中国地区稻田 CH_4 和生物质燃烧 CO 排放对对流层氧化性的影响

谢 旻,王体健

(南京大学大气科学系 南京 210093)

摘要:利用稻田甲烷排放模型估计中国地区稻田 CH_4 排放,得到排放总量为 9.26 Tg,排放有明显的季节和空间变化。运用中尺度气象模式 MM5 以及光化学模式 CALGRID,研究上述稻田 CH_4 排放以及 Streets 等估计的生物质燃烧 CO 排放对对流层化学的影响。结果表明,这些排放对对流层低层 CH_4、CO、OH、HO_2、O_3 浓度均有影响。稻田 CH_4 排放在主要水稻种植区附近使得 CH_4 浓度明显增加、最大增量达到 66.97 $\mu g \cdot m^{-3}$。由于大气中存在活性更强的 VOC 和 CO,稻田 CH_4 排放对自由基和 O_3 全国平均浓度的影响不大,使 O_3 增加 0.24%、使 HO_2 增加 0.4%、使 OH 减小 0.06%。生物质燃烧 CO 排放使主要排放区附近 CO 浓度增加大于 60 $\mu g \cdot m^{-3}$,使 OH 全国平均浓度减小 2.2%,使 HO_2 和 O_3 浓度分别增加 2.8% 和 0.9%。生物质燃烧 CO 排放对中国地区近地面 O_3 浓度影响强于稻田 CH_4 排放。两者的综合影响使得全国对流层低层 O_3 浓度平均增加 1.2%,局部地区最大增加量达 4.12 $\mu g \cdot m^{-3}$。上述自然源排放的影响有明显的空间变化,与下垫面类型有关;还有强烈的季节变化,通常夏季影响最为显著。

关键词:稻田;CH_4;生物质燃烧;CO;对流层;氧化特性

文章编号:1000-0933(2007)11-4803-12 **中图分类号**:X131.1 **文献标识码**:A

Modeling of CH_4 emission from rice paddies and CO emission from biomass burning and their effects on tropospheric oxidizing capacity in China

XIE Min, WANG Ti-Jian

Department of Atmospheric Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, *China*

***Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27 (11): 4803 ~ 4814.**

Abstract: Based on the work of Huang *et al.* in 1998, an inventory of CH_4 emission from rice paddies for China was developed. For the year 2000, the annual total emission is estimated to be 9.26 Tg, and the inventory shows large seasonal and regional variation. With the aid of the mesoscale meteorological model MM5 and the photochemical model CALGRID, the effects of the forenamed natural CH_4 emission and the CO emission from biomass burning estimated by Streets *et al.* on tropospheric chemistry over China were investigated. The results indicate that the countrywide mean surface concentrations of CH_4, CO, OH, HO_2 and O_3 significantly changed. The CH_4 emission from rice paddies results in a maximum CH_4 increase of 66.97 $\mu g \cdot m^{-3}$ near the paddy soils. But because of VOC and CO in the air, the natural CH_4 emission has little effect on the radicals and O_3. So the countrywide mean surface concentrations of O_3 and HO_2 increase 0.24% and 0.4%, respectively, and OH decreases 0.06%. The CO emission from Biomass burning causes the concentration of CO near the

基金项目:国家重点基础研究发展规划资助项目(2006CB403703,2006CB403706,2005CB422205);国家教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目

收稿日期:2006-08-11;**修订日期**:2007-07-19

作者简介:谢旻(978 ~),男,湖北黄冈人,博士,主要从事大气环境与大气化学研究. E-mail: autumnxie@sina.com

Foundation item: The project was financially supported by National Key Basic Research Support Foundation of China (No. 2006CB403703, 2006CB403706, 2005CB422205); Program for New Century Excellent Talents in University, China

Received date: 2006-08-11; **Accepted date**: 2007-07-19

Biography: XIE Min, Ph. D., mainly engaged in atmospheric environment and atmospheric chemistry. E-mail: autumnxie@sina.com

sources increase more than 60μg·m^{-3}. Owning to its effects, the countrywide mean surface concentrations of OH, HO_2 and O_3 vary −2.2%, 2.8% and 0.9%, respectively. Comparatively speaking, the impact of the CO emission from biomass burning on O_3 formation is greater than the CH_4 emission from rice paddies. Furthermore, the previously mentioned effects are different here and there in correspondence with the distribution of landuse types. They also vary with the seasons, and the variation is much higher in summer than in any other seasons.

Key Words: rice paddy; CH_4; biomass burning; CO; troposphere; oxidizing capacity

CH_4是大气中浓度最高的有机痕量气体,同时也是对流层中浓度最高的化学活性气体。CH_4在大气中易被 OH 自由基氧化,产生一系列有机化合物,影响对流层 OH、CH_2O、CO 和 O_3等的浓度,从而影响许多大气成分的化学转化[1]。同 CH_4一样,CO 与 OH 的反应也是对流层中 OH 自由基重要的汇,影响着对流层 OH、HO_2、O_3等很多物种的浓度[2]。作为大气 O_3的前体物,虽然 CH_4和 CO 的反应活性低于 O_3的另两种重要前体物挥发性有机化合物(Volatile Organic Compound,VOC)和氮氧化物($NO_x = NO + NO_2$)[3],但是由于它们在大气中寿命较长,影响范围更广,因此 CH_4和 CO 在区域和全球尺度光化学反应中有着重要作用,影响着对流层的氧化能力[4]。

大气 CH_4很大一部分来自稻田的厌氧分解。中国是水稻生产大国,水稻种植面积为世界第二(约占世界的 22%)、产量为世界第一(约占 38%),中国的稻田甲烷排放一直是国际社会关注的问题[5~7]。从目前开展的研究来看,稻田是中国地区最主要的 CH_4排放源之一,约占总排放量的 30%[8~9]。对流层中 CO 浓度变化较大,除小部分由 CH_4、VOC 氧化产生外,大部分受自然和人为排放的影响。中国地区生物质燃烧是 CO 的重要来源,特别是在偏远的农村地区,燃烧农作物残留物对 CO 的影响很大,研究表明这部分源约占 CO 总排放的 14%[3],部分地区该比例高达 18%[10]。

鉴于中国地区稻田 CH_4和生物质燃烧 CO 排放的重要性,以及 CH_4和 CO 在对流层化学中的重要作用,本文将利用黄耀等的稻田甲烷排放半经验模型[1]以及 Streets 等[3]估计的生物质燃烧 CO 排放清单,得到中国地区稻田 CH_4和生物质燃烧 CO 排放的时空分布,然后结合三维大气光化学模式 CALGRID,探讨它们对中国地区对流层氧化特性的影响。

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,稻田甲烷排放模式和大气光化学模式 CALGRID。模拟年份为 2000 年,模拟区域为 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 75km;垂直方向分为 10 层,模式顶气压为 100hPa;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 稻田甲烷排放模式

稻田 CH_4排放受多种生物和非生物因素影响,研究者一直力图建立一个能体现实际气候、土壤、田间管理、水稻生长等因素对甲烷排放影响的模式,也得到了一些适用于中国地区的模型。现有的稻田甲烷排放模式主要有:①在丁爱菊、王明星的初级模式基础上建立起来的模式[7,12,13];②Cao 等根据土壤有机质含量以及环境因子对甲烷产生的影响建立的模式[4];③黄耀等建立的半经验模式[1]及其修正模型 CH4MOD[5,16]。

