唐嘉雪,黄德新,王赛男.典型城市大气中关键环境因素对苯氧化生成甲酸的贡献 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3654-3666.
Tang J X, Huang D X, Wang S N. The contribution of key environmental factors to the oxidation of benzene to formic acid in the atmosphere of typical cities [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3654-3666.

典型城市大气中关键环境因素对苯氧化生成甲酸的贡献

唐嘉雪[1],黄德新[1],王赛男[1,2*] (1.成都信息工程大学大气科学学院,高原大气与环境四川省重点实验室,四川 成都 610225；2.成都平原城市气象与环境四川省野外科学观测研究站,四川 成都 610225)

摘要：利用中国环境监测总站发布的臭氧 8h 滑动均值的 24h 最大值数据,以及基于太阳天顶角计算得到的二氧化氮光解速率系数 $J_{(NO_2)}$,分析了北京、上海、广州、西安和成都 5 个典型城市在 2014~2023 年间臭氧浓度和 $J_{(NO_2)}$的变化特征, 结合苯大气氧化生成甲酸过程中的微观反应速率和产物分布信息,模拟估算了 O_3 和 $J_{(NO_2)}$两个关键环境因素对该过程的影响.结果表明:(1)不同城市不同季节苯生成甲酸的产率均与臭氧浓度变化趋势一致,且相关性较好,相关系数高达 0.96;(2)北京、上海、西安和成都甲酸的产率与 $J_{(NO_2)}$的变化趋势相对一致,相关系数处于 0.80~0.94 之间,而广州仅在个别年份呈现一致的变化趋势,相关系数仅为 0.27;(3)各个城市甲酸的总体产量呈现明显季节变化规律,冬季甲酸产量都明显低于其他季节,北京、西安和成都甲酸产量峰值均出现在夏季且年际变化不明显,上海市甲酸产量峰值在春夏季交替出现,而广州市甲酸产量峰值则大多出现在秋季.

关键词：苯；甲酸；臭氧；大气氧化机理；反应中间体
中图分类号：X512 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)07-3654-13

The contribution of key environmental factors to the oxidation of benzene to formic acid in the atmosphere of typical cities.

TANG Jia-xue[1], HUANG De-xin[1], WANG Sai-nan[1,2*] (1.Plateau Atmosphere and Environment Key Laboratory of Sichuan Province, School of Atmospheric Sciences, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610025, China；2.Chengdu Plain Urban Meteorology and Environment Observation and Research Station of Sichuan Province, Chengdu 610025, China). *China Environmental Science*, 2025,45(7)：3654~3666

Abstract：This study investigated the effect of ozone and photolysis rate on formic acid formation mechanisms from oxidation of benzene across five major Chinese cities (Beijing, Shanghai, Guangzhou, Xi'an, and Chengdu) between 2014~2023. Combining the spatiotemporal patterns of ozone (maximum 8-hr average from China's National Environmental Monitoring Center), $J_{(NO2)}$ (derived from solar zenith angle calculations) and the oxidation mechanism of benzene, the effect of ozone and $J_{(NO2)}$ on formic acid production from the atmospheric oxidation of benzene were modelled. Key findings revealed that formic acid yields from benzene exhibited: (1) strong seasonal correlation with ozone levels across all cities (R^2 = 0.96); (2) consistent trends with that of $J_{(NO2)}$ in Beijing, Shanghai, Xi'an, and Chengdu (R^2 = 0.80~0.94), contrasting with Guangzhou's weak correlation (R^2 = 0.27); (3) distinct seasonal variations with significant lower production in winter than other seasons in all cities, consistent peak production of formic acid in summer in Beijing, Xi'an, and Chengdu, alternating maxima between spring and summer in Shanghai, and peak formation in autumn in Guangzhou.

Key words：benzene；formic acid；ozone；atmospheric oxidation mechanism；reaction intermediates

甲酸(HCOOH)是最简单的有机酸,也是大气中检测到的最丰富的羧酸之一,对全球酸雨的形成、大气中 pH 值相关的液相反应以及云内 OH 自由基反应均有重要影响[1].甲酸的来源多种多样,包括植被的直接排放、汽车尾气排放、生物质燃烧、生物活动以及挥发性有机化合物(VOCs)氧化的二次形成[2-4],特别是异戊二烯(isoprene, C_5H_8)和萜烯(terpinenes, $C_{10}H_{16}$)等天然源 VOCs 的氧化反应.全球范围内,甲酸的主要来源是生物源挥发性有机化合物的光化学氧化作用[5].森林大火是甲酸的重要二次生成源,而在城市地区,人为活动也导致了大量甲酸的二次生成[6].此外,与 OH 自由基的非均相反应引起的有机气溶胶的老化是甲酸的一个重要来源[5].相较于地面和卫星观测结果,目前大气模式对于甲酸浓度的模拟仍然远低于预期,表明当前对甲酸来源的研究尚有很大程度的缺失[7-9].

收稿日期：2024-12-15
基金项目：国家重点研发计划项目(2023YFC3709302);国家自然科学基金资助项目(41905116)
* 责任作者, 副研究员, wangsn@cuit.edu.cn

最新研究发现,在苯系物气相氧化中存在一个新的反应路径,该路径生成的新反应中间体后续可与 O_3 和 OH 自由基发生二次反应生成甲酸[10],而苯系物为城市大气中挥发性有机物 VOCs 的重要组成部分之一,在对流层臭氧和二次有机气溶胶(SOAs)的形成中起着重要作用[11-12].大气中的苯系物主要来自于人为排放,其中典型的人为源包括道路车辆、溶剂使用和工业排放.在中国等发展中国家的工业化地区,高浓度的苯、甲苯、乙苯以及二甲苯(统称BTEX)造成了严重的大气污染.多项研究表明, 苯系物是我国城市大气 VOCs 的关键组分.例如在我国汽车保有量居首的成都,大气中苯系物浓度占TVOCs的44.80%[13].在北京的城市大气中,BTEX浓度占苯系物总浓度的 41.09%~95.16%[14].苯为最简单的苯系物,其研究为深入探究其他苯系物的性质奠定了基础,在针对中国大部分城市的观测中,苯浓度在 BTEX 中相对较高[15-17].

研究全国典型城市大气中关键环境因素(臭氧和二氧化氮的光解速率系数)对苯氧化生成甲酸的影响,对于全面了解大气污染形成机理、评估污染物对环境的影响具有重要的科学意义.本文基于最新反应机理[10],以全国 5 大典型城市的大气环境水平为背景,模拟 2 种大气中关键环境因素对于苯生成甲酸的影响,揭示不同城市各季节苯对甲酸浓度的贡献,为精准控制及预测 5 大城市大气中甲酸水平提供参考.

1　材料和方法

1.1　研究区域概况

本研究选择了我国大气污染防控重点区域中的 5 大城市:北京、上海、广州、成都和西安,并从国家环境空气监测网中分别选择了官园、静安监测站、市监测站、十里店和长安区的监测站点数据.北京位于中国北部,地处华北平原,属暖温带半湿润半干旱季风气候,四季明显[18];上海位于中国东部沿海地区,地处长江入海口,属亚热带海洋性气候,四季分明,温和湿润[19];广州是中国南方重要的经济城市,地处珠江三角洲,属亚热带季风气候,温暖多雨,光热充足,夏季长,霜期短[20];西安位于黄河流域中部关中盆地,属暖温带半湿润大陆性季风气候,冷暖干湿四季分明;成都位于中国西南部、四川盆地西部和成都平原腹地,属亚热带季风气候,气候温和、四季分明、无霜期长、雨量充沛、日照较少[21].

1.2　资料概况

本文所研究的关键大气环境因素为臭氧浓度和二氧化氮的光解速率系数 $J_{(NO_2)}$.

臭氧浓度:采用中国环境监测总站的全国城市空气质量实时发布平台每日更新的全国城市空气质量数据,选取 5 个城市 2014 年 1 月 1 日~2023 年 12 月 31 日的臭氧(O_3)8h 滑动均值的 24h 最大值数据,并进行季节平均处理.

二氧化氮的光解速率系数 $J_{(NO_2)}$:在苯系物生成甲酸的反应机理中, $J_{(NO_2)}$是影响甲酸生成的环境因素之一.光解速率通常取决于温度、海拔、太阳天顶角、反照率和波长等因素 [22].温度在实际环境中的变化,可能会对 $J_{(NO_2)}$的模拟结果产生显著影响.温度变化通过影响大气中气体的反应速率以及光化学反应的发生机制,成为调控 $J_{(NO_2)}$的一个重要因素[23].在较高温度下,气体分子之间的碰撞频率增大,可能加速 NO_2 的分解反应,进而使 $J_{(NO_2)}$的数值升高[24].在北方地区,冬季太阳天顶角较低,导致紫外线辐射的强度显著减弱,进而影响地面辐射量,导致 $J_{(NO_2)}$值相比夏季有所降低,这与温度影响趋势具有一致性[25].

