北京气象塔夏季大气 O_3 , NO_x 和 CO 浓度变化的观测实验

安俊琳[1,2] ,李昕[2] ,王跃思[2*] ,石立庆[2] ,胡非[2] ,徐永福[2] (1. 南京气象学院环境科学系 ,南京 210044 ; 2. 中国科学院大气物理研究所 ,北京 100029)

摘要 :以北京 325 m 气象塔为观测平台 ,于 2002 年夏季进行了大气污染物臭氧(O_3) 及其前体物氮氧化物(NO_x) 和气象要素加强期的同步观测 .对观测资料做了详尽的分析 ,结果表明 :边界层内存在明显的臭氧浓度(用体积分数表示) 垂直差异 ;中午 120 m 高度层存在 O_3 浓度最大值 ;低层 O_3 浓度呈明显的日变化 ,且昼夜振幅较大 ;夜间高层(280 m) O_3 的湍流混合和化学消耗较弱 ,可维持较高的浓度 ;局地光化学生成是白天边界层 O_3 的主要来源 ;降水天气过程可造成 O_3 及其前体物浓度的显著变化 .

关键词 :大气污染 ;臭氧 ;光化学稳定态 ;大气边界层
中图分类号 : X511 文献标识码 : A 文章编号 :0250-3301(2003) 06-05-0043

Measurements of Atmospheric Boundary Layer O_3 , NO_x and CO in Summer with Beijing 325 m Meteorological Tower

An Junlin[1,2] , Li Xin[2] , Wang Yuesi[2] , Shi Liqing[2] , Hu Fei[2] , Xu Yongfu[2] (1. Department of Environment Science , Nanjing Institute of Meteorology , Nanjing 210044 , China ; 2 .Institute of Atmospheric Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100029 , China)

Abstract : Based on the Beijing 325 m meteorological tower , O_3 , NO_x and CO concentrations and meteorological parameters in urban atmospheric boundary layer were measured in July 2002 . The variations of O_3 concentration were remarkably different among the five levels . Contrasted with the higher levels , the daily variations were clear and the difference values between day and night were large in the lower levels . It was also found that the photochemistry reaction was an important source in boundary layer in daytime and precipitation process could arouse marked change of O_3 concentration .

Keywords : atmospheric pollution ; ozone ; photochemistry balance ; boundary layer

近地面臭氧的形成和变化是环境科学尤其是空气污染研究的一个重要前沿课题 .人类活动排放的 NO_x (包括 NO , NO_2) 、NMHC 和 CO 等污染物可以通过光化学反应产生二次污染物 O_3 ,并可进一步引发城市光化学烟雾污染[1] .随着工业发展和人类活动的逐渐加强 ,低层大气中的 NO_x 、NMHC 和 CO 等 O_3 前体物的排放呈逐年增加趋势[4] .

NO_x 这一气态污染物是低层大气中 O_3 的主要前体物 ,且在一系列光化学反应中扮演重要的角色[4] .其中[NO_2/ NO]的比值的变化规律是研究 O_3 生成的主要判据[7,8] ,是判定光化学稳定态的一个关键因子 ,因此这对于城市光化学烟雾污染的研究和调控具有重要意义 .

本文以北京市北郊为研究对象 ,以 325 m 气象铁塔作为观测平台 ,于 2002 年 7 月 20 日至 8 月 5 日进行了大气污染物 O_3 及其前体物 NO_x , CO 和气象要素的同步观测 ,研究了城市污染大气中这些污染物的变化规律及其与气象 ,化学因子的关系 .

1 观测试验

中国科学院大气物理研究所北京 325 m 气象塔位于北京市正北的三环路与四环路之间 ,

基金项目 :中科院知识创新工程重大项目(KZCX1-SW-01-01B) ;国家自然科学基金项目(40205003)
作者简介 :安俊琳(1978 ~) ,男 ,硕士研究生 ,主要从事大气边界层物理和大气环境的理论与观测分析研究 .
收稿日期 :2003-01-25 ;修订日期 :2003-04-25
* 通讯联系人

距三环约 1 km,观测塔东面 200 m 处为南北走向的八达岭高速公路,北面 50 m 处为东西走向的北土城西路.气象观测塔共设置 15 个观测平台,每层提供风速、风向、温度及相对湿度的连续观测.

