

上海城区典型臭氧污染 VOCs 特征及潜势分析

崔虎雄, 吴迺名, 段玉森, 高松, 王东方, 包权, 伏晴艳
(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要: 利用在线气相色谱仪对上海城区典型臭氧污染(2010年7月28日—8月2日)挥发性有机物(VOCs, C₂—C₁₂)进行了自动连续监测。结果表明:臭氧污染过程中 VOCs 日变化呈现典型的双峰特征,日最高小时体积分数为 $40 \times 10^{-9} \sim 60 \times 10^{-9}$; 具体组分依次为烷烃 14.3×10^{-9} (44.8%)、芳香烃 10.1×10^{-9} (31.7%)、烯烃 5.3×10^{-9} (16.7%) 和乙炔 2.05×10^{-9} (6.4%)。用最大臭氧生成潜势量(OFP)对不同污染阶段 VOCs 大气活性进行了评估,结果表明:VOCs 的 OFP 每日也呈现典型的双峰变化特征,污染期 OFP 比污染前高一倍以上,具体贡献水平依次为芳香烃(44%~66%)、烯烃(20%~40%)、烷烃(12%~16%)和乙炔(<1%);具体关键活性物种包括间/对二甲苯、甲苯、邻二甲苯、乙烯、丙烯等芳香烃和烯烃物种,占总 OFP 的 70% 以上。不同污染阶段 O₃ 与 OFP 之间存在典型的负相关关系,不同污染日存在不同的相关关系;每日 OFP 最低水平为 $0.10 \text{ mg/m}^3 \sim 0.20 \text{ mg/m}^3$,说明上海城区大气活性较强,臭氧浓度仍有很大的上升空间。

关键词: 典型污染; 臭氧; 挥发性有机物; 最大臭氧生成潜势量; 上海城区

中图分类号: X515 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2011) S₀-0018-06

VOCs Characteristics of Ozone Pollution and its Potential in Shanghai Urban Area

CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, DUAN Yu-sen, GAO Song, WANG Dong-fang, BAO Quan, FU Qing-yan
(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract: The concentration, speciation and chemical reactivity of ambient volatile organic compounds (VOCs) were analyzed and measured by using online gas chromatography during a typical ozone episode (from July. 28th to August. 2nd, 2010) and 55 kinds of VOCs were detected. The results show that two peaks in the morning and evening were observed in the profile of VOCs, with max mixing ratio of $40 \times 10^{-9} \sim 60 \times 10^{-9}$. The major components of the VOCs were alkanes 14.3×10^{-9} (44.8%), aromatics 10.1×10^{-9} (31.7%), alkenes 5.3×10^{-9} (16.7%) and acetylene 2.05×10^{-9} (6.4%). Furthermore, the Maximum Ozone Formation Potential (OFP) is analyzed and also show that two peaks in the morning and evening for the OFP, and one more times in the episode than before the episode. The contributions of OFP for the components were aromatics (44%~66%), alkenes (20%~40%), alkanes (12%~16%) and acetylene (<1%), respectively. Considering individual compounds, xylenes, toluene, propylene, ethane were the most important contributors (>70%) to ozone formation in the episode. There were a significantly negative correlation between the O₃ and OFP in all the episode day, and exist a different relationships for the different episode day. The least levels of OFP were $0.10 \text{ mg/m}^3 \sim 0.20 \text{ mg/m}^3$ and suggest that the reactivity of the atmosphere were very strong, there still a large room for the OFP transformed into ozone.

