

天津市夏季臭氧污染特征及来源的模拟分析

洪礼楠 黄争超 秦墨梅 王雪松[†]

环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871;

[†] 通信作者, E-mail: xswang@pku.edu.cn

摘要 利用Models-3/CMAQ模式系统和高阶去耦合直接技术(HDDM-3D), 对天津市2014年7月的臭氧(O₃)污染进行模拟, 分析臭氧生成的前体物控制区分布规律, 量化天津市及周边地区排放的影响。研究表明, 天津市臭氧浓度分布从中心城区向外部郊区逐渐增高, 东南部临海的滨海新区浓度水平最高。天津全市7月的臭氧生成以VOCs控制为主, 中部地区(中心城区、北辰区、东丽区、滨海新区) 95%以上天数的臭氧处于VOCs控制区, 北部远郊(蓟县、宝坻区、宁河区、武清区)以及中部津南区有2/3以上天数受VOCs控制, 南部郊区(西青区、静海区、大港区)的VOCs控制区与共同控制区出现的比例相近。山东省排放是天津市夏季臭氧的主要来源, 平均贡献占比约为1/4, 对天津东南沿海地区的影响尤为突出; 河北省排放平均贡献占比约为1/6, 主要影响天津西部区县的臭氧水平; 天津排放贡献则主要分布在北部的宝坻和蓟县。

关键词 天津; 臭氧; 前体物控制区; 来源; HDDM

中图分类号 X513

Simulation of Pollution Characteristics and Source Apportionment of Ozone in Tianjin during Summer Time

HONG Linan, HUANG Zhengchao, QIN Momei, WANG Xuesong[†]

State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871; [†] Corresponding author, E-mail: xswang@pku.edu.cn

Abstract Models-3/CMAQ and High-order Decoupled Direct Method (HDDM) was applied to simulate the ozone pollution during July 2014 in Tianjin, and then to analyze the distribution of ozone-precursor sensitivity regimes and to quantify the impact of source emissions from Tianjin and surrounding areas. The distribution of ozone concentration in Tianjin was gradually increased from the center urban areas to the suburbs areas. The concentrations in Binhai new district (in the southeast of Tianjin), was the highest. Ozone formation was mainly VOCs-sensitive in Tianjin in July, the central area (Central city, Beichen, Dongli and Binhai new district) was VOCs-sensitive over 95% days, near 2/3 of simulation days in northern suburbs (Jixian, Baodi, Ninghe and Wuqing) and Jinnan in central area was VOCs controlled, VOC-sensitive regime had similar probability of occurrence to mixed sensitive regime in southern suburbs (Xiqing, Jinghai and Dagang). Shandong Province contributed 1/4 to ozone in Tianjin, was the main source of Tianjin summer ozone, significantly influencing the level of ozone in the southeast coastal of Tianjin. The average contribute of Hebei Province was 1/6. It main effected of western area of Tianjin. Tianjin local emissions contributed in Baodi and Jixian in the north of Tianjin.

Key words Tianjin; ozone; sensitivity regimes; source apportionment; HDDM

臭氧(O_3)是对流层大气的重要组成部分,在地球大气化学中起着非常重要的作用^[1]。近年来,随着城市化和工业化的不断发展,在中国的一些大型城市群,光化学污染事件屡屡发生,臭氧污染成为严重的空气污染问题^[2-3]。高浓度的臭氧会对人体健康和生态系统造成诸多不利影响^[4]。

对臭氧污染的控制需要掌握其来源及其生成对前体物排放变化的响应规律,从而通过对污染源的合理规划与控制,达到有效降低臭氧浓度水平的目的。空气质量模式常用于研究对流层臭氧的生成机制与来源,主要的数值分析方法包括强力扰动法、去耦合直接法^[5]和标记示踪技术^[6]。其中,高阶去耦合直接法(High-order Decoupled Direct Method, HDDM)能够计算目标污染物对不同污染源排放的一阶和二阶敏感性系数,既可用于分析臭氧与前体物之间的敏感性响应,也可带入泰勒展开公式来计算不同源排放对臭氧生产的贡献^[7]。与传统的强力扰动法相比,该方法能够有效地避免数值计算误差的影响,同时具有较高的计算效率,近年来越来越多地应用于东亚及北美的相关研究中^[8-14]。

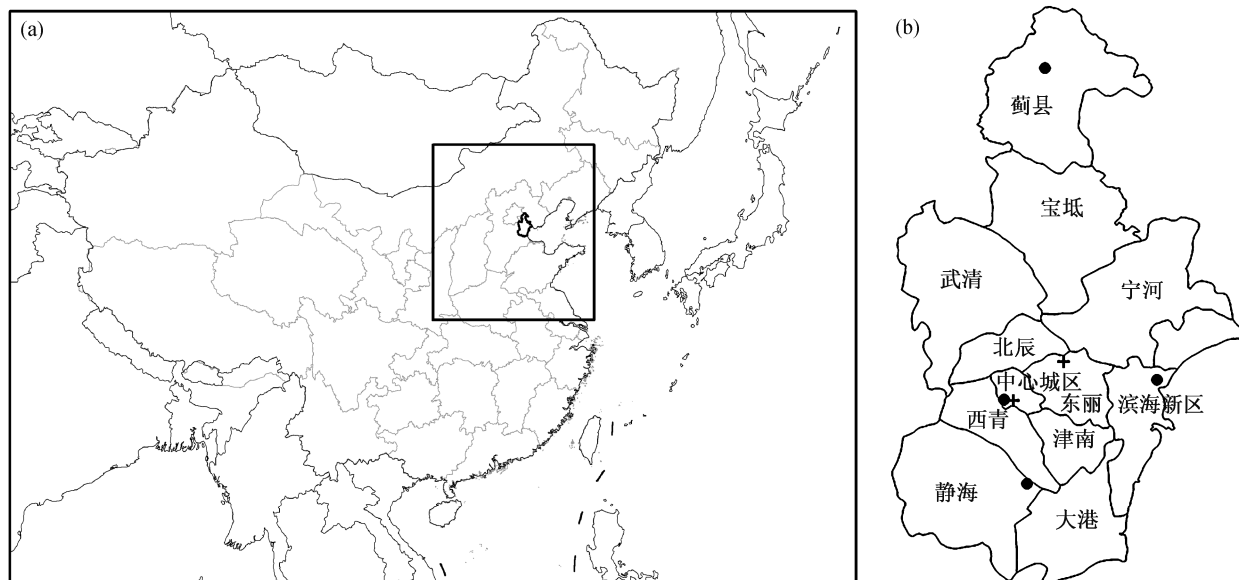
天津市位于华北平原东部,东临渤海,北倚燕山,是环渤海经济中心,拥有京津冀地区最多的工业企业^[15]。臭氧污染是影响天津市夏季空气质量

