

珠江三角洲秋季典型光化学污染过程中的臭氧来源分析

陈皓¹ 王雪松^{1,†} 沈劲^{1,2} 陆克定¹ 张远航¹

1. 北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871; 2. 广东省环境监测中心, 国家环境保护区域空气质量监测重点实验室, 广州 510045; † 通信作者, E-mail: xswang@pku.edu.cn

摘要 利用区域空气质量模型 CAMx 模拟珠江三角洲地区(简称珠三角) 2009 年 11 月臭氧浓度演变过程, 运用臭氧源识别技术(OSAT)对其中两个典型的光化学污染日进行臭氧来源识别, 并与清洁日的情况做对照分析。结果表明, 广州市区和东莞的排放对本地及珠三角西南部臭氧贡献很大(15~30 $\mu\text{L}/\text{m}^3$), 深圳宝安区排放对珠江口有明显的贡献(15~25 $\mu\text{L}/\text{m}^3$)。流动源和溶剂使用源是珠三角臭氧生成最主要的两类前体物排放源, 主要影响范围覆盖珠三角的中部和西部, 流动源对佛山和江门交界地区的臭氧小时浓度贡献可达 50 $\mu\text{L}/\text{m}^3$ 。较高的边界外传输使得珠三角在出现不利污染气象条件的情况下更易发生臭氧污染, 但珠三角的前体物排放是造成污染时段臭氧浓度升高的主要原因, 控制珠三角内的污染源排放对控制臭氧污染具有关键作用。

关键词 珠江三角洲; CAMx; 臭氧; OSAT

中图分类号 X131

Ozone Source Apportionment of Typical Photochemical Pollution Episodes in the Pearl River Delta in Autumn

CHEN Hao¹, WANG Xuesong^{1,†}, SHEN Jin^{1,2}, LU Keding¹, ZHANG Yuanhang¹

1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Regional Air Quality Monitoring, Guangdong Environmental Monitoring Center, Guangzhou 510045; † Corresponding author, E-mail: xswang@pku.edu.cn

Abstract The Comprehensive Air Quality Model with extensions (CAMx), a 3-D regional chemical transport model, was used to simulate ozone concentrations in the Pearl River Delta (PRD) in November, 2009. Ozone Source Apportionment Technology (OSAT) was applied to investigate sources of two typical ozone episodes and a clean day as comparison. The results showed that emissions from urban Guangzhou and Dongguan mainly contributed to local areas and the southwestern part of PRD (15–30 $\mu\text{L}/\text{m}^3$), while emissions from Shenzhen Baoan district (15–25 $\mu\text{L}/\text{m}^3$) mainly affected the Pearl River Estuary. Mobile sources and solvent usage sources were two major contributors to ozone formation and had an influence in most areas of the central and western PRD. Mobile sources could contribute as much as 50 $\mu\text{L}/\text{m}^3$ hourly ozone concentration to the boarding area of Foshan and Guangzhou. Trans-boundary import of ozone made episodes more likely to occur in PRD under unfavorable weather conditions, however, the ozone precursors emitted within the PRD region were the main cause of high ozone concentrations during ozone episodes. As a result, the strategies on controlling emissions within the PRD region are the key to the reduction of ozone pollutions in PRD.

Key words Pearl River Delta (PRD); CAMx; ozone; OSAT

对流层臭氧(O₃)是由氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs)在太阳辐射下经过一系列复杂的光化学反应而生成的二次污染物。高浓度的对流层臭氧对人体健康^[1]和生态系统^[2]均有不利影响。臭氧污染已成为当前我国许多城市和地区面临的重要环境问题,越来越多地受到环保部门和公众的关注。

由于臭氧的浓度对前体物的排放变化响应呈高度非线性特性,并且其浓度变化往往受到局地生成与区域传输的共同影响^[3-5],使得研究臭氧的来源以及量化各类污染源的贡献比较复杂。利用空气质量模型研究臭氧来源的方法主要有强力测试方法、直接去耦合方法^[6]和基于质量平衡原理的标记示踪技术^[3,7-9],其中标记示踪技术通过在线同步模拟可以有效避免非线性过程带来的误差,在臭氧的来源研究得到越来越广泛的应用^[10-12]。

珠江三角洲(PRD)作为我国东南沿海的重要城市群,在经历快速经济发展和城市化进程的同时,伴随着严重的空气污染问题^[13-14]。虽然政府采取的一系列大气污染减排措施,使一次污染物得到一定程度的控制,但近年来臭氧污染仍然有加重的趋势^[15],并且呈现区域性污染的特征^[4]。对于臭氧来源,虽然目前在珠三角已经开展了一些研究^[16-18],但研究角度相对单一,针对不同源排放的贡献、不同时间和空间尺度上的局地和区域贡献的研究并不充分。

2009年11月,珠三角地区经历了较严重的区域臭氧污染事件。本文选取该月份作为珠江三角洲臭氧污染高发的秋季代表性月份,在验证CAMx模型^[19]对珠三角臭氧污染研究适用性的基础上,运用臭氧源识别技术(ozone source appointment technology, OSAT)对发生在2009年11月珠江三角洲地区的两次区域臭氧污染事件进行臭氧来源研究,并与一个清洁日进行对照,量化不同地区和各类污染源排放对区域臭氧生成的贡献,识别代表性站点的臭氧来源,并定量评估局地、区域排放和边界外传输对珠三角的代表性站点及整个区域的贡献。

1 研究方法

1.1 模型设置和输入资料

本文使用三维欧拉型区域空气质量模式CAMx(5.30版本)模拟2009年11月4—30日珠三角地区的臭氧污染过程,模拟所用的气相化学机理为SAPRC99^[20]。提前3天启动模式,作为模拟的初始

化过程,以减少初始条件的影响。模式采用三重嵌套和双向交互的网格嵌套方式,水平分辨率为36, 12, 4 km,垂直分层为13层。

用于驱动CAMx的气象场由中尺度气象模式WRF模拟获得,使用SMOKE模式对污染源排放数据进行处理。第1, 2重区域(36 km与12 km网格)的污染源输入数据来自INTEX-B源排放清单^[21];第3重区域(4 km网格)的污染源输入使用珠三角地区的高分辨率源排放清单^[22]。

用于评估模式性能的臭氧监测浓度来自珠三角空气质量观测网,如图1所示,包括13个城市站和3个区域站,监测数据能够反映珠三角区域臭氧污染的基本状况。本文采用标准化平均偏差(NMB)和标准化平均误差(NME)来评估模拟结果与实测值的吻合程度。

