

地面臭氧的变化规律和计算方法 的初步研究*

I. 紫外波段

白建辉 王明星 陈 辉 徐永福 石立庆

(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)

孔国辉 黄忠良 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 等微量气体及太阳辐射的变化规律, 详细讨论了紫外波段、不同天气条件地面 O_3 与 NO_x 、光化学反应、气溶胶、光化辐射等之间复杂的关系。用光能量传输与守恒的观点来考虑大气中与紫外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均吻合较好。

关键词: 臭氧; 氮氧化物; 太阳紫外辐射

1 引言

大量的研究表明, 整层大气臭氧减少的同时, 对流层臭氧正在增加。平流层臭氧的减少, 将造成对流层紫外辐射的增加, 进而加速对流层的光化学反应, 促进特定环境下光化学烟雾的形成^[1]。

臭氧是大气中的一种微量气体, 虽然对流层中的臭氧仅占整层臭氧的 10% 左右, 但由于其高度的化学活性, 在对流层光化学反应过程中起着重要作用。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。地面臭氧浓度过高, 还会对人类健康和动植物的生长带来一些不利影响^[2]。

对流层自由基反应的化学过程是光化学驱动的, 由于大气层的作用, 使得到达地表的太阳辐射均是波长 $\lambda \geq 280 \text{ nm}$ 的光化辐射, 它包含紫外波段 (290~400 nm) 和可见光波段 (400~700 nm)^[3]。

近年来, 非甲烷碳氢化合物 (NMHC) 在大气化学中的重要作用被逐渐认识到, 例如, 大气中 NMHC 和其他的挥发性有机物、 NO_x 在太阳辐射作用下, 发生光化学反应产生二次污染物 O_3 、PAN、 HNO_3 等。臭氧一般被认为是二次污染物形成的一个

2000-01-04 收到

* 中国科学院重点项目 KZ952-J1-407 资助

指标。

大气光化学过程极为复杂,既要考虑到发生在大气中的各个物种、多个相态之间(包括均相和非均相)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。由于大气中的光化学过程又是光能量驱动,所以,还要考虑到太阳辐射的传输过程、变化规律。人类、动物、植物等均生活在近地面的对流层大气中,而且其主要活动又大部分集中在对流层,可以说,对流层大气与人类生活息息相关。近年来城市大气污染日益加剧,各种污染物对人类健康、生态环境所带来的严重危害已引起各国政府、科学家、环保部门以及公众的高度关注,为了改善空气质量,各国政府部门都采取了积极措施,并开展了空气污染指数预报方面的工作^[4]。因此,目前对于对流层大气光化学过程的深入研究是十分迫切和必要的,这将有助于人类了解自然、利用自然。

2 观测实验介绍

为了研究我国南方亚热带森林地区臭氧的变化规律及其在大气光化学中的作用,我们于1998年6月至1999年6月在这个地区开展了对微量气体成分(O_3 、 NO_x)、太阳辐射、气象参数等项目的综合观测。

实验地点:广州肇庆鼎湖山自然保护区($23^{\circ}10'N$, $112^{\circ}32'E$),位于南亚热带,地形属山地和丘陵,代表性植物为亚热带常绿阔叶林。实验仪器放置在中国科学院华南植物研究所鼎湖山树木园的一个4层楼内,附近地势是一个斜坡,周围生长着各种代表性植物。

观测仪器:观测臭氧的仪器为美国TE公司生产的Model 49紫外光度臭氧分析仪,仪器的性能、指标为:量程 $0.000\sim 1.000(10^{-6})$,体积分数,精度 $0.002(10^{-6})$,最低检测限 $0.002(10^{-6})$ 。观测氮氧化物的仪器为美国TE公司生产的Model 42S化学发光式 $NO-NO_2-NO_x$ 分析仪,仪器的性能、指标为:量程 $0\sim 200(10^{-9})$,精度 $0.002(10^{-6})$,最低检测限 $50(10^{-12})$ 。

