



中国环境科学  
China Environmental Science  
ISSN 1000-6923, CN 11-2201/X

## 《中国环境科学》网络首发论文

题目：保定市夏季臭氧生成敏感性及其前体物减排方案  
作者：张新宇，王晓琦，王传达，张俊峰  
DOI：10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20230109.006  
网络首发日期：2023-01-10  
引用格式：张新宇，王晓琦，王传达，张俊峰. 保定市夏季臭氧生成敏感性及其前体物减排方案[J/OL]. 中国环境科学.  
<https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20230109.006>



**网络首发：**在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认：**纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

# 保定市夏季臭氧生成敏感性及其前体物减排方案

张新宇,王晓琦\*,王传达,张俊峰 (北京工业大学环境与生命学部,区域大气复合污染防治北京市重点实验室,北京100124)

**摘要:** 基于 2015~2019 年 7 月保定市常规污染物和气象观测数据,研究分析了保定市夏季臭氧污染特征及其与气象因子的响应关系;结合 WRF-CMAQ 模式和 EKMA 曲线法研究确定了保定地区臭氧敏感性特征及前体物(NO<sub>x</sub> 与 VOCs)的减排方案.结果表明,2015~2019 年 7 月 MDA8 O<sub>3</sub> 平均浓度在 138~179μg/m<sup>3</sup> 之间;相较于 2015 年,2019 年 7 月 MDA8 O<sub>3</sub> 平均浓度上升了 10.5%;主要气象因子中,O<sub>3</sub> 与温度呈正相关,与相对湿度呈负相关,且在 O<sub>3</sub> 超标日时,相关性更强,分别为 0.81 和-0.70;在 O<sub>3</sub> 超标日下,当风向为西风、西南风、南风 and 东南风时,O<sub>3</sub> 小时浓度更容易出现高值;保定市主城区、南部及东部区县属于 VOCs 控制区,西部和北部区县属于 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 协同控制区.对于以城区为代表的 VOCs 控制区,建议优先减排 VOCs;对于西部和北部郊县建议 NO<sub>x</sub>:VOCs 减排比例大于 1.

**关键词:** 保定市; 臭氧; WRF-CMAQ; 敏感性分析; 减排方案

文献标识码: A

**Ozone Sensitivity and Precursor Emission Reduction Scheme in Baoding City in Summer.** ZHANG Xin-yu, WANG Xiao-qi\*, WANG Chuan-da, ZHANG Jun-feng (Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control, Department of Environment and Life Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** Based on the pollutant data and meteorological observation data of Baoding city from 2015 to July 2019, characteristics of ozone pollution of Baoding city in summer and its relationship with meteorological factors were analyzed. Using WRF-CMAQ model and EKMA curve, the ozone sensitivity characteristics and precursor emission reduction schemes in Baoding area were analyzed in this study. The results showed that the average concentration of Maximum daily 8-hour average ozone concentration (MDA8 O<sub>3</sub>) ranged from 138 to 179μg/m<sup>3</sup> from 2015 to July 2019. Compared with 2015, the average concentration of MDA8 O<sub>3</sub> in July 2019 increased by 10.5%. Among the main meteorological factors, the ozone concentration was positively correlated with temperature ( $R=0.81$  on nonattainment days) and negatively correlated with relative humidity ( $R=-0.70$  on nonattainment days). The high ozone concentration was more likely to occur when the wind direction was west wind, southwest wind, south wind and southeast wind. Ozone formation was in the strong VOCs-limited regime in the main urban, southern and eastern suburban of Baoding city, however, it was in the NO<sub>x</sub> and VOCs transition regime in the western and northern suburban. For VOCs-limited regime (main urban, southern and eastern suburban) priority should be given to reducing VOCs, for NO<sub>x</sub> and VOCs transition regime (western and northern suburban) it is suggested that the NO<sub>x</sub>: VOCs emission reduction ratio should be greater than 1.

**Key words:** Baoding City; ozone; WRF-CMAQ; sensitivity analysis; emission reduction scheme

自 2013 年《大气污染防治行动计划》颁布以来,通过国家和地方政府的不断努力,我国空气质量得到持续改善<sup>[1]</sup>.特别是在空气污染较为严重的京津冀地区,2013 年到 2019 年期间,PM<sub>2.5</sub> 年均浓度从 106μg/m<sup>3</sup> 下降至 57μg/m<sup>3</sup><sup>[2-3]</sup>.然而,O<sub>3</sub> 污染却日趋严重<sup>[4-7]</sup>,2017~2019 年空气质量监测数据显示,京津冀及周边城市以 O<sub>3</sub> 为首要污染物天数占比由 41.0% 上升到 48.2%<sup>[3,8]</sup>.O<sub>3</sub> 正在逐渐成为影响京津冀地区空气质量的首要污染物,有研究预测,未来臭氧污染可能继续恶化,严重威胁人类健康和自然生态系统<sup>[9-11]</sup>.

O<sub>3</sub> 与其他直接排放的污染物不同,大气中的 O<sub>3</sub> 是由其前体物挥发性有机物(VOCs)和氮氧化物(NO<sub>x</sub>) 在阳光照射下发生光化学反应生成的二次污染物<sup>[12]</sup>.O<sub>3</sub> 浓度与前体物浓度和温度、太阳辐射强度、湿度、风速等气象因素有密切的关系<sup>[13]</sup>,O<sub>3</sub> 污染通常发生在高温、强辐射、低湿的天气条件下.由于 O<sub>3</sub> 与其前体物之间存在复杂的非线性关系,削减单一前体物的排放可能并不能有效降低臭氧浓度<sup>[15-17]</sup>,对于某些地区,不合适的前体物控制政策反而会使得 O<sub>3</sub> 浓度上升<sup>[18-20]</sup>.例如:欧盛菊等<sup>[21]</sup>通过 WRF-CMAQ 模型模拟研究了邯郸市夏季臭氧敏感性,结果表明邯郸市处于 VOCs 控制区,削减 NO<sub>x</sub> 会导致 O<sub>3</sub> 浓度升高.李磊等<sup>[14]</sup>利用 VOCs/NO<sub>x</sub> 比值法和 EKMA 曲线法研究廊坊市夏季臭氧敏感性及其减排方案,发现单独减排 NO<sub>x</sub> 会使

廊坊市 O<sub>3</sub> 浓度不降反升,并指出应在短期内优先减排 VOCs,中长期协同减排 VOCs 和 NO<sub>x</sub>.因此,识别臭氧生成敏感性,科学制定前体物减排策略可以为控制臭氧污染提供有效的理论支撑.

保定市地处河北省中部,位于北京和石家庄之间,在“2+26”城市大气污染协同控制和京津冀大气传输通道中处于重要位置.近几年,保定市臭氧污染问题日益凸显,空气质量监测数据显示 2017~2019 年保定市臭氧日最大 8 小时平均浓度第 90 百分位数和超标天数分别为 218、210、203 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 86、101、89 天<sup>[22-24]</sup>.O<sub>3</sub> 已经成为继 PM<sub>2.5</sub> 之后制约保定市空气质量的主要污染物.目前,对保定市以往的研究更多关注的是臭氧污染状况<sup>[25-27]</sup>,而有关臭氧敏感性的研究较少,缺乏对保定不同地区臭氧对前体物响应关系的研究.为探讨保定市夏季 O<sub>3</sub> 控制策略,本文以 2019 年 7 月为研究对象,利用 WRF-CMAQ 数值模型分析了保定市臭氧生成敏感性,通过分析前体物改变对臭氧浓度造成的影响,科学制定前体物减排比例,为保定市 O<sub>3</sub> 污染防治提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 数据来源

本研究使用的 2015~2019 年 7 月保定市 O<sub>3</sub> 小时浓度数据来自于河北省环境空气质量实时自动发布系统(<http://218.11.10.130:8080/#/application/home>).其中 6 个环境站点位于市区,分别为:游泳馆、地表水厂、监测站、胶片场、接待中心、华电二区,阜平城厢小学和涞源环保局位于郊区.同期气象数据(温度、相对湿度、风速、风向)来自于中国气象数据网保定站数据.

