

大气光化学烟雾反应机理比较 (I) O_3 和 NO_x 的比较

刘峻峰 李金龙 白郁华

(北京大学技术物理系, 北京, 100871)

摘 要

在相同初始和排放条件下, 对四种应用较广的光化学烟雾反应机理 (CB4-99, RADM2, RACM, SAPRC99) 进行了比较. 研究发现: 对于 O_3 , 在低 $VOCs/NO_x$ 时, 四种机理模拟结果相关较小, 平均相对标准偏差为 7%, 在高 $VOCs/NO_x$ 时, 平均相对标准偏差为 26%, 差距较大; 对于 NO_x , 多数情况下 RACM 和 RADM2 的模拟结果较高, CB4-99 和 SAPRC99 的模拟值偏低, 其原因主要来源于不同机理中 O_3 的生成对 NO_x 及 $VOCs$ 的敏感性不同而造成的. 在用模式模拟 O_3 和 NO_x 时, 应特别注意机理不同而带来的模拟结果差异.

关键词: 光化学反应机理, O_3 , NO_x .

大气光化学烟雾反应机理是一门研究对流层大气中各物种在昼夜交替的环境中进行化学反应的科学^[1]. 为了模式研究的需要, 一般用若干个简化的化学反应来表达大气中复杂的化学反应过程. 通过二十多年来的研究和筛选, 在光化学烟雾研究中应用较广的化学机理所剩不多. 由于各个机理提出的研究小组不同, 研究的角度和用来验证机理的实验数据也不一样, 不同的机理之间必然存在差别, 因此, 对这些常用的机理进行系统比较, 找出它们的异同点是很有意义的.

当前, 国内外文献报道的光化学烟雾反应机理的比较研究多集中在不同空气质量模式之间的比较, 其中物理模型及相关参数的运用不同会给模拟结果带来一定的差别, 因而不能代表完全意义上的因机理不同而带来的结果差异. 对于一些机理更新进行的比较工作往往选取的机理种类较少, 在初值设定的范围 (多以烟雾箱数据进行比较)、排放清单的选取以及比较物种的多少和分布上还不够全面. 同时, 由于以往比较的机理多为年代较早的版本, 在 PAN 化学, NO_3 化学, 及异戊二烯化学等领域的研究近几年有了较大发展, 许多机理对此都进行了较为系统的改进.

基于上述目的, 本文对常用的四种光化学烟雾反应机理 CB4-99^[2], RADM2^[3], RACM^[4], SAPRC99^[5]进行了较为全面的比较. 其意义在于: (1) 排除物理模型对模拟结果的影响, 使比较结果的差异完全来源于机理的不同. (2) 比较过程中, $VOCs$ 与 NO_x 的初值、比例和排放量的选取范围相对较广. (3) 我国模式模拟研究工作多采用 CBM-IV 机理, 而我国城市地区 $VOCs$ 及 NO_x 的排放量及其比例都存在较大差异, 如北京地区 $NMHC/NO_x$ 约为 100:1, 而广州市约为 20—30:1. 由于不同机理在模拟各种

VOCs/NO_x 情况下的结果存在较大差异, 因而通过比较可以看出 CBM-IV 机理与其它机理在模拟结果上的主要差别并找出原因, 从而对今后我国模式研究在机理选取上提供一定的参考.

本次比较按照污染程度及类型分为污染地区和清洁地区; 按 VOCs 及 NO_x 初值、排放及其比值的不同共设 6 组方案进行比较; 比较物种包括: O₃, 各类含氮化合物、HO_x 自由基、H₂O₂、芳香烃、醛、SO₂ 等. 通过比较发现它们的差别, 为今后模式计算如何合理选择化学反应机理提供科学依据.

