

应用查表法模拟区域对流层 O_3 、 NO_x 分布和演化的研究*

朱 彬^{1,2)} 肖 辉²⁾ 黄美元²⁾ 李子华¹⁾

1) (南京气象学院, 南京 210044)

2) (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)

P4 A

摘 要 应用 STEM-II 气相光化学模式探讨了影响对流层 O_3 、 NO_x 气相光化学转化率的各物理、化学因子。表明在我国多数地区光化学污染物特征 (NMHC/ NO_x 较高) 下, 光辐射强度、温度、初始 O_3 浓度和 NO_x 浓度是影响 O_3 、 NO_x 气相光化学转化率的主要因子。将以上因子分档组合, 计算并建立了各种情况下 O_3 、 NO_x 气相光化学转化率的查算表, 并将之用于模拟区域 O_3 、 NO_x 的演化和分布。结果表明, 与光化学模式直接耦合计算方法相比, 该方法既能显著缩短计算时间, 又能基本反映大气化学反应的非线性过程, 并与直接耦合法符合得较好。

关键词: 光化学反应; 对流层; 臭氧; 氮氧化物

1 引言

近几十年的观测研究表明, 由于人类活动的影响, 在平流层臭氧减少的同时, 对流层臭氧却有持续升高的趋势。平流层臭氧起到保护人类及其生存环境的重要作用, 但是在对流层中, 过高的臭氧浓度会造成一系列不利于人类及生态环境的影响, 如使农业减产、森林破坏、危害人体健康等。臭氧是对流层大气化学中的关键成分, 它是对流层光化学反应的产物及参与者, 其变化和分布直接影响到大气中其他成分 (如 SO_x 、 NO_x 、OH 自由基等) 的寿命和分布, 进而影响对流层大气的化学组成和平衡。对 O_3 、 NO_x 模拟的好坏, 直接关系到 SO_x 、OH 自由基等污染成分浓度模拟 (预报)。

为模拟区域对流层 O_3 、 NO_x 的分布和演化, 人们发展了许多光化学反应模式^[1~5]。各模式包含的化学反应有繁有简 (十几到上百个反应)。即使简单的光化学反应模式在应用于区域对流层 O_3 、 NO_x 模拟时, 大多是将化学模式耦合入传输模式进行计算, 大量的计算机机时都花费在每个格点的光化学反应的计算上。这种方法只能模拟短期 (天) 污染物生消和分布。在目前的计算条件下为了使模拟区域污染物长期 (月、年) 变化趋势的愿望成为现实或为了达到污染物预测的时效要求, 人们想到用分裂查表法来模拟污染物的化学变化, 以大大缩短化学模式的计算时间。

查表法的思想在科学研究和工程应用中早已十分普及。在大气科学中, 影响某些物理 (化学) 量的因子十分多且错综复杂, 某些问题甚至用复杂的参数化公式也难以确

1999-07-20 收到, 2000-02-12 收到再改稿

* 本研究得到中国科学院“九五”重大项目 KZ951-A1-403-01 课题的资助

定。随着计算机技术的发展和运用,给查表法又赋予了新意,即在模式计算中,通过计算机查表。如在光化学模式计算中对光解率的处理^[3],在区域臭氧模式中对 O₃ 生消的计算^[6]以及在酸沉降与输送模式中对 SO₂ 氧化率的计算^[7]等。该方法的优点是高效、快速并能基本反映复杂的非线性过程(大气化学反应就具有很强的非线性性)。

何东阳、黄美元^[6]已建立过模拟对流层 O₃ 变化的查算表,但他们考虑的影响 O₃ 变化的因子仅有两个,温度和 NO_x 浓度。实际上,制约 O₃ 光化学转化的因子很多,如太阳辐射光强、温度、大气水汽含量、云量、NO_x 浓度、非甲烷碳氢化合物(NMHC)浓度、初始 O₃ 浓度等。因此该查算表仅能计算平衡状态下(即 $\partial C_i / \partial t = 0$)的 O₃ 分布,不能较精确模拟各种环境条件下 O₃ 的变化,也不能模拟 O₃、NO_x 的日变化。王自发、黄美元等^[7]曾利用查表法模拟区域 SO₂ 气相化学氧化率,由于 SO₂ 转化为 SO₄²⁻ 的关系是一一对应的,因此取得了较好的结果。本文试图建立分裂查表法来确定三维区域对流层 O₃、NO_x 的浓度变化,找出影响对流层 O₃、NO_x 的浓度变化的主要因子,尽可能精确地反映各种环境条件下 O₃、NO_x 的光化学转化率,以便高效、快速地模拟 O₃、NO_x 的日变化和长期变化趋势。目的是既能显著减少模式的计算时间,又要尽可能反映大气化学反应的非线性作用,从而使该模式的计算结果与直接耦合化学模式的计算结果符合得较好。与 SO₂ 氧化率的查表法情况比较,对流层 O₃ 的生消与其前体物(NO_x、NMHC 等)之间的关系极为复杂,并非一一对应的,因此在考虑 O₃ 的浓度变化时,除了要考虑各物理因子的作用外,还必须同时考虑 NO_x、NMHC 等的光化学转化;同样,研究 NO_x 的氧化率时也有类似情况。因此,本文所研究的问题是相当复杂的。为简单起见,本文的研究暂未考虑液相化学过程对臭氧的影响。

2 分裂查表法的建立

为建立模拟对流层 O₃、NO_x 的浓度变化的查算表,首先必须详细研究影响 O₃ 和 NO_x 浓度变化的各因子。前人的观测和实验室模拟研究表明^[8~10],影响 O₃、NO_x 生消的主要因子有:光强、温度、NO_x 浓度、初始 O₃ 浓度、NMHC 与 NO_x 的比值(NMHC/NO_x)、相对湿度等。为此,本文应用美国 Iowa 大学 Carmichael 教授及其课题组研究开发的区域尺度大气化学转换与输送模式(STEM-II 模式)^[3]进行数值计算,找出影响 O₃ 和 NO_x 光化学转化的主要因子。本版本的 STEM-II 气相光化学模式是在 Lurmann 等^[1]和 Atkinson 等^[2]的光化学模式的基础上,补充考虑了异戊二烯等生物排放物的化学转化过程。Lurmann 等的光化学模式曾和 UCR 的烟雾箱试验^[11]进行过对照,取得很满意的结果。STEM-II 模式包括 84 种成分,178 个反应,这 84 种成分又可细分为 14 种无机物、42 种有机及 28 种自由基。假定自由基满足准稳态近似,其他成分的数值积分采用半隐欧拉方法^[3]。其特点是较详细地考虑了有机物和自由基及其反应,适合于研究各种环境成分浓度下 O₃ 的生消和 NO_x 的氧化情况^[12,13]。STEM-II 模式曾广泛地用于研究美国东部、东亚的酸性物质输送和沉降^[3,12]以及对流层臭氧的化学转化^[14]。Zhang^[15]比较了臭氧浓度实测值和 STEM-II 模式模拟值,表明该模式能较好地模拟对流层臭氧的日变化。

2.1 影响对流层臭氧体积分数的主要因子分析

以下数值模拟的初始成分的体积分数见表 1。由于 NMHC/NO_x 的值对 O₃ 的生成和 NO_x 的氧化影响极大, 因此, 表 1 列出了三种 NMHC/NO_x 的情况。初值 1 中 NO_x、NMHC 的取值参照了 1976 年 Pitts 等^[8]的烟雾箱试验 SUR119-J, 但各成分的体积分数均降低 10 倍, 因为在区域臭氧模拟中, 各成分体积分数不可能达到 SUR119-J 中的量级。初值 2 是将初值 1 中 NO_x 的体积分数减半, 将 NMHC 体积分数翻倍。初值 3 是将初值 1 中 NO_x 的体积分数翻倍, 将 NMHC 体积分数减半。这样初值 1 体现了适中的 NMHC/NO_x 的情况 (该比值约为 7.6), 初值 2 体现了较高的 NMHC/NO_x 的情况 (比值约为 30.5), 初值 3 体现了较低的 NMHC/NO_x 的情况 (比值约为 1.9)。由于 STEM-II 是集总机理的模式, 模式中集总的有机物代表了实际中一类有机物, 因此模式中各类集总的有机物所包含的碳原子数并不确定, 需要根据这一类有机物中各个有机物所占的比例计算一个平均碳原子数。本文参照 Middleton^[16]给出的各 NMHC 的平均碳原子数并结合我国部分地区 NMHC 组成的观测值^[17,18]计算了 STEM-II 中主要初级 NMHC 的平均碳原子数。因此, NMHC/NO_x 的值只是一个近似值, 反映的是 NO_x 与 NMHC 的大致比例。

