

蔡彦枫, 王体健, 谢旻, 等. 2013. 南京地区大气颗粒物影响近地面臭氧的个例研究 [J]. 气候与环境研究, 18 (2): 251–260, doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2012.11111. Cai Yanfeng, Wang Tijian, Xie Min, et al. 2013. Impacts of atmospheric particles on surface ozone in Nanjing [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 18 (2): 251–260.

# 南京地区大气颗粒物影响近地面臭氧的个例研究

蔡彦枫 王体健 谢旻 韩永

南京大学大气科学学院, 南京 210093

**摘要** 通过对2008年4月2~7日南京地区地面气象观测数据以及两个站点空气质量( $O_3$ 、 $NO_x$ 、PM10)监测资料的分析, 发现 $O_3$ 和PM10之间存在一定程度的反相关。利用一个光化学箱模式对该个例中大气颗粒物影响近地面臭氧的过程进行模拟, 结果发现大气颗粒物浓度的升高使得气溶胶光学厚度增加20%~40%, 导致 $NO_2$ 和 $O_3$ 近地面光解率下降20%~30%, OH和 $HO_2$ 自由基浓度分别减少20%~50%, 造成 $O_3$ 净生成率下降30%~40%。研究表明, 颗粒物对光化学过程的抑制造成了大气氧化能力的降低, 是近地面臭氧浓度减少的可能原因。

**关键词** 大气颗粒物 光解率 近地面臭氧

文章编号 1006-9585(2013)02-0251-10

中图分类号 P402

文献标识码 A

doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2012.11111

## Impacts of Atmospheric Particles on Surface Ozone in Nanjing

CAI Yanfeng, WANG Tijian, XIE Min, and HAN Yong

School of Atmospheric Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093

**Abstract** By analyzing surface meteorological observations and air quality monitoring data ( $O_3$ ,  $NO_x$ , and PM10) at two stations from 2 April to 7 April 2008, in Nanjing, eastern China, the inverse correlation between  $O_3$  and particulate matter is determined. A photochemical box model is employed to interpret the possible mechanism. The simulation shows that elevated concentration of particulate matter can increase the aerosol optical depth by 20%–40% and reduce averaged photolysis rates of  $NO_2$  and  $O_3$  and concentration of OH and  $HO_2$  by 20%–30% and 20%–50%, respectively, which leads to a 30%–40% decrease in the net photochemical production rate of  $O_3$ . The results indicate that the effects of atmospheric particles on photochemistry and the oxidation ability of the atmosphere are responsible for the reduction of the observed surface  $O_3$  concentration.

**Keywords** Atmospheric particle, Photolysis rate, Surface ozone concentration

## 1 引言

由于经济的迅速增长和城市化进程加快, 人口不断向城市聚集。各种人为活动的增加导致对能源和化石燃料的更大消耗, 也使得城市环境质量加剧

恶化。大气污染形势日益严峻, 颗粒物已经成为我国许多城市的首要污染物(Chan and Yao, 2008)。大气颗粒物的增加不仅导致能见度降低, 影响交通安全; 被吸入人体后引发哮喘等呼吸道疾病, 附着在其表面的离子和毒性成分还会造成其他损害, 危及人体健康(Chan et al., 1999; Kan et al., 2008)。

收稿日期 2011-07-20 收到, 2013-01-26 收到修定稿

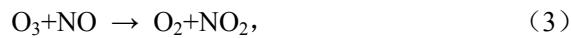
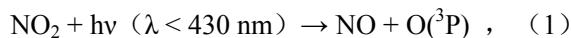
资助项目 国家重点基础研究发展计划2010CB428503、2011CB403406, 国家科技部公益行业(气象)科研专项GYHY200806001-1, 国家自然科学基金青年科学基金项目40805059, 江苏省自然科学基金项目BK2009256

作者简介 蔡彦枫, 男, 1986年出生, 硕士, 主要从事大气环境与大气光化学研究。E-mail: feng051171005@126.com

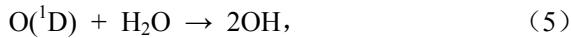
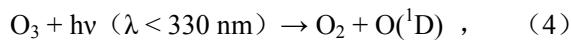
通讯作者 王体健, E-mail: tjiang@nju.edu.cn

此外,由于大气颗粒物具有独特的光学特性,通过改变太阳紫外辐射的传输过程,可以对近地面的光化学污染产生重要影响(Dickerson et al., 1997)。

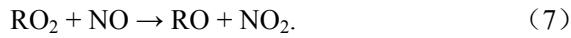
光化学污染一直以来都是大气环境领域的研究热点。臭氧( $O_3$ )作为其中最重要的产物,在空气质量、人体健康和生态系统等多方面造成的严重影响已经引起普遍关注。 $O_3$ 是挥发性有机物(VOC)和氮氧化物( $NO_x = NO + NO_2$ )经过一系列复杂的光化学反应后生成的,这个过程起始于 $NO_2$ 的光解反应:



在没有其他物质参与的情况下,反应(1)~(3)将构成零循环,不会造成 $O_3$ 的增加。而在实际大气中,由 $O_3$ 光解产生的OH自由基:



会将VOC氧化成过氧自由基 $RO_2$ , $RO_2$ 进一步和NO反应,促使其向 $NO_2$ 的转化,打破反应(1)~(3)构成的零循环:



由于人类活动造成VOC和 $NO_x$ 持续不断的排放,上述光化学反应链不断循环, $O_3$ 最终得以在大气中生成并累积。

可以看到,反应(1)和(4)两个光解反应对整个反应链至关重要。 $NO_2$ 和 $O_3$ 的光解速率系数 $J_{NO_2}$ 和 $J_{O_3}$ 受控于紫外波段的有效光化学辐射通量。大气颗粒物通过吸收或散射光化学辐射改变光解速率系数,进而改变大气中自由基浓度,对 $O_3$ 光化学生成速率产生调控,最终影响近地面 $O_3$ 浓度,这一过程已被近来的许多研究工作所证实(Castro et al., 2001; Zanis et al., 2002; Martin et al., 2003; Tang et al., 2003; Li et al., 2005; Bian et al., 2007; Deng et al., 2008; Li et al., 2011)。

南京是长江下游地区重要的产业城市和经济中心,也是长三角地区的交通枢纽,2010年人口已突破800万。近年来经济发展迅速,城区面积迅速扩大,机动车总量和道路车流量持续快速增长,空气污染日趋严重。国内外学者针对南京地区的颗粒物和 $O_3$ 等污染气体已经开展了大量的研究,在颗粒物的时空变化、来源解析、化学成分组成、光学