### 1.2 敏感性模拟方案设计

本文采用 WRF-CMAQ 数值模拟系统对保定市夏季臭氧敏感性开展研究,其中气象场由 WRF-v4.2.1(Weather Research and Forecasting)提供<sup>[28]</sup>,初始场和边界条件采用美国国家环境预报中心(NECP)发布的空间分辨率为 1°×1°时间分辨率为 6h 的 FNL 分析资料.空气质量模型选用 CMAQ5.3.2 版本<sup>[29]</sup>,模型采用 CB06 气相化学机制和 AERO7 气溶胶化学机制<sup>[30]</sup>.模拟区域采用双层嵌套网格,中心经纬度设置为:38.87°N 和 114.45°E.如图 1 所示,外层网格分辨率为 9km,覆盖了整个京津冀和周边部分地区;内层网格分辨率为 3km,覆盖了整个保定市及周边部分地区.模拟范围内京津冀地区的源排放清单采用本课题组自下而上建立且逐年更新的 2019 年京津冀高分辨率大气污染源排放清单<sup>[31]</sup>.使用 Arcgis 对点源清单中企业的经纬度信息进行网格化分配,对面源清单根据区县地理位置信息分配到 9km 和 3km 网格.京津冀以外的地区采用清华大学研发的 MEIC 清单<sup>[32]</sup>.

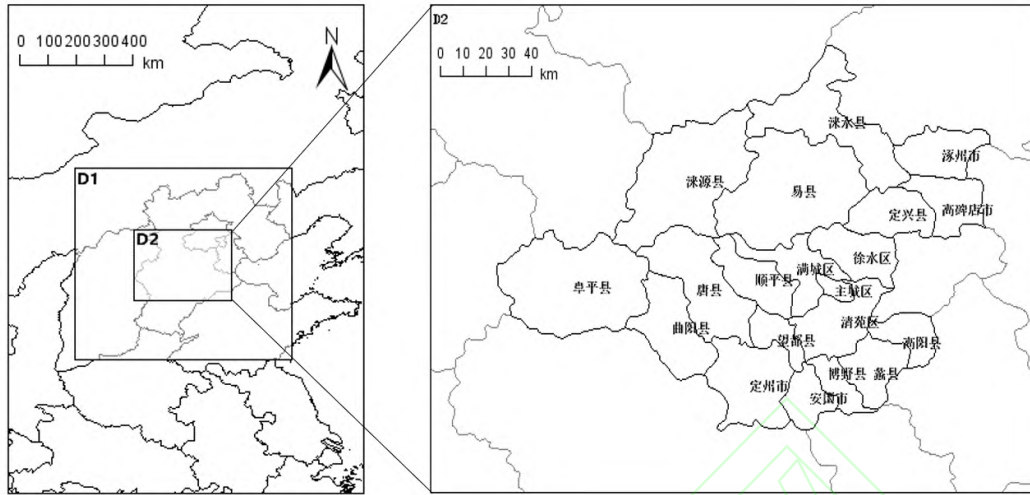


图1 模拟区域双层嵌套示意

Fig.1 Two nested simulation modeling domain

本文包括基准情景在内一共设置了39组减排情景来研究保定市 $O_3$ 敏感性以及前体物减排方案,其中S0~S35用来绘制EKMA曲线,具体的减排方案如表1所示.尽管在实际中无法完全控制前体物的排放,但本文也考虑了前体物完全减排对 $O_3$ 浓度的影响进而来探索 $O_3$ 与前体物之间的响应关系.所有模拟方案中仅针对人为源前体物进行减排,保持生物源排放不变.

为了确定保定市不同区域的 $O_3$ 生成敏感性,本研究采用减排35%前体物(S36、S37、S38)前后 $O_3$ 浓度的变化来判定 $O_3$ 生成敏感性,将其分别标记为 $\Delta O_{VOCs}$ 和 $\Delta O_{NOx}$ (当 $O_3$ 浓度变化为正值时表示前体物减排使得 $O_3$ 浓度下降,反之相反).判断依据采用Castell等<sup>[33]</sup>评估并推荐的判定标准,当 $\Delta O_{VOCs} > 4\mu g/m^3$ 且 $\Delta O_{NOx} - \Delta O_{VOCs} < -4\mu g/m^3$ 时,属于VOCs控制区;当 $\Delta O_{NOx} > 4\mu g/m^3$ 且 $\Delta O_{NOx} - \Delta O_{VOCs} > 4\mu g/m^3$ 时,属于NOx控制区;当 $\Delta O_{VOCs} > 4\mu g/m^3$ , $\Delta O_{NOx} > 4\mu g/m^3$ 且两者差距在两倍之内时,属于VOCs和NOx协同控制区;当 $\Delta O_{NOx} < -4\mu g/m^3$ , $\Delta O_{VOCs} < 4\mu g/m^3$ 时,属于NOx滴定区;当 $-4\mu g/m^3 < \Delta O_{NOx}(\Delta O_{VOCs}) < 4\mu g/m^3$ 时,属于非控制区.

表 1 减排情景方案

Table 1 Scenario emission reduction scheme

方案	VOCs 排放(%)	NOx 排放(%)	方案	VOCs 排放(%)	NOx 排放(%)
S0	100	100	S20	40	60
S1	100	80	S21	40	40
S2	100	60	S22	40	20
S3	100	40	S23	40	0
S4	100	20	S24	20	100
S5	100	0	S25	20	80
S6	80	100	S26	20	60
S7	80	80	S27	20	40
S8	80	60	S28	20	20
S9	80	40	S29	20	0
S10	80	20	S30	0	100
S11	80	0	S31	0	80
S12	60	100	S32	0	60
S13	60	80	S33	0	40
S14	60	60	S34	0	20
S15	60	40	S35	0	0
S16	60	20	S36	100	65
S17	60	0	S37	65	100
S18	40	100	S38	65	65
S19	40	80			

### 1.3 模拟效果评估

为了评估模型模拟结果的准确性,采用相关系数( $R$ )和一致性指数( $IOA$ )对保定市 6 个监测站点发布的  $CO$ 、 $NO_2$  和  $O_3$  小时数据进行验证,将保定市的 6 个站点进行平均作为保定市的污染物浓度,如图 2 所示,对保定市  $O_3$  和  $NO_2$  的模拟结果要优于  $CO$  的模拟结果,但对于高污染时刻模拟结果较监测值偏低.保定市  $CO$ 、 $NO_2$ 、 $O_3$  模拟值与监测值的相关系数( $R$ )分别为 0.60、0.76 和 0.79;一致性指数( $IOA$ )分别为 0.76、0.86 和 0.79.模拟结果与黄争超等<sup>[26]</sup>对保定地区  $O_3$  的研究结果相近.总体而言,模型能够准确模拟出  $O_3$  浓度的小时变化特征,并且模拟结果误差符合美国 EPA 对空气质量模型评估验证的相关标准<sup>[34]</sup>,可以用于保定地区  $O_3$  敏感性的研究.



