡献。烷烃、烯烃、芳香烃的臭氧生成潜势分别为(34.87±33.60)、(120.48±118.76)和(59.77±94.14)μg/m<sup>3</sup>,乙烯、丙烯、甲苯和间/对二甲苯的贡献较大。芳香烃氧化主导了SOA生成,其贡献率为93.7%,甲苯、间/对二甲苯、苯对SOA生成的贡献最大。为解决大气复合污染问题、实现臭氧和PM<sub>2.5</sub>协同控制,德州应重点控制甲苯、间/对二甲苯等芳香烃的排放。

## 关键词

挥发性有机物;芳香烃;臭氧生成潜势;二次有机气溶胶

中图分类号 X511

文献标志码 A

收稿日期 2020-10-16

资助项目 国家重点研发计划(2017YFC021-3000,2016YFC0202000);国家自然科学基金(41977179,21677002,91844301)

## 作者简介

郭松(通信作者),男,博士,研究员,博士生导师,主要研究方向为大气环境化学、大气气溶胶二次转化及其效应。songguo@pku.edu.cn

## 0 引言

随着城市化、工业化进程加快,以PM<sub>2.5</sub>和臭氧复合污染为特征的大气污染问题日益突出。挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是臭氧(O<sub>3</sub>)和二次有机气溶胶(Secondary Organic Aerosol, SOA)的重要前体物<sup>[1-2]</sup>。开展VOCs污染特征及其来源研究,对于制定精准高效的大气污染治理策略、实现O<sub>3</sub>和PM<sub>2.5</sub>的协同控制具有重要意义。

在过去几年里,我国许多学者对VOCs展开了研究,主要包括VOCs浓度特征、来源解析以及化学反应活性等。张博韬等<sup>[3]</sup>对2015年北京城区和背景点的VOCs浓度进行监测,结果表明烷烃是对VOCs体积分数贡献最大的组分,人为源排放是导致城区臭氧生成潜势(Ozone Formation Potential, OFP)升高的重要原因。朱少锋等<sup>[4]</sup>对2010年深圳大气VOCs展开观测,发现芳香烃的臭氧生成潜势最高(51.1%),其次为烯烃,而烷烃最低。何丽等<sup>[5]</sup>利用气溶胶生成系数评估了成都大气VOCs对SOA的生成贡献,发现甲苯、间/对二甲苯、乙苯等芳香烃对SOA生成的贡献最大。邹宇等<sup>[6]</sup>对广州复合污染过程进行研究,发现VOCs和NO<sub>x</sub>浓度变化导致O<sub>3</sub>浓度升高,加速了VOCs氧化生成SOA,其中甲苯、异戊二烯和间/对二甲苯是对O<sub>3</sub>和SOA生成均有较大贡献的物种。

目前,国内关于VOCs的研究大多集中在长三角<sup>[7]</sup>、珠三角<sup>[8-9]</sup>以及京津冀<sup>[10]</sup>等经济发达和人口稠密的城市群。山东德州作为京津冀大气污染传输通道的“2+26”城市之一,面临着严峻的大气污染防控形势。但相比于几大城市群,国内对包含德州在内的中小城市大气VOCs污染情况的研究较少。为深入了解德州市大气VOCs污染情况和二次转化特征,本研究在德州市平原县气象局监测站对99种大气VOCs展开为期3个月的在线监测,分析了冬季德州市VOCs的组成和日变化规律,结合物种相关性、反向轨迹模型,初步判断德州市大气VOCs来源,计算不同VOCs物种对臭氧和SOA生成的贡献,考察其特征污染物,为德州市降低前体物浓度,实现PM<sub>2.5</sub>和臭氧的协同控制提供科学依据。

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 南京信息工程大学 大气环境与装备技术协同创新中心,南京,210044

## 1 材料与方法

### 1.1 采样时间和采样地点

德州地处中国华北平原,山东西北部.本研究于2017年11月2日至2018年1月22日连续测量德州市大气 VOCs 浓度.采样点位于德州市平原县气象局气象观测站,经纬度为  $116^{\circ}27'54''\text{E}$ ,  $37^{\circ}08'51''\text{N}$ .该观测站位于平原县经济开发区,距离德州市区 41 km,采样点周边主要为农田,无明显工业污染源,该观测站点属于郊区点(图 1).

### 1.2 挥发性有机物在线测量与分析方法

采用在线-气相色谱-质谱/氢火焰离子化检测器(Online-GC-MS/FID)对观测点的 VOCs 进行实时监测.该装置主要由采样、浓缩、色谱分析和检测系统组成.环境大气通过采样系统采集后,进入浓缩系统,VOCs 在毛细管捕集柱中被冷冻捕集,并被快速加热解析,随后进入气相色谱分析系统.经 PLOT  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 DB624 色谱柱分离后,大气中的 VOCs 分别被 FID 和 MS 检测器检测.整个过程通过控制软件自动完成,并配有加热反吹和自动标定系统.仪器对不同 VOCs 物种的方法检测限为  $(3\sim 50)\times 10^{-12}$ .

VOCs 测量全过程采取严格的质量保证和质量控制措施.通过内标和外标法,进行系统标定和日校准工作.4 种内标化合物(分别为一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯、氯苯-d5、4-溴氟苯)和外标气体均由美国标准气体厂商 Linde Electronics and Specialty Gases 公司提供.内标与外标化合物通过 Entech 4600 动态稀

释配气仪,利用高纯氮进行稀释.内标体积分数为  $4\times 10^{-9}$ ,外标体积分数范围为  $(0.5\sim 8)\times 10^{-9}$ ,并在此范围内选择 5 个体积分数点建立工作曲线.进样时加入等量内标物进行分析,同一体积分数梯度重复进样 3~4 次,以各目标化合物相对于内标物的响应为纵坐标,标准物质和内标物的体积分数比为横坐标作图.监测期间,标准工作曲线各化合物的线性  $R^2$  均在 0.99 以上.

### 1.3 其他数据来源

除了 VOCs 的观测外,本研究还利用美国 Aerodyne 公司制造的高分辨飞行时间气溶胶质谱(HR-ToF-AMS)对大气气溶胶的化学组分进行在线监测.HR-ToF-AMS 采集大气中颗粒物样品进入其高真空系统,并利用空气动力学透镜将样品汇聚成窄粒子束进入粒径室.在粒径室末端的粒子在约  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  下被加热,其挥发及半挥发化学组分瞬间气化,并被电子轰击源电离为离子碎片,进入飞行质谱进行分析,得到化学组分信息(主要包括有机物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐和氯盐).测量过程中采取严格质量保证和质量控制措施,实验前后,均会对 HR-ToF-AMS 进行离子化效率标定、离子传输效率标定与捕集效率校正工作.

臭氧以及氮氧化物采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的气体分析仪进行监测.气象参数则由德州市平原县气象站提供,包括风速、风向、温度、相对湿度、能见度和气压.

