

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018021301

伏志强, 郭佳, 王章玮, 等. 贵阳市大气臭氧生成过程与敏感性初步分析[J]. 环境化学, 2019, 38(1): 161-168.

FU Zhiqiang, GUO Jia, WANG Zhangwei, et al. Analysis of atmospheric ozone formation process and the sensitivity to precursors in Guiyang[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(1): 161-168.

贵阳市大气臭氧生成过程与敏感性初步分析*

伏志强^{1,2} 郭佳^{1**} 王章玮^{1,2} 黄海梅^{1,2} 张晓山^{1,2}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘要 为研究贵阳市大气臭氧的光化学生成特征, 于 2016 年选取大气臭氧浓度较高的时段, 在城区和郊区环境空气质量监测点对贵阳非甲烷烃类的环境浓度进行了观测. 并利用基于观测的光化学模型分析了贵阳近地面大气臭氧生成的典型光化学过程和敏感性. 通过在臭氧浓度较高时段, 对比分析城区和郊区臭氧和臭氧前体物、模拟的主要自由基和光化学链反应终止产物的变化特征, 发现贵阳城区与郊区的臭氧生成特征不同. 通过分析臭氧主要前体物的相对增量反应活性, 进一步发现城区臭氧生成主要受 VOCs 控制, 郊区主要受 NO_x 控制. 控制人为源的烯烃和芳香烃对于控制城区臭氧污染最为有效.

关键词 臭氧, 光化学模拟, 相对增量反应活性, 贵阳市.

Analysis of atmospheric ozone formation process and the sensitivity to precursors in Guiyang

FU Zhiqiang^{1,2} GUO Jia^{1**} WANG Zhangwei^{1,2} HUANG Haimei^{1,2} ZHANG Xiaoshan^{1,2}

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: In order to study the photochemical production characteristics of atmospheric ozone in Guiyang City, the concentration of non-methane hydrocarbons in Guiyang was observed at air quality monitoring stations in urban and suburban areas during 2016 when the atmospheric ozone concentration was high. Using the observation-based photochemical model, the typical photochemical processes and sensitivities of atmospheric ozone production near the ground surface were analyzed. By comparing the characteristics of ozone and ozone precursors, simulating the concentrations of the main free radicals and the photochemical chain products in urban and suburban areas, it was found that the characteristics of ozone production in urban and suburban areas of Guiyang were different. By analyzing the relative incremental reactivity of the major precursors of ozone, it was further found that the urban ozone production was mainly controlled by VOCs, and the suburbs were mainly controlled by NO_x. The control of anthropogenic alkenes and aromatics is most effective in controlling urban ozone pollution.

Keywords: ozone, OBM, relative incremental activities, Guiyang.

2018 年 2 月 13 日收稿 (Received: February 13, 2018).

* 国家重点研发计划项目 (2016YFC0203200) 和国家自然科学基金青年项目 (41605093) 资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFC0203200) and National Natural Science Foundation of China (41605093).

** 通讯联系人, Tel: 010-62849168, E-mail: jiaguo@rcees.ac.cn

Corresponding author, Tel: 010-62849168, E-mail: jiaguo@rcees.ac.cn

对流层臭氧(O_3)是一种重要的大气氧化剂,是光化学污染的主要产物之一^[1-2].臭氧能够抑制植物光合作用及土壤中氮的利用,致使农作物减产,也可使生态系统净初级生产力降低,影响碳的固定^[3-4].臭氧暴露可引起呼吸系统损伤与疾病,对老人、儿童以及呼吸病患者影响尤其严重^[5-6].另外,臭氧还是一种重要的温室气体,能够影响气候变化^[7].对流层臭氧的生成主要来自于臭氧前体物即挥发性有机物(VOCs)与氮氧化物(NO_x)的光化学反应.在光照条件下,大气中 VOCs 和 $\cdot OH$ 自由基反应,生成过氧自由基,过氧自由基将一氧化氮(NO)氧化为二氧化氮(NO_2). NO_2 进一步光解生成臭氧和 NO .大气中 NO_x 与 VOCs 的相对浓度大小决定了臭氧生成的敏感性.当大气中 NO_x 浓度较高时,臭氧生成受 VOCs 控制;当大气中 VOCs 浓度较高时,臭氧生成受 NO_x 控制^[8-9].臭氧问题十分复杂,受到一次排放的前体物、化学转化、迁移和气象条件的共同影响^[9],判明臭氧生成敏感性对制定臭氧控制对策十分重要.

