

积云的清除作用与其酸化的数值模拟

王明康 刘小红* 任传森

(南京大学大气科学系, 南京 210008)

提 要

一维时变参数化积云模式与污染物浓度连续方程相结合, 根据积云内外 SO_2 和 HNO_3 浓度、云水 S(VI) 浓度、 H_2O_2 和 O_3 的氧化速率以及地面雨水 S(VI) 浓度的时空变化, 分别讨论核化清除、液相氧化、云下气溶胶清除、碱性气溶胶、云外污染物的夹卷以及 SO_2 初始分布等因子的重要性。

关键词: 积云化学; 液相氧化; 核化清除; 酸化

一、引 言

积云化学模式是湿沉降研究的重要部分。Walcek 等^[1]立足于云顶夹卷的一维定常模式研究了非降水暖积云中 pH 值的垂直分布。在化学反应方面, 除了臭氧和过氧化氢的氧化作用以外, 还包括过氧乙酸、甲基过氧化氢以及锰、铁等引起的氧化反应。但在积云动力学方面, 假定上升速度保持常数。Lee^[2]在 Asai 和 Kasahara 积云模式的基础上, 指出在 SO_2 的清除过程中积云动力作用的重要性, 并给出云滴的 pH 谱的计算结果。Taylor^[3]选用相似的积云模式研究冰相过程在积云化学中的意义。Tremblay 等^[4,5]应用 Yau 的三维积云模式研究降水性积云化学问题, 并与实测资料进行比较。李如祥等^[6]的一维时变非降水性积云化学模式未考虑核化清除、云下冲刷以及臭氧等液相氧化作用。徐家骝等^[7]的二维时变积云化学模式仅用于计算云水和雨水的 pH 值、硫酸盐浓度以及净化作用。

尽管积云化学的模式研究已取得一定的进展, 但目前还难以细致地阐明动力学、微物理学与化学之间的复杂的相互作用。本文的目的是: 立足于我国的一维时变积云模式, 建立相应的污染物的连续方程, 进一步分析积云的清除作用及其酸化的重要因子。

二、云物理模式

根据胡志晋等^[8]的积云模式, 云体半径 R , 云内温度 T , 上升速度 w , 单位质量空气

1992 年 2 月 20 日收到, 12 月 22 日收到再改稿。

* 现工作单位: 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。

中的水汽、云水和雨水的质量 Q_v 、 Q_c 和 Q_h , 雨滴的浓度 N_h 以及雨滴谱的拓宽度 A_c 等分别满足以下方程:

$$\frac{\partial R}{\partial t} = -\bar{w} \frac{\partial R}{\partial z} + K \frac{\partial^2 R}{\partial z^2} + (1 - C_a)(u_a + \frac{\alpha}{2}|w|), \quad (1)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\bar{w} \frac{\partial w}{\partial z} + K \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} - E_1 w + \frac{1}{1.5} \left(\frac{T_v - T_{ve}}{T_{ve}} - Q_h - Q_c \right) g, \quad (2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\bar{w} \frac{\partial T}{\partial z} + K \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{K}{T} \frac{g}{C_p} \left(\frac{\partial T}{\partial z} + \frac{g}{C_p} \right) - \bar{w} \frac{g}{C_p} - E_1 (T - T_e) + \frac{L}{C_p} (P_5 - P_3), \quad (3)$$

$$\frac{\partial Q_v}{\partial t} = -\bar{w} \frac{\partial Q_v}{\partial z} + K \frac{\partial^2 Q_v}{\partial z^2} - E_1 (Q_v - Q_e) - P_5 + P_3, \quad (4)$$

$$\frac{\partial Q_c}{\partial t} = -\bar{w} \frac{\partial Q_c}{\partial z} + K \frac{\partial^2 Q_c}{\partial z^2} - E_1 Q_c - P_1 - P_2 + P_5, \quad (5)$$

$$\frac{\partial Q_h}{\partial t} = -\bar{w} \frac{\partial Q_h}{\partial z} + K \frac{\partial^2 Q_h}{\partial z^2} - E_2 Q_h + P_1 + P_2 - P_3 + \frac{\partial}{\partial z} (Q_h \cdot V_h), \quad (6)$$

$$\frac{\partial N_h}{\partial t} = -\bar{w} \frac{\partial N_h}{\partial z} + K \frac{\partial^2 N_h}{\partial z^2} - E_2 N_h + \frac{P_1}{Q_{h0}} - 2P_3 \frac{N_h}{Q_h} + P_4 + \frac{\partial}{\partial z} (N_h \cdot V_h), \quad (7)$$

$$\frac{\partial A_c}{\partial t} = -\bar{w} \frac{\partial A_c}{\partial z} + K \frac{\partial^2 A_c}{\partial z^2} + \frac{\rho^2 Q_c^2}{120\rho Q_c + 1.6N_h / D_b}, \quad (8)$$

