

中国地区对流层臭氧变化和分布的数值研究*

王喜红** 李兴生

(中国气象科学研究院, 北京, 100081)

摘 要

利用三维中尺度非静力模式 MM5 和化学模式, 对 1994 年 8 月 16 ~ 18 日, 1995 年 1 月 7 ~ 9 日冬夏两个不同时期中国大陆大气对流层臭氧及其前体物质的分布进行了数值模拟。同时深入地分析了青藏高原地区夏季对流层臭氧的分布。模拟结果地面臭氧和 NO_x 的分布与观测结果基本一致, 人类活动和光化过程是决定地面臭氧和 NO_x 的主要因子。对流层臭氧浓度的分布与气流的辐合辐散存在较好的对应关系, 辐合区臭氧浓度较高, 辐散区臭氧浓度较低。夏季, 青藏高原中低空存在很强的辐合气流, 使周边臭氧向高原辐合; 而高原高空, 受南亚高压控制存在很强的反气旋环流, 臭氧由高原向周边辐散。冬季, 受西风气流控制, 臭氧分布表征大尺度特征。西风急流区臭氧浓度偏低, 而急流两侧臭氧浓度偏高。

关键词: 中尺度模式(MM5), 空气质量模式, 对流层臭氧。

1 引 言

臭氧是一种重要的微量气体, 它的浓度变化直接影响其它化学物质和自由基的浓度和寿命, 影响对流层化学循环和化学平衡^[1,2]。同时, 对流层 O_3 在大气窗区 ($9.6\mu\text{m}$) 有一很强的红外吸收带, 使对流层臭氧成为一种重要的温室气体, 对全球及区域性增暖有着极为重要的影响^[3]。近年来的观测表明, 在平流层臭氧减少的同时, 对流层臭氧浓度反而增加。增长的主要原因是人为排放的一些前体物质通过光化学过程所形成的。人类活动造成的大气污染不仅使郊区地表附近臭氧浓度大幅度增加, 而且较清洁地区臭氧浓度有普遍增加的趋势^[4]。高浓度的地面臭氧, 对人类健康及地表生态系统有着严重危害^[5,6]。因此对流层大气臭氧变化规律与机制研究已成为大气化学中具有重要理论和实用价值的前沿课题。

尽管在早期大气污染研究中, 已经注意到了臭氧污染的严重性, 但真正对大尺度范围对流层臭氧的数值研究却是最近几十年的事。20 世纪 80 年代初到中期, 用于研究对流层臭氧的 3 维欧拉型区域模式取得了很大的发展^[7,8]。随后 Chang 等人^[9]发展了较为全面的区域酸沉降模式 (RADM), 该模式成功地描述了气相反应、液相反应、干湿沉降过程及输送过程。20 世纪 90 年代初期 M c k e e n 等人^[10,11]在区域模式的基础上, 较为系统地研究了

* 初稿时间: 1997 年 1 月 27 日; 修改稿时间: 1997 年 10 月 23 日。

资助课题: 国家自然科学基金重大项目 (49392700)。

** 作者现在中国科学院大气物理所。

乡村臭氧的源、化学反应过程和前体物的输送及形成机制,定量地描述了对流层臭氧的收支。模拟表明三维欧拉型区域模式能够比较成功地描述光化学反应,动力输送,干湿沉降,气相化学反应,以及液相反应过程。同时可以较准确描述对流层大气臭氧的区域变化特征。

利用三维欧拉型区域模式,对 1994 年 8 月 16~18 日,1995 年 1 月 7~9 日冬夏两个不同时期中国大陆大气对流层臭氧及其前体物质的分布及输送机制进行数值模拟。深入分析了青藏高原地区夏季对流层臭氧特殊分布的成因。对中国区域大气对流层臭氧及氮氧化物的分布、演变、及输送机制进行数值研究。

2 模式介绍

模式由中尺度动力学气象模式和空气质量模式两部分组成。

2.1 动力学模式

动力学模式采用近年来美国宾洲大学和 NCAR 建立的有限区域中尺度非静力模式 MM5^[12]。该模式由静力部分和非静力部分组成。选用 MM5 非静力部分对要研究的问题进行了模拟。

对非静力模式,状态函数定义为一个定常参考态与微扰量之和

$$p(x, y, z, t) = p_0(z) + p(x, y, z, t) \quad (1)$$

$$T(x, y, z, t) = T_0(z) + T(x, y, z, t) \quad (2)$$

$$\rho(x, y, z, t) = \rho_0(z) + \rho(x, y, z, t) \quad (3)$$

式中 p, ρ, T 分别为气压、密度、气温的扰动量。模式的垂直坐标采用地形追随坐标, σ 由参考气压 $p_0(z)$ 决定

$$\sigma = \frac{p_0 - p_1}{p_s - p_1} \quad (4)$$

p_s, p_1 分别代表参考态的表面气压和模式顶气压(取为 50 hPa),不随时间变化。因此网格点气压为

$$p = p^* \sigma + p_1 + p \quad (5)$$

其中

$$p^*(x, y) = p^s(x, y) - p_1 \quad (6)$$

水平动量方程

$$\frac{\partial \hat{p}^* u}{\partial t} = -m^2 \left[\frac{\partial \hat{p}^* uu/m}{\partial x} + \frac{\partial \hat{p}^* uw/m}{\partial y} \right] - \frac{\partial \hat{p}^* u \sigma}{\partial \sigma} + uDIV - \frac{mp^*}{\rho} \left[\frac{\partial \hat{p}^*}{\partial x} - \frac{\sigma}{p^*} \frac{\partial \hat{p}^*}{\partial x} \frac{\partial \hat{p}^*}{\partial \sigma} \right] + p^* f v + D_u \quad (7)$$

$$\frac{\partial \hat{p}^* v}{\partial t} = -m^2 \left[\hat{p}^* \frac{\partial uv/m}{\partial x} + \hat{p}^* \frac{\partial vv/m}{\partial y} \right] - \frac{\partial \hat{p}^* v \sigma}{\partial \sigma} +$$

$$vDIV - \frac{mp^*}{\rho} \left[\frac{\partial \hat{p}}{\partial x} - \frac{\sigma}{p^*} \frac{\partial \hat{p}^*}{\partial x} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \sigma} \right] - p^* f u + D_v \quad (8)$$

式中 u, v 分别为速度的东西和南北分量, m 为地图投影因子, ρ 为空气密度, f 为 Coriolis 参数, D_u, D_v 分别表示水平方向的扩散作用, $\hat{\sigma} = \frac{d\sigma}{dt}$, DIV 由式(13)给出

垂直动量方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{p}^* w}{\partial t} = & -m^2 \left[\frac{\partial \hat{p}^* uw/m}{\partial x} + \frac{\partial \hat{p}^* vw/m}{\partial y} \right] - \frac{\partial \hat{p}^* w \hat{\sigma}}{\partial \sigma} + wDIV + \\ & p^* g \frac{\rho^0}{\rho} \left[\frac{1}{p^*} \frac{\partial \hat{p}}{\partial \sigma} + \frac{T_V}{T} - \frac{T_0 p}{T \rho^0} \right] - p^* g [q_c + q_r] + D_w \end{aligned} \quad (9)$$

