

NO_x与NMHC的变化对O₃生成量的影响*

安俊岭 韩志伟 王自发 黄美元 陶树旺 程新金

(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 利用LLA-C光化学反应机制, 在NO_x体积分数 φ 变化范围很广(1.75~350.0, 单位为10⁻⁹, 以下同)的条件下, 选择18种NMHC与NO_x的体积分数比(2.0~200.0)模拟分析在什么条件下NMHC的改变对臭氧生成量不大敏感而主要依赖于NO_x的大小, 同时给出相应条件下OH模拟值的变化。结果表明, OH峰值均出现在 $\varphi(\text{NMHC}/\text{NO}_x) \approx 8.0$ 。所找条件是 $\varphi(\text{NO}_x) \leq 50.0$ 时要求 $\varphi(\text{NMHC}/\text{NO}_x) \geq 60.0$; $\varphi(\text{NO}_x) > 50.0$ 时需要 $8.0 \leq \varphi(\text{NMHC}/\text{NO}_x) \leq 28.0$ 。相应O₃生成量的最大误差小于20%。该条件正适合我国典型污染城市当前 $\varphi(\text{NO}_x)$ 水平和 $\varphi(\text{NMHC}/\text{NO}_x)$ 范围, 可用于我国区域尺度空气质量模拟。与实测资料的对比还有待进一步开展。

关键词 光化学反应机制 非甲烷烃 氮氧化物 臭氧

1 引言

大气中的光化学氧化剂主要是由天然源和人为源排放的氮氧化物(NO_x)和碳氢化合物, 在阳光照射下发生光化学反应生成的。光化学氧化剂有多种, 其中代表者是臭氧^[1]。在大气污染研究中通常把碳氢化合物分为甲烷和非甲烷碳氢化合物(NMHC)两类。对流层光化学反应过程中人们最关心的是NMHC。非甲烷烃与氮氧化物初始浓度的大小强烈地影响着O₃的形成量和生成速度^[1]。NO_x通常有观测值, 可NMHC的实测资料非常有限, 在我国更是近乎稀有^[2]。能否利用非常有限观测站点的NMHC资料和比较丰富的NO_x观测值近似估算一个较大研究区域内O₃的生成量呢? 这便是本文要讨论的问题。绘制臭氧等浓度曲线, 即EKMA(Empirical kinetic modelling approach)方法^[1]研究的也是NO_x与NMHC的变化对臭氧生成量的影响。不过, EKMA法在点绘臭氧等浓度曲线时要不断补充新鲜污染物, 所考虑NO_x与NMHC的变化幅度不能太广^[1](通常是根据当地NO_x和NMHC变化幅度定出适中的范围), 变化范围太大会惊人地增大工作量而使绘制臭氧等浓度曲线变得非常困难。本文选用箱模式, 即在模拟过程中不再输入新鲜污染物, 在NO_x与NMHC变化范围相当广泛而相对于EKMA法又可大大减少工作量的前提下, 模拟臭氧生成量的变化, 从中设法找到一个比较宽广的 $\varphi(\text{NO}_x)$ 和 $\varphi(\text{NMHC}/\text{NO}_x)$ 分布范围, 使得臭氧生成量在该范围内主

