

李云辉,高阳,程文轩.基于伴随模式研究海南 2019 年典型臭氧污染来源[J].海洋气象学报,20XX,XX(X):1-12.

LI Yunhui, Gao Yang, CHENG Wenxuan. Study on sources of a typical ozone pollution in Hainan in 2019 based on an adjoint model[J]. Journal of Marine Meteorology, 20XX, XX(X):1-12. DOI:10.19513/j.cnki.hyqxxb.20240126002. (in Chinese)

基于伴随模式研究海南 2019 年典型臭氧污染来源

李云辉^{1,2},高阳^{1,2,3},程文轩³

(1.中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室,山东 青岛 266100;2.中国海洋大学三亚海洋研究院,海南 三亚 572024;
3.中国海洋大学环境科学与工程学院,山东 青岛 266100)

摘要 基于中尺度天气研究与预报(Weather Research and Forecasting, WRF)模式和区域多尺度空气质量(Community Multiscale Air Quality, CMAQ)模式及其伴随(ADJOINT)模式(WRF-CMAQ/ADJOINT 模式)对 2019 年 9 月海南一次持续 10 d(9 月 21—30 日)的臭氧(O₃)污染事件进行模拟,对 O₃污染进行来源解析,量化不同区域和物种排放源对于 O₃污染事件的贡献。结果表明:(1)污染事件期间,臭氧日最大 8 h(MDA8-O₃)平均质量浓度均值为 167 μg·m⁻³,其中 MDA8-O₃峰值质量浓度达到 186.1 μg·m⁻³。(2)WRF-CMAQ/ADJOINT 模式能够较好模拟海南此次污染事件的 O₃质量浓度变化过程,伴随模式揭示远距离区域传输是此次 O₃污染的主要来源,其中海南外排放源平均贡献占比 85%,本地排放源平均贡献占比 15%,海南外排放源的贡献集中在珠三角地区。(3)对挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)排放物种来源分析结果表明,异戊二烯在 VOCs 排放源中贡献最高,平均贡献占比为 51%。此次 O₃污染事件期间海南主要处于 NO_x控制区,仅有海口处于 VOCs 和 NO_x的协同控制区。由于远距离区域传输是此次 O₃污染事件的主要来源,未来海南和珠三角的区域联防联控对于提高海南空气质量具有重要意义。

关键词 臭氧(O₃);WRF-CMAQ/ADJOINT 模式;来源解析;敏感性分析;区域传输

中图分类号: X51 **文献标志码**: A **文章编号**: 2096-3599(20XX)0X-0000-12

DOI:10.19513/j.cnki.hyqxxb.20240126002

Study on sources of a typical ozone pollution in Hainan in 2019 based on an adjoint model

LI Yunhui^{1,2}, Gao Yang^{1,2,3}, CHENG Wenxuan³

(1. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology of Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Sanya Oceanographic Institution, Ocean University of China, Sanya 572024, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract Using the WRF-CMAQ (Weather Research and Forecasting-Community Multiscale Air Quality) model and its adjoint (referred to as ADJOINT) model, a simulation is conducted for a 10-d continuous ozone (O₃) pollution event in Hainan from 21 to 30 September 2019. The simulation aims to perform source apportionment for the O₃ pollution event, quantifying the contributions of emission sources

收稿日期:2024-01-26;修回日期:2024-04-10

基金项目:海南省科技计划三亚崖州湾科技城联合项目(2021JJLH0050);中央高校基本科研业务费专项(202341001)

第一作者简介:李云辉,男,硕士研究生,从事臭氧污染溯源相关工作,21213113187@stu.ouc.edu.cn。

通信作者简介:高阳,男,博士,教授,主要从事高分辨率地球系统模式优化、极端天气气候与大气污染相互作用等方向的研究, yanggao@ouc.edu.cn。

of different areas and species to the event. The results are outlined below. (1) During this pollution event, the mean value of mass concentration of MDA8-O₃ (maximum daily 8-h average-ozone) is 167 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, with the peak mass concentration of MDA8-O₃ reaching 186.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. (2) The WRF-CMAQ/ADJOINT model shows a good ability to simulate the variation of O₃ mass concentration during this pollution event in Hainan. The ADJOINT model indicates that the long-distance regional transport is the main source of O₃ pollution during this event, with an average contribution of 85% from external emissions and 15% from local emissions. The contribution of external emissions to Hainan is concentrated in the Pearl River Delta region. (3) Through analyzing the emission sources of VOCs (volatile organic compounds), it can be concluded that isoprene has the highest contribution among the sources, with an average contribution ratio of 51%. During the O₃ pollution event, the pollution in Hainan is mainly controlled by NO_x, and only in Haikou, the pollution is controlled both by VOCs and NO_x. Given that the long-distance regional transport is the main source of the O₃ pollution event, the future joint control in Hainan and the Pearl River Delta region is crucial for improving the air quality in Hainan.

Keywords ozone (O₃); WRF-CMAQ/ADJOINT model; source apportionment; sensitivity analysis; regional transport

引言

近年来,随着我国工业化和城市化水平的不断提高,以细颗粒物(PM_{2.5})和臭氧(O₃)为主要污染物的大气环境问题突出^[1-3]。2013年,我国发布《大气污染防治行动计划》(Air Pollution Prevention and Control Action Plan, APPCAP)等一系列大气污染防治政策来控制大气污染,通过实施 APPCAP,我国 PM_{2.5}质量浓度明显下降^[4],但 O₃质量浓度呈现上升趋势,以 O₃为主的大气污染问题突出^[5],O₃已经反超 PM_{2.5}成为影响大气污染的首要污染物。当前大气污染向着以 O₃污染为主的大气污染转变^[6],2019年全国 337 个地级以上城市臭氧日最大 8 h (MDA8-O₃)第 90 百分位平均质量浓度同比上升 6.5%,以 O₃为首要污染物的超标日数占总超标日数的 42%^[7]。研究表明,高质量浓度的近地面 O₃污染不仅会对人体健康造成损害^[8]、加速植物老化导致粮食减产^[9],并且随着 O₃质量浓度的提高,大气氧化性增强,可进一步调节颗粒物质量浓度进而对全球气候变化产生影响^[10]。

近地面 O₃主要有两个来源^[6,11-12]:第一是来自平流层 O₃输送,第二是由挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)和氮氧化物(NO_x = NO + NO₂)在阳光照射下通过一系列复杂的光化学反应生成^[13],生成 O₃的光化学反应受前体物种类、光照强度、温度等多种因素影响。O₃前体物与 O₃生成之间是一种非线性关系^[14],并且前体物的来源十分复

杂,因此控制前体物的排放需要确定生成 O₃的主要来源,减少主要前体物排放才能有效控制 O₃污染;此外 O₃作为一种二次污染物,在对流层中的寿命长达一个月,因此 O₃污染具有明显的区域传输特征,这说明控制 O₃污染需要全面识别不同区域之间的相互影响^[15]。因此,对大气中 O₃污染的来源进行解析,识别 O₃污染的区域和物种来源并精准分析,对于制定经济高效的 O₃污染控制措施具有重要意义。

