

北京市城近郊区光化学烟雾模拟研究

石玉珍^{1,3} 王庚辰² 徐永福¹

1 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029
2 中国科学院大气物理研究所中层大气遥感与探测开放实验室, 北京 100029
3 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要 利用EKMA (Empirical Kinetic Modeling Approach) 一经验动力学模拟方法及其内置的CB-IV 化学反应机理对2000年夏季北京市近郊区光化学污染进行研究, 得到了前体物VOC、NO_x与O₃之间的非线性关系, 即EKMA曲线。模拟过程中对前体物VOC、NO_x和CO的逐时排放进行两种假定, 排放1: 假定逐时排放量为全天排放的24 h平均值; 排放2: 假定来自流动源的排放量与机动车流量线性相关, 其他源的排放仍遵循排放1的假定。同时, 对混合层以上的污染物浓度进行了6种情况的敏感性检验。结果表明, 混合层以上的污染物浓度变化对O₃模拟值影响不大, 当混合层以上污染物浓度设置为它们在300 m处初始浓度的10%以下时, O₃最大小时浓度模拟值与实测值的偏差都较小, O₃模拟值与实测值吻合较好的点均落在EKMA脊线的左侧或者脊线上, 说明O₃模拟值与前体物VOC逐时排放的变化密切相关。敏感性实验表明VOC排放量减半引起O₃模拟值降低16%左右, 而NO_x排放量减半只引起O₃模拟值下降8%, 说明影响北京地区光化学烟雾产生的主要前体物是VOC。

关键词 光化学烟雾 O₃ 前体物 经验动力学模拟方法
文章编号 1006-9585 (2008) 01-0084-09 **中图分类号** X515 **文献标识码** A

Simulation Study of Photochemical Smog in Beijing Urban and Suburban Areas

SHI Yu-Zhen^{1,3}, WANG Geng-Chen², and XU Yong-Fu¹

1 *State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029*
2 *Laboratory for Middle Atmosphere and Global Environmental Observation, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029*
3 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049*

Abstract Photochemical pollution (ozone episode) has been studied in Beijing urban and suburban regions in the summer of 2000 by adopting the EKMA (Empirical Kinetic Modeling Approach) and the inner chemical mechanism of carbon bond-IV (CB-IV). EKMA graphs are obtained, which reveal a nonlinear relationship between O₃ and its precursors VOCs (Volatile Organic Compounds) and NO_x. Two assumptions have been used for emissions of precursors VOCs, NO_x, and CO, including one case called emission 1, in which an hourly emission for all precursors is obtained from the emission amount within one day divided by 24 h, and the other case called emission 2, in which the emissions of all precursors from mobile sources are linearly associated with the traffic flow during daytime, and the emissions from other sources are the same as those used in emission 1. Meanwhile, six different concentrations of precursors above the mixed layer have been used to study the sensitivity test. The simulation results show that

precursor concentrations above the mixed layer do not affect the simulated O_3 concentrations much. EKMA graphs show that the simulated and observed concentrations of O_3 are in agreement and the observed concentration of O_3 is located on the left or on the ridgeline when precursor concentrations above the mixed layer are assumed to be lower than 10% of their initial concentrations at 300 m, which demonstrates that the simulated concentration of O_3 is very associated with variations of VOC emissions. Results from the sensitivity test show that the simulated O_3 concentration is decreased by 16% when VOC emissions are reduced by 50%, while a decrease of 8% in simulated O_3 concentration is obtained when the same reduction in NO_x emissions is used, which means that VOCs have a stronger effect on O_3 formation than NO_x .

Key words photochemical smog, ozone, precursor, empirical kinetics modeling approach

1 引言

近年来,随着经济的增长和生活水平的提高,人们越来越多地关注赖以生存的环境。对人类而言,对流层是与人类关系最为密切的大气层,同时也是受人类活动影响最大的大气层。人类活动向大气中排入多种化学物质,这些成分再经过外界条件的作用很容易变成有害成分直接作用于人体,其中比较典型的例子就是 O_3 。与平流层 O_3 保护人类与环境的作用不同,对流层大气中 O_3 浓度如果过高,就会造成一系列不利于人体健康的影响^[1]。

到目前为止,由于 O_3 等光化产物的浓度过高而导致的光化学烟雾事件在世界各地已经屡见不鲜。光化学烟雾实际上是指挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOC)与氮氧化物 NO_x ($NO+NO_2$) 在太阳光的照射下发生反应后的混合物,它的主要成分是 O_3 、过氧乙酰硝酸酯(PAN)和醛类等,其中氧化剂中 O_3 占 90% 以上^[2]。国内外有很多研究者对 O_3 及其前体物的关系做过分析研究。Sillman 等^[3] 利用模式与观测相结合的手段研究了亚特兰大 O_3 的形成与前体物的关系;王雪松等^[4] 通过综合空气质量模式研究了 O_3 形成过程中不同排放源有机物的贡献;白建辉等^[5] 根据观测资料研究了鼎湖山地区 O_3 与前体物以及气象因子的相关关系;余琦等^[6] 通过 CB-IV 机理模拟了前体物 VOC 和 NO_x 初始浓度比以及排放比的变化对 O_3 浓度的影响,指出 VOC 浓度的增加对 O_3 促进和抑制的双重作用;杨昕等^[7] 结合气象模式和区域化学模式对中国地区近地面 O_3 变化进行数值模拟,得到了污染地区近地面 O_3 变

