

北京地区臭氧污染的来源分析

王雪松, 李金龙, 张远航*, 谢绍东, 唐孝炎

北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871

* 通讯作者, E-mail: yhzhang@pku.edu.cn

收稿日期: 2008-06-27; 接受日期: 2009-02-17

摘要 光化学烟雾污染是影响北京地区夏季空气质量的一个重要环境问题. 利用区域空气质量模式(CAM_x)对 2000 年 6 月底至 7 月初发生在北京地区的臭氧污染过程进行模拟, 运用臭氧源识别技术(OSAT)和地区臭氧评估技术(GOAT), 量化了不同地区的污染源排放对北京市城近郊区臭氧污染的贡献, 探讨了周边地区排放的臭氧贡献方式问题, 分析了北京地区臭氧污染的化学机制特征. 研究表明, 北京地区臭氧污染分布存在显著差异, 并且具有明显的区域性特征, 定陵地区的超标臭氧主要受到城近郊区烟羽的严重影响(占 55%), 城近郊区则除了受到北京市的前体物排放影响外(占 46%), 来自天津市、河北省南部地区的贡献往往也占有重要份额; 周边地区对北京市城近郊区的贡献中, 直接输入的臭氧约占七层, 其余部分以输入前体物的方式贡献臭氧; 北京城近郊区的臭氧生成主要受挥发性有机物控制, 而在远郊区县和农村地区臭氧生成对氮氧化物变得更为敏感. 对北京地区臭氧污染的源排放控制, 需要综合考虑各种臭氧来源和不同贡献方式的重要性, 以及臭氧生成机制的变化规律.

关键词

北京
臭氧
源贡献
源排放

1 引言

光化学烟雾污染是影响北京市夏季空气质量的一个重要环境问题^[1-4]. 近年来, 随着北京市及其周边地区经济的快速发展, 机动车和人口的持续增长, 来自工业、交通和城市面源排放的大量污染物使得北京市的臭氧浓度超标率保持在较高的水平上, 2000~2007 年臭氧浓度不达标天数均在 45 天以上^[5,6]. 高浓度的对流层臭氧会对人体健康、农业生产、以及生态系统造成诸多不利影响^[7], 臭氧污染问题一直倍受北京市环保部门的关注.

空气质量模式是研究对流层臭氧污染来源和制定排放控制政策的有力工具. 由于臭氧是氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs)在大气中通过一系列

光化学反应形成的二次污染物^[8], 其浓度水平对前体物的排放变化具有非线性的化学响应特性^[7], 因此, 识别臭氧的来源、量化各类污染源对臭氧的贡献是比较复杂的. 利用空气质量模式研究臭氧源贡献常采用敏感性测试的方法(或称强力法, Brute-force method, BFM), 即将考虑某类源排放条件下模拟得到的臭氧浓度与不考虑该类源排放得到的结果进行比较, 用两次模拟的臭氧浓度差值来表示该类源的贡献量. 这种方法的简单, 在不同类型的空气质量模式中都比较容易实现, 但计算量大, 而且在源排放量变化较小的情况下, 计算结果易受到数值误差的影响^[9].

为了解决上述问题, 国内外研究人员在空气质量模式中研发了一些用于追踪和识别臭氧来源的模

式技术, 通过在线模拟的方法, 避免非线性过程带来的误差, 同时提高计算效率. Ma等^[10,11]在中国地区对流层臭氧区域化学输送模式中建立了NO_x-O₃源示踪法, 通过在模式中加入具有反应活性的含氮物种和臭氧的示踪物, 并采用与被示踪物质相同的物理化学过程模拟方法, 模拟研究了中国地区不同类型的源排放、平流层与对流层交换、外界输入、以及化学反应等各种过程对NO_x和O₃浓度的影响. Li等^[12]在区域化学传输模式NAQPMS(Nested Air Quality Prediction Model System)中建立了一种臭氧来源的在线示踪方法, 对在不同地区生成的臭氧予以标记, 在模拟过程中追踪产生于各地区的臭氧的变化情况, 并应用于中国中东部地区近地层臭氧的来源研究中. Yarwood等^[13]发展了一系列臭氧识别技术, 将其建立在美国ENVIRON公司开发的区域空气质量模式CAM_x(Comprehensive Air Quality Model with extensions)^[14]中. 这套技术也以示踪的方式, 采用过程分析和敏感性分析相结合的方法识别臭氧来源, 其中, 臭氧源识别技术(Ozone Source Apportionment Technology, 简称OSAT)将O₃来源归因于不同地区、不同类型的污染源贡献; 地区臭氧评估技术(Geographic Ozone Assessment Technology, 简称GOAT)则不考虑O₃生成的前体物来源, 而是关注O₃生成所在的地理区域, 在功能上与Li等在NAQPMS中建立的臭氧示踪方法类似. 此外, Cohan等^[15]在美国EPA的Models-3/CMAQ模式中发展了高阶去耦合直接法(High-Order Decoupled Direct Method)^[16], 也可用于量化污染源对臭氧的生成贡献.

目前, 有关北京地区臭氧来源的研究^[4,6,17,18]发现, 北京地区的臭氧污染不仅与本地的污染物排放有关, 而且来自周边地区排放的影响也很显著. 这些研究虽然指出了区域排放影响的重要性, 但没有进一步研究区域排放的污染物是如何影响北京地区臭氧浓度水平的, 仅有江文华等^[19]针对太原和石家庄地表人为源排放的NO_x对北京臭氧的影响进行过相关探讨. 此外, 对北京及其周边地区臭氧生成机制的讨论也很少, 将NO_x和VOCs哪类前体物作为优先控制对象的研究鲜有报道; 而这些问题对于弄清楚北京地区臭氧污染的形成原因, 制定有效的污染控制对策, 具有十分重要的意义.

本文运用区域空气质量模式CAM_x对2000年6月26日~7月2日发生在北京地区的严重臭氧污染过程进行了模拟, 在分析北京地区臭氧污染特征的基础上, 利用OSAT技术识别北京地区的臭氧来源, 并结合GOAT技术的识别结果量化周边地区不同臭氧贡献方式的重要性, 进一步探讨北京及其周边地区的臭氧生成机制, 研究结果可以为控制北京市的臭氧污染问题提供有益的参考.