1998-07-16收到, 1998-10-06收到修改稿

* 本文得到中国科学院重大项目A*大气污染预测的理论和方法研究之专题区域尺度大气污染预报模式研究(KZ951-A1-403-03-03)的资助

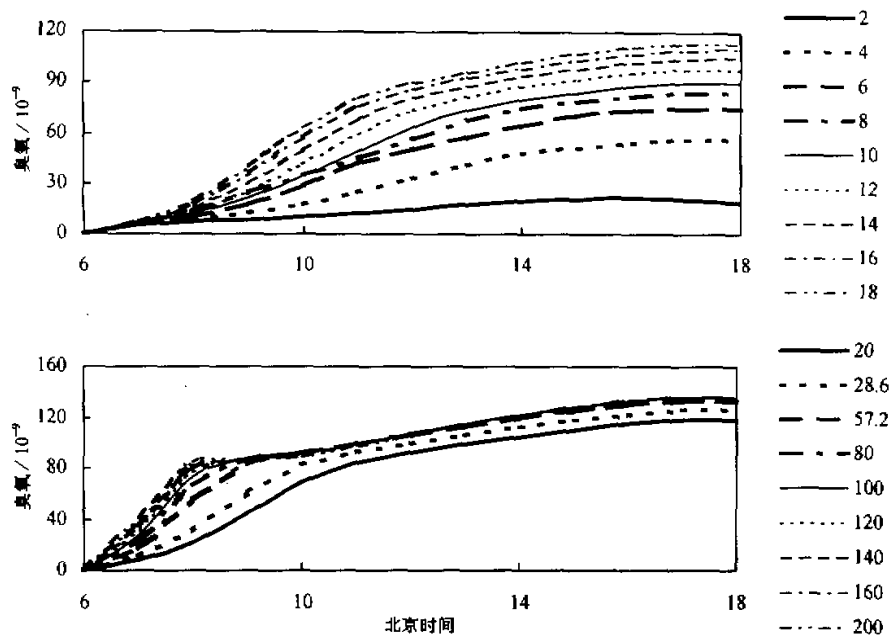


图1 $\phi(\text{NO}_x)=10.5$ 时不同 $\phi(\text{NMHC}/\text{NO}_x)$ 比率 (2.0~200.0) 条件下臭氧生成量随时间的变化

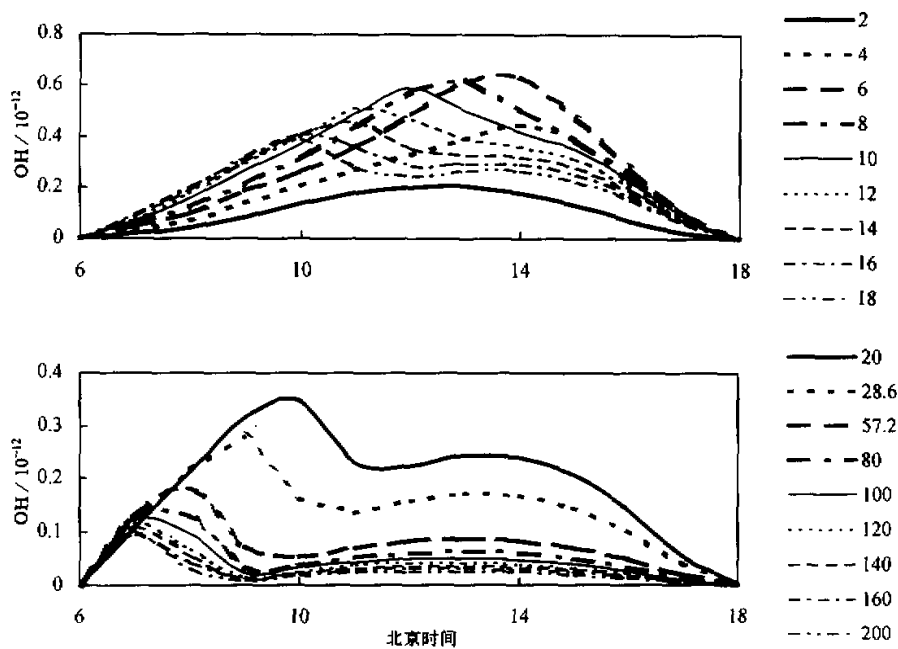


图2 $\phi(\text{NO}_x)=10.5$ 时不同 $\phi(\text{NMHC}/\text{NO}_x)$ 比率 (2.0~200.0) 条件下 OH 自由基模拟值随时间的变化

