

摘 要

本文利用 CB-IV 机理在复杂地势下对 O_3 浓度的时空分布进行了数值计算研究。旨在了解在研究区域内 ($52\text{km}\times 37\text{km}$) 的典型日期中作为主要的光化学氧化剂的 O_3 在大气的化学反应中的行为,并探讨 O_3 的产生与前体物及气象条件的关系,藉以为制定控制 O_3 污染保护区域生态环境的对策提供科学依据。

本研究首先利用中尺度准静力动力学模式,采用地形追随的垂直坐标变换、大气平流扩散数值法,模拟(格距 $500\text{m}\times 500\text{m}$) 计算出能满足光化学污染计算模式的研究区域内复杂地势下的气象场。

同时利用污染源排放因子法对研究区域内的所排放 VOCs、 NO_x 、CO 等污染物按照 $500\text{m}\times 500\text{m}$ 的分辨率进行估算。污染源按照固定源、流动源、自然源进行分类,对各类源所排放 VOCs、 NO_x 、CO 进行时间、化学分解,进一步做出了适于模式需求的高时空、高化学分辨率的排放源清单,揭示研究区域内各类污染源排放分担贡献和时空分布特征。

在具有高分辨率的气象场和排放清单的基础上,根据 CB-IV 机理,利用 Gear 法求解由光化学反应速率组成的刚性常微分方程组,应用 K 理论计算出在 1999 年 8 月 14 日区域内的光化学污染的详细情况。计算出 O_3 、OH、HCHO、PAN、 NO_2 、NO 等物质浓度随时间变化的规律,并将其与实测值进行比较分析,结果表明各监测点位计算值和实测值在时间序列和浓度水平上都吻合的很好。以青泥洼桥大气自动监测点所在的网格为指定区域,计算网格内 O_3 的生成特征,作 EKMA 等浓度曲线,其脊线的 $[\text{VOCs}]/[\text{NO}_x]=6/1$,斜率为 $1/6$,从理论上找出降低光化学污染的应采取的策略。分别研究每一种单独类型源对 O_3 的生成贡献并模拟出其时空变化规律特征,结果表明污染源、地形和气象条件对 O_3 的地面浓度分布有较大影响。靠近污染源和地势较低、风速小时,污染物易于积累的地方 O_3 的浓度较大。固定源、流动源和自然源对 O_3 生成的影响不同,固定源和流动源对 O_3 浓度的影响与其位置有较好的对应。自然源的影响与其位置有偏差,并且 O_3 的最大值的产生时间也有所提前。

最后,对整个模拟计算过程的不确定性进行了讨论,对变量的敏感性进行了分析。

关键词: 臭氧; 复杂地势; CB-IV 机理; 数值计算

The Numerical Simulating of Spatial and Temporal Distribution of Ozone Formation in Complex Terrain by CB-IV Mechanism

Abstract

The spatial and temporal distribution of ozone is simulated in the complex terrain by CB-IV mechanism numerically in order to understand formation of ozone, feature of variation, trend in photochemical reaction in studied area (52km×37km) during the typical ozone episodes. The law of ozone formation from all sorts of precursors and source categories under typical meteorological conditions is explored. This would provide basis of scientific strategy to control and abate pollution and protect ecological environment.

Hydrostatic mesoscale model is used to simulate the meteorological field with the high resolution of 500m×500m, in which governing equations are written in a terrain-following coordinate and advection-diffusion equations are numerically split, simultaneously.

Emission inventory is established by emission factor, in which the anthropogenic and biogenic VOCs, NO_x, CO emission sources is evaluated, A new method is developed to estimate biogenic VOCs emissions with actual monitoring data of Photomorphogenetically Active Radiation(PAR). In term of the character of source categories, the time allocation and the chemical split is made furthermore in order to meet the demand of modeling with high spatial and temporal resolution. The contribution and feature of different source categories of is disclosed too.

Based on the emission inventory and meteorological field with high spatial and temporal resolution, the ordinary differential equation(ODE) group of photochemical reaction rates are established according to CB-IV mechanism while the ODE is solved by means of GEAR method. K theory is applied to simulate the ozone episode of Aug 14,1999. The level of O₃, OH, HCHO, PAN, NO₂, NO concentration is calculated, and the values of simulation are evaluated by comparing with actual value at the same time and same site synchronously, The result shows that the simulation data is consistent well with the on-site actual value on time serials and concentration levels. The grid of Qingniwaqiao site is taken as an example, the scenario of ozone formation in this grid is simulated and the isopleths plot of Empirical Kinetic Modeling Approach(EKMA) is drawn, the ratio of VOCs to NO_x has a value of 6:1. It is an effective and scientific measure for designing emission control strategies.

The contribution to ozone from different source categories is numerical simulated respectively. The results show that source, terrain and meteorological condition correlate with the distribution of ozone concentration closely. The difference source contributes to ozone formation differently. The maximum of ozone appears in where nears to pollutant source and bottomland when the speed of wind is small. The biogenic emission contribution to ozone formation is not like that of stationary and mobile emission, which coincides well with distribution of ozone. The time of the maximum from biogenic emission is earlier than that from stationary and mobile emission.

The uncertainty of model is discussed, and the sensitivity of simulation process is analyzed too.

Key Words: ozone; complex terrain; CB-IV mechanism; numerical simulating

独创性说明

作者郑重声明：本博士学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含为获得大连理工大学或者其他单位的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

作者签名： 刘星 日期： 2006.8.20

大连理工大学学位论文版权使用授权书

本学位论文作者及指导教师完全了解“大连理工大学硕士、博士学位论文版权使用规定”，同意大连理工大学保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权大连理工大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，也可采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编学位论文。

作者签名： 万显烈

导师签名： 程国栋

2006年8月20日

1 前言

O_3 作为大气中的主要光化学氧化剂 O_x (O_3 、PAN、 NO_2 、RCHO、 H_2O_2 等), 一般占 O_x 的 90%^[1], 在天然大气中其平均含量为 $10^{-2}-10^{-3}$ ppm, 大部分集中在平流层中, 与人类生活相关的对流层 O_3 含量仅占 10% 左右^[2-5]。对流层中的 O_3 的来源分为自然源和人为源, 自然源主要由平流层输送和光化学反应生成, 此外植物排放的萜烯类碳氢化合物和 NO 经光化学反应可生产 O_3 , 人为源主要是机动车尾气, 尾气中的主要成分是 O_3 的前体物, 在适当气象条件下经光化学反应便可生成 O_3 , 以化石燃料为主的石化企业在生产过程中所排放的废气中也含有大量 O_3 的前体物。

O_3 在大气的化学反应中起着重要作用, 在平流层中起到阻挡紫外线保护人类和地球生态环境的作用, 在对流层大气中 O_3 浓度升高会对人类及生态环境造成不利影响^[3], O_3 除了对人的眼睛、呼吸道有刺激, 对肺功能也有影响。 O_3 是反应性极高的强氧化剂, 在生物体系中能与有机物, 尤其是带键的有机物, 发生快速非匀相化学反应, 如与不饱和脂肪酸、与酶中的巯基、氨基及其它重要蛋白质发生反应^[6-12]。

O_3 同时也是一种温室气体, 空气中 O_3 增多将导致气候变暖。近年来, O_3 有在平流层中逐渐减少和在对流层中逐渐增加的趋势^[13-15]。后者引起了世界上发达国家十分重视, 欧盟和美国都制定了相应政策, 联合国也在全球范围内组织实施保护 O_3 层的计划^[2]。我国自上世纪八十年代以来, 随着城市建设的加剧, 一些城市如北京、广州、上海和兰州等地都相继出现光化学污染物^[16-24], 特别是近几年这些地区的光化学污染有加重趋势, O_3 污染问题已成为当地的主要空气质量问题。因此研究特定区域 O_3 的时空分布, 找出 O_3 的产生与前体物及气象条件的关系, 对制定控制 O_3 污染对策保护区域生态环境有十分重要的意义。

1.1 对流层 O_3 生成的光化学模式及国外目前研究状况

对于对流层 O_3 的产生的光化学污染模拟多是采用欧拉三维 K 理论模式, 即基于质量连续方程, 用数值计算方法描述城市和区域范围内对流层大气中的污染物的传输、扩散、化学反应以及清除等过程。通过输入指定区域排放源的清单、下垫面及气象场资料, 运行模式得到该区域空气质量的各项指标的输出结果, 不同模式对气象场资料、传输扩散方式、化学反应机理、计算网格的划分、清除及源排放过程等处理的方法不尽相同。

从上世纪 70 年代, 欧盟及美国就开始采用欧拉三维 K 理论模式对对流层中的 O_3 产生的光化学污染进行数值模拟研究。这些模式的的目的都是用于预测和诊断在一定气象条件和 NO_x 、VOCs 源排放条件下的 O_3 和其它污染物浓度的时空分布。模式按所计算的区域划分可分为以 UAM-IV^[25-28]、CIT^[29,30]、CALGRID^[31,32]为代表的城市尺度模式、以 ROM^[33]、RTM-III^[34]和 LOTOS^[35-37]为代表的区域尺度模式, 和以 UAM-V^[38]、

SAQM^[39]和 CAMx^[40]为代表的多尺度嵌套模式三种,其中以城市尺度模式对上述所提到的条件要求最为精细。几种著名的城市尺度模式之间的对比见表 1.1。

模拟计算 O₃ 的光化学模式的一般特点是:以边界层模式为主,模式的层高 2—4km,对气象化学的反应机制要求非常高,如 CB-IV^[41,42] (Carbon Bond Mechanism-IV)机理、RADM2^[43,44] (The Second Regional Acid Deposition Model)机理和 SAPRAC^[45-47] (Statewide Air Pollution Research Center)机理等,不考虑云过程和液相化学,对污染源排放清单的精度要求高,特别是 VOCs 的排放精度。

城市尺度的光化学模式如 UAM-IV、CIT、CALGRID 等模式,对其边界条件和初始条件十分敏感^[48,49],即边界条件和初始条件对其预测的结果影响很大。为解决问题,UAM-IV 嵌套在区域模式 ROM 上,由 ROM 的运行提供初始及边界条件,对 O₃ 传输过程的影响研究表明,光化学污染具有区域性,城市尺度模式不能模拟远离源排放的影响。

区域尺度的模式所采用的网格比较粗,垂直分层简单,适于计算 O₃ 的长期变化情况,如 LOTOs 的模拟时间为一个月,区域尺度模式能模拟远离源排放的影响。其缺点是对短期光化学过程的模拟分布略显不细。

多尺度嵌套模式是为克服城市尺度和区域尺度的不足而发展起来的^[50,51],其特点是在大范围内(如 1000km)嵌套适于城市尺度的细网格,而且可以同时嵌套多个城市尺度和多重嵌套。因此可以模拟城市及周边大范围区域的光化学污染。但其也有缺点,即在嵌套内边界附近容易产生寄生波而使计算不稳定。UAM-V 模式是在 UAM-IV 基础上发展起来的,只是在垂直结构和次网格等方面作了些改进,SAQM 模式是由 RADM 模式发展起来的,其特点是模式顶层至平流层,可以研究 O₃ 的平流层的输入,CAMx 是一个正在发展的模式,它具有处理大点源(用 plume in grid 法)^[52]分析 O₃ 来源组成的能力(用 OSTA^[40])。

气溶胶和臭氧的生成存在着光化学氧化的化学耦合,近年来,开始在模式引入气溶胶模块和液相化学模块,开始研究 O₃ 的产生与气溶胶和液态物质之间相互的耦合关系。并且开始由针对一种大气污染的问题而转向由整个对流层大气作为一个对象的多污染问题的综合研究,如 Model-3/CMAQ^[53,54]模式是将区域对流层大气作为整体,详尽考虑所有的已知物理和化学过程,最大限度地逼近对真实大气的模拟。

1.2 光化学反应机理比较

对流层中的化学反应及反应物种成千上万,任何模式都无法显式处理所有这些反应和物种,因此必须对这些反应及物种进行简化处理。目前对气相化学的处理方法是浓缩机制,即将大量物种和反应按照一定规律进行简化归类使其能应用于模式。三种方法被广泛采用:结构集总机理(lumped structure),如 CB-IV 机理;分子集总机理(lumped

species), 如 RADM2、RACM(Regional Atmospheric chemistry mechanism)机理、SAPRC 机理; 和形介机理 (morpholecule mechanism) 如 MM 机理^[55]。形介机理是一种正在发展的简化机理, 主要方法是使用有限数量的形介子代表被称为同质体的多组和多种反应性相似的有机物, 形介子的作用类似集总机理的代表物种, 但它只是计算过程的虚拟中介。该机理有详尽描述化学反应的能力又减少计算量的优点。

表 1.1 几种城市尺度光化学模式比较^[18]
Tab. 1.1 Compare of several photochemical models in city scale

模式缩写名称	CIT	CALGRID	UAM-IV
模式全称	California/Carnegie Institute of Technology Model	California Air Resources Board Grid Model	Urban Airshed Model Version IV
水平网格距 计算区域范围	5km 240kmx115km 400kmx100km	5km 240kmx240km	2-5km 100kmx100km
垂直分层模式顶高	5 层 顶高 1100m	10 层 顶高 5Km	4-6 层 顶高 2Km
平流算法	帽型函数法	帽型函数法	SHASTA/Smolarkiewicz
光化学机理	LLA/SAPRC	CB-IV/SAPRC	CB-IV
ODE 算法	YB 混合解法	QSSA/YB 混合解法	Crank-Nicholson 算法
气象场资料	实测内插气象场	CALMENT 客观分析 MC2 模式预报	实测内插气象场
清除项	干沉降 传输阻力 表面 阻力	干沉降 传输阻力 表 面阻力	设 20 米表面层 分三层 处理
实际应用	美国、欧洲、亚洲、澳洲, 决策与研究	美国, 决策与研究	北美、欧洲, 美国法规 模式

1.2.1 CB-IV 机理

CB-IV是目前用来模拟对流层大气化学模式中应用最广的光化学烟雾反应机理, 在对流层大气中, 存在着大量由天然化合物和人为化合物组成的复杂的非线性光化学反应, 这些光化学反应涉及到几百种化合物和上千种反应方程。为了简化、精确地描述这些反应使之适用于数值模拟模式。从上世纪 70 年代, 随着人们对大气光化学反应研究的深入, 提出一系列光化学烟雾反应机理。经过 20 多年的研究和筛选, 目前在光化学烟雾研究中应用较广的有: CB-IV机理、RADM2 机理、SAPRC 机理、RACM 机理。

尽管正在运行的空气质量模式种类繁多, 但其中应用较多的化学机理主要集中在 CB-IV、RADM2、SAPRC90、RACM 等四种机理上, 下面简要对四种机理进行说明。由于各机理提出的研究小组不同, 研究的角度和适用的范围不同, 各种机理的侧重点不同。以 CB 机理最为著名, 1980 年 美国 EPA 公布由 SAI (System Applications International) 公司的 Whitten 等首次提出的 CB-I 理论, 按碳键的数目和类型将有相似反应的碳氢化合物用一系列较少替代物来代替, 使碳原子守恒。其最初目的是模拟由 NO_x 和 VOCs 生成城市大气中的 O₃, 它含有 35 个化学反应, 4 种碳键集总; 随后 Whitten

对 CB-I 进行修改，化学反应增加到 65 个，5 种碳键集总，去除了过氧化甲酰自由基，对反应速度常数进行了更新；1985 年 Whitten 提出了 CB-X 机理，包含 146 个反应，并首次应用于迹线模式，利用烟雾箱进行模拟，EPA 用其绘制 EKMA^[56] (*Empirical kinetic Modeling Approach*)，EPA 利用该曲线为制定控制防止光化学污染对策提供依据。Gery 在 1989 年对 CB-X 进行四方面的改进：去除非重要的反应和产物；提出过氧化反应剂 XO₂ 和“迅发产物”；用数学处理来减少物种数；集总次级反应产物。从而形成了较完整的 CB-IV，CB-IV 含有 39 种物种，93 种化学反应，烟雾箱模拟试验效果较好，受到普遍接受。从 CB-IV 公布以来，又对其进行三方面改进：更新了 PAN 的反应动力学，改进了自由基终止化学，加入了异戊二烯反应机理。

Adelman、Jeffries^[57] 等 (UNC-Chapel Hill) 于 99 年根据各自改进方案对 CB-IV 机理的部分反应 (主要是 PAN, XO₂, 以及 ISOP 等部分) 及数据进行了修订和补充，即 CB-IV-99 机理。改进后的机理共 43 个物种和 95 个反应。和最初的碳键机理一样，其将单个有机化合物按官能团及反应活性分解成了 PAR (C-C)、ETH (乙烯)、OLE (C=C)、TOL (甲苯)、XYL (二甲苯)、ISOP (异戊二烯)、HCHO (甲醛)、RCHO (乙醛或更高级的醛)、MGly (α-羰基醛)、CRES (甲酚或更高分子量的酚)、PAN (过氧乙酰硝酸酯)、NTR (有机硝酸酯) 等 12 个部分。例如一个乙烷等于 0.4 个 PAR，一个丙烯等于 1PAR + 1OLE，一个 2-甲基-1-丁烯等于 4PAR+1HCHO。

表 1.2 CB-IV 机理中碳键类型
Tab. 1.2 Types of carbon bond in CB-IV

碳键名	饱和键	乙烯	烯双键	甲苯	二甲苯	甲醛	二甲醛	异戊二烯
缩写	PAR	ETH	OLE	TOL	XYL	FORM	ALD2	ISOP
碳原子数	1	2	2	7	8	1	2	5

CB-IV 机理的优点在于：(1) C 守恒；(2) 有机代表物种以及反应数目较少，模拟结果精度较高；(3) 计算速度相对较快。缺点主要是其将一些大分子分解成了官能团来处理，将不可避免的忽略一些含氧自由基 (RO, RO₂) 由于分子大小不同而带来的反应性质上的差异。如为了减少中间有机自由基种类，CB-IV 机理忽略了 RO 自由基的异构化问题；又比如不同 RO₂ 和 NO 反应生成有机硝酸酯的比例也显著不同，而 CB-IV-99 机理只用 XO₂ 和 XO₂N 两种广义自由基来代表生成的氧化 NO 及和 NO 成酯的自由基反应，从而影响体系中的含氮化合物的比例。

总之，CB-IV 机理对计算机容量要求相对较小，计算精度也较高，是一种较为理想的机理。

1.2.2 RADM2 机理

RADM2 是由Stockwill等于1990年提出,共有61个物种和158个反应(其中有少量方程按照美国EPA的建议做了修改)。包含14个无机物种、4种无机中间产物及自由基、26种稳定的有机化合物、16种有机中间产物及自由基、21种光化学反应。其对主要有机物用15种机理物种来代替,其中考虑排放量和活性,甲烷、乙烷、乙烯、异戊二烯和甲醛直接显示表示,其余碳氢处理采用固定参数化计算反应因子 F 的方法,见式1-1, F 是排放有机物与OH的反应与机理物种与OH的比率,按照不同污染物和OH的反应速率计算的 F 因子将烷烃化合物分为:

HC3 ($K_{OH} < 3.4 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$),

HC5 ($3.4 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} < K_{OH} < 6.8 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$),

HC8 ($K_{OH} > 6.8 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$);

烯烃化合物分为: OL2 (乙烯)、OLT (端烯)、OLI (内烯) ISO (异戊二烯);

芳香烃分为: TOL (甲苯)、XYL (二甲苯)、CSL (甲酚);

$$F = \frac{1 - \exp(-k_{HOEmiss} \int [HO] dt)}{1 - \exp(-k_{HOMech} \int [HO] dt)} \quad (1.1)$$

与CB-IV机理不同, RADM2机理在处理有机过氧自由基时进行了精细描述,即考虑了以上化合物和OH反应后的产物。但由于自由基之间的反应很多,为了降低机理的总反应数目, RADM2只考虑上述自由基和 HO_2 、 MO_2 以及 ACO_3 的反应,忽略了其他自由基间的排列组合反应。

RADM2机理比较了近550组烟雾箱数据,总体上和实验结果较为近似,也是一种比较成熟的机理,目前正广泛地应用在各类空气质量模式中。

1.2.3. SAPRC 机理

SAPRC机理:是由Carter于1990年开发的,后经多次改进,最新的版本为SAPRC99,包含74个反应物,211个反应式。

SAPRC99机理的主要思想是按不同有机分子对OH的反应活性进行分类的,如其将烷烃分成了5类:

ALK1 ($k_{OH} < 5 \times 10^2 \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$. (主要为乙烷)

ALK2 ($5 \times 10^2 < k_{OH} < 2.5 \times 10^3 \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$. (主要为丙烷和乙炔)

ALK3 ($2.5 \times 10^3 < k_{OH} < 5 \times 10^3 \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$.

ALK4 ($5 \times 10^3 < k_{OH} < 1 \times 10^4 \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$.

ALK5 ($k_{OH} > 1 \times 10^4 \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$)

将芳香烃分成了两类:

ARO1 ($k_{OH} < 2 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

ARO2 ($k_{OH} > 2 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

将烯烃除乙烯外又分成了两类：

OLE1 ($k_{OH} < 7 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

OLE2 ($k_{OH} > 7 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

SAPRC99 机理最大的特点是提供了时时对 VOCs 部分的反应进行参数化的工具，以便根据排放清单的不同，对体系进行优化。由于目前很多空气质量模式还不支持此功能，因而目前采用较多的仍是固定参数化的机理。

1.2.4 RACM 机理

RACM机理：是由Stockwill 等于1997年提出。RACM^[44]机理总体上是改进RADM2机理。

与RADM2机理相比，RACM机理不仅对一些无机和有机反应的速率进行了更新，而且对异戊二烯、芳香烃部分做了较大修改。RACM机理在无机部分去掉了N₂O₅和H₂O的反应，增加了OH和HONO的反应，对NO₃和HO₂的反应也做了一些改动，使这个反应对一分子的HO₂释放出0.7个OH自由基。

在有机部分RACM机理新添了两个精确物种API (α-蒎烯)，LIM (δ-柠檬烯)。对烯烃部分又引入了DIEN代表丁二烯和其它人为源二烯。给出了全新的芳香烃的反应机理，增加了五种芳香烃中间产物PHO (酚氧自由基)、ADDT (甲苯-OH-O₂加和物)、ADDX (二甲苯-OH-O₂加和物)、ADDC (甲酚-OH-O₂加和物)、CSLP (甲酚产生的过氧自由基)。同时RACM机理去掉了XNO₂增加了OLNN (NO₃和烯烃反应的中间产物，此反应会释放出有机硝酸酯和HO₂)。

由于不同机理在归纳 VOCs 的方法、考虑反应物的种类、反应方程式的取舍、选取的有机自由基种类、采用的动力学数据以及实验比较方案上都存在着一定的差异，因而计算出的结果也存在着不同程度的差别。Kuhn^[58]、Luecken^[59]和李金龙^[60]等对上述四种机理对特定排放清单模拟 O₃ 结果进行了比较^[61-64]，得出如下结论：

四种机理模拟计算O₃浓度，在低VOCs/NO_x时，模拟结果比较接近。其中多数情况下，RACM模拟结果最高，SAPRC99和RADM2模拟结果居中，CB-IV-99模拟O₃浓度最低。在VOCs/NO_x比值较高的情况下，四种机理模拟的O₃结果差异较大，其中RACM机理模拟的O₃浓度在几种高VOCs/NO_x比值下，均有明显的O₃浓度积累，而SAPRC99和CB-IV-99模拟的O₃浓度增长缓慢，RADM2机理模拟的结果居中。在对生态源模拟中，即VOCs主要为异戊二烯和萜烯，RACM机理和RADM2机理模拟结果相似，且下降幅度较小。而SAPRC99和CB-IV-99模拟的O₃浓度下降幅度较大。对应于高VOCs，高NO_x的方案中，CB-IV-99机理在开始部分会有一段不稳定时期，其它三种机理模拟轨迹相同。

几种机理在模式中的应用见表 1.3.

表 1.3 几种光化学机理在模式中的应用对比
Tab. 1.3 Compare of several photochemical mechanisms in module

机理名称	应用模式名称	模式性质
CB-IV	Urban Scale UAM-IV, CALGRID,	Eulerian, 多层, 无嵌套网格
	ROM, LOTOS, REM3	Eulerian, 3 层, 无嵌套网格
	SAQM, MAQSIP, UAM-V, Model-3	Eulerian, 多层, 嵌套网格
	OZIPR, EKMA	盒子, 轨迹模式
RADM2	RADM,	Eulerian, 多层, 无嵌套网格
	EURAD, Model-3	Eulerian, 多层, 嵌套网格
	EKMA	盒子, 轨迹模式
SAPRC99	CIT, CALGRID	Eulerian, 多层, 无嵌套网格
	RTM3	Eulerian, 3 层, 无嵌套网格
	URM, Model-3	Eulerian, 多层, 嵌套网格
	EKMA	盒子, 轨迹模式

1.3 ODEs 的解法

在计算 O_3 生成的光化学反应模式中, 求解由化学反应动力学方程组成的非线性常微分方程组 (ODEs) 往往占整个模式计算时间的 80%^[65-67], 因此如何快速、精确对 ODEs 进行数值求解一直是模式研究的一个重要热点。在对流层大气中各种物质的寿命长短差异很大, 导致 ODEs 具有很强的刚性, 因而在数值求解过程中存在计算精度和计算效率的平衡问题。根据模式的不同要求现已发展了如下一些解法:

1.3.1 GEAR 及其改进法

1971 年 GAER^[68,69]提出了一种求解 ODES 的新数值方法, 其具有适用范围广, 可自动调通解时间步长与误差及计算结果准确度高等特点。此法至今仍然为众多模式所采用并逐渐成为人们对新方法精确度的检验手段。其最大缺点是计算步骤繁杂, 要反复计算 Jacobian 行列式, 当模式物种较多时会耗费大量机时和内存。因此在保证计算精度的前提下, 在 GEAR 法基础上又发展了对其改进的 SMVGEAR^[70,71]法和 LSODE^[72]法。LSODE 法的快速是通过容许使用者根据 ODEs 的刚性程度选择 Adams 公式和 BDF 公式, 来判断矩阵结构稀少的来源, 从而分别采用不同简化方法来提高计算速度的。SMVGEAR 法是利用矢量计算机在计算内循环时可以显著提高浮点运算效率这一特征来设计运算代码的, 从而使计算速度加快。

1.3.2 QSSA 法

QSSA法^[73]又称拟稳态近似法, 由Hesstwedt等于1978年首先提出的。其主思想是按照积分时间步长与物种寿命的比较而将计算简化。一般将积分时间步长与物种寿命的比分为三种, 即寿命短的物种, 寿命与步长相当和寿命长的物种。分别对其采取不同的处理方法而提高运算效率。在此基础上Mathur^[74]等人又对此进行了改进。

1.3.3 YB 法

YB法又称混合法, 是Young和Boris^[75]于1977年提出的, 是一种先预测再迭代校正的积分方法, 其预先按反应物的特征时间与积分步长的关系将反应物分为刚性物种和非刚性物种。来对其采用不同简化方法。

此外, 还有Gong&Cho法^[76,77]、TWOSTEP法^[78]和RADM法^[79]等, 其共同特点都是通过分析物种寿命和积分步长之间关系采取不同简化步骤来实现速度和精度的统一的。

1.4 国内光化学污染研究概况

国内对光化学研究的起步较晚, 从上世纪 80 年代初起, 唐孝炎^[80]对兰州西固地区地光化学烟雾污染的研究开始, 陆续出现了李金龙^[16]、蒋维楣等利用箱模式对北京、南京等地光化学污染进行研究。进入 90 年代, 随着中国经济快速发展, 国内大城市机动车数量大幅增长, 北京、上海、广州等地区相继出现光化学污染和复合型空气污染特征。因此目前此类研究多集中在长江三角洲、珠江三角洲和北京地区^[17]。所采用方法多是将国外著名的模式如 CAMx、RPM 等直接移植过来进行改造, 如胡泳涛^[18]的华南地区空气质量的影响研究, 王雪松^[19]的北京地区光化学污染的研究, 刘尊贤^[81]等的台湾地区空气品质的研究。另一种是考察气象场为主, 研究较大区域范围内对流层内 O_3 的分布, 如韩志伟^[16]等东亚地区对流层 O_3 地数值模拟研究, 王自发^[17]、何东阳^[17-19]中国地区地对流层 O_3 分布特征等。

上述研究工作都在一定程度上揭示所描述地区地光化学污染特征, 但由于模拟范围较大对污染物排放清单的估算和地形网格^[82-84]的选定都较粗, 一般很难具有实际意义上的城市区域光化学污染特征。

研究光化学污染状况, 特别是城市中空气 O_3 浓度, 还可以使用除上述数值扩散模式计算之外的统计学分析法, 即不考虑事物变化机理的情况下, 通过分析事物规律利用数学理论来进行模拟预测的方法。对 O_3 浓度来讲, 不考虑其所依赖的物理、化学及生物过程的统计预测法, 目前常用的有因次分析法和回归分析法。人工神经网络作为一个广义函数逼近器, 是一个大规模非线性动态系统, 其强大的非线性逼近能力可以更精确地完成此任务^[85-89]。本文曾利用二层误差逆传播 (Backpropagation) 人工神经网络法, 对大连市区 O_3 的生产进行预测。具体做法为: 选用正切 Sigmoid 函数作为隐含层的传

递函数，线形函数作为输出层传递函数，采用 Levenberg-Marquardt 算法对网络进行训练，见图 1.1。

训练好的 BP 网络具有预测功能，可将多层神经网络作为研究对象来预测空气中的 O_3 浓度。

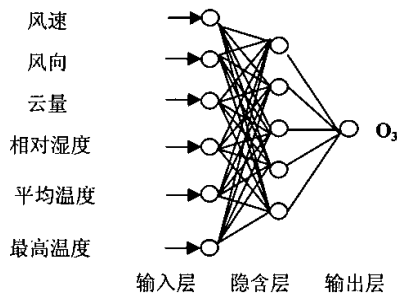


图 1.1 O_3 实际预测模型图
Fig. 1.1 BP model of O_3 simulation

在气象预报的基础上对 O_3 浓度的进行预测。输入数据以预报的气象因子为基础，考虑到与 O_3 形成密切相关的因素，在模型中我们选取：风速、风向、相对湿度、云量、平均气温、最高气温等 6 项气象因子作为输入量，当然像 Harrison^[88]还选了总辐射量、Pasquill 稳定度、混合层高度作为模型的输入，其效果更好，但一般气象部门得不到上述几种预报

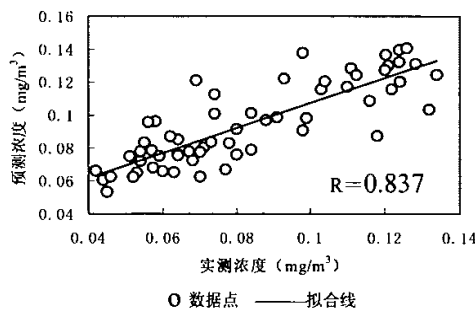


图 1.2 实际值与预测值相关分析
Fig. 1.2 Correlation analyze between forecast value and actual value

量。以大连市情况为例, O_3 预报 BP 网络模型构成如图 1.1 所示，采用一个输入层、一个隐含层、一个输出层的 6-5-1 结构，即输入层 6 个神经元，隐含层 5 个神经元，输出层

为 1 个神经元。一般说来,隐含层上神经元个数越多,训练的结果可向目标无限逼近。但随着神经元数目的增多,模型的噪音也在增加,训练时得到的好结果只是假象,实际应用时误差反而增大,因此根据实验及文献^[89]隐含层选取 5 个神经元。

结果表明,人工神经网络预测非线性时间序列变量 O_3 是一种有效的方法。以研究区域内的预测实验得到了较好的效果,平均相对误差为 21.49%,相关系数为 0.837,见图 1.2;利用人工神经网络建立的预测 O_3 模型具有泛化能力,有较强的通用性和客观性。

1.5 本文研究的内容

通过选定具有代表性光化学污染日期,对一具有复杂地形条件的中等工业城市进行以 O_3 为主的光化学污染的详尽模拟,揭示了区域光化学污染的前体物的排放特征,找出一氧化碳和二次污染物的时空变化规律,为控制光化学污染,改善区域空气质量提供科学的决策依据。

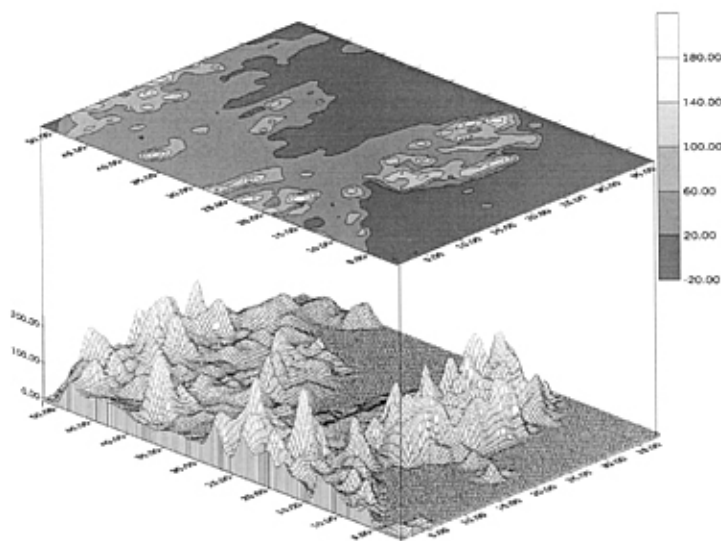


图 1.3 研究区域的范围及地形

Fig. 1.3 The topography and area of research project

1.5.1 模拟范围和日期的选定

本文以大连市市区的 $38\text{km} \times 52\text{km}$ 的范围为研究对象。见图 1.3。

1999 年大连市 O_3 浓度的平均值月变化如图 1.4, 一年当中, 夏季 6、7、8 月份的 O_3 浓度较高, 其冬季相对浓度值较低, 这主要是由于夏季光照强和自然源排放量大等原因。研究区域内 8 月份 O_3 浓度日变化与风速、风向、温度和太阳辐射量(每天 13:00 的辐射量)

关系对比见图1.5, 风速较小时、温度高、辐射强时, O_3 浓度较高。综合气象、实际监测条件^[79-83]等因素选择8月14日为模拟计算日期。

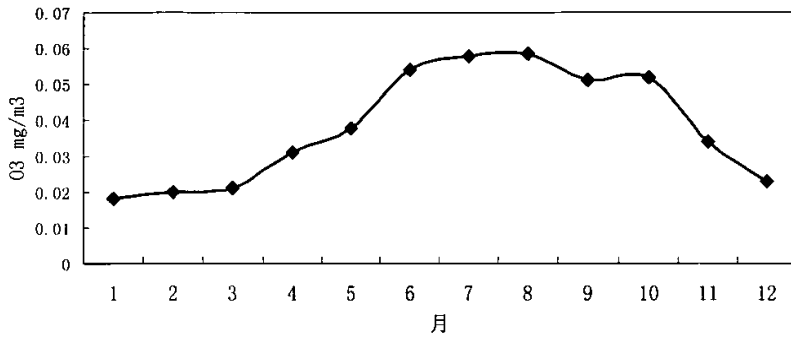


图1.4 研究区域内1999年 O_3 浓度值的月变化图
Fig. 1.4 The monthly variance of ozone concentration in 1999

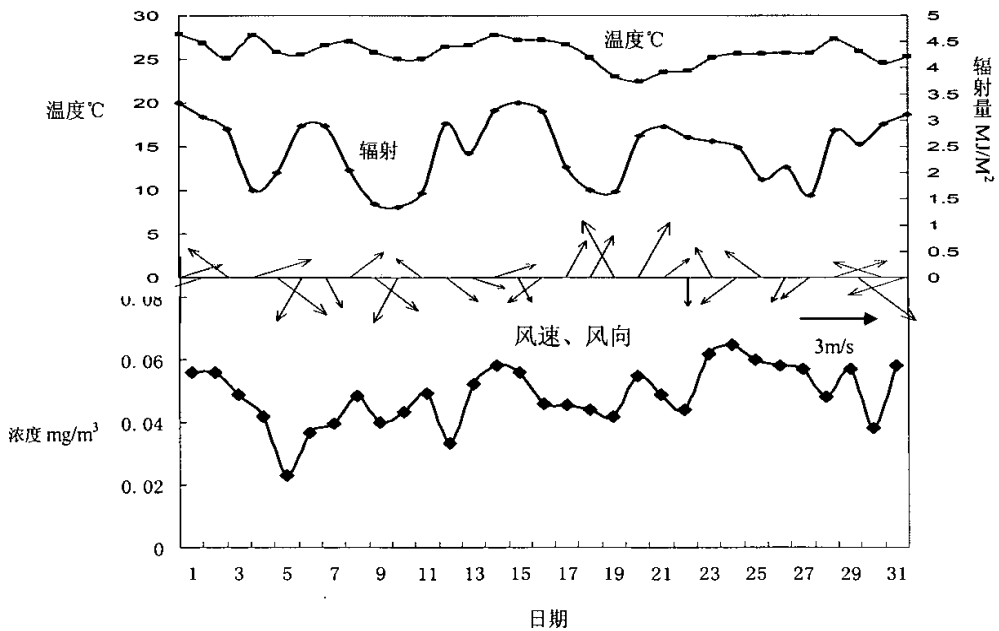


图1.5 研究区域内8月份 O_3 浓度日变化与风速、风向、温度和太阳辐射关系对比图
Fig. 1.5 The comparison of diurnal ozone concentration and wind speed, wind direction, temperature and solar radiation in August

1.5.2 研究步骤和内容

国内外同类研究表明，不同区域的光化学污染的特征都有其特殊地一面，具体问题需具体分析，结合研究区域的实际情况，本研究采用如下步骤和方法，见图1.6。

在由中尺度准静力动力学模式模拟出的复杂地势的高分辨率气象场基础上，利用由污染因子法所得到的高时空分辨率的污染源排放清单，利用光化学CB-IV机理，通过GAER法解具有刚性的常微分方程组，得出模拟区域的O₃时空分布，揭示了区域光化学污染的前体物的排放特征，找出一一次污染物（NO_x等）和二次污染物（O₃、OH、PAN、FORM等）的时空变化规律，以青泥洼桥测点所在的网格为例，作出EKMA曲线，并考察固定源、流动源和自然源单独存在情况下对O₃生产的贡献。

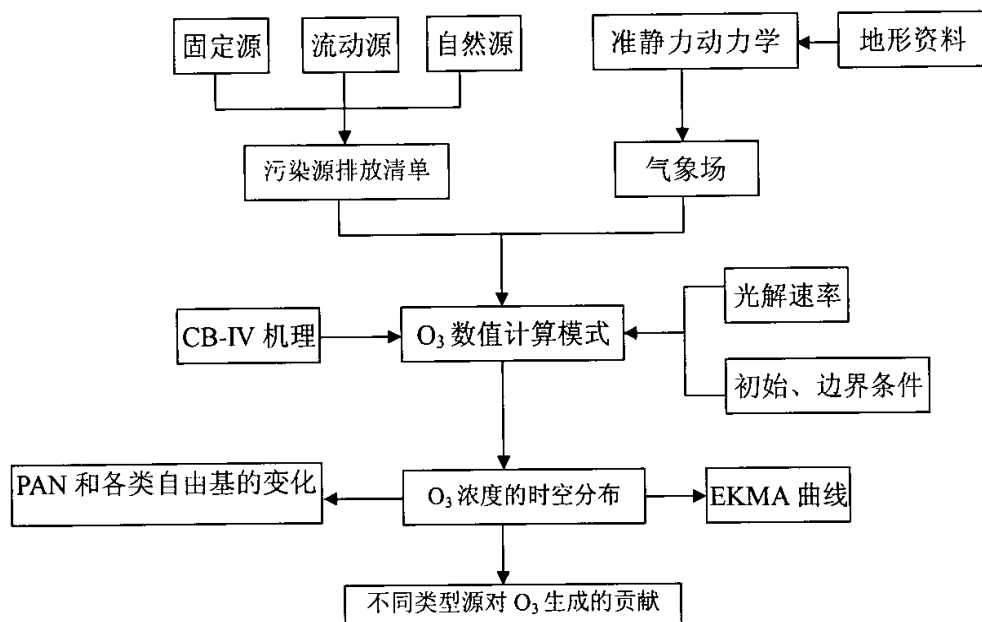


图 1.6 复杂地势下 O₃ 数值模拟计算流程图

Fig. 1.6 The flow chart of numeral simulating ozone in complex topography

参考文献

- [1] 王明星. 大气化学(第二版)北京: 气象出版社, 1999.
- [2] Hough A M. Changes in the global concentration of tropospheric O_3 due to human activities. *Nature*, 1990, 344: 645-648.
- [3] Strand A, Hov O. A Two-Dimensional Global study of Tropospheric Ozone Production. *Journal of Geophysical Research*, 1994, 99:22877-22895.
- [4] Huang J, Prinn R G. Critical evaluation of emissions of potential new gases for OH estimation. *Journal of Geophysical Research*, 107(D24), 4784, doi: 10.1029/2002JD002394.
- [5] 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. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109, D23S10, doi:10.1029/2004JD004974.
- [6] Chappelka A H, Samuelson L J. Ambient ozone effects on forest trees of the eastern United States: a review. *New Phytologist*, 1998, 139: 91-108.
- [7] Pulfer M K, Murphy R C. Formation of Biologically Active Oxysterols during Ozonolysis of Cholesterol Present in Lung Surfactant. *Journal of Biological Chemistry*, 2004, 279: 26331-26338.
- [8] Keinan E, Alt A, Amir G, et al. Natural ozone scavenger prevents asthma in sensitized rats. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2005, 13: 557-562.
- [9] Parodi S, Vercelli M, Garrone E, et al. Ozone air pollution and daily mortality in Genoa, Italy between 1993 and 1996. *Public Health*, 2005, 119: 844-850.
- [10] Eiswerth M E, Douglass S W, Yen S T. Impacts of ozone on the activities of asthmatics: Revisiting the data. *Journal of Environmental Management*, 2005, 77: 56-63.
- [11] Wentworth P, Jorge N, Cindy T et al. Evidence for Ozone Formation in Human Atherosclerotic Arteries. *Science*, 2003, 302: 1053-1056.
- [12] Stockwell W R, Kram G, Scheel H E et al. Ozone formation, destruction and exposure in Europe and the United States. In: Sandermann H, Wellburn, A. R., Health, A. H. (Eds.), *Forest Decline and Ozone: A Comparison of Controlled Chambers and Field Experiments. Ecological Studies Series 127. Springer-Verlag, Berlin*, pp. 1-38, 1997.
- [13] UNEP/OzL. Conv. 6/1.
- [14] Chan C Y, Zheng X D, Chan L Y et al. Vertical profile and origin of wintertime tropospheric ozone over China during the PEACE-A period. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109, D23S06, doi:10.1029/2004JD004581.
- [15] Ma J, Liu H, Hauglustaine D. Summertime tropospheric ozone over China simulated with a regional chemical transport model 1. Model description and evaluation. *Journal of Geophysical Research*, 107(D22), 4660, doi:10.1029/2001JD001354.
- [16] 李金龙. 北京地区光化学污染的预测研究, 1994.

