

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第11期

Vol.36 No.11

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



长江三角洲夏季一次典型臭氧污染过程的模拟

张亮, 朱彬*, 高晋徽, 康汉青, 杨鹏, 王红磊, 李月娥, 邵平

(南京信息工程大学, 气象灾害预报预警与评估协同创新中心, 中国气象局气溶胶-云-降水重点开放实验室, 南京 210044)

摘要: 利用 WRF/Chem 空气质量模式对长江三角洲夏季一次典型臭氧(O₃)污染过程的时空分布特征和物理化学机制进行了数值模拟研究. 结果表明, 模式能够合理地再现这次长江三角洲夏季典型 O₃ 污染过程的时空分布特征和演变规律. 2013 年 8 月 10~18 日, 长江三角洲主要受副热带高压影响, 晴天、高温和小风的气象条件有利于光化学污染的形成. 模拟结果表明, 长江三角洲地区气象场、地理位置、区域输送和化学生成都对 O₃ 的时空分布有影响. 敏感性实验表明, 上海 O₃ 浓度在海洋性气流影响下较低, 但上海排放源对长江三角洲 O₃ 浓度时空分布的影响较为显著; 南京近地面高浓度 O₃ 主要贡献为化学生成(烯烃和芳香烃)和高层 O₃ 的垂直输送, 杭州和苏州近地面高浓度 O₃ 主要来源于物理过程. 在 O₃ 生成速率最大时(11~13 h)对 O₃ 前体物减排, 对长江三角洲 15:00 的 O₃ 峰值浓度影响较为明显.

关键词: 臭氧; WRF/Chem; 过程分析; 排放源; 长江三角洲

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)11-3981-08 DOI: 10.13227/j. hjkx. 2015. 11. 006

Modeling Study of A Typical Summer Ozone Pollution Event over Yangtze River Delta

ZHANG Liang, ZHU Bin*, GAO Jin-hui, KANG Han-qing, YANG Peng, WANG Hong-lei, LI Yue-e, SHAO Ping

(Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: WRF/Chem model was used to analyze the temporal and spatial distribution characteristics and physical and chemical mechanism of a typical summer ozone pollution event over Yangtze River Delta (YRD). The result showed that the model was capable of reproducing the temporal and spatial distribution and evolution characteristics of the typical summer ozone pollution event over YRD. The YRD region was mainly affected by the subtropical high-pressure control, and the weather conditions of sunshine, high temperature and small wind were favorable for the formation of photochemical pollution on August 10-18, 2013. The results of simulation showed that the spatial and temporal distribution of O₃ was obviously affected by the meteorological fields, geographic location, regional transport and chemical formation over YRD. The sensitivity experiment showed that the O₃ concentration affected by maritime airstream was low in Shanghai, but the impact of Shanghai emissions on the spatial and temporal distribution of O₃ concentration over YRD was significant; The main contribution of the high concentration of O₃ in Nanjing surface was chemical generation (alkene and aromatic) and the vertical transport from high-altitude O₃, whereas the main contribution of the high concentration of O₃ in Hangzhou and Suzhou was physics process. The influence of the 15:00 peak concentration of O₃ over YRD was very obvious when O₃ precursor was reduced at the maximum O₃ formation rate (11-13 h).

Key words: ozone; WRF/Chem; process analysis; emission source; Yangtze River Delta

随着我国工业化进程和经济的快速发展, 城市规模不断扩大, 使得越来越多的污染物排放到大气中, 大气环境问题日益突出, 直接威胁着人类的健康^[1-3]. 其中以高浓度臭氧(O₃)为标志的严重光化学污染成为研究城市空气质量关注的焦点^[4-8], O₃ 是一种主要由 NO_x 和 VOCs 在光照作用下生成的二次污染物^[9-13].

国内外的一些学者对 O₃ 区域污染做了大量的研究工作. 徐家骝等^[14]、洪盛茂等^[15]、郑向东等^[16]的研究发现在高温、低湿、小风气象条件下易出现高浓度 O₃. 陆克定等^[17]研究发现珠三角城市地区的光化学污染主要受人为排放的碳氢化合物控

制. Ling 等^[18]研究发现在香港地区对不同来源的 VOCs 削减来有效控制 O₃ 生成. 李浩等^[19]研究表明, 工业生产过程中的 VOCs 排放以及流动源大气污染物排放, 是造成长江三角洲区域夏季高浓度 O₃ 的主要人为源. 胡建林等^[20]分析了长江三角洲地区 O₃ 的生成过程, 发现大气具有较强的氧化性. 徐俊等^[21]通过 O₃ 生成过程分析表明北京夏

收稿日期: 2015-05-16; 修订日期: 2015-06-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(41275143); 公益性行业(气象)科研专项(201206011); 江苏省高校自然科学基金研究重大基础研究项目(12KJA170003)

作者简介: 张亮(1989~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境与大气化学, E-mail: 841719192@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: binzhu@nuist.edu.cn

季近地层 O_3 浓度升高主要依赖边界层内高层大气 O_3 的垂直输送. 李莉等^[22] 模拟研究发现在长江三角洲区域光化学污染区域输送与化学转化的作用在长江三角洲地区表现得十分突出. Jeon 等^[23] 模拟研究发现在首尔下风区域朝鲜半岛春川农村的高浓度 O_3 形成机制与 $NO_x/VOCs$ 比率改变有关. Zhu 等^[24] 模拟研究上海城市下垫面对下游城市昆山 O_3 浓度的影响. 朱帅等^[25] 模拟结果表明气象场对长江三角洲地区空气污染分布形式起着至关重要的作用. 赵春生等^[26] 对长江三角洲地区 O_3 模拟发现, 物理因子(平流输送和垂直湍流输送)的作用和化学因子的作用同样重要. Huang 等^[27] 和 Jiang 等^[28] 发现在珠江三角洲夏季 O_3 污染过程与热带气旋之间的密切关系.

长江三角洲是我国东部沿海经济最发达、人口最密集的地区,严重的环境问题给当地的生态环境和人类的身体健康带来的严重危害,因此对长江三角洲夏季 O_3 区域污染过程的模拟研究显得很有必要. 本研究采用区域大气动力-化学耦合模式 WRF/Chem 对长江三角洲夏季典型 O_3 污染过程进行模拟分析,目的在于研究长江三角洲夏季典型 O_3 污染过程的时空分布特征、物理化学机制以及城市间的相互影响,旨在为控制长江三角洲夏季 O_3 污染防控提供科学支撑.

1 材料与方法

1.1 观测资料

本文用到的实况资料包括:2013年8月10~18日南京、苏州、杭州地区自动气象监测站的气象场数据,文中主要涉及到温度、风速和风向;南京、苏州、杭州地区大气成分监测站 O_3 浓度数据.