式中 $\bar{w}$ 表示平均上升速度, K 为云内湍流混合系数, 取 $K = 100 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 。设想云内气流的耦合应由水平外流和云柱半径的变化加以平衡, (1) 式中的 C_a 表示前者所占的比例。(1) 式中的 u_a 表示云体界面上平均径向向外流速度, 取 $\alpha = 0.2$ 。 E_1 和 E_2 分别表示综合的和运动学的夹卷率。 T_e 、 T_{ve} 和 Q_e 依次为环境大气的温度、虚温和比湿。 V_h 为雨滴的平均下降速度, ρ 为云体截面上的平均空气密度。(7) 式中的 Q_{h0} 取 $5.0 \times 10^{-6} \text{ g kg}^{-1}$ 。(8) 式中的 N_h / D_b 为云底滴谱的特征值, 取 $N_h / D_b = 1200$ 。 $P_1 - P_5$ 分别表示自动转化率、雨滴的碰并增长、雨滴蒸发、雨滴之间的碰并与破碎、云滴的凝结或蒸发, 它们的参数化方程及计算取值详见文献[8]。

三、云化学模式

对任一物质 A 分别用 G_A 、 C_A 和 R_A 表示它在空气、云水和雨水中的浓度, 相应的连续方程分别可写成

$$\frac{\partial}{\partial t} G_A = -\bar{w} \frac{\partial G_A}{\partial z} + K \frac{\partial^2 G_A}{\partial z^2} - E_1 (G_A - G_{AE}) - N_S - C_S - R_S + C_E + R_E, \quad (9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} C_A = -\bar{w} \frac{\partial C_A}{\partial z} + K \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - E_1 C_A - \frac{P_1 + P_2}{Q_c} C_A + N_S + C_S - C_E + C_R, \quad (10)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} R_A = -\bar{w} \frac{\partial R_A}{\partial z} + K \frac{\partial^2 R_A}{\partial z^2} - E_2 R_A + \frac{P_1 + P_2}{Q_c} C_A + R_S - R_E + R_R + \frac{\partial}{\partial z} (V_h \cdot R_A), \quad (11)$$

式中 N_S 、 C_S 、 R_S 、 C_E 和 R_E 分别表示核化清除、云水清除、雨水清除、云水蒸发

和雨水蒸发, G_{AB} 表示环境空气中 A 的浓度。(10)式中的 $(P_1 + P_2)C_A / Q_c$ 表示云水转化成雨水时化学物质 A 的转移; C_R 表示云水中的化学反应。(11)式中的 R_R 表示雨水中的化学反应。

模式中涉及的液相化学平衡与有关常数列于表 1。本文选用的四价硫的氧化反应限于 O_3 和 H_2O_2 两种, 其表达式分别是:

$$\frac{d[S(VI)]}{dt} = 8 \times 10^4 \exp \left[-3650 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right] \times [H_2O_2][SO_2 \cdot H_2O] / (0.1 + [H^+]) \quad (12)$$

$$\frac{d[S(VI)]}{dt} = \left[4.39 \times 10^{11} \exp \left(-\frac{4131}{T} \right) + \frac{2560 \exp \left(-\frac{966}{T} \right)}{[H^+]} \right] \times [O_3][S(IV)] \quad (13)$$

