

北京大气中 NO 、 NO_2 和 O_3 浓度变化的相关性分析

安俊琳^{1,2}, 王跃思^{2*}, 李昕^{2,3}, 孙扬², 申双和¹, 石立庆²

(1. 南京信息工程大学应用气象学系, 南京 210044; 2. 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029; 3. 北京市环境保护局, 北京 100044)

摘要: 臭氧(O_3)是城市污染大气中的首要光化学污染物, 其变化规律与氮氧化物($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$)关系密切. 采用 49C 臭氧分析仪和 42CTL 氮氧化物分析仪对北京城区 O_3 和 NO_x 浓度进行了连续观测, 时间为 2004-08 ~ 2005-07. 结果显示, O_3 和 $\text{OX}(\text{O}_3 + \text{NO}_2)$ 浓度在午后 15:00 左右出现峰值, NO_x 呈双峰态日变化, 在 07:00 和 23:00 左右出现峰值. 不同季节污染物的浓度变化存在差异, O_3 和 NO_x 浓度分别在夏季和冬季达到最大. NO_x 浓度存在 100×10^{-9} (体积分数)的“分界点”, NO_x 低浓度时以 NO_2 为主, NO_x 高浓度时 NO 占大部分. OX 区域贡献和局地贡献存在明显的季节变化, 前者主要受区域背景 O_3 的影响, 在春季最大, 后者主要受局地 NO_x 光化学反应的制约, 在夏季最强, 同时 OX 组分呈现显著的昼夜差异.

关键词: 城市大气污染; 光化学氧化剂; 臭氧; 区域贡献; 局地贡献

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)04-0706-06

Analysis of the Relationship between NO , NO_2 and O_3 Concentrations in Beijing

AN Jun-lin^{1,2}, WANG Yue-si², LI Xin^{2,3}, SUN Yang², SHEN Shuang-he¹, SHI Li-qing²

(1. Department of Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 3. Beijing Municipal Environmental Protection Bureau, Beijing 100044, China)

Abstract: Ozone (O_3) is a primary gaseous contaminant in urban ambient, and its variation correlates well with nitrogen oxides ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$). Continuous monitoring in the urban area from August 2004 to July 2005 was carried out in Beijing, using 49C ozone analyzer and 42CTL $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ gas analyzer. The results show that peak O_3 and oxidant ($\text{OX} = \text{O}_3 + \text{NO}_2$) concentrations in Beijing often appear at about 15:00 in the early afternoon, the diurnal variation of NO_x concentrations show a very clear cycle with two peaks, one appears at about 07:00 in the morning and the other is at 23:00 in the evening. However, concentrations variation in four seasons are not same. The highest concentrations of O_3 and NO_x appear in summer and winter, respectively. The NO_x crossover point occurs at about 100×10^{-9} volume ratio. At lower level, NO_2 is the major component of NO_x , whereas NO dominates at higher mixing ratio. It is also shown that the level of OX is made up of two contributions: regional contribution and local contribution. The former is affected by regional background O_3 level, with the maximum in spring, whereas the latter is effectively correlates with the level of primary pollution, with the maximum in summer. Diurnal variation also appears in the concentrations of the components of oxidants.

Key words: urban atmospheric pollution; photochemical oxidant; ozone; regional pollution; local pollution

臭氧(O_3)是影响城市大气环境质量的重要污染气体^[1,2], 人类活动所排放的 NO_x 、NMHC 等污染物在大气中经光化学过程产生二次污染^[3], 驱动 O_3 产生, 诱发城市光化学烟雾. 近年来, 随着城市规模的扩大, 人口的激增和汽车数量的增加, 这一环境问题日益突出^[4,5], 特别是北京这样的大都市, 逐渐增强的源排放、独特的地形、复杂的城市冠层和不断变化的气象条件, 使大气污染准确预测、预报和有效治理十分困难, 其中有许多科学问题亟待解决. 大气中 O_3 、 NO_x 和光化学氧化剂($\text{OX} = \text{O}_3 + \text{NO}_2$)之间的相互关系是诸多问题中的一个重要前沿问题, 此外, 全球对流层大气本底 O_3 浓度的不断增加, 也可能影响着局地 O_3 和 NO_2 的浓度变化^[6]. 因此, 对当前城市

大气环境中 O_3 、 NO 和 NO_2 之间相关性问题的研究有助于了解城市大气污染的变化规律, 可为制定有效的环境调控政策提供科学依据.

