

近地面 O_3 变化化学反应机理的数值研究*

杨 昕** 李兴生

(中国气象科学研究院, 北京 100081)

摘 要 利用中尺度气象模式(MM5)及区域化学模式(RADM)对中国地区近地面 O_3 变化化学反应机理进行了数值模拟研究。主要研究了近地面 O_3 变化与其主要前体物 NMHC (非甲烷烃)、 NO_x 、CO 等之间复杂相互作用关系。主要结论为: (1) 污染地区近地面 O_3 变化主要受光化学作用控制; 而清洁地区地面 O_3 变化主要受大气背景 O_3 浓度影响。(2) NMHC 和 NO_x 的变化对 HO_2 和 OH 自由基的影响是十分复杂的, O_3 的反馈作用对自由基的影响是不可忽视的。(3) 在高 NO_x 污染地区的地面上空可能出现高 O_3 污染。(4) 在 O_3 光化学反应机理中同样存在线性相关关系。

关键词 中国地区 近地面臭氧 化学反应机理 数值研究

1 引言

近十几年的观测表明, 中高纬度地区大气平流层 O_3 浓度逐渐减少, 对流层 O_3 浓度反而增加, 较清洁地区 O_3 浓度也有普遍增加的趋势。由于 O_3 在 $9.6 \mu m$ 大气窗区有一很强的红外吸收带, 因此对流层 O_3 浓度增加将导致“温室效应”的增强, 是引起气候变化的原因之一。另一方面, O_3 是一种易光解物质, 它光解所产生的 $O(^1D)$ 与 H_2O 反应是对流层 OH 自由基的主要来源, 而 OH 自由基又是对流层重要的氧化剂, 它的增加将导致大气氧化性能的改变。此外, O_3 本身也是一种化学活性气体, 它在许多大气污染物的转化中起着重要作用。 O_3 浓度的升高还将严重影响地表生态环境系统。

近地层污染物的光化学反应是对流层 O_3 的一个重要来源^[1,2]。低层大气是人为及自然排放的 NO_x 、NMHC、CO、 CH_4 等 O_3 前体物的主要空间, 且人为排放量随着工业及人类活动的增加呈逐年增加趋势^[3]。城市地区光化反应研究相对较多, 但远离城市的清洁地区的 O_3 变化机制到目前为止尚不清楚。考虑到近地层是对流层 O_3 的重要源与汇, 因此对近地面 O_3 变化机理的研究具有重要意义。

2 模式与初边值

本文模式计算分为两部分, 气象场由中尺度气象模式 MM5 提供, 化学场由区域化学模式 RADM 提供。模拟范围主要为中国大陆地区, 网格距为 $90 km \times 90 km$, 模式顶取在 50 hPa, 垂直方向分为 15 层, 其中 1~6 层在距地面 1 km 以下。气象模式的时

1997-12-17 收到, 1998-12-04 收到再改稿

* 国家自然科学基金资助项目 49392700

** 现在中国科学院大气物理研究所攻读博士学位

间步长为 270 秒, 化学模式中输送过程的时间步长取为 150 秒, 对化学物种采用变时间步长。

本模式地面源排放只考虑人为源, 不考虑自然源。 $\text{NO}_x(\text{NO}+\text{NO}_2)$ 、 SO_2 的源排放数据为实测的 $1^\circ \times 1^\circ$ 网格资料, 中国大陆地区的排放数据为白乃彬^[4]给出的 1992 年网格资料, 周边地区为 Kato 和 Akimoto^[5]1987 年网格资料。其他物质的源排放数据按同 NO_x 排放量成一定比例给出, 其中碳氢化合物参照欧洲及美国的比例^[6]给出, CO 根据 Berntsen 等^[3]的亚洲地区排放量给出。源排放量通过插值程序插到所需格点上, 放于模式的最低层, 并按各地区发展速度外推到模拟时段。

初始场参照 Brost 等人的工作^[6], 对部分物质的分布廓线进行了修正。为便于讨论, 等 σ 层上化学物质的初值均取一致。化学物质的边界值在模式计算中保持不变, 模式中不考虑平流层输送。

3 试验设计

本文选取夏季个例 (1994 年 8 月 15~17 日) 进行模拟分析, 选取个例的指导思想是模拟区域内无明显降水, 湿沉降少, 光化学反应起主要作用。化学模式中关键化学物质一般需要积分 2~3 天就能达到稳定^[2], 本文先将化学模式预积分 48 小时, 得到一稳定的初始场, 起始时刻为世界时 (UT) 00 时, 即北京时 08 点。

参考试验 (记为 R) 是将稳定的初始场再积分若干小时, 将各种物质在 UT 03~07 时 (北京时间 11:00~15:00) 时段内求取平均, 作为其他试验的参考量。

为分析 O_3 前体物的变化对 O_3 的影响, 本文为将 NMHC、 NO_x 及 CO 的源排放强度分别减少一倍, 而其他物质保持不变, 分别记为试验 NMHC/2、 $\text{NO}_x/2$ 及 $\text{CO}/2$, 积分若干时间, 求取平均, 与试验 R 的结果相比较。