海南位于我国最南端,是我国唯一的热带海岛省份,地处热带北缘,太阳辐射强度较高,有利于光化学反应生成 O₃^[16]。海南近年来 O₃污染呈现下降趋势,但季节变化特征明显,秋季 O₃污染存在不断加重现象^[17],其中 2019 年 9 月发生了一次强度高、范围广的 O₃污染事件^[18]。因此,本研究以海南为研究区域,对 2019 年 9 月 21—30 日发生在海南的高质量浓度 O₃污染事件进行研究。本研究基于国控站点观测数据、再分析资料和排放数据对 O₃及其前体物进行分析,利用中尺度天气研究与预报(Weather Research and Forecasting, WRF)模式和区域多尺度空气质量(Community Multiscale Air Quality, CMAQ)模式及其伴随(ADJOINT)模式(WRF-CMAQ/ADJOINT 模式)对海南 O₃污染来源进行解析,准确识别 O₃污染的区域和物种来源。通过 O₃敏感性分析,确定海南 O₃污染的主控因子,提出针对海南 O₃污染的长期防控措施,为政府制定高效的大气污染防治策略提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 数据来源

所使用的观测数据包括 AQI, PM_{2.5}、PM₁₀、SO₂、NO₂、CO 和 O₃ 的小时质量浓度,数据来自中华人民共和国生态环境部发布的国家环境空气质量监测网自动监测站点(以下简称“国控站点”)观测数据(<https://air.cnemc.cn:18007/>),常规气象要素如温度、风速和风向等数据来自欧洲中期天气预报中心(European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, ECMWF)第五代大气再分析(ECMWF

Reanalysis v5, ERA5) 资料^[19]。以上数据主要用于 WRF-CMAQ/ADJOINT 模式的评估和验证。

1.2 模式设置

1.2.1 模式介绍

WRF-CMAQ/ADJOINT 模式基于大气扩散方程^[20],以选定的污染事件为目标创建一个成本函数,接着通过正交矩阵计算不同区域和物种排放源对于成本函数的影响,进而量化不同排放源的贡献,通过分析模式结果,可识别污染物的来源以及输送过程,明确影响污染事件的主控因子和成因, WRF-CMAQ/ADJOINT 模式污染物源解析流程见图 1。

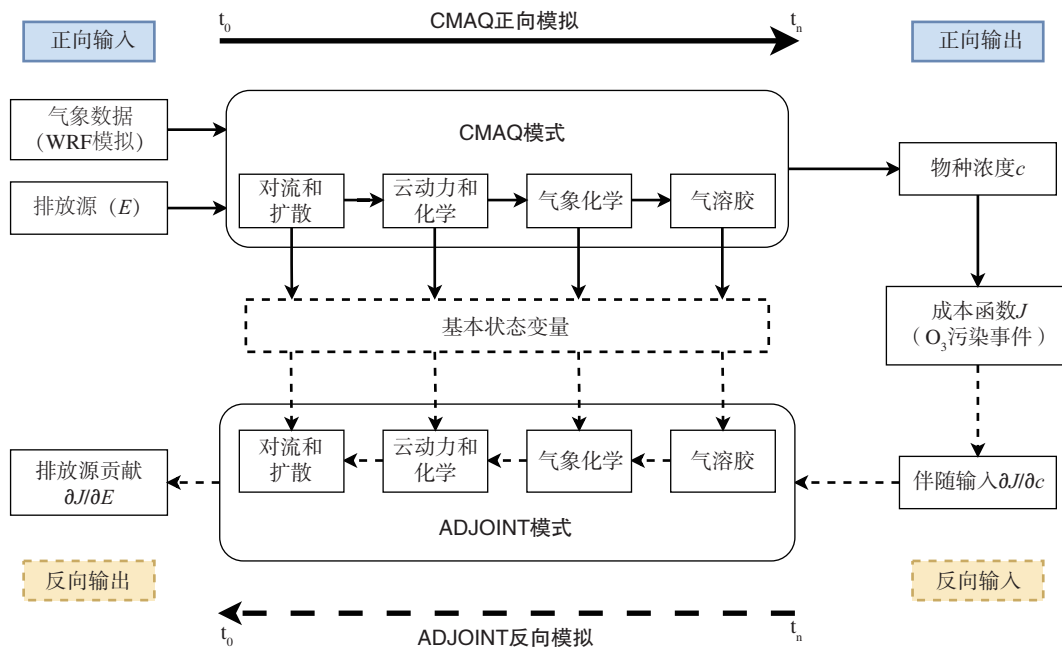


图 1 WRF-CMAQ/ADJOINT 模式源解析流程

Fig.1 Source apportionment process of pollutants using WRF-CMAQ/ADJOINT model

WRF-CMAQ/ADJOINT 模式提供了正向源解析和反向(伴随)源解析功能。在正向源解析中,敏感度信息随时间向前传播,即敏感度信息从受到扰动的源向前传播到受体或输出,在反向(伴随)源解析中,敏感性信息在时间上是向后传播的,首先将扰动设置在模式正向运行生成的输出量上,接着通过一组设定好的辅助方程^[21] [式(1)]使得扰动在时间和空间上向后传播,在一次运行计算中可以得到单一模式输出量相对于所有模式输入量的敏感性。伴随方法相较于传统正向源解析技术,以污染事件为研究目标,在时间维度上向后追踪污染物的来源,不需要进行多次模拟即可识别不同排放源对于污染事

件的影响^[22],可以极大减少模式计算时间,提高污染物的溯源效率,为迅速精准定位污染物的主要来源提供可靠依据。伴随模式和正向源解析的对比见图 2。

$$-\frac{\partial \lambda_i}{\partial t} = \nabla \cdot (u \lambda_i) + \nabla \cdot \left(\rho K \nabla \frac{\lambda_i}{\rho} \right) + \tilde{r}_i + \varphi_i \quad (1)$$

其中:λ_i是物种 i 的伴随变量,t 为时间,u 为风速,ρ 为空气密度,K 为扩散系数张量,λ̃_i是物种 i 的动态转化、排放和损失的贡献,φ_i是施加的扰动。

1.2.2 敏感性计算

基于 O₃ 污染事件设置的成本函数 J 代表着在污染事件期间内 O₃ 质量浓度随时间空间变化的函

数,伴随模式需要输入一个伴随强迫项来进行计算,伴随强迫是伴随源解析中对模式正向输出量施加的扰动,即成本函数 J 对于 O_3 质量浓度 (c) 的偏导数 ($\partial J/\partial c$),输入伴随强迫在模式内计算不同排放源 E 对于成本函数 J 的敏感性 ($\partial J/\partial E$),敏感性数值的正负代表排放源 E 促进或减少 O_3 生成,敏感性数值的大小代表排放源 E 对 O_3 质量浓度的影响量级。在实际计算过程中,由于不同排放源会随地理位置

和时间的改变而改变,并且不同的排放源在单位和数量级上也有所不同。因此,为了量化不同排放源对成本函数 J 的实际影响,使不同区域和排放量级的排放源能进行对比分析,精准识别 O_3 的来源,本研究使用半归一化灵敏度系数 φ 进行 O_3 污染的源解析。半归一化灵敏度系数 φ 是将模式模拟的敏感性结果与对应排放源的质量浓度相乘来计算排放源的实际贡献^[23],计算公式为:

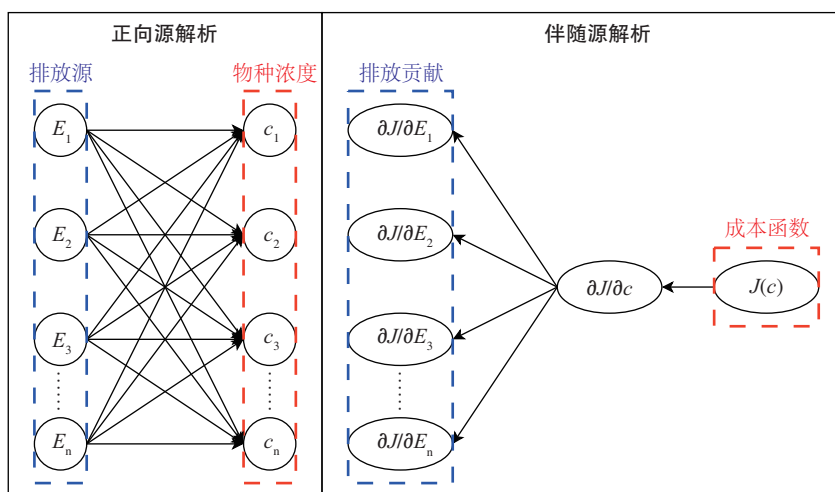


图2 正向源解析和伴随源解析对比

Fig.2 Comparison between positive and ADJOINT source apportionment

$$\varphi = \sum_{k=1}^s \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{m-1} \left(\frac{\partial J}{\partial E_{k,i,j}} \times E_{k,i,j} \right). \quad (2)$$

其中: φ 是半归一化灵敏度系数; k 是排放物种; s 代表排放物种数量; i, j 分别代表模式行和列; m 和 n 分别代表模式网格总行数和总列数,行和列从 0 开始; E 是排放源强度。

1.2.3 模式设置

气象场由 WRF 模拟,版本为 v3.8.1。CMAQ 使用了 5.0 版本,CMAQ/ADJOINT 模式基于 CMAQ 5.0 版本构建^[22],化学反应机制为 CB05。污染物排放综合考虑人为源、天然源、船舶源和生物质燃烧源,其中,人为源排放清单采用清华大学的多尺度排放清单模型 (Multi-resolution Emission Inventory model for Climate and air pollution research, 简记为 MEIC) (www.meicmodel.org)^[24-25],天然源是由天然源挥发性有机物排放模式 (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature, MEGAN) 计算得出的^[26],船舶源采用清华大学的 SEIMS 清单,生物质燃烧源是使用 GFEDv4.1s (<https://globalfiredata.org>) 经过处理所

得^[27]。模式采用 Lambert 投影坐标系,中心点坐标为 (34°N, 110°E),垂直方向分为 34 层,水平分辨率为 36 km×36 km,网格数为 136×173,垂直方向分为 34 层,最高层气压为 50 hPa,模拟区域覆盖整个中国,较大的模拟区域可以削弱边界条件对于模拟结果的影响,有助于研究区域传输对海南 O_3 污染影响。

2 结果与讨论

2.1 大气污染状况

图 3 是基于观测数据绘制的 2019 年 9 月 21—30 日空气质量指数 AQI 和常规 6 项大气污染物质量浓度的变化趋势。在 9 月 21—30 日中有 6 d 的空气质量指数为优 (AQI 小于或等于 50), 4 d 的空气质量指数为良 (AQI 大于 50), 这表明在此次污染事件时间段海南空气环境较好。在常规 6 项空气污染物中,二氧化硫 (SO_2)、二氧化氮 (NO_2)、一氧化碳 (CO)、 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 都低于环境空气质量标准 (GB 3095—2012)^[28]中的一级质量浓度限值,但是 O_3 质量浓度远高于其他 5 项大气污染物。在 9 月

21 日—30 日这 10 d 中,22—23 日、26—30 日的 MDA8-O₃ 平均质量浓度分别是 166.4、186.1、181.2、169.2、181.2、166.5 和 169.2 μg·m⁻³,在整个污染期间 MDA8-O₃ 质量浓度均值为 167.0 μg·m⁻³,超过我国环境空气质量标准中规定的二级质量浓度限值 (160 μg·m⁻³),期间 MDA8-O₃ 峰值质量浓度达到

186.1 μg·m⁻³,O₃ 超标日数占据整个污染事件日数的 70%,这表明海南在 9 月 21—30 日发生了高质量浓度 O₃ 污染。除此之外,O₃ 质量浓度的升高通常伴随着 AQI 的上升,21—30 日 O₃ 质量浓度变化与 AQI 呈现出显著的正相关,因此,在此次污染事件期间 O₃ 是影响海南大气环境的主要污染物。

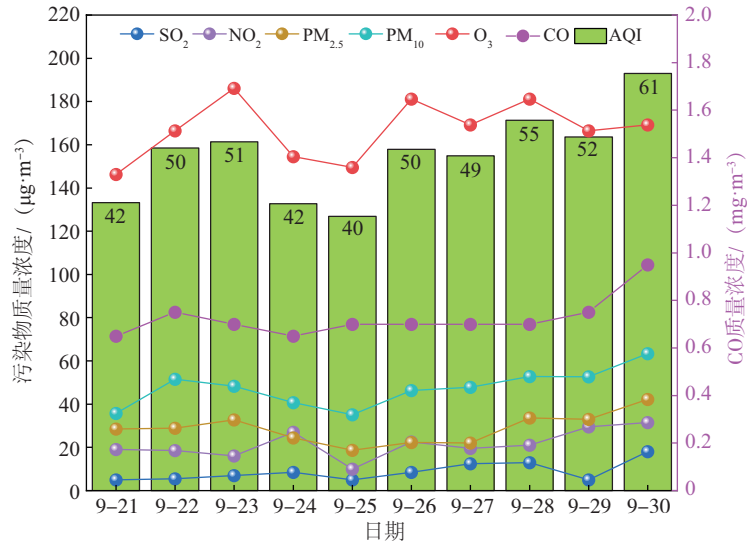
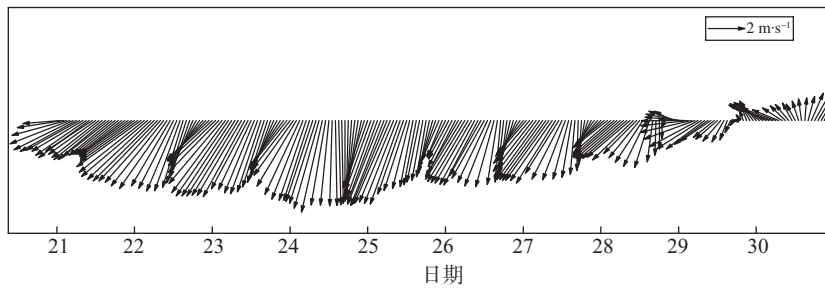


