

监测与评价

CALPUFF 模型参数中氨的背景浓度对
PM_{2.5} 预测结果的影响

吴 凡

(山西欣国环环保科技有限公司,山西 太原 030002)

摘要:采用 CALPUFF 模型 MESOPUFFII 方案预测 PM_{2.5} 浓度时,需输入氨的小时或月均背景浓度参数。通过三个案例设置了不同氨背景浓度参数下的预测方案,分析了氨背景浓度对 PM_{2.5} 浓度预测结果的影响。结果表明,在氨背景浓度参数不同而其他参数相同的条件下,对 PM_{2.5} 预测结果的二次贡献 24 h 平均浓度和年平均浓度占标率相差较小,在无法获取氨的小时或月均背景浓度值且二次 PM_{2.5} 前体物排放量不大的情况下,可以用 CALPUFF 模型软件的氨背景浓度默认值作为预测时氨背景浓度参数。

关键词:CALPUFF;氨;背景浓度;PM_{2.5};大气预测

中图分类号:X82 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2018)03-0054-05

THE INFLUENCE OF BACKGROUND AMMONIA
CONCENTRATION ON THE PREDICTION OF PM_{2.5}
CONCENTRATION IN CALPUFF MODEL

WU Fan

(Shanxi Xinguohuan Environmental Protection Sci-Tech Co., Ltd., TaiYuan 030002, China)

Abstract:The hourly or monthly background ammonia concentrations were required when predicting PM_{2.5} concentrations in the MESOPUFFII program with the CALPUFF model. In this paper, three cases were studied to set up a prediction scheme with different background ammonia concentrations. The influence of background ammonia concentrations on the PM_{2.5} concentration prediction was analyzed. The results show that when changing background ammonia concentrations and keeping other parameters same, the standard rates of the predicted PM_{2.5} secondary contribution of 24-hour average concentration will be similar with the annual average concentrations. Thus, the default background ammonia concentration in CALPUFF model software could be applied in the prediction of PM_{2.5} concentration, when the hourly or monthly background ammonia concentrations were not available and the emission of secondary PM_{2.5} precursors is small.

Key words: CALPUFF; Ammonia; Background concentration; PM_{2.5}; Atmosphere prediction.

近年来大气颗粒物对人体健康的影响逐渐引起重视,研究表明大气颗粒物对人类健康有着明显的直接危害作用^[1]。PM_{2.5}可分为一次粒子和二

次粒子^[2],从形成方式来看,主要包括直接以固态形式排出的一次粒子;在高温状态下以气态形式排出经稀释和冷却凝结成固态的一次可凝结粒子;由气态前体污染物通过大气化学反应而生成的二次粒子^[3],二次 PM_{2.5}的前体物主要有 NO_x、SO₂、NH₃和 VOCs。一次粒子从人为源或自然源直

收稿日期:2017-10-26

作者简介:吴凡(1984-),男,山西长治人,工程师,硕士学位,主要从事环境影响评价及环保工作。

接排放,二次粒子在大气中通过前体物间的化学反应生成,或气相污染物凝结或沉降到一次粒子上。在城市区域内,前体物形成的 PM_{2.5} 是总 PM_{2.5} 的重要组成部分,甚至可以超过一次源的贡献。二次 PM_{2.5} 的主要组分为硫酸盐、硝酸盐、铵盐等二次无机气溶胶,以及气态有机物经大气化学反应形成的二次有机气溶胶^[4]。SO₄²⁻和 NO₃⁻主要与其前体物 SO₂ 和 NO_x 有关^[5],大气中的 SO₂ 和 NO_x 在经过吸湿或光化学反应后可在颗粒物表面或内部发生反应,生成硫酸盐和硝酸盐,与大气中 NH₃ 进一步反应后可生成二次气溶胶如(NH₄)₂SO₄、NH₄HSO₄、NH₄NO₃ 等^[6]。大气中硫、氮的转化主要有两种机制,即均相反应和非均相反应。硫酸盐在颗粒物中的粒径分布呈单峰型,聚集模态的硫酸盐(0.32~0.56 μm)由硫的气粒转化形成;硝酸盐的粒径分布呈双峰型,粗模态硝酸盐由非均相反应产生,雾滴态由云内过程产生^[7]。O₃ 是大气中重要的氧化剂,高浓度的 O₃ 表示光化学氧化是气体转化的重要过程^[8]。已有文献研究表明高湿条件下,硫酸盐和硝酸盐表层含水量增加,体积变大,通过散光作用降低大气能见度;此时,O₃ 的存在有助于促进液相中硫、氮的氧化反应^[9-10]。氨是大气中最主要的碱性气体成分^[11],易溶于水,大气中氨的存在能够影响液相中硫、氮转化发生介质的酸碱度,进而影响其大气转化进行^[12]。