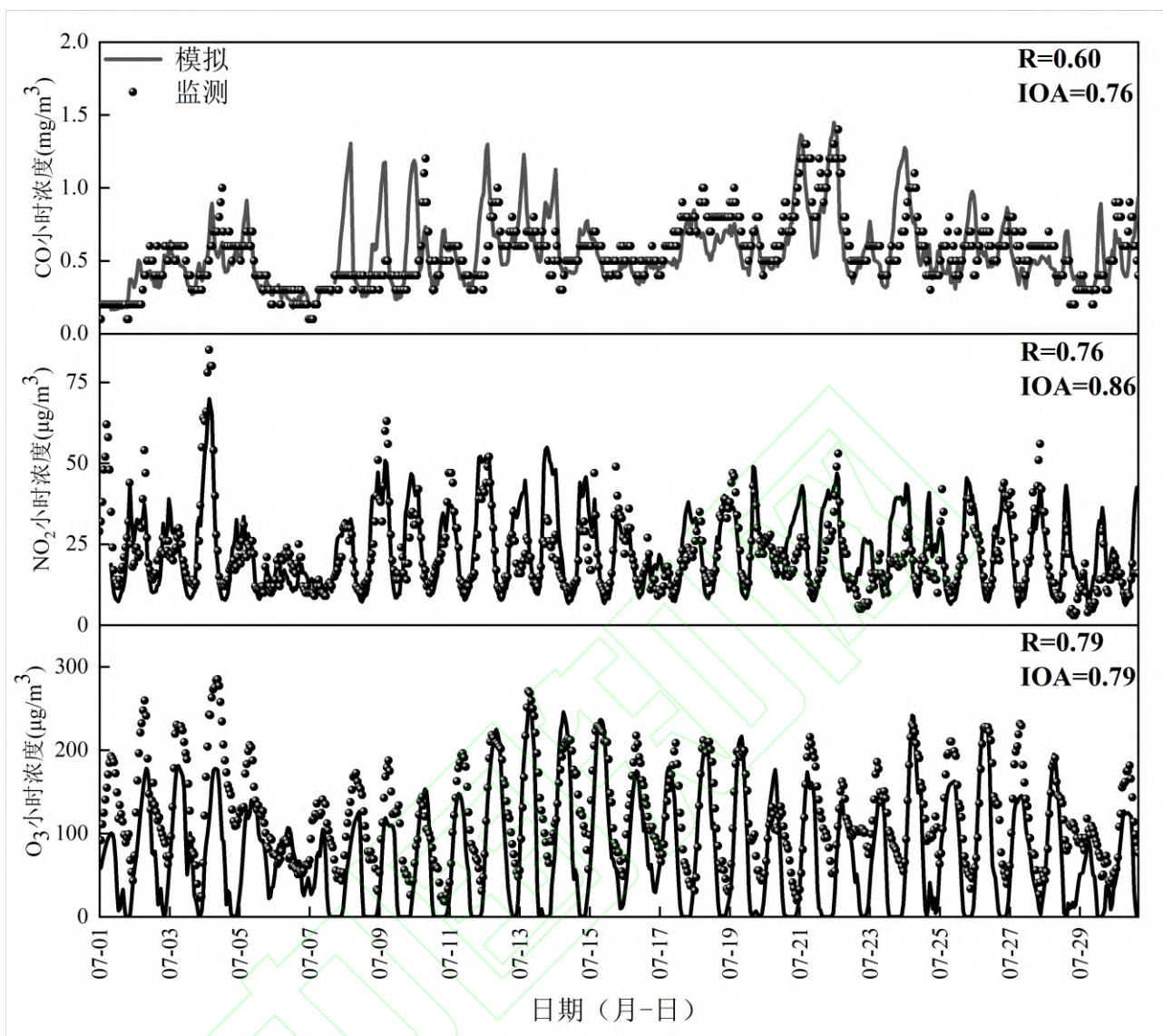


图2 O<sub>3</sub>小时浓度模拟值与观测值对比

Fig.2 Comparison between simulated and observed values of O<sub>3</sub> hour concentration

## 2 结果与讨论

### 2.1 O<sub>3</sub>污染现状分析

据保定市国控监测站点数据显示,近几年夏季 O<sub>3</sub> 浓度明显上升,且处于高位,2015~2019年7月 MDA8 O<sub>3</sub> 平均浓度在 138~179 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  之间,相较 2015 年,2019 年 7 月 MDA8 O<sub>3</sub> 平均浓度上升了 10.5%;除 2016 年外,其他四年 O<sub>3</sub> 污染情况较为严重且污染程度逐年加重,根据气象数据分析,2016 年 7 月气温相较于其他年份偏低,相对湿度和降雨量均大于其他年份,这可能是 2016 年 7 月 O<sub>3</sub> 污染较轻的原因之一,下文会详细讨论气象因素对 O<sub>3</sub> 浓度的影响.对比 2015~2019 年 7 月 O<sub>3</sub> 超标天数,可以看出 2015 年 7 月 O<sub>3</sub> 超标天数为 13 天,2016 年下降为 11 天,从 2017 年开始,O<sub>3</sub> 超标天数逐年增多,分别为 18、18、21 天,且 MDA8 O<sub>3</sub> 平均浓度均超过了国家空气质量二级标准.

图 3 为 2015~2019 年 7 月污染物浓度及气象时间序列,可以看出保定市在近 5 年内尤其是 2017~2019 年夏季经历了严重的臭氧污染,其中 2018 年 7 月 MDA8 O<sub>3</sub> 峰值达到了 282 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,超过了国家空气质量二级标准的 76%;2019 年 7 月 O<sub>3</sub> 超标天数最多,其中 16 天为轻度污染,4 天为中度污染,1 天为重度污染.观测

期间  $\text{NO}_2$  浓度逐年降低,其中 2016 年 7 月  $\text{NO}_2$  平均值为  $36.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,至 2019 年 7 月逐年降低至  $21.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,但  $\text{O}_3$  浓度相较于 2016 年不降反升, $\text{NO}_2$  对  $\text{O}_3$  的影响有待进一步研究.如表 2 和图 3 所示,研究期间以南风和东南风为主,风速整体较小, $\text{O}_3$  超标日较非超标日整体呈现出高温低湿的气象特点, $\text{O}_3$  污染期间,气温最高达到  $31.7^\circ\text{C}$ ,同时,相对湿度为  $68.8\%$  显著低于非超标日( $82.9\%$ ).

由图 4 可见, $\text{O}_3$  小时浓度呈昼高夜低的“单峰型”变化.对于超标日,7:00 之后, $\text{O}_3$  浓度开始迅速爬升并于 15:00~16:00 达到峰值,随后臭氧浓度缓慢下降,在次日 6:00 左右出现最低值. $\text{NO}_2$  浓度呈现出与  $\text{O}_3$  完全相反的变化趋势,在 7:00 左右达到峰值,在 13:00~14:00 出现最低值,这是由于白天太阳辐射较强, $\text{NO}_2$  作为光化学反应的前体物被大量消耗,导致  $\text{O}_3$  浓度上升,夜间由于光化学反应停止以及  $\text{NO}$  的“滴定作用”<sup>[35]</sup>,同时夜间大气边界层高度降低,大气层结稳定不利于污染物的扩散稀释,导致  $\text{NO}_2$  在夜间积累.非超标日  $\text{NO}_2$  和  $\text{O}_3$  的浓度变化特征与超标日相似,但超标日  $\text{O}_3$  达到峰值的时间要晚于非超标日(13:00~14:00),这与张咪等<sup>[36]</sup>的研究结果相似,夏佳琦<sup>[37]</sup>等研究也发现乌海市的  $\text{O}_3$  污染过程中,主要源区为远距离的上风向地区,说明  $\text{O}_3$  污染可能由本地生成和区域传输共同导致.

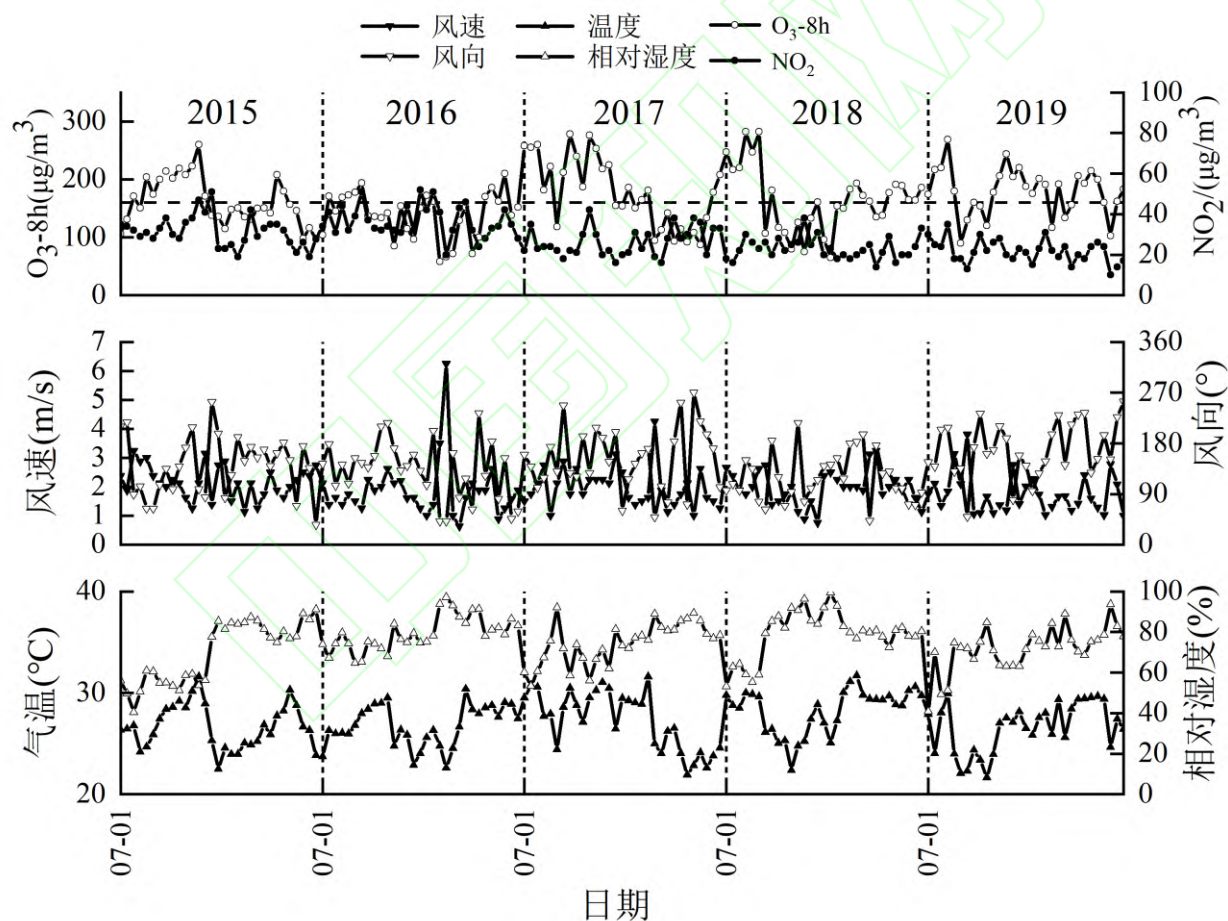


图 3 2015~2019 年 7 月气象及污染物浓度时间序列

Fig.3 Time series of meteorological and pollutant concentrations from July 2015 to 2019