图 3 9 月 21—30 日海南大气污染物质量浓度分布

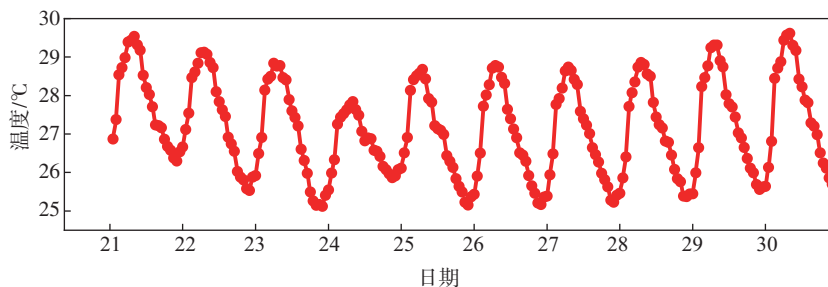
Fig.3 Mass concentration of air pollutants in Hainan from 21 to 30 September 2019

由污染事件期间的气象因素时间序列(图 4)可以看出,海南在污染事件时间段内平均日最高温度为 (28.9±0.5) °C,高温为 O₃ 生成提供了有利条件,风向

以东北风为主,平均风速为 3.30 m·s⁻¹,高于秋季平均值 1.94 m·s⁻¹ [29],在东北风场的控制下,较高的风速有利于北方生成的 O₃ 向海南传输,导致 O₃ 污染加剧。



(a) 10m 风速风向



(b) 2m 温度

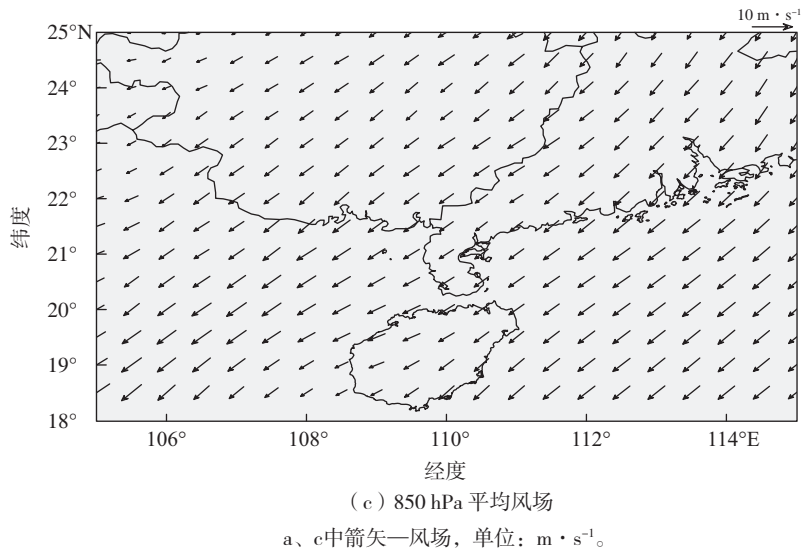


图4 9月21—30日海南气象要素

Fig.4 Meteorological elements in Hainan from 21 to 30 September 2019

综上所述,在此次污染事件期间海南的整体污染状况是以 O_3 污染为主的大气污染,尽管在污染时段内海南的空气质量在多个方面表现良好,但仍然面临着严重的 O_3 污染问题;此外,东北风场的控制为 O_3 区域传输创造了有利条件。

2.2 模拟结果验证

选取海南 2019 年 9 月 21—30 日 O_3 质量浓度观测值对 WRF-CMAQ/ADJOINT 模式的模拟结果进行验证(图 5),使用海口和三亚国控站点的观测数据对模拟结果进行验证。模式对海口站点 1 和三亚

站点 2 的 O_3 质量浓度高值存在低估,对海口站点 2 的 O_3 质量浓度低值存在高估,整体对比 4 个站点的模拟结果,模式未能完美模拟 4 个站点的 O_3 质量浓度的高值和低值部分(图 5a);海南观测值和模拟值对比时间序列如图 5b 所示,在 25—30 日,模式能较好的模拟臭氧质量浓度的变化趋势,但在 23—24 日模式不能很好模拟臭氧的高值和低值部分。因此,虽然模式未能模拟出部分时间段臭氧质量浓度高值和低值,但是整体模拟效果较好,能够模拟出 O_3 的质量浓度变化。

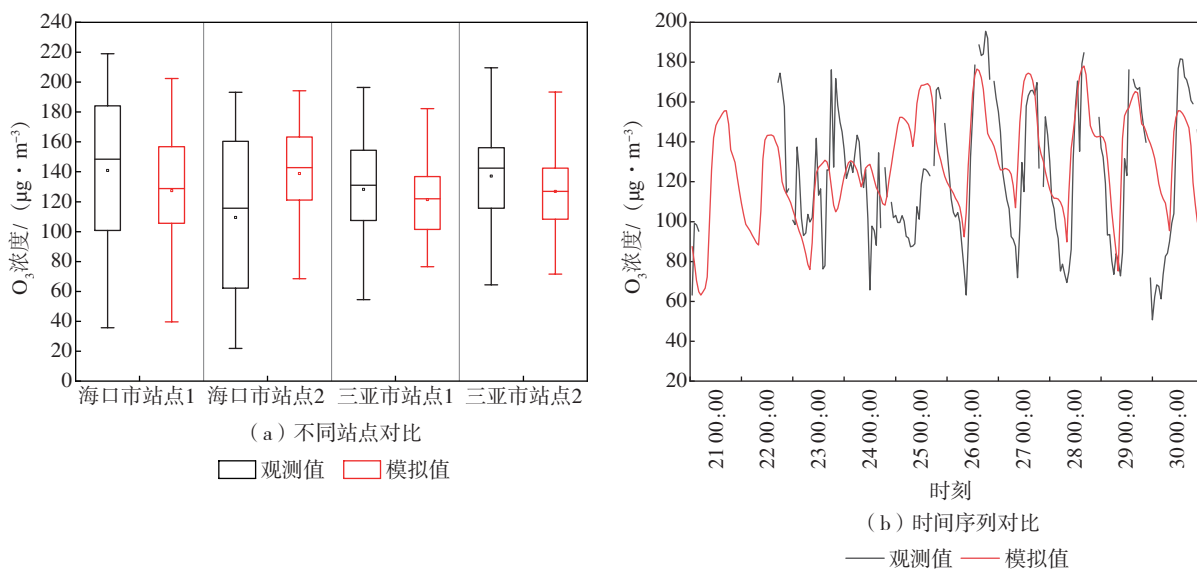
图5 9月21—30日海南 O_3 质量浓度观测值和模拟值对比Fig.5 Comparison between observed and simulated O_3 mass concentration values in Hainan from 21 to 30 September 2019

图 6 是 O₃ 小时质量浓度和 MDA8-O₃ 质量浓度的散点图,采用标准化平均偏差(normalized mean bias, NMB)、标准平均误差(normalized mean error, NME)、平均相对偏差(mean fractional bias, MFB)、平均相对误差(mean fractional error, MFE)和相关系数(R)等统计学指标对模拟结果进行评估。O₃ 小时质量浓度

观测值和模拟值的 R 达到 0.64(图 6a);MDA8-O₃ 质量浓度观测值和模拟值的 R 更是达到 0.84(图 6b),并且其标准平均偏差为 10%,统计分析结果表明模拟偏差在合理范围内。因此,此次 WRF-CMAQ/ADJOINT 模式的模拟结果较好,可以用做 2019 年 9 月 21—30 日海南的 O₃ 污染事件的来源研究。

