

基于臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的四川盆地典型城市夏季挥发性有机物优控物种研究^{*}

杨永安¹ 饶芝茜² 陈超³ 许肖云^{4#} 蒲红玉¹ 王璞⁵ 王媛⁵ 蒋红斌⁵

(1.西华师范大学环境科学与工程学院,四川南充 637009;2.四川省生态环境监测总站,四川成都 610041;
3.成都信息工程大学资源环境学院,四川成都 610225;4.西华师范大学化学化工学院,四川南充 637009;
5.四川省遂宁生态环境监测中心站,四川遂宁 629000)

摘要 为评估四川盆地中小城市挥发性有机物(VOCs)对臭氧生成潜势(OFP)和二次有机气溶胶生成潜势(SOAFP)的贡献,筛选优控物种,选取了该区域典型代表城市(遂宁)为研究对象,分析了该市夏季不同功能区大气中106种VOCs的离线数据。结果表明:(1)遂宁夏季VOCs体积分数均值为 39.4×10^{-9} ,含氧挥发性有机物(OVOCs)和烷烃是主要组分,累计贡献73.4%。VOCs空间变化趋势为工业区>城郊区>文教区。(2)遂宁OFP均值为 $166.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$,烯烃对OFP贡献率(33.1%)最大。(3)遂宁SOAFP均值为 $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$,芳香烃贡献率(84.9%)最大。(4)遂宁臭氧(O_3)和细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)协同控制的双控物种是甲苯、间/对-二甲苯、1,2,4-三甲苯和环戊烷。工业排放和机动车尾气可能是双控物种主要来源,加强两者治理和控制,能有效实现 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 协同控制。

关键词 挥发性有机物 臭氧生成潜势 二次有机气溶胶生成潜势 优控物种

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2023.04.016

Study on the volatile organic compounds priority species based on generation potentials of ozone and secondary organic aerosols in typical cities of Sichuan Basin in summer YANG Yong'an¹, RAO Zhihan², CHEN Chao³, XU Xiaoyun⁴, PU Hongyu¹, WANG Pu⁵, WANG Yuan⁵, JIANG Hongbin⁵. (1. College of Environmental Science & Engineering, China West Normal University, Nanchong Sichuan 637009; 2. Ecological Environmental Monitoring Centre of Sichuan Province, Chengdu Sichuan 610041; 3. College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu Sichuan 610225; 4. College of Chemistry & Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong Sichuan 637009; 5. Suining Ecological Environmental Monitoring Centre of Sichuan Province, Suining Sichuan 629000)

Abstract: In order to evaluate the volatile organic compounds (VOCs) imactions on ozone formation potential (OFP) and secondary organic aerosol formation potential (SOAFP) of small and medium-sized cities in Sichuan basin and screen out the priority species, Suining, a typical city in this region, was selected as the research object. The off-line detection data of 106 kinds VOCs in different functional areas in summer were analyzed. The results showed that: (1) the average volume fraction of VOCs in Suining was 39.4×10^{-9} , and oxygen containing volatile organic compounds (OVOCs) and alkanes were the main components, with a cumulative contribution of 73.4%. The spatial order of VOCs concentrations was industrial zone>suburban area>cultural and educational area. (2) The average OFP was $166.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Alkene was the most OFP contributor, accounting for 33.1%. (3) The average SOAFP was $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and aromatic hydrocarbon was the most SOAFP contributor, accounting for 84.9%. (4) Toluene, m/p-xylene, 1,2,4-trimethylbenzene and cyclopentane were the co-controlled species of O_3 and $\text{PM}_{2.5}$ in ambient VOCs of Suining in the summer, and their main sources might be industrial emissions and vehicle exhaust. Strengthening the control of the two sources could achieve the purpose of coordinated control of O_3 and $\text{PM}_{2.5}$.

Keywords: volatile organic compounds; ozone formation potential; secondary organic aerosol formation potential; priority species

近年来,随着我国经济发展和城市化进程的加 快,大气污染问题日趋严峻,主要由臭氧(O_3)和细

第一作者:杨永安,男,1979年生,博士,高级工程师,主要从事环境监测与评价方面研究。# 通讯作者。

^{*} 国家自然科学基金资助项目(No.42007197);西华师范大学博士科研启动项目(No.21E032);西华师范大学国家级课题培育项目(No.22kA009)。

颗粒物(PM_{2.5})中二次有机气溶胶(SOA)组分比例的增加导致空气质量二次污染频发^[1],呈现出复合型和区域性污染特征,已成为制约我国环境空气质量进一步改善的重要原因。作为 O₃ 和 SOA 重要前体物^[2],挥发性有机物(VOCs)因具有种类多、活性强、浓度低、来源广等特点已成为当今大气污染防治难点。弄清 VOCs 污染特征,找准 VOCs 优势物种,筛选主要活性成分,实现 O₃ 和 PM_{2.5} 协同控制^[3],是国内外的研究热点。