表 1 用于数值试验的三种情况的初始成分体积分数*

	NO	NO ₂	C ₃ H ₈	>C ₃ 烷烃	C ₂ H ₄	>3 烯烃	HCHO	>2 醛	芳香烃	NMHC/NO _x
初值 1	30.0	5.0	2.0	30.0	5.0	4.5	3.0	4.5	7.0	~7.6
初值 2	15.0	2.5	4.0	60.0	10.0	9.0	6.0	9.0	14.0	~30.5
初值 3	60.0	10.0	1.0	15.0	2.5	2.25	1.5	2.25	3.5	~1.9
平均碳数	—	—	3.0	5.5	2.0	4.0	1.0	2.5	8.0	—

* 标准环境条件设为: 温度 298 K, 相对湿度 50%, 初始 O₃ 体积分数为 0; 各成分体积分数 × 10⁻⁹

2.1.1 光强对对流层 O₃ 的影响

一定强度的太阳光辐射是大气光化学反应的驱动力, 而光辐射强度与太阳天顶角、大气对阳光的削弱系数 (与高度有关)、云量等因子有关, 这些因子决定了化学成分 (NO₂、O₃、HCHO 等) 的光分解反应速率常数。在 STEM-II 模式中, 晴天时任一时刻任一高度处某化学成分光解率常数 k_z^t 可近似地用参数化公式表示为

$$k_z^t = k_z^0 \cdot \exp(-\zeta / \cos\theta), \quad (1)$$

其中, $k_z^0(z)$ 是该成分太阳天顶角为 0 时 (正午) 高度 z 处的光解率, 它是高度的函数; ζ 是大气光学厚度, 是高度的函数, ζ 随化学成分的不同而有差异; $\cos\theta$ 是太阳天顶角的余弦, 它与某地太阳赤纬 (随季节而变)、纬度、当地当时的时刻有关。通过数值模拟发现, $\cos\theta$ 对 O₃ 的生成影响极大, 随 $\cos\theta$ 的增加 O₃ 的净生成量几乎呈线性显著增加, 因此, 若将日间光解率系数取为常数会导致 O₃、NO_x 模拟的较大误差。Demerjian 的研究^[5]表明, NO₂、HCHO 等的光解率随高度显著增加。本文的模拟结果也发现 O₃ 的净生成量随高度较显著地增加。云量对光辐射强度的改变较为复杂, STEM-II 模式中云量对光辐射强度的影响采用如下简单经验关系式:

$$k_{\text{cd}} = k_{\text{clear}} \cdot \beta, \quad (2)$$

其中

$$\beta = \begin{cases} 1 - A \cdot C^{1.75} & \text{云中和云下,} \\ 1.3 & \text{云上;} \end{cases}$$

k_{clear} 是某成分晴天时的光解率; k_{cid} 是由于云影响后的光解率; β 称云影响因子; C 是云覆盖比, 采用十分制 (无云为 0, 满天云为 1.0); A 是与云型有关的常数, 一般块状云、淡积云、层云取为 0.55; 以上经验关系式在臭氧区域模拟中还是较实用的。(2) 式表明, 云量可使光解率最大减少 55% 或增加 30%, 这将导致 O_3 净生成量和 NO_x 氧化率的很大变化。

2.1.2 温度对对流层 O_3 的影响

温度对由光引发的初级光分解反应没有影响, 但对随后大气中发生的热化学反应却有很大影响。根据阿累尼乌斯方程, 温度与热化学反应速率常数 k_T 的关系可表示为

$$k_T = D \cdot \exp(-E_a / RT), \quad (3)$$

D 为常数; E_a 为反应活化能; R 为通用气体常数; T 为绝对温度。臭氧的生成不仅决定于直接的光解反应而且与热化学反应密不可分, 因此, 温度对对流层臭氧的浓度有较大影响。图 1 给出了三种 NMHC/NO_x 值的情况下, 模拟 12 h 后 O_3 的净生成量随温度的变化。由图可见, 对于不同的 NMHC/NO_x 值, O_3 随温度的变化有较大不同。 $\text{NMHC}/\text{NO}_x = 7.6$ (适中) 时, O_3 随温度增加得最快, 特别是当温度大于 293 K 时, O_3 增加得更迅速, 如 313 K 时 O_3 浓度是 253 K 的 3.9 倍; $\text{NMHC}/\text{NO}_x = 30.5$ (高) 时, O_3 浓度也随温度而增加, 293 K 以下增长较慢, 之后增长较快, 但不及 $\text{NMHC}/\text{NO}_x = 7.6$ 时显著, 313 K 时 O_3 浓度是 253 K 时的 2.3 倍; 当 $\text{NMHC}/\text{NO}_x = 1.9$ (低) 时, 293 K 以下, O_3 浓度随温度不但不增, 反而略有降低, 293 K 以上 O_3 随温度而增加, 但不太大, 313 K 时 O_3 浓度是 253 K 的 1.6 倍。这说明, 当 NMHC/NO_x 值适中时, O_3 对温度的变化最敏感, 温度是 O_3 净生成量的决定性因子之一。而 NMHC 和 NO_x 比值较低或高时, 特别是在温度较低 (小于 293 K) 时, O_3 随温度的变化就不太敏感。

2.1.3 相对湿度对臭氧浓度的影响

何东阳、黄美元^[6]的研究发现, 水汽含量对臭氧的影响不是很大, 相对湿度从 50% 变化到 70% 臭氧浓度约变化 5%。但在对流层中相对湿度的变化范围很大, 下面考察一下相对湿度在较大范围内变化对 O_3 的影响。图 2 表示的是三种 NMHC/NO_x 值时, 模拟 12 h 后 O_3 的净生成量随相对湿度的变化。该图表明, NMHC/NO_x 的值越高, 相对湿度对臭氧的影响越小。以相对湿度 100% 与 10% 时的比值为例, $\text{NMHC}/\text{NO}_x = 1.9$ 时, 臭氧增加了 80%; $\text{NMHC}/\text{NO}_x = 7.6$ 时, 臭氧增加了 40%; $\text{NMHC}/\text{NO}_x = 30.5$ 时, 臭氧却减少了 5%。这是因为当 NMHC 和 NO_x 比值较低时, 自由基 OH 、 HO_2 、 RO_2 的来源不足, 这时若水汽浓度增加, 可以通过反应 $\text{O}_3 + h\nu \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} 2\text{OH}$ 增加 OH 的浓度, 进而增加 O_3 的生成量。当 NMHC/NO_x 值高时, 各自由基的来源相对丰富, 这时增加水汽对自由基的增加作用不大, 但水汽可与 NO_2 、 N_2O_5 反应, 会稍稍减少本来就有限的 NO_x 浓度, 这样可使 O_3 的净生成量

