

· 解析评价 ·

天津市 O₃ 生成与其前体物 NO_x、VOCs 排放的相关性研究

周阳^{1,2}, 王艳丽^{1,4}, 陈璐^{1,2}, 王伟^{2,3}, 张丽娜^{1,2}, 吉晟^{2,3}

(1. 天津市环境保护科学研究院, 天津 300191; 2. 天津市大气污染防治重点实验室, 天津 300191; 3. 天津市联合环保工程设计有限公司, 天津 300191; 4. 天津市环境监测中心, 天津 300191)

摘要:以天津市 2010 年污染源普查数据中 SO₂、NO_x 及颗粒物排放数据以及各行业挥发性有机物调查核算数据为主要数据来源,制作天津市大气污染物排放清单,用 MM5 模型模拟 2010 年天津市地区 1、4、7、10 月的气象场,通过 CMAQ 模型,设置不同计算情景,分析天津市 $\rho(\text{O}_3)$ 变化与 NO_x 及挥发性有机物的排放量变化关系。结果表明,天津市的 O₃ 生成处于 VOCs 控制区,随着天津市 NO_x 减排力度的不断加大, $\rho(\text{O}_3)$ 可能呈上升趋势,在夏季,需要削减 40% 以上挥发性有机物,以避免 $\rho(\text{O}_3)$ 进一步上升。

关键词: 污染物排放清单; 多尺度空间质量模型; 挥发性有机物; 臭氧; 前体物; 天津市

中图分类号: X515

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2014)06-0037-05

Study of the Correlation between O₃ Generation and its Precursors NO_x and VOCs Emission in Tianjin

ZHOU Yang^{1,2}, WANG Yan-li^{1,4}, CHEN Lu^{1,2}, WANG Wei^{2,3}, ZHANG Li-na^{1,2}, JI Sheng^{2,3}

(1. Tianjin Academy of Environmental Science, Tianjin 300191, China; 2. Key Laboratory of Tianjin Air Pollution Control, Tianjin 300191, China; 3. Tianjin United Environmental Engineering Design Co. Ltd., Tianjin 300191, China; 4. Tianjin Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China)

Abstract: The SO₂ and NO_x emission data from Tianjin pollution source survey of 2010 and industrial volatile organic compounds estimation data were used as main sources to establish Tianjin air pollutant emission inventory. The meteorological fields of Tianjin Area in January, April, July, October 2010 were simulated using MM5. Finally, CMAQ model was used and several scenarios were designed to analyze the correlation ship between the O₃ concentration change and NO_x and VOCs emission change. The results indicated that O₃ generation in Tianjin was limited by VOCs. O₃ concentration might continue to increase when more and more NO_x emissions were cut down, but VOCs reduction was beneficial to O₃ control. In summer, more than 40% VOCs emission was needed to be cut down to avoid the O₃ increase in Tianjin.

Key words: Pollutant Emission Inventory; CMAQ; VOCs; O₃; Precursors; Tianjin city

随着城市机动车保有量的快速上升,我国京津冀、长三角和珠三角等经济发达地区大气污染的区域复合型污染特征日趋明显,灰霾、O₃ 等区域性大气污染问题日益突出^[1-3]。现有监测数据及研究结果表明,O₃ 污染是除 PM_{2.5} 外天津市 6—9 月份另一个重要的大气污染物^[4]。

O₃ 作为二次污染物,主要是大气中的 NO_x 和 VOCs 在紫外线照射下发生光化学反应的结果。其浓度受大气温度、风速等气象条件影响密切,与其前体物 VOCs 和 NO_x 排放存在着复杂的非线性

关系^[5-7]。20 世纪 80 年代开始采用的经验动力学模拟方法(Empirical Kinetic Modeling Approach, EKMA)^[8]揭示了 $\rho(\text{O}_3)$ 与其前体物的非线性关系。EKMA 曲线是由光化学反应模式做出的系列 $\rho(\text{O}_3)$ 曲线,这些曲线由不同的 NO_x 和 VOCs 初始

