

# Isoprene and Its Energy Role in the Atmospheric Photochemical Processes

Jianhui Bai

Laboratory for Middle Atmosphere Layer and Globe Environment Observation (LAGEO), Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing  
Email: [bjh@mail.iap.ac.cn](mailto:bjh@mail.iap.ac.cn)

Received: Sep. 6<sup>th</sup>, 2014; revised: Oct. 5<sup>th</sup>, 2014; accepted: Oct. 15<sup>th</sup>, 2014

Copyright © 2014 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

The integrated measurements of solar radiation and isoprene emission were carried out at the Inner Mongolia Grassland during the summer season in 2002. Based on the principles of solar UV transmission and the statistical analysis on the observation data, an empirical model for calculating UV under all sky conditions was developed. This model considers the energy roles of isoprene, photochemical and scattering factors, shows reasonable results for UV at the ground and the top of the atmosphere. Based on the statistical analysis of observation data, it is found that isoprene and UV exhibit a negative energy relationship under all sky conditions, which implies the mechanism of isoprene utilizing UV energy, *i.e.*, isoprene utilizes the energy from the substances that have direct UV absorption, then takes part in chemical and photochemical reactions in the atmosphere. Isoprene and PAR (Photosynthetically Active Radiation) also exhibit a negative energy relationship on a canopy level. The sensitivity test shows that UV is more sensitive to isoprene factor, then photochemical factor, and scattering factor, under all sky conditions. It implies that the variation of isoprene and its oxidation products would cause the biggest change of UV at the Inner Mongolia grassland under all sky conditions. The ratio of solar scattering radiation to solar global radiation is 0.32, which means the total substances in the atmospheric column are in relatively low level at the Inner Mongolia grassland.

## Keywords

Photochemical Reaction, Photochemical Factor, Scattering Factor, UV, Energy Utilization

---

# 异戊二烯在大气光化学过程中的能量作用

白建辉

中国科学院大气物理研究所中层大气与全球环境探测开放实验室, 北京  
Email: [bjh@mail.iap.ac.cn](mailto:bjh@mail.iap.ac.cn)

收稿日期: 2014年9月6日; 修回日期: 2014年10月5日; 录用日期: 2014年10月15日

## 摘 要

2002年夏季在内蒙古草原进行了太阳辐射、异戊二烯排放的综合观测, 根据紫外辐射(UV)的传输规律以及对观测数据的统计分析, 发展了实际天气条件下UV的经验模型, 该模型考虑了影响UV的异戊二烯、光化学、散射等因子的能量作用, 对地面和大气顶的UV均有较好的模拟。对数据的统计分析发现, 实际天气条件下异戊二烯与UV之间的关系表现为负的能量关系, 其揭示的机制是异戊二烯对UV能量的利用, 即异戊二烯利用了其他具有UV吸收物质中的能量, 进而参与大气中的化学和光化学反应。在冠层尺度上, 异戊二烯与PAR也表现出负的能量关系。敏感性分析表明, 实际天气条件下, UV对于异戊二烯的变化最敏感, 其次是光化学因子、散射因子, 这揭示了内蒙古草原实际天气条件下, 异戊二烯及其光化学产物等的变化将引起UV最大的变化。内蒙古草原散射辐射与总辐射之比为0.32, 表明其大气中的物质含量相对较低。

## 关键词

光化学反应, 光化学因子, 散射因子, UV, 能量利用

## 1. 引言

异戊二烯以及其他的植物挥发性有机物(VOCs)由于具有高度的反应活性, 非常易于与大气中的 OH 和 NO<sub>3</sub> 自由基、O<sub>3</sub> 等反应, 生成大量的氧化产物, 包括二次有机气溶胶-PM<sub>2.5</sub> 或 PM<sub>1</sub> 的重要组成部分之一。因而在对流层化学和光化学、O<sub>3</sub> 的产生、光化学污染物(包括气、液、固相态)的形成等众多方面起着重要作用。研究表明, 美国东南区域大面积高浓度臭氧的产生, 与异戊二烯在高浓度氮氧化物条件下的氧化贡献有关。异戊二烯的化学过程非常复杂, 仅对于其氧化过程简单的描述就涉及到 35 种成分和 100 多个反应[1]。异戊二烯的排放与植物的光合过程有关[2], 它与 OH 自由基的反应是其主要的损失过程[1]。

大气中的化学和光化学反应绝大部分都直接或间接地与太阳光化辐射有关, 包括对紫外辐射(UV)和可见光辐射的直接吸收和间接利用。直接吸收指的是大气中有很多成分, 它们在两个波段有能量吸收; 间接利用指的是大气中很多成分在上面两个波段没有直接吸收, 但它们在参与大气化学和光化学反应中通过从 OH 自由基以及其他有 UV 和可见光吸收的物质中获取能量并加以利用[3]-[6]。对于异戊二烯而言, 它是植物排放挥发性有机物(VOCs)中最主要的成分, 化学活性很强, 它在 UV 波段没有直接吸收, 但它易于参与 OH 和 NO<sub>3</sub> 自由基、O<sub>3</sub> 以及其他物质的化学和光化学反应。那么, 在这些过程中异戊二烯对 UV 能量是否有利用或消耗? 如有, 其能量来源于何处? 它们之间的相互关系如何? 这是值得探索的问题。目前, 我们面临严重的大气污染问题, 很大的注意力集中于污染物(如 NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、PM<sub>2.5</sub>)的产生和变化、控制等。当大气中的气液固相物质发生化学和光化学变化(包括均相和非均相)时, 同时伴随着它们利用和消耗 UV 和可见光能量的变化[7]。目前, 我们对这一方面的研究还鲜有涉及。由于它不仅与物质的相态变化密切相连, 而且还涉及 UV 与可见光能量在大气物质之间的传输、交换、利用。这些能量的变化将带来地面接收总辐射的变化, 并导致地面释放长波辐射及其加热大气能力的变化, 进而在不同程度上影响局地气候及其变化[8] [9]。因此, 我们不仅要关注大气中各种气液固相物质(包括异戊二烯及其他

VOCs)浓度的变化和相互转化,更要研究与它们相关的能量在大气中的利用、交换、转化,从而全面和深入地理解和掌握化学和光化学系统的基本特征和变化机制。这一研究可能对大气中的物理、化学、光化学规律有潜在的理论意义和应用价值。

## 2. 实验概况

为研究草地异戊二烯排放以及太阳辐射的变化规律,2002年在草的生长季对内蒙古草地气体的排放进行了采样[10],实验地点位于内蒙古锡林郭勒草原白银锡勒牧场(43°26'N~44°08'N,116°04'E~117°05'E)、中国科学院内蒙古草原生态系统研究定位站羊草样地(400 m × 600 m)。组成该羊草群落的植物约86种,其中广旱生根茎禾草羊草占优势[11]。

气体采样箱由箱体和基座组成。箱体内顶部安置2个小风扇以及温、湿度探头,罩箱期间将温、湿度探头安置于草丛内。采样箱尺寸:90 cm × 90 cm × 30 cm,箱净高约35 cm。采样不锈钢瓶为内壁电镀抛光,体积约4 L。采样前钢瓶均在实验室内抽真空,真空可达0.01 hPa。气体采样为密闭式采样。采样箱罩在所选样地上后立即采本底样品,经过一段时间后采第2个样品。气体样品由气相色谱仪(GC-FID)分析,分析条件和其它介绍可参考文献[12]。实验期间,同步观测太阳辐射,包括总辐射、直接辐射、散射辐射、紫外辐射,采样箱内外的温湿度,风向和风速等。太阳辐射仪器为国产TBQ-4-1型,表头感应波段分别为270~3200 nm、400~3200 nm、700~3200 nm,灵敏度为5~10 mV·kW<sup>-1</sup>·m<sup>2</sup>,它们的年稳定性均 ≤ ±2%,温度响应为0.05%/度,余弦误差 ≤ ±3% (太阳天顶角 < 70°)和 ≤ ±7% (太阳天顶角 < 80°)。标定工作选择在良好晴天的中午附近进行。采用Eppley公司的辐射表(PSP型号,配置WG 295和WG395滤光罩)对前两块辐射表与进行了标定[13]。直接辐射测量采用国产TBS型号,其年稳定性 < ±1%,跟踪精度 < ±1%/24 h,室外温度使用范围 < ±45℃。散射辐射测量值为总辐射和直接辐射测量值之差。直接辐射表的标定采用Eppley公司的空腔辐射表(H-F型号)。总辐射表和直接辐射表的工作标准可以追溯到中国国家辐射标准,UV辐照度的最大测量误差估计为10%[13]。