的一个重要问题。2014 年,天津市全年有 52 天首要污染物为臭氧,占比为 15.2%,且均出现在夏季(6—8 月)。目前,对天津市臭氧浓度的时空分布以及与气象要素的关系等研究显示,天津市臭氧受外来源传输影响较大^[16-20]。但是,对周边地区排放如何影响天津臭氧浓度以及天津地区臭氧形成机制的研究存在不足。本研究选择 2014 年 7 月天津地区的臭氧污染过程,运用 Models-3/CMAQ 模式系统和 HDDM-3D 技术,对天津及周边地区的空气质量进行模拟,分析天津市臭氧的生成对前体物排放变化的响应规律,量化不同地区的排放影响,以期对天津市夏季的臭氧污染控制提供科学参考。

1 资料与方法

1.1 模型系统介绍

本文采用中尺度气象模式 WRF^[21]、源排放处理模式 SMOKE^[22]和化学传输模式 CMAQv5.0.2^[23],建立适用于京津冀及周边地区的大气污染模式系统。模拟区域以(34.53°N, 108.92°E)为中心,采用二重嵌套网格,网格分辨率分别为 36 km 和 12 km,第二重网格覆盖京津冀及周边地区(图 1),模式垂直方向分为 13 层。采用 SAPRC07 气相化学机理和 AERO6 气溶胶机理。在模拟区域内,我国的源



(b) 图中,“+”代表位于天津中心城区的气象观测站点;圆点表示空气质量站点,包括蓟县环保局站点、滨海新区的中新生态城站、中心城区的市环境监测中心以及静海区的团泊洼站

图 1 两重嵌套的模拟区域(a)及天津市的部分观测站点分布(b)

Fig. 1 Two domains for the simulation (a) and the locations of some monitoring sites (b)

排放清单来自清华大学建立的中国多尺度排放清单 (MEIC), 数据年份为 2012 年, 数据网格分辨率为 0.25 (www.meicmodel.org); 中国以外地区的排放数据使用 INTEX-B 项目建立的东亚地区 $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ 分辨率的排放清单^[24]; 此外, 运用 BEIS3 (Biogenic Emissions Inventory System) 模式, 结合模拟区域内的植被与土地利用分布数据以及模拟期间的气温、辐射等气象场模拟结果, 对天然源的污染物排放量进行估算^[25]。图 2 给出第二重模拟范围内 NOx 和 VOCs 人为源排放的分布情况, 其中, 天津市的主要排放集中在天津市中心城区和滨海新区。

1.2 排放源分类和地理分区

为研究不同地区、不同类型污染源对天津市臭氧浓度的影响, 将源排放划分为电厂源、工业源、移动源、居民源、农业源和天然源六类, 同时将第二重模拟区域内的源排放分为 12 个地区: 天津、北京、河北省北部(包括张家口和承德)、河北省东部(包括唐山和秦皇岛)、河北省中部(包括廊坊、保定、石家庄、沧州、衡水)、河北省南部(包括邢台和邯郸)、内蒙古、辽宁、山西、山东、河南以及其他地区。

1.3 臭氧来源的计算方法

本文使用建立于 CMAQ 模式的 HDDM-3D 技术, 计算臭氧浓度对各地区不同类型源排放的敏感性系数。臭氧浓度 c 对于某类源排放 E_{ij} (第 i 个地区第 j 类源排放) 的一阶敏感性系数 $s_{ij}^{(1)}$ 和二阶敏感

性系数 $s_{ij}^{(2)}$ 定义如下:

$$s_{ij}^{(1)} = \left. \frac{\partial c}{\partial E_{ij}} \right|_{E_{ij0}} \cdot E_{ij0}, \quad (1)$$

$$s_{ij}^{(2)} = \left. \frac{\partial^2 c}{\partial E_{ij}^2} \right|_{E_{ij0}} \cdot E_{ij0}^2, \quad (2)$$

式中, E_{ij0} 表示第 i 个地区第 j 类源的基础排放量。当该类源排放变化后(相对于基础排放的变化比例为 $\Delta \varepsilon$ 后), 将臭氧浓度 c 进行泰勒级数展开, 可表示为

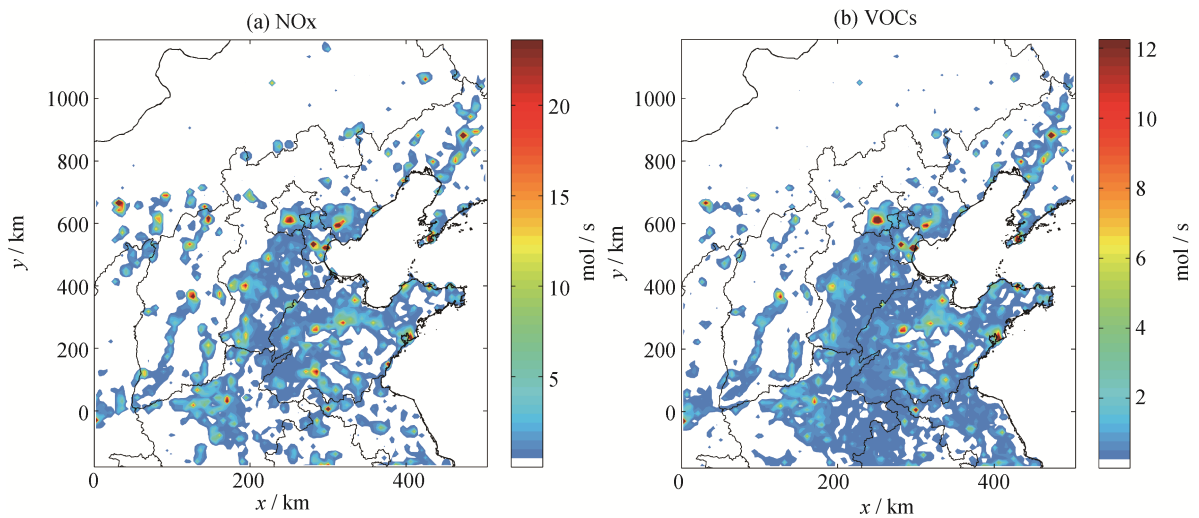
$$c_{\text{case}} = c_0 + \Delta \varepsilon \cdot s_{ij}^{(1)} + \frac{1}{2} \cdot \Delta \varepsilon^2 \cdot s_{ij}^{(2)} + \text{H.O.T.}, \quad (3)$$

