

污染源、干沉降和气相化学影响 硫沉降的数值研究

高会旺 黄美元 安峻岭

(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 利用欧拉型区域硫沉降模式对污染源、干沉降和气相化学等物理化学过程在酸沉降中的作用进行了数值分析。结果表明: 排放源的强度和高度影响着污染物的分布和输送, 其影响是非线性的。在区域酸沉降模式中, 干沉降速度和气相化学转化率简单地取为常数对 SO_2 及 SO_4^{2-} 浓度分布引起的误差是不可忽视的。

关键词 酸沉降模式 污染源 干沉降 气相化学

1 引言

污染源、干沉降和气相化学是硫沉降过程中重要的物理化学过程。污染源的排放强度和高度直接影响着 SO_2 和 SO_4^{2-} 等污染物的浓度分布和输送通量。干沉降过程是污染物从大气中清除的主要机制之一, 相比之下, 虽然干沉降没有湿沉降那么集中, 但因其作用时间长、地域广, 其沉降的总效果与湿沉降相当。Garland^[1]用一个简单的模式估计了约 50% 的 SO_2 气体是通过干沉降清除的。气相化学在酸雨形成过程中的作用十分重要, 有人估计, 大气中的 SO_2 有百分之几到十几是通过气相转化而去除的, 同时, 许多在液相化学过程中起着重要作用的氧化剂, 如 H_2O_2 、 O_3 都与气相化学过程密切相关。这里利用欧拉区域硫沉降模式^[2]分析了污染源、干沉降和气相化学在区域硫沉降中的作用。模式垂直方向上取 σ 坐标并分为 8 层, 各层对应的 σ 值和大致高度列于表 1。本研究以 1992 年 6 月 13 日 08 时—6 月 14 日 08 时的实际天气过程为其背景。我国的长江流域及华北地区有一较强的低值系统, 从 850 hPa 到 500 hPa 都存在明显的气旋中心, 造成这一地区大面积的降水。

表 1 区域硫沉降模式的垂直分层

垂直分层	1	2	3	4	5	6	7	8	地面
σ 值	0.0	0.2	0.4	0.6	0.78	0.89	0.96	0.99	1.0
大致高度 / m	12 000	7 000	4 500	2 500	1 200	700	300	30	0

为了描述问题的方便, 首先定义条件 A 下的污染物浓度相对于条件 B 下的污染物浓度的变化率为

1996-04-22 收到, 1996-11-14 收到修改稿

$$R = \frac{C(A) - C(B)}{C(B)} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $C(A)$ 为条件 A 下的污染物浓度, $C(B)$ 表示条件 B 下的污染物浓度。在下文的讨论中, C 为模式预报的瞬时浓度。本研究中, 条件 B 是指: (1) SO_2 污染源

资料是在国家环保局 1990 年工业废气排放资料的基础上整理而成的, 其分布如图 1。我国的硫排放以面源和低矮的高架源为主, 因此, 为尽可能地反应这种特点, 取污染物的排放高度为模式的第 8 层。(2) 气相化学氧化率和干沉降速度分别用文献[2]的模式计算。(3) 参照一些文献的提法, SO_4^{2-} 的源强取为 SO_2 源强的 5.0%。

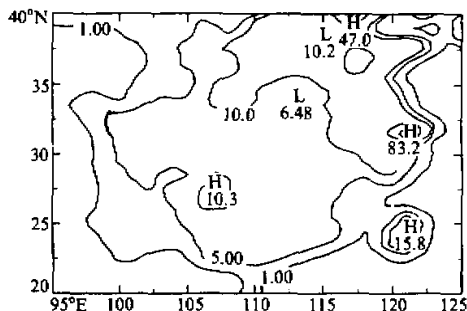


图1 SO_2 污染源分布 ($10^{-4} \mu\text{g m}^{-3} \text{s}^{-1}$)

