

青岛酸雾的数值计算^{*}

陈永利 赵永平

(中国科学院海洋研究所)

沿海城市工业迅速发展所造成的酸雾问题已引起了国内外环保部门的高度重视,如美国加州南部沿岸多次出现酸雾的 pH 值在 3.0 以下,最低为 1.63。青岛地区 1983 年观测到酸雾 pH 值为 4.22—4.52,而我们在 1991 年 6—7 月份的观测表明,pH 平均为 3.84,最低(娄山化工厂)为 1.7,酸度有显著增强的趋势。近几年来青岛市酸雨的 pH 值平均为 4.42,最小为 3.48,可以看出,酸雾的酸性远较酸雨为强。因此城市酸雾的研究更为重要和迫切。

海雾是山东半岛沿海城市的主要气候特点,青岛是海雾发生的中心,大雾年平均为 61.2 天,轻雾 106.9 天,每年 4—7 月为海雾盛行期。海雾总是发生在逆温层结的大气中,在稳定的逆温层下,低空所产生的污染物不容易扩散到高空,使得排放的大量污染物质聚集在低层,与雾水混合酸化形成酸雾。

夏季的海雾多为平流雾,青岛海雾季节平流雾占总雾出现率的 70.9%—80.4% (王彬华,1983;赵永平等,1994),因此研究平流冷却雾的生成与发展,以及雾发生条件下的大气污染与雾水酸化是研究酸雾的主要内容。本文在考虑了湍流交换、平流传输、长波辐射冷却、重力沉降和化学转换等过程的基础上,建立了二维平流辐射雾物理化学模式,模拟了海雾的形成发展、登陆和酸化等物理化学过程,计算了夏季二氧化硫的扩散,研究了海雾发生后青岛市区酸雾的二维分布,其结果与实测数据基本一致。这对于研究酸雾的形成机理,了解酸雾的发生背景,预测酸雾的未来发展和科学地制定酸雾的防治对策具有理论研究和实用价值。

一、平流辐射雾模式

在不考虑细微物理过程的条件下,二维边界层平流辐射雾基本方程可表示为:

1. 运动方程

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_m \frac{\partial u}{\partial z} \right) + f(v - v_g) + k_x \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_m \frac{\partial v}{\partial z} \right) + f(u_g - u) + k_x \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \quad (2)$$

2. 位温方程

^{*} 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2388 号。
收稿日期: 1994 年 4 月 1 日。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + u \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_h \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) + \frac{1}{\rho c_p} \left(\frac{1000}{p} \right)^{0.286} \left(Lc - \frac{\partial F_N}{\partial z} \right) + k_x \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \quad (3)$$

3. 水汽比湿方程

$$\frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial q}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_h \frac{\partial q}{\partial z} \right) - c + k_x \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} \quad (4)$$

4. 液态水混合比方程

$$\frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_h \frac{\partial w}{\partial z} \right) + c + \frac{\partial}{\partial z} (v, w) + k_x \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (5)$$

式中 u, v, u_g, v_g 分别为 x, y 方向的风速和地转风分量, f 为柯氏参量, θ, q, w 分别为空气的位温、水汽比湿和液态水混合比, k_x, k_m, k_h 分别为 x 方向的水平扩散系数 ($k_x = 500 \text{ m}^2/\text{s}$) 和空气的动量、热量、空气比湿及液态水混合比的湍流交换系数。本模式中取水汽交换系数等于热量交换系数 k_h , P, L, c_p 分别为气压、水汽凝结潜热和空气的定压比热, ρ 为空气密度。 F_N 为净的长波辐射通量, c 为空气中水汽凝结量, v 为雾滴的沉降末速度。

长波辐射通量采用了 William *et al.* (1975) 的计算方案。假设通过雾向上的通量辐射等于来自表面的黑体辐射, 晴空条件下, 射入雾顶向下的回辐射近似等于表面体辐射的 75% (Sutton, 1953), 那么在雾里向下的辐射通量即由雾滴的辐射和吸收能来确定。在 z 高度, 通过雾向上的辐射通量

$$F \uparrow (z) = \sigma T_0^4 \quad (6)$$

向下的辐射通量

$$F \downarrow (z) = \sigma T_0^4 \left\{ 1 - 0.25 \exp \left[-1.66 \int_z^{z_T} k_w(z') \rho w(z') dz' \right] \right\} \quad (7)$$

因此, 在雾里 z 高度上净的辐射通量可表示为

$$F_N(z) = F \uparrow (z) - F \downarrow (z) = 0.25 \sigma T_0^4 \exp \left[-1.66 \int_z^{z_T} k_w(z') \rho w(z') dz' \right] \quad (8)$$

对高度 z 微分, 我们得到通过雾产生的辐射通量散度

$$\frac{\partial F_N}{\partial z} = 0.25 \sigma T_0^4 1.66 k_w(z) \rho w(z) \exp \left[-1.66 \int_z^{z_T} k_w(z') \rho w(z') dz' \right] \quad (9)$$

$$\text{长波辐射冷却率 } C_R = - \frac{1}{c_p} \frac{\partial F_N}{\partial z}$$

为了避免详细的辐射通量计算, 模式中假定无雾时辐射通量散度 $\frac{\partial F_N}{\partial z} = 0$; 有雾时,

辐射通量散度由雾滴红外辐射的辐射和吸收引进到位温方程里。辐射通量散度 $\frac{\partial F_N}{\partial z}$ 与液态水含量 $\rho w(z)$ 的垂直分布有关, 并通过雾滴谱平均质量吸收系数 k_w 来表达雾对辐射输送的影响。

观测表明, 青岛雾滴浓度分布为 $53.91 \text{ 个}/\text{cm}^3 - 0.02 \text{ 个}/\text{cm}^3$, 因此模式中取沿岸平流雾雾滴浓度 $N = 50$, 则谱平均质量吸收系数为

$$k_w = 4.44 (\rho w)^{1/3} \quad (10)$$

模式中 k_m, k_h 通过近地层湍流交换系数参数化。根据相似理论, 近地层常通量层动

量、热量的湍流交换系数为

$$k_m = \frac{u_* k z}{\Phi_m \left(\frac{z}{L} \right)} \quad k_h = \frac{u_* k z}{\Phi_h \left(\frac{z}{L} \right)} \quad (11)$$

