

# 第四章 对流层臭氧化学

**章节概述** 本章要求了解近地面臭氧污染现状及特征，掌握近地面臭氧生成的简化机制，理解臭氧与前体物的非线性关系，应用对流层化学知识制定臭氧污染控制对策

## 4.1 近地面臭氧污染现状及特征

### 4.1.1 臭氧的性质与危害

**臭氧别称** 对流层臭氧、大气光化学污染、**光化学烟雾**、大气**二次污染**(不只是臭氧)、**洛杉矶**光化学烟雾。

**特征** **强氧化性**  **$NO_x - VOCs$  体系是造成对流层大气氧化性的主要原因。**  
有机物是燃料，阳光是引燃的明火， $NO_x$ 则是助燃剂(不被消耗)。燃烧中产生了OH自由基为代表的中间物质。 $NO_x$ 和OH自由基在两个循环中产生臭氧、二次有机气溶胶、PM等，但本身不被消耗。

**总体特征** **生命周期短、时空分布不均匀、混合演变复杂**

**历史事件** **1943 年**首次发生于洛杉矶，该地区**终年干旱，辐射较强**，人们提出多种猜想但并无效果。  
**1949 年** Haagen-Smit 生物化学家提出烟雾是**机动车尾气在强光照条件下反应产生的**。通过一系列的模拟实验，识别洛杉矶烟雾中的刺激性化合物是臭氧，而前体物是机动车尾气中是挥发性有机物和氮氧化物。

**发生时间** **夏季中午-傍晚** 辐射强的时候

**气象条件** **强光照**、高温、低湿、风速低、**下沉逆温** 边界层低，逆温层存在

**危害** **降低大气能见度、危害人体健康、破坏生态系统等**  
① 臭氧的健康效应：高浓度臭氧损伤人体呼吸道，增加过早死亡人数  
② 臭氧的生态效应：引起生态系统生产力下降、农作物减产  
③ 臭氧的气候效应：作为一种温室气体，加剧全球变暖

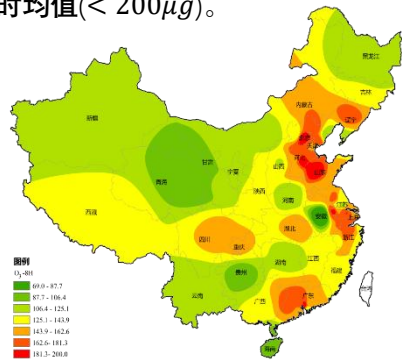
**指标评价** **日最大 8 小时滑动平均(一级  $< 100\mu g/m^3$  二级  $< 160\mu g/m^3$ )或 1 小时均值( $< 200\mu g$ )。**  
**年度评价标准：**按照逆序排序，**最大 90 百分位数 $< 160\mu g/m^3$**

### 4.1.2 我国臭氧情况

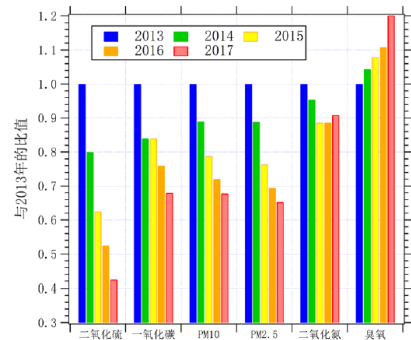
**高值区域** 1. 以京津冀为代表的环渤海污染带 2.长三角 3.珠三角  
4. 成渝地区 5. 以武汉城市圈为代表的长江中游地区