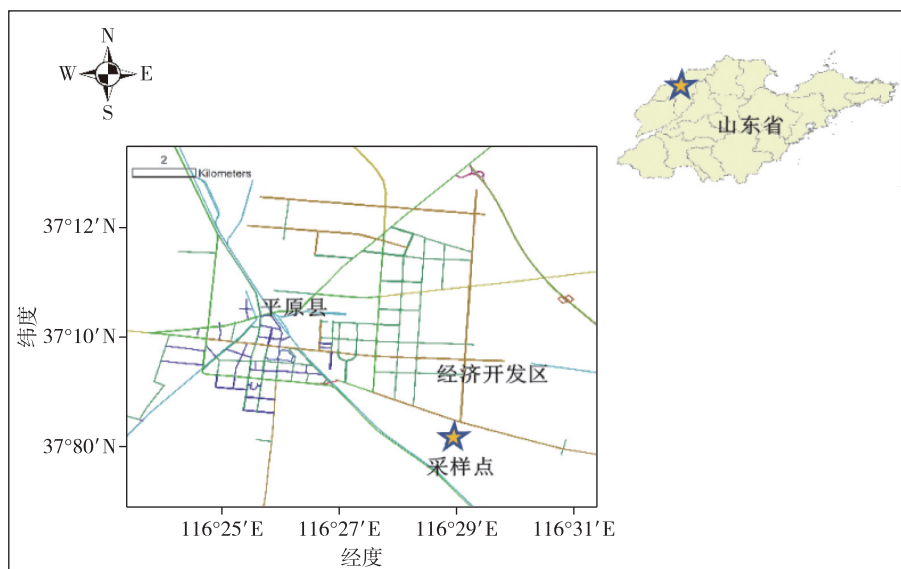


图 1 采样点位置

Fig. 1 Location of the sampling site

## 2 结果与讨论

### 2.1 观测期间气象要素特征

采样期间平均气温为  $(2.17 \pm 5.80)^\circ\text{C}$ , 平均气压为  $(1024 \pm 27.1)\text{hPa}$ , 相对湿度范围为  $23\% \sim 98\%$ . 3个采样月份里平均风速为  $(2.46 \pm 1.41)\text{m/s}$ , 以西南和东北风为主. 观测期间未出现极端天气情况, 气象特征较为稳定, 本次 VOCs 观测数据基本能反映大气中 VOCs 浓度的真实水平.

### 2.2 德州市大气挥发性有机物浓度水平和组成特征

本研究共监测 99 种 VOCs 组分, 包含 29 种烷烃、11 种烯烃、16 种芳香烃、28 种卤代烃、13 种含氧有机物(包括醛类 7 种、酮类 5 种、醚类 1 种)以及乙腈和乙炔, 图 2 为大气中  $\text{PM}_{2.5}$  小时平均质量浓度与 VOCs 体积分数的观测结果. 观测期间, 总 VOCs

(TVOCs) 的体积分数范围为  $(8.72 \sim 467.23) \times 10^{-9}$ , 平均体积分数为  $(47.74 \pm 33.11) \times 10^{-9}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度范围为  $(1.40 \sim 430.60)\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 平均质量浓度为  $(90.70 \pm 70.06)\mu\text{g}/\text{m}^3$ . 从图 2 中可以发现, 颗粒物出现高浓度值的部分时段, 大气 VOCs 也表现出较高的浓度水平.

不同种类的 VOCs 体积分数差异较大. 烷烃平均体积分数最高, 为  $(19.70 \pm 15.61) \times 10^{-9}$ , 占总 VOCs 的 40.66%, 其次是烯烃 (16.46%) 和含氧有机物 OVOCs (13.70%), 平均体积分数分别为  $(8.60 \pm 8.22) \times 10^{-9}$ 、 $(6.98 \pm 5.21) \times 10^{-9}$ . 平均体积分数位于前十的 VOCs 依次为乙烷 (16.63%)、乙烯 (12.76%)、丙烷 (9.80%)、乙炔 (9.26%)、乙醛 (6.08%)、正丁烷 (4.85%)、丙酮 (4.17%)、丙烯 (3.69%)、苯 (3.17%) 和二氯甲烷 (2.33%).

与国内其他城市相比(表 1), 冬季德州市 VOCs

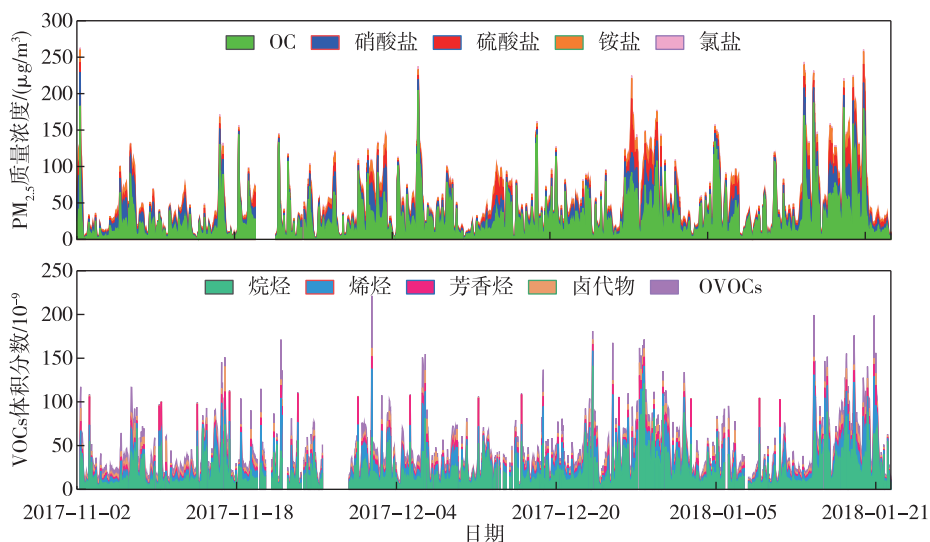


图 2  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度和 VOCs 体积分数随时间变化情况

Fig. 2 Time series of  $\text{PM}_{2.5}$  mass concentrations and VOCs volume fractions

表 1 德州市及国内其他城市的 VOCs 体积分数比较

Table 1 Comparison of VOCs volume fractions between Dezhou and other cities

城市	观测时间	站点类型	总 VOCs 体积分数/ $10^{-9}$	烷烃/ %	烯烃/ %	芳香烃/ %	体积分数排名前三 VOCs 物种
德州(本研究)	2017-11—2018-01	郊区点	47.74	40.66	16.46	8.05	乙烷、乙烯、丙烷
厦门 <sup>[11]</sup>	2014-01—02	郊区点	7.17	52.6	9.5	37.9	甲苯、正丁烷、异戊烷
南京 <sup>[12]</sup>	2015-01—12	城市点	17.49	56.51	11.06	22.30	丙烷、乙烷、乙炔
郑州 <sup>[13]</sup>	2018-04	城市点	30.66	35.3	5.2	10.0	丙酮、十二烷、二氯乙烷
宝鸡 <sup>[14]</sup>	2016-05—08	城市点	17.27	56.0	7.1	32.2	苯、丙烯、十一烷
南京 <sup>[15]</sup>	2018-09—10	工业点	64.3	33.1	7.0	12.4	乙烷、乙醇、丙烷
上海 <sup>[16]</sup>	2019-01—12	工业点	26.5	50.2	9.8	22.4	丙烷、乙烷、间/对二甲苯

体积分数水平偏高.在组成特征上,德州市烯烃占比(16.46%)明显高于其他城市(如郑州,5.2%;2018年南京,7.0%等),而芳香烃占比相对较低(8.05%),低于上海(22.4%)、2018年南京(22.30%)等城市,这可能与不同城市间的能源结构、机动车保有量以及采样时段有关.在VOCs浓度优势物种上,德州和2015年、2018年南京大气中的乙烷、丙烷体积分数较高,这可能受到当地机动车尾气排放、汽油挥发等人为源的影响.