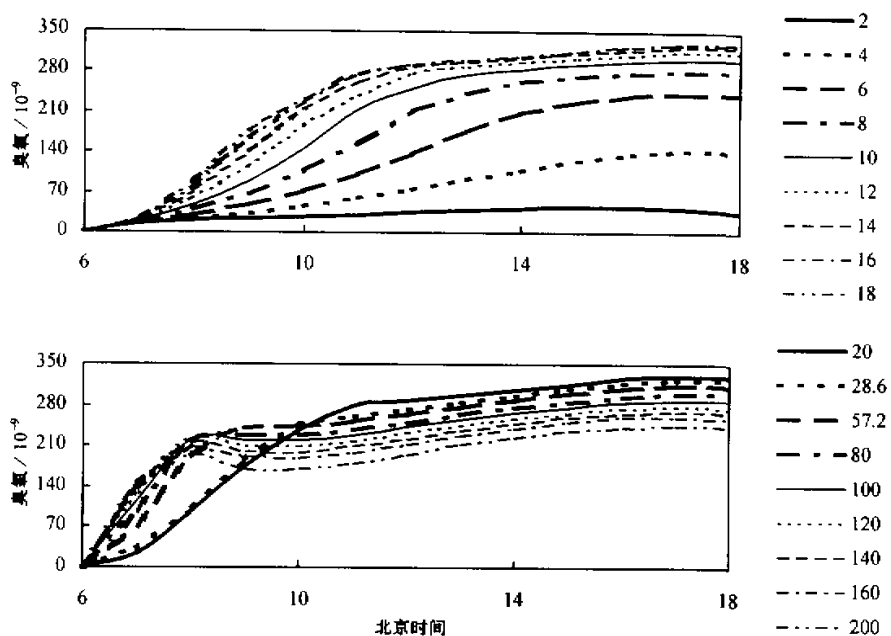


图3 $\phi(\text{NO}_x)=52.5$ 时不同 $\phi(\text{NMHC}/\text{NO}_x)$ 比率 (2.0~200.0) 条件下臭氧生成量随时间的演变趋势

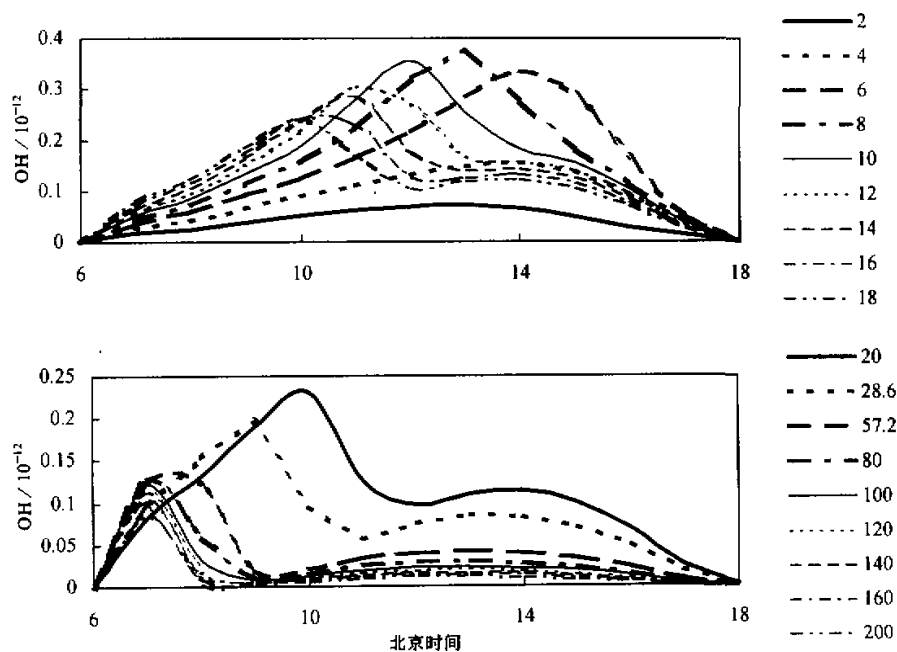


图4 $\phi(\text{NO}_x)=52.5$ 时不同 $\phi(\text{NMHC}/\text{NO}_x)$ 比率 (2.0~200.0) 条件下 OH 自由基模拟值随时间的变化趋势

