

城市光化学污染机理与规律研究进展

Review on the Mechanism and Law of Urban Photochemical Air Pollution

陈 阳 傅立新 郝吉明 (清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

Chen Yang Fu Lixin Hao Jieming (Dept. of Environmental Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084)

摘要 有关大气光化学机理和规律的研究是进行光化学模拟和对城市大气光化学污染进行综合控制的基础。主要从污染源、化学反应机理、输送扩散和沉降等方面综述了近年来国外有关光化学污染机理和规律的研究。着重从 O_3 生成势出发, 分析了对流层中 O_3 与其前体物之间的关系, 指出应当在实验和监测基础上, 建立适合我国城市的光化学机理, 以利于 O_3 控制对策的制定。

关键词: 城市环境 光化学反应 空气污染 臭氧

Abstract Photochemical mechanism and law are the bases of photochemical modeling and pollution control. The studies on photochemical pollution sources, photochemical mechanism, transportation, diffusion and deposition were summarized in this paper. In addition, based on the "ozone creation potential", the relationships between ozone and its precursors were analyzed. This paper indicated that in order to establish ozone control strategies, photochemical mechanism fitted for Chinese urban atmosphere is demanded.

Key words: City environment Photochemical reaction Air pollution Ozone

1 前言

近十几年来, 国外在大气光化学污染的反应机理、污染规律、反应模式、相关的气象和排放条件、对生物体的影响以及光化学污染的控制对策等方面都取得了较大的进展。特别是几次大规模的空气质量综合项目, 包括在加拿大 Lower Fraser 河谷进行的太平洋 93 实地研究^[1]、欧共体在希腊雅典进行的 MEDCAPHOT-TRACE 项目^[2]、澳大利亚的 MAQS 项目^[3]等, 从各个方面对光化学污染进行了较为深入的研究。在这些研究内容中, 大气光化学污染机理以及光化学污染物的形成规律占据重要地位, 它们是进行大气光化学模拟和综合控制, 以及研究光化学污染对生物体健康影响的基础。本文将从污染源、化学机理、输送扩散和 O_3 生成势等几个方面出发, 总结国外对光化学污染机理和规律的最新研究进展。

2 光化学污染源的研究

氮氧化物(NO_x)和非甲烷烃(NMHC)是生成 O_3 最主要的前体物质, 对 O_3 - NO_x -NMHC 关系的研究是大气光化学污染研究的重点。由于各个城市的气象、地形、空气质量条件有很大差异, 所以大气中 O_3 对 NO_x

和 NMHC 的敏感度也很不相同, 从而使得各城市在制定对光化学污染的控制对策时也应不同的侧重点。Johnson 于 1984 年定义了“ O_3 生成量”(SP)的函数概念: $SP(t) = O_3(t) - O_3(0) + NO(0) - NO(t)$, 然后用反应程度(E) $t = SP(t) / SP_{max}$ 来表征一个地区通常的大气环境是受 NO_x 还是受 VOC 限制的。当 E 接近 1 时, 系统是 NO_x 限制的; 而 $E \ll 1$ 时, 系统是 VOC 限制的^[4]。

对 O_3 前体物, 尤其是 NMHC 的来源研究也是目前的热点之一。在某些绿化较好的城市及其郊区, 植物排放的 NMHC (主要是异戊二烯和萜烯类物质) 是 O_3 前体物的重要部分。Biesenhal 等^[5]研究了生物排放的 NMHC 与其氧化产物之间的关系, 及其对 O_3 形成的潜在影响; Michael T B 等^[6]研究了 308 种树木排放 NMHC 的 O_3 生成势, 可以用来选择城市绿化树木; J Kesselmeier 等实地测量了各种橡树排放单萜烯和异戊二烯的数量^[7]。但是植物对空气中 O_3 浓度的影响除了其 NMHC 排放量的增加以外, 还包括化学反应速率

福特——中国研究与发展基金项目, 编号 9712705。
第一作者陈阳, 男, 1974 年生, 清华大学硕士研究生。
参加本项研究工作的还有因中平、贺克斌同志。

