

区域对流层光化学过程研究

纪 飞 苏文颖 秦 瑜

(北京大学地球物理系暴雨监测和预测国家重点实验室, 北京, 100871)

摘 要

将 MM5 和 RADM 耦合, 建立了一个区域大气光化学模式。用此模式来研究区域大气光化学过程。分析了大气光化学过程中前体物、自由基以及主要产物的时空分布及其随时间的变化情况。得到了大气光化学过程各主要成分的分布及其演变特征。在此基础上, 分析了水平平流、垂直扩散及沉降以及化学转化等物理、化学过程在大气光化学过程中的相对重要性, 结果表明, 水平平流和垂直扩散及沉降等物理过程对大气光化学过程中各种成分的浓度分布及其随时间的变化有重要的作用。

关键词: 大气光化学, 前体物, 光化学产物。

1 引 言

从20世纪50年代在洛杉矶首次发现光化学烟雾事件后, 世界范围内的大城市相继有光化学烟雾事件发生的报导。中国70年代在甘肃西固工业区首次发现有光化学烟雾的征兆, 1981年和1983年对该地区进行了大气物理和大气化学的综合观测, 发现了两个特殊的现象。为了解释这些特殊的现象, 开展了室外和室内的光化学烟雾试验, 并用化学模式进行了模拟, 取得了较好的效果^[1,2]。周秀骥^[3]主持开展了“中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响”的重大课题, 通过野外观测、实验室试验、资料分析、理论研究及数值模拟等工作, 取得了很多重要的结果。但研究的重点是清洁地区的臭氧分布及浓度变化情况, 而对于中国污染比较严重地区的对流层臭氧及其前体物分布、演变的光化学过程仍缺乏深刻的了解。

最近十几年, 随着中国经济的高速发展, 工业污染和城市车辆排放增加很快, 已经造成了非常严重的后果, 尤其是在城市, 光化学污染已经相当严重。以北京为例, 20世纪80年代的车辆不超过10万辆, 在夏季城市下风方向曾观测到 160×10^{-9} 的 O_3 浓度。90年代车辆发展迅速, 总数已经超过100万辆, 光化学污染事件日益严重。在未来的几年, 城市交通和车辆总数仍将有进一步的发展, 这种严重的污染状况不仅得以维持, 而且正向郊区扩展。邵可声^[4]为了确定北京地区的光化学污染程度及其变化, 曾于1986, 1987, 1993, 1996和

初稿时间: 1998年9月26日; 修改稿时间: 2000年5月15日。

资助课题: 国家自然科学基金项目(49392700)“中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响”课题资助。

现在空军第七研究所工作。

1997年对北京的光化学污染进行了实时观测,得到了局地光化学烟雾的一般特征。为了更好地研究中国区域对流层臭氧变化和分布,王喜红^[5]将MM5与RADM相结合构造成区域光化学模式,重点分析讨论了臭氧的分布及其与环流之间的相互关系。文中采用与王喜红相似的区域光化学模式,用来讨论污染严重地区的区域光化学过程中的主要成分的时空分布及其变化特征。

2 模式介绍

用MM5与RADM耦合建立了区域光化学模式,用MM5来模拟实际天气过程,为RADM提供逐时的风场、温度场、水汽混合比、地面温度场、地面气压及降水资料。用RADM来实际模拟对流层大气光化学过程的各种成分的浓度分布及其变化。

关于MM5本身的详细情况参考MM5的模式说明^[6]。模拟区域中心为(40°N, 116°E),水平网格为45×31,东西方向为45个格点,南北方向为31个格点,垂直分为23层,格距为60 km。模拟的时段为1997年6月11日00时(GMT)–13日00时(GMT)。

RADM采用与MM5相同的水平网格配置,垂直方向15层。其中的气相化学反应机理考虑了36个物种的80个气相化学反应方程,详细化学反应方程参见文献[5]。模式中考虑了15个物种的源排放,其中NO_x、SO₂的源排放来源实际资料的估算,国内部分来源于白乃彬^[7]的估算,国外部分来源于Kato^[8]的估算。其它13个物种的源排放采用排放因子的方式计算得到,所有的源排放均乘以一个系数外推到1997年,得到模拟区域内单位网格平面上NO₂、SO₂的源排放^[9]。模式的初始场和边界条件是经过处理得到。初始场是用大气本底浓度考虑实际地面源排放,经过模式预运行48 h计算得到。而模式边界条件是采用嵌套网格的思想,事先运行一个网格配置相同,格距为2倍的模式作为母网格,将两个网格重迭部分边界上的母网格结果作为运行模式的边界条件。采用这种嵌套网格所得到的边界条件,使得模拟过程更接近实际大气过程。

