

中国海洋大学

硕士学位论文

青岛大气氮化学污染及其主要影响因子的模拟研究

姓名：杨雅琴

申请学位级别：硕士

专业：环境科学

指导教师：高会旺

20080606

青岛大气氮化学污染及其主要影响因子的模拟研究

摘 要

随着青岛市的发展与能源结构的逐渐调整,机动车尾气引起的大气氮氧化物污染与光化学污染等环境问题日渐显著。青岛地处亚洲沙尘向太平洋输送的入海通道,位于黄海之滨,沙尘和海盐作为两种特殊的气溶胶,对青岛大气氮污染起到了重要的影响作用。

本文通过分析青岛市大气污染物浓度监测资料以及气象资料,研究讨论了青岛市大气污染特征、氮氧化物污染与气象因素之间的关系;然后在实际观测资料的基础上,使用大气化学动力学模式 MECCA,进一步重点模拟分析了城市大气氮氧化物化学转化过程,研究了沙尘天气与海盐气溶胶对污染城市大气氮化学过程的影响。最后进行了城市氮氧化物减排模拟试验,以探讨尾气污染的控制效果。得到主要研究结论如下:

① 青岛大气 NO_x 与 CO 浓度冬季高、夏季低,臭氧变化与之相反。 NO_x 浓度日变化特征为日间高夜间低,在早晨与傍晚出现两次峰值; O_3 浓度高峰值出现在午后。青岛与北京市夏季 NO_2/SO_2 比值都大于 1,说明夏季 NO_x 污染相比 SO_2 污染问题更为严重。青岛晴天 O_3 浓度日间高夜间低,但阴、雨天 O_3 浓度日夜变化幅度较小。经滞后相关分析得出 NO_x 对 O_3 浓度变化的累积效应作用时间为 5-6 小时;大气 NO_x 浓度与温度、相对湿度、平均风速反相关而与气压正相关。

② 使用大气化学模式 MECCA 模拟研究沙尘天气对污染海岸大气中无机氮化合物化学转化,分析沙尘引起的颗粒物表面含氮化合物的非均相化学反应过程的变化、通过影响太阳辐射强度间接影响气相光化学反应、以及沙尘天气伴随的较大风速引起强烈的扩散作用对气相及气溶胶中无机氮化物分配起到的影响作用。 NO_x 主要产物 HNO_3 浓度日间受 NO_x 浓度的影响,而夜间受到 N_2O_5 浓度变化的影响,粗粒子中 NO_3^- 、 NH_4^+ 及细粒子中 NH_4^+ 平均浓度为 $29.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3.82\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $12.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。沙尘暴过程增强非均相反应,直接导致 NO_x 、 HNO_3 与 N_2O_5 浓度明显降低(分别减少 31.6%、46.0%和 54.6%);相反颗粒态中 NO_3^- 、 NH_4^+ 浓度显著增加(分别增加了 4.15 倍和 2.35 倍)。沙尘暴过程引起的辐射衰减使 NO_x 浓度升高而 O_3 浓度下降,但对 NH_3 及气溶胶中含氮化合物影响很小。两者综合比较,在模拟初期(0-4 hour),光化学在 NO_x 转化中起主导作用,中后期(>24

hour) 非均相 NO_x 化学转化加强, 最终起主导作用。扩散损耗使 NO_x 、 O_3 浓度明显降低, 对 NH_3 影响较小, 但对于气溶胶中含氮物质来说, 非均相化学反应的作用仍占主导地位, 粗粒子 NO_3^- 与细粒子 NH_4^+ 浓度有明显升高。

③ 青岛与北京大气 NO_2 浓度变化趋势在日间相似而夜间相反: 青岛 NO_2 浓度在夜间出现低值区; 但北京夜间大气 NO_2 浓度逐渐升高, 显著高于日间。化学模拟试验证明: 海盐气溶胶与大气氮氧化物的日夜不同机制会使青岛市大气的 NO_2 浓度在夜间有显著的降低。同时, 北京市较特殊的三面环山的地理位置引起的夏季夜间大气逆温, 与而青岛海陆风交替的作用等气象因素也起到一定的影响作用。

④ 通过机动车尾气减排来减轻城市大气氮氧化物污染是比较有效的。理论上, 当 NO 排放浓度减低致 80%~50% 时, 即会使大气氮氧化物浓度迅速降低至 50%~35%。实际城市大气中, 气象条件是机动车尾气减排效果非常重要的影响因素——与北京市两次机动限行期间尾气减排效应的对比分析很明确地证明了这一点。

关键词: 大气氮化学; 大气化学模式 MECCA; 沙尘气溶胶; 海盐气溶胶; 氮氧化物减排试验

Atmospheric nitrogen pollution chemistry in Qingdao and its main influence factors' simulation

Abstract

Along with the development of Qingdao city and the energy consumption structure's re-adjustment, the environmental problems of nitrogen and photochemical pollution caused by vehicle exhaust become more and more remarkable. Qingdao is a coastal city, located at the Asia-dust delivery access to the the Pacific Ocean. Two special kinds of aerosol (dust and sea-salt) could influence the atmospheric nitrogen pollution in Qingdao.

By using the observational air pollutants data and meteorological data in Qingdao, the characteristic of it's air pollution and the relationship between NO_x and meteorological factors was studied. Based on the observational data, the mechanism of atmospheric nitrogen chemical conversion was simulated using the atmospheric chemistry module MECCA, and the influence of dust and sea-salt aerosol to atmospheric nitrogen chemistry process in polluted city was analyzed. By the experimental simulation of reducing the emission of NO_x , the effect of vehicle exhaust controlling was discussed. Main conclusions are as follows:

① The highest concentration of NO_x and CO was monitored in winter and the lowest in summer, while the variation trend of O_3 was on the contrary. The diurnal variation of NO_x showed two peaks in the dawn and dusk, higher in the daytime than in the nighttime. The peak value of O_3 appears at noon. The ratio of NO_2/SO_2 was more than 1 in summer in both Qingdao and Beijing, which reflected that the pollution of NO_x was more serious in summer. The concentration of O_3 in sunny days was higher in the daytime than in the nighttime, but in cloudy and rainy days it's variation range between day and night was quite small. Time-delayed correlation analyzing shows that the cumulative effect time of NO_x on O_3 was about 5-6 hours. The concentration of NO_x was negatively correlated with temperature, humidity and average wind speed,

but positively correlated with pressure.

② An atmospheric chemistry module MECCA was used to investigate the influence of dust-storm on transformation of inorganic nitrogen-contained compounds, partitioning between the gas and particulate phase and deposition in polluted coastal atmosphere (Qingdao). Dust aerosols provided large surface areas to occur heterogeneous transformation of NO_x. These aerosols also reduced the solar radiation and indirectly affected the NO_x transformation in the gas phase. It is found that the strong turbulent diffusion caused by the strong wind also played an important role on partitioning of N-contained compounds between the gas and particulate phases. The concentration of HNO₃ was influenced by NO_x in daytime, and by N₂O₅ in the night. The average concentrations of NO₃⁻ and NH₄⁺ in coarse particles and NH₄⁺ in accumulation mode particles were 29.6μg/m³, 3.82μg/m³, 12.0μg/m³, respectively. When heterogeneous reactions enhanced with invasion of dust particles, the gaseous concentrations of NO_x, HNO₃, N₂O₅ and NH₃ decreased (31.6%, 46.0% and 54.6%, respectively), and accompanied by the accumulation of NO₃⁻ and NH₄⁺ in particulate phase (added 4.15 and 2.35 times). Reduce of solar actinic flux caused an increase of NO_x concentration, but did not influence NH₃ and particulate nitrogen-contained compounds significantly. When the photochemical reactions in the gas phase and heterogeneous reactions were compared to each other, the photochemical conversion of NO_x in the gas phase dominated at the initial stage. After 24 hours, heterogeneous conversion of NO_x gradually enhanced and finally overwhelmed. When coupling diffusion loss into modeling, the concentration of NO_x and O₃ decreased but the concentration of aerosol nitrogen still increased.

③ The concentration of NO₂ in Qingdao and Beijing shows the same variation trend in daytime but was quite different in the night: the concentration of NO₂ shows a low peak in the night Qingdao; while in Beijing, the value was higher in the nighttime than in the daytime. It was proved by the simulation experiment that the low concentration of NO₂ was mainly caused by the different chemical mechanism of sea-salt aerosol and nitrogen between day and night. Meanwhile, the different meteorological and geographic conditions between Qingdao and Beijing also were

important influential factors to the variation of air pollutants.

④ It was a efficacious way to reduce the urban air nitrogen pollution by decrease the vehicle exhaust. Theoretically, the concentration of NO_x will decreased to 50 % ~ 35% when the emission of NO decrease to 80 % ~ 50%. But in fact, meteorological condition was a very important factor that could influence the effect of vehicle exhaust's decrease. This was clearly proved by the comparative analysis on the two experiences of vehicle exhaust's decrease in Beijing.

Key words: atmospheric nitrogen chemical; atmospheric chemistry module
MECCA; dust aerosol; sea-salt aerosol; NO_x reduction
experiment

独 创 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的成果。据我所知，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过的研究成果，也不包含未获得其他教育机构的学位或证书使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：杨雅琴 签字日期：2008 年 6 月 14 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权学校可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：杨雅琴

导师签字：孙金凤

签字日期：2008 年 6 月 14 日

签字日期：2008 年 6 月 14 日

第一章 绪论

1. 1 城市大气氮化学污染

随着城市的发展,人口与能源消耗的增加,现代城市大气环境同时受到煤烟与机动车尾气等污染源的共同作用,显示出复合型空气污染的特征,光化学烟雾、酸雨、灰霾(颗粒物污染)等区域性环境问题严重影响着城市低层大气。目前青岛等城市在煤烟污染控制与综合治理下, SO_2 污染有所减轻,但是近年来城市机动车保有量持续增加,2006年青岛市汽车数量已达到130万辆,由尾气排放所引起的 NO_x 、 O_3 污染日渐严重,其造成的大气氮化学污染及光化学污染的环境问题已成为人们研究关注的焦点。

大气中的氮氧化物包括: N_2O 、 NO 、 NO_2 、 NO_3 、 N_2O_3 、 N_2O_4 和 N_2O_5 等。在实际大气中,通常将 NO 和 NO_2 合称为 NO_x ,而将 NO_x 、 NO_3 、 N_2O_5 以及其它含氮物质如 HNO_2 、 HNO_3 、 HO_2NO_2 、 PAN 和颗粒物硝酸盐称为总无机氮—— NO_y 。其中 NO_x 的主要来源包括:闪电过程、平流层光化学过程、 NH_3 氧化、生态系统中的微生物过程、土壤和海洋中 NO_2 的光解、生物质燃烧、石化燃料燃烧等。这些排放源又可分为自然源和人为源两部分。其中的人为源是指:人为化石燃料的燃烧和生物质燃烧等。随着人类社会的发展,汽车尾气排放、工业废气排放、飞机排放、轮船排放和农业烧荒等人类活动成为对流层大气中 NO_x 的主要来源。

氮氧化物是城市大气主要污染气体之一,它主要破坏呼吸系统,易引起支气管炎、肺气肿、哮喘病等,危害人类以及其它生物的健康。同时,它也是城市光化学烟雾的重要前体物之一,光化学烟雾具有强烈的刺激性,刺激眼睛、呼吸道、咽喉等。另外,氮氧化物亦是主要的酸雨以及温室气体之一。

氮氧化物在大气(尤其是污染城市大气)的化学过程中起着很重要的作用。日间 NO_x 、 O_3 和 VOCs 等的基本光化学循环及其二次反应产物,如醛类、 PAN 、 HNO_2 等常造成城市大气环境的严重污染;氮氧化物作为城市大气主要污染物之一,其参与的化学反应直接或间接影响大气化学循环、颗粒物酸度及大气氧化能力。 NO_x 、 NH_4 、 SO_2 等污染气体与城市大气较高浓度的气溶胶颗粒反应生成的硝酸盐、铵盐与硫酸盐在加重颗粒物污染、造成酸雨等环境问题的同时,还会影

响大气氮的传输与沉降,而含氮无机盐是控制陆地和海洋生态系统结构、功能和生物多样性的关键元素之一。

综上所述,研究城市大气的氮化学污染及其化学过程和主要环境影响因素是非常必要的,这对于认识现代城市大气的污染特征和作用机理、以及进一步治理污染与改善大气环境的研究和工作,都具有重要的科学意义。

1. 2 大气氮污染观测与模拟研究进展

1. 2. 1 大气氮氧化物观测研究

近年来,城市大气主要污染物浓度的现场监测技术已经较为成熟。在欧洲、北美和亚洲等区域,都进行过大量针对大气氮氧化物以及其重要光化学反应产物——臭氧的观测与分析。如 Dueñas C 等人(2002)^[1]分析讨论了地中海沿岸主要污染城市的大气光化学污染问题; Chatterton T 等人(2000)^[2]通过监测资料分析了英国城市大气质量现状与环境问题,并模拟讨论污染源排放问题; Lehman J 等人(2004)^[3]讨论了美国东部城市大气氮氧化物与光化学污染的时间变化特征; Saito S (2002)^[4]根据日本沿海污染城市的大气监测资料,分析了臭氧与其重要前体物—— NO_x 、NMHC 的污染特征相关关系。

在国内,氮氧化物与光化学污染的监测和研究也是大气环境工作者的关注重点之一。如于鹏^[5]、刘应辰^[6]等人在青岛市中国海洋大学监测站以及四方区监测站长期监测分析大气中 O_3 、 NO_x 浓度变化规律,使用大量监测资料定量的讨论了青岛市大气污染的特征,刘小红^[7]、李昕^[8]、王晓云^[9]和孙扬^[10]等人在北京中国科学院大气物理研究所的 325m 气象塔以及其他北京市内监测点进行了针对 O_3 、 NO_x 、CO 等大气污染物的观测与研究,分析了城市大气 O_3 和 NO_x 的浓度特征及与气象条件变化的关系。

但是,大气污染物浓度的现场监测试验具有一定的局限性。比如采样站点相对单一,缺乏城市区域代表性;可测污染物质的种类较少,从而对于化学反应过程的机理研究有一定的限制;人力资源耗费较大等等。当结合了现代卫星遥感观测技术,以及动力学模式模拟分析等研究方法共同进行大气化学科学研究之后,城市大气污染研究有了更加长足的进展。

卫星遥感观测^[11-13]可以长时间序列在全球范围内直接测量氮氧化物的柱浓度分布。目前,全球对流层 NO_2 的分布已经通过搭载在不同卫星上的传感器测量得到一系列的结果,包括 ERS-2 卫星上的全球臭氧监测仪 (GOME)、ENVISAT-1 卫星上搭载的大气制图扫描成像吸收光谱仪 (SCIAMACHY)、以及 EOS-AURA 上搭载的高分辨率的 OMI 传感器等^[12, 14-16]。

Velders^[17]等人利用 GOME 资料和三维模式相结合,研究全球对流层 NO_2 柱总量分布的情况。Andreas Richter^[18]等人,利用 1996~2004 的 GOME 和 SCIAMACHY 的对流层 NO_2 资料研究了全球的 NO_2 变化趋势,结果表明中国东部以及香港地区有显著的增长。Vander^[19]等人利用 1996~2005 的资料分析发现,中国东部一些工业发达的地区 NO_2 的浓度有明显增加。北京大学的一些科研小组已开始利用地基 DOAS 观测反演的 NO_2 柱总量,并同 SCIAMACHY 卫星 NO_2 数据进行比较,进而开始对 NO_2 时空分布进行了相关的研究^[20],中国气象科学研究院江文华等人分析 GOME1996-2002 年的卫星资料发现北京大气中 NO_2 柱浓度的逐年增长趋势^[21]。

1.2.2 数值模拟研究进展

从 1969 年 Friedlander 和 Seinfeld^[22]提出了经典的光化学烟雾形成的化学动力学机理开始,大气化学模式于 20 世纪 70 年代末的大气光化学模式开始起步,如 UAM 模式、ROM 模式等,发展至今,已经出现了大量优秀的大气化学模式,包括 UAM-IV (Urban Airshed Model Version IV,已被美国环保局确定为法规模式)^[23]、区域大气光化学模式 ROM 2.0 (Regional Oxidant Model, National Research Council, 1991。设计用于研究美国东部地区大气中臭氧的形成与输送等环境问题)^[24]等等。

与此同时,作为大气光化学模拟分析的重要组成部分之一,大气气溶胶模式以及大气动力学模式的研究工作也在逐渐地开展 (Chu 和 Seinfeld^[25], 1975; Peterson 和 Seinfeld^[26], 1977; Gelbard^[27]等, 1980)。而在过去十几年里,发展了许多不同复杂程度的气溶胶动力-化学模式。模式从侧重于研究气溶胶形成机制到与复杂的空气质量模式结合研究城市、区域环境污染问题,甚至研究气溶胶的全球气候影响问题。

Wexler 等^[28]发展了一个区域的气溶胶模式,考虑气-粒之间质量输送对气溶胶化学成分和粒子尺度分布的影响,并与气相化学模式 UAM2 结合,计算气溶胶的尺度分布与化学成分。Lurmann 等^[29]进一步发展了 Wexler 的气溶胶模式,称为 UAMAERO 模式,与 UAM-IV 空气质量模式结合,应用于南加州空气质量研究 (Southern California Air Quality Study, SCAQS)。

Jacobson^[30~32]发展了一个包括气相、气溶胶相化学、传输、辐射的空气质量模式 (GATOR),模式采用了新的分档结构 (moving-center size structure),考虑了气溶胶的排放、气溶胶动力学、化学以及散射和吸收等,可以给出气溶胶较细致的粒子尺度分布和化学组分。

另外,还有许多光化学模式包括气溶胶动力过程模块, Russell 等人^[33]对此作了总结,这些模式有: SAQM-AERO^[34],以及 Models-3 / CMAQ 的气溶胶模式 (RPM)^[35-36]等等。

现在美国使用较多的大气化学传输模式中最著名的模式——Models-3 CMAQ 模式系统是美国目前光化学传输模式发展第三代产物^[36]。Models-3 为 Third-Generation Air Quality Modeling System 之通称,由美国 EPA 于 1998 年首次公布。Models-3 为美国 EPA 为系统化各种模拟分析复杂之大气物理、化学程序的模式,以应用于环境影响评估及决策分析而发展之系统。Models-3 的核心称为 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) Modeling System,设计的目的在于通过多层网格计算将复杂的空气污染情况如对流层的臭氧、PM、毒化物、酸沉降及能见度等问题综合处理。

1.3 气溶胶对大气氮化学影响作用的研究

污染城市的大气氮氧化物浓度特征,是由其污染源排放、大气化学反应过程、大气物理扩散运动以及污染物的干、湿沉降等因素共同作用而决定的。同时,青岛市作为一个典型的沿海城市,其大气氮化学污染还会受到一些特殊的沿海大气环境特征的影响作用。

大气中的含氮物质分为气态、液态以及气溶胶颗粒态三种。气态氮 (氮气、 NO_x 和 NH_3) 中氮气的化学性质稳定,痕量气体 NO_x 和 NH_3 虽然有持续的陆地源排放,大气寿命比较短; NO_x 的化学活性较强,在大气中的停留时间约为 1 - 4

天; NH_3 水溶性较强, 易就地沉降, 大气寿命为一天左右。陆源含氮气体 (NO_x 和 NH_3) 排入大气后经过化学反应生成液态与颗粒态的硝氮或铵氮, 其大气停留时间明显增长, 时间范围足以完成物质长距离的大气输送^[37-38]。因此, 沿海城市大气气溶胶与氮化物之间的物理作用与化学反应很可能足以影响大气氮的转化、沉降以及由陆地向海洋的大尺度输送过程, 研究大气气溶胶颗粒对氮化物的作用是非常重要的。

青岛市地处亚洲沙尘向太平洋输送的入海通道, 在春季易受到沙尘天气的影响; 同时, 青岛市位于黄海之滨, 海盐气溶胶是大气中颗粒物的重要组成成分之一。沙尘颗粒和海盐气溶胶作为两种特殊的气溶胶颗粒, 对沿海城市——青岛的大气氮氧化物污染起到了重要的影响作用。

