

# 南京北郊地区黑碳气溶胶对光解系数的影响

吕欢<sup>1</sup>,安俊琳<sup>1\*</sup>,苏筱倩<sup>1</sup>,朱彬<sup>1,2</sup>,施双双<sup>1,2</sup> (1.南京信息工程大学,气象灾害教育部重点实验室,气候与环境变化国际合作联合实验室,气象灾害预报预警与评估协同创新中心,江苏南京 210044; 2.中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室,江苏南京 210044)

**摘要:** 采用2018年6月以及2017年10月南京黑碳气溶胶(BC)垂直观测数据和Mie散射理论计算BC光学厚度(AOD<sub>BC</sub>),并将结果输入TUV辐射传输模型,探讨BC对光解系数 $J[O^1D]$ 和 $J[NO_2]$ 日变化及垂直变化的影响.结果表明,在地面, $J[O^1D]$ 和 $J[NO_2]$ 日变化均呈单峰型分布,峰值在正午12:00,但BC对 $J[O^1D]$ 和 $J[NO_2]$ 的衰减作用正午时最小,在6:00和18:00左右较大,最大分别可达-13.7%和-19.0%.AOD<sub>BC</sub>与光解系数呈非线性负相关,BC对光解系数的衰减能力随着AOD<sub>BC</sub>增大而下降.当天顶角为0°时,光解系数对AOD<sub>BC</sub>的变化最敏感.在边界层0~1km内,光解系数与高度呈线性正相关,这与紫外辐射密切相关, $J[O^1D]$ 和 $J[NO_2]$ 在垂直高度上与紫外辐射的相关系数 $R$ 均高达0.99.BC对光解系数的衰减程度随高度下降而增大,但幅度较小,距平的最大值仅0.1%.

**关键词:** 黑碳; 光解系数; TUV模式; 日变化; 垂直变化

**中图分类号:** X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2020)04-1421-08

**DOI:**10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2020.0157

**Study on the influence of black carbon aerosol on photolysis coefficient in northern suburb of Nanjing.** LÜ Huan<sup>1</sup>, AN Jun-lin<sup>1\*</sup>, SU Xiao-qian<sup>1</sup>, ZHU Bin<sup>1,2</sup>, SHI Shuang-shuang<sup>1,2</sup> (1.Key Laboratory of Meteorological Disaster, Ministry of Education, Joint International Research Laboratory of Climate and Environment Change, Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2.Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China). *China Environmental Science*, 2020,40(4): 1421~1428

**Abstract:** The optical depth of black carbon (AOD<sub>BC</sub>) was calculated by Mie scattering theory and vertical observation data of black carbon aerosol (BC) in Nanjing in June 2018 and October 2017, which was taken as the input parameters of Tropospheric Ultraviolet and Visible radiation model (TUV) to study effect of BC on the diurnal and vertical variations of photolysis frequencies ( $J[O^1D]$  and  $J[NO_2]$ ). At 12:00 noon, the diurnal variation of photolysis frequencies had one peaking on the ground, but the attenuation of photolysis frequencies by black carbon (BC) were minimal. Then the maximum attenuation of  $J[O^1D]$  and  $J[NO_2]$  were -13.7% and -19.0% at 6:00 and 18:00. The relationship between AOD<sub>BC</sub> and photolysis frequencies was nonlinear, and the attenuation ability of BC to photolysis frequencies decreased with the increase of AOD<sub>BC</sub>. When the value of solar zenith angle was 0°, photolysis frequencies were most sensitive to AOD<sub>BC</sub>. In the boundary layer (0~1km), photolysis frequencies had a positive linear relationship with height, which was closely related to vertical variation of ultraviolet radiation, and the correlation coefficient ( $R$ ) between it and photolysis frequencies was as high as 0.99. The attenuation degree of BC on photolysis frequencies increased with the decrease of height, but the vertical variation of it was very small and the maximum value of anomaly was only 0.1%.

**Key words:** black carbon (BC); photolysis frequencies; Tropospheric Ultraviolet and Visible radiation model (TUV); diurnal variation; vertical variation

对流层臭氧(O<sub>3</sub>)是大气中典型的二次污染物<sup>[1]</sup>,其生消过程与光解系数密切相关.太阳辐射驱动着许多关键物种的光解,其中紫外辐射对O<sub>3</sub>生产率最为关键<sup>[2]</sup>.紫外辐射可促使O<sub>3</sub>光解产生激发态氧原子O(<sup>1</sup>D)(光解系数为 $J[O^1D]$ ),O(<sup>1</sup>D)再经过系列反应生成二氧化氮(NO<sub>2</sub>),NO<sub>2</sub>光解产生O<sub>3</sub>(光解系数为 $J[NO_2]$ <sup>[3]</sup>).光解系数与物质自身性质和光化通量密切相关<sup>[4]</sup>,而大气气溶胶可通过减小光化通量影响光解系数从而影响O<sub>3</sub>的生成,目前气溶胶与O<sub>3</sub>的相互机制已成为大城市复合型污染的重要问题<sup>[5]</sup>.

黑碳气溶胶(BC)是大气气溶胶的重要组成部分,主要在碳质燃料不完全燃烧过程中产生,包括烧焦、木炭、煤烟等<sup>[6]</sup>.BC是一种吸收性气溶胶,其质量吸收系数比沙尘气溶胶大2个量级,吸收波段比二氧化碳(CO<sub>2</sub>)等温室气体更宽<sup>[7]</sup>.通过吸收太阳辐射,BC不仅可以改变全球和区域辐射平衡,还可以

收稿日期: 2019-09-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFA0602003,2017YFC0210003); 江苏省高校“青蓝工程”项目

\* 责任作者, 副教授, junlinan@nuist.edu.cn

降低光解系数影响近地面  $O_3$  的产生<sup>[8]</sup>.研究BC如何影响光解系数,对探讨其对近地面  $O_3$  的影响具有重要意义.