为验证背景大气 O_3 状况对不同污染地区地面 O_3 的影响, 将原始初始场中大气边界层内 (模式下部 1~6 层) O_3 体积分数廓线保持不变, 而将边界层以上 O_3 体积分数廓线由原来 $50 \times 10^{-9} \sim 90 \times 10^{-9}$ 均变成 25×10^{-9} , 再从原始初始场开始连续积分, 与试验 R 的结果相比较进行分析, 记为试验 PROFILE。

为检验垂直扩散作用对局地 O_3 的影响, 设计试验 KZ: 将垂直扩散作用项去掉, 其他参数不变, 积分若干时间, 与试验 R 的结果相比较。

由于本文模拟时间较短, 水平输送作用的影响在此不做分析。

4 近地面 O_3 变化机理的数值试验结果分析

4.1 模式适用性与基本模拟结果

为验证模式模拟效果的适用性, 将浙江临安区域本底站 (海拔 130 m, 30.3°N , 119.73°E)、青海瓦里关大气本底站 (海拔 3810 m, 36.28°N , 100.8°E) 的 O_3 日变化的模拟与实测结果进行比较, 见图 1。可以看出临安的模拟结果同实测基本一致; 而瓦里关的模拟结果较实测值 (约 60×10^{-9}) 偏低约 10×10^{-9} , 但日变化幅度与实测基本相近, 基本上反映了瓦里关地区的 O_3 变化特征。表明模式模拟中国东、西部地区的 O_3

日变化规律基本上是成功的。

图 2 为模拟出的中午时段近地面 SO_2 与 NO_x 的关系图。由图 2a 可看出, SO_2/NO_x 体积分数比约为 2, 这与中国地区实测值 2.7 相近。从图 2b 可看出, 中午时段 O_3 与 NO_x 呈现典型非线性相关, 在 NO_x 大于 3×10^{-9} 时, O_3 不再随 NO_x 的增加而增加, 反而呈现下降趋势, 这与前人的研究结果是相一致的, 表明模式的适用性。

图 3 中 a、b 分别为试验 R 模拟出的近地面 NO_x 和 O_3 在 UT 03~07 时段内平均量分布图。由图 3a 可见长江三角洲、华北、东北、四川盆地、湘赣等地是重污染地区, 总体上 NO_x 污染重的地区 O_3 值也高, 但 O_3 与 NO_x 的间并不线性一致, 显示出 O_3 随 NO_x 的非线性变化。

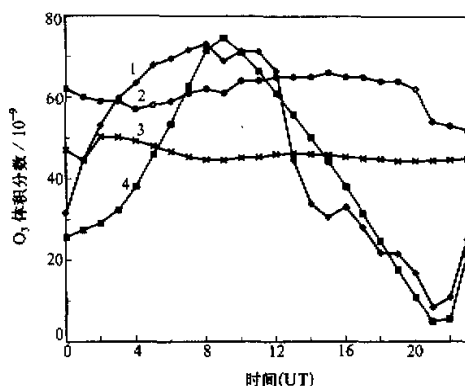


图 1 临安、瓦里关两站 1994 年 8 月 16 日 O_3 日变化的模拟与实测结果

1: 临安实测; 2: 瓦里关实测; 3: 瓦里关模拟;
4: 临安模拟

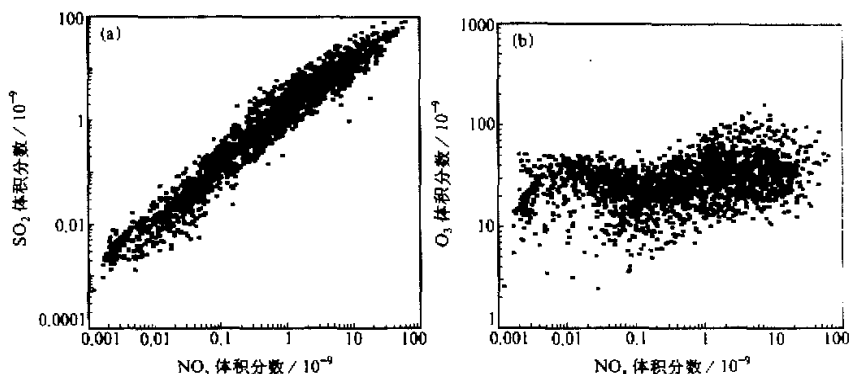


图 2 模拟区域内地面 SO_2 与 NO_x (a), O_3 与 NO_x (b) 关系图

模式模拟出的我国东部地区 $NMHC/NO_x$ (单位: $10^{-9} C/10^{-9}$, 其中 C 表示将 $NMHC$ 的体积分数折和成碳的体积分数) 大致在 6~30 之间, 平均值约为 15, 同美国东部所测的 7~15 的比值相近^[7,8], 我国临安站 8 月份实测^[9,10]比值为 8.16, 但龙凤山站的 8 月份的实测比值很高, 如果以龙凤山 1 月、4 月、7 月和 10 月实测值来计算, 平均值约等于 13, 与模拟值相近。这表明龙凤山站 8 月份的碳氢化合物的排放有其他异常源存在。模拟出的青藏高原地区 $NMHC/NO_x$ 比虽为高比值区 (约 100 左右), 但同瓦里关实测的 1000 以上的比值相比仍然较小, 这说明自然源排放的碳氢化合物在清洁