式中, c_{case} 代表源排放发生变化的情景浓度, c_0 代表基准情景浓度, H.O.T 代表高阶项。那么, 发生变化的这部分源排放对污染物浓度的影响大小(或称贡献)即为

$$S_{ij} = c_0 - c_{\text{case}} = -\Delta \varepsilon \cdot s_{ij}^{(1)} - \frac{1}{2} \cdot \Delta \varepsilon^2 \cdot s_{ij}^{(2)}. \quad (4)$$

需要说明的是, 本文计算的源贡献中包含某个地区某类源排放的全部污染物对臭氧浓度水平的总影响, 并不局限于臭氧前体物(NOx 和 VOCs)的作用。

Itahashi 等^[12]在对东亚地区的研究中比较了强



横纵坐标代表兰伯特投影位置, 以下同

图 2 第二重模拟区域内的 NOx 和 VOCs 排放速率分布

Fig. 2 Distributions of NOx and VOCs emission rates in the second domain

力扰动法和 HDDM 方法对源贡献计算的结果差别,认为对于中国的高排放地区,当源排放变化比例过大时,式(3)中的高阶项(即 H.O.T)对浓度的影响增大(即高阶的非线性作用对臭氧浓度的影响不可忽略),导致利用式(4)计算得到的源贡献与强力扰动法的结果偏差较大,但源排放改变程度在 50%以内时,两种方法的结果较为一致。鉴于此,同时考虑到实际工作中源排放控制的可行性,本文将源排放变化系数($\Delta\epsilon$)设置为-50% (即计算各类源在削减排放量 50%的条件下对臭氧浓度的贡献)。某个地区某类源对天津市臭氧浓度贡献率可表示为

$$X_{ij} = S_{ij} / \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n S_{ij} \times 100\%, \quad (5)$$

式中, m 为排放地区数, n 为源类别数, X_{ij} 表示第 i 个地区第 j 类源对天津市臭氧污染的贡献比例^[26]。

1.4 臭氧前体物控制区的划分

使用 HDDM-3D 方法计算出臭氧对第二重模拟区域内全部 NO_x 和 VOCs 排放的敏感性系数,利用式(4)计算 NO_x 和 VOCs 排放分别削减 50%条件下的臭氧浓度改变量,根据浓度下降程度判断臭氧生成的控制区类型^[27-28]。1) NO_x 控制区: NO_x 减排使得 O₃ 下降大于 5 μg/m³, 且大于 VOCs 减排引起 O₃ 下降量两倍以上; 2) VOCs 控制区: VOCs 减排使得 O₃ 下降大于 5 μg/m³, 且大于 NO_x 减排引起 O₃ 下降量两倍以上(或 NO_x 减排引起 O₃ 上升)的地区; 3) 共同控制区: NO_x 和 VOCs 减排均能使 O₃ 下降 5 μg/m³ 以上, 且二者差距在两倍以内的地区; 4) NO_x 滴定区: NO_x 减排使得 O₃ 升高 5 μg/m³ 以上, 且 VOCs 减排使得 O₃ 降低不足 5 μg/m³ 的地区; 5) 非控制区: NO_x 和 VOCs 减排使得 O₃ 的变化均在 5

μg/m³ 以内的地区。

2 结果与讨论

2.1 模拟效果评估

臭氧浓度模拟效果评估的观测数据来源于中国环境监测总站在全国城市空气质量实时发布平台(<http://113.108.142.147:20035/emcpublish/>)发布的污染物小时浓度数据。使用标准化平均偏差(NMB)、标准化平均误差(NME)以及相关系数(COR), 评估模拟结果与观测数据在浓度水平和变化趋势上的吻合程度。

表 1 给出天津市 15 个国控站点臭氧小时浓度模拟值与观测值对比的平均统计指标。虽然不同站点的模拟效果存在一定差异, 但就总体而言, 本文与国内外一些相关报道的模拟效果相近, 在可接受范围内。图 3 是天津市国控站点的平均臭氧模拟浓度与观测值对比的时间序列, 可以看到, 模拟得到的 O₃ 浓度和变化趋势与观测数值基本上一致, 峰值出现时间也较为吻合。

表 1 天津市臭氧小时浓度模拟值与观测值的对比评估及与文献比较

Table 1 Comparison of ozone simulation performance between this study and previous studies

地区	时间	NMB/%	NME/%	COR	文献
天津	2014/7	3.1	34.3	0.70	本研究
珠三角	2004/10	-5.4	37.1	0.73	[29]
珠三角	2010/8	3.6	47.3	-	[30]
美国	1999/7	21.0	28.0	0.61	[31]
北京	2006/8	-28.9	-	-	[32]
长三角	2001/7	-3.1	-	0.77	[33]

