大气科学
CHINESE JOURNAL OF ATMOSPHERIC SCIENCES

珠三角关键大气挥发性有机物的模拟精度评估

张佩文 唐晓 陈科艺 陈多宏 朱莉莉 沈劲 叶斯琪 孔磊 韩丽娜 吴倩 王自发

Simulation Accuracy Evaluation of Key Atmospheric Volatile Organic Compounds in the Pearl River Delta

ZHANG Peiwen TANG Xiao CHEN Keyi CHEN Duohong ZHU Lili SHEN Jin YE Siqi KONG Lei HAN Lina WU Qian WANG Zifa

在线阅读 View online: https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.2101.20201

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

实验室模拟研究大气二次有机气溶胶的形成

Laboratory Simulation Studies of the Formation of Secondary Organic Aerosols in the Atmosphere

大气科学. 2018, 42(4): 767 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.1805.17251

长三角工业区夏季近地层臭氧和颗粒物污染相互关系研究

An Analysis on the Relationship between Ground-Level Ozone and Particulate Matter in an Industrial Area in the Yangtze River Delta during Summer Time

大气科学. 2017, 41(3): 618 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.1609.16173

改进的超级集成预报方法在长江三角洲地区O_3预报中的应用

Application of Improved Super Ensemble Forecast Method for O_3 and Its Performance Evaluation over the Yangtze River Delta Region

大气科学. 2018, 42(6): 1273 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.1801.17167

模式对青藏高原土壤湿度的数值模拟及评估

CLM4.5 Model Simulation of Soil Moisture over the Qinghai-Xizang Plateau and Its Performance Evaluation

大气科学. 2019, 43(3): 676 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.1808.18143

基于国际大气化学—气候模式比较计划模式数据评估未来气候变化对中国东部气溶胶浓度的影响

Impact of Climate Change on Aerosol Concentrations in Eastern China Based on Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP) Datasets

大气科学. 2017, 41(4): 739 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.1612.16218

风云三号微波观测资料的海雾同化模拟

Sea Fog Simulation with Assimilation of FY-3A Microwave Data

大气科学. 2017, 41(3): 421 https://doi.org/10.3878/j.issn.1006-9895.1610.16105

关注微信公众号，获得更多资讯信息

张佩文, 唐晓, 陈科艺, 等. 2021. 珠三角关键大气挥发性有机物的模拟精度评估 [J]. 大气科学, 45(5): 1114−1126. ZHANG Peiwen, TANG Xiao, CHEN Keyi, et al. 2021. Simulation Accuracy Evaluation of Key Atmospheric Volatile Organic Compounds in the Pearl River Delta [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese), 45(5): 1114−1126. doi:10.3878/j.issn.1006-9895.2101.20201

珠三角关键大气挥发性有机物的模拟精度评估

张佩文[1, 2] 唐晓[2] 陈科艺[1] 陈多宏[3] 朱莉莉[4] 沈劲[3] 叶斯琪[3]
孔磊[2] 韩丽娜[1, 2] 吴倩[2] 王自发[2]

1 成都信息工程大学，成都 610225
2 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室，北京 100029
3 广东省环境监测中心，广东 510308
4 中国环境监测总站，北京 100012

摘 要 大气挥发性有机物（VOCs）是导致臭氧污染的关键前体物，是城市空气质量建模不可或缺的重要组成部分，但由于其非常复杂的构成和来源以及监测数据缺乏，目前对其模拟精度的了解仍非常有限。本文利用嵌套网格空气质量模式预报系统（NAQPMS）对珠江三角洲（简称珠三角）地区 2017 年 9 月 21 日至 11 月 20 日的 VOCs 开展了模拟试验，并利用光化学监测网 8 个地面站点的 VOCs 浓度监测数据，对模式模拟的关键 VOCs 组分进行了精度评估。结果发现，模式对强活性的甲苯、乙烯和二甲苯具有较高的模拟精度，模拟浓度偏差百分比为 0.4%～26.6%，模拟能较好再现其日均浓度变化趋势和日变化的双峰特征。但是模式对化学反应活性强且与植物排放密切相关的异戊二烯具有很大的模拟偏差，偏差比近 100%，无法再现其白天浓度高、夜间浓度低的观测日变化特征。通过分析发现，现有模拟系统主要考虑人为污染物排放而未考虑生物源排放，可能是导致这一模拟偏差的关键原因。同时，评估结果也表明模式在 VOCs 空间分布模拟上仍面临很大的不确定性。本文结果揭示了珠三角 VOCs 模拟面临的关键不确定性，表明融合 VOCs 观测数据来揭示并减小 VOCs 模拟的不确定性具有非常迫切的需求。

关键词 挥发性有机物 模拟评估 地面监测 珠三角
文章编号 1006-9895(2021)05-1114-13 **中图分类号** P402 **文献标识码** A
doi:10.3878/j.issn.1006-9895.2101.20201

Simulation Accuracy Evaluation of Key Atmospheric Volatile Organic Compounds in the Pearl River Delta

ZHANG Peiwen[1, 2], TANG Xiao[2], CHEN Keyi[1], CHEN Duohong[3], ZHU Lili[4], SHEN Jin[3], YE Siqi[3], KONG Lei[2], HAN Lina[1, 2], WU Qian[2], and WANG Zifa[2]

1 *Chengdu University of Information Technology*, *Chengdu* 610225
2 *State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry*, *Institute of Atmospheric Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100029

收稿日期 2020-09-18；**网络预出版日期** 2021-02-26
作者简介 张佩文，女，1996 年出生，硕士研究生，主要从事数值模拟与资料同化方面的研究。E-mail: zhangpeiwen@mail.iap.ac.cn
通讯作者 唐晓，E-mail: tangxiao@mail.iap.ac.cn
资助项目 国家重点研发计划项目 2018YFC0213503、2017YFC0209904，国家自然科学基金项目 41875164，广东省科技计划项目 2017B020216007，广东省重点领域研发计划“污染防治与修复”专项 2019B110206001

Funded by National Key R&D Program of China (Grants 2018YFC0213503, 2017YFC0209904), National Natural Science Foundation of China (Grant 41875164), Science and Technology Planning Project of Guangdong Province (Grant 2017B020216007), R&D Plan of Key Fields in Guangdong Province Pollution Prevention and Remediation Special (Grant 2019B110206001)

3 *Guangdong Environmental Monitoring Center*, *Guangdong*, 510308
4 *China National Environmental Monitoring Centre*, *Beijing* 100012

Abstract　VOCs (volatile organic compounds), key precursors to the ozone pollutant, are indispensable parts of urban air quality modeling. Owing to their complex composition and the lack of monitoring data, understanding of their simulation accuracy is still poor. Here, simulations of VOCs in the Pearl River Delta region were performed using the nested grid air quality model prediction system (NAQPMS) from 21 September to 20 November 2017. First, monitoring of VOC concentrations from eight ground stations of the photochemical assessment monitoring stations was conducted to evaluate the accuracy of key VOC components. The results showed that the model has high simulation accuracy for toluene, ethylene, and xylene with concentration deviation ratios of 0.4%–26.6%, which can well reproduce the trend of daily average concentration and double-peak characteristics of diurnal variation. However, the model has a large simulation deviation for isoprene with strong chemical reaction activity and closed relation to plant emissions. The deviation ratio was nearly 100%, which cannot reproduce the diurnal variation characteristics of high concentration during the day and low concentration at night. The total amount of VOCs emitted by plants in the Pearl River Delta region was relatively high. Hence, ignoring the biological VOC emissions in the current simulation system can be the key reason for this simulation deviation. In addition, the results of simulation evaluation showed that the model still has great uncertainty in the VOC spatial distribution. With these, combining VOC experimental data with simulations to reveal and reduce the uncertainty of VOC simulations is necessary.

