

陈安雄¹ 胡柯¹ 沈龙娇¹ 钟章雄¹ 段佳鹏¹ 汪羽商² 陈文泰²

武汉市 2018 年 4—9 月臭氧及其前体物非线性关系研究

摘要

近年来武汉市臭氧污染日益严峻,成为影响空气质量达标的瓶颈,弄清臭氧及其前体物非线性关系是臭氧防控的关键和基础.本研究基于武汉中心城区 2018 年 4—9 月臭氧及其前体物在线观测数据,分析出武汉市臭氧浓度受前体物和气象条件等因素的共同影响,呈较为明显的季节变化和日变化特征.观测期间武汉市大气挥发性有机物(VOCs)平均体积分数为 32.5×10^{-9} ,烷烃是武汉市 VOCs 的主要组分,其次是含氧 VOCs(OVOCs)和卤代烃.利用基于观测的模型定量分析臭氧与前体物之间的关系,发现削减 VOCs 会引起臭氧生成潜势的显著下降,而削减氮氧化物则会使臭氧生成潜势升高,说明武汉市臭氧生成处于 VOCs 控制区.在人为源 VOCs 中,间/对二甲苯和邻二甲苯的相对增量反应活性(RIR)最高,是影响臭氧生成的关键组分.

关键词

臭氧;基于观测的模型(OBM);臭氧生成潜势;相对增量反应活性(RIR)

中图分类号 X51

文献标志码 A

收稿日期 2020-09-02

资助项目 国家重点研发计划(2017YFC0212600)

作者简介

陈安雄,男,硕士,工程师,研究方向为环境监测和大气污染防治.chenanxiong123@163.com

胡柯(通信作者),高级工程师,研究方向为环境监测和大气污染防治.24444916@qq.com

0 引言

近年来我国在夏秋季节面临着严峻的近地面臭氧(O_3)污染问题,对居民身体健康和当地生态系统等有重要影响^[1-2].近地面臭氧是典型的二次污染物,除了少量来自于高空传输外,主要来自于挥发性有机物(VOCs)和氮氧化物(NO_x)在光照条件下经过大量复杂的光化学反应生成^[3-4]. O_3 与 NO_x 和VOCs之间呈现一种非线性关系,当臭氧生成与大气中VOCs浓度密切相关时,称 O_3 生成受VOCs控制,反之则受 NO_x 控制^[3].要实现对于臭氧污染的有效预防控制,需要量化分析这两种主要前体物在臭氧生成中的作用.

基于观测的模型(Observation-Based Model, OBM)是量化分析臭氧与VOCs和 NO_x 关系的重要手段之一,也是空气质量模型的重要补充.与空气质量模型相比,OBM使用观测数据进行模拟,不受限于源清单,因此近年来得到广泛应用^[5].臭氧生成受当地前体物浓度及自然气象状况的影响而有所差异,广州^[5-6]、上海^[7]、成都^[8]、重庆^[9]、香港^[10]等地的城区主要处于VOCs控制区,日本^[11]等地主要处于 NO_x 控制区.

武汉市作为长江中游地区的中心城市,是我国重要的工业基地之一,拥有钢铁、汽车制造、石化化工、造船等行业,而且武汉市近年来机动车保有量迅速增长,2018年全市机动车保有量超过324万辆,较2017年增加36万辆.许多研究已对武汉市臭氧及其前体物污染特征以及VOCs来源进行了分析^[12-15],如沈龙娇等^[16]利用正交矩阵因子分析(PMF)发现燃烧源、机动车尾气和工业排放是武汉市VOCs的重点排放源.此外,Hui等^[17]对2016—2017年武汉市臭氧敏感性进行分析,识别出武汉市主要受VOCs控制,但是对武汉市本地臭氧生成的关键前体物活性评估等方面的研究并不全面.

近4年武汉市臭氧浓度居高不下,逐渐成为阻碍武汉市空气质量达标的瓶颈,因而需要对武汉市臭氧污染及其成因进行深入探讨.本研究基于2018年4—9月臭氧及其前体物(NO_x 和VOCs)的在线观测数据,分析臭氧及其前体物的污染特征,并在此基础上,利用OBM模型量化分析臭氧与 NO_x 和VOCs的非线性关系,并识别影响臭氧生成的关键VOCs组分.

1 武汉市环境监测中心,武汉,430022

2 南京科略环境科技有限责任公司,南京,211800

1 数据与方法

本研究对位于中心城区的大气复合污染实验室 2018 年 4 月 1 日—9 月 30 日臭氧及其前体物在线监测进行分析.该观测站点位于武汉市江汉区(图 1),采样口距离地面高度约 10 m.站点周边主要是居民住宅区和商业区,距交通干道约 400 m,可代表武汉城区大气环境.

1.1 臭氧及其前体物监测方法

本研究利用超低温电制冷方法对大气中的 VOCs 进行富集和预浓缩 (TH-300B, 武汉天虹环保产业股份有限公司),然后利用气相色谱质谱联用仪 (GC-MS/FID, Agilent, US) 对目标化合物进行分析.预浓缩装置为双气路设计,环境大气在采样泵的动力下进入 O₃ 去除阱,而后分两路(通道 1 和通道 2)进入除水阱,然后在 -150 °C 的低温下将目标化合物冷冻捕集.通道 1 除水阱温度设为 -50 °C,捕集阱是 PLOT 柱 (25 cm, 0.53 mm),用于捕集 C₂~C₅ 的碳氢化合物.为去除 CO₂ 对气相色谱分析的干扰,在除水后还需通过一个 CO₂ 去除阱.通道 2 除水阱温度设为 -30 °C,捕集阱是去活石英空毛细管柱 (25 cm, 0.32 mm),用于捕集 C₅~C₁₂ 的碳氢化合物、含氧 VOCs (OVOCs)、卤代烃等其他 VOCs 组分.随后系统进入热解析状态,两路捕集阱被快速加热至 110 °C,气化后的 VOCs 随载气进入色谱分离柱和检测器进行分离和定量分析,其中通道 1 为 PLOT 柱 (15 m, 0.32 mm) 后接氢火焰离子化检测器 (FID);通道 2 为 DB-624 毛细管色谱柱 (30 m, 0.25 mm) 后接质谱 (MS) 检测器^[18].本研究共监测 102 种 VOCs 组分,

其中非甲烷碳氢化合物 (NMHCs) 为 57 种 (29 种烷烃、12 种烯烃、1 种炔烃、15 种芳香烃)、卤代烃 32 种、OVOCs 12 种和其他组分 1 种 (乙腈).

