

# 对合肥夏季臭氧的数值模拟:太阳辐射及其关联机制的作用

易明建<sup>1,2\*</sup>, 黄雪梅<sup>1</sup>, 姜永清<sup>1</sup>, 赵强<sup>1</sup>, 李艺<sup>1</sup>, 邓淑梅<sup>1</sup>

<sup>1</sup>安徽建筑大学环境与能源工程学院, 安徽合肥 230601;

<sup>2</sup>环境污染控制与废弃物资源化利用安徽省重点实验室, 安徽合肥 230601

**摘要** 近年来许多城市的臭氧(O<sub>3</sub>)污染问题日益突出。本文利用光谱辐射计MS-711对2018年7月份合肥市一处观测点的太阳辐射强度进行了连续观测,结合同时期的O<sub>3</sub>监测浓度和数值模拟结果,对太阳辐射与O<sub>3</sub>浓度的日变化关系以及O<sub>3</sub>形成机制进行了深入分析。研究表明,合肥夏季O<sub>3</sub>浓度峰值出现时间平均晚于太阳辐射强度峰值出现时间2~3 h,这种关联性与O<sub>3</sub>的形成机制有关。从地面往上至1 km高度的大气中,O<sub>3</sub>浓度随高度逐渐增加,夏季副高控制下对流抑制使得垂直扩散的平均效应将上层高浓度O<sub>3</sub>空气输入近地面层,使得地面O<sub>3</sub>浓度升高;而伴随降雨过程的暖湿抬升气流在近地面发生辐合起到了稀释作用,可能使得地面O<sub>3</sub>浓度下降。O<sub>3</sub>浓度的日变化是由太阳辐射直接驱动的光化学反应、干湿沉降和扩散传输等因素共同决定的。晴天O<sub>3</sub>的积累首先来自光化学过程,雨天O<sub>3</sub>浓度主要受垂直传输的影响,阴天太阳辐射主导O<sub>3</sub>增长阶段,但午后O<sub>3</sub>下降阶段则是由于干湿沉降和水平通量主导的。

**关键词** 大气光学; 太阳辐射; 臭氧; 数值模拟

**中图分类号** X511

**文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/AOS231014

## 1 引言

2013年,中国政府发布了《大气污染防治行动计划》。通过控制颗粒物,许多城市的空气质量逐步得到提高,空气污染特征也发生了明显的变化<sup>[1-3]</sup>。近年来,城市空气污染已经由起初单一的颗粒物污染类型逐步转变为大气复合污染类型<sup>[4-6]</sup>,特别是臭氧(O<sub>3</sub>)污染问题愈发突出<sup>[7-8]</sup>。

O<sub>3</sub>是对流层中重要的痕量气体成分<sup>[9-11]</sup>。近地层的O<sub>3</sub>部分来源于平流层输送,还有大部分是对流层中所含的前体物,例如氮氧化物(NO<sub>x</sub>)、挥发性有机物(VOCs)、一氧化碳(CO)、甲烷(CH<sub>4</sub>)等,在太阳辐射下发生光化学反应而生成的<sup>[12-13]</sup>。近地层O<sub>3</sub>的研究涉及O<sub>3</sub>与前体物质的排放特征以及光化学反应生成机制<sup>[14-15]</sup>,这都与气象条件的变化有着密切关系<sup>[16-18]</sup>。Gong和Liao<sup>[19]</sup>在对华北地区O<sub>3</sub>污染发生时的气象条件进行研究时发现,高温、低湿、对流层底部的异常南风 and 500 hPa高度的异常高压会导致高空生成大量O<sub>3</sub>,并由异常的下沉气流输送至地表造成O<sub>3</sub>污染。Han等<sup>[20]</sup>研究了气象因素对华东地区夏季地表O<sub>3</sub>浓度日间变化规律的影响,指出弱气旋和盛行南风这两

种天气类型会给地表O<sub>3</sub>分别带来1.7%和4.6%的正异常。日间O<sub>3</sub>的形成与太阳辐射驱动的一系列光化学反应相关<sup>[2]</sup>,包括引发反应、自由基生成反应、自由基传递反应以及终止反应。然而,在实际大气环境中太阳辐射不仅直接作用于O<sub>3</sub>的光化学反应过程<sup>[21]</sup>,而且它引起的地气系统热量传输还会改变边界层的厚度和结构<sup>[22]</sup>,进而影响边界层中大气污染物质的运输和扩散<sup>[23]</sup>。

除了观测实验研究外,亦有许多学者运用数值模拟方法对O<sub>3</sub>展开研究。基于过程分析(IPR),模拟实验可以得到不同物理化学过程对O<sub>3</sub>浓度的影响,进而解释O<sub>3</sub>浓度变化的成因。汪海恒等<sup>[24]</sup>利用天气预报模式及社区多尺度空气质量模型(WRF/CMAQ)模式系统对粤北地区一次O<sub>3</sub>污染事件进行了过程分析,得出外来输送堆积和本地气相化学生成共同造成了韶关地区O<sub>3</sub>污染过程的结论。杨豪<sup>[25-26]</sup>利用耦合化学模块的天气预报(WRF-Chem)模式探究了华北地区发生的多次大气污染事件中的气溶胶-光解速率相互作用和气溶胶-辐射反馈,研究表明O<sub>3</sub>与太阳辐射存在着相互影响,减排造成气溶胶-辐射相互作用弱化导致地表最大8 h O<sub>3</sub>平均浓度增加。沈劲等<sup>[27]</sup>利用空气质量

收稿日期: 2023-05-18; 修回日期: 2023-07-10; 录用日期: 2023-08-02; 网络首发日期: 2023-08-15

基金项目: 安徽建筑大学博士启动基金(2020QDZ31)、环境污染控制与废弃物资源化利用安徽省重点实验室开放课题(2022EPC07)、国家重点基础研究发展计划(2018YFC0213806)、国家自然科学基金(41005016, 41105031)

通信作者: \*mjyi@ustc.edu.cn

模型与 IPR 等工具对珠三角地区 O<sub>3</sub> 浓度的分析表明, 夏季化学过程对 O<sub>3</sub> 的影响较为明显, 而其他季节 O<sub>3</sub> 浓度主要受物理过程影响。李莉<sup>[28]</sup>对长三角地区 O<sub>3</sub> 污染的 IPR 研究显示, 在 O<sub>3</sub> 浓度最高值时段输送过程的贡献较大, 而化学过程主要发生在高空, 并通过向地面的传输扩散进而导致近地面 O<sub>3</sub> 浓度升高。张瑞欣等<sup>[29]</sup>对乌海市夏季 O<sub>3</sub> 污染特征的 IPR 显示, 6 月和 7 月化学过程和输送共同导致了 O<sub>3</sub> 浓度升高, 且化学过程的贡献是输送的两倍, 而 8 月 O<sub>3</sub> 浓度的升高则主要为输送作用的影响。上述研究多是利用空气质量模型对 O<sub>3</sub> 生成机制进行 IPR, 研究重点聚焦于 O<sub>3</sub> 浓度与前体物质浓度、宏观气象要素之间的关系, 对本质上驱动气象要素变化和光化学反应的太阳辐射特征的研究相对较少。

本文利用 MS-711 太阳辐射监测数据, 运用天气预报模式及功能扩展的综合空气质量模型 (WRF/CAMx) 数值模式, 结合观测分析与模拟计算两种实验方法, 应用 IPR 技术量化各物理化学过程对 O<sub>3</sub> 浓度生成的贡献, 探究太阳辐射对日间 O<sub>3</sub> 浓度的影响, 进而深化对太阳辐射影响 O<sub>3</sub> 浓度内在机制的认识, 更加科学地理解夏季城市 O<sub>3</sub> 污染的产生原因, 同时可以为有效防治 O<sub>3</sub> 污染提供必要的理论基础。