2 模拟研究方法

2.1 污染过程

2000年6月21日~7月6日在北京地区进行了大气污染观测实验, 监测站点包括分布于城近郊区的11个城市站点和定陵、采育2个区域站点(见图1). 实验期间, 北京地区在6月23~25日和28~30日出现了两次冷空气活动, 并伴随有阵性降水; 而26~27日和7月1~2日则受高压影响, 以晴天为主, 白天主要为偏南风, 风速2~4 m/s, 尤其是7月1~2日期间, 北京地区维持晴朗天气, 最高气温达到40℃, 观测实验在这两段时间内观测到了比较严重的臭氧污染过程. 6月26~27日, 多数城市站点的臭氧最大小时浓度在0.10×10⁻⁶ V/V左右, 定陵站的最大浓度高达0.20×10⁻⁶ V/V; 7月1~2日, 城近郊区大部分站点的臭氧峰值浓度接近、甚至超过0.15×10⁻⁶ V/V, 臭氧污染非常严重. 对于北京地区夏季经常发生的臭氧污染, 上述过程具有一定的代表性.

2.2 模式简介和验证

本文利用区域空气质量模式CAM_x对上述臭氧污染过程进行了模拟, 该模式曾用于我国珠江三角洲地区和北京地区的光化学烟雾污染研究^[20,21]. 模拟区域如图1所示, 采用三重嵌套网格, 粗网格覆盖华北地区, 第二重网格包括京、津地区, 第三重模拟域主要为北京市城近郊区, 网格分辨率分别为27、9和3 km. 模拟时段为2000年6月25日~7月2日, 使用的气相化学反应机理为CBM-IV机理^[22]. 采用中尺度气象模式MM5^[23]模拟污染期间的天气过程, 为CAM_x模式提供逐时的气象输入数据. 气象场模拟工作中, 利用华北地区气象站的地面和探空观测资料进行同化处理, 以改进气象场的模拟效果.

污染源排放清单以 2000 年为基准年, 北京地区的源排放数据来自北京市环保局建立的源排放数据库; 周边地区的排放量参考了全国重点污染源数据库的资料, 此外, 还通过收集华北地区各省市 1999~2000 年的环境、社会、经济统计数据以及植被分布资料, 对相关污染源的排放量进行了估算^[18,21,24]. 在本文重点关注的第二重模拟区域内, 臭氧前体物 NO_x 和VOCs的2000年排放总量分别为90.3万吨和146.8万吨, 其中, NO_x 主要来自工业源(占61%)和流动源(占36%), VOCs主要由流动源(占30%)、天然源(22%)、溶剂和油品挥发排放源(21%)、以及工业源(占

20%)排放. 图2是 NO_x 和VOCs源排放的空间分布情况, 在模拟区域内污染物排放的空间分布变化很大, 北京、天津、唐山、保定等大、中城市城区的排放强度远远高于郊区和农村地区, 其中, 北京市城近郊区的 NO_x 和VOCs排放量分别占到第二重模拟区域排放总量的25%和19%, 显著高于区域内的平均排放强度水平.

本文利用北京地区的监测数据对CAM_x模式的O₃模拟结果进行评估. 图3是部分站点O₃模拟值和观测值的时间序列对比图. 总体而言, O₃模拟值的浓度水平和变化趋势与观测结果基本一致, O₃模拟峰值

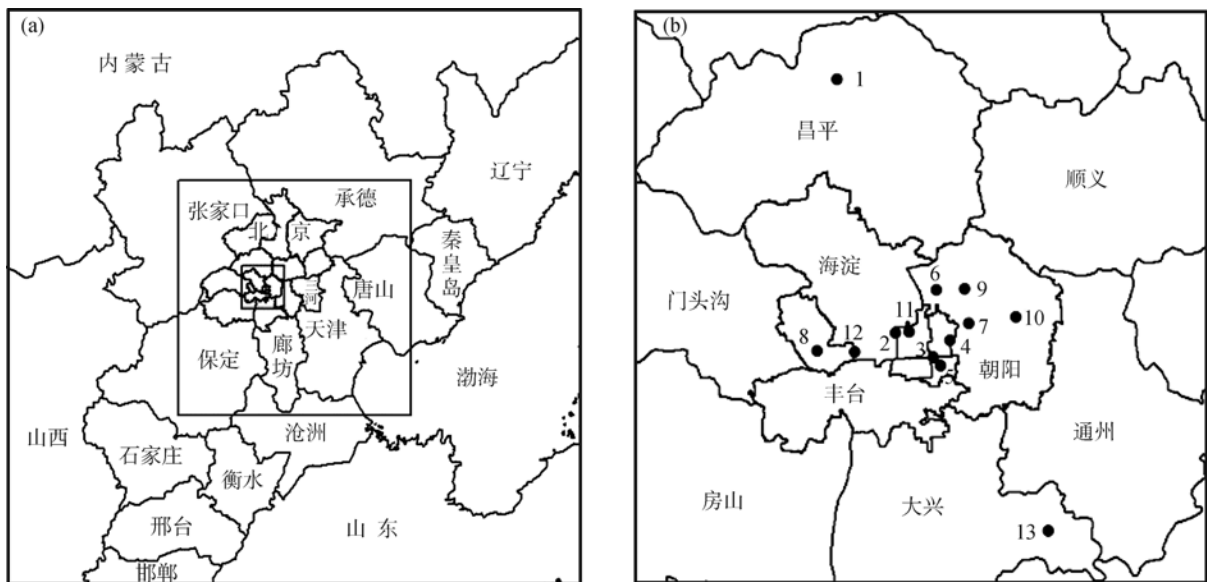


图1 三重嵌套的模拟区域(a)和北京地区监测站点分布(b)

(b) 1 定陵, 2 车公庄, 3 前门, 4 东四六条, 5 天坛, 6 奥体中心, 7 农展馆, 8 石景山, 9 望京, 10 东坝, 11 市委党校, 12 玉泉路, 13 采育