### 2.3 德州市挥发性有机物体积分数日变化特征

图3为整个观测期间总VOCs及其组分、臭氧和氮氧化物体积分数的日变化情况.TVOCs、烷烃和烯烃日变化规律相似,凌晨VOCs及其组分体积分数较高,在08:00左右达到峰值,随后降低,12:00—16:00时段维持在较低水平,随后体积分数开始上升,19:00左右达到峰值,夜间大气中VOCs体积分数略有下降.VOCs日变化规律一般与交通流量和大气边界层状态有关.上下班期间,交通高峰导致机动车VOCs排放量高,大气VOCs体积分数升高;早晚大气边界层较低,污染物扩散条件差,VOCs体积分数升高;中午,大气边界层因温度升高而抬升,VOCs体积分数降低.芳香烃体积分数日变化曲线相对平稳,但在下午,芳香烃体积分数较低,这是因为下午温度较高、光照强烈,芳香烃可通过光化学反应被消耗.

醛酮类VOCs体积分数日变化规律为早晚高、中午低.研究表明,大气中OVOCs在夏季和冬季的来源存在明显差异,夏季OVOCs除了来自一次排放,也是光化学反应的中间产物;在光化学反应较弱的冬季,OVOCs主要来源于机动车尾气、化石燃料燃烧等人为排放源<sup>[17-18]</sup>.观测时段正值冬季,德州天气寒冷干燥,光化学活动较弱,OVOCs体积分数主要受汽车尾气及燃煤等人为源影响,故其表现出早晚高、中午低的特点.晚上OVOCs体积分数峰值高于早上,这可能是排放源强度不同造成的.

$\text{NO}_x$ 和 $\text{O}_3$ 平均体积分数分别为 $(37.35 \pm 29.68) \times 10^{-9}$ 和 $(20.33 \pm 12.76) \times 10^{-9}$ . $\text{NO}_x$ 和 $\text{O}_3$ 的日变化情况如图3所示, $\text{NO}_x$ 与VOCs变化趋势相似,但与 $\text{O}_3$ 日变化趋势相反. $\text{NO}_x$ 和VOCs是对流层臭氧的重要前体物,因此在光化学反应活跃的下午时段, $\text{NO}_x$ 、VOCs均被消耗而浓度降低, $\text{O}_3$ 则浓度升高.

### 2.4 德州市大气挥发性有机物来源及传输分析

#### 2.4.1 不同挥发性有机物物种相关性分析

由于不同排放源具有特定的VOC物种,可以利

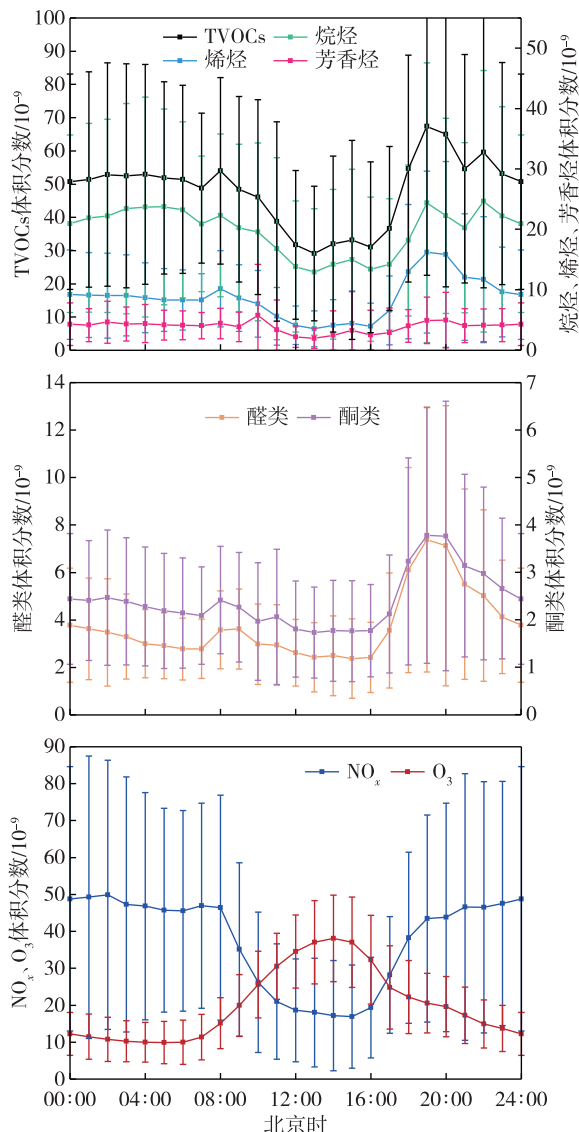


图3 德州市大气VOCs、 $\text{NO}_x$ 及臭氧日变化特征

Fig. 3 Diurnal variations of VOC species,  $\text{NO}_x$  and ozone in Dezhou

用VOCs中特征污染物的比值,初步判断VOCs的污染来源<sup>[19]</sup>.本研究选取丙烷、丁烷、丙烯、乙腈、苯、甲苯、二氯甲烷和氯仿这8种VOCs进行分析(图4).

丙烷是德州大气中体积分数排名第三的VOCs,平均体积分数为 $(4.68 \pm 4.39) \times 10^{-9}$ .丙烷与正丁烷、异丁烷均为液化石油气(LPG)的重要成分.观测数据表明,丙烷与正、异丁烷之间均有强相关性(相关系数 $r$ 分别为0.76、0.87),这说明德州大气中丙烷与正丁烷、异丁烷可能受到液化石油气挥发的影响.

丙烯是烯烃中体积分数排名第二的VOCs,平均体积分数为 $(1.76 \pm 2.02) \times 10^{-9}$ .丙烯不仅来源于柴油机动车尾气排放,也是秸秆燃烧废气排放的重要