化主要受光化学作用控制的结论;张美根^[8] 使用国际上先进的多尺度空气质量模式系统模拟研究了东亚地区对流层 O_3 及其前体物的分布特征,并与大量的观测资料进行了对比,结果表明模式系统合理地反映了非甲烷烃中不同化学物种的输送和转化过程。在城市大气 O_3 模拟方面,李冰等^[9] 得出了兰州西固石油化工区光化学烟雾总量控制的方法;蒋维楣等^[10] 研究了南京市低层大气中 O_3 的形成机制与规律,并分析了植物排放有机物对 O_3 生成的贡献;罗蕊等^[11] 利用 OZIPR 模式模拟了前体物 VOC 和 NO_x 对 O_3 生成的影响,并得出深圳市 O_3 污染属于 VOC 敏感型的结论;安俊岭^[12] 通过资料分析和模式模拟相结合的方法研究了北京近交通干线地区 O_3 的生成效率,提出削减交通主干道地区的 VOC 排放量能有效降低该地区 O_3 浓度的重要结论。本研究力求在已有研究成果的基础上根据有限的实测资料得出符合北京市近郊区实际情况的 EKMA 曲线,找出影响 O_3 生成的敏感因子。

2 方法与资料

2.1 EKMA 方法及原理

O_3 是大气中的 VOC 和 NO_x 在太阳光的照射下产生的二次污染物,因此只有清楚 O_3 的来源以及产生条件才能采取有效的手段对其进行控制。EKMA 曲线是经验动力学模拟方法(Empirical Kinetics Modeling Approach)的简称,表达了 O_3 作为污染物其最大小时浓度与其前体物之间的非线性关系。EKMA 曲线是指通过光化学反应模式做出一系列 O_3 浓度等值线,这些等值线是由模拟日 7 时 VOC 和 NO_x 的小时平均浓度值为初始条

件，计算出 O₃ 日最大小时浓度^[9]。EKMA 曲线的形状因地理位置、时间、辐射强度和 VOC 中反应性物质之间的比值不同而有差异，可见 EKMA 曲线具有明显的时间性和空间性。

2.2 机理选择

由于 O₃ 的生成浓度和形成速度受很多因素影响，因此需要考虑复杂的化学机理来描述整个系统的动力学过程。同时，化学机理的选择对研究结果也有举足轻重的影响。

本文所采用的化学机理是 Whitten 等^[13] 提出来的 CB-IV（碳键）机理，该机理属于归纳化学机理中的一种类型。该类型的特点是将结合类型相近的碳原子划分为一类，以分子中的碳键为反应单元。CB-IV 机理在原 CB-I、CB-II、CB-III 机理的基础上把 VOC 中的碳键类型划分为 9 类：单键碳原子（PAR）、除乙烯和芳香环之外的所有双键碳原子（OLE）、乙烯（ETH）、甲苯（TOL）、二甲苯（XYL）、甲醛（FORM）、乙醛及其他醛类（ALD2）、异戊二烯（ISOP）以及非反应性的有机物（NR）^[9,13~15]。

本文研究过程中污染物的沉降过程不予考虑，故污染物浓度的常微分方程可以简化如下^[16]：

$$\frac{dC_j}{dt} = -D_{dil} \times C_j + \frac{Q_j}{H} + R_j + \frac{dH}{H dt} (C_{dj} - C_j),$$

式中，C_j 为物种 j 的浓度；D_{dilu} 为扩散稀释常数；Q_j 为一次污染物源强；R_j 为化学反应项；H 为混合层高度；C_{dj} 为混合层以上物种 j 的浓度。

2.3 模拟参数设定

计算 O₃ 最大小时浓度时需要输入的参数主要有：经度，纬度，时区，日期，混合层高度，逐时温度变化，模拟的起始与终止时间，VOC、NO_x 和 CO 的逐时排放量以及初始时刻的边界层条件等。

通过分析中国科学院大气物理研究所 325 m 气象塔上 NO_x 和 O₃ 的观测资料，得知 2000 年 6 月 26 日、6 月 27 日、6 月 29 日、7 月 1 日和 7 月 7 日共 5 日出现了多个小时 O₃ 浓度超过国家二级标准 100×10⁻⁹（体积分数，下同）的情况，所以选择这 5 天作为 O₃ 污染日进行模拟。模拟时段从 8~18 时（北京时间，下同），混合层高度取 8 时为 300 m、14 时为 3 200 m，从 8~14 时混合层高度线性变化^[16]，且在 14 时之后混合层高度保持不变。

温度及相对湿度数据来自于 325 m 气象塔同步观测资料。VOC、NO_x 和 CO 的排放则引用王雪松等^[4,17] 的研究结果，2000 年夏季北京市城近郊区各类污染源的 VOC、NO_x 和 CO 的排放量见表 1。