1.2 模式介绍与设置

本研究采用的 WRF/Chem 模式是由美国大气研究中心(NCAR)、美国太平洋西北国家实验室(PNNL)、美国国家海洋及大气管理局(NOAA)共同开发完成的中尺度大气动力-化学耦合模式^[29],该模式除了可以计算各种动力参数和微物理变量(如:风温度边界层云雨过程等)外,在其化学部分还包括了完整的传输(平流对流和扩散)、干/湿沉降、化学过程,模式最大的优点是气象模块与化学传输模块在时间和空间分辨率上完全耦合.

研究区域为长江三角洲地区,模式使用了一层区域模拟方案,中心经纬度为(32°N,119°E)投影方式为 Lambert 投影,两条经纬度分别为北纬 30°和北

纬 60°. 网格数为 50×50 ,水平分辨率为 12 km,垂直方向划分为 27 层. 气象输入数据采用美国国家环境预测中心(NCEP)发布的再分析数据,网格分辨率为 $1^\circ \times 1^\circ$,时间分辨率为 6 h. WRF/Chem 模式的气相化学机制选用 CBM-Z 方案,它包含了 55 种物质和 134 个化学反应. 光化学反应过程所需要的光解率由在线的 Fast-J 方法计算,在计算过程中考虑了大气粒子对太阳辐射的散射、吸收作用,每小时(模式时间)为气相化学模块更新一次光解率. 模式模拟选用了 Lin 微物理参数化方案,RRM 长波辐射方案,Godard 短波辐射方案, Noah 陆面方案, TKE 边界层方案. 本文所用的排放源是 The Intercontinental Chemical Transport Experiment-Phase B (INTEX-B) 2006 年东亚排放源清单, Model of Emissions and Gases from Nature (MEGAN) 生物质排放源,模式的化学和初始边界条件由 Model for Ozone And Related Chemical Traces version 4 (MOZART-4) 提供. 本文选择 2013 年 8 月 7~18 日为模拟研究时段.

1.3 天气形势

由香港天文台 (<http://gb.weather.gov.hk/contentc.htm>) 公布的天气图表明:在 8 月 10~18 日具有类似的天气形势,长江三角洲受副热带高压控制,受下沉气流影响,天气晴朗少云,太阳辐射较强,天气形势相对比较稳定. 其次由于大气环流异常,该期间强台风“尤特”在南海一带活动,加剧了副热带高压控制强度,导致出现高温、小风气象条件,充足的太阳光照与高温天气为 O_3 的光化学生成提供了有利条件. 地面主导风向为东南风且风速较小,污染物难以扩散,为 O_3 前体物的排放累积创造条件. 图 1 为南京、苏州和杭州气象条件和 O_3 观测值和模拟值的对比,由图可见该期间长江三角洲 O_3 污染较为严重,需指出各站点 O_3 浓度超过最新的国家二级空气质量标准^[30] 约 100×10^{-9} (体积分数)的是:南京的 8 月 11、12、13、14、17 日;苏州的 8 月 10、11、12 日;杭州的 8 月 10、11、12、15 日. 在 8 月 19~23 日长江三角洲受台风“潭美”外围的影响,主要受低气压控制,风向为东风、风速较大、温度下降,期间出现局部阵雨,该气象条件不利于光化学反应而有利于 O_3 的扩散.

1.4 模式验证

由图 1 可见,模式合理地再现了 8 月 10~18 日南京、苏州和杭州的温度、风向、风速、 O_3 浓度的时空分布以及演变规律. 需指出虽然模式能

很好地模拟出这段时间的气象场和 O_3 的变化趋势,但是还存在些模拟误差,如南京在 8 月 14 日低估了 O_3 的峰值,在 8 月 15、16 日模式高估了 O_3 的峰值. 这可能是由于模式较粗的网格分辨率不能很好地反映观测点局地气象要素,并且模

式所用的排放源分辨率较粗,难以反映观测点周围实时的污染物排放强度. 在 8 月 10~18 日长江三角洲地区出现夏季典型 O_3 污染过程期间,南京、苏州、杭州各站点 O_3 浓度模拟与观测的相关性分别达到了 0.87、0.85、0.82.

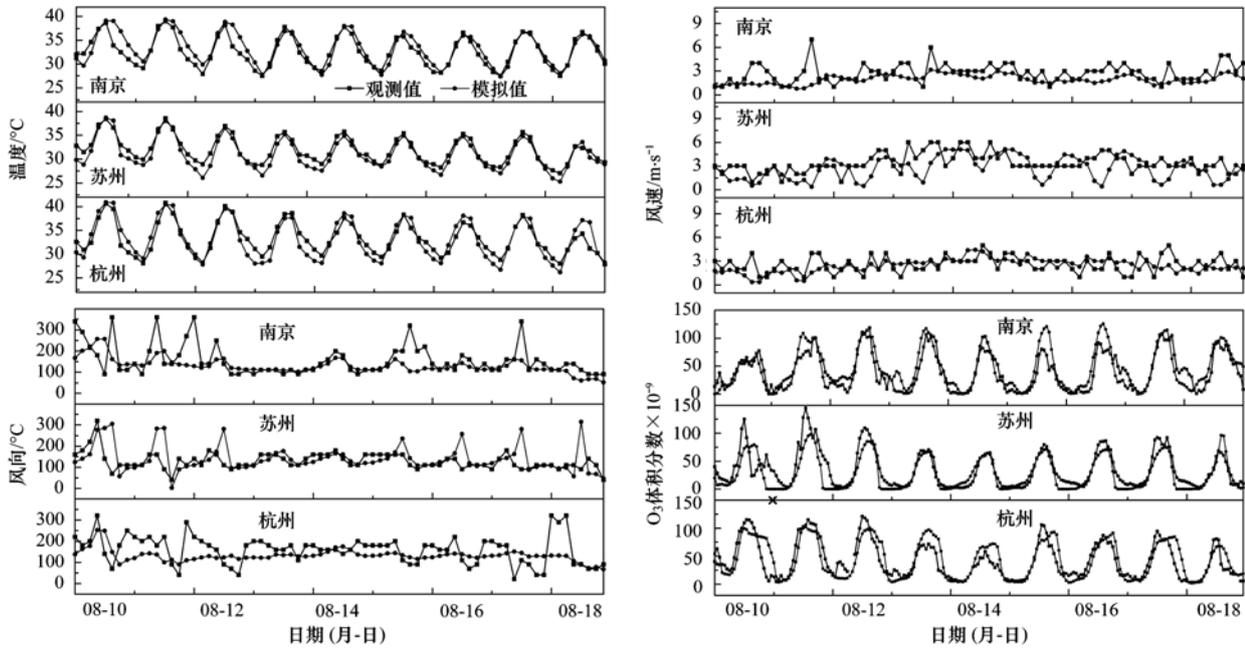


图 1 南京、苏州、杭州气象条件和 O_3 观测值和模拟值的对比

Fig. 1 Comparison of simulation and observation results of the meteorological condition and O_3 concentration in Nanjing, Suzhou, Hangzhou