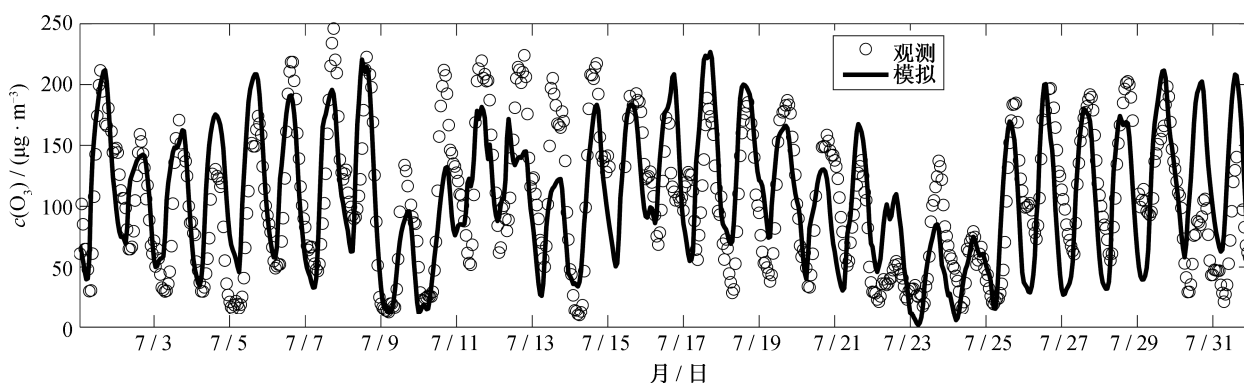


图 3 天津市国控站点平均臭氧模拟值与观测值对比的时间序列

Fig. 3 Comparison between simulated and observed ozone concentrations at Tianjin sites

2.2 臭氧污染特征

根据天津市 2014 年 7 月臭氧最大 8 小时观测浓度, 计算该月超过国家空气质量二级标准的污染日中 10:00—17:00 臭氧高值时段模拟浓度空间分布的平均结果, 如图 4 所示。在 7 月的污染日中, 天津市中心城区臭氧平均浓度为 $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右; 天津近郊区中, 北部(北辰、东丽)臭氧平均浓度(约 $167 \mu\text{g}/\text{m}^3$)低于南部(西青、津南); 在远郊区中, 宝坻、武清、宁河、静海、大港臭氧平均浓度均高于近郊地区, 西南部的静海浓度水平相对略低, 而宝坻浓度较高, 北部的蓟县浓度与天津市近郊相当; 东南沿海的滨海新区平均浓度 $>200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 为天津市最高值。总体而言, 天津市臭氧分布呈现中心城区最低, 沿市区向外逐渐增高的环形分布, 与刘彩霞等^[20]在天津市夏季臭氧的监测实验研究结果一致。

图 3 显示, 天津市 2014 年 7 月经历了上旬、中旬、下旬 3 次光化学烟雾污染过程, 臭氧浓度为中度到重度污染水平。图 5 给出 7 月天津中心城区气象站点的风玫瑰图(站点位置如图 1(b)所示, 数据来自 <http://rda.ucar.edu/datasets/ds461.0>), 其主导风向以偏南风为主, 4 m/s 以下的低风速占很大比例。图 6 给出 7 月部分污染日 14:00 近地面臭氧浓度及风

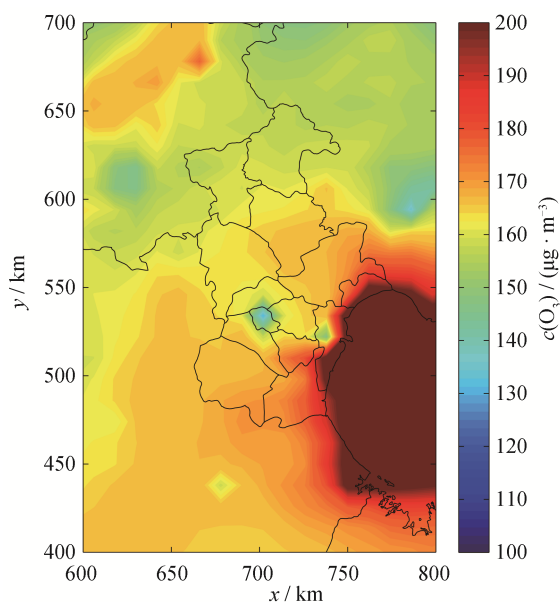


图 4 2014 年 7 月臭氧超标日的 10:00—17:00 时臭氧平均浓度空间分布

Fig. 4 Spatial distribution of 10:00—17:00 average ozone concentration in ozone pollution days in July 2014

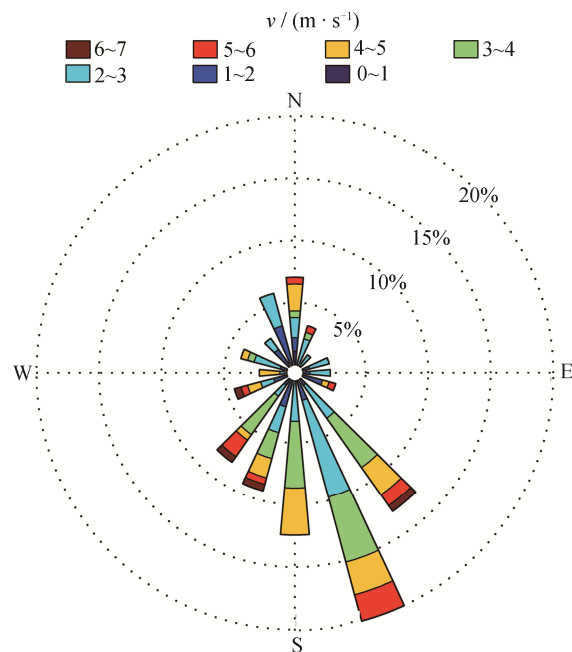


图 5 2014 年 7 月天津中心城区的风玫瑰图

Fig. 5 Wind rose of central city of Tianjin in July 2014

场的模拟结果。7 日京津冀区域整体大范围南风, 天津市北部地区臭氧浓度较高, 南部郊区和滨海新区浓度相对较低; 17 日天津市渤海海面东南风, 河北省中部地区静风, 市内东南风为主, 臭氧污染高值集中在天津市北部的宝坻、北辰等地, 南部静海浓度较低; 26 日天津市以西南风为主, 天津市区及南部的静海、津南等地臭氧浓度较低, 中部和北部地区臭氧浓度较高; 29 日天津市整体南风, 渤海海面东南风, 臭氧高值出现在宝坻、宁河和滨海新区。总体而言, 当天津市出现南、西南、东南风向时易发生臭氧污染, 这与 Han 等^[34]对天津夏季的臭氧观测的研究结果基本上一致。