3 天气背景

模拟时段内,控制模拟区域主要是高压区,48 h内的天气形势演变,有一个由槽后转入脊后的过程。高空的形势转换较为缓慢,而地面形势转换较快。第1天白天控制华北地区的是高压脊前的偏北气流,而第2天凌晨即转为海上高压脊后的偏南气流。虽然低层流场在前24 h内有明显的改变,但形成的天气相对稳定。以晴空少云为主,风速较小。

4 结果分析

RADM模式中考虑的物种较多,重点分析光化学过程的主要前体物、主要产物以及自由基的浓度时空分布及其变化,以期得到光化学过程的总体特征。

4.1 近地面层光化学前体物及产物的日变化特征

对流层O₃在污染地区有其明确的光化学反应形成机理。近些年,随着经济的高速发展,污染物排放的大量增加,NO_x、NMHC和O₃等之间的基本循环随着太阳辐射的增强而加剧,其中O₃的特征主要反映在它的日变化规律上。

从近地面层O₃随时间的演变过程(图1)可以看出,高浓度O₃及其日变化最明显的区

域与地面排放源中心有很好的对应。上午太阳辐射增强,地面 O_3 开始积累,到中午前后,近地面层 O_3 浓度达到最大值(约 90×10^{-9})。下午高浓度 O_3 得以维持,傍晚随太阳辐射的减弱,近地层 O_3 浓度迅速下降。夜间,近地面层 O_3 浓度维持在很低水平。污染严重的地区, O_3 的日变化明显,而且变化幅度较大。污染不太严重的地区(黑龙江、江苏等省),近地面层 O_3 有一定的日变化,但变化幅度比较小, O_3 维持在 $40 \times 10^{-9} \sim 50 \times 10^{-9}$ 的水平上。而比较清洁的地区(内蒙、宁夏等区省),近地面层的 O_3 浓度很低,浓度在 40×10^{-9} 以下。黄海和渤海海面,虽然没有源排放,但上风方大陆污染物被传输到海面,使得海面上有一定的浓度分布。从 O_3 浓度的分布和演变形势,还可以发现 O_3 浓度的最大值在源排放中心附近的下游。虽然水平风场较弱,但水平平流的输送对 O_3 浓度分布仍有一定的影响。

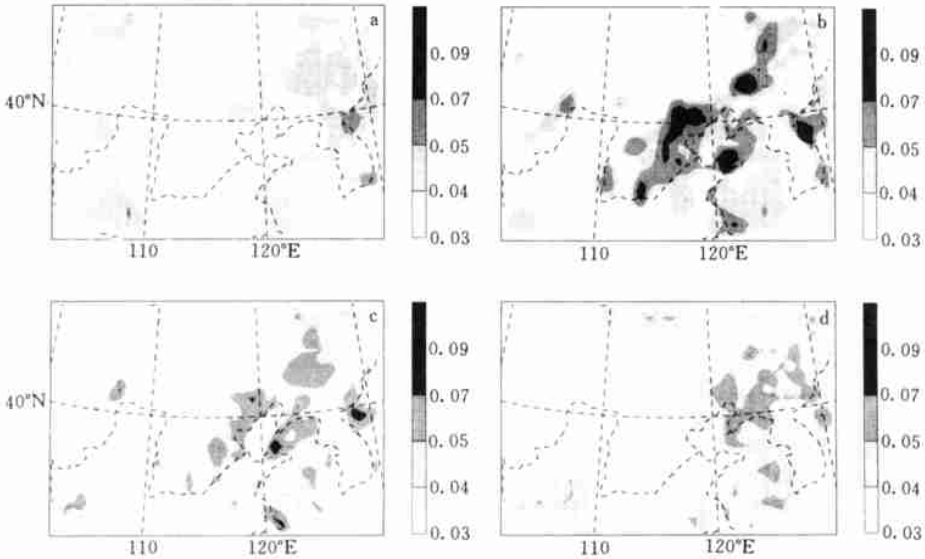


图1 间隔6 h 的近地面层上 O_3 分布及其变化

(a. 01时, b. 07时, c. 13时, d. 19时(世界时,下同); 单位: 10^{-6})

NO_x (NO 和 NO_2) 在大气化学中起着非常重要的作用。 NO_2 的光解所引发的一系列反应是对流层大气 O_3 的生成源。而 NO 在过氧自由基的作用下向 NO_2 的转化,为 NO_2 的光解导致 O_3 的积累提供了可能。与此同时, NO 在一定程度上也制约着 O_3 的不断增加($NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$)。由此可见, NO_x 总量在决定 O_3 的生成过程中起着重要的作用。当 $NMHC/NO_x$ 的比值较大时(中国属于这种类型),大气中 O_3 的浓度主要受 NO_x 控制,随 NO_x 的增加, O_3 也随之上升。