目前已有许多关于BC影响光解系数方面的研究.早在上个世纪,Jacobson<sup>[9-11]</sup>等就研究发现,BC的存在可减小光化通量,使光解系数降低约10%~30%,从而使 $O_3$ 浓度降低5%~8%.Liao<sup>[12]</sup>发现在晴天无云的条件下,BC会减小任意高度尤其是地面附近的光解系数;而有云时BC可吸收太阳辐射及云层反射的辐射,使云上光解系数的减小量是无云时的几倍.研究表明气溶胶对光解系数的影响取决于自身光学性质、太阳天顶角(SZA)以及海拔高度<sup>[12]</sup>.而近期Gao<sup>[13]</sup>还发现BC使光解系数降低的效应还与边界层密切相关.前人的研究基本明确了BC对光解系数的减小作用,但由于BC光学参数、尺度分布和老化过程等实验结果目前还存在很大的不确定性<sup>[14]</sup>,使BC对光解系数的研究也存在很多不确定性.另外,少有学者研究BC对垂直方向上光解系数的影响.

本文利用Mie散射理论结合南京2018年6月黑碳质量浓度 $M_{BC}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )垂直观测数据计算了BC光学参数和BC光学厚度( $AOD_{BC}$ );用2017年10月 $M_{BC}$ 数据验证对流层紫外-可见光辐射传输模式(TUV)的准确性.将BC光学参数和 $AOD_{BC}$ 作为TUV模式的输入参数,探讨仅考虑BC的影响时,光解系数以及光解系数变化率的日变化和垂直变化,及其与 $AOD_{BC}$ 、SZA的关系,为研究城市区域雾霾和 $O_3$ 高污染情况下的相互作用机理奠定基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 数据采集

对 $M_{BC}$ 数据进行监测的地点位于南京市浦口区盘城葡萄园(32.2°N,118.7°E),地界开阔平坦,周围以绿色低矮灌木为主,受局地人为影响较小.观测仪器为手持式微型黑碳仪AE-51(Magee Scientific, USA),时间分辨率为10s.观测时间分为两个阶段,第一个阶段为2017年10月24~30日8:00~17:00,每3h观测一次;第二个阶段为2018年5月31~6月15日8:00、12:00和16:00.每次由无人机携带仪器从地面飞升至高空1km.

使用Kipp & Zonen的紫外辐射仪测量地面UVB(紫外辐射-B)数据,时间间隔1h,测量地点位于

南京浦口区南京信息工程大学(32.2°N,118.7°E)气象楼楼顶,相对湿度数据由校内自动观测站获得.天气状况相关数据来源于天气后报(<http://www.tianqihoubao.com/lishi/nanjing>),AQI数据来源于PM<sub>2.5</sub>历史数据(<https://www.aqistudy.cn/historydata/daydata.php>).

### 1.2 BC数据的处理

AE-51利用Aethalometer光学吸收方法对 $M_{BC}$ 进行实时样品采样和分析.滤波器的累积效应会引起饱和从而降低测量灵敏度,所以在观测期间,所有的过滤膜定期更换,以保证不同波长光的光学衰减量(ATN)低于20.由于AE-51采用高时间分辨率,在仪器光学和电子噪声的影响下,测量数据中会存在许多负值和异常高值<sup>[15]</sup>,所以需要进一步处理.

本文采用Hagler等<sup>[16]</sup>开发的优化降噪平均算法(ONA)对数据进行后处理,算法根据光学衰减量最小变化( $\Delta ATN_{\min}$ )平滑BC时间序列,本文中 $\Delta ATN_{\min}$ 采用0.03.原始 $M_{BC}$ 垂直廓线、ONA处理数据以及每20m处理数据平均值如图1所示,处理后的数据瞬时波动明显降低,较原始数据平滑度提高,证明ONA可以合理处理瞬时波动,降低噪声.

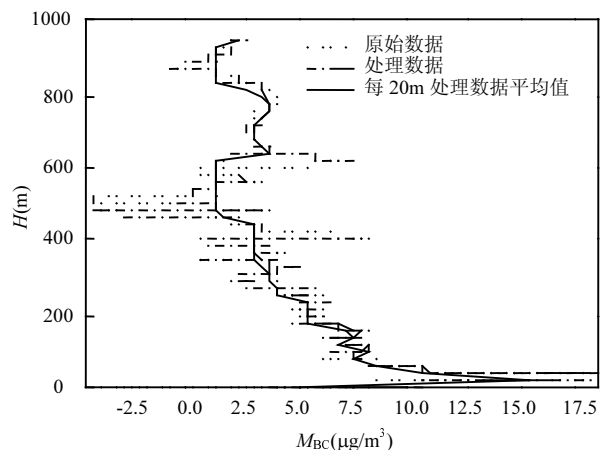


图1 2017-10-24 8:00 $M_{BC}$ 垂直廓线

Fig.1 The vertical profile of  $M_{BC}$  at 8 o'clock on October 24, 2017

### 1.3 Mie 散射

Mie散射程序为Michael Mishchenko开发的多分散球形粒子双精度Lorenz-Mie散射代码([https://www.giss.nasa.gov/staff/mmishchenko/t\\_matrix.html](https://www.giss.nasa.gov/staff/mmishchenko/t_matrix.html)).已有很多研究发现BC粒径呈单峰型对数正态分布

(LND), 数浓度峰值对应直径约  $0.1\mu\text{m}^{[17-20]}$ . 本研究中, BC 复折射指数取自 HITRAN 数据库, 假设 BC 粒子为球形, 并选择 LND 分布, 其解析式如式(1)所示:

$$\frac{dN(r)}{dr} = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \log \sigma \ln 10} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\log r - \log r_{\text{mod},N}}{\log \sigma} \right)^2 \right] \quad (1)$$

式中:  $r_{\text{mod},N}$  为模半径;  $\sigma$  为谱分布宽度;  $N$  为粒子数密度. 本文设定 BC 的  $r_{\text{mod},N}$  为  $0.05\mu\text{m}$ ,  $\sigma$  为  $2^{[21]}$ . Mie 散射程序可直接输出 BC 粒子的单次散射反照率  $\omega$ 、不对称因子  $g$ 、消光截面  $c_{\text{ext}}$  和体积消光系数  $k_{\text{ext}}$ , 将 BC 粒子的  $k_{\text{ext}}(r)$  转化为质量消光系数  $k'_{\text{ext}}(r)$  的公式如下:

$$k'_{\text{ext}}(r) = \frac{k_{\text{ext}}(r)}{\rho_{\text{BC}}} = \frac{c_{\text{ext}}(r)N(r)}{\rho_{\text{BC}}} \quad (2)$$

