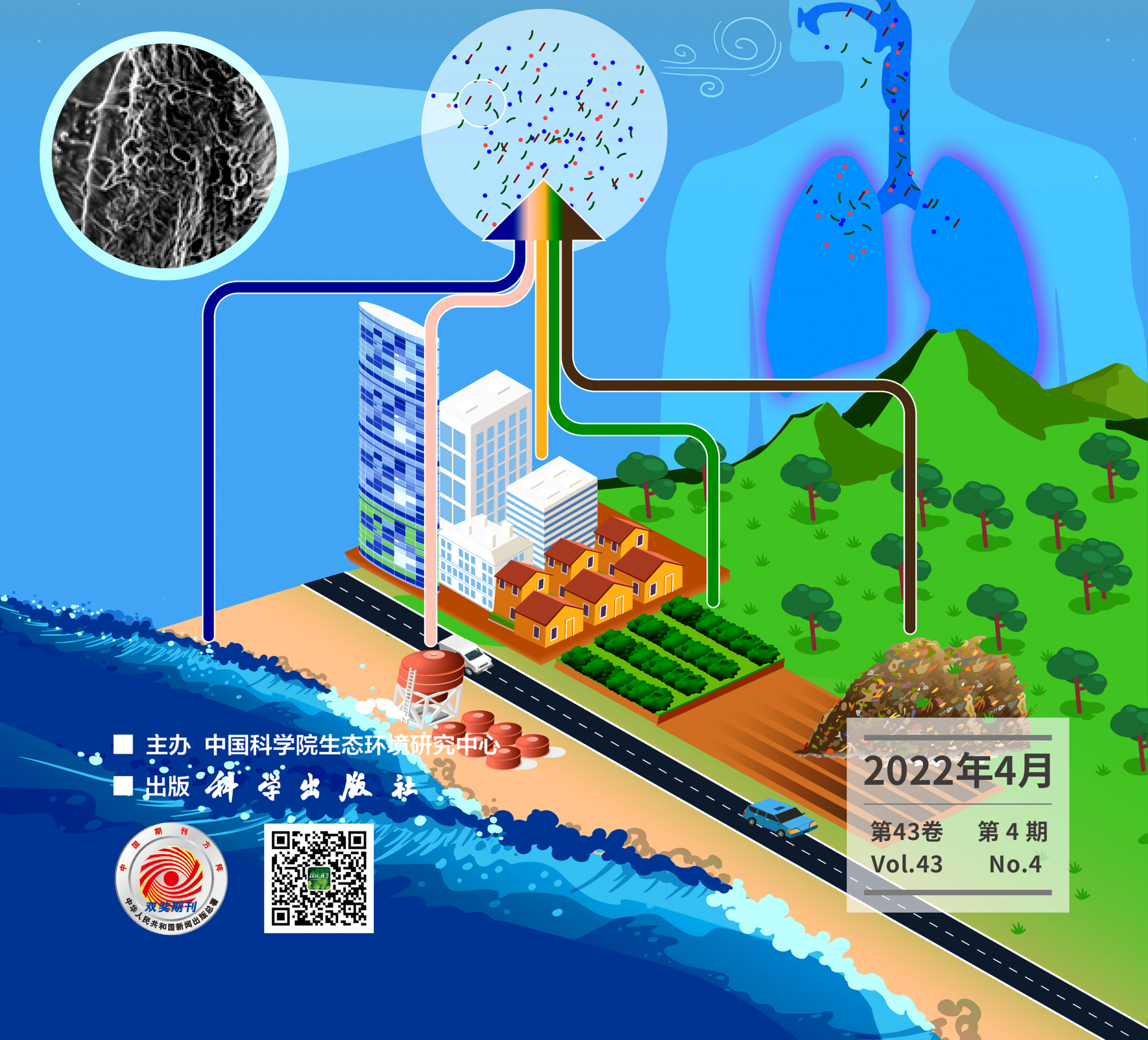
Eco-Environmental Knowledge Web
生态知库

# 环境科学
# ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

大连海岸带夏、秋季大气沉降(微)塑料的赋存特征及其表面生物膜特性
涂晨，田媛，刘颖，张馨宁，骆永明



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2022年4月
第43卷 第 4 期
Vol.43 No.4

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第43卷 第4期
2022年4月15日

# 目　次

Eco-Environmental Knowledge Web

环 境 科 学
Environmental Science

第43卷 第4期 2022年4月
Vol.43, No.4 Apr., 2022

# 春节与疫情管控期间珠三角 VOCs 的组成和来源变化

江明[1], 袁鸾[1], 温丽容[1], 张莹[1], 方洪波[2], 杨满芽[3], 李成柳[4*]

(1. 广东省生态环境监测中心, 国家环境保护区域空气质量监测重点实验室, 广州 510308; 2. 东莞市生态环境监测中心站, 东莞 523000; 3. 中山市生态环境监测中心站, 中山 528400; 4. 壹点环境科技(广州)有限公司, 广州 510220)

**摘要**: 挥发性有机物(VOCs)是对流层中臭氧($O_3$)生成过程的关键前体物, 是 $O_3$ 与 $PM_{2.5}$ 协同治理的重要管控对象. 基于 2020 年 1 月 1 日 ~2 月 29 日珠江三角洲(珠三角)4 个站点的在线 VOCs 观测数据,分析了春节与疫情管控期间珠三角地区 VOCs 组分、活性、臭氧生成潜势和来源的变化. 结果表明,春节与疫情管控期间珠三角地区 $\varphi$(VOCs)的平均值为 $15.89 \times 10^{-9}$,最大小时体积分数平均值为 $45.43 \times 10^{-9}$,较春节放假前分别降低了 44% 和 60%; 各 VOCs 组分的降幅中以芳香烃降幅最大,且珠三角城区降幅(74%)明显大于郊区(56%),使芳香烃对总 VOCs 的贡献率降低至不足 10%. 春节与疫情管控期间珠三角地区 VOCs 与·OH反应的活性($L_{\cdot OH}$)及臭氧生成潜势(OFP)均显著下降,珠三角城区总 $L_{\cdot OH}$ 和总 OFP 分别较春节放假前平均下降了60% 和 63%; 大气氧化性也明显降低, $O_x$ 浓度平均值较春节放假前下降了 28%. 甲苯/苯的比值显示,春节与疫情管控期间工业源影响基本消失,与工业相关的溶剂使用源代表组分甲苯、乙苯和间/对-二甲苯总体积分数下降了 72%~91%. 提出了溶剂使用源和机动车尾气排放源是当前珠三角区域 $O_3$ 污染防控需重点关注的 VOCs 来源,而在进一步降低 $O_3$ 本底浓度工作中不可忽视石化源的影响.

