

我国对流层大气臭氧的数值模拟^{*}

何东阳 黄美元

(中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

提 要

本文建立了一个用于对流层大气臭氧模拟的三维欧拉模式, 针对影响臭氧光化学转化的各种因素及我国城市光化学污染的特点, 模式中简化了光化学项的计算。根据实际观测资料, 提出了模拟云雾对臭氧影响的参数化方法, 并确定了云雾作用系数, 通过模式的数值模拟, 得出了我国对流层大气臭氧, 特别是近地面层大气臭氧的分布状况, 我国城市光化学污染的分布特征以及它们的季节变化规律。

关键词: 对流层臭氧; 光化学转化; 云雾影响; 臭氧平均分布; 季节变化。

一、引 言

对流层大气臭氧, 特别是近地面层大气臭氧, 对人类及动植物有着直接的环境影响。臭氧作为大气中重要的氧化剂, 参与许多大气污染过程, 如城市光化学污染及酸雨形成等。空气中臭氧的含量成为衡量大气环境质量的重要指标之一。

对流层大气臭氧参与复杂的光化学反应。对流层臭氧的数值模拟中, 直接使用光化学反应动力学方程与输送过程耦合, 将使得模式计算非常复杂, 如何解决这个矛盾值得探讨。发生在对流层大气中的云雨过程, 对臭氧具有重要影响。国内外许多观测事实都表明, 云雨影响对臭氧而言是不可忽视的重要因子。目前人们对云雨过程影响臭氧的机制尚不十分清楚, 如何在模式中定量地表示这种影响更是个问题。本文建立了一个三维欧拉型臭氧模式, 对模拟中出现的上述两方面的问题作了一些探讨, 然后用模式模拟了我国对流层大气臭氧的分布规律及城市光化学污染的分布特征。

二、模 式

1. 动力框架

地形追随的球坐标系中, 污染物的欧拉型输送方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Delta H \cdot C_i) + \frac{\partial}{R \partial \varphi} (u \cdot \Delta H \cdot C_i) + \frac{1}{R \cos \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (v \cos \theta \cdot \Delta H \cdot C_i)$$

^{*} 1992 年 1 月 20 日收到, 12 月 22 日收到修改稿。
本工作得到 LASG 的资助。

$$\begin{aligned}
 & + \frac{\partial}{\partial \rho} (W \cdot C_i) = \frac{k_{\phi}}{R^2 \cos^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} (\Delta H \frac{\partial C_i}{\partial \phi}) + \frac{k_{\theta}}{R^2 \cos \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\Delta H \cdot \cos \theta \frac{\partial C_i}{\partial \theta}) \\
 & + \frac{\partial}{\partial \rho} (\frac{k_z}{\Delta H} \frac{\partial C_i}{\partial \rho}) + S \cdot \Delta H - R_d \cdot \Delta H + P_{\text{chm}} \cdot \Delta H - Q_R \cdot \Delta H, \quad (1)
 \end{aligned}$$

式中 C_i 为污染物浓度(ppb), R 为地球半径, ϕ, θ 分别为经、纬度. 式中右边的 S 为排放源强, R_d 为干沉降项, P_{chm} 为光化学转化项, Q_R 为云雾作用项, $k_{\phi}, k_{\theta}, k_z$ 为湍流扩散系数, 垂直方向上的地形坐标为

$$\rho(\phi, \theta) = \frac{z - h(\phi, \theta)}{H(\phi, \theta) - h(\phi, \theta)} = \frac{Z - h}{\Delta H}. \quad (2)$$

这里 $H(\phi, \theta)$ 为对流层顶高度, $h(\phi, \theta)$ 为地形高度, ① 式中的 W 是等效垂直运动速度, 即

$$W = w - \frac{u}{R \cos \theta} \left(\frac{\partial h}{\partial \phi} + \rho \frac{\partial \Delta H}{\partial \phi} \right) + \frac{v}{R} \left(\frac{\partial h}{\partial \theta} + \rho \frac{\partial \Delta H}{\partial \theta} \right).$$

污染物的长距离输送, 主要取决于大尺度流场, 即一段时间内较为稳定的流场的输送. 小尺度湍流的影响较小^[1]. 为了模拟我国对流层大气臭氧长时间的平均分布状况,

模式中所使用的气象场是一段时间内的平均气象场. 输送方程取平衡状态, 即 $\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$.