2.3 臭氧生成控制区分布

按照 1.4 节的方法, 对 2014 年 7 月天津污染日 10:00—17:00 的臭氧平均浓度进行前体物敏感性分析。图 7 为分别削减第二重模拟区域内 50% 的 NO_x 和 VOCs 排放情景下臭氧浓度下降情况。当 NO_x 削减 50% 后, 市中心城区和滨海新区臭氧平均浓度出现不同程度的上升。这是因为两地工业企业很多, 导致 NO_x 排放较大, 大量的 NO 还原臭氧, 同时高浓度 NO_2 中止 OH 自由基在大气中的氧化循环($\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$), 因此, 降低 NO_x 排放会带来 O_3 浓度的上升(即 NO_x 对 O_3 的滴定作用)。在其他区域, NO_x 排放下降 50%, 臭氧浓度变化在

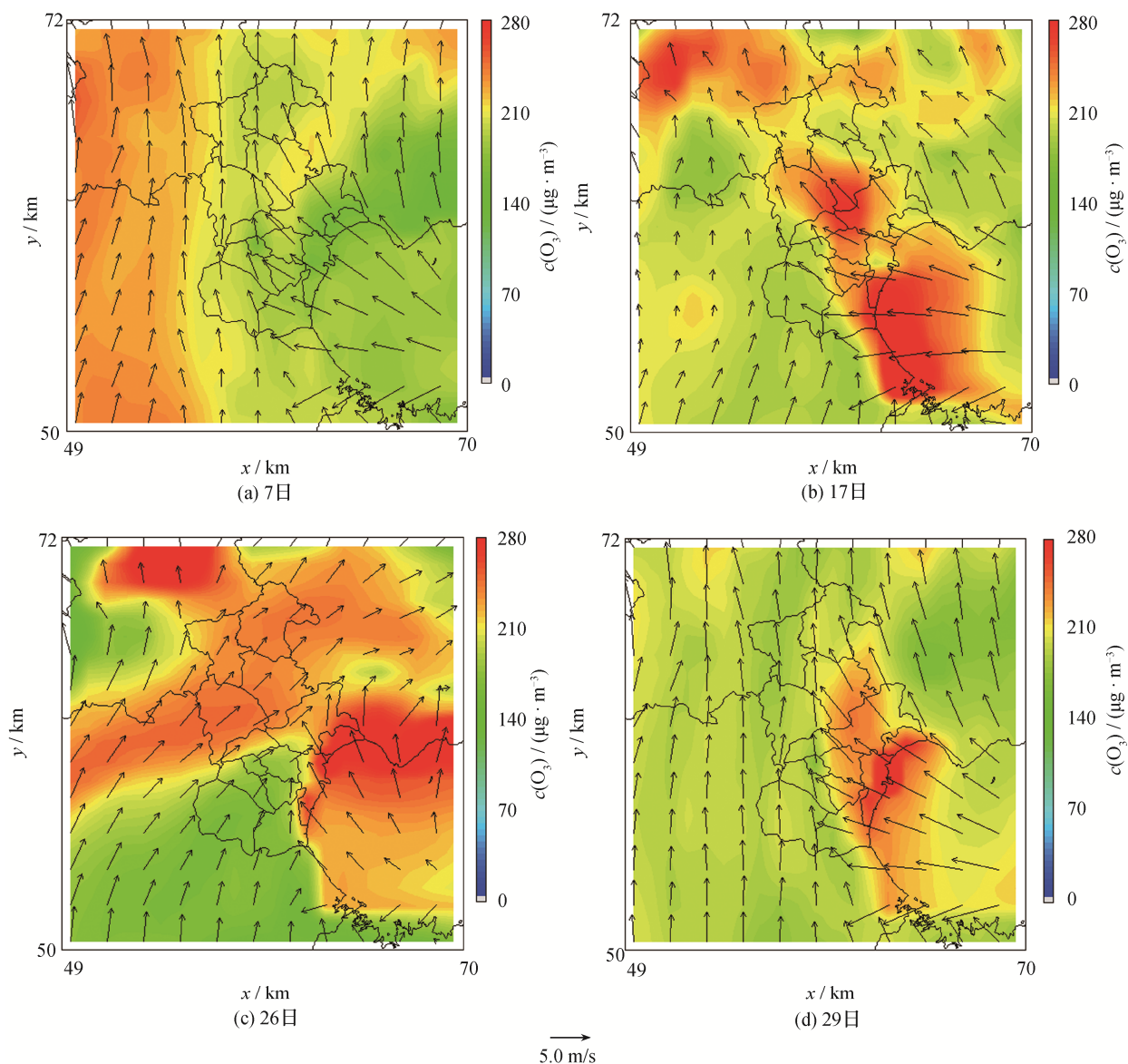


图 6 2014 年 7 月 7、17、26 和 29 日 14:00 近地面臭氧浓度和模拟风场空间分布
Fig. 6 Distribution of surface ozone concentration and simulated wind field at 14:00 on 7, 17, 26, and 29 July 2014

20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以内。当 VOCs 下降 50%, 滨海新区的臭氧会相应下降 50~80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 在天津市区及周边郊区也会下降 20~30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。根据 1.4 节臭氧前体物控制区分区定义, 计算天津市各区县 2014 年 7 月每日的前体物控制区类别, 表 2 统计了模拟期间各类臭氧前体物控制区出现的概率。天津市中心城区、北部近郊区和滨海新区均以 VOCs 控制区为主, 南部近郊区和远郊以 VOCs 控制区和共同控制区为主, 蓟县臭氧则存在一定比例(10%)的 NO_x 控制情况, 其余日期为 VOCs 控制或两类前体物共同控制。