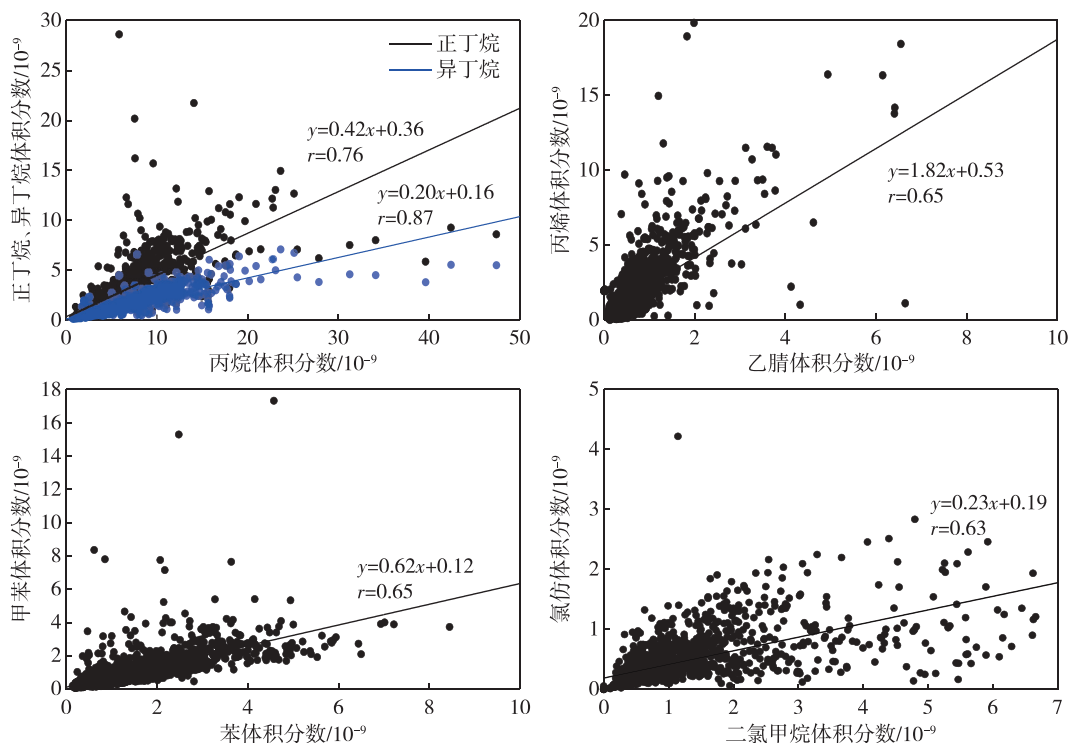


图4 物种相关性分析

Fig. 4 Correlation analysis between VOCs species

物质<sup>[20]</sup>.丙烯与生物质燃烧示踪物乙腈之间相关性较强( $r$ 为0.65),说明秸秆等生物质燃烧产生的废气对德州大气中的丙烯具有一定贡献.

大气中的苯和甲苯主要来自于机动车排放和溶剂挥发,甲苯(T)与苯(B)的体积分数比( $\varphi(T)/\varphi(B)$ )常用来判断机动车尾气对VOCs的贡献.通常认为, $\varphi(T)/\varphi(B)$ 小于2表示受机动车尾气影响显著, $\varphi(T)/\varphi(B)$ 较大时,受溶剂挥发等其他污染源影响显著<sup>[21]</sup>.甲苯与苯的体积分数比为0.62且二者强相关( $r=0.65$ ),表明机动车尾气排放是苯和甲苯的重要来源.

二氯甲烷和氯仿均为化工领域广泛使用的有机溶剂,溶剂挥发是二者共同的污染源之一.在本次观测中,德州二氯甲烷、氯仿的平均体积分数分别为 $(1.18 \pm 1.29) \times 10^{-9}$ 和 $(0.54 \pm 0.47) \times 10^{-9}$ ,是德州大气体积分数排名前二的卤代物.二氯甲烷与氯仿的相关性较好( $r=0.63$ ),说明德州大气中的二氯甲烷和氯仿可能受到溶剂挥发的影响.综上所述,冬季德州市大气VOCs的来源复杂,不仅交通源、燃烧源对VOCs具有重要贡献,部分VOCs也可能来自液化石油气挥发、溶剂使用等其他污染源.

#### 2.4.2 不同气团来向下大气挥发性有机物特征

为了解区域传输对德州大气VOCs的影响,利

用Hysplit5.0反向轨迹模型对观测期间气团的反向轨迹进行分析,每小时计算一条轨迹,反演时间为48h,高度为500m,对采样期间的轨迹曲线进行聚类分析,共得到4类反向轨迹.如图5所示,4类轨迹上的VOCs组成特征相似,烷烃对VOCs组分贡献最大,其次为烯烃,但轨迹4上的卤代物占比(18.01%)高于其他轨迹.来自西北方向的长距离轨迹(第1、4类)占总轨迹数的41%,说明河北、内蒙古等地的气团传输可能对德州大气污染物具有一定贡献.第2类轨迹距离较短,占总轨迹数的28%.来自南方的轨迹(第3类)占比较低(21%).

值得注意的是,由于部分VOCs化学反应活性较高,反向轨迹模型并不能真实地反映各类气团的化学特征.此外,反向轨迹模型不能确定区域传输与本地排放对大气VOCs的具体贡献占比,仅能在一定程度上说明区域传输会对德州大气VOCs体积分数产生影响.

#### 2.5 德州市挥发性有机物的臭氧生成潜势(OFP)

臭氧生成潜势(OFP)是VOCs大气浓度与最大增量反应活性(MIR)因子的乘积,反映了各类VOCs生成 $O_3$ 的能力,用于衡量不同VOCs的反应活性,计算公式为

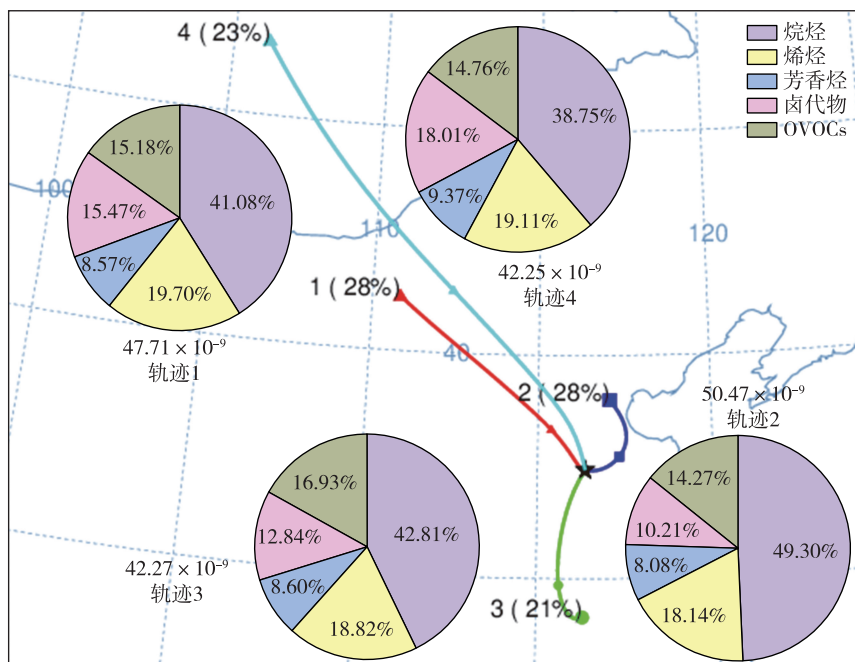


图5 不同轨迹气团中各VOCs大类的占比

Fig. 5 Percentages of VOCs components of air masses with different back trajectories

$$OFP_i = MIR_i \times [VOC]_i,$$

式中,  $MIR_i$  为第  $i$  种 VOC 的最大增量反应活性因子, 单位为  $g(O_3)/g(VOC)$ ;  $[VOC]_i$  为大气中第  $i$  种 VOC 的质量浓度, 单位为  $\mu g/m^3$ ;  $OFP_i$  为第  $i$  种 VOC 的臭氧生成潜势, 单位为  $\mu g/m^3$ .