模式的水平范围为: $100^{\circ}\text{E} - 135^{\circ}\text{E}$, $20^{\circ}\text{N} - 50^{\circ}\text{N}$, 网格分辨率为 $1^{\circ} \times 1^{\circ}$, 垂直方向共分 9 层, 各层的 ρ 值分别为 0.005, 0.02, 0.045, 0.08, 0.15, 0.275, 0.45, 0.65, 0.875.

模式中光化学污染前体物 NO_x 的排放资料是 1981 年我国的平均排放资料, 模式中的气象资料来自欧洲中心 7 层等压面资料.

2. 光化学反应的耦合

由于光化学反应的复杂性, 在三维模式中直接用化学反应动力学方程计算光化学项, 使得模式的计算量过大. 光化学反应过程虽然复杂, 但影响臭氧光化学转化的各种因素中, 如果我们能抓住主要因素、忽略一些次要因素. 则在模拟中既能使问题简化, 又抓住了问题的本质, 使模拟过程与实际过程相符.

考虑臭氧模式中臭氧的光化学转化, 存在一光化学转化率 μ , 并把光化学转化项写成

$$P_{\text{chm}} = \mu \cdot C,$$

其中 $\mu = \frac{\Delta C}{\Delta t} \cdot \frac{1}{C}$ ($\%/s$), 则影响臭氧光化学转化的各种因素都反映在对 μ 的表达上.

制约臭氧光化学转化的因素很多。一般说来,有太阳紫外光强(I)、温度(T)、大气水汽含量(q)、非甲烷有机物(NMHC)含量以及氮氧化物(NO_x)含量等。其它一些因素也具有一定的影响, μ 是上述变量的函数。

$$\mu = f(I, T, q, [\text{NO}_x], [\text{NMHC}])$$

通过光化学反应机制的数值试验,发现水汽含量 q 的影响不大。我们曾用McRae等^[2]的光化学模式进行过灵敏度试验,发现水汽含量由70%变为50%时,臭氧浓度的变化小于5%,温度影响许多化学反应的反应速率,对臭氧的光化学转化来说,是一个非常重要的因子。氮氧化物和非甲烷有机物作为光化学污染的前体物,其大气中的含量对臭氧当然有重要影响。我国光化学污染的观测表明,由于我国工业化水平的现状,大气中非甲烷有机物含量远比大气中的氮氧化物丰富。 $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$ 比率较大^[3]。在这种情况下,臭氧的光化学转化很灵敏地受氮氧化物浓度的影响,所以我们假定非甲烷有机物相对于氮氧化物而言总是很丰富,臭氧的光化学转化率主要取决于 NO_x 浓度。另一个极为重要的变量是紫外光强,由于模式是统计平均的,无法显示光强的日变化,光解率取为一段时间内的平均值。综合上述,在模式中我们主要考虑了 μ 随温度(T)和氮氧化物浓度($[\text{NO}_x]$)的变化。至于云雾对光强的影响,将在云雾作用中另外考虑。

为了得到 μ 随 $[\text{NO}_x]$ 、 T 的变化关系,我们选取了一个用于对流层臭氧模拟的光化学反应模式^[4]进行数值计算,得到不同 $[\text{NO}_x]$ 、 T 时的 μ 值。计算时光解率取平均常数,计算结果见表1。

表1 $\mu = f([\text{NO}_x], T)$ 函数表

$T \backslash [\text{NO}_x]$	30℃	15℃	0℃	-15℃	-30℃	-45℃
40PPb	4.61	4.54	4.43	4.15	3.74	3.23
30PPb	4.06	3.94	3.88	3.64	3.40	2.95
20PPb	3.77	3.72	3.66	3.47	3.20	2.87
15PPb	3.4	3.35	3.31	3.23	2.96	2.66
10PPb	3.16	3.13	3.1	3.03	2.81	2.61
7PPb	2.81	2.80	2.74	2.71	2.64	2.60
4PPb	1.98	1.98	1.95	1.93	1.90	1.87
1.5PPb	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2