特性和 $O_3$ 及其前体物的浓度变化规律等多个方面取得了进展(Wang et al., 2002; Yang et al., 2005; Tu et al., 2007; Wang and Zhao, 2008; 陈宇等, 2009; 沈毅等, 2009; 银燕等, 2009; 陈魁等, 2010; 谭稳等, 2010)。但值得注意的是,有关该地区大气颗粒物和 $O_3$ 两者之间相互影响的研究工作并不多见。

本文旨在基于实际观测资料,结合箱模式对南京地区大气颗粒物对近地面 $O_3$ 所造成的影响开展研究,模拟气溶胶光学厚度和近地面 $O_3$ 的浓度变化,定量估算气溶胶对光解速率系数、OH和 $HO_2$ 自由基浓度、 $O_3$ 光化学生成速率的影响,为深入了解南京地区近地面 $O_3$ 形成机制、影响因素以及光化学污染控制提供科学根据。

## 2 资料与模式

### 2.1 观测资料

2007年10月在南京大学浦口校区气象园( $32^{\circ}03'N, 118^{\circ}18'E$ )建立了大气成分监测站,该站点地处南京市西北郊,地形平坦,附近有草坪和农作物,在东北方向约6km处是沿江工业开发区。站点采用法国ESA环境空气质量自动监测系统,连续测量主要大气污染物浓度。该系统由样品采集、空气自动分析仪( $SO_2$ 测定仪、 $NO_x$ 测定仪、 $NH_3$ 测定仪、 $O_3$ 测定仪、CO测定仪、PM10测定仪)、动态自动校准系统(动态自动校准仪、零气发生器、标准气源)、数据处理(采集、传输、显示、储存)系统等组成。有关该站点仪器及资料的具体情况参见文献(沈毅等, 2009)。在本文中主要选用2008年4月2~7日 $O_3$ 、 $NO_x$ 、PM10的逐时观测资料。另外还使用了位于市区草场门的南京市环境监测中心站( $32^{\circ}03' N, 118^{\circ}44' E$ )同时期的 $O_3$ 、 $NO_x$ 、PM10逐时观测资料以及南京站逐时气象资料([http://weather.uwyo.edu/cgi-bin/wyowx.fcgi?TYPE=splist&DATE=current&HOUR=current&UNITS=M&STATION=ZSNJ\[2011-03-02\]](http://weather.uwyo.edu/cgi-bin/wyowx.fcgi?TYPE=splist&DATE=current&HOUR=current&UNITS=M&STATION=ZSNJ[2011-03-02]))。气溶胶光学厚度资料分别来自MODIS卫星550nm波段反演结果([http://gdata1.sci.gsfc.nasa.gov/daac-bin/G3/gui.cgi?instance\\_id=aerosol\\_daily\[2011-03-20\]](http://gdata1.sci.gsfc.nasa.gov/daac-bin/G3/gui.cgi?instance_id=aerosol_daily[2011-03-20])),以及AERONET观测网南京信息工程大学站( $32^{\circ}12' N, 118^{\circ}43' E$ )380nm波段观测结果,数据等级为Level1.5。

## 2.2 箱模式

本文主要采用一个只包含光化学过程而没有源排放、平流和扩散等其他过程的箱模式来进行模拟和定量估算, 模式结构见图 1。采用德国慕尼黑大学开发的 OPAC (Optical Properties of Aerosols and Clouds) 计算气溶胶光学参量, 并提供给辐射传输模块。OPAC 可以计算 10 种不同气溶胶、6 种水云、3 种冰云单独和相互混合后的吸收系数、散射系数、单次散射反照率、不对称因子、相函数等主要光学参量[具体介绍参见 Hess et al. (1998)]。采用 NCAR 开发的辐射传输模式 TUV (Tropospheric Ultraviolet and Visible Radiation Model) 计算各光解反应速率系数。该模式利用离散纵坐标法求解辐射传输方程, 可以计算波长范围 121~735 nm 的太阳入射辐射强度、光化学辐射通量、光解速率系数等多种辐射量。另外, 该模式对辐射传输路径上的各种消光作用均有较为详细的考虑 [介绍参见 Madronich and Flocke (1999)]。光气相化学机制采用区域空气质量模式 CMAQ 中的碳键机制 CB05, 用以模拟  $O_3$  和其他光化学污染产物的浓度变化。该机制包含 51 个物种, 156 个反应 (其中 23 个光解反应), 详细说明参见 Yarwood and Rao (2005)。

箱模式的运行从输入 PM10 观测值开始, 在给定大气颗粒物组成比例的基础上, 利用 OPAC 计算出逐时变化的混合气溶胶的各种光学参量; 将光学厚度 ( $\Gamma$ )、单次散射反照率 ( $\omega$ ) 和不对称因子 ( $g$ ) 输入 TUV, 得到考虑了气溶胶影响的近地面光解速率系数; 对挥发性有机物的组成和浓度进行设定, 并将光解速率系数、 $NO_x$  浓度以及气压 ( $p$ )、温度 ( $T$ )、相对湿度 ( $R$ ) 等气象要素的观测值输入 CB05 并逐时更新, 最终计算得到近地面  $O_3$  的浓度变化。

## 2.3 模拟方法

由图 1 所示, 本文采用的是基于观测资料的数值模拟方法。这种利用观测资料动态更新模式输入并约束模式运算的做法无需引入排放源清单, 可以避免由此带来的不确定性对模拟结果的影响。该方法在其他研究工作中也有应用, 如 Zanis et al. (2002) 在研究克里特岛上  $O_3$  柱含量对近地面  $O_3$  光化学影响时就利用每 15 分钟的  $NO_x$  观测平均值对  $O_3$  光化学箱模式进行约束, 以及 Deng et al. (2008) 在研究东南亚生物质燃烧对珠三角地区气溶胶和  $O_3$  浓度的影响时利用观测的  $NO$  和  $NO_2$  对辐射传输模式 TUV 和化学机制 NCAR-MM 构成的箱模式的输入量进行动态更新。与这些研究工作相比, 本文不仅在  $O_3$  光化学计算上动态更新  $NO_x$  浓度和气象条件, 而且还在计算光解速率系数时实现了对气溶胶光学厚度的动态更新, 在模拟大气颗粒物对近地面  $O_3$  的影响上更接近实际情形。

根据已有的研究 (Wang et al., 2002; Yang et al., 2005; 银燕等, 2009; 陈魁等, 2010; 谭稳等, 2010), 对箱模式中大气颗粒物 (粒径范围限定为 0.01~10  $\mu m$ ) 的组分比例进行设定 (见表 1)。利用陈宇等 (2009) 对组分比例的合理性进行了验证, 发现在相近的相对湿度和颗粒物浓度下, OPAC 计算得到的  $\omega = 0.76$ , 与陈宇等 (2009) 观测到的霾日平均吸收系数  $22.9 \text{ Mm}^{-1}$  和平均散射系数  $69.4 \text{ Mm}^{-1}$  所计算得到的  $\omega = 0.75$  接近。另外根据南京和其他城市的研究工作 (Liu et al., 2008; Wang and Zhao, 2008), 对箱模式 VOC 的组分比例进行设定 (见表 2); VOC 总体积混合比设为  $70 \times 10^{-9}$ , 在模拟过程中保持不变。其他设定还包括 CO 体积混合比为固定值  $10^{-6}$ ,  $O_3$  柱含量数据采用美国宇航局 Aura 卫星的 OMI

