

地面臭氧光化学过程规律的初步研究

白建辉 王明星

(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 给出了1996年夏季在广东肇庆鼎湖山对光化辐射、地面 O_3 、 NO 、 NO_2 浓度的观测结果, 对影响地面 O_3 、 NO 、 NO_2 的主要因子进行了分析。晴天, 地面 O_3 、 NO 、 NO_2 浓度有明显的日变化; 阴天, 它们的日变化比较复杂。晴天和阴天, 在 $\ln Q_{UVB}/m$ 和 $\ln Q_{vis}/m$ (其中 Q_{UVB} 为紫外B辐射, Q_{vis} 为可见光辐射, m 为大气质量)与地面 O_3 、 NO 、 NO_2 浓度、整层大气水汽含量(q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4)之间存在着很好的相关关系。利用得到的关系式计算了地面 O_3 浓度, 在紫外和可见光波段, 计算值与观测值符合得都比较好。

关键词: 臭氧、一氧化氮、二氧化氮、光化辐射、光化学反应

1 引言

对流层臭氧是一种重要的温室气体, 同时又是重要的氧化剂, 在大气光化学过程中起着重要作用。对流层臭氧浓度过高, 将会对人类的健康、动植物的生长和生态环境带来严重危害^[1]。臭氧的光解产物 $O(^1D)$ 与 H_2O 反应生成的OH自由基是对流层中OH自由基的主要来源, OH自由基在大气化学反应中也占有着非常重要的地位^[2]。

近年的研究表明, 自然排放、人为产生以及大气中化学生成的非甲烷碳氢化合物(NMHC)、CO、 NO_x (NO 、 NO_2)等对地面臭氧的变化有着重要影响。臭氧及其前体物 NO_x 、NMHC等化学活性很高, 它们的空间分布差别较大。氮氧化物在对流层臭氧和 H_xO_y 的光化学过程中起着决定性的作用, 它与碳氢化合物的化学反应是造成污染大气中臭氧高浓度的最主要原因, 它还是光化学烟雾的前体物^[3,4]。

近几年的观测表明, 随着人为活动排放氮氧化物的增加, 不仅城市污染大气中的臭氧浓度升高, 干净背景大气中的臭氧浓度也明显上升^[5]。另外, 全球范围对流层臭氧浓度增加还可能影响地—气系统的辐射平衡而引起气候的变化。虽然国内外在一些大城市和地区已有较长时间的监测, 但在本底地区大气中对它们的研究还不是很充分。为了研究对流层臭氧的变化规律以及对流层的光化学过程, 我们于1996年夏季7、8月份在广东肇庆鼎湖山自然保护区进行了为期2个月的综合观测。观测项目包括: 地面臭氧、氮氧化物、紫外B辐射(Q_{UVB})、可见光辐射(Q_{vis})以及相关的气象要素。本文主要分析典型天气条件下地面臭氧、一氧化氮、二氧化氮和光化辐射的变化特征以及它们之间复杂的相互关系, 探讨大气光化学过程中微量气体与太阳光化辐射、大气中光化学反应对光化辐射能量的吸收等因素之间的内在规律。

一般而言,实验室研究致力于研究大气中化学物质、光化学物质的一些物理性质、化学性质,如 O_3 、 NO_2 、 $HCHO$ 等物质的吸收光谱、反应速率常数、光解速率等的测定和大气中各类化学反应过程机理的研究。

目前,对于发生在大气中的化学反应、光化学反应的物理、化学特性在定性和定量上,实验室的研究一般均能给出。但是,对于大气中的非均相过程,特别是发生在气溶胶表面上的非均相反应,尚有大量问题处于研究阶段(或未知阶段)。另外,由于各国工业的发展,排放到大气中的新生物质逐渐增多,对于它们在大气化学中的作用,它们的物理特性(如光谱特性、光学特性等)、化学特性的研究,例如,对近年使用的氟里昂制冷剂替代物含氢氯氟烃类(HCFCs)、氢氟烃类(HFCs)化合物的光谱特性及它们与OH等自由基反应机理的研究,是非常必要和重要的。对于以上问题的研究,将为大气化学模式研究提供必需的、可靠的数据基础。对于某些问题,如实验室研究中对各种化学物质的化学特性如反应速率等的测定值在实际大气中,特别是在气溶胶表面上是否变化,其变化有多大等均应由实验室研究给出准确的结论。然而,实际情况是实验室的研究速度可能永远跟不上大气中各种气体成分和气溶胶等变化的速度。如果缺乏实验室和现场观测实验所能提供出的关于这些大量新生物质以及大气中非均相化学过程等的第一手资料,那么,大气化学模式要想很准确地描述出大气中发生的真实的化学过程将是很难的。