Key words: Typical air pollution; Ozone; Volatile organic compounds; Maximum ozone formation potentials; Shanghai urban area

大气中的挥发性有机物(VOCs)是参与光化学反应的重要物种,同时也是臭氧生成的重要前提物之一。目前城市中 VOCs 污染问题已十分突出,不

收稿日期:2011-11-08

基金项目:环境保护部公益性科研专项计划基金资助项目(2010467001)

作者简介:崔虎雄(1986—),男,山西长治人,助理工程师,硕士,从事环境空气监测与研究。

仅组分越来越复杂,而且浓度呈现大幅上升的趋势。近年来,上海经济规模快速发展,工业种类繁多,类型复杂,加之机动车数量迅速增加,使得上海的空气污染由单一的煤烟型污染向煤烟和光化学污染型等复合污染转变。灰霾、臭氧、沙尘和酸雨等多种污染相互交织,使得上海的空气污染越来越复杂化、严重化和高频率化,对于人体健康及能见度等均产生很不利的影响。由于 VOCs 来源广泛(机动车、化工企业、植物排放等),种类繁多,从而加大了对其认识的难度。因此,研究各种污染事件中污染物的含量、变化特征、污染成因等,对于掌握污染变化规律及开展控制具有重要意义。已有研究报道了西班牙^[1]、德国^[2]、美国^[3]、印度^[4]、长江三角洲^[5]、珠江三角洲^[6]、天津^[7]、上海^[8-10]、广州^[11]和我国香港^[12]臭氧及前体物污染变化特征;耿福海等^[13-15]对上海城区臭氧及其前体物 VOCs 的变化特征进行了研究;王红丽等^[16]于 2010 年对上海市城区春节和“五一”期间大气 VOCs 的组成特征进行了研究。目前,上海很多相关研究往往集中于长期臭氧特征^[17-19]、节假日和周末臭氧及其前体物变化特征^[16,20]等,而对上海市典型空气臭氧污染条件下的臭氧及其前体物变化特征的研究相对缺乏。

该研究主要对上海城区典型臭氧连续发生污染时臭氧及其前体物 VOCs 的浓度变化特征进行分析,考察最大臭氧生成潜势量(OFP)的变化,建立不同污染阶段最大臭氧生成潜势量与生成臭氧浓度的关系,用于定量评估前体物对臭氧生成的影响。

1 方法与质量控制

1.1 测量方法

VOCs 采用自动在线气相色谱监测仪-氢火焰离子化检测器(GC-FID)实时监测,时间分辨率为 30 min。VOCs 在线监测仪是荷兰 Synspec 公司生产的 GC 955 系列监测仪,包括 GC 955-611 和 811 两套独立的分析系统,分别测量低碳(C₂-C₆)和高碳(C₆-C₁₂) VOCs。两台监测仪的检测器均为 FID,可检测 55 种 VOC,具体种类参见美国 EPA 规定的 PAMS 监测项目。

采样点位于浦东中心城区,采样位置距地面约 20 m,站点周边主要是住宅区和商业区,为典型的城区监测点。除此之外,还配备了 O₃、NO_x、CO、风

速、风向等监测仪。

1.2 质量控制

为了确保监测数据的准确性,监测前用美国 EPA 认可的臭氧前体物标准光化学气体作仪器校准。标准气体为美国 Restek 34400/Ozone Precursor Mixture/PAMS,含有 55 种体积分数为 1×10^{-6} 的气体组分。监测前后分别利用标准气体,采用 5 点校准法对仪器作校准和校核,校准时相关系数均在 0.998 以上。此外,还定期对仪器作单点校准和峰窗漂移校准。

2 结果与分析

根据监测数据,2010 年 7 月底到 8 月初,上海市出现了连续 5 天以上的高臭氧浓度超标事件,每天臭氧小时质量浓度最大值均超过 0.2 mg/m³,且均持续 2 h 以上。该研究主要选取 2010 年 7 月 28 日—8 月 2 日[污染前一天(7 月 28 日)和连续污染中 5 d(7 月 29 日—8 月 2 日)]的数据进行分析。