2.4 各地区排放的影响

选取天津市环境监测中心(中心城区站点)、蓟县环保局(北部郊区站点)、团泊洼(南部郊区站点)和中生态城(东部沿海站点)4 个代表性站点(如图 1(b)所示), 分析天津及周边各省市排放对上述站点 O_3 浓度的影响。根据 1.3 节的计算方法, 表 3 给出 4 个站点 O_3 浓度受到不同地区排放的贡献情况。市环境监测中心臭氧主要来源于山东省(26%)、河北省(24%)和河南省(7%)的排放影响, 而天津源排放对臭氧水平具有抑制作用, 这与图 8 所示的在中心城区 NO_x 排放对臭氧生成具有滴定作用是一致

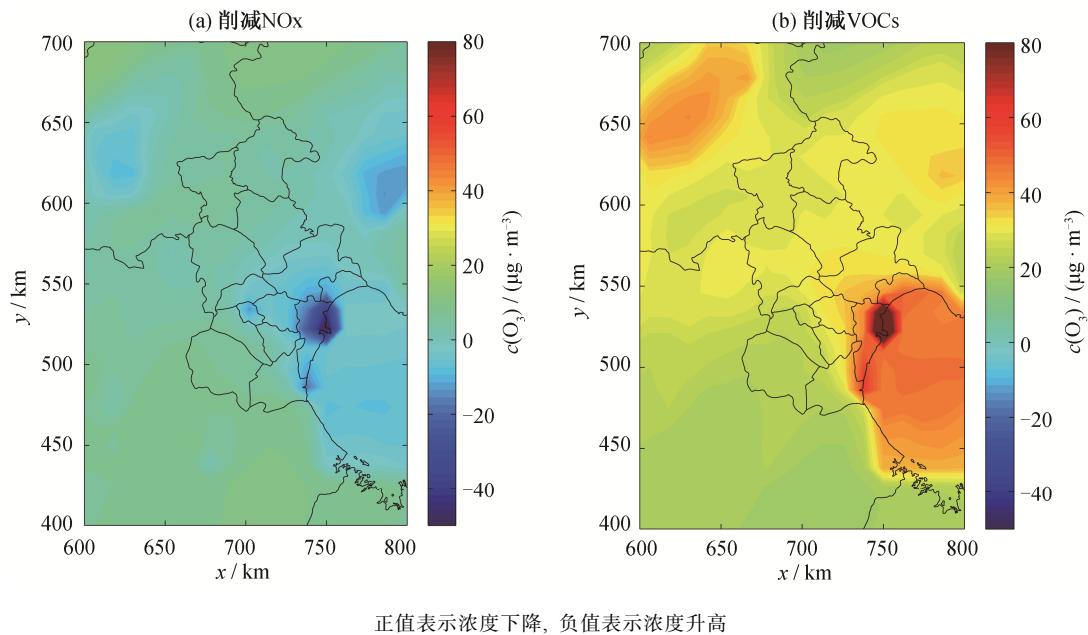


图 7 污染日臭氧高值时段分别削减 50%NO_x 排放和 VOCs 排放的臭氧浓度变化
Fig. 7 Ozone concentration changes of reduce the 50% NO_x emissions and VOCs emissions in ozone polluted days

表 2 2014 年 7 月天津市各区县不同类型臭氧控制区的出现概率

Table 2 Frequencies of ozone-precursor sensitivity regimes of each district/county

区县	出现概率/%		
	NO _x 控制	VOCs 控制	共同控制
中心城区	0	100.0	0
北辰	0	96.8	3.2
东丽	0	100.0	0
西青	0	51.6	48.4
津南	0	74.2	25.8
武清	0	67.7	32.3
宁河	0	87.1	12.9
静海	0	41.9	58.1
大港	0	58.1	41.9
宝坻	0	80.6	19.4
蓟县	9.7	67.7	22.6
滨海新区	0	100.0	0

表 3 各地排放对各站点在污染日高值时段影响比例
Table 3 Impact ratios of each site in polluted days

地区	影响比例/%				
	市监测中心	蓟县环保局	团泊洼	中新生态城	平均值
天津	-52.8	8.3	2.3	5.8	-9.1
北京	4.8	2.7	3.0	1.3	2.9
河北北	1.8	1.6	1.2	0.5	1.3
河北东	0.4	1.2	1.3	2.4	1.3
河北中	18.5	9.5	13.1	6.7	11.9
河北南	3.3	1.1	2.2	2.0	2.1
内蒙古	4.5	3.0	2.7	1.3	2.9
辽宁	2.2	1.2	1.4	2.1	1.7
山西	3.6	1.7	2.6	1.3	2.3
山东	25.8	15.4	16.6	35.3	23.3
河南	7.1	2.9	5.0	1.7	4.2
其他	4.8	3.5	3.3	8.8	5.1
背景	76.0	47.9	45.4	30.8	50.0

的。蓟县环保局站点受主导风向南风影响,天津市本地排放对该站点的贡献占 8%,山东省贡献 15%,河北省贡献 13%。团泊洼站点主要受山东(17%)、河北(18%)和河南(5%)排放影响。中心生态城临近渤海湾,在海洋东南风传输作用下,受山东省源排放影响相对较高(35%),相比其他站点,河北省贡献

比例(12%)有所下降。总体而言,虽然天津不同地区的臭氧来源存在差别,但河北和山东两省的排在污染日高值时段影响最为突出,天津本地排放对除中心城区以外大部分地区的贡献也占有重要份额,北京的排放对天津各站点影响不大,平均接近 3%。此外,跨区域背景的贡献约占一半的比例,反

