

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^{*}

张美根¹⁾ 徐永福¹⁾ Itsushi Uno²⁾ Hajime Akimoto³⁾

1) (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)

2) (日本九州大学应用力学研究所海洋大气力学部, 日本福岡 816-8580)

3) (日本地球变动研究所, 日本横浜 236-0001)

摘 要 结合新近评估的东亚地区污染源资料, 作者利用一个耦合的区域化学输送模式系统以探讨东亚地区春季期间气象过程、气相与液相化学过程、非均相化学过程、气溶胶过程和干湿沉降过程对二氧化硫输送及转化过程的影响, 并研究二氧化硫和硫酸盐气溶胶的空间分布及变化特征。模拟的二氧化硫和硫酸盐气溶胶的浓度值与 2001 年春季飞机和地面获取的观测值进行了比较。比较结果显示, 模拟值与观测值具有很好的一致性, 模式系统很好地反映了二氧化硫和硫酸盐气溶胶的分布特征和变化规律, 再现了许多观测到的重要特征, 为进一步分析模拟结果奠定了基础。

关键词: 硫酸盐气溶胶; 三维化学输送模式; 长距离输送; 气粒转化

文章编号 1006-9895 (2004) 03-0321-09 **中图分类号** P402 **文献标识码** A

1 引言

硫酸盐气溶胶 (SO_4^{2-}) 是影响地球大气系统能量收支的一种重要物质, 其浓度变化一方面影响着对流层化学循环和化学平衡, 另一方面影响着地气系统的辐射收支, 并最终影响气候变化^[1,2]。 SO_4^{2-} 同时是一种重要的污染物和致酸物质, 能引起大气污染、酸雨等一系列环境问题。对流层 SO_4^{2-} 主要来自于自然和人类活动 (包括工业活动、化石燃料的燃烧及生物质燃烧等) 所排放的二氧化硫 (SO_2)。20 世纪 80 年代以来, 东亚地区是世界上经济发展和人口增加最快的地区之一, 也是大气污染物 (如 SO_2) 的排放量增加较快的地区之一。 SO_2 的排放量从 1990 年的 33.7 Tg a^{-1} 到 1997 年的 39.2 Tg a^{-1} ^[3]。据预测, 2020 年的排放量可达 $40 \sim 45 \text{ Tg a}^{-1}$ ^[3]。东亚地区 SO_2 排放量的增加一方面使中国大陆和台湾、香港以及日本、韩国等国家和地区成为世界上少有的重酸雨区之一, 另一方面使大气中 SO_4^{2-} 增加, 辐射强迫作用加强, 最终影响亚洲乃至全球气候和生态环境。

大气中 SO_2 转化为 SO_4^{2-} 是一个非常复杂的过程, 它涉及到气相化学过程、液相化学过程、气溶胶过程和非均相化学过程。在 20 世纪 60~70 年代, 大气化学家们已经

2003-02-09 收到, 2003-06-03 收到修改稿

^{*} 国家自然科学基金资助项目 40245029、中国科学院“引进国外杰出人才”计划资助项目以及中国科学院院长基金共同资助

认识到 SO_2 对 SO_4^{2-} 分布的影响很大,但因缺少污染源资料、缺少用于确定模式输入参数和评价模式性能的观测资料、计算机速度和内存的不足等因素的限制,直到 20 世纪 80 年代后才相继设计和完善了一批区域酸沉降模式,其中著名的有 ADOM^[4]、STEM^[5]和 RADM^[6]。自 20 世纪 80 年代末以来,中国科学家根据中国的实际情况和需要也建立或发展了一些酸沉降模式^[7~13],其中既有适用于我国局部地区的模式,也有适用于研究酸雨形成机制、分析我国各地区及东亚各国和地区物质输送的模式。这些模式对化学过程的处理相对比较简单(主要是为了弥补我国计算机资源的不足),但这些模式及其结果对认识我国及东亚地区的酸性污染物及酸沉降分布特征、不同地区不同国家之间的污染物输送规律以及我国和东亚地区的酸雨形成机制都具有非常重要的意义^[11,14]。

本研究利用一个新近发展的区域化学输送模式系统,采用新近评估的污染源资料,探讨东亚地区春季期间气象过程(风场、温度场、湿度场、云和降水过程)、气相与液相化学过程、非均相化学过程、气溶胶过程和干湿沉降过程在 SO_2 输送及转化过程中的作用,并研究东亚地区 SO_2 和 SO_4^{2-} 浓度的空间分布及变化特征。本文主要介绍模式系统的构成、输入资料的处理以及模式的验证。