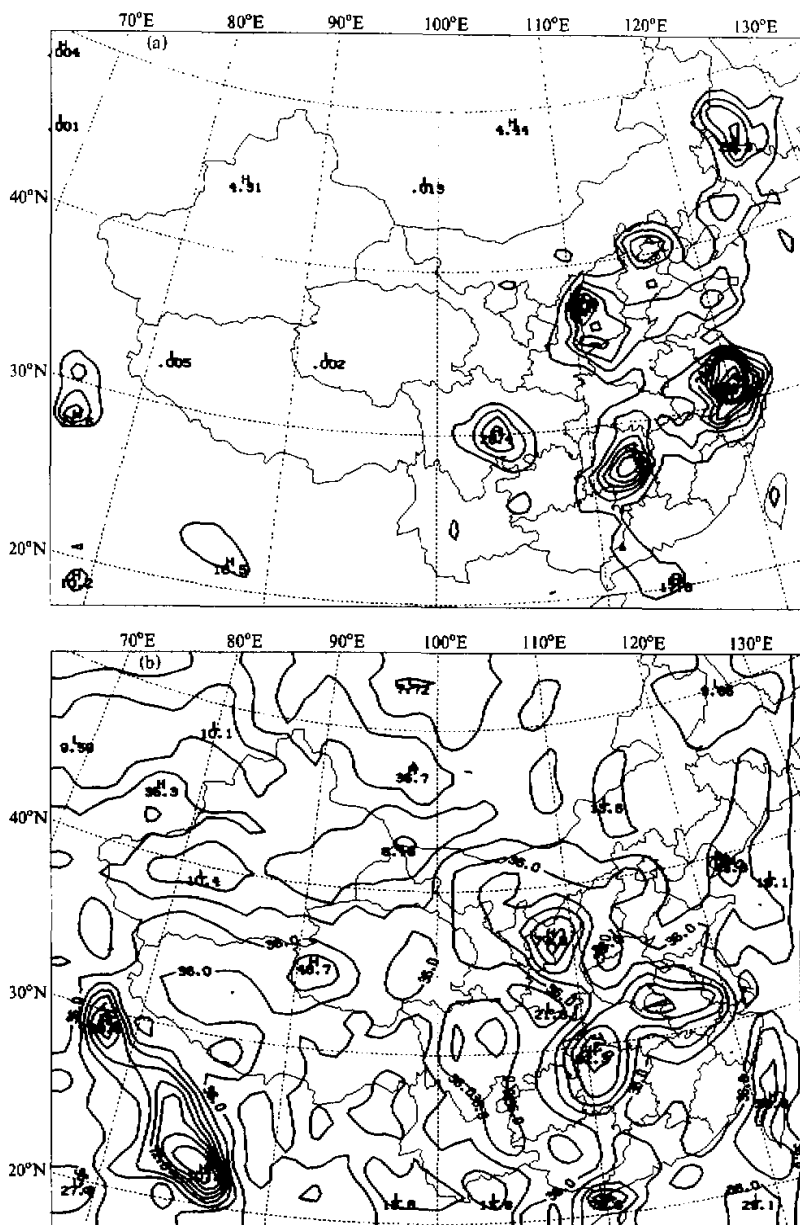


图3 模式模拟的地面 NO_x (a), O_3 (b) 在03~07时段(UT)内的平均量分布图

地区占总排放比例很大, 只考虑人为排放量忽略自然源则将产生较大误差。

按源排放比例系数计算出的源排放中 $NMHC/NO_x$ 比大约只有 4.9 左右, 而模式稳定后的比值要大大高于这一数值, 这说明 NO_x 一旦排放到大气中其消耗速率要高于 $NMHC$, 这与两者在大气中平均寿命的长短也是相符的。

图 2b 为模拟区域内的 O_3 与 NO_x 关系图, 从图中可以看出 O_3 随着 NO_x 呈现复杂的非线性关系。其一是在 NO_x 浓度小于 0.1×10^{-9} 时, O_3 总体上是在 50×10^{-9} 以下且随 NO_x 增加而减小, 这与 Lin 等^[11]的当 NO_x 浓度小于 80×10^{-12} 时 O_3 处于光化学消耗的结论相一致。罗超等人^[12]用箱模式对瓦里关地区大气 O_3 光化学反应进行模拟研究, 发现光化学反应导致 O_3 的净减少。当 NO_x 浓度小于 0.1×10^{-9} 时, 局地 O_3 变化受物理作用(如扩散、输送)影响相对重要一些, 至少对清洁地区 O_3 的短期波动变化应该主要从物理角度来分析其原因。当 NO_x 大于此值后 O_3 随着 NO_x 增加而增加, 当 NO_x 浓度达到 $3 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-9}$ 后, O_3 反而随 NO_x 增加呈现下降趋势。

