[1]呼和浩特市夏季挥发性有机物污染特征及其臭氧生成敏感性分析

韩家兴[1,3] 朱伟彬[1,3] 吴方堃[1] 郝峰[2] 谢非[2] 王鹏[2] 徐曼[2]

刘子锐[1,3] 岳彩英[2*]

[1] 中国科学院大气物理研究所，大气边界层物理和大气化学国家重点实验室，北京，100029
[2] 内蒙古自治区环境监测总站干旱半干旱区减污降碳监管评估实验室, 呼和浩特，010011
[3] 中国科学院大学，北京，100049

摘　要　为了探究呼和浩特市夏季大气挥发性有机物（VOCs）对 O_3 生成的影响，基于 2021 年夏季 VOCs 和 O_3 高时间分辨率在线监测数据，开展 VOCs 组成特征、来源解析以及采用基于观测的光化学箱模型对臭氧超标日的 O_3 敏感性和前体物的管控策略进行了研究。结果表明，观测期间呼和浩特市 TVOCs 平均值为 21.10±9.38 ppbv，其中 OVOCs 占比最高（36.3%），其次为烷烃（23.8%）、卤代烃（16.8%）和炔烃（10.4%）；芳香烃和烯烃的占比较低，分别仅为 6.6% 和 6.1%。根据 PMF 源解析结果，呼和浩特市 VOCs 的来源主要有柴油车尾气源、汽油车尾气源、溶剂使用源、天然气及燃烧源、生物排放源和液化石油气使用源，其贡献率分别为 19.8%、18.2%、17.6%、16.3%、15.4%和 12.7%。通过相对增量反应性（RIR）和 EKMA 曲线分析，呼和浩特市夏季 O_3 超标日臭氧的生成处于 VOCs 控制区，烯烃和芳香烃是 RIR 值最大的 VOCs 组分。通过模拟不同 VOC 排放源的削减情景，结果表明削减机动车相关排放源对管控臭氧污染的效果最好。

关键词　挥发性有机物　来源解析　臭氧生成敏感性　减排方案

文章编号　**Q22137**　　**中图分类号**　**P402**　　**文献标识码**　**A**

doi:10.3878/j.jssn.1006-9585.2023.22137

Variation Characteristics, Sources and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Hohhot City during Summertime

Jiaxing Han[1,3], Weibin Zhu[1,3], Fangkun Wu[1], Feng Hao[2], Fei Xie[2], Peng Wang[2], Man Xu[2], Zirui

[1] **收稿日期** 2022-12-03 **收修定稿** 2023-07-24

Liu[1,3], Caiying Yue[2*]
[1] Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Science, 100029 Beijing, China
[2] Laboratory for Supervision and Evaluation of Pollution Reduction and Carbon Reduction in Arid and Semi-arid Regions, Inner Mongolia Autonomous Region Environmental Monitoring Central Station, Hohhot 010090, China
[3] University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract To explore the effect of volatile organic compounds (VOCs) on ozone (O_3) formation during summertime when ozone (O_3) pollution occurs frequently, the chemical composition characteristics of VOCs and its sources were studied, using high-resolution online monitoring data obtained in an urban site of Hohhot in the summer of 2021. In addition, the sensitivity of O_3 pollution days and the control strategy of its precursors were further studied by observation-based model (OBM). Results showed that the averaged total mixing ratio of VOCs was 21.10±9.38 ppbv, with oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) as the most abundant group (36.3%), followed by alkanes (23.8%), halogenated hydrocarbons (16.8%), alkynes (10.4%), aromatic hydrocarbons (6.6%), and alkenes (6.1%). According to the PMF source analysis, the main sources of VOCs in Hohhot are diesel tail-gas source, gasoline tail-gas source, solvent source, natural gas and combustion source, biological emission source, liquefied petroleum gas source, with their contribution rates are 19.8%, 18.2%, 17.6%, 16.3%, 15.4% and 12.7%, respectively. According to the relative incremental reactivity (RIR) and EKMA analysis, O_3 sensitivity was in the VOCs-limited regime during the O_3 pollution days in Hohhot, with higher RIR values from alkenes and aromatic hydrocarbons. By simulating precursors reduction scenarios from the different VOCs sources resolved by PMF, the results showed that the reduction of VOCs from motor vehicle-related sources is most beneficial to the control of O_3 during summertime.
Keywords Volatile organic compounds (VOCs), Source appointment, Ozone sensitivity, Emission reduction strategy

1. 引言

自 2013 年以来，我国分阶段实施了《大气污染防治行动计划》和《打赢蓝天保卫战三年行动计划》，环境空气污染治理取得了显著成效（Zhang et al., 2019），表现为重点城市 $PM_{2.5}$ 年均浓度明显下降；然而臭氧污染问题仍然突出，并且近年来城市和背景区域臭氧年均浓度均出现同步快速提升（肖建军等, 2022），臭氧污染已成为影响我国环境空气质量达标的关键。大气挥发性有机物（volatile organic compounds，VOCs）是形成臭氧的关键前体物，同时也与生成二次有机气溶胶、过氧化物、醛、过氧酰基硝酸酯等直接关联（Chen et al., 2022），在大气光化学反应中发挥重要作用，开展环境大气 VOCs 组成、来源及其臭氧生成敏感性研究对于制定有效的大气污染减排策略具有重要

意义。

目前，我国针对大气 VOCs 的观测研究主要集中在我国东部城市群如京津冀地区（王文美等, 2021；张蕊等, 2022）、长三角地区（田俊杰等, 2022）和珠三角地区（李圳等, 2022），对于内蒙古地区的 VOCs 污染现状研究仍然十分不足。呼和浩特市地处内蒙古自治区中部，属温带半干旱大陆性季风气候区；是重要的工业和旅游城市。近年来随着石油化工和金属冶炼等重工业的发展，以及人口和机动车等环境消费因素的逐年递增，VOCs 排放量加大，对该地区大气复合污染事件的发生和空气质量产生明显影响。

本研究基于 2021 年夏季呼和浩特市 VOCs 和 O_3 高时间分辨率在线监测数据，分析 VOCs 组成特征、来源以及 O_3 生成敏感性，以期为该地区 VOCs 精准减排及环境空气质量改善提供科学依据。

2. 材料与方法

2.1 监测地点及仪器介绍

本研究使用的 VOCs 监测数据、常规污染物监测数据（NOx、CO、O_3 等）和气象数据（温度、相对湿度、气压）的采样地点均为呼和浩特市的内蒙古自治区大气环境监测超级站（40.82°N，111.75°E），该站点设置在内蒙古生态环境厅办公楼楼顶，距地面高度约 50 米，站点位置如图 1 所示；该站点为典型的城区站点，代表生活、科教及商业混合区。采样时间为 2021 年 7 月 1 日至 7 月 31 日，各项数据的时间分辨率均为 1h。