2 模式介绍

模式系统主要由区域大气质量模式系统(CMAQ)和区域大气模式系统(RAMS)两部分组成。CMAQ 是美国环境保护局最新一代空气质量模式系统(Models-3)的核心部分,可用于研究城市和区域尺度对流层臭氧、酸沉降、大气能见度、大气颗粒物和其他的污染问题^[15]。CMAQ 吸纳了许多最新研究成果,本研究使用的 CMAQ 是在 1999 年版本的基础上发展起来的,并首次应用于东亚地区春季对流层臭氧及其前体物演变过程等方面的研究^[16,17]。目前,CMAQ 的气相和液相化学机制为更新异戊二烯(isoprene)机制^[18]和次生气溶胶产生过程[如源于 SO_2 、长链烷烃(long-chain alkanes)和支链烷基苯(alkyl-substituted benzene)等]后的 RADM2^[19]。为了描述气溶胶在大气中的演变过程,在 CMAQ 中引进了气溶胶模式^[20],并增加了海盐、碳黑等原生气溶胶。在气溶胶模式中考虑了气溶胶粒子的生成、增长、碰并、干沉降、清除和气溶胶化学等过程。关于 CMAQ 的更多内容请参见文献[15]。

CMAQ 的模拟区域见图 1。本研究中 CMAQ 的水平分辨率为 80 km,在水平方向上有 78×78 个网格点。在垂直方向上 CMAQ 采用了地形追随坐标系,为不等距网格共 14 层,其分辨率在大气低层高并随高度逐渐降低(第一层为 75 m,最大网格距为 3600 m),其中近一半分布在 2 km 以下以便更好地描述污染物在大气边界层中的演变过程。模式顶高度约为 23 km。

由图 1 可以看到,模拟区域包括了中国大陆的大部分区域和台湾、日本、朝鲜半岛、东南亚地区以及辽阔的海洋,地表性质特别复杂:有高山、盆地和平原,有城市、森林、农田和牧场,有干旱与半干旱土地和海洋。因此,在 CMAQ 所输入的气象场中合理地反映模拟区域复杂下垫面对边界层结构和天气系统的影响对于正确理解污染物的输送及其转化过程具有非常重要的意义。RAMS 是一个比较完善的中尺度动力学模

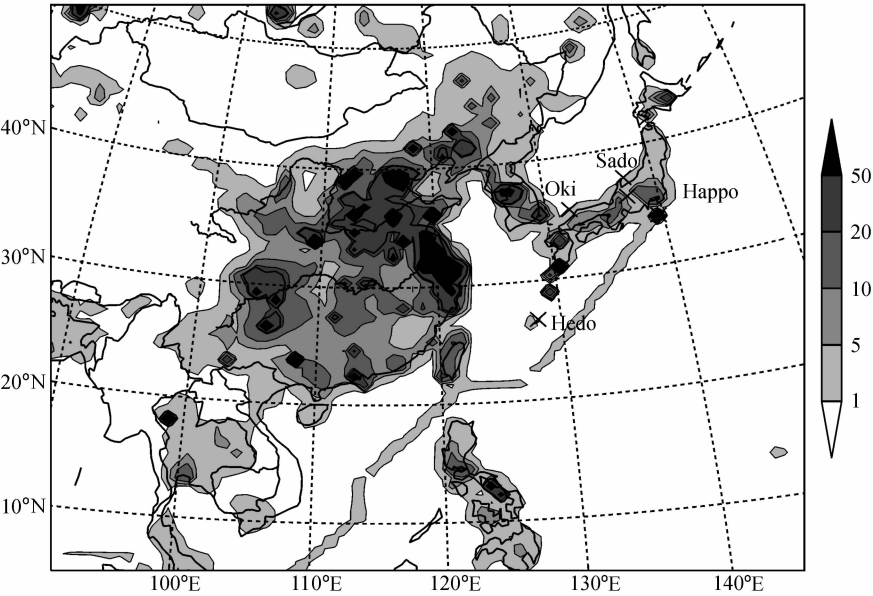


图1 模拟区域SO₂源排放分布(单位:在80 km×80 km面积上每秒钟排放的SO₂摩尔数)和日本四个观测站 Sado、Happon、Oki 和 Hedo 的位置(从上至下的十字标记)

