

# VOCs 对臭氧生成贡献分析

千秋<sup>1</sup> 韦贞鸽<sup>2</sup> 姜欣<sup>1</sup> 樊瑞强<sup>2</sup> 葛连江<sup>2</sup>

1 河南鑫福盛环保设备有限公司

2 河南省郑州生态环境监测中心

DOI:10.32629/eep.v9i4.3157

**[摘要]** 挥发性有机物(VOCs)是形成对流层臭氧的前体物,在紫外线照射下它会和多种自由基发生复杂的链式反应,从而使臭氧含量不断增加。VOCs种类很多,来源于工业排放、机动车尾气、溶剂挥发和植被自然释放等各个方面,各个组分的臭氧生成潜势差别很大。烯烃类、芳香烃类以及含有氧的VOCs中活性物种对臭氧生成的影响比较大。臭氧浓度水平对于VOCs和NO<sub>x</sub>浓度比值存在非线性反应,各个地区的环境当中分别表现出VOCs控制或者NO<sub>x</sub>控制的敏感性质。对各种VOCs臭氧生成贡献进行准确的评价,对于制定科学有效的大气污染协同控制措施有着非常重要的意义。本文从VOCs排放源特征、光化学反应机理、贡献评价方法、减排响应关系等几个方面来整理VOCs污染防治工作。

**[关键词]** 挥发性有机物; 臭氧生成潜势; 光化学反应; 协同减排

中图分类号: G633.91 文献标识码: A

## Analysis of the Contribution of VOCs to Ozone Generation

Qiu Qian<sup>1</sup> Zhenge Wei<sup>2</sup> Xin Jiang<sup>1</sup> Ruiqiang Fan<sup>2</sup> Lianjiang Ge<sup>2</sup>

1 Henan Xinfusheng Environmental Protection Equipment Co., Ltd

2 Zhengzhou Ecological Environment Monitoring Center, Henan Province

**[Abstract]** Volatile organic compounds (VOCs) are precursors for the formation of tropospheric ozone. Under ultraviolet radiation, they undergo complex chain reactions with various free radicals, leading to a continuous increase in ozone content. There are many types of VOCs, which come from various sources such as industrial emissions, vehicle exhaust, solvent volatilization, and natural release from vegetation. The ozone generation potential of each component varies greatly. The active species in olefins, aromatic hydrocarbons, and oxygen-containing VOCs have a significant impact on ozone generation. The concentration level of ozone exhibits a nonlinear response to the ratio of VOCs and NO<sub>x</sub> concentrations, and the environment in different regions shows sensitivity to VOCs control or NO<sub>x</sub> control. Accurately evaluating the contribution of various VOCs to ozone generation is of great significance for developing scientifically effective coordinated control measures for air pollution. This article summarizes the prevention and control of VOCs pollution from several aspects, including the characteristics of VOCs emission sources, photochemical reaction mechanisms, contribution evaluation methods, and emission reduction response relationships.

**[Key words]** volatile organic compounds; Ozone generation potential; Photochemical reaction; Collaborative emission reduction

地面臭氧污染已经成为我国城市和区域大气环境管理中的主要问题,夏季高温强光照下臭氧超标天数一直居高不下,对人类呼吸系统健康以及植被生态功能都造成了很大的损害。VOCs是造成对流层臭氧的前体物,来源多样,种类繁多,在大气光化学反应中起着无法替代的作用。系统阐明VOCs的排放源特性、化学反应途径以及它给臭氧生成带来的影响机理,有益于加深对城市和区域臭氧污染形成原因的认识,给差别化的减排方案制

订赋予理论支撑。本文就上述主要问题进行整理和分析。

### 1 VOCs的来源与组成特征

#### 1.1 人为源排放特征

人为源为城市和近郊地区大气VOCs的主要来源,主要是由工业生产过程、机动车尾气排放、溶剂涂料使用、油气储运等典型排放所造成。不同行业排放的VOCs物种组成有明显的差别,机动车尾气以烷烃、烯烃、苯系物为主,甲苯、乙烯、丙烯等含