2.1 臭氧与其前体物特征

观测期间温度、风速、太阳辐射和 UV 辐射的时间变化情况见图 1(a)(b)。由图 1 可见,观测期间气温变化范围为 25 °C ~ 40 °C,日最高气温 34 °C ~ 38 °C,属于典型的夏季高温天气,污染前和污染中基本没有差异;风速在 1 m/s ~ 5 m/s 之间,污染前日最大风速为 4 m/s,污染中日最大风速为 5 m/s,说明风速对污染的影响可以排除;太阳辐射(辐射照度)日最大值达 520 W/m² ~ 820 W/m²,UV 辐射的日最大值为 20 W/m² ~ 40 W/m²,污染前和污染中存在一定差异。其他相关研究表明^[19],对光化学影响较大的气象因素主要包括气温、风速、光照强度等。因此,对光化学烟雾和臭氧生成影响较大的气象因素如气温和风速在污染前和污染中的影响可以基本不予考虑,而光照强度对光化学反应存在一定程度的影响。

观测期间 VOCs、O₃ 和 NO_x 的时间变化情况见图 2。由图 2 可见,观测期间 NO_x 日最大小时质量浓度范围为 0.1 mg/m³ ~ 0.15 mg/m³;污染前 VOCs 小时最大体积分数仅 35×10^{-9} ,污染中其小时最大体积分数每日均在 45×10^{-9} 以上;O₃ 日最大小时质量浓度在污染前仅 0.15 mg/m³,在污染中为 0.2 mg/m³ ~ 0.3 mg/m³。相关研究表明^[12],臭氧高浓度的产生主要由于前体物 VOCs 和 NO_x

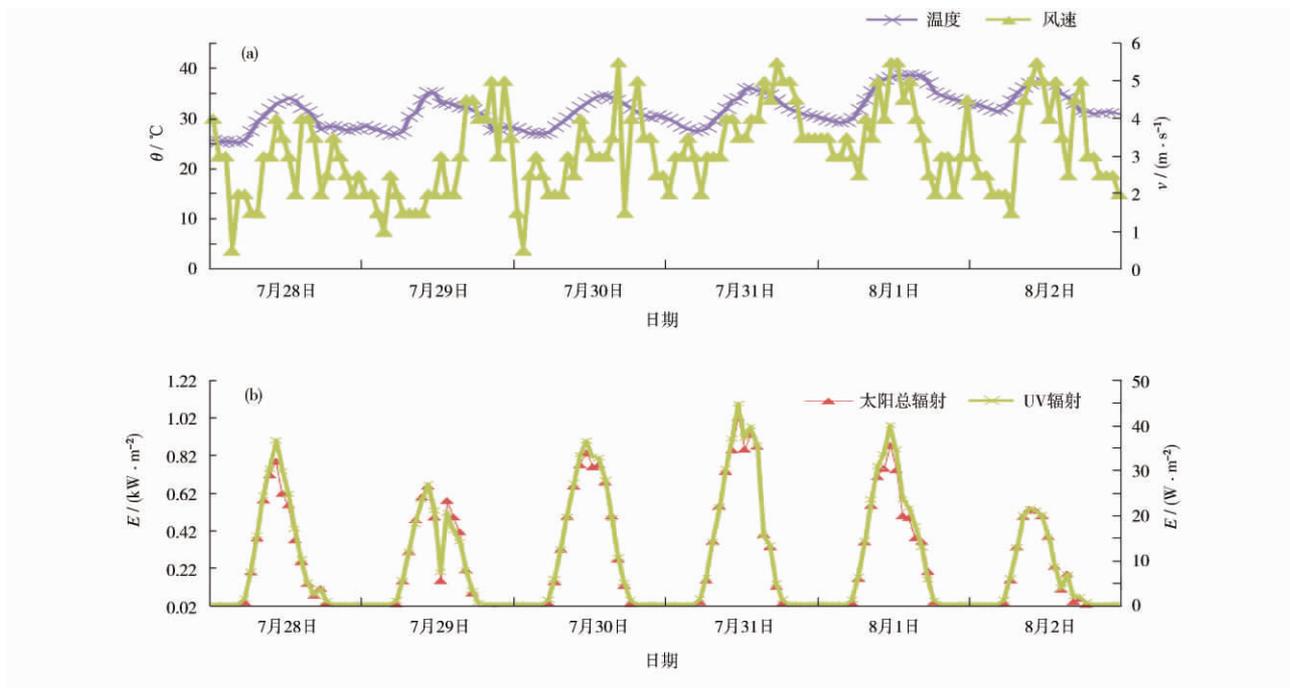


图 1 观测期间温度、风速、太阳辐射和 UV 辐射的时间序列

Fig. 1 Time series of temperature , wind speed , solar radiation and UV radiation during observation period