式^[21], 目前广泛应用于理论研究和业务天气预报中。由于其对天气过程和边界层结构有很好的描述, 故选取 RAMS 为 CMAQ 提供气象场及其所需的参数。

在水平方向上, RAMS 的网格距与 CMAQ 相同, 但模拟区域比 CMAQ 大 (CMAQ 模拟区域位于 RAMS 模拟区域的中心部分), 其目的是为了减少 RAMS 的侧边界对 CMAQ 模拟区域气象场的影响, 从而减少对 CMAQ 模拟结果的影响。在垂直方向上 RAMS 采用不等距网格计 23 层, 其中最靠近地面 7 层的高度分布与 CMAQ 的相同, 并且模式顶的高度也一样。模拟过程中 RAMS 所需的大尺度气象背景场和边界条件取自欧洲气象中心的 1°×1°再分析资料 (6 小时间隔)。此外, RAMS 输入的海温资料基于周平均的观测值。

东亚地区 SO₂、氮氧化物和非甲烷烃的人为排放取自为 TRACE-P (Transport and Chemical Evolution over the Pacific) 和 ACE-Asia (Aerosol Characterization Experiment in Asia) 研究计划而准备的污染源清单^[22]。但是, 此清单提供的只是非甲烷烃人为排放的总排放量, 而没有提供化学机制所需的具体物种的排放量。本研究利用 EDGAR (the Emission Database for Global Atmospheric Research)^[23]中单个物种排放量和非甲烷烃排放总量之间的相关关系, 依据新近估算的非甲烷烃人为排放总量确定具体物种的排放量。此外, 火山排放的 SO₂ 和植物燃烧释放的氮氧化物也取自该清单。其他的排放源, 如飞机和植物的排放, 取自 EDGAR^[23]和 GEIA (the Global Emission Inventory Activity)^[24]。需要指出的是, 对硫酸盐气溶胶形成有重要影响的氨排放取自文献 [24]。图 1 给出了模拟区域 SO₂ 的排放通量 (在 80 km×80 km 面积上每秒钟排放的 SO₂ 摩尔数), 由图可以发现, SO₂ 人为排放的主要源区位于中国的华东、西南和华北地区以及韩国的汉城地区。2001 年春季, 日本东京附近的三宅岛火山喷发了大量

的 $\text{SO}_2^{[25]}$ ，这一排放严重影响了模拟区域，特别是日本海域的硫收支。当年 3 月三宅岛的 SO_2 排放 ($3.3 \times 10^{11} \text{ g}$) 是同期日本的人为排放 ($5.2 \times 10^{10} \text{ g}$) 的 6 倍。

3 模拟结果

利用上述模式系统，我们连续模拟了 2001 年 2 月 22 日至 5 月 4 日期间 SO_2 的输送与转化过程。在模拟过程中，模式的初始和边界值主要基于最近的观测结果，同时为了反映模拟区域污染物排放对污染物浓度的影响，在确定初始时刻和边界上的污染物浓度时尽量选择观测值中的低值。

