

## ◆新污染物与生态环境安全◆

## 许昌市典型污染过程 VOCs 污染特征与臭氧生成敏感性研究\*

徐媛倩,付广宇,孙 鹏,罗艺琳,曹佳慧,来子淳,孙航航,吕健翔,王 杰,曹 霞\*\*

(郑州轻工业大学材料与化学工程学院,河南郑州 450000)

**摘要:**为有效遏制大气污染,不断提升大气污染防治的科学性与系统性,推动区域环境空气质量持续改善,本研究以污染前、污染中和污染后 3 个阶段为研究时段,对许昌市大气中的挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)进行实时监测,以期揭示 VOCs 污染特征与臭氧生成规律。结果显示,污染前、中、后阶段的 VOCs 浓度均值分别为  $33.5 \times 10^{-9}$ 、 $39.9 \times 10^{-9}$  和  $28.7 \times 10^{-9}$ ,占比最大的组分均为含氧挥发性有机物(Oxygenated Volatile Organic Compounds, OVOCs),其次为烷烃,且污染阶段的乙醛、丙醛与丙酮浓度显著高于非污染阶段。对比 3 个阶段的 VOCs 臭氧生成潜势(Ozone Formation Potential, OFP),污染中阶段的 OFP 为  $313.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,分别是污染前、后阶段的 1.4 倍和 1.6 倍,表明许昌市在污染中阶段 VOCs 光化学反应生成臭氧的潜力显著增大。相对增量反应活性(RIR)结果表明,许昌市在污染后阶段处于 VOCs 控制区,在污染前、中阶段则处于过渡区。采用正交矩阵因子分解法(PMF)进行人为源 VOCs 解析,研究时段工业源与燃烧源合计贡献 54.4%,污染中阶段相较于污染前、后阶段,工业源占比分别增加 5.1%和 5.5%,燃烧源占比分别增加 8.8%和 8.7%,说明污染中阶段工业源与燃烧源对许昌市 VOCs 影响较大。潜在源贡献因子分析法(PSCF)与浓度轨迹权重法(CWT)解析结果表明污染中阶段河南省东部与西北部城市对许昌市 VOCs 的影响正逐步加剧。

**关键词:**臭氧污染;挥发性有机物(VOCs);臭氧生成潜势(OFP);相对增量反应活性(RIR);源解析

中图分类号:X511 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2024)04-0645-12

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20241206.004

对流层臭氧是引起气候变化的重要因素,也是典型的大气污染物<sup>[1]</sup>。2023 年以臭氧为首要污染物的空气质量超标天数占总超标天数的 40.1%<sup>[2]</sup>,臭氧

污染已成为我国空气质量持续改善进程中亟待解决的问题。臭氧是由其前体物挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)和  $\text{NO}_x$  在紫外光条件

收稿日期:2024-06-30

修回日期:2024-08-08

\*大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG202136),河南省科技攻关项目(242102320152)和郑州轻工业大学博士科研基金项目(2022BSJJZK11)资助。

## 【第一作者简介】

徐媛倩(1991—),女,博士,讲师,主要从事大气环境与污染控制研究,E-mail:yuanqianxu@zzuli.edu.cn。

## 【\*\*通信作者简介】

曹 霞(1967—),女,教授,主要从事大气污染防治、环境统计与规划研究,E-mail:xcsysyc@163.com。

## 【引用本文】

徐媛倩,付广宇,孙鹏,等.许昌市典型污染过程 VOCs 污染特征与臭氧生成敏感性研究[J].广西科学,2024,31(4):645-656.

XU Y Q, FU G Y, SUN P, et al. Characteristics of VOCs and Ozone Formation Sensitivity during Typical Pollution Days in Xuchang [J]. Guangxi Sciences, 2024, 31(4): 645-656.

下发生光化学反应的产物<sup>[3]</sup>。VOCs作为臭氧的重要前体物,其浓度水平对对流层臭氧生成起着至关重要的作用。臭氧生成与其前体物间存在着复杂的非线性关系,臭氧生成受气象条件、前体物排放密度等因素共同影响<sup>[4]</sup>,不同时间尺度上,臭氧生成对VOCs和NO<sub>x</sub>的敏感性也存在一定差异,进而导致臭氧污染来源识别与管控措施制定的难度大幅增加,故针对研究区域展开本地化VOCs污染特征分析、来源分析及臭氧生成敏感性识别,是厘清臭氧污染成因、科学防治大气污染的关键。

正交矩阵因子分解法(PMF)与相对增量反应活性(RIR)被广泛应用于VOCs来源解析与臭氧生成敏感性判断<sup>[5-9]</sup>。Guo等<sup>[10]</sup>采用PMF模型对郑州市大气VOCs进行来源解析,发现机动车排放源占比最高,其次为溶剂使用源与工业源。蒋伯琪等<sup>[11]</sup>解析出石油化工、溶剂使用源与液化石油气污染源是沈阳市夏季VOCs的主要来源。Liu等<sup>[12]</sup>对中国多个大型城市的研究结果显示,上海和成都主要处于VOCs控制区,而北京与武汉在高臭氧时段处于过渡区,在低臭氧时段处于VOCs控制区,兰州市主要处于NO<sub>x</sub>控制区。华北平原已成为我国臭氧浓度增幅最大的区域<sup>[13]</sup>。河南省许昌市位于华北平原南端,是中原城市群地区性中心城市、中原经济区交通枢纽和物流枢纽城市、全国先进的制造业基地。近年来,许昌市臭氧年均值浓度呈大幅上升趋势,从2017年的96.5 μg/m<sup>3</sup>上升至2023年的109.7 μg/m<sup>3</sup>。为研究许昌市污染过程中VOCs的组分特征与来源变化,解析臭氧生成对其前体物的敏感性,本研究基于许昌市VOCs在线观测数据,对大气中VOCs的组分特征与臭氧生成潜势(Ozone Formation Potential, OFP)进行分析,结合PMF模型、后向轨迹模拟与观测模型分析人为源VOCs的行业贡献与空间来源,评估臭氧生成对不同前体物的敏感程度,以期为许昌市VOCs和臭氧污染控制提供科技支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 VOCs在线监测

在线观测点设置于河南省许昌市环境空气质量监测国控点(许昌学院,113°52′29.136″E,34°3′3.85″N),站点的东南西北四向道路均为许昌市主干道。站点靠近许昌东站,周边工厂企业较少,受点源排放影响小。根据《环境空气质量标准》(GB 3095—2012),将臭氧最大8 h平均值大于160 μg/m<sup>3</sup>的日

期定义为臭氧污染日。污染中阶段(2022年9月5日至18日),河南省经历了一次长达14 d的臭氧污染过程,期间许昌市臭氧日最大8 h平均值为197 μg/m<sup>3</sup>,相比于污染前阶段(8月27日至9月4日)的156 μg/m<sup>3</sup>与污染后阶段(9月19日至25日)的147 μg/m<sup>3</sup>,分别增加41、50 μg/m<sup>3</sup>。

本研究利用大气VOCs在线监测系统,以1 h的时间分辨率观测115种VOCs组分,其中烷烃29种、烯烃11种、炔烃1种、芳香烃17种、卤代烃35种、含氧挥发性有机物(Oxygenated Volatile Organic Compounds, OVOCs)22种。环境空气被收集到双通道低温除水系统,经脱水富集后,送至色谱柱进行直接加热、高温热脱附分离,由火焰离子化检测器(FID)和质谱检测器(MS)进行检测,其中FID捕集C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>范围内的低碳组分,MS捕集C<sub>5</sub>—C<sub>12</sub>范围内的高碳物质,通过数据处理得到准确的定性和定量分析结果。

