

# 多尺度空气质量模式系统及其验证

## II. 东亚地区对流层臭氧及其前体物模拟

张美根

中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029

**摘 要** 利用一个多尺度空气质量模式系统对东亚地区 2001 年春季对流层臭氧及其前体物的输送与演变过程进行了模拟。为了检验模式系统模拟臭氧演变过程的能力, 将模拟的臭氧浓度及其与之紧密相关的化学物种浓度, 如 OH 自由基、HO<sub>2</sub> 自由基、一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳、乙烷和乙烯, 与 TRACE-P 期间两架飞机在西北太平洋上空获取的大量观测资料进行了比较。比较结果表明, 模拟值的平均值与相应的观测值具有相当好的一致性, 且绝大多数模拟值在相应观测值的 2 倍范围之内; 模拟的化学物种浓度的时空分布与观测结果基本相符; 模式系统对于非甲烷烃中不同化学物种的输送与转化过程的处理是基本合理的, 反映了光化学生成和平流层输送等过程对流层臭氧浓度分布的影响。

**关键词** 光化学 臭氧 OH 自由基 非甲烷烃

**文章编号** 1006-9895(2005)06-0926-11

**中图分类号** X16

**文献标识码** A

## A Multi-Scale Air Quality Modeling System and Its Evaluation

### II. Simulation of Tropospheric Ozone and Its Precursors in East Asia

ZHANG Mei-Gen

*State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029*

**Abstract** The transport and transformation processes of tropospheric ozone and its precursors in East Asia during the period of 22 February to 5 May 2001 are investigated by use of the Models-3 Community Multi-scale Air Quality (CMAQ) modeling system with meteorological fields produced by the Regional Atmospheric Modeling System (RAMS). In order to evaluate the model performance, simulated concentrations of ozone (O<sub>3</sub>) and its closely related precursors such as hydroxyl radical (OH), hydroperoxy radical (HO<sub>2</sub>), nitric oxide (NO), nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>), ethene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), and carbon monoxide (CO) are compared with a set of observations measured on board two aircrafts DC-8 and P3-B during the Transport and Chemical Evolution over the Pacific (TRACE-P) field campaign. The DC-8 flights have an altitude variation from 150 m to 12 km, and the P-3B flight altitudes range from 150 m to 7 km. Two aircrafts made extensive observations in the western Pacific with bases near Hong Kong, Okinawa and Tokyo during the period from 7 March to 2 April 2001, successively. In comparing the model results with the aircraft observations, the observed data are averaged over 5 minutes, and based on the averaged sampling latitude, longitude, height and time, simulated values are extracted from the model outputs.

Comparison of the observed mixing ratios of OH, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO, and O<sub>3</sub> with observa-

**收稿日期** 2004-04-28, 2005-03-25 收修定稿

**资助项目** 中国科学院创新项目 KJCX2-SW-H08、中国科学院院长重点基金和中国科学院“引进国外杰出人才”计划“沙尘输送及其气候环境影响的数值模拟”

**作者简介** 张美根, 男, 1964 年出生, 博士, 研究员, 主要从事大气环境方面的研究。E-mail: mgzhang@mail.iap.ac.cn

tions during the period from 7 March to 2 April 2001 on board DC-8 and P-3B shows that averaged simulation values of these chemical species are generally in good agreement with their observed ones, and more than 50% of the simulated OH, HO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO and O<sub>3</sub> values are within a factor of 2 of their observations, while the model overpredicts OH and O<sub>3</sub> and underpredicts CO. For example, simulated OH values are higher than the observed ones by factors of 1.56 and 1.36 on board DC-8 and P3B, and their correlation coefficients are 0.88 and 0.83, respectively. The overestimation of O<sub>3</sub> are in factors of 1.27 and 1.19 for DC-8 and P3B, respectively, and the O<sub>3</sub> overprediction is especially evident at high altitudes for DC-8 in association with a too strong stratospheric input in the model and related downward transport. Statistics of the comparison also shows that the Normalized Mean Errors (NMEs) for NO, NO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> are all larger than 60%. The observed mixing ratios of these chemical species vertically exhibit large variations, and the simulated vertical distribution patterns are generally similar to the observed ones. This implies that the model system captures the spatial-temporal distributions reasonably well, as two aircraft flights covered a wide area over the western Pacific and lasted over one month during the field campaign. The model system also treats transport and transformation processes of different non-methane hydrocarbon species properly, and reasonably depicts the processes influencing the tropospheric ozone distributions such as photochemical production, stratospheric ozone influx into troposphere, etc.

The evaluation results indicate that CMAQ is able to simulate the distributions of ozone and its closely related species in the troposphere over East Asia reasonably well. This provides us with much confidence for further use of CMAQ to investigate the chemical evolution of the Asian outflow over the western Pacific and the ensemble of the processes that control this evolution.

**Key words** photochemistry, ozone, hydroxyl radical, non-methane hydrocarbon

## 1 引言

近 20 多年来, 人口众多的东亚地区随着工业生产的发展和人民生活水平的提高, 化石燃料的大量使用和人们对能源的需求日益增加, 使排向大气的工业废弃物如二氧化硫(SO<sub>2</sub>)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>)和颗粒物等急剧增加。与此同时, 交通运输业的发展、机动车大量增加, 也使机动车尾气的排放物如 NO<sub>x</sub> 和碳氢化合物(HC)等急剧增加<sup>[1, 2]</sup>。此外, 东亚地区的森林大火和燃烧秸秆等也会产生大量 NO<sub>x</sub> 和颗粒物等。SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、碳氢化合物和颗粒物排放的大量增加, 使得该地区大气污染、酸雨等一系列环境问题极为突出。有研究表明, 在近几十年内东亚地区低层大气臭氧浓度增加快于其他北半球中纬度地区<sup>[3, 4]</sup>。与欧洲相反, 20 世纪 90 年代以后东亚地区大气边界层内的臭氧继续增加。臭氧浓度增加可能与其前体物的排放增加有关<sup>[4]</sup>。

东亚地区的污染排放对大气环境变化和气候变化的影响已经引起了世界范围的广泛关注。在东亚和西北太平洋地区先后进行的多项大规模的观测实验, 如 PEM-West B (Pacific Exploratory Mission-West phase B)<sup>[5]</sup>、TRACE-P (TRANsport and Chemical Evolution over the Pacific)<sup>[6]</sup>和 ACE-Asia (Aerosol

Characterization Experiment-Asia)<sup>[7]</sup>, 以探讨大气污染物的长距离输送和化学过程对于区域和全球大气组分的影响。在这些观测试验和相关理论研究中, 对流层臭氧是一个研究焦点。因为臭氧作为一种强氧化剂, 在对流层大气化学过程中起着重要作用, 且臭氧在 9.6 μm 附近的大气红外窗区有一个很强的吸收带, 使对流层臭氧成为一个非常重要的温室气体。另外, 近地层臭氧是一种重要的污染大气成分, 其浓度增加将直接危害生态环境, 高臭氧浓度对人和动物的呼吸系统有严重的破坏作用。最近几年的研究表明, 近地层臭氧体积分数达到 0.1×10<sup>-6</sup>时就会引起人的呼吸道发炎, 浓度达到 5×10<sup>-6</sup>时就会危及人的生命; 同时近地层臭氧浓度增加是造成一些地区森林大片死亡的重要原因之一。