O_3 与 NO_x 之间的非线性关系不仅影响 O_3 的水平分布且对 O_3 的垂直分布(特别是在边界层内)也产生影响。图 4 给出临安、瓦里关和龙凤山三站 O_3 和 NO_x 随高度(等 σ 层)的变化情况。从图可看出, NO_x 的高度变化是从近地面向上快速递减的, 到边界层顶已降到很低, 在模式第一层(约 35 m 处)临安和龙凤山的 NO_x 较高, 均在 10×10^{-9} 以上, 而在第二层(约 125 m 处)则降到 3×10^{-9} 左右, 对应 O_3 则在第二层达到极大值。显示出 O_3 污染和 NO_x 污染不在同一高度上, 在高 NO_x 污染地区的上空可能存在高 O_3 污染。而在瓦里关, 由于 NO_x 体积分数很小, O_3 的高度变化基本上体现了模式的初始背景状况。

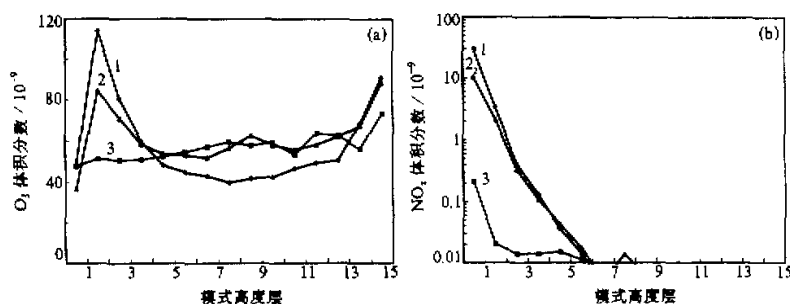
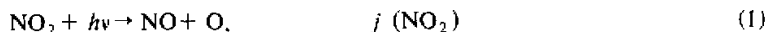


图4 临安、瓦里关和龙凤山三站 O_3 (a) 和 NO_x (b) 随等 σ 高度层的变化

1: 临安; 2: 龙凤山; 3: 瓦里关

图 5 为在 UT 06 时模拟区域内 O_3 与 NO_2/NO 的相关图。从中可以看出, O_3 与 NO_2/NO 基本上呈线性相关, 其线性比约为 15:1。这一线性关系可由 NO_2 与 NO 达到光化学稳定时的反应得到:



理论上证明, 当上述反应达到稳态时 NO_2 与 NO 浓度比值服从下列方程:

$$C(\text{NO}_2)/C(\text{NO}) = kC(\text{O}_3)/j(\text{NO}_2), \quad (4)$$

其中 $C(\text{NO}_2)$ 、 $C(\text{NO})$ 和 $C(\text{O}_3)$ 分别为 NO_2 、 NO 和 O_3 稳态体积分数。由此得到如下关系式:

$$C(\text{O}_3)/[C(\text{NO}_2)/C(\text{NO})] = j(\text{NO}_2)/k, \quad (5)$$

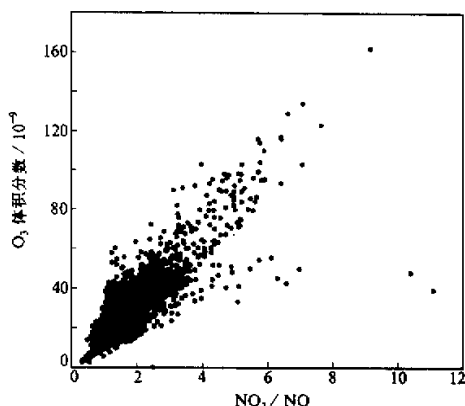
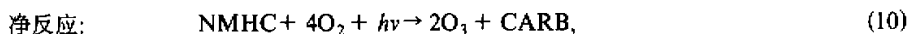
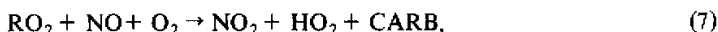


图5 模拟区域内 O_3 与 NO_2/NO 在 06 时(UT)的相关图

在光化学稳态时, 取 $j(\text{NO}_2)$ 为 $7.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, k 为 $4.45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} (10^{-9})^{-1}$ (298 K, 1 大气压), 则可以得到 $C(\text{O}_3)$ (单位: 10^{-9}) 同 $C(\text{NO}_2)/C(\text{NO})$ 比约为 17:1, 这与参考试验 R 中所得到的 15:1 的结果相近。因此可以用上述关系式来判定某一地区 O_3 是否处于光化学稳态, 并以此来检验 O_3 变化是受光化学还是受其他因素控制。然而在一些相对清洁地区测得的比值却远高于其理论值^[13,14], 是光化学稳定受到扰动还是其他原因仍不清楚。从图上也可发现其中某些格点值并不符合上述规律。

4.2 O_3 变化光化学反应机理

一般来讲, O_3 生成机理可以通过下列反应表达:



其中 OH 、 HO_2 自由基在反应中并不净消耗, 因此它实际上是一种催化生成 O_3 的反应。从上述反应可以看出当有一个 NMHC 消耗的同时将有两个 O_3 生成。但事实上 NO_x 、 OH 及 HO_2 等自由基的消耗强烈地依赖 NMHC、 NO_x 等物质浓度或其比值的变化。 O_3 生成随 NMHC、 NO_x 及 CO 等的变化呈现非线性关系^[11,15]。

本文给出了将三种物质的源排放强度分别减小为原来的 $1/2$ 后的 O_3 、 OH 及 HO_2 自由基的变化百分率与 NO_x 的对应关系图, 见图 6a~i。变化百分率计算公式 (以试验 $\text{NMHC}/2$ 为例) 为 $r = [\text{O}_3(\text{NMHC}/2) - \text{O}_3(R)] / \text{O}_3(R) \times 100\%$, 其他计算类似。

