杜超杰, 赵舒曼, 刘慧, 等. 2020. 香河地区冬季 NO_2 光解速率的变化特征及其估算方法的建立 [J]. 气候与环境研究, 25(1): 64−76. DU Chaojie, ZHAO Shuman, LIU Hui, et al. 2020. Variation Characteristics and Estimation Method of NO_2 Photolysis Rate in Xianghe during Winter [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 25(1): 64−76. doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2018.18080

香河地区冬季NO_2光解速率的变化特征及其估算方法的建立

杜超杰[1,2]　赵舒曼[2,3]　刘慧[4]　马翼宁[5,6]　邹嘉南[5]　邓小波[1]　胡波[2]

1 成都信息工程大学电子工程学院，成都 610225
2 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
3 中国科学院大学，北京 100049
4 陕西省气象台，西安 710014
5 兰州大学大气科学学院，兰州 730000
6 甘肃省干旱气候变化与减灾重点实验室，兰州 730000

摘　要　NO_2的光解速率j(NO_2)是对流层化学研究中的一个重要的参数，它是对流层臭氧（O_3）和OH自由基的形成关键影响因子之一。本文利用香河站2017年11月至2018年1月的观测资料对NO_2的光解速率j(NO_2)、太阳辐射的变化特征，及光解速率与分波段辐射相关性进行分析，在此基础上建立了一套适合于构建香河地区j(NO_2)的参数化方案。结果表明，香河地区的j(NO_2)与太阳辐射的变化趋势基本一致，日变化均呈正午高、早晚低的单峰型。香河地区冬季j(NO_2)的变化范围是0.00046～0.0044 s^{-1}，平均值为0.0029 s^{-1}。j(NO_2)与晴空指数（K_S）和定义的紫外辐射晴空指数（K_{UV}）存在很好的相关性，因此，利用j(NO_2)与大气质量数和晴空指数的相互依赖关系，基于K_{UV}构建了适合于香河地区j(NO_2) 的估算方程。由于总辐射是气象站的常规观测要素，晴空指数K_S更容易获取，继而建立了通过K_S参数化计算j(NO_2)的估算方程。利用K_{UV}和K_S建立的j(NO_2)估算方程的瞬时估算值与观测值的平均相对误差分别为6.5%和13.9%，均方根误差分别为0.00029和0.00051。

关键词　光解速率　辐照度　香河　估算公式
文章编号　1006-9585(2020)01-0064-13　　**中图分类号**　P422　　**文献标识码**　A
doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2018.18080

Variation Characteristics and Estimation Method of NO_2 Photolysis Rate in Xianghe during Winter

DU Chaojie[1,2], ZHAO Shuman[2,3], LIU Hui[4], MA Yining[5,6], ZOU Jianan[5], DENG Xiaobo[1], and HU Bo[2]

1 *School of Electronic Engineering, Chengdu University of Information Science and Technology, Chengdu* 610225
2 *State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100029
3 *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049
4 *Shaanxi Provincial Meteorological Observatory, Xi'an* 710014

收稿日期　2018-06-21；**网络预出版日期**　2018-10-26
作者简介　杜超杰，女，1993年出生，硕士研究生，主要从事大气辐射研究。E-mail: duchaojie@dq.cern.ac.cn
通讯作者　胡波，E-mail: hb@dq.cern.ac.cn
资助项目　国家重点研发计划项目2017YFC0210003，中国科学院战略性先导科技专项（A类）XDA19020303
Funded by　National Key Research and Development Program of China (Grant 2017YFC021003), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant XDA19020303)

5 *College of Atmospheric Science*, *Lanzhou University*, *Lanzhou* 730000
6 *Key Laboratory of drought Climate Change and Disaster Reduction in Gansu Province*, *Lanzhou* 730000

Abstract The NO_2 photolysis frequency j(NO_2) is an important parameter in tropospheric chemistry. It is one of the key factors affecting the formation of ozone and OH radicals in the troposphere. The variations of j(NO_2) and solar radiation and the correlation between photolysis rate and sub-band solar radiation were analyzed using the observational data in Xianghe from November 2017 to January 2018. On this basis, a parameterized scheme suitable for reconstructing j(NO_2) in the Xianghe area was constructed. The results indicate that the variation trends of j(NO_2) and solar radiation in Xianghe are basically the same, and the diurnal variations are all unimodal with high noon and small morning and evening. The variation range of j(NO_2) in winter is 0.00046−0.0044 s^{-1}, with a mean of 0.0029 s^{-1}. Since j(NO_2) correlates well with the clear sky index (K_S) and transmittance of ultraviolet radiation (K_{UV}), an experimental estimating equation based on K_{UV} was established using the correlation between j(NO_2), air mass number, and clear air index. Considering the clear sky index K_s is more easily obtained and global radiation is a conventional observation of meteorological stations, an experimental estimating equation was established based on K_S. The instantaneous value of j(NO_2) can be estimated by the equations established using K_{UV} and *K*s, and the mean absolute percentage errors between the instantaneous values obtained by the two equations and the observed value are 6.5% and 13.9%, and the root mean square errors are 0.00029 and 0.00051, respectively.

Keywords Photolysis frequency, Irradiance, Xianghe, Estimation formula

1 引言

太阳辐射可加热大气，驱动大气的非平衡化学过程（Dickerson et al.，1982）。其中，太阳紫外辐射通过驱动对流层中的光解离反应，参与大气光化学反应（Madronich，1987）。光解反应在大气气相化学反应中占有重要地位，对大气中的化学物质的转化有重要影响。NO_2是大气化学中的关键化学成分，对流层中NO_2的快速光解在很大程度上控制了对流层臭氧（O_3）和OH自由基（O_3光解的二次产物）的形成（Crutzen and Lelieveld，2001），光解反应方程式：

$$NO_2 + h_v (290\,\text{nm} < 420\,\text{nm}) \rightarrow NO + O(^3P), \quad (1)$$

其中，h_v是一个频率为v的光子的能量，波长范围在290～420 nm该反应的反应速率常数称为NO_2光解速率，记作j(NO_2)。反应速率常数的定义为

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = -J_{NO_2}[NO_2], \quad (2)$$

J_{NO_2}即为NO_2的光化学反应速率，公式引自Wiegand and Bofinger（2000）。

对流层中的O_3对人体的健康造成危害的同时，作为强氧化剂在许多化学反应过程中起着至关重要的作用（Crutzen and Lelieveld，2001）。高浓度O_3常伴随着光化学烟雾事件的产生，对人体健康造成极大地伤害，亟需开展城市大气O_3污染规律和预报方法的研究。O_3浓度的预测依赖于大气光化学模型的计算（Elbern et al.，2007），其中j(NO_2)是必备的因子。因此，作为对流层化学输送模型的输入参数，准确了解和测定j(NO_2)非常有必要。

化学反应物质的光解速率（J）可由下式算得：

$$J = \int F(\lambda)\sigma(\lambda)\psi(\lambda)\mathrm{d}\lambda, \quad (3)$$

其中，λ为入射辐射的波长，θ为太阳天顶角，ϕ为太阳方位角；$\sigma(\lambda)$为吸收截面，与波长和温度有关；$\psi(\lambda)$为该反应的量子产率；$F(\lambda)$为光化通量（Madronich，1987），是指能使大气组分发生光解的太阳光辐射，由下式确定：

$$F(\lambda) = \int_0^{2\pi}\int_{-1}^{+1} I(\lambda,\theta,\phi)\,\mathrm{d}(\cos\theta)\mathrm{d}\phi, \quad (4)$$

其中，$I(\lambda,\theta,\phi)$是太阳辐亮度，是太阳天顶角和方位角的函数。对于给定的化学反应，不同波长下反应的吸收截面和量子产率可实验室测得。光化通量取决于太阳天顶角和大气中的散射、吸收过程，即气体的瑞利散射和吸收，气溶胶、云的散射和吸收以及地表反照率（Koepke et al.，2010）。

国外光解速率观测研究开展得较早，在过去的几十年间，已有大量学者采用多种技术测定物种的光解速率（Junkermann et al.，1989；Hofzumahaus et al.，1999；Wiegand and Bofinger，2000；Schallhart et al.，2004；Jäkel et al.，2007；Xing et al.，2017）。光解速率的直接观测方法有，直接观

测密闭容器内的单位时间光化反应产物量的化学光度计（Shetter et al.，1992；Junkermann et al.，1989）；间接观测方法有光谱光度计（Junkermann et al.，1989）和滤膜光度计（Bohn et al.，2004），直接观测量是光化辐射通量光谱，然后结合横截面积和量子产额的实验室数据，计算光化反应的光解速率。光化通量是唯一适用于光解速率测定的辐射量（Madronich，1987；Ruggaber et al.，1993），而气象中观测的辐射量的是太阳辐照度，辐照度与光化通量的积分波段和几何范围不同，不能直接用于光解速率的计算（Toon et al.，1989）。光解速率的观测数据仍较为缺乏，需要发展从辐射度推算光解速率的估算方法（Wiegand and Bofinger，2000）。