在过去 30 年内, 随着对臭氧研究的深入, 大气光化学模式有了长足的发展。同时, 大气光化学模式在大气污染物的演变过程研究和空气质量控制的决策方面也发挥了很重要的作用。目前, 大气光化学模式有多种, Russell 和 Dennis<sup>[8]</sup>对世界上主要的几个模式的性能和特点进行了评述。我国科学家在对流层臭氧研究和模式发展方面做了很多工作<sup>[9~12]</sup>。本文将利用一个多尺度空气质量模式系统<sup>[13]</sup>对 2001 年春季东亚地区对流层臭氧空间分布及其变化过程

进行模拟, 并利用 TRACE-P 观测期间获取的大量与 O<sub>3</sub> 相关的观测资料以检验模式系统对对流层臭氧输送及其转化过程的模拟能力。

## 2 模式系统介绍

本研究所采用的模式系统主要由两部分组成: 气象模式和化学输送模式。关于模式系统特点和构成方面的更多内容参阅文献[13, 14]。本研究中, CMAQ 主要关心的气态和固态的污染物物种列于表 1, 关于模式参数的选取及其输入资料的来源参阅文献[13, 15]。

化学输送模式模拟区域的中心点为 (25°N, 115°E), 在水平方向有 78×68 个网格点, 网格距为 80 km (模拟区域见文献[13]之图 1)。在垂直方向有 14 层, 各层厚度不同 (从 150 m 到 3600 m 不等, 模式顶高度约为 23 km), 其中约一半位于 2 km 以下。在对流层内 O<sub>3</sub> 及其部分前体物, 如 CO

与乙烷(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)的寿命还是相当长的, 它们的初始和边界条件对于 O<sub>3</sub> 的浓度分布可以有很大的影响, 因此, 在确定初始和边界条件时尽量使用这些物种的观测值, 并选取同类观测值中的低值 (以充分反映模拟区域内的污染物排放对污染物浓度分布及其化学过程的影响), 如 O<sub>3</sub> 和 CO 的初始值为 30 × 10<sup>-9</sup> 和 120 × 10<sup>-9</sup>。另外, 平流层臭氧向对流层的输送是对流层臭氧的一个重要来源。为了反映对流层与平流层之间的交换过程对对流层臭氧的影响, 本研究采用 Ebel 等<sup>[16]</sup>的研究结果, 按照垂直位涡 (单位: PVU, 1 PVU=10<sup>-6</sup> K · m<sup>2</sup> · kg<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>) 大小来设定模式上边界的臭氧浓度。垂直位涡与臭氧体积分数的关系为 1 PVU= 50×10<sup>-9</sup>。

## 3 模拟结果

利用上述模式系统, 对东亚地区 2001 年 2 月 22 日至 5 月 5 日之间气象场、O<sub>3</sub> 及其前体物的浓

表 1 模式系统中主要气态和固态物种清单

Table 1 Major gases and aerosols treated in the model system

序号 No.	化学物种 Chemical species	序号 No.	化学物种 Chemical species
1	一氧化氮 Nitrogen monoxide (NO)	22	过氧酰基硝酸盐 Peroxyacetyl nitrate (PAN)
2	二氧化氮 Nitrogen dioxide (NO <sub>2</sub> )	23	埃根模态硫酸盐 Aitken mode sulfate mass (ASO4I)
3	一氧化碳 Carbon monoxide (CO)	24	积聚模态原生有机碳 Accumulation mode primary organic mass (AORGPAJ)
4	二氧化硫 Sulfur dioxide (SO <sub>2</sub> )	25	积聚模态铵盐 Accumulation mode ammonium mass (ANH4J)
5	甲醛 Formaldehyde (HCHO)	26	埃根模态原生有机碳 Aithen mode primary organic mass (AORGPAI)
6	乙醛和高阶醛 Acetaldehyde and higher aldehydes (ALD)	27	埃根模态铵盐 Aitken mode ammonium mass (ANH4I)
7	乙烷 Ethane (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	28	源于人为源的积聚模态次生有机碳 Accumulation mode anthropogenic secondary organic mass (AORGAJ)
8	乙烯 Ethene (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	29	积聚模态硝酸盐 Accumulation mode nitrate mass (ANO3J)
9	丙烷 Propane (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	30	源于人为源的埃根模态次生有机碳 Aithen mode anthropogenic secondary organic mass (AORGAI)
10	异戊二烯 Isoprene (ISOP)	31	埃根模态硝酸盐 Aithen mode nitrate mass (ANO3I)
11	单萜 Monoterpenes (TERP)	32	源于生物源的积聚模态次生有机碳 Accumulation mode biogenic secondary biogenic organic mass (AORGBJ)
12	甲苯和化学活性较弱的芳香烃 Toluene and less reactive aromatics (TOL)	33	积聚模态黑碳 Accumulation mode elemental carbon mass (AECJ)
13	烯烃 Alkene (OLT+OLI)	34	源于生物源的埃根模态次生有机碳 Aithen mode biogenic secondary biogenic organic mass (AORGBI)
14	二甲苯和化学活性较强的芳香烃 Xylene and more reactive aromatics (XYL)	35	埃根模态黑碳 Aithen mode elemental carbon mass (AECI)
15	羟基自由基 Hydroxyl radical (OH)	36	粗模态海盐 Coarse mode marine mass (ASEAS)
16	过氧氢氧自由基 Hydroperoxy radical (HO <sub>2</sub> )		
17	过氧化氢 Hydrogen peroxide (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )		
18	臭氧 Ozone (O <sub>3</sub> )		
19	硫酸 Sulfuric Acid (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		
20	硝酸 Nitric acid (HNO <sub>3</sub> )		
21	积聚模态硫酸盐 Accumulation mode sulfate mass (ASO4J)		

注: 埃根模态指直径为 0.01~0.1 μm 的大气气溶胶; 积聚模态指直径为 0.1~2 μm 的大气气溶胶; 粗模态指直径大于 2 μm 的大气气溶胶

Note: Aithen mode represents atmospheric particles with diameters in the range of 0.01 - 0.1 μm, accumulation mode refers to the particles with diameters of 0.1 - 2 μm, and coarse mode stands for the particles larger than 2 μm.

