

文章编号: 1000-2022(2005)05-0690-05

北京市夏季臭氧变化特征的观测研究

吴瑞霞^{1,2,3}, 浦一芬², 张美根², 寿绍文¹

(1 南京信息工程大学 大气科学系, 江苏 南京 210044)

2 中国科学院 大气物理研究所, 北京 100029; 3 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 利用 2002 年 7 月至 8 月 325 m 气象塔资料研究了北京市夏季近地层臭氧浓度变化特征及其与气象因子的关系。结果表明: 北京市夏季边界层臭氧浓度日变化显著, 臭氧浓度随高度增加而增加; 臭氧多数为单峰型分布, 双峰型仅分布在底层; 臭氧峰值出现时间与气温峰值出现时间基本一致, 或略有落后。

关键词: 城市大气边界层; 臭氧; 温度; 峰值

中图分类号: X515 **文献标识码:** A

近地层臭氧浓度的变化特征是大气环境研究的一个重要前沿课题。近年来, 北京市机动车辆在迅速增加, 机动车排放的 NO_x 、 CO 等已成为非采暖期大气中的主要污染物, 是造成夏秋季节出现严重光化学污染的重要根源^[1]。而 NO_x 是臭氧的主要前体物之一, 氮氧化物在阳光的作用下转化为臭氧, 尤其是在夏季, 光照强烈, 近地层臭氧浓度居高不下, 成为影响城市大气污染的主要污染物之一, 产生一系列危害。因此, 分析北京市夏季臭氧浓度日变化规律及其影响因子就显得尤为重要了。

作为光化学污染的产物, 臭氧浓度变化不仅与 NO_x 等前体物浓度有关, 而且与气温, 太阳辐射强度等气象条件有关^[24], 已经有不少学者作了这方面的研究。刘毅等^[5]详细讨论了一次冷锋天气过程中大气边界层内臭氧及氮氧化物体积分数变化特征及其与气象要素的关系。李文等^[6]分析了大气中臭氧浓度与气象变量如风, 温, 湿的相关关系。

本文利用北京市 325 m 气象塔观测资料, 探讨了北京市夏季臭氧浓度的日变化规律及其峰值与气温峰值的关系。

1 观 测

北京市 325 m 气象塔 (116°22'E, 39°58'N) 位于北京市区北三环路和北四环路之间, 南距三环约 700 m, 观测塔向东 200 m 处为南北向的八达岭高速公路, 北侧 150 m 处为东西向的北土城西路。气象塔所在的地面条件具有典型的粗糙度分布非均匀城市下垫面特征。

收稿日期: 2003-12-08 改回日期: 2004-04-05

基金项目: 中国科学院院长基金特别支持项目“北京市空气质量预警模式和调控理论研究”

作者简介: 吴瑞霞 (1972-), 女, 内蒙古乌海市人, 硕士, 研究方向: 大气边界层物理, 大气环境和中小尺度气象学。

E-mail: wur@mail.lpc.ac.cn

臭氧观测共设 5 层高度,即大塔上设 4 个点,地面上设一个点,塔上分别在 280 m 高度观测 O_3 , 120 m 高度观测 O_3 , 80 m 高度观测 O_3 和 NO_x , 47 m 高度观测 O_3 和 NO_x 地面上在二楼环境监测实验室 (8 m) 观测 O_3 。

气象要素观测共设 15 个观测平台,观测高度分别为 9, 15, 32, 47, 65, 80, 103, 120, 140, 160, 180, 200, 240, 280, 320 m。每层提供风速、风向及温度的测量,相隔一层提供相对湿度的测量。所有塔上仪器检测到的信号均通过屏蔽电缆传输到地面控制室进行数据处理。

本次观测始于 2002 年 7 月 19 日,终止于 2002 年 8 月 20 日。观测时间内晴到多云天气和阴天各占一半,而降水天气较少,只有 3 d。

臭氧、氮氧化物的体积分数数据一分钟输出一组,气象数据 20 s 输出一组。

2 观测结果及分析

2.1 北京市夏季臭氧体积分数变化特征

2.1.1 夏季臭氧日变化特征

本文所用臭氧、温度和氮氧化物资料为 5 min 平均值,然后分别作小时滑动平均,得到结果如图 1, 2, 3 所示。其中在 47 m 高度上(图 2a) 7 月 28 日缺测。