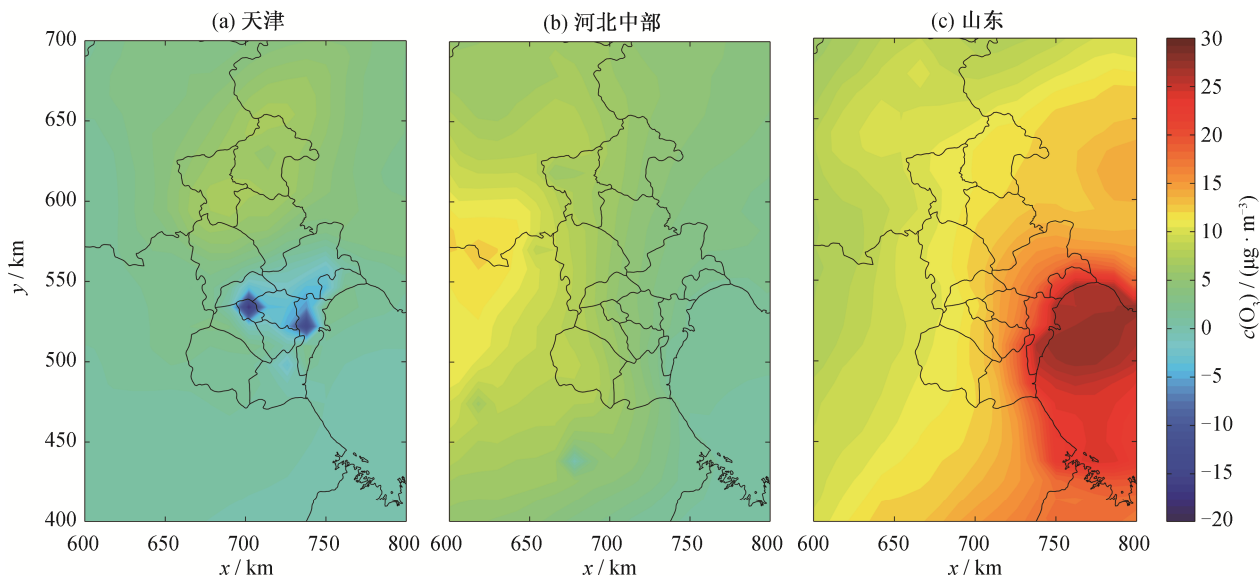


图 8 污染日高值时段(10:00—17:00)各地区 50%源排放影响臭氧浓度
Fig. 8 Ozone concentration effect by 50% emissions of each area on polluted time

映出 O_3 环境背景和跨区域传输的重要作用。

图 8 给出天津市、河北省中部、山东省 50% 源排放扰动对天津市臭氧浓度影响的分布情况。天津市源排放对于市区及周边市郊的小部分区域以及滨海新区部分地区的 O_3 水平具有抑制作用。在 7 月份南风的主导风向影响下,天津市排放对其北部的宝坻、蓟县贡献相对较高。在南风作用下,天津市北部的北京、河北东部、河北北部的影响相对较小,河北中部排放主要影响到天津市武清区、静海区、西青区等西部郊县地区(平均 $7 \sim 12 \mu g/m^3$ 的贡献)。山东省排放主要影响天津东部地区,对滨海新区有约 $20 \mu g/m^3$ 的臭氧贡献,对天津市市区和城市近郊地区影响在 $10 \sim 15 \mu g/m^3$ 范围内,对天津北部(蓟县、宝坻)和西部(武清、静海)的臭氧影响有所减小。

山东省是对天津市臭氧浓度影响最大的地区,图 9 给出山东省各类源排放对天津市环境监测中心站点的贡献比例(其余站点结果相似)。其中,来自工业源的影响最大,占 60%,移动源、居民源和天然源的贡献相近(约 10%),电厂源的影响则相对较小,农业源对臭氧影响可忽略不计。

3 结论

本文运用 Model-3/CMAQ 模式和高阶去耦合直接技术(HDDM-3D),模拟研究天津市 2014 年 7 月的臭氧污染特征以及前体物控制区分布,量化了

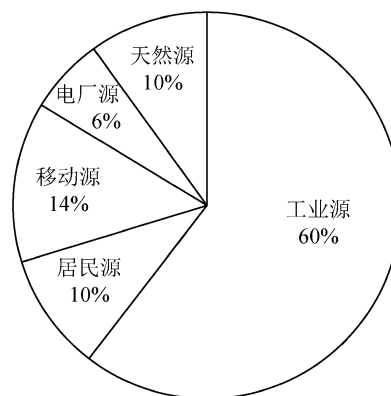


图 9 山东省各类源排放对天津环境监测中心站点贡献比例
Fig. 9 Contribution rates of each source in Shandong emissions to environmental monitoring center site

天津及周边地区源排放的影响。

天津市的臭氧污染多在偏南风传输条件下发生。在污染日的臭氧高值时段,中心城区的臭氧浓度最低,从近郊区到远郊臭氧浓度逐渐升高,近郊区中南部郊区高于北部郊区,远郊区中临近渤海湾的滨海新区浓度最高,北部蓟县臭氧浓度与近郊区水平相当。

除天津西南静海的臭氧生成主要受到 NO_x 和 VOCs 排放的共同控制外,天津市大部分地区主要处于 VOCs 控制区,其中中心城区、北辰区和东丽区以及滨海新区基本上均为 VOCs 控制区,北部远

郊区及津南区的臭氧约 2/3 的天数受 VOCs 控制、1/3 的天数受 NO_x 和 VOCs 共同控制,南部郊区 VOCs 控制区和共同控制区出现比例相近。

天津市的夏季臭氧污染主要受山东省、河北省以及天津本地的排放影响。山东省排放的平均贡献约占 1/4,尤其对天津东南沿海地区影响最为突出,山东省贡献中有近 2/3 来自工业活动的排放;河北省排放对天津臭氧的贡献约占 1/6,主要影响天津西部的区县;天津排放对中心城区和滨海新区部分地区的臭氧因 NO_x 滴定效应而体现出抑制作用,其对臭氧的生成贡献主要分布于天津市北部郊区(宝坻、蓟县)。