2002年6、8、9月对同一块羊草样地排放的气体进行了采样和分析。为了获得具有代表性的排放通量,挑选比较好的晴天来测量排放通量,即选取6月26、27、28日,8月13、15、16日,8月31日和9月2、3日,每月采样3天,每天采样5次,采样时间约为30~45分钟,采样间隔一般为2 h。采样时间内,每5分钟记录箱内外温湿度、云量等。太阳辐射采样和记录由计算机自动控制。实验期间共得到45组数据,关于实验过程的详细介绍参见文献[12]。

## 3. 实验结果和初步结论

箱方法气体排放通量  $E$ (单位:  $\mu\text{gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )的计算方法为[14]:

$$E = h \cdot \Delta C / t \quad (1)$$

式中,  $h$  为采样箱体的高度,单位 m;  $\Delta C$  为罩箱前后箱体内气体浓度之差,单位(以  $C$  计)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $t$  为罩箱时间,单位 h。异戊二烯的排放通量由(1)式计算。

### 3.1. 实际天气 UV 经验算法

UV辐射值由270~3200 nm和400~3200 nm 2个通道测量值之差而得。考虑到采样箱对太阳总辐射的衰减作用,选择无云天气,在不同日期、不同时刻,在羊草样地对采样箱内外的太阳总辐射进行了平行测量,确定了透过率( $R_T$ )与天顶角余弦( $\cos Z$ )之间的关系,  $R_T = 73.2\cos Z + 9.4$ ,其可决系数  $R^2 = 0.996$ [12]。初步假定采样箱对紫外辐射和总辐射的衰减率近似相等,因而利用此关系式和箱外UV的测量值来估算箱内各时间的UV( $Q_{UVm}$ )以及累计值。

UV 在大气中传输到达地面, 主要经历吸收和散射过程: 1) 大气中物质在化学、光化学反应过程中的吸收与利用(简称光化学项), 2) 大气中所有物质(气、液、固态)的散射以及在它们与地表、植被之间的多次散射(简称散射项)。异戊二烯虽然对 UV 没有吸收, 但它在大气化学和光化学反应过程中通过 OH 自由基等对 UV 可能有利用或衰减, 为了研究异戊二烯在大气化学和光化学过程中的作用, 参照物质对光的衰减规律-比尔定律, 将异戊二烯对 UV 的衰减采用  $e^{-k_1 E t m}$  表示。 $k_1$  是衰减系数, 暂定为单位  $1[\text{m}^2 \cdot (\mu\text{gC})^{-1}]$ 。 $E$  为异戊二烯的排放通量[单位  $\mu\text{gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ],  $t$  为罩箱时间(单位 h),  $m$  为大气质量(下同)。考虑方型采样箱的特点: 底边长度远大于高度, 到达箱内垂直向下的 UV 远大于水平方向, 所以异戊二烯的衰减作用主要以垂直方向为主,  $e^{-k_1 E t m}$  的计算则变换为  $e^{-k_1 E t / m}$ , 并简称异戊二烯项。异戊二烯项根据其在大气光化学过程中的作用, 应该包含于光化学项之中。为了分析和研究异戊二烯的实际作用, 本文中特将该项单独列出。

大气中气液固相物质对 UV 能量有直接吸收和间接利用[3]-[5], 本文采用间接方法来计算此部分能量。研究表明, UV 与总辐射之比在各地相对稳定, 因而假定影响 UV 的各主要因子对 UV 与总辐射比值的贡献也相对稳定。这样, 大气中各种物质在化学和光化学反应中对 UV 的吸收与利用( $Q'_{UV}$ )与水汽对太阳总辐射( $\lambda = 0.70 \sim 2.845 \mu\text{m}$ )的吸收( $Q'$ )之间也有一种比较稳定的关系, 即  $Q'_{UV}/Q' = A$  [3]。 $Q'$  参照太阳辐射在大气中传输的基本规律采用  $e^{-k w m}$  表示,  $k$  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(hPa)。水汽各吸收带吸收太阳辐射能量的总和为:  $\Delta S = 0.172(mW)^{0.303}$ ,  $\Delta S$  为整层大气吸收太阳辐射通量密度值,  $Z$  为太阳天顶角。假定大气为平面平行大气, 且只考虑水汽因子对太阳总辐射的影响, 则地面太阳辐射  $I_s = I_0 \cos Z - \Delta S = I_0 e^{-k w m} \cos Z$ ,  $e^{-k w m} = 1 - \Delta S / (I_0 \cos Z)$ , 太阳常数  $I_0 = 1367 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。因此,  $Q'_{UV}$  便可计算出,  $A$  值根据对野外实验数据的分析确定。

散射项: 大气中各种物质的综合散射作用依据比尔定律由  $e^{-S/Q}$  表示( $S$  和  $Q$  分别为太阳散射辐射和总辐射), 该项包含了太阳辐射在大气、云、地表、植被间的多次散射作用。参数  $S/Q$  可以客观、准确地反映气柱中物质的总含量, 因为一天内随着太阳位置的变化,  $S$  和  $Q$  及其比值包含了不同时段气柱中物质总含量的信息; 气柱中物质在 UV 波段的衰减系数假设为单位 1(无量纲)。由于大气中物质在不同波段(如 UV、可见光、总辐射波段)的散射性质存在显著差别, 因而散射项在 UV 波段的实际作用需要根据对野外实验数据的分析来定量。

地面UV能量主要由上面3项贡献, 每项的具体作用由对实测数据的统计分析来确定, 以避免因过多假定而引入人为误差, 从而得到对自然规律较为客观和准确的认识。建立经验模型之前, 还要考虑到一些误差因素: 1) 紫外辐射观测值是两个波段测量值之差; 2) 异戊二烯的采样大部分工作为人工操作(如罩箱、抽气等)。为了更好地发现各个观测量之间真实的相互作用规律、减少计算误差, 筛选并得到了45组数据中“比较理想”的实验数据共28组( $n = 28$ )。筛选标准: 剔除观测时间上较早和较晚的数据(以尽量减少太阳天顶角较大时辐射表较大余弦误差的影响); 剔除云量  $> 9$  和  $S/Q > 0.75$  的数据(以减小云的变化对分析结果造成的影响)。研究表明, 比较理想的大气状况下, 根据一定的物理规律建立的各个物理量之间的定量关系, 可以更接近对大气运动内在规律的反映。例如, 对云南人工橡胶林异戊二烯排放的模拟研究中, 使用了111组(较好晴天)、10组(比较理想的条件)的实验数据建立了异戊二烯排放的经验模型, 它考虑了异戊二烯与PAR(光合有效辐射)、光化学项和散射项之间的能量关系, 这两种经验模型的形式相同但经验系数不同。计算表明, 它们均可以较好地模拟异戊二烯的排放, 其计算误差小于50%的比例分别为64.9%和56.8%, 二者比较相近[15]。因此, 对于真实的、自然规律的探索和研究, 首要考虑的是实验数据的质量和标准; 其次是实验数据的数量。

对 2002 年实际天气 UV 和异戊二烯、光化学、散射等项进行统计分析, 确定了它们之间的能量关系

及计算采样箱内 UV 的经验模型:

$$Q_{UVin} = A_1 e^{-k_1 E t/m} + A_2 e^{-k w m} + A_3 e^{-S/Q} + A_0 \quad (2)$$

(2)式中,  $A_1 = -0.36$ ,  $A_2 = 0.47$ ,  $A_3 = 0.10$ ,  $A_0 = -0.01$ 。UV 和异戊二烯、光化学、散射之间的可决系数  $R^2 = 0.835$ , 经相关系数检验, 它们在 0.001 的显著性水平高度相关。 $Q_{UV}$ 、 $S$ 、 $Q$  分别为罩箱时间内 UV(箱内值)、 $S$  和  $Q$ (均为箱外值)的累计值, 单位  $MJ \cdot m^{-2}$ 。 $w$  为罩箱时间内的平均值。

利用(2)式计算了箱内的 UV(30~45 分钟累计值), 总体而言, 计算值与测量值的变化规律比较一致(图 1), 二者相对偏差的平均值为 13.54%, 相对偏差的最大值和最小值分别为 30.17%、1.28%。其中异戊二烯、光化学、散射等项的计算值详见表 1。