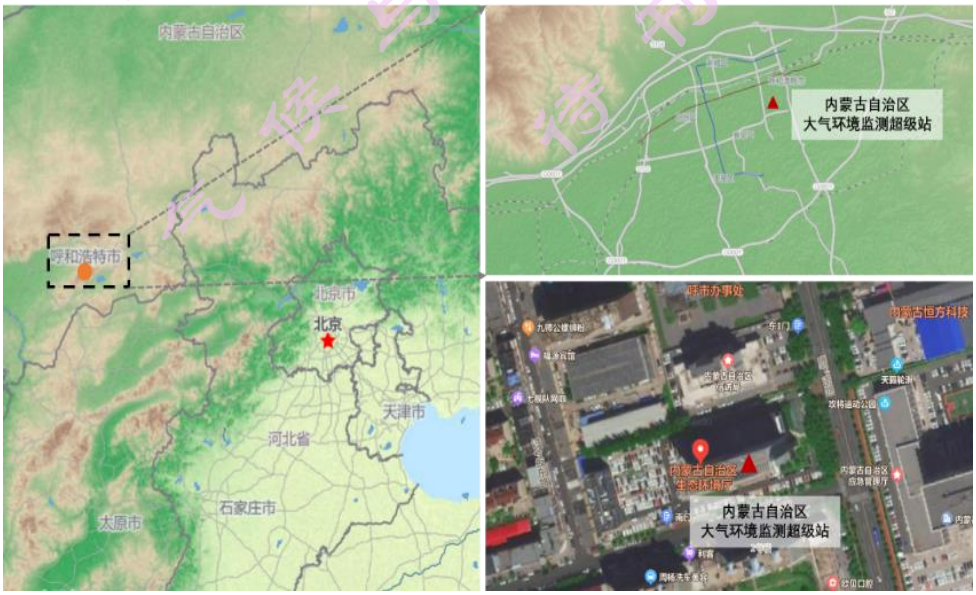

图 1 研究区域及监测地点示意图

Fig. 1 Map showing the Hohhot City and the observation site

VOCs 组分采用 BCT-7800A PLUS 环境空气挥发性有机物在线自动监测系统进行采样监测。该系统是一款在线气相色谱-质谱联用分析仪（Online GC-MS），主要由常温预浓缩装置、气相色谱-质谱联用仪组成。样品通过预浓缩系统富集和高温热解吸后经进样系统进入到色谱分离模块，并在其中完成样品分离；分离后的样品依次进入质谱模块进行质量分析，最后经数据处理得到定性和定量分析结果。系统实时检测 29 种烷烃、11 种烯烃、18 种芳香烃、21 种含氧挥发性有机物（OVOCs）、35 种卤代烃和乙炔、二硫化碳共 116 种 VOCs。为保证 VOCs 监测数据的可靠性，观测期间开展了包括决定监测数据正确度、稳定性的多点曲线、单点质控、内标和空白检查等在内的仪器质控和数据审核。多点曲线审核的标准曲线至少每三个月重新绘制一次，并要求所有组分数据的线性相关性 $R^2 \geq 0.98$，且曲线的最低浓度点回算偏差≤20%；单点质控审核每日一次，要求 80%以上组分满足质控要求，且不满足的关键组分个数不超过 5 个，否则整体数据做无效标注，仪器重做多点校准；内标响应审核每小时一次，要求内标响应不超过最近一次校准时响应值偏差的±50%；空白结果审核每周一次，要求所有组分数据浓度低于 0.1 nmol/mol。挥发性有机物在线自动监测系统的仪器检测限测量每年开展一次，在系统正常工作状态下，通过连续通入 7 次不高于标准曲线最低点浓度的标准气体（美国宁德公司环境组分标准气体（117 组分））进行分析，基于仪器连续测量的 VOC 物种浓度分别计算其标准偏差以及方法检出限（见附表 1）。常规污染物的监测仪器采用的是 T100、T201、T400 气体自动监测仪，气象参数的监测仪器采用的是德国 LUFFT 公司的 WS500-UMB 气象站。

2.2 数据分析方法

2.2.1 正交矩阵因子分析（PMF）模型

本文利用美国环境保护署（USEPA）发布的 PMF 模型 5.0 版本对夏季观测期间挥发性有机物（VOC）的主要来源进行解析。该模型的原理是利用权重计算样本中各挥发性组分的误差，通过最小二乘法确定主要的排放因子及其贡献率（Gu et al., 2020）。依据浓度水平较高、测量准确度高和具有显著示踪意义的原则（林燕芬等, 2019），以及去除部分受二次生成影响较大的含氧挥发性有机物（OVOCs）和部分性质不稳定的烯烃类物种，共选择各类源的标志物和性质较为稳定

的 29 种 VOCs 物种（见附录表 1）进行源解析，解析物种占 VOCs 总体积分数的 72.6%；物种的不确定性计算如式（1）和（2）所示，最终确定 6 类 VOCs 排放源。

$$\text{Uncertainty} = \sqrt{(\text{error fraction} \times \text{NMHCs concentration})^2 + (0.5 \times \text{MDL})^2} \quad (1)$$

$$\text{Uncertainty} = \frac{5}{6} \times \text{MDL} \quad (2)$$

2.2.2 基于观测的化学箱模型

本文使用的基于观测的化学箱模型（Framework for 0-D Atmospheric Modeling, F0AM）由美国华盛顿大学的 Glenn M. WolfeCardelino 等开发（Wolfe et al., 2016）。该模型是利用观测数据作为约束条件的箱式模型，可以有效模拟大气中 O_3 的生成。本研究采用 MCM 化学机制（v3.3.1）模拟 O_3、自由基和中间产物。观测到的气象参数（温度、相对湿度和气压）、常规污染物（NO、NO_2、O_3 和 CO）和 VOCs 数据（见附录表 1）被输入到该模型中进行约束。

2.2.3 相对增量反应活性(RIR)

相对增量反应性（relative incremental reactivity, RIR）是评价前体物对 O_3 生成贡献的重要指标，其体现的是臭氧生成潜势（$P_{O3\text{-}NO}$）变化的百分比同特定物种源变化百分比的比率（Lyu et al., 2016），若 RIR 值为正，则表明减少该前体物可以减少 O_3 的生成。若 RIR 值为负，则表明减少该前体物会增加 O_3 的生成。该前体物 RIR 值越高，O_3 对该前体物越敏感。本研究以初始浓度的 90%（削减 10%）的情景输入到模型中计算 RIR，计算方法如公式（3）所示：

$$RIR^S(X) = \frac{\frac{P_{O_3-NO}(X) - P_{O_3-NO}(X-\Delta X)}{P_{O_3-NO}(X)}}{\frac{\Delta S(X)}{S(X)}} \quad (3)$$

式中：X 某个特定前体物种；S(X)一定时间内物种 X 的排放总量；ΔS(X)假设的源效应变化造成排放总量的变化；Δ[X]由于假设的源效应变化造成物种 X 浓度的变化量。$P_{O3\text{-}NO}(X)$为模型模拟得到的原始情景的 O_3 净生成速率；$P_{O3\text{-}NO}(X-\Delta X)$为模型模拟得到的改变前体物 X 后情景的 O_3 净生成速率。

