

文章编号: 2096-1618(2023)01-0098-09

# 2019年成都市典型臭氧污染过程的成因与来源解析

潘伟鋆<sup>1</sup>, 张小玲<sup>1,2</sup>, 龚山陵<sup>1,3</sup>, 陆克定<sup>4</sup>, 卢宁生<sup>5</sup>, 党莹<sup>1</sup>, 雷雨<sup>1</sup>

(1. 成都信息工程大学大气科学学院高原大气与环境四川省重点实验室, 四川 成都 610225; 2. 成都平原城市气象与环境四川省野外科学观测研究站, 四川 成都 610225; 3. 中国气象科学研究院, 北京 100081; 4. 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; 5. 南宁市气象局, 广西 南宁 530028)

**摘要:**2019年8月22–29日成都市双流区发生了一次典型的臭氧持续污染事件, 本文利用在成都市双流西航港开展的臭氧及其前体物的综合观测资料, 探讨此次臭氧污染的成因机制。采用基于观测的模型对局地臭氧的敏感性和收支进行解析, 利用正矩阵因子分解法(PMF)模型对挥发性有机物(VOCs)组分进行来源解析, 并识别重要的VOCs物种。结果表明, 此次污染事件主要是由于有利的气象条件下强局地光化学生成的结果。较优良日, 在污染期间的气象条件更有利于臭氧的生成: 温度更高、太阳辐射更强、相对湿度和风速更低, 风向在 $180^{\circ} \sim 270^{\circ}$ , 前体物浓度更高, VOCs日均浓度总和为 $227 \times 10^{-9}$ ; 局地臭氧生成能力更强, 日间最大生成速率为 $78.2 \times 10^{-9}/\text{h}$ , 且夜间出现静风的频率更大, 更容易积累前体物; 局地臭氧的生成主要受VOCs控制, 烯烃对臭氧的生成影响显著且最为敏感, 其中乙烯的臭氧生成潜势的贡献占比为52.6%; 机动车排放源(+燃烧源)是VOCs的首要来源, 在污染发生前的贡献较大。

**关键词:** 臭氧, 挥发性有机物, 基于观测的模型, 局地生成, 来源解析

**中图分类号:** X511

**文献标志码:** A

**doi:** 10.16836/j.cnki.jcuit.2023.01.015

## 0 引言

臭氧( $\text{O}_3$ )是大气中重要的温室气体, 是在充足光照下氮氧化物和挥发性有机物等前体物的光化学反应生成的二次污染物<sup>[1]</sup>。作为大气中的重要强氧化剂, 高浓度的近地面 $\text{O}_3$ 对生态环境及人体健康具有不利的影响<sup>[1–2]</sup>。自2013年以来, 中国东部地区近地面 $\text{O}_3$ 的浓度逐年持续上升, 臭氧污染事件日益增加。Wei等<sup>[3]</sup>研究中表明2013–2020年中国 $\text{O}_3$ 浓度以平均每年 $2.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的上升趋势增加, 尤其是华北平原( $4.42 \mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{yr})$ )。污染的天数(臭氧日最大滑动8小时平均值MDA8  $\text{O}_3$ 大于 $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )和高浓度 $\text{O}_3$ 的区域范围也在逐渐增加, 然而在2020年除了四川盆地外, 由于大气污染的协同控制和COVID-19管理效应导致污染天数和 $\text{O}_3$ 浓度在中国北方地区有所下降。

为遏制臭氧污染的进一步发展, 前人对城市臭氧污染的成因解析进行了大量的研究。研究发现, 高温、低湿、光照充足的气象条件有利于臭氧污染的形成<sup>[4–5]</sup>。臭氧浓度的增加除了和气象条件相关外, 还与前体物的排放增加有关。OBM模型被广泛应用于

研究臭氧的生成机制, 探讨局地范围的臭氧与其前体物及敏感性分析<sup>[6–10]</sup>。大量研究提出, 在城市地区中多为VOCs控制区, 主要敏感物种为芳香烃和烯烃<sup>[8, 11–12]</sup>。在郊区地区由于生物源VOCs排放较大, 为过渡区或 $\text{NO}_x$ 控制区<sup>[13–14]</sup>。利用PMF模型对VOCs量化其来源贡献, 研究表明工业和机动车排放是城区VOCs的重要来源<sup>[15–16]</sup>, 王成辉等<sup>[17]</sup>解析出天然源和二次排放贡献均比较明显, 夏季温度较高, 解析出油气挥发占9%; 秋、冬季占比增加的源主要为机动车尾气和燃烧源, 燃烧源的排放占比约为25%, 另餐饮源的排放占比约为9%。

成都市位于四川盆地西部, 受地形影响, 太阳辐射弱、高湿、风速小以及发生静风和逆温的频率高。同时, 成都平原城市群城市化和工业化迅速发展, 根据公安部的数据统计, 2020年机动车保有量已高达545.7万辆, 位列中国第二位(<http://www.mps.gov.cn/>)。由复杂地形造成的不利气象条件和前体物排放量的增加使成都市的臭氧污染逐年加剧, 探讨其污染的成因及前体物的来源解析具有重要的意义。2019年8月22–29日, 成都双流区发生了连续高浓度的臭氧污染事件, 污染持续时间长达8d, 最大小时浓度值高达 $128.5 \times 10^{-9}$ 。因此, 本研究以这段持续高浓度的污染事件为例, 基于成都平原城市气象与环境四川省野外科学观测研究站8月18

收稿日期: 2022-02-21

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC0214002); 四川省重大科技专项资助项目(2018SZDX0023); 中国气象科学研究院科技发展基金资助项目(2021KJ028)

-31 日的污染物观测资料,分析了此次污染的(1)臭氧及其前体物的变化特征;(2)气象条件的变化特征及其对臭氧的影响;(3)局地臭氧光化学收支;(4)VOCs 对臭氧的贡献及其来源解析。

1 数据与方法

1.1 观测站点与数据

VOCs 和气体污染物(NO、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 和 CO)观测站点位于成都市双流区的成都信息工程大学(航空港校区)校内(30.58 °N,103.98 °E),邻近交通干道,车流量大,周边有商业广场和居民区,机场位于观测点的西南方向约 2~3 km,因此是一个居民、交通和商业混合区的典型城区站点<sup>[18-19]</sup>(图 1)。本研究 VOCs 组分观测采用