1.2 臭氧源识别技术(OSAT)及其设置

臭氧识别技术(OSAT)采用示踪的方法对臭氧及其前体物(NO_x和VOCs)在大气中的各种物理、化学过程进行追踪,实现对受体地区臭氧来源的识别。该技术将第*i*类地区第*j*类源排放的NO_x与VOCs分别标记为N_{*ij*}和V_{*ij*},同时将N_{*ij*}与V_{*ij*}在NO_x控制下和VOCs控制下生成的臭氧分别标记为O₃N_{*ij*}和O₃V_{*ij*}。OSAT采用H₂O₂与HNO₃的局地生成速率比值($P_{H_2O_2} / P_{HNO_3}$)来判断臭氧生成是受NO_x控制($P_{H_2O_2} / P_{HNO_3} > 0.35$),还是受VOCs控制($P_{H_2O_2} / P_{HNO_3} < 0.35$)^[23]。通过这4种示踪物种对被标记污染物的排放、沉降、传输、扩散和化学变化等过程的示踪,OSAT能够量化第*i*类地区第*j*类源排放对臭氧浓度的贡献大小。有关该技术详细的大气过程示踪方法可参阅文献[10,19]。

1.2.1 排放源分类

为了识别不同类别的源排放对臭氧生成的贡献,将污染源分为7类,如表1所示,分别是大点源、流动源、天然源、溶剂使用、生活及废物处理、生物质燃烧与农业活动、其他源。2009年珠三角地区臭氧前体物NO_x和VOCs的排放总量分别为143.4万吨和208.2万吨,其中,NO_x主要来自大点源(占47.5%)、流动源(占36.0%)和其他源(占10.5%),VOCs主要由流动源(占37.0%)、溶剂使用(占27.4%)、生物质燃烧与农业活动(占15.9%)以及天然源(占10.2%)排放。

1.2.2 排放源分区

从臭氧前体物排放的空间分布(图2)来看,广

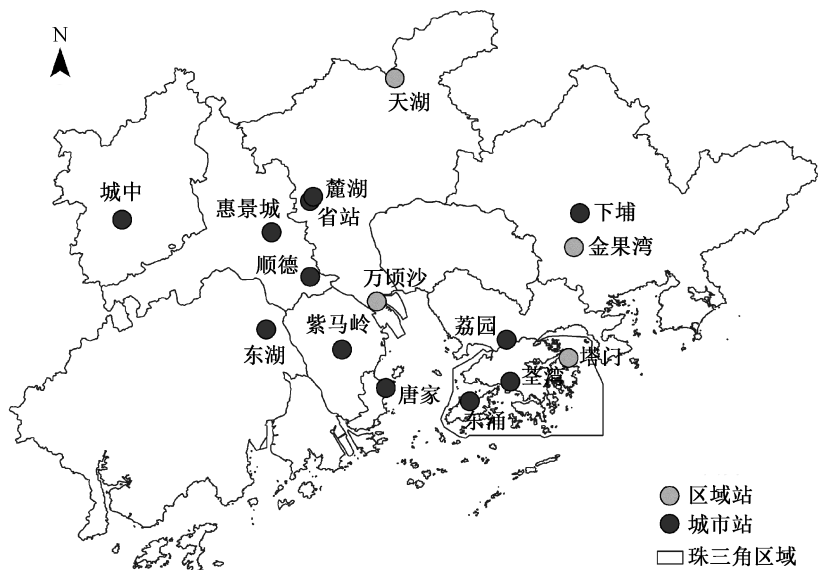


图 1 珠三角空气质量监测网站点分布
Fig. 1 Locations for PRD regional air quality monitoring sites

表 1 排放源分类及 NO_x 和 VOCs 年排放量
Table 1 Illustrations for source categories and annual emissions of NO_x and VOCs

源类型	分类说明	排放量/(10 ⁴ ·a ⁻¹)	
		NO _x	VOCs
大点源	火电点源和其他工业点源	68.1	10.8
流动源	汽油车和柴油车	51.6	77.1
天然源	植被排放	1.1	21.2
溶剂使用	油漆、建筑涂料、家用溶剂、印刷、石油精炼、加油站、溶剂储运	0.0	57.2
生活及废物处理	生活面源、废物焚烧	3.7	8.0
生物质燃烧与农业活动	生物质燃烧、农业活动	3.8	33.1
其他源	农用机械、运输车、工程机械、铁路、飞机、船舶	15.1	0.8

州、佛山、东莞和深圳是珠三角的重点排放地区,这 4 个地级城市人为源 NO_x 排放量分别占珠三角总排放量的 16.3%, 10.6%, 10.9% 和 10.1%, 人为源 VOCs 排放量则分别占 15.2%, 5.9%, 6.4% 和 6.5%。为了识别不同地区的源排放对臭氧生成的贡献,依据区(或县)的行政区划边界对第三重模拟区域的源排放地区进行划分,此外将珠江口和海洋划作两个独立的源排放区,共计 55 个地理分区。

根据源排放区的划分,下面所说的局地贡献指受体站点所在区县的前体物排放对受体站点的臭氧生成的贡献,区域贡献指除受体站点所在区县外的第三重模拟区域内其他地理分区的前体物排放对受体站点臭氧生成的贡献,边界外传输贡献指来自第三重模拟区域外的臭氧及前体物的贡献。

2 结果与讨论

2.1 模型评估及污染概况

基于 2009 年 11 月珠三角 16 个站的观测结果对模型进行评估。16 个站臭氧模拟浓度平均 NMB 为 4.9%, 平均 NME 为 35.4%, 相关系数 0.85, 模拟效果良好。图 3 为天湖(北部乡村背景站)、东湖(西南部城市站)、万顷沙(南部沿海区域站)和顺德(中部城市站) 4 个代表性站点臭氧的观测值与模拟值比对的时间序列,模型能够较好地重现臭氧的浓度和日变化规律。

图 4 为 2009 年 11 月位于珠三角地区的国际气象组织(WMO)地面观测站点平均风速、风向的观测值与 WRF 模拟小时值的比对情况。11 月 PRD

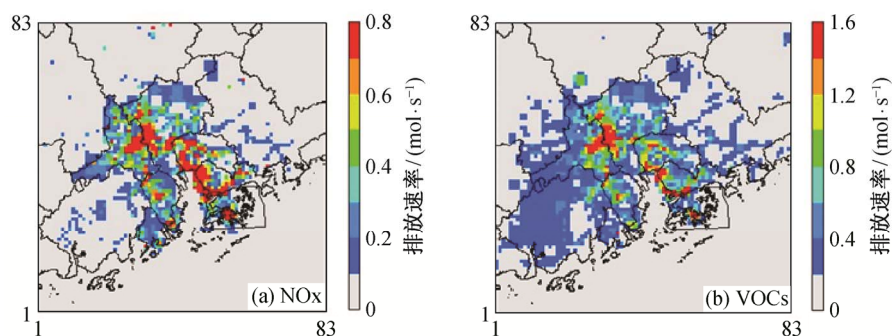


图2 第三重模拟区域的臭氧前体物排放速率(2009-09-25 14:00)