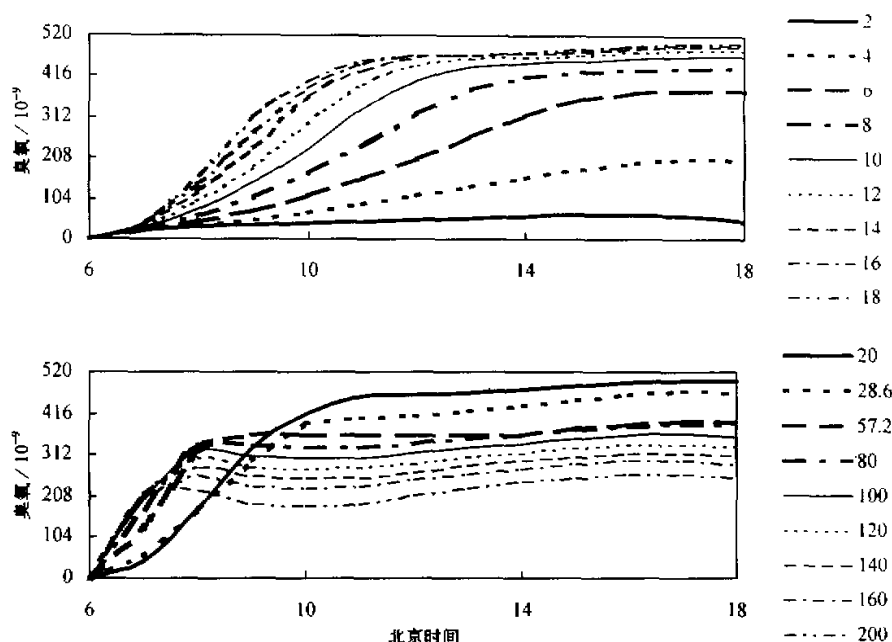


图5 $\varphi(\text{NO}_x)=100.0$ 时不同 $\varphi(\text{NMHC}/\text{NO}_x)$ 比率 (2.0~200.0) 条件下臭氧模拟值随时间的变化

大而减小。这种递减趋势还会随混合体系中 $\varphi(\text{NO}_x)$ 大小的进一步增加而变得越来越显著 (对比图3与图5)。原因是在这种条件下臭氧与烯烃的反应将变得愈来愈重要^[13]。另外,混合体系中的 OH 生成量也相应偏低 (比较图2、4、6)。

图7是各种 $\varphi(\text{NO}_x)$ 初值条件下臭氧峰值随 $\varphi(\text{NMHC}/\text{NO}_x)$ 比值的变化趋势。这里定义相对误差 $R = 2(X_{\max} - X_{\min}) / (X_{\max} + X_{\min})$, 其中 $X_{\max}$ 、 $X_{\min}$ 分别代表某一物理量的最大值和最小值。取20%为精度要求。计算发现,当 $\varphi(\text{NO}_x) \leq 7.0$ 、 $\varphi(\text{NMHC}/\text{NO}_x) \geq 60.0$ 时,臭氧峰值的最大误差为17%。 $\varphi(\text{NO}_x)$ 量增加到50.0左右时, $\varphi(\text{NMHC}/\text{NO}_x)$ 相应降低至8.0,臭氧生成量最大误差此时也小于20%。 $\varphi(\text{NO}_x)$ 初值进一步增大 ($\varphi(\text{NO}_x) > 50.0$) 时,臭氧模拟值的最大误差只有在 $8.0 \leq \varphi(\text{NMHC}/\text{NO}_x) \leq 28.6$ 范围内不超过20%。若使 $\varphi(\text{NO}_x)$ 由60.0增至350.0,臭氧生成量最大误差在 $\varphi(\text{NMHC}/\text{NO}_x) < 8.0$ 时将由142%上升至151%,而当 $\varphi(\text{NMHC}/\text{NO}_x) > 28.6$ 时会从29%增大到89%。这一点从图7的演变趋势也可以看出。图8是不同 $\varphi(\text{NO}_x)$ 初值下混合体系中 OH 模拟峰值随 $\varphi(\text{NMHC}/\text{NO}_x)$ 的变化曲线。不难发现 OH 自由基的最大值均出现在 $\varphi(\text{NMHC}/\text{NO}_x) \approx 8.0$ (图2、4、6也是如此),无论 $\varphi(\text{NO}_x)$ 大小如何变化。这说明非甲烷烃的活性在该比值下最大。也就是说,该比率高于8.0时,非甲烷烃的活性会降低;反之则增大 (图2、4、6也很容易看出)。这与 Finlayson-Pitts^[14] 的结果相一致。

