

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

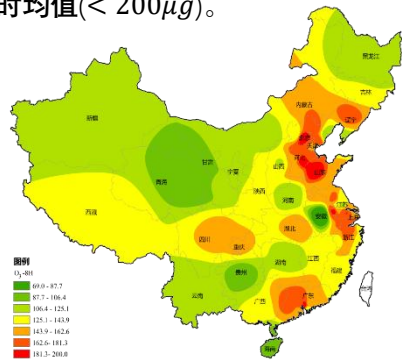
指标评价 **日最大 8 小时滑动平均(一级 $< 100\mu g/m^3$ 二级 $< 160\mu g/m^3$)或 1 小时均值($< 200\mu g$)。**
年度评价标准：按照逆序排序，**最大 90 百分位数 $< 160\mu g/m^3$**

4.1.2 我国臭氧情况

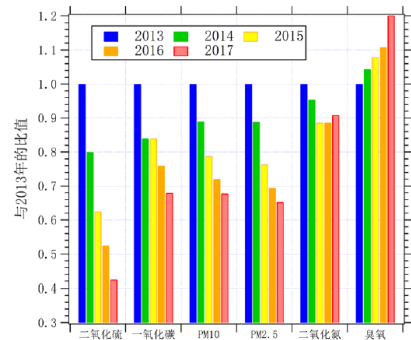
高值区域 1. 以京津冀为代表的环渤海污染带 2.长三角 3.珠三角
4. 成渝地区 5. 以武汉城市圈为代表的长江中游地区

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**

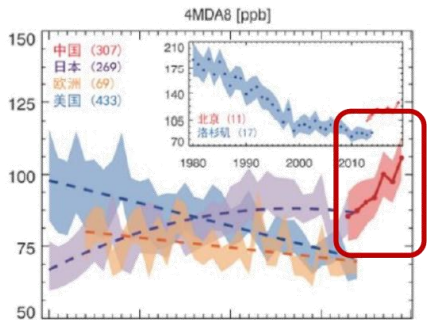
生成途径 挥发性有机物(VOCs)+ 氮氧化物 (NO_x)→光照→臭氧等二次污染物



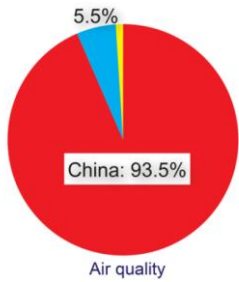
2014 年全国臭氧 $O_3 - 8h$ 第 90 百分位数



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 NO_2 , NO 和 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
 $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$
 $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$
 $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$

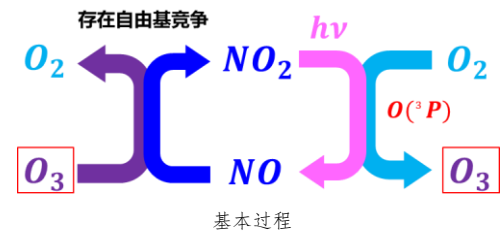
基本特点 可见经过循环，臭氧不会积累

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 0.1ppm 时， $[\text{O}_3] = 0.027\text{ppm}$

由此可见，只有 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 OH 、 HO_2 、 RO 和 RO_2 自由基，尤其以 OH 、 HO_2 最为重要，简写为 HO_x ($\text{OH} + \text{HO}_2$)

4.2.1.2 自由基循环和 NO_x 循环的耦合

基本概述 自由基循环和 NO_x 循环相互耦合作用，使 NO 不断转化为 NO_2 ， NO_2 的光解使 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 (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 $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$; $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$

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

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

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

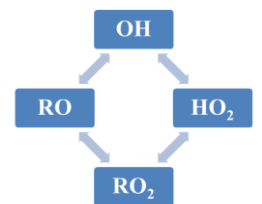
郊区 $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}$

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

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

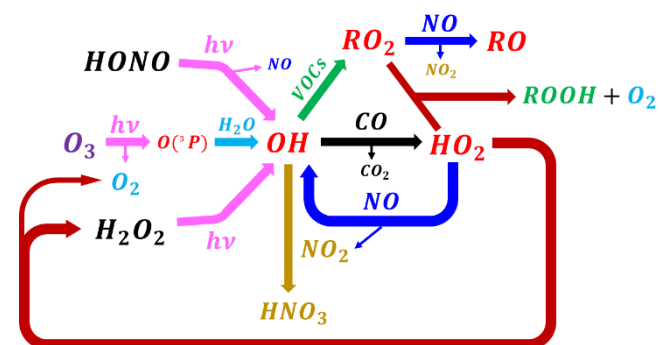
反应机制 $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ 城市