2 结果与讨论

2.1 O_3 区域与垂直分布特征

图 2 为长江三角洲 VOCs 和 NO 人为源排放的水平分布,从中可知在南京、杭州、苏锡常和上海 O_3 前体物较为丰富,是光化学反应形成高浓度 O_3 污染过程的必要条件. 本次研究为长江三角洲夏季典型 O_3 污染过程,选取研究时间为 2013 年 8 月 10~18 日. 从前面的气象条件分析来看,整个污染期间的天气形势类似,各站点的风速、风向、温度的变化也基本一致,因此用平均值来表示整个污染期 O_3 的日变化过程,探讨长江三角洲夏季典型 O_3 污染过程区域与垂直分布特征. 图 3(a)~3(d)为 8 月 10~18 日 12:00、15:00、18:00、21:00 近地面 O_3 平均浓度和风场模拟结果. 如图 3(b)所示, O_3 浓度在 15:00 左右达到峰值,高浓度 O_3 位于南京与南京的东部苏锡常城市区域. 在盛行东南风的条件下,将 O_3 前体物以及光化学反应生成的 O_3 从南京、上海和苏锡常等城市市区向下风区域输送,形成大范围的 O_3 污染. 南京 O_3 浓度

在该期间一直处于高值. 苏州在该期间 O_3 浓度较大,受上风区域上海的影响较大,在盛行东南风的条件下,将上海光化学反应生成的 O_3 和 O_3 前体物输送到下风区域. 杭州地区 O_3 污染在整个长江三角洲并不显著, O_3 浓度主要是由杭州的天气特点和上风区域萧山工业分布特点决定的^[15]. 需指出上海地区在该期间 O_3 浓度一直较低,虽然上海在整个长江三角洲源排放最强,但是由于在该期间盛行东南风的条件下,将海洋的清洁气流吹向上海等区域,对上海等区域的 O_3 稀释作用较大,使 O_3 浓度下降. 在夜间[图 3(d)]上海、昆山、苏州 O_3 浓度显著低于其周围区域,形成了一个大规模的 O_3 低值区域.

图 3(e)~3(h)为 8 月 10~18 日 12:00、15:00、18:00、21:00 经过南京、苏州和上海的 O_3 平均浓度和风场垂直剖面图. 从中可见,在该期间长江三角洲地区受副热带高压影响,存在下沉气流,导致该期间大气边界层较为稳定,因此对于 O_3 的向上输送和扩散较为困难. 由图 3(f)可见在白天南京 O_3 生成量相对于苏州等城市明显较大,且在垂直高

度2 000 m处也有着较高浓度的 O₃, 在上海至苏州 O₃ 浓度出现逐渐上升的分布特征. 由图3(h)可见,

在夜间 O₃ 浓度随高度逐渐上升, 在南京、苏州的下风区域 500 ~ 1 000 m左右的高空存在 O₃ 残留层.

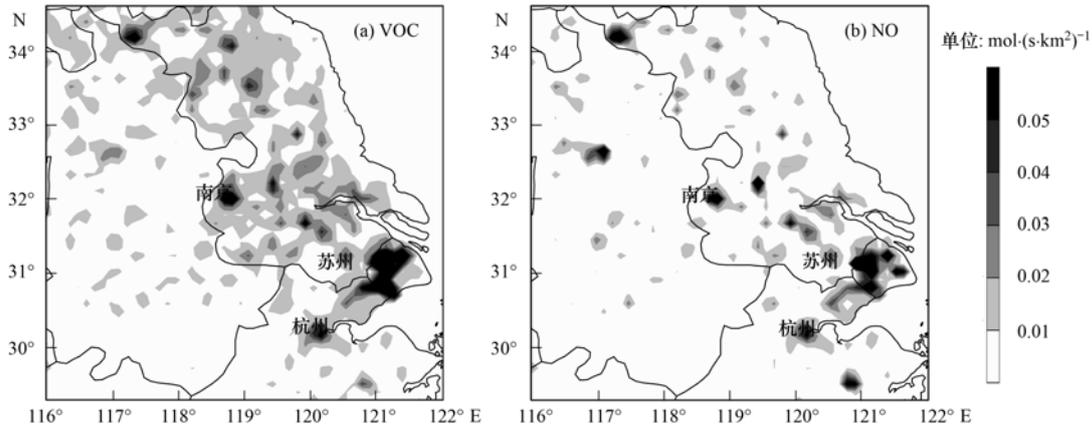


图2 VOCs 和 NO 源排放的水平分布

Fig. 2 Horizontal distribution of VOC and NO emission sources

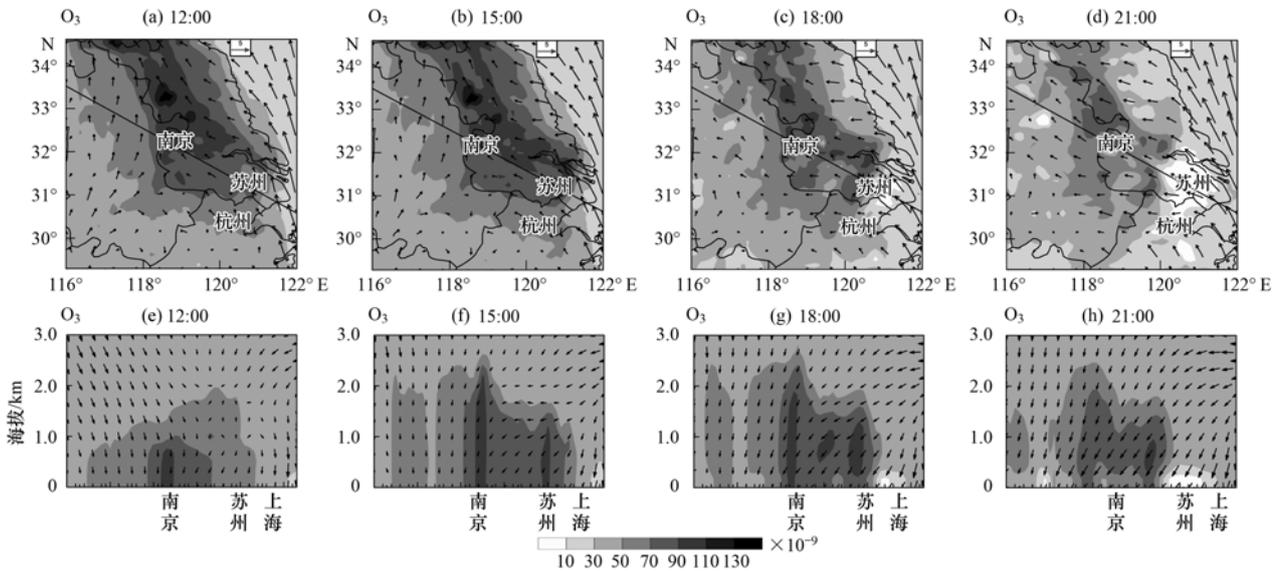


图3 8月10~18日12:00、15:00、18:00、21:00近地面 O₃ 平均浓度和风场以及经过南京、苏州、上海的 O₃ 平均浓度和风场垂直剖面

Fig. 3 Near-ground average concentration of O₃ and wind field at 12:00, 15:00, 18:00, 21:00 on August 10-18 as well as the average concentration of O₃ and vertical profile of wind field through Nanjing, Suzhou, Shanghai