Keywords　Volatile organic compounds (VOCs), Simulation assessment, Ground monitoring, Pearl River Delta

1　引言

珠江三角洲（简称珠三角）位于广东省中南部地区，范围包括广州、佛山、肇庆、深圳、东莞、惠州、珠海、中山、江门九个城市，总面积 5.6 万平方公里，是我国开放程度最高、经济活力最强的区域之一，但其也是区域性大气复合污染的典型区域。广东省环境监测中心的数据显示，珠三角地区臭氧和 $PM_{2.5}$ 的比值呈现逐年上升的态势，比值明显高于京津冀、长江三角洲等地区，臭氧污染问题日益突出。臭氧的关键前体物为氮氧化物（NO_x）和挥发性有机物（VOCs）。已有研究显示，珠三角大部分地区臭氧生成受“VOCs-控制”，即控制 VOCs 的排放能有效降低区域臭氧浓度（Cheng et al., 2010a, 2010b; Ling et al., 2013; He et al., 2019）。因此，准确把握珠三角地区 VOCs 特征及其对臭氧生成的贡献是有效控制珠三角臭氧污染的关键。此外，VOCs 减排已成为我国未来臭氧污染治理的重点工作，在模式中精确模拟表征 VOCs 的变化和来源也是支撑我国大气污染治理的重要技术手段。

大气挥发性有机物在高氮氧化物区域的氧化可引发光化学反应机制，导致臭氧的形成（张俊刚等, 2008; He et al., 2019）。VOCs 在大气中活性自由基的作用下发生光氧化作用可形成二次有机气溶胶（SOA），对二次有机气溶胶生成也有重要贡献（张学珍等, 2015; Hui et al., 2019; 刘子楠等, 2019; Li et al., 2019b）。大气挥发性有机物构成十分复杂，人们已经检测到的种类就有上千种，主要以十亿分之一（ppb, 10^{-9}）或更低的体积浓度水平存在于大气中，它们的寿命从几分钟到几年不等（Williams, 2004）。由于其化学反应活性大，参与的化学过程非常多，不仅是光化学污染的主要前体物，也是影响城市和区域大气氧化性的重要污染物（张靖等, 2004），且大部分物种影响人体健康。一些挥发性有机物对人体具有致癌作用，损害细胞内部的代谢（张玲, 2018）。

在我国，目前对于 VOCs 的研究主要集中在观测数据的时空分布特征、污染特性和来源解析上（Hong et al., 2019; Li et al., 2019a）。受不同的能源结构、工厂建筑和气象条件影响，各个城市间 VOCs 排放源特征差异较大。为了评估和分析 VOCs 对城市和区域空气质量的影响，很多研究将 VOCs 排放数据输入到空气质量模式中，分析其对臭氧等关键大气污染物的影响。在珠三角地区，Yu et al.（2020）利用基于观测的模式（RACM2-LIM1）分析了深圳臭氧收支与前体物变化的关系，量化了当地臭氧生产对氮氧化物和人为挥发性有机化合物（AVOCs）的敏感性关系。Wu et al.（2019）编制了 2010 年珠三角地区半挥发性和中等挥发性

有机化合物（S-IVOCs）排放清单，并通过蒙特卡罗模拟对排放清单的不确定性进行了评价。Wu et al.（2020）基于自然气体和气溶胶排放模型（MEGAN）估算了2017年中国地区生物源排放的VOCs总量，利用WRF-CMAQ模式模拟了植物排放的挥发性有化合机物（BVOCs）对臭氧和二次有机气溶胶形成的影响。尽管如此，基于模式的VOCs精细化模拟研究还是非常少。由于VOCs种类繁多，化学性质活跃，不同种类间化学活性差异大，准确模拟VOCs浓度时空变化仍存在巨大挑战。同时由于可用的VOCs观测数据稀少，很少有研究开展VOCs模拟精度的评估，目前模式对VOCs模拟的性能或不确定性仍不清晰，制约了基于模式的VOCs控制敏感型数值试验和预报工作的开展。

针对这一问题，本文利用嵌套网格空气质量预报模式系统（NAQPMS）和8个地面站点的浓度监测数据开展了珠三角地区的VOCs模拟性能评估，对乙烯、异戊二烯、甲苯等关键VOCs组分的模拟精度进行评估，揭示现有模式在珠三角地区VOCs模拟的不确定性，为未来改进VOCs和臭氧模拟预报提供参考。

2 模式介绍与试验设置

本研究采用中国科学院大气物理研究所自主研发的嵌套网格空气质量预报模式系统（NAQPMS）开展珠三角地区的VOCs模拟试验。NAQPMS是三维欧拉化学传输模型，考虑了主要源排放对城市空气质量的影响，耦合了东亚地区起沙机制模型，同时考虑了平流、扩散、化学反应（包括气相化学、液相化学、气溶胶化学和非均相反应）、干湿沉降等过程（王自发等, 2006）。其中，气相化学和液相化学分别采用CBM-Z和改进的RADM2机制（李杰等, 2014）。无机气溶胶化学采用ISSORROPIA等机制，而二次有机气溶胶采用基于挥发性分级VBS方案（Donahue et al., 2006）。另外，该模型耦合了污染源识别与追踪模块等（Yang et al., 2017; Wang et al., 2018），实现了从全球、区域、城市群到城市复合污染（沙尘、酸沉降、颗粒物、臭氧、核泄漏、大气汞等）的全尺度嵌套耦合模拟。该模型已在京津冀、长三角和珠三角区域预报预警中心等单位投入业务运行，在北京奥运、上海世博、广州亚运、南京青奥、北京APEC、93阅兵、G20峰会和武汉军运会等重大国际活动空气质量保障中运用（宋鹏程等, 2019; 李欣怡等, 2019）。

本文基于WRF/NAQPMS模式对2017年9月14日至2017年11月20日间的珠三角大气挥发性有机物进行模拟。中尺度天气预报模型（WRF）为其提供离线的逐小时气象场，选用3.9.1版本的WRF模式，其中长波/短波辐射方案分别采用RRTM（Mlawer et al., 1997）和Gorddard方案（Chou et al., 2001），陆面过程参数化采用Noah方案（Tewari et al., 2004），积云对流方案是Kain-Fritsch方案（Kain, 2004），边界层湍流和云微物理参数化方案分别采用YSU方案（Hong et al., 2006）和WSM3云微物理方案（Hong et al., 2004）。WRF模拟采用三重嵌套，模拟区域如图1所示，其中第一层区域覆盖整个东亚地区，第二层嵌套区域覆盖整个中国，第三层嵌套区域包括整个广东省。模式中心经纬度为105°E和34°N，水平网格距分别为45 km、15 km和5 km，垂直方向分为20层。时间积分步长为120 s，采用每天模拟一次，每次提前12 h进行持续的36 h模拟，将后24 h的气象场模拟结果输入NAQPMS模式。NAQPMS模式采用WRF模式后两层嵌套区域数据进行连续68 d的两层嵌套模拟，前7 d作为模式启动时间，提取后61 d的结果进行分析评估。排放源采用清华大学提供的2016年中国地区0.1°×0.1°分辨率的人为污染物排放源清单（Multiresolution Emission Inventory for China, MEIC2016），包括SO_2、NO_x、CO、NH_3、NMVOC（非甲烷类挥发性有机物）、PM_{10}、$PM_{2.5}$、BC、OC、CO_2等十种主要大气化学成分。基于源特征谱—化学机制映射关系，将NMVOC和颗粒物排放分配到单个组分并映射到模式化学机制物种，得到模型采用的CBM-Z化学机制所需的污染物排放强度。

3 观测数据与特征分析

观测数据来源于广东省环境监测总站，总共8个站点，观测站点位置如图2所示，包括112类挥发性有机物，观测时段为2017年9月21日至2017年11月20日共计61 d。与观测不同，模式模拟的挥发性有机物是基于碳键机制归类的（Zaveri and Peters, 1999），其中乙烷、乙烯、甲苯、异戊二烯与观测相匹配，对观测的间/对二甲苯与邻二甲苯进行归类合并，与模式二甲苯进行对

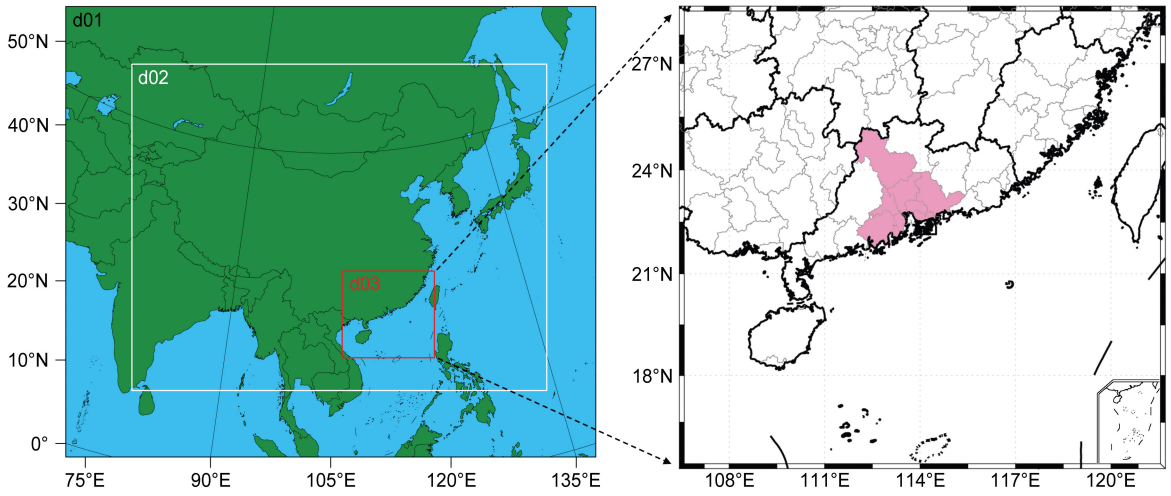

图 1　WRF 模式三层嵌套网格模拟区域设置。d02 和 d03 为 NAQPMS 模式的两层嵌套网格区域，右侧图中粉色区域表示珠三角城市群

Fig. 1　Three-layer nested grid simulation area settings in WRF (Weather Research and Forecasting) model. d02 and d03 are two-level nested grid regions of NAQPMS (nested grid air quality model prediction system), the pink area in the right figure represents the Pearl River Delta urban agglomeration

