上海城区典型污染过程 VOCs 特征及臭氧潜势分析

崔虎雄 吴迓名 高松 段玉森 汪东方 涨懿华 伏晴艳

(上海市环境监测中心,上海 200030)

摘要:利用在线气相色谱-氢火焰离子化(GC-FID)监测系统对上海市城区典型污染前、污染中和污染后的 55 种挥发性有机物(VOCs)进行了自动连续监测,分析了各个阶段 VOCs ($C_2 \sim C_{12}$)体积分数、物种变化特征.结果表明上海市城区典型污染前 VOCs 平均体积分数为 27×10⁻⁹; 污染中 VOCs 体积分数迅速增加,比污染前高 3 倍,达到 87×10⁻⁹; 具体以烷烃最高(35.2×10⁻⁹)、芳香烃次之(30.0×10⁻⁹)、烯烃最低(21.6×10⁻⁹); 用最大臭氧生成潜势量(Φ_{OFP})对不同污染阶段污染 VOCs 大气活性进行了评估,结果表明不同污染阶段 VOCs 的 Φ_{OFP} 均呈现污染前 <污染后 <污染中的变化特征.污染前期的 Φ_{OFP} 依次是 芳香烃(53.0%) > 烯烃(36.1%) > 烷烃(11.7%); 污染 中期的 Φ_{OFP} 依次是 芳香烃(54.7%) > 烯烃(36.7%) > 烷烃(9.8%); 污染后期 Φ_{OFP} 则依次是烯烃(52.7%) > 芳香烃(36.0%) > 烷烃(13.2%). 具体关键活性物种主要包括甲苯、间、对二甲苯、1,3-丁二烯、乙烯、丙烯等芳香烃和烯烃物种,具体以烯烃 $C_2 \sim C_4$ 为主,芳香烃 $C_6 \sim C_8$ 为主.不同污染阶段 O_3 与 Φ_{OFP} 之间存在典型的非线性负相关关系,并且 Φ_{OFP} 转化为 O_3 的量均小于 20%,说明臭氧浓度仍有很大上升空间;这对定量评估大气中 VOCs 对臭氧的影响具有重要意义.

关键词:典型污染;挥发性有机物;最大臭氧生成潜势量;增量反应性

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011) 12-3537-06

Characteristics of Ambient VOCs and Their Role in O₃ Formation: A Typical Air Pollution Episode in Shanghai Urban Area

CUI Hu-xiong , WU Ya-ming , GAO Song , DUAN Yu-sen , WANG Dong-fang , ZHANG Yi-hua , FU Qing-yan

(Shanghai Environmental Monitoring Center , Shanghai 200030 , China)

Abstract: The concentration, speciation and chemical reactivity of ambient volatile organic compounds (VOCs) in shanghai city were analyzed and measured by using online gas chromatography with flame ionization detection systems (GC-FID) during a typical air pollution episode (from Oct. 30th to Nov. 2nd, 2010) and 55 kinds of VOCs were detected. The results show that averaged concentrations of VOCs was 27×10^{-9} before the episode, and then dramatically increased by 3 times (87×10^{-9}) in the episode than the former, the main components were alkanes (35.2×10^{-9}), aromatics (30.0×10^{-9}), alkenes (21.6×10^{-9}). Furthermore, the maximum ozone formation potential (Φ_{OFP}) is analyzed and showed that Φ_{OFP} (in the episode) > Φ_{OFP} (after the episode), the percent of Φ_{OFP} for aromatics 53.0%, alkenes 36.1% and alkanes 11.7%; in the episode, the percent of Φ_{OFP} for aromatics 54.7%, alkenes (C_2-C_4) and aromatics (C_6-C_8) are the main components for the ozone formation, namely toluene, *m p*-xylene, 1, 3-butadiene, propene, ethene et al. In addition, the relationship is negative and nonlinear between the O_3 and Φ_{OFP} . And efficiencies of Φ_{OFP} formed into O_3 are below 20.0% in different stage of episode. This is very important and meaningful for the quantitative evaluate the influence of VOCs towards O_3 .