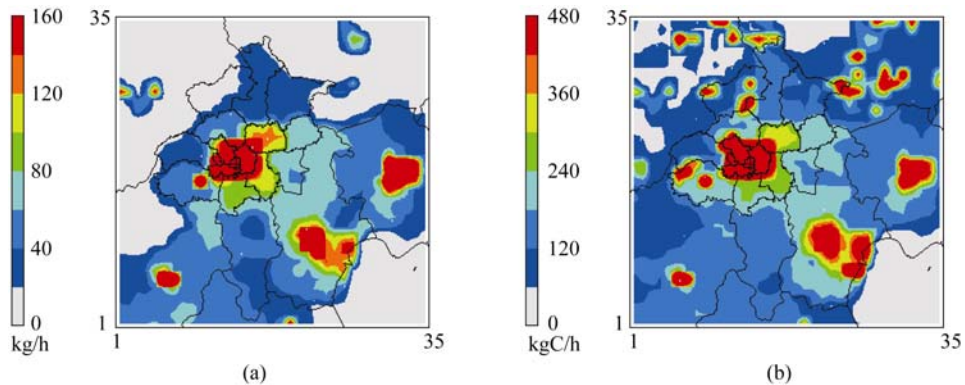


图2 第二重模拟区域内 NO_x (a)和VOCs(b)的排放分布

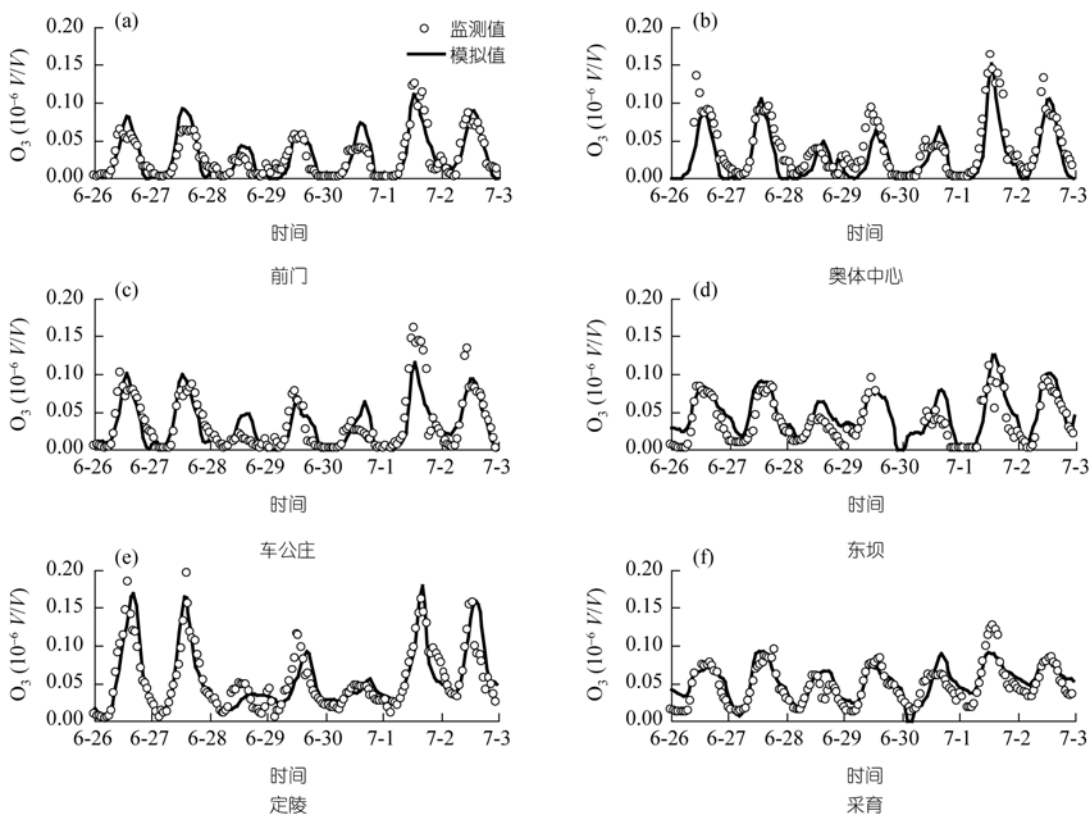


图 3 O₃ 浓度模拟值与监测值的对比

的出现时间与实际观测也比较吻合, CAM_x 模式较好的再现了北京地区观测实验期间的 O₃ 变化情况.

2.3 臭氧识别技术

CAM_x 模式中的臭氧识别技术采用示踪的方法对臭氧及其前体物(NO_x 和 VOCs)在大气中的各种过程(包括源排放、沉降、传输、扩散和化学变化等)进行追踪, 根据研究的需要, 可以对不同地理区域或不同种类的污染源分别设置示踪因子. OSAT 技术用于识别不同地区、不同类型的前体物排放对 O₃ 的生成贡献, 为此使用了 4 种示踪物: N_i, V_i, O₃N_i 和 O₃V_i, 其中, N_i 和 V_i 分别用于示踪来自第 *i* 类污染源(即某个地区的某类污染源, 也可以表示模式的初始条件或边界条件)排放的 NO_x 和 VOCs, O₃N_i 和 O₃V_i 则分别表示在 NO_x 控制下和 VOCs 控制下, 第 *i* 类污染源排放对臭氧的生成贡献. OSAT 技术根据反应过程中 H₂O₂ 和 HNO₃ 生成速率的比值大小(即 $P_{H_2O_2} / P_{HNO_3}$)

判断臭氧生成的化学敏感性^[25], 当 $P_{H_2O_2} / P_{HNO_3}$ 大于 0.35 时, 臭氧生成受 NO_x 控制, 否则受 VOCs 控制. 在某个模拟网络的计算时间步长 Δt 内, 如果按照上述方法判断出臭氧生成是受 NO_x(或 VOCs)控制的, 则根据 N_i(或 V_i)在该网络中占 NO_x(或 VOCs)总浓度的权重大小将臭氧化学生产量 ΔO_3 分配给第 *i* 类污染源的示踪物 O₃N_i(或 O₃V_i), 从而识别出不同污染源排放对 O₃ 生成贡献的大小, 即

$$O_3 N_i(t + \Delta t) = O_3 N_i(t) + \Delta O_3 \times N_i(t) / \sum_{i=1}^m N_i(t)$$

(臭氧生成受 NO_x 控制)

$$O_3 V_i(t + \Delta t) =$$

$$O_3 V_i(t) + \Delta O_3 \times V_i(t) \times kOH_i / \sum_{i=1}^m [V_i(t) \times kOH_i]$$

(臭氧生成受 VOCs 控制)

上式中, *t* 表示计算初始时间, *m* 表示污染源分类数, *kOH_i* 表示第 *i* 类污染源排放的 VOCs 与 OH 自由基的

平均反应速率常数, 在权重计算中引入 kOH_i 是为了考虑不同来源的 VOCs 在化学反应活性上的差异.

GOAT技术的目标是识别出 O_3 生成所在的地理区域, 因此, 根据不同的地理分区设定 O_3 示踪物, 追踪在不同地区生成的 O_3 的时空分布情况. 除了示踪物设置上的区别外, 就示踪方法而言, GOAT技术是一种“绝对”的示踪技术, 而OSAT技术的识别结果则是建立在臭氧生成敏感性判断和上述分摊方法基础上的. Kumar等^[26]对OSAT技术进行过比较全面的评估, 认为虽然该技术的识别方法并非唯一选择, 但其所依据的假设和分摊的方法是合理的, 也就是说, OSAT技术的识别结果是一种合理的近似估算. Dunker等^[9]比较分析了CAM_x模式中的OSAT技术和DDM技术, 两种基于不同原理的技术在 O_3 来源识别和化学敏感性方面取得了比较一致的结果, 进一步说明OSAT技术的合理性. OSAT技术也曾用于我国珠江三角洲和北京地区的臭氧来源识别研究^[18,20]. 有关OSAT技术和GOAT技术的详细介绍可以参考相关文献^[13,14].