表 1 液相化学平衡及其常数*

化学平衡	常数 (M^n (101325Pa) $^{-1}$ 或 M^n)
$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons SO_2(aq)$	$K_{HS} = 1.76 \exp \left[3120 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$SO_2(aq) \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	$K_{1S} = 1.66 \times 10^{-2} \exp \left[1964 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$	$K_{2S} = 7.59 \times 10^{-3} \exp \left[1432 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	$K_{HH} = 2.07 \times 10^5 \exp \left[6600 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$O_3 + H_2O \rightleftharpoons O_3(aq)$	$K_{HO} = 1.54 \times 10^{-2} \exp \left[2560 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$	$K_{HC} = 4.11 \times 10^{-2} \exp \left[2423 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$K_{1C} = 5.86 \times 10^{-7} \exp \left[-913 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$K_{2C} = 3.61 \times 10^{-11} \exp \left[-1760 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_3(aq)$	$K_{HA} = 92.7 \exp \left[4085 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$NH_3(aq) \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$K_{1A} = 1.69 \times 10^{-5} \exp \left[-447 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$HNO_3(g) \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$	$K_{HN} = 7.05 \times 10^6 \exp \left[8700 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$K_W = 4.52 \times 10^{-15} \exp \left[-6706 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$

* 摘自文献[1]; $T_0 = 288.15$ K.

在云中, 因云滴随气流运动, 时间比较充分, 一般可认为能达到饱和, 即达到平衡态, 故在本模式中对云滴均可利用化学平衡的各有关方程来计算离子浓度和气体分压; 至于雨滴的清除作用, 则分成三种情况: 对溶解度很小的 O_3 和 CO_2 仍可利用化学平衡的有关方程来计算; 对于溶解度大的 NH_3 、 H_2O_2 和 HNO_3 采用不可逆冲刷; 对于中等

溶解度的 SO_2 则按可逆冲刷处理。

SO_2 的溶解平衡式可写成

$$[S(\text{IV})] = H^* P_{\text{SO}_2}$$

式中 H^* 称为有效亨利常数, 由下式表示:

$$H^* = K_{\text{HS}} \left(1 + \frac{K_{1\text{S}}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{1\text{S}} \cdot K_{2\text{S}}}{[\text{H}^+]^2} \right). \quad (14)$$

气体的可逆清除过程满足以下方程:

$$m_{\text{SRT}} = \pi D_0^2 k_g (C_g - C_g^*) N_h, \quad (15)$$

式中 m_{SRT} 表示单位时间内单位体积中清除的气体质量, C_g 、 C_g^* 分别为环境中及平衡条件下液滴表面上气体的气相浓度, D_0 为水滴平均直径, N_h 为液滴数浓度, k_g 为气体向液滴的质量输送系数, 采用 Frossling 的半经验公式:

$$k_g = \frac{d_g}{D_0} \left[2 + 0.6 \left(\frac{D_0 \cdot V_h}{\gamma} \right)^{1/2} \left(\frac{\gamma}{d_g} \right)^{1/3} \right], \quad (16)$$

式中 d_g 为气相分子的扩散系数, γ 为空气的粘性系数, γ 和 d_g 的计算采用以下公式^[9]:

$$\gamma = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{4km_0}{\pi}} \frac{T^{1/2}}{\pi d_0^2}, \quad (17)$$

$$d_g = \frac{2kT}{3\pi d^2 p} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}. \quad (18)$$

k 为波尔兹曼常数, m_0 和 d_0 为空气分子的质量和直径, m 和 d 为污染物分子的质量和直径, p 为压强。当 $C_g^* = 0$ 时, 式(15)即为不可逆冲刷方程。

气溶胶粒子上升到云底高度时通过核化作用进入云滴, 此种核化清除可增加云底所在网格中云内相应物质的平均浓度。核化清除可由下式表示^[4]:

$$N_s = \varepsilon \cdot w \cdot \Delta T \cdot G_{\text{S6}} / \Delta Z, \quad (19)$$

式中 ε 为核化系数, w 为上升速度, G_{S6} 为气溶胶的浓度, ΔT 和 ΔZ 为时间和空间步长。

除了气体清除之外, 雨滴对于云下的气溶胶粒子还具有冲刷作用, 其浓度的减小应满足以下的方程:

$$\frac{\partial G_{\text{S6}}}{\partial t} = - \int_0^\infty \frac{\pi D^2}{4} E_r \cdot G_{\text{S6}} \cdot V_h \cdot N_h(D) dD, \quad (20)$$