等的排放在不利气象条件下造成污染物积累,从而在有利条件(高温、高太阳光照强度等)下发生光化学反应而形成的。由污染前和污染中 O_3 、 NO_x 和 VOCs 的变化情况可以得知,此次连续高浓度臭氧污染主要是由于前体物 VOCs 的大量排放造成,

进一步验证了上海市 O_3 光化学生成主要受 VOCs 控制,降低臭氧高污染的唯一途径是大量减少 VOCs 排放,从而用实际观测结果验证了其他模型模拟的研究结论^[21]。

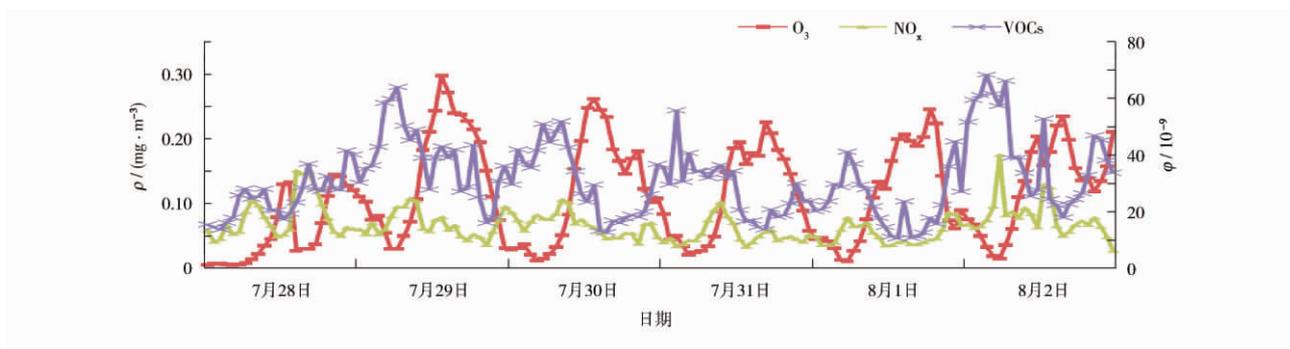


图 2 观测期间 VOCs、 O_3 和 NO_x 的时间变化

Fig. 2 Time series of VOCs , O_3 and NO_x during observation period

观测期间烷烃、烯烃、芳香烃和乙炔体积分数的时间序列见图 3(a)(b)。由图 3 可见,烷烃、烯烃、芳香烃和乙炔的体积分数表现为双峰的变化特征,顺序依次为:烷烃 14.3×10^{-9} (44.8%)、芳香

烃 10.1×10^{-9} (31.7%)、烯烃 5.3×10^{-9} (16.7%) 和乙炔 2.05×10^{-9} (6.4%)。此外,由于夜间逆温层的下降,以及光化学反应的受阻,使得当日下午与次日排放的前体物浓度累积在一起,造

