

利用 HYSPLIT 模型研究珠三角地区 VOCs 时空分布特征

张涛^{1,2,3},王新明^{1*},周炎³,岳玎利³,陈多宏³,区宇波³(1.中国科学院广州地球化学研究所,有机地球化学国家重点实验室,广东 广州 510640; 2.中国科学院大学,北京 100049; 3.广东省环境监测中心,国家环境保护区域空气质量监测重点实验室,广东 广州 510308)

摘要:于2016年在中国广东大气超级监测站,开展4个季节的VOCs长时间观测,共获得2142组有效数据,并利用HYSPLIT模型分析珠三角地区VOCs时空分布特征.结果表明,各类VOCs混合比和化学反应活性具有明显的季节变化特点.观测期间,VOCs平均浓度为 $(18.523 \pm 20.978) \times 10^{-9}$,其中,低碳烯烃和苯系物二者混合比之和仅占46%,但贡献了85%的·OH消耗速率(L_{OH})、82%的臭氧生成潜势(OFP)和97%的二次气溶胶生成潜势(SOAFP).观测站点主要受来自北部内陆地区气团(1#)、西部内陆地区气团(2#)、台湾海峡南端气团(3#)以及南部海洋地区气团(4#)的影响.1#气团中炔烃和苯系物的混合比占比最高,分别达到10%、37%,而3#气团中低碳烷烃的浓度水平最高,达到 $(8.437 \pm 5.561) \times 10^{-9}$.通过估算气团中VOCs的化学反应活性,可以发现,1#气团的VOCs化学反应活性最强,其对O₃和SOA的生成贡献最高.1#、2#、3#和4#气团中VOCs的化学反应活性主要由苯系物和低碳烯烃贡献.

关键词: 二次有机气溶胶; ·OH消耗速率; 臭氧生成潜势; 二次有机气溶胶生成潜势; 轨迹聚类

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2020)10-4216-08

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2020.0468

Spatial and temporal distribution characteristics of VOCs in the Pearl River Delta region using HYSPLIT model. ZHANG Tao^{1,2,3}, WANG Xin-ming^{1*}, ZHOU Yan³, YUE Ding-li³, CHEN Duo-hong³, OU Yu-bo³ (1.State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.State Environmental Protection Key Laboratory of Regional Air Quality Monitoring, Guangdong Environmental Monitoring Center, Guangzhou 510308, China). *China Environmental Science*, 2020,40(10): 4216-4223

Abstract: Based on the long time observation of VOCs at Guangdong Atmospheric Supersite (GAS) in the four seasons of 2016, 2142 sets of valid data were obtained. Using HYSPLIT model, the spatial and temporal distribution characteristics of VOCs in the Pearl River Delta region were analyzed. Mixing ratios and chemical reactivities of VOCs had obvious seasonal variation characteristics. The average concentration of VOCs was $(18.523 \pm 20.978) \times 10^{-9}$ during the observation period. Though the mixing ratios of C2~C5 alkenes and BTEX accounted for only 46%, they contributed 85% of ·OH loss rate (L_{OH}), 82% of Ozone Formation Potential (OFP) and 97% of Secondary Organic Aerosol Formation Potential (SOAFP). The observation sites were mainly affected by the air masses from the northern inland areas (1#), the western inland areas (2#), the southern tip of the Taiwan Strait (3#) and the southern marine areas (4#). The mixing ratios of alkynes and BTEX of 1# air masses were both the highest, respectively, 10% and 37%, and the concentration of C2~C5 alkanes of 3# air masses was the highest, reaching $(8.437 \pm 5.561) \times 10^{-9}$. By estimating the chemical reactivities of VOCs of air masses, it was found that the chemical reactivities of VOCs of 1# air masses were the strongest, and their contributions to O₃ and SOA production were the highest. The chemical reactivities of VOCs of air masses of 1#, 2#, 3# and 4# were mainly contributed by BTEX and C2~C5 alkenes.

Key word: secondary organic aerosol; ·OH loss rate; ozone formation potential; secondary organic aerosol formation potential; trajectory clustering

随着经济社会持续快速发展,以O₃和PM_{2.5}为特征的区域性光化学烟雾污染时有发生^[1-3].珠江三角洲地区是中国人口最密集的地区之一,形成了包括香港、澳门、广州、深圳、佛山和东莞等城市的特大城市群.1994~2007年的连续地面O₃浓度观测亦表明:珠江三角洲地区的区域O₃背景浓度每年以 0.58×10^{-9} 的速度增长^[4].自2006~2014年间,区域内SO₂、NO₂和PM₁₀的环境浓度呈现明显下降趋势,

而O₃浓度的年平均值呈缓慢上升趋势,上升速率约为每年 $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[5].

大气中活性较强的VOCs物种在强光照、低风速、低湿度等条件下,可由羟基自由基(·OH)引发,和

收稿日期: 2020-02-26

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC0213903);国家自然科学基金资助项目(91743109);广州珠江科技新星专项(201506010079)

* 责任作者, 研究员, wangxm@gig.ac.cn

氮氧化物之间发生光化学反应,反应过程中产生过氧烷基($\text{RO}_2\cdot$)、过氧羟基($\text{HO}_2\cdot$)等自由基中间体,这些自由基中间体会促使一氧化氮(NO)向二氧化氮(NO_2)转变,最终光解形成 O_3 ^[6].同时,经过一系列化学反应生成氧化性较强的二次有机物,如过氧乙酰基硝酸酯(PAN)等^[7-8].某些二次有机物由于其较低的蒸汽压,可通过成核作用、凝结、气粒分配等过程形成 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组分二次有机气溶胶(SOA). Chung 等^[9]研究指出,SOA 对地表平均有机物的贡献在 10%~20%之间,而在一些温度较低的极地地区贡献率甚至达到 50%.同时,VOCs 生成的 SOA 通过直接或者间接的辐射强迫作用引发降温作用^[10].