3.1 模拟结果与地面观测的比较

图 2 给出了 2001 年 3~4 月间在日本四个观测站 Sado、Happo、Oki 和 Hedo（地

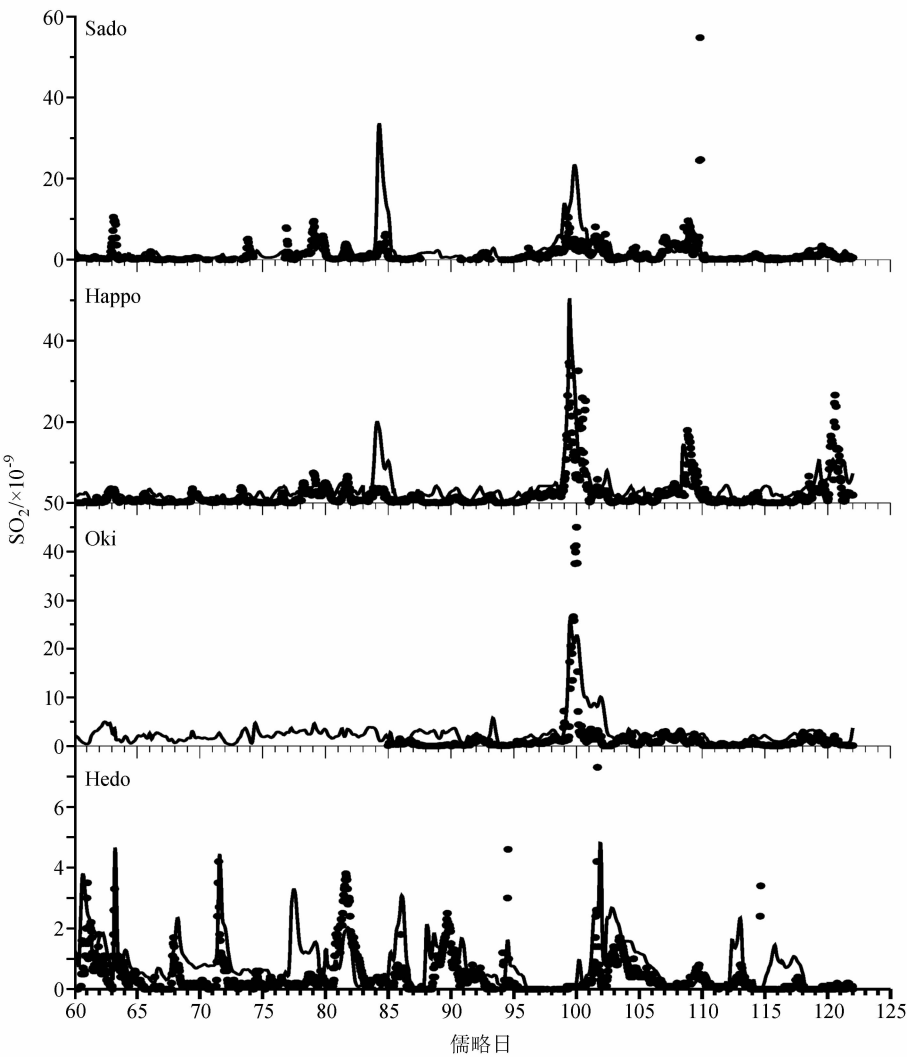


图 2 2001 年在日本四个观测站 Sado、Happo、Oki 和 Hedo 观测的 SO_2 每小时平均浓度（黑点）及其相应的模拟值（实线），图中儒略日为北京时间

理位置见图 1) 观测到的 SO_2 小时平均浓度及其相应的模拟值 (横坐标为北京时间)。从这幅图可以看到, 模拟的 SO_2 浓度的变化趋势与观测值有非常好的一致性, 如在儒略日 (JD) 100 (即 4 月 10 日) 左右在 Sado、Happo 和 Oki 观测到 SO_2 浓度极值, 这一极值的大小及其出现极值的时间都在模拟值中得到了再现。观测站 Hedo 位于日本冲绳的北部, 当地的 SO_2 排放非常小 (参看图 1), 因而观测到的高浓度 SO_2 主要来源于长距离输送。 SO_2 浓度的模拟值与观测值在 Hedo 的高度吻合可以说明两点: RAMS 很好地描述了模拟期间的天气过程, 使得模拟的 SO_2 浓度极值出现的时间与观测到极值的时间相符合; 估算的 SO_2 排放是合理的, 因为 SO_2 浓度的模拟值与观测值非常相近。

3.2 模拟结果与观测船观测的比较

图 3 为 ACE-Asia 期间美国 NOAA 观测船 RonBrown 在日本周围海域的航行轨迹^[26]和观测到的 SO_2 与 SO_4^{2-} 的浓度值及其相应的模拟值 (图中时间为北京标准时间)。从观测的 SO_2 浓度 (图 3b) 的时间序列可以看到, 在 JD89-91 (即 3 月 30 日至 4 月 1 日) 间 SO_2 浓度非常高 (最大值为 $37.9 \mu\text{g m}^{-3}$), 而在同一期间 SO_4^{2-} 的浓度值 (图 3c) 比较低。由观测船的航行轨迹 (图 3a) 可以发现, SO_2 浓度高值是在日本东京的南部海域观测到的, 而当时处于喷发阶段的三宅岛火山就位于东京的南部。由于火山喷发大量硫化物, 并且其主要成分是 SO_2 , 加之观测点距火山较近 (因此 SO_2 还来不及大量转化成 SO_4^{2-}), 所以观测到的 SO_2 浓度很高, 而 SO_4^{2-} 浓度比较低。图 3b 和 c 显示, 模拟的这一期间的 SO_2 和 SO_4^{2-} 浓度值与相应的观测值十分吻合。