式中:  $\rho_{\text{BC}}$  为 BC 粒子密度, 本文设置为  $1.8\text{g}/\text{cm}^3^{[17]}$ , 则单位体积 BC 粒子的质量消光系数  $k''_{\text{ext}}(r)$  ( $\mu\text{m}^2/\text{g}$ ) 为:

$$k''_{\text{ext}}(r) = \frac{k'_{\text{ext}}(r)}{\frac{4}{3}\pi r^3 N(r)} = \frac{c_{\text{ext}}(r)N(r)}{\frac{4}{3}\pi r^3 N(r)\rho_{\text{BC}}} = \frac{c_{\text{ext}}(r)}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{\text{BC}}} \quad (3)$$

#### 1.4 TUV 模式

BC 光学特性研究采用美国国家大气研究中心 (NCAR) 发展的 TUV 辐射传输模式 5.3.2 版. 采用假球二流近似离散坐标法求解辐射传输方程, 输入参数中地表反照率设置为 0.2、 $\text{O}_3$  柱含量采用默认值 300DU,  $\omega$  采用 Mie 散射输出结果 0.4. 本文中, 在 0~1km 内  $M_{\text{BC}}$  采用观测数据, 在 1km 高度以上采用类似云和气溶胶光学性质程序包<sup>[21]</sup>(OPAC) 中的计算方法:

$$M_{\text{BC}}(h) = \frac{1}{8} M_{\text{BC}}(0) e^{-\frac{h}{Z}} \quad (4)$$

式中:  $h$  为离地高度;  $Z$  为大气标高, 默认为 8km;  $M_{\text{BC}}(0)$  为地面的黑碳质量浓度, 采用 0~20m 内  $M_{\text{BC}}$  实测数据的平均值. 在 1km 以上, 考虑到早晨 BC 在地面积累,  $M_{\text{BC}}(0)$  日均值过高, 计算的  $M_{\text{BC}}$  比实际大气中大得多, 所以此高度的  $M_{\text{BC}}$  均乘以 1/8.  $\text{AOD}_{\text{BC}}$  计算公式如下:

$$\text{AOD}_{\text{BC}}(\lambda) = \int_{z_1}^{z_2} k''_{\text{ext}}(\lambda) M_{\text{BC}} dz \quad (5)$$

原 TUV 模式子程序(setaer.f)中  $\text{AOD}_{340\text{nm}}$  垂直分布廓线采用 Elterman 模式, 本文将其替换为由式(5)计算得到  $\text{AOD}_{\text{BC},340\text{nm}}$  垂直廓线, 输入文件中地面  $\text{AOD}_{\text{BC},550\text{nm}}$  也由式(5)算出, 下文中  $\text{AOD}_{\text{BC}}$  特指

550nm 波长处的黑碳气溶胶光学厚度.

若考虑云光学厚度的影响, 气溶胶对大气辐射的影响则可忽略不计<sup>[22]</sup>, 所以本文均在晴天无云的条件下进行. 本文进行了两个敏感性研究: 1) 仅考虑 BC 时大气中光解系数的变化; 2) 晴空大气(无气溶胶的洁净大气)中光解系数的变化. 通过比较两种情况的差值, 研究了 BC 对光解系数的影响.

## 2 模型验证

由于缺乏光解系数观测资料, 本文将通过地表 UVB 辐射通量实测数据与 TUV 模拟数据进行对比, 测试修改后 TUV 模式模拟光解系数的能力. 太阳辐射通过大气传输至地面的过程较复杂, 分子散射、气溶胶与云滴粒子以及气象条件都会影响地面辐射大小. 为了减小这些因素的影响, 本文选择南京北郊 2017 年 10 月 24~30 日观测数据验证模型, 运用每日 4 次观测数据的平均值计算  $\text{AOD}_{\text{BC}}$ , 并输入 TUV 模式. 期间空气状况如表 1 所示, 此时期天气主要以晴天为主, 少云, 空气质量较好, 云量、相对湿度等因素对辐射传输过程影响较小.

表 1 2017 年 10 月 24~30 日空气状况  
Table 1 Air conditions from October 24 to 30, 2017

项目	日期						
	10-24	10-25	10-26	10-27	10-28	10-29	10-30
天气状况	晴	晴	多云	晴	晴	多云	晴
AQI	72	71	87	96	75	80	65
相对湿度(%)	53.2	54.8	65.0	67.9	67.1	59.1	40.3

实测与模拟的 UVB 辐射通量在 7d 内每日 6:00~18:00 随时间变化如图 2 所示, 模拟数据高度再现了 UVB 辐射通量的日变化过程, 因为模式仅考虑了 BC 的影响, 所以模拟结果普遍大于实测值. 将模拟结果与实测数据的小时平均值做相关性分析, 发现二者相关系数  $R$  高达 0.92 ( $P < 0.05$ ), 即修改后的 TUV 模式可较准确的模拟仅考虑 BC 时辐射量的变化趋势.

表 2 列出了第一阶段观测期间 TUV 模拟的 BC 辐射强迫(仅考虑 BC 时净辐射通量与晴空大气净辐射通量的差值,  $\text{W}/\text{m}^2$ ), 发现辐射强迫在大气层顶部为  $(4.92 \pm 2.21)\text{W}/\text{m}^2$ , 地面为  $(-10.66 \pm 4.98)\text{W}/\text{m}^2$ . Zhuang 等<sup>[23]</sup>利用耦合区域气候化学模拟系统 (RegCCMS) 模拟了 2006 年中国东部地区 BC 直接辐

射强迫,其中南京地区的辐射强迫在大气层顶约  $4.50\text{W/m}^2$ ,地面约  $-12.00\text{W/m}^2$ .田军等<sup>[24]</sup>利用 OPAC 与 TUV 组成的箱模式发现,BC 辐射强迫正午最大瞬时值在大气层顶达  $(12.50\pm 7.30)\text{W/m}^2$ ,在地面可达  $(-22.90\pm 14.30)\text{W/m}^2$ ,本文模拟结果与上述研究较为接近,说明用修改后的 TUV 模式定量计算 BC 对光解系数的影响是可行的.