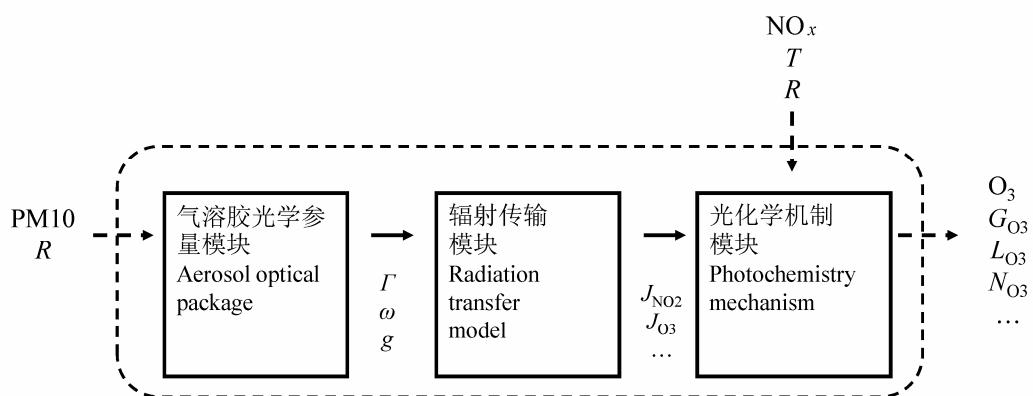


图 1 箱模式结构图  
Fig. 1 Framework of box model

表 1 箱模式中大气颗粒物各组分比例

Table 1 Atmospheric particle compositions in the box model

组分	比例
不可溶性颗粒物	16%
硫酸盐	25%
硝酸盐和铵盐	15%
可溶性有机颗粒物	35%
黑碳	9%

注: 表中所列结果为质量浓度比例。根据 OPAC 的说明, 不可溶性颗粒物主要指土壤颗粒和不可溶性有机颗粒。

表 2 箱模式中 VOC 各组分比例

Table 2 Volatile organic compound (VOC) composition in the box model

组分	比例	组分	比例
碳单键 (PAR)	196.54%	甲苯 (TOL)	13.79%
碳双键 1 (OLE)	9.00%	二甲苯 (XYL)	4.44%
碳双键 2 (IOLE)	1.66%	乙烷 (ETHA)	9.08%
甲醛 (HCHO)	0.44%	乙烯 (ETH)	10.66%
其他醛类 (ALD2)	0.39%	异戊二烯 (ISOP)	0.36%

注: 表中所列结果为体积混合比的比例。由于 CB05 是碳键机制, 各组分表示化学反应官能团而非实际 VOC 物种, 故比例之和不等于 100%。

(Ozone Monitoring Instrument) 同时期观测资料 (<ftp://toms.gsfc.nasa.gov/pub/omi/data/ozone/> Y2008/[2011-03-20]), 积分步长为 200 s。在此基础上利用

箱模式模拟 2008 年 4 月 2~7 日的近地面  $O_3$  的日变化, 输出气溶胶光学厚度、光解速率系数  $J_{NO_2}$  和  $J_{O_3}$ 、 $O_3$  浓度、 $OH$  和  $HO_2$  自由基浓度, 计算近地面  $O_3$  光化学生成率  $G_{O_3}$ 、消耗率  $L_{O_3}$  和净生成率  $N_{O_3}$  并进行分析。 $G_{O_3}$  和  $L_{O_3}$  表达式如下:

$$G_{O_3} = k_1[HO_2][NO] + k_2[RO_2][NO], \quad (8)$$

$$L_{O_3} = fJ_{O_3}[O_3] + k_3[O_3][OH] + k_4[O_3][HO_2], \quad (9)$$

$$N_{O_3} = G_{O_3} - L_{O_3}, \quad (10)$$

其中,  $k_1-k_4$  分别为化学反应  $HO_2+NO \rightarrow OH+NO_2$ 、 $RO_2+NO \rightarrow RO+NO_2$ 、 $O_3+OH \rightarrow HO_2+O_2$  和  $O_3+HO_2 \rightarrow OH+O_2$  的反应速率系数,  $f$  为激发态氧原子  $O$  (1D) 中能与  $H_2O$  反应生成  $OH$  自由基的原子数所占百分比, 表达式参见 Zanis et al.(2002)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 观测资料分析

##### 3.1.1 天气形势与地面气象要素

就天气形势而言, 从 4 月 2~7 日我国长江中下游大部分地区由一个弱高压系统控制, 该系统一直盘踞在东南沿海地区, 向东缓慢移动。南京位于高压边缘, 持续受外围下沉气流影响, 天气形势稳定, 晴朗少云。从图 2 可以看到, 地面观测资料显示 4 月 2~7 日南京地区平均气压 1014.9 hPa, 日间

