

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

谢旻, 王体健, 江飞, 杨修群

(南京大学大气科学系, 南京 210093)

摘要:利用 Williams 等和 Guenther 等的模型估计中国地区 NO_x 和 VOC 的自然源排放. 所得清单显示土壤 NO_x 排放总量(以 N 计)为 225.75 Gg; 植被 VOC 年排放总量(以 C 计)为 13.23 Tg; 其中异戊二烯、单萜烯、其它 VOC 分别为 7.77、1.86、3.60 Tg; 排放有明显季节变化和空间变化. 运用中尺度气象模式 MM5 以及光化学模式 Calgrid 研究这些排放在不同季节对对流层化学的影响. 结果表明, O₃、NO_x、HNO₃ 和 PAN 的全国平均浓度在土壤 NO_x 排放影响下分别增加 15.3%、15.7%、25.5% 和 6.5%; 在植被 VOC 排放影响下改变 5.6%、-4.9%、-19.3% 和 142.3%; 在两者综合影响下增加 26.1%、8.8%、4.3% 和 177.9%; 浓度变化在夏季明显强于其它季节. 自然源对中国地区光化学污染物空间分布有不同程度的影响, 这种影响同区域气象条件、源排放和 NMHC/NO_x 比值等因素有关. NO_x 和 VOC 的自然源排放对光化学特性影响显著, 在光化学模拟过程中不容忽视.

关键词: NO_x; VOC; 自然源; 光化学反应; 数值模拟

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)01-0032-09

Modeling of Natural NO_x and VOC Emissions and Their Effects on Tropospheric Photochemistry in China

XIE Min, WANG Ti-jian, JIANG Fei, YANG Xiu-qun

(Department of Atmospheric Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: An inventory of natural NO_x and VOC emissions for China was developed. For the year 2000, it was estimated that the annual soil NO_x and vegetation VOC emissions amounted to 225.75 Gg and 13.23 Tg, respectively, in which the total VOC was comprised of 7.77 Tg isoprene, 1.86 Tg monoterpene and 3.60 Tg other VOC. The emissions also showed large seasonal and regional variation. And with the aid of models MM5 and Calgrid, the effects of the emissions on the photochemical formation of O₃, NO_x, HNO₃ and PAN over China were investigated. Countrywide mean concentrations of these pollutants respectively varied 15.3%, 15.7%, 25.5%, 6.5% on account of soil NO_x emissions, 5.6%, -4.9%, -19.3%, 142.3% as a result of vegetation VOC emissions, and 26.1%, 8.8%, 4.3%, 177.9% owing to their synthetic effects. The variation was much higher in summer than in any other seasons. In addition, the distribution of the pollutants was affected by the natural emissions because of the different meteorological conditions, pollutant emissions and NMHC/NO_x ratios in different regions. The role of natural NO_x and VOC emissions on tropospheric photochemistry can not be neglected.

Key words: NO_x; VOC; natural emission; photochemical reaction; numerical simulation

氮氧化物(NO_x = NO + NO₂)和挥发性有机化合物(volatile organic compound, VOC)是光化学污染的重要前体物,在很大程度上影响对流层大气 O₃、H₂O₂ 以及 OH、HO₂ 和 RO₂ 等自由基的浓度和分布状况. 以前对 NO_x 和 VOC 排放的研究主要侧重于工业区和城市中人类活动产生的污染源. 近年来的研究发现,全球尺度上 VOC 的自然源排放远远超过人为源^[1~3], NO_x 自然源也同人为源相当^[4,5]; 在一些地区来自生态系统的 NO_x 和 VOC 在对流层大气化学过程中扮演十分重要的角色^[1~9]. 因此,研究 NO_x 和 VOC 的自然源排放对深入研究 O₃ 等光化学污染物的形成具有重要意义.

NO_x 在土壤中是由微生物的硝化作用和反硝化

作用产生的,主要产物是 NO^[10]. 影响 NO_x 排放的重要因子有土壤温度、土壤湿度、土壤有效 N 含量、N 吸收率、硝化/反硝化速率、土壤化肥施用量等^[4~6]. 当前在有限的认识条件下比较可行的土壤 NO_x 排放模式有 Williams 等^[4]、Yienger 和 Levy 等^[11]、Davidson 和 Kinglerlee 等^[12]以及 Skiba 等^[13]提出的模型. Simpson 用上述 4 种模式估计了欧洲地区土壤 NO_x 排放^[6]; Stohl 利用 Williams 的方法并结合简单的一维光化学模式研究了其对光化学过程的影响,

收稿日期: 2006-01-13; 修订日期: 2006-04-21

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB422205, 2006CB403700); 国家自然科学基金项目(40305019)

作者简介: 谢旻(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气环境与大气化学, E-mail: autumnxie@sina.com

认为土壤排放 NO_x 不仅在量级上不容忽视,而且在光化学过程中扮演重要角色^[5]. 生态系统 VOC 排放 90% 来源于植被^[9], 主要是植物光呼吸副产品^[14]. 目前大多数的研究将植被排放 VOC 分为异戊二烯(C₅H₈)、单萜烯(C₁₀H_x)和其它挥发性有机化合物(OVOC). 其中, 异戊二烯的排放主要与光、温等环境因素有关; 单萜烯的影响因子主要是温度; 而 OVOC 的种类繁多, 其合成途径不一, 对它们的研究和报道不多^[14]. 目前在植被 VOC 排放的模拟中采用较多的是 Guenther 等提出的以叶面温度和光合有效辐射(photosynthetically active radiation, PAR)为基本变量的排放通量计算公式^[1~3]. 利用此方法, Simpson 等对欧洲地区^[6,7], Steiner 等对东亚地区^[8], 胡泳涛等对华南地区^[15], Klinger、张莉、闫雁等^[16~18]对中国地区的植被 VOC 排放做了估计, 为进一步探讨这些地区大气光化学问题提供了重要依据.