- [17] 张远航, 邵可声, 唐孝炎等. 中国城市光化学烟雾研究. 北京大学学报 (自然科学版), 1998, 34 (2-3) 392-400.
- [18] 胡泳涛. 区域空气质量及其影响因素研究: (博士学位论文). 北京: 北京大学, 2000.
- [19] 王雪松, 李金龙. 人为排放源 VOC 对北京地区 O₃ 生成的贡献. 中国环境科学, 2002, 6, 22-26.
- [20] 韩志伟. 东亚地区对流层臭氧的数值模拟研究: (博士学位论文). 北京: 中国科学院, 2000.
- [21] 何东阳, 黄美元. 我国对流层大气臭氧的数值研究. 大气科学, 1993, 6: 741~749.
- [22] 王自发, 黄美元等. 关于我国和东亚酸性物质的输送研究 I. 三维欧拉污染物输送实用模式. 大气科学, 1997, 21: 366~378.
- [23] 何东阳, 黄美元. 一个适用与区域性大气环境模拟的大气光化学模式. 环境科学学报, 1992, 12: 182~192.
- [24] 杨昕, 李兴生. 近地面 O₃ 变化化学反应机理的数值研究. 大气科学, 1999, 23 (4): 427-438.
- [25] Scheffe R D, Morris R E. A review of the development and application of Urban Airshed model. Atmospheric Environment, 1993, 27B: 23-39.
- [26] Reynolds S D, Tesche T W, Dye T et al. Mathematical modeling of photochemical air pollution-I: Formulation of the model. Atmospheric Environment, 1992, 7: 1033-1061.
- [27] Morris R E, Meyes T C. User's guide for the Urban Airshed Model-volume-I: user's guide for UAM(CB-IV). EPA-450/4-90-007a. U.S. EPA, Research Triangle Park. NC. 1990.
- [28] EPA. User's Guide for the Urban Airshed Model Volume I: User's manual for UAM(CB-IV). EPA-450/4-90-007a, 1990.
- [29] McRae G J, Goodin W R, Seinfeld J H et al. Development of a second of generation mathematical model for air pollution-I Model Formulation. Atmospheric Environment, 1982, 16, 679-696.
- [30] Harley R A, Russell A F, McRae G J et al. photochemical modeling of the Southern California air quality study. Environmental Science and Technology. 1993, 27: 378-388.
- [31] Yamatino R J, Scire J S, Carmichael G R et al. The CALGRID mesoscale photochemical grid model-1 model formulation. Atmospheric Environment. 1992, 26A: 1493-1512.
- [32] Lurmann F W, Lloyd A C, Atkinson R. A Chemical Mechanism for Use in Long-Range Transport/Acid Deposition Computer modeling. Journal of Geophysical Research 1986, 99: 10905-10936.
- [33] Lamb R G. Regional Scale (1000 km) Model of photochemical Air Pollution, Part I Theoretical formulation. EPA 600/3-83-035, 1983, US EPA Environmental Science Research Laboratories Research Triangle Park NC.
- [34] Liu M K, Morris R E. Development of a oxidant model and application to the northeastern United States, Atmospheric Environment. 1984, 18: 1145-1161.
- [35] Kleinman L I, Ryan W F, Daum P H et al. An ozone episode in the Philadelphia metropolitan area, Journal of Geophysical Research, 109, D20302, doi:10.1029/2004JD004563.
- [36] West J J, Zavala M A, Molina L T et al. Modeling ozone photochemistry and evaluation

- of hydrocarbon emissions in the Mexico City metropolitan area, *Journal of Geophysical Research* 109, D19312, doi:10.1029/2004JD004614.
- [37] Builtjes P J H. The LOTOS models result Comparision of three models for long term photochemical oxidants in Europe. EMEP/MSC-WREport 3/91, DNMI Oslo Norway, 1991.
- [38] SAI. User' s guide to variable grid urban airshed model (UAM-V). SYSAPP-95/027, System Application International, San Rafael, California, 1992.
- [39] Chang J S. The SARMAP Air Quality Model, Final Report to SARMAP Technical Committee California Air Research Board Sacramento, CA.
- [40] ENVIRON. User' s guide to the Comprehensive Air Quality Model with extension(CAMx) ENVIRON International Corporation, Navato, CA April, 1997.
- [41] Gery M W, Whitten G Z, Killus J P et al. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. *Journal of Geophysical Research*, 1989, 94, 12925-12956.
- [42] Adelman Z. E, A Reevaluation of the Carbon Bond-IV Photochemical Mechanism. Graduate Thesis, 1999.
- [43] Stockwell W R, Middleton P, Chang J S, et al. The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical Mechansim for Regional Air Quality Modeling. *Journal of Geophysical Research*, 1990, 95(D10):16343-16367.
- [44] Stockwell, W. R., F. Kirchner, M. Kuhn, and S. Seefeld (1997) A New Mechanism for Regional Atmospheric Chemistry Modeling, *Journal of Geophysical Research.*, 102, 25847-25879.
- [45] Carter W P L. A Detailed Mechanism for the gas-Phase atmospheric Reactions of Organic Compounds, *Atmospheric Environment*, 1990, 24(A) 481-518.
- [46] Carter W P L. Condensed atmospheric photooxidation mechanisms for isoprene. *Atmospheric Environment*, 1996, 24: 4275-4290.
- [47] Carter W P L, Atkinson R. Development and evaluation of a detailed mechanism for the atmospheric reaction of isoprene and NOx. *International Journal Chemical Kinetic*, 1996 28: 497-530.
- [48] Jang J C, Jeffries H E, Tonnesen S. Sensitivity of Ozone to Model Grid Resolution-II. Detailed Process Analysis for Ozone Chemistry. *Atmospheric Environment*, 1995b 29(21): 3101-3114.
- [49] Jang J C, Jeffries H E, Byun D et al. Sensitivity of Ozone to Model Grid Resolution-I. Application of High-Resolution Regional Acid Deposition Model. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(21): 3085-3100.
- [50] Mathur R, Peters L K, Saylor R D. Sub-grid Presentation of Emission Source Clusters in regional Air Quality modeling. *Atmospheric Environment*, 1992, 26A: 3219-3238.
- [51] Wang Y X, McElroy M B, Jacob D J et al. A nested grid formulation for chemical transport over Asia: Applications to CO. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109, D22307,

doi:10.1029/2004JD005237.

- [52] Turner D B. Proposed Pragmatic Methods for estimating Plume Rise and Plume penetration through Atmospheric Layers. *Atmospheric Environment*, 1985, 19, 1215-1218.
- [53] <http://www.epa.gov/AMD/model3/doc>.
- [54] EPA. Third-Generation Air Quality Modeling System, Models-3 volume 9b User Manual EPA-600/R-98/069b, 1998.
- [55] Dodge M C. Chemical oxidant Mechanism for air quality modeling NARSTO Critical Review Paper for 1998 Ozone assessment. Jan.1998.
- [56] EPA. Procedures for Applying City-specific EKMA. EPA-450/4-89-012, 1989.
- [57] Jeffries H E, Tonnesen S. A Comparison of Two Photochemical Reaction mechanisms Using mass Balance and Process Analysis. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(18): 2992-3003.
- [58] Kuhn M, Builtjes P J H, Poppe D et al. Intercomparison of the Gas-phase Chemistry in Several Chemistry and Transport Models. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(4): 693-709.
- [59] Luecken D J, Tonnesen G S, Sickles J E. Differences in NO_x Speciation Predicted by Three Photochemical Mechanism. *Atmospheric Environment*, 1999, 33:1073-1084.
- [60] 李金龙, 刘峻峰. 四种光化学污染机理的对比研究. *环境化学*, 2000, 3, 1-8.
- [61] Tonnesen S, Jeffries H E. Inhibition of Odd Oxygen Production in the Carbon Bond Four and Generic Reaction Set Mechanisms. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(7):1339-1349.
- [62] Dodge M C. A comparison of three photochemical oxidant mechanisms. *Journal of Geophysical Research*, 1989, 94, 5121-5136.
- [63] Hough A. An intercomparison of mechanisms for the production of photochemical oxidants. *Journal of Geophysical Research*, 1988, 93(3): 789-3,812.
- [64] Leone J A, Seinfeld J H. Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog. *Atmospheric Environment*, 1985, 19, 437-464.
- [65] Mathur R, Young J O, Schere K L et al. A Comparison of Numerical Techniques for Solution of Atmospheric Kinetic Equations. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(1): 1535-1,553.
- [66] Odman M T, Kumar N, Russell A G. A Comparison of Fast Chemical Solvers for Air Quality Modeling. *Atmospheric Environment*, 1992, 26A:1783-1789.
- [67] Dabdub D, Seinfeld J H. Extrapolation techniques used in the solution of stiff ODEs associated with chemical kinetics of air quality models. *Atmospheric Environment*, 1995, 29, 403-410.
- [68] Gear C W. Numerical Initial Value Problems In Ordinary Differential Equations. Prentice-Hall, Englewood Cliffs NJ, 1971.
- [69] Gear C W. The automatic integration of ordinary Differential Equations. *Comm ACM* 14 176-179.
- [70] Jacobson M, Turco R P. SMVGEAR: A sparse-matrix, vectorized Gear code for atmospheric models. *Atmospheric Environment*, 1994 (28), 273-284.

- [71] Jacobson M. Computation of global photochemistry with SMVGEAR II. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(2): 541-546.
- [72] Hindmarsh A C. LSODE and LSOD1: Two New Initial Value Ordinary Differential Equation Solvers. *ACM newsl*, 1980, 15:10-11.
- [73] Hesstvedt E, Hov O, Isaksen I S A. Quasi-Steady-State Approximations in Air Pollution modeling: Comparison of Two Numerical Schemes for Oxidant Prediction. *International Journal Chemical Kinetic*, 1978, 10:971-994.
- [74] Mathur R, Young J O, Schere K L et al. A comparison of numerical techniques for solution of atmospheric equations. *Atmospheric Environment*, 1998, 32: 1535-1553.
- [75] Young T R, Boris J P. A Numerical Technique for Solving Stiff Ordinary Differential Equations Associated with The Chemical Kinetics of Reactive Flow Problem. *Journal of physical Chemistry*, 1977, 81:2424-2427.
- [76] Gong W, Cho H R. A Numerical Scheme for the Integration of the Gas-phase Chemical Rate Equations in Three-Dimensional Atmospheric Models. *Atmospheric Environment* 1993 27A:2147-2160.
- [77] Verwer J G. Gauss-Siedel Iteration for stiff ODEs from Chemical Kinetics. *SIAM Journal of Science Computer*, 1994, 15: 1243-1250.
- [78] Saylor R D, Ford G D. On the Comparison of Numerical Methods for The Integration of Kinetic Equations in atmospheric Chemistry and Transport Models. *Atmospheric Environment*, 1995, 29: 2585-2593.
- [79] Chang J S, Brosr R A, Isaksen I S A et al. A Three-Dimensional Acid Deposition Model: Physical Concepts and Formulation. *Journal of Geophysical Research*, 1987, 92:14681-14700.
- [80] 唐孝炎, 李金龙, 白郁华等. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [81] 刘遵贤, 张贺春, 张艮辉等. 台湾空气品质模式操作使用手册, 2002年.
- [82] Middleton P, Stockwell E R, Carter W P L. Aggregation and Analysis of Volatile Organic Compound Emissions for Regional Modeling. *Atmospheric Environment*, 1990, 24(5):1107-1133.
- [83] Seinfeld J H. Rethinking Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution. National Academy Press, Washington, D.C. 1991.
- [84] ADMP. Development and implementation of chemical mechanisms for the regional acid deposition model (RADM). ADMP, NCAR, Boulder, Colorado 1-164, 1987.
- [85] Gardner M. W, Dorling S. R. Artificial Neural Networks-A Review of Applications in the Atmospheric Sciences. *Atmospheric Environment*, 1998, 32:2627-2636.
- [86] Kolehmainen M, Martikainen H, Ruuskanen J. Neural Networks and Periodic Components Used in Air Quality Forecasting. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 815-825.
- [87] Comrie A C. Comparing Neural Networks and Regression Models for Ozone Forecasting. *Air Waste Management Association*. 1997, 47(6):653-663.

- [88] Shi J P, Harrison R M. Regression modeling of hourly Nox and NO₂ concentrations in urban air in London. Atmospheric Environment, 1997, 31: 4081-4094.
- [89] 蒋大和, 曹伟华. 应用MLP—BP网络于空气污染指数预报, 全国城市空气污染预报及污染防治学术会议论文集 贵阳 2001.

2 复杂地势的气象场诊断分析——为 O_3 研究提供气象场

区域环境空气质量很大程度受气象场的影响,精确模拟出区域气象场的变化是准确模拟区域内光化学污染特征的前提。

利用 K 理论模拟复杂地势下的空气中污染物的变化规律,需要有详尽的三维网格中的气象数据。一般区域内的实测气象台的观测密度和探空观测的频率不能满足计算模式的分辨率要求,因此实际大多采用对观测气象资料的内插和同化与气象模式计算相结合的方法来得到所需的数据^[1,2]。

一般来说,平流的强弱对污染物的传输与扩散是起决定性的,相对来说湍流过程的影响不是很大。而近地面的污染物浓度是最为关注的,因此本文在分析模拟区域的气象特点和典型污染日的气象特征的基础上,利用中尺度准静力动力学模式模拟出研究区域气象场,为进一步的物质模式计算提供良好的基础。

2.1 天气形势分析、模拟区域的气象特点

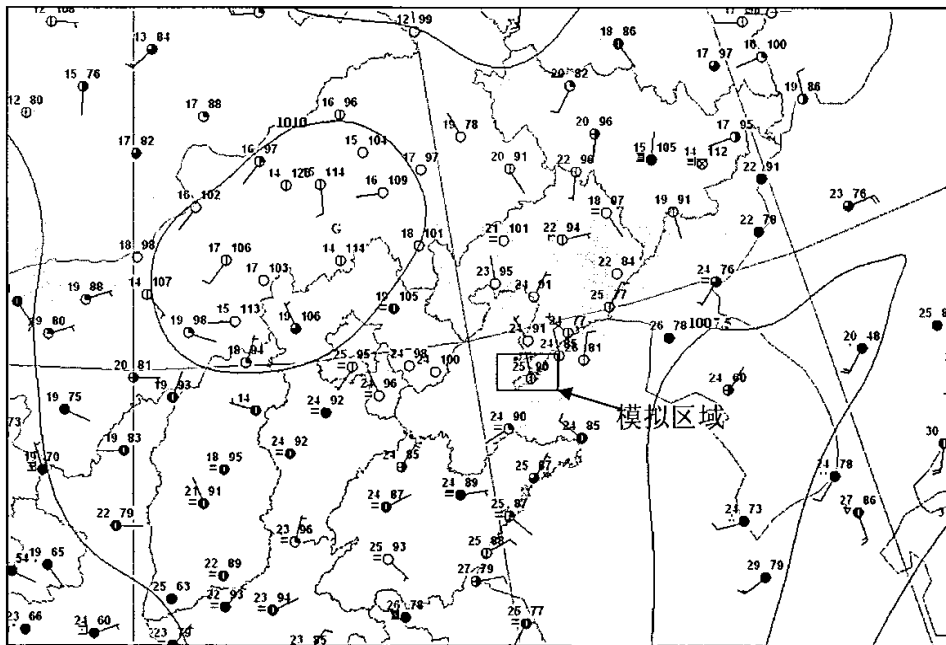


图 2.1 1999 年 8 月 14 日 08 时 1000HPa 天气形势

Fig. 2.1 Weather situation at 1000HPa layer at 08:00, August 14th, 1999

模拟区域地处辽东半岛南端,三面环海,处于东亚季风范围内,属亚热带气候。四月至九月受北太平洋副热带高压的影响多南、东南季风,十至三月受蒙古高压的影响多

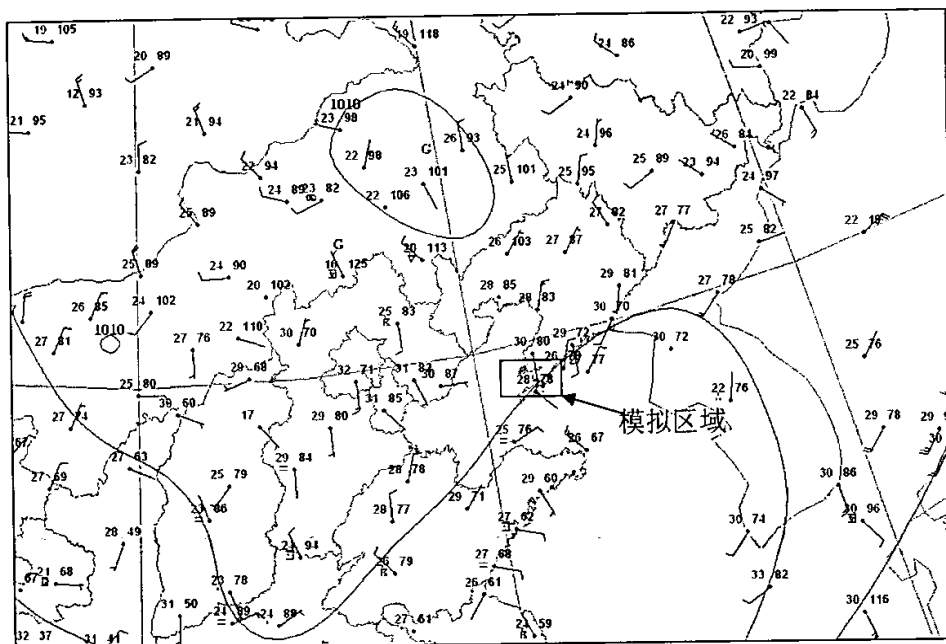


图 2.2 1999 年 8 月 14 日 20 时 1000hPa 天气形势

Fig. 2.2 Weather situation at 1000hPa layer at 20:00 August 14th, 1999

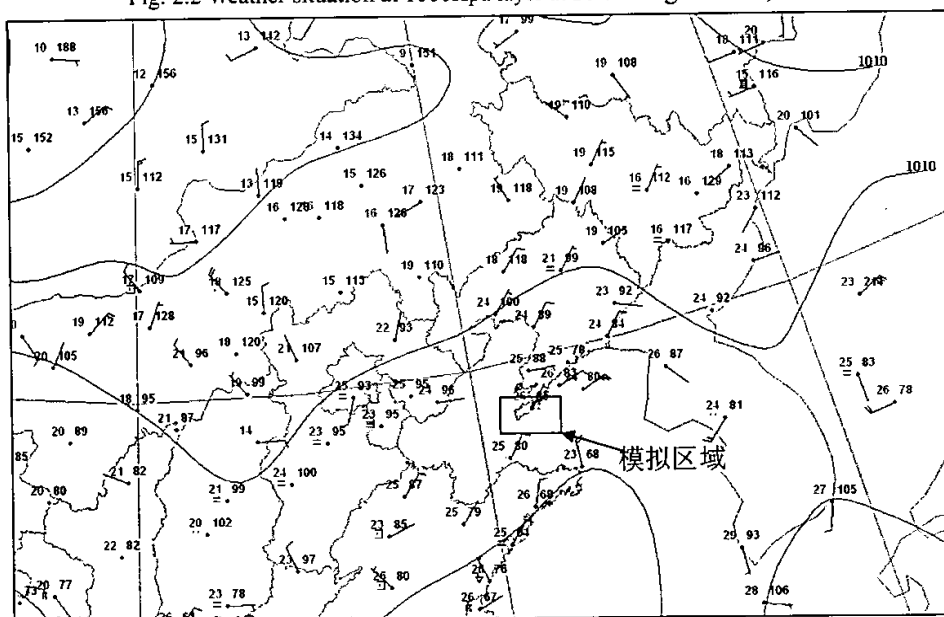


图 2.3 1999 年 8 月 14 日 08 时 850hPa 天气形势

Fig. 2.3 Weather situation at 850hPa layer at 08:00, August 14th, 1999

北、西北风，年平均风速为 5.4 米/秒，冬春季风速较大，夏季较小。月平均日照时间为 225 小时，夏季的日照时间长。最高气温多出现在七至八月。在较弱的气压系统控制下，

可出现海陆风环流,一般早晨日出后 1—2 小时开始出现海风,日落前开始转为陆风。由于热力因子的作用,造成这种小范围内自然气象系统,在海岸地区常伴随低云出现,这种海陆风交替环流可造成沿海地区的污染物叠加,从而使空气污染加重。

模拟区域所处的地理位置和地形地势条件,决定其气象场的特征,使得区域内空气质量具有明显的季节差异。

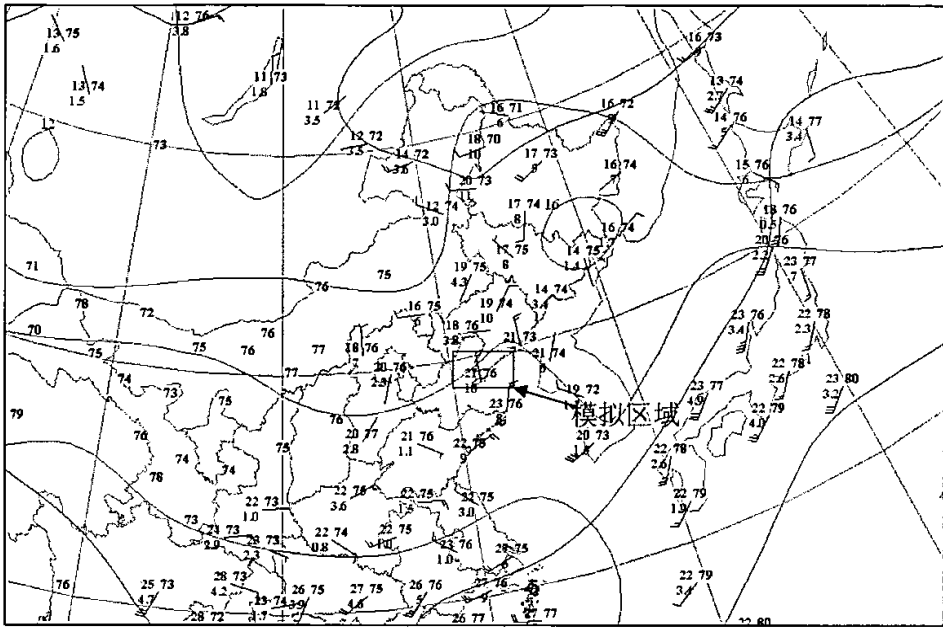


图 2.4 1999 年 8 月 14 日 20 时 850hPa 天气形势
Fig. 2.4 Weather situation at 850hPa layer at 08:00, August 14th, 1999

所选的模拟日正是夏季高温、日照强和风速较小的季节。1999 年 8 月 14 日 1000hpa 和 850hpa 的 08 时和 20 时的天气形势图见图 2.1 至图 2.4。从图中可以看出模拟区域受副高压的影响区域内的风速较小,从早晨的 08:00 到 20:00 地面的风向有一个转向。由南风转向北风,风速都是 2—3 米/秒。高空 850hpa 的风向由东南风转向西南风,风速不大。

2.2 中尺度准静力动力学模式

一般地,满足下列条件大气运动可假定是准静力的^[1],即:

- (1) 对流运动较弱,因而垂直运动速度较小;
- (2) 地形坡度不大(小于 45°);

(3) 地形的特征尺度（例如山谷的平均宽度）不小于几公里。

上述条件的大气运动可采用准静力模式模拟。实际上，由于准静力模式方便可靠，在大气稳定的情况下条件（2）（3）的限制可以放宽。而满足条件（1）时，空气中污染物不易扩散，空气污染相对较重，本文所模拟的典型污染日正满足此条件，因此采用中尺度准静力动力学模式模拟气象场，完全可以保证 O₃ 诊断研究所要求的精度。

为了反映下边界地表地起伏，模式采用地形追随的垂直坐标变换

$$\bar{z} = H \frac{z - z_g}{H - z_g} \quad (2.1)$$

其中 $z_g = z_g(x, y)$ 为地形高度， z 为笛卡尔坐标系 (x, y, z) 中的垂直坐标， \bar{z} 为变换后的垂直坐标， H 为模式的顶部高度。见下图

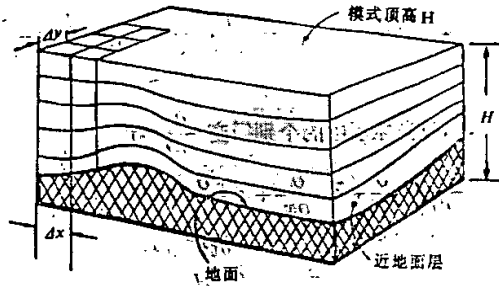


图 2.5 地形追随坐标及网格图

Fig. 2.5 The schematic of terrain-following coordinate and grid

2.2.1 基本方程组

水平动量方程^[1]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial u}{\partial \bar{z}} = -\theta \frac{\partial \pi}{\partial x} + f_v + g \frac{\bar{z} - H}{H} \frac{\partial z_g}{\partial x} + F_u \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial v}{\partial \bar{z}} = -\theta \frac{\partial \pi}{\partial y} - f_u + g \frac{\bar{z} - H}{H} \frac{\partial z_g}{\partial y} + F_v \quad (2.2)'$$

连续方程:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} - \frac{1}{H - z_g} \left(u \frac{\partial z_g}{\partial x} + v \frac{\partial z_g}{\partial y} \right) = 0 \quad (2.3)$$

准静力方程：

$$\frac{\partial \pi}{\partial z} = - \frac{H - z_g}{H} \cdot \frac{g}{\theta} \quad (2.4)$$

热力学方程：

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + u \frac{\partial \theta}{\partial x} + v \frac{\partial \theta}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \theta}{\partial z} = F_\theta \quad (2.5)$$

其中：

经向风速

$$u = u(x, y, z, t) \quad (2.6)$$

纬向风速

$$v = v(x, y, z, t) \quad (2.7)$$

垂直速度

$$\bar{w} = \bar{w}(x, y, z, t) \quad (2.8)$$

$$\bar{w} = \frac{\partial \bar{z}}{\partial t}$$

K_ν 垂直扩散系数，取为随高度呈指数先递增后递减的形式：

$$K_\nu(\bar{z}) = K_\nu(\bar{z}_1) \frac{\bar{z}}{\bar{z}_1} e^{\frac{\rho(\bar{z} - \bar{z}_1)}{H_s}} \quad (2.9)$$

式中， \bar{z}_1 为参考高度，取为地面测风高度（10m）； ρ 为高度递减系数； H_s 为边界层高度，取为对流混合层厚度。

K_H 水平扩散系数，

一般取 $50-500 \text{ m}^2/\text{s}$ ，视下垫面性质及粗糙度而定。

$$\pi = A \left(\frac{P}{1000} \right)^{R/C_p} \quad (2.10)$$

气压场的 Exner 函数，式中 P 为气压，R 为理想气体常数， C_p 为空气的定压比热，A 为常数 (=1005)。

$$\theta = T \left(\frac{1000}{P} \right)^{R/C_p} \quad (2.11)$$

为位温

F_u, F_v, F_θ 分别为 u, v, θ 的湍流扩散项，用 ϕ 代表 u, v, θ

湍流扩散项：

$$F_\phi = \left(\frac{H}{H - Z_g} \right)^2 \frac{\partial}{\partial z} \left(K_v \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) + K_H \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) \quad (2.12)$$

f 科里奥利参数

g 重力加速度

2.2.2、计算域、初始条件及边界条件

(1) 计算域

计算域应包含环流发生显著变化的区域，对于海陆风和山谷风^[3,4,5,6]等热力环流，模式边界应设在流场有明显日变化的区域之外，对于地形起伏所形成的扰动流场模式边界应设在地形有显著变化的区域之外，即地面相对平坦的地方。模式计算水平网格在 102—104km 的计算范围内，水平网格距可取 200—500m。垂直网格可分为 16—30 层，本模式水平网格距为 500 米，垂直网格为 16 层，各层高度如下：一般地，网格设计受计算机内存的限制。

模式各层对应的高度：

Z (1)	0 米
Z (2)	30 米
Z (3)	60 米
Z (4)	100 米
Z (5)	150 米
Z (6)	200 米
Z (7)	300 米
Z (8)	500 米
Z (9)	700 米
Z (10)	1000 米

Z (11)	1500 米
Z (12)	2000 米
Z (13)	2500 米
Z (14)	3000 米
Z (15)	4000 米
Z (16)	5000 米

(2) 初始条件

风场由基本方程组 (1) — (4) 的数值积分结果直接输入, 其初始条件由气象资料给出。

初始风场:

由十个地面观测站所得观测值经权重内插法求得。

权重内插的原理:

假定 f 为地面风速的 u 、 v 的分量 f_k 为位于 (x_k, y_k) 的第 k 个观测点上 f 的观测值 ($K=1, 2, 3 \dots N$)。于是位于 (x, y) 格点上的值 $f(x, y)$, 可用这 N 个观测值表示成为:

$$f(x, y) = \sum_{k=1}^N f_k W(r) / \sum_{k=1}^N W(r) \quad (2.13)$$

其中 $W(r)$ 为权重函数, r 为格点 (x, y) 到第 k 个观测点 (x_k, y_k) 的距离。

$$r = \sqrt{(x - x_k)^2 + (y - y_k)^2} \quad (2.14)$$

$$W(r) = \frac{1}{r^2} \quad (2.15)$$

(3) 风场计算入流边界条件由气象资料给出。

2.2.3、数值解法(差分格式)

差分网格采用交错网格, 在水平 $(x-y)$ 面上, 变量的格点位置如图所示, 在垂直的 $(x-\bar{z})$ 面上, 变量 u 和 w 的相对位置如图, 其中在 x 方向上, 格点的编号顺序为: $i=1, 2, \dots, i, \dots, l$ 。在 y 方向上, $j=1, 2, \dots, j, \dots, m$ 。在 \bar{z} 方向上 $k=1, 2, \dots, k, \dots, n$ 。

上述交错网格能利用一阶差分格式达到二阶的精度, 差分格式采用时间分裂法 (time splitting)。平流项取为施主格式 (Donor scheme)。

例如:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -u \frac{\partial u}{\partial x} \quad \text{写为:}$$

$$\text{当 } u_{i,j,k}^n > 0$$

$$u_{i,j,k}^{n+1} = u_{i,j,k}^n - u_{i,j,k}^n \frac{u_{i,j,k}^n - u_{i-1,j,k}^n}{\Delta x} \cdot \Delta t \quad (2.16)$$

$$\text{当 } u_{i,j,k}^n < 0$$

$$u_{i,j,k}^{n+1} = u_{i,j,k}^n - u_{i,j,k}^n \frac{u_{i+1,j,k}^n - u_{i,j,k}^n}{\Delta x} \cdot \Delta t \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -v \frac{\partial u}{\partial y} \quad \text{写为:}$$

$$\text{当 } \bar{v}_{i,j,k} > 0$$

$$u_{i,j,k}^{n+1} = u_{i,j,k}^n - \bar{v}_{i,j,k} \frac{u_{i,j,k}^n - u_{i,j-1,k}^n}{\Delta y} \cdot \Delta t \quad (2.18)$$

$$\text{当 } \bar{v}_{i,j,k} < 0$$

$$u_{i,j,k}^{n+1} = u_{i,j,k}^n - \bar{v}_{i,j,k} \frac{u_{i,j+1,k}^n - u_{i,j,k}^n}{\Delta y} \cdot \Delta t \quad (2.19)$$

$$\text{其中 } \bar{v}_{i,j,k} = (v_{i-1,j,k}^n + v_{i,j+1,k}^n + v_{i,j,k}^n + v_{i,j+1,k}^n) / 4 \quad (2.20)$$

气压梯度力项

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\theta \frac{\partial \pi}{\partial x} \quad \text{写为}$$

$$u_{i,j,k}^{n+1} = u_{i,j,k}^n - 0.5(\theta_{i,j,k} + \theta_{i-1,j,k})(\pi_{i,j,k} - \pi_{i-1,j,k}) / \Delta x \cdot \Delta t \quad (2.21)$$

连续方程 (2) 用于垂直运动, 其差分格式为

$$\begin{aligned} w_{i,j,k}^{n+1} = w_{i,j,k-1}^n - \Delta z \left(\frac{u_{i+1,j,k-1}^n - u_{i,j,k-1}^n}{\Delta x} - \frac{v_{i,j+1,k-1}^n - v_{i,j,k-1}^n}{\Delta y} \right) \\ + \left[\frac{(u_{i+1,j,k-1}^n + u_{i,j,k-1}^n)(z_{gi+1,j} - z_{gi-1,j})}{4\Delta x} + \frac{(v_{i,j+1,k-1}^n + v_{i,j,k-1}^n)(z_{gi,j+1} - z_{gi,j-1})}{4\Delta y} \right] \frac{\Delta \bar{z}}{H - z_{gi,j}} \end{aligned} \quad (2.22)$$