由图2可以看出, NO_x 的分布与 NO_2 的源排放有非常好的对应, NO_x 日变化明显的区域也是源排放比较大的地区。从 NO_x 随时间的演变可以看出, NO_x 的日变化与 O_3 随时间的演变呈相反的趋势。早晨 NO_x 的浓度较高,上午 NO_x 的浓度降低,中午时刻, NO_x 已经降到较低水平,下午 NO_x 浓度一直较小,入夜后,开始积累增加,午夜浓度达到最大值。

$NMHC$ 在大气光化学中也占有重要的地位,人为或自然排放的 $NMHC$ 在 OH 的参与下,生成过氧自由基 RO_2 和 HO_2 ,这些过氧自由基很容易与 NO 反应,造成 NO 向 NO_2

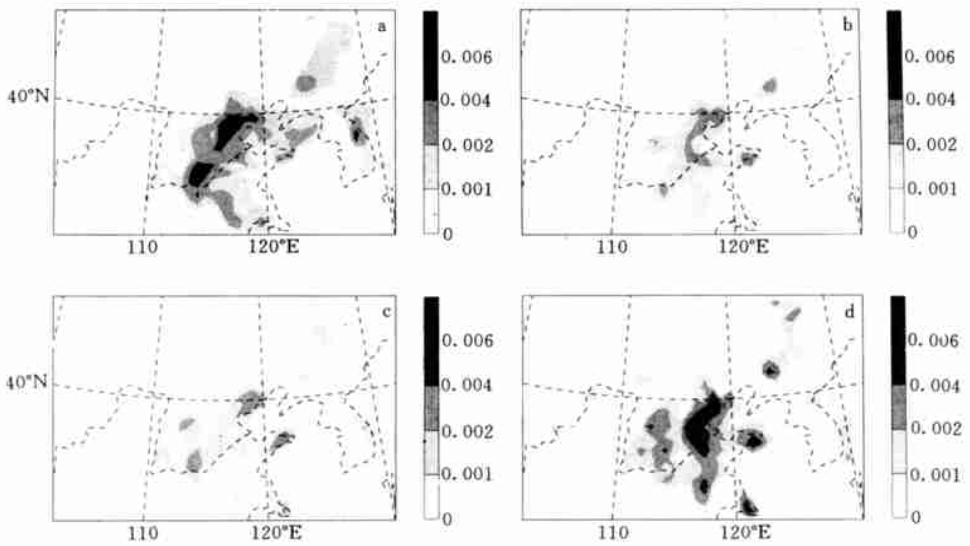


图2 间隔6 h 的近地面层上 NO_x 分布及其变化

(a. 01时, b. 07时, c. 13时, d. 19时; 单位: 10^{-9})

的转化。而且在一个过氧自由基淬灭之前, 可以引发多次基元传递反应, 使得多个 NO 转化为 NO_2 , 从而为 NO_2 的不断光解提供了可能。

从 NMHC 的分布及随时间的演变(图略)可以看出, NMHC 主要集中在主要源排放及其下游附近, 与地面排放源有很好的对应。初始时刻, 在主要排放源附近即有一定水平的 NMHC 浓度; 上午由于光化学过程比较弱, 对 NMHC 的消耗不明显, 地面排放和夜间累积的 NMHC 向上扩散, 使得近地面层 NMHC 浓度随时间浓度增强; 到中午时分, 浓度达到最大, 随后在强烈的光化学过程中, 大量的 NMHC 参与光化学氧化反应, 使得浓度开始减小; 入夜时, 浓度降低到最低点, 夜间浓度开始累积增加。

PAN 被视为光化学烟雾的特征物质, 本身没有天然源, 完全是由污染产生。图3为模拟区域内 PAN 的分布及其随时间的演变, 只给出了白天的演变情况。入夜后, PAN 的浓度很小, 而且几乎没有什么变化。

PAN 主要集中在主要污染排放中心附近, 而且日变化明显。早晨浓度很低, 上午随时间增强, 到中午达到最大, 午后开始减弱, 到傍晚浓度降低到最低水平。PAN 的出现, 表明已经有光化学烟雾的迹象, 而且在京津地区及山东半岛的最大 PAN 浓度达到 $4 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-9}$, 该地区已经有光化学烟雾出现。

HNO_3 也是光化学反应体系中的一个重要的成分, 它作为 NO_x 在大气光化学反应中的终结产物, 本身比较稳定, 光分解的作用比较小。但其在大气中的沉降比较快, 干湿沉降过程使得 HNO_3 在大气中的寿命大大缩短。