1.3.1 沙尘天气对大气氮化学的影响

青岛地区春季易发生的沙尘天气现象对大气氮化学很可能会有较大的影响。据统计, 中国华东地区的沙尘天气在经历了近 20 年的低频期之后, 21 世纪初的发生频率明显增大, 受外地沙尘 (多为西北路径) 侵袭的影响严重, 而由其造成的沙尘污染问题也倍受关注^[39-42]。根据周自江等人^[43]的统计分析表明, 2000~2002 年以来我国北方地区的沙尘(暴) 天气的发生次数相对增多, 超过了 90 年代的平均值。

近年来, 我国和其它国家对于沙尘天气污染特征有诸多报道, 研究重点大多集中在沙尘天气前后气溶胶颗粒物的浓度、粒径以及组分的观测与分析等方面^[44-49]。同时国内外对于沙尘气溶胶的模型研究也取得了较大的进展^[50, 51], 部分模型还包含了较简单的化学模块, 可以模拟分析沙尘颗粒表面的非均相化学过程对大气污染物浓度的影响。研究主要涉及起尘、传输和清除过程、以及不同污染物之间相互影响与综合作用的过程。Yang 通过模拟研究试验认为, 东亚地区春季的一次尘暴可以使大气中的二氧化硫浓度减少 10 %~53 %, 氮氧化物浓度减少 16 %~100 %, 臭氧浓度减少 11 %~40 %^[50]。刘红年, 蒋维楣等人亦通过模式模拟了沙尘过境对大气痕量 NO_x 浓度复杂的影响^[51]。这些研究为研究沙尘对大气中无机氮化物化学转化、含氮化合物在气态和颗粒态的分配及其沉降平衡的影响提供了重要的平台。

1.3.2 海盐气溶胶对大气氮化学的影响

在海洋上空大气风的压力下, 空气进入海水中形成气泡, 这些气泡破碎时便会产生雾状和喷射出的液滴, 形成海盐气溶胶^[52]。沿海城市的多次大气气溶胶成分监测分析结果证实, 海盐气溶胶不仅在海洋上空大气中普遍存在, 而且也是沿海地区大气气溶胶的重要组成部分之一: 王珉等人^[52]测得青岛市大气中海盐气溶胶对颗粒物浓度的贡献在6.13%~9.17% 范围内; 庄马展等人^[53]测得厦门市海盐气溶胶占总气溶胶浓度的7.06%; Lai 等人^[54]所测香港大气气溶胶中海盐浓度占总气溶胶浓度的5.7%等。研究表明, 海盐中卤素 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 含量分别为: 55.7%,; 0.19%; 2E-5%, (质量含量)^[55]。海盐气溶胶是对流层中气态氯的主要来源^[56], 而海盐气溶胶中大约有3%到20%的氯会以气态无机氯的方式从气溶胶中挥发进入大气, 进而对沿海区域的酸沉降、大气氮化学过程和对流层臭氧变化造成影响^[57]。

距离海洋较近城市的大气相对湿度通常会比较大, 这样海盐和由城市排放的 NO_x 和 SO_2 即会分别构成 $\text{NaCl} - \text{NO}_x - \text{H}_2\text{O}$ (汽)-空气体系和 $\text{NaCl} - \text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (汽)-空气体系, 促使污染城市大气中的 NO_x 和 SO_2 最终以硝酸盐和硫酸盐气溶胶的形式去除。同时, 在海岸地区, 由于人为污染物的排放, 海盐气溶胶中 Cl 和 Br 通过异相反应从海盐中的无机形态变为活泼的气态形式(比如 Cl_2 和 Br_2)的过程也可能会更为活跃^[52]。2002年Brown等人通过观测美国西海岸的海洋大气边界层的主要氮化学过程发现, NO_3 与 N_2O_5 对于对流层中氮氧化物的清除起关键作用^[58], 2004年Roland Von Glasow等人用模式研究了对流层溴化学问题, 认为对流层溴主要是以 BrO 的形态起作用, 不仅影响臭氧, 同时还影响气态 HO_x 、 NO_x 和硫化物的浓度变化^[59]。

国内对海盐气溶胶的观测分析有了初步的进展, 对海盐气溶胶对大气氮化学的影响机制研究却较少, 1998年姚小红^[60]等人讨论了沿海地区海盐和大气污染物反应的致酸作用, 2005年王琦^[61]等人研究了海盐气溶胶通过卤素化学过程的作用对于洁净海洋上空大气氮化学产生的影响。

本文针对沿海污染城市海盐气溶胶对于大气氮污染的影响作用进行模拟研究, 以期分析沿海城市与内陆城市大气氮化学的不同之处。

1.4 汽车尾气污染对城市氮化物污染影响的研究

面对日益严重的城市大气氮氧化物以及光化学污染问题，各国政府与研究者们都开始致力于寻找解决的方案。

美国从 20 世纪 70 年代即开始关注对光化学污染控制方法的研究。早期曾经重点关注于 VOCs 的控制，直到 20 世纪 80 年代中期才发现控制 NO_x 对光化学污染生成的重要性^[62]。美国亚特兰大的研究表明，仅控制人为源排放的 VOCs 不能有效地控制光化学污染水平，只有将 NO_x 排放削减至现有排放量的 80%，才能实现 O_3 浓度的达标。美国 The NARSTO Synthesis Team 采用箱式模型，在美国典型夏日模拟一天的大气化学反应历程，并对 NO_x 和 VOCs 初始浓度分别减半的情景做了分析，模拟结果表明，最终减弱光化学污染最有效降低的方案即为降低 NO_x 浓度，使大气环境处于 NO_x 控制状态^[63]。

而在实际设计城市污染的控制方案时，需要考虑到：天然 VOCs 的浓度和活性普遍较高，而且控制削减污染源不易实现；但是控制 NO_x 排放的方案最有效且具有可实现性。

城市大气中 NO_2 的人为污染源主要包括：汽车尾气排放、工业污染排放、飞机、轮船排放等。随着人类社会的发展，城市机动车数量飞速增长，汽车尾气排放对大气污染的影响日益显著。对北京 1997-2006 年机动车保有量 (<http://www.tranbbs.cn/Html/TechArticleData/0703121247921.html>) 的统计研究发现，北京地区对流层 NO_2 的浓度变化与机动车保有量变化规律一致（见图 1），而且二者线性相关，相关系数约为 0.9。由此可见，机动车的尾气排放污染的增长与对流层 NO_2 的浓度的升高密切相关^[64]。

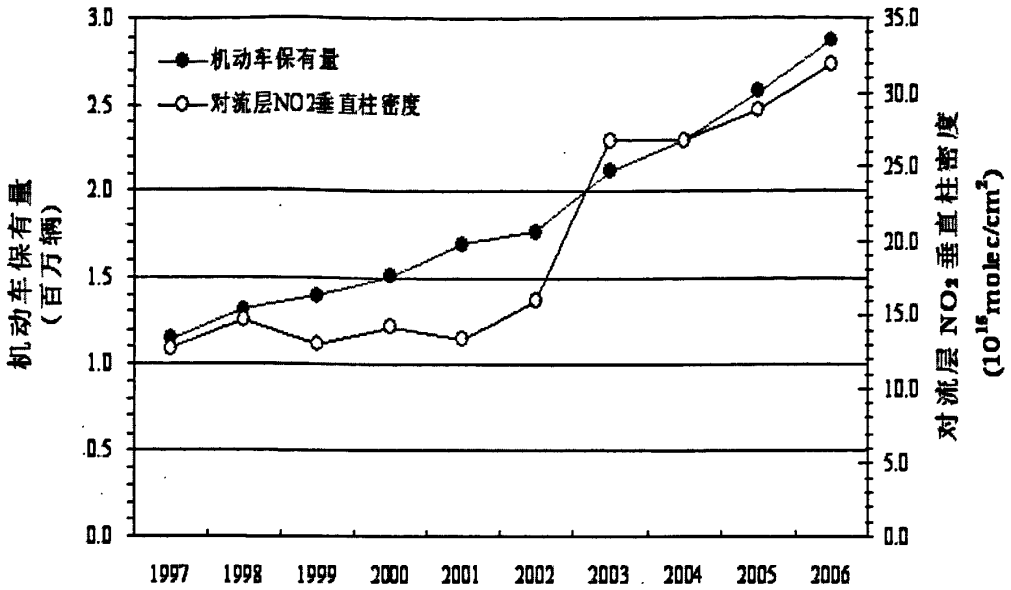


图 1 北京 NO₂ 柱浓度与机动车保有量变化趋势^[64]

Fig.1 The viriation of NO₂ column concentration and Vehicle population in Beijing

而当机动车出行数量由于某些原因在短期内明显减少时，大气 NO_x 的浓度是否会相应地有所减少呢？

在 2006 年 11 月 4~6 日于北京召开的中非合作论坛会议期间，由于政府号召与机动车出行管制，交通机动车量减小了约 30%。通过 Wang 等人^[65] 对该活动期间大气污染特征的研究表明，机动车限行使北京市对流层 NO₂ 浓度值显著低于常日的值。

为了迎接 2008 年北京奥运会的召开，北京市在 2007 年夏季 8 月举行了大型的“好运北京”综合测试赛事活动。活动期间全市每天减少机动车行驶 130 万辆左右（降低约 43%——北京市 2007 年机动车保有量约为 300 万辆），大幅度减少机动车尾气排放量。其用意即为：以此活动作为一场较大型的模拟试验，从而对机动车限行是否能够有效改善大气环境质量进行测试和评估。具体实验结果分析见第六章（6.3）。

1.5 论文研究目标

根据以上所述的大量研究,可以看出,国内外对于城市大气氮氧化物的监测与化学反应机理研究已较为成熟,但是对于特殊的气溶胶对污染城市大气氮化学的影响作用研究还较少。而在实际大气边界层环境中,城市大气往往是同时受到汽车尾气、光化学污染、气溶胶颗粒物、硫化物等多种污染共同作用,尤其沿海城市——青岛大气中还存在相当比重的海盐气溶胶,以及春季易出现的沙尘气溶胶的影响作用,大气氮化学过程更加复杂。但是特地针对这些特殊气溶胶对于污染城市大气氮化学的综合研究却比较少,尤其是对于青岛大气氮化学的这些研究仍是空白,这是本文要着重研究解决的一个问题。

目前为止,青岛市还没有过大型的机动车限行减排活动。但是作为 2008 年奥运会的主办城市之一,在奥运会期间青岛和北京市为了减轻大气氮污染,提高空气质量,采用机动车限行减排的方法是很必要的。例如雅典、亚特兰大等城市在奥运会举办期间,也曾通过采取机动车限行的措施,有效地减轻了机动车污染。美国的亚特兰大奥运会一天内最多停驶车辆达到 250 万辆,收到了良好成效。因此本文最后一部分通过化学模式模拟讨论了大气 NO_x 减排效果。

基于以上的分析讨论,本文的主要研究目标是:希望通过对青岛和北京大气的污染物浓度监测数据以及气象资料的分析,以及对大气氮化学过程机理的模拟研究,关注沿海城市——青岛的大气氮氧化物污染特征,并重点讨论沙尘气溶胶与海盐气溶胶对于大气氮化学的影响作用,最后模拟分析城市 NO_x 污染减排的效果。

第二章 资料与模式

2.1 大气污染物浓度数据采集与气象资料来源

(1) 文中青岛市 2004 年大气主要气体污染物(O_3 、 NO_x 、 SO_2)浓度监测点位于青岛市八关山监测站(见图 2)。

青岛市中国海洋大学八关山气象站位于中国海洋大学鱼山校区($120^{\circ}20.134'E$, $36^{\circ}3.809'N$), 采样仪器布设在观测站三楼, 距第一海滨浴场直线距离约 1 千米, 海拔高度 77 米。

监测站点常年受到来自东南与西北两个风向气流的交替影响, 站点周围有大学路、香港西路、红岛路等交通干道。海陆风每日早晚 9:00~10:00 转换风向, 昼夜 2:00~3:00 间的风力最强。白天车流量较大, 监测站点受到红岛路和香港西路等交通干道的机动车尾气污染影响较大, 周围公路也对观测点大气污染物浓度有一定的贡献。



图 2 监测站位图

Fig.2 Monitoring station

本次研究对 2004 年青岛市大气中 NO_x 、CO 和 O_3 等气体的浓度进行连续观测，采样频率设定为 10 分钟。观测所用的仪器是美国 API 自动连续观测仪，分别为 API200A 化学发光法氮氧化物分析仪（测量精度为 2ppbv）、API300 气体滤光法 CO 分析仪（测量精度为 30ppbv）、API400A 紫外吸收 O_3 分析仪（测量精度为 2ppbv）。

在实验过程中，严格遵守了大气环境监测所规定的质量保证和质量控制要求，实验室内保持恒温恒湿环境，在实验开始之前以及实验过程中，经中国海洋大学海洋监测与检测中心参照国家《环境空气质量自动监测技术规范》对仪器进行校准，确保了监测资料的准确性。

(2) 用于对比分析的内陆典型城市污染物资料为北京市夏季大气污染物浓度数据，该资料源自北京市中国环境科学研究院（40°02'N，116°24'E）大气环境研究所观测站 2007 年夏季 8-9 月的主要大气污染物浓度监测资料。监测站位于北京市北五环外，距 2008 奥运主场馆 5.7km，站点周围以居住区为主。监测所采用的仪器为购于美国热电子环境仪器公司（Thermo Fisher Scientific）的 42i 高精度化学发光 NO - NO_2 - NO_x 分析仪、43i 脉冲荧光 SO_2 分析仪、48i 相关红外 CO 分析仪、49i 紫外光度法 O_3 分析仪、以及 FH62C14 Beta 射线法 PM_{10} 分析仪。仪器的采样频率为 1 分钟，采集到的污染物浓度数据每 5 分钟取一次平均值并记入数据库。

(3) 青岛市与北京市的气象资料（风速、温度、大气相对湿度、大气压强等）由专业气象网站（<http://www.t7online.com/cncnstdf.htm>）提供。沙尘暴卫星资料来自国家卫星气象中心。

2.2 大气化学模式-MECCA

为了在污染物浓度监测数据的基础上，分析大气氮化学污染的化学过程、反应机制、以及大气气溶胶颗粒对其的影响，在本次研究中使用大气化学模式作进一步的研究。

大气化学模式发展至今，已经有了部分较成熟的模式如 UAM-IV、CMAQ 等（见 1.2.1），主要应用于研究城市光化学烟雾、区域酸沉降、大气颗粒物污染等大气污染问题的理论研究与污染预报等工作领域。本次研究的重点是典型的沿海

城市——青岛，因此选择德国大气化学模式 MECCA（模式介绍见 2.2.1）作为模拟研究的工具。

与其他的大气化学模式相比，MECCA 模式具有其鲜明的海洋特色：MECCA 模式拥有完整的海盐气溶胶模块，并考虑了大气中的卤素化学，详细地计算海洋以及近海区域上空的无机与有机化学过程。同时，MECCA 模式的模块化设计使使用者可以根据研究目的自由地选择反应机制子集，模式中较简单而科学地加入了源强、干沉降、HENRY 气液扩散以及气溶胶生成、成长和消耗过程的模拟，也为各子模块的实际适用性修改留下了宝贵的空间。因此，MECCA 模式非常适合本论文的研究使用。

2.2.1 模式介绍

研究采用由德国 Max - Planck 化学研究所大气化学部 Rolf Sander, A. Kerkweg, P. Jöckel 和 J. Lelieveld 等人于 2005 年开发的大气化学箱式模式——MECCA (Module Efficiently Calculating the Chemistry of the Atmosphere)^[66]作为大气化学过程的数值模拟工具。作为地球三维模拟系统 MESSy (Modular Earth Submodel System)^[67] 的主要子模块之一，MECCA 主要用于模拟大气对流层及平流层的化学反应演化过程。

MECCA 模式拥有较为完备的大气化学反应机制：大气平流层化学以 Steil^[68] 等人于 1998 年提出的模式和 Meilinger 等人于 2000 年开发的 Maniz 箱式化学模式^[69] 为基础；对流层化学以 Rolf Sander、Von Glasow 和 von Kuhlmann et al.^[70-72] 的研究为基础。

模式中共含有 208 种物质的气相化学、光化学、非均相化学以及液相化学等 659 个反应，主要包括：1) 基础的 O_3 , CH_4 , HO_x , 和 NO_x 化学；2) 非甲烷烃 (NMHC) 化学；3) 卤素 (Cl, Br, I) 化学；4) 硫化学。模式的动力学计算部分主要通过 Damian et al.^[73] 等人编写的化学动力预处理软件——KPP (Kinetic Preprocessor)，将化学平衡方程转化为 Fortran95 代码，进行积分计算化学反应过程。

2.2.2 MECCA 模式应用

近年来 MECCA 模式在欧洲的应用比较多：如 De Reus, M.^[74]等人(2004) 使用 MECCA 模式模拟了大气 HCHO 等物质浓度的变化，模拟结果 80%与实测结果吻合；Pozzer^[75]等人(2007)使用 MECCA 模式与气象模式 ECHAM5 耦合，计算全球范围内臭氧部分有机及无机前体物的分布与变化特征，CO、HCHO 及烷烃等模拟结果与实测资料较一致。

在国内，王琦^[61]等人（2005）使用 MECCA 模式，对考虑卤素化学过程影响作用下的海洋大气边界层内臭氧和氮氧化物的光化学转化特征进行了研究，指出了海盐气溶胶对于洁净海洋上空大气氮化学的影响作用。

第三章 青岛城市大气污染特征及影响因子分析

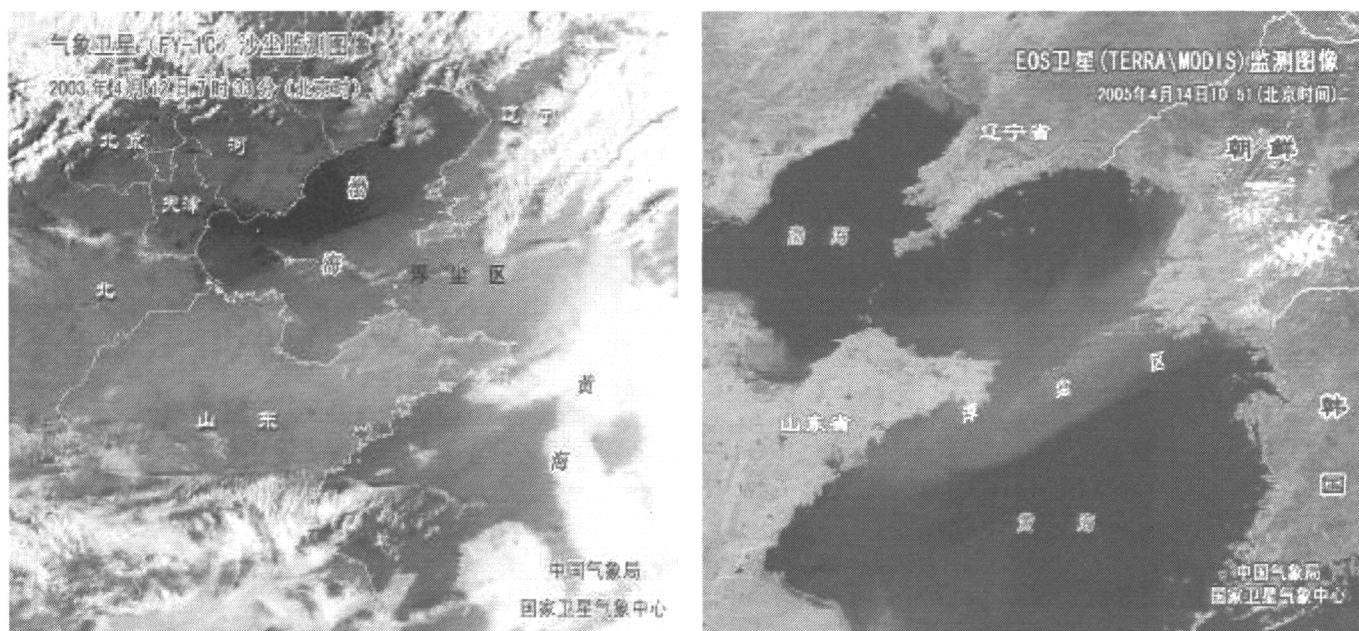
3.1 青岛市大气污染特征

3.1.1 青岛市环境特征介绍

青岛市地处山东半岛的南部,位于东经 $119^{\circ}30'$ ~ $121^{\circ}00'$ 、北纬 $35^{\circ}35'$ ~ $37^{\circ}09'$,东、南濒临黄海。青岛市为典型的海滨丘陵城市,地势东高西低,南北两侧隆起,中间低凹,其中山地约占全市总面积的15.5%、丘陵地占25.1%、平原占37.7%、洼地占21.7%。全市海岸线总长为862.64公里,海岸线曲折,岬湾相间。