基于黄耀等的半经验模型,本研究建立了稻田甲烷排放模式:

$$E = P \times E_f$$

式中,E 是日甲烷排放量(g·m^{-2}·d^{-1});P($P = 0.27 \times F_{eh} \times (I \times C_R \times + C_{om})$)是甲烷产生率(g·m^{-2}·d^{-1}),其中

F_{eh}是土壤氧化还原电位(Eh)影响项,TI 是土壤温度影响项,C_R是同水稻品种、水稻植株地上生物量、土壤质地(土壤砂粒含量)有关的每日水稻植株新陈代谢产生的甲烷基质($g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$),$C_{om}$是每日外源有机物分解产生的甲烷基质($g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$);$E_f$是排放百分比($E_f = 0.55 \times (1 - W/W_{max})$),其中 W 是水稻植株地表以上的生物量($g \cdot m^{-2}$),W_{max}是水稻成熟期地上部分的生物量($g \cdot m^{-2}$)。

本研究考虑了排放的次网格效应,次网格的水平格距为 25km。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,空间分辨率为两分。计算所需的各省的水稻种植面积、水稻生长周期、稻谷产量、土壤砂粒含量、土壤有机肥施用量等资料来自中国地区 2000 年统计资料①以及相关文献[7,11,15,17]。土壤温度由气象模式 MM5 模拟得到。

1.3　大气光化学模式

CALGRID 是欧拉型中尺度光化学模式,包括大气输送与扩散、干沉降、气相化学反应等较为完整的物理和化学过程[8],大量实际应用表明 CALGRID 模式具有较好的稳定性、对大气光化学过程的模拟有很强的针对性[9~23]。

本文将研究区域分为 66×56 网格,水平网格距 75km;垂直方向分为 10 层,模式顶为 5000m;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,包含 54 个物种和 129 个反应式,涉及 CH_4和 CO 的氧化反应主要有:

$$OH + CO \rightarrow CO_2 + H \quad (1)$$

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M \quad (2)$$

$$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O \quad (3)$$

$$CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M \quad (4)$$

以及上述氧化产物引发的一系列反应;选择的化学积分方案为 QSSA。模式考虑了 NO_x、CO、CH_4、SO_2以及 10 种 VOC 的源排放:人为源排放清单来自中国环境科学院和 Streets 等[5]的资料;稻田 CH_4排放来自 1.2 节排放模式的模拟结果;生物质燃烧 CO 排放来自 Streets 等[5]估计的 2000 年 1°×1°资料。选取 1、4、7、9 月各 15d 进行模拟,分别代表不同季节条件下的情况;其平均代表年均状况。

2　结果与讨论

2.1　中国地区稻田 CH_4和生物质燃烧 CO 排放

利用稻田甲烷排放模式,得到模拟区域 2000 年稻田 CH_4排放为 9.26Tg(1Tg = 10^{12}g),约占中国地区 CH_4总排放量[5]的 25%。表 1 是本文以及近年国内外其他研究者的研究结果,可见本文得到的排放量和王明星等[1]、Streets 等[5]、黄耀等[7]的数据在总量上是一致的;比较各省的排放分量,本研究同他们的研究结果也较为相似,都是四川省的排放量最大,华中、华东、华南地区有较大排放。但黄耀等[6]研究得到的 2000 年中国稻田 CH_4排放量为 6.02Tg,与本研究的结果存在一定差异,这是由于模型的考虑条件以及模型输入参数的资料不同所致。总的来说,本研究估算结果与其它相关研究还是基本一致的。

表 1　中国地区稻田 CH_4年排放量($Tg \cdot a^{-1}$)

Table 1　Estimated annual CH_4 emission from rice paddies of China ($Tg \cdot a^{-1}$)

资料来源 Resources	全国 Whole country	四川省 Sichuan Province
本文	9.26	1.88
[1]	8.17~10.52	1.63~2.10
[5]	9.78	2.28
[6]	6.02	–
[7]	9.66	1.54

图 1(a)是模式得到的中国地区稻田 CH_4排放的空间分布,可见排放主要集中在中国南部地区,其中四川盆地、长江中下游地区以及华南等地排放量较大,网格(625km^2)排放量超过 3000$g \cdot s^{-1}$;而北方的大部分地区排放量均较低(<50$g \cdot s^{-1}$),只在东北、华北的平原地区存在相对较大的排放(>500$g \cdot s^{-1}$)。中国水稻种植的分布趋势是从热带、亚热带向暖温带逐渐减少,从东南向云贵高原逐渐减少,以长江中下游、成都平原、珠江

① www.sannong.gov.cn

三角洲、云贵川丘陵和平原、浙闽海滨最为集中，北方水稻的主要种植区在华北和东北平原[1]，因此本清单很好的对应了中国稻作区的分布情况。将稻田 CH_4 排放与总排放量的空间分布比较，江西、湖南、湖北、浙江、四川、福建、广西、江苏、广东、安徽这些省份的稻田 CH_4 排放占到总排放的 30% 以上，其中江西和湖南该比例超过 50%。可见在中国的主要稻作区，稻田是非常重要的 CH_4 排放源。此外，从排放的季节变化来看，春季排放 2.15Tg、占全年排放的 23.3%，夏季 6.65Tg、占 71.8%，秋季 0.46Tg、占 4.9%，夏季气温高、水稻生长旺盛，有利于 CH_4 的生成和排放。因此，在夏季稻田将是 CH_4 非常重要的源。

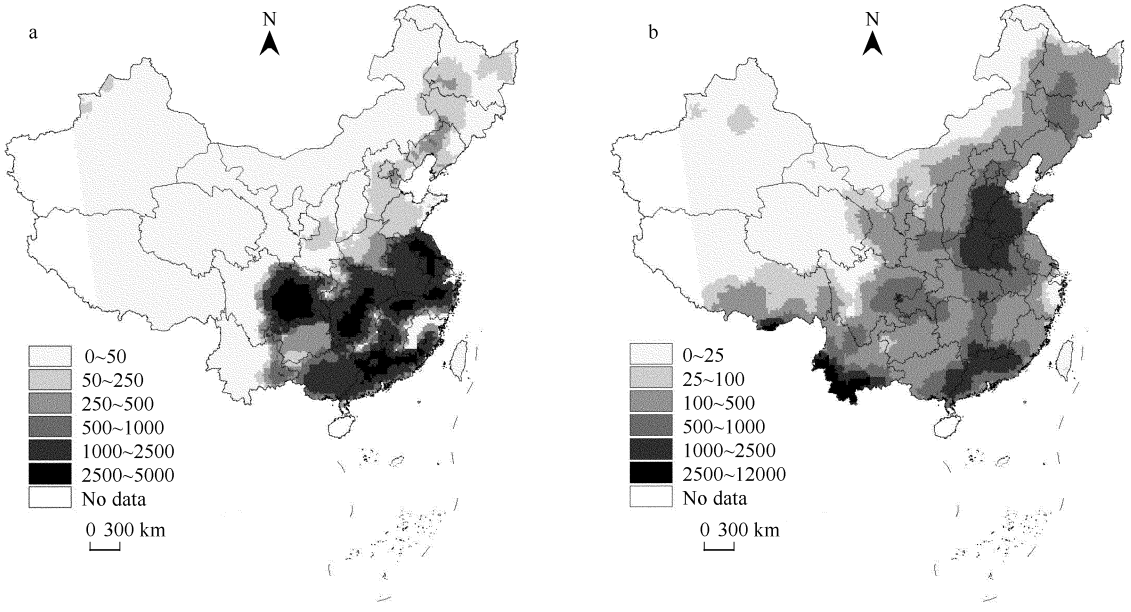

图 1 2000 年中国地区稻田 CH_4 和生物质燃烧 CO 排放年均强度的空间分布（$g \cdot s^{-1}$）

Fig. 1 Distribution of emission rates of CH_4 from rice paddies and CO from biomass burning of China in 2000