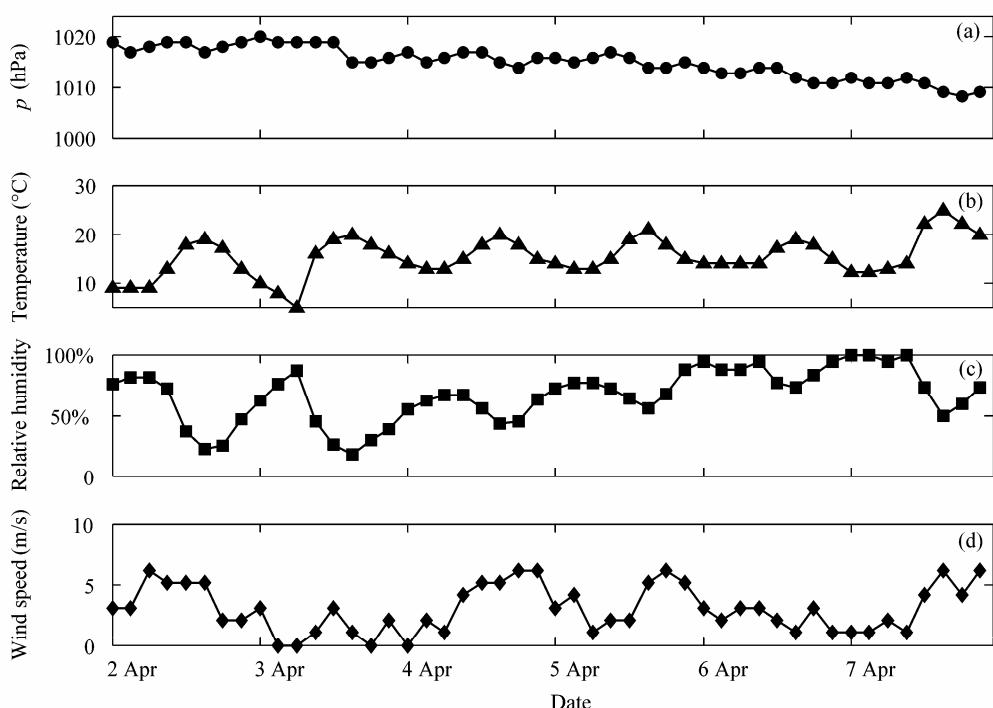


图 2 2008 年 4 月 2~7 日地面气象要素的变化: (a) 气压; (b) 温度; (c) 相对湿度; (d) 风速

Fig. 2 Variations of (a) pressure, (b) temperature, (c) relative humidity, and (d) wind speed during 2–7 Apr 2008

最高温度可达 $25^{\circ}\text{C}$ , 平均温度为 $15.35^{\circ}\text{C}$ , 平均相对湿度近70%, 近地面平均风速 $3.07\text{ m s}^{-1}$ , 水平输送和垂直扩散的影响相对较弱, 气象条件比较利于 $\text{O}_3$ 的光化生成和累积。

### 3.1.2 空气质量

从图3可以看到, 卫星资料显示南京地区属于

气溶胶光学厚度的高值区, 4月2~7日的平均值接近2, 大气中的颗粒物对太阳紫外辐射具有潜在的显著影响。从图4可以看到, 地面空气质量观测数据显示两个站点 $\text{O}_3$ 前体物 $\text{NO}_x$ 的浓度接近, 位于南京市郊的南大浦口站4月2~7日 $\text{NO}_x$ 浓度为 $74.2\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ ; 位于市区的草场门站同期平均浓度略高, 为

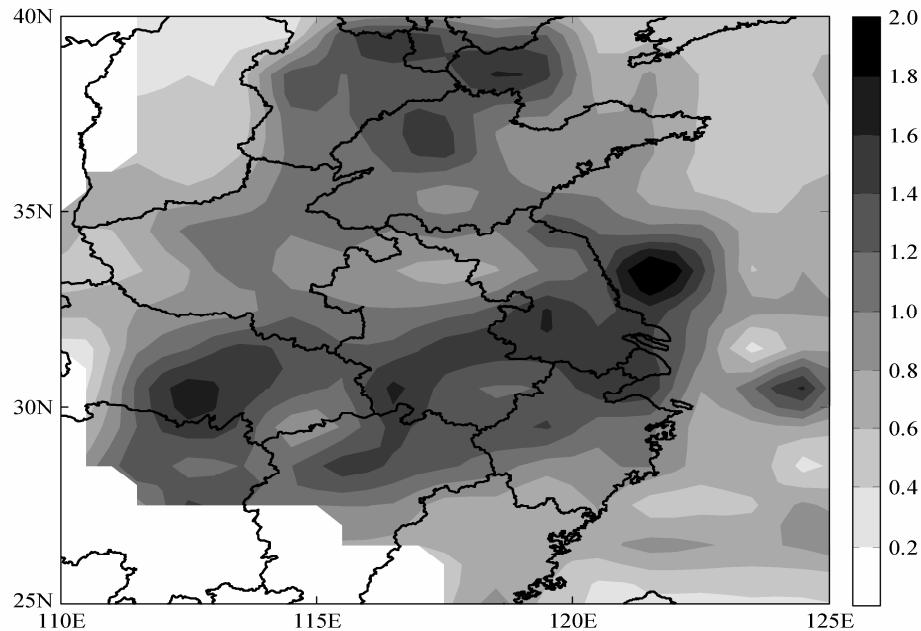


图3 2008年4月2~7日MODIS 550 nm波段气溶胶光学厚度观测平均值的空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of mean aerosol optical depth observed by MODIS at 550 nm during 2–7 Apr 2008

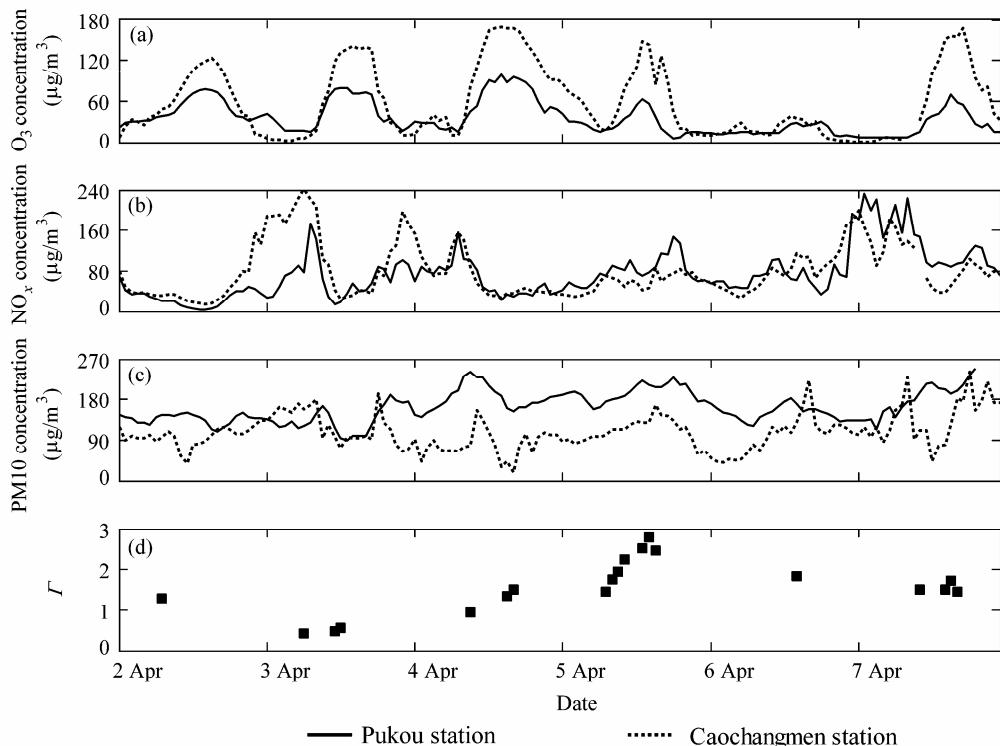


图4 2008年4月2~7日近地面(a)  $\text{O}_3$ 、(b)  $\text{NO}_x$ 、(c) PM10观测值和(d) AERONET观测网380 nm波段气溶胶光学厚度

