

云对云中大气臭氧影响因子的分析*

肖 辉¹⁾ 朱 彬²⁾ 黄美元¹⁾ 李子华²⁾ 安俊岭¹⁾

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) 南京气象学院, 南京 210044

摘 要 应用一个较详细的气相光化学和液相化学耦合的箱体模式, 研究了云层对云中大气臭氧的影响过程。这一过程可分解为三个因子来考虑: 因子 A (云的辐射效应), 由于云的存在改变太阳光辐射通量, 使得对流层光化学反应减弱或增强, 从而降低或增加臭氧浓度; 因子 B (云的吸收效应), 云层中液态水对大气臭氧及其前体物 (NO_x 、NMHC、自由基等) 的直接吸收作用; 因子 C (云的液相化学效应), 吸收进入云中的物质发生液相化学反应从而改变大气臭氧浓度。数值研究结果表明: 上述三因子对云中臭氧浓度影响的程度差别很大, 并且与云层的物理结构有密切关系。讨论了云的吸收及液相化学效应影响臭氧浓度的主要原因。

关键词 云 臭氧 光化学 液相化学

1 引言

臭氧 (O_3) 是控制大气环境质量和大气化学过程的主要成分之一。近几十年的观测研究表明, 由于人类活动的影响, 在平流层臭氧减小的同时, 对流层臭氧却有持续增加的趋势^[1]。臭氧是对流层大气化学中的关键物种之一, 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物种 (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。

目前认为, 对流层臭氧的来源最重要的有两个: 由平流层输入和对流层光化学反应生成^[2~4]。臭氧的平流层输入是通过所谓的“对流层顶折叠”机制发生的, 这一过程不是本文研究的范围, 本文仅考虑由对流层光化学反应生成臭氧的过程。一定强度的太阳光辐射是大气光化学反应的驱动力, 从一定的时间和区域范围来看, 各地区在不同时间所受的光辐射强度有很大的差异, 这与太阳天顶角、大气的消光系数、季节、地理纬度和高度以及云量、云厚等因子有关, 其中云量、云厚对一特定地区光辐射强度及臭氧浓度的影响尤为复杂。大量的观测揭示, 云对臭氧浓度的分布有重要的影响^[5~7]。云对臭氧浓度的影响过程可分解为如下三个因子: 因子 A, 由于云层对太阳光辐射通量的削弱、反射作用, 使得对流层光化学反应减弱或增强, 从而改变大气臭氧浓度, 称为云的辐射效应; 因子 B, 云中液态水对臭氧及其前体物 (NO_x 、NMHC 等) 和自由基 (OH、 HO_2 等) 的直接吸收作用, 导致大气臭氧浓度的改变, 这包括云层对臭氧的湿清除过程, 称为云的吸收效应; 因子 C, 云液态水中的臭氧及其前体物又通过液相化学

1999-05-10 收到

* 中国科学院“九五”重大A项目KZ951-A1-403-01-02专题资助

反应而不断消耗,从而改变大气臭氧浓度,称为云的液相化学效应。此外,云对臭氧还有输送作用,但本文暂不考虑这一过程。

关于云层对大气臭氧影响的模拟研究,国内外已做了许多工作^[8~11]。这些研究一般是采用经验关系式或参数化的方法,模拟云对光辐射通量的改变,或者不加区别地综合考虑以上三因子对臭氧的影响。在液相化学方面,赵春生和秦瑜^[12]用一维积云化学模式研究了积云对臭氧的演变和垂直分布的影响,指出液相对 HO_2 的有效清除是云内臭氧减少的主要原因。刘小红等^[13]用 EURAD 化学输送柱状模式较详细地研究了云过程对对流层光化学的影响。Lelieveld 等^[14]详细探讨了多种污染条件下云中臭氧减少的机制。然而,定量地分别研究以上三因子对臭氧影响的程度还不多见,特别是因子 B 和 C 对云层中各部位臭氧的影响情况,了解得还不深入。由于云层的存在,各因子对云中大臭氧影响的程度可能有很大差别。因此,本文试图运用一个较详细的气、液相耦合的化学反应模式,研究云的含水量、云滴平均半径、云厚等物理结构与各因子的关系,并对上述云层的三因子对云中各部位臭氧的影响过程进行细致的定量研究,以此判断三因子各自的相对重要性。

2 模式介绍

2.1 化学模式和物质的相际传输过程

本文应用一个云化学箱体模式研究前述三个因子对大气臭氧的影响过程。箱体模式可以认为是一个包括气、液相化学反应的封闭的化学反应器,在其中还同时发生物质的相际传输等物理过程。该箱体模式是以美国爱荷华大学全球与区域环境研究中心开发的三维欧拉传输及化学反应模式 STEM-II^[9]为基础构建的。本箱体模式的气相化学部分包含了 84 个物种(14 个无机物种、42 个有机物种及 28 个自由基),178 个反应,其特点是较详细地考虑了有机物和自由基及其反应,适合于研究各种初始浓度下臭氧的生消情况。本箱体模式的液相化学部分包括了 39 个物种,16 个离子,12 个溶解平衡式,30 个反应。

云中液态水(云滴)会吸收各气相物种,反之,液相中过高浓度的物种也可能解吸回气相中。这一相际之间的物质传输过程类似于水汽的扩散过程,可用下式描述:

$$\frac{dM_i}{dt} = 4\pi r D_i (c_{g,i} - H_i c_{l,i}), \quad (1)$$

(1) 式表示的是在单位时间内扩散进一个半径为 r 的小云滴内的第 i 种气体污染物的摩尔数 M_i 。其中, D_i 为第 i 种气体的扩散系数(已进行分子边界层修订), $c_{g,i}$ 为第 i 物种在气相中的浓度, $c_{l,i}$ 为第 i 物种在液相中的浓度, H_i 为第 i 物种的有效亨利常数。