量较多;工业涂装、印刷包装行业以苯系物、含氧VOCs为主;石化、化工行业以烯烃类、短链烷烃为主;油气储运过程中正戊烷、异戊烷等低碳烷烃的逸散不能忽略。在工业集聚区和交通干线附近,大气VOCs的浓度水平和物种组成会受到排放源结构的影响,在一些高工业强度的城市中,芳香烃类物质在大气样品中所占的比例比较高,成为进行精细化源管控的主要对象。

### 1.2 自然源排放特征

自然源VOCs排放主要通过植物挥发来实现,异戊二烯、单萜烯类化合物为主要的植物挥发物,其化学反应活性高,臭氧生成潜势大,在林区以及植被覆盖率高的地方对于局地臭氧生成的影响也不可小视。植被VOCs排放速率受温度、光合有效辐射的共同影响,在夏季高温晴天的时候排放量会大大增加,加上人为源排放后常常会使得区域臭氧峰值浓度增加<sup>[1]</sup>。土壤微生物代谢、生物质露天燃烧和海洋生物挥发属于自然源VOCs的次要排放途径,在某些季节或者地区对于区域VOCs总量也有一定的贡献。如果忽略区域臭氧污染的自然源背景贡献,在进行区域臭氧污染的归因分析时就会高估人为减排措施的效果,从而造成政策实施效果的偏差评价。

## 2 VOCs参与臭氧生成的化学机制

### 2.1 光化学驱动的臭氧净积累机制

对流层臭氧的产生是以太阳紫外辐射为能量来源,以挥发性有机物(VOCs)和氮氧化物( $\text{NO}_x$ )为主要前体物,经过一系列复杂的氧化还原链式反应才使得臭氧达到净积累的目的。反应开始于 $\text{NO}_2$ 的光解,它吸收紫外线之后会分解成 $\text{NO}$ 和基态氧原子,而基态氧原子又很快和氧气结合生成 $\text{O}_3$ 。但是,在洁净的大气中,新生成的 $\text{O}_3$ 很快就会和 $\text{NO}$ 发生滴定反应,变成 $\text{NO}_2$ 和氧气,从而使得臭氧的浓度处在动态平衡之中而不能积累。VOCs的加入打破了僵局,它同羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )结合之后,就会变成有机过氧自由基( $\text{RO}_2\cdot$ )以及氢过氧自由基( $\text{HO}_2\cdot$ )。这些活性自由基可以把 $\text{NO}$ 高效地氧化成 $\text{NO}_2$ ,不需要消耗臭氧来完成这个过程,就解决了滴定的瓶颈问题,形成了臭氧持续生成的化学基础。

### 2.2 关键自由基的物种差异性驱动

对流层化学中 $\cdot\text{OH}$ 自由基是主要的氧化剂,它同不同的VOCs物种之间的反应速率常数有很大差别,从而影响自由基循环的推进速度。含有高反应活性的烯烃类物质,例如乙烯、丙烯以及异戊二烯等,由于它们和羟基自由基反应速度非常快,可以迅速消耗掉大量的羟基自由基,并且会大量产生过氧自由基,从而对链式反应起着强力的推动作用。甲醛( $\text{HCHO}$ )属于VOCs氧化途径的重要中间产物,它引发的光解会释放出 $\text{HO}_2\cdot$ ;从而给自由基池注入了新的活力,使循环继续进行下去。VOCs最后氧化成的醛类、酮类等含氧有机物,不断地被光解产生出活性自由基组分。所以对于每一个物种和 $\cdot\text{OH}$ 之间的反应途径以及反应速率参数进行准确的量化,这是建立臭氧产生贡献评价体系的前提。

### 2.3 氧化产物的链式延续与量化意义

VOCs的氧化降解不是单一的过程,它所产生出来的终产物常常是甲醛、乙醛这类的醛类以及丙酮这样的酮类含氧有机物,

它们成为了臭氧形成链条上的后续部分。次级污染物具有很强的光化学活性,它的光解过程又会释放出 $\text{HO}_2\cdot$ 等自由基,给大气中的自由基池提供源源不断的活性补充,从而大大延长了臭氧生成的光化学寿命。异戊二烯等天然源VOCs在氧化过程中产生的甲基乙烯基酮,后续光解还会产生更多的自由基,强化了循环效应<sup>[2]</sup>。氧化、光解、再氧化这三个过程就构成了一个级联的过程,它使得VOCs对于臭氧的贡献不仅仅只存在于最初的反应中,而且还会出现在次级氧化的过程中。对于这一链式延续效应要有充分的认识,就可以正确判断区域内臭氧污染长期发展趋势。