VOCs 各组间化学反应活性的差异,决定着对 O_3 生成贡献的不同,同时,不同来源的 VOCs,其化学活性也具有不同的环境效应和健康效应^[11-17].因此,国内外很多专家学者对 VOCs 的化学反应活性及其来源进行了一系列的研究,主要包括:VOCs 化学反应活性、对 O_3 的生成贡献以及来源解析等.但是针对珠江三角洲地区开展长时间、高分辨率的连

续观测还较为稀少,尤其是基于气团分析的研究成果.本研究根据美国国家海洋和大气局的气团数据,利用(HYSPLIT)模型^[18]分析珠江三角洲典型地区的 VOCs 时空分布特征,并估算不同来源的气团化学反应活性.本研究结果将对国内外经济快速发展地区,科学制定 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 污染防治对策提供参考.

1 研究方法

1.1 观测站点与时间

观测站点为珠江三角洲地区大气复合污染立体监测网络中的广东大气超级监测站(112.9290°E, 22.7279°N),海拔高度 60m.该站点位于广东省鹤山市桃源镇富源村花果山,距离广州市、佛山市和江门市城区分别为 80, 50, 30km,属于珠江三角洲核心区域,周边城市污染排放较密集,受污染传输影响明显^[19](图 1).

本研究的观测时间主要为 4 个时段:2016 年 1 月 1~23 日,4 月 2~23 日,7 月 1 日~8 月 1 日,10 月 15 日~11 月 6 日,分别作为冬季、春季、夏季和秋季的代表时段.

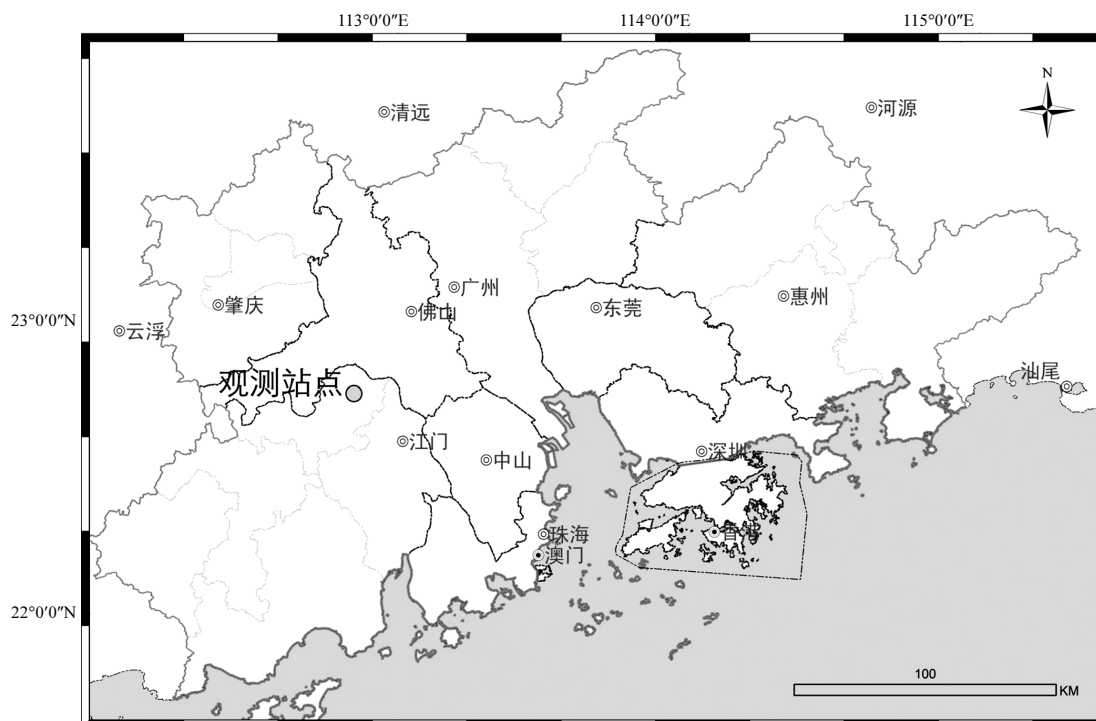


图 1 观测站点(广东大气超级站)

Fig.1 Observation sites (Guangdong Atmospheric Supersite)

1.2 观测设备及质量控制

1.2.1 观测设备

本研究采用武汉市天虹仪表有

限责任公司生产的 TH-300B 型大气挥发性有机物快速在线监测系统^[20]对美国环境保护署光化学污

染监控网(PAMS)公布的 57VOCs 组分进行在线观测,每 1h 采集一次空气样品,每次采样 5min,采样流量为 60mL/min,每个样品的采样分析周期为 1h.本系统以冷冻的方式去除空气样品中的水份,利用捕集柱对 VOCs 样品进行捕集,采用日本岛津公司生产的 GCMS-QP2010 型气相色谱质谱联用仪进行检测.其中,FID 部分的分离柱为 20.0m×0.32mm×3.0μm 的 PLOT 柱,用来检测 C2~C5 的碳氢化合物;MS 部分的分离柱为 60.0m×0.25mm×1.4μm 的 DB-624 柱,用来检测 C5~C12 的碳氢化合物.

1.2.2 质量控制 利用外标法对 VOCs 在线监测设备进行校准,标准气体为美国 Linde 公司生产的 57 种 PAMS 混标,各目标化合物定量标准曲线的 R^2 值均在 0.98 以上.

