第37卷 第1期 2018年2月

刘姝岩,包云轩,金建平,等,2018. 重霾天气气溶胶辐射效应对近地面臭氧峰值的影响[J]. 高原气象,37(1):296-304. Liu Shuyan, Bao Yunxuan, Jin Jianping, et al, 2018. Impact of aerosol radiative effect on surface ozone peaks during heavy haze e-vents[J]. Plateau Meteorology, 37(1):296-304. DOI: 10.7522/j. issn. 1000-0534. 2016. 00141.

重霾天气气溶胶辐射效应对近地面臭氧峰值的影响

刘姝岩^{1,2},包云轩^{1,2},金建平³,刘 诚^{1,2},许建明⁴,李建民⁵,黄建平^{1,2}

(1. 南京信息工程大学气象灾害预报预警与评估协同创新中心, 江苏南京 210044;

2. 耶鲁大学—南京信息工程大学大气环境中心, 江苏 南京 210044;

3. 昆山市气象局, 江苏 昆山 215300;

4. 上海市气象局浦东新区气象局, 上海 200120;

5. 南城县气象局, 江西 南城 344700)

摘要:重度灰霾(或重霾)条件下,大气气溶胶颗粒物显著衰减到达地表的太阳紫外辐射,对臭氧 O₃ 光 化学过程形成产生重要影响。通过对 2013 年 12 月 1-10 日发生在长三角地区的一次重霾过程进行详 尽分析,结合对流层紫外和可见光模型(TUV)及 NCAR 箱式模型(MM),探讨气溶胶辐射效应对地面 臭氧形成和浓度峰值的影响。研究表明,区域输送、稳定边界层累积和二次气溶胶过程等是导致本次重 霾发生的主要原因;重霾条件下,臭氧光化学反应明显减弱,臭氧日峰值明显降低,但光化学反应仍缓 慢进行;受各种因素如区域输送、边界层累积效应及二次气溶胶等过程影响,臭氧浓度随细颗粒物 PM₁₀浓度升高而缓慢上升。TUV 和 MM 模拟结果与观测吻合较好,模拟结果进一步显示,当气溶胶光 学厚度 AOD 由 0.8 增加到 2.0 时,到达地表的紫外辐射衰减 63%,地面臭氧峰值浓度降低近 83%,表 明随着灰霾污染加重,近地层臭氧浓度有所降低。

关键词:重霾; 臭氧; 气溶胶辐射效应; 光化学反应; 紫外辐射 文章编号: 1000-0534(2018)01-0296-09 中图分类号: P49 文献标志码: A DOI: 10. 7522/j. issn. 1000-0534. 2016. 00141

1 引言

随着经济快速发展及城市化进程加快,空气污染日益严重,重霾污染已引起社会各界的极大关注。重霾天气影响交通安全,危害人体健康(邓学良等,2015),衰减到达地表的太阳紫外(ultraviolet radiation,UV)辐射,进而对近地层臭氧形成和浓度变化产生重要影响(Dickerson et al, 1997)。

臭氧 O₃ 是由光化学反应产生的二次污染气体。近地层高浓度臭氧损害人体健康(Desqueyroux et al, 2002),影响植物生长,破坏生态环境(Oksanen et al, 2001)。因此,近地层臭氧变化一直受到人们的广泛关注,是空气质量预报的关键指标之一。对流层臭氧是在太阳紫外辐射作用下,其前体

物如挥发性有机碳 VOCs 和氮氧化合物 NOx 等经 过一系列复杂光化学反应生成(Fishman et al, 1979;李书博等, 2015)。近地层臭氧浓度不仅与 人为排放源有关,还与到达地表的太阳紫外辐射密 切相关(张芳等, 2016),而后者又取决于大气污染 强度。大气颗粒物通过吸收或散射作用,改变到达 地表的紫外辐射,降低二氧化氮 NO₂ 光解速率,影 响近地面臭氧浓度(唐孝炎, 1990)。

国外开展了许多关于大气气溶胶对近地面臭氧 影响的研究。早期研究发现,近地面臭氧浓度随大 气气溶胶浓度升高而降低。比如, Castro et al (2001)在墨西哥城观测发现,气溶胶衰减紫外辐射 进而减少地面臭氧浓度(58.8~78.4 μg·m⁻³),与 Jacobson(1998)在洛杉矶的观测结果相近。Li et al

收稿日期: 2016-07-05; 定稿日期: 2016-12-12

资助项目:国家自然科学基金项目(41575009);江苏省科技支撑计划(BE2014734);国家公益性行业(气象)科研专项(GY-HY201306043,GYHY201406029);昆山市社会发展科技计划项目(KS1459)
 作者简介:刘姝岩(1990-),女,四川丹棱人,硕士研究生,主要从事大气物理与大气环境.E-mail: shuyanliu0117@163.com

