

对流层光化学过程中的气粒转化研究

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 在 MM5 和 RADM 耦合的基础上, 考虑了 NH_3 的源排放, 获得了 NH_3 的时空分布、演变特征; 在此基础上, 讨论了气体向粒子的转化, 结果表明: 干气溶胶总量分布与大气中 H_2SO_4 、 NH_3 的浓度分布有非常好的对应, 富氨环境条件下, 产生干气溶胶的多少是由 H_2SO_4 浓度决定的; 气溶胶中的含水量与干气溶胶的浓度分布没有太多的联系, 主要取决于大气中相对湿度的大小。

关键词: 气溶胶; 硫酸盐; 气粒转化

1 引言

气溶胶在大气科学中的作用主要有三个方面: 一是酸沉降作用, 气溶胶作为凝结核直接参与大气中云的形成和为降水清除的湿沉降(雨、雪、冰和雾等)过程, 并影响云水、雨水的物理和化学状况; 二是气候强迫作用, 当太阳光通过大气时, 气溶胶粒子散射和吸收太阳辐射, 影响地气系统的辐射平衡, 即所谓的消光作用(直接强迫作用)。同时气溶胶通过影响云的形成和降水过程而影响地气系统的反照率, 间接地影响辐射平衡(间接强迫作用); 三是在大气化学成分循环中的作用, 气溶胶的粒径小(尤其是直径小于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的粒子)、表面积大, 为大气中的化学反应提高了良好的反应床。同时, 气溶胶中的某些化学成分, 对大气中的许多化学反应有催化作用, 而且气溶胶本身也是某些化学成分的终结产物。鉴于气溶胶这三个方面的作用, 人们分别从不同的角度来研究气溶胶的物理特性、化学组成和源生成及清除过程。

在大气气溶胶粒子的各个尺度段里, 次微米尺度段的粒子对人类的健康、太阳的消光以及大气中的酸沉降等都是非常重要的, 大气中的二次气溶胶尤其是通过气-粒转化生成的气溶胶主要集中在该尺度段内。通过气粒转化形成的气溶胶中最主要的是硫酸盐、硝酸盐、氨和水。因此, 探讨怎样由气相 H_2SO_4 、 HNO_3 、 NH_3 和 H_2O 形成二次气溶胶已经成为理论和试验研究的目标。

通过模式试验来研究气溶胶的形成、物理特性、化学组成是一种比较实用的方法。虽然因研究侧重点不同而注重不同的方面, 但作为一个理想的模式应该在一定的可信度内能够预测气溶胶的总量以及随粒子尺度而变化的化学组成, 而且模式可以适用于较大的模拟区域并有较好的计算效率。

气溶胶模式从总体上分为两类: 动力学模式和平衡模式(热动力平衡)。动力学模

1999-11-02 收到, 1999-12-29 收到修改稿

* 现在工作单位: 空军第七研究所(北京 2861 信箱 7 分箱, 100085)

式主要考虑气溶胶形成过程中的核化、凝结增长、碰并、去除和平流输送等动力学过程。动力模式有助于了解气溶胶粒子尺度及浓度分布的演变规律。而平衡模式考虑的是气体与粒子之间的热力学平衡过程, 通过求解平衡方程或使得系统的 Gibbs 自由能最小来得到平衡后的化学组成及气溶胶的状态。

2 平衡模式简介

MARS (The Model for an Aerosol Reacting System) 是由 Saxens 等^[1]开发的一个热动力学气溶胶模式, 用以研究二次气溶胶内的硫酸盐、硝酸盐、氨及水与周围环境大气之间的平衡过程, 可以从环境大气中的 H_2SO_4 、 HNO_3 、 NH_3 、 H_2O 的含量而得到气溶胶的总量及其组成。类似这种目的的气溶胶模式还有 Bassett 等^[2]及 Bassett 等^[3], 但这两个模式由于考虑的成分较多, 而且对其中的化学过程以及气粒交界面上平衡过程处理比较仔细, 因而所花费的计算时间较多, 而 MARS 对化学过程以及交界面上的平衡过程仅局限于几个主要的成分, 因而求解的方程数较少, 计算效率明显提高。

在 MARS 中考虑的成分见表 1。

表 1 MARS 中成分的种类

气 相	H_2SO_4 、 NH_3 、 HNO_3 、 H_2O
液 相	SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 H^+ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
固 相	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 、 NH_4HSO_4 、 NH_4NO_3

表 1 中液相、固相量的多少取决于气相 H_2SO_4 、 HNO_3 、 NH_3 以及相对湿度的大小, 尤其是 NH_3 与 H_2SO_4 的摩尔比以及相对湿度是决定各相组成的两个重要参量。另外一个需要考虑的是固相粒子潮解的临界相对湿度。每一种成分在一定的温度下, 其潮解的临界相对湿度是一定的。

在 MARS 中根据 NH_3 与 H_2SO_4 的摩尔比值而划分为富氨环境和贫氨环境两种情况加以讨论, 当 NH_3 与 H_2SO_4 的摩尔比大于 2 时, 则称为富氨环境, 而两者比值小于或等于 2 时, 称为贫氨环境。

(1) 富氨环境 ($n(\text{NH}_3)/n(\text{H}_2\text{SO}_4) > 2$)

在富氨环境下, 硫酸盐由于其很小的挥发性, 因而可以完全转化为气溶胶, 另外由于其有很强的亲氨性, 在气溶胶中以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的液相或固相存在。气溶胶中硝酸盐的含量取决于 HNO_3 和剩余的 NH_3 的浓度, 如果氨的气相浓度足够高, 足以满足 NH_3 (气相) / HNO_3 (气相) / NH_4NO_3 (液相) 或 NH_3 (气相) / HNO_3 (气相) / NH_4NO_3 (固相) 之间平衡的话, 则硝酸盐气溶胶也会出现。由于硫酸盐的挥发性很低而硝酸盐的挥发性较高, 因此必须分别对待。