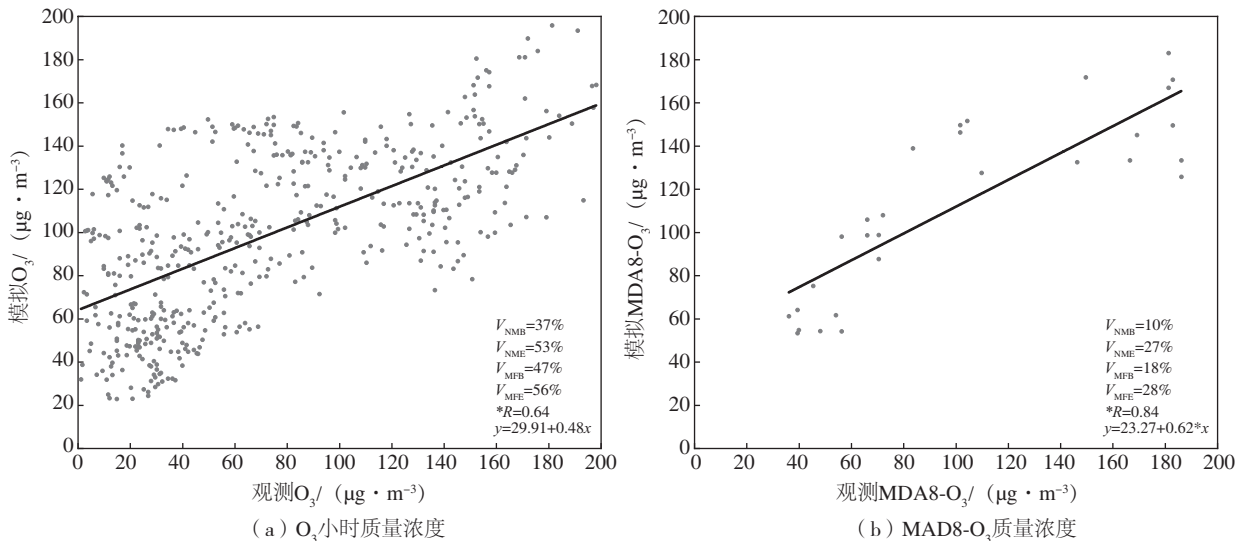


图 6 2019 年 9 月海南观测与模拟对比散点图

Fig.6 Scatter plot of comparison between observations and simulations in Hainan in September 2019

图 7 是海南此次污染事件期间观测和模拟对比泰勒图,参考点 REF 为观测值,图中红点到原点的距离代表其相对于 REF 的标准差,点的方位角余弦代表其与观测值的相关系数。分别选取了此次污染事件 MDA8-O₃ 质量浓度、10 dO₃ 平均质量浓度以及 22—23 日和 26—30 日臭氧超标日的 O₃ 日均质量浓度等指标进行评估。由图可知,除 23 日外,其余各项指标的相关系数分布在 0.6~0.9 之间,这表明模拟值与观测值具有良好的相关性;所有指标的标准差在 0.5~0.9 之间,表明模拟值与观测值之间存在较好的相关性。

综合以上验证结果,此次 WRF-CMAQ/ADJOINT 模式的模拟结果较好,可以用做海南 2019 年 9 月 21—30 日的 O₃ 污染事件的来源研究。

3 臭氧来源解析

3.1 区域来源分析

以海南 9 月 21—30 日共 10 d 的 MDA8-O₃ 质量浓度作为成本函数,利用 WRF-CMAQ/ADJOINT 模式对成本函数进行反向模拟。由图 8 可见,海南外

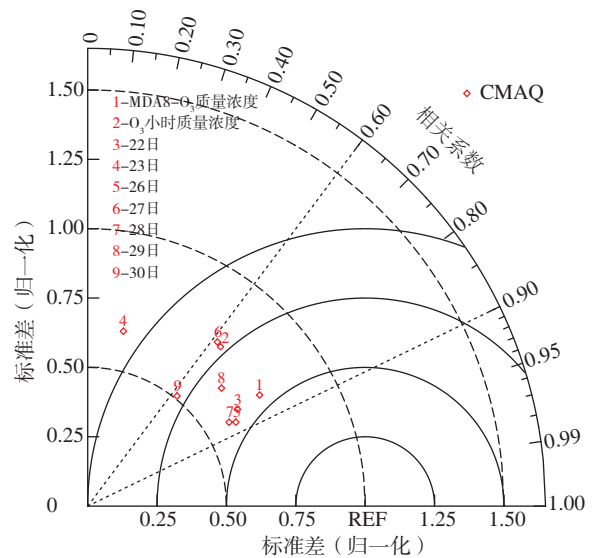


图 7 海南 O₃ 污染时段观测值与模拟值对比泰勒图

Fig.7 Taylor diagram of comparison between observations and simulations during the O₃ pollution event in Hainan

排放源(NO_x与 VOCs)对于此次 O₃ 污染事件的平均贡献比例为 85%,本地排放源平均贡献比例为 15%,此次 O₃ 污染事件受区域传输影响较大,海南

外的排放源是此次污染事件的主要来源,其中海南外 VOCs 平均贡献占比为 75%。尽管海南本地排放源贡献占比低于海南外排放源,但是在 MDA8-O₃ 超标的 26—30 日,本地排放源贡献占比在不断增加,

30 日达到最大贡献占比 24%。此外,海南秋季风向以东北风为主,利于区域传输,因此,区域传输是海南此次 O₃ 污染事件的主要来源,但本地排放源贡献也不可忽略。

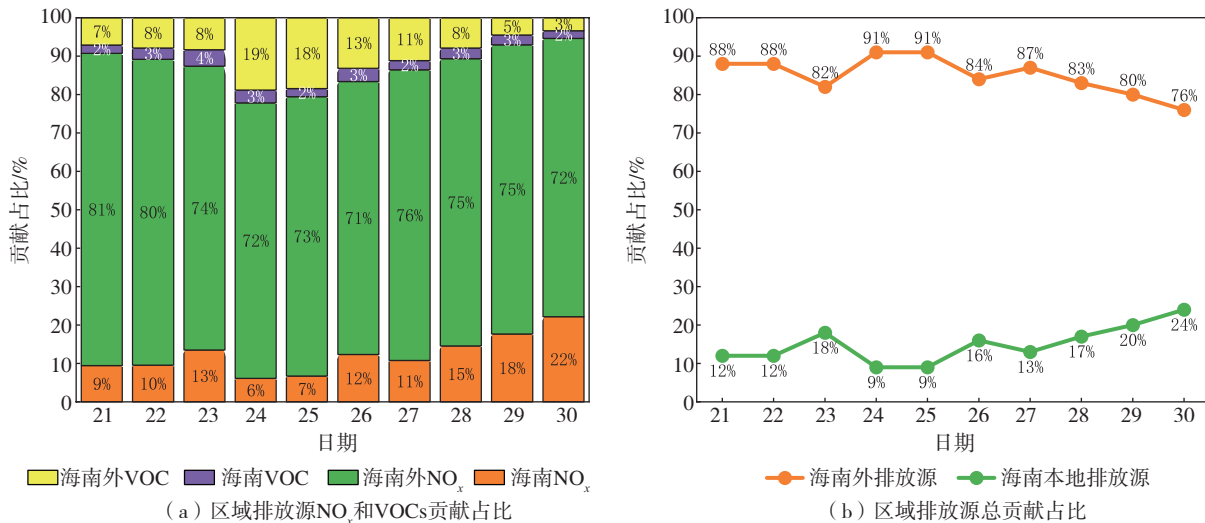


图 8 9月21—30日海南不同区域排放源贡献占比

Fig.8 Contribution ratios of emission sources from different regions to Hainan from 21 to 30 September 2019