通信作者: 黄建平. E-mail: hjpfwj@gmail.com

(2005)在休斯顿地区观测到大气气溶胶减小 NO₂ 光解速率,使地面臭氧浓度减少 5%~20%。Flynn et al(2010)利用 TUV (Troposphere Ultraviolet and Visible radiation model)模型及 LaRC(Langley timedependent box model)零维光化学模式,模拟了美国 德克萨斯州地区云和气溶胶对光化学反应及臭氧生 成的影响,发现云和气溶胶的共同作用可使臭氧净 生产率下降 15.7 μ g·m⁻³·h⁻¹。Nishint et al (2014)的研究进一步表明臭氧和细颗粒物 PM₁₀呈 显著反相关(*r*=-0.82)。同时,其它研究也发现地 面臭氧浓度与大气气溶胶的化学组分密切相关。如 Dickerson et al(1997)发现边界层吸收性气溶胶可 能导致 O₄ 浓度减小约 47 μ g·m⁻³·h⁻¹。

近年来,国内科学家也先后开展了这方面的研 究。比如, Liao et al(2003)研究了 O₃、NO_r、碳氢 化合物与气溶胶化学组分(如硫酸盐、硝酸盐、铵 盐、黑碳、一次有机颗粒物以及二次有机颗粒物) 之间的相关性。指出大气颗粒物表面可作为气体反 应载体,其表面发生的一系列非均相化学反应,影 响大气氧化能力,并影响臭氧浓度(Flynn et al, 2010; Xu et al, 2006)。Bian et al(2007)在天津观 测发现,高浓度气溶胶会显著衰减到达地面的紫外 辐射,降低近地层臭氧浓度。邓雪娇等(2011)在珠 三角地区观测发现,受气溶胶辐射效应影响,到达 地面 UV 辐射衰减约 50%, 午后臭氧光化学过程受 到极大抑制。刘琼(2012)研究了上海地区 2008 -2010年期间臭氧浓度与气溶胶光学厚度(Aerosol Optical Depth, AOD)的关系, 指出 AOD 增加导致 臭氧浓度降低, 臭氧和 PM₁₀呈负相关(r=-0.65)。 蔡彦枫等(2013)结合观测与模式,评估了南京地区 O₃和 PM₁₀之间的关系,指出颗粒物对光化学过程的 抑制导致大气氧化能力降低,是近地面臭氧减少的 主要原因。也有研究表明, O₃ 会随气溶胶浓度升高 而升高。如在印度冬季, O₃和 PM₁₀呈现正相关 (r=0.56),这可能与污染气团远距离输送有关(Nishanth et al, 2014)。此外, 溶胶辐射效应对近地层臭 氧的影响存在较大地区差异(Bian et al, 2007)。

综上可知,现有观测和模式研究均表明大气气 溶胶对 O₃ 有重要影响,且关系复杂。但这些研究 均未涉及重霾条件下气溶胶辐射效应对地面臭氧化 学过程的影响。特别是当气溶胶浓度不断升高时, 气溶胶辐射效应对臭氧光化学反应的影响如何,目 前尚不清楚。

2013年12月1-10日长三角地区发生了一次

重霾污染事件。该事件为深入研究重霾条件下气溶 胶辐射效应对近地层臭氧影响机制提供了一次很好 的机会。通过对各种空气污染及气象观测数据进行 详尽分析,结合辐射传输模式 TUV 和 NCAR 的 MM 箱式模型,探讨气溶胶对臭氧的定量影响,揭 示重霾条件下气溶胶辐射效应对臭氧间歇性变化的 影响机制,为进一步深入研究重霾条件下臭氧的形 成机制提供科学依据。

2 资料选取和方法介绍

2.1 资料选取

2013年12月1-10日上海及其周边地区发生 了一次持续多日的重霾污染事件。本研究重点分析 了这次重霾发生前后的各种空气污染和气象要素观 测资料,其中包括上海浦东环境监测站的空气污染 逐时观测数据(如 PM₁₀、 PM₂₅、 O₃、 UV 等)及同 步气象观测(如温度,湿度,风速,风向等)资料。 鉴于缺乏 AOD 逐时观测及气溶胶总浓度观测,采 用 PM₁₀(即颗粒物直径小于或等于 10 μm)浓度定 量评估气溶胶辐射效应对近地层臭氧浓度的影响。 结合中国气象和环保部门对霾的定义及等级的划分 标准,将平均相对湿度小于 80%,且 PM10小时平 均质量浓度(简称浓度)大于150 µg·m-3定义为轻 度灰霾(轻霾),大于250 μg·m⁻³定义为中度灰霾 (中霾),大于 350 µg·m⁻³定义为重度灰霾(重 霾)。根据此定义,本次灰霾过程中,12月1日、2 日、5日、6日和9日均为重度灰霾。

此外,大气边界层高度(PBLH)利用 NCEP 再 分析资料和 meteoinfo 软件计算(Wang, 2014) 得到。

2.2 模型介绍

对流层紫外和可见光模型 TUV 是由美国国家 大气研究中心 NCAR 开发并不断改进的一种辐射 传输模型(Madronich et al, 1999),用于计算对流 层紫外和可见光波段辐射传输。该模型采用离散坐 标法求解辐射传输方程,考虑了云和气溶胶对辐射 传输的影响,能计算波长范围 121~1 000 nm 的太 阳入射辐射强度、光化学辐射通量、光解速率系数 等多种辐射量。辐射传输方程采用四流近似方案 求解。

TUV 模型计算需输入三类参数。第一类为经 度、纬度、日期、时间、波长和高度等基本信息。第 二类为地面反照率、气压、臭氧的柱含量等地面参 数。第三类为光学厚度 AOD、单散射反照率 SSA、