表 1 中数据对应的模拟区域面积是 60×60 km²，时间为 24 h。据此可以得到各污染源对 VOC、NO_x 和 CO 的全天排放贡献分别是 214.0、159.0 和 778.4 kg·km⁻²。本研究在 VOC、NO_x 和 CO 的逐时排放量上进行以下两种假定，排放 1：假定逐时排放量为全天排放量的 24 h 平均值；排放 2：假定来自流动源的排放量与机动车流量线性相关，其他源的逐时排放仍遵循排放 1 的假定。那么在排放 1 的假定下 VOC、NO_x 和 CO 的各小时排放量依次为 6.6、8.9 和 32.4 kg·km⁻²。排放 2 流动源的估算中关于机动车流量的日变化参考 Hao 等^[18] 的研究结果，如图 1 所示。据此得到排放 2 假定情况下流动源与所有污染源的逐时排放如表 2 所示。

表 1 2000 年夏季北京市城近郊区 VOC、NO_x 和 CO 的排放量

Table 1 Emissions of VOCs, NO_x and CO in the urban and suburban areas of Beijing in summer of 2000 t·d⁻¹

源分类	排放量		
	VOCs	NO _x	CO
高架点源	38.2	278.1	86.7
工业面源	105.8	72.7	436.7
油品储运和溶剂使用	290.6	0.0	0.0
流动源	323.3	217.0	2 058.8
生活面源	1.2	4.5	219.9
天然源	11.4	0.0	0.0

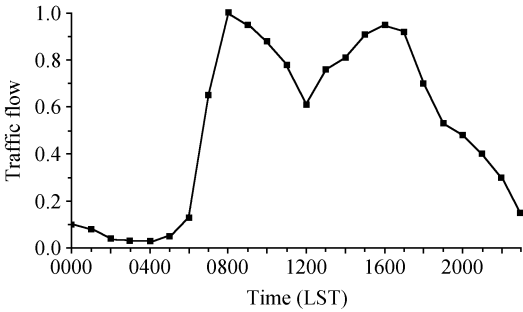


图 1 交通流量的日变化（以交通高峰期为准，数据来自文献 [18]）

Fig.1 Time intensity of traffic flow (normalized by the traffic flow in rush hour, data from Hao et al [18])

表 2 排放 2 流动源及总污染源 VOC、NO_x 和 CO 的逐时排放

Table 2 Hourly emissions of VOCs, NO _x and CO from mobile and total sources in emission 2						
时间 (LST)	流动源排放量			总污染源排放量		
	VOCs	NO _x	CO	VOCs	NO _x	CO
0800	7.5	5.0	47.7	12.7	9.1	56.3
0900	7.0	4.7	44.8	12.2	8.8	53.4
1000	6.4	4.3	40.5	11.5	8.4	49.1
1100	5.7	3.8	36.2	10.9	7.9	44.8
1200	4.5	3.0	28.6	9.7	7.1	37.2
1300	5.5	3.7	34.8	10.6	7.8	43.4
1400	6.0	4.0	38.1	11.2	8.1	46.7
1500	6.8	4.6	43.4	12.0	8.7	52.0
1600	7.0	4.7	44.8	12.2	8.8	53.4
1700	6.9	4.6	43.8	12.1	8.7	52.5
1800	5.1	3.4	32.4	10.3	7.5	41.1

混合层底与混合层以上的污染物初始浓度值同样需要给出，这些浓度值作为模拟过程中的初始值为常数，并随着模拟的进行与由排放所引起的浓度共同组成其总浓度，参数值的给定过程如下：1) 混合层底 NO_x、O₃和 CO 的初始浓度取自北京市 325 m 气象塔 8 m 处 7 时的实测浓度值；2) 混合层底 VOC 的浓度根据包括中国科学院大气物理研究所在内的北京地区的 5 个观测点的实测浓度得到。模拟 VOC 小时平均浓度的日变化如图 2 所示。从图 2 可以看出，VOC 浓度的日变化呈现明显的双峰特征，与机动车流量的日变化特征比较相似，这在一定程度上说明了机动车尾气排放对 VOC 浓度的贡献。本文据图 2 中 VOC 浓度日变化特征曲线给定 5 个模拟日混合层底 VOC

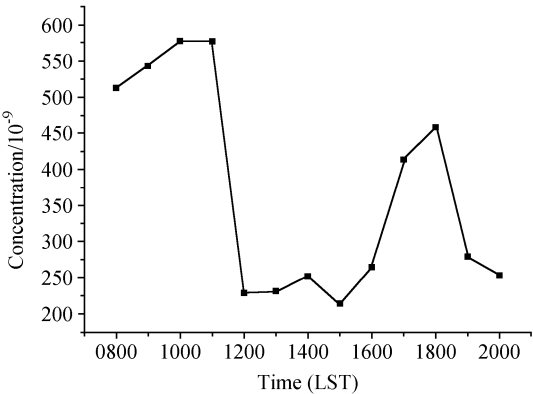


图 2 VOC 浓度日变化
Fig. 2 Diurnal variation of VOC concentrations

的初始浓度值均为 0.50×10^{-6} （体积分数，下同）；3) 根据何新星等^[19]的研究得到混合层以上与混合层底 VOC 初始浓度的比例关系为 1/1.2，进而取得混合层以上 VOC 的初始浓度值为 0.42×10^{-6} 。随着混合层高度的抬升，混合层以上的污染物进入混合层之内，根据王庚辰等^[20]的研究结果，平均而言，北京夏季 O₃在 0~2 000 m 范围内垂直变化不明显，这是由于 O₃一方面来自于近地层光化学作用的结果，另一方面高空向下的传输也对其浓度有一定的贡献，而 VOC、NO_x 和 CO 作为一次污染物则主要来自地面或低空污染源，所以其浓度一般均随高度升高而降低。鉴于此，为了明确混合层以上污染物浓度对 O₃模拟值的影响，本文进行了以下 6 种敏感性检验，混合层以上污染物浓度设置见表 3。

