

全球二维大气化学模式和大气 化学成分的数值模拟^{*}

张仁健 王明星 曾庆存

P4 A

(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 建立了一个全球二维纬向平均化学模式, 模式包括了从 90°S 到 90°N, 从地面到 20 km 高度的大气。模式中应用的流场来自根据加热率计算得到的剩余环流。模式化学部分包括 34 种大气成分、104 个化学反应和光化学反应。其中, 甲烷、一氧化碳和氮氧化物排放分为季节性和非季节性排放源, 并将其参数化为时间和纬度的函数再应用到模式中去。按 1990 年的甲烷、一氧化碳和氮氧化物的排放水平模拟得到了多种大气组成的分布, 模拟结果与观测有较好的一致性。由于模式考虑了一氧化碳的季节变化, 模拟得到的 OH 自由基分布更为合理。模式的建立为今后进一步研究大气微量成分的全球循环过程及其长期变化提供了有效的手段。

关键词: 全球大气化学模式; 大气化学组成; 排放源; 甲烷; OH 自由基

1 引言

自工业革命以来, 由于人类活动的影响, 大气中温室气体逐年增加, 从而使整个地球大气的组成发生了显著的变化。

数值模拟是目前研究大气中微量成分的变化及其气候效应的有效手段。人们建立了各种大气化学模式来研究大气组成的变化机制并用于预测其未来变化趋势。大气成分在垂直方向上的变化最明显, 因此, 一维大气化学模式多是研究大气的垂直结构。最早建立的一维模式(如文献[1])通常包括了较复杂的化学机制, 可以比较全面地考虑大气中的化学反应(包括光化学反应)。但一维模式存在一定的局限性, 这是由于大气微量成分的分布受太阳辐射的影响, 纬度效应十分明显, 同时, 一维模式难以描述流场对物质的输送作用。因此, 后来人们发展了二维及三维模式。

从理论上来说, 三维大气模式是最理想的。影响大气化学成分变化的化学和光化学过程受温度、太阳辐射的影响是经度、纬度、高度和时间的函数。只有三维大气化学模式才能较完全地描述输送过程和化学过程。但计算能力的限制使得三维模式很难将动力过程和化学过程很好地结合起来。已有的用来研究对流层大气甲烷收支和分布的三维模式^[2~4]中的 OH 场直接采用了二维大气化学模式的计算结果。

介于二维和三维之间的二维模式可以较好地兼顾动力过程和化学过程, 考虑到纬向

1999-04-06 收到, 2000-03-23 收到修改稿

^{*} 国家重点基础研究规划项目“我国生存环境演变和北方干旱化趋势预测研究”(G1999043403), 中国科学院知识创新工程项目 KZCX2-204 和中国科学院“引进国外杰出人才”计划(全球环境变化-碳循环)资助

输送对长寿命成分的影响很小, 许多令人感兴趣的化学成分的时间常数远大于纬向风的时间常数(几天)。一般来说, 二维模式在很大程度上能满足我们研究多种大气化学成分的要求。现在已有一些二维模式, 它们包含了复杂的光化学过程, 并被用来研究大气成分在全球尺度上的分布及收支问题^[5,6]。

本文建立了一个包含复杂的化学机制的全球二维大气化学模式^[7], 并利用它对当前大气化学组成进行了模拟。与其他国内外二维模式相比, 本模式有较好的稳定性, 可进行长期积分, 可以研究大气化学组成的长期变化。

2 模式介绍

2.1 模式的流场、温度场及扩散系数

本模式是一全球二维大气化学模式, 它包括了从 90°S 到 90°N, 从地面到 20 km 范围内的大气。模式的水平分辨率为 5°, 垂直分辨率为 1 km。模式格点为 36 × 21, 地面层格点高度为 0。

模式要求输入的初始动力场有: 温度场、径向风场和涡旋扩散系数。温度场和位势高度场的原始资料来自中国科学院大气物理研究所资料中心的 1990 年 0 时全球 12 层网格月平均气候资料, 经处理(平均、插值)得到所需格点的温度场。温度场为月平均, 共有 12 个月的值。

径向环流是由非绝热加热率计算的非绝热环流, 是直接非绝热加热率推导非绝热环流^[8]。非绝热环流可表示为垂直速度 $\overline{w^*}$ 和沿经圈的水平速度 $\overline{v^*}$:

$$\overline{w^*} = \overline{\tilde{w}} + \frac{1}{a \cos \varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\overline{v^* T' \cos \varphi}}{\Gamma_d - \Gamma} \right), \quad (1)$$

$$\overline{v^*} = \overline{\tilde{v}} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\rho \overline{v^* T' \cos \varphi}}{\Gamma_d - \Gamma} \right). \quad (2)$$

根据上式, 连续方程和热力学方程可简化为^[8]

$$\frac{1}{a \cos \varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} (\overline{v^*} \cos \varphi) + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} (\rho \overline{w^*}) = 0, \quad (3)$$

$$(\Gamma_d - \Gamma) \overline{w^*} = \frac{\overline{Q}}{c_p} = \overline{Q}_l, \quad (4)$$

