

张浩文¹ 李婧祎^{1,2,3} 李琳¹ 应琦⁴ 胡建林^{1,2,3}

基于 CMAQ-MCM 模型的长三角地区夏季臭氧和大气氧化性影响的研究

摘要

传统的空气质量模型多使用简化的光化学反应机制来模拟大气污染物的形成,这些机制主要基于烟雾箱实验拟合的反应速率和产物来模拟二次产物(如臭氧(O_3))前体物的氧化反应,具有一定的不确定性,导致模拟结果产生偏差。针对该问题,本研究将详细的大气化学机理(MCMv3.3.1)与美国国家环境保护局研制的第三代空气质量预报和评估系统 CMAQ 相结合(CMAQ-MCM),模拟研究长三角地区 2015 年 8 月 27—9 月 5 日臭氧高发时段的空气质量。CMAQ-MCM 模型可以较好地模拟长三角地区 6 个代表城市 O_3 和其前体物随时间的变化趋势。对模拟的 O_3 日最大 8 h 平均浓度的统计分析表明,徐州表现最好(标准平均误差=-0.15,标准平均偏差=0.23)。在长三角地区,居民源对挥发性有机物(VOCs)的贡献最大,占 39.08%,其次是交通运输(33.25%)和工业(25.56%)。能源对总 VOCs 的贡献最小,约为 2.11%。对活性氧化氮(NO_x)的分析表明,其主要组分是 NO_x (80%),其次是硝酸(HNO_3)(<10%)。 O_3 的空间分布与 NO_x 和 NO_x 非常相似。HCHO 等其他氧化产物的分布与 NO_x 相似,这很可能是由于在高 NO_x 条件下 VOCs 氧化产生的产物。甲基乙烯基酮(MVK)和甲基丙烯醛(MACR)的空间分布与自然源 VOCs(BVOCs)非常相似,表明长三角地区 MVK 和 MACR 主要由 BVOCs 氧化生成。长三角地区受到人为源和自然源排放相互作用的共同影响。

关键词

臭氧;挥发性有机物;CMAQ-MCM;光化学机理

中图分类号 X51

文献标志码 A

收稿日期 2020-05-20

资助项目 国家自然科学基金(41705102)

作者简介

张浩文,男,硕士生,研究方向为大气化学数值模拟。jzpzzhw@163.com

李婧祎(通信作者),女,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为大气化学数值模拟、大气污染控制。jingyili@nuist.edu.cn

胡建林(通信作者),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为空气质量数值模拟、污染源解析、大气污染控制和健康效应研究等。hu_jianlin@126.com

1 南京信息工程大学 环境科学与工程学院,南京,210044

2 南京信息工程大学 江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室,南京,210044

3 南京信息工程大学 大气环境与装备技术协同创新中心,南京,210044

4 德克萨斯农工大学 土木工程学院,德克萨斯州,77843,美国

0 引言

近年来,我国大气环境污染问题日益突出,大气污染物影响人体健康和气候变化。自“大气十条”颁布以来,我国采取了一系列措施控制大气污染物排放,大多数地区空气质量有所改善,特别是细颗粒物($PM_{2.5}$)年均浓度稳步下降。但有学者指出, $PM_{2.5}$ 浓度下降加剧了地面臭氧(O_3)的污染^[1]。如何实现 $PM_{2.5}$ 和 O_3 协同控制是有效解决我国大气污染问题的关键。

城市大气光化学烟雾污染是由交通、工业源等排放的氮氧化物(NO_x)、挥发性有机物(VOCs)等在大气中经过复杂的光氧化反应产生的, O_3 是特征污染物^[2]。在对流层大气中,影响 O_3 浓度的因素主要有化学和物理两个因素^[3]:化学因素指 NO_x 和 VOCs 等前体物在光照条件下的光化学反应;物理因素主要指受气象条件的影响,大气污染发生扩散、传输和转化,如水平平流输送过程、干沉降过程和混合高度层变化过程等。在我国, O_3 浓度高值主要发生在经济发达的城市地区,如京津冀、长三角、珠三角等。长三角地区包括上海、江苏、浙江、安徽 4 省市共 41 个地级市及以上城市,是我国经济最具活力的区域之一。自 20 世纪九十年代末以来,该地区的大气光化学烟雾污染就十分严重^[4-8]。

O_3 光化学机理较为复杂,传统空气质量模型的模拟结果与观测值有偏差^[9-10]。这些偏差一部分是由光化学机理中 VOCs 氧化反应的不确定性造成的。传统模型采用简化的光氧化机制,将 VOCs 按照反应活性和分子结构分为几类替代物,例如 SAPRC 大气化学机理根据 VOCs 与 OH 的反应活性将 VOCs 分成 ALK 烷烃、OLE 烯烃、ARO 芳香烃、TRP 萜烯类等;Carbon Bond(CB)机制根据化合物的碳链结构将 VOCs 分为 PAR 表示 C—C 化学键、OLE 表示 C=C 化学键、TOL 表示甲苯等。每一类替代物的化学反应速率和氧化产物基于烟雾箱实验结果拟合,忽略了单个 VOC 的多步氧化反应和中间产物。这些中间产物经过氧化反应,影响大气中自由基的源与汇和有机产物的物种分布,从而影响 O_3 、二次有机气溶胶(SOA)的生成。此外,烟雾箱实验采用的反应物起始浓度远远高于真实大气环境下的浓度,使得拟合的机制具有一定的不确定性。模型输入文件如排放数据、气象场、污染物起始边界条件等也具有一定的不确定性。多方面的不确定性加剧了模型对 O_3 和 VOCs 的模拟误差。因此,深入理解 O_3 形成及 NO_x 、VOCs

等前体物的相互作用机制需要采用更准确、更详细的大气化学机理,尽量减少参与反应的化学组分以替代物的形式出现,细化多步反应步骤,从而更好地描述污染过程.