Key words: typical air pollution; volatile organic compounds; maximum ozone formation potential; maximum incremental reactivity

对流层中的臭氧是大气是否发生光化学烟雾的 标志性产物,它主要是由一次排放的氮氧化物和碳 氢化合物等,在高温、低风的气象条件下受太阳辐射 的作用,在大气中发生一系列复杂化学反应而产生 的.大气中挥发性有机物(VOCs)是参与光化学污染 的重要物种,目前城市中挥发性有机物污染问题已 十分突出,不仅组分越来越复杂,而且浓度呈现大幅 上升的趋势.随着上海经济规模的快速发展,工业种 类繁多,类型复杂,加之机动车数量的迅速增加,使 得上海空气污染从由单一的污染向光化学污染等复 合污染转变,臭氧、沙尘和酸雨等多种污染相互交 织,使得上海的空气污染越来越复杂化、严重化、高频率化等.因此,研究各种污染事件中污染物的含量、变化特征、污染成因等,对于污染变化规律以及控制具有重要意义.已有研究报道了北京^[1~6]、天津^[7]、济南^[8,9]、杭州^[10]、上海^[11~15]、珠江三角洲^[16~18]、广州^[19]和香港^[20]臭氧及前体物污染变化特征; 文献 [21~23]对上海城区臭氧及其前体物VOCs 变化特征进行了研究.王红丽等^[24]在 2010 年

收稿日期:2011-06-23;修订日期:2011-08-11

基金项目:环保部公益性科研专项计划课题项目(2010467001)

作者简介:崔虎雄(1986~),男,硕士,主要研究方向为环境空气中

挥发性有机物监测、分析等 ,E-mail: cuihx@ semc. gov. cn

对上海市城区春节和"五一"期间大气挥发性有机 物的组成特征进行了研究.目前,上海很多相关研究 往往集中于长期臭氧污染特征^[11,12,15,21,23]、节假日 和周末臭氧及其前体物变化特征^[13,24]等,而对上海 市典型空气污染条件下的臭氧及其前体物变化特征 的研究相对缺乏.

本研究主要对上海城区典型污染发生前、中和 后臭氧及其前体物 VOCs 浓度变化特征进行分析, 考察不同污染阶段最大臭氧生成潜势量的变化,以 建立不同污染阶段最大臭氧生成潜势量与生成臭氧 浓度的关系,可用于定量评估前体物对臭氧生成的 影响.

1 方法与质量控制

1.1 测量方法

VOCs 采用自动在线气相色谱-氢火焰离子化 (Gas Chromatography-Flame Ionization Detector, GC-FID) 监测系统进行实时监测,时间分辨率为 30 min,由荷兰 Synspec 公司生产的 GC955 系列监测系 统,具体包括 GC955-811 和 611 两套独立的分析系 统,分别测量低碳($C_2 ~ C_6$) VOCs 和高碳($C_6 ~ C_{12}$) VOCs 检测器均为氢火焰离子化检测器(FID),可检 测55 种 VOC,具体种类详见美国 EPA 规定的 PAMS 监测项目中的监测物种. $C_2 ~ C_{12}$ 的采样位于浦东中 心城区,采样位置距地面约 20 m,站点周边主要为 住宅区和商业区,是典型的城区监测点.除此之外, 还有 O_3 、NO_x、CO、风速风向等监测仪.

1.2 质量控制

为了确保监测数据的准确性,监测前用美国环 保署认可的臭氧前体物标准光化学气体进行仪器校 准.标准气体为美国 Restek 34400/Ozone Precursor Mixture/PAMS,含有55种浓度(体积分数)为1× 10⁻⁶的气体组分. 监测前后利用标准气体采用 5 点标准法对仪器进行校准和校核,校准时相关系数均在 0.998 以上;此外,还定期对仪器进行单点校准和峰窗漂移校准.