其他方程的差分格式不一一介绍。

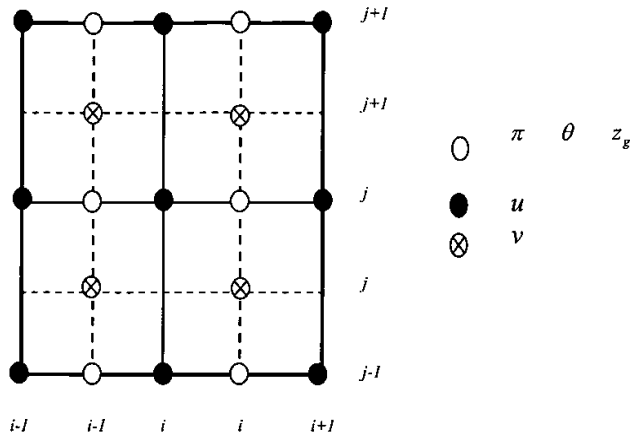


图 2.6 水平面上的交错格点位置
Fig. 2.6 position of grid interleaving in horizon

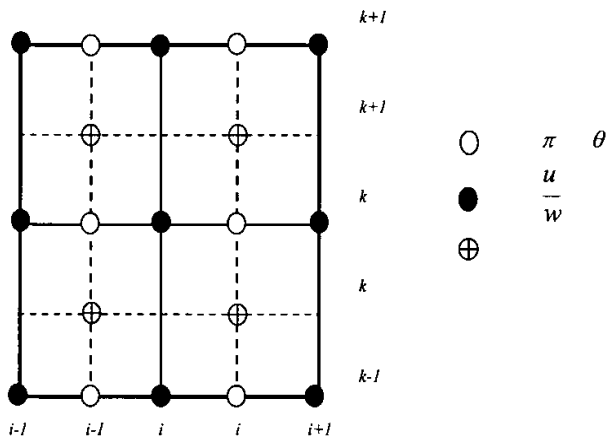


图 2.7 垂直面上的交错格点位置
Fig. 2.7 position of grid interleaving in vertical

2.3 气象场模拟结果

模拟日地面逐时流线图 (H=30m)

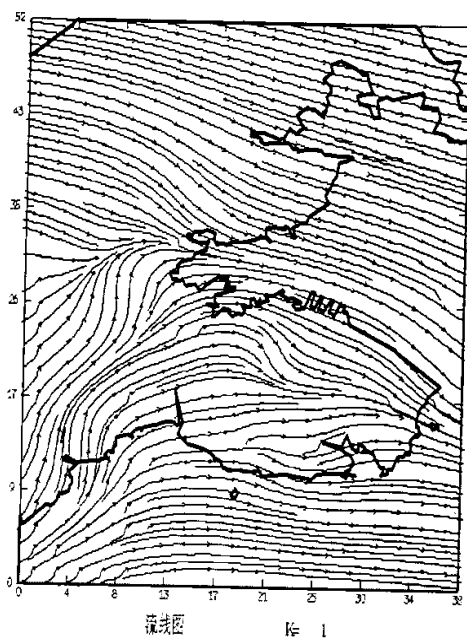


图 2.8 1999-8-14-08:00 流线图
Fig. 2.8 Streamline of simulated area at 8:00

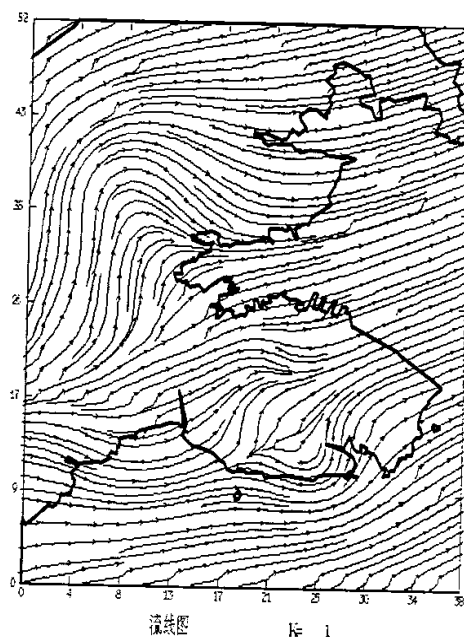


图 2.9 1999-8-14-09:00 流线图
Fig. 2.9 Streamline of simulated area at 9:00

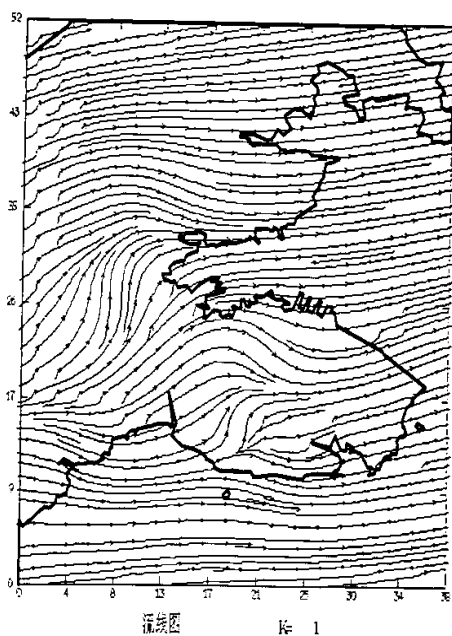


图 2.10 1999-08-14-10:00 流线图
Fig. 2.10 Streamline of simulated area at 10:00

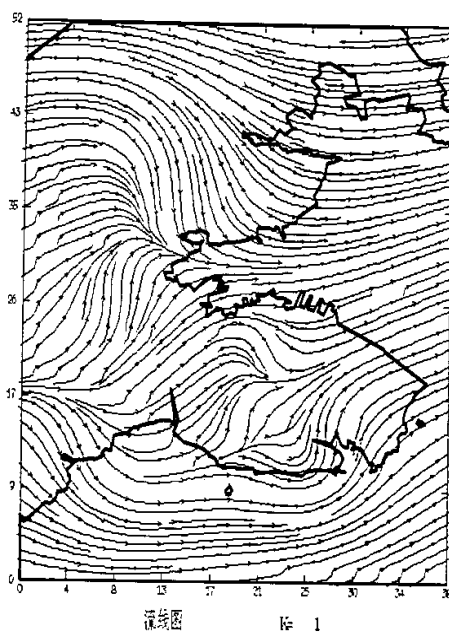


图 2.11 1999-08-14-11:00 流线图
Fig. 2.11 Streamline of simulated area at 11:00

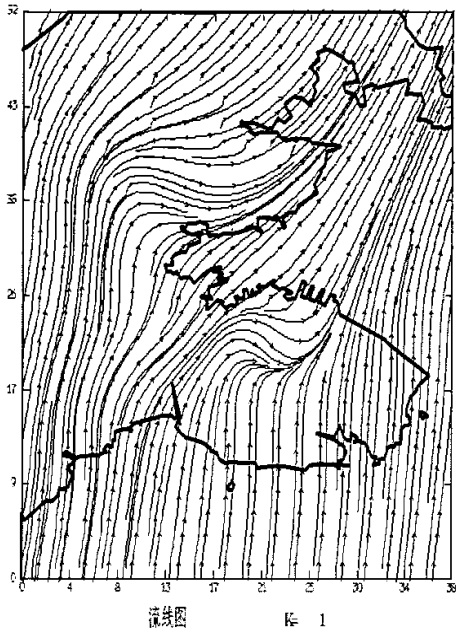


图 2.12 1999-8-14-12:00 流线图
Fig. 2.12 Streamline of simulated area at 12:00

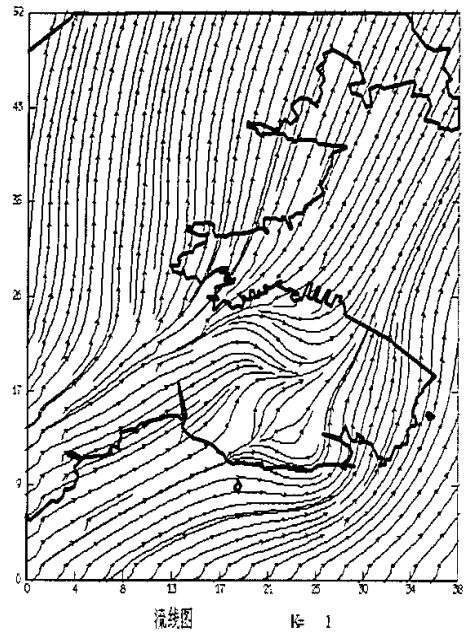


图 2.13 1999-08-14-13:00 流线图
Fig. 2.13 Streamline of simulated area at 13:00

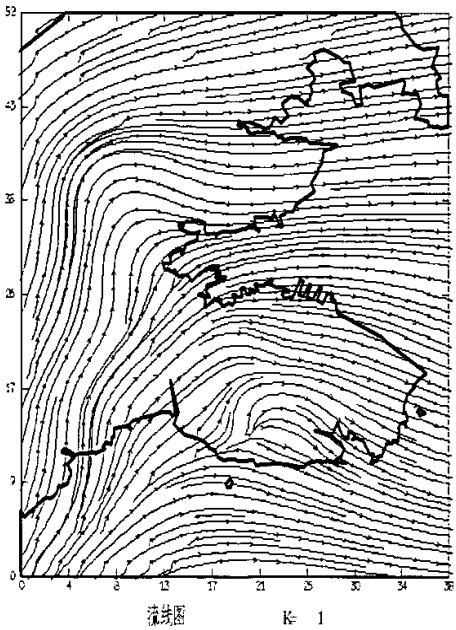


图 2.14 1999-08-14-14:00 流线图
Fig. 2.14 Streamline of simulated area at 14:00

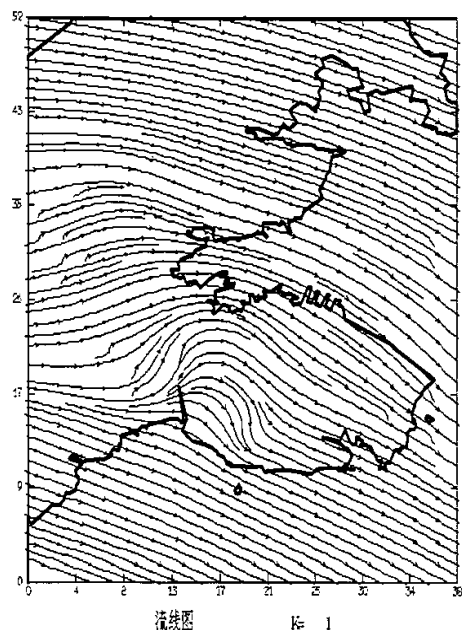


图 2.15 1999-08-14-15:00 流线图
Fig. 2.15 Streamline of simulated area at 15:00

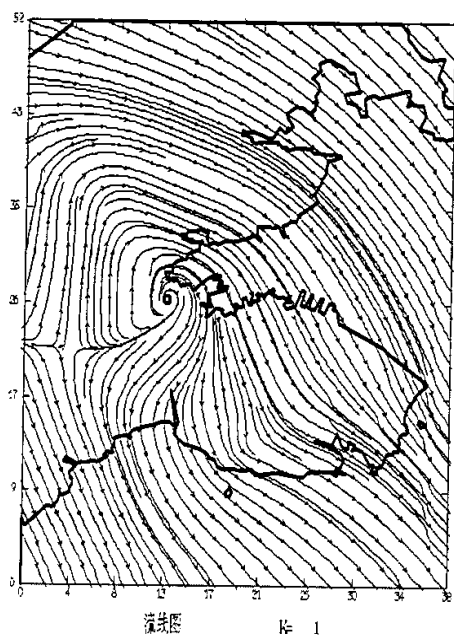


图 2.16 1999-08-14 16:00 流线图
Fig. 2.16 Streamline of simulated area at 16:00

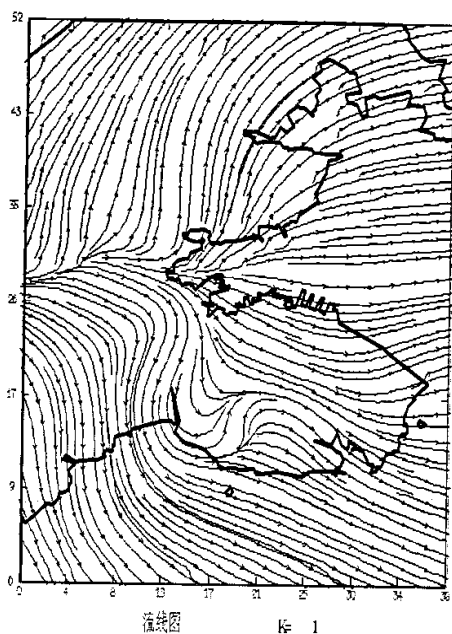


图 2.17 1999-08-14 17:00 流线图
Fig. 2.17 Streamline of simulated area at 17:00

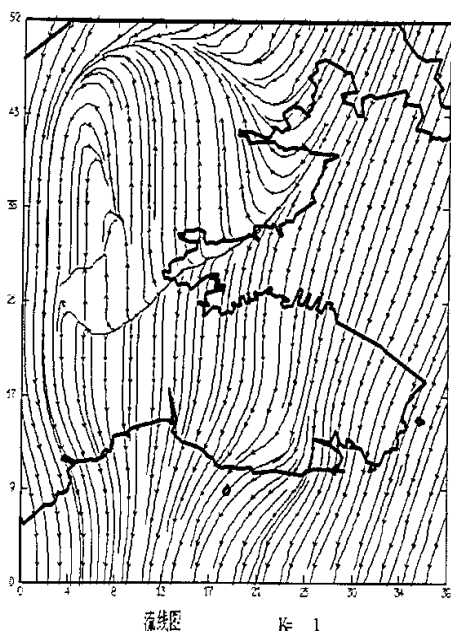


图 2.18 1999-08-14-18:00 流线图
Fig. 2.18 Streamline of simulated area at 18:00

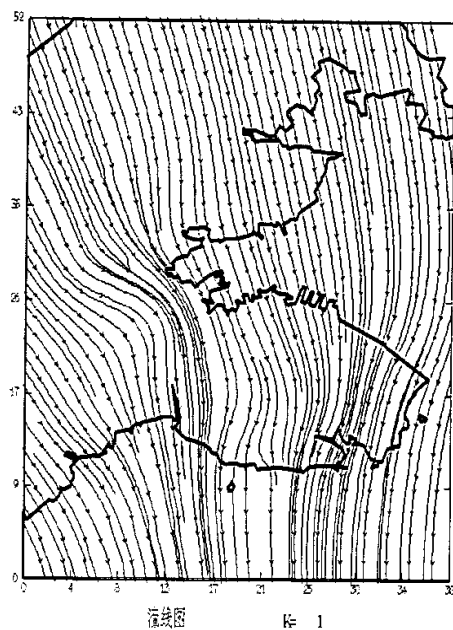


图 2.19 1999-08-14-19:00 流线图
Fig. 2.19 Streamline of simulated area at 19:00

模拟日地面逐时风矢图

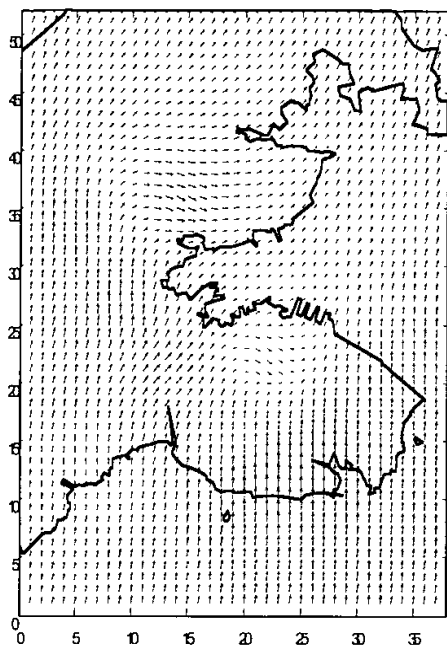


图 2.20 1999-8-14-08:00 风场图

Fig. 2.20 Wind vector of simulated area at 8:00

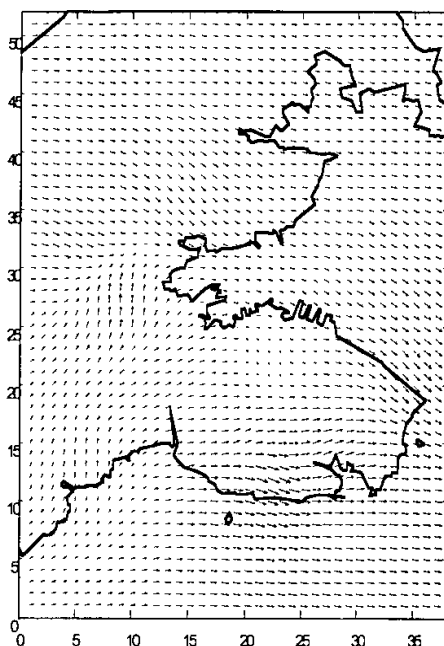


图 2.21 1999-8-14-09:00 风场图

Fig. 2.21 Wind vector of simulated area at 9:00

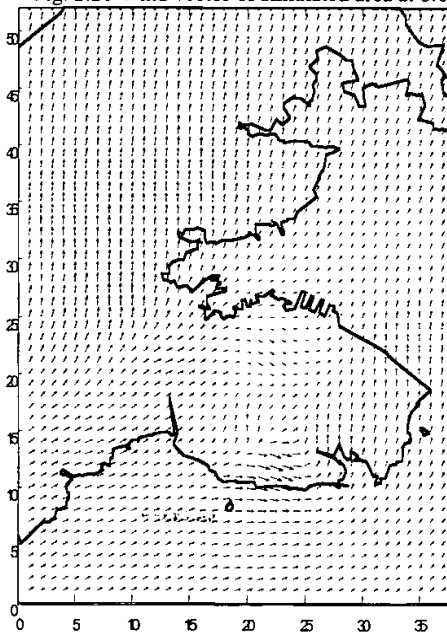


图 2.22 1999-8-14-10:00 风场图

Fig. 2.22 Wind vector of simulated area at 10:00

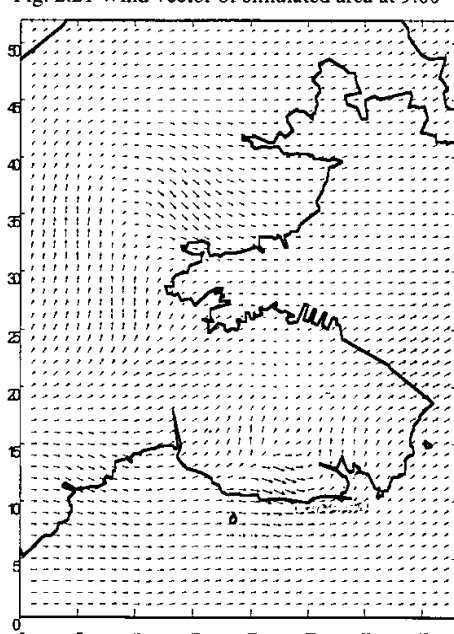


图 2.23 1999-8-14-11:00 风场图

Fig. 2.23 Wind vector of simulated area at 11:00

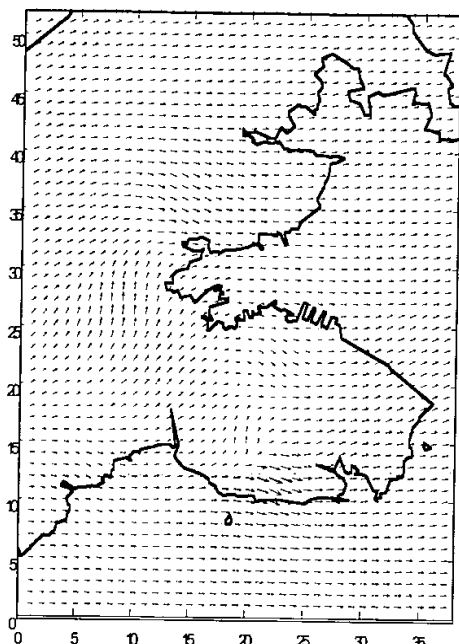


图 2.24 1999-8-14-12:00 风场图

Fig. 2.24 Wind vector of simulated area at 12:00

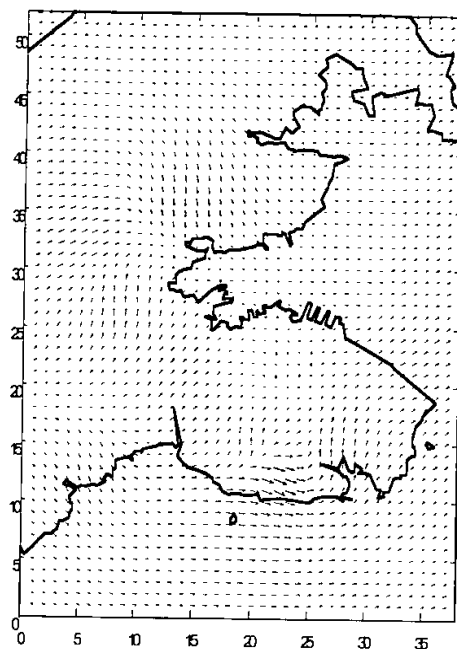


图 2.25 1999-8-14-13:00 风场图

Fig. 2.25 Wind vector of simulated area at 13:00

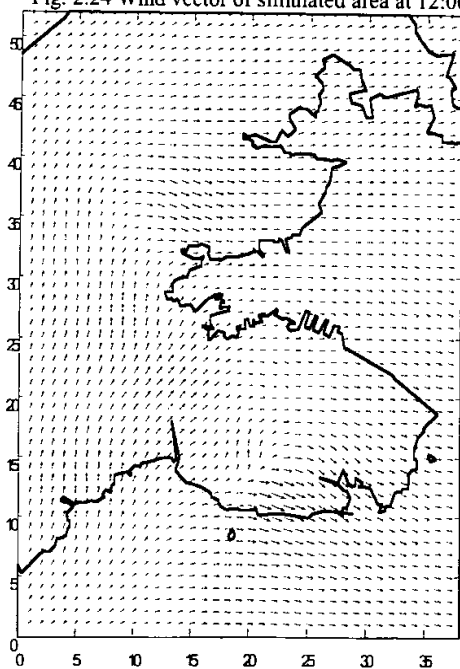


图 2.26 1999-8-14-14:00 风场图

Fig. 2.26 Wind vector of simulated area at 14:00

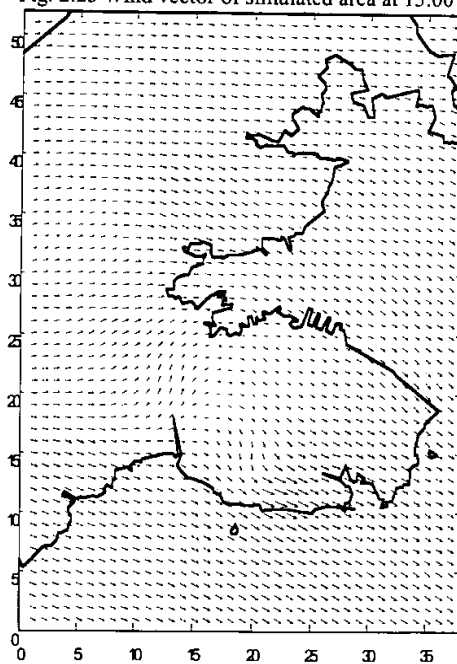


图 2.27 1999-8-14-15:00 风场图

Fig. 2.27 Wind vector of simulated area at 15:00

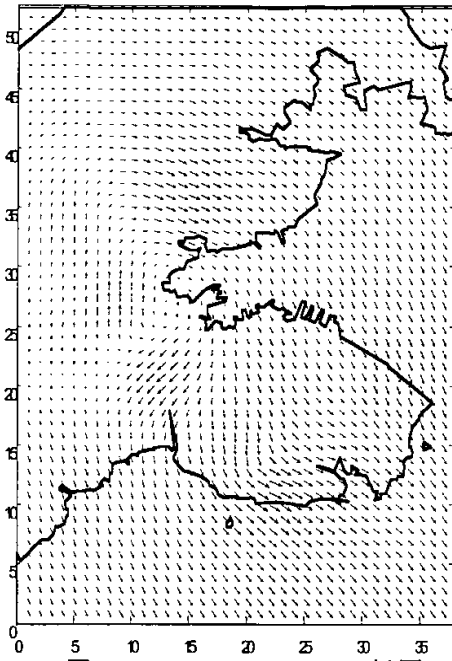


图 2.28 1999-8-14-16:00 风场图

Fig. 2.28 Wind vector of simulated area at 16:00

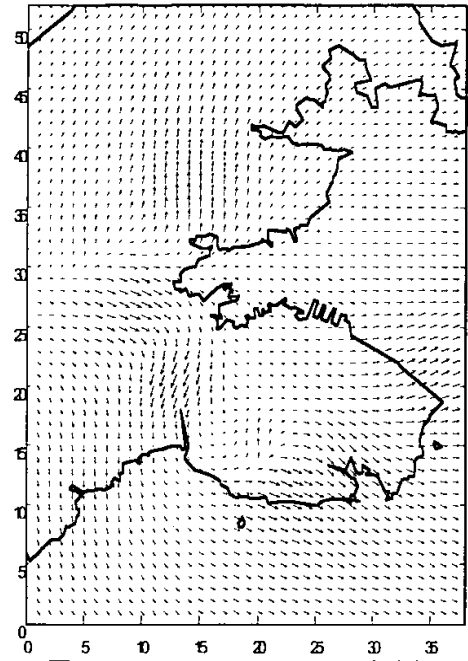


图 2.29 1999-8-14-17:00 风场图

Fig. 2.29 Wind vector of simulated area at 17:00

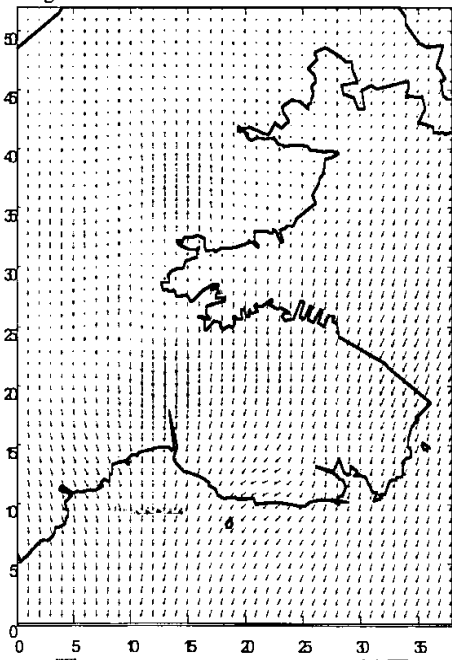


图 2.30 1999-8-14-18:00 风场图

Fig. 2.30 Wind vector of simulated area at 18:00

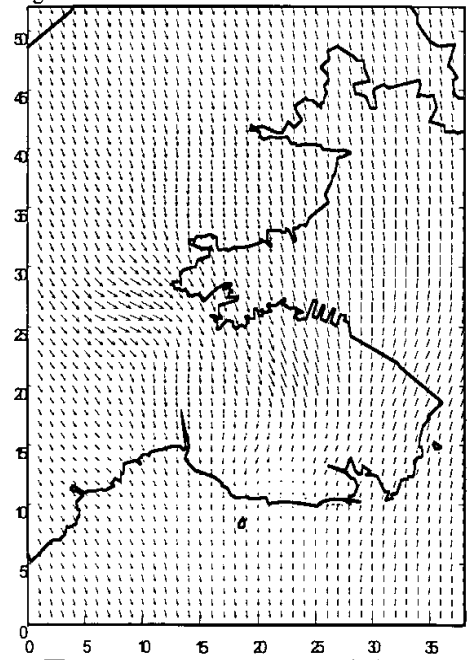


图 2.31 1999-8-14-19:00 风场图

Fig. 2.21 Wind vector of simulated area at 19:00

模拟日地面温度的逐时变化分布图

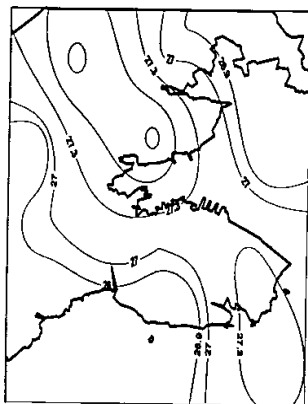


图 2.32 08:00 温度场

Fig. 2.32 Temperature filed of simulated area at 8:00

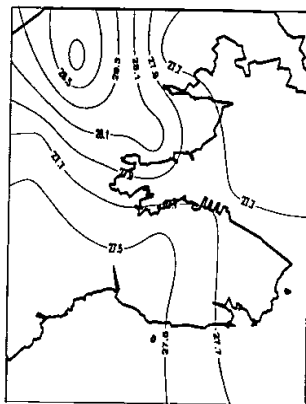


图 2.33 09: 00 温度场

Fig. 2.33 Temperature filed of simulated area at 9:00

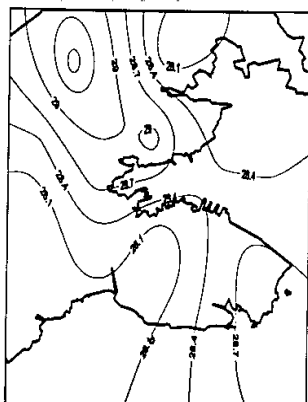


图 2.34 10:00 温度场

Fig. 2.34 Temperature filed of simulated area at 10:00

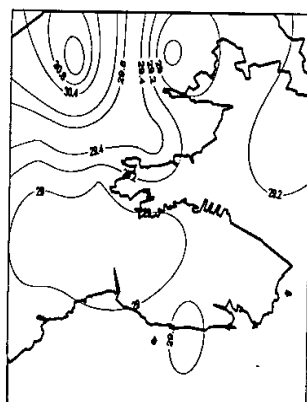


图 2.35 11:00 温度场

Fig. 2.35 Temperature filed of simulated area at 11:00

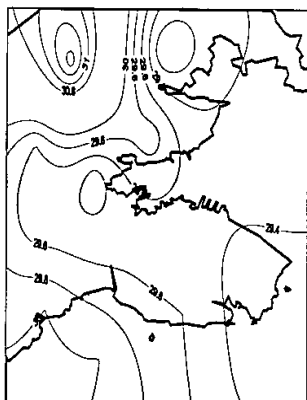


图 2.36 12:00 温度场

Fig. 2.36 Temperature filed of simulated area at 12:00

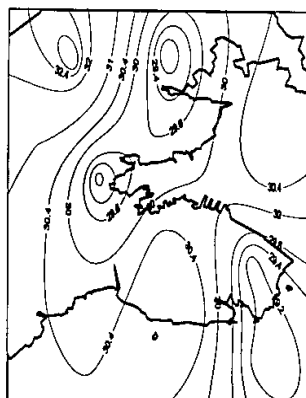


图 2.37 13:00 温度场

Fig. 2.37 Temperature filed of simulated area at 13:00

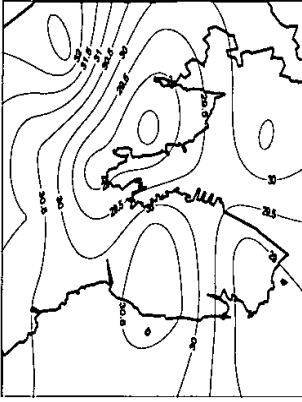


图 2.38 14:00 温度场

Fig.2.38 Temperature filed of simulated area at 14:00

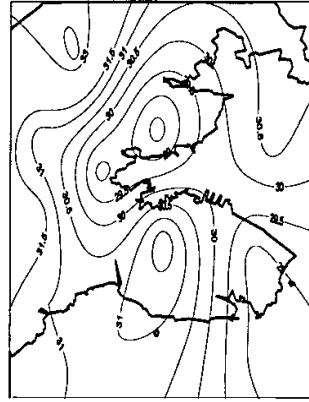


图 2.39 15:00 温度场

Fig.2.39 Temperature filed of simulated area at 15:00

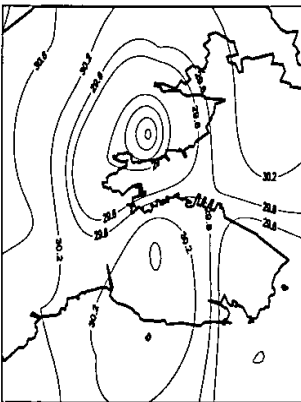


图 2.40 16:00 温度场

Fig.2.40 Temperature filed of simulated area at 16:00

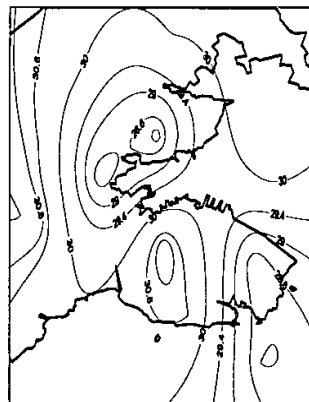


图 2.41 17:00 温度场

Fig.2.41 Temperature filed of simulated area at 17:00

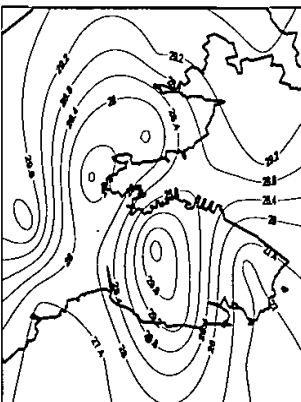


图 2.42 18:00 温度场

Fig.2.42 Temperature filed of simulated area at 18:00

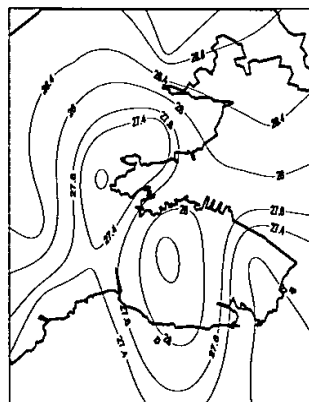


图 2.43 19:00 温度场

Fig.2.43 Temperature filed of simulated area at 19:00

模拟日内湿度逐时的变化（绝对湿度用 PPM 表示），
下图是模拟日的湿度实测值（由相对湿度转换得到）。

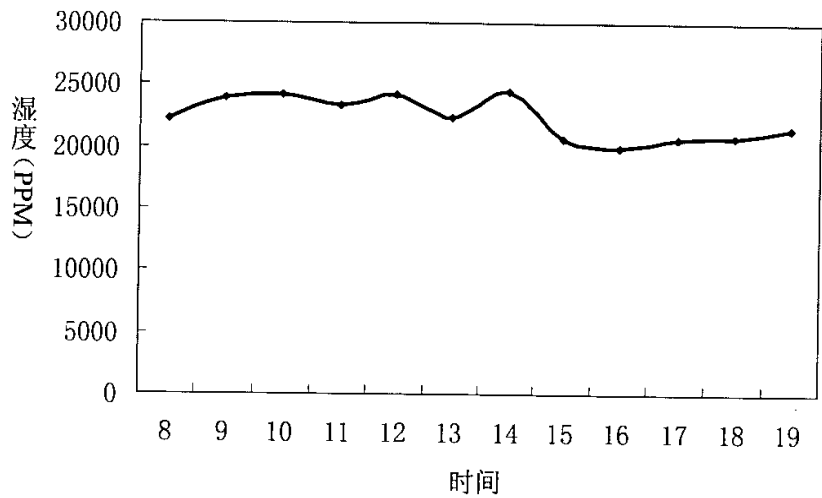


图 2.44 研究区域内相对湿度逐时变化

Fig. 2.44 Change of relative humidity in simulated area hourly

混合层的高度的日变化。

大气边界层的高度与气态污染物的稀释扩散密切相关，大气边界层越高，气相污染物越容易扩散，反之大气边界层越低，气相污染物越不容易扩散。下图是模拟日期两次探空实测结果。

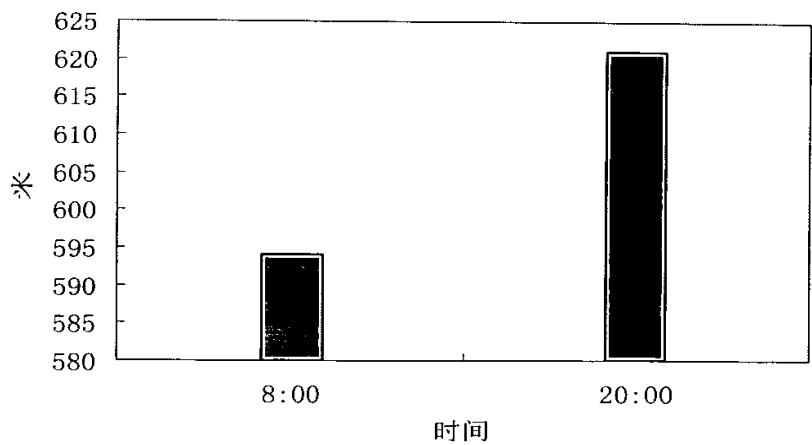


图 2.45 08:00 与 20:00 研究区域内混合层高度对比图

Fig. 2.45 Altitude of mixed layer in simulated area at 8:00 and 20:00

模拟日的太阳地面总辐射值（由直接辐射和散射之和），见图 4.26，地面所受的直接辐射值要大于散射辐射值。

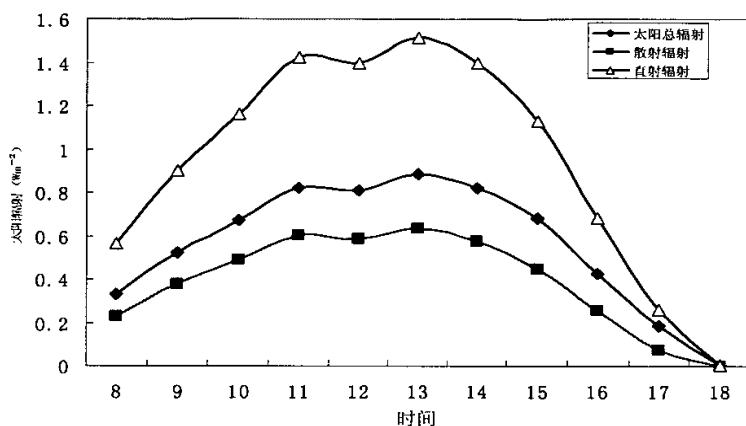


图 2.46 模拟日研究区域内地面太阳辐射变化情况

Fig. 2.46 Change of solar radiation in simulated area in 8,14th 1999

研究区域内地表类型

研究区域内地表可分为六种类型，即：水面、森林、草场、城市、农田和滩涂，其中水面所占的面积最大。约为46%，见图2.47。



水面 森林 草场 城市 农田 滩涂

图 2.47 研究区域内地表类型图

Fig. 2.47 Types of simulated area surface

模拟结果验证

从天气形势图来看，在模拟日中，地面 1000hpa 形势从 08:00 时到 20:00 时风向有由南向北的转换过程，模拟的流线图也揭示出相同的转换过程。选择模拟日 08:00 的实测风场（见图 2.）与同时的模拟结果进行比较，实测点的风向与模拟计算结果基本相同，风速也与实测值相近。对比其它气象场如温度场与实测结果也可以得出相同结论。在模拟区域的东南部，气流变化较大，这主要是由于区域内复杂地势的影响。温度场存在西北高东南低的特征，这是由于西北主要是陆地易受地面辐射的影响，白天近地层温度较高，而东南是海面，海水热辐射较弱近地层温度相对陆地要低一些；混合层高度在早晚变化不显著。。区域内地面所接受的太阳辐射随时间有明显的变化规律，在北京时间 13:00 是辐射量最大，在 18:00 时，降为零，地面所受的直接辐射值要大于散射辐射值。

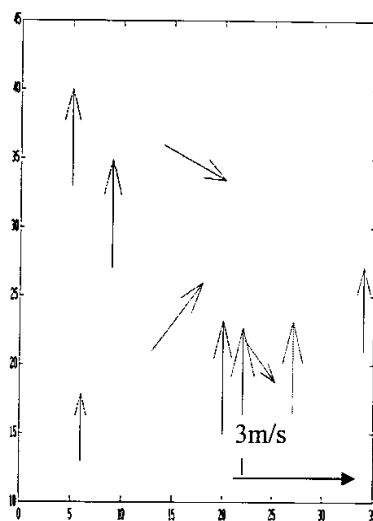


图 2.48 08:00 时研究区域内实测风矢图

Fig. 2.28 Actual wind vector of simulated area at 8:00

2.4 小结

利用中尺度准静力动力学模式所计算得到的气象场与天气形势分析和实测值有较好的一致，在模拟日当天，气象场由于受地势的影响在区域东南部有较大的变化，温度场模拟表明区域的温度存在西北高东南低的分布。区域内混合层早晚的变化较小。区域

内地面所接受的太阳辐射随时间有明显的变化规律，在北京时间 13:00 时辐射量最大，在 18:00 时，降为零。这些说明中尺度准静力动力学模式可以满足光化学污染模拟计算的需要。

参考文献

- [1] 桑建国, 温市耕. 大气扩散的数值计算. 北京: 气象出版社, 1992.
- [2] Clark T L, Hall W D, Banta R M. Two-and three-dimensional simulations of the 9 January 1989 severe Boulder windstorm: comparison with observation. *Journal of Atmospheric Science*, 1994, 51, 2317-2343.
- [3] Anquetin S, Guilbaud C, Chollet J P. Thermal Valley inversion impact on the dispersion of a passive pollutant in a complex mountainous areas. *Atmospheric Environment*, 1999, 33, 3953-3959.
- [4] Savijarvi H, Liya J. Local winds in a valley city. *Boundary Layer Meteorology*, 2001, 100(2): 301-319.
- [5] World Meteorological Organization Climate and Urban Development. Geneva: WMO-NO. 844, 1996.
- [6] Nicholls M E, Pielke R A, Eastman J L et al. Applications of the RAMS Numerical Model to Dispersion over Urban Areas. *Wind Climate in Cities*, 1995: 703-732.