目前,科研工作者对不同时空 VOCs 的臭氧生成潜势(OFP)开展了大量研究。高璟赞等^{[4]58}发现,烯烃和芳香烃是天津市春夏季 O₃ 生成贡献较高的两类组分,占总 OFP 的 56.9%。刘芮伶等^[5]发现,芳香烃和烯烃对重庆市夏秋季的 O₃ 生成贡献最大。金丹^[6]测算上海市 VOCs 的总 OFP 为 337.2 μg/m³,甲醛贡献最大。张博韬等^[7]发现,北京市的乙烯、丙烯、乙醛、间/对二甲苯和甲苯是对 OFP 贡献最高的前 5 个物种。研究表明,SOA 在 PM_{2.5} 有机组分质量中占 1/5~1/2^[8],芳香烃对二次有机气溶胶生成潜势(SOAFP)贡献最显著。虞小芳等^{[9]830}发现,广州市的芳香烃对 SOA 生成贡献达 95.5%。张翼翔等^{[10]4372}和陆嘉晖等^[11]发现,郑州市和南宁市的芳香烃对 SOA 生成贡献分别为 87.6% 和 98.0%。段玉森^{[12]141}、林旭等^{[13]1801}、MOZAF-FAR 等^[14]发现,上海、杭州、南京生成 SOA 最大贡献者也是芳香烃。

因特殊地形和复杂气象条件^[15],四川盆地已成为我国五大空气重污染区域之一^[16],具有显著的二次污染特征,首要污染物以 PM_{2.5}、O₃ 为主^[17]。目前针对盆地内城市群 VOCs 研究主要集中在成都^[18-19]和重庆^[20-21],除宜宾^[22]和南充^[23]有关于 VOCs 报道外,鲜有其他城市相关研究,且基于 OFP 和 SOAFP 的 VOCs 优控物种研究尚未见报道。本研究选取位于四川盆地中心位置的遂宁为研究对象,分析该市 2019 年夏季大气中 106 种 VOCs 的离线数据,研究了其组成及空间变化特征,估算了 VOCs 对 O₃ 和 SOA 的生成贡献,筛选出对形成 O₃ 和 PM_{2.5} 起关键作用的双控

物种,并探讨其主要来源,旨在为研究当地乃至整个盆地的 O₃ 和 PM_{2.5} 污染成因以及开展两者协同控制提供科学支撑,也为优化 VOCs 减排措施提供依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

遂宁位于四川盆地中心,成渝双城经济圈区域性中心城市,距成都、重庆均为 150 km,是四川省重要的次级综合交通枢纽。全市常驻人口 281 万,主要产业为电子、轻纺、石化、化肥、食品、水泥等。亚热带湿润季风气候,年均降雨量 900 mm,盛行西北风^[24]。不论是地理位置还是城市规划与产业布局,该市在四川盆地中小城市群中具有较强的代表性。

1.2 点位布设

根据遂宁市的城市布局、地形条件和主导风向,在城区上风向、市中心和下风向各布设 1 个观测点。上风向观测点(105.545 3°E,30.567 8°N)设在距城区 2.5 km 的四川某电力公司办公楼顶,周边以城郊居民和农作物为主,无明显工业源,可代表城郊空气质量;市中心观测点(105.566 6°E,30.519 4°N)设在遂宁某中学教学楼顶,周边以小学、幼儿园和居民为主,无商业和工业,可代表文教区空气质量;下风向观测点(105.601 6°E,30.468 4°N)设在工业区的某小学教学楼顶,周边工业企业众多,是该市工业集中区,可代表工业区空气质量。

1.3 样品采集及分析

分析 2015—2018 年逐月 O₃ 数据,发现 7、8 月是该市 O₃ 浓度最高的 2 个月,结合四川省空气质量预警预报结果,最终选择 7 月 23—27 日和 8 月 9—13 日两个 O₃ 高发时段,代表遂宁夏季大气 VOCs 浓度水平。按照《环境空气挥发性有机物的测定 罐采样气相色谱-质谱法》(HJ 759—2015)规定采集样品。每个点各采集 10 d,每天 9:00 开始到次日 9:00 结束,并采集平行样和空白样。共观测 106 种 VOCs,包括 35 种卤代烃、29 种烷烃、17 种芳香烃、12 种含氧挥发性有机物(OVOCs)、11 种烯烃、1 种炔烃和 1 种有机硫。采集及分析设备见表 1。

表 1 样品采集及分析设备
Table 1 The equipments of sample collection and analysis

设备名称	型号	参数	质控措施
苏玛罐		3.2 L	采样时禁用香水、花露水、防晒霜等物品
清罐仪	3100D		用高纯氮气清洗 3 次
VOCs 监测系统	TH-300B	泵流量 60.0 mL/min;分流比 10:1(体积比); 进样口温度 200 ℃;程序升温 37 ℃→120 ℃→180 ℃; 氢火焰离子化检测器和质谱温度 200、230 ℃	标气标定仪器;相关系数 0.992~1.000; 相对标准偏差 0.57%~8.57%