**关键词**: 疫情; 珠江三角洲; 挥发性有机物(VOCs); 变化特征; 大气氧化性; 来源

**中图分类号**: X511 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2022)04-1747-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202106240

# Variety of the Composition and Sources of VOCs During the Spring Festival and Epidemic Prevention in the Pearl River Delta

JIANG Ming[1], YUAN Luan[1], WEN Li-rong[1], ZHANG Ying[1], FANG Hong-bo[2], YANG Man-ya[3], LI Cheng-liu[4*]

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Regional Air Quality Monitoring, Guangdong Ecological and Environmental Monitoring Center, Guangzhou 510308, China; 2. Dongguan Sub-branch of Guangdong Ecological and Environmental Monitoring Center, Dongguan 523000, China; 3. Zhongshan Sub-branch of Guangdong Ecological and Environmental Monitoring Center, Zhongshan 528400, China; 4. Guangzhou OnePoint Environmental Consultant Co., Ltd., Guangzhou 510220, China)

**Abstract**: Volatile organic compounds (VOCs) are the key precursors of the ozone ($O_3$) formation processes in the troposphere and are important control objects for the coordinated governance of $O_3$ and $PM_{2.5}$. The Spring Festival of 2020 was affected by the novel coronavirus (COVID-19) pneumonia epidemic: companies stopped work and production, and traffic was restricted, providing scientific experimentation opportunities for pollutant emission reduction research. This study analyzed the variety of the composition, chemical reaction activity, and sources of VOCs in the Pearl River Delta during the Spring Festival and the epidemic control period, using real-time online monitoring data of VOCs obtained at four sites (Guangzhou, Dongguan, Zhongshan, and Duanfen) in the Pearl River Delta from January 1, 2020 to February 29, 2020. The results showed that during the Spring Festival and the epidemic control period, the average of $\varphi$(VOCs) in the Pearl River Delta was $15.89 \times 10^{-9}$, and the maximum hourly average concentration was $45.43 \times 10^{-9}$, values that were 44% and 60% lower, respectively, than those before the Spring Festival holiday. Among the VOCs component concentration decreases, the aromatic hydrocarbon component decreased the most, and the decrease in the urban area of the Pearl River Delta (74%) was significantly greater than that in the suburban area (56%). As a result, the contribution rate of aromatic hydrocarbons to the total VOCs was reduced to less than 10%. The analysis of the ·OH reaction activity of VOCs ($L_{\cdot OH}$) and ozone formation potential (OFP) showed that the $L_{\cdot OH}$ and OFP of VOCs decreased significantly in the Pearl River Delta during the Spring Festival and the epidemic control period. Compared with those before the Spring Festival holiday, the total $L_{\cdot OH}$ and total OFP decreased by an average of 60% and 63% in the urban area of the Pearl River Delta, respectively. Additionally, the atmospheric oxidation had also been significantly reduced, which showed a 28% decrease in $\rho(O_x)$. The ratio of toluene/benzene showed that the influence of industrial sources had almost disappeared during the Spring Festival and the epidemic control period, and the total points of the representative components of industrial-related solvent-use sources such as toluene, ethylbenzene, and *m/p*-xylene dropped by 72% to 91%. The results of this study suggest that solvent-use sources and vehicle exhaust emission sources are the current sources of VOCs that need to be paid attention to in the prevention and control of $O_3$ pollution in the Pearl River Delta region, and the impact of petrochemical sources cannot be ignored in the work of further reducing the background concentration of $O_3$.

**Key words**: epidemic; Pearl River Delta; volatile organic compounds (VOCs); characteristics; oxidation; sources

随着社会经济的迅速发展以及城市化水平的不断深化,我国臭氧($O_3$)污染问题已逐渐凸显,基于 $PM_{2.5}$ 与 $O_3$ 污染的协同治理成为我国大气污染防治亟须要解决的问题[1~3]. 有研究表明,挥发性有机物(VOCs)是对流层中 $O_3$ 生成过程的关键前体物[4~7],且通过形成二次有机气溶胶(SOA)对 $PM_{2.5}$ 具有重要贡献[8,9],是 $O_3$ 与 $PM_{2.5}$ 协同治理的重要管控对象.

2020 年 1 月,为控制新型冠状病毒(COVID-19)肺炎疫情[10,11],全国范围内实施了严格的管控

**收稿日期**: 2021-06-29; **修订日期**: 2021-09-08
**基金项目**: 广东省重点领域研发计划项目(2020B1111360003)
**作者简介**: 江明(1977~),男,高级工程师,主要研究方向为环境空气质量监测与污染,E-mail: jm787@139.com
* 通信作者,E-mail: willow@szopec.com

措施,包括居家令、限制公共交通、停工停产和关闭餐饮娱乐业等,有效防止了病毒的进一步传播,人类活动也因此受到了前所未有的限制[10,12]. 以上措施在阻碍了人类出行和经济生产的同时,人为污染物的排放也显著下降[13],为探索污染物排放控制的潜力和空气质量改善的效果评估提供了非常难得的科学实验机会. 许多研究已检验 COVID-19 疫情对空气质量改善的影响,其中 Sicard 等[14]的研究对比分析了欧洲的 4 个城市与中国武汉污染物浓度数据,发现限制出行的政策使得所有城市的 $NO_x$ 和颗粒物浓度均有大幅下降, 但 $O_3$ 浓度反而增加, Sicard 等将其归因于 $NO_x$ 的减少降低了 NO 对 $O_3$ 的滴定效应; 疫情期间重污染天气并没有因为污染物排放量的减少而消失, Huang 等[15]的研究表明 $O_3$ 的增加增强了大气氧化能力,进而为二次颗粒物的形成提供了有利条件,是导致我国东部城市出现重污染的重要原因之一; Wang 等[16]的研究结果表明了疫情管控下我国空气质量的变化具有明显的区域差异性,在一次污染物都明显下降的情况下,长三角地区的 $O_3$ 上升了 20.6%~76.8%,而珠三角地区则下降了 15.5%~28.1%,说明了加强不同区域研究的重要性,以及减排措施需要具有针对性,不能一刀切.

作为 $O_3$ 和 $PM_{2.5}$ 前体物的 VOCs 受疫情影响的变化特征目前研究还较少,其中 Li 等[17]的研究表明疫情管控期间长三角地区 VOCs 浓度水平下降了 37%; 王红果等[18]的分析表明济源市疫情期间烷烃、炔烃和烯烃的平均浓度明显降低,而卤代烃的平均浓度上升了 79.5%, OVOCs 的平均浓度也升高了 5.5 倍. 珠三角作为我国最发达的三大城市群之一, $O_3$ 污染问题突出,且主要处于 VOCs 控制区[4,19],分析疫情防控期间 VOCs 的变化情况有助于更深入的了解珠三角地区 VOCs 的污染特征,为 $O_3$ 污染防控与治理提供更有针对性地管控措施. 因此,研究选取 2020 年 1 月 1 日 ~2 月 29 日作为观测时段,分析珠三角地区春节与疫情管控期间及其前后 VOCs 的组成、化学活性、臭氧生成潜势和来源的变化特征,以期为后续 $O_3$ 污染防控研究及 VOCs 减排与控制提供科学支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 观测时间与点位

本研究观测时段为 2020 年 1 月 1 日 ~2 月 29 日,其中 1 月 24 日(除夕) ~1 月 31 日为春节假期. 因受新冠肺炎疫情影响,广东省于 1 月 24 日启动了重大突发公共卫生事件一级响应,居民出行及工业生产受到极大限制,直至 2 月 9 日开始逐步开放复工复产工作,春节假期也因此被延长. 研究将 1 月 1 ~23 日划为春节与疫情管控前的观测时段,将 1 月 24 日 ~2 月 9 日划为春节与疫情管控期间的观测时段,将 2 月 10 ~29 日划为春节假期结束与疫情管控逐渐放松阶段(假期结束).