了 AMA GC5000 在线气相色谱分析系统,主要包括气体发生器、进样系统、分离系统、监测系统和数据处理传输系统 5 个部分。GC5000VOC 分析仪监测环境空气 C2~C6 的 VOCs,GC5000BTX 分析仪监测环境空气中 C6~C12 的 VOCs,均使用氢火焰离子化检测器(FID)进行检测。仪器观测物种为 PAMS 上的 56 种非甲烷 VOCs,其中烷烃 29 种,烯烃 10 种,芳香烃 16 种,炔烃 1 种。该系统自动连续 24 h 采样,数据分辨率为 1 h,利用 DIM200 校准模块(稀释 100 倍)对 VOCs 数据进行每月一次的校正。NO、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 和 CO 逐小时浓度数据是由美国赛默飞世尔科技公司的大气环境监测仪器进行连续观测得到(表 1)。为了数据的实用性,逐小时等的气象观测资料(温度、湿度、气压、降水量、风速风向)源自于离 VOCs 观测站点最近的双流机场气象观测站,太阳辐射数据来自成都温江气象站。

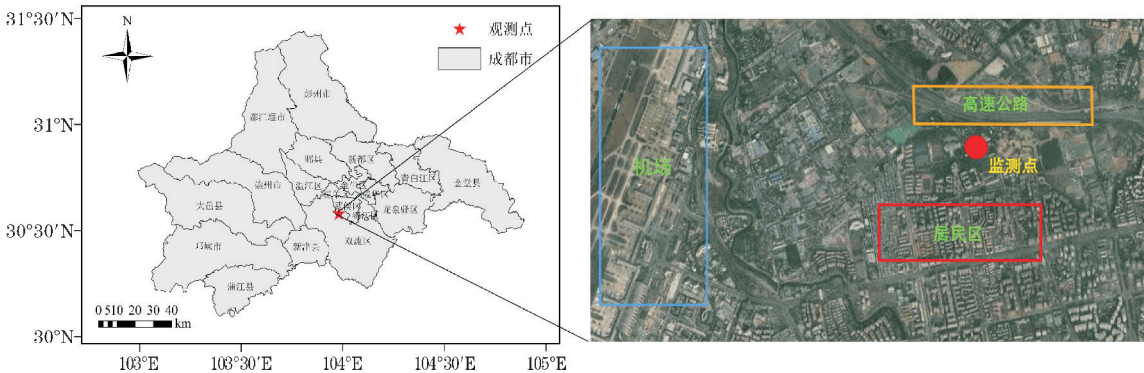


图 1 监测站点的地理位置及周边环境

表 1 监测站点污染物观测仪器性能

污染物	仪器	不确定性	检测限	分辨率
O <sub>3</sub>	Thermo 49i	±5%	0.50×10 <sup>-9</sup>	5 min
NO <sub>2</sub>	Thermo 42i	±10%	0.30×10 <sup>-9</sup>	5 min
NO	Thermo 42i	±10%	0.06×10 <sup>-9</sup>	5 min
CO	Thermo 48i	±5%	4.00×10 <sup>-9</sup>	5 min
VOCs	AMA GC5000	±20%	0.02~0.07×10 <sup>-9</sup>	1 h

1.2 臭氧的生成潜势

为量化各 VOCs 组分以及不同种类 VOCs 对臭氧生成的影响,本研究采用最大增量反应活性(MIR)计算各 VOCs 的臭氧生成潜势,以此识别不同种类的 VOCs 对臭氧生成的贡献。各 VOCs 组分的 OFP 等于该 VOC 浓度及其 MIR 值的乘积,计算公式为

$$OFP(i) = \sum_{i=1}^n Conc(i) \times MIR(i)$$

式中,n 为 VOCs 组分的数量,OFP(i)为第 i 个 VOC 组分的臭氧生成潜势,Conc(i)为该 VOC 组分的浓度;MIR(i)是该 VOC 组分的最大增量活性系数。

1.3 正矩阵因子分解法(PMF)模型

正矩阵因子分解法是由 Patero 和 Tapper 于 1993 年提出的多元统计分析方法<sup>[20]</sup>。PMF 模型已不断发展成一个多变量因素的分析工具,不需直接测量源成分谱,并且广泛应用于解析大气环境中 VOCs 和颗粒物的来源和贡献率。本研究采用美国环境保护署的 PMF5.0 模型进行 VOCs 的来源解析,该模型的基本原理详见文献[9, 21]。PMF 模型需输入各时刻的 VOCs 浓度文件和各时刻 VOCs 不确定度文件。不确定度的计算为

$$U(t,i) = \frac{5}{6}MDL(i)C(t,i) \leq MDL(i)$$

$$U(t,i) = \sqrt{(EF \times C(t,i))^2 + (0.5 \times MDL(i))^2} C(t,i) > MDL(i)$$

式中,U(t,i)为第 t 时刻第 i 个 VOCs 组分的不确定度,MDL(i)为第 i 个 VOCs 组分的检测限,C(t,i)为第 t 时刻第 i 个 VOCs 组分的浓度值,EF 为浓度误差百分比。本研究的误差百分比为 20%。首先,剔除了观测期间严重偏离平均值的异常样本,并将 MDL 以下的浓度值用 MDL 的一般替代。模型计算得出各 VOCs 的



残差基本处于-3.0~3.0,并筛选出信噪比大于等于2.0的 VOCs 组分,最终进行源解析的 VOCs 物种共 32 种。模型选择了 20 个 baserun 运行,最终将因子数为 5 且 Q 值最小的运行结果为最终的源解析结果,其中 Qtrue 与 Qrobust 的比值为1.0。

1.4 基于观测的模型

基于观测的盒子模型(OBM)是由 Cardelino 和 Chameides 研发的零维盒子模型<sup>[22]</sup>,是一种使用实时观测数据作为驱动条件来模拟城市大气中臭氧光化学反应的方法。本研究的 OBM 模型采用了二代区域大气化学机制(RACM2)<sup>[23]</sup>,以逐小时的 NO<sub>2</sub>、NO、CO 和分 VOCs 物种等污染物浓度数据以及温度、气压、湿度等气象数据作为约束条件输出与臭氧生成有关的参数,模型包含臭氧主要的反应过程详见文献[7, 9, 10]。