计算表明, “光化学”项均大于异戊二烯项。“光化学”项、异戊二烯项以及这 2 项之和的最大值多出现在中午前后(如 11:00~14:00), 这表明大气中各种物质的化学和光化学过程在此时段比较强烈, 因而 UV 能量的利用与消耗也比较大。

(2)式中  $S$  和  $Q$  均为箱外测量值, 并假定  $S/Q$  在箱内和箱外的值近似相等。

### 3.2. 采样箱对紫外辐射透射率的影响

实际情况下, 采样箱对总辐射和紫外辐射的衰减可能有差别。因而, 在 2002 年 4 月, 选定一个晴朗少云的天气, 同步测量了采样箱对总辐射和紫外辐射的衰减。实验时间为 8:55~18:00, 测量时间间隔为 5 分钟。为避免采样箱在太阳天顶角较大时, 其表面因表面反射作用对透射率带来的影响, 同时也减少辐射表在较大天顶角时的余弦误差, 最后选择 9:15~13:35 时段的测量值计算总辐射和紫外辐射的透射率。UV 的测量使用 TUVB 表(Eppley 公司生产的紫外辐射表, 波段为 295~385 nm)。计算表明, 此时段紫外辐射和总辐射的透射率均有变化, 紫外辐射透射率与总辐射透射率之比也有变化, 它们的平均值(及变化范围)分别为 52.55%(54.09%~50.75%)、80.15%(83.92%~71.56%)、65.62%(73.49%~61.02%), 标准差分别为 0.94、2.31、0.02。综合考虑各个透射率的变化特征, 发现紫外辐射透射率和总辐射透射率之比的标准差最小, 因而选定此平均值(65.62%)对实验期间采样箱内外紫外辐射进行统一订正, 即将式(2)中的系数均乘以系数 0.6562, 分别变为  $A'_1 = -0.24$ ,  $A'_2 = 0.31$ ,  $A'_3 = 0.07$ ,  $A'_0 = -0.01$ 。这样, 可以比较准确地获得采样箱内的 UV 值了。

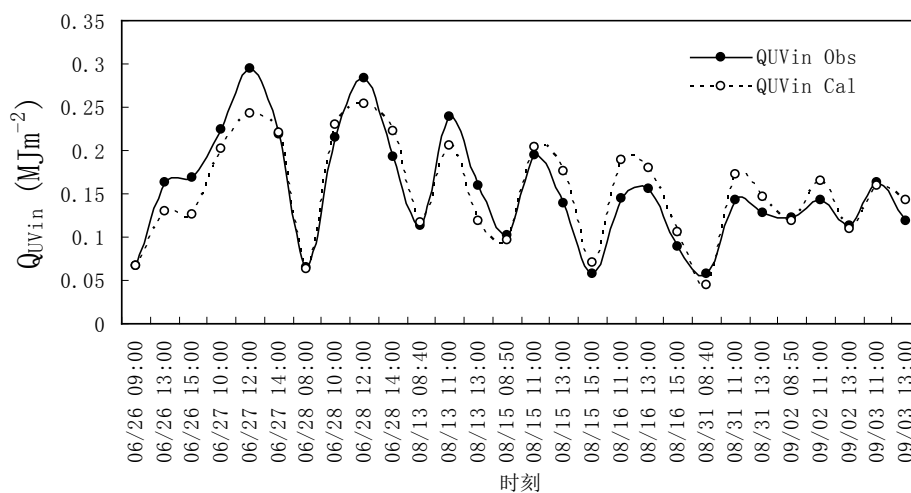


Figure 1. The observed and calculated UV ( $Q_{UVin}$  Obs and  $Q_{UVin}$  Cal)  
图 1. UV 的观测值( $Q_{UVin}$  Obs)与计算值( $Q_{UVin}$  Cal)

**Table 1.** Calculated values of isoprene, photochemical and scattering terms, the ratios of isoprene plus photochemical term and scattering term to the summation of three terms ( $R_1$  和  $R_2$ , %)

**表 1.** 异戊二烯、光化学项、散射项的计算值以及异戊二烯项 + 光化学项和散射项占 3 项之和的比值( $R_1$  和  $R_2$ , %)

日期与时间	异戊二烯项	光化学项	散射项	$R_1$	$R_2$
2002-06-26 09:00	-0.34	0.36	0.06	29.65	70.35
2002-06-26 13:00	-0.29	0.39	0.05	66.17	33.83
2002-06-26 15:00	-0.29	0.34	0.08	39.21	60.79
2002-06-26 10:00	-0.24	0.37	0.08	61.58	38.42
2002-06-26 12:00	-0.21	0.38	0.09	65.92	34.08
2002-06-26 14:00	-0.21	0.36	0.08	63.76	36.24
2002-06-28 08:00	-0.31	0.31	0.07	3.62	96.38
2002-06-28 10:00	-0.21	0.37	0.08	67.01	32.99
2002-06-28 12:00	-0.20	0.38	0.08	68.27	31.73
2002-06-28 14:00	-0.21	0.36	0.08	66.57	33.43
2002-08-13 08:40	-0.29	0.34	0.08	34.03	65.97
2002-08-13 11:00	-0.24	0.37	0.09	59.84	40.16
2002-08-13 13:00	-0.31	0.37	0.07	49.75	50.25
2002-08-15 08:50	-0.32	0.34	0.08	22.97	77.03
2002-08-15 11:00	-0.24	0.37	0.08	62.50	37.50
2002-08-15 13:00	-0.26	0.37	0.08	57.79	42.21
2002-08-15 15:00	-0.31	0.33	0.06	26.33	73.67
2002-08-15 11:00	-0.25	0.37	0.08	59.21	40.79
2002-08-15 13:00	-0.26	0.37	0.08	57.64	42.36
2002-08-15 15:00	-0.29	0.33	0.08	35.52	64.48
2002-08-03 1 8:40	-0.32	0.33	0.05	14.01	85.99
2002-08-31 11:00	-0.27	0.38	0.07	61.70	38.30
2002-08-31 13:00	-0.29	0.38	0.06	62.04	37.96
2002-09-02 08:50	-0.32	0.36	0.09	30.42	69.58
2002-09-02 11:00	-0.29	0.39	0.08	55.84	44.16
2002-09-02 13:00	-0.32	0.39	0.05	59.46	40.54
2002-09-03 11:00	-0.31	0.39	0.09	45.65	54.35
2002-09-03 13:00	-0.30	0.39	0.07	53.44	46.56
平均值	-0.27	0.36	0.08	49.28	50.72

### 3.3. 异戊二烯项的含义

系数  $A'_2$ 、 $A'_3$  为正, 这符合 UV 在大气中的传输规律。按通常理解, 系数  $A'_1$  也应该为正, 但对野外实验数据的统计分析结果却表现为负值, 这是一个新的现象。它所表达的真正含义应该是异戊二烯通过

与 OH 自由基、臭氧及其他物质参与大气化学和光化学过程中对 UV 能量的利用与消耗，它与光化学项的吸收作用明显不同之处是异戊二烯利用了其他有 UV 吸收的物质中的能量来参与化学和光化学反应，即异戊二烯从整个化学和光化学体系中“夺取”(利用或消耗)能量，因而表现出了与通常意义不同的特征。对地面 UV 而言，异戊二烯项为负的贡献，光化学项为正的贡献，两项能量之和为正(表 1)，这表明大气中的各种物质对 UV 能量有正的净吸收，也表明大气中物质直接吸收的 UV 能量足以提供给异戊二烯(及其他的 VOCs)触发其参与大气中的化学和光化学反应。

式(2)中的各个系数实际上是对应各项的大气顶的能量， $A_1 + A_2 + A_3 - A_0 = 0.22 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ，根据 2002 年 6、8、9 月采样的平均时间(40 分钟)，得到 UV 在大气顶的辐照度为  $91.97 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ，与大气顶 UV 辐照度  $98.83 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  相差 6.94%。因而该经验模式可用。系数  $A'_0$  为负值，反映了大气上界处 UV 的反射辐射，比值  $A'_0 / (A'_1 + A'_2 + A'_3 - A'_0) = -5.70\%$ ，为大气上界 UV 波段的反照率。作为参考，给出草地 UV A 和 UV B 波段的反照率：2%、2% [16]。