2.2.4 经验动力学方法（EKMA）

由于臭氧是光化学的二次产物，臭氧生成与前体物（如 VOC 和 NOx ）为非线性关系，因此不能简单的通过控制 VOCs 和 NOx 的排放量达到降低大气中臭氧的含量（陆克定等, 2010）。经验动力学方法（empirical kinetic modeling approach，EKMA）是通过不同的前体物浓度情景对应不同 O_3 的生成浓度或者生成速率表示 O_3 与前体物非线性关系的方法。对于不同初始

浓度的 NOx 和 VOCs，通过化学箱模型模拟都可以得到一个 O_3 生成的最大值，用此峰值与初始 NOx 和 VOCs 浓度作图，就可以绘出臭氧峰值的等浓度曲线，O_3 浓度或生成速率等值转折点的连接线为脊线。脊线上方为 VOCs 控制区，即削减 VOCs 对控制 O_3 有明显的效果；脊线下方为 NOx 控制区，即削减 NOx 对控制 O_3 有明显的效果；脊线附近为协同控制区，削减 VOCs 和 NOx 对控制 O_3 都具有明显的效果（Wang et al., 2013；侯墨等, 2022）。

3. 结果与讨论

3.1 呼和浩特市夏季VOCs污染特征分析

对夏季观测期间获取的115种VOCs按照物种进行分类，分别为烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、卤代烃和含氧VOCs(OVOCs)，并统计了观测期间上述VOCs物种的平均值。呼和浩特市总挥发性有机物（TVOCs）的浓度范围为9.10~75.34 ppbv，季节平均值为21.10 ppbv，与该城市同时期的其他观测站点的监测结果较为接近（平均浓度36.74 ppbv，117种VOCs，白宇婷等, 2022），与北京（25.12 ppbv，102种VOCs，张蕊等, 2022）和大连（10.21 ppbv，50种VOCs，朱轲欣等, 2022）等城市的报道结果接近，但是明显低于其他北方城市如石家庄的观测结果（51.52 ppbv，117种VOCs，王淑娟等, 2021）。从各物种的贡献百分比来看，呼和浩特市夏季大气挥发性有机物以OVOCs为主，占总VOCs的36.3%，其他类VOCs浓度占比从大到小依次为烷烃、卤代烃、炔烃、芳香烃、烯烃，占比分别为23.8%，16.8%，10.4%，6.6%，6.1%。OVOCs中丙酮和乙醛的浓度最高，观测期间的平均浓度分别达到3.14ppbv和1.71ppbv。烷烃中主要以乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、异戊烷含量最高，占到烷烃总浓度的75.9%，其中又以乙烷和丙烷的含量最高，分别为1.11ppbv和1.25ppbv。烯烃则以乙烯和丙烯为主，他们其对烯烃的贡献达到63.2%，城市地区这两种物种也是来源较为广泛的物种，如诸多工业活动过程排放及交通相关排放源都对城市的烯烃有一定的贡献。芳香烃中主要以苯、甲苯、二甲苯的浓度较高，苯系物的来源也较为广泛，燃烧、汽车尾气、工业活动等过程都会排放相关的物质。上述VOCs物种的组成与北京地区夏季VOCs组成存在明显差异，张蕊等在北京城区的观测结果表明烷烃是TVOCs体积分数最大的组分，占其总

VOCs的40.41%，其次为含氧有机物（OVOCs）和烯/炔烃，分别占总VOCs的 25.28%和12.90%。由此可见，尽管呼和浩特和北京夏季TVOCs浓度接近，但是呼和浩特地区烷烃和烯烃的占比相比北京相对小得多，这可能与两个城市VOCs的来源存在较大差异有关。

表1 夏季观测期间污染物浓度及气象参数统计值

Table 1 Statistical values of pollutant concentrations and meteorological parameters during summer measurement periods

			超标日		非超标日		
项目	均值	SD	均值	SD	均值	SD	Ratio
烷烃(ppbv)	5.03	3.07	7.79	3.84	4.79	2.87	1.63
烯烃(ppbv)	1.31	0.65	1.80	0.55	1.26	0.64	1.43
炔烃(ppbv)	2.18	4.51	3.71	6.72	2.05	4.25	1.81
芳香烃(ppbv)	1.36	2.44	1.35	0.47	1.36	2.54	0.99
卤代烃(ppbv)	3.06	1.77	3.03	1.50	3.06	1.79	0.99
OVOCs(ppbv)	7.57	3.08	10.04	2.02	7.36	3.06	1.36
TVOCs(ppbv)	21.10	9.38	28.29	8.18	20.48	9.22	1.38
CO(ppmv)	0.42	0.13	0.48	0.08	0.42	0.13	1.01
NO_2(ppbv)	10.27	6.59	13.43	8.46	9.99	6.33	0.72
NO(ppbv)	0.84	1.08	0.97	1.23	0.83	1.07	0.97
O_3(ppbv)*	49.13	18.12	63.31	28.29	47.87	16.38	0.68
PM_{10}(μg/m^3)	27.75	16.07	45.44	17.81	26.12	14.90	1.74
$PM_{2.5}$(μg/m^3)	8.61	6.55	13.77	5.25	8.12	6.45	1.70
湿度(%)	59.42	18.09	52.19	14.08	60.07	18.28	0.87
温度(°C)	23.91	4.11	26.18	4.63	23.70	4.00	1.10
UV 辐射(w/m^2)	12.35	15.31	14.03	16.21	12.20	15.23	1.15

注*臭氧浓度为小时均值统计

3.2 夏季VOCs的主要来源分析

为了厘清呼和浩特市夏季大气 非甲烷碳氢化合物的主要来源，利用 PMF 受体模型进行了来源解析，获得的 6 类因子的源成分谱及其相对贡献如图 2 所示，同时结合上述因子的日变化特征辅助解析其潜在来源（图 3）。因子 1 中，高占比的物种以长链烷烃及三甲苯为主，如辛烷、癸烷、正十一烷,正十二烷 1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯和 1,3,5-三甲苯。他们的贡献占比均在 50%以上。上述物种是柴油的主要成分。因此，因子 1 被认定为柴油车尾气源。因子 2 中异戊烷贡献最大，为 61.1%，此外正丁烷、正戊烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷等短链烷烃以及苯，甲苯等苯系化合物的贡献也明显较大。这些物种被用作汽油的添加剂或出现在汽油车的尾气中。 并且 2-甲基戊烷、3-甲基戊烷和正戊烷是