本研究选择了珠三角地区的 4 个地点: 广州(城区)、东莞(城区)、中山(城区)和端芬(郊区)进行观测,其地理位置见图 1. 广州是广东省的省会城市,观测点为海珠磨碟沙站(23.109°N, 113.408°E),采样点位于广东省生态环境监测中心 15 楼楼顶,属于市中心位置,人口众多,路网密集,该站点代表了一个典型的广州城市站点,主要受住宅、施工建筑和交通排放源的影响. 东莞是珠三角重要的工业城市,拥有数百家玩具制造、制鞋和家具制造工厂和作坊,观测点为东莞大气复合污染超级监测站(23.511°N, 113.790°E),采样点位于东莞市东城区东莞市大气环保体验馆楼顶,属于市中心位置,基本能够代表东莞市城区大气混合特征. 中山位于珠三角中南部,地处珠江西岸,观测点为中山市紫马岭大气超级站(22.063°N, 113.343°E),位于中山市紫马岭公园香山粤剧院内,周边植被覆盖率高,周围没有工业污染源,属于市中心位置,基本能够代表中山市城区大气混合特征. 端芬观测点为江门市台山端芬站(22.021°N, 112.755°E),位于珠三角西南部,工业活动稀少、人口稀少且路网稀疏,基本可以代表珠三角郊区大气特征.

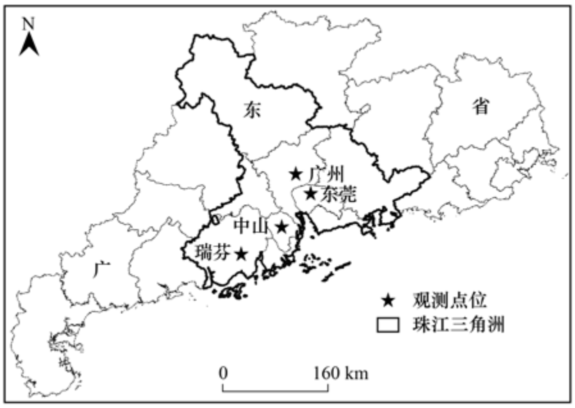



图 1 珠江三角洲观测点位示意

Fig. 1 Map of observation sites in the Pearl River Delta

### 1.2 观测数据与气象条件

广州观测站点 VOCs 观测采用中国武汉天虹的 TH300B VOCs 在线分析仪,通过快速在线气相色谱-质谱法(GC-FID/MS)监测环境中的 VOCs. 东莞、中山和端芬观测站点 VOCs 观测采用法国 Chromatotec GC866 VOCs 在线分析仪,通过自动在

线气相色谱仪-氢火焰离子化检测器(GC-FID)对环境中的 VOCs 实时监测. 两种类型仪器的详细采样与分析过程可见文献[7,20 ~ 22]. 本研究观测的 VOCs 物种为美国 EPA 规定的 PAMS 57 物种,仪器的质控校准统一参照《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 1010-2018)执行,以确保监测数据的准确性、有效性,以及不同品牌仪器之间的可比性. 每台 VOCs 监测仪器均采用美国 Linde 公司的 PAMS 标准气体进行校准,包括甲苯、间/对-二甲苯和异戊烷等关键物种在内 90% 以上的物种工作曲线的可决系数($R^2$)均在 0.98 以上,各物种体积分数检出限从 $0.02\times10^{-9}$ ~ $0.76\times10^{-9}$ 不等. 此外,每周还使用 $5.00\times10^{-9}$ 的 PAMS 标准气体进行单点校准核查,获得大多数物种的体积分数偏差低于 20%,确保了观测期间仪器的稳定性. 同步气象观测数据来源于东莞大气复合污染超级监测站,主要气象参数如表 1 所示,整个观测期间风速和湿度水平相近,春节与疫情管控期间温度和总辐射较管控前后略低; 春节与疫情管控期间以偏北风为主,端芬站点位于珠三角城区的下风向.

**表 1　不同时期主要气象参数比对**

Table 1　Main meteorological parameters during the observation period

| 日期(月-日) | 平均温度/℃ | 平均湿度/% | 平均风速/$m\cdot s^{-1}$ | 主导风向 | 总辐射/$W\cdot m^{-2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 01-01 ~ 01-23 | 19.3 | 58.0 | 0.71 | 南北风交替 | 131.0 |
| 01-24 ~ 02-09 | 15.8 | 57.2 | 0.73 | 偏北风 | 123.3 |
| 02-10 ~ 02-29 | 19.2 | 61.0 | 0.63 | 偏南风 | 147.1 |

## 2　结果与讨论

### 2.1　VOCs 体积分数及其组分变化

图 2 展示了不同时期各点位 VOCs 体积分数与组分占比的变化特征. 从中可知,与春节放假前比较,各点位 VOCs 在春节与疫情管控期间均表现出了小时体积分数振幅减小,整体趋于平稳的趋势. 春节与疫情管控期间,珠三角地区 $\varphi$(VOCs)的小时变化范围为 $8.32\times10^{-9}$ ~ $45.43\times10^{-9}$,平均值为 $15.89\times10^{-9}$; 最大小时值较春节放假前($113.43\times10^{-9}$)下降了 60%,平均值下降 44%. 考虑到观测期间主要气象参数差异不大,假期结束后 VOCs 小时体积分数的振幅明显增大,因此春节与疫情管控期间 VOCs 体积分数的显著下降可归因于短期内污染源排放量的下降. 一方面春节为中国重要的传统节日,每年春节假期除了不能关闭的基础设施(如发电厂)外,大部分企业处于停产或减产状态,主要污染物的排放量会显著减少[23,24]; 另一方面受疫情影响,走亲访友等活动减少,出游也受到了限制,城市交通流量大幅下降. 这种现象在假期结束后,随着工业生产陆续恢复正常,以及企业复工带来了交通流量的增加而逐渐消失.

无论是城区还是郊区,烷烃都是不同时期珠三角地区总 VOCs 体积分数中贡献最大的组分,贡献率在 65% 左右. 观测期间,以芳香烃对总 VOCs 的贡献率变化最为剧烈,春节放假前珠三角城区芳香烃对总 VOCs 的平均贡献率在 14% ~ 21%,郊区为 18%; 春节与疫情管控期间则降至 6% ~ 9% 和 11%. 假期结束后,芳香烃对总 VOCs 的贡献率回升; 但不同观测点位的回升程度有所差异,其中广州芳香烃对总 VOCs 的贡献率回升较缓慢,而东莞回升较迅速,反映了不同区域交通流量的增加幅度和工厂陆续复工程度存在差异,而东莞作为一个工业发达城市,主要依托工业发展,受工厂复工影响更大.