以上化学模式及相际传输模式采用半隐欧拉方法^[15]求解,其中自由基满足稳态近似假定。

2.2 云对太阳辐射影响的参数化

云的各物理参量对光分解反应速率的影响采用如下参数化方案处理^[8]:

$$j = j_0 [1 + \alpha(F_c - 1)], \quad (2)$$

其中, j_0 为晴天时光解反应速率, α 为云覆盖率, F_c 为云天和晴天光解率系数之比。对于太阳天顶角 $x_0 \leq 60^\circ$,

$$\begin{cases} F_c = 1 + \alpha_i(1 - t_r)\cos x_0, & \text{云顶以上,} \\ F_c = 1.4\cos x_0, & \text{云层上部,} \\ F_c = 1.6t_r\cos x_0, & \text{云层下部及云层以下;} \end{cases} \quad (3)$$

对于 $x_0 > 60^\circ$, F_c 取 $x_0 = 60^\circ$ 的值。 α_i 的取值依不同的光分解反应而稍有不同, t_r 为普通光强下能量传输系数:

$$t_r = (5 - e^{-1}) / [4 + 3\tau(1 - f)], \quad (4)$$

其中, $f = 0.86$, τ 为云的光学厚度:

$$\tau = 3Q_c \Delta z_c / (2\rho_w r), \quad (5)$$

Q_c 为云中平均液态水含量, Δz_c 为云层的平均厚度, ρ_w 为液态水的密度, r 为云滴平均半径。由 (3) 式可以看出, 云顶以上的光分解率会加强, 云层下将减弱, 而云层内随太阳天顶角的不同, 可能被加强, 也可能被减弱。原参数化方法未考虑云层内垂直方向光解率的差别。实际上, 对于较厚的层云或积云 (400 m 以上), 其上下部的的光解率相差很大。Hanson 和 Derr^[16] 的计算表明, 对典型的层云, 云中净辐射量随深度呈指数下降, 在 100~200 m 内太阳辐射大部分都被云体吸收, 因此, (3) 式对原参数化方法做了适当的修正。

3 实验条件和方案设计

表 1 是进行因子分析的初始条件, 是以浙江临安大气本底站的观测资料^[6,7]为基础编制的。为了突出研究的目的, 我们对一些条件及过程进行了修改和简化, 如, 将臭氧初值设为 0; 温度取为常数 (即无日变化); 有云时云覆盖率取为 1 而无云时取为 0; 无排放源及干沉降等等。为区分云层各因子对臭氧的影响, 设计了如下 4 组实验 (见表 2): 实验 1 是无云层影响 (晴天) 的情况, 为参比实验; 实验 2 考虑了云层的辐射效应 (因子 A) 对臭氧的影响; 实验 3 考虑了因子 A 和云滴的吸收效应 (因子 B) 对臭氧的影响; 实验 4 考虑了因子 A、因子 B 和因子 C (云的液相化学效应) 三个因子对臭氧的共同影响。

4 云层对云中大气臭氧的影响

4.1 云层上部

云层上部有液态水, 三个因子对臭氧都有影响。图 1 说明了在不同的云水含量下, 各因子及其综合作用使云层上部臭氧体积分数减少的比率。由图 1 可见, 在云层上部, 辐射效应影响很小, 仅使臭氧减少 3% 左右, 这是因为云层上部中阳光经云滴多次反射散射, 使该处的光通量减弱很少甚至得到加强 (与太阳天顶角有关, 见 (3) 式)。

表 1 模式的初始条件

类 别	初 值
NO_x (氮氧化物)	6.0×10^{-9}
C_3H_8 (丙烷)	0.5×10^{-9}
ALKA(>C3 的烷烃)	8.0×10^{-9}
ETHEN(乙烯)	1.5×10^{-9}
ALKE(>C2 的烯烃)	1.5×10^{-9}
HCHO(甲醛)	1.5×10^{-9}
ALD2(>C2 的醛)	1.5×10^{-9}
AROM(芳香烃)	2.0×10^{-9}
KET(酮类)	1.5×10^{-9}
ISOP(异戊二烯)	1.5×10^{-9}
光强	日变化的
温度 T	293 K
相对湿度	云内 99% 云层之上下 50%
云中液水含量 Q_c	$0.18 \sim 1.8 \text{ g/m}^3$
云厚 Δz_c	800 m
云滴半径 r	$20 \mu\text{m}$
模拟开始时刻	早 6:00

表 2 因子分析实验的参数选取

实 验	因子 A	因子 B	因子 C
实验 1	无	无	无
实验 2	有	无	无
实验 3	有	有	无
实验 4	有	有	有

云层的吸收效应使臭氧减少, 并随云水含量的增加而有所增强, 这一变化几乎是线性的, 但它对臭氧的减少也不多 (小于 7%)。云层的液相化学效应则是使臭氧减少的, 并且随云水含量的增加而很快增强, 它是臭氧浓度减少的主要原因, 以云水含量 0.36 g/m^3 为例, 三因子的综合影响使体积分数减少达 14.7%, 其中液相化学效应就使臭氧减少 11.5%, 占 78%, 其他云水含量下也有类似的结果。

图 2 给出的是不同的云滴平均半径下, 各因子及其综合作用使臭氧体积分数减少的百分比。从图 2 可见, 辐射效应的作用仍很小。而当云滴半径小于 $5 \mu\text{m}$ 时, 吸收效应变得最重要, 此时液相化学效应退居其次, 但随着云滴半径的增大, 吸收效应的作用迅速减小, 而液相化学效应的作用又占主导地位。这是因为在相同的云水含量下, 云滴半径减小 1 倍则单位体积云的总吸收截面将增大 1 倍。另外, 根据物质相际传输方程 (见(1)式), 单位时间内单位体积云的总吸收量将增大为原来的 4 倍。所以, 对于较小的云滴, 污染物的吸收速率要大于液相中污染物的消耗速率, 即控制臭氧浓度减少的主要因子是液相化学效应; 而对于较大的云滴, 污染物的吸收速率要小于液相中污染物的消耗速率, 即控制臭氧浓度减少的主要因子是吸收效应。从图 2 还可看出, 液相化学效应及三因子综合效应随云滴半径的增大也迅速减弱。当云滴半径大于 $50 \mu\text{m}$ 后, 各因子的作用就都变得很小了。这说明由于大