(a) 甲烷 methane；(b) 一氧化碳 carbon monoxide

地图取自国家基础地理信息系统（NFGIS）1:400 万数据库；http://nfgis.nsdi.gov.cn/nfgis/chinese/c_xz.htm；下同 the same below

Streets 等[6]估计得到的 2000 年中国地区生物质燃烧 CO 排放为 15.74Tg，占总排放的 13.6%，是中国地区重要的 CO 排放源。图 1 (b) 给出了该排放的空间分布，可见东北平原、华北、华中、四川、广东等地有较大的排放（$>1000 g \cdot s^{-1}$），这些地区对应着农田下垫面，研究表明室外燃烧农作物残留物是中国乡村地区非常普遍的行为[10]，因此农田秸秆燃烧对这些地区生物质燃烧 CO 排放有较大贡献。此外，云南、西藏等地也有较大排放，比较下垫面，林地、草地燃烧应该是这些地区生物质燃烧 CO 排放的主要原因。

2.2 稻田 CH_4 和生物质燃烧 CO 排放对对流层化学的影响

2.2.1 方案设计

为研究稻田 CH_4 和生物质燃烧 CO 排放对对流层中 OH、HO_2 自由基，O_3 及其前体物 CO、CH_4 的浓度的影响，设计了 4 种方案：①仅考虑人为源；②考虑人为源和稻田 CH_4 排放；③考虑人为源和生物质燃烧 CO 排放；④考虑人为源以及稻田 CH_4 和生物质燃烧 CO 排放。方案④反映了中国地区的实际情况；方案②、③、④中物种浓度减方案①的即分别反映了稻田 CH_4 排放、生物质燃烧 CO 排放以及两者综合的影响。上述方案中 CO 和 CH_4 的初始浓度、边界条件均取为较小值，表示仅考虑中国地区局地源的贡献，在讨论甲烷浓度的时候再加上背景浓度 $1150 \mu g \cdot m^{-3}$（约 $1.6 \mu mol/mol$）以考虑更大范围区域源的贡献。

2.2.2 对近地面 CH_4 和 CO 浓度的影响

图 2 (a) 是方案④得到的中国地区近地面 CH_4 年均浓度分布，可见由于 CH_4 在大气中寿命较长，其分布受到了输送、扩散的影响。CH_4 浓度较大的区域在东北平原、华北平原、四川盆地、长江中下游平原以及华南等

地。图 2 (b)给出了稻田 CH_4 排放对 CH_4 浓度的影响(方案② - 方案①),可见水稻种植区附近 CH_4 浓度增加明显(>20μg·m^{-3}),在排放量最大的四川省(约占全国 20%)该影响超过了 60μg·m^{-3},最大为 66.97 μg·m^{-3},比仅考虑人为源增加 77.3%(若考虑背景浓度这种影响为 5.4%)。稻田 CH_4 排放对近地面 CH_4 浓度的影响也有明显的季节变化,春季 CH_4 全国平均浓度净增 17.8%(方案② - 方案①),夏季 94.4%,秋季 10.9%。可见,由于夏季是稻田甲烷排放最主要的季节,因此夏季排放对大气甲烷浓度有决定性影响。

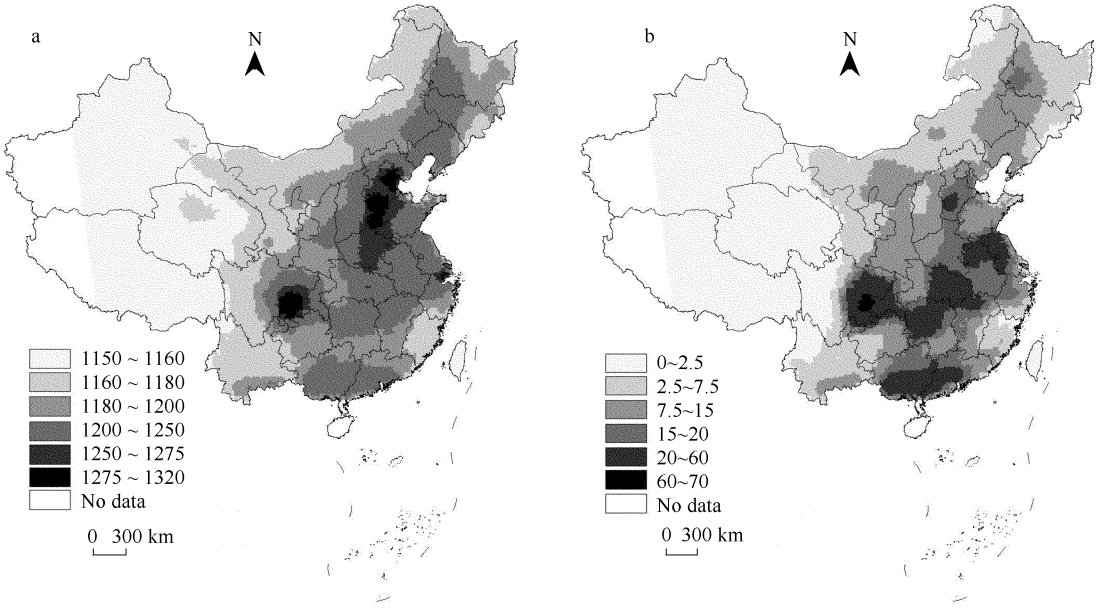

图 2　稻田甲烷排放对 CH_4 年均浓度的影响(μg·m^{-3})

Fig. 2　Impact of CH_4 emission from rice paddies on averaged CH_4 concentration of the four seasons

(a)大气 CH_4 年均浓度 Distribution of averaged CH_4 concentrations of the four seasons; (b)稻田 CH_4 排放的影响 Impact of CH_4 emission from rice paddies

图 3 (a)是方案④得到的中国地区近地面 CO 年均浓度的分布。CO 在大气中的停留时间比 CH_4 短,其分布的局地性强于 CH_4,加之中国地区 CO 主要来源于交通、工业以及居民燃料燃烧等人为源[3],其浓度分布更多的受此类源地影响。但从图 3 (b)(方案③ - 方案①)可见,在华北、四川、广东、云南等生物质燃烧 CO 排放量较大的地区,近地面 CO 年均浓度还是明显受到生物质燃烧的影响(增量大于 60μg·m^{-3});在云南西南部,这种影响甚至高达 307.14μg·m^{-3}(增加 16.9%)。因此,生物质燃烧 CO 排放对流层低层的 CO 浓度分布有重要影响。由于冬季气温低辐射弱,OH 对 CO 化学清除过程比其它季节弱,因此冬季生物质燃烧 CO 排放对 CO 的影响相对显著一些。