进一步分析各点位 VOCs 组分体积分数在春节与疫情管控期间的降幅及节后的回升情况. 由图 3 可知,春节与疫情管控期间各组分体积分数较春节放假前均有不同程度的下降,且以芳香烃的降幅最大. 其中珠三角城区芳香烃平均下降了 74% (广州下降 77%、东莞下降 86% 和中山下降 59%),郊区下降了 56%,降幅远大于总 VOCs 体积分数的降幅. 春节假期结束后,广州和东莞除了炔烃,其余组分都有不同程度的回升,其中广州烷烃回升程度最大,东莞则芳香烃回升程度最大,这也说明了工业活动对芳香烃的影响较大. 中山除了芳香烃外其余组分并未出现明显回升; 郊区端芬芳香烃与疫情期间基本持平,其余组分则保持下降趋势,这可能与偏南风主导下受珠三角城区的排放影响降低,转而受海洋气团的清洁作用有关.

### 2.2　VOCs 活性和臭氧生成潜势的变化

对 $O_3$ 生成的影响评估中,VOCs 的反应活性更为重要. 本研究采用各 VOCs 物种与·OH反应的活性($L_{\cdot OH}$)和臭氧生成潜势(OFP)来分析 VOCs 的化学反应活性和对 $O_3$ 生成的影响. 其中 $L_{\cdot OH}$ 和 OFP 的计算分别为该物种在环境中的体积分数与相应的 $K_{\cdot OH}$(物种与·OH反应的速率常数)和 MIR(最大增量反应系数)的乘积, $K_{\cdot OH}$ 和 MIR 分别来自 Atkinson 等[25]和 Carter[26]的研究,详细计算公式可见文献[22]. 由于日间环境大气中监测到的 VOCs

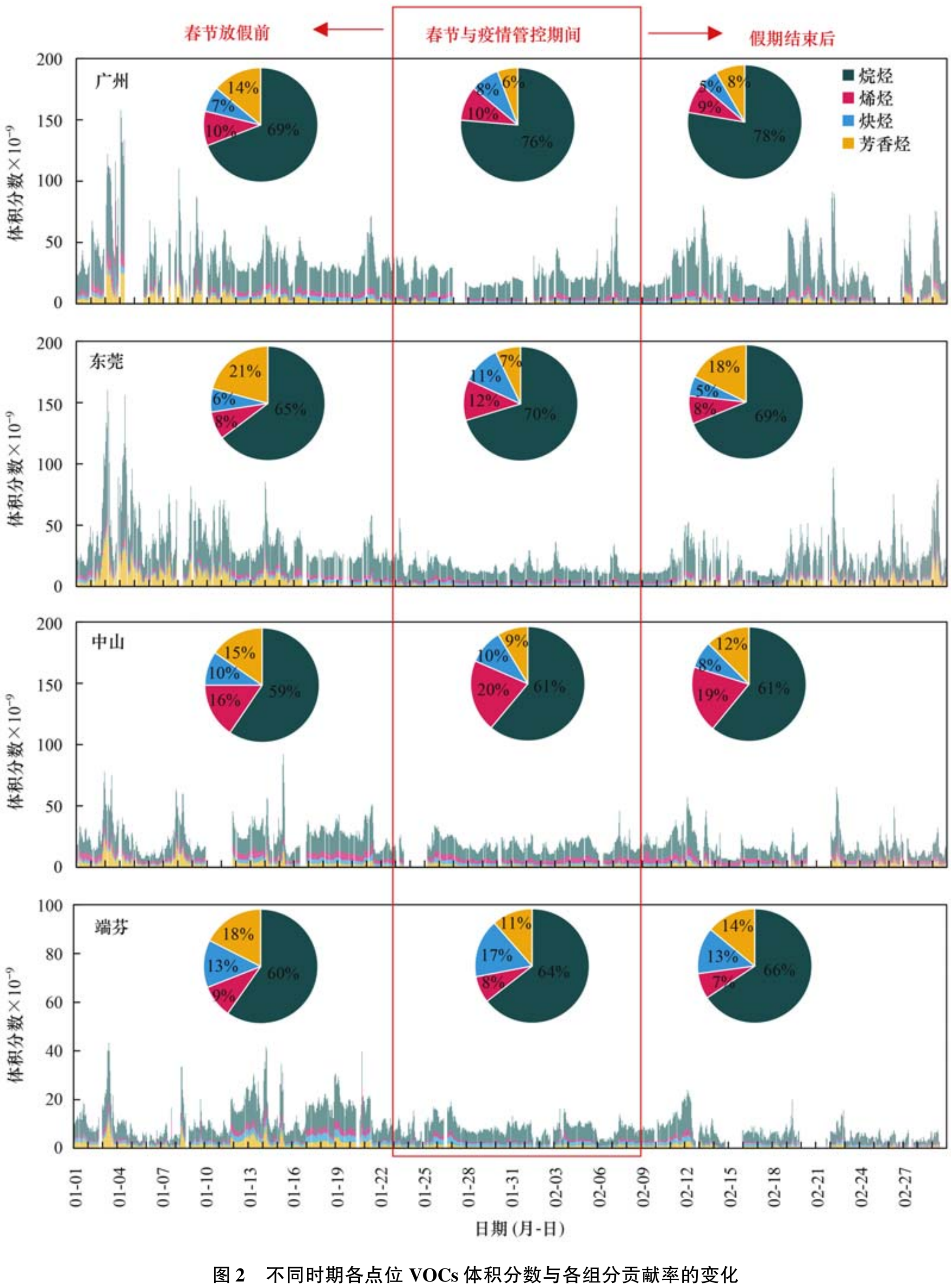



**图 2 不同时期各点位 VOCs 体积分数与各组分贡献率的变化**

Fig. 2 Diversity of VOCs mixing ratio and component contribution at each site in different periods

体积分数为光化学反应消耗后的结果,因此本研究以光化学反应较弱的 06:00 ~ 10:00 的监测数据为基础,分析 VOCs 的活性变化和臭氧生成潜势.