有研究者[26-27]提出了经验表达式,允许仅从太阳天顶角计算 $J_{(NO_2)}$,如式(1)和式(2)所示.前者适用于 0°~60°太阳天顶角的 $J_{(NO_2)}$的计算,对于晴朗的天空、零反照率,在海拔 0.3~3km 之间,阳光充足的条件下,该式的精确度约为 10%[26];后者适用于夏季、晴朗的天空,低反照率的背景和海拔 3km 的条件,对太阳天顶角没有限制[27].

$$J_{NO_2} = 0.0167\,e^{(-0.575\sec\chi)} \tag{1}$$

$$J_{NO_2} = 0.01305\,e^{(-0.360\sec\chi)} \tag{2}$$

上式中:χ为太阳天顶角.

因本文选取的研究地点海拔变化范围大且研究季节不仅限于夏季,故选用公式(1)来计算,取北京(39.91°N,116.39°E)、上海(31.25°N,121.39°E)、广州(23.13°N,113.27°E)、西安(34.54°N,109.09°E)、成都(30.66°N,104.07°E)的经纬度,用 python 的 pysolar 库计算出2014年1月1日−2023年12月31日12:00(时区为 GMT+8:00)的太阳天顶角χ,再带入公式(1)计算对应的 $J_{(NO_2)}$.

1.3 甲酸产率的计算

在苯的大气氧化全过程机制中, ketene-enol 作为关键中间体,其生成和转化途径对甲酸产率具有决定性作用.该中间体有两个来源途径:一方面源于双环烷氧自由基(BAR)的分子内异构化反应,另一方面由 BAR 经典开环产物丁烯二醛(butenedial)的光异构反应转化而来;而 ketene-enol 后续可能发生的 3 种反应(O_3 加成反应,OH 自由基加成反应,自身 RC 闭环反应)中,与 O_3 和 OH 自由基的反应均可产生甲酸.因此,通过计算 ketene-enol 在苯氧化全过程中的生成比例和 ketene-enol 生成甲酸的比例,即可求得最终的甲酸产率.具体的反应机理和动力学参数在 2.1 中详细阐述.根据相关文献调研结果[14-15,28-30],所研究的各城市苯浓度呈现相似性,因此,本文在模拟过程中统一采用 1×10^{-9} 的苯浓度进行分析.

在实际大气环境中,光照条件、O_3 浓度和 OH 自由基浓度等环境因素会影响甲酸的最终产率.本研究主要探究臭氧浓度和 NO_2 光解速率系数 $J_{(NO_2)}$对甲酸产率的影响;相比之下,OH 自由基浓度在目标城市中差异较小且数据难以获取,因此在本研究中不予讨论.

2 结果与讨论

2.1 苯生成甲酸的反应机理及反应路径

苯在大气中主要与 OH 自由基反应,随后与氧气反应形成苯酚类化合物或双环过氧自由基(BPR),在目前的大气化学机理模型 MCM 中苯生成 BPR 的比例是 0.352.如图 1 所示,在高 NO_x 环境中, BPR 与 NO 反应占主导,生成双环烷氧自由基(BAR).

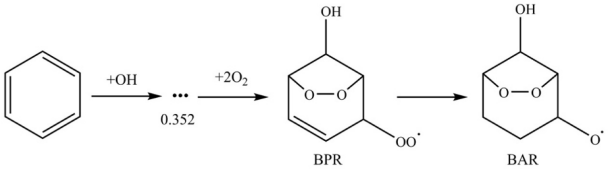


图 1 苯经典大气氧化机理(MCM v3.3.1)

Fig.1 Classical atmospheric oxidation mechanisms for benzene (MCM v3.3.1)

如图 2 所示,在经典的反应机理中,BAR 后续发生开环反应形成烷氧自由基 AAR,AAR 继续发生快速断键反应形成丁烯二醛(butenedial)以及乙二醛(glyoxal)等产物.然而,最新研究发现,烷氧自由基 AAR 可以发生分子内异构化过程,烷氧基团从 3 号碳上夺取氢原子,之后断键形成具有烯酮结构的 ketene-enol 以及乙二醛,如图 2 下部所示.动力学计算结果显示,形成的 butenedial 的经典路径和形成 ketene-enol 的新路径所占比例分别为 0.634 和 0.364[10].

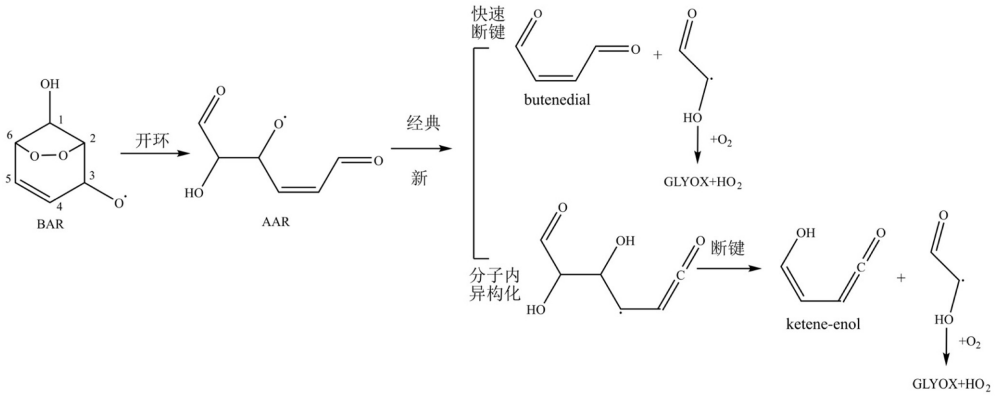


图 2 双环烷氧自由基 BAR 的经典反应机理与 ketene-enol 中间体的新机理[10]

Fig.2 Classical reaction mechanism of the bicyclic alkoxy radical BAR with a new mechanism for ketene-enol intermediates[10]

另外,Newland 等[31]通过 EUPHORE 烟雾箱实验及模拟研究发现,butenedial 在有光照条件下可以发生 Norrish Type II 光异构化反应,形成 ketene-enol.这也意味着,在有光照的白天,BAR 通过两条路径最终生成 ketene-enol 的比例高于 0.364.

Ketene-enol 在大气中可以与 O_3 及 OH 自由基发生氧化反应生成甲酸,Wang 等[10]对此进行了理论计算研究. 结果表明,O_3 主要加成在 ketene-enol 的 C-C 不饱和双键上,形成两个初级臭氧化物异构体 POZ_01 和 POZ_02,而这两个初级臭氧化物又分别有两种不同的解离方式,且两条路径均可以生成甲酸,比例之和为 0.84,如图 3 所示.

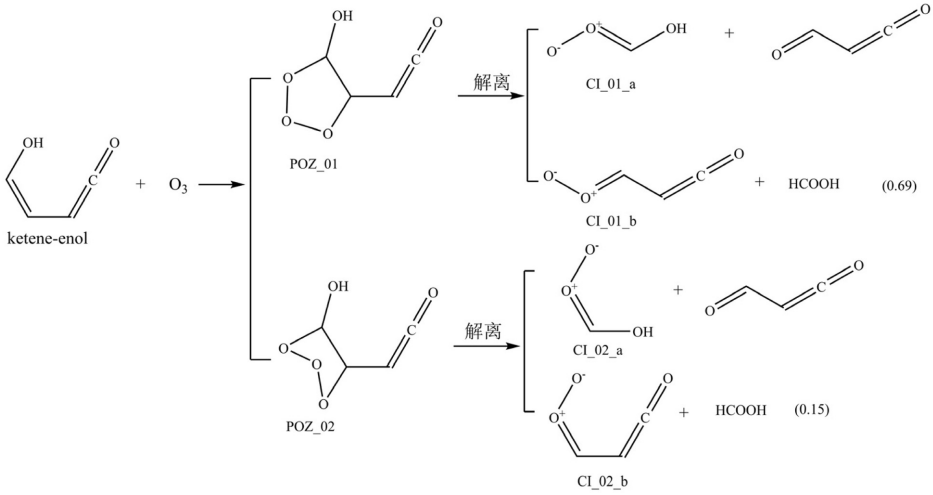


图 3　Ketene−enol 与 O_3 的反应机理[10]

Fig.3　Reaction mechanism of ketene−enol with ozone[10]

OH 自由基则有两个不同的加成位点,加成在 4 号碳上,可以直接生成甲酸,而加成在 1 号碳上可形成反应中间体 M1,与 OH 自由基再次反应亦可生成甲酸[10],如图 4 所示.此外,ketene−enol 自身还可以发生闭环反应(RC),速率为 $0.0032s^{-1}$,而该过程对甲酸的生成没有贡献[25].