度分布进行了模拟。文献[13]中的研究表明, 模式系统模拟的风向、风速、温度和湿度与 TRACE-P 和 ACE-Asia 观测期间三架飞机上获取的观测资料具有非常好的一致性, 模式系统很好地再现了许多观测到的重要分布特征, 能够为研究大气污染物的输送与演变过程提供可靠的气象参数。与部分 TRACE-P 观测期间获取的 CO 与 O<sub>3</sub> 观测浓度相比, 模拟值与观测值基本一致, 说明模拟的 CO 和 O<sub>3</sub> 的浓度分布基本是合理的<sup>[17]</sup>。模拟的其他一些化学物种(如黑碳<sup>[18]</sup>和有机碳气溶胶<sup>[19]</sup>)浓度及其空间分布也与观测结果进行了比较, 从不同角度检验了模式系统的模拟能力。

为了较全面地检验模式系统对臭氧及其紧密相关的化学物种如 OH 基(OH)、HO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、CO、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)的浓度分布与时空变化的能力, 我们将 TRACE-P 期间两架飞机(DC-8 和 P-3B)在西北太平洋上空获取的观测值与模拟值进行了比较。TRACE-P 观测期间(2001 年 2 月底到 4 月初), DC-8 和 P-3B 以香港、冲绳和东京为基地对南海、东海、黄海和西太平洋地区的广大海域进行了 40 余次的强化观测, 每次观测时间都在 8 个小时以上, 其中 DC-8 的飞行高度可达 12 km。由

于飞机的观测频率较高(超过 1 分钟 1 个值)、飞行速度很快, 所以在比较模拟值与飞机观测值时, 我们取飞行过程中每 5 分钟的平均值为基值(如经度、纬度、飞行高度、飞行时间、风速、温度、污染物浓度等), 然后根据这些平均经度、纬度、高度和时间在模式输出结果中找出相应的计算值。

表 2 和表 3 展示的是模拟值与观测值比较时的一些统计结果。表中 N 是样本数, C<sub>m</sub> 与 C<sub>o</sub> 为模拟值与观测值的平均值, R<sub>c</sub> 为模拟值与观测值比值的平均值, P<sub>1.5</sub> 与 P<sub>2</sub> 为模拟值在观测值的 1.5 倍与 2 倍范围内的百分比, MB(the Mean Bias)和 NMB(the Normalized Mean Bias)表示平均偏差和平均偏差百分比, RMSE(the Root Mean Square Error)和 NME(the Normalized Mean Error)为误差均方根和平均误差百分比。

需要说明的是, 表 2、3 中关于 NO 和 NO<sub>2</sub> 的统计仅限于其观测值(体积分数)小于  $800 \times 10^{-12}$  和  $1200 \times 10^{-12}$  及其相应的模拟值。被剔除的观测资料虽然很少, 但观测值很大, 如 DC-8 观测资料中被剔除的 NO 和 NO<sub>2</sub> 仅为 1 个和 6 个, 但其最大值分别为  $1371 \times 10^{-12}$  和  $43200 \times 10^{-12}$ , 且模式系统不能产生这些高值。由表 2 与表 3 可以看到, 平均模拟值

表 2 模拟值与 DC-8 观测值(体积分数)比较时的一些统计结果

Table 2 Statistical summaries of the comparisons of the model results with observations on board DC-8

	N	C <sub>m</sub>	C <sub>o</sub>	R <sub>c</sub>	P <sub>1.5</sub> /%	P <sub>2.0</sub> /%	MB	NMB/ %	RMSE	NME/ %
OH (10 <sup>-12</sup> )	1000	0.20	0.13	1.60	42.3	68.7	0.07	55.9	0.12	67.3
HO <sub>2</sub> (10 <sup>-12</sup> )	1000	12.8	10.3	1.28	68.8	90.2	2.47	24.0	4.81	33.2
NO (10 <sup>-12</sup> )	858	31.0	46.9	3.96	26.3	43.7	-15.9	-33.9	71.01	73.5
NO <sub>2</sub> (10 <sup>-12</sup> )	665	77.3	79.5	7.68	26.3	45.9	-2.20	-2.7	135.57	84.6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (10 <sup>-9</sup> )	1018	1.14	1.27	1.02	64.5	93.0	-0.12	-9.7	0.54	31.7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (10 <sup>-9</sup> )	648	0.09	0.09	2.72	29.8	48.3	-0.01	-6.5	0.20	69.4
CO (10 <sup>-9</sup> )	1072	135.0	155.3	0.95	78.4	94.4	-20.29	-13.1	60.51	27.0
O <sub>3</sub> (10 <sup>-9</sup> )	1081	74.9	58.8	1.46	63.7	81.5	16.05	27.3	41.01	45.8

表 3 模拟值与 P-3B 观测值(体积分数)比较时的一些统计结果

Table 3 Same as Table 1 but for P-3B

	N	C <sub>m</sub>	C <sub>o</sub>	R <sub>c</sub>	P <sub>1.5</sub> /%	P <sub>2.0</sub> /%	MB	NMB/ %	RMSE	NME/ %
OH (10 <sup>-12</sup> )	909	0.25	0.19	1.85	46.5	69.3	0.07	35.6	0.13	50.9
HO <sub>2</sub> (10 <sup>-12</sup> )	129	16.12	18.85	1.03	61.2	83.7	-2.73	-14.5	9.68	35.6
NO (10 <sup>-12</sup> )	974	41.17	34.69	1.72	30.1	61.8	6.47	18.7	60.63	72.7
NO <sub>2</sub> (10 <sup>-12</sup> )	730	137.12	108.95	2.01	36.7	57.4	28.17	25.9	147.60	76.5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (10 <sup>-9</sup> )	1041	1.40	1.56	0.97	66.7	93.6	-0.16	-10.6	0.58	29.4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (10 <sup>-9</sup> )	773	0.13	0.09	3.29	31.8	49.9	0.04	38.5	0.20	90.0
CO (10 <sup>-9</sup> )	1050	154.8	183.9	0.94	73.2	94.2	-29.18	-15.9	76.32	28.4
O <sub>3</sub> (10 <sup>-9</sup> )	1084	64.3	54.1	1.28	78.9	92.9	10.13	18.7	21.61	29.2

与观测值大致相当,除 NO、NO<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 外,模拟值与观测值比值的平均值都在 2 倍范围内,模拟值在观测值 2 倍范围内的概率都大于 68%,并且 CO 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的概率均大于 90%,O<sub>3</sub> 也都好于 81%。此外,模式低估了 CO 浓度,而高估了 OH 和 O<sub>3</sub> 浓度。

值得注意的是,OH 与 HO<sub>2</sub> 的模拟值与观测值比值的平均近乎于 1.5 倍范围内,OH 模拟值在观测值 2 倍范围内的概率为 68.7%和 69.3%,而 HO<sub>2</sub> 达到了 90.2%和 83.7%。这说明三维化学输送模式模拟自由基的能力与一维化学模式相当,因为在观测资料约束下,许多一维化学模式所模拟的 OH 与 HO<sub>2</sub> 浓度与观测值的平均比值也就在这个范围内<sup>[20, 21]</sup>,而三维化学输送模式的一个明显特点则是能够提供三维空间分布,且不需要提供观测资料。

NO、NO<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的模拟值与观测值存在较大差异,一方面可能与源的不确定性有关,如 NO 和 NO<sub>2</sub> 的闪电产生量以及平流层向对流层输送等都未能在模式中予以考虑,而这些对于对流层中上层 NO 和 NO<sub>2</sub> 的分布具有很重要的影响。由图 3a 可以看到,在 8 km 以上观测到许多 NO 浓度高值。

另一方面是它们的化学活性很强,而模式 80 km 的网格很难正确反映它们的精细空间结构。

表 2 和表 3 中的观测值是在广阔的西北太平洋上空获取的,前后观测时间相差一月有余。由于污染源排放的不均匀性和气象条件的差异以及输送与转化过程的复杂性,这些观测值显示了很强的时空变化。为了检验模式系统模拟时空变化的能力,我们在图 1~8 中对 OH、HO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、CO、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 O<sub>3</sub> 浓度值与相应模拟值随高度的变化进行了比较。