由辐照度估算光解速率的途径有两条：一是将辐照度转换为光化通量，进而计算光解速率；二是利用分波段太阳辐照度与各光解速率的统计关系，直接估算光解速率。辐照度到光化通量的转化，需要用到多种辐射光谱数据，由于观测条件的限制，多数学者借助辐射传输模型（Ruggaber et al.，1993；van Weele et al.，1995；Wiegand and Bofinger，2000），或者采用多种假设进行简化（Toon et al.，1989；Cotte et al.，1997；Kylling et al.，2003）。也有少数学者基于辐照度与光解速率的观测或模式模拟数据，研究光解速率与分波段太阳辐照度的非线性关系，$j(NO_2)$与UVA（波长范围在315～400 nm的紫外辐射）存在非线性关系（van Weele et al.，1995），与UVB（波长范围在280～315 nm的紫外辐射）、总辐射存在二次多项式关系（Palancar et al.，2005；Trebs et al.，2009）。

目前，国内对光解速率的研究，多是通过模式模拟不同大气条件下的光解速率，分析气溶胶等因子对光解速率的影响，研究O_3的化学过程（范志华和毛节泰，1991；安俊琳等，2008；Su et al，2008；邓雪娇等，2010；Tao et al.，2014）。邓雪娇等（2010）基于珠江三角洲地区光化辐射通量的观测，系统分析了光解速率的变化特征，验证了光解速率与O_3的密切关系。京津冀是典型的大气复合污染区域，治理首要颗粒物污染时，O_3浓度将会快速上升，造成严重的光化学污染（Tang et al.，2018），应该重视光解速率的观测以及相关影响因子的研究。然而，国内对光解速率的观测还很少，观测数据较为缺乏，对光解速率的变化特征及其影响因子的研究还有待深化；另外，对现有光解速率估算方法在国内的适用性的研究也很少。因而需要深入开展光解速率的观测研究，并发展适用于当地的光解速率估算方法，以满足环境研究的需要。

本文目的是通过分析香河综合观测站2017年冬季$j(NO_2)$和辐射的观测数据，获得该地区$j(NO_2)$变化特征，并利用$j(NO_2)$与晴空指数和大气质量数的关系建立适合香河的经验估算方法，为该区域的历史光解速率的重构、区域光化学污染机理的研究提供数据支持。

2 站点和数据介绍

2.1 站点和仪器

香河县隶属河北省廊坊市，香河站距北京市中心65 km，位于华北平原的西北端，地处华北地区的东部，属北温带大陆性季风气候，多年平均气温11.5 ℃，多年平均降雨量近600 mm，降雨主要集中在夏季，无霜期179 d左右。观测点设在中国科学院大气物理研究所香河大气综合观测试验站（39.75°N，116.95°E），站点海拔高度15 m，所处位置地形平坦，受局地环流影响较小，周围为居民区，无高大建筑物和明显的局地排放源。数据的观测时间为2017年11月6日至2018年1月15日，期间无降水。

光解速率的观测采用Metcon公司研制生产的UF-CCD光谱仪，该光谱仪由光学探测头、CCD检测器、检测器冷却控制盒组成。光解光谱仪利用石英接收头收集来自各个方向的太阳辐射，并将收集到的光辐射通过光学石英纤维连接至光谱仪，由光谱仪获得一定波长范围内的光谱信息，并将光谱仪数据传输至工控机，计算机根据出厂前对光谱仪的校准，可将光谱扫描的信号转化为光化通量，通过光化通量与已知的吸收截面和量子产率积分计算得出光解速率常数[公式（3）和公式（4）]。根据厂商提供的资料，石英接收头的角度响应偏差小（约±5%）。光谱波段范围270～790 nm的光谱分辨率＜0.75～0.85 nm（FWHM）。CCD检测器，检测快速，紫外灵敏度高，在UVB波段的检测分辨率＜1.8 nm，在UV-VIS（可见光）波段分辨率2～3 nm，分析测量间隔1 s～30 min，可观测$O(^1D)$（一种激发态氧原子）、HCHO、NO_2、HONO等多种物质的光解速率。$j(NO_2)$的观测频率10 s，本文使用分钟平均值。

光谱仪出厂前，通过在光学实验扫描标准灯（1000 W）获得一个校正因子，在软件计算过程中需要将光谱的原始信号乘以基准的校正因子。在观测开始前，调节光解光谱仪的光缆连接口进行噪音校准。光解频率的精确度是通过仪器的线性和参考数据来确定的，精度为9%～11%（Bohn and Lohse，2017）。

香河辐射观测仪器使用荷兰KIPP & ZONEN生产的辐射表，观测的辐射量包括总辐射（GR）、光合有效辐射（PAR）、UVA和UVB辐射表的具体参数见表1。

表1 香河辐射观测仪器辐射表参数

Table 1 The parameters for pyranometers

	波长范围/nm	辐射表表型	单位	准确度
总辐射	285～2800	CM21	W m^{-2}	2%
PAR	400～700	PAR-LITE	μE m^{-2} s^{-1}	5%
UVA	315～400	UV-S-AB-T	W m^{-2}	5%
UVB	280～315	UV-S-AB-T	W m^{-2}	5%

总辐射传感器利用“交替法”进行标定，其标定后灵敏度的不确定度为±3%（胡波等，2007）。PAR传感器测量光子数密度，在安装前由厂商进行校准，并按照世界气候研究项目基线地表辐射网络（BSRN）推荐的标准进行安装和维护（Xia et al.，2007）。UVS-AB-T双频辐射计余弦响应在0～70°天顶角范围内为2.5%，典型的输出范围为0～90 W m^{-2} V（UV-A）和0～6 W m^{-2} V（UV-B），仪器的温控（控制在+25±2 ℃），包括滤波器、探测器和预倍增管，工作温度范围为−25～50 ℃。每个波段输出3 V模拟电压，响应时间小于1.5 s。为保证记录数据的可靠性需进行周期性校准，校正方法基于辐射标准灯或者基于大气传输模型，制造商建议每两年进行一次校准检查（Jin et al.，2014；Xia et al，2014）。本研究中，所有辐射数据均选用分钟平均值，与光解速率数据的采集时间相一致。

2.2 数据质量控制

辐射数据采用如下方案进行质量控制（Omran，2000；Geger et al.，2002；Huang et al.，2011）。

（1）夜间辐射的观测值应小于0；由于仪器零点漂移造成总辐射不大于5 W m^{-2} 瞬时输出值，处理时全部用0代替。

（2）由于辐射仪器的余弦效应，在太阳高度角较低时会带来很大的观测误差，故剔除太阳高度角小于10°的数据。

（3）同一地理位置观测的总辐射和紫外辐射应分别小于大气层顶的总辐射与紫外辐射，否则直接将数据剔除。

（4）白天总辐射观测的极小值应该大于连续阴天时总辐射的观测值，即剔除白天平均无云指数（地基总辐射与大气层顶总辐射的比值）小于0.03的数据。

（5）紫外辐射与总辐射的比值应介于0.02～0.08，否则直接将数据剔除。

$j(NO_2)$和辐射数据是同步观测的，多日同一时间重复出现的异常值可能是由临近物体的遮蔽造成的，手动识别和移除异常值（Trebs et al.，2009）。光解速率的探测头是各项同性的，当太阳天顶角很大时也可能产生有效数据，但为了与辐射数据做同步分析，将辐射控制方案排除的同期的光解速率数据也进行剔除。

利用上述数据质量控制方案，对观测的辐射和光解速率数据进行质量控制，直接剔除不合格的数据，删除数据比例为4.58 %。

3 香河冬季光解速率的变化特征

3.1 香河冬季光解速率的整体变化特征

通过2017年11月6日至2018年1月15日的光解速率观测数据和辐射观测数据对香河地区冬季$j(NO_2)$、到达地面的总辐射、紫外辐射与光合有效辐射进行分析。

各观测量的逐日变化如图1所示，可以看出各辐射数据日均值的变化趋势、变化幅度相一致。为了更直观地了解观测期间各要素的特征，表2列出

表2 2017年11月6日至2018年1月15日香河各要素统计特征

Table 2 Statistical characteristics of each factor in Xianghe Station from 6 November 2017 to 15 January 15 2018

	单位	平均值	标准差	变化范围
GR	MJ m^{-2} d^{-1}	8.47	2.23	2.38～13.5
PAR	MJ m^{-2} d^{-1}	3.63	0.94	1.11～5.83
UVA	MJ m^{-2} d^{-1}	0.39	0.11	0.096～0.675
UVB）	MJ m^{-2} d^{-1}	0.0063	0.0018	0.0016～0.012
$j(NO_2)$	s^{-1}	0.0029	0.00096	0.00046～0.0044
$j(O^1D)$	s^{-1}	1.82×10^{-6}	8.66×10^{-7}	2.07×10^{-7}～4.32×10^{-6}

