

# 土壤氮氧化物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 1,2 王体健<sup>1</sup> 张美根<sup>2</sup> 杨修群<sup>1</sup>

(1 南京大学大气科学系, 南京 210093)

(2 中国科学院大气物理研究所大气物理与大气化学开放实验室, 北京 100029)

**摘要** 利用 Williams 的模型估计中国地区土壤氮氧化物( $\text{NO}_x$ , 包括  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$ ) 的排放, 并运用中尺度气象模式 MM5 以及光化学模式 Calgrid 模拟不同季节和不同人为源情况下土壤  $\text{NO}_x$  排放对中国地区光化学的影响。模拟结果表明, 中国地区土壤  $\text{NO}_x$  排放总量为 225.8 Gg N, 是人为源的 7%, 这一比例在夏季将达到 23.4%; 排放量有明显季节变化和空间变化。土壤源不仅使  $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{HNO}_3$  和过氧乙酰硝酸酯(Peroxyacetyl Nitrate, PAN) 的全国平均浓度增加, 还显著改变了污染物的空间分布。4 种污染物全国平均浓度的最大增量分别为 2.37、26.08、9.79 和 0.43  $\mu\text{g m}^{-3}$ , 增量在夏季明显高于其他季节, 在各地的增减随排放源、气象条件和光化学特性的不同而不同。随着人为  $\text{NO}_x$  排放的增加, 土壤源在光化学中的作用会更加显著。土壤  $\text{NO}_x$  排放在对流层光化学过程中的作用不容忽视。

**关键词** 土壤源; 氮氧化物; 光化学反应; 数值模拟

**中图分类号** P461.4; X515; O242.1

**文献标识码** A

$\text{NO}_x$  是对流层大气化学中的重要痕量气体, 是光化学烟雾形成的重要前体物, 它们在很大程度上影响着对流层大气  $\text{O}_3$  以及  $\text{OH}$ 、 $\text{RO}_2$  和  $\text{HO}_2$  等自由基的浓度和分布状况, 进而对对流层的氧化效率产生重要影响。燃烧过程产生的  $\text{NO}_x$ , 如汽车尾气、化石燃料燃烧等, 是工业区和城市空气中氮氧化物的主要来源, 对城市环境和人类身体健康有着直接的影响, 因此它也是人们重点研究和控制的对象。然而, 在乡村地区,  $\text{NO}_x$  浓度较低而植物排放的挥发性有机化合物(Volatile Organic Compound, VOC) 浓度相对较高,  $\text{NO}_x$  浓度对臭氧浓度变化影响较大<sup>[1]</sup>。近年来一些研究表明, 土壤中微生物过程产生的  $\text{NO}$  是乡村地区  $\text{NO}_x$  非常重要的来源, 对区域尺度的  $\text{O}_3$  形成有一定的影响<sup>[1-3]</sup>。研究土壤氮氧化物的排放不仅有助于了解乡村地区的光化学特性, 对区域尺度的光化学污染的控制也有重要意义。

$\text{NO}_x$  在土壤中是由微生物的硝化作用( $\text{NH}_4^+$  氧化为  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$ ) 和反硝化作用( $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  厌氧反应生成  $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{N}_2$ )<sup>[4-6]</sup> 产生的。目前大多数的研究者认为土壤排放的  $\text{NO}_x$  是  $\text{NO}$ , 但是也有观测表明土壤还会排放比较可观的  $\text{NO}_2$ 。对此, De-

lany 认为这是由于  $\text{NO}$  在土壤上层同  $\text{O}_3$  反应的结果, 土壤产生排放的主要还是  $\text{NO}$ <sup>[1]</sup>。影响  $\text{NO}_x$  排放的因子很多很复杂, 研究者普遍认为比较重要的控制因子为土壤温度、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。当前在有限的认识条件下比较可行的土壤  $\text{NO}$  排放模式有: (1) 生物排放清单系统第二版(Biogenic Emissions Inventory System II, BEIS-2) 中采用的 Williams 的模型, 它用下垫面类型和土壤温度两个变量来参数化土壤  $\text{NO}$  排放<sup>[2]</sup>; (2) Yienger 和 Levy 建立的复杂的模式, 它考虑了降水、土温、土壤湿度、冠层作用、施肥作用等因子<sup>[3]</sup>; (3) Davidson 和 Kinglerlee 的模式, 它用最新的实验结果直接给出每种下垫面的年排放估计<sup>[7]</sup>; (4) 欧洲环境保护署的联合 EMEP/CORINAIR 大气排放清单中采用的 Skiba 的模式, 它通过 N 的输入来确定土壤  $\text{NO}$  的排放<sup>[8]</sup>。Simpson 用上述 4 种模式估计了欧洲地区土壤排放的  $\text{NO}$  对总的  $\text{NO}_x$  排放的贡献。不同模式得到的结论不同, 从 < 1% 到约 20%<sup>[9,10]</sup>; Stohl 利用 Williams 的方法对欧洲的土壤  $\text{NO}$  排放做了估计, 并利用这个结果和简单的一维光化学模式对土壤排放  $\text{NO}$  对

\* 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410811)和中国科学院大气物理研究所大气物理与大气化学开放室联合资助

作者简介: 谢 (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

收稿日期: 2004-10-23; 收到修改稿日期: 2005-06-03

光化学过程的影响做了研究。得出的结论是土壤排放NO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<sup>[1]</sup>。

基于土壤氮氧化物排放的重要性和模拟研究方面的一些进展,本文将对中国地区的土壤氮氧化物的排放做出估计,并用先进的三维大气光化学模式Calgrid结合所得的土壤NO排放清单研究其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

本研究主要包括土壤NO排放估计和大气光化学模拟两个部分,采用的模式有中尺度气象模式MM5,土壤NO排放模式和中尺度大气光化学模式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。

气象模式MM5是美国宾州大学与美国国家大气研究中心发展的有限区域中尺度模式。该模式对区域尺度的天气过程有较好的模拟能力,比较适合于为区域大气污染物的输送和沉降研究提供气象场。本文用MM5模拟排放模式和化学模式所需的气象场,水平格距为75 km,模式顶气压为100 hPa;垂直方向分为10层,相应的 $\sigma$ 值为0,0.15,0.3,0.45,0.6,0.75,0.85,0.93,0.97,0.99,1;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。

