基于观测模型的重庆大气臭氧污染成因与来源解析

苏榕¹, 陆克定^{1*}, 余家燕², 谭照峰¹, 蒋美青¹, 李晶¹, 谢绍东¹, 吴宇声¹, 曾立民¹, 翟崇治², 张远航^{1†}

1. 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;

2. 重庆市环境监测中心, 重庆 401147

* 通讯作者, E-mail: k.lu@pku.edu.cn

† 通讯作者, E-mail: yhzhang@pku.edu.cn

收稿日期: 2017-03-16; 接受日期: 2017-08-28; 网络版发表日期: 2017-12-10

环境保护部公益性行业科研专项项目(编号: 201509001)、国家科技支撑计划项目(编号: 2014BAC21B01)和重庆市臭氧污染源追踪及周边影响域研究项目资助

摘要 2015年夏季, 在重庆开展了针对臭氧污染形成机制的多站点空气质量联合观测实验, 使用局地臭氧化学收支分析、相对增量反应活性和经验动力学模型等多种方法对重庆臭氧的来源、局地光化学产生速率和控制因素、关键VOCs物种进行了定量分析. 研究发现, 重庆具有较高的局地光化学臭氧污染潜势, 污染日城区上风向南泉站、城区市超级站和城区下风向山区背景站缙云山站的局地臭氧化学生成速率均较快, 平均值约为 $30 \times 10^{-9} \text{V/V h}^{-1}$ 左右, 日间化学积累可达 $180 \times 10^{-9} \text{V/V}$ 以上, 臭氧高值区主要集中在下风向郊区和重庆市上空, 多数站点监控区域的局地臭氧化学生成主要受VOCs控制, 其中VOCs的活性以芳香烃与烯烃为主; 结合VOCs的来源解析, 发现局地臭氧产生主要受机动车和溶剂使用源排放的VOCs控制. 此外, 西北部郊区站点表征区域属于 NO_x 控制区, 污染过程中郊区站点臭氧化学生成速率提升显著, 臭氧增量对 NO_x 敏感性强. 综合而言, 重庆现阶段臭氧污染控制应以VOCs控制为主, 但重污染过程中区域 NO_x 削减对于降低重庆臭氧峰值浓度有重要意义.

关键词 臭氧, 重庆, 光化学, NO_x , VOCs, 敏感性分析, 相对增量反应活性, EKMA

1 引言

光化学烟雾是大气中的氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs)等一次污染物在太阳紫外辐射作用下形成的具有高浓度臭氧和低能见度的环境污染现象, 最先于1943年在美国洛杉矶发现, 后广泛发生于欧

美、东亚等地区的大城市和石化工业带(Hidy, 2000; Kleinman等, 2000; NRC, 1991). 中国的城市臭氧污染研究始于20世纪70年代的兰州光化学烟雾污染观测实验, 但直到21世纪初才陆续开展臭氧的常规测量. 近年来中国主要城市区域臭氧浓度呈持续上升趋势, 高浓度臭氧污染多发生在三大典型城市群区域(京津

中文引用格式: 苏榕, 陆克定, 余家燕, 谭照峰, 蒋美青, 李晶, 谢绍东, 吴宇声, 曾立民, 翟崇治, 张远航. 2018. 基于观测模型的重庆大气臭氧污染成因与来源解析. 中国科学: 地球科学, 48: 102–112, doi: 10.1360/N072017-00083

英文引用格式: Su R, Lu K D, Yu J Y, Tan Z F, Jiang M Q, Li J, Xie S D, Wu Y S, Zeng L M, Zhai C Z, Zhang Y H. 2018. Exploration of the formation mechanism and source attribution of ambient ozone in Chongqing with an observation-based model. Science China Earth Sciences, 61: 23–32, doi: 10.1007/s11430-017-9104-9

冀、长三角、珠三角)的市区或郊区. 北京市区夏季臭氧浓度于1982~2011年间呈现上升趋势(Shao等, 2006; Zhang等, 2014), 2005年夏天更是在北京以北50km的郊区观测到了小时浓度高达286ppb的臭氧污染(Wang等, 2006; 1ppb=1 $\mu\text{g L}^{-1}$). 长三角区域背景站点臭氧月均浓度于1991~2006年间以1.8ppb a^{-1} 的速度上升(Xu等, 2008). 2006~2011年珠三角臭氧浓度以0.9ppb a^{-1} 的速度上升(Li等, 2014), 多次观测到浓度达200ppb以上的臭氧污染(Lu等, 2010b; Xue等, 2016; Zhang等, 2007; Zhang等, 2008b).