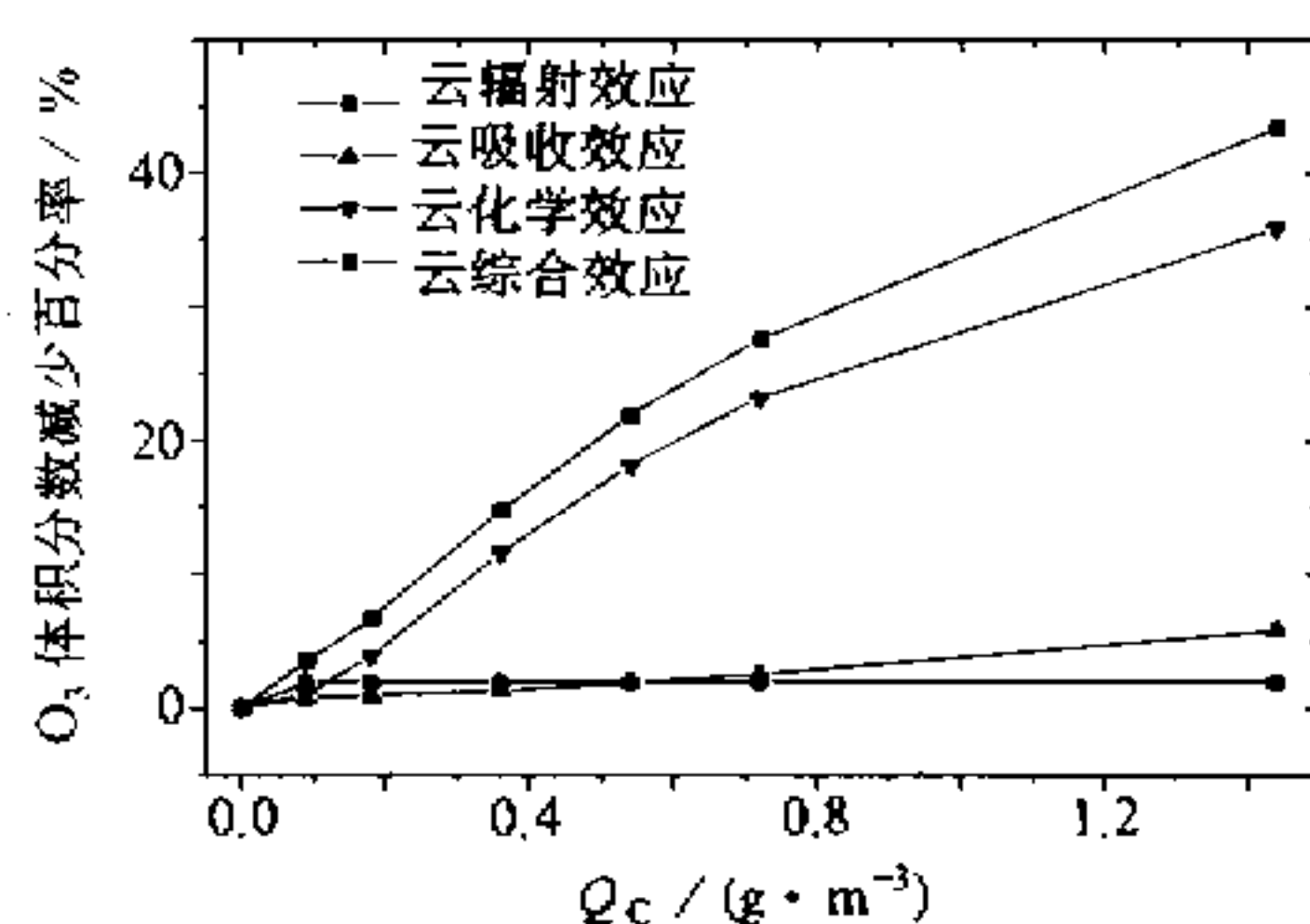


图 1 云层上部臭氧体积分数随 Q_c 的变化
 $r = 20 \mu\text{m}$, $\Delta z_c = 800 \text{ m}$

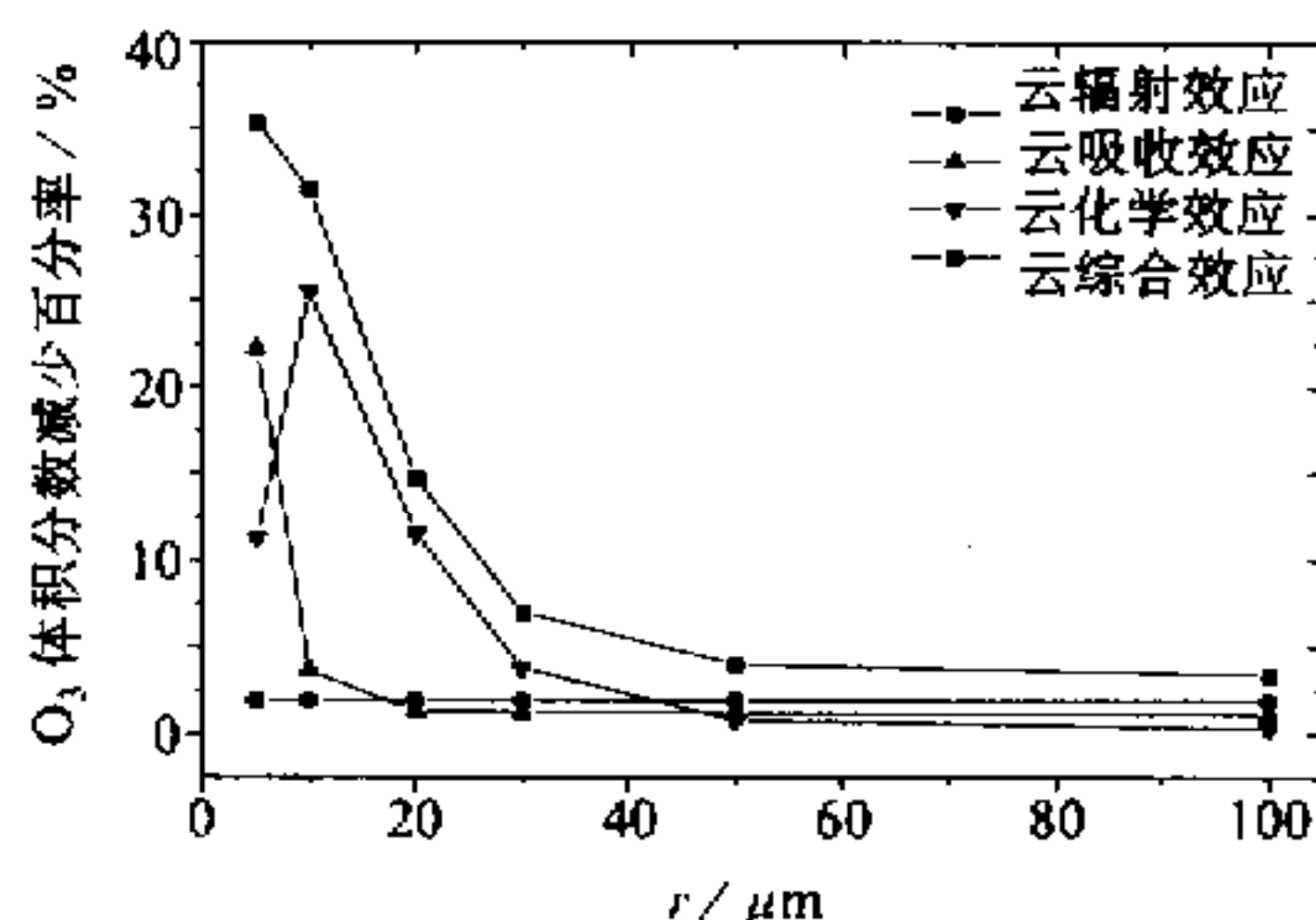


图 2 云层上部臭氧体积分数随 r 的变化
 $Q_c = 0.36 \text{ g/m}^3$, $\Delta z_c = 800 \text{ m}$

云滴的吸收速率较小造成液相中污染物的来源不足, 从而自由基、臭氧及其前体物的液相化学消耗也就很少了。

4.2 云层下部

与云层上部类似, 云层下部的臭氧受三因子的共同影响。但与云层上部相比有很大不同的是, 由于上部云层的阻挡, 此处的阳光辐射通量有很大下降。图 3 是云层下部不同的云水含量下, 各因子及其综合作用使臭氧体积分数减少的百分比。图 3 表明, 随云水含量的增加, 臭氧有很大减少 (可达 90%), 其中, 辐射效应是臭氧减少的主要原因, 液相化学效应次之, 而吸收效应不太重要。图 4 是不同的云滴半径下, 各因子及其综合作用使云层下部臭氧体积分数减少的百分比。由图 4 可见, 云滴半径越小, 臭氧减少越多, 其中, 辐射效应仍是主要因子。这是由于在相同的云水含量下, 云滴半径越小云的光学厚度越大所致。同样, 云滴半径越小, 吸收效应越重要, 可能超过液相化学效应。图 4 还说明, 即使云层的液水含量不变, 而由于云滴平均半径的不同, 可使云层下部臭氧体积分数变化很大 (减少 10%~90%)。