相对增量反应活性(RIR)是估算不同前体物的变化对臭氧生成影响的重要指标,以探讨不同前体物与臭氧的敏感性关系。RIR 的计算为

$$RIR(X)=\frac{\Delta O_3(X)/O_3}{\Delta C(X)/C(X)}$$

式中,X 表示指定的前体物物种(如 NO<sub>x</sub>、CO、分物种 VOCs),O<sub>3</sub> 表示基本情景下日间(10:00–18:00)的模拟 O<sub>3</sub> 的净生成量,ΔC(X)/C(X) 表示该时段削减指定前体物的浓度相对变化,ΔO<sub>3</sub>(X)/O<sub>3</sub> 表示该时段削减指定前体物后模拟 O<sub>3</sub> 净生成量的相对变化。本研究中的 ΔC(X) 削减程度为的 20%<sup>[7, 10, 24]</sup>。

2 结果与讨论

2.1 臭氧及其前体物的变化特征

根据本站观测数据表明 2019 年 8 月 22–29 日出现了 8 d 高浓度持续臭氧污染过程(MAD8 O<sub>3</sub> 浓度超过《环境空气质量指数(AQI)技术规范(试行)》(HJ\_633-2012)的一级标准,约大于 47×10<sup>-9</sup>),其中 8 月 22–24 日、8 月 26 日和 8 月 29 日 MAD8 O<sub>3</sub> 浓度值超过二级标准 160 μg/m<sup>3</sup>,约为 75×10<sup>-9</sup>。观测期间,O<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>、CO、VOCs 和气象因素逐小时时间序列如图 2 和图 3 所示。污染过程期间 MDA8 O<sub>3</sub> 均值为 75.7×10<sup>-9</sup>,较优良日上升了 53.7%。从逐小时序列中可以得知,8 月 19~21 日 O<sub>3</sub> 较低,太阳辐射和温度较低,相对湿度较高,NO<sub>x</sub> 和 VOCs 浓度较低。随着太阳辐射和温度的升高,O<sub>3</sub> 浓度逐渐上升。8 月 22–29 日为污染过程阶段,温度和辐射维持较高的水平,风速相对较低在 0~2.0 m/s,风向在 180°~270°,前体物浓度相对较高,VOCs 日均浓度总和为 227×10<sup>-9</sup>,局地光化学反应强烈,O<sub>3</sub> 处于持续高浓度状态。8 月 30–31 日,较污染过程阶段,温度和太阳辐

射下降,相对湿度增大,VOCs 浓度降低,O<sub>3</sub> 浓度降低。

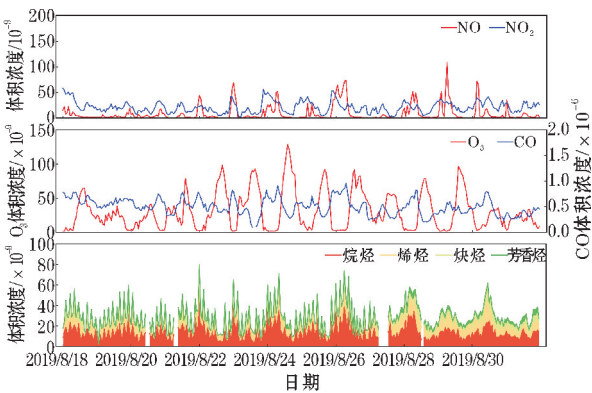


图 2 8 月 18–31 日 O<sub>3</sub>、CO、NO<sub>x</sub>、VOCs 浓度逐小时时间序列

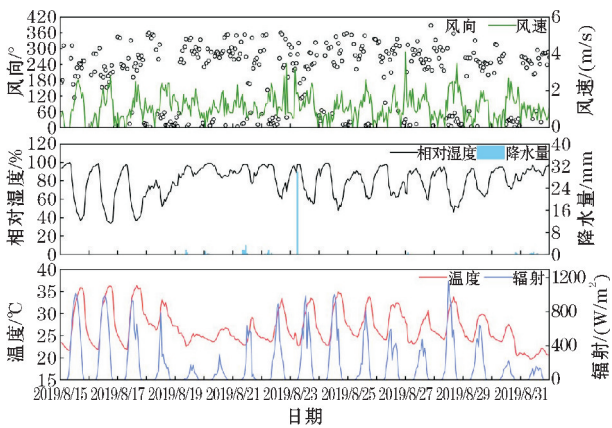


图 3 8 月 18–31 日气象因素逐小时时间序列

观测期间污染过程和优良日的具体日期如表 2 所示。由观测期间的平均逐小时变化可知(图 4),相较于优良日,污染期间的污染物与气象要素的逐小时变化幅度更明显。污染过程期间的日间温度与太阳辐射较优良日明显上升,相对湿度大幅下降。日平均温度上升了 3.4℃,太阳辐射上升了 3012.5 W/m<sup>2</sup>,而相对湿度下降了 5.0%。O<sub>3</sub> 的小时变化基本呈单峰型,与辐射和温度呈显著的正相关关系。前体物浓度的逐小时变化则呈夜间高日间低的变化特征,烷烃和烯烃的变化较为一致,芳香烃的变化不明显。前体物与臭氧的变化呈相反的趋势,污染过程期间 NO<sub>x</sub> 和 VOCs 在夜间不断积累,随着太阳辐射的增强和温度的上升,不断消耗 NO<sub>x</sub> 与 VOCs 导致臭氧的光化学反应增强从而积累更多的臭氧,峰值出现在 15:00–17:00,与温度变化的峰值时间较为一致,说明温度对 O<sub>3</sub> 具有重要的影响。夜间由于温度下降,没有太阳辐射的作用,NO 滴定反应成为主要反应,此时臭氧的浓度下降。

