

常艳春¹ 魏莉² 杨晓红¹ 费勇¹ 沈学勇² 陈江¹ 张海燕¹ 缪丽娜¹

2017年8—9月湖州市臭氧污染特征及其生成机制研究

摘要

近年来近地面臭氧问题日益凸显,成为影响空气质量持续改善的瓶颈.本研究基于2017年8—9月在湖州市城区开展的为期1个月的臭氧及其前体物挥发性有机物(VOCs)和氮氧化物(NO_x)在线观测数据,分析了臭氧及其前体物污染特征,利用正矩阵因子分析(PMF)解析了VOCs来源,并采用基于观测的模型(OBM)对臭氧生成机制进行研究.研究结果表明:1)观测期间湖州市VOCs平均体积分数为 $(24.78 \pm 9.10) \times 10^{-9}$,其中占比最高的组成为烷烃、含氧VOCs(OVOCs)和卤代烃;2)在臭氧非超标时段,湖州市臭氧生成处于VOCs控制区,而在臭氧重污染期间湖州市处于以VOCs控制为主的过渡区;3)在臭氧超标时段,对臭氧生成潜势(OFP)贡献最大的是芳香烃(39.6%),其次是烯烃(21.5%)和OVOCs(19.4%),排名前三的关键组分为甲苯、乙烯和间/对二甲苯;4)源解析结果显示观测期间湖州市VOCs的主要来源是溶剂使用(27.0%)、交通排放(22.7%)、背景+传输(19.3%)、工业排放(16.9%)、汽油挥发(7.7%)和植物排放(6.4%),重污染过程期间对OFP贡献最大的两类源是交通排放源和溶剂使用源,贡献百分比分别为35.1%和30.5%.因此,对交通排放和溶剂使用方面进行控制管理对湖州市大气臭氧污染防治有重要意义.

关键词

臭氧;挥发性有机物;敏感性分析;臭氧生成潜势;源解析

中图分类号 X51

文献标志码 A

收稿日期 2020-09-30

作者简介

常艳春,女,硕士,高级工程师,研究方向为环境监测.89996831@qq.com

¹ 湖州市环境保护监测中心站,湖州,313000

² 南京科略环境科技有限责任公司,南京,211800

0 引言

近年来,我国大气中可吸入颗粒物(PM₁₀)、细颗粒物(PM_{2.5})、二氧化硫(SO₂)和二氧化氮(NO₂)浓度已经呈现逐年下降趋势,但是以臭氧(O₃)为代表的二次污染却日益加剧,不仅表现出浓度水平的持续上升,而且呈现出以城市为中心向周边地区蔓延的区域性特征^[1-3],成为影响空气质量持续改善的瓶颈.近地面O₃主要是由氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs)在太阳光照射下反应生成的,对人体健康和生态环境都会造成不利影响^[4-9].

臭氧与前体物VOCs和NO_x之间呈现高度的非线性响应关系^[10],因此准确定量臭氧与前体物之间的关系是臭氧污染防治对策制定的基础^[11].不同环境中的臭氧对VOCs和NO_x变化的响应程度都有所不同,其响应关系可用VOCs控制区、NO_x控制区和过渡区来表征.当臭氧的生成处于VOCs控制区时,降低VOCs排放,能够有效减少臭氧生成,从而达到控制臭氧污染的目的,而减少NO_x排放效果不显著,甚至会导致臭氧浓度的上升^[12],反之,当臭氧生成处于NO_x控制区时,减少NO_x排放能有效降低臭氧浓度;过渡区则表示需要同时对VOCs和NO_x排放进行控制,才能达到臭氧污染防治的目的.

研究表明,城市地区臭氧生成主要受VOCs控制^[13],因此对大气VOCs开展监测,解析其来源,并进行控制是当前臭氧污染防治的重要手段之一.大气中的VOCs成分复杂^[14],不同组分之间都具有浓度和反应活性的差异,且来源各不相同.城市环境中的VOCs主要来自于与燃料燃烧有关的机动车尾气和工业过程排放、溶剂的挥发、天然气及液化石油气等气体泄漏和植被排放等^[15-18],其本身各种复杂的理化性质和来源贡献给VOCs防控带来了很大挑战.

湖州位于长江三角洲中心区域,VOCs排放量在浙江省排第6位^[19].近年来湖州市能源消耗量、机动车保有量和工业生产量逐步增加.2016—2017年,湖州市以O₃为首要污染物的天数由70 d增加至75 d,O₃已成为影响湖州市环境空气质量的主要因素.本研究基于2017年8—9月在湖州市城区开展的为期1个月的臭氧及其前体物挥发性有机物(VOCs)和氮氧化物(NO_x)在线观测数据,采用基于观测的模型和正矩阵因子分析等方法,分析了臭氧及其前体物污染特征,选取臭氧重污染过程进行成因分析,并开展了VOCs来源解析,以期对臭氧污染防治措施的制定提供相关科学依据.

1 资料与方法

1.1 观测资料

根据湖州市2016年臭氧日最大8 h第90百分位数的月变化特征,可以发现湖州市臭氧污染在7、8、9月最为严重.因此本研究选择湖州市臭氧污染最严重的时段,于2017年8月23日—9月23日采用北京大学和武汉天虹环保产业股份有限公司共同研发的大气环境挥发性有机物在线监测系统(TH-300B)对湖州市大气VOCs开展连续观测.观测站点位于湖州市城区(120.09°E, 30.89°N),点位周边主要为行政办公楼、住宅区、公园和景区,人口密集,附近无工业企业分布,周边交通系统较为发达,属于典型的中心城区点位,可代表湖州市城区大气环境质量.

TH-300B采用双通道采样,两路样品分别在冷冻除水后进入两路捕集柱,在-160℃的条件下被冷冻富集.捕集柱被加热到100℃后样品进入色谱柱中分离并分别用氢火焰离子化检测器(FID)和质谱(MS)进行检测,其中FID检测器检出C2~C5的碳氢化合物,MS检测器检出C5~C12的碳氢化合物、卤代烃和含氧挥发性有机物^[20].样品分析的时间分辨率为60 min,检测分析100种VOCs组分,主要包括28种烷烃、12种烯烃、1种炔烃、16种芳香烃、31种卤代烃及12种含氧有机物.