在 JD97~103 (即 4 月 7~13 日) 期间, 观测船在日本海海域观测, 其中于 JD99~101 (即 4 月 9~11 日) 观测到 SO_2 和 SO_4^{2-} 浓度高值。从图 3b 和 c 可以看到, 模式系统很好地再现了这一观测现象。进一步分析模拟结果发现, 这期间的 SO_2 和 SO_4^{2-} 浓度高值主要受三宅岛火山烟羽的影响。由于观测点距火山较远, 火山排放的 SO_2 在输送过程中部分沉降到地面和部分转化为 SO_4^{2-} , 因而与 JD89~91 (即 3 月 30 日~4 月 1 日) 期间相比, SO_2 浓度减小和 SO_4^{2-} 浓度增加。关于三宅岛火山排放在 JD89~91 (即 3 月 30 日~4 月 1 日) 期间造成日本观测站 Sado、Happo、Oki 与 Hedo 和日本海海域 SO_2 和 SO_4^{2-} 浓度高值 (参见图 2、3) 的分析结果将在另一篇文章中予以介绍。

由图 3 可知, 模拟的 SO_2 和 SO_4^{2-} 浓度的时空变化与观测结果具有很好的一致性, 模式系统很好地反映了 SO_2 输送和转化过程, 合理地描述了 SO_2 和 SO_4^{2-} 浓度的时空分布。

3.3 模拟结果与飞机观测的比较

以上介绍了在地面和观测船上监测的 SO_2 和 SO_4^{2-} 浓度与相应模拟值的比较结果, 现在介绍飞机观测结果与模拟结果的比较情况。在 TRACE-P 和 ACE-Asia 观测期间, 美国 NASA 的两架飞机 (DC-8 与 P-3B) 和 NOAA 的一架飞机 (C130) 先后观测 60 多架次, 每次观测持续 8 个小时左右, 获取了一大批有效资料。由于本文的篇幅所限, 我们仅介绍 4 月 11 日 C130 的一次飞行结果。选择这一天主要是为了与上述讨论的期间 (JD89~91 期间观测到 SO_2 和 SO_4^{2-} 浓度高值) 相一致。

在 2001 年 4 月 11 日, C130 于上午 8 点 (北京时间) 从美国在日本的海军基地 Iwakuni 起飞后, 先向西飞行, 然后向北飞, 对黄海海域上空的 SO_2 和 SO_4^{2-} 浓度分布进行了观测。飞机的飞行轨迹及 SO_2 和 SO_4^{2-} 浓度的观测值见图 4。观测的 SO_2 和