表 2 2015~2019 年观测期间气象参数

Table 2 Meteorological parameters during the observation period from 2015 to 2019

	气温(°C)	相对湿度(%)	风速(m/s)
平均	27.3±2.4	75.4±12.4	1.9±0.8
超标日	28.4±1.7	68.8±11.2	1.8±0.6
非超标日	25.8±2.2	82.9±9.5	1.9±0.9

## 2.2 气象因素对 O<sub>3</sub> 的影响

为了更详细地分析超标日和非超标日下 O<sub>3</sub> 浓度随气象条件的变化规律,选取超标天数最多的 2019 年 7 月份,利用 2019 年 7 月份污染物监测数据和同期的气象数据进行分析。

气温作为影响 O<sub>3</sub> 生成的气象因素之一。一般来说,气温越高,太阳辐射越强,大气的化学反应越剧烈,O<sub>3</sub> 污染越严重。通过图 4 可知,O<sub>3</sub> 和温度的小时变化趋势基本一致,超标日均在 15:00 左右达到峰值(34.0±4.1°C),而非超标日达到峰值(28.2±6.4°C)时间为 13:00。但 O<sub>3</sub> 开始生成的时间相对于温度要滞后 1h,这与光化学反应需要一定的时间有关。为进一步研究气温与 O<sub>3</sub> 污染之间的相关关系,绘制了 O<sub>3</sub> 小时浓度和气温散点图,由图可知,O<sub>3</sub> 超标日和非超标日气温与 O<sub>3</sub> 呈显著正相关关系,其相关系数分别为 0.81 和 0.60。当气温高于 27.6°C 时,开始出现 O<sub>3</sub> 小时浓度超标,气温超过 31.6°C 时,O<sub>3</sub> 超标率显著升高。由此可见高温有利于导致 O<sub>3</sub> 污染。

相对湿度的小时变化趋势与 O<sub>3</sub> 相反,O<sub>3</sub> 浓度随相对湿度的降低而升高,在相对湿度达到最低值时,O<sub>3</sub> 浓度达到峰值。夜间相对湿度始终保持较高水平,同时 O<sub>3</sub> 浓度处于低值。主要是由于夜间缺少太阳辐射,导致光化学反应停止无法生成 O<sub>3</sub>,并且高相对湿度导致的“湿清除”作用也不利于 O<sub>3</sub> 的积累<sup>[38]</sup>。超标日相对湿度与 O<sub>3</sub> 呈显著负相关且相关系数为-0.70,较非超标日相关性( $R=-0.51$ )更强,表明低相对湿度情况下更容易发生 O<sub>3</sub> 污染。



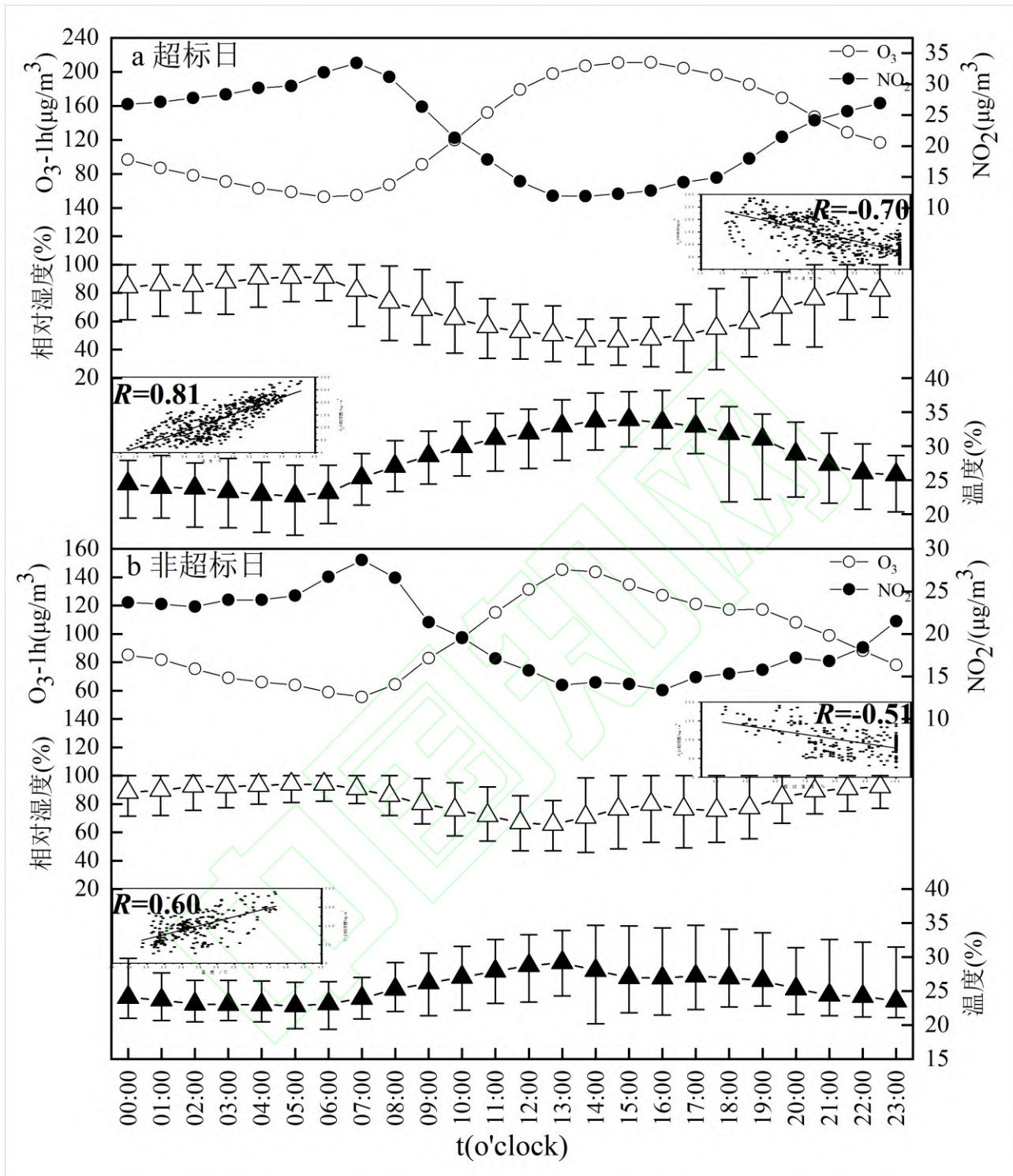


图4 O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、气温、相对湿度日变化及散点拟合

Fig.4 Daily variation and scatter fitting of O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, air temperature and relative humidity

风场对 O<sub>3</sub> 起到输送和稀释扩散作用,一方面可以将 O<sub>3</sub> 和其前体物输送到下风向地区导致 O<sub>3</sub> 浓度升高,另一方面较高的风速也可以对 O<sub>3</sub> 起到稀释扩散作用<sup>[39]</sup>.图 5 为超标日和非超标日 O<sub>3</sub> 高浓度水平(12:00~18:00)下风玫瑰图,由图 5(a)可知,超标日,当风向为西风、西南风、南风 and 东南风时, O<sub>3</sub> 小时浓度容易出现高值;在风向为西南风且风速为 4.0~4.5m/s 时, O<sub>3</sub> 小时浓度超过 250µg/m<sup>3</sup>,可能与上风地区的高浓度 O<sub>3</sub> 传输有关.非超标日(图 5b),高浓度 O<sub>3</sub> 主要出现在风速约为 3.0m/s,风向为东南风时;当风速小于 1.0m/s

时,不同风向下的 O<sub>3</sub> 浓度均为高值,可能是低风速下污染物无法得到稀释扩散导致.