1.4 OFP 和 SOAFP 计算方法

利用最大增量反应活性^[25]和气溶胶生成系数^[26],计算各物种的 OFP 和 SOAFP。具体公式:

$$O=MIR\times\rho\tag{1}$$

$$S=FAC\times\rho\tag{2}$$

式中:O 为 OFP,μg/m³;MIR 为物种最大增量反应活性;ρ 为物种质量浓度,μg/m³;S 为 SOAFP,μg/m³;FAC 为物种气溶胶生成系数。

2 结果与讨论

2.1 VOCs 及其组成分析

观测期间,遂宁 VOCs 体积分数为29.9×10⁻⁹~66.0×10⁻⁹,均值为 39.4×10⁻⁹,除 8 月 11、12 日外,其余时段变化幅度较小。11、12 日的观测值是均值的1.68、1.56 倍,这与该时段天气晴好、气温高(大于 36℃)有关。观测期间 VOCs 的空间变化趋势为工业区>城郊区>文教区,工业区的观测值是均值的 1.48 倍,这是由于其采样点位于下风向工业园区内所致。独立样本 T 检验结果表明,城郊区和文教区无显著差异(P>0.05),而工业区与城郊区、文教区均存在显著差异(P<0.05)。

VOCs 各组分观测值顺序为 OVOCs>烷烃>卤代烃>烯烃>芳香烃>炔烃>有机硫,OVOCs 和烷烃是主要组分,累计贡献 73.4%,有机硫仅 1.6%,其余 4 种组分贡献相差不大(4.6%~8.6%)。独立样本 T 检验发现,烷烃和炔烃工业区与文教区、城郊区均存在显著差异(P<0.05),而文教区和城郊区间无显著差异(P>0.05);OVOCs 和芳香烃 3 个功能区间均存在显著差异(P<0.05);有机硫工业区和城郊区无显著差异(P>0.05),但均与文教区存在显著差异(P<0.05);烯烃和卤代烃 3 个功能区相互间均无显著差异(P>0.05)。

由表 2 可知,OVOCs 和烷烃是各功能区最大贡献组分,且工业区贡献最大(78.9%),文教区和城郊区几乎相等。OVOCs 不仅在工业区贡献最大,且明显高于其他功能区,可能原因是该市工业园区主导行业是印刷电路板,在其生产过程中使用的印

表 2 各功能区 VOCs 组分构成及其贡献率
Table 2 Compositions and contribution rates of VOCs in each functional area

功能区	贡献率/%						
	烷烃	OVOCs	卤代烃	烯烃	芳香烃	炔烃	有机硫
工业区	32.9	46.0	5.8	4.9	4.2	4.1	2.1
文教区	33.9	32.0	11.9	8.9	6.1	5.1	2.1
城郊区	31.0	36.9	11.6	8.5	3.0	5.0	4.0

刷油墨、防焊油墨和松香稀释剂以 OVOCs 为主^[27];烷烃在各功能区贡献基本一致,约 1/3;除城郊区外有机硫的贡献率均最低;其余 4 种组分的贡献率为 3.0%~11.9%,相差较小。

2.2 OFP 和 SOAFP 总体分析

遂宁 OFP 和 SOAFP 均值分别为 166.7、2.8 μg/m³,两者呈现出相同的空间变化特征(即工业区>文教区>城郊区,见表 3),且与 VOCs 的不同,归因于 OFP 和 SOAFP 不仅与 VOCs 观测值有关,还与物种的 MIR 和 FAC 有关。观测期间 SOA 对 PM_{2.5}(20.3 μg/m³)贡献率为 13.8%,SOAFP 较低的主要原因:(1)未观测 SOAFP 最高的 α/β-萜烯;(2)未观测半 VOCs、中等 VOCs 和植物排放 VOCs,它们对 SOA 生成也非常重要;(3)Grosjean 假设未考虑 NO₃·与 O₃反应以及夜间 SOA 的生成。因此,SOAFP 估算值低于实测值,其比值为 0.5%~50%^{[13]1806}。

表 3 各功能区 OFP 和 SOAFP
Table 3 Values of OFP and SOAFP in each functional area

功能区	OFP/(μg·m ⁻³)	SOAFP/(μg·m ⁻³)
城郊区	122.1	1.9
文教区	134.4	2.5
工业区	243.6	4.1

如图 1 所示,观测期间 OFP 与 O₃实测值的整体变化趋势相同。VOCs 生成 O₃需经一系列光化学反应,使得 O₃最高时(8 月 12 日)明显滞后于 OFP 最高时(8 月 11 日)。除 VOCs 外,O₃的生成还与气温、风速、风向、湿度等外界条件相关,致使在 7 月 25—27 日和 8 月 9—10 日期间 OFP 和 O₃的变化趋势差异较大。据已有研究结果推测,该地区其他季节两者的变化趋势整体上也基本相同,但因气象条件差异,其变化趋势一致性可能有所波