在质控方面,在零气空白检查结束后通入1次单点标准气体,标准气体浓度选择日常平均浓度或标准曲线中间点浓度(推荐核查浓度≤2 nmol/mol)。分析结束后,记录各化合物浓度并计算其与标准气体的相对误差,超过20%为不合格。若超过20%的化合物或臭氧生成潜势较高的重点VOCs不合格,则检查系统,并重新绘制标准曲线。

### 1.2 VOCs臭氧生成潜势计算

光化学反应活性是衡量VOCs各组分发生光化学反应并生成臭氧的程度,大气中VOCs各组分的光化学反应活性差异非常大,其对臭氧生成的贡献也不同<sup>[14]</sup>。故研究VOCs各组分的光化学反应活性及找出臭氧生成贡献较大组分是分析问题的关键。OFP采用最大增量反应活性(MIR)法计算,公式如下:

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

式中,OFP<sub>i</sub>为挥发性有机物中组分*i*的臭氧生成潜势,MIR<sub>i</sub>为组分*i*的最大增量反应活性,单位为g(O<sub>3</sub>)/g(VOCs),[VOCs]<sub>i</sub>为组分*i*的浓度,单位为μg/m<sup>3</sup>。

### 1.3 基于箱式模型的臭氧生成敏感性分析

本研究采用0维大气建模框架(F0AM)的箱式模型,结合主化学机理(Master Chemical Mechanism, MCM)模拟污染前、中、后阶段的臭氧生成。基于MCM v3.3.1(<http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>)的F0AM模型是一种光化学箱式模型,其中

包括大约 6 000 种物质和 17 000 种反应<sup>[15]</sup>, 被广泛用于模拟大气化学。使用时间分辨率为 1 h 的观测气象参数(温度、相对湿度、大气压)和微量气体(NO、NO<sub>2</sub>、CO 和 O<sub>3</sub>)对模型进行约束。微量气体及气象参数来自许昌市环境空气质量监测国控点(许昌学院)监测数据。

RIR 是衡量臭氧对其前体物敏感性的指标。利用箱式模型通过削减情景, 改变输入参数, 模拟臭氧对前体物变化的响应, 通过对比臭氧浓度的变化来判断臭氧对前体物的敏感程度。RIR 在以往不同地区臭氧污染研究中已得到广泛运用<sup>[16,17]</sup>。若 VOCs 的 RIR 为正值, NO<sub>x</sub> 的 RIR 为负值, 表示降低 VOCs 浓度能有效减少臭氧生成, 降低 NO<sub>x</sub> 浓度反而会促使臭氧生成, 识别为 VOCs 控制区; 若 VOCs 与 NO<sub>x</sub> 的 RIR 均为正值, 表示降低 VOCs 与 NO<sub>x</sub> 浓度均能有效减少臭氧生成, 识别为过渡区<sup>[18]</sup>。公式如下:

$$RIR_x = \frac{P_{O_3}(X) - P_{O_3}(X - \Delta X)}{P_{O_3}(X)} \cdot \frac{\Delta S(X)}{S(X)}, \quad (2)$$

式中,  $P_{O_3}(X)$  表示前体物  $X$  减少前的臭氧生成速率,  $P_{O_3}(X - \Delta X)$  表示前体物  $X$  减少后的臭氧生成速率,  $S(X)$  为模拟时段内前体物  $X$  的总排放量,  $\Delta S(X)$  为前体物  $X$  的削减量, 本研究削减量取 20%。

#### 1.4 VOCs 来源解析

本研究中, 使用美国国家环境保护局 (USEPA) PMF 5.0 模型来确定人为源 VOCs 的行业来源及贡献<sup>[19]</sup>。PMF 模型可表示为

$$\mathbf{X}_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}, \quad (3)$$

式中,  $\mathbf{X}_{ij}$  是  $i \times j$  的矩阵,  $i$  为样本个数,  $j$  为物种组成的个数,  $p$  为因子数,  $g_{ik}$  为第  $k$  个因子对第  $i$  个样本的贡献,  $f_{kj}$  为第  $k$  个因子中第  $j$  个物种的含量,  $e_{ij}$  为残差矩阵。

PMF 的目的是最小化拟合优度参数  $Q$ , 当  $Q$  达到最小值, 则认为此次模型因子分解达到最优结果:

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left[ \frac{\mathbf{X}_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{U_{ij}} \right]^2, \quad (4)$$

式中,  $U_{ij}$  为第  $i$  个样本中第  $j$  个物种的不确定性,  $n$  和  $m$  分别表示样品数量和物种数量。

PMF 的运行需要两个输入文件: ①样品的浓度文件; ②样品的不确定度文件。浓度缺失值用中位数

代替。如果 VOCs 浓度小于或等于方法检出限 (Method Detection Limit, MDL), 则使用公式 (5) 计算不确定度 (Unc):

$$Unc = \frac{5}{6} \times MDL, \quad (5)$$

如果 VOCs 浓度大于方法检出限 (MDL), 则不确定度的计算公式为

$$Unc = \sqrt{(EF \times C)^2 + (0.5 \times MDL)^2}, \quad (6)$$

式中,  $EF$  为 PMF 的误差分数, 取经验设置为 20%;  $C$  为样品浓度。

为进一步研究许昌市 VOCs 的空间来源, 采用潜在源贡献因子分析法 (PSCF) 与浓度权重轨迹分析法 (CWT), 分析许昌市 VOCs 的潜在来源。PSCF 与 CWT 是常用的大气污染源解析方法, 用于分析污染物浓度的变化规律以及不同尺度上的污染源贡献。PSCF 是基于条件概率函数发展而来, 通过计算网格中污染轨迹通过的概率, 反映污染源可能存在的方位<sup>[20]</sup>, 计算公式如下:

$$PSCF_{ij} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}}, \quad (7)$$

式中,  $i, j$  分别表示经、纬度,  $m_{ij}$  表示单元格中浓度超出标准值的轨迹数,  $n_{ij}$  表示单元格中通过的轨迹数量, 本研究标准值取分析时段浓度的第 75 百分位数。

CWT 是基于污染物浓度及后向轨迹创建覆盖轨迹的单元化网格, 通过计算每条轨迹上污染物的停留时间, 从而判断出网格对应区域的污染物贡献程度<sup>[21,22]</sup>, 计算公式如下:

$$CWT_{ij} = \frac{\sum_{T=1}^N C_T \tau_{ijT}}{\sum_{T=1}^N \tau_{ijT}}, \quad (8)$$

式中,  $CWT_{ij}$  为网格  $(i, j)$  的加权平均贡献,  $N$  为轨迹的总数,  $C_T$  为轨迹  $T$  经过该网格时的浓度,  $\tau_{ijT}$  为轨迹  $T$  在网格内停留的时间。CWT<sub>ij</sub> 越大, 表明网格对应区域污染物贡献越大, 说明该区域可能是潜在的污染源区域或对污染物传输具有重要影响。

本研究利用 Meteoinfo 软件, 结合美国国家环境预报中心 (National Centers for Environmental Prediction, NCEP) 所提供对应日期的全球数据同化系统 (Global Data Assimilation System, GDAS) 气象数据, 计算 24 h 的后向轨迹, 网格分辨率设置为  $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ , 模拟高度设定为距地 100 m 高空, 起始时间为当地 00:00 (LT)。在后向轨迹结果的基础上采用 PSCF 与 CWT, 分别计算污染前、中、后阶段 VOCs