式中 w 为上升速度, T_V 为扰动虚温, g 为重力加速度, T 为温度, D_w 为垂直方向的扩散作用, q_c, q_r 为云水和雨水的混合比, T_V 由下式给出

$$T_V = T(1 + 0.608q_v) \quad (10)$$

气压方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{p}^* p}{\partial t} = & -m^2 \left[\frac{\partial \hat{p}^* up/m}{\partial x} + \frac{\partial \hat{p}^* vp/m}{\partial y} \right] - \frac{\partial \hat{p}^* p \hat{\sigma}}{\partial \sigma} + pDIV - \\ & m^2 p^* \gamma p \left[\frac{\partial u/m}{\partial x} - \frac{\sigma}{mp^*} \frac{\partial \hat{p}^*}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial \sigma} + \frac{\partial v/m}{\partial y} - \frac{\sigma}{mp^*} \frac{\partial \hat{p}^*}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial \sigma} \right] + \\ & \rho_0 g \gamma p \frac{\partial v}{\partial \sigma} + p^* \rho_0 g w \end{aligned} \quad (11)$$

温度方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{p}^* p}{\partial t} = & -m^2 \left[\frac{\partial \hat{p}^* uT/m}{\partial x} + \frac{\partial \hat{p}^* vT/m}{\partial y} \right] - \frac{\partial \hat{p}^* T \hat{\sigma}}{\partial \sigma} + TDIV + \\ & \frac{1}{\rho_{c_p}} \left[p^* \frac{dp}{dt} - \rho_0 g p^* w - D_p \right] + \rho^* \frac{\dot{Q}}{c_p} + D_T \end{aligned} \quad (12)$$

式中 D_T 表示温度扩散作用, \dot{Q} 为非绝热加热项, c_p 为定压比热, D_p 表示气压扰动量的扩散作用, $\frac{dp}{dt}$ 表示 p 的随体导数。在上述各类方程中 DIV 项为

$$DIV = m^2 \left[\frac{\partial \hat{p}^* u/m}{\partial x} + \frac{\partial \hat{p}^* v/m}{\partial y} \right] + \frac{\partial \hat{p}^* \hat{\sigma}}{\partial \sigma} \quad (13)$$

其中

$$\hat{\sigma} = -\frac{\rho_0 g}{p^*} w - \frac{m\sigma}{p^*} \frac{\partial \hat{p}^*}{\partial x} u - \frac{m\sigma}{p^*} \frac{\partial \hat{p}^*}{\partial y} v \quad (14)$$

利用上述的物理过程对中国地区 1994 年 8 月 16~18 日, 1995 年 1 月 7~9 日冬夏不同季节大气对流层环流形势进行了数值模拟。模拟的水平范围从 19°N 到 50°N, 65°E 到 125°E, 网格距为 90 km, 面积大约为 3780 km × 5040 km, 网格中心位于 (37°N, 100°E), 几乎全

部覆盖中国领域并包括了与中国接壤的许多周边国家的部分领土,垂直方向分为15层。地表土壤温度 T_g 由地表能量收支方程计算获得^[13]。行星边界层物理过程参数化采用高分辨边界层计算模式。降水物理的处理同时采用 Hise^[14] 显式降水方案和 Grell^[15] 积云对流参数化方案。选用的时间步长为 270 s。模拟结果与实况进行了对比,表明模式具有较好的模拟效果。图 1a 和 1b 分别为 1994 年 8 月 17 日 20 时(北京时) 500 hPa 模式积分 36 h 后的高度场和实况天气图。由图 1 可见,500 hPa 高空西风带明显北移。40°N 以北,整个模拟区域呈两槽一脊形势。而 40°N 以南中国东部和中部受副热带高压及其西伸脊控制,青藏高原上空存在低压槽,而高原西南侧为印度低压的一部分;图 2a 和 2b 分别为 1994 年 8 月 17 日 20 时 200 hPa 高度场和实况天气图。可以看出,200 hPa 高空,40°N 以北高度场形势与 500 hPa 相似,只是槽脊明显减弱。40°N 以南受南压高压及其东伸脊控制,高压中心位于青藏高原上空(30°N, 90°E)附近,脊线沿 30°N 纬圈分布。模拟场与实况天气图比较发现,模式模拟 36 h 后,高低压中心及其强度,槽脊线的位置及其分布与实况基本一致。表明模式比较成功地模拟天气形势的发展,能够为空气质量模式提供理想的背景场。

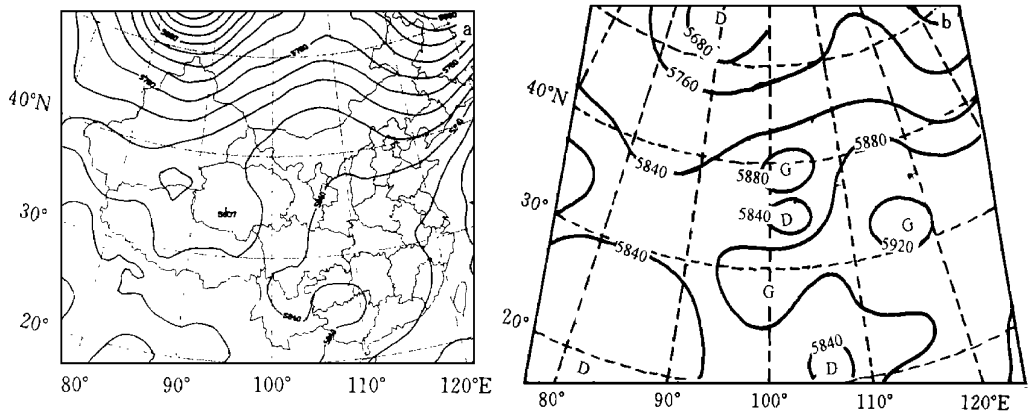


图 1 模式模拟的 1994 年 8 月 17 日 20 时 500 hPa 高度场(gpm)及 500 hPa 实况天气图

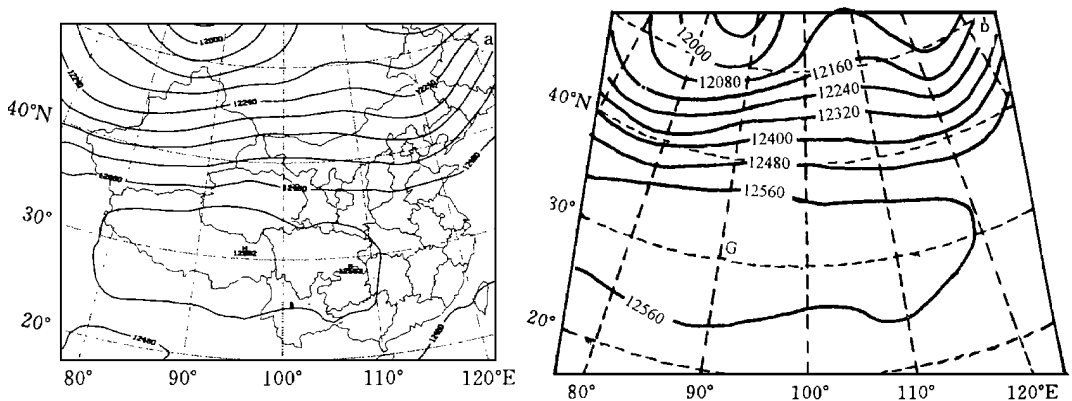


图 2 模式模拟的 1994 年 8 月 17 日 20 时 200 hPa 高度场(gpm)及 200 hPa 实况天气图

2.2 空气质量模式

空气质量模式采用一个包括传输、扩散、化学转化、干湿沉降过程的三维欧拉型模式, 该模式是由 NCAR 建立的一个较为全面的区域酸沉降模式。模式采用的方程为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \cdot VC + \nabla \cdot (K_e \nabla C) + P_{\text{chem}} - L_{\text{chem}} + E + \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{\text{clouds}} + \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{\text{dry}} \quad (15)$$

