

地面臭氧的变化规律和计算方法 的初步研究*

II. 可见光波段

F4 A

白建辉^{1,2)} 王庚辰²⁾ 陈辉¹⁾ 徐永福¹⁾ 石立庆¹⁾

1) (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)

2) (中国科学院大气物理研究所中层大气与全球环境探测实验室, 北京 100029)

黄忠良 孔国辉 孟泽

(中国科学院华南植物研究所, 广州 510650)

摘要 通过对广州鼎湖山近地面 O_3 、 NO_x 、太阳辐射、气象参数等项目的观测和理论分析, 研究了地面 O_3 与 NO_x 等微量气体及太阳可见光辐射的变化规律, 详细讨论了可见光波段、不同大气条件地面 O_3 与 NO_x 、光化学反应、气溶胶、可见光辐射等之间复杂的关系。提出以光能量传输与守恒的观点来考虑大气中与可见光辐射有关的主要过程, 并以此来研究大气光化学过程中所遵循的能量规律, 建立了一个简单、实用、省时的统计模式, 用于计算地面 O_3 浓度。结果表明: 不同情况下, 计算值与观测值吻合得均比较一致。

关键词: 臭氧; 氮氧化物; 可见光辐射

1 引言

近年的研究表明, 氮氧化物 NO_x (NO 、 NO_2)、非甲烷碳氢化合物 (NMHC)、CO 等物质对地面臭氧的变化有着重要影响。臭氧及其前体物的化学活性很高, 在大气中的反应速度非常快, 因此, 它们的空间分布差别较大。氮氧化物在对流层臭氧的产生与损耗以及 H_xO_y 的光化学过程中起着决定性的作用, 它们与碳氢化合物的化学反应是造成大气污染中臭氧浓度变化的主要原因之一, 氮氧化物和碳氢化合物还是光化学烟雾形成的主要前体物^[1]。

臭氧吸收地球和大气的红外辐射, 是一种重要的温室气体。臭氧的变化还可以通过对太阳辐射的影响而引起辐射强迫, 而净辐射强迫的作用则强烈地依赖于臭氧垂直分布的变化, 特别是对对流层顶附近的变化更为敏感^[2]。臭氧做为对流层中的一种主要的氧化剂, 它的变化将改变对流层大气的氧化能力。

大气化学和大气光化学过程中, 一种关键的成分是自由基, 它包含 OH、H、 HO_2 、 H_2O_2 等。它们控制着白天对流层中发生的化学过程和光化学过程。这些自由基

2000-01-04 收到, 2002-07-03 收到再改稿

* 中国科学院重点项目 KZ952-J1-407 和中国科学院知识创新工程项目 KZCX2-204 资助

对自然和人为排放到对流层中的成分具有清除作用,而且在平流层的光化学过程中也占有重要地位。更为重要的是,它们参与了大气中绝大部分的化学和光化学过程,或者说,它们控制着大气中绝大部分的化学和光化学过程。

对流层自由基反应的化学过程又是光化学驱动的,发生在大气中的光化学反应均在波长为 290~700 nm 的波段,此波段辐射被称为光化辐射。它包含紫外波段(290~400 nm)和可见光波段(400~700 nm)^[1]。O₃、NO₂、HCHO(甲醛)等在 $\lambda \geq 280$ nm 均是光化学活性物质,可以通过对光化辐射能量的直接或间接吸收而产生 OH、HO₂ 等自由基,并激发氧化链的反应。

大气化学的研究可分为 3 个方面:野外观测实验、实验室实验和模式研究。野外观测实验研究是大气化学研究中最基本的部分,它可以为模式研究提供数据来源,也可以对模式的结果进行检验。可以认为,野外实验研究是对实验室研究的一个扩展,对于这个大气科学“天然实验室”的研究,虽然造价比较昂贵,但却是非常重要的。

目前,国内外在一些站点、区域的综合性观测实验方面做了大量工作。概括的说,观测项目包含:气体(如 O₃、NO_x、NO₃、CO、CO₂、SO₂、NMHC),气溶胶,气象参数(温、湿、压、风)、太阳辐射(UV、UVB、总辐射、分光辐射)等。观测方法上,多数为地面观测,也有球载或飞机观测。观测时间上,有短期,也有长期(几年甚至十几年)。观测地点,有干洁地区,也有城市。