的潜在来源。

## 2 结果与分析

### 2.1 VOCs 污染特征分析

#### 2.1.1 VOCs 组分特征

3个阶段的VOCs浓度及其组分贡献如图1所示,许昌市VOCs日均浓度为 $35.6 \times 10^{-9}$ ,污染中阶段( $39.9 \times 10^{-9}$ )>污染前阶段( $33.5 \times 10^{-9}$ )>污染后阶段( $28.7 \times 10^{-9}$ )。整个研究时段,OVOCs占比最大,为38.6%,其次依次是烷烃、炔烃,占比分别为26.5%、13.52%,卤代烃、烯烃以及芳香烃占比较少,分别为13.2%、9.2%、5.5%。污染前、中、后阶段的VOCs组分类别占比相似,均为OVOCs贡献最高,占比分别为31.9%、39.9%和44.8%,其次是烷烃。污染中阶段OVOCs浓度相较于污染前、后阶段分别增加了 $5.2 \times 10^{-9}$ 和 $3.6 \times 10^{-9}$ ,是变化量最大的组分类别;污染中阶段的烷烃相较于污染前、后阶段分别增加了 $0.6 \times 10^{-9}$ 和 $3.31 \times 10^{-9}$ ;污染中阶段的炔烃相较于污染后阶段增加了 $3.11 \times 10^{-9}$ 。

进一步分析浓度排名前10的VOCs组分(表1),发现3个阶段浓度排名前10的VOCs组分类别基本一致,烷烃主要有异戊烷、乙烷、正丁烷,OVOCs主要有乙醛、丙醛、丙酮。污染中阶段OVOCs的增加主要是由于乙醛、丙醛与丙酮增加所致。异戊烷、正丁烷主要来自机动车尾气排放与油气挥发,乙醛主要来源于机动车尾气排放与餐饮油烟,丙醛主要来自机动车尾气排放、燃烧源与餐饮油烟,而丙酮主要来自工业源。污染前、中阶段乙炔也占有一定的比例,

表1 不同污染阶段VOCs浓度排名前10的组分及占比

Table 1 Concentrations and percentages of the top 10 species of VOCs in different pollution periods

排名 Rank	组分 Species	污染前 Pre-pollution		污染中 During pollution		污染后 Post-pollution			
		浓度/ $(\times 10^{-9})$ Concentration/ $(\times 10^{-9})$	占比/% Percentage/%	组分 Species	浓度/ $(\times 10^{-9})$ Concentration/ $(\times 10^{-9})$	占比/% Percentage/%	组分 Species	浓度/ $(\times 10^{-9})$ Concentration/ $(\times 10^{-9})$	占比/% Percentage/%
1	Ethyne	5.77	17.6	Acetaldehyde	6.90	17.9	Acetaldehyde	5.08	19.0
2	Acetaldehyde	4.14	12.6	Ethyne	5.17	13.4	Propionaldehyde	4.25	15.9
3	Propionaldehyde	3.16	9.6	Propionaldehyde	4.14	10.7	Ethane	2.52	9.4
4	Ethane	2.37	7.2	Acetone	2.75	7.1	Acetone	2.19	8.2
5	Acetone	2.20	6.7	Isopentane	2.30	6.0	Ethyne	2.06	7.7
6	Isopentane	2.06	6.3	Ethane	2.29	5.9	Dichloromethane	1.53	5.7
7	Butane	1.93	5.9	Butane	2.03	5.3	Ethene	1.43	5.4
8	Ethene	1.60	4.9	Ethene	1.94	5.0	Propane	1.27	4.8
9	Dichloromethane	1.59	4.8	Dichloromethane	1.37	3.6	Butane	1.17	4.4
10	Propane	0.96	2.9	Propane	0.91	2.4	Isopentane	0.69	2.6

乙炔与燃烧源相关。以上分析结果表明许昌市VOCs主要受机动车尾气排放、工业源与燃烧源影响。

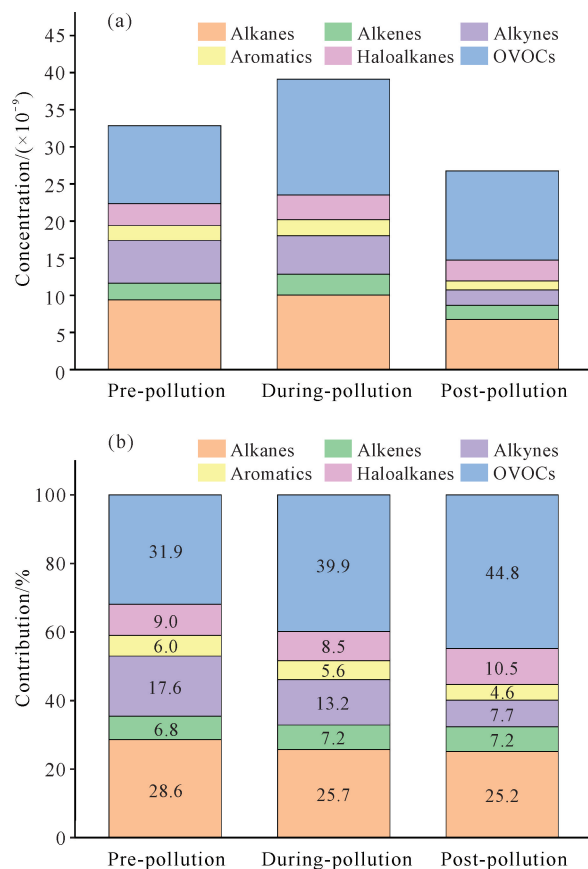


图1 不同污染阶段的VOCs浓度(a)及其组分贡献(b)

Fig. 1 Concentrations (a) and components contributions (b) of VOCs during different pollution periods

### 2.1.2 VOCs 臭氧生成潜势

如图 2 所示, VOCs 的 OFP 顺序为污染中阶段 ( $313.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 污染前阶段 ( $223.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 污染后阶段 ( $201.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )。污染中阶段的 OFP 分别是污染前和污染后的 1.4 倍和 1.6 倍。3 个阶段 OFP 组分贡献整体呈 OVOCs > 烯烃 > 芳香烃 > 烷烃 > 炔烃 > 卤代烃, 污染中阶段烷烃与炔烃的浓度较高(合计占 38.9%), 而对于 OFP 的总贡献仅为 10.8%; 烯烃与芳香烃的浓度虽低(占比合计 12.8%), 但对 OFP 的总贡献达到了 27.6%。烯烃和芳香烃分子内部的双键、大  $\pi$  键结构与大气中的 OH 自由基等活性物质能迅速发生化学反应, 因此尽管它们在大气中的浓度较低, 但是仍能促进臭氧生成。相比之下, 烷烃由于其相对稳定的单键 C-H 结构与 OH 自由基的反应速率较慢, 导致其对臭氧生成的贡献较为有限<sup>[23]</sup>。

### 2.2 臭氧生成敏感性分析

基于箱式模型, 将烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、卤代烃、OVOCs、 $\text{NO}_x$  与 CO 的浓度分别削减 20% 输入模型中, 计算得出 3 个阶段各前体物的 RIR 值, 结果如图 3 所示。3 个阶段许昌市臭氧均对 VOCs 敏感, 污染后阶段  $\text{NO}_x$  的 RIR 值为 -0.06, 说明污染后阶段削减  $\text{NO}_x$  并不能有效控制臭氧生成, 甚至会加剧臭氧生成。污染前、中阶段许昌市 VOCs 与  $\text{NO}_x$  的 RIR 均为正值, 处于过渡区, 即削减 VOCs 与  $\text{NO}_x$