$L = -u_*^3 c_p \rho T H / k g$, 为 Monin-Obukhov 长度, 摩擦速度 $u_* = \sqrt{\tau / \rho}$, τ 为表面应力, $\Phi_m \left(\frac{z}{L} \right)$ 和 $\Phi_h \left(\frac{z}{L} \right)$ 分别为无量纲风切变和温度梯度。

根据近地层相对稳定状态水平均匀条件下的大气观测结果¹⁾, (Paulson, 1970), 在稳定条件下

$$\Phi_m = \Phi_h = 1 + 5 \frac{z}{L} \quad L > 0 \quad (12)$$

在不稳定条件下

$$\begin{aligned} \Phi_m &= \left(1 - 16 \frac{z}{L} \right)^{1/4} \\ \Phi_h &= \left(1 - 16 \frac{z}{L} \right)^{-1/2} \end{aligned} \quad L < 0 \quad (13)$$

在中性条件下

$$\Phi_m = \Phi_h = 1 \quad (14)$$

考虑到常通量层以上高度湍流交换系数的变化, 根据 Shir (1973) 在中性边界条件下数值研究的结果, 湍流交换系数被乘以 $\exp[-8fz/u_*]$ 。

液态水重力沉降定义为 $G = v_t \rho w$ 。雾滴以 Stokes 末速度沉降, 即 $v_t = -cr^2$, c 为常数, r 为雾滴半径。雾滴的平均沉降末速度被广泛地运用液态水含量和雾滴浓度的比参数化。青岛平流雾雾滴直径在 6—60 μm 范围内, 6—26 μm 范围内的雾滴占雾滴总数的 90%, 根据 Fletcher (1966) 的研究, 半径在 20 μm 以下时水滴的末速度为

$$v_t = 5.3 \times 10^3 \left(\frac{W}{N} \right)^{2/3} \quad (15)$$

在假设雾滴浓度等于常数的情况下, 雾滴末速度为局地液态水含量的函数, 单位为 cm/s 。

对于空气的饱和和调整, 模式假定空气达到饱和即发生凝结, 形成雾滴, 而在不饱和的空气中即蒸发。凝结订正采用 McDonald (1963) 的方法, 订正后的温度和比湿分别为

$$T = T' - A(q_s(T'), q', T') \quad (16)$$

$$q = q' + \frac{c_p}{L} A(q_s(T'), q', T') \quad (17)$$

其中订正函数为

$$A = \frac{L}{c_p} \cdot \frac{q' - q_s(T')}{\left(1 + \frac{\varepsilon L^2 q_s(T')}{c_p R_d T'^2} \right)}$$

$\varepsilon = 0.622$, R_d 为干空气气体常数, q_s 为饱和比湿, T' , q' 分别表示饱和和调整以前的值。其

1) 陈永利, 赵永平等, 1993, 山东省沿海主要城市酸雾的数值计算成果汇编(内部资料)。

它符号同前。

二、化学模式

研究表明,青岛市区雾水中 SO_4^{2-} 浓度最高, SO_3^{2-} 次之, NO_2^- 最低;雾水中 SO_4^{2-} 对酸度的相对贡献值为 74.1%, SO_3^{2-} 为 24.2%, 而 NO_2^- 仅为 1.7% (宋金明等, 1992)。雾中硫的含氧酸对雾水酸度的相对贡献值在 98% 以上, 大气中的 SO_2 是青岛雾水的主要酸性来源和还原剂, 因此可以认为, 在无特殊排放的情况下, 雾水酸度完全可以由大气中二氧化硫的浓度决定。二氧化硫是燃烧过程中的污染物, 青岛市区的大气污染主要是由于燃烧排放的烟尘和二氧化硫污染物所致, 其中以二氧化硫危害最大, 并呈逐年加重的趋势, 1981—1988 年, 二氧化硫的年日均浓度从 $0.152\text{mg}/\text{m}^3$ 上升到 $0.274\text{mg}/\text{m}^3$ 。如此严重的二氧化硫排放造成了青岛雾水的严重致酸, 二氧化硫在输送过程中由于催化作用或光化学作用而被氧化, 形成了大气中的硫酸盐, 这些物质以硫酸的形式直接或间接地被引进到雾水中, 最终形成酸雾。

大气中的二氧化硫变化基本可以通过排放、输送、沉降和化学转换几个过程来描述。在化学反应中, 如果仅处理二氧化硫向硫酸盐的转换, 其化学过程如图 1 所示。

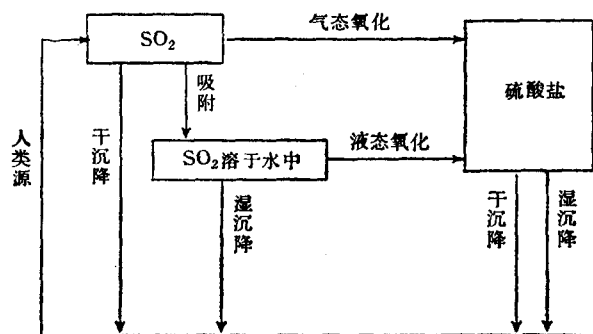


图 1 大气中二氧化硫变化的基本过程

1. 气态 SO_2 的传输方程

如果只考虑 SO_2 的排放、输送扩散、干湿沉降和转换, 其二维传输方程可表示为

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} + u \frac{\partial c_s}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_s \frac{\partial c_s}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} (v_{dw} c_s) + k_x \frac{\partial^2 c_s}{\partial x^2} - R + S \dots \quad (18)$$

式中 c_s 为空气中 SO_2 的浓度, 设 $k_s = k_h, v_{dw}$ 为干湿沉降速度。当有雾时, SO_2 随雾滴沉降, 沉降速度应为雾滴的沉降速度, 即 $v_{dw} = v_i$; 无雾时, 根据 McMahon 等(1979)总结的 Endlich 的结果给出的夏季城市区 SO_2 的沉降速度, $v_{dw} = 0.05\text{cm}/\text{s}$ 。S 为源项, R 表示由于化学反应 SO_2 向硫酸盐化物的转换率。 SO_2 的化学转换过程极为复杂, 它的变化与参与催化的污染物种类浓度、太阳辐射、大气温湿度有关。但是通常的结果都作为线性变化处理。Hegg and Hobbs (1982) 的研究结果指出, 当雾滴的 $\text{pH} \leq 3.5$ 时, 则气体中的 SO_2 转换率小于 $10\% \text{h}^{-1}$ 。Delbert 等(1984)对火力发电厂烟羽内 SO_2 转换