为保证实验数据的准确性,观测期间对 GC-MS/FID 系统有定期标定.所用标气为商业化的 PAMS 标气 (Spectra Gases, Newark, N. J., US) 和 TO-15 标气 (Spectra Gases).将标气稀释为 5 个体积分数级别,体积分数范围在 $(0.5\sim 8)\times 10^{-9}$,每个浓度级别标气重复测定 3~4 次,建立标准曲线.对于 FID 测定的化合物利用外标进行标定,对于 MS 测定的化合物还需要利用 4 种内标化合物 (溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氘代氯苯和 1-溴-3-氟苯) 进行仪器状态校正然后利用内标法标定.VOCs 组分标准曲线线性较高,相关性系数大于 0.996. NMHCs、OVOC 和卤代烃的方法检出限参考美国 EPA TO-15 标准方法^[18],将低浓度样品重复测定 7 次,标准偏差的 3.14 倍来进行计算. NMHCs、OVOC 和卤代烃的方法检出限分别为 $(2\sim 21)\times 10^{-12}$ 、 $(8\sim 26)\times 10^{-12}$ 和 $(3\sim 16)\times 10^{-12}$.

臭氧是利用紫外吸光光度仪进行测量 (400E, API, US) 的,氮氧化物利用化学发光法进行测量 (42i, TE, US).此外,观测期间气象数据来自于武汉市气象局.

1.2 基于观测的模型 (OBM)

OBM 模型是利用实际观测资料作为约束条件来模拟臭氧生成的一种技术. OBM 将模拟区域假设为一个理想的盒子,认为污染源排放的污染物排放进入大气后在盒子内部瞬时混合均匀,其浓度变化主要受到化学反应的影响^[19].本研究利用相对增量

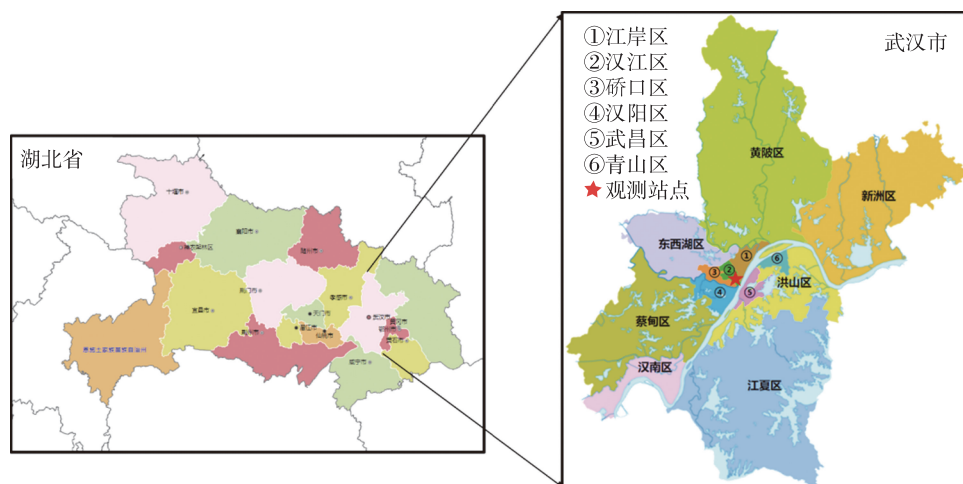


图 1 武汉市观测站点位图

Fig. 1 Location of Wuhan observation site

反应活性(RIR)来评价不同前体物对臭氧生成的影响:

$$RIR^S(X) = \frac{P_{O_3-NO}(X) - P_{O_3-NO}(X-\Delta X)}{P_{O_3-NO}(X)} \cdot \frac{\Delta S(X)}{S(X)}$$

RIR体现的是臭氧生成潜势(P_{O_3-NO})变化的百分比同特定物种源变化百分比的比率.式中, X 代表某个特定物种, $S(X)$ 是在12h内物种的排放总量, $\Delta S(X)$ 是假设的源效应变化造成排放总量的变化, ΔX 是由于假设的源效应变化造成物种 X 浓度的变化量^[19].

本研究中,OBM模型的模拟时段设为07:00—19:00.定量减少的前体物(NO_x 或VOCs)源效应为10%,并计算的相对变化量,从而得到RIR,进而分析 O_3 的生成机制及其对 NO_x 和VOCs的敏感性.

2 结果与讨论

2.1 臭氧及其前体物污染特征

2.1.1 臭氧及其前体物浓度的月变化特征

2018年4—9月武汉中心城区臭氧最大8小时滑动平均值(O_{3-8h})范围在26~272 $\mu g/m^3$ 之间,共超标38 d.为分析臭氧质量浓度的月变化特征,分别计算了每月 O_{3-8h} 的第90百分位数(图2),可以看出武汉市臭氧具有较为明显的季节性特征:4月和5月臭氧质量浓度相近,分别为146和142 $\mu g/m^3$,6—8月有明显升高,其中6月和8月质量浓度较高,分别为224和191 $\mu g/m^3$,9月降至173 $\mu g/m^3$,仍居于高位.

VOCs和 NO_x 的月均浓度变化与臭氧存在显著差异.具体来看,VOCs体积分数在4月最高,达 40.5×10^{-9} ,5—7月逐渐降低到 25.2×10^{-9} ,8—9月快速回升至 39.2×10^{-9} ; NO_x 质量浓度同样是在4月最高,达64 $\mu g/m^3$,4—8月逐月下降至28 $\mu g/m^3$,9月骤升至45 $\mu g/m^3$.臭氧质量浓度最高的6月和8月,VOCs和 NO_x 浓度并非最高,与此同时,在臭氧质量浓度较低的4月,VOCs和 NO_x 浓度均为最高值,说明臭氧质量浓度与其前体物浓度之间不是简单的线性关系.