Fig. 4 The measured surface (a)  $\text{O}_3$ , (b)  $\text{NO}_x$ , (c) PM10 concentration, and (d) aerosol optical depth observation at 380 nm from AERONET network during 2–7 Apr 2008

80.1  $\mu\text{g m}^{-3}$ 。两个站点  $\text{O}_3$  浓度差异明显, 南大浦口站  $\text{O}_3$  平均浓度只有 35.3  $\mu\text{g m}^{-3}$ , 而草场门站为 58.9  $\mu\text{g m}^{-3}$ 。同期  $\text{PM}_{10}$  浓度则正好相反, 毗邻工业区和交通干线的南大浦口站平均浓度为 163  $\mu\text{g m}^{-3}$ , 而位于居民区周围的草场门站只有 108.1  $\mu\text{g m}^{-3}$ 。此外, 如表 3 所示, 在气象条件和  $\text{NO}_x$  浓度水平比较相似的情况下, 前、后两天的  $\text{O}_3$  差异明显, 4 月 5 日  $\text{O}_3$  平均浓度低于 4 月 3 日, 而  $\text{PM}_{10}$  正好相反。两个站点  $\text{O}_3$  和  $\text{PM}_{10}$  的差异可能体现了大气颗粒物对  $\text{O}_3$  光化学过程的影响, 下面将利用箱模式对其中的可能机制进行模拟。

**表 3 2008 年 4 月 3 日和 4 月 5 日近地面  $\text{O}_3$ 、 $\text{PM}_{10}$ 、气溶胶光学厚度观测值的对比**

**Table 3 Comparison of the measured surface  $\text{O}_3$ ,  $\text{PM}_{10}$ , and aerosol optical depth between 3 Apr and 5 Apr 2008**

日期	站点	$\text{O}_3$ 浓度 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\text{PM}_{10}$ 浓度 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\Gamma$
2008-04-03	南大浦口站	55.88	122.48	0.51
	草场门站	91.00	120.23	
2008-04-05	南大浦口站	31.28	199.47	2.17
	草场门站	79.31	126.62	

### 3.2 箱模式模拟结果

利用箱模式对 4 月 2~7 日两个站点的近地面  $\text{O}_3$  浓度进行模拟, 根据实际情况, 在 4 月 2 日和 4 月 6 日的模拟过程中将云的光学厚度设为 9, 其他时段内云的光学厚度均为 0。结果较好地再现了  $\text{O}_3$

**表 4 近地面  $\text{O}_3$  模拟效果检验**

**Table 4 Validation of simulated surface  $\text{O}_3$  in box model**

站点	类型	$\text{O}_3$ 平均值 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\text{O}_3$ 最大值 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\text{O}_3$ 标准差 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	相关系数	归一化均方根误差
南大浦口站	观测值	35.34	99.69	23.87	0.6	1.52
	模拟值	15.10	82.2	20.62		
草场门站	观测值	58.87	170.00	51.90	0.89	-0.33
	模拟值	42.13	173.849	51.24		

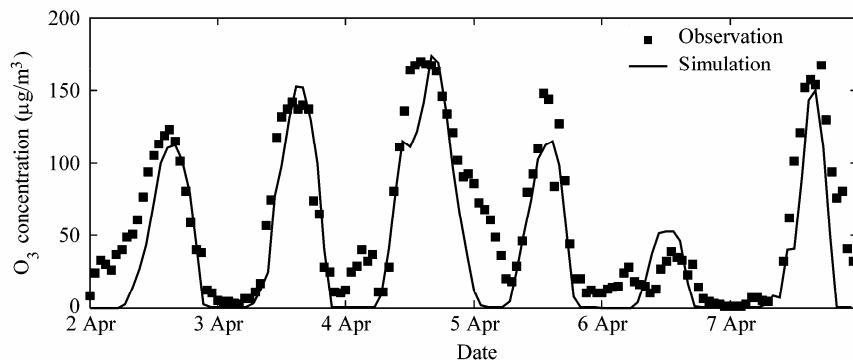


图 5 草场门站近地面  $\text{O}_3$  模拟结果与观测资料的对比

Fig. 5 Comparison between simulated and observed surface  $\text{O}_3$  concentration at Caochangmen station

的日变化规律, 南大浦口站的模拟结果与观测资料的相关系数约为 0.6, 草场门站的相关系数更高一些, 达到 0.89 (见表 4)。如图 5 所示, 与实际观测资料相比, 模式对于日间 [06:00 (北京时间, 下同) 至 18:00]  $\text{O}_3$  的模拟效果较好, 而夜间 (19:00 至次日 05:00)  $\text{O}_3$  有所差异, 这主要是因为箱模式只包含光化学反应过程, 无法模拟夜间由于湍流或平流导致的  $\text{O}_3$  在边界层内的扩散和传输。归一化均方根误差 (NMSE) 及其他误差统计量数值较大的原因也主要源于这里。但因为气溶胶影响光化学活动的过程只发生在日间, 故这种差异并不会影响模拟结果的分析。总体说来, 箱模式较为合理地再现了近地面光化学反应过程。下面将针对模拟的 4 月 3 日和 4 月 5 日光解速率系数、自由基浓度和  $\text{O}_3$  光化学生速率进行对比分析。

#### 3.2.1 近地面 $\text{O}_3$ 浓度的对比

图 6 和 7 显示了两个站点 4 月 3 日和 4 月 5 日  $\text{O}_3$  和  $\Gamma$  随时间的变化, 相关统计结果见表 5。可以看到, 4 月 3 日的  $\text{PM}_{10}$  浓度较低,  $\Gamma$  相应处于较低的范围。南大浦口站的平均值为 1.69, 草场门站的平均值为 1.57,  $\omega$  平均值为 0.81, 气溶胶对紫外辐射和光解速率系数的影响较小, 因而近地面  $\text{O}_3$  浓度较高, 两个站点的平均浓度分别为 65.5  $\mu\text{g m}^{-3}$  和 92.1  $\mu\text{g m}^{-3}$ 。4 月 5 日的  $\text{PM}_{10}$  浓度大幅升高,  $\Gamma$  随之也有不同程度升高。南大浦口站的平均值为