## 3 VOCs对臭氧生成潜势的评估方法

### 3.1 最大增量反应活性法

最大增量反应活性(MIR)法目前也是评价VOCs的臭氧生成潜势(OPP)的方法之一。基本原理就是将大气中各种VOCs物种的质量浓度与其对应的MIR系数相乘,得到各个物种对臭氧生成的潜势贡献量,从而达到各个物种、来源之间相对贡献的定量比较。MIR系数用烟雾箱实验和光化学盒子模型标定,物理意义是在VOCs受限、 $\text{NO}_x$ 充足的条件下,单位质量某VOCs物种可以生成的最大臭氧增量。MIR法简单、操作简便,不需要很多的数据,适用于以实测浓度数据为基础的快速评价,在我国城市和区域尺度上用于VOCs臭氧贡献解析时比较常见。该方法的主要缺点是MIR系数是根据一定的 $\text{NO}_x/\text{VOCs}$ 比值环境来标定的,如果实际的大气条件和标定工况存在较大的差异,那么评估的结果就会有一定的不确定因素,使用时需要结合当地的气象环境特征来慎重判断,可以利用本地的观测数据进行修正,以提高精度,在复杂地形区域还要考虑气象场垂直分布的影响。

### 3.2 化学传输模型模拟

化学传输模型(CTM)把大气动力学传输过程和详细的气相化学反应机理结合起来,以三维空间尺度来模拟VOCs的扩散、化学转化以及它对臭氧浓度变化的影响。目前常用的气相化学机制有CB05、SAPRC-07、MCM等,各个模型在VOCs物种分类的精度以及反应路径的处理方式上有所不同,模型的选择要根据模拟的目的、区域的特点以及计算资源来综合考虑。用零量法(Zero-out)、来源示踪(OSAT、PSAT)等方法,可以把不同的排放源类别和典型VOCs物质对臭氧浓度的影响进行定量分离,即使在MIR法不能达到时间尺度的情况下,也可以模拟出臭氧变化的过程。CTM模拟结果对于输入的排放清单准确性有着很高的要求,排放数据的空间分配误差以及物种谱不确定性都是造成模拟不准确的主要因素,在模型应用前要对排放清单进行质量检验并做敏感性分析,需要利用多源观测数据进行同化校正,并且要考虑到高性能计算资源的调配和算法的高效改进。

## 4 典型城市VOCs对臭氧生成的贡献特征

### 4.1 重点活性物种的贡献分析

城市大气中对臭氧生成贡献较大的物种主要是烯烃类和芳香烃类。乙烯、丙烯等低碳烯烃和 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数较高,在非甲烷烃类中单位质量的OPP贡献也较高;甲苯、二甲苯等苯系物在城市大气中的浓度较高,在多项研究中都占比较高的比

例<sup>[3]</sup>。含氧VOCs中的甲醛、乙醛等在光化学反应中直接参加自由基的循环过程,对于自由基浓度以及臭氧的积累速度有着十分重要的影响,在光化学反应最为激烈的午后时段更加显著。研究表明,植被覆盖度高、林区气团输送影响大的地方的周边区域,或者受其影响的城市,也可以成为臭氧生成贡献的主要物种。上述几种活性物种的综合作用是造成城市臭氧生成的主要原因,找出并控制这些关键物种的排放源,可以提高治理的针对性。

#### 4.2 行业来源的贡献差异

不同的行业排放出的VOCs物种构成是不一样的,所以它们对于臭氧生成的贡献也就存在差异。溶剂使用类行业(涂料涂装、油墨印刷等)苯系物和含氧VOCs是主要的排放物种,活性高,在城市OFP贡献清单中占比较高;石化化工行业排放的烯烃类物质反应活性高,单位排放量对应的臭氧生成贡献大,在石化工业集中区对区域臭氧的拉动作用比较明显;机动车尾气的贡献在交通密集路段和城市中心区更加突出,烯烃和芳香烃是其主要的活性组分。由于城市功能分区、区域产业结构的不同,各个地区的主导行业来源也存在着较大的差别,所以各地VOCs的OFP贡献格局也不一样。根据实测得到的物种谱来对行业来源进行解析,正确找出本地主要贡献排放的行业种类,是制定差异化的管控方案、实现减排资源精准分配的前提。