此方面的研究结果主要有:获得大量宝贵的观测数据,了解了实验地点或区域大气中微量气体(如 O₃、NO_x、NMHC 等)的变化规律,并对它们的变化规律进行了研究。主要包括:微量气体与某些因子的相关关系(如温度、湿度、风等)、微量气体彼此之间的相关关系、某一微量气体与太阳辐射之间的关系(如 O₃ 与太阳总辐射的关系)、某一微量气体与某些因子的复相关关系。大体上讲,大部分相关分析的结果都不是很好,个别的多因子相关分析中,虽然相关系数可达 0.80 左右,但其代表性、实用性比较差,而且只是建立在纯粹的、数学统计分析基础之上。因此,对于了解大气光化学过程可能还要做进一步的研究。

实验室的研究则一般致力于研究化学物质的一些物理、化学性质,如 O₃、NO₂、HCHO 等物质的吸收光谱和反应速率常数的测定,化学反应过程机理的研究等。目前,对于发生在大气中的一些主要化学反应、光化学反应等,它们的物理、化学特性在定性和定量上,实验室的研究均能给出,但是这方面仍然有一些不确定的问题,特别是发生在气溶胶表面上的非均相反应,尚有很多问题处于研究阶段。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、化学特性的研究是非常必要和重要的。例如氟里昂制冷剂替代物、氯氟碳化合物(HCFCs)、氢氟碳化合物(HFCs)的光谱特性及它们与 OH 等自由基的反应机理。对于以上问题的研究,将为大气化学模式提供可靠的数据基础和理论基础。更为重要的是,其提供的数据的准确性将直接影响到模式模拟结果的准确性、实用性。

模式研究是大气化学研究中一种重要方法,目前被广泛应用的化学模式有拉格朗日模式和欧拉模式两种。比较好的模式,考虑的条件和内部过程比较详细。一般而言,要考虑气象场,复杂的化学反应过程,辐射传输过程,并将它们耦合在一起模拟区域、全球化学成分的变化特征。但是,大气中的化学过程种类繁多,不同物种之间的反应不

止数千种, 再加上一些新生物质进入大气, 而且还有大量发生在气溶胶表面上的非均相过程, 目前的模式还不能全面考虑到这些问题。另外, 大气辐射传输模式中, 对于气溶胶及不同类型云的处理还有待进一步改进和完善。因此, 模式研究还有很多工作要做。此外, 模式, 特别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。实际上, 发生在大气中的物理、化学过程是三维的、非均相的, 只有用比较全面地考虑到非均相过程的三维模式, 才能够比较详细地了解 and 比较准确地描述实际大气中发生的各种物理、化学过程。

目前, 国内外关于对流层臭氧的综合性观测项目已有很多, 观测站点的分布地区也很广, 但是有关介绍某一站点臭氧的模式研究与地面观测长时间的对比却鲜有见到。当然, 这些综合观测实验结果可以为区域性或全球性的大气化学模式研究提供数据基础。但从另一方面来说, 如果能充分利用这些宝贵的综合观测资料, 探索一种建立在一定物理、化学基础之上的比较简单、可靠、省时的统计模式, 来描述大气臭氧光化学过程的规律, 并将其用于计算和预测地面臭氧浓度, 这对当前污染物的监测和预报, 特别是城市污染物的预报工作将是极为重要的, 而且也有一定的实用价值。

2 观测实验介绍

1998 年 6 月至 1999 年 6 月, 在我国亚热带森林地区对微量气体成分、太阳辐射、气象参数等进行了综合观测。有关实验地点、仪器、方法等的介绍可参看文献[4]。

3 地面臭氧统计计算方法的建立和计算结果

光化辐射可分为紫外辐射和可见光辐射两个波段, 地面臭氧的计算在紫外波段得到了比较好的结果^[4], 本文给出可见光波段的计算结果。

与紫外辐射类似, 可见光辐射在大气中传输要经历下面几个过程:

(1) 大气中某些物质的选择性吸收, 如 NO_2 、 O_3 等, 它们对可见光辐射的衰减应该遵从朗伯-比耳定律。

NO 在可见光波段没有吸收, 但是它与 NO_2 、 OH 自由基等的光化学反应中是不可分的, 其中有能量的吸收和利用过程, 为了反映 NO 在光化学反应中的作用, 暂采用等效的方法来表示。这样, NO 、 NO_2 、 O_3 等对可见光辐射的吸收分别用 $e^{-k_i n_i m}$ 来表示, 其中 $k_i (i = 1, 2, 3)$ 分别为 NO 、 NO_2 、 O_3 等在可见光波段 (290~400 nm) 的平均吸收系数; 对 NO 而言, 其吸收系数为等效平均吸收系数, 暂取为单位 1; NO_2 和 O_3 的平均吸收系数分别为 $4.4 \times 10^4 \text{ Pa cm}^{-1}$ 和 $0.06 \times 10^5 \text{ Pa cm}^{-1}$, 它们吸收光谱的资料取自 Schneider 等^[5]和 Гущин^[6]的研究结果。 $n_i (i = 1, 2, 3)$ 分别为 NO 、 NO_2 、 O_3 等的浓度。 m 为大气质量。为简便计, NO 、 NO_2 、 O_3 等对太阳可见光辐射的吸收分别简称 NO 项、 NO_2 项、 O_3 项。

(2) 大气中参与光化学反应的物质对太阳可见光辐射能量的吸收用 $Ae^{-k_4 n_4 m}$ 来表示, A 值由对实测数据计算后确定, 此项简称光化学项。

如何表示水汽在参与大气光化学反应过程中的作用, 和使太阳光化辐射受到的衰

减,是一个难题。参考紫外波段的处理方法^[4],在可见光波段,大气中水汽参与的各种物质在光化学反应中对可见光辐射的吸收(Q'_{vis})与水汽对总辐射的吸收(Q')之间,也应有一种比较稳定的定量关系存在,即 $Q'_{\text{vis}}/Q'=A$ 。这样,光化学项便可以间接地计算出来。

对太阳总辐射($\lambda=0.70\sim 2.845\ \mu\text{m}$)的吸收 Q' 按照太阳辐射在大气中传输的基本规律用 e^{-k_4wm} 表示, k_4 为水汽对太阳总辐射整个吸收带的平均吸收系数, w 为整层大气中的水汽含量,可以由地面水汽压经验公式计算, m 为大气质量。 $e^{-k_4wm}=e^{-\sum k_i n_i m}$, k_i 为水汽各吸收带的吸收系数,此项采用经验方法计算。为了估计水汽各吸收带吸收太阳辐射能量的总和,有经验公式: $\Delta S=0.172(mw)^{0.303}$, ΔS 为整层大气吸收太阳辐射通量密度值, $m=\sec Z$, Z 为太阳天顶角。现假定大气为平面平行大气,而且只考虑水汽因子对太阳总辐射的影响,则有到达地面的太阳辐射为 $I_1=I_0\cos Z-\Delta S=I_0e^{-k_4wm}\cos Z$, $e^{-k_4wm}=1-\Delta S/(I_0\cos Z)$, I_0 为太阳常数,并取 $I_0=1367\ \text{W m}^{-2}$ 。

考虑到各种物质参与光化学反应的种类和数量繁多,要计算出每个反应过程的能量非常困难,因此,简化合理的计算方法应是值得研究的。

(3) 空气分子、气溶胶粒子、云(有云的天气)等对可见光辐射的散射作用以及它们与地表间的多次散射作用,用 $e^{-d/s}$ 来表示,并简称气溶胶项, d 为太阳散射辐射, s 为水平面上的太阳直接辐射^[7]。

到达地面的可见光辐射应遵守能量转化和守恒定律,即

$$Q_{\text{vis}}=A_1e^{-k_1n_1m}+A_2e^{-k_2n_2m}+A_3e^{-k_3n_3m}+A_4e^{-k_4wm}+A_5e^{-d/s}+A_0, \quad (1)$$

式中, $A_i(i=1,2,3,4,5,0)$ 为系数,根据实测数据的计算结果确定。 Q_{vis} 为可见光辐射(曝辐量, MJ m^{-2})。当处理小时值时,一般各辐射量使用小时累计值(曝辐量),其他各量使用小时值;当处理日平均值时,一般各辐射量使用每日小时累计值的平均值(曝辐量),其他各量使用日平均值。