为控制臭氧污染, 中国多地展开了臭氧生成机制的研究, 以探讨局地臭氧生成敏感性(Wang等, 2017). 研究表明, 城区由于臭氧前体物排放强, VOCs/ NO_x 比值低, 多为VOCs控制, 其中活性芳烃与烯烃的贡献最大, 如广州(Lu等, 2010b; Shao等, 2009; Zhang等, 2008a)、香港(Xue等, 2014; Zhang等, 2007)、北京(Liu等, 2012; Lu等, 2010a)、上海(Geng等, 2007)等. 随着气团由城区向下风向移动, 臭氧生成逐渐过渡到 NO_x 控制. 乡村地区则因为生物源VOCs排放量较高, 多为 NO_x 控制, 如泰山(Kanaya等, 2009)、武清(Ran等, 2012)和燕山(Wei等, 2015)等.

重庆位于四川盆地, 三面环山, 长江、嘉陵江穿城而过, 有着与平原城市显著不一样的地形地貌和气象条件. 作为典型的山地城市, 重庆市风速小、云雾多、湿度大、逆温频繁, 导致污染物在盆地内聚集增长, 城市和区域大气污染严重. 近年来随着人口密度的增加, 能源消费逐步集中, 夏季也出现了区域性臭氧污染问题(Zheng等, 1998; 黄伟等, 2015). 2012年北碚区臭氧夏季平均浓度为 $(48.8 \pm 32.6) \mu\text{g m}^{-3}$ 且工作日浓度显著低于周末(徐鹏等, 2014). 2013开展新空气质量评价以来, 重庆市夏季臭氧超标问题凸显, 2013~2015年臭氧超标天数累计达到65天(<http://www.cepb.gov.cn/>). 臭氧污染主要集中在6~8月, 近地表臭氧浓度具有主城核心区域较低而周围地区较高的空间分布特征, 最高小时浓度出现在午后16点左右(刘姣姣等, 2014). 祁心等(2014)对VOCs进行了相关研究, 发现烯烃和芳香烃对臭氧生成贡献最大, 且北碚区大气VOCs主要源于机动车排放, 贡献比约为50%.

重庆作为“大气区域联防联控”重点区域之一, 基础性监测数据较为充足, 但有关臭氧的研究与其他直辖市相比较少, 有学者分别针对臭氧浓度变化与气

象、前体物浓度的相关性进行了研究(Guttikunda等, 2005; 刘萍等, 2013; 刘芮伶等, 2017), 但是在观测站点布设与臭氧生成机制等方面都不够全面, 不足以代表重庆主城区整体情况, 对本地光化学烟雾成因和机理研究更为薄弱. 本研究针对重庆地区独特的地形、气象、排放现状, 基于重庆市环境监测网络, 开展综合观测实验, 并使用基于观测的模型对局地臭氧光化学收支和主控因子进行了系统分析.

2 研究方法

2.1 观测实验

针对典型臭氧污染过程, 于2015年8~9月在重庆市区和郊区开展了一次多站点的空气质量联合观测实验. 观测实验在城区主导风向上布设3个综合观测站, 对臭氧及相关参数进行了全面测量, 主要用于分析臭氧的消亡机制, 它们分别是上风向郊区南泉站(海拔294m), 城区市超级站(海拔326m)和下风向背景站缙云山站(海拔910m). 其中以市超级站为代表的臭氧污染研究站点的测量参数配置如表1所示. 为了对重庆总体情况有所了解, 采用了市监测网数据, 监测网对痕量气体 O_3 、 NO/NO_2 和 CO 进行了测量, 每日凌晨开展了自动标定. 其中 NO/NO_2 使用热电42i进行测量, 该仪器通过钼转化炉将 NO_2 转化成 NO 进行测量, 此 NO_2 测量结果会受到高氧化态含氮化合物的干扰(Zhang等, 2008a), 其干扰作用在市区可忽略, 在郊区和山区较明显(Xu等, 2013). 另外, 针对VOCs做了特别考虑: 3个综合观测站对VOCs进行了为期一个月的在线测量, 使用的仪器为在线气相色谱-质谱联用仪(GC-FID/MS, TH300B), 测量时间分辨率为1h, 观测前后各进行一次多点标定, 观测期间每晚进行自动校准; 4个离线加强站, 观测期间每天利用苏玛罐在早上8:30~9:30, 下午14:00~15:00进行一日两次VOCs离线采样, 测量设备和方法与综合观测站相同; 12个特征日采样点, 采样方法同4个离线加强站, 但仅于9月1日、9月7日、10月28日3个特征日进行VOCs离线采样.