OSAT技术和GOAT技术能够从不同角度提供信息, 有助于对臭氧来源问题的深入分析, 而且建立在相同的模式技术框架中, 给应用带来便利, 因此, 本文采用这两项臭氧识别技术对北京地区的臭氧来源问题进行研究. 为了识别不同类型的污染源和不同地区源排放对臭氧生成的贡献, 将污染源分为6类, 即天然源、流动源、溶剂和油品挥发排放源、工业面

源、其他人为面源、高架点源; 将模拟区域划分为7个地理分区, 即北京市城近郊区(北京市城八区), 北京南部区县(门头沟、房山、通州和大兴), 北京北部区县(顺义、昌平、怀柔、平谷、密云和延庆), 天津地区(包括天津市和廊坊地区的香河、大厂、三河3个市县), 河北省南部地区(保定、石家庄等), 河北省北部地区(张家口、承德、唐山和秦皇岛), 其他地区(山西、内蒙古、辽宁、山东各省以及海洋).

3 结果分析与讨论

为了分析北京地区的臭氧污染, 研究周边地区源排放造成的影响, 本文以第二重网格的模拟结果用于下面的分析和讨论; 由于网格分辨的关系, 并考虑数据处理的方便, 下文提到的“北京市城近郊区”并非严格意义上的行政区划范围, 而是以城近郊区为主的第三重网格所覆盖的区域(见图1).

3.1 北京地区的臭氧污染特征

图3的模拟结果和观测值均显示出北京地区在6月26~27日和7月1~2日发生了比较严重的光化学烟雾污染, 图4以6月27日和7月1日14时的模拟结果为例, 给出了京、津地区臭氧在达到一天中最高浓度水平时的空间分布情况. 可以看到, 北京地区的臭氧高值主要出现在城近郊区北部以及昌平、延庆、顺义等远郊区县, 这与观测期间上述地区的站点(如定陵、奥体中心等)臭氧超标更为严重的情况相吻

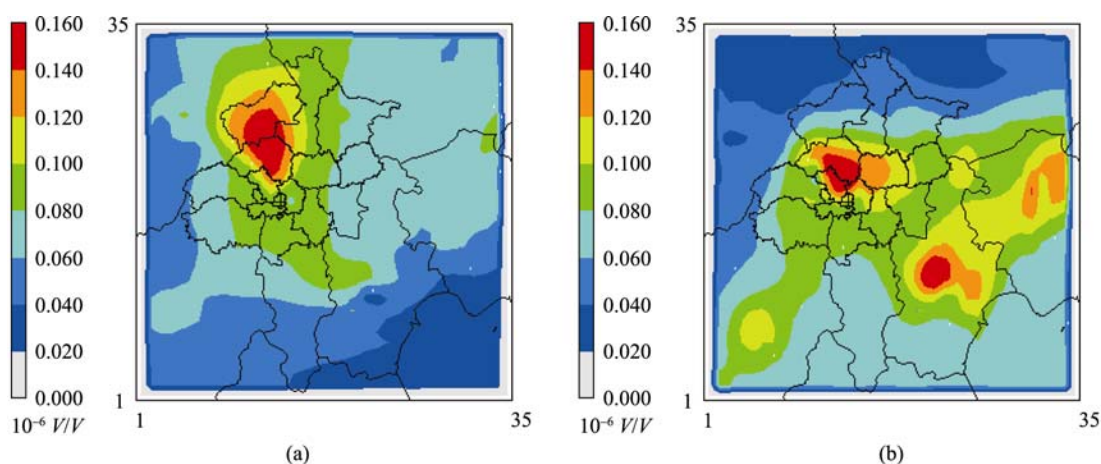


图4 北京地区近地层臭氧模拟浓度的区域分布

(a) 2000-6-27 14:00; (b) 2000-7-1 14:00. 浓度单位: 10^{-6} V/V, 下同

合. 北京市城近郊区是人口、交通、经济活动非常密集的区域, 各类污染物的排放强度明显高于周边地区. 观测期间北京地区白天的地面主导风向多为南风或偏南风, 城近郊区排放的大量臭氧前体物在风场的传输作用下向北输送, 臭氧在城市污染烟羽向下风向输送的过程中通过光化学反应不断地产生和累积, 造成了北京市不同地区臭氧分布存在显著差别、高值区域多出现在北部地区的分布特征.

相比 6 月 27 日, 7 月 1 日北京市城近郊区的臭氧污染更为严重, 不仅如此, 在第二重模拟区域内, 天津、唐山以及保定等地区也出现了较大范围的臭氧超标情况. 这与 7 月初的气象条件密切相关, 7 月 1~2 日华北北部处于高压控制, 维持持续晴热的天气, 地面风速很小, 有利于光化学烟雾污染的产生和污染物质的累积. 另外, 对比图 2 所示的 NO_x 和 VOCs 排放分布情况, 可以看到, 7 月 1 日的臭氧高值区域与前体物的高排放区域存在明显的对应关系, 反映出源排放对臭氧产生的重要影响.

3.2 北京地区的臭氧来源

为研究不同地区臭氧前体物排放对臭氧的生成作用, 本文应用 OSAT 技术对各地区源排放生成的臭氧进行了识别, 仍以 6 月 27 日和 7 月 1 日 14 时的结

果为例, 图 5 给出了来自北京市城近郊区、北京市南部区县、天津地区、河北省南部地区 4 个地理分区污染源排放生成臭氧的分布情况. 北京市城近郊区源排放生成的臭氧主要分布在当地及其北部的区县, 下午 14 时高值区域常出现在海淀区和昌平区, 臭氧生成的最大值在 $0.10 \times 10^{-6} \text{ V/V}$ 以上; 北京市南部区县源排放主要影响当地的臭氧浓度水平, 最大值在 $0.02 \sim 0.04 \times 10^{-6} \text{ V/V}$, 其中, 通州和大兴的排放对北京市城近郊区的南部和东部存在一定影响; 源自天津地区排放生成的臭氧分布区域较大, 6 月 27 日 14 时的臭氧高值区位于天津市西北, 并且影响了北京的大部分地区, 7 月 1 日 14 时臭氧贡献的分布不同于 27 日的情况, 高值区出现在天津市中东部地区, 浓度水平也显著升高, 达到 $0.10 \times 10^{-6} \text{ V/V}$ 以上, 但对北京地区的影响很小; 河北省南部地区这两天的贡献在空间分布和浓度水平上也存在很大差别, 虽然浓度高值出现保定境内, 但 27 日受影响的地区主要是保定和北京西南部, 1 日 14 时的臭氧峰值超过 $0.09 \times 10^{-6} \text{ V/V}$, 主要影响了保定、廊坊、北京南部、天津西部等地区的浓度水平.