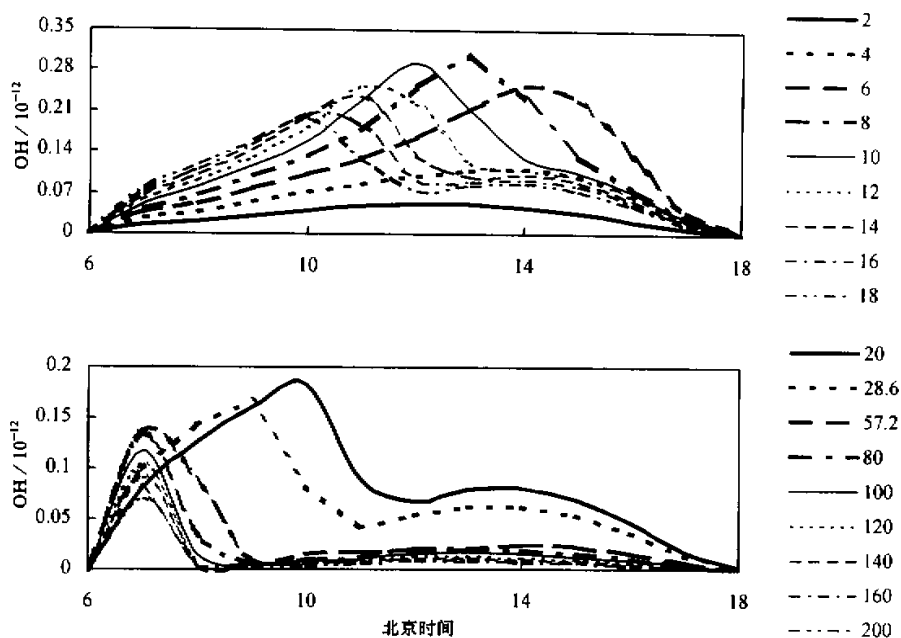


图6 $\varphi(\text{NO}_x)=100.0$ 时不同 $\varphi(\text{NMHC}/\text{NO}_x)$ 比率 (2.0~200.0) 条件下 OH 模拟值随时间的演变趋势

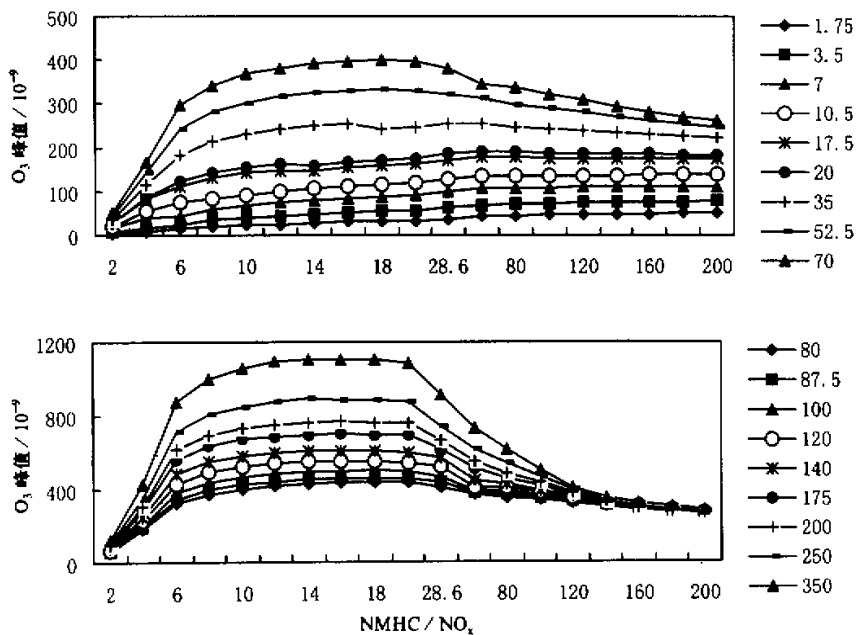


图7 不同 $\varphi(\text{NO}_x)$ 初值 (1.75~350.0) 下臭氧峰值随 $\varphi(\text{NMHC}/\text{NO}_x)$ 比率 (2.0~200.0) 的变化