2.2.3　对近地面 OH 和 HO_2 自由基的影响

CO 是对流层 OH 自由基最重要的汇,主要通过反应(式 1)同 OH 反应,研究指出约有 60% OH 因此而消耗[4]。图 4 (a)是模拟区域所有格点近地面年均 OH 浓度变化与 CO 浓度变化的关系(方案③ - 方案①),可以看到生物质燃烧 CO 排放造成的 CO 浓度增加使得 OH 浓度降低,全国平均减少 2.2%。图 4 (b)给出了这种影响的空间分布,可见减小较多的区域都在生物质燃烧 CO 排放较大的地区,如东北、广东、广西、云南、西藏、四川、新疆等地,减小量都超过 5×10^{-6}μg·m^{-3},其中在云南西南部,减小量达到 3.91×10^{-5}μg·m^{-3}(减少 50.5%)。CO 对 OH 自由基的影响也有明显的季节变化,由于气温高辐射强有利于 OH 与 CO 化学反应的发生,因此夏季生物质燃烧 CO 排放对 OH 自由基有非常强的消耗作用,全国大部分地区浓度减小量都超过 1.0×10^{-6}μg·m^{-3},改变最大的区域在西藏南部为 -7.62×10^{-5}μg·m^{-3}(减少 55.5%);而冬季大部分地区减小量都不超过 0.1×10^{-6}μg·m^{-3}。

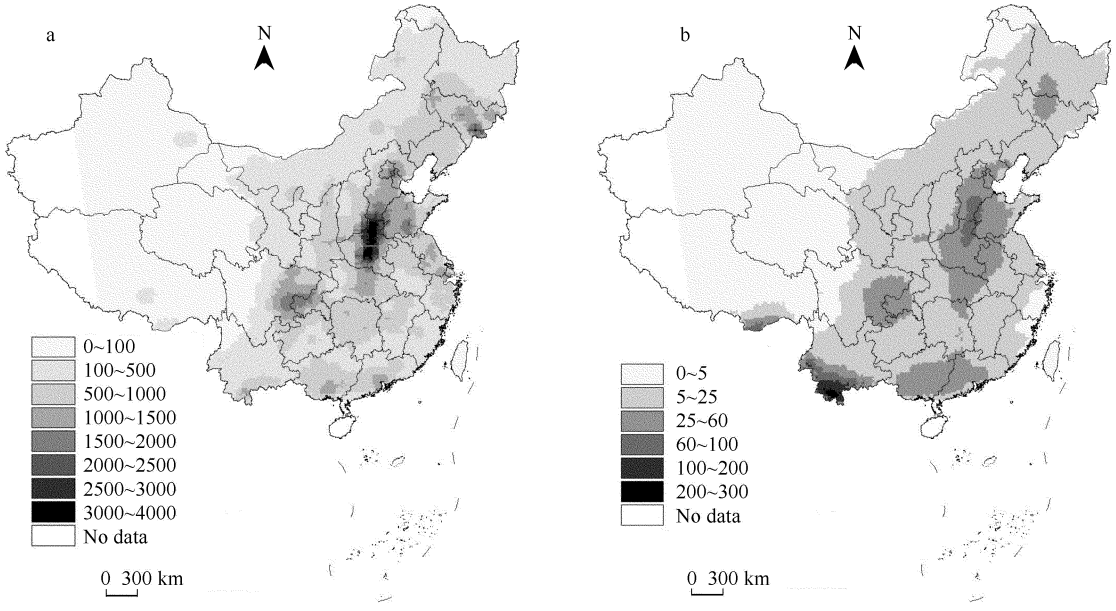

图 3 生物质燃烧 CO 排放对 CO 年均浓度的影响（μg·m^{-3}）

Fig. 3 Impact of CO emission from biomass burning on averaged CO concentration of the four seasons

(a) 大气 CO 年均浓度 Distribution of averaged CH_4 concentrations of the four seasons；**(b) 生物质燃烧 CO 排放的影响** Impact of CO emission from biomass burning

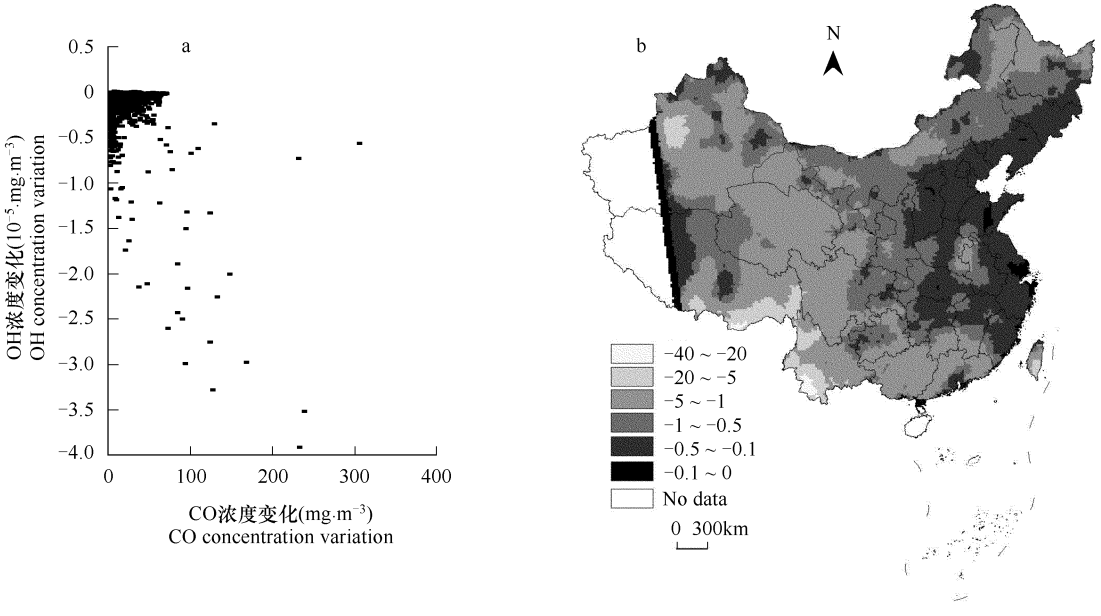

图 4 生物质燃烧 CO 排放对 OH 自由基的影响

Fig. 4 Impact of CO emission from biomass burning on hydroxyl radical

(a) OH 浓度变化与 CO 浓度变化关系 Relationship between the concentration variations of OH and CO；**(b) OH 浓度变化的空间分布（10^{-6} μg·m^{-3}）** Distribution of the concentration variations of OH