的改变、对混合层高度的改变、污染物在植物上沉积的增加等,所以研究植物的作用时不能只看其排放的一面,还应考虑到上述其它方面的影响。Haider T就对城市植物增长对 O_3 浓度的总体影响进行了模式模拟研究,其结果表明若增加的植物是低排放植物的话,它对 O_3 浓度总的影 响是低的^[8]。

通过对光化学污染事件中的污染物检测,可以为 O_3 的来源分析提供基础。Brocco D等通过芳烃化合物的日变化特性,得出在罗马城中机动车排放是其 主要来源^[9]; Fraser M P通过对光化学烟雾事件中各种非芳香烃的采样分析,分析其中汽车排放型非芳香烃所占比例在近年来的变化趋势,从而用来说明控制汽车排放的措施是否有所成效^[10]。在研究中,人们提出一些特征,如乙苯/间二甲苯等,用来表征人造源对二次污染物形成的影响。而另外一些用于判断污染空气团存在时间长短的特征比,如 O_3/NO_x 等,也可间接地用于判断NMHC的来源。

3 光化学污染化学机理研究

对流层气相化学机理是光化学机理的主要内容,也是大多数光化学模式的重要组成部分。

若从了解大气科学本身出发或是制定法律规范的需要,就必须研究在光辐射条件下各种物质之间的反应,分析反应的速率常数、机理和产物,尽量准确地掌握大气中各种物质之间的反应及其速率。但是,这样得出的机理有时候会非常复杂,例如IVL机理包含了714种物质的1800多个反应^[11],MCM机理甚至包括了2400种物质的7100多个化学反应^[12]。在模拟分析中,复杂的机理受到计算速度和其它条件的制约,因此在实际应用中一般对化学机理进行简化。目前最常用的两种简化机理是集总分子机理和集总结构机理,它们是通过实验室中单个反应的试验,然后归纳一定大气条件下物质反应和其速率得到的。最后得出的机理还需与大量实验烟雾箱数据比较。目前常用的CBM机理^[13],RADM机理^[14]等都属于这一类别。

人们通过与光化学空气质量模式相结合,对各种化学机理进行了分析比较,确定不同机理的适用范围。M Kuhn等^[15]研究比较了在相对清洁及污染较重的空气条件下,不同模式中使用的9种化学模型,包括RADM、CBM-IV、EMEP等。Hess G D等通过室外烟雾箱试验,分别在不同的温度和初始HC/ NO_x 条件下,对4种广泛使用的光化学反应机理CB-III、CB-IV、CB-XR和Teltech进行了16种试验条件的分析评价^[16]。类似的研究还有不少。另外,还有些人进行了一

些特殊目的或特殊情形下的机理研究,力图能够更为准确地反映各地的具体情况。如Carter等就建议当异戊二烯的排放量很重要时,用最新提出的异戊二烯光氧化机理代替现有的机理^[17]。

近年来,随着人们对大气光化学污染认识的深入,发现云水和潮湿气溶胶中的液相和非均相反应对对流层氧化性有着很大影响。Chris T W等^[18]发现,在云中液相自由基反应发生时,会明显减少总的 HO_2 和其它自由基,从而减少了 NO_x 和NMHC所引起的 O_3 生成量,使典型城市的 O_3 生成率下降30%~90%。Lelieveld等^[19]将整个对流层作为一个整体,研究了云在对流层光化学中的自由基和光化学过程对对流层 O_3 的影响。Chamedies等^[20]研究了含OH自由基的液相化学及云滴内自由基对云水的影响。Dechaux J C等^[21]通过一种基于对UV通量测量的方法,对云影响光解反应速率的情况进行了研究。总的说来,云层对 O_3 浓度的影响是比较复杂的,一方面是云层的垂直输送作用,它可改变物质的垂直分布,进而影响大气中的化学过程;另一方面是通过改变辐射通量、云层中的液相反应及湿沉降等改变大气化学,这要受到云层的体积、云层的含水量、pH值以及 NO_x 和NMHC浓度等因素的制约。