### 3.4. UV 敏感性分析

为了研究 3 个因子与 UV 之间的相互作用和相互关系，利用公式(2)和新的系数计算了每日不同时间 3 个因子分别增加或减少 10% 时 UV 的变化，此敏感性的计算结果见表 2。

实际天气条件下，当异戊二烯增加 10% 时，各日不同时段的 UV 均增加，其增加率的变化范围不是很大，平均值为 3.31%。它所表达的二者间真实的相互关系不是异戊二烯排放的增长带来地面 UV 的增加，而是 UV 增加导致草地异戊二烯排放的增加。Harley 等 [17] 的研究表明，UV 增加将带来异戊二烯排放的增大。上面的结果说明，UV 增加 3.31% 将带来异戊二烯排放增长 10%。对内蒙古草原实验数据的分析表明，UV 与异戊二烯排放通量之间的相关系数为 0.73 ( $n = 28$ )，二者之间也为正相关关系。虽然二者之间的真实函数关系尚不能由此推定，但对数据的分析结果显示了异戊二烯排放随 UV 的增加而增加。光化学因子增加(以地面水汽压为参数)10% 将引起地面 UV 减少约 1.75%，而散射因子增加 10% 将造成地面 UV 减少 1.22%，这说明大气中吸收性和散射性成分的增多都将造成地面 UV 的下降，但减少率略有差别。反之，当各个因子减少 10% 时，将分别带来 UV 相反的变化。需要说明的是，草地 VOCs 排放测量是在实际大气条件下进行的，不是在实验室可控条件进行的。因此，能量关系式(2)描述了真实大气条件下 UV 与其影响因子在动态变化之中的相互关系，而不是单方向的依赖关系。通过 UV 与其影响因子敏感性的分析发现，UV 对异戊二烯的变化比对其它因子的变化更敏感，也说明 UV 对与异戊二烯变化有关的能量过程最为敏感；光化学因子次之；对散射因子最弱。这显示了内蒙草原较为清洁的大气所具有的一些基本特征。内蒙古草原的敏感性实验结果对于清洁地区的生态系统是否具有普遍性？这还有待其他清洁地区的研究结果进一步的验证和补充。

## 4. 讨论

鉴于涉及 UV 经验算法及其影响 UV 能量传输、利用、消耗的众多因素和复杂过程，下面简要讨论一下有关问题。

### 4.1. 光化学项以及其他各项的计算

对流层 OH 自由基主要来源于  $\text{O}_3$  的光解： $\text{O}_3 + h\nu (\lambda < 320 \text{ nm}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} (^1\text{D})$ ， $\text{O} (^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$ ，即 OH 自由基的产生及其变化与 UV 能量的吸收与传递、 $\text{H}_2\text{O}$  密不可分。OH 是大气中气液固相物质发生变化和相互转化的物质与能量相互作用的桥梁，它可以与大气中绝大多数成分发生反应，包括异戊二烯和其他的 VOCs。例如，异戊二烯与 OH、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{O}_3$  等反应的主要氧化产物包括异丁烯醛(methacrolein)、

**Table 2.** UV changing rate (%), when isoprene, photochemical factor and scattering factor changes 10%, respectively  
**表 2.** 异戊二烯、光化学因子、散射因子分别变化 10% 时 UV 的变化(%)

日期和时间	异戊二烯		光化学因子		散射因子	
	10%	-10%	10%	-10%	10%	-10%
06-26 09:00	2.26	-2.27	-3.11	3.34	-3.27	3.48
06-26 13:00	3.26	-3.33	-1.27	1.36	-1.77	1.91
06-26 15:00	3.52	-3.60	-1.97	2.11	-0.81	0.82
06-27 10:00	3.18	-3.32	-0.94	1.00	-0.57	0.58
06-27 12:00	3.02	-3.19	-0.72	0.77	-0.37	0.37
06-27 14:00	3.31	-3.49	-0.95	1.02	-0.46	0.47
06-28 08:00	5.55	-5.65	-4.92	5.27	-2.41	2.49
06-28 10:00	3.28	-3.47	-0.87	0.93	-0.54	0.56
06-28 12:00	3.04	-3.23	-0.70	0.75	-0.40	0.41
06-28 14:00	3.36	-3.55	-0.93	0.99	-0.60	0.62
08-13 08:40	3.63	-3.71	-2.24	2.40	-0.86	0.88
08-13 11:00	3.12	-3.25	-0.93	1.00	-0.42	0.43
08-13 13:00	2.95	-3.01	-1.62	1.74	-1.55	1.62
08-15 08:50	3.05	-3.09	-2.61	2.80	-1.14	1.16
08-15 11:00	3.19	-3.33	-0.92	0.98	-0.60	0.61
08-15 13:00	3.27	-3.39	-1.14	1.22	-0.73	0.75
08-15 15:00	4.76	-4.84	-3.84	4.12	-2.84	2.99
08-16 11:00	3.21	-3.34	-1.03	1.11	-0.61	0.62
08-16 13:00	3.17	-3.28	-1.08	1.15	-0.66	0.67
08-16 15:00	4.19	-4.29	-2.57	2.76	-1.35	1.39
08-31 08:40	5.70	-5.77	-6.02	6.46	-5.08	5.46
08-31 11:00	3.11	-3.21	-1.00	1.07	-0.97	1.01
08-31 13:00	3.12	-3.20	-1.16	1.24	-1.39	1.47
09-02 08:50	2.29	-2.32	-1.79	1.92	-0.53	0.54
09-02 11:00	2.70	-2.77	-0.99	1.06	-0.80	0.83
09-02 13:00	2.71	-2.75	-1.44	1.55	-2.05	2.20
09-03 11:00	2.06	-2.10	-1.00	1.08	-0.35	0.36
09-03 13:00	2.53	-2.57	-1.13	1.21	-1.12	1.15
平均	3.31	-3.40	-1.75	1.87	-1.22	1.28

甲基乙烯基酮(methyl vinyl ketone)、乙醇醛(glycolaldehyde)、丙酮醇(hydroxyacetone)、乙二醛(methylglyoxal)、甲醛(formaldehyde)以及二次有机气溶胶等[18]。目前, 在它们的组成、来源、化学过程、它们在大气化学及气候系统中的作用等方面我们仍然非常缺乏了解[19]。异戊二烯与大气中各种物质的化学和



光化学反应中涉及的均相和非均相反应众多, 我们也将面临很多问题亟待解决。例如, 一些尚未测定的 VOCs[20] [21]、仅二分之一的异戊二烯光氧化产物可由目前的技术来测定[19]、对二次有机气溶胶氧化为挥发性有机物认识的缺乏[19], 这些也必然伴随着未定的反应机制和UV能量利用。考虑到准确描述异戊二烯与其他VOCs、OH等每个反应中能量计算的困难, 本文采用“总能量”的方法研究与异戊二烯有关的物理化学过程, 以便从宏观上对相关机制有进一步的认识。本文所用数据量虽然较少, 但这并不妨碍对于机制的分析和探讨。未来研究中, 应考虑不同地点以及较大的实验数据量做进一步的分析和验证。