$\overline{Q}_l$ 是 Euler 平均非绝热加热率 (K s^{-1})。非绝热加热率取自文献[9]。由非绝热加热率和温度场计算得到剩余环流的垂直速度。对水平方向的每一层, 将连续方程由 90°N 到 90°S 积分, 可得到 $\int \rho \overline{w^*} \cos \varphi d\varphi = 0$, 要求订正垂直速度使之满足此式, 再根据连续方程(3), 即可算出剩余环流的水平速度 $\overline{v^*}$ 。在两极满足 $\overline{v^*} = 0$ 。

2.2 化学成分和化学反应

模式的化学机制考虑了 CH_4 、 CO 、 CFCs 、 O_x 、 HO_x 、 NO_x 、 CH_3O_x 等共 34 种成分, 其中固定成分 5 种, 慢反应成分 16 种, 短寿命成分 13 种(表 1)。模式考虑 81 个化学反应(表 2、表 3), 23 个光解反应(表 4), 一共 104 个反应。化学反应系数取自

参考文献[6, 10, 11, 12] 光解截面取自文献[12, 13], 光解系数为月平均值. 模式的时间步长为 8 h. 寿命小于此步长的成分为短寿命成分. 在模式中计算时直接由其他成分的浓度计算得到; 寿命大于或等于此步长为慢反应成分. 在模式中计算时考虑输送过程. 固定成分 N_2 , O_2 , H_2 , CO_2 的浓度分别取为 0.78 , 0.21 , 0.50×10^{-6} , 340×10^{-6} , H_2O 的浓度取自欧洲中心 1990 年多年月平均资料.

表 1 模式中的化学成分

固定成分 (5 种)	慢反应成分 (16 种)	短寿命成分 (13 种)
N_2 , O_2 , H_2 CO_2 , H_2O	CH_4 , N_2O , CO , CH_3Cl , $CFCl_3$, CCl_4 , CF_2Cl_2 , CH_3CCl_3 , O_3 , NO , $(NO+NO_2)$, H_2O_2 , HNO_2 , HNO_3 , HNO_4 , N_2O_5	$O(^1P)$, $O(^1D)$, H , OH , HO_2 , N , NO , HCO , CH_3O , CH_3 , CH_3O , CH_3O_2 , CH_3OOH

表 2 模式中的化学反应

编号	反 应	反应常数: $cm^3 \text{ molecules}^{-1} s^{-1}$
1	$O(^1D)+N_2 \rightarrow O(^1P)+N_2$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(107/T)$
2	$O(^1D)+O_2 \rightarrow O(^1P)+O_2$	$3.2 \times 10^{-11} \exp(67/T)$
3	$O(^1D)+N_2O \rightarrow N_2+O_2$	4.9×10^{-11}
4	$O(^1D)+N_2O \rightarrow NO+NO$	6.7×10^{-11}
5	$O(^1D)+H_2O \rightarrow 2OH$	2.2×10^{-10}
6	$O(^1D)+CH_4 \rightarrow OH+CH_3$	1.4×10^{-10}
7	$O(^1D)+CH_4 \rightarrow H_2+CH_3O$	1.4×10^{-11}
8	$O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$	1.1×10^{-10}
9	$O(^1D)+O_3 \rightarrow O_2+O_2$	1.2×10^{-10}
10	$O(^1D)+O_3 \rightarrow O_2+2O(^1P)$	1.2×10^{-10}
11	$O(^1D)+CCl_4 \rightarrow 4Cl$	3.3×10^{-10}
12	$O(^1D)+CF_2Cl_2 \rightarrow 2Cl$	1.4×10^{-10}
13	$O(^1D)+CFCl_3 \rightarrow 3Cl$	2.3×10^{-10}
14	$O(^1P)+OH \rightarrow O_2+H$	$2.2 \times 10^{-11} \exp(117/T)$
15	$O(^1P)+O_3 \rightarrow O_2+O_2$	$8.0 \times 10^{-12} \exp(2060/T)$
16	$O(^1P)+HO_2 \rightarrow OH+O_2$	$3.0 \times 10^{-11} \exp(200/T)$
17	$O(^1P)+H_2O_2 \rightarrow OH+HO_2$	$1.4 \times 10^{-12} \exp(-2000/T)$
18	$O(^1P)+NO_2 \rightarrow NO+O_2$	$6.5 \times 10^{-12} \exp(120/T)$
19	$O(^1P)+NO_3 \rightarrow O_2+NO_2$	1.0×10^{-11}
20	$CH_3+O(^1P) \rightarrow CH_3O+H$	1.4×10^{-10}
21	$CH_3O+NO \rightarrow CH_3O+NO_2$	$4.2 \times 10^{-13} \exp(180/T)$
22	$OH+OH \rightarrow H_2O+O(^1P)$	$4.2 \times 10^{-13} \exp(242/T)$
23	$OH+H_2O_2 \rightarrow H_2O+HO_2$	$3.1 \times 10^{-13} \exp(-187/T)$
24	$OH+HO_2 \rightarrow H_2O+O_2$	$4.6 \times 10^{-13} \exp(230/T)$
25	$OH+CH_3Cl \rightarrow H_2O+ClO$	$1.8 \times 10^{-13} \exp(-1112/T)$
26	$OH+CH_3CCl_3 \rightarrow H_2O+3Cl$	$5.4 \times 10^{-13} \exp(-1820/T)$
27	$OH+CO \rightarrow CO_2+H$	$1.5 \times 10^{-14} \times (1+0.6P_{\text{atm}})$
28	$OH+CH_3 \rightarrow CH_3O+H_2O$	$2.3 \times 10^{-12} \exp(-1700/T)$
29	$CH_3O_2+CH_3O_2 \rightarrow 2CH_3O+O_2$	1.5×10^{-11}
30	$O(^1P)+CH_3 \rightarrow HCO+OH$	$3.4 \times 10^{-11} \exp(-1600/T)$
31	$OH+CH_3O \rightarrow H_2O+CHO$	1.0×10^{-11}
32	$OH+O_3 \rightarrow HO_2+O_2$	$1.6 \times 10^{-12} \exp(-940/T)$
33	$O_3+H \rightarrow OH+O_2$	$1.4 \times 10^{-10} \exp(-470/T)$
34	$O_3+HO_2 \rightarrow OH+O_2+O_2$	$1.4 \times 10^{-12} \exp(-580/T)$
35	$O_3+N \rightarrow NO+O_2$	1.0×10^{-15}
36	$O_3+NO \rightarrow NO_2+O_2$	$1.8 \times 10^{-14} \exp(-1370/T)$
37	$O_3+NO_2 \rightarrow NO_3+O_2$	$1.2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$