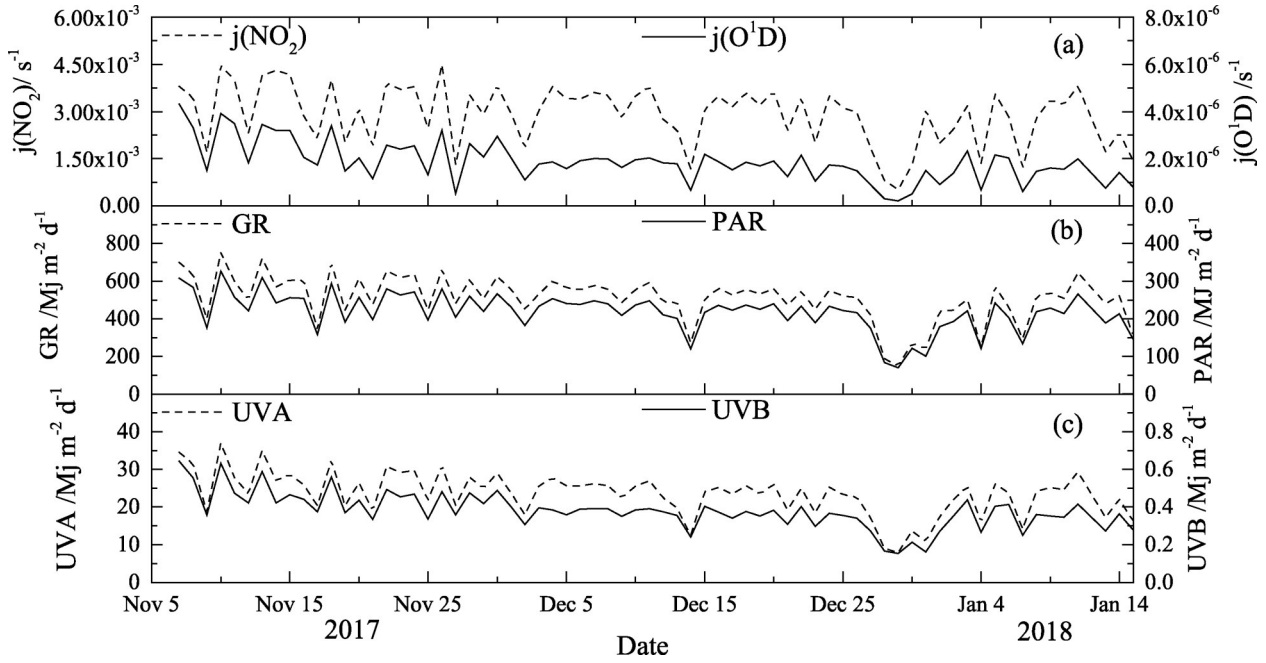

图1 2017年11月6日至2018年1月15日香河站（a）NO_2和$O(^1D)$的光解速率$j(NO_2)$和$j(O^1D)$、（b）总辐射GR和光合有效辐射PAR以及（c）紫外辐射（UVA、UVB）的日均值的逐日变化

Fig. 1 Diurnal variation of the daily mean values of (a) NO_2 and $O(^1D)$ photolysis rate $j(NO_2)$ and $j(O^1D)$, (b) total global radiation (GR) and photosynthetically active radiation (PAR), and (c) ultraviolet radiation A and ultraviolet radiation B (UVA, UVB) in Xianghe station from 6 November 2017 to 15 January 2018

了2017年11月6日至2018年1月15日各辐射要素日值的统计量。总辐射（GR）日累积值的变化范围在2.38～13.5 MJ $m^{-2}d^{-1}$，平均值8.47 MJ $m^{-2}d^{-1}$；光合有效辐射（PAR）的日累积值的变化范围在1.11～5.83 MJ $m^{-2}d^{-1}$，平均值3.63 MJ $m^{-2}d^{-1}$；UVA日值的变化范围在0.13～0.68 MJ $m^{-2}d^{-1}$，平均值0.39 MJ $m^{-2}d^{-1}$；UVB日累积值的变化范围在0.0024～0.012 MJ $m^{-2}d^{-1}$，平均值0.0063 MJ $m^{-2}d^{-1}$。比较总辐射和紫外辐射日累积值的相对偏差，发现紫外辐射的平均变化幅度（22.2 %）要略大于总辐射（17.6 %），天气晴好时，紫外辐射增加幅度要大于总辐射的增加幅度，而阴天时（$K_S < 0.4$）紫外辐射的减小幅度则小于总辐射。刘慧（2015年）分析得到山东禹城2005～2011年总辐射的日累积值的年平均为13.53 MJ $m^{-2}d^{-1}$，紫外辐射平均日累计值为0.47 MJ $m^{-2}d^{-1}$，比香河冬季高。这主要是因为地球的公转运动使得秋冬季北半球位于远日点，到达地面的太阳辐射较弱。观测期间$j(NO_2)$日均值的变化范围在0.00052～0.0044 s^{-1}，平均值0.0029 s^{-1}；呈现出与辐射量相似的增减趋势，但是存在明显的差异，这是因为辐照度仅仅是向下的辐射通量的积分，而用于计算光解速率的光化通量不仅与向下的光通量有关，还与散射光通量、地面反射的向上的光通量有关，后者所占比例较小且受观测点的高度、地表反照率和地形等因素的影响，难以测量和评估。整体而言，从11月20日至1月15日各量均呈现出较为明显波动下降的趋势。

3.2 日变化

各辐射量小时均值的日变化规律一致，均呈现出早晚小、中午大的单峰趋势（见图2b和图2c），即早上0800（北京时间，下同）太阳辐射小，随着太阳高度角的增大总辐射和紫外辐射逐渐增大，到正午时达到最大，之后随着太阳高度角的减小，辐射量逐渐减小。导致这种变化的主要原因是地球自转，太阳高度角日变化规律造成辐射的日变化特征。$j(NO_2)$的日变化曲线具有正弦变化规律（见图2a），与太阳辐照度的日变化形态一致，午间出现极大值，早晚减小，反映了光化学反应的进程及强度与驱动光化学反应的能量密切关。本文中紫外辐射（UVA+UVB）与总辐射的比值范围为0.036～0.065，平均0.047，比禹城地区（0.023～0.046）（刘慧等，2015年）稍大，主要是仪器的截断误差

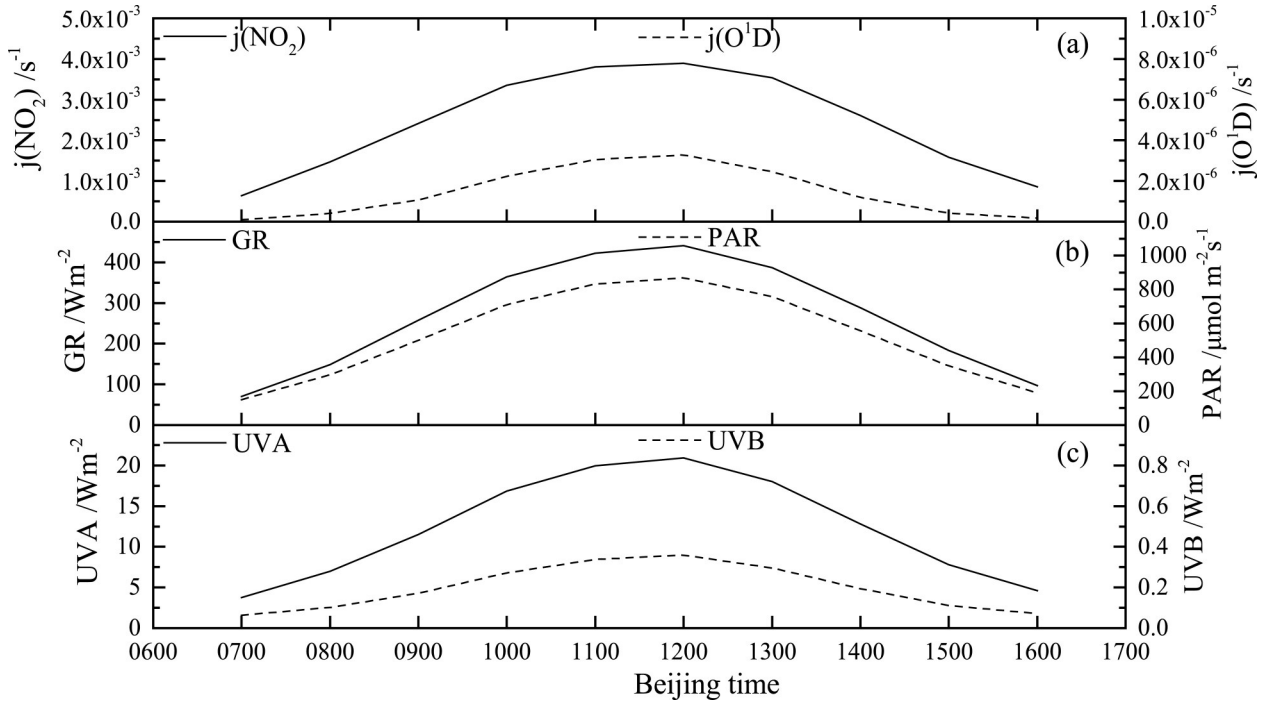

图2 2017年11月6日至2018年1月15日香河观测数据小时值的日变化

Fig. 2 Diurnal variation of hourly values of observational data at Xianghe station from 6 November 2017 to 15 January 2018