为保证 O_3 、 NO_x 等观测数据的可靠,观测仪器在实验前和实验进行中在广州环境监测站进行了标定。

观测太阳辐射的仪器为国产分光辐射仪及其接口部分,它分为两个部分:(1)前3个通道为国产感应辐射表头,它们的感应波段分别为 $270\sim 3200\text{ nm}$ 、 $400\sim 3200\text{ nm}$ 、 $700\sim 3200\text{ nm}$,后2个通道为进口TUVR紫外辐射表和国产直接辐射表(TBQ-2型)。(2)RYJ-2型日射记录仪,并配有PC-1500微机及接口,测量精度为 $\pm 0.5\%$,即 7 W m^{-2} 。为保证测量数据的可靠,实验所用辐射表在实验前同新购买的美国Eppley公司生产的辐射表进行了多天的比对和标定。5个辐射表头安放在办公楼顶,周围没有遮蔽物的影响。

气象观测项目包括干湿球温度、云量、风、气压、天气现象等。观测温度的仪器为DHM2型通风干湿表。

仪器工作介绍:气体分析仪器和辐射仪器的采样频率均设为每分钟1次,并使用统一的时间。每小时正点对干湿球温度、云及天气现象等进行观测和记录。

本文对1998年7~12月平行资料比较全的数据进行分析。

3 地面臭氧统计计算方法的建立和计算结果

紫外辐射在大气中传输, 然后到达地面, 它经历下面几个过程:

(1) 大气中某些物质的选择性吸收, 如 NO_2 、 O_3 、 SO_2 等, 它们对紫外辐射的衰减应该遵从朗伯-比耳定律。

NO 在紫外波段基本上没有吸收, 但是它参与 NO_2 、 OH 自由基等吸收紫外辐射的光化学反应, 所以对紫外辐射也有影响。为了反映 NO 在光化学反应中的作用, 本文中采用等效的方法来表示 NO 的作用。 NO 、 NO_2 、 O_3 等对太阳紫外辐射的吸收分别用 $e^{-k_i n_i m}$ 来表示, 其中 $k_i (i=1, 2, 3)$ 分别为 NO 、 NO_2 、 O_3 等在紫外波段 (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, 本文中取为单位 1, NO_2 和 O_3 的平均吸收系数分别为 $8.61 \times 10^4 \text{ Pa cm}^{-1}$ 和 $3.26 \times 10^5 \text{ Pa cm}^{-1}$, 它们吸收光谱的资料取自 Schneider 等^[5,6]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 等对太阳紫外辐射的吸收 $e^{-k_i n_i m} (i=1, 2, 3)$, 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紫外辐射能量的吸收, 用 $Ae^{-k_4 W m}$ 来表示, A 值由对实测数据的计算最后确定, 此项用经验公式计算, 并简称光化学项。

大气中的大多数均相化学过程都直接或间接地与太阳紫外辐射的大气吸收有关, 即大气中的均相化学过程都与光化学反应有关^[2], 实际上, 大气中的光化学反应及光化辐射能量 (紫外和可见光辐射) 与被大气中各种物质的吸收及利用密切相关。