稻田 CH_4 排放引起的近地面 OH 自由基年均浓度的（方案② − 方案①）变化是有增有减的，这种增减同对流层大气 CH_4 的氧化过程有关。单从反应（式 3）来看 CH_4 增加会使更多 OH 自由基消耗，但是在随后一系列有 NO_x 参与的综合反应中，CH_4 氧化产物进一步氧化会产生更多的 HO_2 自由基，并随之产生更多的 OH 自由基[15]：

$$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2 \quad (5)$$

$$CH_3O + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2 \quad (6)$$

$$CH_2O + h\upsilon \rightarrow H + CHO \quad (7)$$

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M \quad (8)$$

$$CHO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO \quad (9)$$

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2 \quad (10)$$

由于反应(式 9)生成的 OH 还可与大气中 CH_4 继续反应,因此反应(式 2)~(式 9)是一个不断循环的链式反应,反应对 OH 自由基的影响同参与反应的物种浓度有关。近来一些模式计算表明[1~2],上述反应的最终效果受大气中 NO_x 浓度的影响较大:在 NO_x 浓度较高时增加 CH_4 浓度后,反应(式 2)~(式 9)一定程度上会增加 OH 自由基,而较低时则减少。从本研究 OH 浓度变化与 NO 浓度的关系(图 5(a))也可以得到类似结论。分析反应(式 2)~(式 9)不难发现:当 NO 浓度相对大时,将有更多的 NO 通过(式 9)产生 OH 自由基,于是反应(式 2)~(式 9)主要表现为(式 9)的增加作用;而当 NO 浓度相对较小时,将有更多的 CH_4 通过(式 3)消耗 OH 自由基,同时由于 CH_3O_2 也相对较多、更多 NO 将通过(式 5)反应,(式 9)产生 OH 作用就相对降低了,因此考虑稻田 CH_4 排放所引起的大气 OH 浓度变化主要表现为反应(式 3)的消耗作用。图 5(b)给出了上述稻田 CH_4 排放影响的空间分布,可见考虑稻田 CH_4 排放后中国西部大部分地区 OH 自由基浓度是减小的,在广西、四川、重庆、新疆、内蒙古等地减小量超过 0.5×10^{-6} μg·m^{-3},最大减小量为 0.91×10^{-6} μg·m^{-3}(减小 0.6%);但是在华北、华东、华中、广东等东部地区,OH 自由基浓度却在增加,最大增加量达 0.49×10^{-6} μg·m^{-3}(增高 0.4%)。从上面分析可知这种影响的空间分布同各地局地稻田 CH_4 排放量、大气 NO 浓度有关。由于夏季是稻田 CH_4 排放量最大的季节,并且夏季气象条件十分有利于上述(式 2)~(式 9)反应的发生,因此稻田 CH_4 排放对近地面 OH 自由基的影响在夏季相对明显:最大减小量在新疆,为 3.64×10^{-6} μg·m^{-3}(减小 1.0%);最大增加量在华中地区,为 1.97×10^{-6} μg·m^{-3}(增加 0.8%)。

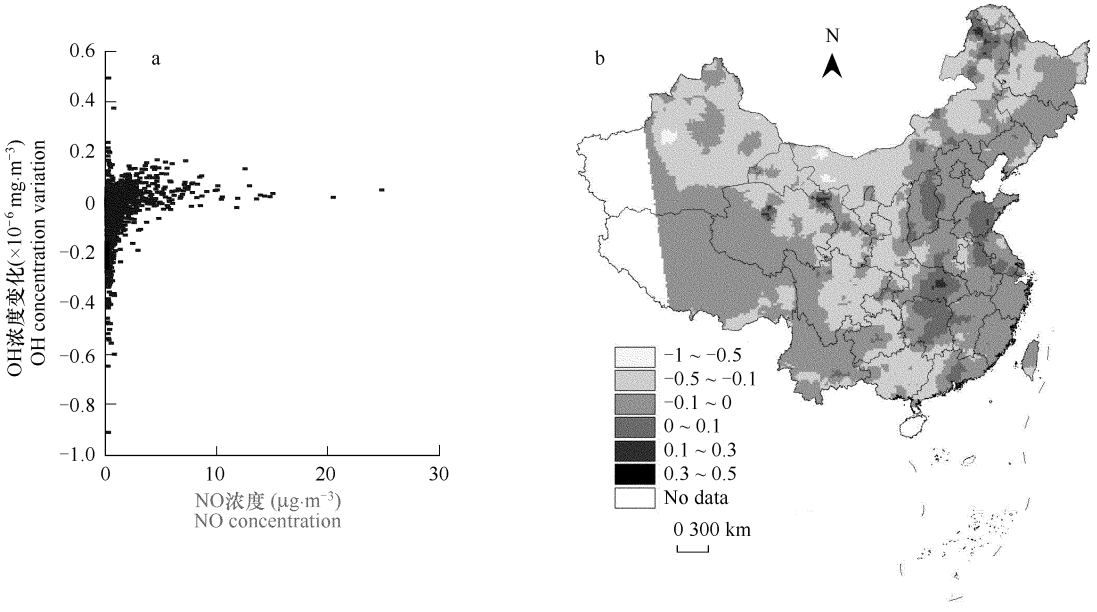

图 5　稻田 CH_4 排放对 OH 自由基的影响

Fig. 5　Impact of CH_4 emission from rice paddies on hydroxyl radical

(a) OH 浓度变化与 NO 浓度关系 Relationship between the concentration variations of OH and the concentrations of NO; (b) OH 浓度变化的空间分布(10^{-6} μg·m^{-3}) Distribution of the concentration variations of OH

对于稻田 CH_4 和生物质燃烧 CO 排放的综合影响（方案④－方案①，图略），两者共同作用使得中国大部分地区近地面 OH 自由基浓度减小，减小最大的区域在云南西南部，主要受到生物质燃烧的影响，最大减小量达 $39.15\times10^{-6}\mu g\cdot m^{-3}$；而在东北、华北、华东、华中、广东等地，OH 自由基浓度却有增加、增加量超过 $0.1\times10^{-6}\mu g\cdot m^{-3}$，主要受到稻田 CH_4 排放影响。由于 CO 与 OH 反应的反应速率常数远大于 CH_4[8]，因此生物质燃烧 CO 排放引起的 OH 浓度变化明显要大。

对流层大气中的 CH_4 和 CO 除了影响 OH 自由基以外，还在反应的同时生成 HO_2 自由基（式 1）～（式 8））。图 6 给出了稻田 CH_4 和生物质燃烧 CO 排放对近地面 HO_2 年均浓度的影响。从模拟区域各格点 HO_2 浓度变化与 CH_4 浓度变化的关系（图 6（a））来看，稻田 CH_4 排放使 HO_2 自由基浓度增高，全国平均增加了 0.4%；图 6（b）给出了上述影响的空间分布，可见在华北、四川、广东、长江中下游地区等排放较强的区域，增大量都超过 $4\times10^{-5}\mu g\cdot m^{-3}$，其中四川增大量最大，达到 $7.18\times10^{-5}\mu g\cdot m^{-3}$（增加 0.7%）。由于我国大部分地区夏