比分析。经过上述处理，共得到 5 类模拟与观测相匹配的挥发性有机物。图 2 给出了 8 个站点乙烷、乙烯、异戊二烯、甲苯、间/对二甲苯和邻二甲苯的观测浓度。从空间分布来看，在珠三角中部地区（广州市监测站、磨碟沙、梁湾、南城元岭、鹤山和万顷沙站点）的挥发性有机物浓度高，其中甲苯浓度最高。广州市监测站与磨碟沙站相距较近，其浓度呈现出相似特征。近海站点及山区站点（从化天湖、杨梅坑站）的 VOCs 浓度显著低于城区站点，VOCs 构成占比也与城区站点有显著差别，其中乙烷浓度最高。总体上看，在 VOCs 浓度高的城区站点，芳香烃浓度占比大；在浓度较低的近海或郊区站点，烷烃与烯烃的占比高。

图 3 给出了珠三角地区 8 个站点平均的异戊二烯、乙烯、乙烷、甲苯和二甲苯观测浓度的日变化特征。可以看出，乙烷、乙烯、甲苯和二甲苯的日变化均呈现双峰特征。乙烷、乙烯、甲苯和二甲苯在夜晚 20～21 时（北京时，下同）出现浓度峰值，浓度谷值出现在下午 13～15 时。乙烷和乙烯在上午 08 时存在一个浓度峰值，甲苯和二甲苯在白天 10 时存在一个浓度峰值。异戊二烯浓度的日变化特征与其他几类挥发性有机物有显著的差异，其浓度白天高，夜间低。这可能是由于异戊二烯与其他几类 VOCs 的来源不同，其主要来源为植物排放，植物体内没有储存，植物排放速率与合成速率相等，随温度升高和光照强度增大而增大（唐孝炎等, 2006; Karlik and Pittenger, 2012）。其余几类挥发性有机物的来源主要与工业排放、汽车尾气等人为活动有关。

4　模拟评估

4.1　气象场模拟效果验证

为评估本试验中气象要素的模拟效果，选取广州站（23.13°N, 113.29°E）为评估地点。提取模式中温度、湿度、风向、风速的逐小时数据进行日平均处理后与气象观测站的逐日资料进行对比。图 4 为广州站于 2017 年 9 月 21 日至 11 月 20 日的温度、湿度、风向、风速的日均模拟值与观测值的时间序列对比。温度模拟与观测的相关系数为 0.97，模拟值与观测值的偏差较小，模拟平均偏低 0.3°C；相对湿度模拟值与观测值的相关系数为 0.87，模拟平均偏低 3.4%；对风场的模拟，风向的模拟效果较好，风速的模拟效果稍差，风速模拟值与观测值的相关系数为 0.86，但存在一定程度的高估，这可能是由于模式中未能充分考虑城市冠层影响所致，但模拟的风速变化基本处于合理范围内。总体而言，WRF 模式具备较好的模拟性能，能较好再现主要气象要素（温度、相对湿度、风向和风速）随时间的演变，体现了珠三角地区主要气象要素的变化特征，这将为化学传输模式提供可靠的气象驱动场。

4.2　VOCs 浓度均值的模拟评估

为了评估模式对珠三角 VOCs 的模拟性能，首

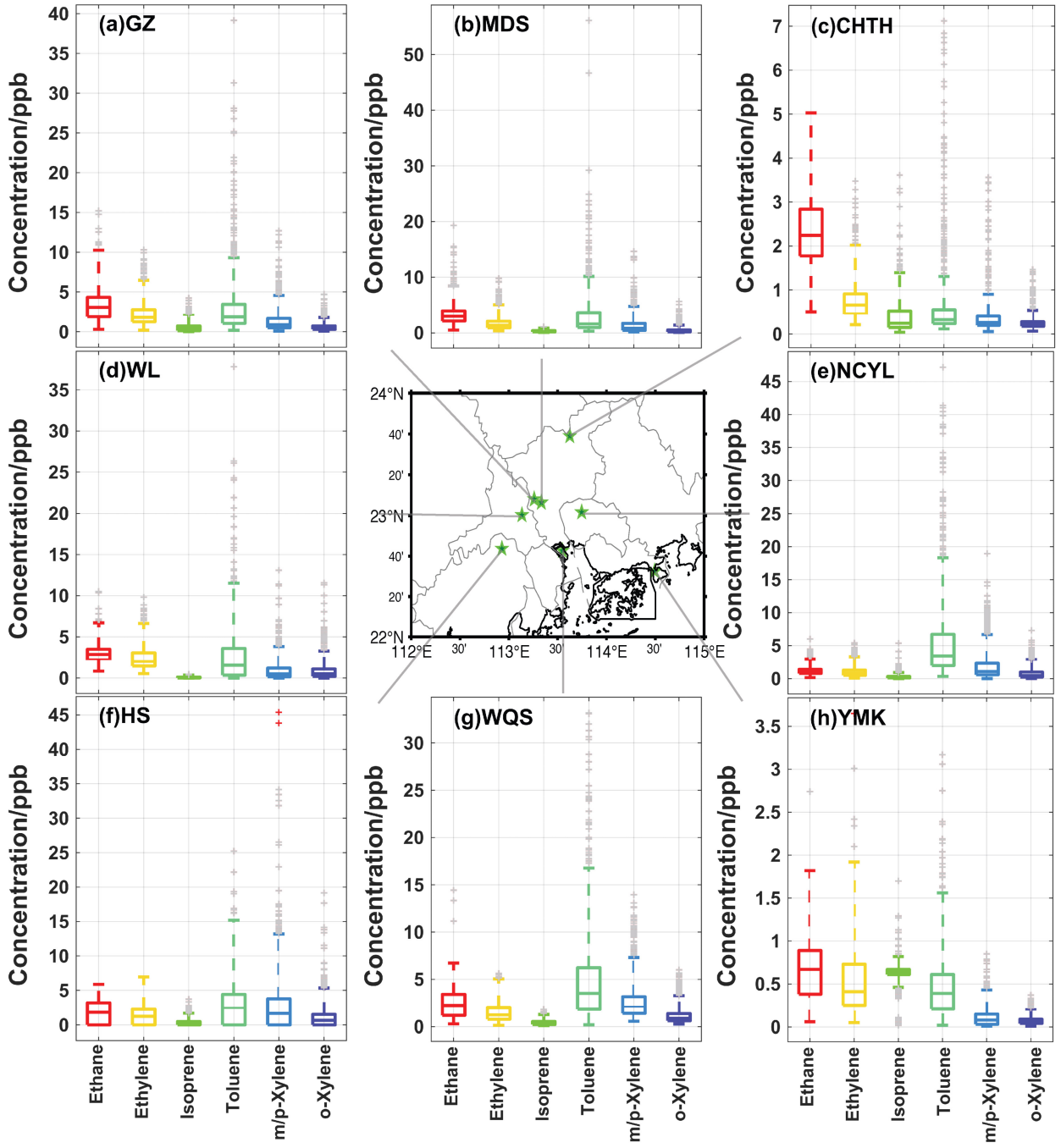

图 2　2017 年 9 月 21 日至 11 月 20 日 8 站点（中间图上的绿色五角星）观测的乙烷、乙烯、异戊二烯、甲苯、间/对二甲苯和邻二甲苯体积浓度分布：（a）广州市监测站（GZ）；（b）磨碟沙站（MDS）；（c）从化天湖站（CHTH）；（d）湾梁站（WL）；（e）南城元岭站（NCYL）；（f）鹤山站（HS）；（g）万顷沙站（WQS）；（h）杨梅坑站（YMK）。图中盒子的上下触须分别为 Q_3+1.5IQR 和 Q_1－1.5IQR，灰色加号（+）为此区间之外的异常值，盒身为 IQR，盒中横线表示中位数，其中 Q_1 为第 25 百分位，Q_3 为第 75 百分位，IQR 为 Q_3－Q_1 的值。1 ppb=10^{-9}

Fig. 2　Volume concentration distributions of ethane, ethylene, isoprene, toluene, m/p-xylene, and o-xylene from eight stations (green five-pointed stars in the middle figure) from 21 September to 20 November 2017: (a) Guangzhou monitoring station (GZ); (b) Modaisha station (MDS); (c) Conghua Tianhu station (CHTH); (d) Wanliang station (WL); (e) Nancheng Yuanling station (NCYL); (f) Heshan station (HS); (g) Wanqingsha station (WQS); (h) Yangmeikeng station (YMK). The upper and lower tentacles of the boxes are Q_3+1.5IQR and Q_1－1.5IQR, respectively. The gray plus signs (+) define outliers outside this interval. The boxes represent IQR, and the horizontal lines represent the medians. Where Q_1 is the 25th percentile, Q_3 is the 75th percentile, and IQR is the value of Q_3－Q_1. 1 ppb=10^{-9}