(续表 2)

编 号	反 应	反应常数 $\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$
38	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{P})$	1.6×10^{-12}
39	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.2 \times 10^{-11} \exp(600/T)$
40	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$3.7 \times 10^{-11} \exp(240/T)$
41	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2$	2.2×10^{-11}
42	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$	5.0×10^{-15}
43	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}(^1\text{P})$	$4.4 \times 10^{-13} \exp(-3220/T)$
44	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$1.3 \times 10^{-21} \exp(250/T)$
45	$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(^1\text{P})$	3.4×10^{-11}
46	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{P})$	$2.1 \times 10^{-11} \exp(-580/T)$
47	$\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1.3 \times 10^{-13} \exp(-380/T)$
48	$\text{O}(^1\text{P}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$3.5 \times 10^{-11} \exp(-4550/T)$
49	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	$3.3 \times 10^{-13} \exp(800/T)$
50	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2$	$3.9 \times 10^{-14} \exp(-900/T)$
51	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O}(^1\text{P}) \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	3.0×10^{-11}
52	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	$3.5 \times 10^{-13} \exp(140/T)$
53	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$5.5 \times 10^{-13} \exp(-2000/T)$
54	$\text{O}(^1\text{P}) + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$7.8 \times 10^{-11} \exp(-3400/T)$
55	$\text{OH} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	6.6×10^{-12}
56	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}(^1\text{P}) + \text{CO}_2$	$7.4 \times 10^{-11} \exp(117/T)$
57	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	4.0×10^{-10}
58	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 3\text{CH} + \text{CH}_2\text{O}$	4.0×10^{-10}
59	$\text{O}(^1\text{P}) + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{CHO}$	$3.0 \times 10^{-11} \exp(-1500/T)$
60	$\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	3.2×10^{-13}
61	$\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$	$1.3 \times 10^{-13} \exp(380/T)$
62	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	7.3×10^{-11}
63	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	6.5×10^{-12}
64	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.7 \times 10^{-13} \exp(220/T)$
65	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$2.9 \times 10^{-13} \exp(190/T) - K_{64}$
66	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2 + \text{HNO}_3$	6.0×10^{-16}
67	$\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	$9.4 \times 10^{-13} \exp(778/T)$
68	$\text{O}(^1\text{P}) + \text{O}(^1\text{P}) + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$4.7 \times 10^{-33} (300/T)^3 [\text{M}]$

表 3 模式中的三体化学反应和光解反应

编号	反应	反应常数				F_i
		$k_0 = A(T/300)^{-n}$		$k_1 = B(T/300)^{-m}$		
		A	n	B	m	
69	$\text{O}(^1\text{P}) + \text{O}_3 + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	6.0×10^{-34}	2.3	1.0×10^{-16}	0.0	0.6
70	$\text{O}(^1\text{P}) + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	9.0×10^{-35}	1.5	3.0×10^{-11}	0.0	0.6
71	$\text{O}(^1\text{P}) + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{M}$	9.0×10^{-32}	2.0	2.2×10^{-11}	0.0	0.6
72	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}$	4.5×10^{-31}	3.0	1.8×10^{-12}	1.7	0.6
73	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	6.9×10^{-31}	0.8	1.5×10^{-11}	0.0	0.6
74	$\text{OH} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{HONO} + \text{M}$	7.0×10^{-31}	2.6	1.5×10^{-11}		0.6
75	$\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	2.6×10^{-30}	3.2	2.4×10^{-11}		0.6
76	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	2.2×10^{-30}	4.3	1.5×10^{-13}		0.6
77	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M}$	1.8×10^{-31}	3.2	4.7×10^{-12}		0.6
78	$\text{O}_2 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	5.7×10^{-33}	1.6	7.5×10^{-11}	0.0	0.6
79	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{M}$	1.8×10^{-31}	3.2	4.7×10^{-12}	1.4	0.6
80	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$	$k_0 = 4.7 \times 10^{-8} \exp(-10000/T)$ $k_1 = 3.4 \times 10^{-14} \exp(-10420/T)$				0.6
81	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$k_1 = 2.2 \times 10^{-12} (T/300)^{4.4} \exp(-9690/T)$ $k_2 = 9.7 \times 10^{14} (T/300)^{0.1} \exp(-11080/T)$				0.34