气象要素也是影响臭氧污染的重要因素之一^[20-21].图3为2018年4—9月平均温度、太阳辐射强度(UVA+UVB)、相对湿度以及总降雨量.从图3中可以看出:4月和5月降水量和相对湿度较高,温度较低,不利于臭氧光化学生成;6月降水量和相对

湿度骤降,同时温度和太阳辐射强度明显升高;7月和8月温度和太阳辐射强度最高,但降雨量和相对湿度较6月明显上升;9月虽然温度下降明显,但是较低的降雨量和相对湿度以及高浓度的前体物(NO_x 和VOCs)是9月臭氧质量浓度仍居于高位的主要原因.

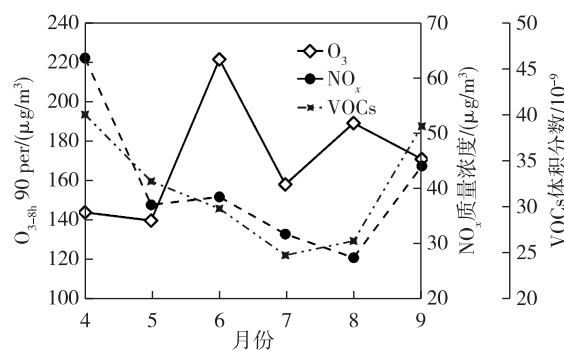


图2 武汉市臭氧及其前体物浓度月变化特征
Fig. 2 Monthly variations of ozone and its precursors in Wuhan from April to September 2018

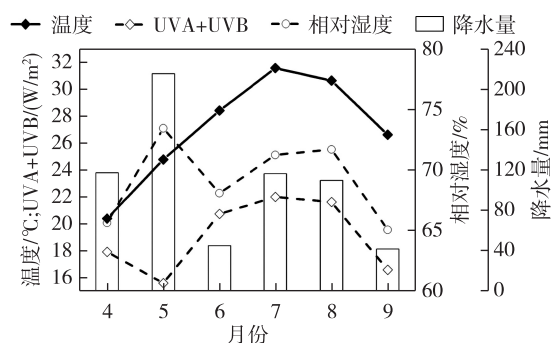


图3 武汉市温度、太阳辐射强度(UVA+UVB)、相对湿度及降雨量月变化
Fig. 3 Monthly variations of temperature, solar radiation (UVA+UVB), relative humidity, and rainfall in Wuhan from April to September 2018

2.1.2 臭氧及其前体物浓度的日变化特征

图4展示了2018年4—9月武汉市臭氧及其前体物浓度日变化曲线.从图4中可以看出,武汉臭氧日变化呈明显的单峰型结构,早晨08:00最低,上午迅速攀升至15:00前后达到峰值,随后臭氧消耗速率大于生成速率,浓度快速下降,日变化特征明显,本地生成显著.而 NO_2 、 NO 和VOCs日变化趋势则与臭氧变化相反,均呈双峰结构,在07:00—08:00以及21:00—24:00达到峰值,在14:00—16:00浓度最低.06:00开始随着车流量的增加, NO 和VOCs大量排放,同时 NO 向 NO_2 转化, NO_2 、 NO 和VOCs浓

度迅速升高.而后早高峰过去,光化学反应逐渐增强,前体物逐步消耗浓度持续下降.此外由于下垫面温度升高,湍流加剧,边界层抬升,污染物不断被稀释,至15:00左右,前体物浓度降至最低,之后随着太阳辐射的不断减弱,大气逐渐降温,光化学反应活性减弱,前体物消耗减少,排放量大于生成量,同时边界层降低,各项前体物浓度不断积累升高^[22].

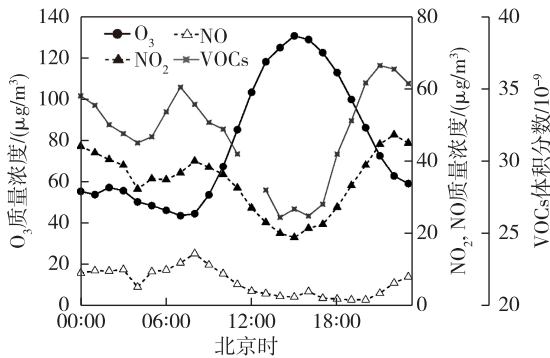


图4 臭氧及其前体物浓度日变化

Fig. 4 Diurnal variations of ozone and its precursors

2.2 VOCs 化学组成

观测期间,武汉市 VOCs 平均体积分数为 32.65×

10⁻⁹,月均体积分数在 25.2×10⁻⁹~40.5×10⁻⁹之间,其中烷烃的体积分数为 13.6×10⁻⁹,烯烃 3.0×10⁻⁹,乙炔 1.5×10⁻⁹,芳香烃 3.7×10⁻⁹,卤代烃 4.8×10⁻⁹,OVOCs 和乙腈分别为 5.7×10⁻⁹和 0.35×10⁻⁹.可以看出烷烃是武汉市 VOCs 的主要组分,占比达 42%,其次是 OVOCs 和卤代烃,占比分别为 17%和 15%(图 5).

将武汉市大气 VOCs 各组分体积分数与国内其他城市进行对比,结果如表 1 所示.由于各研究中观测时间以及 VOCs 分析技术和采样方式均有不同,同时各城市交通、工业结构等的差异,使得城市间 VOCs 体积分数有所差异.可以看出各城市的 VOCs 化学组成均以烷烃为主要组分,武汉市烷烃体积分数与上海和杭州相近,远低于北京、成都和南京.