基于上述光化学前体物的自然源排放的重要性和模拟研究方面的一些进展, 本研究利用 Williams 等以及 Guenther 等的模型分别估计了中国地区土壤 NO_x 排放和植被 VOC 排放, 得到水平分辨率为 25 km 的区域 NO_x 和 VOC 自然源排放的时空分布, 然后结合先进的三维大气光化学模式 Calgrid 探讨该排放对中国地区对流层光化学特性的影响.

1 研究方法和模式系统

本研究采用的模式系统包括气象模式 MM5, 土壤 NO_x 排放模式, 植被 VOC 排放模式和大气光化学模式 Calgrid. 模拟的区域为 18.6°N ~ 53.5°N, 90.6°E ~ 151.8°E, 大致覆盖中国地区.

1.1 气象模式

MM5 是有限区域中尺度气象模式, 对区域天气过程有较好的模拟能力, 并且适合为区域大气污染物的输送和沉降研究提供气象场. 气象场模拟采用的水平网格距为 75 km, 模式顶气压为 100 hPa; 垂直方向分为 10 层; 采用 Blackadar 的高分辨率边界层方案、时间变化边界条件和 Anthes-Kuo 的深厚积云对流参数化方案.

1.2 土壤 NO_x 排放模式

模式采用 Williams 等提出的参数化方法^[4]:

$$R = A \cdot \exp[(0.071 \pm 0.007) \cdot t] \quad (1)$$

式(1)中, R 为 NO_x 的排放速率[以 N 计, ng·(m²·s)⁻¹]; A 同下垫面类型有关的排放因子[以 N 计, ng·(m²·s)⁻¹]; t 为土壤温度(°C). 该模式考虑

了次网格效应, 水平网格格距为 25 km; 考虑的下垫面类型有 24 种, 数据来源于美国地理调查(U. S. Geological Survey, USGS)全球资料, 空间分辨率为 2 分. 本研究利用先进的气象模式 MM5 模拟得到较为准确的土壤温度; 根据 Williams 等^[4]和 Stohl 等^[5]的相关研究得到各种下垫面的 A 值(见表 1), 其中耕地的 A 值在农业耕作期还与农田的单位面积氮肥使用量 F [以 N 计, kg·(hm²·a)⁻¹]有关. Stohl 在其研究中定义耕地的 A 值在 5 ~ 8 月 $A = 0.05 \cdot F$, 其它月份取固定值^[5]. 本文沿用该关系式对各省份耕地的 A 值进行了计算, 相关数据来自于三农数据网 1999 年的资料(www.sannong.gov.cn).

1.3 植被 VOC 排放模式

模式应用的水平网格系统、考虑的下垫面类型和资料来源与 1.2 的相同, 采用的方案是 Guenther 等提出的光温影响模型^[1~3]:

$$F = D \cdot \epsilon \cdot \gamma \quad (2)$$

式(2)中 D ($D = D_p \cdot D_f$) 为月平均叶生物量密度(kg·m⁻², 干重), 其中 D_p 为叶生物量密度年峰值, D_f 为逐月变化的比例因子. 本文中各网格点上 D_f 通过叶面积指数(LAI)月均值比年峰值计算获得, 数据来自 NASA/GSFC 空间分辨率为 1°的资料; 不同植被的 D_p 则根据 Guenther 等^[1~3]和闫雁等^[18]相关研究中的数值取得(见表 1). ϵ 是 VOC 的标准排放因子[以 N 计, μg·(g·h)⁻¹], 即标准状况下[叶温度 30°C, PAR 为 1 000 μmol·(m²·s)⁻¹]单位时间每 g 碳生物量排放的 VOC 量. 本文中各植被类型的异戊二烯和单萜烯的 ϵ 根据国内外相关研究中^[1~3, 6~8, 15~19]的数据得到(见表 1); 由于缺乏可靠的观测资料, OVOC 的 ϵ 采用 Guenther 等^[1~3]推荐的 1.5 μg·(g·h)⁻¹. γ 是无量纲环境影响修正因子, 本研究沿用 Guenther 等^[1~3]的做法: 对于异戊二烯, γ 是叶温度和 PAR 的函数; 对于单萜烯, γ 只是叶温度的指数函数; 对于 OVOC, 假定 γ 表达式与单萜烯的一样. 模式所需的各气象数据, 如叶温度、湿度、气压、云量、太阳辐射等, 都由气象模式 MM5 提供.

1.4 大气化学模式

Calgrid 是欧拉型中尺度光化学模式, 实际应用表明 Calgrid 模式对大气光化学过程的模拟有很强的针对性^[20]. 本实验将研究区域分为 66 × 56 网格, 水平网格距 75 km; 垂直方向分为 10 层, 模式顶为 5 000 m; 初始和边界条件取物种的背景浓度; 选择的气相化学机制为 SAPRC-90. 化学模式所需的 2000 年中国地区人为源排放清单来自中国环境科学院和

Streets 等^[21]的资料.NO_x 和 VOC 自然源排放输入化学模式时,按照 Stohl 等^[5]的做法将 N 素按 90% NO 和 10% NO₂ 的比例划分,根据 Roselle 等^[22]的方法

将植被 VOC 排放划分到模式相对应的 VOC 物种中.选取 2000 年 1、4、7、9 月的 16~30 日进行模拟,分别代表春夏秋冬不同季节条件下的情况.