本文对“光化学”项的参数化计算仅选取为水汽的函数, 没有在经验公式中显式表达臭氧的作用, 主要原因有3个: 1) 在不显式表达臭氧以及其他吸收性气体的情况下, 采用“光化学”项完全可以将它们的作用考虑在内, 其主要原因如下。有研究表明, 再分析北京1990年12个月晴天太阳辐射资料, 发展了考虑整层气柱 a)  $O_3$ 、光化学、散射项3项的经验公式以及 b) 光化学和散射项2项的经验公式, 并比较了这2种算法的计算结果[9]。结果表明: 考虑3项时的臭氧与光化学项之和与考虑2项时的光化学项均比较接近(12个月相对偏差的平均值为6.48%)。这表明在不“显式”表示臭氧吸收作用时(即臭氧吸收作用没有直接显示出来), 经验公式的光化学项可以将其吸收作用包含在内。进一步而言, 当有某些物质的测量数据时, 可以在经验公式的光化学项中将它们的作用分离出来而单独表达, 从而了解并研究它们在UV传输中的实际作用, 如本文中的异戊二烯项; 在缺乏它们的测量数据时, 也可以采用光化学项来综合表达, 即将它们的作用包含于光化学项之内, 如臭氧的吸收作用[9]。这从一个侧面说明, 光化学项可以用来表示大气中物质对UV的直接吸收和间接消耗, 其间接消耗主要发生于各种物质与OH自由基(以及 $O_3$ 、VOC等成分)之间的化学和光化学过程之中。2) OH自由基的产生来源以及它在大气化学和光化学中的作用, 决定了采用整层大气的水汽含量做为计算光化学项能量的基础。众所周知, OH自由基主要来源于臭氧吸收UV光解产生 $O(^1D)$ , 然后 $O(^1D)$ 与 $H_2O$ 的反应, 这里 $H_2O$ 起到了UV能量利用与传递的作用; 而且OH自由基可以参与大气中绝大多数物质的化学和光化学反应(这些物质包括各种各样的挥发性有机物, 这些挥发性有机物也通过化学和光化学反应产生OH自由基), 并且经常快速循环而自身并不损耗。鉴于OH自由基在大气中物质转化和UV能量传递方面重要的桥梁和媒介作用, 计算中采用水汽量做为不可替代的参数来计算光化学项 - 大气中各种物质对UV能量的吸收和利用。关于OH自由基在化学和光化学反应中机制的详细讨论也可参见文献[4] [5]。3) 统计分析表明: a) 对实际天气的数据进行分析( $n = 28$ ), 光化学项与散射项的相关系数为0.01, 二者没有显著相关(显著性水平 = 0.001)(本文计算结果); b) 其他的研究也表明光化学项和散射项之间无显著相关[4], 即二项彼此独立, 因而它们可以分别且独立地描述大气中物质的“吸收”(包括直接吸收和间接利用)和散射作用。

对于污染和清洁地区, 建立经验公式的方法(包括异戊二烯项、光化学项、散射项的计算)均可以普遍使用。对于污染程度不同的地区, 各个单一项以及UV的计算误差可能不同, 但地面测量可以对UV算法的结果提供依据和验证。在单一地点使用, UV计算误差将比较小(如本文单点的计算); 如在一个较大区域使用, UV计算误差将增大。例如, 从我们2004~2006年在华北地区4站(山东禹城 - 农业地区、河北栾城 - 农业地区、河北香河 - 污染较严重地区、河北兴隆 - 相对清洁地区)的研究结果来看, 在所有天气条件下, 华北4站UV小时值的计算误差为23.0%[6]。误差增大的原因主要是UV算法面向了更广泛的天气条件、更大的时空范围。

## 4.2. 吸收UV和不吸收UV物质与UV的能量关系

只有被物质吸收的光, 才能产生光化学变化(光化学第一定律)。那么, 异戊二烯发生光化学变化的能量从何而来? 实际大气条件下, 基于辐射传输理论和测量数据的统计分析发现的异戊二烯项与UV能量

之间负的关系,揭示了大气中的一些物质(包括异戊二烯及其他 VOCs)利用和消耗 UV 能量的机制。这些非 UV 吸收成分可以利用或消耗其他有 UV 吸收物质中的能量(这部分能量为正能量,因为它们增加了大气化学和光化学体系的能量),进而参与大气中的化学和光化学反应,即其能量来源于有 UV 吸收物质的能量传递,或者说,来源于“夺取”大气中其他物质中的能量(造成化学和光化学系统总能量的减少)。统计结果揭示了异戊二烯在化学和光化学反应中的这一基本特征,也客观地描述了真实大气中的化学和光化学反应机制。白天,大气中与异戊二烯有关的各种化学和光化学反应(包括均相和非均相、二次有机气溶胶的产生等)不断进行,该能量利用和消耗过程便持续存在和发生。由于这一原因,在比较稳定的大气条件下、多云天气,损失于大气中的 UV 能量会更多一些,本文结果为以前讨论的云天大气 UV 减少的机制提供了一个佐证[4]。

异戊二烯参与的化学和光化学反应众多(包括非均相反应)而不能穷尽,例如异戊二烯与 OH 自由基、 $O_3$ 、 $NO_3$  等反应,异戊二烯与 OH 反应会产生异戊二烯的两种主要氧化产物-异丁烯醛(methacrolein, MACR)和甲基乙烯基酮(methyl vinyl ketone, MVK)、异戊二烯的光氧化还会产生二次有机气溶胶[22]。也正是由于异戊二烯的反应太多,有很多机理尚处在实验室研究阶段,目前还不是很清楚。因此,以能量观点研究它在大气中的作用则是另外一种客观和有效的方法。它以能量为线索研究异戊二烯的变化,而不必关注异戊二烯的每个化学和光化学反应,因为 UV 能量是大气中物质变化(包括单一相态变化和多种相态相互转化)的主要根源。实际上,若想研究与异戊二烯有关的每个反应目前来说还不太现实。

我们 1998 年在鼎湖山森林测量了地面  $O_3$ 、NO、 $NO_2$  的浓度以及 UV,依据 UV 能量平衡建立了计算  $O_3$  的经验算法[23] [24],该算法考虑了 NO、 $NO_2$ 、 $O_3$  等对 UV 的衰减,并分别表示为  $e^{-k_1 n_1 m}$ 、 $e^{-k_2 n_2 m}$ 、 $e^{-k_3 n_3 m}$ ,其中  $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$  分别为 NO、 $NO_2$ 、 $O_3$  的浓度, $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  分别为它们的衰减系数, $m$  为大气质量。与本文类似,在分析  $O_3$ 、NO、 $NO_2$ 、光化学项、散射项、UV 等观测数据的基础上,建立了这些项之间能量关系: $e^{-k_3 n_3 m} = B_1 e^{-k_1 n_1 m} + B_2 e^{-k_2 n_2 m} + B_3 e^{-k_4 w m} + B_4 e^{-S/Q} + B_5 UV + B_0$ ,确立了各个系数及常数。为了便于和本文讨论的问题尽量一致,重新分析鼎湖山晴天的实验数据(数据样本数  $n = 113$  组, $S/Q \leq 0.5$ ),确立了各个参量小时值之间的相互关系: $Q_{UV} = C_1 e^{-k_3 n_3 m} + C_2 e^{-k_1 n_1 m} + C_3 e^{-k_2 n_2 m} + C_4 e^{-k_4 w m} + C_5 e^{-S/Q} + C_0$ , $C_1 = 0.26$ 、 $C_2 = -0.05$ 、 $C_3 = 0.15$ 、 $C_4 = 0.73$ 、 $C_5 = -0.06$ 、 $C_0 = -0.72$ 。可绝系数  $R^2 = 0.575$ (经相关系数检验,它们在 0.001 的显著性水平高度相关)。UV 相对偏差  $\left( \frac{|(UV_{cal} - UV_{obs})|}{UV_{obs}} \right)$  的平均值为 16.2%。 $e^{-k_4 w m}$  为光化学项,其各参数意义与本文类似。如将晴天条件限制更严格一些,即取  $S/Q < 0.2$ ,仍可得到与前类似的结果(各个系数符号相同, $R^2 = 0.525$ ,经相关系数检验,它们在 0.001 的显著性水平高度相关),计算相对偏差为 13.9% ( $n = 66$ )。与此类似,将 UV 波段的方法应用于可见光波段(400~700 nm),分析同步测量的可见光辐射(VIS),得到了与 UV 波段类似的结果:晴天条件( $S/Q < 0.2$ ,  $n = 66$ )下,各参数小时值之间也存在良好的关系: $Q_{VIS} = D_1 e^{-k_3 n_3 m} + D_2 e^{-k_1 n_1 m} + D_3 e^{-k_2 n_2 m} + D_4 e^{-k_4 w m} + D_5 e^{-S/Q} + D_0$ , $R^2 = 0.441$ (经相关系数检验,它们在 0.001 的显著性水平高度相关)。各项以及常数项的符号均与 UV 的相同,VIS 相对偏差的平均值为 11.7%。可见,没有 UV 吸收的 NO 在参与大气光化学反应中要从其他物质中吸收或消耗 UV 能量(负值  $C_2$ );具有 UV 吸收的  $NO_2$  则表现出与  $O_3$  一致的吸收作用(正的系数),这反映了它们在光化学反应中的能量作用。因而,两地异戊二烯和 NO 在 UV 波段表现出的负能量关系反映了没有 UV 吸收的一类物质在参与光化学反应中的共同特性。另外,NO 在可见光波段也有与 UV 波段类似的特性。

