

当前对流层臭氧数值模式研究中的若干问题

王勤耕

P4 A

(南京大学环境学院污染控制与资源化国家重点实验室, 南京 210093)

韩志伟

雷孝恩

(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 对当前对流层臭氧(O_3)数值模式研究中存在的若干问题以及需要重点研究的方向进行了评述, 内容包括 O_3 前体物的生态源及其模拟, 对流层化学机制, 大气化学研究中的气象模式以及大气化学模式与气象模式的相容性等。

关键词: 大气化学; 臭氧; 数值模式

1 引言

对流层臭氧(O_3)问题已经引起世界各国的普遍关注。我国许多地区的 O_3 污染也日趋严重。对流层 O_3 主要来源于大气的光化学过程, 其中挥发性有机化合物(VOC)和 NO_x 是最重要的前体物, 而且它们对于 O_3 生消的影响是高度非线性的。例如, 在高 NO_x 浓度下, VOC 浓度的增加有利于 O_3 的产生, 而在低 NO_x 浓度下, VOC 的增加则可能会抑制 O_3 的产生。另外对流层 O_3 浓度还与辐射、温度、降水、大气输送和扩散、干湿沉积等过程密切相关。

数值模式是当前进行对流层 O_3 研究的最主要手段之一, 它对于了解 O_3 的生消机理以及制定 O_3 控制对策具有重要作用。早期的研究多采用一维模式^[1,2], 它们对于了解 VOC 和 NO_x 对对流层 O_3 的重要性及影响机理发挥了重要作用。但一维模式不能考虑排放源的水平不均匀, 也不能考虑区域尺度上各种过程的相互作用。随着计算机模拟技术以及其他相关学科的发展, 人们提出了许多二维或三维的区域或全球尺度的大气化学模式, 比较著名的如美国的 RADM、欧洲的 EURAD、加拿大的 ADOM 等。

尽管当前的三维数值模式已被广泛用于模拟对流层 O_3 的时空变化, 然而大量的研究工作表明, 模式结果存在很大的不确定性^[3~5]。其原因可能多种多样, 但主要来源于 O_3 前体物的排放源、大气化学机制、气象模式以及模式之间的耦合等。本文主要对上述存在的问题以及需要重点研究的方向进行探讨。

2 O_3 前体物的生态源及模拟

生态系统是 VOC 的 NO_x 的重要来源, 对此过去一直缺乏充分的认识。事实上,

全球非甲烷 VOC (NMVOC) 排放总量的 90% 以上来源于生态系统 (主要是植被) 的排放, C 约为 $1.2 \times 10^{15} \text{ g/a}$, 其中 80% 以上来源于森林^[6]。全球 NO_x 生态源与人为源基本相当^[7,8], N 约为 20 Tg/a ^[9], 大部分来源于土壤微生物。在大量使用氮肥的农作物区或热带地区, 土壤 NO_x (主要为 NO) 的排放往往占主导地位^[10,11]。生态系统 VOC 和 NO_x 的排放存在很强的时空变化。VOC 的排放与植被类型 (树种), 光合有效辐射、温度等密切相关。相同环境下, 不同树种 VOC 的排放强度可相差几个数量级^[12]。土壤 NO_x 的排放与土壤类型、土壤温度和湿度等密切相关。就平均排放强度来说, 施肥的农田比草地高一个量级, 而草地比森林高一个量级。土壤温度每增加 10°C , NO_x 的排放强度可增大 2 倍^[11]。

由于 VOC 和 NO_x 的生态源不仅排放量大而且时空变化强, 大气化学模式的可靠性和精确度在很大程度上取决于能否对它们的排放进行精确地模拟。为此, 至少需要解决下述 3 方面的问题。

2.1 生态源的分布及排放强度因子

这需要详细了解植被类型 (特别是森林树种)、生物量 (特别是叶生物量) 以及土壤类型的分布。实际地面观测资料准确度高, 但样本数量少而且区域代表性差。卫星遥感资料由于分辨能力以及数据反演技术等方面的限制, 目前仍不能满足本研究领域的实际需要, 但具有广阔的发展前景。