收稿日期: 2014-06-30; 修订日期: 2014-09-01

基金项目: 天津市自然科学基金应用基础重点项目(13JCZDJC36100)。

作者简介: 周阳(1982—),男,工程师,硕士,主要从事大气复合污染与数值扩散模拟研究。

浓度混合物为起始条件,计算出日最大 $\rho(O_3)$,然后绘制得到。

通过 EKMA 曲线可知,当 $\rho(VOCs)/\rho(NO_x)$ 偏大, O_3 生成处于 NO_x 控制区, $\rho(O_3)$ 随 NO_x 增加而增加, $\rho(VOCs)$ 的变化对 O_3 影响不大; $\rho(VOCs)/\rho(NO_x)$ 较小, O_3 生成处于 $VOCs$ 控制区, $\rho(O_3)$ 随 $\rho(VOCs)$ 增加而增大, $\rho(NO_x)$ 增加反而会使 $\rho(O_3)$ 降低。研究表明,我国北京、香港、珠三角等地区都处于 $VOCs$ 控制区^[9]。

现以 2010 年污染物普查数据为基础,结合污染源排放调查数据,建立天津市 SO_2 、 NO_x 、颗粒物和 $VOCs$ 污染物排放清单^[10],采用 CMAQ(Community Multi-scale Air Quality Model) 模式开展天津地区 O_3 生成与其前体物 NO_x 及 $VOCs$ 排放的相关性研究,以确定天津市 O_3 变化与其前体物 $VOCs$ 和 NO_x 的排放关系,寻求优先控制途径,为天津市 O_3 控制提供决策支持。

1 研究方法

1.1 研究区域

MM5 模拟采用双层网格嵌套^[9],水平方向外层网格精度 9 km,内层网格精度 3 km,垂直方向上以 100 hPa 处为顶层,共划分为 14 层,层间距采用低密高疏方法,取第一层近地面层污染物浓度为研究对象。MM5 模拟气象初值场资料为美国国家大气研究中心(NCAR)和美国国家环境预测中心(NCEP)的逐日 4 次再分析资料。地面观测资料采用天津市蓟县、西青、塘沽、静海等区县的每日 4 次地面观测资料。为减少边界效应影响,最终研究范围在 MM5 内层嵌套网格基础上,周边各减去 3 个网格,区域起止范围为 $116^{\circ}34'02.24''E$, $38^{\circ}25'35.66''N$ 至 $118^{\circ}13'29.83''E$, $40^{\circ}22'42.66''N$,覆盖天津市全市域以及北京、河北部分县市,为东西长 138 km,南北长 210 km 的矩形区域,网格精度为 $3\text{ km} \times 3\text{ km}$ 。研究区域设置见图 1。

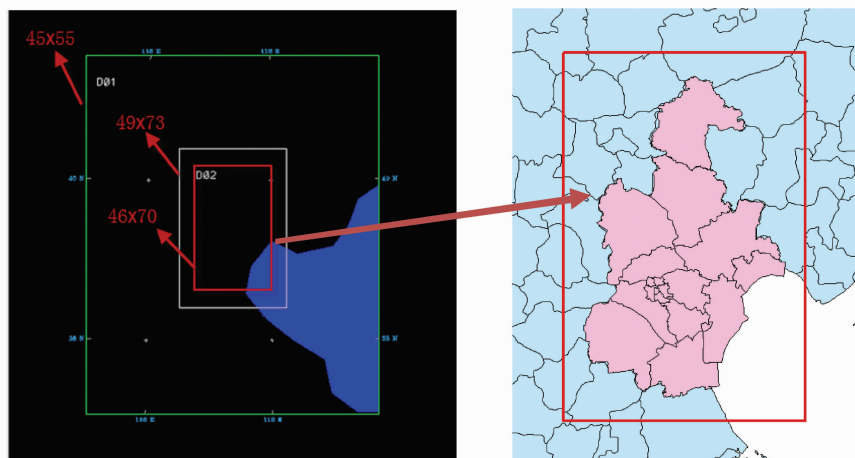


图 1 研究区域

1.2 模式介绍

选取 CMAQ^[11] 为模拟计算空气质量模式,该模式是由美国环保署(EPA)和海洋大气局(NOAA)共同开发的当前最先进的第三代欧拉空气质量模型。该模式可用于多尺度、多污染物的空气质量模拟、预报和评估。CMAQ 采用“一个大气”的设计思想,气相化学反应机理采用成熟的 CB-IV、RADM2 及 SAPRC99 等大气化学反应机制,气溶胶机制采用 AERO3、AERO4 等,模拟过程充分考虑大气中各种污染物之间的复杂化学反应,能够对几