在分析北京 1990 年 12 个月晴天的太阳辐射资料后,建立了考虑整层气柱的  $O_3$ 、光化学、散射项作用的经验公式[4],其各项系数和常数项分别为 5.0、1.4、0.3、-5.4。这表明当考虑整层气柱  $O_3$ 、光化学和散射项的作用时,吸收 UV 的臭氧对 UV 能量有吸收(系数为正),它与我们通常的认识是一致的。

可见,将大气中物质对 UV 能量的衰减(包括直接吸收和间接利用/消耗-通过 OH 自由基的光化学过程)参照比尔定律来描述是可行的、合理的,而且,它可以清晰反映出不同性质的物质吸收或利用 UV 能量的

不同特性。

本文UV经验公式(2)除考虑了光化学和散射项的作用外,还研究了异戊二烯与UV的相互作用,对异戊二烯作用的描述采用了一段时间内异戊二烯总量对UV的衰减(参照比尔定律),它研究的是UV能量与异戊二烯能量衰减之间的相互关系,而不仅仅是数学上单纯的相关分析。目前的辐射传输模型只能计算物质有光谱吸收的能量,涉及相关异戊二烯这类物质的能量尚没有考虑。依据一定的物理化学原理,本文将异戊二烯的能量作用考虑到UV总能量计算之中,对于UV能量如何在大气中传输、利用、消耗有了较为详细的了解和认识,对于UV能量与大气中不同物质成分的相互作用也有了新的看法。因此,基于能量的观点,配合利用物理化学原理和统计分析方法,将有助于我们深入认识和详细研究大气中的一些过程和规律,特别是某些隐藏的现象和内在的规律,这如同寻找北京UV20年变化中表现出夏季异常下降的原因:通过对UV、太阳总辐射、VOC排放的统计分析,发现并提出了植物VOC排放的增加以及它们与大气中其他物质在大气化学和光化学反应中利用与消耗UV能量是其主要原因[5]。

### 4.3. UV 经验模型中各项的相关性

对实际天气的数据进行分析( $n = 28$ ),光化学项与散射项的相关系数为 0.01,二者没有显著相关(显著性水平 = 0.001),即它们可以独立表达大气中物质对 UV 能量的“吸收与利用”、散射作用。异戊二烯项与光化学项、异戊二烯项与散射项之间的相关系数分别为 0.28、0.47,它们之间也没有显著性相关(显著性水平 = 0.001)。UV 与异戊二烯项、光化学项、散射项的可决系数( $R^2$ )为 0.835,它们在 0.001 的水平上高度相关。该经验模型与北京地区 UV 的经验模型(考虑臭氧项、光化学项、散射项作用)的置信度水平是一致的[9]。

### 4.4. 箱尺度经验模型的适用性

本文建立的经验模型(2),主要考虑了UV和异戊二烯、光化学、散射等项之间的能量关系,由于草地异戊二烯排放通量很小,所以采用了底面积较大的采样箱。经验模型是描述整层大气物质与UV能量之间相互作用的。针对本文的具体情况,现一一说明。1) 异戊二烯项:因为采样箱内外排放通量的显著差别,罩箱时段内异戊二烯的排放总量及其对UV的衰减作用在采样箱内和采样箱外有量级上的差别,因而该项在箱外的作用可以忽略不计。2) 光化学项:罩箱之前,箱内外的大气成分及浓度是相同的。罩箱之后,箱内的化学和光化学过程与箱外有很大的差别,主要体现在箱内VOCs浓度随着排放而逐渐增大并显著高于箱外的浓度,箱内物质在参与化学和光化学反应中消耗的能量也将远大于箱外,同理,此项的能量作用主要以箱内为主、箱外可以忽略。3) 散射项的作用:它主要反映整层大气中物质对UV能量的散射作用,由于异戊二烯以及其他VOCs对于UV大多是透明的,箱内高浓度的异戊二烯以及其他的VOCs对于散射项的能量作用与箱外的可以认为近似相同。4) 考虑到大气中物质的水平输送,也可能对研究区域的物理化学过程带来影响。当地的气象观测数据表明,2002年6~9月的月平均风速分别为4.7、2.8、2.7、3.1 m/s,风向以东南风为主。假定风向和风速一日内均比较稳定,则周边物质可能输送到研究区域的范围在11.4~6.5 km(取罩箱平均时间40分钟),传输距离比较近。实验区域周边广阔范围内多为草地,无污染排放源;白音锡勒草原牧场面积为3730平方公里,位于锡林浩特市东南55公里。大气中高浓度物质的输送对研究区域罩箱时段内异戊二烯、光化学项的影响基本上可以排除,对于散射项的影响可以由实际测量值来客观表达。简言之,箱方法模型描述的是罩箱时段箱尺度上大气中异戊二烯总量或浓度(排放通量 × 罩箱时间)及其变化对UV的衰减、大气中物质对UV的吸收(光化学项)和散射(散射项)。或者说,箱方法模型是将箱尺度的物理、化学、生物过程外推到整层大气,包括假定实验样地一定区域内草地异戊二烯的排放通量等于测量样地(90 cm × 90 cm)的排放通量,箱内的物理、化学、生物过程与周边整层大气的相似

等。

对于实际的大气状况,箱尺度的能量关系是否可以推广并适用到更大的空间尺度?这是一个值得研究的问题,因此,对于以前的实验数据进行了再分析。在采用微气象方法测量了热带冠层尺度异戊二烯的排放通量后,将UV能量平衡方法推广到PAR波段,建立了异戊二烯排放的经验算法[15]:在冠层尺度上,我们对异戊二烯项、光化学项、散射项采用了整层大气或气柱的量来描述,通过对实测数据的统计分析确定了异戊二烯排放经验算法的系数,得到了可以接受的计算结果。冠层尺度的排放模型考虑了采样时段更大空间尺度(冠层尺度)大气中异戊二烯总量(排放通量 × 采样时间)对PAR的衰减、大气中物质对PAR的吸收(光化学项)和散射(散射项),这种能量关系将更具代表性。需要说明的是,冠层尺度经验算法的各个拟合系数对比箱方法有了一些变化,其主要原因是研究对象的空间尺度(冠层尺度)以及算法中散射项参数表达的变化。虽然经验公式的拟合系数会因研究问题关注的空间尺度而变化,但各个能量之间的相互关系没有改变(可参见4.5有关内容),而且实测的异戊二烯排放通量和地面UV以及PAR可以为经验模型的建立以及计算结果提供保证和验证。鉴于箱方法在空间代表性、测量过程对周围环境以及植物干扰等方面存在的问题,采用微气象方法研究冠层尺度VOC的排放应该值得推广,利用微气象方法研究的相关问题也具有更较大的空间代表性。

#### 4.5. 冠层尺度异戊二烯与 PAR 之间的能量关系

目前,根据我们在中国科学院西双版纳热带植物园人工橡胶林冠层上的实验数据做一个初步试验[15]。2002年7月4日~20日,利用快速异戊二烯测量系统测量了橡胶林异戊二烯的排放通量。整套实验系统安装在人工橡胶林内高约35 m的观测塔顶部,仪器高度高出周围冠层约5~10 m。观测塔周围地势比较平坦,人工橡胶林为优势树种。为说明问题,此次采用比较完全的实验数据( $n = 169$ )。利用统计分析,发现PAR与异戊二烯项、光化学项、散射项的有较好能量关系,其 $R^2 = 0.712$ (经相关系数检验,它们在0.001的显著性水平高度相关),PAR与各项的系数以及常数项分别为 $-2.9 \times 10^{-4}$ 、0.0012、0.1425、0.9338。该模型的本质与本文类似,异戊二烯项、光化学项、散射项的具体表达详见文献[15]。另外,散射项的计算因为缺乏直接辐射测量数据采用了不同算法。关于挥发性有机物在可见光波段参与化学和光化学反应的讨论也可参考文献[25],此处不再赘述。这一结果表明:1)在冠层尺度上,异戊二烯对PAR也表现出负的能量关系,即在箱尺度和冠层尺度上异戊二烯表现出与UV、PAR之间负的能量关系,它意味着异戊二烯在不同尺度的化学和光化学过程中都要从大气中其他物质夺取UV和PAR能量并加以利用。2)采样时段内,不论是箱尺度还是冠层尺度上,异戊二烯排放过程、大气中物质的化学和光化学过程、大气中物质的散射过程对于UV和PAR能量的作用是相似的,或者说,经验模型可以较好地捕捉和描述不同空间尺度上大气中物质与能量(包括UV、PAR)的相互作用和数量关系。另外,冠层尺度的经验模型也由描述大气中物质的“间断”变化(箱方法)扩展到连续的变化,因为其排放通量每次的采样时间为30分钟,而且是24小时连续测量,因而该模型可以很好地描述大气中各种成分的动态变化(包括物质扩散、输送等)以及变化过程中的能量关系。