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

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

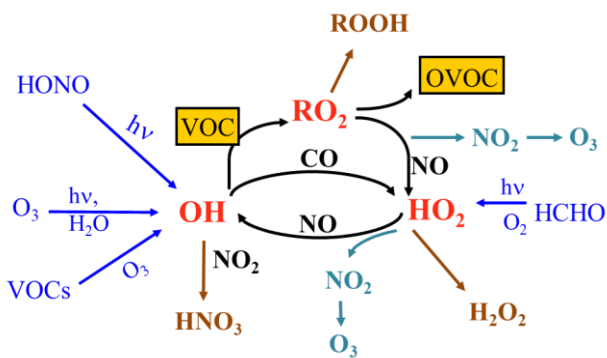
$\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RONO}_2$

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

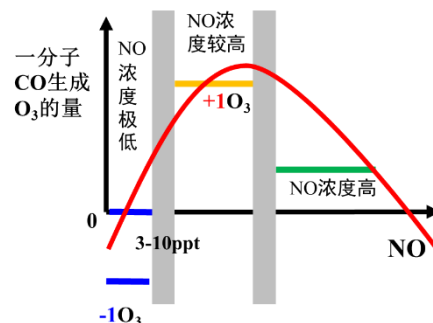


重点公式反应图

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

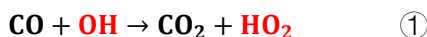
4.3 臭氧生成与 NO_x 与 VOCs 的非线性关系

4.3.1 典型案例-CO

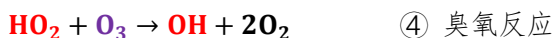
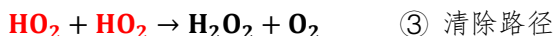
概述 由于VOC参与后自由基循环过程较为复杂, 为了便于理解, 以清洁大气CO-NO_x体系为例来分析其化学反应过程, 理解O₃与前体物(NO_x和CO)的非线性关系

基本反应

1. CO与OH自由基的氧化反应(引燃)

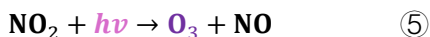
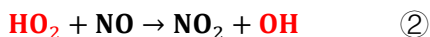


2. 氢过氧 HO₂ 自由基的后续反应(缓慢燃烧)



NO浓度高

当NO浓度较高时, HO₂后续反应以反应②为主

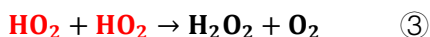


综合反应①②⑤得: $\text{CO} + \text{OH} + \text{HO}_2 + \text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{OH} + \text{O}_3 + \text{NO}$

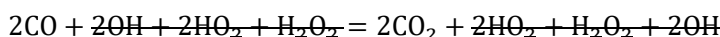
综合得: $\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{O}_3$ 一分子CO生成一分子O₃

NO浓度低

当NO浓度较低时, 出现竞争反应

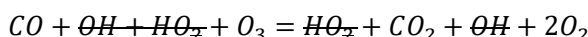


竞争反应以HO₂ + HO₂为主, 综合反应①③⑥:



综合得: $2\text{CO} = 2\text{CO}_2$ 与O₃无关

竞争反应HO₂ + O₃为主, 综合反应①④:



综合得: $\text{CO} + \text{O}_3 = \text{OH} + 2\text{O}_2$ 一分子CO消耗一分子O₃

一号路径

路径A=路径B 反应②速率=反应③速率, 即: $k_2[\text{HO}_2][\text{NO}] = k_3[\text{HO}_2]^2$

清洁大气中: $[\text{HO}_2] = 1 \times 10^8 \text{ mole} \cdot \text{cm}^{-3}$ $k_2 = 8.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

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

$[\text{NO}] = k_3[\text{HO}_2]/k_2 = 6.75 \times 10^7 \text{ mole} \cdot \text{cm}^{-3}$ (~3ppt)

二号路径

路径A=路径C 反应②速率=反应④速率, 即: $k_2[\text{HO}_2][\text{NO}] = k_4[\text{HO}_2][\text{O}_3]$