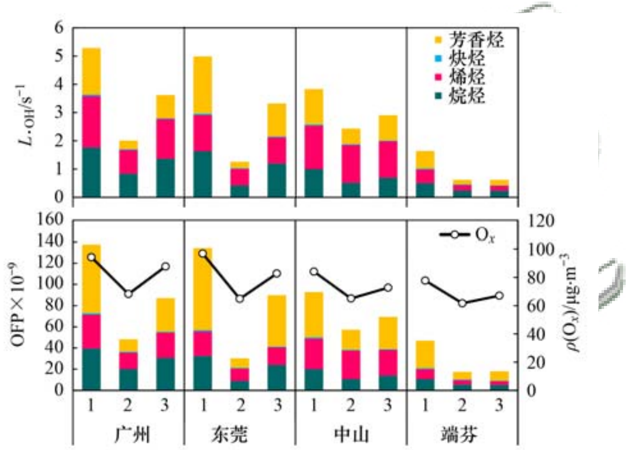
由图 4 可知,春节与疫情管控期间珠三角城区总 $L_{\cdot OH}$平均值为1.90 $s^{-1}$(广州 2.01 $s^{-1}$、东莞 1.26 $s^{-1}$和中山 2.43 $s^{-1}$),与春节放假前比较,平均下降60%,以东莞的降幅最大,为 75%; 郊区总 $L_{\cdot OH}$(0.62 $s^{-1}$)显著低于城区,在春节与疫情管控期间也下降 62%,与珠三角城区平均降幅基本相当,说明春节假期叠加疫情管控的影响,珠三角区域 VOCs 的·OH活性整体大幅度下降. 且各点位均以芳香烃的·OH活性降幅最大,其中珠三角城区平均下降78%,郊区下降 75%. 总 OFP 与总 $L_{\cdot OH}$变化趋势基本一致,降幅也基本相当. 与春节放假前比较, 春节与疫情管控期间珠三角城区总 OFP 平均下降 63%,郊区与城区平均降幅一致; 芳香烃亦是总 OFP 中降幅最大的,其中珠三角城区平均下降 79%,郊区下降 72%. 与 $L_{\cdot OH}$不同的是,春节放假前,烷烃、烯烃和芳香烃对各点位总 $L_{\cdot OH}$的贡献率基本相当,而芳香烃在各点位总 OFP 贡献中占主导地位,占总 OFP 比例的 46%~58%. 这可能与 $L_{\cdot OH}$仅仅考虑了 VOCs 物种与·OH的反应速率,没有考虑·OH引发的后续


**图 3　各点位 VOCs 组分体积分数在春节与疫情管控期间的降幅及节后的回升幅度**

Fig. 3　Decrease in the VOCs component mixing ratio at each site during the Spring Festival and the epidemic control period and the recovery after the holiday

反应有关[23]，OFP 则综合考虑了 VOCs 物种的最大反应活性计算的结果.

进一步分析 $O_3$ 与 OFP 的关系. 由于大气环境中 NO 会与 $O_3$ 反应转化为 $NO_2$，从而降低实际生成的 $O_3$，因此用总氧化物 $O_x$ ($O_3 + NO_2$) 表示总的潜在 $O_3$，能更好的分析 $O_3$ 与 OFP 之间的关系. 由图 4 中 $O_x$ 的变化可见，与春节放假前比较，春节与疫情管控期间各点位 $O_x$ 浓度都出现了明显的下降，其中珠三角城区平均下降了 28%，郊区下降了 21%. 值得注意的是，端芬总 VOCs 和 OFP 体积分数都较低，但也观测到了较高的 $O_x$ 浓度，这可能与端芬位于珠三角城区下风向，受区域传输影响有关. 此外，春节与疫情管控期间城区 $\rho(O_x)$ 平均值与端芬的差距明显缩小，这反映了春节与疫情管控期间 $O_x$ 受局部污染源的影响减弱，区域大气氧化性表现出较为均一的特征. 假期结束后以及疫情管控的逐渐放松，广州、东莞等经济相对发达的地区污染源排放强度恢复较为迅速，短期内 $\rho(O_x)$ 的涨幅(28% ~ 29%)也较其它地区(9% ~ 12%)更加明显.




1. 春节放假前, 2. 春节与疫情管控期间, 3. 假期结束后

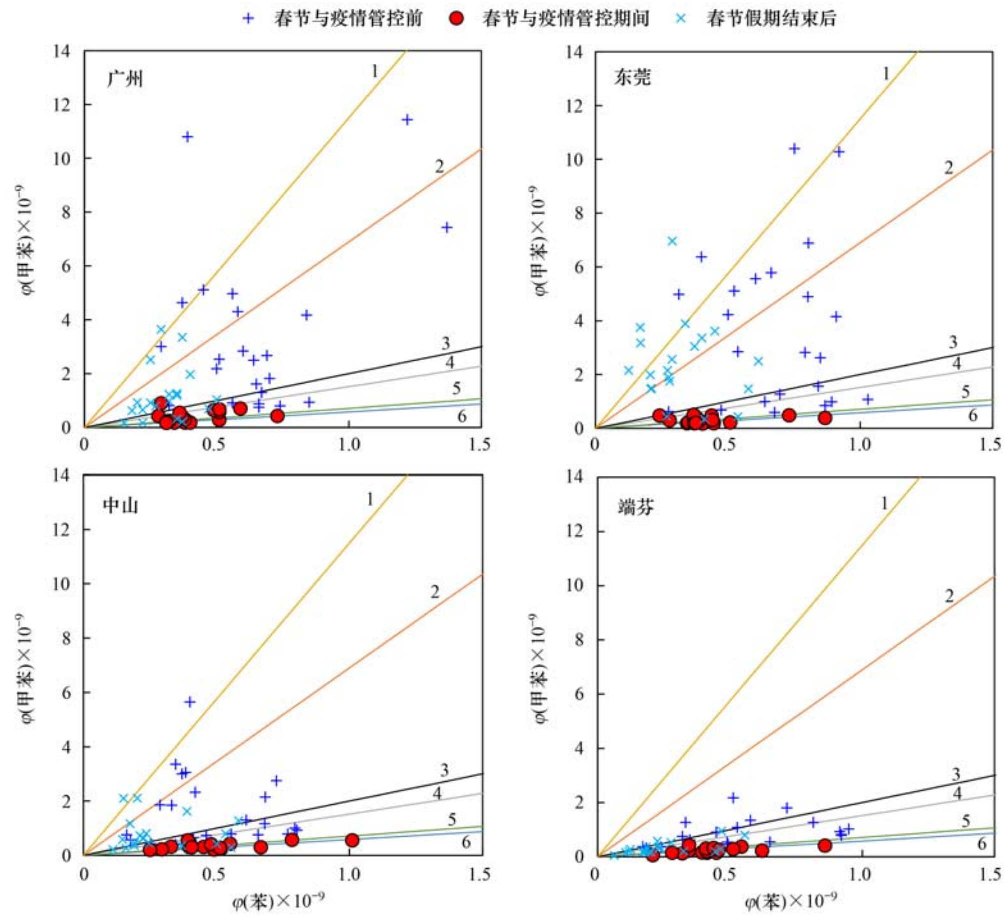
**图 4　不同时期各点位 VOCs 组分的·OH活性、OFP 和 $O_x$ 的变化**

Fig. 4　Diversity of ·OH activity, OFP, and $O_x$ at each site in different periods

## 2.3　VOCs 的来源变化

甲苯/苯的比值经常用来识别 VOCs 的来源[18, 27]. 有研究发现[28 ~ 31]，涂料和溶剂使用过程中 T/B = 11.5，甚至更高；工业区环境空气中 T/B 在 6.0 ~ 6.9 之间；机动车尾气中 T/B 约为 2；隧道实验中 T/B = 1.52；煤炭燃烧排放过程 T/B = 0.71；生物质燃烧排放过程 T/B 在 0.58 左右，甚至更低. 由图 5 可见，春节放假前，广州、东莞和中山 T/B 比值落在 0.71 ~ 6.9 之间的天数最多，说明春节放假前珠三角城区主要受机动车尾气和工业排放综合影响；其中东莞 T/B > 6.9 的天数明显较其他点位多，也证实了其受工业影响的程度最大. 郊区端芬在观测期间 T/B 均小于 6.9，可见其几乎没有受到工业影响；春节放假前 T/B 主要在 1.52 附近，以机动车尾气和燃烧源综合影响为主. 春节与疫情管控期间，4 个测点 T/B 基本都落在 < 2.0 的范围内，工业影响基本消失，以燃烧源影响为主，伴有不同程度的机动车尾气排放影响. 春节假期结束后，工业影响逐渐恢复，广州、东莞和中山逐渐回到春节放假前的以机动车尾气与工业排放综合影响的状态，其中东莞 T/B > 6.9 的天数较其他点位显著增加，也反映了工业恢复迅速.