注:表中的 μ 值须乘上因子 10^{-5} 。

光化学转化项经过这样简化后,模式中只出现臭氧和氮氧化物两种组份。模式的底边界条件则可表示成

$$\begin{cases} \text{O}_3: -\frac{k_z}{\Delta H} \frac{\partial C}{\partial \rho} \Big|_{\rho=0} = V_d \cdot C, \\ \text{NO}_x: -\frac{k_z}{\Delta H} \frac{\partial C}{\partial \rho} \Big|_{\rho=0} = q_{\text{NO}_x}, \end{cases}$$

其中 V_d 取 0.47 cm/s , q_{NO_x} 是 NO_x 的排放源强, 对流层顶边界为

$$-\frac{k_z}{\Delta H} \frac{\partial C}{\partial \rho} \Big|_{\rho=1} = q'.$$

O_3 、 NO_x 的 q 值分别为 0.093 、 $0.119 \times 10^{-3} \text{ ppb/m}^2\text{s}$, 这两个值选自 Seinfeld^[5] 和 Logan^[6].

3. 云雾对臭氧的影响

云雾对臭氧的作用导致大气中臭氧含量降低, 国内外有许多这方面的观测. 表 2 是我国“七五”期间几个地点不同天气条件下臭氧浓度的观测结果, 显示出云雨天条件下, 空气中臭氧含量减少量在 15% 以上.

表 2 不同天气条件下臭氧浓度观测值的比较

地 点	晴天 $[\text{O}_3]$ (ppb)	云雨天 $[\text{O}_3]$ (ppb)	减小量(ppb)	减小幅度(%)
观 音 桥	18.3	12.3	6.0	33
江 津	18.0	14.4	3.6	20
四 面 山	24.6	11.2	13.4	54
香 河	31.0	26.5	4.5	15

云雾对臭氧的作用是多方面的, 在云雾内部, 空气中的臭氧被云雾吸收并参与液相氧化反应而不断地被消耗, 造成云内空气中臭氧含量降低. 其次, 有云雾天气下的光强减弱, 影响云内及云下的光化学反应过程. 另外, 云雾对大气中氮氧化物和非甲烷有机物的损耗可能是引起臭氧浓度减少的间接原因.

在有云雾天气情况下, 空中的云雾覆盖率为 CV , 假定大气中只有未被云雾覆盖的部分 $(1 - CV)$ 才发生光解反应, 云雾覆盖的部分不发生光解反应, 则在云内及云下的光化学反应项表示为

$$P_{\text{chm}} = (1 - CV) \cdot \mu \cdot C,$$

其中某一层的云雾覆盖率 CV 等于这一层及以上各层中最大的云量值.

大气中的云量越大, 对气体中臭氧的吸收作用也越强, 假定云雾对臭氧的损耗量与云量(Q_c)成正比. 则云雾吸收作用项表示为

$$Q_r = \mu' \cdot Q_c \cdot C.$$

μ' 为云雾作用系数, C 为臭氧浓度.

为了确定 μ' 值, 我们用模式在不同 μ' 值的情况下进行数值试验. 表 3 是不同云量的地区, 不同 μ' 值情况下数值试验的结果. 与表 2 相比较, 综合臭氧浓度平均值及云雾损耗百分比这两个指标, 我们认为 μ' 取 0.6×10^{-5} 较为合适.