大气化学模式研究主要有箱模式、一维、二维、三维模式。一般而言,比较好的模式考虑了气象场、复杂的化学反应过程(包括光化学反应过程、光解反应过程)、太阳辐射在大气中的传输过程,并将它们比较好地耦合在一起,来模拟区域、全球化学成分的变化特征。目前,对于大气运动规律的描述(即气象场部分)已比较成熟。但是,大气中的化学成分、化学过程种类繁多,再加上一些新生物质进入大气,而且还有大量的发生在气溶胶表面上的非均相过程,目前的模式还不可能做到将这些方面比较全面、比较完善地考虑进去。另外,大气辐射传输模式中,对于气溶胶、云等的准确描述还有一些不确定性的问题。近年来,Cess等^[6]3个研究组从观测实验和研究中得到结论:云及其云以下的大气对太阳短波辐射有吸收,其值比模式计算值大 $25 \sim 35 \text{ W/m}^2$ 。但是,理论上,云对太阳短波辐射是透明的。关于云对太阳短波辐射的“异常吸收”有多种解释,但根据目前的初步研究,它们均不能说明观测到的异常吸收。这说明,我们对云的辐射传输过程方面的知识还有缺陷^[6~8]。因此,辐射传输模式研究工作还有很多工作要做,而经验和半经验的模式是有实用价值的^[9]。由于对很多过程了解不够充分,因此,在辐射传输模式和大气化学模式中都有许多假定,这难免造成模拟结果与实际情况有所出入。再者,发生在大气中的物理、化学过程都是三维的,只有用三维模式才能够比较准确、详细地了解和描述实际大气中的各种过程。但是,三维模式的运行一般都需要计算机运算能力的强有力保证,同时还需要大量的运算时间。

综合考虑目前观测实验研究、实验室研究、模式研究等的实际状况以及我们对大气化学过程的认识水平,探索一种建立在一定物理和化学基础之上的,比较简单、可靠、省时的统计模式,来描述大气化学过程的规律,是值得研究的,而且也有一定的实用价值。

2 观测概述

观测时间为 1996 年 7 月 1 日~8 月 31 日。观测地点设在广东肇庆鼎湖山自然保护区 ($23^{\circ}10'N$, $112^{\circ}32'E$), 它地处亚热带, 地形属山地和丘陵, 亚热带常绿阔叶林是其代表性植被。观测臭氧的仪器为美国 Thermo Electron 公司生产的 M49 型臭氧仪, 检测下限为 2×10^{-9} , 精度为 2×10^{-9} 。观测氮氧化物的仪器为美国 Thermo Electron 公司生产的 Model 42S 化学发光式 $NO-NO_2-NO_x$ 分析仪, 检测下限为 0.05×10^{-9} , 精度为 0.05×10^{-9} 。仪器在使用前和实验过程中均由 Model 146, Dynamic Gas Calibration System 进行了标定。观测紫外 B 辐射的仪器是 Solar Light 公司生产的 Model 501A UV-Biometer, 测量范围为 $0 \sim 10 \text{ MED/HR}$ ($1 \text{ MED} = 210 \text{ J/m}^2$), 分辨率高于 0.01 MED/HR , 精度为日总量小于 $\pm 5\%$ 。观测可见光波段辐射的仪器为 LI-190SA Quantum Sensor, 相对误差小于 $\pm 5\%$ 。这些仪器在实验结束运回美国后, 均送到生产厂家进行了标定, 证明观测期间辐射仪器性能良好, 观测数据可靠。

3 观测结果与分析

对流层中涉及到 O_3 、 NO 、 NO_2 、NMHC 等的光化学反应过程非常繁多和复杂, 除了大量的均相化学反应外, 还有一系列的非均相化学反应。因此, 对大气光化学过程的研究相对来说也就比较困难, 既要考虑到发生在大气中的各个物种、多个相态之间的复杂的化学反应过程, 又要考虑到大气这一超级流体特殊的运动规律。再者, 大气中的光化学过程又是光化学驱动的, 所以, 还要考虑到太阳辐射的传输过程和变化规律。

鉴于地面 O_3 、 NO 、 NO_2 参与的大气光化学过程非常复杂, 为比较容易发现它们的变化规律, 本文将天气分为晴天 ($\text{云量 } N \leq 3$) 和典型阴天 ($N=10$) 两种类型, 将光化辐射分为紫外辐射和可见光辐射两种情况进行分类处理。因为实验地点设在中国南方森林地区, 气候潮湿, 天气多变, 并且观测时间选在夏季, 所以选出的符合条件的天数比较有限。晴天有 7 月 8 日、8 月 20、21、28 日等 4 天, 典型阴天有 8 月 2、3、4、10、15、24、25、27 日等 8 天。

3.1 晴天地面 O_3 、 NO 、 NO_2 浓度和光化辐射的日变化规律

为便于发现地面 O_3 、 NO 、 NO_2 等在参与大气光化学反应过程中与光化辐射之间的规律, 本文只讨论白天地面 O_3 、 NO 、 NO_2 浓度以及光化辐射的变化特征。

图 1、图 2 分别给出 8 月 20、21 日两个晴天地面 O_3 、 NO 和 NO_2 浓度小时平均值的日变化曲线和紫外 B 辐射与可见光辐射小时正点值的日变化曲线。从图 1 和图 2 中可以看到, 紫外 B 辐射、可见光辐射日变化规律比较明显, 也比较一致, 均在中午附近达到最大值, 不同之处是在量值上可见光辐射要远大于紫外辐射。臭氧浓度的日变化可以简单地分为两种情况: 其一是早晚浓度较低, 在中午 12 时左右达到一日的最大值; 其二是早晨 7、8 时出现一日的高浓度值, 然后下降, 在中午 12 时左右达到一日的较低值。 NO 、 NO_2 日变化则稍微复杂一些。在量值上, 一般来讲, NO 、 NO_2 的浓度都明显低于 O_3 浓度, NO 的浓度又比 NO_2 的浓度低一些。从日变化看, NO 可简单分