OH 的产生不仅与太阳辐射有关,而且还与大气中水汽含量和一些化学物种浓度有关。从图 1 可以看到,模拟的 OH 浓度值与观测值的分布基本上是相似的,但总的结果是模拟值大于观测值。模拟值与观测值线性回归时的相关系数为 0.80 和 0.83,模拟值是观测值的 1.56 和 1.36 倍。模式高估 OH 浓度值在许多一维光化学模式模拟中也常常存在<sup>[20, 21]</sup>。OH 浓度观测采用的是 ATHOS 观测系统<sup>[22]</sup>,这个观测系统的综合误差(2σ)为 50%。所以模拟结果还是相当合理的。

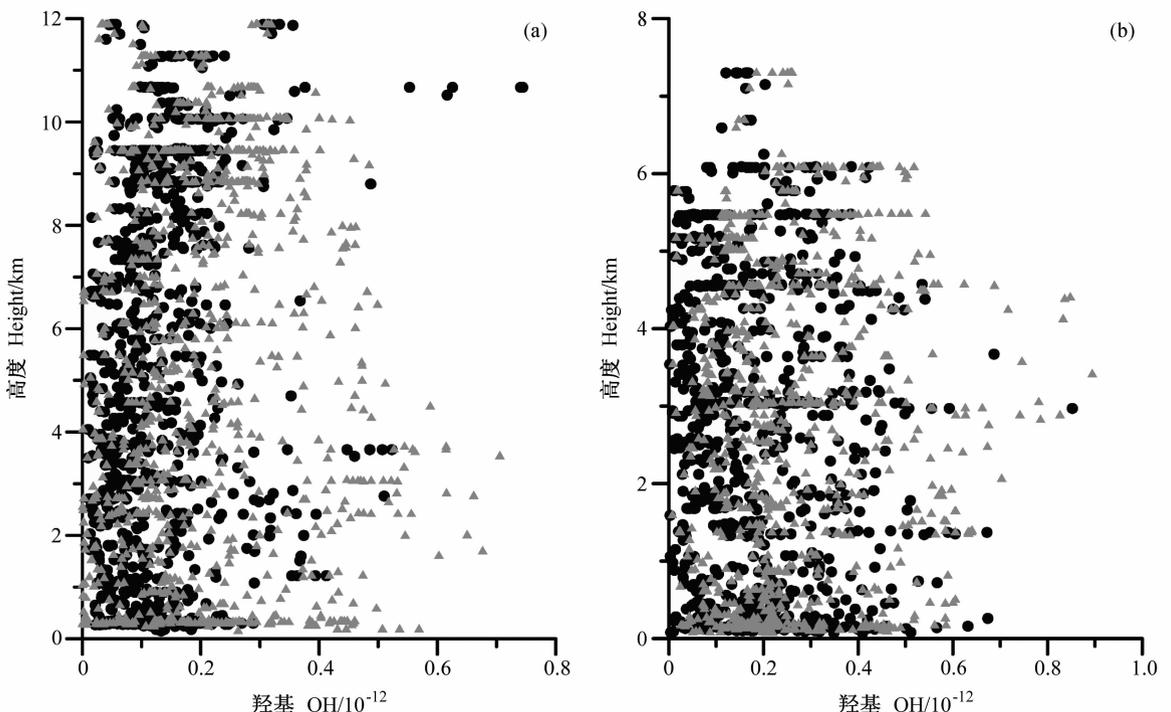


图 1 TRACE-P 观测期间 DC-8(第 7 次至第 17 次飞行)和 P-3B(第 8 次至第 19 次飞行)观测到的 OH 浓度(深色圆点)及其相应的模拟值(浅色三角)随高度的分布

Fig. 1 Observed (dots) and modeled (triangles) vertical variations in OH concentrations during the DC-8 flights 07 to 17 and the P-3B flights 08 to 19

OH 与  $\text{HO}_2$  在大气中的转换是非常迅速的。OH 与 CO、NMHC 等反应生成  $\text{HO}_2$ ，而后  $\text{HO}_2$  会很快与 NO 等反应，重新转化为 OH，因而  $\text{HO}_x$  ( $=\text{OH}+\text{HO}_2$ ) 通常具有很好的守恒性。从图 2 可以看到， $\text{HO}_2$  模拟值与观测值的分布非常相似，其相关系数分别为 0.91 和 0.80，模拟值是观测值的 1.24 和 0.86 倍。

$\text{NO}_x$  在对流层臭氧的生成过程中起着关键性的作用，其来源有很多(如化石燃料的燃烧、土壤自然排放和闪电)，在大气中的变化非常复杂(牵涉到气相、液相和非均相化学过程)。与 OH 和  $\text{HO}_2$  不同，NO 和  $\text{NO}_2$  很大一部分是直接排放到大气中的，而且排放源绝大部分位于边界层内，除了 NO 以外，它们的高浓度值几乎集中在边界层内(图 3、4)。图 3、4 仅给出 NO 和  $\text{NO}_2$  观测值(体积分数)分别小于  $800 \times 10^{-12}$  和  $1200 \times 10^{-12}$  及其相应的模拟值，因为这些被剔除的观测值非常大，而模式系统不能产生这些高值。为了更合理地显示浓度值随高度的变化，在绘图时没有考虑这些异常值。由图 3、4 可以看到，大气中 NO 和  $\text{NO}_2$  的体积分数绝大部分小于  $100 \times 10^{-12}$  和  $300 \times 10^{-12}$ ，浓度高值集中在 3 km 以下的对流层下层，模拟的浓度分布与观测结果基本相似。二者之间的线性相关分析表

明，模拟值约为观测值的 0.60 倍，相关系数仅为 0.34。相对于 NO， $\text{NO}_2$  的观测值与模拟值吻合得好些，其模拟值为观测值的 0.76 倍，相关系数可达 0.49。

CO 是大气中一种重要的化学活性含碳化合物，与 OH 和  $\text{HO}_2$  自由基有着密切的关系，在对流层  $\text{O}_3$  形成过程中起着非常重要的作用。大气中 CO 来源比较复杂，矿物质不完全燃烧、森林大火和其他生物质燃烧是 CO 的重要来源。海洋排放也是大气 CO 的一个源。此外，大气中一些碳氢化合物也可以被氧化为 CO。由于 CO 的来源比较复杂，加上它的寿命比较长(自由大气中可超过二个月)，因而长距离输送很重要(在区域模式中侧边界的选择对浓度分布的影响显得十分重要)。

由图 5 可以看到，CO 在大气中分布非常不均匀，同一高度浓度值差异很大，这主要受污染源排放和输送有关；CO 高浓度值出现在 2 km 以下的边界层内，这主要与其主要排放源在地面有关；在高度 6 km 左右监测到 CO 的体积分数可以超过  $300 \times 10^{-9}$ ，这可能与东南地区的生物质燃烧和热对流抬升或长距离输送有关<sup>[17]</sup>。模拟的 CO 浓度分布与观测结果非常相似，但模拟值不能很好反映观测到的 CO 浓度极大值。一方面是模式不能很好