表3 在不同云雾作用系数下臭氧浓度模拟结果比较

地 点	云 量 (%)	臭氧浓度平均值(ppb)					
		$\mu=0$		$\mu=-0.6\times 10^{-5}$		$\mu=-0.8\times 10^{-5}$	
		平均值	损耗量(%)	平均值	损耗量(%)	平均值	损耗量(%)
西 南	0.942	30.2	23.2	23.2	20.5	32.1	8.5
云南景洪	0.564	28.8	22.8	20.8	20.8	27.8	11.3
渤海口	0.602	34.2	27.8	18.7	25.5	25.43	14.5
蒙 古	0.432	32.4	26.8	17.3	25.5	21.3	14.5

三、数值模拟结果

为了与排放源资料相配,我们选取1981年4月、7月、10月以及1982年1月的月平均气象资料作为模式的气象场,分别模拟了我国春、夏、秋、冬四季大气臭氧分布及年平均分布。

1. 臭氧的年平均分布

图1是我国年平均近地面层大气臭氧分布图。从图中看到,我国主要有四个臭氧高含量区,它们分别是,华北的京津唐地区、东北的鞍山—本溪地区、华东的上海—南京地区以及西北兰州至长江上游北侧(四川附近)的大范围条形区域。其中京津唐高值区臭氧含量最高,最大值达37.3 ppb。其它几个高值区的最大值只有30 ppb左右。这四个臭氧高含量区中前三个对应着我国的三大工业基地,其氮氧化物排放源最强。通过数值试验发现,当去除这三个区域的 NO_x 排放源时,这三个高臭氧含量区也相继消失,说明这三个臭氧高含量区主要是由于氮氧化物等污染物的排放,导致光化学污染形成的。西北的臭氧高含量区形成有些不同,兰州附近城市光化学污染有重要影响,但整个大范围的臭氧含量高主要是地形—气象影响造成的。在青藏高原边缘地形影响下,使得西北地区形成辐散下沉气流,导致大范围的臭氧含量增高。

我国近地面层大气臭氧含量较低的地区主要是四川东部地区,以重庆为中心,南近贵州、北至广元、西至自贡、东至万县的椭圆形区域内(图1)。臭氧浓度最低值只有14.6 ppb,这个低含量区也是由于地形—气象影响造成的。高原南北两侧的绕流以及来自东部的气流都在该区域上空相遇,产生辐合上升气流,从而导致臭氧含量降低。由于上升气流给该地区上空带来的云雨天气也是造成这一地区大气臭氧含量低的重要原因。

图2是北京、重庆、自贡和边远地区(海上)四类不同地点上空臭氧的垂直分布廓线。从图中看到,在大城市上空(北京、重庆)臭氧浓度在混合层内出现极值,显示出光化学污染的影响,自贡和边远地区上空则未显示出光化学污染的影响,说明我国城市光化学污染的影响主要在大中城市。在混合层以上,图中所有四类地区上空臭氧含量都随高度增加而增加。至于对流层高层臭氧浓度的水平分布,有较明显的纬向分布趋势。

2. 对流层大气臭氧分布的季节特征

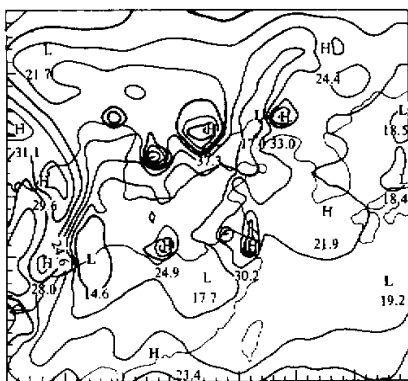


图1 我国年平均地面 O_3 分布(单位: ppb)

图3至图6是春、夏、秋、冬四季近地面层大气臭氧分布图,比较这几张图,可以看出:

(1)从平均情况看,我国大部分地区夏秋季节大气臭氧含量较冬春季节高,其中春季大气臭氧含量最低,特别是在我国南方,这可能是由于春季频繁的云雨天气影响造成的。

(2)西部地区高原地形—气象影响下的大气臭氧高含量区与低含量区也随季节变化,春、秋、冬三季川东地区的臭氧低含量区都以重庆为中心,但在夏季南风影响下,整个低含量区北移,移到以西安西南部为中心,北至陕西保安的椭圆形区域,低含量中