汽车尾气的示踪物，尤其是异戊烷是汽油车尾气排放的重要示踪物。因此因子 2 被认定为是汽油车尾气源。因子 3 中贡献较大的为甲苯、乙苯、二甲苯等C9苯系物，此外还有部分短链烷烃、烯烃等，符合溶剂挥发的排放源谱，常见相关产业包括涂料、装修材料、沥青、包装印刷、染印，上述物种为溶剂使用排放的特征物种，因此，因子 3 被认定为是溶剂使用源。因子 4 中，异戊二烯是主要的贡献物种，主要来自于生物排放，同时其他物种的贡献较小，因此，因子 4 被认定为是生物排放源。因子 5 中，乙烷贡献占比最高为 68.8%，其次为乙烷 63.8%，此外还有正丁烷、异丁烷等短链烷烃以及苯和乙烯等物种。这些短链烷烃尤其是丙烷是液化石油气的主要成分，因此，因子 5 被认定为是液化石油气源。因子 6 中，乙烷、乙烯等物种贡献较大，占比分别为 39.2%、59.8%、此外丙烷，丙烯以及其他芳香烃及部分短链烷烃也有相当贡献。乙烷是天然气的主要成分，并且乙烯是不完全燃烧的主要示踪物之一，因此，因子 6 被认定为是天然气及燃烧源。

根据来源解析结果，发现对呼和浩特市夏季 VOCs 贡献最大的人为源为柴油车尾气源，达到了 19.8%，其次为汽油车尾气源（18.2%），溶剂使用源（17.6%）、生物排放源（15.4%），液化石油气使用源（12.7%）和天然气及燃烧源（16.3%）。因此，交通相关排放是呼和浩特市 VOCs 的主要排放源。

呼和浩特市不同 VOCs 贡献来源的浓度日变化特征如图 3 所示。可以看出，生物排放源昼间浓度较高，并且表现为从 7：00 左右开始上升，傍晚 17：00 左右开始下降，这与昼间太阳辐射强度大、气温高以及植物生理活动变化有关。柴油车尾气源与汽油车尾气源均表现出早晚高峰的特征，且柴油车尾气源的日变化特征更为明显，这也印证了上述两个源为机动车尾气相关排放源。此外，二者的贡献在晚高峰之后仍呈现出持续上升的趋势，并在夜间 0：00~6：00 仍保持较高的浓度水平，这可能与监测站点高近城市交通主干道（图 1），车流量较大，使得夜间机动车尾气排放对 VOCs 的贡献较高。溶剂使用源和液化石油气使用源在昼间的浓度略高于夜间，而天然气及燃烧源则表现为夜间浓度高于昼间，同样与人为活动水平保持一致。