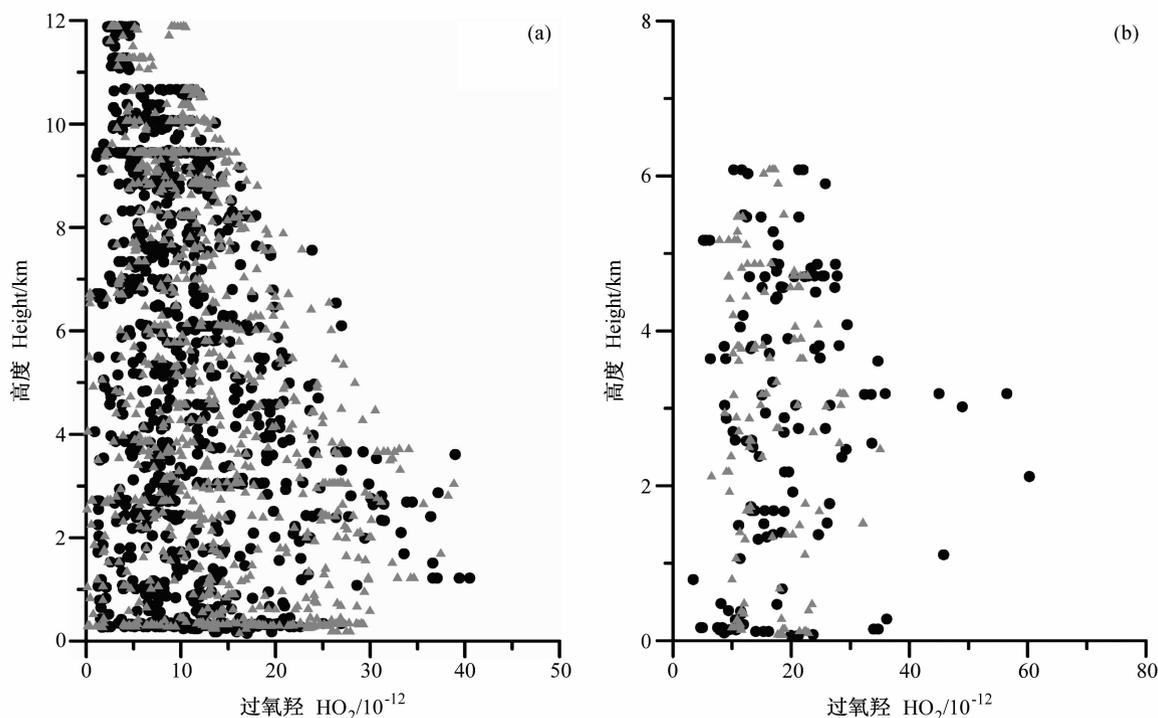


图 2 同图 1，但为  $\text{HO}_2$

Fig. 2 Same as in Fig. 1 but for  $\text{HO}_2$

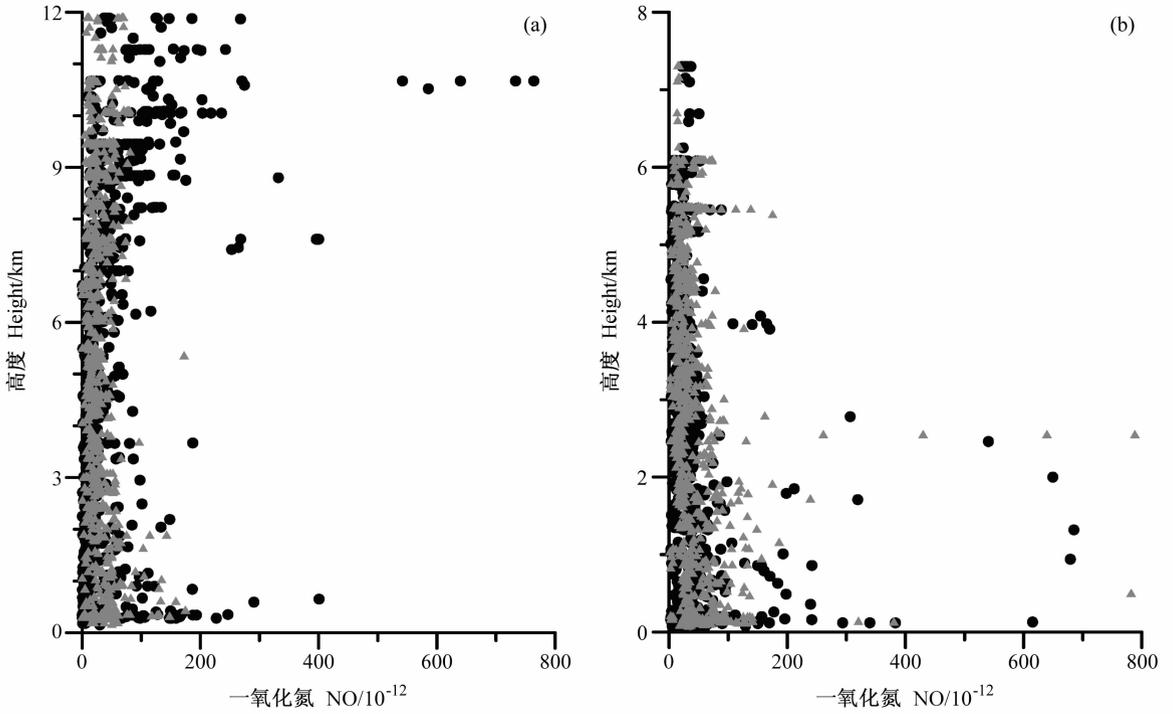


图3 同图1, 但为NO  
Fig. 3 Same as in Fig. 1 but for NO

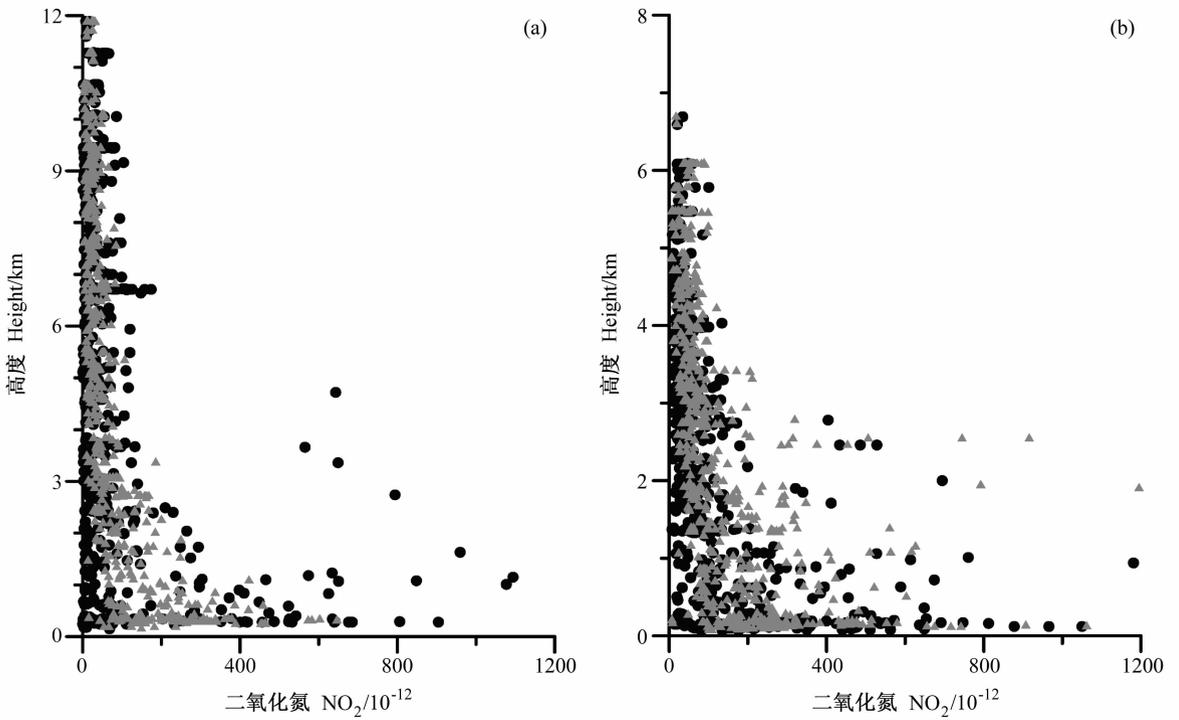


图4 同图1, 但为 $NO_2$   
Fig. 4 Same as in Fig. 1 but for  $NO_2$