在土壤排放NO的估计中,本研究利用Williams在大量的实测研究的基础上提出的参数化方法建立了简单的模式。并在此基础上考虑了次网格效应对NO排放的影响,次网格格距为25 km;考虑了24种下垫面,数据来源于美国地理调查(U.S. Geological Survey, USGS)全球资料,空间分辨率为两分。模式采用的排放表达式为:

$$R = A \exp[(0.071 \pm 0.007) \cdot T]$$

$R$ 为NO的排放速率( $\text{N ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ); $A$ 同下垫面类型有关的排放因子( $\text{N ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ); $T$ 为土壤温度( $^{\circ}\text{C}$ )。式中, $A$ 是最重要的因子,直接影响最终的模拟结果。本研究根据Williams的相关研究并参考Stohl的一些修正得到了各种下垫面 $A$ 的值<sup>[1,2]</sup>。其中草地、森林、城市、内陆水域、永久作物等下垫面的值为固定值;而可耕作耕地的 $A$ 值在农业耕作期还与农田的单位面积氮肥使用量有关。Stohl在其研究中定义:耕作季节(5~8月)耕地的 $A$ 值表达式为 $A = 0.05 \cdot F$ ,式中 $F$  = 总的氮肥消耗/总的耕地面

积,是同氮肥施用量有关的量( $\text{N kg hm}^{-2} \text{a}^{-1}$ );对于非耕作期耕地, $A$ 取固定值<sup>[1]</sup>。本研究沿用了这个关系计算耕作期不同省份耕地的 $A$ 值,计算 $F$ 值时采用的各省氮肥使用量和耕地面积数据来自于三农数据网([www.sannong.gov.cn](http://www.sannong.gov.cn))1999年的资料。表达式中的另一个因子 $T$ 在排放过程中也非常关键,可以影响生物反应速率和土壤气体排放传输速率。Williams等<sup>[2]</sup>、Stohl等<sup>[1]</sup>研究者是通过土壤温度和地面气温之间对应关系计算土壤温度,本研究则直接利用MM5气象模式模拟得到土壤温度来消除中间误差。

Calgrid是欧拉型中尺度光化学传输和扩散模式,包含了较为完整的物理和化学过程,如大气输送与扩散、气相化学反应、干沉降过程、地面及高架排放源等。实际应用证明Calgrid模式具有较好的稳定性,并且对于大气光化学过程的模拟有很强的针对性<sup>[11]</sup>。Calgrid采用地形随动坐标,传输和扩散用的是Yamartino提出的方案,干沉降考虑了气体和粒子的沉降,并分别提出了不同的方案,气相化学机制可以选择机制SAPRG-90或碳键机制(Carbon Bond Mechanism IV, CBM-IV),化学积分方案也可以选择混合解法(Hybrid)或者拟稳态近似法(Quasi Steady State Approximation, QSSA)。本文将研究区域分为 $66 \times 56$ 网格,水平网格距75 km;垂直方向分为10层,分别为20 m,80 m,160 m,260 m,410 m,660 m,1200 m,2200 m,3600 m,5000 m;选择的气相化学机制为SAPRG-90,包括54种物质和129个反应式,选择的化学积分方案为QSSA。化学模式所需的2000年中国地区人为源资料来自中国环境科学院,包括面源与高架点源,含NO、NO<sub>2</sub>、CO、HCHO(甲醛)、MEK(酮类)、CCHO(乙醛和高级醛)、ALK1(烷烃)、ALK2(高级烷烃)、ARO1(芳香烃)、ARO2(高级芳香烃)、ETHE(乙烯)、OLE1(高级烯烃)、SO<sub>2</sub>等13种物质。土壤排放NO由上述简单排放模式估计得到,按照Stohl的做法,在将土壤排放氮氧化物输入化学模式时,将N素按90%NO和10%NO<sub>2</sub>的比例划分<sup>[1]</sup>。

模拟选取2000年为研究年份,分为春(3月~5月)、夏(6月~8月)、秋(9月~11月)、冬(12月~2月)四季来研究,每季选取一个代表性的时段,春季为4月16日~4月30日,夏7月16日~7月30日,秋9月16日~9月30日,冬1月16日~1月30日。利用动力学模式获得的气象资料和模拟的土壤NO<sub>x</sub>排放运行Calgrid模式。每段时间的16日~19日为预积分时段,获得的稳定的物种浓度作为初始场输

入模式,模式的边界条件取物种的背景浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 中国地区土壤氮氧化物的排放

利用上述简单的模式估计 2000 年中国地区的土壤 NO 排放,结果显示中国地区土壤 NO 的年排放总量为 225.8 Gg N(表 1)。而 Yienger 和 Levy 在其全球土壤 NO 排放的研究中得出的东亚地区(中国和日本)的 NO 年排放总量为 310 Gg N<sup>[3]</sup>,扣除日本的土壤排放量,本文模拟的结果与他们的研究结果是接近的。将上述模拟与 2000 年中国地区人为 NO<sub>x</sub> 排放量(TRACE-P 期间估计为 3 229 Gg N)<sup>[12]</sup>比较,可得中国地区土壤排放 NO 是人为源的 7%;而在夏季这个比例还会增大到 23.4%(土壤 NO 排放量为 163.5 Gg N)。这两个比值与 Stohl 研究给出的欧洲

地区土壤排放 NO 与人为源比值是接近的(全年 8%、夏季 27%),可见土壤是 NO<sub>x</sub> 重要的排放源。

表 2 给出了主要的下垫面类型的排放量。由表可见不同的下垫面对 NO 的排放有很大影响:耕地下垫面的年排放量占全国总排放量的 76.8%;草地占 12.4%;森林占 4.3%。耕地下垫面的排放比重最大,在夏季该比值甚至高达 80.4%。一般研究认为,森林地区,高大树木的冠层作用对 NO 的排放影响很大,所以排放量较小;耕地排放 NO 很大程度是氮肥转化的作用,所以其排放量很大,是最主要的土壤 NO 排放源。此外,相同下垫面的土壤 NO 排放有明显的季节变化:春季土壤 NO 排放占总排放的 21.2%,夏季 72.4%,秋季 5.2%,冬季 1.2%,春、夏排放量占总排放的绝大多数。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。以上两点结论与国外学者的研究结论也是一致的<sup>[1~3]</sup>。

表 1 2000 年各省土壤排放 NO 总量

Table 1 Estimated soil NO emissions of the provinces of China in 2000 (N, Gg a<sup>-1</sup>)