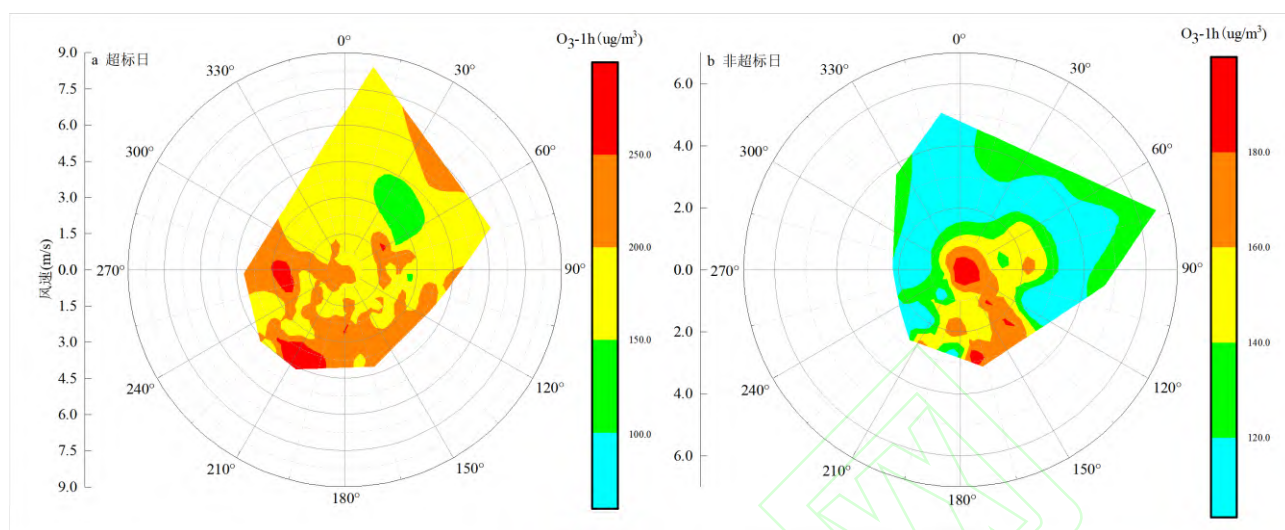


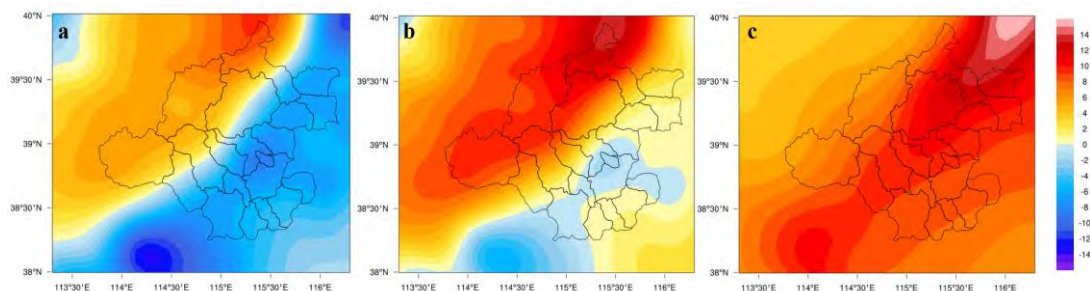
图5 保定市 O<sub>3</sub> 高浓度水平下风玫瑰图

Fig.5 Wind dependency map of O<sub>3</sub> concentration level in Baoding city

### 2.3 O<sub>3</sub> 敏感性分析

图 6 为削减 35%前体物(NO<sub>x</sub> 和 VOCs)前后,保定市 2019 年 7 月近地面 O<sub>3</sub> 浓度变化空间分布图,正值表示前体物减排后 O<sub>3</sub> 浓度降低;负值表示前体物减排后 O<sub>3</sub> 浓度升高.由图 6(a)可以看出,当削减 35%NO<sub>x</sub> 时,保定市西部和北部地区的 O<sub>3</sub> 浓度降低,但主城区、南部以及东部地区 O<sub>3</sub> 浓度出现升高现象,其中主城区 O<sub>3</sub> 浓度升高最为显著,为 8.0~9.0μg/m<sup>3</sup>.而削减 35%VOCs(图 6c)将会使保定市整个地区的 O<sub>3</sub> 浓度下降,其中东北部和中部下降幅度最大,西部下降幅度较小.将 NO<sub>x</sub> 和 VOCs 同时削减 35%(图 6b)后发现除主城区及南部和东部的个别地区 O<sub>3</sub> 浓度轻微上升,其他地区 O<sub>3</sub> 浓度均降低,其中西部和北部降低最多.Wei 等<sup>[40]</sup>基于 2018 年排放清单模拟了京津冀地区 O<sub>3</sub> 对前体物排放削减的响应关系,其中保定地区的 O<sub>3</sub> 浓度空间变化规律与本文的研究结果基本一致.

根据上文 O<sub>3</sub> 敏感性研判结果,可以看出保定市主城区和郊县 O<sub>3</sub> 控制类型存在明显差异,其中主城区、南部及东部地区属于 VOCs 控制区;西部及北部地区属于 NO<sub>x</sub> 和 VOCs 协同控制区.主城区相较其他 VOCs 控制区对于 VOCs 更加敏感,削减 VOCs 能够有效地降低 O<sub>3</sub> 浓度,削减 NO<sub>x</sub> 反而会导致 O<sub>3</sub> 浓度不降反升.对于西部和北部 NO<sub>x</sub> 和 VOCs 协同控制区,削减 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 均能降低 O<sub>3</sub> 浓度.



(a)削减 35%NO<sub>x</sub>;(b)削减 35%NO<sub>x</sub> 和 VOCs;(c)削减 35%VOCs

图 6 保定市减排 35%前体物 O<sub>3</sub> 浓度变化

Fig.6 Changes in O<sub>3</sub> concentration of precursors for 35% emission reduction in Baoding City



进一步提取西部涞源县和阜平县的网格作为郊区,提取保定市主城区(莲池区和竞秀区)的网格作为城区,绘制了单独削减 35%VOCs、NO<sub>x</sub> 以及同时削减 35%VOCs 和 NO<sub>x</sub> 与基准情景间的 O<sub>3</sub> 小时浓度差值图。正值表示前体物减排后 O<sub>3</sub> 浓度降低;负值表示前体物减排后 O<sub>3</sub> 浓度升高。由图 7(a)可以看出,在郊县同时削减 35%VOCs 和 NO<sub>x</sub> 时,O<sub>3</sub> 浓度下降幅度最大,最大值为 40.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;单独削减 35%VOCs 和 NO<sub>x</sub> 时,O<sub>3</sub> 浓度下降均值分别为 7.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 4.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;城区单独削减 35%VOCs 时,O<sub>3</sub> 浓度下降最为显著,最大值为 44.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;当只削减 35%NO<sub>x</sub> 和同时削减 35%VOCs 和 NO<sub>x</sub> 时,城区 O<sub>3</sub> 浓度均会出现上升现象,上升均值分别为 9.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。研究还发现,同一地区在不同 O<sub>3</sub> 污染状况下对于前体物的敏感性有所不同。O<sub>3</sub> 非超标日,郊县和城区对 VOCs 的敏感性明显增强,即减排 VOCs 能显著降低 O<sub>3</sub> 浓度;O<sub>3</sub> 超标日,郊县和城区对 VOCs 的敏感性减弱,可能与超标日气温较高,导致 O<sub>3</sub> 对 VOCs 敏感性减弱,对 NO<sub>x</sub> 敏感性增强有关<sup>[41]</sup>。