由 HNO_3 的分布及随时间的变化(图略)可以看出, HNO_3 主要集中于污染比较严重的地区及其下游, 夜晚累积形成 HNO_3 的高浓度, 白天随时间逐渐减小, 入夜时达到最低点, 随后开始累积增加, 呈现一个白天消耗, 夜晚累积的变化趋势。

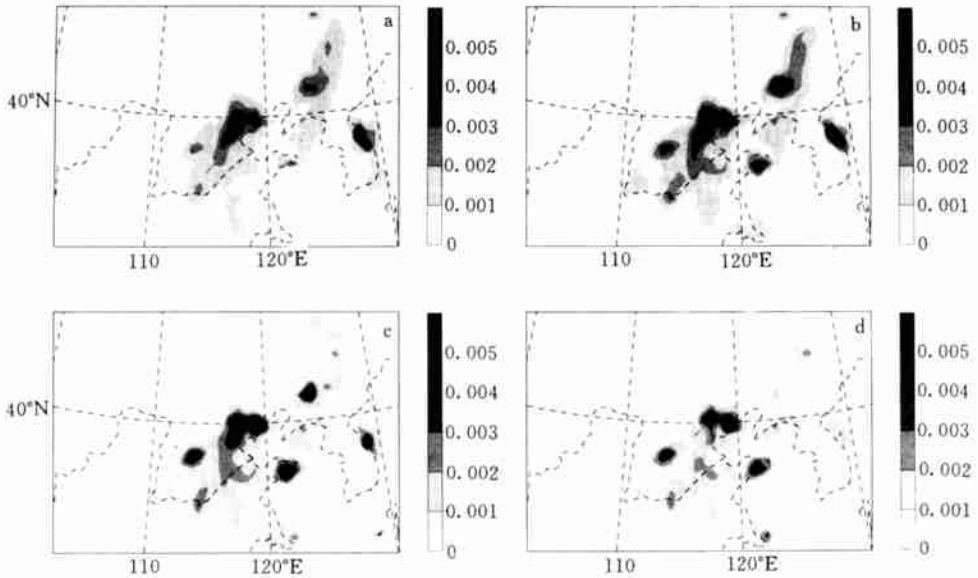


图3 间隔2 h 的近地面层上 PAN 分布及其变化

(a. 03时, b. 05时, c. 07时, d. 09时; 单位: 10^{-9})

4.2 单站光化学前体物及产物垂直廓线随时间的变化

为了考察光化学前体物及产物的空间分布情况,选择北京南郊作为代表,来讨论单站各主要物种垂直廓线随时间变化的特征(图4)。浓度场变量定义在模式的半层上,相应的标准气压层分别为: 995.5 hPa, 986.5 hPa, 973.0 hPa, 950.5 hPa, 919.0 hPa, 878.5 hPa, 829.0 hPa, 766.0 hPa, 685.0 hPa, 595.0 hPa, 505.0 hPa, 415.0 hPa, 325.0 hPa, 235.0 hPa, 145.0 hPa。

光化学前体物及产物的垂直分布廓线随时间的变化最明显的区域主要集中在对流层的下层(1~6层),对流层的中高层的日变化不明显。说明光化学反应主要发生在850 hPa以下的边界层内。自由大气中,受边界层的污染物的影响较小。这主要是由于北京处于地面高压的脊前,辐散下沉气流限制了污染物的上传。

对流层低层 O_3 在上午的生成累积速度很快,00时(GMT)第2层的 O_3 不到 40×10^{-9} , 2 h 后,累积浓度超过 60×10^{-9} 。中午太阳辐射最强的时候, O_3 的变化并不十分明显,一直维持在 $60 \times 10^{-9} \sim 80 \times 10^{-9}$ 。下午随太阳辐射减弱, O_3 的下降速度也较快,09时(GMT)的 O_3 浓度大于 60×10^{-9} , 而2 h 后 O_3 浓度降低到 40×10^{-9} 左右。这种变化过程表明,对流层低层的 O_3 , 其浓度增长的过程和浓度降低的过程都较快,而中间达到比较大的浓度后维持的时间比较长。夜间(图略),近地面层上 O_3 浓度变化总的趋势是一直减小的,但减小的幅度很小,远不如白天的变化幅度大。

NO_x , NMHC 的变化情况相似(图略),主要集中在模式的第1至第6层内,白天总的趋势是逐渐减小的,而且减小的幅度较大,入夜后,浓度逐渐累积增加,到凌晨达到最大,随后开始减小,24 h 内的浓度变化幅度较大。