先将 2017 年 9 月 21 日至 11 月 20 日共计 61 d 的 VOCs 模拟平均值与观测平均值进行对比，对比结果见表 1。从观测上看，甲苯浓度最高，模式能很好再现这一特征。为了评估不同 VOCs 物种的模拟偏差大小，采用偏差百分比作为统计参数。设定偏差百分比=（模拟值－观测值）/观测值，偏差百分比的绝对值越大，该物种模拟效果越差。从表 1 可以看出，各物种偏差百分比的绝对值从小到大排序为：甲苯<乙烯<二甲苯<乙烷<异戊二烯。模式对各物种的模拟均存在系统性低估，对异戊二烯低估最严重，达到 98.4%。模式对于甲苯浓度的模拟偏

表 1　2017 年 9 月 21 日至 11 月 20 日珠三角地区 8 站点平均的 VOCs 体积浓度观测值和模拟值对比

Table 1　Comparisons of observed and simulated values for VOCs (volatile organic compounds) of eight-station averaged volume concentrations in the Pearl River Delta from 21 September to 20 November 2017

	观测值/ppb	模拟值/ppb	差值/ppb	模拟/观测	偏差百分比
异戊二烯	0.42	0.01	−0.41	1.6%	98.4%
乙烯	1.55	1.41	−0.14	90.9%	9.1%
乙烷	2.37	1.31	−1.06	55.1%	44.9%
甲苯	3.09	3.08	−0.01	99.6%	0.4%
二甲苯	2.42	1.78	−0.64	73.4%	26.6%

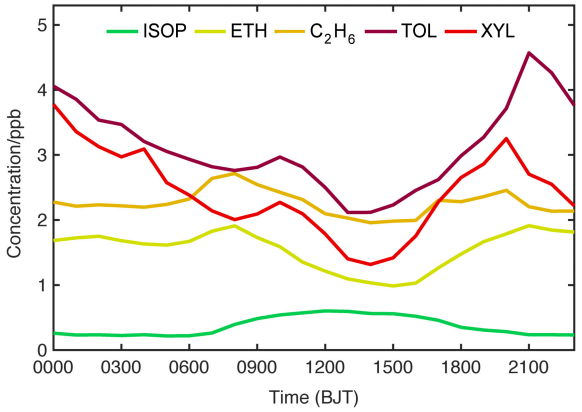

图 3　2017 年 9 月 21 日至 11 月 20 日珠三角地区 8 站点平均的异戊二烯（ISOP）、乙烯（ETH）、乙烷（C_2H_6）、甲苯（TOL）和二甲苯（XYL）体积浓度的日变化

Fig. 3　Daily variations of eight-station averaged volume concentrations for isoprene (ISOP), ethylene (ETH), ethane (C_2H_6), toluene (TOL), and xylene (XYL) in the Pearl River Delta from 21 September to 20 November 2017

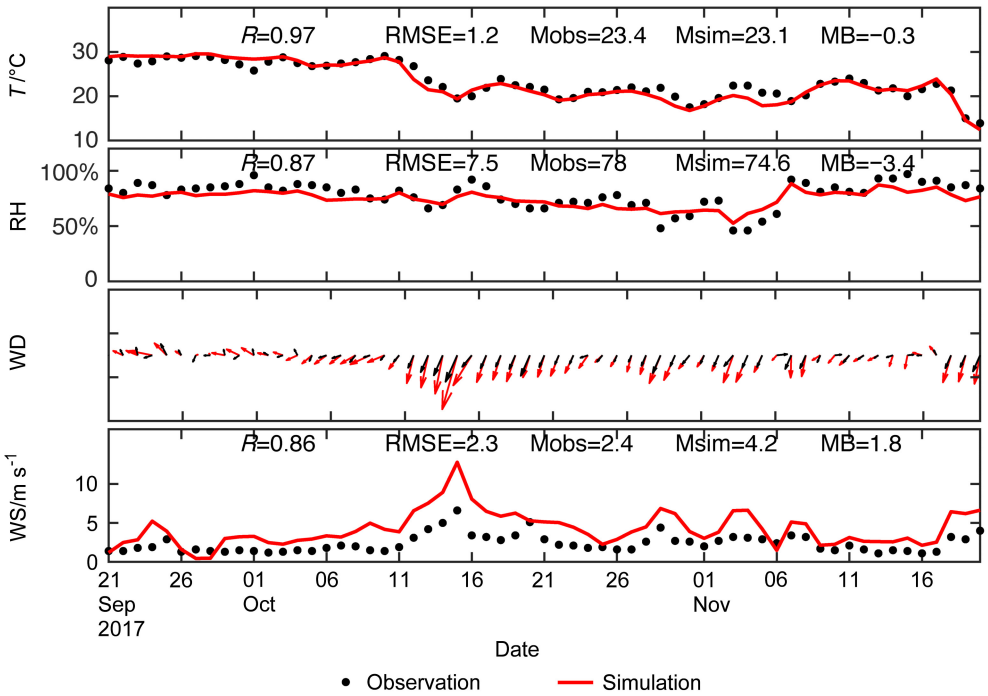

图 4　2017 年 9 月 21 日至 11 月 20 日广州站温度（*T*）、湿度（RH）、风向（WD）、风速（WS）模拟值（红色）与观测值（黑色）时间序列。*R*、RMSE、Mobs、Msim、MB 分别表示相关系数、均方根误差、观测平均值、模拟平均值、平均偏差

Fig. 4　Simulations (red curves) and observations (black dots) time series of temperature (*T*), humidity (RH), wind direction (WD), and wind speed (WS) at Guangzhou station from 21 September to 20 November 2017. *R*, RMSE, Mobs, Msim, MB represent the correlation coefficient, the root mean square error, the observed average, the simulated average, the mean bias, respectively

差最小，效果最好，偏差百分比为 0.4%；其次为乙烯和二甲苯，偏差百分比分别为 9.1% 和 26.6%；乙烷模拟的偏差百分比为 44.9%。总体来看，模式对强化学活性的异戊二烯的模拟偏差最大，对活性较弱的乙烷模拟也有较大低估；对于强化学活性的甲苯、乙烯和二甲苯的模拟效果较好，这些 VOCs 组分的浓度也很高。

4.3 VOCs 浓度时间变化的模拟评估

为了评估模式对 VOCs 浓度的时间变化模拟能力，图 5 给出了模拟和观测的异戊二烯、乙烯、乙烷、甲苯和二甲苯在珠三角地区 8 个站点平均的小时浓度时间序列对比。从图中可以看出，模式对乙烯、甲苯和二甲苯浓度的模拟效果均较好，模拟偏差小，平均偏差为 0～0.6 ppb，模拟与观测具有较高的相关性，相关系数均大于 0.53。其中，对乙烯的模拟效果最好，能很好地再现乙烯浓度峰值和谷值以及 10 月底至 11 月间的浓度上升趋势。此外，模拟的甲苯平均浓度量值非常准确，平均偏差为 0，二甲苯稍次，主要偏差出现在 10 月下旬到 11 月，模拟值出现明显的低估。整体上看，这三类 VOCs 的模拟变化趋势较为相近，且主要差异均体现在 10 月 4 日、11 月 6 日和 13 日，模式出现了虚假的浓度峰值。模式对乙烷浓度时间变化的模拟性能最差，模拟与观测的相关系数低，并且在 10 月 7 日以后的模拟浓度存在显著的低估，未能很好再现这一阶段的浓度大幅上升特征。比较特殊的是异戊二烯浓度的时间变化，在整个分析时段，异戊二烯均呈现接近于零的量值。这很可能是由于本研究模拟采用的排放源清单 MEIC2016 是人为排放源清单，未包含生物质的动态排放（Li et al., 2014, 2017）。而在珠三角地区，森林覆盖率高，植物排放是其 VOCs 的重要来源。本文模拟结果表明，在这一区域忽略生物质排放的影响，可能会对 VOCs 特别是异戊二烯模拟引入显著的偏差。

为了评估模式对 VOCs 浓度日变化的模拟性能，图 6 给出了 2017 年 9 月 21 日至 11 月 20 日的甲苯、二甲苯、乙烯、乙烷和异戊二烯浓度日变化的观测和模拟对比。模式对乙烯日变化的模拟性能最好，日间 09～16 时模拟与观测曲线相重合，且均呈现为双峰曲线，模拟的乙烯浓度峰值时间与观测基本一致，均出现在上午 08～09 时和夜间 21 时。模式