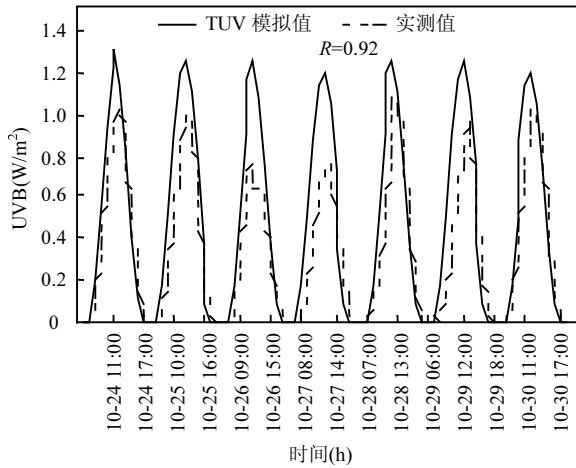


图2 TUV 模拟值与观测值对比

Fig.2 Comparison of TUV simulation and observation

表2 TUV 模式计算的辐射强迫( $\text{W/m}^2$ )

Table 2 Radiation forcing calculated by TUV( $\text{W/m}^2$ )

位置	辐射强迫						
	10-24	10-25	10-26	10-27	10-28	10-29	10-30
大气层顶	4.92	5.89	5.88	7.14	2.9	3.34	4.38
地面	-9.88	-12.60	-12.59	-15.64	-6.66	-7.64	-9.61

### 3 结果与分析

表3 观测期间空气质量以及 BC 辐射强迫

Table 3 Air quality and radiation forcing of BC during the period of observation

日期	$M_{\text{BC}}(0)$ ( $\mu\text{g/m}^3$ )	$\text{AOD}_{\text{BC}}$	大气层顶辐射强迫( $\text{W/m}^2$ )	地面辐射强迫( $\text{W/m}^2$ )
05-31	1.28	0.017	3.61	-5.89
06-02	3.18	0.029	5.95	-9.52
06-03	3.20	0.026	5.53	-8.87
06-04	3.89	0.036	7.60	-12.35
06-06	3.35	0.029	6.23	-9.84
06-07	3.45	0.032	6.73	-10.96
06-08	4.53	0.044	9.22	-15.12
06-10	1.81	0.017	3.67	-5.87
06-11	1.82	0.016	3.66	-5.87
06-12	2.03	0.017	3.69	-5.86
06-13	2.22	0.019	4.07	-6.41
06-14	3.23	0.024	5.34	-8.16
06-15	1.98	0.017	3.69	-5.86

表3列出了2018年6月观测期间  $M_{\text{BC}}(0)$ 、 $\text{AOD}_{\text{BC}}$  及 BC 辐射强迫,由于观测样本较少且  $M_{\text{BC}}(0)$  和  $\text{AOD}_{\text{BC}}$  变化较小,本文选择个例进行分析.将辐射强迫和  $M_{\text{BC}}(0)$  与  $\text{AOD}_{\text{BC}}$  日平均值进行相关性分析,发现辐射强迫和  $M_{\text{BC}}(0)$  与  $\text{AOD}_{\text{BC}}$  均显著相关,其中辐射强迫与  $\text{AOD}_{\text{BC}}$  的相关系数高达 0.99,并通过了显著性检验,  $P < 0.01$ .故本文以  $\text{AOD}_{\text{BC}}$  为指标,选择  $\text{AOD}_{\text{BC}}$  相差较大的 11 日 ( $\text{AOD}_{\text{BC}}=0.016$ )、3 日 ( $\text{AOD}_{\text{BC}}=0.026$ ) 和 8 日 ( $\text{AOD}_{\text{BC}}=0.044$ ),来探讨  $\text{AOD}_{\text{BC}}$  对光解系数的影响.

#### 3.1 BC 对光解系数日变化的影响

大气  $\text{O}_3$  浓度与光解系数  $J[\text{O}^1\text{D}]$  和  $J[\text{NO}_2]$  密切相关,而这两个光解过程均发生在紫外波段.图3为仅考虑 BC 时地面和大气层顶紫外向下辐射(曲线)和紫外辐射强迫(柱状图)日变化过程.在地面和大气层顶这两项辐射变量均呈明显的单峰型变化,峰值在正午 12:00,这与以往研究略有不同<sup>[25]</sup>,因为本文采用  $M_{\text{BC}}$  日均值进行计算,辐射强迫日变化过程仅与 SZA 有关.辐射强迫在地面为负值,在大气层顶为正值,即 BC 可减少近地面紫外辐射通量,增加大气层顶的紫外辐射通量.而 BC 主要集中于边界层中,所以近地面紫外辐射强迫峰值均大于大气层顶.同一时刻,地面、大气层顶紫外辐射通量随着  $\text{AOD}_{\text{BC}}$  增加而减小,而辐射强迫则随  $\text{AOD}_{\text{BC}}$  的增加而增加,尤其在正午时分.

地面光解系数的日变化过程主要是由  $\text{AOD}_{\text{BC}}$  以及 SZA 的变化引起的.图4中(a)、(b)图描述了晴空大气 ( $\text{AOD}=0$ ) 和不同  $\text{AOD}_{\text{BC}}$  条件下地面  $J[\text{O}^1\text{D}]$ 、 $J[\text{NO}_2]$  日变化过程,两者均呈单峰型变化,与紫外辐射日变化高度一致,相关系数分别高达 0.98、0.97 ( $P < 0.01$ ),即驱动光化学反应的能量直接影响着光解系数的变化,控制光化学反应进程.不同  $\text{AOD}_{\text{BC}}$  间光解系数的差值在正午时最大,图5中 SZA 为  $0^\circ$  时  $J[\text{O}^1\text{D}]$ 、 $J[\text{NO}_2]$  与  $\text{AOD}_{\text{BC}}$  相关系数也最大,分别为 0.98 和 0.99 ( $P < 0.01$ ),即正午时光解系数对  $\text{AOD}_{\text{BC}}$  的变化最敏感.

由 BC 引起的光解系数变化率  $\Delta J[\text{O}^1\text{D or NO}_2]$  定义如下:

$$\Delta J[\text{O}^1\text{D or NO}_2] = \frac{J[\text{O}^1\text{D or NO}_2]_{\text{BC}} - J[\text{O}^1\text{D or NO}_2]_q}{J[\text{O}^1\text{D or NO}_2]_q} \times 100\% \quad (6)$$

式中:  $J[\text{O}^1\text{D or NO}_2]_{\text{BC}}$  为仅考虑 BC 时  $\text{O}_3$  或  $\text{NO}_2$

的光解系数; $J[O^1D \text{ or } NO_2]_q$ 为晴空大气中  $O_3$  或  $NO_2$  的光解系数.光解系数变化率的物理意义为:BC 使光解系数发生变化的大小,光解系数变化率的绝对值越大,BC 对光解系数的影响就越大.图 4(c)、(d)给出了  $\Delta J[O^1D]$ 和  $\Delta J[NO_2]$ 的日变化过程,其变化率均为负数,即在地面 BC 将降低光解

系数.日变化过程均呈现“两谷一峰”的变化规律,“两谷”在 6:00 与 18:00 左右,峰值在正午,即 BC 对  $\Delta J[O^1D]$ 和  $\Delta J[NO_2]$ 衰减正午最小,6:00 和 18:00 最大,可达-13.7%和-19.0%,与前人研究较为一致<sup>[10]</sup>.任一时间,AOD<sub>BC</sub> 越大,BC 对光解系数的衰减就越大.