(2) 贫氨环境 ($n(\text{NH}_3)/n(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 2$)

正象富氨环境下的硫酸盐都演变为气溶胶一样, 贫氨环境下的氨能完全转化为气溶胶, 导致大气中很少有气相氨存在。在贫氨环境下, 根据环境的相对湿度以及 NH_3 与 H_2SO_4 的摩尔比可以分为多种情形加以考虑。

本文采用 MARS 作为考虑气溶胶过程的模块, 考虑的重点是在区域光化学模式中

耦合 MARS 模块, 建立一个区域气溶胶平衡模式作为第一步的工作, 为在此基础上进一步考虑气溶胶的动力过程打下基础。通过平衡模式得到的是气粒转化而形成气溶胶的总量, 在此基础上, 可以考虑气溶胶的化学、传输和动力等过程。

3 区域光学模式及其采用的源排放

本文采用 MM5^[4]与 RADM^[5]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、地面气压及降水资料。用 RADM 来实际模拟对流层大气光化学过程中各种成分的浓度分布及其变化。模拟区域中心为(116°E, 40°N)、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~12 日 00 时 (GMT), 积分时步为 180 s。

模式中考虑了 15 种成分的源排放。 NO_x 、 SO_2 的源排放来源于实际污染排放资料的估算, 国内部分来源于白乃彬^[6]的估算, 国外部分来源于 Kato^[7]的估算。其他 13 种成分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。图 1 为模拟区域内单位网格平面上 NO_2 、 SO_2 的源排放。模式的初始场和边界条件是经过特殊处理得到。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, 网格距为 2 倍的模式, 将两个模式重叠的部分作为正式运行模式的边界条件。

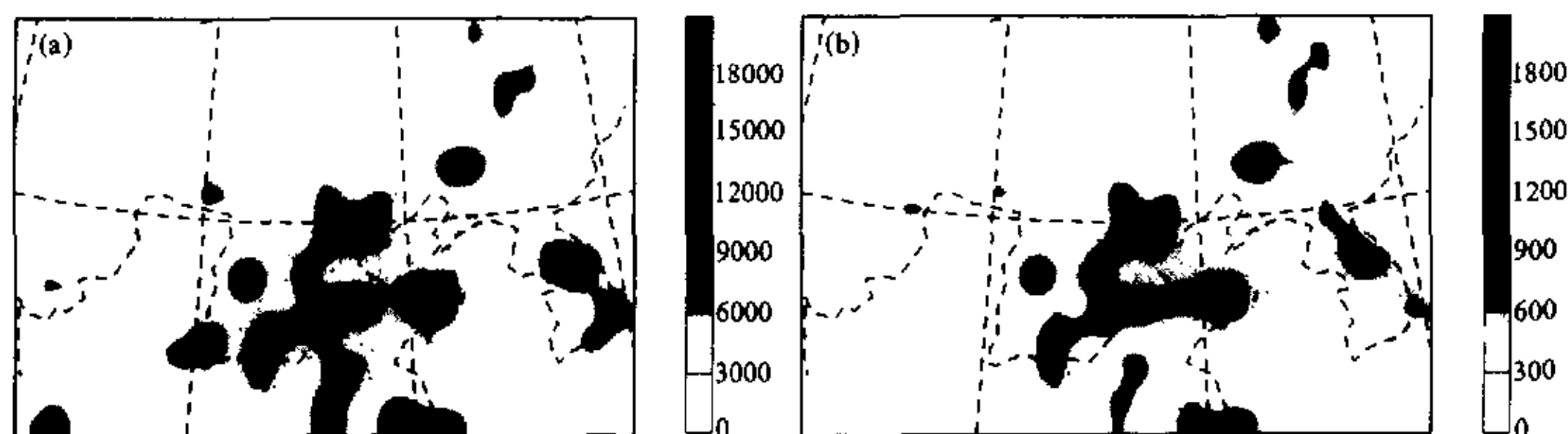


图 1 单位网格面上的 SO_2 、 NO_2 的源排放 (单位: g/s)

4 模式计算结果及分析

将 MM5 与 RADM 耦合计算对流层大气中的各种化学成分分布、转化, 其结果作为考虑气溶胶过程的背景条件。在 RADM 模式中考虑了 NH_3 , 但没有考虑其源排放, 认为 NH_3 在气相化学过程中是一种非活性成分。为了考虑由 NH_3 转化形成气溶胶的过程。首先在源排放中增加 NH_3 的地面源排放, 其地面源排放资料来自文献[6]。

积分模式 24 h, 探讨增加 NH_3 的地面源排放后不考虑和考虑气粒转化过程对 H_2SO_4 、 HNO_3 及 NH_3 浓度场的影响, 同时分析考虑气溶胶过程后得到的气溶胶浓度

场中各种组分的分布及变化。由于模拟区域属于富氨环境,形成的气溶胶中主要是 H_2SO_4 和 NH_3 。以下重点考虑这两种成分,所给出的结果均为模式第二层上的。