1 概述

《环境影响评价技术导则 大气环境》(HJ 2.2-2008) 中推荐的预测模式包括适用于小尺度的 AERMOD、ADMS 模式及中尺度的 CALPUFF 模式,根据各模型的适用条件,对于 PM_{2.5} 二次浓度预测目前可采用 CALPUFF 模型进行预测。CALPUFF 模型中内置化学转化方案包含 MESOPUFFII 方案、RIVAD/ARM3 方案和 SOA 方案三种方案,其中对于预测 PM_{2.5} 无机部分主要运用前两种方案,而前两种方案模型均需输入臭氧和氨的小时或者月均背景浓度值参数。从上述理论可知大气中的 O₃ 和氨影响着大气转化进行,最终影响着大气中二次 PM_{2.5} 浓度。

MESOPUFFII 化学转化机制所包含的化学过程主要为硫氧化物转化为硫酸盐及氮氧化物转化为硝酸盐气溶胶。计算均需输入臭氧和氨的小时或者月均背景浓度参数,结合 SO₂、NO_x 以及时空

变化三维气象条件,计算小时变化的转化速率及化学平衡常数。因此臭氧和氨的背景浓度参数作为主要参数其真实性和可靠性将影响最终预测的二次 PM_{2.5} 浓度准确性。目前这两种参数的获取方式,臭氧背景浓度可从当地环保局收集环境空气质量臭氧例行监测值。而氨气背景浓度由于目前国家未开展环境空气中氨浓度例行监测,因此较难获取氨的全年的月均浓度值。

本次以非均相化学转化 MESOPUFFII 方案预测 PM_{2.5} 浓度为例。通过三个环评项目的现状监测数据中获取氨的背景浓度,每个项目在其它参数相同的情况下分别取氨的现状监测浓度的最大值、平均值和 CALPUFF 模型软件默认值(即 EPA 推荐值)三个不同的取值来说明在采用 MESOPUFFII 方案中氨气的背景浓度不同取值参数对 PM_{2.5} 预测结果的影响。

2 基础数据

2.1 源强确定

本次分别获取了山西省吕梁市孝义市、太原市清徐县和太原市阳曲县三个不同地点的环评项目的主要污染源进行预测,项目的主要污染源源强见表 1,其中 PM_{2.5} 的一次源强按 PM₁₀ 源强的 50% 进行计算,PM_{2.5} 的二次源包括 SO₂、NO₂ 的全部源。

表 1 项目的主要污染源源强参数

项目 编号	名称	底部海	排气筒	出口	烟量	烟年排放		排放量		
		拔高度	高度	内径		温度	小时数	SO ₂	NO ₂	PM _{2.5}
		m	m	m	Nm ³ /h	°C	h	g/s		
项目一	焦炉 烟囱	745	115	4.6	154 360	240	8 760	1.928	17.367	0.428
项目二	锅炉 烟囱	756	60	2.5	135 000	80	8 000	1.688	3.750	0.282
项目三	焚烧 烟囱	808	180	6.5	109 847	270	8 760	1.69	10.34	0.565

2.2 模型其他数据

每个项目预测范围均为 50 km×50 km 矩形区域,网格步长为 0.5 km,并相应的选取 6 个敏感目标。地面气象参数采用三个气象站 2015 年全年逐日逐次地面观测数据,高空气象数据采用中尺度气象模式 MM5 模拟生成一个站点的 2015 年探空气象数据。土地利用数据采用 USGS 的 GLCC 数据库中的亚洲部分(精度 1 000 m,2000 年)。地形参数拟采用 USGS(美国地质调查局)DEM 地形高程数据,分辨率为 30 m。