由图 6a 可看出, 随 NMHC 排放减小, 在 NO_x 小于 0.1×10^{-9} 时 O_3 减小量很小, 但当 NO_x 大于 1×10^{-9} 时, O_3 减小量开始明显增大, 表明 NMHC 对 O_3 生成的影响主要在污染区。从图 6b 可看出, HO_2 随 NMHC 排放减小呈减小趋势, 在 NO_x 小于 1×10^{-9} 时减小幅度很小, 而当 NO_x 大于此值时下降幅度明显增大。这主要是

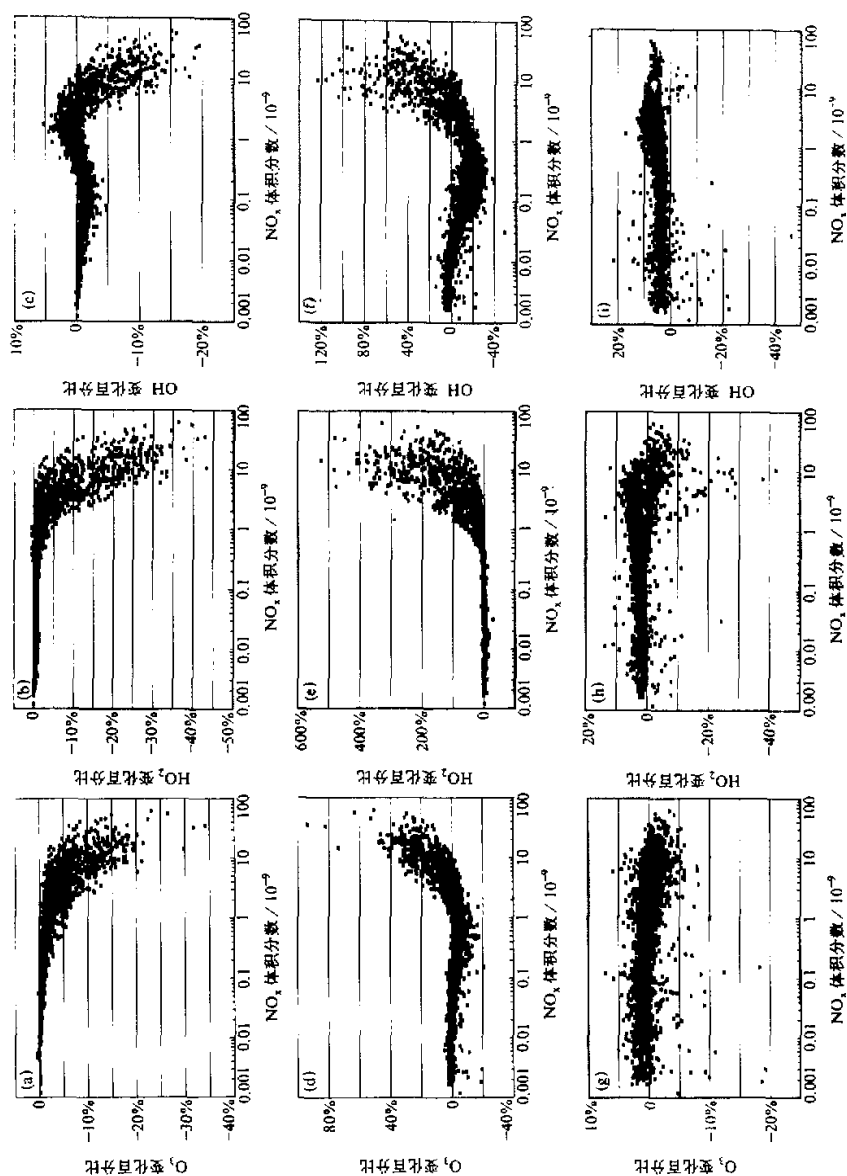


图6 源排放强度分别减小为原来的 $1/2$ 后 O_3 、 HO_2 及 OH 自由基的变化百分率与 NO_x 的对应关系
(a)~(c)、(d)~(f)、(g)~(i)分别对应 NMHC、 NO_x 和 CO 三物质的源排放强度分别减小后的结果

(6) ~ (7) 反应式因降低 NMHC 的排放从而降低 RO_2 、 HO_2 的生成, 而在 NMHC 体积分数较低时, HO_2 的生成则主要受 CO 和 CH_4 影响。

OH 自由基随 NMHC 排放减小所呈现出的变化要比 HO_2 自由基复杂, 见图 6c。在 NO_x 处于 $0.5 \times 10^{-9} \sim 3 \times 10^{-9}$ 时, OH 自由基体积分数随 NMHC 的排放减小呈一定的增加趋势, 这是由于 OH 与 NMHC 反应 [(6) 式] 因 NMHC 排放减小从而减少对 OH 自由基的消耗所致在 NO_x 大于 3×10^{-9} 时, OH 自由基随 NMHC 排放减小呈下降趋势, 这主要是由于 O_3 生成量的减少从而降低了 OH 自由基的生成。NO 的增加也对 OH 自由基的降低产生影响。