1.3 化学活性分析方法

大气中 VOCs 的种类繁多,不同物种、不同化学结构的 VOCs 对大气氧化能力的贡献差异很大,本研究主要用·OH 消耗速率(L_{OH})、臭氧生成潜势(OFP)和二次气溶胶生成潜势(SOAFP)来表征 VOCs 的大气化学反应活性,以进一步识别 VOCs 的关键活性物种.

1.3.1 ·OH 消耗速率 ·OH 消耗速率是指 VOCs 在大气环境中与羟基自由基(·OH)发生化学反应的速率,一定程度上可以表征 VOCs 发生大气化学反应的快慢.计算 L_{OH} 所需参数采用 Atkinson 等^[21-22]研究得出的化学反应速率参数.其计算公式为:

$$L_{OH,i} = [VOC]_i \times K_{OH,i} \quad (1)$$

式中: $L_{OH,i}$ 是 VOCs 物种 i 的·OH 消耗速率, s^{-1} ; $[VOC]_i$ 是物种 i 的物质的量浓度, mol/m^3 ; $K_{OH,i}$ 是物种 i 与羟基自由基(·OH)的反应速率常数, $m^3/(mol \cdot s)$.

1.3.2 臭氧生成潜势 为了估算本地区 VOCs 的臭氧生成潜势,本研究通过用臭氧生成潜势表征 VOCs 物种在最佳反应条件下对 O_3 生成的最大贡献,其大小决定于 VOCs 物种的浓度及该物种的最大增量反应活性.计算 OFP 所需参数采用 Carter^[23]关于 VOCs 增量反应活性的实验结果.其计算公式为:

$$OFP = [VOC]_i \times MIR_i \quad (2)$$

式中: $[VOC]_i$ 是 VOCs 物种 i 的浓度, $\times 10^{-9}$; MIR_i 是物种 i 的臭氧生成潜势系数, $mol(O_3)/mol(VOCs)$.

1.3.3 二次有机气溶胶生成潜势 为了定量评估 VOCs 物种对 SOA 的贡献,本研究选用目前普遍使用的气溶胶生成系数法(FAC).计算 SOAFP 所需参

数采用 Grosjean 等^[24-25]在烟雾箱中得到的实验结果.其计算公式为:

$$SOAFP_i = FAC_i \times [VOC]_{i,st} \times (1 - F_{[VOC]_{i,r}}) \quad (3)$$

式中:SOAFP $_i$ 为 VOCs 物种 i 的 SOA 生成潜势, $\mu g/m^3$; $[VOC]_{i,st}$ 是 VOCs 物种 i 的实测浓度, $\mu g/m^3$; $F_{[VOC]_{i,r}}$ 是 VOCs 物种 i 参与反应的分数,%.

2 结果与讨论

2.1 观测期间 VOCs 浓度水平和化学反应活性

观测期间,共获取了 2142 组 VOCs 有效数据,其中,冬季、春季、夏季和秋季分别获得 518, 430, 690 和 504 组有效 VOCs 数据.根据化学分子结构,把 VOCs 分为低碳烷烃 C2~C5、低碳烯烃 C2~C5、高碳烷烃 C6~C12、高碳烯烃 C6~C12、苯系物和炔烃 6 类.加之,各类 VOCs 的大气化学活性差别很大,不同类型的 VOCs 参与化学反应速率有快有慢,对 O_3 和 SOA 的生成潜势也不尽相同.为表征 VOCs 的大气化学反应活性,根据观测得到的 VOCs 浓度水平,利用公式(1)~(3),可得出不同气团中各类 VOCs 的 L_{OH} 、OFP 和 SOAFP(表 1).

由表 1 可知,从各类 VOCs 混合比来看,四季中,低碳烷烃、低碳烯烃浓度水平由高到低依次为春季、秋季、冬季、夏季.高碳烷烃、苯系物和 VOCs 浓度水平由高到低依次为春季、冬季、秋季、夏季.高碳烯烃浓度水平由高至低依次为春季、冬季、夏季、秋季.炔烃浓度水平由高至低依次为秋季、冬季、春季、夏季.在化学反应活性方面,春季低碳烯烃 L_{OH} 最高达到 $4.73s^{-1}$,其次为春季苯系物($2.72s^{-1}$).VOCs 的 L_{OH} 由大到小依次为春季($8.84s^{-1}$)、秋季($3.95s^{-1}$)、夏季($3.33s^{-1}$)、冬季($3.29s^{-1}$); VOCs 的 OFP 由大到小依次为春季(86.09×10^{-9})、冬季(48.37×10^{-9})、秋季(47.81×10^{-9})、夏季(27.70×10^{-9}); VOCs 的 SOAFP 由高到低依次为春季($2.561 \mu g/m^3$)、冬季($1.741 \mu g/m^3$)、秋季($1.433 \mu g/m^3$)、夏季($0.696 \mu g/m^3$).由此可见,四季中,各类 VOCs 混合比和化学反应活性具有明显的季节变化特点.

全年来看,低碳烷烃、低碳烯烃、高碳烷烃、高碳烯烃、苯系物和炔烃的浓度值分别为(6.692 ± 7.217) $\times 10^{-9}$ 、(1.767 ± 1.323) $\times 10^{-9}$ 、(2.333 ± 4.093) $\times 10^{-9}$ 、(0.017 ± 0.013) $\times 10^{-9}$ 、(6.485 ± 8.525) $\times 10^{-9}$ 、(1.229 ± 1.162) $\times 10^{-9}$.其中,低碳烷烃、低碳烯烃、高

碳烷烃、苯系物浓度水平最高的物种分别为丙烷((1.845±2.154)×10⁻⁹)、乙烯((1.093±0.962)×10⁻⁹)、正己烷((0.578±1.58)×10⁻⁹)和甲苯((2.929±4.588)×10⁻⁹), 这表明当地受油气挥发、机动车、工业生产等人为排放源的影响最大^[15]. VOCs 平均浓度为(18.523±20.978)×10⁻⁹, 略低于 Guo 等^[3]在香港东涌(26.000×

10⁻⁹)、广州万顷沙(39.000×10⁻⁹)的实验结果. 在化学反应活性方面, 低碳烯烃的 L_{OH} 最大, 为 1.98s⁻¹, 其次为苯系物(1.97s⁻¹), 而苯系物的 OFP 和 SOAFP 最大, 分别为 23.09×10⁻⁹、1.483μg/m³. VOCs 对 SOA 生成的量为 1.521μg/m³, 较高于上海市城区(1.434μg/m³)^[26], 较低于深圳市(2.095μg/m³)^[27].