排放强度因子是指在标准环境条件下 (如特定的温度和辐射)、植被 VOC 或土壤 NO_x 的排放强度。不同植被排放 VOC 的种类和强度差别很大。一般来说, 针叶树种以排放单萜烯为主, 阔叶树以排放异戊二烯为主。不同树种排放 VOC 的强度小到不可检测, 大到超过 $100 \mu\text{g g}^{-1} \text{ h}^{-1}(\text{C})$ ^[13]。由于不同研究者的观测对象、环境条件、观测技术、观测时间以及样本数等方面的差别, 即使是对相同种类植被的 VOC 排放率, 其观测结果之间往往也有很大的离散性^[12,13]。土壤 NO_x 的排放因子也存在同样的问题。另外, 不同的地理位置和环境条件下, 即使是相同类型的植被和土壤, 其排放强度因子的差别也可能很大。然而, 从全球范围来看, 开展生态源排放观测的地区还十分有限。简单地采用其他地区的观测结果很可能会造成很大的误差。

2.2 影响生态源排放的环境因子和规律

植物 VOC 的排放受多种物理和生理因子的影响, 其中包括植物种类、光照、温度、湿度、 CO_2 浓度、叶孔传导率、叶的生长期、时间和季节以及环境干扰 (如受到损伤和空气污染) 等^[12]。不同因素对不同植物和不同种类 VOC 的影响也不相同, 有的已有所了解, 而有的几乎一无所知。影响土壤 NO_x 排放因子也非常多, 比较显著的有土壤类型、温度、湿度、降水、营养物质含量等。对于它们的相对重要性和影响机理, 目前也同样很不清楚。针对主要环境因子对 VOC 和 NO_x 生态源影响规律的数学模型, 如 Guenther 等^[14], Tingey 等^[15], Williams 等^[11], Yienger 和 Levy^[16]等所提出的模型, 一般都是建立在有限的观测资料基础上的经验模型, 不仅其适用对象和范围受到一定限制, 而且, 由于这些模型中往往忽略了许多重要的影响因子, 从而使得模型存在很大的不确定性。

2.3 环境因子时空变化的模拟

由于受植被冠层的影响, 特别是在森林地区, 不仅冠层内外的环境状况可能相差很

大,而且冠层内不同位置的环境因子也有差别。另外,不同的植被冠层对土壤温度和湿度等因子的影响也不同。为了模拟冠层内及土壤环境因子的时空变化,提出了不同复杂程度的方法和模式。如简单的森林冠层模式^[17~19],它首先对冠层生物量的分布提出假定,然后,利用一些经验的尺度函数(scaling functions)将冠层顶的气象条件因子(如,光合有效辐射、气温、湿度、风速)调整为冠层内随高度的分布。由于该方法是建立在一系列假定的基础上,因此在实际应用中常常误差很大。对于 NO_x 排放所敏感的土壤温度,许多研究都根据近地层的气温进行简单估计^[11,16]。

为了更好地模拟 VOC 和 NO_x 生态源的排放,一些研究者开始尝试用更复杂的陆面过程模式来模拟植被冠层及土壤内环境因子的时空变化^[20]。目前,可用于这方面研究的模式很多,如, SiB^[21,22], BATS^[23]等。这些模式都试图通过对不同植被和土壤类型的各种物理、生理过程进行模拟,从而比较真实地提供陆面和大气之间的能量、物质和动量的交换过程。它们一般都详细地考虑冠层的辐射传输,光合作用和叶孔阻力,湍流交换以及地表能量交换,从而可以比较精确地提供冠层的叶面温度、光合有效辐射、湿度、风速以及土壤温度和湿度等。尽管复杂的陆面过程模式可能为生态源模拟提供更精确的环境因子,但它需要大量的输入参数。在实际应用中,许多参数不仅难以获取,而且具有很大的不确定性。这一困难的解决在很大程度上依赖于对生态边界层内各种物理和生理过程的更深入了解。

3 对流层化学机制

近年来,关于对流层化学机制的研究,尽管取得了很大进展,但仍然存在许多问题,主要表现在以下几个方面:

(1) 烟雾箱实验是构建和改进大气化学机制的重要基础,但在当前的烟雾箱实验中,不仅数据的测量具有较大的不确定性^[24],而且实验通常是在理想条件下进行的,实际应用时往往与理想条件相去甚远。