致谢 感谢清华大学 MEIC 团队提供全国污染源排放清单。

参考文献

- [1] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学. 2 版. 北京:高等教育出版社, 2006
- [2] Shao M, Tang X Y, Zhang Y H, et al. City clusters in China: air and surface water pollution. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2006, 4(7): 353–361
- [3] Chan C K, Yao X. Air pollution in mega cities in China. *Atmospheric Environment*, 2008, 42: 1–42
- [4] Jerrett M, Burnett R T, Pope C A, et al. Long-term ozone exposure and mortality. *New England Journal of Medicine*, 2009, 360: 1085–1095
- [5] Dunker A M, Yarwood G, Ortmann 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
- [6] 王雪松,李金龙,张远航,等. 北京地区臭氧污染的来源分析. *中国科学: 化学*, 2009, 39(6): 548–559
- [7] Cohan D S, Hakami A, Hu Y, et al. Nonlinear response of ozone to emissions: source apportionment and sensitivity analysis. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(17): 6739–6748
- [8] Simon H, Baker K R, Akhtar F. A direct sensitivity approach to predict hourly ozone resulting from compliance with the National Ambient Air Quality Standard. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(5): 2304–2313
- [9] Zhang Wenxian, Trail M A, Hu Yongtao, et al. Use of high-order sensitivity analysis and reduced-form modeling to quantify uncertainty in particulate matter simulations in the presence of uncertain emissions rates: a case study in Houston. *Atmospheric Environment*, 2015, 122: 103–113
- [10] Itahashi S, Uno I, Kim S. Seasonal source contributions of tropospheric ozone over East Asia based on CMAQ-HDDM. *Atmospheric Environment*, 2013, 70: 204–217
- [11] Tang W, Cohan D S, Morris G A, et al. Influence of vertical mixing uncertainties on ozone simulation in CMAQ. *Atmospheric Environment*, 2011, 45: 2898–2909
- [12] Itahashi S, Hayami H, Uno I. Comprehensive study of emission source contributions for tropospheric ozone formation over East Asia. *J Geophys Res Atmos*, 2015, 120: 331–358
- [13] Choi K C, Lee J J, Chang H B, et al. Assessment of transboundary ozone contribution toward South Korea using multiple source-receptor modeling techniques. *Atmospheric Environment*, 2014, 92: 118–129
- [14] Downey N, Emery C, Jung J, et al. Emission reductions and urban ozone responses under more stringent US standards. *Atmospheric Environment*, 2015, 101: 209–216
- [15] 王冠岚,薛建军,张建忠. 2014 年京津冀空气污染时空分布特征及主要成因分析. *气象与环境科学*, 2016, 39(1): 34–42
- [16] Bian Hai, Han Suqin, Tie Xuexi, et al. Evidence of impact of aerosols on surface ozone concentration in Tianjin, China. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 4672–4681
- [17] Ran L, Zhao C S, Xu W Y, et al. Ozone production in summer in the megacities of Tianjin and Shanghai, China: a comparative study. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 7531–7542
- [18] QU Yu, AN Junling, LI Jian, et al. Effects of NO_x and VOCs from five emission sources on summer surface O₃ over the Beijing-Tianjin-Hebei region. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2014, 31: 787–800
- [19] 姚青,孙玫玲,刘爱霞. 天津臭氧浓度与气象因素的相关性及其预测方法. *生态环境学报*, 2009, 18(6): 2206–2210
- [20] 刘彩霞,冯银厂,孙韧. 天津市臭氧污染现状与污染特征分析. *中国环境监测*, 2008, 24: 52–55
- [21] Skamarock W C, Klemp J B, Dudhia J, et al. A

- description of the advanced research WRF version 3. NCAR Technical Note. Boulder, CO: National Center for Atmospheric Research, 2008
- [22] Houyoux M R, Vukovich J M. Emissions inventory development and processing for the Seasonal Model for Regional Air Quality. *Journal of Geophysical Research*, 2000, 105(D7): 9079–9090
- [23] Byun D, Schere K L. Review of the governing equations, computational algorithms, and other components of the Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system. *Applied Mechanics Reviews*, 2006, 59: 51–77
- [24] Zhang Q, Streets D G, Carmichael G R, et al. Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9: 5131–5153
- [25] Pierce T, Geron C, Pouliot G, et al. Integration of the Biogenic Emissions Inventory System (BEIS3) into the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) Modelling System // *Proceedings of the 25th Agricultural and Forest Meteorology Conference*. Norfolk: American Meteorological Society, 2002: J85–J86
- [26] 胡晓宇, 李云鹏, 李金凤, 等. 珠江三角洲城市群 PM₁₀ 的相互影响研究. *北京大学学报(自然科学版)*, 2011, 47(3): 519–524
- [27] Sillman S, West J J. Reactive nitrogen in Mexico City and its relation to ozone-precursor sensitivity: results from photochemical models. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9: 3477–3489
- [28] 聂腾, 李璇, 王雪松, 等. 北京市夏季臭氧前体物控制区的分布特征. *北京大学学报(自然科学版)*, 2014, 50(3): 557–564
- [29] Wang X, Zhang Y, Hu Y, et al. Process analysis and sensitivity study of regional ozone formation over the Pearl River Delta, China, during the PRIDE-PRD 2004 campaign using the Community Multiscale Air Quality modeling system, *Atmos Chem Phys*, 2006, 109: 4423–4437
- [30] 李泽琨. 珠江三角洲地区臭氧及其前体物非线性响应特征及控制对策研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015
- [31] Zhang Y, Liu P, Queen A, et al., A comprehensive performance evaluation of MM5-CMAQ for the Summer 1999 Southern Oxidants Study episode — Part II: Gas and aerosol predictions. *Atmos Environ*, 2006, 40(26): 4839–4855
- [32] 王自发, 李丽娜, 吴其重, 等. 区域输送对北京夏季臭氧浓度影响的数值模拟研究. *自然杂志*, 2008, 30(4): 194–198
- [33] 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. *环境科学*, 2008, 29(1): 237–245
- [34] Han Suqin, Bian Hai, Feng Yinchang, et al. Analysis of the Relationship between O₃, NO and NO₂ in Tianjin, China. *Aerosol and Air Quality Research*, 2011, 11: 128–139