大气化学转化过程中, 一种最为关键的成分是 OH 自由基。当臭氧分子吸收了波长小于 315 nm 的太阳辐射时, 会光解产生一个激发态氧原子 $\text{O}({}^1\text{D})$, $\text{O}({}^1\text{D})$ 与水分子碰撞并发生反应而生成 OH 自由基。在大气中, OH 基参加了绝大多数的光化学过程, 例如与臭氧、氮氧化物、 NMHC 、 CO 及其他污染物的反应, 在这些光化学反应过程中, 又有很多反应物对光化辐射能量有着直接和间接地吸收。例如, 甲烷氧化的光化学过程, 氮氧化物的光化学反应过程, 硫化物的光氧化过程, 平流层的 Cl_2 、 HCl 、 ClOO 、 ClO_3 等的光分解过程。大气中的各种光化学反应, 臭氧的产生和破坏过程都与大气中的水汽和 OH 、 H 、 HO_2 、 H_2O_2 等自由基密切相关。因此, OH 自由基在大气光化学反应过程中起着非常重要的作用, 它不仅仅是一个催化剂的作用, 而且还起着将一个将光化辐射能量在大气光化学反应物质 (包括中间产物和最后产物) 中的传递, 再利用的重要作用。也就是说, OH 自由基的产生过程中有水汽和大气中的其他物质对光化辐射能量直接和间接的吸收, 然后它再与大气中的物质参与光化学反应, 一方面利用了上一次反应吸收的能量, 同时此次反应还要吸收光化辐射能量。可以说, OH 自由基在大气光化学反应中的作用是举足轻重的, 它不仅是一个“核心”的作用, 而且是一个“纽带”的作用。如果能准确地抓住它在大气光化学反应中对光化辐射能量所起的关键作用, 那么, 问题相对来说就容易一些。

虽然水汽在光化辐射波段没有直接吸收能量, 但是它通过大气中各类物质参与的光化学反应对光化辐射有重要作用。对于众多的光化学反应, 每个光化学反应过程中吸收光化辐射能量的多少, 主要取决于反应物的浓度、光化辐射的强度, 而各种反应物的浓

度随高度、纬度、地区等条件不同有所不同。大气光化学反应中的产物即是生成物，又是反应物，对于如此错综复杂、数量庞大的大气光化学反应体系，要想准确地确定各种物质在光化学反应中吸收了多少能量，目前来说是不太可能的，也是不太现实的。但这又是一个亟待解决的问题。

关于如何表示水汽在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，目前可以参考的方法似乎还没有。首先看一下紫外波段。考虑到实际大气中紫外辐射与总辐射之间的统计关系，我们把水汽参与光化学反应过程中吸收紫外辐射的总量，通过水汽对总辐射的吸收间接地表达出来，这种表示方法的基本假定是到达地面的紫外辐射与总辐射之比是一个常数。实际上，这一假定已从国内外的很多研究结果得到证实，而且我们在香河站 1990 和 1991 年的太阳分光辐射的观测结果也证明上述假定是成立的。因此有另一假定，大气中水汽参与的各种物质在光化学反应中，对紫外辐射的吸收(Q'_{uv})与水汽对总辐射的吸收(Q')之间同紫外辐射与总辐射之间一样，有一种比较稳定的定量关系存在，即 $Q'_{uv}/Q'=A$ 。对香河站 1990 年和 1991 年晴天及实际天气的观测资料分析处理后发现， A 值基本上是一个常数，这两年晴天的 A 值分别为 1.41 和 1.50，实际天气的 A 值分别为 1.69 和 1.79。这样，假定基本上是成立的，光化学项便可以间接地计算出来^[8]。

水汽对太阳总辐射($\lambda=0.70-2.845\mu\text{m}$)的吸收(Q')的计算。此项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而得， m 为大气质量。 $e^{-k_4wm}=e^{-\sum k_iwm}$ ， k_i 为水汽各吸收带的吸收系数，本文目前采用经验方法计算。为了估计水汽各吸收带吸收太阳辐射能量的总和，曾有经验公式： $\Delta S=0.172(mw)^{0.303}$ ， 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 $I_s=I_0\cos Z-\Delta S=I_0e^{-k_4wm}\cos Z$ ， $e^{-k_4wm}=1-\Delta S/(I_0\cos Z)$ ， I_0 为太阳常数，并取 $I_0=1367\text{W m}^{-2}$ ^[7]。

考虑到各种物质参与的光化学反应种类和数量众多，要计算出每个反应过程中的能量是比较困难的，因此，简化的计算方法是值得研究的。当然，此方法的代表性还有待于进一步研究和改善。