2.2 模型分析

通过局地臭氧化学收支模拟, 估算近地面臭氧光化学生成速率, 确定当地臭氧光化学污染潜势. 在此基础上, 用相对增量反应活性(Relative Incremental

表1 市超级站关键光化学参数的测量及仪器性能

测量参数	测量仪器	准确度(1σ)	检测限(10 ⁻⁹ V/V)
O ₃	热电49i	5%	0.5
NO、NO ₂ 、NO _x	热电42i	10%	0.06, 0.3, 0.05
VOCs	气相色谱-质谱联用仪	10%	0.01~0.07
CO	热电48i	5%	4
HONO	湿式扩散管	15%	0.05
PAN	PAN在线测量仪	15%	0.005
jO ¹ D、jNO ₂ 、jHONO	光谱辐射计	10%	—

Reactivity, RIR)与经验动力学模拟法(Empirical Kinetics Modeling Approach, EKMA)探究影响当地臭氧光化学污染的主要因素,采用多种方法分析不同污染条件下的臭氧污染影响因素,以厘清重庆臭氧污染的成因与来源.

2.2.1 局地臭氧化学收支模拟

光化学反应是近地面臭氧的主要来源,大气中的过氧自由基(HO₂、RO₂)氧化NO生成NO₂,NO₂随后光解生成O₃,其过程可由R1~R3来表示(Chameides和Walker, 1973; 唐孝炎等, 2006).

因此,臭氧的光化学总生成速率可以表示为

$$\begin{aligned} F_{\text{O}_3} &= k_1[\text{HO}_2][\text{NO}] + k_2[\text{RO}_2][\text{NO}] \\ &= k([\text{HO}_2] + [\text{RO}_2])[\text{NO}]. \end{aligned} \tag{1}$$

同时,臭氧还可以通过光解、臭氧烯烃反应、臭氧自由基反应、NO₂光化学等反应去除(如R4~R8所示),臭氧光化学去除速率可以通过式(2)计算.

$$\begin{aligned} D_{\text{O}_3} &= k_4[\text{O}^1\text{D}][\text{O}_2] + k_5[\text{O}_3][\text{OLE}] + k_6[\text{O}_3][\text{OH}] \\ &\quad + k_7[\text{O}_3][\text{HO}_2] + k_8[\text{NO}_2][\text{OH}]. \end{aligned} \tag{2}$$

臭氧的净光化学产生速率 P_{O_3} 即为 F_{O_3} 与 D_{O_3} 之差.

2.2.2 相对增量反应活性法

相对增量反应活性(RIR)是影响臭氧生成速率(P_{O_3})的重要指标之一. Cardelino和Chameides(1995)开发的基于观测的模型(Observation-Based Model, OBM)通过估算各臭氧前体物的RIR来判定臭氧生成敏感性. 本研究中,OBM采用RACM2机理,首先模拟计算出实测一次排放污染物(X)的源效应(S(X)),以及未观测物种的浓度随时间的变化;然后进行一系列改变臭氧前体物源效应的敏感性计算,主要一次排放污染物的RIR可由式(3)计算得到.

$$\text{RIR}(\text{X}) = \frac{\Delta P_{\text{O}_3}(\text{X}) / P_{\text{O}_3}(\text{X})}{\Delta S(\text{X}) / S(\text{X})}, \tag{3}$$

式中, X为某类特定一次排放污染物种, $P_{\text{O}_3}(\text{X})$ 为10:00~18:00臭氧生成潜势, $S(\text{X})$ 为物种X的源效应, $\Delta S(\text{X})$ 为假设的源效应变化量, $\Delta P_{\text{O}_3}(\text{X})$ 为源效应变化 $\Delta S(\text{X})$ 后 $P_{\text{O}_3}(\text{X})$ 的变化量, RIR(X)即代表了物种X的相对增量反应活性. 本研究中,对一次排放污染物(X)的源效应进行20%的削减进行研究.

2.2.3 经验动力学模拟法

EKMA曲线指的是由不同的NO_x和VOCs初始浓度对应的O₃生成所绘制而成的O₃等浓度曲线. EKMA曲线作为一种联系一次污染物与二次污染物的纽带,可通过式(4)用于定量O₃、NO_x和VOCs三者之间复杂的非线性关系,用于研究城市臭氧浓度与前体物敏感

性关系.

$$P_{O_3} = f(NO_x \pm \Delta NO_x, VOCs \pm \Delta VOCs). \quad (4)$$

本研究采用EKMA曲线, 以求获得重庆市 NO_x 与VOCs协同控制方案. 然而, 考虑到天然源的排放不受人为控制, 本研究在绘制EKMA曲线时不对异戊二烯进行灵敏度试验, 具体方法如下: 基于RACM2机理, 通过一系列情景假设, 绘制不同 NO_x 与人为源AHC活性下的臭氧净生成 P_{O_3} 等值线, 定性、定量研究 O_3 - NO_x -AHC敏感性. 在一系列情景假设中, 研究时段为10:00~16:00. 将除 NO_x 与AHC以外的物种实测平均值作为模型的约束条件. 此外, 对 NO_x 和AHC分别设置30个排放情景, 共900个情景, 由此计算不同条件下的臭氧生成速率, 绘制EKMA曲线.