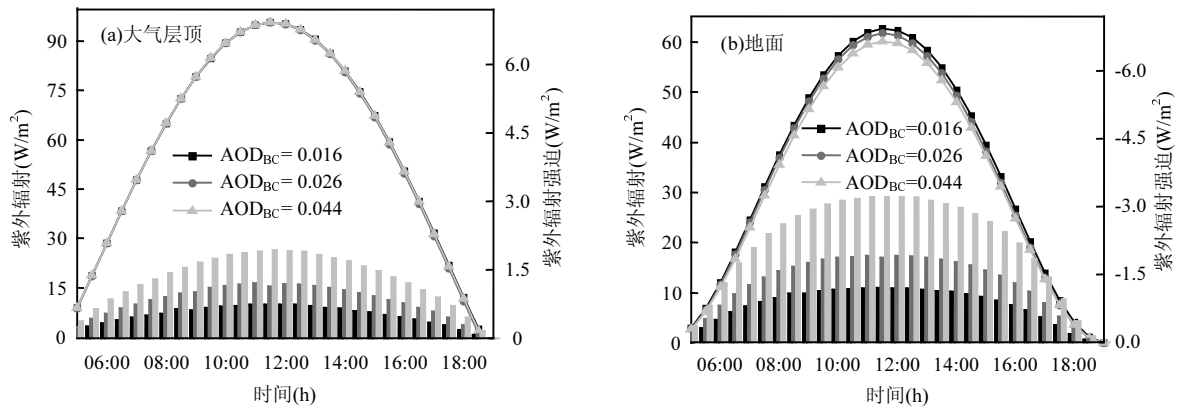


图 3 紫外辐射和紫外辐射强迫日变化

Fig.3 Diurnal variations of uv radiation and uv forced radiation

图中曲线代表紫外辐射,柱状图代表紫外辐射强迫

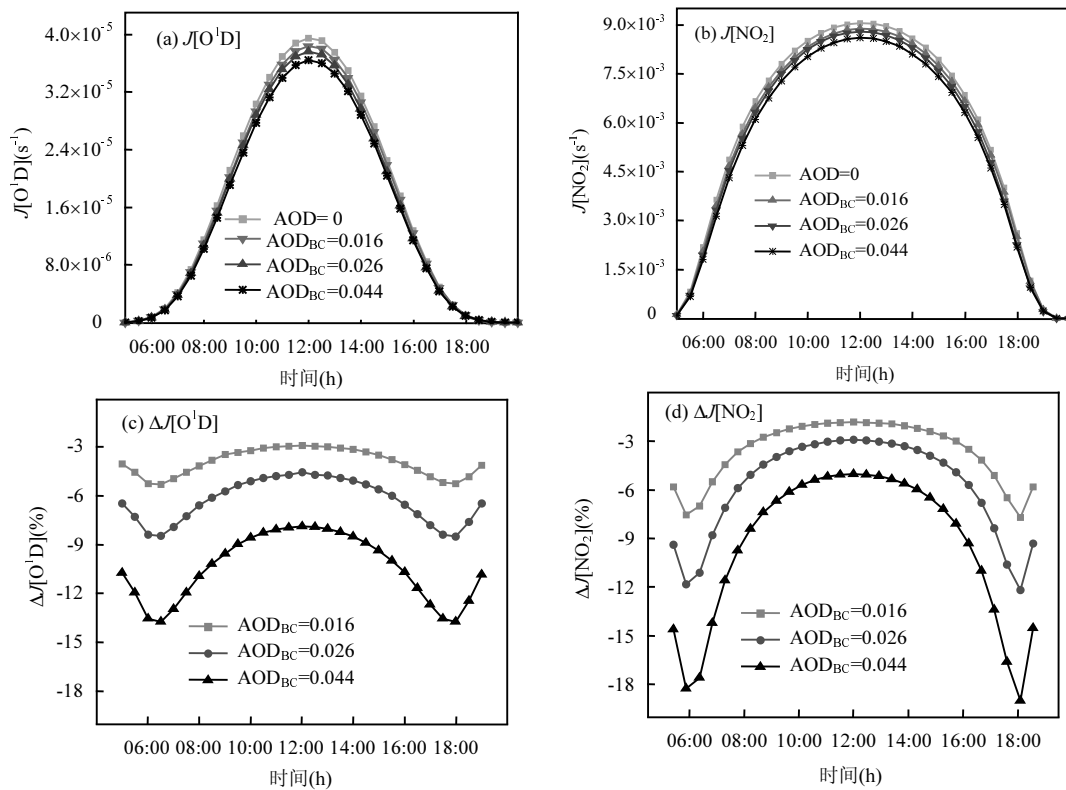


图 4 光解速率日变化

Fig.4 Diurnal variation of photolysis frequencies

图 5 描述了以 20°为步长,SZA 由 0°变化到 80°

时, $\Delta J[O^1D]$ 和  $\Delta J[NO_2]$ 随着 AOD<sub>BC</sub> 的变化过程,图

中为皮尔逊相关系数,  $P < 0.01$ . 光解系数与  $AOD_{BC}$  呈非线性负相关, 随着  $AOD_{BC}$  的增大, 光解系数减小且与  $AOD_{BC}$  的斜率也减小, 即 BC 对光解系数的衰减能力随  $AOD_{BC}$  增大而降低. 当  $AOD_{BC}$  相同,  $\Delta SZA = 20^\circ$  时,  $SZA$  越大,  $\Delta J[NO_2]/\Delta SZA$  也越大, BC 对光解系数的衰减程度也随之增加, 其中  $J[O^1D]$  在  $SZA = 80^\circ$  时近似于 0, 即对于  $J[O^1D]$  上述结论也成立, 早晚  $SZA$  较大, 大气光学路径较长, 紫外辐射衰减较大, 所以 BC 对光解系数的衰减比较大.