导致的；另外，观测期间香河地区天气晴好、空气较为干净，太阳短波衰减较小，也是造成紫外辐射比例较大的因素。

3.3 $j(NO_2)$与分波段太阳辐射的相关性

$j(NO_2)$是290～600 nm波段内光化辐射通量（即来自各个方向的太阳辐射）、反应量子产额、反应物横截面积的乘积的积分，而太阳辐射常规观测量是向下的辐照度（即相应波段内向下的太阳辐射在水平面上的积分）；向上的辐射量通常要比向下的辐射量小得多，且通常因受测量高度、地表反照率、地形条件的影响导致测量更为困难（Trebs et al.，2009）。虽然，光化辐射通量与辐照度的积分范围有所不同，但是两者都受到大气成分、云和气溶胶等的衰减，存在近线性相关关系（Palancar et al.，2005）。研究物种光解速率与太阳辐射之间的关系，有助于借助常规的辐射观测数据评估一个地区的光化反应能力。

为了定量光解速率与分波段太阳辐射的关系，表3列出$j(NO_2)$与各分波段太阳辐射及太阳天顶角（SZA）的相关系数。这里的紫外辐照度是UVA与UVB的和，由于仪器的截断误差，两者之和可能大于实际的紫外辐射量。

$j(NO_2)$与太阳总辐射和紫外辐射的相关系数均大于0.94，且通过了0.05的显著性检验，这是因为$j(NO_2)$的有效光化通量（290～420 nm）主要在UVA波段（315～400 nm）。另外，$j(NO_2)$和$j(O^1D)$之间也具有良好的相关性，相关系数为0.88，且通过了0.01水平的显著性检验，表明大气中复杂的光化过程对$j(NO_2)$有显著影响。小时均值数据由于排除了短波波动的影响，所以能更好的反映出变量间的相互关系。从表2可以看出，经过均值处理后，$j(NO_2)$与各变量的相关系数均增大。$j(NO_2)$和$j(O^1D)$之间的相关系数也增大为0.92，通过了0.01水平显著性检验。

分析$j(NO_2)$与分波段太阳辐射的关系，以便通过易得的数据（总辐射、紫外辐射）来预估香河地区的光解速率。由于没有辐射时光解反应也随之停

表3 2017年11月6日至2018年1月15日香河$j(NO_2)$与分波段太阳辐射的相关系数（小时值）

Table 3 Correlation coefficient between $j(NO_2)$ (NO_2 photolysis frequency) and sub-band solar radiation (hourly values) in Xianghe station from 6 November 2017 to15 January 2018

	GR	PAR	UVA	UVB	SZA	UV
$j(NO_2)$	0.98**	0.98**	0.98**	0.95**	−0.82**	0.98**

注：**表示通过0.01水平（双侧）的显著相关。

止，因此本文在做回归分析时，将拟合方程的常数项设为零。需要注意的是，拟合方程的截距不一定为0，这是因为光化通量是球面各个方向太阳光的积分，当太阳天顶角很小（>90°）时，也可能产生有效的光解数据（Bohn and Lohse，2017）。香河秋冬季$j(NO_2)$与总辐射的线性和二次多项式拟合方程的决定系数均为0.98、0.98，$j(NO_2)$与紫外辐射的线性和二次多项式拟合方程的决定系数均为0.99。线性拟合的决定系数接近多项式的决定系数，这与Trebs et al.（2009）提出的$j(NO_2)$与太阳辐照度存在显著的二次多项式的关系略有不同，这是因为2017年冬季香河地区的天气多晴好、云量少，且冬季辐射量相对较少，说明香河冬季NO_2的光解反应速率受到太阳辐射量的制约。

3.4 $j(NO_2)$与晴空指数的关系

云和气溶胶对到达地面的辐射通量影响较大（Tie et al.，2005），然而云和气溶胶的观测较少，定量化研究比较困难，通常通过晴空指数（K_S，地面观测到的实际辐照度与大气层顶的辐照度的比值）作为云和气溶胶的识别因子，来开展气溶胶、云对辐射影响的研究（张兴华等，2012；Liu et al.，2016）。本文将晴空指数定义为到达地面的单位水平面上的辐照度与大气层顶单位水平面上的辐照度的比值：

$$K_S = R_{GR}/R_0 , \quad (5)$$

$$K_{UV} = R_{UV}/R_{UV0} , \quad (6)$$

其中，K_{UV}为紫外辐射晴空指数；R_{GR}、R_{UV}分别为地面观测的总辐射和紫外辐射；R_0、R_{UV0}分别是大气上界的总辐射和紫外辐射，可以通过观测点的地理参数精确计算得出。K_S、K_{UV}分别反映了大气中气溶胶、气体分子和云对太阳总辐射、紫外辐射的散射和吸收所产生的综合影响。相关性分析表明，$j(NO_2)$瞬时值与晴空指数K_S、K_{UV}呈现正相关关系，相关系数分别为0 .81，0.92。散点拟合可以看出$j(NO_2)$瞬时值与晴空指数K_S、K_{UV}的分布呈现显著的二次多项式形式，拟合方程系数分别为0 .95、0.98。

从图3可以看出，K_{UV}的取值范围要略小于K_S，原因有二：一是香河秋冬季节太阳天顶角较大，太阳辐射穿过的大气路径较长，且天气较为晴好，气体成分对短波的选择性吸收使得地面紫外辐射与大气层顶的比值较小；二是计算大气层顶辐射时选用的辐照度常数不同。$j(NO_2)$随K_S、K_{UV}的增加非线性增加。值得注意的是，$j(NO_2)$随着K_S的变化在$0.3<K_S<0.4$时有明显的分段（图3a），这是因为较小的K_S对应的天空状态是太阳天顶角较大或者是多云与阴天。在太阳天顶角较大时，大气光学路径较长，短波衰减强，不利于光解反应；而随着低云/中云云量的增加，各波段的地面太阳辐射通量均减小，紫外辐射在总辐射中所占的比例却是增加的（胡波等，2007），而紫外波段的光通量是NO_2光解反应的驱动力。$K_S>0.4$后，$j(NO_2)$的线性趋势显著，且斜率增大。$K_S>0.6$天气状况较好，$j(NO_2)$随晴空指数增大的趋势稳定。晴空指数较大时，紫外辐射与总辐射比值趋于稳定（张兴华等，2012），光解速率随着总辐射变化线性趋势增强。

$j(NO_2)$与总辐射、紫外辐射呈显著的正相关，图4给出了$j(NO_2)$随辐照度变化的情况。NO_2的光解反应直接受到紫外波段光通量的影响，故而与紫

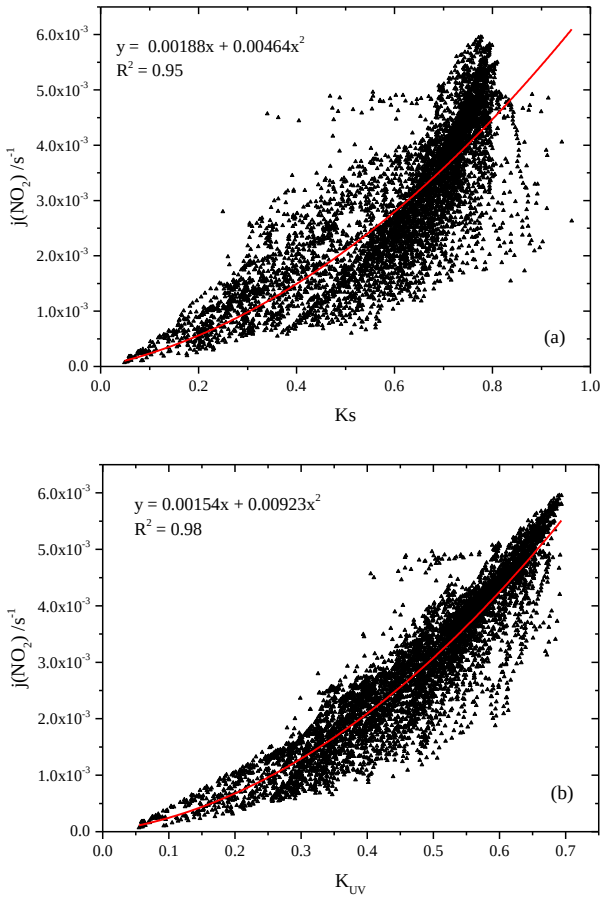

图3 2017年11月6日至2018年1月15日香河$j(NO_2)$瞬时值与（a）K_S、（b）K_{UV}的关系

Fig. 3 Dependence of $j(NO_2)$ instantaneous value on (a) K_S, (b) K_{UV} in Xianghe station from 6 November 2017 to 15 January 2018