青岛位于北温带季风区域,属温带季风气候。由于海洋环境的直接调节,青岛受到来自洋面上的东南季风及海流、水团的影响,故又具有显著的海洋性气候特点。空气湿润,雨量充沛,温度适中,四季分明。全市总面积为10654平方公里,2004年底,全市共有731.12万人。

同时,青岛市地处亚洲沙尘向太平洋输送的入海通道(如图3中可见),春季易受到来自外地沙尘天气的影响。



*图片来自国家卫星气象中心

图3 亚洲沙尘通过山东半岛向海洋传输的卫星图片

Fig.3 Satellite images of Asia-dust's transportation to the ocean that passed through Shandong Peninsula

据统计,青岛市沙尘天气在经历了近 20 年的低频期之后,21 世纪初的发生频率明显增大,受到外地沙尘(多为西北路径)的影响严重,耿敏等人^[76]统计了青岛 1961 - 2004 年的 158 次沙尘天气资料,发现其中外地沙尘侵入占 74.8%,绝大部分(94%)为西北或者偏西路径;张凯等人^[77]统计了 2000-2002 年青岛的 30 个沙尘日,发现外地移入占 76.7%。由于沙尘气溶胶易引起呼吸系统以及眼部的疾病,并严重影响大气环境质量,因此近年来由沙尘天气造成的春季大气污染问题倍受关注。

3.1.2 青岛市大气污染物年变化特征

通过对青岛市大气污染物浓度的数据进行统计分析,发现 NO_x 与 CO 冬季高、夏季低,臭氧浓度的变化与之相反,这与 Saito 等人^[78]在日本名古屋的观测结果较一致。

利用 2003 年 12 月~2005 年 3 月的污染物监测数据,计算出青岛市大气中 NO_2 、CO 和 O_3 的月平均浓度,如图 4 所示。 NO_2 、 O_3 的年平均浓度分别为 0.079 mg/m^3 、 0.071 mg/m^3 。根据国家二级环境空气质量标准, NO_2 日均浓度年超标率为 25%,夏季超标率为 16%,秋、冬季超标率较大,分别为 32%和 30%; O_3 日均浓度水平总体较低。

由于 43i 脉冲荧光 SO_2 分析仪在试验中途发生故障,致使 SO_2 的监测资料较不完整(现有 1 月、6 月、7 月、10 月及 11 月的监测数据),但仍可从已有的资料看出, SO_2 浓度在夏季较低,平均浓度为 0.031 mg/m^3 ,国家二级浓度超标率仅为 1.8%,秋季较高为 34.5%,而进入冬季采暖期后, SO_2 浓度明显升高,平均浓度达到 0.223 mg/m^3 ,国家二级标准超标率为 66.1%,国家三级标准超标率为 28.6%。由此可见,青岛市大气 SO_2 污染在冬季采暖期较为严重。

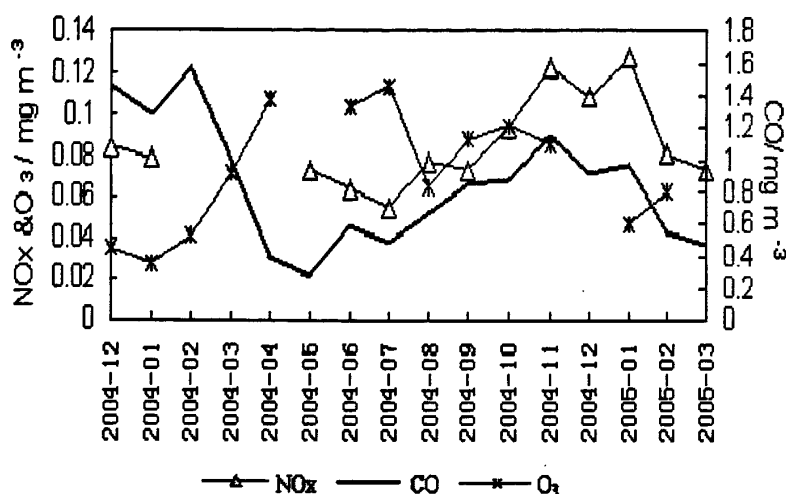

 图 4 NO_x、CO 和 O₃ 月平均浓度

 Fig.4 Monthly variation of NO_x、CO and O₃ concentrations

由于夏季的太阳辐射强度为一年中最高,其引起的污染城市大气光化学反应在夏季最为强烈,消耗大量 NO_x、VOCs 等前体物,生成 O₃、醛、酮、羧酸、过氧乙酰硝酸等二次产物。这是夏季大气 NO_x 浓度较低,而 O₃ 浓度较高的主要影响原因之一。另外,冬季采暖期的燃煤量增加,也会导致大气中 CO 和 NO_x 浓度的明显上升。

同时,大气运动的传输与扩散作用对于污染物浓度的变化也会有很大影响。

根据吴祖常等人^[79]的研究可得知,青岛市的通风指数夏、秋季大而冬季小,这说明青岛市夏、秋季的大气扩散能力比冬季强,更加有利于污染物通过在大气中较强的扩散作用而降低浓度。

另外,青岛市属于海洋性季风气候,在夏季受到西太平洋副热带高压控制,维持稳定的东南方向气流,带来大量来自海洋未经污染的洁净空气,对于青岛市夏季大气的污染物起到了明显的“稀释”作用;而在冬季青岛市则主要受到来自西伯利亚冷高压的影响,带来受到了周边城市一定污染的内陆空气。这些也可能是 NO_x 与 CO 浓度冬季高而夏季低的影响因素。

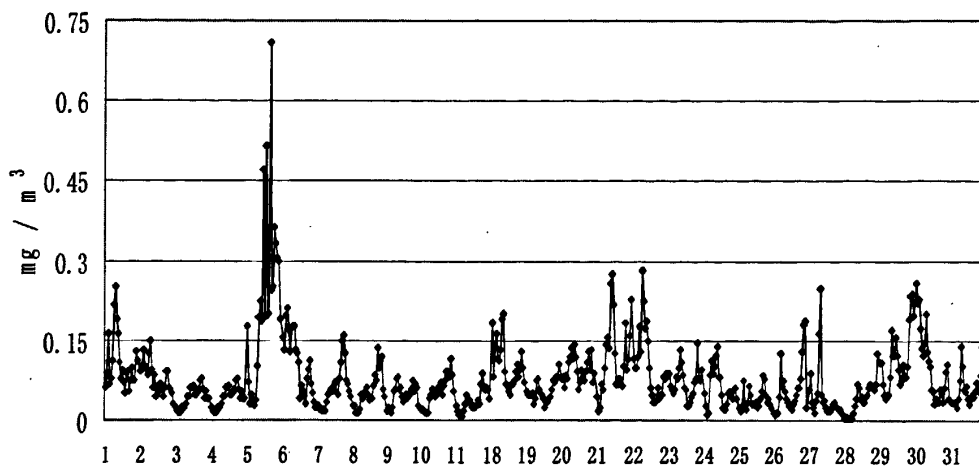

 图 5. 2004 年 8 月 NO_2 小时浓度变化

 Fig. 5 Hourly variation of NO_2 in Aug. 2004

值得注意的是, 根据国家二级环境空气质量标准, 图 5 所示 2004 年 8 月 (6 天缺测) NO_2 小时浓度超标率为 10.7% (小时浓度: 二级 $0.12\text{mg}/\text{m}^3$, GB3095-1996)。而同类超标事件很可能在 2008 年 8 月青岛举办奥运会帆船比赛时再次发生, 必须引起重视。

3.1.3 青岛夏季大气主要污染物浓度日变化特征

通过对青岛市夏季(八月)大气主要污染物浓度作小时平均处理, 做夏季 NO_2 、 O_3 和 SO_2 浓度日变化趋势如图 6 所示。

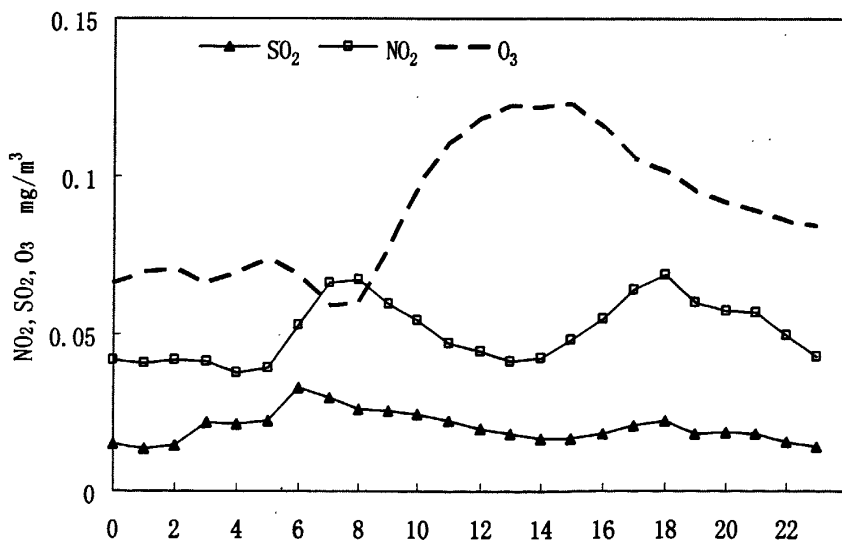


图 6 青岛市夏季大气污染物浓度日变化

Fig. 6 Diurnal variation of air pollutants of Qingdao in summer

如图 6 可见，青岛市夏季的 NO_2 浓度日变化规律为日间高，夜间低，从早晨 6:00 开始迅速增大，受清晨逆温层破坏以及汽车流量高峰等环境因素的影响，在 8:00 左右达到第一个浓度高峰值。晴好天气下， O_3 浓度在日出之前随时间变化较为平缓，在 7:00 左右达到一个最低值，并随着太阳辐射强度的变化，逐渐升高，其高峰值出现在午后 12:00-16:00 时间范围内，而此时正是一天之中太阳辐射强度最大的时间。随着低层大气中 O_3 的生成， NO_x 作为其重要前体物逐渐被消耗，浓度在 14:00 左右降至最低。下午 O_3 浓度达到最大值后逐渐减小，在夜晚恢复到较低浓度。晚上 18:00 之后， NO_x 浓度有另一次较小幅度的回升。但是由于此时的太阳辐射强度很弱，所以 O_3 浓度没有相应的增长。

大气中 SO_2 浓度较低，在从清晨至上午的时段中浓度略有升高，这是由于随着青岛市市政府对于工业污染源的控制与治理，非采暖期 SO_2 排放量很小，主要为少数火力发电厂等高架源，仅在白天大气边界层较高时会进入底层大气，使市内 SO_2 浓度略为升高。

3.1.4 城市夏季大气 NO_2/SO_2 比值分析

分析城市机动车尾气产生的主要污染物 NO_x 与煤烟污染产生的主要污染物 SO_2 的日浓度变化，作青岛市与北京市夏季 NO_x/SO_2 比值日变化图如下。

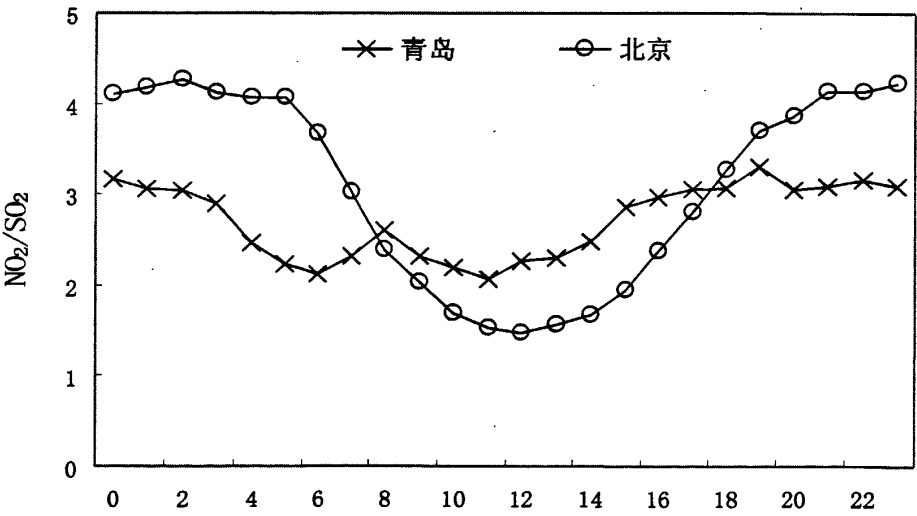


图 7 青岛与北京市夏季大气 NO_x/SO_2 比值日变化

Fig.7 Diurnal variation of NO_x/SO_2 value of Qingdao and Beijing in summer

如图 7 可见，北京与青岛市夏季 NO_2/SO_2 比值都大于 1，说明夏季 NO_x 污染相比 SO_2 污染问题更为严重。青岛市 NO_2/SO_2 比值在 1.5-3.5 之间波动，总体傍

晚与夜间略高于日出后。北京市 NO_2/SO_2 比值波动范围较大, 日间较低, 在 1-2 左右; 夜间较高, 在 4-5 左右。这主要是由于 NO_x 污染主要由近地面机动车尾气污染引起, 而 SO_2 污染主要来自市内及市郊火力发电厂等高架源, 夜间大气边界层的降低使高架源排放的 SO_2 更易于向上层大气扩散。将两个城市大气 NO_x/SO_2 比值相比较, 可看出, 北京市的大气 NO_x 污染问题更加严重。这也与北京市机动车保有量远高于青岛市的实际情况较为一致。

3.2 大气氮化学相关因子影响分析

3.2.1 NO_x 与 O_3 的相关性分析

对陆上 O_3 浓度变化的化学机理研究指出, 当大气 NO_x 浓度约小于 $0.005\text{mg}/\text{m}^3$ 时, O_3 的生成量随其增加而增大, 而当 NO_x 浓度约大于 $0.005\text{mg}/\text{m}^3$ 时, O_3 的生成量则随其减小而增加^[80]。青岛市大气中的 NO_x 浓度基本在 $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ 之上, 属于第二种情况。 O_3 是 NO_x 等通过光化学反应生成的二次污染物, 由图 6 中可以明显地看出, 大气中 NO_x 与 O_3 浓度的高、低值中心基本是对应相反的。

为了研究 NO_x 对 O_3 浓度变化的影响作用, 分析 NO_x 与 O_3 的化学转化过程 (如转化率达到最大的大致时间等), 并区分不同气象条件对 NO_x 与 O_3 相关分析的干扰作用, 特将 2004 年晴天、晴间多云、阴天、雨雪天气这四种不同的天气情况下青岛市的污染物浓度数据分别统计, 绘出四种不同天气条件下 NO_x 与 O_3 浓度变化特征 (见图 8); 并取不同天气情况下 NO_x 与 O_3 的平均浓度各数据 (以每 10min 为单位, NO_x 与 O_3 每组各 144 个数据) 进行线性相关及滞后相关分析 (见表 1、图 9)。

由图 8 中可见, NO_x 浓度的日变化规律为日间高、夜间低, 在各种天气情况下均呈双峰型分布, 在清晨 8:00 左右与晚上 18:00 之后两次达到浓度高峰值。晴好天气下, O_3 浓度日间高夜间低, 高峰值出现在 12:00-16:00。

但是阴、雨天的情况与晴好天气有所不同: O_3 浓度在 7:00 左右达到最低值, 但日夜变化幅度较晴好天气较小。阴、雨天日间太阳辐射较弱, 光化学反应前体物浓度亦较小, 日间 O_3 生成量较少; 但在夜间, 与 NO_x 浓度的夜间低值现象相反, O_3 浓度有较为明显的回升。这也在一定程度上显示出气象条件对大气氮氧化物及臭氧浓度的影响作用, 其原因有待进一步的研究探讨。

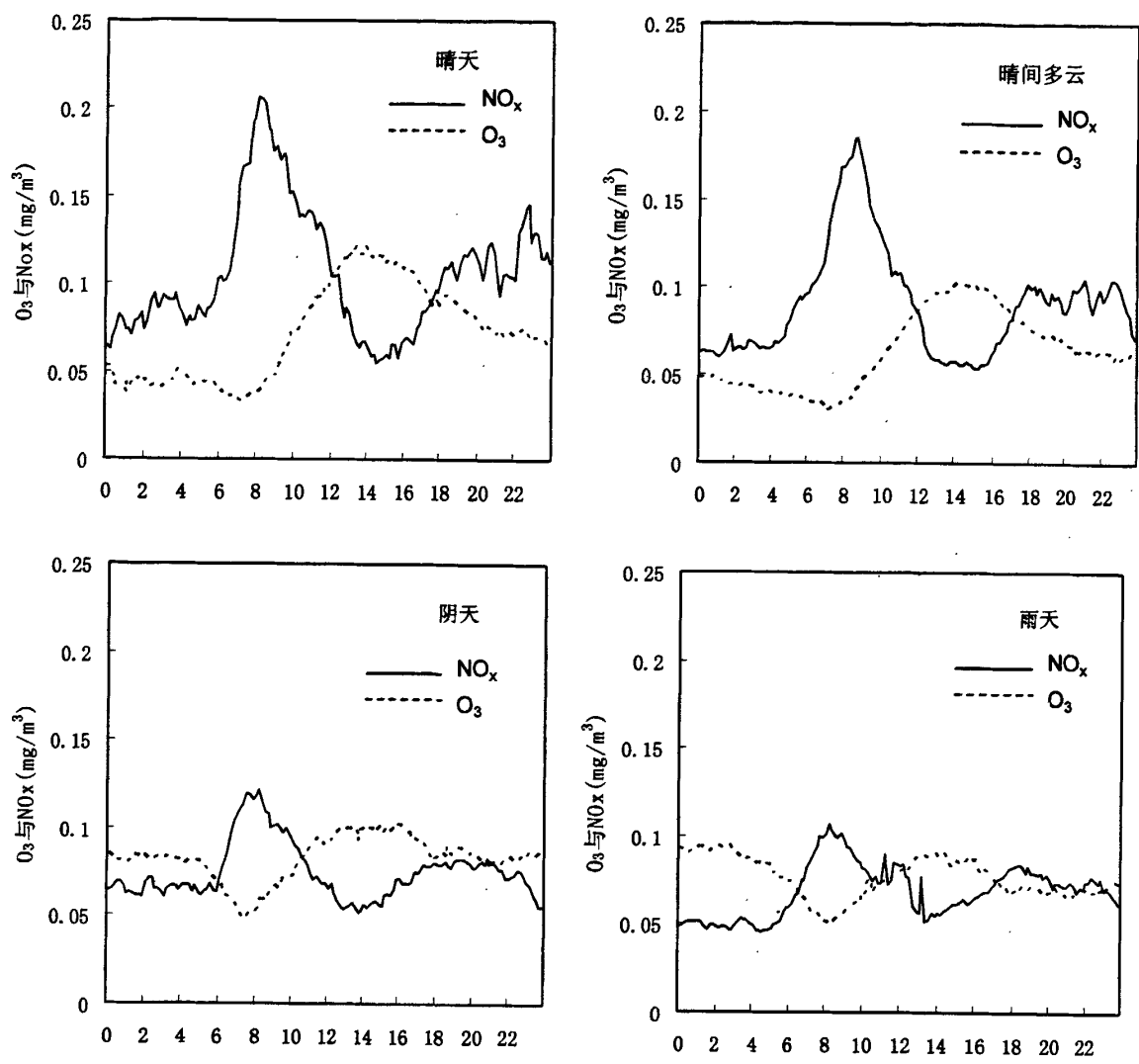


图 8 不同天气条件下大气污染物浓度的日变化

Fig.8 Diurnal variation of air pollutants in different weather conditions

表 1 中不同天气下 NO_x 与 O_3 间的相关都可通过显著性检验 ($\alpha=0.001$)。但可看出晴好天气与阴雨天气大气 NO_x 与 O_3 间相关系数差别很大。于是进一步开展滞后相关性研究。

表 1. 不同天气情况下 NO_x 与 O_3 浓度的线性相关分析

Table 1 Linear correlation between the concentration of NO_x and O_3 in different weather