表 1 四季各类 VOCs 混合比和化学活性统计

Table 1 Statistical table of mixture ratios and chemical activity of various species of VOCs in four seasons

指标	季节	低碳烷烃 C2-C5	低碳烯烃 C2-C5	高碳烷烃 C6-C12	高碳烯烃 C6-C12	苯系物	炔烃	VOCs
混合比(×10 ⁻⁹)	冬季	7.411±3.239	1.712±0.826	2.245±2.026	0.018±0.011	7.448±6.203	1.509±0.589	20.344±11.829
	春季	10.555±11.859	2.337±2.194	5.654±7.687	0.028±0.018	10.622±14.289	1.382±1.31	30.578±36.466
	夏季	2.931±4.039	1.432±0.864	0.703±0.838	0.015±0.008	2.967±3.881	0.423±0.396	8.472±8.895
	秋季	7.806±5.888	1.797±1.124	1.822±1.546	0.009±0.007	6.781±6.509	1.913±1.502	20.128±14.766
	全年	6.692±7.217	1.767±1.323	2.333±4.093	0.017±0.013	6.485±8.525	1.229±1.162	18.523±20.978
L _{OH} (s ⁻¹)	冬季	0.36	0.66	0.26	0.02	1.99	—	3.29
	春季	0.61	4.73	0.76	0.03	2.72	—	8.84
	夏季	0.19	1.93	0.09	0.01	1.11	—	3.33
	秋季	0.43	0.99	0.20	0.01	2.32	—	3.95
	全年	0.38	1.98	0.30	0.02	1.97	—	4.64
OFP(×10 ⁻⁹)	冬季	5.40	13.43	2.98	0.08	25.72	0.75	48.37
	春季	8.56	36.67	6.54	0.12	33.49	0.69	86.09
	夏季	2.57	12.11	0.90	0.07	11.85	0.21	27.70
	秋季	6.01	13.37	2.32	0.04	25.17	0.89	47.81
	全年	5.37	17.87	2.97	0.07	23.09	0.61	49.99
SOAFP(μg/m ³)	冬季	—	—	0.036	—	1.706	—	1.741
	春季	—	—	0.078	—	2.484	—	2.561
	夏季	—	—	0.020	—	0.676	—	0.696
	秋季	—	—	0.026	—	1.407	—	1.433
	全年	—	—	0.038	—	1.483	—	1.521

注: “—” 表示缺少相关常数/系数, 无法获得统计结果, 下同.

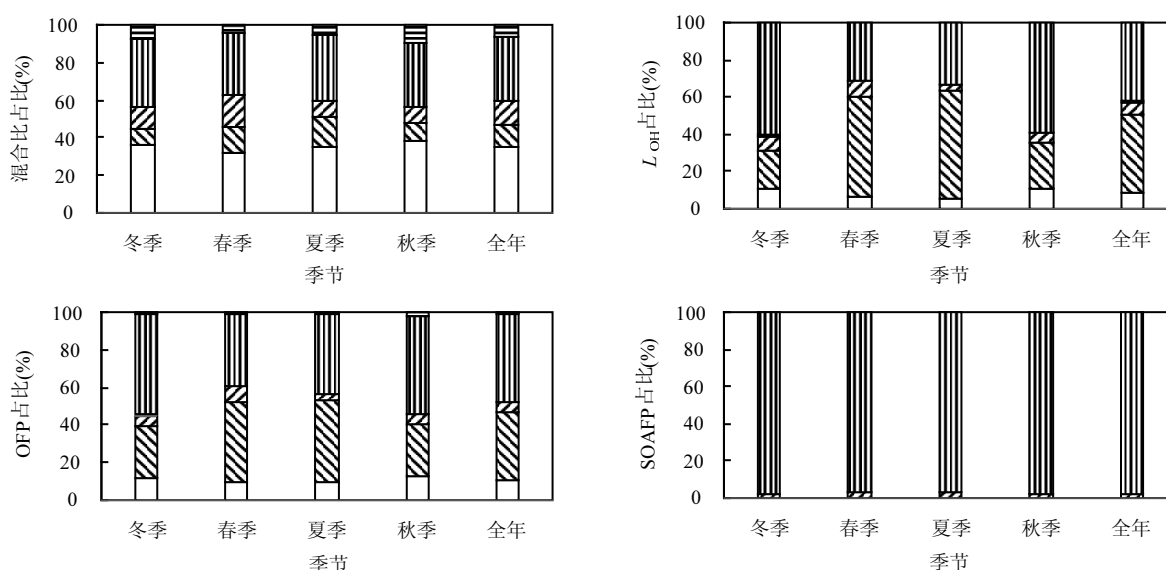


图 2 四季各类 VOCs 混合比及其化学反应活性占比

Fig.2 The ratios of mixture ratios and chemical reactivities of various species of VOCs in four seasons