成强度更高的前体物 VOCs 浓度水平,次日白天光化学反应更严重,产生的臭氧浓度更高。

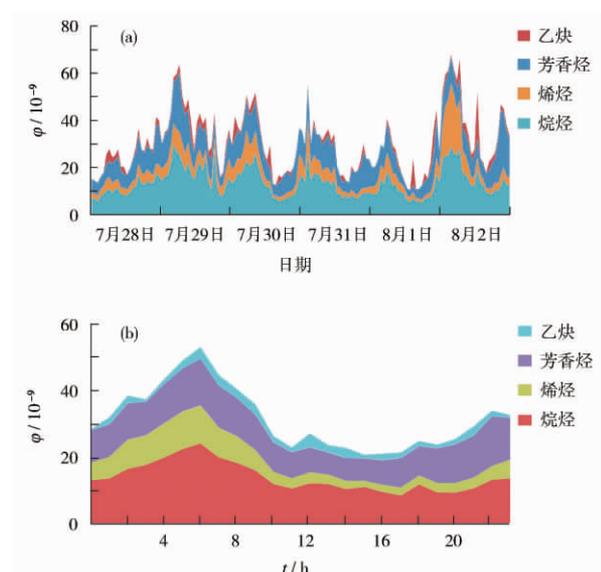


图 3 观测期间烷烃、烯烃、芳香烃和乙炔体积分数的时间序列

Fig. 3 Time series of alkane, alkene, aromatic and acetylene during observation period

污染前(7月28日)和污染中(7月29日—8月2日)体积分占比较高的物种基本一致,见图4(其中不包括异丁烯)。具体包括以下物种:乙烷+乙烯(13%~16%)、甲苯(13%~16%)、丙烷(6.8%~8.0%)、间/对二甲苯(4%~7%)、乙炔(3.7%~7.5%)、异丁烷(4.7%~5.5%)、正丁烷(4.0%~5.2%)、乙苯(3.3%~5.0%)、异戊烷(3%~5%)和苯(4%~9%),累计占总VOCs的68%以上。其中,又以乙烷+乙烯、甲苯和丙烷为主,累计占总VOCs的40%左右。由此可见,上海市城区大气典型臭氧污染VOCs的优势物种主要是C₂—C₅烷烃类物种,以及间/对二甲苯、甲苯、乙苯和苯等。

2.2 最大臭氧生成潜势分析

VOCs在光氧化反应中会随着物种的不同,反应速率也不同,对臭氧生成的影响也不同。在C₂—C₁₂物种中,烯烃、芳香烃和长链烷烃等与OH自由基的反应速率快,容易参与光化学反应,从而促使臭氧生成。该研究主要利用最大增量反应性(Max Incremental Reactivities, MIR),分析与评估各组分对臭氧生成的贡献。

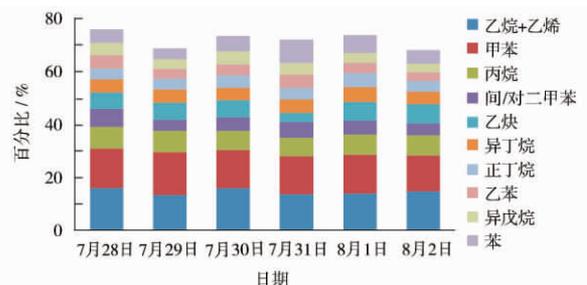


图 4 观测期间 VOCs 关键物种的时间序列

Fig. 4 Time series of key components during observation period

C₂—C₁₂对臭氧生成的贡献可用以下公式计算:

$$\text{OFP} = \text{MIR} \times \rho(C_2 - C_{12})$$

式中:OFP为最大臭氧生成潜势量;MIR为最大增量反应性; $\rho(C_2 - C_{12})$ 为各组分的质量浓度。如果组分*i*的OFP值大,则说明该组分对臭氧生成潜势大,反之则小。OFP值除以 $\rho(C_2 - C_{12})$ 可以得到MIR。

观测期间烷烃、烯烃、芳香烃和乙炔OFP的日均变化和百分比变化见图5(a)(b)。由图5可见,不同污染日VOCs的OFP强度呈现较大差异,8月2日445 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,7月29日397 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,7月30日310 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,7月31日289 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,7月28日264 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,8月1日为229 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;其中以芳香烃占总OFP的比例最高(44%~66%),烯烃次之(20%~40%),烷烃(12%~16%)和乙炔(<1%)最低。由此得知,对臭氧生成贡献最大的主要是芳香烃和烯烃,对总OFP的贡献约为85%。因此,控制臭氧采取的措施主要应为控制VOCs排放,尤其是芳香烃和烯烃的排放。其他相关研究^[14-16]也指出,上海的关键活性组分均以芳香烃和烯烃为主,与该研究的结论一致。