3 污染源排放清单的确定

本章利用污染物排放因子法对研究区域内光化学污染的前体物 VOCs、NO_x 和 CO 排放的时空变化规律进行了研究，建立了复杂地势下三维光化学空气污染模拟模式所需的污染源排放清单。

污染源排放清单的建立是一项十分繁杂细致的工作，需大量的人力、物力和财力，并且存在许多不确定的因素。欧盟^[1]（CORINAIR）、美国^[2]（EPA）各自根据空气质量模式运算的需要，相继开发出了欧洲 20 国和北美地区各类污物的详尽排放清单。国内对污染源排放清单的研究的较少，比较有名的，如 Akimoto^[3]中国大陆 1° × 1° 的 SO₂ 和 NO_x 年均排放清单，白乃彬^[4]的全国 1° × 1° 的 CO₂、SO₂、NO_x、N₂O 和 CH₄ 排放^[5,6]清单，多是大范围分辨率较低的粗略估算，而其他一些城市级详细调查多是涉及 SO₂ 总量控制及酸雨防治方面的。针对国内 VOCs、NO_x 和 CO 排放清单的不完备，结合计算模式的需要。本章着重对人为污染源和植被排放的自然源进行高分辨率估算。

3.1 VOCs、NO_x、CO排放量估算方法

VOCs、NO_x 和 CO 的排放清单的建立是模拟区域光化学污染的基础，本文采用污染物排放因子法建立其排放清单。污染物排放因子是在正常技术经济和管理等条件下，生产单位产品或产生污染活动的单位强度（如重量、体积和距离等）所产生的原始污染物的量。

一般地，模拟区域单位网格内的污染物的排放可由下式获得：

$$EM(i, j, k, l) = F(j, k, l) \times A(i, j, k) \times T(i, j, l) \times C(i, j) \quad (3.1)$$

式中 i 为污染源所在的网格， j 为排放过程， k 为排放时间， l 为排放物种； EM 为排放量， A 是排放方式， F 是与排放方式相关的排放因子， T 为时间分裂因子， C 为化学分裂因子。例如对于同一型号的汽油汽车可当作是一种排放方式，其尾气是一种排放过程，汽油挥发又是一种排放过程，在不同时间的排放量是不同的，对 VOCs、NO_x 和 CO 有不同的排放因子。

由上所述利用排放因子法确定 VOCs、NO_x 和 CO 的排放清单，首先必须对排放源种类（将排放方式和排放过程结合起来）进行科学合理的分类，然后根据每种排放源类型确定排放因子，再对区域网格中每种类型源的排放量进行估算，最后按模式要求对网格内的排放作时间分配和化学分裂。

本文中 SO₂、CO、NO_x 的排放清单参考《大连市 SO₂ 污染及防治对策研究》、《大连市排污申报数据库》、《大连市环境污染统计数据库》。

3.1.1 源分类及排放因子的确定

对污染源进行分类的原则是：将排放过程和行为方式相结合，只要行为方式和排放

过程造成排放方式和排放情况不同，就应确定为不同类型源。比如发电锅炉燃烧无烟煤为一类源，燃煤炉窑燃烧无烟煤则为另一类源，排放因子差异很大。根据所研究区域的实际对其污染源进行分类，见表 4.1。再根据具体源在能源消耗、产品产量等与行为方式相关的数据确定排放因子。能源消耗和产品数量等数据来源于《中国大连环境モデル地区整備計画調査最終報告書》(1999, JICA)^[8]，排放因子的确定参考《工业污染物生产和排放系数手册》^[7]和美国 EPA 的 AP42^[9](<http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/>)数据库中的数据，国内没有的数据才用 AP42 中的数据。

将每个点源和面源的每种源分类的每种污染物单独作为一个记录，记录包括点源和面源所在的网格编号，烟囱高度、上口直径出口温度、出口速度、THC 化学组成比例代码、NO_x 比例代码、排放时间规律代码等。将烟囱高度≥60 米或单台锅炉蒸吨数≥20 吨/小时的污染源确定为点源，其他的视为面源，对点源按中性条件用 Brigs 方法求抬升高度。

对于线源跨网格时作截断处理。

表 3.1 部分污染源分类及代码
Tab. 3.1 Classification and codes of some pollutant source

源类型	源分类	源代码*
点源	石化行业燃煤排放	30600100
点源	电力行业燃煤排放	10100101
点源	化工行业燃煤排放	30130100
点源	钢铁行业燃煤排放	30300900
点源	建材行业燃煤排放	30500300
点源	机械制造行业燃煤排放	30400700
点源	医药行业燃煤排放	3010200
点源	煤气行业排放	10100200
点源	其他行业燃煤排放	68241000
点源	石化行业燃油排放	30600101
点源	电力行业燃油排放	10100100
点源	化工行业燃油排放	30130102
点源	钢铁行业燃油排放	30300901
点源	建材行业燃油排放	30500302
点源	医药行业燃煤排放	30400701
点源	其他行业燃油排放	68241010
点源	石化行业燃气排放	30600103
点源	电力行业燃气排放	10100102
点源	化工行业燃气排放	30130103
点源	钢铁行业燃气排放	30300902
点源	建材行业燃气排放	30500301
点源	其他行业燃气排放	68241011
点源	石油化工行业工艺过程排放	40201500

续表 3.1 部分污染源分类及代码

Tab. 3.1 (continued). Classification and codes of some pollutant source

源类型	源分类	源代码*
点源	其他行业工艺过程排放	68241010
点源	机场排放	27605000
点源	工业燃煤排放	10200300
点源	工业燃油排放	10200400
面源	生活燃烧排放	2104001000
面源	工业工艺过程排放	2102001000
面源	无组织油料挥发排放	2505000000
面源	垃圾处理排放	2610000000
面源	溶剂使用挥发排放	2461800000
面源	天然源排放	2740020000
线源	小汽车汽油蒸发排放	220104017V
线源	小汽车尾气排放	220104017X
线源	中汽车汽油蒸发排放	220104015V
线源	中汽车尾气排放	220104015X
线源	大汽车汽油蒸发排放	223007423V
线源	大汽车尾气排放	223007423X

*污染源代码参照美国 EPA 的编码方式(Source Classification Codes (SCC), <http://www.epa.gov/ttn/chief/codes/>^[10])

3.1.2 时间分配和化学分裂

污染源排放清单中的数据一般是年均排放,无法满足模拟模式高分辨率的要求(一般模式都要求日变化的小时值),因此在年均源排放清单基础上,对其进行时间分配和化学分裂,其时间分裂的依据如下表:

表 3.2 时间分裂依据

Tab. 3.2 .The basis of temporal allocation

源类别	时间分配依据
石化	生产情况
发电	燃料使用发电负荷变化
生活	生活方式习惯、燃料使用情况
工业燃煤	燃料使用、生产时间
工艺过程	生产情况
交通运输	交通流量的变化
天然源	温度太阳辐射变化、以及生物量变化
油料挥发	存贮、装卸、运输、销售情况

3.1.2.1 时间分配

根据以上依据，结合实际测定的情况，本文所选取的时间分配曲线如下表所示。这里列出了 1998 年夏季部分源的日变化曲线。

表 3.3 部分源排放的日变化曲线
Tab3.3. The profile of some pollutant source discharge

源类别\时间	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	合计
生活源	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	1	1	1	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	10
发电	1	1	1	1	1	1	1	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	5	5	4	2	99
工业燃烧	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	24
工艺过程	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	24
石化生产	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	24
油料挥发	1	1	1	1	1	1	1	2	2	3	3	4	4	4	4	4	3	3	2	2	1	1	1	1	51

3.1.2.2 化学分裂

化学分裂依据是实测的各类源中各物种的比例值。对于 VOC，标准做法是测出排放的所有碳氢化合物物种的比例^[11]，根据 CB-IV 机理中 VOC 分类情况，以及测得物种在 VOC 分类中的归属情况，确定 VOC 各分类的比例，从而给出化学分裂曲线。由于国内尚无源排放中详细物种的比例测量结果，因此本文参照美国 EPA 推荐的分裂比例廓线给出相应排放源的分裂比例。

利用 AP42 数据库对适于 CB-IV 机理的 VOCs 的化学分裂一般包括如下步骤：首先在污染源代码分配表中查找污染源代码所对应的污染物代码和廓线代码 (<http://www.epa.gov/ttn/chief/emch/speciation/index.html>)，如内部燃烧发动机（以柴油为原料）燃烧排放其污染物代码为“20200101”，查找排放 VOCs 所对应的廓线代码“1098”，见表 3.4。再在 VOCs-TOG 转换因子表中查其转换因子，见表 3.5。AP4 数据库中提供的排放分裂因子是关于 TOG 的（Total Organic Gases，又称 THC），即总有机气体，包括甲烷和乙烷。一般空气质量模式需要 VOCs（又称 ROG，Reactive Organic Gases），因此需要利用转换因子（Conversion Factor）对其进行转换。再由表 3.6 查得分裂因子，从而得到各种物质的分量，以 FORM 为例： $Emiss_{TOG} * (Split\ Factor / Divisor)$ 所得的是摩尔量， $Emiss_{TOG} * (Mass\ Fraction)$ 是质量。

NO_x、CO 所对应的情况同样处理。

表 3.4 AP4 数据库中 SCC—PROFILE 分配表()
Tab. 3.4 The profile of source classification codesIn AP4

Code	Pollutan	Profile	Code	Pollutan	Profile
...			
20190099	PM2_5	99999	2801500210	VOCs	307
20200101	VOCs	1098	2801500220	VOCs	307
20200101	PM2_5	35602	2801500230	VOCs	307
...			

表 3.5 VOCs—TOG 转换因子
Tab. 3.5 Conversion Factor of VOCs—TOG

Code	Conversion Factor	Code	Conversion Factor
...
20190099	2.00	10100702	1.4
20200101	1.12	10100801	6.8
20200102	1.17	10100901	1.77
...

表 3.6 CB—IV 物种廓线表
Tab. 3.6 The profile of CB-IV species

Profile	Pollutant	Species	Split Factor	Divisor	Mass Fraction
...
1098	TOG	ETH	0.006213904	1	0.1743
1098	TOG	FORM	0.005709348	1	0.17265
1098	TOG	NR	0.010482527	1	0.1578714
1098	TOG	OLE	0.002893959	1	0.0665372
1098	TOG	PAR	0.014575323	1	0.3234164
1098	TOG	TOL	0.000149776	1	0.00993
1098	TOG	XYL	0.000133326	1	0.008225
1098	TOG	ALD2	0.002175308	1	0.0806833
...

表 3.7 按 CB-IV 机理部分源的化学分裂比例
Tab.3.7 Chemical split factor of some pollutant source in CB-IV

污染物代码	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD2	ETH	ISOP
30600100	0.213×10^{-2}	0.294×10^{-1}	6.65×10^{-4}	4.47×10^{-4}	5.89×10^{-4}	8.55×10^{-4}	1.45×10^{-3}	6.69×10^{-5}
10100101	0.819×10^{-3}	0.603×10^{-1}	3.05×10^{-4}	1.63×10^{-4}	1.27×10^{-4}	1.41×10^{-3}	3.04×10^{-5}	4.40×10^{-6}
220104017X	0.134×10^{-2}	0.428×10^{-1}	8.33×10^{-4}	1.35×10^{-3}	3.43×10^{-4}	1.33×10^{-3}	1.63×10^{-3}	1.13×10^{-5}
220104015X	0.135×10^{-2}	0.424×10^{-1}	8.48×10^{-4}	1.33×10^{-3}	3.89×10^{-4}	1.33×10^{-3}	1.66×10^{-3}	1.11×10^{-5}
223007423X	0.900×10^{-3}	0.484×10^{-1}	5.97×10^{-4}	5.75×10^{-4}	4.19×10^{-4}	1.75×10^{-3}	1.78×10^{-3}	1.37×10^{-5}
2505000000	0.349×10^{-3}	0.537×10^{-1}	1.02×10^{-3}	6.25×10^{-4}	1.53×10^{-4}	1.23×10^{-3}	1.07×10^{-5}	0.00×10^0
30130100	0.898×10^{-3}	0.551×10^{-1}	5.35×10^{-4}	3.68×10^{-4}	1.22×10^{-4}	1.48×10^{-3}	0.00×10^0	1.32×10^{-6}

对自然源排放 VOCs, 考虑三种排放物种, 其中异戊二烯是 CB-IV 机理的分类物种, 对萜烯分裂比例为 0.5OLE, 6.0PAR 和 1.5ALD2, 而对其他 VOC 其分裂比例为 8.5PAR 和 0.5OLE, 自然源排放的 NO_x 全部为 NO。

3.1.2.3 空间分布

将经过时间分裂和化学分裂的排放清单, 分摊到给定区域网格内, 对点源按中性气象条件 ($u < 2.0\text{m/s}$, PG-class: D) 用 Briggs 的方法计算抬升高度, 如抬升高度低于气象模式的第一层高度按点源的位置分摊到所在网格作面源处理, 否则按高价点源处理。线源直接按网格边界截断后按网格分摊, 最后对每个网格内各污染源排放求和, 即求得模拟区域内各种污染物按网格的排放量分布。所有点、线、面源分摊完毕后, 按网格对污染物排放量求和。

3.2 固定源排放估算

所谓固定源是指除了流动线源和自然生态源以外的所有工业及民用污染源。本文将其细分为以下几类, 对不同的污染源所采用的估算方法不同, 见表 3.8:

大连市重点企业污染源排污数据库统计了 44 家重点工业污染源、大连市排污申报数据库、环境污染统计数据库统计近千家污染源。

研究表明加油站的排放 VOCs 占有很大量, 因此需对其进行详细分析。

加油站污染主要来自加油站运营过程中汽油蒸发排放的 VOCs。加油站运营分为两个步骤: 给地下油罐加油作业和给机动车补给燃料作业。

1. 给地下油罐加油作业过程中汽油蒸发排放

在给地下油罐加油作业过程中, 油罐内的汽油蒸汽会排向环境空气, 其蒸发损失量由加油方式、油罐构造、汽油温度、蒸汽压及成份等因素决定。加油站的另一个蒸发排

放来自地下油罐的呼吸损失，这种排放每天都在发生；主要归因于地下油罐汽油蒸发和大气压的变化，给地下油罐加油作业的频率越高，呼吸损失越大，因为给地下油罐加油作业过程中新鲜空气进入油罐增强了蒸发作用。

表 3.8 固定源排放估算的处理方法
Tab. 3.8 Method of estimation of stationary source emission.

固定源种类	数据来源	估算方法
燃烧点源排放	大连市排污申报数据库、环境污染统计数据库	电厂等工业锅炉由燃料年消耗量和国内测定的排放因子估算排放量。
燃烧面源排放	大连市排污申报数据库、环境污染条件数据库	茶炉、大灶饮食业等由燃料年消耗量和国内测定的排放因子估算排放量。
生产过程工艺排放	大连市重点企业污染源排污数据库、大连市排污申报数据库、环境污染统计数据库	石化、化工、溶剂生产、钢铁、建材、食品等生产行业，参照 AP42 所给出的排放因子。
油库、加油站储、销排放	大连市年鉴、大连市社会统计年鉴、实际调查资料。	油料的储存、运输、销售等过程，参照 AP42 所给出的排放因子。
工业及民用的溶剂使用排放	大连市年鉴、大连市社会统计年鉴、实际调查资料。	涂料生产、干洗、喷涂等行业，参照 AP42 所给出的排放因子。

2. 给机动车补给燃料作业过程中汽油蒸发排放

在给机动车补给燃料作业过程中，汽油蒸发排放包括置换损失和溢出损失。加油时，机动车油罐内的汽油蒸汽被环境空气置换，其置换损失量由汽油温度、油罐温度、汽油蒸汽压和加油的速率等因素决定。溢出损失包括加油管汽油溢出和加油枪喷嘴滴油等，溢出损失量由加油站商业运作特性、油罐的结构和操作者的技术水平等因素决定。

油库、加油站储、销排放用下面的排放因子：

表 3.9 油品销售 THC 挥发排放因子（%）
Tab. 3.9 Emission factor of THC during sale(%)

加油机付油			量提付油
汽油	柴油	煤油	煤油
0.29	0.08	0.12	0.16

表 3.10 油品贮存 THC 挥发排放因子（%）
Tab. 3.10. Emission factor of THC during store(%)

立式金属罐			浮顶罐
汽油		其他油	不分油品季节
春冬季	夏秋季	不分季	
0.11	0.21	0.01	

生产过程工艺排放、工业及民用的溶剂使用排放的排放因子参考 AP42 中相应部分。不同种类涂料其挥发物成分和多少各不相同，而且使用过程中稀释比例亦不相同。但平均而言溶剂型涂料(油漆)的有机溶剂含量为 50%，水性涂料中有机溶剂的含量为 15%，胶粘剂中有机溶剂的含量为 8.5%。不同种类涂料 VOC 排放因子见表 3.11

表 3.11 不同种类涂料 VOCs 排放因子

Tab. 3.11 Emission factor of some paint

涂料种类	有机溶剂含量 (%)	VOC 排放因子(kg/T)
溶剂型涂料(油漆)	50	500
水性涂料	15	150
胶粘剂	8.5	85

国内目前对加油站的 VOC 排放研究的较少，且没有做过实际监测，本项目直接引用美国国家环保局提供的加油站 VOC 排放因子

表 3.12 加油站 VOCs 排放因子

Tab. 3.12 Emission factor of gas station

排放源	排放因子 (mg/l)	排放因子 (kg/T)
浸没式加油	880	1.17
溅式加油	1380	1.84
呼吸损失	120	0.16
置换损失(非控制方式)	1320	1.76
溢出	80	0.11

表 3.13 燃烧源排放因子 (kg/T)

Tab. 3.13 Emission factor of combustion

燃料	燃烧装置	CO	NO _x	THC
无烟煤	链条往复炉	3.37	5.16	0.18
	炉排沸腾炉	2.66	5.75	0.09
	粉煤炉(非发电)	1.45	6.66	0.1
	水泥立窑	35.94	0.72	0.18
	水泥转窑	9.43	3.63	0.18
	燃煤炉灶	45.32	4.59	0.6
	发电锅炉	3.89	2.94	0.1
	燃煤炉窑	45.32	4.82	0.18
烟煤	链条往复炉	2.47	7.00	0.18
	炉排沸腾炉	1.94	7.94	0.09

续表 3.13 燃烧源排放因子 (kg/T)
Tab. 3.13 (continued) Emission factor of combustion

燃料	燃烧装置	CO	NO _x	THC
无烟煤	粉煤炉（非发电）	1.06	9.45	0.1
	水泥立窑	26.32	1.2	0.18
	水泥转窑	6.91	5.94	0.18
	燃煤炉灶	33.19	6.06	0.6
	发电锅炉	2.85	4.8	0.1
	燃煤炉窑	33.19	6.44	0.18
贫煤	链条往复炉	2.87	6.81	0.18
褐煤	燃煤炉窑	32.29	5.36	0.18
民用煤	燃煤炉灶	10.02	12.18	0.6
柴油	燃油炉灶	8.27	3.39	1.7
	燃油炉窑	10.25	3.15	1.7
	燃油锅炉	0.63	11	1.7
重油	燃油炉灶	0.63	4.53	1.7
	燃油炉窑	10.5	10.67	1.7
	燃油锅炉	0.8	12.15	1.7
液化石油气	燃气炉灶	2.9195	0.3537	0.34
	燃气炉窑	2.9195	0.3537	0.34
管道气	燃气炉灶	1.26	0.153	0.00044
	燃气炉窑	1.26	0.153	0.00044

注：液化石油气，管道气的单位为 (g/m³)

对燃烧点源根据具体点源的实际情况选用表中相应的排放因子，对于生活面源采用民用煤的排放因子。

区域内固定源排放 VOCs 的估算结果见图 3.1，由图可见区域内规定源 VOCs 的分布特征，沿大连湾一带有较大分布，五一广场工业区、北部建材区和大连湾华能电厂也都有较大排放。

区域内固定源年均排放 VOCs 为 573.6 吨；

区域内固定源年均排放 NO_x 为 37965.3 吨；

区域内固定源年均排放 CO 为 25812.6 吨。

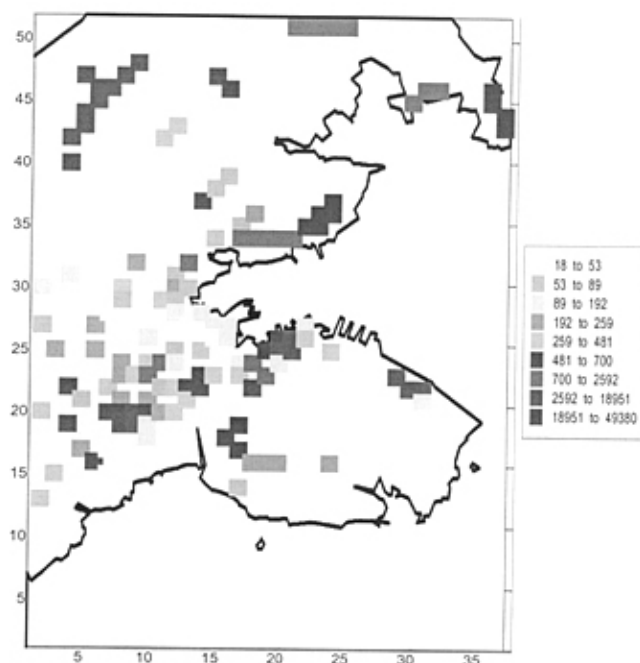


图 3.1 区域内固定源 VOCs 年均按网格排放量

Fig. 3.1 Amount of VOC emission from stationary source in grid in area yearly

3.3 流动线源排放估算

《中国大连环境モデル地区整備計画調査最終報告書》(1999, JICA) 中调查了区域内近 170 条道路, 并结合大连市环境监测中心每年测交通噪声所调查 32 条主要干道的车速车流量等基础数据。将模拟区域范围内的机动车按照车型的大、中、小分为三类, 区域内主干道车辆构成比见图 3.4, 主要交通干线上的车速频数分配见图 3.2, 区域内主干道车流量日变化见图 3.3, 对区域内各条道路上的车辆按类型构成比和车速频数进行加权平均求出三种车型的平均行驶里程数据, 利用三种车型的综合排放因子见表 3.14, 估算出每条道路上的年均排放量, 在网格内进行排放估算。将线源按网格边界截断分摊到各个网格内。估算出的年均排放量见图 3.5。图中可以清楚看出流动源排放的 VOCs 的分布特征, 即主干道上的 VOCs 排放量较大。

$$\text{VOCs}_{\text{mobile}} = 365 \times \sum_{k=1}^2 \sum_{n=1}^5 \sum_{j=1}^4 \sum_{i=1}^{L_j} \left(\frac{N_{ob}}{f_{obj}} \right) r_n u_n t_k E f_k \quad (3.2)$$

N_{ob} 观测期间车流量 (量/小时);

f_{ob} 观测期间车流量占全天的比率;

u_n 车辆速度 (km/hr);

- r_n 车辆速度分配频率;
 t_k 三种车型比率;
 Ef_k 排放因子 (g/Km);
 i 道路条数 ($i=1....170$);
 j 道路种类($j=1,2,3,4$);
 n 速度分段 (0-20, 20-40 , 40-60 , 60-80 80-100 km/hr($n = 1, 2... 5$).);
 k 车辆类型 (大、中、小)。

表 3.14 三种车型在不同速度下地各类污染物综合排放因子 (g/km)
Tab. 3.14 Emission factors for differnent vehicles

车速 (km/hr)	污染物	小车	中车	大车
16	THC	6.09	5.25	3.20
	CO	64.50	53.92	54.25
	NOx	3.14	3.20	6.92
24	THC	4.77	4.13	2.36
	CO	41.58	34.8	38.17
	NOx	2.37	2.47	6.10
72	THC	1.46	1.29	0.91
	CO	9.88	8.31	14.53
	NOx	4.09	3.74	5.66
80	THC	1.67	1.46	0.87
	CO	9.49	7.99	14.96
	NOx	4.81	4.37	6.17

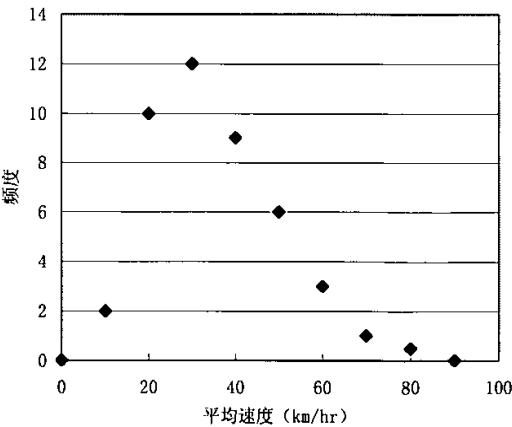


图 3.2 研究区域内车辆速度分配频率
Fig. 3.2 The average frequency of the different velocities

区域内流动源年均排放 VOCs 为 3056.4 吨；
区域内流动源年均排放 NO_x 为 4192.2 吨；
区域内流动源年均排放 CO 为 17348.6 吨。

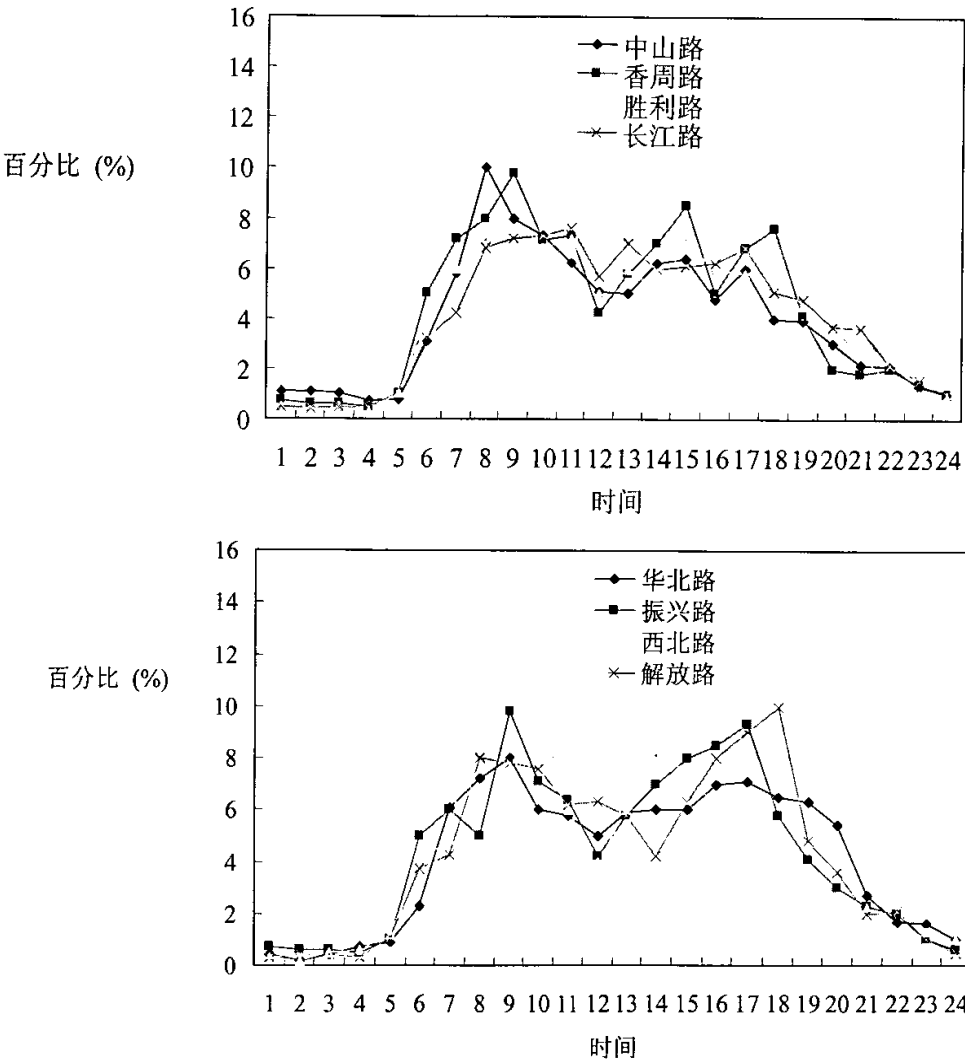


图 3.3 研究区域内典型道路车辆日变化情况
Fig. 3.3 The percentage of vehicles in a representative road during a whole day

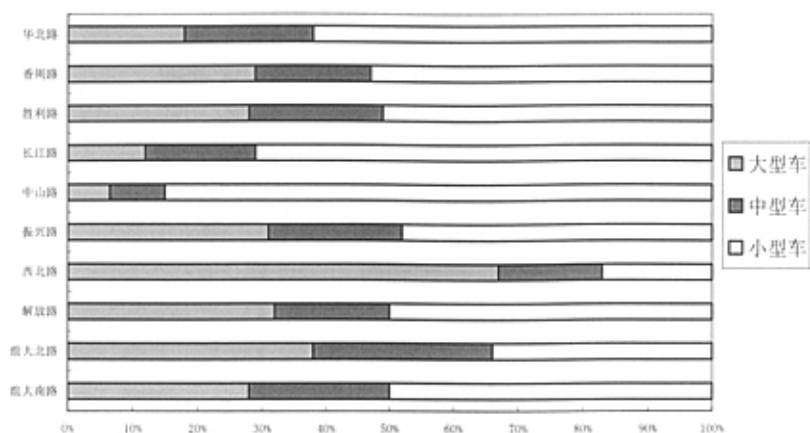


图 3.4 模拟区域内主干道车辆类型构成比例

Fig. 3.4 The proportion of light-duty and heavy-duty vehicles in the four typical roads

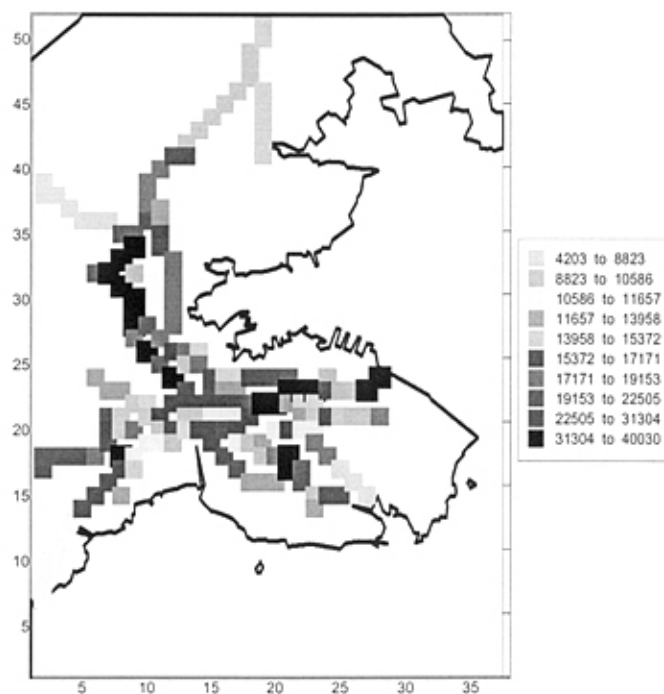


图 3.5 区域内流动源 VOCs 年均按网格排放量

Fig. 3.5 Amount of VOC emission from mobile source in grid in area yearly

3.4 PAHs排放量的估算

多环芳烃 PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)是种类多、分布广、不但可以参与光化学反应，其大部分具有强烈致畸、致癌、致突变作用的化合物。世界各国都将其列为首要控制的有毒有害的大气污染物。美国 EPA 在上世纪 70 年代就确定了优先控制 16 种 PAHs，日本环境厅 1996 年公布的 234 种重点有害大气污染物中大多为 PAHs。因此本文将 PAHs 在研究区域内的浓度分布和排放量进行单独采样分析研究。

在研究区域内按不同功能区选取 15 个采样点位，见图 3.6。分别在采暖期（1998 年 1 月）及非采暖（1998 年 8 月）进行两次采样。样品的采集用大流量采样器。分析方法按日本环境厅大气规划课《有害大气污染物质测定方法手册》（汞、苯并[a] 芘）中规定方法，用二氯甲烷萃取，SHIMADZI 公司的 QP-50000 测定。共分析了 12 种 PAHs 见表 3.15。

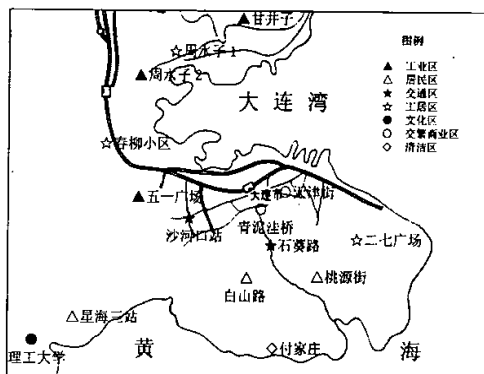


图 3.6 PAHs 采样点的位置
Fig. 3.6 Site of sampling of PAHs

表 3.15 分析 PAHs 的种类
Tab. 3.15 The species of PAHs

化合物名称	英文名	简写
菲	Phenanthrene	PHE
蒽	Anthracene	AN
荧蒽	Fluoranthene	FL
芘	Pyrene	PY
苯并[a] 蒽	Benz[a]anthracene	BaA
苊	Chrysene	CHY
苯并[b] 荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	BbF
苯并[e] 芘	Benzo[e]pyrene	BeP
苯并[a] 芘	Benzo[a]pyrene	BaP
䓑	Perylene	PER
茚并[1,2,3-cd] 芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IND
苯并[ghi] 䓑	Benzo[ghi]perylene	BgP

结果表明, PAHs 的浓度冬季明显高于夏季, PAHs 浓度高的地区为交通繁华区和工业区, PAHs 的浓度分布与大连市的污染源布局相一致。

利用 EPA-454/R-98-014、文献^[12-14]中所提供的因子, 按照 3.2 节、3.3 节所列的流动源、固定源, 包括燃煤、燃油, 进行估算, 估算结果为: 研究区域内 PAHs 年排放量为 9940 吨。其中燃煤排放为 5500 吨, 燃料油燃烧排放 1200 吨, 流动源, 即汽车尾气排放为 3040 吨, 柴油机排放 140 吨, 各类工艺过程排放 40 吨。见图 3.8 研究区域内 PAHs 排放量估算比例。

利用非负约束因子分析法^[15], 对研究区域内大气中 PAHs 污染物的来源进行分析研究, 见表 3.16。参考各类源的排放特征, 得出如下结论: 冬季 PAHs 有 87% 主要来源于燃煤, 13% 来源于机动车相关的流动源; 夏季 PAHs 有 57% 来源于汽油车尾气, 27% 来源于柴油车, 16% 来源于与煤相关的排放。