方程中 C 为化学物种体积混合比, V 是模式区域内每个格点上的三维风速矢量, K_e 是湍流扩散系数, P_{chem} 和 L_{chem} 是化学物种由于化学反应所导致的生成率和减少率, E 是排放率; $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{\text{clouds}}$ 是云对浓度变化的影响, 其中包括液相化学反应和湿清除; $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{\text{dry}}$ 是干沉降对浓度的影响。

2. 2. 1 输送过程

中尺度气象模式 MM5 提供逐时水平风场、温度场、水汽混合比、两维逐时的地表温度、气压和降水资料作为本模式的气象背景场。传输方程为

$$\begin{aligned} \frac{\partial C^*}{\partial t} = & -m^2 \left\{ \frac{\partial C^* / m}{\partial x} + \frac{\partial C^* / m}{\partial y} \right\} \\ & - \frac{\partial \sigma C}{\partial \sigma} + \left(\frac{g}{p^*} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \sigma} \left\{ \rho^2 K_z \left[\frac{\partial C^*}{\partial \sigma} \right] \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

方程中 m 为地图投影因子, g 是重力加速度, ρ 是空气密度, K_z 和 K_h 是垂直和水平的湍流扩散系数。垂直速度 σ 由 σ 坐标中的质量连续方程解出

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -m^2 \left\{ \frac{\partial p^* / m}{\partial x} + \frac{\partial p^* / m}{\partial y} \right\} - \frac{\partial p^* \sigma}{\partial \sigma} - \frac{2wp^*}{R_e} \quad (17)$$

方程的最后一项包括垂直速度 w 和地球半径 R_e , 该项和其它项相比较小, 通常予以忽略。

2. 2. 2 气相化学模式

气相化学反应模型考虑了 36 个物种的 77 个气相化学反应方程。其中 24 个物种参与输送过程, 11 个快速反应的物种用稳态近似来处理。模式中采用的化学反应速率常数都对不同高度的温度和密度作了校正, 见表 1。

表 1 模式中的气相化学反应机理

	K298*	E/R*
1 NO ₂ + hv(+ O ₂)	O ₃ + NO	
2 O ₃ + hv	O ₁ D+ O ₂	
3 HONO+ hv	HO+ NO	
4 NO ₃ + hv	0.3 NO+ 0.7NO ₂ + 0.7O ₃	
5 H ₂ O ₂ + hv	HO+ HO	
6 HCHO+ hv	H ₂ + CO	
7 HCHO+ hv	HO ₂ + HO ₂ + CO	
8 ALD+ hv	M O ₂ + HO ₂ + CO	
9 OP+ hv	HCHO+ HO ₂ + HO	
10 OP+ hv	ALD+ HO ₂ + HO	

续表

		K298*	E/R*
11	PAA+ hv	M O ₂ + CO ₂ + HO	
12	O ¹ D+ M	O ₃	4. 290E+ 04
13	O ¹ D+ H ₂ O	HO+ HO	3. 250E+ 05
14	O ₃ + NO	NO ₂ + O ₂	2. 660E+ 01 1. 370E+ 03
15	O ₃ + HO	HO ₂ + O ₂	1. 010E+ 02 9. 400E+ 02
16	O ₃ + HO ₂	HO+ 2. 0O ₂	2. 960E+ 00 5. 800E+ 02
17	HO ₂ + NO	NO ₂ + HO	1. 230E+ 04 - 2. 400E+ 02
18	HO ₂ + NO ₂	HNO ₄	1. 460E+ 03 - 6. 900E+ 02
19	HNO ₄	HO ₂ + NO ₂	3. 180E+ 00 9. 900E+ 03
20	HO ₂ + HO ₂	H ₂ O ₂ + O ₂	4. 450E+ 03 - 7. 730E+ 02
21	HO ₂ + HO ₂ + H ₂ O	H ₂ O ₂ + H ₂ O	2. 460E- 01 - 2. 978E+ 03
22	H ₂ O ₂ + HO	HO ₂ + H ₂ O	2. 510E+ 03 1. 870E+ 02
23	NO+ HO	HONO	7. 090E+ 03
24	NO+ NO+ O ₂	NO ₂ + NO ₂	7. 280E- 10 - 5. 300E+ 02
25	O ₃ + NO ₂	NO ₃ + O ₂	4. 730E- 02 2. 450E+ 03
26	NO ₃ + NO	2. 0NO ₂	2. 960E+ 04
27	NO ₃ + NO ₂	NO+ NO ₂ + O ₂	5. 910E- 01 1. 230E+ 03
28	NO ₃ + NO ₂	N ₂ O ₅	1. 770E+ 03 6. 001E+ 01
29	N ₂ O ₅	NO ₃ + NO ₂	3. 120E+ 00 1. 084E+ 04
30	N ₂ O ₅ + H ₂ O	HNO ₃ + HNO ₃	0. 000E+ 00
31	HO+ NO ₂	HNO ₃	1. 630E+ 04
32	HO+ HNO ₃	NO ₃ + H ₂ O	1. 920E+ 02
33	HO+ SO ₂	SULF+ HO ₂	1. 600E+ 03
34	CO+ HO	HO ₂ + CO ₂	3. 550E+ 02
35	CH ₄ + HO	M O ₂ + H ₂ O	1. 180E+ 01 1. 710E+ 03
36	ETH+ HO	HCP+ H ₂ O	3. 990E+ 02 1. 260E+ 03
37	HC+ HO	HCP+ H ₂ O	3. 840E+ 03 5. 600E+ 02
38	OL ₂ + HO	OL ₂ P	1. 180E+ 04 - 8. 390E+ 00
39	OL ₃ + HO	OL ₃ P	4. 290E+ 04 - 1. 330E+ 01
40	OL ₄ + HO	OL ₄ P	1. 030E+ 05 - 5. 420E+ 02
41	TOL+ HO	2. 0HCP	9. 470E+ 03 - 8. 100E+ 02
42	XYL+ HO	2. 0HCP	3. 550E+ 04
43	HCHO+ HO	HO ₂ + CO+ H ₂ O	1. 480E+ 04
44	ALD+ HO	ACO ₃ + H ₂ O	2. 360E+ 04 - 2. 600E+ 02
45	HCHO+ NO ₃	HO ₂ + HNO ₃ + CO	9. 310E- 01
46	ALD+ NO ₃	CO ₃ + HNO ₃	3. 700E+ 00
47	ACO ₃ + NO ₂	PAN	8. 870E+ 03
48	PAN	ACO ₃ + NO ₂	2. 520E- 02 1. 333E+ 04