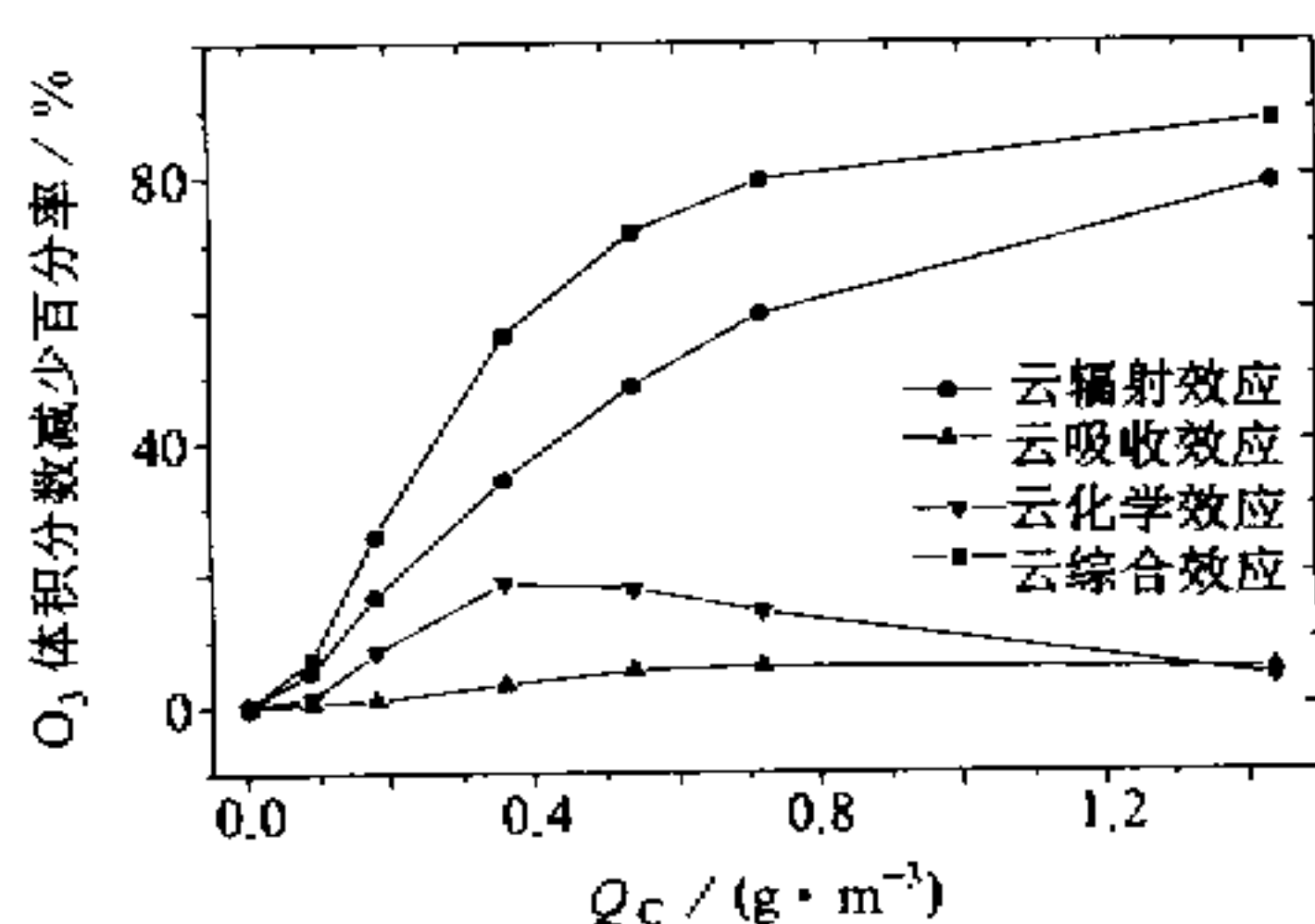


图 3 云层下部臭氧体积分数随 Q_c 的变化
 $r = 20 \mu\text{m}$, $\Delta z_c = 800 \text{ m}$

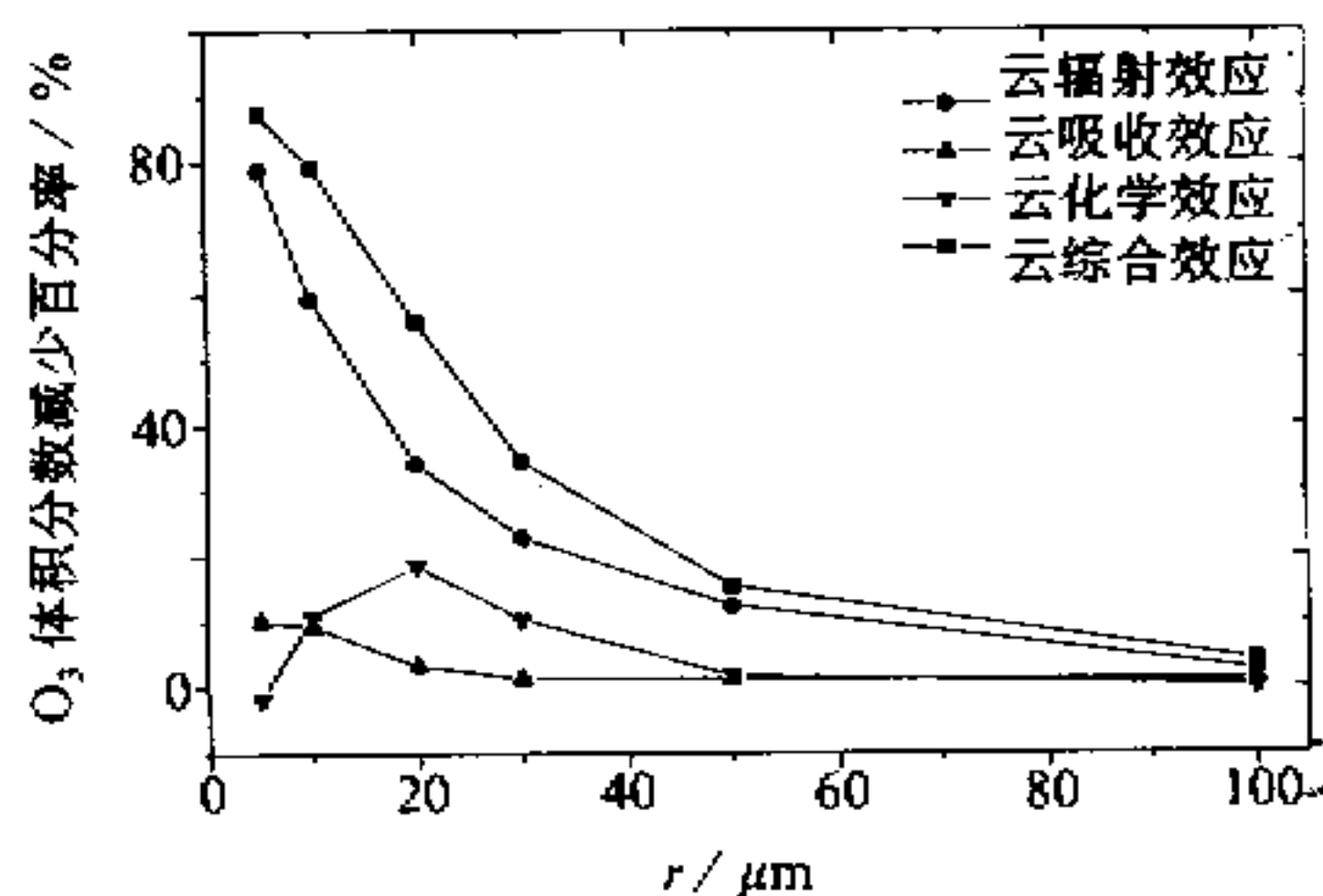


图 4 云层下部臭氧体积分数随 r 的变化
 $Q_c = 0.36 \text{ g/m}^3$, $\Delta z_c = 800 \text{ m}$

上层云厚对光辐射削减有很大影响, 云厚对臭氧的影响参见图 5。从图 5 可见, 上层云越厚, 臭氧减少越多。当云厚达 4 km 时, 仅由于辐射效应就可使臭氧减少 80% 以上, 这是在云水含量 Q_c 取 0.36 g/m^3 , 云滴平均半径 r 取 $20 \mu\text{m}$ 条件下得到的结果。本文还做了一个实验, 在同样的云水含量条件下, 当云滴平均半径 r 取为 $10 \mu\text{m}$ 时, 只要云厚达 1.5 km 就可使臭氧减少 80% 以上。可见, 不同的云物理参数取值对结果也有较大的影响。

4.3 云的综合影响与讨论