2.2 O₃ 生成的过程分析

为了深入研究长江三角洲典型夏季 O₃ 污染过程, 通过计算各过程对 O₃ 生成的贡献量来分析这次 O₃ 污染形成过程. WRF/Chem 模式提供的过程量分别为: 化学过程、垂直混合、对流过程、垂直平流以及水平平流, 需指出在模式的第一层内干沉降包含在垂直混合中. 图4为8月10~18日南京、苏州和杭州近地面、500 m、1 000 m高度 O₃ 浓度以及各物理化学过程对 O₃ 浓度贡献日平均的时间序列. 从中可见, 在南京近地层白天较高的 O₃ 浓度主要依赖于化学生成和高层 O₃ 向下的垂直输送. 夜间化

学过程为消耗 O₃; 垂直混合正贡献较大; 水平平流在大部分时间倾向于消耗 O₃; 对流过程几乎没有贡献. 化学过程正负贡献的改变, 主要由于在白天光化学反应生成 O₃ 的速率大于 NO 消耗 O₃ 的速率. 在傍晚以后, 一方面光化学反应不再进行, 另一方面下班高峰时机动车大量排放的 NO_x 消耗 O₃. 在 500 m 高度处整个白天的化学过程都维持 O₃ 生成, 且贡献量高于近地层; 垂直输送的贡献相对于近地面较小; 垂直混合和水平平流过程消耗 O₃. 夜间 500 m 高度处相对于近地面, 各过程对 O₃ 的源汇贡献都比较小. 在 1 000 m 高度处各过程与 500 m 高

度处类似,各过程贡献量相对于 500 m 高度处而言较小. 在苏州各过程对 O_3 生成贡献与南京差异较大,白天近地面高浓度 O_3 主要依赖于垂直混合和水平平流;垂直平流消耗 O_3 ;化学过程一直消耗 O_3 ,主要由于在风场作用下,上海排放大量 NO_x 向昆山、苏州输送,风场遇到城市建筑后风速迅速下降,一次排放的 NO_x 会大量堆积在上海、昆山、苏州区域,加剧对 O_3 的消耗,导致苏州白天光化学反应生成 O_3 速率远小于 NO 消耗 O_3 的速率. 在傍晚 19:00 左右化学过程消耗 O_3 达到最大,在夜间除了化学反应过程消耗 O_3 以外其它过程几乎没有贡献,因此夜间[图 3(d)]在上海、昆山、苏州形成了一个大规模的 O_3 低值区域^[24]. 在 500 m 高度处,化学过程与近地面相反,处于维持 O_3 生成;垂直混合与近地面相反,处于消耗 O_3 ;垂直平流和水平平流对 O_3 的生成贡献与近地面相似. 在 1 000 m 高度处的化学过程和垂直混合与 500 m 高度处类似,垂直平流做负贡献. 在杭州近地面各过程对 O_3 生成的贡献与南京类似,各过程贡献量相对于南京而言较

小. 在 500 m 和 1 000 m 高度处各过程对 O_3 生成的贡献与苏州类似,各过程贡献量相对于苏州而言较小. 由于长江三角洲地区气象场、地理位置、区域输送和化学生成差异,造成不同城市的各过程对 O_3 生成的贡献量存在明显区别,将显著影响 O_3 的时空分布(图 3).

由图 3(e)~3(h)和图 4 可见南京、苏州近地层和 500 m、1 000 m 高层 O_3 浓度日变化都存在明显差异. 在中午前后,较强的湍流混合使得高层和近地层 O_3 浓度十分接近;在傍晚以后,500 m、1 000 m 高层 O_3 不像近地层下降到较低的浓度,而是在整个夜间维持一定的浓度水平,形成 O_3 残留层. 这是由于夜晚大气层结较稳定,垂直运动较弱,人类活动大量排放的 NO 被限制在地表,造成近地面 O_3 浓度显著下降. 残留层中的高浓度 O_3 在第二天通过垂直扩散向地面输送,造成城市地表再次形成高浓度的 O_3 污染^[31]. 在杭州近地层和高层 O_3 浓度日变化也存在明显差异,在中午前后高层的 O_3 浓度远低于近地面,主要由于化学生成和其他物理

