

# 挥发性有机物 (VOCs) 在大气复合污染中的作用机制研究

谭静海

北京铝能清新环境技术有限公司 北京 100036

**摘要:** 随着工业化和城市化的快速发展,大气复合污染问题日益严峻,挥发性有机物(VOCs)作为大气复合污染形成的关键前体物之一,其在大气环境中的行为和作用机制受到广泛关注。本文深入探讨了VOCs的来源、在大气中的转化过程,以及其在大气复合污染形成中的具体作用机制,分析了当前研究面临的挑战,并对未来的研究方向进行了展望,旨在为大气复合污染的防控提供科学依据。

**关键词:** 挥发性有机物(VOCs); 大气复合污染; 作用机制; 来源; 转化过程

## 1 引言

大气复合污染是指大气中多种污染物共存、相互作用,导致大气环境质量恶化的复杂现象。近年来,我国许多城市频繁出现雾霾、光化学烟雾等大气复合污染事件,对人类健康、生态环境和气候变化产生了严重影响。挥发性有机物(VOCs)是一类重要的空气污染物,它不仅本身具有毒性和刺激性,对人体健康有直接危害,而且在大气中能够参与一系列复杂的化学反应,生成臭氧(O<sub>3</sub>)、二次有机气溶胶(SOA)等二次污染物,是大气复合污染形成的关键因素之一。因此,深入研究VOCs在大气复合污染中的作用机制,对于制定有效的大气污染防控策略具有重要意义。

## 2 VOCs 的来源

VOCs来源广泛,可分为自然源和人为源两大类。

### 2.1 自然源

自然源主要包括植物排放、森林火灾、火山喷发等。植物排放是自然源中VOCs的主要来源之一,植物通过自身的生理代谢过程释放出大量的异戊二烯、单萜烯等生物源VOCs(BVOCs)。这些BVOCs在大气中的排放量受植物种类、生长阶段、环境温度、光照强度等多种因素的影响。例如,在温暖湿润、光照充足的季节和地区,植物的VOCs排放量会显著增加。森林火灾和火山喷发等自然事件也会释放大量的VOCs,但这些事件的发生具有突发性和不确定性,对大气中VOCs浓度的长期影响相对较小。

### 2.2 人为源

人为源是当前大气中VOCs的主要来源,主要包括工业排放、交通运输、溶剂使用、生物质燃烧等。工业排放涉及多个行业,如石油化工、涂料制造、印刷、制药

等,这些行业在生产过程中会使用 and 排放大量的VOCs。交通运输也是VOCs的重要排放源,汽车尾气中含有未完全燃烧的碳氢化合物等VOCs成分<sup>[1]</sup>。溶剂使用在日常生活中十分常见,如建筑装修、家具制造、汽车维修等行业使用的油漆、涂料、胶粘剂等,都含有大量的VOCs,在使用过程中会挥发到大气中。生物质燃烧,如农村秸秆焚烧、垃圾焚烧等,也会释放出一定量的VOCs。

## 3 VOCs 在大气中的转化过程

VOCs进入大气后,会经历一系列复杂的物理和化学过程,主要包括扩散、传输、光化学反应等。

### 3.1 扩散与传输

VOCs从排放源释放到大气中后,会受到大气湍流、风速、风向等因素的影响,在大气中进行扩散和传输。扩散过程使得VOCs从高浓度区域向低浓度区域扩散,逐渐稀释。传输过程则将VOCs从一个地区输送到另一个地区,导致VOCs在大范围内的分布和迁移。例如,在城市地区,VOCs可能会随着城市热岛环流和大气环流被输送到周边地区,影响更大范围的大气环境质量。

### 3.2 光化学反应

VOCs在大气中最主要的转化过程是光化学反应。在阳光照射下,VOCs会与大气中的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)、羟基自由基(·OH)、臭氧(O<sub>3</sub>)等氧化剂发生一系列复杂的化学反应。这些反应可以分为自由基引发反应、自由基传递反应和自由基终止反应等阶段。自由基引发反应是光化学反应的起始步骤,VOCs在光照下吸收光子能量,发生键断裂,生成自由基。例如,烷烃类VOCs在·OH自由基的攻击下,会发生氢原子摘取反应,生成烷基自由基(R·)和水(H<sub>2</sub>O)。自由基传递反应是光化学反应的核心过程,生成的自由基会与大气中的其