(3) 空气分子、气溶胶粒子、云(有云的天气)等对紫外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。

到达地面的紫外辐射应该遵守能量转化和守恒定律，即应等于上面 3 项的和：

$$Q_{uv} = (A_1 e^{-k_1 n_1 m} + A_2 e^{-k_2 n_2 m} + A_3 e^{-k_3 n_3 m} + \dots) + A_4 e^{-c_4 w m} + A_5 e^{-d/s} + A_0, \quad (1)$$

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_{uv} 为紫外辐射(辐照度，单位为 W m^{-2} ；曝辐射量，单位为 MJ m^{-2})，关于紫外辐射和其他各量的使用方法，本文视具体问题而定。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。

大气中物质对紫外辐射的选择性吸收, 除了 NO_2 、 O_3 等外, 还有大量物质存在, 但由于缺乏它们实时的观测资料, 目前只考虑有观测资料的 NO 、 NO_2 、 O_3 等在紫外波段的选择吸收, 其余物质的作用(包括直接吸收和间接吸收)被纳入光化学项中统一计算, 这一方面是由于 OH 自由基的产生是源于水汽对紫外辐射间接的吸收, 另一方面是由于 OH 自由基可以参加与臭氧有关的绝大部分化学和光化学反应。所以, (1) 式变为

$$Q_{uv} = A_1 e^{-k_1 n_1 m} + A_2 e^{-k_2 n_2 m} + A_3 e^{-k_3 n_3 m} + A_4 e^{-k_4 w m} + A_5 e^{-d/s} + A_0, \quad (2)$$

臭氧的计算:

$$e^{-k_3 n_3 m} = B_1 e^{-k_1 n_1 m} + B_2 e^{-k_2 n_2 m} + B_3 e^{-k_4 w m} + B_4 e^{-d/s} + B_5 Q_{uv} + B_0. \quad (3)$$

3.1 晴天逐时值

为便于发现 O_3 、 NO_x 、紫外辐射、气溶胶之间复杂的相互关系, 首先从晴天入手进行分析。鉴于本文主要目的是想探讨 O_3 、 NO_x 等在参与大气光化学反应中的规律, 因此主要考虑白天的情况。

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, 有时有些放宽。

对 1998 年 7~12 月晴天 O_3 、 NO 、 NO_2 、紫外辐射、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:

$$H_{uv} = A_1 e^{-k_1 n_1 m} + A_2 e^{-k_2 n_2 m} + A_3 e^{-k_3 n_3 m} + A_4 e^{-k_4 w m} + A_5 e^{-H_d/H_Q} + A_0, \quad (4)$$

将上式进行变换, 地面臭氧的计算为

$$e^{-k_3 n_3 m} = B_1 e^{-k_1 n_1 m} + B_2 e^{-k_2 n_2 m} + B_3 e^{-k_4 w m} + B_4 e^{-H_d/H_Q} + B_5 H_{uv} + B_0, \quad (5)$$

式中, $k_i (i=1, 2, 3)$ 分别为 NO 、 NO_2 、 O_3 等在紫外波段(290~400 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 为太阳散射辐射时累值(小时累计值), 单位 MJ m^{-2} , H_Q 为太阳总辐射时累值; H_{uv} 为紫外辐射的时累值。 NO 、 NO_2 、 O_3 等的浓度均为每小时的平均值, 单位为体积分数。未说明的其他各量的取值与前面给出的相同。

需要说明的一点是, 气溶胶项的表示在这里由 e^{-H_d/H_s} 换为 e^{-H_d/H_Q} , 主要是考虑到南方有云的天气太多, 即云较多, 同时云量也较大, 因此使得气溶胶项的计算失去其意义。实际上, 将 H_d/H_Q 与 H_d/H_s 比较, H_d/H_Q 只是在量值和变化幅度上小一些, 但它同样具有 H_d/H_s 所能表达的物理意义。