本研究拟采用详细的光化学机理 Master Chemical Mechanism (MCMv3.3.1) 应用于空气质量模型 CMAQ(CMAQ-MCM 模型),模拟长三角地区夏季 O_3 高值时段 2015 年 8 月 27—9 月 5 日.选取南京、徐州、苏州、上海、杭州和合肥 6 个典型城市,将模拟结果(O_3 、 NO_x 、CO、VOCs)与观测值进行比较验证,初步对 CMAQ-MCM 模拟能力进行评估,并进一步分析研究时段的大气氧化性.

1 研究方法

1.1 CMAQ 空气质量模型

社区多尺度空气质量模型 (Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling) 由美国国家环境保护局于 1998 年首次发布,到 2019 年 8 月已经更新到 5.3.1 版本.CMAQ 模型主要包括 5 个模块^[11]:光解速率处理器(JPROC)、初始条件处理器(ICON)、边界条件处理器(BCON)、气象-化学接口处理器(MCIP)以及核心的化学传输模块(CCTM).其中,核心模块 CCTM 包括气相光化学反应、气溶胶化学、液相云化学以及污染物传输、扩散、沉降过程.CMAQ 模型模块化的特性使得研究者根据研究需要,选择新的模块或对现有的科学模块改进优化.例如 Hu 等^[12]使用更新二次有机气溶胶(SOA)模块的 CMAQ 对 2013 年整个中国的 SOA 进行了模拟,模拟的有机碳(OC)、元素碳(EC)和 VOCs 与观测基本一致;Ying 等^[13]使用 CMAQ-MCM 对美国德克萨斯州高 O_3 时期进行了模拟,并与 CMAQ-SAPRC07 得到相似结果.此外,CMAQ 具有多尺度嵌套模拟的功能,提高了模型对中小尺度污染物模拟的精度.

1.2 MCMv3.3.1 机制

MCM 大气化学机理是由英国 Leeds 大学为核心团队开发的一种近显式(near-explicit)的大气化学机理,详细描述了烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、醇、酸、醛等 142 种非甲烷有机物(NMVOC)多步光化学反应^[14-15].最新版本的 MCMv3.3.1 根据最新的实验和理论研究结果,更新完善了异戊二烯的氧化反应机制,其中包括与 OH 自由基、 NO_3 自由基和臭氧的化学反应^[16].

与传统的大气化学机理将 VOCs 按反应活性或

碳链结构归为几类替代物不同,MCM 大气化学机理中详细描述每一种 VOC 的氧化机制,包括初始反应、中间反应、产物阶段^[17].一般来说初始反应是 VOCs 与 OH 自由基、 NO_3 自由基、臭氧的氧化反应.含有羰基 VOCs 如醛类、酮类和含有羰基的有机硝酸盐会发生光解反应.OH 自由基的活性比较大,MCM 机制中描述的所有 VOCs 及其中间产物都能与 OH 自由基进行反应.烯烃、二烯烃既能与 NO_3 自由基反应,也可以与 O_3 反应,经过多步氧化生成有机自由基(R)、过氧自由基(RO_2)、含氧自由基(RO)等,生成羰基化合物、有机硝酸盐、水和过氧化物等氧化产物.这些氧化产物作为二次生成的 VOCs 可继续参与上述多步氧化反应,最终以 CO_2 和 H_2O 的形式完全降解.

1.3 模型设置

本研究使用 CMAQv5.0.2,水平分辨率为 36 km,模拟区域如图 1 中红色框内所示,覆盖了整个长三角地区以及部分华中区域(包括了江苏省、上海市、安徽省、浙江省全省市以及周边省份的部分区域).图中红圈为选取的典型城市站点:江苏省从上至下依次为徐州、南京、苏州 3 个站点,安徽省合肥市、浙江省杭州市,以及上海市.模拟时段为 2015 年的 8 月 27—9 月 5 日臭氧高污染时段,代表长三角地区夏季阶段以便测试光化学机理对于 O_3 模拟,模型从 2015 年 8 月 22 日开始启动,作为模拟的初始化过程,以减少初始及边界条件的模拟误差.

气象输入文件由 WRFv3.6.1 产生,和 CMAQ 模型使用相同的水平模拟域,但是数据垂直层分为不等距 29 层,近地面的 8 层和 CMAQ 模型一致^[18].WRF 模型气象参数的配置信息如表 1 所示.气象初始和边界资料为 NCEP 的再分析逐日资料(FNL),分辨率为 $1^\circ \times 1^\circ$.

表 1 WRF 模型参数化方案选择

Table 1 The parameterization scheme of WRF

物理过程	方案设置
微物理参数化方案	新 Thompson 方案
长波辐射方案	RRTM 方案
短波辐射方案	Goddard 短波方案
近地面层方案	Monin-Obukhov 相似理论
陆面过程方案	MM5 陆面模式
边界层参数化方案	YSU 边界层方案
积云对流参数化方案	Grell-Devenyi 集合方案
城市冠层模式	—



图1 模拟区域及城市位置

Fig. 1 Simulation domain and city locations

人为源排放清单采用清华大学 MEICv1.2 网格化清单(2014 年),分辨率为 $0.25^{\circ} \times 0.25^{\circ}$ (<http://www.meicmodel.org>). VOCs 的源谱基于文献[19],统计了能源、工业、交通、居民和农业 5 大排放源主要排放的各 VOC 的质量占比.将源谱中的 VOCs 与 MCM 的物种对应, MCM 未包含的 VOCs 部分作为未知物种(unknown),并与 MECI 清单提供的网格化 VOCs 源排放总量相结合,用于生成与 MCM 相匹配的 VOCs 排放数据.在长三角地区, VOCs 主要来自居民源,占比为 39.08%,其次是交通源(33.25%)和工业源(25.56%).能源占比最少,仅为 2.11%.生物源排放数据由 MEGANv2.1 模型获得^[20].叶面积指数(LAI)基于 8 d 卫星资料(MODIS),植被功能类型(PFTs)基于通用陆面模型(CLM 3.0).生物质燃烧源排放数据基于 FINN 数据库^[21].