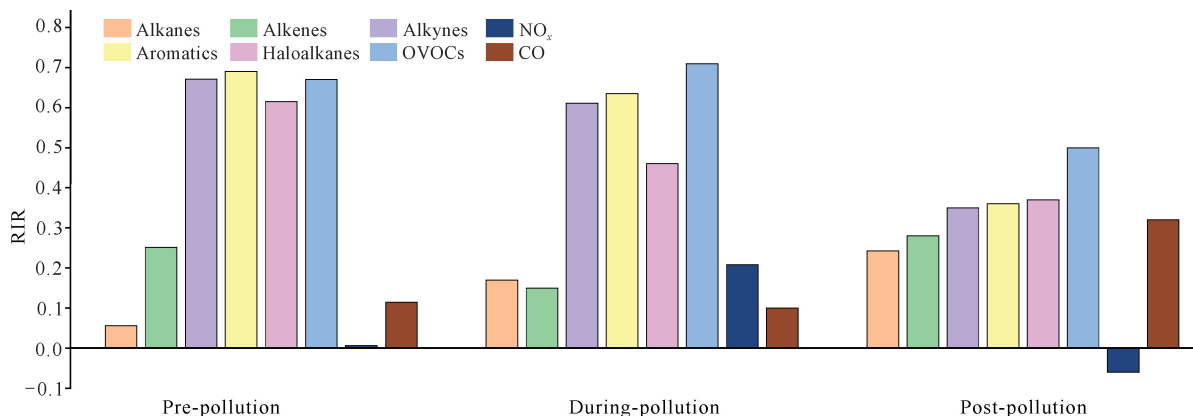


图 3 不同污染阶段的 RIR

Fig. 3 RIR during different pollution periods

从 VOCs 组分类别角度分析, 污染前阶段芳香烃、炔烃、OVOCs 与卤代烃的 RIR 值均较高, 且芳香烃、炔烃与 OVOCs 的 RIR 值基本持平。在污染中阶段, OVOCs 的 RIR 值明显高于炔烃与芳香烃, 说明污染中阶段臭氧生成对 OVOCs 更敏感。污染后阶段, OVOCs 也处于主导地位, 故优先管控许昌市

均能有效控制臭氧生成。

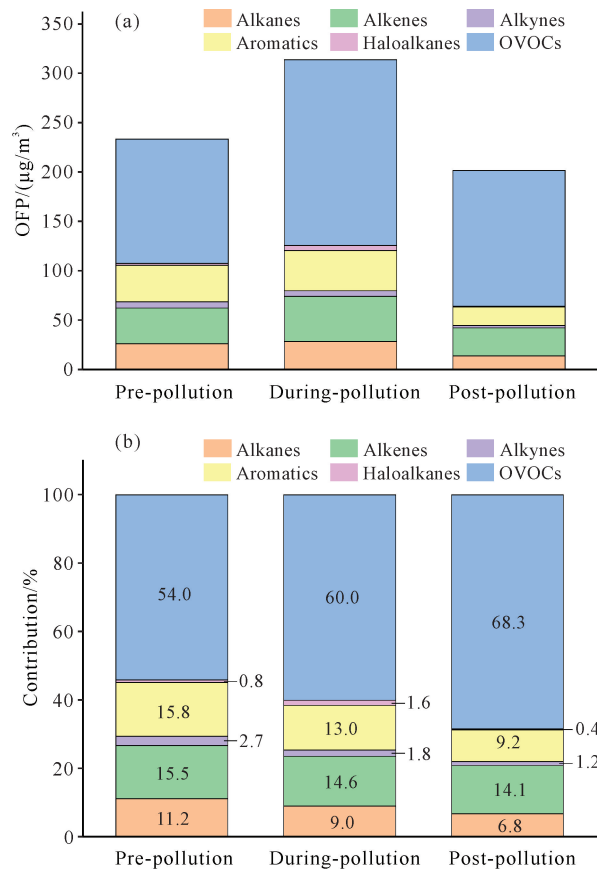


图 2 不同污染阶段 VOCs 的 OFP(a) 及其组分贡献(b)

Fig. 2 OFP (a) and components contributions (b) of VOCs during different pollution periods

OVOCs 污染排放源能有效控制其臭氧生成。

### 2.3 VOCs 来源解析

本研究选取 30 种具有指示性的人为源 VOCs 组分作为 PMF 模型的输入, 共解析出 5 个因子, 分别为油气挥发源、溶剂使用源、燃烧源、工业源和机动车尾气排放源。为了评估 5 因子方案的可靠性, 使用

统计抽样方法 (Bootstrap, BS) 来评估方案的稳定性和合理性, 当所有因子映射次数为 96% 以上, 表明该方案是合理的<sup>[24]</sup>。分析结果如图 4 所示。

因子 1 的特点是 C3—C5 烷烃的贡献较高, 异戊烷和正戊烷的贡献率分别为 57.4%、40.0%, 它们是识别油气挥发源的典型示踪物<sup>[25]</sup>。因此, 因子 1 识别为油气挥发源。因子 2 中苯系组分贡献很高, 尤其是甲苯、乙苯、间/对-二甲苯、邻-二甲苯和 1,2,4-三甲苯, 这些物质均为涂料溶剂的重要组分<sup>[26]</sup>, 与当地纤维板制造、防水涂料、家具制造、金属喷涂等有关企业的废气排放相关, 故识别为溶剂使用源。因子 3 中主

要组分有二氯甲烷、乙烷、乙烯等, 其中二氯甲烷主要来自燃煤, 乙炔是燃烧的典型示踪物<sup>[27]</sup>, 与固定燃烧源的 VOCs 源谱吻合度较高。许昌市对应有两座较大的火力发电厂以及多家热力供应公司, 因此判断因子 3 为燃烧源。因子 4 主要包括乙醛、乙酸乙酯、氟利昂-11、四氯化碳等组分。氟利昂-11 已被广泛用作空调的制冷剂, 而乙酸乙酯通常在一些工业过程中作为工业溶剂和原料。此外, 钢铁生产、制药等行业中丙酮的排放量较高。许昌市也有多家金属冶炼企业, 因此, 因子 4 被识别为工业源。因子 5 中环戊烷、正丁烷、异丁烷、正己烷、3-甲基戊烷、乙炔和甲基