2 结果与分析

根据上海市环境保护局(http://www.sepb. gov.cn/)每日发布空气质量日报显示:上海市10月 30日空气质量为优(空气污染指数 API < 50),10 月31日空气质量为良(空气污染指数 50 < API < 100),11月1日空气质量为轻度污染(可吸入颗粒 物和二氧化氮 API 均超过 100),11月2日空气质 量为轻度污染(只有可吸入颗粒物污染).本研究选 取时间从10月30日~11月2日,具体分污染前 (10月30日00:00至10月31日16:00)、污染中 (10月31日17:00至11月2日02:00)和污染后 (11月2日03:00至11月2日23:00)不同阶段对 VOCs的变化特征、最大臭氧生成潜势量以及与臭 氧生成浓度的关系等方面进行分析.

2.1 臭氧及其前体物的变化和组成特征

图1显示了观测期间风向、风速、UV 辐射和气 温的时间变化序列图.由图1可知,观测期间以东北 和西北风风向为主导,风速较低(<2.0 m•s⁻¹).污 染前期主要以东北风为主,UV 辐射最大值为 22 W•m⁻²; 污染中期主要以西北风为主,UV 辐射最大 值为 21 W•m⁻²; 污染后期主要以西北和东北风交 替为主,UV 辐射有一定程度的降低,最大值为 13 W•m⁻².温度变化呈现出典型秋季气候特点,在 10 ~20℃之间.由上可知:整个污染期间,尽管风速较 小,有利于污染物聚集,但由于秋季典型光照强度以 及气温不利于光化学反应的进行,从而使得前体物 以及臭氧的生成受到一定程度限制.



图 1 观测期间观测点位风向、风速、UV 辐射和气温的时间变化 Fig. 1 Time series of wind speed ,wind direction , UV radiation and temperature observed at Pudong from October 30th to November 2st , 2010

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图 2 是观测期间本次污染前、中和后观测点 O₃、VOCs, NO 和 NO₂时间序列图. 由图 2 可见, 整 个观测期间,臭氧前体物 VOCs、NO、NO, 的变化基 本一致,与0,变化呈现较好的反相关关系;具体来 讲,污染前期浓度均较低,污染中期浓度迅速增加, 污染后期又逐渐减小;对于 VOCs ,污染前期其体积 分数远远低于 100 × 10⁻⁹(即 107 μg•m⁻³); 污染中 期其小时瞬时体积分数值高达 223 × 10⁻⁹(即 300 μg•m⁻³); 污染后期其体积分数降低到 50 × 10⁻⁹ ~ 100 ×10⁻⁹之间(<107 µg•m⁻³). 国内相关研究^[10] 指出城市清洁区域 $C_2 \sim C_{12}$ 浓度在 100 $\mu g \cdot m^{-3}$ 附 近 交通干道最高值达到约 190 µg•m⁻³; 由此可 知: 污染前期 VOCs 浓度接近于城市清洁背景值, 污 染中期 VOCs 浓度远远高于其交通干道的浓度值. 而对于臭氧 污染前期 其小时浓度最大值已经达到 0.176 mg·m⁻³,进入污染中期臭氧小时浓度最大值 仅为 0.175 mg·m⁻³ 基本与污染前期最大值相等, 污染后期 0, 小时浓度最大值仅 0.100 mg·m⁻³.由 上可知 污染中期臭氧前体物 VOCs、NO 浓度的大 幅增加对生成臭氧浓度的产生较大影响,即臭氧浓 度并未随前体物浓度增加而增加 这可能由于受辐



图 2 观测期间上海市城区观测点 VOCs、O₃、 NO 和 NO₂ 的时间序列图

Fig. 2 ~ Time series of VOCs $\ensuremath{\mathsf{VOCs}}\xspace_3$,NO and NO_2 observed at Pudong