的研究结果表明,白天,在雾区以外,SO₂ 转换率为 2—4% h⁻¹,雾带内则高达 30% h⁻¹。因此我们取 Endlich 和 Hegg 等给出的夏季 SO₂ 转换结果,在无雾形成时,化学转换率为 2.65% h⁻¹,在雾内则为 10% h⁻¹。

2. 雾水酸度方程

詹滨秋等¹⁾研究指出,假定酸雾中的 [H⁺] 来自 CO₂-H₂O, SO₂-H₂O 和 NO₂-H₂O 三个体系,有雾时物质在气-液相之间的交换达到化学热力学平衡,则雾水中的氢离子浓度可表示为

$$C_{H^+} = C_{H^+}^{CO_2-H_2O} + C_{H^+}^{SO_2-H_2O} + C_{H^+}^{NO_2-H_2O} \quad (19)$$

$$\text{由于 } C_{H^+}^{CO_2-H_2O} = C_{HCO_3^-} + C_{CO_3^{2-}}$$

$$C_{H^+}^{SO_2-H_2O} = C_{HSO_3^-} + 2C_{SO_3^{2-}} + 2C_{SO_2^{2-}}$$

$$C_{H^+}^{NO_2-H_2O} = 2C_{NO_3^-}$$

$$\therefore C_{H^+} = C_{HCO_3^-} + 4C_{SO_3^{2-}} + 2C_{NO_3^-}$$

$$= \frac{k_1 k_2 C_{CO_2}^0}{(1 + k_1 M_{CO_2} \omega) C_{H^+}} + \frac{4k_4' k_5 k_6 k_7 C_{SO_2}^0}{C_{H^+} + k_4' k_5 k_6 k_7 \omega M_{SO_2}} + \frac{2k_8' k_9^{1/2} k_{10} C_{NO_2}^0}{(k_{10}^{1/2} + k_8' k_9^{1/2} M_{NO_2} \omega) C_{H^+}} \quad (20)$$

式中 $C_{H^+}^{CO_2-H_2O}$, $C_{H^+}^{SO_2-H_2O}$ 和 $C_{H^+}^{NO_2-H_2O}$ 分别为三个体系达到化学平衡时产生的 [H⁺] 浓度, $C_{HCO_3^-}$, $C_{CO_3^{2-}}$, $C_{HSO_3^-}$, $C_{SO_3^{2-}}$, $C_{SO_2^{2-}}$ 和 $C_{NO_3^-}$ 为雾水中的三个体系反应物质所产生的浓度,单位为 mol/L; $C_{CO_2}^0$, $C_{SO_2}^0$, $C_{NO_2}^0$ 分别为 CO₂, SO₂ 和 NO₂ 在大气中的初始浓度,单位为 mg/m³; M_{CO_2} , M_{SO_2} , M_{NO_2} 分别为 CO₂, SO₂, NO₂ 的克分子量, ω 为雾水含量,单位为 g/m³, k_i 为平衡系数。

实测资料和研究结果表明,NO₂ 在雨水中的溶解极微,CO₂ 溶于水中生成弱酸。通过量纲分析略去 CO₂-H₂O 和 NO₂-H₂O 两个体系的反应项,经过化简最后得到

$$C_{H^+} = (4k_4' k_5 k_6 k_7 C_{SO_2}^0 / M_{SO_2} \omega)^{1/5} \quad (21)$$

根据定义:

$$pH = -\lg C_{H^+}$$

则有

$$pH = -\frac{1}{5} \lg (4k_4' k_5 k_6 k_7 C_{SO_2}^0 / M_{SO_2} \omega) \quad (22)$$

(22)式表明,当大气中的 SO₂ 与雾水达到平衡时,雾水的酸化程度基本上取决于 SO₂ 含量、平衡系数和雾的强度。pH 的变化与 SO₂ 浓度成反比,与雾水含量成正比。方程的系数和反应平衡常数是在 SO₂ 体系平衡条件下获得的。尽管我们对反应过程做得简化(仅忽略了 CO₂, NO 两个体系对雾水的酸化作用),但实际的酸雾化学组分和致酸物质的相互作用还远不止这些。假设把忽略的致酸作用反映到方程(22)的平衡系数中,根据有雾时实测的大气 SO₂ 浓度、雾水含量和雾水的酸度资料对平衡系数进行修正,我们得到的青岛雾水 pH 的关系式为

$$pH = -0.8862151 \lg (0.001077 C_{SO_2}^0 / M_{SO_2} \omega) \quad (23)$$

1) 詹滨秋、宋金明等,1993,山东省沿海主要城市酸雾的数值计算研究成果汇编(内部资料)。

三、初边条件和计算方法

平流雾即低层暖湿空气平流到冷海面上降温,达到饱和而形成雾。因此,冷海面 and 暖湿气流是海雾生成的必要条件。研究表明,青岛雾季 4—7 月近海气温平均高于水温 2—4℃ 左右,3—6 月平均气、水温差在出雾前(指出雾前 12h 以内)为 3.5℃(石腊生等,1982);同时近海水温存在较大的水平梯度,近百公里之内可相差 2℃ 多,因此,春夏季节陆海之间常存在 5—6℃ 的气、水温差。考虑到暖湿气团的流入,同时考虑到近海水温梯度的水平变化,我们把气、水之间 5—6℃ 的温度差作为冷海面温度的边界条件,并设计模拟区域左边 30km 为海面,右边 20km 为陆地(图 2)。在海上 30km 之内,左边气、水间的 6℃ 温差到陆边界时则减为 3℃。陆面温度差根据青岛雾发生前夜间地温的平均变差而定。

在陆面 $z = 0$ 处, $u = v = 0, q = q(0), \theta = \theta(0), C_s = C_s(0), w = 0$, 陆面温度的变化由下式给出

$$T_i^t = \bar{T}_i^0 + \Delta T_{\max} \cos \left(\frac{\pi}{2} + \frac{\pi t}{T} \right)$$