对于鼎湖山晴天 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(5), 其相关系数 $R=0.966$, 并确定了公式中的各个系数。同时得出结论, 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、紫外辐射、气溶胶项, 它们的 F 检验值分别为 163.5、254.3、88.9、1.7、1.8。经查 F 检验表后得到, O_3 项与

NO项、NO₂项、光化学项在置信度0.01的水平上高度相关。可以看出,影响O₃项的主要因子是NO项、NO₂项、光化学项,最后是紫外辐射、气溶胶项,即NO、NO₂项和参加大气光化学反应中的各种物质对紫外辐射能量的吸收,是影响O₃项的主要因子。换句话说,大气中的各种物质对紫外辐射能量的吸收是影响O₃项的主要因子,到达地面的紫外辐射和大气气溶胶等通过对紫外辐射的“能量纽带”作用对O₃项也具有一定的作用。

利用公式(5)计算了晴天鼎湖山地面臭氧浓度逐时值(每小时的平均值),这里简单地给出臭氧浓度的计算结果:计算值与观测值比较一致,它们的最大相对偏差为-19.7%,113组数据中,除了有8组相对偏差大于±15%外,其余的相对偏差均小于±15%,占的比例约为93%,113组数据相对偏差的平均值为6.82%^[8]。

国内外很多研究者在讨论臭氧的变化规律时,对O₃与NO_x、太阳辐射之间的相互关系进行了探讨,并计算了O₃与NO_x、太阳辐射、气象因素等之间的相关系数,虽然个别情况下可以得到O₃与某一量或者几个量之间有比较好的相关系数,但是它的适应性还是有条件的。

3.2 实际天气逐时值

实际天气O₃、NO、NO₂、紫外辐射、气溶胶等日变化和季节变化规律比晴天要复杂得多。例如,受云的影响比较大,云通过对辐射的影响而对O₃、NO、NO₂等的日变化和逐日变化起着重要作用。由于实验地点在亚热带森林地区,周围是山地,气温较高,气候潮湿,因此,云的变化非常快,而且云量、云型、云厚等变化也比较大,一天之中大多数时段(或全天)云量大于8或者等于10的情况都是常见的。另外,气溶胶的变化、气象条件的变化、雷雨的影响等都造成实际天气O₃、NO、NO₂等非常复杂的变化规律。

实际天气的标准:选取 $N \leq 9$ 的天气或某些时段,个别情况有些放宽。

对1998年7~12月实际天气O₃和NO、NO₂、光化学项、气溶胶项、紫外辐射等逐时的数据(317组)进行逐步回归分析,得到了与公式(5)形式一样的公式,不同之处在于各系数的差别。由逐步回归分析得到,实际天气逐时的臭氧项与其他项间的相关系数 $R=0.91$,影响O₃项的主要因子的排序是NO项、NO₂项,然后是光化学项、气溶胶项、紫外辐射,它们的 F 检验值分别为264.1、444.9、72.7、16.8、3.9。可以看出,影响O₃项主要因子的顺序与晴天逐时基本一致,不同之处只是气溶胶项和紫外辐射顺序的差别。

利用新的关系式计算了实际天气地面O₃浓度的逐时值,这里只给出简单的计算结果:计算值与观测值还是比较一致的,317组数据中计算值与观测值的最大相对偏差为29.1%,其相对偏差的平均值为11.3%^[8]。

3.3 晴天日平均值

对1998年7~12月20个晴天日平均O₃、NO、NO₂、紫外辐射、气溶胶等数据进行与逐时值类似的分析,得到了与公式(5)形式完全一样下式:

$$e^{-k_3 n_3 m} = C_1 e^{-k_1 n_1 m} + C_2 e^{-k_2 n_2 m} + C_3 e^{-k_4 w m} + C_4 e^{-D_d / D_0} + C_5 D_{uv} + C_0. \quad (6)$$

(6)式与(5)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 (日总量), D_Q 为太阳总辐射曝辐量 (日总量), D_{uv} 为太阳紫外辐射曝辐量 (日总量), 以上单位均为 MJ m^{-2} , 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的相同。