2 源-受体的非线性关系

污染物浓度分布和污染源的关系是酸沉降研究中倍受关心的问题。为了考察污染源的排放强度和高度对污染物浓度分布和输送通量的影响, 特做如下两个数值试验: 污染源强度加倍试验; 污染源高度变化试验。

2.1 污染源强度加倍试验

污染源的排放高度不变, 让其排放量增加一倍, 模式模拟 12 h。图 2 给出了污染源加倍后 SO_2 浓度相对于未加倍时的增加率。可见污染源强加倍以后, SO_2 浓度的增加并非线性的, 非线性特征表现在污染物浓度变化率的垂直和水平分布的不均匀性。中高层增加的百分比较低层为小。第 8 层 SO_2 浓度的增加率为 20.0%~90.0%, 而第 3 层的增加率仅为 1.0%~10.0%, 个别超过 20.0%。 SO_4^{2-} 的增加量较 SO_2 为小。

与污染源源强分布的对比又可以发现, 在近地面 (第 8 层), SO_2 和 SO_4^{2-} 浓度增加率较大的地区对应于源较大的地区, 大值中心也有较好的对应。这说明在近地层源的排放强度对污染物的分布起着控制性的作用。中高层的浓度变化率与排放源强之间无此明显的对应关系。总之, 污染源排放强度加倍对低层浓度的影响较明显, 且源强越大的地区影响愈大。表现出了源与受体之间的非线性关系。

2.2 污染源高度变化试验

源的排放高度和排放量是描述污染源的两个重要参数。源的大小决定着近地面污染物浓度的大小, 而源的排放高度的不同则会引起污染物垂直分布的变化, 进而影响污染物的转化和输送。本试验把 70% 的源强放于第 8 层, 30% 的源强放于第 7 层, 考查了源的这种变化对污染物分布和输送通量的影响。

图 3 为模拟 12 h 模式第 3 层、第 7 层 SO_2 浓度的相对变化率。 SO_2 浓度的增加率随地区呈现出很大的不均匀性。第 7 层上 SO_2 的浓度增加了 10%~80%, 源强越大的