象

不对称因子 g 等气溶胶辐射参数。为突出气溶胶辐 射效应,不考虑云的影响,选取 12 月 4 日和 6 日两 个无云霾日进行模拟。AOD 采用美国国家航空航天 局 MODIS-Terra 卫星大气气溶胶光学厚度产品 (MOD04)(https://modaps.modaps.eosdis.nasa.gov/ services/about/products/c6/MOD04-L2.html),4 日 和 6 日分别取0.8和 2.0。不对称因子和地面反照率 通过查阅文献所得,分别取 0.8 和 0.2(刘琼, 2012)。根据 OMI(Ozone Monitoring Instrument)的 AURA-L2-OMTO3e 产品(http://ozoneaq.gsfc.nasa. gov/)得到这两天的臭氧柱浓度,分别取 287 DU 和 249.45 DU。单散射反照率取 0.8。

MM(Master Mechanism Box Model)是 NCAR 科学家发展的零维箱式机理模型(Madronich et al, 1990)。它包含了近2000个物种和近5000种气相 化学反应,可模拟各气态化学物种浓度随时间的演 变,便于研究区域复杂化学过程的相互作用。模式 包括烃化学机制,部分氧化有机物质的光氧化过 程,碳氢反应物如烷烃、烯烃和芳香烃等气相机 制,并对甲基过氧根化学机制有较准确描述。同时 对有机过氧自由基、碳氢化合物和 OH 自由基反应 速率系数等进行了适当修改(Tyndall et al, 2001)。 光解速率通过 TUV 辐射传输模式进行在线计算, 得到不同条件下 O, 浓度。模式运算时的背景浓度 和污染源主要参考 Bian et al (2007) 的观测结果并 进行适当调整,如 VOC 设为 133.5 µg · m⁻³,主要 包括乙烷、丙烷、乙炔、丙烯、异戊二烯、苯、甲 苯、二甲苯等。其他气态及化学物种背景值设置如 下: CH₄ 和 H₂O 的浓度分别为 1 308. 8 μg · m⁻³ 和 14.7 μg·m⁻³, CO 及 NO, 浓度分别取 1 145.2 $\mu g \cdot m^{-3}$ 和 94 $\mu g \cdot m^{-3}$ (刘琼, 2012)。

3 结果和分析

3.1 PM 和 O₃ 的时间变化及气象因子影响

本次污染事件发生期间,我国东部地区受到冷 高压控制,上海位于高压东南部(王静等,2015)。 受其影响,华东地区天气晴朗,地面盛行西南、西 北风,风力微弱,大气层结稳定,污染物不易扩散 且不断累积,导致霾加重并持续多日。

由 2013 年 12 月 1 - 10 日地面温度、风速、风 向、边界层高度的时间变化序列(图 1)可以看出, 日最高温度为 19.0℃,平均温度为9.4℃,平均 相对湿度为 76%,风速为 1~3 m·s⁻¹,盛行西北和 东南风,重霾日白天最高边界层高度低于 600 m。



Fig. 1 Time series of temperature (a), relative humidity (b), wind speed (c), wind direction (d), and planetary boundary layer height (e) observed at Pudong, Shanghai from 1 to 10 December 2013

从 PM₁₀、 PM_{2.5}、O₃、UV 时间变化序列(图 2) 中可以看出, UV 和 O₃ 日变化显著,且变化趋势相 同,表明太阳紫外辐射对地表臭氧浓度具有重要影 响。其影响关系可由以下 NO₂ 光解反应得到进一 步证实。

$$NO_2 + hv(\lambda < 430 \text{ nm}) \longrightarrow NO + O({}^{3}P) , \quad (1)$$
$$O({}^{3}P) + O_2 \longrightarrow O_3 . \quad (2)$$



图 2 2013 年 12 月 1-10 日上海浦东站观测的 PM₁₀、 PM_{2.5}、O₃ 和 UV 的时间序列变化

Fig. 2 Temporal variation of PM₁₀, PM_{2.5}, O₃ and UV observed at Pudong, Shanghai from 1 to 10 December 2013

值得注意的是,紫外辐射日出后逐渐增强, 12:00 (北京时,下同)前后达到峰值,日落后迅速 减弱。但 O₃ 极大值却出现在 14:00 或 15:00 左右, 比 UV 峰值滞后 1~2 h。Tie et al (2007)在墨西哥 城观测到 OH 自由基极大值滞后 1~2 h。白建辉等 (2003)和安俊琳等(2008)认为 O₃ 极大值滞后与其 光化学反应滞后有关。同时,O₃ 峰值与 PM₁₀、 PM_{2.5}浓度明显反相关(安俊琳, 2007)。如 12 月 4 日 15:00, PM₁₀和 PM_{2.5}浓度最低,分别为100.4 $\mu g \cdot m^{-3}$ 和 77.5 $\mu g \cdot m^{-3}$, 而 O₃ 却达到本次事件 的最高浓度(即 121.9 $\mu g \cdot m^{-3}$); 6 日 13:00, PM₁₀ 和 PM_{2.5}浓度达本次事件最高值,分别为 602.3 $\mu g \cdot m^{-3}$ 和 671.0 $\mu g \cdot m^{-3}$,但O₃浓度仅为 22.8 $\mu g \cdot m^{-3}$ 。