同时,通过对大量液相化学反应的实验室研究,许多研究者都认为过渡态金属在云水滴中 O_3 的转化过程中扮演着重要角色。其中溶解性Fe可能是过渡态金属中最重要的一种,因为它的浓度比其它过渡金属至少高一个数量级,而且与许多氧化剂和还原剂的反应都非常快。铜化合物在此过程中的作用也较大,因为它在云水中与 HO_2 和 O_2 的反应速率比其它物质要大得多。David L Sedlak等对铁和铜在乡村云中光氧化剂和污染物转化过程中的作用分别进行了分析验证^[22]。另外,亚微米C粒子对 O_3 的破坏作用也很明显^[23]。

4 光化学污染输送、扩散和沉降研究

在 O_3 的输送和扩散过程中,气象条件(如温度、风速、太阳辐射、相对湿度、风向等)的变化会引起 O_3 浓度的显著变化。

风是引起光化学氧化剂及其前体物迁移输送的主要动力,它也是促进污染物稀释的一个重要因素。另外,大气稳定性和混合层高度的大小也意味着污染物扩散能力的高低。在城市中,由于地面楼层、人类活动以及热岛效应等,其边界层的动力学会受到很大影响。在模式计算中,模拟区域内部和上方的风场数据,稳定

度和混合层高度的选取,对模式的计算结果非常重要。G Sisti 就曾经利用模式研究了风场和混合层高度的变化对模式预报 O_3 浓度的敏感性以及对控制对策的影响^[24]。Svensson 指出^[25],气象变量引起的相对误差可能比化学速率常数引起的误差更大。目前,为了用于模式计算,人们通常用预测法和分析法来建立风场,而回归技术也已被广泛地用来模拟 O_3 随气象条件的影响。

由于 O_3 在水中的溶解度很低,因此,其在表面的去除主要是通过干沉降完成的。因而干沉降速率 V_d 的计算成为研究 O_3 去除的一个重要方面。S Cieslik 测量计算了德国南部地区 O_3 的沉降情况,发现沉降速率在夜晚较小,从早晨开始增加,下午后又开始降低^[26]。但是沉降速率受气象、季节、表面条件等影响而变化很大。L Horvath 等用梯度法分别计算了稳定和不定两种情况下低植被上 O_3 的干沉降速率^[27]。L Zhang 分别通过 1 个多层沉降模型和 3 个单层模型对几种不同的植被情况进行了模拟,并将其与观测值进行了比较^[28]。Padro 等还对不同类型表面的 O_3 沉降速率进行了研究,并对它们进行了综合比较分析^[29]。以上这些研究主要通过沉降模型模拟和实地测量两个途径来进行。

5 光化学污染形成规律和潜势研究

在研究城市光化学污染时必须明确 O_3 的生成分布规律以及一次污染物和二次污染物污染特征之间的联系。在城市中, O_3 浓度的日变化呈单峰型规律已被大量的监测资料分析所证明。这也不难从光化学基本循环中得到解释。也正是由于这个原因,交通繁忙,排放 CO 较多的市中心 O_3 浓度会相对低于郊区和周围农村地区。此外, O_3 生成的规律在各个季节也有很大的差异。虽然在清洁地区,由于平流层的向下输送作用, O_3 浓度在春季达到高峰,但在城市地区, O_3 的主要来源是当地的光化学反应,所以一般在温度较高、辐射较强的夏季达到最高。

O_3 生成潜势指的是 O_3 前体物生成 O_3 的能力。对于 O_3 的主要前体物 NO_x 和 NMHC 来说,其生成 O_3 的能力受到多种因素的影响。目前研究的基本方法是通过特定的指标来评价不同前体物或不同类型的空气生成 O_3 的能力。

早期的反应活性指标是通过烟雾箱实验研究发展起来的,因此最初的活性指标也是建立在烟雾箱实验的基础之上的,但是该指标的重点仅在于那些高活性的有机化合物。另外一种指标是 NMHC 与 OH 自由基