**现状** ① PM2.5 和臭氧是城市空气质量不达标的首要污染物  
② **臭氧是空气质量六参数中唯一上升的污染物** 前体物非线性  
③ 我国臭氧呈现于**欧美国家相反的快速上升**

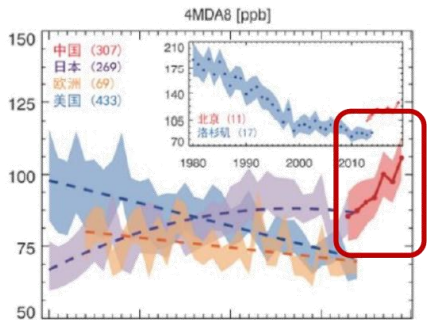
**生成途径** 挥发性有机物(VOCs)+ 氮氧化物 ( $NO_x$ )→光照→臭氧等二次污染物



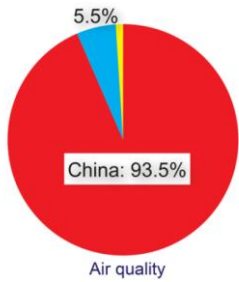
2014 年全国臭氧 $O_3 - 8h$ 第 90 百分位数



臭氧是唯一上升的污染物



西方国家数十年来臭氧很难下降  
我国臭氧浓度仍在快速上升



我国超标站点占比绝大多数

## 4.2 近地面臭氧生成的简化机制

### 4.2.1 $\text{NO}_2$ , $\text{NO}$ 和 $\text{O}_3$ 基本光化学循环

基本机制  $\text{VOCs} + \text{NO}_x \Rightarrow \text{O}_3$  来源于燃烧过程

基本循环  
 $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$   
 $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$   
 $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$

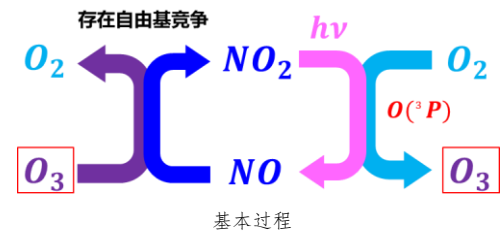
基本特点 可见经过循环，臭氧不会积累

反应速率  $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -k_1[\text{NO}_2] + k_3[\text{O}_3][\text{NO}]$   $\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1[\text{NO}_2] - k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}]$

稳态时:  $\frac{d[\text{O}]}{dt} = 0 \rightarrow k_1[\text{NO}_2] = k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] \rightarrow [\text{O}] = \frac{k_1[\text{NO}_2]}{k_2[\text{O}_2][\text{M}]}$   $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 0 \rightarrow [\text{O}_3] = \frac{k_1[\text{NO}_2]}{k_3[\text{NO}]}$

经过一系列假设和计算，可以得到：初始 $[\text{NO}_2]$ 在 $0.1\text{ppm}$ 时， $[\text{O}_3] = 0.027\text{ppm}$

由此可见，只有 $\text{NO}_x$ 时，臭氧浓度相当低。这与实际相悖，必然存在其他反应竞争臭氧的消耗。



#### 4.2.1.1 OH自由基

自由基 电子壳外层有一个孤对电子，起到强氧化剂的作用

特征 自由基是对流层大气中最重要的氧化剂

内容物  $\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2$ 、 $\text{RO}$ 和 $\text{RO}_2$ 自由基，尤其以 $\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2$ 最为重要，简称为 $\text{HO}_x$  ( $\text{OH} + \text{HO}_2$ )

#### 4.2.1.2 自由基循环和 $\text{NO}_x$ 循环的耦合

基本概述 自由基循环和 $\text{NO}_x$ 循环相互耦合作用，使 $\text{NO}$ 不断转化为 $\text{NO}_2$ ， $\text{NO}_2$ 的光解使 $\text{O}_3$ 逐渐积累，导致污染的产生。

### 4.2.2 臭氧生成的简化机制

基本循环 基本光化学循环 ( $\text{NO}_x$ 循环)

产生反应 自由基的产生反应：反应物无自由基，产物有自由基

传递反应 自由基的传递反应：反应物有自由基，产物有自由基

终止反应 自由基的终止反应：反应物有自由基，产物无自由基

#### 4.2.2.1 自由基的生成反应

城市地区  $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ ;  $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$