稳定边界层是导致污染事件发生的重要条件之一,边界层高度是衡量边界层发展和湍流扩散的重 要参数(Coulter, 1979;杜川利, 2014)。12月1-3 日,边界层发展受到明显抑制,边界层高度低于 380 m。4 日边界层高度略有增加,但仍低于 430 m。随后边界层高度进一步降低,5 日达最低 (约 240 m)。此后边界层一直处于稳定状态,污染 物扩散受到极大抑制,污染物浓度不断上升。6 日 PM_{2.5}和 PM₁₀达到本次污染事件的最高浓度,分别 为 602.3 µg·m⁻³和 671.0 µg·m⁻³,且日平均浓 度分别达 445.8 µg·m⁻³和 508.0 µg·m⁻³。8 日, 边界层高度一直维持在 330 m 左右, PM_{2.5}和 PM₁₀ 也维持较高浓度(124 µg·m⁻³和 141 µg·m⁻³)。9 日,逆温层的存在导致污染物无法扩散, PM_{2.5}和 PM₁₀浓度分别增至 191 µg·m⁻³和 221 µg·m⁻³。

风速对灰霾的输送、扩散和消散具有重要影响。3-4日,地面一直处在静风或弱风,风速小于 1.5 m・s⁻¹,风向为东至偏南风,PM₁₀处在94.9~ 220.4 μ g・m⁻³之间。5日中午以后,风向转为西 到偏西北,区域输送导致PM浓度明显上升。6日 13:00 时,PM_{2.5}、PM₁₀达到本次重霾事件最高浓度 且二者的比值达0.9。7-8日近地面风向转为东 到偏南风,PM浓度又迅速降低,如8日清晨PM₁₀ 浓度降至106.3 μ g・m⁻³。9日风向再次转为偏西 北风,PM₁₀浓度又升至393.0 μ g・m⁻³。此后,高 压东移,近地面处于低压后部,地面北风明显增 大,风速达2.4 m・s⁻¹。随着近地层风速不断加 强,霾迅速扩散,10日近地层O₃恢复到重霾污染 发生前的浓度。因此,偏西北风的区域输送、稳定 边界层的累积以及二次气溶胶形成过程等是6日重 霾污染事件发生的重要机制。

3.2 气溶胶浓度对地面臭氧的影响

为定量评估气溶胶辐射效应对地表臭氧浓度的 影响,表1比较了12月4日和6日10:00和15:00 臭氧、 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 浓度。从表1中可以看出, 15:00的臭氧浓度接近日极大值,地面O₃最大值与 PM 呈明显反相关。如4日地面O₃浓度最大值 (121.9 μ g·m⁻³)是6日地面O₃浓度最大值(27.6 μ g·m⁻³)的4倍,但相对应的4日最大 PM_{10} 浓度 仅为6日的1/6。表明气溶胶辐射效应对地面臭氧 极大值起到显著的抑制作用。

表 1 近地面 O₃、PM_{2.5}和 PM₁₀不同日期的观测极值对比 Table 1 The comparisons of observed extrema values of PM_{2.5}, PM₁₀ and O₃ on different days

时间(日-时)	O3 浓度	PM _{2.5} 浓度	PM ₁₀ 浓度
	$/(\mu g\boldsymbol{\cdot}m^{-3})$	$/(\mu g\boldsymbol{\cdot}m^{-3})$	$/(\mu g\boldsymbol{\cdot}m^{-3})$
04-15:00	121.9	77.5	100. 4
04-10:00	32.2	124. 0	145. 1
06-15:00	27.6	570.3	628. 2
06-10:00	14. 1	494. 0	562. 2

图 3(a)为 12 月 1-10 日 10:00-17:00 内 O₃ 随 PM_{10} 的变化关系。从图 3(a)可以看出,当 PM_{10} 低于 400 μg · m⁻³时, O₃ 随 PM₁₀升高而降低。表 明 PM₁₀浓度升高, 衰减到达地表的紫外辐射, 减小 NO, 光解速率, 导致臭氧光化学形成过程减弱。值 得关注的是,当近地层 PM_{10} 超过 400 $\mu g \cdot m^{-3}$ 时, O,浓度不再随气溶胶浓度而降低,反而有上升趋 势。通过对相关数据进一步分析,发现图 3 中所有 大于 400 µg·m⁻³的数据点均出现在灰霾污染最严 重的6日。与其它观测时间相比,6日的 PM25和 PM₁₀浓度明显偏高, 而 UV 辐射和 O₃ 浓度显著偏 低。比如, O₃ 浓度虽比前一天低 68%, 但当天 07:00-13:00, PM25、PM10、O3和紫外辐射等均呈 一致上升趋势, 且 O, 于13:00-15:00 先后达到日极 大值。如前所述,受区域输送、稳定边界层和二次 气溶胶过程的综合影响,导致 PM,,和 PM₁₀浓度不 断上升。同时,受气溶胶辐射衰减的影响,UV 辐 射显著降低,但O,光化学形成仍在缓慢进行,并 呈现日变化特征。因此, 重霾日, O, 随 PM₁₀上升 而升高,是气溶胶辐射效应、区域输送、边界层累 积及二次气溶胶过程等综合作用的结果。