利用 WRF-CMAQ/ADJOINT 模式对海南此次 O₃ 污染事件 NO_x 和 VOCs 排放源进行解析,图 9 为伴随模式计算的半归一化灵敏度系数 φ 空间分布。 φ 数值大小是排放源对 O₃ 污染事件贡献的量化,代表排放源对 O₃ 污染事件的具体贡献, φ 的正值表示这些地区的 NO_x 和 VOCs 排放源与 O₃ 质量浓度呈正相关。尽管在部分地区发现了 φ 的负值,但是负值量级很小,对于整体排放源贡献的影响微不足道。由图 9 可以看出,NO_x 和 VOCs 排放源的贡献主要集中在海南北部海口地区和广东珠三角地区的中山、佛山和深圳,前者是海南本地排放源的贡献,后者是远距离传输源的贡献。在珠三角地区的 NO_x 排放源半归一化灵敏度系数 φ 分布中发现超过 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的区域,这意味着减少这些区域 10% 的 NO_x 排放将导致海南整体 O₃ 质量浓度将减少超过 0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。结合图 8 分析可知,海南此次污染事件区域传输的主要来源是广东珠三角地区的排放源,而海南本地排放贡献较小,符传博等^[29] 研究发现珠三角地区是海南臭氧的潜在贡献源区之一,与上述分析结果相吻合。

3.2 物种贡献分析

基于 WRF-CMAQ/ADJOINT 模式,对海南 2019

年 9 月 21—30 日 O₃ 污染事件 VOCs 排放源进行解析(图 10)。对此次 O₃ 污染事件贡献最大的 VOCs 物种是异戊二烯,平均贡献占比为 51%,其次是烷烃和乙烯,平均贡献分别为 14% 和 15%,由图 10b 看,烷烃的贡献占比在上升而乙烯的贡献占比在下降。

3.3 O₃ 敏感性分析

O₃ 作为一种典型的二次污染物,光化学反应是生成 O₃ 的主要途径。由于 O₃ 生成与其前体物 VOCs 和 NO_x 之间存在非线性关系,为进一步解析海南本地排放源对海南 O₃ 污染事件的影响,本研究采用光化学指标法来探讨海南 O₃ 污染的生成机制^[30],评估不同 O₃ 前体物对 O₃ 的影响,确定此次污染事件中海南本地 O₃ 生成的主控因子。对于降低臭氧质量浓度来说,在 NO_x 控制区中降低氮氧化物排放是有效的,而在 VOCs 控制区挥发性有机物则是臭氧的主要前体物,在 NO_x 和 VOCs 的协同控制区中需要协同减排 NO_x 和 VOCs 才能有效降低臭氧质量浓度^[31]。在研究臭氧限制区时,光化学指标作为一种易于测量和分析的数据,已经被广泛用于臭氧控制区的分析中,以过氧化氢/硝酸(H₂O₂/HNO₃)、甲醛(HCHO)/NO₂、HCHO/NO_y、O₃/HNO₃ 和 O₃/NO_y、O₃/NO₂ 等指标应用最为广泛^[32-34],其中 NO_y = NO +

$\text{NO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{PAN} + \text{NO}_3 + 2 \times \text{N}_2\text{O}_5$, $\text{NO}_z = \text{HNO}_3 + \text{PAN} + \text{NO}_3 + 2 \times \text{N}_2\text{O}_5$ 。但这些指标会受到不同区域的气象

条件和排放物浓度影响^[35-36],因此光化学指标的阈值存在地区差异。

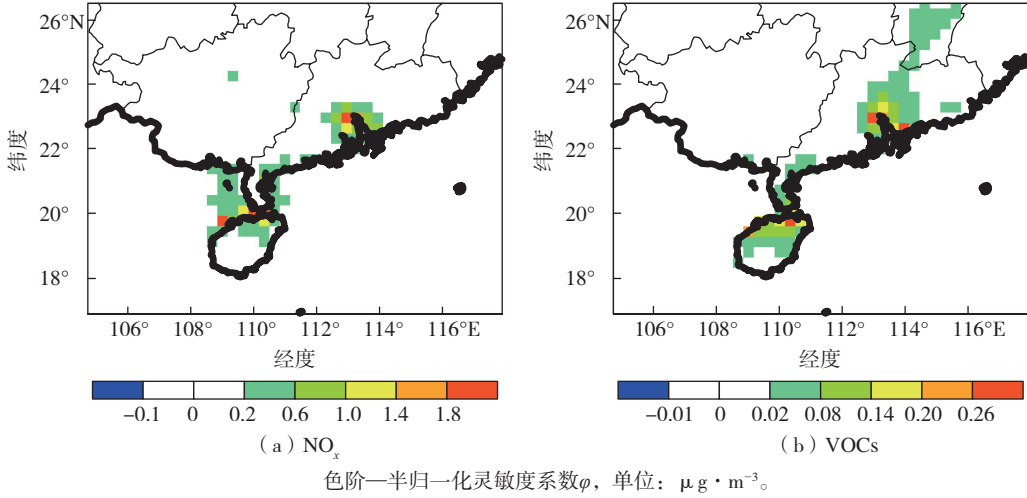


图 9 9 月 21—30 日海南 NO_x 和 VOCs 半归一化灵敏度系数 ϕ 分布

Fig.9 Distribution of semi-normalized sensitivity coefficient ϕ for NO_x and VOCs in Hainan from 21 to 30 September 2019

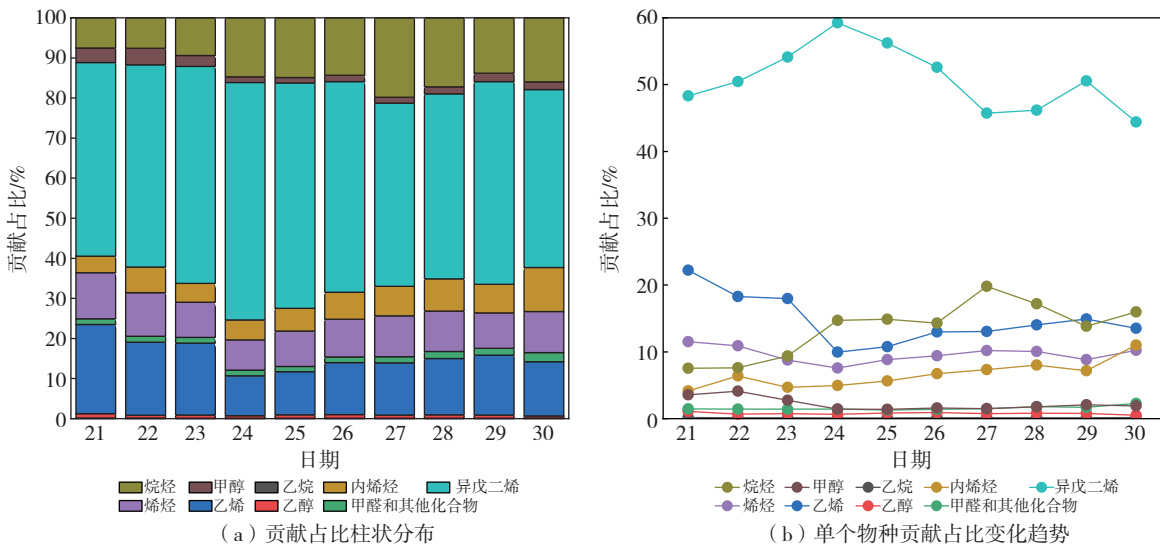


图 10 9 月 21—30 日海南臭氧污染的 VOCs 排放来源解析

Fig.10 Source apportionment of VOCs emission in the ozone pollution in Hainan from 21 to 30 September 2019