4.1 不考虑气粒转化过程时的 H_2SO_4 和 NH_3 的模式计算结果

不考虑气溶胶过程的 H_2SO_4 浓度场和 NH_3 的浓度场分别如图 2 和图 3。

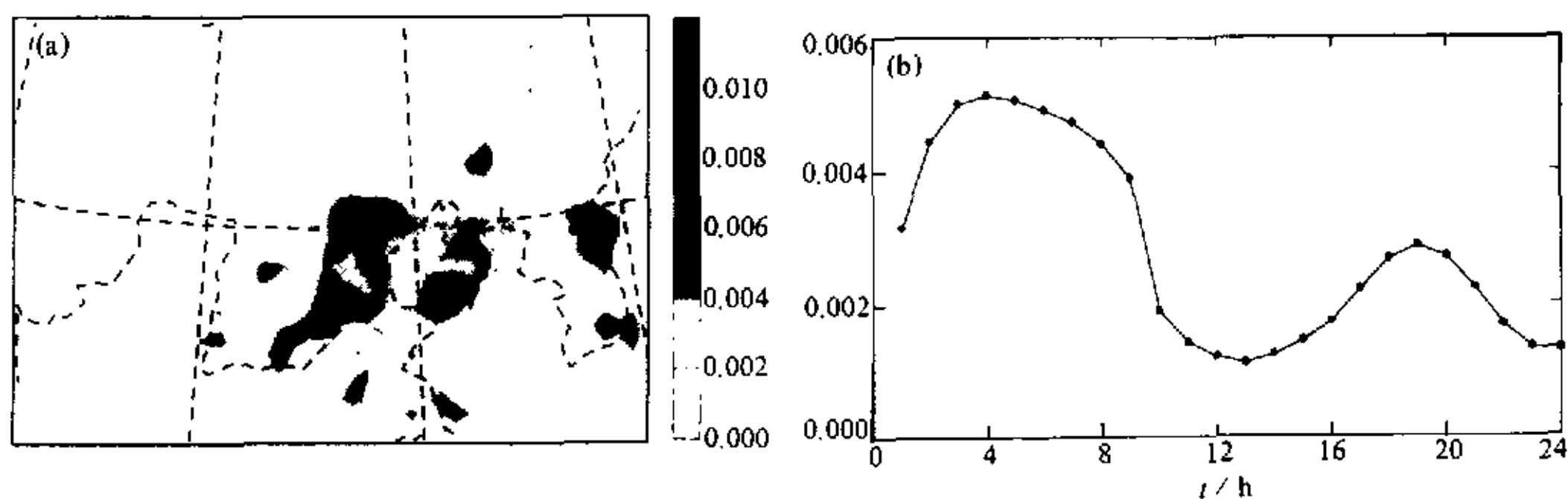


图 2 积分 6 h 后模式第二层上的 H_2SO_4 (a) 及北京南郊 H_2SO_4 (b) 随时间的变化 (单位: 10^{-6})

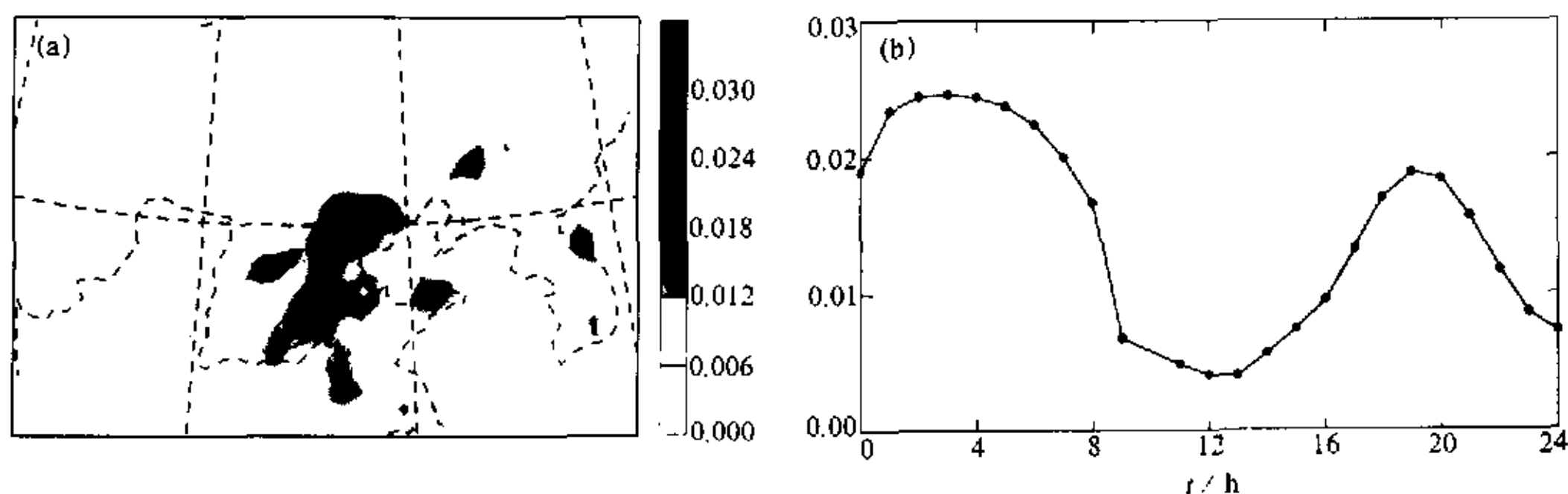


图 3 积分 6 h 后的模式第二层上的 NH_3 (a) 及北京南郊 NH_3 (b) 浓度随时间的变化 (单位: 10^{-6})

从 H_2SO_4 的浓度分布可以看出, H_2SO_4 与 SO_2 的地面源排放分布有较好的对应, 在 SO_2 源排放大的地区, 直接源排放及 SO_2 氧化形成 H_2SO_4 的量较大。而 SO_2 源排放小的地区, H_2SO_4 的量也相对较少。上午随太阳辐射增强, 氧化形成 H_2SO_4 的过程加强, 下午高浓度的 H_2SO_4 分布一直维持, 傍晚浓度下降明显, 呈现比较明显的日变化过程特征。比较形成的 H_2SO_4 与 SO_2 的浓度 (图略), 可以看出 H_2SO_4 的浓度不到 SO_2 浓度的 10%, 这说明 SO_2 的气相氧化较小。