初步研究表明,UV和PAR的能量关系在箱尺度和冠层尺度上都是成立的;异戊二烯表现出的这一现象在内蒙古草原和热带森林均存在,值得今后做更加深入和详细的研究。

#### 4.6. UV 经验模型的适用性

本文建立的UV经验模型考虑的是UV总波段290~400 nm的辐射,除了考虑了通常的吸收(光化学项)和散射作用外,还将异戊二烯通过大气化学和光化学反应与UV能量的关系从光化学项中分离出来进行研究。地面接收到的UV能量来源于上面提到的三项能量的贡献。我们常常用到的比尔定律是在单色光辐射

而且每种物质之间无相互作用的条件下才适用的[26]; 本文讨论的情形是UV整个波段的辐射, 不是单一波长的辐射, 另外我们周围的实际大气包括各种成分, 如 $O_3$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $SO_2$ 、 $VOC$ 等, 它们发生着复杂的化学和光化学反应, 而且还有不同相态(固液气)之间的反应, 它们彼此并不独立。因此, 本文对于UV总辐射的计算没有受限于比尔定律的框架, 即将经验公式中的各项采用相乘的形式, 或者将各项的衰减系数(包括吸收和散射系数)采用相加的形式, 而是采用了适合实际大气条件下的经验算法: 在数学描述上对吸收项和散射项均采用了指数衰减规律来分别计算大气中物质的吸收和散射作用。经验算法采用了近似和假设: 每种物质对UV在整个波段的衰减(吸收和散射)是众多窄波段能量的积分而来、在每个窄波段每种成分之间的相互作用比较弱。经验算法中各项的实际贡献完全取决于对实测数据的统计分析, 以保证得到客观的、即符合物理化学原理又符合实际大气条件的能量关系。

另外, UV经验模型将到达地表的UV归纳为与吸收和散射相关的两大类能量, 并且可以进行独立表达(光化学项和散射项无相关关系, 见4.3部分), 它有助于我们了解和认识辐射传输过程、辐射能量分配、物质与能量相互作用等问题。

UV经验公式(2)可以较好地估算实际大气地面的UV及其变化, 对大气顶的UV也有较准确的计算, 另外, 其系数也较清晰地反映了异戊二烯、光化学、散射因子等的物理化学意义以及UV在大气顶的反射作用。UV计算值在大气顶的计算误差为6.94%, 它除了说明经验模式对UV在大气顶的模拟能力以外, 还表明国产分光表测量数据的可靠性。利用这套辐射系统(实验前经过标定)对我国华北地区UV的测量和研究也表明, 华北地区实际天气UV小时值的经验模式对大气顶的UV也有较好的模拟[6], 这从不同地点的使用情况也表现了国产分光辐射表的可靠性能。需要强调的是, 国产辐射表在使用中要严格遵守使用规范, 细心维护。

在对华北地区实际天气UV的计算中, 限于VOCs资料缺乏, 仅使用了光化学和散射项, 其中光化学项的系数为正[6], 它反映了大气中所有气液固相物质对UV能量的吸收与利用, 与本文中的异戊二烯项 + 光化学项的作用是一致的。本文中, 将异戊二烯项的能量从光化学项中分离出来并单独表达后, 则清晰地显示了异戊二烯从大气中其他物质“获取”能量 - 利用与消耗, 即UV能量在大气中不同物质之间的流动和交换。需要说明的一点是, 经验模式描述的是大气中物质 - 气液固相成分与UV能量之间的动态关系, 即实际大气条件下, 气液固之间的相互转换与UV能量的相互作用和定量关系。4.1中提到的异戊二烯的光化学产物(异丁烯醛、甲基乙烯基酮)、乙醛、羟丙酮、乙二醛、甲醛、二次有机气溶胶等的产生、它们在气液固相单一相态以及多相态之间的相互转化都需要外界能量的触发和供给。异戊二烯是VOCs自然源排放的主要成分, 约占VOCs总排放的44% [2], 因此, 它在大气化学和光化学以及气候系统中的能量作用应该引起重视。虽然本文研究对象是自然源排放的异戊二烯, 但其天然源的排放以及其他VOCs的排放和能量作用也应给予同样关注。

#### 4.7. 内蒙古草原和华北地区 UV 的衰减特征

利用公式(2)和新的系数计算了箱内的UV, “异戊二烯项 + 光化学项”、散射项与总能量之比分别为49.3%、50.7%。华北地区4站(山东禹城、河北栾城、香河、兴隆站点)2004~2006年上述两项能量之比分别为37.45%、62.55% [6]。可见, 由于地理位置和大气质量(气液固成分的浓度和组成)的不同, UV能量在大气中的传输和利用存在明显差别: 经过大气中物质“吸收与利用”、散射过程, 到达地面的UV在内蒙古草原以散射贡献略大, “吸收与利用”略弱, 二者之比为1.03; 在华北地区明显以散射为主, “吸收和利用”的贡献次之, 二者之比为1.67。其主要原因是两个地区大气质量较大的差别, 以较为客观的比值 $S/Q$ 为例进行分析,  $S/Q$ 可以通过大气中各种成分对散射和总辐射的不同作用来综合描述大气柱中的物质含量, 2002年6~9月期间, 内蒙古草原的 $S/Q$ 为0.32。禹城的 $S/Q$ 在2005年7月8日~7月

17日、2006年10月1日~10月17日分别为0.85、0.75；栾城的 $S/Q$ 在2005年7月19日~7月28日、2006年9月14日~9月30日分别为0.82、0.88；华北地区相对清洁的兴隆其 $S/Q$ 在2005年9月10日~11月11日、2006年8月11日~9月2日分别为0.65、0.70。可见，内蒙古草原大气中的物质含量明显低于华北地区，与华北地区的高气溶胶污染形成鲜明对照。虽然两地 $S/Q$ 的对比不是相同的年代和季节，但 $S/Q$ 在区域上的显著不同应该是存在的。 $S/Q$ 可能更多地表达了大颗粒、散射性物质，对吸收性或气体的表达可能偏弱。总体而言，内蒙古草原大气中的总物质含量(散射性和吸收性成分)显著低于华北地区，即其大气更洁净。内蒙古草原和华北地区大气中吸收性与散射性物质成分的较大差别，造成大气中物质对UV的散射贡献华北地区显著大于内蒙古草原(两地散射性物质差别所致)，经大气物质吸收和利用后透过UV的贡献内蒙古草原明显大于华北地区(两地吸收性物质差别所致)。同一地点吸收性和散射性物质浓度的差别带来了内蒙古草原和华北地区“吸收与利用”和散射作用对UV贡献的显著不同。

敏感性实验表明，实际天气条件下，内蒙古草原UV对光化学因子的敏感性大于散射因子，而华北地区则相反，UV对散射因子的敏感性大于光化学因子[6]。这说明：如以对UV衰减为衡量标准，大气中物质的浓度内蒙古草原吸收性大于散射性，华北地区则是散射性大于吸收性，即两个地区大气中的物质因组成和相对比例的不同导致了UV敏感性显著的地区差异。

通过对华北地区可见光辐射的研究[8]，初步推测内蒙古草原的可见光辐射可能有与UV类似的特征。

#### 4.8. UV能量直接吸收与间接利用潜在的意义和影响

不同地区植物的种类和数量存在明显差别，太阳辐射(包括UV和可见光辐射)以及气候(主要包括温度、湿度等)也不相同，因此，生物过程有着显著差别(因为温度和太阳辐射是控制VOCs排放的主要因子)，这些将导致植物VOCs排放的区域差别。大气中异戊二烯以及其他活性VOCs成分的差异，将改变大气中UV和可见光能量的利用、消耗、分配方式。VOCs利用UV能量经化学和光化学过程形成二次有机气溶胶将有利于云的形成，同时，物质相态之间的相互转化(包括氧化中间产物二次有机气溶胶)也吸收并减弱了到达地面的辐射能量。这样，VOCs通过大气中的各种化学和光化学过程将减弱地面接收的短波辐射、以及后期可以转化的长波辐射，从而在一定程度上引起大气温度结构、局地对流以及平流的变化，对局地气候、气候变化等带来潜在和重要的影响。另外，UV和可见光能量与大气中的各种气液固相的化学和光化学转化之间的作用是相互的、同时的。因此，研究不同地区的UV和可见光能量，研究大气中气液固物质的含量、组成及其变化有着重要的意义和潜在应用价值。我们应该尝试将新的机制及其相关研究数据引入辐射、化学、气候模式之中，以改进模式的模拟和预测能力。