为单峰型和双峰型日变化, 其单峰出现时间一般在早晨 8 时左右, 然后随时间推移逐渐下降, 双峰出现时间一般在早晨 8 时和中午 12 时左右。NO₂ 日变化同 NO 日变化有些类似, 也可简单分为单峰型和双峰型日变化, 峰值出现时间与 NO 有时一致, 有时又有差异。以 21 日为例, 在早晨 8 时 NO、NO₂ 表现一日的最大值, O₃ 浓度为一度的较低值, 随着紫外 B 辐射和可见光辐射的增强, NO、NO₂ 急剧减小, O₃ 则增长很快。到中午 12 时左右, 紫外 B 辐射和可见光辐射达到一度的最大值, NO、NO₂ 减弱为一度的较低值, O₃ 则增长到一度的最大值。从这一比较典型的日变化规律可以看出, O₃、NO、NO₂ 的变化规律与紫外 B 辐射和可见光辐射的变化规律是非常密切的。

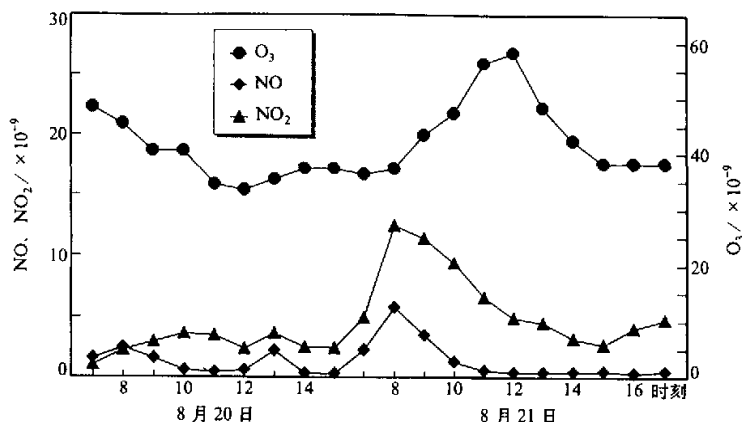


图 1 晴天地面 O₃、NO 和 NO₂ 浓度的日变化曲线

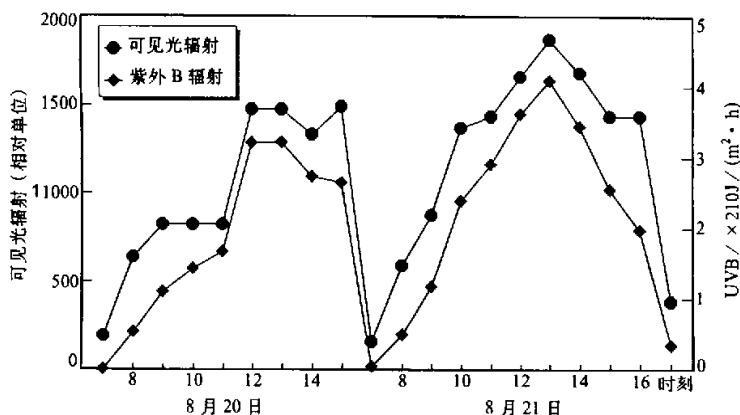


图 2 晴天紫外 B 辐射与可见光辐射日变化曲线

对4个晴天的资料分析后发现,虽然都是晴天,但 O_3 、 NO 、 NO_2 的日变化每日都有其各自的变化特征,要想很准确地描述它们的变化规律是非常困难的。因为首先要弄清参加光化学反应的主要气体成分以及一些自由基 OH 、 HO_2 、 H_2O_2 等的初始浓度、它们在大气化学中的反应速率(包括均相过程和非均相过程)、气象要素、太阳入射的辐射能量等,而且涉及到的大气中光化学反应的物质种类、数量及光化学反应方程式繁多,使得计算量相当大。因此,在详细考虑大气光化学过程应遵循的物理、化学原理的条件下,依据能量转化与守恒的观点,并借助统计的方法来研究实际大气中极其复杂的光化学过程内在的规律,不失为一种比较好的方法。

关于地面臭氧与太阳辐射之间关系的研究,黑龙江龙凤山的观测和分析结果^[10]给出:8时的 O_3 浓度随着总辐射强度的增加,总的趋势是增加的,大约每增加 100 W/m^2 ,平均 O_3 浓度增加 1×10^{-9} ;10时的 O_3 浓度随着总辐射强度的增加比8:00时更加规则,而且增加幅度也大些,每增加 100 W/m^2 , O_3 浓度增加 2.5×10^{-9} ;14时和16时 O_3 浓度则随总辐射每增加 100 W/m^2 ,平均 O_3 浓度增加 2×10^{-9} 。但日平均 O_3 浓度与辐射(总辐射、红外辐射、紫外辐射)之间的相关关系不太明显,对70多组数据的日平均 O_3 浓度与 NO_x 、总辐射、红外辐射、紫外辐射进行相关分析,得到8时、14时和日平均的相关系数分别为: -0.062 、 -0.199 、 -0.226 、 -0.201 ; 0.053 、 0.347 、 0.360 、 -0.011 ; -0.079 、 0.153 、 0.151 、 0.063 。日平均 O_3 浓度与各量间的相关系数比较小,其原因可能与龙凤山 O_3 浓度变化特点有关系^[10]。