3 模拟结果与敏感因子分析

一般情况下为了使模拟结果具有实际意义，通常对 EKMA 曲线图中前体物 VOC 和 NO_x 的初始浓度范围给出界定以适应模拟区域的实际情况，本文根据北京地区的实际情况将 EKMA 曲线中 VOC 和 NO_x 的初始浓度坐标范围分别设定为 $0 \sim 2.0 \times 10^{-6}$ 和 $0 \sim 0.28 \times 10^{-6}$ 。

3.1 O₃最大小时浓度值与前体物逐时排放量的敏感性分析

本文的模拟结果显示，在其他参数一致的前提下，两种排放假定所得到同一日的模拟结果十

表 3 混合层以上污染物浓度设置
Table 3 Concentration setting for pollutants from aloft of mixed layer

设置编号	污染物浓度			
	O ₃	CO	VOC	NO _x
A1	0.046	0.116	0	0
A2	C ₃₀₀	0.116	0	0
A3	C ₃₀₀	C ₃₀₀ /20	C ₃₀₀ /20	C ₃₀₀ /20
A4	C ₃₀₀	C ₃₀₀ /10	C ₃₀₀ /10	C ₃₀₀ /10
A5	C ₃₀₀	C ₃₀₀ /5	C ₃₀₀ /5	C ₃₀₀ /5
A6	C ₃₀₀	C ₃₀₀	C ₃₀₀	C ₃₀₀

注：0.046×10⁻⁶和 0.116×10⁻⁶分别为瓦里关山大气本底站 O₃和 CO 的背景浓度^[21,22]，C₃₀₀表示对应污染物在模拟初始时刻混合层顶（300 m）的实测浓度。

分相近。图 3 为混合层以上污染物浓度设置为 A2 时两种排放假定下 6 月 26 日 EKMA 曲线图实例，从图可见，两种排放假定所得到的模拟结果十分接近，O₃ 模拟浓度分别为 0.159×10^{-6} 和 0.163×10^{-6} 。5 个模拟日排放 2 条件下得到的 O₃ 最大小时浓度模拟值均大于排放 1 得到的模拟值，差值变化范围在 $2.8 \times 10^{-9} \sim 8.9 \times 10^{-9}$ 之间，平均为 5.7×10^{-9} 。为了检验前体物排放的变化对 O₃ 模拟浓度的影响，以混合层以上污染物浓度设置为 A2 时 6 月 26 日排放 1 的模拟为基准，此时 O₃ 的模拟值为 0.159×10^{-6} 。分别将 VOC 和 NO_x 的排放量降为原来的一半，对应的 O₃ 模拟值分别为 0.129×10^{-6} 和 0.145×10^{-6} ，VOC 排放量的削减引起 O₃ 浓度降低了 30×10^{-9} ，即减少了 19%，NO_x 排放量的削减引起 O₃ 浓度降低 14×10^{-9} ，即减少了 9%。A1、A3 和 A4 设置下的检验结果与此类似，VOC 排放量减半所引起的 O₃ 浓度降低范围依次为 13%、17% 和 15%，NO_x 排放量减半所引起的 O₃ 浓度降低范围依次为 10%、8% 和 7%。同时将 VOC 和 NO_x 的排放量减半所引起的 O₃ 降幅与单独削减 VOC 所引起的降幅相近。这说明减少 VOC 的排放有利于减少 O₃ 生成。

3.2 O₃最大小时浓度值与混合层以上污染物浓度的敏感性分析

除前体物的逐时排放之外，本文也研究了混合层以上污染物浓度对 O₃ 模拟值的影响。图 4 给出不同混合层以上污染物浓度设置所对应的 6 月 29 日 EKMA 曲线，从图中可以看出尽管不同设置对应的 EKMA 曲线存在差异，但除 A6 设置下

O₃ 模拟值偏大之外，其余各设置的模拟结果比较接近。表 4 给出排放 1 假定下 O₃ 模拟值与实测值对比分析结果，模拟值与实测值的偏差计算公式为

$$D_i = \frac{(S_i - C_o)}{C_o} \times 100\%,$$

其中，S_i 为混合层顶污染物设置为 i 时的 O₃ 浓度模拟值，i 从 A1~A6，C_o 为 O₃ 浓度实测值。数据显示 A1 设置下 5 个模拟日 O₃ 模拟值与实测值的偏差范围在 -16%~28%，其中 6 月 26 日、7 月 1 日和 7 月 7 日的偏差比较小，依次为 -3%、-16% 和 4%。A2、A3、A4、A5 和 A6 设置下所得到的偏差范围依次为 -10%~20%，-4%~28%，1%~36%，13%~54% 和 91%~170%。从偏差结果可以看出 A1、A2、A3 和 A4 的设置下，O₃ 模拟值与实测值的偏差在 -16%~36%，这与蒋维楣等^[10] 的最大偏差约为 40% 接近。A5 设置下 6 月 27 日和 29 日的 O₃ 模拟值大于实测值，偏差分别为 52% 和 54%，其余偏差都小于 30%。A6 设置所得到的偏差范围在 91%~170%，O₃ 模拟值明显高于实测值，模拟值达到实测值的 2~3 倍。