续表

			K298*	E/R†
49	MO ₂ + NO	HCHO+ HO ₂ + NO ₂	1.120E+ 04	- 1.800E+ 02
50	HCP+ NO	ALD+ HO ₂ + NO ₂	1.030E+ 04	- 1.800E+ 02
51	HCP+ NO	ONIT	8.280E+ 02	- 1.800E+ 02
52	OL ₂ P+ NO	2.0HCHO+ HO ₂ + NO ₂	1.120E+ 04	- 1.800E+ 02
53	OL ₃ P+ NO	2.0ALD+ 2.0HCHO	5.390E+ 03	- 1.800E+ 02
54	OL ₃ P+ NO	2.0HO ₂ + 2.0NO ₂	5.390E+ 03	- 1.800E+ 02
55	OL ₃ P+ NO	ONIT	4.290E+ 02	- 1.800E+ 02
56	OL ₄ P+ NO	HO ₂ + 2.0ALD+ NO ₂	1.030E+ 04	- 1.800E+ 02
57	OL ₄ P+ NO	ONIT	8.280E+ 02	- 1.800E+ 02
58	ACO ₃ + NO	MO ₂ + NO ₂	1.420E+ 04	
59	HO ₂ + MO ₂	OP	2.220E+ 03	
60	HO ₂ + HCP	OP	2.220E+ 03	
61	HO ₂ + OL ₂ P	OP	2.220E+ 03	
62	HO ₂ + OL ₃ P	OP	2.220E+ 03	
63	HO ₂ + OL ₄ P	OP	2.220E+ 03	
64	HO ₂ + ACO ₃	PAA+ O ₂	2.220E+ 03	
65	ACO ₃ + MO ₂	HCHO+ MO ₂ + HO ₂	2.220E+ 03	
66	ACO ₃ + ACO ₃	2.0MO ₂ + 2.0CO ₂	2.220E+ 03	
67	OL ₂ + O ₃	HCHO+ CR1	2.660E- 03	2.560E+ 03
68	OL ₃ + O ₃	HCHO+ CR2	8.130E- 03	2.100E+ 03
69	OL ₃ + O ₃	ALD+ CR1	8.130E- 03	2.100E+ 03
70	OL ₄ + O ₃	ALD+ CR2	2.960E- 01	1.060E+ 03
71	CR1	0.4CRE1+ 0.42CO+ 0.12HO ₂	5.000E+ 07	
72	CR2	1.2CRE2+ 0.36CH ₄ + 0.72CO	5.000E+ 07	
73	CR2	HO ₂ + 0.57HO+ 0.15HCHO	5.000E+ 07	
74	CR2	1.3MO ₂	5.000E+ 07	
75	CRE1+ NO	HCHO+ NO ₂	1.030E+ 04	- 1.800E+ 02
76	CRE1+ H ₂ O	ORA1+ H ₂ O	5.910E- 01	
77	CRE1+ 3O ₂	SULF+ HCHO	1.030E+ 04	
78	CRE2+ NO	ALD+ NO ₂	1.030E+ 04	- 1.800E+ 02
79	CRE2+ H ₂ O	ORA2+ H ₂ O	5.910E- 01	
80	CRE2+ SO ₂	SULF+ ALD	1.030E+ 04	

* 单位: 一级反应, min⁻¹; 二级反应, ppm⁻¹min⁻¹;三级反应, ppm⁻²min⁻¹; 气压, 1 atm; 温度, 25 °C† 活化能除以气体常数 k

气相化学反应方程中包含 11 个光解方程。众所周知对流层中的一些气相反应通常是由光解反应所诱发的, 而光化学反应至关重要是光解速率的确定。本模式采用的光解速率引自 Chang, et al^[9]。

2.2.3 源排放

考虑了 15 种物质的源排放, 中国大陆地区 NO_x 与 SO_2 的排放数据是在白乃彬等^[16] 1992 年排放量的基础上, 依据国内测定的排放因子和国家、部门及各省市统计年鉴公布的排放数据, 在 $1^\circ \times 1^\circ$ 网格精度上估算了 1994 年中国大陆 SO_2 和 NO_x 的排放分布。中国以外其它区域的源排放是在 Kato, et al^[17] 估算的 $1^\circ \times 1^\circ$ 网格排放率的基础上, 依据同样的方法进行估计, 图 3 给出 $10 \sim 60^\circ \text{N}$, $60 \sim 140^\circ \text{E}$ 范围内的 NO_x $1^\circ \times 1^\circ$ 精度排放分布图。除 SO_2 和 NO_x 以外, 其它 13 种物质的源排放量, 依据各地区 NO_x 与其它排放物质之间不同排放比率而求得。

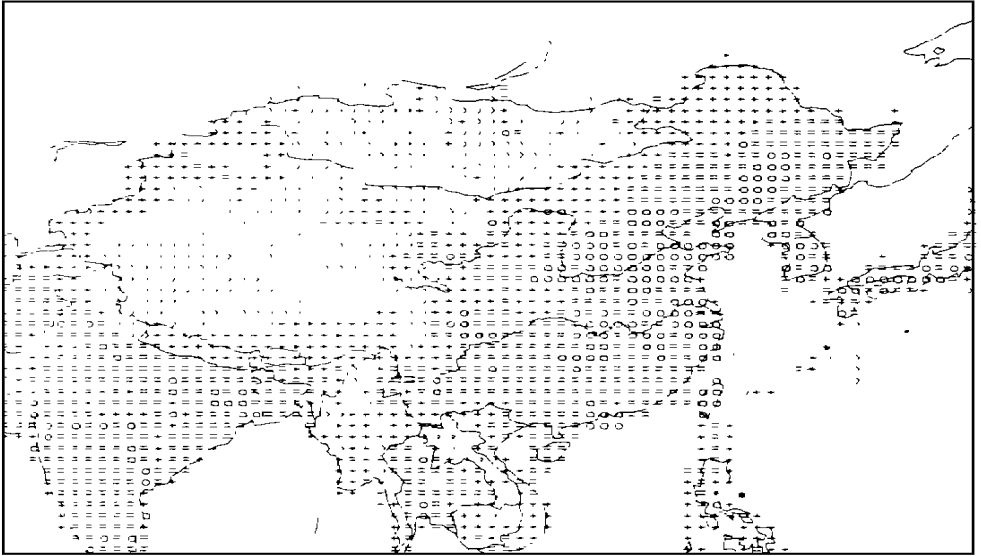


图 3 1994 年 NO_x 源排放分布

(* : $> 0.1 \text{ Tg N/Y}$ o : $> 0.01 \text{ Tg N/Y}$ = : $> 0.001 \text{ Tg N/Y}$
+ : $> 0.0001 \text{ Tg N/Y}$ > : $> 0.0 \text{ Tg N/Y}$)

2.2.4 边界条件和初始条件

把清洁大气中各物种的背景浓度定为模式的边值和初值, 水平网格各物种浓度均匀一致, 垂直方向部分物种浓度分布按指数递减: $c = c_0 e^{-z/z_0}$, c_0 为初始地面浓度, z_0 为标高。然后采用实际的气象数据代到模式中模拟一段时间, 使化学物种基本达到稳定, 此时的模拟结果才能确定为模式的初值。

3 模拟结果及分析

利用上述模式对中国大陆大气对流层臭氧及其前体物质的分布、演变及输送机制进行三维数值模拟。选取 1994 年 8 月 16 ~ 18 日作为夏季代表, 在此期间南亚高压最强, 而南亚夏季高压被认为是造成青藏高原地区大气对流层臭氧特殊分布的控制因子之一。冬季选取 1995 年 1 月 7 ~ 9 日, 在此期间天气晴好, 对冬夏不同时期中国大陆大气对流层臭

氧及其前体物质的分布及输送机制提供很好的对比。为了检验模式的模拟能力, 将模拟结果与实测值进行比较。表 2 给出 1994 年 8 月份龙凤山区域站(44°44' N, 127°36' E, 海拔 325 m), 临安区域站(30°25' N, 119°44' E, 海拔 132 m) 和瓦里关山大气本底站(36°17' N, 100°54' E, 海拔 3810 m) 地面臭氧月平均浓度实测值^[18]与数值模拟 8 月 17 日日平均浓度。同样, 表 3 给出 1995 年 1 月份 3 站月平均浓度实测值与模拟 1 月 8 日日平均浓度。由表 3 可见模拟臭氧浓度除了临安站 1 月份与实测值相比偏大之外, 其余各站模拟值与实测值吻合较好。表明空气质量模式具有较强的模拟能力, 能够较真实地反映臭氧的变化规律。临安 1 月份臭氧浓度这种差别可能与日平均及月平均不同有关。其他原因尚不清楚, 需进一步研究。