对于海南 9 月 21—30 日的 O_3 污染,本研究选用地理位置相近,气候条件相似和 O_3 污染时段相同的叶等人的^[37]研究,其在珠江三角洲秋季 O_3 敏感性的研究发现 O_3/NO_y 、 O_3/NO_z 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ 的临界比值范围分别是 10.2~10.6、14.3~14.6 和 0.54~0.62,超过比值范围为 NO_x 控制区,反之则为 VOCs 控制区,在比值范围内的是 VOCs 和 NO_x 的协同控制区。值得注意的是,参考珠三角的光化学指标比值并将其用于海南的研究存在一定的局限性,这是由于光化学指标比值存在地区差异,比值会受气象条件和臭氧前体物浓

度等因素影响。针对当前存在的局限性问题,在未来的工作中,应当对海南岛进行单独的光化学阈值计算,这能提高海南 O_3 敏感性分析的准确性。

由海南 9 月 21—30 日的日平均光化学指标比值分布(图 11)可见, O_3/NO_z 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ 比值分布显示在此次 O_3 污染事件中海南处于 NO_x 控制区,对 NO_x 进行减排能够有效降低 O_3 质量浓度。由 O_3/NO_y 比值分布图可以看出,尽管海南大部分地区处于 NO_x 控制区,但在海口市及周边地区处于 VOCs 和 NO_x 的协同控制区,需要对 NO_x 和 VOCs 进行协同减排。

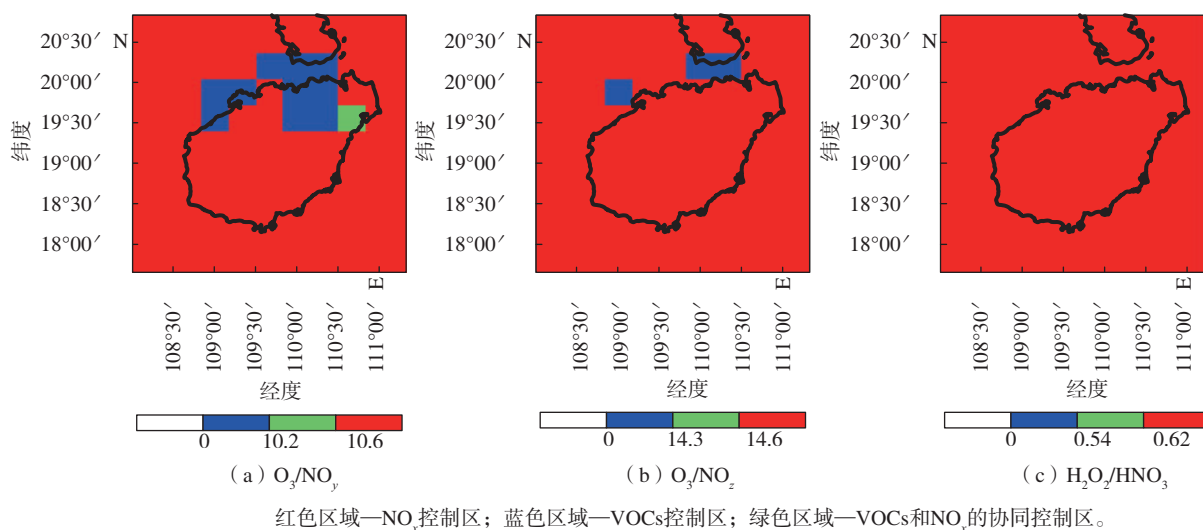


图 11 9月21—30日海南平均光化学指标比值分布

Fig.11 Distribution of average photochemical index ratios in Hainan from 21 to 30 September 2019

基于上述分析,此次 O₃污染时间段内,海南主要处于 NO_x控制区,控制 NO_x排放能有效降低海南本地排放源对于 O₃污染的影响。除此之外,VOCs作为生成 O₃的重要前体物之一,也需要制定相应的减排措施,尤其是处于 VOCs 和 NO_x协同控制区的海口。因此,海南在未来长期 O₃防控中应当以 NO_x控制为主并建立 VOCs 和 NO_x协同控制的防控策略。

4 结论

(1)2019年9月21—30日海南出现了持续10d的高浓度 O₃污染事件,其中 MDA8-O3的平均质量浓度为 167 μg·m⁻³,峰值浓度达到 186.1 μg·m⁻³,超过我国环境空气质量标准的二级质量浓度限值,气象特征表现为高温,风向以东北风为主。在污染事件期间,O₃质量浓度变化与 AQI 指数呈现明显的正相关,并且 O₃质量浓度远高于 PM_{2.5}、PM₁₀、SO₂、NO₂、CO 等5项常规空气污染物质量浓度。

(2)WRF-CMAQ/ADJOINT 模式能够较好模拟海南2019年9月21—30日的 O₃质量浓度变化过程。按区域来源分析,远距离区域传输是此次 O₃污染事件的主要来源,海南外排放平均贡献为 85%,本地排放贡献为 15%,其中海南外排放源主要来自珠三角地区。对 VOCs 物种来源分析发现,VOCs 排放中贡献最多的物种是异戊二烯,贡献占比为 51%。

(3)根据 O₃/NO_y、O₃/NO_z 和 H₂O₂/HNO₃ 比值等光化学指标分析可知,此次 O₃污染事件期间海南大部分地区处于 NO_x控制区,海口市及其周边区域处于 VOCs 和 NO_x的协同控制区,结合伴随模式的解析结果,海南空气质量改善需加强区域联防联控以及控制本地 NO_x等重要前体物的排放。

参考文献:

- [1] 王厚文,曾欣然,寇文彬,等.长江三角洲臭氧污染特征及天然源排放影响的模拟研究[J].海洋气象学报,2022,42(4):67-76.
- [2] 樊丹丹,屈文军,高山红.2016年12月青岛一次持续重污染天气的观测分析与数值模拟[J].海洋气象学报,2020,40(2):71-82.
- [3] 黄善斌,李本轩,王文青.济南 PM_{2.5}质量浓度与气象条件相关性初步研究[J].海洋气象学报,2020,40(1):90-97.
- [4] YU Y J, DAI C, WEI Y G, et al. Air pollution prevention and control action plan substantially reduced PM_{2.5} concentration in China [J]. Energy Econ, 2022, 113:106206.
- [5] LIU H L, ZHANG M G, HAN X. A review of surface ozone source apportionment in China [J]. Atmos Ocean Sci Lett, 2020, 13(5):470-484.
- [6] ZHENG D Y, HUANG X J, GUO Y H. Spatiotemporal variation of ozone pollution and health effects in China [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2022, 29(38):57808-57822.