表 1 各下垫面类型的土壤 NO_x 排放 A 值、叶生物量密度年峰值和植被 VOC 标准排放因子

下垫面类型	土壤 NO _x 排放 A 值 (以 N 计)/ng•(m ² •s) ⁻¹	叶生物量密度年 峰值/g•m ⁻²	植被 VOC 标准排放因子(以 C 计)/μg•(g•h) ⁻¹		
			异戊二烯	单萜烯	其它 VOC
城市	0.05	0	0	0	0
旱地耕地	0.5 ¹⁾	1 000	0.5	0.2	1.5
灌溉耕地	0.5 ¹⁾	1 200	0.5	0.2	1.5
混合耕地	0.5 ¹⁾	1 100	0.5	0.2	1.5
耕地草场混合地	0.7	850	0.5	0.2	1.5
耕地树木混合地	0.7	1 300	8	0.8	1.5
草地	0.7	805	0.5	0.2	1.5
灌木	0.4	680	8	0.6	1.5
草地灌木混合地	0.4	680	6	0.6	1.5
亚热带稀树草原	0.7	805	0.5	0.2	1.5
落叶阔叶林	0.05	1 500	16	0.8	1.5
落叶针叶林	0.05	1 700	2	1.5	1.5
常绿阔叶林	0.05	1 500	32	0.8	1.5
常绿针叶林	0.05	1 700	8	3	1.5
混合林	0.05	1 650	24	2.6	1.5
水域	0	0	0	0	0
湿地牧场	0.4	410	8	0.4	1.5
湿地林地	0.4	820	8	0.4	1.5
植被稀疏地	0.4	30	0.1	0.1	1.5
苔原牧场	0.4	134	0.5	0.2	1.5
苔原林地	0.4	134	16	0.8	1.5
混合苔原地	0.4	134	16	0.8	1.5
苔原裸地	0.4	30	0.1	0.1	1.5
冰雪覆盖地	0	0	0	0	0

1)此为非农业耕作期 A 值,农业耕作期 A 值见正文

2 结果与讨论

2.1 中国地区自然源排放

2.1.1 土壤 NO_x 排放

利用土壤 NO_x 排放模式,得到模拟区域 2000 年土壤 NO_x 排放总量(以 N 计)为 225.75 Gg(Gg = 10⁹ g),略低于 Yienger 和 Levy 得出的东亚地区(包括中国和日本)的排放总量 310 Gg^[11],扣除日本的量,本文的结果同他们是接近的.与 2000 年中国地区人为源^[21]比较,得到中国地区土壤排放 NO_x 是人为源的 7%,而在夏季该比例增大到 23.4%,可见土壤是 NO_x 重要的排放源.

图 1 是中国地区 2000 年年均土壤 NO_x 排放率的空间分布.由人为源分布可知,在城市等人口聚居的地方人为源排放量很大,在更为广大的区域,如森林、农田,其排放相对较小.比较而言,土壤排放分布更为均匀,在相同下垫面类型和气候条件下其值大

致相同,在西北、西南的大部分地区以及内蒙古、山东、河南、江苏、安徽、江西、广东等省份的部分地区甚至超过了人为排放.

下垫面类型是影响土壤 NO_x 排放空间分布的主要原因.统计各类下垫面的土壤排放可得:耕地排放占总排放的 76.8%;草地占 12.4%;森林占 4.3%.图 1 也显示在东北平原、华北平原、长江中下游平原、四川盆地、华南等以耕地下垫面为主的地区其排放量明显较高.研究认为,由于高大树木的冠层作用森林地区的 NO_x 排放量较小;而耕地排放很大程度是氮肥转化的作用,其排放量大,是最主要的土壤排放源.此外,土壤排放还有明显的季节变化.模拟结果显示春季土壤 NO_x 排放占总排放的 21.2%、夏季 72.4%、秋季 5.2%、冬季 1.2%.可见夏季气温高、农事活动频繁,对土壤排放有很大促进作用.以上结论同国外学者的研究结论是一致的^[4~6].