2 结果与讨论

2.1 模型验证

气象要素对污染物模拟结果产生影响.本研究对 2015 年 8 月 27—9 月 5 日期间 WRF 模型模拟的温度、风速、风向和相对湿度进行评估.气象观测数据取自国家气象数据中心(NCDC),评估方法采用平均值、平均偏差(MB,其量值记为 η_{MB})、总误差(GE,其量值记为 η_{GE})和均方根误差(RMSE,其量

值记为 η_{RMSE}),计算公式如下:

$$M_{obs} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N O_i, \quad (1)$$

$$M_{pre} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N M_i, \quad (2)$$

$$\eta_{MB} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (M_i - O_i), \quad (3)$$

$$\eta_{GE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |M_i - O_i|, \quad (4)$$

$$\eta_{RMSE} = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (M_i - O_i)^2 \right]^{1/2}, \quad (5)$$

式中 O_i 代表某小时的观测值, M_i 代表某小时的模拟值.

表 2 中列出了温度、风速、风向和相对湿度的各项统计参数.由表 2 可见,风速模拟结果较好,仅有 9 月的平均偏差 0.7 和均方根误差 2.1 超过基准值,8 月模拟结果都在基准值以内.风向和温度 9 月模拟结果比 8 月好,9 月温度总误差为 2.4 超标 0.4,9 月风向总误差为 47.5 超标 17.5.

本次研究时间段的 WRF 模拟结果中各个气象要素的模拟值总体上和观测值符合较好,模拟结果能够反映出气象条件随时间的变化趋势,相关评估参数表明 WRF 模型的模拟误差在可接受的范围内,能较好地反映出各地区气象场的变化趋势.

表2 气象参数模拟验证结果

Table 2 Performance of meteorological parameters simulation

参数	统计参数	8月	9月	基准值
温度/K	观测值	297.1	292.1	
	模拟值	296.5	291.9	
	平均偏差	-0.6	-0.2*	[-0.5,0.5]
	总误差	2.5	2.4	[0,2.0]
	均方根误差	3.3	3.2	
风速/(m/s)	观测值	3.2	3.3	
	模拟值	3.8	4.0	
	平均偏差	0.5*	0.7	[-0.5,0.5]
	总误差	1.5*	1.6*	[0,2.0]
	均方根误差	1.9*	2.1	[0,2.0]
风向/(°)	观测值	190.6	174.8	
	模拟值	203.4	171.4	
	平均偏差	12.9	-3.4*	[-10,10]
	总误差	47.4	47.5	[-30,30]
	均方根误差	64.4	65.0	
相对湿度/(%)	观测值	70.4	69.8	
	模拟值	72.1	69.2	
	平均偏差	1.7	-0.6	
	总误差	13.0	12.6	
	均方根误差	16.6	16.3	

注: *表示参数达到基准值^[22]。

对 O_3 、 NO_x 和 CO 的误差分析采用标准平均偏差(NMB,其量值记为 η_{NMB})和标准平均误差(NME,其量值记为 η_{NME}),计算公式如下:

$$\eta_{NMB} = \frac{\sum (M_i - O_i)}{\sum O_i}, \quad (6)$$

$$\eta_{NME} = \frac{\sum |M_i - O_i|}{\sum O_i}, \quad (7)$$

式中 O_i 代表某小时的观测值, M_i 代表某小时的模拟值。

表3中列出了 O_3 、 NO_x 和 CO 各项统计参数。

表3 污染物模型验证结果

Table 3 Model performances for major air pollutants

城市	NMB				NME			
	CO	NO ₂	1h-O ₃	8h-O ₃	CO	NO ₂	1h-O ₃	8h-O ₃
合肥	-0.11	-0.01	0.58	0.28	0.40	0.44	0.58	0.30
杭州	0.09	0.54	0.32	0.40	0.43	0.79	0.34	0.41
南京	-0.32	1.11	0.03*	0.19	0.35	1.29	0.97	0.27
上海	-0.71	-0.12	0.23	0.30	0.71	0.43	0.24*	0.31
苏州	0.21	2.53	0.40	0.37	0.52	2.58	0.43	0.41
徐州	-0.46	0.26	-0.12*	-0.15*	0.48	0.66	0.59	0.23*

注: *表示参数达到基准值, NMB 基准值[-0.15, 0.15], NME 基准值[0, 0.25]^[23]。

由表3可知,模型具有一定的模拟能力,污染物模拟结果都在可以接受的范围内。其中南京、徐州、上海站点的臭氧模拟较好,徐州站点1小时最大 O_3 的标准平均偏差-0.12和8小时最大 O_3 的标准平均偏差-0.15都符合标准。上海站点的 O_3 各参数都接近于标准值。

此外,本研究对 CMAQ-MCM 模拟的6个代表城市南京、苏州、徐州、上海、杭州和合肥的 O_3 、 CO 和 NO_2 进行评估。观测数据从国家环境监测中心发布的网站上获得。图2—4比较了各城市3种污染物的模拟与观测的逐小时数据。