观测期间VOCs中8种关键活性物种的OFP百分比见图6(其中乙烷+乙烯的活性以平均MIR计算)。由图6可见,此8种关键物种的累计OFP占有所有监测VOCs物种的70%以上,主要包括4种芳香烃物种和4种烯烃类物种;前3种物种间/对二甲苯、甲苯和乙烷+乙烯分别贡献18%~24%、20%~26%和7%~10%,累计占总OFP的50%以上。总体而言,上海市典型臭氧污染大气VOCs对臭氧生成贡献最大的关键活性物种是间/对二甲苯、甲苯、乙烯、丙烯等。

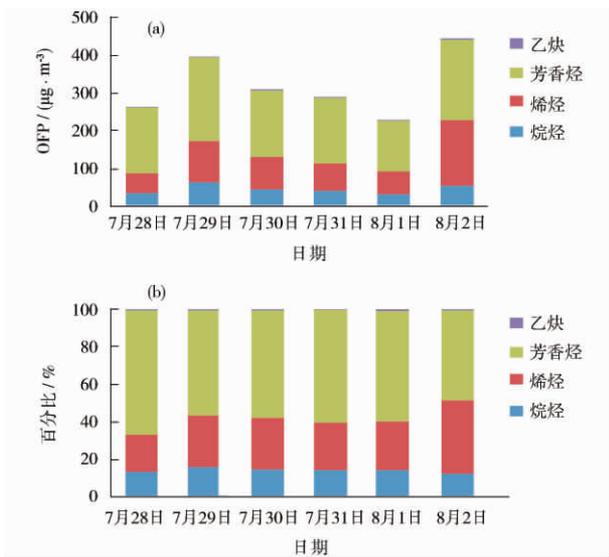


图 5 观测期间 VOCs 组分 OFP 的日均变化
Fig. 5 Daily averaged variations of OFP during observation period

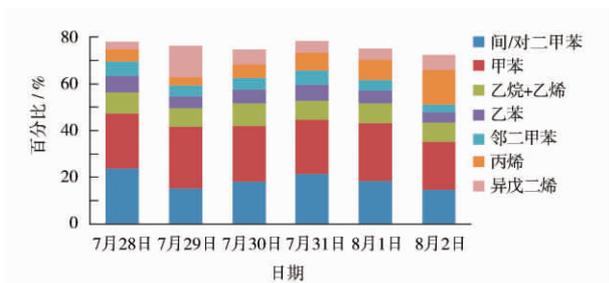


图 6 观测期间 VOCs 关键活性物种的 OFP 日均变化
Fig. 6 Daily averaged variations of OFP keys reacted components during observation period

观测期间 VOCs 的 OFP 与 O₃ 的时间序列及 7:00—15:00 日 OFP 与生成臭氧质量浓度的关系见图 7 (a) (b)。由图 7 可见, OFP 每日呈现典型的双峰变化特征, 与其体积分数的变化特征基本一致; 臭氧质量浓度变化基本与 OFP 的变化相反, 且日最高质量浓度出现的时间往往在日臭氧生成最大潜势量出现 4 h 之后。从强度来看, 生成臭氧的日最大质量浓度仅为 OFP 的 50%, 说明在相同前体物排放强度条件下, OFP 仍有很大空间转化和生成更多的臭氧。此外, 生成 O₃ 的质量浓度与 OFP 成负相关关系, 即 O₃ 质量浓度随着 OFP 的递减而增加。每日 OFP 最高水平为 0.30 mg/m³ ~ 0.55 mg/m³ 最低水平为 0.10 mg/m³ ~ 0.20 mg/m³。由于每日 OFP 和 UV 辐射强度的不同, 使得观测期