基于不同的 VOCs 物种与不同的源有着密切的联系，示踪 VOCs 的变化对分析 VOCs 污染源变化具有重要的指示意义[32]. 因此，研究利用示踪物种体积分数的变化进一步分析了观测期间 VOCs 来源的变化. 观测期间乙炔、乙烯和苯之间具有良好的相关性($R^2 \geq 0.70$)，可见其同源性较强，同时与不完全燃烧产物 CO 的相关性也较好($R^2 \geq 0.60$)，已知




1. 溶剂使用(T/B = 11.5), 2. 工业区环境(T/B = 6.9), 3. 机动车尾气(T/B = 2.0), 4. 隧道实验(T/B = 1.52),
5. 煤炭燃烧(T/B = 0.71),6. 生物质燃烧(T/B = 0.58)

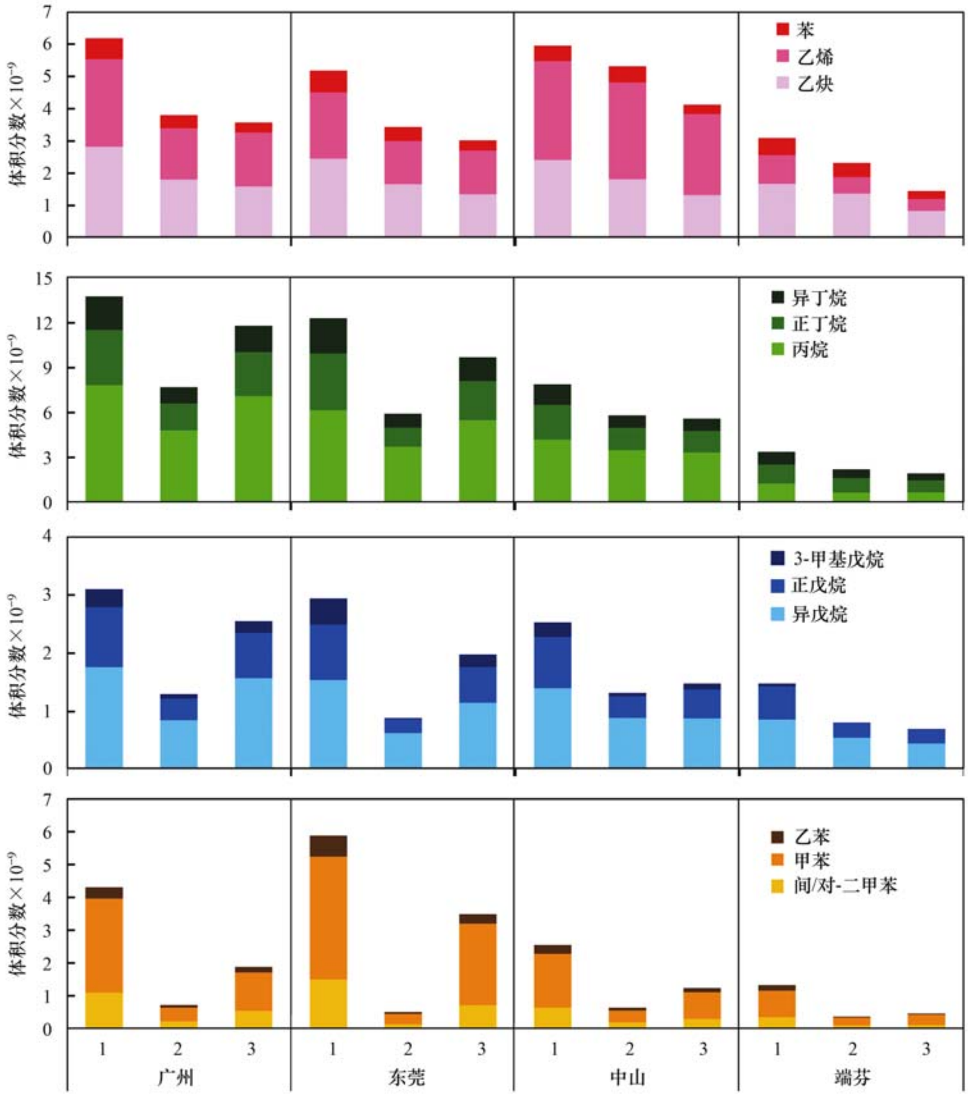
**图5 不同时期各点位 T/B 比值**

Fig. 5 Ratio of toluene to benzene at each site in different periods

它们主要来源机动车尾气和燃烧源排放[28,32]. 丙烷、正丁烷和异丁烷是液化石油气的主要成分,在珠三角地区广泛用于表征液化石油气的使用源[28,32~34],相关性也很好($R^2 \geqslant 0.75$). 异戊烷是汽油挥发的标志物种[35],与正戊烷、3-甲基戊烷相关性很高($R^2 \geqslant 0.80$),与 $NO_x$ 的相关性也较好($R^2 \geqslant 0.60$),可用于指示汽油使用相关源,包括汽油车尾气排放和汽油挥发. 甲苯、乙苯和间/对-二甲苯之间的相关性非常好($R^2 \geqslant 0.85$),与 $NO_x$ 的相关性也很好($R^2 \geqslant 0.70$),主要来源溶剂使用和机动车尾气排放[32,36]. 以上示踪 VOCs 物种的体积分数加和占总 VOCs 体积分数的 60% 以上,且与珠三角过往研究中主要贡献物种组成基本一致[32,33,37],因此能够解释 VOCs 主要来源的变化.

由图 6 可知,甲苯、乙苯和间/对-二甲苯是珠三角城区和郊区在春节与疫情管控期间下降幅度最大的物种组合,下降幅度为 72% ~ 91%; 其次是异戊烷、正戊烷和 3-甲基戊烷的组合,下降幅度为 45% ~ 70%; 然后是丙烷、正丁烷和异丁烷的组合,下降幅度为 26% ~ 52%; 下降幅度最小的是乙炔、乙烯和苯的组合,下降幅度为 11% ~ 39%. 说明春节与疫情管控期间 VOCs 的各种人为源都出现了较明显的下降,特别是与工业相关的溶剂使用源以及与交通相关的汽油使用源.