根据计算结果, 冬季德州市大气总臭氧生成潜势为  $215.12 \mu g/m^3$ , 烷烃、烯烃和芳香烃的 OFP 分别为  $(34.87 \pm 33.60) \mu g/m^3$ 、 $(120.48 \pm 118.76) \mu g/m^3$  和  $(59.77 \pm 94.14) \mu g/m^3$ , 烯烃对 OFP 贡献率最高, 为 56.0%, 其次为芳香烃 (27.8%), 而烷烃 OFP 占比最低 (16.2%). 图 6 显示了观测期间对 OFP 贡献率较高的 20 种 VOCs 体积分数及其臭氧生成潜势. 其中, 臭氧生成潜势贡献较高的 10 种 VOCs 是乙烯 (32.3%)、丙烯 (18.4%)、甲苯 (8.7%)、间/对二甲苯 (7.3%)、正丁烷 (3.1%)、邻二甲苯 (2.6%)、乙炔 (2.3%)、丙烷 (2.1%)、异戊烷 (2.0%)、异丁烷 (1.6%), 占总 OFP 的 80.4%. 尽管烷烃对 VOCs 体积分数贡献高于其他 VOCs 物种, 但由于其光化学反应活性较低, 生成臭氧的能力弱于光化学反应活性更高的烯烃、芳香烃, 所以烯烃和芳香烃对德州臭氧生成贡献高于烷烃.

表 2 对德州市和一些城市 OFP 前 10 位物种进行了比较, 德州总 OFP 高于厦门和上海, 这主要是因为德州大气 VOCs 中烯烃含量较高, 尤其是乙烯、

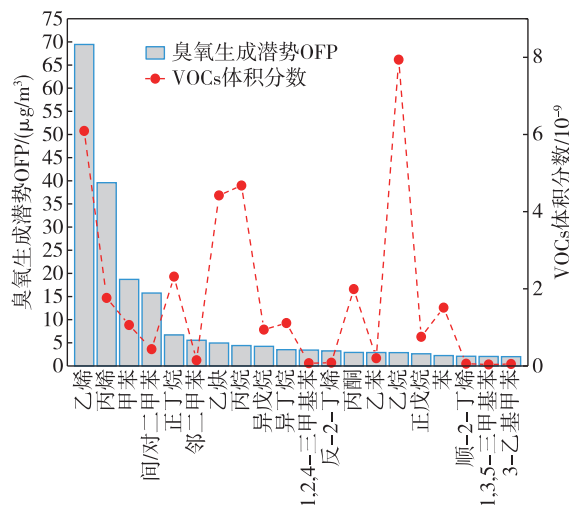


图6 德州市大气 OFP 贡献排名前 20 名的 VOCs 物种

Fig. 6 Top 20 VOCs species by OFP and their volume fractions in Dezhou

丙烯的体积分数远高于其他城市. 在这 4 座城市中, 对 OFP 贡献率较高的物种基本相同, 主要包括乙烯、丙烯、甲苯和间/对二甲苯等烯烃和芳香烃.

## 2.6 德州市大气挥发性有机物对二次有机气溶胶的贡献

VOCs 是 SOA 的重要前体物. 为研究德州市 VOCs 对 SOA 生成的贡献, 本研究采用产率法估算大气中 VOCs 氧化生成的 SOA. 其生成量可以通过消

表 2 德州和国内部分城市 OFP 贡献的比较

Table 2 Comparison of top 10 OFP species between Dezhou and other cities

德州(本研究)		厦门 <sup>[11]</sup>		天津 <sup>[22]</sup>		上海 <sup>[16]</sup>	
2017-11—2018-01		2017-11—2018-01		2019-01—12		2019-01—12	
郊区点		郊区点		城市点		工业点	
物种	OFP/( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	物种	OFP/( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	物种	OFP/( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	物种	OFP/( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
乙烯	69.44	丙烯	5.96	乙烯	19.1	间/对二甲苯	31.9
丙烯	39.59	1,3-二甲基苯	4.71	丙烯	13.4	乙烯	30.4
甲苯	18.71	甲苯	4.39	间/对二甲苯	12.5	丙烯	14.1
间/对二甲苯	15.76	对乙基甲苯	3.43	1,2,3-三甲苯	9.0	甲苯	12.9
正丁烷	6.70	1,2,3-三甲苯	3.26	甲苯	7.9	邻二甲苯	4.9
邻二甲苯	5.55	1,3,5-三甲苯	3.24	异戊二烯	7.4	乙苯	4.9
乙炔	4.97	顺-2-丁烯	2.66	反-2-丁烯	5.8	丙烷	4.5
丙烷	4.42	间/对二甲苯	2.64	顺-2-丁烯	5.2	正丁烷	3.4
异戊烷	4.25	反-2-丁烯	2.42	邻二甲苯	3.5	1,2,4-三甲苯	3.2
异丁烷	3.52	对二甲基苯	2.01	间乙基甲苯	3.3	异戊烷	3.0
10个物种和	172.91		34.72		87.1		113.2
总 OFP	215.12		47.14		123.9		156.9

耗的 VOCs 进行估算<sup>[23]</sup>：

$$\text{SOA}_i = \text{VOC}_{i,\text{consumed}}/Y_i, \quad (1)$$

式(1)中, $\text{SOA}_i$ 为第*i*种 VOC 氧化生成的 SOA 质量浓度,单位为  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $\text{VOC}_{i,\text{consumed}}$ 为  $\text{VOC}_i$ 的光化学反应消耗量,单位为  $10^{-9}$ ;  $Y_i$ 为  $\text{VOC}_i$ 的 SOA 产率,表示单位体积分数的 VOC 在一定条件下生成 SOA 的质量浓度。

OH 自由基是大气中 VOCs 氧化的主要氧化剂,假设大气中 VOCs 全部通过与 OH 自由基的光化学反应损耗,则 VOCs 的消耗量可以通过式(2)估算<sup>[24]</sup>：

$$\text{VOC}_{i,\text{consumed}} = \text{VOC}_{i,t} \times (\exp(k_i[\text{OH}]\Delta t) - 1), \quad (2)$$

式(2)中, $\text{VOC}_{i,t}$ 为  $\text{VOC}_i$ 在  $t$ 时刻的体积分数,单位为  $10^{-9}$ ;  $[\text{OH}]\Delta t$ 为 OH 自由基暴露量,  $[\text{OH}]$ 为 OH 自由基实际大气中的浓度,单位为  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ,  $\Delta t$ 为光化学龄,单位为 s;  $k_i$ 为第*i*种 VOC 与 OH 自由基的反应速率常数,单位为  $\text{cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。

在计算光化学龄  $\Delta t$ 时,通常选择 2 个排放来源相似但大气反应活性不同的 VOCs,比如甲苯/苯、二甲苯/乙苯等<sup>[25-26]</sup>。由于间/对二甲苯与乙苯具有较好相关性( $R^2=0.93$ ),本研究中选择乙苯(E)与间/对二甲苯(X)的体积分数比来计算光化学龄：

$$\Delta t = \frac{1}{[\text{OH}](k_E - k_X)} \times \left( \ln \left| \frac{\varphi(E)}{\varphi(X)} \right|_{t=t_0} - \ln \left| \frac{\varphi(E)}{\varphi(X)} \right|_{t=t} \right), \quad (3)$$