3 结果和讨论

3.1 臭氧和前体物污染的时空分布

图1给出了3个综合观测站臭氧及其相关参数(辐射、温度、 NO 、 NO_2 、 O_3 、 O_x 、ISO、AHC)的时间序列. 观测期间, 重庆市区多为小风静稳天气, 平均气温达 25°C , 平均相对湿度约为70%. O_3 浓度从高到低依次为: 缙云山站>南泉站>市超级站, 这与城区 NO_x 浓度高存在 NO_x 不利效应的理论是相符的. 城市点市超级站由于交通排放较强, 郊区点南泉受到当地工业区与交通排放的共同影响, NO_x (两站均值 $23 \times 10^{-9}\text{V/V}$)和AHC(两站均值 $27 \times 10^{-9}\text{V/V}$)的浓度显著高于缙云山(NO_x 均值 $5 \times 10^{-9}\text{V/V}$, AHC均值 $10 \times 10^{-9}\text{V/V}$). 郊区站点缙云山的ISO浓度(均值 $0.5 \times 10^{-9}\text{V/V}$)明显比南泉、市

图1 观测期间3个综合观测站的辐射($J(O^1D)$)、温度、 NO 、 NO_2 、 O_3 、 O_x 、ISO、AHC时间序列
南泉站、市超级站和缙云山站观测结果分别用蓝色、红色和绿色直线表示

超级站高, 且高值出现在午后, 与光照、温度正相关.

为进一步探究臭氧污染的空间分布, 图2统计了数据较为完整的两个特征日(9月1日、9月7日)各观测站的臭氧最大8h浓度, 以及各类VOCs的OH反应活性. 观测站点被缙云山、中梁山、铜锣山3个山脉分为两大区域, 除中心城区部分站点(市超级站, 解放碑, 两路口)外, 大部分站点的臭氧白天8h最大值均接近或超过国家二级标准, 高值区主要集中在主城西部、上风向南泉、下风向缙云山. 位于主城西部、中梁山西侧的几个站点的臭氧浓度呈现白市驿<虎溪<缙云山, 由上风向下风向浓度递增的趋势; 中梁山东侧, 臭氧白天8h浓度基本呈现主城区较低, 上下风向郊区较高的特点. 各站点由于受到交通排放、工业排放、生物排放的影响, VOCs的组成也有所不同. 主城中西部(市超级站周边站点)各类VOCs总活性(k_{TVOC})较高, 且活性以芳香烃为主, 市超级站、两路口、南部站点及北部站点则是烯烃的活性最高, 缙云山则生物排放影

响显著.

结合各类污染物浓度与气象条件, 考虑各项参数测量的完整性, 并排除阴天天气, 本研究选取了8月29日至9月1日作为臭氧超标日, 8月26~28日、9月2~4日、9月6~10日、9月12日作为臭氧达标日, 开展局地臭氧化学收支和主控因子分析.

图3给出了3个综合观测站臭氧超标日与达标日的温度、 O_3 、 NO_2 、 O_x 、VOCs的平均日变化. 总的来说, 臭氧超标易发生在光照较强、温度较高的情况下. 臭氧超标日情况下, 南泉和市超级站的 O_3 浓度、 NO_2 浓度、人为源VOCs活性与缙云山的天然源活性明显高于达标日. 3个站点的臭氧峰值出现时间有先后, 同时由于夜晚边界层混合不均匀导致臭氧垂直分布明显, 夜间有高浓度的臭氧积累在海拔较高的缙云山站点. 这一结果也从侧面说明了: 重庆当地的臭氧污染具有显著区域性, 且大量的臭氧积累在重庆市区上空, 开展相关控制措施的空间尺度应至少为重庆市.

图2 特征日观测期间各站点臭氧最大8h浓度以及各站点各类VOCs的OH反应活性

浓度单位: $10^{-9}V/V$; 活性单位: s^{-1} . 红色圆点, VOCs在线综合观测站; 黄色圆点, VOCs离线加强观测站; 青色圆点, VOCs特征日离线观测站

图3 综合观测站臭氧超标日(红色)与达标日(蓝色)平均日变化对比

从左往右三列分别为南泉站、市超级站、缙云山站的结果

3.2 局地臭氧化学收支分析

臭氧浓度的改变是局地光化学(包括生成和去除)与区域传输(包括输入与输出)共同作用的结果. 局地光化学和区域传输对一个站点臭氧生成的影响可正(生成和输入)可负(去除和输出). 本研究中, 我们利用观测值与基于观测的模型结果来分析局地光化学作用与区域传输对臭氧生成的贡献. 计算公式如下:

$$R_{\text{trans}} = R_{\text{meas}} - R_{\text{chem}} \quad (5)$$

式中, R_{chem} 是局地臭氧光化学产生速率 P_{O_3} , 通过OBM计算得到; R_{meas} 为臭氧实测浓度变化率, 两者的差值即为区域传输的贡献.