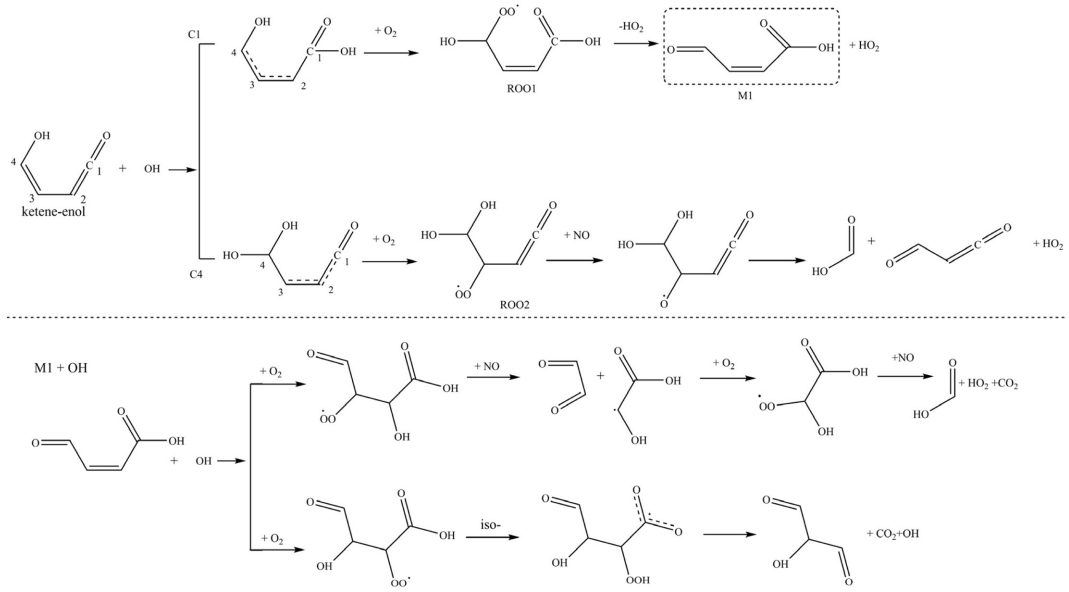


图 4　Ketene−enol 与 OH 自由基的反应机理[10]

Fig.4　Reaction mechanism of ketene−enol with OH radicals[10]

2.3　5 个城市臭氧浓度和 $J_{(NO_2)}$

如图 5 所示,北京、西安和成都臭氧浓度整体呈现夏季浓度高,冬季浓度低,春夏季浓度显著高于秋冬季浓度的趋势.其中北京、上海、西安和成都 4 个城市在 10 年间臭氧浓度的最高值均出现在夏季,分别为 2014 年夏季(167.27μg/m^3)、2017 年夏季(149μg/m^3)、2017 年夏季(158.88μg/m^3)和 2022 年夏季(147.75μg/m^3),而广州臭氧浓度的最大值则出现在 2019 年秋季(144.79μg/m^3).这是由于广州秋季晴热干燥,光化学反应剧烈同时受极端高温和台风等不利气象条件影响,导致广州秋季臭氧污染高发[23].北京、上海、广州、西安和成都 5 个城市 10 年间臭氧浓度最低值均出现在 2014 年冬季,浓度分别为 39.71, 51.06, 49.52, 28.32 和

35.52μg/m^3.综合比较 5 个城市,北京、上海和成都近年来臭氧浓度呈现较为明显的下降趋势,而西安出现总体上升趋势,广州的臭氧浓度则波动较大.由于 2021 年来夏季持续高温强辐射天气和本地污染物排放量持续增大等原因,除广州外的其他 4 个城市臭氧浓度较之前均有所增加[32-33].而广州 2019 年气象条件较往年有明显变化,其平均气温较 30 年同期偏高,降水偏少,日照略偏多.有研究表明,日照和高温对 2019 年附近广州市臭氧超标增加起了非常重要的作用[34].

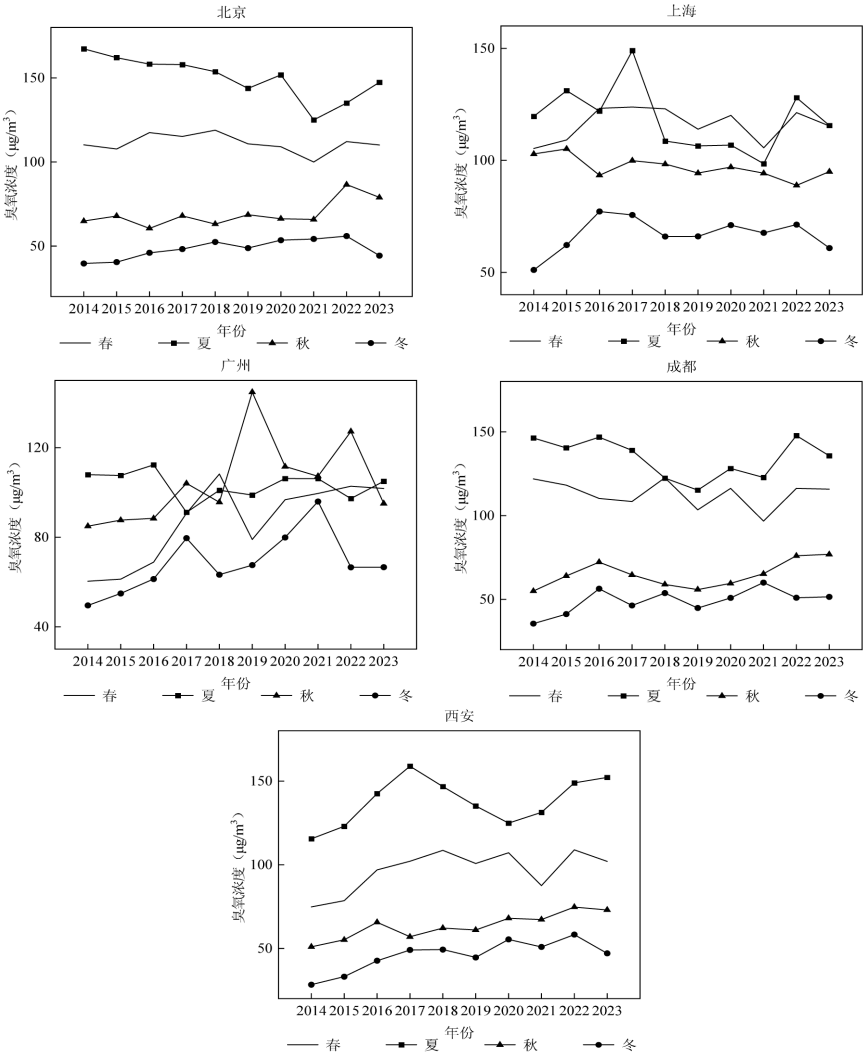
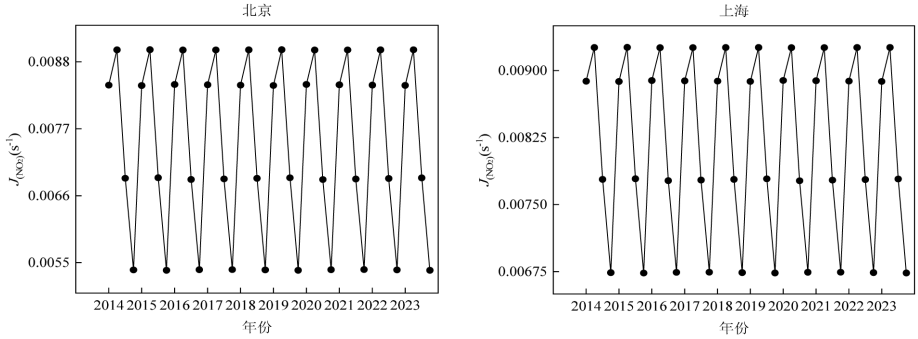


图 5 5 个城市 2014~2023 年臭氧浓度的季节变化

Fig.5 Seasonal variations in ozone concentrations in five cities from 2014 to 2023