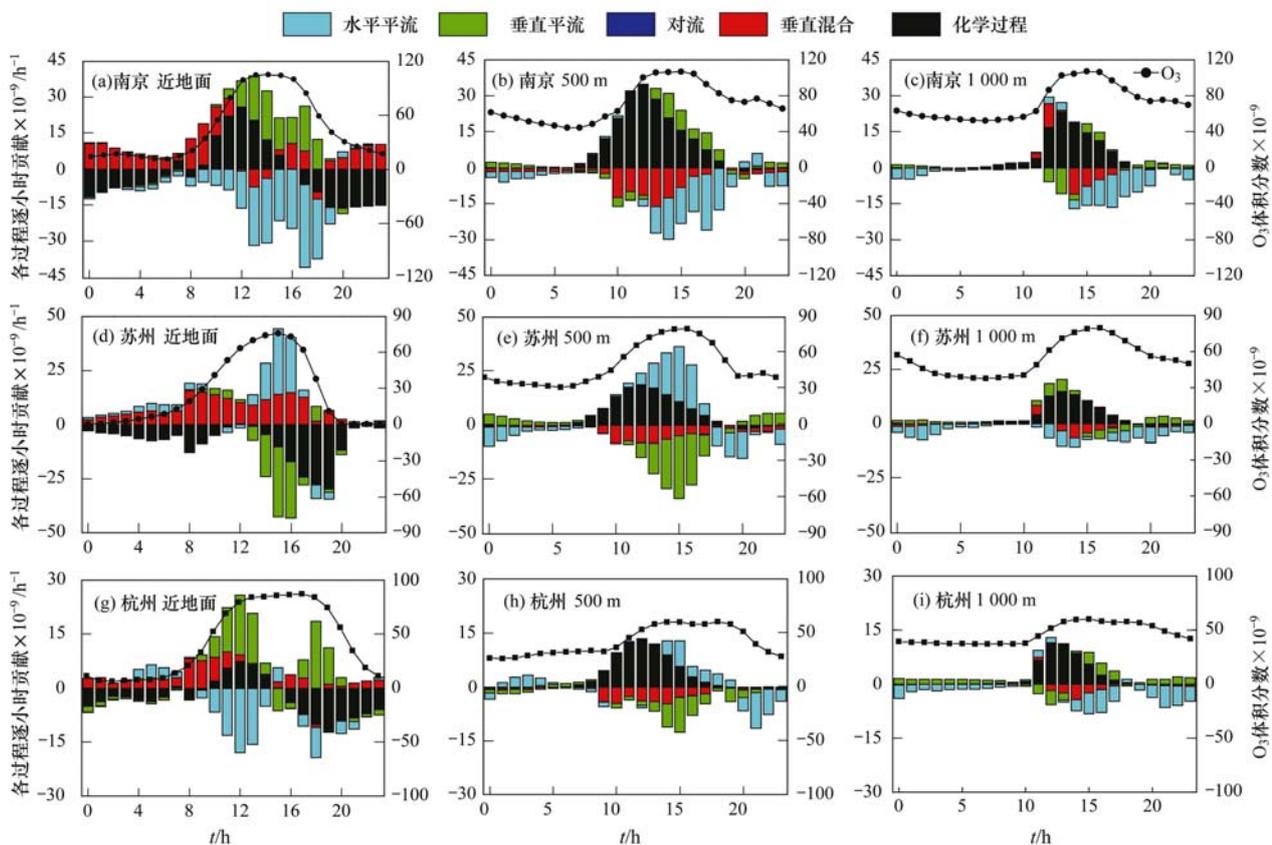


图 4 8 月 10~18 日南京、苏州、杭州近地面、500 m、1 000 m 高度 O_3 浓度以及各物理化学过程对 O_3 浓度贡献的日平均的时间序列

Fig. 4 Time series of the daily average contributions of O_3 concentration over Nanjing, Shanghai, Hangzhou at surface, 500 m, 1 000 m and individual physical and chemical processes to O_3 concentration to during August 10-18

过程贡献较小,在夜间和南京、苏州类似,高层 O_3 在夜间维持一定的浓度水平,形成 O_3 残留层。

2.3 上海排放源对长江三角洲 O_3 影响敏感性实验

由前面讨论可知,虽然上海受到海洋性气流的影响,造成本地 O_3 浓度偏低,但在有利于光化学反应的天气条件和本地排放源较强的情况下,对下风城市 O_3 的影响值得讨论分析。 O_3 的生成与前体物是非线性关系,如 Tie 等^[32] 分别通过增加上海地区 NO_x 、VOCs 排放,来分析上海排放源对下风区域的影响,发现增加 NO_x 将显著减小 O_3 浓度,而增加 VOCs 将显著增加 O_3 浓度。本文为了研究上海地区排放源将对整个长江三角洲的影响,因此采用敏感性实验,将上海地区排放源设为 0,这样就能直观地分析上海地区排放源对下风区域的影响。图 5 为 8 月 12、13、16、18 日 15:00 上海排放源开、关后地

面 O_3 浓度差值分布和风场。从中可见,上海地区排放源对本地 O_3 贡献较小,但对下风区域影响较为明显。在不同的风场作用下,上海地区排放源对整个长江三角洲 O_3 的贡献区域分布存在明显的差异。如上海地区排放源在 8 月 12、13、16、18 日 15:00,对南京 O_3 贡献分别为 7×10^{-9} 、 13×10^{-9} 、 9×10^{-9} 、 24×10^{-9} (体积分数),对苏州 O_3 贡献分别为 16×10^{-9} 、 4×10^{-9} 、 27×10^{-9} 、 64×10^{-9} (体积分数)。由图 5 也可见,上海地区排放源对下风区域苏州和南通 O_3 的贡献最大,在南京的下风区域 O_3 的贡献也较为明显,影响范围达到了 450 km 左右。模拟结果表明:气象场对区域空气污染分布形式起着至关重要的作用,同时在适当的风场作用下,上海地区排放源可以对其周边地区乃至整个长江三角洲地区的空气质量造成很大影响。

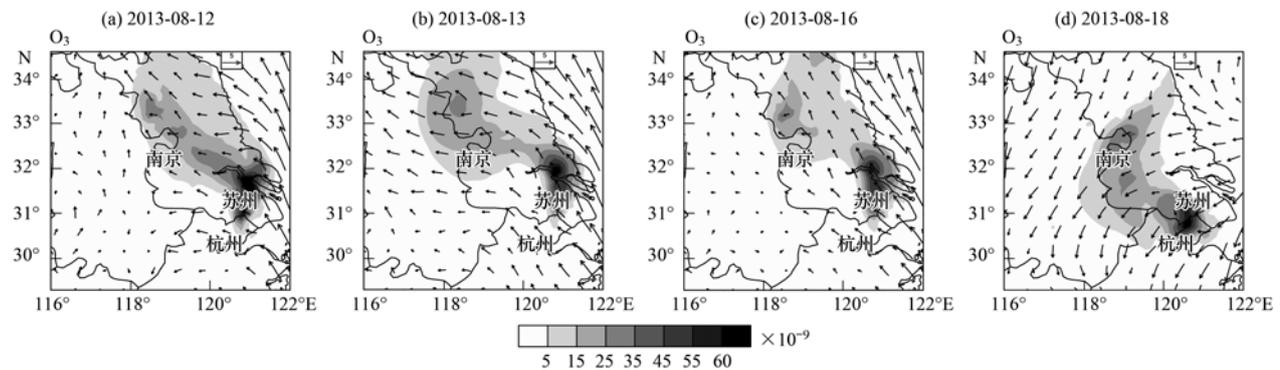


图 5 8 月 12、13、16、18 日 15:00 上海排放源开、关后地面 O_3 浓度差值和风场分布

Fig. 5 Distribution of the difference of surface concentration of O_3 before and after opening of the Shanghai emission source and the wind field at 15:00 on August 12, 13, 16, 18

2.4 长江三角洲 O_3 前体物对 O_3 影响敏感性实验

Sillman^[33] 提出, $HCHO/NO_y$ (含氮气体的总和) 的比例可用来区别 O_3 的形成是位于 NO_x 控制区还是 VOC 控制区。当这一比值大于 0.28 时, O_3 的形成位于 NO_x 控制区; 比值小于 0.28 时, 位于 VOCs 控制区。图 6 为 8 月 10~18 日近地面平均 $HCHO/NO_y$ 比值和风场。从中可见, 在长江三角洲经济较发达城市的 O_3 几乎都位于 VOCs 控制区, 削减 NO_x 有可能增大 O_3 的浓度, 因此必须控制 VOCs 的排放量。最为经济有效的控制 O_3 的措施不是降低所有 VOCs 的排放, 而是针对 O_3 产生潜力较大的物种, 降低它们的排放量, 因此研究 VOCs 各个物种浓度变化对 O_3 贡献这一问题具有很大的指导意义。

表 1 给出敏感性实验的不同设置, 共有 5 组实验。分别为: 标准排放源 Run-0, 将烷烃 Run-1、烯烃 Run-2、芳香烃 Run-3 源排放分别设置为 0。在南