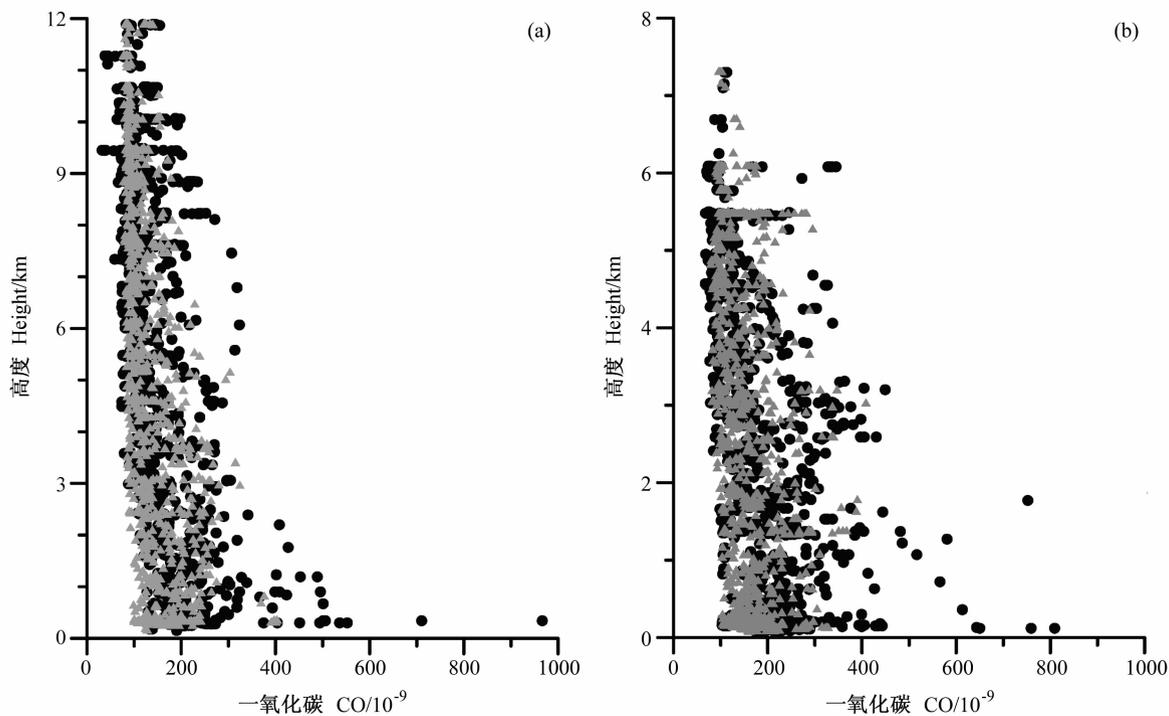


图 5 同图 1, 但为 CO  
Fig. 5 Same as in Fig. 1 but for CO

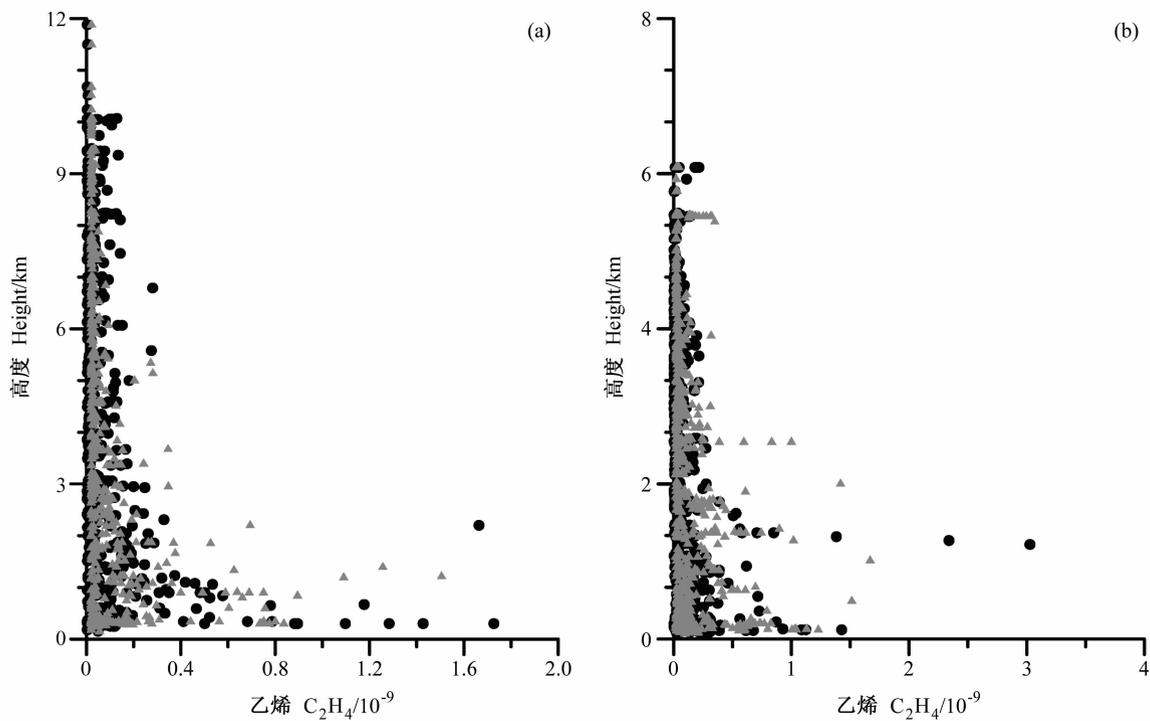


图 6 同图 1, 但为 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
Fig. 6 Same as in Fig. 1 but for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