■ 炔烃 □ 苯系物 ■ 高碳烯烃 C6-C12 ▨ 高碳烷烃 C6-C12 ▩ 低碳烯烃 C2-C5 □ 低碳烷烃 C2-C5

由图 2 可知, L_{OH} 占比可以发现,冬季和秋季,苯系物对 L_{OH} 的贡献最高,分别为 60%、59%,其次是低碳烯烃,其贡献分别为 20%、25%;春季和夏季,低碳烯烃贡献最高,分别为 53%、58%,其次是苯系物,其贡献分别为 31%、33%,其主要原因是化学活性较高的低碳烯烃占比在春季(13%)和夏季(17%)明显高于冬季(8%)和秋季(9%);根据 OFP 占比结果,可以得知冬季和秋季,苯系物对 OFP 的贡献最高,同为 53%,而在春季和夏季,低碳烯烃对 OFP 的贡献最高,分别为 43%、44%;通过 SOAFP 的占比结果可以发现,四季中苯系物对 SOAFP 的贡献最大,占 97%~98%,其次为高碳烷烃,占 2%~3%。

全年来看,低碳烷烃、苯系物、高碳烷烃、低碳烯烃混合比分别为 35%、34%、12%、12%,其中低碳烷烃和苯系物二者混合比合计达到 69%,表明本地区受油气挥发、机动车、工业生产等人为活动影响较为显著^[16]。低碳烯烃、苯系物对 L_{OH} 的贡献分别为 43%、42%,二者对 L_{OH} 贡献达到 85%,该结论与 Louie 等^[14]、邓雪娇等^[28]研究结果一致。苯系物对 OFP 的贡献最高,达到 46%,其次为贡献 36%的低碳烯烃,二者对 OFP 的贡献达到 82%,这与周炎等^[29]、虞小芳等^[30]研究结果一致。另外,苯系物对 SOAFP 的贡献占比为 97%。由此可知,混合比之和仅占 46%的低碳烯烃和苯系物,却贡献了 85%的 L_{OH} 、82%的 OFP 和 97%的 SOAFP。

2.2 不同气团中各类 VOCs 浓度水平

VOCs 在大气环境的传输中,经过反应转化、消耗以及累积等物理化学过程,直接影响受体站点的 VOCs 浓度水平。本文通过 NOAA 的气象数据,使用 HYSPLIT 模型^[18]绘制观测期间到达观测站点的气团过去 72h 的反向轨迹,起始高度为 500m。通过聚类分析,可得出不同气团所携带的各类 VOCs 浓度水平及其占比情况,详见表 2 和图 3、图 4。

由图 3 可知,观测期间,气团主要来自北部内陆地区(1#)、西部内陆地区(2#)、台湾海峡南端(3#)以及南部海洋地区(4#)。其中,8%的气团来自北部内陆地区,沿途经过江西、粤北山区以及珠江三角洲北部(广州、佛山一带);32%的气团来自西部内陆地区,主要经过广西、粤西地区以及珠江三角洲西部(肇庆、佛山一带);22%的气团来自台

湾海峡南端,途径香港、珠江三角洲东西两岸地区;来自南部海洋地区的气团占比最高,达到 38%,主要经过南海以及珠江三角洲南部地区(珠海、江门一带)。

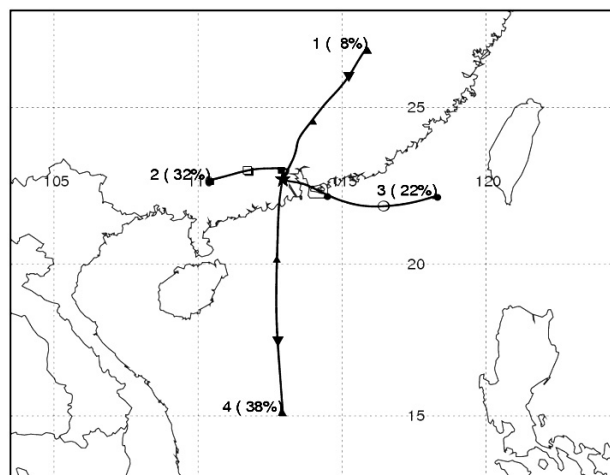


图 3 观测站点后向轨迹聚类分析(72h,500m)

Fig.3 Cluster analysis of the backward trajectories at the observation station (72h,500m)

根据表 2、图 4 可知,1#气团的 VOCs 浓度值最高,为 $(22.336 \pm 16.151) \times 10^{-9}$,其次为 3# $((21.461 \pm 14.025) \times 10^{-9})$ 、2# $((16.562 \pm 11.367) \times 10^{-9})$ 和 4# $((16.326 \pm 27.384) \times 10^{-9})$,其中,1#气团带来的高碳烷烃、炔烃和苯系物浓度水平最高,分别达到 $(2.844 \pm 2.919) \times 10^{-9}$ 、 $(2.165 \pm 1.743) \times 10^{-9}$ 和 $(8.173 \pm 6.624) \times 10^{-9}$,而且,1#气团中炔烃和苯系物的混合比占比也最高,分别达到 10%、37%,这可能是因为来自北部内陆地区的气团在传输过程中,所经过的广佛地区工业发达,有大量工业溶剂、燃烧源的排放。3#气团中低碳烷烃的浓度水平最高,为 $(8.437 \pm 5.561) \times 10^{-9}$,其混合比占比也最高,达到 39%。这主要是由于低碳烷烃作为机动车排放、油气挥发的重要指示物^[16],而 3#气团所途径的珠江三角洲东西两岸地区机动车保有量巨大的缘故。相比其他气团,来自南部海洋地区的 4#气团低碳烯烃混合比占比达到 10%,且异戊二烯含量最高,这说明观测站点受南部地区自然源排放的影响较大。而从不同气团中各类 VOCs 浓度水平最高的物种来看,低碳烷烃、低碳烯烃、高碳烷烃、苯系物浓度水平最高的物种分别为丙烷、乙烯、正己烷和甲苯,与全年一致,这也印证了珠江三角洲地区 VOCs 排放特征比较明显。