Fig. 2 Emission rates of ozone precursors in the third nested modeling domain (2009-09-25 14:00)

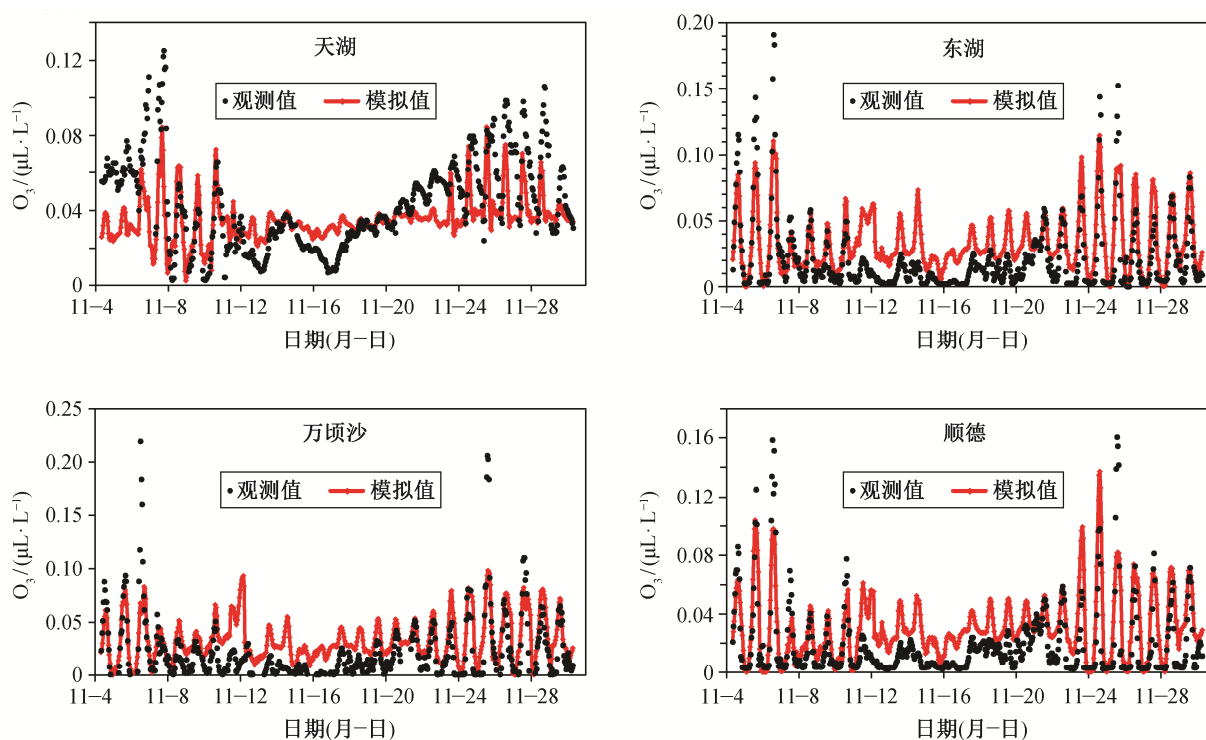


图3 代表性站点臭氧模拟浓度与观测值的比对

Fig. 3 Comparison between simulated and observed hourly O_3 concentrations at PRD representative locations

以北风和东北偏北风向为主导风向, 4日和5日以北风为主, 珠三角南部出现臭氧超标, 6日开始出现小风天气, 西南部和中部臭氧大面积污染, 珠江口地区和西南部海面均出现高浓度臭氧(图5(a)), 午后时段臭氧最大值达到 $120 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 以上。7—12日珠三角以东南风或偏南风为主, 12日以后再次转为受偏北风控制。11月中旬, 珠三角地区风速较大, 臭氧浓度水平较低, 到22日整个区域仍受较大的北风影响, 臭氧浓度较低(图5(b))。23—28日期间珠三角以偏东风为主, 风速较小, 25日午后西南部江

门等地及西部海洋、珠江口西部等地区出现区域臭氧污染事件, 臭氧最大值超过 $120 \mu\text{L}/\text{m}^3$ (图5(c))。下面选择6日和25日弱东风天气下的两个区域臭氧污染日, 重点讨论臭氧来源, 并与22日北风天气下的清洁日结果进行比较分析。

2.2 重点排放地区和主要污染源的臭氧生成贡献

2.2.1 重点排放地区的贡献

选取广州市区、东莞市、佛山顺德区和深圳宝安区4个重点源排放地区, 应用OSAT技术分析

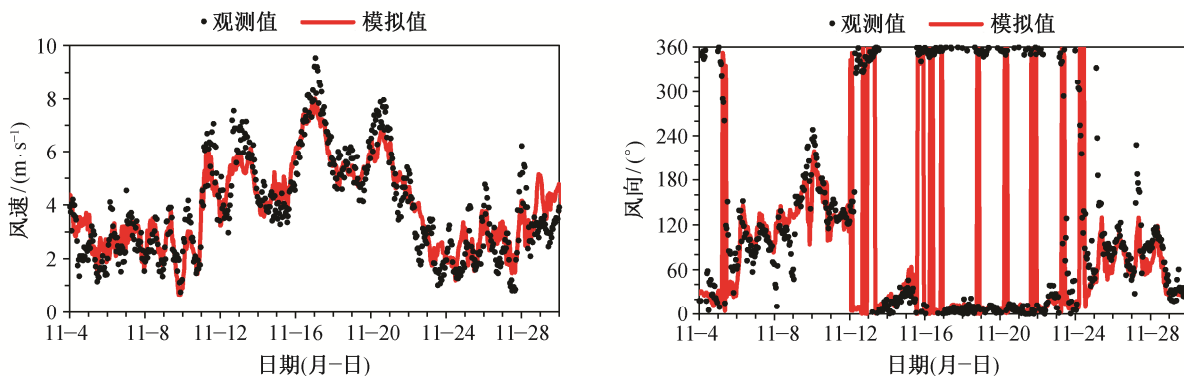


图 4 珠三角地区的平均模拟风场与观测结果比较
Fig. 4 Comparison between simulated and observed hourly wind-speed and wind-direction