2.1.2 植被 VOC 排放

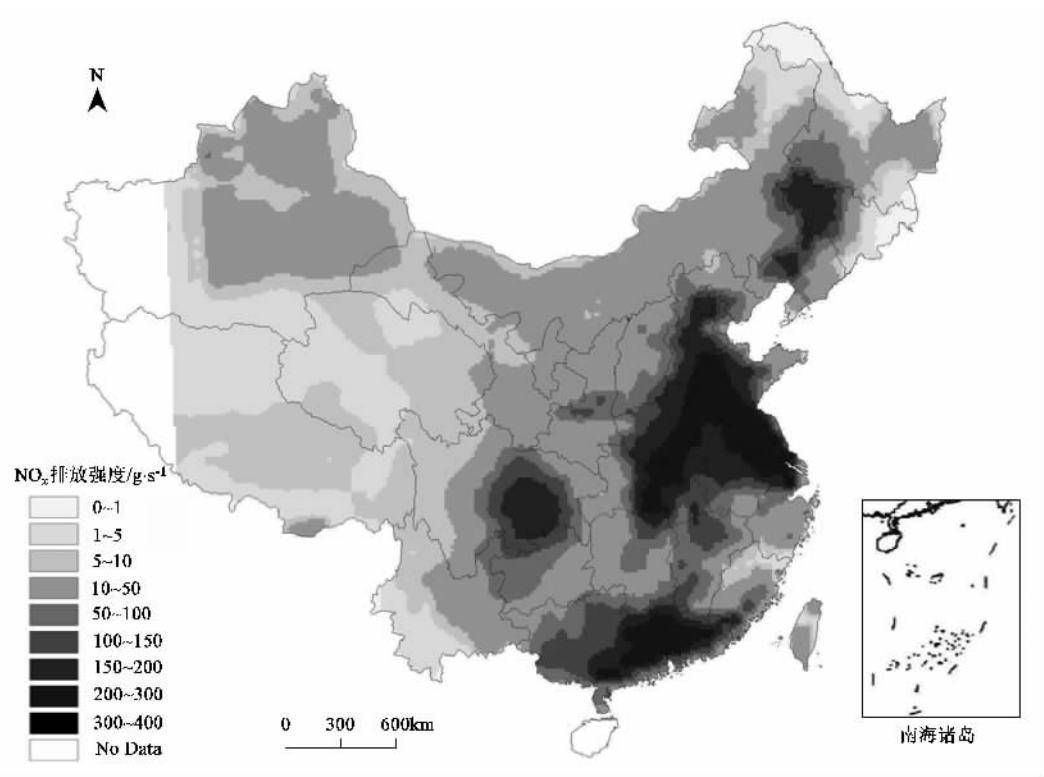


图 1 2000 年中国年均土壤 NO_x 排放强度的空间分布

Fig.1 Distribution of NO_x emission rates from soils of China in 2000

表 2 是本文以及国内外其他研究者对中国地区自然源 VOC 排放的研究结果.比较这些数据,本研究同张莉等^[17]、王勤耕^[19]的估计相近,而与其余研究者的结论存在一定差异.Steiner 等^[8]的模拟区域是东亚,其估计量不仅仅包括中国;Guenther 等^[2]的估计基于全球,其资料并不能很好地代表中国地区的情况.他们的估计量均略高于本研究.此外,本文的标准排放因子和叶生物量密度的数值参考了前人研究,具体值与 Klinger、闫艳等^[16,18]的有一定差别;所选用的植被分布资料和气象数据也略有不同.因此与他们的研究相比,异戊二烯排放略高、单萜烯和其它 VOC 稍低.

从表 2 中 VOC 的构成来看,异戊二烯占总排放量的 58.7%,是最主要的植被 VOC 排放;从各植被类型来看,森林为 9.30 Tg, 占总排放量的 70.3%,草地占 11.1%,耕地占 17.4%,植被 VOC 排放主要来自森林生态系统;从排放季节变化来看,春季 12.5%、夏季 62.3%、秋季 20.6%、冬季 4.6%,夏季气温高、辐射强,对 VOC 排放有很大促进作用.这些结论同其它相关研究的结论是一致的^[1~3,6~9,15~19,23].

图 2 为中国地区总 VOC 及其各成分年均排放通量的分布.对于异戊二烯,排放量较大的地区在云

表 2 中国地区自然源 VOC 年排放总量(以 C 计) ¹⁾ / Tg·a ⁻¹				
Table 2 Estimated vegetation VOC emissions of China in 2000/ Tg·a ⁻¹				
异戊二烯	单萜烯	其它 VOC	总 VOC	研究者
7.77	1.86	3.60	13.23	本文
15	4.3	9.1	28.4	Guenther 等 ^[2]
12	6	17	35	Steiner 等 ^[8]
4.1	3.5	13	20.6	Klinger 等 ^[16]
0.03~7.59				张莉等 ^[17]
4.85	3.29	8.94	17.08	闫雁等 ^[18]
6.7	1.8	3.9	12.4	王勤耕 ^[19]

1)Steiner 等^[8]模拟区域为东亚,包括中国大部分地区、蒙古、朝鲜、韩国、日本、俄罗斯西伯利亚地区、东南亚部分地区;张莉等^[17]仅研究中国森林生态系统的异戊二烯排放

南西南部,西藏东南部,东北大小兴安岭、长白山地区,浙江、福建、江西交界的山区以及陕西南部和湖北西部,排放通量(以 C 计)大于 2.5 mg·(m²·h)⁻¹.研究表明异戊二烯主要由阔叶林排放^[14],因此常绿、落叶阔叶林和混合林的地区分布决定了异戊二烯高排放通量的分布.对单萜烯,东南地区、西藏东南部分地区以及云南南部排放通量最大,超过 1 mg·(m²·h)⁻¹;东北山地林区排放量次之,达到 0.6 mg·(m²·h)⁻¹.单萜烯排放主要来自针叶林^[14],因此其分布同常绿、落叶针叶林及混合林的地区分布有

关. OVOC 排放的地区差异较小, 在 $0.2 \sim 0.6 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 之间, 温度较高的南方排放通量略大于北方, 植被稀疏的西北部最小. 可见由于 OVOC 排放因子设为常值, 其排放通量大小主要受植被覆盖率和叶温度影响. 对于总 VOC 而言, 其主要成分为异戊二烯, 因此两者的分布形式较相似. 西藏东南部, 云南西南部, 东南沿海以及东北大小兴安岭、长白山地区为主要的排放地, 通量大于 $3 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$; 西藏的西部、北部, 新疆, 青海, 甘肃西部, 内蒙古部分地区, 植被稀疏, 通量低于 0.25

$\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$; 全国其它地区通量约为 $0.5 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$.

2.2 自然源排放对中国地区对流层光化学特性的影响

2.2.1 方案设计

为研究上述排放的影响, 设计了 4 种方案: ①考虑人为源; ②考虑人为源和土壤排放; ③考虑人为源和植被排放; ④考虑人为源以及 NO_x 和 VOC 的自然源排放. 方案②、③、④减方案①即分别反映了土壤 NO_x 、植被 VOC 和两者综合的影响.