以云层下部为例, 在云中液水含量为 0.36 g/m^3 , 云滴平均半径为 $20 \mu\text{m}$, 上层云

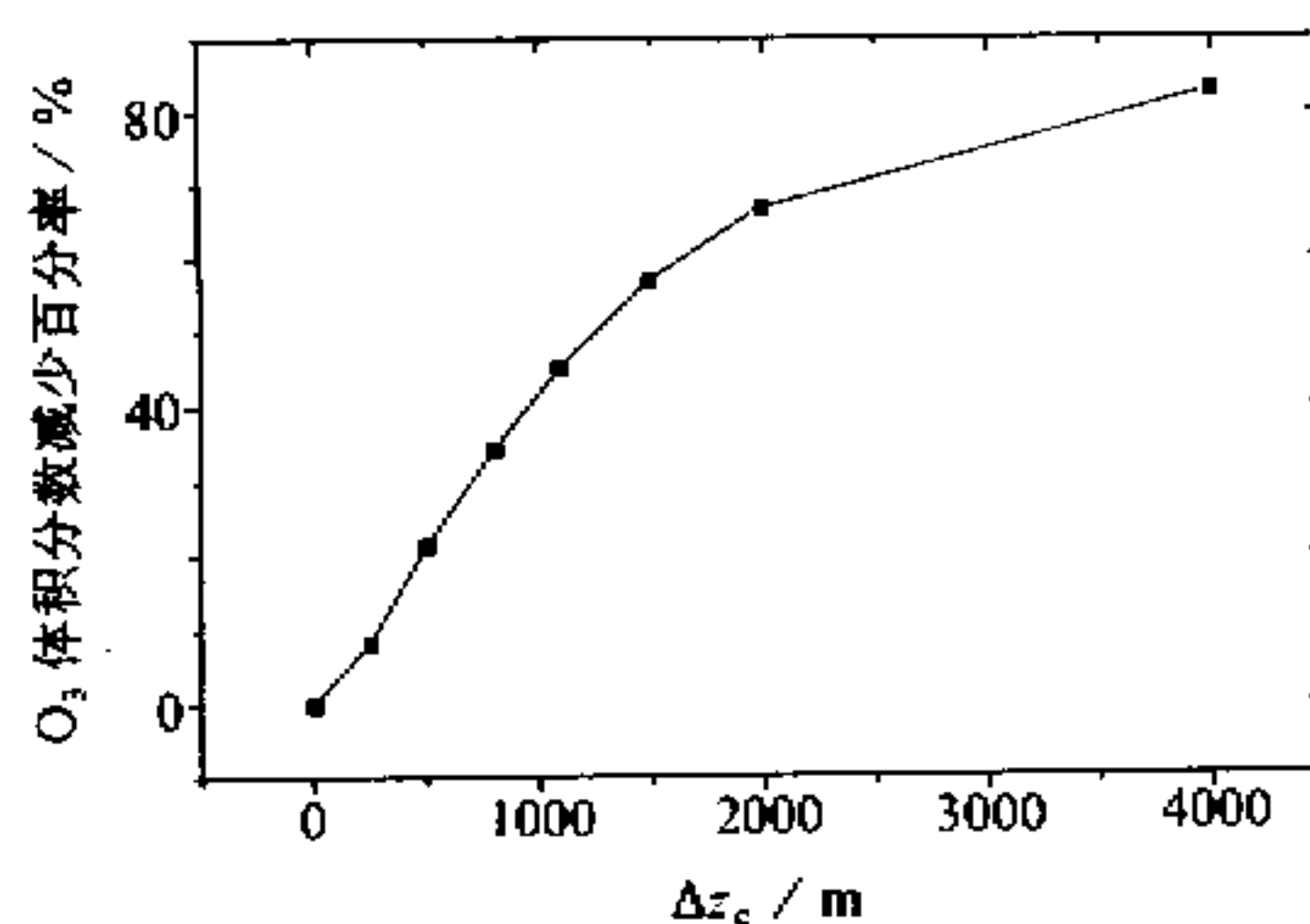


图 5 云层下部臭氧体积分数随上层云厚的变化
 $r = 20 \mu\text{m}$, $Q_c = 0.36 \text{ g/m}^3$

厚为 800 m (其他条件见表 1) 时, 4 个实验结果的比较见图 6。图 6 中的 4 条曲线分别为 4 个实验中臭氧体积分数的日变化。以实验 1 (晴天) 光化学反应进行了 12 小时后的臭氧体积分数作为参比值 100% (即 18:00 时, 此时臭氧体积分数基本达到最大值), 其他实验也均取 18:00 时的值与之比较。这样, 实验 1 与实验 2 的差值体现了因子 A 对臭氧的影响; 实验 2 与实验 3 的差值体现了因子 B 对臭氧的影响; 实验 3 与实验 4 的差值体现了因子 C 对臭氧的影响。在本例中, 因子 A, 即云层的辐射效应对臭氧的影响最大, 使臭氧体积分数减小达 34.1% (以晴天时为 100% 计, 下同); 因子 C, 即云的液相化学效应影响次之, 使臭氧体积分数下降 18.6%; 而因子 B, 即云的吸收效应对臭氧的影响较小, 仅使臭氧体积分数下降 3.3%。