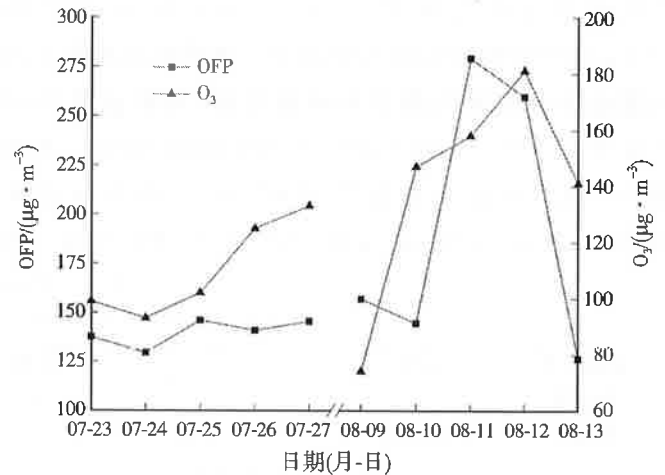


图 1 O₃和 OFP 逐日变化趋势
Fig.1 Daily trends of O₃ and OFP

表4 国内部分城市大气 VOCs、OFP 和 SOAFP
Table 4 VOCs, OFP and SOAFP in some cities of China

年份	地名	物种数量	地点	季节	VOCs 体积分数/ 10^{-9}	OFP/ $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	SOAFP/ $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	来源
2019	遂宁	106	城区	夏	39.4	166.7	2.8	本研究
2015	重庆	96	城区	夏	41.4	149.1	1.26	文献[29]
2018	郑州	53	城区	春	30.7±13.6	195.5	0.95	文献[10]
2018	上海	117	金山亭林监测点	夏、秋	50.4±22.8	184.1±92.1	118.0±61.7	文献[12]
2018	南京	89	郊区	夏	35±21	218	0.90	文献[14]
2018	成都	90	城区	夏	26.8	172.9	0.72	文献[18]
2019	柳州	50	城区	春	22.5	128.0	0.53	文献[30]
2019	桂林	56	城区	夏	21.3	325.6	3.09	文献[31]
2019	常州	47	城区	夏	32.7	205.2	1.73	文献[32]
2018—2019	芜湖	62	城区	四季	27.9	255.2	1.84	文献[33]

动^{[28]143}。

国内部分城市大气 VOCs、OFP 和 SOAFP 见表 4。遂宁 VOCs 处于高位；OFP 相对较低，仅高于柳州和重庆；SOAFP 处于较高位。在大多数地区环境空气中，烯烃和芳香烃是 O_3 生成活性最大的组分，芳香烃对 SOA 贡献最大^{[28]141}。长三角地区（上海、南京、常州、芜湖）和郑州的 OFP 均高于遂宁，而 SOAFP 除上海外其余 4 市的均较低，其可能原因是上述地区的烯烃和芳香烃对 O_3 生成贡献较大，以常州为例，该市两者对 OFP 贡献达 85.4%，明显高于遂宁的测算值（55.5%），上海 SOAFP 较高的原因是该市芳香烃浓度较高，是遂宁（ 1.9×10^{-9} ）的 3.2 倍。遂宁的 OFP 与成都接近，略高于重庆，是由于该地区 VOCs 中生成 O_3 的活性组分及其浓度较接近，城市间污染源排放特征和气象因素导致 SOAFP 的差异^[29]。桂林的 OFP 和 SOAFP 较高是由于其芳香烃占比（67.82%）远高于遂宁（4.8%），使该组分对 O_3 和 SOA 的生成贡献高达 93.81% 和 97.45%。柳州的 OFP 和 SOAFP 较低，可能与观测物种数量较少、采样时节不一和能源结构、产业布局、采样点等不同有关^{[4]59}。

2.3 OFP 和 SOAFP 组成分析

VOCs 组分对 OFP 贡献率依次为烯烃（33.1%）、芳香烃（22.4%）、OVOCs（22.0%）、烷烃（20.1%）、炔烃（1.2%）、卤代烃（0.9%）和有机硫（0.3%），烯烃最大，芳香烃、OVOCs 和烷烃较接近，后 3 者累计贡献率才 2.4%。这不同于 VOCs 各组分的贡献，其中烯烃变化幅度最大，其对 VOCs 贡献率仅 7.4%，却是 OFP 最大贡献者，这归因于烯烃大气化学反应活性较高，参与光化学反应消耗量较大，导致烯烃观测值并不高；活性较低的烷烃和卤代烃变化幅度相对较小。对比表 5，贡献排名前 3 的组分不尽相同，工业区是烷烃、芳香烃和 OVOCs，