$\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$

$\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{HCO} \rightarrow 2\text{HO}_2 + \text{CO}$

$\text{VOC} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{products}$

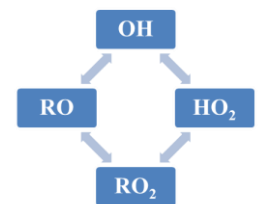
郊区  $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}$

$\text{ROOH} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{RO}$

自由基用红色表示

有机物用绿色表示

城市中含氮或VOC的反应更多



#### 4.2.2.2 自由基的传递反应

反应机制  $\text{RH} + \text{OH} \rightarrow \text{RO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   $\text{RCHO} + \text{OH} + \text{NO} \rightarrow \text{RO}_2 + \text{CO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2$   $\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$

$\text{RO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{R}'\text{CHO}$   $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$

#### 4.2.2.3 自由基的终止反应

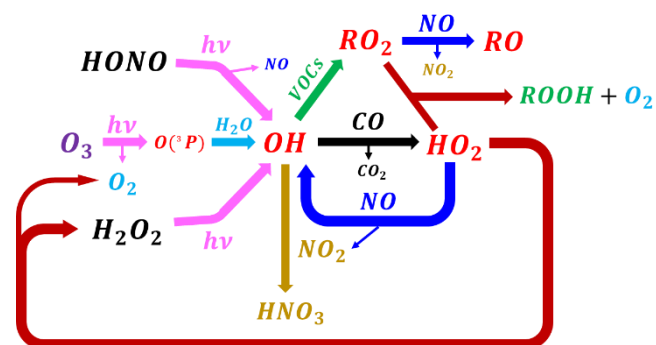
反应机制  $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$  城市

$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_4$  城市

$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  郊区

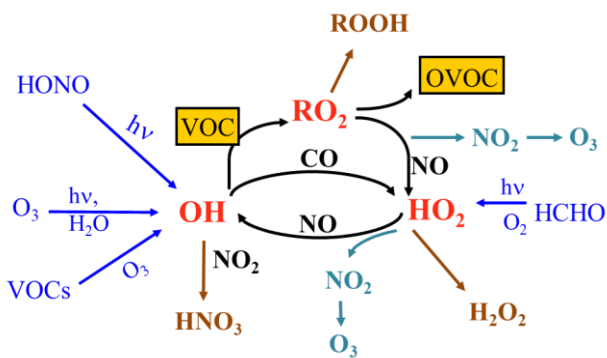
$\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RONO}_2$

$\text{RO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ROOH} + \text{O}_2$  郊区

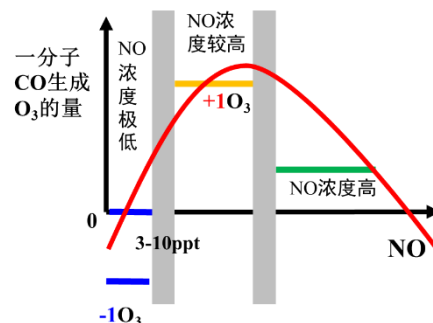


重点公式反应图

#### 4.2.2.4 自由基的收支循环



实际情况中, VOCs有非常多的类型, 我们在模式中常采用归化型来讨论。MCM v3.2 包含 6700 个化合物、17000 个反应。



非线性关系

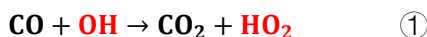
### 4.3 臭氧生成与 NO<sub>x</sub> 与 VOCs 的非线性关系

#### 4.3.1 典型案例-CO

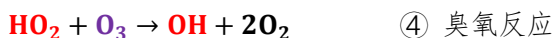
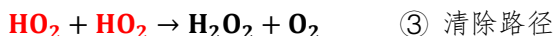
**概述** 由于VOC参与后自由基循环过程较为复杂, 为了便于理解, 以清洁大气CO-NO<sub>x</sub>体系为例来分析其化学反应过程, 理解O<sub>3</sub>与前体物(NO<sub>x</sub>和CO)的非线性关系