## 2 数据与方法

### 2.1 数据来源

太阳辐射观测数据来源于新一代全天候光栅光谱辐射计 MS-711。MS-711 安装在合肥市中心区域一栋 5 层高的实验楼顶, 它的测量光谱范围为 300~1100 nm, 光谱分辨率小于 7 nm, 波长精度小于 0.2 nm, 温度响应小于 2%, 响应时间在 10 ms~5 s。MS-711 使用期间每年标定一次, 实验观测期为 2018 年 7 月 1—31 日, 观测数据每 10 min 采集一次。空气质量模型的数据来源于 FNL (Final Operational Global Analysis) 气象再分析资料, 污染源排放清单由中国多尺度排放清单模型 MEIC (Multiresolution Emission Inventory model for climate and air pollution research) 提供 (<http://meicmodel.org.cn>)。O<sub>3</sub> 浓度数据来自合肥市环境空气质量监测站 (国控站点) 公开发布的结果, 监测方法和数据质控满足《环境空气气态污染物 (SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO) 连续自动监测系统技术要求及检测方法 HJ 654-2013》的规范要求。

### 2.2 WRF/CAMx 模型与研究区域概况

本文使用 WRF v4.1 对气象场进行模拟, 模式参数化方案设置如表 1 所示; CAMx v7.10 参数设置如表 2 所示。模式的人为排放源清单使用 MEIC 2017, 分辨率为 0.25°×0.25°。WRF 和 CAMx 的三层嵌套区域用 d01、d02、d03 表示, 其网格分辨率分别为 27、9、3 km。d01 包含东北亚地区, d02 包含中国东部地区, d03 包含合肥及周边地区。模式模拟时间为 2018

年 7 月 1—31 日。

表 1 WRF 模式参数设置  
Table 1 Parameter settings of WRF

Physics and dynamics option	Scheme
Cumulus parameterization	Grell 3D ensemble
Surface layer	MYJ
Longwave radiation	RRTMG
Shortwave radiation	RRTMG
Microphysics	Morrison double-moment

表 2 CAMx 模式参数设置  
Table 2 Parameter settings of CAMx

Chemistry option	Scheme
Gas phase chemistry mechanisms	CB05
Advanced photolysis model	TUV
Particulate matter chemistry	ISORROPIA
Secondary organic aerosol	CF

### 2.3 滞后相关分析

时间滞后相关 (TLCC) 是一种用于分析时间序列数据的方法。TLCC 用于计算一个时间序列在不同时间点与另一个时间序列的相关性, 其中时间序列可以是同一个变量在不同时间点的取值, 也可以是两个不同变量在相同时间点的取值。为了考虑时间滞后的影响, 可以将其中一个时间序列向前或向后移动一定的时间, 然后计算两个时间序列之间的相关性<sup>[30]</sup>。计算公式如下:

$$R_{\text{lag}}(j) = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_{i+j} - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_{i+j} - \bar{Y})^2}} \quad (j = 0, 1, 2, 3, \dots), \quad (1)$$

式中:  $j$  表示时间滞后的长度;  $n$  表示时间序列的长度;  $X_i$  和  $Y_i$  分别是两个时间序列的取值。

### 2.4 IPR 技术

通过对模型中运行的单个物理和化学过程进行分解, IPR 可以对光化学模型的模拟结果进行深度分析。CAMx 中的综合过程速率分析方法是一种结合了化学动力学模型和统计分析方法的 IPR 技术, 被广泛应用于区域光化学污染研究<sup>[31-32]</sup>。对于模式中的污染物浓度变化, 可以使用下式计算:

$$V = V_c + V_p + V_e, \quad (2)$$

即污染物浓度变化 ( $V$ ) 包括化学过程贡献的浓度变化 ( $V_c$ )、物理过程贡献的浓度变化 ( $V_p$ ) 和一次排放贡献的浓度变化 ( $V_e$ )。本文由于不考虑一次排放量变化, 因此  $V_e$  为常量。而  $V_p$  又可以细分为由上界面扩散传输的贡献  $V_{tp}$ 、由下界面干湿沉降的贡献  $V_{dp}$ , 以及由水平扩散传输引起的贡献  $V_{lb}$ , 也即

$$V_p = V_{tp} + V_{dp} + V_{lb}. \quad (3)$$

IPR 方法可以分析多种化学反应和物理过程对  $O_3$  生成和消解速率的影响,从而确定  $O_3$  的生成机制和消解机制。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 WRF/CAMx 模拟结果评估

图 1 为模拟的 2018 年 7 月 1 日至 31 日太阳总辐射与实测太阳总辐射对比图。此次观测所使用的 MS-711 太阳辐射计的波谱范围是 300~1100 nm,由此计算得到的该波段总能量约占太阳辐射总能量的 75%。因此图 1 显示实测的总辐射要明显低于 WRF 模拟得到的总辐射。如果扣除由于波段不同带来的固有偏差,两者将具有较好的一致性。已有大量研究表明,WRF 对太阳辐射的模拟基本可靠<sup>[33-34]</sup>。查询天气资料显示,2018 年 7 月 11—15 日、18—23 日是晴天(共 11 天),7 月 4—9 日、25—26 日、28 日是雨天(共 9 天,5—6 日降水量大于 80 mm,7—9 日降水量小于 10 mm),

2018 年 7 月 2—3 日、7 月 10 日、7 月 16—17 日、24 日、27 日、29 日(共 8 天)是阴天。在雨天和阴天时模拟值与实测值偏离较大,这是由于 WRF 对云和降水的模拟能力相对不稳定造成的。为了弱化这一影响,本文采用针对不同天气类型数据样本分别进行统计平均来减少误差,使之可以与晴天条件下的情况进行对比分析。模拟结果显示,在 8 个阴天日、9 个雨天日中模拟得到的阴天和雨天数分别为 5 天、6 天,天气类型预测准确率分别为 62.5%、66.7%。

WRF 模拟的太阳总辐射一般在 20:00 至次日 5:00 为 0,从 6:00 开始太阳总辐射逐渐增加,到中午达到峰值,之后逐渐减小。比较模拟和实测的太阳总辐射日变化可以发现,两者具有很好的一致性,因此用 WRF 模拟的太阳辐射研究它影响  $O_3$  浓度的过程和机理是可行的。图 2 是 2018 年 7 月模拟得到的  $O_3$  浓度与合肥市琥珀山庄站点实测的  $O_3$  浓度的对比,两者相关系数为 0.67。

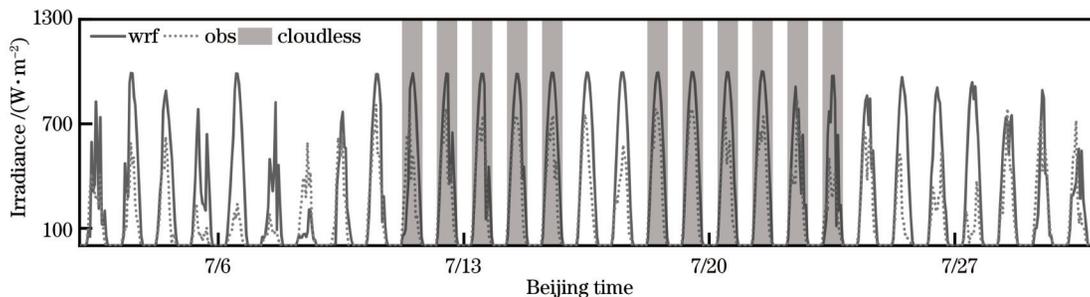


图 1 合肥市 2018 年 7 月模拟太阳总辐射与 MS-711 观测的太阳总辐射对比

Fig. 1 Comparison between simulated total solar radiation and MS-711 observed total solar radiation in July 2018 in Hefei