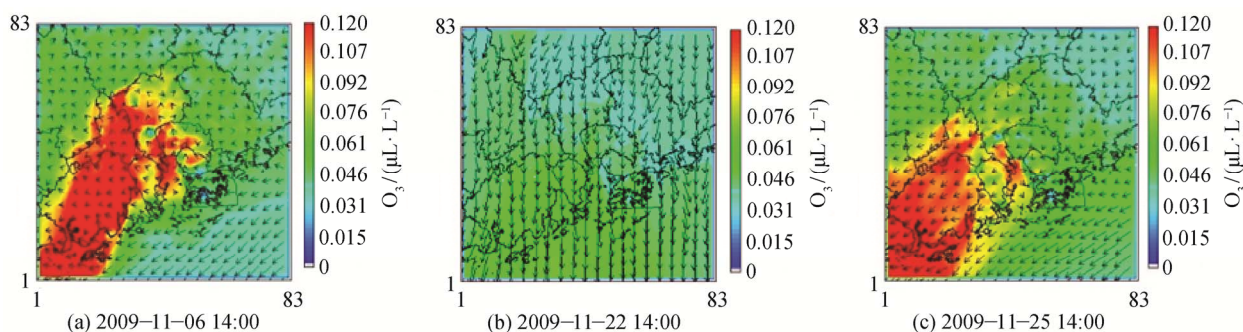


图 5 近地面臭氧模拟浓度和风场叠加的空间分布
Fig. 5 Spatial distribution of near ground O₃ concentrations and wind fields

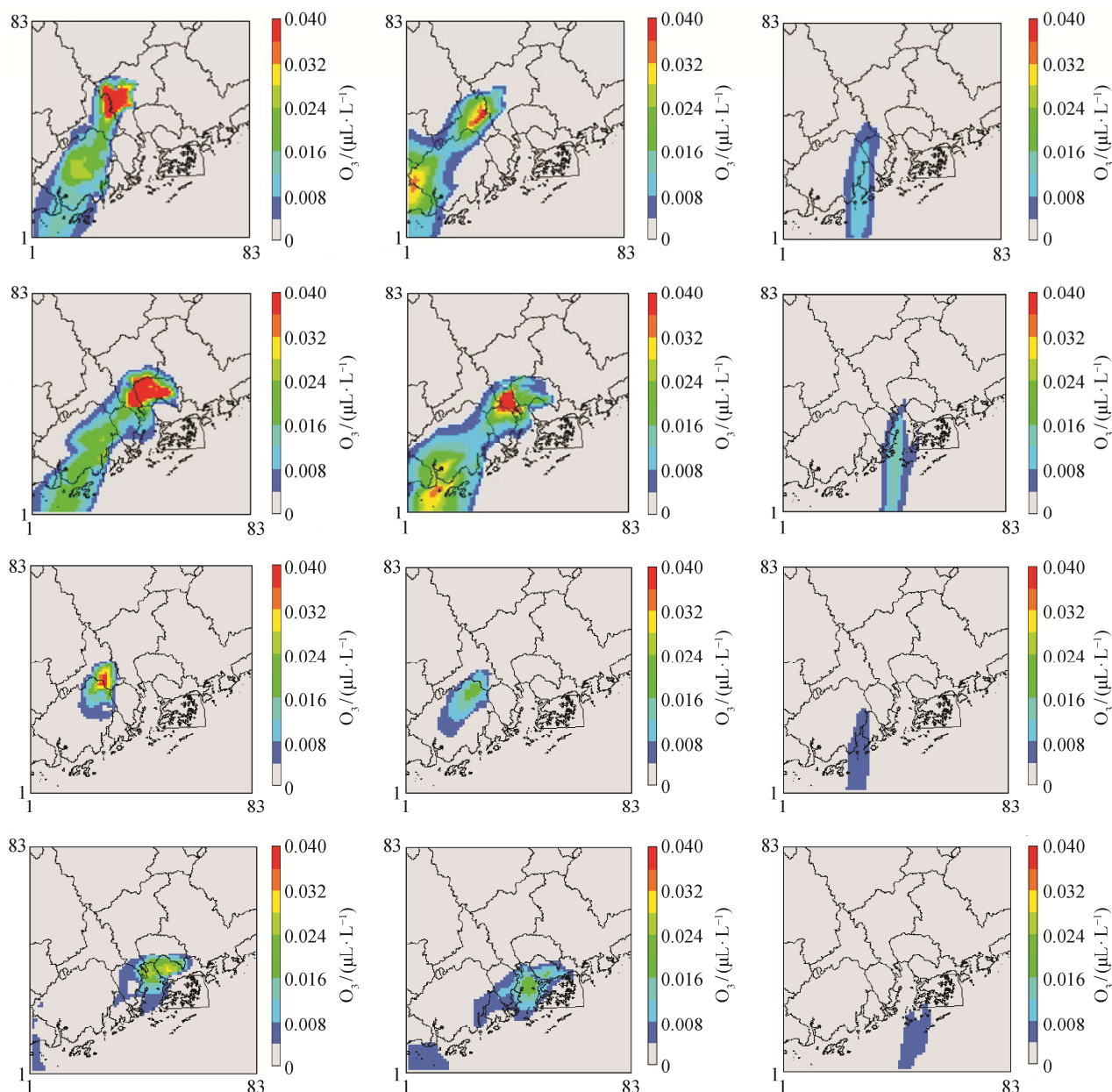
它们的源排放在 2009 年 11 月 6 日、22 日和 25 日对珠三角臭氧生成的贡献大小和影响范围, 结果如图 6 所示。

广州市区位于珠三角中部, 人口密集, 交通繁忙, 该地区的臭氧前体物排放量远远高于周边区域, 对珠三角的臭氧贡献显著。由图 6 可见, 6 日 14:00 广州市区排放生成的臭氧主要分布在广州市区和广佛交界直至其西南侧的江门一带, 高值区域出现在广州市区和佛山东部, 最大值达 40 $\mu\text{L}/\text{m}^3$, 对江门中部地区的贡献可达 30 $\mu\text{L}/\text{m}^3$, 对江门中部以外地区贡献也有 10~15 $\mu\text{L}/\text{m}^3$ 。高值区域出现在广州市区及周边的较大范围, 是由于该日前体物传输速度较慢而累积在排放区域附近造成的。25 日前后, 广州市区的排放产生的臭氧在当日 14:00 主要影响西南侧的佛山及江门北部和西部, 高值区域出现在佛山的中部和江门西部的恩平市, 最大浓度约为 35 $\mu\text{L}/\text{m}^3$ 。22 日珠三角盛行较强的北风, 广州市区的排放在该日 14:00 主要影响南侧的佛山顺德区、中山西部和江门的东南沿海一带, 臭氧生成高值出现