$\bar{T}_i^0$ 为初始温度, $\Delta T_{\max} = 2.5^\circ\text{C}$, T 为周期。

在海面, $q = q_s(t_w)$, 海面温度不随时间变化。

在 $z = z_T$ 处, $u = u_g, v = v_g, \theta = \theta(z_T), q = q(z_T), C_s = C_s(z_T)$

在 $x = 0$ 的左侧上风边界条件, 用一维时变方程确定各物理量的值。在右侧下风边界

$$\frac{\partial}{\partial x} (u, v, q, \theta, w, C_s) = 0$$

方程的初始条件,在边界层内风速随高度取对数分布,温湿初始值由 1991 年 6 月 8 日青岛气象台有雾日观测的温湿廓线内插而获得。 SO_2 的初始浓度随高度呈负指数递减,地面的浓度取不同格点上夏季的日平均浓度值(表 1)。由于 SO_2 浓度是在离地面 10m 高度上观测的,因此我们设 10m 以下浓度相等,忽略高架源的作用,作为地面源来处理。在海上,大气中 SO_2 浓度取自然本底浓度值 0.2ppb。

表 1 青岛市区夏季 SO_2 的地面浓度 (mg/m^3)

站 位	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
浓 度	0.17	0.20	0.20	0.3	0.32	0.20	0.20	0.19	0.17	0.15
站 位	41	42	43	44	45	46	47	48	48	50
浓 度	0.11	0.12	0.13	0.18	0.15	0.15	0.14	0.20	0.19	0.13

计算方法采用全隐式差分格式,时间导数用向前差分格式,空间导数用中央差分格式,水平迁移用迎风差分格式,时间步长为 120s,用追赶法求解(Edward, 1973)。计算区域水平方向为 50km,垂直方向为 1020m,水平方向等距取 50 个网格点,垂直方向采用不等格距共 34 层。

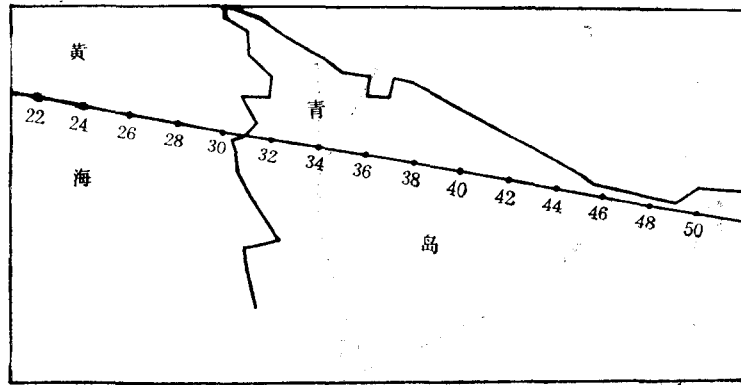


图2 模拟区域站位图

四、计算结果

1. 雾的演变过程及其特征

青岛沿海平流雾生成的过程是空气冷却作用的过程。空气的冷却作用是复杂的，它是在平流条件下，接触、湍流和辐射等各种冷却过程的综合结果。暖湿空气主要通过乱流变性而冷却，在稳定状态下，湍流热通量总是指向下方，冷的下垫面从低层大气中不断取得热量而使近表面层空气变冷。在雾形成过程中，虽然低空乱流较弱，但指向下方的湍流热通量却随高度的降低而增加。图3是模式运行2小时时第35格点上各物理量的垂直分布曲线，从图可以看出，湍流热通量在近低空是向下的，在近地面层最大为 17.8 W/m^2 。近地层逆温达到最大，湍流交换系数在高度40m左右最大，为 $0.28 \text{ m}^2/\text{s}$ 。随着模式发展，湍流交换进一步加强（图3b），到第10小时有雾时湍流热通量增加到 110 W/m^2 ，逆温高度发展到300m左右，平均温度递增率为 $1.2^\circ\text{C}/100\text{m}$ ，湍流交换系数在雾顶附近达到最大，为 $1.06 \text{ m}^2/\text{s}$ 。湍流交换系数的增大有利于雾的发展。

如图4所示，模式的地转风速为 6 m/s ，10m高度处的平均风速约为 3.5 m/s 。海上大的海气温差使海上近低层形成强烈逆温，逆温强度随着向岸的距离而减弱。这种逆温的存在对海雾的形成起了一定的作用。模拟6小时后，雾首先在海水温差较大的海面附近形成，雾区位于海上上风边界下游6km处，近海面最大浓度为 0.136 g/m^3 ，雾顶高度可达6m。随着雾区的不断发展，第7小时雾顶高度发展到30多米，雾水含量在近海面达最大，为 0.49 g/m^3 ，雾区位置向岸区位移，中心位于沿岸海域。第8小时，整个海区被雾所笼罩，雾开始登陆，市南沿岸已有海雾出现，雾顶高度发展到90多米。随着雾区向内陆的入侵，雾被抬升而减少，第10小时，雾到达沧口一带，雾顶高度发展到130多米，整个市区被雾所笼罩，市南一带10m高度处雾水含量为 0.3 g/m^3 ，台东一带为 $0.15-0.2 \text{ g/m}^3$ ，娄山沧口则减少到 0.14 g/m^3 ，以上与青岛夏季雾测得的平均最大含水量 0.207 g/m^3 ¹⁾基本吻