### 5 VOCs减排与臭氧污染协同控制

#### 5.1 臭氧对VOCs和NO<sub>x</sub>的敏感性

臭氧生成对于VOCs、NO<sub>x</sub>两种前体物浓度水平以及两者间比例的变化表现出非常明显的非线性特点,从而直接影响到采取怎样的减排措施以及判定减排效果的依据。大气中VOCs和NO<sub>x</sub>的浓度比值(V/N)越低,大气就处于NO<sub>x</sub>饱和状态,臭氧生成速率主要受VOCs浓度的影响,在这样的情况下削减VOCs排放可以有效地降低臭氧浓度;当V/N较高时,大气就进入了NO<sub>x</sub>限制状态,加大NO<sub>x</sub>减排力度才能取得更好的臭氧控制效果。部分城市在推进NO<sub>x</sub>单独减排的过程中,由于VOCs排放没有得到同步控制,出现臭氧浓度不降反升的现象,这说明两类前体物协同减排是必须的。采用外场观测数据与模型诊断相结合的方法,可以确定出某个地区臭氧生成的敏感区段,从而避免出现由于减排方向错误而造成减排政策效果不好的现象。

#### 5.2 协同减排路径分析

在确定了臭氧敏感性的特点之后,VOCs和NO<sub>x</sub>协同减排就是

解决臭氧污染问题的最根本的方法。VOCs控制策略要针对OFP贡献大的活性物种和主要排放源进行集中整治,重点加强石化化工、工业涂装等重要行业排放总量的管控以及物种的替换工作,从技术上来说,推广低VOCs含量原辅料替代、密封储存和末端吸收等减排措施,是削减高活性物种排放强度的一种可行途径<sup>[4]</sup>。NO<sub>x</sub>的协同控制主要是指对电力、钢铁、水泥等固定源的深度脱硝改造,并对机动车排放进行监管、更新淘汰,以此来不断减少NO<sub>x</sub>的排放总量。减排目标的确定要以区域臭氧生成敏感性分析结果为依据,不能因为单个前体物的控制而产生相反的作用。建立跨行政区域的大气污染联防联控机制,统筹考虑VOCs和NO<sub>x</sub>的区域减排措施,是提高臭氧污染治理效果、保持空气质量持续改善的制度保障。

### 6 结束语

VOCs对于对流层臭氧生成的贡献属于复杂的多物种、多过程、多尺度的大气化学问题,要真正认识其贡献,就得依靠对VOCs排放来源特性、光化学反应机理、潜势评价办法以及减排响应联系这些方面的诸多知识体系来加以支持。随着在线走航观测、多维度源解析技术和高分辨率排放清单编制方法的不断进步,VOCs物种级别的臭氧贡献解析精度会得到提高,从而给精细化减排政策的制定赋予更加坚实科学支撑。实践证明,单靠一个前体物的单边管控不能达到降低臭氧浓度的效果,以臭氧生成敏感性分析为重心、VOCs和NO<sub>x</sub>统筹协调的协同减排体系才是解决我国城市和区域臭氧污染形势不断改善的主要途径。

#### [参考文献]

- [1]张淳,胡岩,张霖琳,等.典型工业园区夏季VOCs排放特征及对臭氧污染影响研究[J].环境监控与预警,2025,17(04):108-115+123.
- [2]张枫沛,杨瑞,刘大喜,等.VOCs臭氧关键性前体物识别的研究进展[J].现代化工,2025,45(S1):24-28.
- [3]张玉兰,张哈,孙学建,等.典型石化园区VOCs污染特征及臭氧生成潜势[J].资源节约与环保,2024,(01):83-89.
- [4]武婷,崔焕文,肖威德,等.我国典型化工行业VOCs排放特征及其对臭氧生成潜势[J].环境科学,2024,45(05):2613-2621.

#### 作者简介:

千秋(1993--),男,汉族,河南南阳人,本科,工程师,研究方向:环境监测。