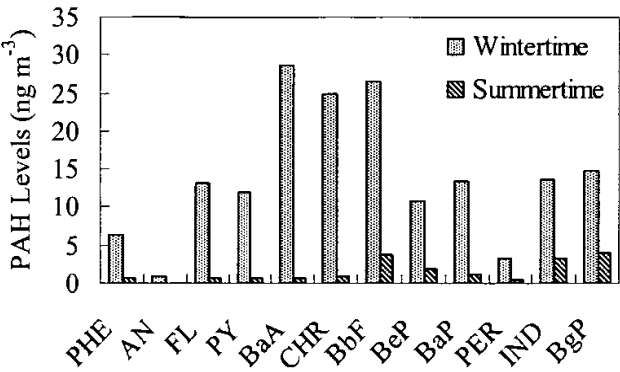


图 3.7 研究区域内冬夏两季 PAHs 的浓度对比
Fig. 3.7 Average concentration of PAH levels in simulated area

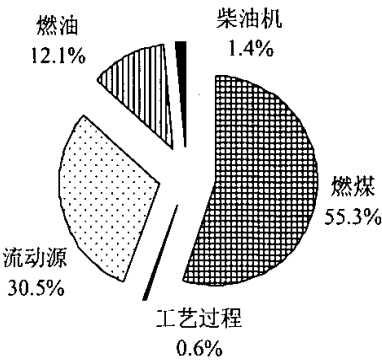


图 3.8 研究区域内 PAHs 排放量估算比例
Fig. 3.8 Estimated source contributions to PAHs

表 3.16 非负约束因子分析法的计算结果
 Tab. 3.16 The result from factor analysis models with nonnegative constrains

PAHs	决定因子系数							
	冬季			夏季				
	1	2	3	1	2	3	4	5
PHE	0.08	0.90	0.99	0.57	0.82	0.89	0.92	1.00
FL	0.80	0.98	1.00	0.21	0.80	0.82	0.98	0.99
PY	0.89	0.97	1.00	0.55	0.96	0.96	0.96	0.96
BaA	0.97	0.99	1.00	0.71	0.90	0.98	0.99	0.99
CHR	0.97	0.99	1.00	0.93	0.98	0.98	0.98	0.98
BbF	0.99	0.99	0.99	0.88	0.98	0.98	0.98	0.99
BeP	0.95	0.97	1.00	0.83	1.00	1.00	1.00	1.00
BaP	0.97	1.00	1.00	0.88	0.95	0.97	0.98	1.00
IND	0.99	0.99	0.99	0.88	0.98	0.99	0.99	0.99
BgP	0.99	0.99	0.99	0.88	0.97	0.99	0.99	0.99
累积方差(%)	97.3	99.5	99.9	93.3	98.4	99.0	99.5	99.7
Exner 函数	0.034	0.007	0.003	0.077	0.014	0.009	0.007	0.004

3.5 自然源排放估算

自然源 VOCs 排放一直是国内外大气环境化学领域倍受关注的研究内容，因为自然源排放的 VOCs 量大、活性强在大气光化学和全球碳循环过程中具有重要作用。目前常用的方法是源调查法，其具体做法是通过测定植物排放因子并结合植物生物量数据进行估算。Simpson^[16]和 Guenther^[17]分别用此法对欧洲和全球自然源排放的 VOCs 年均值进行估算，但其结果的精确度不适于城市级的模式要求。本文对源调查法进行了改进，可获得具有高分辨率适于城市级 VOCs 自然源排放时空分布。参考美国 EPA 的方法，美国 EPA 用于估算天然源排放的模型共有如下三种：BEIS-2(Biogenic Emission Inventory System-2)、PCBEIS2.2(The Personal Computer version of the Biogenic Emission Inventory System-2.2)和 BIOME(Biogenic Model for Emissions)。BEIS-2 是最适宜用于估算某一地区时间分辨的天然源排放的模型，它把植被类型共分为 75 种树种、17 种农作物和市区草地三大类。BEIS-2 用于计算这三大类植被类型的三种 VOC（异戊二烯，萜烯和其它 VOCs）和 NO 排放量。其用于计算树种的排放速率大部分基于 Guenther 的研究。

3.5.1 估算方法

植物叶排放是自然源，其他源如海洋、土壤等排放合计只占自然源排放总量的百分之几^[18-20]，本文重点讨论植物叶排放 VOCs 的估算。

植物排放 VOCs 除了与种类合土壤等因子有关外，还受环境因素的影响，对于短期变化规律而言，主要受叶面温度和光合有效辐射（PAR Photomorphogenetically Active

Radiation) 的影响。通常的算法如下:

$$I = I_s \times \gamma = I_s \times C_L \times C_T \quad (3.3)$$

C_L 、 C_T 分别为 PAR 和叶温度校正因子, I_s 是标准状态下的排放率。对于区域来说 I_s 可用下式表示:

$$I = \sum_{k,i} A_{k,i} D_{k,i} \sum_j \left(\int_{\Delta t} \varepsilon_{i,j} \gamma_{i,j}(t,k) dt \right) \quad (3.4)$$

式中 $A_{k,i}$ 为第 k 个网格内第 i 种植物的面积; $D_{k,i}$ 为第 k 个网格内第 i 种植物叶生物量密度(g/m^2 , 干重); $\varepsilon_{i,j}$ 为第 i 种植物的第 j 种 VOCs 的标准排放因子(以 C 计, $\mu\text{gCg}^{-1}\text{h}^{-1}$), 即在叶子温度为 30°C 和光合有效辐射通量 PAR 为 $1000 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 时的排放因子; $\gamma_{i,j}(t,k)$ 是第 i 种植物于 t 时刻在第 k 个网格上排放第 j 种 VOCs 环境校正因子, 它是叶温度和 PAR 的函数。

本文将自然源 VOCs 分为异戊二烯、萜烯和其他 VOCs 三种, 不考虑不同植物受环境影响的差异, 对三种 VOCs 可由以下各种分布计算环境校正因子。

对于异戊二烯:

$$\gamma = C_L C_T \quad (3.5)$$

$$C_L = \frac{\alpha c_{L1} Q}{\sqrt{1 + \alpha^2 Q^2}} \quad (3.6)$$

$$C_T = \frac{\exp \frac{c_{T1}(T - T_s)}{RT_s T}}{1 + \exp \frac{c_{T2}(T - T_m)}{RT_s T}} \quad (3.7)$$

式中, C_L 和 C_T 分别为 PAR 和叶温度校正因子; Q 为叶吸收的 PAR ($\mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$), T 为叶温度 (K); T_s 为标准条件下的叶温度, 为 303K , R 是气体常数, 其值为 $8.314 (\text{Jk}^{-1}\text{mol}^{-1})$, α 、 c_{L1} 、 c_{T1} 、 c_{T2} 和 T_m 是经验参数, 由实测数据确定, 其值分别为 0.0027 、 1.066 、 95000Jmol^{-1} 、 230000Jmol^{-1} 和 314K 。

对于萜烯和其他 VOCs:

$$\gamma = \exp[\beta(T - T_s)] \quad (3.8)$$

式中, T 和 T_s 同上, β 为经验参数, 值为 0.09K^{-1} 。

可见要获得高时空分辨率的源排放清单, 关键要有高分辨率的叶温度和 PAR 数据。本文用近地气温代替整个植物冠层内的平均叶温度, 由实测的太阳辐射量(单位:

Wm^{-2}) 转换成太阳光合有效辐射 (PAR, 单位: $\mu molm^{-2}s^{-1}$), 光合有效辐射 (PAR) 是指能为绿色植物用来进行光合作用的那部分太阳辐射, 由于我国目前尚无 PAR 的常规观测台站, 所用的 PAR 需由气候学计算。具体做法为^[21-24]: 首先根据太阳总辐射在全波段的辐射照度 Q (Wm^{-2}) 估算出光合有效辐射照度 Q_{PAR} (Wm^{-2}), 见表 3.17 中大连地区模拟日的太阳辐射的实测。值然后把 Q_{PAR} (Wm^{-2})

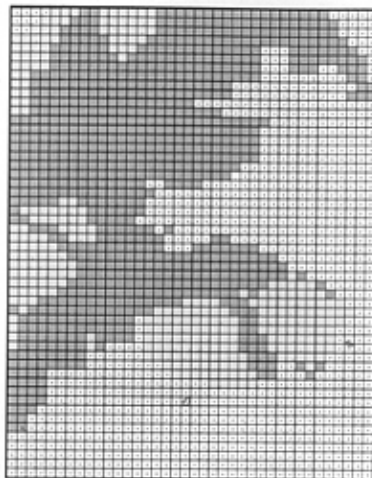


图 3.9 研究区域内的植物分布图

Fig. 3.9 The distribution of planta in area

换算成 U_{PAR} ($\mu molm^{-2}s^{-1}$)。

$$Q_{PAR} = \eta Q \quad (3.9)$$

η 为光合有效系数

$$U_{PAR} = \mu Q_{PAR} \quad (3.10)$$

μ 为单位 PAR 能量所具有的量子数

η 与其所在地理位置和季节有关, 这里取 0.5, μ 取 4.55

一般而言,

$$U_{PAR} = 2.275Q \quad (3.11)$$

3.5.2 估算结果

采用美国国家环保局AP42的各类植被各种VOCs、NO标准排放因子, 见表3.18。

根据各类植被平均生物量密度^[25]、标准排放因子和叶面积指数, 估算出区域内 VOCs 排放量^[27-32], 见图 3.12。

根据《辽宁省植被分布图》^[26], 研究区域内的植被主要为刺槐人工林、崖椒灌丛、日本黑松人工林等, 见图 3.9。

表 3.17 1999 年 8 月 14 日 大连地区太阳辐射实测值
Tab. 3.17 The actual value of solar radiation

时间	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
温度 (℃)	26.9	27.6	27.9	28.7	29.0	29.0	29.3	30.0	29.8	29.9	29.3
直射辐射* Wm^{-2}	0.333	0.522	0.672	0.819	0.811	0.883	0.822	0.683	0.428	0.186	0.008
散射辐射** Wm^{-2}	0.231	0.378	0.492	0.603	0.586	0.633	0.575	0.45	0.256	0.075	0
总辐射 Wm^{-2}	0.564	0.9	1.164	1.422	1.397	1.517	1.397	1.133	0.683	0.261	0.006
$U_{PAR} \mu molm^{-2}s^{-1}$	1.283	2.048	2.648	3.236	3.179	3.45	3.179	2.578	1.555	0.594	0.013

注：*、** 直射辐射、散射辐射的数据来自实测值

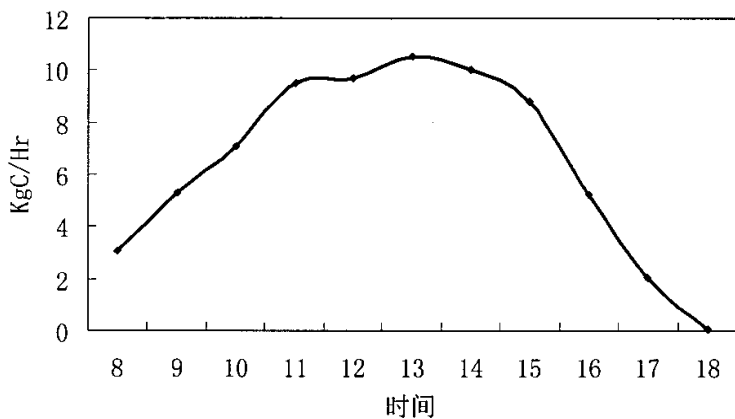


图 3.10 区域内 ISOP 在 1998 年 8 月 14 日排放量变化曲线
Fig. 3.10 The curve of emission of ISOP

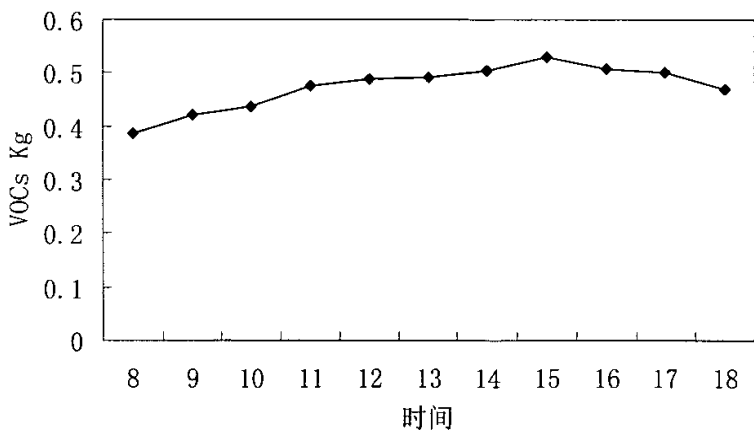


图 3.11 网格内 (18,29) 1998 年 8 月 14 日排放 VOCs 时变化图。
Fig. 3.11 The curve of VOCs emission in grid (18,29)

表 3.18 各类植被各种 VOCs、NO 标准排放因子 单位: $\text{Mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$

Tab. 3.18 Emission factor of some plants

树种	美国EPA对应树种	异戊二烯	萜烯	其它VOC	NO
黎蒴	Casp	43	43	694	4.5
阔叶树	Harf	8730	436	882	4.5
针叶树	Conf	1550	1564	1036	4.5
针阔混交	Utre	5140	1000	959	5
经济林	Macl	43	43	694	4.5
灌木	Scru	38	95	57	58

*速生阔叶树归于阔叶树，计算时标准排放因子与阔叶树的相同

自然植被所排放 VOCs 受太阳辐射的影响表现出明显的日变化规律,如图 3.10 所示, ISOP 在正午时排放量最高,在夜晚迅速降为零。这可以从式 (3.6) 中得到解释,因为 ISOP 排放的校正因子 C_L 是太阳有效辐射量的函数,在晚间太阳有效辐射量 Q 为零,所以 ISOP 的排放量也为零。图 3.11 为网格 (18, 29) 内模拟日内 VOCs 的变化图,网格 (18, 29) 内 VOCs 包括 ISOP、萜烯和其他烯,由式 (3.8) 可以看出,植被萜烯和其他烯排放校正因子是温度的函数,因此其排放量随温度而变化,早晚温度低排放量低,中午温度高排放量也高。在夜晚仍有排放,并不为零。

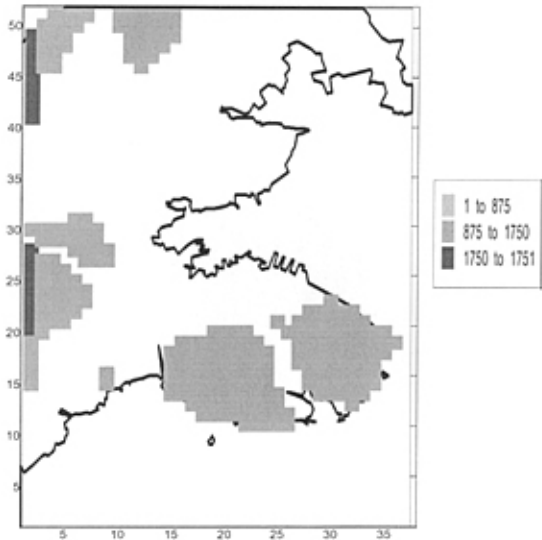


图 3.12 区域内自然源 VOCs 年均按网格排放量
Fig. 3.12 VOCs amount of emission from plants yearly

区域内的植被比较单一，面积也较小。所排放的 VOCs 相对较少；排放的位置直接与植被所在区域对应。

区域内自然源年均 VOCs 排放量为 256.5 吨，其中异戊二烯 57.4 吨；

区域内自然源年均 NO 排放量为 107.5 吨。

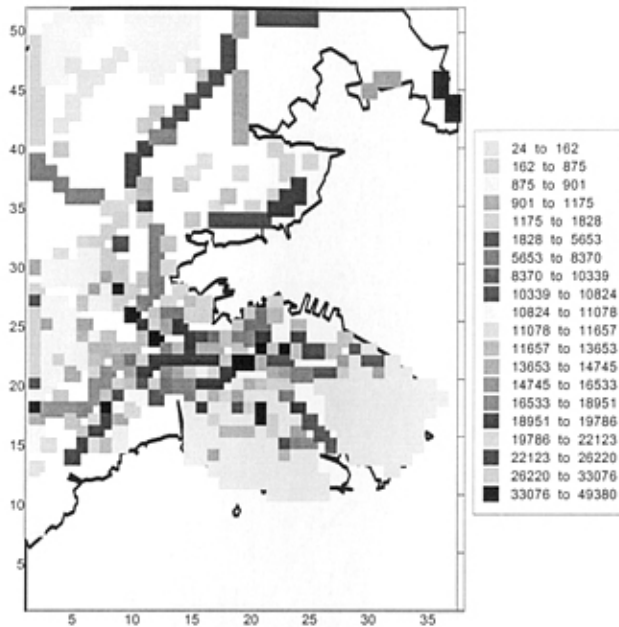


图 3.13 区域内 VOCs 年均按网格排放量

Fig. 3.13 VOCs emission in reaserch area in grid yearly

将固定源、流动源和自然植被等三类源所排放的 VOCs 按网格进行叠加累计，得到研究区域内 1999 年的年均 VOCs 排放分布图，见图 3.13。从图中可以看出 VOCs 的排放有四个高值区。研究区域北部的华能电厂附近、大连湾沿岸的甘井子工业一带、五一广场附近和青泥洼桥附近。华能电厂年耗煤量将近占研究区域内的年燃煤量的一半，煤燃烧排放大量的 VOCs；大连湾沿岸甘井子工业区是石化行业集中区，石化行业生产过程所排放物中含有大量 VOCs；五一广场是工业和交通混和区，工业过程和机动车尾气的共同作用形成该地区的大量排放；青泥洼桥是交通繁华区，是多条主干线的交通枢纽，车流量很大，因此也构成一个高值区。

按照上述方法所估算的 VOCs 是每个网格上年均排放量，单位为 Kg/a，为适合数值模式所要求的各类物种 g/min 单位，需进行如下变换：

首先对各类源进行时间分配、化学分裂，得到其小时排放均值，进而得出 g/min。

3.6 源排放估算清单的验证

对各类源排放清单的验证是一项很复杂的工作，比较有效的方式是通过模式计算所得的某种特征物质与其实测值比较来反过来验证排放清单的精度。即将模式计算作为一种反馈机制验证排放清单。

以 VOCs 为例，具体做法是将其源排放清单输入大气平流—扩散模式中（详见第四章），在连续方程中去除化学反应项，即在模式中不考虑化学反应模块，把 VOCs 当作不参加反应的物质，只考虑其在区域内的空间扩散行为，计算出 VOCs 在模拟日内气象条件下的时空分布，再与某指定点的实测值进行对比来进行检验。

大连市环境监测中心在研究区域内的甘井子地区设有 VOCs 的自动监测站，具体在网格（23，36）内。每天 24 小时进行连续监测，监测采用法国 Environment S.A. 公司的 VOC71-MPID 系列仪器设备，其工作原理为光化离子探测色谱法。

模拟日内的估算值与实测自动监测值对比，见图 3.14。

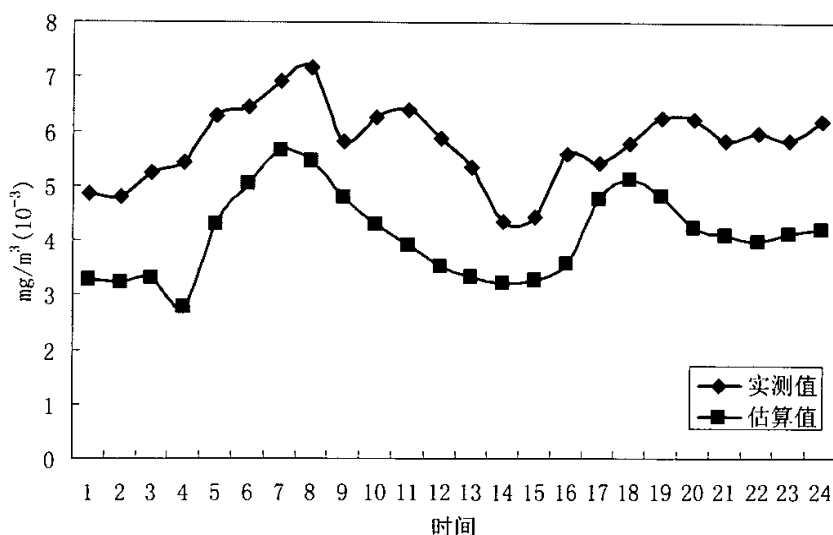


图 3.14 研究区域内甘井子自动监测站所在网格内 VOCs 估算值与实测值对比图
Fig. 3.14 Comparison of actual value and estimated value of VOCs in Ganjingzi cell

从图中可以看出，估算的浓度值要低于实测值。这是因为：一方面，是估算方法上不可避免的可能产生误差，如排放因子的准确性，污染源统计的全面性，污染源排放行为的正确性；另一方面，估算值是网格四个顶点计算值的均值，而实测值是空间上一点的值。

图中估算值和实测值都具有明显的双峰特征,因为区域内的电厂、居民生活和流动源的汽车等排放在一天之内都具有明显的双峰变化(见参见 3.3 表)。

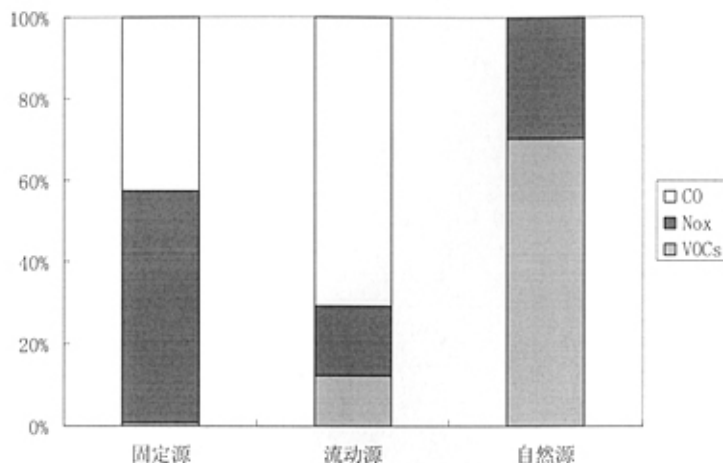


图 3.15 区域内各类源年均排 VOCs、NOx 和 CO 所占的比例

Fig. 3.15 Estimated different sources contributions to VOCs, NOx and CO

3.7 小结

本章利用污染物排放因子法,估算出了模拟区域 VOCs、NOx 和 CO 的排放量,进一步做出了适于模式需求的高时空分辨率、高化学分辨率的排放源清单。

1、结果表明研究区域内,在 1999 年排放 VOCs 3886.5 吨,其中固定源排放 573.6 吨占总量的 15%,流动源排放 3056.4 吨占总量 9.9%,植被排放的自然源为 256.5 吨占总量 7%。流动源排放占绝大部分。

研究区域内,1999 年 NOx 排放总量为 42265 吨,其中固定源排放 37965.3 吨占总量的 89.8%,流动源排放 4192.2 吨占总量 9.9%,植被排放的自然源为 107.5 吨占总量 0.25%。固定源排放占绝大部分。

研究区域内,1999 年 CO 排放总量为 43161.2 吨,其中固定源排放 28512.6 吨占总量的 59.8%,流动源排放 17348.6 吨占总量 40.2%,植被不排放 CO。固定源比流动源排放量要大一些,参见图 3.15。

2、植被自然源在一天正午时排放量高,在夜晚迅速降低;流动源排放受车流量的影响也表现出白天高夜间低的规律。

3、研究区域内 PAHs 的浓度冬季明显高于夏季,PAHs 浓度高的地区为交通繁华区和工业区,PAHs 的浓度分布与大连市的污染源布局相一致。

冬季 PAHs 有 87%主要来源于燃煤,13%来源于机动车相关的流动源;夏季 PAHs

有 57%来源于汽油车尾气，27%来源于柴油车，16%来源于与煤相关的排放。

4、VOCs 的估算浓度值与实测值（在甘井子自动监测站网格内）对比表明，估算值要低于实测值。

参考文献

- [1] http://reports.eea.eu.int/92-9167-102-9/en_topic8-1997.pdf.
- [2] <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/>.
- [3] Akimoto H. Distribution of SO₂, NO_x and CO₂ emissions from fuel combustion and industry activities in Asia with 1° × 1° resolution. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(2), 213-225.
- [4] 白乃彬, 中国大陆 CO₂、SO₂和 NO_x 1° × 1° 网格排放估计, 中国大气臭氧变化及其对气候环境的影响(一), 北京: 气象出版社, 1996.
- [5] Li Y F, Zhang Y J, Cao G L et al. Distribution of seasonal SO₂ emissions from fuel combustion and industrial activities in Shanxi, China, with 1/6° × 1/4° longitude/latitude resolution, *Atmospheric Environment*, 1998, 33, 257-265.
- [6] Tan Q W L, Chameides D, Streets T et al. An evaluation of TRACE-P emission inventories from China using a regional model and chemical measurements, *Journal of Geophysical Research*, 109, D22305, doi:10.1029/2004JD005071.
- [7] 国家环境保护局科技标准司. 工业污染排放系数参考手册. 北京: 中国环境出版社, 1996.
- [8] 《中国大连环境モデル地区整備計画調査最終報告書》(1999, JICA) .
- [9] <http://www.epa.gov/ttn/chief/emch/speciation/index.html>.
- [10] <http://www.epa.gov/ttn/chief/codes/>.
- [11] 胡泳涛. 区域空气质量及其影响因素研究: (博士学位论文). 北京: 北京大学, 2000.
- [12] Li, C. T.; Mi, H. H.; Lee, W. J.; You, W. C.; Wang, Y. F., 1999. PAH emission from the industrial boilers. *Journal of Hazardous Materials* 69, 1-11.
- [13] Yang, H. H.; Lee, W. J.; Chen, S. J.; Lai, S.O., 1998. PAH emission from various industrial stacks. *Journal Hazardous Material* 60(2), 159-174.
- [14] Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T., 1993. Source of fine organic aerosol 2. noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology* 27, 636-651.
- [15] Rachdawong P, Christensen E R. Determination of PCB sources by a principal component method with nonnegative constraints. *Environmental Science and Technology*, 1997. 31, 2686-2691.
- [16] Simpson D, Winiwarter W, Borjesson G et al. Inventorying emission from nature in Europe. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(7):8113-8152.
- [17] Guenther A, Hewitt C N, Erickson D et al. A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100(5): 8873-8892.
- [18] Lamb B. A national inventory of biogenic hydrocarbon emission. *Atmospheric environmental*, 1987, 21(87):1695-1705.
- [19] Guenther A. Seasonal and spatial variations in natural volatile organic compound emission. *Ecological Application*, 1997 7(1):34-45.

- [20] Guenther A, Geron C, Pierce T et al. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(12):2205-2230.
- [21] 周允华, 项月琴, 栾禄凯. 光合有效量子通量密度的气候学计算. *气象学报*. 1996, 54 (4): 447-455.
- [22] 鞠喜林. 晴空条件下光照度和辐射照度的关系. *太阳能学报*, 1999, 120 (2) 190-194.
- [23] 蒙特思 J. L. 主编. 卢其尧, 江广恒, 高亮之等译. *植被与大气原理*. 北京: 农业出版社 1984.
- [24] 王志辉, 张树宇, 陆思华等. 北京地区植被 VOCs 排放速率的测定. *环境科学*, 2003 24 (2) 7-12.
- [25] 胡泳涛, 张远航, 谢绍东等. 区域高时空分辨率 VOC 天然源排放清单的建立, *环境科学*, 2001, 22 (6) :1-6.
- [26] 董厚德. *辽宁省植被区划图*, 沈阳: 辽宁人民出版社 1987.
- [27] Xiaoshan Z, Yujing M, Wenzhi S et al. Seasonal variations of isoprene emissions from deciduous trees. *Atmospheric Environment*, 2000, 34:3027-3032.
- [28] Middleton P, Stockwell ER, Carter W P L. Aggregation and Analysis of Volatile Organic Compound Emissions for Regional Modeling. *Atmospheric Environment*, 1990, 24(5):1107-1133.
- [29] Mathur R, Peters L K, Saylor R D. Sub-grid Presentation of Emission Source Clusters in regional Air Quality modeling. *Atmospheric Environment*, 1992, 26A:3219-3238.
- [30] Kesselmeier J, Staudt M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1999, 33(1):23-88.
- [31] 冯宗炜, 王效科, 吴刚. *中国森林生态系统的生物量和生产力*. 北京: 科学出版社, 1999 34-311.
- [32] EPA, 1998. Office of Air Quality Planning and Standards. Locating & Estimating Air Emissions from Sources of Polycyclic Organic Matter, EPA-454/R-98-014.

4 O₃浓度数值计算研究

污染物在大气中的输送过程一般有两种理论方法^[1]：梯度输送理论和统计理论。统计理论的研究方法是追踪个别空气微团的运动轨迹，属于拉格朗日法，如近年比较流行 Monte carlo 法；梯度输送理论是欧拉方法，它研究在空间某一点上由于大气湍流运动而引起的污染物浓度通量的变化。根据梯度输送理论，湍流通量正比于该点的浓度梯度，其系数为扩散系数 K，又称为 K 理论。应用 K 理论使平均浓度的连续方程得到闭合，从而得到污染物浓度的平流扩散方程^[2]。

本章在具备了详尽的气象场资料和高时空分辨率及高化学分辨率的 O₃ 前提物、VOCs、NO_x 及 CO 等排放清单基础上，根据 CB-IV 机理，利用 Gear 法求解^[3, 4]光化学反应速率刚性常微分方程组，应用 K 理论模拟出在 1999 年 8 月 14 日区域内的光化学污染的详细情况。计算出 O₃ 和 OH、HCHO、PAN、NO₂、NO 等其它物质的浓度，并将其与实测值进行比较分析，以青泥洼桥测点所在的网格内为例，做出 EKMA^[5]曲线，从理论上找出降低研究区域内光化学污染的一种方法，为控制研究区域内光化学污染提供科学依据。

4.1 K理论模式机理

污染物在大气中的运动遵循下列质量连续方程：

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(uC)}{\partial x} + \frac{\partial(vC)}{\partial y} + \frac{\partial(wC)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}(K_x \frac{\partial C}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(K_y \frac{\partial C}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(K_z \frac{\partial C}{\partial z}) + R + Q + W + D \quad (4-1)$$

c 为污染物的浓度、 u 、 v 、 w 分别为三维风向速度， K_x 、 K_y 、 K_z 分别为三个方向上的扩散系数

由时间分裂的概念，可将其分裂成 5 个方程：

平流方程：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial(uc)}{\partial x} - \frac{\partial(vc)}{\partial y} - \frac{\partial(wc)}{\partial z} \quad (4.2)$$

扩散方程：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(K_x \frac{\partial c}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(K_y \frac{\partial c}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(K_z \frac{\partial c}{\partial z}) \quad (4.3)$$

源排放方程：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = Q_i \quad (4.4)$$

化学反应方程：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = R_i(c_1, c_2, \dots, c_N) \quad (4.5)$$

干湿沉降方程：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = W + D \quad (4.6)$$

上述平流扩散方程采用修正上游差分格式求解^[6]。

上游差分是数值模拟中常用的差分格式，但由于它的强人为耗散而无法在平流扩散方程中使用，一种在上游差分格式的基础上的修正格式，保持了这种格式计算效率高、程序简单的优点，同时使他的人为耗散尽量减少。

以一维守恒型平流方程为例

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(uc) = 0 \quad (4.7)$$

在交错网格上， c 定义在格点 $i-1, i, i+1, \dots$ 上，风速 u 定义在网格中点 $i-\frac{1}{2}, i+\frac{1}{2}$ 上。在这种网格中，上游差分可表示成为

$$c_i^{n+1} = c_i^n - (F(c_i^n, c_{i+1}^n, u_{i+\frac{1}{2}}^n) - F(c_{i-1}^n, c_i^n, u_{i-\frac{1}{2}}^n)) \quad (4.8)$$

其中：

$$F(c_i, c_{i+1}, u) = \frac{\Delta t}{2\Delta x} ((u + |u|)c_i + (u - |u|)c_{i+1}) \quad (4.9)$$

上式是正定的，是指如果在所有格点上初值浓度非负值，则以后计算中保持非负值，即 $c_i^0 \geq 0$ ，则 $c_i^n \geq 0$ 。

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(uc) = \frac{\partial}{\partial x}(K_c \frac{\partial c}{\partial x}) \quad (4.10)$$

其中 $K_c = 0.5(|u|\Delta x - \Delta t u^2)$ 为人为扩散系数，为消除上式右端的人为扩散项，采用下述方法，在扩散方程中

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(K_c \frac{\partial c}{\partial x}) \quad (4.11)$$

扩散项可表示为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(u_d c) \quad (4.12)$$

其中 u_d 定义为扩散速度

$$u_d = \begin{cases} -\frac{K_c}{c} \frac{\partial c}{\partial x} \\ 0 \end{cases} \quad (4.13)$$

为了抵消上式右端 u_d 的平流作用, 该式计算完成后在反方向上以同样速度平流一次, 定义一反扩散速度 u 为

$$u = \begin{cases} -u_d & c > 0 \\ 0 & c = 0 \end{cases} \quad (4.14)$$

于是整个计算过程差分格式可写成:

$$\begin{aligned} c_i^* &= c_i^n - (F(c_i^n, c_{i+1}^n, u_{i+\frac{1}{2}}^n) - F(c_{i-1}^n, c_i^n, u_{i-\frac{1}{2}}^n)) \\ c_i^{n+1} &= c_i^* - (F(c_i^*, c_{i+1}^n, u_{i+\frac{1}{2}}^n) - F(c_{i-1}^n, c_i^*, u_{i-\frac{1}{2}}^n)) \end{aligned} \quad (4.15)$$

其中

$$u_{i+\frac{1}{2}} = \frac{(u_{i+\frac{1}{2}} \Delta x - \Delta t u_{i+\frac{1}{2}}^2)(c_{i+1}^* - c_i^*)}{(c_i^* + c_{i+1}^* + \varepsilon) \Delta x} \quad (4.16)$$

分母中的 ε 是为了使皆为零时, 计算应能继续下去, 可取为任意小数。

Courant 数取 5 秒

边界条件:

地面全反射条件

$$\left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (4.17)$$

在有源的情况下, 实际就是面源的源强

$$K_{1+\frac{1}{2}} \frac{c_2 - c_1}{\Delta z} = Q \quad (4.18)$$

干湿沉降方程采用参数化方式求解。

干沉降：

$$c = c_0 \exp(-2V_d \frac{t^{1/2}}{(\pi K_z)^{1/2}}) \quad (4.19)$$

C_0 为初始浓度、 V_d (cms⁻¹) 沉降系数与下垫面类型有关， K_z 为扩散系数。

湿沉降：

$$c = c_0 \exp(-\Lambda t) \quad (4.20)$$

C_0 为初始浓度、 Λ (cms⁻¹) 清洗系数。

源排放方程和化学反应方程见 4.3 节。

初始值的选取^[7]：

较为理想的初始值应为实际测量值，但实际很难做到，并且有些化学物种还无法测量，因此在模式中，对有测量值的采用其相对较低值（背景值），无测量值、寿命较短的物种选为 0。下表是部分物种的初始值。

表 4.1 模式所选取的初始值 (PPM)
Tab. 4.1 Initial value of species in modeling

物 种	初始浓度	物 种	初始浓度
O ₃	0.01	NO	0.01
NO ₂	0.01	CO	1.2
ETH	0.0015	OLE	0.0225
ALD2	0.022	FORM	0.011
TOL	0.006714	XYL	0.00925
PAR	0.731	ISOP	0.008
NR	0.041		

测边界条件^[7-9]：

在入流边界上，对常寿命物种与初始选取的原则相同，尽可能选取其背景值，对寿命较短的物种选为 0，即设 $c=0$ 。

在出流边界上，

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = 0 \quad (4.21)$$

积分步长:

$$\Delta x = \Delta y = 500 \text{ m}$$

积分时间步长:

$$\text{step} = 6.0 \text{ s}$$

模式顶层各物质浓度选取见表 4.2:

表 4.2 模式顶层所选取各物种的浓度(PPM)
Tab. 4.2 Values of species in modeling top(PPM)

物种	浓度	物种	浓度	物种	浓度
NO	0.000000049	NO ₂	0.000085550	O ₃	0.034630000
OLE	0.000000000	PAR	0.003078000	TOL	0.000006043
XYL	0.000000000	HCHO	0.001068000	ALD2	0.000105100
ETH	0.000005315	PAN	0.000038340	CO	0.099540000
HNO ₂	0.000000728	H ₂ O ₂	0.002263000	HNO ₃	0.001525000
ISOP	0.000000000	NO ₃	0.000006331	N ₂ O ₅	0.000006331

由于最下的地面层污染物对人体的健康危害性最大, 本文只给出了模式最下地面层的计算结果, 并与实测值比较论证, 其它高度层的模拟浓度值, 因为没有实测数据验证, 本文不作讨论。

4.2 光化学反应模式

化学模式最重要部分是气相化学, 模式采用CB-IV机理来描述光化学反应, 所采取的CB-IV机理包含36种物种, 见表4.3, 参与的93个反应, 见表4.5。按反应动力学, CB-IV机理所涉及的化学反应可归纳为:

- (1) 光化学反应;
- (2) Troe 反应;
- (3) 平衡反应;
- (4) 特殊反应;
- (5) 热力学反应

CB-IV 机理所涉及物种按稳定性可分为:

稳定无机物种: NO、NO₂、NO₃、N₂O₅、HONO、HNO₃、PNA、SULF、O₃、H₂O₂、SO₂;

含量多的稳定物种: O₂、N₂、H₂O、CO;

不稳定的中间物种: O₁D、O、OH、HO₂;

