

区域性光化学模式与 LLA-C 机制的 模拟性能比较*

安俊岭 王自发 高会旺 黄美元 周玲 王喜全

(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)

摘 要 以 LLA-C 机制为基准, 在 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ 比率分别为 1.79、7.14、28.6 条件下测试了区域性光化学模式 (ROS) 的模拟性能。结果表明 ROS 模式在上述三种初值条件下均能从总体趋势上给出与 LLA-C 机制相似的结果, 但只有当非甲烷烃浓度较高 ($[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x] > 12$) 时 ROS 模式模拟值与 LLA-C 机制预测值比较接近。在这种条件下, ROS 模型对 OH 的预测值有待改进。我国大气中相当高的 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ 比率说明 ROS 模式用于全国范围内的空气质量趋势模拟是可行的。

关键词 光化学机制 准稳态近似 非甲烷烃 氮氧化物

1 引言

气相化学机制是大气化学模式的一个重要组成部分。在区域尺度的大气化学模拟中, 应用广泛且又重要的化学机制有不少, 如 LLA-C 机制^[1]、碳键 IV 机制^[2]、RADM2 机制^[3]和 RACM 机制^[4]。这些机制一般都包含上百个化学方程, 相对来说较复杂。复杂机制比简单机制无疑更具有准确性, 但从实用角度来考虑, 总是期望以尽可能少的化学物种和较少的反应方程来比较真实地反映复杂的大气光化学过程。基于这个原因, 何东阳等^[5]对 ALW 机制^[6]作简化得到了一个可适用于区域性大气环境模拟的光化学模式 (ROS), 高会旺等^[7]对该模式又作了新的改进。ROS 模式仅包含 31 个物种、52 个化学方程, 与上述其他机制相比简单多了。但是简单机制的模拟能力究竟有多大的可信度就成为我们必须要考虑的问题。下面将在不同 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ 比率条件下以 LLA-C 机制为基准对比分析 ROS 模式的模拟能力。

2 LLA-C 机制与 ROS 模式简要描述

LLA-C 机制包括 112 个反应方程, 是对原详细机制 LLA (共有 276 个化学方程) 经简化得到的。LLA 机制通过了 UCR 烟雾箱试验的检验^[1]。LLA-C 与 LLA 机制的模拟预测试验表明 LLA-C 机制可用于污染物的长距离输送—酸沉降模拟研究^[1]。后来, STEM-II 气相化学模式采用了 LLA-C 机制^[8], 并将 LLA-C 机制所考虑的 53 个物种划分为长寿命与短寿命组分^[9]。计算方案依据每种化学组分的特征时间尺度与积

1998-04-07 收到, 1998-05-30 收到修改稿

* 本文得到中国科学院重大项目 (KZ951-A1-403-03-03) 的资助

分步长之间的关系选择准稳态近似 (QSSA)^[10]或欧拉方法^[11]或泰勒展开^[12]进行求解。时间步长在积分初期取 5 s, 其后均定为 30 s^[11]。为了确保可比性, ROS 模式所涉及的 31 个物种也划分为长寿命与短寿命组分, 见表 1。积分步长和求解方法的选择均同于 LLA-C 机制。

表 1 ROS 模式所考虑物种的分类

长寿命物种 (11)				短寿命物种 (20)							
NO	NO ₂	HNO ₃	SO ₂	HCHO	RCHO	H ₂ O ₂	HONO	PAN	CRES	DIAL	
SO ₄ ²⁻	O ₃	CH ₄	ALKA	GLYX	N ₂ O ₅	HNO ₄	NO ₃	CO	OH	HO ₂	
ETHE	ALKE	AROM		MCO ₃	MO ₂	RAO ₂	TO ₂	TCO ₃	CRO ₂		

3 控制条件

气相化学机制的模拟结果对初始有机物浓度很敏感。在检验模式时, 应选取有机物分布范围广且[NMHC]/[NO_x]比率变化大的初始条件^[13]。选取三种[NMHC]/[NO_x]比率 1.79、7.14 和 28.6 分别代表非甲烷烃 (NMHC) 浓度低、中、高的情况 (见表 2)。NMHC 中各组分的分配方案见参考文献[13]。CO 和 SO₂ 的初始浓度分别取 300×10⁻⁹、100×10⁻⁹^[5]。其他物种, 如自由基等均取一很小数值 10⁻⁸×10⁻⁹^[14]。气相化学机制还与环境温度、光强等因素紧密相关。模拟时环境温度取 298 K, 经、纬度分别取 120°E、40°N, 时角固定为 60°。