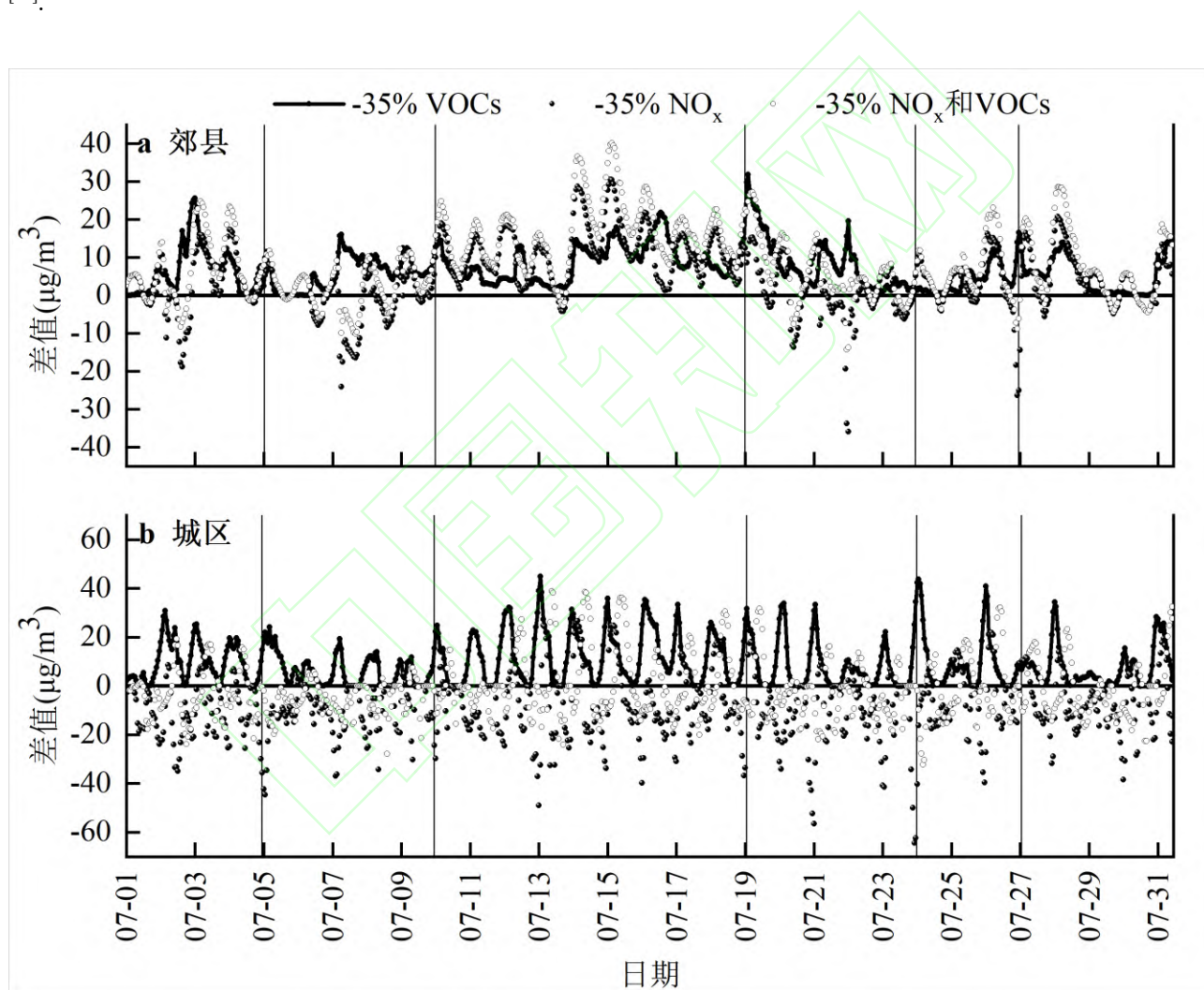


图 7 保定市主城区及郊县 O<sub>3</sub> 浓度差值时间序列

Fig.7 Time series of O<sub>3</sub> concentration difference in the main urban area and suburb of Baoding City

#### 2.4 O<sub>3</sub> 前体物减排方案

EKMA 曲线作为研究 O<sub>3</sub> 与其前体物之间非线性关系的经典方法,将对 O<sub>3</sub> 的控制转换到对其前体物 (VOCs 和 NO<sub>x</sub>) 的控制,从而评估不同的前体物减排方案对于 O<sub>3</sub> 的控制效果。不同地区的 O<sub>3</sub> 的 EKMA 曲线可以直观地看出当地所处的 O<sub>3</sub> 控制区,可结合不同的前体物削减比例下 O<sub>3</sub> 浓度的变化提出最佳的前体物减排方案。为进一步研究保定市不同控制区下臭氧超标日和非超标日的前体物最佳减排方案,按照实验设计的 36 种方案,绘制 O<sub>3</sub> 超标日和非超标日不同地区的 EKMA 曲线以及前体物不同削减比例下 O<sub>3</sub> 浓度的

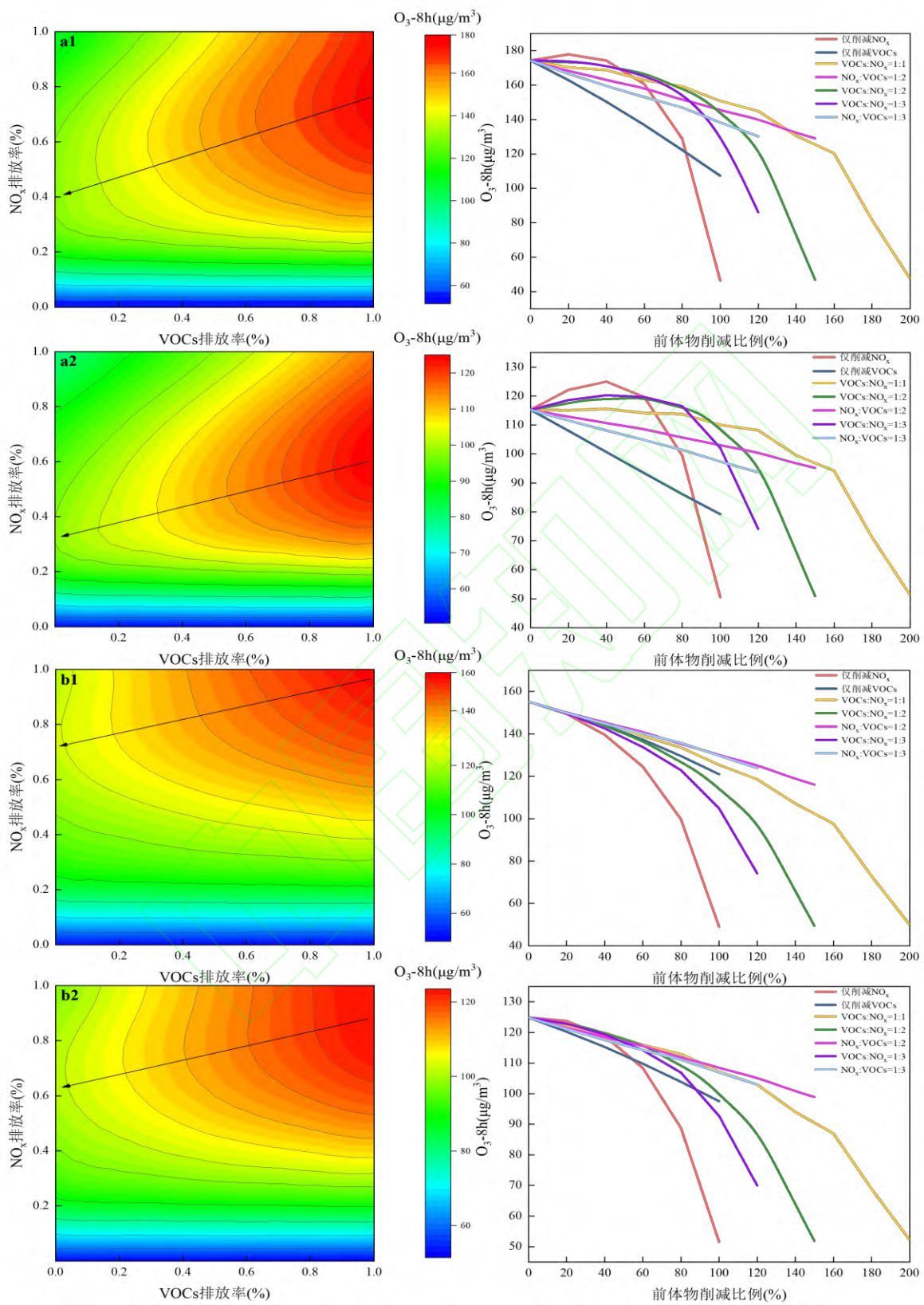
---

变化曲线,其中前体物敏感性测试曲线横轴代表 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 总削减比例.

由图 8 可以看出,在基准情景下(VOCs 和 NO<sub>x</sub> 均 100%排放),城区 MDA8 O<sub>3</sub> 月均值处于脊线的上方,表明实际情况下,城区处于 VOCs 控制区,此时削减 VOCs 排放能显著降低 O<sub>3</sub> 浓度;郊县 MDA8 O<sub>3</sub> 月均值位于脊线附近,表明实际情况下郊县处于 NO<sub>x</sub> 和 VOCs 协同控制区,此时削减 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 均能降低 O<sub>3</sub> 浓度.