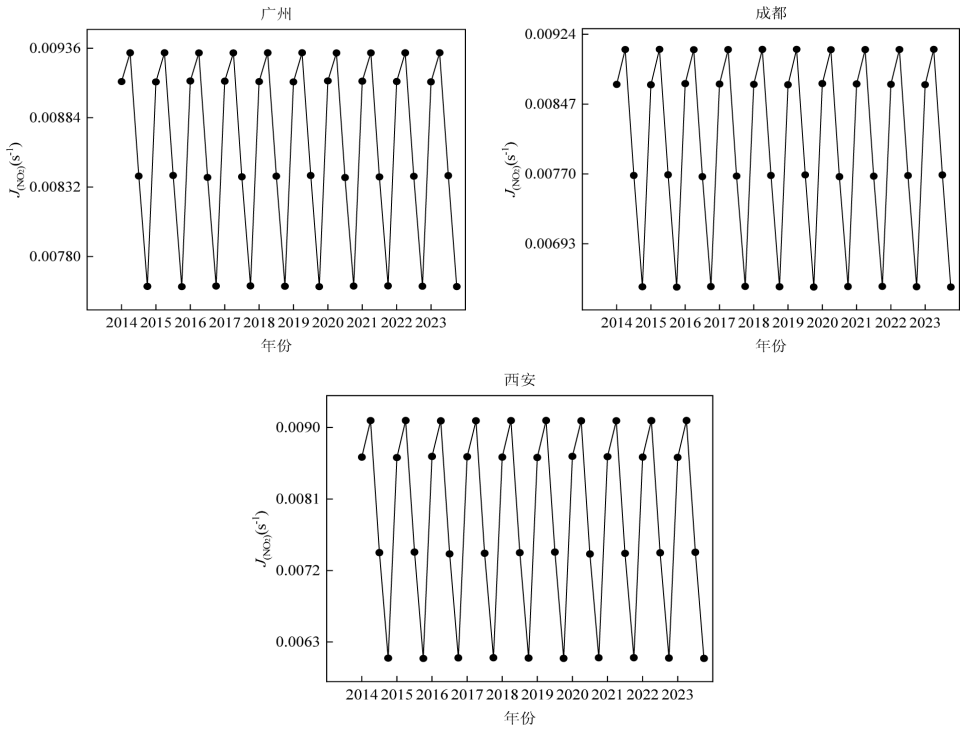


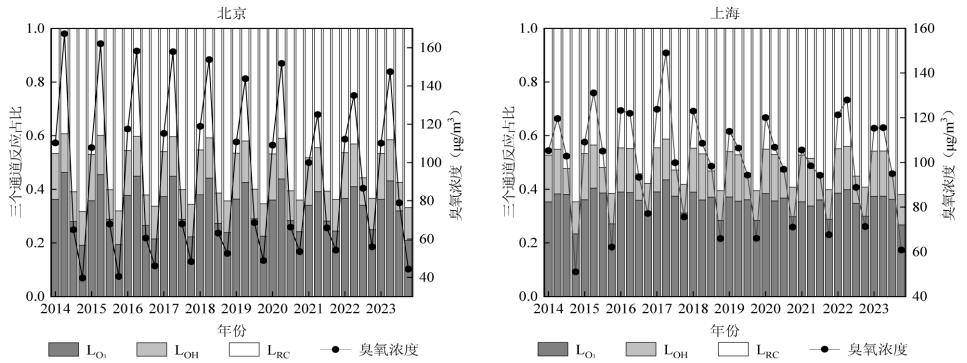
图 6　5 个城市 2014~2023 年 $J_{(NO_2)}$的季节变化

Fig.6　Seasonal variations in $J_{(NO_2)}$ for five cities from 2014 to 2023

根据提取的 2014 年 1 月 1 日~2023 年 12 月 31 日的 $J_{(NO_2)}$数据,季节平均结果如图 6 所示:5 个城市 $J_{(NO_2)}$的季节变化规律一致,随季节变化呈现先升高再下降的趋势,夏季 NO_2 光解速率最大,冬季最小;年际变化不明显,每年变化趋势一致,数值上下略微浮动.处于相似纬度的城市, $J_{(NO_2)}$数值变化范围一致(如北京与西安,成都与上海),纬度越低,其光解速率相对较大.

2.3　臭氧浓度对苯生成甲酸的影响

在苯生成甲酸的过程中,臭氧浓度仅仅影响 ketene-enol 与臭氧反应的反应活性,3 个反应通道占比(L_{O_3}、L_{OH}、L_{RC})由 ketene-enol 与臭氧、OH 自由基和其自身闭环反应的反应活性计算比例所得, ketene-enol 的 3 个反应通道和为 1,可以看到,在图 7 中:结合 5 个城市 10 年数据可以看出每个城市臭氧浓度变化趋势和与臭氧反应的 ketene-enol 的比例的变化趋势一致.即臭氧浓度越高,与臭氧反应的 ketene-enol 的比例则越大.以成都为例,在 2016 年夏季,臭氧浓度达到 146.86μg/m^3 时,臭氧反应的 ketene-enol 的占比达到 43%;在同年冬季时,当臭氧浓度为 56.35μg/m^3 时,与臭氧反应的 ketene-enol 的比例为 25%;可以看出臭氧浓度越高,与臭氧反应的 ketene-enol 的比例则越大.



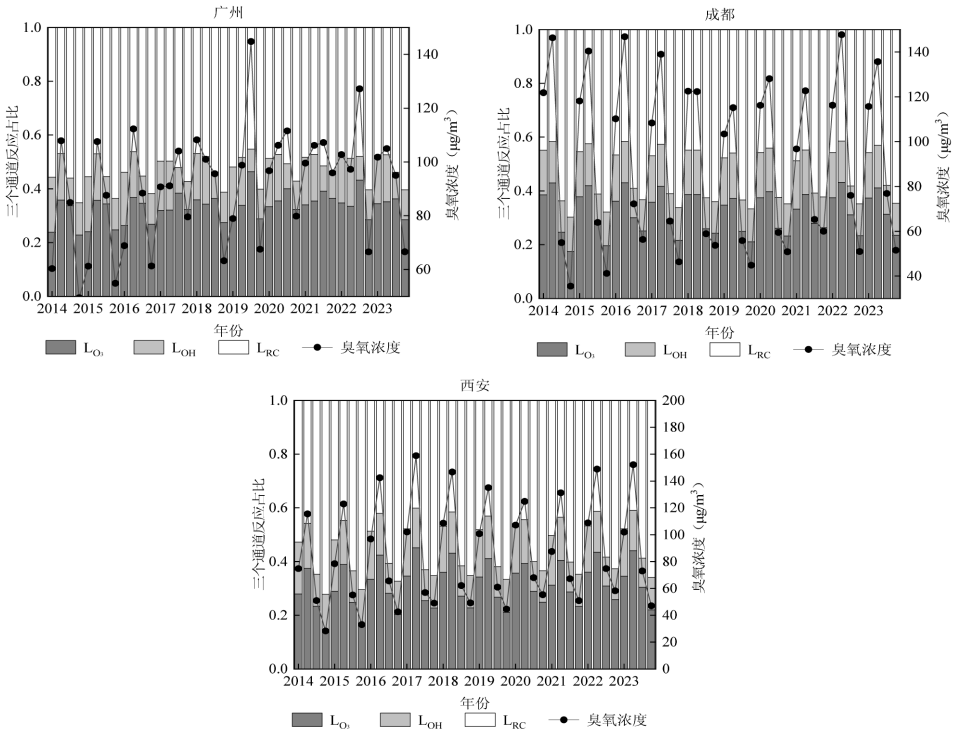


图 7 5 个城市 2014~2023 年 ketene−enol 3 个反应通道比例与臭氧浓度的关系

Fig.7 Relationship between the ratio of the three reaction channels of ketene−enol and ozone concentration in five cities from 2014 to 2023

根据 5 个城市近 10 年臭氧浓度与甲酸产量的关系图,不同城市不同季节苯生成甲酸趋势与臭氧浓度变化趋势一致且相关性分析可以证实这一结论.北京、上海、西安和成都 4 个城市臭氧浓度整体呈现春季、夏季较高,秋季冬季较低的趋势,甲酸的产量也呈现出春夏季较多的趋势.以成都为例,夏季在臭氧浓度为 122.97μg/m^3,苯生成的甲酸可达到 1.003×10^{-10},为四季中的最大值;苯在秋季和冬季条件下生成的甲酸较少,在冬季臭氧浓度为 33.09μg/m^3,苯生成的甲酸可达到 5.34×10^{-11},为四季中的最小值.这主要由于春夏季时特别是夏季,光照强度强、温度高,这是光化学反应发生的重要条件.臭氧主要是由氮氧化物(NO_x)、一氧化碳(CO)和挥发性有机物 VOCs 在阳光下的大气光化学反应生成[35].臭氧前体物排放的变化、热带季界内震荡、亚洲夏季风和农田生物质燃烧也会影响臭氧的季节循环[36].气温越高,光化学反应越强烈,因此臭氧浓度在春夏尤其是在夏季最高[37].其次,春夏季风速较小,气象环境不利于臭氧污染的扩散,春夏季节相对湿度较高,虽然这对臭氧的生成有一定的抑制作用,但气温的正向作用远大于相对湿度的负向作用,因此相对湿度的影响被抵消[38-39].从污染物排放的角度来看,春夏季往往是工业和交通活动的高峰期,这可能导致氮氧化物和挥发性有机物的排放量增加,促进臭氧的生成[40],进而导致春夏季节大气中甲酸含量增加,影响降水酸度,使农作物产量受到影响.广州除 2014~2016、2023 年夏季异常增多,此外均在秋季明显高于其他季节,甲酸产量也在秋季比较高,春夏相对较高,冬季最低.这主要由于广州秋季天气通常晴朗且稳定,这种天气状况有利于臭氧的生成[41].一方面,充足的阳光提供了光化学反应所需的光能,促进了大气中 NO_x 和 VOCs 转化为臭氧;另一方面,稳定的大气层和小风条件导致臭氧在局地累积,不易扩散.广州位于珠江三角洲地区,周边城市的污染物也可能通过区域传输影响到广州的臭氧浓度.在秋季,由于气象条件适宜,污染物更容易在区域内传输和累积.但是广州臭氧浓度在这四年夏季出现异常,可能由于早期广州工业化发达,夏季广州的工业、交通等活动可能更加频繁,导致氮氧化物和挥发性有机物的排放量增加,这些污染物在光化学反应中转化为臭氧,进一步推高了广州的臭氧浓度[40].