表 2 不同气团中各类 VOCs 浓度水平统计($\times 10^{-9}$)Table 2 Statistical table of concentrations of various species of VOCs in different air masses ($\times 10^{-9}$)

类别	低碳烷烃 C2~C5	低碳烯烃 C2~C5	高碳烷烃 C6~C12	高碳烯烃 C6~C12	苯系物	炔烃	VOCs
1#	7.353±4.965	1.789±1.118	2.844±2.919	0.012±0.009	8.173±6.624	2.165±1.743	22.336±16.151
2#	5.785±3.425	1.692±0.889	1.805±2.153	0.015±0.009	5.873±5.209	1.393±1.05	16.562±11.367
3#	8.437±5.561	1.823±1.01	2.283±2.28	0.016±0.012	7.48±6.243	1.423±0.894	21.461±14.025
4#	5.584±9.148	1.712±1.747	2.561±5.008	0.019±0.015	5.713±10.988	0.737±1.1	16.326±27.384

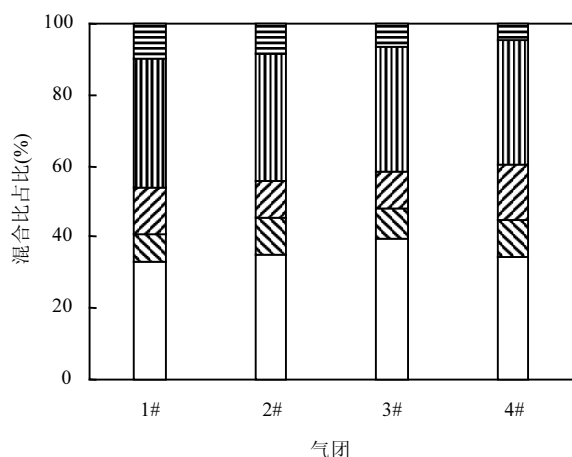


图 4 不同气团中各类 VOCs 的混合比占比

Fig.4 The ratios of mixture ratios of various species of VOCs in different air masses

■ 炔烃 ■ 苯系物 ■ 高碳烯烃 C6~C12 ■ 高碳烷烃 C6~C12
 ■ 低碳烯烃 C2~C5 □ 低碳烷烃 C2~C5

2.3 不同气团中各类 VOCs 化学反应活性

由表 3 可知,4#气团中低碳烯烃、高碳烷烃和高碳烯烃的 L_{OH} 在四类气团中最大,而 1#气团中的苯系物、3#气团中的低碳烷烃,其 L_{OH} 在四类气团中最大.从各类气团的 OFP 来看,1#气团中的高碳烷烃、

炔烃和苯系物,3#气团中的低碳烷烃和低碳烯烃,4#气团中的高碳烯烃,其 OFP 在四类气团中最高.在对 SOA 的生成潜势方面,1#气团的高碳烷烃和苯系物在四类气团中均最大.总的来看,1#气团中 VOCs 的 L_{OH} 、OFP 和 SOAFP 均最大,分别为 $4.49s^{-1}$ 、 57.82×10^{-9} 、 $1.939\mu g/m^3$,这说明 1#气团中 VOCs 化学反应活性最强,其对 O_3 和 SOA 的生成贡献最高.

根据图 5 可以发现,1#、2#、3#和 4#气团中,苯系物的 L_{OH} 、OFP 和 SOAFP 的贡献占比均最高,其 L_{OH} 贡献占比分别为 62%、52%、55%和 43%,其 OFP 贡献占比分别为 57%、50%、52%和 46%,其 SOAFP 贡献占比分别为 98%、98%、98%和 97%,其中,来自 1#气团中苯系物对气团 VOC 化学反应活性的贡献最大.相对于气团中的其他 VOCs 类别,低碳烯烃贡献了第二大的 L_{OH} 和 OFP.相比其他气团,4#气团中低碳烯烃对气团的 L_{OH} 和 OFP 贡献最高,分别为 40%、34%,这可能是南部地区自然源排放的异戊二烯含量较高的原因.综上所述,1#、2#、3#和 4#气团中 VOCs 的化学反应活性主要由苯系物和低碳烯烃贡献.

表 3 不同气团中各类 VOCs 的化学反应活性统计

Table 3 Statistical table of chemical reactivities of various species of VOCs in different air masses

指标	类别	低碳烷烃 C2~C5	低碳烯烃 C2~C5	高碳烷烃 C6~C12	高碳烯烃 C6~C12	苯系物	炔烃	VOCs
L_{OH} (s^{-1})	1#	0.40	0.97	0.34	0.01	2.77	—	4.49
	2#	0.29	1.09	0.22	0.01	1.74	—	3.37
	3#	0.49	1.12	0.28	0.01	2.34	—	4.24
	4#	0.34	1.66	0.35	0.02	1.75	—	4.12
OFP ($\times 10^{-9}$)	1#	5.67	14.17	3.83	0.05	33.02	1.08	57.82
	2#	4.29	13.50	2.32	0.07	21.26	0.70	42.13
	3#	6.92	14.59	3.03	0.07	27.33	0.71	52.64
	4#	4.67	14.06	3.06	0.09	18.89	0.37	41.14
SOAFP ($\mu g/m^3$)	1#	—	—	0.046	—	1.893	—	1.939
	2#	—	—	0.029	—	1.335	—	1.364
	3#	—	—	0.038	—	1.694	—	1.732
	4#	—	—	0.044	—	1.298	—	1.342