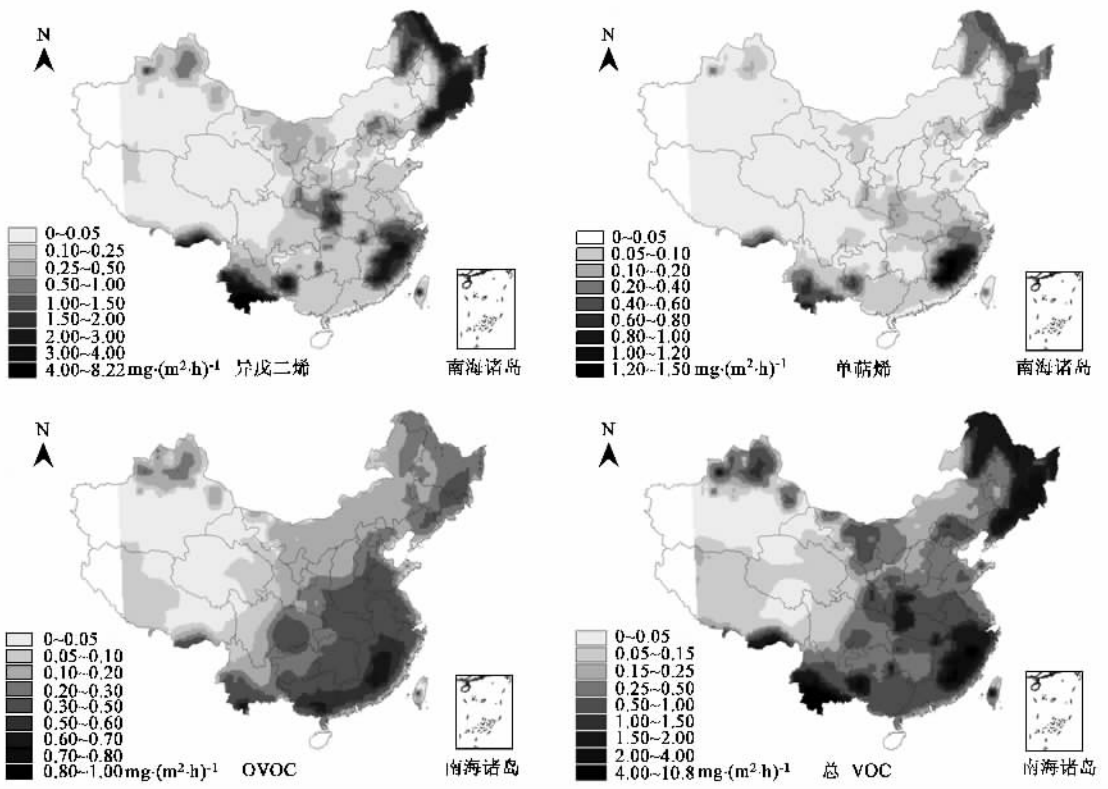


图 2 2000 年中国 VOC 年均排放通量分布(以 C 计)
Fig.2 Distribution of VOC emission rates from vegetation of China in 2000

2.2.2 对光化学污染物全国平均浓度的影响

表 3 是考虑自然源后中国地区近地面 O_3 、 NO_x 、 HNO_3 和 PAN 全国平均浓度的改变. 从土壤 NO_x 排放的影响来看, 上述 4 种污染物的浓度都在增加, 其中 O_3 、 NO_x 、 HNO_3 变化较大, 分别达 15.3%、15.7% 和 25.5%. 研究表明非甲烷碳氢化合物(non-methane hydroCarbon, NMHC)与 NO_x 的比值(NMHC/NO_x)一定程度上影响光化学反应特性, 当 NMHC/NO_x 较大时 O_3 浓度对 NO_x 变化敏感, 其浓度随 NO_x 浓度增加而增加^[24,25]. 由于中国大气中 NMHC/NO_x 一般较高(100 左右)^[25], 因此加入土壤 NO_x 排放后 O_3 和

NO_x 浓度均增加; 而 HNO_3 和 PAN 主要是 NO_2 分别与 OH 自由基和过氧乙酰基反应的产物, 所以其浓度也会增高.

从植被 VOC 排放的影响来看, O_3 和 PAN 浓度增大而 NO_x 和 HNO_3 减小, 其中 HNO_3 、PAN 变化较大, 分别达到 -19.3% 和 142.3%. 植被 VOC 会增大 NMHC/NO_x , 而 NMHC/NO_x 影响着 NO_x 的转化特征和产物, NMHC/NO_x 比值低时 NO_x 转化较慢、产物以 HNO_3 主, 比值高时 NO_x 转化很快、有利于 PAN 生成^[9,26], 因此考虑植被 VOC 排放, 更有利于 PAN 的形成而不利于 HNO_3 形成. 另一方面, VOC 的增加也

会导致更多有机自由基的形成,促进 NO_x 的转化及 O₃ 的生成,但中国地区较高的 NMHC/NO_x 决定了这种变化并不强.

对于自然源的综合影响,由于光化学前体污染物排放增加,加强了光化学反应,4 种污染物的浓度都有增加,其中 O₃ 和 PAN 变化较大,分别达到 26.1% 和 177.9%. 此外,无论是自然源排放的综合影响还是各自影响都有明显的季节差异(表 3). 总

体上看,夏季增加量最大,冬季最小,春季和秋季居中. 一方面,自然源排放量夏季最大冬季最小,春秋 2 季居中. 另一方面,夏季气温高、辐射强,有利于光化学反应发生;冬季气温低、辐射弱,NO_x、O₃ 等在大 气中的寿命变长、光化学反应活性低. 2 个方面共同作用造成自然源排放对中国地区对流层光化学特性影响的季节差异.

2.2.3 对光化学污染物空间分布的影响

表 3 自然源排放对 O₃、NO_x、HNO₃ 和 PAN 全国平均浓度的影响

Table 3 Effects of natural emissions on the countrywide mean concentration of O ₃ , NO _x , HNO ₃ and PAN							
物质	季节	土壤 NO _x 排放影响		植被 VOC 排放影响		综合影响	
		增量/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	百分比/%	增量/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	百分比/%	增量/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	百分比/%
O ₃	春	6.09	12.1	1.65	3.3	7.73	15.3
	夏	18.09	26.7	3.93	5.8	32.24	47.6
	秋	6.77	10	3.79	5.6	10.61	15.6
	冬	0.11	0.7	2.06	12.5	2.19	13.3
	年均	7.76	15.3	2.86	5.6	13.19	26.1
NO _x	春	0.17	5.5	-0.08	-3.7	0.04	1.7
	夏	1.44	76.3	-0.04	-2.1	1.18	62.3
	秋	0.2	8.1	-0.25	-10.6	-0.07	-3.0
	冬	0.03	0.5	-0.18	-3.8	-0.16	-3.4
	年均	0.45	15.7	-0.14	-4.9	0.25	8.8
HNO ₃	春	0.7	9.0	-0.76	-9.8	-0.15	-2
	夏	6.81	79	-2.51	-29.1	3.5	40.5
	秋	1	8.0	-3.18	-24.8	-1.9	-14.8
	冬	0.03	0.6	-0.03	-0.7	-0.01	-0.12
	年均	2.14	25.5	-1.62	-19.3	0.36	4.3
PAN	春	0.11	4.9	1.14	63.1	1.37	75.7
	夏	0.22	19.4	2.84	276.7	4.85	473
	秋	0.11	4.9	4.5	175.9	4.5	175.8
	冬	0.000 1	0.01	0.47	52.7	0.47	53.4
	年均	0.11	6.5	2.24	142.3	2.80	177.9