图 5 反映了武汉市大气中 VOCs 化学组成的逐月变化.可以看出武汉市 VOCs 化学组成逐月变化较为平缓,表明其排放特征相对稳定.从各组分变化来看,各月烷烃占比均在 35%以上;烯烃逐月占比在 8.5%~9.8%之间;乙炔占比在 4.0%~5.5%之间;芳香烃每月贡献在 9.6%~13.1%之间,其中 6 月芳香烃占比最高,达 13.1%;卤代烃占比介于 12.8%~16.7%,其中 7 月和 9 月占比较高,均在 16%以上;

表 1 不同城市大气 VOCs 体积分数比较

Table 1 VOCs volume fractions measured in different cities of China

10⁻⁹

城市	研究时段	VOCs 种类	烷烃	烯烃	乙炔	芳香烃	NMHCs
武汉(本研究)	2018-04—09	102 种	13.6	3.0	1.5	3.7	21.8
北京 ^[23]	2018-03—05	59 种	24.68	5.07	1.12	8.26	39.13
上海 ^[24]	2017-08	103 种	14.5	3.0		5.4	22.9
成都 ^[25]	2016-03—2017-02	77 种	24.48	7.15	8.55	8.62	48.80
南京 ^[26]	2018-09—10	82 种	21.3	4.5	1.5	8.0	35.3
杭州 ^[27]	2018-09	122 种	13.2	2.0	1.5	4.9	21.6

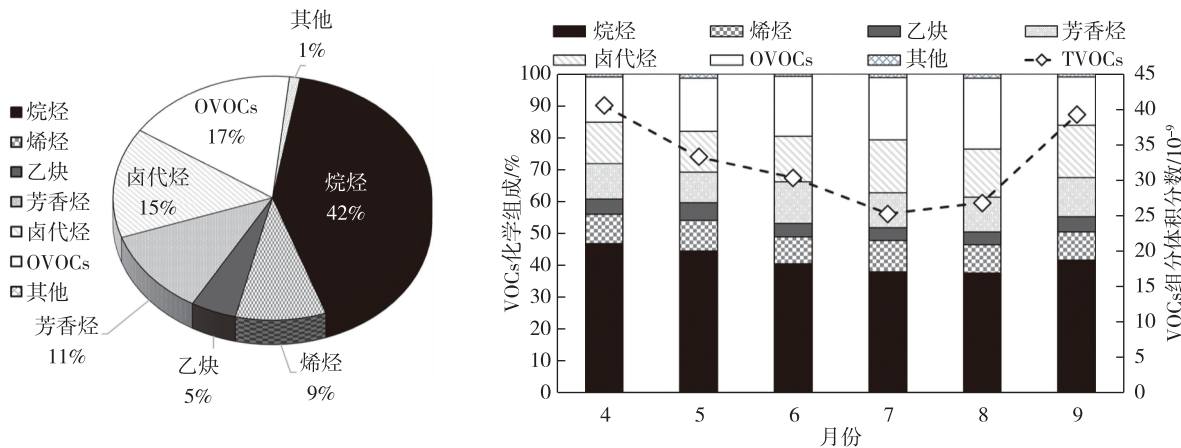


图 5 2018 年 4—9 月 VOCs 化学组成及逐月变化

Fig. 5 Chemical composition of VOCs and their changes from April to September 2018

OVOCs 占比介于 14.2%~22.3% 之间,夏季占比高于春秋季节,其中 8 月占比最高,达 22.3%。OVOCs 的来源复杂,一部分来自于天然源和人为源的直接排放,如植被排放、汽车尾气、生物质燃烧、餐饮源烟气、化石燃料燃烧以及溶剂使用、各种工业尾气等,另一部分则来自于大气光化学反应的二次转化过程,是光化学烟雾过程中重要的中间产物。已有研究表明 OVOCs 在工业上被广泛用作溶剂,尤其是在喷涂行业,而丙酮是重要的化工材料,在不同工业行业均被广泛用于溶剂。7—8 月温度高、光辐射强,挥发强度和二次生成速率均高于其他月份,是 OVOCs 不同于其他组分,反而在 7—8 月对总浓度的贡献显著增加的重要原因。

2.3 臭氧与前体物的非线性关系

2.3.1 相对增量反应活性(RIR)

本研究利用 OBM 模型对武汉市 2018 年 4—9 月臭氧生成机制进行了模拟,计算了主要排放前体物削减 10% 后的平均 RIR(图 6)。模拟结果显示:4—9 月削减天然源 VOCs(NHC)、人为源 VOCs(AHC)和 CO 均会引起臭氧生成潜势不同程度的下降,削减 NO_x 反而会导致臭氧生成潜势升高。从各排放源来看,削减 10% 人为源 VOCs,臭氧生成潜势降幅分别为 8.5%、8.2%、9.6%、6.8%、9.0% 和 11.7%;天然源 VOCs 削减 10%,臭氧生成潜势下降比例分别为 2.0%、2.3%、2.7%、2.7%、2.4% 和 1.5%;CO 削减 10% 时,臭氧生成潜势降幅不明显。而 NO_x 的 RIR 均为负值,说明 NO_x 削减 10% 反而导致臭氧生成潜势升高,4 月和 9 月升幅最高,分别为 10.8% 和 9.2%,5 月和 6 月升幅较高,分别为 6.0% 和 6.4%,7 月升幅最低,仅为 1.9%。

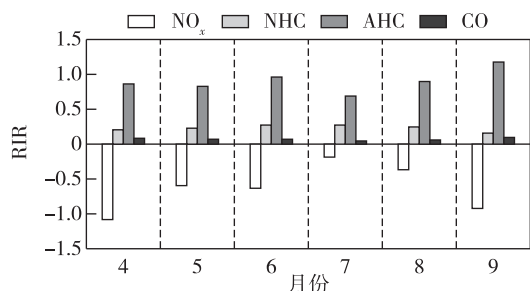


图 6 2018 年 4—9 月各前体物源效应削减 10% 后平均 RIR

Fig. 6 Average RIR after each precursor reduced by 10% from April to September 2018