近年来随着社会经济的快速发展,我国臭氧污染有逐渐加重的趋势,主要城市地区都面临这一问题^[8].我国目前有关臭氧的研究集中在京津冀^[10-12]、长三角^[13-15]、珠三角^[14, 16]以及中西部的大城市^[17-18],主要通过对臭氧及其前体物进行观测,分析臭氧污染形成机制,并由基于观测或者排放的方法判断臭氧生成的控制因素.另外也有对臭氧污染进行源解析,关于臭氧生成机理和臭氧对健康、粮食安全影响等方面的研究^[8, 19].在西南尤其是成渝地区,臭氧问题也引起人们的关注^[20-22].贵阳市环境空气质量尽管处于优良水平,并总体不断改善,但随着社会经济发展,贵阳臭氧浓度也在上升.而当地相关研究开展较少,因此对贵阳臭氧污染特征的研究变得十分必要.

本研究通过观测臭氧前体非甲烷烃类(NMHCs),结合环境空气质量日常观测,选择利于光化学发展的时段,利用光化学模型分析了贵阳市城区和郊区近地面大气臭氧的日变化、生成过程及其敏感性,为当地臭氧控制提供参考.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 现场采样

本研究在贵阳城区和郊区各选取一个环境空气质量监测站作为采样点,分别代表贵阳典型的城市和郊区大气状况.其中,城区采样点位于红边门,郊区采样点位于碧云窝.当地夏秋季节大气光化学过程活跃,臭氧浓度相对较高.因此,本研究分别于2016年5月21日、5月31日、8月19日和10月18日,每天在8时、10时、12时和14时采集 VOCs 样品.VOCs 采样参考美国环保署(EPA)推荐的 TO-15 方法,使用经硅烷化处理的不锈钢采样罐(Entech Instrument Inc. USA)采集全空气样品.采集样品前将采样罐用 Entech3100(Entech Instrument Inc. USA)清罐仪清洗后抽至真空,保证真空度低于 50 mtor.采样时在通风较好的空旷高处,缓慢开启阀门,在听不到进气声响后保持 15 s,关闭采样阀,做好记录,采样后 1 个月内完成分析.

1.2 实验室分析

本研究参考 EPA 光化学评估监测站(PAMS, Photochemical Assessment Monitoring Stations)建议,除对 57 种 PAMS 规定的 NMHCs 进行分析外,还包括 α -蒎烯、 β -蒎烯及 1,3-丁二烯等 3 种臭氧前体物.分析过程参考 TO-15 方法,采集的空气样品首先经过三级冷阱预浓缩系统 Entech7200(Entech Instrument Inc. USA),去除其中的 CO_2 、水等杂质并富集目标 VOCs,富集后的样品进入气相色谱(GC-FID/FID, Thermo Trace 1300, USA)分离,由 FID 检测器完成分析.GC-FID/FID 由双色谱柱、双检测器和 Dean-Switch 系统组成.分析时,碳数较低的(C_2 — C_6) VOCs 首先经过一级色谱柱,接着进入二级色谱柱进行分离,之后 Dean-Switch 系统将一级色谱柱中其余碳数较大的(C_6 - C_{12}) VOCs 导入另一检测器完成分析.GC-FID/FID 的分析条件如下:一级分离色谱柱为 TG-1MS 色谱柱(TG-1MS, 60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 1.0 μm , Thermo, USA),该色谱柱对碳数较大的(C_6 - C_{12}) VOCs 分离效果较好;二级分离色谱柱采用 TG-BOND Alumina (Na_2SO_4) 色谱柱(TG-BOND, 50 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 5 μm , Thermo, USA),该色谱柱对碳数较低的(C_2 — C_6) VOCs 分离效果较好.GC 以氦气为载气,进样口采用恒压分流模式,压力大小由 Dean-Switch 系统计算得到,分流比为 1:20.柱温箱初始柱温 30 $^{\circ}C$,保持 7 min;以 5 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 上升至 50 $^{\circ}C$,保持 5 min;以 5 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 上升到 120 $^{\circ}C$,保持 5 min;以 6 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 上升到 190 $^{\circ}C$,保持 10 min;

Dean-Switch 切换时间为 19.25 min.

目标化合物通过色谱保留时间定性,外标法定量,按照 5 个浓度水平的混合标准样品建立标准曲线,标准曲线的 R^2 均大于 0.99.样品分析过程中使用标气定期标定,同时对每批样品设置实验室空白和各采样点空白,保证实验结果可靠.

1.3 光化学模型

本研究利用基于观测的大气光化学箱模型(OBM)分析臭氧的生成过程和敏感性.相对基于排放的模式,OBM 可以减少来自排放源的不确定性^[23].OBM 模型采用 MCM(The Master Chemical Mechanism)光化学机理,能够详细描述挥发性有机物的气相反应过程.MCM3.1 版本共包含 135 种 VOC,46 种无机反应,13523 种有机反应^[24-25].将观测到的 O₃、CO、NO、NO₂、SO₂ 和 VOCs 以小时均值输入模型,计算分析臭氧的光化学生成.OBM 模型中,臭氧生成速率(P_{O_3})通过下式计算:

$$P(O_3) = k_1 [HO_2] [NO] + \sum k_{2i} [RO_2]_i [NO] \varphi_i \tag{1}$$

式(1)中, k_1 、 k_{2i} 分别是 HO₂+NO 和 RO₂+NO 反应速率常数, φ_i 是 RO₂+NO 生成 NO₂的产率^[26-27].臭氧生成的敏感性通过计算相对增量(RIR)反应活性分析.RIR 是评估臭氧生成控制因素的重要指标^[28].RIR 的定义是,在改变臭氧特定前体物源强之后,臭氧生成速率变化的百分比与臭氧特定前体物源强变化百分比的比率.其计算公式如下:

$$RIR(X) = [\Delta P_{O_3}(X)/P_{O_3}(X)] / [\Delta S(X)/S(X)] \tag{2}$$

式(2)中, P_{O_3} 为臭氧生成速率, $S(X)$ 为臭氧特定前体物 X 的源强. P_{O_3} 利用式(1)在 OBM 中计算, $\Delta S(X)$ 通过改变输入 OBM 的臭氧特定前体物浓度实现.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 贵阳市大气臭氧的日变化特征

图 1 为 2016 年 5 月—10 月贵阳城区和郊区采样点的臭氧、氮氧化物浓度和平均日变化.贵阳市区和郊区臭氧浓度水平差异并不显著.由于氮氧化物排放与人为活动水平密切相关,城区氮氧化物浓度较高(图 1a).臭氧浓度日变化呈现典型的单峰特征(图 1b),上午 8 点左右,由于早高峰期间 NO 排放增大,NO 滴定 O₃导致城区臭氧有明显下降.10 点以后,随光化学反应的进行,城区和郊区 O₃均快速增高,在 16 点左右达到峰值.由于贵阳地处西部,太阳辐射峰值出现时间较东部城市略晚,O₃峰值出现的时间相应较晚.傍晚以后随着光照减弱,以及晚高峰期间 NO 排放增大,O₃浓度快速下降.NO_x 日变化呈双峰分布,早高峰排放和早上较低的边界层导致 NO 和 NO₂均在 8—9 时出现第一个峰值.之后随着光化学反应、边界层升高和 NO_x 的扩散,NO_x 浓度下降.晚高峰排放使 NO_x 浓度再逐渐回升,在 0 点左右出现第二个峰值,城区这种变化趋势更为明显(图 1b).

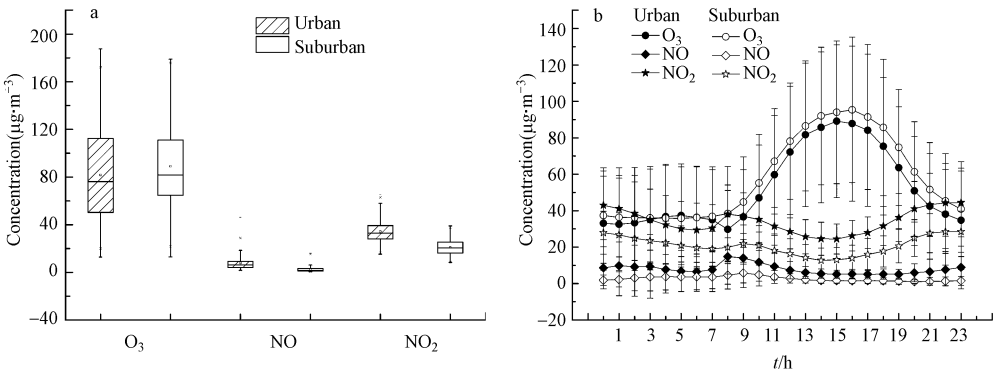


图 1 O₃、NO_x 浓度(a)及其平均日变化(b),2016 年 5—10 月

Fig.1 Concentrations of O₃, NO_x(a) and their averaged diurnal variations (b) from May to Oct in 2016

表 1 为观测期间贵阳市区和郊区 NMHCs 的主要物种平均浓度.贵阳总 NMHCs(TNMHC)平均浓度

为 $23.06 \times 10^{-9} \text{ V/V}$, 这与近年在京津冀、长三角观测到的水平接近, 但低于珠三角浓度水平^[29]. TNMHC 浓度 10 月最高, 5 月最低, 市区浓度高于郊区. 就 NMHCs 的物种组成而言, 市区和郊区均是烷烃占比最高, 其后分别为烯烃、芳香烃和炔烃. 本研究还对比了城区与郊区大气 VOCs 的等效丙烯浓度. 通过综合考虑有机物的实际浓度和反应活性, 计算 VOCs 的等效丙烯浓度 (PEC, propylene-equivalent concentration), 可以更为合理的体现 NMHCs 的参与光化学反应的能力^[30]. 等效丙烯浓度的计算公式如式(3).

$$C_{j,PE} = C_{j,c} \times \frac{K_{j,OH}}{K_{P,OH}}$$

(3)

式(3)中, $C_{j,PE}$ 为 NMHC_j 的等效丙烯浓度, $C_{j,c}$ 为 NMHC_j 的观测浓度, $K_{j,OH}$ 和 $K_{P,OH}$ 分别为 NMHC_j 和丙烯与 ·OH 自由基的反应速率常数^[31]. VOCs 观测期间, 城区大气 VOCs 的等效丙烯平均浓度值为 $7.3 \times 10^{-9} \text{ V/V}$, 郊区为 $4.9 \times 10^{-9} \text{ V/V}$, 城区浓度约是郊区的 1.5 倍. 该比值与城区和郊区的 VOCs 浓度比值接近, 表明城区、郊区 VOCs 组成的综合反应活性较为接近.