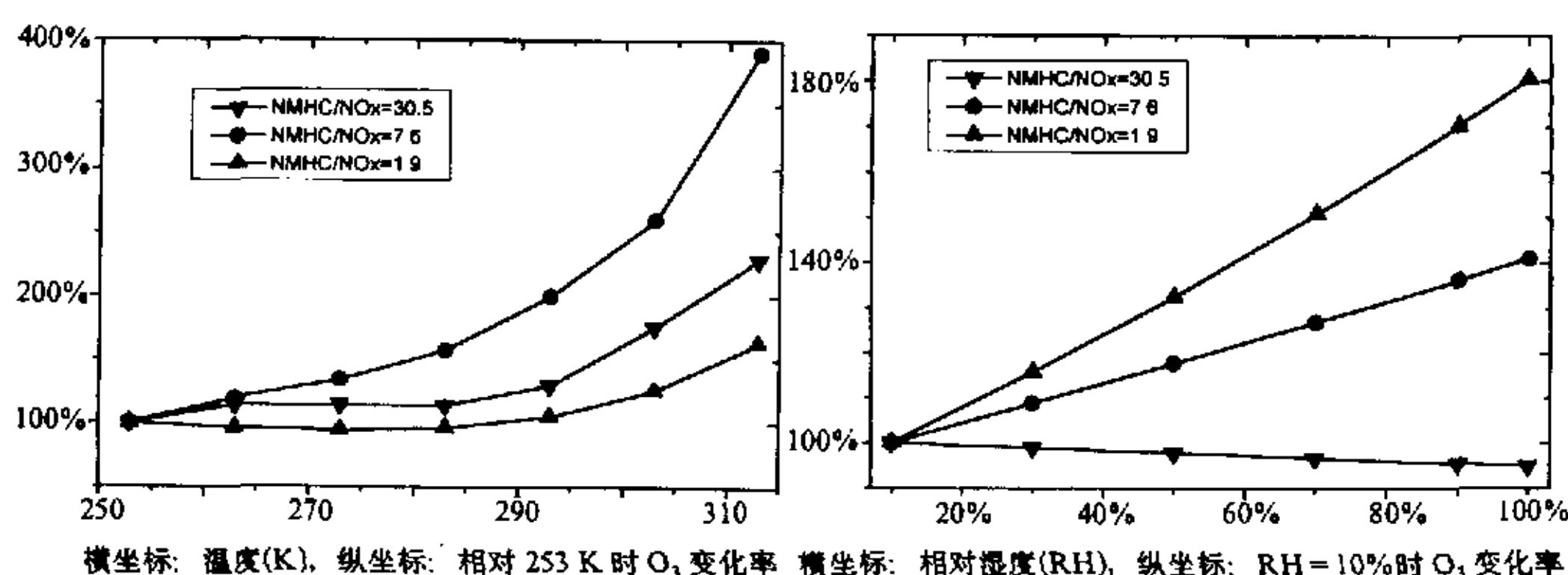


图1 不同 NMHC/NO_x 时, 温度对 O_3 净生成量的影响

图2 不同 NMHC/NO_x 时, 相对湿度对 O_3 净生成量的影响

略为降低。

2.1.4 初始 O_3 浓度对 O_3 净生成量的影响

其他条件相同时, 初始 O_3 浓度的不同也会造成随后净 O_3 生成量的不同。图 3 是三种 NMHC/NO_x 值时, 模拟 12 小时后, O_3 的净生成量随不同初始 O_3 浓度的变化曲线。由图可见, 随初始 O_3 浓度的增加, O_3 的净生成量将减少, 甚至为负值。如 NMHC/NO_x=30.5 时, O_3 初始浓度 120×10^{-9} (体积分数) 时的 O_3 净生成量仅是 O_3 初始浓度为 0×10^{-9} 时的一半; NMHC/NO_x=7.6 时, O_3 初始浓度 0×10^{-9} 时的 O_3 净生成量为 103×10^{-9} , 而 O_3 初始浓度 120×10^{-9} 时的 O_3 净生成量仅为 1×10^{-9} ; NMHC/NO_x=1.9 时, 随 O_3 初始浓度的增加, O_3 净减少量将增加, 这是因为 NMHC 缺乏时, O_3 的生成量不足以抵消 O_3 的光分解及其与 NO 反应 $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$ 的消耗。当然, 过高的 NO 浓度会造成等量 O_3 的快速消耗, 这也是 NMHC/NO_x=1.9 时, O_3 净减少的原因。

2.1.5 NMHC、NO_x 及其比值对臭氧浓度的影响

NMHC、NO_x 是对流层臭氧最重要的前体物, 其浓度直接决定了 O_3 的生成量和生成速率及 NO_x 本身的转化率。NMHC/NO_x 的值对 O_3 浓度变化也有决定性的影响。在描述 O_3 浓度日变化时, 日最大 O_3 浓度 (即 O_3 峰值浓度) 是一个关键的量。我们用各种不同浓度 NMHC 和 NO_x 的组合为初始条件, 算出 O_3 的日最大值, 分别以 NMHC 和 NO_x 为横、纵坐标绘出 O_3 最大浓度的等值线, 如图 4。这种曲线已被用于为制定光化学污染控制对策提供依据, 称之为 EKMA (Empirical Kinetic Modeling Approach) 曲线。制作此 EKMA 曲线的初始 NMHC 组成为, 烷烃 (C_3H_8 、 $>C_3$ 的烷烃) 占碳原子总量的 51.9%, 烯烃 (C_2H_4 、 $>C_2$ 的烯烃、异戊二烯) 占 14.4%, 芳香烃占 24.2%, 醛、酮占 9.4%。模拟过程中没有污染源加入, 没有其他物理清除过程或稀释过程, 不考虑污染物的输送。图 4 反映了 NMHC、NO_x 对生成 O_3 的重要性以及 NMHC/NO_x 值对生成 O_3 的影响。连接图中各等浓度线的拐点可得到 EKMA 曲线的脊线, 脊线上 NMHC/NO_x $\approx 10.5/1$, 与 1977 年 Dodge^[19] 的结果略有差异。脊