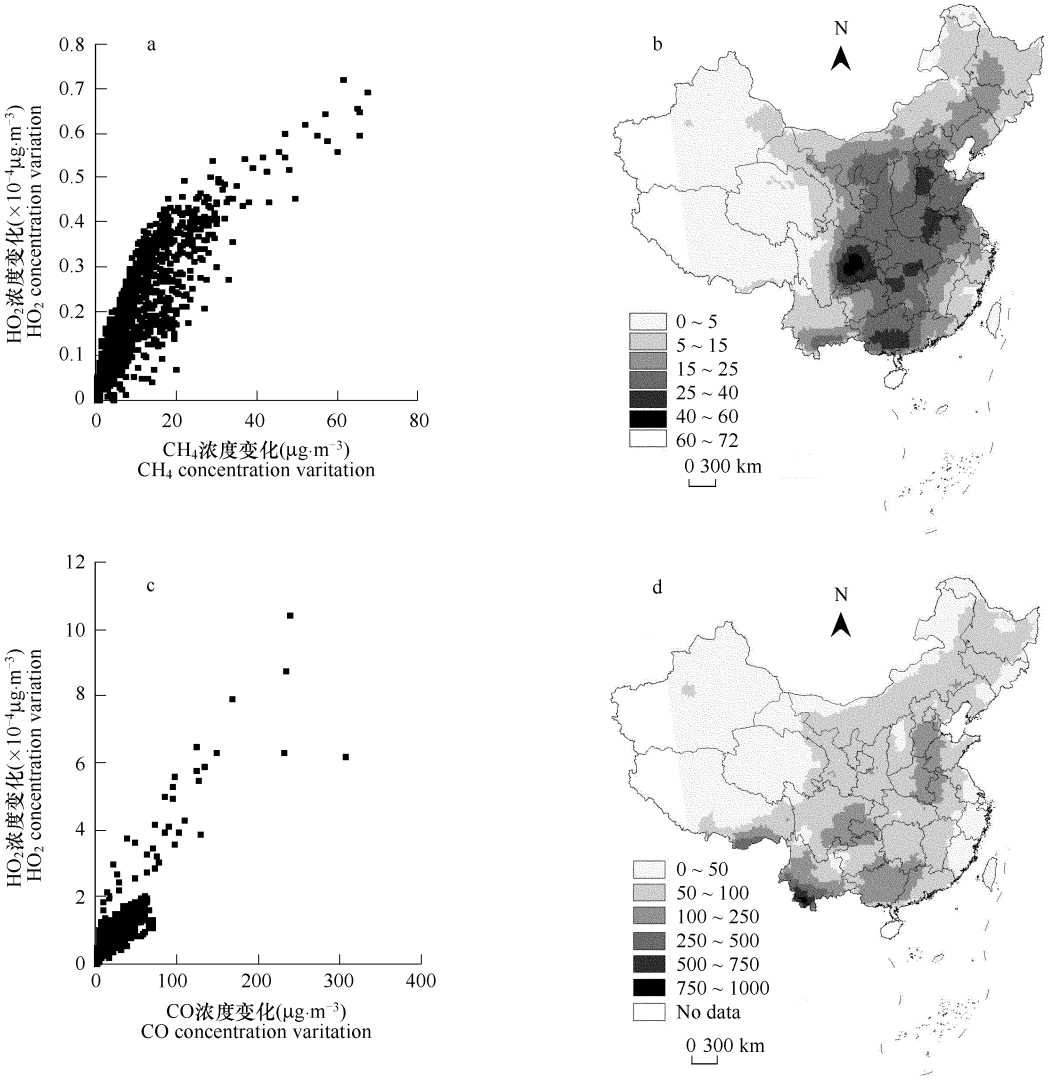

图 6 稻田 CH_4 和生物质燃烧 CO 排放对 HO_2 自由基的影响

Fig. 6 Impact of CH_4 emission from rice paddies and CO emission from biomass burning on HO_2

(a) HO_2 浓度变化与 CH_4 浓度变化关系 Relationship between the concentration variations of HO_2 and CH_4；(b) 稻田 CH_4 排放的影响（$10^{-6}\mu g\cdot m^{-3}$）Impact of CH_4 emission from rice paddies；(c) HO_2 浓度变化与 CO 浓度变化关系 Relationship between the concentration variations of HO_2 and CO；(d) 生物质燃烧 CO 排放的影响（$10^{-6}\mu g\cdot m^{-3}$）Impact of CO emission from biomass burning

季气温高辐射强、有利于光化学反应的发生,加之较大的排放,稻田 CH_4 排放对 HO_2 自由基的影响相对明显,在排放量较大的四川,增大量达到 $2.44\times10^{-4}\mu g\cdot m^{-3}$ (增加 1.3%)。图 6 (c)、(d) 是生物质燃烧 CO 排放对近地面 HO_2 年均浓度的影响 (方案③ - 方案①),可见排放也使 HO_2 自由基浓度增高 (图 6 (c)),全国平均增加了 2.8% (增加较大的区域是生物质燃烧 CO 排放量较大的华北、四川、广东、云南、西藏等地 (图 6 (d)),增大量都超过 $1.75\times10^{-4}\mu g\cdot m^{-3}$,其中云南西南部的增大量达到 $1.04\times10^{-3}\mu g\cdot m^{-3}$ (增加 19.1%)。同样,夏季生物质燃烧 CO 排放对 HO_2 自由基浓度的影响更为显著。由于两种源的影响都使 HO_2 自由基浓度增加,因此同时考虑两种源,中国地区近地面 HO_2 自由基明显增加,其中华北、四川、广东部分地区增量大于 $2.5\times10^{-4}\mu g\cdot m^{-3}$,云南西南部增量大于 $7.5\times10^{-4}\mu g\cdot m^{-3}$。对比生物质燃烧 CO 和稻田 CH_4 排放对 HO_2 的影响不难看到,由于 CO 在大气中活性更强,因此前者的影响更为显著。

综上所述,对流层大气中的 CH_4 和 CO 一定程度上影响着奇氢 (OH 和 HO_2) 的浓度,奇氢尤其是 OH 自由基的光化学控制了众多微量气体的氧化和清除,它们在对流层气相化学中起着非常关键的作用[5]。中国地区稻田 CH_4 和生物质燃烧 CO 排放影响了对流层大气中 CH_4 和 CO 的浓度,进而改变了奇氢的分布,从而对对流层的氧化能力产生重要影响。由于夏季排放量较大,气象条件有利于化学反应的发生,上述影响在夏季相对明显。

2.2.4　对近地面 O_3 浓度的影响

$$NO_2 + h\upsilon \rightarrow O + NO \tag{0}$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \tag{1}$$

是主要的 O_3 生成过程,但由于反应

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \tag{2}$$

上述循环并不产生 O_3。由于大气中存在着由 VOC、CH_4 和 CO 氧化而产生的过氧自由基,它们会与 NO 反应,从而使整个反应向有利于 O_3 生成的方向进行,因此稻田 CH_4 和生物质燃烧 CO 排放对 O_3 浓度有影响。