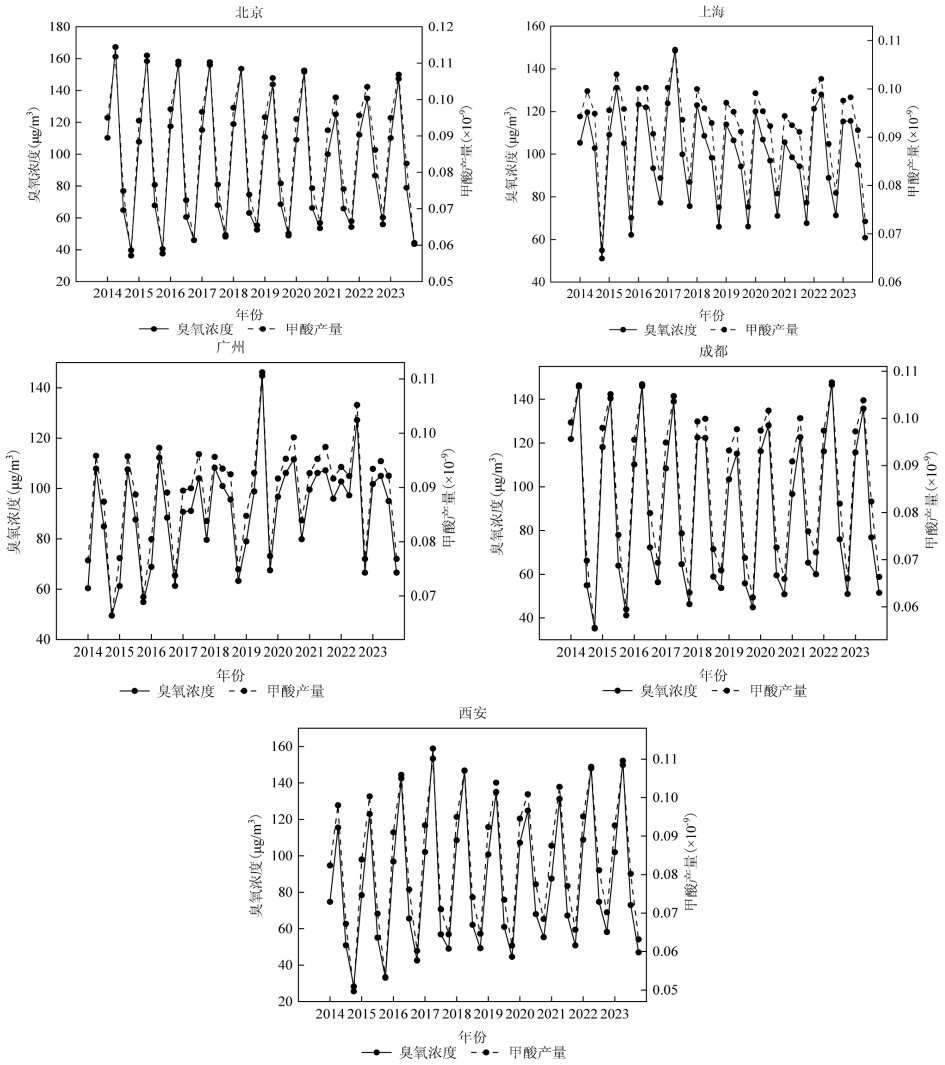
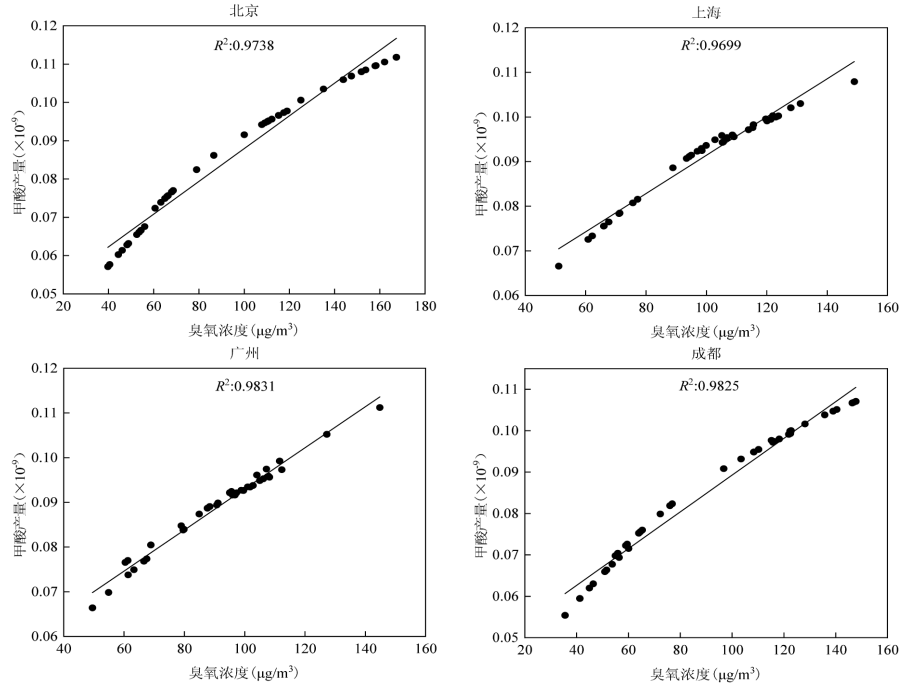


图 8　5 个城市 2014~2023 年甲酸产量与臭氧浓度的关系

Fig.8　Relationship between formic acid production and ozone concentration in five cities from 2014 to 2023



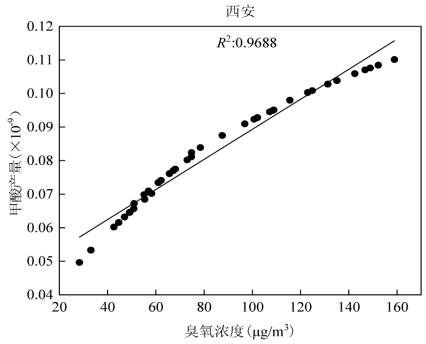


图 9 5 个城市臭氧浓度与甲酸产量的相关性分析

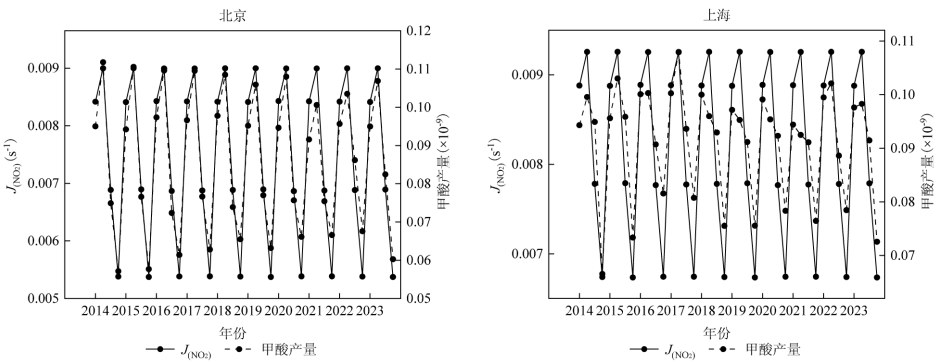
Fig.9 Correlation analysis between ozone concentration and formic acid production in five cities

从相关性分析可以看出,广州臭氧浓度与苯生成甲酸产量的相关程度最高,其次为成都、北京、上海和西安,但整体相关系数处于 0.96 以上,说明两者之间的紧密联系,进一步确认了臭氧浓度是影响苯生成甲酸产量的关键因素.