乎所有污染物进行模拟。

完整的 CMAQ 模式系统由气象数据处理模块、污染源排放清单模块和空气质量模式模块 3 大部分组成,模式架构见图 2。

气象数据处理模块提供空气质量模式所需气象场,一般采用 MM5 或 WRF 模式进行驱动;污染源排放清单模块提供网格化污染源强数据,该数据可由 SMOKE 等排放清单处理模块处理或自行编写程序处理得到;空气质量模式 CMAQ 模块进行污染物迁移、扩散及化学转化模拟计算。主要由

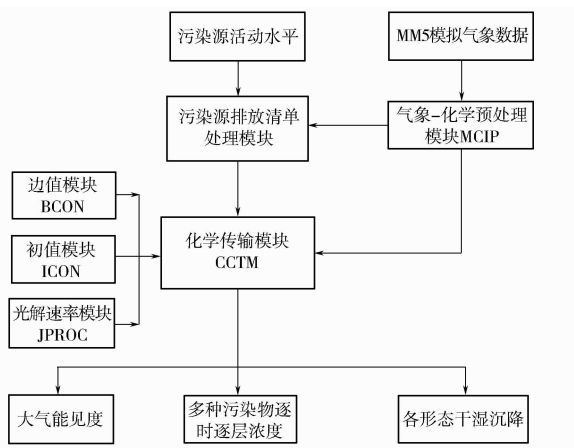


图2 CMAQ 模式架构

气象 - 化学预处理模块 MCIP, 边界条件模块 BCON, 初始条件模块 ICON, 光分解模块 JPROC 和化学输送模块 CCTM 构成。ICON 和 BCON 为模式运算提供初始边界值和初始浓度场。JPROC 用于计算不同时间不同地点的光分解率。CMAQ 模式运算的核心是化学输送模块 CCTM。

2 模式模拟

2.1 模拟方案设置

采用 1、4、7 和 10 月作为天津市冬、夏、春、秋四季的典型代表月,共设置 2010 年现状、10% ~ 25% 不同 NO_x 削减比例以及对应的 0% ~ 80% 不同 VOCs 削减比例多套计算方案,采用上述 MM5 - CMAQ 模式系统进行模拟计算。计算时为减小初始值对模拟结果的影响,每月提前 3 d 进行模拟计算,每次计算积分时间为 24 h,每日以前一日模拟结束时的小时值作为当日的起始值,方案设置见表 1。

2.2 模拟结果验证

图 3(a)(b)分别比较了 2010 年天津市环境监测中心站(以下简称“中心站”)和滨海新区泰丰工业园(以下简称“工业园”)站模拟和观测的日均 $\rho(O_3)$ 。

由图 3 可见,皮尔森相关系数分别达到 0.64 和 0.44,其平均相对误差分别为 56% 和 68%。中心站的模拟结果与实际情况吻合度高于工业园。绝对值分析表明,模拟值普遍高于监测值;浓度分布的季节特点分析表明,模拟结果体现了 O₃ 生成的明显季节特点,即夏季最高,春秋季节次之,冬季最低;从空间分布看,工业园所处位置的 $\rho(O_3)$ 总体

表 1 模拟方案设置

方案名	污染物削减比例 /%	
	NO _x	VOCs
2010 现状	0	0
方案一	10	0
		20
		40
		60
方案二	12.5	0
		20
		40
		60
方案三	15.2	0
		20
		40
		60
方案四	25	0
		20
		40
		60
		80

高于中心站所在的中心城区,这与实际监测数据相符。总体来说,模拟结果较好地反映了天津市地区臭氧生成的季节分布和空间分布特征。

2.3 污染源削减方案分析

根据各方案计算结果,将天津市各国控监测点所在网格的各月逐时模拟 $\rho(NO_2)$ 和 $\rho(O_3)$ 进行平均,得到各月份天津市 NO₂ 和 O₃ 平均值变化趋势,见表 2。

由表 2 可见,不同 NO_x 及 VOCs 削减比例下,各月份的 $\rho(NO_2)$ 、 $\rho(O_3)$ 变化趋势基本一致,即当 NO_x 排放量不变时,随着 VOCs 的削减, $\rho(NO_2)$ 、 $\rho(O_3)$ 均呈下降趋势;而当 VOCs 排放量不变,NO_x 排放量减少时, $\rho(NO_2)$ 降低,但 $\rho(O_3)$ 将升高。