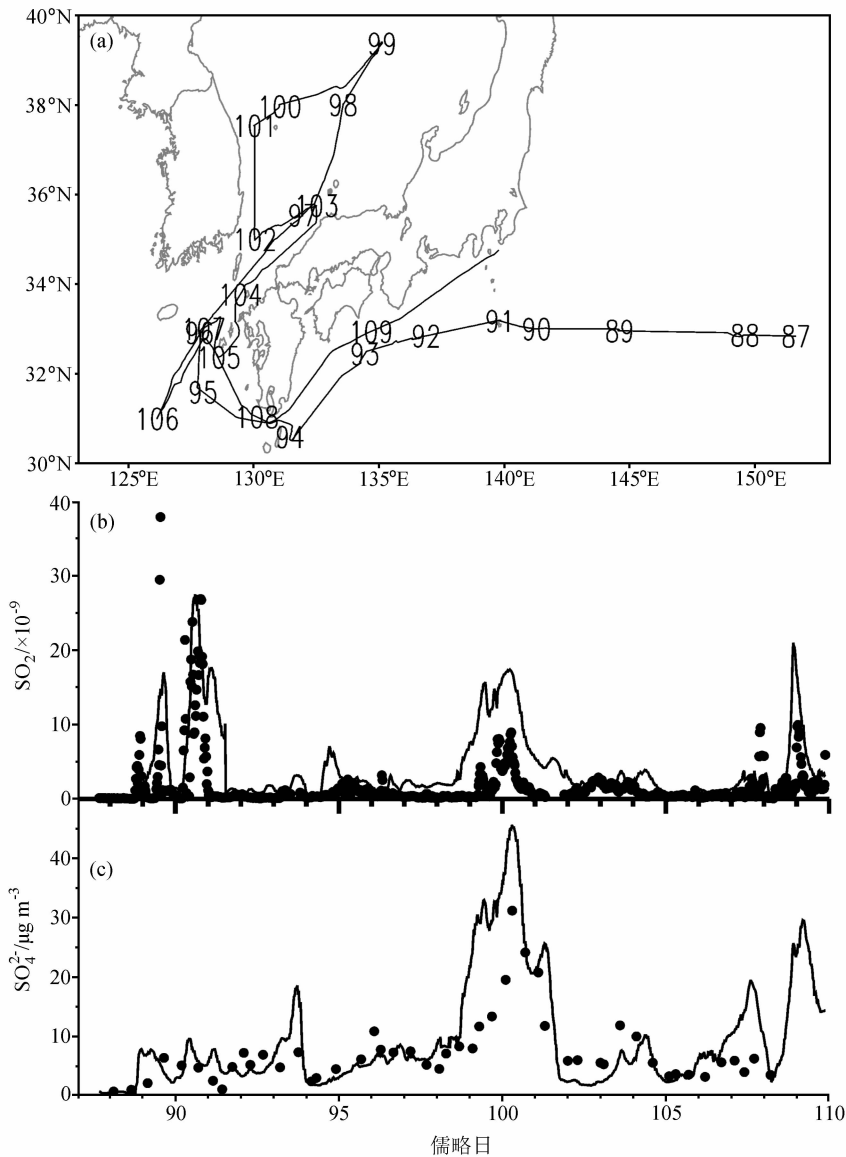


图3 (a) 2001年春季美国 NOAA 观测船 RonBrown 在日本周围海域的航行轨迹 (图中数字为儒略日);
(b) 观测到的 SO_2 浓度 (黑点) 及其相应的模拟结果 (实线); (c) 观测到的 SO_4^{2-} 浓度 (黑点)
及其相应的模拟结果 (实线)。(b)、(c) 的儒略日为北京时间

SO_4^{2-} 浓度值为 300 s 的平均。

为了与飞机观测比较，我们根据飞机的飞行路径提取相应时间和空间的模拟值。具体做法是：在空间上，按取样时的经纬度和飞行高度提取相应模式网格点的浓度值；在时间上，由于模拟结果是小时平均值，所以依据取样时间在相邻两个时段线性插值。

由观测值可以看到 (图 4b、c)， SO_2 和 SO_4^{2-} 的浓度高值出现在底层大气中，以及 SO_2 与 SO_4^{2-} 具有很好的相关性，即 SO_2 的浓度高时， SO_4^{2-} 的浓度也高。这是因为 SO_2 主要在大气的近地层排放，所以低层大气中的 SO_2 浓度高。此外，观测点 (特别是在