NH_3 的分布与地面源排放有非常好的对应, 源排放大的地区, 大气中 NH_3 的浓度高, 源排放小的地区, NH_3 的浓度相应较小。在采用的气相化学机理中未考虑 NH_3 的化学过程, 因此 NH_3 的浓度变化完全是由物理过程决定的。水平平流和垂直扩散决定了 NH_3 的浓度分布以及随时间的变化。上午由于混合层的形成和发展, 垂直扩散加强, 使得地面累积的 NH_3 上传, 导致边界层内 NH_3 的浓度增加, 到中午前后达到最大。 NH_3 是一种干沉降比较明显的成分, 随着边界层内垂直混合的加强, 干沉降速度加大, 使得边界层内的浓度减小。通过分析浓度变化过程中的水平平流、垂直扩散和干沉降过程的作用发现 (图略), 上午的浓度增加主要是垂直扩散的作用, 而下午的浓度减小主要是干沉降和水平平流的作用, 夜间的浓度变化主要是由于水平平流的作用, 夜

间有一个弱的风向转变过程导致了局地浓度的变化。

4.2 考虑气溶胶过程后的 H_2SO_4 和 NH_3 的结果

由于大气中 NH_3 的含量远比 H_2SO_4 的浓度高, 摩尔浓度比超过 2, 属于富含氨的大气环境, 在富含氨的大气中, 硫酸盐由于其很小的挥发性, 因而可以完全转化为气溶胶。另外由于其有很强的亲氨性, 在气溶胶中以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的液相或固相存在。气溶胶中硝酸盐的含量取决于 HNO_3 和剩余的 NH_3 的浓度, 如果氨的气相浓度足够高, 足以满足 $\text{NH}_3(\text{气相})/\text{HNO}_3(\text{气相})/\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{液相})$ 或 $\text{NH}_3(\text{气相})/\text{HNO}_3(\text{气相})/\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{固相})$ 之间平衡的话, 则硝酸盐气溶胶也会出现。在富氨条件下硫酸盐或以液相或以固相气溶胶存在, 而硝酸盐能否存在与相对湿度也有很大的关系。相对湿度小的地区, 由于硝酸盐的挥发性较高而不能以气溶胶形态存在, 而在相对湿度较大的地区, 大气的水汽使得硝酸盐能以液相形式存在。大气中硝酸盐的多少取决于 $\text{NH}_3(\text{气相})/\text{HNO}_3(\text{气相})/\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{液相})$ 或 $\text{NH}_3(\text{气相})/\text{HNO}_3(\text{气相})/\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{固相})$ 之间平衡和大气中的相对湿度大小。

图 4 分别为模拟区域内的硝酸气溶胶初始时刻的计算结果和模式第二层上的相对湿度分布, 可以发现只是在朝鲜半岛有硝酸气溶胶产生, 产生的量较少, 远不如硫酸气溶胶量大。这一区域内能够产生硝酸气溶胶, 一方面是由于朝鲜半岛的 HNO_3 浓度较高; 另一方面朝鲜半岛四周海洋环抱, 湿度较大。两个方面的原因导致了硝酸气溶胶的出现, 但生成的量较少, 说明气溶胶中主要的是硫酸根离子和氨离子。由硝酸转化生成的气溶胶的过程远比硫酸盐转化生成气溶胶的过程弱。