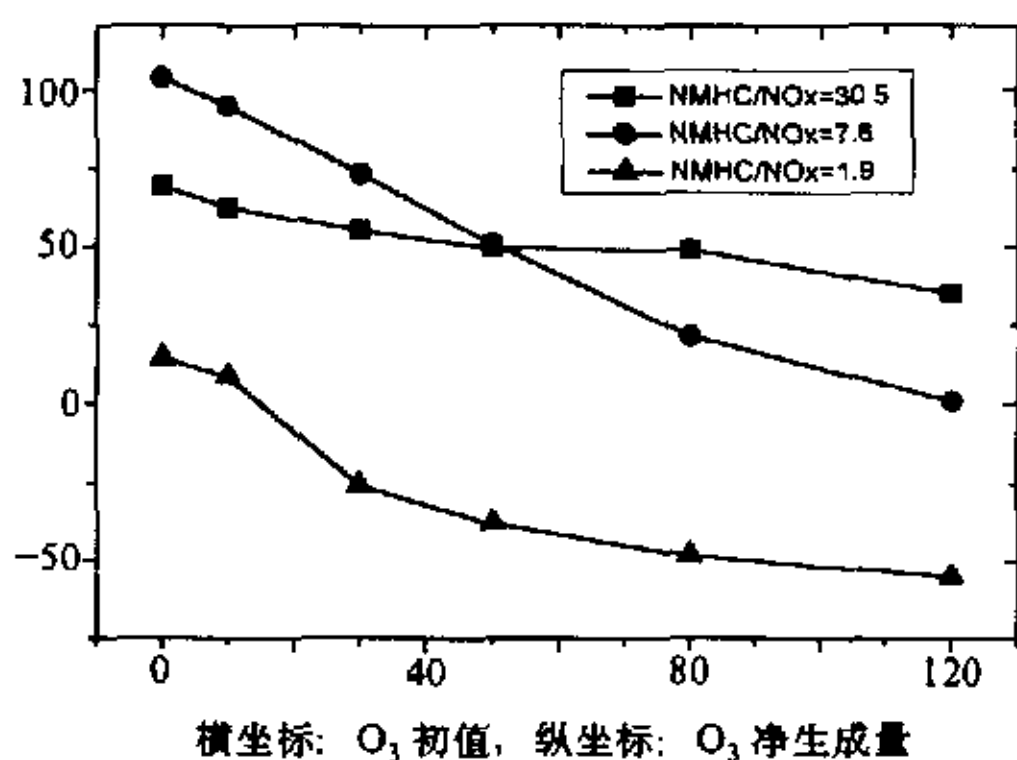


图3 不同 NMHC/NO_x 时, O₃ 初值对 O₃ 净生成量的影响

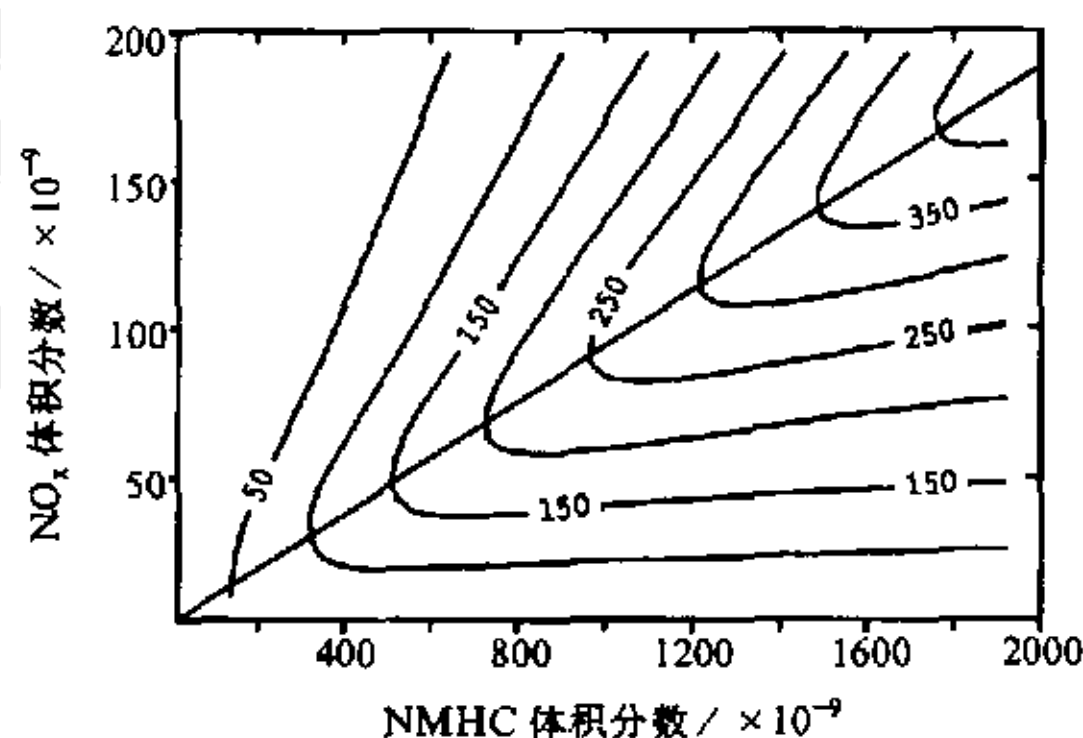


图4 O₃ 生成等浓度曲线 (EKMA)

线将图分为两部分, 在脊线右下方, 当固定 NMHC 时, NO_x 的减少会导致 O₃ 较大的减少; 而固定 NO_x 浓度, NMHC 浓度改变对 O₃ 影响不大。即在脊线下方 NO_x 是 O₃ 的控制因素。在脊线左上方, 若维持 NO_x 不变, 降低 NMHC, O₃ 就会显著降低; 若固定 NMHC, 减少 NO_x, O₃ 反会增加, 直到达到脊线。

2.2 O₃、NO_x 查算表的建立

通过前面的分析可见, 影响 O₃、NO_x 光化学转化的主要因子有: 光强 (太阳天顶角、高度和云)、温度、NO_x 浓度、初始 O₃ 浓度、NMHC/NO_x、相对湿度等。当 NMHC/NO_x 的值较大时 (大于 10.5), NMHC 的变化对 O₃、NO_x 的变化影响较小。通过近十几年的研究表明^[20,21], 我国绝大多数城市地区光化学烟雾的重要特征是 VOCs 浓度相对较高, NO_x 浓度较低, 因此 NMHC/NO_x 的值异常高, 一般在 100 左右, 只有广州接近发达国家水平, 平均为 19。我国大气本底站 (瓦里关、龙凤山、临安) 的观测表明, 清洁地区大部分季节也满足 NMHC/NO_x > 12^[18,22], 只有临安夏、秋季例外。PEM-A 的观测结果表明, 海洋上空 NMHC 的浓度可达较高值^[23], 而海面上空 NO_x 浓度一般很低, 因此可认为海面上空也满足 NMHC/NO_x > 12。总之, 在大多数情况下, 可认为我国和东亚地区 NMHC/NO_x > 12。根据前面的分析, 可以排除 NMHC 浓度因子的影响, 假定在模拟的任何时候 NMHC 都是丰富的。需要指出的是, 当 NMHC/NO_x < 10.5 时, 本文的查表法将不适用, 此情况有待今后进一步研究。相对湿度在 NMHC/NO_x > 15 时, 对 O₃、NO_x 的影响较小 (6% 以内), 因此这一因子的影响也不考虑。这样, 本文选择了太阳天顶角、高度、云量、温度、NO_x 浓度、初始 O₃ 浓度等 6 个对 O₃、NO_x 光化学转化影响最大的因子, 并将各个因子 (都是在输送模式中可以直接得到的物理及化学量) 分为不同的档, 如表 2 所示。O₃ 是光化学反应的二次产物, 它的生成量和 NO_x、NMHC、初始 O₃ 浓度等之间存在着复杂的光化学循环, 其关系是非线性的。因此, 在建立 O₃ 查算表时, 还要同时建立 NO_x 的查算表。然后, 利用 STEM-II 模式计算各种分档不同组合情况下 O₃、NO_x 的变化率, 即经排列组合, 共计算 2 246 400 种不同的情况。在计算查算表时, 取海洋上和陆

地上 CH_4 的体积分数分别为 1.7×10^{-6} 和 1.8×10^{-6} , CO 的体积分数分别为 80×10^{-9} 和 150×10^{-9} 。参考文献[18,20,21], 对 NMHC 的值做了一个假定, 在 NO_x 浓度大于 5×10^{-9} (污染较重) 的地区 $NMHC/NO_x$ 的值为 19; 在 NO_x 浓度小于 5×10^{-9} (污染较轻或清洁) 的地区 $NMHC/NO_x$ 的值为 50。这样, 分别得到 O_3 、 NO_x 气相变化率的查算表。在区域输送模式中不用在每个格点上解光化学反应方程, 可直接根据不同条件, 利用计算机从表中查得 O_3 、 NO_x 变化率, 在查 O_3 转化率时需用 NO_x 的值, 同样查 NO_x 转化率时需用 O_3 的值, 实际上两张查算表要互相用到。

3 查表法的应用

查表法效果的好坏, 完全依赖于 O_3 、 NO_x 气相转化率查算表是否能准确地反映气相光化学模式的非线性特征。下面利用 STEM-II 区域尺度模式验证查表法计算的区域 O_3 、 NO_x 分布是否与直接耦合气相化学模式法的结果一致。如前所述, STEM-II 模式是一个三维欧拉数值模式^[3], 它考虑大气污染物的输送、源排放、化学转化、沉降等过程。研究的区域为 $100 \sim 160^\circ E$ 和 $20 \sim 55^\circ N$, 其中包括中国大部、日本、朝鲜、韩国和俄罗斯及蒙古的一部分。模式采用地形追随坐标系。水平网格分辨率为 $1^\circ \times 1^\circ$, 垂直区域为地面至 10 km 高空, 垂直网格分辨率为 500 m。模式中所用的气象场 (气压、温度、湿度、风向、风速等) 为根据 ECMWF 客观分析场插值得到的 1994 年 3 月 1~5 日的资料。气象资料的时间间隔为 12 h, 详细描述参见文献[12]。 NO_x 排放源强采用白乃彬等^[24]估算的 1992 年 $1^\circ \times 1^\circ$ 的资料; 部分地区 (日本、韩国) 的值参照了 Akimoto^[25]的估算值。

表 2 建立 O_3 、 NO_x 查算表时考虑到的因子及其分档

因子	分档
太阳天顶角余弦	分 9 档: < 0.1 , $0.1 \sim 0.15$, $0.15 \sim 0.3$, $0.3 \sim 0.4$, $0.4 \sim 0.5$, $0.5 \sim 0.6$, $0.6 \sim 0.7$, $0.7 \sim 0.85$, > 0.85
高度	分 8 档: $0 \sim 500$ m, $500 \sim 1\,000$ m, $1\,000 \sim 2\,000$ m, $2\,000 \sim 4\,000$ m, $4\,000 \sim 6\,000$ m, $6\,000 \sim 8\,000$ m, $8\,000 \sim 10\,000$ m, $> 10\,000$ m
温度	分 10 档: < 263 K, $263 \sim 273$ K, $273 \sim 285$ K, $285 \sim 288$ K, $288 \sim 291$ K, $291 \sim 294$ K, $294 \sim 297$ K, $297 \sim 300$ K, $300 \sim 303$ K, > 303 K
云影响因子*	分 6 档: $0.45 \sim 0.55$, $0.55 \sim 0.65$, $0.65 \sim 0.75$, $0.75 \sim 0.85$, $0.85 \sim 0.95$, 1.3
NO_x 浓度	在 $0.005 \sim 20 \times 10^{-9}$ 内, 按等比数列分为 65 档
初始臭氧浓度	在 $15 \times 10^{-9} \sim 100 \times 10^{-9}$ 内, 按等比数列分为 8 档