近年的一些研究对地面臭氧与太阳辐射以及气象要素等进行了相关分析,虽然得到了比较好的相关关系,但此相关关系在各种天气条件下的适用性、实用性还是一个值得研究的问题。在此之前,我们也曾对鼎湖山地区晴天和典型阴天条件下地面臭氧与紫外B辐射、气象要素等进行过相关分析,发现在臭氧浓度与紫外B辐射因子 $[\ln Q_{UVB}/m, Q_{UVB}$ 为紫外B辐射, m 为大气质量],气温、水汽含量、风速等各因子间,有较好的相关关系,它们的相关系数 R :2个晴天均大于 0.95 ,6个典型阴天分别为 0.92 、 0.77 、 0.70 、 0.82 、 0.94 、 0.79 ,均大于 0.70 。虽然 R 值比较高,但其适用性还有一定的问题,因为它并未建立在一定的物理、化学基础之上。

本文将比较详细地把辐射传输和能量吸收、转化、再利用等过程考虑进光化学反应过程中,从而得到了地面 O_3 、 NO 、 NO_2 以及紫外B辐射、可见光辐射之间比较好的定量关系。

3.2 晴天各因子之间相互关系的研究

大气中存在着各种各样的光吸收物质,它们使到达对流层的都是波长大于 290 nm 的光,只有这部分光才能参与对流层的光化学反应。因此,将波长大于 290 nm 的光称为光化辐射^[11],它包括紫外辐射($280\sim 400\text{ nm}$)和可见光辐射($400\sim 700\text{ nm}$)。

3.2.1 紫外辐射波段

紫外辐射在大气中传输,然后到达地面,它在大气中要受到某些气体(如 O_3 、 NO_2 等)的选择吸收而衰减;同时大气中的化学反应对紫外辐射都有直接或间接的吸收。 NO 虽然在紫外辐射波段没有吸收,但是它在参与大气光化学反应过程中间接地吸收紫外辐射的能量。例如,在 NO_2 的光解过程中,有 $NO_2+h\nu(290\text{ nm}\leq \lambda\leq 420\text{ nm})\rightarrow NO+O$,而且 NO 与 O_3 、 NO_2 等气体在很多的化学反应过程中又是密不可分的(此处

不一一列举)。因此,本文采用等效的方法来描述 NO 在光化学过程中对能量吸收的作用。 O_3 、 NO_2 等气体对紫外 B 辐射的吸收,按照辐射传输理论分别表达为: $e^{-k_1 q_1 m}$ 、 $e^{-k_3 q_3 m}$,其中 k_1 、 k_3 分别为 O_3 、 NO_2 气体在紫外 B 波段的平均吸收系数, q_1 、 q_3 分别为地面 O_3 、 NO_2 气体的浓度, m 为大气质量。NO 在光化学过程中对紫外 B 辐射的等效吸收用 $e^{-k_2 q_2 m}$ 来表示, k_2 为 NO 在紫外 B 波段的等效平均吸收系数, q_2 为 NO 的浓度。 O_3 、NO、 NO_2 等气体由于对紫外波段的辐射吸收而具备了一定的能量,它们便可以携带并利用此能量去参加下一个光化学反应过程,如此循环往复。这样,在有 O_3 、NO、 NO_2 等气体参加的光化学反应过程中,便有能量的吸收、传递及再利用等过程不断进行。

除了 O_3 、NO、 NO_2 等气体参加大气中各类物质之间的光化学反应外,大气中还有大量具有高度化学活性的非甲烷碳氢化合物 NMHC 以及其他气体也要参与到大气的化学反应过程中。在此过程中,特别值得一提的是大气中的 OH、 HO_2 、 H_2O_2 等自由基的作用,它们在光化学反应过程中对能量的吸收、传递、再利用等起着非常重要和关键的作用,或者说,大气中的各类光化学反应(均相光化学过程和非均相光化学过程)绝大部分都通过这些自由基对紫外辐射有着直接和间接地吸收。所以,这一作用是不容忽视的^[12]。归纳起来,发生在大气中的众多的光化学反应对紫外 B 辐射的吸收采用 $e^{-k_4 w m}$ 表示,称之为光化学反应项,其中 k_4 为水汽对太阳总辐射的平均吸收系数, w 为整层大气水汽含量, m 为大气质量。实际上,光化学反应项是通过水汽对太阳总辐射的吸收间接地表示出来的。其表示方法是建立在这样一个假设的基础上的:大气中各类物质对紫外波段辐射能量的吸收与水汽对太阳总辐射的吸收之比是一个常数。从对 1990 年晴天和阴天北京地区太阳紫外辐射、太阳总辐射的资料分析,可以证明此常数基本上变化不大,可以认为此假定基本上是成立的^[12]。

综上所述,从紫外辐射能量的观点来考虑大气中光化学反应遵循的规律,即紫外辐射能量被大气中光化学物质的选择性吸收、光化学反应过程的吸收及在它们之间的相互转换(它包括光解反应、均相光化学过程和非均相光化学过程)等几方面来考虑地表接收到的紫外辐射,应该有下列的关系式存在:

$$Q_{UVB} = A_1 e^{-k_1 q_1 m} + A_2 e^{-k_2 q_2 m} + A_3 e^{-k_3 q_3 m} + A_4 e^{-k_4 q_4 m} + A_0, \quad (1)$$