O<sub>3</sub> 超标日,前体物总减排比例在 80%以内,城区仅削减 VOCs 使 O<sub>3</sub> 浓度下降速率最快,其次是 VOCs:NO<sub>x</sub>=3:1、VOCs:NO<sub>x</sub>=2:1、VOCs:NO<sub>x</sub>=1:1,随着 VOCs 减排比例增大,对 O<sub>3</sub> 的控制效果更好;仅削减 NO<sub>x</sub> 会使 O<sub>3</sub> 浓度上升,当 NO<sub>x</sub> 减排比例超过 40%时,才能与基准情景持平.在 O<sub>3</sub> 非超标日,城区不同的减排方案对于 O<sub>3</sub> 的控制效果与 O<sub>3</sub> 超标日相似,不同于 O<sub>3</sub> 超标日的是,非超标日对于 VOCs 的敏感性增强,对于仅削减 NO<sub>x</sub>、VOCs:NO<sub>x</sub>=1:2、VOCs:NO<sub>x</sub>=1:3 都会使 O<sub>3</sub> 浓度不降反升.研究还发现,虽然无法完全减排前体物,但是当前体物排放削减超过 80%时,削减 VOCs 对于城区 O<sub>3</sub> 的控制有限,此时削减 NO<sub>x</sub> 能有效降低 O<sub>3</sub> 浓度.因此,建议保定市以城区为代表的 VOCs 控制区夏季应优先削减 VOCs 排放,如果无法实现此种减排方案,也应该严格控制 NO<sub>x</sub> 的减排量.在未来实现高比例(80%)前体物减排情况下,限制 NO<sub>x</sub> 排放对于 O<sub>3</sub> 控制更加有效.

由图 8(b)可以发现,郊县在不同的前体物削减比例下,O<sub>3</sub> 浓度均会下降,这进一步表明保定郊县处于 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 协同控制区,控制 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 都能遏制 O<sub>3</sub> 污染.在 O<sub>3</sub> 超标日时单独减排 NO<sub>x</sub> 对 O<sub>3</sub> 控制最显著,在非超标日单独减排 VOCs 使 O<sub>3</sub> 浓度下降最快,但 VOCs 减排超过 60%时,减排 NO<sub>x</sub> 对 O<sub>3</sub> 控制效果更好,随着 NO<sub>x</sub> 的减排比例增大,对 O<sub>3</sub> 的控制效果更好,建议保定市西部和北部郊县夏季 NO<sub>x</sub> 与 VOCs 减排比例大于 1,考虑到实际减排时的难度与成本问题,也可以将 NO<sub>x</sub> 与 VOCs 按照等比例削减.



(a)城区;(b)郊县;(1)超标日;(2)非超标日

图8 保定市城区及郊县MDA8 O<sub>3</sub> EKMA曲线及前体物敏感性测试

Fig.8 MDA 8 O<sub>3</sub> ekma curve and precursor sensitivity test in urban and suburban areas of Baoding City



### 3 结论

3.1 近年来保定市夏季 O<sub>3</sub> 污染逐年严重,2015~2019 年 7 月 MDA8 O<sub>3</sub> 平均浓度在 138~179 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  之间,相较于 2015 年,2019 年 7 月 MDA8 O<sub>3</sub> 平均浓度上升了 10.5%;2017~2019 年 7 月份 MDA8 O<sub>3</sub> 平均浓度均超过国家空气质量二级标准.高温、低湿、静小风是导致 O<sub>3</sub> 污染的主要气象条件.O<sub>3</sub> 小时浓度呈昼高夜低的“单峰型”变化,超标日 O<sub>3</sub> 峰值出现时间(15:00~16:00)晚于非超标日(13:00~14:00),表明 O<sub>3</sub> 污染可能由本地光化学生成和区域传输共同导致.

3.2 气象因素与保定市 O<sub>3</sub> 污染存在显著相关关系,O<sub>3</sub> 超标日温度与 O<sub>3</sub> 的相关性( $R=0.81$ )明显高于非超标日( $R=0.60$ ),当温度高于 31.6 $^{\circ}\text{C}$ 时,O<sub>3</sub> 小时浓度超标率显著升高;相对湿度与 O<sub>3</sub> 呈完全相反的变化趋势,O<sub>3</sub> 超标日相对湿度与 O<sub>3</sub> 相关性( $R=-0.70$ )明显高于非超标日( $R=-0.51$ ),说明低相对湿度更容易导致 O<sub>3</sub> 污染;O<sub>3</sub> 超标日,风向为西风、西南风、南风 and 东南风时,O<sub>3</sub> 小时浓度更容易超标,非超标日高浓度 O<sub>3</sub> 多伴随 3.0m/s 的东南风,当风速小于 1.0m/s 时,不同风向下的 O<sub>3</sub> 浓度均为高值,可能与低风速下污染物无法得到稀释扩散有关.

3.3 保定市主城区、南部及东部区县属于 VOCs 控制区,单独减排 VOCs 可以有效降低 O<sub>3</sub> 浓度,并且存在单独减排 NO<sub>x</sub> 的不利效应;西部和北部区县属于 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 协同控制区,减排 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 均能降低 O<sub>3</sub> 浓度.相较于 O<sub>3</sub> 超标时段,在 O<sub>3</sub> 非超标日保定市整体对 VOCs 敏感性增强,此时减排 VOCs 对 O<sub>3</sub> 的控制效果更加明显.

3.4 根据前体物减排方案分析,在 O<sub>3</sub> 超标日和非超标日,城区不同的减排方案对 O<sub>3</sub> 的控制效果较为相似,单独减排 VOCs 时,O<sub>3</sub> 浓度下降最快,且随着 VOCs 减排比例增大,对 O<sub>3</sub> 的控制效果更好.因此建议以城区为代表的 VOCs 控制区夏季应优先减排 VOCs,如果实际减排过程中存在难度,也应该严格控制 NO<sub>x</sub> 的减排量.对于郊县,不同的减排方案均能降低 O<sub>3</sub> 浓度,随着 NO<sub>x</sub> 的减排比例增大,对 O<sub>3</sub> 的控制效果更好,建议保定市西部和北部郊县 NO<sub>x</sub>:VOCs 减排比例大于 1,考虑到实际减排时的难度与成本问题,也可以将 NO<sub>x</sub> 与 VOCs 按照等比例削减.

#### 参考文献:

- [1] 杨斯悦,王凤,刘娜.《大气污染防治行动计划》实施效果评估:双重差分法 [J]. 中国人口·资源与环境,2020,30(05):110-117.  
Yang S Y, Wang F, Liu N. Assessment of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan in China: a Difference-in-Difference analysis [J]. China Population Resources and Environment, 2020,30(05):110-117.
- [2] 环境保护部.2013 中国环境状况公报 [R]. 北京:环境保护部,2014:20-25.  
Environmental Protection Agency. Bulletin on the state of China's environment 2013 [R]. Beijing: Environmental Protection Agency, 2014:20-25.
- [3] 生态环境部.2019 中国生态环境状况公报 [R]. 北京:生态环境部,2020:7-16.  
Ministry of Ecology and Environment. Bulletin of China's ecological environment 2019 [R]. Beijing: Ministry of Ecology and Environment, 2020:7-16.
- [4] Wei W, Li Y, Ren Y T, et al. Sensitivity of summer ozone to precursor emission change over Beijing during 2010-2015: A WRF-Chem modeling study [J]. Atmospheric environment, 2019,218.
- [5] Cheng N L, Chen Z Y, Sun F, et al. Ground ozone concentrations over Beijing from 2004 to 2015: variation patterns, indicative precursors and effects of emission-reduction [J]. Environmental Pollution, 2018,237:262-274.
- [6] 漏嗣佳,朱彬,廖宏.中国地区臭氧前体物对地面臭氧的影响 [J]. 大气科学学报,2010,33(04):451-459.  
Lou S J, Zhu B, Liao H. Impacts of O<sub>3</sub> Precursor on Surface O<sub>3</sub> Concentration over China [J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2010,33(04):451-459.
- [7] 王燕丽,薛文博,雷宇,等.京津冀地区典型月 O<sub>3</sub> 污染输送特征 [J]. 中国环境科学,2017,37(10):3684-3691.  
Wang Y L, Xue W B, Lei Y, et al. Model-derived source apportionment and regional transport matrix study of ozone in Jingjinji [J]. China Environmental Science, 2017,37(10):3684-3691.
- [8] 生态环境部.2017 中国生态环境状况公报 [R]. 北京:生态环境部,2018:7-16.

Ministry of Ecology and Environment. Bulletin of China's ecological environment 2017 [R]. Beijing: Ministry of Ecology and Environment, 2018:7-16.