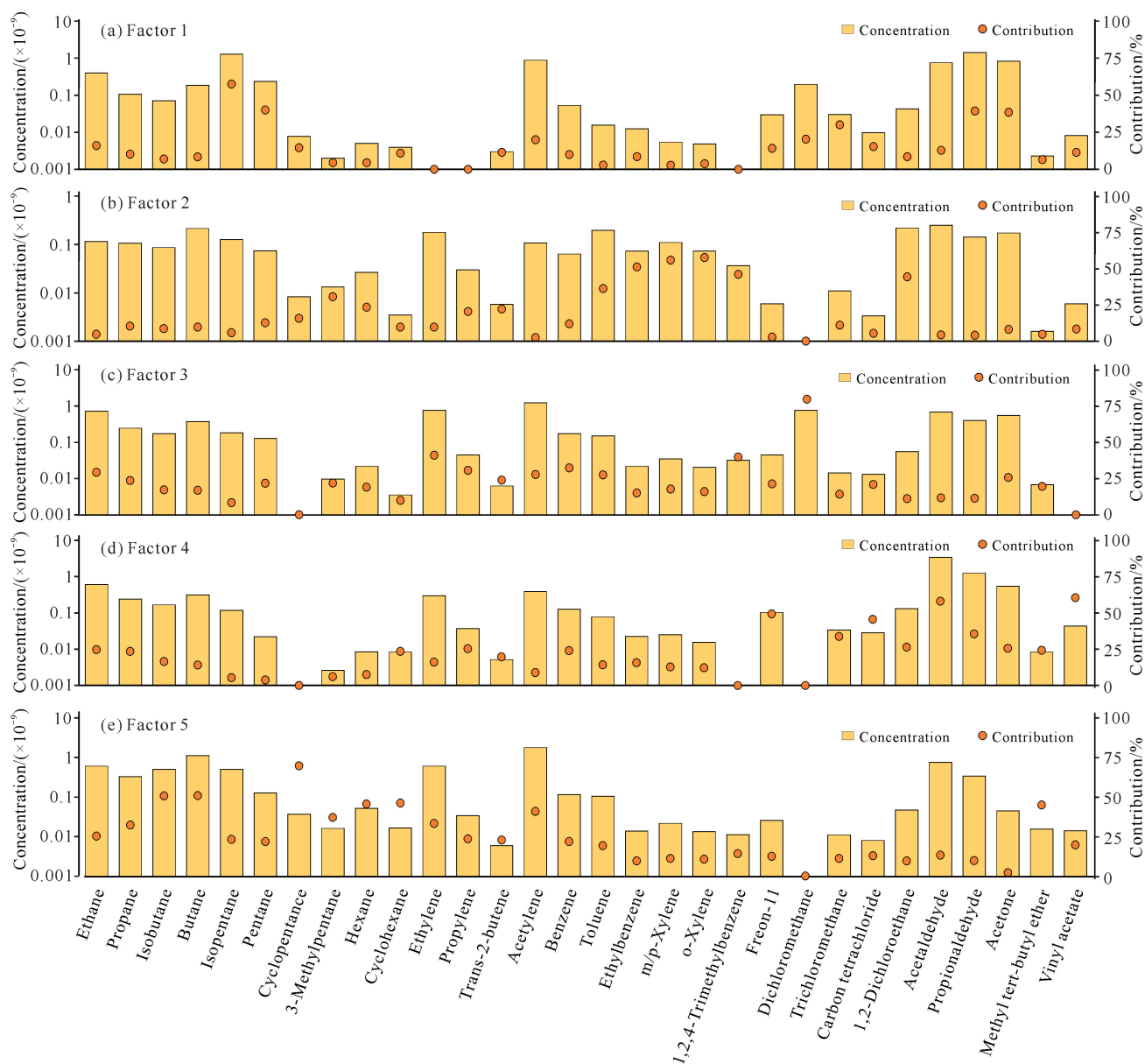


图 4 PMF 因子谱结果

Fig. 4 Factor spectrum results of PMF

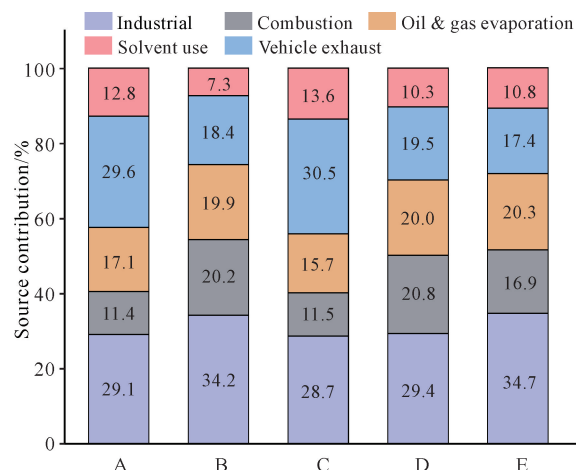
叔丁基醚等组分贡献率较高,其中甲基叔丁基醚、3-甲基戊烷是机动车尾气排放的典型示踪物<sup>[28]</sup>,故因子 5 识别为机动车尾气排放源。

PMF 源解析结果(图 5)显示整个研究时段 VOCs 的主要来源包括工业源(29.4%)、燃烧源(20.8%)、油气挥发源(20.0%)、机动车尾气排放源(19.5%)和溶剂使用源(10.3%)。对比污染前、中、后阶段的污染源贡献占比,污染中阶段工业源与燃烧源贡献显著增加,分别从污染前阶段的 29.1%、11.4%升至污染中阶段的 34.2%、20.2%,污染后阶段工业源与燃烧源贡献比例又降低至 28.7%、11.5%,表明工业活动与燃烧排放对许昌市的 VOCs 有重大影响;油气挥发源在各个阶段保持稳定贡献,表明此类排放源对 VOCs 贡献具有长期性和持续性。

结合 OFP 对 PMF 源解析结果进行耦合分析,得到各 VOCs 污染源对许昌市臭氧生成的贡献(图 5)。整个研究时段内,VOCs 污染源的 OFP 贡献大小依次为工业源(34.7%)>油气挥发源(20.3%)>机动车尾气排放源(17.4%)>燃烧源(16.9%)>溶剂使用源(10.8%)。工业源 OFP 显著高于其他污染源,其次为油气挥发源与机动车尾气排放源,因此重点管控工业源、油气挥发源与机动车尾气排放源,可有效控制许昌市臭氧污染。

进一步对许昌市 VOCs 空间来源进行解析,图 6(a)–(c)为污染前、中、后阶段的潜在来源分布,与污染前、后阶段相比,污染中阶段 PSCF 高值除了集中

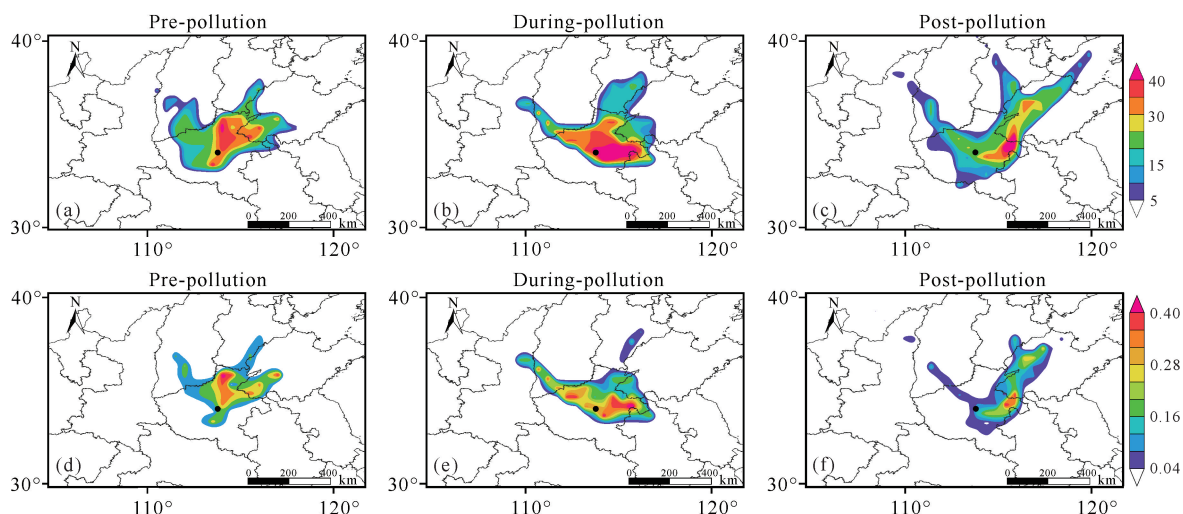
在许昌市外,还分布在河南省东部与西北部地区。由于 PSCF 仅能反映污染轨迹经过网格的概率,故使用 CWT 深度解析许昌市潜在源区污染物浓度贡献。如图 6(d)–(f)所示,污染前阶段,许昌市 CWT 高值主要分布在河南省北部;污染中阶段与污染后阶段,来自河南省东部与西北部城市的潜在源贡献有所增大,故许昌市臭氧污染防治不仅要针对前体物的本地生成进行控制,而且更要加强城市间的区域联防联控。



A–C represent the source contributions to VOCs in the pre-pollution, during-pollution, and post-pollution periods, respectively; D–E represent the source contributions to VOCs and OFP in the whole period, respectively.