表 2 1994 年 8 月份 3 站月平均地面臭氧浓度实测值与 8 月 17 日日平均浓度模拟值

	龙凤山	临 安	瓦里关山
观测的 8 月份月平均地面臭氧浓度(ppbv)	37.30 ± 5.75	41.99 ± 5.49	54.76 ± 5.83
模拟的 8 月 17 日日平均地面臭氧浓度(ppbv)	44.72	43.60	47.95

表 3 1995 年 1 月份 3 站月平均地面臭氧浓度实测值与 1 月 8 日日平均浓度模拟值

	龙凤山	临 安	瓦里关山
观测的 1 月份月平均地面臭氧浓度(ppbv)	27.22 ± 3.32	35.19 ± 9.35	43.53 ± 2.95
模拟的 1 月 8 日日平均地面臭氧浓度(ppbv)	36.62	56.62	44.61

臭氧的光化学形成与太阳辐射有关, 因此选取 下午 14 时为代表反映净的光化学生成。

3.1 模式最低层 NO_x 浓度的水平分布

NO_x 在对流层大气化学转化过程中扮演着非常重要的角色, 参与许多复杂的化学反应。其中 NO 在大气中很快发生氧化反应变成 NO₂。因此 NO₂ 的变化基本反映 NO_x 的变化规律, 它的化学转化收支关系为

$$\begin{aligned}
 P_c[\text{NO}_2] = & R_{29}[\text{N}_2\text{O}_5] + R_{48}[\text{PAN}] + [\text{NO}]\{R_{17}[\text{HO}_2] + 2R_{24}[\text{NO}][\text{O}_2] + \\
 & R_{14}[\text{O}_3]\} + R_{19}[\text{HNO}_4] + [\text{NO}]\{R_{52}[\text{OL}_2\text{P}] + R_{54}[\text{OL}_3\text{P}] + \\
 & R_{56}[\text{OL}_4\text{P}] + R_{50}[\text{HCP}] + R_{58}[\text{ACO}_3] + R_{49}[\text{MO}_2]\} + [\text{NO}_3]\{R_4 + \\
 & 2R_{26}[\text{NO}] + R_{27}[\text{NO}_2]\} + R_{75}[\text{NO}]\{[\text{CRE1}] + [\text{CRE2}]\} \quad (18)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 L_i[\text{NO}_2] = & [\text{NO}_2]\{R_1 + R_{27}[\text{NO}_3] + R_{28}[\text{NO}_3] + R_{31}[\text{HO}] + R_{25}[\text{O}_3] \\
 & + R_{47}[\text{ACO}_3] + R_{18}[\text{HO}_2]\} \quad (19)
 \end{aligned}$$

白天 NO₂ 主要是 O₃ 和 HO₂ 对 NO 的氧化转化而来。随着太阳辐射的加强, 白天 O₃ 浓度升高, NO₂ 浓度下降。

图 4a 和 4b 分别为 1994 年 8 月 17 日 14 时和 1995 年 1 月 8 日 14 时模式最低层 NO_x 的水平浓度分布。浓度分布的大值主要位于四川盆地、华东、华北、两湖及珠江三角洲地

区。除青藏高原及新疆以外,大部分地区 NO_x 的浓度都超过 2 ppbv。结合图 3 发现无论冬夏,地面 NO_x 的浓度分布与其源排放分布基本一致,说明低层 NO_x 浓度主要依赖于局地源大小,换句话说就是人为活动是决定地面 NO_x 浓度分布的主要因子。值得注意的是在整个模式域上冬季低层 NO_x 浓度比夏季高。造成这种分布的原因是多方面的,但最主要的原因是冬季太阳辐射减弱,光化学反应减缓,与此同时, NO_x 寿命变长所致。

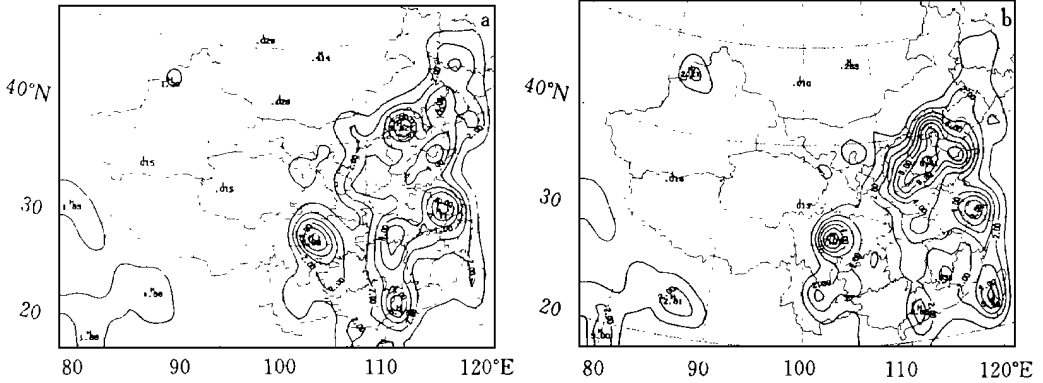


图 4 模式模拟的最低层 NO_x 的水平浓度分布

(a. 1994 年 8 月 17 日 14 时; b. 1995 年 1 月 8 日 14 时。单位: ppbv)

3.2 模式最低层臭氧浓度的水平分布

对流层 O_3 是主要氧化剂,与对流层污染物的关系十分密切,它的产生和消耗的化学转化过程为:

$$P_c[\text{O}_3] = R_1[\text{NO}_2][\text{O}_2] + R_{12}[\text{O}^1\text{D}][\text{O}_2] + 0.7R_4[\text{NO}_3] \quad (20)$$

$$L_t[\text{O}_3] = R_2[\text{O}_3] + R_{14}[\text{NO}][\text{O}_3] + R_{31}[\text{HO}] + R_{15}[\text{HO}][\text{O}_3] + \\ R_{16}[\text{HO}_2][\text{O}_3] + R_{25}[\text{NO}_2][\text{O}_3] + \{R_{67}[\text{OL}_2] + R_{68}[\text{OL}_3] + \\ R_{69}[\text{OL}_3] + R_{70}[\text{OL}_4]\}[\text{O}_3] \quad (21)$$

图 5a 和 5b 分别为 1994 年 8 月 17 日 14 时和 1995 年 1 月 8 日 14 时模式最低层臭氧的水平浓度分布。由图 5 可见,冬季和夏季臭氧分布存在很大的差异。夏季,臭氧分布大值位于四川盆地、湖南、华东、华北及甘肃兰州地区,其中四川盆地 O_3 浓度最大,白天最大值可以达到 103 ppbv。青藏高原地区,白天维持在 40 ppbv—50 ppbv 左右,这跟 1994 年 8 月份瓦里关观测的地面平均 O_3 浓度 54.76 ± 5.83 ppbv 非常接近。比较图 4a 和 5a 可以看出 O_3 浓度的分布与地面 NO_x 浓度分布具有相似的特征,中国东部地区比西部高。表明人为活动不但是决定地面 NO_x 浓度分布的主要因子,而且也是决定地面 O_3 分布的主要因子。

值得注意的是除四川盆地以外,地面 NO_x 大值中心并不完全与地面 O_3 高浓度中心相匹配(比较图 4a 和图 5a)。辽宁地区 NO_x 浓度相对于华北要小,但地面 O_3 浓度大值却偏于辽宁省;珠江三角洲地区 NO_x 浓度比两湖地区高,但 O_3 浓度的大值位于湖南;甘肃