图 7 是稻田 CH_4 排放对近地面 O_3 年均浓度的影响 (方案② - 方案①)。从模拟区域 O_3 浓度变化与 CH_4 浓

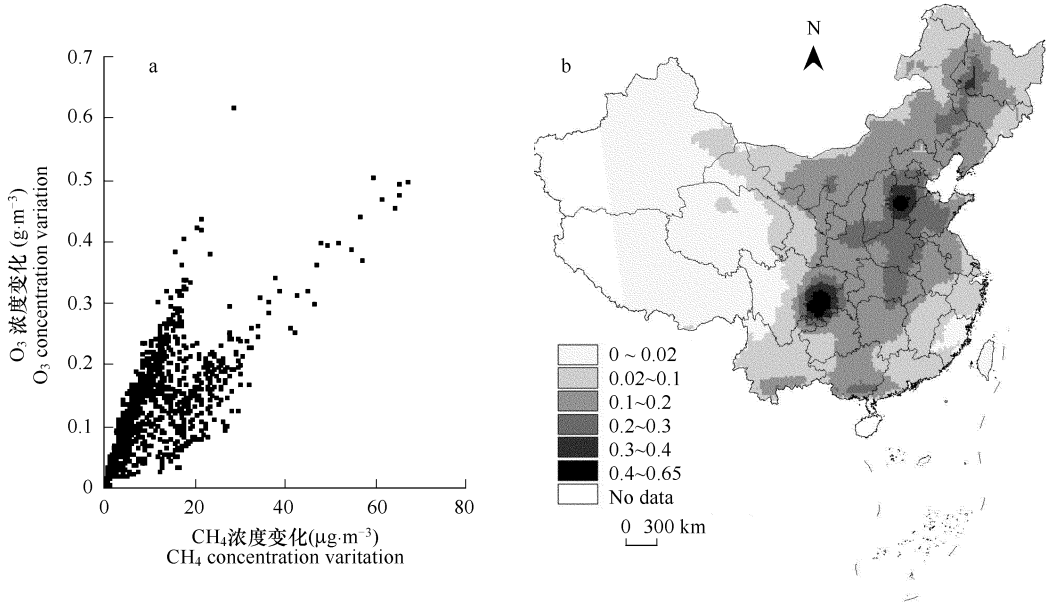

图 7　稻田 CH_4 排放对 O_3 浓度的影响

Fig. 7　Impact of CH_4 emission from rice paddies on averaged O_3 concentration of the four seasons

(a) O_3 浓度变化与 CH_4 浓度变化关系 Relationship between the concentration variations of O_3 and CH_4; (b) O_3 浓度变化的空间分布 ($\mu g\cdot m^{-3}$) Distribution of the concentration variations of O_3

度变化的关系 图7 (a)) 来看,O_3浓度随 CH_4浓度的增加而加大,全国平均增加了 0.24%。CH_4是 O_3的前体物之一,考虑稻田 CH_4排放后大气中 CH_3O_2和 HO_2自由基增多了,因此有更多的 NO 转化为 NO_2、使得更多的 O_3生成。图7 (b) 给出了这种影响的空间分布,可见增量较大的地区在四川和河北,增量大于 0.4μg·m^{-3},最大增量为 0.64μg·m^{-3} (增加 0.4%)。稻田 CH_4排放对 O_3年均浓度的影响还有明显的季节变化。春秋两季 O_3浓度的增加不大,增量基本小于 0.25μg·m^{-3},春季增大区主要集中在我国南部,秋季主要集中在东部和南部。夏季是影响最为显著的季节,在主要的稻作区,稻田 CH_4排放引起的 O_3的增大量都超过 1 μg·m^{-3},其中华北最大增量达到 2.31μg·m^{-3} (增加 0.6%)。

图8 是生物质燃烧 CO 排放对中国地区近地面 O_3年均浓度的影响 (方案③ - 方案①)。与稻田 CH_4排放影响类似,由于考虑更多的 CO,增大了大气中的 HO_2自由基,因此 O_3浓度随生物质燃烧 CO 排放的增加而加大 (图8 (a)),全国平均增高了 0.9%。从这种影响的空间分布来看 (图8 (b)),影响较大的区域对应了排放量大的地区,其中云南西南部增量最大,达 3.94μg·m^{-3} (增加 6.1%)。从两者的综合影响来看 (方案④ - 方案①),两种源使得全国 O_3浓度平均增加 1.2%。增加较大的区域有华北、四川、云南等地 (>1.8 μg·m^{-3}),其中云南西南部增量最大达 4.12μg·m^{-3} (增加 6.3%)。由于 CO 在大气中的活性强于 CH_4,生物质燃烧 CO 排放对 O_3浓度的影响强于稻田 CH_4排放。此外,两者的综合影响也有明显季节变化,受排放量大、气温高、辐射强的影响,全国夏季 O_3浓度平均增加了 1.4%。

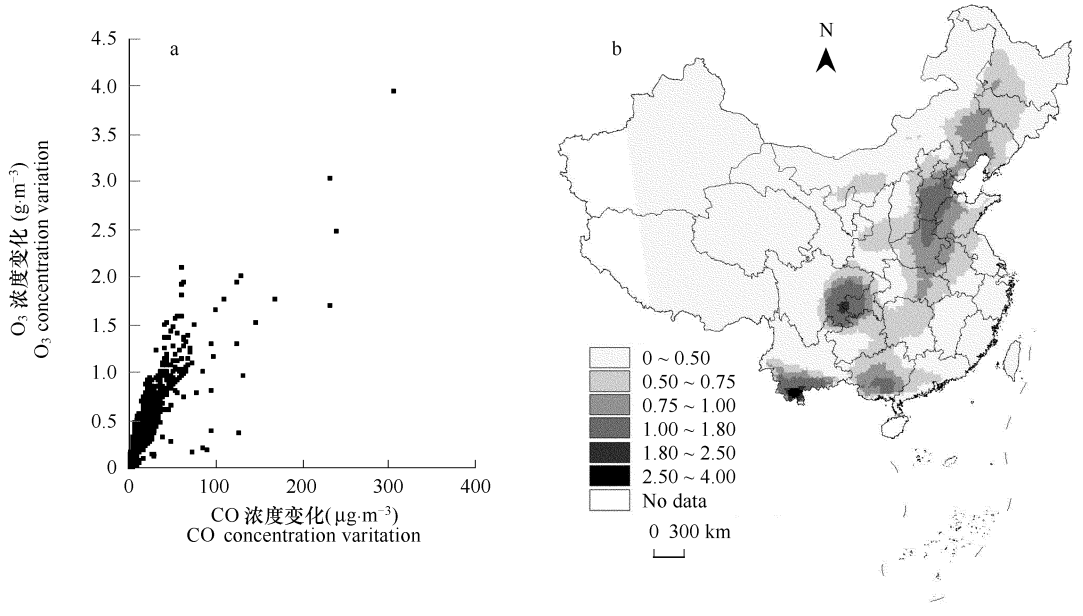

图8 生物质燃烧 CO 排放对 O_3浓度的影响

Fig. 8 Impact of CO emission from biomass burning on averaged O_3 concentration of the four seasons

(a) O_3浓度变化与 CO 浓度变化关系 Relationship between the concentration variations of O_3 and CO; (b) O_3浓度变化的空间分布 (μg·m^{-3}) Distribution of the concentration variations of O_3

由以上分析可见,在中国对流层低层,更多的 CH_4和 CO 同 OH 反应生成的过氧自由基将氧化更多的 NO 为 NO_2、促使更多 O_3产生。但由于 VOC 也存在这一过程,因此 CH_4和 CO 对 O_3浓度改变并不大。但是在稻田 CH_4和生物质燃烧 CO 排放较大的区域,尤其在排放、光化学反应强烈的夏季,它们对 O_3浓度的贡献相对较大。

3 结论

(1) 利用排放模型获得中国地区满足区域光化学模拟要求的高时空分辨率的稻田甲烷排放清单。结果显示中国地区稻田甲烷排放总量为 9.26Tg,约占甲烷总排放的 25%。排放主要集中在中国南方,四川省排放