1 比较方案的确立

本次比较的时间为 2000 年 6 月 16 日 5:00 (早晨) 到 6 月 21 日 20:00 (傍晚) 共 135h. 在此过程中, 各机理反应物种的光解速率常数随天顶角的变化而改变. 由于比较未涉及不同机理在光化学数据选取等方面的差异, 故对于相同物种的相同反应, 四种机理采用同样的吸收截面积和量子产率, 有差异的地方则参考各机理的取值. 这样做可以尽量避免因光化学反应速率常数的不同而带来的计算结果的差异.

由于比较主要集中于化学机理方面, 故物理模型处理较为简单. 计算过程中温度恒定为 298K, 压力取 1atm, 湿度取 1% 体积比. 不考虑干湿沉降过程, 忽略温度、压力、湿度、风场, 成云等气象因素的变化, 没有气溶胶化学、液相化学和界面化学, 物种的排放量直接按浓度增加的形式进入反应体系. 即体系是在一种理想的反应器内进行模拟, 比较各机理在化学反应部分的差异. 计算采用 GEAR 法, 计算的最大步长设为 1min, 计算误差控制在 0.1%.

模拟方案按污染程度及类型分为污染地区和清洁地区.

污染地区包括大城市及其近郊区、工业型小城镇、中等范围的工业区以及火力发电厂等. 主要排放的化学污染物包括 NO_x, VOCs, SO₂ 等. 特点是: 排放相对集中且量较大, 成分复杂. 可以较为全面地比较化学机理在物种选取、分类、反应方程式的参数化及整体协调性等方面的不同. 污染地区 VOCs 排放清单中各 VOCs 所占比例主要来自于 Middleton^[6] 及 Kuhn 等^[7]. 共设 3 组初值及排放方案, 详见表 1 和表 2.

表 1 部分物种的初值及排放速率

Table 1 Initial values and emission rates for some species

物种	污染地区		清洁地区	
	初值 ($\times 10^{-9} V/V$)	排放速率 ($\times 10^5 \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)	初值 ($\times 10^{-9} V/V$)	排放速率 ($\times 10^5 \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
O ₃	50	0	20	0
HNO ₃	0.1	0	0.01	0
CO	200	0	100	0
CH ₄	1700	0	1700	0
H ₂	500	0	500	0
H ₂ O ₂	2.0	0	2.0	0
SO ₂	30	2.463	1.0	0.2463

清洁地区包括城镇远郊区和乡村等. 主要排放的化学污染物包括 NO_x , VOCs 等. 大气组分的特点是: 排放相对分散, 成分相对简单, 污染物浓度较低. 可以比较各化学机理在反应物浓度较低条件下模拟的不同. 本次模拟清洁地区的 VOCs 物种及其所占比例主要选自 Luecken 等^[8]. 清洁地区同样设 3 组初值及排放方案, 详见表 1 和表 2.

表 2 各方案 VOCs 与 NO_x 的初值及排放速率Table 2 Initial values and emission rates for VOCs and NO_x

方案	VOCs	NO_x	VOCs/ NO_x	VOCs 排放速率	NO 排放速率
	($\times 10^{-9} V/V$)	($\times 10^{-9} V/V$)		($\times 10^6 \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)	($\times 10^6 \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
污染地区	1	5	10	12.3	0.985
	2	50	100	123	0.985
	3	500	10	1232	98.5
清洁地区	4	1	20	2.46	0.985
	5	5	100	12.3	0.985
	6	2	10	4.92	3.94

2 污染地区的模拟结果

污染地区共设 3 组方案, 方案 1 和方案 2 对应于 VOCs 及 NO_x 的初值比为 10 和 100. 方案 3 代表污染十分严重的地区 (假设情况). 各方案模拟 O_3 和 NO_x 的结果见图 1.