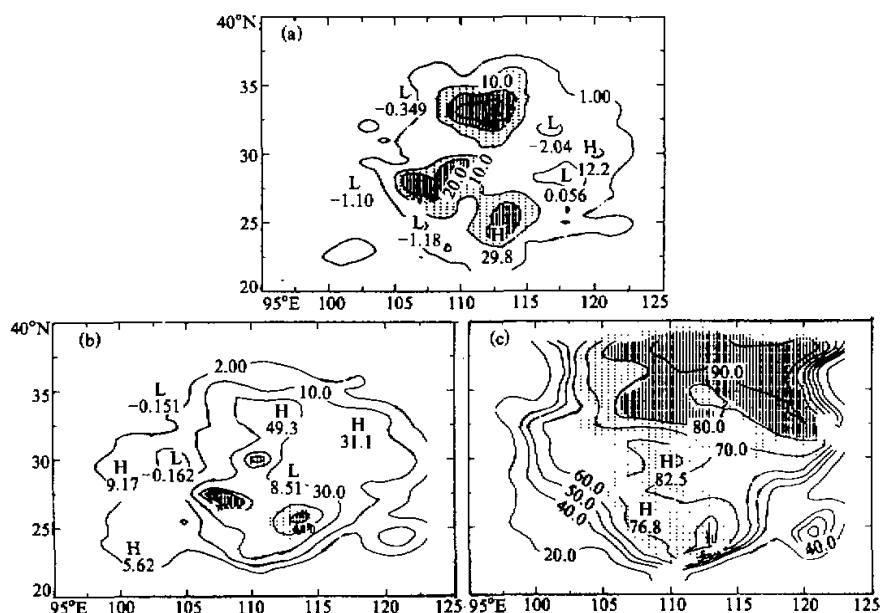


图2 污染源强加倍后 SO_2 浓度的增加率 (%)
(a) 模式第3层; (b) 模式第5层; (c) 模式第8层

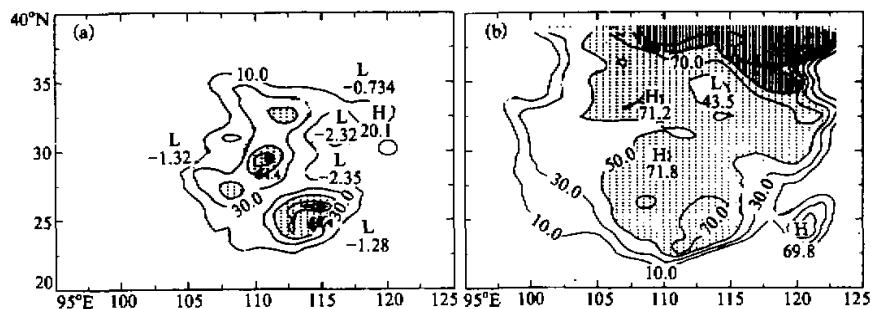


图3 30%源放于第7层 SO_2 浓度的变化率 (%)
(a) 模式第3层; (b) 模式第7层

地区, SO_2 浓度的增加率越大。第3层 SO_2 的浓度在部分地区有变化, 增加率可达10%~50%, 大部分区域变化不大。

图4给出了模拟12h模式区域过上海(121°E)南北剖面上 SO_2 的通量。图4a为源放于第8层的 SO_2 通量, 图4b为本试验的通量。图中的纵坐标为模式的垂直层, 横坐标为纬度。

在上海剖面上, 30%源放于第7层后, SO_2 通量分布有了较大的改变, 主要表现在

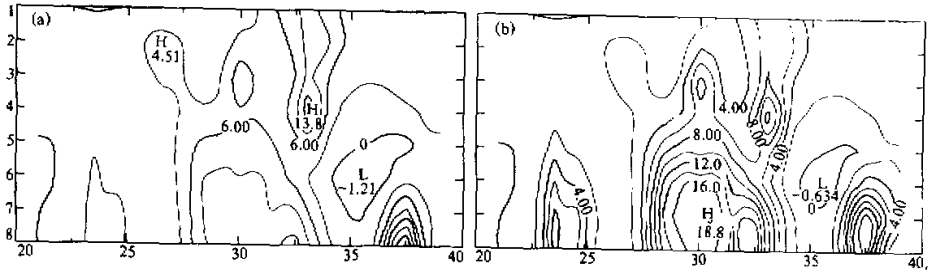


图 4 源放于第 8 层和 30%放于第 7 层剖面上的通量对比 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
(a) 源放于第 8 层; (b) 30%源放于第 7 层

通量大小和通量大值中心位置的变化。通量大值中心由第 8 层移到了第 7 层, 5~8 层的通量普遍增大, 高层通量在某些纬度也变大。可见, 污染源高度的变化对不同地区、不同层次 SO_2 输送通量的影响是不同的。

以上两个数值试验表明, 源的强度和高度影响着污染物的分布和输送通量, 其影响是非线性的。

3 气相化学氧化率对硫污染物分布的影响

气相化学是 SO_2 向 SO_4^{2-} 转化的重要过程。 SO_2 气相氧化率的大小不仅影响着 SO_2 和 SO_4^{2-} 的分布, 也影响着 SO_2 的液相和非均相氧化过程。许多模式中, 为了计算的方便, 把 SO_2 气相氧化率取为常数, 这个常数一般为 $(1\% \sim 2\%) / \text{h}$ 。而大量的外场观测表明^[3], SO_2 的气相氧化速度在夏季典型的日变化范围在 $(0.2\% \sim 3\%) / \text{h}$, 冬天为 $(0.1\% \sim 1.5\%) / \text{h}$ 。 SO_2 的气相转化率也存在明显的日变化, 文献[4]的观测表明, SO_2 的气相氧化率在白天可以达到 $2.4\% / \text{h}$, 而夜间较低, 其值小于 $1.0\% / \text{h}$ 。本试验的目的是研究 SO_2 气相氧化率取为定常值 ($1.8\% / \text{h}$) 和非定常值 (气相化学模式计算) 两种方案的污染物分布差异。假定气相化学模式的初始物质浓度在模式区域内均匀分布, 其值见表 2。