各地区源排放生成的臭氧浓度水平存在较大差别, 这与不同地区臭氧前体物排放量的多少密切相

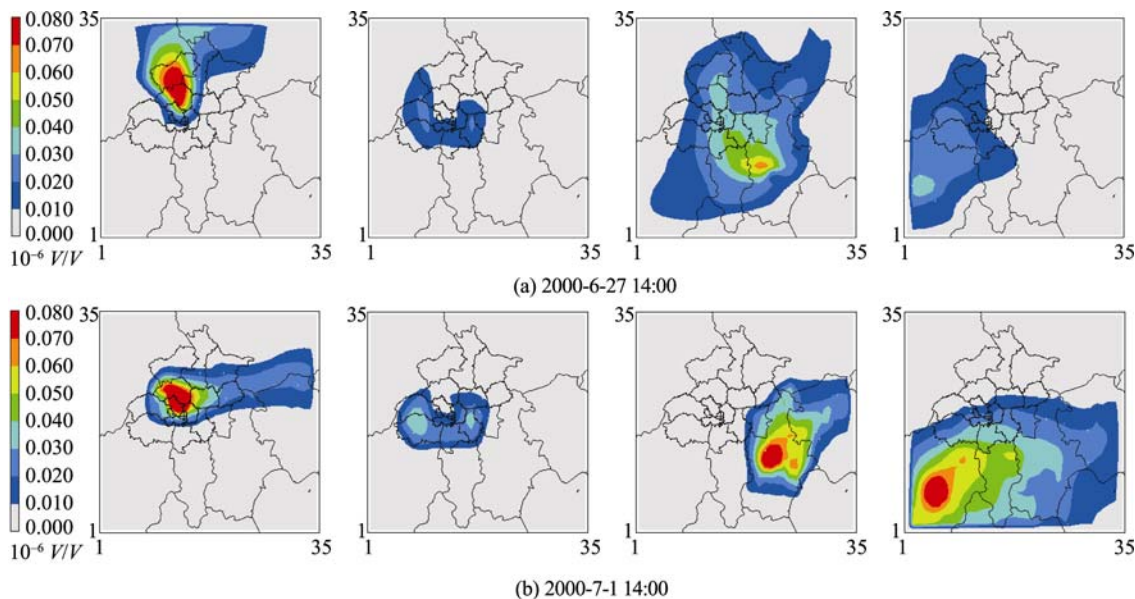


图 5 不同地区污染源排放的臭氧生成贡献
 从左至右: 北京市城近郊区, 北京市南部区县, 天津地区, 河北省南部地区

关。此外,7月1日的晴热天气和较差的扩散条件,使得北京及其周边地区的光化学污染更为严重;对近地风场的模拟显示,6月27日上午第二重模拟区域内以东南风为主,而7月1日上午则是以西南风向为主,使得各地区源排放生成的臭氧在这两天的影响范围不尽相同。

为了进一步分析观测实验期间北京地区高浓度臭氧的来源,选择城近郊区和定陵作为受体地区,利用OSAT技术的识别结果,统计各地理分区的源排放对受体地区臭氧浓度的贡献。选取臭氧污染比较严重的6月26日、27日、7月1日、2日,对浓度高值时段(城近郊区为11~16时,定陵为12~17时)的模拟结果进行分析(见表1和2)。

由于气象条件的变化,各地区在不同日期的臭氧贡献存在差异,就污染期间的平均结果而言,北京市城近郊区的高浓度臭氧主要来自本地区(占31.6%)以及南部区县(12.6%)、河北省南部地区(16.9%)和天津地区(11.3%)的源排放贡献;北京全市贡献的份额接近城近郊区臭氧浓度的一半(46.3%)。由于城近郊

区的臭氧前体物排放量显著高于周边地区,所以对本地臭氧污染的影响在各地理分区中最为重要;同时,周边地区(包括北京市远郊区县、天津市、河北省)也对城近郊区的臭氧水平有着不可忽视的作用。Streets等^[4]对北京地区2001年7月臭氧污染的模拟研究发现,周边地区污染源对北京市高浓度臭氧的贡献率在35%~60%,在持续南风的输送作用下,河北省的贡献可达20%~30%;王自发等^[6]的研究表明,2006年8月份周边地区排放对北京市城近郊区臭氧浓度的月均贡献率为30.0%,日最大贡献率达到56.5%。本文对北京周边地区臭氧贡献的识别结果与上述研究结果一致,再一次说明了北京地区臭氧污染的区域性特征,必须重视周边地区排放的影响。

对于观测期间臭氧污染更为严重的定陵地区,来自北京市城近郊区的源排放起到了主导作用,对高浓度臭氧的平均贡献率高达55.2%,反映出城市污染烟羽对下风向地区空气质量影响的严重程度;与城近郊区的臭氧来源构成相比,河北省南部地区(9.7%)和天津地区(5.5%)所占比例下降,而北京市北

表1 各地区源排放对北京市城近郊区臭氧浓度的贡献比例(11:00~16:00, %)

日期	6-26	6-27	7-01	7-02	平均
北京市城近郊区	38.0	20.0	41.7	26.8	31.6
北京市南部区县	15.2	10.9	13.4	10.9	12.6
北京市北部区县	2.1	0.8	4.5	0.9	2.1
天津地区	11.1	33.8	0.4	0.2	11.3
河北省南部地区	4.6	12.6	17.8	32.4	16.9
河北省北部地区	2.3	1.9	3.6	0.3	2.0
其他地区	0.0	0.1	1.9	6.7	2.2
初始和边界条件影响	26.7	19.9	16.6	21.7	21.2

表2 各地区源排放对定陵臭氧浓度的贡献比例(12:00~17:00, %)

日期	6-26	6-27	7-01	7-02	平均
北京市城近郊区	67.9	50.3	49.7	53.2	55.2
北京市南部区县	8.6	5.1	5.1	3.4	5.6
北京市北部区县	4.0	1.9	18.7	2.9	6.9
天津地区	2.2	19.9	0.0	0.0	5.5
河北省南部地区	2.1	9.8	2.4	24.4	9.7
河北省北部地区	1.3	1.7	6.3	0.3	2.4
其他地区	0.0	0.1	0.9	2.4	0.8
初始和边界条件影响	13.9	11.2	17.0	13.4	13.9

部区县的贡献(占 6.9%)有所升高. 这些变化有助于说明北京地区臭氧污染状况存在显著差异的原因.