省份 Province	年排放总量 Annual emission	省份 Province	年排放总量 Annual emission
安徽 Anhui	10.84	吉林 Jilin	10.30
北京 Beijing	2.71	辽宁 Liaoning	6.35
福建 Fujian	3.67	宁夏 Ningxia	0.54
甘肃 Gansu	2.31	青海 Qinghai	2.30
广东 Guangdong	19.70	山东 Shandong	14.72
广西 Guangxi	13.91	上海 Shanghai	1.09
贵州 Guizhou	5.28	山西 Shanxi	4.89
河北 Hebei	8.80	陕西 Shaanxi	3.76
黑龙江 Heilongjiang	4.70	四川 Sichuan	23.04
河南 Henan	16.86	西藏 Tibet	2.49
湖北 Hubei	14.10	天津 Tianjin	0.42
湖南 Hunan	7.64	新疆 Xinjiang	7.37
内蒙古 Inner Mongolia	10.08	云南 Yunnan	2.54
江苏 Jiangsu	14.57	浙江 Zhejiang	2.25
江西 Jiangxi	8.30	合计 Total	225.75

表 2 主要下垫面类型的土壤 NO 排放

Table 2 Soil NO emission by category and season (N, Gg)

下垫面类型 Landuse type	全年排放 Annual emission	春季 Spring	夏季 Summer	秋季 Autumn	冬季 Winter
耕地 Cultivated land	173.4	36.17	131.4	4.53	1.29
森林 Forests	9.64	2.04	6.34	1.01	0.25
草地 Grassland	28.01	6.25	16.67	4.28	0.79
其他 Others	14.66	3.34	9.09	1.92	0.31
合计 Total	225.8	47.80	163.5	11.74	2.64

从 2000 年土壤 NO 排放率来看(图 1), 土壤源单个网格最大值为  $322.4 \text{ g s}^{-1}$ , 比人为源的  $7129 \text{ g s}^{-1}$  要小一个量级; 但是在空间分布上, 土壤源分布比人为源均匀得多, 部分地区甚至超过了人为排放。对照下垫面类型, 可以清楚地看到人为源排放率只在城市等人口聚居的地方大, 在森林、农田等广大区域则非常的小; 而土壤排放率在相同下垫面类型和气候条件下大致相

同, 其中东北平原、华北平原、长江中下游平原、四川盆地、华南等农耕区明显较高。另外, 在土壤 NO 排放最大的季节夏季, 土壤源排放率最高值将达  $991.5 \text{ g s}^{-1}$ , 是年均的 3 倍多, 接近人为面源的年均排放强度。因此区域尺度上土壤排放的 NO 不容忽视, 特别是在夏季, 光化学反应比较容易发生且强烈, 土壤 NO 排放对对流层光化学过程的影响更为强烈。

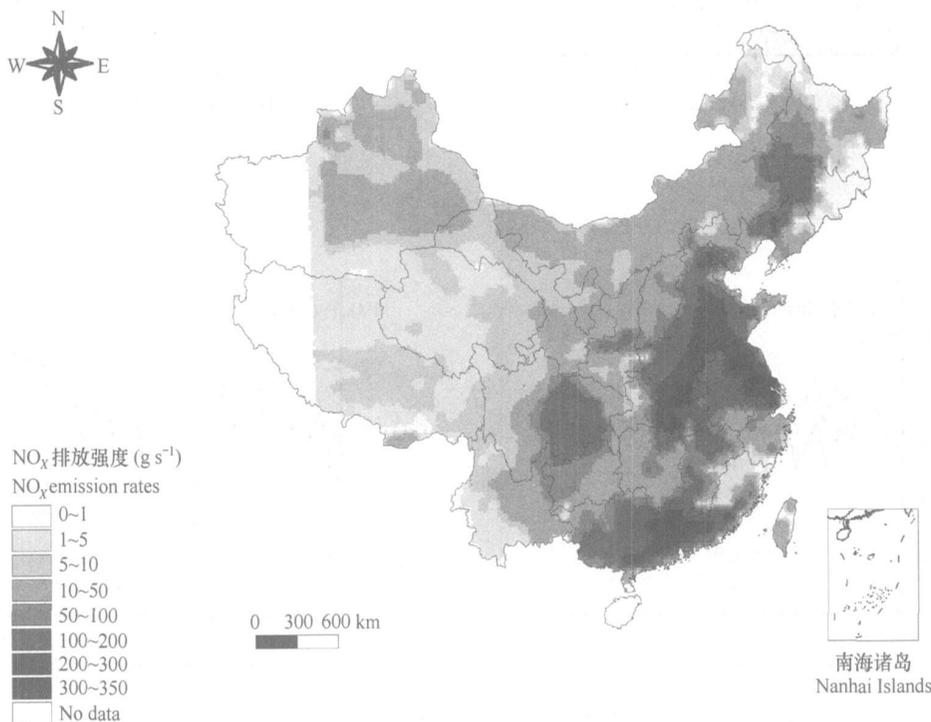


图 1 2000 年土壤 NO 排放强度分布

Fig. 1 Distribution of NO emission rates from soils in China in 2000

## 2.2 土壤排放氮氧化物对光化学影响的模拟研究

### 2.2.1 土壤源对污染物平均浓度的影响

本研究利用 Calgrid 模式进行模拟, 设计了两种方案: (1) 排放源清单中只考虑  $\text{NO}_x$  人为源的排放; (2) 同时考虑  $\text{NO}_x$  的人为源和土壤源排放。以上方案分别对 2000 年 1、4、7、9 月进行模拟, 表示考虑春、夏、秋、冬不同季节条件下的光化学反应。方案 (2) 方案 (1) 即可反映在目前的  $\text{NO}_x$  人为源排放水平上土壤排放 NO 对中国地区光化学的影响。图 2 是两种方案模拟的  $\text{O}_3$  全国平均浓度的逐时变化曲线 ( $\text{NO}_x$ 、 $\text{HNO}_3$  和 PAN 图略)。

从这些图可以看到, 考虑土壤  $\text{NO}_x$  排放之后主要光化学污染物的全国平均浓度都有不同程度的增加:  $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{HNO}_3$  和 PAN 的最大增量分别达到  $2.37 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $26.08 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $9.79 \mu\text{g m}^{-3}$  和  $0.43 \mu\text{g m}^{-3}$ 。 $\text{NO}_x$  浓度平均增加了  $0.45 \mu\text{g m}^{-3}$ , 改变