表5 各功能区 OFP 组分构成及其贡献率

Table 5 Composition and contribution rates of OFP in each functional area

功能区	贡献率/%						
	烷烃	OVOCs	烯烃	芳香烃	卤代烃	炔烃	有机硫
工业区	26.7	23.7	23.3	24.0	1.1	0.9	0.4
文教区	15.0	19.8	38.0	25.0	0.9	1.1	0.2
城郊区	11.5	21.5	46.0	18.5	0.9	0.6	1.0

文教区是烯烃、芳香烃和 OVOCs，而城郊区是烯烃、OVOCs 和芳香烃，但相同点是排名前 3 位的组分均包含芳香烃和 OVOCs。就同一组分横向对比发现，烯烃为城郊区 > 文教区 > 工业区，这与其观测点周边植被覆盖率一致，郊区植被覆盖率较高，以异戊二烯、萜烯为主的天然源贡献较大。OVOCs 为工业区 > 城郊区 > 文教区，OVOCs 不仅有一次排放，也有二次转化， O_3 生成和来源复杂^{[12]141}。工业区和文教区的芳香烃贡献接近，城郊区最低，可能与工业区和文教区观测点周边交通、工业和溶剂使用等排放源有关^{[10]4378}。工业区烷烃贡献明显较高，来源可能是化石燃料燃烧。卤代烃、炔烃和有机硫相差不大，且贡献很小，几乎可忽略。

观测期间，芳香烃的 SOAFP 最大，占绝对优势，其贡献率为 84.9%，但低于广州^{[9]830}、上海^{[12]141}和杭州^{[13]1802}等。为进一步了解芳香烃对 SOA 生成贡献，根据碳数不同，将芳香烃分为 C6（苯）、C7（甲苯）、C8（乙苯、间/对-二甲苯、邻-二甲苯）、C9（正丙苯、异丙苯、间-乙基甲苯、对-乙基甲苯、邻-乙基甲苯、1,2,3-三甲基苯、1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯）和 C10（间-二乙基苯、对-二乙基苯和萘）。它们对 SOAFP 贡献顺序为 C8 > C6 > 烷烃 > C7 > C9 > C10，C8 为 37.9%，C10 仅 2.1%，其余 4 种组分接近。各功能区芳香烃的 SOAFP 均较大（77.8%~93.8%）。横向分析发现，各功能区 C8 对 SOA 生成贡献均最大，而 C10 最小；工业区的 C6、C7 对 SOA

生成贡献均小于文教区和城郊区,其 C9 和烷烃的贡献却较大,尤其是烷烃的贡献明显高于文教区和城郊区(见表 6)。

表 6 各功能区 SOAFP 组分及其贡献率
 Table 6 Compositions and contribution rates of SOAFP in each functional area

功能区	贡献率/%					
	C6	C7	C8	C9	C10	烷烃
工业区	12.5	11.2	37.5	14.5	1.8	22.5
文教区	19.7	17.3	41.3	13.6	1.8	6.3
城郊区	25.0	17.6	35.2	12.7	3.3	6.2

2.4 优控物种分析

观测期间,VOCs 体积分数排名前 10 物种依次是丙酮、乙烷、异丙醇、丙烷、乙炔、乙烯、乙酸乙酯、异戊烷、正丁烷和正戊烷,其累计贡献 69.6%。OVOCs 是最重要组分,尤其是丙酮贡献最大,这与郑州^{[10]4375}、烟台^[34]、杭州^[35]等城市相同。C2~C5 烷烃、乙烯和乙炔也是关键物种。

如图 2 所示,对 OFP 贡献排名前 10 物种依次是异戊二烯、乙烯、丙烯醛、间/对-二甲苯、丙酮、丙烯、甲苯、异戊烷、1,2,4-三甲苯和环戊烷,累计贡献 57.7%。异戊二烯、乙烯、丙烯醛对 OFP 贡献最大,累计贡献 27.3%,在 O₃ 防控时需加强关注。对 SOAFP 贡献排名前 10 物种依次是苯、甲苯、间/对-二甲苯、甲基环己烷、邻-二甲苯、乙苯、1,2,4-三甲苯、环戊烷、间乙基甲苯和 1,3,5-三甲苯,累计贡献 86.8%。芳香烃累计贡献 86.4%,且以 C6~C8 为主,由此可见芳香烃是 SOA 生成主要贡献者。值得注意的是,甲苯、间/对-二甲苯、1,2,4-三甲苯和环戊烷这 4 个物种均出现在排名前 10 中,它们对 O₃ 和 SOA 的生成都有较大贡献,分别贡献了 25.0、1.14 μg/m³,对排名前 10 的 OFP 和 SOAFP 各贡献了 25.9%和 46.9%。因此,控制好这 4 个物种的排放,能起到 O₃ 和 PM_{2.5} 协同控制的成效。

