

附件 3

《环境空气臭氧污染来源解析技术指南（试行）  
（征求意见稿）》编制说明

《环境空气臭氧污染来源解析技术指南（试行）  
（征求意见稿）》编制组  
二〇一八年七月

项目名称：环境空气臭氧污染来源解析技术指南（试行）（征求意见稿）

起草单位：中国环境科学研究院、北京大学、中国科学院合肥物质科学研究院、暨南大学、华北电力大学、北京市环境保护监测中心、北京林业大学等

生态环境部科技标准司项目管理员：陈胜

技术联系人：李红，（010）84912734，lihong@craes.org.cn

# 目 录

1. 项目背景.....	35
1.1 任务来源.....	35
1.2 工作过程.....	35
2. 技术指南制订的必要性分析.....	36
3. 技术指南制订的目的、原则和工作思路.....	37
3.1 制订目的.....	37
3.2 制订原则.....	37
3.3 工作思路.....	38
4. 国内外环境空气臭氧污染来源解析工作进展.....	38
4.1 环境空气臭氧污染成因研究进展.....	38
4.2 国际臭氧污染来源解析工作进展.....	39
4.3 我国臭氧污染来源解析工作进展.....	40
5. 对流层大气臭氧污染形成的物理化学机理.....	41
5.1 影响臭氧污染的气象及大气物理过程.....	42
5.1.1 大气辐射对臭氧的影响.....	42
5.1.2 气候类型、天气系统以及风、云量对臭氧的影响.....	43
5.1.3 中尺度气象系统的影响.....	43
5.1.4 大气边界层和复杂地形的影响.....	44
5.2 臭氧生成的大气光化学过程.....	44
6. 基于空气质量模型的臭氧来源解析方法说明.....	46

6.1	臭氧与前体物敏感性分析.....	46
6.1.1	方法简介.....	46
6.1.2	应用案例.....	47
6.2	源-受体贡献分析：臭氧来源解析源追踪方法.....	49
6.2.1	方法简介.....	49
6.2.2	应用案例.....	50
6.3	源-受体减排情景分析：强力削减法.....	52
6.3.1	方法描述.....	52
6.3.2	应用案例.....	52
7.	基于观测的臭氧来源解析方法说明.....	53
7.1	外地传输臭氧的定量方法.....	53
7.1.1	背景点测量法.....	53
7.1.2	主成分分析法.....	54
7.2	基于观测的臭氧敏感性分析方法.....	55
7.2.1	相对增量反应活性.....	55
7.2.2	臭氧等浓度曲线法（EKMA 曲线）.....	57
7.2.3	光化学指示剂比值法.....	57
7.3	挥发性有机物监测方法.....	57
7.4	臭氧生成关键 VOCs 前体物识别.....	60
7.5	基于受体模型的 VOCs 来源解析及臭氧来源解析方法...61	
7.5.1	VOCs 来源解析.....	61
7.5.2	臭氧来源解析.....	61
8.	臭氧前体物排放清单要求与特征分析说明.....	62

8.1 氮氧化物源排放清单建立方法.....	62
8.2 人为源挥发性有机物源排放清单建立方法.....	63
8.3 天然源挥发性有机物排放量估算.....	63
8.4 源排放清单的评估与验证.....	66

## 1. 项目背景

### 1.1 任务来源

近年来，我国大气臭氧污染呈加剧态势，已成为继 PM<sub>2.5</sub> 后困扰城市空气质量改善和达标管理的另一重要污染物，且治理难度比 PM<sub>2.5</sub> 更大，给生态环境部门和各级人民政府带来巨大压力。为了科学指导各地科学开展环境空气臭氧污染来源解析工作。2017 年 1 月原环境保护部科技标准司下达《环境空气臭氧污染来源解析技术指南》（以下简称指南）编制工作任务。该任务由中国环境科学研究院牵头，组织北京大学、中国科学院合肥物质科学研究院、暨南大学、华北电力大学、北京市环境保护监测中心、北京林业大学等单位共同承担技术指南编制工作。任务承担单位根据国内外环境空气臭氧污染来源解析工作较为成熟的研究方法和实践成果，制订了本项技术指南。

### 1.2 工作过程

2017 年 1 月，原环境保护部科技标准司下达本项工作任务。中国环境科学研究院接到本项任务后，成立了指南编制组，启动指南的编制工作。2017 年 3 月，在综合分析国内外有关臭氧污染成因分析与来源解析的资料及研究成果的基础上，结合编制组多年的臭氧污染来源解析实践经验，确定了本指南制定的技术路线和分工，并在此基础上编写了指南初稿。随后科技标准司在北京召开了第一次专家咨询讨论会。

针对专家意见，编制组进一步参阅了相关资料，对指南进行了认真修改。2018 年 4 月，科技标准司在北京召开了第二次专家咨询

讨论会，会后编制组对指南进行进一步的完善。2018年5月，科技标准司在北京召开了专家咨询论证会，专家一致认为指南文本目标明确、技术路线可行、内容全面，能够满足环境空气臭氧污染来源解析的技术需求，按照专家意见修改完善后可上报并征求意见。

## 2. 技术指南制订的必要性分析

近二十年以来，随着城市化进程的不断加快，臭氧污染已经成为困扰我国经济快速发展地区的主要环境问题之一，当前，我国近地面臭氧污染问题日渐显现，是影响我国环境空气质量的重要空气污染物。从全国污染水平来看，总体呈现逐年上升的趋势，且污染范围呈现扩大趋势；总体的臭氧污染水平，从区域上看，高于目前美国的污染水平。臭氧污染将成为我国今后中长期环境空气质量改善的重要任务和挑战。

发达国家的臭氧污染控制经验表明，臭氧污染是空气质量管理工作中最具挑战性的难题之一。臭氧污染防治困难主要源于三个方面的因素：第一，臭氧的大气寿命较长，可以远距离传输，形成区域性污染，控制臭氧污染必须厘清不同区域间的相互贡献，实行区域联防联控；第二，臭氧的化学生成机制复杂，与前体物的关系呈非线性，削减臭氧前体物排放需符合一定的科学比例且因地制宜，不合理的减排反而可能导致局地臭氧污染的加重；第三，臭氧的VOCs前体物来源复杂、种类繁多、活性差异大，精准控制难度大。因此，为切实有效地进行环境空气臭氧污染防治，需要在科学方法的指导下开展环境空气臭氧污染来源解析工作，准确定量城市-区域-全国等不同空间尺度上的臭氧来源，制定合理有效的NO<sub>x</sub>和VOCs减排策

略，明确控制重点，不断提高臭氧污染防治的科学性和精准性。

环境空气臭氧污染来源解析工作是环境空气臭氧污染防治的基础工作。指南提出了我国环境空气臭氧污染来源解析的工作目标和技术路线，规定了开展环境空气臭氧污染来源解析的程序、方法与技术要求，将为我国科学、有效地开展臭氧污染防治工作提供技术支撑。

### **3. 技术指南制订的目的、原则和工作思路**

#### **3.1 制订目的**

为贯彻落实《国务院关于加强环境保护重点工作的意见》，推进我国大气污染防治工作的进程，增强环境空气臭氧污染防治工作的科学性、针对性和有效性，根据《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国大气污染防治法》、《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）及其他相关法律、法规、标准、文件，编制《环境空气臭氧污染来源解析技术指南（试行）》。

本指南是指导各地开展环境空气臭氧污染来源解析的技术指导性文件，适用于环境空气质量管理部門、科研院所、咨询机构从事城市及区域臭氧污染来源解析的工作人员参考。

#### **3.2 制订原则**

既参考美国等发达国家的成熟技术方法，又考虑国内现有技术条件和能力，确保臭氧污染来源解析技术要求的科学性、规范性和可操作性。

本技术指南与目前已经颁布的各有关国家标准、技术规范、监测方案的规定基本一致，内容不出现矛盾。对目前国家和行业标准



未涉及的内容，采用借鉴、借用和消化吸收的方式处理。

### 3.3 工作思路

本技术指南的编制工作思路是，在开展对国内外臭氧污染成因与来源解析技术方法进行调研的基础上，依据国内外相关标准、技术规范、技术指南和监测方案，制定适合我国现阶段的环境空气臭氧污染来源解析技术指南。