表 2 2019 年 8 月 18–31 日污染过程与优良日的具体日期

分类	日期
污染过程	8 月 22–29 日
优良日	8 月 18–21 日、8 月 30–31 日

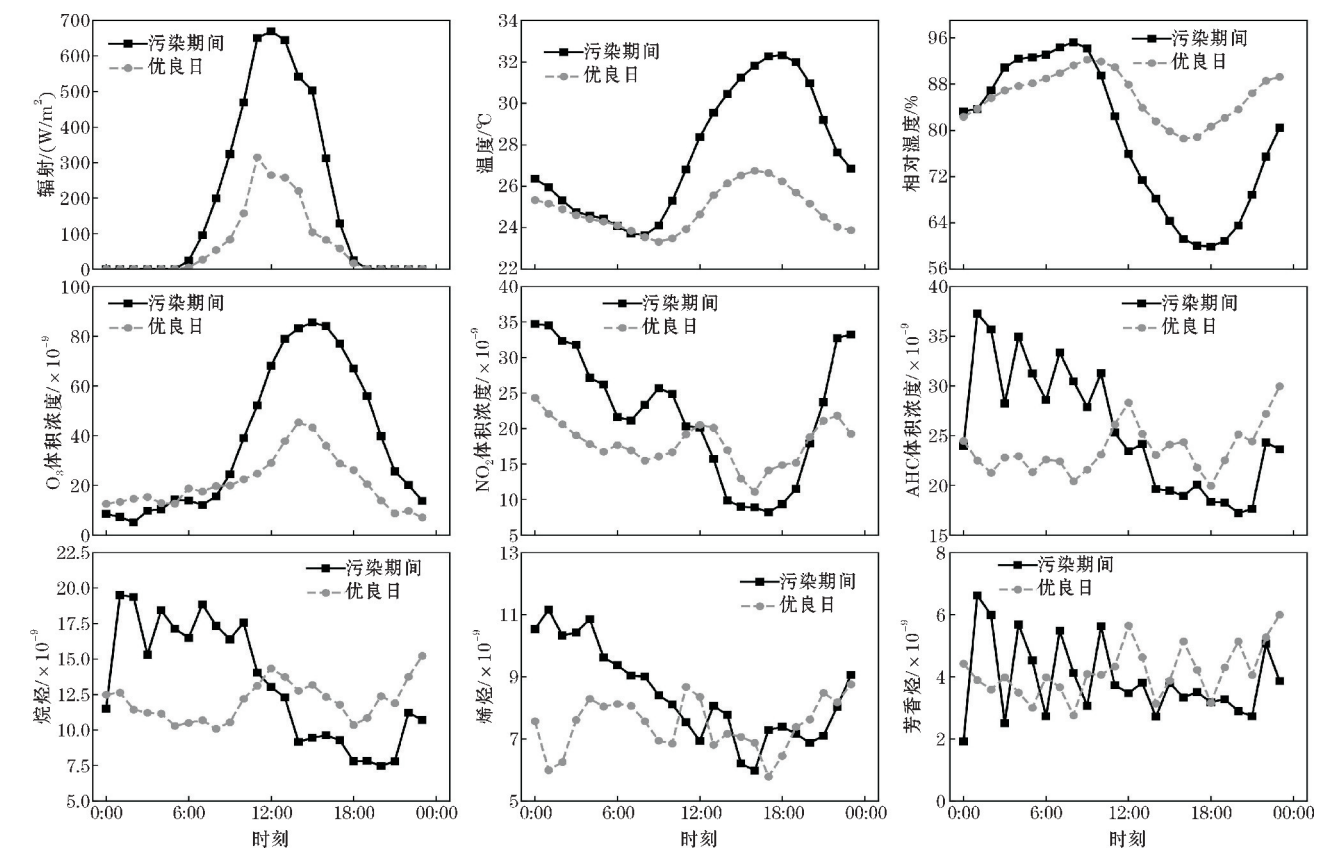


图4 8月18-31日辐射、温度、相对湿度、O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、VOCs(AHC)、烷烃、烯烃和芳香烃的平均逐小时变化

2.2 VOCs 反应活性分析

图 5(a) 和(b) 分别表示了污染期间和优良日中各 VOCs 组分的占比和排名前十的物种情况。在污染期

间,VOCs 各组分的浓度贡献为烷烃43.6%, 烯烃 26.2%, 芳香烃18.6%, 炔烃11.6%, 浓度排在前十的物种是乙烯, 乙炔, 丙烷, 甲苯, 乙烷, 正戊烷, 苯, 正十二烷, 正丁烷, 甲基环戊烷, 其中乙烯小时平均浓度最高为