在江门台山市的沿海和珠三角南部海域, 最大浓度仅为 10 $\mu\text{L}/\text{m}^3$ 左右。

东莞市位于珠江口东岸, 人口繁多, 经济发达, 是珠三角重要的工业城市, 也是臭氧前体物排放较大的地区。由图 6 可见, 6 日东莞的前体物排放生成的臭氧高值出现在东莞本地和广州番禺区的大部分地区, 约为 35~40 $\mu\text{L}/\text{m}^3$, 对中山市、江门东南部以及佛山顺德区也有 15~20 $\mu\text{L}/\text{m}^3$ 的贡献。25 日与 6 日的臭氧生成影响范围大致相同, 但高值区分布有所不同, 25 日臭氧生成高值区主要分布在广州的番禺区, 约为 35~40 $\mu\text{L}/\text{m}^3$, 同时在江门的南部海面小范围内, 也出现最大为 30 $\mu\text{L}/\text{m}^3$ 左右的贡献。22 日的情况与广州市区 22 日类似, 东莞仅对珠江口西岸及其南部海域有最大为 10 $\mu\text{L}/\text{m}^3$ 左右的贡献。

佛山顺德区是重要的工业基地。6 日顺德区的前体物排放生成的臭氧高值出现在顺德区本地, 在 14:00 对顺德区贡献了 40 $\mu\text{L}/\text{m}^3$ 的臭氧, 对佛山市区和南海区、江门的东北部有 10~20 $\mu\text{L}/\text{m}^3$ 的



从左到右依次为 2009-11-06 14:00, 2009-11-25 14:00 和 2009-11-22 14:00
 从上到下依次为广州市区、东莞、佛山顺德区和深圳宝安区

图 6 广州市区、东莞、佛山顺德区和深圳宝安区的前体物排放对区域臭氧浓度的贡献

Fig. 6 Contributions of PRD O_3 concentrations by precursor emission regions of Guangzhou urban, Shunde district (Foshan), Baoan district (Shenzhen) and Dongguan

贡献。25 日顺德的排放对本地 14:00 的臭氧贡献比 6 日略小($25 \mu\text{L}/\text{m}^3$), 但对江门地区的影响范围比 6 日大, 对江门的东北部和中部地区均有 $10 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 左右的贡献。在 22 日较强的北风作用下, 顺德区排放生成的臭氧在 14:00 主要分布在江门东南沿海及其南部海域, 贡献值在 $10 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 左右。

深圳宝安区既是工业区, 也是交通繁忙地区。6 日宝安区贡献的臭氧高值出现在本地和珠江口, 最大有 $30 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 的贡献, 对中山、广州番禺南部及西南部海域有 $5\sim 10 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 的贡献; 25 日高值出现在珠江口, 约 $25 \mu\text{L}/\text{m}^3$, 对中山、江门东南沿海和西南部海域有 $10 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 的贡献。22 日则主要对香港

以南的海域有 $5 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 贡献。

重点源排放地区的臭氧贡献结果表明,与非污染日影响范围较小相比,污染日各排放地区除对臭氧浓度贡献更大外,对当地及下风向的影响区域也显著增大。尤其是广州市区和东莞的排放,除影响当地外,对珠三角西南部贡献很大,深圳宝安排放对珠江口及其周边地区具有明显的贡献,反映出珠三角臭氧污染来源的复杂性,应当特别重视珠三角高排放地区造成的影响。

2.2.2 各类污染源的贡献

图 7 为 11 月 25 日 14:00 主要类别源的排放对区域臭氧的生成贡献分布。由于珠三角地区的机动车数量很大,流动源的前体物排放量很大,因此从图 7 可以明显看出,流动源对臭氧的贡献数值远大于其他各类源,并影响珠三角大部分地区。流动源对中部和西南部的贡献为 $30 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 以上,其中对佛山和江门交界地区的贡献超过 $50 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 。溶剂使用排放源生成的臭氧主要分布在佛山、广州番禺、江门、中山和珠江口等地,对佛山、江门和中山交界的地区贡献超过 $20 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 。其他源的主要构成中,船舶的排放占有较大比例,因此该类源主要对江门西南部和西南部的海域有 $10 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 左右的贡献。

天然源、生物质燃烧和大点源对珠三角各地区的贡献均在 $10 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 以下的水平上,天然源对珠三角的臭氧贡献为几 $\mu\text{L}/\text{m}^3$;生物质燃烧对珠三角西南部的大部分地区的影响程度接近,均在 $5 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 左右;大点源主要对中西部有 $5 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 左右的贡献。6 日各类别源对区域臭氧的贡献数值和分布与 25 日接近,在此不重复讨论。

2.3 受体地区的臭氧来源

2.3.1 代表性站点

天湖是珠三角北部的区域背景站,在秋季一般处于珠三角的上风向位置,能够反映背景臭氧及珠三角以外地区输送的影响。省站位于广州市区,是珠三角中部源区的城市站点。东湖是珠三角西南部的城市站点,秋季多处于广州、佛山主要排放源区的下风向位置,臭氧污染状况比较严重。万顷沙是珠江口沿岸的区域性站点,受到珠江口局地的海陆环流影响较大。本文选取以上 4 个站点代表珠三角不同地区的臭氧污染状况,利用 OSAT 定量研究各站点 2009 年 11 月的臭氧来源情况。