方案 1 中四种机理模拟的 O_3 浓度差距不很大. 对应于图中 132h, 四种机理模拟的 O_3 浓度分别为 $127 \times 10^{-9} V/V$ (CB4-99), $156 \times 10^{-9} V/V$ (RACM), $140 \times 10^{-9} V/V$ (RADM2), $143 \times 10^{-9} V/V$ (SAPRC99), 平均值为 $141 \times 10^{-9} V/V$, 相对标准偏差为 7%. RADM2 和 SAPRC99 模拟浓度较接近, 且和平均值差距不大. CB4-99 比平均值偏低 10%, RACM 则高于平均值 10%. 对于 NO_x , RACM 模拟的 NO_x 极大值远高于其它三种机理. 对应第 6 天, 四种机理模拟的 NO_x 浓度极大值分别为: $1.28 \times 10^{-9} V/V$ (CB4-99), $2.50 \times 10^{-9} V/V$ (RACM), $1.43 \times 10^{-9} V/V$ (RADM2), $1.30 \times 10^{-9} V/V$ (SAPRC99), 平均值为 $1.63 \times 10^{-9} V/V$, 相对标准偏差为 31%.

方案 2 中 VOCs/ NO_x 为 100:1, 可以看出四种机理模拟的 O_3 和 NO_x 浓度有较大差异. RACM 模拟结果显著高于其它机理, SAPRC99 模拟结果较低. 从图 1 可以看出, 四种机理模拟的 O_3 和 NO_x 浓度的相对差异也基本相同, 说明在此方案中, 由于不同机理对含氮化合物的处理不同, 模拟的 NO_x 结果存在较大差异, 这也是造成 O_3 浓度不同的原因之一.

对于方案 3, RACM 模拟的 O_3 浓度最高, RADM2 和 SAPRC99 模拟的 O_3 浓度相近, 但 CB4-99 模拟的 O_3 浓度在开始几天偏小, 直到第 4 天中午, 其值和 RADM2 模拟结果相似. 对于 NO_x , CB4-99 在开始几天出现了巨峰, 同样到第 4 天中午浓度才达到稳定状态. 对比方案 3 中 O_3 和 NO_x 的浓度, 说明 CB4-99 模拟开始几天 O_3 的生成和去除量大小相当, OH 和碳氢化合物的反应量较低, 未能促进 O_3 浓度的累积. 通过对模拟前 24h 的 OH 自由基去除反应量分析, 我们发现 CB4-99 体系中约有 1/4 的 OH 自由基和 NO_2 反

应而去除, 约有 1/4 的 OH 自由基和醇反应而去除. 其它三种机理多将醇并为为烃类处理, 其中 SAPRC99 机理对甲醇的处理见式 (1). 故去掉 CB4-99 中 OH 和醇的反应 (式 2 和式 3) 又进行了模拟, 见图 2.

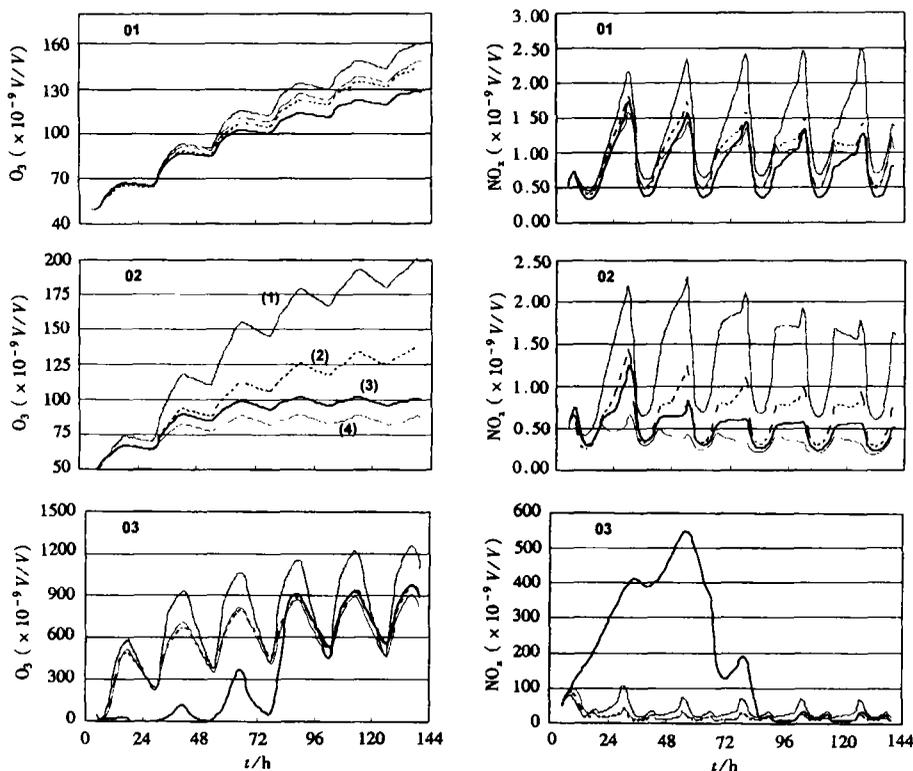
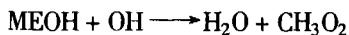


