

高 NO_x 条件下非甲烷烃体积分数的变化对 O_3 生成量的影响

安俊岭 高会旺 王自发 黄美元

(中国科学院大气物理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 保持高值不变时, 模拟分布范围很广的 8 种初始 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ ($10^{-9}/10^{-9}$) (1.0, 3.0, 7.1, 14.3, 28.6, 57.2, 100.0, 200.0) 条件下臭氧体积分数的变化。模拟结果表明, 当 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x] \geq 15.0$ 时, 臭氧生成量对 NMHC 的改变不大敏感而主要依赖于 NO_x 的大小。但是, 当非甲烷烃与氮氧化物的比率较低 (< 7.0) 时, 臭氧生成量紧密地依赖于非甲烷烃体积分数。进一步的验证工作还有待于加强。

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 (O_3)^[1]。大气中的碳氢化合物通常是指 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 可挥发的所有碳氢化合物, 又称烃类。在大气污染研究中常常把碳氢化合物分为甲烷和非甲烷碳氢化合物 (NMHC) 两类。在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体积分数的大小强烈地影响着 O_3 的生产量和生成速度^[1]。 NO_x 通常有观测值, 可 NMHC 的实测资料非常有限, 在我国更是稀有^[2]。我们已经知道 O_3 的生成依赖于 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ ($10^{-9}/10^{-9}$), 那么当该比率为何值时, 臭氧生成量主要决定于 NO_x ? 如果能找到这个比率, 那么我们就可用已知的 NO_x 体积分数和只具有区域代表性的 NMHC 分布, 近似地估算出 O_3 的生成量。这对于研究区域尺度的光化学污染问题, 弥补 NMHC 观测资料的不足无疑有很大的实际意义。

2 LLA-C 机制简介

本文所选用的光化学反应机制是 LLA-C 机制。它包括 112 个反应方程, 是由 LLA 机制 (共有 276 个化学方程) 经简化所得。LLA 机制通过了 UCR 烟雾箱实验的检验^[3]。LLA-C 与 LLA 机制的模拟预测实验表明 LLA-C 机制可用于污染物的长距离输送/酸沉降模拟研究^[3]。STEM-II 气相化学模式采用了 LLA-C 机制^[4], 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^[5]。计算方案依据每种化学组分的特征时间尺度与积分步长之间的关系选择准稳态近似 (QSSA)^[6]或半隐式欧拉方法^[7]或泰勒展开^[8]进行求解, 时间步长取 20 s ^[7]。

3 初值及控制条件

$[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ 决定于非甲烷烃和氮氧化物两个方面。本文的目的是讨论 NMHC 体积分数的变化对臭氧生成的影响, 因此所有模拟实验都假定 NO_x 体积分数维持在 1.75×10^{-7} 不变^[9]。所选取 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ 的 8 种初始比率为 1.0、3.0、7.1、14.3、28.6、57.2、100.0、200.0, 其中 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]=28.6$ 时的非甲烷烃体积分数分布情况源于文献[9], 余者由此推算得到。CO 和 SO_2 的初始体积分数分别取 3.00×10^{-7} 、 1.00×10^{-7} ^[10]。其它物种, 如自由基等均取一个很小数值 1.00×10^{-17} ^[11]。气相化学机制还与温度、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 。模拟时段为春分点北京时间 06:00~18:00。

4 模拟结果

图 1 表明当 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ 在 1.0~14.3 范围之内增大时, 臭氧体积分数随之增升, 达到 O_3 峰值体积分数的时间也不断缩短。这说明在 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ 偏低时, 非甲烷烃体积分数的增加明显地影响着 O_3 的生成量和生成速度。相反, 在 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ 很高 (28.6~200.0) 时, 非甲烷烃体积分数的进一步增升会引起 O_3 峰值体积分数的不断减低, 且达到峰值的时间也会不断延迟。这是因为在高 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ 条件下, 随