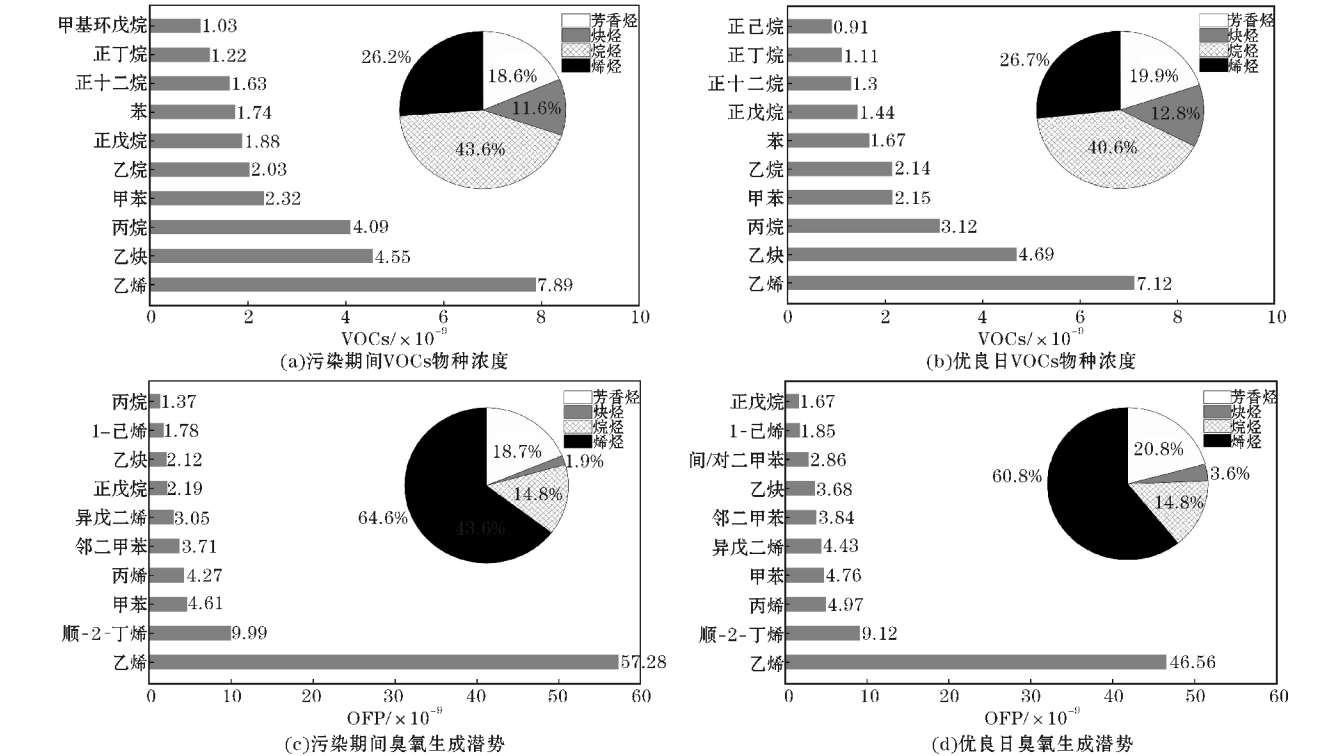


图5 污染期间、优良日排名前十的 VOCs 物种浓度和臭氧生成潜势

$7.89 \times 10^{-9}$ , 占总 VOCs 的 20%。在优良日中, VOCs 各组分的浓度贡献与污染期间一致, 但烷烃的占比下降。前十排名的主要物种变化不大, VOCs 的体积浓度有一些改变, 其中丙烷和乙烯的平均浓度略显下降, 而乙炔则上升。虽然烯烃的浓度占比低于烷烃, 但是烯烃具有活跃的化学反应活性, 因此对 OFP 的贡献最大。从图 5(c) 和 (d) 中, 可以看出烯烃在污染期间和优良日的占比分别高达 64.6% 和 60.8%。同时, 芳香烃对 OFP 的贡献仅次于烯烃, 占比分别为 18.7% 和 20.8%。这表明烯烃和芳香烃是该地区促进臭氧生成的两种重要 VOCs 组分。在污染期间, 乙烯、顺-2-丁烯、甲苯、丙烯、邻二甲苯、异戊二烯、正戊烷、乙炔、1-己烯和丙烷是对 OFP 贡献排名前十大物种, 其中乙烯占总 OFP 值的 52.6%, 而前十大物种占总 OFP 值的 83.0%。在优良日中, 前十大物种的主要物种基本不变, 间/对二甲苯的 OFP 贡献进入了前十位, 丙烯、甲苯、异戊二烯和邻二甲苯的贡献小幅上升。因此, 污染期间的前十大 VOCs 物种在成都的臭氧污染综合防治工作中应得到足够的重视, 减少或者限制这些物种排放源的排放。

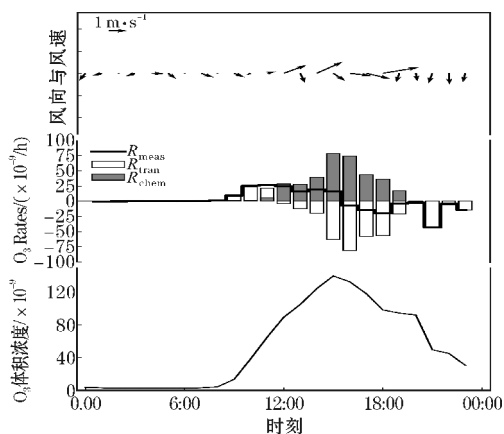
### 2.3 局地臭氧的光化学收支与敏感性分析

为进一步了解此次污染过程的成因, 通过 OBM 模型对局地臭氧光化学的收支进行分析, 研究局地光化学反应和区域传输对臭氧污染的贡献。大气中臭氧浓度的变化是受理化过程和物理过程(水平和垂直输送)综合影响后的结果。光化学和区域输送的贡献既可是正贡献(即生成和输入), 也可是负贡献(即消散和输出)。首先, 通过臭氧的观测数据计算实际变化率( $R_{\text{meas}}$ ), 其次通过 OBM 模型计算局地光化学反应中臭氧的净生成率( $R_{\text{chem}}$ ), 最后, 区域输送的贡献率( $R_{\text{trans}}$ )定义为  $R_{\text{meas}}$  与  $R_{\text{chem}}$  的差值为

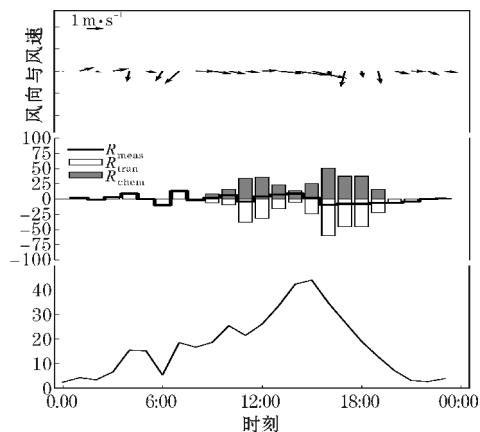
$$R_{\text{trans}} = R_{\text{meas}} - R_{\text{chem}}$$

挑选日间小时浓度值最小(8月20日)与最大(8月24日, 中度污染)的两天作为臭氧的清洁日与本次污染过程的典型污染日进行对比分析。图6展示了两天的瞬时风速风向、局地  $\text{O}_3$  的收支变化和  $\text{O}_3$  浓度逐小时变化。较清洁日相比, 观测站地区的污染日中存在明显的局地光化学反应, 7:00–19:00 的最大臭氧生成速率为  $78.2 \times 10^{-9}/\text{h}$ 。0:00–6:00, 污染日的风速主要为静小风, 比清洁日出现的频率要大。6:00–12:00, 由于夜间前体物的积累和太阳辐射强度的增大, 局地臭氧生成速率逐渐增大, 污染日的风速增大且转成吹西南风为主, 清洁日由偏北风转变成偏西风。值得注意的是, 污染日中 7:00–11:00 存在一定的  $\text{O}_3$  输入, 最高约为  $25 \times 10^{-9}/\text{h}$ , 但水平风速基本为静小风, 说明垂直方向上高