表 1 贵阳市区与郊区主要 NMHCs 物种平均浓度

Table 1 Most abundant NMHCs species in downtown and suburb

主要物种 Species	市区 Downtown (×10 ⁻⁹ V/V)	郊区 Suburb (×10 ⁻⁹ V/V)
乙烯	1.46	0.94
乙炔	1.93	1.33
乙烷	2.06	1.55
丙烯	0.44	0.33
丙烷	4.00	2.82
异丁烷	1.50	1.70
正丁烷	1.57	1.65
异戊烷	1.48	1.48
正戊烷	0.52	0.47
正己烷	0.47	0.67
苯	0.63	0.44
甲苯	1.49	1.29
间/对二甲苯	0.51	0.36
α-蒎烯	0.81	0.32

在有 NMHCs 连续观测日期, 选择利于光化学发展较好的时段, 分析臭氧生成过程. 当地 O₃ 浓度与天气和日照密切相关, 臭氧均在天气较好, 日照相对较多的时段浓度较高, 2016 年当地仅有 14 d 为晴天和晴转多云. 在观测期间, 2016 年 5 月 21 日的天气相对静稳, 光照情况较好, 可代表当地光化学发展过程. 观测记录也表明, 当日臭氧浓度较高, 城区和郊区臭氧的日最大 8 h 平均浓度均超过了 100 μg·m⁻³, 超过国家环境空气质量一级标准 (GB 3095—2012), 相对其他日期的光化学过程发展较好. 因此以 5 月 21 日的臭氧污染事件为例, 分析臭氧生成过程.

5 月 21 日城区和郊区 O₃ 都从上午开始快速增长, 郊区 O₃ 一直高于城区 (图 2a). 15 点之后, 城区和郊区 O₃ 浓度持续下降, 城区下降速度相对更快. 城区白天 NO 与 NO₂ 浓度在上午 7—10 时和下午 15—17 时较高, 且上午 NO₂ 出现峰值的时间晚于 NO. 15 点开始 NO 快速上涨, 相应 15 点城区 O₃ 浓度下降, NO₂ 浓度随之升高. 郊区 NO 则仅在早上 9 时左右出现一个小高峰, NO₂ 在上午 8 时减少较快, 之后郊区 NO 和 NO₂ 均保持低浓度. 郊区 NO₂ 在 17 时开始缓慢增长, 峰值出现在夜间, NO 则保持低浓度, 不足 $1 \times 10^{-9} \text{ V/V}$. NO₂/NO 可以反映当地气团的老化程度, 老化程度越高, 该值越大, 反之越小^[20]. 通常距离排放源越近的点 NO₂/NO 比值越低, 反之越高. 城区白天 7—19 时的 NO₂/NO 比值平均为 3.2, 属于较为典型的城区站点的情况; 郊区为 7.1. 郊区的 NO₂/NO 高于城区, 一方面和当地机动车排放较少, 大气环境本身的 NO 排放量较低有关; 另一方面来自城区的新鲜气团在传输过程中逐渐老化, 也会导致郊区站点观测到较高的 NO₂/NO 比值. 相比国内其他已有的观测, 贵阳 NO₂/NO 值高于北京和珠三角地区^[32]. 综合

对比城区与郊区的臭氧前体物特征,城区的氮氧化物(图 2a)和 VOCs(图 2b)的污染程度均高于郊区,气团老化程度相对郊区偏低,而且城区早晨和傍晚时段的 NO 滴定效应非常明显.总体而言,城区呈现较明显的高 NO_x 污染特征.为进一步判断城区和郊区的光化学属性,下节中利用光化学模式对贵阳臭氧生成的敏感性进行了分析.