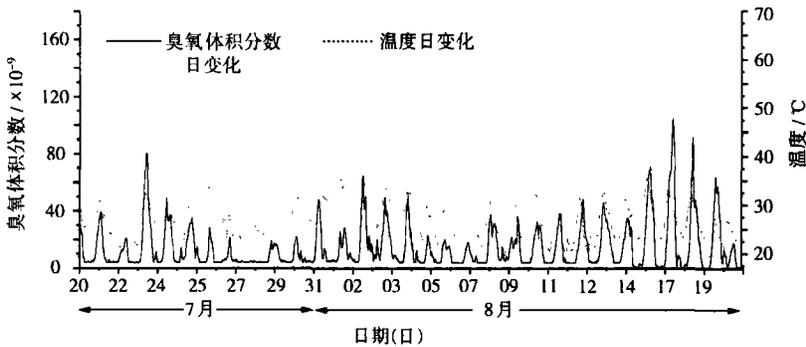


图 1 高度为 8 m 的臭氧体积分数与温度日变化

Fig 1 Variations of O_3 concentration and temperature at 8 meters height

由图可以看出,水平方向上,2002 年夏季北京市臭氧体积分数有明显日变化,且变化幅度较大。臭氧体积分数夜间较低,白天开始增加,午后达到极大值。臭氧的这种变化特征在晴天或多云天气尤为明显,且午后的峰值较高。以 47 m 高度为例(图 2a),7 月 23 日,天空多云,臭氧体积分数峰值高达 178×10^{-9} ,为本次观测的最高值。臭氧体积分数的这种日变化特征与其前驱物氮氧化物有着密切关系。氮氧化物是臭氧的主要前体物之一,它在臭氧的大气化学过程中起着重要作用。北京市由于汽车尾气排放等原因,近地层氮氧化物体积分数较高。夜间由于风速较小,垂直方向上层结稳定,限制了污染物在水平和垂直方向的输送,使氮氧化物在近地层积累起来,日出前氮氧化物体积分数达到了最大值(图 2)。日出后,氮氧化物(包括 NO 和 NO_2) 参与以下一系列光化学反应^[7]。



其中, M 是中性第三体,其作用是维持反应过程的平衡。

反应 (1) ~ (3) 是一快速循环过程。其净效果可能并不产生臭氧,如果在 NO_2 光化学分解

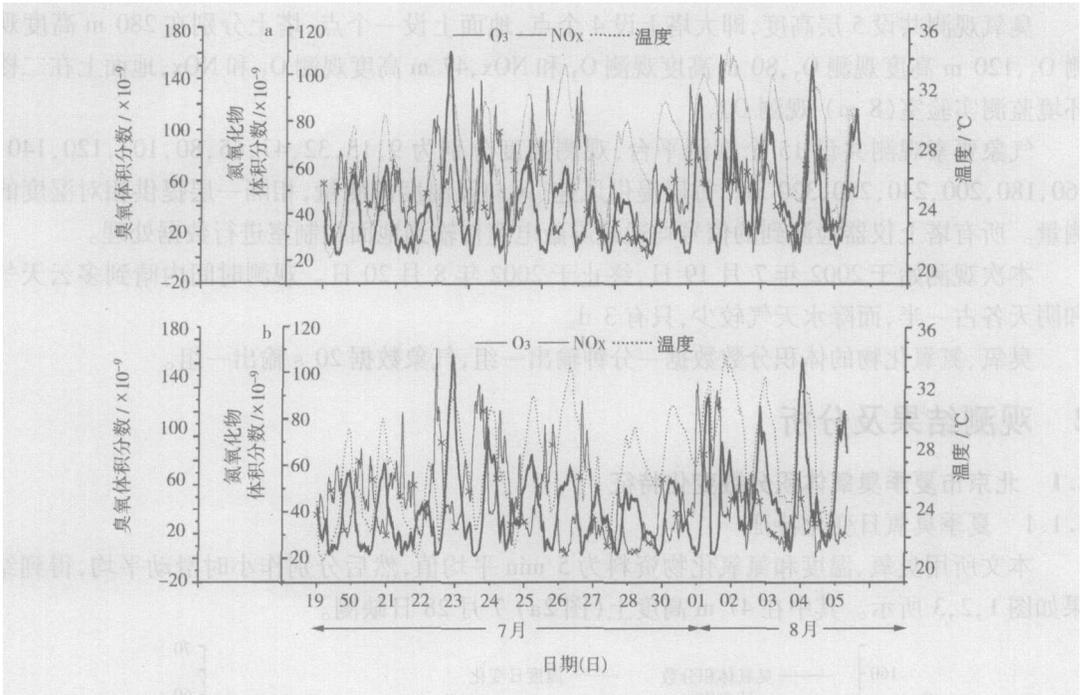


图 2 高度为 47 m (a)和 80 m(b)的臭氧、氮氧化物体积分数与温度日变化

Fig 2 Variations of O₃, NO_x concentration and temperature at 47 meters(a) and 80 meters(b) height