## 4. 国内外环境空气臭氧污染来源解析工作进展

### 4.1 环境空气臭氧污染成因研究进展

环境空气臭氧污染问题是当今大气科学界与大气环境管理领域所共同面临的难点。关于环境空气臭氧污染成因研究主要集中在臭氧污染形成机理及其关键影响因子（包括气象条件和其前体物）识别等方面。

近地面臭氧产生的机理研究始于 20 世纪 40 年代，在 1962 年 Junge 提出了对流层臭氧来源的经典理论，认为平流层中的臭氧受波长小于 240 nm 紫外线的辐射分解产生氧原子，氧原子和氧分子结合产生臭氧，平流层产生的臭氧下传到对流层成为对流层臭氧的源；而臭氧在地面沉降成为对流层臭氧的汇，从而保持对流层臭氧的平衡。20 世纪 70 年代，Levy, Crutzen, Chamedies 和 Fishman 等人提出了大气光化学反应是对流层臭氧产生的另一个重要来源。1971 年 Levy 率先提出了对流层 OH 和 HO<sub>2</sub> 自由基产生机理的假说；1974 年 Crutzen 在该假说的基础上做了进一步研究，结果表明清洁大气中光化学反应影响臭氧的产生和分布；随后 Crutzen 和 Chameides 又研究了 CH<sub>4</sub> 在 NO<sub>x</sub> 作用下的催化氧化反应机理；Fishman 等提出了

包括 CO 在内的氧化反应过程。

臭氧污染成因的研究表明，近地面臭氧并不是一次排放的产物，而是由其前体物在紫外辐射的作用发生光化学反应而产生的，因此，国际上臭氧的来源解析均以其前体物的解析入手。早在 20 世纪 90 年代，美国就开展了针对臭氧前体物 VOCs 的来源解析，1996 年 MUKUND 等利用 CMB 模型对美国哥伦布市的 VOCs 源进行了研究，结果发现其主要来源是汽车尾气和有机溶剂的使用。

#### 4.2 国际臭氧污染来源解析工作进展

欧美等国家对于臭氧污染的研究开展较早，已建立较成熟的反映臭氧污染生成、扩散的空气质量模型。目前，美国、欧洲与亚洲等许多国家和地区有关大气污染物的形成、转化和传输、大气物种沉降等来源解析工作一般使用美国环保署开发的大气污染物来源解析的空气质量模型，该模型的开发以美国环保署为主导。自从 1998 年第三代空气质量模型发布并对其进行了全方面的验证之后，CMAQ 等空气质量模型在美国、欧洲与亚洲等许多国家和地区的颗粒物、臭氧等大气污染物的形成、转化和传输、大气物种沉降等方面得到了广泛应用并获得较好的模拟结果。

建立完善的臭氧前体物排放清单是进行臭氧污染控制和管理的基础，以美国为例，发布了国家和区域层面关于臭氧前体物排放清单的编制指南（Emissions Inventory Guidance for Implementation of Ozone and Particulate Matter National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) and Regional Haze Regulations, 2005）。多年的应用情况证明，在美国、加拿大等污染源排放清单较准确的国

家和地区，CMAQ 对臭氧和 PM<sub>2.5</sub> 污染特征的模拟结果较好，

在过去的二十年中，美国环保署不断开发光化学空气质量模型来评估空气污染问题和评估控制策略，目前美国环保署的空气质量建模中心（SCRAM, Support Center for Regulatory Atmospheric Modeling）已经使用光化学模型作为其模拟分析的一部分，针对国家和地区的相关法规的规定，如洁净空气州际规则（CAIR），提供光化学模型的使用，以支持政策和监管决策。

最近十年，美国环保署采用空气质量模型（CAMx）解析了美国各大州各行业的排放对 2010 年和 2015 年臭氧最大 8 小时浓度值未达标城市的相对贡献。该解析模拟考虑了清洁空气州际规则（CAIR）中制定的在未来一年对现有排放中氮氧化物的减排量。

#### **4.3 我国臭氧污染来源解析工作进展**

近十年我国针对近地面臭氧污染和 VOCs 源解析问题的研究引起专家和学者的重视，在区域层面，珠三角、京津冀、长三角和成渝等地区相继开展了一系列臭氧来源解析工作，北京、上海、广州、大连等重点城市也开展臭氧来源解析方面的探索工作。

在臭氧前体物大量排放、气候条件有利臭氧生成的珠三角地区，已进行过大规模的综合观测，并建立起较好的臭氧及前体物监测体系，相关研究单位对珠三角的臭氧污染的来源解析也做了深入的研究。

成渝地区开展的臭氧来源解析工作采用基于观测的模型 OBM（Observational Based Model），分析了成渝地区的臭氧的生成机制以及对臭氧前体物的敏感性。

目前，我国开展臭氧区域性臭氧来源解析的地区主要有珠三角、长三角、京津冀、贵州省和福建省，部分城市也开展了臭氧来源解析工作，据不完全统计，2014年起，西安市（2014年）、佛山市（2015年）、大连市（2016年）、常州市（2017年）、中山市（2017年）、武汉市（2018年）等城市相继开展和正在开展针对本城市臭氧污染的成因分析及防治对策研究。

## 5. 对流层大气臭氧污染形成的物理化学机理

臭氧从地表到对流层顶（大约12-20km）都有分布。一般而言，混合层或地表层以上的臭氧浓度更高，但因健康效应，地表臭氧问题引起更大的关注。对流层臭氧主要是由氮氧化物（NO<sub>x</sub>）、一氧化碳（CO）和挥发性有机物（VOCs）在阳光下的大气光化学反应生成，NO<sub>x</sub>、CO和VOCs也被称为臭氧的前体物。因太阳辐射强度对大气光化学的影响，臭氧浓度往往呈现明显的日变化和季节变化。臭氧峰值往往出现在午后的数小时内。臭氧是大气中的强氧化剂，可能和其它化合物发生反应，生成有毒空气污染物。对流层臭氧也是一种温室气体，同时也会涉及甲烷和其它碳氢化合物的化学反应和清除，从而影响气候变化。

和其它空气污染物类似，臭氧及其前体物的分布，受大气输送和扩散过程的控制，包括风的水平输送（平流输送），水平和垂直方向的扩散（大气边界层）、干沉降等。特定地区的复杂地形如海陆风、山谷风也会有明显影响。臭氧前体物NO<sub>x</sub>和VOCs的浓度也受到排放、输送和扩散过程的控制。臭氧是区域性的空气污染物，NO<sub>x</sub>及VOCs排放源可对几百公里甚至上千公里范围的臭氧生成产生影响。平流

层的臭氧输送也可对对流层臭氧浓度产生影响。

## 5.1 影响臭氧污染的气象及大气物理过程

### 5.1.1 大气辐射对臭氧的影响

许多大气光化学反应是由痕量气态的光解触发，包括很多重要的大气光化学物种，如： $\text{NO}_2$ ， $\text{O}_3$ ， $\text{HCHO}$ ， $\text{CH}_3\text{CHO}$ ， $\text{HONO}$ ， $\text{NO}_3$  自由基和  $\text{H}_2\text{O}_2$  等。不同分子的光解，因其分子结构和键能的不同，取决于其与特定能量光子相遇的概率。

大气光化学物种的光化学通量，即从各个方向照射到某一体积空气的辐射通量。光化学通量与太阳入射光强度有关，但不等同于太阳入射光强度。分子的光解系数是由某一波长的光化学通量和分子吸收截面积决定。

氧气和臭氧几乎吸收了所有小于 290 nm 的太阳入射辐射，同时在 300–800 nm 范围，大气吸收比较弱，形成光谱“透明”窗口。大约 40% 的太阳能集中在 400–700 nm。水汽的吸收比较复杂，且大部在太阳入射和地球长波辐射 800–2000 nm 的重合区间。