式中, Q_{UVB} 为紫外 B 波段辐射。

在对晴天每小时的紫外 B 辐射、地面 O_3 、NO、 NO_2 的浓度以及光化学反应项进行分析时,为方便起见,改为对 $\ln Q_{UVB} / m$ 与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 进行相关分析,并称 $\ln Q_{UVB} / m$ 为紫外 B 辐射因子或 UVB 因子。对 8 月 20、21 日两个晴天每小时的紫外 B 辐射因子和 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 等进行相关分析,得到的相关系数 R 分别为 0.964、0.967,其关系式可表述为

$$\ln Q_{UVB} / m = a_1 q_1 + a_2 q_2 + a_3 q_3 + a_4 q_4 + a_0 \quad (2)$$

式中, a_i ($i=1, 4$) 为常系数, a_0 为常数,具体数值由统计关系确定。对稍放宽条件的另外两个晴天 7 月 8 日、8 月 28 日 ($N \leq 3$, 个别时段可能超过此值) 的数据进行同样的分析,得到了相关系数 $R=0.974$ 、0.993。最后,对 4 个晴天所有的数据进行分

析, 得到了 $\ln Q_{\text{UVB}}/m$ 与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 间的 $R=0.933$ 。可见, 在 UVB 因子与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 之间存在着比较好的定量关系。

3.2.2 可见光辐射波段

采用与紫外辐射波段基本类似的方法, 对 8 月 20、21 日两个晴天每小时的可见光辐射因子 $\ln Q_{\text{vis}}/m$ 与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 等进行相关分析, 它们的相关系数 R 分别为 0.999 和 0.996, 其关系式与公式 (2) 在形式上基本类似^[13,14]。

对稍放宽条件的另外两个晴天 7 月 8 日、8 月 28 日的数据分析, 得到 $\ln Q_{\text{vis}}/m$ 与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 间的 $R=0.997$ 、0.999。最后, 对 4 个晴天 41 组的数据进行分析, 得到 $\ln Q_{\text{vis}}/m$ 与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 间的 $R=0.983$ 。对 4 个单独晴天和 4 个晴天总和的资料进行相关分析后发现: 一般来说, Vis 因子与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 每个因子之间的相关系数以与 q_4 之间的为最大。在对 4 个晴天资料的逐步回归分析后, 得到结论: Vis 因子与 q_4 在置信度 $\alpha=0.01$ 的水平上高度相关, 所以, q_4 是影响 Vis 因子的最主要因子, 其 F 检验值为 $F=927.2$; 影响 Vis 因子的第二位因子是 O_3 , 其 F 检验值为 $F=9.01$; 然后是 NO 、 NO_2 , 它们的 F 检验值为 1.89 和 2.17。可见, 晴天或少云天气, 大气中各种气体参与的光化学反应对可见光波段能量的吸收是影响可见光辐射的最主要的因子, 臭氧对可见光辐射的吸收是第二位因子, NO 、 NO_2 的作用则稍弱于臭氧。同时, 还有一个结论, 即大气中各种物质参与的光化学反应对可见光能量的吸收作用要远远强于 O_3 、 NO 、 NO_2 的作用。可以看到, 可见光辐射是大气光化学反应的另一个能量来源。

从上述对晴天资料的分析结果来看, 虽然在各量之间存在着比较好的定量关系, 但仍然暗含着一个不容忽视的因素, 即云、气溶胶、地表反照率等对光化辐射能量上的影响, 它们对光化辐射的多次散射作用, 将造成大气中光化学反应所必需的光化辐射能量值上的变化。目前, 未考虑这一影响, 这将不可避免地给计算结果带来一定的误差。

3.3 阴天地面 O_3 、 NO 、 NO_2 浓度和光化辐射的日变化规律

对于典型阴天, 这里只给出其中两天的变化情况。图 3、图 4 分别给出 8 月 2、3 日两日地面 O_3 、 NO 、 NO_2 浓度小时平均值的日变化曲线和光化辐射小时正点值的日变化曲线。从图 3、图 4 中可以看到, UVB 和可见光辐射的日变化规律还算比较明显, 在量值上均低于晴天的值。8 月 2 日 12 时, UVB 和可见光辐射是一低值, 这与云的变化有关。虽然一天之中云量都为 10, 但云型、云状、云高等的变化将对到达地面的 UVB 和可见光辐射带来的不同程度的影响。阴天, NO 、 NO_2 的浓度仍然远低于 O_3 的浓度, NO 的浓度又比 NO_2 的浓度低一些, 这与晴天是类似的。它们的日变化规律可简单分为单峰型、双峰型、多峰型, 单峰型峰值出现时间有时在中午 (如 8 月 2 日情况), 有时在早晨 8 时左右, 然后一直呈下降趋势; 双峰、多峰型峰值出现时间一般在早晨 7 时、中午 12 时、傍晚 16 时左右。 NO_2 也可简单分为单峰型、双峰型、多峰型, 单峰型峰值出现时间一般在中午, 其双峰、多峰型日变化比较复杂。对比晴天而言, 阴天 O_3 、 NO 、 NO_2 的变化要复杂得多。

3.4 阴天各因子之间相互关系的研究

3.4.1 紫外辐射波段

对 7 个阴天 8 月 2、3、4、10、15、24、27 日的 UVB 因子与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 分