从季节变化看,当 NO_x 排放量不变时,各季节 $\rho(NO_2)$ 下降幅度均较为接近,但 $\rho(O_3)$ 各季节变化幅度明显不同。从变化趋势图上看,当 NO_x 排放总量不变时,VOCs 减排为 0% ~ 80%,1 月份 $\rho(O_3)$ 均高于 2010 年现状水平,随着 VOCs 削减量增加, $\rho(O_3)$ 降幅较为平缓;7 月份,随着 VOCs 削减量的增加, $\rho(O_3)$ 迅速下降,当 NO_x 削减量为 10% 时,VOCs 削减量达到 40%,月均 $\rho(O_3)$ < 2010 年现状模拟值,4 月份,VOCs 削减量需达到 80%,10 月份 VOCs 削减量需达到 60%, $\rho(O_3)$ 才开

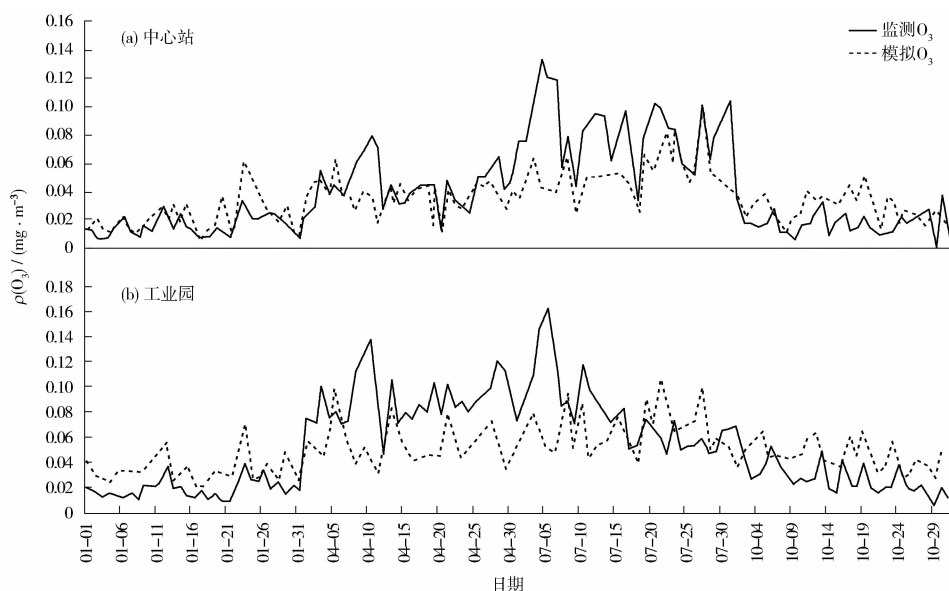


图3 O₃ 模拟监测值对比

表2 不同模拟情景下 ρ(NO₂) 和 ρ(O₃) 月均变化

方案	月份	NO ₂					O ₃				
现状模拟值		73.2					20.2				
VOCs 削减比例/%		0	20	40	60	80	0	20	40	60	80
方案1	1月	70.4	69.6	69.0	68.4	68.0	21.7	21.5	21.3	21.2	21.0
方案2		69.6	68.9	68.2	67.6	67.2	22.1	21.9	21.7	21.6	21.4
方案3		68.8	68.0	67.4	66.8	66.4	22.6	22.4	22.2	22.0	21.9
方案4		65.7	64.9	64.2	63.6	63.2	24.4	24.2	24.0	23.7	23.6
现状模拟值		53.7					36.1				
方案1	4月	51.4	50.9	50.3	49.8	49.3	37.8	37.3	36.8	36.3	35.8
方案2		50.9	50.3	49.7	49.2	48.7	38.3	37.7	37.2	36.7	36.3
方案3		50.3	49.7	49.1	48.6	48.1	38.8	38.2	37.7	37.2	36.7
方案4		47.9	47.3	46.7	46.2	45.7	40.7	40.1	39.6	39.0	38.5
现状模拟值		54.6					41.2				
方案1	7月	52.1	51.6	51.1	50.6	49.9	43.1	41.8	40.4	38.9	37.3
方案2		51.5	51.0	50.5	49.9	49.3	43.5	42.3	40.9	39.4	37.7
方案3		50.7	50.3	49.8	49.3	48.7	44.1	42.8	41.4	39.9	38.3
方案4		48.0	47.6	47.1	46.7	46.1	46.1	44.8	43.5	42.0	40.3
现状模拟值		66.7					22.7				
方案1	10月	64.4	63.4	62.6	61.8	61.1	24.1	23.6	23.1	22.6	22.2
方案2		63.7	62.8	62.0	61.2	60.5	24.5	24.0	23.5	23.0	22.5
方案3		63.1	62.2	61.3	60.5	59.8	25.0	24.4	23.9	23.4	22.9
方案4		60.5	59.6	58.7	58.0	57.2	26.7	26.1	25.5	25.0	24.4