- [7] 孟晓艳,李婧妍,解淑艳,等.2017—2019 年中国 337 个城市及重点区域臭氧污染状况分析[J].中国环境监测,2021,37(3):9-17.
- [8] LIU Y W, PAN J J, ZHANG H, et al. Short-term exposure to ambient air pollution and asthma mortality [J]. *Am J Respir Crit Care Med*, 2019,200(1):24-32.
- [9] FENG Z Z, YUAN X Y, LI P, et al. Progress in the effects of elevated ground-level ozone on terrestrial ecosystems[J]. *Chin J Plant Ecol*, 2020,44(5):526-542.
- [10] 李红,彭良,毕方,等.我国 PM_{2.5}与臭氧污染协同控制策略研究[J].环境科学研究,2019,32(10):1763-1778.
- [11] WANG T, XUE L K, BRIMBLECOMBE P, et al. Ozone pollution in China: a review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects[J]. *Sci Total Environ*, 2017,575:1582-1596.
- [12] LIN M Y, HOROWITZ L W, PAYTON R, et al. US surface ozone trends and extremes from 1980 to 2014: quantifying the roles of rising Asian emissions, domestic controls, wildfires, and climate[J]. *Atmos Chem Phys*, 2017,17(4):2943-2970.
- [13] ATKINSON R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmos Environ*, 2000,34(12/13/14):2063-2101.
- [14] XING J, WANG S X, JANG C, et al. Nonlinear response of ozone to precursor emission changes in China: a modeling study using response surface methodology [J]. *Atmos Chem Phys*, 2011,11(10):5027-5044.
- [15] GAUDEL A, COOPER O R, ANCELLET G, et al. Tropospheric Ozone Assessment Report: present-day distribution and trends of tropospheric ozone relevant to climate and global atmospheric chemistry model evaluation[J]. *Elem Sci Anth*,2018,6:39.
- [16] 谢文晶,邢巧,谢东海,等.海南省背景区域臭氧及其前体物污染特征[J].环境科学,2022,43(12):5407-5420.
- [17] 符传博,徐文帅,丹利,等.2015—2020 年海南省臭氧时空变化及其成因分析[J].环境科学,2022,43(2):675-685.
- [18] 符传博,丹利,徐文帅,等.2019 年 9 月海南省持续臭氧污染天气的气象条件分析[J].环境化学,2022,41(11):3726-3737.
- [19] HERSBACH H, BELL B, BERRISFORD P, et al. The ERA5 global reanalysis[J]. *Quart J Royal Meteor Soc*, 2020,146(730):1999-2049.[LinkOut]
- [20] HAKAMI A, HENZE D K, SEINFELD J H, et al. The adjoint of CMAQ [J]. *Environ Sci Technol*, 2007,41(22):7807-7817.
- [21] HENZE D K, SEINFELD J H, LIAO W, et al. Inverse modeling of aerosol dynamics: Condensational growth[J]. *J Geophys Res: Atmos*, 2004,109(D14): D14201.
- [22] ZHAO S L, RUSSELL M G, HAKAMI A, et al. A multiphase CMAQ version 5.0 adjoint[J]. *Geosci Model Dev*,2020,13(7):2925-2944.
- [23] WANG C, AN X Q, ZHAO D F, et al. Development of GRAPES-CUACE adjoint model version 2.0 and its application in sensitivity analysis of ozone pollution in North China[J]. *Sci Total Environ*, 2022,826:153879.
- [24] QI J, ZHENG B, LI M, et al. A high-resolution air pollutants emission inventory in 2013 for the Beijing-Tianjin-Hebeiregion, China [J]. *Atmos Environ*, 2017,170:156-168.
- [25] LI M, ZHANG Q, KUROKAWA J I, et al. MIX: a mosaic Asian anthropogenic emission inventory under the international collaboration framework of the MICS-Asia and HTAP [J]. *Atmos Chem Phys*, 2017,17(2):935-963.
- [26] GUENTHER A, KARL T, HARLEY P, et al. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature) [J]. *Atmos Chem Phys*, 2006,6(11):3181-3210.
- [27] RANDERSON J T, VAN DER WERF G R, GIGLIO L, et al. Global fire emissions database, version 4.1 (GFEDv4) [EB/OL]. Tennessee, USA: ORNL Distributed Active Archive Center, 2017 (2018-02-14) [2024-01-26]. https://daac.ornl.gov/VEGETATION/guides/fire_emissions_v4_R1.html.
- [28] 国家质量监督检验检疫总局,中华人民共和国环境保护部.环境空气质量标准:GB 3095—2012[S].北京:中国环境科学出版社,2016:3.
- [29] 符传博,陈红,丹利,等.2019 年秋季海南省 4 次臭氧污染过程特征及潜在源区分析[J].环境科学,2022,43(11):5000-5008.
- [30] SILLMAN S, HE D Y. Some theoretical results concerning O₃-NO_x-VOC chemistry and NO_x-VOC indicators[J]. *J Geophys Res: Atmos*,2002,107(D22): e2001jd001123.
- [31] CHEN X K, JIANG Z, SHEN Y N, et al. Chinese regulations are working—why is surface ozone over industrialized areas still high? applying lessons from

- northeast US air quality evolution[J]. *Geophys Res Lett*, 2021,48(14): e2021GL092816.
- [32] JIN X M, HOLLOWAY T. Spatial and temporal variability of ozone sensitivity over China observed from the Ozone Monitoring Instrument [J]. *J Geophys Res: Atmos*,2015,120(14):7229-7246.
- [33] JIMÉNEZ P, BALDASANO J M. Ozone response to precursor controls in very complex terrains: use of photochemical indicators to assess O₃-NO_x-VOC sensitivity in the northeastern Iberian Peninsula [J]. *J Geophys Res: Atmos*,2004,109(D20):e2004jd004985.
- [34] LIU X H, ZHANG Y, XING J, et al. Understanding of regional air pollution over China using CMAQ, part II. Process analysis and sensitivity of ozone and particulate matter to precursor emissions[J]. *Atmos Environ*, 2010, 44(30):3719-3727.
- [35] DU X H, TANG W, CHENG M M, et al. Modeling of spatial and temporal variations of ozone-NO_x-VOC sensitivity based on photochemical indicators in China [J]. *J Environ Sci*,2022,114:454-464.
- [36] CASTELL N, STEIN A F, MANTILLA E, et al. Evaluation of the use of photochemical indicators to assess ozone-NO_x-VOC sensitivity in the Southwestern Iberian Peninsula[J]. *J Atmos Chem*, 2009,63(1):73-91.
- [37] YE L M, WANG X M, FAN S F, et al. Photochemical indicators of ozone sensitivity: application in the Pearl River Delta, China[J]. *Front Environ Sci Eng*, 2016,10(6):15.