式中 E_r 为雨滴对气溶胶粒子的碰并系数, 取 $\bar{E}_r = 0.1$ 。

云水和雨水的蒸发作用(C_E 和 R_E)可分别写成

$$C_E = \frac{C_{\text{S6}}}{\Delta T}, \quad (21)$$

$$R_E = \frac{P_3}{Q_h} R_{S6}, \quad (22)$$

式中 C_{S6} 和 R_{S6} 分别表示云水和雨水中的硫酸盐浓度。对于云水蒸发 (C_E)，采用完全蒸发的概念，即当云水完全蒸发时 (平均直径小于 $1\mu\text{m}$)，云水中的污染物才全部进入气相，其它情况下，不发生云水污染物由于蒸发作用向气相的输送。

根据以下的电中性平衡方程

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{NO}_3^-]$$

计算云水和雨水中的 pH 值。

四、初始条件与计算方法

在计算中，基本情况下各污染成分的初始条件与 Tremblay 等^[4]类似， O_3 、 H_2O_2 与 CO_2 的初始浓度取上下均匀分别为 50, 1.0, 3.4×10^5 ppbv。在 1500m 高度以下， HNO_3 、 NH_3 、硫酸盐气溶胶与 SO_2 的浓度分别取 0.8, 0.8, 1.7 和 2.2 ppbv，在 1.5—8.0km 高度，以上各浓度呈线性递减，在 8km 高度上，各浓度趋于零。硫酸盐气溶胶中除了 SO_4^{2-} 以外，还考虑了 NH_4^+ 的作用，并满足以下的条件^[4]：

$$2[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{NH}_4^+] = 2.6$$

在计算中取 $C_a = 1$ ，此时总降水量为 2.34mm。

计算中的初始扰动可写成

$$\begin{aligned} z \leq H_c: \quad R &= R_c, \quad Q_v = Q_{sc}, \quad w = w_c \cdot \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{z}{H_c}\right) \\ H_c \leq z \leq 2H_c: \quad &\begin{cases} R = R_c \cdot \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{z}{H_c}\right), \quad Q_v = Q_{sw}(T_e), \\ w = w_c \cdot \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{z}{H_c}\right), \end{cases} \end{aligned}$$

式中 Q_{sc} 为预报云底高度 (H_c) 的饱和水汽含量， R_c 为云体的初始半径，取 $R_c = 2000\text{m}$ ， w_c 为初始上升速度，取 $w_c = 1 \text{ m s}^{-1}$ 。

化学成分边界条件与云模式边界条件的考虑相一致。

计算中的时间步长取 10 s，空间步长取 200 m。时间项用向前差分格式，平流项用迎风差分格式，湍流项用中心差分格式。平均上升速度取为 $\overline{W}_i = \frac{1}{2} W_i + \frac{1}{4} (W_{i+1} + W_{i-1})$ 。

五、计 算 结 果

上述的一维时变积云化学模式可用于计算云水量、雨水量、云水中的 S(VI)、雨水

的 $S(VI)$ 以及 pH 值等的时空分布。在此基础上, 积云化学中的几个重要问题分别讨论如下:

1. 云水和雨水对空气污染物的清除和再分布的作用

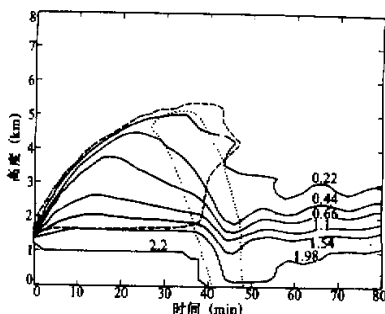


图1 空气中 SO_2 的时空分布(ppb)
(虚线表示云区范围, 点线表示雨区范围)

图1表示云水和雨水对 SO_2 的清除与再分布作用。图中虚线和点线分别表示云区和雨区的范围。应该指出, 在图1的计算中, 假定在初始时刻 SO_2 的分布局限在边界层范围, 即在边界层以上的各高度其浓度暂时给定为零。由图可知: 积云对 SO_2 气体具有显著的输送作用。边界层内的 SO_2 在积云的作用下可抬升到 5km 的高度。另一方面, 积云的降水又可促使 SO_2 向下输送。显然, 在积云及其降水形成的前后, 大气中 SO_2 浓度的分布必然发生变化。因而, 积云对污染物的再分布作用是不可忽略的。