图 7a 为试验 NMHC/2 的 O_3 变化百分率与 HO_2 自由基变化百分率关系图, 从中可看出 O_3 与 HO_2 自由基的变化基本上呈线性相关, 表明 NMHC 的变化对 O_3 的影响主要是通过直接影响 HO_2 自由基的变化, 进而影响 NO 向 NO_2 的转化, 并最终影响 O_3 的生成, 而 O_3 的变化又反过来对 HO_2 自由基的生成产生反馈作用。从图上线性拟合关系看出, HO_2 自由基变化百分率差不多是 O_3 变化百分率的 2 倍。

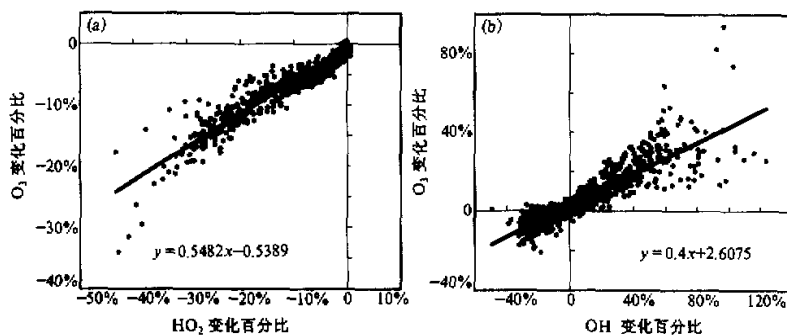


图 7 NMHC、 NO_x 源排放分别减小一倍后 O_3 变化百分率与 HO_2 (a)、 OH (b) 的变化百分率相关图
图中分别给出了线性拟合方程

由图 6d 可见, 随 NO_x 源排放减小, 在 NO_x 浓度小于 3×10^{-9} 时, O_3 随 NO_x 源排放减小呈下降趋势, 这表明 O_3 处于光化学生成阶段; 在 NO_x 大于 3×10^{-9} 时, O_3 浓度反而增加, 表明 O_3 处于光化学消耗阶段。

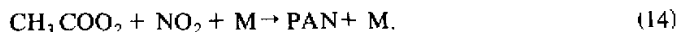
在 NO_x 大于 3×10^{-9} 时, 将由下列反应导致 OH 自由基的消耗,



而 HO_2 也将由下列反应被消耗,



在白天时, NO_x 也将通过与 CH_3COO_2 反应生成 PAN, 从而不生成 O_3 ,



因此在 NO_x 大于 3×10^{-9} 时, 减小 NO_x 排放将降低对 OH 、 HO_2 和 RO_2 的消耗,

进而影响 O_3 的生成。但 O_3 的增加主要还是由于 NO_x 的降低从而减小了对 O_3 的直接消耗[(15)式]。



图 6e 为试验 $NO_x/2$ 的 HO_2 自由基变化百分率与 NO_x 的对应关系图。在 NO_x 小于 3×10^{-9} 时, HO_2 自由基随 NO_x 排放减小变化较小; 当 NO_x 大于此值时 HO_2 自由基增加明显。这主要是由于 HO_2 与 NO 的反应 [(8)式] 因 NO_x 排放减小而降低对 HO_2 的消耗所致, 另外 O_3 的增加对 HO_2 的反馈影响也是不可忽视的。而 OH 自由基随 NO_x 排放的减小所呈现出的变化比 HO_2 复杂的多, 见图 6f。从中可见在 NO_x 小于 3×10^{-9} 时, OH 自由基是随 NO_x 排放减小而减小的。其主要反应机理为: 当 NO_x 小于 3×10^{-9} 时, 反应 (8) 式是 OH 自由基的主要来源, 当 NO_x 排放减小必然引起 OH 自由基浓度的下降; 当 NO_x 大于 3×10^{-9} 时, 反应 (11) 式则是 OH 自由基的主要消耗, OH 自由基反而随 NO_x 排放的减小而增加。 OH 自由基的变化同 O_3 的变化基本上有线性关系, 见图 7b。 OH 自由基的变化百分率基本上是 O_3 变化百分率的 2.5 倍, 表明 O_3 变化对 OH 自由基生成的反馈作用。

下面仔细分析图 6f 中 OH 自由基变化的制约机理, 这有助于理解 O_3 的光化学反应规律, OH 自由基在污染大气中的变化主要是受生成反应 [(8)式] 及消耗反应 [(11)式] 这两个对立反应机理制约。

当 NO_x 浓度小于 0.5×10^{-9} 时, OH 自由基的生成反应 [(8)式] 占主导地位, 消耗反应不显著, 因此 OH 自由基随 NO_x 排放减小而减小, 下降幅度随 NO_x 体积分数的增加而增大, 当 NO_x 约为 0.5×10^{-9} 时, 下降幅度达到最大, 这时 O_3 变化对 NO_x 排放的变化最敏感; 在 NO_x 浓度更大时, 反应 (11) 式的消耗作用 (负反馈作用) 抑制了 OH 自由基的生成, 抑制作用随 NO_x 浓度增大而增大, 在 NO_x 为 3×10^{-9} 时, OH 自由基的净生成量降为零, 不再受 NO_x 排放变化的影响, O_3 变化也为零。当 NO_x 浓度大于 3×10^{-9} 时, OH 自由基的消耗作用开始超过生成作用占主导地位, OH 自由基反而随 NO_x 排放减小而增加, O_3 生成量同时增加。因上述二反应所决定的 OH 自由基随 NO_x 的变化呈现出典型非线性相互制约关系。