反应的速率系数。该指标反映的是 NMHC 的内部特性,但是由于 NMHC 生成 O_3 的能力除了它与 OH 自由基的反应以外,还与其反应产物进一步的反应过程有关,因此用此速率常数来表征 NMHC 的 O_3 生成潜势显得不够恰当。为了充分体现更多有机物(包括那些不是很活泼的有机物)在空气中实际生成 O_3 的能力,目前比较常用的方法是基于烟雾箱研究得出的化学反应机理,通过空气质量模式(包括拉格朗日模式和欧拉模式)模拟出不同有机物的少量添加引起的 O_3 生成量的增加。例如当今使用广泛的“最大增长活性”指标(MIR)^[30]和“光化学 O_3 生成潜势”指标(POCP)^[31]就是通过一套空气质量模式和一个详细的化学机理计算出的。通过这些特定的指标,就可以确定何种 NMHC 对 O_3 形成的贡献最大,从而可以进一步确定哪些污染源排放是城市光化学烟雾产生的主要原因,以利于进行控制策略的选取。

对于 NO_x 来说, O_3 生成潜势是以 O_3 净生产率 ϵ_N (定义为每分子 NO_x 生成的 O_3 分子数)的概念表达的,即空气中每分子 NO_x 生成 O_3 的能力^[32]。该值与 NO_x/NO_y 比值有很大关系。 NO_x/NO_y 反映的是污染气体光化学年龄的大小,当该值小于 0.3 时表明污染气体的光化学年龄较老,大于 0.3 时表明污染物是新的气体,显然后者的 O_3 生成潜势要远大于前者。Mian Chin 通过观察到的 $\Delta O_3/\Delta CO$ 以及 CO/NO_x , 得出 O_3 产率 ϵ_N 的下限为 1.7; 通过观察到的 $\Delta O_3/\Delta(NO_y - NO_x)$ 则可以得到 ϵ_N 的上限为 8.5~12^[33]。

6 结语

我国有关城市光化学机理和规律的研究是从在兰州西固地区进行的大规模综合研究开始的,目前在北京、上海、广州等城市进行了初步研究。我国幅员辽阔,气象、地形、植被等条件不仅与国外比有很大不同,各城市相互之间也有明显差异。因此我国城市大气的光化学规律有着其特殊性。为了建立有效的 O_3 控制对策,首先应当在国外已有的光化学机理基础上,针对各城市实际情况,通过观测和实验数据,分析城市光化学污染发生的规律,对现有的光化学机理进行修改和补充,建立适合我国城市的光化学机理。

7 参考文献

- 1 D G Steyn, et al. Overview of tropospheric ozone in the Lower Fraser Valley, and the Pacific '93 Field Study. Atmospheric Environment, 1997, 31: 2025~2035.
- 2 I C Ziomas. The Mediterranean campaign of photochemi-