空富含臭氧的空气侵入地面, 有助于白天臭氧的积累<sup>[25–26]</sup>。污染日光化学反应充分导致臭氧不断积累下午 15:00–16:00, 随着太阳辐射的减弱和前体物的消耗导致局地臭氧的生成减缓。12:00 后污染日风向从西南和西北风转成偏西风, 18:00 后转成偏北风且风速逐渐变小, 而清洁日逐渐风速增大, 风向从西南风转变偏北风, 扩散能力增大, 在 20:00 风速减弱且转成偏西风。污染日和清洁日的日间区域传输的贡献相当且均为负值, 污染日平均传输速率为  $-14.2 \times 10^{-9}/\text{h}$ 。总体而言, 本次  $\text{O}_3$  污染事件的形成主要是由于局地化学反应的增强导致  $\text{O}_3$  过度积累。



(a) 典型污染日



(b) 清洁日

图6 典型污染日(8.24)和清洁日(8.20)的  $\text{O}_3$  的局地收支分析

通过 OBM 模型计算了污染期间该区域的 RIR, 其中部分时刻缺失 VOCs 的日期被剔除。 $\text{O}_3$  前体物分成  $\text{NO}_x$ 、CO、人为源 VOCs (AHC)、天然源 VOCs (NHC)、烷烃 (ALKA)、烯烃 (ALKE)、芳香烃 (ARO) 得到污染期间的 RIR, 如图7所示。RIR 的大小可用于判断各类前体物对臭氧生成的敏感性大小, 当 RIR 为正时说明削减前体物的浓度可以抑制  $\text{O}_3$  的生成, 当 RIR 为负时说明削减前体物的浓度可以促进  $\text{O}_3$  的生成。总体而言, 在前体物削减 20% 的减排情景下, 局地  $\text{O}_3$  的生成对 VOCs



最为敏感,尤其是 AHC,而 NO<sub>x</sub> 的 RIR 值为负,这说明此次污染过程属于 VOCs 控制区。在 AHC 中,烯烃 RIR 的值最大,其次是芳香烃,这表明减少烯烃的排放能抑制当地 O<sub>3</sub> 的生成,但减少 NO<sub>x</sub> 的排放可能会加剧当地 O<sub>3</sub> 污染的问题。

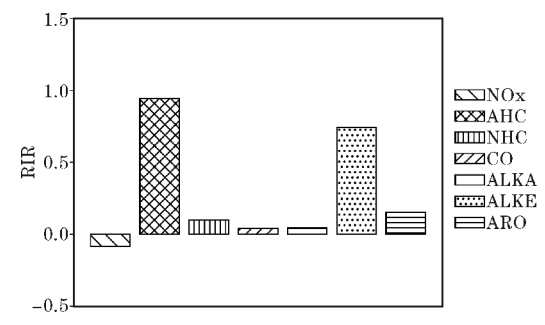


图7 污染期间主要前体物的 RIR 值

2.4 VOCs 的源解析

此次观测期间,利用 PMF5.0 模型筛选了 32 种 VOCs 物种并解析了 5 种可能的污染源,分别是工业源、机动车排放源(+燃烧源)、燃烧源、溶剂使用源和柴油车排放源,VOCs 来源源谱如图 8 所示。

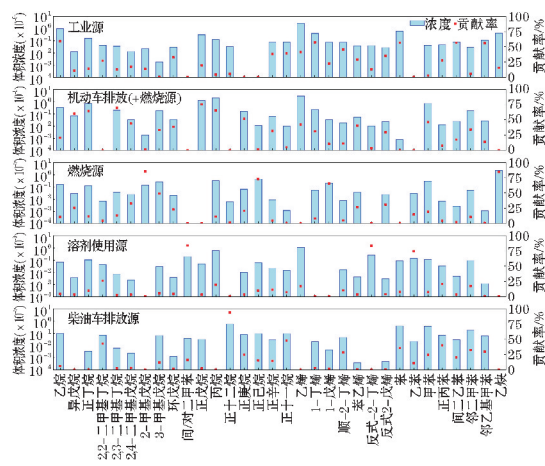


图8 观测期间 VOCs 来源解析源谱

因子 1 中,乙烷、环戊烷、正辛烷、正十一烷、乙烯、1-丁烯、顺-2-丁烯、苯、间二乙苯和邻二乙苯的含量较高。其中环戊烷是典型的炼油厂示踪物种<sup>[27]</sup>,正辛烷也是工业产业的主要成分之一,还是有机合成的原料<sup>[27]</sup>。工业源特点是具有较高含量的烯烃、部分芳香烃和高碳烷烃<sup>[27-29]</sup>,因此因子 1 判断为工业源。因子 2 判断为机动车排放源(+燃烧源),因子 2 中贡献率较大的物种有异戊烷、正丁烷、2-3-二甲基丁烷、正戊烷、丙烷、正庚烷、乙烯、苯乙烯和甲苯。在机动车尾气中,丙烷、乙烯和甲苯是典型的示踪物种<sup>[30]</sup>。此外,因子 2 中的乙烯贡献较大(41.9%),说明因子中同时存在燃烧源的部分特点<sup>[27, 31]</sup>。因子 3 中,乙炔的贡献率高达

84.8%,因子具备高含量 C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub> 的烃类物种,如甲基戊烷、异戊烷、环戊烷和 1-戊烯。乙烷、丙烷、甲苯和乙苯也占一定的贡献,这些均是燃烧类的产物<sup>[32]</sup>,因此,因子 3 识别为燃烧源。因子 4 主要的物种是邻/间二甲苯、邻二甲苯、乙苯和正丙苯等芳香烃和反式-2-丁烯,这些物种主要来自溶剂和涂料的使用<sup>[33-34]</sup>,因此判断因子 4 位溶剂使用源。因子 5 是柴油车排放源,它的特征是含有高含量的高碳烷烃<sup>[35]</sup>。因子 5 中正十一烷、正十二烷、正辛烷、正庚烷等高碳烷烃的贡献率较高,均是沥青和柴油车的关键示踪剂<sup>[27]</sup>。