$\Delta J[NO_2]$  日变化幅度 (-1.8%~19.0%) 比  $\Delta J[O^1D]$  (-2.9%~13.7%) 更大, 除  $SZA = 80^\circ$  时,  $AOD_{BC}$  与  $J[NO_2]$  的相关系数均大于其与  $J[O^1D]$  的相关系数 (图 5), 即在无云条件下,  $J[NO_2]$  对  $SZA$  和  $AOD_{BC}$  的变化更敏感, 而  $J[O^1D]$  还受到  $O_3$  柱浓度和温度的影响<sup>[26]</sup>, 本文  $O_3$  柱浓度和温度均采用模型默认值, 所以  $\Delta J[O^1D]$  变化幅度相对较小.

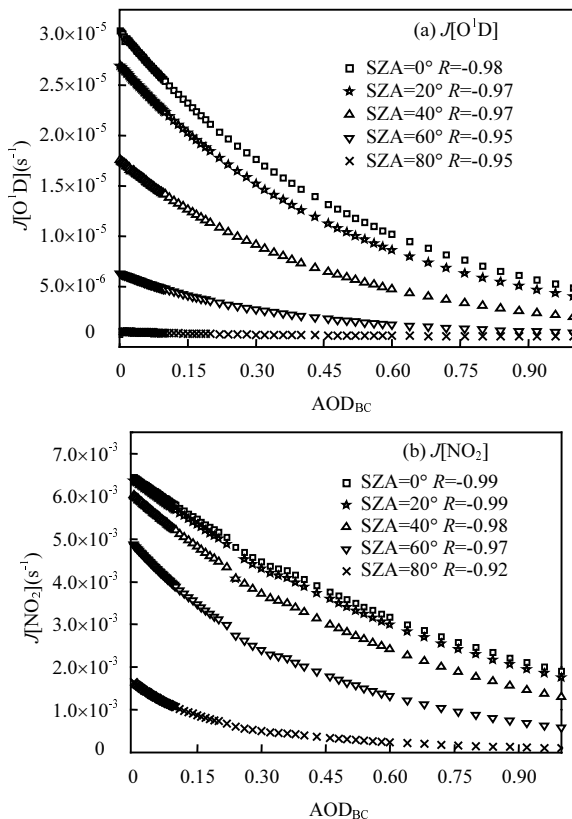


图 5 不同 SZA 条件下光解系数随  $AOD_{BC}$  变化

Fig.5 Variation of photolysis coefficients with  $AOD_{BC}$  under different SZA

3.2 光解系数的垂直变化

采用 6 月 4 日、7 日、8 日和 10 日每日 16:00  $M_{BC}$  垂直观测结果得到 4 条 0~1km 高度内  $J[O^1D]$  和

$J[NO_2]$  的垂直廓线 (图 6), 每日 0~1km 整层大气内 BC 光学厚度 ( $AOD_{BC,0-1km}$ ) 可见表 4. 结合这 4 日的小球探空资料, 发现 16:00 边界层高度均大于 1km, 即 0~1km 高度内光解系数的变化为边界层内变化的一部分. 图 6 中散点为光解系数的垂直分布, 黑色直线为散点的拟合曲线,  $J[O^1D]$  和  $J[NO_2]$  均与高度呈线性关系 ( $R > 0.99$ , 表 5), 随高度的增加而增加. 结合表 5,  $AOD_{BC,0-1km}$  较大时, 光解系数拟合曲线的斜率较大, 截距较小. 随  $AOD_{BC,0-1km}$  增大, BC 对任意高度光解系数的衰减均增大, 这主要是由紫外辐射导致的, 垂直高度上  $J[O^1D]$  和  $J[NO_2]$  与紫外辐射相关系数均高达 0.99, 与  $AOD_{BC}$  相关系数绝对值均大于 0.55 (表 4), 其相关系数的正负及大小取决于边界层中  $AOD_{BC}$  的垂直分布, 8 日  $AOD_{BC}$  受边界层结构影响垂直分布不均匀, 故与光解系数相关性较小. 通过上述分析发现光解系数的垂直变化跟驱动光化学反应能量紫外辐射和  $AOD_{BC}$  的垂直分布密切相关.

表 4 在 16:00  $AOD_{BC,0-1km}$  值、光解系数在垂直高度上与  $AOD_{BC}$  和紫外辐射的相关系数  $R$

Table 4 At 16:00 'clock,  $AOD_{BC,0-1km}$ , correlation coefficient ( $R$ ) between photolysis frequencies and  $AOD_{BC}$ , ultraviolet radiation in the vertical direction

日期	$AOD_{BC,0-1km}$	$R_{\text{紫外辐射}, J[O^1D]}$	$R_{\text{紫外辐射}, J[NO_2]}$	$R_{AOD_{BC}, J[O^1D]}$	$R_{AOD_{BC}, J[NO_2]}$
06-04	0.014	0.99	0.99	0.97	0.97
06-07	0.015	0.99	0.99	0.91	0.91
06-08	0.026	0.99	0.99	-0.55	-0.81
06-10	0.010	0.99	0.99	-0.56	-0.81

注:表中相关系数均通过了显著性检验,  $P < 0.01$ .

表 5 光解系数与拟合曲线的斜率、截距和相关系数

Table 5 Slope, intercept and correlation coefficients of photolysis frequencies and the fitting curve

日期	斜率		截距		相关系数	
	$J[O^1D]$	$J[NO_2]$	$J[O^1D]$	$J[NO_2]$	$J[O^1D]$	$J[NO_2]$
06-04	2.14E+06	6.26E+03	-25.48	-40.99	0.99	0.99
06-07	2.15E+06	6.35E+03	-25.73	-41.54	0.99	0.99
06-08	2.18E+06	6.48E+03	-24.78	-40.61	0.99	0.99
06-10	2.10E+06	6.32E+03	-25.75	-41.84	0.99	0.99

注:表中相关系数均通过了显著性检验,  $P < 0.01$ .