臭氧的计算为

$$e^{-k_3n_3m}=B_1e^{-k_1n_1m}+B_2e^{-k_2n_2m}+B_3e^{-k_4wm}+B_4e^{-d/s}+B_5Q_{\text{vis}}+B_0. \quad (2)$$

3.1 晴天逐时值

为便于发现 O_3 、 NO_x 、可见光辐射、气溶胶之间复杂的非线性关系,首先从晴天入手。

晴天的标准:一般选择云量 $N\leq 3$ 的天气或者是 $N\leq 3$ 的时段。

对1998年7~12月晴天 O_3 、 NO 、 NO_2 、可见光辐射、气溶胶项、光化学项等逐时的数据进行逐步回归分析,确定了它们之间的一种定量关系:

$$H_{\text{vis}}=A_1e^{-k_1n_1m}+A_2e^{-k_2n_2m}+A_3e^{-k_3n_3m}+A_4e^{-k_4wm}+A_5e^{-H_d/H_2}+A_0, \quad (3)$$

地面臭氧的计算则为

$$e^{-k_3n_3m}=B_1e^{-k_1n_1m}+B_2e^{-k_2n_2m}+B_3e^{-k_4wm}+B_4e^{-H_d/H_2}+B_5H_{\text{vis}}+B_0, \quad (4)$$

式中, $k_i (i=1, 2, 3)$ 分别为 NO 、 NO_2 、 O_3 等在可见光波段 (400~700 nm) 的平均吸收系数; $B_i (i=1, 2, 3, 4, 5, 0)$ 为系数, 它们的值由实测数据的计算结果确定; $n_i (i=1, 2, 3)$ 分别为 NO 、 NO_2 、 O_3 等的浓度; m 为大气质量。 $B_3 e^{-k_4 w m}$ 是光化学项, B_3 值由对观测数据的逐步回归分析确定, 其计算方法见前面介绍, 计算中地面水汽压取小时平均值; e^{-H_d/H_Q} 为气溶胶项, H_d (单位: MJ m^{-2}) 为太阳散射辐射时累值, H_Q 为太阳总辐射时累值; H_{vis} 为可见光辐射时累值。 NO 、 NO_2 、 O_3 等浓度 (单位为体积分数) 均为每小时的平均值。未说明的其他各量的取值与前面给出的相同。

气溶胶项的表示在这里由 e^{-H_d/H_Q} 换为 e^{-H_d/H_Q} , 主要是考虑到南方有云的天气太多, 即云量较大将使气溶胶项失去意义。

对鼎湖山晴天 113 组气体、辐射、气溶胶、气象等数据进行逐步回归分析, 得到了公式 (4), 其相关系数 $R=0.968$, 并得到结论, 影响 O_3 项主要因子的排序是 NO 项、 NO_2 项, 然后是光化学项、可见光辐射、气溶胶项, 它们的 F 检验值分别为 163.0、333.4、63.9、2.0、0.2。可以看出, 影响 O_3 项的主要因子首先是 NO 项、 NO_2 项、光化学项, 最后是可见光辐射、气溶胶项, 即 NO 、 NO_2 项和参加大气光化学反应中的各种物质对可见光辐射能量的吸收, 是影响 O_3 项的主要因子。换句话说, 大气中的各种物质对可见光辐射能量的吸收是影响 O_3 项的主要因子。

利用公式 (4) 计算了晴天地面 O_3 浓度逐时值 (每小时的平均值), 这里简单地给出 O_3 浓度的计算结果: 计算值与观测值符合得比较一致, 它们的最大相对偏差为 19.7%, 113 组数据中, 除了有 8 组的相对偏差大于 $\pm 15\%$ 外, 其余的相对偏差均小于 $\pm 15\%$, 占的比例约为 93%, 113 组数据相对偏差的平均值为 6.69%^[8]。

3.2 实际天气逐时值

实际天气各量的变化规律比晴天复杂得多, 而且实验地点气候潮湿, 云的变化非常快。另外, 气溶胶和气象条件以及雷雨的影响等都造成实际天气气体和辐射等的变化非常复杂。