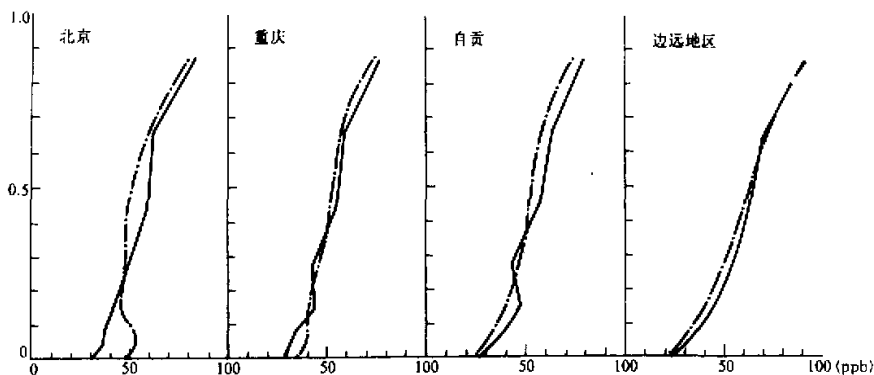


图2 不同地区上空夏季(虚线)和冬季(实线) O_3 垂直廓线

心的范围也比其它三季大。低含量区的臭氧浓度在春季最低,最小值仅为10.5 ppb,秋季这个低含量区较弱,最低值可达19.1 ppb,地形—气象影响下的臭氧高含量区在春、夏、秋三季中都有两个高值中心,一个在兰州附近,另一个在西昌附近。冬季在强西北风影响下,只有西昌附近一个高值中心。不同季节里这个高含量区的强度,范围也略有变化。另外,夏季地形—气象可影响到更高空中的臭氧分布。

(3)我国近地面层臭氧分布在春、秋、冬三季有一些相同的特征,除夏季外,其它三季中我国中原地区上空,大致以郑州为中心有一较弱的臭氧低含量区,这一区域正对应着三季中我国南、北方上空气流相遇区,低含量区的范围在不同的季节里有较大的变化,冬季低值中心略为南移,春季这个低含量区臭氧浓度最低,最小值只有14.4 ppb,秋季最高,最小值可达20.6 ppb。除夏季外,其它三季中以朝鲜半岛南端为中心有一较

弱的臭氧高含量区,且区域范围较大,包括我国黄海、东海及我国东部沿海部分地区,不同季节里这个高值区的范围及中心位置都有很大的变化。夏季我国绝大部分地区上空盛行南风,输送风场较其它三季有很大差别,所以夏季我国近地面层大气臭氧分布并未出现其它三季中出现的上述特征。

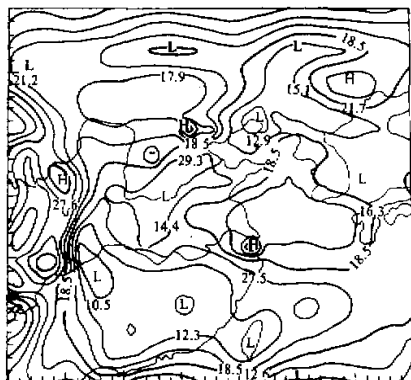


图3 春季我国近地面层大气 O_3 的分布(单位: ppb)

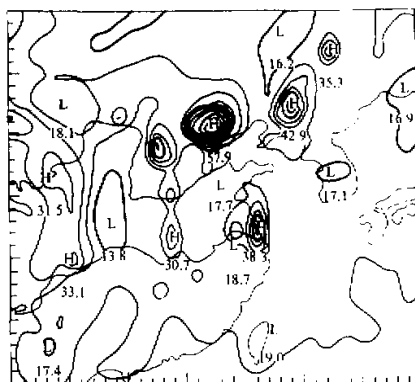


图4 夏季我国近地面层大气 O_3 分布(单位: ppb)