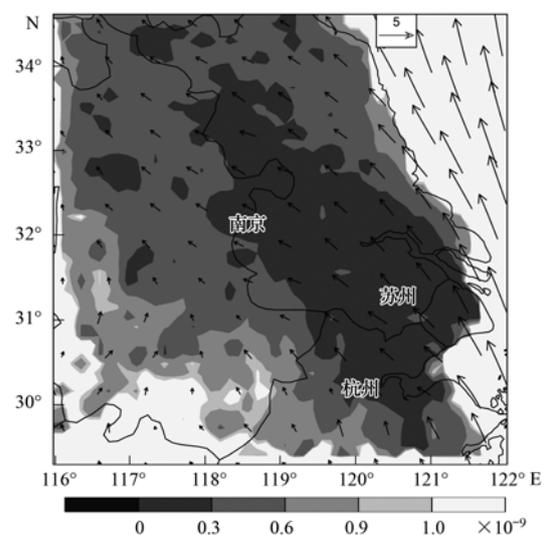


图 6 8 月 10~18 日近地面平均 $HCHO/NO_y$ 比值和风场

Fig. 6 Average near-ground ratio of $HCHO/NO_y$ and wind field during August 10-18

苏州、杭州近地面发现 O_3 的形成和消散非常的明显(图 4), 在 12:00 左右, 光化学反应强度较强, O_3 白天光化学生成速率达到最大, 在 19:00 左右 O_3 夜间消散速率达到最大, 因此在 11 ~ 13 h 将 O_3 所有前体物的源排放关掉 Run-4. 在合理的条件下, 有效的节能减排对 O_3 浓度峰值的影响, 将对以后的环境治理提供一些参考建议.

表 1 敏感性实验的不同设置¹⁾

Table 1 Sensitivity experiment with different settings

类型	Run-0	Run-1	Run-2	Run-3	Run-4
e_eth	Y	X	Y	Y	X
e_hc3	Y	X	Y	Y	X
e_hc5	Y	X	Y	Y	X
e_th8	Y	Y	Y	Y	X
e_ol2	Y	Y	X	Y	X
e_olt	Y	Y	X	Y	X
e_oli	Y	Y	X	Y	X
e_tol	Y	Y	Y	X	X
e_xyl	Y	Y	Y	X	X

1) Y 表示打开该物种, X 表示关掉该物种

图 7 为 8 月 10 ~ 18 日 15:00 的标准排放源与各敏感性实验近地面平均 O_3 浓度差值和风场分布. 从中可知, 烷烃由于大气光化学活性很弱, 对 O_3 生成贡献是最小. 烯烃和芳香烃活性较强, 对臭氧的生成贡献较大, 如在南京烯烃和芳香烃对 O_3 贡献分别达到 23.3%、17.2%. 在杭州和苏州烯烃和芳香烃贡献较小, 由于在杭州和苏州近地面的化学过程贡献较少且大部分为负贡献(图 4), 高浓度 O_3 主要来源于物理过程(苏州为水平平流和垂直混合, 杭州为垂直平流和垂直混合), 南京近地面化学过程贡献较大, 因此改变量较为明显. 将 11 ~ 13 h 的 O_3 所有前体物源排放关掉的情况下, 发现将显著地改变长江三角洲 15:00 的 O_3 的浓度峰值(南京、苏州、杭州分别达到 24.8%、27.2%、25.2%). 以上分析可见, 南京地区 VOCs 的臭氧生成能力较强, 苏州和杭州地区 VOCs 的臭氧生成能力次之, 苏州臭氧生成主要受上风区域上海排放的 VOCs 影响较为明显.

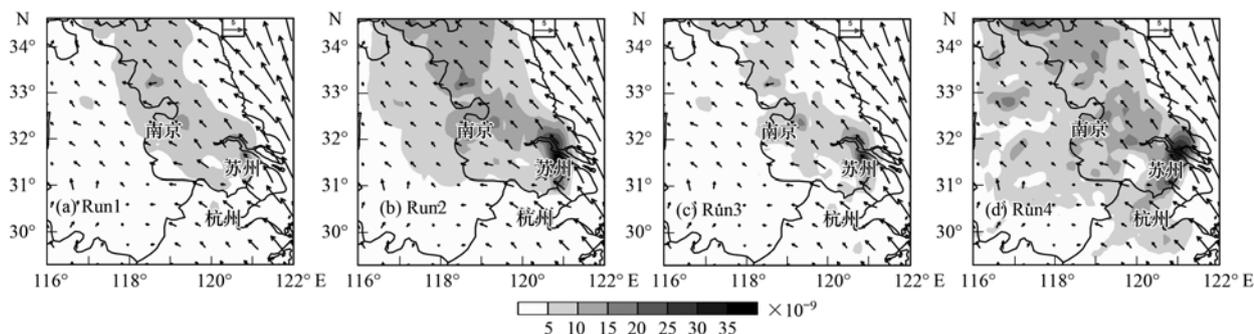


图 7 8 月 10 ~ 18 日 15:00 的标准排放源与各敏感性实验近地面平均 O_3 浓度差值和风场分布

Fig. 7 Distribution of the difference of the average near-ground concentration of O_3 and wind field for the standard emission source and each sensitivity experiment

3 结论

(1) 8 月 10 ~ 18 日长江三角洲地区受副热带高压控制, 晴朗少云、高温、风速较小的气象条件, 非常有利于光化学污染形成. 模拟结果和观测数据对比表明: WRF/Chem 空气质量模式再现了长江三角洲夏季典型 O_3 污染过程的时空分布和演变规律. 在污染期间, 南京、苏州和杭州 O_3 模拟与观测的相关性分别达到了 0.87、0.85、0.82.

(2) 模拟结果显示: 长江三角洲地区气象场、地理位置、区域输送和化学生成都对 O_3 的时空分布有影响. 上海 O_3 受到海洋性气流影响浓度较低, 但上海排放源对长江三角洲 O_3 浓度的时空分布影

响较为显著.

(3) 南京近地面高浓度 O_3 主要贡献为化学生成(烯烃和芳香烃)和高层 O_3 的垂直输送, 在杭州和苏州烯烃和芳香烃对 O_3 贡献较小, 近地面高浓度 O_3 主要来源于物理过程(苏州为水平平流和垂直混合, 杭州为垂直平流和垂直混合). 在 O_3 生成速率最大时(11 ~ 13 h), 对 O_3 前体物减排, 对长江三角洲 15:00 的 O_3 峰值浓度影响较为明显(南京、苏州、杭州分别达到 24.8%、27.2%、25.2%).

参考文献:

- [1] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [2] 秦瑜, 赵春生. 大气化学基础[M]. 北京: 气象出版社, 2003.