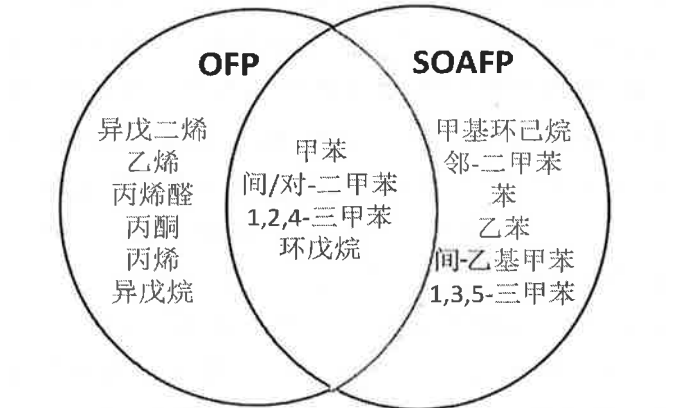


图 2 OFP 和 SOAFP 排名前 10 物种及优控物种
 Fig.2 Top 10 VOCs species ranked by OFP and SOAFP and their key species

进一步分析各功能区 OFP 排名前 10 的物种(见表 7)发现,它们包含的物种类型不尽相同,但同时含有乙烯、异戊二烯、间/对二甲苯、丙烯醛、丙烯、丙酮这 6 个物种,说明它们在各个功能区对 O₃ 的生成贡献均较大。乙烯和异戊二烯在每个功能区贡献率都最大且呈现出城郊区>文教区>工业区,这与烯烃空间变化特征一致。在工业区 OFP 排名前 10 的物种中有 4 种烷烃,文教区有 1 种,而城郊区 0 种。

各功能区 SOAFP 排名前 10 的物种均以芳香烃为主,工业区和城郊区有 8 种,文教区有 9 种,芳香烃累计浓度空间趋势为工业区>文教区>城郊区。各功能区均包含苯、甲苯、间/对-二甲苯、邻-二甲苯、乙苯、1,2,4-三甲苯,说明在各功能区这 6 类芳香烃对 SOA 生成贡献均较大。文教区和城郊区排名前 10 的物种基本一致,说明在这 2 个功能区 SOA 的来源可能相同。

就各功能区 O₃ 和 PM_{2.5} 协同控制的双控物种分析,工业区双控物种是间/对-二甲苯、环戊烷和甲基环己烷,文教区和城郊区的双控物种相同,均为间/对-二甲苯、甲苯、邻-二甲苯,由此可知各功能区双控物种均为 3 个,并以苯系物为主。因此,不论是 O₃ 污染还是 PM_{2.5} 污染,苯系物都是关键性 VOCs 前体物,控制好其排放,能有效协同控制两者的复合性污染。

研究表明,甲苯、二甲苯等苯系物通常来源于机动车尾气排放和溶剂的使用,也常用于涂料和有机合成^[36],1,2,4-三甲苯可能来源于涂装、化工等工业排放,C2~C6 烷烃是机动车尾气典型物种^[37],这说明基于 OFP 和 SOAFP 的 4 个双控物种可能主要来自工业排放和机动车尾气。甲苯与苯质量浓度比(T/B)也印证了这一推测,该比值常用来评价环境空气受机动车尾气影响程度,当 T/B<2.0 表示受机动车尾气影响显著^[38]。观测发现,遂宁大气中 T/B 为 1.54,符合机动车排放特点^{[10]4378}。因此,加强工业排放和机动车尾气的 VOCs 治理,是遂宁 O₃ 和 PM_{2.5} 协同控制的关键。各功能区双控物种不尽相同,其来源需结合污染源类型及其排放特征进一步探讨。

3 结 论

(1) 遂宁夏季 VOCs 均值为 39.4 × 10⁻⁹,OVOCs 和烷烃是主要组分,累计贡献 73.4%,有机硫最小(仅 1.6%),其余组分贡献相差不大。VOCs

表 7 各功能区 OFP 和 SOAFP 排名前 10 物种及其优控物种
Table 7 Top 10 VOCs species ranked by OFP and SOAFP and their key species in each functional area