from October $30^{\,\rm th}$ to November $2^{\,\rm st}$, 2010

射、温度等条件的限制,使得大量的臭氧前体物无法 得到充分光化学反应,从而使得生成的臭氧受限。

图 3 显示了观测期间挥发性有机物(VOCs)中 烷烃、烯烃和芳香烃的时间序列和百分比变化.由图 3 所示,不同污染阶段, VOCs 体积分数和组分比均 存在一定的差异.在污染前期: VOCs 最大小时体积 分数为 71.7 × 10⁻⁹,平均体积分数为 27.2 × 10⁻⁹, VOCs 各组分体积分数水平依次为烷烃 11.9 ×10⁻⁹ (43.7%)、芳香烃 9.3 × 10⁻⁹(34.3%)、烯烃 6.0 ×10⁻⁹(22.0%); 污染中期: VOCs 最大小时体积分 数为 223 × 10⁻⁹, 平均体积分数为 86.8 × 10⁻⁹, VOCs 各组分体积分数水平依次为烷烃 35.2 ×10⁻⁹ (40.5%)、芳香烃 30.0 ×10⁻⁹(34.6%)、烯烃 21.6 ×10⁻⁹(24.9%). 污染后期: VOCs 最大小时体积分 数为 86.1 × 10⁻⁹, 平均体积分数为 34.8 × 10⁻⁹, VOCs 各组分体积分数水平依次为烷烃 16.1 ×10⁻⁹ (46.5%)、烯烃 11.2 ×10⁻⁹(32.3%)、芳香烃 7.4 ×10⁻⁹(21.2%).由上可知,污染前期和污染中期 VOCs 各组分体积分数均以烷烃 > 芳香烃 > 烯烃, 前者 VOCs 各组分体积分数水平几平均是后者的 1/3,这说明污染前和污染中 VOCs 来源基本一致, 均是由于人类外出活动使用机动车排放所造成,只 是由于世博会闭幕大型活动加剧了这一排放以及外 加不利于扩散气象条件而造成. 而污染后期 VOCs 各组分体积分数则以烷烃 > 烯烃 > 芳香烃,这可能 由于污染后 UV 辐射强度仅是污染前和污染中的 60% ,气温也低于污染前和污染中1~2℃,从而限 制了更为活泼的烯烃类物种参与光化学反应的速度 和强度.

观测期间不同污染阶段百分含量(体积分数) 最丰富物种见图 4. 由图 4 可知,不同污染阶段百分 含量最丰富的物种基本一致,污染前期依次是甲苯 14. 3%,丙烷 10. 2%,乙烯 9. 8%,1,3-丁二烯



图 3 观测期间烷烃、烯烃和芳香烃浓度水平及百分比

Fig. 3 Time series and percentage of alkanes alkenes and aromatics observed at Pudong from October 30th to November 2st , 2010

8.3%,乙烷6.5%,间、对-二甲苯6.4%,乙苯5.3% 和苯4.6%,累积占测量总VOCs的66%;污染中期 依次是甲苯15.8%,乙烯13.0%,丙烷9.2%,乙烷 8.7%,1,3-丁二烯6.6%,间、对二甲苯6.6%,苯 4.1%和乙苯3.0%,累积占测量总VOCs的67%; 污染后期依次是乙烯17.4%,乙烷11.6%,丙烷 9.0%,甲苯7.8%,1,3-丁二烯6.8%,间、对二甲 苯3.5%,苯3.8%和乙苯1.8%,累积占测量总 VOCs的62%.由此可见,上海城区典型污染前、中 和后大气的优势物种主要是 $C_2 \sim C_4$ 的烷烃和烯烃 类, $C_6 \sim C_8$ 的芳香烃类等VOCs,这与国内其他研究的结论基本一致^[10,24,25].







2.2 臭氧生成潜势分析

挥发性有机化合物在光氧化反应中会随着物种 的不同,反应速率也不同,对臭氧生成的影响也不 同.在 C₂ ~ C₁₂物种中,烯烃、芳香烃和长链烷烃等与 •OH的反应速率大,容易参与光化学反应,从而促使 臭氧的生成.本研究主要利用最大增量反应性(max incremental reactivities, MIR)分析评估各组分对臭 氧生成的贡献,具体如下.

C₂ ~ C₁₂对臭氧生成的贡献用下面的公式来进 行计算(1):

$$\Phi_{\rm OFP} = \xi_{\rm MIR} \times \rho (C_2 \sim C_{12}) \qquad (1)$$

式中 , Φ_{OFP} 为最大臭氧生成潜势量; ξ_{MIR} 为最大增量 反应性; $\rho(C_2 \sim C_{12})$ 为各个组分的质量浓度.