由逐步回归分析得出, 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、紫外辐射、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、0.5、0.002。

利用公式 (6) 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 (%)
7 月 10 日	16.4	16.2	-1.3
7 月 31 日	18.6	18.5	-0.5
8 月 1 日	23.3	24.6	5.0
8 月 2 日	29.7	27.6	-7.5
8 月 4 日	32.1	29.5	-8.7
8 月 14 日	19.1	21.7	12.2
8 月 15 日	22.8	23.9	4.7
8 月 16 日	22.4	21.1	-6.0
8 月 17 日	23.3	22.9	-1.8
8 月 19 日	30.2	29.6	-2.1
10 月 13 日	33.2	35.2	5.7
10 月 15 日	30.3	29.5	-2.7
10 月 22 日	45.1	45.0	-0.2
10 月 23 日	42.4	43.2	1.8
10 月 24 日	48.4	45.6	-6.2
10 月 27 日	38.0	42.7	10.9
11 月 6 日	45.3	44.4	-2.1
11 月 22 日	43.7	43.0	-1.7
12 月 8 日	38.9	40.9	4.9
12 月 12 日	44.3	42.4	-4.5
平均			4.7

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 12.2%, 相对偏差的平均值为 4.7%, 计算结果还是比较好的。

3.4 实际天气日平均

按照实际天气的标准 (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, 按照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 、紫外辐射、气溶胶等的数据进行分析, 得到了与公式 (6) 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。

由逐步回归分析得出, 实际天气日平均的 O_3 项与其他项间的相关系数 $R=0.965$, 影响 O_3 项主要因子的排序是 NO 项、 NO_2 项, 然后是气溶胶项、光化学项、紫外辐

表2 实际天气臭氧日平均值的计算值和观测值以及它们的相对偏差

时间	观测值 (10^{-9})	计算值 (10^{-9})	相对偏差 δ (%)
7月10日	15.8	15.1	-5.0
7月21日	17.0	16.2	-5.3
7月24日	15.3	16.8	9.0
7月25日	18.3	17.5	-5.1
7月29日	20.9	19.9	-5.2
7月30日	18.7	17.8	-5.2
7月31日	18.6	17.7	-5.0
8月1日	22.7	24.1	5.6
8月2日	29.7	26.7	-11.2
8月3日	21.2	24.4	13.1
8月4日	28.4	27.3	-4.1
8月10日	23.1	26.3	12.2
8月14日	17.7	19.3	8.3
8月15日	20.7	23.0	10.0
8月16日	22.7	22.7	-0.1
8月17日	23.3	24.3	4.4
8月19日	28.0	28.9	3.2
9月15日	42.3	38.4	-10.2
9月17日	33.0	36.5	9.4
9月18日	36.0	37.0	2.8
9月19日	40.0	35.5	-12.8
9月21日	37.4	35.9	-4.2
9月28日	32.0	34.6	7.5
9月29日	28.7	27.9	-2.8
9月30日	40.7	36.3	-12.1
10月13日	31.6	34.9	9.4
10月14日	25.7	28.1	8.6
10月15日	29.9	29.8	-0.4
10月16日	32.8	29.1	-12.7
10月20日	40.0	35.4	-13.0
10月22日	42.0	43.2	2.9
10月23日	41.9	45.0	6.8
10月24日	48.4	46.4	-4.4
10月27日	38.0	42.4	10.3
10月28日	45.0	44.4	-1.2
10月29日	40.6	36.5	-11.4
11月6日	42.8	43.9	2.5
11月22日	41.0	45.7	10.4
11月23日	47.8	45.4	-5.2
12月8日	34.2	38.7	11.7
12月12日	39.0	39.2	0.3
12月13日	41.1	40.2	-2.1
12月18日	45.6	42.5	-7.4
12月27日	34.7	36.1	4.1
12月28日	41.1	38.0	-8.3
12月29日	38.6	38.8	0.5
平均			6.7