实际天气的标准: $N \leq 9$ 的天气或某些时段。

对 1998 年 7~12 月实际天气 O_3 和 NO 、 NO_2 、光化学项、气溶胶项、可见光辐射等 317 组逐时的数据进行逐步回归分析, 得到与公式 (4) 形式一样的公式, 不同之处在于各系数的差别。实际天气逐时的 O_3 项与其他项间的相关系数 $R=0.91$, 影响 O_3 项主要因子的排序是 NO 项、 NO_2 项, 然后是光化学项、气溶胶项、可见光辐射, 它们的 F 检验值分别为 263.1、457.6、58.8、21.5、0.4。可以看出, 影响 O_3 项主要因子的排序与晴天逐时基本一致。

利用新的关系式计算了实际天气地面 O_3 浓度的逐时值, 这里只给出简单的计算结果: 计算值与观测值比较一致, 317 组数据中计算值与观测值的最大相对偏差为 31.1%, 其相对偏差的平均值为 11.0%^[8]。

3.3 晴天日平均值

对 1998 年 7~12 月 20 个晴天日平均 O_3 、 NO 、 NO_2 、可见光辐射、气溶胶等数据进行与逐时值类似的分析, 得到

$$e^{-k_3 n_3 m} = C_1 e^{-k_1 n_1 m} + C_2 e^{-k_2 n_2 m} + C_3 e^{-k_4 w m} + C_4 e^{-D_d/D_Q} + C_5 D_{\text{vis}} + C_0, \quad (5)$$

(5) 式与 (4) 式不同之处在于各系数的差别和所用各量的不同。此种情况下, 气体的浓度和地面水汽压取日平均值, D_d 为太阳散射辐射曝辐量 (H 总量, MJ m^{-2}), D_Q 为太阳总辐射曝辐量 (日总量), D_{vis} 为太阳可见光辐射曝辐量 (日总量), 各辐射量的取值采用日总量的小时平均值。未说明的各量与前面相同。

由逐步回归分析得, 晴天日平均的臭氧项与其他项间的相关系数 $R=0.984$, 影响 O_3 项主要因子的排序是 NO 项、 NO_2 项, 然后是光化学项、可见光辐射、气溶胶项、与逐时的顺序完全一致, 它们的 F 检验值分别为 174.7, 22.6, 2.7, 0.9, 0.004。

利用公式 (5) 计算了晴天地面 O_3 浓度的日平均值, 表 1 给出其计算值、观测值以及它们的相对偏差。

表 1 晴天地面 O_3 浓度日平均值的计算值、观测值及相对偏差

日期	观测值 (10^{-9})	计算值 (10^{-9})	相对偏差 δ (%)	日期	观测值 (10^{-9})	计算值 (10^{-9})	相对偏差 δ (%)
7 月 10 日	16.4	16.2	-1.1	10 月 13 日	33.2	35.6	7.0
7 月 31 日	18.6	18.6	-0.0	10 月 15 日	30.3	29.3	-3.5
8 月 1 日	23.3	24.8	5.8	10 月 22 日	45.1	45.3	0.4
8 月 2 日	29.7	27.7	-7.3	10 月 23 日	42.4	42.4	-0.1
8 月 4 日	32.1	29.6	-8.5	10 月 24 日	48.4	46.2	-4.8
8 月 14 日	19.1	22.5	15.0	10 月 27 日	38.0	41.5	8.3
8 月 15 日	22.8	23.3	2.3	11 月 6 日	45.3	44.6	-1.7
8 月 16 日	22.4	20.9	-6.9	11 月 22 日	43.7	42.4	-3.0
8 月 17 日	23.3	22.9	-1.7	12 月 8 日	38.9	42.0	7.3
8 月 19 日	30.2	29.1	-3.9	12 月 12 日	44.3	42.7	-3.7
平均							4.8

可以看到, 计算值与观测值比较一致, 它们的最大相对偏差为 15%, 相对偏差的平均值为 4.8%, 计算结果还是比较好的。

3.4 实际天气日平均

根据实际天气的标准 (有的天气稍微放宽一些) 挑选出 1998 年 7~12 月的实际天气共 46 天, 采用与晴天日平均类似的处理方法, 对这 46 天日平均 O_3 、 NO 、 NO_2 、可见光辐射、气溶胶等的数据进行分析, 得到了与公式 (5) 形式相同的公式, 不同之处在于各系数及各量取值的差别。此种情况下, 各个气体的浓度和地面水汽压、辐射量的取值方法与晴天日平均中的取值方法一致。