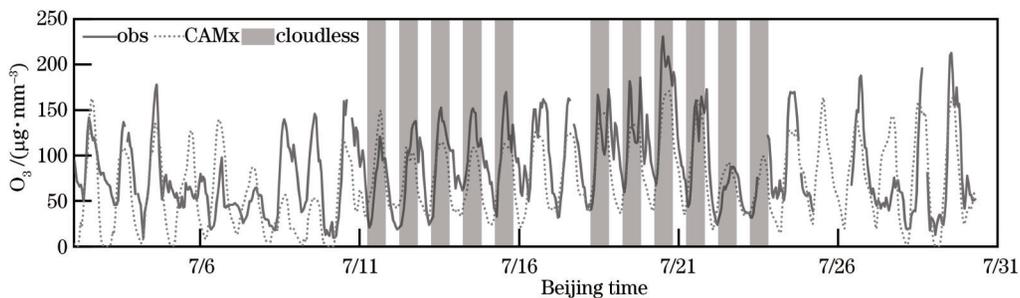


图 2 合肥市 2018 年 7 月 WRF/CAMx 模拟与监测站点(琥珀山庄)的  $O_3$  浓度对比

Fig. 2 Comparison of simulated and monitored  $O_3$  concentrations in July 2018 in Hefei using WRF/CAMx model and a monitoring station (Hupo Shanzhuang)

表 3 给出了晴天、多云和雨天条件下,WRF 模拟的太阳辐射和  $O_3$  浓度的检验结果,在晴天、多云和雨天时均能通过显著水平 0.01(双侧)检验。对相关系数进行比较,晴天时模拟效果最好,多云时模拟效果次之,雨天时模拟效果较差。这与王明欢等<sup>[35]</sup>的研究结果一致,他们也指出 WRF 模式对太阳辐射的模拟中,晴天的预测准确率最好。此外, $O_3$  浓度的标准化平均偏差(NMB)为负数表明模式对  $O_3$  浓度的模拟存在一定的低估,这可能与模拟输入的源清单基准年较早

(2017 年)、对  $O_3$  前体物排放量统计不全有关。

#### 3.2 $O_3$ 日变化与太阳辐射的关系

每天从日出开始,随着太阳辐射增强,生成  $O_3$  的光化学反应速率增加;午后随着太阳辐射减弱,生成  $O_3$  的光化学反应速率下降。这一过程在太阳辐射和  $O_3$  浓度的日变化曲线上都呈现出显著的峰区。已有研究发现,一天当中太阳辐射的最大值与  $O_3$  浓度的最大值出现的时刻并不重合,在夏季时的统计结果显示  $O_3$  浓度最大值出现的时间要平均晚于太阳辐射最大

表 3 2018 年 7 月逐小时 O<sub>3</sub> 与太阳辐射模拟结果  
Table 3 Hourly simulated results of O<sub>3</sub> and solar radiation in July 2018

	Irradiance			O <sub>3</sub>		
	Mean fractional bias (MFB) / % [Mean fractional error (MFE) / %]	R	MFB / % (MFE / %)	Normalized mean bias / %	Normalized mean error / %	R
Total	54 (48)	0.81**	-31.95 (55.34)	-19.86	38.55	0.67**
Sunny	22 (33)	0.89**	-17.69 (37.40)	-18.20	30.57	0.74**
Rainy	40 (59)	0.64**	-40.20 (70.93)	-20.41	51.71	0.52**
Cloudy	29 (45)	0.81**	-42.30 (64.28)	-21.35	39.99	0.67**

\*\*Tested with significance level 0.01 (two-sided).

值出现的时间约 3 h<sup>[36]</sup>。

本文分别利用 WRF 模拟和实际观测得到的太阳辐射和 O<sub>3</sub> 浓度,通过滞后相关分析来评估太阳辐射和 O<sub>3</sub> 浓度的相关性。设置偏移时间设置为 0~5 h,分别记为 R<sub>lag</sub>(0)~R<sub>lag</sub>(5)。图 3 对比了观测与模拟的太阳辐射与 O<sub>3</sub> 的时间滞后相关性,模拟结果能够较好地再现太阳辐射对于 O<sub>3</sub> 的时间滞后的影响,仅在滞后时间上略有差别。观测的结果显示 R<sub>lag</sub>(3) 最大,而模拟的结果 R<sub>lag</sub>(2) 最大。从相关系数的绝对值来看,模拟结果的结果 R<sub>lag</sub>(0)~R<sub>lag</sub>(4) 要大于观测结果。上述结果说明,模拟得到的 O<sub>3</sub> 浓度与太阳辐射的关系更加直接和

强烈,太阳辐射对 O<sub>3</sub> 浓度的影响更大,O<sub>3</sub> 浓度对太阳辐射强度变化的响应时间也更短。模拟结果和观测结果在滞后响应关系上的差异在晴天时最为显著(图 4),主要表现在晴天时实测数据得到的 O<sub>3</sub> 浓度和太阳辐射滞后相关系数小,而且随时间偏移量的变化很平缓。原因在于,不同晴天日太阳辐射强度峰值时间出现早晚、上升区和下降区斜率的差异,以及对云量敏感等因素会导致统计得到的晴天时 O<sub>3</sub> 和太阳辐射强度相关系数下降。而在阴天和雨天,这些扰动因素的变化幅度更小、出现的频次更低,因此统计得到的相关系数数值更大。

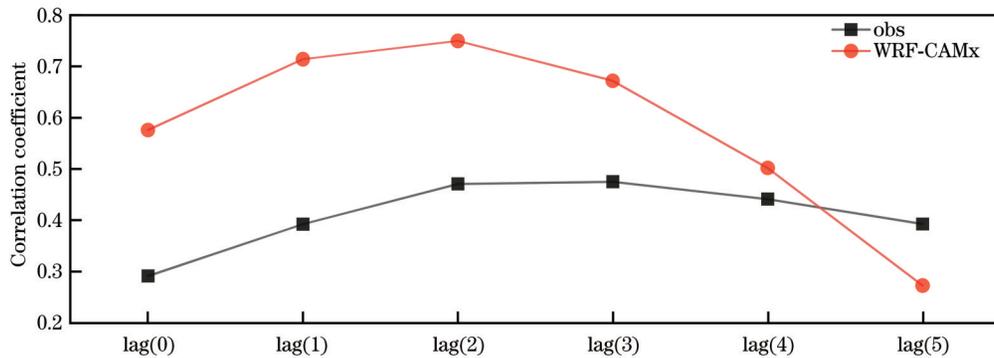


图 3 2017 年 7 月辐射与 O<sub>3</sub> 的时间滞后相关性特征

Fig. 3 Time-lagged correlation characteristics between radiation and O<sub>3</sub> in July 2017