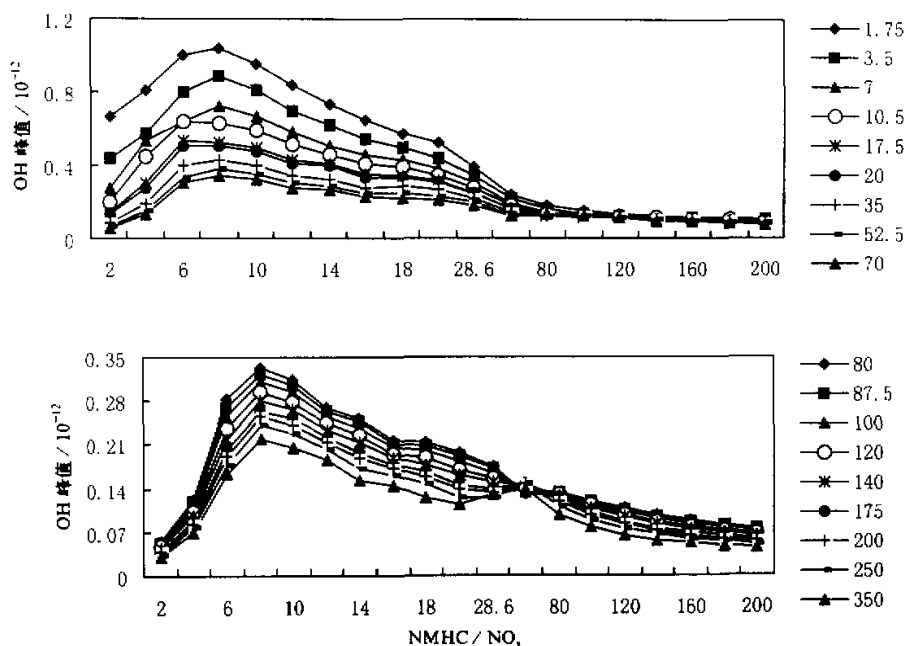


图8 不同 $\phi(\text{NO}_x)$ 初值 (1.75~350.0) 下 OH 峰值随 $\phi(\text{NMHC}/\text{NO}_x)$ 比率 (2.0~200.0) 的变化趋势

5 讨论与结论

臭氧生成量和生成速度紧密地依赖于非甲烷烃 (NMHC) 和氮氧化物 (NO_x) 的大小以及这两者的比值^[15~17], 但是非甲烷烃的观测资料却极少。为了弥补这个不足, 我们运用 LLA-C 光化学反应机制, 即箱模式, 在 $\phi(\text{NO}_x)$ 初值变化很广的范围内 (1.75~350.0), 选择 18 种 $\phi(\text{NMHC}/\text{NO}_x)$ 比率 (2.0~200.0) 来模拟分析臭氧生成量主要依赖于 NO_x 的条件, 同时给出相应条件下 OH 自由基模拟值的变化。结果表明混合体系中 OH 的最大模拟值均出现在 $\phi(\text{NMHC}/\text{NO}_x)$ 为 8.0 左右, 即在该条件下 NMHC 的活性最大。臭氧生成量对 NMHC 变化不大敏感的条件是 $\phi(\text{NO}_x) \leq 50.0$ 时要求 $\phi(\text{NMHC}/\text{NO}_x) \geq 60.0$; $\phi(\text{NO}_x) > 50.0$ 时需要 $8.0 \leq \phi(\text{NMHC}/\text{NO}_x) \leq 28.0$ 。相应条件下臭氧生成量的最大误差不超过 20%。我国典型污染城市北京地区、兰州西固平均 $\phi(\text{NO}_x)$ 水平在 17.0~24.0 左右, $\phi(\text{NMHC}/\text{NO}_x) \geq 72.0$; 广州地区 $\phi(\text{NO}_x)$ 均值在 87.0, $\phi(\text{NMHC}/\text{NO}_x)$ 比值平均为 19.0^[9]。这样看来, 若能在全国选择一些有代表性的地区对非甲烷烃浓度进行观测, 给出较理想的初始有机物分布, 则全国范围内光化学污染预测是大有希望的。本文在模拟过程中水汽和温度是保持不变的, 在实际应用时要根据具体情况将温度和水汽分成若干档进行求算, 正如何东阳和黄美元的作法^[18]。另外, 研究区域若过大而显著影响光强时可适当划分为几个比较小的区域。今