污染物的观测包括在 280 m 和 120 m 平台分别放置一台 O_3 观测仪;在 80 m 和 47 m 平台各放置 O_3 和 NO_x 观测仪,在 8 m 平台放置一台 O_3 观测仪、一台 CO 观测仪.O_3 及 NO_x 观测仪分别采用了美国热电子公司和莫尼特公司(MONITER LABS)产品.由于放置在不同高度上的同一要素的观测仪器型号不同,为了确保仪器同步观测数据的可靠性,故在实验前均在北京分析仪器系统公司进行平行实验和标定,测定结果相当一致,相关系数在 0.95 以上.由于仪器故障,部分数据残缺,在作时间序列分析时采用内插法补缺后重构.

2 观测结果及分析

2.1 O_3 浓度垂直变化

城市污染大气中,人类活动排放的 NO_x(包括 NO,NO_2)、NMHC 和 CO 等污染物可以通过光化学反应产生高浓度 O_3:

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O \quad (1)$$

$$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M \quad (2)$$

其中 M 是第三体,包括大气氮和氧分子,反应(2)生成的 O_3 可通过下列反应

$$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2 \quad (3)$$

被消耗.但是污染大气中 CO,NMHC 等可以促进 O_3 的生成,以 CO 为例:

$$CO + HO + O_2 \longrightarrow CO_2 + HO_2 \quad (4)$$

$$HO_2 + NO \longrightarrow NO_2 + OH \quad (5)$$

反应(5)与(3)相竞争,降低(3)的 O_3 消耗,并同时氧化 NO 生成 NO_2,NO_2 再继续通过反应(1)、(2)生成 O_3.

图 1 给出了 1 周(2002-7-21 ~ 26)8 m,47 m,80 m,120 m,280 m 高度上 O_3 浓度(1 h 平均)及 47 m 和 80 m 高度上 NO,NO_2 浓度(1 h 平均)的日变化.可以看出:低层 8 m,47 m,80 m 和 120 m O_3 浓度存在典型的日变化,午后 14:00 左右出现极大值,这是由于 NO_x,CO 等在此时较强的太阳辐射下经反应(1)、(2)和(4)生成了 O_3.从傍晚 17:00 开始,低层 O_3 被夜间高浓度的 NO 通过反应(3)消耗掉,夜间 O_3 存在低值区.

计算 O_3 浓度白天最大值与夜晚最小值的比值,平均值约为 19.人为排放的 NO_x,CO 和 NMHC 在白天通过光化学反应生成 O_3,到夜间它们又通过氧化反应消耗 O_3,因此,一般情况下 NO_x、CO 和 NMHC 等污染物浓度越高,O_3 浓度白天最大值与夜间最小值的比值越大,污染越重.比较 Cvitas 等[10]在欧洲南部大气污染严重城市的分析结果,该比值在 16 左右,同时比较刘小红等[11]1998 年在北京的观测结果,该比值在 45 左右,说明北京市 NO_x、CO 和 NMHC 污染还是较为严重.

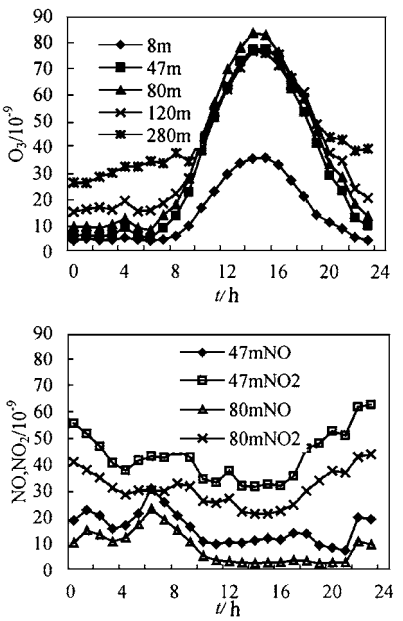

图 1 NO_2,NO 和 O_3 浓度(1h 平均)的日变化

Fig.1 Diurnal variation of NO_2, NO and O_3 concentration in Beijing

高层 280 m O_3 浓度的变化规律与低层不完全相同,存在明显的差异.将图 1 和图 2 对比分析可以得到:白天上下层都处于对流边界层内,中午前后湍流旺盛,较强的湍流混合使得高层和低层的浓度十分接近.午后,垂直方向上比较,120 m 高度层 O_3 浓度值最大.傍晚以后,