1) 杨连素,陈永利等,1993,青岛沿海酸雾微物理结构的研究,山东省沿海主要城市酸雾的数值计算研究成果汇编(内部资料)。

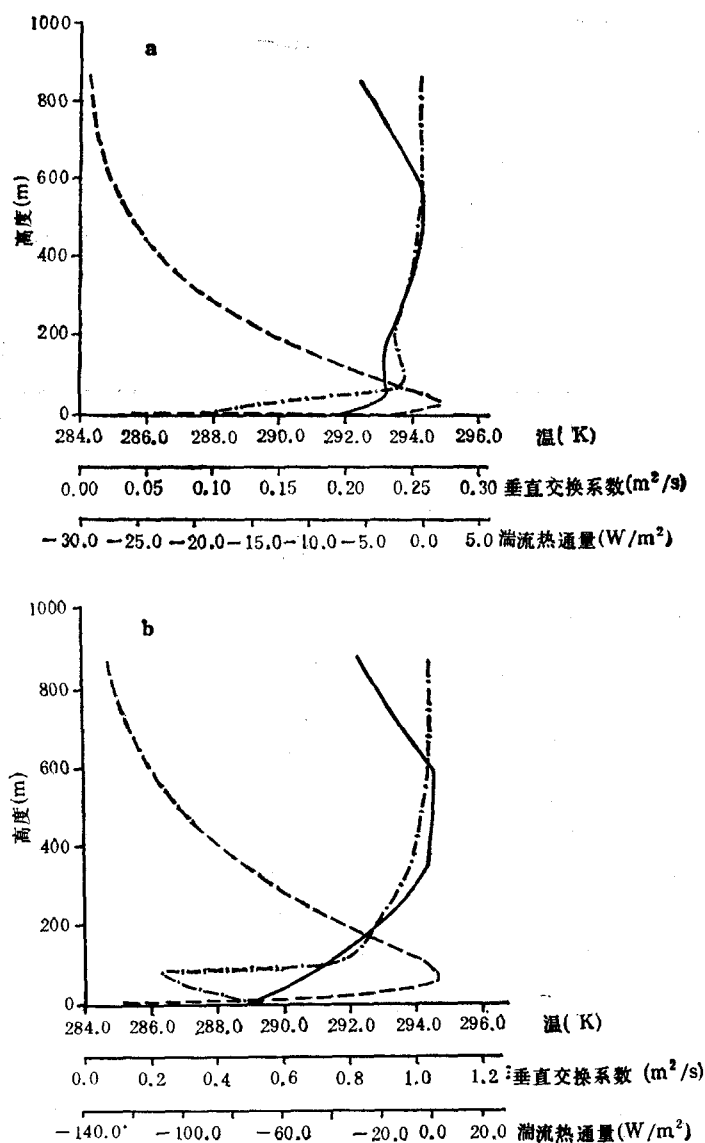


图3 第35格点上各物理量随高度分布曲线

a. 模式运行2 b. 模式运行10

——位温; ----垂直交换系数; -.-.-湍流热通量

合。进入内陆后,近地面空气温度升高,低层空气稳定度减少,雾便随之抬升变淡,雾浓度最大值在雾区的中、下部,而不是在地面,海雾登陆后的这一变化与实际观测结果是一致的(图5)。

2. 大气中 SO_2 的分布、扩散及沉降

青岛市区 SO_2 的污染以延安路、温州路、胶州路为高浓度区;居民区、交通枢纽区、商业区的 SO_2 含量比工业区高,尤其是居民区,为市区最高值。夏季, SO_2 的日变化比较平稳,全天只早上08—09时呈现一个单峰值,浓度是其它时间平均浓度的2倍,其它时间变

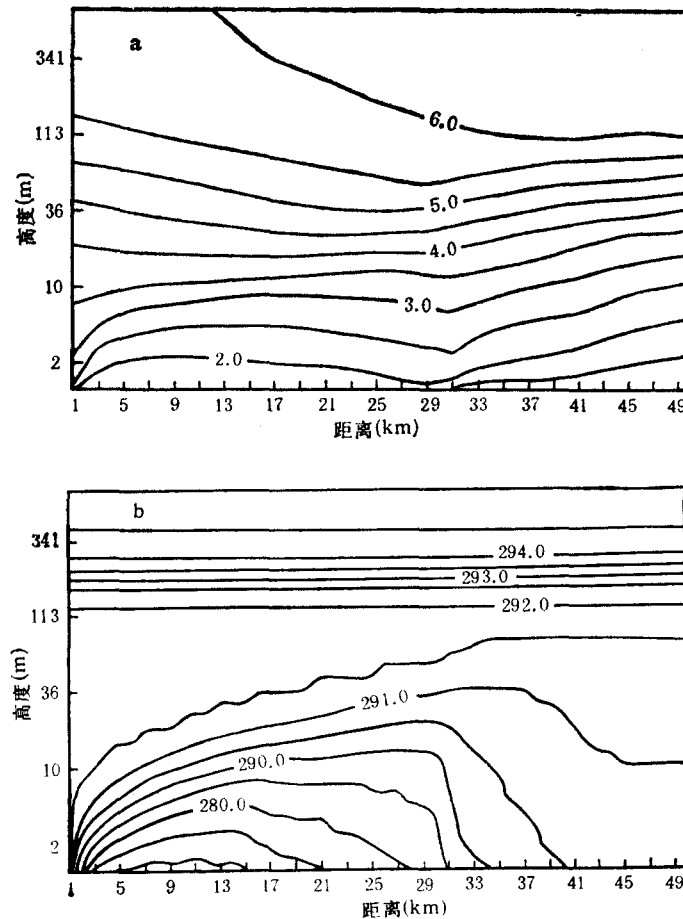


图4 模式运行4小时的水平风场和温度场

a. 水平风速 (m/s); b. 位温 (K)

化不大⁹⁾。在假定地面浓度不随时间变化的情况下,我们给出了雾发生前后大气中 SO_2 分布的模拟结果(图 6a,b),结果表明,地面浓度最大的地区是在离岸 5—6km 处的延安路台东一带,其次是沧口工业区。随着 SO_2 的平流和扩散, SO_2 浓度由岸区随着向下游距离的变化扩展,在市南一带, SO_2 随高度的增加扩展不大,基本聚集在 15m 以下的近地层,20m 高度处的浓度仅为地面的 60%,这主要是由于海上清洁空气的流入和污染物的平流迁移使近岸区域的 SO_2 迅速向下游扩散的结果。延安路台东区一带为一高值区,30—40m 高度上 SO_2 浓度可达 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$, SO_2 的高扩散区并不正好和地面高值区完全重合,而是扩展至下游市区 5—7km 的地区。娄山化工区为另一次高值区,其位置与近地面浓度较大区基本吻合。在高度 50m 左右,除了近岸区 SO_2 的空间变化较大以外,其它整个市区 SO_2 的分布近乎均匀,其浓度平均为 $0.08\text{mg}/\text{m}^3$; 到 100m 高度左右,约

1) 王建华,1991,青岛市区 SO_2 浓度的时空分布特征及其与气象条件的关系,青岛大气污染防治对策学术研讨会论文汇编(内部资料)。

为 $0.02\text{mg}/\text{m}^3$, 仅占地面平均浓度的 $1/10$ 。从上述可以看出, 在有雾天气条件下, 由于大气稳定的逆温层结, 不利于 SO_2 的向上扩散, 使其基本聚集在近地面 50m 高度以内。从