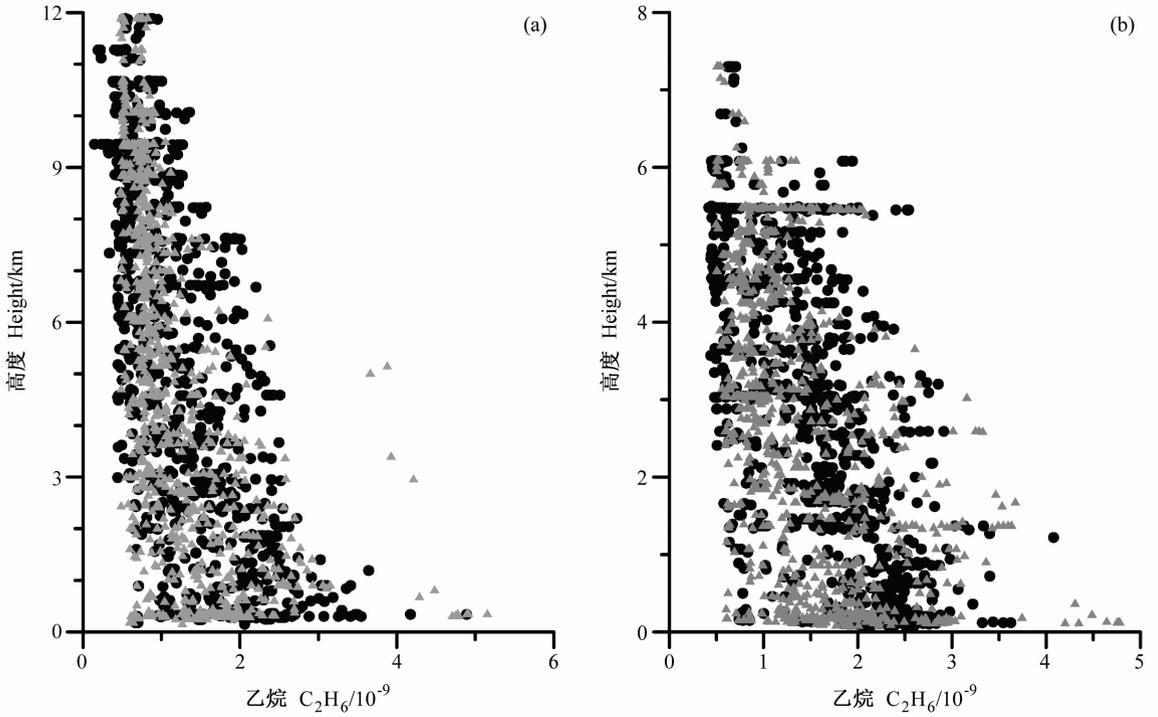


图 7 同图 1, 但为 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>  
Fig. 7 Same as in Fig. 1 but for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

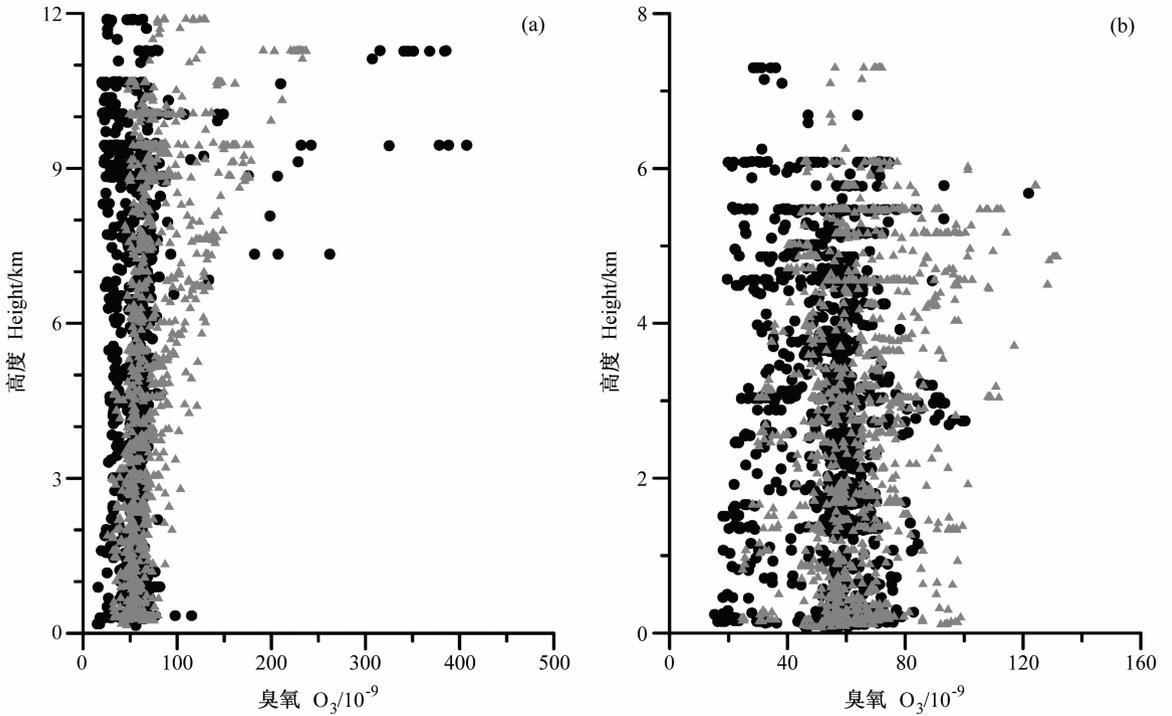


图 8 同图 1 但为 O<sub>3</sub>  
Fig. 8 Same as in Fig. 1 but for O<sub>3</sub>

反映污染源(如森林大火和农作物秸秆焚烧等排放的 CO) 的排放强度及其时间变化, 另一方面是模式的水平格距(80 km) 比较大, 不能分辨诸如城市烟羽等污染物浓度分布。

与 CO 相似,  $C_2H_4$  和  $C_2H_6$  的排放源主要在近低层内, 但与  $C_2H_6$  相比,  $C_2H_4$  浓度随高度递减得比较快(见图 6、7), 这是因为烯烃与 OH 反应速率比烷烃快。比较模拟值与观测值的垂直分布可以发现, 二者之间具有相当好的一致性。这说明模式系统对于 NMHC 的源排放及其输送与转化过程的处理是相当合理的。

对流层  $O_3$  的重要来源是平流层注入和对流层大气中发生的光化学过程。对流层大气中产生  $O_3$  的光化学过程与  $NO_x$ 、HC 以及 CO 的光化学反应有关。对流层中  $O_3$  浓度分布不仅取决于输送过程, 而且取决于产生与消耗过程。通常情况下, 受对流层顶稳定层结的影响, 平流层  $O_3$  很难进入对流层, 同时对流层上层  $O_3$  前体物的浓度通常很低,  $O_3$  的光化学生成量很小, 所以对流层上层  $O_3$  浓度一般比较低。由图 8 可以看到, 在 8 km 以上的大气层中  $O_3$  浓度有时很高, 其体积分数超过了  $250 \times 10^{-9}$ , 这说明平流层下层  $O_3$  浓度很高, 有时因对流层顶的折叠或裂缝使得富含  $O_3$  的平流层大气注入对流层, 从而引起对流层上层  $O_3$  浓度高值。在对流层的中、下层,  $O_3$  主要来源于光化学过程, 其浓度一般在  $15 \times 10^{-9} \sim 100 \times 10^{-9}$  之间。图 8 中  $O_3$  浓度分布表明, 模式系统合理地描述了  $O_3$  浓度的时空分布, 基本反映了平流层臭氧对对流层的贡献和对流层光化学过程在对流层臭氧形成过程中的作用, 再现了许多观测到的重要特征。从图 8 也可以看到, 在 6 km 以上的对流层大气中  $O_3$  浓度被高估了, 这说明模式系统过高地估算了平流层  $O_3$  向对流层的输送。