如果组分 i 的 Φ_{OFP} 值大,说明该组分对臭氧生 成潜势大,反之则小. Φ_{OFP} 除以 ρ (C₂ ~ C₁₂)可以得 到平均增量反应性(ξ_{MIR}).

不同污染阶段 VOCs 和其组分的最大臭氧生成 潜势量变化(Φ_{OFP})和平均增量反应性(ξ_{MIR})见表 1. 由表 1 可见,不同污染阶段 VOCs 的 Φ_{OFP} 和 ξ_{MIR} 均有较大差异,并且 Φ_{OFP} 和 ξ_{MIR} 均呈现出污染前 < 污染后 < 污染中的变化特征; 污染中期 Φ_{OFP} = 1 134.6 μg•m⁻³为污染前期 Φ_{OFP} = 347.7 μg•m⁻³的 3.26 倍,为污染后期 Φ_{OFP} = 387.1 μg·m⁻³的 2.93 倍; 对于 ξ_{MIR} ;污染前期(ξ_{MIR} = 4.05)、中期(ξ_{MIR} = 4.32) 和后期(ξ_{MIR} = 4.18) 的差异较小. 由以上分析 可知 不同污染阶段对大气中 VOCs 最大臭氧生成 潜势量影响较大,但对 VOCs 的平均增量反应活性 影响有限:这说明不同污染阶段 VOCs 排放源基本 一致,只是由于排放强度和气象条件的影响会造成 污染的聚集,从而使得大气中 VOCs 最大臭氧生成 潜势量在不同污染阶段存在较大的差异. 对于 VOCs 各组分的 Φ_{OFP} 和 ξ_{MIR} 也随着不同的污染阶段而存在 差异;污染前期和污染中期的 $\Phi_{
m OFP}$ 均以芳香烃 > 烯 $E > 烷E; 污染后期 \Phi_{OPP} 则烯E > 芳香E > 烷E.$ 具体对于烷烃 污染中期 Φ_{opp} 分别是污染前期和污 染后期的 2.7 倍和 2.2 倍; 对于烯烃,污染中期 $\Phi_{\rm orp}$ 分别是污染前期和污染后期的 3.3 倍和 2.0 倍;对于芳香烃,污染中期 Φ_{OFP} 分别是污染前期和 污染后期的 3.4 倍和 4.4 倍; 烷烃、烯烃和芳香烃 在不同污染阶段的的平均增量反应性(ξ_{MR})也呈现 较小的差异. VOCs 各组分的平均增量反应活性相 差较小,也进一步说明了污染源来源基本一致,各组 分对最大臭氧生成潜势量的贡献也应一致.污染后 期烯烃和芳香烃的最大臭氧生成潜势量的变化主要 由于污染后期 UV 辐射强度的减弱和温度的降低造 成大量活性烯烃不能快速的由潜势量转化为实际臭 氧生成量. 总之 影响本市这次典型污染的 VOCs 在 不同污染阶段来源基本一致,并且影响 VOCs 平均 增量反应活性的主要是芳香烃和烯烃.相关研究也 指出北京^[5]、杭州^[10]等城市的烯烃、芳香烃对臭氧 生成的贡献最大.

表1 污染不同阶段的最大臭氧生成潜势量¹⁾

Table 1	Max ozo	one form	nation p	otential	s in the	differe	nt pollution	ı stages
污染	烷烃		烯烃		芳香烃		VOCs	
阶段	${\it \Phi}_{_{ m OFP}}$	$\xi_{ m MIR}$	${\pmb \Phi}_{ m OFP}$	$\xi_{ m MIR}$	${oldsymbol{\Phi}}_{ m OFP}$	$\xi_{\rm MIR}$	${\pmb \Phi}_{0{ m FP}}$	$\xi_{ m MIR}$
污染前	40.8	1.2	125.4	11.13	184.3	4.55	347.7	4.05
污染中	110.8	1.18	416.0	10.7	620.5	4.77	1 134.6	4.32
污染后	51.1	1.21	203.9	10.63	139.3	4.33	387.1	4.18