臭氧和氮氧化物分别采用紫外光度法和化学发光法原理进行测量,使用的仪器为美国Thermo Fisher Scientific公司生产的49i型O₃分析仪和42i型NO_x分析仪.气象资料由湖州市气象局提供,包括风向、风速、温度和相对湿度.

1.2 模型与方法介绍

基于观测的模型(Observation-Based Model, OBM)是以臭氧及其前体物的实际观测浓度,以及气象资料作为输入数据来模拟臭氧生成并分析臭氧与前体物关系的方法^[21].通过计算臭氧前体物的相对增量反应活性(RIR),即臭氧生成速率对时间的积分(P_{O_3-NO})变化的百分比与特定前体物效应变化百分比的比值来分析臭氧生成机制及其对NO_x和VOCs的敏感性^[22],公式如下:

$$RIR^S(X) = \frac{P_{O_3-NO}(X) - P_{O_3-NO}(X - \Delta X)}{P_{O_3-NO}(X)} \cdot \frac{\Delta S(X)}{S(X)}, \quad (1)$$

式(1)中, X 为某特定臭氧前体物, $S(X)$ 是前体物

的源效应, $\Delta S(X)$ 是源效应变化, ΔX 代表由于源效应变化造成的前体物 X 质量浓度的变化^[23].

臭氧生成潜势(Ozone Formation Potentials, OFPs)是基于最大增量反应活性(Maximum Incremental Reactivity, MIR)来量化不同VOCs组分对臭氧生成贡献的^[24],具体公式如下:

$$OFP_i = MIR_i \times [VOC]_i, \quad (2)$$

其中, $[VOC]_i$ 表示观测的VOCs组分 i 的体积分数^[25-26].

正矩阵因子分析法(Positive Matrix Factorization, PMF)是一种基于组分观测数据的多元统计分析方法,在VOCs源解析研究中得到广泛应用^[27-28].该模型通过输入观测得到的环境数据,分析各VOCs组分的变化规律,从而识别出主要的VOCs排放源及其化学组成特征,并计算各类排放源对环境大气中VOCs浓度的贡献.数据矩阵 X 被分解为矩阵 G (源贡献矩阵)、矩阵 F (源成分矩阵)和一个残差矩阵 E , Q 是基于残差的函数,公式如下:

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}, \quad (3)$$

$$Q(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right), \quad (4)$$

式中, x_{ij} , g_{ij} , f_{ij} , e_{ij} 分别为矩阵 X , G , F , E 的元素,在 $g_{ij} \geq 0$, $f_{ij} \geq 0$ 的约束条件下,通过迭代最小化算法对 Q 求解,同时确定 G 和 F ^[29].

2 结果与讨论

2.1 观测期间臭氧及VOCs污染特征分析

图1展示了观测期间臭氧及其前体物NO_x和VOCs以及其他相关常规污染物浓度水平和风速风向的时间变化规律.观测期间的主导风向为东南偏东风,平均风速为1.4 m/s,风速较低,不利于污染物的稀释扩散和远距离输送.湖州市臭氧小时质量浓度最高值达286 μg/m³,臭氧小时超标次数高达20次.臭氧日最大8小时滑动平均值超过国家空气质量二级标准(160 μg/m³)的天数为9 d,其中9月16—18日为一次典型的臭氧重污染过程.

观测期间湖州市VOCs总体积分数在7.55 × 10⁻⁹ ~ 78.29 × 10⁻⁹之间,整体平均体积分数为(24.78 ± 9.10) × 10⁻⁹,8月的VOCs体积分数变化较为平稳,9月的VOCs平均体积分数26.67 × 10⁻⁹相比于8月的20.18 × 10⁻⁹有所上升,其中9月22日8时达到观测期间VOCs体积分数最高值78.29 × 10⁻⁹.

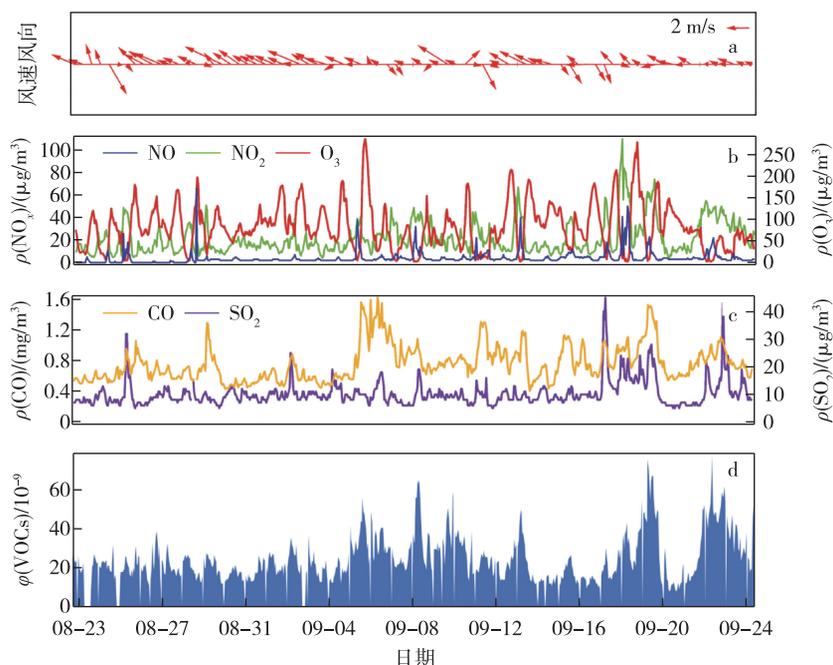


图1 2017年观测期间湖州市臭氧及VOCs、NO_x、CO、SO₂浓度水平和风速风向的时间变化

Fig. 1 Time series of O₃, VOCs, NO_x, CO, SO₂, wind speed and wind direction in Huzhou during observation period of 2017

VOCs 体积分数高值主要出现在风速 1~2 m/s 的气象条件下,风向为东南偏东和西北偏北方向.氮氧化物也呈现出相似的浓度变化特征,9月的NO、NO₂平均浓度水平较8月有明显上升.总体来看,NO_x和VOCs 呈现出与臭氧浓度相反的日变化,前者通常在晚上和清晨出现高值,而臭氧在中午出现高值.