15.7%;  $\text{O}_3$  浓度平均增加了  $7.76 \mu\text{g m}^{-3}$ , 改变 15.3%;  $\text{HNO}_3$  浓度平均增加了  $2.14 \mu\text{g m}^{-3}$ , 改变 25.5%; PAN 浓度平均增加了  $0.11 \mu\text{g m}^{-3}$ , 改变 6.5%。这个变化是与  $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{HNO}_3$  和 PAN 本身的光化学性质有关的:  $\text{NO}_x$  与 VOC 等物质的相互关系是高度非线性的, 在考虑土壤源排放之后  $\text{NO}_x$  最终浓度增加了, 但这种增加并不是简单的递增关系;  $\text{O}_3$  在区域和洲际尺度上对  $\text{NO}_x$  变化非常敏感<sup>[1]</sup>, 由于中国地区整体  $\text{NO}_x$  平均水平不高, 当  $\text{NO}_x$  浓度增加时  $\text{O}_3$  浓度也增加;  $\text{HNO}_3$  产生的主要途径是 OH 自由基和  $\text{NO}_2$  反应, PAN 是过氧乙酰基和  $\text{NO}_2$  反应的产物, 所以当  $\text{NO}_2$  浓度增加时这两种物质的浓度也有一定程度的增高。

另外,  $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{HNO}_3$  和 PAN 浓度的变化还有明显的季节差异:  $\text{NO}_x$  浓度在春、夏、秋、冬分别平均增加了  $0.17 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $1.44 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $0.20 \mu\text{g m}^{-3}$ 、

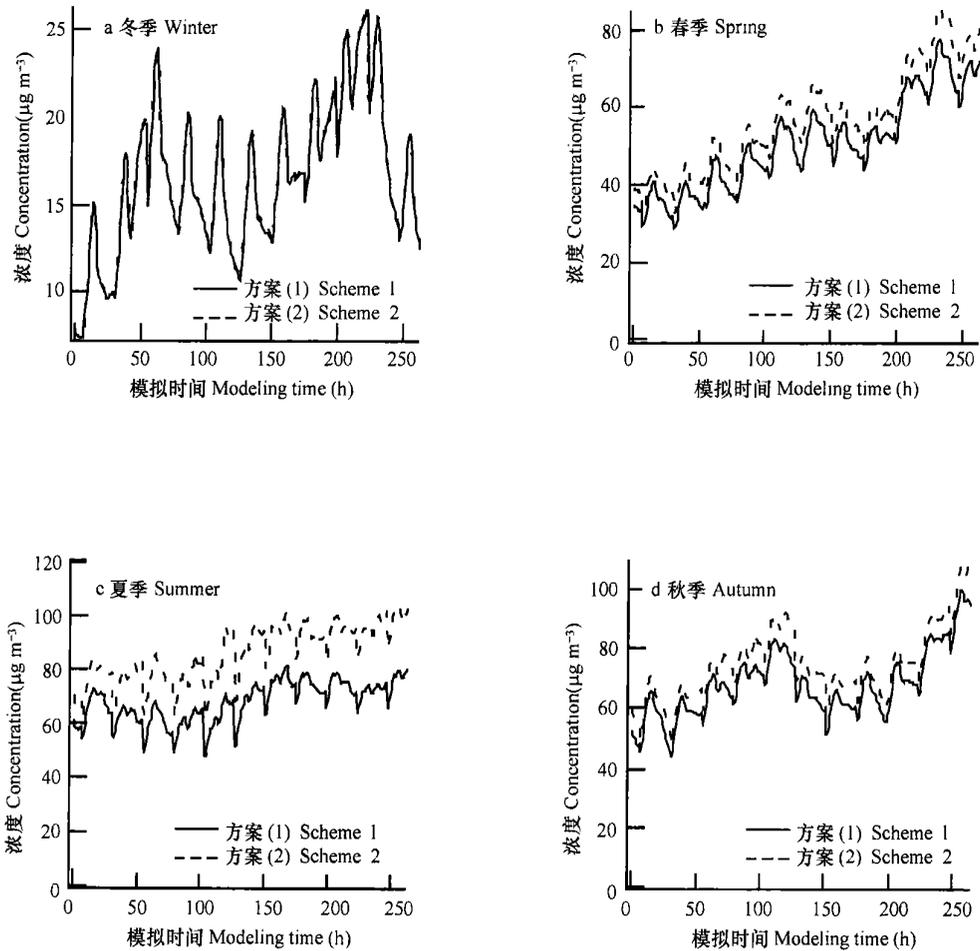


图2 模拟时段  $O_3$  全国平均浓度逐时变化

Fig 2 Hourly variation of countrywide mean ozone concentration during the modeling time

$0.03 \mu\text{g m}^{-3}$ , 比不考虑土壤源改变了 5.5%、76.3%、8.1%、0.5%;  $O_3$  浓度则分别平均增加了  $6.09 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $18.09 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $6.77 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $0.11 \mu\text{g m}^{-3}$ , 增加百分比分别为 12.1%、26.7%、10.0%、0.7%;  $\text{HNO}_3$  浓度分别平均增加了  $0.70 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $6.81 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $1.01 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $0.03 \mu\text{g m}^{-3}$ , 增加百分比分别为 9.0%、79.0%、8.0%、0.6%; PAN 浓度分别平均增加了  $0.11 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $0.22 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $0.11 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $0.0001 \mu\text{g m}^{-3}$ , 增加百分比分别为 4.9%、19.4%、4.9%、0.01%。总之,夏季增加量最大,冬季增加量最小,春季和秋季的改变量值居中。分析气候和排放条件不难发现这种季节差异同土壤排放以及光化学反应的季节差异有关。夏季气温高、辐射强,是最有利于光化学反应发生的季节;冬季气温低、辐射弱, $\text{NO}_x$ 、 $O_3$  等在大气中的寿命变长、光化学反应活性低。另一方面土壤排放的规律与气温、辐射一样,也是夏强冬弱春秋居中。可见,两者共同作用造成