1) Φ_{OFP}的单位为μg•m⁻³

VOCs 中主要关键活性组分的最大臭氧生成潜 势量(Φ_{OFP})及其百分比见表 2. 由表 2 可见,与体积 分数大为不同的是, VOCs 物种对 Φ_{OFP} 贡献最大的 主要是烯烃和芳香烃.该7种主要活性物种的 Φ_{OPP} 占总测量 VOCs 的 73.2%、70.4% 和 62.8%; 污染 前期、中期和后期的最重要的物种是甲苯、间、对二 甲苯和 1,3-丁二烯,占总 VOCs 的 46.1% ~ 56.6%, 此7种关键 VOCs中, 均是烯烃和芳香烃, 并且烯烃主要以 $C_2 \sim C_4$ 为主 ,芳香烃则以 $C_6 \sim C_8$ 为主.虽然不同污染阶段,均以芳香烃的 $\Phi_{\rm opp}$ 所占 的比例最大,但不同污染阶段又有所不同,依次是: Φ_{OFP} (污染中期)48.5%, Φ_{OFP} (污染前期)47.9%, Φ_{OFP} (污染后期) 31.4%. 总的来讲,上海城区大气 VOCs 在此次不同污染阶段对臭氧生成贡献最大的 关键活性物种是甲苯、间、对二甲苯和1,3-丁二烯、 丙烯、乙烯等.

表 2 各组分的最大臭氧生成潜势量变化¹⁾ Table 2 Variation of max ozone formation potentials

e	2	variation	01	max	ozone	tormation	pore

for VOCs components								
h⁄m 壬由	污染前		污义	空中	污染后			
የወ የተ	${\it \Phi}_{ m OFP}$	% 2)	${\pmb \Phi}_{ m OFP}$	%	${oldsymbol{\Phi}}_{ m OFP}$	%		
甲苯	64.6	18.6	232.0	20.4	49.3	12.7		
间、对二甲苯	65.0	18.7	217.4	19.2	49.7	12.8		
1,3-丁二烯	69	19.3	179.5	15.8	79.7	20.6		
邻二甲苯	15.6	4.5	62.9	5.5	12.8	3.3		
丙烯	14.1	4.1	45.7	4.0	29.3	7.6		
乙苯	21.1	6.1	39.0	3.4	9.9	2.6		
乙烯	5.0	1.4	21.8	1.9	12.5	3.2		

1) 其中不包括异丁烯和乙炔; 2) 表示各个物种 $\Phi_{\rm OFP}$ 占总测量 VOCs 的 $\Phi_{\rm OFP}$ 的百分比

此外,对此次不同污染阶段的最大臭氧生成潜 势量(Φ_{OFP})与 O_3 生成浓度之间的关系也进行了分 析(图5).由图5可知,污染前期、中期和后期 O_3 与 Φ_{OFP} 之间的关系存在较大差异:污染前期和后期 Φ_{OFP} (以 O_3 计,下同)在1.0 mg·m⁻³以下, O_3 浓度 随着 Φ_{OFP} 的逐渐减少而逐渐增大,两者呈现典型的 非线性负相关关系;污染中期的 Φ_{OFP} 在大于和小于 1.0 mg·m⁻³,与臭氧的关系呈现明显不同的规律: 当 $\Phi_{OFP} > 1.0$ mg·m⁻³, O_3 浓度并没有随着 Φ_{OFP} 快 速下降而呈现任何变化.这主要由于污染期间 Φ_{OFP} 高潜势量主要发生在夜间,夜间高 Φ_{OFP} 对臭氧生成 没有贡献.从 Φ_{OFP} 对臭氧生成的影响来看,污染前 期 12.5%的 Φ_{OFP} 转化为 O_3 ,污染中期 20.0%的 Φ_{OFP} 转化为 O_3 ,污染中期 17.5%的 Φ_{OFP} 转化为 O_3 ;



图 5 观测期间不同污染阶段 Φ_{OFP}与 O₃ 浓度的关系 Fig. 5 Relationship between Φ_{OFP} and O₃ observed at Pudong from October 30th to November 2st, 2010

这说明上海城区大气中臭氧生成潜势量仍有很大空间可以转化为更多的 O₃.