式(3)中, $k_E$ 、 $k_X$ 分别为乙苯、间/对二甲苯的 OH 自由基反应速率常数,值分别为  $7.0 \times 10^{-12}$ 、 $18.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ <sup>[27]</sup>;  $\left| \frac{\varphi(E)}{\varphi(X)} \right|_{t=t_0}$ 和  $\left| \frac{\varphi(E)}{\varphi(X)} \right|_{t=t}$ 分别表示乙苯与间/对二甲苯的初始排放体积分数比和  $t$ 时刻二者体积分数比值。 $\frac{\varphi(E)}{\varphi(X)}$ 的日变化情况反映了光化学反应的进程(图 7a),与  $\text{O}_3$ 体积分数的日变化趋势相似(图 3)。本研究中选择观测期间  $\frac{\varphi(E)}{\varphi(X)}$ 比值中第 10 百分位数(0.38)作为乙苯和间/对二甲苯的初始排放体积分数比。

根据式(2)、(3),我们可以计算出烷烃和芳香烃在大气中的消耗量,烷烃、芳香烃平均消耗量为  $(1.67 \pm 3.79) \times 10^{-9}$ 。式(2)说明,烷烃、芳香烃的消耗量取决于浓度、反应速率常数和 OH 自由基暴露量这 3 个参数。图 7b 展示了烷烃和芳香烃消耗量与 TVOC 体积分数的日变化情况,烷烃的光化学反应消耗在早上达到峰值,这主要与烷烃的实际大气浓度较高有关,而下午时段芳香烃的消耗升高则可能是因为下午光化学反应活跃,OH 自由基暴露量增加(图 7c)。图 7d 展示了烷烃和芳香烃消耗量占总消耗量的日变化趋势,芳香烃平均消耗量占比为 60%,而芳香烃大气浓度远低于烷烃,这说明芳香烃的光化学反应活性较高,芳香烃在德州大气 VOCs 光化学反应进程中发挥着重要作用。

有研究曾对不同 VOCs 的 SOA 产率进行测定,

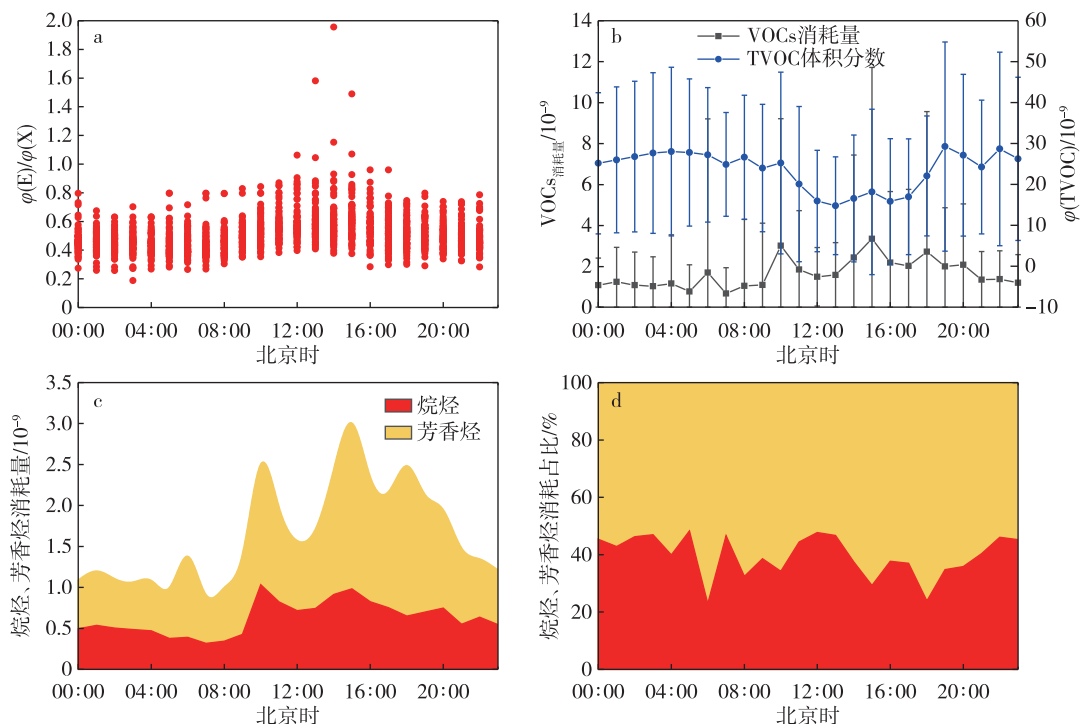
图7  $\phi(E)/\phi(X)$ 、总VOCs及其组分消耗的日变化情况

Fig. 7 Diurnal variations of  $\phi(E)/\phi(X)$  (a), consumption of total VOCs (b), consumption of alkanes and aromatics (c), and percentage ratio of alkanes to aromatics (d)

发现低碳数烷烃和烯烃的SOA产率接近0<sup>[28]</sup>.另外,高浓度NO<sub>x</sub>可能会减少VOCs的SOA产率,观测期间NO<sub>x</sub>平均体积分数为 $(37.35 \pm 29.68) \times 10^{-9}$ ,符合高NO<sub>x</sub>条件<sup>[23]</sup>.故本研究将高碳烷烃和芳香烃作为研究对象,对SOA生成量进行估算.芳香烃的SOA产率由双产物模型计算<sup>[29]</sup>,烷烃的SOA产率利用Lim和Ziemann的研究数据<sup>[30]</sup>.在考虑蒸汽壁损失影响后<sup>[31]</sup>,利用烷烃、芳香烃数据计算德州大气VOCs氧化生成的SOA质量浓度.

图8为VOCs氧化生成的SOA质量浓度日变化情况,白天SOA质量浓度明显升高,而晚上SOA质量浓度较低,这主要与白天活跃的光化学反应有关.观测期间,芳香烃、烷烃对SOA浓度的贡献率分别为93.7%、6.3%,芳香烃的氧化主导了SOA生成.对SOA的生成贡献率排名前三的物种为甲苯、间/对二甲苯和苯,贡献率分别为62.38%、8.30%、5.99%.

由于许多SOA前体物尚未被检测,以及本研究假设VOCs只与OH自由基发生反应,没有考虑其他

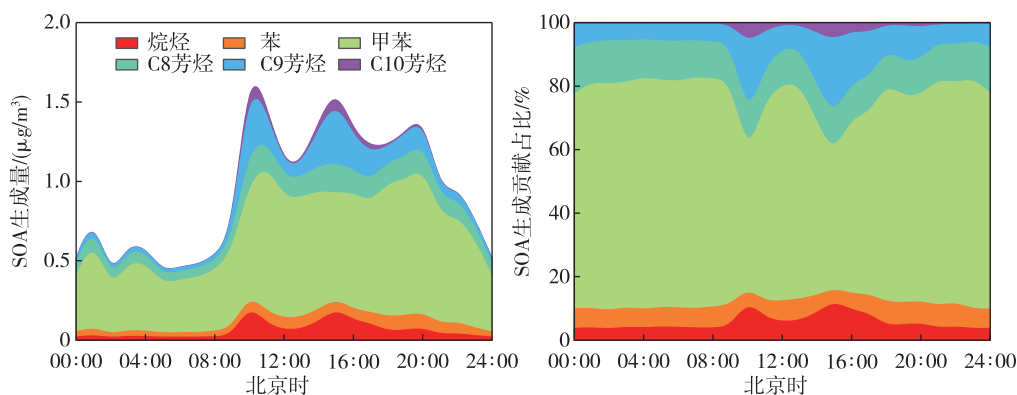


图8 SOA生成量日变化

Fig. 8 Diurnal variation of SOA yields (left) and its main sources (right)



SOA 生成机制,比如气/粒分配理论<sup>[32]</sup>、液相反应机制<sup>[33]</sup>等,估算结果与实际 SOA 质量浓度存在一定差距.陈文泰等<sup>[34]</sup>总结了近年来文献中使用产率法估算的环境 SOA 浓度与实测结果之间的差异,发现 SOA 估算值大都低于观测值.尽管现有的 SOA 估算方法存在不足,但该方法仍能提供各前体物的相对贡献等重要信息,对于复合型大气污染防控重点的判断与选择具有指导意义.