分析表明该区域 VOCs 的主要来源贡献占比排列如下:机动车排放源(35.1%)>工业源(25.4%)>燃烧源(18.4%)>柴油车排放(9.2%),机动车排放为第一大 VOCs 重要来源,符合目前成都市是居于全国第二机动车保有量的城市的实际情况。工业源对 VOCs 的贡献高达25.4%,是仅次于机动车排放源的第二大来源。图 9 展示了 VOC 来源因子的贡献日变化。8 月 18~21 日(优良日)柴油车和机动车排放(+燃烧源)的贡献比重较大,分别为 33% 和 21%,在污染前期中(8 月 22~26 日),机动车和溶剂使用源的贡献效率增大,上升了 3%。而 8 月 27 日后,溶剂使用源成为了最大的贡献因子,其贡献率为 43%,而柴油车源和机动车排放(+燃烧源)相较于污染前期分别下降了 23% 和 14%。综上,说明此次 O<sub>3</sub> 污染事件是由于柴油车和机动车(+燃烧源)排放的前体物浓度不断积累,和高温、高辐射、相对较低的湿度和低扩散能力的气象条件共同作用下形成的,而在 8 月 27 日后由于排放来源的改变和扩散能力增强导致此次臭氧污染结束。因此,在成都市 O<sub>3</sub> 防治工作中机动车排放(+燃烧源)是控制 VOCs 排放的关键。

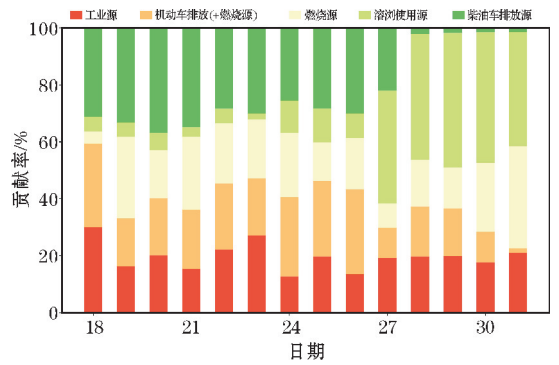


图9 8月18-31日逐日 VOCs 主要来源的贡献率

3 结束语

2019 年 8 月下旬成都市双流区发生了高浓度持续臭氧污染事件,污染持续了 8 d,其中超过国家二级标准

有5 d,最大小时  $O_3$  浓度值高达 $128.5 \times 10^{-9}$ ,平均MDA8  $O_3$  浓度值为 $75.7 \times 10^{-9}$ 。较优良日相比,污染过程期间气象条件表现为高温、高辐射强度、低湿和风速较小的特征,风速相对较低在 $0 \sim 2.0$  m/s,风向在 $180^\circ \sim 270^\circ$ ,前体物浓度相对较高,VOCs 日均浓度总和为 $227 \times 10^{-9}$ ,夜间浓度比优良日更高,具备有利的气象条件和充足的前体物有利于  $O_3$  生成。

在此次污染期间,烯烃对  $O_3$  的生成影响显著,贡献率为64.6%,其次是芳香烃18.7%。乙烯、顺-2-丁烯、甲苯、丙烯、邻二甲苯、异戊二烯、正戊烷、乙炔、1-己烯和丙烷是对 OFP 贡献高达83.0%,其中乙烯占总 OFP 值的52.6%。因此这十种 VOCs 物种是成都市的臭氧治理密切关注的。

较清洁日而言,本次污染期间观测站地区的污染日中存在明显的局地光化学反应,7:00–19:00 的最大臭氧生成速率为 $78.2 \times 10^{-9}$ /h。污染日夜间出现静风的频率更大,更容易积累前体物,平均区域传输能力与清洁日相当且均为负贡献,平均传输速率为 $-14.2 \times 10^{-9}$ /h。

研究区域处于 VOCs 控制区,烯烃对臭氧的生成最为敏感。利用 PMF 模型解析了 5 种排放源,对 VOCs 贡献占比排列如下:机动车排放源(+燃烧源)(35.1%)>工业源(25.4%)>燃烧源(18.4%)>柴油车排放(9.2%),机动车排放为第一大 VOCs 重要来源,工业源对 VOCs 的贡献高达25.4%,第二大来源。根据逐日 VOCs 来源贡献分析可知,VOCs 的浓度积累主要是受机动车排放源(+燃烧源)和柴油车排放源的影响。

综上所述,此次  $O_3$  污染事件主要是由于局地强光化学反应导致污染的形成。在污染发生前,机动车排放源(+燃烧源)和柴油车排放源的排放出来的 VOCs 不断积累。污染过程期间,有利于  $O_3$  生成的气象条件(高温、高辐射强度、低湿和风速较低)促进了局地的  $O_3$  污染形成。

致谢:感谢成都市科技项目(2020-YF09-00031-SN)对本文的资助

## 参考文献:

- [1] 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.
- [2] Li T, Yan M, Ma W, et al. Short-term effects of multiple ozone metrics on daily mortality in a megacity of China [J]. *Environmental science and pollution research international*, 2015, 22(11): 8738–8746.
- [3] 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: 112775–112791.
- [4] Jacob D J, Winner D A. Effect of climate change on air quality [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(1): 51–63.
- [5] He J, Gong S, Yu Y, et al. Air pollution characteristics and their relation to meteorological conditions during 2014–2015 in major Chinese cities [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 484–496.
- [6] Zhang J, Wang T, Chameides W L, et al. Ozone production and hydrocarbon reactivity in Hong Kong, Southern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7: 557–573.
- [7] 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.
- [8] Wang Y, Wang H, Guo H, et al. Long-term  $O_3$ -precursor relationships in Hong Kong: field observation and model simulation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(18): 10919–10935.
- [9] 蒋美青, 陆克定, 苏榕, 等. 我国典型城市群  $O_3$  污染成因和关键 VOCs 活性解析 [J]. *科学通报*, 2018, 63(12): 1130–1141.
- [10] 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.
- [11] Ding A J, Fu C B, Yang X Q, et al. Ozone and fine particle in the western Yangtze River Delta: an overview of 1 yr data at the SORPES station [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(11): 5813–5830.
- [12] Xue L, Wang T, Louie P K K, et al. Increasing External Effects Negate Local Efforts to Control Ozone Air Pollution: A Case Study of Hong Kong and Implications for Other Chinese Cities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(18): 10769–10775.
- [13] Ran L, Zhao C S, Xu W Y, et al. VOC reactivity and its effect on ozone production during the Ha-Chi summer campaign [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(10): 4657–4667.