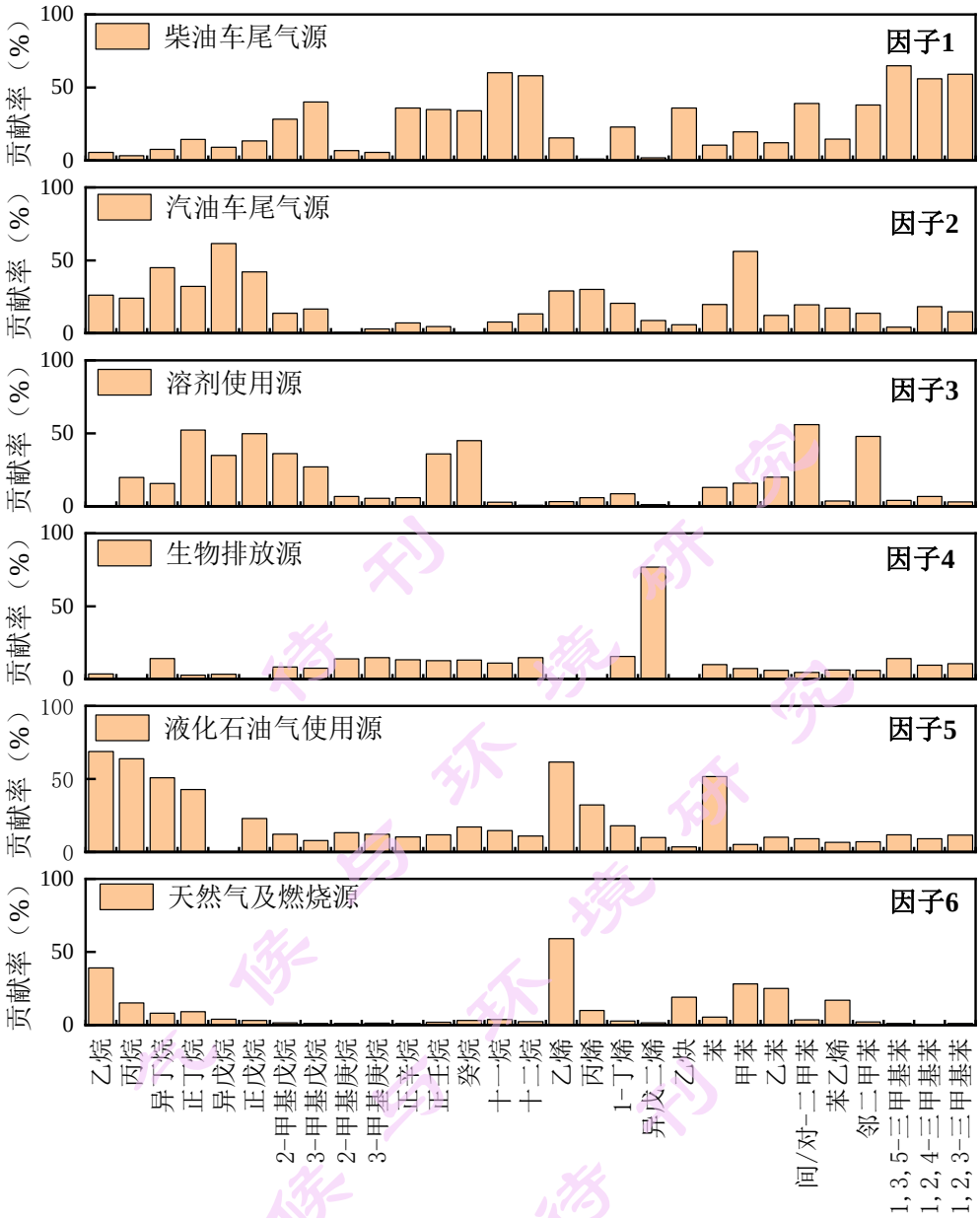

图 2 夏季大气 VOCs 物种对各因子的贡献率

Fig. 2 Contributions of VOCs species for each factor during summer campaign

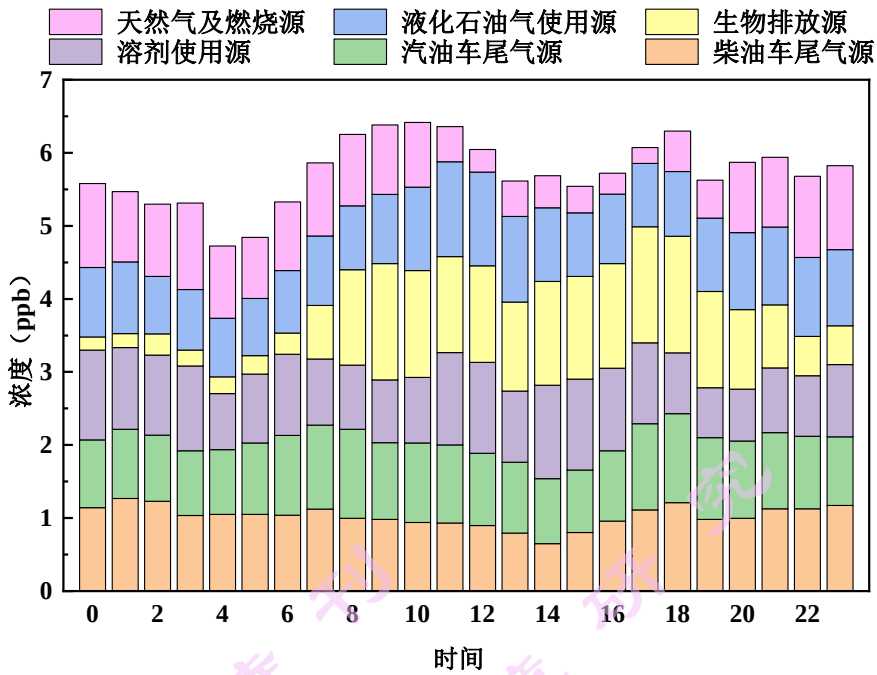

图 3 夏季各 VOCs 因子的日变化特征

Fig. 3 Diurnal variations of VOCs sources during summer campaign

3.3 夏季观测期间呼和浩特市臭氧污染特征

夏季观测期间呼和浩特市空气质量整体较好，$PM_{2.5}$和PM_{10}的平均浓度分别仅为8.61和27.75微克/立方米；观测期间呼和浩特市O_3日最大8h 滑动平均值和90 百分位浓度分别为115.94 μg/m^{3}和158.35 μg/m^3。根据我国《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）中的规定，O_3 日最大8h 滑动平均值（MDA8）超过160 μg/m^3 为O_3超标日，观测期间共出现两个O_3 超标日，说明尽管呼和浩特地区夏季的颗粒物污染得到了极大的改善，但是该地区臭氧污染仍然存在。为进一步探索夏季臭氧污染天形成的气象过程及其前体物情况，对上述两个O_3 超标日的气象参数及气态前体物的平均浓度及其日变化特征进行了分析,并与非超标日的观测数据和气象条件进行对比，探索臭氧浓度超标日的特征。如图4所示，总体来看，臭氧超标日的平均温度和紫外辐射均高于非超标日，而平均相对湿度则略低于非超标日，表明臭氧超标日较高的太阳辐射有利于臭氧的光化学反应生成。从气态前体物来看，臭氧超标日的TVOCs和NOx均明显高于非超标日，其中烷烃、烯烃，炔烃和OVOCs的浓度表现最为明显，而芳香烃和卤代烃的浓度则相差不大（表1）。对臭氧超标日气象要素的日变化特征分析显示，温度与臭氧的日变化

也正一致，而相对湿度则相反。同时，气态前体物如NOx、VOCs和CO表现出较为明显日变化特征，其最大浓度出现在凌晨或者夜间，日间浓度下降，最低浓度出现在午后13：00-17：00之间，这也是臭氧浓度较高的时间段。臭氧最大小时浓度出现在午后16:00。总体来看前体物的浓度变化与臭氧浓度呈现相反的变化趋势。 各类VOCs物种以OVOCs、烷烃和炔烃的日变化较为明显，这可能使导致臭氧浓度日变化的原因。进一步将使用该数据输入到箱模型中开展模拟实验以量化分析不同前体物对臭氧生成的影响程度。

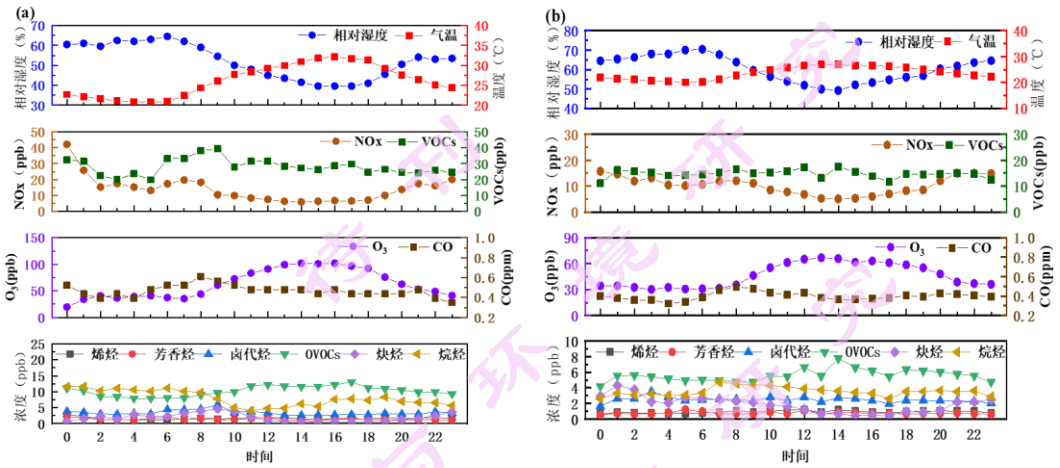

图4（a）臭氧超标日与（b）臭氧非超标日NOx、VOCs、CO、臭氧及气象要素日变化特征

Fig.4 Diurnal variation of pollutant concentrations and meteorological parameters in (a) O_3-episodes and (b) non-O_3 episodes

3.4 夏季呼和浩特地区臭氧生成的敏感性分析

3.4.1 相对增量反应性（RIR）分析

选取观测期间出现的两次 O_3 超标日进行分析，将气态前体物分为人为源 VOCs、天然源 VOCs、NOx 和 CO，将各前体物的浓度分别削减 20%，使用光化学箱模型模拟这 4 类前体物的 RIR 值。图 5 显示了 O_3 超标日各前体物的 RIR 值，从图中可以看出，除 NOx 外各类前体物的 RIR 值均为正值，表明这些物种的削减均有利于臭氧浓度的降低（Zhao et al., 2020），而 NOx 的削减反而不利于降低臭氧浓度。但相比之下 CO 的 RIR 值较低，其对臭氧生成的贡献较小，因此对其进行削减降低臭氧浓度的效果并不明显。虽然天然源 VOCs 的削减在一定程度上也可有利于臭氧浓度的降低，但是人为源 VOCs 的 RIR 值约为 0.48 左右，