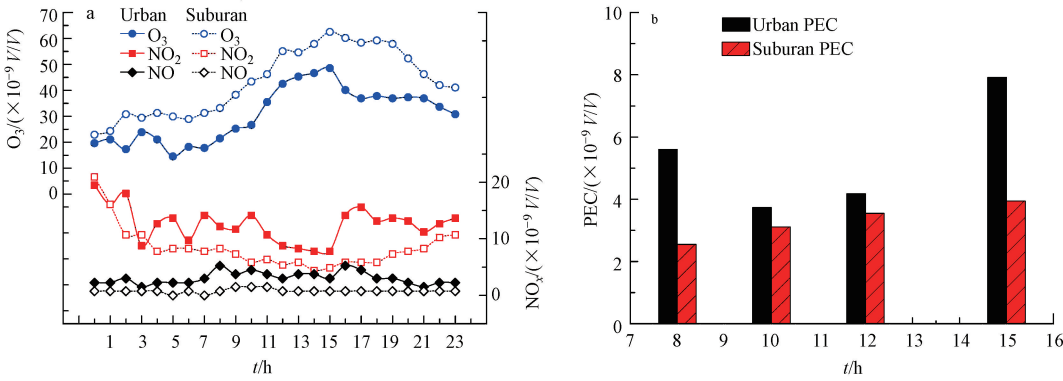


图 2 臭氧污染期间 O₃ 和 NO_x 日变化(a),及白天 PEC (b)

Fig.2 Diurnal variations of O₃ and NO_x(a) , and the daytime PEC variations (b) , during O₃ episode

2.2 臭氧生成过程与敏感性的模型分析

图 3 为大气光化学箱模型(OBM)模拟的 5 月 21 日白天城区和郊区主要自由基(HO₂·、RO₂·、·OH),臭氧生成速率 P_{O₃}和光化学链反应终止产物(H₂O₂、HNO₃和 PANs(有机硝酸酯类))浓度.HO₂·、RO₂·和·OH自由基均在中午 13:00 左右出现峰值,P_{O₃}也是如此,此时光化学反应最为活跃.模拟结果中,·OH平均浓度城区和郊区接近,均为 5×10⁶ molecules·cm⁻³,与现有观测和模拟结果处于同一量级.城区 HO₂·平均为 15×10⁷ molecules·cm⁻³,郊区为 35×10⁷ molecules·cm⁻³,较珠三角模拟结果稍小^[2, 33].

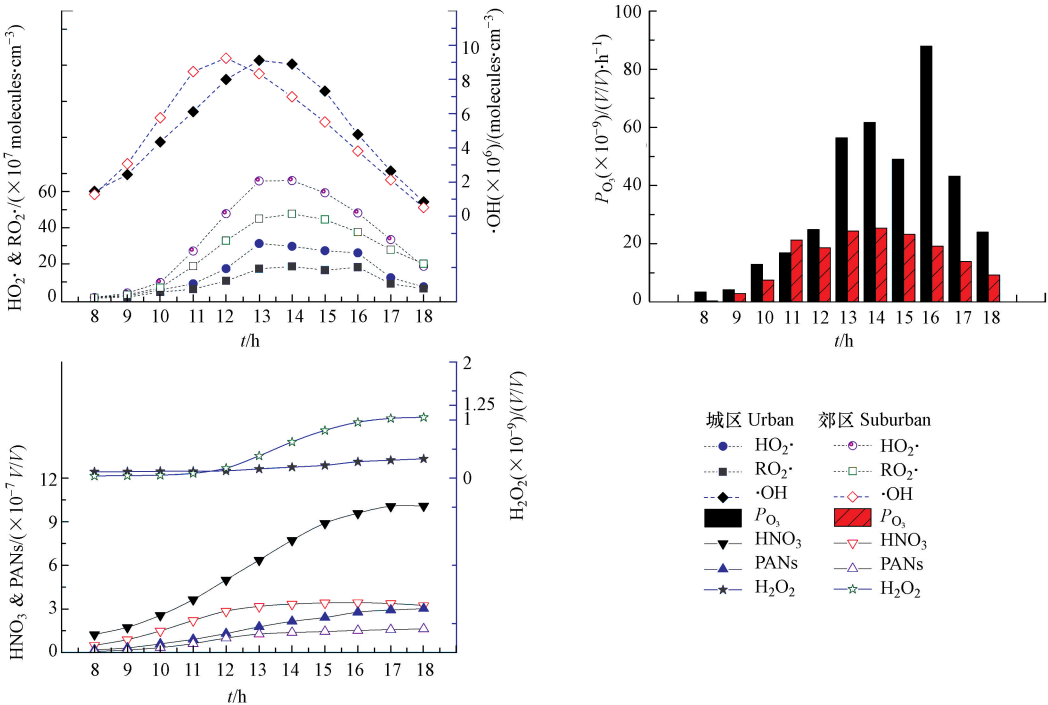


图 3 OBM 模拟结果:自由基(HO₂·、RO₂·和·OH)、臭氧生成速率和光化学产物(H₂O₂、HNO₃和 PANs)

Fig.3 Simulated concentrations of free radicals (HO₂· , RO₂· and ·OH) , P_{O₃} and photochemical products (H₂O₂ ,HNO₃ and PANs)