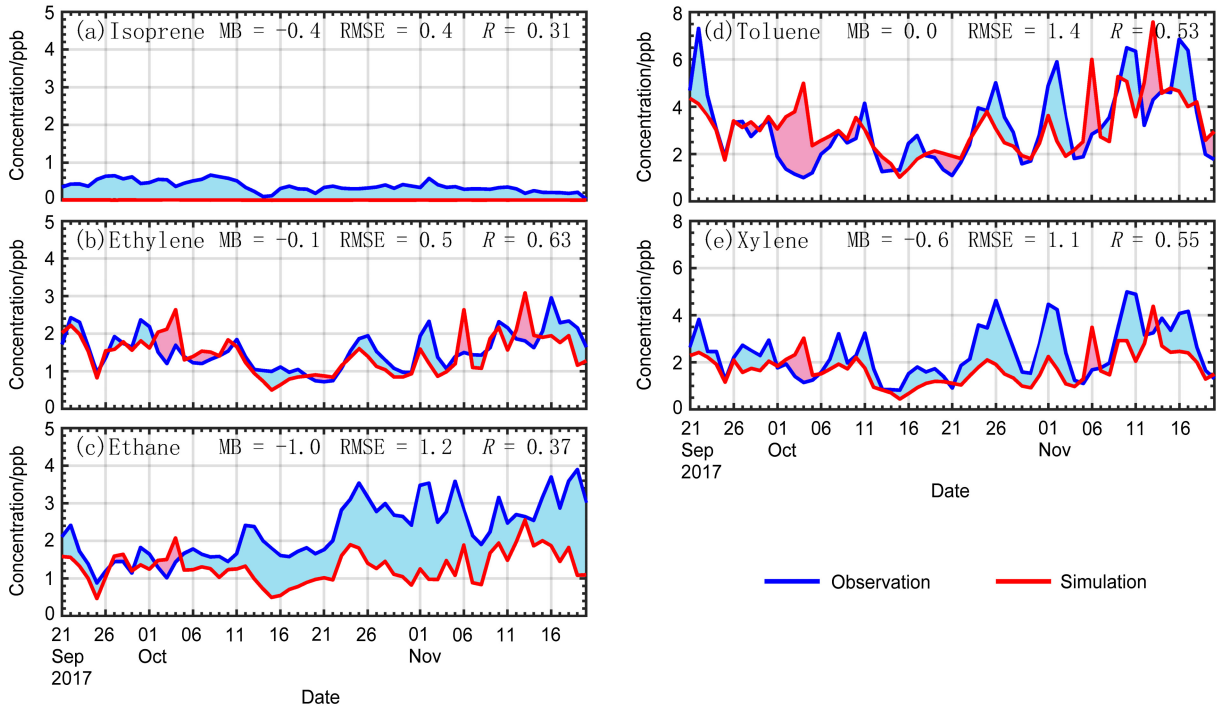

图 5 2017 年 9 月 21 日至 11 月 20 日珠三角地区 8 个站点平均的异戊二烯、乙烯、乙烷、甲苯和二甲苯体积浓度模拟值（红色曲线）与观测值（蓝色曲线）的时间序列

Fig. 5 Simulations (red curves) and observations (blue curves) time series of eight-station averaged volume concentrations for (a) isoprene, (b) ethylene, (c) ethane, (d) toluene, and (e) xylene in the Pearl River Delta region from 21 September to 20 November 2017

对甲苯日间峰值时段的模拟较为准确，模拟和观测的峰值均出现在上午 10 时，但凌晨时段的浓度有一定低估，夜间的峰值时段有所提前，模拟的夜间峰值出现在 19 点，而观测出现在 21 时。二甲苯在 08～23 时时段模拟与观测曲线较为贴近，主要偏差出现在凌晨时段，有明显低估。模式对乙烷日变化的模拟能力差，相关系数为−0.19，模式在凌晨时段的乙烷模拟偏差大于其他时段。乙烯、乙烷、甲苯和二甲苯的模拟结果在凌晨时段被低估，可见模式中对这几个物种在凌晨时段的生成速率有一定低估，化学反应活性设定在此时段可进行一定的提高。从异戊二烯来看，观测浓度具有明显白天高、夜间低的日变化特征，这种变化特征与其他几种 VOCs 组分日变化有显著的差异。第 3 节的分析表明异戊二烯浓度与植物排放有非常密切的关联，其浓度变化受光照和温度影响大。图 6 中模拟结果未能再现这一日变化特征，进一步表明动态生物 VOCs 排放的缺失很可能是导致异戊二烯模拟偏差的关键原因。

4.4　VOCs 浓度空间变化的模拟评估

为了评估模式对 VOCs 空间变化的模拟性能，图 7 给出了 2017 年 9 月 21 日至 11 月 20 日珠三角地区 8 个站点异戊二烯、乙烯、乙烷、甲苯和二甲苯模拟均值与观测均值的对比。图 8 给出了该时段珠三角地区异戊二烯、乙烯、乙烷、甲苯和二甲苯模拟均值的空间分布与观测站点日均值对比。从异戊二烯来看，各站点观测浓度均较低，所有站点浓度均在 1 ppb 以下，各站模拟值均接近于零。从乙烯来看，模式模拟的浓度空间分布与观测站点呈现的浓度分布特征较为一致，在广州市监测站和湾梁站等珠三角中部地区乙烯浓度较高，杨梅坑、从化天湖、南城元岭等站点浓度较低，模式能较好地模拟出此特征。乙烷模拟结果与乙烯类似，珠三角中部地区浓度较高，但除杨梅坑站点模拟浓度略高（3.6%），其余各站点模拟浓度均呈现统一的低估现象，低估范围为 7%～72%。值得特别关注的是甲苯和二甲苯的模拟观测空间差异，甲苯和二甲

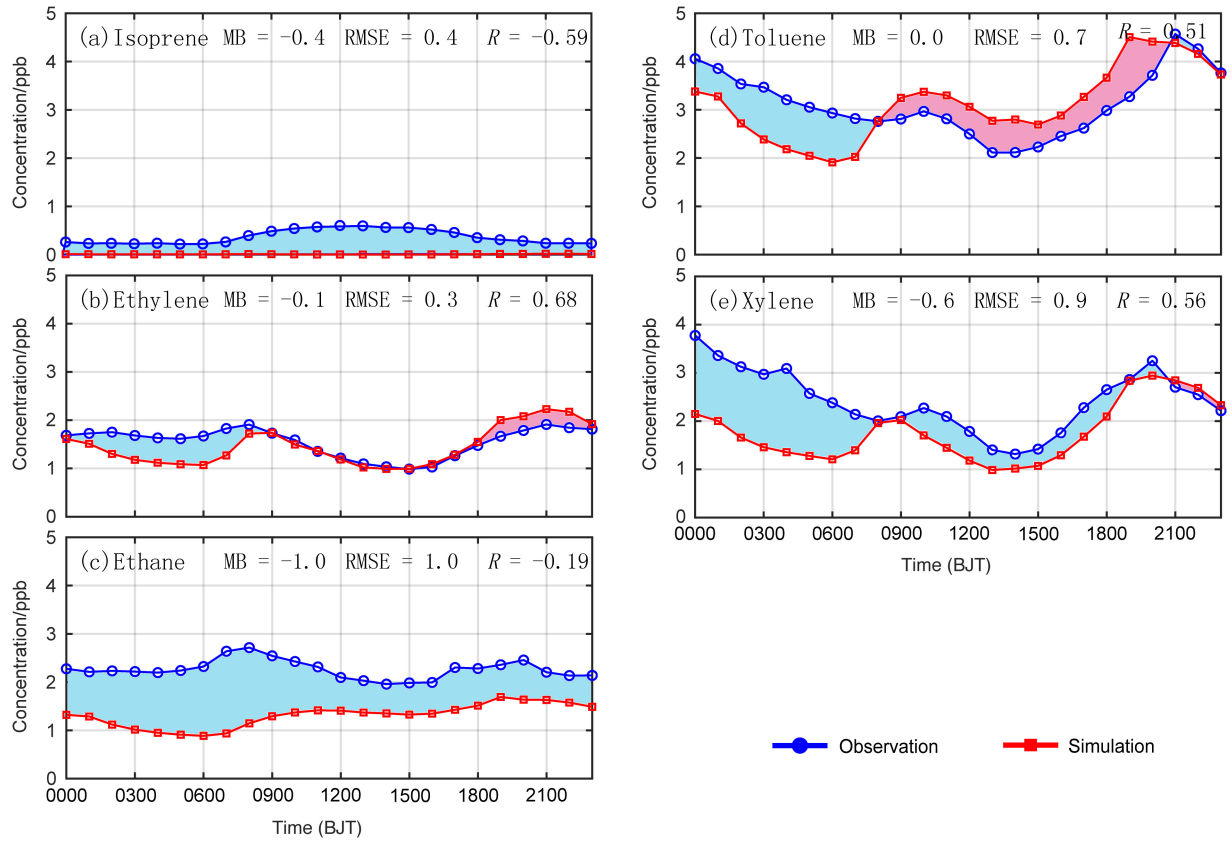

图 6　2017 年 9 月 21 日至 11 月 20 日珠三角地区 8 个站点平均的异戊二烯、乙烯、乙烷、甲苯和二甲苯体积浓度模拟值与观测值日变化

Fig. 6　Simulations and observations diurnal variations of eight-station averaged volume concentrations for (a) isoprene, (b) ethylene, (c) ethane, (d) toluene, and (e) xylene in the Pearl River Delta from 21 September to 20 November 2017

苯模拟浓度的空间分布与乙烯和乙烷模拟浓度的分布非常相似，广州、鹤山和深圳为浓度高值区，其他区域浓度相对较低。但观测的甲苯浓度分布呈现了几乎反位相的特征，浓度高值出现在南城元岭和万顷沙，观测二甲苯浓度高值出现在鹤山、万顷沙和南城元岭。