### 3.3 O<sub>3</sub> 生成过程的垂直差异

为了进一步解析太阳辐射变化影响 O<sub>3</sub> 的机理,本文采用 IPR 方法定量分析不同物理化学过程对 O<sub>3</sub> 浓度分布的影响。CAMx 输出数据在垂直方向分为 11 层,统计 layer 1~layer 11 的 O<sub>3</sub> 浓度平均值如图 5 所示,layer 1~layer 11 高度分别为 26.20、85.81、258.05、531.23、940.61、1931.17、3371.05、5241.19、7558.70、9860.18、11994.09 m。从 layer 1 到 layer 5,随高度增加,O<sub>3</sub> 浓度逐渐升高。Layer 6~layer 7 层对应的海拔高度为 1931~3371 m,高度位于边界层之上,这里 O<sub>3</sub> 浓度低谷的形成是由于光化学过程的贡献率迅速降低导致的。在这个高度以下,由于 O<sub>3</sub> 前体物更多,有利于光化学反应进行,是生成 O<sub>3</sub> 的主要贡献

者;在这个高度以上,光化学过程贡献率更低,但是水平传输扩散带来的贡献增加,使得 O<sub>3</sub> 浓度相比 layer 6~layer 7 更高一些。

如图 6 所示,分别对 layer 1、layer 1~layer 5、layer 1~layer 11(分别对应自地面向上至大约 26、940、11994 m 的高度)三个不同厚度气层中 O<sub>3</sub> 的生成和消耗情况进行统计,统计的分项有湿沉降、干沉降、气相化学、垂直扩散、水平扩散、垂直传输、水平传输。

图 6(a)是 7 月份的平均计算结果,近地面层(layer 1)的 O<sub>3</sub> 来源贡献有:自高空向地面垂直扩散过程贡献的生成速率为 +8.87 × 10<sup>-9</sup> h<sup>-1</sup>,是 O<sub>3</sub> 浓度升高的主要原因之一;干沉降的贡献为 -8.12 × 10<sup>-9</sup> h<sup>-1</sup>,是 O<sub>3</sub> 的主要清除过程;水平传输的贡献为 +0.40 × 10<sup>-9</sup> h<sup>-1</sup>;

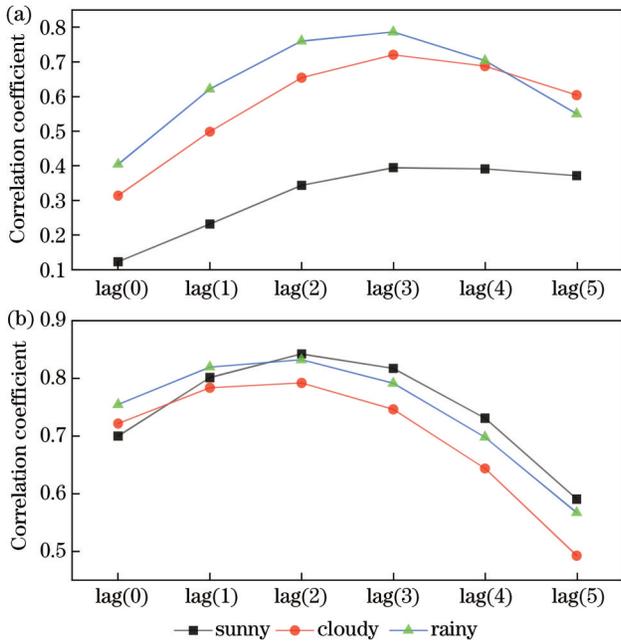


图 4 2017 年 7 月特征天气下辐射与 O<sub>3</sub> 的时间滞后相关性特征。(a) 基于观测数据; (b) 基于模拟结果

Fig. 4 Time-lagged correlation characteristics between radiation and O<sub>3</sub> under characteristic weather in July 2017. (a) Based on observation data; (b) based on simulation results

垂直扩散过程的贡献为  $-0.29 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ ; 气相化学的贡献为  $-0.89 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ ; 水平扩散对于 O<sub>3</sub> 的生成贡献为负, 其数值小于  $0.01 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ , 几乎可以忽略。在 layer 1~layer 5, 大致相当于边界层高度范围内, 气相化学的贡献为  $1.41 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ , 是 O<sub>3</sub> 浓度增加的主要来源; 水平传输和垂直扩散的贡献分别为  $-0.62 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ 、 $-0.85 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ , 是 O<sub>3</sub> 消耗的主要途径。

由于白天以 O<sub>3</sub> 的生成为主, 夜间以 O<sub>3</sub> 的消耗为主。为了更一步了解太阳辐射强度变化与 O<sub>3</sub> 浓度之间的关系, 本文只选择白天 (北京时间的 6:00—20:00), 按照不同日照条件分类进行比较, 如图 6(b)~6(e) 所示。图 6(b) 是 7 月份平均的日间 O<sub>3</sub> 生成过程

贡献, 在近地层 (layer 1), 干沉降是 O<sub>3</sub> 的主要清除过程, 垂直扩散与气相化学过程是 O<sub>3</sub> 生成的主要来源。图 6(c)~6(e) 分别为晴天、雨天和阴天的日间 O<sub>3</sub> 生成过程平均速率。在 layer 1~layer 5, 气相化学过程是主要的 O<sub>3</sub> 生成来源, 晴天、雨天和云天的日间, 气相化学过程对 O<sub>3</sub> 的影响分别为  $+2.90 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ 、 $+1.86 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ 、 $+2.32 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ , 这是太阳辐射驱动下光化学反应的结果。在 layer 1, 晴天、雨天和云天的日间, 气相化学对 O<sub>3</sub> 的影响分别为  $+1.89 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ 、 $+0.71 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ 、 $+1.74 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ , 晴天与阴天接近, 高于雨天; 垂直扩散对于 O<sub>3</sub> 的影响分别为: 晴天日间为  $+12.89 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ , 雨天日间  $+10.48 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ , 云天日间  $+10.55 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ ; 干沉降对 O<sub>3</sub> 的影响分别为  $-13.44 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ 、 $-9.67 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ 、 $-10.09 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ 。雨天不同于晴天、阴天的最显著特点是垂直传输的贡献为  $-0.44 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ , 而水平传输的贡献为  $0.46 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ , 这两项的符号与晴天和阴天时正好相反。合肥所在江淮地区夏季位于副热带高压控制区, 晴天时以空气下沉运动为主, 雨天多是由于暖湿气流抬升产生雷阵雨。因此, 晴天时空气下沉运动将上层高浓度 O<sub>3</sub> 传输至近地面, 是正贡献; 雨天时空气上升运动将稀释边界层以下空气中的 O<sub>3</sub> 浓度, 是负贡献, 对应垂直下沉 (抬升) 发生的水平辐散 (辐合) 因此也对 O<sub>3</sub> 起到了负 (正) 的贡献。

### 3.4 O<sub>3</sub> 日变化的发生机制

O<sub>3</sub> 浓度的日变化可以由模拟得到的近地面 (~26 m) 每小时气相化学、干湿沉降、垂直和水平通量的贡献速率来具体分析, 分别记为  $V_c$ 、 $V_{dp}$ 、 $V_{\uparrow}$ 、 $V_{\downarrow}$ 。图 7 以分析晴天时影响 O<sub>3</sub> 浓度的日变化浓度的机制为主, 同时也提供了阴天、雨天的统计结果进行比较。

从图 7(a)~7(c) 可以看到, 无论是晴天、雨天、阴天,  $V_{\uparrow}$  总是正的贡献,  $V_{\downarrow}$  总是负的贡献, 分别对应了在这一层大气上边界存在 O<sub>3</sub> 的净流入和下边界的净流出 (干湿沉降)。 $V_c$  多数时间里都是正的贡献 (偶尔在上午会出现轻微负值), 说明白天光化学过程中