3 结论

(1)上海市城区 VOCs 平均体积分数呈现污染前期较低,污染中期迅速增加,污染后期又逐渐减小的变化特征.污染中期 VOCs 平均体积分数为 115×10⁻⁹,是污染前期 35×10⁻⁹的 3.28 倍. VOCs 各组分的百分组成:污染前期为烷烃 43.7%、芳香烃 34.3%、烯烃 22.0%;污染中期为烷烃 40.5%、芳香烃 34.6%、烯烃 24.9%;污染后期为 46.5%、烯烃 32.3%、芳香烃 21.2%.污染后期 UV 辐射强度和温度的降低是导致烯烃比例上升的主要原因.

(2) 不同污染阶段 VOCs 的最大臭氧生成潜势 量(ϕ_{OFP}) 和平均增量反应性(ξ_{MIR}) 均呈现污染前 <污染后 < 污染中的变化特征. $\phi_{OFP(污染中期)}$ = 1 134.6 μ g·m⁻³为 $\phi_{OFP(污染前期)}$ = 347.7 μ g·m⁻³的 3.26 倍,为 $\phi_{OFP(污染后期)}$ = 387.1 μ g·m⁻³的 2.93 倍; 对于 ξ_{MIR} (以O₃ 计),污染前期 ξ_{MIR} 为 4.05 μ g·m⁻³、 中期 ξ_{MIR} 为 4.32 μ g·m⁻³ 和后期 ξ_{MIR} 为 4.18 μ g·m⁻³. 此外,污染前期的 ϕ_{OFP} 均以芳香烃 (53.0%) > 烯烃(36.1%) > 烷烃(11.7%); 污染 中期的 Φ_{OFP} 均以芳香烃(54.7%) > 烯烃(36.7%) >烷烃(9.8%); 污染后期 Φ_{OFP} 则烯烃(52.7%) > 芳香烃(36.0%) > 烷烃(13.2%). 具体关键活性物 种主要包括甲苯、间、对二甲苯、1,3-丁二烯、乙烯、 丙烯等,不同污染阶段分别占总 VOCs Φ_{OFP} 的 73.2%、70.4%和62.8%. 影响本市这次典型污染 的 VOCs 在不同污染阶段来源基本一致,主要由于 机动车尾气排放导致,并且影响 VOCs 平均增量反 应活性的主要是芳香烃和烯烃,烯烃主要以 $C_2 \sim C_4$ 为主,芳香烃则以 $C_6 \sim C_8$ 为主.

(3) 污染前期、中期和后期 $O_3 = \Phi_{OFP} \ge ilpha$ 在典型的非线性相关关系. $\Phi_{OFP} \ge 1.0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以 下 O_3 浓度随着 Φ_{OFP} 的逐渐减少而逐渐增大,两者 呈现典型的负相关关系; $\Phi_{OFP} > 1.0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,由于 污染期间 Φ_{OFP} 高潜势量主要发生在夜间,使得高 Φ_{OFP} 的迅速减少对 O_3 浓度没有任何影响.此外,污 染前期 12.5% 的 Φ_{OFP} 转化为 O_3 ,污染中期 20.0% 的 Φ_{OFP} 转化为 O_3 ,污染后期 17.5% 的 Φ_{OFP} 转化为 O_3 ; 这说明上海城区大气中臭氧生成潜势量仍有很 大空间可以转化为更多的 O_3 .