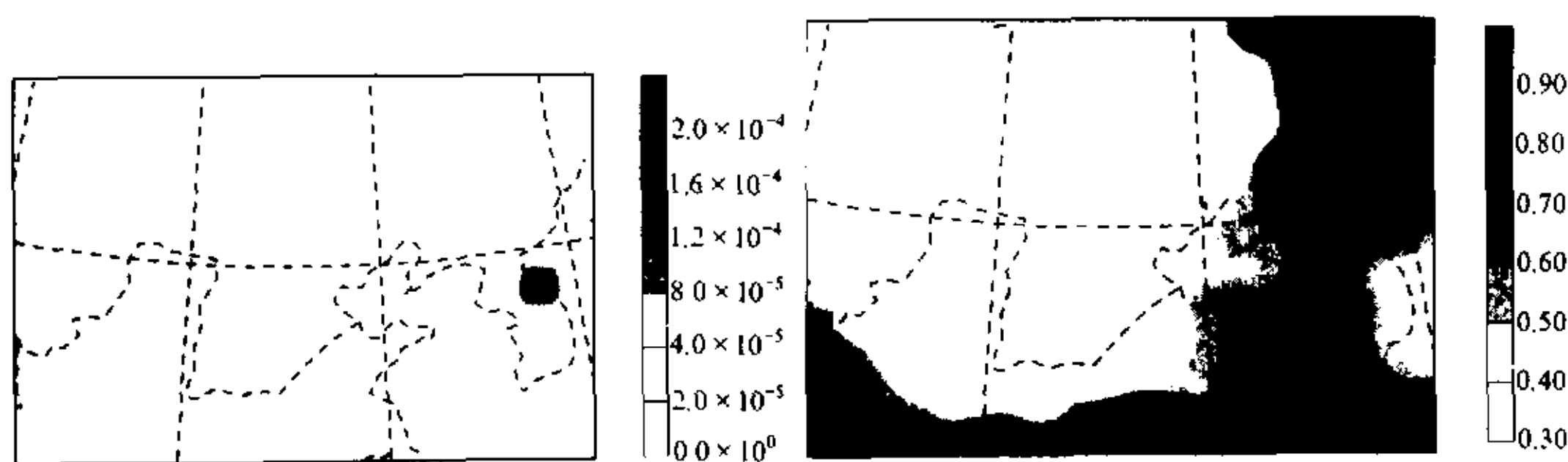


图 4 初始时刻模式第二层上的硝酸气溶胶分布 (mg/m^3) 和同期的相对湿度

考虑气溶胶过程之后, 大气中氨的浓度水平是下降的, 但对不同的环境条件, 氨的浓度下降量不一样, 由于平衡气相氨形成气溶胶的主要是 H_2SO_4 , 随着大气中 H_2SO_4 的浓度变化, 被平衡的 NH_3 也发生相同的变化, 上午大气中的 H_2SO_4 的浓度较大, 被平衡的 NH_3 的量较大, 而下午大气中 H_2SO_4 浓度较小, 平衡生成气溶胶的 NH_3 也相应较少 (图 5)。

4.3 气溶胶模式计算结果

在模式中耦合气溶胶模块后计算 8 h, 考虑白天光化学过程中气粒转化及平衡过程。间隔 1 h 输出一次, 图 6 为模式计算结果。下面分别讨论气溶胶中硫酸根总量、氨离子总量、干气溶胶总量以及气溶胶中吸附水分总量的分布及随时间的变化。

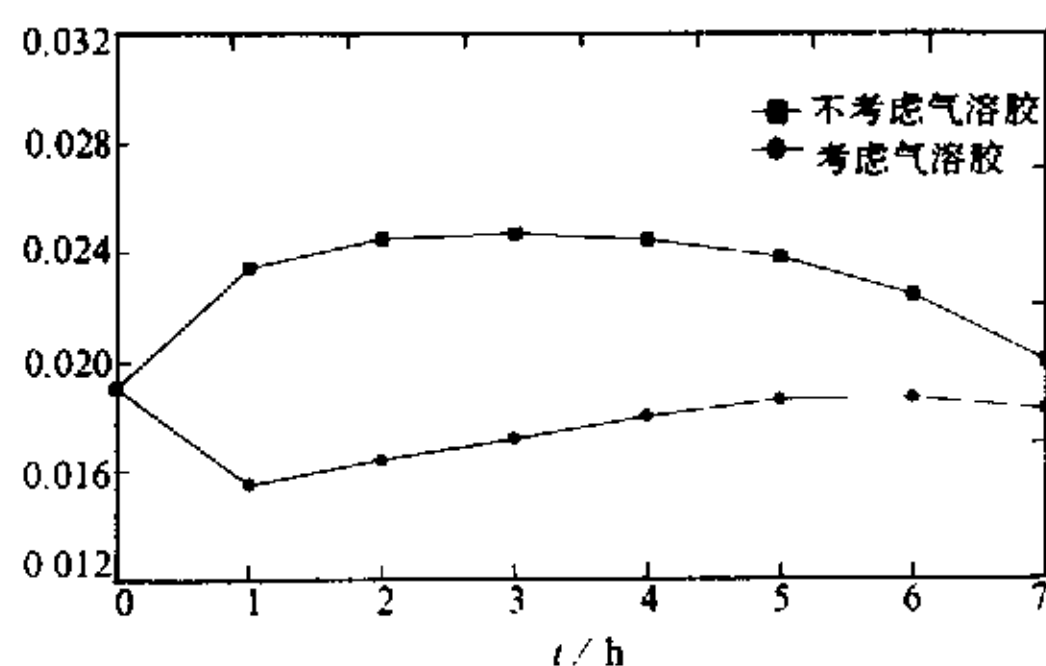


图5 考虑、不考虑气溶胶过程 NH_3 的浓度 (10^{-6}) 随时间的变化

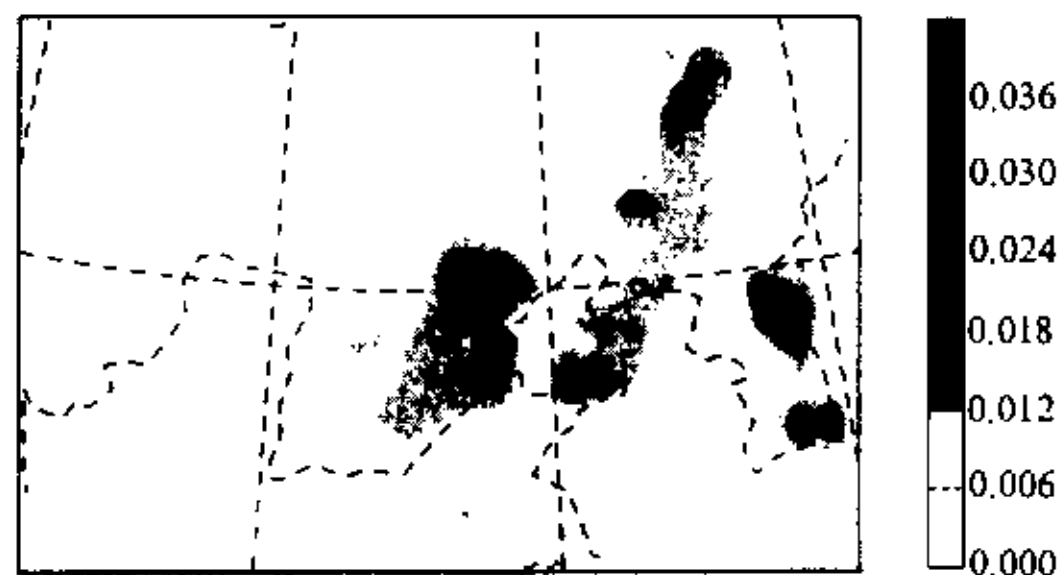


图6 积分3 h 模式第二层上的硫酸根气溶胶 (mg/m^3)