天气情况	晴天	晴间多云	阴天	雨雪天气
相关系数 r	-0.384	-0.439	-0.800	-0.876

由图 9 中可以看出,晴好天气 NO_x 与 O_3 浓度相关系数 r 随 NO_x 滞后时间的变化呈单峰分布。滞后大约 3-7 小时内可通过相关显著性检验,而在滞后 5-6 小时正相关性最为显著,晴天 $r(\text{max})$ 最大值为 0.526,晴间多云为 0.623。日间 O_3 浓度的增减反映其在太阳辐射下生成与消耗反应的累积效应。计算结果显示所有天气状况下 NO_x 滞后 5-6 小时的浓度与 O_3 浓度正相关都极显著(图 9 阴影部分),表明城市日间 O_3 浓度主要受 5-6 小时前 NO_x 浓度影响,累积效应作用时间 5-6 小时。以污染物浓度高峰为例: NO_x 浓度高峰出现在 8:00-9:00,短波辐射高峰通常出现在 10:00-13:00,而 O_3 浓度高峰在 14:00 左右,主要受 5-6 (早晨) 高浓度 NO_x 影响。同样,下午 15:00-18:00 O_3 浓度的逐渐降低亦对应着 10:00-14:00 NO_x 浓度的降低。这是由于 NO_x 浓度降低后臭氧生成速率减慢(同时亦有辐射强度降低的影响),臭氧处于累积消耗阶段。

阴雨天气 r 值随 NO_x 滞后时间的变化分布为双峰型,尤其在雨天,对称性非常明显,滞后约 6、18 个小时达到极大值分别为 0.701、0.728。这是由于阴雨天 NO_x 早晨与傍晚的两个浓度峰值差别较小,且 O_3 日夜浓度亦大致相同,由滞后相关分析不能区别其日夜变化。

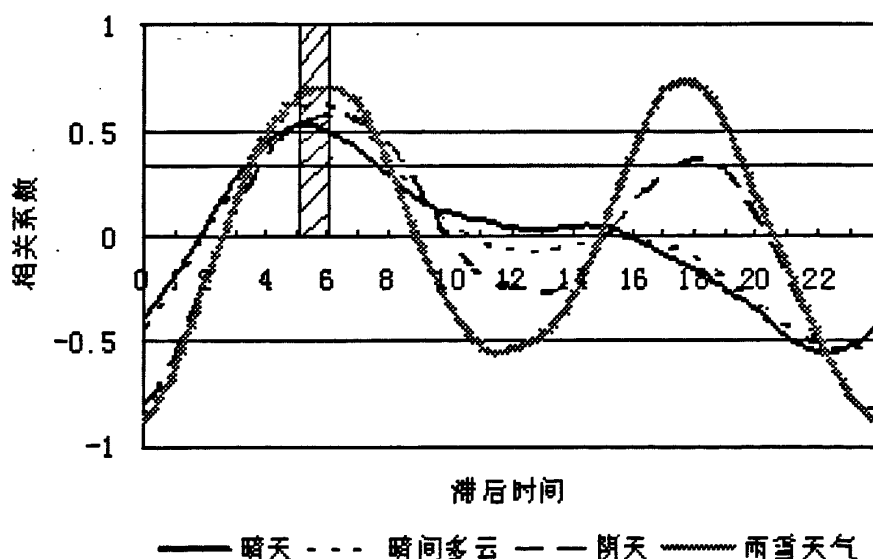


图 9. NO_x 与 O_3 线性相关以及滞后相关性分析

Fig.9 Linear and time-delayed correlation analysis between NO_x and O_3

3.2.2 NO_x 浓度与环境因子的偏向关分析

相关分析常用于研究两组变量间密切程度。在实际问题中，影响某问题的因素很多，往往由于第三个变量的作用，使相关系数不能真正反映两个变量之间的线性程度。偏相关分析是在变量多于两个时，在控制其他主要变量的前提下，研究其中两个变量间线性相关程度的一种方法，偏相关系数就是在控制其他变量影响下的相关系数。

城市大气主要环境因子如风速、温度、压强和相对湿度等对氮氧化物浓度有较大的影响作用。利用统计学分析软件 SPSS (Statistical Program for Social Sciences) 来对 2004 年青岛市大气 NO_x 与各主要环境变量日均值的相关性和偏相关性进行统计分析，结果如表 2 所示：

表 2 NO_x 与各环境变量的相关性分析

Table 2 Analysis of the relativity between NO_x and environment variables

	温度	相对湿度	风速	气压
相关系数	-0.249	-0.310	-0.301	0.326
偏相关系数	-0.418	-0.352	-0.447	0.432

NO_x 与四种重要环境参数（温度、相对湿度、平均风速、气压）的相关系数都可通过相关性检验，在进一步的偏相关检验分析中，可更加明显地看出这些参数对 NO_x 的影响作用。大气 NO_x 浓度与温度、相对湿度、平均风速反相关而与颗粒物浓度、气压成正相关。

在气象因子中，气压，温度与风速是与大气氮氧化物浓度相关程度最大的影响因子，它们共同表征了近地面大气稳定条件与氮氧化物季节变化（NO_x 浓度随着气温的升高而下降）的特征。

低压状态时，大气近地面层结不稳定，平均风速较高，低层大气通风指数增高，污染气体大气扩散能力增强，污染物浓度会显著降低。同时，由于大气温度的增高可以显著增强氮氧化物的化学反应速率，从而减小氮氧化物的大气寿命^[81]，所以氮氧化物浓度与温度呈反相关关系，高浓度的 NO_x 通常都出现在冬季。

3.3 小结

经过对大量青岛市大气污染物质浓度监测数据、气象资料的分析研究及与北京资料的对比探讨,得到初步的结论如下:

(1) 青岛 NO_x 与 CO 冬季高夏季低,臭氧变化与之相反;青岛夏季 NO_2 浓度日间高夜间低,在早晨与傍晚出现两次峰值, O_3 浓度峰值出现在午后,夜晚浓度较低。青岛与北京夏季 NO_2/SO_2 比值都大于 1,说明夏季 NO_x 污染较严重。

(2) 晴天 O_3 浓度日间高夜间低,但阴、雨天 O_3 浓度日夜变化幅度较小。

(3) 不同天气 NO_x 与 O_3 浓度变化都显著相关,滞后相关系数 r 随时间变化在晴天呈单峰分布,滞后 5-6 小时正相关性最显著;在阴雨天气呈双峰型分布,滞后约 6、18 个小时达到极大值。

(4) 大气 NO_x 浓度与温度、相对湿度、平均风速反相关而与气压成正相关。这体现了气象因素对氮氧化物化学反应过程与大气扩散能力的影响。

第四章 沙尘天气对青岛城市大气氮化学影响的模拟

使用大气化学模式 MECCA, 以青岛城市大气污染状况特征为背景, 研究特殊的大气气溶胶——沙尘气溶胶的作用下, 大气非均相化学反应、气相光化学反应以及湍流扩散损耗对气相及气溶胶中主要无机氮化物浓度的影响, 以分析沙尘天气过程对青岛市大气中含氮化合物化学转化过程的影响。

4.1 环境参数与初始场资料设置

4.1.1 环境条件参数设置

在正式模拟计算开始之前, 先进行一场模拟时间为 10 天的预模拟试验。其结果显示: 主要含氮物质浓度在模拟 12 小时之后即可达到较稳定的水平, 并可持续 3—5 天以上。因此将模拟时间设定为 3 天(4 月 6 日 00:00~4 月 8 日 23:40, 时间步长 20min)。纬度、大气压强与平均温度分别为 36.5°N、101325pa、288K。太阳辐射强度以及光化学反应速率是季节、纬度与模拟时间的函数, 由 MECCA 中的光量子模块计算。

前人通过观测研究发现, 沙尘天气过程往往会伴随着当地大气相对湿度的明显下降。如胡波等人^[82]于北京市 2004 年 3 月 28-30 日的一场强沙尘过程中, 观测到了大气平均相对湿度明显地由 65%降至 20%的现象。对于青岛市多年的沙尘天气资料的统计计算得知: 在 2002-2007 年春季, 青岛市一共发生了 13 场较强的沙尘天气过程, 统计这期间青岛市气象局发布的气象资料, 结果显示: 沙尘天气期间, 青岛市的大气相对湿度均有明显下降, 其原因主要是来自北方或西北方干燥冷高压反气旋的入侵。

对该资料的统计结果显示, 青岛市的春季沙尘天气使大气平均相对湿度由 76%降至 45%, 以此值作为本次模式试验中的湿度取值。如图 10 显示 2005 年 3 月三场沙尘天气(18 日、23-25 日及 29-30 日)与 2007 年 3 月 31 日-4 月 3 日沙尘天气前后湿度变化。

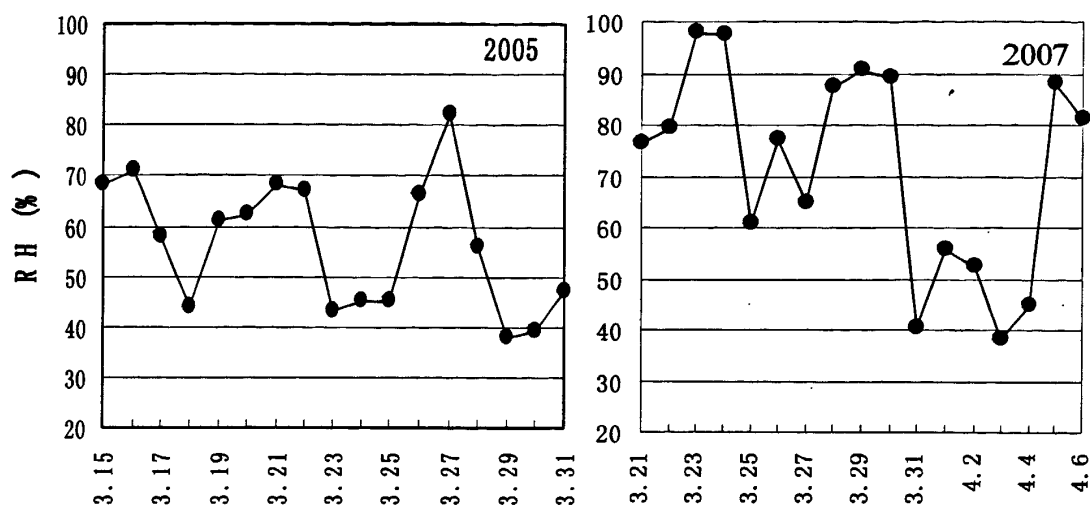


图 10 青岛市 2005、2007 年春季沙尘天气前后湿度变化

Fig.10 RH variation during dust-storm in 2005 and 2007, Qingdao

4.1.2 气溶胶模块假设

(a) 气溶胶颗粒的吸湿增长

Whitby^[83] 于 1978 年提出了气溶胶粒子三种模态：爱根核模 (Aitken: $d < 0.05 \mu\text{m}$)、积聚模 (Accumulation mode: $0.05 \mu\text{m} < d < 2 \mu\text{m}$)、粗粒子模 (Coarse particle mode: $d > 2 \mu\text{m}$)。爱根核模和积聚模合称为细粒子，主要靠冷凝、凝聚作用以及由大气中的化学反应产生的多种气体分子转化生成。粗粒子主要源于扬尘、风沙的一次气溶胶粒子。

对异相凝聚作用的速率计算结果表明^[83]：如果要把积聚模的气溶胶粒子转变为粗模态粒子，需要数周的时间，而细粒子的大气寿命只有几天。因此在气溶胶化学模块的设计中，完全可以认为积聚态细粒子 (as) 与粗粒子 (cs) 之间是相互独立的。

对城市及沙尘颗粒物质量浓度的研究发现，其粒径分布通常呈双峰型，在粗、细粒子粒径范围内各有峰值^[84]。因此在模式中分别计算其溶胶颗粒细粒子和粗粒子的几何平均半径、含水量和浓度等，分别考虑两模态粒子表面的扩散过程与化学反应过程。

使用 Gerber^[85]提出的一定湿度下气溶胶吸湿增长方程来计算粒子表面薄水层的含水量（方程 1），并以此作为液相化学反应的溶液量，大气中的气态物质通过分子扩散作用进入此溶液，进一步发生化学反应。

$$r_w = \left[\frac{C_1 r_d^{C_2}}{C_3 r_d^{C_4} - \log RH} + r_d^3 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

其中 r_d 、 r_w 是干、湿气溶胶的粒子半径， C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 是经验常数，具体取值见表 3。

根据前人的研究结果可知，源自干旱或半干旱地区的沙尘，通过长时间大气输运经过污染区域，与大气中其他化学物质的反应可以改变沙尘颗粒的物理、化学和光学特性，传输过程中云中的反应过程可能导致气溶胶混合物种类的变化^[86,87]，使长距离传输后的沙尘颗粒物与沙尘源区的颗粒物有很大的不同。由于缺乏沙尘气溶胶经验参数，因此本研究中以上述研究结论为基础，因计算需要使用污染城市气溶胶的参数。

表 3 方程（1）中经验参数的取值

Table 3 Values of constants in Eq. 1

Aerosol type	C_1	C_2	C_3	C_4
Sea salt	0.7674	3.079	2.573E-11	-1.424
Urban	0.3926	3.101	4.190E-11	-1.404

(b) 颗粒物浓度及表面含水量

单位体积空气中大气颗粒物表面含水量 lwc 值（liquid water concentration，根据气溶胶粒子半径吸湿增长计算）是计算非均相化学反应的重要参数，可以综合表现出沙尘天气引起的颗粒物粒径、浓度以及大气相对湿度的变化。图 11 为沙尘气溶胶积聚态粒子与粗粒子 lwc 值随湿度变化曲线，可以看出，湿度是气溶胶表面含水量不可忽视的重要影响因素，也是大气与气溶胶化学模拟实验的重要参数。

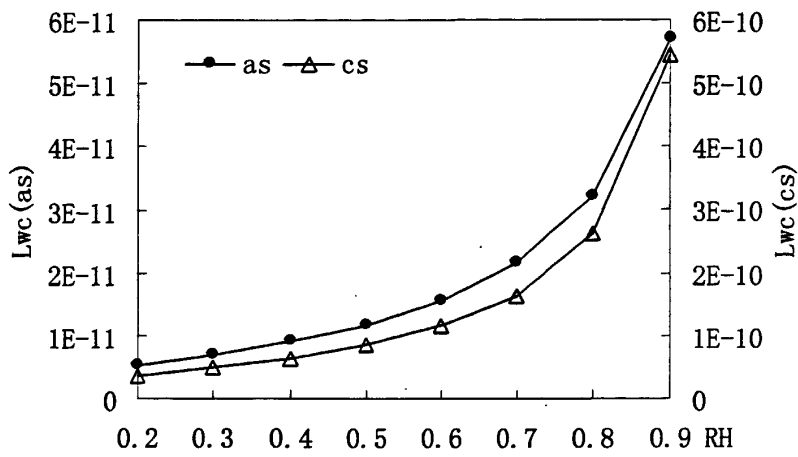


图 11 不同湿度下沙尘气溶胶积聚态粒子与粗粒子的表面含水量 lwc

Fig. 11 Variations of as and cs Lwc values of dust aerosol in different RH conditions

如果不考虑湿度降低的影响，沙尘天气积聚态与粗模态颗粒物单位体积大气 lwc 值会分别增加为考虑湿度降低时的 2.60、2.88 倍，导致气溶胶表面非均相化学反应贡献虚假增大。为研究沙尘天气引起的 lwc 值变化对城市大气含氮物质的影响作用，设计模拟实验 **case1-1**、**case1-2**，模拟方案见表 4、颗粒物浓度及 lwc 见表 5。

表 4 模拟实验设计

Table 4 Simulation experiment design

实验设计		模拟目的
case1-1	以青岛春季平均气溶胶浓度与平均湿度计算 lwc	模拟青岛春季大气氮化学
case1-2	以青岛沙尘天气期间气溶胶浓度与大气湿度计算 lwc	变化 lwc 值, 模拟非均相化学反应的影响
case1-3	在 case1 的基础上（青岛春季）紫外辐射衰减 16%	辐射降低的影响
case1-4	在 case2 的基础上（青岛沙尘期）紫外辐射衰减 16%	lwc 增加与辐射衰减共同作用
case1-5	通过对一系列梯度的损耗速率模拟预实验（其他参数如 青岛春季沙尘天气（包含扩散损耗） case4）确定一组使 NOx 浓度降低 60%的模拟数据	
		对大气氮化学的影响

表 5 模拟实验颗粒物参数取值

Table 5 Values of partical constants in Simulation experiment

	RH	$r_{wet}^*(m)$		颗粒物浓度 * ($\mu g/m^3$)		Lwc (m^3/m^3)	
		as	cs	as	cs	as	cs
春季无沙尘天气	0.76	7.71E-7	4.98E-6	15	30	3.82E-12	1.07E-11
沙尘天气	0.45	7.01E-7	4.39E-6	105	600	1.03E-11	7.39E-11

*春季及沙尘天气期间颗粒物平均半径、浓度以盛立芳等^[84]于 2002 年春季青岛监测结果为依据设定。

4.1.3 辐射强度

沙尘天气可以通过对太阳辐射的散射和吸收，对到达对流层底部的大气辐射量产生较大影响^[49, 88]。胡波^[82]等人观测了北京市 2004 年 3 月 28-30 日一场强沙尘过程（颗粒物浓度约 $800\mu g/m^3$ ）中的各辐射分量，研究发现：总辐射衰减了 37.8%，其中对大气光化学反应影响较大的紫外辐射衰减了 18%，这是由于沙尘粗粒子浓度较高，但对紫外辐射衰减作用强的细粒子浓度增长幅度相对较小。为了研究沙尘引起的辐射变化对大气化学过程的影响，设计模拟实验 case1-3、case1-4（见表 4）

4.1.4 初始浓度、源排放速率与沉降速率设置

各模拟方案主要污染气体初始浓度相同，目的是突出表现沙尘天气对污染城市大气氮化学的影响。以 2004 年青岛春季的污染物观测资料及文献结果为基础而设计初始浓度，由表 6 列出。

由青岛环境监测中心站所提供的青岛主要污染物 2006 年总排放量资料，换算得到大气主要污染物（ NO_x 、 SO_2 、 CO 、 NH_3 、 $VOCs$ ）的排放速率，以之为依据设定主要污染物排放速率强迫（见表 6）。经过初步对大气氮化学反应过程的模拟预实验发现： NO_x 的排放速率较准确，模拟结果中 NO_x 的浓度呈以初始浓度为均值中心的规则日变化。

表 6 大气主要污染物初始浓度及排放速率

Table 6 Initial concentration and emission rates of main air pollutants

	NO _x	SO ₂	CO	O ₃	NH ₃	VOCs	HCHO
初始浓度 (体积比)	4.19E-8 ^a	4.32E-8 ^a	6.80E-7 ^a	3.35E-8 ^a	2.00E-8 ^b	4.00E-7 ^c	5.08E-9 ^d
排放速率 (mcl / (s*cm ²))	2.5E12	3.0E11	1.0E12	——	3.0E11	2.6E12 ^c	——

a 青岛市 2004 年中国海洋大学八关山监测站所测，污染物春季平均浓度

b 国家空气质量一级标准 GB3095-1996

c 刘俊峰^[89]等模拟设置污染城市 VOCs/NO_x 比值

具体主要活性物种及所占比例以邵敏^[90]等人研究为依据设置

d 谭培功^[91]等所监测青岛市大气 HCHO 年均浓度

MECCA 模式中含有较简单的硫酸盐与铵盐核化以及海盐生成的计算，以及大气污染物与颗粒物干沉降模块。由于青岛为沿海城市，本文也选用了海盐气溶胶模块。这些过程的具体参数皆由模式作者给出。

4.2 沙尘天气对大气氮化学影响的模拟结果与讨论

4.2.1 青岛大气主要含氮物浓度特征

将 case1-1（青岛春季）模拟全过程中各含氮物浓度（mol/mol）取平均，共包括大气中的 NO、NO₂、NO₃、N₂O₅、HONO、HNO₃、HNO₄；气溶胶（细粒子 as 与粗粒子 cs）中包括 NO₂⁻、NO₃⁻、NO₄⁻、NH₄⁺、HNO₂、HNO₃、HNO₄。统计结果显示，大气浓度较高，需要重点关注的主要含氮物质（即平均浓度水平较高的含氮物质）包括 NO_x、N₂O₅、NH₃、HNO₃；细粒子中的 NH₄⁺；粗粒子中的 NO₃⁻与 NH₄⁺。