- [3] Zhao C S, Tie X X, Wang G L, *et al.* Analysis of air quality in eastern China and its interaction with other regions of the world [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2006, **55** (3): 189-204.
- [4] Geng F H, Zhao C S, Tang X, *et al.* Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: A case study [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(5): 989-1001.
- [5] 高晋徽. 长江三角洲典型地区气体污染物的观测和数值模拟研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2012.
- [6] Akimoto H. Global air quality and pollution [J]. *Science*, 2003, **302**(5651): 1716-1719.
- [7] 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.
- [8] Tie X X, Geng F H, Peng L, *et al.* Measurement and modeling of O₃ variability in Shanghai, China: Application of the WRF-Chem model [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43** (28): 4289-4302.
- [9] Zhang Y H, Su H, Zhong L J, *et al.* Regional ozone pollution and observation-based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD2004 campaign [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6203-6218.
- [10] Sillman S, Logan J A, Wofsy S C. The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1990, **95**(D2): 1837-1851.
- [11] 安俊琳. 北京大气臭氧浓度变化特征及其形成机制研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2007.
- [12] Xu J, Ma J Z, Zhang X L, *et al.* Measurements of ozone and its precursors in Beijing during summertime: impact of urban plumes on ozone pollution in downwind rural areas [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(23): 12241-12252.
- [13] Pinto D M, Blande J D, Souza S R, *et al.* Plant volatile organic compounds (VOCs) in ozone (O₃) polluted atmospheres: the ecological effects [J]. *Journal of Chemical Ecology*, 2010, **36** (1): 22-34.
- [14] 徐家骝, 朱毓秀. 气象因子对近地面臭氧污染影响的研究[J]. *大气科学*, 1994, **18**(6): 751-757.
- [15] 洪盛茂, 焦荔, 何曦, 等. 杭州市区大气臭氧浓度变化及气象要素影响[J]. *应用气象学报*, 2009, **20**(5): 602-611.
- [16] 郑向东, 周秀骥, 秦瑜, 等. 西宁夏季对流层臭氧垂直分布变化与气象要素的关系[J]. *气象学报*, 2002, **60**(1): 47-52.
- [17] 陆克定, 张远航, 苏杭, 等. 珠江三角洲夏季臭氧区域污染及其控制因素分析[J]. *中国科学: 化学*, 2010, **40** (4): 407-420.
- [18] Ling Z H, Guo H, Cheng H R, *et al.* Sources of ambient volatile organic compounds and their contributions to photochemical ozone formation at a site in the Pearl River Delta, southern China [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159** (10): 2310-2319.
- [19] 李浩, 李莉, 黄成, 等. 2013 年夏季典型光化学污染过程中长三角典型城市 O₃ 来源识别[J]. *环境科学*, 2015, **36**(1): 1-10.
- [20] 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.
- [21] 徐峻, 张远航. 北京市区夏季 O₃ 生成过程分析[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(6): 973-980.
- [22] 李莉, 陈长虹, 黄成, 等. 长江三角洲地区大气 O₃ 和 PM₁₀ 的区域污染特征模拟[J]. *环境科学*, 2008, **29** (1): 237-245.
- [23] Jeon W B, Lee S H, Lee H, *et al.* A study on high ozone formation mechanism associated with change of NO_x/VOCs ratio at a rural area in the Korean Peninsula [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **89**: 10-21.
- [24] Zhu B, Kang H Q, Zhu T, *et al.* Impact of Shanghai urban land surface forcing on downstream city ozone chemistry [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, **120** (9): 4340-4351, doi: 10.1002/2014JD022859.
- [25] 朱帅, 马建中, 王堰, 等. 长江三角洲地区春季臭氧异常高值的数值模拟研究[J]. *环境科学研究*, 2007, **19**(6): 1-8.
- [26] 赵春生, 彭丽, 孙爱东, 等. 长江三角洲地区对流层臭氧的数值模拟研究[J]. *环境科学学报*, 2004, **24** (3): 525-533.
- [27] Huang J P, Fung J C H, Lau A K H, *et al.* Numerical simulation and process analysis of typhoon-related ozone episodes in Hong Kong [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2005, **110**(D5): D05301.
- [28] Jiang F, Wang T J, Wang T T, *et al.* Numerical modeling of a continuous photochemical pollution episode in Hong Kong using WRF-chem [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42** (38): 8717-8727.
- [29] Grell G A, Peckham S E, Schmitz R, *et al.* Fully coupled "online" chemistry within the WRF model [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(37): 6957-6975.
- [30] GB 3095-2012 环境空气质量标准[S].
- [31] Li L, Chen C H, Huang C, *et al.* Process analysis of regional ozone formation over the Yangtze River Delta, China using the Community Multi-scale air quality modeling system [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12** (22): 10971-10987.
- [32] Tie X X, Geng F, Guenther A B, *et al.* Megacity impacts on regional ozone formation: observations and WRF-Chem modeling for the MIRAGE-Shanghai field campaign [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(11): 5655-5669.
- [33] Sillman S. The use of NO_y, H₂O₂, and HNO₃ as indicators for ozone-NO_x-hydrocarbon sensitivity in urban locations [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1995, **100** (D7): 14175-14188.