2. 云水酸化的动力和化学因子

图2和图3分别给出26分钟时云水 $S(VI)$ 浓度和 pH 值的高度分布。此时的积云正处于旺盛的发展阶段。曲线1表示模式计算的基本情况下的结果。曲线2反映初始 SO_2 分布的影响, 即 SO_2 的地面浓度保持不变, 但初始分布以幂指数形式随着高度递减, 标高为 2km。曲线3说明碱性气溶胶的存在对于云水酸化的影响。曲线4表示积云夹卷作用的影响。曲线5反映气溶胶核化清除忽略不计的假设所产生的效应。曲线6指出云水液相氧化忽略不计的后果。由图2的曲线1可知: 云水中的 $S(VI)$ 浓度在两个高度上出现峰值。与曲线5相比较, 不难看出: 云底附近的峰值来源于云底硫酸盐核化的贡献。当模式忽略核化清除作用时(曲线5), 则该峰值就趋于消失。云顶附近的 $S(VI)$ 浓度峰值大致上位于云水量的高值中心, 这一峰值的出现, 对照曲线6和曲线1, 应归结为云水中液相氧化的贡献。若模式不考虑液相氧化, 则积云各高度的云水 $S(VI)$ 浓度都趋于减小, 但以云顶附近变化最大, 从而, 云顶附近的峰值难以保持。由曲线2可知: 呈幂指数递减的 SO_2 的初始分布导致积云内各高度 $S(VI)$ 浓度的减小。在云顶附近, 大幅度减小的 SO_2 的初始浓度难以有效地进行 $S(IV)$ 的液相氧化, 因而, 相对其他高度来说, $S(VI)$ 浓度的减小最为明显。

夹卷无疑是一个决定积云的动力和微物理过程的重要参数。它对于积云化学的重要性是一个正在研究的问题。为了估计云外污染物夹卷的影响, 显然不能采用通常的忽略不计夹卷的方法。若不考虑夹卷过程, 则积云的动力和微物理过程势必发生变化, 因而, 计算结果的差异应是夹卷对于动力、微物理和化学过程的综合效应, 难以单独地提取夹卷对于积云化学的影响。为了避免上述的困难, 设想在云底以下初始场与基本情况(曲线1)保持一致, 但云底以上假设初始场为零。因而, 所有云内 SO_2 、 NH_3 和 H_2O_2

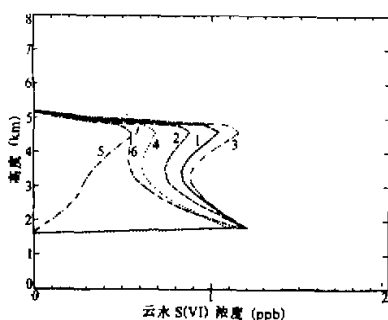


图2 在 26 分钟时各种条件下云水 S(VI)浓度(ppb)的高度分布

1. 基本情况, 2. SO_2 初始分布的影响,
3. 碱性气溶胶的影响, 4. 夹卷作用,
5. 核化清除的作用, 6. 云水氧化的影响

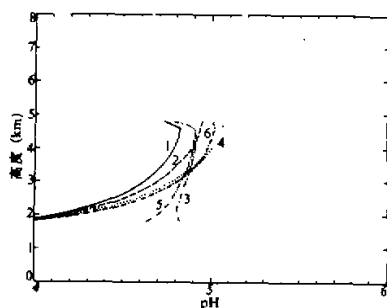


图3 在 26 分钟时各种条件下云水 pH 值的高度分布

说明同图 2

等都来自云下, 积云周围的污染物不可能通过夹卷作用影响到积云内云水 S(VI)浓度和 pH 值的高度分布, 但积云的动力与微物理过程保持与基本情况 (曲线 1) 一致, 从而可反映云外环境污染物的夹卷的影响。由图 2 和图 3 的曲线 4 可知: 没有云外污染物的卷入可使云水 S(VI)浓度减小, 云水 pH 值增加 (云顶附近达 0.2)。