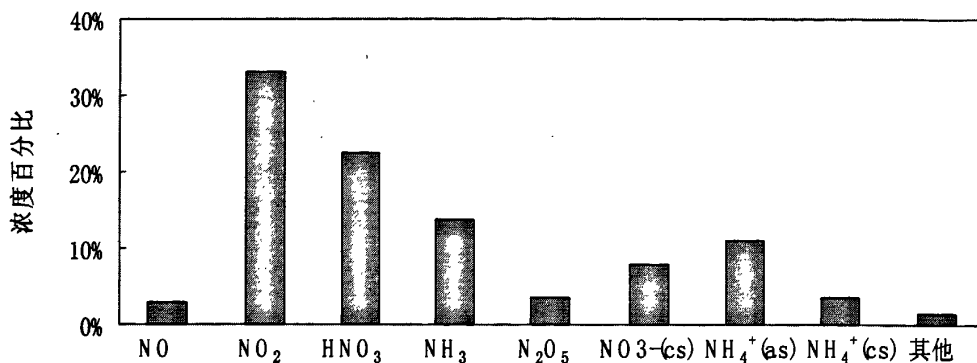


图 12 大气及气溶胶主要含氮物质浓度比例统计

Fig.12 Statistics of main nitride concentration in air and aerosol

日间对流层大气 OH 自由基浓度较高, NO_x 被转化和清除的主要反应如下:



夜间无光照时, NO₃ 为对流层主要氧化剂, NO_x 被转化和清除的主要反应为:



而在白天光照条件下, NO₃ 与 N₂O₅ 很不稳定, 会很快的转化为 NO、NO₂。

模拟得到污染物浓度变化如图 13。夜间转化 (5, 6) 使 NO_x 浓度降低,, 累积效应使 N₂O₅ 浓度显著升高。日出时 NO_x 浓度回升, 但随辐射强度的增加, OH 自由基浓度升高, 大气氧化性增强, NO_x 持续消耗与老化, 其浓度增加趋势停止, 并在傍晚辐射强度与 OH 基浓度降低时又出现小的回升。NO_x 主要产物 HNO₃ 在日间由 Equation1-4 产生, 夜间由 Equation5-6 产生。生成物 HNO₃、NO₃、N₂O₅ 等进一步吸附于气溶胶表面含水层中, 反应生成 NO₃⁻等。

NH₃ 在大气及气溶胶颗粒表面的反应主要包括:



NH_3 最终转化为气溶胶表面 NH_4^+ 离子, 通过干、湿沉降从大气中清除。模拟结果显示 NH_3 浓度较稳定, 在夜间小幅增长。颗粒物 NH_4^+ 浓度日间增长速率高于夜间 ($\text{NH}_4^+_{\text{as}}$ 较显著), 体现出日间大气氧化性强, 非均相反应强于夜间。

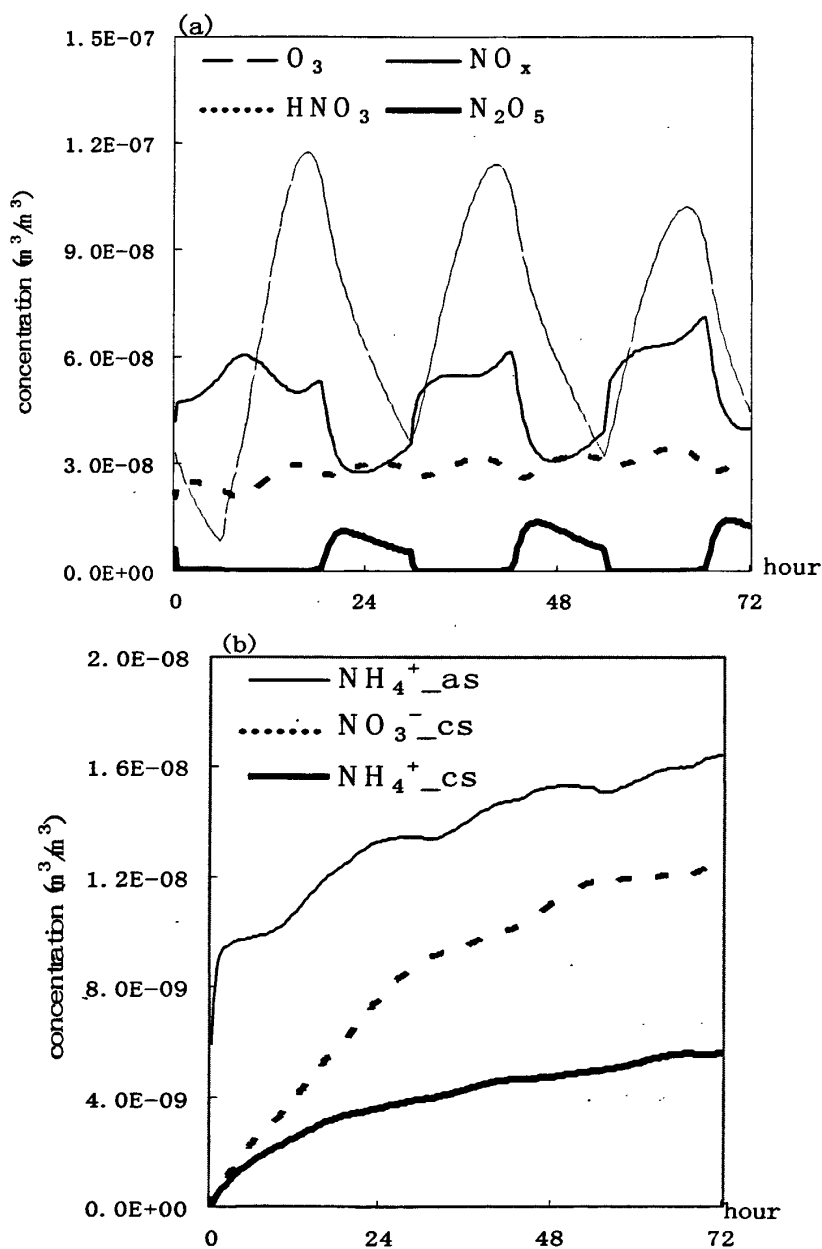


图 13 青岛市春季大气部分物质浓度

(a) 大气光化学相关含氮物及臭氧, (b) 气溶胶中铵盐与硝酸盐

Fig.13 The concentration of nitrate and ozone during spring in Qingdao.

(a) Ozone and photochemical-related nitrogenous (b) Ammonium and nitrate salt in aerosol

由图 13 (b) 中可以明显地看出气溶胶中 NO_3^- 与 NH_4^+ 浓度的累积增加, 在模拟平衡达到较稳定的状态之后, 粗粒子中的 NO_3^- 、 NH_4^+ 以及积聚态细粒子中的 NH_4^+ 在第二、三天的平均浓度达分别达到 $29.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3.82\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $12.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。其中通过气粒转化生成较高浓度二次细粒子铵盐气溶胶, 较粗粒子表面铵盐的非均相化学反应强烈的多。

为了确定模拟结果的正确性, 特将其与在部分亚洲沿海城市如青岛、福江等地采集的气溶胶颗粒的硝酸盐与氨盐浓度分析结果进行对比分析:

于丽敏等^[92]在青岛采集的颗粒物样品春季总硝酸盐与铵盐浓度约为 $16\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $23\mu\text{g}/\text{m}^3$, 与模拟浓度范围较相近。其中粗、细离子上的铵盐浓度比约为 1:4, 与模拟结果非常相似; 硝酸盐在粗细粒子中含量约相等, 而模拟结果粗粒子硝酸盐浓度较大, 有一定偏差。与 Hiroshi Hayami^[93]于日本福江、东京测定的硝酸盐与铵盐浓度相比, Hiroshi 所测浓度较小, 这与 Hiroshi 采集的样品为 $\text{PM}_{2.5}$ 有一定关系。

4.2.2 沙尘天气对氮化学的影响作用

沙尘天气过程对于大气含氮化合物浓度的影响是多方面的。从大气化学角度来说, 主要包括: (a) 颗粒物浓度剧烈升高, 非均相化学反应增强, 大气中的含氮化合物更多地向颗粒物表面转化; (b) 高浓度的颗粒物使太阳辐射强度降低, 大气氧化性降低, 气相光化学反应强度变小, NO_x 转化减慢, NO_x 得以累计, 浓度升高。

以上述分析为基础, 设计模拟实验 case1-1 至 case1-4, 分别代表: ① 无沙尘天气影响、② 沙尘天气对非均相化学反应的影响、③ 沙尘天气对气相光化学反应的影响、④ 沙尘天气在②与③共同作用下对大气含氮化合物的迁移转化的影响, 分析沙尘天气影响大气氮化学的机制。

模拟实验结果如下图 14 所示:

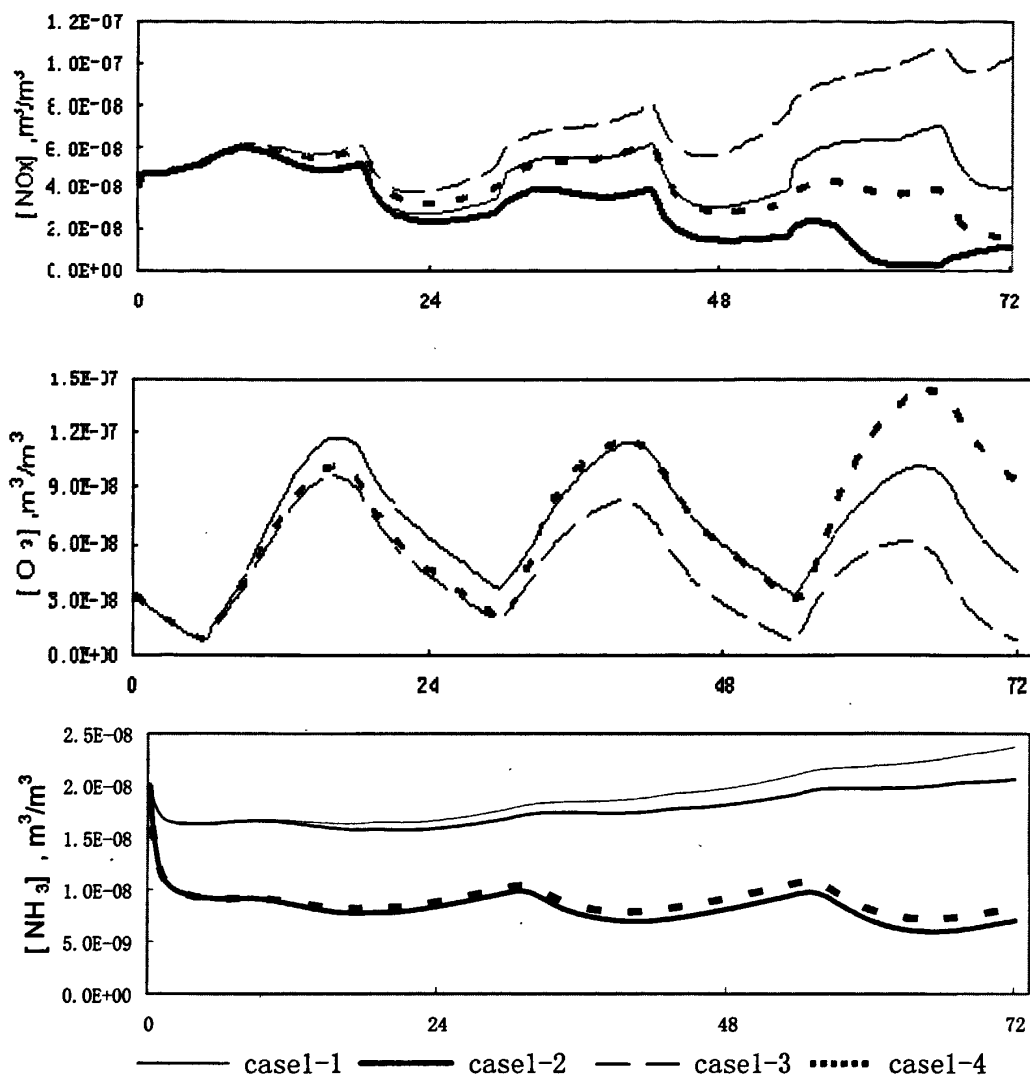

 图 14 沙尘天气过程对 NO_x 、 O_3 、 NH_3 浓度的影响

 Fig.14 Effect of dust storm to the concentration of NO_x , O_3 and NH_3

由图 14 可以看出, 模拟实验 case1-1~case1-4 的结果显示, 沙尘天气对于气溶胶颗粒表面非均相化学反应的增强作用, 以及对大气光化学反应的减弱作用都较为明显。

当颗粒物 lwc 值随湿度及颗粒物浓度变化明显增加时(case1-2), 颗粒物表面含水层发生的非均相反应的增强使大气中 NO_x 、 NH_3 及 NO_y (NO_3 、 N_2O_5 、 HNO_3) 大量扩散进入颗粒物表面, 并进一步发生化学反应, 大气中 NO_x 、 NH_3 、 HNO_3

与 N_2O_5 浓度明显降低, 分别减少 31.6%、52.6%、46.0% 和 54.6%。在反应初期 (1-4hour), 水溶性较强的 NH_3 浓度降低较快, 但是随着大气中 OH 自由基浓度的持续升高, 大气氧化性逐渐增强, 在反应中后期 (24hour 之后), NO_x 的浓度降低幅度逐渐变大。

气相光化学反应强度的降低(case1-3)使 NO_x 浓度迅速累积升高, O_3 浓度下降; 由于 HNO_3 生成量减少, 浓度降低, 减小了对 NH_3 的汇, NH_3 浓度有小幅度提高。

Case1-4 综合作用的模拟结果显示: 模拟开始时, 气相光化学反应的减弱对于 NO_x 与 O_3 的作用较大, 但是从模拟的第二日开始, 颗粒物表面发生的非均相反应开始起到更加重要的作用。与 case1-1 相比, NO_x 浓度最终降低, 而 O_3 浓度有所升高。非均相反应对于 NH_3 的作用远大于光化学反应的作用, NH_3 浓度降低幅度较大。

4.2.3 风速增大的影响

青岛属海洋性季风气候, 3 月中旬开始维持稳定的东南风, 月平均风速 5.6m/s。气象观测发现沙尘天气时期青岛地区往往由较小风速的东南风转为较大风速的西北、北风。

耿敏^[76]统计青岛 1961-2004 年 158 次沙尘天气中外地侵入占 74.8%, 绝大部分 (94%) 为西北或偏西路径; 张凯^[77]统计 2000-2002 年青岛 30 个沙尘日外地移入占 76.7%, 平均风速达 9.72m/s, 约为春季平均风速的 1.7 倍。

到目前为止, 青岛市尚没有沙尘天气期间大气污染物浓度变化特征的实际观测数据, Xie^[45]统计 2000 年北京两场沙尘天气风速增为平时的 2 倍, SO_2 、 NO_x 浓度降低 35%、45%, 硝酸盐、铵盐、硫酸盐分别增至正常天气的 1.44、1.03、1.14 倍; 方修琦^[44]报道北京沙尘天气期间 NO_x 浓度降低了 40%。因计算需要, 以前人观测北京沙尘期间 NO_x 浓度降低率 (40%) 做为 NO_x 浓度降低率衡量基准作进一步模拟研究。

风速的剧增引起污染物湍流扩散消耗作用加大, 估算沙尘天气期间污染物扩散损耗对大气及颗粒物中主要含氮无机物浓度变化的影响是很必要的。MECCA 为大气化学箱式模型, 无气象场的计算, 但可在气体干沉降损耗模块之外加入所

有气体的扩散损耗计算。通过对一系列梯度的损耗速率模拟预实验（其他参数如 case1-4）确定一组使 NO_x 浓度降低至 case1-1 水平 60% 的模拟数据（case1-5）进一步分析青岛春季沙尘天气（包含扩散损耗）对大气氮化学的影响。

图 15 显示的是模拟试验 case1-1 与 case1-5 之中，大气中 NO_x 、 NH_3 与 O_3 浓度的差异。

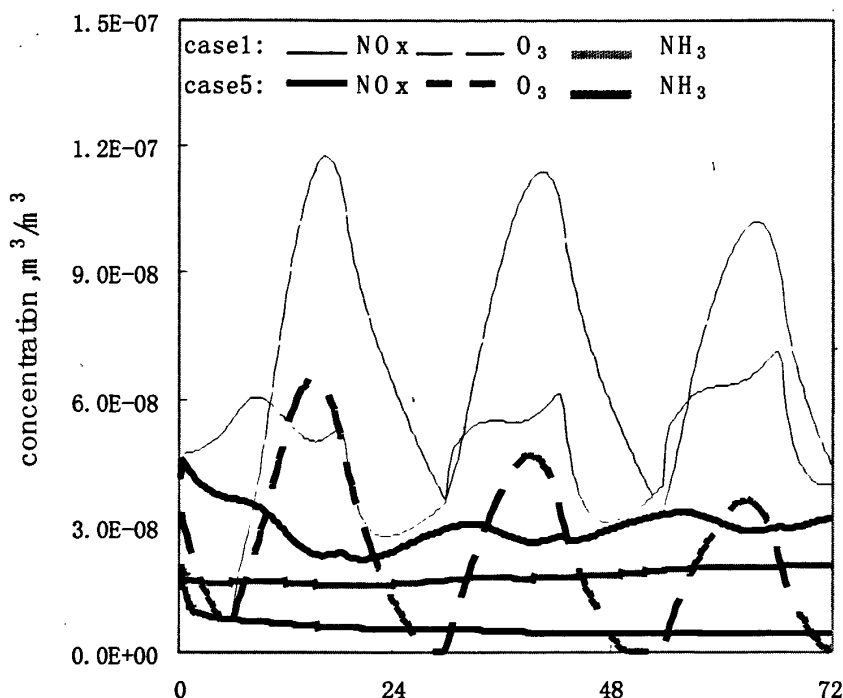


图 15 加入扩散损耗模拟沙尘天气对大气氮化学的影响作用

Fig.15 Simulating the effect of dust storm to nitrate chemical by adding diffusion loss

由图 15 可见，沙尘天气引起的大气扩散损耗作用对于 NO_x 与 O_3 浓度的降低作用非常明显，而 NH_3 的浓度只是在 case1-4 大幅下降的基础上又降低了一些（case1-4、case1-5 的 NH_3 浓度分别为 case1-1 的 49%、30%）。相比之下，沙尘天气 lwc 值增大引起的气溶胶表面非均相反应的改变对于大气 NH_3 浓度的影响作用更大。

4.2.4 沙尘天气对大气颗粒态无机氮浓度的影响

图 16 为五组模拟实验颗粒物中主要含氮化合物平均浓度分布图。case1-2 单纯计算沙尘天气 lwc 值增大引起非均相反应的变化，粗粒子中的 NO_3^- 浓度剧烈升高，细粒子中的 NH_4^+ 浓度亦有较明显的升高， NO_3^- 、 NH_4^+ 浓度分别增加为

case1-1 的 5.15 倍和 3.35 倍); case1-3 单纯改变辐射强度的实验对于颗粒物含氮物质浓度变化影响较小; case1-4 是非均相化学与气相光化学反应条件共同作用下的颗粒物含氮物质浓度变化, 比 case1-2 略低; 在沙尘天气化学作用的基础上, case5 估算了风速剧增引起的强烈的扩散作用, 结果显示。虽然 case1-5 扩散损耗明显抑制大气中 NO_x 的累积, 粗粒子中的 NO_3^- 浓度较 case1-1 略有升高(1.18 倍), 这是颗粒物表面非均相化学反应强度增强的作用; 细粒子中的 NH_4^+ 浓度明显升高 (3.12 倍), 但粗粒子中 NH_4^+ 浓度略有降低。