天然源 VOCs 的 3 倍多，因此人为源 VOCs 对臭氧生成的贡献最大，对其进行削减可有效控制臭氧浓度。图 5 同时显示了不同 VOCs 组分的 RIR 值，其中烯烃的 RIR 值最大，其次为芳香烃，它们的 RIR 值均在 0.2 以上；而烷烃，炔烃的 RIR 值相比较低，均在 0.15 左右。由此来看，削减烯烃和芳香烃对控制本地 O3 生成有较大的作用。对比在北方城市开展的其他研究，新乡夏季影响臭氧生成最大的 VOCs 组分为烯烃和 OVOCs（侯墨等, 2022），而烯烃和芳香烃被认为是影响大连市夏季臭氧生成最重要的 VOCs 组分（朱轲欣等, 2022），上述结果与本文研究结果相似。

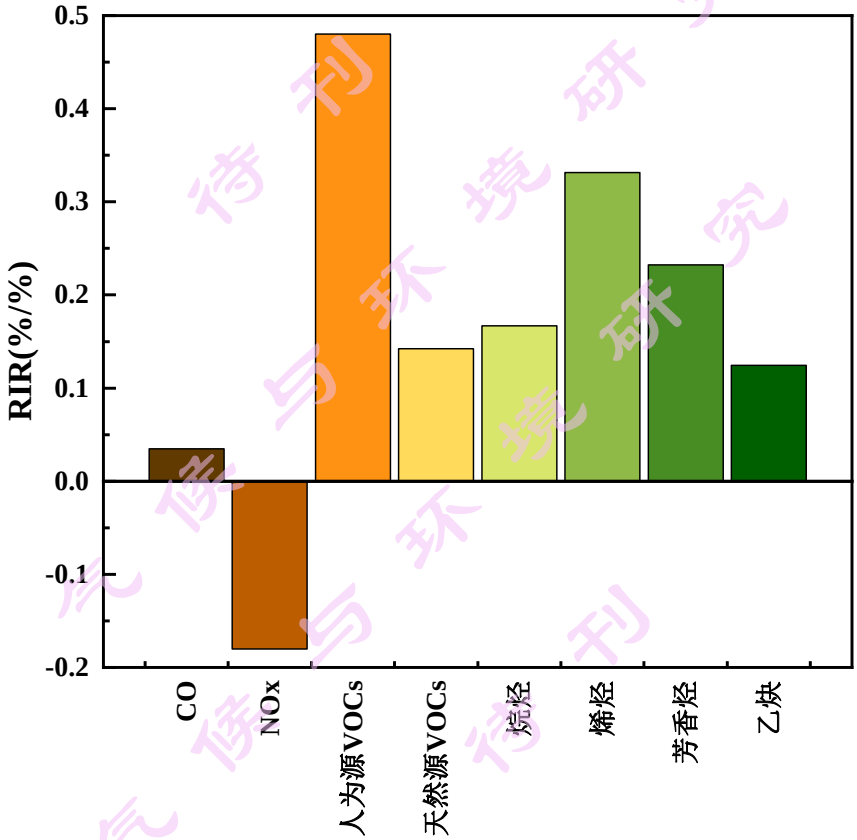

图 5 呼和浩特市夏季臭氧超标日前体物相对增量反应性变化

Fig. 5 Variation of relative incremental reactivity of ozone precursors on ozone-episodes in Hohhot City during summer campaign

进一步对 VOCs 物种的 RIR 值分析发现，烯烃中臭氧生成潜势主要的贡献物种为乙烯、反-2-丁烯、丙烯、顺-2-丁烯、顺-2-戊烯、反-2-戊烯和 1-丁烯；芳香烃中对臭氧生成潜势影响较大的物种主要有甲苯、二甲苯和三甲苯；烷烃中 RIR 值较大的物种以短链烷烃为主，主要有乙烷，丙烷，

异戊烷，异丁烷等烷烃。夏季期间需着重控制上述物种的排放，以降低臭氧生成速率和减少臭氧污染出现频率。

表 2 呼和浩特市夏季臭氧超标日不同 VOCs 物种的相对增量反应性变化

Table 2 The relative incremental reactivity of VOC species on ozone-episodes in Hohhot City during summer campaign

物种	RIR	物种	RIR
乙炔	0.1243	1,2,4-三甲苯	0.0063
丙烯	0.0809	异戊烷	0.006
间/对-二甲苯	0.0408	1,3-丁二烯	0.0043
反-2-丁烯	0.0263	邻二甲苯	0.004
反-2-戊烯	0.0202	乙烷	0.0035
顺-2-丁烯	0.0189	1-己烯	0.0034
甲苯	0.0175	丙烷	0.0028
1,2,3-三甲苯	0.0157	1-戊烯	0.0026
反-2-戊烯	0.0123	异丁烷	0.0025
1,3,5-三甲苯	0.0115	乙烯	0.0025

3.4.2 经验动力学（EKMA）曲线

将夏季观测期期间 O_3 超标日的监测数据输入到光化学箱模型中模拟并绘制 EKMA 曲线，模型模拟结果如图 6 所示。图中黑色线条为脊线，红色圆点为输入到模型的数据的基准点，即超标日前体物与臭氧的平均浓度；蓝色三角形表示两次臭氧超标日，黑色方块表示非超标日。从图中可以看出，观测期间超标日和非超标日的数据点均分布在脊线的上方，表明呼和浩特市夏季臭氧生成主要受 VOCs 控制，这与上一节前体物相对增量反应性分析结果相同，也与以往在北方城市开展的研究结果一致（Wei et al., 2019；Li et al., 2020）；同时需要指出的是，部分非超标日的数据点靠近或者位于脊线之上，说明这些天臭氧生成处于 NOx 和 VOCs 的共同控制。从两次超标日的结果来看，其中一次超标日的数据点同样靠近脊线，表明削减 NOx 或者 VOCs 都可以减少 O_3 的生成。虽然夏季不同天 O_3 生成敏感性略有差异，但是削减 VOCs 始终有利于减少 O_3 的本地生成，需要加强对人为源 VOCs 排放的管控，以缓解该地区夏季臭氧污染的问题。