根据上述分析,武汉市 2018 年 4—9 月削减人

为源 VOCs 排放能有效地减少臭氧生成。为了识别人为源 VOCs 对臭氧生成贡献较大的 VOCs 类别,计算得到 5 类人为源 VOCs 的相对增量反应活性(图 7)。从图 7 中可以看出,所有月份均表现为二甲苯类(XYL)相对增量反应活性最高,当二甲苯类削减 10% 时,4—9 月臭氧生成潜势降幅分别为 5.0%、4.5%、6.0%、3.5%、4.8% 和 7.2%,其次是烷烃类(PARP)和烯烃类(OLEP),乙烯(ETHP)和甲苯类(TOL)相对增量反应活性较低。

综上所述,观测期间臭氧生成主要受 VOCs 控制,其中人为源 VOCs 对臭氧生成潜势的减小最有效。Tan 等^[28] 利用 RACM2 模型(Regional Atmospheric Chemical Mechanism version 2)在北京、上海、重庆和广州的模拟结果同样显示这 4 个城市以 VOCs 控制为主,其中人为源 VOCs 的 RIR 值最大。

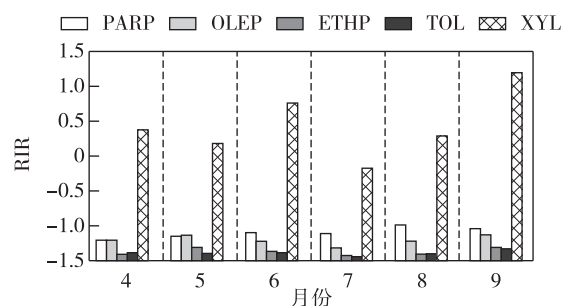


图 7 五类主要 AHC 源效应削减 10% 所对应的 RIR

Fig. 7 The RIR of five main AHC sources after reduced by 10%

2.3.2 基于臭氧生成等浓度曲线的臭氧成因诊断

图 8 给出了 2018 年 4—9 月武汉市的臭氧与其前体物浓度的关系曲线,即臭氧生成等浓度曲线(EKMA 曲线)。等值线表示臭氧生成潜势,横纵坐标分别表示 VOCs 和 NO_x 削减百分比。可以看出武汉市臭氧最大质量浓度与前体物 VOCs 和 NO_x 排放呈典型的非线性关系。

以 2018 年 4 月为例,初始状态即当 VOCs 和 NO_x 削减百分比均为 0% 时,臭氧生成潜势为 86×10^{-9} ,当 VOCs 削减 20%,臭氧生成潜势由原来的 86×10^{-9} 下降至 72×10^{-9} ;而当 NO_x 削减 20%,臭氧生成潜势由 86×10^{-9} 增加至约 98×10^{-9} ;当 VOCs 和 NO_x 同时削减 20% 时,臭氧生成潜势变化不大,说明武汉市 2018 年 4 月臭氧生成处于 VOCs 控制区,单独削减 VOCs 可以抑制臭氧生成;同时削减 VOCs 和 NO_x 时臭氧生成潜势变化不大,而单独削减 NO_x,臭氧生成潜势不降反增。

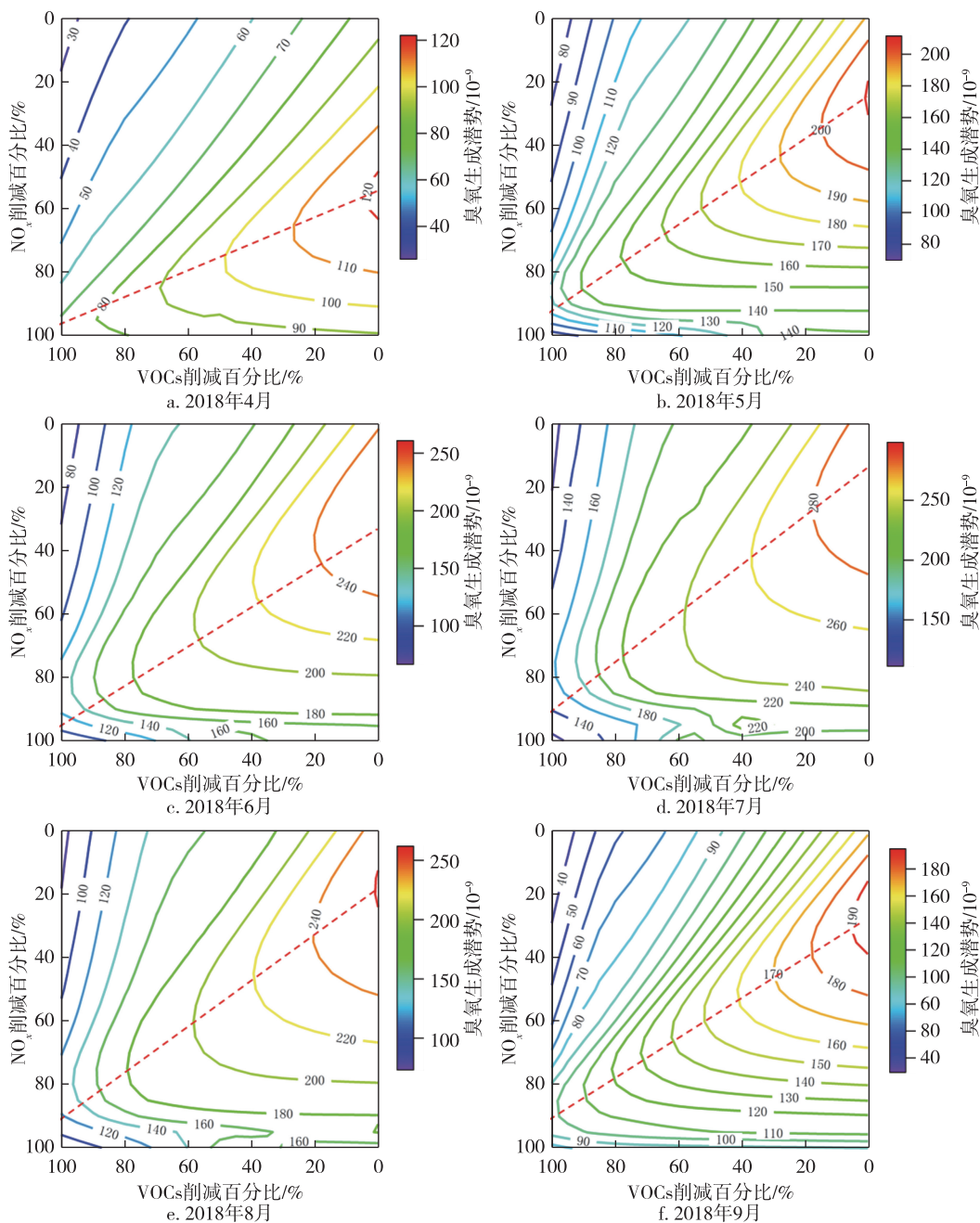


图8 2018年4—9月臭氧与前体物的非线性关系(EKMA曲线)