图4展示了臭氧超标日3个综合观测站的局地生成与区域传输对站点臭氧浓度的贡献. 南泉站、市超级站、缙云山站于超标日的局地臭氧生成速率分别为 30×10^{-9} 、 35×10^{-9} 、 $35 \times 10^{-9} \text{ V/V h}^{-1}$, 日间化学积累分别

图4 臭氧超标日3个综合观测站臭氧局地生成和区域传输关系

达 172×10^{-9} 、 $186 \times 10^{-9} \text{V/V}$ 。与其他地区的研究结果相比, 墨西哥臭氧局地生成速率约为 $48 \times 10^{-9} \text{V/V h}^{-1}$ (Shirley等, 2006), 纽约 $20 \times 10^{-9} \text{V/V h}^{-1}$ (Ren等, 2003), 东京 $11 \times 10^{-9} \text{V/V h}^{-1}$ (Kanaya等, 2008), 珠三角城区 $40 \times 10^{-9} \text{V/V h}^{-1}$ (Lu等, 2010b), 北京城区、乡村地区分别为 70×10^{-9} 、 $30 \times 10^{-9} \text{V/V h}^{-1}$ (Lu等, 2010a), 重庆有着较快的局地臭氧生成速率, 臭氧浓度的上升主要来自于局地光化学过程。化学收支分析结果表明, O_3 的区域传输以水平输出或垂直扩散为主, 日间少数时刻也不乏 O_3 的外来输入。缙云山由于是个海拔较高的区域背景点, 有较高的臭氧浓度本底值, 同时臭氧局地生成速率较快, 故在区域传输与局地生成的共同作用下, 臭氧平均浓度明显高于其他站点。总的来说, 南泉、市超级站、缙云山3个站点白天的局地臭氧光化学生成对当地臭氧浓度的贡献十分显著。

3.3 局地臭氧化学的成因分析

使用OBM计算了观测期间综合观测站在数据较完整的晴朗天气下主要一次污染物—— NO_x 、人为源VOCs(AHC)、天然源VOCs(NHC)和CO的RIR时间序列(图5)。南泉站点AHC的RIR值大, 而 NO_x 的RIR全为负值, 说明其臭氧生成完成受人为源VOCs控制, 且呈现 NO_x 削减的不利效应; 依此类推, 市超级站也明显属于VOCs控制区, 但9月3日表现出过渡区的情况; 缙云山 NO_x 的RIR值远高于AHC和NHC, 显示其主要受 NO_x 控制。CO的RIR结果表明, 削减CO对臭氧的控制总体有利但其总体效果并不显著。

以南泉、市超级站、缙云山3个站点的 NO_x 、VOC、温度和气压等观测数据的平均值做约束, 使用OBM情景模拟绘制的重庆市EKMA分析结果如图6a所示。图中曲线为模型计算的净臭氧生成速率 P_{O_3} , EKMA脊线(图6a黑色直线)根据3个综合观测站的平

均值计算得到, 白色阴影部分为脊线的计算误差和各站点的脊线变化区间, 我们大致可以认为, 位于脊线上方或阴影区域内的站点, 其臭氧生成属于VOCs控制区或过渡区; 位于脊线下方阴影区以外的站点, 其臭氧生成主要受 NO_x 影响。

EKMA图中, 南泉、市超级站位于脊线上方, 臭氧生成以VOCs控制为主, 缙云山则明显位于脊线下方, 且其臭氧化学对 NO_x 活性尤为敏感, 小幅度的 NO_x 浓度上升会造成臭氧生成速率的大幅上涨。图6b~d给出了3个综合观测站在观测期间、超标日和达标日平均日变化条件下RIR的计算结果。结果表明, 不管是观测平均, 还是超标日和达标日平均, 重庆市臭氧控制区的分布比较稳定, 即市超级站和南泉所代表的市区总是处于VOCs控制区, 而缙云山所代表的郊区和高空点位总处于 NO_x 控制。此外, 其他城市站点均分布在EKMA曲线脊线上方或附近, 臭氧生成以 NO_x 滴定区与过渡区为主, 臭氧生成主要受VOCs控制; 少数郊区站点, 如白市驿、天生、鱼新街明显分布在脊线下方, 在这些站点, 控制 NO_x 的排放能有效地减少局地臭氧生成。考虑人为源影响较小的站点(缙云山、白市驿、天生、鱼新街、虎溪)的 NO_2 浓度因测量干扰而偏高的现象, 位于脊线以下的站点的 NO_x 控制属性会更加显著, 而虎溪有可能由过渡区变为 NO_x 控制区。