间每日小时 OFP 与小时臭氧质量浓度的关系也不同。7 月 28 日和 8 月 1 日, 前体物的 OFP 比较接近, 但由于 8 月 1 日的 UV 辐射强度高于 7 月 28 日, 使剩余 OFP (0.2 mg/m³) 进一步转化生成 O₃, 直至 OFP 为 0.1 mg/m³。说明此次 O₃ 污染的所有天均有剩余的 OFP 没有生成 O₃, 若气象条件合适, 则会有更高浓度的臭氧产生。

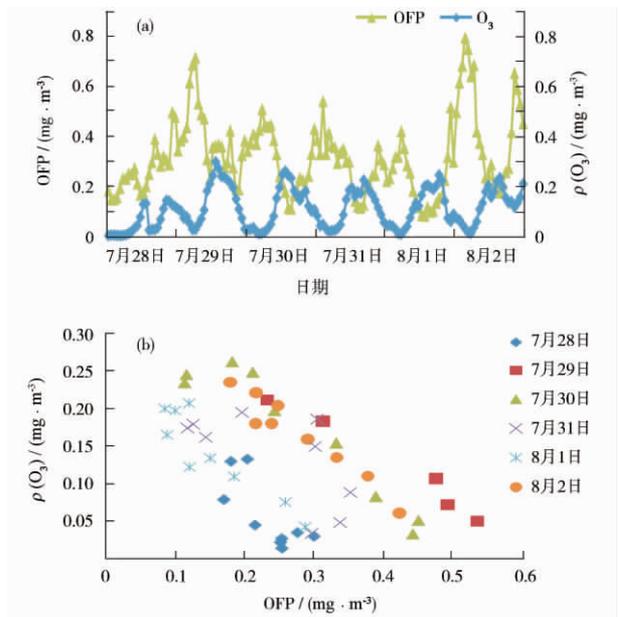


图 7 观测期间 VOCs 的 OFP 与 O₃ 的时间序列
Fig. 7 Time series and relationships of OFP and O₃ during observation period

3 结论

(1) 上海市城区臭氧污染过程中 VOCs 日变化呈现典型的双峰特征, 日最高小时体积分数为 $40 \times 10^{-9} \sim 60 \times 10^{-9}$; 具体组分依次为: 烷烃 14.3×10^{-9} (44.8%)、芳香烃 10.1×10^{-9} (31.7%)、烯烃 5.3×10^{-9} (16.7%) 和乙炔 2.05×10^{-9} (6.4%); 具体优势物种主要是 C₂—C₅ 烷烃类物种, 以及间/对二甲苯、甲苯、乙苯和苯等。

(2) VOCs 的最大臭氧生成潜势量 (OFP) 每日也呈现典型的双峰变化特征, 污染期 OFP 比污染前高一倍以上, 具体贡献水平依次为: 芳香烃 (44% ~ 66%)、烯烃 (20% ~ 40%)、烷烃 (12% ~ 16%) 和乙炔 (< 1%); 具体关键活性物种主要包括间/对二甲苯、甲苯、邻二甲苯、乙烯、丙烯等芳香烃和烯烃物种, 占总 OFP 的 70% 以上。

(3) 不同污染阶段 O_3 与 OFP 之间存在典型的负相关关系, 不同污染日存在不同的相关关系; 每日 OFP 的最低水平为 $0.10 \text{ mg/m}^3 \sim 0.20 \text{ mg/m}^3$, 说明上海城区大气活性较强, 前体物的 OFP 没有完全反应生成臭氧, 臭氧浓度仍有很大上升空间, 这对评估大气中 VOCs 对臭氧生成的影响具有重要意义。

[参考文献]