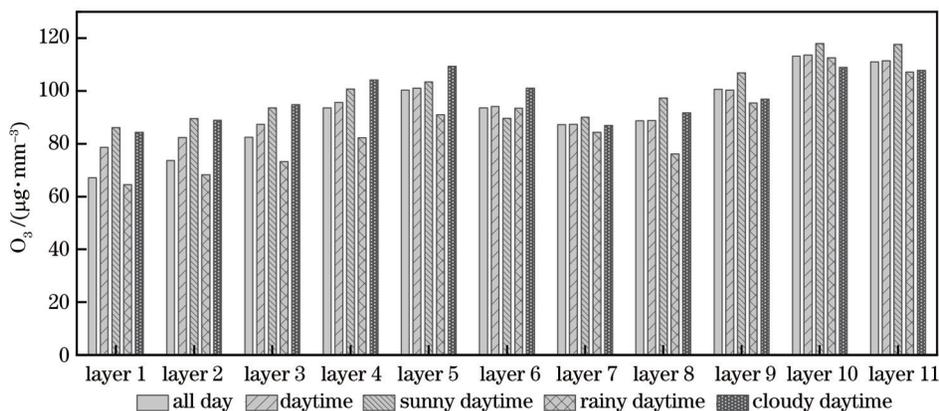


图 5 Layer 1~layer 11 O<sub>3</sub> 浓度的统计分析

Fig. 5 Statistical analysis of O<sub>3</sub> concentration from layer 1 to layer 11

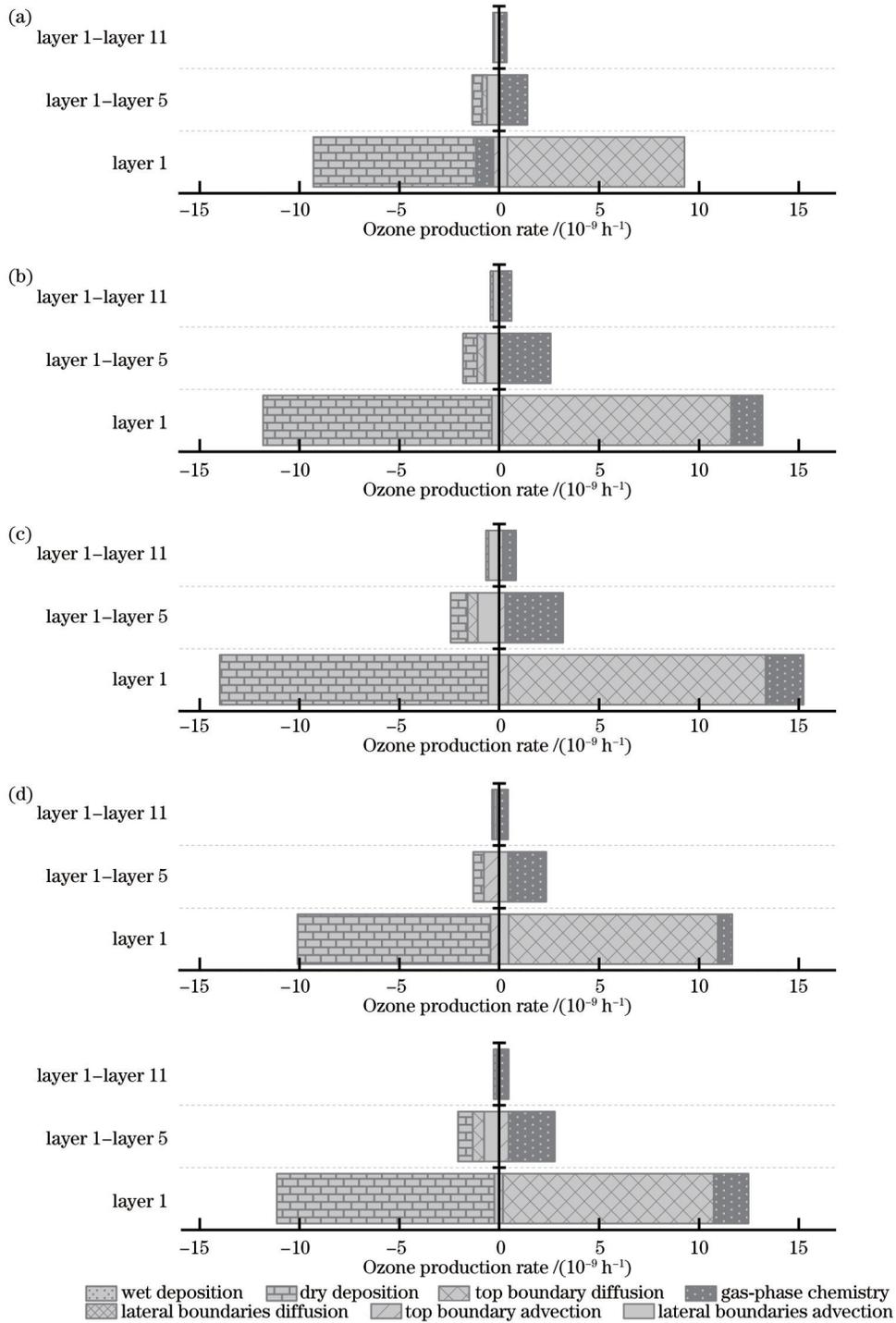


图 6 2018 年 7 月合肥市 O<sub>3</sub> 的平均生成过程。(a) O<sub>3</sub> 平均生成过程; (b) 日间 O<sub>3</sub> 生成过程; (c) 晴天日间 O<sub>3</sub> 生成过程; (d) 雨天日间 O<sub>3</sub> 生成过程; (e) 云天日间 O<sub>3</sub> 生成过程

Fig. 6 Average O<sub>3</sub> generation process in Hefei in July 2018. (a) Average O<sub>3</sub> generation process; (b) O<sub>3</sub> generation process during daytime; (c) O<sub>3</sub> generation process during sunny daytime; (d) O<sub>3</sub> generation process during rainy daytime; (e) O<sub>3</sub> generation process during cloudy daytime

O<sub>3</sub> 的生成一般远大于消耗。V<sub>h</sub> 有时候是正的, 有时候是负的, 因为水平方向 O<sub>3</sub> 通量会显著受到水平气流传送的影响, 且这一过程主要与阵性的风向风速高度相关。

晴天时, V<sub>c</sub> 出现时间早, 增长速度快, 一般在正午之前达到峰值, 与太阳辐射强度的变化具有高度一致

性, O<sub>3</sub> 浓度很快达到一个较大的数值。正午过后, V<sub>tp</sub> 出现明显的下降, 在 14:00 前后形成一个谷底。除去 12 日因为正的水平输入贡献较为特殊, 其余几天水平输入贡献都为负。在后者这种情况下, V<sub>tp</sub> 在午后下降, 同时 V<sub>dp</sub> 的数值也同步下降。V<sub>tp</sub>、V<sub>dp</sub>、V<sub>hb</sub> 三者之间的关系可以理解为: 当午后因为热力对流发展, 气流上

升运动加强,  $V_{tp}$  减弱, 同时  $V_{dp}$  也减弱, 周围空气辐合稀释  $O_3$  浓度 ( $V_{tb}$  为负, 数值下降)。这也解释了晴天  $O_3$  上升快, 维持高浓度时间长的动力机制。晴天  $O_3$  的积累首先来自光化学过程, 当太阳辐射强度下降后, 边界层上部生成的  $O_3$  大量输入, 是维持  $O_3$  浓度的关键因素。但受制于午后对流发展使得下沉受阻, 所以  $O_3$  浓度维持了此后几个小时缓慢下降的趋势。 $O_3$  浓度先后受到太阳辐射、热力驱动动力输送的影响, 因此,  $O_3$  浓度与太阳辐射强度的统计相关性不太好。