后与实测结果的对比依旧需要加强。

参 考 文 献

- 1 唐孝炎, 1990, 大气环境化学, 北京: 高等教育出版社, 70~130.
- 2 周秀骥, 1996, 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响, 北京: 气象出版社, 67~75.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 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.
- 6 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.
- 7 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.
- 8 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.
- 9 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.
- 10 Leone, J. A. and J. H. Seinfeld, 1985, Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog, *Atmos. Environ.*, **19**, 437~464.
- 11 Chin Mian, D. J. Jacob et al., 1994, Relationship of ozone and carbon monoxide over North America, *J. Geophys. Res.*, **99**, 14565~14573.
- 12 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**(1), 25~31.
- 13 Dodge, M. C., 1984, Combined effects of organic reactivity and NMHC / NO_x ratio on photochemical oxidant formation: A modelling study, *Atmos. Environ.*, **18**, 1657~1665.
- 14 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.
- 15 Liu, S. C., M. Trainer et al., 1987, Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global distribution, *J. Geophys. Res.*, **92**, 4191~4207.
- 16 Lin, X., M. Trainer and S. C. Liu, 1988, On the nonlinearity of the tropospheric ozone production, *J. Geophys. Res.*, **93**, 15879~15888.
- 17 Olszyna, K. J., E. M. Bailey, et al., 1994, O_3 and NO_x relationships at a rural site, *J. Geophys. Res.*, **99**, 14557~14563.
- 18 何东阳, 黄美元, 1993, 我国对流层大气臭氧的数值模拟, 大气科学, **17**(6), 741~749.

Impacts of Changes in the Concentration of Nonmethane Hydrocarbon (NMHC) and NO_x on Amount of Ozone Formation

An Junling, Han Zhiwei, Wang Zifa, Huang Meiyuan,
Tao Shuwang and Cheng Xinjin

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

Abstract Using the LLA-C mechanism, a box model, we have simulated changes in the concentra-

tion of O_3 and OH under a broad variety of eighteen initial reactant conditions of $[\text{NMHC}]/\text{NO}_x$ ratios (2.0 to 200.0) and NO_x levels (1.75 to 350.0, the unit in the paper is volume ratio 10^{-9} unless specified) to find a suitable condition under which the amount of ozone formed is not sensitive to changes in the amount of NMHC but strongly dependent on the concentration of NO_x . Simulations indicate that the maximum OH concentration always occurs at $\phi(\text{NMHC}/\text{NO}_x) \approx 8.0$ under all NO_x levels and that the demanded condition is $\phi(\text{NMHC}/\text{NO}_x) \geq 60.0$ while $\phi(\text{NO}_x) \leq 50.0$ and $8.0 \leq \phi(\text{NMHC}/\text{NO}_x) \leq 28.0$ while $\phi(\text{NO}_x) > 50.0$. The current NO_x levels and NMHC/NO_x ratios in the air over typical urban polluted areas in China happen to lie within this range. This implies that the condition may be suitable for regional air quality simulation in China. Further comparison with field measurements is still needed.

Key words photochemical reaction mechanism nonmethane hydrocarbon (NMHC) nitrogen oxides (NO_x) ozone

欢迎订阅 2000 年《大气科学》

一年一度的报刊征订工作已经开始, 敬请《大气科学》的新老订户及时到当地邮局办理订阅手续, 《大气科学》的邮发代号为 2-823, 如果错过邮局的订阅期限或其他原因, 也可直接与编辑部联系订阅。

近年来, 《大气科学》的稿件较多, 稿件定稿后一般要顺序等候一年以上才能刊登出来, 且有越积越多的现象。为解决稿件发表周期太长这一问题, 经常务编委会讨论通过, 并报有关部门同意, 自 2000 年第 24 卷开始, 《大气科学》将由现在的每期 128 面, 增加到每期 144 面, 定价相应调整为每本 20.00 元, 全年定价为 120 元。

《大气科学》将坚持贯彻“百花齐放、百家争鸣”方针, 及时、全面地反映我国在大气科学领域的最新研究成果, 更好地为国民经济建设和社会协调发展服务。

欢迎您订阅 2000 年《大气科学》!

《大气科学》编辑部

1999 年 10 月