表 2 气相化学模式中主要物质的初始浓度 10^{-9}

物质名称	NO	NO ₂	HNO ₂	HNO ₃	OH	HO ₂	H ₂ O ₂	O ₃
初始浓度	75.0	25.0	12.0	10×10^{-2}	0.407×10^{-6}	0.813×10^{-3}	1.0×10^{-8}	30.0
物质名称	CO	HCHO	RCHO	CH ₃ O ₂	ALK	ETHEN	OLE	CH ₃ CHOO
初始浓度	1961.0	50.0	30.0	1.0×10^{-8}	400.0	50.0	100.0	1.0×10^{-8}
物质名称	SO ₂	SO ₄ ²⁻	NO ₃	N ₂ O ₅	HNO ₄	CH ₃ CO ₃	PAN	AO ₂
初始浓度	20.0	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}
物质名称	ARO	ADD	CRESOL	DIAL	EL	(CHO) ₂	SO ₃	
物质浓度	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-9}	1.0×10^{-5}	

图 5 是模式积分 12 h, SO_2 的气相氧化率取定常值 ($1.8\%/h$) 时 SO_2 浓度的变化。图 5a 和 5b 分别表示了模式第 4 层和第 8 层 SO_2 浓度的变化率, 可见中层和低层 SO_2 浓度变化率多为正值。其大小和分布不同, 中层变化率的范围在 $-10.0\% \sim 20.0\%$ 之间, 低层变化率范围为 $-1.0\% \sim 7.0\%$, 个别点超过 10.0% 。这种 SO_2 浓度变化率的分布表明在白天 (模式积分 12 h, 时间是早 8 时到晚 8 时) 平均的 SO_2 气相氧化率大于 $1.8\%/h$, 因此当氧化率取 $1.8\%/h$ 时 SO_2 浓度比实际的要大, 而导致了如图所示的 SO_2 浓度变化率。 SO_4^{2-} 浓度的变化率较 SO_2 为大, 其值为 $-70.0\% \sim 50.0\%$ 。

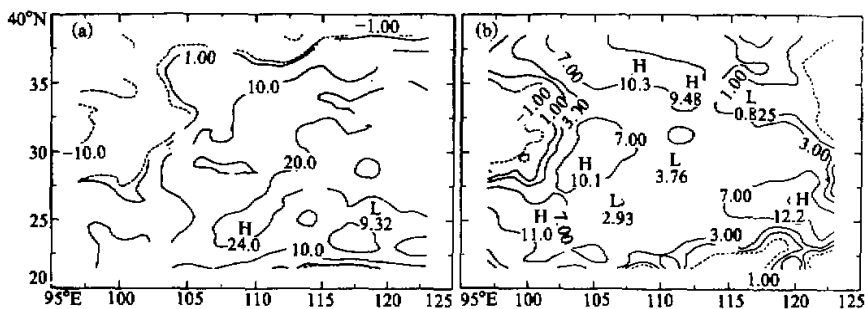


图 5 气相氧化率取定常值引起的 SO_2 浓度的变化率 (%)

(a) 模式第 4 层; (b) 模式第 8 层

SO_2 气相氧化率简单地取为常数可引起 SO_2 和 SO_4^{2-} 浓度分布的变化, 这种变化随地区和层次不同, 高层变化率大于低层, SO_4^{2-} 浓度的变化率大于 SO_2 。