为进一步探究不同 VOCs 模拟结果空间分布与观测有一定差异的原因，图 9 给出了模式中 2017 年 9 月 21 日至 11 月 20 日珠三角地区异戊二烯、乙烯、乙烷、甲苯和二甲苯的排放源平均值的空间分布。从排放源的空间分布可以看出，五类 VOCs 均有一致的分布情况，仅在量值上有较大差异，尤其是异戊二烯，排放源量值比其余物种低 2～3 个量级，这与模拟结果中异戊二烯的模拟量值严重低估相对应。将各 VOCs 组分的排放源强度和模拟浓度的空间分布相对比发现，模拟浓度的空间分布与

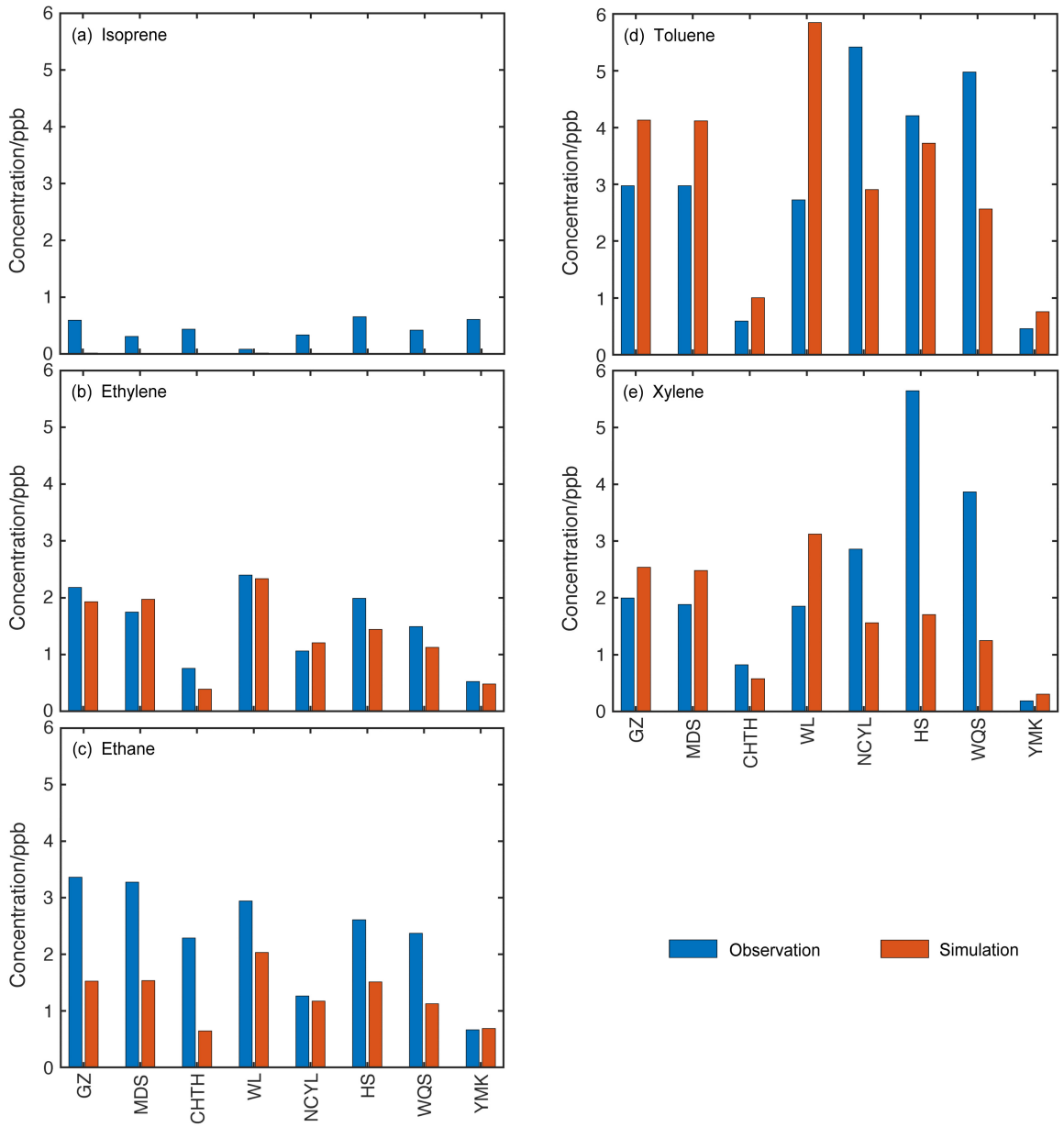

图 7　2017 年 9 月 21 日至 11 月 20 日珠三角地区 8 站点平均的（a）异戊二烯、（b）乙烯、（c）乙烷、（d）甲苯和（e）二甲苯体积浓度模拟（红色柱状）与观测（蓝色柱状）日均值

Fig. 7　Daily mean values of eight-station averaged volume concentrations for (a) isoprene, (b) ethylene, (c) ethane, (d) toluene, and (e) xylene simulated (red bars) and observed (blue bars) in the Pearl River Delta region from 21 September to 20 November 2017

排放源非常类似，表明排放源的空间分布结构对VOCs模拟浓度的空间分布有决定性影响。图8中展示的模式对各VOCs组分空间分布面临的不确定性很可能与模式各VOCs组分排放源空间分配有关。在实际大气中，各VOCs组分的排放来源具有很大差异，乙烷和乙烯主要来源于汽车尾气和石油化工，

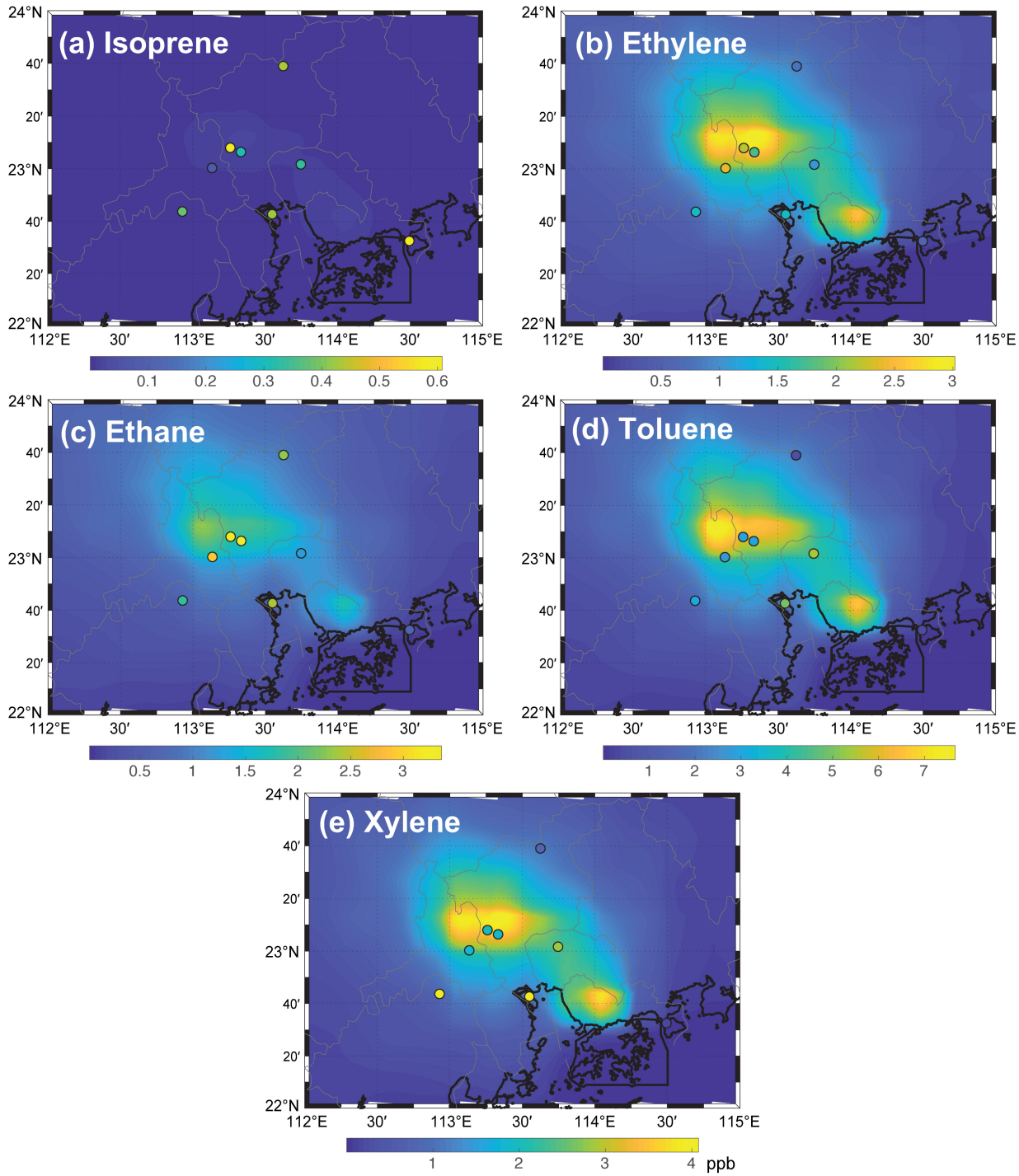

图8　2017年9月21日至11月20日平均的珠三角地区（a）异戊二烯、（b）乙烯、（c）乙烷、（d）甲苯和（e）二甲苯体积浓度模拟值（彩色阴影）及8站点的观测值（圆点）的空间分布