* 由公式 (2) 算得

为了分析查表法与直接耦合的差异及其产生的原因, 在对比试验中暂不考虑风场对污染物的输送。为使大气中各成分浓度达到动态平衡, 先用直接耦合法运行模式 3 天, 再用直接耦合法及查表法分别计算。图 5a 和图 5b 分别为直接耦合法和查表法计算的近地面 O_3 分布 (模拟 32 h 后, 即第二天北京时 14:00)。两图对比表明, 查表法模拟出的 O_3 浓度高值中心与直接耦合法的结果基本一致, 但 O_3 浓度值仍有差异, O_3 高值中心浓度略为偏高一些。两种方法对 NO_x 分布形式的模拟结果也基本一致。图 6a 为直接耦合法和查表法计算的近地面 O_3 差值分布, 正值表示查表法的结果比直接耦合法高。

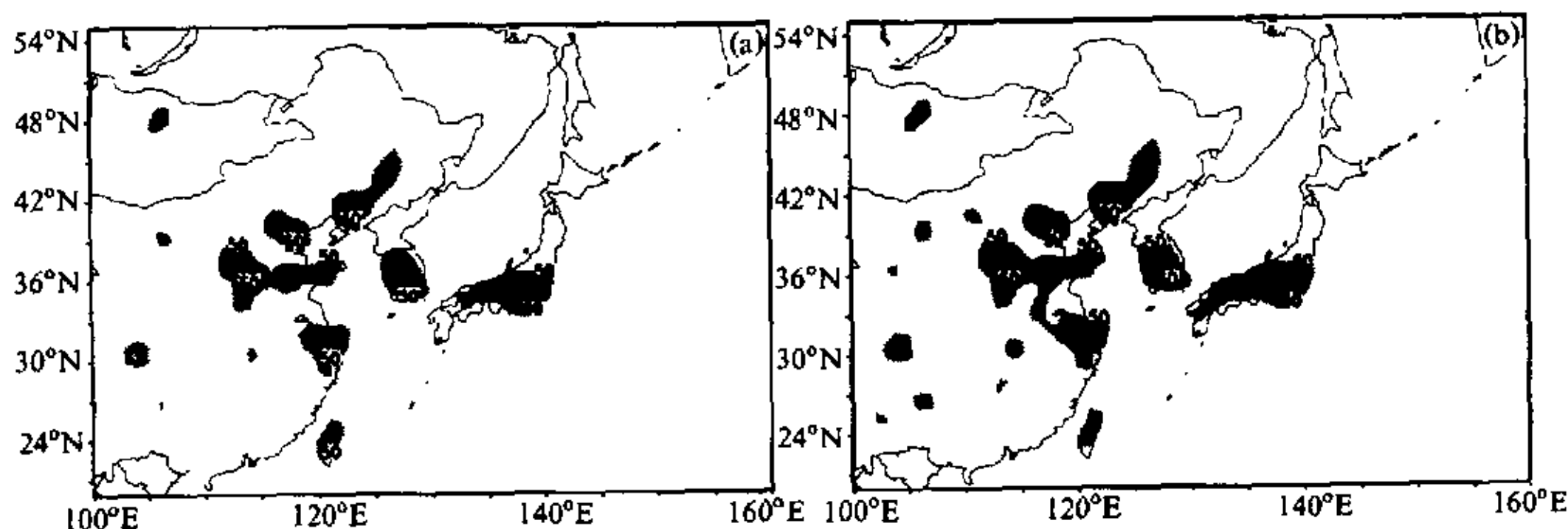


图5 计算32小时后, 直接耦合法 (a) 与查表法 (b) 模拟的近地面 O_3 的分布 ($\times 10^{-9}$)
 $t=32\text{ h}$, $z=0.4\text{ m}$

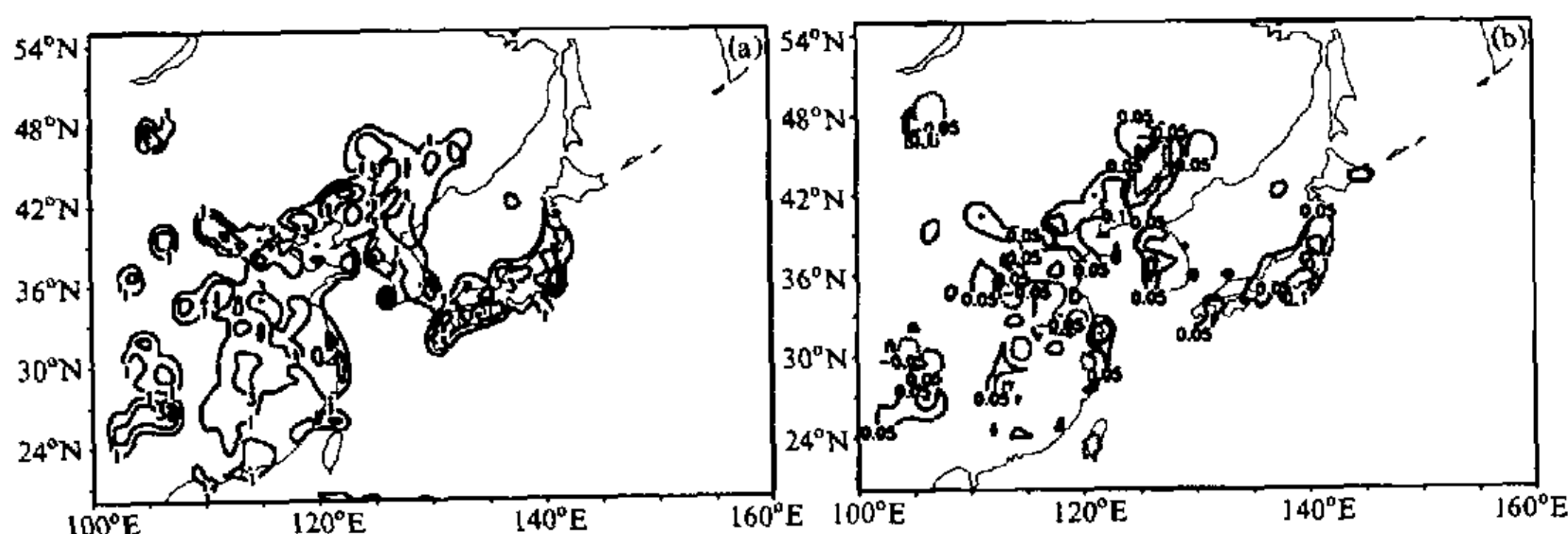


图6 查表法与直接耦合法计算的近地面 O_3 (a) 和 NO_x (b) 的差值分布 ($\times 10^{-9}$), 比较时刻同图5

可见在广大海面 and 清洁陆地上, 两种方法差别不大; 但在污染源强的地区, 如沈阳、鞍山、京津唐地区、华北中部 (石家庄、太原)、山东半岛、四川盆地、沪宁地区、台湾、朝鲜半岛南部、日本中部等, O_3 体积分数的差值可达 $-3 \times 10^{-9} \sim 6 \times 10^{-9}$ (最大相差达 12%)。图 6b 为相应的 NO_x 差值分布, 可见两种方法的结果也基本一致。差异大的地区也主要在污染源强大的地区。下面选取不同污染源状况或环境条件来比较两种方法对 O_3 、 NO_x 的模拟结果。图 7a、7b 是上海单站 (代表污染较重地区), 两种方法模拟的 O_3 、 NO_x 4 天的日变化曲线的比较。由图可见, 两种方法的模拟结果, 无论是曲线日变化形态, 还是峰、谷值出现时刻都较好地一致, 但查表法模拟的 O_3 浓度峰、谷值都偏高 (最高可达 10%)。图 8a、8b 是济南单站 (代表污染中等地区), 两种方法模拟结果的对比, 可见两种方法的结果基本一致, O_3 的差异较大。图 9a、9b 是远海上 (代表无污染或轻污染地区), 两种方法模拟结果的对比, 两种方法的结果也符合得较好, O_3 的日变化很小是由于海面上 NO_x 浓度很低, 光化学反应较弱所致。图 10 给出了查表法与直接耦合法计算的北京上空 O_3 垂直分布, 表明两种方法模拟的不同高度的 O_3 也基本一致。