在 NO_x 中 NO 和 NO_2 含量相差很大,而且对 O_3 的作用也不相同。为了更好地探讨

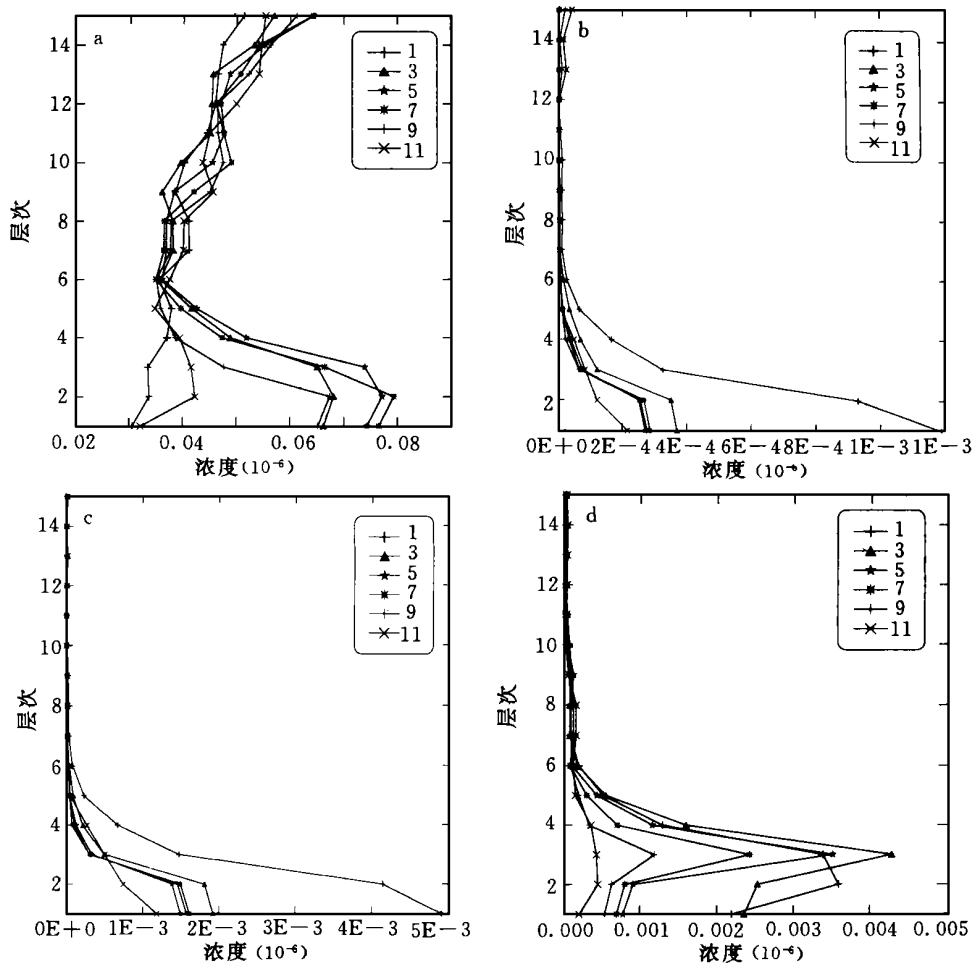


图4 北京南郊主要物种的垂直廓线随时间的变化

(a. O_3 , b. NO , c. NO_2 , d. HNO_3 ; 右上图标表示时间(世界时))

NO 和 NO_2 在光化学过程中的作用, 将 NO 和 NO_2 分别加以讨论。 NO 和 NO_2 的时空分布比较可以看出, 在 NO_x 中 NO 所占的比例较小(20%), 绝大多数是 NO_2 。 NO 和 NO_2 在白天的变化趋势相似, 随时间浓度减小, 而夜间的变化却绝然相反, NO 浓度非常小, 接近于零, 而 NO_2 在夜间有一个累积浓度增加的过程。

PAN 也主要集中在对流层的低层。白天浓度增减都比较快。尤其是近地面层, 增减幅度较大, 而夜间浓度变化的幅度很小(图略)。 HNO_3 总的趋势是浓度逐渐减小。浓度变化幅度最大的层次是第3层。夜间总的变化趋势是浓度逐渐增加的。到凌晨浓度达到最大。从垂直廓线的分布和演变, 可以发现, 模式第1层与相邻层之间的浓度梯度较大, 反映了地面 HNO_3 的沉降非常显著。