从图 4 给出的 EKMA 曲线可以看出，随着混合层以上污染物浓度设置的变化，O₃ 实测点与脊线相对位置也随之变化，A1、A2、A3 和 A4 设置下 5 个模拟日的 O₃ 实测点大部分落在脊线的左侧，个别位于脊线上。A5 和 A6 设置下，除 6 月 26 日之外其他模拟日的 O₃ 实测点则均落在 EKMA 脊线右侧。上述情况是由于 A5 和 A6 设置下

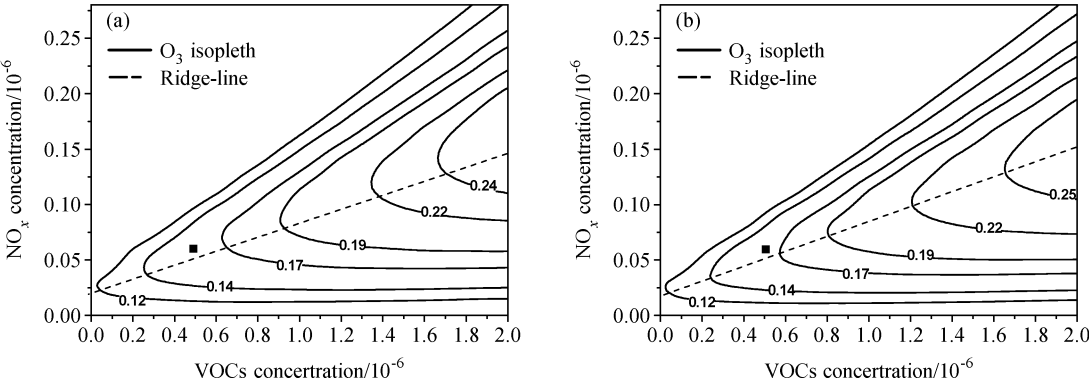


图 3 2000 年 6 月 26 日的 EKMA 曲线：(a) 排放 1 假定；(b) 排放 2 假定。■ 表示 O₃ 最大小时浓度的实测值
Fig. 3 EKMA graphs under two emissions on Jun 26 2000: (a) emission 1; (b) emission 2. ■ represents observed concentration