气溶胶中硫酸根的分布与地表 SO_2 的分布形势有很好的对应, 在 SO_2 源排放比较大的地区, 气溶胶中硫酸根的含量较大, 而源排放较小的地区, 气溶胶中硫酸根含量较少。与不考虑气溶胶过程的气体 H_2SO_4 的浓度分布比较, 可以看出两者的分布形势完全一致, 说明在富含 NH_3 的大气中气体 H_2SO_4 能够完全转化为气溶胶中的硫酸盐。

图7为单站(北京南郊模式第二层上)气溶胶中硫酸根离子浓度随时间的变化, 可以看出气溶胶中的硫酸根离子与气体 H_2SO_4 浓度有很好的对应。气体中 H_2SO_4 浓度增加, 相应转化为气溶胶形态的量也增加, 而气体 H_2SO_4 浓度减小时, 气溶胶中的硫酸根离子含量也相应减小。从图中浓度演变可以看出, 上午随着太阳辐射的增强, 大气中 SO_2 氧化成硫酸盐的量增加, 相应转化为气溶胶的量增加, 到中午时分达到最大, 午后有相反的变化。对比不考虑气溶胶过程的 H_2SO_4 的浓度变化, 可以看出两者也有很好的对应。

氨离子的分布形势与地面气溶胶中硫酸根的分布形势非常相似(见图8), 在富氨的大气环境条件下, 气态 H_2SO_4 能完全转化为气溶胶, NH_3 转化为气溶胶氨离子的量首先取决于气体 H_2SO_4 的含量, 其次取决于 HNO_3 含量及水汽含量。从硝酸气溶胶分布, 可以看出与 HNO_3 平衡生成 NH_4NO_3 气溶胶的 NH_3 很少, 主要以硫酸氨的形式存在。

从北京南郊单站气溶胶中氨离子浓度随时间的变化(见图9), 可以看出与单站硫酸根离子浓度随时间的变化趋势非常一致。上午随着气体 H_2SO_4 浓度的增加, 转化为气溶