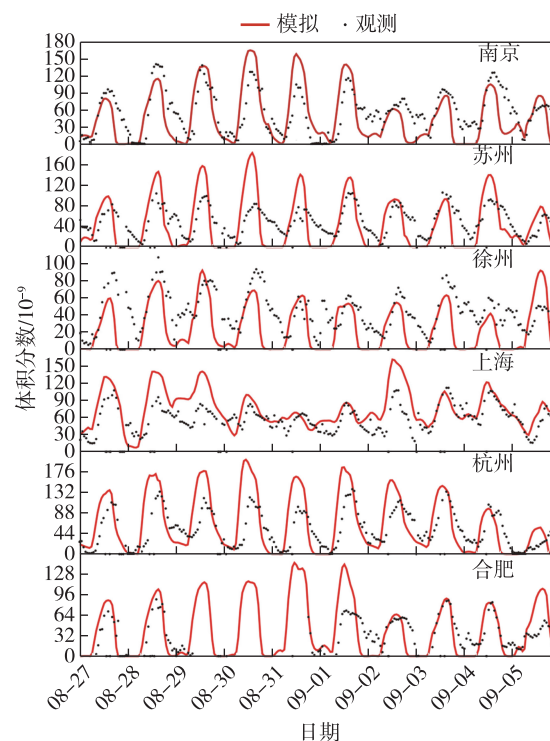
图2 O_3 模拟与观测对比

Fig. 2 Comparison of simulated and observed

 O_3 volume fractions

由图2可知,模型可以很好地模拟 O_3 体积分数的逐小时变化规律。大部分城市模型对 O_3 存在高估,在徐州存在低估。 O_3 的峰值往往出现在光照强度最强的中午至下午14时之间。6个城市站点中模拟结果最好的是上海,除8月29日前后几天和9月2日的峰值存在 $(50 \sim 60) \times 10^{-9}$ 的高估,其他模拟时段结果都与观测基本一致。14时后, O_3 的消耗速率大于生成速率, O_3 浓度逐渐降低。在徐州、苏州和杭州,模型对 O_3 消耗的模拟强于观测,使得 O_3 浓度被低估,这主要是由于在这3个城市 NO_2 存在显著高估。

其他城市 NO_2 的模拟值与观测值符合较好,如图3所示.模型对苏州、徐州和杭州 NO_2 普遍高估,特别是苏州普遍高估 $(60\sim 80)\times 10^{-9}$,从而加强了 O_3 的消耗,使 O_3 被低估.其他城市模拟值和观测值符合较好,模型对观测的 NO_2 低值都能很好地模拟.上海市模拟和观测符合最好,除个别日期(如8月28日)出现高估.合肥在8月29日到9月1日之间 NO_2 观测缺失,其他的时间段模拟结果与观测结果符合较好. NO_2 每日呈现2个峰值,第1个峰值出现在6—12时(早高峰),第2个峰值出现在18—24时(晚高峰)之间.模拟的6个城市中徐州、杭州和合肥均能捕捉2个观测的峰值. NO_2 在大气中的浓度与交通源排放有较大关系,在近地面中 NO_x 的相关反应如下^[22]:



式中 O 代表氧原子, M 代表空气分子, $h\nu$ 代表光子.交通源是大气中 NO 的主要来源之一.当光照时, NO_2 通过光解释放氧原子(O), O 进一步生成 O_3 , 从而消耗 NO_2 . 6—12时处于清晨至上午阶段,由于太阳光照使得反应(11)与(12)进行, O_3 生成占主导,从而使 NO_2 浓度逐渐降低.但 NO_2 在8—9时出现峰值,主要是 NO 通过反应(8)、(9)和(10)生成 NO_2 , 使其下降速度变缓,甚至会出现上升的趋势.随着交通源排放减弱和阳光照射强度增大, NO_2 在12—18时出现最低值.18时之后,光照减弱,此时交通源排放处于晚高峰时期, NO 不断生成 NO_2 , 但 NO_2 生成 O_3 的速率减弱,当光照消失时 NO_2 停止光解,达到第2个峰值,浓度往往高于第1个峰值.夜间交通源减弱, NO_2 的浓度也随之降低,且在夜间通过与白天残留的 O_3 反应被消耗,在次日凌晨呈现下降趋势.

CO 主要源于一次排放.由图4可知,徐州和上海在整个模拟时段模拟结果出现低估,南京在8月31日之后出现低估,苏州则在模拟时段出现高出现象.总体来说 CO 的模拟与观测结果趋势较一致,日变化趋势能够很好表现出来.

2.2 区域臭氧分布

图5是区域模拟时段内日最大1小时 O_3 平均(1-hr O_3)和日最大8小时平均(MDA8 O_3)的均值分布情况.长三角地区 O_3 污染主要集中在江苏南部、上海和浙江北部三地.整体上看,浙江 O_3 污染区域大