Fig. 8 Nonlinear relationship between ozone and its precursors from April to September 2018(EKMA curve)

同理,可以看出2018年5月、6月和8—9月相似,均处于VOCs控制区,但等值线密度不同.等值线密度反映了削减前体物的量对臭氧生成潜势的影响.以5月和6月为例,5月等值线密集而6月等值线稀疏,与5月相比,6月需要削减更大幅度的VOCs才能达到和5月同样的降低效果.与2018年4月不同,2018年7月初始状态臭氧生成潜势为 286×10^{-9} ,当仅VOCs削减时臭氧生成潜势快速下降;而仅 NO_x 削减时,臭氧生成潜势先略有升高再快速下

降,说明武汉市2018年7月臭氧生成依旧处于VOCs控制区,同时接近过渡区.

2.3.3 影响臭氧生成的关键组分识别

图9展示了武汉市2018年4—9月相对增量反应活性排名前十的VOC物种,从图9中可以看出,4—9月对臭氧生成起关键作用的VOC物种以烯烃和芳香烃为主,其中芳香烃对臭氧生成贡献更为突出.相对增量反应活性排名前三的VOC物种均为异戊二烯、间/对二甲苯和邻二甲苯,只是顺序略有不同.4—8月异

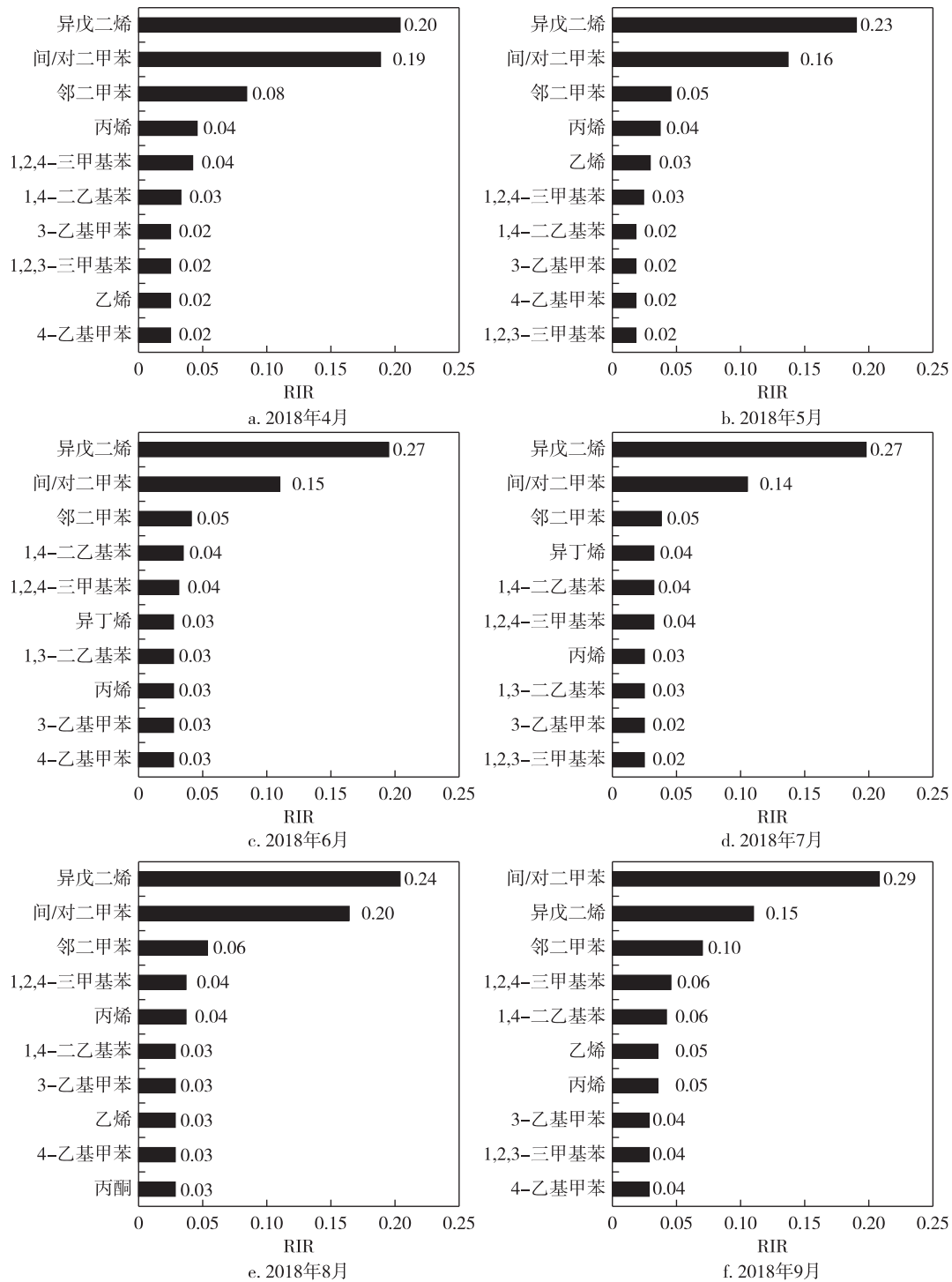


图9 2018年4—9月RIR值排名前十的VOC物种

Fig. 9 Top 10 VOCs species by RIR from April to September 2018

戊二烯是对臭氧生成影响最大的VOC物种,其相对增量反应活性远高于其他VOC物种,异戊二烯在夏季主要来自于植物排放^[29],受温度及太阳辐射的综合影响,6—8月异戊二烯排放量较其他月份高。间/对二甲苯和邻二甲苯主要来自于工业排放和溶剂使