设定 MESOPUFFII 化学转化机制夜间转化

率:SO₂ 损失为 0.2 %/hr,NO_x 损失为 2 %/hr, HNO₃ 增益为 2%/hr。

2.3 臭氧和氨气的背景浓度

2.3.1 臭氧背景浓度

每个项目臭氧背景浓度取值收集了 2015 年当地环境空气臭氧自动监测的全年 8 h 浓度月均数据,臭氧背景浓度数据结果统计见表 2。

表 2 臭氧背景浓度数据

月份	项目一	项目二	项目三
	平均值(单位:ppb)		
1月	12.1	29.4	39.2
2月	16.8	44.8	39.9
3月	41.5	49	63
4月	50.9	60.9	82.6
5月	43.9	70	107.8
6月	28	88.2	106.4
7月	32.7	129.5	112
8月	35.5	110	86.8
9月	28.9	74.2	91.7
10月	25.7	63	84
11月	15.9	35.7	49
12月	14	37.8	35

2.3.2 氨背景浓度

每个项目氨的背景浓度的从建设项目七天的氨小时浓度现状监测数据获取,作为氨全年的月均背景浓度值。其中第一个项目氨小时浓度现状监测有冬、夏两季。氨小时浓度值呈现冬季高,夏季低的规律,这一规律可能夏季高温导致颗粒相铵盐分解挥发以及大气降水量的影响^[4-5]。

三个项目氨的监测浓度范围分别为 20~223 ppb、75~155 ppb 和 77~230 ppb, CALPUFF 模型的氨背景浓度默认值为 10 ppb。

本次测算分别取每个项目现状监测数据中氨小时浓度的最大值、平均值和模型默认值作为全年每月的平均浓度值。

3 预测方案设置

每个项目在各自相同的源强数据和模型其他数据以及相同臭氧背景浓度条件下分别设三个预测方案,即以氨监测浓度最大值、氨监测浓度平均值和默认值 10 ppb 三种不同的取值作为氨的全年月均背景浓度进行 PM_{2.5} 预测,分别得出三组方案中的 PM_{2.5} 对区域网格的最大地面 24 h 平均浓度贡献值和年平均浓度贡献值。预测方案设置见表 3。

表 3 预测方案设置情况

项目编号	氨背景浓度取值	其它参数设置	预测内容
项目一	最大值	223ppb	网格点最大地面 24 小时平均浓度、年平均浓度、敏感目标的 24 小时平均浓度、年平均浓度。
	平均值	120ppb	
	默认值	10ppb	
项目二	最大值	155ppb	源强数据、模型其他数据和氨背景浓度等参数设置相同。
	平均值	110ppb	
	默认值	10ppb	
项目三	最大值	230ppb	源强数据、模型其他数据和氨背景浓度等参数设置相同。
	平均值	150ppb	
	默认值	10ppb	

4 预测结果

根据上述的预测方案设置情况分别对三种方案进行预测,其结果表明由于三种方案只是氨的背景浓度不同,因此模型涉及化学转化生成的除硝酸盐 NO₃⁻及 HNO₃ 浓度不同,其余预测生成的硫酸盐 SO₄²⁻浓度及 PM_{2.5} 一次浓度均相同。本次定义 PM_{2.5} 二次浓度为预测生成的硫酸铵浓度和硝酸铵浓度与 PM_{2.5} 一次浓度之和,即 PM_{2.5} 二次浓度等于 NO₃⁻、HNO₃ 及 SO₄²⁻与 PM_{2.5} 一次浓度网格点同点位处的最大地面浓度值叠加后之和。

根据预测结果对比分析三种方案的最大地面浓度和敏感目标浓度差异性。根据《环境空气质量标准》(GB3095-2012) 中的二级标准 PM_{2.5} 的 24 h 平均浓度和年平均浓度分别为 75 μg 和 35 μg。