由逐步回归分析得, 实际天气日平均 O_3 项与其他项间的相关系数 $R=0.967$, 影响 O_3 项主要因子的排序是 NO 项、 NO_2 项, 然后是可见光辐射、光化学项、气溶胶项, 它们的 F 检验值分别为 161.7, 57.2, 8.0, 4.9, 2.6。可以看出, 影响 O_3 项主要因子的顺序与实际天气逐时有了一些变化。从这里可以看到一个问题, 即实际天气日平均和实际天气逐时两种情况下, 对 O_3 项有影响的各因子中 NO 项和 NO_2 项仍是主要的, 其他项的主次顺序则有一些差别。比较而言, 实际天气日平均的情况由于是对日平均状况的描述, 可能会平滑掉 (或掩盖) 逐时变化方面一些细微的过程, 例如云、气溶胶、光化学反应过程与辐射能量吸收和散射之间细微的物理、化学过程。因此, 各因子的主次顺序有一些差别。

再看一下晴天日平均的情况, 影响晴天日平均 O_3 项主要的因子为 NO 项、 NO_2 项, 然后是光化学项、可见光辐射、气溶胶项。晴天条件, 大气气溶胶粒子较少, 云也较少, 因此气溶胶项通过对辐射的作用而对 O_3 项的影响最小, 故其顺序排在最后。这是与实际天气日平均相比不同的地方。

利用新得到的公式计算了实际天气地面 O_3 的日平均值, 表 2 给出其计算值、观测值以及它们的相对偏差。

表 2 实际天气地面 O_3 浓度日平均值的计算值、观测值及相对偏差

时间	观测值 (10-9)	计算值 (10-9)	相对偏差 δ (%)	时间	观测值 (10-9)	计算值 (10-9)	相对偏差 δ (%)
7 月 10 日	15.8	16.3	3.0	9 月 29 日	28.7	29.0	1.3
7 月 21 日	17.0	16.3	-4.2	9 月 30 日	40.7	35.5	-14.8
7 月 24 日	15.3	14.6	-4.6	10 月 13 日	31.6	35.5	11.1
7 月 25 日	18.3	16.7	-10.2	10 月 14 日	25.7	27.3	5.9
7 月 29 日	20.9	20.0	-4.6	10 月 15 日	29.9	29.1	-2.9
7 月 30 日	18.7	18.4	-1.8	10 月 16 日	32.8	28.5	-15.2
7 月 31 日	18.6	18.1	-3.0	10 月 20 日	40.0	35.1	-14.1
8 月 1 日	22.7	24.4	6.8	10 月 22 日	42.0	45.0	6.7
8 月 2 日	29.7	27.9	-6.5	10 月 23 日	41.9	43.5	3.7
8 月 3 日	21.2	25.1	15.5	10 月 24 日	48.4	46.5	-4.1
8 月 4 日	28.4	27.3	-4.1	10 月 27 日	38.0	40.9	7.0
8 月 10 日	23.1	25.1	7.8	10 月 28 日	45.0	44.2	-1.7
8 月 14 日	17.7	19.3	8.3	10 月 29 日	40.6	39.0	-4.2
8 月 15 日	20.7	23.3	11.1	11 月 6 日	42.8	44.0	2.6
8 月 16 日	22.7	22.7	0.1	11 月 22 日	41.0	44.5	7.9
8 月 17 日	23.3	24.2	4.0	11 月 23 日	47.8	45.6	-4.7
8 月 19 日	28.0	28.9	3.1	12 月 8 日	34.2	38.7	11.7
9 月 15 日	42.3	38.8	-8.9	12 月 12 日	39.0	39.1	0.2
9 月 17 日	33.0	36.5	9.4	12 月 13 日	41.1	39.4	-4.2
9 月 18 日	36.0	36.8	2.2	12 月 18 日	45.6	43.1	-5.9
9 月 19 日	40.0	35.2	-13.9	12 月 27 日	34.7	37.3	7.2
9 月 21 日	37.4	34.8	-7.5	12 月 28 日	41.1	39.0	-5.4
9 月 28 日	32.0	33.7	5.1	12 月 29 日	38.6	40.0	3.5
平均							6.3