用^[30-31]。此外,1,2,4-三甲基苯、丙烯、1,4-二乙基苯和3-乙基甲苯在各月份均出现在排名前十中。

3 结论

本研究基于武汉中心城区2018年4—9月臭氧

及其前体物(NO_x 、VOCs)的在线观测数据,利用基于观测的模型(OBM 模型)分析诊断武汉市环境大气中臭氧与 NO_x 及 VOCs 排放之间的非线性关系,同时考虑 VOCs 对臭氧生成的影响,利用模型计算了每类物种的 RIR,筛选出 VOCs 关键物种.具体结论如下:

1) 观测期间武汉中心城区 $\text{O}_{3-\text{8h}}$ 范围在 26~272 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间,共超标 38 d,受前体物和气象条件等因素的共同影响,臭氧质量浓度呈现较为明显的季节变化,其中 6 月臭氧质量浓度最高(224 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).武汉臭氧日变化呈明显的单峰型结构,峰型尖锐,本地生成显著.

2) 武汉市大气 VOCs 平均体积分数为 32.65 $\times 10^{-9}$,月均体积分数在 25.2 $\times 10^{-9}$ ~40.5 $\times 10^{-9}$ 之间,其中烷烃是武汉市 VOCs 的主要组分,占比达 42%,其次是 OVOCs 和卤代烃.观测期间 VOCs 化学组成逐月变化较为平缓,排放特征相对稳定.

3) 通过 OBM 模式计算发现,削减 NHC、AHC 和 CO 均会引起臭氧生成潜势下降,削减 NO_x 则会使臭氧生成潜势升高.削减 AHC 对臭氧生成潜势的减小最有效,其中二甲苯类 RIR 最高,其次是烷烃类和烯烃类.

4) 通过对臭氧及其前体物关系进行分析,可知武汉市臭氧生成潜势与前体物 VOCs 和 NO_x 排放呈典型的非线性关系.武汉市总体处于 VOCs 控制区,其中 7 月接近过渡区.总体上控制 VOCs 能够有效降低臭氧生成.

5) 进一步定量不同 VOCs 物种的 RIR 发现,天然源 VOCs 中的异戊二烯以及人为源 VOCs 中的间/对二甲苯和邻二甲苯是对臭氧生成贡献的关键物种.

参考文献

References

- [1] Fann N, Lamson A D, Anenberg S C, et al. Estimating the national public health burden associated with exposure to ambient $\text{PM}_{2.5}$ and ozone [J]. *Risk Analysis*, 2012, 32 (1): 81-95
- [2] Wang T, Xue L K, Brimblecombe P, et al. Ozone pollution in China: a review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 575: 1582-1596
- [3] Sillman S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(12): 1821-1845
- [4] Jacobson M. Composition, chemistry, and climate of the atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, 31 (3): 511-512
- [5] 高东峰,张远航,曹永强.应用 OBM 模型研究广州臭氧的生成过程 [J]. *环境科学研究*, 2007, 20(1): 47-51
GAO Dongfeng, ZHANG Yuanhang, CAO Yongqiang. Process analysis of ozone formation in Guangzhou: application of observation-based model [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007, 20(1): 47-51
- [6] 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 [J]. *Science China Chemistry*, 2010, 53 (3): 651-663
- [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] Tan Z F, Lu K D, Jiang M Q, et al. Exploring ozone pollution in Chengdu, southwestern China: a case study from radical chemistry to O_3 -VOC- NO_x sensitivity [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636: 775-786
- [9] 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 [J]. *中国科学:地球科学*, 2018, 48(1): 102-112
SU Rong, LU Keding, YU Jiayan, et al. Exploration of the formation mechanism and source attribution of ambient ozone in Chongqing with an observation-based model [J]. *Scientia Sinica (Terrae)*, 2018, 48(1): 102-112
- [10] Cheng H R, Guo H, Wang X M, et al. On the relationship between ozone and its precursors in the Pearl River Delta: application of an observation-based model (OBM) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, 17(3): 547-560
- [11] Kang D W, Hogrefe C, Foley K L, et al. Application of the Kolmogorov-Zurbenko filter and the decoupled direct 3D method for the dynamic evaluation of a regional air quality model [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 80: 58-69
- [12] 黄振,王建民,沈龙娇,等.武汉市 2010—2012 年近地面臭氧质量浓度的变化特征 [C] // 中国环境科学学会 2013 年学术年会, 2013: 4715-4720
HUANG Zhen, WANG Jianmin, SHEN Longjiao, et al. Variation characteristics of near surface ozone concentration in Wuhan from 2010 to 2012 [C] // Annual Meeting of Chinese Society of Environmental Sciences, 2013: 4715-4720
- [13] 尹珩,张珂,孙辰,等.武汉城区臭氧时空分布及其与气象因子相关性研究 [J]. *环境与可持续发展*, 2017, 42(6): 150-152
YIN Heng, ZHANG Ke, SUN Chen, et al. Study on the spatial-temporal distribution of ozone and its correlation with meteorological factors in urban district of Wuhan [J]. *Environment and Sustainable Development*, 2017, 42