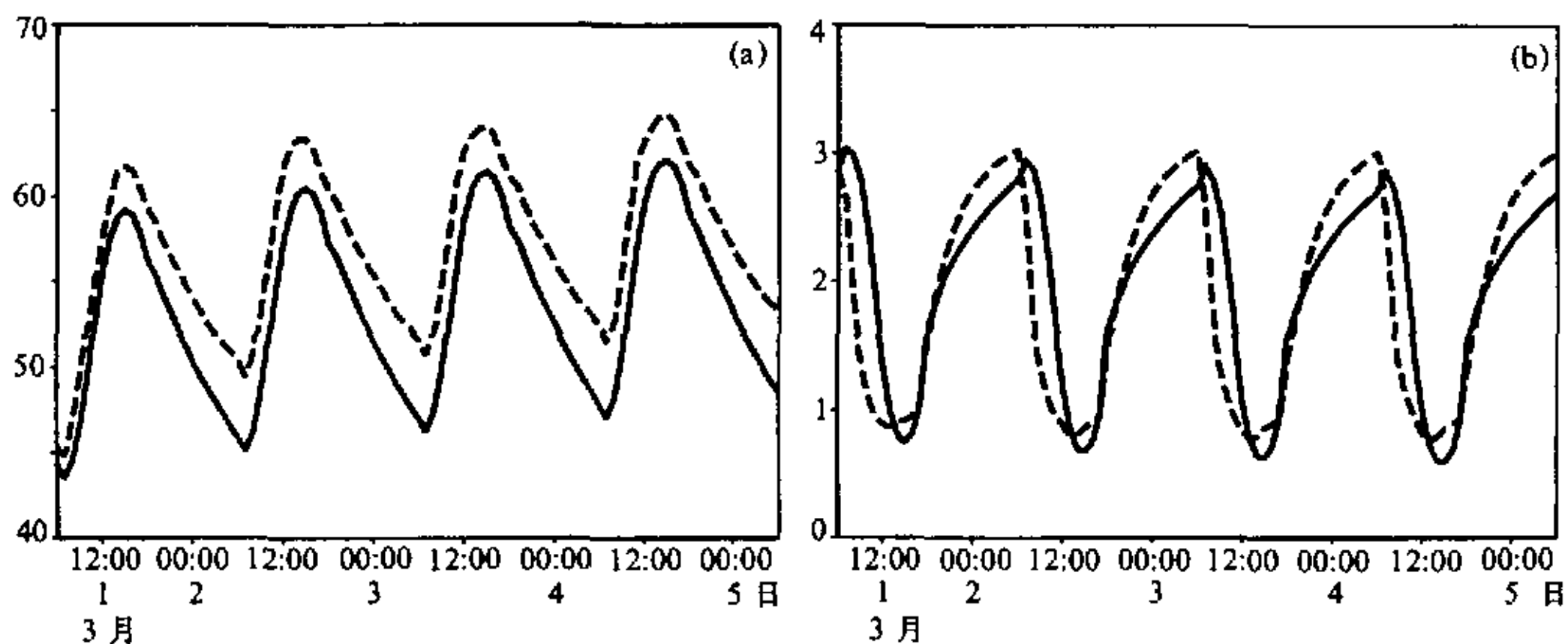


图7 查表法(虚线)与直接耦合法(实线)计算的连续4天(1994年3月1日6:00至3月5日6:00), 上海近地面 O_3 (a) 和 NO_x (b) 变化 ($\times 10^{-9}$)

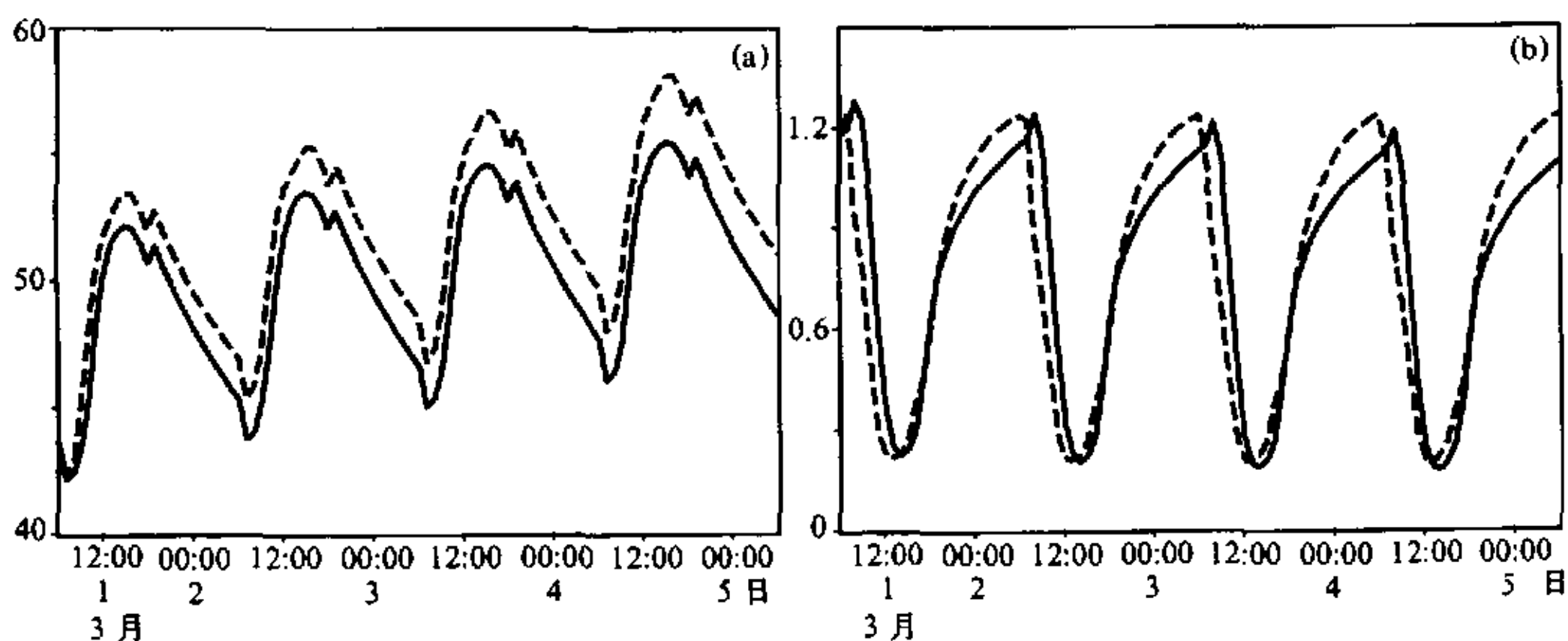


图8 查表法(虚线)与直接耦合法(实线)计算的连续4天(1994年3月1日6:00至3月5日6:00), 济南近地面 O_3 (a) 和 NO_x (b) 变化 ($\times 10^{-9}$)