危害与环境研究 待刊

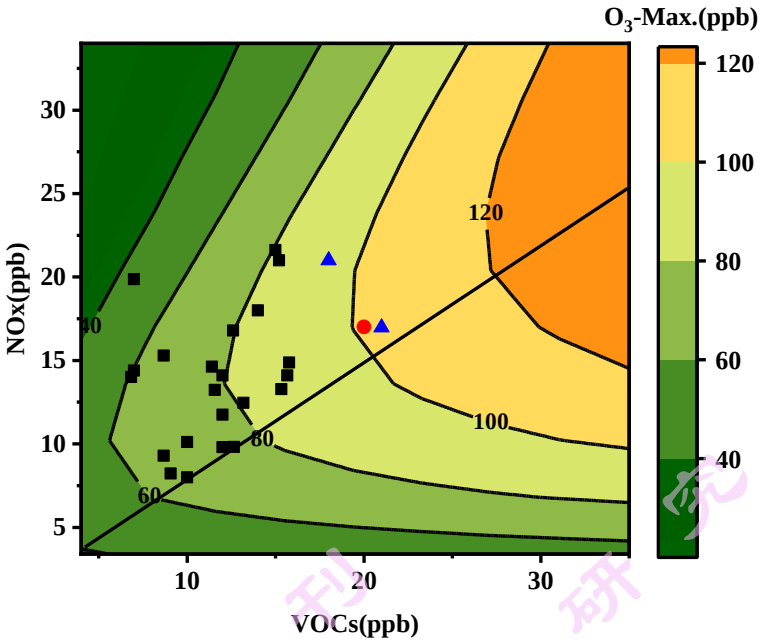

图 6 呼和浩特市夏季观测期期间臭氧超标日 EKMA 曲线

Fig. 6 EKMA curve of the O3-episodes in Hohhot City during summer campaign

3.4.3 人为源排放消减情景模拟分析

从上文可知，呼和浩特市夏季臭氧生成主要受 VOCs 控制，为了探讨该地区可能的人为源减排方案，基于 3.2 节 VOCs 主要来源的解析结果，本节针对 VOCs 的人为源通过光化学箱模型模拟 5 类人为源 VOCs 物种削减 50%之后的 O_3 生成速率；同时由于高浓度臭氧出现在午后，因此选取 13：00-19：00 这一时段臭氧的浓度模拟值，进一步分析不同人为源对呼和浩特市臭氧生成的影响。

图 7（a）显示了模型模拟效果，从图中可以看出观测值与模拟值变化趋势较为吻合，二者间的相关系数为 0.97，另外 NMB 值为-0.01，NME 的值为 0.04，说明 O_3 模拟值在可接受范围内，箱模型具有良好的模拟能力，可以开展 VOCs 源减排模拟实验。

图 7（b）显示了 5 类人为源排放的 VOCs 浓度分别削减 50%后，臭氧模拟浓度的变化情况。研究时段内模拟的臭氧平均浓度和最大小时浓度分别为 96.7 ppb 和 107.8 ppb。源减排情景模拟结果显示，液化石油气使用源削减 50%后，臭氧浓度下降最为明显，其平均浓度和最大浓度分别下降了 12.1%和 12.8%，其次为汽油车尾气源和溶剂使用源，臭氧平均浓度分别下降 9.4%和 9.6%；而针对柴油车尾气源和天然气及燃烧源的削减效果相对较差（图 7b）。上述结果说明在实施臭氧污染防控的污染源管控措施时，应从排放源的臭氧生成敏感性出发制定

精细化和针对性的管控措施。此外，本研究还模拟了观测期间臭氧超标日非甲烷碳氢化合物（NMHCs）不同消减比例（10%-80%）情形下臭氧浓度的变化（见附图 1），从图中可以看出，当 NMHCs 各物种浓度整体消减约 20%以上时，模拟的臭氧小时浓度最大值降至 102 ppbv 以下（《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）二级标准），即可满足臭氧达标。需要指出的是，由于本研究采取的源排放消减的模拟只是针对源解析结果中不同源的代表性 VOCs 物种做了削减调整，而实际排放过程中还会其它 VOCs 物种，并且各个源之间排放的 VOCs 物种还存在一定的交叉性，因此本研究的模拟结果具有一定的局限性，仍需后续研究进一步评估。总体来看，呼和浩特市应加强液化石油气使用，溶剂使用源及机动车尾气源排放的管控，从而有利于夏季臭氧污染治理。

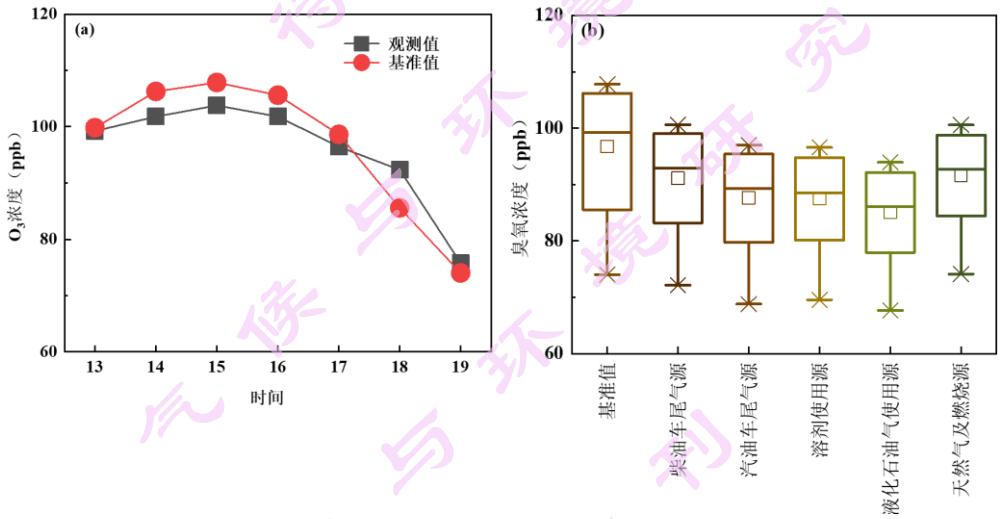

图 7 (a) 模型模拟效果以及(b)呼和浩特市夏季不同 VOCs 人为源代表性物种削减 50%后臭氧浓度的变化情况

Fig. 7 (a) comparison of observed and simulated values of O_3 by the box model and (b) changes of O_3 concentration after 50% reduction of trace VOCs from different sources in Hohhot City during summer campaigns

4. 结论

（1）夏季观测期间，呼和浩特市 TVOCs 的平均值为 21.10ppbv，以 OVOCs 为主（36.3%），其次为烷烃（23.8%）、卤代烃（16.8%）和炔烃（10.4%）；芳香烃和烯烃的占比较低，分别仅为 6.6%和 6.1%。

（2）根据 PMF 源解析，呼和浩特市 VOCs 的来源主要有柴油车尾气源

（19.8%），汽油车尾气源（18.2%），溶剂使用源（17.6%）、天然气及燃烧源（16.3%）、生物排放源（15.4%）和液化石油气使用源（12.7%）。因此，呼和浩特市防治 VOCs 污染应该重点管控机动车尾气源（汽油车尾气源，柴油车尾气源）、溶剂使用源、天然气及燃烧源。

（3）通过相对增量反应性和 EKMA 曲线分析表明，呼和浩特市夏季 O_3 超标日的敏感性以 VOCs 控制为主；烯烃和芳香烃是 RIR 值最大的 VOCs 组分。

（4）通过模拟不同前体物削减情景下的 O_3 生成速率显示，液化石油气使用源削减 50%后臭氧浓度下降最为明显，其次对汽油车尾气源和溶剂使用源的消减也可使得臭氧浓度出现不同程度的下降；而针对柴油车尾气源和天然气及燃烧源的削减效果相对较差，针对呼和浩特夏季 O_3 污染的防控应重点关注液化石油气使用源，溶剂使用源及汽油车尾气源。

参考文献(References)