VOCs 化学组成复杂,会受到排放源和化学反应的影响.图2统计了观测期间各类组分在总VOCs体积分数的平均占比.可以看出,烷烃的体积分数值最高为 8.17×10^{-9} ,占总VOCs体积分数的33.6%;其次是OVOCs,体积分数为 5.28×10^{-9} ,在总VOCs体积分数中的占比为21.7%;然后是卤代烃,体积分数为 4.05×10^{-9} ,占比为16.7%;芳香烃体积分数略低于卤代烃,为 3.53×10^{-9} ,占比14.6%;烯烃、乙炔和异戊二烯的体积分数较低,分别占总VOCs体积分数的8.4%、4.4%和0.6%.

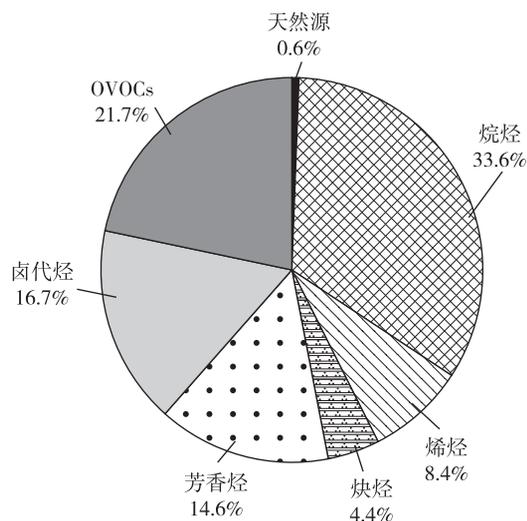


图2 观测期间湖州市VOCs化学组成占比情况
Fig. 2 Chemical composition of VOCs in Huzhou during the observation period

2.2 典型臭氧污染过程成因分析

2.2.1 臭氧污染过程的选取

在整个观测期间选取一次典型的臭氧重污染过程(9月16—18日)进行更为细致的分析.图3展示了此次重污染过程前后一周的相关污染物浓度及气象要素的变化情况,按臭氧质量浓度是否超标将整个期间分为超标日(09-16—18)和非超标日(09-14—15、09-19—21)进行分析.在臭氧超标日平均风

速为1.2 m/s,风向以西北风向和东南风向为主,处于静稳天气,因而本地污染物不易扩散.从温度和相对湿度角度看,重污染过程前后一周臭氧小时浓度的变化趋势与温度的变化趋势较为一致,与相对湿度的变化趋势相反,这是因为高温间接反映出高辐射强度,辐射越强,光化学反应越剧烈,臭氧越易生成^[30],而相对湿度体现的是降水的影响,尤其在9月19日之后湖州出现连续降雨天气,此时气温亦下降,导致臭氧浓度均持续下降.

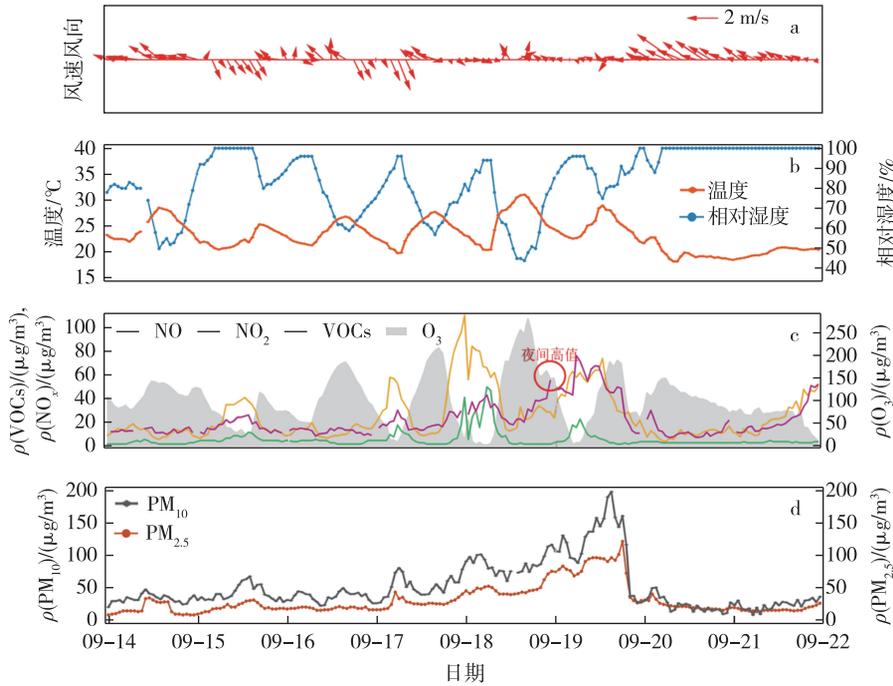


图3 2017年9月14—21日臭氧及前体物浓度和气象要素的时间变化

Fig. 3 Temporal variation of ozone and its precursors and meteorological parameters during September 14th–21st, 2017

在臭氧连续超标期间,臭氧峰值出现在下午的16—17时,这三天的臭氧峰值分别达到了184、214和278 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,甚至出现了夜间高值的现象.这一污染过程风速较低,且处在台风“泰利”的外围,易造成污染物的积聚,另外高温低湿的气象条件为臭氧生成提供了良好条件.从前体物角度来看,VOCs和 NO_x 于夜间至凌晨的排放浓度也明显升高,之后在白天的光化学反应消耗作用下浓度降低,可以看到,前体物排放浓度越高,之后的臭氧超标情况也越严

重.充足的前体物加上适宜的反应条件,造成了大气臭氧浓度升高.

2.2.2 臭氧生成机制分析

为了评估前体物VOCs和 NO_x 的变化对臭氧生成的影响,本文利用OBM模型定量分析湖州市重污染期间臭氧与前体物VOCs和 NO_x 之间的非线性关系.设置441个VOCs和 NO_x 减排情景,并计算不同情景下臭氧日最大8小时滑动平均质量浓度,来绘制臭氧质量浓度等值线(EKMA曲线),结果如图4所示.