#### 基本反应

##### 1. CO与OH自由基的氧化反应(引燃)

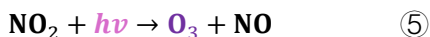
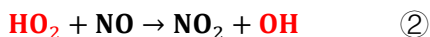


##### 2. 氢过氧 HO<sub>2</sub> 自由基的后续反应(缓慢燃烧)



#### NO浓度高

当NO浓度较高时, HO<sub>2</sub>后续反应以反应②为主

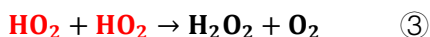


综合反应①②⑤得:  $CO + OH + HO_2 + NO + NO_2 \rightarrow CO_2 + HO_2 + NO_2 + OH + O_3 + NO$

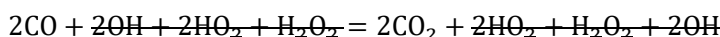
综合得:  $CO = CO_2 + O_3$  一分子CO生成一分子O<sub>3</sub>

#### NO浓度低

当NO浓度较低时, 出现竞争反应

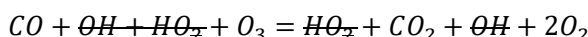


竞争反应以HO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub>为主, 综合反应①③⑥:



综合得:  $2CO = 2CO_2$  与O<sub>3</sub>无关

竞争反应HO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>为主, 综合反应①④:



综合得:  $CO + O_3 = OH + 2O_2$  一分子CO消耗一分子O<sub>3</sub>

#### 一号路径

路径A=路径B 反应②速率=反应③速率, 即:  $k_2[HO_2][NO] = k_3[HO_2]^2$

清洁大气中:  $[HO_2] = 1 \times 10^8 \text{ mole} \cdot \text{cm}^{-3}$   $k_2 = 8.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$k_3 = 5.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$[NO] = k_3[HO_2]/k_2 = 6.75 \times 10^7 \text{ mole} \cdot \text{cm}^{-3}$  (~3ppt)

#### 二号路径

路径A=路径C 反应②速率=反应④速率, 即:  $k_2[HO_2][NO] = k_4[HO_2][O_3]$

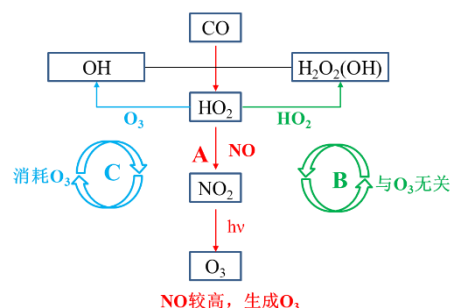
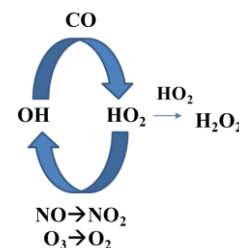
清洁大气中:  $[O_3] = 40 \text{ ppb}$   $k_2 = 8.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$k_4 = 2.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$   $[NO] = k_4[O_3]/k_2 = \sim 10 \text{ ppt}$

#### 总体情况

NO > 3~10 ppt CO生成O<sub>3</sub> (源, 真实大气) NO < 3~10 ppt CO消耗O<sub>3</sub> (汇)

需要注意: NO浓度非常高时, 其本身也会消耗臭氧, 形成抛物型曲线(如本节上图)



## 4.3.2 非线性关系

### 情况概述

一分子CO在反应体系中生成几分子臭氧**取决于NO的浓度**  
VOCs生成臭氧的效率(即单位VOCs生成臭氧的量)与NO浓度有关:  
即NO升高, 臭氧生成可能升高, 也可能降低。

### 等浓度曲线

x, y轴表示前体物的量: VOCs, NO<sub>x</sub>浓度/排放量  
曲线表示臭氧的量: 浓度, 生成速率 理论上沿脊线下降最快  
**经验动力学模型方法 (EKMA 曲线, 臭氧等值线图)**