了上述季节差异。

**2.2.2 土壤源对污染物空间分布的影响** 图3反映了土壤  $\text{NO}$  排放对模拟的  $\text{NO}_x$  和  $O_3$  四季平均浓度(对模拟的4个时段取平均)的影响。由图3可知考虑土壤排放  $\text{NO}$  后,全国范围内  $\text{NO}_x$  年平均浓度增加,最大增加量为  $13.68 \mu\text{g m}^{-3}$ 。 $\text{NO}_x$  增加量较大的地区主要分布在华北、东北、江浙、广东等地。这些地区不仅土壤排放  $\text{NO}_x$  量很大,而且还有较大的人为排放,可见  $\text{NO}_x$  浓度变化依赖于局地排放源的状况。造成这种局地性的主要原因是  $\text{NO}_x$  在大气中的寿命较短,流场输送对其作用很小,局地光化学作用是主要的影响因子。 $\text{HNO}_3$  年平均浓度变化类似于  $\text{NO}_x$ ,也是增加的,最大增加量为  $18.29 \mu\text{g m}^{-3}$ 。 $\text{HNO}_3$  浓度增值较大的区域主要在东部以及四川、陕西等拥有大片农田的地区,而西部其他地区增量大多小于  $1.5 \mu\text{g m}^{-3}$ 。另外  $\text{HNO}_3$  浓度变化分布局地性并不明显,这应该是由于  $\text{HNO}_3$  消耗反应

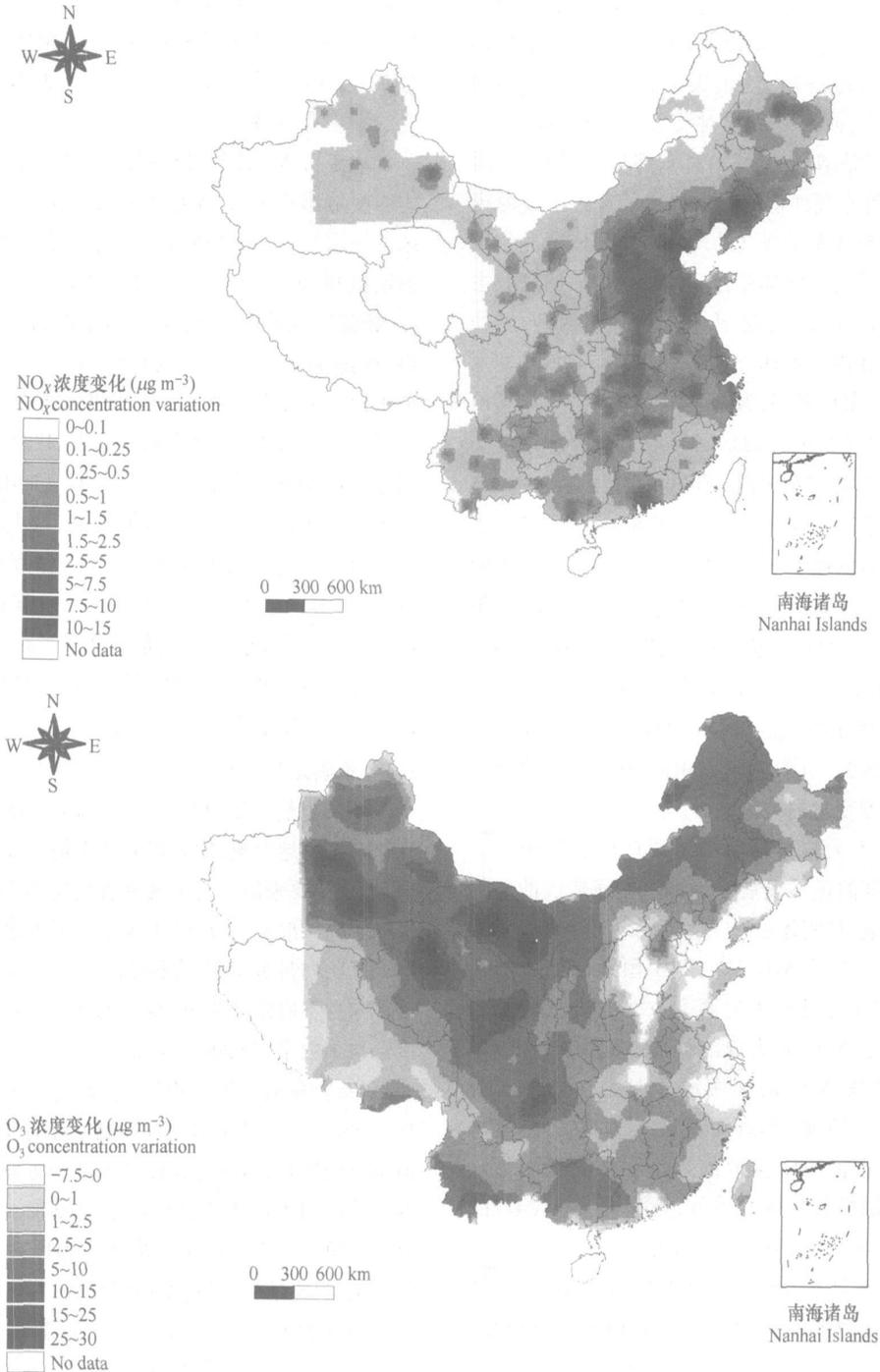


图3 土壤源对主要污染物四季平均浓度的影响

Fig. 3 Impact of soil NO<sub>x</sub> emission on averaged concentrations of the main pollutants of the four seasons

很弱(与 OH 反应及光解)、化学性质较稳定<sup>[13]</sup>, 输送、扩散、沉降对其分布有较大影响。

O<sub>3</sub> 和 PAN 的浓度变化不同于 NO<sub>x</sub> 和 HNO<sub>3</sub>, 存在明显的东西部差异。O<sub>3</sub> 浓度变化在西部地区都是增大, 增幅多在 8~17.5  $\mu\text{g m}^{-3}$  之间, 最大增加量

为 29.57  $\mu\text{g m}^{-3}$ ; 在东部的京津唐、沪宁杭、珠江三角洲以及辽宁等地区是减小, 最大减小量为 7.29  $\mu\text{g m}^{-3}$ , 除此以外的东部地区增幅大多小于 4  $\mu\text{g m}^{-3}$ 。O<sub>3</sub> 是一种强氧化剂, 它与 NO<sub>x</sub> 的生消作用是高度非线性的: 当 NO<sub>x</sub> 浓度增加时, 在 NO<sub>x</sub> 浓度高值区, O<sub>3</sub>