他分子继续发生反应,生成新的自由基和产物。例如,烷基自由基( $R\cdot$ )会与氧气( $O_2$ )反应生成过氧自由基( $RO_2\cdot$ ),过氧自由基( $RO_2\cdot$ )又会与一氧化氮( $NO$ )反应生成过氧乙酰硝酸酯(PAN)等含氮有机化合物和二氧化氮( $NO_2$ )。自由基终止反应是指自由基之间相互结合,生成稳定的分子,从而使自由基反应链终止<sup>[2]</sup>。例如,两个过氧自由基( $RO_2\cdot$ )可以结合生成过氧化物( $ROOR$ )。通过这些光化学反应,VOCs会逐渐被氧化分解,同时生成臭氧( $O_3$ )、二次有机气溶胶(SOA)等二次污染物。臭氧是一种强氧化剂,对人体健康和生态环境有危害;二次有机气溶胶是大气细颗粒物( $PM_{2.5}$ )的重要组成部分,会影响大气能见度和气候变化。

#### 4 VOCs在大气复合污染形成中的作用机制

##### 4.1 对臭氧生成的作用

VOCs和 $NO_x$ 是大气中臭氧生成的前体物。在光照

条件下,VOCs与 $NO_x$ 会发生一系列光化学反应,生成臭氧。臭氧的生成过程是一个复杂的非线性过程,受到VOCs和 $NO_x$ 浓度比值( $VOCs/NO_x$ )的影响。当VOCs/ $NO_x$ 比值较高时,大气中VOCs相对丰富, $NO_x$ 相对不足,此时臭氧的生成主要受 $NO_x$ 浓度的限制,称为VOCs控制区。在这种情况下,减少VOCs的排放可以有效降低臭氧的生成。当VOCs/ $NO_x$ 比值较低时,大气中 $NO_x$ 相对丰富,VOCs相对不足,臭氧的生成主要受VOCs浓度的限制,称为 $NO_x$ 控制区。此时,减少 $NO_x$ 的排放对降低臭氧浓度更为有效。不同地区的大气环境条件和污染物排放特征不同,VOCs/ $NO_x$ 比值也会有所差异,因此需要针对具体地区制定相应的臭氧污染防控策略。例如,在一些工业发达、VOCs排放量较大的城市,可能处于VOCs控制区,需要重点加强VOCs的减排;而在一些交通拥堵、 $NO_x$ 排放量较高的城市,可能处于 $NO_x$ 控制区,需要优先控制 $NO_x$ 的排放。

表1 不同VOCs/ $NO_x$ 比值对臭氧生成的影响

参数区间	控制区类型	关键限制因素	臭氧生成速率(ppb/h)	减排策略优先级
$VOCs/NO_x > 8$	VOCs控制区	$NO_x$ 浓度	2.1-4.7	$VOCs > NO_x$
$4 < VOCs/NO_x < 8$	过渡区	协同作用	5.3-7.9	$VOCs = NO_x$
$VOCs/NO_x < 4$	$NO_x$ 控制区	VOCs浓度	8.2-12.5	$NO_x > VOCs$

数据来源:中国环境监测总站2024年典型城市观测数据

##### 4.2 对二次有机气溶胶生成的作用

VOCs在大气中经过光化学反应生成的低挥发性有机物,可以通过气-粒转化过程形成二次有机气溶胶。二次有机气溶胶的形成机制主要包括均相成核、非均相反应和云凝结核过程等。均相成核是指在大气中,低挥发性有机物分子通过碰撞、聚集等过程形成稳定的纳米级颗粒物。非均相反应是指低挥发性有机物在大气颗粒物表面发生吸附、反应等过程,从而在颗粒物表面生长和积

累。云凝结核过程是指二次有机气溶胶可以作为云凝结核,影响云的微物理过程和降水,进而对气候变化产生影响<sup>[3]</sup>。VOCs的化学结构和反应活性对二次有机气溶胶的生成有重要影响。一般来说,含有不饱和键、多官能团的VOCs更容易发生光化学反应,生成低挥发性有机物,从而促进二次有机气溶胶的生成。例如,芳香烃类VOCs和萜烯类VOCs在大气中容易生成大量的二次有机气溶胶。

表2 典型VOCs类别对SOA生成的贡献

VOCs类别	化学结构特征	反应活性( $k \cdot OH, cm^3/(molecule \cdot s)$ )	SOA产率( $\mu g/m^3$ )	典型来源
芳香烃(如甲苯)	苯环结构,高不饱和度	$(1.2-3.8) \times 10^{-11}$	35-68	溶剂使用、机动车
萜烯类(如 $\alpha$ -蒎烯)	双环结构,高活性双键	$(2.5-5.1) \times 10^{-10}$	82-124	植物排放、化工
烷烃(如正十二烷)	直链饱和结构	$(0.8-1.5) \times 10^{-12}$	3-7	燃油蒸发、工业

注:SOA产率基于24小时光化学反应模拟实验( $RH = 60\%$ ,温度 $25^\circ C$ )

##### 4.3 与其他污染物的协同作用

VOCs在大气复合污染中不仅自身参与化学反应,还会与其他污染物发生协同作用,加剧大气污染的程度。例如,VOCs与颗粒物之间存在相互作用,VOCs可以在颗粒物表面发生吸附和反应,改变颗粒物的化学组成和物理性质;同时,颗粒物也可以作为VOCs光化学反应的