- cal tracers-transport and chemical evolution (MEDCAPHOT-TRACE): an outline. *Atmospheric Environment*, 1998, 32: 2045~2053.
- 3 Hurley P J, et al. Modeling wind fields in MAQS. *Environmental Software*, 1996, 11: 1~3.
 - 4 Johnson G M. A simple model for predicting the ozone concentration of ambient air. *Proceedings of the 8th International Clean Air Conference*, 1984, 715~731.
 - 5 Biesenthal T, et al. A study of relationships between isoprene, its oxidation products, and ozone, in the Lower Fraser Valley, British Columbia. *Atmospheric Environment*, 1997, 31: 2147~2162.
 - 6 M T Benjamin, et al. Estimating the ozone-forming potential of urban trees and shrubs. *Atmospheric Environment*, 1998, 32: 53~68.
 - 7 J Kesselmeier, K Bode, et al. Simultaneous field measurements of terpene and isoprene emissions from two dominant mediterranean oak species in relation to a north american species. *Atmospheric Environment*, 1998, 32: 1947~1953.
 - 8 Haider Taha. Modeling impacts of increased urban vegetation on ozone air quality in the South Coast Air Basin. *Atmospheric Environment*, 1996, 30: 3423~3430.
 - 9 Brocco D, et al. Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Atmospheric Environment*, 1997, 31: 557~566.
 - 10 Fraser M P, et al. Air quality model evaluation data for organics. 4. C₂-C₃₆ non-aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31 (8) .
 - 11 Andersson-skold Y. Updating the chemical scheme for the IVL photochemical trajectory model. *Swedish Environmental Reserch Institute (IVL)*, report B, 1151.
 - 12 R G Derwent, M E Jenkin, et al. Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in Northwest Europe calculated with a master chemical mechanism. *Atmospheric Environment*, 1998, 32: 2429~2441.
 - 13 Gery, et al. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modelling. *Journal of Geophysical Research*, 1994, 12925~12956.
 - 14 Stockwell W R, Middleton P, et al. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. *Journal of Geophysical Research* 95, 1990, 16343~16367.
 - 15 M Kuhn, P J H Builtjes, et al. Intercomparison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models. *Atmospheric Environment*, 1998, 32: 693~709.
 - 16 Hess G D, Carnovale F, et al. Evaluation of some photochemical smog reaction mechanisms-I. Temperature and initial composition effects. *Atmospheric Environment*, 1996, 26A: 625~642.
 - 17 Carter W P L. Condensed atmospheric photooxidation mechanisms for isoprene. *Atmospheric Environment*, 1996, 30: 4275~4290.
 - 18 Chris T W, et al. The influence of aqueous-phase chemical reaction on ozone formation in polluted and nonpolluted clouds. *Atmospheric Environment*, 1997, 32: 1221~1237.
 - 19 Lelieveld J, et al. Influences of cloud photochemical processes on tropospheric ozone. *Nature*, 1990, 343: 227~232.
 - 20 Chamedies W L, et al. The free radical chemistry of cloud droplets and its impact upon the composition of rain. *J. Geo. Res.*, 1982, 87: 4863~4877.
 - 21 Dechaux J C, Zimmermann V, et al. Effect of clouds on photolysis rates at the surface. A practical method of estimation and its application to a modeling study of the formation of photochemical oxidants. *Atmospheric Environment*, 1990, 24A: 1705~1711.
 - 22 David L Sedlak, et al. The cloudwater chemistry of iron and copper at Great Dun Fell, U. K. *Atmospheric Environment*, 1997, 31 (16) : 2515~2516.
 - 23 W Fendel, et al. Interaction between carbon or iron aerosol particles and ozone. *Atmospheric Environment*, 1995, 29: 967~973.
 - 24 Sistla G, et al. Effects of uncertainties in meteorological inputs on UAM predictions ozone control strategies. *Atmospheric Environment*, 1996, 30: 2011~2025.
 - 25 Svensson G. A numerical model for chemical and meteorological processes in the atmospheric boundary layer. Part II: A case study of the air quality situation in Athens, Greece. *Journal of Applied Meteorology*, 35: 955~973.
 - 26 S Cieslik. Energy and ozone fluxes in the atmospheric surface layer observed in southern Germany highlands. *Atmospheric Environment*, 1998, 32: 1273~1281.
 - 27 L Horvath, Z Nagy, et al. Estimation of dry deposition velocities of nitric oxide, sulfur dioxide, and ozone by the gradient method above short vegetation during the TRACT campaign. *Atmospheric Environment*, 1998, 32: 1317~1322.
 - 28 L Zhang, J Padro, et al. A multi-layer model vs single-layer models and observed O₃ dry deposition velocities. *Atmospheric Environment*, 1996, 30: 339~345.
 - 29 Padro J. Summary of ozone dry deposition velocity measurements and model estimates over vineyard, cotton, grass and deciduous forest in summer. *Atmospheric Environment*, 1996, 30: 2363~2369.
 - 30 Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *J. Air & Waster Manage. Assoc.*, 1994, 44: 881~899.
 - 31 R G Derwent. Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions. *Atmospheric Environment*, 1996, 30: 181~199.
 - 32 Lin X, M Trainer, et al. On the nonlinearity of the tropospheric ozone production. *J. Geo. Res.* 93, 1988, 15879~15888.
 - 33 Mian Chin, Jacob D J, et al. Relationship of ozone and carbon monoxide over north America. *Journal of Geophysical Research*, 1994, 99 (D7) : 14565~14573.

责任编辑 王 芬 (收到修改稿日期: 2000—01—23)