可以看到, 计算值与观测值符合得比较一致, 它们的最大相对偏差为 15.5%, 46 组数据相对偏差的平均值为 6.3%, 计算结果还是比较好的。

4 对统计模式适用性的试验

虽然统计模式在可见光波段和不同天气条件下, 地面 O_3 的小时值和日平均值均与实测值吻合得比较一致, 但它的实际应用价值还有待于观测结果的进一步检验。目前, 为了检验它的适用性, 利用现有的观测资料, 进行一个简单试验。

以实际天气地面 O_3 逐时值为例, 对 1998 年 7~11 月份 O_3 项、氮氧化物项、光化学项、气溶胶项及可见光辐射进行统计分析, 得到了 O_3 项与其他项之间的定量关系,

表 3 新旧计算结果的比较

时间	观测值 (10 ⁻⁹)	计算值 (1) (10 ⁻⁹)	相对偏差 (1) (%)	计算值 (2) (10 ⁻⁹)	相对偏差 (2) (%)
12 月 8 日 11 时	25.2	32.1	21.3	35.0	28.0
12 时	32.9	41.5	20.8	44.2	25.7
13 时	38.1	48.4	21.2	50.2	24.0
14 时	39.9	50.0	20.1	51.5	22.4
15 时	38.8	44.0	11.8	45.3	14.5
16 时	30.0	36.9	18.6	37.8	20.5
12 月 12 日 10 时	30.9	26.8	-15.5	29.1	-6.4
11 时	38.9	41.9	7.2	44.3	12.3
12 时	41.9	46.6	10.0	49.2	14.7
13 时	43.9	48.6	9.6	51.2	14.2
14 时	44.2	47.8	7.7	50.2	11.9
15 时	44.5	44.8	0.8	46.6	4.4
16 时	38.2	36.2	-5.6	37.4	-2.2
17 时	29.7	27.3	-8.9	27.6	-7.6
12 月 13 日 10 时	32.7	26.4	-23.9	28.7	-14.0
11 时	39.2	41.3	5.1	43.6	10.0
12 时	42.6	47.8	10.8	49.9	14.7
13 时	43.4	49.1	11.6	51.3	15.4
14 时	44.8	48.1	6.9	50.6	11.5
15 时	43.8	44.8	2.2	47.1	7.0
16 时	41.0	38.7	-6.0	40.3	-1.7
12 月 18 日 13 时	57.5	51.2	-12.4	53.4	-7.7
16 时	44.8	37.6	-18.9	38.8	-15.3
17 时	34.6	31.6	-9.4	31.8	-8.9
12 月 27 日 9 时	13.8	17.4	20.9	18.4	25.0
10 时	18.9	18.9	0.3	20.8	9.5
11 时	29.7	37.2	20.1	39.3	24.4
12 时	36.9	46.9	21.3	49.0	24.7
13 时	43.1	52.1	17.3	54.1	20.4
14 时	48.1	53.2	9.7	55.1	12.9
15 时	50.3	49.6	-1.6	51.2	1.7
16 时	44.4	42.3	-4.9	43.4	-2.1
17 时	26.9	33.0	18.7	33.4	19.6
12 月 28 日 9 时	19.2	21.3	10.1	22.1	13.3
10 时	25.1	22.8	-10.4	24.5	-2.4
11 时	33.6	32.8	-2.2	35.1	4.3
12 时	44.3	46.8	5.2	49.3	10.1
13 时	51.1	52.5	2.7	55.1	7.2
14 时	56.8	52.3	-8.5	54.5	-4.1
15 时	57.2	49.2	-16.2	51.2	-11.7
16 时	48.8	42.3	-15.5	43.5	-12.2
17 时	34.1	32.9	-3.7	33.3	-2.4
12 月 29 日 9 时	19.0	25.3	25.1	26.0	27.0
10 时	22.9	22.7	-1.0	24.5	6.6
11 时	31.2	34.8	10.3	36.9	15.5
12 时	39.5	43.9	10.1	46.2	14.5
13 时	47.6	54.6	12.8	56.7	16.0
14 时	53.1	52.0	-2.2	54.1	1.8
15 时	55.9	49.9	-11.8	51.6	-8.2
16 时	48.3	43.0	-12.3	44.1	-9.4
17 时	29.8	32.9	9.6	33.3	10.5
平均值			11.2		12.4
最大值			25.1		28.0