2.4 二氧化氮的光解速率系数对苯生成甲酸的影响

Newland 等[31]通过 EUPHORE 烟雾箱进行实验及模拟研究发现,ketene-enol 不仅可以由苯的氧化过程直接生成,也可以通过 butenedial 的光反应转化形成.在苯生成甲酸的过程中, $J_{(NO_2)}$仅仅通过影响butenedial光反应转化形成ketene-enol的产量,进而影响总体甲酸的产量,根据 5 个城市近 10 年 $J_{(NO_2)}$与甲酸产量的关系,北京、西安和成都苯生成甲酸趋势与 $J_{(NO_2)}$的变化趋势相对一致,而上海和广州只在个别年份呈现一致的变化趋势,大部分时间两者变化趋势没有很明显的一致性.光照强度不同则 $J_{(NO_2)}$不同,而在不同的 $J_{(NO_2)}$条件下,甲酸的产率不同. $J_{(NO_2)}$整体呈现春夏季较高,秋冬季较低的变化趋势,在成都等 4 个城市甲酸产量也呈现这一趋势.北京、上海、西安和成都夏季 $J_{(NO_2)}$较高,10 年均值均为 0.0089, 0.0092, 0.0091, 0.0091s^{-1},此时苯生成的甲酸可分别达到 1.12×10^{-10}, 9.8×10^{-11}, 9.9×10^{-11}, 1.06×10^{-10};而和广州甲酸产量峰值大多在秋季,广州秋季 $J_{(NO_2)}$为 0.0084s^{-1} 的条件下,生成的甲酸可达到 1.11×10^{-11}.北京、上海、广州、西安和成都 5 个城市 10 年间冬季 $J_{(NO_2)}$较低,均值分别为 0.0053, 0.0067, 0.0075, 0.006, 0.0064s^{-1},此时生成的甲酸分别达到 5.7, 6.6, 6.6, 5, 5.5×10^{-11}.从相关性分析可以看出,北京 $J_{(NO_2)}$与苯生成甲酸产量的相关程度最高,其次为成都、西安、上海和广州,但整体相关系数处于 0.80~0.94 之间,广州相关程度最低,相关系数仅有 0.2656,这可能由于广州受温湿度等气象因素以及气溶胶、云层等大气条件的影响较大.

综合对比臭氧浓度和 $J_{(NO_2)}$两个因素,各个城市 $J_{(NO_2)}$的相关系数均低于臭氧浓度的相关系数,这说明与臭氧浓度对甲酸产量产生的直接影响相比, $J_{(NO_2)}$的波动与甲酸产量之间的关联性并不突出,表明 $J_{(NO_2)}$对甲酸产量的影响相对较弱.这主要由于 ketene-enol 与 O_3 的反应速率快于其他途径,此反应在苯生成甲酸的众多反应中处于主导地位.



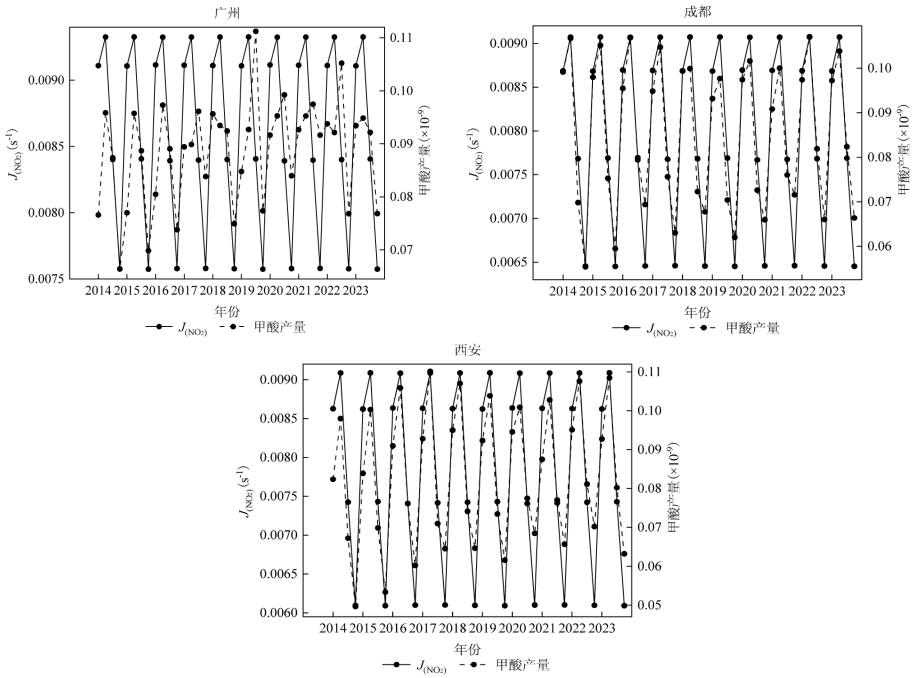


图 10　5 个城市 2014~2023 年甲酸产量和 $J_{(NO_2)}$的关系

Fig.10　Relationship between formic acid production and $J_{(NO_2)}$ in five cities from 2014 to 2023

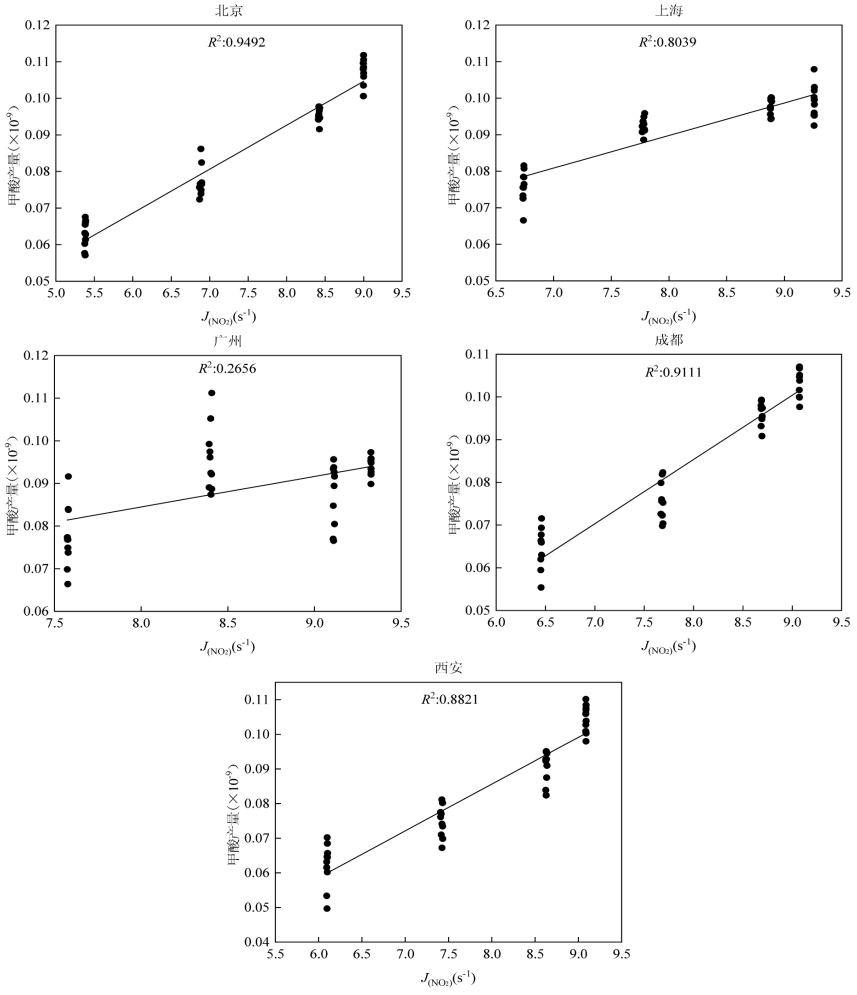


图 11　5 个城市 $J_{(NO_2)}$和甲酸产量的相关性分析

Fig.11　Correlation analysis between $J_{(NO_2)}$ and formic acid production in five cities

2.5 5 个城市甲酸总体生成情况的估算

苯气相反应生成甲酸的预估产量如图 12 所示:北京、西安和成都甲酸产量整体呈现夏季浓度高且各季节年际变化不明显.上海市甲酸产量呈现出春夏季交替出现浓度极大值且四个季节整体差异较小.其中北京、上海、西安和成都 4 个城市在 10 年间甲酸产量峰值均出现在夏季,分别为 2014 年夏季(1.12×10^{-10})、2017 夏季(1.08×10^{-10})、2017 年夏季(1.1×10^{-10})和 2022 年夏季(1.07×10^{-10}),而广州甲酸产量的峰值则出现在 2019 年秋季(1.11×10^{-10}).北京、上海、广州、西安和成都 10 年间甲酸产量最低值均出现在 2014 年冬季,产量分别为 5.7, 6.7, 6.6, 5, 5.5×10^{-11}. 5 个城市的甲酸产量均呈现显著的季节性变化,这主要是因为甲酸的产生与臭氧浓度高度相关,而根据站点观测数据,这些城市的臭氧浓度也呈现出明显的季节性波动.