表 2 初值条件

初始条件	NO / 10 ⁻⁹	NO ₂ / 10 ⁻⁹	[NMHC] / [NO _x]
A1	600	100	1.79
A2	300	50	7.14
A3	150	25	28.60

4 模拟比较

臭氧、二氧化氮、一氧化氮是模拟气相化学反应常用的三个指标, 这三个指标相符的程度说明了两个对比机理预测能力的相似状况。图 1~3 是三种初始浓度条件下, LLA-C 机制和 ROS 模式对 O₃、NO₂、NO 浓度的预测结果。可以看出, 无论是在 A1 或 A2 或 A3 初值条件下, ROS 模式都能够从总体趋势上模拟出与 LLA-C 机制相似的结果。不过, 在[NMHC]/[NO_x]=1.79 或 7.14 (初始条件 A1 或 A2) 情况下, ROS 模式模拟值明显偏离了 LLA-C 机制的预测值, 尤其是初值条件 A1。当 [NMHC]/[NO_x]偏高时 (初值条件 A3) 两机制模拟结果比较接近, 说明 ROS 模式较适合于非甲烷烃浓度很高条件下的大气环境质量模拟。除上述三个指标外, 重要自由基 OH (图 1)、二次污染物 PAN (图 3) 分别只有在[NMHC]/[NO_x]比率偏低、偏高条件下两机制模拟结果符合得较好。HNO₃ 则在该比率偏低或适中情况下 (≤ 7.14), 两机制的预测结果都很相近, 类似于图 2。有关研究表明: 当[NMHC]/[NO_x]>12 时, 臭氧峰值浓度的生成对 NMHC 浓度的大小及其组成不大敏感, 而主要依赖于 NO_x 的变化^[15]。我国大气中[NMHC]/[NO_x]比值通常都相当高, 在 100 左右^[16]。这说明我国