始 < 2010 年现状值水平。随着 NO_x 削减量的进一步增加, ρ(O₃) 随之上升, 需要削减更多的 VOCs 来实现 ρ(O₃) 比削减前的 2010 年现状低的目标。

3 结论

(1) 天津市的 ρ(O₃) 生成处于 VOCs 排放控制区, NO_x 排放对 O₃ 的生成起抑制作用, 而 VOCs

排放对 O₃ 生成起促进作用, 单纯削减 NO_x 可能导致 ρ(O₃) 上升;

(2) VOCs 与 NO_x 的减排应协同进行, VOCs 的减排削减力度应 > NO_x 减排, 在当前 NO_x 逐年削减情况下, 与 2010 年现状相比, 夏季 VOCs 削减比例应在 40% 以上, 以控制 ρ(O₃) 上升, 在其他季节则需削减更多。 (下转第 44 页)

($2\,533.7\text{m}^{-2}$)相近,均达到了2 000以上,但从各潮带丰度的分布看,两条断面却相差较大。TE断面是低潮带高达5 000多,高潮带及中潮带均1 000多;而本次调查则是高潮带达到了5 000多,而中潮带及低潮带均不足1 000。这主要是由于高丰度物种的分布不同造成的。TE断面低潮带发现了大量的脆壳理蛤(*Theora fragilis*),而本次调查则是在高潮带发现了大量的光滑狭口螺(*S. glabar*, $3\,082.7\text{m}^{-2}$)。同时,虽然TE断面与本次调查断面中潮带丰度相近,但中潮带的优势种却发生了较大的变化;TE断面主要优势种为脆壳理蛤(*T. fragilis*)、红带织纹螺(*Nassarius succinctus*)和吻沙蚕(*Glycera sp.*),而本次调查中潮带主要优势种为中阿曼吉虫(*A. intermedia*)、膜质伪才女虫(*P. kempii*)和长吻沙蚕(*G. chirori*)。

发生以上变化的原因,一是受近年来近岸海域污染的影响,水体及沉积物的理化因子均发生了变化,导致潮间带大型底栖动物群落结构发生了变化;二是受近海养殖,尤其是该区域四角蛤蜊(*Macra veneriformis*)大量养殖的影响。

调查区域潮间带大型底栖动物群落结构发生了较大变化,潮间带大型底栖动物种类、丰度及生物量的最主要组成成分由软体动物变为多毛类,甲壳类依然处于第2的位置。同时,与TE断面相比,最大优势种由位于低潮带的脆壳理蛤(*T. fragilis*)变为位于高潮带的光滑狭口螺(*S. glabar*)。

[参考文献]