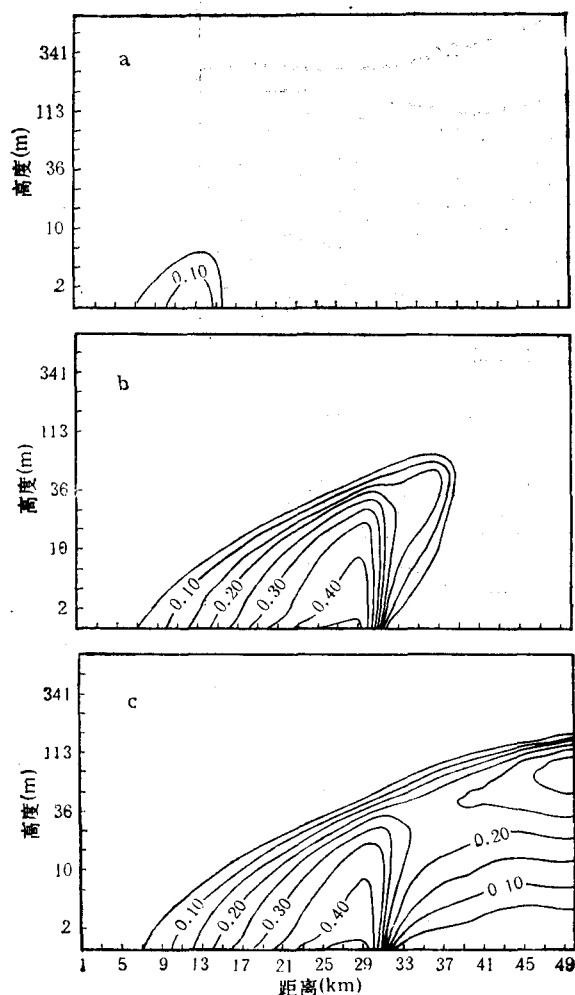


图5 雾含水量 (g/m^3) 演变图

a. 模拟6小时时; b. 模拟8小时时; c. 模拟10小时时

$0.015\text{mg}/\text{m}^3$; 而雾顶高度上仅为 $0.007\text{mg}/\text{m}^3$ 。沉降比率与沉降量不同, 由近地面的 10% 到雾顶高度的 48% , 其变化随高度线性增大, 与 SO_2 浓度随高度的变化成反比。最大沉降比率是在大气中 SO_2 浓度最低的区域, 这说明雾对大气中 SO_2 的清洗率与雾发生前大气中 SO_2 的浓度有关, 大气中 SO_2 初始浓度值低时, 雾发生2小时后大气中的 SO_2 可清除 48% , 而初始浓度高时仅能清除 10% 左右。因此控制大气污染和降低大气中 SO_2 的浓度是防止酸雾形成的根本所在, 在污染轻的地区, 雾的发生将对大气产生净化作用。从表2可以看出, 在不同地区和不同高度上 SO_2 的沉降量和沉降比率是不同的, 它与雾的强度和大气中 SO_2 的浓度有关。

3. 雾水 pH 的分布

图6b可以看出, 当雾发生后, 大气中的 SO_2 浓度降低, 两个高浓度中心明显减弱, 台东一带的 $0.12\text{mg}/\text{m}^3$ 浓度线基本维持在 20m 高度以下, 沧口一带也仅在 15m 左右。整个市区在 30m 左右高度上浓度基本均匀, 这说明雾的发生对清除 SO_2 起了很大作用。

为了了解雾滴沉降对大气中 SO_2 浓度的影响, 在模式其它条件不变的情况下去掉 SO_2 随雾滴的沉降项, 模拟了海雾登陆后2小时时大气中的 SO_2 浓度。我们把没有沉降时的 SO_2 与有沉降时的 SO_2 浓度相减作为沉降量 (用 S_d 表示), 将沉降量与没有雾滴沉降时的浓度之比作为沉降比率 (用 R_{sd} 表示)。从图7可以看出, 在不同高度上, SO_2 的沉降量与雾水含量成正比, 即雾含水量大时, 雾水沉降多, 所沉降的 SO_2 也多。最大沉降量在雾水含量最大的区域。雾水含量在近地层少, 随高度增加, 在 40m 左右高度上最大, 然后逐渐减少, 雾顶高度在 93m 左右。因此在 $30-35\text{m}$ 高度上 SO_2 的沉降量出现最大值, 为 $0.026\text{mg}/\text{m}^3$, 近地层高度上, 为

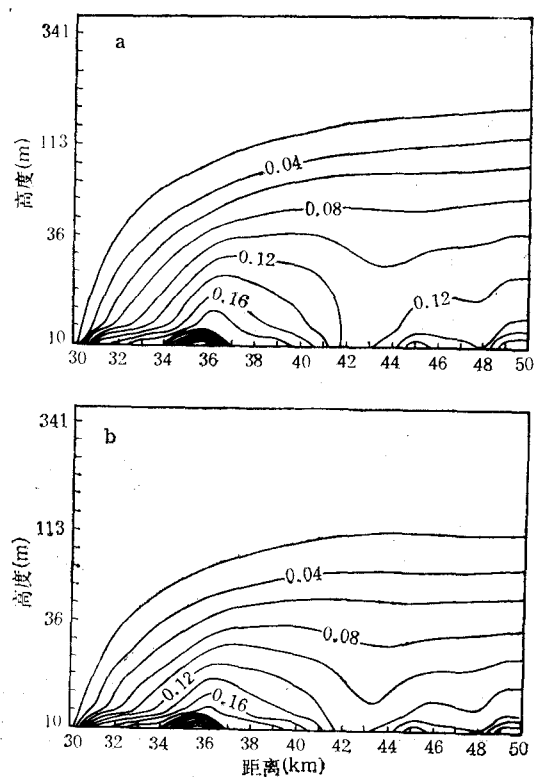


图6 雾发生前后大气中 SO_2 浓度 (mg/m^3) 分布
a. 雾发生前; b. 雾发生后2小时

表2 不同地区有雾时的 SO_2 沉降量和沉降比率*

高度(m)	沉降量和沉降比率 沉降参量	区域			
		市南	台东	四方	沧口
93	S_d	0.0004	0.007	0.017	0.025
	R_{Sd}	40.5	48.0	50.3	55
64	S_d	0.0021	0.017	0.025	0.029
	R_{Sd}	42.5	41.1	39.4	41.7
44	S_d	0.006	0.024	0.025	0.026
	R_{Sd}	36.4	30.8	29.1	29.4
30	S_d	0.009	0.026	0.020	0.019
	R_{Sd}	27.7	21.8	19.9	19.0
20	S_d	0.011	0.022	0.014	0.013
	R_{Sd}	19.8	14.2	12.8	11.0