该图使用模式进行敏感性测试绘制而成。

### 分类讨论

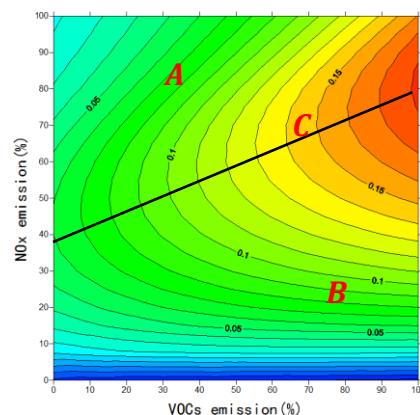
**A NO<sub>x</sub>高, VOCs低:** 减少VOCs排放, 臭氧降低、减少NO<sub>x</sub>排放, 臭氧先升高后降低。故称为**VOCs控制区 (NO<sub>x</sub>滴定区)**  
真实减排肯定是协同减排, 上述分析用于讨论**减排比例**。

**B NO<sub>x</sub>低, VOCs高:** 减少VOCs排放, 臭氧无明显变化、减少NO<sub>x</sub>排放, 臭氧降低, 故称为**NO<sub>x</sub>控制区**

**C 脊线附近:** 减少VOCs和NO<sub>x</sub>排放, 臭氧都会降低, **协同控制区 (过渡区)**

### 现实情况

由于每个城市情况不同, 如阳光强度、扩散条件、VOCs/NO<sub>x</sub> 比值、VOCs化学组成等, **EKMA 曲线形状会有所不同**, 即EKMA 曲线**受到时间和地点显著影响**。



## 4.4 自由基 NOx 收支与循环

### 4.4.1 基本内容

#### 引入

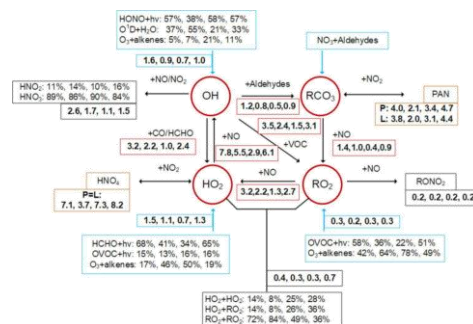
臭氧污染本质上是**大气氧化性**问题, 其既是大气氧化性增强的原因, 也是结果。  
挥发性有机物是导致大气氧化能力增强的“燃料”; HO<sub>x</sub>自由基循环是大气氧化的动力和推进器  
量化自由基的收支与循环, 探讨HO<sub>x</sub>自由基的演变规律, 是从微观/机理上理解O<sub>3</sub>与前体物VOCs和NO<sub>x</sub>关系的手段。

#### 收支循环

大气中自由基的来源主要是O<sub>3</sub>、HONO、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、ROOH和RCHO的光解, 自由基的主要去除途径是生成HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、ROOH和PAN等, 另外自由基之间也存在相化转化。  
具体方法: **定量分析各反应路径的速率, 进而进行源汇收支分析, 识别出主要的生成和去除途径。**