功能区	项目	OFP			SOAFP		
		物种名称	质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	贡献率/%	物种名称	质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	贡献率/%
工业区	第一	乙烯	20.70	8.50	甲基环己烷	0.68	16.59
	第二	异戊二烯	15.33	6.29	间/对-二甲苯	0.65	15.85
	第三	间/对-二甲苯	14.77	6.06	苯	0.58	14.15
	第四	丙烯醛	14.03	5.76	甲苯	0.55	13.41
	第五	丙酮	12.74	5.23	1,2,4-三甲苯	0.51	12.44
	第六	异戊烷	12.02	4.93	邻-二甲苯	0.27	6.59
	第七	环戊烷	12.01	4.93	乙苯	0.18	4.39
	第八	丙烯	11.31	4.64	环戊烷	0.17	4.15
	第九	甲基环己烷	11.03	4.53	1,3,5-三甲苯	0.15	3.66
	第十	正戊烷	9.98	4.10	1,2,3-三甲苯	0.10	2.44
	累计值		133.92	54.97		3.84	93.67
	双控物种			间/对-二甲苯、环戊烷、甲基环己烷			
文教区	第一	乙烯	16.37	12.18	苯	0.52	20.80
	第二	异戊二烯	15.62	11.62	甲苯	0.48	19.20
	第三	丙烯醛	9.17	6.82	间/对-二甲苯	0.42	16.80
	第四	间/对-二甲苯	9.11	6.78	邻-二甲苯	0.30	12.00
	第五	丙烯	8.03	5.97	乙苯	0.21	8.40
	第六	丙酮	6.92	5.15	1,2,4-三甲苯	0.19	7.60
	第七	甲苯	6.41	4.77	癸烷	0.10	4.00
	第八	邻-二甲苯	4.36	3.24	间乙基甲苯	0.07	2.80
	第九	异戊烷	3.62	2.69	对乙基甲苯	0.06	2.40
	第十	1-丁烯	3.48	2.59	对二乙苯	0.05	2.00
	累计值		83.09	61.81		2.40	96.00
	双控物种			间/对-二甲苯、甲苯、邻-二甲苯			
城郊区	第一	异戊二烯	24.42	20.00	苯	0.48	25.26
	第二	乙烯	16.51	13.52	甲苯	0.35	18.42
	第三	丙酮	8.60	7.04	间/对-二甲苯	0.25	13.16
	第四	丙烯	8.12	6.65	乙苯	0.22	11.58
	第五	丙烯醛	7.99	6.54	邻-二甲苯	0.11	5.79
	第六	间/对-二甲苯	5.46	4.47	1,2,4-三甲苯	0.11	5.79
	第七	甲苯	4.70	3.85	对二乙苯	0.08	4.21
	第八	2-丁酮	3.14	2.57	间乙基甲苯	0.05	2.63
	第九	1-丁烯	2.70	2.21	癸烷	0.05	2.63
	第十	邻-二甲苯	2.37	1.94	壬烷	0.05	2.63
	累计值		84.01	68.79		1.75	92.10
	双控物种			间/对-二甲苯、甲苯、邻-二甲苯			

空间变化趋势为工业区>城郊区>文教区,组分在功能区间的贡献不尽相同,但 OVOCs 和烷烃均是贡献最大的组分。

(2) 遂宁 OFP 均值为 $166.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 烯烃对 OFP 贡献最大,芳香烃、OVOCs 和烷烃的贡献较接近,其余组分累计贡献仅 2.4%。异戊二烯、乙烯、丙烯醛累计贡献 27.3%。呈现出工业区>文教区>城郊区的空间变化特征。

(3) 遂宁 SOAFP 均值为 $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 芳香烃贡献最大,为 84.9%,C8 贡献最大,C10 贡献最小。有 6 种芳香烃均在各功能区 SOAFP 贡献排名前 10 物种中,以苯系物为主。

(4) 观测期间,遂宁 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 协同控制的双

控物种是甲苯、间/对-二甲苯、1,2,4-三甲苯和环戊烷,文教区和城郊区的双控物种是 3 种相同的苯系物,而工业区是间/对-二甲苯、环戊烷和甲基环己烷。工业排放和机动车尾气可能是双控物种主要来源,加强两者治理和控制,能有效实现 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 协同控制。

参考文献:

[1] LU X, HONG J Y, ZHANG L, et al. Severe surface ozone pollution in China: a global perspective[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2018, 5(8): 487-494.
[2] 陈耿, 李瑞瑜, 陈春怡, 等. 典型大气细颗粒物与臭氧复合污染过程中挥发性有机物的贡献及来源[J]. 环境污染与防治, 2022, 44(9): 1222-1227.