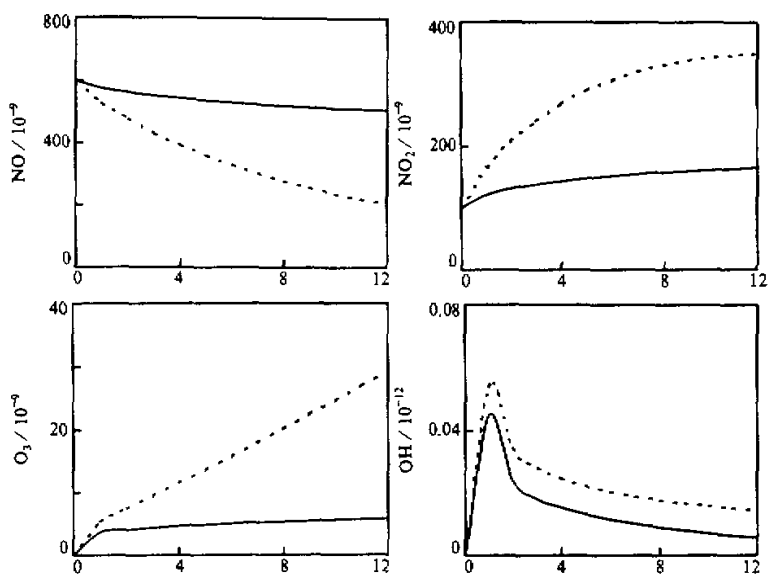


图1 在初始条件 A1 下, LLA-C 机制 (虚线) 和 ROS 模式 (实线) 的模拟结果

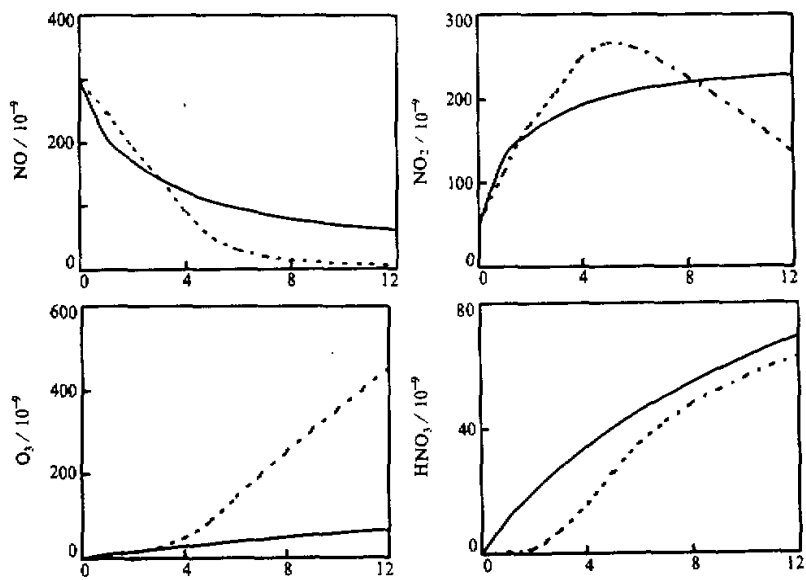


图2 在初始条件 A2 下, LLA-C 机制 (虚线) 和 ROS 模式 (实线) 的模拟结果

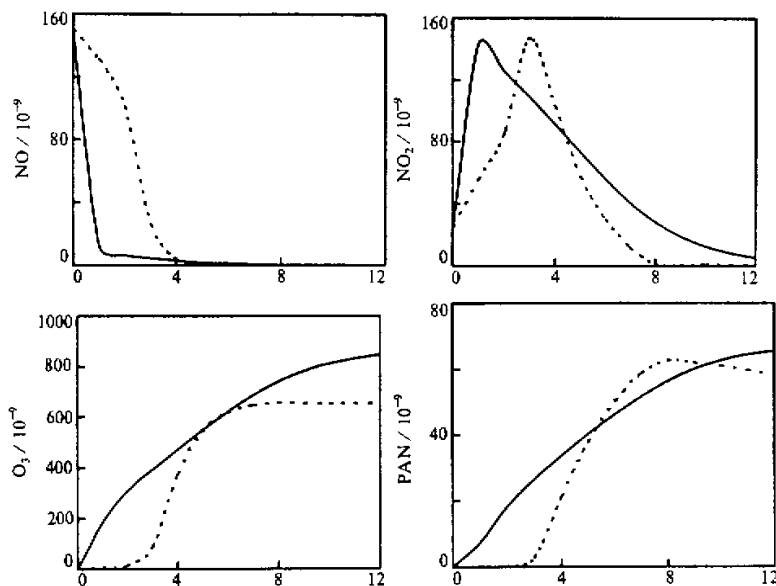


图3 在初始条件 A3 下, LLA-C 机制 (虚线) 和 ROS 模式 (实线) 的模拟结果

大气中 NMHC 浓度相对于 NO_x 含量来说足够丰富以致于 O₃ 的生成量主要受制于 NO_x 大小的变化。由此可见, ROS 模式用于全国范围内大气臭氧和 PAN 的趋势预测是可行的, 尽管少数大城市如广州、北京随着机动车保有量的迅猛增长会使 [NMHC]/[NO_x] 比值快速减小而低于 12, 从而引起模拟值在小范围内有较明显的偏差。OH 的模拟在 [NMHC]/[NO_x] 比率高于 12 时, ROS 模型的预测趋势类同于 LLA-C 机制, 但数值上存在着较大的偏差。

5 结论

本文选取非甲烷烃 (NMHC) 与氮氧化物 (NO_x = NO + NO₂) 比率变化范围很大的三种初始条件, 以 LLA-C 机制为基准, 采用相同的求解方案和其他控制条件, 对 ROS 模式的模拟能力进行了测试。结果表明在三种初值条件下 ROS 模式均能给出与 LLA-C 机制预测总趋势一致的结果, 但只有在非甲烷烃浓度较高 ([NMHC]/[NO_x] > 12; 数值实验表明比率为 14 与比值为 28.6 的模拟结果非常相近) 的情况下 ROS 模式模拟 O₃、NO₂、NO、PAN 的浓度才比较可靠, OH 的预测值在这种条件下不够理想, 有待改进。我国大气中的特高 [NMHC]/[NO_x] 比率说明 ROS 模式用于全国范围内的空气质量趋势模拟是可行的。