兰州地区 NO_x 浓度相对华东、华北要小很多, 却形成地面 O_3 浓度的大值中心, 而且中心值跟华东及京津塘地区中心值相当。表明臭氧的生成虽然受 NO_x 控制, 但与 NO_x 之间存在一种非线性关系。造成这种非线性关系的根本原因在于: 高浓度的 NO_x 使 HO 与 NO_2 发生反应, 使 OH 浓度降低, 从而抑制 HO_2 的生成, 导致臭氧生成下降。

冬季, 如图 4b 和 5b, 地面 O_3 分布发生明显变化, 大值中心南移。华东、华中部分地区、西南和华南地区浓度较高; 而华北及东北地区 O_3 浓度很低; 青藏高原地区及其以北的广大区域均维持在 $40 \sim 48$ ppb 之间。

结合模式低层 NO_x 水平分布(图 4b), 30°N 以南, 臭氧浓度的大值中心与地面 NO_x 大值中心相对应; 而 30°N 以北, 尽管地面 NO_x 浓度很大, 但地面臭氧浓度却很小。表明 30°N 以南, 局地光化学作用对地面 O_3 生成仍然存在较强的影响; 而 30°N 以北的中高纬地区, 冬季气温偏低, 污染物质寿命变长, 在地面源不变的情况下, NO_x 浓度会不断积累, 形成地面较高的 NO_x 浓度。同时, 一方面日照时间变短, 辐射强度减弱, O_3 光化学生成率较低; 另一方面, 高浓度的 NO_x 与 O_3 反应生成 NO_3 和 N_2O_5 , 从而消耗臭氧。其共同作用的结果, 可能是造成这一地区臭氧浓度偏低的主要原因。

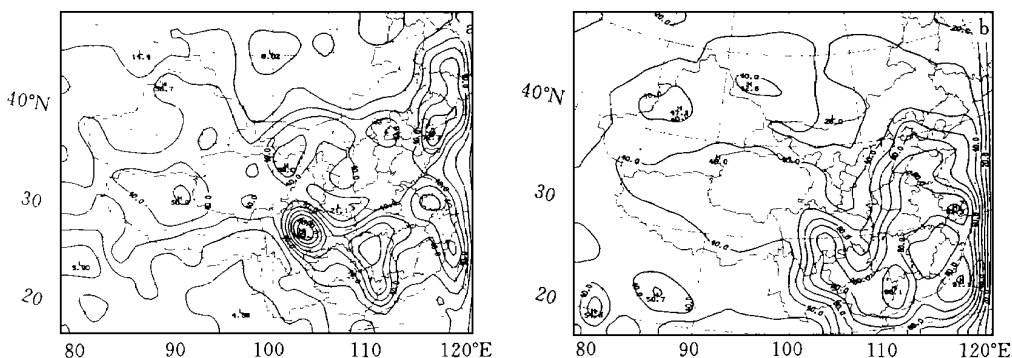


图 5 模式模拟的最低层臭氧的水平浓度分布
(a. 1994年8月17日14时; b. 1995年1月8日14时。单位: ppbv)

3.3 对流层臭氧浓度分布与流场之间的关系

图 6a 为非静力中尺度气象模式 MM5 模拟的 1994 年 8 月 17 日 14 时 500 hPa 等压面上水平流线分布。500 hPa 高空, 40°N 以北为西风气流, 40°N 以南中国东部及中部区域由于受副热带高压及其西伸脊控制, 存在大型反气旋环流。高原南部为季风环流, 而高原主体上空是西风带气流、季风气流、副热带高压共同作用形成的辐合带; 200 hPa 高空, 如图 6b 所示, 高原以北为西风带气流, 高原上空存在非常强烈的反气旋中心, 中心位置与南亚高压中心相对应, 受其影响, 高原南侧为很强的东风气流。由此可以得出如下的结论: 夏季, 对流层中低层在副热带高压、季风环流和西风带气流的共同作用下, 四周向高原辐合; 而对流层中高层, 受反气旋环流作用, 高原主体呈现出较强的辐散气流。这种环流配制使得高原上空产生很强的上升气流, 而且一直持续到 100 hPa 以上, 如图 6c 所示。图中等值线为垂直速度 W , 200 hPa 达到最大值 (8.9 cm/s)。高原上空强盛的上升气流, 一方面把

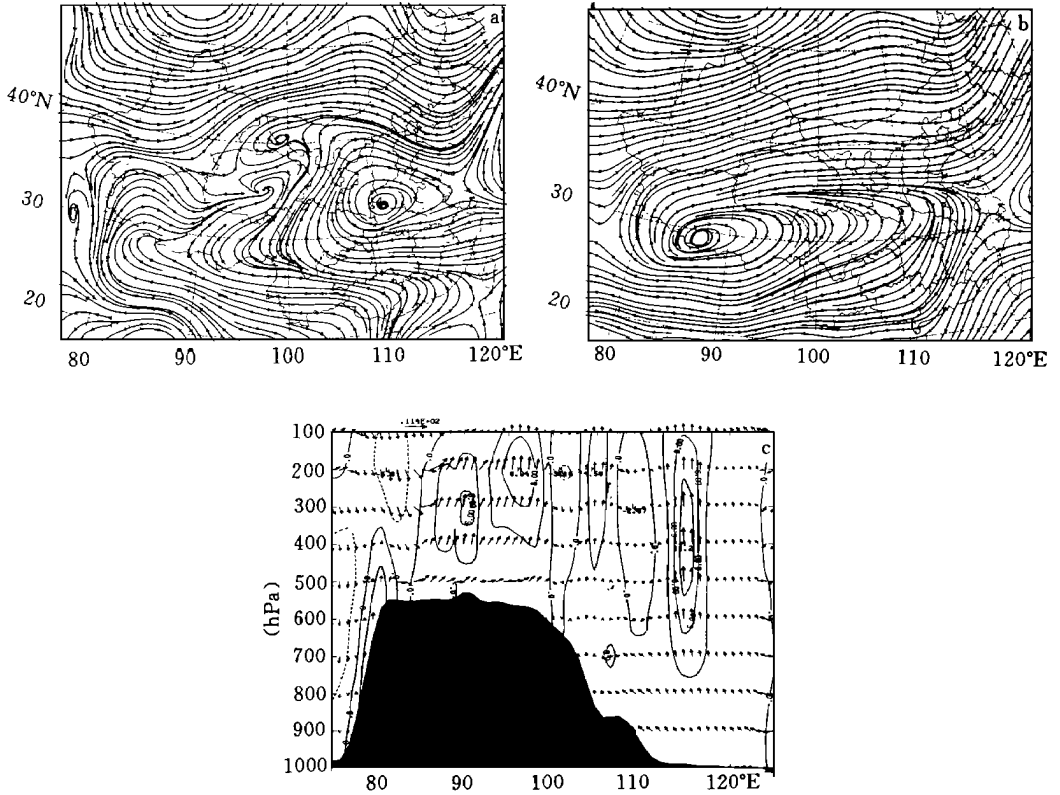


图6 模式模拟的1994年8月17日14时500 hPa和200 hPa等压面上流场形势及35°N纬向垂直环流
(a. 500 hPa 流场; b. 200hPa 流场; c. 35°N 纬向垂直环流。单位: cm/s)