图 8 为 4 个站点 6 日、22 日和 25 日臭氧主要来源地区的识别结果。来自边界外的传输贡献在 4 个站点的臭氧浓度中均占有重要比例,反映出珠三

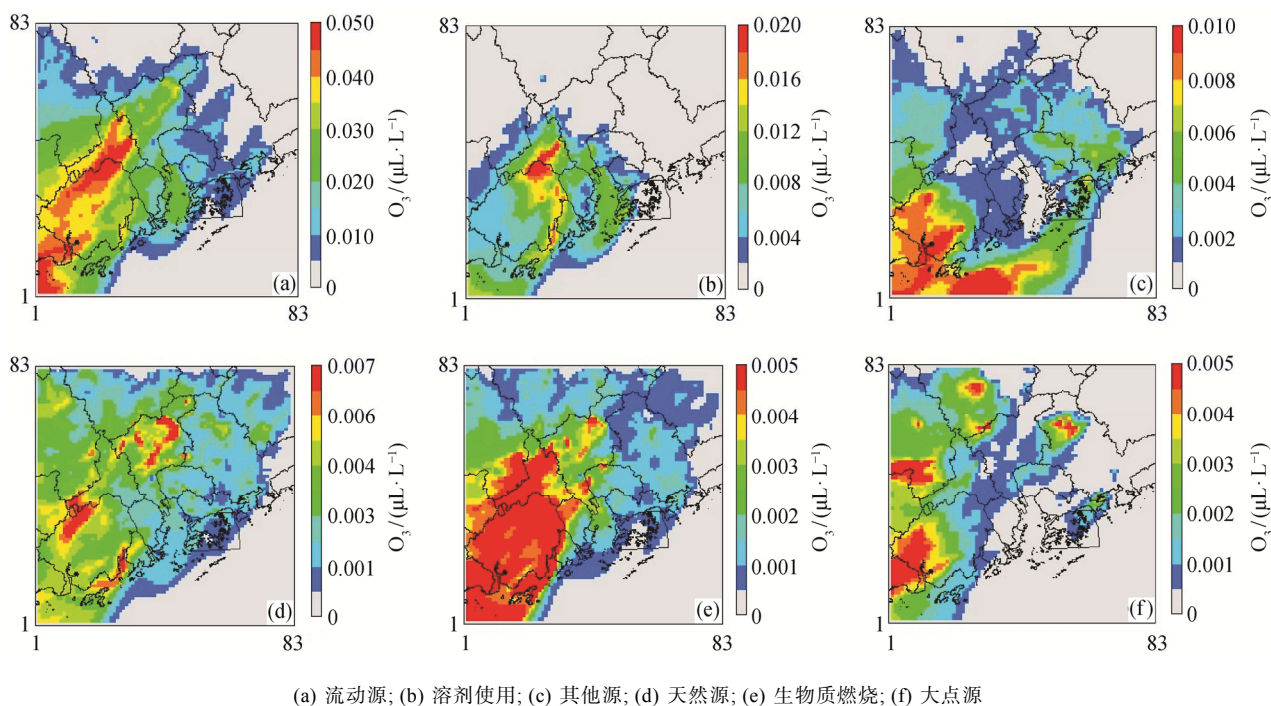


图 7 2009 年 11 月 25 日 14:00 主要类别源对区域臭氧生成的贡献

Fig.7 Contributions of PRD O_3 concentrations by main precursor emission source categories at 14:00 on Nov. 25, 2009

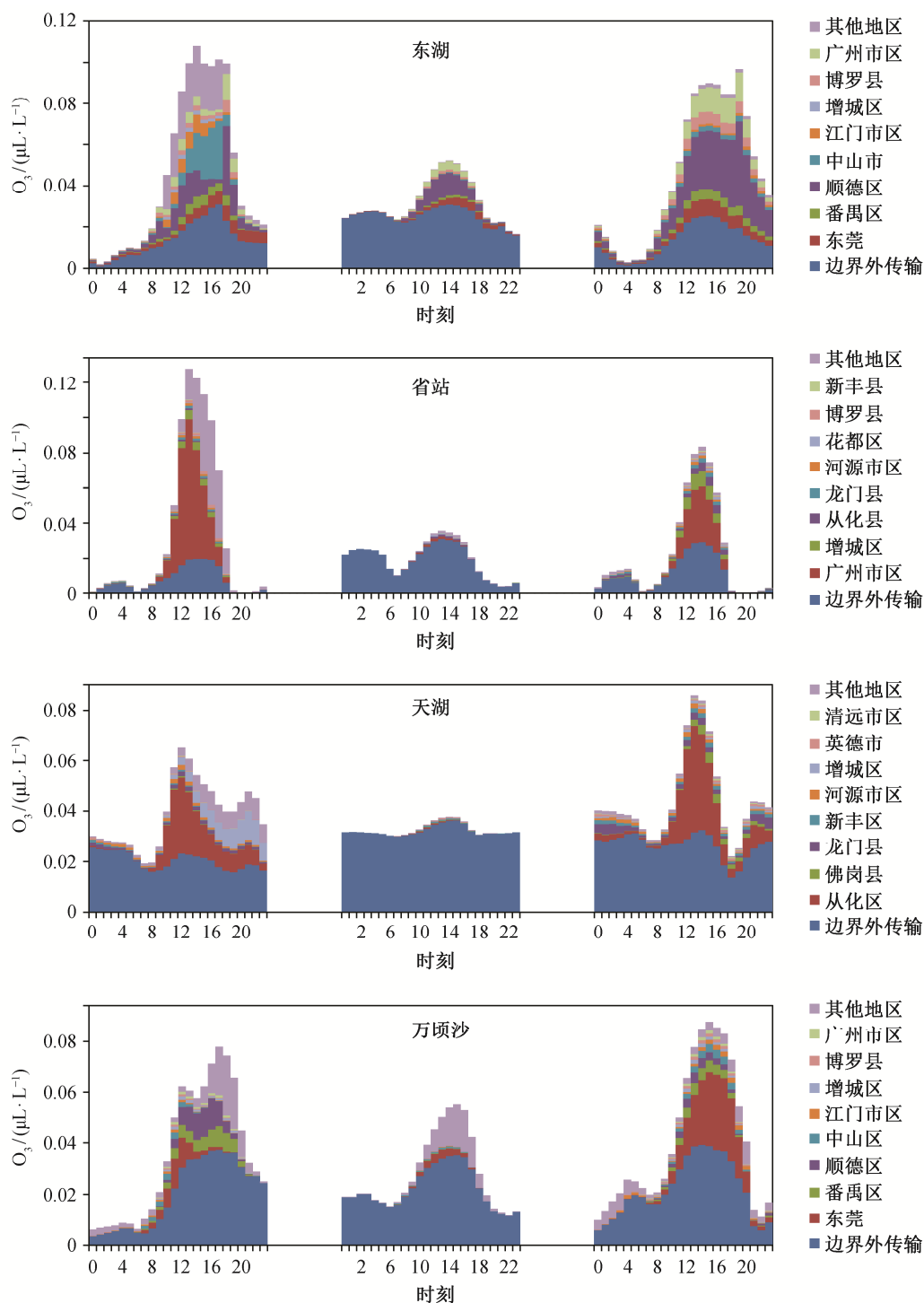


图8 2009年11月6日(左)、22日(中)、25日(右)0:00—24:00代表性站点的臭氧来源地区
Fig. 8 O₃ source apportionment at representative locations from 0:00 to 24:00 on Nov. 6, 22 and 25, 2009

角以外地区的臭氧及前体物传输的影响。边界外的传输贡献对4个站点22日(清洁日)的臭氧浓度起主导作用,贡献率高达64%~99%,边界输送对相应站点22日的贡献数值均超过在污染日(6日和25

日)的贡献,这主要是因为清洁日风速较污染日大,边界外的臭氧及前体污染物的输送更快,导致边界外的影响更大。

在污染日,珠三角的源排放影响凸显出来。天

湖站所在的广州从化区是天湖臭氧的最大来源, 在 25 日对小时浓度的最大贡献高达 $40 \mu\text{L}/\text{m}^3$, 在 6 日天湖以南的广州增城区排放也有 $10 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 左右的贡献。省站的臭氧主要来自广州市区的前体物排放贡献, 其中 6 日的贡献高达 $80 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 。对于东湖站, 6 日下午中山市前体物排放是其臭氧的主要来源, 最大有 $18 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 的贡献; 在 25 日, 佛山顺德区与广州市区前体物排放是东湖臭氧的主要来源。在万顷沙站点, 6 日中午时段东莞的排放对臭氧有 $12 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 的贡献, 午后佛山顺德区的贡献超过东莞, 在下午 4 点对臭氧有 $13 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 的贡献; 在 25 日, 东莞的排放对臭氧的贡献可高达 $30 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 。