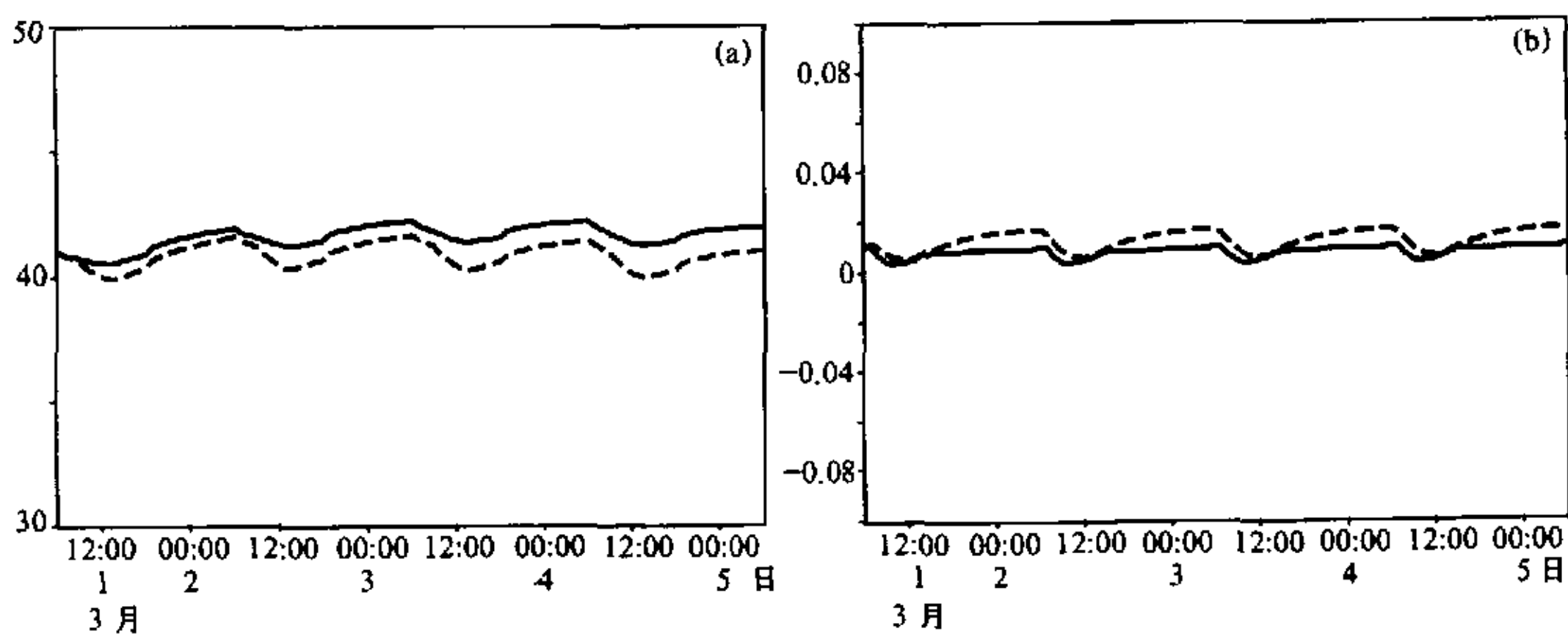


图9 查表法(虚线)与直接耦合法(实线)计算的连续4天(1994年3月1日6:00至3月5日6:00), 太平洋海面 O_3 (a) 和 NO_x (b) 变化 ($\times 10^{-9}$)

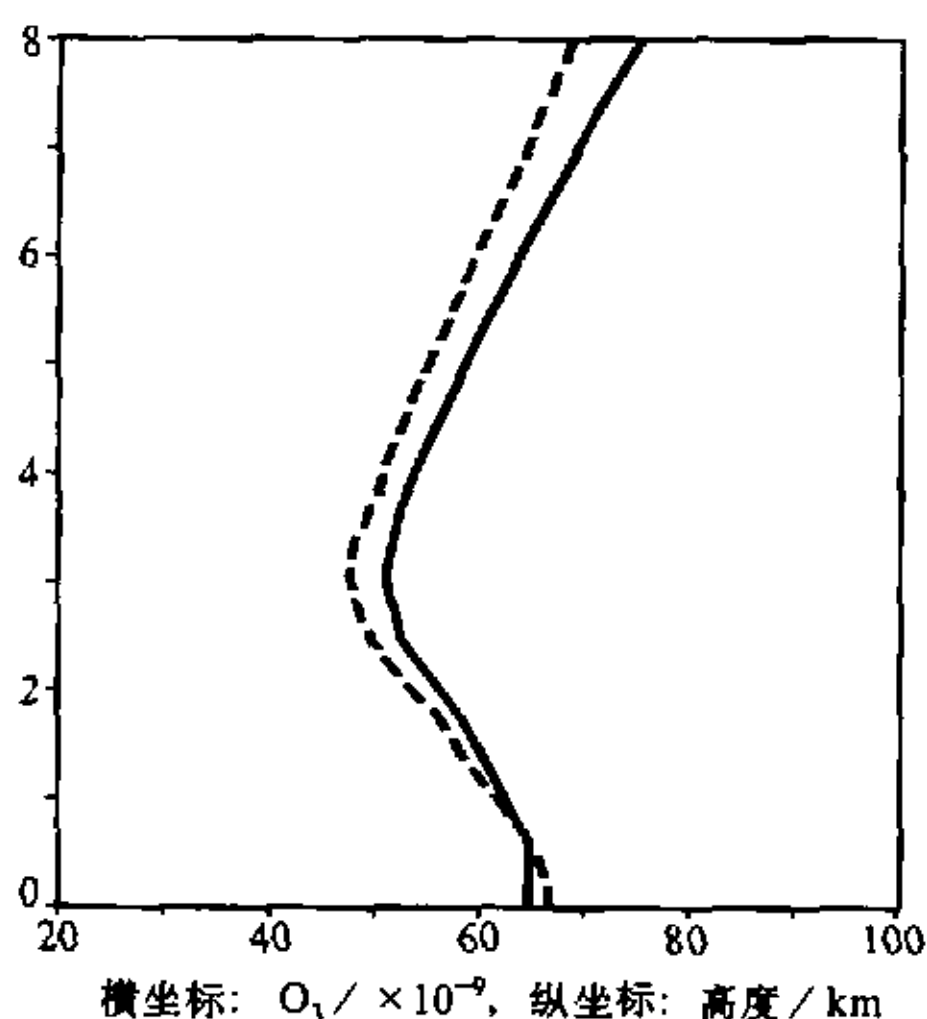


图 10 查表法与直接耦合法计算的北京上空
O₃ 垂直分布, 比较时刻同图 5
横坐标 O₃ (×10⁻⁹), 纵坐标高度 (km)

通过以上对比分析可见, 查表法在大多数情况下能够反映大气化学反应的非线性过程, 较好地模拟了 O₃、NO_x 多天的日变化情况。查表法与直接耦合法模拟的差异大小主要与污染源强有关, 一般源强大的地区差异较大 (如图 6a、6b)。究其原因, 这种差异可能是在建立 O₃、NO_x 查算表时, 各因子分档不够细或不太合理, 也有可能是有些对 O₃、NO_x 的转化率影响较大的因子没有考虑到。在污染物浓度高的地区, 光化学反应较强烈, 各种污染物之间存在着复杂的化学转化, 如 NO_x 与 N₂O₅、PAN 等含氮成分之间的转化, 但目前的查表法不能反映这种转化, 这可能是造成查表法对污染地区模拟稍差一些的主要原因。由于本文假定 NMHC/NO_x 较高时, NMHC 对臭氧的影响可忽略, 但由图 4 可见,

NMHC 在 NMHC/NO_x 较高时对臭氧多少还是有影响的。这一假定必定会引起误差, 有待今后进一步改进 (主要是由于 NMHC 种类很多, 不能一一建立相应的查算表)。还有一个影响查表法准确性的原因是, O₃ 和 NO_x 分别建立了查算表, 在输送模式使用时, 要用到 NO_x 的浓度查 O₃ 的变化, 反之也要用 O₃ 的浓度查 NO_x 的转化。这样, 较小的误差可能会因为两者的互相查表而被放大。今后有必要对查表法进行更细致的研究。

我们还用查表法模拟了东亚地区对流层春季 O₃、NO_x 的输送和分布。发现 NO_x 浓度高值中心与源排放中心对应得很好。二次污染物 O₃ 的浓度高值中心主要在污染源下风附近, 与排放源并不重合。O₃ 对下风地区的影响范围和距离比 NO_x 的影响大, 为 10² km/d 量级。以上结果与直接耦合法也很好一致。总之, 通过对查表法的初步使用, 由于其明显的优越性 (省时且能基本反映大气化学反应的非线性过程), 说明它可以用于区域 O₃ 和 NO_x 输送模式中。它可能比较简化的光化学模式 (例如只包括十几~二十几个反应的光化学模式) 有更好的模拟能力。