综合而言, 重庆市臭氧生成速率主要受到VOCs控制, 应着重控制高活性VOCs的排放, 但在区域尺度上, 郊区和高空站点中臭氧产生速率随 NO_x 变化敏感性高, 臭氧产生速率快, 因而区域尺度上的 NO_x 控制也十分重要。

3.4 VOCs活性和来源解析

为了制定VOCs控制策略, 对臭氧超标日与达标日的各类VOCs物种各碳数分类, 并统计其RIR值(图7)。

图 5 观测期间3个综合观测站四种主要臭氧前体物类别的相对增量反应活性(RIR)

图 6 重庆局地臭氧化学控制因素分析结果

(a) 重庆经验动力学模型模拟结果(EKMA), 横轴为人为源VOCs的OH反应活性, 纵轴为 NO_x 的OH反应活性, 等值线为局地臭氧产生速率, 单位: $10^{-9} \text{V/V h}^{-1}$. 白色阴影部分代表了脊线计算误差, 可理解为过渡区的范围. EKMA中的15个站点是: 南泉NQ、市超级站CZ、缙云山JYS、鸳鸯YY、解放碑JFB、高家花园GJHY、观音桥GYQ、两路LL、杨家坪YJP、唐家沱TJT、茶园CY、天生TS、鱼新街YXJ、虎溪HX、白市驿BSY. (b)~(d) 给出了3个综合观测站在观测期间、超标日和达标日平均日变化条件下RIR的计算结果

图7 各类VOCs于臭氧超标日、达标日臭氧相对增量反应活性(RIR)的比例分析

图8 VOCs来源解析结果

(a)基于PMF模型的重庆市VOCs平均来源构成以及(b)PMF和RIR相结合的3个综合观测站各类VOCs排放源的相对增量反应活性。机动车排放: 红色, 柴油车排放: 蓝色, 溶剂使用: 橘黄色, 工艺过程: 橙色, 区域背景: 青色, 天然源: 绿色

结果表明, 所有站点的天然源异戊二烯均对臭氧生成有着不可忽视的贡献, 如臭氧超标日由温度较高导致的高活性尤为明显。人为源VOCs的贡献则各有不同。南泉的人为源VOCs(AHC)中, C8、C9的活性芳烃和C2、C3、C4的低碳烯烃贡献相当。市超级站C2、C3、C4低碳烯烃的贡献显著。缙云山站点人为源VOC中烯烃贡献也不容忽视。

为进一步诊断观测期间每类VOCs源对臭氧生成的贡献, 本研究采用正矩阵因子模型(PMF)对VOCs进行了源解析, 解析得到六类主要源, 它们所代表的排放源及其占总VOCs浓度的百分比分别为: 机动车排放(22%)、柴油车排放(8%)、溶剂使用(9%)、工艺过程(23%)、区域背景(14%)与天然源(14%)。由PMF模型输出的结果可确定各VOCs物种在六类污染源中的

分配比例. 针对各类源分别进行20%的削减并计算其相对增量反应活性, 结果如图8b所示. 结果显示, 整体上, 几类人为源中对重庆市臭氧贡献最大的为机动车排放, 其次是溶剂使用源. 其中机动车源以C2、C3、C4的低碳烯烃为主, 溶剂使用源中以C8、C9的活性芳烃为主, 该结果与前面所述的RIR结果相一致.

4 结论

基于2015年夏季重庆多站点空气质量联合观测实验, 分析了重庆臭氧及其前体物的区域污染状况, 使用基于观测的模型重点探讨了3个综合观测站(南泉站、市超级站、缙云山站)的臭氧生成机制和来源, 结果表明:

(1) 重庆臭氧高值区主要集中在上风向郊区(南泉、鱼新街)与下风向郊区(主城西部与北部郊区缙云山), 且有高浓度臭氧积累在高空气团中.

(2) 重庆具有较快的局地臭氧产生速率, 对局地臭氧浓度贡献显著, 臭氧污染日的臭氧局地生成速率均值可达 $30 \times 10^{-9} \text{V/V h}^{-1}$, 日间臭氧化学产生潜势显著超标.

(3) 重庆大多数站点位于人为源VOCs控制区或过渡区, 西北部郊区站点属于 NO_x 控制区. 对臭氧化学生成潜势贡献最大的物种主要来自机动车排放的低碳烯烃与溶剂使用源排放的芳香烃(以C8、C9芳香烃为主).

综上所述, 重庆局地臭氧化学产生潜势大, 市域内的控制对于现阶段臭氧污染遏制应有显著效果, 局地臭氧控制策略以VOCs控制为主, 主要是控制机动车和溶剂使用源的VOCs排放; 污染过程中远郊区下风向站点 NO_x 敏感性始终较强, 显示 NO_x 削减对区域重污染过程的抑制较重要, 应结合区域模型在更大尺度上对 NO_x 减排进行综合规划.