稳定有机物种: FORM、ALD2、C₂O₃、PAN、PAR、ROR、OLE、ETH、TOL、CRES、TO₂、CRO、OPEN、XYL、MGly、ISOP、XO₂、XO₂N。

表 4.3 CB-IV 机理所包涵物种
Tab. 4.3 CB-IV Mechanism Species List

名称	符号	名称	符号	名称	符号
一氧化氮	NO	基态氧原子	O	甲醛	FORM
二氧化氮	NO ₂	激发态氧原子	O ₁ D	高碳醛	ALD2
亚硝酸	HONO	氢氧基	OH	甲基乙二醛	MGLY
三氧化氮	NO ₃	过氧化氢基	HO ₂	酚类	CRES
五氧化二氮	N ₂ O ₅	一氧化碳	CO	过氧化乙酰基硝酸酯	PAN
硝酸	HNO ₃	饱和键	PAR	有机硝酸	NTR
过氧化硝酸	PNA	乙烯	ETH	过氧化乙酰基	C ₂ O ₃
臭氧	O ₃	烯双键	OLE	次级有机氧自由基	ROR
过氧化氢	H ₂ O ₂	甲苯	TOL	甲基酚自由基	CRO
二氧化硫	SO ₂	二甲苯	XYL	反应因子1	XO ₂
硫酸	H ₂ SO ₄	异戊二烯	ISOP	反应因子2	XO ₂ N
反应因子3	TO ₂	异戊二烯氧化物	ISPD	高分子量芳香环氧化物	OPEN

(1) 光化学反应:

共有 (1)、(8)、(9)、(15)、(24)、(35)、(39)、(40)、(46)、(72)、(75)、(92) 12 个反应;

光化学反应的反应速率理论上可由下式求得:

$$R = \int_{290}^{\lambda} J(\lambda) \sigma(\lambda) \phi(\lambda) d\lambda \quad (4.22)$$

式中:

$J(\lambda)$ 为光化通量;

$\sigma(\lambda)$ 吸收截面积;

$\phi(\lambda)$ 光量子产额;

$J(\lambda)$ 是天顶角的函数 (天顶角的计算见附录), 即一天当中 R 是变化的, 是地理位置、日期、时间、云量、化学物质的函数, 实际各反应的速率由文献^[10,11]所给出数据经计算转换而来。见表 4.4, 表 4.4 是研究区域内模拟日 (1999 年 8 月 14 日) 12 个光化学反应的反应速率。不同的光化学反应的速率常数不同, 其中以 (8)、(15)、(72)、(75) 四个光化学反应速率较大, 反应也较为强烈。光化学反应速率一天当中的变化明显, 以反应 (8) 的速率常数为例, 见图 4.1。从早上开始反应速率逐渐增大, 在 13:00 时反应速率达到最大, 随后逐渐减小。

(2) Troe 反应:

共有 (2)、(5)、(6)、(18)、(23)、(27)、(30) 7 个反应

反应系数:

$$k = \frac{k_0[M]}{1 + k_0[M]/k_{\infty}} F_c^{(1+[N^{-1} \log(k_0[M]/k_{\infty})]^2)^{-1}} \quad (4.23)$$

k_0 、 k_{∞} 分别指在最高和最低大气压的极限值， F_c 和 N 通常取 0.6 和 1， $[M]$ 为空气的浓度， k_0 、 k_{∞} 的表达式为：

$$k = A(\frac{T}{300})^B$$

A 、 B 为常数， T 为绝对温度（K）

表 4.4 光化学反应速度常数表(J/Min)

Tab. 4.4 Photolysis rate data(J/Min)

时间\反应	1	8	9	15	24	35	39	40	46	72	75	92
8:00	0.112	10.948	0.057	3.803	0.020	0.043	0.156	0.344	0.014	0.939	0.939	0.022
9:00	0.295	27.98	0.323	10.020	0.052	0.133	0.524	0.991	0.063	3.145	3.145	0.062
10:00	0.466	39.044	0.878	15.827	0.084	0.249	1.026	1.746	0.144	6.158	6.158	0.105
11:00	0.568	45.111	1.503	19.285	0.104	0.339	1.433	2.277	0.222	8.602	8.602	0.134
12:00	0.601	46.981	1.848	20.384	0.110	0.376	1.608	2.476	0.260	9.651	9.651	0.144
13:00	0.653	48.606	2.239	22.157	0.120	0.426	1.837	2.770	0.305	11.026	11.026	0.160
14:00	0.636	48.378	2.126	21.563	0.117	0.410	1.763	2.670	0.291	10.582	10.582	0.155
15:00	0.572	44.522	1.682	19.417	0.105	0.354	1.508	2.344	0.240	9.048	9.048	0.137
16:00	0.494	40.229	1.205	16.749	0.090	0.286	1.204	1.944	0.182	7.228	7.228	0.115
17:00	0.386	33.397	0.644	13.098	0.070	0.199	0.813	1.416	0.110	4.880	4.880	0.086
18:00	0.214	21.940	0.193	7.261	0.0379	0.092	0.354	0.694	0.040	2.126	2.126	0.044
19:00	0.086	11.615	0.040	2.939	0.0149	0.031	0.114	0.251	0.010	0.685	0.685	0.016

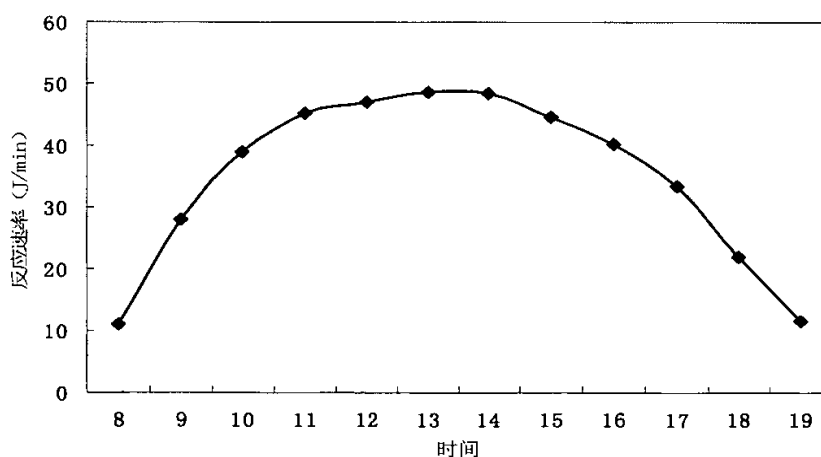


图 4.1 光化学反应（8）速率随时间变化

Fig. 4.1 Effect of photolysis rate on time

(3) 平衡反应:

(20)、(31) 两个反应

反应系数:

$$k = k_f / A e^{(-\frac{E}{T})}$$

k_f 为正向反应的反应系数, A 为常数, E 为活化能, T 为绝对温度 (K)。

(4) 特殊反应:

(28) 反应

反应系数:

$$k = k_0 + \frac{k_3[M]}{1 + k_3[M]/k_2}$$

k_0 k_2 k_3 的表达式为:

$$k = A e^{(\frac{B}{T})}$$

A 、 B 为常数, T 为绝对温度 (K)。

(5) 热力学反应:

余下 71 个反应皆为热力学反应。

反应系数:

$$k = A e^{(-\frac{E}{T})}$$

A 为常数, E 为活化能, T 为绝对温度 (K)。

表 4.5 CB-IV 机理
Tab. 4.5 CB-IV Mechanism

反 应 方 程	反应速度表达式
NO ₂ 光化学反应	光化学反应
(1) NO ₂ +hv=NO+O	k0=6.0000E-34*(T/300)**(-2.30)
(2) O+ [O ₂] =O ₃	kinf=2.8000E-12*(T/300)**(0.00) F=0.60, n = 1.00
(3) O ₃ +NO=NO ₂	1.8000E-12*exp(-1370.0/T)
(4) O+NO ₂ =NO	9.3000E-12
(5) O+NO ₂ =NO ₃	k0=9.0000E-32*(T/300)**(-2.00) kinf= 2.2000E-11*(T/300)**(0.00) F = 0.60, n = 1.00
(6) O+NO=NO ₂	k0=9.0000E-32*(T/300)**(-1.50) kinf=3.0000E-11*(T/300)**(0.00) F = 0.60, n = 1.00

反 应 方 程	反应速度表达式
O ₃ 光化学反应	
(7) O ₃ +NO ₂ =NO ₃	1.2000E-13*exp(-2450.0/T)
(8) O ₃ +hv=O	光化学反应
(9) O ₃ +hv=O ₁ D	光化学反应
(10) O ₁ D+ [N ₂] =O	1.8000E-11*exp(107.0/T)
(11) O ₁ D+ [O ₂] =O	3.2000E-11*exp(67.0/T)
(12) O ₁ D+ [H ₂ O] =2.000*OH	2.2000E-10
(13) O ₃ +OH=HO ₂	1.6000E-12*exp(-940.0/T)
(14) O ₃ +HO ₂ =OH	1.4000E-14*exp(-580.0/T)
NO ₃ 化学反应	
(15) NO ₃ +hv	光化学反应
=0.890*NO ₂ +0.890*O+0.110*NO	
(16) NO ₃ +NO=2.000*NO ₂	1.3000E-11*exp(250.0/T)
(17) NO ₃ +NO ₂ =NO+NO ₂	2.5000E-14*exp(-1230.0/T)
(18) NO ₃ +NO ₂ =N ₂ O ₅	k ₀ =2.2000E-30*(T/300)**(-4.30) k _{inf} =1.5000E-12*(T/300)**(-0.50) F=0.60, n=1.00
(19) N ₂ O ₅ + [H ₂ O] =2.000*HNO ₃	1.3000E-21
(20) N ₂ O ₅ =NO ₃ +NO ₂	k(18)/K _{eq} eq=2.700E-27*exp(11000.0/T)
HONO化学反应	
(21) NO+NO+ [O ₂] =2.000*NO ₂	3.3000E-39*exp(530.0/T)
(22) NO+NO ₂ + [H ₂ O] =2.000*HONO	4.4000E-40
(23) OH+NO=HONO	k ₀ =6.7000E-31*(T/300)**(-3.30) k _{inf} =3.0000E-11*(T/300)**(-1.00) F=0.60, n= 1.00
(24) HONO+hv=OH+NO	光化学反应
(25) HONO+OH=NO ₂	6.6000E-12
(26) HONO+HONO=NO+NO ₂	1.0000E-20
OH/HO ₂ 终结反应	
(27) OH+NO ₂ =HNO ₃	k ₀ =2.6000E-30*(T/300)**(-3.20) k _{inf} =2.4000E-11*(T/300)**(-1.30) F=0.60, n= 1.00
(28) OH+HNO ₃ =NO ₃	k=k ₀ +{k ₃ [M] / (1+k ₃ [M] /k ₂) }
(29) HO ₂ +NO=OH+NO ₂	k ₀ =7.2000E-15*exp(785.0/T) k ₂ =4.1000E-16*exp(1440.0/T) k ₃ =1.9000E-33*exp(725.0/T)
(30) HO ₂ +NO ₂ =PNA	3.7000E-12*exp(240.0/T) k ₀ =2.3000E-31*(T/300)**(-4.60) k _{inf} =4.2000E-12*(T/300)**(0.20) F= 0.60, n=1.00
(31) PNA=HO ₂ +NO ₂	k(30)/K _{eq} K _{eq} =2.100E-27*exp(10900.0/T)
(32) PNA+OH=NO ₂	1.3000E-12*exp(380.0/T)
(33) HO ₂ +HO ₂ =H ₂ O ₂	5.9000E-14*exp(1150.0/T)
(34) HO ₂ +HO ₂ + [H ₂ O] =H ₂ O ₂	2.2000E-38*exp(5800.0/T)
(35) H ₂ O ₂ +hv=2.000*OH	光化学反应

反 应 方 程	反应速度表达式
(36) H ₂ O ₂ +OH=HO ₂ 传播反应	3.1000E-12* exp(-187.0/T)
(37) CO+OH=HO ₂ 甲醛化学反应	1.5000E-13*(1.0+0.6*Pressure) 光化学反应
(38) FORM+OH=HO ₂ +CO	1.0000E-11
(39) FORM+hv=2.000*HO ₂ +CO	光化学反应
(40) FORM+hv=CO	光化学反应
(41) FORM+O=OH+HO ₂ +CO	3.0000E-11*exp(-1550.0/T)
(42) FORM+NO ₃ =HNO ₃ +HO ₂ +CO 高碳醛化学反应	6.3000E-16
(43) ALD ₂ +O=C ₂ O ₃ +OH	1.2000E-11*exp(-986.0/T)
(44) ALD ₂ +OH=C ₂ O ₃	7.0000E-12*exp(250.0/T)
(45) ALD ₂ +NO ₃ =C ₂ O ₃ +HNO ₃	2.5000E-15
(46) ALD ₂ +hv=XO ₂ +2.000*HO ₂ +CO+FORM PAN 化学反应	光化学反应
(47) C ₂ O ₃ +NO=NO ₂ +XO ₂ +FORM+HO ₂	3.4900E-11*exp(-180.0/T)
(48) C ₂ O ₃ +NO ₂ =PAN	2.6300E-12*exp(380.0/T)
(49) PAN=C ₂ O ₃ +NO ₂	2.0000E+16*exp(-13500.0/T)
(50) C ₂ O ₃ +C ₂ O ₃ = 2.000*XO ₂ +2.000*FORM+2.000*HO ₂	2.5000E-12
(51) C ₂ O ₃ +HO ₂ = 0.790*FORM+0.790*XO ₂ +0.790*HO ₂ +0.790*OH	6.5000E-12
饱和烃化学反应	
(52) OH=XO ₂ +FORM+HO ₂	1.1000E+02*exp(-1710.0/T)
(53) PAR+OH = 0.870*XO ₂ +0.130*XO ₂ N+0.110*HO ₂ +0.110*ALD ₂ +0.760*ROR-0.110*PAR	8.1000E-13
(54) ROR = 1.100*ALD ₂ +0.960*XO ₂ +0.940*HO ₂ -2.100*PAR+0.040*XO ₂ N+0.020*ROR	1.0000E+15*exp(-8000.0/T) 1.6000E+03
(55) ROR=HO ₂	
(56) ROR+NO ₂ =NTR 烯双键化学反应	1.5000E-11
(57) OLE+O = 0.630*ALD ₂ +0.380*HO ₂ +0.280*XO ₂ +0.300*CO+0.200*FORM+0.020*XO ₂ N+0.220*PAR+0.200*OH	1.2000E-11*exp(-324.0/T) 5.2000E-12*exp(504.0/T)
(58) OLE+OH=FORM+ALD ₂ +XO ₂ +HO ₂ -PAR	1.4000E-14*exp(-2105.0/T)
(59) OLE+O ₃ = 0.500*ALD ₂ +0.740*FORM+0.330*CO+0.440*HO ₂ +0.220*XO ₂ +0.100*OH-PAR	1.4000E-14*exp(-2105.0/T)
(60) OLE+NO ₃ = 0.910*XO ₂ +0.090*XO ₂ N+FORM+ALD ₂ -PAR+NO ₂	7.7000E-15

反 应 方 程	反应速度表达式
乙烯化学反应	
(61) $\text{ETH} + \text{O} = \text{FORM} + 0.700 \cdot \text{XO}_2 + \text{CO} + 1.700 \cdot \text{HO}_2 + 0.300 \cdot \text{OH}$	$1.0000\text{E-}11 \cdot \exp(-792.0/T)$
(62) $\text{ETH} + \text{OH} = \text{XO}_2 + 1.560 \cdot \text{FORM} + \text{HO}_2 + 0.220 \cdot \text{ALD}_2$	$2.0000\text{E-}12 \cdot \exp(411.0/T)$
(63) $\text{ETH} + \text{O}_3 = \text{FORM} + 0.420 \cdot \text{CO} + 0.120 \cdot \text{HO}_2$	$1.3000\text{E-}14 \cdot \exp(-2633.0/T)$
芳香化合物化学反应	
(64) $\text{TOL} + \text{OH} = 0.080 \cdot \text{XO}_2 + 0.360 \cdot \text{CRES} + 0.440 \cdot \text{HO}_2 + 0.560 \cdot \text{TO}_2$	$2.1000\text{E-}12 \cdot \exp(322.0/T)$
(65) $\text{TO}_2 + \text{NO} = 0.900 \cdot \text{NO}_2 + 0.900 \cdot \text{HO}_2 + 0.900 \cdot \text{OPEN} + 0.100 \cdot \text{NTR}$	$8.1000\text{E-}12$
(66) $\text{TO}_2 = \text{CRES} + \text{HO}_2$	$4.2000\text{E+}00$
(67) $\text{CRES} + \text{OH} = 0.400 \cdot \text{CRO} + 0.600 \cdot \text{XO}_2 + 0.600 \cdot \text{HO}_2 + 0.300 \cdot \text{OPEN}$	$4.1000\text{E-}11$
(68) $\text{CRES} + \text{NO}_3 = \text{CRO} + \text{HNO}_3$	$2.2000\text{E-}11$
(69) $\text{CRO} + \text{NO}_2 = \text{NTR}$	$1.4000\text{E-}11$
(70) $\text{XYL} + \text{OH} = 0.700 \cdot \text{HO}_2 + 0.500 \cdot \text{XO}_2 + 0.200 \cdot \text{CRES} + 0.800 \cdot \text{MGLY} + 1.100 \cdot \text{PAR} + 0.300 \cdot \text{TO}_2$	$1.7000\text{E-}11 \cdot \exp(116.0/T)$
(71) $\text{OPEN} + \text{OH} = \text{XO}_2 + 2.000 \cdot \text{CO} + 2.000 \cdot \text{HO}_2 + \text{C}_2\text{O}_3 + \text{FORM}$	$3.0000\text{E-}11$
(72) $\text{OPEN} + h\nu = \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	光化学反应
(73) $\text{OPEN} + \text{O}_3 = 0.030 \cdot \text{ALD}_2 + 0.620 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 0.700 \cdot \text{FORM} + 0.030 \cdot \text{XO}_2 + 0.690 \cdot \text{CO} + 0.080 \cdot \text{OH} + 0.760 \cdot \text{HO}_2 + 0.200 \cdot \text{MGLY}$	$5.4000\text{E-}17 \cdot \exp(-500.0/T)$
(74) $\text{MGLY} + \text{OH} = \text{XO}_2 + \text{C}_2\text{O}_3$	$1.7000\text{E-}11$
(75) $\text{MGLY} + h\nu = \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	光化学反应
异戊二烯化学反应	
(76) $\text{ISOP} + \text{O} = 0.750 \cdot \text{ISPD} + 0.500 \cdot \text{FORM} + 0.250 \cdot \text{XO}_2 + 0.250 \cdot \text{HO}_2 + 0.250 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 0.250 \cdot \text{PAR}$	$3.6000\text{E-}11$
(77) $\text{ISOP} + \text{OH} = 0.912 \cdot \text{ISPD} + 0.629 \cdot \text{FORM} + 0.991 \cdot \text{XO}_2 + 0.912 \cdot \text{HO}_2 + 0.088 \cdot \text{XO}_2\text{N}$	$2.5400\text{E-}11 \cdot \exp(407.6/T)$
(78) $\text{ISOP} + \text{O}_3 = 0.650 \cdot \text{ISPD} + 0.600 \cdot \text{FORM} + 0.200 \cdot \text{XO}_2 + 0.066 \cdot \text{HO}_2 + 0.266 \cdot \text{OH} + 0.200 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 0.150 \cdot \text{ALD}_2 + 0.350 \cdot \text{PAR} + 0.066 \cdot \text{CO}$	$7.8600\text{E-}15 \cdot \exp(-1912.0/T)$
(79) $\text{ISOP} + \text{NO}_3 = 0.200 \cdot \text{ISPD} + 0.800 \cdot \text{NTR} + \text{XO}_2 + 0.800 \cdot \text{HO}_2 + 0.200 \cdot \text{NO}_2 + 0.800 \cdot \text{ALD}_2 + 2.400 \cdot \text{PAR}$	$3.0300\text{E-}12 \cdot \exp(-448.0/T)$

反 应 方 程	反应速度表达式
因子化学反应	
(80) XO ₂ +NO=NO ₂	8.1000E-12
(81) XO ₂ +XO ₂ =	1.7000E-14*exp(1300.0/T)
(82) XO ₂ N+NO=NTR	8.1000E-12
(83) SO ₂ +OH=SULF+HO ₂	4.3900E-13*exp(160.0/T)
(84) SO ₂ =SULF	1.3600E-06
(85) XO ₂ +HO ₂ =	7.6700E-14*exp(1300.0/T)
(86) XO ₂ N+HO ₂ =	7.6700E-14*exp(1300.0/T)
(87) XO ₂ N+XO ₂ N=	1.7300E-14*exp(1300.0/T)
(88) XO ₂ N+XO ₂ =	3.4500E-14*exp(1300.0/T)
(89) ISPD+OH =	
1.565*PAR+0.167*FORM+0.713*XO ₂ +0.503*HO ₂ + 0.334*CO+0.168*MGLY+0.273*ALD ₂ +0.498*C ₂ O ₃	3.3600E-11
(90) ISPD+O ₃ =	
0.114*C ₂ O ₃ +0.150*FORM+0.850*MGLY+0.154*HO ₂ +0.268*OH+0.064*XO ₂ +0.020*ALD ₂ +0.360*PAR+0.225*CO	7.1100E-18
(91) ISPD+NO ₃ =	
0.357*ALD ₂ +0.282*FORM+1.282*PAR+0.925*HO ₂ +0.643*CO+0.850*NTR+0.075*C ₂ O ₃ + 0.075*XO ₂ +0.075*HNO ₃	1.0000E-15
(92) ISPD+hv =	
0.333*CO+0.067*ALD ₂ +0.900*FORM+0.832*PAR +1.033*HO ₂ +0.700*XO ₂ +0.967*C ₂ O ₃	光化学反应
(93) ISOP+NO ₂ =	
0.200*ISPD+0.800*NTR+XO ₂ +0.800*HO ₂ +0.200*NO+0.800*ALD ₂ +2.400*PAR	1.4900E-19

注：上述反应速度表达式中常数的单位为 cms 制。

速度常数转换（1 个大气压，298K 时）：

双分子反应：

厘米³/（分子·秒）×1.47×10¹⁵=ppm⁻¹分⁻¹

4.3 光化学反应的解法—GEAR算法

准确快速地求解气相化学反应是数值模拟模式的关键，对上述 CB-IV 机理的 36 种物种、93 个化学反应所组成的系统的求解是十分复杂的。根据质量作用定律，可以写出每种化合物的反应速率方程^[12]：

$$\frac{dC_i}{dt} = F_i(C_j, t) = P_i(C_j, t) - L_i(C_j, t)C_i \quad (4.24)$$

(i, j=1, 2, …m)

式中: $P_i(C_j, t)$ —第 i 种化合物的产生速率

$L_i(C_j, t)$ —第 i 种化合物的特征去除时间尺度

上式代表一组大数量(36 组)、非线性(最高 3 次)、相互关联的常微分方程组(ODEs)。求其解析解较难,只能在给定每种化合物的初始值,用各物种浓度对时间数值积分的方法,求出每个物种在特定时刻的浓度。

以 O_3 为例,其反应速度方程可写成如下:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = K_2[O] - K_3[O_3][NO] - K_7[O_3][NO_2] - K_8[O_3] - K_9[O_3] - K_{13}[O_3][OH] - K_{14}[O_3][HO_2] - K_{58}[O_3][OLE] - K_{62}[O_3][ETH] - K_{72}[O_3][OPEN] - K_{77}[O_3][ISOP] \quad (4.25)$$

O_3 的产生速率:

$$P_i(C_j, t) = K_2[O]$$

O_3 的特征去除时间尺度:

$$L_i(C_j, t) = K_3[NO] + K_7[NO_2] + K_8 + K_9 + K_{13}[OH] + K_{14}[HO_2] + K_{58}[OLE] + K_{62}[ETH] + K_{72}[OPEN] + K_{77}[ISOP] \quad (4.26)$$

同理可以得出由 36 个常微分方程组成的常微分方程组。

由于各反应物种在大气中的寿命不同,并且物种间的反应速率相差高达几个数量级(从表 4.5 中可以直观的看出反应速率相差的范围),这会出现 ODEs 的所谓的刚性问题(又叫病态),为保证求解方程组的准确性和稳定性,必须将时间步长定的很小,这样会造成计算效率极低。因此在数值积分过程中存在着积分时间步长同物种寿命是否相配的问题。若时间积分步长取的较大,对于寿命短的化合物会产生较大误差,但时间步长取的过小又会使计算过慢。GEAR^[13,14]在 1971 年提出一种新的数值求解 ODEs 的方法,该法现已成为对其他方法求解模式 ODEs 的精确度的检验标准。

一般说来,刚性方程组具有如下特征:

Jacobian 矩阵的特征值为负,即①、 $R_e(\lambda_i) < 0, i = 1, 2, \dots, n$; ②、最大和最小特征值的比率 $R = (\max |R_e(\lambda_i)|) / (\min |R_e(\lambda_i)|)$ 大,即刚性强(Stiff)。对于一个典型的化学系统, R 可达 10^{10} 。

GEAR法具有适用范围广、可以自动调节时间步长与误差,以及计算结果准确度高等特点,其缺点是计算步骤繁琐,要反复计算Jacobian行列式。

下面是GEAR法的原理:

1、预测公式

$$Z_{n+1}^0 = AZ_n \quad (4.27)$$

2、校正公式

$$Z_{n+1}^{m+1} = Z_{n+1}^m - I[(l_1 I - l_0 h)^{-1} G(Z_{n+1}^m)]^T \quad (4.28)$$

3、最终公式

$$Z_{n+1} = Z_{n+1}^m \quad (4.29)$$

式中：Z_n —— (k) × (P+1)

$$Z_n = \begin{bmatrix} C_1 & hC_1' & \frac{h^2}{2!} C_1^{(2)} & \dots & \frac{h^P}{P!} C_1^{(P)} \\ C_2 & hC_2' & \frac{h^2}{2!} C_2^{(2)} & \dots & \frac{h^P}{P!} C_2^{(P)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ C_k & hC_k' & \frac{h^2}{2!} C_k^{(2)} & \dots & \frac{h^P}{P!} C_k^{(P)} \end{bmatrix} \quad (4.30)$$

A —— (P+1) × (P+1) 矩阵, 1 ≤ P ≤ 6

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \\ & 1 & 2 & 3 & & k \\ & & 1 & 3 & & k \\ & & & 1 & & \vdots \\ & & & & & k \\ & & & & & 1 \end{bmatrix} \quad (4.31)$$

l₀ 由阶 P 决定, 其值如表

表 4.6 l₀ 与 P 对应值表

Tab. 4.6 Value of l₀ and P

P	1	2	3	4	5	6
l ₀	1	0.67	0.55	0.48	0.44	0.41

I —— 单位矩阵, 1_i=1, 1 ≤ p ≤ 6。

$$G(Z_{n+1}^{(m)}) \text{ —— } k \times 1 \text{ 矩阵; } G(Z_{n+1}^{(m)}) = hF(C^{m-1}) - hF(C^m) \quad (4.32)$$

C^{m-1} 为前一步的 C 值

C^m 为本步的 C 值

h —— 步长

n —— 计算步数

m —— 每步校正次数

积分开始时, Z₀ = (C₀, hC₀')^T, C₀ 为初始值, C₀' = $\frac{dC}{dt} = F(C_0)$ 。第一步步长取值较小, P 取 1, 以后根据计算的误差大小可按误差估算的方法自动调整 h 和 P。

$$\frac{\partial F}{\partial C} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial C_1} & \frac{\partial f_1}{\partial C_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial C_k} \\ \frac{\partial f_2}{\partial C_1} & \frac{\partial f_2}{\partial C_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial C_k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_k}{\partial C_1} & \frac{\partial f_k}{\partial C_2} & \cdots & \frac{\partial f_k}{\partial C_k} \end{bmatrix}$$

(4.33)

$\frac{\partial F}{\partial C}$ 是 Jacobian 矩阵

l 取值由 p 决定, 其值为:

表 4.7 L 与 P 对应值表Tab. 4.7 Value of L and P

$L \setminus P$	1	2	3	4	5	6
1	1	2/3	6/11	.48	120/274	720/1764
2	1	1	1	1	1	1
3		1/3	6/11	.7	225/274	1624/1764
4				.2	85/274	735/1764
5				.1	15/274	175/1764
6					1/274	21/1764
7						1/1764

例如, $p=4$ 时:

$$l = [0.48 \quad 1 \quad .7 \quad .2 \quad .1]^T$$

$$G(Z_n^{(m)}) = hf(C^{(m-1)}) - hf(C^{(m)})$$

其中 $C^{(m-1)}$ 为前一步的 C 值, $C^{(m)}$ 为本步的 C 值。

$G(Z_n^{(m)})$ 为 $k(\text{行}) \times 1$ 矩阵, h 为步长, n 为计算步数。

本文采用的积分初始步长为 $1 \times 10^{-8} \text{ min}$, 后续步长由 GEAR 法按每步的误差估算计算得出, 计算误差定为 0.0001。

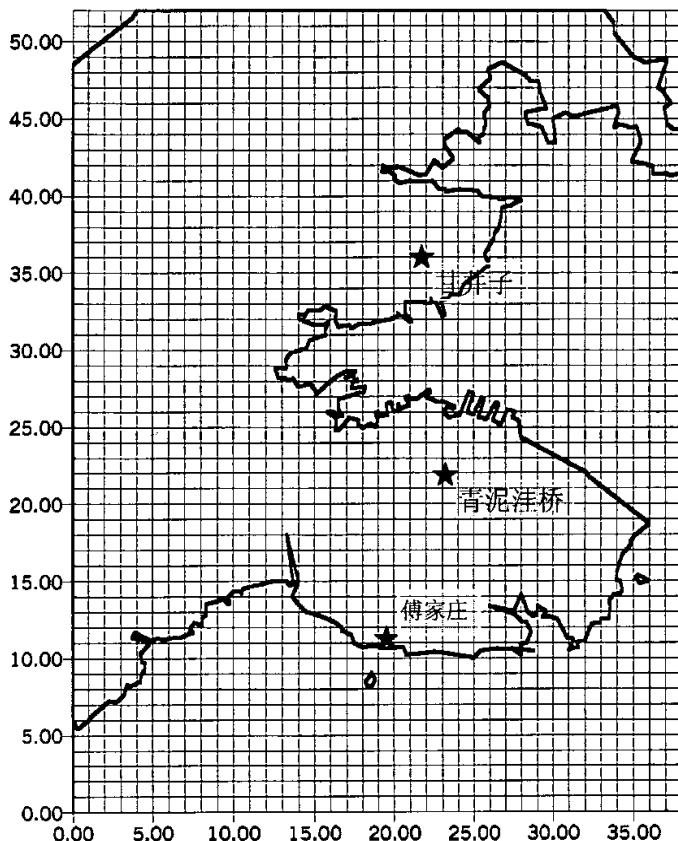


图 4.2 模式模拟区域和实测点的位置图
Fig. 4.2 location of sampling site and grid of simulated area

4.4 模拟结果及EKMA曲线 (Empirical Kinetic Modeling Approach)

选定 1999-8-14 为模拟日期, 为了减少初始值的影响, 摒弃掉了 7:00 的计算结果, 直接给出模拟日当天 8:00—19:00 的 O₃ 生成特征 (见图 4.3—图 4.14), 模拟区域有 3 个监测点傅家庄、甘井子、青泥洼桥具有 O₃ 的连续自动监测的实测值, 实测的 O₃ 值是采用 MONITOR LABS 公司的 ML9810B 分析仪, 采用非色散紫外 (UV) 光度计测得的。将模拟结果与三个实测结果进行对比 (见图 4.15—图 4.17)。

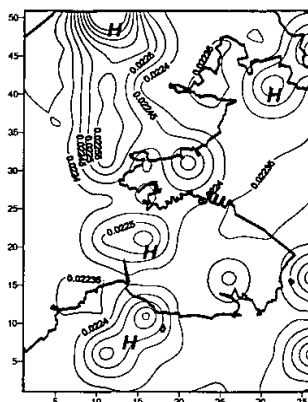


图 4.4 09:00 O_3 模拟结果

Fig. 4.4 Simulation result at 9:00

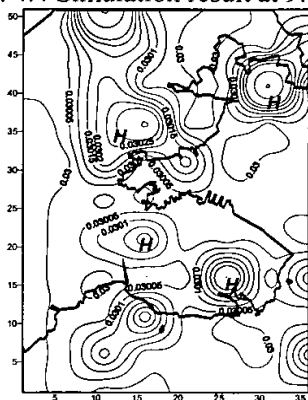


图 4.6 11:00 O_3 模拟结果

Fig. 4.6 Simulation result at 11:00

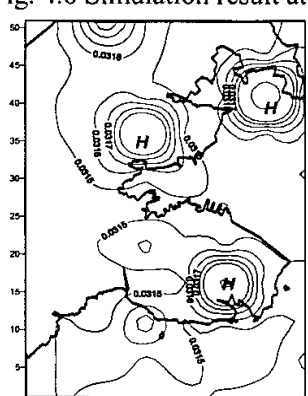


图 4.8 13:00 O_3 模拟结果

Fig. 4.8 Simulation result at 13:00

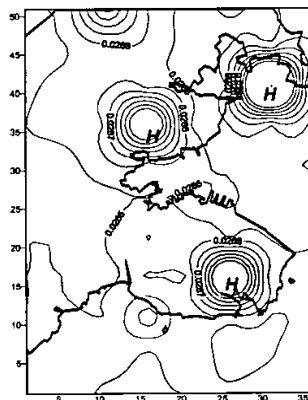


图 4.8 14:00 O_3 模拟结果
Fig. 4.8 Simulation result at 14:00

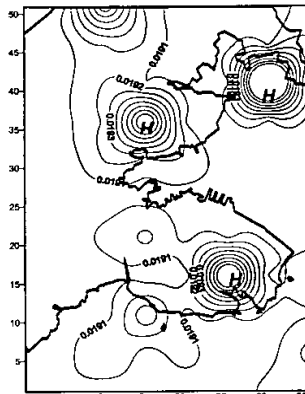


图 4.9 15:00 O_3 模拟结果
Fig. 4.9 Simulation result at 15:00

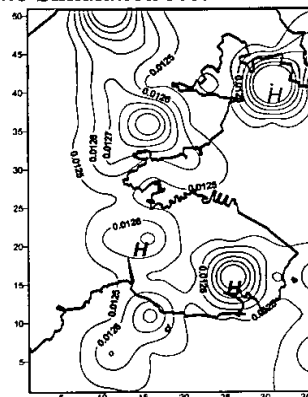


图 4.11 16:00 O_3 模拟结果
Fig. 4.11 Simulation result at 16:00

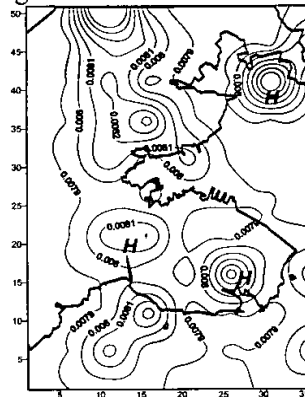


图 4.12 17:00 O_3 模拟结果
Fig. 4.12 Simulation result at 17:00

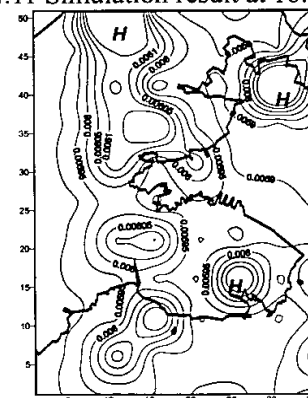


图 4.13 18:00 O_3 模拟结果
Fig. 4.13 Simulation result at 18:00

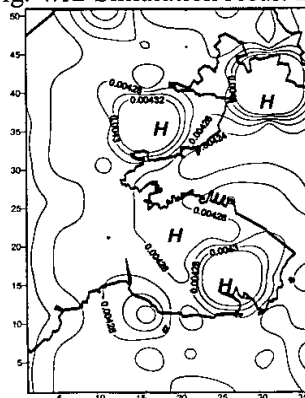


图 4.14 19:00 O_3 模拟结果
Fig. 4.14 Simulation result at 19:00

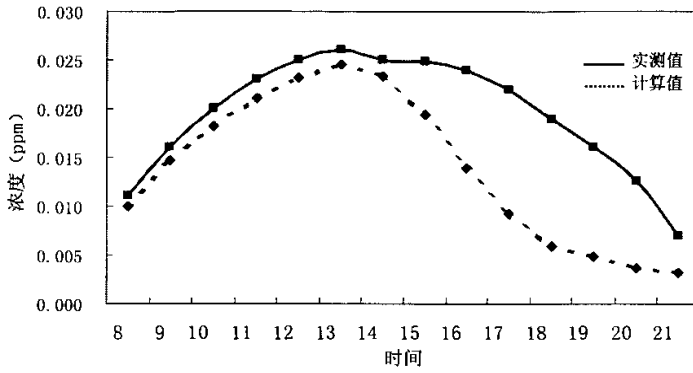


图 4.15 傅家庄测点的 O_3 浓度变化及实测值与计算对比
Fig. 4.15 O_3 value comparison of actual and simulated in Fujiazhuang site

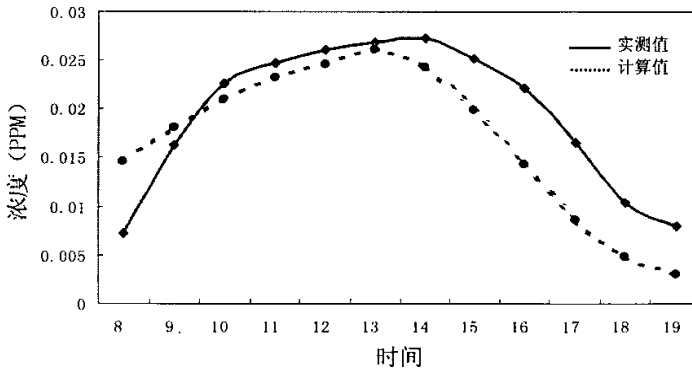


图 4.16 甘井子测点的 O_3 浓度变化及实测值与计算对比
Fig. 4.16 O_3 value comparison of actual and simulated in Ganjingzi site