4 干沉降速度对硫污染物分布的影响

干沉降是污染物从大气中去除的最主要的过程之一, 也是酸沉降模式中必须要考虑的机制。一般地, 干沉降速度表示为如下的干沉降模型:

$$V_d = (r_a + r_b + r_s)^{-1}, \quad (2)$$

其中, $r_a + r_b$ 合称为大气阻力, 表示大气状态对沉降物的作用, r_a 为空气动力学阻力, 主要受大气边界层内表面层以上湍流混合作用影响。 r_b 称为附加边界层阻力 (副层阻力), 反映表面层内的湍流混合和分子扩散共同作用。 r_s 为表面阻力 (覆盖层阻力), 由沉降物及下垫面的化学、物理及生物特征共同决定。因此, 在酸沉降模式中应该描述出干沉降速度随上述因子的变化。在一些模式中, 尤其是物理过程比较简单的模式, 干沉降速度多取常数, 当然这也是基于计算简单的一种考虑。比如 Smith 和 Jeffrey^[5]曾建议取 SO_2 的干沉速度为 0.8 cm/s 。孙成国^[6]在其模式中取 $V_d(\text{SO}_2) = 0.8 \text{ cm/s}$, $V_d(\text{SO}_4^{2-}) = 0.2 \text{ cm/s}$ 。在酸沉降模式中, 干沉降速度取为常数引起的误差, 随所取常数和天气条件的差异而不同。取 SO_2 和 SO_4^{2-} 的干沉降速度分别为 $V_d(\text{SO}_2) = 0.8 \text{ cm/s}$ 和 $V_d(\text{SO}_4^{2-}) = 0.2 \text{ cm/s}$, 研究了 V_d 取为常数和利用阻力模型^[2]计算 V_d 两方案 SO_2 和 SO_4^{2-} 近地面浓度分布的不同。图 6 给出了模式模拟 16 h, 在其他条件相同

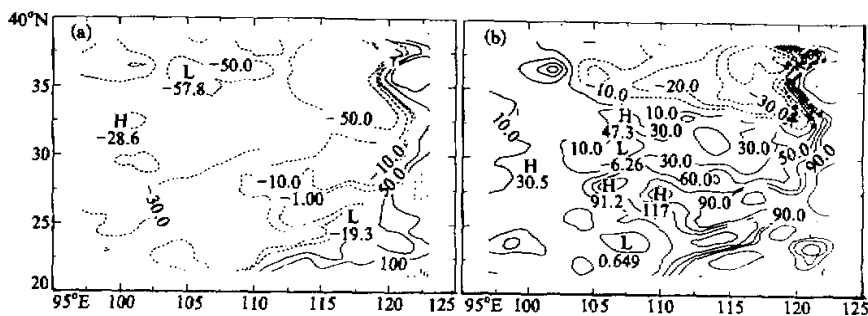


图6 干沉降速度取定常值引起的 SO_2 和 SO_4^{2-} 浓度的变化率(%)

(a) SO_2 浓度的变化; (b) SO_4^{2-} 浓度的变化

时, 由于干沉降速度的不同引起的 SO_2 和 SO_4^{2-} 近地面浓度的变化。

由图6可以看出, 当 $V_d(\text{SO}_2) = 0.8 \text{ cm/s}$ 时, SO_2 的近地面浓度在陆地上减少10%~50%, 在海上则增加10%~100%。这表明 $V_d(\text{SO}_2)$ 取为常数时会忽略各地下垫面和气象条件的差异从而引起10%~100%的误差。 $V_d(\text{SO}_4^{2-}) = 0.2 \text{ cm/s}$ 时, SO_4^{2-} 近地面浓度的变化率要比 SO_2 的变化率分布复杂, 陆地上有正有负, 海洋上多为正值, 误差范围一般在-40%~90%, 个别地方超过100%。在一般情况下 SO_2 在陆地上的干沉降速度比 0.8 cm/s 要小^[7], 因此当其值取为 0.8 cm/s 时, 陆地上 SO_2 的变化率为负值; 就实验结果来看^[8], 海上 SO_2 的干沉降速度比 0.8 cm/s 也小, 但文献[2]中干沉降模式对水域的计算结果稍偏大, 其值约为 0.9 cm/s , 所以海上 SO_2 的变化率为正值。 SO_4^{2-} 的干沉降速度一般比 0.2 cm/s 稍大^[9], 因此取干沉降速度为 0.2 cm/s 时大部分地区的 SO_4^{2-} 浓度的变化率为正, 一些地区可能由于气象条件或下垫面条件使得干沉降速度的值小于 0.2 cm/s , 因此出现了 SO_4^{2-} 浓度变化率的负值区。