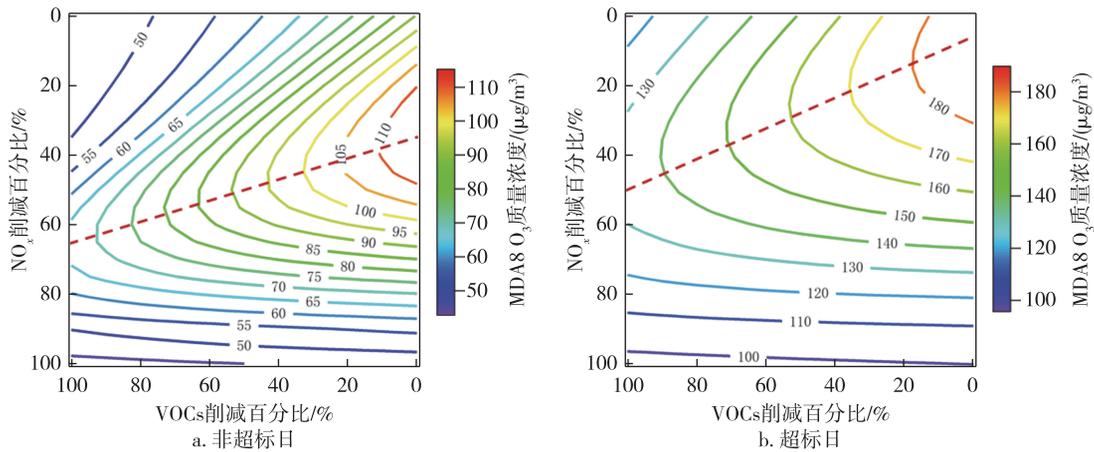


图4 臭氧日最大8小时质量浓度的EKMA曲线

Fig. 4 EKMA plot of maximum daily 8-hour average (MDA8) ozone concentrations during days with O_3 concentration lower than (a) or above $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (b)

从图4中可以看出,超标日和非超标日臭氧日最大8小时滑动平均值相差较大,非超标日臭氧质量浓度约为 $90\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,超标日臭氧质量浓度约为 $188\ \mu\text{g}/\text{m}^3$.对于非超标日而言,仅削减VOCs时,随着削减比例的增大,臭氧浓度逐渐降低;仅削减 NO_x 时,臭氧浓度反而逐渐升高,尤其当削减比例升至40%时,臭氧日最大8小时滑动平均值到达最大值 $115\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,随后需继续增大 NO_x 削减比例,臭氧浓度才逐步降低,这说明非超标日湖州市处于VOCs控制区,与大部分国内研究结果一致^[31-32].而在超标日期间,仅削减VOCs时,随着削减比例的增加臭氧逐渐降低;仅削减 NO_x 时,当削减比例达到10%左右,臭氧质量浓度会略微上升至 $189\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,然后 NO_x 削减比例继续增大,臭氧浓度就会明显下降,说明在超标日期间,臭氧生成处于以VOCs控制为主的过渡区,需要VOCs和 NO_x 协同控制减排,才能有效实现臭氧污染防治.

2.3 前体物VOCs关键组认识别

VOCs是大气中的重要污染物,对臭氧和二次有机气溶胶的生成都有着很大影响,且大气环境中的VOCs各组分体积分数、化学反应活性差异较大,对臭氧生成的贡献程度也参差不齐.如An等在南京的研究发现^[33],VOCs各组分构成中对臭氧生成贡献最为主要的是烯烃,而Shao等在珠三角地区的研究结果表明,芳香烃对臭氧生成的贡献更为显著^[34].

本研究采用臭氧生成潜势OFP方法来量化VOCs中各组分对臭氧生成的贡献,识别湖州市大气

中的关键VOCs组分,作为控制近地面臭氧浓度的优先考虑物种.根据式(2)计算臭氧生成潜势,得到整个观测期间VOCs各化学组成的OFP占比情况如图5所示.可以看出,非超标日中,芳香烃对OFP的贡献最大,占比为43.6%,其次为烯烃,OFP占比为19.7%,OVOCs的OFP占比略低于烯烃,为18.2%,然后是烷烃,OFP占比为13.1%,天然源、卤代烃和炔烃的贡献较小,OFP占比分别为3.0%、1.6%和0.8%.9月16—18日臭氧超标期间,湖州市VOCs各化学组成的OFP占比中,芳香烃依然对臭氧生成贡献最大(39.6%),其次为烯烃(21.5%)、OVOCs(19.4%)和烷烃(14.0%),贡献比例最小的仍然为天然源、卤代烃和炔烃,分别为2.8%、1.7%和1.0%.VOCs各化学组成类别的OFP贡献占比及其排序与非超标日相比没有明显变化.

图6展示了臭氧污染超标期间和非超标期间VOCs对臭氧生成潜势贡献前十的组分.在臭氧重污染过程中,贡献最大的10个关键组分依次是甲苯、乙烯、间/对二甲苯、丙醛、甲基乙基酮、丙烯、乙苯、邻二甲苯、异戊二烯和异戊烷.与非超标时段进行比较,可以发现对臭氧生成起到关键作用的前十种组分基本一致,只排名顺序有所差别;贡献排名前三的组分均为甲苯、间/对二甲苯和乙烯,其中甲苯一直是超标时段和非超标时段对臭氧生成贡献排名第一的物种.