## 4 小结

本文利用一个多尺度空气质量模式系统模拟东亚地区 2001 年春季  $O_3$  及其前体物浓度的时空分布。为了检验模拟结果的合理性, 将模拟的 OH、 $HO_2$ 、NO、 $NO_2$ 、CO、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$  和  $O_3$  浓度值与 TRACE-P 观测期间两架飞机上获取的观测值进行比较。比较结果表明: 平均模拟值与观测值大致相当, 除 NO、 $NO_2$  和  $C_2H_4$  外, 模拟值与观测值比

值的平均值都在 2 倍范围内, 模拟值在观测值 2 倍范围内的概率都大于 68%, 并且 CO 和  $C_2H_6$  的概率均大于 90%,  $O_3$  也都好于 81%; 模拟的  $O_3$  及其前体物的浓度分布与观测结果具有相当好的一致性, 模式系统很好地反映了东亚地区臭氧的输送与形成过程, 再现了许多观测到的重要特征, 但模拟的 NO 和  $NO_2$  的浓度值与观测值相差较大(这个问题在其他模式系统中同样存在)。

## 参考文献 (References)

- [1] Kato N, Akimoto H. Anthropogenic emissions of  $SO_2$  and  $NO_x$  in Asia; Emission inventories. *Atmos. Environ.*, 1992, **26**: 2997~3017
- [2] Van Aardenne J A, Carmichael G R, Levy H, et al. Anthropogenic  $NO_x$  emissions in Asia in the period 1990–2020. *Atmos. Environ.*, 1999, **33**: 633~646
- [3] Oltmans S J, Lefohn A S, Scheel H E, et al. Trends of ozone in the troposphere. *Geophys. Res. Lett.*, 1998, **25**: 139~142
- [4] Lee S, Akimoto H, Nakane H, et al. Increase of tropospheric ozone at Okinawa, Japan. *Geophys. Res. Lett.*, 1998, **25** (10): 1637~1640
- [5] Hoell J M, Davis D D, Liu S C, et al. The Pacific exploratory mission-West phase B: February-March 1994. *J. Geophys. Res.*, 1997, **102**(D23): 28223~28239
- [6] Jacob D J, Crawford J H, Kleb M M, et al. Transport and chemical evolution over the Pacific (TRACE-P) aircraft mission: Design, execution, and first results. *J. Geophys. Res.*, 2003, **108**(D20), 8781, doi: 10.1029/2002JD003276
- [7] Huebert B J, Bates T, Russell P B, et al. An overview of ACE-Asia: Strategies for quantifying the relationships between Asian aerosols and their climatic impacts. *J. Geophys. Res.*, 2003, **108**(D23), 8633, doi: 10.1029/2003JD003550
- [8] Russell A, Dennis R. NARSTO critical review of photochemical models and modeling. *Atmos. Environ.*, 2000, **34**: 2283~2324
- [9] 周秀骥, 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响(一). 北京: 气象出版社, 1995. 273 pp  
Zou Xiuji (Ed.). *The Atmospheric Ozone Variation and Its Effect on the Climate and Environment in China* (in Chinese). Beijing: China Meteorological Press, 1995. 273pp
- [10] Luo C, John J C, Xiuji Z, et al. A nonurban ozone air pollution episode over eastern China: Observations and model simulations. *J. Geophys. Res.*, 2000, **105**(D12): 1889~1908
- [11] 韩志伟, 张美根, 胡非. 生态 NMHC 对臭氧和 PAN 影响的数值模拟研究. 环境科学学报, 2002, **22**(3): 273~278  
Han Zhiwei, Zhang Meigen, Hu Fei. Numerical model study of the effect of biogenic NMHC on ozone and PAN. *Acta Sci-*

- entiae Circumstantiae* (in Chinese), 2002, **22**(3): 273~278
- [12] Zhang Meigen, Xu Y, Uno I, et al. Numerical study of tropospheric ozone in the springtime in East Asia. *Adv. Atmos. Sci.*, 2004, **21**(2): 163~170
- [13] 张美根. 多尺度空气质量模式系统极其验证 I. 模式系统介绍与气象要素模拟. *大气科学*, 2005, **29**(5): 805~813  
Zhang Meigen. A multi-scale air quality modeling system and its evaluation I. Introduction to the model system and simulation of meteorological parameters. *Chinese J. Atmos. Sci.* (in Chinese), 2005, **29**(5): 805~813
- [14] Byun D W, Ching J K S (Eds.). Science algorithms of the EPA Models-3 community multi-scale air quality (CMAQ) modeling system. NERL, Research Triangle Park, NC., 1999
- [15] 张美根, 徐永福, Uno I, 等. 东亚地区春季二氧化硫的输送与转化过程研究 I. 模式及其验证. *大气科学*, 2004, **28**(3): 321~329  
Zhang Meigen, Xu Yongfu, Uno I, et al. A study of sulfur transport and transformation over East Asia during the springtime I. Model system and its verification. *Chinese J. Atmos. Sci.* (in Chinese), 2004, **28**(3): 321~329
- [16] Ebel A, Hass H, Jacobs H, et al. Simulation of ozone intrusion caused by tropopause fold and cut-off low. *Atmos. Environ.*, 1991, **25**(A): 2131~2144
- [17] Zhang Meigen, Uno I, Carmichael G R, et al. Large-scale structure of trace gas and aerosol distributions over the western Pacific Ocean during TRACE-P. *J. Geophys. Res.*, 2003, **108**(D21), 8820, doi: 10.1029/2002JD002946
- [18] Zhang Meigen. Modeling of organic carbon aerosol distributions over East Asia in the springtime. *China Particuology*, 2004, **2**(5): 192~195
- [19] 张美根, 徐永福, 张仁健, 等. 东亚地区春季黑碳气溶胶源排放及其浓度分布. *地球物理学报*, 2005, **48**(1): 46~51  
Zhang Meigen, Xu Yongfu, Zhang Renjian, et al. Emission and concentration distribution of black carbon aerosol in East Asia during springtime. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 2005, **48**(1): 46~51
- [20] Tan D, Faloon I, Simpas J B, et al. OH and HO<sub>2</sub> in the tropical Pacific: Results from PEM-Tropic B. *J. Geophys. Res.*, 2001, **106**(D23): 32667~32681
- [21] Carslaw N, Creasey D J, Heard D E, et al. Eastern Atlantic Spring Experiment 1997 (EASE97), 2, Comparisons of model concentrations of OH, HO<sub>2</sub>, and RO<sub>2</sub> with measurements. *J. Geophys. Res.*, 2002, **107**(D14), doi: 10.1029/2001JD001568
- [22] Davis D, Grodzinsky G, Chen G, et al. Marine latitude/altitude OH distributions: Comparison of Pacific Ocean observations with models. *J. Geophys. Res.*, 2001, **106**(D23): 32691~32707