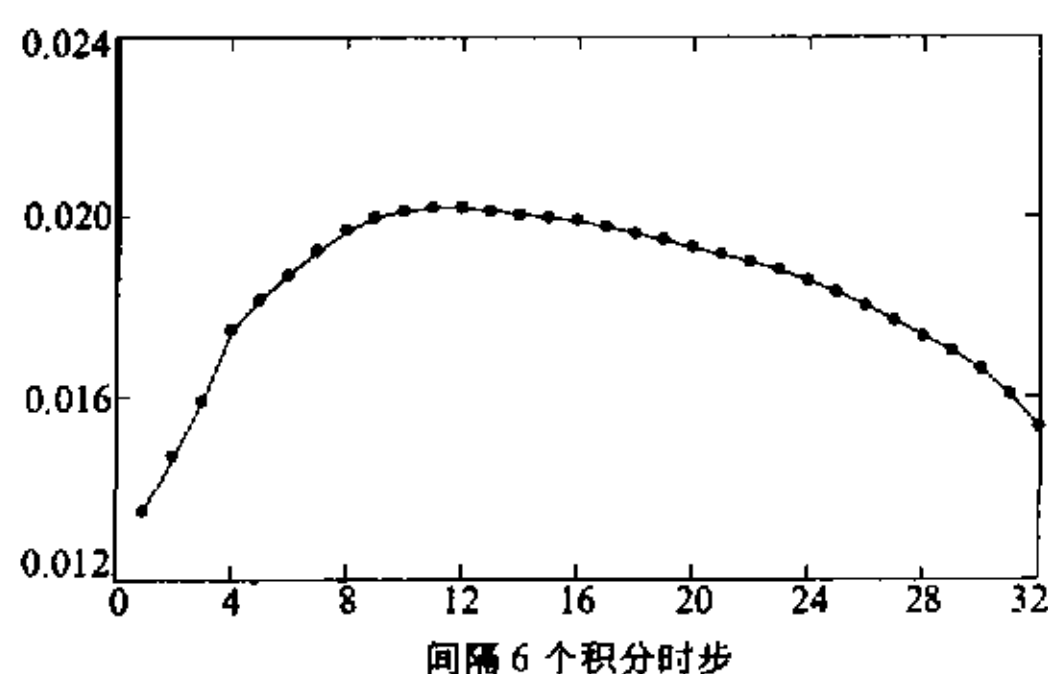


图7 单站硫酸根气溶胶间隔6 h 的输出结果

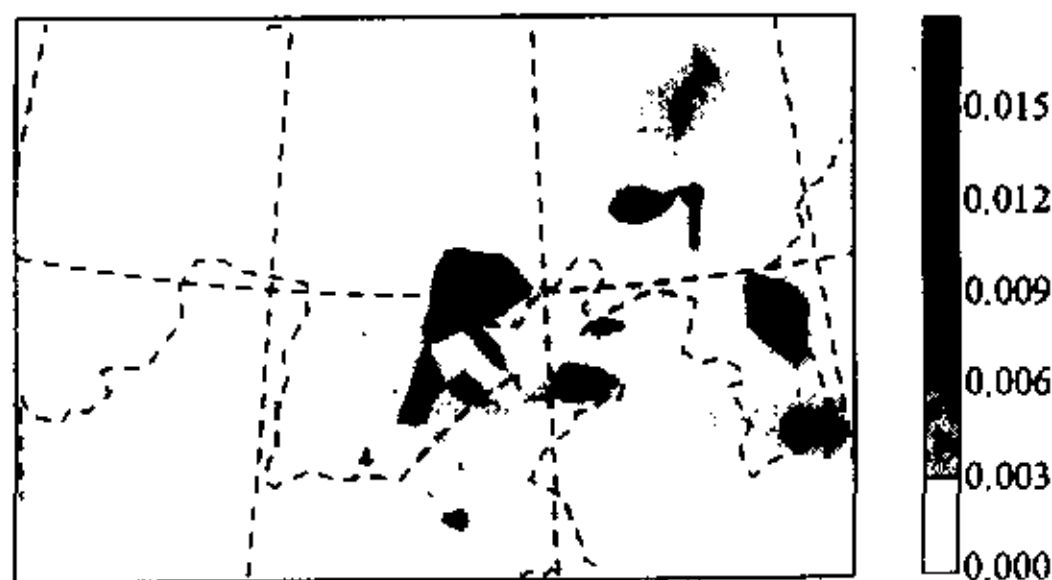


图8 积分3 h 模式第二层上的氨气溶胶 (mg/m^3)

胶的氨离子浓度随之增加, 午后随 H_2SO_4 浓度的减小, 转化的氨也相应减少。

气溶胶中水分的含量与干气溶胶总量没有很好的对应, 京津地区及我国东部沿海干气溶胶含量较高, 但水分含量很少, 尤其是在下午相对湿度较小的时段, 水分含量几乎为零。而东北地区、四川地区及海上, 干气溶胶的总量并不大, 但水分含量相对较高, 尤其是海上气溶胶中水分含量很高。这与同期的大气中相对湿度的分布是对应的。

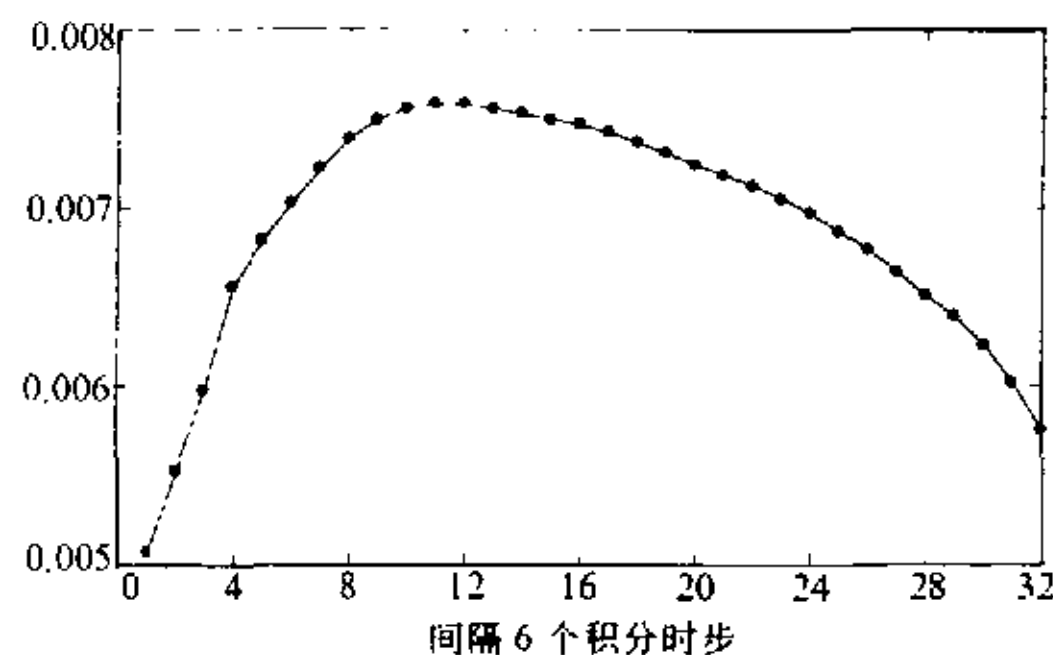


图9 单站氨气溶胶间隔6个积分时步的输出结果 (mg/m^3)

从模拟区域内模式第二层上气溶胶中水分占气溶胶总量的百分比及随时间的变化。可以发现气溶胶中的水分比例在相对湿度大的区域值较大, 而在大陆上比值较小, 与相对湿度的分布有非常好的对应 (见图 10)。对比干气溶胶总量的分布情况, 可以看出在大陆上虽然干气溶胶的总量较大, 但其中的含水量很小, 而海上及四川、东北地区, 干气溶胶总量不大, 却吸附大量的水分。气溶胶总量是干气溶胶与所吸附水分的总和, 虽然有些地区生成的干气溶胶总量不大, 但由于很好的湿度条件, 生成的气溶胶总量也可能较大, 说明水汽在气溶胶生成过程的重要作用。