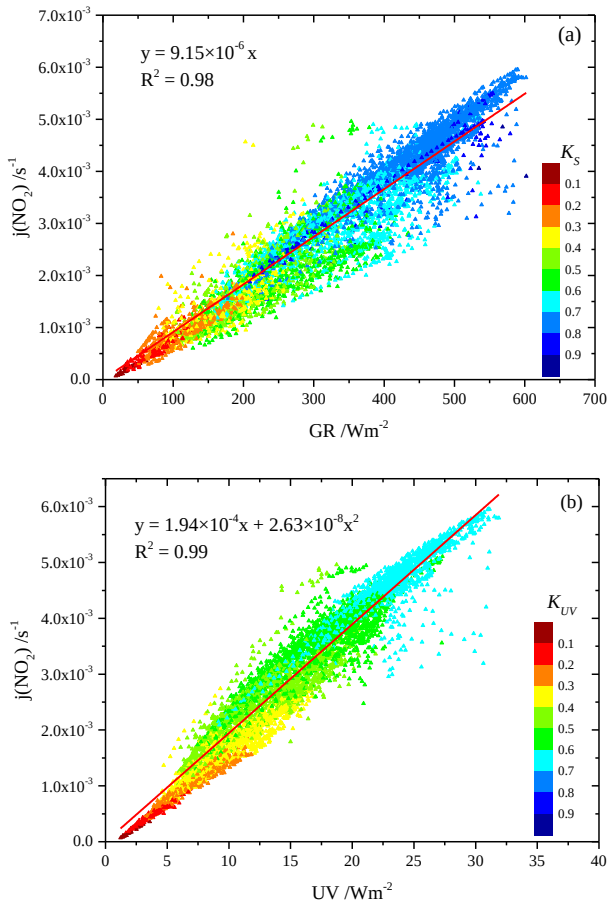

图4 2017年11月6日至2018年1月15日香河$j(NO_2)$瞬时值与（a）总辐射、（b）紫外辐射的关系

Fig. 4 Dependence of $j(NO_2)$ instantaneous value on (a) global radiation (GR) and (b) ultraviolet radiation (UV) in Xianghe station from 6 November 2017 to 15 January 2018

外辐照度的一致性极好，表征紫外辐射大气衰减情况的K_{UV}可以很好的划分不同天气条件下的$j(NO_2)$（图4b）。而$j(NO_2)$随着总辐射的线性变化特征更为显著；另外，K_S也能较为清晰地划分$j(NO_2)$的取值范围。

表4给出了$j(NO_2)$与总辐射在不同晴空指数下的回归拟合参数。可以看出，在各种天气状况下$j(NO_2)$与紫外辐照度的线性、二次多项式形式的回归方程的解释方差大于0.98，优于总辐射的。晴朗天（K_S＞0.6）时，$j(NO_2)$与总辐照度的回归方程的解释方差较大（<0. 98），而在0.4＜K_S＜0.6时解释方差相对较小均为0.95。值得注意的是在阴天（K_S＜0.4）时，二次多项式拟合的解释方差较小（0.95），而线性拟合的解释方差却很大（0.999），这是因为很小的K_S对应的多是较大的太阳天顶角，辐射的不足限制了NO_2的光解反应。

4 光解速率的估算方程的建立

4.1 太阳天顶角对光解速率的影响

太阳天顶角（θ）是影响辐射的主要因子之一。辐照度表示能量，是大气中最常测量的辐射量，Madronich （1987）的研究表明，从辐照度估计光通量必须仔细考虑$\cos\theta$因子的影响。

太阳天顶角的余弦$\cos\theta$的变化范围在0.17～0.56（图5），这是因为观测期在秋冬季节太阳天顶角较大（θ ＞ 55.6°）。从图5可以看出，太阳天顶

表4 2017年11月6日至2018年1月15日香河$j(NO_2)$与分波段太阳辐射的回归拟合参数

Table 4 Regression fitting parameters of $j(NO_2)$ and sub-band solar radiation in Xianghe station from 6 November 2017 to 15 January 2018

		二次多项式拟合参数			线性拟合参数	
	晴空指数	b_2	b_1	R^2	斜率	R^2
$j(NO_2)$与总辐射	Ks ＞ 0.8	-1.91×10^{-6}	2.40×10^{-6}	0.99	1.97×10^{-4}	0.99
	0.6＜Ks＜0.8	7.31×10^{-9}	8.99×10^{-6}	0.99	9.31×10^{-6}	0.99
	0.4＜Ks＜0.6	-3.34×10^{-9}	8.59×10^{-6}	0.95	8.20×10^{-6}	0.95
	Ks＜0.4	4.08×10^{-9}	7.98×10^{-6}	0.95	8.91×10^{-6}	0.99
	全天空条件下	2.24×10^{-9}	8.22×10^{-6}	0.98	9.15×10^{-6}	0.98
$j(NO_2)$与紫外辐射	K_{UV}＞ 0.6	-2.13×10^{-6}	2.49×10^{-4}	0.99	1.96×10^{-4}	0.99
	0.4＜K_{UV}＜0.6	-2.08×10^{-6}	2.37×10^{-4}	0.99	1.20×10^{-4}	0.99
	K_{UV}＜0.4	6.12×10^{-6}	1.55×10^{-4}	0.99	1.62×10^{-4}	0.99
	全天空条件下	3.86×10^{-8}	1.94×10^{-4}	0.99	1.95×10^{-4}	0.99

注：b_2是二次项系数，b_1是一次项系数，R^2为解释方差。

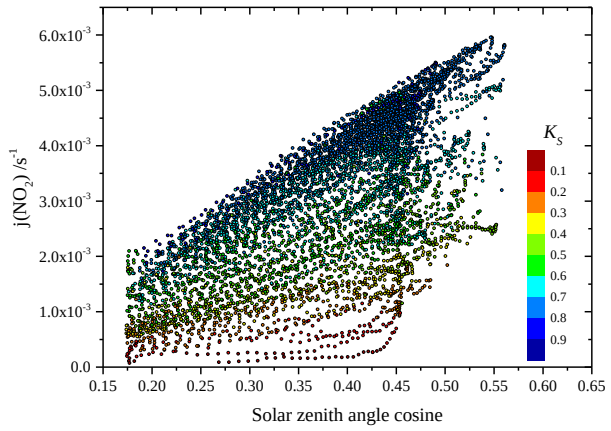

图5 2017年11月6日至2018年1月15日香河j(NO_2)与太阳天顶角余弦的关系

Fig. 5 Dependence of j(NO_2) instantaneous value on the cosine of the sun's zenith angle in Xianghe station from 6 November 2017 to 15 January 2018

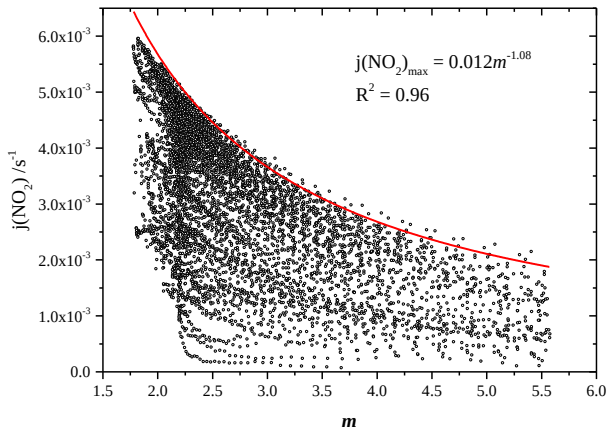

图6 2017年11月6日至2018年1月15日香河j(NO_2)与大气质量数瞬时值（m）的关系

Fig. 6 Dependence of j(NO_2) instantaneous value on the air mass m in Xianghe station from 6 November 2017 to 15 January 2018

角越大，cosθ也就越大，j(NO_2)的最大值就越小，但是j(NO_2)的取值范围较大，相同的j(NO_2)值可能对应不同天气状况和太阳天顶角。因此在分析j(NO_2)的变化特征时，有必要综合考虑天气状况和太阳天顶角的影响。