2.4 VOCs重点排放源识别

2.4.1 观测期间源解析结果分析

利用PMF模型解析VOCs来源,得出如图7所示

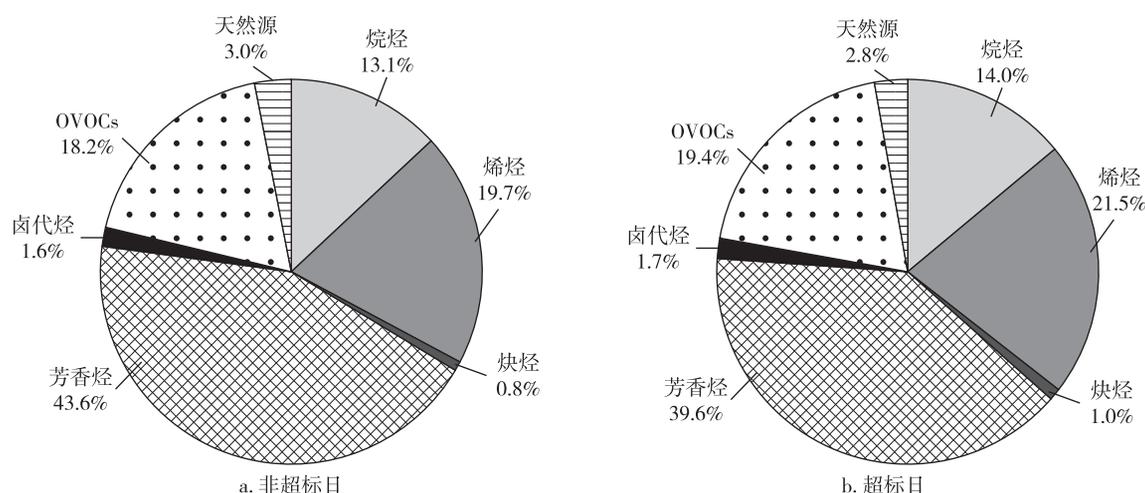


图5 观测期间VOCs各化学组成的OFP占比情况

Fig. 5 Proportions of the chemical components of VOCs to OFP during days with O_3 concentration lower than (a) or above $160\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (b)

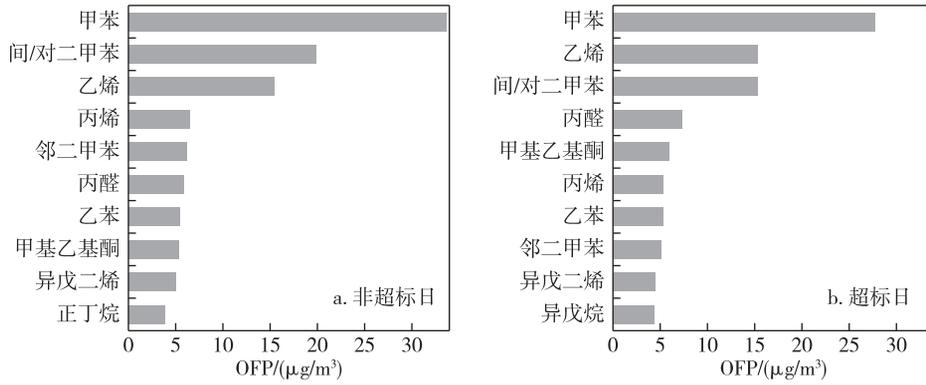


图6 观测期间 OFP 排名前十的组分

Fig. 6 Top ten OFP species during days with O₃ concentration lower than (a) or above 160 μg/m³(b)

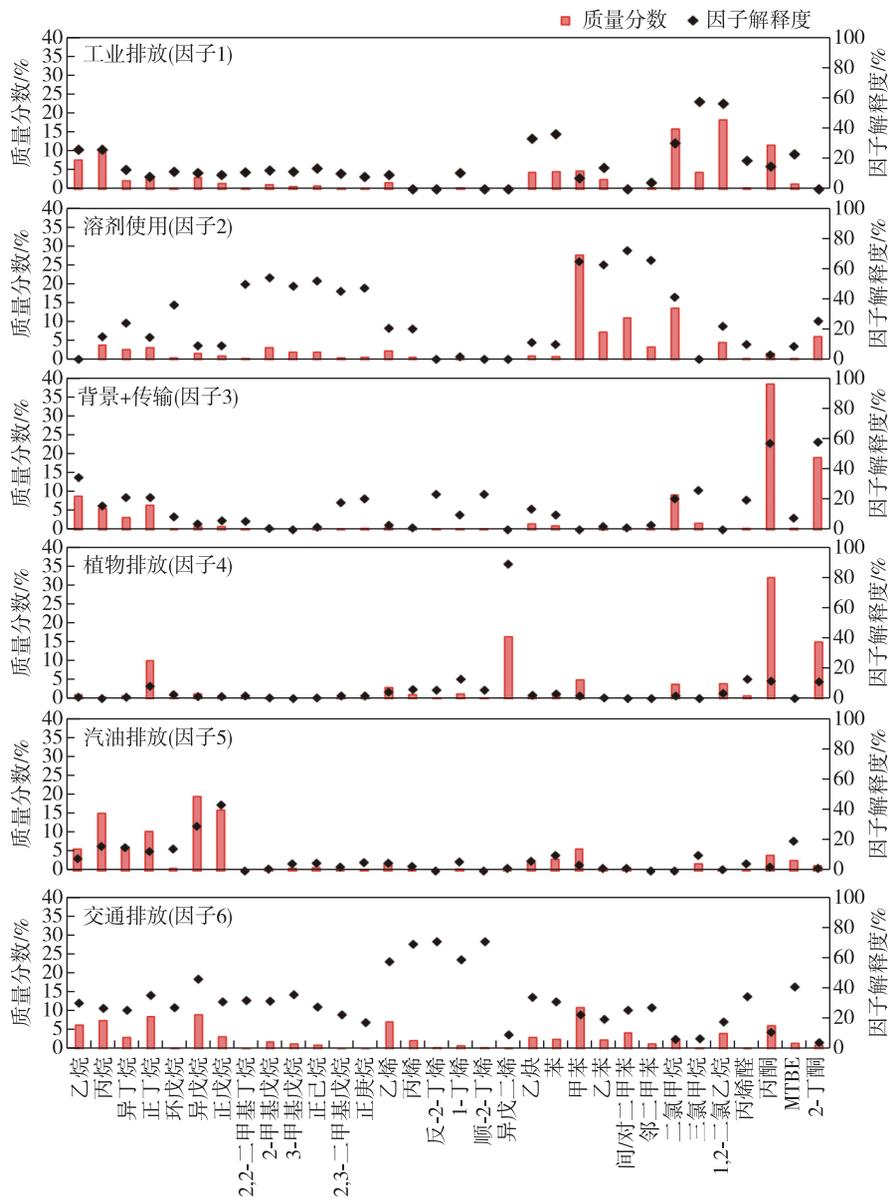


图7 PMF 因子化学成分谱

Fig. 7 Chemical profiles of PMF resolved factors

的因子谱图.因子1中二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷为优势物种,乙炔和苯也有较高的因子解释度,这些组分在钢铁、炼焦、基础化学原料制造等行业中存在较多排放^[35].因此因子1识别为工业排放源.因子2中主要组分为C7~C8芳香烃,包括甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯,此外,支链高碳烷烃的解释度也较高,这可能与当地的行业生产特征有关.因涂料和溶剂使用过程中会排放大量的芳香烃^[36],所以将因子2识别为与溶剂使用相关的排放源.