大气光解反应是太阳能转化成激发和分解化学物种的化学能的过程。大气光解反应的强弱可以用大气光解系数或 J-value 描述。

$$J_i = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) \sigma_i(\lambda) \phi_i(\lambda) d\lambda$$

这里  $J_i(\text{min}^{-1})$  是光解常数， $F(\lambda)$  是光化通量（光子/（ $\text{cm}^2 \text{min nm}$ ））， $\sigma_i(\lambda)$  是  $i$  分子的吸收横截面积（ $\text{cm}^2/\text{分子}$ ）， $\phi_i(\lambda)$  是光解反应的量子产率（分子/光子）， $\lambda$  是波长（nm）。

### 5.1.2 气候类型、天气系统以及风、云量对臭氧的影响

臭氧的生成及浓度分布，受天气条件的影响很大。风场和边界层，会影响臭氧及其前体物的浓度分布和区域输送，而辐射（云量）的变化，则影响臭氧生成光化学反应的强弱。我国幅员辽阔，气候类型复杂，跨温带、亚热带和热带三个气候区，大部分地区受东亚季风的控制，是世界著名的季风区，季节气象条件的变化具有一定的规律性，比如北方地区往往夏季是臭氧污染最重的季节，而南方地区则可能出现全年的双峰。不同年份气象条件的异常（对气候平均状况的偏离），也往往会导致出现异常的臭氧污染。

影响臭氧及其前体物在大气中的分布包括不同尺度的天气系统。例如气旋和反气旋；水平风的平流输送。温度、湿度、云以及降水通过改变太阳辐射的强度，对臭氧生成的光化学过程产生也很大影响。

季节性重要的天气过程包括锋面、温带气旋和反气旋，热带气旋及热带风暴，副热带高压与南亚高压，寒潮、低温连阴雨、梅雨、高温、秋雨。其中，梅雨和高温的强度和持续时间对臭氧污染的影响很大。

### 5.1.3 中尺度气象系统的影响

和其它空气污染物一样，臭氧及其前体物可以被风输送到下风向。大城市区域的臭氧前体物和生成的臭氧可以在下风向形成高浓度的“烟流”，在数百公里范围造成臭氧污染。气象条件，包括受下垫面影响产生的小尺度环流（山谷风、海陆风、城市热岛等），地形障碍等物理因素结合当地的大气化学特征，可以导致不同城市臭氧浓度的差异。

垂直方向的对流过程和湍流扩散可将臭氧及其前体物向上或向下输送。因臭氧空中浓度可能高于地表，而氮氧化物和 VOCs 则因排放原因往往在地表浓度较高，因此在边界层和其上的自由对流层之间的相互影响对臭氧的浓度分布和形成十分重要。一般而言，自由对流层的风速高于地表，夜间边界层以上往往存在夜间低空急流，空中的输送加大了臭氧污染影响的区域范围。如果空中的臭氧浓度较高，则会在白天的对流边界层中被带到地表。

#### 5.1.4 大气边界层和复杂地形的影响

大气边界层，通过影响大气扩散能力，特别是垂直方向的大气扩散能力，对臭氧及其前体物的浓度分布有着巨大影响。

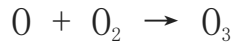
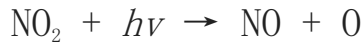
由于空中的臭氧有可能存在高值，以及海面臭氧干沉降速度很小，白天对流边界层上下交换，夜间残留层和夜间边界层对臭氧及其前体物垂直分布的影响。

此外，山谷风，海陆风等复杂地形和局地环流在臭氧空间分布和输送往往起重要作用。

#### 5.2 臭氧生成的大气光化学过程

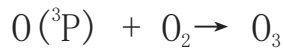
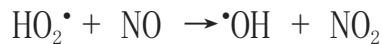
对流层臭氧主要是由  $\text{NO}_x$ 、CO 和 VOCs 在阳光下的光化学反应生成。甲烷也是臭氧的重要前体物，其浓度在过去一个世纪一直在升高。全球臭氧背景值主要是受到一氧化碳和甲烷的贡献。在大多数靠近城市和人类活动的情况下，甲烷和一氧化碳的臭氧生成贡献往往可以忽略，因此可以只考虑非甲烷总烃 (Non-Methane VOC, NMVOC)。

在对流层中， $\text{O}_3$ ，NO 和  $\text{NO}_2$  之间快速反应，形成一个近似稳态的平衡：

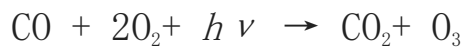


这一反应循环并没有净的环境臭氧生成效应。但是在 CO 和 VOCs 存在的条件下，则会有更多的臭氧产生。

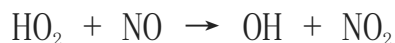
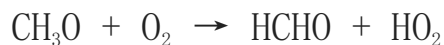
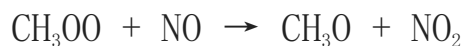
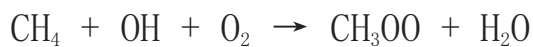
CO-O<sub>3</sub> 生成反应首先由 OH 自由基的反应产生，生成过氧自由基 HO<sub>2</sub>，HO<sub>2</sub> 进一步和 NO 反应生成 NO<sub>2</sub>，而 NO<sub>2</sub> 光解生成一个新的臭氧：



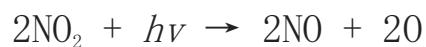
上述反应的净效果可以表达为：



对流层大气臭氧的生成几乎全部是 VOCs 氧化的结果。涉及 VOCs 的大气光化学反应比 CO 氧化生成 O<sub>3</sub> 的过程要复杂的多，但 NO 被过氧自由基的氧化过程仍然是臭氧生成的关键反应。以甲烷为例，甲烷及中间产物被 HO<sub>x</sub> 的氧化过程提供了 NO 转化成 NO<sub>2</sub> 且不损失 O<sub>3</sub> 的途径：



同样，考虑 NO<sub>2</sub> 的光解：





一个甲烷分子氧化的净反应形成了 2 个臭氧分子：



对流层非甲烷挥发性有机物的种类十分繁多，烷烃、烯烃、芳香烃、含氧有机物和天然源排放的臭氧生成大气化学机理十分复杂。

## 6. 基于空气质量模型的臭氧来源解析方法说明

### 6.1 臭氧与前体物敏感性分析

#### 6.1.1 方法简介

敏感性分析技术是用来研究大气中某个要素（如排放源）改变时，大气系统（如污染物浓度）如何响应。通过计算出的敏感因子，可以直接评估出臭氧对前体物排放源削减的有效性。使用空气质量模式进行敏感性研究可以分成两类：一种是直接（前向）敏感性分析方法，比如强力削减法（Brute force method）、ADIFOR 法、去耦直接法（Decoupled Direct Method）；另一种是后向敏感性方法，比如伴随模式法（Adjoint）。直接敏感性分析方法是在模型中对某一个模型参数进行扰动，随着模式运行，得到该扰动对空气质量在未来任一时刻的影响，即空气质量对所选扰动的敏感性。因此该技术可以用来计算大气中臭氧浓度与其生成前体物源排放之间的定量关系：

$$S_j = \frac{\partial C_{\text{O}_3}}{\partial p_j}$$

以上公式中  $C_{\text{O}_3}$  代表大气中臭氧浓度， $p_j$  代表不同的排放源（可以来自不同区域或者来自不同种类）。

去耦直接法 (DDM) 是模型中一种常用的前向敏感性分析方法, 可以计算出半标准化 (semi-normalized) 的敏感因子:

$$S_{ij}^* = \tilde{p}_j \frac{\partial C_i}{\partial p_j} = \tilde{p}_j \frac{\partial C_i}{\partial (\epsilon_j \tilde{p}_j)} = \frac{\partial C_i}{\partial \epsilon_j}$$