4.1 最大地面浓度对比

分别对三种预测方案的网格点最大地面 24 h 平均浓度和年平均浓度进行对比分析,项目不同氨取值的预测结果见表 4-表 6。

表 4 项目一不同氨取值的最大地面浓度预测结果(单位:μg)

时段	污染物	项目一的三种不同氨取值的预测结果		
		方案 1	方案 2	方案 3
24 h 平均浓度	PM _{2.5} 一次	0.37661	0.37661	0.37661
	SO ₄ ²⁻	0.02488	0.02488	0.02488
	NO ₃ ⁻	0.86851	0.86840	0.86569
	HNO ₃	0.06730	0.08429	0.20013
	PM _{2.5} 二次	1.19421	1.20369	1.24774
	占标率/%	1.59228	1.60491	1.66365
	PM _{2.5} 一次	0.01004	0.01004	0.01004
年平均浓度	SO ₄ ²⁻	0.00037	0.00037	0.00037
	NO ₃ ⁻	0.01427	0.01364	0.00961
	HNO ₃	0.00185	0.00268	0.00700
	PM _{2.5} 二次	0.02353	0.02351	0.02337
	占标率/%	0.06724	0.06718	0.06678

表 5 项目二不同氨取值的最大地面浓度预测结果(单位:μg)

时段	污染物	项目二的三种不同氨取值的预测结果		
		方案 1	方案 2	方案 3
24 h 平均浓度	PM _{2.5} 一次	0.51202	0.51202	0.51202
	SO ₄ ²⁻	0.06890	0.06890	0.06890
	NO ₃ ⁻	0.40241	0.37637	0.34797
	HNO ₃	0.31806	0.36009	0.52786
	PM _{2.5} 二次	0.89417	0.90764	0.90056
	占标率/%	1.19223	1.21019	1.20075
年平均浓度	PM _{2.5} 一次	0.02137	0.02137	0.02137
	SO ₄ ²⁻	0.00120	0.00120	0.00120
	NO ₃ ⁻	0.01928	0.01805	0.00990
	HNO ₃	0.00594	0.00713	0.01603
	PM _{2.5} 二次	0.04643	0.04643	0.04641
	占标率/%	0.13267	0.13267	0.13259

表 6 项目三不同氨取值的最大地面浓度预测结果(单位:μg)

时段	污染物	项目三的不同氨取值的预测结果		
		方案 1	方案 2	方案 3
24 h 平均浓度	PM _{2.5} 一次	0.55822	0.55822	0.55822
	SO ₄ ²⁻	0.03110	0.03110	0.03110
	NO ₃ ⁻	1.59430	1.59180	1.50890
	HNO ₃	0.12247	0.16662	0.48777
	PM _{2.5} 二次	2.19769	2.19950	2.18762
	占标率/%	2.93026	2.93267	2.91682
年平均浓度	PM _{2.5} 一次	0.02967	0.02967	0.02967
	SO ₄ ²⁻	0.00067	0.00067	0.00067
	NO ₃ ⁻	0.03367	0.03181	0.01609
	HNO ₃	0.00621	0.00793	0.02399
	PM _{2.5} 二次	0.06785	0.06786	0.06798
	占标率/%	0.19385	0.19389	0.19423

表 7 项目一不同氨取值的敏感目标 PM_{2.5} 预测结果

项目一	24 h 平均						年平均					
	方案一		方案二		方案三		方案一		方案二		方案三	
	浓度值/μg	占标率/%	浓度值/μg	占标率/%	浓度值/μg	占标率/%	浓度值/μg	占标率/%	浓度值/μg	占标率/%	浓度值/μg	占标率/%
敏感目标 1	0.19079	0.25438	0.19777	0.26369	0.22558	0.30077	0.01013	0.02895	0.01011	0.02890	0.00998	0.028527
敏感目标 2	0.28340	0.37787	0.28897	0.38530	0.27251	0.36334	0.02085	0.05957	0.02083	0.05951	0.02068	0.059098
敏感目标 3	0.15966	0.21287	0.16234	0.21646	0.16866	0.22488	0.00700	0.02001	0.00699	0.01996	0.00687	0.019617
敏感目标 4	0.28660	0.38213	0.29081	0.38774	0.28133	0.37511	0.01986	0.05673	0.04984	0.05668	0.01969	0.056251
敏感目标 5	0.16686	0.22248	0.16674	0.22232	0.18115	0.24153	0.01494	0.04268	0.01491	0.04261	0.01473	0.042074
敏感目标 6	0.29295	0.39059	0.30189	0.40252	0.30393	0.40524	0.01117	0.03192	0.01115	0.03186	0.01102	0.031485