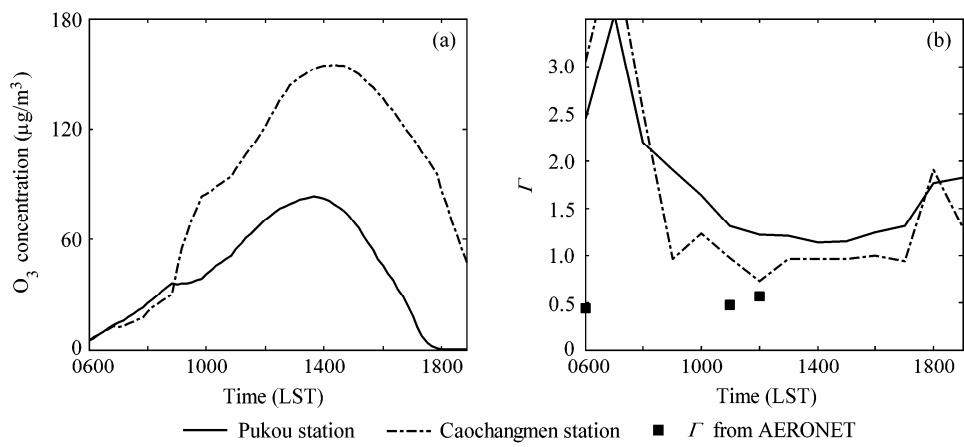
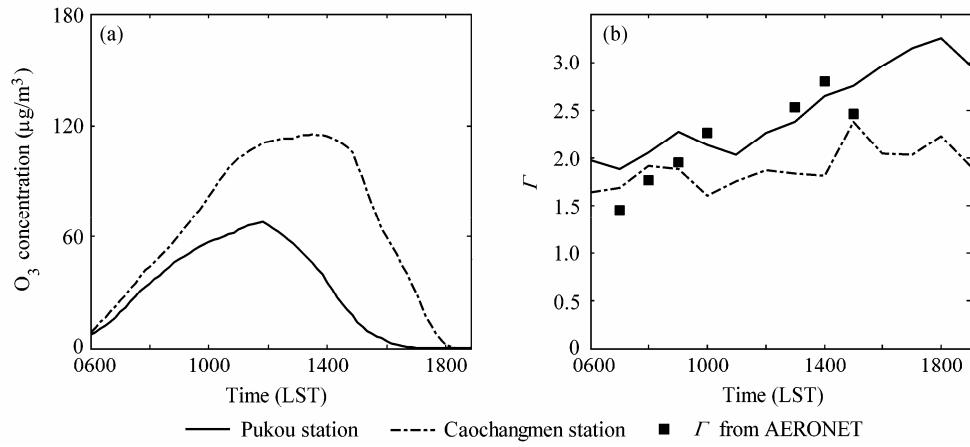
图 6 2008 年 4 月 3 日近地面 (a)  $O_3$ 、(b) 气溶胶光学厚度模拟值对比Fig. 6 Comparison of simulated surface (a)  $O_3$  and (b) aerosol optical depth on 3 Apr 2008

图 7 同图 6, 但为 2008 年 4 月 5 日

Fig. 7 Same as Fig. 6, but for 5 Apr 2008

2.44, 草场门站的平均值也达到 1.9, 较 4 月 3 日分别升高了 44.2% 和 20.6%,  $\omega$  平均值为 0.85, 气溶胶对紫外辐射和光解速率系数的影响明显加强。 $J_{NO_2}$  和  $J_{O_3}$  下降了 20%~30%, 导致光化学活动的减弱, OH 和 HO<sub>2</sub> 自由基浓度分别减少了 20%~50%, 使得两个站点的近地面  $O_3$  浓度也显著降低, 平均浓度分别为 30.9  $\mu\text{g m}^{-3}$  和 65.5  $\mu\text{g m}^{-3}$ , 与 4 月 3 日相比减少了 25%~29%。

### 3.2.2 近地面 $O_3$ 光化学生成率的对比

在模式中, 近地面  $O_3$  浓度的变化依赖于其光化学净生成率  $N_{O_3}$ 。由表 5 可知, 4 月 3 日和 4 月 5 日的  $O_3$  光化生产情况同样存在显著的差异。南大浦口站 4 月 3 日的  $O_3$  产生率  $G_{O_3}$ 、 $O_3$  消耗率  $L_{O_3}$  平均值分别为  $2.56 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ 、 $0.016 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ ; 到了 4 月 5 日仅为  $1.45 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ 、 $0.012 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ , 降幅在 20%~40% 之间,  $N_{O_3}$  则降低了 43.2%。草场门站位于南京市区, 其光化学活动略强于南大浦口

站, 4 月 3 日的  $G_{O_3}$ 、 $L_{O_3}$  平均值分别为  $4.17 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ 、 $0.082 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ ; 到了 4 月 5 日, 则下降为  $2.87 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ 、 $0.0319 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ ,  $N_{O_3}$  降低了约 30%。结合 3.3 节的分析可知, 光解速率系数的下降和自由基浓度的减少直接决定了  $G_{O_3}$  和  $L_{O_3}$  的变化, 从而导致  $N_{O_3}$  的下降。

相较 4 月 3 日, 4 月 5 日 PM10 浓度的升高造成了光解速率系数  $J_{NO_2}$  和  $J_{O_3}$  显著降低, 进而影响了 OH 和 HO<sub>2</sub> 自由基浓度, 使得  $N_{O_3}$  相应下降。由于  $N_{O_3}$  直接决定了近地面  $O_3$  浓度的变化, 最终使得近地面  $O_3$  的生成和积累受到抑制。

### 3.2.3 箱模式参数的敏感性分析

尽管 4 月 3 日和 4 月 5 日的气象条件和  $O_3$  前体浓度非常接近, 但这些因子的细小差异仍然会对  $O_3$  浓度造成影响, 所以为了定量评估各种参数在  $O_3$  浓度变化中的贡献以及气溶胶在其中的相对重要性, 有必要利用箱模式进行敏感性分析。为此,

表 5 2008 年 4 月 3 日和 4 月 5 日光解速率系数、自由基浓度及  $O_3$  生成率模拟值对比Table 5 Comparison of simulated photolysis rates, OH and  $HO_2$  radicals, and  $O_3$  production rates between 3 Apr and 5 Apr 2008

日期	站点	$J_{NO_2}(10^{-3} s^{-1})$	$J_{O_3}(10^{-5} s^{-1})$	$OH(10^{-12})$	$HO_2(10^{-12})$	$G_{O_3}(10^{-9} h^{-1})$	$L_{O_3}(10^{-9} h^{-1})$	$N_{O_3}(10^{-9} h^{-1})$
2008-04-03	南大浦口站	0.89	0.17	0.018	1.27	2.56	0.016	2.54
	草场门站	1.30	0.28	0.031	7.51	4.17	0.082	4.08
2008-04-05	南大浦口站	0.73	0.14	0.013	0.53	1.45	0.012	1.44
	草场门站	1.01	0.20	0.030	3.60	2.88	0.032	2.84