图 6g 为试验 $CO/2$ 的 O_3 变化百分率与 NO_x 的对应关系图, 从图可看出, 在 NO_x 体积分分数较小时, O_3 随 CO 排放减小而增加; 当 NO_x 体积分分数较大时, O_3 随 CO 排放减小而减小。 CO 并不与 O_3 直接反应, 而是通过其与 OH 自由基的直接反应间接影响 O_3 的变化, CO 与 OH 自由基的反应式如下:



图 6h~i 为试验 $CO/2$ 的 HO_2 、 OH 自由基变化百分率与 NO_x 的关系图。由图 6i 可见, 随 CO 排放减小 OH 自由基是增加的, 这主要是由于 CO 排放减小从而减小了对 OH 直接消耗。在 NO_x 浓度小于 10×10^{-9} 时 HO_2 也是增加的, 这主要是由于 OH 自由基的增加从而增加了对 $NMHC$ 的氧化 [(6)~(7)式]。当 NO_x 大于 10×10^{-9} , 相应于 CO 浓度也较高, 通过 (16) ~ (17) 式生成的 HO_2 量也较大, 故当 CO 的排放的

减小时 HO_2 也将减小。

通过上述试验可见, O_3 变化与 NO_x 、NMHC 及 CO 的变化呈现十分复杂的关系, 各种物质综合在一起将使 O_3 变化更为复杂。由于模拟区域内不同地点的纬度、海拔及各种物理特性的差异, 导致相关图中点的离散性较大, 但依然可以从中得出基本的统计结果。

4.3 影响近地面 O_3 变化的物理因素

通过试验 PROFILE 发现, 当降低边界层以上大气背景 O_3 体积分数时, 对近地面 O_3 有非常大的影响, 特别对清洁地区地面 O_3 影响较大。如在中国西部地区地面 O_3 减小明显, 而在中国东部污染地区地面 O_3 变化量则较小 (图略)。从平均地面 O_3 变化量与 NO_x 的对应关系 (图 8) 可见, 污染地区地面 O_3 受边界层以上背景 O_3 变化影响较小, 平均减小量在 5×10^{-9} 以下, 这表明在污染地区地面 O_3 主要决定于局地光化学反应; 而在清洁地区地面 O_3 最大减小量可达 30×10^{-9} , 表明环境因素的影响较大。

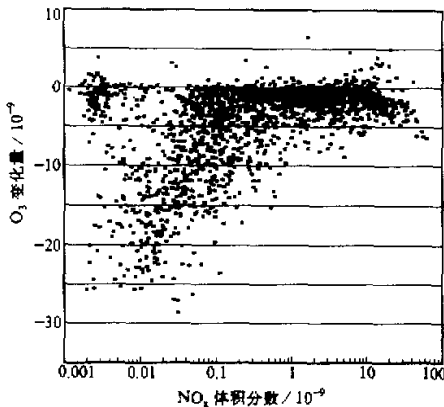
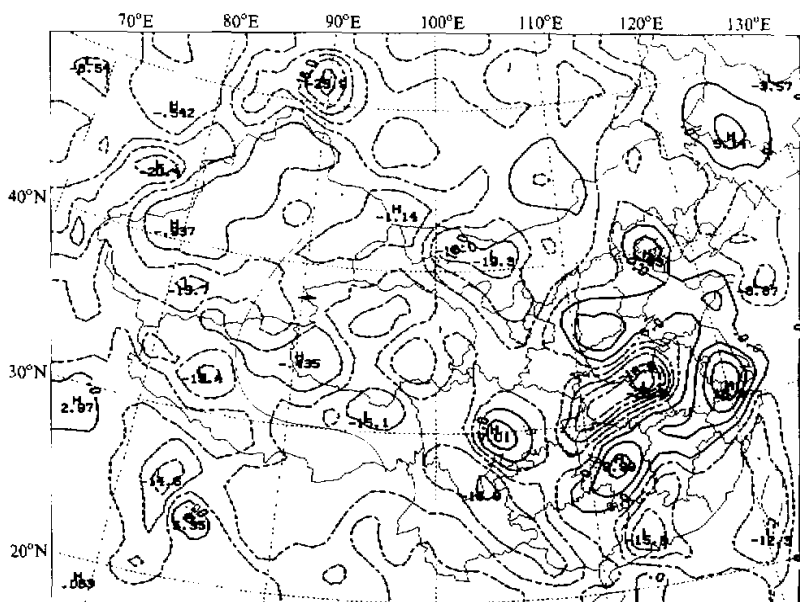