注: 表中 k_0 和 k_1 分别是低压和高压极限下的反应速率常数

表 4 光解反应

编 号	反 应	编 号	反 应
1	$O_2 \rightarrow 2O(^1P)$	13	$HNO_2 \rightarrow OH + NO$
2	$O_3 \rightarrow O_2 + O(^1D)$	14	$HNNO_3 \rightarrow OH + NO_2$
3	$O_3 \rightarrow O_2 + O(^3P)$	15	$HNO_4 \rightarrow HO_2 + NO_2$
4	$H_2O \rightarrow OH + H$	16	$CCl_4 \rightarrow 4Cl$
5	$HO_2 \rightarrow OH + O(^3P)$	17	$CCl_3F \rightarrow 3Cl$
6	$H_2O_2 \rightarrow 2OH$	18	$CF_2Cl_2 \rightarrow 2Cl$
7	$NO \rightarrow N + O(^3P)$	19	$CH_2Cl \rightarrow CH_3 + Cl$
8	$NO_2 \rightarrow NO + O(^3P)$	20	$CH_2Cl_2 \rightarrow 3Cl$
9	$NO_3 \rightarrow NO + O_2$	21	$CHO \rightarrow CO + H$
10	$NO_3 \rightarrow NO_2 + O(^3P)$	22	$CH_2O \rightarrow CO + H_2$
11	$N_2O \rightarrow N_2 + O(^1D)$	23	$CH_3OOH \rightarrow CH_3O + OH$
12	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$		

2.3 初值、边界条件和排放源

大气化学成分如初值取自文献[14]。模式的边界条件包括上边界、下边界和侧边界条件。侧边界通量为零。模式的下边界为排放源和干沉降条件。上边界条件为浓度梯度和通量，如上边界两层之间的甲烷浓度之比 ($c_{19\text{ km}}/c_{20\text{ km}}$) 取 0.95^[11]。采用梯度的优点是当排放源变化引起其浓度变化时，相应的浓度通量也发生变化。

将 CH_4 、 CO 和 NO_x 的排放源分为季节性源和非季节性源^[6]。季节性源有时间变化，而非季节性源则在一年之中均匀排放，无季节变化。对于甲烷，季节性源有湿地、稻田和生物质燃烧等，而非季节性排放源有反刍动物、采煤、天然气开采利用、城市垃圾、白蚁、海洋等。对一氧化碳和氮氧化物，除了生物质燃烧排放源是季节性排放源外，其余均为非季节性排放源。这样，甲烷、一氧化碳以及氮氧化物的排放源均被参数化为时间（月份）和纬度的函数。模式中，干沉降速率取自文献[11]，冰雪覆盖范围根据文献[6]确定，湿沉降速率取自文献[15]。

2.4 差分格式

纬圈平均浓度 c 在经圈平面上的连续方程为

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v \bar{c} \cos \varphi)}{\rho \cos \varphi \partial y} + \frac{\partial(\rho w \bar{c})}{\rho \partial z} = S + Lc + \frac{1}{\rho \cos \varphi} \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho K_{yy} \cos \varphi \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} \right) + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho K_{zz} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right), \quad (5)$$

其中， c 为大气成分混合比， S 为化学反应产生项， L 为化学损失系数， ρ 为大气密度， φ 为纬度， K_{yy} 和 K_{zz} 分别为水平方向和垂直方向的扩散系数^[16]， y 、 z 分别代表向北和向上的方向， $y = r \Delta \varphi$ ， r 是地球半径， z 是高度。

对方程 (5) 中平流项的处理采取了一阶迎风格式。解此方程时，应用了二维交替方向隐式格式 (Peaceman-Rechford) 方法^[10,17]。此方法由两个方向上的线性迭代组成，一个是沿纬向 (y) 方向，另一个沿垂直 (z) 方向。在每一个方向上进行线性迭代时，在相应方向上的化学损失项、输送项和扩散项必须看作是隐式的，而在另一个方向上化学产生项、输送项和扩散项看作是显式的。用上述交替方向隐式格式解扩散方

程, 在实际应用中, 计算方便, 能够满足质量守恒, 同时有很好的稳定性。

3 模式结果与分析

1990 年, 甲烷、一氧化碳和氮氧化物的年排放量分别为 529 Tg、800 Tg 以及 40 Tg (N) [6]; 同时, 还考虑了甲烷和 - 氧化碳的地面土壤吸收, 土壤吸收甲烷量为 30 Tg/a, 一氧化碳为 80 Tg/a。将参数化的排放源应用到模式中去。