(2) 目前所有的化学机制对于许多尚未认识的物种和化学反应,采取不予考虑或仅作简单处理的方法。比如对于芳香族化合物和生物排放的 VOC 及其反应产物的处理,当前化学反应机制在很大程度上是推测性的,而这些物种及其反应过程可能对 O_3 以及其他氧化剂的生消有重要贡献。当前迫切需要新的实验和分析方法来识别这些物种的反应产物。

(3) 为了减少化学机制中反应物、中间产物和最终产物的数量,引入了许多近似和假设。例如利用代表成分(Surrogate Species)和概化成分(Generalized Entities)来代替反应物和产物;根据碳键类型来划分有机物(如 CB4)。这种处理方法有可能会给化学机制带来较大的误差。

(4) 当前的化学机制一般仅处理气相化学过程,缺乏非均相和液相过程,这可能是化学机制误差的重要来源之一。例如,云和气溶胶粒子对于自由基和其他成分的吸收以及对于 O_3 的生消具有重要影响;非均相化学过程可能是自由基重要的源和汇。但当前对于这些过程的认识还十分有限。

4 大气化学研究中的气象模式

目前大气化学模式研究中所需要的气象场一般来源于动力气象模式。动力模式最初主要是为天气预报或灾害性天气研究而设计的, 所以通常主要关注强动力强迫和深对流, 而在大气化学研究中, O_3 产生的有利条件通常与动力强迫较弱的大范围高压系统相联系^[25], 这就要求对动力模式中有关物理过程的参数化等方面进行适当地改进, 以便可以对弱动力强迫情况进行较精确地求解。

传统的动力学模式的一个明显缺陷就是在积分过程中会导致误差的累积。为了解决这个问题, 四维资料同化(FDDA)技术得到了迅速发展, 其基本思路是利用实际观测资料来修正模式积分过程中的误差。当前迫切需要解决的关键问题之一是如何在动力模式中充分利用已有的观测资料, 特别是近几年来, 遥感技术在大气科学的各个领域得到了广泛地应用, 积累了大量的有价值的遥感资料。然而, 这些资料目前还很难直接用于模式同化, 尽管有很多研究者已做了大量的工作^[26, 27], 但仍有许多问题有待于开展更深入的研究。

5 关于大气化学模式与气象模式的耦合问题

首先是关于两种模式的界面问题。由于两个模式的绝大部分都是独立开发的, 它们中间往往需要一个接口程序, 许多问题也便由此而产生^[28~30]。接口程序要解决的问题主要包括水平网格大小、垂直坐标系、垂直分层以及地图投影等。如果两个模式的网格系统不一致, 就需要采用插值程序将气象场映射到空气质量模式的网格系统中。插值势必造成质量的变化以及信息的丢失, 特别是当原始网格的分辨率高于目标网格, 或者物理量的垂直梯度很强时, 如逆温或低空急流中的温度和湿度, 插值造成的误差将更为严重。

另一个问题是关于空气质量模式中气象场的使用, 这类问题因模式的不同而不同。但有几个方面是共同的。首先是时间的一致性, 到目前为止, 几乎在所有的大气化学模式研究中, 都是先运行气象模式, 再运行大气化学模式。对于一个持续几天的模拟, 大气化学模式通常需要积分几百个时间步长, 每个步长一般为几分钟。一般情况下, 气象模式不可能存贮如此多的气象场, 所以大气化学模式必须进行时间插值以提供每一时步的气象场。这势必导致一定的插值误差。其次, 两个模式并不完全耦合或缺乏统一性, 许多气象模式不能充分提供空气质量模式所需的必要信息。例如空气质量模式所需的光化辐射通量对云的分布有很强的依赖性, 但气象模式和空气质量模式中云过程的处理通常采用不同的参数化方案, 较好的解决途径应该在气象模式中直接计算光化辐射通量。

6 结论

数值模式是进行大气化学研究的重要手段。目前国际上已经发展了一系列先进的大气化学输送模式。尽管模式的误差来源于许多方面, 但排放源往往是其中精度最低的部

分。污染源的不确定性不仅使模式难以得出正确的模拟结果,而且也模式的检验和发展造成困难。相对来说,人为排放源比较容易估计,精度也较高,而对于生态源的估计要困难得多,不确定性也非常大。当前许多关于对流层大气化学的研究中,忽略生态源的影响或者仅作一些简单的假定^[5,31]。对于排放量大且时空变化剧烈的生态源来说,这种处理难以反映其实际影响,甚至可能得出错误的结论。