图 3~4 是考虑自然源后中国地区近地面主要光化学污染物空间分布的改变(4 季平均结果). 对于 O₃, 考虑土壤 NO_x 排放后[图 3(a)], 其浓度在西部大部分地区增加显著, 最大增量为 29.57 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 在珠江三角洲, 辽宁省以及华北、华东的部分地区减小明显, 最多减小量为 7.29 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 考虑植被 VOC 排放后[图 3(b)], O₃ 浓度在辽宁以及华北、华东、华南部分地区增加明显, 增幅大于 15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 而其它地区变化不大, 增量小于 2.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. NO_x、VOC 和 O₃ 的光化学过程同许多物理和化学因子有关, 如气象条件、污染物浓度、NMHC/NO_x 比值等^[24]. 中国西部大部分地区 NO_x 的人为排放较小^[21]、NMHC/NO_x 比值较大, NMHC 浓度相对 NO_x 较高, 加之该地区较强的太阳辐射, 因此 OH·、HO₂ 和 RO₂ 自由基与 NO_x 比相对充足; 而华北、华东以及广东、辽宁等地 NO_x

人为排放较大, 也观测到较低的 NMHC/NO_x 比值, 如广州为 6~30^[25]、临安约为 5^[26], 因此 NO_x 与自由基比相对充足. Kleinman 指出排放的 NO_x 和由太阳辐射产生的自由基的相对大小会影响光化学反应的特征: 当自由基相对较多时, O₃ 的光化学产生对 NO_x 浓度变化相对敏感; 当 NO_x 相对较多时, O₃ 对 VOC 敏感(浓度随 VOC 浓度增加而增加、随 NO_x 增加而减小)^[27,28]. 因此, 在西部大部分地区, 土壤源使 O₃ 浓度增加而植被 VOC 的影响并不大; 在华北、华东以及广东、辽宁等地, 植被 VOC 排放使 O₃ 浓度有较大增加而土壤 NO_x 排放反而使其降低.

对于 NO_x, 考虑土壤排放后[图 4(a)], 其浓度在各地均有增加, 增量大的区域在东北、华北、长江中下游地区、四川、广东等地. NO_x 在大气中的寿命较短, 流场输送作用很小, 其浓度变化很大程度上依赖

局地排放.而考虑植被 VOC 排放后[图 4(b)], NO_x 浓度在东北、华北、华东、华南等地减小,减小量大于 $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;在西部地区变化不大.由于光化学过程中 VOC 的主要作用是产生 HO_2 和 RO_2 自由基、氧化 NO 为 NO_2 、促进 O_3 产生,因此在自由基相对较少的区域,增加 VOC 之后此过程得到增强,一定程度上削减了 NO_x ;而在西部大部分地区,由于自由基相对充足,因此增加 VOC 并没有明显加强 NO_x 氧化,其浓度变化较小.

对于 HNO_3 和 PAN(图略),考虑土壤 NO_x 排放后, HNO_3 浓度在华北以及辽宁、广东等地区增加,最大增加量为 $18.29\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,而其它地区增量较小.

PAN 浓度增加区主要在内蒙古以及中南、西南部分省份,增量最大达 $0.59\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;减小区则与 HNO_3 浓度增量大值区基本对应,最多达 $0.27\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.而考虑植被 VOC 排放后, HNO_3 浓度在各地均减小,主要在东北、华北和西南部分地区,最大减小量为 $8.70\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.PAN 浓度则都增加,增量较大的区域对应 HNO_3 浓度显著减小的区域,最大值为 $12.40\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.可见增加 NO_x 后大气中 NMHC/NO_x 比值降低,有利于 HNO_3 生成而不利 PAN 产生,但由于同时增加了 N 素,因此在部分地区 PAN 浓度也有一定增高;而植被 VOC 增大了 NMHC/NO_x 的比值,增多了过氧乙酰基,使 NO_x 转化产物以 PAN 为主.