致谢 感谢在联合观测实验期间重庆市环境保护局等单位给予的支持.

参考文献

- 黄伟, 余家燕, 唐晓, 许丽萍, 刘敏. 2015. 重庆夏季区域臭氧污染状况与成因分析. *四川环境*, 34: 91–96
- 刘姣姣, 蒋昌潭, 宋丹, 安贝贝. 2014. 重庆夏季近地面臭氧变化规

- 律及影响因素分析. *重庆大学学报*, 37: 91–98
- 刘萍, 翟崇治, 余家燕, 鲍雷, 黄伟. 2013. 重庆大气中臭氧浓度变化及其前体物的相关性分析. *环境科学与管理*, 38: 40–43
- 刘芮伶, 翟崇治, 李礼, 余家燕, 刘敏, 许丽萍, 冯凝. 2017. 重庆主城夏秋季VOCs浓度特征及来源研究. *环境科学学报*, 37: 1260–1267
- 祁心, 郝庆菊, 吉东生, 张军科, 刘子锐, 胡波, 王跃思, 江长胜. 2014. 重庆市北碚城区大气中VOCs组成特征研究. *环境科学*, 35: 3293–3301
- 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 2006. *大气环境化学*. 北京: 高等教育出版社
- 徐鹏, 郝庆菊, 吉东生, 张军科, 刘子锐, 胡波, 王跃思, 江长胜. 2014. 重庆市北碚城区大气污染物浓度变化特征观测研究. *环境科学*, 35: 820–829
- Cardelino C A, Chameides W L. 1995. An observation-based model for analyzing ozone precursor relationships in the urban atmosphere. *J Air Waste Manage Association*, 45: 161–180
- Chameides W, Walker J C G. 1973. A photochemical theory of tropospheric ozone. *J Geophys Res*, 78: 8751–8760
- Geng F H, Zhao C S, Tang X, Lu G L, Tie X X. 2007. Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: A case study. *Atmos Environ*, 41: 989–1001
- Guttikunda S K, Tang Y, Carmichael G R, Kurata G, Pan L, Streets D G, Woo J H, Thongboonchoo N, Fried A. 2005. Impacts of Asian megacity emissions on regional air quality during spring 2001. *J Geophys Res*, 110: D20301
- Hidy G M. 2000. Ozone process insights from field experiments—Part I: Overview. *Atmos Environ*, 34: 2001–2022
- Kanaya Y, Fukuda M, Akimoto H, Takegawa N, Komazaki Y, Yokouchi Y, Koike M, Kondo Y. 2008. Urban photochemistry in central Tokyo: 2. Rates and regimes of oxidant ($\text{O}_3 + \text{NO}_2$) production. *J Geophys Res*, 113: D06301
- Kanaya Y, Pochanart P, Liu Y, Li J, Tanimoto H, Kato S, Suthawaree J, Inomata S, Taketani F, Okuzawa K, Kawamura K, Akimoto H, Wang Z F. 2009. Rates and regimes of photochemical ozone production over Central East China in June 2006: A box model analysis using comprehensive measurements of ozone precursors. *Atmos Chem Phys*, 9: 7711–7723
- Kleinman L I, Daum P H, Imre D G, Lee J H, Lee Y N, Nunnermacker L J, Springston S R, Weinstein-Lloyd J, Newman L. 2000. Ozone production in the New York City urban plume. *J Geophys Res*, 105: 14495–14511
- Li J F, Lu K D, Lv W, Li J, Zhong L J, Ou Y B, Chen D H, Huang X, Zhang Y H. 2014. Fast increasing of surface ozone concentrations in Pearl River Delta characterized by a regional air quality monitoring network during 2006–2011. *J Environ Sci*, 26: 23–36
- Liu Z, Wang Y, Gu D, Zhao C, Huey L G, Stickel R, Liao J, Shao M, Zhu T, Zeng L, Amoroso A, Costabile F, Chang C C, Liu S C. 2012.