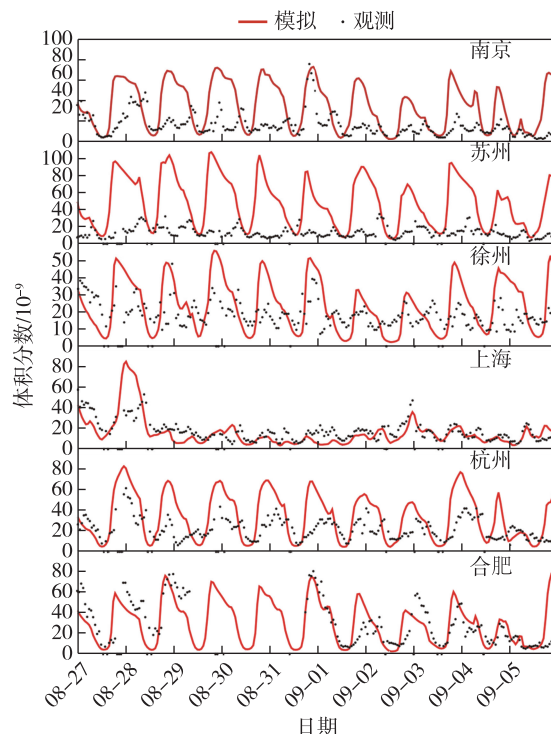


图3 NO_2 模拟与观测对比

Fig. 3 Comparison of simulated and observed NO_2 volume fractions

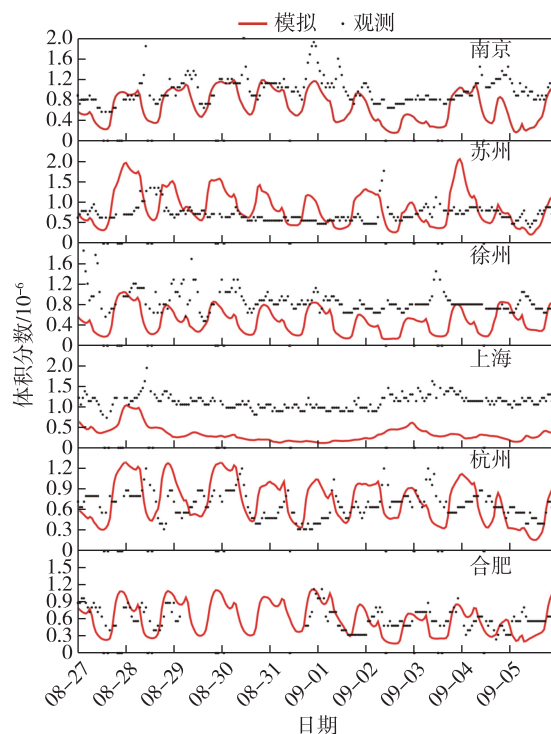


图4 CO 模拟与观测对比

Fig. 4 Comparison of simulated and observed CO volume fractions

于江苏.江苏地区 O_3 呈现南高北低.江苏北部地区 1-hr O_3 体积分数约为 $(40 \sim 80) \times 10^{-9}$, 宿迁北部相对较高, 超过 100×10^{-9} . 江苏南部地区 O_3 体积分数普遍高于 100×10^{-9} , 特别在宜兴市南(江浙交界处)附近出现区域最高值, 约为 200×10^{-9} . MDA8 O_3 与 1-hr O_3 的空间分布相似, 即江苏北部地区较低, 约为 $(60 \sim 90) \times 10^{-9}$, 且宿迁北部高于 90×10^{-9} , 江苏南部普遍高于 100×10^{-9} , 在宜兴市南出现区域最高值, 约为 150×10^{-9} . 浙江 O_3 高值主要集中在西南和东北部地区, 北部污染较严重, 1-hr O_3 普遍高于 100×10^{-9} , MDA8 O_3 大于 85×10^{-9} . 杭州东部和慈溪市 O_3 体积分数最高, 1-hr O_3 和 MDA8 O_3 分别为 200×10^{-9} 和 150×10^{-9} . 浙江省西南部地区 O_3 相对北部较低, 1-hr O_3 为 $(80 \sim 100) \times 10^{-9}$. 上海市的污染分布与江苏南部情况一致. 从图 5 可以看出, 无论是 1-hr O_3 还是 MDA8 O_3 , 上海东部均高于西部. 安徽省在东部与苏南、浙北交界处, 中部地区合肥市以及周边 O_3 体积分数较高.

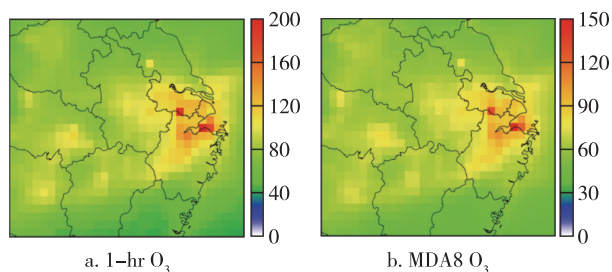


图 5 O_3 体积分数区域分布模拟结果(单位为 10^{-9}).

Fig. 5 Regional distributions of maximum daily average O_3 concentration, for 1-hour (a) and 8-hour (b) values, with unit in 10^{-9}

2.3 区域活性氮氧化物

在对流层中, O_3 是通过 NO_x 和 VOCs 在大气中光化学反应生成的. 在大气的光氧化过程中, 大量 NO_x 会在反应中以含氮化合物的方式存在, 例如硝酸气体(HNO_3)、 N_2O_5 、总有机过氧硝酸酯(RO_2NO_2 , ΣPNs)以及总烷基硝酸酯($RONO_2$, ΣANs)等. 这些化合物和 NO_x 一起定义为活性含氮化合物($NO_y = NO_x + HNO_3 + HONO + 2 \times N_2O_5 + \Sigma PNs + \Sigma ANs$). 它们比 NO_x 在大气中的寿命更长, 特别是溶解性较低的含氮有机物. 活性氮以含氮有机物的形式从 NO_x 源区域输送到其他地区^[24-25], 从而影响区域尺度和全球尺度^[26-29] NO_x 和 O_3 的分布.

结合图 6 与图 7 发现, 长三角地区 NO_y 主要以

NO_x 存在, 占比为 80%, 其次是 HNO_3 、 ΣPNs 和 ΣANs . O_3 的空间分布与 NO_x 和 NO_y 相近, 主要由于 NO_x 是 O_3 的前体物, 且 NO_x 占 NO_y 比重最大. NO_x 与 HNO_3 分布呈北高南低, 而 ΣPNs 和 ΣANs 呈现北低南高, 且 ΣPNs 集中分布在长三角地区的南部.

