

屈玉, 安俊岭, 周慧, 等. 2009. 人为和生物排放量对春季东亚地面臭氧的协同贡献 [J]. 大气科学, 33 (4): 670–680. Qu Yu, An Junling, Zhou Hui, et al. 2009. Synergistic impacts of anthropogenic and biogenic emissions on spring surface ozone in East Asia [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese), 33 (4): 670–680.

人为和生物排放量对春季东亚地面 臭氧的协同贡献

屈玉^{1, 2} 安俊岭^{1*} 周慧³ 叶小峰⁴

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 中国科学院研究生院, 北京 100049

3 湖南省气象台, 长沙 410007

4 江西省萍乡市气象局, 萍乡 337002

摘 要 臭氧 (O_3) 的生成是多因子影响的复杂非线性过程, 一个因子在其他因子起作用时的贡献可以分为纯贡献与协同贡献。本文采用因子分离方法和改进后的区域空气质量模式 (RAQM) 计算了人为氮氧化物 ($NO_x = NO + NO_2$)、人为可挥发性有机化合物 (AVOCs) 以及生物可挥发性有机化合物 (BVOCs) 对春季东亚地区地面臭氧浓度的协同贡献及总贡献 (= 纯贡献 + 协同贡献)。结果表明, AVOCs、BVOCs 与 NO_x 对 O_3 生成量的贡献依赖于 AVOCs、BVOCs 排放量的相对大小。AVOCs 或 BVOCs 排放量显著偏高的地区, 其总贡献主要来源于其与 NO_x 的协同贡献。从区域角度 ($1^\circ \times 1^\circ$) 来看, BVOCs 对东亚春季地面 O_3 浓度的贡献较小, BVOCs 排放量明显偏高的个别地区除外。BVOCs 总贡献有很强的日变化特征, BVOCs 总贡献有可能小于其协同贡献。个例研究的成果应用于 O_3 调控对策的制定和实施很可能达不到预期的效果。我国北方 ($30^\circ N$ 以北) 应控制人为源; 我国南方 BVOCs 排放量显著偏高的地区, 生物源和人为源的贡献都必须考虑。

关键词 臭氧 区域空气质量模式 协同贡献 总贡献

文章编号 1006-9895 (2009) 04-0670-11

中图分类号 P402

文献标识码 A

Synergistic Impacts of Anthropogenic and Biogenic Emissions on Spring Surface Ozone in East Asia

QU Yu^{1, 2}, AN Junling^{1*}, ZHOU Hui³, and YE Xiaofeng⁴

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

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

3 Hunan Provincial Meteorological Observatory, Changsha 410007

4 Pingxiang Meteorological Observatory of Jiangxi Province, Pingxiang 337002

Abstract The formation of ozone (O_3) is a complex nonlinear process including several factors. The contribution of one factor consists of its pure contribution and synergistic interaction with other factors. The impacts due to anthro-

收稿日期 2008-01-22, 2008-04-28 收修定稿

资助项目 中国科学院知识创新工程重大项目 KZCX1-YW-06-04, 国家自然科学基金资助项目 40575068, 中国科学院知识创新工程重要方向项目 KZCX2-YW-205

作者简介 屈玉, 女, 1979 年出生, 博士研究生, 主要从事大气环境研究。E-mail: quyu@mail.iap.ac.cn

* 通讯作者 E-mail: anjl@mail.iap.ac.cn

pogenic volatile organic compounds (AVOCs) and biogenic volatile organic compounds (BVOCs) emissions on ozone concentrations are calculated by a numerical method named factor separation technique and the improved regional air quality model (RAQM). It is indicated that O_3 formation depends significantly on the relative ratios of AVOCs to BVOCs. Most of the total contributions of AVOCs or BVOCs in the areas with elevated emissions of AVOCs or BVOCs are from synergistic contributions of AVOCs and NO_x or BVOCs and NO_x . BVOCs play a minor role in the surface O_3 formation in most areas of East Asia except some areas with high emissions of BVOCs in spring. The total contribution of BVOCs has a remarkable daily variation and may be less than the synergistic contributions of BVOCs in some periods, depending on meteorological conditions and emissions. This suggests that O_3 control measures from episodic studies may be not feasible in long-term (e. g., seasonal) O_3 reductions. Anthropogenic emissions in the northern areas of China (north of $30^\circ N$) should be reduced whereas both anthropogenic and biological emissions in the southern areas with elevated emissions of BVOCs should be considered for O_3 controls.

Key words ozone, regional air quality model, synergistic contribution, total contribution

1 引言

地面 O_3 浓度的增加会对人体健康及动植物的生长 (Heck et al., 1983; Lippmann, 1991) 造成一系列负面影响, 甚至严重威胁生态系统的平衡。近二十年的观测数据表明, 东亚地区许多远郊站点地面 O_3 浓度的极大值出现在春季 (Monks, 2000; Zhu et al., 2004)。起初人们认为这主要是平流层 O_3 向下输送造成的, 最近的研究表明低层大气中的光化学反应也是 O_3 的一个重要来源 (Wang et al., 1998; Lelieveld et al., 2000)。

NO_x 与可挥发性有机化合物 (VOCs) 是光化学反应过程中生成 O_3 的首要前体物, O_3 生成量和生成速率不仅与 NO_x 、VOCs 的浓度有关, 还与其比值 ($VOCs/NO_x$) 有很强的非线性关系。国内外研究 (Sillman et al., 1990; Solomon et al., 2000; 朱彬等, 2006) 表明: 在低 NO_x 条件下 (NO_x 控制区), O_3 浓度随 NO_x 增加而增升, 而 VOCs 浓度改变对 O_3 影响不大; 在高 NO_x 条件下 (VOCs 控制区), NO_x 的增加会引起 O_3 浓度的降低, VOCs 的增大会使 O_3 浓度升高。

早期, VOCs 的研究主要侧重于工业源、交通源等人类活动产生的污染源。近年来研究发现, 自然源排放的 VOCs (生物 VOCs) 不容忽视 (Guenther et al., 1993, 1995, 2000)。北美和欧洲的科学家利用数值模式研究了生物 VOCs (主要是异戊二烯) 对地面 O_3 形成的影响 (Sillman et al., 1990; Chameides et al., 1988; Simpson, 1995; Thunis et al., 2000; Tao et al., 2003), 指出生物 VOCs 在 O_3 生成过程中起重要作用。相比较而言, 亚洲在这方

面的工作较少 (Shao et al., 2000; 彭立新等, 2000; 韩志伟等, 2002; 谢旻等, 2007), 而且大多数研究集中于 O_3 事件的个例 (几天到几周) 剖析。从个例研究中提出的控制对策, 其长期应用的有效性不能不令人怀疑。观测事实也证实最难调控的事件并非 O_3 浓度最高的日子 (Winner et al., 2000)。因此, 相对长期 (季节) 的数值模拟研究对 O_3 有效控制对策的制定非常重要。

在污染源调控方面, 大多数研究者计算源对地面 O_3 浓度的贡献时使用公式:

$$G_i = C_0 - C_i, \quad (1)$$

其中, C_0 是所有排放源均考虑时地面 O_3 的模拟浓度, C_i 是关闭第 i 类排放源时地面 O_3 的模拟值, G_i 为第 i 类排放源对 O_3 浓度的贡献。这种方法得到的是某种排放源的总贡献, 无法区分其单独贡献 (纯贡献) 以及与其他各排放源之间的相互作用 (协同贡献)。