4.3 自由基的日变化特征

自由基在大气光化学过程中起着非常重要的作用, 其在大气中的含量直接影响其他化学物种和自由基的浓度和分布, 决定了大气物种的化学循环。分析自由基的浓度分布及

变化,有助于了解大气光化学过程的内部结构。

OH 和 HO₂自由基的日变化也非常明显,白天从日出到日落有一个随太阳辐射增强而浓度增加,随太阳辐射减弱而浓度减小的过程,最大浓度出现在午后。而夜间 OH 的值为零,HO₂在夜间仍维持一定的浓度水平,虽然变化幅度较小,但夜间也有一个先增强后减弱的过程(图5)。这说明夜间仍然有 HO₂的产生过程。

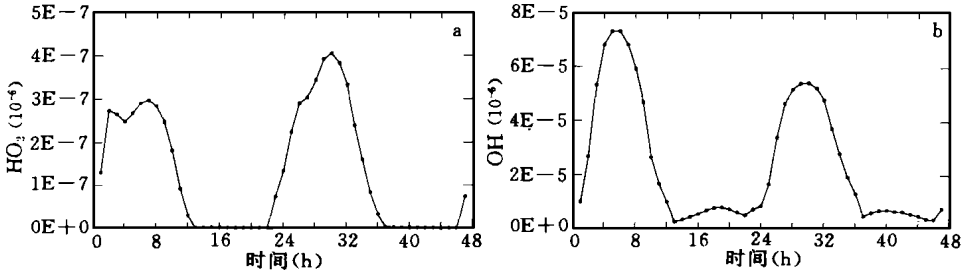


图5 北京南郊单站自由基随时间的变化

(a. OH, b. HO₂)

4.4 光化学过程中各个过程的相对作用

以上分析了大气光化学过程中各主要成分的时空演变情况,得到的是浓度的水平分布、垂直分布及其随时间的演变,是一个总的结果。在大气光化学中,涉及的过程较多,主要包括有水平平流过程、垂直扩散过程、沉降过程和化学转化过程。为了考察各个过程在大气光化学过程中的作用,在化学模式中,将各个过程的贡献加以分离,以探讨各个过程对 O₃及其前体物的分布和演变的影响。采用的方法是在一个积分时步内,分别输出因水平平流、化学转化、垂直扩散和沉降过程所造成的浓度变化量,同时输出在这个时步内净的浓度变化,由此可以分析各个过程贡献的相对重要性。

图6为北京模式第2层上前体物及产物的浓度变化中各个过程的相对贡献(仅取第1天)。

分析 O₃在各个过程中的贡献随时间的变化,可以看出在大气光化学过程中,白天各个过程所起的作用都比较明显,而夜间各个过程所起的作用都较小。白天由于化学转化而引起的 O₃增加较大,同时因垂直扩散和沉降所造成的 O₃减小也很明显,两者的共同作用决定了白天的 O₃变化。水平平流所起的作用与其它作用相比,白天相对较小,夜间作用相当。单独分析光化学过程所造成的 O₃浓度随时间的变化,可以看出白天化学转化过程净产生 O₃,而夜间化学转化过程净消耗 O₃,白天光化学转化 O₃产生率较大,造成白天 O₃有大的浓度变化幅度,而夜间化学转化 O₃的消耗率较小。说明夜间的化学转化过程远不如白天的光化学过程有效。

从各个过程所造成的变化量随时间的变化,可以看出在24 h中,化学转化过程所引起的 NO₂变化量总是负的。在大气化学过程中是净消耗 NO₂,尤其是在上午对 NO₂的消耗较大;垂直扩散的作用非常明显,近地面层上的 NO₂来源于地面源排放的上传。水平平流作用在白天相对较弱,在夜间相对较强。考察整个过程,可以看出,白天 NO₂的浓度变化是由化学转化过程和垂直扩散两个过程控制,而夜间,在这两个过程的基础上,水平平