雨天时,  $V_c$  数值小, 出现的时间晚, 持续时间短。 $V_{tp}$  从早晨开始到下午持续缓慢增加,  $V_{dp}$  的贡献为负, 数值变化与  $V_{tp}$  基本一致。整个下午时段显著增强的  $V_{tp}$  是  $O_3$  浓度增长和维持的首要原因。 $V_{tb}$  的变化情况

没有明显的规律性, 这也是降雨发生时气流运动活跃且多变的必然结果。

阴天时,  $V_c$  的贡献明显高于雨天, 接近晴天。 $V_c$  最大值出现在约 12:00, 比晴天稍晚。 $V_{tp}$  在午后出现低谷,  $V_{dp}$  的贡献与  $V_{tp}$  相反, 数值基本同步变化。 $V_{tb}$  以负的贡献为主。阴天午后仍然有明显的对流上升运动,  $V_{tp}$ 、 $V_{dp}$  都受到影响而减弱, 但持续时间不长; 随后  $V_{dp}$  带来  $O_3$  的净输出达到一天中的最大 (出现在约 17:00), 这使得  $O_3$  浓度随之迅速下降。阴天太阳辐射主导  $O_3$  增长阶段, 干湿沉降和水平通量主导  $O_3$  下降阶段, 两者机制不同, 但其叠加作用的结果让  $O_3$  浓度日变化曲线呈现更好的轴对称性, 这将会使太阳辐射与  $O_3$  浓度呈现出更好的相关性, 尽管这种相关性是带有时延滞后的。

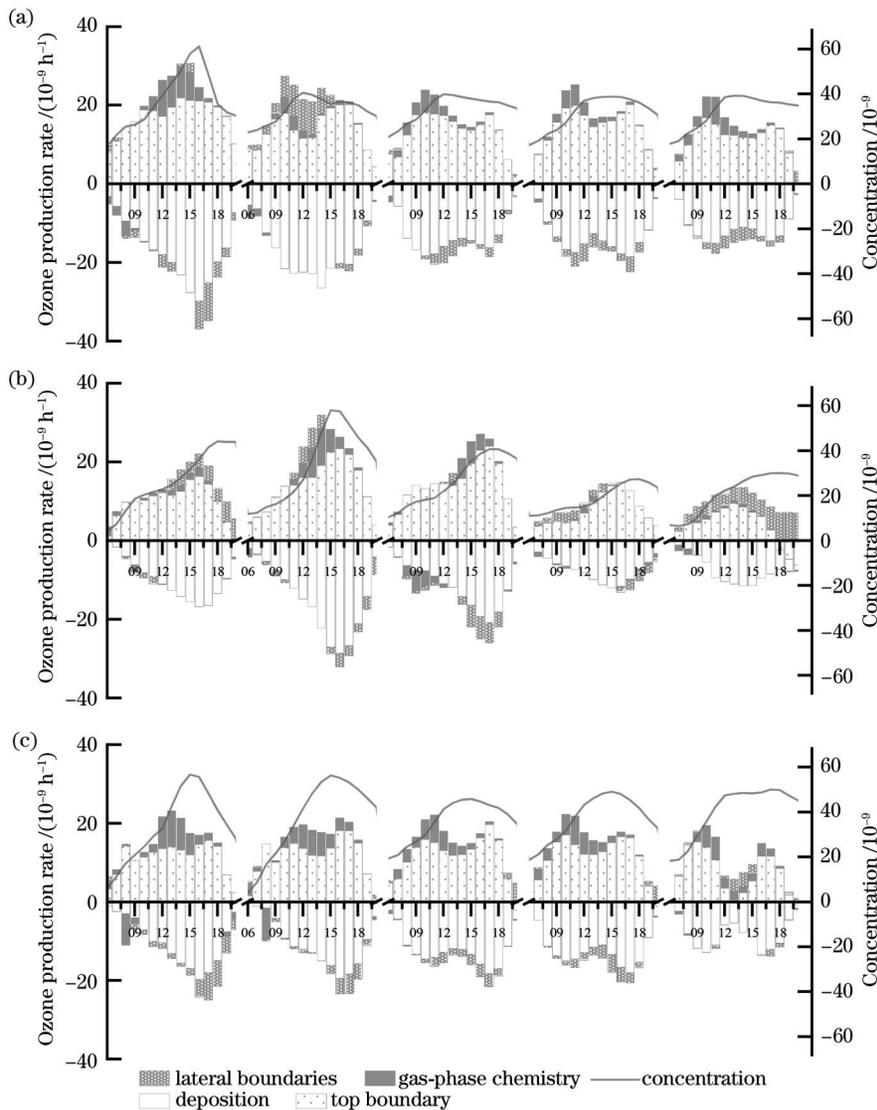


图7 合肥市近地层(layer 1, ~26 m)  $O_3$  平均生成过程日变化。(a)晴天特征时间;(b)雨天特征时间段;(c)云天特征时间段  
Fig. 7 Diurnal variation of average  $O_3$  generation process in near-surface layer (layer 1, ~26 m) in Hefei. (a) Characteristic time during sunny days; (b) characteristic time during rainy days; (c) characteristic time during cloudy days

## 4 结 论

本文对合肥市夏季  $O_3$  污染进行了连续一个月的

观测和数值模拟实验, 观测得到的太阳辐射和  $O_3$  浓度之间存在特殊的滞后相关特点, 数值模拟也同样证实了这一现象。

观测结果和数值模拟都证实,夏季日间 O<sub>3</sub> 峰值出现在太阳辐射强度峰值出现之后约 2~3 h,模拟结果得到的相关系数大于观测结果,原因在于实际过程中 O<sub>3</sub> 光化学反应过程还受到前体物排放强度的制约,这会弱化太阳辐射对 O<sub>3</sub> 浓度的直接影响。大气垂直运动对近地面 O<sub>3</sub> 浓度具有影响。从地面往上到约 1 km 的高度, O<sub>3</sub> 浓度逐渐增加,晴天时空气下沉运动将上层高浓度 O<sub>3</sub> 传输至近地面,是正的贡献;雨天时空气上升运动将稀释边界层以下空气中的 O<sub>3</sub> 浓度,是负的贡献。不同天气条件下, O<sub>3</sub> 浓度的日变化和几种机制的贡献度密切相关。晴天 O<sub>3</sub> 的积累首先来自光化学过程,当太阳辐射强度下降后,边界层上部生成的 O<sub>3</sub> 大量输入,是维持 O<sub>3</sub> 浓度的关键因素。雨天整个下午时段 O<sub>3</sub> 浓度的增长和维持主要取决于通过上边界的垂直输送的贡献。阴天太阳辐射主导 O<sub>3</sub> 增长阶段,干湿沉降和水平通量主导 O<sub>3</sub> 下降阶段。