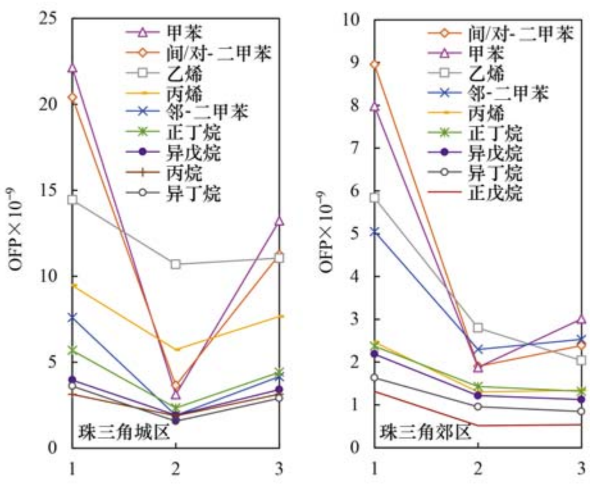
通过比较 OFP 大小,识别对 $O_3$ 生成影响较为关键的物种的变化,发现珠三角城区疫情前-中-后期臭氧生成潜势最大的 10 个物种组成基本一致. 由图 7 可见,甲苯、间/对-二甲苯、乙烯、丙烯、邻-二甲苯、正丁烷、异戊烷、丙烷和异丁烷是广州、东莞和中山观测期间同时进入 OFP 前 10 物种行列的 9 个关键物种; 除正戊烷外,其余 8 个物种也是珠三角郊区的关键物种,说明珠三角地区影响 $O_3$ 生成的主要污染来源具有一致性. 甲苯和间/对-二甲苯作为春节与疫情管控前 OFP 最大的 2 个物种,在疫情管控期间降幅最大,假期结束后的回升程度也最大,可见其主要来源的溶剂使用和机动车尾气排放是当前珠三角区域 $O_3$ 污染防控需重点关注的 VOCs 来源. 值得注意的是,乙烯和丙烯是疫情管控期间 OFP 最大的 2 个物种,在疫情管控前后变化幅度较小,可能与石化源的稳定性有一定关系,在进一步降低珠




1. 春节放假前, 2. 春节与疫情管控期间, 3. 假期结束后

**图 6　不同时期各点位 VOCs 示踪物种的体积分数变化**

Fig. 6　Diversity of the mixing ratio of VOCs tracer species at each site in different periods




1. 春节放假前, 2. 春节与疫情管控期间, 3. 假期结束后

**图 7　不同时期珠三角城区与郊区关键 VOCs 物种的 OFP 变化**

Fig. 7　Diversity of the OFP of key VOCs species in the urban and suburban areas of the Pearl River Delta in different periods

三角区域 $O_3$ 本底浓度的工作中不可忽视.

## 3　结论

(1)春节与疫情管控期间珠三角地区 $\varphi$(VOCs)的平均值为 $15.89\times10^{-9}$,较春节放假前降低 44%.与春节放假前比较,各点位 VOCs 在春节与疫情管控期间均表现出了小时体积分数变化振幅减小的特征,最大小时平均值较春节放假前下降了 60%.

(2)各组分体积分数降幅中以芳香烃组分降幅最大,其中珠三角城区平均下降了 74%,郊区下降了 56%.芳香烃组分的大幅度下降,使得春节与疫情管控期间 VOCs 组分占比较春节放假前发生了明显的变化,主要表现为芳香烃组分比例显著下降,珠三角城区芳香烃占总 VOCs 体积分数甚至不足 10%.

(3)VOCs 活性和臭氧生成潜势的分析表明,春

节与疫情管控期间珠三角地区 VOCs 活性与臭氧生成潜势均显著下降,其中珠三角城区总 $L_{\cdot OH}$较春节放假前平均下降了60%,总 OFP 较春节放假前平均下降了 63%;表征大气氧化性的 $O_x$ 浓度平均值也较放假前下降了 28%.

(4)甲苯/苯的比值显示春节与疫情管控期间珠三角地区工业影响基本消失,以燃烧源影响为主,伴有不同程度的机动车尾气排放影响. 源示踪物种中,甲苯、乙苯和间/对-二甲苯表征的溶剂使用和机动车尾气排放源是珠三角地区春节放假期间下降幅度最大的物种组合,下降幅度为 72%~91%. 其次是与汽油车尾气排放和汽油挥发相关的异戊烷、正戊烷和 3-甲基戊烷的组合,下降幅度为 45%~70%.

(5)对影响 $O_3$ 生成的关键物种的变化分析表明,当前珠三角区域 $O_3$ 污染防控需重点关注溶剂使用源和机动车尾气排放源,而在进一步降低 $O_3$ 区域本底浓度的工作中不可忽视石化源的影响.

**参考文献:**


[1] 王文兴, 柴发合, 任阵海, 等. 新中国成立 70 年来我国大气污染防治历程、成就与经验[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(10): 1621-1635.
Wang W X, Chai F H, Ren Z H, *et al*. Process, achievements and experience of air pollution control in China since the founding of the people's republic of China 70 years Ago[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(10): 1621-1635.

[2] Li K, Jacob D J, Shen L, *et al*. 2013-2019 increases of surface ozone pollution in China: anthropogenic and meteorological influences[J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2020, doi: 10.5194/acp-2020-298.

[3] 王倩. 2019 年 5 月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源[J]. 环境科学, 2020, **41**(6): 2555-2564.
Wang Q. Chemical characteristics and sources of volatile organic compounds in Shanghai during an ozone and particulate pollution episode in May 2019[J]. Environmental Science, 2020, **41**(6): 2555-2564.

[4] Xue L K, Wang T, Louie P K K, *et al*. Increasing external effects negate local efforts to control ozone air pollution: a case study of Hong Kong and implications for other Chinese cities[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(18): 10769-10775.

[5] 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, 2017, **575**: 1582-1596.

[6] 蒋美青, 陆克定, 苏榕, 等. 我国典型城市群 $O_3$ 污染成因和关键 VOCs 活性解析[J]. 科学通报, 2018, **63**(12): 1130-1141.
Jiang M Q, Lu K D, Su R, *et al*. Ozone formation and key VOCs in typical Chinese city clusters[J]. Chinese Science Bulletin, 2018, **63**(12): 1130-1141.

[7] Shen H Q, Liu Y H, Zhao M, *et al*. Significance of carbonyl compounds to photochemical ozone formation in a coastal city (Shantou) in eastern China[J]. Science of the Total Environment, 2021, **764**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144031.

[8] Huang C, Wang H L, Li L, *et al*. VOC species and emission inventory from vehicles and their SOA formation potentials estimation in Shanghai, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(19): 11081-11096.

[9] 邹宇, 邓雪娇, 李菲, 等. 广州番禺大气成分站复合污染过程 VOCs 对 $O_3$ 与 SOA 的生成潜势[J]. 环境科学, 2017, **38**(6): 2246-2255.
Zou Y, Deng X J, Li F, *et al*. Effect of VOCs on $O_3$ and SOA formation potential during the combined pollution process in Guangzhou Panyu atmospheric composition station[J]. Environmental Science, 2017, **38**(6): 2246-2255.