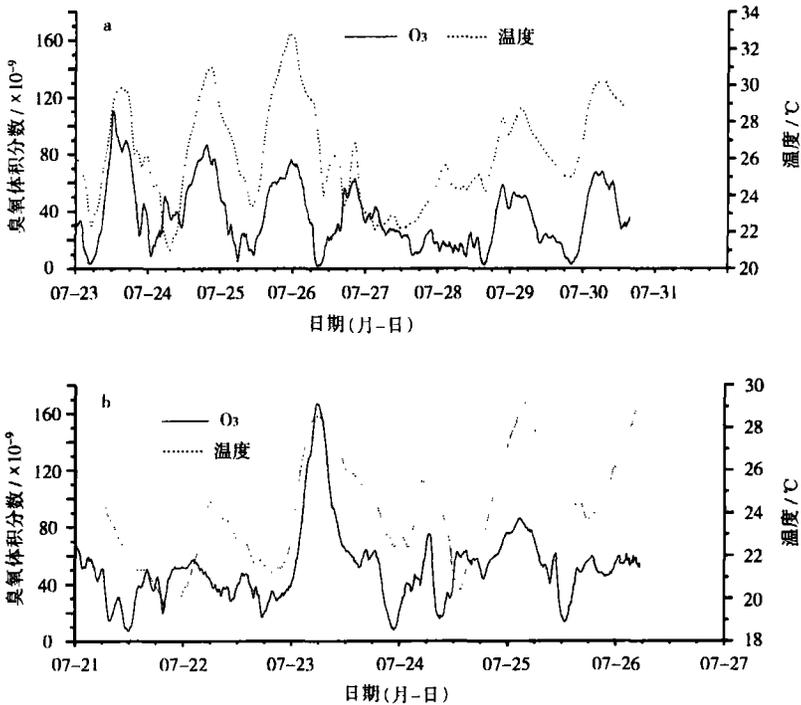


图 3 高度为 120 m (a)和 280 m(b)的臭氧体积分数、温度日变化

Fig 3 Variations of O₃ concentration and temperature at 120 meters(a) and 280 meters(b) height

的同时有其他反应物消耗 NO, 则将有臭氧的净生成。NMHC和 CO可能成为这种重要的反应

物。与 NMHC 有关的主要反应过程为



其中, RO_2 代表由非甲烷烃产生的各种烷基, 过氧自由基和 HO_2 反应。

反应 (4) ~ (7) 是一快速循环过程, 其净效果是



其中, R 表示大分子碳-氢自由基。CARB 代表大分子碳化合物。

与 CO 有关的反应为



反应 (9) ~ (11) 的净效果为



从以上反应可以看出: 白天 O_3 产生率取决于大气中氮氧化物, 碳氢化合物和一氧化碳的体积分数及太阳紫外辐射的强度。由于夜间氮氧化物体积分数已经积累到较高程度, 日出后, NO_2 参与光化学反应使臭氧体积分数迅速增加, 在中午或午后达到极大值。夜间, 一切光化学反应均被关闭, 白天形成的臭氧因开始氧化 NO 为 NO_2 而消耗, 另外, NO_2 可能被臭氧进一步氧化形成 NO_3 , 反应方程式为



2.1.2 夏季臭氧峰值特征

2002 年夏季臭氧峰值变化多数为典型的单峰型, 双峰较少, 三峰或多峰没有出现。8 m 高度上, 晴或多云天气时臭氧体积分数变化曲线均为单峰, 在阴、雨天气, 仅有 8 月 1 日为双峰, 峰值出现时间在 13 点和 17:30 分左右 (图 4)。而其他高度上所有观测资料均为单峰。这与陈辉所探讨的北京市夏季臭氧峰值特征有所不同^[8]。

2.2 臭氧体积分数与温度的关系

臭氧作为光化学反应的产物, 它的体积分数不仅取决于其前体物, 而且也与气象要素密切相关。分析结果表明, 臭氧体积分数变化与气温关系密切 (图 1, 2, 3)。在 5 个高度上, 臭氧与气温均为同位相, 臭氧峰值与气温峰值出现时间基本吻合, 或者相差 1~2 h。在高层 120 m, 280 m 上, 这种对应关系更好一些 (图 3)。这说明臭氧体积分数变化与气温关系十分密切。温度对于由光导致的初级光分解反应没有影响, 但对于这之后发生的热化学反应却有