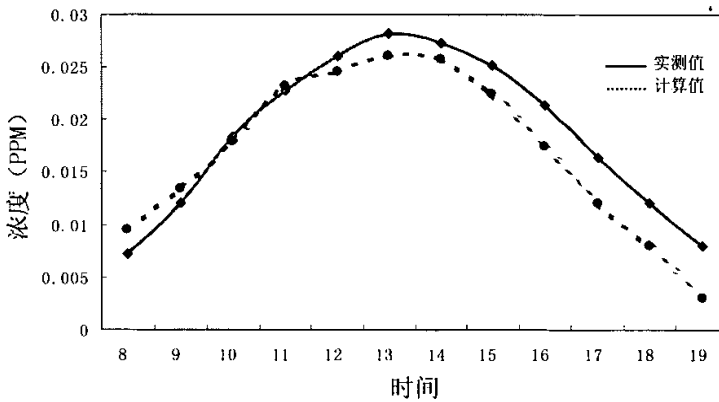


图 4.17 青泥洼桥测点的 O_3 浓度变化及实测值与计算对比
Fig. 4.17 O_3 value comparison of actual and simulated in Qingniwa site

图 4.3 至图 4.14 揭示研究区域内 O₃ 浓度值的时间和空间变化情况，在空间上，O₃ 在模拟区域形成了 3 个浓度较大区域，随着时间向中午靠近，太阳光照强度的增加，光化学反应增强，区域内的 O₃ 浓度在增加，3 个较大浓度的区域逐渐明显，这三个区域分别是北部甘井子工业区附近、华能电厂大石化附近和老虎滩附近。可解释为：前两处附近有较大的 VOCs、NO_x 和 CO 的排放源，后一处老虎滩附近植被丰富，自然源排放的 VOCs 较多并与流动源综合，且老虎滩南北两侧是山，地势相对较低在风速较小的情况下易造成污染物的累积。使得附近的 O₃ 形成一个相对高的区域，由于受气象条件的影响，主要是风速影响，等浓度区域在随风在移动，由于当日风速较小移动变化的不太明显。

图 4.15 至图 4.17 可以看出 O₃ 的浓度随时间变化具有明显峰值，这正是光化学反应的特征。O₃ 的实测值与计算值都是在 13:00 前后产生最大值，实测值与计算值的峰有较好符合。从整个模拟时间范围来看，O₃ 的计算值要略低于实测值，其原因也是模拟过程的难度所在，即无法准确确定气象场和排放源清单。还有实测值只代表监测点一个点的值，计算值是网格体内的平均值，网格体的高度有一个下限，理想情况是垂直格距应随混合层高度在变化。另外，VOCs 的排放源清单常常被低估。大量零散源常常不能被统计在内。

O₃ 的计算值与实测值的散点对比见 4.17 图。

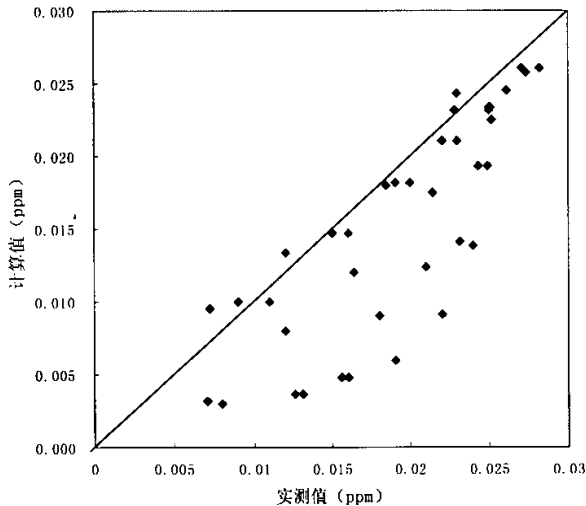


图 4.18 O₃ 的计算值与实测值的散点图

Fig. 4.18 Correlation between actual value and simulated value

统计分析结果： $R^2=0.702$ 。直线的斜率为 1，其上的点代表实测值与计算值相等。图中的点多数在直线下方，说明计算值比实测值要低一些。

选定 1999-8-14 为模拟时间,以青泥洼桥所在的网格为指定区域,模拟网格内 O_3 的生成特征,作 EKMA 等浓度曲线,见图 4.19,具体做法为:选取不同的比例 $[NO_x]_0$ 和 $[VOCs]_0$ 的初始浓度,计算出各种给定的初始浓度下 O_3 的生成浓度的日变化,并求得日最大 O_3 浓度,作出 NO_x 和 $VOCs$ 不同初始浓度值对应的日最大 O_3 浓度曲线,即 EKMA 等浓度曲线^[12]。连接图中各条等浓度曲线的拐点可得 EKMA 曲线的脊线, $\frac{[VOCs]_0}{[NO_x]_0} = \frac{6}{1}$,

斜率为: $\frac{1}{6}$,脊线上各点均有相同 $[VOCs]_0/[NO_x]_0$ 值,该脊线将图分为两部分,从图的右下部分可见,当 $[NO_x]_0$ 浓度固定时, $[VOCs]_0$ 的浓度改变对 O_3 最大值影响不大,当固定 $[VOCs]_0$ 时, $[NO_x]_0$ 的减少会导致 O_3 的减少,这说明, NO_x 对 O_3 的影响远比 $VOCs$ 对 O_3 的影响显著。为减少 O_3 的生成,控制 NO_x 的排放比控制 $VOCs$ 更为有效, $[VOCs]_0$ 、 $[NO_x]_0$ 同时减少 O_3 也减小。因为, $[VOCs]_0/[NO_x]_0$ 比例高时, $[NO_x]_0$ 值低, O_3 的生成受 NO_x 的限制,因此 NO_x 对 O_3 的生成非常灵敏。在脊线的左面,当 $[NO_x]_0$ 浓度固定时, $[VOCs]_0$ 的减少, O_3 减少,当固定 $[VOCs]_0$ 时, $[NO_x]_0$ 的减少会导致 O_3 的升高,因此控制 $VOCs$ 的排放比控制 NO_x 更为有效。由于 $[VOCs]_0/[NO_x]_0$ 比例低时, O_3 的生成不受 NO_x 量的限制,而是受限于光照射的时间和 O_3 形成的速度,由于 $[VOCs]_0/[NO_x]_0$ 比例低即 $[VOCs]_0$ 的量少,相应的自由基的浓度也低, NO 向 NO_2 的转化就慢, O_3 可能在日落前达不到最大值,因此,日照时间是影响 O_3 生成的主要因素。

该方法可以用来制定防治指定区域内光化学污染的对策。

由于每个地区的情况不同,太阳辐射强度、扩散稀释速率及 $VOCs$ 中各种反应物之间的比例不同, EKMA 曲线的形状也会有所不同,即脊线的斜率不同。各城市要根据本城市具体情况做出适于本地区使用的曲线,再根据当地的 O_3 环境浓度和 $VOCs$ 、 NO_x 的排放量,通过曲线制定为达标所要降低的 $VOCs$ 和 NO_x 的量。

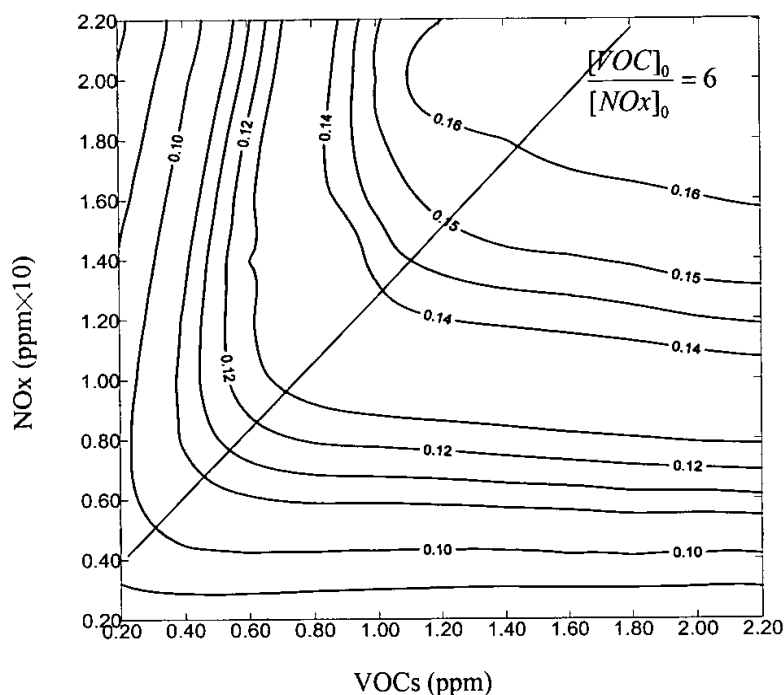


图 4.19 EKMA 曲线
Fig. 4.19 Curve of EKMA

如上所述，利用 EKMA 曲线法制定光化学污染对策，由 $[VOC]/[NO_x]$ 的值来判断区域内 O₃ 值是受 VOC 控制还是 NO_x 控制。该法是针对控制网格区域的排放情况，应用 EKMA 曲线法对整个研究区域进行判断时，需将整个区域置于大的箱格内，即利用箱式模式对区域进行模拟计算。本文只是给出一个指定小网格内的一个实例。

近年来，随着对 O₃ 生产的敏感性与特定光化学反应中间物比值之间关系的深入研究，出现了更科学的方法判断 O₃ 生产对 VOC 和 NO_x 的敏感性。

根据光化学反应机理：

当 NO_x 过量时，自由基 (HO_x) 的终止反应是：



此时 O₃ 的生成速率由自由基的生成速率制约，因而 O₃ 生产是受 VOC 控制的，因此 HNO₃ 的产率可作为 VOC 控制的指标。

当 NO_x 稀少时，自由基之间的反应控制 HO_x 的去除：



此时 O_3 的生产速率受与 HO_2 和 RO_2 反应的 NO 的浓度制约, 因此是 NO_x 控制的, 所以 $ROOH$ 和 H_2O_2 的产率可作为 NO_x 控制的指标。

Sillman^[15,16] 建议用过氧化物与 HNO_3 的产率比值作为 O_3 生成受 NO_x 控制或 VOC 控制判断阈值:

$$\frac{P_{ROOH} + P_{HOOH}}{P_{HNO_3}} = 0.5 \quad (4.37)$$

P_{ROOH} 、 P_{HOOH} 、 P_{HNO_3} 分别是 $ROOH$ 、 $HOOH$ 和 HNO_3 的产率。由于 CB-IV 机理中不计算 $ROOH$ 的产率, 因此 Sillman 又建议用下式判别:

$$\frac{P_{HOOH}}{P_{HNO_3}} = 0.35 \quad (4.38)$$

即比值 P_{HOOH}/P_{HNO_3} 大于 0.35, O_3 的生成是 NO_x 控制的, 比值 P_{HOOH}/P_{HNO_3} 小于 0.35, O_3 生成是受 VOCs 控制的。

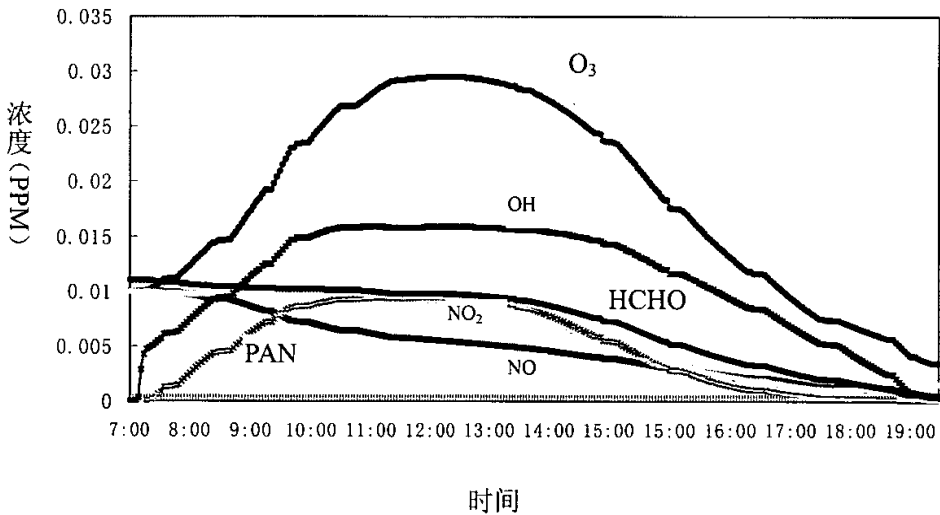


图 4.20 O_3 、 $OH \times 10^6$ 、 $HCHO \times 10$ 、 $PAN \times 100$ 、 NO_2 、 NO 模拟值浓度日变化

Fig. 4.20 Diurnal variance of O_3 $OH \times 10^6$ 、 $HCHO \times 10$ 、 $PAN \times 100$ 、 NO_2 、 NO simulated value

因此, 区域内不同时空下 P_{HOOH}/P_{HNO_3} 是不同的, O_3 生成是受 VOCs 还是 NO_x 控制的是随时空变化的, 进一步考察区域内 O_3 生成是受 VOCs 还是 NO_x 控制情况需采用 OSAT (Ozone Source Apportionment Technology) 技术, 本文不做讨论。

图 4.20 是模式对青泥洼桥的网格点的模拟结果, 图中给出 O_3 、过氧乙酰基硝酸酯 (PAN)、OH 自由基^[17,18]、HCHO、NO、 NO_2 日浓度变化。

作为氧化剂和二次污染物的 O_3 , 其在对流层和平流层化学中起着重要作用。与其产生和消耗有关的化学转化过程有:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = K_2[O] - K_3[O_3][NO] - K_7[O_3][NO_2] - K_8[O_3] - K_9[O_3] - K_{13}[O_3][OH] - K_{14}[O_3][HO_2] - K_{58}[O_3][OLE] - K_{62}[O_3][ETH] - K_{72}[O_3][OPEN] - K_{77}[O_3][ISOP] \quad (4.39)$$

O₃ 的产生速率：

$$P_i(C_j, t) = K_2[O] \quad (4.40)$$

O₃ 的特征去除时间尺度：

$$L_i(C_j, t)_i = K_3[NO] + K_7[NO_2] + K_8 + K_9 + K_{13}[OH] + K_{14}[HO_2] + K_{58}[OLE] + K_{62}[ETH] + K_{72}[OPEN] + K_{77}[ISOP] \quad (4.41)$$

激发态 O₁D 的生成和消耗的关系分别为：

$$\frac{d[O]}{dt} = P_i(C_j, t) - L_i(C_j, t)[O] \quad (4.42)$$

其中：

O 的产生速率：

$$P_i(C_j, t) = K_1[NO_2] + K_8[O_3] + K_{10}[O_1D][N_2] + K_{11}[O_1D][O_2] + K_{15}[NO_3]/0.89 \quad (4.43)$$

O 的特征去除时间尺度：

$$L_i(C_j, t)_i = K_2[O_2] + K_4[NO_2] + K_5[NO_2] + K_6[NO] + K_{41}[FORM] + K_{43}[ALD2] + K_{57}[OLE] + K_{61}[ETH] + K_{76}[ISOP] \quad (4.44)$$

从上面的关系可以看出 O₃ 的产生不直接与人工源和自然源有关，它主要取决与二次污染物激发态 O₁D，而 O₁D 与一次污染物 NO₂ 有关，并且与 O₃ 本身的浓度有关。O₃ 的消耗与 NO₂、NO 及 ISOP 有关，所涉及反应类型包括光化学反应、Troee、热力学反应和平衡反应等，因此由人工源和自然源所引起的 O₃ 生消过程是一个相当复杂的非线性化学转换过程，其浓度随时间的变化便表现如图 4.20 的规律。

过氧乙酰基硝酸酯 (PAN) 是对流层的主要氧化剂之一，它是由人工源和自然源排放的一次污染物在大气中经过化学转化过程产生的。是光化学烟雾中重要的二次污染物，也是光化学的特征物种，它不仅刺激眼睛而且是植物的毒剂，是造成皮肤癌的可能试剂，经研究证明，前一次光化学烟雾中残留的 PAN 可以促进后一次烟雾的形成。PAN 具有热不稳定性，遇热会分解到自由基 C₂O₃ 和 NO₂，即 PAN 的分解和形成之间存在着平衡，其平衡常数随温度而改变。PAN 的寿命也随温度而改变，温度低、寿命长，在 20℃ 时，其寿命为 1.7 小时，可被风输送到较远距离。

$$\frac{d[PAN]}{dt} = K_{47}[C_2O_3][NO_2] - K_{48}[PAN] \quad (4.45)$$

PAN 的产生速率：

$$P_i(C_j, t) = K_{47}[C_2O_3][NO_2] \quad (4.46)$$

PAN 的特征去除时间尺度:

$$L_i(C_j, t) = K_{48} \quad (4.47)$$

从表面上看, PAN 的生成与自然源无关, 只与 NO_2 浓度有关, 但实际上 C_2O_3 的生成与生态源 ISOP 关系密切。其变化速度如下:

$$\begin{aligned} \frac{d[C_2O_3]}{dt} = & K_{43}[ALD2][O] + K_{44}[ALD2][OH] + K_{45}[ALD2][NO_3] - K_{47}[C_2O_3][NO] \\ & - K_{48}[C_2O_3][NO_2] + K_{49}[PAN] - K_{50}[C_2O_3][C_2O_3] - K_{51}[C_2O_3][HO_2] \\ & + K_{71}[OPEN][OH] + K_{72}[OPEN] + K_{73}[OPEN][O_3]/0.62 + K_{74}[MGLY][OH] \\ & + K_{75}[MGLY] + K_{76}[ISOP][O]/0.25 + K_{78}[ISOP][O_3]/0.2 \\ & + K_{89}[ISPD][OH]/0.498 + K_{90}[ISPD][O_3]/0.114 + K_{91}[ISPD][NO_3]/0.075 \\ & + K_{92}[ISPD]/0.967 \end{aligned} \quad (4.48)$$

因此 PAN 生成也十分复杂。

OH 自由基是引发碳氢化合物参与光化学反应的主要引发剂, 其强活性能与 VOCs 生成过氧自由基及醛酮等化合物, 后者 (以 HCHO 为主要代表物) 在高空凝集或吸附在飘尘上形成刺激眼睛的有害物质, 并且 OH 的强活性使它在引发链式反应中能反复产生, 可以与许多碳氢化合物发生反应, 式 4-49、式 4-52 是 OH 和 HCHO 的反应速率表达式。

PAN、OH 的变化趋势基本相同。 O_3 在午后 13:00 左右达到一天当中的最大浓度, PAN、OH 的浓度在上午 11:00 左右达到最大值, 之后存在一个平台期, PAN 与 O_3 浓度正相关, 一般而言其比值在 0.0004—0.003 之间。

$$\begin{aligned} \frac{d[HCHO]}{dt} = & -K_{38}[HCHO][OH] - K_{39}[HCHO] - K_{40}[HCHO] - K_{41}[HCHO][O] \\ & - K_{42}[HCHO][NO_3] + K_{46}[RCHO] + K_{47}[C_2O_3][NO] + K_{50}[C_2O_3]^2/2 \\ & + K_{51}[C_2O_3][HO_2]/0.79 + K_{57}[OH][OLE] + K_{58}[O_3][OLE]/0.74 \\ & + K_{59}[NO_3][OLE] + K_{60}[O][ETH] + K_{61}[OH][ETH]/1.56 + K_{62}[O_3][ETH] \\ & + K_{70}[OPEN][OH] + K_{72}[OPEN][O_3]/0.7 + K_{77}[O_3][ISOP] \end{aligned} \quad (4.49)$$

HCHO 的产生速率:

$$\begin{aligned} P_i(C_j, t) = & K_{46}[RCHO] + K_{47}[C_2O_3][NO] + K_{50}[C_2O_3]^2/2 \\ & + K_{51}[C_2O_3][HO_2]/0.79 + K_{57}[OH][OLE] + K_{58}[O_3][OLE]/0.74 \\ & + K_{59}[NO_3][OLE] + K_{60}[O][ETH] + K_{61}[OH][ETH]/1.56 + K_{62}[O_3][ETH] \\ & + K_{70}[OPEN][OH] + K_{72}[OPEN][O_3]/0.7 + K_{77}[O_3][ISOP] \end{aligned} \quad (4.50)$$

可以看出, 其生成主要涉及多种热力学多种反应, 即包含人类源又包含自然源的多类源复杂过程。

HCHO 的特征去除时间尺度:

$$L_i(C_j, t)_i = K_{38}[\text{OH}] + K_{39} + K_{40} + K_{41}[\text{O}] + K_{42}[\text{NO}_3] \quad (4.51)$$

HCHO 的去除主要是与自由基反应，当太阳辐射充足时，各类光化学反应加快，产生大量自由基，HCHO 与自由基反应开始自身大量的消耗，在 13:00 时左右，其浓度逐渐降低。

HCHO 是对流层大气中重要的吸光物质，它能吸收 290—370nm 波长范围的光，发生如下反应：



生产的 HCO 与 H 自由基很快与 O₂ 反应形成 HO₂，是大气中的过氧自由基 HO₂ 重要来源。

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{OH}]}{dt} = & K_{12}[\text{O}_1\text{D}][\text{H}_2\text{O}]/2.0 + K_{14}[\text{O}_3][\text{HO}_2] - K_{23}[\text{OH}][\text{NO}] + K_{24}[\text{HONO}] \\ & - K_{25}[\text{HONO}][\text{OH}] - K_{27}[\text{OH}][\text{NO}_2] - K_{28}[\text{OH}][\text{HNO}_3] + K_{29}[\text{HO}_2][\text{NO}] \\ & - K_{32}[\text{PNA}][\text{OH}] + K_{35}[\text{H}_2\text{O}_2]/2.0 - K_{36}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}] - K_{37}[\text{CO}][\text{OH}] \\ & - K_{38}[\text{FORM}][\text{OH}] + K_{41}[\text{FORM}][\text{O}] + K_{43}[\text{ALD}_2][\text{O}] - K_{44}[\text{ALD}_2][\text{OH}] \\ & + K_{51}[\text{C}_2\text{O}_3][\text{HO}_2]/0.79 - K_{52}[\text{OH}] - K_{53}[\text{PAR}][\text{OH}] + K_{57}[\text{OLE}][\text{O}]/2.0 \\ & - K_{58}[\text{OLE}][\text{OH}] + K_{61}[\text{ETH}][\text{O}]/0.3 - K_{62}[\text{ETH}][\text{OH}] - K_{64}[\text{TOL}][\text{OH}] \\ & - K_{67}[\text{CRES}][\text{OH}] - K_{70}[\text{XYL}][\text{OH}] - K_{71}[\text{OPEN}][\text{OH}] + K_{73}[\text{OPEN}][\text{O}_3]/0.08 \\ & - K_{74}[\text{MGly}][\text{OH}] - K_{77}[\text{ISOP}][\text{OH}] + K_{78}[\text{ISOP}][\text{O}_3]/0.266 - K_{89}[\text{ISPD}][\text{OH}] \\ & + K_{90}[\text{ISPD}][\text{O}_3]/0.268 \end{aligned} \quad (4.52)$$

OH 的产生速率：

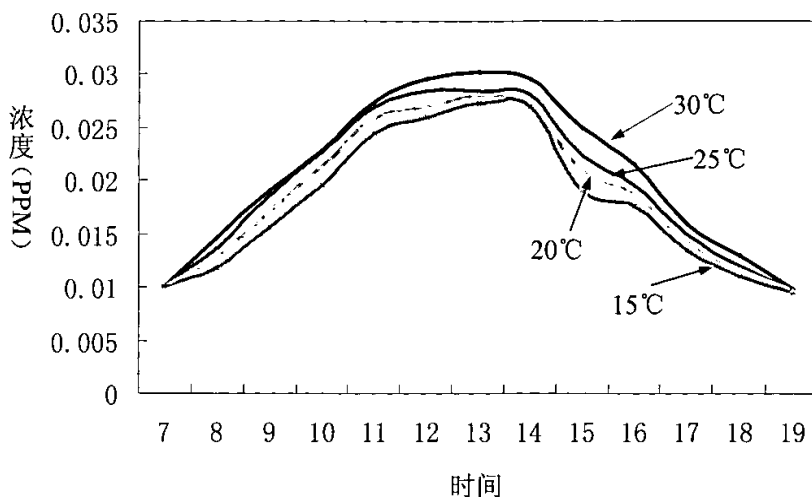
$$\begin{aligned} P_i(C_j, t) = & K_{12}[\text{O}_1\text{D}][\text{H}_2\text{O}]/2.0 + K_{14}[\text{O}_3][\text{HO}_2] + K_{24}[\text{HONO}] + K_{29}[\text{HO}_2][\text{NO}] \\ & + K_{35}[\text{H}_2\text{O}_2]/2.0 + K_{41}[\text{FORM}][\text{O}] + K_{43}[\text{ALD}_2][\text{O}] + K_{51}[\text{C}_2\text{O}_3][\text{HO}_2]/0.79 \\ & + K_{57}[\text{OLE}][\text{O}]/2.0 + K_{61}[\text{ETH}][\text{O}]/0.3 + K_{73}[\text{OPEN}][\text{O}_3]/0.08 \\ & + K_{78}[\text{ISOP}][\text{O}_3]/0.266 + K_{90}[\text{ISPD}][\text{O}_3]/0.268 \end{aligned} \quad (4.53)$$

OH 的生产包含光化学、热力学反应，也涉及多种源。

OH 的特征去除时间尺度：

$$\begin{aligned} L_i(C_j, t)_i = & K_{23}[\text{NO}] + K_{25}[\text{HONO}] + K_{27}[\text{NO}_2] + K_{28}[\text{HNO}_3] + K_{32}[\text{PNA}] \\ & + K_{36}[\text{H}_2\text{O}_2] + K_{37}[\text{CO}] + K_{38}[\text{FORM}] + K_{44}[\text{ALD}_2] + K_{52} + K_{53}[\text{PAR}] \\ & + K_{58}[\text{OLE}] + K_{62}[\text{ETH}] + K_{64}[\text{TOL}] + K_{67}[\text{CRES}] + K_{70}[\text{XYL}] + K_{71}[\text{OPEN}] \\ & + K_{74}[\text{MGly}] + K_{77}[\text{ISOP}] + K_{89}[\text{ISPD}] \end{aligned} \quad (4.54)$$

OH 的去除包含 Troe 反应、特殊反应和热力学反应，其可参与多种类型的复杂反应，这正说明 OH 活性强。各类反应的结果使其表现除如图 4.20 中随时间变化特征。

温度对 O_3 生成的影响图 4.21 不同日均温度下 O_3 的浓度日变化情况Fig.4.21 Diurnal variance of O_3 simulated value with temperature

温度对 O_3 的生成反应影响较大,从 CB-IV 机理可以看出,与 O_3 生消相关的化学反应许多是热力学反应,其反应速率是温度的函数、温度升高会提高反应速率,从而加速 O_3 的生成。

从 CB-IV 机理来看, H_2O 的浓度即湿度对 O_3 生成的也有影响,但计算结果表明其影响程度很小。

4.5 不同类型源对 O_3 生成的贡献

在第三章 VOCs 排放清单估算中, VOCs 的排放是按固定源、流动源和自然源等不同类型进行分别估算的。本节将分别研究每一种单独类型源对 O_3 的生成贡献,由上述分析可知 O_3 的生成是一种涉及物理(气象)、化学、生物等过程在多介质、多界面上的多物种参与的十分复杂的非线性反应,本文未给出每种源对某一点的精确贡献率,只模拟出三种源单独存在时的情形。

4.5.1 固定源

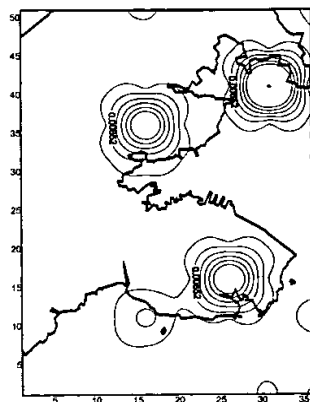


图 4.22 08:00 O_3 固定源模拟结果
Fig. 4.22 Simulation result of stationary source at 8:00

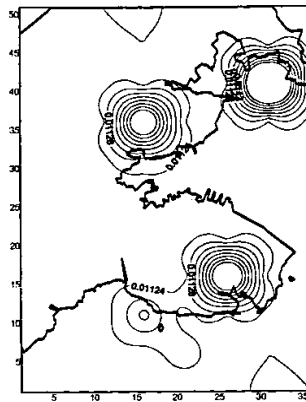


图 4.23 09:00 O_3 固定源模拟结果
Fig. 4.23 Simulation result of stationary source at 9:00

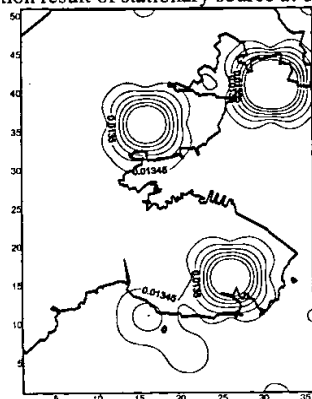


图 4.24 10:00 O_3 固定源模拟结果
Fig. 4.24 Simulation result of stationary source at 10:00

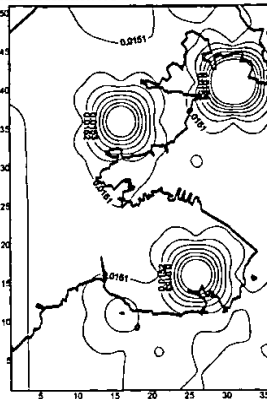


图 4.25 11:00 O_3 固定源模拟结果
Fig. 4.25 Simulation result of stationary source at 11:00

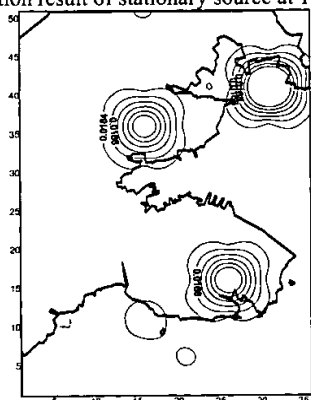


图 4.26 12:00 O_3 固定源模拟结果
Fig. 4.26 Simulation result of stationary source at 12:00

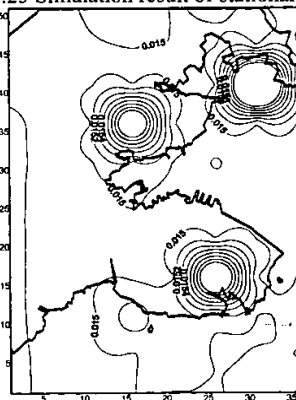


图 4.27 13:00 O_3 固定源模拟结果
Fig. 4.27 Simulation result of stationary source at 13:00

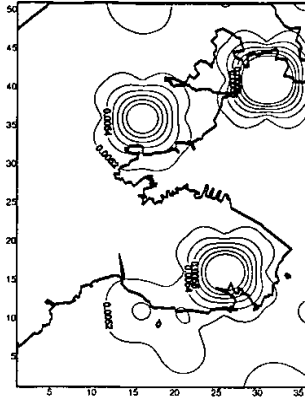


图 4.28 14:00 O_3 固定源模拟结果
Fig. 4.28 Simulation result of stationary source at 14:00

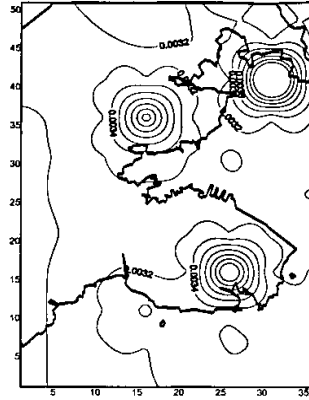


图 4.29 15:00 O_3 固定源模拟结果
Fig. 4.29 Simulation result of stationary source at 15:00

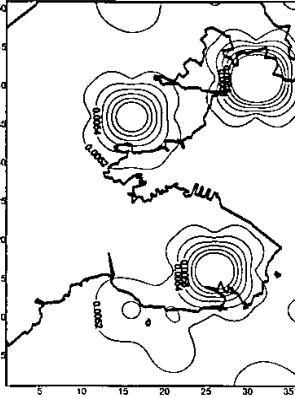


图 4.30 16:00 O_3 固定源模拟结果
Fig. 4.30 Simulation result of stationary source at 16:00

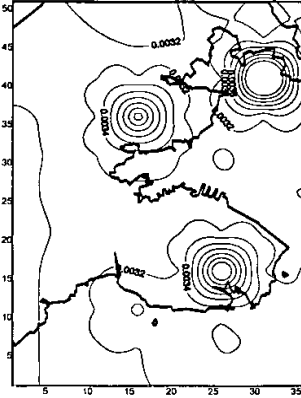


图 4.31 17:00 O_3 固定源模拟结果
Fig. 4.31 Simulation result of stationary source at 17:00

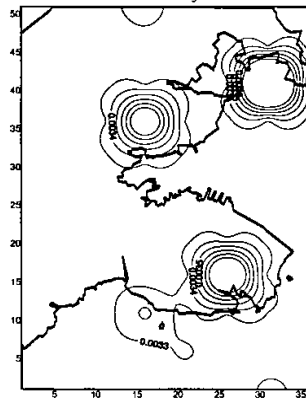


图 4.32 18:00 O_3 固定源模拟结果
Fig. 4.32 Simulation result of stationary source at 18:00

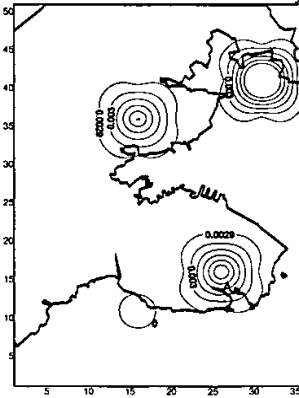


图 4.33 19:00 O_3 固定源模拟结果
Fig. 4.33 Simulation result of stationary source at 19:00

固定源的贡献在模拟区域内形成三个明显的相对高值区，三个区域分别在华能电厂、大石化和老虎滩附近，前两处具有强大的固定源排放，而老虎滩处主要是地势和当日特定方向等原因所产生的累积。

从 O₃ 的浓度值来看，在中午高值时段，O₃ 浓度值是全部源参与同一时段模拟值的一半。尽管固定源的排放 VOCs 的量只占全部源的 15%。

4.5.2 流动源

区域内由流动源所排放的 VOCs 量占整个排放量的 78%，其 O₃ 浓度在高值时段约占整个源模拟计算相同时段的高值浓度的 60%，流动源所产生 O₃ 的高值区域与其源的位置有较好的对应关系，这是因为流动源的排放位置较低，受两侧建筑物阻碍，扩散范围较小。流动源在每日逐时变化特点，在 O₃ 的区域分布上也有较好的体现。