Fig. 8　Spatial distributions of simulated values (color shadings, units: ppb) and observed values (dots, units: ppb) of eight-station volume concentrations for (a) isoprene, (b) ethylene, (c) ethane, (d) toluene, and (e) xylene in the Pearl River Delta averaged from 21 September to 20 November 2017

甲苯主要来自于涂料和石油化工，汽车尾气和涂料为二甲苯等主要来源（陆思华等, 2006），异戊二烯主要来源于植物排放以及生物质燃烧。但在模式模拟时，由于缺乏各 VOCs 组分的详细排放数据，往往基于 VOCs 总量来进行空间分配和各 VOCs 组分的分摊，难以考虑不同组分的详细排放来源差异。

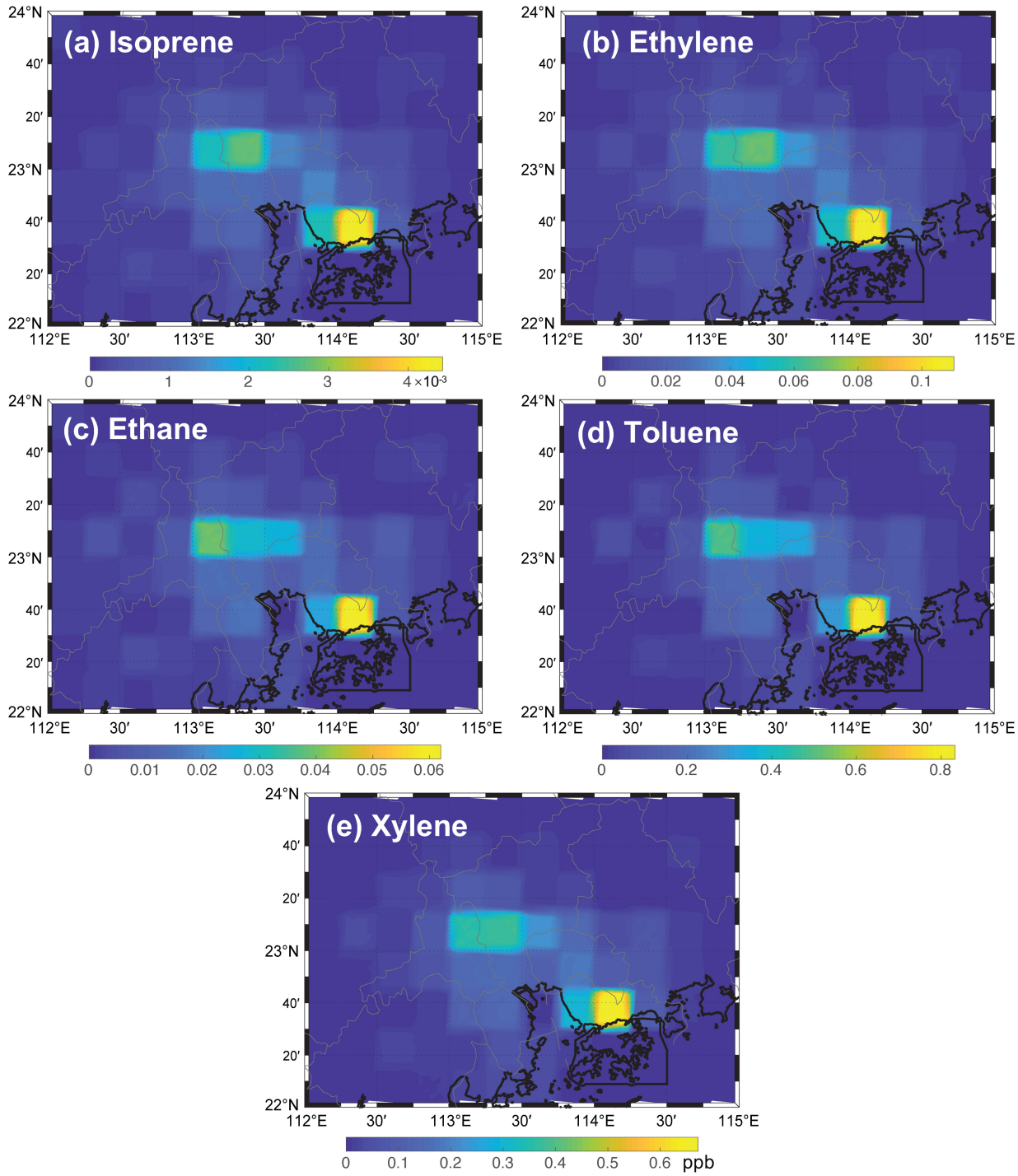

图 9　2017 年 9 月 21 日至 11 月 20 日珠三角地区人为污染物排放源清单（清华大学制作，0.1°×0.1°分辨率）中的异戊二烯、乙烯、乙烷、甲苯和二甲苯体积浓度的空间分布

Fig. 9　Spatial distribution of the average volume concentrations of (a) isoprene, (b) ethylene, (c) ethane, (d) toluene, and (e) xylene in the anthropo-pollutant emission source list (with 0.1°×0.1° resolution produced by Tsinghua University) in the Pearl River Delta from 21 September to 20 November 2017

这可能是导致模式对不同 VOCs 组分空间分布呈现复杂不确定性特征的关键原因。

5　结论

本文结合嵌套网格空气质量模式预报系统（NAQPMS）和 8 个地面站点的 VOCs 浓度监测数据开展了珠三角地区的 VOCs 模拟评估试验，对乙烷、乙烯、甲苯、二甲苯和异戊二烯几种关键 VOCs 组分的模拟进行了精度评估。

评估试验的结果表明，珠三角地区的 VOCs 模拟仍面临极其复杂的挑战，不同 VOCs 物种的模拟误差呈现出非常复杂的时空分布特征。挥发性有机物种类繁多，不同种类间化学活性差异大，排放来源构成也异常复杂，时空差异大，模式化学机制自身的不确定性在气象、排放不确定性的综合作用下，导致 VOCs 模拟不确定性呈现非常复杂的特征。异戊二烯虽然浓度低，但化学活性强，对臭氧生成影响大，现有模式对其浓度量值的严重低估表明模式排放源清单对植物排放处理存在很大不确定性，需要在模式中细致考虑植物排放的空间分布和随气象条件的动态变化，才能有效减小异戊二烯模拟的不确定性。模式能够较好再现乙烯浓度的空间分布特征以及时间变化趋势，同时其模拟的浓度量值也较为贴近实际观测。模式在甲苯和二甲苯的区域均值及其时间变化上呈现了较好的模拟性能，但在空间分布模拟上出现了很大的不确定性，表明模式在对不同 VOCs 物种的排放进行空间分配时可能需要更好考虑不同物种排放构成和来源差异，采取差异化的空间分布方案。在珠三角地区，烯烃和芳香烃对臭氧生成的加权反应活性非常大（Ou et al., 2015），因此，本文揭示的烯烃和芳香烃的复杂模拟误差也可能会对珠三角地区臭氧模拟产生重要影响。

参考文献（References）

Cheng H R, Guo H, Saunders S M, et al. 2010a. Assessing photochemical ozone formation in the Pearl River Delta with a photochemical trajectory model [J]. Atmos. Environ., 44(34): 4199−4208. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.07.019

Cheng H R, Guo H, Wang X M, et al. 2010b. On the relationship between ozone and its precursors in the Pearl River Delta: Application of an Observation-Based Model (OBM) [J]. Environ. Sci. Pollut. Res., 17(8): 1491−1492. doi:10.1007/s11356-010-0347-6

Chou M D, Suarez M J, Liang X Z, et al. 2001. A thermal infrared radiation parameterization for atmospheric studies [R]. NASA Tech. Memo., NASA/TM-2001-104606, 68pp.