## 参 考 文 献

- [1] Zhang Q A, Zheng Y X, Tong D, et al. Drivers of improved PM<sub>2.5</sub> air quality in China from 2013 to 2017[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, 116(49): 24463-24469.
- [2] Ding D, Xing J, Wang S X, et al. Impacts of emissions and meteorological changes on China's ozone pollution in the warm seasons of 2013 and 2017[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2019, 13(5): 76.
- [3] Xue T, Liu J, Zhang Q, et al. Rapid improvement of PM<sub>2.5</sub> pollution and associated health benefits in China during 2013-2017[J]. Science China Earth Sciences, 2019, 62(12): 1847-1856.
- [4] Li G, Bei N, Cao J, et al. Widespread and persistent ozone pollution in eastern China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 17(4): 1-39.
- [5] 王文兴, 柴发合, 任阵海, 等. 新中国成立 70 年来我国大气污染防治历程、成就与经验[J]. 环境科学研究, 2019, 32(10): 1621-1635.  
Wang W X, Chai F H, Ren Z H, et al. Process, achievements and experience of air pollution control in China since the founding of the People's republic of China 70 years ago[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, 32(10): 1621-1635.
- [6] 赵忆睿, 曹念文, 贾鹏程, 等. 紫外多波长激光雷达的臭氧和气溶胶同步观测研究[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(16): 1601001.  
Zhao Y R, Cao N W, Jia P C, et al. Study on synchronous observation of ozone and aerosol by ultraviolet multi-wavelength lidar[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(16): 1601001.
- [7] Zheng D Y, Huang X J, Guo Y H. Spatiotemporal variation of ozone pollution and health effects in China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(38): 57808-57822.
- [8] Wang Y S, Li W J, Gao W K, et al. Trends in particulate matter and its chemical compositions in China from 2013-2017 [J]. Science China Earth Sciences, 2019, 62(12): 1857-1871.
- [9] 迟雨蕾, 赵传峰. 臭氧卫星遥感反演进展及挑战[J]. 光学学报, 2023, 48(18): 1800005.  
Chi Y L, Zhao C F. Progress and challenges of ozone satellite remote sensing inversion[J]. Acta Optica Sinica, 2023, 48(18): 1800005.
- [10] 朱芳, 司福祺, 詹锴, 等. Chappuis-Wulf 波段临边辐射臭氧廓线的反演[J]. 光学学报, 2021, 41(4): 0401005.  
Zhu F, Si F Q, Zhan K, et al. Inversion of ozone profile of limb radiation in Chappuis-Wulf band[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(4): 0401005.
- [11] 张建文, 李博, 林冠宇, 等. 臭氧激光雷达四通道光纤光谱仪设计[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(20): 2011004.  
Zhang J W, Li B, Lin G Y, et al. Optical design of ozone lidar four-channel fiber spectrometer[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(20): 2011004.
- [12] 曲雅微. 大气细颗粒物与臭氧的垂直结构和相互作用研究[D]. 南京: 南京大学, 2020.  
Qu Y W. Study on vertical structure and interaction between atmospheric fine particles and ozone[D]. Nanjing: Nanjing University, 2020.
- [13] Qiu X H, Ying Q, Wang S X, et al. Significant impact of heterogeneous reactions of reactive chlorine species on summertime atmospheric ozone and free-radical formation in North China[J]. Science of the Total Environment, 2019, 693: 133580.
- [14] 王占山, 李云婷, 陈添, 等. 北京城区臭氧日变化特征及与前体物的相关性分析[J]. 中国环境科学, 2014, 34(12): 3001-3008.  
Wang Z S, Li Y T, Chen T, et al. Analysis on diurnal variation characteristics of ozone and correlations with its precursors in urban atmosphere of Beijing[J]. China Environmental Science, 2014, 34(12): 3001-3008.
- [15] 刘建, 吴兑, 范绍佳, 等. 前体物与气象因子对珠江三角洲臭氧污染的影响[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 813-820.  
Liu J, Wu D, Fan S J, et al. Impacts of precursors and meteorological factors on ozone pollution in Pearl River Delta[J]. China Environmental Science, 2017, 37(3): 813-820.
- [16] Li K, Jacob D J, Liao H, et al. Anthropogenic drivers of 2013-2017 trends in summer surface ozone in China[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, 116(2): 422-427.
- [17] Jia M W, Zhao T L, Cheng X H, et al. Inverse relations of PM<sub>2.5</sub> and O<sub>3</sub> in air compound pollution between cold and hot seasons over an urban area of East China[J]. Atmosphere, 2017, 8(3): 59.
- [18] 于世杰, 尹沙沙, 张瑞芹, 等. 郑州市近地面臭氧污染特征及气象因素分析[J]. 中国环境监测, 2017, 33(4): 140-149.  
Yu S J, Yin S S, Zhang R Q, et al. Analysis on the characteristics of surface ozone pollution and meteorological factors in Zhengzhou[J]. Environmental Monitoring in China, 2017, 33(4): 140-149.
- [19] Gong C, Liao H. A typical weather pattern for ozone pollution events in North China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, 19(22): 13725-13740.
- [20] Han H, Liu J, Shu L, et al. Local and synoptic meteorological influences on daily variability in summertime surface ozone in Eastern China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, 20(1): 203-222.
- [21] Li M M, Wang T J, Xie M, et al. Agricultural fire impacts on ozone photochemistry over the Yangtze River Delta region, East China[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2018, 123(12): 6605-6623.
- [22] Liu R, Han Z, Wu J, et al. The impacts of urban surface characteristics on radiation balance and meteorological variables in the boundary layer around Beijing in summertime[J]. Atmospheric Research, 2017, 197: 167-176.
- [23] 耿一超, 田春艳, 陈晓阳, 等. 珠江三角洲秋季臭氧干沉降特征的数值模拟[J]. 中国环境科学, 2019, 39(4): 1345-1354.  
Geng Y C, Tian C Y, Chen X Y, et al. Numerical simulation of ozone dry deposition characteristics in autumn over the Pearl River Delta region, China[J]. China Environmental Science, 2019, 39(4): 1345-1354.
- [24] 汪海恒, 沈傲, 许亦非, 等. 粤北地区一次臭氧污染过程分析