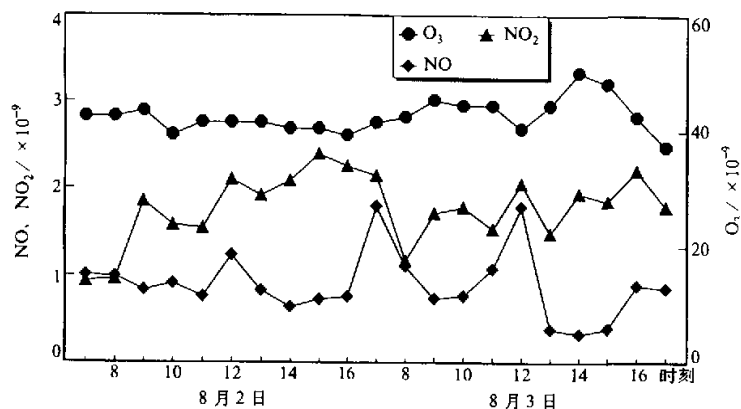


图3 阴天地面 O_3 、 NO 、 NO_2 浓度的日变化曲线

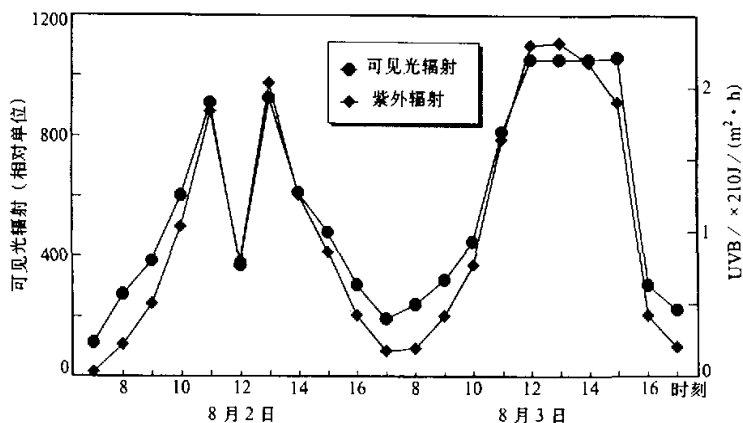


图4 阴天 UVB 和可见光辐射的日变化曲线

别进行相关分析,得到了类似公式(1)的关系式,以及每日的相关系数 R ,分别为:0.93、0.95、0.94、0.93、0.90、0.99。对7个阴天所有数据的UVB因子与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 进行分析,其 R 值为0.82。对比4个晴天和7个阴天UVB因子与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 的相关系数,发现 R 值阴天低于晴天。既然大气中的光化学反应是决定地面 O_3 、 NO 、 NO_2 浓度变化规律的主要原因,那么不论阴天还是晴天,其定量关系应该相差不大。考虑到阴天虽然挑选的都是云量 $N=10$ 的天气,但每日、每时云高、云厚、云型等云的参数都处在变化之中,而且云量的观测是目测,带有一定的人为观测误差,更为重要的是对云的描述仅靠云量是远远不够准确的。由于上述对阴天的处理方法中,

缺少云对辐射影响的准确计算, 造成阴天的计算结果比晴天稍差一些。为了弥补云的影响所造成的计算误差, 目前条件下, 采用以下处理方法。因为云、云与气溶胶、云与地面之间对紫外辐射的多次散射作用, 使得阴天条件下大气质量的作用不像晴天那样明显, 所以, 取 $m=1$, 并重新计算了 7 个阴天每日的 UVB 因子与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 的相关系数, R 值分别为: 0.96、0.98、0.99、0.96、0.932、0.95、0.99。最后, 对 7 个阴天的所有数据做了计算, 得到 UVB 因子与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 的 R 值增为 0.92。可见, 采用此方法之后, 每个阴天及 7 个阴天总和的 R 值都有不同程度的提高, 并与晴天的 R 值比较接近了。这说明目前在没有云的其他的资料可以利用的条件下, 此方法还是可行的。同时, 也更加说明了阴天同晴天一样, 大气中的光化学过程对地面 O_3 、 NO 、 NO_2 的变化规律有着重要影响, UVB 辐射是大气光化学反应能量的一个来源。

3.4.2 可见光辐射波段

对典型阴天 8 月 2、3、4、10、15、24、25、27 日每日的数据进行分析, 得到每日的 Vis 因子与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 的 R 的相关系数 R 均大于 0.98。8 个阴天共 72 组数据的相关分析结果为 Vis 因子与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 的 R 之间的 R 为 0.96。可以看到, 每个阴天以及 8 个阴天总和两种条件下, Vis 因子与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 的 R 之间都存在着很好的相关关系。对 8 个单独阴天和 8 个阴天总和的资料进行相关分析后, 发现了同晴天类似的结果: 总的来说, Vis 因子与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 的 R 每个因子之间的相关系数均以 q_4 之间的为最大。