浓度是下降的,在 $\text{NO}_x$ 浓度低值区, $\text{O}_3$ 浓度是增加的。而我国东部是工农业最为集中、经济发展最为迅速的地区,大气污染类型有由煤烟型向光化学污染型过渡的趋势<sup>[14]</sup>;西部发展相对滞后、污染排放较少,污染气体尤其是 $\text{NO}_x$ 浓度相对东部低。因此,中国地区 $\text{NO}_x$ 浓度东高西低的形势造成了考虑土壤源排放后 $\text{O}_3$ 浓度改变东减西增的现象。 $\text{PAN}$ 浓度变化没有 $\text{O}_3$ 那么明显的东西部差异。其浓度增加的区域主要集中在河北、山东、内蒙、吉林、甘肃、陕西、四川等地,增值最大在内蒙吉林一带达 $0.59 \mu\text{g m}^{-3}$ ;浓度减小的区域都分布在东部,为京津唐、沪宁杭、珠江三角洲、山东、山西以及东北的辽宁等地,大致与 $\text{O}_3$ 减小区域吻合,减小最多在山西一带达 $0.27 \mu\text{g m}^{-3}$ 。 $\text{PAN}$ 是光化学烟雾的主要成分之一,其浓度不仅取决于 $\text{NO}_x$ ,而且强烈依赖于大气中的过氧乙酰基。在不同 $\text{NMHC}/\text{NO}_x$ 比值下, $\text{NO}_x$ 化学转化特征和产物有很大区别。 $\text{NMHC}/\text{NO}_x$ 比值高时,光化反应的产物主要是 $\text{PAN}$ ;  $\text{NMHC}/\text{NO}_x$ 比值低时, $\text{PAN}$ 等有机氮较少<sup>[13~15]</sup>。考虑土壤源后 $\text{NMHC}/\text{NO}_x$ 减小, $\text{PAN}$ 的浓度必然发生改变。不同地区 $\text{NMHC}/\text{NO}_x$ 的比值就造成了 $\text{PAN}$ 浓度变化的地区差异。

### 2.2.3 $\text{NO}_x$ 人为源增加后土壤源产生的影响

随着我国经济的迅猛发展,工农业、交通造成的空气污染日益加重,量将不断增高。为了了解 $\text{NO}_x$ 人为源排放增加后土壤 $\text{NO}_x$ 排放对中国地区光化学性质的影响,本研究设计了另两个方案:方案(3)排放源清单只考虑 $\text{NO}_x$ 人为源的排放,但源强加倍;方案(4)同时考虑 $\text{NO}_x$ 的土壤源和源强加倍的人为源。方案(4)一方案(3)即可反映人为 $\text{NO}_x$ 排放增加的情况下土壤 $\text{NO}_x$ 排放的影响。夏季是光化学反应和土壤源排放最强的季节,具有较强的代表性,方案(3)和方案(4)主要讨论夏季的情况。

模拟结果显示 $\text{NO}_x$ 人为源排放增加后土壤 $\text{NO}_x$ 排放还是造成了几种主要污染物浓度地增加: $\text{NO}_x$ 浓度较不考虑土壤源时平均增加了 $1.79 \mu\text{g m}^{-3}$ ,增加45%; $\text{O}_3$ 浓度平均增加了 $9.60 \mu\text{g m}^{-3}$ ,增加12.9%; $\text{HNO}_3$ 浓度平均增加了 $6.27 \mu\text{g m}^{-3}$ ,增加35.4%; $\text{PAN}$ 浓度平均增加了 $0.05 \mu\text{g m}^{-3}$ ,增加4.4%。 $\text{NO}_x$ 、 $\text{HNO}_3$ 浓度在模拟时段均增加,最大增值分别为 $3.87 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $9.88 \mu\text{g m}^{-3}$ 。 $\text{O}_3$ 、 $\text{PAN}$ 模拟的浓度有增有减, $\text{O}_3$ 最大增加量为 $18.39 \mu\text{g m}^{-3}$ 、最大减小量为 $3.66 \mu\text{g m}^{-3}$ , $\text{PAN}$ 这两个量值分别为 $0.19 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $0.19 \mu\text{g m}^{-3}$ 。可见人为源增加后土

壤源对 $\text{O}_3$ 和 $\text{PAN}$ 浓度变化有较大影响。比较2.2.1可见,从全国范围来看,人为源增加后土壤源对 $\text{NO}_x$ 、 $\text{HNO}_3$ 的浓度影响增加了,而对 $\text{O}_3$ 、 $\text{PAN}$ 浓度的影响有所减小。

从土壤 $\text{NO}$ 排放对模拟的主要污染物的四季平均浓度地影响来看, $\text{NO}_x$ 浓度虽然依旧是大部分地区都在增加、土壤源排放大的地区增量,但是增加的量值更高,最大增量达 $18.34 \mu\text{g m}^{-3}$ ;并且在上海、新疆等地出现了值减小的情况,减小量最多达 $13.68 \mu\text{g m}^{-3}$ 。 $\text{O}_3$ 浓度变化仍然是东减西增,但这种东西差异更加的明显:长江中下游及山东地区出现了大片的负值区,最大减小量达 $37.29 \mu\text{g m}^{-3}$ ;西部地区的增量也在 $20 \mu\text{g m}^{-3}$ 左右。 $\text{HNO}_3$ 浓度变化基本与2.2.2一致,但是量值更大,最大增量出现在京津唐地区为 $38.54 \mu\text{g m}^{-3}$ 。 $\text{PAN}$ 浓度减小区域明显加强,最大减小量为 $1.13 \mu\text{g m}^{-3}$ ;其浓度增大区域也有所增强,最大增加值为 $1.46 \mu\text{g m}^{-3}$ 。可见,人为源排放增加后,土壤源显著地影响了 $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{HNO}_3$ 和 $\text{PAN}$ 浓度的空间分布。

### 2.3 不确定性分析

本文虽然定量地给出了土壤 $\text{NO}_x$ 排放对对流层光化学过程地影响,但是研究结果仍然存在一定的不确定性,主要来源于对土壤氮氧化物排放的估计。国外的研究一般认为 $T$ 和 $A$ 因子的不确定性造成了土壤氮氧化物排放的模拟不确定,Williams在其研究中估计这种不确定性为100%~200%<sup>[2]</sup>,Stohl的估计也接近这个数字,为200%~300%<sup>[1]</sup>。综合前人的研究成果,结合模拟的实际情况,本研究认为这种不确定性为200%。为了了解这种不确定性对光化学模式模拟结果的影响,本研究又设计了两个方案:(5)将排放源清单中的土壤源排放值增加到原来3倍;(6)将排放源清单中的土壤源排放值减小到原来1/3,并将其与方案(2)比较(只对夏季进行分析)。