射, 它们的 F 检验值分别为 164.0、76.8、2.9、1.7、0.01。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。此时, 气溶胶项的作用比光化学项提前了, 排到了第 3 位, 这主要是由于实际天气气溶胶、云等 (特别是云) 对辐射的作用比光化学项对辐射的作用明显增强所致。从这里还可以看到一个问题, 即实际天气日平均和实际天气逐时两种情况下, 影响 O_3 项的各因子的主次顺序是有差别的, 相对而言, 实际天气日平均的情况可能平滑掉了 (或掩盖了) 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。

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、紫外辐射、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臭氧项的影响最小, 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。

利用新的公式计算了实际天气地面 O_3 浓度的日平均值, 表 2 给出臭氧日平均值的计算值和观测值以及它们的相对偏差。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 13.1%, 46 组数据相对偏差的平均值为 6.7%, 计算结果也是比较好的。

4 对统计模式适用性的试验

虽然计算地面 O_3 的统计模式在不同的天气条件, 地面臭氧的小时值和日平均值均与实测值吻合得比较好, 但是它的实际应用价值还有待于观测结果的进一步检验。在现有条件下, 为了检验它的适用性, 我们利用鼎湖山的观测资料, 进行一个简单的试验。

以鼎湖山实际天气地面臭氧逐时值为例, 考虑紫外辐射波段, 对 1998 年 7~11 月份 O_3 项、氮氧化物项、光化学项、气溶胶项及紫外辐射进行统计分析, 得到了 O_3 项

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) (10^{-9})	计算值 (2) (10^{-9})	相对偏差 (2) (%)
12 月 8 日	11 时	25.2	31.8	20.7	32.5	22.5
	12 时	32.9	41.3	20.5	42.2	22.1
	13 时	38.1	47.8	20.2	48.2	20.9
	14 时	39.9	49.0	18.6	49.3	19.0
	15 时	38.8	42.9	9.5	43.0	9.8
	16 时	30.0	35.8	16.1	35.7	15.9
12 月 12 日	10 时	30.9	25.6	-21.0	26.1	-18.5
	11 时	38.9	40.7	4.5	41.5	6.3
	12 时	41.9	45.8	8.4	46.7	10.2
	13 时	43.9	47.8	8.0	48.7	9.8
	14 时	44.2	46.6	5.2	47.2	6.4
	15 时	44.5	43.5	-2.3	43.7	-1.7
	16 时	38.2	35.1	-8.8	35.1	-8.8
17 时	29.7	26.7	-11.3	26.5	-12.3	

(续表 3)