式中  $\tilde{p}_j$  代表源排放量的原始值, 而  $\epsilon_j$  代表了削减百分比 (值在 0-1 之间)。DDM 计算出的敏感性参数的单位与污染物浓度的单位一致, 已经被加载到国际上通用的三维网格化化学传输模型 CMAQ 和 CAMx 中。

通过 DDM 计算敏感因子, 可以直观的得出臭氧浓度对排放源削减的有效性。比如: 如果  $S_{03j}^* > 0$ , 说明对排放源 j 的削减能有效的降低污染物臭氧的浓度; 反之, 如果  $S_{03j}^* < 0$ , 则说明削减源 j 的排放非但无效, 反而会加重臭氧的污染。

### 6.1.2 应用案例

以 DDM 方法为例, 通过 CAMx-DDM 模拟了 2015 年 6 月全国臭氧对 NOx 和 VOCs 的敏感性 (图 6-1)。从结果可以看出, 京津冀、长三角、珠三角和成渝地区等城市群与城市近郊区臭氧污染与 VOCs 排放和大气浓度呈显著的正相关关系并与 NOx 呈负相关, 臭氧浓度随 VOCs 浓度的下降而减少, 随 NOx 浓度的降低而上升, 即处于臭氧生成的 VOCs 控制区。在远郊区和背景地区, NOx 浓度较低而 VOCs 浓度相对过量, 臭氧浓度水平对 NOx 十分敏感, 表现出显著的正相关, 与 VOCs 呈弱的正相关, 臭氧浓度随 NOx 减少而下降, 即处于臭氧生成的 NOx 控制区。

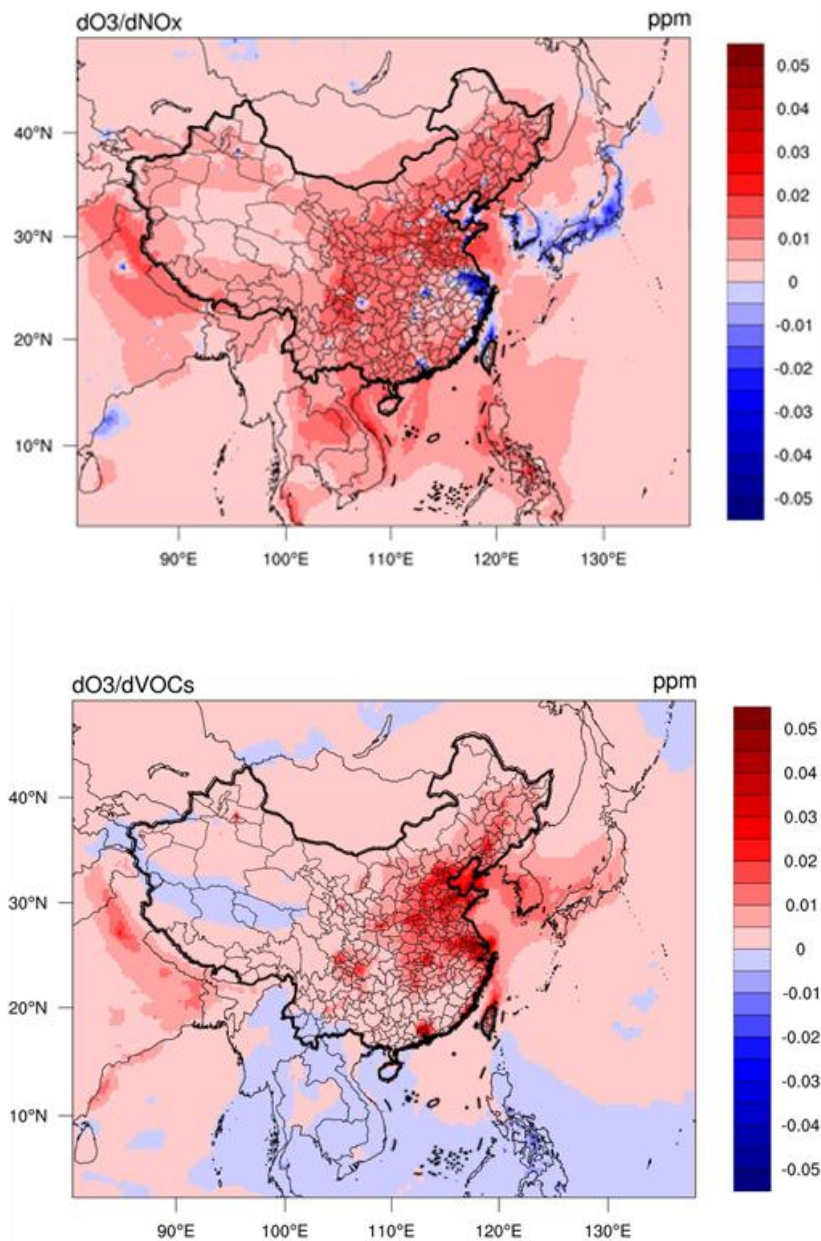


图 6-1 2015 年 6 月全国臭氧浓度对 NO<sub>x</sub> 排放的敏感性（上）和对 VOCs 排放的敏感性（下）

其次，通过计算得出的敏感因子，可以对不同区域或不同种类的排放源做敏感性分析，从而得出排放削减的优先顺序。比如：如果  $S_{O_3,1} > S_{O_3,2}$ ，就说明削减排放源 1 比削减排放源 2 能更有效的控制臭氧。因此，可以以此为依据建立起对不同地区或不同种类排放源减排重要性列表。

## 6.2 源-受体贡献分析：臭氧来源解析源追踪方法

### 6.2.1 方法简介

臭氧污染物源解析技术是以污染源示踪的方式获取有关臭氧及其前体物生成（或排放）和消耗的信息，并统计不同地区、不同类型的臭氧生成前体物对臭氧生成的贡献量，同时还对已生成的臭氧进行示踪，因此可以分析本地生成和外部传输臭氧的占比，统计不同地区、不同种类的前体物对环境中臭氧生成的贡献量。

以 CAMx-OSAT 臭氧来源解析技术为例，OSAT 对臭氧生成前体物  $\text{NO}_x$  和 VOCs 来源解析的方法如下：

$$N_i^{new} = N_i^{old} + \Delta \text{NO}_x \times \frac{N_i^{old}}{\sum N_i^{old}}$$
$$V_i^{new} = V_i^{old} + \Delta \text{VOC} \times \frac{V_i^{old} \times k\text{OH}_i}{\sum V_i^{old} \times k\text{OH}_i}$$

式中，N 代表  $\text{NO}_x$  的示踪物； $\Delta \text{NO}_x$  代表示踪过程  $\text{NO}_x$  的变化量；V 代表 VOCs 的示踪物； $\Delta \text{VOC}$  代表示踪过程 VOC 的变化量，并且通过与 OH 自由基的反应速率常数来区分不同源区或行业的 VOCs 示踪物的反应活性。

在对臭氧的源解析中，模式首先区分臭氧生成是  $\text{NO}_x$  控制还是 VOCs 控制，如果为  $\text{NO}_x$  控制，则追溯不同源区或行业  $\text{NO}_x$  排放对受体点臭氧生成的贡献 ( $\text{O}_3\text{N}$ )； $\text{PO}_3$  代表示踪过程臭氧的生成量；如果为 VOCs 控制，则追溯不同源区或行业 VOCs 排放对受体点臭氧生成的贡献 ( $\text{O}_3\text{V}$ )，并在示踪过程中同时考虑 VOCs 的最大增量反应因子 (MIR) 来区分不同 V 系示踪物的反应活性。

$$O_3N_i^{new} = O_3N_i^{old} + PO_3 \times \frac{N_i^{old}}{\sum N_i^{old}}$$

$$O_3V_i^{new} = O_3V_i^{old} + PO_3 \times \frac{V_i^{old} \times MIR_i}{\sum V_i^{old} \times MIR_i}$$