图 1 四种机理在方案 01—03 中模拟 O₃ 和 NO_x 的结果 (图例见 O₃-02)

(1) RACM, (2) RADM2, (3) CB4-99, (4) SAPRC99

Fig. 1 Results of O₃ and NO_x in scenarios 01—03 comparing four mechanisms

从图 2 可以看出, 去掉式 (2) 和式 (3) 的 CB4-99 机理模拟的 O₃ 和 NO_x 浓度基本在第 2 天中午达到了稳定. 式 (2) 和式 (3) 是 CB4-99 机理中新引入的反应, 这两个反应在模拟时会消耗体系的自由基数量. Atkinson^[9] 等建议使用式 (1) 进行反应; DeMore^[10] 等建议以式 (4) 反应, 故采用 CB4-99 机理进行模式模拟有关醇类反应时应注意这一现象.



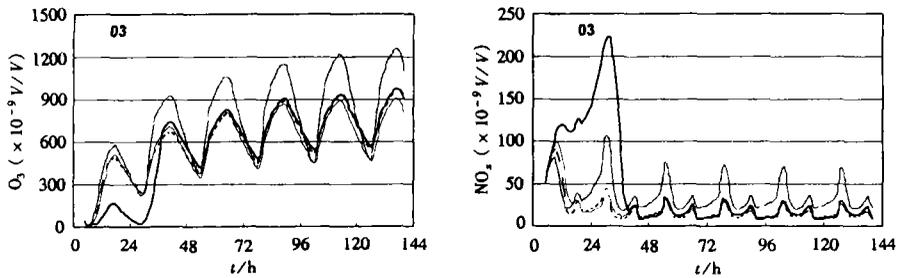


图2 方案3中四种机理模拟 O_3 和 NO_x 的结果 (修改后的 CB4-99 机理, 图例见图 1)

Fig. 2 Results of O_3 and NO_x in scenario 3 by revised CB4-99

3 清洁地区的模拟结果

清洁地区的模拟结果见图 3. 可以看出, 四种机理模拟的 O_3 和 NO_x 浓度在 VOCs/ NO_x 较高时相差较大, 其中 RACM 和 RADM2 模拟 O_3 浓度较高, SAPRC99 模拟结果较低, CB4-99 模拟浓度最低. 说明在高 VOCs/ NO_x 时, 四种机理模拟 O_3 浓度差异较大. CB4-99 模拟浓度最低, 其它三种机理模拟结果差异较小. 对于 NO_x , RACM 和 RADM2 机理中 NO_x 占总体含氮化合物中的比例较高, 其它两种机理模拟的 NO_x 浓度整体较低.