图 5 不同污染阶段的 PMF 源解析

Fig. 5 Source apportionment of PMF during different pollution periods



(a)–(c) represent the distributions of PSCF in the pre-pollution, during-pollution, and post-pollution periods, respectively; (d)–(f) represent the distribution of CWT in the pre-pollution, during-pollution, and post-pollution periods, respectively.

图 6 不同污染阶段 VOCs 的 PSCF 与 CWT 分布

Fig. 6 PSCF and CWT distribution of VOCs during different periods

### 3 讨论

许昌市在污染中阶段(2022年9月5日至18日)经历了一次长时间、大范围的臭氧污染过程,结合污染前阶段(8月27日至9月4日)和污染后阶段(9月19日至25日),研究时段(8月27日至9月25日)许昌市 VOCs 平均浓度为  $35.6 \times 10^{-9}$ 。VOCs 浓度高低顺序依次为污染中阶段( $39.9 \times 10^{-9}$ ) > 污染前阶段( $33.5 \times 10^{-9}$ ) > 污染后阶段( $28.7 \times 10^{-9}$ )。污染中阶段 VOCs 浓度与国内其他城市相比,高于漳州市( $35.66 \times 10^{-9}$ )<sup>[29]</sup>、济南市( $33.9 \times 10^{-9}$ )<sup>[30]</sup>、长沙市( $23.09 \times 10^{-9}$ )<sup>[31]</sup>、泰安市( $16.57 \times 10^{-9}$ )<sup>[32]</sup>,低于一些发达省会城市,如南京市( $64.3 \times 10^{-9}$ )<sup>[33]</sup>、杭州市( $59.4 \times 10^{-9}$ )<sup>[34]</sup>。在污染中阶段,许昌市的 VOCs 浓度显著高于污染前和污染后阶段,且污染中阶段 VOCs 浓度在非省会城市中处于较高水平,说明许昌市 VOCs 升高是影响臭氧污染的重要因素。

整体与分阶段的 VOCs 浓度均为 OVOCs 占比最大,其次为烷烃。而 Wang 等<sup>[16]</sup>在夏季对郑州市 VOCs 采样分析发现,组分贡献依次为烷烃 > 卤代烃 > OVOCs > 芳香烃 > 烯烃 > 炔烃。许昌市污染中阶段较污染前、后阶段,OVOCs 浓度增加显著;而郑

州市臭氧污染期间烯烃与炔烃浓度较非污染阶段增加明显,OVOCs 与芳香烃浓度减少<sup>[16]</sup>,表明不同类型城市的 VOCs 分布与排放特征存在差异,故进行本地化的分析是十分必要的。城市规模、人口与产业结构等不同的城市化特征会直接影响 VOCs 污染<sup>[35]</sup>。许昌市是典型的工业城市,2022年第二产业占比高达 52%,而郑州市第三产业占比达到 58.6%,属于综合型城市。郑州市位于许昌市北部,两者的 VOCs 组分占比存在明显差异。

许昌市污染前、中、后阶段 OFP 贡献排名前 10 的 VOCs 如图 7 所示,OVOCs、烯烃与芳香烃是许昌市 OFP 的主要贡献类别,这一结果与关中平原<sup>[36]</sup>和临沂市<sup>[37]</sup>的研究结果相似。与污染前阶段相比,污染中阶段乙醛、丙醛与异戊二烯 OFP 值上升显著,分别增加 65%、32% 和 71%,说明在污染期间上述 VOCs 组分对臭氧生成的贡献明显增强。研究发现,乙烯主要来自燃烧源、工业源与机动车尾气排放源<sup>[38]</sup>;异戊二烯是植物源排放 VOCs 的代表<sup>[25]</sup>;芳香烃主要来自溶剂使用源与机动车尾气排放源<sup>[39]</sup>。因此,要控制许昌市的臭氧污染,应优先采取措施控制污染源排放的 OVOCs、芳香烃与烯烃。

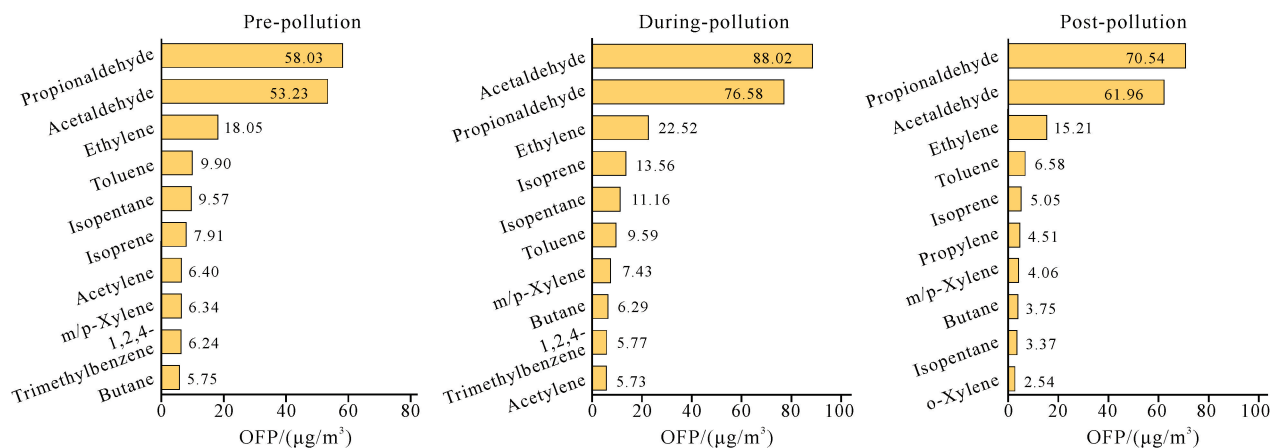


图 7 不同污染阶段对 OFP 贡献排名前 10 位的 VOCs 组分

Fig. 7 Top 10 species of VOCs contributing to OFP during different pollution periods

臭氧生成敏感性分析结果显示,污染前、后阶段许昌市处于 VOCs 控制区,污染中阶段处于过渡区。丁华等<sup>[40]</sup>对长沙市夏秋季的臭氧生成敏感性分析结果显示,在 5、8、9 月,长沙市处于过渡区,6、7 月处于 VOCs 控制区;Cheng 等<sup>[41]</sup>发现相同时段内北京市城市站点处于 VOCs 控制区,而农村站点则处于 NO<sub>x</sub> 控制区。上述分析说明,臭氧生成的敏感性存在明显的地域和时间差异。