### 6.2.2 应用案例

利用空气质量模型 CAMx 中的臭氧源解析技术 (OSAT) 将全国划分为 24 个模拟源区, 并以京津冀地区的北京为例, 对其中心城区所在的网格点 2015 年 6 月模拟的最大 8 小时臭氧进行了来源解析 (臭氧来源包含 3 部分: 外部生成的臭氧, 外部前体物传输至本地生成的臭氧和外部传输的前体物在传输过程中生成的臭氧)。

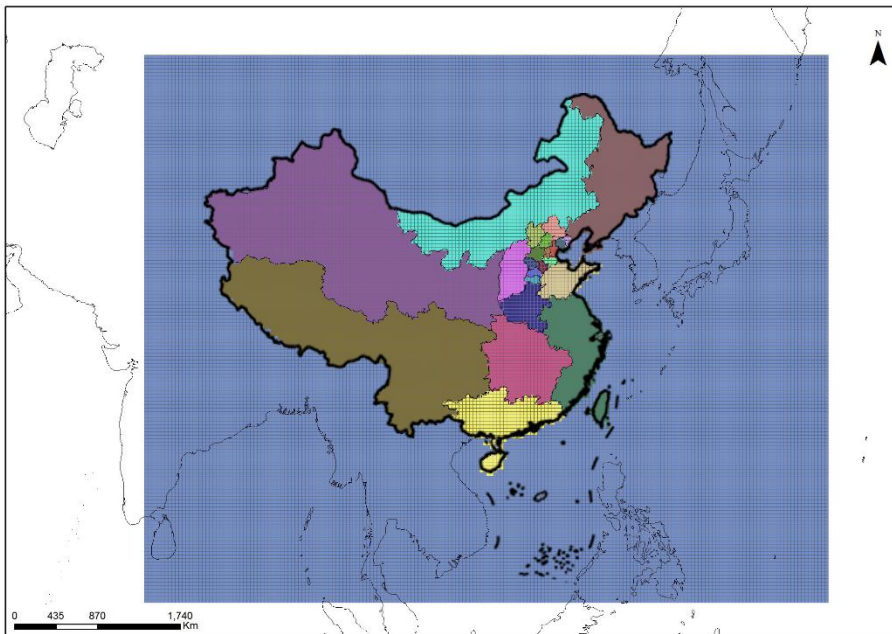


图 6-2 CAMx-OSAT 模型区域来源贡献分区图

如表 6-1 所示, 河北传输的臭氧对北京贡献近 25%, 山东传输的臭氧对北京贡献近 14%, 天津传输的臭氧对北京贡献近 4%, 山西、内蒙、河南、东北、华东地区传输的臭氧对北京贡献为 3-6%。可见臭氧区域间的传输贡献的重要性。

表 6-1 2015 年 6 月不同区域间臭氧传输对北京的贡献 (%)

城市	对北京贡献
北京	27.2
天津	4.1
保定	4.7
沧州	2.8
承德	0.9
邯郸	1.8
衡水	2.6
廊坊	4.1
秦皇岛	0.5
石家庄	2.0
唐山	2.3
邢台	1.4
张家口	1.8
山西	3.5
内蒙	4.9
山东	13.7
河南	4.9
东北	6.1
华东	4.5
华中	0.9
华南	0.2
西南	0.2
西北	1.7

## 6.3 源-受体减排情景分析：强力削减法

### 6.3.1 方法描述

强力削减法（Brute-Force Method）也是敏感性分析方法的一种。其通过直接削减臭氧前体物排放，将重新模拟得到臭氧浓度与基础排放情形下的模拟浓度进行对比，从而衡量臭氧对前体物排放的敏感性大小。强力削减法在各类空气质量模型中可以直接通过调节源排放进行操作，无需在模式系统中增加特定敏感性分析模块，但如用来计算敏感性最主要的缺点为计算量大，且在较小的调控范围内产生的系统误差较大，因此多用于臭氧控制情景下的减排效果评估

$$S = \frac{(O_3)_{\text{减排}} - (O_3)_{\text{基础}}}{E_{\text{减排}} - E_{\text{基础}}}$$

通过强力削减法直接削减臭氧前体物排放，将减排情景下得到臭氧模拟浓度与基础排放情景下的模拟浓度进行对比，从而评估减排效果。

### 6.3.2 应用案例

王雪松等（2010）利用 WRF-CMAQ 模式通过强力法对 2004 年 10 月珠三角区域的臭氧进行了三种减排情景分析，即人为源的  $\text{NO}_x$  单独减排 25%、人为源 VOCs 单独减排 25%、以及两者同时减排 25%。结果显示，单独减排  $\text{NO}_x$  反而会使珠三角中部、珠江口周边地区的臭氧浓度升高，VOCs 单独减排能使整个区域臭氧浓度下降，两者同时减排情景中臭氧浓度在整个区域总体上呈下降趋势，但珠江口周边地区的臭氧浓度有所增加（图 6-3）。

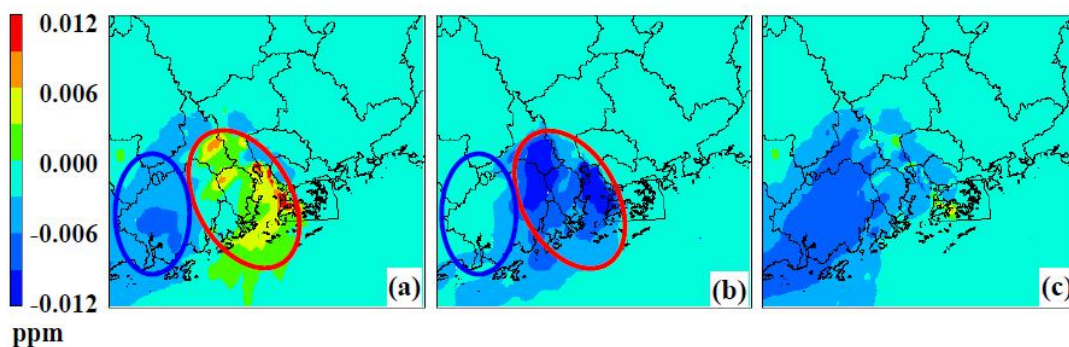


图 6-3 减排情景下臭氧浓度值变化：(a) 人为源  $\text{NO}_x$  减排 25%；(b) 人为源 VOCs 减排 25%；(c) 人为源  $\text{NO}_x$  和 VOCs 同时减排 25%（来源：Wang et al., 2010）

## 7. 基于观测的臭氧来源解析方法说明

外场观测作为一种重要的研究手段可以直接给出臭氧及其前体物的分布和变化，辅以一定的数据分析方法，即可行之有效地回答有关区域传输/本地贡献、以及臭氧与前体物关系这两个关键科学问题，因而被广泛应用。

### 7.1 外地传输臭氧的定量方法

任一特定地点的臭氧浓度均可看作外地传输臭氧浓度和本地光化学生成的臭氧浓度之和。量化外地传输臭氧的定量方法主要有背景点测量法、TCEQ 区域背景臭氧估算法和主成分分析法。

#### 7.1.1 背景点测量法

背景点测量法指选择区域背景站点进行监测，将测得的臭氧浓度作为区域背景浓度。该方法通常选择目标区域主导风向的上风向作为区域背景站点，假设上风向气团没有受到本地排放影响，可以反映外界输入的区域臭氧浓度。在实际应用中，通常在上风向背景点和目标区域的污染站点开展同步观测，将背景点的臭氧浓度作为外地传输的



区域背景臭氧，而污染站点与背景点的差值作为本地生成臭氧。

TCEQ 法是美国德克萨斯州环境质量委员会（Texas Commission on Environmental Quality）在背景点测量法的基础上提出的，因而得名。针对发展成熟的臭氧监测网络，可以将所有监测站点的臭氧日最大八小时滑动平均的最小值作为外地传输臭氧，臭氧日最大八小时滑动平均的最大值作为该区域的最大臭氧浓度，而臭氧日最大八小时滑动平均的最大与最小值之差则可以反映本地前体物排放的臭氧生成能力。