280 m 层的 O_3 浓度没有低层那样很快下降,而是维持较高的值.原因除了上下层太阳辐射、O_3 前体物 NO_x,CO,NMHC 等浓度的差别外,低层 O_3 更多的受地面干沉降的影响.观测结果表明无天气过程影响下,局地光化学生成是白天边界层 O_3 的主要来源.此外,由图 3 的温度廓线可以看出,北京城区夜间逆温层的高度一般在 120 m 左右,刘辉志[11]等提出北京城市边界层近地层高度在 100 m 左右,通常从傍晚 18:00 至次日 08:00 近地层为夜间稳定边界层,地面排放的 NO_x 等还原物质较难向上输送,这样上层臭氧的消耗量远小于低层,因此夜间 280 m 高度层的臭氧浓度与下面 2 层比较来讲具有相对高浓度值.这种现象可能标示着北京城市湍流动力输送高度在 120 m 上下,O_3 及其前体物 NO_x,CO,NMHC 夜间易在此富集,在白天发生局地光化学反应,从而造成午后 120 m 高度层 O_3 浓度值最大.

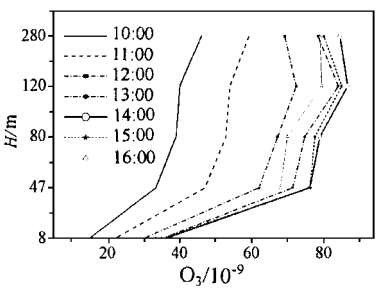

图 2　1 周白天(10:00 ~ 16:00) O_3 浓度(1h 平均)廓线

Fig.2　Vertical distribution of O_3 concentration in daytime

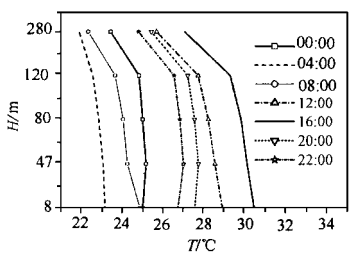

图 3　1 周(1h 平均)的温度廓线

Fig.3　Vertical distribution of temperature

2.2　NO_x 与 CO

由图 1 可以看出:晴天、无锋面过程时,在白天 10:00 ~ 16:00,NO_2 和 NO 浓度往往出现低值区,原因在于此时较强的湍流混合以及较高的边界层高度.此外,较快的反应(3)和(5)造成 NO 向 NO_x 转化,白天 NO 浓度的低值更加明显.观测资料的分析表明:白天[NO_2]/[NO]一般在 47 m 高度在 1.5 ~ 6 范围之间,平均值为 3.2;80 m 高度在 3.5 ~ 13.5 范围之间,平均值为 7.2.

傍晚 19:00 到次日 08:00,由气象场资料分析表明:280 m 以下往往出现多层逆温[5],夜间汽车排放的 NO 被覆盖在地表附近,并通过反应(3)生成 NO_2,NO 与 NO_2 浓度在同一个数量级范围内(平均为几十个 10^{-9}).虽然 NO_2 的干沉降及夜间 NO_2 与 O_3 的反应(生成 NO_3 和 N_2O_5)消耗 NO_x,但地面午夜前持续的源排放(主要由京昌高速公路高吨位柴油车所致),使得 47 m 出现较高的 NO_x 浓度并维持到次日对流边界层的出现.