用新得到的关系计算了 1998 年 12 月实际天气地面臭氧的逐时值。表 3 给出新旧计算结果的比较。

可以看到, 新旧计算结果相差不大, 计算值与观测值相对偏差的平均值和最大值都比较接近。可以说, 统计模式的适用性还是比较好的。

将此方法用于北京地区和黑龙江漠河地区地面臭氧小时值和日平均值的计算时, 在紫外波段和可见光波段, 均得到了比较好的结果, 计算值与观测值均吻合得比较一致^[8]。

5 小结

(1) 光化辐射可见光波段的计算结果表明, 建立在光能量传输与守恒的基础上, 关于臭氧与氮氧化物参与的大气光化学反应的统计模式是成立的、可行的。

(2) 统计模式的特点: 简单、省时、需用资料较少, 假设条件较少, 建立在对实际观测资料分析的基础上, 具有一定的代表性和实用性。

(3) 计算精度:

①晴天逐时值相对偏差的平均值 $\leq 7\%$;

②晴天日平均值相对偏差的平均值 $\leq 5\%$;

③实际天气逐时值相对偏差的平均值 $\leq 11\%$;

④实际天气日平均值相对偏差的平均值 $\leq 7\%$ 。

(4) 晴天和实际天气逐时和日平均情况, 影响 O_3 项的主要因子的顺序都是 NO 项和 NO_2 项, 然后是光化学项、气溶胶项、可见光辐射。不同天气条件, 光化学项、气溶胶项、可见光辐射的顺序略有差别。它表明在鼎湖山森林地区, 与臭氧前体物有关的光化学过程是影响和控制臭氧的关键因素。

(5) 统计模式的适用性试验结果表明, 它的适用性还是比较好的。

参 考 文 献

- 1 王明星, 大气化学, 北京: 气象出版社, 1999, 360~368.
- 2 Houghton, J. T. and L. G. Meria Filho et al (Eds.), *Climate Change 1994*, Radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS1992 emission scenarios, Published by the Press Syndicate of the University of Cambridge, 1995, 29~104.
- 3 唐孝炎, 大气环境化学, 北京: 高等教育出版社, 1990, 85~86.
- 4 白建辉、王明星、陈辉、徐永福、石立庆等, 地面臭氧的变化规律和计算方法的初步的研究, I. 紫外波段, 气候与环境研究, 2002, 7 (1), 49~60.
- 5 Schneider, Wolfgang et al., Absorption cross-section of NO_2 in the UV and visible region (200~700 nm) at 298 K, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 1987, 40, 195~217.
- 6 Гушин Г.П., Исследование Атмосферного Озоона, Гидрометеорологическое Издательство, Ленинград, 1963, 17.
- 7 白建辉, 王庚辰, 北京地区太阳紫外辐射的观测与分析研究, 大气科学, 1994, 18(3), 341~347.
- 8 白建辉, 近地面臭氧与光化辐射及前体物变化规律的研究, 中国科学院大气物理研究所博士学位论文, 1999.

A Preliminary Study of the Variational Regularity and Calculating Method of Surface Ozone Part II: Visible Band

Bai Jianhui^{1,2)}, Wang Gengchen²⁾, Chen Hui¹⁾, Xu Yongfu¹⁾, and Shi Liqing¹⁾

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

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

2) *(Laboratory for Middle Atmosphere Layer and Global Environment Observation,*

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

Huang Zhongliang, Kong Guohui, and Meng Ze

(South China Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Abstract Based on the observational and theoretic analysis on surface ozone, NO_x , actinic radiation and meteorological parameters at Dinghushan biosphere reserve, Zhaoqing city, Guangdong province, the variational regularity of trace gases, such as O_3 , NO_x , and solar visible radiation are given. The exhaustive study is carried out on complicated relationship between O_3 and NO_x , photochemical reaction, aerosol, solar visible radiation. The point of view of transmission and conversation of actinic energy is put forward and applied in the main photochemical processes of surface ozone related to actinic radiation. A simple and practical statistical model is established and applied to calculated surface ozone, the calculated value of surface ozone agrees well with observed at different conditions.

Key words: surface ozone; NO_x ; solar visible radiation