### 7.1.2 主成分分析法

主成分分析法（Principal Component Analysis; PCA）也是一种基于空气质量监测网络（或多个监测站点）数据分析的外地传输臭氧评估方法。PCA 是一种常见的多元统计分析方法，其在损失很少信息的前提下将多个指标转化为少数互不相关的综合因子，从而达到“降维”的目的，被广泛应用于气象学和空气污染来源解析研究中。运用 PCA 估算外地传输臭氧浓度，其核心思想在于假设研究区域中的任一站点都受到了区域性输入气团的影响，因此可以将外地传输臭氧作为一个因子提取出来。对多个站点的臭氧监测数据进行主成分分析，即可把代表外地传输臭氧的因子提取出来（实践证明“外地传输”通常是最主要的因子），其后可以根据因子载荷和因子得分等计算获得外地传输臭氧浓度。

主成分分析法同样需要空气质量监测网络（或多个监测站点）的大量监测数据，作为一种典型的统计学分析方法，主成分分析法对样本量有较高要求，理论上站点数量和数据完整性越高越好，根

据多元统计分析对数据量的要求，建议在实际运用中站点数量不要少于 10 个。此外，站点的区域分布也应尽量广泛，以在一定程度上排除复杂气象条件和局地环流的干扰。主成分分析法的监测站点分析运算略嫌复杂，且受到 PCA 统计分析自身不确定性的影响。

表 7-1 总结了背景点测量法、TCEQ 和 PCA 法的优缺点和适用条件。总体上，三种方法都是行之有效的区域背景臭氧评估方法，各具特点。

表 7-1 基于观测的区域背景臭氧定量方法对比

方 法	长 处	不 足	适用条件
背景点测量法	最为直接简便 运行成本较低 无需复杂的数据运算	易受气象条件变化干扰 不确定性较大	无完善的区域空气质量监测网络
TCEQ 方法	较为简单便捷 结果较为可靠	受局地气象条件影响 对监测站点的数量、区域分布代表性、监测数据的完整性有较高要求	适用于城市和区域背景站的长期监测数据
主成分分析法	一定程度上可排除复杂气象条件和局地环流的干扰	分析运算略复杂 统计方法的不确定性	适用于发展成熟的空气质量监测网络，且有长期监测数据

## 7.2 基于观测的臭氧敏感性分析方法

常用的臭氧敏感性分析方法包括相对增量反应活性（RIR）、臭氧等浓度曲线（EKMA）等其他方法。

### 7.2.1 相对增量反应活性

RIR 的计算需要借助 OBM 模型，最重要的核心概念是臭氧生成潜势（ $P_{O_3-NO}$ ）、增量反应性（IR）和相对增量反应性（RIR）。

臭氧生成潜势  $P_{O_3-NO}$  是利用OBM模型计算出白天（07:00到19:00）12个小时内生成的臭氧生成量。将NO消耗O<sub>3</sub>的量也进行考虑是因为城市大气中NO与O<sub>3</sub>反应生成NO<sub>2</sub>，而NO<sub>2</sub>光解是臭氧的潜在来源。

增量反应性IR代表单位含量前体物浓度的变化所造成臭氧生成潜势的变化，定义式如下：

$$IR(X) = \frac{P_{O_3-NO}(X) - P_{O_3-NO}(X - \Delta X)}{\Delta S(X)}$$

其中，X代表某个特定前体物组分， $\Delta S(X)$ 是假设的源效应的变化， $\Delta X$ 是由于假设的源效应变化造成前体物X浓度的变化量。

相对增量反应活性RIR表示的是变化的百分比同特定物种源变化百分比的比率，计算公式如下，可以帮助我们判断在观测时刻臭氧生成的贡献因素。

$$RIR(X) = \frac{\frac{P_{O_3-NO}(X) - P_{O_3-NO}(X - \Delta X)}{P_{O_3-NO}(X)}}{\frac{\Delta S(X)}{S(X)}}$$

可以通过多种情景的模拟计算，获取相对增量反对活性(RIR)。情景1：基于实际观测数据；情景2：保持其他条件不变，假定NO<sub>x</sub>降低一定比例（例如10%）；情景3：保持其他数据不变，假定VOCs整体降低一定比例（例如10%）。通过情景2与情景1之间的比较，计算NO<sub>x</sub>的RIR；通过情景3与情景1之间的比较，计算VOCs的RIR。同理，也可以针对特定的VOCs组分，计算其RIR。

当RIR为正时，表示削减该前体物时可以降低臭氧浓度，反之则表示削减该前体物会导致臭氧的升高。RIR的数值越大，则表示臭氧对该前体物越敏感。

### 7.2.2 臭氧等浓度曲线法（EKMA 曲线）

对于不同初始浓度的  $\text{NO}_x$  和  $\text{VOCs}$ ，都可以通过模型模拟得到一个  $\text{O}_3$  生成的最大值，用此峰值与初始  $\text{NO}_x$  和  $\text{VOCs}$  浓度作图，就可以绘出臭氧等浓度曲线。由于每个地区臭氧前体物组成以及气象条件的差异，EKMA 曲线有所差异，需要根据本地特征进行模拟计算。

通过实测臭氧前体物浓度与 EKMA 曲线的比较，就可以识别相应时间臭氧生成对应的前体物控制区，为前体物的控制方向提供依据。

### 7.2.3 光化学指示剂比值法

通过一些物种浓度的比值，可以初步判断臭氧生成的敏感性区域。例如，当  $\text{VOCs}/\text{NO}_x$  比值（体积比， $\text{VOCs}$  以 C 计）小于临界值（例如：5.5）时，减少  $\text{NO}_x$  有利于  $\text{O}_3$  的生成，属于  $\text{VOCs}$  控制区；当  $\text{VOCs}/\text{NO}_x$  比值大于临界值时，减少  $\text{NO}_x$  可以抑制  $\text{O}_3$  的生成，属于  $\text{NO}_x$  控制区；当  $\text{VOCs}/\text{NO}_x$  比值接近临界值时，处在过渡区内。此外，还可以采用  $\text{O}_3/(\text{NO}_y-\text{NO}_x)$ 、 $\text{HCHO}/\text{NO}_y$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$  作为臭氧生成敏感性的指示剂，在  $\text{NO}_x$  控制区内，上述比值较大；而在  $\text{VOCs}$  控制区内，上述比值较小；在过渡区内， $\text{O}_3/(\text{NO}_y-\text{NO}_x)=8-10$ ， $\text{HCHO}/\text{NO}_y=0.2-0.39$ ， $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3=0.25-0.6$ 。

## 7.3 挥发性有机物监测方法

挥发性有机物监测应至少包含 57 种  $\text{C}_2-\text{C}_{12}$  的非甲烷烃类组分（PAMS）（表 7-2），各地根据地区污染排放特点及技术能力，可以增加醛酮类、卤代烃、萜烯、含氮有机物等组分监测，相应组分可参考《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》（环办监测函〔2017〕2024 号）。

表 7-2 57 种 C2-C12 的非甲烷烃类组分 (PAMS) 列表

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS 号	种别
1	乙烯	Ethylene	74-85-1	烯烃
2	乙炔	Acetylene	74-86-2	炔烃
3	乙烷	Ethane	74-84-0	烷烃
4	丙烯	Propylene	115-07-1	烯烃
5	丙烷	Propane	74-98-6	烷烃
6	异丁烷	Isobutane	75-28-5	烷烃
7	正丁烯	1-Butene	106-98-9	烯烃
8	正丁烷	n-Butane	106-97-8	烷烃
9	顺-2-丁烯	cis-2-Butene	590-18-1	烯烃
10	反-2-丁烯	trans-2-Butene	624-64-6	烯烃
11	异戊烷	Isopentane	78-78-4	烷烃
12	1-戊烯	1-Pentene	109-67-1	烯烃
13	正戊烷	n-Pentane	109-66-0	烷烃
14	反 2-戊烯	trans-2-Pentene	646-04-8	烯烃
15	2-甲基 1,3-丁二烯	Isoprene	78-79-5	烯烃
16	顺-2-戊烯	cis-2-Pentene	627-20-3	烯烃
17	2,2-二甲基丁烷	2,2-Dimethylbutane	75-83-2	烷烃
18	环戊烷	Cyclopentane	287-92-3	烷烃
19	2,3-二甲基丁烷	2,3-Dimethylbutane	79-29-8	烷烃
20	2-甲基戊烷	2-Methylpentane	107-83-5	烷烃
21	3-甲基戊烷	3-Methylpentane	96-14-0	烷烃
22	1-己烯	1-Hexene	592-41-6	烯烃
23	正己烷	n-Hexane	110-54-3	烷烃
24	2,4-二甲基戊烷	2,4-Dimethylpentane	108-08-7	烷烃
25	甲基环戊烷	Methylcyclopentane	96-37-7	烷烃
26	苯	Benzene	71-43-2	芳香烃