因子3中主要组分是乙烷、丙烷、丙酮和2-丁酮等寿命较长的稳定组分,可以代表区域的背景浓度;此外,丙酮和2-丁酮是二次生成的产物^[37],可能来自其他地区长时间的输送,因此将因子3识别为背景+传输源.

因子4中主要物种为异戊二烯.异戊二烯在夏季主要来自植被排放,冬季可能来自交通和工业排放^[38],由于在线监测时间是8—9月(夏季),因此将因子4归属为植物排放源.

因子5中优势组分为异戊烷、正戊烷,还有部分甲基叔丁基醚(MTBE).MTBE是一种高辛烷值汽油添加剂,主要存在于汽油产品中.汽油挥发的最主要组分即为异戊烷,其次是正戊烷、正丁烷和异丁烷^[28].因此,因子5表征的是油品挥发源.

因子6中既有C2~C6烷烃,也有乙烯、丙烯、1-丁二烯等C4烯烃、乙炔、MTBE、苯和甲苯.异戊烷、正戊烷和异丁烷等同时存在于汽油挥发和机动车尾气中^[39],而且因子6中还含有汽油燃烧的产物乙烯、丙烯、乙炔、1-丁烯等^[40],因而因子6具有明显的交通排放特征.

各类源对总VOCs的贡献百分比如图8所示.可以看出,溶剂使用源对整个观测期间的VOCs体积分数贡献最高,占比为27.0%,其次是交通排放源(22.7%)和背景+传输源(19.3%),以卤代烃为代表的工业排放源占比为16.9%,汽油挥发源和植物排放源的贡献最低,占比分别为7.7%和6.4%.

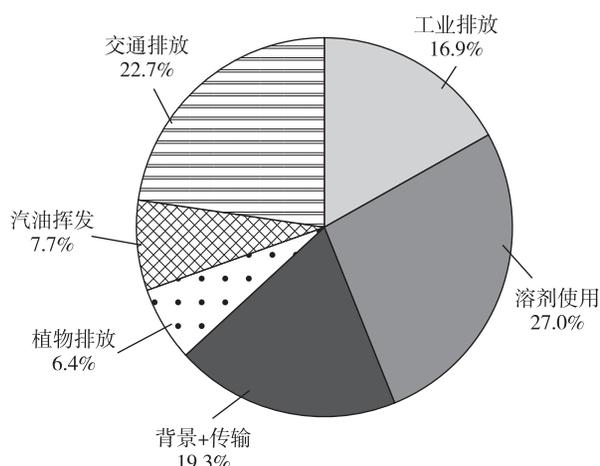


图8 观测期间湖州市VOCs来源结构
Fig.8 Source structure of VOCs in Huzhou during the observation period

2.4.2 臭氧污染过程源解析结果分析

臭氧污染期间VOCs来源解析结果如图9所示,分别表示6类排放源对VOCs体积分数和臭氧生成潜势OFP的相对贡献.从图9中可以看出,重污染过程期间,工业排放源和溶剂使用源对湖州市VOCs体积分数的贡献最大,分别占比26.0%和25.8%,其次是交通排放,占比为19.2%,汽油挥发源(12.6%)

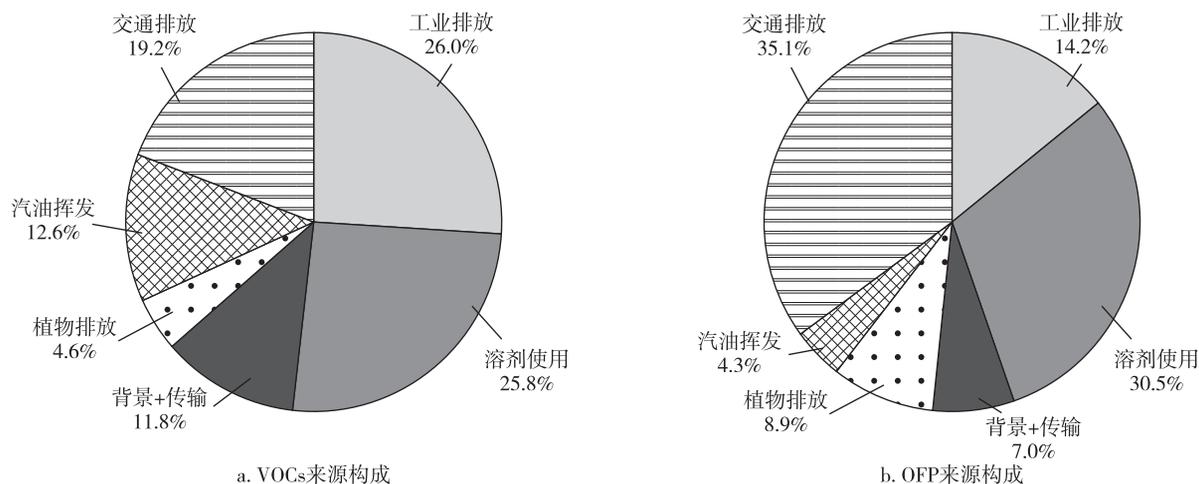


图9 臭氧污染期间各类排放源对VOCs体积分数和OFP的贡献
Fig.9 Contributions of individual sources to VOCs (a) and OFP (b) during ozone pollution period

和背景+传输源(11.8%)两者的贡献相当,植被源的贡献最低,仅为4.6%。

对 OFP 而言,交通排放源和溶剂使用源是最主要的两大 VOCs 贡献源,贡献百分比分别为 35.1% 和 30.5%。工业排放源尽管是 VOCs 体积分数的最大来源,但其对 OFP 的贡献比例较低,仅有 14.2%,这是因为工业排放源的示踪物主要是卤代烃,对臭氧生成的影响不大^[41]。与工业排放源相反,植被源对 VOCs 体积分数贡献最小,但其对 OFP 的贡献占比几乎是 VOCs 体积分数占比的 2 倍,这是因为植物源的示踪物异戊二烯在大气中的反应活性较高^[38],较易生成臭氧。因此,针对湖州市的臭氧污染过程,应优先对交通排放和溶剂使用源 VOCs 进行控制。