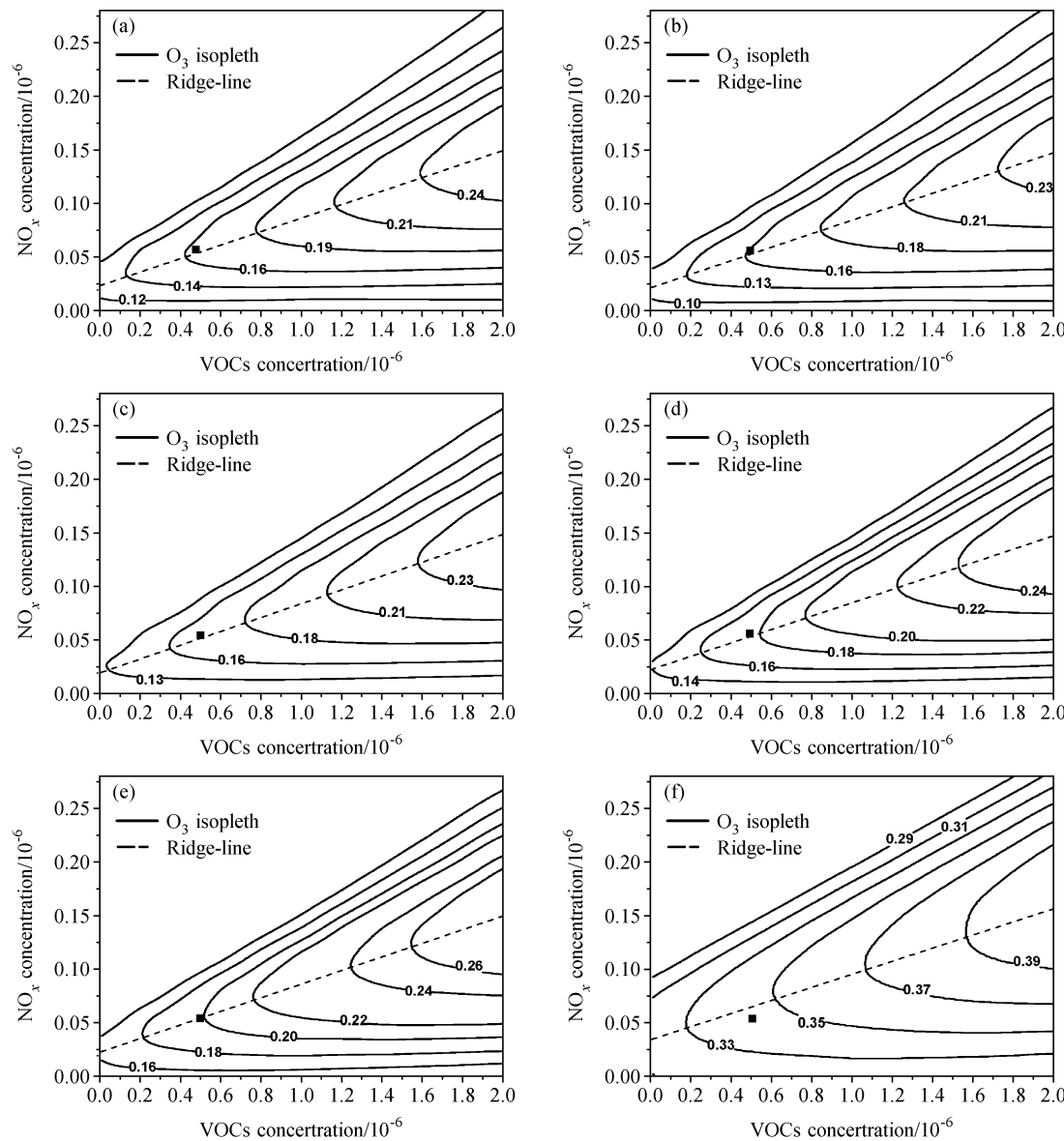


图4 2000年6月29日不同混合层以上污染物浓度设置下的EKMA曲线：(a) A1；(b) A2；(c) A3；(d) A4；(e) A5；(f) A6。
■表示O₃最大小时浓度的实测值

Fig. 4 EKMA graphs under different conditions of pollutant concentrations above the mixed layer on Jun 29 2000：(a) A1；(b) A2；(c) A3；(d) A4；(e) A5；(f) A6. ■ represents observed concentration

一次污染物 VOC，NO_x 和 CO 的浓度可能较之实际浓度偏大，使得混合层内的一次污染物（前体物）浓度被过于增强，导致 O₃ 模拟值明显偏大。另一方面混合层以上污染物浓度是按照相对于 7 时混合层顶浓度的比例进行设置，这在一定程度上忽略了 VOC 与 NO_x 浓度垂直廓线差异的影响，使得进入混合层的 VOC 与 NO_x 比例可能与实际有所差异，进而影响 O₃ 实测浓度点与脊线相对位置的变化。

A1 设置下 5 个模拟日的相对偏差绝对值平均为 16%，A2、A3 和 A4 设置下的混合层以上 O₃ 浓度均为模拟之初的实测浓度，所不同的只是一次污染物浓度设置的区别，将此 3 种设置下的 O₃ 模拟值进行平均得到 5 个模拟日的模拟结果依次为 172×10^{-9} 、 162×10^{-9} 、 162×10^{-9} 、 196×10^{-9} 和 182×10^{-9} ，与实测值的偏差依次为 -3%、25%、28%、-4% 和 8%，相对偏差绝对值平均为 14%。试验结果表明，混合层以上一次污染物

表 4 不同混合层以上污染物浓度对应的 S_i 与实测值 C_o 的对比分析

Table 4 Comparative analysis of the simulated and observed ozone concentrations under different concentrations of VOCs, NO_x, CO and O₃ above the mixed layer

模拟日期	C_o	S_i 及其与 C_o 的相对偏差 D_i											
		S_{A1}	$D_{A1}/\%$	S_{A2}	$D_{A2}/\%$	S_{A3}	$D_{A3}/\%$	S_{A4}	$D_{A4}/\%$	S_{A5}	$D_{A5}/\%$	S_{A6}	$D_{A6}/\%$
2000-06-26	178	173	-3	159	-10	171	-4	184	3	208	17	371	108
2000-06-27	130	167	28	151	16	161	25	173	34	196	52	350	170
2000-06-29	127	163	28	152	20	162	28	173	36	195	54	339	169
2000-07-01	205	172	-16	186	-9	197	-4	206	1	230	13	390	91
2000-07-07	169	175	4	171	1	182	8	194	15	218	29	376	122

设置为模拟初始浓度的 1/10 之内与实际情况更接近, 故在此设置下的 EKMA 曲线更能体现二次污染物 O₃ 与其前体物 VOC 和 NO_x 的真实关系。

从图 3 和 4 可见, O₃ 最大小时浓度与 VOC 和 NO_x 的初始浓度之间并非简单的线性关系。脊线将 EKMA 曲线分为左右两部分, 在脊线的右侧当 NO_x 浓度固定时, VOC 浓度的改变对 O₃ 浓度的影响并不明显, 尤其是当 NO_x 浓度处于较低水平时, 若 VOC 浓度保持定值, NO_x 浓度的降低会导致 O₃ 浓度的明显降低。由此可知, 脊线的右侧 NO_x 是影响 O₃ 生成浓度的主要因素; 在脊线的左侧当 NO_x 浓度不变时, O₃ 浓度与 VOC 初始浓度有同增同减的特征, 即随 VOC 初始浓度的降低而明显下降, 若 VOC 浓度不变, 减少 NO_x 初始浓度反而会使 O₃ 浓度增加, 可见脊线左侧是 VOC 的控制区。