结合臭氧生成潜势和 VOCs 对 SOA 生成贡献的研究结果,以甲苯、间/对二甲苯为代表的芳香烃对德州大气二次转化过程具有重要贡献.甲苯和间/对二甲苯主要来自于机动车尾气排放,部分来源于涂料挥发和石油化工产业<sup>[35]</sup>.因此为了减少本地的臭氧污染和 SOA 生成,建议采取措施控制德州地区的交通源、溶剂使用以及化工排放等人为源,达到改善德州冬季空气质量的目标.

### 3 结论

1) 德州市大气总 VOCs 平均体积分数为  $(47.74 \pm 33.11) \times 10^{-9}$ , 烷烃贡献最高,为 40.66%,其次为烯烃(16.46%)和 OVOCs(13.70%).德州市大气总 VOCs 以及烷烃、烯烃和 OVOCs,均表现出浓度早晚高而中午低的日变化规律,这主要是受到交通源和大气边界层的影响.

2) 物种相关性分析表明:德州市大气中丙烷可能受液化石油气挥发的影响;丙烯除了柴油车尾气排放,秸秆燃烧也有一定贡献;甲苯和苯的特征比值分析表明机动车尾气是甲苯和苯的重要来源;二氯甲烷和氯仿体积分数会受到溶剂挥发排放源的影响.

3) 反向轨迹分析表明,德州冬季大气 VOCs 主要受到北方内陆气团的影响,来自外部的污染气团可能会对德州 VOCs 污染产生贡献.

4) 臭氧生成潜势(OFP)分析表明,冬季德州市大气中烷烃、烯烃和芳香烃的臭氧生成潜势分别为  $(34.87 \pm 33.60)$ 、 $(120.48 \pm 118.76)$  和  $(59.77 \pm 94.14) \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 乙烯、丙烯、甲苯和间/对二甲苯等烯烃和芳香烃对 OFP 贡献较大.

5) 大气中 VOCs 氧化生成 SOA 的结果表明,芳香烃对大气中 SOA 生成的贡献显著,贡献率为 93.7%,芳香烃的氧化主导了 SOA 生成.其中,甲苯、间/对二甲苯、苯对 SOA 的生成贡献较大,占比分别为 62.38%、8.30%、5.99%.

6) 芳香烃由于较高的化学反应活性,对 OFP 以及 SOA 生成的贡献率较高.为了实现臭氧和 PM<sub>2.5</sub> 的协同控制,当地应将重要 VOCs 污染物列入重点监测和控制对象,对甲苯、间/对二甲苯等芳香烃污染物的来源展开排查,减少交通源、石油化工以及溶剂挥发等人为源排放,达到控制大气臭氧污染、SOA 生成和改善冬季空气质量的目的.

### 参考文献

#### References

- [1] Tsai W Y, Chan L Y, Blake D R, et al. Vehicular fuel composition and atmospheric emissions in South China: Hong Kong, Macau, Guangzhou, and Zhuhai [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6(11): 3281-3288
- [2] Chameides W L, Fehsenfeld F, Rodgers M O, et al. Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1992, 97(D5): 6037-6055
- [3] 张博韬, 安欣欣, 王琴, 等. 2015 年北京大气 VOCs 时空分布及反应活性特征 [J]. *环境科学*, 2018, 39(10): 4400-4407  
ZHANG Botao, AN Xinxin, WANG Qin, et al. Temporal variation, spatial distribution, and reactivity characteristics of air VOCs in Beijing 2015 [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(10): 4400-4407
- [4] 朱少峰, 黄晓锋, 何凌燕, 等. 深圳大气 VOCs 浓度的变化特征与化学反应活性 [J]. *中国环境科学*, 2012, 32(12): 2140-2148  
ZHU Shaofeng, HUANG Xiaofeng, HE Lingyan, et al. Variation characteristics and chemical reactivity of ambient VOCs in Shenzhen [J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(12): 2140-2148
- [5] 何丽, 罗萌萌, 潘巍, 等. 成都秋季大气污染过程 VOCs 特征及 SOA 生成潜势 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(8): 2840-2845  
HE Li, LUO Mengmeng, PAN Wei, et al. Characteristics and forming potential of secondary organic aerosols of volatile organic compounds during an air pollution episode in autumn Chengdu [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(8): 2840-2845
- [6] 邹宇, 邓雪娇, 李菲, 等. 广州番禺大气成分站复合污染过程 VOCs 对 O<sub>3</sub> 与 SOA 的生成潜势 [J]. *环境科学*, 2017, 38(6): 2246-2255  
ZOU Yu, DENG Xuejiao, LI Fei, et al. Effect of VOCs on O<sub>3</sub> and SOA formation potential during the combined pollution process in Guangzhou Panyu atmospheric composition station [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(6): 2246-2255
- [7] 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 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(6): 1603-1611  
WANG Hongli. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and the impact on ozone formation