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS 号	种别
27	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	烷烃
28	2-甲基己烷	2-Methylhexane	591-76-4	烷烃
29	2,3-二甲基戊烷	2,3-Dimethylpentane	565-59-3	烷烃
30	3-甲基己烷	3-Methylhexane	589-34-4	烷烃
31	2,2,4-三甲基戊烷	2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1	烷烃
32	正庚烷	n-Heptane	142-82-5	烷烃
33	甲基环己烷	Methylcyclohexane	108-87-2	烷烃
34	2,3,4-三甲基戊烷	2,3,4-Trimethylpentane	565-75-3	烷烃
35	2-甲基庚烷	2-Methylheptane	592-27-8	烷烃
36	甲苯	Toluene	108-88-3	芳香烃
37	3-甲基庚烷	3-Methylheptane	589-81-1	烷烃
38	正辛烷	n-Octane	111-65-9	烷烃
39	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	芳香烃
40	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	芳香烃
41	间二甲苯	m-Xylene	108-38-3	芳香烃
42	正壬烷	n-Nonane	111-84-2	烷烃
43	苯乙烯	Styrene	100-42-5	芳香烃
44	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	芳香烃
45	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	芳香烃
46	正丙苯	n-Propylbenzene	103-65-1	芳香烃
47	1-乙基-2-甲基苯	o-Ethyltoluene	611-14-3	芳香烃
48	1-乙基-3-甲基苯	m-Ethyltoluene	620-14-4	芳香烃
49	1,3,5-三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	芳香烃
50	对乙基甲苯	p-Ethyltoluene	622-96-8	芳香烃
51	癸烷	n-Decane	124-18-5	烷烃
52	1,2,4-三甲苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	芳香烃
53	1,2,3-三甲苯	1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8	芳香烃

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS 号	种别
54	1,3-二乙基苯	m-Diethylbenzene	141-93-5	芳香烃
55	对二乙苯	p-Diethylbenzene	105-05-5	芳香烃
56	十一烷	n-Undecane	1120-21-4	烷烃
57	十二烷	n-Dodecane	112-40-3	烷烃

VOCs 监测可以采用手工监测和在线监测相结合的方式。监测点位应优先选择国家或省市级环境空气质量监测点，周边无明显 VOCs 排放源，且对所在城市 VOCs 排放特征有较好的代表性。

#### 7.4 臭氧生成关键 VOCs 前体物识别

大气 VOCs 种类繁多，各组分之间的化学反应活性和反应机制差异十分大，对臭氧的生成贡献也不同，目前常用臭氧生成潜势识别关键 VOCs 前体物。

最大增量反应活性 (Maximum Incremental Reactivity, MIR) 表示在给定的 VOCs 气团中，增加单位量的 VOCs 所产生的 O<sub>3</sub> 浓度的最大增量。通过 MIR 可以计算各 VOCs 最大生成臭氧的能力，即臭氧生成潜势 (Ozone Formation Potentials, OFP)。臭氧生成潜势较高的 VOC 组分需要优先进行控制。

$$OFP_i = [VOCs]_i \times MIR_i$$

但基于最大增量反应活性计算的臭氧生成潜势考虑的是臭氧生成的最理想情况，与实际环境特征有所差异，会高估臭氧的生成。根据 OBM 模型可以基于实测数据得到当地各种 VOCs 的增量反应活性 (Incremental Reactivity, IR)。通过增量反应活性和各 VOCs 浓度计算的基于实际情况的臭氧生成潜势 (OFP<sub>real</sub>) 可以更加准确的反

映当地臭氧生成途径，识别关键前体物。

## 7.5 基于受体模型的 VOCs 来源解析及臭氧来源解析方法

### 7.5.1 VOCs 来源解析

目前常用的 VOCs 来源解析方法有正交矩阵因子分析模型 (PMF) 和化学质量平衡模型 (CMB)，可选用的模型有 EPA PMF5.0，CMB8.2 等，使用方法及要求可参考软件的对应说明文件。

在利用 PMF 进行 VOCs 的来源解析时，应考虑 VOCs 活性物种的损耗，将 VOCs 的观测数据利用以下公式转换为初始浓度数据：

$$[VOC_i]_0 = [VOC_i]_t / \exp(-k_i[OH]\Delta t) \quad (1)$$

$$\Delta t = \frac{1}{[OH] \times (k_C - k_B)} \times (\ln\left\{\frac{[C]}{[B]}\right\}_{t=t_0} - \ln\left\{\frac{[C]}{[B]}\right\}_{t=t}) \quad (2)$$

其中，各参数含义如下： $[VOC_i]_t$ ：VOC<sub>i</sub> 体积分数的观测值； $[VOC_i]_0$ ：VOC<sub>i</sub> 体积分数的初始值；B，C：从同一污染源排出的一次碳氢化合物 HC<sub>B</sub> 和 HC<sub>C</sub>； $k_i$ ：VOC<sub>i</sub> 的 OH 自由基反应速率常数； $k_B$ ：HC<sub>B</sub> 的 OH 自由基反应速率常数； $k_C$ ：HC<sub>C</sub> 的 OH 自由基反应速率常数； $[OH]$ ：OH 自由基的体积分数； $\Delta t$ ：反应时间； $(\frac{[C]}{[B]})_{t=t_0}$ ：HC<sub>C</sub> 和 HC<sub>B</sub> 的初始体积分数之比； $(\frac{[C]}{[B]})_{t=t}$ ：t 时刻 HC<sub>C</sub> 和 HC<sub>B</sub> 的体积分数之比。在确定 B 与 C 时，B 与 C 最好要具有同源性且具有明显的光化学老化的现象，比如可以看到明显的日变化特征和在昼间有明显的浓度的降低。

### 7.5.2 臭氧来源解析

根据 VOCs 来源解析的结果，可以进一步评估臭氧来源。根据每一个来源因子对各 VOCs 组分浓度的贡献及该组分的最大增量反应活



性（MIR）或增量反应性（IR），可以计算该来源的臭氧生成潜势，进而计算各类源对臭氧生成潜势的贡献。

$$OFP_i = \sum_j [VOC]_{i,j} \times MIR_j$$

$OFP_i$ 即第  $i$  个源的臭氧生成潜势， $[VOC]_{i,j}$  是第  $i$  个源中物种  $j$  的浓度， $MIR_j$  是物种  $j$  的 MIR。

## 8. 臭氧前体物排放清单要求与特征分析说明

臭氧前体物源排放清单是根据排放因子及活动水平估算氮氧化物、大气挥发性有机物等污染物的排放量，据此排放量识别对环境空气中臭氧有贡献的主要排放源。

### 8.1 氮氧化物源排放清单建立方法

目前，我国没有氮氧化物源排放清单编制指南，分类方式也没有完全统一。在做臭氧来源解析时，为了和大气挥发性有机物源排放清单匹配，对氮氧化物分类做了调整，共包括化石燃料固定燃烧源、工艺过程源、溶剂使用源、移动源、储运运输源、废弃物处理源、生物质燃烧源和其他排放源等八类。