* S_d 为沉降量 (mg/m^3); R_{Sd} 为沉降比率(%)

雾水酸度方程表明,当大气中 SO_2 和雾水达到平衡时,雾水的酸度取决于雾含水量

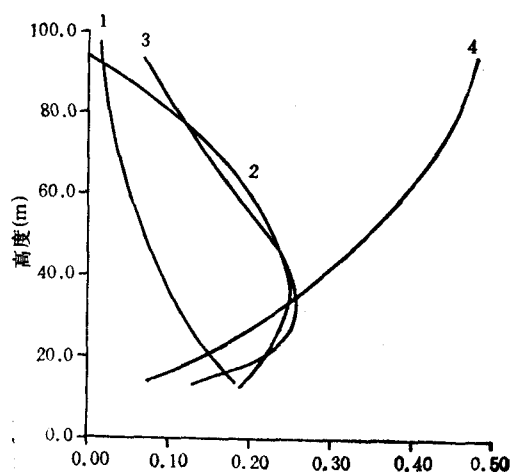


图7 雾发生时台东区雾含水量、 SO_2 浓度及 SO_2 沉降量和沉降比率的垂直分布
 1. SO_2 浓度 (mg/m^3); 2. 雾含水量 (g/m^3); 3. SO_2 沉降量 (mg/m^3) $\times 10$;
 4. SO_2 沉降比率(%)
 (横坐标上数字为各项共用)

和大气中 SO_2 的浓度。根据青岛有雾时同一时间内实测的大气 SO_2 浓度、雾含水量和雾水 pH 的资料对比,发现其理论值与实测结果基本一致,二者的平均偏差仅为 0.1。

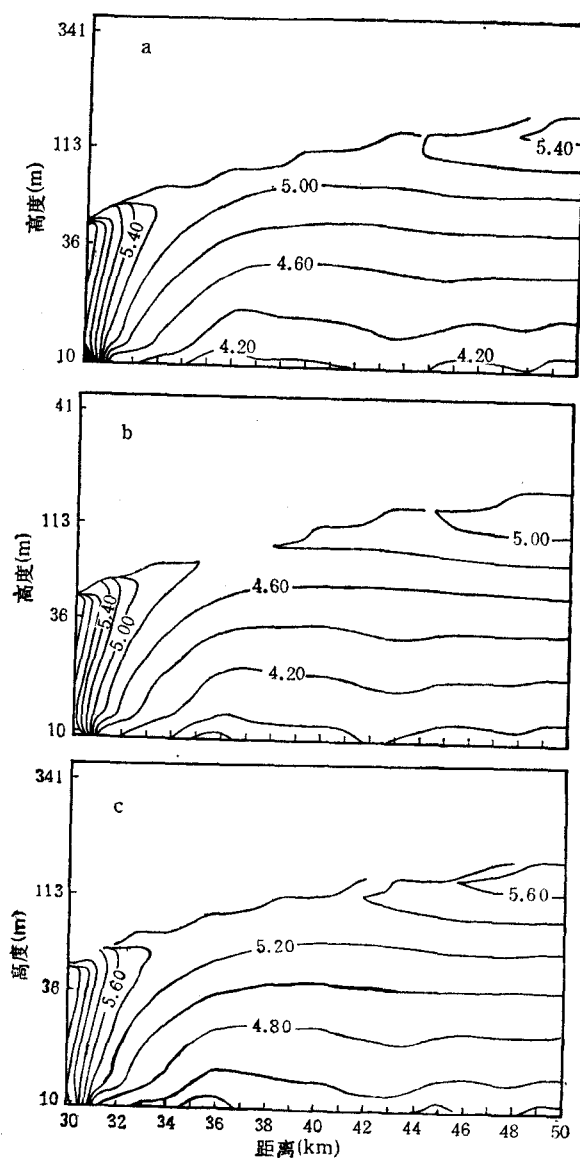
表3 雾水 pH 实测值与计算结果的比较

观测日期	SO_2 (mg/m^3)	$\omega^{1)}$ (g/m^3)	pH 观测值	pH 计算值	$\text{pH}_{\text{计}} - \text{pH}_{\text{测}}$ ΔpH	$\sigma^{2)}$
1991.6.8.11:00	0.10	0.058	4.12	4.02	-0.1	
17:00	0.037	0.072	4.50	4.49	-0.01	
22:00	0.03	0.122	4.90	4.77	-0.13	
6.9.2:30	0.024	0.09	4.60	4.73	0.13	
8:00	0.102	0.064	3.95	4.05	0.1	0.10

1) ω 为雾含水量; 2) σ 为标准偏差

SO_2 的浓度变化是随机的,排放过程相当复杂,它随时间、地点的不同而千变万化,即使在同一地点,由于时间不同,其浓度也不相同,因此,要精确定量地确定某一时刻某一地点上大气中 SO_2 的浓度是不可能的。鉴于青岛夏季近地面大气中 SO_2 的日变化全天除早上 08—09 时出现峰值外,其它时间变化不大,因此在其它条件不变的情况下,可将地面边界上的 SO_2 浓度分三种情况: (1)一般情况,即地面各格点上 SO_2 浓度为日均值; (2) 2 倍的日均浓度; (3) 0.5 倍的日均浓度,模拟海雾发生后雾水 pH 的分布结果。

图 8 是海雾登陆 2 小时后雾水 pH 值的分布情况。从图 8 可以看出,一般情况下,海雾登陆后雾水 pH 值在地面附近最低,然后随高度而增加,雾顶高度 pH 值在 5.0—5.4 之间变化;而在延安路台东一带和沧口工业区的近地层,为 4.2 左右的低值区。在近地层 30m 高度以内, pH 值在 4.2—4.7 之间,市南沿岸区变化较大,为 4.4—5.4。当 SO_2 浓度增加一倍后,除市南以外,整个市区近地面的 pH 均降至 4.0,台东一带出现小范围