表 8 项目二不同氨取值的敏感目标 PM_{2.5} 预测结果

项目一	24 h 平均						年平均					
	方案一		方案二		方案三		方案一		方案二		方案三	
	浓度值/μg	占标率/%	浓度值/μg	占标率/%	浓度值/μg	占标率/%	浓度值/μg	占标率/%	浓度值/μg	占标率/%	浓度值/μg	占标率/%
敏感目标 1	0.21509	0.28679	0.22229	0.29638	0.26305	0.35073	0.01726	0.04931	0.01725	0.04928	0.01715	0.049013
敏感目标 2	0.13196	0.17595	0.13557	0.18076	0.14751	0.19668	0.01210	0.03458	0.01210	0.03456	0.01202	0.034332
敏感目标 3	0.40580	0.54106	0.40629	0.54172	0.38538	0.51384	0.02749	0.07855	0.02748	0.07853	0.02741	0.078312
敏感目标 4	0.05084	0.06779	0.05159	0.06879	0.05438	0.07250	0.00312	0.00894	0.00311	0.00890	0.00307	0.008774
敏感目标 5	0.35900	0.47867	0.36340	0.48454	0.37951	0.50601	0.02605	0.07442	0.02604	0.07440	0.02597	0.074202
敏感目标 6	0.16528	0.22038	0.16539	0.22052	0.15984	0.21311	0.01176	0.03360	0.01175	0.03357	0.01166	0.033316

表 9 项目三不同氨取值的敏感目标 PM_{2.5} 预测结果

项目一	24 h 平均						年平均					
	方案一		方案二		方案三		方案一		方案二		方案三	
	浓度值/μg	占标率/%	浓度值/μg	占标率/%	浓度值/μg	占标率/%	浓度值/μg	占标率/%	浓度值/μg	占标率/%	浓度值/μg	占标率/%
敏感目标 1	0.09137	0.12183	0.09408	0.12544	0.10884	0.14512	0.00564	0.01610	0.00563	0.01609	0.00557	0.015911
敏感目标 2	0.07792	0.10389	0.08069	0.10759	0.09855	0.13140	0.00561	0.01603	0.00560	0.01601	0.00554	0.015833
敏感目标 3	0.08294	0.11058	0.08533	0.11377	0.09869	0.13159	0.00532	0.01520	0.00532	0.01519	0.00526	0.015021
敏感目标 4	0.08054	0.10738	0.08269	0.11026	0.09265	0.12353	0.00531	0.01518	0.00531	0.01516	0.00525	0.014992
敏感目标 5	0.07879	0.10505	0.08096	0.10795	0.09171	0.12228	0.00510	0.1456	0.00509	0.01454	0.00503	0.014381
敏感目标 6	0.07935	0.10580	0.08123	0.10831	0.09136	0.12181	0.00563	0.01610	0.00563	0.01609	0.00558	0.015936

由上表可知,每个项目的三种预测方案 NO_3^- 、 HNO_3 浓度值不同结果导致其及 SO_4^{2-} 与 $\text{PM}_{2.5}$ 一次浓度网格点同点位处的最大地面浓度值叠加后得到的 $\text{PM}_{2.5}$ 二次浓度值也不同。 NO_3^- 和 HNO_3 规律为不论是 24 h 平均浓度和年平均浓度,随着氨的背景浓度值逐渐减小, NO_3^- 预测浓度值逐渐减小, HNO_3 预测浓度值逐渐增大。叠加后的 $\text{PM}_{2.5}$ 二次浓度值无明显规律,但方案一、方案二和方案三的氨的背景浓度值分别相差近两倍和近二十倍,其预测的 $\text{PM}_{2.5}$ 二次贡献 24 h 平均浓度和年平均浓度占标率相差较小。