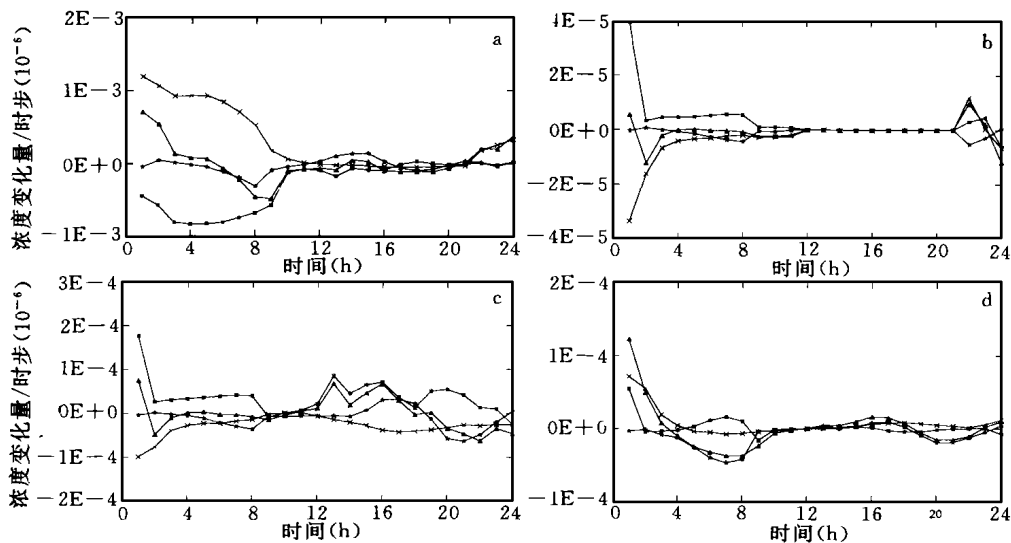


图6 大气光化学过程中各个过程的相对贡献

(a. O₃, b. NO₂, c. NO, d. PAN; ——1个积分时步中净的浓度变化量, ——水平平流过程所引起的浓度变化, ——垂直扩散和沉降而导致的垂直方向上的浓度变化, —×—化学转化过程而造成的浓度变化)

场的平流作用对浓度的变化也起明显的作用。

NO 的变化有一个非常明显的特点是夜间各个过程的作用均为零。而在白天, 平流的作用相对来讲较小, 决定 NO 浓度变化的是化学转化过程和垂直扩散过程, 在光化学过程中, 化学转化过程是净消耗 NO, 尤其是在光化学反应的初期, NO 的消耗尤其明显。垂直扩散总的效果是提供 NO 的, 尤其在上午混合层发展迅速, 垂直扩散增加明显, 造成 NO 的浓度变化较大。两者净的效果是: 近地面层 NO 是缓慢消耗。

分析 PAN 的浓度变化, 可以看出白天化学转化过程和垂直扩散过程所起的作用比较明显, 平流过程所起的作用相对较弱, 决定 PAN 浓度变化的因素主要是化学转化和垂直扩散过程。化学转化和垂直扩散所起的作用均是正的, 导致了大气近地面层上 PAN 浓度随时间增加。午后及夜间, 化学转化而引起的浓度变化量较小, 水平平流和垂直扩散过程决定了 PAN 的浓度变化。

HNO₃浓度的变化情况与 PAN 的浓度变化情况相似, 白天主要是由化学转化过程与垂直扩散过程决定; 而夜间垂直扩散过程所起的作用相对较小, 决定 HNO₃浓度变化的主要是水平平流过程和化学转化过程。

5 模拟结果检验

为了检验模式的模拟能力, 将模式近地面层的计算结果与地面监测结果比较(图7, 图8), 可以发现两者之间的日变化趋势比较一致, 但具体量值上有一定的差距。其原因是模式计算结果代表的是一个网格面上的平均值, 而单站观测结果受地理位置及环境的影响较大, 水平方向上的代表性较差, 因此两者有较大的误差。比较结果说明所使用的模式可以较好地模拟大气光化学过程的演变趋势。