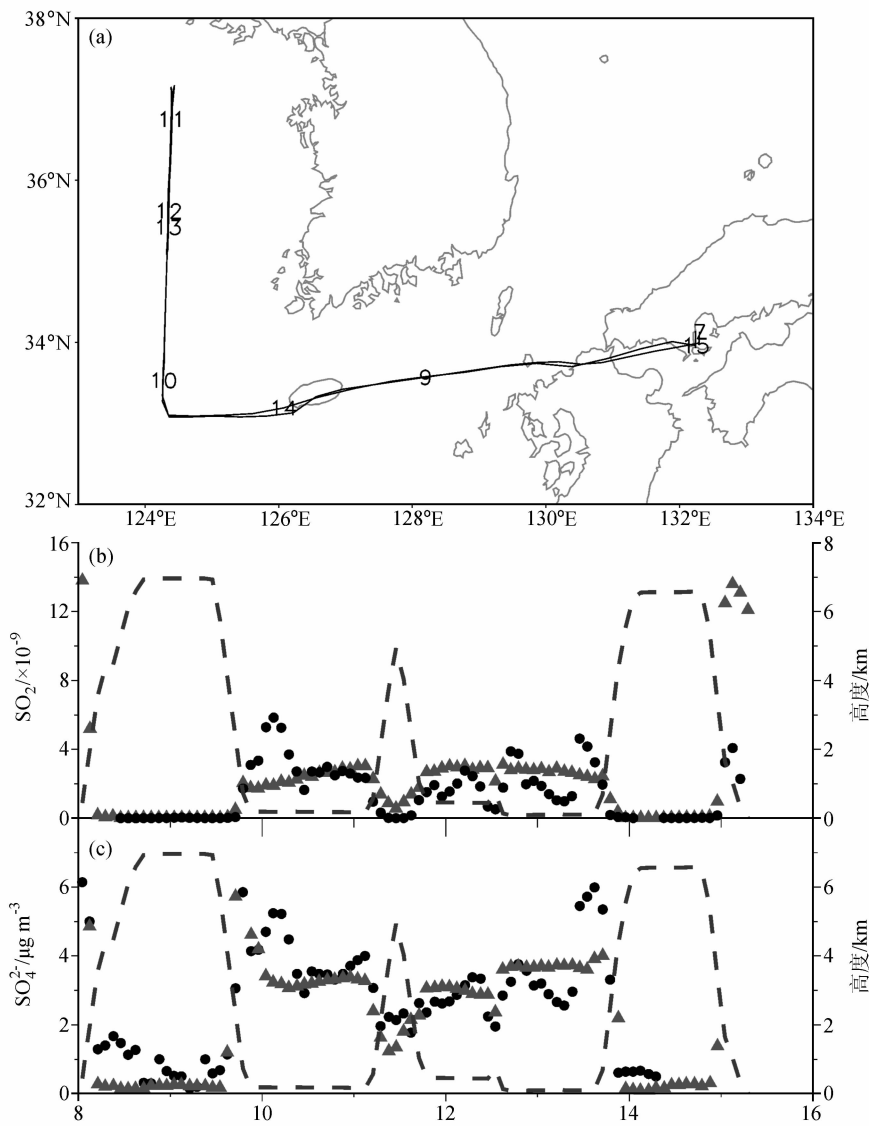


图4 (a) 2001年4月11日美国 NOAA 飞机 C130 飞行路径 (图中数字为北京时间);
(b) 飞行高度 (虚线) 和观测到的 SO₂ 浓度 (黑点) 及其相应的模拟结果 (三角);
(c) 飞行高度 (虚线) 和观测到的 SO₄²⁻ 浓度 (黑点) 及其相应的模拟结果 (三角)

黄海海域) 离 SO₂ 的源区较远, 大气中部分 SO₂ 已经转化成 SO₄²⁻, 因此 SO₂ 与 SO₄²⁻ 浓度呈现正相关, 这也说明了 SO₂ 在 SO₄²⁻ 形成中的重要性。从图 4 可以看到, 模拟结果合理地反映了 SO₂ 和 SO₄²⁻ 浓度分布的时空分布与变化特征, 模拟值与观测值具有相当好的一致性。

4 结论

在新近评估的东亚地区污染源资料的基础上, 本研究利用一个耦合的区域化学输

送模式系统,模拟了东亚地区 2001 年春季对流层 SO_2 与 SO_4^{2-} 浓度的时空分布和变化特征。模拟的 SO_2 与 SO_4^{2-} 浓度值与 TRACE-P 和 ACE-Asia 观测期间在飞机上和地面获取的观测值相比,模拟值与观测值具有很好的一致性。模式系统合理地描述了排放源、气象场和化学过程等诸多因素对 SO_2 输送和转化过程的影响,很好地反映了 SO_2 和 SO_4^{2-} 的时空分布特征与变化规律,再现了许多观测到的重要特征。有关东亚区域 SO_2 和 SO_4^{2-} 浓度的时空分布和变化特征以及气象过程、化学过程和干湿沉降过程等因素在 SO_2 输送和转化过程中的作用以后将进一步探讨。

致谢: 文中使用了许多宝贵的观测资料。非常感谢这些资料的观测者和提供者。

参 考 文 献

- 1 Chuang, C. C., J. E. Penner, K. E. Taylor et al., An assessment of the radiative effects of anthropogenic sulfate, *J. Geophys. Res.*, 1997, **102**, 3761~3778.
- 2 Zhang Renjian, Wang Minxing, and Fu Jianzhong, Preliminary research on the size distribution of aerosols in Beijing, *Adv. Atmos. Sci.*, 2001, **18** (2), 225~230.
- 3 Streets, D. G., N. Y. Tsai, H. Akimoto et al., Sulfur dioxide emissions in the period 1985-1997, 2001, *Atmos. Environ.*, 2000, **34**, 4413~4424.
- 4 Venkatram, A., P. K. Karamchandani, and P. K. Misra, Testing a comprehensive acid deposition model, *Atmos. Environ.*, 1998, **22**, 737~747.
- 5 Carmichael, G. R., L. K. Peters, and T. Kitada, A second-generation model for regional-scale transport/chemistry/deposition, *Atmos. Environ.*, 1986, **20**, 173~188.
- 6 Chang, J. S., R. A. Brost, I. S. Isaksen et al., A three-dimensional Eulerian acid deposition model: physical concepts and formulation, *J. Geophys. Res.*, 1987, **92**, 14681~14700.
- 7 秦瑜、纪飞, 一个欧拉型污染物沉降的中尺度模式, 北京大学学报, 1992, **28**, 603~612.
- 8 雷孝恩、杨锦德、袁素珍, 一个高分辨对流层物质交换模式, 气象学报, 1993, **51**, 75~86.
- 9 贾新媛, 区域酸沉降模式, 大气科学, 1993, **17**, 732~740.
- 10 Huang, M., et al., Modeling studies of sulfur deposition and transport in east Asia, *Water, Soil and Air Pollution*, 1995, **85**, 1921~1926.
- 11 王体健、李宗恺、南方, 区域酸性沉降的数值研究 I. 模式, 大气科学, 1996, **20**, 606~614.
- 12 高会旺、黄美元、徐华英等, 欧拉型区域硫沉降模式研究, 大气科学, 1997, **21**, 615~626.
- 13 王自发、黄美元、何东阳等, 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.
- 14 高会旺、黄美元、周玲等, 酸性污染物欧拉型输送转化模式的研究, 地球科学进展, 1997, **12**, 422~427.
- 15 Byun, D. W., and J. K. S. Ching, ed., Science Algorithms of the EPA Models-3 Community Multi-scale Air Quality (CMAQ) Modeling System, NERL, Research Triangle Park, NC., 1999, 425pp.
- 16 Zhang, Meigen, I. Uno, S. Sugata et al., Numerical study of boundary layer ozone transport and photochemical production in east Asia in the wintertime, *Geophys. Res. Lett.*, 2002, **10**, 1029/2001GL014368.
- 17 Zhang, Meigen, I. Uno, G. R. Carmichael 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: 10.1029/2002JD 002946.
- 18 Carter, W. P. L., Condensed atmospheric photooxidation mechanisms for isoprene, *Atmos. Environ.*, 1996, **24**, 4275-4290.
- 19 Stockwell, W. R., P. Middleton, and J. S. Chang, The second generation regional acid deposition model chemi-