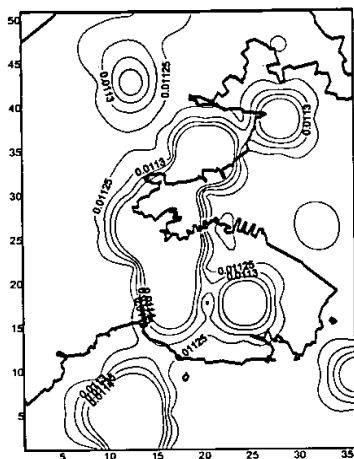


图 4.34 08:00 O₃ 流动源模拟结果
Fig. 4.34 Simulation result of mobile source at 8:00

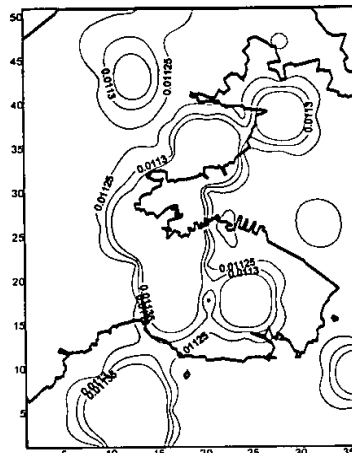


图 4.35 09:00 O₃ 流动源模拟结果
Fig. 4.35 Simulation result of mobile source at 9:00

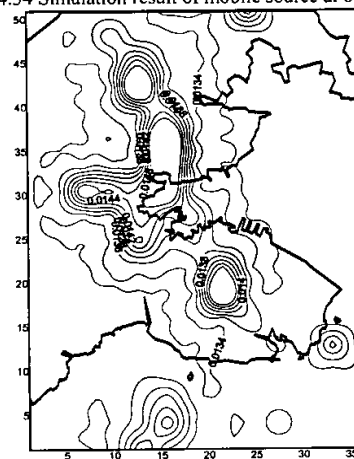


图 4.36 10:00 O₃ 流动源模拟结果
Fig. 4.36 Simulation result of mobile source at 10:00

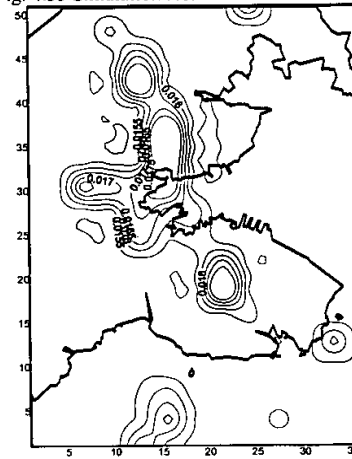


图 4.37 11:00 O₃ 流动源模拟结果
Fig. 4.37 Simulation result of mobile source at 11:00

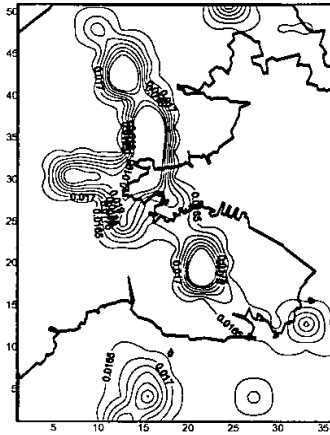


图 4.38 12:00 O_3 流动源模拟结果
Fig. 4.38 Simulation result of mobile source at 12:00

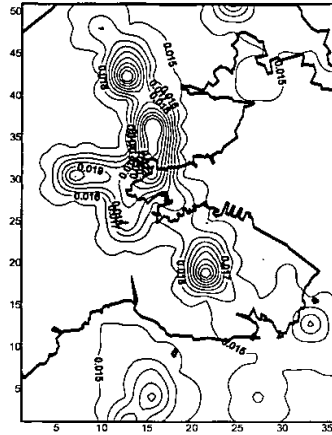


图 4.39 13:00 O_3 流动源模拟结果
Fig. 4.39 Simulation result of mobile source at 13:00

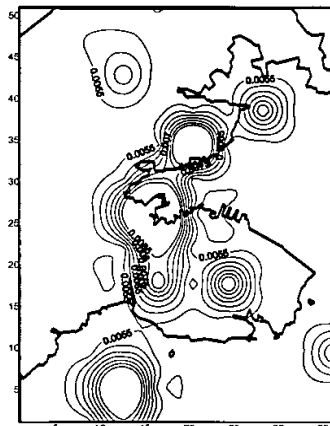


图 4.40 14:00 O_3 流动源模拟结果
Fig. 4.40 Simulation result of mobile source at 14:00

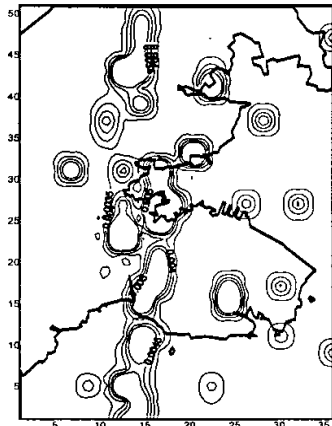


图 4.41 15:00 O_3 流动源模拟结果
Fig. 4.41 Simulation result of mobile source at 15:00

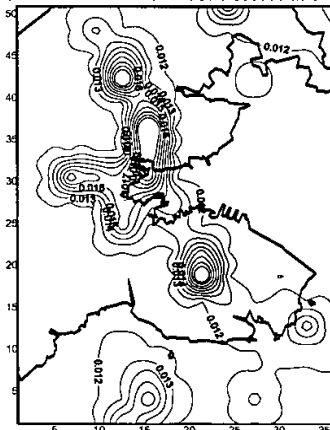


图 4.42 16:00 O_3 流动源模拟结果
Fig. 4.42 Simulation result of mobile source at 16:00

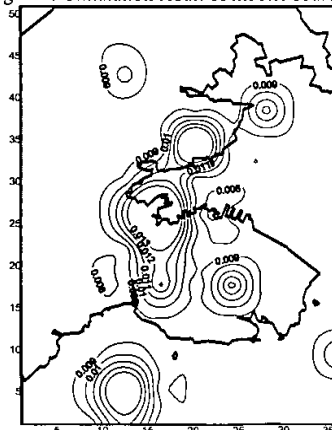


图 4.43 17:00 O_3 流动源模拟结果
Fig. 4.43 Simulation result of mobile source at 17:00

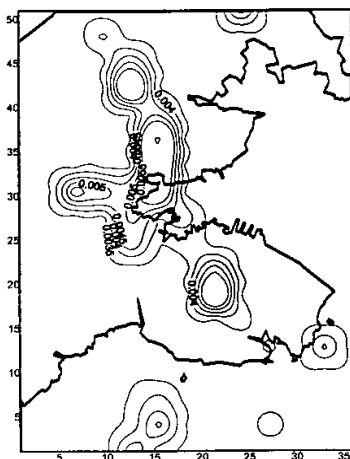
图 4.44 18:00 O_3 流动源模拟结果

Fig. 4.44 Simulation result of mobile source at 18:00

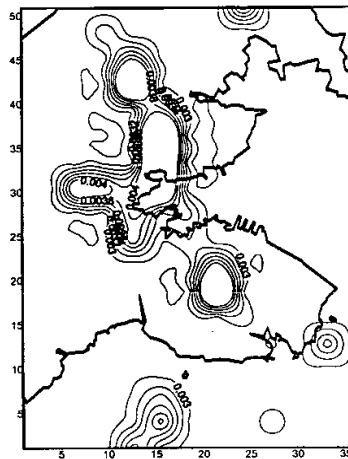
图 4.45 19:00 O_3 流动源模拟结果

Fig. 4.45 Simulation result of mobile source at 19:00

4.5.3 自然源

自然源排放的主要是 VOCs, NO 的排放量非常小。自然源排放的 VOCs 以异戊二烯和萜烯为主, CB-IV 机理包含完备的异戊二烯化学^[19], 对于萜烯由于其在大气中的过程太复杂很难将其显式地在 CB-IV 机理中描述, 因此将其进行参数化的方法处理。即将 1 摩尔萜烯分解为 0.5 摩尔 OLE, 6 摩尔 PAR 和 1.5 摩尔 ALD2。由于人工源很少排放异戊二烯, 因此可利用异戊二烯来研究自然地排放和贡献情况。

异戊二烯 (ISOP) 是一种非常活泼的还原性碳氢化合物, 其分子结构包括两个不饱和的 π 键, 几乎能与大气中所有常见的氧化剂反应, 与其中主要的 OH 自由基反应的速度比一般的烯烃高一个数量级。异戊二烯在大气中的反应途径与氮氧化物的浓度有关, 在氮氧化物供应充足的情况下, 异戊二烯与 OH 自由基反应生成的过氧自由基将 NO 氧化成 NO_2 , 从而对 O_3 的生成有贡献, 这与其它烃类的光化学反应机理相同。但另一方面, 异戊二烯可与 O_3 和激发态氧原子 ($O(^1D)$) 直接反应, 起着消耗 O_3 的作用, 其与 OH 自由基反应的二级产物很多也是还原性的, 在 NO_x 浓度较低的地方, 由于缺少 NO_2 光解生成 O_3 。异戊二烯消耗 O_3 的反应将占主导地位。给出异戊二烯与 OH 自由基反应后, 在氮氧化物不足和充足的主要反应路径, 一是消耗 O_3 , 一是通过光化学反应生成 O_3 , 而影响异戊二烯遵从这两条途径的主要条件在于氮氧化物浓度。氮氧化物过量, 异戊二烯生成 O_3 , 氮氧化物不足, 异戊二烯消耗 O_3 , 因此在夜晚没有光化学反应, 异戊二烯在任何地方都以消耗 O_3 为主。在白天, 其反应途径取决于氮氧化物浓度。

模拟结果表明自然源排放所产生的 O_3 高浓度范围与排放区域不重合, 一方面是气象风速的影响, 另一方面在自然源排放的浓度区域, NO_x 的浓度相对较小, 即是异戊二烯过量而 NO_x 不足, 此时异戊二烯主要与 O_3 反应起消耗作用, 而不是生成 O_3 。

- 99 -

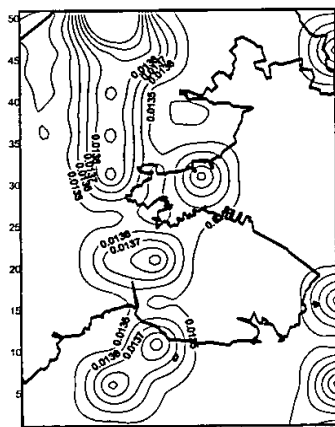


图 4.50 12:00 O_3 自然源模拟结果
Fig. 4.50 Simulation result of natural source at 12:00

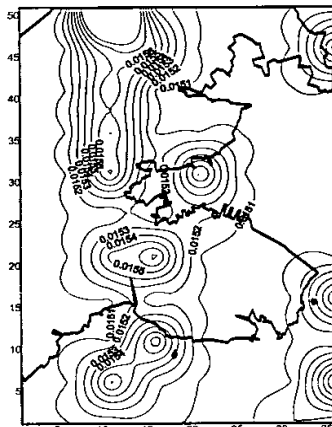


图 4.51 13:00 O_3 自然源模拟结果
Fig. 4.51 Simulation result of natural source at 13:00

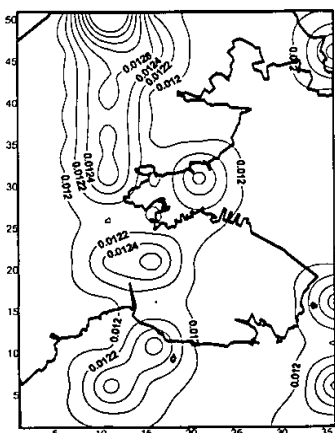


图 4.52 14:00 O_3 自然源模拟结果
Fig. 4.52 Simulation result of natural source at 14:00

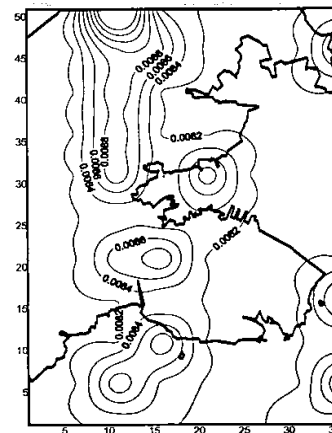


图 4.53 15:00 O_3 自然源模拟结果
Fig. 4.53 Simulation result of natural source at 15:00

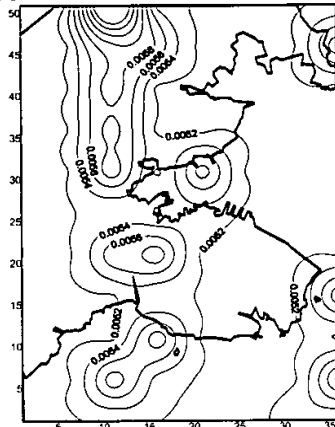


图 4.54 16:00 O_3 自然源模拟结果
Fig. 4.54 Simulation result of natural source at 16:00

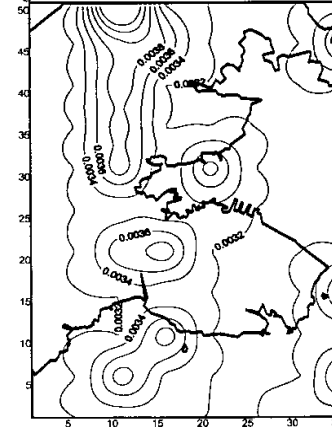
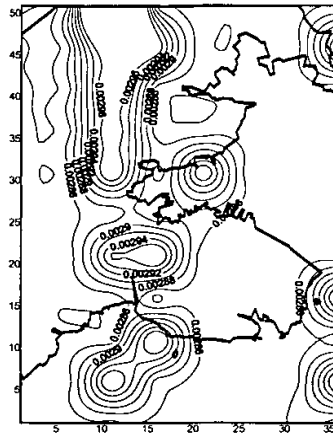


图 4.55 17:00 O_3 自然源模拟结果
Fig. 4.55 Simulation result of natural source at 17:00

图 4.56 18:00 O_3 自然源模拟结果

图 4.57 19:00 O_3 自然源模拟结果

4.6 小结

- 1、 O_3 在早晨浓度逐渐增加到 13:00 左右浓度达到最大, 然后逐渐降低。通过与三个自动监测对照点相比较, 模式所得出的计算值比实测值略低, 但高值时段有较好的符合, 整个污染日内两者之间的相关系数为 $R^2=0.702$; $HCHO$ 与 O_3 日浓度变化趋势基本一致, PAN 和 OH 自由基有相同的日浓度变化, 都在上午 11:00 达到其浓度的最大值, 经过一个平台区, 在 14:00 左右浓度开始降低。
- 2、以青泥洼桥所在的网格为例, 做出 EKMA 曲线, 其脊线的 $\frac{[VOCs]_0}{[NO_x]_0} = \frac{6}{1}$, 斜率为 1/6。
- 3、污染源、地形和气象条件对 O_3 的地面浓度分布有较大影响。靠近污染源、地势较低、风速小时和污染物易于积累的地方 O_3 的浓度较大。
- 4、固定源、流动源和自然源对 O_3 生成的影响不同, 固定源和流动源对 O_3 浓度的影响与其位置有较好的对应贡献。自然源的影响与其位置有偏差, 并且 O_3 的最大值的产生时间也有所提前。

参考文献

- [1] 桑建国, 温市耕. 大气扩散的数值计算. 北京: 气象出版社, 1992.
- [2] Chang J S, Brost R A, Isaksen I S A et al. A three-dimensional eulerian acid deposition model: physical concepts and formulation. *Journal of Geophysical Research*, 92 (D12): 14681-14700.
- [3] 徐士良. FORTRAN 常用算法程序集 第二版. 北京: 清华大学出版社 1995.
- [4] 王福明, 贺正辉, 索瑾. 应用数值计算方法. 北京: 科学出版社 1992.
- [5] EPA. Procedures for Applying City-specific EKMA. EPA-450/4-89-012.
- [6] Dabdub D, Seinfeld J H. Numerical advective schemes used in air quality models -sequential and parallel implementation. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(20): 3369-3385.
- [7] 雷孝恩, 张美根, 韩志伟. 大气污染数值预报基础和模式. 北京: 气象出版社, 1998.
- [8] 胡泳涛. 区域空气质量及其影响因素研究: (博士学位论文). 北京: 北京大学, 2000.
- [9] ENVIRON Inc. Comprehensive Air Quality Model with Extensions (CAMx) User' s Guide 1998.
- [10] Madronich S. Photodissociation in the Atmosphere: Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds. *Journal of Geophysical Research*, 1987, 92 (D8): 9740-9752.
- [11] Toon O B, Mckay C P, Ackerman T P. Rapid calculation of radiative heating rates and photodissociation rates in homogeneous multiple scattering atmospheres. *Journal of Geophysical Research*, 1989, 94, 16287-16301.
- [12] 唐孝炎, 李金龙, 白郁华等. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [13] Gear C. W. Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations. Prentice-Hall, Englewood Cliffs NJ. 1971.
- [14] Young T R, Boris J P A. Numerical Technique for Solving Stiff Ordinary Differential Equations Associated with the Chemical Kinetics of Reactive Flow Problem. *Journal of physical Chemistry*, 1977, 81: 2424-2427.
- [15] Sillman S. The use of Noy , H_2O_2 and HNO_3 as indicators for ozone- NO_x -hydrocarbon sensitivity in urban locations. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100, 14175-14188.
- [16] Sillman S, He D. Some theoretical results concerning O_3 - NO_x -VOC chemistry and NO_x -VOC indicators. *Journal of Geophysical Research*, 107(D22), 4659, doi:10.1029/2001JD001123.
- [17] Huang J, Prinn R G. Critical evaluation of emissions of potential new gases for OH estimation. *Journal of Geophysical Research*, 107(D24), 4784, doi:10.1029/2002JD002394.
- [18] Roberts J M, Flocke F, Chen G et al. Measurement of peroxy-carboxylic nitric

- anhydrides (PANs) during the ITCT 2K2 aircraft intensive experiment. *Journal of Geophysical Research*, 109, D23S21, doi:10.1029/2004JD004960.
- [19] Roberts J M, Mathew M, Steven B. B et al. Analysis of the Isoprene Chemistry Observed during the NEAQS 2002 Intensive Experiment. *Journal of Geophysical Research*. in preparation, 2004.
- [20] Roselle S J, Pierce T E, Schere K L. The sensitivity of regional ozone to biogenic hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research*, 96(D4) 7371-7349.
- [21] Sharkey T D, Singsaas E L. Why plants emit isoprene. *Nature*, 1995, 374: 769-769.
- [22] Lerdau M, Guenther A, Monson R. Plant production and emission of volatile organic compounds. *BioScience*, 1997, 7:373-383.
- [23] Kleinman, L. I., P. H. Daum, Y. L et al, Ozone production efficiency in an urban area, *Journal of Geophysical Research*, 107(D23), 4733, doi:10.1029/2002JD002529.
- [24] Rozema J, Boelen P, Blokker P. Depletion of stratospheric ozone over the Antarctic and Arctic: Responses of plants of polar terrestrial ecosystems to entranced UV-B, an overview. *Environmental Pollution*, 2005 137: 428-442.

5 模式的敏感度及不确定性分析

评价一个模式的优劣，通常可从三方面入手。一、对模式的科学性、合理性的评价；二、对模式的模拟值与实测值进行统计分析与比较；三、对模式输入量的不确定性和敏感度分析。对模式的科学性、合理性的描述以及对模式的模拟值与实测值进行统计分析与分析，已分别在设计模式的第二章至第四章已进行了详叙，在此不再赘述。本章主要将评价工作集中在第三方面，即对模式输入量的不确定性和敏感度分析。若要明确模拟值与实测值之差异的产生原因是由模式本身不精确造成的，还是由输入资料（如初始值、边界值、污染源清单）的误差造成的。必须进行第三方面的工作，也就是对模式输入量的不确定性进行敏感度分析，以确定输入资料的不确定性可造成多大程度的输出结果的不确定性。

5.1 模式的敏感性分析

在求解模式时，需要知道所得的解对边界条件，初始条件及模式中各个参数的敏感程度，敏感度系数是指模式的解对各参数的偏导数。为了得到敏感度系数，可以逐次变换参数求解，因此要得到 M 个参数的敏感度，就要对模式求解 $M+1$ 次。

研究模式敏感性的意义在于：它可以使我们在计算过程中去掉那些影响小的参数，也可以使我们知道，各个参数需要达到什么精度才能保证得到指定精度的解，从而节约计算时间，使计算精度和计算效率达到统一。另外，可以把解展开成参数的有限 Taylor 级数，如果参数在一定范围内变化，其解仍能保持足够精度，这样可不必当解每变化一次都去解一次方程。

对质量守恒方程：

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(uC)}{\partial x} + \frac{\partial(vC)}{\partial y} + \frac{\partial(wC)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}(K_x \frac{\partial C}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(K_y \frac{\partial C}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(K_z \frac{\partial C}{\partial z}) + R + Q \quad (5.1)$$

$$\text{可形成如下形式: } \frac{\partial c_i}{\partial t} = Lc_i + R_i(c_1, \dots, c_n) + Q \quad (5.2)$$

其中线性算子 L 为

$$L = \frac{\partial}{\partial x}(K_x \frac{\partial}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(K_y \frac{\partial}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(K_z \frac{\partial}{\partial z}) - u \frac{\partial}{\partial x} - v \frac{\partial}{\partial y} - w \frac{\partial}{\partial z} \quad (5.3)$$

初始条件为：

$$c_i(x, y, z, t_0) = c_i^0(x, y, z) \quad (5.4)$$

边界条件为：

$$B_1 c_i = f_i(x, y, z, t) \quad (5.5)$$

$$B_2 c_i = 0 \quad (5.6)$$

其中, B_1, B_2 为包含风速和扩散系数的线性算子, f_i 是成份 i 穿过边界的通量, (5.5) 为入流边界条件, (5.6) 为出流边界条件。

底部条件为:

$$B_2 c_i = Q_i(x, y, t) \quad (5.7)$$

Q_i 为地面排放源。

方程 (5.1) 的解是由输入的风速 u, v, w , 扩散系数 K_H, K_V, R 中的常数和 Q_i, c_i^0, f_i 决定的。为了研究输出浓度与输入量的关系, 取 c_i 为一组尺度参数的函数, 其中尺度参数 λ 用于表示输入量的变化。如用 λ 来表示标定成份 l 的初始条件。

$$c_i(x, y, z, t_0; \lambda) = c_i^0(x, y, z) \quad (5.8)$$

$$i \neq l$$

$$c_l(x, y, z, t_0; \lambda) = \lambda c_l^0(x, y, z) \quad (5.9)$$

或有:

$$c_i(x, y, z, t_0; \lambda) = c_i^0(x, y, z) + \lambda \quad (5.10)$$

$$c_l(x, y, z, t_0; \lambda) = c_l^0(x, y, z) + \lambda g(x, y, z)$$

为了表示 c_i 对 λ 的依赖性, 把 c_i 展开成 λ 的 Taylor 级数

$$c_i(\lambda) = c_i(\lambda_0) + \frac{\partial c_i}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda_0} (\lambda - \lambda_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 c_i}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda_0} (\lambda - \lambda_0)^2 + \dots \quad (5.11)$$

为计算 $\frac{\partial c_i}{\partial \lambda}$, 可将方程 (5.11) 及初始条件、边界条件 (5.5) — (5.7) 式对 λ 求偏导数、得到:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial c_i}{\partial \lambda} \right) = \frac{\partial L}{\partial \lambda} (c_i) + L \left(\frac{\partial R_i}{\partial \lambda} \right) + \frac{\partial R_i}{\partial \lambda} + \frac{\partial Q}{\partial \lambda} \quad (5.12)$$

如果将化学反应部分写成:

$$R_i(c_1, c_2, \dots, c_n) = \sum_j k_{ij} c_j \quad (5.13)$$

k_{ij} 为化学反应比例常数。

如果我们只标定 l 种成份的初始条件，由方程 (5.12) 可得到

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial c_i}{\partial \lambda} \right) = L \left(\frac{\partial c_i}{\partial \lambda} \right) + \sum_j k_{ij} \frac{\partial c_j}{\partial \lambda} \quad (5.14)$$

这是由于 λ 不出现在 L 中， R_i 、 Q 都不是 λ 的函数， $\frac{\partial c_i}{\partial \lambda}$ 的边界条件及初始条件为：

$$\frac{\partial c_i}{\partial \lambda}(x, y, z, t_0, n) = 0 \quad i \neq l \quad (5.15)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial \lambda}(x, y, z, t_0, \lambda) = c_i^0(x, y, z) \quad (5.16)$$

$$B_1 \left(\frac{\partial c_i}{\partial \lambda} \right) = B_2 \left(\frac{\partial c_i}{\partial \lambda} \right) = 0 \quad i = 1, \dots, n$$

对于具体问题解 (5.14) 和 (5.16) 可得到 $\frac{\partial c_i}{\partial \lambda}$ 。方程 (5.14) 和方程 (5.16) 再对 λ 求偏导可得到 $\frac{\partial^2 c_i}{\partial \lambda^2}$ ，初始条件和边界条件都为 0，因此 $\frac{\partial^2 c_i}{\partial \lambda^2} = 0$ 。方程 (5.11) 右端只有两项，即 0 阶项和一阶项。同样可对 S_i 、 Q_i 、 f_i 进行标定，所得得 Taylor 级数也只有 0 阶项和 1 阶项，利用方程 (5.11) 可判定当输入参数发生尺度 λ 的变化，输出 c_i 相应的变化量。

许多学者^[1-7]对各类模式 CAMx、UAM 和 Model-3 都进行了敏感性的研究，其共同的结论为：气象场的误差对模式的结果有着至关重要性；欧拉网格模式可在一个较宽气象条件范围内对空气中的各种化学反应进行成功模拟；污染源排放敏感性的最大的位置与敏感量因气象条件的不同而不同。

表 5.1 是在不同时刻变换不同模拟量所获得的敏感性试验。

表 5.1 输入变量敏感性试验（以青泥洼桥网格的 O₃ 浓度为例）

Tab. 5.1 Result of variance sensibility test

模拟时间段	模拟变量	输入变化量	输出变化量
1999-8-14-10: 00	地面风速	-50%	67%
1999-8-14-12: 00	扩散系数 Kx	-70%	90%
1999-8-14-13: 00	地面风速	-50%	110%
1999-8-14-14: 00	地面风速	-50%	95%
1999-8-14-16: 00	VOCs	100%	-70%

结果表明 O₃ 的模拟结果对地面风速的大小敏感性最大，特别是风速较小的时刻。

5.2 模式输入变量的不确定性

对一个城市或地区而言，排放源的情况是非常复杂的。一般地，从实用观点出发，在制定排放源清单时，对排放源的空间、时间分布以及化学组成都做了许多简化和近似。因此所有排放源的调查中都包含某些不确定性。

本文所估算的排放源可分为四级，见下图：

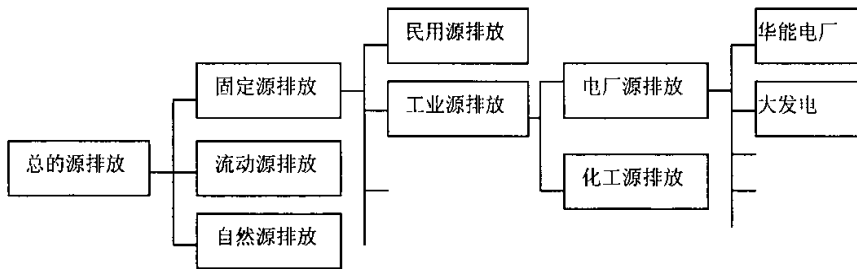


图 5.1 估算的排放源可分为级图

Fig. 5.1 Classification of pollutant sources

由于排放调查每一级都是独立进行的，从理论上说，某一级排放量的方差等于下一级排放量方差的和，

$$Q^2\theta^2 = \sum_{k=1}^N Q_k \sigma_k^2 \quad (5-17)$$

其中 N 为下一级排放源的个数； Q_k 为下一级排放源的排放量， σ_k 是 Q_k 的误差， Q 和 Q_k 的关系为：

$$Q = \sum_{k=1}^N Q_k \quad (5.18)$$

由 (5.15) 和 (5.16)，可得：

$$\sum_{k=1}^N \left(\frac{Q_k}{Q} \right)^2 \left(\frac{\sigma_k}{\theta} \right)^2 = 1 \quad (5.19)$$

假设单个源的排放对总量的贡献是相同的，如果总排放量的允许误差是 θ ，对单个污染物排放 Q_k 的误差 σ_k 应该保持在什么范围内？由 (5.18) 式可得：

$$\left(\frac{Q_k}{Q} \right)^2 \left(\frac{\sigma_k}{\theta} \right)^2 = \frac{1}{N} \quad (5.20)$$

$$\sigma_k = \frac{\theta}{\sqrt{N(Q_k/Q)}} \quad (5.21)$$

根据 $\sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{Q} = 1$ ，由 (5.19) 式可得到：

$$\sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{Q} = \sum_{k=1}^N \left(\frac{Q_k}{Q} \right)^2 \left(\frac{\sigma_k}{\theta} \right)^2 \quad (5.22)$$

假定上式各项都分别相等，可得如下关系式：

$$\sigma_k = \theta \sqrt{\frac{Q}{Q_k}} \quad k = 1, \dots, N$$

上式的意义在于：如果总排放量的误差要求为 θ ，那么每个源 Q_k 允许的误差应该为 σ_k ，这是理论上总体误差和单个误差的关系。换句话，为了达到总体误差的要求，对不同源 Q_k 的误差 σ_k 要求不同。

上述只是从理论上对误差之间的关系进行分析,实际上在估算各级源很难得出精确的误差值,因为,各类各级源存在很多的不确定性。

固定源不确定性:首先是排放系数的误差,目前,国内还没有建立十分完善的排放系数库,有些系数需要参考国外的数据,由于国内外的工艺规模的差异,因此存在较大误差。

其次,所估算的污染源的数量不足,某些污染源排放时间变化规律不明确,进行时间分裂时造成一定误差。

还有,国内排放系数所统计的是 THC,转换成 VOCs 并进行化学分裂都是采用国外数据也会产生一定误差。

流动源不确定性:排放系数误差,车型分类、交通量的统计的误差会影响排放系数的准确使用也会产生误差。

将流动线源作为面源网格划也会产生误差。

自然源不确定性:首先、对植被的分布、植被的种类、植被的密度和植被的面积等都会产生误差,

其次,植被的叶生物量密度、植物冠层内的叶片温度所采用的参数都会产生误差,有效光负荷通量的计算是也会产生误差。

区域内的土壤和海洋的排放未加入估算,会产生估算误差。

5.3 小结

通过对模式敏感性分析, O_3 的模拟结果对地面风速的大小敏感性最大,特别是风速较小的时刻。

在污染源的不确定性方面,排放系数的误差、污染源的统计粗糙是固定源和流动源的共性,自然源的误差主要存在于对植被的分布、面积、密度各估算和各类参数的选取。

参考文献

1. Kumar N, Russell A G. Comparing prognostic and diagnostic meteorological fields and their impacts on photochemical air quality modeling. *Atmospheric Environment*, 1996, 130(12):1989-2010.
2. Svensson G. A numerical model for chemical and meteorological process in the atmospheric boundary layer, part 1:A model description and a parameter study. *Journal of Applied Meteorology*, 1996, 35, 939-954.
3. Seinfeld J H. Ozone air quality models A critical review. *Journal of air pollutant control Association*, 1988, 38:616-645.
4. Sillman S, He D. Some theoretical results concerning O₃-NO_x-VOC chemistry and NO_x-VOC indicators. *Journal of Geophysical Research*, 107(D22), 4659, doi:10.1029/2001JD001123.
5. 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. *Journal of Geophysical Research*, 109(D20)309, doi:10.1029/2004JD004985.
6. Jang J C, Jeffries H E, Tonnesen S. Sensitivity of Ozone to Model Grid Resolution-II. Detailed Process Analysis for Ozone Chemistry. *Atmospheric Environment*, 1995b 29(21):3101-3114.
7. Jang J C, Jeffries H E, Byun D et al. Sensitivity of Ozone to Model Grid Resolution-I. Application of High-Resolution Regional Acid Deposition Model. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(21):3085-3100.

6 结论

在由中尺度准静力动力学模式模拟出的复杂地势的高分辨率气象场基础上,利用污染物排放因子法得到研究区域内的高时空分辨率的污染源排放清单,采用光化学 CB-IV 机理,通过 GEAR 法解具有刚性的常微分方程组,得出模拟区域的 O_3 时空发布。揭示了区域光化学污染的前体物的排放特征,找出了一次污染物(NO_x 等)和二次污染物(O_3 、OH、PAN、FORM 等)的时空变化规律,作出 EKMA 曲线,并考察固定源、流动源和自然源单独存在情况下对 O_3 的贡献。

本文的主要结论如下:

- 1、建立一套适合复杂地势下中等工业城市的光化学污染模拟模式,通过选定具有代表性光化学污染日期,进行了光化学污染的数值模拟研究。研究揭示了区域光化学污染的前体物的排放特征,找出了一次污染物和二次污染物的时空变化规律,为控制光化学污染,改善区域环境空气质量提供科学决策的依据。
- 2、该研究利用污染物排放因子法,估算出了模拟区域 VOCs、 NO_x 和 CO 的排放量,进一步做出了适于模式需求的高时空分辨率、高化学分辨率的排放源清单。结果表明研究区域内,在 1999 年排放 VOCs 3886.5 吨,其中固定源排放 573.6 吨,占总量的 15%;流动源排放 3056.4 吨,占总量 78%;植被排放的自然源为 256.5 吨,占总量 7%。流动源排放占绝大部分。植被自然源的在正午时排放量高,在夜晚迅速降低;流动源的排放受车流量的影响也表现出白天高夜间低的规律。
- 3、研究区域内 O_3 在早晨浓度逐渐增加到 13:00 左右浓度达到最大,然后逐渐降低。通过与三个自动监测点位的实测值对照相比较,模式所得出的计算值比实测值略低,但高值时段有较好的符合,整个污染日内相关系数为 $R^2=0.702$;HCHO 与 O_3 日浓度变化趋势基本一致,PAN 和 OH 自由基有相同的日浓度变化,都在上午 11:00 达到其浓度的最大值,经过一个平台区,在 14:00 左右浓度开始降低。
- 4、以青泥洼桥所在的网格为例,做出 EKMA 曲线,其脊线的 $\frac{[VOCs]_0}{[NO_x]_0} = \frac{6}{1}$,斜率为 1/6。
- 5、污染源、地形和气象条件对 O_3 的地面浓度分布有较大影响。靠近污染源和地势较低、风速小、污染物易于积累的地方 O_3 的浓度较大。固定源、流动源和自然源对 O_3 生成的影响不同,固定源和流动源对 O_3 浓度的影响与其位置有较好的对应贡献。自然源的影响与其位置有偏差,并且 O_3 的最大值

的产生时间也有所提前。

- 6、 评估排放源估算资料，一般污染源排放量的估算除了点源可以普查而得到实际的排放量外，其它如线源、面源、自然源和无组织零散源等多由推算而得，推算的正确与否很难验证，应用该模式可经由模拟结果与实测值做比较作为一种回馈机制，进而提供污染源排放的估算参考。

附录 太阳高度角的计算

太阳高度角可采样如下方法简单计算：

见下图，

$$\cos Z = \sin h = \sin \varphi \sin \delta + \cos \varphi \cos \delta \cos t$$

$$Z = \arccos(\sin \varphi \sin \delta + \cos \varphi \cos \delta \cos t)$$

太阳高度角：

$$h = 90 - Z$$

δ 太阳赤纬。

可查表，也可近似计算：

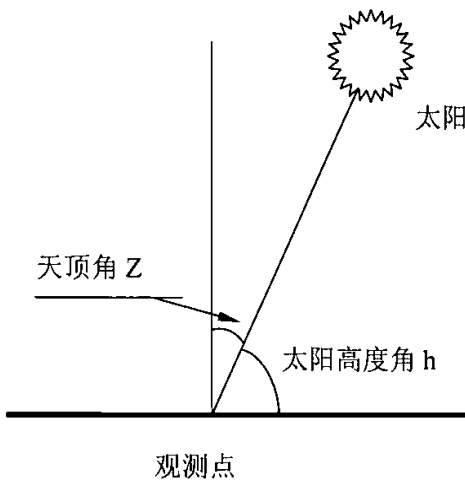
$$\delta = 23.5 * \sin(0.0171789 * (286. + dn))$$

天数 dn ，从 1 月 1 日的 0 到 12 月 31 日的 364。

δ 单位为度。

φ 观测点纬度。

t 太阳时角。



我们平常用的时间称平时，它是从一个称为平太阳的假想天体运动推导而来，该天体以均匀的与真太阳时的平均速度相等的角速度在天赤道上运动，真太阳时与平时之差称为时差，以 d 表示，即：

$$d = \text{真太阳时} - \text{平时}$$

时差 d 可查表，也可用公式近似计算：

$$d = 0.000075 + 0.001868 \cos \theta_0 - 0.032077 \sin \theta_0 - 0.014615 \cos 2\theta_0 \\ - 0.040849 \sin 2\theta_0$$

d 单位弧度, 其中 θ_0 由天数 dn 计算, 以弧度表示, 从 1 月 1 日的 0 到 12 月 31 日的 364, 即:

$$\theta_0 = 2\pi dn / 365$$

最大计算误差 0.0025 弧度。

太阳时角 t 时以中午为 0 开始计算的, 一般时间 (平时、真太阳时) 时以 12 时加 (下午) 或减 (上午) 太阳时角得到的。

即:

$$\text{真太阳时} = 12 + t \quad (\text{下午})$$

$$\text{真太阳时} = 12 - t \quad (\text{上午})$$

$$\text{平时} + d = 12 \pm t \quad (\text{下午或上午})$$

平时指当地时间, 北京时指东经 120 度的时间。要求某一地方的地方时, 必须加订正值, 东经 120 度以东 (大于 120 度) 为北京时 + 订正值, 以西为北京时 - 订正值。即:

$$\text{地方时} = \text{北京时} + (\text{地方经度} - 120) / 15$$

$$\text{由于 } t = \pm (\text{平时} + d - 12) \quad (\text{上午或下午})$$

因为 $\cos t = \cos (-t)$, 我们用下午的公式

$$t = - (\text{平时} + d - 12) = 12 - \text{平时} - d$$

$$= 12 - d - (\text{北京时} + (\text{地方经度} - 120) / 15)$$

$$= 20 - d - \text{北京时} - \text{地方经度} / 15$$

t 单位为时, 乘以 15 为度。

大连市的经度 121.51 度, 纬度 38.9 度。

8 月 14 日大连地区北京时间与太阳高度角之间关系

北京时间	8: 00	9: 00	10: 00	11: 00	12: 00	13: 00	14: 00	15: 00	16: 00	17: 00	18: 00
太阳高度角	32.1	43.4	53.8	61.8	64.9	61.5	53.4	43.0	31.6	20.0	8.4

论文的创新点

- 1、 利用排放因子法，在大连地区制定完备的高时空分辨率（ $500\text{m} \times 500\text{m}$ ）、高化学分辨率的 VOCs 排放源清单；利用由实测的太阳总辐射（ Wm^{-2} ）所转换为太阳光合有效辐射（ $\text{PAR } \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ），对生态植被 VOCs 的排放量进行估算，提高了估算的精度。
- 2、 开发出适于复杂地势条件下的中等规模工业城市 O_3 时空分布的数值模拟模式。对大连市区光化学污染进行数值计算研究，并对不同类型污染源对 O_3 生成浓度进行分类研究。

攻读博士学位期间发表学术论文情况

1. 万显烈,杨凤林,王慧卿. 利用人工神经网络对空气中 O₃ 浓度进行预测的研究. 中国环境科学, 2003, 23(1):110-112. (源自第 1 章)
2. 万显烈,杨凤林.大连市大气中 PAHs 来源、分布及随季节变化分析.大连理工大学学报, 2003,43(2): 160—163. (源自第 3 章)
3. Xianlie Wan, Jingwen Chen, FulinTian, Weijun Sun, Fenglin Yang, Kaoru Saiki. Source Apportionment of PAHs in Atmospheric Particulates of Dalian: Factor Analysis with Nonnegative Constraints and Emission Inventory Analysis Methods. Atmospheric Environment, (in press). (源自第 3 章)

致 谢

本文是在导师杨凤林教授、吴国功教授级工程师的精心指导下完成的。导师治学严谨，学识渊博，品德高尚，平易近人，在我学习期间不仅传授了做学问的道理，还传授了做人的准则。这些都将使我终生受益。无论是在理论学习阶段，还是在论文的选题、资料查询、开题、研究和撰写的每一个环节，无不得到导师的悉心指导和帮助。我愿借此机会向导师表示衷心的感谢。在论文的撰写过程中，得到了贵州省环境设计院的李启泰研究员、北京大学环境学院的李金龙教授、中国工程院魏复盛院士、大连理工大学的陈景文教授，北京大学物理学院的桑建国教授、大连市气象台的吴士杰高级工程师等的大力帮助，在此表示衷心感谢！

办公室的全体同事对我的工作给予了很大帮助，使我得以完成论文，在此一同表示感谢！

路漫漫其修远兮，吾将上下而求索。我愿在未来的学习和研究过程中，以更加丰厚的成果来答谢曾经关心、帮助和支持过我的所有领导、老师、同学、同事和朋友。

个人简历

1988 年 9 月—1991 年 4 月 大连理工大学 化工学院 环境工程专业研究生，获工学硕士学位；1991 年 5 月—今 大连环境监测中心工作；主要从事大气污染物扩散模拟研究，和空气质量预测预报研究。

1998 年晋为高级工程师，2004 年晋为正高级工程师。

2000 年—2006 年 大连理工大学环境工程专业在职博士。

先后获得大连市政府科技进步二等奖两项，三等奖一项。