从图 4 可以看出:O_3 与 CO 浓度的变化存在较好的负相关.两者的相关系数达到 30%,这是由于在观测点所处的污染大气中 NO_x 与 CO 都主要来自汽车尾气的排放.刘小红等[1] 1998 年在北京的观测结果,[NO_x]/[CO]平均值为 0.03,比较美国城市大气值约为 0.1[6].观测的北京大气 NO_x 浓度的平均值与美国城市的预测值[7]在同一范围内(为几十个 10^{-9}),北京[NO_x]/[CO]较低的比值,说明了我国汽车 CO 不完全燃烧的严重性,笔者观测期间 CO 浓度的平均值为 1.715×10^{-6},比较刘小红 1998

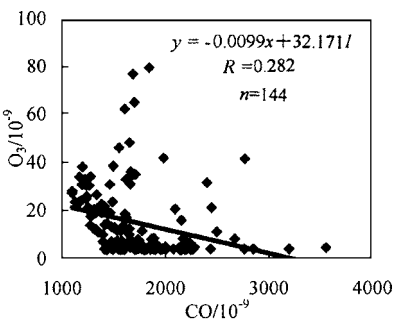

图 4　1 周(2002-07-21 ~ 26) 8 m 上 CO 和 O_3 浓度(1h 平均)的相关性

Fig.4　The relation between CO and O_3 concentration at 8 m

年在北京的观测结果 CO 浓度的平均值为 2.1 $\times 10^{-6}$,北京大气质量大有提高,而北半球背景大气 CO 在 1.00×10^{-7}左右.

2.3 降水过程 O_3, NO_x 及 CO 浓度的变化

图 5 给出了 07-23 出现的降水过程中 5 层风速、温度、O_3 浓度的变化(1 h 平均).高层风速在通常情况下在午后达到最大值,而 07-23 因多云天气在午后没出现最大值,而是推迟到夜间次日 01:00 出现最大值.正午气温最大值在 7 月 23 日较 22 日增加了 4 ℃,同时地面湿度也有增加.

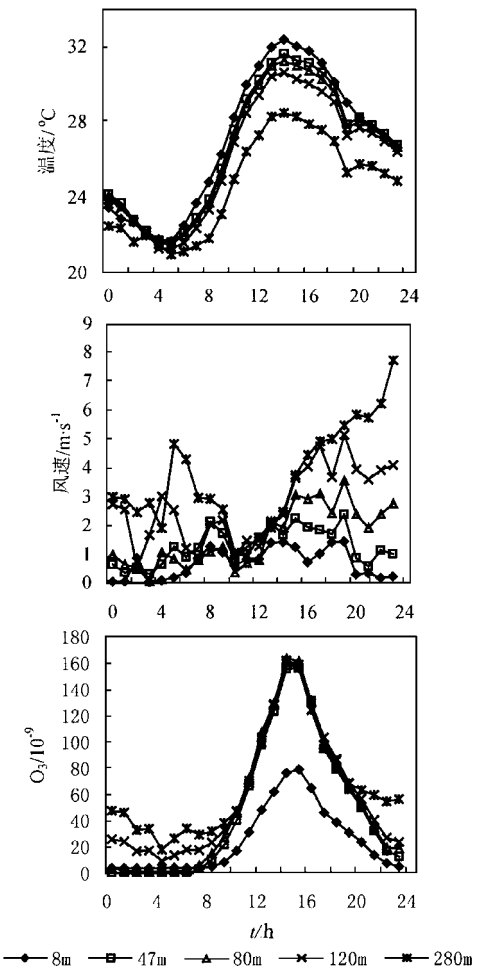

图 5 07-23 出现的降水过程中 5 层温度、风速和 O_3 浓度的变化(1h 平均)

Fig.5 Diurnal variation of temperature, wind speed and O_3 concentration in five layers during precipitation in July 23, 2002

伴随气象场的变化,O_3 浓度最大值在 07-23 午后较 22 日增加了 8×10^{-8},O_3 浓度的剧增不可能使由于 O_3 及其前体物的源和汇在这 2 日有什么巨变,只可能是由于气象场的变化,风速在正午前后较小,使得地面排放的 O_3 前体物无法及时扩散,在空中集聚发生局地光化学使得 O_3 浓度增大.强烈的湍流混合使上下 2 层 O_3 浓度的时间演变十分一致,并维持到夜间 22:00 左右,在夜间 01:00 时大风作用下使得 O_3 浓度下降到最小值.NO, NO_2 浓度随着 O_3 浓度的变化在 O_3 降到最小值以后出现最大值,但由于受 O_3 浓度的变化的影响比前日推迟 4h 出现.