国内已广泛开展对环境空气中 VOCs 来源的研究,但由于各城市 VOCs 排放源结构和气象条件不同,各地污染源特征显示出显著差异。表 2 列举了中国不同城市 PMF 源解析贡献占比。整个研究时段,许昌市大气 VOCs 行业来源为工业源(29.4%)、燃烧源(20.8%)、油气挥发源(20.0%)、机动车尾气排放源(19.5%)和溶剂使用源(10.3%),与其他城市源解析结果对比,许昌市工业源占比显著高于郑州市、



表 2 不同城市 PMF 源解析贡献占比

Table 2 Contributions of different sources apportionment to PMF in different cities

城市 City	工业源/% Industrial/%	燃烧源/% Combustion/%	油气挥发源/% Source of oil and gas evaporation/%	机动车尾气 排放源/% Vehicle exhaust/%	溶剂使用源/% Solvent use/%	天然源/% Biogenic/%	参考文献 Reference
Xuchang	29.4	20.8	20.0	19.5	10.3	—	this research
Zhengzhou	16.1	13.5	6.4	26.9	24.6	12.5	[42]
Shijiazhuang	15.2	16.6	—	37.8	27.9	2.5	[43]
Chongqing	17.0	17.0	12.0	24.0	14.0	16.0	[5]
Jinan	—	18.3	22.4	35.4	15.0	9.0	[30]
Yinchuan	20.7	19.2	9.1	32.3	12.7	6.0	[44]
Taiyuan	19.8	26.0	—	28.1	17.2	8.9	[45]

石家庄市、重庆市、银川市与太原市,说明工业源对许昌市 VOCs 影响较大,恰与许昌市的产业结构特点相符。

#### 4 结论

①整个研究时段(2022年8月27日至9月25日)许昌市 VOCs 平均浓度为  $35.6 \times 10^{-9}$ 。分阶段浓度顺序依次为污染中阶段( $39.9 \times 10^{-9}$ ) > 污染前阶段( $33.5 \times 10^{-9}$ ) > 污染后阶段( $28.7 \times 10^{-9}$ )。整体与分阶段的 VOCs 浓度均为 OVOCs 占比最大,其次为烷烃;OVOCs、芳香烃与烯烃对 OFP 贡献最大,说明 OVOCs、芳香烃与烯烃是影响许昌市 OFP 的主要 VOCs 组分。

②臭氧生成敏感性分析结果显示,污染后阶段许昌市处于 VOCs 控制区,污染前、中阶段处于过渡区,表明协同减排 VOCs 与  $\text{NO}_x$  是控制臭氧污染的有效途径。

③整个研究时段许昌市大气 VOCs 行业来源为工业源(29.4%)、燃烧源(20.8%)、油气挥发源(20.0%)、机动车尾气排放源(29.5%)和溶剂使用源(10.3%)。污染中阶段相较于污染前、后阶段,工业源占比分别增加 5.1% 和 5.5%,燃烧源占比分别增加 8.8% 和 8.7%,对于不同阶段的污染源特征,需要采取针对性的污染治理措施。注重机动车尾气排放源与油气挥发源排放管控,推广清洁能源,优化交通管理,对工业源与燃烧源进行规范化排放管理,确保达标排放;臭氧污染时应加强工业排放与燃烧源控制,限制高挥发性溶剂的使用,以有效降低污染物排放。

④在污染中阶段,河南省东部与西北部城市对许

昌市 VOCs 影响加剧,因此,污染防治不仅需要重视本地的排放管理,还应注重加强区域间的协同防控措施。

#### 参考文献

- [1] CHECA-GARCIA R, HEGGLIN M I, KINNISON D, et al. Historical tropospheric and stratospheric ozone radiative forcing using the CMIP6 database [J]. *Geophysical Research Letters*, 2018, 45(7): 3264-3273.
- [2] 中华人民共和国生态环境部. 2023 生态环境状况公报 [EB/OL]. [2024-06-29]. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkgb/202406/P020240604551536165161.pdf>.
- [3] WANG T, XUE L, 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.
- [4] 符传博, 佟金鹤, 徐文帅, 等. 海南岛臭氧污染时空特征及其成因分析[J]. *热带生物学报*, 2022, 13(4): 404-409.
- [5] 余家燕, 刘建国, 秦皓, 等. 重庆江津城区夏季臭氧污染过程挥发性有机物特征与来源分析[J]. *地球化学*, 2021, 50(5): 503-512.
- [6] 康苏花, 张茵, 李晓丽, 等. 石家庄市夏季臭氧重污染特征和来源解析[J/OL]. *河北师范大学学报(自然科学版)*: 1-10 [2024-06-29]. <https://doi.org/10.13763/j.cnki.jhebnu.nse.202405021>.
- [7] 阴世杰, 刘新罡, 刘亚非, 等. 运城市四季 VOCs 特征、来源及臭氧形成敏感物种[J]. *环境科学*, 2024, 45(2): 678-688.
- [8] 钟博闻, 周俊, 王燕, 等. 我国臭氧生成敏感性研究进展[J/OL]. *中国环境科学*: 1-18 [2024-06-29]. <https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20240618.035>.