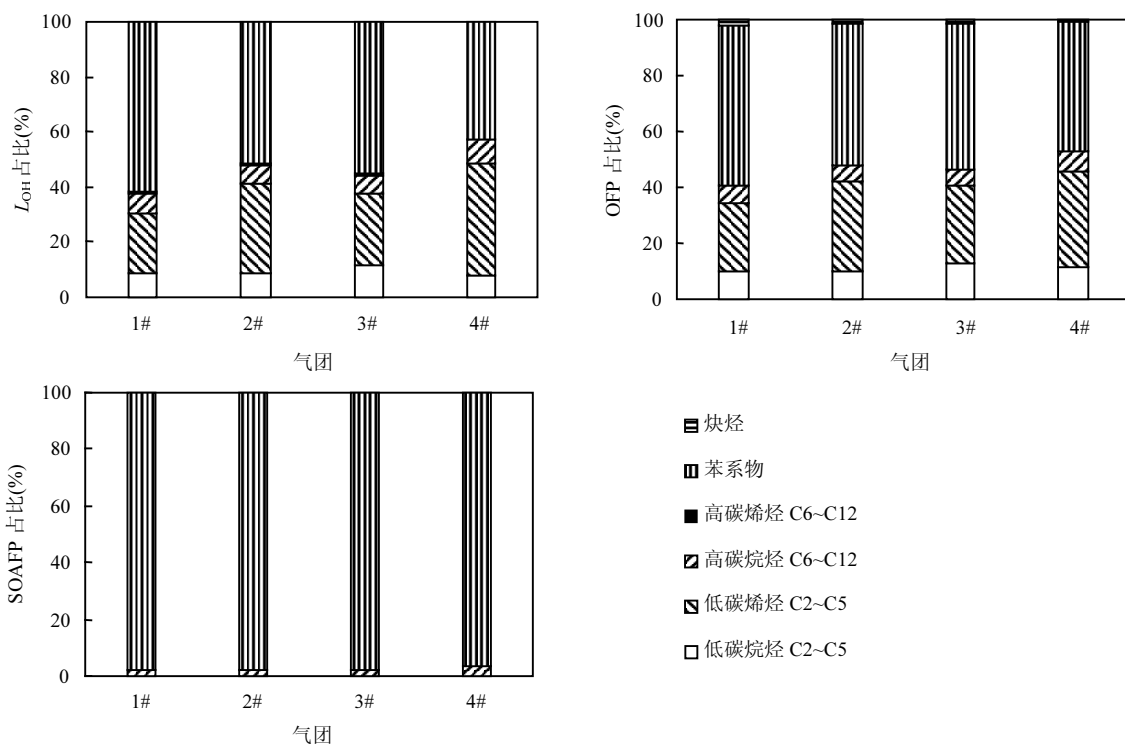


图5 不同气团中各类 VOCs 的化学反应活性占比

Fig.5 The ratios of chemical reactivities of various species of VOCs in different air masses

3 结论

3.1 各类 VOCs 混合比和化学反应活性具有明显的季节变化特点. 各类 VOCs 混合比和化学反应活性具有明显的季节变化特点. 观测期间, VOCs 平均浓度为 $(18.523 \pm 20.978) \times 10^{-9}$, 其中, 低碳烯烃和苯系物二者混合比之和仅占 46%, 但贡献了 85% 的 L_{OH} 、82% 的 OFP 和 97% 的 SOAFP. 观测站点主要来自北部内陆地区气团(1#)、西部内陆地区气团(2#)、台湾海峡南端气团(3#)以及南部海洋地区气团(4#)的影响, 各类气团占比分别为 8%、32%、22% 和 38%.

3.2 1# 气团中苯系物和炔烃的混合比占比最高, 分别达到 37%、10%, 这说明气团在传输过程中, 所经过的广佛地区工业发达, 有大量工业溶剂、燃烧源的排放; 而 3# 气团中低碳烷烃的浓度水平最高, 为 $(8.437 \pm 5.561) \times 10^{-9}$, 其混合比占比也最高, 达到 39%. 相比其他气团, 4# 气团中低碳烯烃混合比占比达到 10%, 且异戊二烯浓度水平最高, 这说明观测站点受南部地区自然源排放的影响较大.

3.3 根据气团中 VOCs 化学反应活性的计算结果可以发现, 1# 气团中 VOCs 化学反应活性最强, 其对 O_3 和 SOA 的生成贡献最高; 1#、2#、3# 和 4# 气团

中 VOCs 的化学反应活性主要由苯系物和低碳烯烃贡献.

参考文献:

- [1] Zhang Y H, Hu M, Zhong L J, et al. Regional integrated experiments on air quality over Pearl River Delta 2004 (PRIDE- PRD2004): Overview [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(25): 6157-6173.
- [2] Wang T, Xue L K, Brimblecombe P, et al. Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects [J]. Science of the Total Environment, 2016, 575(JAN): 1582-1596.
- [3] Guo H, Jiang F, Cheng H R, et al. Concurrent observations of air pollutants at two sites in the Pearl River Delta and the implication of regional transport [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2009, 9(2): 7343-7360.
- [4] Wang T, Wei X L, Ding A J, et al. Increasing surface ozone concentrations in the background atmosphere of Southern China, 1994-2007 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(2): 6217-6227.
- [5] Guangdong Provincial Environmental Monitoring Centre; Environmental Protection Department, Hong Kong SARG; Environmental Protection Bureau, Macao SARG; Meteorological and Geophysical Bureau, Macao SARG. Guangdong-Hong Kong-Macao Pearl River Delta regional air quality monitoring network: A report of monitoring Results in 2017 [EB/OL]. [2019-12-20]. <http://gdee.gd.gov.cn/protect/P0201806/P020180620/P020180620631772750308.pdf>.
- [6] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate change [M]. 3rd ed. Hoboken, New Jersey: John