本文将采用因子分离方法和区域空气质量模式 (RAQM), 研究东亚地区春季人为可挥发性有机化合物 (AVOCs)、生物可挥发性有机化合物 (BVOCs) 和人为 NO_x 源排放对近地面 O_3 生成量的协同贡献及总贡献, 为 O_3 有效调控对策的制定提供新的见解。

2 模式描述

2.1 空气质量模式

RAQM 模式 (An et al., 2002, 2003; Han et al., 2006) 以东亚地区 ($0^\circ \sim 55^\circ N$, $75^\circ E \sim 155^\circ E$) 作为模拟区域, 水平分辨率为 $1^\circ \times 1^\circ$, 垂直方向采用地形追随坐标, 从地表面到对流层顶分为 12 层,

模式最低层大约 50 m。RAQM 包括污染物的源排放过程、平流过程、湍流扩散过程、干湿沉降过程以及气相化学过程。干沉降模块采用 Wesely 参数化改进方案 (Wesely, 1989; Walmsley et al., 1996), 湿清除过程根据湿清除率 (Brodzinsky et al., 1984; Okita et al., 1996) 计算。湍流垂直扩散系数采用区域酸沉降模式 RADM2.6 版本的计算方法 (Byun et al., 1995)。前人利用 RAQM 进行了许多模拟研究工作, 均表明该模式能够很好地模拟污染物的长距离输送, 反映天气尺度变化的主要特征 (An et al., 2002, 2003; Han et al., 2004; Kajino et al., 2004)。

根据本文研究的需要, 对 RAQM 做了如下三方面的改进: (1) 更新了气象场。由于光化学反应生成的 O_3 具有很强的日变化特征, 本研究耦合了中尺度气象模式 MM5 (Grell et al., 1995), 采用逐时的温度、相对湿度和风速等常规气象场资料替代原来 6 小时一次的 NCEP 再分析资料。MM5 水平网格间距取为 81 km, 垂直方向 23 层。积云参数化方案选择 Anthes-Kuo 方案, 边界层参数化选用 MRF 方案, 混合相作为显式水汽方案, 云冷却作为辐射方案。运行 MM5 模式时, 每 6 小时与欧洲中尺度天气预报中心 (ECMWF) $1^\circ \times 1^\circ$ 的资料同化一次。(2) 反映了降水的时间非均匀性。在大区域污染物长期 (月、季、年) 模拟研究中, 降水的模拟值可信度较低 (Russell et al., 2000), 通常选用实测月均降水量, 因逐时的实测降水量非常有限, 因此本文将某格点小时平均降水量 R 定义为:

$$R = (R_{hr}/R_{mon})R_{obs}, \quad (2)$$

以保证格点月均降水量等于 R_{obs} , 并充分反映降水的时间非均匀性。其中, R_{hr} 、 R_{mon} 分别表示 MM5 模式计算的小时、月平均降水量, R_{obs} 是实测月均降水量。有观测站点时 (中国大陆有 700 个站点, 日本仅选用了 8 个站点), 格点降水由站点观测降水插值得到; 无观测站点时, 格点降水选用 NCEP 资料。(3) 更换了气相化学机制。由于本文的一个很重要的研究内容是讨论生物源排放的 VOCs 对 O_3 生成的贡献, 因此采用了在东亚地区得到广泛应用的 LLA (Lurmann Lloyd Atkinson) 化学机制 (Lurmann et al., 1986; Carmichael et al., 1991; 朱彬等, 2002) 替代原有的简化 CBIV (Carbon-Bond IV) 化学机制 (An et al., 2002)。LLA 机理包括

84 个物种、178 个化学反应, 其突出优点为较详细地考虑了有机物和自由基及其反应, 尤其包含了生物碳氢化合物的反应, 加入了对夜间化学反应起重要作用的 NO_3 自由基和 N_2O_5 。

本文模拟时段选为 2000 年 3~5 月份。 O_3 的初始浓度从地面到模式顶在北边界的变化范围为 $40 \times 10^{-9} \sim 85 \times 10^{-9}$, 在南边界的变化范围为 $15 \times 10^{-9} \sim 65 \times 10^{-9}$, 包括 NO_x 与 VOCs 在内的其他物种取垂直方向上有变化的背景浓度 (An et al., 2002)。

2.2 排放源资料

2000 年 $1^\circ \times 1^\circ$ 的人为排放源资料来自 Streets 等对东亚地区的估算 (Streets et al., 2003), 考虑的物种有 CO 、 SO_2 、 NH_3 、 NO_x 、VOCs 等, 本文将 VOCs 根据总烃源强和东亚地区不同国家的发展状况按照一定的比例分为七个物种 (Carmichael et al., 1998)。具有昼夜和季节变化的生物 VOCs 排放量由日本酸沉降与氧化剂研究中心 (ADORC) (Tonooka, 2001) 提供。这里考虑的生物 VOCs 主要包括异戊二烯和单萜烯, 还有一些其他的 VOCs。

从 2000 年人为排放的 NO_x 、VOCs 总量的空间分布 (图 1a、b) 来看, 其高值区主要集中在工业较发达的我国大陆东部、台湾省、韩国和日本大部分地区, 内陆欠发达地区排放量较少。图 1c 为 2000 年春季生物 VOCs 排放量, 在我国南方大部分地区, 尤其是广西广东省南部出现大值。图 1d 为 VOCs/ NO_x 的空间分布, 其中 VOCs 与 NO_x 都换算成体积混合比单位 10^{-9} , VOCs 按照各分类物种含碳个数进行相应转化。可见我国北方大部分地区以及台湾省、朝鲜、韩国北部、日本地区 VOCs/ NO_x 较小; 我国南方尤其是广西、广东省南部地区 VOCs/ NO_x 偏大。

3 模式验证

长期、可靠的观测资料是模式验证的重要基础。包含中国、日本、韩国等 10 个国家在内的东亚酸雨监测网 (EANET, 见 <http://www.adorc.gr.jp>) 有着严格、统一的监测资料质量管理体系, 为模式性能的评价提供了优质数据。东亚酸雨监测网及其站点的详细介绍参阅 An et al. (2002, 2003) 和 Han et al. (2006)。本文选取其中六个国家 20 个站点的观测资料与模拟结果进行对比。各点的空间位置分布见图 2。