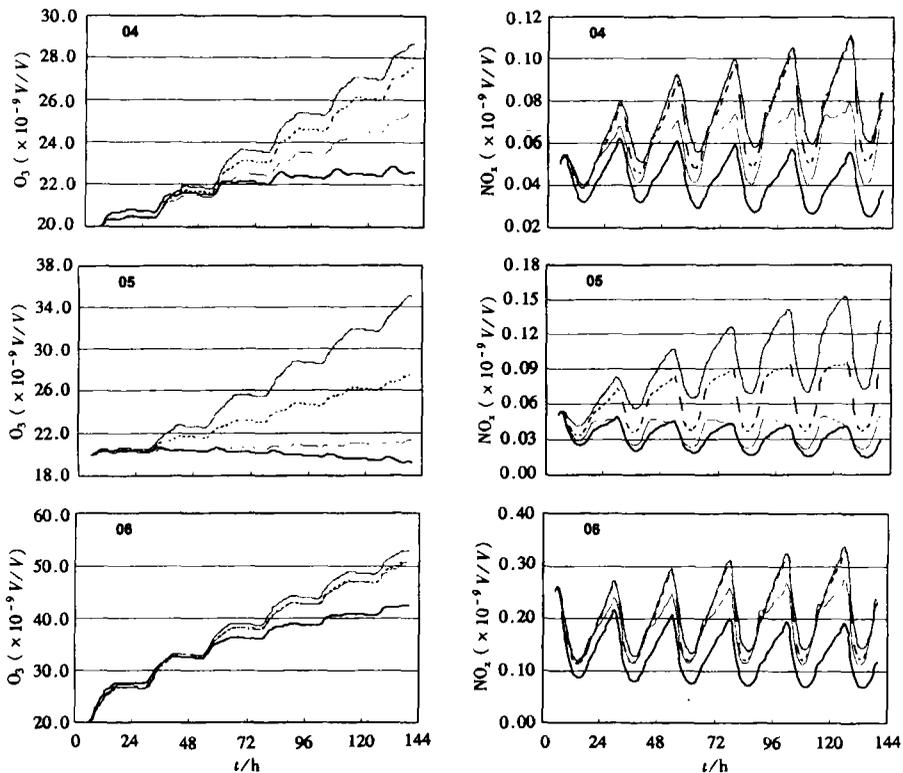


图3 四种机理在方案 04—06 中模拟 O_3 和 NO_x 的结果 (图例见图 1)

Fig. 3 Results of O_3 and NO_x in scenario 04—06 comparing four mechanisms

4 四种机理的综合分析

表 3 和表 4 列出了四种机理在 132h 模拟 O₃ 和 NO_x 的结果、平均值、相对偏差以及相对标准偏差。对于 O₃，相对标准偏差和 VOCs/NO_x 有关，VOCs/NO_x 较低时，相对标准偏差较低；VOCs/NO_x 较高时，相对标准偏差较大。两者对于六种方案有较好的相关性，相关系数为 0.9，说明四种机理对 VOCs 和 NO_x 的处理差异在高 VOCs/NO_x 时表现明显。对于 NO_x，四种机理在 132h 的模拟相对标准偏差总体较高。

表 3 132h 时四种机理模拟的 O₃ 浓度及其比较 (10⁻⁹ V/V)

Table 3 The results and comparison of O₃ concentrations from four mechanisms at the final noontime (10⁻⁹ V/V)

方案	CB4-99	RACM	RADM2	SAPRC99	Mean	R ¹⁾ /%				
						CB4	RCM	RD2	SPC	RMS ²⁾
1	127	156	140	143	141	-10.4	10.3	-0.82	0.94	7.34
2	99.0	191	132	84.0	127	-21.9	51.2	4.09	-33.3	32.5
3	880	1120	848	800	913	-3.63	23.1	-7.13	-12.4	13.7
4	22.8	28.1	27.0	25.1	25.8	-11.6	9.22	4.98	-2.63	7.92
5	19.6	33.6	26.8	21.1	25.3	-22.6	32.9	6.26	-16.5	21.8
6	42.2	51.5	49.5	49.0	48.1	-12.2	7.18	3.00	2.02	7.30

1) 相对偏差, 2) 相对标准偏差: $R\%(\text{RMS}) = (\sum(C_i - \text{Mean})^2 / N)^{0.5} / \text{Mean}$.