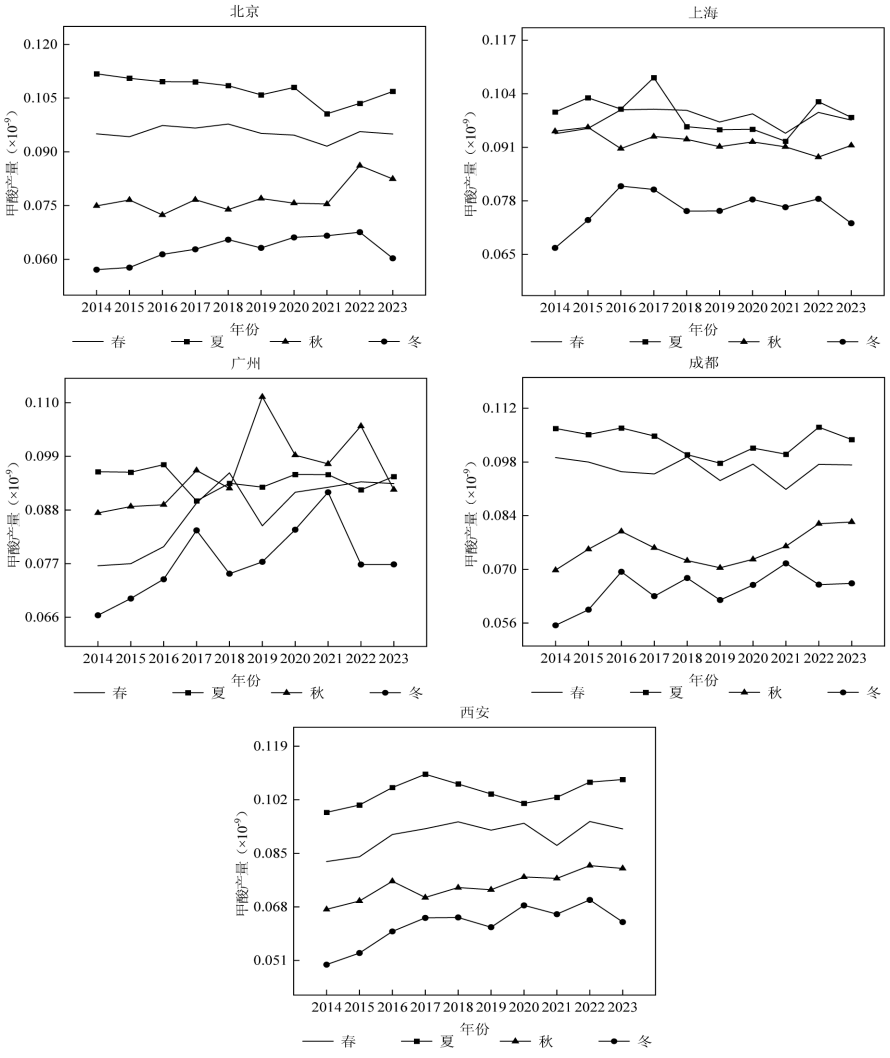


图 12 5 个城市 2014~2023 年甲酸总体产量的季节变化

Fig.12 Seasonal variations in overall formic acid production in five cities from 2014 to 2023

2.6 不确定因素分析

苯氧化生成甲酸是大气化学中的关键过程,其复杂性受多种不确定性因素影响.首先,温度是影响化学反应速率的重要因素之一.对于不同的吸热和放热反应,温度的升高和降低会对分子间的碰撞频率和有效碰撞能量产生不同的影响,进而影响甲酸的最终产率;其次, $J_{(NO_2)}$是本研究中的一个重要环境因素,由于各个城市 $J_{(NO_2)}$的实地测量数据有限,采用了基于太阳天顶角数据的估算方法,这种方法相对粗糙,实际的 $J_{(NO_2)}$会受到气象条件的显著影响,例如气溶胶的存在可以显著改变其值;此外,在本研究中各个城市的 OH 自由基浓度均采用的假设值,这些

假设值可能不完全符合各城市的实际环境条件,从而导致计算结果存在一定的偏差.

3　结论

3.1　2014~2023,北京、西安和成都市臭氧浓度夏季高,冬季低,春夏季显著高于秋冬季;上海市臭氧浓度秋冬季低,春夏季交替出现浓度峰值,且春夏秋 3 个季节臭氧浓度相差不大;广州市臭氧浓度春冬季低,大部分在秋季出现峰值. 5 个城市的光解系数 $J_{(NO_2)}$,随季节变化呈现先升高再下降的趋势,夏季最大,冬季最小且年际变化不明显.

3.2　每个城市臭氧浓度变化趋势和与臭氧反应的 ketene-enol 的比例的变化趋势一致.不同城市不同季节苯生成甲酸趋势与臭氧浓度变化趋势一致且整体相关系数处于 0.96 以上.

3.3　北京、西安和成都苯生成甲酸趋势与 $J_{(NO_2)}$的变化趋势相对一致,而上海和广州只在个别年份一致.各个城市 $J_{(NO_2)}$的相关系数均低于臭氧浓度的相关系数, $J_{(NO_2)}$对甲酸产量的影响相对较弱.

3.4　甲酸总体产量有明显季节变化规律,5 个城市冬季甲酸产量都明显低于其他季节,北京市、西安市和成都市甲酸产量峰值出现在夏季且年际变化不明显;上海市甲酸产量峰值春夏季交替出现,广州市甲酸产量峰值大多出现在秋季.

参考文献:

[1] Khare P, Kumar N, Kumari K M, et al. Atmospheric formic and acetic acids: An overview [J]. Reviews of Geophysics, 1999,37(2):227-248.

[2] Kawamura K, Steinberg S, Kaplan I R. Homologous series of C-1-C-10monocarboxylic acids and C-1-C-6carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts [J]. Atmospheric Environment, 2000,34(24):4175-4191.

[3] Akagi S K, Yokelson R J, Wiedinmyer C, et al. Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011,11(9):4039-4072.

[4] Jardine K, Serrano A Y, Arneth A, et al. Ecosystem-scale compensation points of formic and acetic acid in the central Amazon [J]. Biogeosciences, 2011,8(12):3709-3720.

[5] Paulot F, Wunch D, Crounse J D, et al. Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011,11(5):1989-2013.

[6] Yuan B, Veres P R, Warneke C, et al. Investigation of secondary formation of formic acid: urban environment vs. oil and gas producing region [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015,15(4):1975-1993.

[7] Le Breton M, McGillen M R, Muller J B A, et al. Airborne observations of formic acid using a chemical ionization mass spectrometer [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2012,5: 3029-3039.

[8] Poisson N, Kanakidou M, Crutzen P J. Impact of non-methane hydrocarbons on tropospheric chemistry and the oxidizing power of the global troposphere: 3-dimensional modelling results [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2000,36:157–230.

[9] Ito A, Sillman S, Penner J E. Effects of additional nonmethane volatile organic compounds, organic nitrates, and direct emissions of oxygenated organic species on global tropospheric chemistry [J]. Geophysical Research, 2007,112:1-21.

[10] Wang S N, Newland M J, Deng W, et al. Aromatic photo-oxidation, a new source of atmospheric acidity [J]. Environmental Science & Technology, 2020,54(13):7798-7806.

[11] Forstner H J L, Flagan R C, Seinfeld J H. Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: molecular composition [J]. Environmental Science & Technology, 1997,31:1345-1358.

[12] Odum J R, Jungkamp T P W, Griffin R J, et al. The atmospheric aerosol forming potential of whole gasoline vapor [J]. Science, 1997, 276:96-99.

[13] 李友平,唐　娅,范忠雨,等.成都市大气环境 VOCs 污染特征及其健康风险评价 [J]. 环境科学, 2018,39(2):576-584.
Li Y P, Tang Y, Fan Z Y, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in Chengdu [J]. Environmental Science, 2018,39(2):576-584.

[14] 杨　婷,李丹丹,单玄龙,等.北京市典型城区环境空气中苯系物的污染特征、来源分析与健康风险评价 [J]. 生态毒理学报, 2017,12(5):79-97.
Yang T, Li D D, Shan X L, et al. Pollution characterization, source apportionment and health risk assessment of benzene homologues in the ambient air of a typical urban area in Beijing, China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017,12(5):79-97.