- 及数值模拟[J]. 环境科学学报, 2022, 42(10): 49-61.
- Wang H H, Shen A, Xu Y F, et al. Analysis and numerical simulation of an ozone pollution process in northern Guangdong [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(10): 49-61.
- [25] 杨豪. 气溶胶-辐射相互作用对中国东部臭氧浓度影响的数值模拟研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2022.
- Yang H. Numerical simulation study on the influence of aerosol-radiation interaction on ozone concentration in Eastern China[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2022.
- [26] Yang H, Chen L, Liao H, et al. Impacts of aerosol - photolysis interaction and aerosol - radiation feedback on surface-layer ozone in North China during multi-pollutant air pollution episodes [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2022, 22(6): 4101-4116.
- [27] 沈劲, 何灵, 程鹏, 等. 珠三角北部背景站臭氧浓度变化特征 [J]. 生态环境学报, 2019, 28(10): 2006-2011.
- Shen J, He L, Cheng P, et al. Characteristics of ozone concentration variation in the northern background site of the Pearl River Delta[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2019, 28(10): 2006-2011.
- [28] 李莉. 典型城市群大气复合污染特征的数值模拟研究[D]. 上海: 上海大学, 2013.
- Li L. Numerical simulation study on the characteristics of combined air pollution in typical urban agglomerations[D]. Shanghai: Shanghai University, 2013.
- [29] 张瑞欣, 陈强, 夏佳琦, 等. 乌海市夏季臭氧污染特征及基于过程分析的成因探究[J]. 环境科学, 2021, 42(9): 4180-4190.
- Zhang R X, Chen Q, Xia J Q, et al. Exploring characteristics and causes of summer ozone pollution based on process analysis in Wuhai[J]. Environmental Science, 2021, 42(9): 4180-4190.
- [30] 张轩道, 韦飞, 彭松武, 等. 太阳远紫外在临近空间的辐射特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(2): 374-382.
- Zhang X Y, Wei F, Peng S W, et al. Study on radiation characteristics of solar far ultraviolet in adjacent space[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2023, 43(2): 374-382.
- [31] Li L, Chen C H, Huang C, et al. Process analysis of regional ozone formation over the Yangtze River Delta, China using the Community Multi-scale Air Quality modeling system[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 12(22): 10971-10987.
- [32] Wang X, Zhang Y, Hu Y, et al. Process analysis and sensitivity study of regional ozone formation over the Pearl River Delta, China, during the PRIDE-PRD2004 campaign using the CMAQ model[J]. Atmospheric Chemistry & Physics Discussions, 2009, 9(6): 635-645.
- [33] Chen W D, Cui F, Zhou H, et al. Impacts of different radiation schemes on the prediction of solar radiation and photovoltaic power[J]. Atmospheric and Oceanic Science Letters, 2017, 10(6): 446-451.
- [34] Ruiz-Arias J A, Arbizu-Barrena C, Santos-Alamillos F J, et al. Assessing the surface solar radiation budget in the WRF model: a spatiotemporal analysis of the bias and its causes[J]. Monthly Weather Review, 2016, 144(2): 703-711.
- [35] 王明欢, 赖安伟, 陈正洪, 等. WRF 模式模拟的地表短波辐射与实况对比分析[J]. 气象, 2012, 38(5): 585-592.
- Wang M H, Lai A W, Chen Z H, et al. Comparison of WRF forecast downward shortwave radiation with observations-a pilot study[J]. Meteorological Monthly, 2012, 38(5): 585-592.
- [36] Huang X M, Yi M J, Deng S M, et al. The characteristics of daily solar irradiance variability and its relation to ozone in Hefei, China[J]. Air Quality, Atmosphere & Health, 2023, 16: 277-288.

## Numerical Simulation of Summer Ozone in Hefei: Role of Solar Radiation and Its Associated Mechanisms

Yi Mingjian<sup>1,2\*</sup>, Huang Xuemei<sup>1</sup>, Jiang Yongqing<sup>1</sup>, Zhao Qiang<sup>1</sup>, Li Yi<sup>1</sup>, Deng Shumei<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Environment and Energy Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, Anhui, China;

<sup>2</sup>Anhui Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Resource Reuse, Hefei 230601, Anhui, China

### Abstract

**Objective** In recent years, many cities in China have gradually changed from single-type particulate matter pollution to compound air pollution, with increasingly prominent ozone pollution in summer especially. The Yangtze River Delta where Hefei City is located is the region with the most serious ozone pollution in summer. Thus, we analyze in depth the changes in summer ozone concentrations and solar radiation intensity in Hefei by combining two experimental methods of observational analysis and numerical simulations to understand the possible correlations between them. Numerical modeling is also adopted to reproduce the daily variations in solar radiation intensity and ground-level ozone concentrations in different weather conditions. The contribution of each physicochemical process to ozone production is quantified by the process analysis techniques embedded in the model, and the details of the influence of gas-phase chemistry, dry and wet depositions, and diffusive transport on ozone concentrations in different weather conditions are distinguished. Our study is expected to explore the effect of solar radiation on ground-level ozone concentrations with the help of sophisticated observations and effective simulations to deepen the understanding about the intrinsic mechanism of solar radiation directly and indirectly affecting ozone concentrations. Finally, we can analyze the causes of urban ozone pollution in summer in a more scientific manner and provide a necessary theoretical basis for the effective prevention and control of ozone pollution.

**Methods** MS-711 is a new generation of all-weather grating spectroradiometer, which measures in the spectral range of 300–1100 nm with a spectral resolution of less than 7 nm. The data for the air quality model are obtained from the final operational global analysis (FNL) project, and the emission inventory of the pollutant sources is provided by the multiresolution emission inventory model for climate and air pollution research (MEIC). The ozone concentration data are obtained from the Hefei Ambient Air Quality Monitoring Station. WRF v4.1 and CAMx v7.10 are utilized for the numerical modeling of meteorological fields and air quality. The model employs a three-layer nested grid with grid side lengths of 27, 9, and 3 km, ranging from Northeast Asia, Eastern China, and Hefei City and its surroundings respectively. The WRF microphysics is the Morrison double-moment scheme, and the cumulus parameterization is the Grell 3D ensemble scheme. The gas phase chemistry mechanism of CAMx is CB05, and the secondary organic aerosol scheme is CF. We also leverage time-lagged correlation analysis (TLCC) to assess the relationship between solar radiation intensity and ground-level ozone concentrations. Meanwhile, TLCC is adopted to calculate the correlation of one time series with another at different points in time. We shift the ozone concentration series backward by a certain amount of time and then calculate the correlation coefficient between it and solar radiation intensity. The integrated process rate analysis (IPR) method is a process analysis technique that combines chemical kinetic modeling and statistical analysis methods embedded in the CAMx model. Additionally, we employ it to analyze the effects of a variety of chemical reactions and physical processes on ozone generation and elimination rates to determine the rates and understand the ozone generation and elimination mechanisms.

**Results and Discussion** The observations and numerical simulations confirm that the zone peak of summer daytime occurs approximately 2–3 h after the peak solar radiation intensity (Fig. 3). From layer 1 to layer 5, the ozone concentrations increase gradually with the rising height (Fig. 5). The contributions of ozone sources in the near-surface layer (layer 1) are as follows. The vertical diffusion process from high altitude to the ground contributes a generation rate of  $+8.87 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ , which is a main reason for ozone concentration increase, while the contribution of dry depositions is  $-8.12 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$  and it is the main ozone scavenging process (Fig. 6). Layer 6–layer 7 correspond to altitudes of 1931–3371 m, and the main reason for low ozone concentrations is due to the rapidly decreased contribution of photochemical processes (Fig. 5). The ozone accumulation on sunny days comes from photochemical processes first, and when the solar radiation intensity decreases, the large input of ozone generated in the upper part of the boundary layer is the key factor in maintaining the ozone concentrations. However, the ozone concentrations maintain a slowly decreasing trend in the following hours due to the convection development in the late afternoon, which blocks subsidence [Fig. 7(a)]. On rainy days,  $V_c$  (contribution of chemical processes) values are small, slowly coming, and short-lived, while the significantly enhanced  $V_p$  (contribution of diffusive transport at the upper interface) throughout the afternoon hours is the primary reason for the growth and maintenance of ozone concentrations [Fig. 7(b)]. On cloudy days, solar radiation dominates the ozone growth stage, and dry and wet depositions and horizontal fluxes dominate the ozone decline stage [Fig. 7(c)].

**Conclusions** The vertical motion of the atmosphere exerts a significant effect on near-surface ozone concentrations. The ozone concentrations gradually increase from the ground up to approximately 1 km, with a positive contribution from the downward movement of the air that transports the high ozone concentration in the upper layers to the near-surface during sunny days and a negative contribution from the upward movement of the air that dilutes the ozone concentration in the air below the boundary layer during rainy days. The daily variations in ozone concentrations in different weather conditions are closely related to the contribution of several mechanisms. Solar radiation-driven photochemical reactions, diffusive transport, and wet and dry depositions affect ozone production at different moments and altitudes, and the process analysis results show that the quantitative contributions can explain the daily variability of ozone concentrations characterized by different weather conditions.

**Key words** atmospheric optics; solar irradiation; ozone; numerical simulation