当一个化学机制用于空气质量模拟时,尽管模拟结果与观测可能具有很好的一致性,但并不一定说明该化学机制是正确的。因为这也许是由于各种误差相互抵消造成的。当前的化学机制包含了大量的不确定的参数,在一定范围内调整这些参数可以轻易得到一致性的结果。当前对流层化学反应机制的总体误差很难小于 30%^[32]。尽管如此,随着理论及实验技术的不断发展,化学机制中的不确定因素的数量和程度正逐步减小。与此同时,计算机已经可以模拟复杂的化学反应过程和中间产物,而这在实验室中可能是很难做到的。因此,可以相信在不久的将来,化学反应机制对于对流层氧化剂的预测精确度将达到一个新的高度。

对于大多数大气化学的应用研究来说,包含资料同化的动力模式是获取具有一定精度气象场的最佳方法。在以后的若干年内,这些方法在技术上还有很大的发展空间。遥感技术的迅速发展为进一步减小预报气象场的误差提供了一个非常有利的条件,但是,当前迫切需要研究如何在资料分析和同化技术中更好地利用这些资料。

气象模式和大气化学模式更好地耦合是当前迫切需要的一项工作。为减小因模式的相容性而造成的误差,目前已经开展了一些初步的工作。随着这方面工作的逐步深入,最终将发展成一个气象和化学过程并行计算的完全耦合的模式系统。

参 考 文 献

- 1 Jacob, K. J. and S. J. Wofsy, Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest, *J. Geophys. Res.*, 1988, **93**, 1477~1486.
- 2 Chameides, W. L., R. W. Lindsay, J. Richardson and C. S. Kiang, The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study, *Science*, 1988, **241**, 1473~1475.
- 3 Rollett, S. J., T. E. Pierce and K. L. Schere, The sensitivity of regional ozone modeling to biogenic hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, 1991, **96**, 7371~7394.
- 4 McKeen, S. A., E. Y. Hsieh and S. C. Liu, A study of the dependence of rural ozone on ozone precursors in the eastern United States, *J. Geophys. Res.*, 1991, **96**, 15377~15394.
- 5 Yang, X., M. X. Wang and X. S. Li, Numerical study of surface ozone in China during summer time, *J. Geophys. Res.*, 1999, **104**, 30341~30349.
- 6 Guenther, A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall and C. Geron et al., A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 1995, **101**, 8873~8892.
- 7 Aneja, V. P., D. S. Kim, M. Das and B. E. Hartsell, Measurements and analysis of reactive nitrogen species in the rural troposphere of southeast United States: Southern Oxidant Study Site SONIA, *Atmos. Environ.*, 1996, **30**, 649~659.
- 8 Davison, E. A. and W. Kinglerlee, A global inventory of nitric oxide emissions from soils: Nutrient cycling, *Agroecosystems*, 1997, **48**(1~2), 37~50.
- 9 Logan, J. A., Nitrogen oxides in the troposphere: Global and regional budgets, *J. Geophys. Res.*, 1983, **88**, 10785~10807.
- 10 Davison, E. A., P. M. Vitousek and P. A. Matson et al., Soil emissions of nitric oxide in a seasonally dry tropical