#### 输入内容

- ① 所有相关组分的实测浓度+化学反应机理
- ② 部分组分的实测浓度+ 基于观测的模型(OBM)
- ③ 排放源+空气质量模型



各城市各路径收支循环



4.4 臭氧污染的控制对策

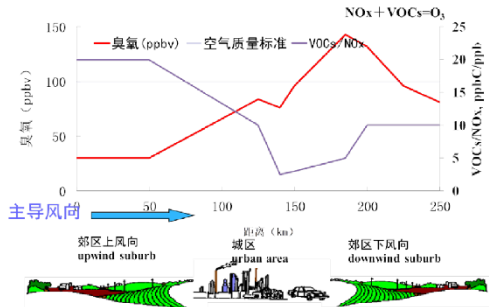
4.4.1 基本控制对策

**基本对策**      ① **减排前体物VOCs和NO<sub>x</sub>**  
臭氧是典型的二次污染物，控制策略实际上要进行前体物VOCs和NO<sub>x</sub>减排。  
② **VOCs和NO<sub>x</sub>减排方案的科学设计是关键**  
臭氧生成与NO<sub>x</sub>和VOCs呈高度的非线性关系，因此要确定要削减的前体物主要是VOCs还是NO<sub>x</sub>，还是二者按一定比例共同削减。  
臭氧污染的形成机制与大气环境条件和污染源结构紧密相关，因此不同地区、不同时间的臭氧生成机制会有很大差异，必须制定符合本地情况的控制对策（空间差异），而且控制对策要根据当地条件的变化及时调整更新（时间差异）。  
③ **区域性和系统性**  
臭氧污染控制臭氧污染经常是区域性的，是多种因素（气象、排放等）、多种污染物共同作用的结果，应该实施多污染物的区域控制战略，是一个长期和复杂的系统工程。

4.4.2 具体内容

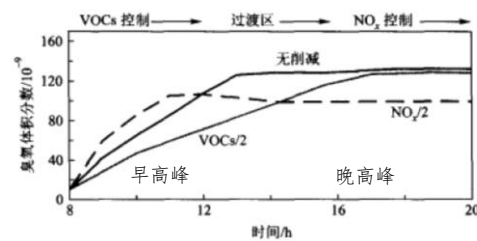
4.4.2.1 臭氧生成机制的区域分布

**总述**      ① **臭氧在城市下风向的近郊区出现高值。**  
②  $\frac{VOCs}{NO_x}$  城区较小，郊区较大。  
③ NO<sub>x</sub>去除速率高于VOCs。NO<sub>x</sub>快速去除在臭氧生成控制区的转变中起着重要作用。  
④ 随NO<sub>x</sub>的快速去除，VOCs/NO<sub>x</sub>快速增大，驱使受城区排放影响气团由VOCs控制区→VOCs-NO<sub>x</sub>控制过渡区→NO<sub>x</sub>控制区，由此导致臭氧生成控制区的区域分布。  
**上风向郊区** 天然源VOCs较高，NO<sub>x</sub>低，VOCs/NO<sub>x</sub>高，处于**NO<sub>x</sub>控制区**  
**城区** 人为源VOCs和NO<sub>x</sub>排放剧烈，VOCs/NO<sub>x</sub>比值快速下降，臭氧生成倾向于**VOCs控制区**  
**下风向近郊** 随NO<sub>x</sub>的快速去除，VOCs/NO<sub>x</sub>增大，臭氧生成处于**VOCs和NO<sub>x</sub>协同控制区**  
**下风向远郊** 随NO<sub>x</sub>的继续消耗，NO<sub>x</sub>低，VOCs/NO<sub>x</sub>高，处于**NO<sub>x</sub>控制区**。



4.4.2.2 臭氧生成机制的日变化

**变化情况**      NO<sub>x</sub>控制和VOCs控制区的有效性取决于许多因素，每个气团的化学过程都不一样。停滞气团不但污染严重，而且倾向于减慢从VOCs控制区向NO<sub>x</sub>控制区的过渡，有时在NO<sub>x</sub>被充分反应并使气团从VOCs控制区走向NO<sub>x</sub>控制区之前，太阳已经落山，VOCs控制区贯穿始终。大城市分散NO<sub>x</sub>排放源的存在，可能导致整个城区的高浓度NO<sub>x</sub>，培育了连续VOCs控制区。因此，NO<sub>x</sub>控制区和VOCs控制区的有效性取决于污染过程。  
**早上** 由于机动车大量排放NO<sub>x</sub>，使得VOCs/NO<sub>x</sub>比值较低，臭氧生成一般处于处于**VOCs控制区**  
**中午** 随着NO<sub>x</sub>的快速消耗，VOCs/NO<sub>x</sub>增加，气团由VOCs控制区转变为**过渡区**  
**夜间** 随着NO<sub>x</sub>的继续消耗，VOCs/NO<sub>x</sub>进一步增加，气团转变为**NO<sub>x</sub>控制区**