300



图 3(b)进一步给出了紫外辐射随 PM₁₀的变化 关系,与O₃随 PM₁₀的变化相同。其它霾日的紫外 辐射随 PM₁₀升高而降低,而12月6日重霾日紫外 辐射随 PM₁₀升高而上升。这是因为,一方面受区 域输送、稳定边界层和二次气溶胶过程的综合影 响,6日 07:00 - 13:00 PM₁₀不断升高;另一方面, 到达地面的紫外辐射显著降低,但仍呈上升趋势。

进一步分析发现,相同 PM 浓度条件下, O_3 存 在较大范围的变化。如 PM₁₀浓度在 100 μ g · m⁻³左 右时, O_3 浓度的变化范围为 40~120 μ g · m⁻³,表 明 PM₁₀对 O₃ 的影响也受各种气象条件控制(刘晶 森等,2003)。其中,温度和湿度对臭氧形成的影 响较大,且前者更为突出(图略)。

3.3 气溶胶光学特性参数对气溶胶辐射效应影响 的模拟研究

为准确评估气溶胶辐射效应对地面臭氧的影

响,利用 TUV 模式及 NCAR MM 模型定量研究气 溶胶光学特性参数对紫外辐射和地表臭氧浓度的 影响。

图 4 给出了重霾日(6 日)和轻霾日(4 日)不同 AOD 条件下 TUV 模拟的紫外辐射。从图 4 中可以看出,模拟与观测值吻合,但 6 日模拟极值出现时间比观测提前 2 h。AOD 影响 UV 辐射的日变化幅度,但不改变日变化趋势,且 AOD 对中午紫外辐射的影响明显高于早晨和傍晚。同 4 日(AOD=0.8)相比,6 日到达地表的紫外辐射极大值衰减 66%,其衰减率大于珠三角地区(邓雪娇等, 2012)。



图 4 不同霾日 TUV 模型模拟的紫外辐射与观测值对比 Fig. 4 Comparisons between the observed and simulated UV radiation by TUV model on different days

为进一步定量评估紫外辐射对地面臭氧浓度 的影响,利用 MM 模式计算分别计算了两种不同 AOD(即 AOD=0.8和 AOD=2.0)条件下地面臭 氧浓度的差异(图 5)。由于短时间内人为排放源 变化较小,模式在计算过程中假定人为排放源不 变。结果显示,模式能较好地模拟 O₃变化趋势, 但模拟值较观测值偏低,且 O₃浓度最大值出现的 时刻较观测值提前。这与模式未考虑区域输送对 臭氧浓度的影响有关。该结果与其它研究(Bian et al, 2007)相近。图中还显示地面臭氧浓度对 AOD 十分敏感。如当 AOD 从 0.8 增加到 2.0,地面 O₃ 峰值减小近 83%。

随着 AOD 不断增加, O₃ 浓度呈指数递减。当 AOD 大于 2, 地面 O₃ 浓度变化趋近于常数(图 6)。 其结果与 PM₁₀对 O₃ 的影响相吻合。



浓度与地面观测值对比

Fig. 5 Comparisons between calculated O₃ concentrations and observation O₃ concentrations on different days







4 讨论

通过以上分析发现,气溶胶辐射效应显著降低 近地层臭氧浓度,而 PM₁₀浓度大于 400 μg·m⁻³ 时,O₃浓度随 PM₁₀浓度升高而上升。为确认其他 地区是否也存在类似现象,进一步分析了昆山、北 京、广州、香港、南京及沈阳等地的观测资料。

表2给出了昆山、北京、广州、香港、南京及 沈阳等地不同日期 10:00 - 17:00 时段内 PM₁₀, PM_{2.5}和 O₃浓度极值对比。从表2中可以看出,虽 然不同地区各种污染物浓度差异较大,但 O₃极大 值和大气颗粒物浓度之间均存在明显的反相关,且 这种反相关存在较大的地区差异。 表 2 昆山、北京、广州、南京、香港及沈阳 10:00 — 17:00 时段内 O₃ 浓度极值和所对应的 PM₁₀和 PM_{2.5}的比较 Table 2 A comparison of the maximum concentrations of O₃ and the corresponding concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} observed during 10:00 — 17:00

among different cities

地区(年日日)	PM ₁₀	PM _{2.5}	O ₃
地区(平-月-日)	$/(\mu g\boldsymbol{\cdot}m^{-3})$	$/(\mu g \boldsymbol{\cdot} m^{-3})$	$/(\mu g \boldsymbol{\cdot} m^{-3})$
昆山(2013-12-06)	583.0	520. 0	31. 0
北京(2014-11-29)	456.0	348.4	2. 0
广州(2015-01-20)	186. 0	170. 3	28.3
香港(2014-10-14)	112. 0	67.0	169. 5
南京(2015-01-26)	438.8	295.0	8.8
沈阳(2015-11-08)	877.0	849.0	23. 0