图 4 中 EKMA 曲线表明, 混合层以上污染物浓度设置为模拟初始浓度的 1/10 之内时所得到的 O₃ 模拟值与实测值偏差都较小, 说明此范围的浓度设置更接近于真实大气情况。模拟结果显示, 当混合层以上一次污染物浓度处于上述设置范围内时, EKMA 曲线上 O₃ 的实测点落在脊线的左侧或脊线上, 说明 VOC 是影响 O₃ 生成的主要因子, 降低 VOC 的排放是控制 O₃ 生成的有效手段, 这与安俊岭^[12] 的结论一致。本文只是初步研究了 O₃ 与其前体物的关系, 但有关 VOC 中不同物种对 O₃ 生成的贡献则有待于今后更加详细的研究。

4 结论

应用 EKMA 曲线模拟方法对北京市 2000 年夏季 5 天的 O₃ 污染进行了模拟, 研究了前体物的

逐时排放以及混合层以上污染物浓度的变化对 O₃ 最大小时浓度模拟值的影响, 主要结论包括:

(1) 在其他条件一致的前提下两种排放假定下的 O₃ 最大小时浓度模拟值比较接近, 差值变化范围在 $2.8 \times 10^{-9} \sim 8.9 \times 10^{-9}$ 之间, 平均值为 5.7×10^{-9} 。

(2) 混合层以上污染物设置为 A1 情况下 5 个模拟日的 O₃ 模拟值与实测值的相对偏差平均值为 16%, 当 O₃ 设置为模拟之初 300 m 处实测浓度, 一次污染物浓度设置为 300 m 实测浓度的 10% 以下时, 得到 5 个模拟日的 O₃ 模拟值依次为 172×10^{-9} 、 162×10^{-9} 、 162×10^{-9} 、 196×10^{-9} 和 182×10^{-9} , 与实测值的相对偏差依次为 -3%、25%、28%、-4% 和 8%, 相对偏差绝对值平均为 14%, 说明混合层以上污染物在此范围的设定更接近于实际情况。

(3) 在 O₃ 模拟值与实测值偏差较小的 A1、A2、A3 和 A4 设置条件下, EKMA 曲线中 O₃ 实测点落在脊线的左侧或脊线上, 说明 O₃ 模拟值与前体物 VOC 浓度的变化密切相关。VOC 排放量减半使 O₃ 模拟值降低了约 16%, NO_x 排放量减半则引起 O₃ 模拟值降低 8% 左右, 据此可知相对 NO_x 来说 VOC 对北京地区光化学烟雾产生的影响较大。

(4) 本文对 O₃ 模拟值与实测值的偏差分析表明 EKMA 曲线在 O₃ 小时浓度模拟方面具有可靠性和实用性, 在已知前体污染物及相关气象参数的情况下可应用于 O₃ 最大小时浓度的预测。

致谢 感谢中国科学院大气物理研究所大气探测部提供数据资料

参考文献 (References)