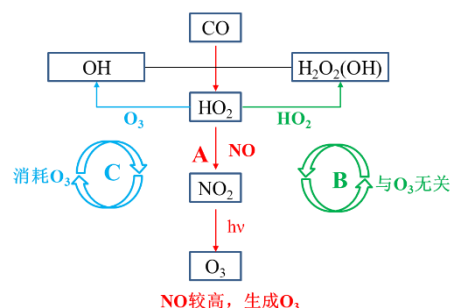
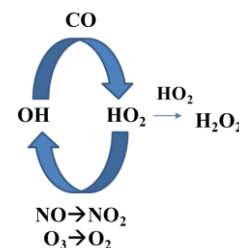
清洁大气中: $[\text{O}_3] = 40 \text{ ppb}$ $k_2 = 8.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$k_4 = 2.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $[\text{NO}] = k_4[\text{O}_3]/k_2 = \sim 10 \text{ ppt}$

总体情况

NO > 3~10 ppt CO生成O₃ (源, 真实大气) NO < 3~10 ppt CO消耗O₃ (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_x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

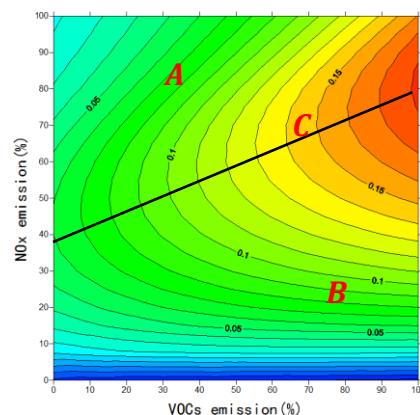
A NO_x高, VOCs低: 减少VOCs排放, 臭氧降低、减少NO_x排放, 臭氧先升高后降低。故称为**VOCs控制区 (NO_x滴定区)**
真实减排肯定是协同减排, 上述分析用于讨论**减排比例**。

B NO_x低, VOCs高: 减少VOCs排放, 臭氧无明显变化、减少NO_x排放, 臭氧降低, 故称为**NO_x控制区**

C 脊线附近: 减少VOCs和NO_x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_x 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NO_x收支与循环

4.4.1 基本内容

引入

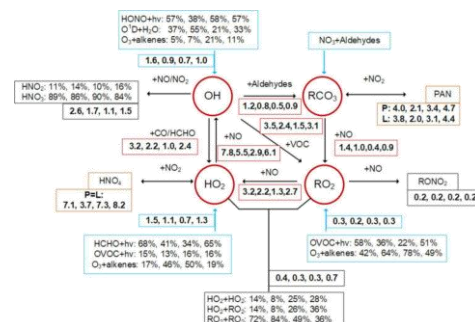
臭氧污染本质上是**大气氧化性**问题, 其既是大气氧化性增强的原因, 也是结果。
挥发性有机物是导致大气氧化能力增强的**燃料**, HO_x自由基循环是大气氧化的**动力和推进器**
量化自由基的收支与循环, 探讨HO_x自由基的演变规律, 是从微观/机理上理解O₃与前体物VOCs和NO_x关系的手段。

收支循环

大气中自由基的来源主要是O₃、HONO、H₂O₂、ROOH和RCHO的光解, 自由基的主要去除途径是生成HNO₃、H₂O₂、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 (如右图)。**

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_x

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_x减排。

② VOCs和NO_x减排方案的科学设计是关键

1. 臭氧生成与NO_x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_x, 还是二者按一定比例共同削减。
2. 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,

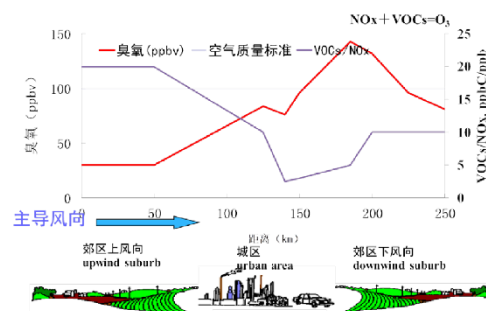
应该实施多污染物的区域控制战略，是一个长期和复杂的系统工程。

4.4.2 具体内容

4.4.2.1 臭氧生成机制的区域分布

总结

- 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_x 去除速率高于 $VOCs$ 。 NO_x 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_x 的快速去除， $VOCs/NO_x$ 快速增大，驱使受城区排放影响气团由 $VOCs$ 控制区→ $VOCs-NO_x$ 控制过渡区→ NO_x 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_x 低， $VOCs/NO_x$ 高，处于 NO_x 控制区【区域范围减少】