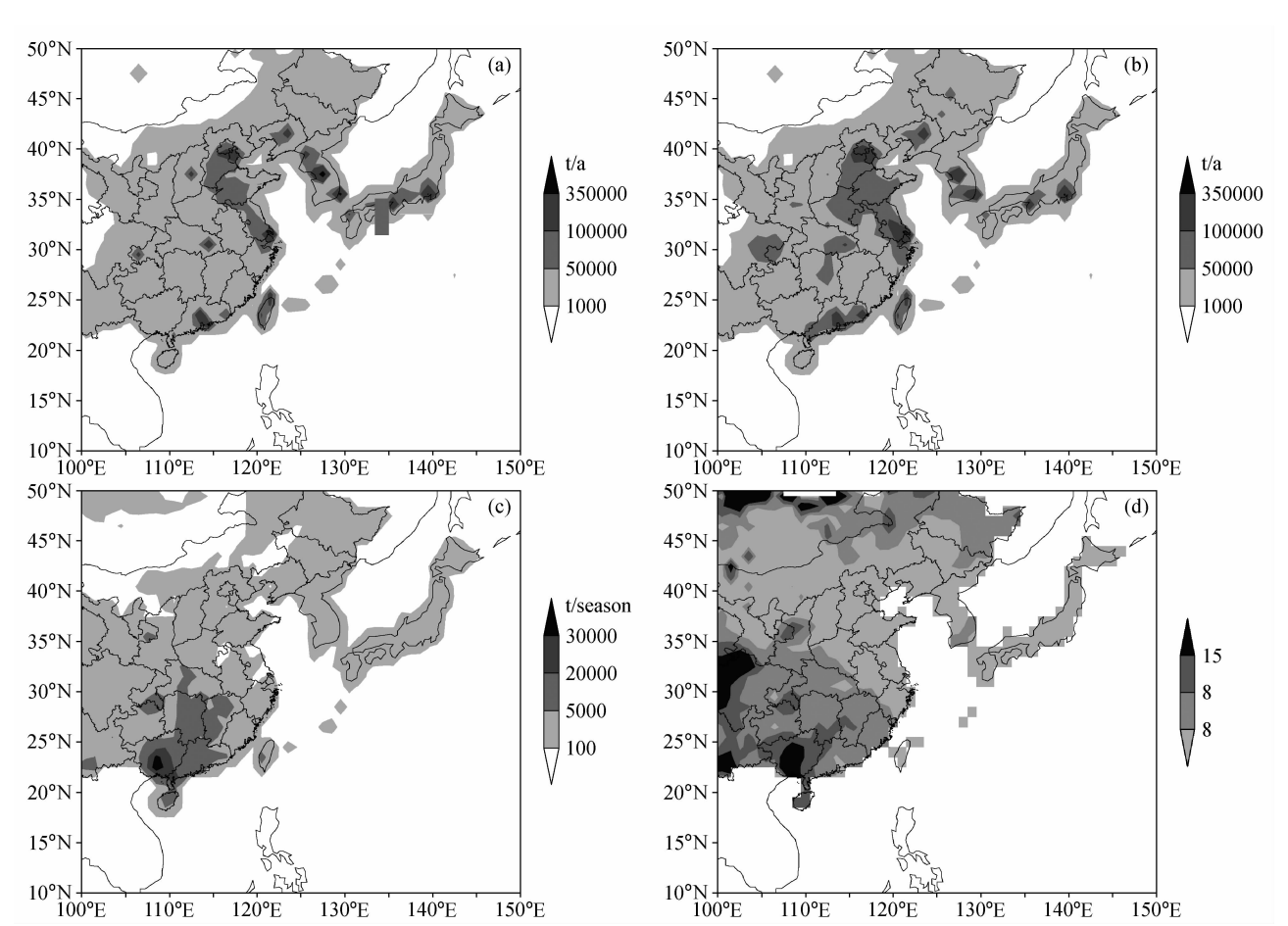


图 1 2000 年 NO_x 与 VOCs 排放源：(a) 格点人为 NO_x；(b) 格点人为 VOCs；(c) 格点生物 VOCs；(d) VOCs 与 NO_x 排放量的比值
Fig. 1 The emissions of NO_x and VOCs (volatile organic compounds) in 2000: (a) Gridded anthropogenic NO_x; (b) gridded anthropogenic VOCs; (c) gridded biogenic VOCs; (d) the ratio of VOCs to NO_x

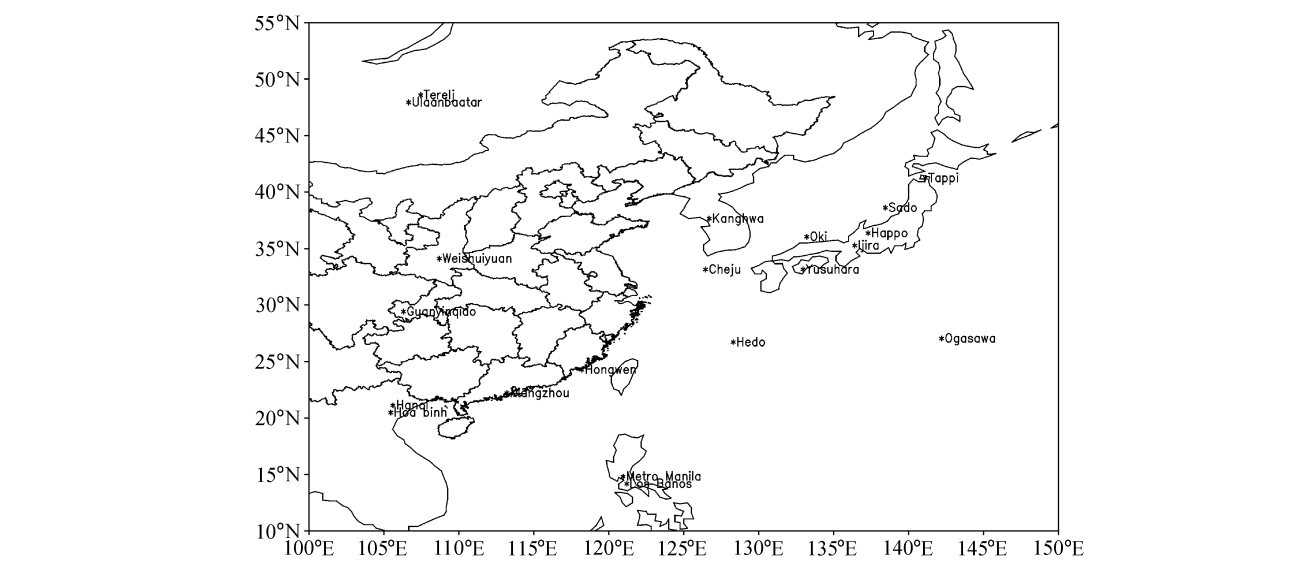


图 2 东亚酸雨监测网中 20 个观测站点的地理位置分布
Fig. 2 The distribution of 20 monitoring sites of the EANET (Acid Deposition Monitoring Network in East Asia)