3 结论

1) 观测期间湖州市 VOCs 总体积分数在 $7.55 \times 10^{-9} \sim 78.29 \times 10^{-9}$ 之间,整体平均体积分数为 $(24.78 \pm 9.10) \times 10^{-9}$, VOCs 体积分数高值主要出现在风速 1~2 m/s 的气象条件下,烷烃、OVOCs 和卤代烃是 VOCs 化学组成中占比最高的类别,所占的比例分别为 33.6%、21.7% 和 16.7%。

2) OBM 模型结果显示非超标日情况下湖州市为典型的 VOCs 控制区,而臭氧重污染期间湖州市处于以 VOCs 控制为主的过渡区,需要 VOCs 和 NO_x 协同控制减排,才能有效实现臭氧污染防治。

3) 无论是超标时段还是非超标时段,VOCs 化学组成对 OFP 贡献大小排序均一致,依次为芳香烃>烯烃>OVOCs>烷烃>天然源>卤代烃>炔烃;排名前三的 VOCs 关键组分均为甲苯、间/对二甲苯和乙烯,其中甲苯一直是对臭氧生成贡献排名第一的物种。

4) PMF 解析结果显示观测期间 VOCs 的主要来源是工业排放、溶剂使用、背景+传输、植物排放、汽油挥发和交通排放。臭氧重污染期间,工业排放源和溶剂使用源对 VOCs 体积分数的贡献最大,分别占比 26.0% 和 25.8%,但计算各来源的 OFP 发现,交通排放源和溶剂使用源对 OFP 贡献最高,贡献百分比分别为 35.1% 和 30.5%。因此,对交通排放和溶剂使用进行优先控制对湖州市大气臭氧污染防控有重要意义。

参考文献

References

[1] 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学[M].2版.北京:高等教育出版社,2006:272-273

- TANG Xiaoyan, ZHANG Yuanhang, SHAO Min. Atmospheric environmental chemistry [M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2006: 272-273
- [2] 朱彤.城市与区域大气复合污染[M].北京:化学工业出版社,2005:1-3
- ZHU Tong. Combined pollution of urban and regional atmospheres [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 1-3
- [3] 梁碧玲,张丽,赖鑫,等.深圳市臭氧污染特征及其与气象条件的关系[J].气象与环境学报,2017,33(1):66-71
- LIANG Biling, ZHANG Li, LAI Xin, et al. Analysis of the characteristics of ozone pollution and its relationship with meteorological conditions in Shenzhen [J]. Journal of Meteorology and Environment, 2017, 33(1): 66-71
- [4] 张红星,孙旭,姚余辉,等.北京夏季地表臭氧污染分布特征及其对植物的伤害效应[J].生态学报,2014,34(16):4756-4765
- ZHANG Hongxing, SUN Xu, YAO Yuhui, et al. Ground-level ozone distribution pattern in summer of Beijing and its foliar injury effect upon plants [J]. Acta Ecologica Sinica, 2014, 34(16): 4756-4765
- [5] 赵辉,郑有飞,魏莉,等.南京大气臭氧浓度的季节变化及其对主要作物影响的评估[J].环境科学,2018,39(7):3418-3425
- ZHAO Hui, ZHENG Youfei, WEI Li, et al. Seasonal variation in surface ozone and its effect on the winter wheat and rice in Nanjing, China [J]. Environmental Science, 2018, 39(7): 3418-3425
- [6] Francis M, Groves A M, Sun R, et al. CCR2 regulates inflammatory cell accumulation in the lung and tissue injury following ozone exposure [J]. Toxicological Sciences, 2017, 155(2): 474-484
- [7] Khaniabadi Y O, Hopke P K, Goudarzi G, et al. Cardiopulmonary mortality and COPD attributed to ambient ozone [J]. Environmental Research, 2017, 152: 336-341
- [8] 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
- [9] Mumawa C L, Levesque S, McGraw C, et al. Microglial priming through the lung-brain axis: the role of air pollution-induced circulating factors [J]. FASEB Journal, 2016, 30(5): 1880-1891
- [10] 罗恢泓,袁自冰,郑君瑜,等.上海夏季臭氧生成机制时空变化特征及其影响因素研究[J].环境科学学报,2019,39(1):154-168
- LUO Huihong, YUAN Zibing, ZHENG Junyu, et al. Spatio-temporal variation of summertime ozone formation mechanism in Shanghai and its impact factors [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(1): 154-168
- [11] Ou J M, Yuan Z B, Zheng J Y, et al. Ambient ozone control in a photochemically active region: short-term despike or long-term attainment? [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(11): 5720-5728
- [12] 谢瑞加,陈璋琪.泉州市区臭氧污染成因初步分析[J].环境与可持续发展,2019,44(1):56-59
- XIE Ruijia, CHEN Zhangqi. Preliminary analysis on the