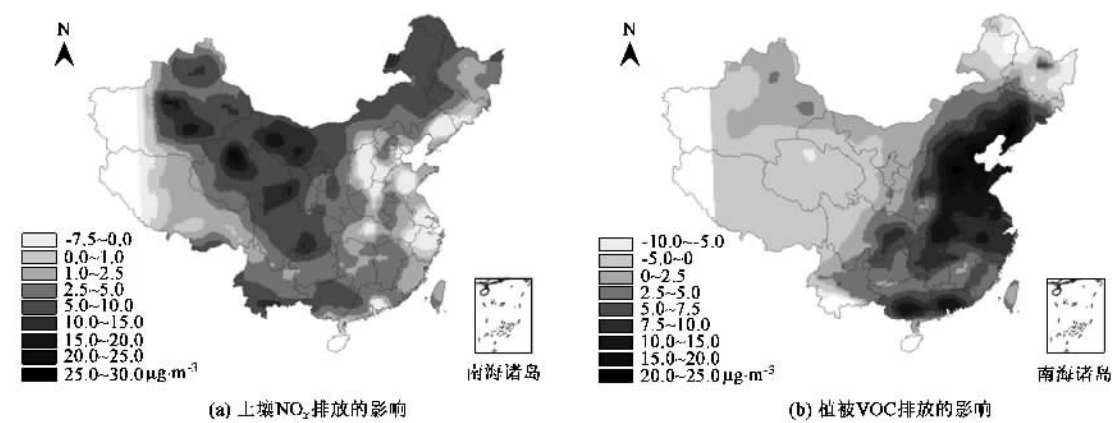


图 3 自然源对 O_3 浓度空间分布的影响

Fig.3 Impact of natural emissions on the distribution of ozone concentrations

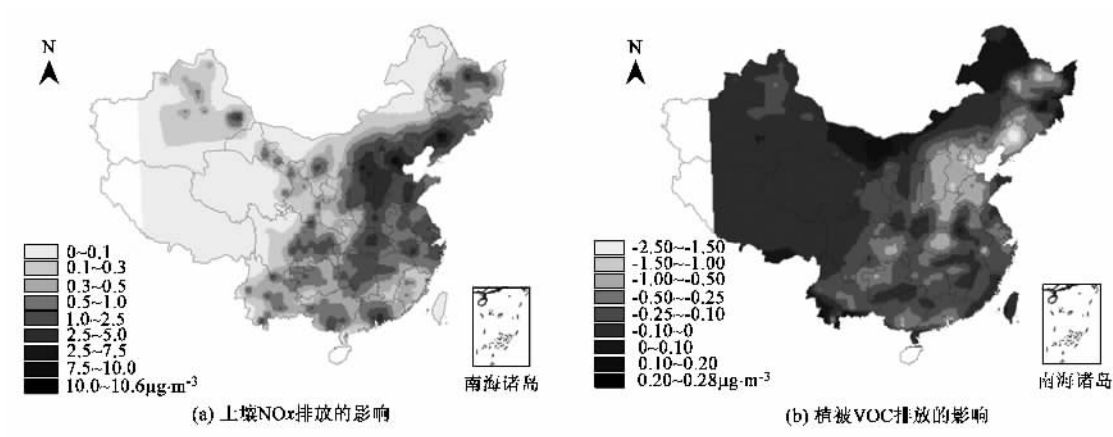


图 4 自然源对 NO_x 浓度空间分布的影响

Fig.4 Impact of natural emissions on the distribution of NO_x concentrations

综合考虑 NO_x 与 VOC 自然源的影响,上述污染物的空间分布也有较大程度的改变(图略): O_3 浓度基本上是增大的,增幅大的区域在华北、辽宁、两广

以及四川地区,最大增量为 $46.27\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. NO_x 浓度除华北、东北部分地区外都是增加的,最大增量为 $2.24\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,最大减小量为 $1.89\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. HNO_3 浓

度在大部分地区都减小,最大减小量为 $2.76 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;在华北、广东等地增加,最大增加量为 $8.35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. PAN 浓度在各地地方都增加,增加最大的区域在华北、东北和四川,最大值为 $13.87 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 可见自然源排放对 O_3 光化学产生有很大的促进作用;土壤 NO_x 排放对 NO_x 浓度分布影响较大而植被 VOC 排放对 HNO_3 和 PAN 的影响较强.

总之, NO_x 与 VOC 自然源排放对近地面污染物浓度的影响存在较大的地区差异,并且在相同地区的影响明显不同. 这种差异与各地区气象条件,自然源、人为源排放状况,大气中 NMHC/ NO_x 比值等因素关系密切. 因此,自然源对中国地区光化学污染物地空间分布有较大地影响,对光化学模拟有不容忽视的作用.

3 不确定性分析

本研究自然源排放的模拟存在一定的不确定性,主要来自 3 方面: ①土壤 NO_x 排放因子和部分植被 VOC 排放因子采用国外文献的数据; ②没有考虑相同植被类型叶生物量密度的地域差异; ③植被分布资料的精细程度不够高. 综合前人对不确定性的估计^[4~6],结合模拟的实际情况,本研究土壤 NO_x 排放的不确定性为 200%,植被 VOC 排放的为 100%.

为了解这种不确定性对光化学模拟结果影响,本研究又设计 2 个方案(只对夏季进行分析): ⑤在方案④基础上土壤 NO_x 排放增加到 3 倍,植被 VOC 排放增加到 2 倍; ⑥在方案④基础上土壤 NO_x 排放减小到 1/3,植被 VOC 排放减小到 1/2. 方案⑤同方案④比较, O_3 、 NO_x 、 HNO_3 和 PAN 夏季全国平均浓度分别增大了 25.91%、2.37%、8.39 和 8.13 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,变化 27.2%、76.5%、78.9%和 111%; 方案⑥同方案④比较,分别减小了 14.24%、0.80%、2.35 和 3.12 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,变化 15.0%、25.7%、22.1%和 42.5%. 可见,自然源排放模拟的不确定性对光化学模式模拟的 PAN 浓度影响较大,对 O_3 、 NO_x 和 HNO_3 浓度影响相对较小.

4 结论

(1)利用自然源排放模型获得中国地区满足区域光化学模拟要求的时空分辨率较高的 NO_x 和 VOC 自然源排放清单. 结果显示中国地区土壤 NO_x 年排放总量(以 N 计)为 225.75 Gg,是 NO_x 排放源的重要组成部分;植被 VOC 年排放总量(以 N 计)为 13.23 Tg,其中异戊二烯、单萜烯、OVOC 分别为

7.77、1.86、3.60 Tg;自然源排放不仅有较大空间变化还有明显季节差异.