为了检验碱性气溶胶对于云水酸化的影响, 假设大气气溶胶含有钙, 其初始分布与硫酸盐气溶胶相似, 但地面钙浓度取 1ppb。由图 3 的曲线 3 可知: 若气溶胶中含有钙, 云底附近的 pH 值出现显著的增加, 从而, 不同于曲线 1(基本情况), 云水 pH 值的高度变化趋于缓慢。由图 2 的曲线 3 可知, 碱性气溶胶的存在还可以促使云水中 S(VI)浓度的增加。

3. 液相 S(IV)氧化机制

图 4 给出在积云不同的发展时刻 (10、20、30 和 40min) 云水中 H_2O_2 (虚线) 和 O_3 (实线) 液相氧化速率的高度分布。由图可知: 在积云发展的初期 (约 10min), 在积云的中下部出现 H_2O_2 氧化速率的极大值, 约为 3.71ppb h^{-1} 。随着积云趋于成熟和消散, H_2O_2 氧化速率相应地减小。 O_3 氧化速率也存在极大值。不同于 H_2O_2 氧化, 此种极大值随着积云的发展, 在增大氧化速率数值的同时, 不断地抬升。在 30min 左右, 极大值出现在 4.5km 高度, 其数值为最大, 约为 3.89ppb h^{-1} 。以后, 随着积云趋于消散, O_3 氧化速率不再呈现明显的峰值。上述的 H_2O_2 和 O_3 的液相氧化在时间上和高度上的不同配置可解释如下: (1) 在积云的中、下部, 大部分的 H_2O_2 迅速地清除在云水中, 迅速地消耗在液相氧化中, 在积云的上部, 可用于液相氧化的 H_2O_2 已是为数很少。夹卷虽然能使 H_2O_2 进入云内, 但在云的上部夹卷作用很弱。(2) O_3 的液相氧化速率取决于云水的 pH 值。云水的 pH 值越高, O_3 的氧化速率也越高。除了积云顶部以外, 云水 pH 值随高度递增。约在 30 分钟左右时, 积云的发展处于最旺盛阶段, 云水量出现极大值。它的稀释作用又促使云水的 pH 值达到最大值。显然, O_3 的氧化速率

在此时刻为最大。总之, 此种 H_2O_2 和 O_3 的氧化速率在时间和空间上的不同配置势必影响到云水和雨水的酸化过程。

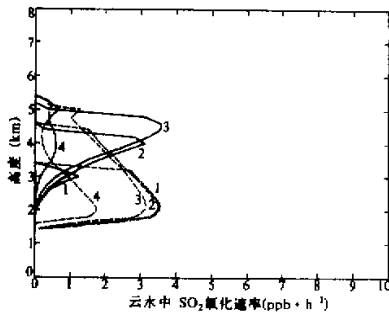


图4 云水中 SO_2 氧化速率($\text{ppb} \cdot \text{h}^{-1}$)

1. 10 min, 2. 20 min, 3. 30 min, 4. 40 min,
—— O_3 , --- H_2O_2

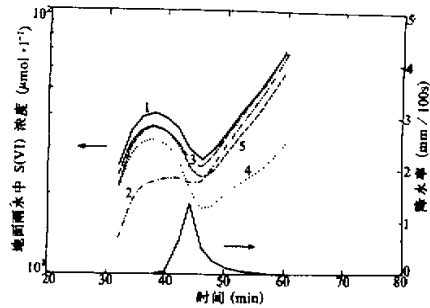


图5 在各种条件下的地面雨水中 S(VI) 浓度($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的时间变化