图 7 中纵向实线为每日 16:00  $\Delta J[O^1D \text{ or } NO_2]$  在 0~1km 高度内的均值, 为突出每层 (20m)  $\Delta J[O^1D \text{ or } NO_2]$  的变化, 本文计算了每层  $\Delta J[O^1D \text{ or } NO_2]$  的距平 (每层光解系数变化率与平均值的差值), 为方便

识别,横向实线为距平的 3 倍放大值。 $J[O^1D]$ 和  $J[NO_2]$  的距平都很小,最大值分别为 0.1%和 0.09%,即 0~1km 内,BC 对光解系数的衰减程度在垂直方向上变化很小。0~1km 内 $\Delta J[O^1D \text{ or } NO_2]$ 均小于 0,每日 $\Delta J[O^1D]$ 平均值均比  $\Delta J[NO_2]$ 大,在 16:00, $O_3$  的光解过程对  $AOD_{BC}$  的变化较敏感。 $\Delta J[O^1D \text{ or } NO_2]$ 的均值随着  $AOD_{BC}$  增大而减小。光解系数距平在近地面均为负距平,在上空接近 1km 处均为正距平,即 BC 对光解系数的衰减作用随着高度下降而增大。

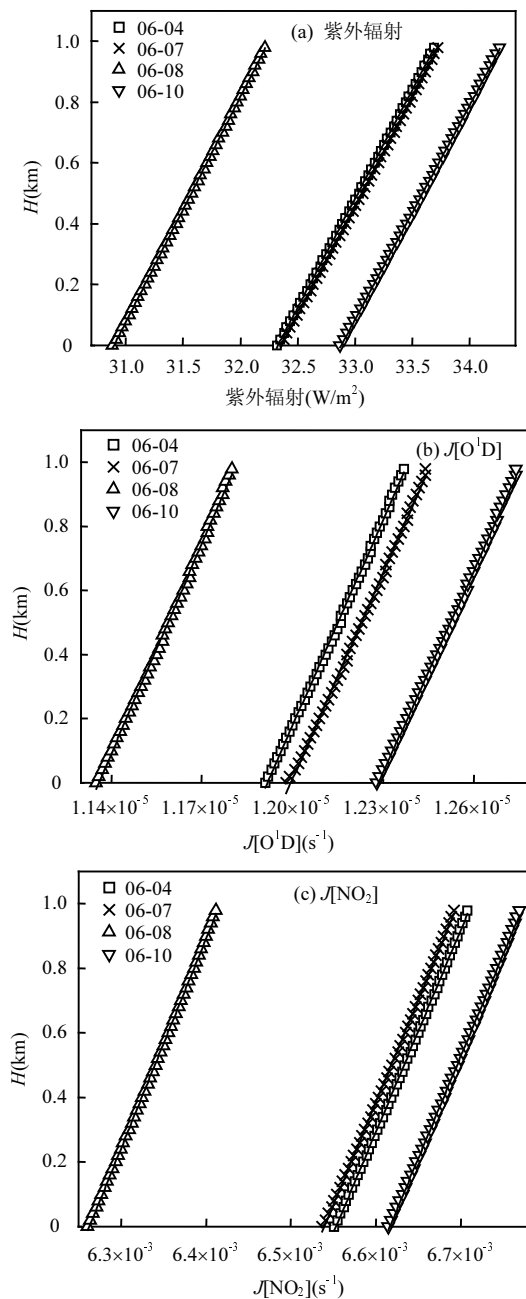


图 6 边界层中各要素垂直变化  
Fig.6 Vertical change of elements in boundary layer

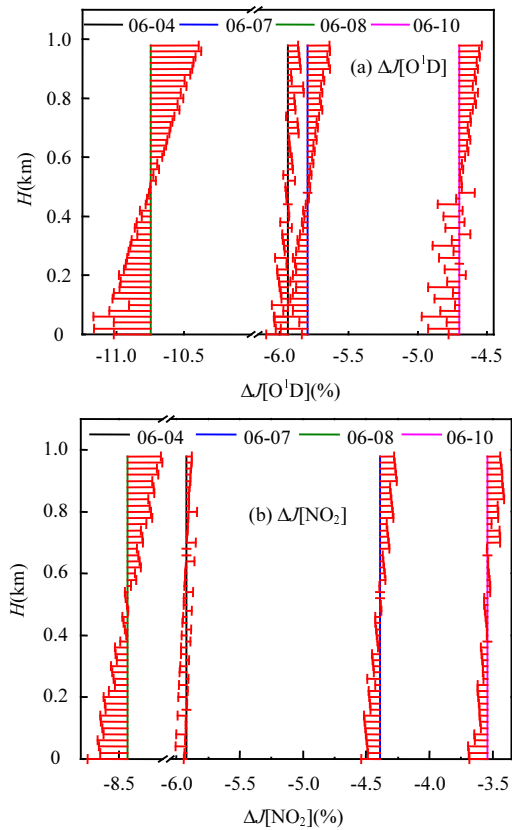


图 7 光解系数变化率的平均值及其距平的垂直分布  
Fig.7 Vertical variation of average changing rates of photolysis frequencies and its anomaly  
图中横向红色实线为实际距平的三倍值

#### 4 结论

4.1 光解系数日变化呈单峰型分布,峰值出现在正午 12:00,与紫外辐射日变化相一致,即光解系数变化与驱动光化学反应的能量紫外辐射密切相关。光解系数变化率均小于 0,其日变化呈“两谷一峰”分布,峰值在正午 12:00,“两谷”在 6:00 和 18:00,即 BC 对  $\Delta J[O^1D]$ 和  $\Delta J[NO_2]$ 衰减在正午最小,在 6:00 和 18:00 左右最大,可达-13.7%和-19.0%。

4.2  $AOD_{BC}$ 与光解系数均呈非线性关系, $AOD_{BC}$ 越大,光解系数越小且与  $AOD_{BC}$  的斜率也随之减小,BC 对光解系数的衰减能力也随之下降。当  $SZA=0^\circ$  时光解系数对  $AOD_{BC}$  的变化最敏感,此时  $J[O^1D]$ 和  $J[NO_2]$ 与  $AOD_{BC}$  相关系数高达 0.98 和 0.99。当  $AOD_{BC}$  相同, $SZA$  在  $0^\circ\sim 80^\circ$ 内变化时, $SZA$  越大,BC 对光解系数的衰减程度就越大。

4.3 在边界层 0~1km 内,光解系数与高度呈线性正相关,这与紫外辐射和  $AOD_{BC}$  的垂直变化密切相关,光解系数在垂直高度上与二者相关系数最小值分别为

0.99 和 $-0.55\Delta[\text{O}^1\text{D}]$ 和  $\Delta[\text{NO}_2]$ 的垂直变化均很小,距平最大值仅 0.1%,近地面为负距平,上层为正距平,即 BC 对光解系数的衰减程度随高度下降而增大。