- [1] 王洪法,李宝泉,张宝琳,等.胶州湾红石崖潮间带大型底栖动物群落生态学研究[J].海洋科学,2006,30(9):52-57.
- [2] 张宝琳,王洪法,李宝泉,等.胶州湾青岛潮间带大型底栖动物生态学调查[J].海洋科学,2007,31(1):60-64.
- [3] 王志忠,段登选,张金路,等.2008年黄河入海口潮间带大型底栖动物生物量研究[J].广东海洋大学学报,2010,30(4):29-35.
- [4] 冷宇,刘一霆,刘霜,等.黄河三角洲南部潮间带大型底栖动物群落结构及多样性[J].生态学杂志,2013,32(11):3054-3062.
- [5] 安传光,赵云龙,林凌,等.长江口九段沙潮间带大型底栖动物季节分布特征的初步研究[J].水产学报,2007,31(增刊):52-58.
- [6] 高爱根,杨俊毅,曾江宁,等.海州湾潮间带大型底栖动物的分布特征[J].海洋学研究,2009,27(1):22-29.
- [7] 国家质量监督局.GB 17378.7-2007 海洋调查规范:海洋生物调查[S].北京:中国标准出版社,2007:41-44.
- [8] 国家质量监督局.GB 17378.7-2007 海洋监测规范:近海污染生态调查和生物监测[S].北京:中国标准出版社,2007:12-22.
- [9] PINKAS L, OLIPHANT M S, IVERSON I L K. Food habits of albacore, bluefin tuna, and bonito in California waters[J]. California Department of Fish and Game Fish Bulletin, 1971(152):1-105.
- [10] SHANNON C E, WEAVER W. The mathematical theory of communication[J]. Urbana: University of Illinois Press, 1949.
- [11] MARGALEF R. Temporal succession and spatial heterogeneity in phytoplankton. In: Buzzati ~ Traverso A A. ed. Perspectives in marine biology[J]. University of California, press, 1958:323-349.
- [12] PIELOU E C. Ecological diversity[M]. New York: John Wiley, 1975:16-51.
- [1] 谢绍东,张远航,唐孝炎.我国城市地区机动车污染现状与趋势[J].环境科学研究,2000,13(4):22-25,38.
- [2] 张远航,邵可声,唐孝炎,等.中国城市光化学烟雾污染研究[J].北京大学学报:自然科学版,1998,34(2/3):392-400.
- [3] 蒋维楣,蔡晨霞,李昕.城市低层大气臭氧生成的模拟研究[J].气象科学,2001,21(2):154-161.
- [4] 陈奎,郭胜华,董海燕,等.天津市臭氧浓度时空分布与变化特征研究[J].环境与可持续发展,2010(1):17-19.
- [5] SOLOMON P, COWLING E., HIDY G., et al. Comparison of scientific findings from major ozone field studies in north america and europe[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34:1885-1920.
- [6] HIDY G M. Ozone process insights from field experiments[J]. Atmospheric Environment, 2000(34):2001-2022.
- [7] 朱琳,安俊岭,王自发,等.光化学臭氧日变化特征与其前体物关系的讨论[J].南京气象学报,2006,29(6):744-749.
- [8] GIPSON G L, FREAS W, KELLY R, et al. Guide line for use of city-specific EKMA in preparing ozone SIPs. EPA-480/4-80-027, US EPA, Research Triangle Park, Nc, 1981[S].
- [9] DENNIS R L, BYUN D W, NOVAK J H, et al. The next generation of integrated air quality modeling: EPA's Models-3[J]. Atmos Environ, 1996, 30(12):1925-1938.
- [10] 陈璐,周阳,王伟,等.天津市PM_{2.5}排放源构成分析及防治措施评估研究[J].城市环境与生态,2014,27(3):26-30.
- [11] DUDHIA J, GILL D, MANNING K, et al. PSU/NCAR mesoscale modeling system tutorial class notes and user's guide: MM5 modeling system version 3[R], National Center for Atmospheric Research, 2004.

(上接第40页)

(3) O₃污染主要在夏季,为降低ρ(O₃)而实施的VOCs和NO_x减排控制措施在夏季的实施效果最为明显,其次为春秋季节,冬季最差。

[参考文献]

- [1] 谢绍东,张远航,唐孝炎.我国城市地区机动车污染现状与趋势[J].环境科学研究,2000,13(4):22-25,38.
- [2] 张远航,邵可声,唐孝炎,等.中国城市光化学烟雾污染研究[J].北京大学学报:自然科学版,1998,34(2/3):392-400.
- [3] 蒋维楣,蔡晨霞,李昕.城市低层大气臭氧生成的模拟研究[J].气象科学,2001,21(2):154-161.
- [4] 陈奎,郭胜华,董海燕,等.天津市臭氧浓度时空分布与变化特征研究[J].环境与可持续发展,2010(1):17-19.
- [5] SOLOMON P, COWLING E., HIDY G., et al. Comparison of scientific findings from major ozone field studies in north america and