氮氧化物排放清单编制具体方法分别为：固定燃烧源和工艺过程源参考《大气可吸入颗粒物一次源排放清单编制技术指南（试行）》；移动源参考《道路机动车大气污染物排放清单编制技术指南（试行）》和《非道路移动源大气污染物排放清单编制技术指南（试行）》；生物质燃烧源参考《生物质燃烧源大气污染物排放清单编制技术指南（试行）》。调查各类排放源的排放特征（包括位置、排放高度、燃料消耗、工况、控制措施等），根据排放因子和活动水平确定排放源的排放量，建立排放源清单。排放因子应通过

实测或文献调研获取，可参考《工业污染物产生和排放系数手册》及常用的国内实测排放因子数据。基于上述工作可获得各类源氮氧化物排放总量。

各地根据地区污染排放特点及技术能力，至少要对当地主要氮氧化物排放行业进行排放因子实测，对活动水平进行调研，将清单进行尽可能的本地化，以便科学支撑臭氧来源解析。

## **8.2 人为源挥发性有机物源排放清单建立方法**

将 VOCs 排放源划分为化石燃料燃烧源、工艺过程排放源、溶剂使用源、移动源、生物质燃烧源五类。挥发性有机物排放清单建立按照《大气挥发性有机物源排放清单编制技术指南》（试行）（公告 2014 年第 55 号）。依据挥发性有机物排放清单可获得挥发性有机物排放总量；同时基于挥发性有机物排放源成分谱，获得不同种类挥发性有机物的排放量。

各地根据地区污染排放特点及技术能力，至少要对当地主要挥发性有机物排放行业进行排放因子实测，对活动水平进行调研，将清单进行尽可能的本地化，以便科学支撑臭氧来源解析。有条件的城市，尽可能测定重点行业典型排放源的 VOCs 分物种排放因子。

## **8.3 天然源挥发性有机物排放量估算**

天然源 VOCs 排放，又称生物源 VOCs，是指植被在代谢过程中排放到大气中的多种 VOCs，以高活性的异戊二烯和萜烯类为主，成为全球大气化学和区域空气污染中重要的 VOCs 排放源。目前，天然源 VOCs 排放主要采用模式计算生成，如，美国国家大气研究中心研发的 MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)

模式，在全球及各区域都有最广泛的应用，产生高时空分辨率的全球和区域天然源 VOCs 排放量。MEGAN 模式计算，它由 WRF 提供气象条件，植被类型的分布采用了 MODIS 最新的反演结果，也可结合当地的实际植被状况，计算中考虑了光照、温度、湿度、叶面积指数、叶龄以及土壤湿度效应等方面的订正，排放因子综合考虑了全球植被类型和所处不同地理位置的差异等因素，空间分辨率大于 30s。由 MEGAN 计算的天然源 VOC 排放可提供逐时的高分辨排放，时间和空间上都具较高的分辨率，还可以根据当地实际状况更正植被类型和排放因子。

#### (1) 基本原理

用 MEGAN 估算天然源排放 VOCs，基本思想是通过标准化排放因子加订正因子的方式来估算排放量，公式如下：

$$\text{Emission} = [\varepsilon][\gamma][\rho]$$

这里  $\varepsilon$  ( $\text{mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ ) 是排放因子， $\gamma$  是排放活动因子标准化率， $\rho$  是冠层内 VOCs 产生和消耗因子。通过标准化排放因子加订正因子的方式来估算排放量。

#### (2) 排放输入条件

模型的主要输入条件最新和最高空间分辨率的植被类型、叶面积指数、排放因子作为 MEGAN 输入条件，空间分辨率达到 30s。植被类型、叶面积指数均由最新的 MODIS 结果产出。实际工作中可以根据当地实际状况更正植被类型和排放因子。

排放因子利用了全球 90 个站点的野外观测以及 80 个实验室的研究结果，中国地区 30s 排放因子由 Klingere 实测确定，采样站点

包括内蒙古（温带），长白山（北温带），北京山区（温带），鼎湖山（亚热带），哀牢山（亚热带），昆明（亚热带），西双版纳（热带），从植物种类、生长构成、叶生物量到叶面积基本涵盖了中国所有的森林类型。

### （3）气象输入条件

气象参数是由中尺度气象模式 WRF(Weather Research and Forecasting Model) 模拟输出，采用最近 MODIS 产品中下垫面分类数据。模式运行中将开启多层土壤模块，输出地下分 4 层的土壤温度、湿度等参数，作为 MEGAN 模型的驱动。WRF 输出 MEGAN 所需的气象参数主要包括：低层气温、湿度、辐射通量、多层土壤湿度等，均为高时空分辨率的产品。

### （4）天然源 VOCs 排放输出

由 MEGAN 输出的天然源 VOC 排放为逐小时的排放结果，其空间分辨率依 WRF 设置确定，MEGAN 输出逐时的区域排放分布，形成高时空分辨率的植被 VOC 排放。

### （5）排放因子测量

标准排放因子可以由实测法和模型计算获得。标准排放因子获取方法优先采用实测法，如果没有实测数据，则采用排放模型估算法。

实测法主要利用单一树种排放 VOCs 浓度差和植物枝叶生物量干重来计算该树种 VOCs 排放因子。如国内较为成熟的动态顶空法、叶片尺度法等等，测试方法成熟，其中动态顶空法是目前广泛应用的测量活体植物排放 VOCs 的方法。实际样品采集中基于不同 BVOCs 释放量的树种，在叶片尺度上灵活选择采样器与便携式 Li6400 光合系

统测定仪连用方式；在枝干或整株水平选择配套整株取样方式进行 BVOCs 样品收集、植物相关生理气孔交换指标和环境参数如温度、光照和湿度等参数的测定。样品分析基于以美国 EPA(美国环境保护署, TO-17) 推荐的“固相吸附管取样, 热脱附解析, GC/MS 测定(气相色谱-质谱联用仪)”的经典分析方法为基础, 对采集的样品用冷阱富集后, 按特定升温程序解析, 通过解析 GC/MS 谱图特征离子和 NIST 数据检索半定性, 最终通过不同浓度梯度标样进行定性和定量分析, 确定不同 BVOCs 种类和浓度。BVOCs 浓度确定后, 基于取样期间植物温度和光照参数, 通过 G93 算法进行 BVOCs 释放速率的标准化计算, 从而得到标准环境条件下 BVOCs 释放速率。其操作具有专一性, 一次只能测量一个树种, 测量过程存在耗时长、人力物力消耗大等问题, 但测量结果具有较高的准确性。

排放模型估算法是指运用国内外现有文献中标准排放因子的理论值, 根据 Guenther 提出的光温影响模型对标准排放因子进行本地化的环境影响因子校正, 最终得到该地区某树种在该环境影响因子影响下的排放因子。由于此方法不需要实地观测, 故可以根据研究者所拥有的大气环境数据对较大区域尺度范围的排放因子做出估测, 此方法无论从时间上还是空间上都缩小了研究者的工作量, 适用范围更广。

#### **8.4 源排放清单的评估与验证**

用于分析排放清单可靠性的方法主要包括排放清单的不确定性分析和利用空气质量模型的模拟结果进行清单的间接验证。其中, 通过排放清单的不确定性分析, 可以得到排放总量的置信区间范围,

进而评估排放清单的可靠性。不确定性分析可以选用的方法是蒙特卡洛方法，评估的内容是排放总量的置信区间。将空气质量模型的模拟结果与观测结果在时间变化趋势、空间分布和化学组分构成等方面进行比较，可以间接验证排放清单的准确性。

排放清单的不确定性评估方法分为定性评估、半定量评估和定量评估三类。目前研究的方法有：根据实际情况、经验以及相关研究结果对源清单的不确定性做定性的或半定量的分析；利用示踪物比例、反向模拟技术等方法对源清单进行验证；在条件允许的情况下，对于某些重点关注的污染源，可以采用现场监测等方法进行检验。鉴于排放清单不确定性评估的重要性，本指南应用定量评估方法来识别排放清单不确定性的关键源。