表 3 给出了昆山、北京、南京、沈阳地区 PM₁₀ 浓度和 O₃ 浓度之间的拟合方程和相关系数。从 表 3中可以看出,广州和香港两地 PM₁₀低于 400 μ g·m⁻³,未列入表中。通过比较发现,(1)北京、 南京、昆山和沈阳等地均存在相近拐点,其对应 PM₁₀临界值与上海地区相近,约为 400 μ g·m⁻³。当 PM₁₀超过 400 μ g·m⁻³时,光化学反应净产出明显减 少,O₃ 浓度峰值显著减小。(2)当 PM₁₀浓度低于 400 μ g·m⁻³,O₃ 随 PM₁₀变化速率也比较接近。如 昆山、北京、南京及沈阳等地的线性拟合率分别为 -0.2,-0.1,-0.1和-0.16。(3)重霾日,各地的O₃ 浓度极值存在一定差异。如北京地区 O₃ 浓度为最 小,低于 5 μ g·m⁻³。表明北京地区排放的 NO_x 比 其他城市更多,对O₃ 的消耗也更为显著。

表 3 昆山、北京、南京及沈阳 PM₁₀浓度和 O₃ 浓度的相关性分析

Table 3Correlation analyses between PM_{10} and O_3 concentrations in Kunshan, Beijing, Nanjing,

and Shenyang

地区	PM_{10} 浓度/(µg・m ⁻³)	线性拟合方程	相关系数
昆山	PM ₁₀ <400	$y = -0. \ 2x + 118. \ 0$	-0. 9**
	PM ₁₀ >400	y=0. 04x+12. 2	0.3*
北京	$PM_{10} \le 400$	y = -0. 1x + 63. 1	-0. 9**
	PM ₁₀ <400	y = -0.004x + 4.3	-0.5*
南京	PM ₁₀ <400	y = -0. 1x + 72. 2	-0. 7**
沈阳	PM ₁₀ <400	<i>y</i> =−0. 16 <i>x</i> +47. 5	-0. 5 * *
	PM ₁₀ <400	y=0. 03x+0. 14	0.5*

**表示通过 P>0.01 检验, *表示通过 P>0.05 检验, x和 y分别表示 O₃和 PM₁₀浓度 2015 年 11 月期间, 沈阳地区遭遇罕见灰霾, 部 分地区 PM₁₀小时浓度极大值超过 1 000 μg·m⁻³。 沈阳及周边地区观测站点的 73%(即 261 个站点) 存在与图 3 类似的规律(图略)。

以上不同地区的个例对比分析充分表明, 气溶 胶辐射效应对臭氧光化学形成过程有着重要影响。 重霾条件下, 臭氧的光化学形成过程受到明显抑 制, 白天的臭氧峰值浓度显著降低。同时, 注意到 重霾条件下, 虽然臭氧光化学反应显著减慢, 但臭 氧浓度仍可随 PM₁₀浓度的升高而缓慢升高。如当 PM₁₀浓度超过 400 μg·m⁻³时, 观测到臭氧和 PM₁₀ 浓度同时增加。需指出的是, 由于影响臭氧浓度因 子众多, 除紫外辐射外, 臭氧前体物排放源 NO_x 和 VOCs 的浓度比值以及跨距离输送等都是重要的影 响因子(Atkinson, 2000; Kleinman, 2000)。因此, 利用气象-化学动态耦合模式对这一重要观测现象 做出进一步的科学解释将是今后研究工作的重点 之一。

5 结论

通过对 2013 年 12 月 1-10 日发生在长三角地 区的一次重霾过程进行详细分析,结合 TUV 及 NCAR MM 模型,定量评估了气溶胶辐射效应对地 面臭氧浓度峰值的影响,并与我国其它城市和地区 如北京,南京和沈阳等的重霾事件进行了对比。得 到以下主要结论:

(1) 气溶胶辐射效应对地表臭氧浓度有重要影响。首先, 霾衰减到达地表太阳紫外辐射, 减弱 臭氧光化学反应, 降低近地面臭氧浓度。一方面 O₃ 随 PM₁₀浓度升高而降低; 另一方面随 PM₁₀浓度 增高, 臭氧光化学反应仍缓慢进行。受各种因素如 区域输送、边界层累积效应以及二次气溶胶过程的 影响, 臭氧浓度仍有一定的增加。

(2) 辐射模式 TUV 的结果表明,紫外辐射随 AOD 增加而降低,到达地表的紫外辐射极大值衰 减了 66%。同时 MM 模式结果表明,当 AOD 从 0.8上升到 2.0 时,地面臭氧峰值浓度降低约 83%,且随 AOD 增大呈非线性递减。

(3)不同地区的灰霾对比观测分析进一步表明,气溶胶辐射效应对地面臭氧光化学形成过程有着重要影响。多个站点均观测到类似现象,即在 PM₁₀>400 μg·m⁻³的条件下,随着 PM₁₀浓度进一步上升,臭氧仍会有缓慢增加,但增幅较小,其浓 度显著降低。这一观测现象的发现对于定量研究气 溶胶辐射效应对地面臭氧浓度的影响研究具有重要 意义。研究同时表明, PM₁₀浓度增加能在一定程度 上减轻近地层臭氧污染。

参考文献(References):