试验还表明, 本查算表方法可大大节省计算时间, 与现有的直接耦合法比较可提高计算速度 8~10 倍。

4 结论

本文首先应用 STEM-II 气相光化学模式探讨了影响对流层 O₃、NO_x 气相光化学转化率的各物理、化学因子。研究表明, 在我国光化学污染物特征 (NMHC/NO_x 较高) 下, 光辐射强度 (与太阳天顶角、高度和云量有关)、温度、初始 O₃ 浓度和 NO_x 浓度是影响 O₃、NO_x 气相光化学转化率的主要因子。在 NMHC/NO_x > 10.5 时, 相对湿度及 NMHC 浓度对 O₃、NO_x 的影响较小。

将以上因子分档组合, 计算了各种情况下 O_3 、 NO_x 气相光化学转化率的查算表。用本查表法模拟了东亚春季 O_3 、 NO_x 的分布和日变化规律, 试验结果表明, 其模拟结果与直接耦合法基本一致。与光化学模式直接耦合计算法相比, 该方法既能显著减少计算时间(提高速度 8~10 倍), 又能基本反映大气化学反应的非线性作用, 并与直接耦合法的计算符合得较好。本查表法可以用于模拟 O_3 、 NO_x 的短期(时、日)和长期(月、年)的变化趋势。

应当指出, 由于在建立查算表时作了一些近似和假定(如假定模拟区域 $NMHC/NO_x > 12$, 且取为常数, 等等), 使得本查表法计算的结果与模式直接耦合法的计算结果相比较仍有一定差异。根据本文的试验, 相差最大在 12% 以内, 且差异大的地区主要在污染源强大的地区。当 $NMHC/NO_x < 10.5$ 时, 本文的查表法将不适用。这些不足有待今后进一步研究和改进。

致谢: 本文作者非常感谢美国 Iowa 大学 Carmichael 教授给我们提供他们研究开发的三维欧拉传输及化学反应模式(STEM-II 模式)。

参 考 文 献

- 1 Lurmann, F. W., A. C. Lloyd and R. Atkinson, A chemical mechanism for use in long range transport / acid / deposition compute modeling, *J. Geophys. Res.*, 1986, **91**, 10905~10936.
- 2 Atkinson, R., W. A. Matthews, et al., Evidence of the mid-latitude impact of Antarctic ozone depletion, *Nature*, 1989, **340**, 290~294.
- 3 Carmichael, G. R., L. K. Peters and K. Saylor, The STEM-II regional scale acid deposition and photochemical oxidant model-I. A review of model development and applications, *Atmos. Environ.*, 1991, **25A**, 2077~2090.
- 4 Chang, J. S., R. A. Brost et al., A 3-D Eulerian acid deposition model: physical concepts and formation, *J. Geophys. Res.*, 1987, **92**(D12), 14681~14700.
- 5 何东阳、黄美元, 一个适用与区域性大气环境模拟的大气光化学模式, *环境科学学报*, 1992, **12**, 182~192.
- 6 何东阳、黄美元, 我国对流层大气臭氧的数值研究, *大气科学*, 1993, **6**, 741~749.
- 7 王自发、黄美元等, 关于我国和东亚酸性物质的输送研究 I. 三维欧拉污染物输送实用模式, *大气科学*, 1997, **21**, 366~378.
- 8 Pitts, J. N., et al., Chemical consequences of Air Quality Standards and of Control Implementation Programs: Roles of Hydrocarbons, Oxides of Nitrogen, and Aged Smog in the Production of Photochemical Oxidant, final report to the California Air Resources Board under Contract 4-212, 1976, 1~444.
- 9 肖辉、沈志来等, 我国西南地区地面和低层大气臭氧的观测分析, *大气科学*, 1993, **17**(5), 622~628.
- 10 Luo Chao and Zhou Xiuji, A regional model study of the variations and distributions of ozone and its precursors on eastern Asia and west Pacific Ocean regions, *Acta Meteor. Sinica*, 1994, **8**(2), 195~202.
- 11 Pitts, J. N., K. R. Darnall, et al., Mechanisms of photochemical reactions in urban air, Rep. EPA-600/3-79-110, U. S. Environ. Prot. Agency, Research Triangle Park, N C, 1979.
- 12 Xiao Hui, Carmichael G. R. et al., Long-range transports of SO_x and dust in East Asia during the PEM B Experiment, *J. Geophys. Res.*, 1997, **102**(D23), 28,589~28,612.
- 13 肖辉、朱彬、黄美元、李子华、安俊岭, 云对云中大气臭氧影响因子的分析, *气候与环境研究*, 1999, **4**(3), 259~266.
- 14 Zhang Y., Young S. et al., Photochemical oxidant processes in the presence of dust: An evaluation of the impact of dust on particulate nitrate and ozone formation, *J. Appl. Meteorol.*, 1994, **33**, 813~824.
- 15 Zhang, Yang, The chemical role of mineral aerosols in the troposphere in East Asia, Ph. D. Thesis, Department of Chemical and Biochemical Engineering, The University of Iowa, 1995.

- 16 Middleton, P. et al., Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling, *Atmos. Environ.*, 1990, **24A**, 1107~1133.
- 17 邵敏、赵美萍等, 北京地区大气中非甲烷碳氢化合物 (NMHC) 的人为源排放特征研究, *中国环境科学*, 1994, **14**(1), 6~11.
- 18 徐晓斌、向荣彪等, 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)*, 北京: 气象出版社, 1996, 67~81.
- 19 Dodge, M. C., Effect of selected parameters on predictions of a photochemical model, Research Triangle Park, North Carolina: U. S. Environmental Protection Agency, 1977, EPA-600/3-77-048.
- 20 Tang Xiaoyan, Li Jinlong, Dong Zhenxing et al., Photochemical pollution in Lanzhou, China — A case study, *Journal of Environmental Sciences (China)*, 1989, **1**, 31~38.
- 21 张远航、邵可声、唐孝炎、李金龙, 中国城市光化学烟雾污染研究, *北京大学学报 (自然科学版)*, 1998, **34**(2~3), 392~400.
- 22 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, *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, 1996, 67~81.
- 23 Blake, D. R., T. Chen, et al., Three-dimensional of Nomenthane hydrocarbons and halocarbons over the northwestern Pacific during the 1991 Pacific Exploratory Mission(PEM-West A), *J. Geophys. Res.*, 1996, **101**(D1), 1763~1778.
- 24 白乃彬, 中国大陆 CO_2 、 SO_2 和 NO_x $1^\circ \times 1^\circ$ 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)*, 北京: 气象出版社, 1996, 145~150.
- 25 Akimoto, H. and Narita H., Distribution of SO_2 , NO_x and CO_2 emission from fuel combustion and industrial activities in Asia with $1^\circ \times 1^\circ$ resolution, *Atmos. Environ.*, 1994, **28**(2), 213~225.

A Study of Using Look-up Table Method to Simulate Tropospheric Ozone and NO_x Evolution and Their Distributions

Zhu Bin^{1,2)}, Xiao Hui²⁾, Huang Meiyuan²⁾ and Li Zihua¹⁾

1) (Nanjing Institute of Meteorology, Nanjing 2100044)

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

Abstract Using STEM-II gas phase photochemistry model, the main physical/chemical factors which influence the photochemical transformation of tropospheric O_3 and NO_x have been discussed. The results show that strength of solar radiation flux, temperature, the concentration of NO_x and the concentration of initial O_3 are important factors considering the features of photochemistry contamination in China. Then, the look-up tables of O_3 and NO_x are respectively constructed by calculating the rate of photochemical transformation of O_3 and NO_x in various conditions according to these factors. These tables are coupled with the dynamic frame of the STEM-II model to simulate the evolution and distribution of the tropospheric O_3 and NO_x over East Asia. The results by this method are in pretty good agreement with those directly by using the original STEM-II gas phase photochemistry model, and this model can highly save computation time and keep the basic features of strong non-linear processes in atmospheric chemical reactions.

Key words: photochemical reactions; troposphere; ozone; nitrogen oxides