- [1] 孔琴心, 刘广仁, 李桂忱. 近地面臭氧浓度变化及其对人体健康的可能影响. 气候与环境研究, 1999, **4** (1): 61~65
Kong Qinxin, Liu Guangren, Li Guichen. Surface ozone concentration variation and possible influence on human health. *Climatic and Environmental Research* (in Chinese), 1999, **4** (1): 61~65
- [2] Jacob D J. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmos. Environ.*, 2000, **34**: 2131~2159
- [3] Sillman S, Al-wali K I, Marsik F J, et al. Photochemistry of ozone formation in Atlanta GA—models and measurements. *Atmos. Environ.*, 1995, **29**: 3055~3066
- [4] 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
Wang Xuesong, Li Jinlong. The contribution of anthropogenic hydrocarbons to ozone formation in Beijing areas. *China Environmental Science* (in Chinese), 2000, **22** (6): 501~505
- [5] 白建辉, 徐永福, 陈辉, 等. 鼎湖山森林地区臭氧及其前体物的变化特征和分析. 气候与环境研究, 2003, **8** (3): 370~380
Bai Jianhui, Xu Yongfu, Chen Hui, et al. The variation characteristics and analysis of ozone and its precursors in the Dinghushan mountain forest areas. *Climatic and Environmental Research* (in Chinese), 2003, **8** (3): 370~380
- [6] 余琦, 马蔚纯, 陈立民. 碳键机制 (CB-IV) 模拟大气光化学反应的研究. 复旦学报 (自然科学版), 2004, **43** (4): 633~639
Yu Qi, Ma Weichun, Chen Limin. A study on using carbon bond mechanism (CB-IV) to model atmospheric photochemical reaction. *Journal of Fudan University* (Natural Science) (in Chinese), 2004, **43** (4): 633~639
- [7] 杨昕, 李兴生. 近地面 O₃ 变化化学反应机理的数值研究. 大气科学, 1999, **23** (4): 427~438
Yang Xin, Li Xingsheng. A numerical study of photochemical reaction mechanism of ozone variation in surface layer. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences* (in Chinese), 1999, **23** (4): 427~438
- [8] 张美根. 多尺度空气质量模式系统及其验证 II. 东亚地区对流层臭氧及其前体物模拟. 大气科学, 2005, **29** (6): 926~936
Zhang Meigen. A multi-scale air quality modeling system and its evaluation. II. Simulation of tropospheric ozone and its precursors in East Asia. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences* (in Chinese), 2005, **29** (6): 926~936
- [9] 李冰, 陈长和, 余金香. 利用 EKMA 曲线指定光化学烟雾污染区域总量控制方案. 高原气象, 1998, **17** (2): 111~118
Li Bing, Chen Changhe, Yu Jinxiang. Designing photochemical smog pollution regional total control schemes by using EKMA diagram. *Plateau Meteorology* (in Chinese), 1998, **17** (2): 111~118
- [10] 蒋维楣, 蔡晨霞, 李昕. 城市低层大气臭氧生成的模拟研究. 气象科学, 2001, **21** (2): 154~161
Jiang Weimei, Cai Chenxia, Li Xin. Simulation of the forming of ozone in the low layer air of urban area. *Scientia Meteorologica Sinica* (in Chinese), 2001, **21** (2): 154~161
- [11] 罗蕊, 王学中, 林国梁, 等. 一次污染物对臭氧生成的影响研究. 环境科学研究, 2006, **19** (4): 26~30
Luo Rui, Wang Xuezhong, Lin Guoliang, et al. Study on the impact of primary pollutants on ozone formation. *Research of Environmental Sciences* (in Chinese), 2006, **19** (4): 26~30
- [12] 安俊岭. 北京近交通主干道地区的臭氧生成效率. 环境科学学报, 2006, **26** (4): 652~657
An Junling. Ozone production efficiency in Beijing area with high NO_x emissions. *Acta Scientiae Circumstantiae* (in Chinese), 2006, **26** (4): 652~657
- [13] Whitten G Z, Hogo H, Killus J P. The Carbon-bond mechanism: A condensed kinetic mechanism for photochemical smog. *Environ. Sci. Technol.*, 1980, **14**: 690~700
- [14] Dodge M C. Chemical oxidant mechanism for air quality modeling: Critical review. *Atmos. Environ.*, 2000, **34**: 2103~2130
- [15] 刘俊峰, 李金龙, 白郁华. 大气光化学烟雾反应机理比较 (I) O₃ 和 NO_x 的比较. 环境化学, 2001, **20** (4): 305~312
Liu Junfeng, Li Jinlong, Bai Yuhua. A comparison of atmospheric photochemical mechanisms (I) O₃ and NO_x. *Environmental Chemistry* (in Chinese), 2001, **20** (4): 392~400
- [16] 胡泳涛, 张远航, 谢绍东, 等. 利用轨迹模式模拟近地层臭氧日变化. 环境科学学报, 1999, **19** (4): 345~350
Hu Yongtao, Zhang Yuanhang, Xie Shaocong, et al. Using the trajectory model to simulate the diurnal change of ozone concentration. *Acta Scientiae Circumstantiae* (in Chinese), 1999, **19** (4): 345~350
- [17] 王雪松. 区域大气中臭氧和二次气溶胶的数值模拟研究. 北京大学博士论文, 2002. 28~29
Wang Xuesong. A numerical simulation study of ozone and secondary aerosols in regional atmosphere. Ph. D. dissertation (in Chinese). Peking University, 2002. 28~29
- [18] Hao J M, He D Q, Wu Y, et al. A study of the emission and concentration distribution of vehicular pollutants in the

- urban area of Beijing. *Atmos. Environ.*, 2000, **34** (3): 453~465
- [19] 何新星, 王跃思, 刘广仁, 等. 北京大气 CH_4 、 CO_2 、TOC 日变化规律及垂直分布的自动连续观测. 中国环境监测, 2005, **21** (3): 62~66
- He Xinxing, Wang Yuesi, Liu Guangren, et al. Auto-measurement of the diurnal variation and uprightness distribution of atmospheric CH_4 , CO_2 , TOC in Beijing. *Environmental Monitoring in China* (in Chinese), 2005, **21** (3): 62~66
- [20] 王庚辰, 孔琴心, 陈洪滨, 等. 北京上空大气臭氧垂直分布的特征. 地球科学进展, 2004, **19** (5): 743~748
- Wang Gengchen, Kong Qinxin, Chen Hongbin, et al. Characteristics of ozone vertical distribution in the atmosphere over Beijing. *Advances in Earth Science* (in Chinese), 2004, **19** (5): 743~748
- [21] 颜鹏, 李兴生, 罗超, 等. 我国地面 O_3 、 NO_x 、 SO_2 背景值的观测研究. 应用气象学报, 1997, **8** (1): 53~61
- Yan Peng, Li Xingsheng, Luo Chao, et al. Observational analysis of surface O_3 , NO_x and SO_2 in China. *Quarterly Journal of Applied Meteorology* (in Chinese), 1997, **8** (1): 53~61
- [22] 王木林, 李兴生, 程红兵. 大气本底监测站的 CH_4 、 CO_2 和 CO 浓度的初步分析. 见: 周秀骥主编, 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响 (一). 北京: 气象出版社, 1996. 38~47
- Wang Mulin, Li Xingsheng, Cheng Hongbing. The preliminary analysis of atmospheric concentration of CH_4 , CO_2 and CO in GAW's station of China. In: *Atmospheric Ozone Change over China Region and Its Effects on Climate Environment* (in Chinese). Zhou Xiuji, Ed. Beijing: China Meteorology Press, 1996. 38~47