- cal mechanism for regional air quality modeling, *J. Geophys. Res.*, 1990, **95**, 16343~16367.
- 20 Binkowski, F. S., and U. Shankar, The regional particulate matter model; 1. Model description and preliminary results, *J. Geophys. Res.*, 1995, **100**, 26191~26209.
- 21 Pielke, R. A., W. R. Cotton, R. L. Walko et al., A comprehensive meteorological modeling system RAMS, *Meteor. Atmos. Phys.*, 1992, **49**, 69~91.
- 22 Streets, D. G., T. C. Bond, G. R. Carmichael, et al. A inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000, *J. Geophys. Res.*, 2003, **108** (D21), 8809, doi: 10.1029/2002JD003093.
- 23 Oliver, J. G. J., A. F. Bouwman, C. W. M. Van der Maas et al., Description of EDGAR Version 2.0: A set of global emission inventories of greenhouse gases and ozone-depleting substances for all anthropogenic and most natural sources on a per country basis and on $1^{\circ} \times 1^{\circ}$ grid, National Institute of Public Health and the Environment (RIVM) report no. 771060 002 / TNO-MEP report no. R96/119, 1996, 236pp.
- 24 Benkovitz, C. M., M. T. Schultz, J. Pacyna et al., Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulfur and nitrogen, *J. Geophys. Res.*, 1996, **101**, 29239~29253.
- 25 <http://hakone.eri.u-tokyo.ac.jp/vrc/erup/miyake.html>. 26 <http://www.joss.ucar.edu/ace-asia/dm/>.

A Study of Sulfur Transport and Transformation over East Asia in the Springtime I. Model System and Its Verification

Zhang Meigen¹⁾, Xu Yongfu¹⁾, Itsushi Uno²⁾, and Hajime Akimoto³⁾

- 1) (*State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029*)
- 2) (*Research Institute for Applied Mechanics of Kyushu University, Fukuoka 816-8580, Japan*)
- 3) (*Frontier Research System for Global System, Yokohama 236-0001, Japan*)

Abstract A coupled regional chemical transport modeling system is applied to East Asia to investigate the impacts of meteorological processes, gas-phase chemistry, aqueous-phase chemistry, aerosol processes, heterogeneous chemistry and deposition processes upon sulfur transport and transformation in the springtime on the basis of recently estimated emission inventory for East Asia. Modeled values of sulfur dioxide and nitrate aerosol mixing ratios were compared with the observations obtained on the ground and on the aircraft during TRACE-P and ACE-Asia field campaigns in 2001. Comparison shows that the simulated values agree well with the observations, and the modeling system simulates the distributions and variations of sulfur dioxide and nitrate aerosol concentrations quite well, and reproduces many of the observed important features. The good agreement between the simulated results and the observations provides confidence in future analysis of the simulated results.

Key words: sulfate aerosol; 3-d chemical transport model; long-range transport; gas-to-particle