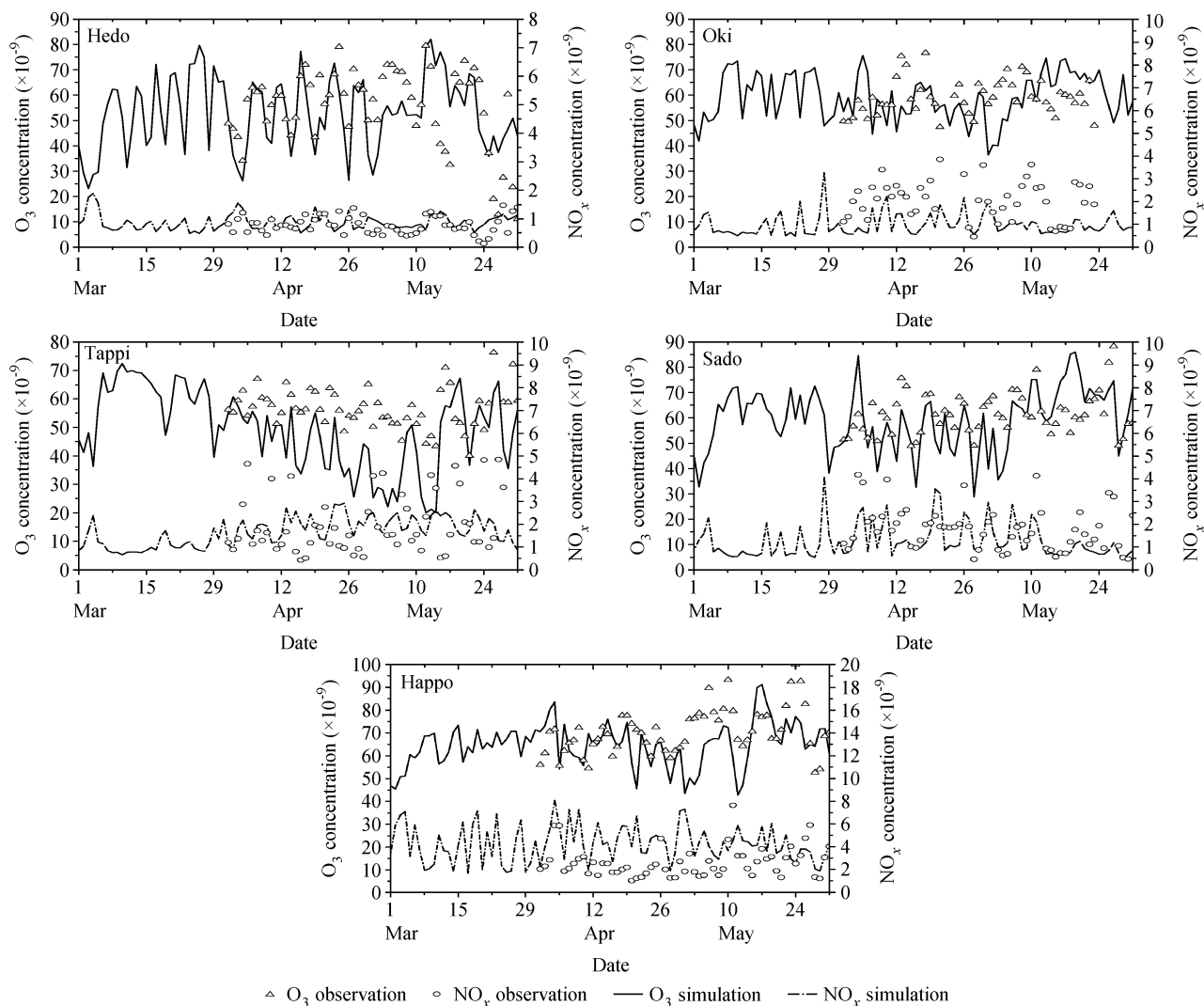


图3 日本5个站点2000年3~5月模拟与观测的 O_3 、 NO_x 的日平均浓度

Fig. 3 Simulated and observed daily concentrations of O_3 and NO_x at Hedo, Oki, Tappi, Sado, and Happpo from Mar to May of 2000

图3是RAQM模拟的日本5个站点2000年3~5月份 O_3 与 NO_x 的日平均浓度与观测值的比较。总体来说,模式能够很好地反应 O_3 与 NO_x 的天气尺度变化特征,尤其是对 O_3 峰值浓度的模拟与观测值具有较好的一致性。除个别点外,位于清洁地区的Hedo、Oki、Sado站的模拟效果最好。尽管Happpo是清洁观测站点,但该站紧邻城市污染区, $1^\circ \times 1^\circ$ 模式分辨率不能区分城市和郊区,会高估Happpo站的 NO_x 源排放量。

图4是模拟与观测月总 NO_3^- 湿沉降量比值的对数,大部分站点模拟值与观测值偏差大体在2倍范围内,比较合理。部分站点如渭水园、洪文、Metro Manila等模拟值明显偏低,这可能与源排放量低估有关。相对来讲,日本的源排放量资料比较

可靠,模拟效果也相对较好。

4 试验方法与结果

4.1 因子分离方法介绍

O_3 浓度与前体物VOCs和 NO_x 呈高度非线性关系,一个因子在其他因子起作用时的贡献可以分为纯贡献与协同贡献。因子分离法(Stein et al., 1993)通过一系列模拟结果的线性组合把非线性系统中各个因子的复杂作用进行量化,将某一个因子的纯影响以及该因子和其他因子之间的协同影响分离出来。该方法已经成功应用于气象(Alpert et al., 1999; Romero et al., 2000)和环境(Thunis et al., 2000; Tao et al., 2003)方面的研究。

本文将通过考虑和不考虑人为 NO_x (因子N)、

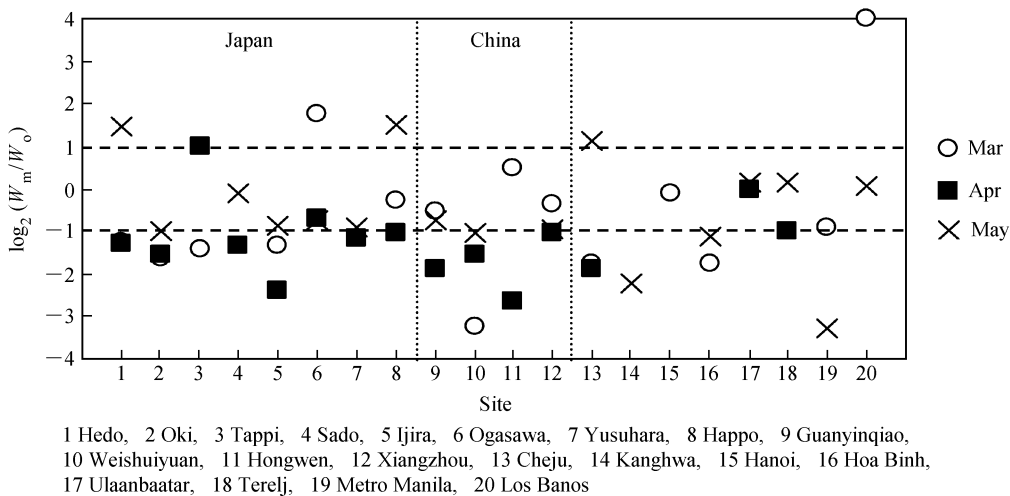


图4 NO_3^- 月总湿沉降量的模拟值 (W_m) 与观测值 (W_o) 的比较
Fig. 4 Comparison of simulated (W_m) and observed (W_o) total wet deposition of NO_3^- in Mar, Apr, and May

AVOCs 和 BVOCs (因子 A 和 B) 三种排放源的模拟试验来分析排放源对 O_3 浓度的影响。按照因子分离法的原理设计了 8 种试验, 分别包括: 三种排放源均考虑 (控制试验) 的模拟结果 f_{NAB} , 三种排放源均关闭的模拟结果 f_0 , 只考虑 NO_x 时的 f_{N} , 只考虑 AVOCs 时的 f_{A} , 只考虑 BVOCs 时的 f_{B} , 考虑 NO_x 和 AVOCs 的 f_{NA} , 考虑 NO_x 和 BVOCs 的 f_{NB} , 考虑 AVOCs 和 BVOCs 的 f_{AB} 。 f'_{N} 、 f'_{A} 、 f'_{B} 代表各类排放源的纯贡献, f'_{NA} 、 f'_{NB} 、 f'_{AB} 、 f'_{NAB} 指排放源之间的协同贡献, f 和 f' 的关系如下:

$$f_0 = f'_0, \tag{3}$$

$$f_{\text{N}} = f'_{\text{N}} + f_0, \tag{4}$$

$$f_{\text{A}} = f'_{\text{A}} + f_0, \tag{5}$$

$$f_{\text{B}} = f'_{\text{B}} + f_0, \tag{6}$$

$$f_{\text{NA}} = f'_{\text{N}} + f'_{\text{A}} + f'_{\text{NA}} + f_0, \tag{7}$$

$$f_{\text{NB}} = f'_{\text{N}} + f'_{\text{B}} + f'_{\text{NB}} + f_0, \tag{8}$$

$$f_{\text{AB}} = f'_{\text{A}} + f'_{\text{B}} + f'_{\text{AB}} + f_0, \tag{9}$$

$$f_{\text{NAB}} = f'_{\text{N}} + f'_{\text{A}} + f'_{\text{B}} + f'_{\text{NA}} + f'_{\text{NB}} + f'_{\text{AB}} + f'_{\text{NAB}} + f_0. \tag{10}$$