从污染源的类型看, 流动源排放是 4 个代表性站点污染日臭氧来源的最主要贡献者, 在天湖站有最大 $30 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 左右的贡献, 对省站 6 日的最大贡献更是高达 $70 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 。溶剂使用源在污染日对省站、东湖、万顷沙的臭氧贡献排在第二位, 影响也很大。此外, 生物质燃烧、生活与废物处理对东湖站 6 日和 25 日的臭氧生产也有一定的贡献($5\sim 7 \mu\text{L}/\text{m}^3$)。

2.3.2 臭氧的局地、区域和边界外传输贡献

量化受体地区臭氧浓度的局地、区域和边界外传输贡献大小, 可以更清晰地把握各种污染状况下的臭氧主要来源区域, 为制定合理的污染控制措施提供科学依据。表 4 列出东湖、省站、天湖和万顷

表 4 代表性站点 10:00—18:00 局地、区域和边界外传输平均臭氧贡献比例

Table 4 Average contribution ratios of local, regional and outer domain transportation from 10:00 to 18:00 at representative locations

站点	日期	平均臭氧浓度/ ($\mu\text{L}\cdot\text{m}^{-3}$)	贡献比例/%		
			局地	区域	边界外传输
天湖	6	52	35.8	24.4	39.8
	25	62	40.2	15.2	44.6
	22	36	0.9	2.4	96.6
省站	6	87	46.5	35.2	18.3
	25	56	33.5	26.2	40.3
	22	30	2.9	7.4	89.7
东湖	6	88	5.7	68.2	25.1
	25	75	2.7	58.7	38.7
	22	46	0.2	30.4	69.4
万顷沙	6	59	8.4	40	51.6
	25	71	5.1	45.8	49.1
	22	46	0.2	30.3	69.5

沙 6 日、22 日和 25 日 10:00—18:00 平均臭氧浓度中局地、区域和边界外传输贡献的比例。

对于 22 日(清洁日)而言, 10:00—18:00 平均臭氧浓度的主要来源均来自边界外臭氧及前体物的传输, 珠三角北部的天湖和中部的省站受到的影响达到 90% 甚至更高, 相比较而言, 边界外输入对下风向的东湖和万顷沙的贡献有所下降(约 70%)。

在污染日, 局地和珠三角区域内的臭氧贡献明显增强。天湖和省站的局地贡献均超过来自珠三角区域排放的影响, 而下风向的东湖和万顷沙的臭氧来源情况则不同, 珠三角区域的贡献显著大于局地排放的作用。除万顷沙外, 天湖、省站和东湖污染日局地和区域贡献的臭氧之和均大于来自边界外输入的臭氧, 说明珠三角地区的排放是造成污染日高臭氧浓度的主要原因。在万顷沙, 边界外传输贡献与局地和区域贡献之和相当, 表明在两个污染日的区域来源和边界外来源对万顷沙同样重要。

表 5 为将整个珠三角作为受体地区来分析局地排放和区域外传输贡献的大小。对比污染日和清洁日 10:00—18:00 的平均臭氧贡献可以看出, 在 22 日, 模拟区域内的贡献仅为 $7.5 \mu\text{L}/\text{m}^3$ (占平均臭氧浓度的 18%); 在 25 日, 模拟区域内的贡献与边界外传输对珠三角整体的贡献相当, 均为 $31 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 左右; 对于 6 日而言, 模拟区域内排放对珠三角地区的整体贡献比 25 日更大($38 \mu\text{L}/\text{m}^3$), 接近 60%, 而边界外传输的贡献值为 $26 \mu\text{L}/\text{m}^3$, 占 41%。在污染时段, 珠三角的前体物排放对整个地区的臭氧贡献明显高于清洁日的影响, 这也是污染日臭氧浓度升高的主要来源所在, 说明污染时段控制本地的污染源排放对于控制珠三角的臭氧污染具有关键作用。

2.4 臭氧的化学生成机制

OSAT 技术可以识别在 NO_x 控制下或 VOCs 控制下生成的臭氧, 有利于了解珠三角地区臭氧的

表 5 整个珠三角作为受体点 10:00—18:00 平均臭氧的局地、区域和边界外传输贡献

Table 5 Contribution ratios of local, regional and outer domain transportation between 10:00 to 18:00 at whole PRD as a receptor

污染日	平均臭氧浓度/ ($\mu\text{L}\cdot\text{m}^{-3}$)	模拟区域内贡献/ ($\mu\text{L}\cdot\text{m}^{-3}$)	边界外传输贡献/ ($\mu\text{L}\cdot\text{m}^{-3}$)
6	63.7	37.7	26.0
25	61.9	30.9	31.0
22	41.5	7.5	34.0

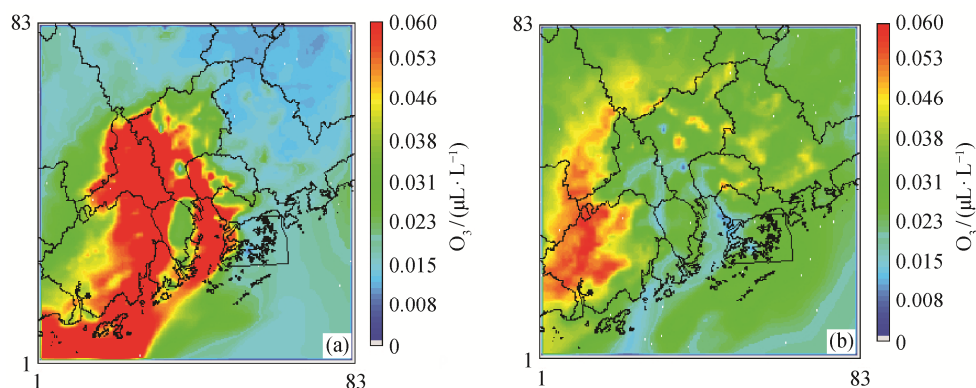


图9 VOCs (a)和NO_x (b)控制下臭氧生成的空间分布(2009-11-06 14:00)

Fig. 9 Ozone formation distribution under VOC-limited (a) and NO_x-limited (b) conditions (2009-11-06 14:00)

化学生成机制。以臭氧污染较严重的6日14时的识别结果为例,图9给出第三重模拟区域内的NO_x控制下和VOCs控制下生产臭氧的分布情况。

佛山、广州市区、东莞西部、江门东部等城市地区是VOCs控制下臭氧生成的高值区域,这些地区的臭氧生成对VOCs有较强的敏感性,主要是由于以上地区的流动源排放大量的NO_x,自由基的主要去除过程为NO₂与自由基反应生成硝酸,臭氧生成受自由基生成速率的限制,为VOCs控制区,削减中部城区的VOCs(主要来自于流动源)排放将会有效地控制中部城区及下风向地区的臭氧浓度。