白天城区和郊区平均臭氧生成速率分别为 $35 \times 10^{-9} \text{ V/V} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $15 \times 10^{-9} \text{ V/V} \cdot \text{h}^{-1}$, 模拟结果和珠三角研究结果的数值大小和城郊差异类似^[32-33]. 大气中 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{RO}_2\cdot$ 主要由 $\cdot\text{OH}$ 与 VOC 反应及其后续反应生成. 模式计算结果表明城区 $\cdot\text{OH}$ 浓度和郊区接近, 城区 PEC 高于郊区的状况下, 郊区 HO_2 和 RO_2 高于城区, 可能是城区 NO 浓度较高, $\text{HO}_2\cdot$ 向 $\cdot\text{OH}$ 转化效率更高的结果. 在大气光化学反应中, NO_x 相对 VOC 不足时, 自由基主要经 $\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ 、 $\text{HO}_2\cdot + \text{RO}_2\cdot \rightarrow \text{RO}_2\text{H} + \text{O}_2$ 反应去除, 过氧化氢为主要产物; NO_x 浓度较高时, 自由基主要经 $\cdot\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ 、 $\text{RO}_2\cdot + \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{RO}_2\text{NO}_2$ 去除, 生成硝酸和有机硝酸酯. 模拟结果中, 午后郊区过氧化氢浓度高于城区, 硝酸和 PANs 均是城区高于郊区, 尤其城区硝酸远高于郊区. 城区硝酸的浓度比过氧化氢高出一个数量级, 郊区两者浓度差较小. 模拟结果符合典型城市地区与郊区的光化学活动特征. 说明城区自由基主要通过 NO_x 反应去除程度较高, 城区 NO_x 可能抑制了臭氧的生成, 我们下面通过计算臭氧前体物的相对增量反应活性, 进一步分析贵阳地区臭氧生成的敏感因素.

通过计算相对增量反应活性(RIR)进分析 VOC 采样期间臭氧生成的敏感性. RIR 根据上文 1.3 节中介绍的方法计算. (2) 式中 $\Delta S(X)$ 通过改变输入 OBM 的臭氧特定前体物浓度实现, 设定 $\Delta S(X) = -10\%$ ^[28, 32]. 计算中将臭氧前体物分为 NO 、 CO 、植物源 VOCs (BHC) 和人为源 VOCs (AHC) 等 4 个大类. 其中人为源 VOCs 分为烯烃类 (ALKENE)、活性芳香烃类 (R-AROM, 不包含苯)、碳数大于 4 的烷烃类 (C4HC) 和低反应活性的人为源 VOCs (LRHC) 等 4 小类. LRHC 包括乙烷、丙烷、乙炔和苯^[14]. 分别将各类前体物浓度削减 10%, 计算各自 RIR, 判断臭氧对其前体物的敏感性.

VOC 采样期间, 臭氧各主要前体物相对增量反应活性见图 4. 城区 RIR(NO) 除 5 月 31 日以外, 其余各天 RIR(NO) 均为负, 说明城区臭氧的生成过程大多数处于氮氧化物相对过量状态. 城市站点臭氧前体物中, BHC 类尽管活性较高但浓度较 AHC 类低很多, CO 浓度较高但活性较低, 因此 RIR 的排序是 $\text{RIR}(\text{AHC}) > \text{RIR}(\text{BHC}) > \text{RIR}(\text{CO})$. 控制城区 NO 可能会导致臭氧浓度上升, 控制城区 AHC 最为重要. 城区 AHC 中, RIR 按大小依次为 ALKENE、R-AROM、C4HC 和 LRHC. 控制城区 AHC 中的烯烃类和活性芳香烃类对控制臭氧更为有效. 郊区 RIR(NO) 全为正值且最大, 除 10 月 18 日以外(当天郊区 α -蒎烯和 β -蒎烯异常高), 其余 O_3 前体物 RIR 均为正. 郊区光化学过程对 NO_x 非常敏感, 这主要是郊区 NO_x 排放较低缘故. 另外, 郊区 RIR(BHC) 多大于 RIR(AHC), 或者二者接近, 这与郊区植被 VOC 排放较强而人为源 VOC 较小有关. 在郊区人为源 VOCs 中, 也是烯烃和活性芳香烃类的 RIR 较大, 控制这两类化合物对控制臭氧更为有效.