- (6):150-152
- [14] 曾沛,郭海,梁胜文,等.武汉市大气 VOCs 污染特征及其对臭氧生成的影响[J].环境科学与技术,2018,41(7):117-124
ZENG Pei, GUO Hai, LIANG Shengwen, et al. Ambient volatile organic compounds and their contributions to ozone formation in Wuhan[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(7):117-124
- [15] Zeng P, Lyu X P, Guo H, et al. Causes of ozone pollution in summer in Wuhan, Central China[J]. Environmental Pollution, 2018, 241:852-861
- [16] 沈龙娇,梁胜文,吴玉婷,等.武汉市居民区大气 VOCs 的污染特征和来源解析[J].南京信息工程大学学报(自然科学版),2018,10(5):527-535
SHEN Longjiao, LIANG Shengwen, WU Yuting, et al. Pollution characteristics and source apportionment of VOCs in ambient air of a residential area in Wuhan[J]. Journal of Nanjing University of Information Science & Technology (Natural Science Edition), 2018, 10(5):527-535
- [17] Hui L R, Liu X G, Tan Q W, et al. Characteristics, source apportionment and contribution of VOCs to ozone formation in Wuhan, Central China[J]. Atmospheric Environment, 2018, 192:55-71
- [18] 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 [J]. Analytical Methods, 2014, 6(23):9424-9434
- [19] Cardelino C A, Chameides W L. An observation-based model for analyzing ozone precursor relationships in the urban atmosphere[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1995, 45(3):161-180
- [20] 严茹莎,陈敏东,高庆先,等.北京夏季典型臭氧污染分布特征及影响因子[J].环境科学研究,2013,26(1):43-49
YAN Rusha, CHEN Mindong, GAO Qingxian, et al. Characteristics of typical ozone pollution distribution and impact factors in Beijing in summer[J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(1):43-49
- [21] 王磊,刘端阳,韩桂荣,等.南京地区近地面臭氧浓度与气象条件关系研究[J].环境科学学报,2018,38(4):1285-1296
WANG Lei, LIU Duanyang, HAN Guirong, et al. Study on the relationship between surface ozone concentrations and meteorological conditions in Nanjing, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(4):1285-1296
- [22] 王占山,李云婷,陈添,等.北京城区臭氧日变化特征及与前体物的相关性分析[J].中国环境科学,2014,34(12):3001-3008
WANG Zhanshan, LI Yunting, CHEN Tian, et al. Analysis on diurnal variation characteristics of ozone and correlations with its precursors in urban atmosphere of Beijing[J]. China Environmental Science, 2014, 34(12):3001-3008
- [23] 张利慧.2017—2019年北京市城区春季环境空气中 VOCs 污染特征及来源变化[D].太原:中北大学,2020
ZHANG Lihui. Pollution characteristics and source changes of atmospheric VOCs in spring of Beijing urban area from 2017 to 2019[D]. Taiyuan: North University of China, 2020
- [24] 林燕芬,段玉森,高宗江,等.基于 VOCs 加密监测的上海典型臭氧污染过程特征及成因分析[J].环境科学学报,2019,39(1):126-133
LIN Yanfen, DUAN Yusen, GAO Zongjiang, et al. Typical ozone pollution process and source identification in Shanghai based on VOCs intense measurement[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(1):126-133
- [25] 何丽.成都城区大气挥发性有机物污染特征及来源研究[D].成都:西南交通大学,2018
HE Li. Pollution characterization and source apportionment of VOCs in Chengdu urban air[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2018
- [26] 曹梦瑶,林煜祺,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
- [27] 景盛翱,叶旭红,高雅琴,等.典型光化学污染期间杭州大气挥发性有机物污染特征及反应活性[J].环境科学,2020,41(7):3076-3084
JING Sheng'ao, YE Xuhong, GAO Yaqin, et al. Characteristics and reactivity of VOCs in Hangzhou during a typical photochemical pollution episode [J]. Environmental Science, 2020, 41(7):3076-3084
- [28] Tan Z F, Lu K D, Jiang M Q, et al. Daytime atmospheric oxidation capacity in four Chinese megacities during the photochemically polluted season: a case study based on box model simulation [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, 19(6):3493-3513
- [29] 邹宇,邓雪娇,李菲,等.广州大气中异戊二烯浓度变化特征、化学活性和来源分析[J].环境科学学报,2015,35(3):647-655
ZOU Yu, DENG Xuejiao, LI Fei, et al. Variation characteristics, chemical reactivity and sources of isoprene in the atmosphere of Guangzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(3):647-655
- [30] Liu Y, Shao M, Fu L L, et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: part I [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(25):6247-6260
- [31] Cai C J, Geng F H, Tie X X, et al. Characteristics of ambient volatile organic compounds (VOCs) measured in Shanghai, China[J]. Sensors (Basel, Switzerland), 2010, 10(8):7843-7862

Nonlinear relationship between ozone and its precursors in Wuhan during 2018

CHEN Anxiong¹ HU Ke¹ SHEN Longjiao¹ ZHONG Zhangxiong¹
DUAN Jiapeng¹ WANG Yushang² CHEN Wentai²

1 Wuhan Municipal Environmental Monitoring Center, Wuhan 430022

2 Nanjing Intelligent Environmental Sci-Tech Company Limited, Nanjing 211800

Abstract In recent years, ozone (O_3) pollution has become increasingly severe, which has proved to be the bottleneck of air quality control in Wuhan. Clarifying the nonlinear relationship between ozone and its precursors is the basis for ozone pollution control. To address this, an observation-based model was used to calculate relative incremental reactivity (RIR) and ozone formation potential based on online observation data of O_3 and its precursors collected by Wuhan city station during April to September 2018. The results showed that O_3 possessed obvious temporal variation on both seasonal and diurnal scales, and was subject to O_3 precursors as well as meteorological conditions. The average volume fraction of volatile organic compounds (VOCs) was 32.5×10^{-9} during the observation period. Alkanes were the dominant VOCs in Wuhan, followed by oxygenated VOCs (OVOCs) and halogenated hydrocarbons. The reductions of VOCs and NO_x would respectively result in a significant drop and an increase of ozone formation potential. It indicated that Wuhan was under the VOCs-limited regime during the observation period. Among the anthropogenic VOCs, m/p-xylene and o-xylene had the highest RIR, thus were the major components affecting the formation of ambient ozone in Wuhan.

Key words ozone; observation-based model (OBM); ozone formation potential; relative incremental reactivity (RIR)