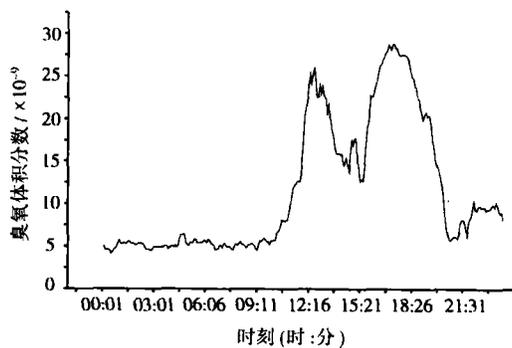


图 4 8 月 1 日 8 m 臭氧体积分数日变化

Fig 4 Variations of O_3 concentration at 8 meters height on 1st August

很大影响。根据阿累尼乌斯方程, 温度与热化学反应速率常数 K_T 的关系表示为

$$K_T = D \cdot \exp(-E_a / RT)。$$

其中, D 为常数; E_a 为反应活化能; R 为通用气体常数; T 为绝对温度。臭氧体积分数不仅由光分解反应决定, 而且与热化学反应关系密切。因此, 温度对臭氧体积分数有较大影响。随着温度的升高, 热化学反应速率常数增大, 氮氧化物的转化率亦随之增加。此外, 考察 OH、HO₂ 等自由基发现, 当温度升高时, OH、HO₂ 的体积分数也会增加, OH 体积分数增加有利于 NMHC 的氧化和有机自由基 (RO₂) 的生成, HO₂、RO₂ 则促使 NO 氧化为 NO₂, 进而导致了臭氧生成量的增加。由于温度是气象要素之一, 臭氧与气温的这一变化关系有利于臭氧体积分数的预报。

3 结 论

(1) 北京市夏季近地层臭氧体积分数有明显的日变化特征, 夜间值很低, 白天值很快增加, 在午后达到峰值。

(2) 2002 年北京市夏季臭氧体积分数变化曲线多为单峰型, 双峰型较少且仅出现在阴雨天气, 三峰或多峰型没有出现。

(3) 臭氧体积分数与气温关系密切, 臭氧峰值出现时间与温度峰值出现时间基本一致, 或略有落后。在高层 120 m、280 m 这种对应关系更好。

参考文献:

- [1] 王 凯, 秦 竹. 影响北京市大气环境质量的 因素分析及防治对策 [M]. 北京: 社会科学文献出版社, 2002 291-296
- [2] 陈德钧, 季廷安, 林肇信. 大气污染化学 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1988.
- [3] Mckeen S A. A study of the dependence of rural ozone precursors in the eastern United States [J]. JG eophys Res 1991, 96 (8): 15 377-15 394
- [4] 刘小红, 洪钟祥, 李家伦, 等. 北京地区严重大气污染的气象和化学因子 [J]. 气候与环境研究, 1999 4(3): 231-236
- [5] 刘 毅, 刘小红, 李家伦, 等. 冷锋天气大气边界层内臭氧及氮氧化物的观测研究 [J]. 大气科学, 2000 24(2): 165-172
- [6] 李 文, 李金龙, 王玉英, 等. 大气中的臭氧浓度和几个气象变量的统计相关性 [J]. 环境科学, 1986 7(3): 31-34.
- [7] 王明星. 大气化学 [M]. 北京: 气象出版社, 1999 360-364
- [8] 陈 辉. 北京城市边界层污染物垂直分布特征研究 [D]. 北京: 中国科学院大气物理研究所, 2001

Analysis of O₃ Vertical Variation in Summer in Beijing Area

WU Ruixia^{1, 2, 3}, PU Yifen²,
ZHANG Meigen², SHOU Shao-wen¹

(1. Department of Atmospheric Sciences, NU IST, Nanjing 210044, China

2. Institute of Atmospheric Physics, CAS Beijing 100029, China

3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences Beijing 100039 China)

Abstract Based on the Beijing 325 m meteorological tower, the concentration of O₃ and NO_x and corresponding meteorological elements such as temperature, wind and humidity were measured in the urban atmospheric boundary layer in the July and August of 2002. Analysis results show that in summer O₃ has remarkably diurnal variation in the boundary layer in Beijing city and the concentration of O₃ increases with height; most of O₃'s diurnal variations are mono-peak pattern and double-peak pattern only occurs in lower levels; the concentrations of O₃ and temperature reach the peak at the same time or O₃ lags a little.

Key words urban atmosphere boundary-layer ozone; temperature; peak value