注: 表中所列结果均为 06:00 至 19:00 的平均值, 除光解速率系数外, 其他结果均是指体积混合比。

表 6 箱模式数值敏感性试验统计结果

Table 6 Statistics from sensitivity tests using box model

试验	$\Gamma$	$J_{NO_2}$	$J_{O_3}$	OH 浓度	$HO_2$ 浓度	$G_{O_3}$	$L_{O_3}$	$N_{O_3}$	$O_3$ 浓度
$NO_x$ 浓度增加 30%				-20.27	-42.85	-18.01	-18.37	-18.01	-5.20
$NO_x$ 浓度减少 30%				30.65	131.81	26.42	53.42	26.24	11.07
VOC 浓度增加 30%				26.54	79.68	55.62	43.74	55.69	11.43
VOC 浓度减少 30%				-27.64	-48.46	-44.44	-26.49	-44.56	-7.79
CO 浓度增加 30%				0.44	8.46	4.50	3.78	4.50	1.00
CO 浓度减少 30%				-0.44	-8.15	-4.46	-3.61	-4.47	-0.97
PM10 浓度增加 30%	29.47	-36.69	-41.58	-37.53	-45.26	-38.81	-62.04	-38.66	-40.30
PM10 浓度减少 30%	-29.47	60.66	74.32	61.08	118.24	64.09	190.76	63.27	74.67
温度升高 3℃				5.70	8.46	5.98	2.54	6.01	-1.80
温度降低 3℃				-9.60	-12.15	-10.09	-8.76	-10.10	-4.97
湿度增加 30%				0.99	1.01	0.91	14.05	0.82	0.18
湿度减少 30%				-1.02	-1.04	-0.94	-14.38	-0.85	-0.19

注: 表中所列结果均为数值试验结果与控制试验结果(南大浦口站 4 月 3 日)相比的变化百分率。

在南大浦口站 4 月 3 日模拟结果的基础上, 分别改变  $NO_x$ 、VOC、CO、PM10、温度、相对湿度等模式输入量的取值, 其中温度升高或降低 3 ℃, 其他参数上下浮动 30%, 设计 12 组数值试验。表 6 的统计结果显示, 各输入参数对模式结果的影响程度依次为  $PM10 > NO_x > VOC > 相对湿度 > 温度 > CO$ 。可以看到, 模式对 PM10 的改变最为敏感, PM10 浓度变化 30%, 引起  $\Gamma$  升高或降低 29.5%, 光解速率系数变化 -40%~70%,  $N(O_3)$  变化 -40%~60%, 造成近地面  $O_3$  浓度变化 -40%~70%, 这个效应要明显强于  $O_3$  前体物的改变和气象条件的改变所产生的影响。结合 3.3 节和 3.4 节的分析, 可以认为大气颗粒物对光化学活动的抑制是导致 4 月 5 日近地面  $O_3$  浓度低于 4 月 3 日的主要原因。

从统计结果中也可以看到, PM10 浓度的减少可以造成  $O_3$  浓度大幅升高。另外, 若保持其他条件不变, 在 4 月 5 日的模拟时改用 4 月 3 日的 PM10 浓度, 所得到的  $O_3$  平均浓度要比原先升高约 35%, 这说明大气颗粒物与  $O_3$  光化学的相互作用并不是线性的。由此可以推测, 当前城市地区的首要污染物虽然是颗粒物, 但随着治理措施的不断强化, 在

颗粒物污染减轻的情况下, 近地面  $O_3$  浓度可能会出现上升, 城市光化学烟雾的潜在风险值得关注。

### 3.3 讨论

经过上述几方面的分析可知, 箱模式的模拟结果证实了南京地区气溶胶颗粒物通过对近地面光化学活动的抑制, 可以导致近地面  $J_{NO_2}$  和  $J_{O_3}$  下降 20%~30%, OH 和  $HO_2$  自由基浓度分别减少 20%~50%,  $O_3$  浓度下降近 30%,  $O_3$  光化学净生成率  $N_{O_3}$  下降 30%~40%。已有的研究工作表明, 如 Castro et al. (2001) 发现墨西哥城气溶胶的存在导致  $J_{NO_2}$  下降 10%~30%, 近地面  $O_3$  下降 20%; Tang et al. (2003) 发现东亚地区由生物质燃烧所形成的气溶胶造成 1 km 以下的 OH 自由基 40% 的减少, 1 km 以下的  $O_3$  浓度出现 15% 的减少; Li et al. (2005) 发现休斯顿地区的黑碳气溶胶造成  $J_{NO_2}$  和  $J_{O_3}$  降低 10%~30%, 造成该地区地面  $O_3$  浓度减少 5%~20%; Li et al. (2011) 发现气溶胶造成夏季华北地区 1 km 以下  $J_{O_3}$  降低 53%, OH 自由基下降 51%, 边界层  $O_3$  浓度平均下降 5%。与这些工作相比, 本文也取得了较为一致的研究结果。

但值得注意的是, 由于本文所使用的箱模式只

包含光化学过程而没有源排放、平流和扩散等其他过程, 与实际情况相比有所差异, 今后需要利用包含多种过程的三维空气质量模式开展研究。加之南京地区 VOC 的观测研究工作较少, 在箱模式中对 VOC 成分的设定参考了其他城市的研究工作, 同样与实际情况存在差异, 由此带来的不确定性需要进一步评估。再者, 本文箱模式仅考虑气溶胶为完全外部混合的单一情景, 而实际大气中气溶胶的混合方式可能既有外部混合也有内部混合, 混合方式的差异对气溶胶光学特性和大气光化学活动的潜在影响也需要分析。此外, 大气颗粒物除了通过影响光化学活动改变近地面臭氧浓度这一过程之外, 发生在气溶胶颗粒物表面的非均相化学过程同样会造成大气中自由基和臭氧的损耗, 这两种过程在近地面臭氧变化过程中所起到的作用以及各种的相对重要性值得深入研究。

## 4 结论

(1) 通过对 2008 年 4 月 2~7 日南京地区的地面观测资料分析发现, 在天气形势稳定,  $O_3$  前体物浓度接近的条件下, 近地面  $O_3$  和 PM10 浓度存在相反的变化趋势, 这一差异反映了颗粒物对  $O_3$  光化学活动的可能影响。

(2) 利用一个包含溶胶光学参量计算模块、辐射传输模块和光化学机制模块的箱模式, 对颗粒物影响近地面光化学活动的个例进行模拟研究, 结果显示颗粒物浓度的上升使  $J_{NO_2}$  和  $J_{O_3}$  下降 20%~30%, OH 和  $HO_2$  自由基浓度分别减少 20%~50%,  $O_3$  净生成率下降 30%~40%, 近地面  $O_3$  浓度最终下降近 30%。模拟结果说明南京地区大气颗粒物通过对近地面光化学活动中光解反应的抑制, 造成大气中氧化性自由基的减少, 导致近地面  $O_3$  浓度的降低。

(3) 箱模式数值敏感性试验表明, PM10 浓度的下降会使得  $O_3$  浓度的显著上升, 城市地区在颗粒物污染程度减轻的情况下可能面临光化学烟雾的潜在风险。

## 参考文献 (References)

Bian H, Han S Q, Tie X X, et al. 2007. Evidence of impact aerosols on surface ozone concentration in Tianjin, China [J]. *Atmos. Environ.*, 41 (22): 4672~4681.