时间		观测值 (10^{-9})	计算值 (1) (10^{-9})	相对偏差 (1) (10^{-9})	计算值 (2) (10^{-9})	相对偏差 (2) (%)
12月13日	10时	32.7	25.3	-29.0	25.8	-26.5
	11时	39.2	40.1	2.3	40.7	3.7
	12时	42.6	47.0	9.4	47.6	10.5
	13时	43.4	48.4	10.3	49.1	11.5
	14时	44.8	47.5	5.7	48.3	7.2
	15时	43.8	44.2	1.0	44.9	2.5
	16时	41.0	39.1	-4.9	39.5	-3.7
12月18日	13时	57.5	49.1	-17.2	49.6	-16.0
	16时	44.8	36.7	-22.2	36.7	-22.1
	17时	34.6	31.2	-10.9	30.9	-11.9
12月27日	9时	13.8	16.7	17.5	16.8	17.9
	10时	18.9	18.0	-5.0	18.2	-3.6
	11时	29.7	35.7	16.7	36.1	17.6
	12时	36.9	45.2	18.3	45.7	19.1
	13时	43.1	50.4	14.6	50.9	15.4
	14时	48.1	51.8	7.2	52.2	7.9
	15时	50.3	48.3	-4.1	48.7	-3.5
	16时	44.4	41.5	-7.0	41.6	-6.6
12月28日	9时	19.2	20.6	6.7	20.6	6.9
	10时	25.1	21.5	-17.2	21.7	-15.7
	11时	33.6	31.2	-7.5	31.6	-6.2
	12时	44.3	45.1	1.8	45.7	3.1
	13时	51.1	51.0	-0.2	51.7	1.1
	14时	56.8	50.9	-11.5	51.4	-10.3
	15时	57.2	48.1	-18.9	48.6	-17.7
	16时	48.8	41.5	-17.7	41.7	-17.2
12月29日	9时	19.0	24.6	22.9	24.6	23.0
	10时	22.9	21.6	-6.0	21.9	-4.7
	11时	31.2	33.2	6.0	33.6	7.0
	12时	39.5	42.0	6.0	42.5	7.0
	13时	47.6	53.0	10.2	53.5	11.0
	14时	53.1	50.4	-5.4	50.8	-4.4
	15时	55.9	48.8	-14.6	49.1	-13.8
	16时	48.3	42.2	-14.4	42.4	-14.0
	17时	29.8	32.5	8.2	32.4	8.1
平均值				11.3		11.5
最大值				29.0		26.5

与其他项之间的定量关系以及相关系数 $R=0.915$ 。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给出了新旧计算结果的比较。从表中可以看到,新旧计算结果相差不是很大,计算值与观测值相对偏差的平均值和最大值都比较接近。从这个简单的试验得到结论,统计模式的适用性还是比较好的。对于光化辐射的可见光波段采用与紫外波段相似的处理方法,得到了与紫外波段相似的结论。

将此方法用于北京和黑龙江漠河地区, 计算结果表明: 在光化辐射的两个波段, 晴天和实际天气地面臭氧的小时、日平均值的计算值与观测值都比较一致, 详细内容见文献[8].

5 小结

(1) 光化辐射紫外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) 此统计模式的特点: 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, 有一定的代表性和实际应用价值。

(3) 计算精度:

①晴天逐时值的相对偏差 $\leq \pm 20\%$, 晴天逐时值相对偏差的平均值 $\leq 7\%$;

②晴天日平均值的相对偏差 $\leq \pm 15\%$, 晴天日平均值相对偏差的平均值 $\leq 5\%$;

③实际天气逐时值的相对偏差 $\leq \pm 31\%$, 实际天气逐时值相对偏差的平均值 $\leq 12\%$;

④实际天气日平均值的相对偏差 $\leq \pm 16\%$, 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 项的各因子的顺序都是首先为 NO 项和 NO_2 项, 然后是光化学项、气溶胶项、紫外辐射。不同天气条件下, 光化学项、紫外辐射、气溶胶项的顺序有一点差别。

(5) 对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 德利克·埃尔森、田学文、朱志辉、韩建国等译, 烟雾警报——城市空气质量管理, 北京: 科学出版社, 1999, 61~65.
- 2 王明星, 大气化学, 北京: 气象出版社, 1999, 360~368, 55~82.
- 3 唐孝炎, 大气环境化学, 北京: 高等教育出版社, 1990, 85~86.
- 4 雷孝恩、张美根、韩志伟等编著, 大气污染数值预报基础和模式, 北京: 气象出版社, 1998, 1~17.
- 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 ГУЩИНГ, П., ИССЛЕДОВАНИЕ АТМОСФЕРНОГО ОЗОНА, 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 Primary Study on the Variational Regularity and
Calculating Method of Surface Ozone
Part I: UV Band**

Bai Jianhui, Wang Mingxing, Chen Hui, Xu Yongfu, Shi Liqing
*(State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry,
Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)*

Kong Guohui, Huang Zhongliang 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 radiation are given. The exhaustive study is carried out on complicated relationship between O_3 and NO_x , photochemical reaction, aerosol, actinic 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 ultraviolet radiation