量最大、约占总量 20%;排放还有明显季节差异,夏季最大、占全年的 71.8%。

(2)稻田甲烷排放明显影响中国地区近地面 CH_4 浓度,在主要水稻种植区附近 CH_4 浓度增加变化明显大于其它区域,最大增量为 66.97μg·m^{-3},比仅考虑人为源增加 77.3%(若考虑背景浓度这种影响为 5.4%);这种影响存在季节差异,夏季影响更为显著。生物质燃烧 CO 排放明显影响中国地区近地面 CO 浓度,在主要排放区附近 CO 浓度增加大于 60μg·m^{-3};在云南西南部,这种影响高达 307.14μg·m^{-3},增加 16.9%。

(3)稻田 CH_4 和生物质燃烧 CO 排放对奇氢自由基的影响都有明显的地域和时间变化。生物质燃烧 CO 排放使中国地区近地面 OH 浓度平均减小 2.2%,HO_2 浓度平均增加 2.8%。稻田 CH_4 排放使得 HO_2 浓度平均增加 0.4%,但是对 OH 自由基浓度的影响却有增有减,增加的区域主要在东北、华北、华东、华中、四川、广东等地;这种影响同各地排放量、大气 NO 浓度有关。由于 CO 在空气中的化学活性强于 CH_4,因此生物质燃烧 CO 排放对自由基的影响明显强于稻田 CH_4 排放。

(4)稻田 CH_4 和生物质燃烧 CO 排放使中国地区近地面 O_3 浓度分别增加 0.24% 和 0.9%,后者的影响强于前者,影响区域各不相同。两者的综合影响使得全国 O_3 浓度平均增加了 1.2%,局部地区最大增加量达 4.12μg·m^{-3}。上述影响也有明显的季节差异,综合影响使夏季全国 O_3 浓度平均上升 1.4%。在稻田 CH_4 和生物质燃烧 CO 排放较大的区域,尤其在夏季,它们对 O_3 浓度的贡献相对较大。

References:

[1] Wuebbles D J, Hayhoe K. Atmospheric methane and global change. Earth-Science Review, 2002, 57: 177-210.

[2] Wang C, Prinn R G. Impact of emissions, chemistry and climate on atmospheric carbon monoxide: 100 year predictions from a global chemistry-climate model. Chemosphere: Global Change Science, 1999, 1: 73-81.

[3] Zhu B, Li Z H, Xiao H, *et al*. Simulation research of photochemical ozone creation potential of NMHC. Journal of Nanjing Institute of Meteorology, 2000, 23(6): 338-345.

[4] Abdul-Wahab S A, Bakheit C S, Al-Alawi S M. Principal component and multiple regression analysis in modeling of ground-level ozone and factors affecting its concentrations. Environmental Modeling and Software, 2005, 20, 1263-1271.

[5] Intergovernmental panel on climate change. Climate Change 2001: The Scientific Basis. http://www.ipcc.ch/.

[6] Li J, Wang M X, Zheng X H, *et al*. Advances in mechanisms research of methane emission from the rice ecosystem. China Basic Sciences, 2000, 7: 19-23.

[7] Wang M X ed. Methane emission from Chinese rice paddies. Beijing: Science Press, 2001.

[8] Streets D G, Bond T C, Carmichael G R, *et al*. An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. Journal of Geophysical Research, 2003, 108(D21): 8809-8832.

[9] Zhang R J, Wang M X, Li J, *et al*. The present status of the emission methane in China. Climatic and Environmental Research, 1999, 4(2): 194-202.

[0] Guo H, Wang T, Simpson I J, *et al*. Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China. Atmospheric Environment, 2004, 38: 4551-4560.

[1] Huang Y, Sass R L, Fisher F M. A semi-empirical model of methane emission from flooded rice paddy soils. Global Change Biology, 1998, 3: 247-268.

[2] Ding A J, Wang M X. A preliminary model for methane emission from rice fields. Scientia Atmospherica Sinica, 1995, 19(6): 733-740.

[3] Ding A J, Wang M X. Model for methane emission from rice fields and its application in Southern China. Advances in Atmospheric Sciences, 1996, 13(2): 159-168.

[4] Cao M, Dent J B, Heal O W. Modeling methane emission from rice paddies. Global Biogeochemical Cycles, 1995, 9: 183-195.

[5] Zhang W, Huang Y, Zheng X H, *et al*. Modeling methane emission from rice paddies: model and modification. Acta Ecologica Sinica, 2004, 24(1): 2347-2352.

[6] Huang Y, Zhang W, Zheng X H, *et al*. Estimates of methane emission from Chinese rice paddies by linking a model to GIS database. Acta Ecologica Sinica, 2006, 26(4): 980-988.

[7] Huang Y, Sass R L, Fisher F M. Model estimates of methane emission from irrigated rice cultivation of China. Global Change Biology, 1998, 3: 809-821.

[8] Yamartino R J, Scire J S, Carmichael G R, *et al*. The CALGRID mesoscale photochemical grid model Ⅰ. model formulation. Atmospheric

Environment, 1992, 26A (8): 1493 - 1512.

[9] Kumar N, Russell A G. Evaluation of CALGRID using two different ozone episodes and comparison to UAM results. Atmospheric Environment, 1994, 28 (7): 2823 - 2845.

[10] 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. Atmospheric Environment, 1998, 32: 2969 - 2980.

[11] Silibello C, Calori G. Application of a photochemical grid model to Milan metropolitan area. Atmospheric Environment, 1998, 32 (1): 2025 - 2038.

[12] Snow J A, Dennison J B. Aircraft and surface observations of air quality in Puget Sound and a comparison to a regional model. Atmospheric Environment, 2003, 37 (28): 4019 - 4032.

[13] Xie M, Wang T J, Zhang M G, *el al*. Modeling of NO_x emissions from soil and their effect on the tropospheric photochemistry in China. Acta Pedologica Sinica, 2005, 42 (6): 948 - 956.

[14] Zhang R J, Wang M X. Numerical simulations on the change of atmospheric carbon monoxide. Chinese Journal of Atmospheric Sciences, 2001, 25 (6): 847 - 855.

[15] Sadanaga Y, Matsumoto J, Kajii Y. Photochemical reactions in the urban air: recent understandings of radical chemistry. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2003, 4: 85 - 104.

参考文献：

[3] 朱彬，李子华，肖辉，等. 非甲烷碳氢化合物的光化学臭氧生成潜势的数值模拟研究. 南京气象学院学报，2000，23 (3)：338 ~ 345.

[6] 李晶，王明星，郑循华，等. 稻田生态系统甲烷排放的机理研究. 中国基础科学，2000，7：19 ~ 23.

[7] 王明星，等. 中国稻田甲烷排放. 北京：科学出版社，2001.

[9] 张仁健，王明星，李晶，等. 中国甲烷排放现状. 气候与环境研究，1999，4 (2)：194 ~ 202.

[12] 丁爱菊，王明星. 稻田甲烷排放的初级模式. 大气科学，1995，19 (6)：733 ~ 740.

[15] 张稳，黄耀，郑循华，等. 稻田甲烷排放模型研究——模型及其修正. 生态学报，2004，24 (1)：2347 ~ 2352.

[16] 黄耀，张稳，郑循华，等. 基于模型和 GIS 技术的中国稻田甲烷排放估计. 生态学报，2006，26 (4)：980 ~ 988.

[13] 谢旻，王体健，张美根，等. 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. 土壤学报，2005，42 (6)：948 ~ 956.

[14] 张仁健，王明星. 大气中一氧化碳浓度变化的模拟研究. 大气科学，2001，25 (6)：847 ~ 855.