- [9] 龚元均, 关茜妍, 郭子研, 等. 昆明市光化学特征与臭氧生成敏感性研究[J/OL]. 北京大学学报(自然科学版), 1-14[2024-06-29]. <https://doi.org/10.13209/j.0479-8023.2024.052>.
- [10] GUO J, XU Q, YU S, et al. Investigation of atmospheric VOCs sources and ozone formation sensitivity during epidemic closure and control: a case study of Zhengzhou [J]. Atmospheric Pollution Research, 2024, 15(4): 102035.
- [11] 蒋伯琪, 浮天, 程映璇, 等. 沈阳市臭氧污染特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2024, 33(1): 72-79.
- [12] LIU X, GUO H, ZENG L, et al. Photochemical ozone pollution in five Chinese megacities in summer 2018 [J]. Science of the Total Environment, 2021, 801: 149603.
- [13] WEI J, LI Z, LI K, et al. Full-coverage mapping and spatiotemporal variations of ground-level ozone ( $O_3$ ) pollution from 2013 to 2020 across China [J]. Remote Sensing of Environment, 2022, 270: 112775.
- [14] ZHANG Y, XUE L, CARTER W P L, et al. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds in a Chinese megacity [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2021, 21(14): 11053-11068.
- [15] WANG J, ZHANG Y, WU Z, et al. Ozone episodes during and after the 2018 Chinese National Day holidays in Guangzhou: implications for the control of precursor VOCs [J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 114: 322-333.
- [16] WANG X, YIN S, ZHANG R, et al. Assessment of summertime  $O_3$  formation and the  $O_3$ - $NO_x$ -VOC sensitivity in Zhengzhou, China using an observation-based model [J]. Science of the Total Environment, 2022, 813: 152449.
- [17] HE Z, WANG X, LING Z, et al. Contributions of different anthropogenic volatile organic compound sources to ozone formation at a receptor site in the Pearl River Delta region and its policy implications [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, 19(13): 8801-8816.
- [18] 罗恢泓. 活性驱动的臭氧生成机制识别及其对防控对策的影响研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [19] U. S. Environmental Protection Agency. EPA Positive matrix factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide [EB/OL]. [2024-06-29]. [https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-02/documents/pmf\\_5.0\\_user\\_guide.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-02/documents/pmf_5.0_user_guide.pdf).
- [20] 秦阳, 胡建林, 孔海江. 不同天气形势对南京地区双高污染的输送及潜在源区分析[J]. 环境科学, 2024, 45(2): 626-634.
- [21] LIU Y, WANG H, JING S, et al. Strong regional transport of volatile organic compounds (VOCs) during wintertime in Shanghai megacity of China [J]. Atmospheric Environment, 2021, 244: 117940.
- [22] LI Y, LIU Y, HOU M, et al. Characteristics and sources of volatile organic compounds (VOCs) in Xinxiang, China, during the 2021 summer ozone pollution control [J]. Science of the Total Environment, 2022, 842: 156746.
- [23] LI P, CHEN C, LIU D, et al. Characteristics and source apportionment of ambient volatile organic compounds and ozone generation sensitivity in urban Jiaozuo, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2024, 138(4): 607-625.
- [24] PAATERO P, EBERLY S, BROWN S G, et al. Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2014, 7(3): 781-797.
- [25] LAU A K H, YUAN Z, YU J Z, et al. Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Hong Kong [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(19): 4138-4149.
- [26] ZHENG H, KONG S, XING X, et al. Monitoring of volatile organic compounds (VOCs) from an oil and gas station in Northwest China for 1 year [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, 18(7): 4567-4595.
- [27] BORBON A, FONTAINE H, VEILLEROT M, et al. An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(22): 3749-3760.
- [28] 崔金梦, 王体健, 李秋童, 等. 连云港市挥发性有机化合物的组分特征及来源解析[J]. 环境科学, 2020, 41(9): 3941-3950.
- [29] 林振伟. 漳州市区 2019 年秋季大气臭氧污染过程分析[J]. 海峡科学, 2021(4): 34-37.
- [30] 孙晓艳, 赵敏, 申恒青, 等. 济南市城区夏季臭氧污染过程及来源分析[J]. 环境科学, 2022, 43(2): 686-695.
- [31] 丁华, 郭卉, 周国治, 等. 长沙市夏秋季 VOCs 特征及在臭氧生成中的作用研究[J]. 南京信息工程大学学报(自然科学版), 2023, 15(2): 137-147.
- [32] 李凯, 刘敏, 梅如波. 泰安市大气臭氧污染特征及敏感性分析[J]. 环境科学, 2020, 41(8): 3539-3546.
- [33] 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.

- [34] 景盛翱,高雅琴,沈建东,等. 杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性[J]. 环境科学, 2020, 41(12): 5306-5315.
- [35] WU J J, WEBER B A, PARTRIDGE M D. Rural-urban interdependence: a framework integrating regional, urban, and environmental economic insights [J]. American Journal of Agricultural Economics, 2017, 99(2): 464-480.
- [36] LI J, DENG S, LI G, et al. VOCs characteristics and their ozone and SOA formation potentials in autumn and winter at Weinan, China [J]. Environmental Research, 2022, 203: 111821.
- [37] YANG X, GAO L, ZHAO S, et al. Volatile organic compounds in the North China plain: characteristics, sources, and effects on ozone formation [J]. Atmosphere, 2023, 14(2): 318.
- [38] 张厚勇,隋浩新,王在峰,等. 济南市城区大气挥发性有机物污染特征及来源[J]. 中国环境科学, 2024, 44(9): 4765-4777.
- [39] 唐莹. 广州市环境空气挥发性有机物污染特征及来源分析[J]. 环境与发展, 2024, 36(5): 53-59.
- [40] 丁华,郭卉,周国治,等. 长沙市夏秋季 VOCs 特征及在臭氧生成中的作用研究[J]. 南京信息工程大学学报(自然科学版), 2023, 15(2): 137-147.
- [41] CHENG N, LI R, XU C, et al. Ground ozone variations at an urban and a rural station in Beijing from 2006 to 2017: trend, meteorological influences and formation regimes [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 235: 11-20.
- [42] 李卓,王冰,王甜甜,等. 基于光化学损失的郑州市夏季 VOCs 污染特征、来源及环境影响[J]. 环境科学, 2024, 45(9): 5157-5167.
- [43] ZHANG X, WANG J, ZHAO J, et al. Chemical characteristics and sources apportionment of volatile organic compounds in the primary urban area of Shijiazhuang, North China Plain [J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 149: 465-475.
- [44] 杨丽蓉,许萌,徐学哲,等. 银川市大气臭氧生成敏感性与 VOCs 来源解析[J]. 环境科学, 2024, 45(8): 4419-4431.
- [45] LI R, YAN Y, PENG L, et al. Enhancement of ozone formation by increased vehicles emission and reduced coal combustion emission in Taiyuan, a traditional industrial city in northern China [J]. Atmospheric Environment, 2021, 267(3): 118759.

## Characteristics of VOCs and Ozone Formation Sensitivity during Typical Pollution Days in Xuchang

XU Yuanqian, FU Guangyu, SUN Peng, LUO Yilin, CAO Jiahui, LAI Zichun, SUN Hanghang, LÜ Jianxiang, WANG Jie, CAO Xia<sup>\* \*</sup>

(School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, Henan, 450000, China)

**Abstract:** To mitigate air pollution, prevent and control air pollution in a scientific and systematic manner, and promote the continuous improvement of regional ambient air quality, real time monitoring of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Xuchang was conducted during three defined periods: pre-pollution, during-pollution, and post-pollution. The pollution characteristics of VOCs and the ozone formation patterns were studied based on the obtained data. The results showed that the average concentrations of VOCs in the pre-pollution, during-pollution and post-pollution periods were  $33.5 \times 10^{-9}$ ,  $39.9 \times 10^{-9}$  and  $28.7 \times 10^{-9}$ , respectively. The dominant component was Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs), followed by alkanes. The concentrations of acetaldehyde, propionaldehyde, and acetone during the pollution period were significantly higher than those during the non-pollution periods. During the pollution period, the Ozone Formation Potential (OFP) was  $313.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , which was 1.4 and 1.6 times of that in the pre-pollution and post-pollution peri-

ods, respectively. This indicated that the potential for ozone formation through photochemical reactions of VOCs increased significantly during the ozone pollution period in Xuchang. The Relative Incremental Reactivity (RIR) indicated that Xuchang was in the limited regime of VOCs during the post-pollution period, while it was in the transition regime in the pre-pollution and during-pollution periods. The source apportionment of anthropogenic VOCs by the Positive Matrix Factorization (PMF) model showed that industrial and combustion sources contributed 54.4% to VOCs during the study period. The contributions of industrial sources during the pollution period increased by 5.1% and 5.5% compared with those in the pre- and post-pollution periods, respectively, while the contributions of combustion sources increased by 8.8% and 8.7%, respectively. These findings indicated that industrial and combustion sources were key contributors to elevated concentrations of VOCs during the pollution period. The Potential Source Contribution Function (PSCF) and Concentration Weighted Trajectory (CWT) revealed that cities in eastern and northwestern Henan Province exerted an intensified impact on the concentration of VOCs in Xuchang during the pollution period.

**Key words:** ozone pollution; Volatile Organic Compounds (VOCs); Ozone Formation Potential (OFP); Relative Incremental Reactivity (RIR); source apportionment

责任编辑:米慧芝,南旭



微信公众号投稿更便捷

联系电话:0771-2503923

邮箱:gxxk@gxas.cn

投稿系统网址:<http://gxxk.ijournal.cn/gxxk/ch>