城区

人为源 $VOCs$ 和 NO_x 排放剧烈， $VOCs/NO_x$ 比值快速下降，臭氧生成倾向于 $VOCs$ 控制区【减少城市】

下风向近郊

随 NO_x 的快速去除， $VOCs/NO_x$ 增大，臭氧生成处于 $VOCs$ 和 NO_x 协同控制区【减少峰值】

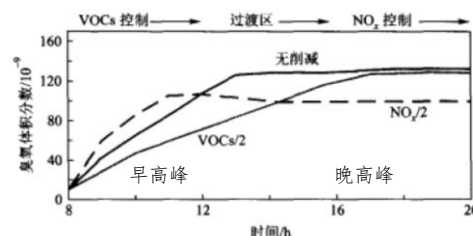
下风向远郊

随 NO_x 的继续消耗， NO_x 低， $VOCs/NO_x$ 高，处于 NO_x 控制区。

4.4.2.2 臭氧生成机制的日变化

变化情况

NO_x 控制和 $VOCs$ 控制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_x 控制区的过渡，有时在 NO_x 被充分反应并使气团从 $VOCs$ 控制区走向 NO_x 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_x 排放源的存在，可能导致整个城区的高浓度 NO_x ，培育了连续 $VOCs$ 控制区。因此， NO_x 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_x ，使得 $VOCs/NO_x$ 比值较低，臭氧生成一般处于 $VOCs$ 控制区

中午

随着 NO_x 的快速消耗， $VOCs/NO_x$ 增加，气团由 $VOCs$ 控制区转变为过渡区

夜间

随着 NO_x 的继续消耗， $VOCs/NO_x$ 进一步增加，气团转变为 NO_x 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_x 减排对臭氧控制的有效性都不相同，但仍可以根据 O_3 生成的科学规律，给出降低 O_3 浓度的 $VOCs$ 和 NO_x 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_x 对整体区域减少更有效；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，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，考虑到天然源 $VOCs$ 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 $VOCs$ 。

4.5 大气挥发性有机物反应活性

反应活性 大气挥发性有机物反应活性是指某一有机物通过反应生成产物或生成臭氧的能力(潜势) $VOCs$ 是光化学反应的“燃料”, 燃烧过程除了受 OH 自由基影响外, 同时会受到燃料自身性质和浓度的影响, 这主要体现在有机物的种类(化学组成)、大气浓度、反应速率和产物产额等。

表征方法 ① 单一 $VOCs$ 和 NO_x 反应体系中产生 O_3 的最大值: 烟雾箱实验
② NO 的光氧化速率 ③ 臭氧的生成速率 ④ $VOCs$ 的消耗速率
⑤ $VOCs$ 同 OH 的反应速率常数 ⑥ $VOCs$ 的增量反应活性
度量方法①-⑤反应动力学反应性, 很难考虑所有包括反应速率、产物产额和混合物效应等影响因素
①: 与 $VOCs$ 反应活性的定义相对应, 但烟雾箱实验存在很多问题, 例如壁效应、与实际大气的差异(混合物效应、稀释效应、源排放)等
②-④: 表示的是反应速率, 并不完全与臭氧生成潜势对应, 未考虑产率的影响; 另外烟雾箱实验的问题仍然存在
⑤: 表示的也是反应速率, 且仅考虑了 VOC 与 OH 自由基的第一步反应, 未考虑后续反应和其他氧化剂的影响(如 NO_3 、 O_3 等)。

4.5.2 增量反应活性

定义 挥发性有机物的增量反应活性(Increment Reactivity, IR)表示的是在给定空气团的 $VOCs$ 混合物中, 加入或去除单位特定 VOC 组分所产生的 O_3 浓度的变化。 $IR_i = \left(\frac{\partial O_3}{\partial VOC_i} \right)_{\text{其它} VOCs}$

特点 相对于其他量化方法, IR 考虑了: 特定 VOC 组分产生的 O_3 分子数(即机理反应性)、特定 VOC 组分与 OH 自由基或其他氧化剂的反应速率(即动力学反应性)、混合物的相互作用。

用途 IR 与给定的代表性气团的性质以及 $VOCs/NO_x$ 比值等有关, 同制定控制对策紧密联系。
变化 $VOCs/NO_x$ 比值, 使得 IR 最大, 则有 MIR (Maximum Increment Reactivity)
变化 $VOCs/NO_x$ 比值, 使得臭氧峰值最大, 则有 MOR (Maximum Ozone Reactivity)