[10] Tian H Y, Liu Y H, Li Y D, *et al*. An investigation of transmission control measures during the first 50 days of the COVID-19 epidemic in China[J]. Science, 2020, **368**(6491): 638-642.

[11] Chen W, Horby P W, Hayden F G, *et al*. A novel coronavirus outbreak of global health concern[J]. The Lancet, 2020, **395**(10223): 470-473.

[12] Wang P F, Chen K Y, Zhu S Q, *et al*. Severe air pollution events not avoided by reduced anthropogenic activities during COVID-19 outbreak[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2020, **158**, doi: 10.1016/j.resconrec.2020.104814.

[13] Wang Y C, Yuan Y, Wang Q Y, *et al*. Changes in air quality related to the control of coronavirus in China: implications for traffic and industrial emissions[J]. Science of the Total Environment, 2020, **731**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139133.

[14] Sicard P, De Marco A, Agathokleous E, *et al*. Amplified ozone pollution in cities during the COVID-19 lockdown[J]. Science of the Total Environment, 2020, **735**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139542.

[15] Huang X, Ding A J, Gao J, *et al*. Enhanced secondary pollution offset reduction of primary emissions during COVID-19 lockdown in China[J]. National Science Review, 2020, doi: 10.31223/OSF.IO/HVUZY.

[16] Wang N, Xu J W, Pei C L, *et al*. Air quality during COVID-19 lockdown in the Yangtze River Delta and the Pearl River Delta: two different responsive mechanisms to emission reductions in China[J]. Environmental Science & Technology, 2021, **55**(9): 5721-5730.

[17] Li L, Qing L, Ling H, *et al*. Air quality changes during the COVID-19 lockdown over the Yangtze River Delta Region: an insight into the impact of human activity pattern changes on air pollution variation[J]. Science of the Total Environment, 2020, **732**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139282.

[18] 王红果, 孙永旺, 王芳, 等. 济源市疫情防控期间 VOCs 的变化特征、臭氧生成潜势及来源解析[J]. 环境科学学报, 2021, **41**(3): 761-769.
Wang H G, Sun Y W, Wang F, *et al*. Characteristics, ozone formation potential and source apportionment of VOCs during epidemic prevention in Jiyuan[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, **41**(3): 761-769.

[19] Xue L K, Gu R R, Wang T, *et al*. Oxidative capacity and radical chemistry in the polluted atmosphere of Hong Kong and Pearl River Delta region: analysis of a severe photochemical smog episode[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(15): 9891-9903.

[20] 陈苗, 李成柳, 黄宜耀, 等. 汕头市挥发性有机物变化特征及 $O_3$ 污染成因研判[J]. 环境污染与防治, 2020, **42**(12): 1515-1522.

Chen M, Li C L, Huang Y Y, *et al*. Study on the changing characteristics of volatile organic compounds and the cause of $O_3$ pollution in Shantou City［J］. Environmental Pollution & Control, 2020, **42**(12): 1515-1522.

［21］ 张露露，蒋卫兵，张元勋，等. 上海市青浦区大气挥发性有机化合物的特征［J］. 中国环境科学，2015，**35**(12)：3550-3561.
Zhang L L, Jiang W B, Zhang Y X, *et al*. The characteristics of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Qingpu Shanghai, China［J］. China Environmental Science, 2015, **35**(12): 3550-3561.

［22］ 云龙，李成柳，张明棣，等. 珠江三角洲海岸背景区大气 VOCs 污染特征与来源［J］. 环境科学，2021，**42**(9)：4191-4201.
Yun L, Li C L, Zhang M D, *et al*. Pollution characteristics and source analysis of atmospheric VOCs in the coastal background of the Pearl River Delta［J］. Environmental Science, 2021, **42**(9): 4191-4201.

［23］ 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.
Wang H L, Chen C H, Huang C, *et al*. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) around the Chinese Spring Festival and International Labour Day in the urban area of Shanghai, China［J］. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, **30**(9): 1749-1757.

［24］ Wang C, Huang X F, Zhu Q, *et al*. Differentiating local and regional sources of Chinese urban air pollution based on the effect of the Spring Festival［J］. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, **17**(14): 9103-9114.

［25］ Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds［J］. Chemical Reviews, 2003, **103**(12): 4605-4638.

［26］ Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism［J］. Atmospheric Environment, 2010, **44**(40): 5324-5335.

［27］ 韩婷婷，李颖若，邱雨露，等. 上甸子区域背景站 VOCs 污染特征及其对臭氧生成贡献［J］. 环境科学，2020，**41**(6)：2586-2595.
Han T T, Li Y R, Qiu Y L, *et al*. Characteristics of VOCs and their roles in ozone formation at a regional background site in Beijing, China［J］. Environmental Science, 2020, **41**(6): 2586-2595.

［28］ Liu Y, Shao M, Fu L L, *et al*. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: part I［J］. Atmospheric Environment, 2008, **42**(25): 6247-6260.

［29］ Chan L Y, Chu K W, Zou S C, *et al*. Characteristics of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in industrial, industrial-urban, and industrial-suburban atmospheres of the Pearl River Delta (PRD) region of south China［J］. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2006, **111**(D11), doi: 10.1029/2005JD006481.

［30］ Yuan B, Shao M, Lu S H, *et al*. Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China［J］. Atmospheric Environment, 2010, **44**(15): 1919-1926.

［31］ 王鸣，陈文泰，陆思华，等. 我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值［J］. 环境科学，2018，**39**(10)：4393-4399.
Wang M, Chen W T, Lu S H, *et al*. Ratios of volatile organic compounds in ambient air of various cities of China［J］. Environmental Science, 2018, **39**(10): 4393-4399.

［32］ Louie P K K, Ho J W K, Tsang R C W, *et al*. VOCs and OVOCs distribution and control policy implications in Pearl River Delta region, China［J］. Atmospheric Environment, 2013, **76**: 125-135.

［33］ Liu Y, Shao M, Lu S H, *et al*. Source apportionment of ambient volatile organic compounds in the Pearl River Delta, China: part II［J］. Atmospheric Environment, 2008, **42**(25): 6261-6274.

［34］ Yu D, Tan Z F, Lu K D, *et al*. An explicit study of local ozone budget and NOx-VOCs sensitivity in Shenzhen China［J］. Atmospheric Environment, 2020, **224**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117304.

［35］ Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al*. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities［J］. Atmospheric Environment, 2005, **39**(32): 5979-5990.

［36］ He C, Cheng J, Zhang X, *et al*. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review based on pollutant sorts and sources［J］. Chemical Reviews, 2019, **119**(7): 4471-4568.

［37］ Yuan B, Chen W T, Shao M, *et al*. Measurements of ambient hydrocarbons and carbonyls in the Pearl River Delta (PRD), China［J］. Atmospheric Research, 2012, **116**: 93-104.

# HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 43 No. 4

Apr. 15, 2022


## CONTENTS