从污染源类型的角度分析 OSAT 技术识别结果, 北京市城近郊区的臭氧主要来自流动源(占 31.6%)、工业源(包括工业面源和点源, 占 20.0%)、溶剂和油品挥发排放源(13.0%)和天然源(12.0%)的贡献; 定陵地区的情况也与此类似.

3.3 北京市城近郊区臭氧来源的贡献方式

将北京市城近郊区作为受体地区, 模拟区域中的其余地区称为周边地区. 利用 GOAT 技术识别出生成于城近郊区和周边地区的臭氧在城近郊区臭氧总浓度中的构成情况, 图 6 是污染比较严重 6 月 26 日、27 日、7 月 1 日、2 日 4 天的平均日变化结果. 受体地区生成的臭氧主要影响白天的浓度水平, 在 12~13 时影响最大(达到 0.05×10^{-6} V/V); 周边地区生成的臭氧对受体地区全天的浓度均有影响, 反映出区域传输的持续作用, 并在 15~17 时达到最大(接近 0.04×10^{-6} V/V); 此外, 通过第一重网格边界输入的臭氧对城近郊区臭氧浓度的贡献在 $0.01 \sim 0.02 \times 10^{-6}$ V/V, 反映出更大范围的背景浓度的影响.

上述结果进一步说明了周边地区排放对北京市城近郊区臭氧污染形成的重要作用. 一般而言, 可以将周边地区的臭氧贡献分为两种方式, 一种是直接向受体地区输入臭氧, 称为区域的直接臭氧贡献; 另一种是输入的前体物污染物(NO_x 和 VOCs)参与受体

地区的光化学反应而生成臭氧, 称为区域的臭氧前体物贡献. 从过程分析的角度而言, 研究区域臭氧贡献的不同方式, 可以更全面地认识受体地区臭氧污染的形成过程, 更好地反映源与受体间的作用关系; 从臭氧污染形成的化学机制来看, 受体地区与周边地区的臭氧生成机制可能存在差异, 也就是说, 以不同方式贡献的臭氧, 其生成机制可能不同, 对臭氧贡献方式的研究有助于更深入地认识受体地区臭氧污染的形成机制, 有利于制定更有效的受体地区和周边地区的排放控制措施, 解决受体地区的臭氧污染问题.

CAM_x模式中的 OSAT 技术能够识别不同地区源排放的臭氧贡献, GOAT 技术则可以区分在不同地区生成的臭氧, 利用两种技术的识别结果, 可以大致估算出周边地区排放通过上述两种方式对北京市城近郊区的臭氧贡献. 采用与 OSAT 技术识别臭氧来源相同的方法^[14], 估算(由 GOAT 技术识别到的)在城近郊区光化学反应生成的臭氧中当地排放和周边地区排放贡献的浓度大小. 在估算中, 假设污染物在边界层内均匀混合, 并且城近郊区的臭氧生成主要受 VOCs 控制(参见 2.4 节). 对 6 月 26 日、27 日、7 月 1 日、2 日白天臭氧高值时段(11~16 时)的估算发现, 在城近郊区生成的臭氧中当地排放的贡献约占 70%, 这与 OSAT 技术识别到的城近郊区排放对当地臭氧浓度的总贡献基本相等, 说明城近郊区源排放贡献的臭氧绝大部分是在当地经光化学反应生成的, 而生

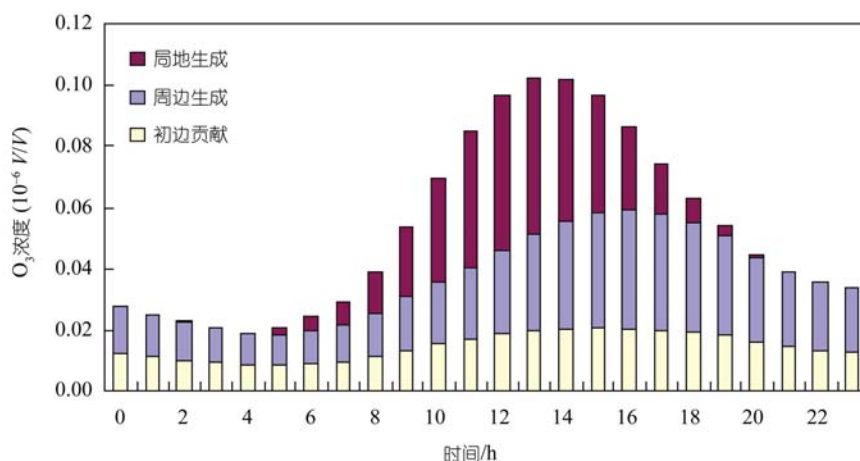


图 6 北京市城近郊区范围内生成于不同地区的臭氧

表 3 不同地区源排放对北京市城近郊区的臭氧贡献(11:00~16:00, 10^{-6} V/V)

时间	城近郊区排放贡献	周边地区排放贡献		合计
		臭氧前体物贡献	直接臭氧贡献	
6-26	0.032	0.010	0.022	0.032
6-27	0.019	0.016	0.040	0.056
7-01	0.042	0.012	0.033	0.045
7-02	0.025	0.015	0.035	0.050
平均	0.030	0.013	0.033	0.046

成于周边地区的比例很小. 因此, 在城近郊区的大气中, 产生于周边地区的臭氧可以认为基本上是源于周边地区排放的贡献, 即区域的直接臭氧贡献.

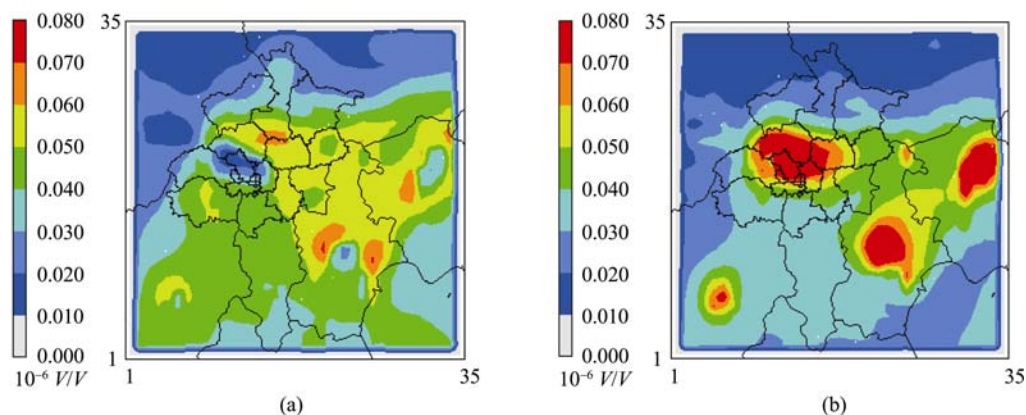
表 3 列出了周边地区源排放对北京市城近郊区以不同方式贡献的臭氧的估算结果, 可以看到, 周边地区源排放的贡献主要是以直接臭氧贡献的方式实现的, 占周边地区贡献总量的 72%, 而以前体物方式贡献的臭氧约占周边地区贡献总量的 28%. 江文华等^[19]应用 NO_x - O_3 重点源示踪法分析过太原和石家庄地区 NO_x 人为源排放对北京的影响, 研究发现, 当地排放的 NO_x 本身不能输送到北京, 但由其产生的 O_3 和 HNO_3 可以对北京地表附近大气污染造成影响. 对于距离北京较近的周边地区, 所排放的 NO_x 或VOCs则可以输送至北京地区并参与局地的光化学反应生成臭氧.