- Wily & Sons Incorporation. 2016:583-632.
- [7] Taylor O C. Importance of Peroxyacetyl Nitrate (PAN) as a phytotoxic air pollutant [J]. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1969,19(5):347-351.
- [8] Singh H B, Herlth D, O'Hara D, et al. Relationship of peroxyacetyl nitrate to active and total odd nitrogen at northern high latitudes: Influence of reservoir species on NO_x and O₃ [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992,97(D15):16523-16530.
- [9] Chung S H, Seinfeld, J H. Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2002, 107(D19):4407-4440.
- [10] Ramanathan V, Crutzen P J, Kiehl J T, et al. Atmosphere aerosols, climate, and the hydrological cycle [J]. *Science*, 2001,294(5549): 2119-2124.
- [11] Geron C D, Pierce T E, Guenther A B. Reassessment of biogenic volatile organic compound emissions in the Atlanta area [J]. *Atmospheric Environment*, 1995,29(94):1569-1571,1573-1578.
- [12] Garzon J P, Huertas J I, Magana M, et al. Volatile organic compounds in the atmosphere of Mexico City [J]. *Atmospheric Environment*, 2015,119(OCT):415-429.
- [13] Cai C J, Geng F H, Tie X X, et al. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010,44(38):5005-5014.
- [14] Louie K K, Ho W K, Tsang C W, et al. VOCs and OVOCs distribution and control policy implications in Pearl River Delta Region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013,76(5):125-135.
- [15] Zhang Z, Zhang Y L, Wang X M, et al. Spatiotemporal patterns and source implications of aromatic hydrocarbons at six rural sites across China's developed coastal regions [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2016,121(11):6669-6687.
- [16] Zhang Y L, Wang X M, Zhang Z, et al. Sources of C₂-C₄alkenes, the most important ozone nonmethane hydrocarbon precursors in the Pearl River Delta region [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 502(JAN):236-245.
- [17] Wang M, Shao M, Chen W T, et al. A temporally and spatially resolved validation of emission inventories by measurements of ambient volatile organic compounds in Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2014,14(12):5871-5891.
- [18] Shan W P, Yin Y Q, Lu H X, et al. A meteorological analysis of ozone episodes using HYSPLIT model and surface data [J]. *Atmospheric Research*, 2009,93(4):767-776.
- [19] Yue D L, Zhong L J, Zhang T, et al. Pollution properties of water-soluble secondary inorganic ions in atmospheric PM_{2.5} in the Pearl River Delta Region [J]. *Aerosol & Air Quality Research*, 2015,15(5): 1737-1747.
- [20] Wang M, Zeng L M, Lu S H, et al. Development and validation of a cryogen-free automatic gas chromatograph system (GC-MS/FID) for online measurements of volatile organic compounds [J]. *Analytical Methods*, 2014,6(23):9424-9434.
- [21] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, et al. Evaluated kinetic and photo-chemical data for atmospheric chemistry: Supplement VIII, halogen species evaluation for atmospheric chemistry [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2000,29(2):167-266.
- [22] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, et al. Evaluated kinetic and photo-chemical data for atmospheric chemistry, organic species: Supplement VII [J]. *Atmospheric Environment. part A. general Topics*, 2010,26(7): 1187-1230.
- [23] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. *Journal of Air and Waste Management Association*, 1994,44(7):881-899.
- [24] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 1989, 23(8):1733-1747.
- [25] Grosjean D. In situ organic aerosol formation during a smog episode estimated production and chemical functionality [J]. *Atmospheric Environment*, 1992,26(6):953-963.
- [26] 王倩,陈长虹,王红丽,等.上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究 [J]. *环境科学*, 2013,34(2):424-433.
Wang Q, Chen C H, Wang H L, et al. Forming Potential of Secondary Organic Aerosols and Sources Apportionment of VOCs in Autumn of Shanghai, China [J]. *Environmental Science*, 2013,34(2):424-433.
- [27] 王扶潘,朱乔,冯凝,等.深圳大气中 VOCs 的二次有机气溶胶生成潜势 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34(10):2449-2457.
Wang F P, Zhu Q, Feng N, et al. The generation potential of secondary organic aerosol of atmospheric VOCs in Shenzhen [J]. *China Environmental Science*, 2014,34(10):2449-2457.
- [28] 邓雪娇,王新明,赵春生,等.珠江三角洲典型过程 VOCs 的平均浓度与化学反应活性 [J]. *中国环境科学*, 2010,30(9):1153-1161.
Deng X J, Wang X M, Zhao C S, et al. The mean concentration and chemical reactivity of VOCs of typical processes over Pearl River Delta Region [J]. *China Environmental Science*, 2010,30(9):1153-1161.
- [29] 周炎,钟流举,岳珂利,等.典型污染时段鹤山大气 VOCs 的臭氧生成潜势及来源解析 [J]. *环境监测与预警*, 2014,6(4):1-16.
Zhou Y, Zhong L J, Yue D L, et al. Potential ozone formation and emission sources of atmospheric VOCs in Heshan during typical pollution episode [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2014,6(4):1-16.
- [30] 虞小芳,程鹏,古颖纲,等.广州市夏季 VOCs 对臭氧及 SOA 生成潜势的研究 [J]. *中国环境科学*, 2018,38(3):830-837.
Yu X F, Cheng P, Gu Y G, et al. Formation potential of ozone and secondary organic aerosol from VOCs oxidation in summer in Guangzhou, China [J]. *China Environmental Science*, 2018,38(3):830-837.

致谢: 论文的研究过程中,感谢北京大学环境科学与工程学院在联合观测中提供的技术支持以及广东省环境保护工程职业学院钟流举教授级高级工程师、广州草木蕃环境科技有限公司俞龙生高级工程师的悉心指导。

作者简介: 张涛(1984-),男,安徽临泉人,高级工程师,硕士,主要从事大气化学与地气交换研究.发表论文 20 余篇。