4.4.2.3 一般性指南

**指南**      ① 尽管不同地点甚至不同污染过程臭氧生成机制存在差异，即VOCs和NO<sub>x</sub>减排对臭氧控制的有效性都不相同，但仍可以根据O<sub>3</sub>生成的科学规律，给出降低O<sub>3</sub>浓度的VOCs和NO<sub>x</sub>排放削减的一般性指南。  
② 但是，在应用一般性指南时，需要结合当地的具体情况。一个局地或区域的臭氧控制战略，与该地区的污染特征和削减方案中所确定的优先控制目标（城区、区域、削峰等）等有紧密联系。  
③ 总体而言，减少NO<sub>x</sub>对区域减少更有效；减少VOCs对城市更有效。

#### 4.4.2.4 基于城市核心地区的臭氧控制对策

**基本策略** 城市核心地区机动车尾气排放量大， $NO_x$ 浓度高，而VOCs相对 $NO_x$ 而言浓度较低，所以一般属于很强的VOCs控制区，基于VOCs削减的控制策略对降低 $O_3$ 最有效，同时应注意控制具有较大 $O_3$ 生成潜势的VOC组分。但存在例外：

**例外情况**

- ① 天然源VOCs浓度高：天然源VOCs活性普遍较高，如果天然源排放占比较高，可能会使控制对策发生变化——天然源VOCs排放无法有效削减，即使处于VOCs控制区，也只能通过削减 $NO_x$ 来达到臭氧控制目标。
- ②  $O_3$ 从上风向传输：如果区域传输占较大比例，局地排放源的削减对于削减 $O_3$ 峰值浓度可能效果不佳，需要从区域范围的角度来考虑。
- ③ 陈化局地污染的循环对核心区 $O_3$ 浓度影响大：导致臭氧峰值浓度的前体物多次累积，削减污染源排放的效果可能不明显，需要综合分析这一情况下的气象过程和化学转化过程。

#### 4.4.2.5 基于区域空气质量的臭氧控制对策

**基本策略** 基于 $NO_x$ 的控制战略最有效。

**具体内容**

- ① 城市气团的VOCs/ $NO_x$ 比值很小，处于VOCs控制区，随着气团向下风向传输，其VOCs/ $NO_x$ 比值逐渐增大，达到最适比值时出现 $O_3$ 峰值浓度，而臭氧峰值通常出现在下风向郊区，处于VOCs- $NO_x$ 协同控制区或者 $NO_x$ 控制区。
- ② 控制臭氧将因削减 $NO_x$ 的不利效应而增加城市核心地区的 $O_3$ 浓度，但 $NO_x$ 的不利效应通常局限于市中心和主要源区附近比较小的面积；削减 $NO_x$ 将有效降低周边（下风向郊区）臭氧重污染地区的臭氧浓度，因此从区域平均浓度来看，臭氧浓度受 $NO_x$ 控制。

#### 4.4.2.6 基于“削峰”的臭氧控制对策

**描述** 降低城区及周边地区 $O_3$ 峰值浓度的情形非常复杂，受各种因素的影响，包括气象条件、污染源分布等。当城市污染气团从城市核心源区向低人为源排放的郊区和远郊平流输送时，臭氧峰值浓度出现时气团通常具有VOCs- $NO_x$ 协同控制区的化学特征，但是在过渡区的VOCs一侧或 $NO_x$ 一侧可能会随不同过程而变化，取决于气象条件和排放源的分布等。臭氧峰值的削减战略需要同时削减 $NO_x$ 和VOCs。当在城区和郊区存在分散污染源和强停滞性臭氧污染气团时，整个地区都会保持高浓度的 $NO_x$ ，化学过程在太阳落山前不能进行到底，臭氧生成及峰值浓度都受VOCs控制，此时需要强化控制VOCs。