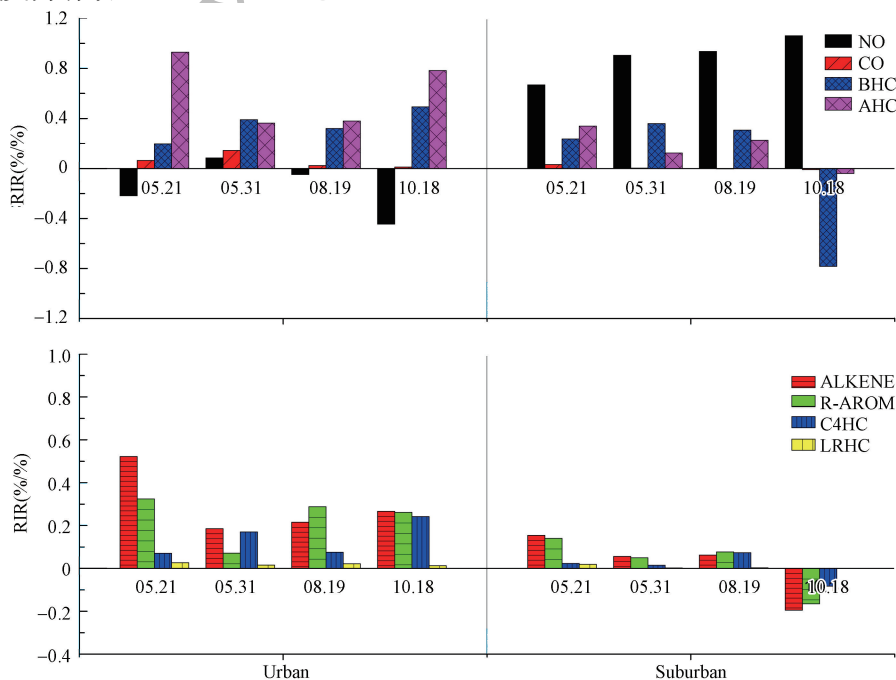


图 4 臭氧主要前体物 RIR

Fig.4 Comparison of the relative incremental reactivity of the major precursors of ozone at suburban and urban sites

3 结论 (Conclusion)

通过分析贵阳臭氧及其前体物的观测数据发现,贵阳市区和近郊的臭氧污染水平接近.城区和郊区 O_3 浓度日变化均呈现典型的单峰特征.城区由于早高峰期间 NO 排放增大导致的滴定效应,上午 8 点左右 O_3 有明显下降.上午 10 点以后,随光化学反应的进行, O_3 快速增高,在 16 点左右达到峰值.由于贵阳地处西部,太阳辐射峰值出现时间较东部城市略晚, O_3 峰值出现的时间相应较晚.傍晚以后随着光照减弱,以及晚高峰期间 NO 排放增大, O_3 浓度快速下降.城区 NO_x 浓度高于郊区,城区和郊区 NO_x 日变化均呈双峰分布, NO_x 均在 8—9 点出现第一个峰值,在 0 点左右出现第二个峰值,城区这种变化趋势更为明显.贵阳非甲烷烃浓度水平与近年在京津冀、长三角观测到的水平接近,但低于珠三角水平.市区和郊区均是烷烃占比最高,其后分别为烯烃、芳香烃和炔烃.

通过对臭氧污染过程分析,城区的 NO_x 浓度和等效丙烯浓度均高于郊区, NO_2/NO 和 O_3 浓度低于郊区. OBM 模型模拟结果中,城区 OH 与郊区接近,而 HO_2 , RO_2 郊区高于城区;城区臭氧生成速率总体高于郊区.光化学链反应终止产物中,郊区午后过氧化氢浓度高于城区,硝酸和 PANs 均是城区高于郊区,尤其城区硝酸远高于郊区.综合对比城区和郊区的观测和模型模拟结果,认为城区的高浓度 NO_x 可能抑制了臭氧的生成,而郊区 NO_x 相对不足.这一结论同 OBM 模型计算 O_3 前体物的 RIR 的结果基本一致. RIR 分析表明城区臭氧的生成主要由 VOC 控制区,氮氧化物相对过量,控制城区臭氧的上升应重点控制人为源 VOCs 特别是烯烃和芳香烃类 VOCs 的排放.郊区臭氧生成受 NO_x 和 VOC 的共同控制,但对 NO_x 更加敏感.控制 NO_x 对控制郊区臭氧十分有效.

致谢:感谢贵阳市生态环境科学研究院对本工作的支持和帮助.

参考文献 (References)