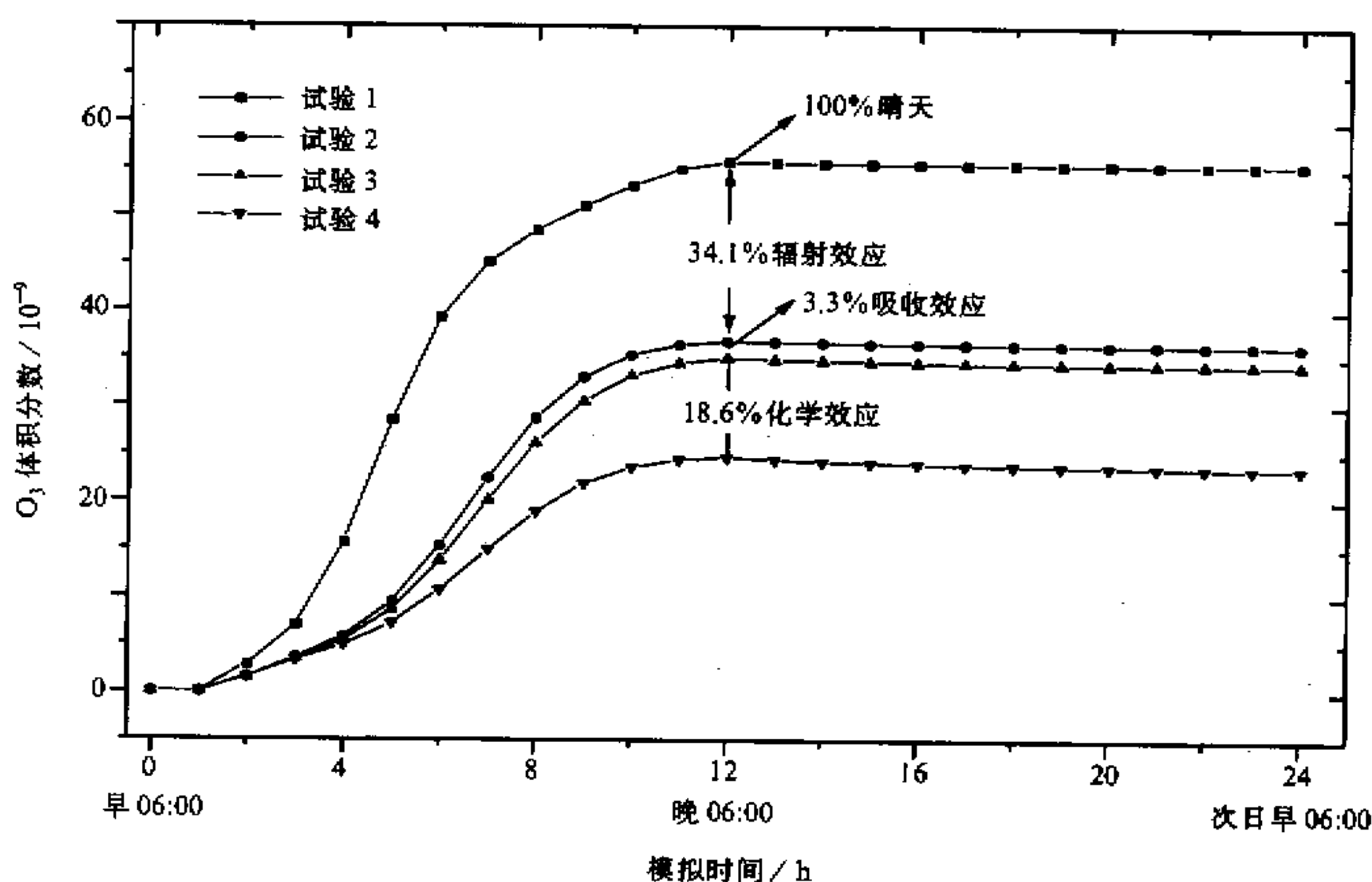


图 6 云层对云下部臭氧影响的因子分析

由于臭氧仅微溶于水, 所以, 云滴的直接吸收对气相中臭氧总浓度的减少很小。同样, 臭氧在液相中的消耗也不太大 ($1 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-9}$)。而且, NO 、 NO_2 的水溶性也很低。那么, 云层的液相化学效应是如何有效减少气相臭氧浓度的呢? 从生成臭氧的光化学机制来看, 光化学反应实际上是碳氢化合物在氮氧化物和阳光作用下缓慢氧化, 同时形成一定量的臭氧。在此过程中, 中间产物 OH 和 HO_2 自由基起着很重要的作用。气相中 OH 、 HO_2 的浓度与臭氧的浓度成正比。 HO_x 自由基 (OH 和 HO_2), 特别是 HO_2 的水溶性极好, HO_2 在溶液中还会电离为 H^+ 和 O_2^- , 进一步加大 HO_2 的溶解性。而且云中的液态水是气相 HO_2 的有效清除剂。这一过程的结果导致气相光化学反应的一个重要环节被削弱, 从而气相臭氧生成量被有效减少。由此可见, 云水对自由基和易溶性有机物的吸收和液相化学清除过程是云的吸收及液相化学效应影响臭氧浓度的主要原因。