具体的处理方法是, 首先, 保存排放源均考虑时试验 RNAB 中模式最底层 (50 m) 各格点白天 (08:00~19:00) O_3 达到峰值浓度的时间及相应的浓度值; 其次, 提取其他 7 种试验中模式最底层各格点相应时间的 O_3 浓度值; 然后, 求解方程组得到各排放源的纯贡献与它们之间的协同贡献; 最后, 对每日的协同贡献与总贡献作季节平均。

4.2 排放源对 O_3 空间分布的影响

图 5 表示控制试验 RNAB 的模拟结果, 即人为 NO_x 、AVOCs 和 BVOCs 均考虑时白天最大 O_3 浓度的空间分布。 O_3 高值 (大于 90×10^{-9}) 出现在我国中部一些省区、京津唐地区、长江三角洲, 以及韩国中部。模拟区域 35°N 以北, 110°E 以西地区 O_3 高值区可能与模式西边界值的设定有关。由于缺乏 O_3 观测结果, 西边界是参考 Carmichael et al. (1998) 设定的, 模式高层边界值的高估, 在作季节性的长期模拟时易产生 O_3 的累积。今后随着我国西部观测资料的加强, 该问题会得到解决。

图 6a、b 很好地反映了人为 NO_x 与 AVOCs、人为 NO_x 与 BVOCs 的协同贡献。人为 NO_x 与 AVOCs 的协同影响 (图 6a) 在我国 28°N 以北东部沿海地区、福建东部沿海与台湾北部、广州、湖北东部、韩国北部与日本的部分地区均较大, 其值在 5×10^{-9} 以上, 长江三角洲地区的协同影响最大, 达 50×10^{-9} 以上。这些地区经济发达, 排放了大量的人为 NO_x 与 AVOCs (图 1a、b), 促进了 O_3 浓度的增加。

人为 NO_x 与 BVOCs 的协同影响 (图 6b) 在日本的富士山、佐渡 (Sado) 海峡、关东平原、九州岛南部, 以及朝鲜半岛西部的江华湾、东部的金刚山附近可以看到, 但其贡献量都不大。我国南北方人为 NO_x 与 BVOCs 的协同影响有明显差异, 北方辽东半岛、山东半岛北部、长江三角洲以及中部河南省的协同贡献较小, 约 2×10^{-9} ; 28°N 以南大部分地区, 特别是湖南、广西和广东三省交界处、珠江

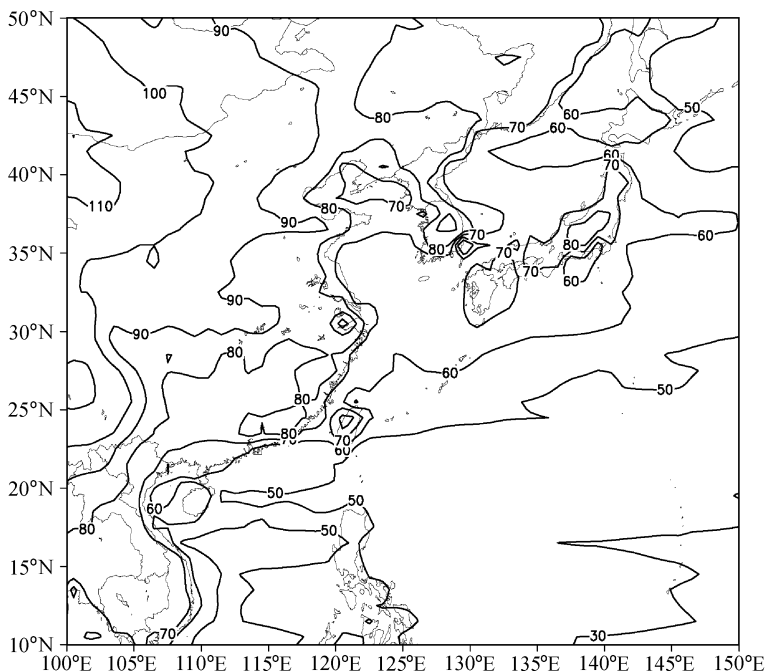


图 5 2000 年春季白天最大地面 O_3 浓度的季节平均值 (单位: 10^{-9})

Fig. 5 The seasonal mean value of daytime maximum surface O_3 concentrations (units: 10^{-9}) in the spring of 2000

三角洲以及厦门、台湾省台中附近的协同贡献都超过 5×10^{-9} 。湖南、广西和广东三省的交界处,分布着大面积的阔叶林,珠江三角洲地区广泛分布着农业植被和灌木,生物排放量大(图 1c), NO_x 与 BVOCs 的协同影响明显增加了 O_3 生成量。

图 6c、d 是 AVOCs、BVOCs 的总贡献(=纯贡献+协同贡献),即传统方法使用公式(1)关掉某类排放源所得该类源的贡献。可以看出,AVOCs 总贡献的空间分布形式与图 6a 非常相似,说明在这些地区(与 BVOCs 相比,AVOCs 排放量明显偏高)AVOCs 和 NO_x 的协同贡献在其总贡献中占主导地位。图 6d 中 BVOCs 总贡献在厦门、台中附近不超过 1×10^{-9} ,总贡献最高值集中在广州周围,约 3.5×10^{-9} ,略低于其协同贡献(图 6b)。原因是该地区 BVOCs 和 AVOCs 排放量均高,且 BVOCs 排放量明显高于 AVOCs(图 1),BVOCs、AVOCs 与 NO_x 的协同贡献 f'_{NAB} 的季节平均贡献为负值,降低了 O_3 生成量,这与 NO_x 敏感地区 VOCs 的增升会引起 O_3 浓度减少的结论相一致(安俊岭等, 1999; 朱彬等, 2006)。该研究结果还说明 BVOCs 显著偏高的地区(与 AVOCs 相比),仅考虑 AVOCs 的控制很可能达不到调控 O_3 的目的,这与前人的研究结果相类似(Chameides et al., 1988; Simpson, 1995; Thunis et al., 2000;

Tao et al., 2003)。

从以上分析可以看出,AVOCs、BVOCs 和 NO_x 对 O_3 生成量的贡献依赖于 AVOCs、BVOCs 的相对大小。AVOCs 或 BVOCs 排放量显著偏高的地区,其总贡献主要来源于其与 NO_x 的协同贡献,协同效应加强了光化学反应中 O_3 的形成。我国北方大部分地区 NO_x 与 AVOCs 的协同贡献最为突出,南方部分地区 NO_x 与 BVOCs 的协同贡献较显著。说明在制定 O_3 控制对策时,我国北方($30^\circ N$ 以北)应控制人为源,我国南方 BVOCs 明显偏高的地区,生物源和人为源都应重视。

4.3 站点比较

本文挑选了 BVOCs 排放量比较大的湖南省中东部双峰县($27.45^\circ N$, $112.18^\circ E$)、广东省广州和湛江市、福建省厦门市、台湾省台中市,以及 AVOCs 排放较大的浙江省杭州市,来分析 BVOCs 对 O_3 生成量的影响。