为了定量分析太阳天顶角对光解速率的影响，我们选用大气质量数m作为指示因子。大气质量数的准确定义是太阳自θ角倾斜入射时与自天顶角入射时的光学厚度之比，是太阳天顶角θ的函数，大气质量数随着太阳天顶角的增加而增大，Kasten and Young（1989年）给出了简便的大气质量数m的经验计算公式，具体如下：

$$m = 1/[\cos\theta + 0.15000(93.885 - \theta)^{-1.253}], \quad (7)$$

其中，θ为太阳天顶角（单位：°）。m随太阳天顶角θ的增大而增大。

图6给出了2017年秋冬j(NO_2)瞬时值随大气质量数的变化，整体而言，随着m的增加，j(NO_2)是减小的，但是同一m值对应多个j(NO_2)且离散程度很大，说明太阳高度角（m）并不是影响地面光化学反应的唯一因子。

同时从图6中还可以看出大气质量数和与之对应的最大j(NO_2)[用J_{max}表示]之间存在着明显的幂指数关系，通过拟合可以得到：

$$J_{max} = 0.012m^{-1.08}, \quad R^2 = 0.96, \quad (8)$$

其中，R^2为回归方程的解释方差。

4.2 基于紫外辐射晴空指数（K_{UV}）的参数化方程

由于光解速率的观测点较少，观测数据相对缺乏，现有的将辐照度作为经验常数，从辐照度出发建立的光解速率估算模型，多数是基于辐射传输方程（Madronich，1987；Toon et al.，1989；Kylling et al.，2003），处理过程较为复杂。也有少数是基于辐照度的经验模型（Palancar et al.，2005；Trebs et al.，2009），然而经验模型不适用于其他地点，因为拟合公式的准确性高度依赖于当地的地理和大气条件。因此，为了充分利用地基观测的太阳辐射进行光解速率变化规律的研究，需要建立适合于北京紫外辐射的经验估算方程。

地表接收的紫外光通量通常主要取决于云、气溶胶和臭氧的衰减效应、太阳天顶角、地表反照率和经纬度、海拔等局地地理参数。张兴华等（2012年）、刘慧等（2014年）等利用晴空指数（K_S）描述云、气溶胶和臭氧对太阳辐射的影响，对天气条件进行分类，晴空指数定义为总辐射与大气上界总辐射之比，该参数很容易从实测总辐射值中计算得到。本研究将晴空指数的方法应用到紫外辐照度，用K_{UV}来构建全天空条件下光解速率的估算模型。将观测期间香河站实测的紫外辐照度和j(NO_2)随机分为两组：一半为模型组（14416个有效数据点），其余为检验组（14512个有效数据点），两组数据是采用随机数的方法随机分成的。为了最大化的简化模型，本研究利用K_{UV}和m建立了形式如$J_{NO_2} = (a \times K_{UV}^2 + b \times K_{UV}) \times m^c + d$的估算公式，$J_{NO_2}$表示$NO_2$的光解速率j($NO_2$)，该估算方法仅与当地的紫外辐照度和太阳天顶角有关。

本文对2017年秋冬季香河的瞬时观测数据进行了拟合（图8），得到估算公式：

$$J_{NO_2}=(0.012K_{UV}+0.0025K_{UV}^{\ 2})m^{-0.56}-0.00061,\quad R^2=0.96 \tag{9}$$

为了检验估算公式的准确度和有效性，利用检验组实测的瞬时辐射值计算$j(NO_2)$的瞬时估算值，并与相应的瞬时观测值进行比较。图7给出了估算值与观测值的比较结果。线性拟合系数0.96，结果表明该$j(NO_2)$估算方程具有较高的精度，能够很好地应用于该地区$j(NO_2)$的估算。该估算公式对瞬时$j(NO_2)$瞬时值的估计有略微的偏大，估算值与观测值的平均相对误差为6.5%、均方根误差为0.00029。

4.3 基于总辐射晴空指数（K_S）的统计模型

物种的光解速率是光化反应的量子产额、反应物的横截面积与有效光化辐射通量的乘积的积分，NO_2光解反应的有效光通量（290～425 nm）主要在紫外波段。一般而言，太阳总辐射（290～3000 nm）和紫外辐射（290～400 nm）有一致的季节和日变化特征，然而太阳辐射在大气中传输受到大气成分、气溶胶等的衰减，两者比值呈现明显的中午大、早晚小的单峰型日变化特征。由于总辐射的地基观测是一种常规的观测要素，为了构建适应性更广的$j(NO_2)$估算方程，本研究利用总辐射的观测数据、大气质量数与$j(NO_2)$的相关性，建立了基于总辐射和大气质量数的$j(NO_2)$估算方程。将观测期间香河站实测的总辐射和光解数据随机分为两组：一半为模型组，其余为检验组，分组方式见4.2节。拟合出如下公式：

$$J_{NO_2}=(0.0072K_S+0.0071k_s^{\ 2})m^{-0.99}-0.00017,\ R^2=0.91 \tag{10}$$

利用检验组的总辐射瞬时数据进行估算$j(NO_2)$的瞬时值，并与相应时期$j(NO_2)$的瞬时观测值进行比较，检验估算公式的准确度和有效性。

图8给出了检验组$j(NO_2)$瞬时估算值与观测值的比较结果。估算公式对$j(NO_2)$瞬时值的估计有显著的偏小，误差范围也较大，瞬时估算值与观测值的平均相对误差为13.9 %、均方根误差为0.00051。可见基于紫外辐射的$j(NO_2)$瞬时值估算方法要优于总辐射的。

4.4 小时均值估算模型

长期观测数据的时间分辨率是一小时的，我们选用小时均值来构建$j(NO_2)$估算方程。对香河的观测数据进行小时平均处理，然后将小时均值数据随机均分为两组，一组用于建模（315个有效数据点），一组用于检验（320个有效数据点），两组数据是采用随机数的方法随机分成的。我们基于小时平均的晴空指数K_{Shour}和小时平均的紫外晴空指数K_{UVhour}对建模组数据进行拟合，得到如下拟合公式：

$$J_{uvhour}=\left(0.012K_{UVhour}+0.0024K_{UVhour}^{\ 2}\right)m_{hour}^{\ -0.63}-0.00056,\quad R^2=0.98, \tag{11}$$

$$J_{shour}=(0.0084K_{Shour}+0.0054K_{Shour}^{\ 2})m_{hour}^{\ -0.92}-0.0000095,\quad R^2=0.96, \tag{12}$$

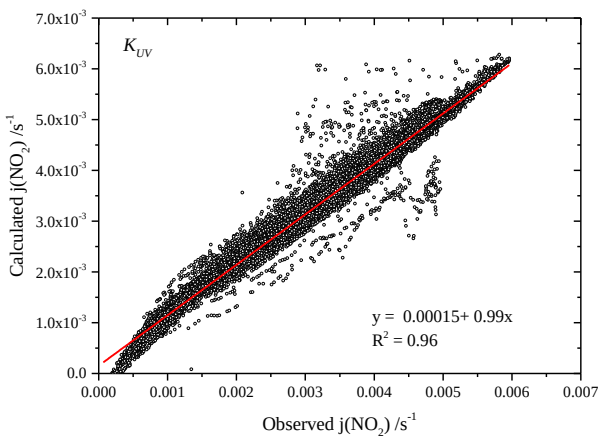

图7 基于K_{UV}估算模型计算的$j(NO_2)$瞬时估算值与观测值的比较

Fig. 7 Comparison of $j(NO_2)$ instantaneous measured value and the value calculated using the experimental estimating equation based on K_{UV}

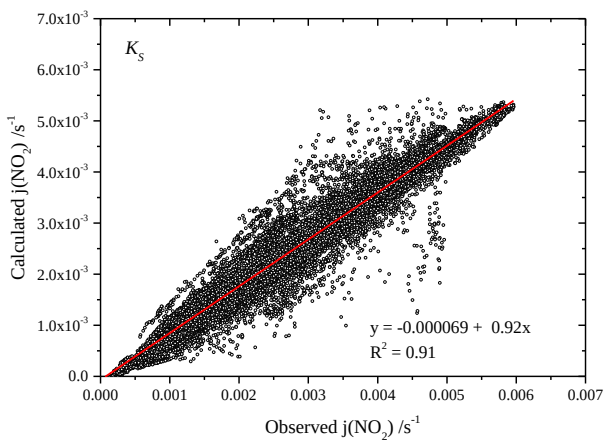

图8 基于K_S估算模型计算的$j(NO_2)$瞬时估算值与观测值的比较

Fig. 8 Comparison of $j(NO_2)$ instantaneous measured value and the value calculated using the experimental estimating equation based on K_S

其中，J_{uvhour}表示用基于小时均值K_{UV}估算模型计算出的j(NO_2)值，J_{shour}表示用基于小时均值K_S估算模型计算出的j(NO_2)。利用检验组的数据估算j(NO_2)的小时均值，并与观测值的小时平均值进行了比较。