图 1 给出采用不同 CH_4 初值 (0 、 600×10^{-9} 、 1600×10^{-9})、模式运行 54 年得到的全球地面层甲烷浓度。图 2 是采用不同 CH_4 初值后得到的对流层 OH 平均浓度。假设 c 为 CH_4 和 OH 浓度, 由于满足 $(c_{54} - c_{53}) / c_{53} < 10^{-3}$, 可以认为模式经 54 年积分后已达到稳定态。这是此模式的一个优点, 即可以进行长期积分, 可以用来研究大气成分如

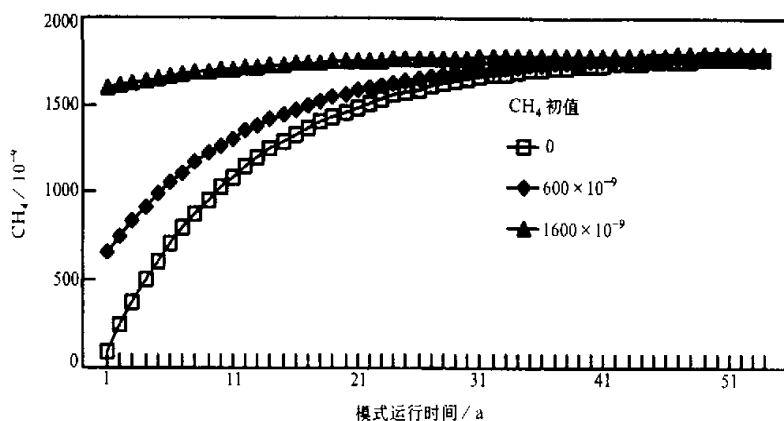


图 1 采用不同 CH_4 初值后得到的地面甲烷浓度的全球平均值

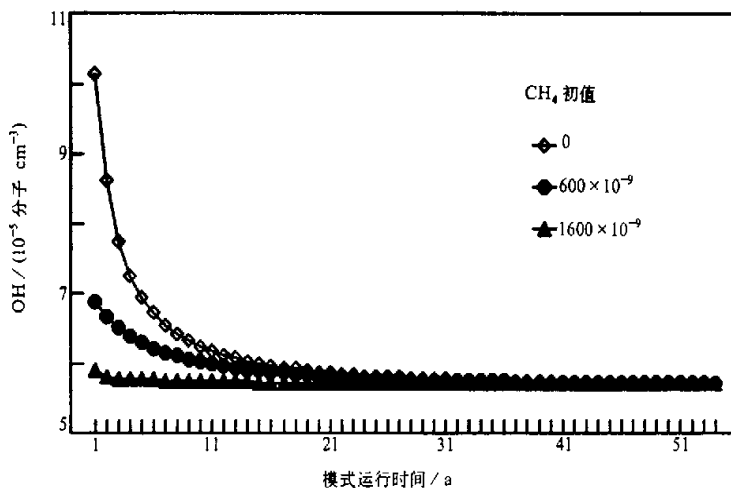


图 2 采用不同 CH_4 初值后得到的对流层 OH 平均浓度

甲烷等的长期变化。

图3是模拟的1月和7月的甲烷浓度的高度-纬度分布特征。在水平方向上,南半球甲烷浓度变化不大,北半球随纬度升高而增大,在 60°N 左右达最大值而后有所下降。在垂直方向上,甲烷随高度逐渐减少,但在南半球这种变化很小;而在北半球有较大的浓度梯度。甲烷的这种分布与甲烷排放源主要分布在北半球有关。

图4是模拟的1月和7月的一氧化碳浓度纬度-高度分布图。 CO 在大气中的汇是与 OH 反应。 CO 在北半球明显高于南半球,这与 CO 的一大排放源——化石燃料燃烧

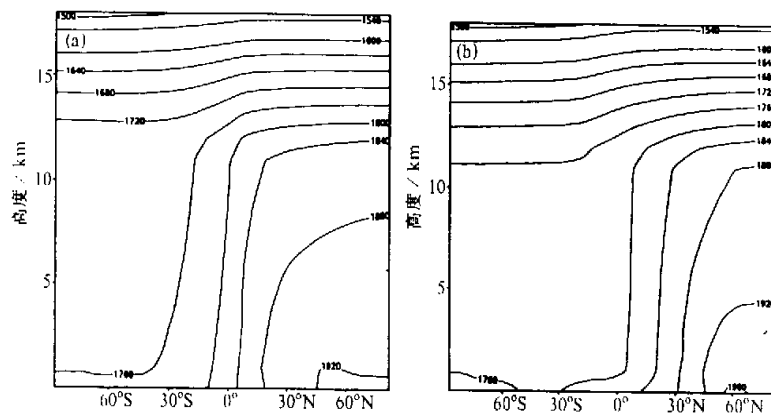


图3 模拟的1月(a)和7月(b) CH_4 浓度分布(单位: 10^{-9})