定义两个物理量 F_{EB} 、 F_{NB} :

$$F_{EB} = \frac{E_B}{E_A + E_B} \times 100\%, \quad (11)$$

$$F_{NB} = \frac{f'_{NB}}{f'_{NA} + f'_{NB}} \times 100\%, \quad (12)$$

其中, E_B 为 BVOCs 排放量, E_A 为 AVOCs 排放量。

从图 7 可以看出,6 个站点 3~5 月份 BVOCs

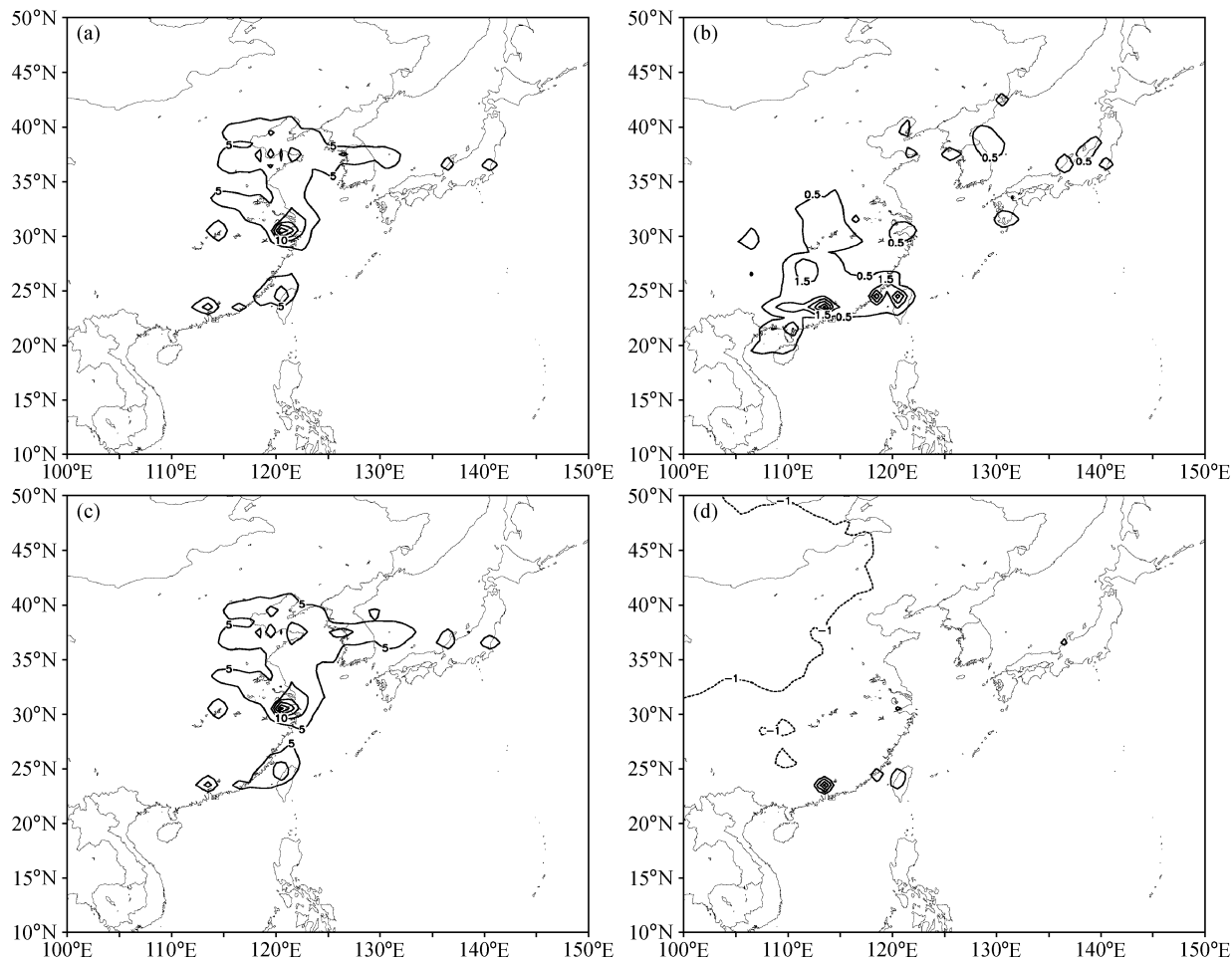


图 6 2000 年春季排放源对白天地面 O_3 最大值的贡献 (单位: 10^{-9}): (a) NO_x 和 AVOCs 的协同贡献; (b) NO_x 和 BVOCs 的协同贡献; (c) AVOCs 总贡献; (d) BVOCs 总贡献

Fig. 6 The contribution (units: 10^{-9}) of emissions to daytime maximum surface O_3 concentration in the spring of 2000; (a) The synergistic interaction between anthropogenic NO_x and AVOCs (anthropogenic VOCs); (b) the synergistic interaction between anthropogenic NO_x and BVOCs (biogenic VOCs); (c) the total contribution of AVOCs; (d) the total contribution of BVOCs

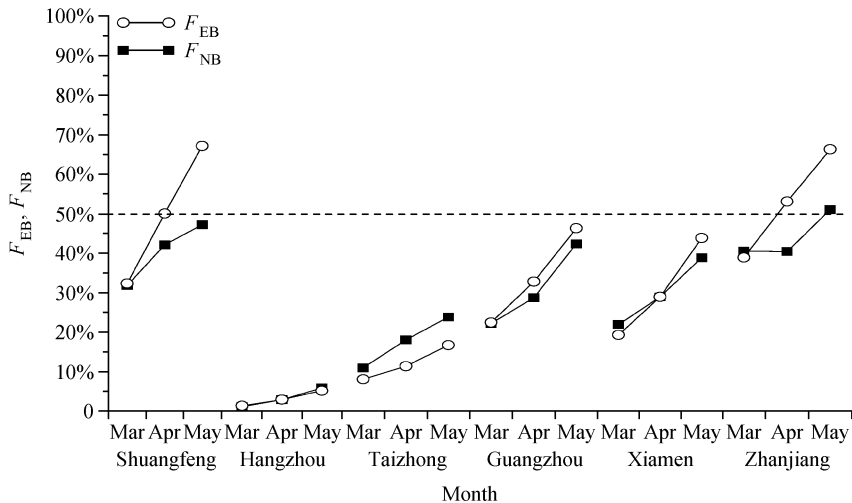


图 7 2000 年 3~5 月 6 个站点 BVOC 的排放量及其与 NO_x 协同影响的逐月变化

Fig. 7 The change of BVOCs emissions and the synergistic interaction between BVOCs and NO_x from Mar to May of 2000