Chen T, Zhang P, Chu B, et al. 2022. Secondary organic aerosol formation from mixed volatile organic compounds: Effect of RO_2 chemistry and precursor concentration [J]. npj Climate and Atmospheric Science, 5: 95. doi:10.1038/s41612-022-00321-y

Gu Y X, Li K, Xu J M, et al. 2020. Observed dependence of surface ozone on increasing temperature in Shanghai, China [J]. Atmospheric Environment, 221:117108. doi:10.1016/j.atmosenv.20190117108

Li Q, Su G, Li C, et al. 2020. An investigation into the role of VOCs in SOA and ozone production in Beijing, China [J]. Sci. Total Environ, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137536

Lyu X P, Chen N, Guo H, et al. 2016. Ambient volatile organic compounds and their effect on ozone production in Wuhan, central China [J]. Science of the Total Environment, 541:200-209. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.09.093

Wang H L, Chen C H, Wang Q, et al. 2013. Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the source analysis through a two-year continuous measurement [J]. Atmospheric Environment, 80: 488-498. doi:10.1016/J.ATMSENV.2013.08.040

Wei W, Li Y, Ren Y T, et al. 2019. Sensitivity of summer ozone to precursor emission change over

Beijing during 2010-2015: A WRF-Chem modeling study [J]. Atmospheric Environment, 218:116984. doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.116984

Wolfe G M, Marvin M R, Roberts S J, et al. 2016. The framework for 0-D atmospheric modeling (F0AM) v3.1 [J]. Geosci Model Dev, 9:3309-3319. doi:10.5194/gmd-9-3309-2016

Zhang Q, Zheng Y X, Tong D, et al. 2019. Drivers of improved $PM_{2.5}$ air quality in China from 2013 to 2017 [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 116(49):24463-24469. doi:10.1073/pnas.1907956116

Zhao Y Y, Chen L H, Li K W, et al. 2020. Atmospheric ozone chemistry and control strategies in Hangzhou, China: Application of a 0-D box model [J]. Atmospheric Research, 246:105109. doi:10.1016/j.atmosres.2020.105109

侯墨, 蒋小梅, 赵文鹏, 等. 2023. 2021 年夏季新乡市城区臭氧超标日污染特征及敏感性 [J]. 环境科学, 44(05): 2472-2480. Hou Mo, Jiang Xiaomei, Zhao Wenpeng, et al.2023. Ozone pollution characteristics and sensitivity during the ozone pollution days in summer 2021 of Xinxiang city [J]. Environmental Science, 44(05): 2472-2480. doi:10.13227/j.hjkx.202205229

李圳, 黄志炯, 王肖丽, 等. 2022. 前体物排放变化对珠江三角洲地区秋季臭氧污染演变的影响研究 [J]. 环境科学学报, 42(10): 36-48. Li Zhen, Huang Zhijiong, Wang Xiaoli, et al. 2022. Effects of changes in precursor emissions on the evolution of ozone pollution in the Pearl River Delta region in autumn [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 42(10): 36-48. doi:10.13671/j.hjkxxb.2022.0113

林燕芬, 段玉森, 高宗江, 等. 2019. 基于 VOCs 加密监测的上海典型臭氧污染过程特征及成因分析 [J]. 环境科学学报 39(01): 126-133. Lin Yanfen, Duan Yusen, Gao Zongjiang, et al. 2019. Typical ozone pollution process and source identification in Shanghai based on VOCs intense measurement [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 39(1) : 126-133. doi:10.13671/j.hjkxxb.2018.0242

陆克定, 张远航, 苏杭, 等. 2010. 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, 40(04): 407-420. Lu Keding, Zhang Yuanhang, Su Hang, et al. 2010.

Regional ozone pollution and its control factors in the Pearl River Delta in summer [J]. Scientia Sinica Chimica, 40(04): 407-420.

田俊杰,丁祥, 安静宇, 等. 2023. 长三角区域人为源活性挥发性有机物高分辨率排放清单 [J]. 环境科学, 44(01): 58-65. Tian Junjie, Ding Xiang, An Jingyu, et al. 2023. High-resolution emission inventory of reactive volatile organic compounds from anthropogenic sources in the Yangtze River Delta Region[J]. Environmental Science, 44(01): 58-65. doi:10.13227/j.hjkx.202201100.

王淑娟,刘新军,周冰, 等. 2021. 夏季石家庄高新区 VOCs 污染特征及来源解析 [J].河北大学学报(自然科学版), 41(06): 690-697. Wang Shujuan, Liu Xinjun, Zhou Bing, et al. 2021. Characteristics and source apportionment of VOCs in Shijiazhuang high-tech industrial development zone in summer [J]. Journal of Hebei University (Natural Science Edition), 41(06): 690-697. doi:10.3969/j.jssn.1000-1565.2021.06.009

王文美, 高璟赟, 肖致美, 等. 2021. 天津市夏季不同臭氧浓度级别 VOCs 特征及来源 [J]. 环境科学, 42(8) : 3585-3594. Wang Wenmei, Gao Jingyun, Xiao Zhimei, et al. 2021. Characteristics and sources of VOCs at different ozone concentration levels in Tianjin [J]. Environmental Science, 42(8): 3585-3594. doi:10.13227/j.hjkx.202101129

肖建军, 汪太明, 王业耀, 等. 2022. 中国自然背景地区臭氧浓度时空变化特征分析[J]. 环境科学研究, 35(9): 2128-2135. Xiao Jianjun, Wang Taiming, Wang Yeyao, et al. 2022. Analysis of ozone time series variation in atmospheric background area in China [J]. Research of Environmental Sciences, 35(9): 2128-2135. doi:10.13198/j.issn.1001-6929.2022.06.02

张敬巧, 吴亚君, 李慧, 等. 2019. 廊坊开发区秋季 VOCs 污染特征及来源解析 [J]. 中国环境科学, 39(8): 3186-3192. Zhang Jingqiao, Wu yajun, Lihui, et al. 2019. Chaaracteristics and source apportionment of ambient volatile compounds in autumn in Langfang development zones [J]. China Environmental Science, 39(8): 3186-3192. doi10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2019.0376

张蕊, 孙雪松, 王裕, 等. 2023. 北京市城区夏季大气 VOCs 变化特征及臭氧生成潜势 [J]. 环境科学, 44(04): 1954-1961. Zhang Rui, Sun Xuesong, Wang Yu, et al. 2023. Variation characteristics and ozone formation potential of ambient VOCs in urban Beijing in summer [J]. Environmental Science, 44(04): 1954-1961. doi:10.13227/j.hjkx.202204187

朱轲欣, 刘立忠, 刘焕武, 等. 2022. 大连市夏季 VOCs 化学反应活性及来源 [J]. 环境科学, 43(8): 3944-3952. Zhu Kexin, Liu Lizhong, Liu Huanbin, et al. 2022. Chemical reaction activity and source apportionment of atmospheric VOCs in summer in Dalian [J]. Environmental Science, 43(8): 3944-3952. doi: 10.13227/j.hjkx.202110235

气候与环境研究 待刊