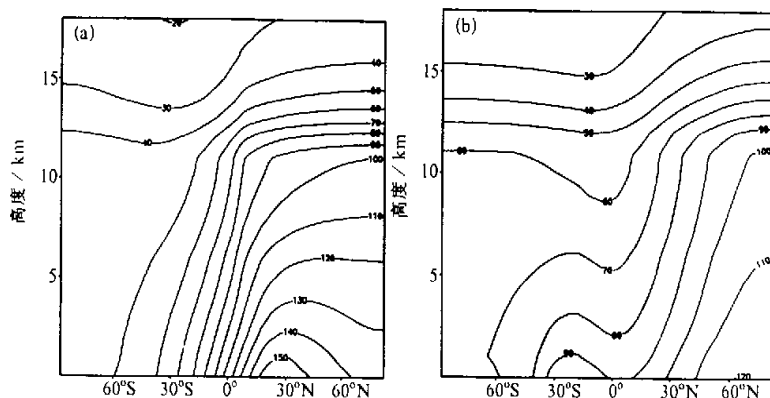


图4 模拟的1月(a)和7月(b) CO 浓度分布(单位: 10^{-9})

主要分布在北半球有关。在北半球, CO 在 1 月份明显高于 7 月份, 这是由于 7 月份, OH 浓度高值区位于北半球 (见图 5)。

CH₄ 和 CO 在大气中的汇均是与 OH 反应, 如何得到 OH 的合理分布是非常重要的。由于 OH 在大气中很活泼, 寿命很短, 浓度低, 又存在强烈的日变化, 难以准确地测量, 一般通过模式计算得到。OH 浓度决定于太阳辐射以及水汽、甲烷、一氧化碳、臭氧、氮氧化物等多种大气成分。图 5 给出了模式计算的 1 月和 7 月的 OH 自由基浓度的纬度-高度分布。1 月份, OH 在南半球赤道地区有最大值, 而 7 月份, OH 在北半球赤道地区有最大值。OH 高值区的出现主要与那里存在较大的水汽浓度以及较强的辐射作用有关。

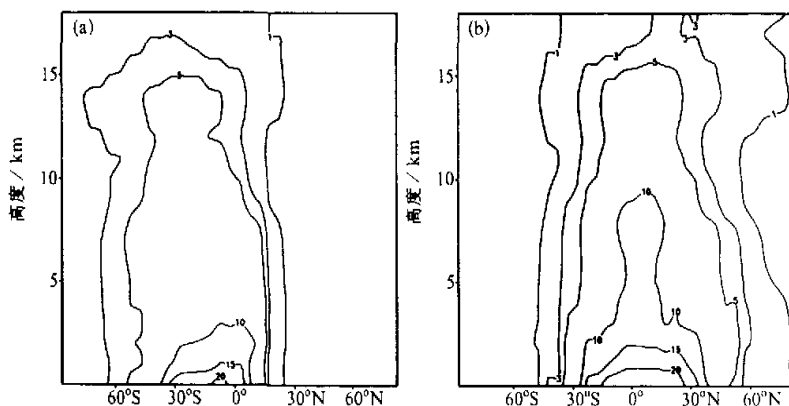


图 5 模拟的 1 月 (a) 和 7 月 (b) OH 浓度分布 (单位: 10^5 分子 cm^{-3})

图 6 是模拟的 1 月和 7 月的 NO_x 浓度。从图上看, NO_x 在北半球对流层下部有较大值。这是由于排放源大部分集中在北半球。对流层的上部, 由于 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}$ 反应产生 NO, NO 氧化产生 NO₂, NO₂ 氧化产生 NO₃ 和 NO, NO₃ 又氧化产生 NO 和 NO₂, 它们耦合在一起, 形成对流层上部的 NO_x 高浓度区。南半球高纬度对流层地区 NO_x 浓度较小, 这是由于南半球排放源很低; 同时, 在低纬度上空, 存在较大的 OH, 与 NO_x 反应, 生成 HNO₃ 沉降到地面, 只有少量的 NO_x 能够向南输送。而在对流层上部, 一方面由于光化学反应产生大量的 NO_x, 同时那里的 OH 浓度很低, 被转化的 NO₂ 少, 因而对流层上部 NO_x 有较高的浓度。随着 OH 的季节性变化, 这种分布也有一定的改变, 如北半球夏季对流层中部的 NO_x 低值区也随 OH 极大值的北移也移到北半球对流层中上部。以上结果与文献[11]模拟的 NO_x 浓度变化有共同的特征。

图 7 是模式模拟的 1990 年地面甲烷浓度与观测资料^[18]的比较。南半球的甲烷浓度小于北半球。在北半球, 甲烷浓度随纬度逐渐变大, 到 65°N 达到最大值。这主要是与甲烷的排放源集中在北半球有关。模拟结果比观测结果大, 这是由于模拟结果是按

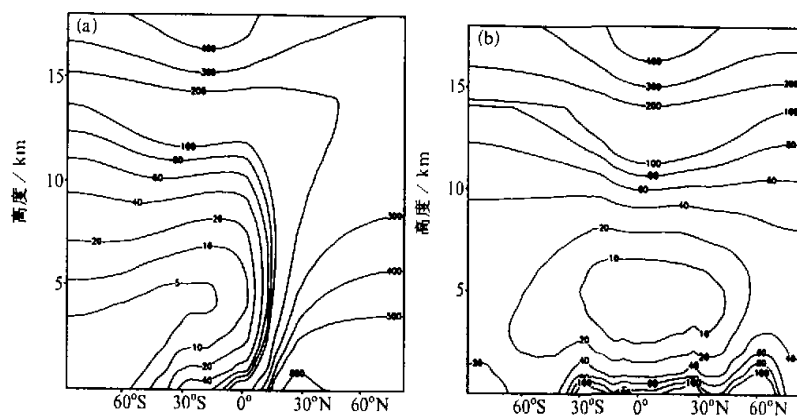


图6 模拟的1月(a)和7月(b) NO_x 浓度场(单位: 10^{11})