Donahue N M, Robinson A L, Stanier C O, et al. 2006. Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics [J]. Environ. Sci. Technol., 40(8): 2635−2643. doi:10.1021/es052297c

He Z R, Wang X M, Ling Z H, et al. 2019. Contributions of different anthropogenic volatile organic compound sources to ozone formation at a receptor site in the Pearl River Delta region and its policy implications [J]. Atmos. Chem. Phys., 19(13): 8801−8816. doi:10.5194/acp-19-8801-2019

Hong S Y, Dudhia J, Chen S H. 2004. A revised approach to ice microphysical processes for the bulk parameterization of clouds and precipitation [J]. Mon. Wea. Rev., 132(1): 103−120. doi:10.1175/1520-0493(2004)132<0103:ARATIM>2.0.CO;2

Hong S Y, Noh Y, Dudhia J. 2006. A new vertical diffusion package with an explicit treatment of entrainment processes [J]. Mon. Wea. Rev., 134(9): 2318−2341. doi:10.1175/MWR3199.1

Hong Z Y, Li M Z, Wang H, et al. 2019. Characteristics of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) at a mountainous forest site and two urban sites in the southeast of China [J]. Sci. Total Environ., 657: 1491−1500. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.12.132

Hui L R, Liu X G, Tan Q W, et al. 2019. VOC characteristics, sources and contributions to SOA formation during haze events in Wuhan Central China [J]. Sci. Total Environ., 650: 2624−2639. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.10.029

Kain J S. 2004. The Kain–Fritsch convective parameterization: An update [J]. J. Appl. Meteor. Climatol., 43(1): 170−181. doi:10.1175/1520-0450(2004)043<0170:TKCPAU>2.0.CO;2

Karlik J F, Pittenger D R. 2012. Urban trees and ozone formation: A consideration for large-scale plantings [J/OL]. Agric. Nat. Resour., [2020-09-15]. https://anrcatalog.ucanr.edu/pdf/8484.pdf

Li B W, Ho S S H, Gong S L, et al. 2019a. Characterization of VOCs and their related atmospheric processes in a central Chinese city during severe ozone pollution periods [J]. Atmos. Chem. Phys., 19(1): 617−638. doi:10.5194/acp-19-617-2019

李杰, 杨文夷, 陈焕盛, 等. 2014. 东亚大气可吸入颗粒物时空分布的数值模拟研究 [J]. 环境科学学报, 34(3): 548−557.　Li J, Yang W Y, Chen H S, et al. 2014. Modeling study of atmospheric respirable particulate matter over East Asia [J]. Acta Scientiae Circumstantiae (in Chinese), 34(3): 548−557. doi:10.13671/j.hjkxxb.2014.0102

Li K, Jacob D J, Liao H, et al. 2019b. A two-pollutant strategy for improving ozone and particulate air quality in China [J]. Nat. Geosci., 12(11): 906−910. doi:10.1038/s41561-019-0464-x

Li M, Zhang Q, Streets D G, et al. 2014. Mapping Asian anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds to multiple chemical mechanisms [J]. Atmos. Chem. Phys., 14(11): 5617−5638. doi:10.5194/acp-14-5617-2014

Li M, Zhang Q, Kurokawa J, et al. 2017. MIX: A mosaic Asian anthropogenic emission inventory under the international collaboration framework of the MICS–Asia and HTAP [J]. Atmos. Chem. Phys., 17(2): 935−963. doi:10.5194/acp-17-935-2017

李欣怡, 向伟玲, 陈学舜, 等. 2019. 曹妃甸工业区空气污染来源及其对周边地区污染贡献的数值模拟研究 [J]. 气候与环境研究, 24(4):

469−481. Li X Y, Xiang W L, Chen X S, et al. 2019. Modeling study of PM2.5 source apportionment over the Caofeidian industrial zone and surrounding areas [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 24(4): 469−481. doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2018.18022

Ling Z H, Guo H, Zheng J Y, et al. 2013. Establishing a conceptual model for photochemical ozone pollution in subtropical Hong Kong [J]. Atmos. Environ., 76: 208−220. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.09.051

刘子楠, 郭斌, 任爱玲. 2019. 不同源挥发性有机物生成二次有机气溶胶的研究进展 [J]. 现代化工, 39(8): 54−58. Liu Z N, Guo B, Ren A L. 2019. Progress in formation of secondary organic aerosol by VOCs from different sources [J]. Modern Chemical Industry (in Chinese), 39(8): 54−58. doi:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2019.08.011

陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 2006. 大气中挥发性有机化合物 (VOCs) 的人为来源研究 [J]. 环境科学学报, 26(5): 757−763. Lu S H, Bai Y H, Zhang G S, et al. 2006. Source apportionment of anthropogenic emissions of volatile organic compounds [J]. Acta Scientiae Circumstantiae (in Chinese), 26(5): 757−763. doi:10.3321/j.issn:0253-2468.2006.05.010

Mlawer E J, Taubman S J, Brown P D, et al. 1997. Radiative transfer for inhomogeneous atmospheres: RRTM, a validated correlated–k model for the longwave [J]. J. Geophys. Res. Atmos., 102(D14): 16663−16682. doi:10.1029/97JD00237

Ou J M, Zheng J Y, Li R R, et al. 2015. Speciated OVOC and VOC emission inventories and their implications for reactivity-based ozone control strategy in the Pearl River Delta region, China [J]. Sci. Total Environ., 530–531: 393−402. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.05.062

宋鹏程, 张馨文, 黄强, 等. 2019. 我国城市环境空气质量预报主要模型及应用 [J]. 四川环境, 38(3): 70−76. Song P C, Zhang X W, Huang Q, et al. 2019. Main forecasting models and applications of urban ambient air quality in China [J]. Sichuan Environment (in Chinese), 38(3): 70−76. doi:10.14034/j.cnki.schj.2019.03.013

唐孝炎, 张远航, 邵敏. 2006. 大气环境化学 [M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 739pp. Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. 2006. Atmospheric Environmental Chemistry (in Chinese) [M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 739pp.

Tewari M, Chen F, Wang W, et al. 2004. Implementation and verification of the unified Noah land−surface model in the WRF model Paper [C]//Proceedings of the 20th Conference on Weather Analysis and Forecasting/16th Conference on Numerical Weather Prediction. Seattle: American Meteorological Society, 2165–2170.

Wang Y L, Chen H S, Wu Q Z, et al. 2018. Three year, 5 km resolution China PM2.5 simulation: Model performance evaluation [J]. Atmos. Res., 207: 1−13. doi:10.1016/j.atmosres.2018.02.016

王自发, 谢付莹, 王喜全, 等. 2006. 嵌套网格空气质量预报模式系统的发展与应用 [J]. 大气科学, 30(5): 778−790. Wang Z F, Xie F Y, Wang X Q, et al. 2006. Development and application of nested air quality prediction modeling system [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese), 30(5): 778−790. doi:10.3878/j.issn.1006-9895.2006.05.07

Williams J. 2004. Organic trace gases in the atmosphere: An overview [J]. Environ. Chem., 1(3): 125−136. doi:10.1071/EN04057

Wu K, Yang X Y, Chen D, et al. 2020. Estimation of biogenic VOC emissions and their corresponding impact on ozone and secondary organic aerosol formation in China [J]. Atmos. Res., 231: 104656. doi:10.1016/j.atmosres.2019.104656

Wu L Q, Wang X M, Lu S H, et al. 2019. Emission inventory of semi-volatile and intermediate-volatility organic compounds and their effects on secondary organic aerosol over the Pearl River Delta region [J]. Atmos. Chem. Phys., 19(12): 8141−8161. doi:10.5194/acp-19-8141-2019

Yang T, Gbaguidi A, Yan P Z, et al. 2017. Model elucidating the sources and formation mechanisms of severe haze pollution over Northeast mega-city cluster in China [J]. Environ. Pollut., 230: 692−700. doi:10.1016/j.envpol.2017.06.007

Yu D, Tan Z F, Lu K D, et al. 2020. An explicit study of local ozone budget and NOx-VOCs sensitivity in Shenzhen China [J]. Atmos. Environ., 224: 117304. doi:10.1016/j.atmosenv.2020.117304

Zaveri R A, Peters L K. 1999. A new lumped structure photochemical mechanism for large-scale applications [J]. J. Geophys. Res. Atmos., 104(D23): 30387−30415. doi:10.1029/1999JD900876

张靖, 绍敏, 苏芳. 2004. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征 [J]. 环境科学研究, 17(5): 1−5. Zhang J, Shao M, Su F. 2004. Study on composition of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Beijing City [J]. Research of Environmental Sciences (in Chinese), 17(5): 1−5. doi:10.3321/j.issn:1001-6929.2004.05.001

张俊刚, 王跃思, 王珊, 等. 2008. 京津地区大气中非甲烷烃 (NMHCs) 质量浓度水平和反应活性研究 [J]. 环境科学研究, 21(5): 158−162. Zhang J G, Wang Y S, Wang S, et al. 2008. Ambient mass concentration and reactivity of non-methane hydrocarbons (NMHCs) in Beijing and Tianjin cities [J]. Research of Environmental Sciences (in Chinese), 21(5): 158−162.

张玲. 2018. 环境空气挥发性有机物的研究意义 [J]. 江西化工 (4): 183−184. Zhang L. 2018. The research significance of volatile organic compounds in environmental air [J]. Jiangxi Chemical Industry (in Chinese)(4): 183−184. doi:10.3969/j.issn.1008-3103.2018.04.061

张学珍, 于志博, 郑景云, 等. 2015. 植物挥发性有机物的气候与环境效应研究进展 [J]. 地球科学进展, 30(11): 1198−1209. Zhang X Z, Yu Z B, Zheng J Y, et al. 2015. Research progress on the climatic and environmental effects of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) [J]. Advances in Earth Science (in Chinese), 30(11): 1198−1209. doi:10.11867/j.issn.1001-8166.2015.11.1198