图4给出了不同方案模拟的夏季全国平均浓度。方案(5)与方案(2)比较, $\text{NO}_x$ 、 $\text{HNO}_3$ 夏季全国平均浓度分别平均增大了 $4.43 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $11.05 \mu\text{g m}^{-3}$ ,增加133%和71%;而 $\text{O}_3$ 和 $\text{PAN}$ 浓度分别平均增大 $1.61 \mu\text{g m}^{-3}$ 和平均减小 $2.44 \mu\text{g m}^{-3}$ ,增加1.9%和减少2.0%。方案(6)与方案(2)比较, $\text{NO}_x$ 、 $\text{HNO}_3$ 夏季全国平均浓度分别平均减小了 $0.98 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $4.52 \mu\text{g m}^{-3}$ ,降低29.6%和29.3%; $\text{O}_3$ 和 $\text{PAN}$ 浓度分别平均减小了 $8.66 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $0.10 \mu\text{g m}^{-3}$ ,降低10.1%和8.2%。可见,由于大气化学

的非线性作用,光化学模拟的不确定性小于土壤 $\text{NO}_x$ 排放估计的不确定性。对 $\text{NO}_x$ 、 $\text{HNO}_3$ 而言,光

化学模拟的不确定性为30%~100%;对 $\text{O}_3$ 和PAN,不确定性为2%~10%。

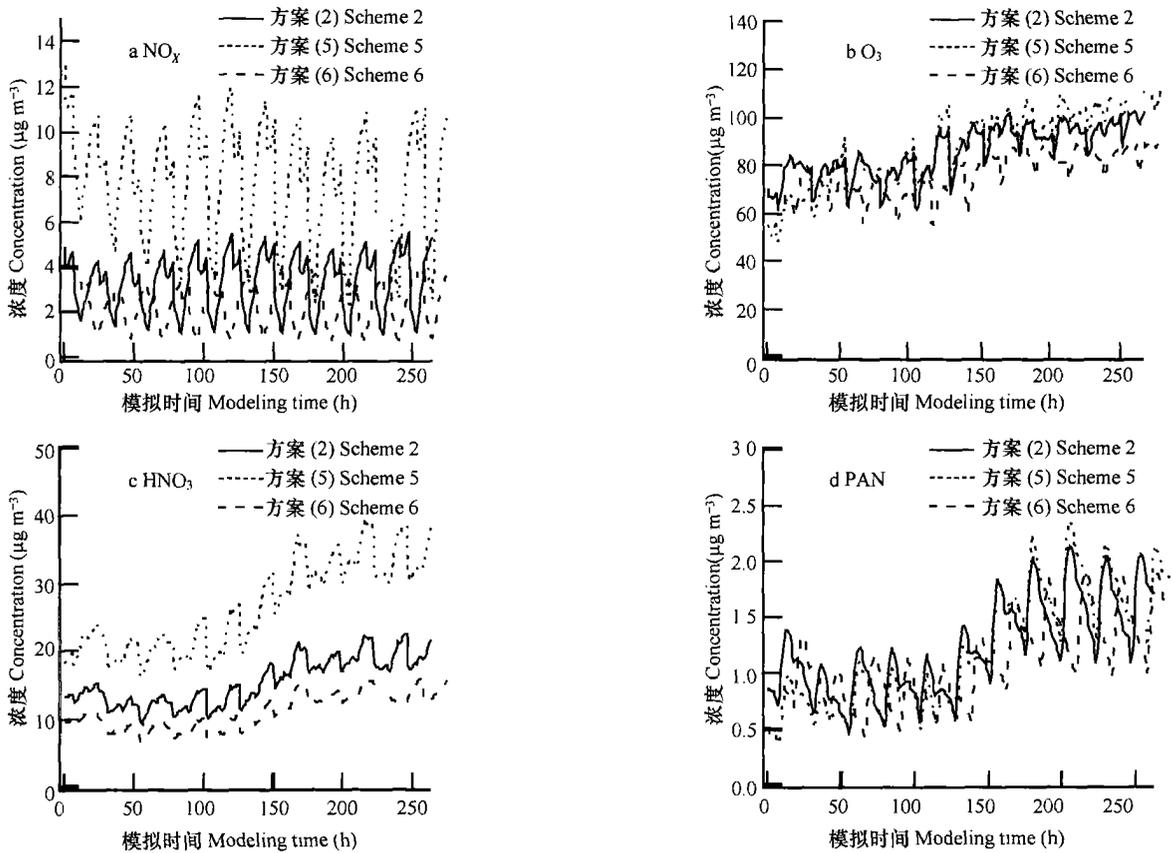


图4 不同方案模拟的主要污染物的夏季全国平均浓度的逐时变化

Fig 4 Hourly variations of countrywide mean concentrations of the main pollutants in summer figured out under different schemes

### 3 结 语

本文利用 Williams 的模型估计中国地区土壤氮氧化物的排放,并运用中尺度气象模式 MM5 以及光化学模式 Calgrid 模拟不同季节和不同排放源情况下土壤排放对中国地区光化学的影响,得到的主要结论有:(1)土壤 $\text{NO}$ 排放是 $\text{NO}_x$ 排放源的重要组成部分。中国地区土壤排放年总量为 225.8 Gg N,是人为源的 7%,这个比例在夏季达到 23.4%。土壤 $\text{NO}_x$ 排放具有明显的空间和季节变化特征:一般农田下垫面排放量最大,森林下垫面排放较小;夏季排放量最大,冬季排放最小。(2)若考虑土壤 $\text{NO}_x$ 排放, $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{HNO}_3$ 和 PAN 的全国平均浓度将增加,分别增大 15.7%、15.3%、25.5%和 6.5%,最大增量分别为 2.37、26.08、9.79和 0.43  $\mu\text{g m}^{-3}$ 。通常夏季增加最大,冬季增加最小。(3)土壤排放 $\text{NO}_x$ 无