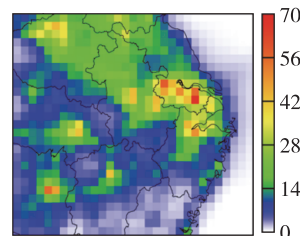


图 6 NO_y 体积分数区域分布模拟结果(单位为 10^{-9})

Fig. 6 Regional distribution of NO_y , with unit in 10^{-9}

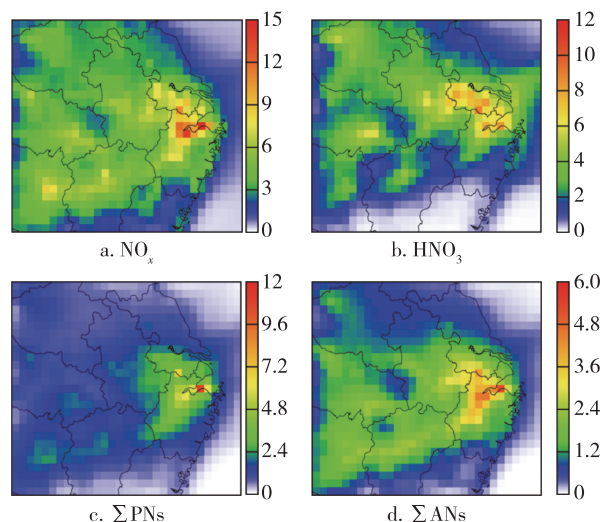


图 7 主要 NO_y 体积分数组分区域分布模拟结果(单位为 10^{-9})

Fig. 7 Regional distributions of major NO_y species, with unit in 10^{-9}

NO_x 的分布在苏南, 如南京、苏州等地达到 50×10^{-9} 以上, 部分地区超过 60×10^{-9} , 在江苏和安徽交界地区中部附近较低为 12×10^{-9} , 浙江省则以浙江北部为主达到 24×10^{-9} 以上, 在钱塘江以南大部分区域在 12×10^{-9} 以下. HNO_3 的分布与 NO_x 不同, 但整体上呈现北高南低. HNO_3 在江苏南部和浙江北部为 6×10^{-9} 以上, 苏北和浙南过渡区域为 $(2 \sim 6) \times 10^{-9}$, 在苏北和浙南地区为 2×10^{-9} 以下. HNO_3 在安徽省大部分区域为 $(2 \sim 6) \times 10^{-9}$, 在安徽南部为 2×10^{-9} 以下, 在安徽中部偏南, 如合肥市、安徽江苏南部交界处超过 6×10^{-9} . 大气中 HNO_3 由 NO_x 多相反应生成, 并经过气-粒分配形成无机硝酸盐. 无机硝酸盐在温度较高

的环境下(如夏季)极易挥发释放 HNO_3 气体.因而 HNO_3 的空间分布与 NO_x 、无机硝酸盐、气溶胶酸度和气溶胶含水量等多个因素相关.

ΣPNs 在江苏南部、上海以及浙江大部分区域为 2.4×10^{-9} 以上,其中浙江北部慈溪市最高达到 12×10^{-9} 以上,其余地区在 2.4×10^{-9} 以下. ΣANs 的空间分布与 ΣPNs 类似,苏南和浙北较高 (3.6×10^{-9} 以上),安徽东南与江浙交界处为 2.4×10^{-9} 以上,上海、浙江中南以及苏南部分区域为 $(1.2 \sim 2.4) \times 10^{-9}$,江苏中部和北部地区低于 1.2×10^{-9} . ΣPNs 和 ΣANs 均由 VOCs 氧化生成,其空间分布与 VOCs 相关.

2.4 区域大气氧化性

我们选取了甲醛 (HCHO)、甲基丙烯醛 (MACR)、甲基乙烯基酮 (MVK) 和氢氧自由基 ($\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$) 对长三角地区大气氧化性进行分析.从图 8 可知, HCHO 主要分布在浙江北部和江苏南部地区,江苏高值出现在无锡、苏州等地区,达到 9×10^{-9} 以上,部分地区达到了 $(12 \sim 15) \times 10^{-9}$.浙江省内, HCHO 高值分布在杭州湾沿岸,其中杭州市和慈溪市高达 15×10^{-9} . HCHO 与 NO_x 的空间分布一致,可能是 VOCs 通过高 NO_x 路径氧化生成.与 HCHO 稍微不同, $\text{MVK} + \text{MACR}$ 的分布在整个华东地区出现了比较明显的分界线,以 30°N 左右为界以南体积分数大于 1.5×10^{-9} ,以北小于 0.7×10^{-9} .浙江全省大多超过 1×10^{-9} ,江苏省和上海均小于 0.7×10^{-9} . MVK 和 MACR 一部分来自于人为源排放,一部分由其他长链 VOCs 经过氧化反应产生.从空间分布看, $\text{MVK} + \text{MACR}$ 与 BVOCs 一致^[30],因而推测本地区 $\text{MVK} + \text{MACR}$ 主要来自 BVOCs 氧化生成.长三角地区 HO_x 体积分数分布与 $\text{MVK} + \text{MACR}$ 分布一致,江苏和上海普遍在 $(0.005 \sim 0.01) \times 10^{-9}$,徐州市、南京市和苏州市部分地区在 0.005×10^{-9} 以下. HO_x 在浙江高于 0.005×10^{-9} ,浙江北部污染区在 0.0015×10^{-9} 以上,

慈溪市以及江浙交界处超过 0.02×10^{-9} .安徽省的分布与江浙总体分布一致,南高北低.由 HCHO 、 MVK 、 MACR 和 HO_x 的分布可知,长三角地区受人为源和自然源排放相互作用的影响.