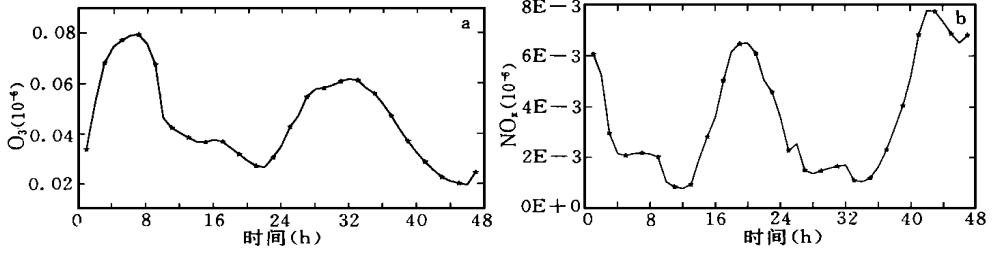


图7 北京站的模拟结果

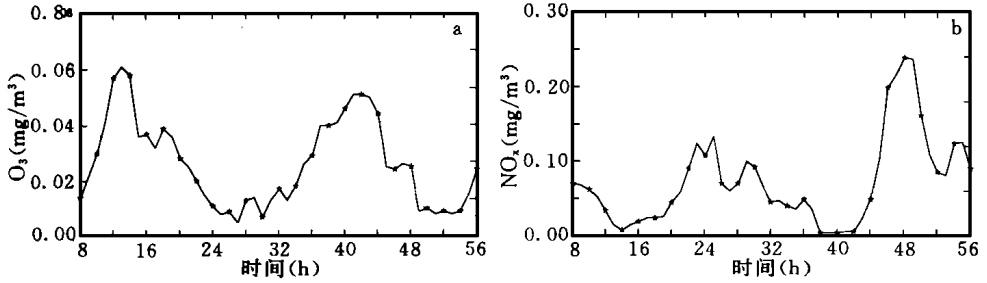


图8 北京十三陵单站的结果

6 结 论

NO_x 、NMHC 的近地面层浓度与地面排放源有很好的对应, 局地排放源是决定近地面层浓度的主要原因。 O_3 的分布与前体物的分布形势相似, 污染排放和光化学过程是决定 O_3 的主要因子。 NO_x 、NMHC、 O_3 在污染地区的浓度较高, 而且具有非常明显的日变化。PAN 和 HNO_3 的计算结果表明, 在华北及山东半岛污染排放源较大的地区已经有光化学烟雾出现。

光化学反应的前体物及产物 (O_3 除外) 主要集中在对流层的低层, 模拟时段内的高压下沉气流抑制了污染物向上传输。其垂直廓线具有较明显的日变化, 反映太阳辐射强度的变化对大气光化学过程的影响。光化学前体物、产物的日变化也各有其特征。 NO_x 、NMHC 总是白天浓度减小, 而夜间累积增加。 O_3 、PAN 却呈现相反的特征, 白天太阳辐射强烈时光化学累积产生, 夜间逐渐消耗。 HNO_3 的产生虽然与 O_3 有相似变化特征, 但由于其非常明显的干沉降, 使得其白天浓度逐渐减小, 而夜间浓度增加。

OH、 HO_2 自由基具有非常规律的日变化特征, 与太阳辐射的强度变化有非常好的相关。OH 的最大值出现在午后, 夜间 OH 的值为零, 白天的 HO_2 自由基有与 OH 相同的变化趋势, 但夜间 HO_2 仍然维持一定的浓度, 夜间仍有 HO_2 的产生过程。

分析物理过程、化学过程在大气光化学过程中的作用, 可以发现水平平流过程和垂直扩散过程对大气光化学过程中各种成分的浓度分布及随时间的变化有非常重要的作用, 实际大气光化学过程结果不同于烟雾箱的模拟结果。

参考文献

- 1 Tang Xiaoyan, et al. Photochemical pollution in Lanzhou, China: A case study. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 1989, 1: 31 ~ 38
- 2 Li Jinglong, et al. A mathematical model of photochemical pollution at Xigu district in Lanzhou. *Acta Scientiae Circumstantiae (China)*, 1988, 8: 125 ~ 130
- 3 周秀骥. 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响(一). 北京: 气象出版社, 1996, 1 ~ 273
- 4 邵可声. 北京中关村地区春季大气光化学氧化形势. 见: 周秀骥. 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响(二). 北京: 气象出版社, 1997, 26 ~ 41
- 5 王喜红. 中国地区对流层臭氧变化和分布的数值研究. *气象学报*, 1998, 56(3): 333 ~ 348
- 6 Grell G A, Dudhia J, Stauffer D R. A Description of the Fifth Generation Penn State, NCAR Mesoscale Model (MM5). [C] NCAR Tech Note, NCAR/TN398+ STR, 1994
- 7 白乃彬. 中国大陆CO₂, SO₂和NO_x 1°×1°网格排放估计. 见: 周秀骥. 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响(一). 北京: 气象出版社, 1996, 145 ~ 150
- 8 Kato N, Akimoto H. Anthropogenic emission of SO₂ and NO_x in Asia, Emission inventories. *Atmos Environ*, 1992, 26A: 2997 ~ 3017
- 9 纪飞, 苏文颖, 秦瑜. 光化学烟雾控制试验. *应用气象学报*, 1999, 10(4): 491 ~ 497

STUDY ON THE REGIONAL TROPO- SPHERIC PHOTOCHEMISTRY

Ji Fei Su Wenying Qin Yu

(LSSR, Department of Geophysics, Peking University, Beijing 100871)

Abstract

By evaluating MM5 (the Fifth Generation Penn State/NCAR Mesoscale Model) and RADM (Regional Acid Deposition Model), a coupled regional photochemical model is developed to study tropospheric photochemical process. The spatial and temporal distributions and variations of regional tropospheric photochemical precursors, tracers and products such as SO₂, NO₂, O₃, PAN, H₂SO₄, and HNO₃ in northern China are studied with this coupled model. Based on this, the relative roles of horizontal advection, vertical diffusion and deposition as well as chemical transformation in the photochemical processes are analyzed. The results show that horizontal advection and vertical diffusion as well as deposition play an important role in influencing concentration distribution and its variation of photochemical precursors, tracers and products.

Key words: Atmospheric photochemistry, Precursor, Photochemical product.