- causes of ozone pollution in Quanzhou city[J]. *Environment and Sustainable Development*, 2019, 44(1):56-59
- [13] 黄美元,徐华英,王庚辰.大气环境学[M].北京:高等教育出版社,2005:214-263
HUANG Meiyuan, XU Huaying, WANG Gengchen. *Atmospheric environment* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2005:214-263
- [14] Wang B, Shao M, Lu S H, et al. Variation of ambient non-methane hydrocarbons in Beijing city in summer 2008 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(13):5911-5923
- [15] Kansal A. Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(1):17-26
- [16] Huang C, Chen C H, Li L, et al. Emission inventory of anthropogenic air pollutants and VOC species in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(9):4105-4120
- [17] An J L, Wang Y S, Wu F K, et al. Characterizations of volatile organic compounds during high ozone episodes in Beijing, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(4):1879-1889
- [18] Zhang Y J, Mu Y J, Liu J F, et al. Levels, sources and health risks of carbonyls and BTEX in the ambient air of Beijing, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(1):124-130
- [19] 吴建,程文,晁娜.浙江省人为源 VOCs 排放清单[J]. *上海环境科学*, 2015(2):60-66
WU Jian, CHENG Wen, CHAO Na. An inventory for VOCs emissions from anthropogenic sources in Zhejiang province [J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2015(2):60-66
- [20] 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
- [21] 蒋美青,陆克定,苏榕,等.我国典型城市群 O₃ 污染成因和关键 VOCs 活性解析[J]. *科学通报*, 2018, 63(12):1130-1141
JIANG Meiqing, LU Keding, SU Rong, et al. Ozone formation and key VOCs in typical Chinese city clusters [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2018, 63(12):1130-1141
- [22] 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
- [23] 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
- [24] Zeinali M, McConnell L L, Hapeman C J, et al. Volatile organic compounds in pesticide formulations; methods to estimate ozone formation potential [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(14):2404-2412
- [25] 丁洁然,景长勇.唐山夏季大气 VOCs 污染特征及臭氧生成潜势[J]. *环境工程*, 2016, 34(6):130-135
DING Jieran, JING Changyong. Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient VOCs in summer in Tangshan [J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(6):130-135
- [26] 李友平,唐娅,范忠雨,等.成都市大气环境 VOCs 污染特征及其健康风险评估[J]. *环境科学*, 2018, 39(2):576-584
LI Youping, TANG Ya, FAN Zhongyu, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in Chengdu [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(2):576-584
- [27] Liu C H, Tian F L, Chen J W, et al. A comparative study on source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Daliao River, China: positive matrix factorization and factor analysis with non-negative constraints [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(10):915-920
- [28] 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
YANG Hui, ZHU Bin, GAO Jinhui, et al. Source apportionment of VOCs in the northern suburb of Nanjing in summer [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(12):4519-4528
- [29] Brown S G, Frankel A, Hafner H R. Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(2):227-237
- [30] 严文莲,刘端阳,康志明,等.江苏臭氧污染特征及其与气象因子的关系[J]. *气象科学*, 2019, 39(4):477-487
YAN Wenlian, LIU Duanyang, KANG Zhiming, et al. The characteristics of ozone pollution and its relationship with meteorological factors in Jiangsu [J]. *Journal of the Meteorological Sciences*, 2019, 39(4):477-487
- [31] Xue L K, Wang T, Gao J, et al. Ground-level ozone in four Chinese cities: precursors, regional transport and heterogeneous processes [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(23):13175-13188
- [32] 张亮,朱彬,高晋徽,等.长江三角洲夏季一次典型臭氧污染过程的模拟[J]. *环境科学*, 2015, 36(11):3981-3988
ZHANG Liang, ZHU Bin, GAO Jinhui, et al. Modeling study of a typical summer ozone pollution event over Yangtze River Delta [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(11):3981-3988
- [33] 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 [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(24):19607-19617
- [34] 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]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(1):512-518
- [35] Srivastava A, Sengupta B, Dutta S A. Source apportionment of ambient VOCs in Delhi city [J]. *Science*

- of the Total Environment, 2005, 343(1/2/3):207-220
- [36] Lyu X P, Chen N, Guo H, et al. Ambient volatile organic compounds and their effect on ozone production in Wuhan, Central China [J]. Science of the Total Environment, 2016, 541:200-209
- [37] 王伯光, 刘灿, 吕万明, 等. 广州大气挥发性醛酮类化合物的污染特征及来源研究 [J]. 环境科学, 2009, 30(3):631-636
WANG Boguang, LIU Can, LU Wanming, et al. Character of volatile carbonyl compounds and their source in Guangzhou ambient air [J]. Environmental Science, 2009, 30(3):631-636
- [38] 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
- [39] 邵敏, 付琳琳, 刘莹, 等. 北京市大气挥发性有机物的关键活性组分及其来源 [J]. 中国科学: 地球科学, 2005, 35(增1):123-130
SHAO Min, FU Linlin, LIU Ying, et al. Key active components and their sources of volatile organic compounds in Beijing [J]. Science in China (Series D), 2005, 35(sup1):123-130
- [40] Cai C J, Geng F H, Tie X X, et al. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(38):5005-5014
- [41] 周子航, 邓也, 谭钦文, 等. 四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势 [J]. 环境科学, 2019, 40(4):1613-1626
ZHOU Zihang, DENG Ye, TAN Qinwen, et al. Speciated VOCs emission inventory and ozone formation potential in Sichuan province [J]. Environmental Science, 2019, 40(4):1613-1626

Ozone pollution and its formation mechanism in Huzhou during 2017

CHANG Yanchun¹ WEI Li² YANG Xiaohong¹ FEI Yong¹ SHEN Xueyong²
CHEN Jiang¹ ZHANG Haiyan¹ MIAO Lina¹

¹ Huzhou Environmental Protection Monitoring Center Station, Huzhou 313000

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

Abstract Surface ozone pollution has become a bottleneck affecting the continuous improvement of air quality in recent years. Based on online observation data of ozone and its precursors including volatile organic compounds (VOCs) and nitrogen oxides (NO_x) in Huzhou during August 23rd to September 23rd, 2017, the pollution characteristics of ozone and its precursors were analyzed. Furthermore, source apportionment of VOCs and the formation mechanism of ozone were investigated using positive matrix factorization (PMF) and observation based model (OBM), respectively. The results showed that average volume fraction of VOCs in Huzhou was $(24.78 \pm 9.10) \times 10^{-9}$ during the observation period. Alkanes, oxygenated VOCs (OVOCs), and halogenated hydrocarbons accounted for highest proportion to total VOCs. During the period when ozone concentration did not exceed air quality standard, ozone formation was in VOCs-limited regime, while during ozone pollution days, O₃ formation was in transitional regime but still limited by VOCs. During O₃ pollution days, aromatic hydrocarbons, olefins, and OVOCs were the three largest contributors to ozone formation potential (OFP), with relative contributions of 39.6%, 21.5%, and 19.4%, respectively. The top three key components for OFP were toluene, ethylene, and m, p-xylene. PMF source apportionment results showed that the VOCs in Huzhou during the observation period were from solvent use (27.0%), traffic emission (22.7%), background and transport (19.3%), industrial emission (16.9%), gasoline volatilization (7.7%), and biogenic emission (6.4%). During O₃ pollution episodes, traffic emission and solvent use were the two largest contributors to OFP, with relative contributions of 35.1% and 30.5%, respectively. Therefore, reduction in traffic emissions and solvent use is an effective way to control ozone pollution in Huzhou.

Key words ozone; volatile organic compounds; sensitivity analysis; ozone formation potential; source apportionment