表 4 132h 时四种机理模拟 NO_x 浓度及其比较 (10⁻⁹ V/V)

Table 4 The results and comparison of NO_x concentrations from four mechanisms at the final noontime (10⁻⁹ V/V)

方案	CB4-99	RACM	RADM2	SAPRC99	Mean	R/%				
						CB4	RCM	RD2	SPC	RMS
1	0.36	0.71	0.52	0.49	0.52	-29.7	36.4	-0.41	-6.24	23.7
2	0.23	0.60	0.29	0.19	0.33	-29.4	83.9	-12.2	-42.4	49.6
3	16.87	20.9	11.4	12.8	15.5	8.91	34.9	-26.5	-17.3	24.0
4	0.0280	0.0643	0.0527	0.0404	0.0464	-39.6	38.7	13.7	-12.8	29.2
5	0.0160	0.0727	0.0371	0.0217	0.0369	-56.6	97.1	0.54	-41.0	59.8
6	0.0729	0.150	0.124	0.113	0.115	-36.7	30.7	8.15	-2.19	24.3

为了找出四种机理模拟的 O₃ 对 VOCs 和 NO_x 初值的参数关系，以 O₃ 的增量对 VOCs 和 NO_x 初值进行了回归分析，结果见式 5 和表 5。由于选取了 12 组样本，因而结果只能定性说明不同机理 O₃ 的生成对 VOCs 或 NO_x 的敏感程度。

从表 5 可以看出，四种机理模拟 O₃ 增量对 VOCs 和 NO_x 初值在方案 1—6 中有较好的相关性。*a* 值代表 VOCs 对 O₃ 生成的贡献，RACM 的 *a* 值最高，说明 RACM 体系中 O₃ 的生成受 VOCs 浓度影响较大。*b* 值代表 NO_x 对 O₃ 生成的贡献，CB4-99 和 SAPRC99 的

b 值较大, 即 O_3 的生成受 NO_x 浓度影响较大. b/a 代表体系中增加 $1 \times 10^{-9} V/V$ NO_x 与体系中增加 $1 \times 10^{-9} V/V$ VOCs 对 O_3 生成量的比值. 此值大说明体系中 O_3 的生成对 NO_x 浓度比 VOCs 浓度更敏感. 由表 5 可知, 平均值的 b/a 为 11.3, SAPRC99 和 CB4-99 的 b/a 值较高, 说明在这两个体系中 NO_x 的量对 O_3 生成影响更大; 而 RACM 和 RADM2 的 b/a 值相对较低, 说明 RACM 和 RADM2 体系中 VOCs 的量对体系 O_3 生成有相对较高的贡献.

$$\Delta O_3 = a \text{VOCs} + b \text{NO}_x \quad (5)$$

表 5 参数 a , b 及 b/a 值
Table 5 The values of a , b , b/a

	a	b	b/a	R^2
CB4-99	0.663	10.4	15.7	0.910
RACM	1.31	8.95	6.83	0.893
RADM2	0.910	7.40	8.13	0.864
SAPRC99	0.447	11.0	24.6	0.862
平均值	0.834	9.45	11.3	0.885

通过以上分析可知, CB4-99 和 SAPRC99 模拟的 O_3 浓度受 NO_x 值影响较大, 因此, 在用这两种模式进行空气质量模拟时, 应尽可能更准确地估算 NO_x 的初值及排放; 对于 RACM 和 RADM2 机理, 则应同时准确估算 NO_x 和 VOCs 的初值及排放.