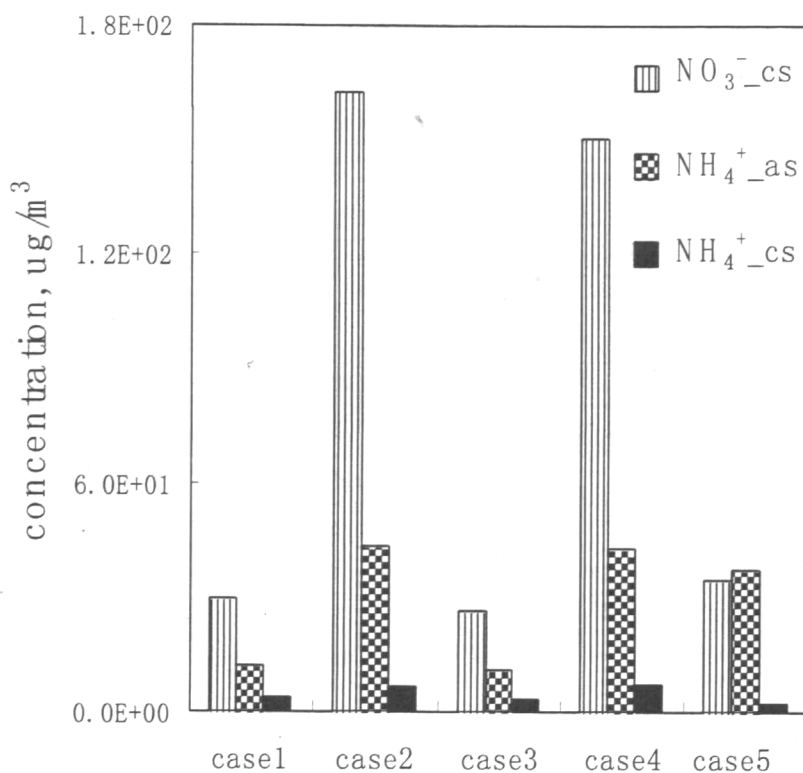


图 16 沙尘天气对颗粒物无机氮含量的影响

Fig.16 Effect of dust storm to inorganic nitrogen of aerosol

Chung-Shin Yuan^[46]分析 2001-2002 年澎湖列岛五场沙尘天气颗粒物样品发现 NH_4^+ 浓度增高显著, 而 NO_3^- 浓度只略有增高。刘咸德等^[94]对山东长岛 2002 年 4 月一场沙尘天气及其前期大气颗粒物样品 (PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$) 化学组分分析结果显示 NO_3^- 浓度增高 1.43 倍, NH_4^+ 浓度增高 4.00 倍, 其中细粒子 NH_4^+ 浓度增高幅度非常显著。这些实际观测与本次模拟结果显示的趋势较相近, 可作为沙尘天气对春季大气氮化学影响的佐证。

4.3 小结

沙尘过程对沿海污染城市气相及颗粒物中无机氮浓度影响的作用在于以下几个方面:

沙尘天气增强颗粒物表面非均相反应, 使大气中的 NO_x 、 NH_3 、 HNO_3 与 N_2O_5 浓度明显降低, 降低速率 NO_x 由慢变快, NH_3 由快变慢。气相大气光化学反应强度的减弱使 NO_x 浓度迅速升高, O_3 浓度下降, NH_3 浓度略有提高。这两者综合作用时, 沙尘天气初期光化学对 NO_x 作用明显, 第二日开始非均相化学作用的影响增大; 非均相反应于 NH_3 的作用远大于光化学反应。沙尘引起的扩散损耗对 NO_x 与 O_3 浓度降低作用非常明显, 对 NH_3 影响较小。

沙尘天气颗粒物表面非均相化学反应增强, NO_3^- 与 NH_4^+ 浓度明显增加; 沙尘对辐射强度将削弱的作用对颗粒态含氮化合物浓度影响很小; 在风速剧增引起的强烈的物理湍流扩散作用下, NO_x 浓度明显降低, 而粗粒子中 NO_3^- 浓度却略有升高, 细粒子中的 NH_4^+ 浓度明显升高, 这说明对于气溶胶中含氮化合物, 沙尘天气非均相化学反应增大的作用仍占主导地位。

第五章 海盐气溶胶对青岛城市大气氮化学影响的模拟

5.1 海盐气溶胶对青岛氮化学影响的模拟试验设计

青岛市位于黄海之滨，是中国典型的沿海城市之一，其大气污染特征不仅受到沿海特殊气象因素——海陆风的影响，还会受到海盐气溶胶对大气中污染物化学转化的影响。

青岛属于海洋性季风气候，在夏季受到西太平洋副热带高压控制，来自海洋的东南风向的海风将大量的海盐气溶胶带入青岛城市上空。所以在夏季，沿海城市上空的海盐气溶胶对于大气化学反应的影响作用最为显著。

因此，为了从化学反应过程机制的角度重点分析海盐气溶胶对大气氮化学的影响作用，以青岛市夏季（8月）的大气污染平均水平和气象条件为依据而设置环境参数，设计大气化学模拟试验 case2-1 与 case2-2，分别进行“考虑海盐气溶胶的作用（case2-1）”与“不考虑海盐气溶胶的作用（case2-2）”两组模拟试验。具体参数设置见下表：

表 7 减排模拟试验环境参数与初始值设置

Table 7 Environment variables and intial concentration of emission reduce simulation experiment

环境参数	纬度	温度	大气相对湿度	气压	颗粒物浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Lwc *E-11	
					as	cs	as	cs
	36.5°N	25.5℃	0.80	100776	44	82	1.34	3.57
初始浓度 (ppbv)	NO ₂	CH ₄	NH ₃	SO ₂	CO	VOCs	HCHO	
	23.8	1.8	20.0	6.8	640	240	5.1	

5.2 海盐气溶胶对青岛氮化学影响的模拟结果分析

图 18 所示为青岛市考虑海盐气溶胶与不考虑海盐气溶胶的影响作用之下，大气氮化学过程的模拟结果。从图中可以看出，大气 NO_x 浓度呈现较稳定的日变化规律，考虑海盐气溶胶的影响时会造成大气氮氧化物更大的消耗。将不计算海盐气溶胶影响与计算海盐气溶胶影响的两次模拟结果相减，该差值即可明显地表示出海盐气溶胶对于大气氮化学的影响作用。当考虑青岛市在模拟结果稳定后（模拟开始 12 小时之后），是否考虑海盐气溶胶作用机制的两种模拟结果最显著的差别在于：沿海城市考虑海盐气溶胶作用时 NO_x 在夜间的消耗远远大于不考虑海盐作用时的模拟结果。

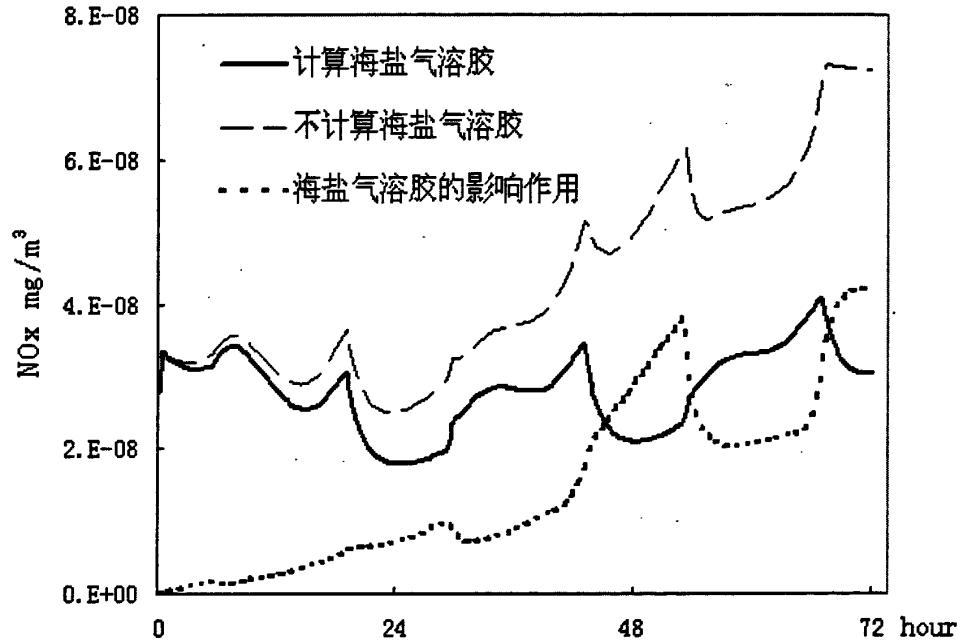


图 18 海盐气溶胶对大气 NO_2 浓度的影响

Fig.18 Effect of sea-salt aerosol to the concentration of NO_2

在沿海大气边界层中，卤素化合物会和氮氧化物发生反应，生成 XNO_3 。反应机理如下所示（以氯为例）：



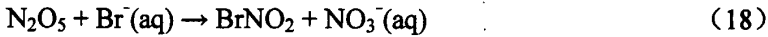
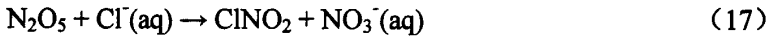
但由其生成的 ClONO_2 会重新分解生成氮氧化物：



但是夜间大气氮化学是以 NO_3 与 N_2O_5 为主的反应, NO_3 与 N_2O_5 的浓度在夜间较高而日间极低:



所以 N_2O_5 与卤素化合物的如下反应主要发生在夜间:



此外, 气溶胶表面对 NO_3 的液相吸收反应在普通情况下是非常缓慢的, 但是在 Cl^- 和 Br^- 存在的情况下, 会变得非常迅速。



沿海污染城市大气中的氮氧化物浓度普遍较高, 同时由于海盐气溶胶的影响, 大气中卤素化合物的浓度相对内陆城市亦较高, 夜间化学反应 Equation15-20 使沿海城市大气中气态的氮氧化物大量地向液态、颗粒态转化, 生成硝酸盐等含氮物质, 并进一步通过颗粒物的大气传输与沉降作用, 逐渐从大气边界层之中去除, 城市大气 NO_2 浓度明显降低, 而在没有海洋气溶胶作用的城市, 夜晚 NO_2 浓度则会比沿海城市较高。

5.3 青岛与北京市夏季大气 NO_2 浓度日变化特征对比

为了验证海盐气溶胶作用模拟试验结果的正确性, 对比分析沿海城市(青岛市)与内陆污染城市(北京市)夏季大气 NO_2 实际监测浓度日变化的不同特征。将青岛市与北京市夏 8 月大气中 NO_2 浓度的监测值做小时平均处理, 对比结果如下图 19 所示:

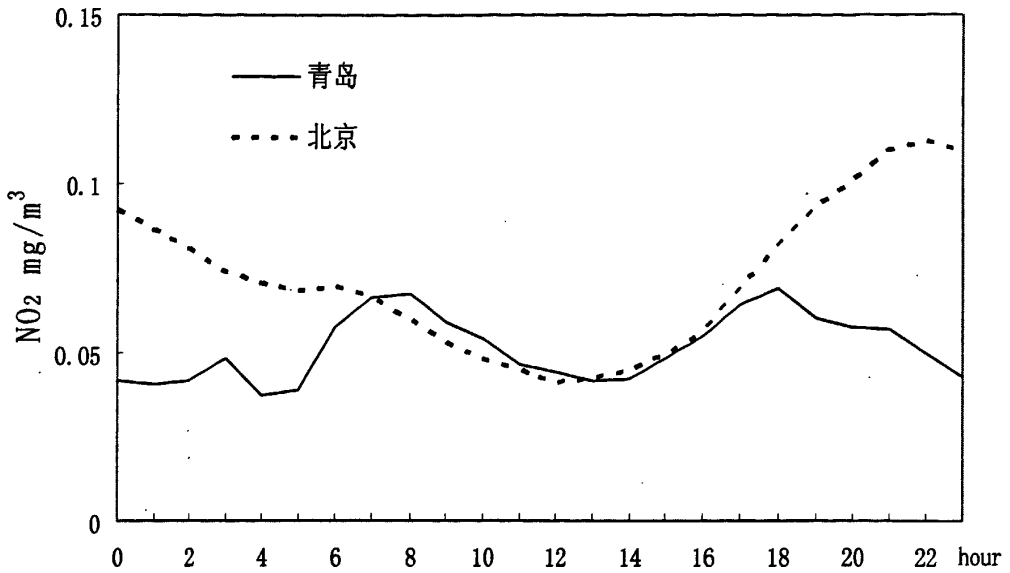


图 19 青岛与北京市夏季大气 NO₂ 浓度日变化特征对比

Fig.19 Comparison of diurnal variation of NO₂ of Qingdao and Beijing in summer

从图 19 中可以明显地看到, 青岛市与北京市大气 NO₂ 浓度在日间都呈现出逐渐降低的趋势, 在午后达到极小值后逐渐回升, 这可以由经典的大气氮氧化物——臭氧的光化学反应机制解释 (见 3.1.3 节)。但是在夜间, 两个城市的 NO₂ 浓度呈现出截然不同的两种趋势: 北京市夜间大气 NO₂ 浓度逐渐升高, 显著高于日间; 而青岛市夜间大气 NO₂ 浓度在日落之后显著下降, 出现另一个夜间的低值区, 并在日出时逐渐升高, 这与北京市夜间 NO₂ 浓度的变化特征相反, 青岛市夏季夜间大气 NO₂ 浓度仅为北京市的 54% 左右。

这与海盐气溶胶对大气氮化学模拟试验的结果 (见图 18) 非常相符, 考虑海盐气溶胶影响作用下污染城市的大气 NO₂ 浓度在夜间显著降低, 与不考虑海盐气溶胶的城市 (非沿海城市) 夜间 NO₂ 浓度变化产生鲜明的对比。

同时, 北京市的地理位置比较特殊, 三面环山, 夏季夜间大气逆温严重, 大气扩散能力较弱; 而青岛市滨临黄海, 受到海陆风交替的作用, 大气扩散能力相对北京较强。因此, 不同的夜间气象条件也是青岛市夜间 NO₂ 浓度低于北京市的影响因素之一。

5.4 小结

通过化学模拟试验证明：海盐气溶胶与大气氮氧化物的日夜不同机制会使青岛市大气的 NO_x 浓度在夜间有显著的降低。沿海污染城市氮氧化物浓度较高，同时由于海盐气溶胶的影响，大气中卤素化合物浓度相对内陆城市亦较高，在其影响下的夜间化学反应会使沿海城市大气 NO_2 浓度明显降低。

将模拟结果与青岛与北京夏季的实际监测资料对比验证，可看出北京夜间大气 NO_2 浓度逐渐升高，显著高于日间；而青岛 NO_2 浓度在夜间出现另一低值区，与北京的特征相反。同时，两市不同的夜间气象条件也是青岛市夜间 NO_2 浓度低于北京市的影响因素之一。

第六章 NO_x 减排对城市大气污染影响的模拟

6.1 大气 NO_x 减排数值模拟试验

研究证明,城市大气中的 NO_x 污染有 50%以上是来源于汽车等机动车尾气的排放污染^[95],例如北京市汽车排放氮氧化物占全市的 64%。由于大气氮氧化物以及光化学污染以成为全世界多个大中型城市的主要环境问题之一,因此,在大型活动期间,通过各种方式消减机动车行驶数量,从而改善城市大气环境质量已成为一种国际惯例。在 1994 年第 17 届利勒哈默尔冬季奥运会、1996 年第 26 届亚特兰大奥运会、以及 2004 年第 28 届希腊雅典奥运会的举办期间,都曾通过采取机动车限行的措施,减轻了城市机动车尾气排放,在较短时间范围内有效地降低了大气氮氧化物污染。例如美国的亚特兰大奥运会一天内最多停驶车辆达到 250 万辆,收到了良好的成效。

为了分析消减 NO_x 源排放的效果,依次降低 NO_x 源排放速率,进行大气化学模拟试验如下。

6.1.1 减排试验数值模拟的环境参数与初始值设置

本次夏季减排模拟试验开始时间为 8 月 8 日(一年中的第 220 天),即 2008 年奥运会开始之日。模拟试验的环境参数以及主要污染物初始浓度均以青岛夏季(8 月)大气污染物平均浓度及环境参数均值作为依据而设置,各参数的详细取值见表 7。

6.1.2 减排试验设计

由机动车尾气排放出的氮氧化物主要是 NO,排出之后大部分在空气中迅速地发生氧化反应,转化为 NO₂,其毒性为 NO 的 5 倍。因此,在模拟实验中依次减小大气 NO 的源排放速率强迫,设计第三组模拟试验(case3-1~case3-6),模拟青岛市在实行污染物(NO)减排措施后,大气 NO_x 浓度的变化特征。具体污染源排放速率减小方案见表 8:

表 8 第三组模拟试验 NO_x 源排放速率

Table 8 Emission rate of NO_x in case3-1~case3-6

模拟试验	case3-1	case3-2	case3-3	case3-4	case3-5	case3-6
源排放降低比率	100%	80%	50%	25%	10%	0%
源排放速率	1.5 E12	1.2 E12	0.75 E12	0.375 E12	0.15 E12	0 E12

6.2 减排模拟结果分析与讨论

在沿海城市青岛夏季大气平均污染状况下，逐级递减 NO 源排放速率强迫的数值模拟实验结果如图 20 所示。

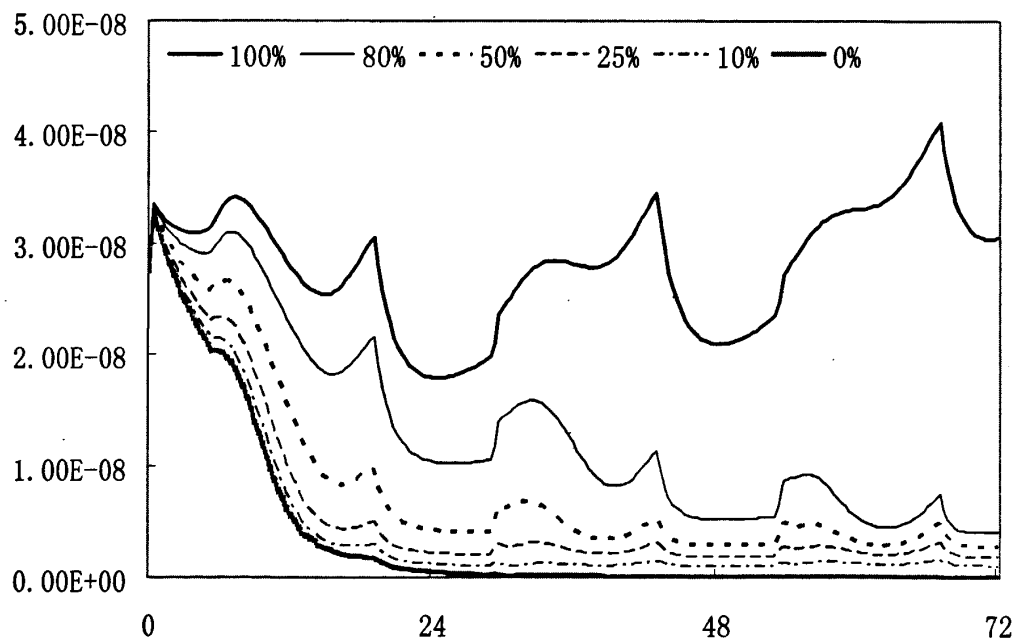


图 20 青岛市 NO_x 减排模拟试验结果

Fig.20 Results of NO_x emission reduce simulation

从图 20 中可以看出，当 NO 源排放速率的强迫降低至原来的 80%时，NO_x 的浓度即会有比较明显的降低（浓度降低 50%左右）；当 NO 的源排放速率强迫降低至原来的 50%时，NO_x 浓度将迅速降低至初始浓度的 35%左右，可完全达到国家一级空气质量标准，这时大气中氮氧化物的浓度已经很低了。而如果进一步再继

续降低 NO 的源排放速率强迫至原来的 25%、10%、0% 时, 大气中氮氧化物的浓度迅速降低后, 持续在很低的浓度范围内波动。此时其变化幅度已经很小, 所以将污染城市大气机动车尾气减排量定为 50%~80% 之间, 就完全可以有很好的效果。

6.3 模拟结果与两次机动车限行减排结果对比验证

按照 NO_x 减排强迫模拟试验的理论结果, NO_x 源排放降低 50%~80% 左右, 即可以得到非常好的控制效果。将模拟实验的结果与 2006 年 11 月北京市中非合作论坛期间机动车减排结果, 以及 2007 年夏季 8 月举行的好运北京实验结果相对比, 实际实验监测结果显示, 机动车尾气减排活动期间, 大气中 NO_x 浓度均有不同程度的降低。但是具体机动车限行减排中污染源控制效果与实际限行期间的气象因素有很大的关系。

6.3.1 2006 年 11 月中非合作论坛期间机动车减排结果分析

Wang 等人的最新研究表明^[65], 2006 年 11 月 4 日~6 日在北京市召开的中非合作论坛会议期间, 由于政府号召与机动车出行管制, 北京市的交通机动车出行总量减小了约 30%。