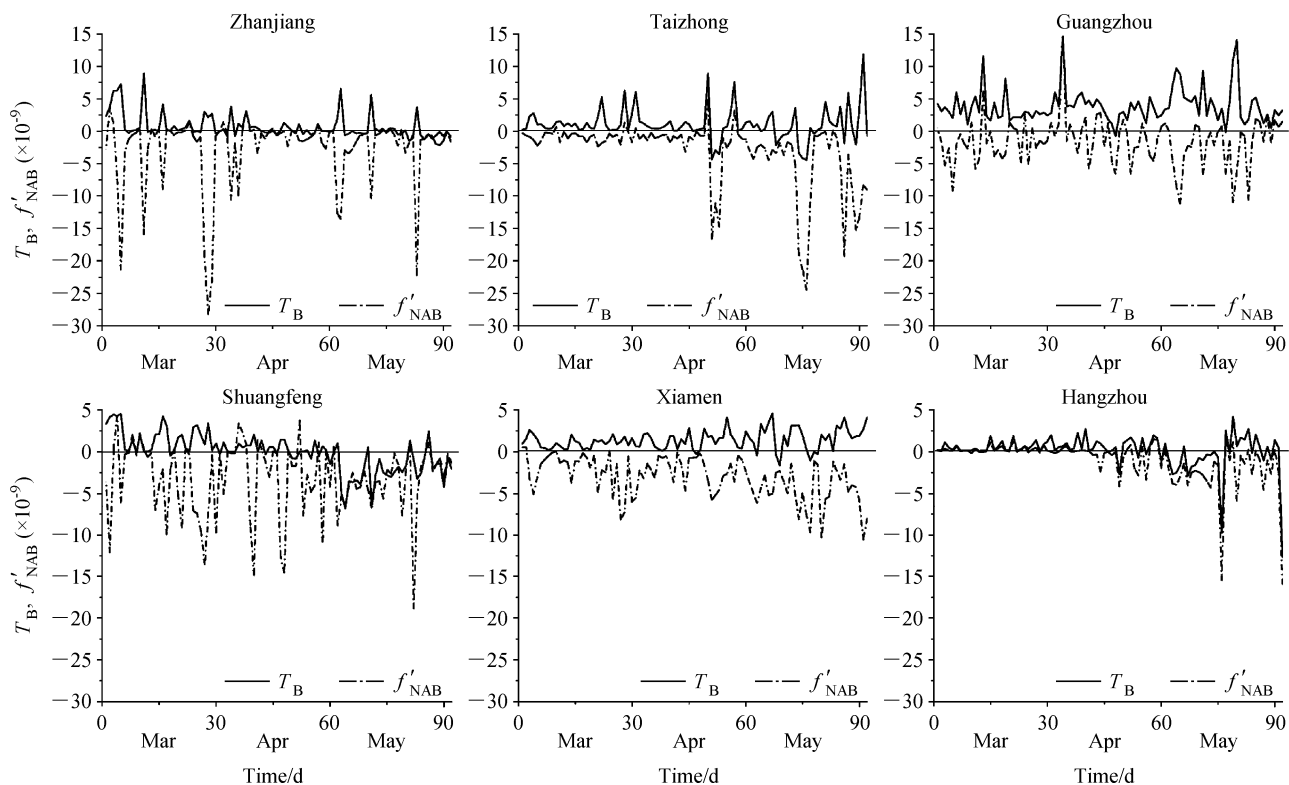


图8 2000年3~5月6个站点BVOCs总贡献 T_B 以及 f'_{NAB} 的逐日变化

Fig. 8 The daily changes of the total contribution of BVOCs and f'_{NAB} at six sites from Mar to May of 2000

排放量在总VOCs中所占比例 F_{EB} 逐月增大。双峰和湛江两地区的BVOCs排放量在4、5月份已达到总VOCs的50%以上；相对而言，杭州BVOCs排放量偏少，AVOCs影响占主导地位。同样，BVOCs与 NO_x 的协同贡献所占份额 F_{NB} 也随之增大。

BVOCs对白天地面 O_3 浓度的总贡献：

$$T_B = f'_B + f'_{NB} + f'_{AB} + f'_{NAB}, \quad (13)$$

有很强的日变化特征(图8)，不同地区BVOCs总贡献大小各异。湛江、台中、广州BVOCs总贡献的日峰值可超过 9×10^{-9} ；厦门、杭州、双峰的峰值小于 5×10^{-9} 。值得注意的是，随着3~5月份温度的升高，BVOCs排放量逐渐增大(图7)，BVOCs的总贡献却不一定增大。气象条件的变化，使得BVOCs、AVOCs与 NO_x 的协同影响 f'_{NAB} (图8)呈现显著的日变化特征，且有时变化幅度很大，最终导致BVOCs的总贡献可能小于其协同贡献。这说明总贡献小的地区，其协同贡献并不一定就小。另外，从个例研究中总结出的规律应用于 O_3 长期调控对策的制定很可能达不到预期的效果。

5 结论

利用因子分离方法和改进后的RAQM模式讨论了春季AVOCs、BVOCs和 NO_x 对 O_3 生成的贡献，得到的主要结论如下：

(1) AVOCs与 NO_x 的协同贡献高值区主要集中在AVOCs和 NO_x 排放量大的我国东部沿海地区($28^\circ N$ 以北)、福建东部沿海与台湾北部、广州、湖北东部、韩国北部与日本的部分地区。特别是长江三角洲地区，协同贡献高达 50×10^{-9} 以上。AVOCs总贡献中以AVOCs与 NO_x 的协同贡献为主。

(2) BVOCs与 NO_x 的协同贡献在我国南北方有较大差异，高值区主要分布在我国南方大部分地区，尤其是湖南、广西和广东三省的交界处，广东省的广州和湛江，福建省的厦门以及台湾西北部地区。从区域角度($1^\circ \times 1^\circ$)来看，BVOCs对东亚春季地面 O_3 浓度的总贡献较小，生物VOCs排放量明显偏高的个别地区除外。总贡献小的地区，协同贡献不一定就小。

(3) BVOCs总贡献有很强的日变化特征，

BVOCs 总贡献有可能小于其协同贡献。个例研究的成果应用于 O_3 调控对策的制定和实施很可能达不到预期的效果。我国北方 ($30^\circ N$ 以北) 应控制人为源; 我国南方 BVOCs 排放量显著偏高的地区, 臭氧调控政策制定时, 生物源和人为源都必须考虑。

参考文献 (References)