线性拟合结果（图9）表明小时均值估算方程能够较好地应用于该地区j(NO_2)的估算。基于K_{Shour}和K_{UVhour}的小时均值估算公式对j(NO_2)小时均值的估算值与观测值的平均相对误差分别为6.8%和9.0%，均方根误差分别为0.00021和0.00029。

进一步验证小时均值估算模型的适用性，将瞬时数据中的检验组的晴空指数、大气质量数等数据代入到建立的小时均值估算模型，并将计算值与实测值进行比对（图10）。基于K_{UVhour}的小时均值估算公式对j(NO_2)瞬时值的估算值与观测值的平均相对误差为6.2%，均方根误差为0.00026。基于K_{Shour}的小时均值估算公式对j(NO_2)瞬时值的估算值与观测值的平均相对误差为9.5 %，均方根误差为0.00040。

5 结论

本文利用2017年秋冬季节共70天的j(NO_2)观测资料，对香河冬季j(NO_2)的变化特征进行了分析，并建立了j(NO_2)的估算方程。主要结论如下：

（1）观测期间j(NO_2)日均值的变化范围在0.00046～0.0044 s^{-1}，平均值0.0029 s^{-1}，整体变化特征上，j(NO_2)与辐射量的增减趋势大体一致，同时存在明显的差异；这是因为辐射量观测的项目是辐照度，辐照度仅仅是向下的辐射通量，而用于计算物种光解速率的光通量还与散射辐射通量、向上的辐射通量有关。j(NO_2)的日变化具有正弦变化规律，与太阳辐照度的日变化形态一致，午间出现极大值，早晚减小，反映了光化学反应的进程及强度与驱动光化学反应的能量密切相关。

（2）j(NO_2)与分波段太阳辐照度有着显著的相关性。NO_2的光解反应直接受紫外波段光通量的影响，与紫外辐照度的一致性极好，表征紫外辐射大气衰减情况的K_{UV}可以很好的划分不同天空状况下的j(NO_2)。而j(NO_2)随着总辐射变化的线性更为显著，K_S也能较为清晰地划分j(NO_2)的在不同天空状况下的取值范围。在各种天气条件下j(NO_2)与紫外辐照度的线性及二次多项式回归方程的解释方差均

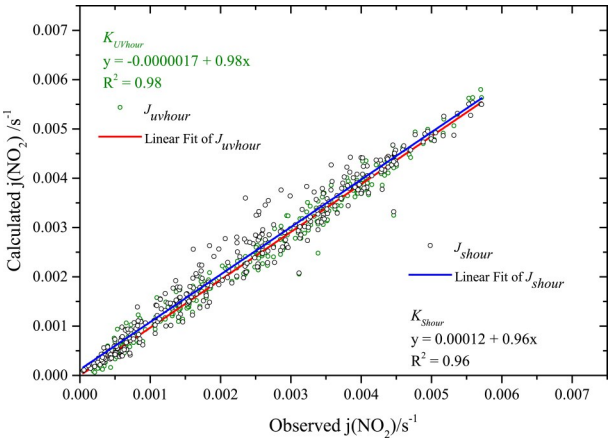

图9 基于K_{UVhour}和K_{Shour}估算模型计算出的j(NO_2)小时估算值与观测值的比较

Fig. 9 Comparison of j(NO_2) hourly measured values and the value calculated using the experimental estimating equation based on K_{UVhour} (green circle) and K_{Shour} (black circle)

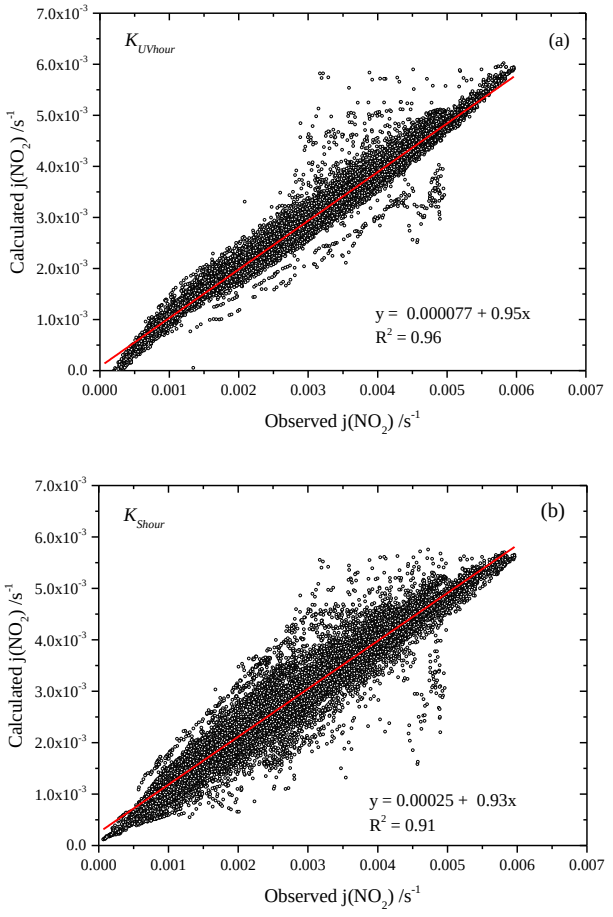

图10 基于（a）K_{UVhour}和（b）K_{Shour}估算模型计算出的j(NO_2)瞬时估算值与实测值的比较

Fig. 10 Comparison of j(NO_2) instantaneous measured value and the value calculated using the experimental estimating equation based on (a) K_{UVhour} and (b) K_{Shour}

大于0.98。

（3）考虑到j(NO_2)与大气质量数和晴空指数（K_{UV}、K_S）的关系，利用辐照度观测数据建立了香河j(NO_2)瞬时值和小时值的估算公式，并用随机留存的验证数据对估算公式进行了检验。结果表明瞬时估算公式具有较高的精度，基于K_{UV}的瞬时估算公式对j(NO_2)瞬时值的估算略偏大，计算值与观测值线性拟合系数大于0.96，平均相对误差为6.5%，均方根误差0.00029；基于K_S的瞬时估算公式对j(NO_2)瞬时值的估计显著偏小，计算值与观测值线性拟合系数大于0.91，平均相对误差为13.9%，均方根误差0.00051。基于K_{UVhour}的小时估算公式对j(NO_2)小时值的估算精度较高，线性拟合系数大于0.98，计算的j(NO_2)小时均值与观测值的平均相对误差为6.9%，均方根误差0.00021；计算的j(NO_2)瞬时值与观测值平均绝对相对误差为6.2%，均方根误差0.00026。基于K_{Shour}的小时估算公式对j(NO_2)小时值的估算的线性拟合系数大于0.96，计算的j(NO_2)小时均值与观测值的平均相对误差为9.0%，均方根误差0.00029；计算的j(NO_2)瞬时值与观测值的平均相对误差为9.5%，均方根误差0.00040。

本文利用大气质量数和晴空指数建立的香河j(NO_2)估算公式虽然具有较高的估算精度，但由于影响光化反应过程和地面光化通量的因子还有很多，使得j(NO_2)观测数据的代表性受到限制，难免会对估算公式的精度和代表性产生影响，亟需进一步的研究。

致谢 感谢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/大气分中心的各位老师和观测期驻站研究生崔阳、杨员对仪器的日常维护，感谢香河大气综合观测试验站的吴庆红、李伟、程群、李瑞等工作人员和张仁健站长以及夏祥鳌研究员、南卫东副站长在观测期间提供的帮助。

参考文献（References）

安俊琳, 王跃思, 李昕, 等. 2008. 北京大气O_3与NO_x的变化特征 [J]. 生态环境, 17(4): 1420−1424. An Junlin, Wang Yuesi, Li Xin, et al. 2008. Characteristics of atmospheric O_3 and NO_x concentrations in the urban area [J]. Ecology and Environment (in Chinese), 17(4): 1420−1424. doi:10.16258/j.cnki.1674-5906.2008.04.020

Bohn B, Kraus A, Müller M, et al. 2004. Measurement of atmospheric $O_3 \rightarrow O(^1D)$ photolysis frequencies using filterradiometry [J]. J. Geophys. Res., 109(D16): D10S90. doi:10.1029/2003JD004319

Bohn B, Lohse I. 2017. Calibration and evaluation of CCD spectroradiometers for ground-based and airborne measurements of spectral actinic flux densities [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 10(9): 3151−3174. doi:10.5194/amt-10-3151-2017

Cotte H, Devaux C, Carlier P. 1997. Transformation of irradiance measurements into spectral actinic flux for photolysis rates determination [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 26(1): 1−28. doi:10.1023/A:1005763127365

Crutzen P J, Lelieveld J. 2001. Human impacts on atmospheric chemistry [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 29: 17−45. doi:10.1146/annurev.earth.29.1.17

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 Xuejiao, Zhou Xiuji, Wu Dui, et al. 2011. Effect of atmospheric aerosol on surface ozone variation over the Pearl River delta region [J]. Science China Earth Sciences, 54(5): 744−752. doi: 10.1007/s11430-011-4172-7

Dickerson R R, Stedman D H, Delany A C. 1982. Direct measurements of ozone and nitrogen dioxide photolysis rates in the troposphere [J]. J. Geophys. Res., 87(C7): 4933−4946. doi: 10.1029/JC087iC07p04933

Elbern H, Strunk A, Schmidt H, et al. 2007. Emission rate and chemical state estimation by 4-dimensional variational inversion [J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 7(1): 1725−1783. doi:10.5194/acpd-7-1725-2007

范志华, 毛节泰. 1991. 太阳紫外光谱及NO_2光解系数的观测 [J]. 大气科学, 15(4): 109−115. Fan Zhihua, Mao Jietai. 1991. The measurements of solar UV spectrum and NO_2 photolysis rate [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences (Scientia Atmospherica Sinica) (in Chinese), 15(4): 109−115. doi:10.3878/j.issn.1006-9895.1991.04.12

Geger M, DiabatéL, Ménard L et al. 2002. A web service for controlling the quality of measurements of global solar irradiation [J]. Solar Energy, 73(6): 475-480. doi: 10.1016/S0038-092X(02)00121-4.