- [1] GANGOITI G, ALBIZURI A, ALONSO L, et al. Sub-continental transport mechanisms and paths during two ozone episodes in northern Spain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2006, 6: 1469–1484.
- [2] LELIEVELD J, HOOR P, JÖCKEL P, et al. Severe ozone air pollution in the Persian Gulf region [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2009, 9: 1393–1406.
- [3] KLEINMAN L I, DAUM P H, JMRE D, et al. Ozone production rate and hydrocarbon reactivity in 5 urban areas: A cause of high ozone concentration in Houston [J]. *Geophysical Research Letters* 2002, 29(10): D105.
- [4] CHAND D, LAL S. High ozone at rural sites in India [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2004, 4: 3359–3380.
- [5] VINCENT T F, WANG C T. Observational study of ozone pollution at a rural site in the Yangtze Delta of China [J]. *Atmospheric Environment* 2001, 35: 4947–4958.
- [6] 陆克定, 张远航, 苏杭, 等. 珠江三角洲夏季臭氧区域污染及其控制因素分析 [J]. *中国科学: 化学*, 2010, 40(4): 407–420.
- [7] 刘彩霞, 冯银厂, 孙韧. 天津市臭氧污染现状与污染特征分析 [J]. *中国环境监测* 2008, 24(3): 52–56.
- [8] 张爱东, 王晓燕, 修光利. 上海市中心城区低空大气臭氧污染特征和变化状况 [J]. *环境科学与管理* 2006, 31(6): 21–26.
- [9] 李锦菊, 伏晴艳, 吴谚名, 等. 上海大气面源 VOCs 排放特征及其对 O_3 的影响 [J]. *环境监测管理与技术* 2009, 21(5): 54–57.
- [10] 张元茂, 郝叶飞, 楼文艳, 等. 上海市中心城区臭氧污染水平和变化状况 [J]. *环境监测管理与技术*, 2003, 15(5): 15–20.
- [11] 陈洪伟, 李攻科, 李核, 等. 广州地区大气中挥发性有机物的污染状况 [J]. *环境化学* 2003, 22(1): 89–92.
- [12] ZHANG J, WANG T, CHAMEIDES W L, et al. Source characteristics of volatile organic compounds during high ozone episodes in Hongkong, Southern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 2008, 8: 8847–8879.
- [13] GENG F H, TIE X X, XU J M, et al. Characterizations of ozone, NO_x , and VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment* 2008, 42: 6873–6883.
- [14] GENG F H, ZHAO C S, TANG X, et al. Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: A case study [J]. *Atmospheric Environment* 2007, 41: 989–1001.
- [15] CAI C J, GENG F H, TIE X X, et al. Characteristics of ambient volatile organic compounds (VOCs) measured in Shanghai, China [J]. *Sensors* 2010, 10: 7843–7862.
- [16] 王红丽, 陈长虹, 黄成, 等. 上海市城区春节和“五一”节期间大气挥发性有机物的组成特征 [J]. *环境科学学报* 2010, 30(9): 1749–1757.
- [17] XU J L, ZHU Y X, LI J L. Seasonal cycles of surface ozone and NO_x in Shanghai [J]. *Journal of Applied Meteorology*, 1997, 36: 1424–1429.
- [18] 黄志新. 上海市郊春季臭氧及其前体物观测研究 [J]. *环境科学与技术* 2011, 34(5): 87–89.
- [19] LIANG R, ZHAO C S, GENG F H, et al. Ozone photochemical production in urban Shanghai, China: Analysis based on ground level observations [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2009, 114: D15301.
- [20] 唐文苑, 赵春生, 耿福海, 等. 上海地区臭氧周末效应研究 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学* 2009, 39(1): 99–105.
- [21] 谈建国, 陆国良, 耿福海, 等. 上海夏季近地面臭氧浓度及其相关气象因子的分析和预报 [J]. *热带气象学报* 2007, 23(5): 515–520.

(上接第 6 页)

- [16] BARLETTA B, MEINARDI S, SIMPSON I J, et al. Mixing ratio of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan [J]. *Atmospheric Environment* 2002, 36(21): 3429–3443.
- [17] ATKINSON R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds [J]. *Journal of Physical Chemical Reference Data*, 1994, Monograph 2: 1–216.
- [18] CATER W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. *J Air & Waste Management Assoc*, 1994, 44: 881–899.
- [19] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社 2006.