5 结论

本文对模式模拟中常用的四种光化学烟雾反应机理 CB4-99, RADM2, RACM, SAPRC99 进行了 O_3 和 NO_x 的比较. 按污染类型以及 VOCs 和 NO_x 的初值及比值不同共设 6 组方案进行 135h 的模拟. 通过模拟发现 RACM 和 RADM2 机理总体模拟 O_3 和 NO_x 浓度较高, 而 CB4-99 和 SAPRC99 模拟 O_3 和 NO_x 浓度总体偏低. 当 VOCs/ NO_x 较低时, 四种机理模拟 O_3 浓度较为接近, 对于方案 1, 3, 4, 6 平均相对标准偏差为 9%; 当 VOCs/ NO_x 较高时, 四种机理模拟结果差异较大, 对于方案 2 和 5 平均相对标准偏差为 27.2%. 对于 NO_x , 四种机理模拟结果差异较大, 6 组方案的平均相对标准偏差为 35.1%.

通过分析 O_3 生成受 NO_x 和 VOCs 的影响可知, SAPRC99 和 CB4-99 模拟 O_3 生成对 NO_x 敏感程度高于 RACM 和 RADM2. RACM 和 RADM2 模拟 O_3 生成对 VOCs 的敏感程度高于其它两种机理. 四种机理模拟 O_3 生成对 VOCs 敏感程度的差异也是造成高 VOCs/ NO_x 时四种机理模拟 O_3 浓度差距较大的原因. 在用空气质量模式模拟大气中的 O_3 和 NO_x 时, 应当注意由于机理不同而带来的模拟结果差异.

参 考 文 献

- [1] 唐孝炎, 李金龙, 栗欣等, 大气环境化学. 高等教育出版社, 1990
- [2] Adelman Z E, A Rreevaluation of the Carbon Bond-IV Photochemical Mechanism. Graduate Thesis, 1999
- [3] Stockwell W R, Middleton P, Chang J S et al., The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical Mechanism for Regional Air Quality Modeling [J]. *J of Geophysical Research*, 1990, **95** (D10) :16343—16367
- [4] Stockwell W R., Kirchner R, Kuhn M, A New Mechanism for Regional Atmospheric Chemistry Modeling [J]. *J. of Geophysical Research*, 1997, **102** (D22) :25847—25879
- [5] Carter W P L. Documentation of the Saprc-99 Chemical Mechanism for VOC Reactivity Assessment. Report, 1999
- [6] Middleton P, Stockwell W R, Carter W P L, Aggregation and Analysis of Volatile Organic Compound Emissions for Regional Modeling. *Atmospheric Environment*, 1990, **24** (5) :1107—1133.
- [7] Kuhn M, Bultjes P J H, Poppe D et al., Intercomparison of the Gas-Phase Chemistry in Several Chemistry and Transport Models. *Atmospheric Environment*, 1998, **32** (4) :693—709
- [8] Luecken D J, Tonnesen C S, Sickles J E, Differences in NO_x Speciation Predicted by Three Photochemical Mechanisms. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**:1073—1084
- [9] Atkinson R, Baulch D I. et al., Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry (Report)
- [10] DeMore et al., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. JPL Publication. 1997 (Report)

2000年7月31日收到.

A COMPARISON OF ATMOSPHERIC PHOTOCHEMICAL MECHANISMS

(I) O₃ AND NO_x

Liu Junfeng Li Jinlong Bai Yuhua

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing, 1000871)

ABSTRACT

A comparison of four atmospheric photochemical mechanisms (e.g. CB4-99, RACM, RADM2, SAPRC99) was conducted by using the same initial values and emission data. All mechanisms predicted O₃ concentrations with minor differences in low VOCs/NO_x ratios, and the mean RMS error in these cases is 7%. While in scenarios with high VOCs/NO_x ratios, notable differences in O₃ concentrations are found and the mean RMS errors is 26%. In most cases, RACM and RADM2 predicted higher concentrations of NO_x than those by CB4-99 and SAPRC99. The reasons lie in the different sensitivities of O₃ production with respect to NO_x or VOCs in different mechanisms. Therefore, for selecting mechanisms in simulating of O₃ and NO_x, it should be paid more attention to the difference of these photochemical mechanisms.

Keywords: photochemical mechanism comparison, O₃, NO_x.