参 考 文 献

- 1 Lurmann, F. W., A. C. Lloyd and R. Atkinson, 1986, A chemical mechanism for use in long-range transport/

- acid deposition computer modelling, *J. Geophys. Res.*, **91**, 10905~10936.
- 2 Gery, M. W., G. Z. Whitten, et al., 1989, A photochemical mechanism for urban and regional scale computer modelling, *J. Geophys. Res.*, **94**, 12925~12956.
- 3 Stockwell, W. R., P. Middleton, et al., 1990, The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modelling, *J. Geophys. Res.*, **95**, 16343~16367.
- 4 Stockwell, W. R., F. Kirchner, and M. Kuhn, 1997, A new mechanism for atmospheric chemistry modelling, *J. Geophys. Res.*, **102**, 25847~25879.
- 5 何东阳, 黄美元, 1992, 一个适用于区域性大气环境模拟的大气光化学模式, *环境科学学报*, **12**, 182~192.
- 6 Atkinson, R., A. C. Lloyd and A. C. Wings, 1982, An updated chemical mechanism for hydrocarbon / NO_x / SO_2 photo-oxidation suitable for inclusion in atmospheric simulation models, *Atmos. Environ.*, **16**, 1341~1355.
- 7 高会旺, 黄美元, 徐华英, 1997, 气溶胶表面上 SO_2 的非均相氧化过程, *中国科学 (D辑)*, **27**, 380~384.
- 8 Carmichael, G. R., L. K. Peters and R. D. Saylor, 1991, The STEM-II regional scale acid deposition and photochemical oxidant model: I. An overview of model development and applications, *Atmos. Environ.*, **25**, 2077~2090.
- 9 Chang, Y. S., G. R. Carmichael, et al., 1989, The transport and formation of sulfates and nitrates in central Japan, *Atmos. Environ.*, **23**, 1749~1773.
- 10 Odman, M. T., N. Kumar and A. G. Russell, 1992, A comparison of fast chemical kinetic solvers for air quality modelling, *Atmos. Environ.*, **26**, 1783~1789.
- 11 Hesstvedt, E., O. Hov, and I. A. Isaksen, 1978, Quasi-steady-state approximations in air pollution modelling: Comparison of two numerical schemes for oxidant predication, *Intern. J. Chem. Kinetics*, **X**, 971~994.
- 12 Carmichael, G. R., L. K. Peters and T. Kitada, 1986, A second generation model for regional-scale transport / chemistry / deposition, *Atmos. Environ.*, **20**, 173~188.
- 13 Leone, J. A. and J. H. Seinfeld, 1985, Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog, *Atmos. Environ.*, **19**, 437~464.
- 14 高会旺, 黄美元, 安俊岭, 1998, 污染源、干沉降和气相化学影响硫沉降的数值研究, *大气科学*, **22**, 25~31.
- 15 Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. P. Jr., 1997, Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles, *Science*, **276**, 1045~1052.
- 16 张远航, 邵可声, 唐孝炎, 李金龙, 1998, 中国城市光化学烟雾污染研究, *北京大学学报 (自然科学版)*, **34**, 392~400.

Comparison of Simulation Capacity of a Simplified Regional Photochemical Reaction Mechanism with the LLA-C Mechanism

An Junling, Wang Zifa, Gao Huiwang, Huang Meiyuan,
Zhou Ling and Wang Xiquan

(State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry,
Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Abstract We have compared the modelling capacity of a simplified regional atmospheric chemistry model (ROS) with the LLA-C mechanism under the conditions of $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]=1.79, 7.14$, and 28.6. The result indicates that the ROS model can show the general trend of changes in the concentration of O_3 , NO_2 , NO , PAN, OH, HNO_3 , and so on under the three scenarios, but the concentration of O_3 , NO_2 , NO , and PAN except OH predicted by the ROS model can be approximated by the LLA-C mechanism only when the initial ratio is greater than 12. Considerably high ratios between NMHC and NO_x in most areas of China suggest that the ROS model is applicable for regional air quality modelling in China.

Key words photochemical reaction mechanism quasi-steady-state approximation
nonmethane hydrocarbon (NMHC) nitrong oxides