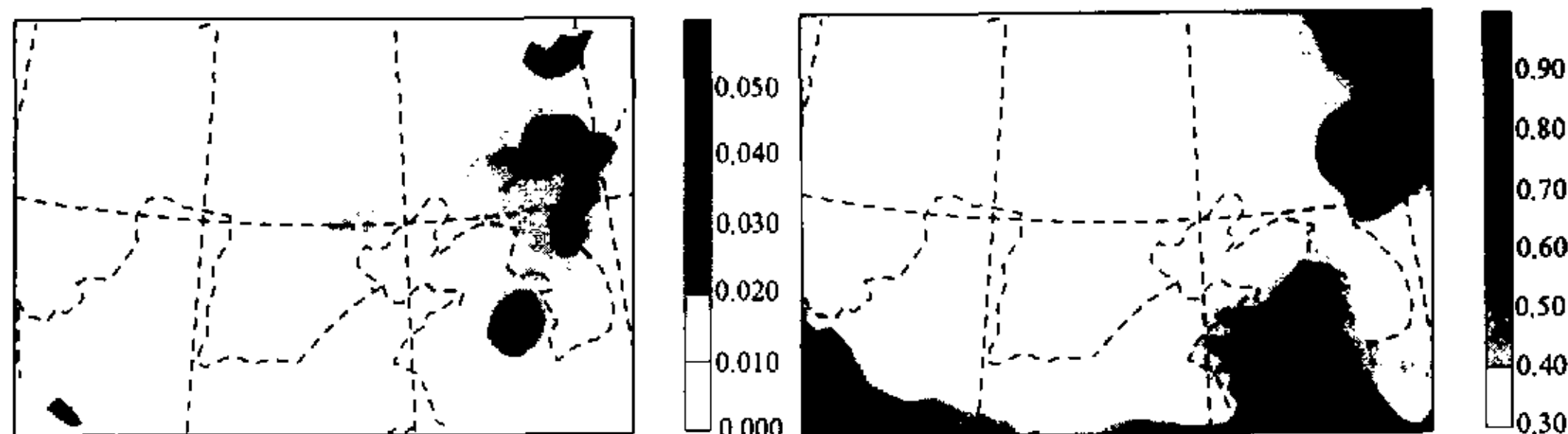


图10 积分1h后的模式第二层上水分总量 (mg/m^3) 和水分总量占气溶胶总量的百分比

5 结论

在 RADM 中, 根据实际地面源排放资料, 考虑了 NH_3 的源排放过程, 得到了 NH_3 的浓度场分布及随时间的变化。 NH_3 的浓度分布与地面源排放有非常好的对应。

在耦合模式中考虑气溶胶过程之后, 由于 NH_3 的摩尔浓度远比 H_2SO_4 的摩尔浓度高, 属于富氨环境, 大气中的气相 H_2SO_4 完全转化为气溶胶相, 过剩的 NH_3 与大气中 HNO_3 平衡产生 NH_4NO_3 气溶胶, 结果表明产生 NH_4NO_3 气溶胶量较少, 远不如硫酸氨气溶胶明显。 NH_4NO_3 气溶胶的生成取决于大气中 HNO_3 浓度水平和相对湿度的大小。考虑气溶胶过程后大气中的 NH_3 浓度有非常明显的下降, 其下降量的大小, 与大

气中的 H_2SO_4 含量有关, H_2SO_4 浓度高的时段, 因气溶胶过程而消耗的 NH_3 较多, H_2SO_4 浓度较小的时段, 因气溶胶过程而消耗的 NH_3 也相对较少。

气溶胶模拟结果表明, 干气溶胶总量与大气中 H_2SO_4 、 NH_3 的分布有非常好的对应, H_2SO_4 、 NH_3 浓度高的地区转化为气溶胶的量相对较大, 而 H_2SO_4 、 NH_3 浓度较低的区域相应产生气溶胶的量也较少。在富氨环境条件下, 产生气溶胶的多少主要是由气态 H_2SO_4 浓度决定的。气溶胶中含水量与干气溶胶浓度分布没有太多的联系, 主要取决于相对湿度大小。相对湿度大的地区, 气溶胶中吸附水分较多, 而相对湿度小的地区, 气溶胶中吸附水分较少。

参 考 文 献

- 1 Saxens, P. and J. H. Seinfeld, A comparative study of equilibrium approaches to the chemical characterization of secondary aerosols, *Atmos. Environ.*, 1986, 20, 1471~1483.
- 2 Bassett, M. E. and J. H. Seinfeld, Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosol, *Atmos. Environ.*, 1983, 17, 2237~2252.
- 3 Bassett, M. E. and J. H. Seinfeld, Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosol—II. Particle size analysis, *Atmos. Environ.*, 1984, 18, 1163~1170.
- 4 Grell, G. A., J. Dudhia and D. R. Stanffer, A description of the fifth-generation penn state / NCAR Mesoscale Model (MM5), NCAR Technical Note, NCAR / TN-398+STR, 1993, 1~120.
- 5 Chang, J. S., R. A. Brost and I. S. Isaksen, A three-dimensional eulerian acid deposition model: physical concepts and formulation, *J. Geophys. Res.*, 1987, 92, 14681~14700.
- 6 白乃彬, 中国大陆 CO_2 、 SO_2 和 NO_x 网格排放估计, 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.
- 7 Kato, N. and H. Akimoto, Anthropogenic emission of SO_2 and NO_x in Asia, Emission inventories, *Atmos. Environ.*, 1987, 26, 2997~3017.

A Study of the Gas-to-Particle Conversion in Photochemical Process

Ji Fei, Su Wenying and Qin Yu

(Department of Geophysics, Peking University, Beijing 100871)

Abstract By evaluating MM5 (the Fifth Generation Penn State / NCAR Mesoscale Model), RADM (Regional Acid Deposition Model) and MARS (The Model for an Aerosol Reacting System), a coupled regional photochemical model is developed to study the transformation processes from gas to particle. With this coupled model, the characteristics of spatial and temporal distribution and variation of regional tropospheric photochemical precursors, products in the northern China are studied, such as SO_2 , NO_2 , O_3 , H_2SO_4 , and HNO_3 . On the basis of this, the ammonia emission is considered and its spatial and temporal distribution and variation are obtained. The main conclusions are: the distribution of total dry particles is strongly correlated with the emission of SO_2 , NO_2 , and NH_3 ; the total dry aerosol amount is mainly determined by H_2SO_4 concentration in ammonia-rich environment; the water amount in aerosol does not have good relationship with the distribution of dry aerosol, and it is mainly determined by the relative humidity.

Key words: aerosol; sulfate; gas-to-particle