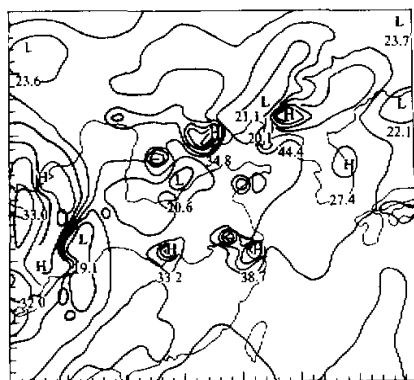


图5 秋季我国近地面层大气 O_3 分布(单位: ppb)

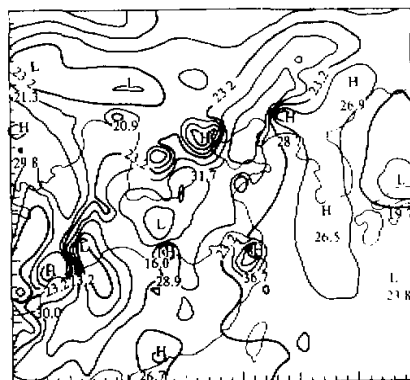


图6 冬季我国近地面层大气 O_3 分布(单位: ppb)

3. 城市光化学污染的影响

城市光化学污染是对流层,特别是近地面层大气臭氧的重要源。从臭氧浓度的分布可以了解一些我国城市光化学污染的特点。

图7是我国近地面层大气氮氧化物的年平均分布。与图1的 O_3 年平均分布相比较,可以看到,北京、上海是两个最强的 NO_x 排放源,但北京 O_3 浓度最大值(37.3 ppb)比上海的值(30.2 ppb)大。鞍山的 NO_x 排放比上海弱得多,但鞍山的臭氧浓度(33.0 ppb)比上海的值还大。西北兰州市的 NO_x 排放与上海相比就更弱了,但其臭氧浓度(29.6 ppb)已与上海的水平相当。武汉市氮氧化物排放源强与鞍山差不多,但武汉

的年平均臭氧浓度 (24.9 ppb) 却比鞍山低 8 ppb (低了近四分之一)。图 1 中郑州、呼和浩特已显示出光化学污染的影响。南方的长沙、南昌、重庆等城市, 其光化学污染的影响并不明显。所有这些都说明, 我国北方城市光化学污染要比南方城市严重。

造成这种南北方差别的一个重要原因, 就是云雾作用的影响。南方长年平均云雾覆盖率比北方大以及南方较为频繁的云雨过程, 阻止了光化学反应过程, 从而使光化学污染减弱。

从各季节近地面层臭氧分布图看, 这种南北方差别在各季节略有不同, 夏季差别最大, 而冬季差别最小。图 3 至图 6 中还出现秋冬季节上海的臭氧浓度比北京大的情形。这主要是南北方地面风速的差别造成的。秋冬季节上海的平均地面风速比北京小得多, 使北京的大气污染物比上海更易稀释。

从图 2 中北京上空的臭氧垂直分布廓线看, 光化学污染的影响主要在混合层内, 混合层以上的影响较小。

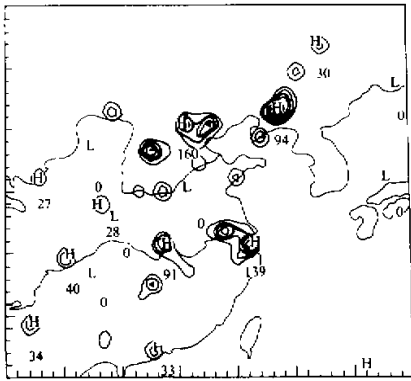


图 7 年平均近地面层大气 NO_x 分布 (单位: 0.1 ppb)

我国城市光化学污染的另一个特点是随季节变化。图 4 中夏季许多城市都出现光化学污染的影响, 各城市臭氧浓度值也比其它季节大。北京臭氧浓度高达 57.9 ppb, 上海、鞍山、哈尔滨、武汉、兰州、重庆等城市夏季臭氧浓度都在 30 ppb 以上, 比其它季节大得多。且夏季光化学污染影响的范围也增大。相反, 图 3 中春季只有北京、上海等 NO_x 排放源强的城市才出现光化学污染的影响。图 2 中北京上空臭氧垂直分布廓线也反映出夏季光化学污染比冬季强得多。总的来说, 我国夏季光化学污染最严重, 秋冬季次之, 春季最弱。我国科学工作者 1981