3.4 北京地区臭氧的化学生成机制

OSAT技术通过 H_2O_2 和 HNO_3 生成速率的比值大小识别在 NO_x 控制下或VOCs控制下生成的臭氧^[14,25].

通过分析不同化学机制下产生的 O_3 浓度水平和空间分布, 有助于了解北京地区臭氧污染的形成机制.

图 7 是 2000 年 7 月 1 日 14 时京、津地区 NO_x 和 VOCs 控制下生成臭氧的识别结果. 可以看到, NO_x 和 VOCs 控制下生成的臭氧存在明显的空间分布, 北京、天津、唐山、保定等大、中城市的城区及其附近较小的范围内, 多是VOCs控制下臭氧生成的高值区域; 而在城市的远郊区县和农村地区, 臭氧主要是在 NO_x 控制下生成的. 以往利用敏感性测试方法研究北京地区人为源VOCs对臭氧浓度的影响^[17], 也发现了城近郊区的臭氧生成受到VOCs排放的控制. 此外, 运用DDM技术^[9]在北京地区的臭氧污染研究中也发现了类似的作用规律. 北京市城近郊区以及昌平区, 是观测实验期间的臭氧高值区域, 这些地区的臭氧生成对VOCs表现出很强的敏感性, 主要是因为城近郊区的流动源、工业源排放大量的 NO_x , 一方面, 源排放的大量 NO 可以直接还原 O_3 而抑制城市地区 O_3 浓度的升高, 称为“滴定效应”^[27], 另一方面, 高浓度的 NO_2 可以通过与OH自由基反应生成

图 7 NO_x (a)和 VOCs(b)控制下的臭氧生成分布(2000-7-1 14:00)

HNO₃, 终止OH自由基在大气中导致O₃累积的链传递反应^[2], 因此, 臭氧的生成过程受到自由基生成速率的制约, 对VOCs表现出很强的敏感性. 值得注意的是, 对城近郊区臭氧浓度有较大影响的北京市南部区县、天津市和河北省南部的大部分地区, 臭氧生成主要受NO_x控制或者对NO_x表现出一定的敏感性, 与城近郊区的情况存在很大差别.

根据 2.3 节对臭氧贡献方式的分析, 北京市城近郊区排放贡献的臭氧基本上在当地生成, 而周边地区贡献的臭氧大部分在城近郊区以外生成, 因此, 在对北京市及其周边地区实施源排放控制时, 需要充分考虑不同地区的臭氧贡献方式和臭氧生成机制的变化, 确定重要的污染源类型, 选择高敏感性的前体物作为控制重点, 这样才能更有效的降低北京地区的臭氧浓度, 减少光化学烟雾污染.

此外, OSAT技术在判断臭氧生成是受NO_x控制还是VOCs控制时, 采用 $P_{\text{H}_2\text{O}_2} / P_{\text{HNO}_3} = 0.35$ 作为判别标准. 目前对该标准的评估工作都是基于美国臭氧污染的研究结果^[14,25], 尚无针对中国地区的评估报道. 本文OSAT技术的识别结果, 与以往采用传统的敏感性测试方法以及应用DDM技术在北京地区获得臭氧敏感性规律相吻合, 间接说明了OSAT技术的合理性. 在今后的工作中, 有必要就OSAT技术中对臭氧生成机制的判别方法开展更为系统的模拟评估工作, 并结合臭氧前体物和中间产物的观测数据进行对比分析, 对原有模式中判别标准加以验证或修正, 以增强 OSAT 技术在中国的适用性.

4 结论

本文通过模拟研究 2000 年 6 月底至 7 月初发生在北京地区的严重臭氧污染过程, 对北京地区的臭氧污染特征、高浓度臭氧的来源和臭氧形成机制进行了分析, 主要结论如下:

(1) 北京地区臭氧污染分布存在显著差异, 观测实验期间受偏南风的传输作用, 臭氧高值主要出现在城近郊区北部以及昌平等远郊区县; 城近郊区的高浓度臭氧主要来自北京市本地源排放前体物的贡献(约占 46%), 而位于下风向的定陵地区则受到城市烟羽的严重影响, 城近郊区排放贡献比例高达 55%, 这是造成昌平地区臭氧浓度经常超标的主要原因.

(2) 北京地区的臭氧污染具有很强的区域特征. 北京市南部区县、天津市、河北省的污染源排放对北京市城近郊区的高浓度臭氧有重要的贡献, 并且主要以直接向城近郊区输入臭氧的方式(占 70%以上)影响当地的浓度水平.

(3) 北京市及其周边地区的臭氧生成机制存在明显的空间变化. 北京市城近郊区及其下风向的臭氧高值区域, 臭氧生成主要受 VOCs 控制; 而在远郊区县和农村地区, 臭氧生成对 NO_x 的敏感性变得重要.

(4) 对北京地区臭氧污染的控制, 需要考虑臭氧来源以及不同贡献方式的作用, 结合臭氧生成机制的时空变化规律, 以便制定有效的前体物排放控制措施.

致谢 本工作得到国家高技术研究发展计划(编号: 2006AA06A306)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2005CB422204)项目资助, 审稿专家提出了宝贵的意见和修改建议, 在此一并致以诚挚的谢意.