[15] 肖　彬.上海城区交通干道苯系物污染初探 [J]. 环境监控与预警, 2020,12(1):20-24,43.
Xiao B. Preliminary study on benzene series pollution of urban traffic main road of Shanghai [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2020,12(1):20-24.

[16] 姚　青,蔡子颖,马志强,等.天津大气中 BTEX 的变化特征与健康风险评估 [J]. 中国环境科学, 2017,37(9):3276-3284.
Yao Q, Cai Z Y, Ma Z Q. Variation characteristics and health risk assessment of BTEX in Tianjin [J]. China Environment Science, 2017, 37(9):3276-3284.

[17] 孙　杰,王跃思,吴方堃.北京市 BTEX 的污染现状及变化规律分析 [J]. 环境科学, 2011,32(12):3531-3536.
Sun J, Wang Y S, Wu F k. Analysis on status pollution and variation of BTEX in Beijing [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2011,32(12):3531-3536.

[18] 北京市应对气候变化管理事务中心.北京积极应对气候变化践行“双碳”目标 [J]. 环境保护, 2023,51(23):51-53.
Beijing municipal office of climate change management affairs. Beijing actively responds to climate change and implements the “dual carbon” goal [J]. Environmental Protection, 2023,51(23):51-53.

[19] 达良俊,杨永川,陈燕萍.上海大金山岛的自然植物群落多样性 [J]. 中国城市林业, 2004,2(3):20-25.
Da L J, Yang Y C, Chen Y P. The diversity of plant community on

Dajinshan island, Shanghai [J]. Journal of Chinese Urban Forestry, 2004,2(3):20−25.

[20] 邢 蕾,刘小冬.广州珠江公园彩叶植物景观配置分析 [J]. 园林, 2016,33(8):40−43.
Xing L, Liu X D. Analysis of colorful leaf plant landscape configuration in Zhujiang park, Guangzhou [J]. Landscape Architecture Academic Journal, 2016,33(8):40−43.

[21] 颜 路.破解大竹县水稻低产瓶颈 [J]. 四川农业与农机, 2015, (6):44−45,3472−3509.
Yan L. Breaking the bottleneck of low rice yields in Dazhu county [J]. Sichuan Agricultural Machinery, 2015,(6):44−45,3472−3509.

[22] Wiegand A N, Bofinger N D. Review of empirical methods for the calculation of the diurnal NO_2 photolysis rate coefficient [J]. Atmospheric Environment, 2000,34(1):99−108.

[23] 赵 伟,吕梦瑶,卢 清,等.热带气旋对珠三角秋季臭氧污染的影响 [J]. 环境科学, 2022,43(6):2957−2965.
Zhao W, Lv M Y, Lu Q, et al. Effects of tropical cyclones on ozone pollution in the Pearl River Delta in autumn [J]. Environmental Science, 2022,43(6):2957−2965.

[24] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement IV: IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry [J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 2006,40(29):5374−5424.

[25] 杜超杰,赵舒曼,刘 慧,等.香河地区冬季 NO_2 光解速率的变化特征及其估算方法的建立 [J]. 气候与环境研究, 2020,25(1):64−76.
Du C J, Zhao S M, Liu H, et al. Variation characteristics and estimation method of NO_2 photolysis rate in Xianghe during winter [J]. Climatic and Environmental Research, 2020,25(1):64−76.

[26] Dickerson R R, Stedman D H, Delany A C. Direct measurement of ozone and nitrogen dioxide photolysis rates in the troposphere [J]. Journal of Geophysical Research−Oceans, 1982,87(NC7):4933−4946.

[27] Parrish D D, Murphy P C, Albritton D L, et al. The measurement of the photodissociation rate of NO in the atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 1983,17(7):1365−1379.

[28] 李明谦.西安城区空气中挥发性有机物的污染特征和化学反应活性研究 [D]. 西安:西安建筑科技大学, 2015.
Li M Q. Pollution characterization and chemical reactivity of VOCs in Xi'an urban air [D]. Xi'an: Xian University of Architecture and Technology, 2015.

[29] 虞小芳,程 鹏,古颖纲,等.广州市夏季 VOCs 对臭氧及 SOA 生成潜势的研究 [J]. 中国环境科学, 2018,38(3):830−837.
Yu X F, Cheng P, Gu Y G, et al. Formation potential of ozone and secondary organic aerosol from VOCs oxidation in summer in Guangzhou, China [J]. China Environmental Science, 2018,38(3):830−837.

[30] 邓媛元,李 晶,李亚琦,等.成都双流夏秋季环境空气中 VOCs 污染特征 [J]. 环境科学, 2018,39(12):5323−5333.
Deng Y Y, Li J, Li Y Q, et al. Characteristics of ambient VOCs at the Shuangliu site in Chengdu, China, during summer and autumn [J]. Environmental Science, 2018,39(12):5323−5333.

[31] Newland M J, Rea J, Thuner L P, et al. Photochemistry of 2−butenedial and 4−oxo−2−pentenal under atmospheric boundary layer conditions [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019,21(3):1160−1171.

[32] 付文星,黄 琳,丁嘉豪,等.基于机器学习方法研究气象及排放变化对长三角地区主要城市大气污染物的影响 [J]. 环境科学, 2023,44 (11):5879−5888.
Fu W X, Huang L, Ding J H, et al. Elucidating the impacts of meteorology and emission changes on concentrations of major air pollutants in major cities in the Yangtze River Delta region using a machine learning de−weather method [J]. Environmental Science, 2023,44(11):5879−5888.

[33] 雷丽娟,张 懿,罗伊娜,等.高温极端天气影响下的成都平原一次典型臭氧污染过程分析 [J]. 环境科学, 2024,45(4):2028−2038.
Lei L J, Zhang Y, Luo Y N, et al. Analysis of a typical ozone pollution process in the Chengdu Plain under the influence of high temperature extremes [J]. Environmental Science, 2024,45(4):2028− 2038.

[34] 林 瑜.2015~2020 年中国东部三个特大城市群臭氧浓度的时空变化及影响因素研究 [D]. 广州:暨南大学, 2022.
Lin Y. Temporal and spatial changes in ozone concentrations in three megacity clusters of eastern China during 2015~2020: implication for their cause(s) [D]. Guangzhou: Jinan University, 2022

[35] Qu Y, An J, Li J, et al. Effects of NO_x and VOCs from five emission sources on summer surface O_3 over the Beijing−Tianjin−Hebei region [J]. Advances in Atmospheric Sciences, 2014,31(4):787−800.

[36] 郝江虹,李 悦,赵 莹,等.碳中和背景下粤港澳大湾区臭氧浓度及敏感性变化 [J]. 资源与生态学报, 2024,15(1):204−213.
Hao J H, Li Y, Zhao Y, et al. The ozone concentration and changes in the sensitivity of its formation in Guangdong−Hong Kong−Macao Greater Bay Area (GBA) from a carbon neutral perspective [J]. Journal of Resources and Ecology, 2024,15(1):204−213.

[37] Narumi D, Akira K, Shimoda Y. The effect of the increase in urban temperature on the concentration of photochemical oxidants [J]. Atmospheric Environment, 2009,43(14):2348−2359.

[38] 严晓瑜,缑晓辉,杨 婧,等.中国典型城市臭氧变化特征及其与气象条件的关系 [J]. 高原气象, 2020,39(2):416−430.
Yan X Y, Gou X H, Yang J, et al. The variety of ozone and its relationship with meteorological conditions in typical cities in China [J]. Plateau Meteorology, 2020,39(2):416−430.

[39] 刘静达,何 超,赵舒曼,等.七大区域不同温湿条件下臭氧浓度变化 [J]. 环境科学, 2023,44(10):5392−5399.
Liu J D, He C, Zhao S M, et al. Variations in ozone concentration in seven regions under different temperature and humidity conditions [J]. Environmental Science, 2023,44(10):5392−5399.

[40] 漏嗣佳,朱 彬,廖 宏.中国地区臭氧前体物对地面臭氧的影响 [J]. 大气科学学报, 2010,33(4):451−459.
Lou S J, Zhu B, Liao H. Impacts of O_3 precursor on surface O_3 concentration over China [J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2010,33(4):451–459.

[41] 高 平,庄立跃,王 龙,等.广州地区秋季不同站点类型地面臭氧变化特征与影响因子 [J]. 环境科学, 2020,41(8):3527−3538.
Gao P, Zhuang L Y, Wang L, et al. Characteristics of surface ozone and impact factors at different station types during the autumn in Guangzhou [J]. Environmental Science, 2020,41(8):3527−3538.

作者简介：唐嘉雪(2001−),女,山东威海人,成都信息工程大学硕士研究生,主要从事大气环境化学研究.3230101076@stu.cuit.edu.cn.