对 8 个阴天 72 组数据的 Vis 因子与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 进行逐步回归分析, 得到结论: Vis 因子与 q_4 在置信度 $\alpha=0.01$ 的水平上高度相关, 所以, q_4 是影响 Vis 因子的最重要因子, 其 F 检验值为 $F=666.5$; 影响 Vis 因子的第二位因子是 NO , 其 F 检验值为 $F=10.3$; 然后是 NO_2 、 O_3 , 它们的 F 检验值为 0.04 和 0.03。可见, 典型阴天条件下 ($N=10$), 大气中各种气体参与的光化学反应对可见光波段能量的吸收仍然是影响可见光辐射的最重要的因子, 这与晴天是一致的; NO 对可见光辐射的等效吸收是第二位因子, NO_2 、 O_3 的作用则明显弱于 NO 。大气中各种物质参与的光化学反应对能量的吸收作用要远远强于 NO 、 NO_2 和 O_3 的作用。与晴天一样, 典型阴天条件下大气中的光化学反应是影响可见光辐射的最主要的因子, 或者说, 可见光辐射是大气光化学反应的另一个能量来源。

对比 4 个晴天和 8 个典型阴天 Vis 因子与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 的 R 值, 阴天略低于晴天。这可能与典型阴天云、气溶胶等的变化比较复杂, 缺乏对其准确的描述等有关。

最后, 对于阴天云量 $N \geq 8$ 的 239 组数据进行类似的分析, 得到了 Vis 因子与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 相关系数为 0.94, 而且 Vis 因子与 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 每个因子之间的相关系数均以 q_4 之间的为最大。进一步对阴天 $N \geq 8$ 的 239 组数据进行逐步回归分析, 得到结论: Vis 因子与 q_4 仍在置信度 $\alpha=0.01$ 的水平上高度相关, 所以, q_4 仍是影响 Vis 因子的最重要因子, 其 F 检验值为 $F=1868.7$; 影响 Vis 因子的第二位主要因子是 NO , 其 F 检验值为 $F=7.1$; 然后是 O_3 、 NO_2 , 它们的 F 检验值分别为 0.2 和 0.001。这与典型阴天的结论大体上是一致的。

Feister 和 Gransnick 给出了 1985 年 4 月至 1986 年 7 月和 1985 年 4 月至 9 月每日的太阳紫外辐射与 1 小时地面臭氧的极大值之间的相关系数 (在置信度 0.01 的水平

上)分别为0.68和0.48,但太阳辐射的年变化与地面臭氧之间并没有直接的关系,两者之间有时是正相关,有时则是负相关^[15]。

本文中,由于比较详细地考虑了紫外辐射、可见光辐射在大气中的传输规律、大气中各种物质对紫外辐射、可见光辐射能量的吸收、传递、再利用等过程,得到了地面 O_3 、 NO 、 NO_2 浓度与紫外辐射和可见光辐射之间比较好的定量关系。因此,为了比较准确地描述大气光化学过程的规律,必须比较准确、比较全面地抓住它们在大气中主要的物理和化学过程。这样,才能使我们对大气中的光化学过程有深入的了解。另外,对于云以及大气气溶胶的定量描述还应该做进一步深入的研究。

3.5 地面臭氧浓度的计算

对于光化辐射的紫外和可见光波段,分别在公式(1)的基础上略加改进后,将其应用于计算晴天(8月20、21、28日)地面臭氧的浓度。图5和图6分别给出紫外和

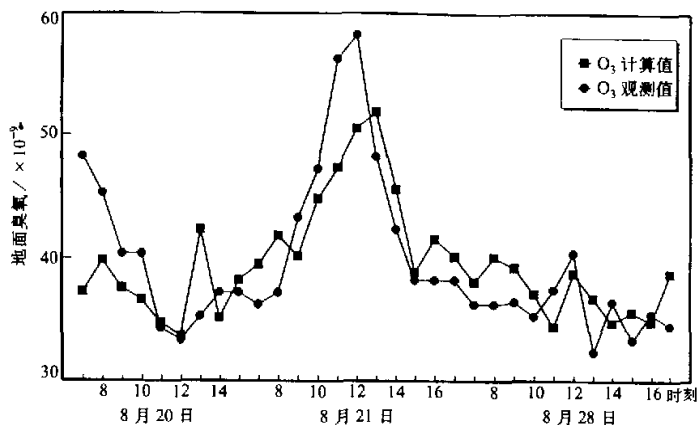


图5 地面臭氧浓度的计算值与观测值(紫外波段)

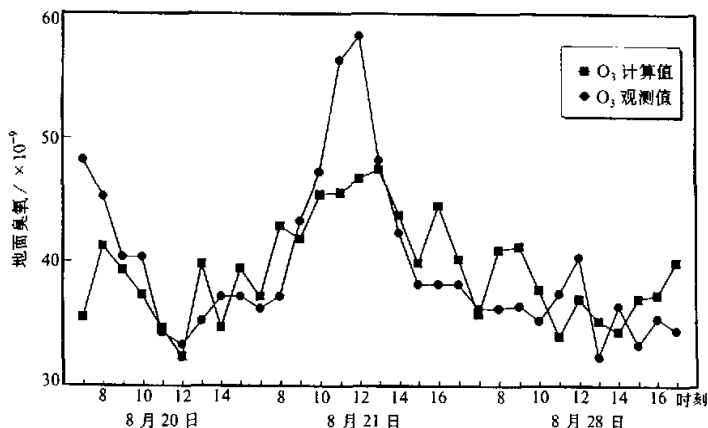


图6 地面臭氧浓度的计算值与观测值(可见光波段)