- during the photochemical smog episode in Shanghai, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35 (6) : 1603-1611
- [ 8 ] Shao M, Zhang Y, Zeng L M, et al. Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO<sub>x</sub> in its production [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(1) : 512-520
- [ 9 ] 周炎, 岳珂利, 张涛. 春季广州城区空气中 VOCs 来源解析 [J]. *环境监测与预警*, 2017, 9(1) : 42-47  
ZHOU Yan, YUE Dingli, ZHANG Tao. Source apportionment of spring ambient volatile organic compounds in Guangzhou [J]. *Environmental Monitoring and Forecasting*, 2017, 9(1) : 42-47
- [ 10 ] 刘奇琛, 黄婧, 郭新彪. 北京市大气挥发性有机物 (VOCs) 的污染特征及来源 [J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(3) : 49-61  
LIU Qichen, HUANG Jing, GUO Xinbiao. Pollution characteristics and sources of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Beijing [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(3) : 49-61
- [ 11 ] 徐慧, 张晗, 邢振雨, 等. 厦门冬春季大气 VOCs 的污染特征及臭氧生成潜势 [J]. *环境科学*, 2015, 36 (1) : 11-17  
XU Hui, ZHANG Han, XING Zhenyu, et al. Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient VOCs in winter and spring in Xiamen [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(1) : 11-17
- [ 12 ] 乔月珍, 陈凤, 赵秋月, 等. 2015 年南京市城区挥发性有机物组成特征及大气反应活性 [J]. *环境科学*, 2019, 40(5) : 2062-2068  
QIAO Yuezhen, CHEN Feng, ZHAO Qiuyue, et al. Composition and atmospheric reactivity of ambient volatile organic compounds (VOCs) in the urban area of Nanjing, China [J]. *Environmental Science*, 2019, 40 (5) : 2062-2068
- [ 13 ] 张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 等. 郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析 [J]. *环境科学*, 2019, 40 (10) : 4372-4381  
ZHANG Yixiang, YIN Shasha, YUAN Minghao, et al. Characteristics and source apportionment of ambient VOCs in spring in Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(10) : 4372-4381
- [ 14 ] Xue Y, Ho S S H, Huang Y, et al. Source apportionment of VOCs and their impacts on surface ozone in an industry city of Baoji, northwestern China [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1) : 9979
- [ 15 ] 曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟. 南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, 41 (6) : 2565-2576  
CAO Mengyao, LIN Yuqi, ZHANG Yanlin. Characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs in the Nanjing industrial area in autumn [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(6) : 2565-2576
- [ 16 ] 叶露, 邵菁菁, 俞华明. 汽车工业区大气挥发性有机物 (VOCs) 变化特征及来源解析 [J/OL]. *环境科学*, 2020; 1-13 [ 2020-10-14 ]. <https://doi.org/10.13227/j.hjx.202005207>
- YE Lu, TAI Qingqing, YU Huaming. Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the automobile industrial park of Shanghai [J/OL]. *Environmental Science*, 2020; 1-13 [ 2020-10-14 ]. <https://doi.org/10.13227/j.hjx.202005207>
- [ 17 ] Evangelos B B, Dimitrios I A, Panayotis AS. Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece [J]. *Chemosphere*, 2003, 52(5) : 805-813
- [ 18 ] Massimiliano P, Vincenzo D P, Angelo C. Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(19) : 3195-3201
- [ 19 ] Jobson B T, McKeen S A, Parrish D D, et al. Trace gas mixing ratio variability versus lifetime in the troposphere and stratosphere: observations [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1999, 104(D13) : 16091-16113
- [ 20 ] Grosjean E, Rasmussen R A, Grosjean D. Toxic air contaminants in Porto Alegre, Brazil [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(12) : 1970-1978
- [ 21 ] Nelson P F, Quigley S M. The hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline fuelled vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 1984, 18(1) : 79-87
- [ 22 ] 高璟赞, 肖致美, 徐虹, 等. 2019 年天津市挥发性有机物污染特征及来源 [J/OL]. *环境科学*, 2020; 1-13 [ 2020-10-14 ]. <https://doi.org/10.13227/j.hjx.202006257>
- GAO Jingyun, XIAO Zhimei, XU Hong, et al. Characterization and source apportionment of atmospheric VOCs in Tianjin in 2019 [J/OL]. *Environmental Science*, 2020; 1-13 [ 2020-10-14 ]. <https://doi.org/10.13227/j.hjx.202006257>
- [ 23 ] Ng N L, Kroll J H, Chan A W H, et al. Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7(14) : 3909-3922
- [ 24 ] Gouw D J A, Warneke C, Parrish D D, et al. Emission sources and ocean uptake of acetonitrile (CH<sub>3</sub>CN) in the atmosphere [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003, 108(D11) : 4329
- [ 25 ] Gouw D J A, Middlebrook A M, Warneke C, et al. Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: results from the New England air quality study in 2002 [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2005, 110 (D16) : D16305
- [ 26 ] Yuan B, Hu W W, Shao M, et al. VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(17) : 8815-8832
- [ 27 ] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Volume II : gas phase reactions of organic species [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6 (11) : 3625-4055
- [ 28 ] Jeffrey I S. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change [J]. *Environment Science &*

- Policy for Sustainable Development,1998,40(7):26-26
- [29] Odum J R, Hoffmann T, Bowman F, et al. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(8): 2580-2585
- [30] Lim Y B, Ziemann P J. Effects of molecular structure on aerosol yields from OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes in the presence of NO<sub>x</sub>[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(7):2328-34
- [31] Wang H L, Wang Q, Gao Y Q, et al. Estimation of secondary organic aerosol formation during a photochemical smog episode in Shanghai, China[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2020, 125(7):e2019JD032033
- [32] Pankow, James F. An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol[J]. Atmospheric Environment, 1994, 28(2):189-193
- [33] Corrigan A L, Hanley S W, Haan D O. Uptake of glyoxal by organic and inorganic aerosol[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(12):4428-4433
- [34] 陈文泰, 邵敏, 袁斌, 等. 大气中挥发性有机物(VOCs)对二次有机气溶胶(SOA)生成贡献的参数化估算[J]. 环境科学学报, 2013, 33(1):163-172  
CHEN Wentai, SHAO Min, YUAN Bin, et al. Parameterization of contribution to secondary organic aerosol(SOA) formation from ambient volatile organic compounds(VOCs)[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(1):163-172
- [35] 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[J]. 环境科学学报, 2006, 26(5):757-763  
LU Sihua, BAI Yuhua, ZHANG Guangshan, et al. Source apportionment of anthropogenic emissions of volatile organic compounds(VOCs)[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(5):757-763

## Winter VOCs and their contribution to ozone formation potential and secondary organic aerosol yields in Dezhou

LIU Yi<sup>1</sup> YU Ying<sup>1</sup> SONG Kai<sup>1</sup> WAN Zichao<sup>1</sup> LU Sihua<sup>1</sup> YU Xuena<sup>1</sup> ZENG Limin<sup>1,2</sup> GUO Song<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> College of Environmental Sciences and Engineering/State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Peking University, Beijing 100871

<sup>2</sup> Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044

**Abstract** A total of 99 volatile organic compounds (VOCs) were measured using online Gas Chromatography Mass Spectrometer/Flame Ionization Detector (GC-MS/FID) at a rural site in Dezhou from November, 2017 to January, 2018. The VOCs composition, diurnal variation, sources, ozone formation potential (OFP), and secondary organic aerosol (SOA) yields were analyzed. The average volume fraction of total VOCs was  $(47.74 \pm 33.11) \times 10^{-9}$ , and alkanes were the most abundant VOCs species (40.66%). The diurnal variation of VOCs showed high concentration in morning and evening but low concentration at noon. Propane, propylene, benzene, methylbenzene, and dichloromethane were mainly from liquid petrol gas usage, biogenic sources, vehicle emissions, and solvent usage. Back trajectory model analysis showed that air mass from the north might contribute to VOCs concentration. The OFP of alkanes, alkenes, and aromatics were  $(34.87 \pm 33.60)$ ,  $(120.48 \pm 118.76)$ , and  $(59.77 \pm 94.14) \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively; and ethylene, propylene, toluene, and m/p-xylene were the top 4 species which contributed most to OFP. The SOA formation was explored and aromatics, including toluene, m/p-xylene, and benzene, contributed most to SOA (93.7%). As a result, reducing aromatics emission will be an important way to control the ozone and PM<sub>2.5</sub> pollution in Dezhou.

**Key words** volatile organic compounds (VOCs); aromatics; ozone formation potential (OFP); secondary organic aerosol (SOA)