Hofzumahaus A, Kraus A, Müller M. 1999. Solar actinic flux spectroradiometry: A technique for measuring photolysis frequencies in the atmosphere [J]. Appl. Opt., 38(21): 4443−4460. doi:10.1364/AO.38.004443

胡波, 王跃思, 刘广仁. 2007. 北京城市紫外辐射变化特征及经验估算方程 [J]. 高原气象, 26(3): 511−518. Hu Bo, Wang Yuesi, Liu Guangren. 2007. The variation characteristics and estimating model for ultraviolet radiation in Beijing [J]. Plateau Meteorology (in Chinese), 26(3): 511−518. doi:10.3321/j.issn:1000-0534.2007.03.011

Huang Meiling, Jiang Hong, Ju Weimin, et al. 2011. Ultraviolet radiation over two lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River, China: An innovative model for UV estimation [J]. Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences, 22(5): 491−506. doi: 10.3319/TAO.2011.05.02.01(A)

Jäkel E, Wendisch M, Blumthaler M, et al. 2007. A CCD spectroradiometer for ultraviolet actinic radiation measurements [J].

J. Atmos. Oceanic Technol., 24(3): 449−462. doi: 10.1175/JTECH1979.1

Jin Lili, He Qing, Li Zhenjie, et al. 2014. Characteristics of UV radiation at Tazhong of the Tarim basin, West China [J]. Meteor. Atmos. Phys., 2014, 126(1−2): 91−103. doi: 10.1007/s00703-014-0337-1

Junkermann W, Platt U, Volz-Thomas A. 1989. A photoelectric detector for the measurement of photolysis frequencies of ozone and other atmospheric molecules [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 8(3): 203−227. doi:10.1007/BF00051494

Kasten F, Young A. T. 1089. Revised optical air mass tables and approximation formula[J]. Appl. Opt.,

28: 4735−4738. doi: 10.1364/AO. 28.004735. Koepke P, Garhammer M, Hess M, Roeth E P. 2010. NO_2 photolysis frequencies in street canyons[J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 10(5): 7457-7466. doi:10.5194/acp-10-7457-2010.

Kylling A, Webb A R, Bais A F, et al. 2003. Actinic flux determination from measurements of irradiance [J]. J. Geophys. Res., 108(D16): 4506. doi:10.1029/2002JD003236

刘慧, 胡波, 王跃思, 等. 2015. 山东禹城紫外辐射变化特征及其估测方程的建立 [J]. 大气科学, 39(3): 503−512. Liu Hui, Hu Bo, Wang Yuesi, et al. 2015. Variation characteristics and establishment of estimating equation for ultraviolet radiation in Yucheng, Shandong province [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese), 39(3): 503−512. doi:10.3878/j.issn.1006-9895.1409.14129

Liu H, Hu B, Zhang L, et al. 2016. Spatiotemporal characteristics of ultraviolet radiation in recent 54 years from measurements and reconstructions over the Tibetan Plateau [J]. J. Geophys. Res., 121 (13): 7673−7690. doi:10.1002/2015JD024378

Madronich S. 1987. Photodissociation in the atmosphere: 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds [J]. J. Geophys. Res., 92(D8): 9740−9752. doi:10.1029/JD092iD08p09740

Omran M A. 2000. Analysis of solar radiation over Egypt [J]. Theor. Appl. Climatol., 67(3): 225−240. doi:10.1007/s007040070

Palancar G G, Fernández R P, Toselli B M. 2005. Photolysis rate coefficients calculations from broadband UV-B irradiance: Model-measurement interaction [J]. Atmos. Environ., 39(5): 857−866. doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.10.033

Ruggaber A, Forkel R, Dlugi R. 1993. Spectral actinic flux and its ratio to spectral irradiance by radiation transfer calculations [J]. J. Geophys. Res., 98(D1): 1151−1162. doi:10.1029/92JD02392

Shetter Richard E, McDaniel Anthony H, Cantrell Christopher A, et al. 1992. Actinometer and Eppley radiometer measurements of the NO_2 photolysis rate coefficient during the Mauna Loa Observatory photochemistry experiment[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 97(D10):10349-10359. doi: 10.1029/91JD02289

Schallhart B, Huber M, Blumthaler M. 2004. Semi-empirical method for the conversion of spectral UV global irradiance data into actinic flux [J]. Atmos. Environ., 38(26): 4341−4346. doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.04.017

Su Hang, Cheng Yafang, Shao Min, et al. 2008. Nitrous acid (HONO) and its daytime sources at a rural site during the 2004 PRIDE-PRD experiment in China [J]. J. Geophys. Res., 113(D14): D14312. doi: 10.1029/2007JD009060

Tang Binyan, Xin Jinyuan, Gao Wenkanget al. 2018. Characteristics of complex air pollution in typical cities of North China [J]. Atmospheric and Oceanic Science Letters, 11(1): 29−36. doi: 10.1080/16742834.2018.1394158

Tao J C, Zhao C S, Ma N, et al. 2014. The impact of aerosol hygroscopic growth on the single-scattering albedo and its application on the NO_2 photolysis rate coefficient [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 14(22): 12055−12067. doi: 10.5194/acp-14-12055-2014

Toon O B, McKay C P, Ackerman T P, et al. 1989. Rapid calculation of radiative heating rates and photodissociation rates in inhomogeneous multiple scattering atmospheres [J]. J. Geophys. Res., 94(D13): 16287−16301. doi:10.1029/JD094iD13p16287

Trebs I, Bohn B, Ammann C, et al. 2009. Relationship between the NO_2 photolysis frequency and the solar global irradiance [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2(2): 725−739. doi:10.5194/amt-2-725-2009

van Weele M, de Arellano J V G, Kuik F. 1995. Combined measurements of UV-A actinic flux, UV-A irradiance and global radiation in relation to photodissociation rates [J]. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology, 47(3): 353−364. doi: 10.3402/tellusb.v47i3.16054

Wiegand A N, Bofinger N D. 2000. Review of empirical methods for the calculation of the diurnal NO_2 photolysis rate coefficient [J]. Atmos. Environ., 34(1): 99−108. doi: 10.1016/S1352-2310(99)00294-0

Xia Dong, Tan Haobo, Chen Ling, et al. 2014. Correction of UVS-AB-T UV radiometers using a radiative transfer model [J]. J. Atmos. Oceanic Technol., 31(5): 1098−1103. doi: 10.1175/JTECH-D-13-00215.1

Xia X, Li Z, Wang P, et al. 2007. Estimation of aerosol effects on surface irradiance based on measurements and radiative transfer model simulations in northern China [J]. J. Geophys. Res., 112 (D22): D22S10. doi:10.1029/2006JD008337

Tie Xuexi , Sasha Madronich , Stacy Walters , et al. 2005. Assessment of the global impact of aerosols on tropospheric oxidants[J]. Journal of Geophysical Research, 110(D3): D02304, doi: 10.1029/2004JD005359

Xing Jia, Wang Jiandong, Mathur R, et al. 2017. Impacts of aerosol direct effects on tropospheric ozone through changes in atmospheric dynamics and photolysis rates [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 17(16): 9869−9883. doi:10.5194/acp-17-9869-2017

张兴华, 胡波, 王跃思, 等. 2012. 拉萨紫外辐射特征分析及估算公式的建立 [J]. 大气科学, 2012, 36(4): 744−754. Zhang Xinghua, Hu Bo, Wang Yuesi, et al. 2012. The analysis of variation characteristics and establishing of estimating equation for ultraviolet radiation in Lhasa [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese), 36 (4): 744−754. doi:10.3878/j.issn.1006-9895.2012.11165