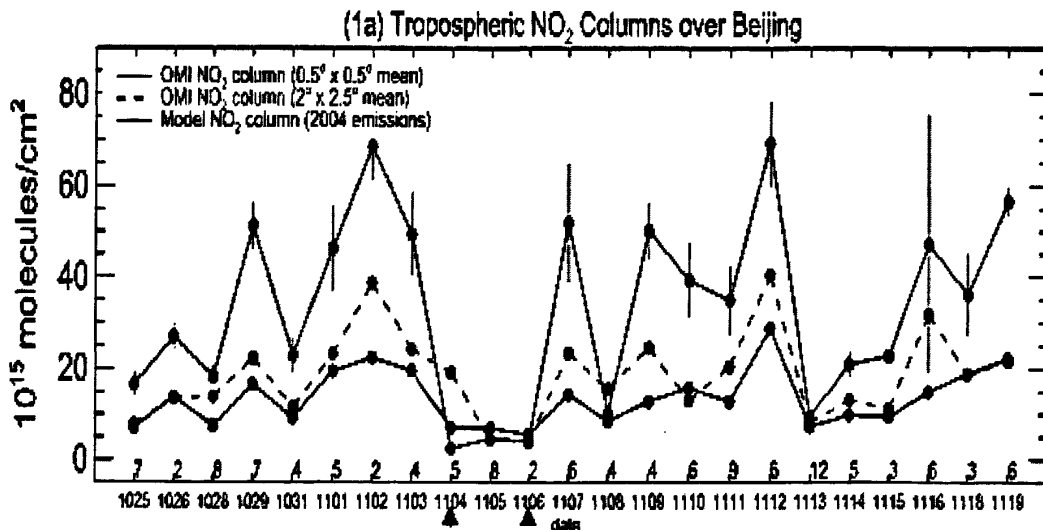


图 21. 2006 年 10.25-11.19 日北京 NO₂ 日均柱浓度^[65]

Fig.21 The concentration of NO₂ column during 10.25-11.19, 2006 in Beijing

根据 EOS Aura Ozone Monitoring Instrument (OMI) 的卫星资料 (图 21^[65]) 显示, 2006 年 11 月 4 日~6 日北京市大气对流层 NO_2 的柱浓度值显著地低于常日的值 (减少为 2006 年 10.25 日-11.19 日间日均值的 20% ($0.5^\circ \times 0.5^\circ$ 卫星资料) / 49% ($2^\circ \times 2.5^\circ$ 卫星资料))。

而对北京市 2006 年 11 月的气象资料 (三组风速资料) 的分析结果显示, 2006 年 11 月 4 日-11 月 6 日期间, 北京市的日平均风力正处于一个月中最强的时期, 其最大风速与极大风速都处于十一月的最高值, 大气扩散能力极强, 这种气象条件对于污染物浓度也会有显著的降低作用。因此, 在这期间进行了汽车尾气减排的控制, 显然取得了事半功倍的效果。

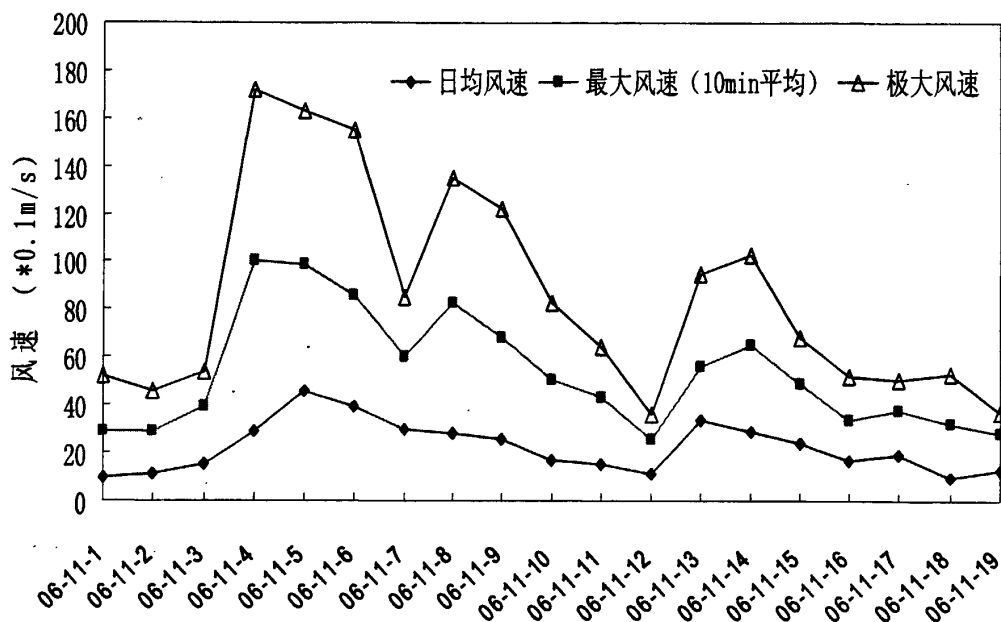


图 22 2006 年 11 月北京市风速统计图

Fig.22 Statistics of wind speed in Nov. 2006 in Beijing

6.3.2 2007 年 8 月好运北京试验结果分析

2007 年“好运北京”综合测试赛事期间, 8 月 17 日至 20 日, 北京市实行了汽车车牌尾数单双号、错峰上下班等方式, 有效地削减了市内行驶机动车的数量。据统计, 在此活动期间, 北京市每天减少机动车行驶 130 万辆左右 (降低约 43%

——北京市 2007 年机动车保有量约为 300 万辆)，从而大幅度地降低了机动车尾气污染的排放总量。

据张小玲^[96]等人的分析，8 月 17~20 日，北京市的天气以晴天为主，气温较高，大气相对湿度大，风力较小，大气层结较为稳定，这种气象条件很不利于空气污染物的扩散。21 日随着锋面过境，边界层内风速增大，21 日中午前低空以偏东风为主，午后低空转为偏南风，混合层顶以上为偏北风，对污染物的扩散比较有利。

由张小玲等人的气象条件分析结果可知，好运北京试验期间北京市正处于大气扩散能力较低的状况之下，很不利于大气 NO_x 的扩散。但是尽管在这样的气象条件背景之下， NO_x 浓度仍然有较小幅度的降低情况（减排期间 NO_x 浓度约为减排前后期的 83%）。

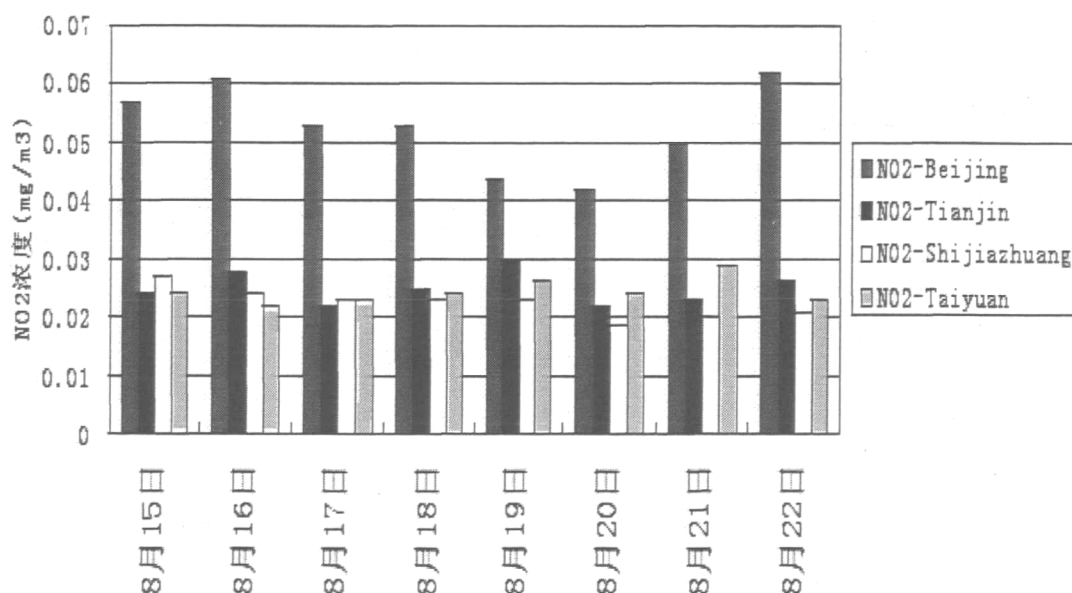


图 23 北京及其周边城市在好运北京期间 NO_2 浓度变化^[96]

Fig.23 The variation of NO_2 concentration in Beijing and other surrounding cities during the “Good luck Beijing” experiment

6.4 小结

通过对城市大气氮氧化物减排强迫的化学数值模式试验结果可知,通过机动车尾气减排来控制城市大气氮氧化物污染是比较有效的。理论上,当 NO 排放浓度降低为原来的 80%~50%时,即会使大气氮氧化物浓度迅速降低至 50%~35%。但是在实际城市边界层大气中,污染物浓度除了受到污染物源排放、大气化学反应的综合影响作用之外,还会受到大气物理扩散运动的影响,气象条件是机动车尾气减排效果非常重要的影响因素——与北京市两次机动限行期间尾气减排效应的对比分析很明确地证明了这一点。

2006 年 11 月机动车尾气减排期间北京市大气压较低,风速相对较大,大气扩散能力很强,使机动车尾气减排效果非常明显,大气氮氧化物浓度减低量非常大;而 2007 年 8 月好运北京机动车限行期间北京市大气层结稳定,风力较小,不利于空气污染物的扩散,致使尾气减排试验效果不够理想,大气氮氧化物浓度只是较小程度的降低。

第七章 结语

7.1 结论

本文首先利用青岛市大气污染物浓度监测资料以及气象资料,分析了青岛市的大气污染特征、氮氧化物污染与其他污染物及气象影响因素之间的关系;然后在实际观测资料的基础上,使用大气化学动力学模式 MECCA,进一步重点模拟分析了城市大气氮氧化物化学转化过程,探讨了沙尘天气与海盐气溶胶对污染城市大气氮化学过程的影响,最后进行了城市氮氧化物减排模拟试验,以探讨尾气污染的控制效果。

具体结论如下:

(1) 青岛城市大气污染特征及影响因子分析:

① 青岛市大气 NO_x 与 PM_{10} 浓度冬季高、夏季低,臭氧浓度变化与之相反。夏季高强度的太阳辐射和冬季燃煤量增加是引起的强烈的光化学反应是夏季 NO_x , CO 浓度较低, O_3 浓度较高的影响因素之一。同时,大气运动的传输与扩散作用对污染物浓度的变化也有很大影响。青岛市 NO_x 浓度变化日间高夜间低,早晨于傍晚各有一次浓度高峰值。 O_3 浓度高峰值出现在午后。

② 青岛与北京市夏季 NO_2/SO_2 比值都大于 1,说明夏季 NO_x 污染相比 SO_2 污染问题更为严重。青岛市 NO_2/SO_2 比值在 1.5-3.5 之间,夜间略高于日间。北京市 NO_2/SO_2 比值波动较大,日间在 1-2 左右;夜间在 4-5 左右。这主要是由于两市不同的污染源排放以及不同的地理和气象因素造成的。

③ 晴天 O_3 浓度日间高夜间低,但阴、雨天 O_3 浓度日夜变化幅度较小。不同天气 NO_x 与 O_3 浓度变化都显著相关,滞后相关系数 r 随时间变化在晴天呈单峰分布,滞后 5-6 小时正相关性最显著;在阴雨天气呈双峰型分布,滞后约 6、18 个小时达到极大值。

④ 相关分析结果中, NO_x 与四种重要环境参数(温度、相对湿度、平均风速、气压)的相关系数都可通过相关性检验,经进一步的偏相关检验使这些参数对 NO_x 的影响更加明显。大气 NO_x 浓度与温度、相对湿度、平均风速反相关而与气压成正相关。在气象因子中,气压,温度与风速是与大气氮氧化物浓度相关程度最大的影响因子,他们共同表征了近地面大气稳定条件与氮氧化物季节变化(NO_x 浓

度随着气温的升高而下降)的特征。

(2) 沙尘气溶胶直接参与含氮化合物的非均相化学反应过程, 沙尘天气过程还通过影响太阳辐射强度间接影响气相光化学反应。沙尘天气过程伴随较强烈的大气扩散作用。这些过程对气相及气溶胶中无机氮化物分配起到较关键的作用。

NO_x 主要产物 HNO_3 浓度日间受 NO_x 浓度的影响, 而夜间受到 N_2O_5 浓度变化的影响, 粗粒子中 NO_3^- 、 NH_4^+ 及细粒子中 NH_4^+ 平均浓度为 $29.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3.82\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $12.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。沙尘天气过程增强非均相反应, 直接导致 NO_x 、 HNO_3 与 N_2O_5 浓度明显降低 (分别减少 31.6%、46.0% 和 54.6%); 相反颗粒态中 NO_3^- 、 NH_4^+ 浓度显著增加 (分别增加了 4.15 倍和 2.35 倍)。沙尘天气过程引起的辐射衰减使 NO_x 浓度升高而 O_3 浓度下降, 但对 NH_3 及气溶胶中含氮化合物影响很小。两者综合比较, 在模拟初期 (0-4 hour), 光化学在 NO_x 转化中起主导作用, 中后期 (>24 hour) 非均相 NO_x 化学转化加强, 最终起主导作用。扩散损耗使 NO_x^- 、 O_3 浓度明显降低, 对 NH_3 影响较小, 但对于气溶胶中含氮物质来说, 非均相化学反应的作用仍占主导地位, 粗粒子 NO_3^- 与细粒子 NH_4^+ 浓度有明显升高。

(3) 通过化学模拟试验证明: 海盐气溶胶与大气氮氧化物的日夜不同机制会使青岛市大气的 NO_x 浓度在夜间有显著的降低。沿海污染城市氮氧化物浓度较高, 同时由于海盐气溶胶的影响, 大气中卤素化合物浓度相对内陆城市亦较高, 在其影响下的夜间化学反应会使沿海城市大气 NO_x 浓度明显降低。这与沿海与内陆特征城市的大气污染监测结果较一致。监测数据分析表明, 青岛市与北京市大气 NO_2 浓度在日间都呈现逐渐降低的变化趋势, 在午后达到极小值后逐渐回升。但是北京夜间大气 NO_2 浓度逐渐升高, 显著高于日间; 而青岛 NO_2 浓度在夜间出现另一低值区, 与北京的特征相反。但同时, 青岛与北京市不同的气象条件也是导致青岛市夜间 NO_x 浓度比北京低很多的原因之一。

(4) NO_x 减排试验表明: 当 NO 排放浓度降低为原来的 80%~50% 时, 即会使大气氮氧化物浓度迅速降低至 50%~35%。但实际城市边界层大气中, 污染物浓度除了受到污染物源排放、大气化学反应的综合影响之外, 还会受到大气扩散运动的影响。气象条件是机动车尾气减排效果非常重要的影响因素——模拟结果与北京市两次机动限行期间尾气减排效应的对比分析很明确地证明了这一点。

7.2 研究工作讨论与前景展望

对氮氧化物以及光化学污染的研究是城市大气污染的热点和重点之一。大气氮氧化物种类繁多,参与的光化学反应、非均相化学反应等复杂而又多变,而引起的光化学污染、酸雨问题、海陆含氮物质传输等环境问题,越来越受到人们的关注。

(1) 监测数据的充实: 本文在污染物浓度数据监测期间,只完整的采集到2004年青岛全年的大气污染物的资料,十分宝贵,但另一方面则无法进行年度污染特征变化规律的分析讨论;同时,由于43i脉冲荧光 SO_2 分析仪在试验中途发生故障,致使 SO_2 的监测资料较不完整。在之后的研究工作中仍需要持续进行长时间尺度,全面而可靠的污染物浓度监测工作。

本研究小组的大型监测仪器相对是较为全面的,包括大气污染物分析仪器(NO_x 、 CO 、 SO_2 、 O_3)、大气气溶胶采样器、以及粒径谱仪等,并有一套自动气象观测站。目前由不同的研究人员负责。日后可以进一步加强监测力度以及全研究小组之间的合作,共同采集配套污染物及气象资料监测数据,并且需要重点捕捉关键的污染过程,例如:沙尘天气过境期间、以及冬季采暖的开始与中止时段前后的大气污染物的实测资料等等,并充分利用出海观测与千里岩岛气象观测的机会,采集海洋上空的污染物浓度数据,与城市大气的污染特征对比分析,进行全面的研究工作。观测资料是科学研究的基础,只有采集充分的实际监测数据,才能够在分析大气污染特征的同时,对大气化学动力学模拟实验的计算结果进行更有效的验证。

(2) 模式的改进: 大气化学动力学模式——MECCA 是一个以海洋大气为背景的箱式模型。因此,本论文在应用该模式分析实际问题时,对污染物的初始浓度、源排放、环境条件、海盐气溶胶等模块进行了适当的修改,使之适用于沿海以及内陆污染城市的大气污染分析。但是,其中很多参数的取值由于缺乏实验的基础而具有很大的不确定性,比如沙尘颗粒吸湿增长的经验参数、城市大气污染物的沉降速率等等。但希望在日后的研究中参数值的取值能够更加的合理和准确,增加模拟结果的可信度。

(3) MECCA 模式与物质传输模式的耦合: 化学箱式模式所作的是理论性的化学过程机理分析,虽然可以得到污染物浓度的变化特征,但由于没有加入现

实的气象信息，模拟的结果往往与实际情况有所偏差。近期 MECCA 模式在欧洲已实现与三维物质传输模式的耦合研究，希望研究小组在日后的工作之中可以成功地实现与三维模式（如 MM5 等）的耦合，从而更加全面的研究大气氮化学污染物的转化、输运与沉降过程。

参考文献

- [1] Dueñas C, Fernández M C, Cañete S, Carretero J, Liger E. Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean coast[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 299: 97- 113.
- [2] Chatterton T, Dorling S, Lovett A, Stephenson M. Airquality in Norwich, UK: multi-scale modeling to assess the significance of city, county and regional pollution sources [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2000, 65: 425- 433.
- [3] Lehman J, Swinton K, Bortnick S, *et al.* Spatio-temporal characterization of tropospheric ozone across the eastern United States [J]. *Atmospheric Environment*, 2004,38: 4357- 4369.
- [4] Saito S, Nagao I, Tanaka H. Relationship of NO_x and NMHC to photochemical O₃ production in a coastal and metropolitan areas of Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 1277- 1286.
- [5] 于鹏,王建华,郭素荣,高光宇. 近十年青岛市臭氧质量浓度分布特征分析[J]. *青岛大学学报*,2002,17(1):87-89.
- [6] 刘应辰.青岛市区污染气体浓度变化及其与天气系统的关系[D].中国海洋大学, 2006.
- [7] 刘小红,洪钟祥,李家伦,张玉林.北京气象塔秋季大气O₃,NO_x及CO浓度变化的观测实验[J].*自然科学进展*.2000,10(4):338-342.
- [8] 李昕,安俊琳,王跃思等. 北京气象塔夏季大气臭氧观测研究[J]. *中国环境科学* 2003,23(4) 353~357.
- [9] 王晓云, 潘莉卿, 吕伟林, 轩春怡, 高燕虎. 北京城区冬季空气污染物垂直分布与气象状况的观测分析[J]. *应用气象学报*,2001,12(3):279-286.
- [10] 孙扬,王跃思,李昕,安俊琳等. 北京地区一次持续重污染过程O₃、NO_x、CO的垂直分布分析[J].*地球物理学报*,2006,49(6):1616-1622.
- [11] Beierle S U, Platt M, Wagner T, Weekly cycle of NO₂by GOME measurements: A signature of anthropogenic sources. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*,2003, 3: 3451-3467.
- [12] Leue C, Wenig M, Wagner T et al., Quantitative analysis of NO_x emissions from Global Ozone Monitoring Experiment satellite image sequences. *J.Geophys. Res.*, 2001, 106 (D6):

- 5493-5505.
- [13] Wagner T, Wittrock F, Richter A, et al., winter 1999/2000 by the GOME instrument on ERS-2, *J. Geophys. Res.*, 2002, 107(D20), 8267, doi:10.1029/2001JD000466.
- [14] Richter A K, and Burrows J P, Tropospheric NO₂ from GOME measurements, *Adv. Space Res.*, 2002, 28:1673– 1683.
- [15] Martin R V, Chance K, Jacob D J, et al. An improved retrieval of tropospheric nitrogen dioxide from GOME, *J. Geophys. Res.*, 2002 , 107 (D20), 4437, doi:10.1029/2001JD001027.
- [16] Boersma K F, Eskes H J, Brinksma E J, Error analysis for tropospheric NO₂ retrieval from space, *J. Geophys. Res.*, 2004, 109, D04311, doi:10.1029/2003JD003962.
- [17] Velders G J M, Granier C, Portmann R W, et al., Global tropospheric NO₂ column distributions: comparing three-dimensional model calculations with GOME measurements, *J. Geophys. Res.*, 2001, 106: 12643-12660.
- [18] Richter A, Burrows J P, Nüß H, et al., Increase in tropospheric nitrogen dioxide over China observed from space, *Nature*, 2005, 437: 129-132.
- [19] Van der A R, Peters D H M U, Eskes H, ,et al., Detection of the trend and seasonal variation in tropospheric NO₂ over China, *J. Geophys. Res.*, 2006,111,D12317,doi:10.1029/2005JD006594.
- [20] 李莹. 地基 DOAS 观测反演的 NO₂柱总量与 SCIAMACHY 卫星 NO₂数据的比较及 NO₂时空分布研究. 北京大学硕士论文, 2006
- [21] 江文华, 马建中, 颜鹏 等, 利用 GOME 卫星资料分析北京大气 NO₂ 污染变化, 应用气象学报, 2006, 17 (1) : 67-72.
- [22] S. K. Friedlander and J. H. Seinfeld. A Dynamic Model of Photochemical Smog[J]. *Environmental Science & Technology*, 1969, 11(3): 1175 – 1181.
- [23] Kumar N , Odman M T , Russell A G. Multiscale air quality modeling : application to Southern California. *J G R* , 1994 , 99 : 5385~5397.
- [24] National Research Council. Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution. National Academy Press, 1991.