3 小结

(1) 边界层内存在明显的 O_3 浓度垂直差异,白天差异较小,夜晚差异较大.正午前后,垂直方向上 5 层观测高度比较,120 m 的高度层存在 O_3 浓度的最大值.夜晚则由于大气处于稳定边界层,湍流混合较弱,低层 NO 等还原物质难以向上输送,化学消耗减弱,280 m 处 O_3 浓度可维持较高的浓度值.

(2) 白天对流条件下,NO_x, CO 浓度往往存在低值,夜间稳定层结下出现高值,两者变化趋势接近,[NO_x]/[CO]约为 0.03.

(3) 天气过程可造成 O_3 及其前体物 NO_x, CO 浓度显著变化,对于 O_3 的非源汇的局地污染起着重要作用.

致谢 张文、刘广仁和张玉林参与了部分实验工作;赵翼俊、李爱国、冯克宏和齐振东等在架设自动观测系统过程中给予了大量技术支持,在此表示感谢.

参考文献:

1 刘小红,洪钟祥,李家伦等.北京气象塔秋季大气 O_3, NO_x 及 CO 浓度变化的观测实验.自然科学进展,2000,**10**(4):338~342.

2 Mckeen S A et al. A regional model study of budget in eastern United States. J Geophysics Res.,1991,**96**:10809~10845.

3 Mckenn S A et al. A Study of the dependence of rural ozone precursors in the eastem United States. J Geophysics Res.,1991,**96**:15377~15394.

4 Terje B et al. Impact of increased anthropogenic emission in

Asia on troposphereic ozone and climate. Tellus, 1996, **23**: 251 ~ 254.

5 殷达中, 洪钟详. 北京地区严重污染状况大气边界层结构与参数研究. 气候与环境研究, 1994, **4**(3): 303 ~ 307.

6 Odum J R, Jungkamp T W, Griffin R J et al. The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. Science, 1997, **276**: 96 ~ 99.

7 Parrish D D, M Trainer et al. Measurements of the NO_x-O_3 photostationary state at Niwot Ridge, Colorado. J. Goephys. Res., 1986, **91**: 5361 ~ 5370.

8 Canpenter L J, Clemitshaw K C, Burgess R A, Penkett S A, Cape J N, Mcfadym G G. Investigation and evaluation of the NO_x/O_3 photochemical steady state. Atmospheric Environment, 1998, **32**(19): 3353 ~ 3365.

9 Chameides W L et al. Observed and modeled-calculated NO_2/NO ratios in tropospheric air sampled during the NASA GTE/CITE-2 field study. Journal of Geophysical Research 1990, **95**: 10235 ~ 10247.

10 Cvitas T, Kezele N, Kasinc L. Boundary-layer ozone in Croatia. J Atmos Chen., 1997, **28**: 125.

11 刘辉志, 洪钟详. 北京下垫面边界层湍流统计特征. 大气科学, 2002, **26**(2): 241 ~ 248.

12 王明星. 大气化学. 北京: 气象出版社, 1999. 283 ~ 290.

13 Davis D D, Chen G, Chamedides W, Bradshaw J et al. A photostationary state analysis of the NO_2-NO system based on airborne observations from the subtropical/tropical North and South Atlantic. J. Goephys. Res., 1993, **98**(Dl2): 23501 ~ 23523.

14 O' Brien R J. Photostationary state in photochemical smog studies. Environ. Sci. Technol., 1974, **8**: 579 ~ 583.

15 Stedman D H, Jackson J O. The photostationary state in photochemical smog. International Journal of Chemical Kinetics Symposium, 1975, **I**: 493 ~ 501.

16 刘毅, 刘小红等. 冷锋天气大气边界层内臭氧及氮氧化物的观测研究. 大气科学. 2000, **24**(2): 165 ~ 172.

17 杨昕, 李兴生. 近地面 O_3 变化化学反应机理的数值研究. 大气科学, 1999, **23**(4): 427 ~ 438.

启　事

为适应我国信息化建设, 扩大本刊及作者知识信息交流渠道, 本刊已被 CNKI 中国期刊全文数据库收录, 其作者文章著作权使用费与本刊稿酬一次性给付. 免费提供作者文章引用统计分析资料. 如作者不同意文章被收录, 请在来稿时向本刊声明, 本刊将做适当处理.