4.2 敏感目标浓度对比

分别对三种预测方案的敏感目标 24 h 平均浓度和年平均浓度进行对比分析,项目不同氨取值的预测 $\text{PM}_{2.5}$ 二次贡献浓度值结果见表 7~表 9。

由上表可知,随着氨的背景浓度值不同,对于同一敏感目标即同一预测点的 24 h 平均浓度和年平均浓度,其 NO_3^- 、 HNO_3 及 SO_4^{2-} 与 $\text{PM}_{2.5}$ 一次浓度最大值叠加后的 $\text{PM}_{2.5}$ 二次浓度值无明显规律,方案一、方案二和方案三的敏感目标 24 小时平均浓度占标率最大偏差为 0.06394%,年平均浓度占比最大偏差为 0.00061%。三种预测方案的氨的背景浓度值分别相差近两倍和近二十倍,其预测的敏感目标 $\text{PM}_{2.5}$ 二次贡献 24 h 平均浓度和年平均浓度占标率相差较小。

通过以上分析可知,氨的背景浓度值不同对预测结果的 $\text{PM}_{2.5}$ 二次贡献 24 h 平均浓度和年平均浓度占标率相差较小,因此在无法获取氨的小时或者月均背景浓度值时以及二次 $\text{PM}_{2.5}$ 的前体物排放量不大的情况下,可以用 CALPUFF 模型软件的氨背景浓度默认值,即氨背景浓度为 10 ppb 作为预测时氨背景浓度参数。

5 讨论

本次研究只选取三个化工类项目案例中一个最大的污染源,项目一、项目二和项目三的最大污染源排放的二氧化硫与氮氧化物的合计总量分别为 608.5 t/a、156.6 t/a 和 28.8 t/a,分别占各项目排放的二氧化硫与氮氧化物的合计总量的 74%、65%和 48%。本次案例中选取的污染源具有一定的代表性,根据 MESOPUFFII 化学转化机制,若二次 $\text{PM}_{2.5}$ 的前体物排放量较大时上述预测结果需进一步研究讨论。

参考文献

- [1]郝秋芳,段银花,申志强.大气可吸入颗粒物对环境和人体健康的危害[J].中国化工贸易,2014,6(2):48-50.
- [2]孙颖,潘月鹏,李杏茹,等.京津冀典型城市大气颗粒物化学成分同步观测研究[J].环境科学,2011,32(9):2732-2740.
- [3]梅桂友.PM_{2.5}环境影响评价方法探讨[J].环境影响评价,2014(5):19-21.
- [4]王刚,吴成志.美国大气许可中PM_{2.5}评估方法及对中国的启示[J].环境影响评价,2015(11):48-50.
- [5]曹玲娟,耿红,姚晨婷,等.太原市冬季灰霾期间大气细颗粒物化学成分特征[J].中国环境科学,2014,34(4):837-843.
- [6]张懿华.上海市典型霾污染过程二次无机气溶胶组分特征研究[J].环境监测管理与技术,2011(b12):7-13.
- [7]Liu S, Hu M, Slanina S, et al. Size distribution and source analysis of ionic compositions of aerosols in polluted periods at Xinken in Pearl River Delta (PRD) of China [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(25):6284-6295.
- [8]Wang Y, Zhuang G, Tang A. THE ION CHEMISTRY AND THE SOURCE OF PM_{2.5} AEROSOL IN BEIJING[C]国际气象学和大气科学协会科学大会. 2005:3771-3784.
- [9]朱彤,尚静,赵德峰.大气复合污染及灰霾形成中非均相化学过程的作用[J].中国科学:化学,2010,40(12):1731-1740.
- [10]Sun C, Nan Z, Zhuang Z, et al. Mechanisms and reaction pathways for simultaneous oxidation of NO_x and SO₂ by ozone determined by in situ IR measurements.[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 274(12):376.
- [11]王明星.大气化学[M].第二版,北京,气象出版社,1999:135.
- [12]郭文帝等.太原市气溶胶中硫、氮转化特征[J].环境化学,2016,35(1):15.