CONTENTS

Composition and Source Apportionments of Saccharides in Atmospheric Particulate Matter in Beijing	LIANG Lin-lin, Guenter Engling, DUAN Feng-kui, <i>et al.</i> (3935)
Comparing Cell Toxicity of <i>Schizosaccharomyces pombe</i> Exposure to Airborne PM _{2.5} from Beijing and Inert Particle SiO ₂	LIU Meng-jiao, HUANG Yi, WEN Hang, <i>et al.</i> (3943)
Analysis on Regional Characteristics of Air Quality Index and Weather Situation in Beijing and Its Surrounding Cities During the APEC	GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, WANG Ning, <i>et al.</i> (3952)
Analysis About Spatial and Temporal Distribution of SO ₂ and An Ambient SO ₂ Pollution Process in Beijing During 2000-2014	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (3961)
Characteristics and Formation Mechanism of a Multi-Day Haze in the Winter of Shijiazhuang Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	ZHOU Jing-bo, REN Yi-bin, HONG Gang, <i>et al.</i> (3972)
Modeling Study of A Typical Summer Ozone Pollution Event over Yangtze River Delta	ZHANG Liang, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (3981)
Distribution of Regional Pollution and the Characteristics of Vertical Wind Field in the Pearl River Delta	LIU Jian, WU Dui, FAN Shao-jia (3989)
Distribution Characteristics of Urea and Constitution of Dissolved Nitrogen in the Bohai Sea and the Huanghai Sea in Spring	LI Zhi-lin, SHI Xiao-yong, ZHANG Chuang-song (3999)
Relationship Between Agricultural Land and Water Quality of Inflow River in Erhai Lake Basin	PANG Yan, XIANG Song, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (4005)
Input Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients Pollution in the Primary Pollution Source of the Daliao River	MA Ying-qun, ZHANG Lei, ZHAO Yan-min, <i>et al.</i> (4013)
Temporal and Spatial Distribution of Nutrients in Daning River Sediments and Their Correlations with Chlorophyll in the Three Gorges Reservoir Area	ZHANG Yong-sheng, LI Hai-ying, REN Jia-ying, <i>et al.</i> (4021)
Summer Greenhouse Gases Exchange Flux across Water-air Interface in Three Water Reservoirs Located in Different Geologic Setting in Guangxi, China	LI Jian-hong, PU Jun-bing, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (4032)
Distribution of Redox Zone at Different Water Layers in the Presence of Periphyton and the Responsible Microorganisms	WANG Feng-wu, LIU Wei, WAN Juan-juan, <i>et al.</i> (4043)
Distribution Characteristics and Source of Fluoride in Groundwater in Lower Plain Area of North China Plain: A Case Study in Nanpi County	KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, ZHAO Huan, <i>et al.</i> (4051)
Distribution Characteristics of Fluoroquinolones Antibiotics in Surface Water and Groundwater from Typical Areas in A City	CUI Ya-feng, HE Jiang-tao, SU Si-hui, <i>et al.</i> (4060)
Distribution of Aerobic Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Sediments from Adjacent Waters of Rushan Bay	HE Hui, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (4068)
Sources, Migration and Conversion of Dissolved Sterols in Qingmuguan Underground River	LIANG Zuo-bing, SHEN Li-cheng, SUN Yu-chuan, <i>et al.</i> (4074)
Water-Sediment Partition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Underground River	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, XIAO Shi-zhen (4081)
Variation Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Subterranean River During Rainfall Events	JIANG Ze-li, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (4088)
Distribution and Transportation Characteristics of Heavy Metals in Nanshan Laolongdong Subterranean River System and Its Capacity of Self-Purification in Chongqing	REN Kun, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (4095)
Distribution of Mercury in Plants at Water-Level-Fluctuating Zone in the Three Gorges Reservoir	LIANG Li, WANG Yong-min, LI Xian-yuan, <i>et al.</i> (4103)
Development of Sediment Micro-Interface Under Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combination Disturbance	WANG Ren, LI Da-peng, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4112)
Norfloxacin Solution Degradation Under Ultrasound, Potassium Persulfate Collaborative System	WEI Hong, SHI Jing-zhuan, LI Jia-lin, <i>et al.</i> (4121)
Degradation of Acid Orange 7 with Persulfate Activated by Silver Loaded Granular Activated Carbon	WANG Zhong-ming, HUANG Tian-yin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (4127)
Kinetics and Reactive Species Analysis of Dimetridazole Degradation by TiO ₂	CHEN Dong-mei, YU Ze-bin, SUN Lei, <i>et al.</i> (4135)
Performance and Mechanism of Ferric Tannate in the Removal of Inorganic Nitrogen from Wastewater	ZHANG Rui-na, LI Lin, LIU Jun-xin (4141)
Performance of an Intermittent Aeration Membrane Bioreactor for Removal of Veterinary Antibiotics from Piggery Wastewater	DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, <i>et al.</i> (4148)
Advanced Treatment of Incineration Leachate with O ₃ -BAC and Double O ₃ -BAC	DU An-jing, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4154)
Effects of Hydraulic Retention Time and Dissolved Oxygen on a CANON Reactor with Haydite as Carrier	WANG Hui-fang, FU Kun-ming, ZUO Zao-rong, <i>et al.</i> (4161)
Inhibiting Form of Ammonium to AOB and Inhibiting Rule	CUI Jian-hong, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4168)
Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Denitrification for Treatment of Municipal Sewage	ZHANG Shi-ying, WU Peng, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (4174)
Rapid Start-up of Simultaneous Nitrification and Denitrification Coupled Phosphorus Removal Process and Its Performing Characteristics	LENG Lu, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (4180)
Effect of HCO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Efficiency in Partial Nitritation-ANAMMOX Process	LI Xiang, CHENG Zong-heng, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4189)
Research on Cultivation and Stability of Nitritation Granular Sludge in Integrated ABR-CSTR Reactor	WU Kai-cheng, WU Peng, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (4195)
Influence of the Application of Activated Persulfate on Municipal Sludge Conditioning	XU Xin, PU Wen-hong, SHI Ya-fei, <i>et al.</i> (4202)
Influence of Temperature on the Anaerobic Packed Bed Reactor Performance and Methanogenic Community	XIE Hai-ying, WANG Xin, LI Mu-yuan, <i>et al.</i> (4208)
Research on the Screening Method of Soil Remediation Technology at Contaminated Sites and Its Application	BAI Li-ping, LUO Yun, LIU Li, <i>et al.</i> (4218)
Comprehensive Risk Assessment of Soil Heavy Metals Based on Monte Carlo Simulation and Case Study	YANG Yang, DAI Dan, CAI Yi-min, <i>et al.</i> (4225)
Heavy Metals Pollution in Topsoil from Dagang Industry Area and Its Ecological Risk Assessment	ZHANG Qian, CHEN Zong-juan, PENG Chang-sheng, <i>et al.</i> (4232)
Effects of Land Use Type on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Water-Stable Aggregates in Jinyun Mountain	LI Zeng-quan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4241)
Influence of Different Straws Returning with Landfill on Soil Microbial Community Structure Under Dry and Water Farming	LAN Mu-ling, GAO Ming (4252)
Carbon Source Utilization Characteristics of Soil Microbial Community for Apple Orchard with Interplanting Herbage	DU Yi-fei, FANG Kai-kai, WANG Zhi-kang, <i>et al.</i> (4260)
Effects of Different Kinds of Organic Materials on Soil Heavy Metal Phytoremediation Efficiency by <i>Sedum alfredii</i> Hance	YAO Gui-hua, XU Hai-zhou, ZHU Lin-gang, <i>et al.</i> (4268)
<i>In-situ</i> Study on Effects of Combined Amendment on Translocation Control of Pb and Cd in Soil-Vegetable System	ZHU Wei, LIU Li, WU Yan-ming, <i>et al.</i> (4277)
Effects of Rice Cultivar and Typical Soil Improvement Measures on the Uptake of Cd in Rice Grains	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (4283)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of PAHs in Water and Fishes from Daqing Lakes	WANG Xiao-di, ZANG Shu-ying, ZHANG Yu-hong, <i>et al.</i> (4291)
Depth Profiles of Methane Oxidation Kinetics and the Related Methanotrophic Community in a Simulated Landfill Cover	XING Zhi-lin, ZHAO Tian-tao, GAO Yan-hui, <i>et al.</i> (4302)
Enhanced Performance of Rolled Membrane Electrode Assembly by Adding Cation Exchange Resin to Anode in Microbial Fuel Cells	MEI Zhuo, ZHANG Zhe, WANG Xin (4311)
Development of a Monoclonal Antibody-Based Sensor for Environmental Pyrene and Benzo(a)pyrene Detection	LI Xin, QIAO Yan, ZHONG Guo-zhen (4319)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年11月15日 第36卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 11 Nov. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人