- [1] 唐孝炎 张远航, 邵敏 大气环境化学 [M]. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
TANG XY, ZHANG YH, SHAO M. Atmospheric Environmental Chemistry [M]. Second edition. Beijing: Higher Education Press, 2006 (in Chinese).
- [2] JOHN H. SEINFELD S N P. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change [M]. A Wiley-Interscience Publication, 2006.
- [3] WILKINSON S, MILLS G, ILLIDGE R, et al. How is ozone pollution reducing our food supply? [J]. J Exp Bot, 2012, 63(2): 527-536.
- [4] ZAK D R, HOLMES W E, PREGITZER K S. Atmospheric CO_2 and O_3 alter the flow of ^{15}N in developing forest ecosystems [J]. Ecology, 2007, 88(10): 2630-2639.
- [5] USEPA Ozone Pollution [EB/OL]. [2017-07-01]. <https://www.epa.gov/ozone-pollution>.
- [6] WHO Air quality guidelines-global update 2005 [EB/OL]. [2017-07-01]. http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair_aqg/zh/.
- [7] IPCC AR5 2013 Chapter8 [EB/OL]. [2017-07-01]. <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>.
- [8] 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.
- [9] SILLMAN S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments [J]. Atmos Environ, 1999, 33(12): 1821-1845.
- [10] WEI W, LV Z, CHENG S, et al. Characterizing ozone pollution in a petrochemical industrial area in Beijing, China: A case study using a chemical reaction model [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, 187(6): 377-387.
- [11] WANG T, NIE W, GAO J, et al. Air quality during the 2008 Beijing Olympics: Secondary pollutants and regional impact [J]. Atmos Chem Phys, 2010, 10(16): 7603-7615.
- [12] SHAO M, LU S, LIU Y, et al. Volatile organic compounds measured in summer in Beijing and their role in ground-level ozone formation [J]. J Geophys Res-Atmos, 2009, 114, D00G06-19.
- [13] AN J, ZOU J, WANG J, et al. Differences in ozone photochemical characteristics between the megacity Nanjing and its suburban surroundings, Yangtze River Delta, China [J]. Environ Sci Pollut R, 2015, 22(24): 19607-19617.
- [14] XUE L K, WANG T, GAO J, et al. Ground-level ozone in four Chinese cities: Precursors, regional transport and heterogeneous processes [J]. Atmos Chem Phys, 2014, 14(23): 13175-13188.
- [15] SHI C, WANG S, LIU R, et al. A study of aerosol optical properties during ozone pollution episodes in 2013 over Shanghai, China [J]. Atmospheric Research, 2015, 153 235-249.

- [16] SHAO M, ZHANG Y, ZENG L, 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.
- [17] JIA C, MAO X, HUANG T, et al. Non-methane hydrocarbons (NMHCs) and their contribution to ozone formation potential in a petrochemical industrialized city, Northwest China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, 169:225-236.
- [18] 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(Supplement C): 200-209.
- [19] FENG Z, HU E, WANG X, et al. Ground-level O_3 pollution and its impacts on food crops in China: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 199:42-48.
- [20] 刘芮伶, 翟崇治, 李礼, 等. 重庆主城区夏秋季挥发性有机物 (VOCs) 浓度特征及来源研究 [J]. *环境科学学报*, 2017, 37(4): 1260-1267.
- LIU R L, ZHAI C Z, LI L, et al. Concentration characteristics and source analysis of ambient VOCs in summer and autumn in the urban area of Chongqing [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(4): 1260-1267 (in Chinese).
- [21] 吴锴, 康平, 王占山, 等. 成都市臭氧污染特征及气象成因研究 [J]. *环境科学学报*, 2017, 37(11): 4241-4252.
- WU K, KANG P, WANG Z S, et al. Ozone temporal variation and its meteorological factors over Chengdu City [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(11): 4241-4252 (in Chinese).
- [22] 张青, 宫正宇, 孟晓艳, 等. 成渝地区臭氧污染特征分析 [J]. *环境科学与技术*, 2017, 40(S1): 9-11.
- ZHANG Q, GONG Z Y, MENG X Y, et al. Analysis of ozone pollution in Chengdu-Chongqing Region [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 40(S1): 9-11 (in Chinese).
- [23] RUSSELL A, DENNIS R. NARSTO critical review of photochemical models and modeling [J]. *Atmos Environ*, 2000, 34(12): 2283-2324.
- [24] SAUNDERS S M, JENKIN M E, DERWENT R G, et al. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): Tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds [J]. *Atmos Chem Phys*, 2003, 3(1): 161-180.
- [25] JENKIN M E, SAUNDERS S M, WAGNER V, et al. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): Tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds [J]. *Atmos Chem Phys*, 2003, 3(1): 181-193.
- [26] KANAYA Y, POCHANART P, LIU Y, et al. Rates and regimes of photochemical ozone production over Central East China in June 2006: A box model analysis using comprehensive measurements of ozone precursors [J]. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9(20): 7711-7723.
- [27] XUE L K, WANG T, GUO H, et al. Sources and photochemistry of volatile organic compounds in the remote atmosphere of western China: Results from the Mt. Waliguan Observatory [J]. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13(17): 8551-8567.
- [28] 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.
- [29] GUO H, LING Z H, CHENG H R, et al. Tropospheric volatile organic compounds in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 574(Supplement C): 1021-1043.
- [30] CHAMEIDES W L, FEHSENFELD F, RODGERS M O, et al. Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1992, 97(D5): 6037-6055.
- [31] ATKINSON R, AREY J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103(12): 4605-4638.
- [32] 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.
- 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]. *Scientia Sinica Chimica*, 2010, 40(4): 407-420 (in Chinese).
- [33] CHENG H, GUO H, WANG X, et al. On the relationship between ozone and its precursors in the Pearl River Delta: Application of an observation-based model (OBM) [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2010, 17(3): 547-560.