地面的感热和潜热带到对流层上部,有利于南亚高压的维持,另一方面有利于周边辐合进高原的物质向对流层中上部的输送。

为了详细描述对流层臭氧浓度分布与流场之间的关系,图7a和7b分别给出1994年8月17日14时500 hPa和200 hPa等压面上臭氧水平浓度分布。比较图6a和7a可以看出 O_3 浓度的分布与气流的辐合辐散存在很好的对应关系。500 hPa高空,40°N以北的西风带中,槽前气流辐合,对应于 O_3 的高浓度中心,而脊区附近,臭氧浓度比较低;中国东部及中部地区处于反气旋环流控制之下,辐合区臭氧浓度较高,辐散区臭氧浓度较低;青藏高原上空气流辐合, O_3 浓度的大值中心与高原涡的位置完全匹配。正因为青藏高原地区中低空存在很强的辐合气流,使周边 O_3 向高原辐合,造成中低空高原上空 O_3 浓度比周围高。相反在200 hPa高空,南亚高压中心正位于高原上空,因此存在非常强烈的辐散气流,使高原上空 O_3 又向周边辐散。比较图6b和7b可以看出 O_3 浓度的低值中心与南亚高压中心基本吻合。图7c表明高原高空的这种低值范围在100 hPa变得更大,几乎覆盖整个西藏地区。

与夏季不同,冬季整个中国区域盛行西风气流,如图8a和8b所示,中国北部流线密集,表明存在西风急流;高原西南侧处于南支槽槽前,以西南风为主,北侧受北支槽影响,

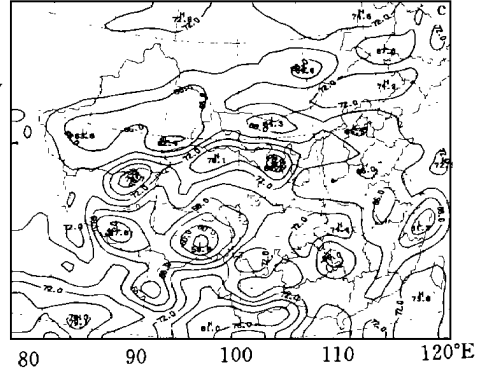
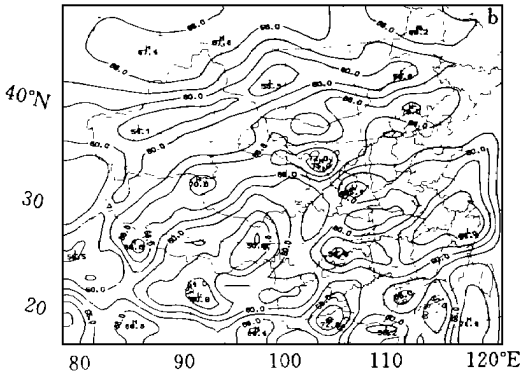
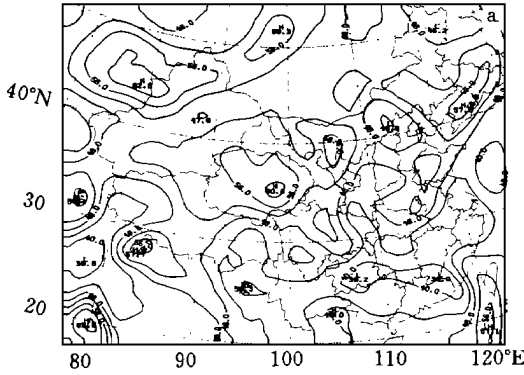


图 7 模式模拟的 1994 年 8 月 17 日 14 时 500 hPa, 200 hPa 和 100 hPa 等压面上臭氧的水平浓度分布 (a. 500 hPa; b. 200 hPa; c. 100 hPa, 单位: ppbv)

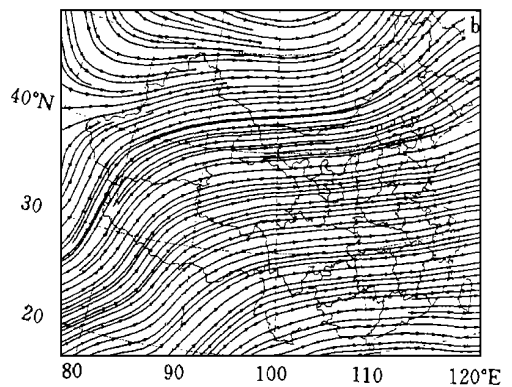
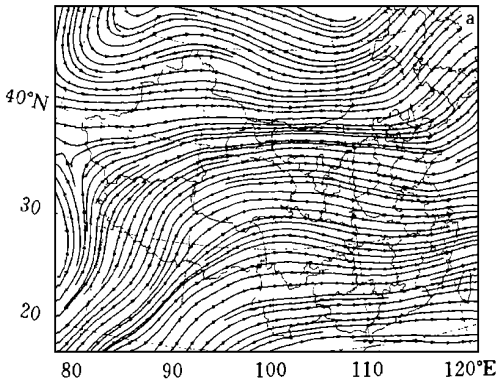


图 8 模式模拟的 1995 年 1 月 8 日 14 时 500 hPa 和 200 hPa 等压面上流场形势 (a. 500 hPa; b. 200 hPa)

基本上以西风为主。高原主体 500 hPa 高空流线相对稀疏,表明高原上有显著的摩擦作用,使爬山气流风速减弱,气流辐散,从而导致高原大部分地区由下沉气流控制,正如图 9 所示。图 10a 和图 10b 分别给出 1991 年 1 月 8 日 14 时 500 hPa 和 200 hPa 高空 O₃ 浓度

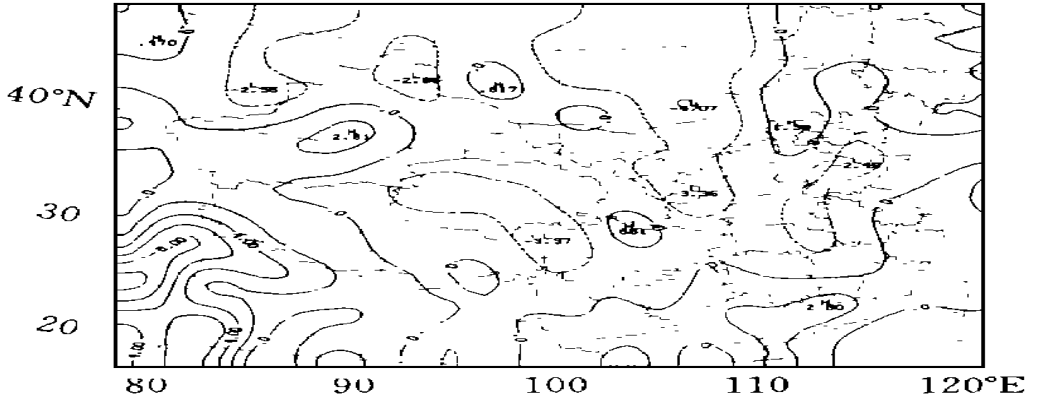


图9 模式模拟的1995年1月8日14时500 hPa等压面上垂直速度的水平分布
(图中实线表示上升,虚线表示下降。单位: cm/s)

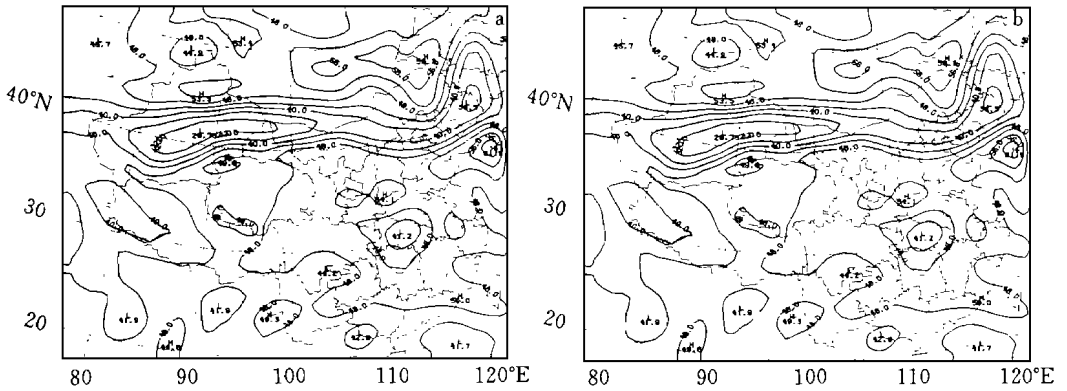


图10 模式模拟的1995年1月8日14时500 hPa和200 hPa等压面上臭氧的水平浓度分布
(a. 500 hPa; b. 200 hPa。单位: ppbv)