- Atkinson R, 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx[J]. Atmos Environ, 34(12-14): 2063-2101.
- Bian H, Han S, Tie X, et al, 2007. Evidence of impact of aerosols on surface ozone concentration in Tianjin, China[J]. Atmos Environ, 41(22): 4672-4681.
- Castro T, Madronich S, Mar B, et al, 2001. The influence of aerosols on photochemical smog in Mexico City [J]. Atmos Environ, 35 (10): 1765-1772.
- Coulter R L, 1979. A comparison of three methods for measuring mixing-layer height[J]. J Appl Meteor, 18: 11(11): 1495-1499.
- Desqueyroux H, Pujet J C, Prosper M, et al, 2002. Short-term effects of low-level air pollution on respiratory health of adults suffering from moderate to severe asthma[J]. Environ Res, 89(1): 29–37.
- Dickerson R R, Kondragunta S, Stenchikov G, et al, 1997. The impact of aerosols on solar ultraviolet radiation and photochemical smog [J]. Science, 278(5339): 827–830.
- Fishman J, Solomon S, Crutzen P J, 1979. Observational and theoretical evidence in support of a significant in-situ photochemical source of tropospheric ozone[J]. Tellus A, 31(5): 432–446.
- Flynn J, Lefer B, Rappenglück B, et al, 2010. Impact of clouds and aerosols on ozone production in Southeast Texas[J]. Atmos Environ, 44(33): 4126–4133.
- Jacobson M Z, 1998. Studying the effects of aerosols on vertical photolysis rate coefficient and temperature profiles over an urban airshed [J]. J Geophys Res, 103(D9): 10593-10604
- Kleinman L I, 2000. Ozone process insights from field experiments-part II: Observation-based analysis for ozone production [J]. Atmos Environ, 34(1): 2023–2033.
- Li G, Zhang R, Fan J, et al, 2005. Impacts of black carbon aerosol on photolysis and ozone [J]. J Geophys Res: Atmospheres (1984 – 2012), 110(D23): 3233–3250.
- Liao H, Adams P J, Chung S H, et al, 2003. Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a unified general circulation model[J]. J Geophys Res: Atmospheres (1984 – 2012), 108 (D1): AAC 1–1–AAC 1–23.
- Madronich S, Flocke S, 1999. The role of solar radiation in atmospheric chemistry [M]. Environmental Photochemistry. Springer Berlin Heidelberg, 1–26.
- Madronich S, Calvert J, 1990. Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere [J]. J Geophys Res, 95(D5): 5607-5715.
- Nishanth T, Praseed K M, Kumar M K S, et al, 2014. Influence of ozone precursors and PM₁₀ on the variation of surface O₃ over Kan-

nur, India[J]. Atmos Res, 138(3): 112-124.

- Oksanen E, Holopainen T, 2001. Responses of two birch (Betula pendula Roth) clones to different ozone profiles with similar AOT40 exposure[J]. Atmos Environ, 35 (31): 5245–5254.
- Tyndall G S, Cox R A, Granier C, et al, 2001. Atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals[J]. J Geophys Res: Atmospheres (1984-2012), 106(D11): 12157-12182.
- Tie X, Madronich S, Li G H, et al, 2007. Characterizations of chemical oxidants in Mexico City: A regional chemical dynamical model (WRF-Chem) study[J]. Atmos Environ, 41(9): 1989–2008.
- Wang Y Q, 2014. MeteoInfo: GIS software for meteorological data visualization and analysis [J]. Meteor Appl, 21(2): 360–368.
- Xu J, Zhang Y, Wang W, 2006. Numerical study on the impacts of heterogeneous reactions on ozone formation in the Beijing urban area[J]. Adv Atmos Sci, 23(4): 605–614.
- 安俊琳, 2007. 北京大气臭氧浓度变化特征及其形成机制研究[D]. 南京:南京信息工程大学. An J L, 2007. Study on Beijing atmospheric ozone concentration variation characteristics and its formation mechanism[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology.
- 安俊琳, 王跃思, 李昕, 等, 2008. 北京地面紫外辐射与空气污染的 关系研究[J]. 环境科学, 29(4): 1053-1058. An J L, Wang Y S, Li X, et al, 2008. Relationship between surface UV radiation and air pollution in Beijing[J]. Chinese J Environ Sci, 29(4): 1053-1058.
- 白建辉, 徐永福, 陈辉, 等, 2003. 鼎湖山森林地区臭氧及其前体物 的变化特征和分析[J]. 气候与环境研究, 8(3): 370-380. Bai J H, Xu Y F, Chen H, et al, 2003. The variation characteristics and analysis of ozone and its precursors in the Dinghushan mountain forest Area[J]. Climat Environ Res, 8(3): 370-380.
- 蔡彦枫,王体健,谢旻,等,2013. 南京地区大气颗粒物影响近地面 臭氧的个例研究[J]. 气候与环境研究,18(2):251-260. Cai Y
 F, Wang T J, Xie M, et al, 2013. Impacts of atmospheric particles on surface ozone in Nanjing[J]. Climat Environ Res, 18(2): 251-260.
- 杜川利, 唐晓, 李星敏, 等, 2014. 城市边界层高度变化特征与颗粒物浓度影响分析[J]. 高原气象, 33(5): 1383-1392. Du C L, Tang X, Li X M, et al, 2014. Calculations of planetary boundary layer height and its relationship with particle size concentration in Xi' an city[J]. Plateau Meteor, 33(5): 1383-1392. DOI: 10. 7522/j. issn. 1000-0534. 2013. 00077.
- 邓雪娇,周秀骥,吴兑,等,2011.珠江三角洲大气气溶胶对地面臭 氧变化的影响[J].中国科学:地球科学,41(1):93-102. Deng

X J, Zhou X J, Wu D, et al, 2011. Impacts of atmospheric particles on surface ozone in the Pearl River Delta[J]. Sci Sinica Terrae, 41(1): 93–102.