年 — 1983 年在兰州的光化学污染观测表明^[7], 兰州的光化学污染事件主要发生在夏秋季节, 特别是夏季。

城市光化学污染影响的季节变化还表现在, 夏季由于大部分地区地面盛行南风, 光化学污染主要影响城市北侧。而在秋、冬、春三季, 北方城市由于受西北风控制, 主要影响城市东南侧。南方城市受东风或东北风控制, 主要影响城市西侧或西南侧。

四、结 语

在大气环境质量模拟中, 如何解决由于光化学过程带来的计算复杂性问题, 在我国具有现实意义。本文在这方面作了一次尝试, 提出预先用光化学模式计算光化学转化率的方法。对于对流层大气中云雾对臭氧的影响, 也做了一些探讨, 确定了云雾作用系数。在此基础上建立的三维欧拉臭氧模式, 较全面地考虑了影响对流层臭氧的主要因素。

通过模式的数值模拟, 得出如下主要结果:

1. 我国近地面层大气臭氧主要有四个高含量区, 它们分别是京津唐地区、上海—南京地区、鞍山—本溪地区以及西北兰州至四川西昌的南北向条形区域。以重庆

为中心几百公里的范围内,长年臭氧含量较低,对流层高层的臭氧分布有纬向变化趋势。

2. 我国近地面层大气臭氧分布有季节变化。1) 大部分地区夏秋季节臭氧含量较冬春季节高,其中又以春季臭氧含量最低,特别是在我国的南方。2) 西部地区地形—气象影响下形成的臭氧高含量区与低含量区随季节有变化。3) 我国春、秋、冬三季臭氧分布有一些类似特征,而夏季的臭氧分布趋势与其它三季有较大差别。

3. 城市光化学污染的影响主要在混合层内,主要有两个特点。1) 北方城市光化学污染影响比南方城市严重。2) 夏季光化学污染影响最严重,秋冬季次之,春季最弱。

参 考 文 献

- [1] Venkatram, A. et al., 1982, A statistical model to estimate long-term concentrations of pollutants associated with long-range transport, *Atmos. Environ.*, **16**, 249 — 257.
- [2] McRae, G. J., et al., 1982, Development of a second-generation mathematical model for urban air pollution, Part 1: Model formulation, *Atmos. Environ.*, **16** (4), 679 — 696.
- [3] 王文兴, 1990, 环境科学论文集, 中国环境科学出版社, 21 — 30.
- [4] 何东阳等, 1992, 一个适用于对流层光化学模拟的大气光化学模式, *环境科学学报*, **12** (2), 182 — 192.
- [5] Seinfeld, J., 1985, *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*, John Wiley sons, INC., New York.
- [6] Logan, J. A., et al., 1981, Tropospheric chemistry: A global perspective, *J. Geophys. Res.*, **86**, 7210 — 7254.
- [7] 中国环境科学研究院等, 1985, 兰州西固地区大气光化学污染规律和防治对策的研究, *中国环境科学*, **5** (2), 1 — 11.

Numerical Simulation of Tropospheric Ozone over China

He Dongyang Huang Meiyuan

(Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Abstract

A three-dimensional Eulerian model for tropospheric ozone simulation was developed. Considered all factors that affect ozone photochemical transformation and characteristics of photochemical pollution in China, a coupling method of photochemical reactions in model was proposed to avoid the calculating complexity caused by chemical dynamic equations. According to ozone observation results, parameterization of influence of clouds on tropospheric ozone was studied and a cloud consuming rate of ozone is specified by numerical tests. Through numerical simulation the averaged distribution of tropospheric ozone (especially surface layer ozone) over China, its seasonal changes and some characteristics of distribution of Chinese urban photochemical pollution were studied.

Key words: Troposphere ozone; Photochemical transformation; Influence of cloud; Average ozone distribution; Seasonal changes.