参考文献:

- [1] 马志强,王跃思,张小玲,等.北京城区与下游地区臭氧对比研究[J].环境科学,2011 32(4):924-929.
- [2] 吴方堃,王跃思,安俊琳,等.北京奥运时段 VOCs 浓度变化、 臭氧产生潜势及来源分析研究[J].环境科学,2010,31 (1):10-16.
- [3] 葛宝珠,徐晓斌,林伟立,等.上甸子本底站臭氧生成效率的 观测研究[J].环境科学,2010 31(7):1444-1450.
- [4] 刘玉彻,徐敬,王淑凤,等.影响北京夏季 03 污染的 03 前体 物浓度及天气条件分析[J].气象与环境学报,2006,22(6): 34-37.
- [5] 邵敏、付琳琳,刘莹,等.北京市大气挥发性有机物的关键活性组分及其来源[J].中国科学 D辑:地球科学,2005,35 (增刊 I):123-130.
- [6] 张靖,邵敏,苏芳.北京市大气中挥发性有机物的组成特征[J].环境科学研究,2004,17(5):1-5.
- [7] 刘彩霞,冯银厂,孙韧.天津市臭氧污染现状与污染特征分析
 [J].中国环境监测,2008 24(3):52-56.
- [8] 殷永泉,单文坡,紀霞,等.济南大气臭氧浓度变化规律[J]. 环境科学,2006 27(11):2299-2302.
- [9] 殷永泉,李昌梅,马桂霞,等.城市臭氧浓度分布特征[J].环

境科学,2004 25(6):16-20.

- [10] 洪盛茂,焦荔,何曦,等.杭州典型区域C2-C12质量浓度变化 及臭氧潜势量分析[J].环境科学研究,2009,22(8):938-943.
- [11] 黄志新.上海市郊春季臭氧及其前体物观测研究[J].环境 科学与技术,2011 **34**(5):87-89.
- [12] 张爱东,王晓燕,修光利.上海市中心城区低空大气臭氧污染 特征和变化状况[J].环境科学与管理,2006 31(6):21-26.
- [13] 唐文苑,赵春生,耿福海,等.上海地区臭氧周末效应研究
 [J].中国科学D辑:地球科学,2009,39(1):99-105.
- [14] Liang R ,Zhao C S ,Geng F H , et al. Ozone photochemical production in urban Shanghai , China: Analysis based on ground level observations [J]. Journal of Geophysical Research , 2009 , 114 ,D15301 ,doi: 10.1029/2008JD010752.
- [15] Xu J L ,Zhu Y X ,Li J L. Seasonal cycles of surface ozone and NO_x in Shanghai[J]. Journal of Applied Meteorology , 1997 , 36 (10): 1424–1429.
- [16] 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.
- [17] 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 B 辑:化学,2010,40(4): 407-420.
- [18] 王伯光, 张远航, 邵敏. 珠江三角洲大气环境 VOCs 的时空分 布特征[J]. 环境科学, 2004, 25(增刊): 7-15.
- [19] 陈洪伟,李攻科,李核,等. 广州地区大气中挥发性有机物的 污染状况[J].环境化学,2003 **22**(1):89-92.
- [20] Zhang J ,Wang T ,Chameides W L *et al.* Source characteristics of volatile organic compounds during high ozone episodes in Hong Kong Southern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions , 2008 **B**(3): 8847-8879.
- [21] Geng F H ,Tie X X ,Xu J M , et al. Characterizations of ozone , NO_x , and VOCs measured in Shanghai , China [J]. Atmospheric Environment , 2008 **42**(29): 6873–6883.
- [22] Geng F H Zhao C S ,Tang X , et al. Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: A case study [J]. Atmospheric Environment , 2007 A1(5):989-1001.
- [23] Cai C J ,Geng F H ,Tie X X , et al. Characteristics of ambient volatile organic compounds (VOCs) measured in Shanghai , China [J]. Sensors , 2010 , 10(8): 7843-7862.
- [24] 王红丽,陈长虹,黄成,等.上海市城区春节和"五一"节期间 大气挥发性有机物的组成特征[J].环境科学学报,2010,30 (9):1749-1757.
- [25] Scheff P A, Wadden R A. Receptor modeling of volatile organic compounds. 1. Emission inventory and validation [J]. Environmental Science and Technology, 1993 27(4):617-625.