3 结论

3.1 主要结论

本文利用 CMAQ 区域空气质量模型,并采用复杂光化学反应机制 MCMv3.3.1,对长三角地区臭氧高值时段 2015 年 8 月 27—9 月 5 日进行模拟.通过对人为源排放清单的分析可知,居民源对 VOCs 的贡献最大,占 39.08%,其次是交通运输 (33.25%) 和工业 (25.56%).能源对 VOCs 的贡献最小,约为 2.11%.

长三角地区 O_3 污染主要集中在苏南、上海和浙江三地,其中浙江省 O_3 最高. O_3 与 NO_y 和 NO_x 的空间分布非常相似.对长三角地区活性氧化氮分析发现,其主要组分是 NO_x (80%),其次是硝酸 (HNO_3) ($< 10\%$). HCHO 等其他氧化产物的分布与 NO_x 相似,这很可能是 VOCs 通过高 NO_x 路径氧化生成.甲基乙烯基酮 (MVK) 和甲基丙烯醛 (MACR) 的空间分布与 BVOCs 一致,主要由 BVOCs 氧化生成.长三角地区受到人为排放源和生物排放源之间强烈相互作用的影响.

3.2 创新点与展望

首次使用 MCM 机制对长三角地区污染情况进行模拟.由于 MCM 机制过于复杂导致运算量大,为了提高计算效率我们在模型设置上缩小模拟区域与降低分辨率,这对模拟结果的准确率产生一定的影响.此外在模型输入数据上,对排放清单 (特别是 VOCs) 和气象模拟需要进一步优化.在 CMAQ-MCM 模型上,我们需要进一步对算法进行优化,提高计算效率.

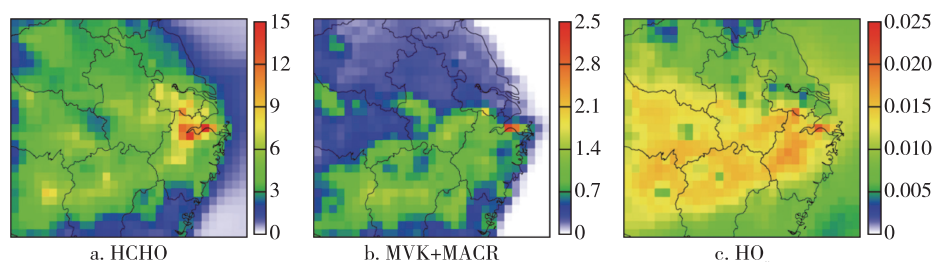


图 8 HCHO 、 $\text{MVK} + \text{MACR}$ 和 HO_x 体积分数区域分布模拟结果 (单位为 10^{-9})

Fig. 8 Regional distribution of HCHO (a), $\text{MVK} + \text{MACR}$ (b), and HO_x (c), with unit in 10^{-9}

参考文献

References

- [1] Li K, Jacob D J, Liao H, et al. Anthropogenic drivers of 2013–2017 trends in summer surface ozone in China[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, 116(2): 422-427
- [2] 胡建林, 张远航. 长江三角洲地区臭氧生成过程分析[J]. 环境科学研究, 2005, 18(2): 13-18
HU Jianlin, ZHANG Yuanhang. Process analysis of ozone formation in the Yangtze River Delta[J]. Research of Environmental Sciences, 2005, 18(2): 13-18
- [3] Chameides W L, Li X S, Tang X Y, et al. Is ozone pollution affecting crop yields in China? [J]. Geophysical Research Letters, 1999, 26(7): 867-870
- [4] Xu J L, Zhu Y X, Li J L. Case studies on the processes of surface ozone pollution in Shanghai[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1999, 49(6): 716-724
- [5] Luo C, St John J C, Zhou X J, et al. A nonurban ozone air pollution episode over Eastern China: observations and model simulations[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2000, 105(D2): 1889-1908
- [6] Cheung V T F, Wang T. Observational study of ozone pollution at a rural site in the Yangtze Delta of China[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(29): 4947-4958
- [7] Wang T, Cheung V T F, Anson M, et al. Ozone and related gaseous pollutants in the boundary layer of Eastern China: overview of the recent measurements at a rural site [J]. Geophysical Research Letters, 2001, 28(12): 2373-2376
- [8] 王会祥, 唐孝炎, 邵可声, 等. 长江三角洲痕量气态污染物的时空分布特征[J]. 中国科学: 地球科学, 2003, 33(2): 114-118
WANG Huixiang, TANG Xiaoyan, SHAO Kesheng, et al. Temporal and spatial distribution characteristics of trace gaseous pollutants in the Yangtze River Delta[J]. Science in China, Ser. D, 2003, 33(2): 114-118
- [9] Heald C L, Jacob D J, Park R J, et al. A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models[J]. Geophysical Research Letters, 2005, 32(18): 109-127
- [10] Vaden T D, Imre D, Beranek J, et al. Evaporation kinetics and phase of laboratory and ambient secondary organic aerosol[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108(6): 2190-2195
- [11] 孙龙. CMAQ 模型的并行效率优化研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2011
SUN Long. Research on parallel efficiency optimization of CMAQ model [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2011
- [12] Hu J L, Wang P, Ying Q, et al. Modeling biogenic and anthropogenic secondary organic aerosol in China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, 17(1): 77-92
- [13] Ying Q, Li J Y. Implementation and initial application of the near-explicit master chemical mechanism in the 3D community multiscale air quality (CMAQ) model[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(19): 3244-3256
- [14] Jenkin M E, Saunders S M, Wagner V, et al. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2003, 3(1): 181-193
- [15] Saunders S M, Jenkin M E, Derwent R G, et al. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2003, 3(1): 161-180
- [16] Jenkin M E, Young J C, Rickard A R. The MCM v3.3.1 degradation scheme for isoprene[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, 15(20): 11433-11459
- [17] 石玉珍, 徐永福, 贾龙. 大气化学机理的发展及应用[J]. 气候与环境研究, 2012, 17(1): 112-124
SHI Yuzhen, XU Yongfu, JIA Long. Development and application of atmospheric chemical mechanisms [J]. Climatic and Environmental Research, 2012, 17(1): 112-124
- [18] 杨学胜, 陈德辉, 张红亮, 等. 非静力中尺度模式的现状及发展趋势[J]. 气象, 2004, 30(1): 3-7
YANG Xuesheng, CHEN Dehui, ZHANG Hongliang, et al. Current status and outlook of non-hydrostatic meso-scale model [J]. Meteorological Monthly, 2004, 30(1): 3-7
- [19] Li M, Zhang Q, Streets D G, et al. Mapping Asian anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds to multiple chemical mechanisms [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14(11): 5617-5638
- [20] Qiao X, Tang Y, Hu J L, et al. Modeling dry and wet deposition of sulfate, nitrate, and ammonium ions in Jiuzhaigou National Nature Reserve, China using a source-oriented CMAQ model: Part I. Base case model results[J]. Science of the Total Environment, 2015, 532: 831-839
- [21] Wiedinmyer C, Akagi S K, Yokelson R J, et al. The Fire INventory from NCAR (FINN): a high resolution global model to estimate the emissions from open burning[J]. Geoscientific Model Development, 2011, 4(3): 625-641
- [22] Hu J L, Chen J J, Ying Q, et al. One-year simulation of ozone and particulate matter in China using WRF/CMAQ modeling system [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 16(16): 10333-10350
- [23] Emery C, Liu Z, Russell A G, et al. Recommendations on statistics and benchmarks to assess photochemical model performance[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2017, 67(5): 582-598
- [24] 王明星. 大气化学[M]. 北京: 气象出版社, 1991
WANG Mingxing. Atmospheric chemistry [M]. Beijing: China Meteorological Press, 1991
- [25] Liang J Y, Horowitz L W, Jacob D J, et al. Seasonal budgets of reactive nitrogen species and ozone over the United States, and export fluxes to the global atmosphere [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1998, 103(D11): 13435-13450
- [26] Horowitz L W, Liang J Y, Gardner G M, et al. Export of