- 邓雪娇,周秀骥,铁学熙,等,2012. 广州大气气溶胶对到达地表紫 外辐射的衰减[J]. 科学通报,57(18):1684-1691. Deng X J, Zhou X J, Tie X X, et al, Attenuation of ultraviolet radiation reaching the surface due to atmospheric aerosols in Guangzhou[J]. Sci Bull, 57(18): 1684-1691.
- 邓学良,石春娥,姚晨,等,2015. 安徽霾日重建和时空特征分析
 [J].高原气象,34(4):1158-1166. Deng X L, Shi C E, Yao C, et al, 2015. Research of reconstruction and characteristies of hazes in Anhui[J]. Plateau Meteor, 34(4): 1158-1166. DOI: 10.7522/j. issn. 1000-0532. 2014. 00007.
- 李书博, 吴统文, 张洁, 等, 2015. BCC-AGCM-Chem0 模式对 20 世纪全球 O₃ 气候平均态及季节变化特征的模拟研究[J]. 高原气象, 34(6): 1601-1605. Li S B, Wu T W, Zhang J, et al, 2015. Simulation study about climatological Basic State and seasonal variations of Globel O₃ in the 20th century[J]. Plateau Meteor, 34 (6): 1601-1615. DOI: 10. 7522/j. issn. 1000-0534. 2014. 00199.
- 刘琼, 2012. 上海地区气溶胶对近地面臭氧的影响研究[D]. 上海: 上海东华大学. Liu Q, 2012. Study on the impacts of aerosols on surface ozone in ShangHai[D]. Shanghai: ShangHai DongHua University.
- 刘晶森, 丁裕国, 黄永德, 等, 2003. 太阳紫外辐射强度与气象要素 的相关分析[J]. 高原气象, 22(1): 45-50. Liu J M, Ding Y G, Huang Y D, et al, 2003. Correlation analyses between intensity of solar ultraviolet radiation and meteorological elements[J]. Plateau Meteor, 22(1): 45-50.
- 唐孝炎, 1990. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 739. Tang X Y, 1990. Atmospheric environmental chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 739.
- 王静,施润和,李龙,等,2015. 上海市一次重雾霾过程的天气特征 及成因分析[J]. 环境科学学报,35(5):1537-1546. Wang J, Shi R H, Li L, et al, 2015. Characteristics and formation mechanism of a heavy air pollution episode in Shanghai[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(5): 1537-1546.
- 张芳, 吴统文, 张洁, 等, 2016. BCC-AGCM-Chem0 模式对 20 世纪 对流层臭氧变化趋势的模拟研究[J]. 高原气象, 35(1): 158-171. Zhang F, Wu T W, Zhang J, et al, 2016. Variations of tropospheric ozone in the 20th century simulated BCC-AGCM-Chem0 model[J]. Plateau Meteor, 35(1): 158-171. DOI: 10. 7522/j. issn. 1000-0534. 2014. 00118.

Impact of Aerosol Radiative Effect on Surface Ozone Peaks during Heavy Haze Events

LIU Shuyan^{1, 2}, BAO Yunxuan^{1, 2}, JIN Jianping³, LIU Cheng^{1, 2},

XU Jianming⁴, LI Jianmin⁵, HUANG Jianping^{1, 2}

(1. Collaborative Innovation Center on Forecast Meteorological Disaster Warning and Assessment, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, Jiangsu, China;

2. Yale-NUIST Center on Atmospheric Environment, NUIST, Nanjing 210044, Jiangsu, China;

3. Meteorological Bureau of Kunshan, Kunshan 215300, Jiangsu, China;

4. Meteorological Bureau of Pudong, Shanghai 200120, China;

5. Meteorological Bureau of Nanchengxian, Nancheng 344700, Jiangxi, China)

Abstract: Aerosols attenuate solar ultraviolet radiation, and exert an important impact on surface ozone formation during heavy haze events. This observational analysis was combined with the simulations of TUV (Troposphere Ultraviolet and Visible radiation) model and NCAR MM model (Master Mechanism Box model, MM) to quantify the impact of aerosol radiative effect on surface ozone concentrations during a heavy haze event in Yangtze River Delta region of China from 1 to 10 December, 2013. The results indicate that regional transport, trapping effect of the stable boundary layer, and the secondary formation processes were responsible for the occurrence of the heavy haze event. During the heavy haze event, O_3 photochemical reactions were significantly slowed down, daily peak values were substantially decreased while photochemical reactions proceeded slowly. O_3 concentrations showed a slowly increasing trend with increasing aerosol formation processes. The TUV and MM model simulations were matched well with the observations. The surface-reaching ultraviolet radiation and ozone peak concentration were reduced by 63% and 83%, respectively, when the aerosol optical depth (AOD) was increased from 0.8 to 2.0 which indicated that heavy haze events may alleviate the surface ozone pollution. **Key words**: Aerosol radiative effect; heavy haze; ozone; photochemical reaction; ultraviolet radiation