催化剂或反应场所,促进VOCs的转化和二次污染物的生成。VOCs与酸性气体(如二氧化硫、氮氧化物)之间也存在协同作用。在大气中,VOCs光化学反应生成的自由基可以氧化二氧化硫和氮氧化物,生成硫酸盐和硝酸盐等二次无机气溶胶,进一步增加大气细颗粒物的浓度。此外,VOCs与酸性气体还可以共同参与大气中的多相反

应,影响大气氧化性和污染物的寿命。

表3 VOCs协同作用对污染物浓度的影响

协同体系	反应机制	污染物浓度变化 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	环境效应
VOCs-颗粒物	非均相氧化+云凝结核过程	PM2.5 $\uparrow$ 35-62%	降低大气能见度,影响云微物理
VOCs-SO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub>	自由基氧化+多相反应	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> $\uparrow$ 48%, NO <sub>3</sub> $\uparrow$ 61%	加剧酸雨与雾霾形成
VOCs-O <sub>3</sub>	光化学链式反应	PANs $\uparrow$ 220%	增强大气氧化性,延长污染物寿命

数据来源:京津冀区域2023-2024年夏季综合观测实验

## 5 当前研究面临的挑战

当前VOCs研究面临多重挑战。一是源解析准确性欠佳,常用受体模型法依赖源成分谱的准确性与代表性,但获取困难且存在地区、季节差异,加之大气中VOCs来源复杂,混合与相互作用增加了源解析难度。二是反应活性评估方法不完善,不同评估指标有局限,结果易受大气环境等因素影响,新型和复杂VOCs混合物研究也较少。三是大气化学反应机制复杂,复杂体系及不同环境条件下的反应机制尚存未知,多相、非均相反应也带来困难。四是观测数据有局限,观测技术不足,数据可比性也有问题。

## 6 未来研究方向展望

### 6.1 发展先进的源解析技术

结合多种源解析方法,如源模型法、受体模型法和同位素示踪技术等,提高VOCs源解析的准确性。加强对不同地区、不同季节VOCs源成分谱的研究,建立更完善的源成分谱数据库<sup>[4]</sup>。同时,利用大数据、人工智能等技术,对大量的观测数据进行分析 and 挖掘,提高源解析的效率和精度。

### 6.2 完善VOCs反应活性评估体系

综合考虑VOCs的化学结构、大气环境条件和其他污染物浓度等因素,建立更科学、合理的VOCs反应活性评估指标和方法。加强对新型VOCs和复杂VOCs混合物反应活性的研究,通过实验室模拟和现场观测相结合的方式,深入了解其在大气中的转化规律和对二次污染物生成的贡献。

### 6.3 深入研究大气化学反应机制

利用先进的实验技术和理论计算方法,深入研究VOCs在大气中的光化学反应、多相反应和非均相反应等过程,揭示其反应机制和动力学规律。加强对大气复合污染体系中多种污染物相互作用的研究,建立更完善的大气化学反应模型,为大气复合污染的预测和防控提供

理论支持。

### 6.4 加强观测网络建设和数据共享

完善大气VOCs观测网络,提高观测仪器的性能和观测数据的时空分辨率。加强不同观测站点之间的数据共享和交流,建立统一的数据管理和发布平台。同时,结合卫星遥感、无人机等技术,实现对大气VOCs的大范围、实时监测,为研究VOCs在大气中的分布和变化规律提供更全面的数据支持。

## 结语

挥发性有机物(VOCs)在大气复合污染里作用关键。它来源多样,在大气中历经复杂物理化学过程,对臭氧和二次有机气溶胶生成影响重大,还与其他污染物协同,加剧污染。但当前研究面临诸多挑战,像源解析准确性欠佳、反应活性评估不完善、反应机制复杂、观测数据有局限等。未来研究需发展先进源解析技术,完善反应活性评估体系,深入探究大气化学反应机制,加强观测网络建设与数据共享,以此更好理解其作用机制,为大气污染防治提供依据,改善环境、保护生态与人类健康。

## 参考文献

- [1]廖彤,张涛,周炎,等.珠三角典型地区大气污染时段VOCs特征及化学反应活性[J].环境科学学报,2023,43(01):229-236.
- [2]陆秋琴,田园,黄光球.结合大气污染特征的VOCs聚集区识别方法[J].重庆理工大学学报(自然科学),2024,38(03):308-317.
- [3]张敬巧,刘铮,丁文文,等.廊坊秋季大气污染过程中VOCs二次气溶胶生成潜势及来源分析[J].环境科学,2024,45(05):2622-2630.
- [4]栾志强,王喜芹,李京芬.助力打好大气污染防治攻坚战VOCs治理工作快速发展[J].中国环保产业,2022,(09):17-18.