#### 参考文献:

- [1] Crutzen P. A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere [J]. *Pure and Applied Geophysics*, 1973,106(1):1385-1399.
- [2] Sillman S. The use of  $\text{NO}_y$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and  $\text{HNO}_3$  as indicators for ozone- $\text{NO}_x$ -hydrocarbon sensitivity in urban locations [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1995,100(D7):14175-14188.
- [3] Rohrer F, Lu K, Hofzumahaus A, et al. Maximum efficiency in the hydroxyl-radical-based self-cleansing of the troposphere [J]. *Nature Geoscience*, 2014,7(8):559.
- [4] 王蕊.华北平原污染物及相关光解系数观测研究 [D]. 北京:中国气象科学研究院, 2017.  
Wang R. Observational study of air pollutants and related photolysis rate coefficients in the North China Plain [D]. Beijing: Chinese Academy of Meteorological Sciences, 2017.
- [5] Tie X, Emmons L, Horowitz L, et al. Effect of sulfate aerosol on tropospheric  $\text{NO}_x$  and ozone budgets: Model simulations and TOPSE evidence [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003,108(D4).
- [6] Bond T C, Streets D G, Yarber K F, et al. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2004,109(D14).
- [7] 白建辉,王庚辰.黑碳气溶胶研究新进展 [J]. *科学技术与工程*, 2005, 5(9):585-592.  
Bai J H, Wang G C. New progress in research on black carbon aerosols [J]. *Science Technology and Engineer*, 2005,5(9):585-592.
- [8] Dickerson R R, Kondragunta S, Stenchikov G, et al. The impact of aerosols on solar ultraviolet radiation and photochemical smog [J]. *Science*, 1997,278(5339):827-830.
- [9] Jacobson, Mark Z. Studying the effects of aerosols on vertical photolysis rate coefficient and temperature profiles over an urban airshed [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1998,103(D9):10593.
- [10] Castro T, Madronich S, Rivale S, et al. The influence of aerosols on photochemical smog in Mexico City [J]. *Atmospheric Environment*, 2001,35(10):1765-1772.
- [11] Li G, Zhang R, Fan J, et al. Impacts of black carbon aerosol on photolysis and ozone [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2005,110(D23).
- [12] Liao H, Yung Y L, Seinfeld J H. Effects of aerosols on tropospheric photolysis rates in clear and cloudy atmospheres [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984-2012), 1999,104(D19):23697-23707.
- [13] Gao J, Zhu B, Xiao H, et al. Effects of black carbon and boundary layer interaction on surface ozone in Nanjing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018,18(10):7081-7094.
- [14] 黄观,刘伟,刘志红,等.黑碳气溶胶研究概况 [J]. *灾害学*, 2015,30(2):205-214.  
Huang G, Liu W, Liu Z H, et al. A research overview of black carbon aerosols [J]. *Journal of Catastrophology*, 2015,30(2):205-214.
- [15] Lu Y, Zhu B, Huang Y, et al. Vertical distributions of black carbon aerosols over rural areas of the Yangtze River Delta in winter [J]. *Science of The Total Environment*, 2019,661:1-9.
- [16] Hagler G S W, Yelverton T L B, Vedantham R, et al. Post-processing method to reduce noise while preserving high time resolution in aethalometer real-time black carbon data [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2011,11(5):539-546.
- [17] Gong X, Zhang C, Chen H, et al. Size distribution and mixing state of black carbon particles during a heavy air pollution episode in Shanghai [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 2015,15(24): 35383-35415.
- [18] Wang Q, Schwarz J P, Cao J, et al. Black carbon aerosol characterization in a remote area of Qinghai-Tibetan Plateau, western China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014,479:151-158.
- [19] Huang X F, Sun T L, Zeng L W, et al. Black carbon aerosol characterization in a coastal city in South China using a single particle soot photometer [J]. *Atmospheric environment*, 2012,51:21-28.
- [20] 孙天乐,何凌燕,曾立武,等.无锡市大气  $\text{PM}_{2.5}$  中黑碳的粒径分布与混合态特征 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(4):970-975.  
Sun T L, He L Y, Zeng L W, et al. Characteristics of black carbon aerosol in Wuxi [J]. *China Environmental Science*, 2015,35(4):970-975.
- [21] Hess M, Koepke P, Schult I. Optical properties of aerosols and clouds: The software package OPAC [J]. *Bulletin of the American meteorological society*, 1998,79(5):831-844.
- [22] 邓雪娇,吴兑,铁学熙,等.大城市气溶胶对光化辐射通量及臭氧的影响研究(I)——国内外研究现状与观测事实述评 [J]. *广东气象*, 2006,3:10-17.  
Deng X J, Wu D, Tie X X, et al. Study on the effect of atmospheric aerosol on actinic flux and ozone in large city——part I: current research state abroad and at home and observed event [J]. *Guangdong Meteorology*, 2006,3:10-17.
- [23] Zhuang B, Jiang F, Wang T, et al. Investigation on the direct radiative effect of fossil fuel black-carbon aerosol over China [J]. *Theoretical and applied climatology*, 2011,104(3/4):301-312.
- [24] 田军,王体健,庄炳亮,等.南京北郊黑碳气溶胶的浓度观测及辐射强迫研究 [J]. *气候与环境研究*, 2013,18(5):662-670.  
Tian J, Wang T J, Zhuang B L, et al. Study on concentration and radiative forcing of black carbon aerosol in suburban Nanjing [J]. *Climatic and Environmental Research*, 2013,18(5):662-670.
- [25] 廖礼,漏嗣佳,符瑜,等.中国东部气溶胶在天气尺度上的辐射强迫和对地面气温的影响 [J]. *大气科学*, 2015,39(1):68-82.  
Liao L, Lou S J, Fu Y, et al. Radiative forcing of aerosols and its impact on surface air temperature on the synoptic scale in eastern China [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 2015,39(1):68-82.
- [26] Wang W, Li X, Shao M, et al. The impact of aerosols on photolysis frequencies and ozone production in Beijing during the 4-year period 2012~2015 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019,19(14):9413-9429.

**致谢:** 感谢南京信息工程大学大气物理学院的相关师生为观测实验正常展开所做的辛勤工作。

**作者简介:** 吕欢(1996-),女,江苏淮安人,硕士研究生,主要研究方向为大气物理学与大气环境。