5 结论和讨论

(1) 源强对污染物浓度分布的影响是非线性的, 源强的加倍对低层浓度分布的影响较明显, 源强越大的地区影响越大, 源排放高度的变化对不同层次浓度和通量的影响不同;

(2) 气相转化率为常数时, 可引起 SO_2 浓度-10.0%~20.0%的相对变化, SO_4^{2-} 浓度-70.0%~50.0%的相对变化, 且高层变化大于低层;

(3) 干沉降速度为常数时, 可引起 SO_2 浓度-50.0%~100.0%的相对变化, SO_4^{2-} 浓度-40.0%~90.0%的相对变化。

以上结论是在一个天气个例的模拟中得到的, 尽管无法说明在其他天气条件下的这些物理化学过程对不同地区硫污染物分布、输送和沉降的具体影响, 但这一研究可以提醒人们在区域酸沉降的研究中应该尽可能准确地描述酸沉降过程中主要的物理化学过程, 以免带来较大的误差。

参 考 文 献

- 1 Garland, J. A., 1978, Dry and wet removal of sulfur from the atmosphere, *Atmos. Environ.*, **12**, 349 ~ 362.
- 2 高会旺, 1995, 东亚地区硫沉降的数值模拟研究, 中国科学院大气物理研究所博士学位论文
- 3 Van Aalst R. M. and H. S. M. A. Diedern, 1985, Removal and transformation processes in the atmosphere with respect to SO_2 and NO_x , *Interregional Air Pollution Modelling*, Edited by S. Zwerver and J. van Ham NATO / CCMS, Plenum Press.
- 4 Newman L., 1981, Atmospheric oxidation of sulfur dioxide: a review as viewed from power plant and smelter plume studies, *Atmos. Environ.*, **15**, 2231 ~ 2241.
- 5 Smith, F. B. and G. H. Jeffrey, 1975, Airborne transport of SO_2 from the United Kingdom, *Atmos. Environ.*, **9**, 643 ~ 659.
- 6 孙成国, 1992, THD长期扩散模式及其应用, 北京大学博士学位论文.
- 7 Fower, D., 1978, Dry deposition of SO_2 on agricultural crops, *Atmos. Environ.*, **12**, 369 ~ 373.
- 8 Owers, M. J. and A. W. Powell, 1974, Deposition velocity of sulfur dioxide on land and water using a ^{35}S method, *Atmos. Environ.*, **8**, 63 ~ 67.
- 9 Hicks, B. B., M. L. Wesely and R. L. Coulter et al., 1986, An experimental study of sulfur and NO_x fluxes over grassland, *Boundary-Layer Meteorol.*, **34**, 103 ~ 121.

Numerical Studies of Effects of Source, Dry Deposition and Gas-chemistry on Sulfur Deposition Process

Gao Huiwang, Huang Meiyuan and An Junling

(LAPC, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Abstract The roles of source, dry deposition process and gas-chemistry in regional sulfur deposition are discussed by using a Regional Eulerian Sulfur Deposition Model. Two numerical tests indicate that the strength and height of sources affect the distribution and transport flux and source-receptor relationships are nonlinear. The results of another two tests show that the discrepancies between the concentration of SO_2 by using gas chemistry and dry deposition model and that with the constant gas oxidation rate and dry deposition velocity cannot be neglected.

Key words sulfur deposition model source dry deposition gas chemistry