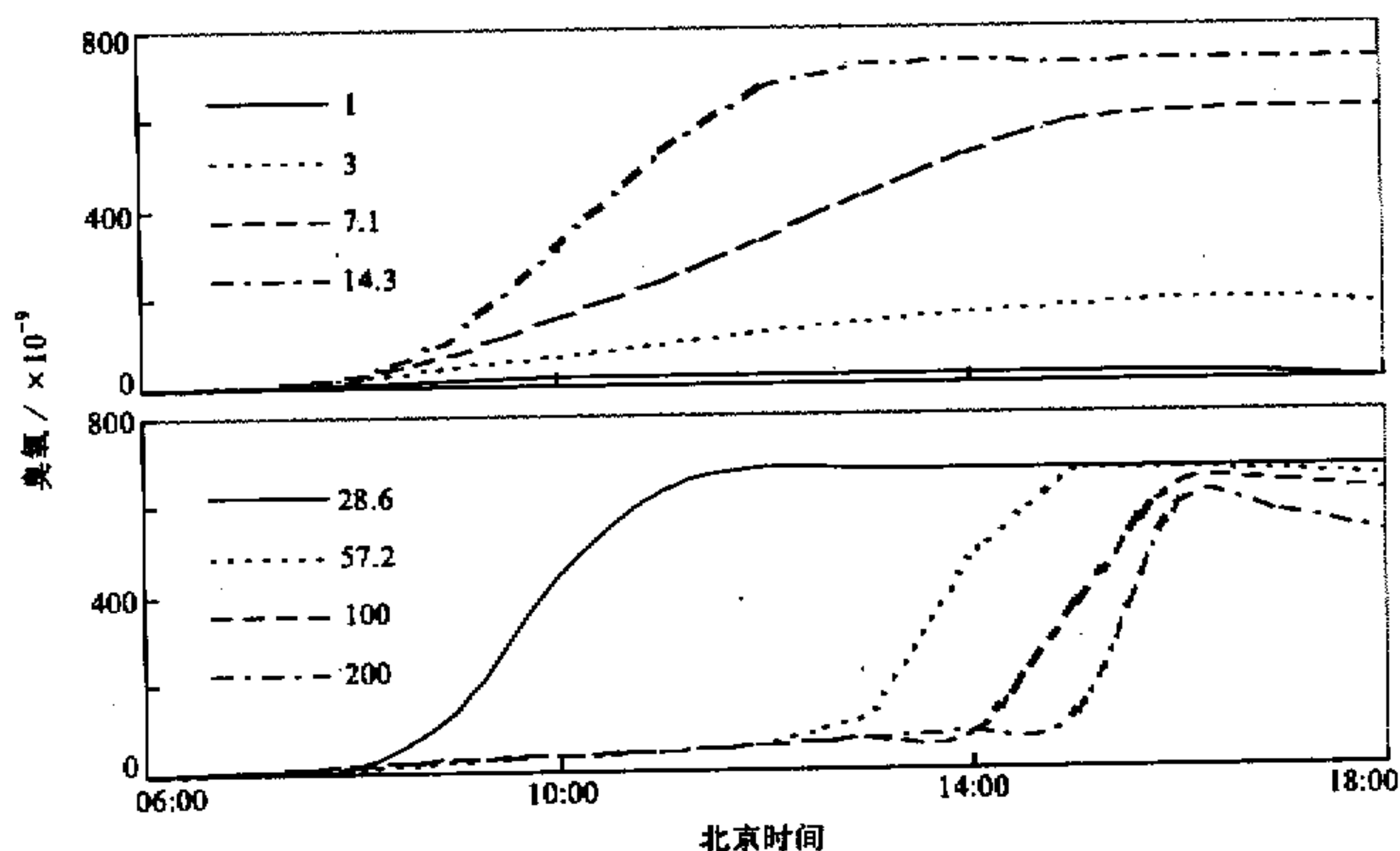


图 1 不同 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ (1.0~200.0) 条件下臭氧体积分数随时间的变化

着 NMHC 体积分数的增大 (NO_x 量不变), 臭氧与烯烃的反应会变得越来越重要^[12], 致使 O_3 峰值体积分数表现出下降趋势。表 1 是上述 8 种初始 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ 条件下臭氧的峰值体积分数。可以看出, 当非甲烷烃体积分数与氮氧化物含量的比率小于 7.0 时, NMHC 量的增大强烈地影响着臭氧的生成量; 当 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ 比率接近 15.0 时, 臭氧峰值体积分数达到最高值, 之后随 NMHC 量的增加而逐渐减低。由此可以推知, 当该比率在 15.0 左右时, NMHC 体积分数相对 NO_x 含量来说已足够丰富。

表 1 不同 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ 条件下臭氧峰值体积分数变化

$[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$	1.0	3.0	7.1	14.3	28.6	57.2	100.0	200.0
O_3 峰值体积分数 / $\times 10^{-9}$	22.9	188.2	616.8	728.9	682.6	677.3	641.7	591.1

5 讨论与结论

臭氧的生成量和生成速度紧密地依赖于非甲烷烃和氮氧化物的体积分数比, 可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, 在 NO_x 保持不变时, 选取初始 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ 相当广泛的 8 种情况来模拟比较该比率为何值时, 非甲烷烃体积分数相对 NO_x 含量已足够丰富。模拟结果表明该值大约是 15.0。也就是说, 采用 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ 等于 15.0 和高于 15.0 (比如 57.2) 的非甲烷烃体积分数分布状况作为初始条件, 来预测比率在 7.0~200.0 范围内变化的臭氧生成量 (不考虑生成速度) 不会引起量级上的偏差。我国东部工业发达地区 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ 大致在 6.0~30.0 范围之内, 均值约 15.0^[13]。因此, 若能在我国东部选择一些有代表性的地区对非甲烷烃体积分数进行观测, 给出较理想的初始有机物分布, 则整个东部地区的光化学污染的趋势预测是大有希望的。该研究还仅仅是个初步探索, 实际大气中存在的扩散、平流、沉降、污染物的输入等过程均未考虑。因此, 与实测资料作对比分析是迫切需要的。

参 考 文 献

- 1 唐孝炎, 1990, 大气环境化学, 北京: 高等教育出版社, 120~300.
- 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, 67~81.
- 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 prediction, *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 Leone, J. A. and J. H. Seinfeld, 1985, Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog, *Atmos. Environ.*, **19**, 437~464.
- 10 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.
- 11 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.
- 12 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.
- 13 杨昕, 1997, 近地面 O₃ 变化化学反应机理的数值研究, 中国气象科学研究院硕士论文, 1~120.

Effects of Changes in the Concentration of Nonmethane Hydrocarbon (NMHC) at High NO_x Content on Amount of Ozone Formation

An Junling, Gao Huiwang, Wang Zifa and Huang Meiyuan

(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, we have modelled changes in the O₃ concentration under a wide variety of eight initial reactant conditions of [NMHC]/[NO_x] = 1.0, 3.0, 7.1, 14.3, 28.6, 57.2, 100.0, 200.0 at high NO_x concentrations. Simulations indicate that the amount of O₃ formation is not very sensitive to changes of the NMHC distribution but mainly dependent on the NO_x concentration when the [NMHC]/[NO_x] is greater than or equal to 15.0. But at low nonmethane hydrocarbon-to-NO_x ratios (<7.0) the predicted O₃ concentration strongly depends on the amount of NMHC in a mix. This is a first exploration and much work on validation is needed.

Key words photochemical reaction mechanism nonmethane hydrocarbon NO_x ozone