5 结论

本文应用一个较详细的气相光化学和液相化学耦合的箱体模式, 较全面地研究了云层对云中各部位臭氧浓度的影响, 比较了云层的辐射效应、吸收效应和液相化学效应在各种情况下的重要性, 得到如下结果:

(1) 云中各部位臭氧浓度对上述三个因子的响应程度是不同的。在云层上部, 当云滴半径 $r > 10 \mu\text{m}$ 时, 液相化学效应是臭氧浓度降低的主要原因。当云滴半径 $r < 10 \mu\text{m}$ 时, 吸收效应变得重要。辐射效应(此时为负效应)使臭氧的减少不大。在云层下部, 辐射效应是臭氧浓度降低的主要原因, 液相化学效应次之。在云滴半径不太小时, 吸收效应一般不重要。

(2) 云的物理结构与三因子的重要性密切相关。云层中, 随含水量的增加, 云滴半径的减小, 吸收效应增强。云层的下部, 随云水含量的增加, 云滴半径的减小, 辐射效应增强(此时为负效应)。液相化学效应一般在云滴半径较小, 辐射效应不太强时最重要。

(3) 云水对自由基和易溶性有机物的吸收和液相化学清除过程是云的吸收及液相化学效应影响臭氧浓度的主要原因。

致 谢 非常感谢美国爱荷华大学全球与区域环境研究中心 Carmichael 教授对本研究的大力支持

参 考 文 献

- 1 Bojkov, R. D., 1988, Ozone changes at the surface and in the troposphere, in: *Tropospheric Ozone*, edited by I.S.A. Isakse, D. Reidel, Hingham, Mass., 1988, 83~96.
- 2 Danielsen, E. F., 1968, Stratosphere-tropospheric exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity, *J. Atmos. Sci.*, **25**, 502~518.
- 3 Crutzen, P. J., 1973, A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere, *Pure Appl. Geophys.*, **106~108**, 1385~1399.
- 4 Warneck, P., 1988, *Chemistry of the natural atmosphere*, International Geophysics Series, Vol.41, Academic Press, Inc., USA, 1988, 50~71.
- 5 肖 辉等, 1993, 我国西南地区地面和低层大气臭氧的观测分析, *大气科学*, **17**(5), 621~628.
- 6 Zhou Xiuji et al., 1993, Preliminary analysis of the variations of surface ozone and nitric oxides in Lin'an, *Acta Meteorologica Sinica*, **7**, 287~294.
- 7 颜 鹏等, 1996, 中国清洁地区地面 O_3 、 NO_x 、 SO_x 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), 周秀骥主编, 北京: 气象出版社, 1996, 1~9.
- 8 Chang, J. S., et al., 1987, A three-dimensional Eulerian acid deposition model: physical concepts and formulation, *J. Geophys. Res.*, **92**(D12), 14681~14700.
- 9 Carmichael, G. R., 1991, The STEM-II regional scale acid deposition and photochemical oxidant I: an overview of model development and applications, *Atmos. Environ.*, **25A**(10), 2077~2090.
- 10 何东阳、黄美元, 1993, 我国对流层大气臭氧的数值模拟, *大气科学*, **17**(6), 741~749.
- 11 He Dongyang and Huang Meiyuan, 1996, A numerical study on tropospheric ozone over China, *Atmos. Environ.*, **30**(13), 2449~2451.
- 12 赵春生、秦 瑜, 1995, 积云过程对臭氧化学的影响, 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响(一), 周秀骥主编, 北京: 气象出版社, 222~231.

- 13 Liu, Xiaohong, G. Mauersberger and D. Moller, 1997, The effects of cloud processes on the tropospheric photochemistry: An improvement of the EURAD model with a coupled gaseous and aqueous chemical mechanism, *Atmos. Environ.*, **31**, 3119~3135.
- 14 Levievel, J. and P. J. Crutzen, 1990, Influences of cloud photochemical processes on tropospheric ozone, *Nature*, **343**, 227~232.
- 15 Carmichael, G. R., et al., 1986, A second generation model for regional-scale transport / chemistry / deposition, *Atmospheric Environment*, **20**, 183~186.
- 16 Hanson, H. P. and V. E. Derr, 1987, Parameterization of radiative flux profiles within layer cloud, *J. Atmos. Sci.*, **44**, 1287~1295.

Numerical Study of the Impact of Clouds on Atmospheric Ozone

Xiao Hui¹⁾, Zhu Bin²⁾, Huang Meiyuan¹⁾, Li Zihua²⁾ and An Junling¹⁾

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

2) Nanjing Institute of Meteorology Nanjing 210044

Abstract A cloud-chemistry box model is developed to study ozone chemistry processes and the impact of clouds on the distribution of atmospheric ozone in upper part and lower part of the cloud layer. The cloud-chemistry model composes of three parts: gas phase photochemistry, aqueous phase chemistry and scavenging of soluble gases. The impact of clouds on atmospheric ozone can be divided into three factors to be considered. Factor A (radiant impact of clouds): Because of cloud changing the radiant flux, the photochemical reactions in troposphere are weaken or strengthen, and then the concentration of ozone is decreased or increased. Factor B (impact of cloud absorption): The liquid water in the cloud can directly absorb ozone and its precursors (NO_x , NMHC, radical, etc.). And Factor C (impact of aqueous phase chemistry in clouds): The soluble gases, which are absorbed into aqueous phase, will take place chemical reaction and then decrease ozone in the gas phase indirectly. Numerical studies show that the three factors of clouds have distinct impacts on atmospheric ozone in the different level of the clouds, and the physical structures of clouds strongly influence the importance of the three factors. The main causes of the impact of cloud absorption and aqueous phase chemistry in clouds on atmospheric ozone are finally discussed.

Key words cloud ozone photochemistry aqueous-phase chemistry