图 8 不同 SO_2 浓度情况下雾水中 pH 的分布

a. 一般平均情况；b. 2 倍的日均浓度；c. 0.5 倍的日均浓度

的低值区,为 3.8, 30m 以下雾水酸度基本在 4.0—5.0 之间。图 8c 是地面 SO_2 减少一半时的模拟结果,从图可以看出,当地面浓度减少一半后,海雾登陆后 2 小时时近地面雾水的 pH 值仅在台东、沧口两区存在很小范围的 4.40 区,其余均在 4.5—4.6 之间;30m 以下高度上的 pH 在 4.4—5.0 范围内,雾顶高度上为 5.3—5.6;市南沿岸一带在 4.8—5.6 之间变化。综上所述,可以看出,一般说来,青岛海雾发生时近地面雾水中 pH 在 4.2—4.6 之间变化,早上 08—09 时 SO_2 浓度出现峰值时,近地面 pH 为 3.8—4.0。延安路台东一带为一低值区,其变化范围为 3.8—4.4,平均为 4.10。市南沿海一带变化较大,pH 的变化

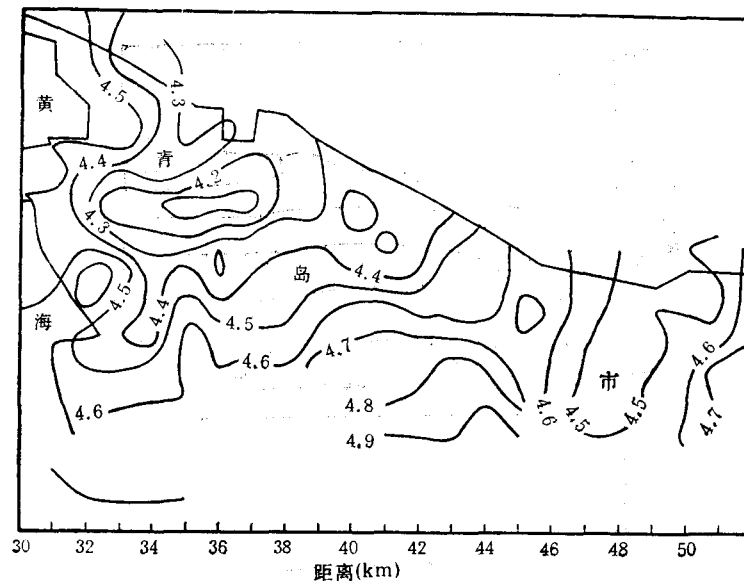


图9 1991年夏季雾水中 pH 实测平均结果分布

范围为 4.2—5.6。雾水酸度随高度减少, 30m 高度 pH 平均在 4.7 左右, 其变化范围为 4.5—5.0; 雾顶高度 pH 在 5.0—5.6 之间变化。图 9 是 1991 年 6 月实际观测的 pH 分布结果, 从图可以看出, 台东一带维持一个 4.1 左右的低中心, 我们的模拟结果与实际观测基本上是一致的。另外, 在四方沧口一带 pH 为 4.4—4.7, 这与我们模拟 SO_2 浓度减少一半时这一地区 pH 在 4.4—4.6 之间的结果基本吻合。我们认为, 雾来之后, 实际观测时是先从市南开始, 然后逐步向市区进行, 到四方沧口一带时已是雾发生数小时以后, 这时雾水 pH 增高, 酸度减弱, 可能是造成同一平面分布内, 四方、台东 pH 值明显偏高的原因。

参 考 文 献

- 王彬华, 1983, 海雾, 海洋出版社, 170—242。
 石腊生, 王丕诒, 1982, 黄渤海海区海雾成因和分布, 黄渤海海洋, 35—44。
 宋金明等, 1992, 中国酸性沉降物致酸机理的研究, 中国科协首届青年学术年论文集(理科分册), 中国科技出版社, 600—610。
 赵永平、陈永利等, 1994, 山东沿海主要城市酸雾的天气学分析, 海洋科学, 5: 58—61。
 Delbert, J. Eatough *et al.*, 1984, Rapid conversion of $\text{SO}_2(\text{g})$ to sulfate in a fog bank, *Environ. Sci. Technol.*, 18:855—859。
 Edward, H. Barker, 1973, Oceanic fog, A numerical study, ENVPREDRSCHFAC Technical paper, No. 6—73, Monterey, California, 1—43。
 Fletcher, N. H., 1966, Physics of Rainclouds, Cambridge University Press, 389。
 Hegg, D. A. and P. V. Hobbs, 1982, *Atmos. Environ.*, 16: 2663—2668。
 McDonald, J. E., 1963, The saturation adjustment in numerical modeling of fog, *J. Meteor.*, 20: 276—289。
 McMahon, T. A and T. A., Denison, 1979, Empirical atmospheric deposition parameters—A survey, *Atmos. Envir.*, 13: 571—586。
 Paulson, C. A., 1970, The mathematical representation of wind and temperature profiles in the unstable surface layer, *J. Appl. Meteor.*, 9:857—861。
 Sutton, O. G., 1953, Micrometeorology, New York, McGraw Hill, 333。

Shir, C.C., 1973, A preliminary numerical study of atmospheric turbulent flows in idealized planetary boundary layer, *J. Atmos. Sci.*, **30**:1327—1339.

William, Rogers *et al.*, 1975, A numerical model of advection fog, NASA. contractor, Report, Springfield, Virginia, 1—36.

A NUMERICAL SIMULATION OF THE ACID FOG IN QINGDAO*

Chen Yongli and Zhao Yongping

(*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences*)

ABSTRACT

Based on the hydrodynamics and chemical thermodynamics of acidic fogs, a two-dimensional physico-chemical numerical model of advection-radiation fog has been developed to investigate the formation and evolution of fog and the acidification process of fog water, and to estimate regional distribution of sulfur dioxide and pH of fog water in Qingdao in summer. Turbulence, advection, radiation, gravitational settling and SO_2 (g) transformation are included in the model. The calculated results show good agreements with measured concentrations of fog and pH of fog water, and may account for the presence of very acid fogs in Qingdao or along the Shandong coast and may be important for the understanding of acid rain.

* Contribution No 2388 from the Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.