可见光波段地面臭氧浓度的计算值与观测值的对比。

可以看到, 两种条件下地面臭氧浓度的计算值与观测值还是比较一致的。8月21日11、12时, 计算值明显小于观测值, 经查原始资料, 当时的云量虽然变化较快, 但远大于3, 并分别达到8和7。由于云量对紫外和可见光辐射的影响, 再加上紫外和可见光辐射取值均为瞬时值, 受云量影响比较大, 所以, 造成计算值与观测值差别较大。因此, 对于云的处理和紫外和可见光辐射的取值还应进一步改进。

虽然7、8月份, 鼎湖山森林地区能挑出的晴天($N \leq 3$)天数非常有限, 但是通过对比光化辐射的紫外波段和可见光波段得到的计算公式(1)、(2), 以及地面臭氧浓度的计算结果, 可以认为, 在大气光化辐射的不同波段, 大气中发生的光化学反应的规律基本上是一致的, 进而也说明, 从光化辐射能量的观点来考虑大气中的光化学过程, 不失为一种较好的方法, 值得进一步深入研究, 并将其逐步完善。

4 结论

对鼎湖山森林地区晴天和阴天地面 O_3 、 NO 、 NO_2 和光化辐射的变化特征和它们之间的相互关系进行了初步探讨, 得到以下结论: 晴天和阴天条件下, 在紫外辐射因子和可见光辐射因子与地面 O_3 、 NO 、 NO_2 浓度及整层大气水汽含量之间存在着较好的定量关系。从光化辐射能量的观点来考虑大气中的光化学过程, 是一种比较好的方法, 但某些方面尚需进一步改进、完善。

致 谢 对中国科学院华南植物研究所黄忠良、孔国辉、张德强、余清发、孟泽等同志给予我们工作上的帮助和支持表示衷心的感谢

参 考 文 献

- 1 王明星, 大气化学, 北京: 气象出版社, 1999, 360~368.
- 2 Eisele, F. L. et al., Intercomparison of tropospheric OH and ancillary trace gas measurements at Fritz Peak observatory, Colorado, *J. Geophys. Res.*, 1994, **99**(D9), 18605~18626.
- 3 Houghton, J. T., L. G. Meria Filho et al., Radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS1992 emission scenarios, *Climate Change 1994*, the Press Syndicate of the University of Cambridge, 1995, 29~30.
- 4 Davis, K. J., D. H. Lenschow et al., Biogenic nonmethane hydrocarbon emissions estimated from tethered balloon observations, *J. Geophys. Res.*, 1994, **99**(D12), 25587~25598.
- 5 Cox, R. A., A. E. J. Eggleton, R. D. Derwent et al., Long-range transport of photochemical ozone in northwestern Europe, *Nature*, 1975, **255**, 118~121.
- 6 Cess, R. D. et al., Absorption of solar radiation by clouds: observations versus models, *Sciences*, 1995, **267**, 496~499.
- 7 Ramanathan, V. et al., Warm pool heat budget and shortwave cloud forcing: a missing physics? *Sciences*, 1995, **267**, 499~503.
- 8 Peter Pilewskie et al., Direct observations of excess solar absorption by clouds, *Sciences*, 1995, **267**, 1626~1629.
- 9 World Health Organization, Ultraviolet Radiation, *Environmental Health Criteria*, 1994, **160**, 20~21.
- 10 丁国安等, 龙凤山本地站秋季地面 O_3 与气象条件初探, 周秀骥主编, 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响, 气象出版社, 1996, 30~37.

- 11 唐孝炎, 大气环境化学, 北京: 高等教育出版社, 1990, p85.
- 12 白建辉、王庚辰, 大气中的水汽对太阳紫外辐射消光的可能机制分析, 大气科学, 1995, 19(3), 380~384.
- 13 白建辉、王明星等, 鼎湖山地面臭氧、氮氧化物变化特征的分析, 环境科学学报, 1999, 19(3), 262~265.
- 14 白建辉、王明星等, 鼎湖山臭氧、氮氧化物和太阳可见光辐射相互关系的研究, 环境科学学报, 2000, 20(2), 173~178.
- 15 Barbara J. Finlayson-Pitts and Jamea N. Pitts, Jr., *Atmospheric Chemistry*, New York: Wiley-Interscience Publication, 1986, 93~95.

The Primary Study on the Regularity of Atmospheric Photochemical Process for Surface Ozone

Bai Jianhui and Wang Mingxing

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

Abstract The observational results of surface ozone, NO, NO₂ concentrations and solar actinic radiation during the summer of 1996 in Dinghushan biosphere reserve, Zhaoqing City, Guangdong Province are given. Good results were got from the analysis of key factors affecting the surface ozone, NO, NO₂ concentrations. In the clear sky condition, surface ozone, NO, NO₂ show a clear diurnal variation, and in cloudy sky condition, their diurnal variation is complicated. Both in clear sky and in cloudy sky conditions, there are good correlations between solar actinic radiation factors ($\ln Q_{UVB} / m$ and $\ln Q_{vis} / m$, Q_{UVB} is the ultraviolet B radiation, Q_{vis} is the visible radiation, m is the air mass) and the concentrations of the surface ozone, NO, NO₂ and the water vapor content in whole atmospheric column (q_1, q_2, q_3, q_4). At last, the surface ozone concentration was calculated by using the formula we got, results show that calculated values are close to the observed both in UVB band and in visible band.

Key words: surface ozone; nitric oxide; nitrogen dioxide; actinic radiation; photochemical reaction