- forest of Mexico, *J. Geophys. Res.*, 1991, **96**, 15439~15445.
- 11 Williams, E. J., A. Guenther and F. C. Fehsenfeld, An inventory of nitric oxide emissions from soils in the United States, *J. Geophys. Res.*, 1992, **97**, 7511~7519.
- 12 Kesselmeier, J. and M. Staudt, Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology, *J. Atmos. Chem.*, 1999, **33**, 23~88.
- 13 Guenther, A., P. Zimmerman and M. Wildermuth, Natural volatile organic compound emission rate estimates for the U. S. woodland landscapes, *Atmos. Environ.*, 1994, **28**, 1197~1210.
- 14 Guenther, A., P. Zimmerman, P. C. Harley, R. K. Monson and R. Fall, Isoprene and Monoterpene emission variability: Model evaluations and sensitivity analysis, *J. Geophys. Res.*, 1993, **98**, 12609~12617.
- 15 Tingey, D. T., M. Manning, L. C. Grothaus and W. F. Burns, Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from slash pine (*Pinus elliottii*), *Plant Physiology*, 1980, **65**, 797~801.
- 16 Yienger, J. J. and H. Levy, Empirical model of soil-biogenic NO_x emissions, *J. Geophys. Res.*, 1995, **100**, 11447~11464.
- 17 Pierce, T. E. and P. S. Waldruft, A personal computer version of the biogenic emissions inventory system, *J. Air. Wast. Managem. Assoc.*, 1991, **44**, 937~941.
- 18 Lamb, B., D. Gay, H. Westberg and T. Pierce, A biogenic hydrocarbon emission inventory for the U. S. A. using a simple forest canopy model, *Atmos. Environ.*, 1993, **27A**, 1673~1690.
- 19 Geron, C., A. Guenther and T. Pierce, An improved model for estimating emissions of volatile organic compounds from forests in the eastern United States, *J. Geophys. Res.*, 1994, **99**, 12773~12792.
- 20 Baldocchi, D. D. and P. C. Harley, Scaling carbon dioxide and water vapor exchange from leaf to canopy in a deciduous forest: Model testing and application, *Plant. Cell Environ.*, 1995, **18**, 1157~1173.
- 21 Sellers, P. J., Y. C. Sud and A. Dalcher, A simple biosphere model (SiB) for use within general circulation models, *J. Atmos. Sci.*, 1986, **43**, 505~531.
- 22 Sellers, P. J., D. A. Randall and G. J. Collatz et al., A revised land surface parameterization (SiB2) for atmospheric GCMs. Part 1: model formulation, *Journal of Climate*, 1996, **9**, 676~705.
- 23 Dickinson, R. E., A. Henderson-Sellers, P. J. Kennedy and M. F. Wilson, Biosphere atmosphere transfer scheme (BATS) for the NCAR Community Climate Model, NCAR Tech. Note, NCAR / TN-275+STR, Natl. Cent. For Atmos. Res., Boulder, Colo. 1986.
- 24 Cater, W. P. L., Condensed atmospheric photooxidation mechanisms for isoprene, *Atmos. Environ.*, 1996, **30**, 4275~4290.
- 25 Zhang, J. and S. T. Rao, Meteorological processes and ozone exceedances in the Northeastern U. S. during the July 12-16, 1995 Episode, *Journal of Applied Meteorology*, 1998, **37**, 776~789.
- 26 Chang, S. W. and T. R. Holt, Impact of assimilating SSM / I rainfall rates on numerical prediction of winter cyclones, *Mon. Wea. Rev.*, 1994, **122**, 151~164.
- 27 Xu, Q. and C. J. Qiu, Adjoining-method retrievals of low-altitude wind fields from single-doppler reflectivity and radial-wind data, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 1995, **12**, 1111~1119.
- 28 Hariharan, R. and A. Venkatram, The sensitivity of numerical advection schemes to mass inconsistency in wind fields. 9th AMS Conference on Applications of Air Poll. Meteor. With A & WMA. 28 Jan.-2 Feb., Atlanta, GA, 1996, 102~106.
- 29 Byun, D., Dynamically consistent formulations in meteorological and air quality models: Part 1: Governing equations in a generalized coordinate system, *J. Atmos. Sci.*, 1999a, **56**, 3787~3807.
- 30 Byun, D., Dynamically consistent formulations in meteorological and air quality models: Part 2: Mass conservation issues, *J. Atmos. Sci.*, 1999b, **56**, 3708~3820.
- 31 Luo, C., J. C. St. John, Zhou Xiuji et al., A nonurban ozone air pollution episode over eastern China: Observations and model simulations, *J. Geophys. Res.*, 2000, **105**, 1889~1908.
- 32 Dodge, M. C., Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: critical review, *Atmos. Environ.*, 2000, **34**, 2103~2130.

Scientific Problems in Current Numerical Studies of Tropospheric Ozone

Wang Qingeng

*(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse,
School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093)*

Han Zhiwei and Lei Xiaoen

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

Abstract Some scientific problems in the current numerical studies of tropospheric ozone are discussed. Topics include biogenic emissions of ozone precursors, tropospheric chemical mechanisms, meteorological models applied with air quality models, and compatibility between meteorological model and chemical model. Based on the problem discussion, research priorities in the future are also emphasized.

Key words: atmospheric chemistry; ozone; numerical model