- Summertime photochemistry during CAREBeijing-2007: RO_x budgets and O_3 formation. *Atmos Chem Phys*, 12: 7737–7752
- Lu K D, Zhang Y H, Su H, Brauers T, Chou C C, Hofzumahaus A, Liu S C, Kita K, Kondo Y, Shao M, Wahner A, Wang J L, Wang X S, Zhu T. 2010a. Oxidant ($\text{O}_3 + \text{NO}_2$) production processes and formation regimes in Beijing. *J Geophys Res*, 115: D07303
- Lu K D, Zhang Y H, Su H, Shao M, Zeng L M, Zhong L J, Xiang Y R, Chang C C, Chou C K C, Wahner A. 2010b. Regional ozone pollution and key controlling factors of photochemical ozone production in Pearl River Delta during summer time. *Sci China Chem*, 53: 651–663
- NRC. 1991. Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution. Washington: The National Academies Press
- Ran L, Zhao C S, Xu W Y, Han M, Lu X Q, Han S Q, Lin W L, Xu X B, Gao W, Yu Q, Geng F H, Ma N, Deng Z Z, Chen J. 2012. Ozone production in summer in the megacities of Tianjin and Shanghai, China: A comparative study. *Atmos Chem Phys*, 12: 7531–7542
- Ren X R, Harder H, Martinez M, Leshner R L, Oliger A, Simpao J B, Brune W H, Schwab J J, Demerjian K L, He Y, Zhou X L, Gao H G. 2003. OH and HO_2 chemistry in the urban atmosphere of New York City. *Atmos Environ*, 37: 3639–3651
- Shao M, Tang X Y, Zhang Y H, Li W J. 2006. City clusters in China: Air and surface water pollution. *Front Ecology Environ*, 4: 353–361
- Shao M, Zhang Y, Zeng L, Tang X, Zhang J, Zhong L, Wang B. 2009. Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production. *J Environ Manage*, 90: 512–518
- Shirley T R, Brune W H, Ren X, Mao J, Leshner R, Cardenas B, Volkamer R, Molina L T, Molina M J, Lamb B, Velasco E, Jobson T, Alexander M. 2006. Atmospheric oxidation in the Mexico City Metropolitan Area (MCMA) during April 2003. *Atmos Chem Phys*, 6: 2753–2765
- Wang T, Ding A, Gao J, Wu W S. 2006. Strong ozone production in urban plumes from Beijing, China. *Geophys Res Lett*, 33: L21806
- Wang T, Xue L, Brimblecombe P, Lam Y F, Li L, Zhang L. 2017. Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects. *Sci Total Environ*, 575: 1582–1596
- Wei W, Lv Z F, Cheng S Y, Wang L L, Ji D S, Zhou Y, Han L H, Wang L T. 2015. Characterizing ozone pollution in a petrochemical industrial area in Beijing, China: A case study using a chemical reaction model. *Environ Monit Assess*, 187: 377
- Xu X, Lin W, Wang T, Yan P, Tang J, Meng Z, Wang Y. 2008. Long-term trend of surface ozone at a regional background station in eastern China 1991–2006: Enhanced variability. *Atmos Chem Phys*, 8: 2595–2607
- Xu Z, Wang T, Xue L K, Louie P K K, Luk C W Y, Gao J, Wang S L, Chai F H, Wang W X. 2013. Evaluating the uncertainties of thermal catalytic conversion in measuring atmospheric nitrogen dioxide at four differently polluted sites in China. *Atmos Environ*, 76: 221–226
- Xue L, Gu R, Wang T, Wang X, Saunders S, Blake D, Louie P K K, Luk C W Y, Simpson I, Xu Z, Wang Z, Gao Y, Lee S, Mellouki A, Wang W. 2016. Oxidative capacity and radical chemistry in the polluted atmosphere of Hong Kong and Pearl River Delta region: Analysis of a severe photochemical smog episode. *Atmos Chem Phys Discuss*, 2016: 1–26
- Xue L K, Wang T, Louie P K K, Luk C W Y, Blake D R, Xu Z. 2014. Increasing external effects negate local efforts to control ozone air pollution: A case study of Hong Kong and implications for other Chinese cities. *Environ Sci Technol*, 48: 10769–10775
- Zhang J, Wang T, Chameides W L, Cardelino C, Kwok J, Blake D R, Ding A, So K L. 2007. Ozone production and hydrocarbon reactivity in Hong Kong, Southern China. *Atmos Chem Phys*, 7: 557–573
- Zhang Q, Yuan B, Shao M, Wang X, Lu S, Lu K, Wang M, Chen L, Chang C C, Liu S C. 2014. Variations of ground-level O_3 and its precursors in Beijing in summertime between 2005 and 2011. *Atmos Chem Phys*, 14: 6089–6101
- Zhang Y H, Su H, Zhong L J, Cheng Y F, Zeng L M, Wang X S, Xiang Y R, Wang J L, Gao D F, Shao M, Fan S J, Liu S C. 2008a. Regional ozone pollution and observation-based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD2004 campaign. *Atmos Environ*, 42: 6203–6218
- Zhang Y H, Hu M, Zhong L J, Wiedensohler A, Liu S C, Andreae M O, Wang W, Fan S J. 2008b. Regional integrated experiments on air quality over Pearl River Delta 2004 (PRIDE-PRD2004): Overview. *Atmos Environ*, 42: 6157–6173
- Zheng Y, Stevenson K J, Barrowcliffe R, Chen S, Wang H, Barnes J D. 1998. Ozone levels in Chongqing: A potential threat to crop plants commonly grown in the region? *Environ Pollut*, 99: 299–308