的水平分布。可以看出,随着高度的增加,臭氧浓度在逐渐增加。表明在对流层中高层,存在着指向下方的臭氧通量。同时在水平方向上,200 hPa高空,存在很强的西风急流,与此相对应, O_3 浓度呈带状分布,急流区臭氧浓度偏低,而急流两侧 O_3 浓度偏高。表明对流层中高层 O_3 的分布与平流输送关系十分密切。纬圈方向物质交换频繁,臭氧分布表征大尺度全球性特征。

4 结论

1) 地面 NO_x 浓度分布与其相应的排放源之间存在很好的一致性。表明无论冬季还是夏季地面 NO_x 浓度分布与地面排放源关系甚大。

2) 夏季,地面 O_3 浓度的分布与其前体物质(NO_x)浓度分布基本相似,说明人类活动和光化过程不但是决定 NO_x 分布的主要因子,同时也是决定地面臭氧的主要因子。冬季,地面臭氧浓度分布发生明显变化,大值中心移到 $30^\circ N$ 以南。局地光化学作用在 $30^\circ N$ 以

南仍然存在较强的影响。

3) 夏季, 青藏高原中低空存在很强的辐合气流, 使周边臭氧向高原辐合, 造成中低空高原上空臭氧浓度比周围高; 而高原高空, 受南亚高压控制存在很强的反气旋环流, 臭氧由高原向周边辐散, 从而又使整个西藏地区臭氧浓度比周围低。同时夏季这种独特的环流形势有利于青藏高原维持稳定的上升气流, 这种较强的上升气流将低层低浓度的臭氧向对流层中上部输送, 从而稀释了对流层上部的臭氧浓度, 这可能是造成青藏高原对流层上部臭氧浓度比周围低的又一原因。而冬季, 青藏高原受西风带气流控制, 纬圈方向物质交换频繁, 臭氧分布表征大尺度全球性特征。

4) 冬季, 西风急流位于中国北部, 急流区臭氧浓度偏低, 而急流两侧臭氧浓度偏高。对流层中高层臭氧的分布与平流输送关系十分密切。

致谢: 美国 NCAR 的 Dr. Ying-Hua Kuo 提供了 MM5 模式, 周秀骥院士、Dr. Julius S. Chang、陈隆勋教授对本工作给予的支持和帮助, 在此一并表示感谢。

参考文献

- 1 Levy, H. Normal atmosphere: large radical and formaldehyde concentrations predicted. *Science*, 1971, 173: 141 ~ 143
- 2 Weinstock B, Niki H. The carbon-monoxide balance in nature. *Science*, 1972, 176: 290 ~ 292
- 3 Fishman J, Solomon S and Crutzen P J. Observations and theoretical evidence in support of a significant in-situ photochemical source of tropospheric ozone. *Tellus*, 1979, 31: 432 ~ 446
- 4 Cox R A, Eggleton A E J, Derwent R G, et al. Long-rang transport of photochemical ozone in northwestern Europe. *Nature*, 1975, 255: 118 ~ 121
- 5 National Academy of Sciences. Ozone and other photochemical oxidants report. Washington, D. C., 1977
- 6 Heck W W, Taylor O C, Adams R, et al. Assessment of rop loss form ozone. *J Air Pollut Control Assoc*, 1982, 32: 353 ~ 356
- 7 Lamb R G A. Regional scale(1000 m) model of photochemical air pollution, I. theoretical foundation. Research Triangle Park, NC: U S Environ Prot Agency, 1983. Rep. EPA-600/13-83-025
- 8 Liu M K, Morris R E and Killus J P. Development of a regional oxidant novel and application to the northwestern United States. *Atmos Environ*, 1984, 18: 1145 ~ 1161
- 9 Chang J S, Brost R A. A three dimensional Eulerian acid deposition model: physical concepts and formulation. *J Geophys Res*, 1987, 92: 14681 ~ 14700
- 10 McKeen S A, Hise E Y, Trainer M, et al. A regional model study of the ozone budget in the eastern United States. *J Geophys Res*, 1991, 96(D6): 10809 ~ 10845
- 11 McKeen S A, Hise E Y and Liu S C. A study of the dependence of rural ozone precursors in the eastern United States. *J Geophys Res*, 1991, 96(D8): 15377 ~ 15394
- 12 Haagenson P L. NCAR Technical Note. 1994, NCAR/TN-392+ STR, 200pp
- 13 Zhang D-L and Anthes R A. A high-resolution model of the planetary boundary layer-sensitivity tests and comparisons with SESAME-79 data. *J Appl Meteor*, 1982, 21: 1594 ~ 1609
- 14 Hise E-Y, Anthes R A and Keyser D. Numerical simulation of frontogenesis in a moist atmosphere. *J Atmos Sci*, 1984, 41: 2581 ~ 2594
- 15 Grell G A, Dudhia J, Stauffer D R. A description of the Fifth-Generation Penn State / NCAR Mesoscale Model (MM5). NCAR Technical Note, 1994, NCAR /TN-398+ STR
- 16 白乃彬. 中国大陆 CO₂, SO₂ 和 NO_x 1°×1 网格排放估计. 中国地区大气 O₃ 变化及其对气候环境的影响(一), 北京: 气象出版社, 1996, 145 ~ 150

- 17 Kato N and Akimoto H. Anthropogenic emission of SO_2 and NO_x in Asia; Emission inventories. *Atmos Environ*, 1987, 26: 2997 ~ 3017
- 18 颜鹏, 李兴生, 罗超等. 中国清洁地区地面 O_3 , NO_x , SO_2 的分布特征. 见: 周秀骥主编. 中国地区大气 O_3 变化及其对气候环境的影响(一). 北京: 气象出版社, 1996. 145 ~ 150

A NUMERICAL STUDY OF THE VARIATIONS AND DISTRIBUTIONS OF TROPOSPHERIC OZONE AND ITS PRECURSORS OVER CHINA

Wang Xihong Li Xingsheng

(*Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing, 100081*)

Abstract

The mechanism of the distributions of tropospheric ozone and its precursors over China has been simulated by means of three-dimensional MM5 and chemical model in summer and winter time, 16 ~ 18 August 1994 and 7 ~ 9 January 1995, and the distribution of ozone over Tibetan Plateau in summer time is deeply discussed. The simulated results indicated that the distributions of surface ozone and NO_x have a good agreement with measured results, and human activities and photochemical reactions are the main factors controlling the surface ozone and NO_x concentration. In addition, higher ozone concentrations are coincided with the air convergence, and the lower are related to the air divergence. In summer, over Tibetan Plateau the strong flow convergence results in higher ozone concentrations in the lower troposphere; and the strong flow divergence results in lower ozone concentrations in the upper troposphere. In winter time ozone concentrations show large scale characteristics controlled by western flow, the ozone concentrations in jet area are lower than the other areas.

Key words: MM5, Air quality model, Tropospheric ozone.