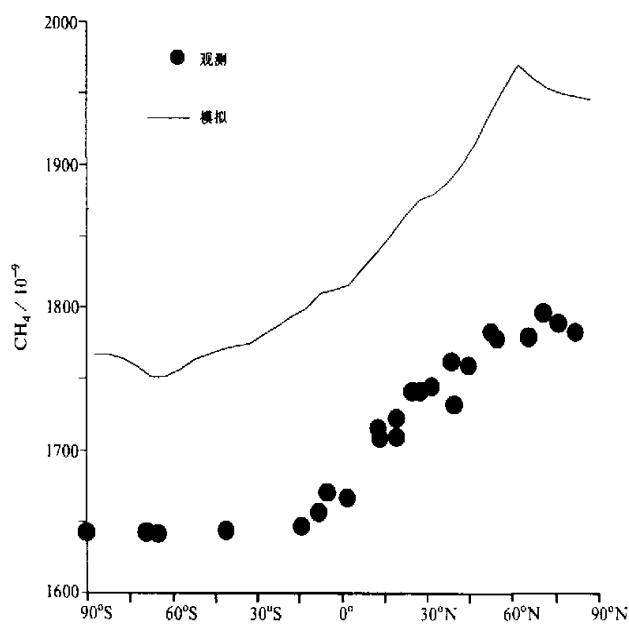


图7 模拟与观测^[10]的 CH_4 浓度的纬度变化

1990 年排放水平计算得到的平衡态的结果, 而实际大气甲烷处于动态增长过程中, 还没有达到平衡状态^[19], 因此模拟值高于观测值是合理的。

图 8 给出了模拟的半球 OH 平均浓度与其他模式结果^[3]的比较, 两者季节变化的趋势是一致的: 在北半球, OH 浓度在 7 月达到最大, 1 月达到最小; 在南半球, OH 浓度在 6 月达到最小, 1 月达到最大。从绝对值来看, 北半球结果相差较小, 而南半球相差较大, 本模式研究结果较小。这由于在本模式中一氧化碳浓度来自模式同步计算, 具有季节变化, 而其他模式^[3]结果采用的一氧化碳浓度为固定值, 这样计算的 OH 会有所不同。根据文献[20], 大气中约有 60% 的 OH 通过与一氧化碳反应而失去。因此, 本模式的计算结果应更合理些。

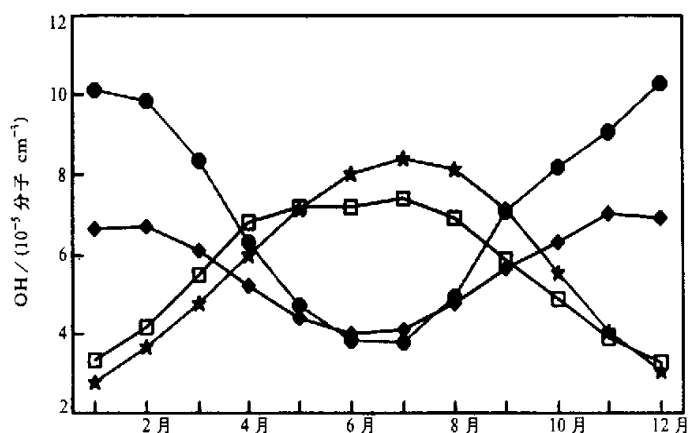


图 8 模拟的 OH 与其他模拟结果^[3]比较 (单位: 10^5 分子/ cm^3)

4 小结

本文建立一个全球二维大气化学模式, 模式包括 34 种大气成分和 104 个化学 (包括光化学) 反应。与其他国内外二维模式相比, 本模式有较好的稳定性, 已被用来研究大气成分如甲烷、一氧化碳浓度的变化机制^[21,22]。

应用此模式模拟了按 1990 年甲烷、一氧化碳和氮氧化物排放水平下的几种大气成分的分布。模式结果基本反应了它们的分布特征。模拟的甲烷的时空分布及纬度变化与观测结果有较好的一致性。模拟的 OH 与其他模式结果也有较好的一致性。

OH 自由基作为大气中的主要氧化剂, 它是甲烷、一氧化碳、氢氟碳化物等人类活动排放物氧化的主要物质。OH 自由基模拟的合理与否直接关系到许多大气污染成分的汇, 是大气化学模式建立成败的关键。与国外同类模式相比, 本模式考虑了一氧化碳的季节变化, 而一氧化碳是 OH 自由基的最大的汇, 由此模拟得到的 OH 自由基分布更