在珠三角上风向的惠州乡村地区和下风向的肇庆东南部、江门西北部等郊区,NO_x的排放量较少,臭氧生成的受制于NO与过氧自由基反应的过程,是臭氧生成的NO_x控制区,因此削减NO_x排放对郊区和乡村的臭氧生成将有很好的抑制作用。

上述识别结果与基于观测的模型在该地区的研究结果^[4,24]具有可比性。

3 结论

1) 与非污染日相比,珠三角臭氧前体的重点排放地区在光化学烟雾污染日除对臭氧浓度贡献更大外(小时浓度的贡献高值可达30~40 μL/m³),对当地及下风向的影响区域显著增大,除影响局地臭氧水平外,广州市区和东莞的排放对珠三角西南部贡献很大(15~30 μL/m³),深圳宝安排放对珠江口有明显的贡献(15~25 μL/m³)。珠三角的臭氧污染往来源于多个城市排放的共同作用,尤其是中部高排放地区对珠三角西南部和南部高浓度臭氧的贡献,是

区域臭氧污染形成的主要原因。

2) 流动源对珠三角臭氧浓度的贡献远大于其他各类源,并对珠三角西部、西南部影响很大,在光化学污染日流动源对佛山和江门交界地区的贡献高达50 μL/m³;溶剂使用排放源的贡献次之,重点影响的区域包括佛山、江门与中山交界地区等;生物质燃烧影响珠三角西部的大部分地区,贡献水平则比前两类污染源有明显的下降;其他各类源排放对臭氧水平的影响程度和范围相对较小。

3) 在光化学污染日,珠三角地区的前体物排放贡献是造成臭氧浓度升高的主要原因,在珠三角的上风向和中部源区,局地贡献对臭氧影响大,而西部和南部的下风向高污染地区,区域影响变得更为重要。削减中部城区的VOCs排放,将有效地控制中部城区及下风向地区的臭氧浓度。此外,较高的边界外传输贡献也使得珠三角在出现污染气象条件不利的情况下更易发生臭氧污染。

参考文献

- [1] Lippmann M. Health-effects of tropospheric ozone — review of recent research findings and their implications to ambient air-quality standards. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 1993, 3: 103-129
- [2] Fuhrer G, Payer H D, Pfanz H. Effects of air-pollutants on the photosynthetic capacity of young norway spruce trees — response of single needle age classes during and after different treatments with O₃, SO₂, or NO₂. *Trees-Struct Funct*, 1993, 8: 85-92
- [3] Li J, Pochanart P, Wang Z F, et al. Impact of chemical

- production and transport on summertime diurnal ozone behavior at a mountainous site in North China Plain. *Sola*, 2008, 4: 121–124
- [4] 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. *Atmos Environ*, 2008, 42: 6203–6218
- [5] Zhang H, Ying Q. Contributions of local and regional sources of NO_x to ozone concentrations in Southeast Texas. *Atmos Environ*, 2011, 45: 2877–2887
- [6] Dunker A M, Yarwood G, Ortman J P, et al. The decoupled direct method for sensitivity analysis in a three-dimensional air quality model — Implementation, accuracy, and efficiency. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 2965–2976
- [7] Wang T, Lam K S, Lee A S Y, et al. Meteorological and chemical characteristics of the photochemical ozone episodes observed at Cape D'Aguilar in Hong Kong. *J Appl Meteorol*, 1998, 37: 1167–1178
- [8] Fiore A M, D J Jacob, I Bey, et al. Background ozone over the United States in summer: origin, trend, and contribution to pollution episodes. *J Geophys Res: Atmos*, 2002, 107(D15): 4275
- [9] Auvray M, Bey I. Long-range transport to Europe: Seasonal variations and implications for the European ozone budget. *J Geophys. Res: Atmos*, 2005, 110: D11303
- [10] Wang X S, Li J L, Zhang Y H, et al. Ozone source attribution during a severe photochemical smog episode in Beijing, China. *Sci China: Ser B*, 2009, 52: 1270–1280
- [11] Yang Q, D M Cunnold, Y Choi, et al. A study of tropospheric ozone column enhancements over North America using satellite data and a global chemical transport model. *J Geophys Res: Atmos*, 2010, 115: D08302, doi: 10.1029/2009JD012616
- [12] Emmons L K, Hess P G, Lamarque J F, et al. Tagged ozone mechanism for MOZART-4, CAM-chem and other chemical transport models. *Geoscientific Model Development*, 2012, 5: 1531–1542
- [13] Chan C K, Yao X. Air pollution in mega cities in China. *Atmos Environ*, 2008, 42: 1–42
- [14] Tang Xiaoyan. The characteristics of urban air pollution in China // *Urbanization, energy, and air pollution in China: the challenges ahead — Proceedings of a Symposium*. Washington: National Academies Press, 2004: 47–54
- [15] Li J, Lu K, Lv W, et al. Fast increasing of surface ozone concentrations in Pearl River Delta characterized by a regional air quality monitoring network during 2006–2011. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(1): 23–36
- [16] Wang X M, Carmichael G, Chen D L, et al. Impacts of different emission sources on air quality during March 2001 in the Pearl River Delta (PRD) region. *Atmos Environ*, 2005, 39: 5227–5241
- [17] Wei X L, Li Y S, Lam K S, et al. Impact of biogenic VOC emissions on a tropical cyclone-related ozone episode in the Pearl River Delta region, China. *Atmos Environ*, 2007, 41: 7851–7864
- [18] Cheng H R, Guo H, Saunders S M, et al. Assessing photochemical ozone formation in the Pearl River Delta with a photochemical trajectory model. *Atmos Environ*, 2010, 44: 4199–4208
- [19] ENVIRON. User's guide, comprehensive air quality model with extensions (CAMx), Version 5.30. Novato, CA: Envi-ron International Corporation, 2010
- [20] Carter W P L. Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment. Sacramento, CA: California Air Resources Board, 2000
- [21] Zhang Q, Streets D G, Carmichael G R, et al. Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 5131–5153
- [22] Zheng J, Zhang L, Che W, et al. A highly resolved temporal and spatial air pollutant emission inventory for the Pearl River Delta region, China and its uncertainty assessment. *Atmos Environ*, 2009, 43: 5112–5122
- [23] Sillman S. The use of NO_y, H₂O₂, and HNO₃ as indicators for ozone-NO_x-hydrocarbons sensitivity in urban locations. *J Geophys Res*, 1995, 100: 14175–14188
- [24] Lu K D, Zhang Y H, Su H, et al. Regional ozone pollution and key controlling factors of photochemical ozone production in Pearl River Delta during summer time. *Sci China: Ser B*, 2010, 53(3): 651–663