- Alpert P, Tsidulko M, Izigsohn D. 1999. A shallow, short-lived meso-beta cyclone over the Gulf of Antalya, eastern Mediterranean [J]. *Tellus A*, 51: 249–262.
- 安俊岭, 韩志伟, 王自发, 等. 1999. NO_x 与 NMHC 的变化对 O_3 生成量的影响 [J]. *大气科学*, 23 (6): 753–761. An Junling, Han Zhiwei, Wang Zifa, et al. 1999. Impacts of changes in the concentration of nonmethane hydrocarbon (NMHC) and NO_x on amount of ozone formation [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences* (in Chinese), 23 (6): 753–761.
- An Junling, Ueda Hiromasa, Wang Zifa. 2002. Simulations of monthly mean nitrate concentration in precipitation over East Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 36: 4159–4171.
- An Junling, Ueda Hiromasa, Matsuda Kazuhide. 2003. Simulated impacts of SO_2 emissions from the Miyake volcano on concentration and deposition of sulfur oxides in September and October of 2000 [J]. *Atmospheric Environment*, 37: 3039–3046.
- Brodzinsky R, Cantrell B K, Endlich R M, et al. 1984. A long-range air pollution transport model for Eastern North America—II. Nitrogen oxides [J]. *Atmospheric Environment*, 18: 2361–2366.
- Byun D W, Dennis R. 1995. Design artifacts in Eulerian air quality models: Evaluation of the effects of layer thickness and vertical profile correction on surface ozone concentrations [J]. *Atmospheric Environment*, 29: 105–126.
- Carmichael G R, Peters L K, Saylor R D. 1991. The STEM-II regional scale acid deposition and photochemical oxidant model. I: An overview of model development and applications [J]. *Atmospheric Environment*, 25: 2077–2092.
- Carmichael G R, Uno I, Phadnis M J, et al. 1998. Tropospheric ozone production and transport in the springtime in East Asia [J]. *J. Geophys. Res.*, 103 (D9): 10649–10671.
- Chameides W L, Linsay R, Richardson R, et al. 1988. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study [J]. *Science*, 241: 1473–1475.
- Grell G A, Dudhia J, Stauffer D R. 1995. A description of the fifth-generation Penn State/NCAR mesoscale model (MM5) [R]. NCAR Technical Note/NT-398+1. A, 138.
- Guenther A, Zimmerman P R, Harley P C, et al. 1993. Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses [J]. *J. Geophys. Res.*, 98: 12609–12617.
- Guenther A, Hewitt C N, Erickson D, et al. 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions [J]. *J. Geophys. Res.*, 100: 8873–8892.
- Guenther A, Geron C, Pierce T, et al. 2000. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America [J]. *Atmospheric Environment*, 34: 2205–2230.
- 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. 2002. Numerical model study of the effect of biogenic NMHC on ozone and PAN [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* (in Chinese), 22 (3): 273–278.
- Han Zhiwei, Ueda H, Matsuda K, et al. 2004. Model study on particle size segregation and deposition during Asian dust events in March 2002 [J]. *J. Geophys. Res.*, 109: D19205, doi: 10.1029/2004JD004920.
- Han Zhiwei, Ueda Hiromasa, Sakurai Tatsuya. 2006. Model study on acidifying wet deposition in East Asia during wintertime [J]. *Atmospheric Environment*, 40: 2360–2373.
- Heck W W, Adams R M, Cure W W, et al. 1983. A reassessment of crop loss from ozone [J]. *Environmental Science and Technology*, 17: 572A–581A.
- Kajino M, Ueda H, Satsumabayashi H, et al. 2004. Impacts of the eruption of Miyakejima volcano on air quality over far east Asia [J]. *J. Geophys. Res.*, 109: D21204, doi: 10.1029/2004JD004762.
- Lelieveld J, Dentener F J. 2000. What controls tropospheric ozone? [J]. *J. Geophys. Res.*, 105: 3531–3551.
- Lippmann M. 1991. Health effects of tropospheric ozone [J]. *Environmental Science and Technology*, 25: 1954–1962.
- Lurmann F W, Lloyd A C, Atkinson R. 1986. A chemical mechanism for use in long-range transport/acid deposition computer modeling [J]. *J. Geophys. Res.*, 91: 10905–10915.
- Monks P S. 2000. A review of the observations and origins of the spring ozone maximum [J]. *Atmospheric Environment*, 34 (21): 3545–3561.
- Okita T, Hara H, Fukuzaki N. 1996. Measurements of atmospheric SO_2 and SO_4^{2-} , and determination of the wet scavenging coefficient of sulfate aerosols for the winter monsoon season over the Sea of Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 30: 3733–3739.
- 彭立新, 唐孝炎, 白郁华, 等. 2000. 天然源排放碳氢化合物对广州地区光化学污染的影响 [J]. *中国环境科学*, 20 (2): 132–135. Peng Lixin, Tang Xiaoyan, Bai Yuhua, et al. 2000. Effect of biogenic hydrocarbon to photochemical pollution in Guangzhou [J]. *China Environmental Science* (in Chinese), 20 (2): 132–135.
- Romero R, Doswell C A, Ramis C. 2000. Mesoscale numerical study of two cases of long-lived quasi-stationary convective systems over eastern Spain [J]. *Mon. Wea. Rev.*, 128: 3731–3751.
- Russell A, Dennis R. 2000. NARSTO critical review of photochemical models and modeling [J]. *Atmospheric Environment*, 34:

- 2283–2324.
- Shao M, Zhao M, Zhang Y, et al. 2000. Biogenic VOCs emissions and its impact on ozone formation in major cities of China [J]. *J. Environ. Sci. Health*, 35: 1941–1950.
- Sillman S, Logan J A, Wofsy S C. 1990. The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes [J]. *J. Geophys. Res.*, 95: 1837–1851.
- Simpson D. 1995. Biogenic emissions in Europe. 2: Implications for ozone control strategies [J]. *J. Geophys. Res.*, 100: 22891–22906.
- Solomon P, Cowling E, Hidy G, et al. 2000. Comparison of scientific findings from major ozone field studies in North America and Europe [J]. *Atmospheric Environment*, 34: 1885–1920.
- Stein U, Alpert P. 1993. Factor separation in numerical simulations [J]. *J. Atmos. Sci.*, 50: 2107–2115.
- Streets D G, Bond T C, Carmichael G R, et al. 2003. An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000 [J]. *J. Geophys. Res.*, 108 (D21), 8809, doi: 10.1029/2002JD003093.
- Tao Z, Larson S M, Wuebbles D J, et al. 2003. A summer simulation of biogenic contributions to ground-level ozone over the continental United States [J]. *J. Geophys. Res.*, 108 (D14): 4404, doi: 10.1029/2002JD002945.
- Thunis P, Cuvelier C. 2000. Impact of biogenic emissions on ozone formation in the Mediterranean area—A BEMA modeling study [J]. *Atmospheric Environment*, 34: 467–481.
- Tonooka Y. 2001. Emission inventory compilation for NMVOC and CO in East Asia [C]. The 5th International Workshop on the Comparison of Trans-boundary Air Pollution Model and Harmonization of the Methodology of Emission Inventories of Air Pollutants in East Asia.
- Walmsley J L, Wesely M L. 1996. Modification of coded parameterizations of surface resistances to gaseous dry deposition [J]. *Atmospheric Environment*, 30: 1181–1188.
- Wang Y H, Logan J A, Jacob D J. 1998. Global simulation of tropospheric O_3 – NO_x –hydrocarbon chemistry: 2. Model evaluation and global ozone budget [J]. *J. Geophys. Res.*, 103: 10727–10756.
- Wesely M L. 1989. Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models [J]. *Atmospheric Environment*, 23: 1293–1304.
- Winner D L, Cass G. R. 2000. Effect of emissions control on the long-term frequency distribution of regional ozone concentrations [J]. *Environmental Science and Technology*, 34: 2612–2617.
- 谢旻, 王体健, 江飞, 等. 2007. NO_x 和 VOC 自然源排放及其对中国地区对流层光化学特性影响的数值模拟研究 [J]. *环境科学*, 28 (1): 32–40. Xie Min, Wang Tijian, Jiang Fei, et al. 2007. Modeling of natural NO_x and VOC emissions and their effects on tropospheric photochemistry in China [J]. *Environmental Science (in Chinese)*, 28 (1): 32–40.
- 朱彬, 孙照渤, 安俊岭. 2002. 对流层氮氧化物光化学转化特征研究 [J]. *大气科学*, 2002, 26 (4): 487–495. Zhu Bin, Sun Zhaobo, An Junling. 2002. A research of photochemical transformation of NO_x in troposphere [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese)*, 26 (4): 487–495.
- 朱彬, 安俊岭, 王自发, 等. 2006. 光化学臭氧日变化特征与其前体物关系的探讨 [J]. *南京气象学院学报*, 29 (6): 744–749. Zhu Bin, An Junling, Wang Zifang, et al. 2006. Relations of diurnal variations of photochemical ozone to its precursors [J]. *Journal of Nanjing Institute of Meteorology (in Chinese)*, 29 (6): 744–749.
- Zhu B, Akimoto H, Wang Z, et al. 2004. Why does surface ozone peak in summertime at Waliguan? [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 31: L17104, doi: 10.1029/2004GL020609.