(2)土壤排放 NO_x 使我国 O_3 、 NO_x 、 HNO_3 和 PAN 的全国平均浓度均增加,其中 O_3 、 NO_x 、 HNO_3 变化较大;植被 VOC 排放使 O_3 和 PAN 全国平均浓度增加而 NO_x 和 HNO_3 浓度减小,其中 HNO_3 、PAN 变化较大;两者综合影响使 4 种污染物全国平均浓度增加,其中 O_3 和 PAN 变化较大. 自然源对污染物浓度的影响也有明显的季节差异.

(3)自然源对污染物浓度的影响存在较大的地区差异,并且相同地区 NO_x 与 VOC 的影响明显不同. 这种差异与各地区气象条件、源排放状况、大气中 NMHC/ NO_x 比值等因素关系密切. 自然源对光化学特性影响显著,在光化学模拟过程中不容忽视.

(4)目前自然源排放的模拟存在较大的不确定性,这种不确定性对光化学模式模拟有一定的影响. 有必要加强对 NO_x 和 VOC 排放的研究,建立更完善的自然源排放模式.

参考文献:

- [1] Guenther A, Zimmerman P R, Harley P C. Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses[J]. Journal of Geophysical Research, 1993, **98**: 12609 ~ 12617.
- [2] Guenther A, Hewitt C N, Erickson D, *et al.* A global model of natural volatile organic compound emissions [J]. Journal of Geophysical Research, 1995, **100**: 8873 ~ 8892.
- [3] Guenther A, Geron C, Pierce T, *et al.* Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America[J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**: 2205 ~ 2230.
- [4] Williams E J, Guenther A, Fehsenfeld F C. An inventory of nitric oxide emissions from soils in the United States[J]. Journal of Geophysical Research, 1992, **97**(7): 7511 ~ 7519.
- [5] Stohl A, Williams E, Wotawa G, *et al.* A European inventory of soil nitric oxide emissions and the effect of these emissions on the photochemical formation of ozone[J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**: 3741 ~ 3755.
- [6] Simpson D, Winiwarter W, Borjesson G, *et al.* Inventory emissions from nature in Europe[J]. Journal of Geophysical Research, 1999, **104**(7): 8113 ~ 8152.
- [7] Simpson D, Guenther A, Hewitt N, *et al.* Biogenic emissions in Europe: 1. Estimates and uncertainties[J]. Journal of Geophysical Research, 1995, **100**(11): 22875 ~ 22890.
- [8] Steiner A, Chao L, Huang Y, *et al.* Past and present-day biogenic volatile organic compound emissions in East Asia[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**: 4895 ~ 4905.
- [9] 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[J]. 环境科学学报, 2002, **5**: 273 ~ 278.
- [10] Delany A C, Fitzjarrald D R, Lenschow D H, *et al.* Direct measurements of nitrogen oxides and ozone fluxes over grassland[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1986, **4**: 429 ~ 444.
- [11] Yienger J J, Levy H. Empirical model of global soil-biogenic NO_x emissions[J]. Journal of Geophysical Research, 1995, **100**(6): 11447 ~ 11464.
- [12] Davidson E A, Kinglerlee W. A global inventory of nitric oxide emissions from soils[J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 1997, **48**: 91 ~ 104.
- [13] Skiba U, Fowler D, Smith K A. Nitric oxide emissions from agricultural soils in temperate and tropical climates: Sources, controls and mitigation options [J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 1997, **48**: 139 ~ 153.
- [14] 蔡志全, 秦秀英. 植物释放挥发性有机物(VOCs)的研究进展[J]. 生态科学, 2002, **21**(1): 86 ~ 90.
- [15] 胡泳涛, 张远航, 谢绍东, 等. 区域高时空分辨率 VOC 天然源排放清单的建立[J]. 环境科学, 2001, **22**(6): 1 ~ 6.
- [16] Klinger L F, Li Q J, Guenther A B, *et al.* Assessment of volatile organic compound emissions from ecosystems of China[J]. Journal of Geophysical Research, 2002, **107**(21): 4603 ~ 4624.
- [17] 张莉, 王效科, 欧阳志云, 等. 中国森林生态系统的异戊二烯排放研究[J]. 环境科学, 2003, **24**(1): 8 ~ 15.
- [18] 闫雁, 王志辉, 白郁华, 等. 中国植被 VOC 排放清单的建立[J]. 中国环境科学, 2005, **25**(1): 110 ~ 114.
- [19] 王勤耕. 中国 VOC 和 NO_x 陆地生态源及其对对流层臭氧影响的数值研究[D]. 北京: 中国科学院大气物理研究所, 2001.
- [20] Jiang W, Hedley M, Singleton D. Comparison of the MC2/CALGRID and SAIMM/UAM-V photochemical modeling systems in the Lower Fraser Valley, British Columbia [J]. Atmospheric Environment, 1998, **32**: 2969 ~ 2980.
- [21] Streets D G, Bond T C, Carmichael G R, *et al.* An inventory of gaseous and primary aerosol emission in Asia in the year 2000 [J]. Journal of Geophysical Research, 2003, **108**(21): 8809 ~ 8832.
- [22] Roselle S J, Pierce T E, Schere K. The sensitivity of regional ozone modeling to biogenic hydrocarbon [J]. Journal of Geophysical Research, 1991, **96**: 7371 ~ 7394.
- [23] Kesselmeier J, Staudt M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1999, **33**(1): 23 ~ 88.
- [24] Sillman S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**: 1821 ~ 1845.
- [25] 张远航, 邵可声, 唐孝炎, 等. 中国城市光化学烟雾污染研究. 北京大学学报(自然科学版), 1998, **34**(2): 392 ~ 400.
- [26] 朱彬, 孙照渤, 安俊岭. 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.
- [27] Kleinman L I. Seasonal dependence of boundary layer peroxide concentration: the low and high NO_x regimes [J]. Journal of Geophysical Research, 1991, **96**: 20721 ~ 20734.
- [28] Kleinman L I. Low and high-NO_x tropospheric photochemistry [J]. Journal of Geophysical Research, 1994, **99**: 16831 ~ 16838.