- reactive nitrogen from North America during summertime: sensitivity to hydrocarbon chemistry [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1998, 103 (D11): 13451-13476
- [27] Perring A E, Pusede S E, Cohen R C. An observational perspective on the atmospheric impacts of alkyl and multifunctional nitrates on ozone and secondary organic aerosol [J]. Chemical Reviews, 2013, 113(8): 5848-5870
- [28] Paulot F, Ginoux P, Cooke W F, et al. Sensitivity of nitrate aerosols to ammonia emissions and to nitrate chemistry: implications for present and future nitrate optical depth [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 16(3): 1459-1477
- [29] Hudman R C, Jacob D J, Cooper O R, et al. Ozone production in transpacific Asian pollution plumes and implications for ozone air quality in California [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2004, 109, DOI: 10.1029/2004JD004974
- [30] Li J Y, Zhang H W, Ying Q, et al. Impacts of water partitioning and polarity of organic compounds on secondary organic aerosol over Eastern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, 20(12): 7291-7306

Summertime ozone and atmospheric oxidation capacity over the Yangtze River Delta using the CMAQ-MCM model

ZHANG Haowen¹ LI Jingyi^{1,2,3} LI Lin¹ YING Qi⁴ HU Jianlin^{1,2,3}

1 School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044

2 Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044

3 Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044

4 Texas A&M University, College Station, Texas 77843, USA

Abstract Air quality has always been a public concern, especially when regional air pollution episodes occurred in several typical regions of China, such as the Beijing-Tianjin-Hebei region, the Yangtze River Delta (YRD), and the Pearl River Delta. However, the decrease of fine particulate matter ($PM_{2.5}$) would somehow stimulate surface ozone production. Traditional air quality models usually use a simplified photochemical reaction mechanism to simulate the ozone concentration and its precursors with fitted kinetics and products based on chamber experiments, which leads to large discrepancies between model predictions and actual observations. To solve this problem, a near-explicit photochemical mechanism, the Master Chemical Mechanism (MCM) was implemented into the Community Multi-scale Air Quality model (CMAQ) to investigate a high ozone episode during August 27th to September 5th of 2015 over the YRD. The model can generally reproduce the temporal variation of ozone and its precursors in six representative cities. Statistical analysis of the maximum daily averaged 8-hour O_3 showed that both the normalized mean bias (NMB) and normalized mean error (NME) met the criteria, with the best performances in Xuzhou (NMB = -0.15 and NME = 0.23). In the YRD, residential source contributed most to the total VOCs, accounting for 39.08%, followed by transportation (33.25%) and industry (25.56%). Power plants contributed least to the total VOCs for about 2.11%. Further analysis of reactive oxidized nitrogen (NO_y), which is the reservoirs of NO_x , indicated that its majority was NO_x (80%), followed by the nitric acid ($HNO_3 < 10\%$) in the YRD. The spatial distribution of O_3 was very similar to those of NO_y and NO_x . The distributions of other oxidized products, such as HCHO was similar to that of NO_x , perhaps due to the production by VOCs oxidation under high NO_x conditions. Methyl vinyl ketone (MVK) and methacrolein (MACR) were possibly formed by oxidation of biogenic VOCs, estimated from their similar spatial distributions with that of the BVOCs. The air pollutants in the YRD is affected by strong interactions between anthropogenic and biogenic emissions.

Key words O_3 ; VOCs; CMAQ-MCM; photochemical mechanism