论是在人类活动集中的地区还是在人迹罕至的偏远地区对主要光化学污染物浓度都有比较明显的改变,对物种浓度的空间分布有着重要影响。这种影响不仅取决于光化学反应,还与排放源状况、气象条件等因素关系密切。(4)从全国范围来看,在人为 $\text{NO}_x$ 排放增加的情况下,土壤源对 $\text{NO}_x$ 、 $\text{HNO}_3$ 浓度的影响增加,而对 $\text{O}_3$ 、PAN浓度的影响有所减小;但是对不同区域的影响却有显著的加强。

随着我国经济的发展,土壤氮氧化物排放对大气环境质量的影响将不容忽视。但是,在目前的认识水平上,土壤 $\text{NO}$ 排放的模拟还不是很成熟,存在相当的不确定性,这种不确定性对光化学模式模拟有一定的影响。因此,需要加强对土壤 $\text{NO}$ 排放的研究,这包括发展完善的土壤模式来提供更加准确的土壤温度,进行更多的野外试验,确定考虑了土壤特性和下垫面类型的 A 值,建立更为完善的土壤排放模式。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] 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. *Atmospheric Environment*, 1996, 30: 3741~ 3755
- [ 2 ] Williams E J, Guenther A, Fehsenfeld F C. An inventory of nitric oxide emissions from soils in the United States. *J. Geophys. Res.*, 1992, 97(D7): 7 511~ 7 519
- [ 3 ] Yünger J J, Levy H. Empirical model of global soil-biogenic  $\text{NO}_x$  emissions. *J. Geophys. Res.*, 1995, 100(D6): 11 447~ 11 464
- [ 4 ] Li XH, Zhu ZL, Cai G X, *et al.* Nitrification-denitrification loss of added nitrogen in flooded rice rhizosphere. *Pedosphere*, 1994, 4(2): 145~ 152
- [ 5 ] 冉伟, 沈其荣, 郑金伟, 等. 土壤硝化作用过程中亚硝态氮的累积研究. *土壤学报*, 2000, 37(4): 474~ 481. Ran W, Shen Q R, Zheng J W, *et al.* Nitrite accumulation in the process of nitrification in different agriculture soils of China (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2000, 37(4): 474~ 481
- [ 6 ] 王连峰, 蔡祖聪. 水分和温度对旱地红壤硝化活力和反硝化活力的影响. *土壤*, 2004, 36(5): 543~ 546. Wang L F, Cai Z C. Effects of temperature and water regime on nitrification and denitrification activity of upland red soils (In Chinese). *Soils*, 2004, 36(5): 543~ 546
- [ 7 ] Davidson E A, Kinglerlee W. A global inventory of nitric oxide emissions from soils. *Nutr. Cycling Agroecosys.*, 1997, 48: 91~ 104
- [ 8 ] Skiba U, Fowler D, Smith K A. Nitric oxide emissions from agricultural soils in temperate and tropical climates: Sources, controls and mitigation options. *Nutr. Cycling Agroecosys.*, 1997, 48: 139~ 153
- [ 9 ] Simpson D, Guenther A, Hewitt N, *et al.* Biogenic emissions in Europe 1. Estimates and uncertainties. *J. Geophys. Res.*, 1995, 100(D11): 22 875~ 22 890
- [ 10 ] Simpson D, Winiwarter W, Borjesson G, *et al.* Inventory emissions from nature in Europe. *J. Geophys. Res.*, 1999, 104 (D7): 8 113~ 8 152
- [ 11 ] Jiang W, Hedley M, Singleton D. Comparison of the MC2/CALGRID and SAMM/UAM-V photochemical modeling systems in the Lower Fraser Valley, British Columbia. *Atmospheric Environment*, 1998, 32: 2 969~ 2 980
- [ 12 ] Streets D G, Bond T C, Camichael G R, *et al.* An inventory of gaseous and primary aerosol emission in Asia in the year 2000. *J. Geophys. Res.*, 2003, 108(D21): 8 809~ 8 832
- [ 13 ] 朱彬, 孙照渤, 安俊岭. 对流层氮氧化物光化学转化特征研究. *大气科学*, 2002, 26(4): 487~ 495. Zhu B, Sun Z B, An J L. A research of photochemical transformation of  $\text{NO}_x$  in Troposphere (In Chinese). *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 2002, 26(4): 487~ 495
- [ 14 ] 谢, 王体健, 高丽洁, 等. 香港地区一次光化学污染过程的特征分析. *热带气象学报*. 2004, 20(4): 433~ 442. Xie M, Wang T J, Gao L J, *et al.* Study on the characteristics of a photochemical pollution episode in Hong Kong (In Chinese). *J. Tropical Meteorology*, 2004, 20(4): 433~ 442
- [ 15 ] 韩志伟, 张美根, 胡非. 生态NMHC对臭氧和PAN的影响的数值模拟研究. *环境科学学报*, 2002, 22(3): 273~ 278. Han Z W, Zhang M G, Hu F. Numerical model study of the effect of biogenic NMHC on ozone and PAN (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(3): 273~ 278

## MODELING OF $\text{NO}_x$ EMISSIONS FROM SOIL AND THEIR EFFECT ON TROPOSPHERIC PHOTOCHEMISTRY IN CHINA

Xie Min<sup>1,2</sup> Wang Tijian<sup>1</sup> Zhang Meigen<sup>2</sup> Yang Xiuqun<sup>1</sup>

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

(2 State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry,

Institute of Atmospheric Science, Chinese Academy of Science, Beijing 100029, China)

**Abstract** Based on the work of Williams *et al.* in 1992, an inventory of soil  $\text{NO}_x$  emissions for China was developed. With the aid of a mesoscale meteorological model MM5 and a photochemical model Calgrid, effects of these emissions on tropospheric photochemistry in China were investigated. For the year 2000, it was estimated that the annual soil emissions in China amounted to 225.8 Gg N, *i. e.* 7% of the anthropogenic emissions. In summer, this fraction increased up to 23.4%, showing the importance of soil emissions to photochemical reactions. These emissions caused rise in average concentration of  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  and PAN (peroxyacetyl nitrate) and variation of spatial distribution of the pollutants as well. Their maximum increments on average reached 2.37, 26.08, 9.79 and 0.43  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectively, and the rising trend was much higher in summer than in any other seasons. The rise varied with the sources of emission, meteorological conditions and photochemical characteristics. With increasing anthropogenic emissions, the role of  $\text{NO}_x$  emission from the soil will be more significant in tropospheric photochemistry and can not be neglected.

**Key words** Soil emission;  $\text{NO}_x$ ; Photochemical reaction; Numerical simulation