- [25] Chu K J, Seinfeld J H. Formulation and initial application of a dynamic model for urban aerosols. *Atmospheric Environment*, 1975,3:375-402.
- [26] Peterson T W, Seinfeld J H. Mathematical model for transport, inter-conversion and removal of gaseous and particulate air pollutants-application to the urban piume. *Atmospheric Enviroment*, 1977,11:1171-1184
- [27] Gelbard F, Tambour Y, Seinfeld J H. Sectional representations for simulation aerosols dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1980, 76:541-556.
- [28] Wexler A S, Lurman F W, Seinfeld J H. Modeling urban and regional aerosols , I : Model development . *Atmos Environ* , 1994 , 28 : 531~546.
- [29] Lurman F W, Wexler A S , Pandis S N , et al. Modeling urban and regional aerosol2II : Application to California' s southcoast air basin. *Atmos Environ* , 1997 , 31 : 2695~2715.
- [30] Jacobson M Z , Turco R P , Jensen E J , et al. Modeling coagulation among particles of different composition and size. *Atmos Environ* , 1994 , 28A : 1327~1338.
- [31] Jacobson M Z , Turco R P. Simulation condensational growth, evaporation, and coagulation of aerosols using a combined moving stationary size grid. *Aerosol Sci Technol* , 1995 , 22 : 73~92.
- [32] Jacobson M Z. Development and application of a new air pollution modeling system —II : Aerosol module structure and design. *Atmos Environ* , 1997 ,31 (2) : 131~144.
- [33] Russell A , Dennis R. NARSTO critical review of photochemical models and modeling. *Atmos Environ* , 2000 , 34 : 2283~2324.
- [34] Chang J S , Jin S , Li Y, et al. The SARMAP Air Quality Model , Final Report , Air Resources Board. California Environmental Protection Agency , Sacramento , CA , 1997a.
- [35] Binkowski F S , Shankar U. The regional particulate matter model 1: Model description and preliminary results. *J G R* , 1995 , 100 (D12) : 26191~26209.
- [36] Byun D W, Ching J K S. Science algorithms of the EPA Model-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system. EPA Report No. EPA2600/ R299/ 030 , Office of Research and Development , U. S EPA , Washington D.C. , 1999.
- [37] 唐孝炎. 1989. 大气环境化学. 41. 北京. 高等教育出版社。

- [38] Ferm M. 1998. Atmospheric ammonia and ammonium transport in Europe and critical loads: a review. *Nutr Cycling Agroecosystems*. 51: 5-15
- [39] Daizhou Zhang, Jiaye Zang, Guangyu Shi, Yasunobu Iwasaka, Atsushi Matsuki, Dmitri Trochkin. Mixture state of individual Asian dust particles at a coastal site of Qingdao, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 3895-3901.
- [40] 耿敏, 盛立芳. 青岛地区沙尘天气特征分析[J]. *山东气象*, 2006, 26(4): 6-8.
- [41] 尹晓惠, 时少英, 张明英, 李靖. 北京沙尘天气的变化特征及其沙尘源地分析. *高原气象*. 2007, 26 (5): 1039-1044.
- [42] 何新星, 王跃思, 温天雪, 胡波. 2004年春季北京一次沙尘暴的理化特性分析. *环境科学*. 2005, 26 (5): 1-6.
- [43] 周自江、章国材, 中国北方的典型强沙尘暴事件(1954~2002年). *科学通报*, 2003, 48 (11), 1224-1228.
- [44] 方修琦, 李令军, 谢云. 沙尘天气过境前后北京大气污染物质量浓度的变化. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2003, 39(3): 407-411.
- [45] Shaodong Xie, Tong Yu, Yuanhang Zhang, Limin Zeng, Li Qi, Xiaoyan Tang. Characteristics of PM₁₀, SO₂, NO_x and O₃ in ambient air during the dust storm period in Beijing [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 345: 153-164.
- [46] Chung- Shin Yuan, Cheng- Chung Sau, Ming- Chung Chen, Ming- Ho Huang. Sampling and Chemical Analysis of Atmospheric Aerosol Particles at the Pescadores Islands during Asian Dust Storm Periods [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2004, 18(1): 189-197.
- [47] Lihui Han, Guoshun Zhuang, Shuiyuan Cheng and Juan Li, The mineral aerosol and its impact on urban pollution aerosols over Beijing, China, *Atmospheric Environment* (2007), doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.05.046
- [48] Zang-Ho Shon, Ki-Hyun Kim, Keith N. Bower, Gangwoong Lee, Jiyoung Kim. Assessment of the photochemistry of OH and NO₃ on Jeju Island during the Asian-dust-storm period in the spring of 2001 [J]. *Chemosphere*, 2004, 55: 1127-1142.
- [49] Koichi Watanabe, Hisashi Kasuga, Yuko Yamada, Tomonori Kawakami. Size distributions

- of aerosol number concentrations and water-soluble constituents in Toyama, Japan: A comparison of the measurements during Asian dust period with non-dust period[J]. *Atmospheric Research*, 2006, 82:719 - 727
- [50] Yang Zhang., Gregory R. Carmichael. The Role of Mineral Aerosol in Tropospheric Chemistry in East Asia—A Model Study [J]. *American Meteorological Society*, 1999, 38: 353-366
- [51] 刘红年,蒋维楣.沙尘表面非均相化学过程的气候效应的初步模拟研究[J].*地球物理学报*, 2004, 47(3):417-422
- [52] 王珉,胡敏.青岛沿海大气气溶胶中海盐源的贡献[J]. *环境科学学报*, 2000, 20:40-43.
- [53] 庄马展. 厦门大气气溶胶的化学特征[J]. *中国科学院研究生院学报*, 2007,24(5): 657-660.
- [54] Lai SC , Zou SC , Cao JJ , *et al* . Characterizing ionic species in PM_{2.5} and PM₁₀ in four Pearl River Delta cities , south China. *Journal of Environmental Sciences* , 2007 (in press)
- [55] 王炜罡,姚立,葛茂发等. 对流层活性卤素化学: 充满机遇和挑战的研究领域[J]. *地球科学进展*, 2005,20(11):1199-1209.
- [56] Chameides W. L. ,Stelson A. W.. Aqueous phase chemical processes in deliquescent sea-salt aerosol :a mechanism that couples the atmospheric cycles of S and sea2salt [J] . *J Geophys Res* ,1992 ,97 (D18) :20565-20580.
- [57] 王珉,胡敏.青岛沿海大气气溶胶中氯亏损的研究[J].*环境科学*,2000,21:83-85.
- [58] Brown S S , Dibb J E , Stark H , *et al* . *Geophysical Research Letters* , 2004 , 31 : L07108
- [59] Roland Von Glasow. Impact of reactive bromine chemistry in the troposphere[J]. *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 2004, 4: 4877-4913.
- [60] 姚小红, 黄美元, 高会旺. 沿海地区海盐和大气污染物反应的致酸作用[J]. *环境科学*, 1998, 19(3): 22-27.
- [61] 王琦, 高会旺, 林绍迎. 海洋大气边界层内臭氧和氮氧化物日变化的模拟研究 [J]. *环境科学研究*, 2006, 19 (6): 9- 14.

- [62] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学(第二版). 高等教育出版社. 北京, 2006 年 5 月. 262-265.
- [63] The NARSTO Synthesis Team. An assessment of tropospheric ozone pollution: A north American perspective. 2000.
- [64] 张兴赢, 张鹏, 张艳, 李晓静, 邱红. 近十年中国对流层 NO_2 的变化趋势、时空分布特征及其来源解析. 中国气象学会 2007 年年会会议论文.
- [65] Wang Y, McElroy M B, Boersma K F, et al., Traffic restrictions associated with the Sino-African summit: Reductions of NO_x detected from space, *Geophys. Res. Lett.*, 2007, 34, L08814, doi: 10.1029/2007GL029326.
- [66] Rolf Sander, AK. Technical Note: the new comprehensive atmospheric chemistry module MECCA[J]. *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 2004, 4: 7167-7180.
- [67] Patrick Jöckel, Rolf Sander, Astrid Kerkweg, Holger Tost, and Jos Lelieveld, Technical Note: The Modular Earth Submodel System (MESSy) - a new approach towards Earth System Modeling, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 433-444, 2005.
- [68] Steil, B., Dameris, M., Brühl, C., Crutzen, P. J., Grewe, V., Ponater, M., and Sausen, R. Development of a chemistry module for GCMs: First results of a multiannual integration, *Ann. Geophys.*, 16, 205-228, 1998.
- [69] Meilinger, S. K.: Heterogeneous Chemistry in the Tropopause Region: Impact of Aircraft Emissions, Ph.D. thesis, ETH Zurich, Switzerland, <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~smeili/diss/dissnew.ps.gz>, 2000. 7170.
- [70] Sander, R. and Crutzen, P. J. Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported 5 to the sea, *J. Geophys. Res.*, 101D, 9121-9138, 1996. 7170-7173.
- [71] von Glasow, R., Sander, R., Bott, A., and Crutzen, P. J. Modeling halogen chemistry in the marine boundary layer, 1. Cloud-free MBL, *J. Geophys. Res.*, 107D, 4341, doi:10.1029/2001JD000942, 2002. 7170.
- [72] von Kuhlmann, R., Lawrence, M. G., Crutzen, P. J., and Rasch, P. J. A model for studies of tropospheric ozone and nonmethane hydrocarbons: Model description and ozone results, *J.*

- 25 Geophys. Res., 108D, doi:10.1029/2002JD002893, 2003. 7169.
- [73] Damian, V., Sandu, A., Damian, M., Potra, F., and Carmichael, G. R.: The kinetic preprocessor KPP – a software environment for solving chemical kinetics, *Comput. Chem. Eng.*, 26, 1567–1579, 2002. 7170
- [74] De Reus, M., Fischer, H., Sander, R., Gros, V., Kormann, R., Salisbury, G., van Dingenen, R., Williams, J., Zöllner, M., and Lelieveld, J.: Reduced trace gas mixing ratios in a dense Saharan dust plume, comparison of observations and photochemical boxmodel calculations, *Atmos. Chem. Phys.*, submitted, 2005.
- [75] A. Pozzer, P. Jöckel, H. Tost, R. Sander, L. Ganzeveld, A. Kerkweg, and J. Lelieveld. Simulating organic species with the global atmospheric chemistry general circulation model ECHAM5/MESSy1: a comparison of model results with observations[J].*Atmospheric Chemistry and Physics*,2007, 7: 2527–2550.
- [76] 耿敏, 盛立芳. 青岛地区沙尘天气特征分析[J]. *山东气象*, 2006, 26(4):6-8.
- [77] 张凯,高会旺,张仁健,盛立芳,毛震,朱燕君. 2000-2002 年青岛地区沙尘天气分析.气候与环境研究, 2004,9(3):510-519.
- [78] Saito S, Nagao I, Tanaka H. Relationship of NO_x and NMHC to photochemical O₃ production in a coastal and metropolitan areas of Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 1277- 1286.
- [79] 吴祖常,董保群.我国陆域大气最大混合层厚度的地理分布与季节变化[J].*科技通报*, 1998,14(3):58-163.
- [80] 杨昕, 李兴生. 近地面 O₃ 变化化学反应机理的数值研究[J]. *大气科学*, 1999, 23(4):427438.
- [81] Beirle, S, Platt, U, Wenig, M, Wagner, T, Weekly cycle of NO₂by GOME measurements: A signature of anthropogenic sources. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*,2003, 3: 3451–3467
- [82] 胡波, 王跃思, 何新星, 刘广仁.北京 2004 年一次强沙尘暴过程的辐射特征研究[J]. *气候与环境研究*, 2005, 10(2):265-274.
- [83] Whitby,K.T.The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmos. Environ.* 1978, 12: 135-159.

- [84] 盛立芳, 耿敏, 王园香, 高会旺, 石广玉, 于鹏. 2002 年春季沙尘暴对青岛大气气溶胶的影响[J]. 环境科学研究, 2003, 16(5):11-17.
- [85] Gerber H E. Relative humidity parameterization of the Navy Aerosol Model (NAM), NRL, Rep.8956[M]. Washington DC: National Research Laboratory, 1985.
- [86] Andreae, M.O., Charlson, R.J., Bruynseels, F., Storms, H., Van Grieken, R., Maenhaut, W., 1986. Internal mixture of sea-salt, silicates and excess sulfate in marine aerosols. *Science* 232, 1620–1623.
- [87] Anderson, J.R., Buseck, P.R., Patterson, T.L., Arimoto, R., 1996. Characterization of the Bermuda tropospheric aerosol by combined individual-particle and bulk-aerosol analysis. *Atmos. Environ.* 30, 319–338.
- [88] Dickerson, R. R., S. Kondragunta, G. Stenchikov, K. L. Civerolo, B. G. Doddridge, and B. N. Holben, 1997: The impact of aerosols on solar ultraviolet radiation and photochemical smog. *Science*, 278, 827–830.
- [89] 刘峻峰, 李金龙, 白郁华. 大气光化学烟雾反应机理比较 (I) O_3 和 NO_x 的比较. 环境化学, 2001, 20(4):305-312.
- [90] 邵敏, 付琳琳, 刘莹, 陆思华, 张远航, 唐孝炎. 北京市大气挥发性有机物的关键活性组分及其来源[J]. 中国科学 D 辑 地球科学, 2005, 35(增刊 I): 123-130.
- [91] 谭培功, 于彦彬, 蒋海威, 刘赞. 青岛市大气中醛酮类化合物的分析及浓度变化[J]. 中国环境科学, 2002, 25(5):451-455.
- [92] 于丽敏, 祁建华, 孙娜娜, 石金辉, 高会旺. 青岛地区大气气溶胶中无机氮组分的粒径分布. 中国气象学会 2006 年年会论文集.
- [93] Hiroshi Hayami. Behavior of secondary inorganic species in gaseous and aerosol phases measured in Fukue Island, Japan, in dust season [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 2243-2248.
- [94] 刘咸德, 董树屏, 李冰, 高占君, 李玉武, MOON Kil-Choo, GHIM Young Sung. 沙尘暴事件中大气颗粒物化学组分的浓度变化和硫酸盐的形成. 环境科学研究, 2005, 18(6):12-17.
- [95] 熊振湖, 费学宁, 池勇志. 大气污染防治技术及工程应用. 第一版. 北京: 机械工

业出版社, 2003.7. 329-332

- [96] 张小玲,刘洁,徐敬,等. 北京机动车限行前后污染气体和颗粒物浓度变化特征. 中国气象学会 2007 年年会会议论文.

致谢

本硕士论文是在中国海洋大学科学与工程学院高会旺院长的悉心指导下完成的。在三年的硕士学习过程中，高会旺教授严谨的学术风格，同他敏锐的科学洞察力和敬业精神使我受益匪浅，更是我治学与做人的榜样。高会旺教授无论对本论文研究主题的确定还是到论文的研究进展，也无论从研究动态的把握还是到论文的最终定稿，都给予了精心的指导，倾注了大量的心血，并在本论文研究的关键环节给予了我重要的指导和帮助。在论文完成之际，谨向我的导师高会旺教授表示衷心的感谢和深深的敬意！

感谢 MECCA 模式的开发者，德国 Max - Planck 化学研究所大气化学部 Rolf.Sander 等人。研究时曾数次与之交流联系，Rolf.Sander 教授欣然授予我们模式的使用权，并数次悉心指导，对此我十分的感激！

同时我还要特别感谢我的师兄王琦和石睿，在我学习和应用数值模型的过程中给了我巨大的帮助和真诚的关怀，使论文的研究得以顺利地完

在论文撰写过程中，曾有幸获得姚小红博士和张凯博士的审阅和修改，并敏锐地提出了需考虑的问题和解决意见，衷心地感谢两位老师的帮助和指导！

在课题组工作和学习的日子是紧张而愉快的。我非常珍惜与各位老师、以及同门师兄弟、师姐师妹们珍贵的情谊！感谢刘哲老师、游奎老师、祁建华老师、石金辉老师和高增祥等众位老师的帮助；感谢王斌、邹涛、闫涵、博绍毅和刘苗苗，师兄王军祥、薛宇欢、王波，师姐林绍迎、傅明珠、夏洁、李佳琳、师弟王仁磊、宫勋、王玉成、张冲、顾明，和师妹乔佳佳等人！三年朝夕相处的岁月中，大家相互关怀与帮助的师们友谊，相互鼓励共同进步的可贵的学术风气，为了美好的梦想共同奋斗的经历，将会是我们前进之路上最可贵，闪亮的回忆。

本论文得到了新世纪优秀人才支持计划（编号：NCET-04-0639）；国家自然科学基金重大基金“上层海洋—低层大气生物地球化学与物理过程耦合研究”（40490260）项目的大力支持；论文中青岛市的大气污染原始监测资料由刘应辰师兄热心提供，部分北京市污染资料源于中国环境科学研究院大气所，在此向

其表示衷心的感谢！

感谢王学昌、娄安刚、孙英兰等老师对本论文的开题报告所给予的指导和建议，使得本论文的研究目标更为具体，研究方案更为可行。

感谢母校中国海洋大学以及环境科学与工程学院的培养。

感谢我的朋友们：姚瑶、陈皓、王小慧、杨敏、江巧文、孙莎、安蓁、富丽锟等人。

最后，我要衷心地感谢我的父亲、母亲和爷爷。孩儿多年在外求学，不能时刻承欢膝下陪伴父母，实在惭愧。但是父母长久以来在各个方面全力地支持着我，正是你们对我温暖的关怀、鼓励和教导，使我拥有了前进道路上最大的动力！谢谢你们！

个人简历

杨雅琴，女，1983年9月11日出生于新疆乌鲁木齐市

2005.9-2008.6 环境科学硕士 大气环境动力学方向 中国海洋大学

2001.9-2005.6 环境科学学士 中国海洋大学

发表学术论文

青岛大气臭氧及其前体物时间变化与污染特征. 杨雅琴, 高会旺. 气象与环境学报. 2008, 24 (2): 1-5.

海洋加铁固碳路在何方? 杨雅琴, 高会旺. 海洋世界, 2008, 05, No406: 30-36.

Study on ambient air quality in Beijing for the summer 2008 Olympic Games.
Wang Wenxing, Chai Fahe, Zhang Kai, Wang Shulan, Chen Yizhen, Wang Xuezhong,
Yang Yaqin, Air Quality, Atmosphere & Health, ISSN 1873-9318 (Print)
1873-9326 (Online), DOI 10.1007/s11869-008-0003-1.