图 8 边界层以上大气背景 O_3 体积分数降低后, 近地面 O_3 变化量与 NO_x 的关系图

根据上述试验结果, 再分析瓦里关地区夏季地面 O_3 存在高值问题^[9]。由于 O_3 体积分数在对流层中是随高度递增的, 因此像青藏高原这样的高海拔地区, 其边界层所处的高度可达 500 hPa, 对应的大气背景 O_3 体积分数要比低海拔地区高得多, 加之高原地区对流活动强烈, 垂直混合作用较大, 因此地面 O_3 在很大程度上受大气背景状况的影响, 基本上反映高背景 O_3 浓度。本文模拟的瓦里关地面 O_3 偏低 (见图 1) 的主要原因是在模式中同 σ 层中 O_3 初值是一样的, 并没有按高度廓线赋予初值。

通常湍流扩散在边界层内最大, 因此近地面污染物浓度受扩散作用的影响是不可忽视的。清洁地区水平方向上的浓度梯度相对于垂直方向较小, 因此垂直方向上的扩散作用对短时间内地面 O_3 的影响较大, 为此本文给出了去掉垂直扩散作用后对近地面 O_3 体积分数的影响, 见图 9。从中可见, 在污染重的地区, 如长江三角洲、四川盆地等, 地面 O_3 体积分数是升高的, 表明垂直扩散作用可将污染物在垂直方向稀释, 从而降低污染地区地面 O_3 体积分数; 在清洁地区则情况相反, 由于边界层以上大气背景浓度要高于边界层内, 因此去掉垂直扩散作用将使地面 O_3 体积分数降低。水平方向上扩散作用要比输送小两个量级, 本文不考虑。

不可否认, 污染物 (O_3 、 NO_x 、PAN 等) 的长距离水平输送将对下风区的近地面 O_3 产生显著影响, 是影响 O_3 变化的一个重要因素。由于本文模拟时间较短, 长距离输送对清洁地区的影响程度难以看出, 这有待于进一步研究。光化学、输送及扩散等因素对局地 O_3 变化的贡献还须做进一步的量化分析。



- United States, *J. Geophys. Res.*, **96**(D8), 15377~15394.
- 3 Berntsen, T., I. S. A. Isaksen, W. C. Wang and X. Z. Liang, 1996, Impact of increased anthropogenic emission in Asia on tropospheric ozone and climate, *Tellus*, **48B**, 13~32.
 - 4 白乃彬, 1996, 中国大陆CO₂, SO₂和NO_x 1°×1°网格排放估计, 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响(一), 周秀骥主编, 北京: 气象出版社, 145~150.
 - 5 Kato, N. and H. Akimoto, 1987, Anthropogenic emission of SO₂ and NO_x in Asia: Emission inventories, *Atmos. Environ.*, **26**, 2997~3017.
 - 6 Brost, R. A. et al., 1988, Three-dimensional modeling of transport of chemical species from continents to the Atlantic Ocean, *Tellus*, **40B**, 358~379.
 - 7 Seinfeld, J. H., 1988, Ozone air quality models: A critical review, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **38**, 616~620.
 - 8 Altshuler, A. P., 1989, Nonmethane organic compound to nitrogen oxide ratios and organic composition in cities and rural areas, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **39**, 936~943.
 - 9 颜鹏, 李兴生等, 1996, 中国清洁地区地面O₃, NO_x, SO₂的分布特征, 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响(一), 周秀骥主编, 北京: 气象出版社, 19~30.
 - 10 徐晓斌等, 1996, 中国大陆本底大气NMHC的浓度和构成及其与臭氧的关系, 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响(一), 周秀骥主编, 北京: 气象出版社, 67~81.
 - 11 Lin, X., M. Trainer and S. C. Liu, 1988, On the nonlinearity of the troposphere ozone production, *J. Geophys. Res.*, **93**, 15897~15888.
 - 12 Lou Chao, Tang Jie and Zhou Xiuji, 1996, Measurements and model simulations of surface ozone variational different background concentrations of the precursors, *Acta Meteor. Sinica*, **2**, 215~221.
 - 13 O'rien, R. J., 1974, Photostationary state in photochemical smog studies, *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 579~583.
 - 14 Stedman, D. H. and Jackson, J. O., 1975, The photostationary state in photochemical smog, *Int. J. Chem. Kinet.*, (Symp.1), 493~501.
 - 15 周秀骥、罗超、丁国安、汤洁、刘奇俊, 1994, 中国东部地区大气臭氧及其前体物本底变化规律的初步研究, 中国科学(B辑), **24**(12), 1323~1330.

A Numerical Study of Photochemical Reaction Mechanism of Ozone Variation in Surface Layer

Yang Xin and Li Xingsheng

(Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081)

Abstract On the basis of meteorological fields provided by mesoscale nonhydrostatic model (MM5), a regional chemical model (RADM) is applied to China's areas to address the issue of photochemical reaction mechanism of ozone change in surface layer with respect to precursors, such as NO_x, NMHC and CO. Some results can be obtained: (1) In the polluted areas the surface ozone concentration is mainly controlled by photochemistry; in the unpolluted areas it is mainly controlled by the background ozone concentration in upper layers. (2) The effects of NMHC and NO_x variation on HO₂ and OH are very complicated, and the feedback effect from ozone variation also plays an important role. (3) There is high ozone pollution in the upper layers above the surface in the heavily NO_x polluted areas. (4) There are linear relations in the ozone photochemical reaction mechanism.

Key words China surface ozone photochemical reaction mechanism numerical study