- [3] SONG M, LI X, YANG S, et al. Spatiotemporal variation, sources, and secondary transformation potential of volatile organic compounds in Xi'an, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(6): 4939-4958.
- [4] 高璟赞, 肖致美, 徐虹, 等. 2019年天津市挥发性有机物污染特征及来源[J]. *环境科学*, 2021, 42(1).
- [5] 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.
- [6] 金丹. 上海城郊夏季大气 VOCs 在臭氧生成中的作用[J]. *环境科学*, 2022, 43(1): 132-139.
- [7] 张博韬, 安欣欣, 王琴, 等. 2015年北京大气 VOCs 时空分布及反应活性特征[J]. *环境科学*, 2018, 39(10): 4400-4407.
- [8] TURPIN B J, HUNTZICKER J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS[J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(23): 3527-3544.
- [9] 虞小芳, 程鹏, 古颖纲, 等. 广州市夏季 VOCs 对臭氧及 SOA 生成潜力的研究[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3).
- [10] 张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 等. 郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析[J]. *环境科学*, 2019, 40(10).
- [11] 陆嘉晖, 吴影, 刘慧琳, 等. 南宁市冬季挥发性有机物特征及其来源分析[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(8): 3616-3625.
- [12] 段玉森. 基于 SOA 和 O₃ 生成潜力的上海市 VOCs 优控物种研究[J]. *中国环境监测*, 2020, 36(2).
- [13] 林旭, 严仁端, 金嘉佳, 等. 基于 SOA 和 O₃ 生成潜力的杭州市 PM_{2.5} 和 O₃ 协同控制[J]. *环境科学*, 2022, 43(4).
- [14] MOZAFFAR A, ZHANG Y L, FAN M Y, et al. Characteristics of summer time ambient VOCs and their contributions to O₃ and SOA formation in a suburban area of Nanjing, China[J]. *Atmospheric Research*, 2020, 240: 104923.
- [15] 危诗敏, 冯鑫媛, 王式功, 等. 四川盆地多层逆温特征及其对大气污染的影响[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(3): 1005-1013.
- [16] AN Z S, HUANG R J, ZHANG R Y, et al. Severe haze in northern China: a synergy of anthropogenic emissions and atmospheric processes[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116(18): 8657-8666.
- [17] 常美玉, 向卫国. 川西地区空气污染特征及气象影响因素分析[J]. *成都信息工程大学学报*, 2019, 34(1): 92-99.
- [18] XIONG C, WANG N, ZHOU L, et al. Component characteristics and source apportionment of volatile organic compounds during summer and winter in downtown Chengdu, southwest China[J]. *Atmospheric Environment*, 2021, 258: 118485.
- [19] 熊超, 李建军, 杨复沫, 等. 成都市冬季重污染过程中挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(5): 590-596.
- [20] LI J, ZHAI C Z, YU J Y, et al. Spatiotemporal variations of ambient volatile organic compounds and their sources in Chongqing, a mountainous megacity in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 1442-1452.
- [21] 刘芮伶, 翟崇治, 李礼, 等. 重庆市 VOCs 浓度特征和关键活性组分[J]. *中国环境监测*, 2017, 33(4): 118-125.
- [22] 徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 等. 宜宾市冬季挥发性有机物污染特征及来源[J]. *环境科学研究*, 2019, 32(6): 1020-1025.
- [23] 雷熊, 都雯, 李丹毓, 等. 南充城区秋季 VOCs 污染特征及来源分析[J]. *四川环境*, 2020, 39(2): 55-64.
- [24] 唐红军, 张凯, 杨永安, 等. 遂宁市 2013 年大气污染特征及成因[J]. *中国环境监测*, 2015, 31(5): 27-33.
- [25] CARTER W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. *Air & Waste*, 1994, 44(7): 881-899.
- [26] GROSJEAN D. In situ organic aerosol formation during a smog episode: estimated production and chemical functionality[J]. *Atmospheric Environment*, 1992, 26(6): 953-963.
- [27] 吴进, 张承龙, 王瑞雪, 等. 离子液体吸收废印刷电路板热拆解过程中挥发性有机物——基于 COSMO-RS 模型[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(5): 1946-1952.
- [28] 易霄霄, 李姜豪, 李光华, 等. 铜川市秋冬季大气 VOCs 特征及其 O₃ 和 SOA 形成潜力分析[J]. *环境科学*, 2022, 43(11).
- [29] 刘芮伶, 李礼, 余家燕, 等. 重庆市夏秋季 VOCs 对臭氧和二次有机气溶胶生成潜力的估算[J]. *环境科学研究*, 2017, 30(8): 1193-1200.
- [30] 刘齐, 卢星林, 曾鹏, 等. 柳州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析[J]. *环境科学*, 2021, 42(1): 65-73.
- [31] 银媛媛, 文建辉, 张旭峰. 桂林市城区大气 VOCs 污染特征及对 O₃ 和 SOA 的生成潜力[J]. *中国环境监测*, 2020, 36(4): 29-35.
- [32] 王振, 李春玉, 余益军, 等. 2019 年夏季常州市挥发性有机物污染特征分析[J]. *环境监控与预警*, 2021, 13(2): 55-59.
- [33] 高亢, 章慧, 刘梦迪, 等. 芜湖市大气挥发性有机物污染特征、大气反应活性及源解析[J]. *环境科学*, 2020, 41(11): 4885-4894.
- [34] 王敏玲, 王晓军, 李斌, 等. 烟台市大气 VOCs 污染特征及臭氧生成潜力分析[J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(增刊 1): 210-216.
- [35] 景盛翔, 高雅琴, 沈建东, 等. 杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性[J]. *环境科学*, 2020, 41(12): 95-104.
- [36] SRIVASTAVA A S B, DUTTA S A. Source apportionment of ambient VOCs in Delhi city[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 343(1/2/3): 207-220.
- [37] LIU Y H, WANG H L, JING S A, et al. Characteristics and sources of volatile organic compounds (VOCs) in Shanghai during summer: implications of regional transport[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 215: 116902.
- [38] 乔月珍, 陈凤, 李慧鹏, 等. 连云港不同功能区挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜力[J]. *环境科学*, 2020, 41(2): 630-637.

编辑: 黄 苇 (收稿日期: 2022-09-10)