为合理,从而为今后进一步研究大气中甲烷、一氧化碳、氢氟碳化物等大气微量成分的全球循环过程及其变化机制提供了有效的手段。

致谢 本模式的建立得到了胡荣明博士和樊小标博士的帮助。本研究采用了美国 National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CMDL)的甲烷观测资料。在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- 1 McElroy, M. E. and J. C. McConnell, Nitrous oxide: a natural source of stratospheric NO, *J. Atmos. Sci.*, 1971, **28**, 1095~1102.
- 2 Fung, I. et al., Three-dimensional model synthesis of the global methane cycle, *J. Geophys. Res.*, 1991, **96**, 13033~13065.
- 3 Taylor, J. A., et al., 1991, A study of the sources and sinks of methane and methylchloroform using a global three-dimensional lagrangian tropospheric tracer transport model, *J. Geophys. Res.*, **96**, 3013~3044.
- 4 Tie Xuexi et al., Atmospheric methane: a global three-dimensional model study, *J. Geophys. Res.*, 1991, **96**, 17339~17348.
- 5 Gidel, L. T. and P. J. Crutzen, A two-dimensional photochemical of the atmosphere, 1. chlorocarbon emissions and their effect on stratospheric ozone, 2. The tropospheric budgets of anthropogenic chlorocarbon, CH₂Cl₂, CO, CH₃CCl₃ and the effect of various NO_x sources on tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, **88**, 6622~6661.
- 6 Law K. S. and J. A. Pyle, Modeling traces gas budgets in the troposphere, 1. Ozone and odd nitrogen, 2. CH₄ and CO, *J. Geophys. Res.*, 1993, **98**, 18377~18412.
- 7 张仁健, 全球二维大气化学模式和大气中甲烷的增长. 中国科学院大气物理研究所博士学位论文, 1997, 126p.
- 8 Stordal, F., I. S. A. Isaksen and K. Hornqvist, A diabatic circulation two-dimensional model with photochemistry: simulations of ozone and long-lived tracers with surface sources, *J. Geophys. Res.*, 1985, **90**, 5757~5776.
- 9 Corby, G. A., *The Global Circulation of the Atmosphere*, Royal Meteorological Society, 1970.
- 10 王书江, 陈献伟, 游永乾, 王贵勤, 多元大气数值模拟, 北京: 气象出版社, 1992.
- 11 Hough, A. M., The development of a two-dimensional global tropospheric model: model chemistry, *J. Geophys. Res.*, 1991, **96**, 7325~7362.
- 12 DeMore, W. B. et al., Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, JPL 87-41 Publ. Jet Propul. Lab., Inst. of Technol., California, 1987, 195pp.
- 13 World Meteorological Organization (WMO), Atmospheric ozone 1985, Assessment of our understanding of the processes controlling its present distribution and change, Rep. 16, Global Ozone Res. Monit. Proj., Geneva, 1986.
- 14 Schneider, H. R. et al., An evaluation of the role of eddy diffusion stratospheric interactive two dimensional models, *J. Atmos. Sci.*, 1989, **46**, 2079~2093.
- 15 Logan J. A., Tropospheric chemistry: a global perspective, *J. Geophys. Res.*, 1981, **86**, 7210~7254.
- 16 Hidalgo, H. and P. J. Crutzen, The tropospheric and stratospheric composition perturbed by NO_x emissions of high-altitude aircraft, *J. Geophys. Res.*, 1977, **82**, 5833~5866.
- 17 苏煜城, 吴启光, 偏微分方程数值解法, 北京: 气象出版社, 1989, 444~446.
- 18 Ferguson Eldon, F.(eds), Summary Report 1990, National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CMDL), No.19, 1991.
- 19 Isaksen, I. S. A., Calculation of trends in the tropospheric concentration of O₃, OH, CO, CH₄ and NO_x, *Tellus*, 1987, **39B**, 271~285.
- 20 Crutzen, P. J., On the role of CH₄ in atmospheric chemistry: sources, sinks and possible reductions in anthropogenic sources, *Royal Swedish Academy of Sciences*, 1995, **24**(1), 52~55.

- 21 Zhang Renjian and Wang Mingxing, Modeling the sudden decrease in CH_4 growth rate in 1992, *Adv. Atmos. Sci.*, 1999, **16**(2), 242~250.
- 22 Zhang Renjian, Wang Mingxing and Ren Lixin, 2001, Long-term trends of carbon monoxide inferred using a 2-D model, *Chemosphere*, 2001, **3**(2), 123~132.

Global Two-Dimensional Chemistry Model and Simulation of Atmospheric Chemical Composition

Zhang RenJian, Wang Mingxing and Zeng Qingcun

(State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry)

Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Abstract A global two-dimensional zonally averaged chemistry model has been developed to study the composition of atmosphere. The region of the model is from 90°S to 90°N and from ground to 20 km in height. The wind field is residual circulation calculated from diabatic rate. The model contains 34 species and 104 chemical and photochemical reactions. The sources of CH_4 , CO and NO_x , which are divided into seasonal sources and non-seasonal sources, are parameterized as function of latitude and time. The modeled distributions of OH radical are much reasonable with considering the seasonal variations of CO, as more than 60% of OH in atmosphere is reacted with CO. With annual emission level of CH_4 , CO and NO_x in 1990, the chemical composition of atmosphere is simulated. Comparison between the modeled results and observations shows that the model are successful. The development of this model provides a useful tool to study the global cycle and long-term change of atmospheric trace gases later.

Key words: global two-dimensional chemistry model; atmospheric composition; emission; methane; OH radical