- [14] Tan Z, Lu K, Dong H, et al. Explicit diagnosis of the local ozone production rate and the ozone-NO<sub>x</sub>-VOC sensitivities [J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(16):1067–1076.
- [15] Yuan Z, Zhong L, Lau A K H, et al. Volatile organic compounds in the Pearl River Delta: Identification of source regions and recommendations for emission-oriented monitoring strategies [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 76:162–172.
- [16] Wang M, Shao M, Chen W, et al. A temporally and spatially resolved validation of emission inventories by measurements of ambient volatile organic compounds in Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(12):5871–5891.
- [17] 王成辉, 陈军辉, 韩丽, 等. 成都市城区大气 VOCs 季节污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, 41(9):3951–3960.
- [18] 彭爽, 康平, 张小玲, 等. 成都市大气颗粒物粒径分布及其对能见度的影响[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(12):4432–4441.
- [19] 杨森琳, 张小玲, 袁亮. 成都西南城郊黑碳和 PM<sub>2.5</sub> 浓度变化特征及其影响因子[J]. *地球环境学报*, 2020, 11(5):509–523.
- [20] Pentti Paatero U T. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1993, 18(2):183–194.
- [21] Mousavi A, Sowlat M H, Sioutas C. Diurnal and seasonal trends and source apportionment of redox-active metals in Los Angeles using a novel on-line metal monitor and Positive Matrix Factorization (PMF) [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 174:15–24.
- [22] Cardelino C A, Chameides W L. An observation-based model for analyzing ozone precursor relationships in the urban atmosphere [J]. *Air & Waste Management Association*, 1995, 45(3):161–180.
- [23] Goliff W S, Stockwell W R, Lawson C V. The regional atmospheric chemistry mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 68:174–185.
- [24] 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.
- [25] 雷雨, 欧奕含, 张小玲, 等. 2019年8月世警会期间成都平原臭氧污染及其气象成因分析[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(3):747–760.
- [26] Wang Y, Wang H, Wang W. A Stratospheric Intrusion-Influenced Ozone Pollution Episode Associated with an Intense Horizontal-Trough Event [J]. *Atmosphere*, 2020, 11(2):164–177.
- [27] Liu Y, Shao M, Fu L, et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(25):6247–6260.
- [28] An J, Wang J, Zhang Y, et al. Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in an Urban Environment at the Yangtze River Delta, China [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017, 72(3):335–348.
- [29] Song M, Tan Q, Feng M, et al. Source Apportionment and Secondary Transformation of Atmospheric Non-methane Hydrocarbons in Chengdu, Southwest China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018, 123(17):9741–9763.
- [30] 吴方堃, 王跃思, 安俊琳, 等. 北京奥运时段 VOCs 浓度变化、臭氧产生潜势及来源分析研究[J]. *环境科学*, 2010, 31(1):10–16.
- [31] Cai C, Geng F, Tie X, et al. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(38):5005–5014.
- [32] 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.
- [33] Huang Z, 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.
- [34] 胡崑, 王鸣, 郑军, 等. 基于 PMF 量化工业排放对大气挥发性有机物 (VOCs) 的影响: 以南京市江北工业区为例 [J]. *环境科学*, 2018, 39(2):493–501.
- [35] Liu Y, Song M, Liu X, et al. Characterization and sources of volatile organic compounds (VOCs) and their related changes during ozone pollution days in 2016 in Beijing, China [J]. *Environmental*



Pollution, 2020, 257:113599–113636.

定(试行)(HJ633-2012)[M]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2012.

[36] 环境保护部. 环境空气质量指数(AQI)技术规范

## Analysis of the Causes and Sources of Typical Ozone Pollution Processes in Chengdu in 2019

PAN Weijun<sup>1</sup>, ZHANG Xiaoling<sup>1,2</sup>, GONG Shanling<sup>1,3</sup>, LU Keding<sup>4</sup>, LU Ningsheng<sup>5</sup>, Dang Ying<sup>1</sup>, LEI Yu<sup>1</sup>

(1. Plateau Atmosphere and Environment Key Laboratory of Sichuan Province, College of Atmospheric Sciences, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China; 2. Chengdu Plain Urban Meteorology and Environment Observation and Research Station of Sichuan Province, Chengdu 610225, China; 3. Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China; 4. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 5. Nanning Meteorological Bureau, Nanning 530028, China)

**Abstract:** A typical sustained ozone pollution occurred in Shuangliu, Chengdu from August 22–29, 2019. To explore the cause and mechanisms of ozone pollution, comprehensive observations of ozone and its precursors were conducted in Shuangliu Xihangang Port, Chengdu. An observation-based model was used to resolve the sensitivity and formation and transmission of local ozone, and a positive matrix factor decomposition (PMF) model was used to analyze the source of volatile organic compounds (VOCs) components and identify important VOCs species. The results show that the pollution event was mainly the result of strong local photochemical generation under favorable meteorological conditions. Meteorological conditions during the pollution period were more favorable for ozone generation than on excellent days: higher temperature, stronger solar radiation, lower relative humidity and wind speed, wind direction between  $180^\circ$  and  $270^\circ$ , higher precursor concentrations, and total daily average VOCs concentration of  $227 \times 10^{-9}$ ; stronger local ozone generation capacity, with a maximum daytime generation rate of  $78.2 \times 10^{-9}/\text{h}$  and the frequency of quiet winds is greater at night, making it easier to accumulate precursors; local ozone generation is mainly controlled by VOCs, and olefins have a significant and most sensitive effect on ozone generation, among which the contribution of ethylene to the ozone generation potential is 52.6%; motor vehicle emission sources (add combustion sources) are the primary source of VOCs and have a larger contribution before pollution occurs.

**Keywords:** ozone; volatile organic compounds; an observation-based model; local generation analysis; source resolution