参考文献

- 1 张远航, 邵可声, 唐孝炎, 李金龙. 中国城市光化学烟雾污染研究. 北京大学学报(自然科学版), 1998, 34(2-3): 392—400
- 2 Zhang Y H, Zhu X L, Slanina S, Shao M, Zeng L M, Hu M, Bergin M, Salmon L. Aerosol pollution in some Chinese cities. Pure Appl Chem, 2004, 76(6): 1227—1239 [DOI](#)
- 3 Shao M, Tang X Y, Zhang Y H, Li W J. City clusters in China: Air and surface water pollution. Front Ecol Environ, 2006, 4(7): 353—361 [DOI](#)
- 4 Streets D G, Fu J S, Jang C J, Hao J M, He K B, Tang X Y, Zhang Y H, Wang Z F, Li Z P, Zhang Q, Wang L T, Wang B Y, Yu C. Air

- quality during the 2008 Beijing Olympic Games. *Atmos Environ*, 2007, 41: 480—492 [\[DOI\]](#)
- 5 Pei C H. Air pollution control in Beijing. Conference on Strategic Approaches to Regional Air Quality Management in China. Beijing, China, Oct 24-26, 2005
- 6 王自发, 李丽娜, 吴其重, 高超, 李昕. 区域输送对北京夏季臭氧浓度影响的数值模拟研究. *自然杂志*, 2008, 30(4): 194—198
- 7 NARSTO. An Assessment of Tropospheric Ozone Pollution: A North American Perspective. The NARSTO Synthesis Team, Palo Alto, CA, 2000
- 8 唐孝炎, 李金龙, 栗欣. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1990
- 9 Dunker A M, Yarwood G, Ortman J P, Wilson G M. Comparison of source apportionment and source sensitivity of ozone in a three-dimensional air quality model. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 2953—2964 [\[DOI\]](#)
- 10 Ma J, Liu H, Hauglustaine D. Summertime tropospheric ozone over China simulated with a regional chemical transport model, 1: Model description and evaluation. *J Geophys Res*, 2002, 107(22), doi: 10.1029/2001JD001354
- 11 Ma J, Zhou X, Hauglustaine D. Summertime tropospheric ozone over China simulated with a regional chemical transport model, 2: Source contributions and budget. *J Geophys Res*, 2002, 107(22), doi: 10.1029/2001JD001355
- 12 Li J, Wang Z, Akimoto H, Yamaji K, Takigawa M, Pochanart P, Liu Y, Tanimoto H, Kanaya Y. Near-ground ozone source attributions and outflow in central eastern China during MTX2006. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8: 7335—7351
- 13 Yarwood G, Morris R E, Yocke M A, Hogo H, Chico T. Development of a methodology for source apportionment of ozone concentration estimates from a photochemical grid model. 89th AWMA Annual Meeting, Nashville, TN, 1996
- 14 ENVIRON. User's guide to the Comprehensive Air Quality Model with Extensions (CAM_x). ENVIRON International Corporation, Novato, CA, 2002
- 15 Cohan D S, Hakami A, Hu Y, Russell A G. Nonlinear response of ozone to emissions: Source apportionment and sensitivity analysis. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(17): 6739—6748 [\[DOI\]](#)
- 16 Hakami A, Odman M T, Russell A G. High-order, direct sensitivity analysis of multidimensional air quality models. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(11): 2442—2452 [\[DOI\]](#)
- 17 王雪松, 李金龙. 人为源排放 VOC 对北京地区臭氧生成的贡献. *中国环境科学*, 2002, 22(6): 501—505
- 18 王雪松, 李金龙. 北京地区臭氧源识别个例研究. *北京大学学报(自然科学版)*, 2003, 39(2): 244—253
- 19 江文华, 马建中. 区域化学输送模式中 NO_x 和 O₃ 源示踪法的引入. *气象学报*, 2006, 64(3): 284—292
- 20 张远航, 邵敏, 俞开衡. 机动车排放、环境影响及控制: 以广州市为例. 北京: 化学工业出版社, 2004
- 21 唐孝炎, 谢绍东. 北京市大气污染的成因和来源分析. 北京: 北京大学, 2002
- 22 Grey M W, Whitten G Z, Killus J P, Dodge M C. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. *J Geophys Res*, 1989, 94: 12925—12956 [\[DOI\]](#)
- 23 Grell G A, Dudhia J, Stanffer D R. A description of the Fifth-generation Penn State/NCAR Mesoscale Model (MM5). NCAR Technical Note: NCAR/TN-398+STR, 1994
- 24 胡泳涛, 张远航, 谢绍东, 曾立民. 区域高时空分辨率 VOC 天然源排放清单的建立. *环境科学*, 2001, 22(6): 1—6
- 25 Sillman S. The use of NO_y, H₂O₂, and HNO₃ as indicators for ozone-NO_x-hydrocarbons sensitivity in urban locations. *J Geophys Res*, 1995, 100: 14175—14188 [\[DOI\]](#)
- 26 Kumar N, Lurmann F W. Peer review of ENVIRON's Ozone Source Apportionment Technology and the CAM_x air quality models. Revised final report, STI-996203-1732-RFR, Prepared for Ohio Environmental Protection Agency Division of Air Pollution Control, Columbus, OH, 1997
- 27 Chou C C K, Liu S C, Lin C Y, Shiu C J, Chang K H. The trend of surface ozone in Taipei, Taiwan, and its causes: Implications for ozone control strategies. *Atmos Environ*, 2006, 40: 3898—3908 [\[DOI\]](#)

Ozone source attribution during a severe photochemical smog episode in Beijing, China

WANG XueSong, LI JinLong, ZHANG YuanHang^{*}, XIE ShaoDong & TANG XiaoYan

College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: Beijing, the capital of China, frequently suffers from high levels of ozone in summer. A 3-D regional chemical transport model, the Comprehensive Air Quality Model with extensions (CAM_x), has been used to simulate a heavy O₃ pollution episode in Beijing during June 26–July 2, 2000. Ozone Source Apportionment Technology (OSAT) and Geographic Ozone Assessment Technology (GOAT) were applied to quantify the contributions of precursor emissions from different regions to O₃ concentrations in Beijing, to identify the relative importance of different ways by which regional sources affected the O₃ levels in Beijing urban areas, and to investigate the sensitivity of O₃ formation to precursors during the episode. The O₃ pollution in Beijing showed a significant spatial distribution with strong regional contribution. The results suggested that the plume originating from Beijing urban areas greatly affected the O₃ concentrations at the Dingling site, accounting for 55% of elevated O₃ there, while O₃ pollution in the Beijing urban areas resulted from both local emissions and those from Tianjin and the south of Hebei Province. Transport of O₃ was responsible for about 70% of the regional O₃ contribution to Beijing urban areas, while transport of O₃ precursors accounted for the remainder. The formation of O₃ was limited by volatile organic compounds (VOCs) in the urban areas of Beijing, while being more sensitive to NO_x levels in the suburban and more remote areas. Therefore, it is necessary to consider a large number of factors, including impacts of emissions from different regions, the two modes of regional contribution as well as the sensitivity of O₃ formation to precursors, in the design of emissions control strategies for O₃ reduction in Beijing.

Keywords: Beijing, ozone, source apportionment, emission