- Castro T, Madronich S, Rivale S, et al. 2001. The influence of aerosols on photochemical smog in Mexico City [J]. *Atmos. Environ.*, 33 (10): 1765~1772.
- Chan C K, Yao X H. 2008. Air pollution in mega cities in China [J]. *Atmos. Environ.*, 42 (1): 1~42.
- Chan Y C, Simpson R W, Mctainsh G H, et al. 1999. Source apportionment of visibility degradation problems in Brisbane (Australia) using the multiple linear regression techniques [J]. *Atmos. Environ.*, 33 (19): 3237~3250.
- 陈魁, 银燕, 魏玉香, 等. 2010. 南京大气 PM2.5 中碳组分观测分析 [J]. *中国环境科学*, 30 (8): 1015~1020. Chen Kui, Yin Yan, Wei Yuxiang, et al. 2010. Characteristics of carbonaceous aerosols in PM2.5 in Nanjing [J]. *China Environmental Sciences (in Chinese)*, 30 (8): 1015~1020.
- 陈宇, 银燕, 钱凌, 等. 2009. 南京北郊 2007 年 10~12 月大气气溶胶吸收和散射特性的观测 [J]. *气候与环境研究*, 14 (6): 613~620. Chen Yu, Yin Yan, Qian Ling, et al. 2009. Observation of the absorption and scattering coefficients of atmospheric aerosols in the north suburb of Nanjing from October to December 2007 [J]. *Climate and Environmental Research (in Chinese)*, 14 (6): 613~620.
- Deng X, Tie X, Zhou X, et al. 2008. Effects of Southeast Asia biomass burning on aerosols and ozone concentrations over the Pearl River Delta (PRD) region [J]. *Atmos. Environ.*, 42 (36): 8493~8501.
- Dickerson R R, Kondragunta S, Stenchikov G, et al. 1997. The impact of aerosols on solar ultraviolet radiation and photochemical smog [J]. *Science*, 278: 827~830.
- Hess M, Koepke P, Schult I. 1998. Optical properties of aerosols and clouds: The software package OPAC [J]. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 79 (5): 831~844.
- Kan H D, London S J, Chen G H, et al. 2008. Season, sex, age and education as modifiers of the effects of outdoor air pollution on daily mortality in Shanghai, China: The public health and air pollution in Asia (PAPA) study [J]. *Environmental Health Perspective*, 116 (9): 1183~1188.
- Li G H, Zhang R Y, Fan J W, et al. 2005. Impacts of black carbon aerosol on photolysis and ozone [J]. *J. Geophys. Res.*, 110: D23206, doi:10.1029/2005JD005898.
- Li J, Wang Z, Wang X, et al. 2011. Impacts of aerosols on summertime tropospheric photolysis frequencies and photochemistry over Central Eastern China [J]. *Atmos. Environ.*, 45 (10): 1817~1829.
- Liu Y, Shao M, Lu S H, et al. 2008. Volatile organic compound (VOC) measurements in the Pearl River Delta (PRD) region, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8: 1631~1545.
- Madronich S, Flocke S. 1999. The Role of Solar Radiation in Atmospheric Chemistry [M] // Boule P. *Handbook of Environmental Chemistry*. New York: Springer-Verlag, 1~26.
- Martin R V, Jacob D J, Yantosca R M, et al. 2003. Global and regional decreases in tropospheric oxidants from photochemical effects of aerosols [J]. *J. Geophys. Res.*, 108 (3): 4097, doi:10.1029/2002JD002622.
- 沈毅, 王体健, 韩永, 等. 2009. 南京近郊主要大气污染物的观测分析研究 [J]. *南京大学学报 (自然科学版)*, 45 (6): 747~756. Shen Yi, Wang Tijian, Han Yong, et al. 2009. Observation of main pollutants at a suburban site in Nanjing [J]. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences) (in Chinese)*, 45 (6): 747~756.

- 谭稳, 银燕, 郭莉, 等. 2010. 南京夏季清洁与污染区气溶胶微物理特征分析 [J]. 环境科学与技术, 33 (6): 280–286. Tan Wen, Yin Yan, Guo Li, et al. 2010. Analysis of the micro-physical characteristics of aerosol particles in clean and pollution area in summer of Nanjing [J]. Environmental Science and Technology (in Chinese), 33 (6): 280–286.
- Tang Y H, Carmichael G R, Uno I, et al. 2003. Impacts of aerosols and clouds on photolysis frequencies and photochemistry during TRACE-P: 2 Three-dimensional study using a regional chemical transport model [J]. J. Geophys. Res., 108 (21): 8822, doi:10.1029/2002JD003100.
- Tu J, Xia Z G, Wang H S, et al. 2007. Temporal variations in surface ozone and its precursors and meteorological effects at an urban site in China [J]. Atmos. Res., 85 (3–4): 310–337.
- Wang G H, Huang L M, Gao S X, et al. 2002. Characterization of water-soluble species of PM10 and PM2.5 aerosols in urban area in Nanjing, China [J]. Atmos. Environ., 36 (8): 1299–1307.
- Wang P, Zhao W. 2008. Assessment of ambient volatile organic compounds (VOCs) near major roads in urban Nanjing, China [J]. Atmos. Res., 89 (3): 289–297.
- Yang H, Yu J Z, Ho S H, et al. 2005. The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in PM<sub>2.5</sub> in Nanjing, China [J]. Atmos. Environ., 39 (20): 3735–3749.
- Yarwood G, Rao S. 2005. Updates to the carbon bond chemical mechanism: CB05 [R]. ENVIORN International Corporation.
- 银燕, 童尧青, 魏玉香, 等. 2009. 南京市大气细颗粒物化学成分分析 [J]. 大气科学学报, 32 (6): 723–733. Yin Yan, Tong Yaoqing, Wei Yuxiang, et al. 2009. The analysis of chemistry composition of fine-mode particles in Nanjing [J]. Transactions of Atmospheric Sciences (in Chinese), 32 (6): 723–733.
- Zanis P, Kourtidis K, Rappenglueck B, et al. 2002. A case study on the possible link between surface ozone photochemistry and total column during the PAUR II experiment at Crete: Comparison of observation with box model calculations [J]. J. Geophys. Res., 107 (18): 8822, doi:10.1029/2000JD000137.