近年来，我国经济、交通、石油、化工、工农业等的快速发展，带来大气成分(浓度、组成)的快速发展，这将带来大气之中以及到达地面太阳辐射强度、光谱精细结构的变化。UV辐射，特别是过量的UVB辐射对人类健康和生态环境具有危害作用，我们过去将主要的研究多集中于UVB的测量、预报，但是，UV辐射触发并驱动着大气中物质单一相态的变化和多相态间的转化，它对于大气物质成分的变化、太阳辐射能量在大气中的利用和分配等具有重要作用。因此，应加强UV辐射(包括UVA和UVB)的测量和相关研究。国内外广泛使用的UVA、UVB辐射表因波段范围太窄均不能满足此要求，目前的国产分光辐射表可以完成此项测量工作，但由于UV辐射由两个测量表之差获得，其测量误差相对较大。建议仪器研制单位研制、生产单一表头的UV辐射表(280~400 nm)，以提高UV辐射测量的准确度，为开展此波段UV能量的研究奠定基础。

本文结果也从另一个侧面提高了关于北京和华北地区UV传输与利用机制的认识，即大气中气液固相物质(包括VOCs)在化学和光化学反应中对UV能量有着直接吸收和间接利用[4][5]。非UV吸收物质(如异戊二烯和其他的VOCs)对于UV能量有利用或消耗，这一能量是它们在与OH、O<sub>3</sub>等的化学和光化学

反应中从其他有 UV 吸收的物质中获取的, 在白天被不断消耗着。本文仅以异戊二烯为例给出了初步分析。

## 5. 结论

在分析内蒙古草原太阳辐射和异戊二烯排放观测资料的基础上, 依据 UV 传输理论, 确定了实际天气 UV 与其影响因子之间的定量关系, 建立了计算 UV 累计值的经验模型。它可以较好地模拟地面 UV 的变化, 计算值与观测值比较一致, 二者相对偏差的平均值为 13.5%。UV 经验模型也可以较好地计算大气顶的 UV 值, 并反映出 UV 在大气顶的反射作用。数据分析揭示了异戊二烯通过化学和光化学过程从其他(吸收 UV)物质获取并消耗 UV 能量的机制, 相对于大气中其他物质的能量作用而表现出一种新的独特特征-负的能量关系, 即大气中不同性质的化学成分在化学和光化学反应中有着不同的能量利用、传递、消耗机制。敏感性实验表明, UV 对异戊二烯的变化最敏感, 其次是光化学、散射因子。经验模式确定了实际天气条件下 UV 能量与各个影响因子之间的相互作用, 即各个能量过程之间的相互关系。

## 致 谢

感谢 Bradly Baker、Alex Guenther、Jim Greenberg 等在 VOCs 研究方面所做的工作以及中国科学院内蒙古草原生态系统研究定位站有关人员提供的帮助。

## 基金项目

国家自然科学基金资助项目(批准号: 40175031, 41275137)、中华人民共和国科技部-欧洲空间局合作“龙计划”3期项目(ID10663)、欧盟第七框架计划(FP7)MarcoPolo 项目(Grant No. 606953)。

## 参考文献 (References)

- [1] Brasseur, G.P., Orlando, J.J. and Tyndall, G.S. (1999) Atmospheric chemistry and globe change. Oxford University Press, Oxford, 335-337.
- [2] Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., *et al.* (1995) A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research*, **100**, 8873-8892.
- [3] 白建辉, 王庚辰 (1995) 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*, **19**, 380-384.
- [4] Bai, J.H. (2009) UV attenuation in the cloudy atmosphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **62**, 211-228.
- [5] Bai, J.H. (2011) Analysis of ultraviolet radiation in clear skies in Beijing and its affecting factors. *Atmospheric Environment*, **45**, 6930-6937.
- [6] 白建辉 (2010) 以能量方法研究紫外辐射在大气中的传输. *环境科学学报*, **30**, 702-713.
- [7] 邓雪娇, 周秀骥, 吴兑等 (2010) 广州地区光化辐射通量与辐照度的特征. *中国环境科学*, **30**, 893-899.
- [8] 白建辉 (2010) 华北地区紫外与可见光辐射在大气中的传输. *环境科学学报*, **30**, 915-925.
- [9] 白建辉 (2013) 北京晴天紫外辐射的传输、损失及其长期变化. *环境科学学报*, **33**, 1347-1354.
- [10] 白建辉, 王庚辰, 任丽新等 (2003) 内蒙古草原挥发性有机物排放通量的研究. *环境科学*, **24**, 16-22.
- [11] 姜恕 (1985) 中国科学院内蒙古生态草原系统定位站的建立和研究工作概述. *草原生态系统研究(第1集)*, 科学出版社, 北京, 1-11.
- [12] 白建辉 and Baker, B. (2004) 草地异戊二烯排放通量影响因子的研究. *大气科学*, **5**, 783-794.
- [13] Bai, J.H. (2009) UV attenuation in the cloudy atmosphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **62**, 211-228.
- [14] Kirstine, W., Galbally, I., Ye, Y. and Hooper, M. (1998) Emissions of volatile organic compounds (primarily oxygenated species) from pasture. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **103**, 10605-10619.
- [15] 白建辉 and Baker, B. (2004) 热带人工橡胶林异戊二烯排放通量的模式研究. *环境科学学报*, **2**, 197-203.
- [16] Chadyšiene, R. and Girgždys, A. (2008) Ultraviolet radiation albedo of natural surface. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, **16**, 83-88.

- [17] Harley, P., Deem, G., Flint, S. and Caldwell, M. (1996) Effects of growth under elevated UV-B on photosynthesis and isoprene emission in *Quercus gambelii* and *Mucuna pruriens*. *Global Change in Biosphere*, **2**, 101-106.
- [18] Carlton, A.G., Wiedinmyer, C. and Kroll, J.H. (2009) A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 4987-5005.
- [19] Goldstein, A. and Galbally, I.E. (2007) Known and unexplored organic constituents in the Earth's atmosphere. *Environmental Science & Technology*, **41**, 1514-1521.
- [20] Carlo, P.D., Brune, W.H., Martinez, M., Harder, H., Leshner, R., Ren, X.R., Thornberry, T., Carroll, M.A., Young, V., Shepson, P.B., Riemer, D., Apel, E. and Campbell, C. (2004) Missing OH reactivity in a forest: Evidence for unknown reactive biogenic VOCs. *Science*, **304**, 722-725.
- [21] James, D.L., Jennifer, C.Y., Read, K.A., Hamilton, J.F., Hopkins, J.R., Lewis, A.C., Bandy, B.J., Davey, J., Edwards, P.E., Ingham, T., Self, D.E., Smith, S.C., Pilling, M.J. and Heard, D.E. (2009) Measurement and calculation of OH reactivity at a United Kingdom coastal site. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **64**, 53-76.
- [22] Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P. and Maenhaut, W. (2004) Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science*, **303**, 1173-1176.
- [23] 白建辉, 王明星, 陈辉, 徐永福, 石立庆, 孔国辉, 黄忠良, 孟泽 (2002) 地面臭氧的变化规律和计算方法的初步研究 I. 紫外波段. *气候与环境研究*, **1**, 49-60.
- [24] 白建辉, 徐永福, 陈辉, 王庚辰, 石立庆, 孟泽, 黄忠良, 孔国辉 (2003) 鼎湖山森林地区臭氧及其前体物的变化特征和分析. *气候与环境研究*, **3**, 370-380.
- [25] Bai, J.H. (2013) Photosynthetically active radiation loss in the atmosphere in North China. *Atmospheric Pollution Research*, **4**, 411-419.
- [26] Bai, J.H. (2010) Study on surface O<sub>3</sub> chemistry and photochemistry by UV energy conservation. *Atmospheric Pollution Research*, **1**, 118-127.