- [9] Wang Y X, Shen L L, Wu S L, et al. Sensitivity of surface ozone over China to 2000-2050 global changes of climate and emissions [J]. *Atmospheric environment*, 2013,75:374-382.
- [10] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学(第二版) [M]. 北京:高等教育出版社, 2006:101-113.
- [11] Sun C L, Zhao N, Zhuang Z K, et al. Mechanisms and reaction pathways for simultaneous oxidation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> by ozone determined by in situ IR measurements [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014,274:376-383.
- [12] United States Environmental Protection Agency. Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants. EPA 600/R05/004aF, 2006.
- [13] 温彦平. 太原市近地面臭氧浓度变化规律及其与气象要素的关系 [J]. *环境工程学报*, 2015,9(11):5545-5554.
- Wen Y P. Temporal variations of surface ozone and its relations with meteorological parameters in Taiyuan City [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015,9(11):5545-5554.
- [14] 李磊,赵玉梅,王旭光,等. 廊坊市夏季臭氧体积分数影响因素及生成敏感性 [J]. *环境科学*, 2017,38(10):4100-4107.
- Li L, Zhao Y M, Wang X G, et al. Influence Factors and Sensitivity of Ozone Formation in Langfang in the Summer [J]. *Environmental Science*, 2017,38(10):4100-4107.
- [15] Cohan D S, Hakami A, Hu Y T. Nonlinear Response of Ozone to Emissions: Source Apportionment and Sensitivity Analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005,39(17):6739-6748.
- [16] Tan Z F, Lu K D, Jiang M Q, et al. Exploring ozone pollution in Chengdu, southwestern China: A case study from radical chemistry to O<sub>3</sub>-VOC-NO<sub>x</sub> sensitivity [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,636:775-786.
- [17] Pusede S E, Cohen R C. On the observed response of ozone to NO<sub>x</sub> and VOC reactivity reductions in San Joaquin Valley California 1995-present [J]. *Atmospheric chemistry and physics*, 2012,12(18):8323-8339.
- [18] Chen X, Situ S P, Zhang Q, et al. The synergetic control of NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentrations in a manufacturing city of southern China [J]. *Atmospheric environment*, 2019,201:402-416.
- [19] Sillman S. The relation between ozone, NO<sub>x</sub> and hydrocarbons in urban and polluted rural environments [J]. *Atmospheric environment*, 1999,33(12):1821-1845.
- [20] Ge S J, Wang S J, Xu Q, et al. CAMx simulations of the control of anthropogenic emissions on the reduction of ozone formation in Southeast Texas of USA [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2021,12(7).
- [21] 欧盛菊,魏巍,王晓琦,等. 华北地区典型重工业城市夏季近地面 O<sub>3</sub> 污染特征及敏感性 [J]. *环境科学*, 2020,41(07):3085-3094.
- Ou S J, Wei W, Wang X Q, et al. Pollution Characteristics and Sensitivity of Surface Ozone in a Typical Heavy-Industry City of the North China Plain in Summer [J]. *Environmental Science*, 2020,41(07):3085-3094.
- [22] 河北省生态环境厅. 2017 河北省生态环境状况公报 [R]. 河北省; 河北省生态环境厅, 2018:3-12.
- Hebei Province Environment Protection hail. 2017 Hebei province Ecology and Environment Statement [R]. Hebei Province: Hebei Province Environment Protection hail, 2018:3-12.
- [23] 河北省生态环境厅. 2018 河北省生态环境状况公报 [R]. 河北省; 河北省生态环境厅, 2019:3-10.
- Hebei Province Environment Protection hail. 2018 Hebei province Ecology and Environment Statement [R]. Hebei Province: Hebei Province Environment Protection hail, 2019:3-10.
- [24] 河北省生态环境厅. 2019 河北省生态环境状况公报 [R]. 河北省; 河北省生态环境厅, 2020:3-7.
- Hebei Province Environment Protection hail. 2019 Hebei province Ecology and Environment Statement [R]. Hebei Province: Hebei Province Environment Protection hail, 2020:3-7.
- [25] 佟霁坤,陈海婴,张越. 保定市臭氧污染时空变化特征分析研究 [J]. *环境科学与管理*, 2016,41(04):30-32.
- Tong J K, Chen H Y, Zhang Y. Time and Space Characteristics of Ozone Pollution in Baoding [J]. *Environmental Science and Management*, 2016,41(04):30-32.
- [26] 黄争超,洪礼楠,尹佩玲,等. 保定市夏季臭氧污染来源及大气传输影响研究 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2018,54(03):665-672.
- Huang Z C, Hong L N, Yin P L, et al. Source Apportionment and Transport Characteristics of Ozone in Baoding during Summer Time [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2018,54(03):665-672.
- [27] 李欢欢,张凯,牛璨,等. 保定市 PM<sub>2.5</sub> 和臭氧污染特征分析 [J]. *环境科学研究*, 2022,35(3):683-690.
- Li H H, Zhang K, Niu C, et al. PM<sub>2.5</sub> and O<sub>3</sub> Pollution Characteristics in Baoding City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022,35(3):683-690.
- [28] Kang M J, Zhang J, Zhang H L, et al. On the Relevancy of Observed Ozone Increase during COVID-19 Lockdown to Summertime Ozone and PM<sub>2.5</sub> Control Policies in China [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2021,8(4):289-294.
- [29] Murphy BN, Nolte CG, Cidi F, et al. The Detailed Emissions Scaling, Isolation, and Diagnostic (DESID) module in the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system version 5.3.2. [J]. *Geoscientific Model Development*, 2021,14(6):3407-3420.
- [30] Luecken DJ, Yarwood G, Hutzell WT. Multipollutant modeling of ozone, reactive nitrogen and HAPs across the continental US with CMAQ-CB6 [J]. *Atmospheric environment*, 2019,201:62-72.
- [31] Zhou Y, Cheng S Y, Lang J L, et al. A comprehensive ammonia emission inventory with high-resolution and its evaluation in the

---

Beijing-Tianjin-Hebei (BTH) region, China [J]. *Atmospheric environment*, 2015,106:305-317.

- [32] Zheng B, Tong D, Li M, et al. Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018,18(19):14095-14111.
- [33] Castell N, Stein AF, Mantilla E, et al. Evaluation of the use of photochemical indicators to assess ozone-NOx-VOC sensitivity in the Southwestern Iberian Peninsula [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2009,63(1):73-91.
- [34] US EPA. Guidance on the use of models and other analyses for demonstrating attainment of air quality goals for ozone, PM<sub>2.5</sub>, and regional haze [M]. U.S. environmental protection agency office of air quality planning and standards air quality analysis division air quality modeling group research triangle park, NC, 2013.
- [35] 黎煜满,李磊,王浩霖,等.粤北山地城市近地面臭氧污染特征及气象影响因素分析——以韶关为例 [J]. *环境科学学报*, 2022,42(02):258-270.  
Li Y M, Li L, Wang H L, et al. Analysis of characteristics of surface ozone pollution and meteorological factors in a mountain city of northern Guangdong:A case study in Shaoguan [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022,42(02):258-270.
- [36] 张咪,张宇,李坤鹏,等.赤壁市臭氧污染特征及气象影响因素分析 [J]. *环境科学与技术*, 2021,44(11):18-24.  
Zhang M, Zhang Y, Li K P, et al. Distribution Characteristics of Ozone and Associated Meteorological Factors in Chibi,Hubei [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021,44(11):18-24.
- [37] 夏佳琦,陈强,刘晓,等.乌海市臭氧传输特征与潜在源区 [J]. *环境科学学报*, 2021,41(08):3012-3020.  
Xia J Q, Chen Q, Liu X, et al. Transport characteristics and potential source of ozone in Wuhai [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021,41(08):3012-3020.
- [38] 梁碧玲,张丽,赖鑫,等.深圳市臭氧污染特征及其与气象条件的关系 [J]. *气象与环境学报*, 2017,33(1):66-71.  
Liang B L, Zhang L, Lai X, et al. Analysis of the characteristics of ozone pollution and its relationship with meteorological conditions in Shenzhen [J]. *Journal of Meteorology and Environment*, 2017,33(1):66-71.
- [39] Tong L, Zhang H L, Yu J, et al. Characteristics of surface ozone and nitrogen oxides at urban, suburban and rural sites in Ningbo, China [J]. *Atmospheric research*, 2017,187:57-68.
- [40] Wei W, Wang X F, Wang X Q, et al. Attenuated sensitivity of ozone to precursors in Beijing-Tianjin-Hebei region with the continuous NOx reduction within 2014-2018 [J]. *Science of The Total Environment*, 2022,813.
- [41] Shen H Z, Sun Z, Chen Y L, et al. Novel Method for Ozone Isopleth Construction and Diagnosis for the Ozone Control Strategy of Chinese Cities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021,55(23):15625-15636.

**作者简介:** 张新宇(1997-),男,河北邯郸人,北京工业大学研究生,主要从事环境规划管理与污染防治方面的研究。