1. 基本情况, 2. 不考虑核化清除, 3. 不考虑云水氧化,
4. 不考虑雨水氧化, 5. 不考虑云下气溶胶清除

4. 在各种条件下的地面雨水 S(VI)浓度的时间变化

图5给出降水率(100s内的降水量)以及在各种条件下的地面雨水中 S(VI)浓度($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的时间变化。为了分析一些物理和化学过程在地面雨水中 S(VI)形成过程中的相对重要性, 曲线2—5分别表示忽略不计核化清除、云水氧化、雨水氧化以及云下气溶胶清除等对于地面雨水 S(VI)的影响。由模式计算的基本情况(曲线1)可知: 在降水过程中, 地面雨水中 S(VI)浓度经历增加—减小—再增加等阶段。这种时间分布的特征与不少的野外观测结果一致。曲线1和2的对比有助于说明降水初期雨水 S(VI)的高值可能来源于气溶胶核化清除的贡献, 至于云水氧化、雨水氧化和云下冲刷作用都居次要地位。随着降水率极大值的出现, 雨水 S(VI)浓度减小到极小值。在降水后期, 一方面, 降水率的减小可导致雨水 S(VI)浓度的增加。另一方面, 由曲线1和4的对比可知: 在降水中、后期, 雨水中的氧化反应对于雨水 S(VI)的重要性远大于其他三种因子。因而, 从图5可得到以下的启示: 在地面雨水 S(VI)浓度的计算中, 在降水前期应重视核化清除的贡献, 在降水的中、后期应强调雨水中液相氧化反应的重要性。

此外, 根据图5不难计算总的地面 S(VI)湿沉降量, 其中核化清除、云水氧化、雨水氧化以及云下气溶胶冲刷作用对于地面雨水 S(VI)的贡献的百分比分别为 34%, 15%, 32%和 19%。

六、结 语

一维时变参数化的积云模式与空气、云水和雨水中污染物浓度的连续方程相结合可用于分析积云的清除作用及其酸化过程。模式的计算结果表明:

(1) 积云对 SO_2 等污染气体的清除与再分布作用不可低估。

(2)云水中 S(VI)浓度的高度分布出现两个峰值,云底附近的峰值来源于核化清除,云顶附近的峰值与云水氧化有关。其他的夹卷作用、碱性气溶胶、SO₂的初始分布等因素不可忽略。

(3)在积云云水的酸化过程中, H₂O₂ 和 O₃ 的液相氧化在时间上和高度上具有不同的配置。

(4)地面雨水中 S(VI)浓度的时间变化中,在降水的初期与中、后期应分别重视核化清除与雨水的液相氧化。

本文的研究工作还表明一维时变积云化学模式不失为研究积云中动力、微物理和化学过程之间复杂的相互作用的一种方法。在本文工作的基础上,拟引入冰晶过程等因素,进一步深化以上的研究。

参 考 文 献

- [1] Walcek, C. J. and G. R. Taylor, 1986, A theoretical method for computing vertical distributions of acidity and sulfate production within cumulus clouds, *J. Atmos. Sci.*, **43**, 339-355.
- [2] Lee, I.-Y., 1986, Numerical simulation of chemical and physical properties of cumulus cloud, *Atmos. Env.*, **20**, 767-771.
- [3] Taylor, G. R., 1989, Sulfate production and deposition in midlatitude continental cumulus clouds, Part II: chemistry model formulation and sensitivity analysis, *J. Atmos. Sci.*, **46**, 1991-2007.
- [4] Tremblay, A. and H. Leighton, 1986, A three-dimensional chemistry model, *J. Climate App. Meteor.*, **25**, 652-671.
- [5] Tremblay, A. and H. Leighton, 1987, Cumulus cloud transport, scavenging and chemistry: observations and simulations, *Atmos. Env.*, **21**, 2345-2364.
- [6] 李如祥等, 1988, 积云中 H₂O₂ 液相氧化 S(IV)的数值模拟, 环境科学学报, **8**(3), 257-265.
- [7] 徐家骥等, 1990, 二维时变的积云化学模式, 环境科学学报, **10**(4), 385-400.
- [8] 胡志晋等, 1985, 盐粉催化不同生命史的浓积云的数值模拟, 大气科学, **9**(1), 62-71.
- [9] 李椿等, 1978, 热学, 高等教育出版社, 103-112.

Numerical Simulation of Scavenging and Acidification in Cumulus Clouds

Wang Mingkang, Liu Xiaohong and Ren Chuansen

(Department of Atmospheric Sciences, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract

A 1-D time-dependent and parameterized cumulus model, combined with continuity equations of pollutants, is used to calculate concentrations of SO₂ inside and outside cumulus, spatial and temporal distribution of S(VI) concentration in cloudwater, oxidation rates of H₂O₂ and O₃, S(VI) concentration in rainwater at the surface. Based on the model calculated results, the importance of various factors such as the nucleation scavenging, aqueous oxidation, subcloud scavenging of aerosols, basic aerosols, entrainment and SO₂ initial distribution is discussed.

Key words: cumulus cloud chemistry; aqueous oxidation; nucleation scavenging; acidification.