本研究于 2004-08 ~ 2005-07 期间, 在北京城区内连续观测数据, 分析了大气中 O_3 、 NO 和 NO_2 与 NO_x 的相关性, 特别就大气中光化学氧化剂(OX)与 NO_x 的相关性作了分析比较, 探讨了污染城市大气中 OX 的变化规律.

收稿日期: 2005-11-22; 修订日期: 2006-10-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(40222202)

作者简介: 安俊琳(1978 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气环境, E-mail: junlinan@nuist.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: wys@dq.cem.ac.cn

1 材料与方法

1.1 样品采集

观测地点位于中国科学院大气物理研究所铁塔分部(39°9'N, 116°4'E),其位于北京市北三环路以北四环路之间,距三环路约1 km,其东面 200 m 处为南北走向的八达岭高速公路,北边 50 m 处为东西走向的北土城西路,采样点设在大气化学试验楼楼顶(相对地面高度8 m).2004-08-19 ~ 2005-07-14 对 O₃、NO_x 体积分数进行了连续观测,并同步观测气象、辐射要素.

1.2 仪器设备

1.2.1 O₃、NO_x 观测设备

美国热电环境设备公司生产的 49C 紫外光度法 O₃ 分析仪.其原理为 O₃ 分子吸收波长 254 nm 的紫外光,该波段紫外光被吸收的程度直接与 O₃ 的浓度相关,通过检测样品气通过时紫外光被吸收的程度来计算出 O₃ 浓度.分析仪最低检测限:2 × 10⁻⁹(体积分数);精度:1 × 10⁻⁹(体积分数);零漂:0.4%/24 h;跨漂:± 1%/24 h, ± 2%/7 d;响应时间:10 s.

美国热电环境设备公司生产的 42CTL 高精度化学发光 NO-NO₂-NO_x 分析仪原理基于 NO 与 O₃ 的化学发光反应产生激发态的 NO₂ 分子,当激发态的 NO₂ 分子返回基态时发出一定波长的光,所发出光的强度与 NO 的浓度呈线性正相关.检测 NO₂ 时先将 NO₂ 通过钼转换器转换成 NO,然后再通过化学发光反应进行定量分析.42CTL 型 NO-NO₂-NO_x 分析仪最低检测限:0.05 × 10⁻⁹(体积分数);精度:± 0.4 × 10⁻⁹(体积分数);零漂:小于 0.025 × 10⁻⁹/24 h;跨漂:± 1%/24 h(满度值);响应时间:40、80 和 300 s.

1.2.2 气象、辐射观测设备

气象要素观测使用芬兰 Vaisala 公司出产的 Milos520 自动气象站.自动辐射观测使用荷兰 Kipp&zionne 生产的辐射表.

2 结果与讨论

2.1 O₃ 季节变化

图 1 给出了臭氧浓度日均值的变化曲线,图 1 中断点处是由于仪器故障或停电关机造成的缺测以及因无效数据剔除造成的空白.臭氧各月浓度的统计特征列于表 1.从图 1 可见,臭氧浓度从 8 月开始到 12 月持续下降,在 12 月末到 1 月初达到最低值,然后逐渐增加,到 6 月达到 1 a 中的最高值,呈现明

显冬春低、夏秋高的季节变化.同时臭氧浓度日均值振幅存在季节差异:夏季振幅远远大于全年其它时间.

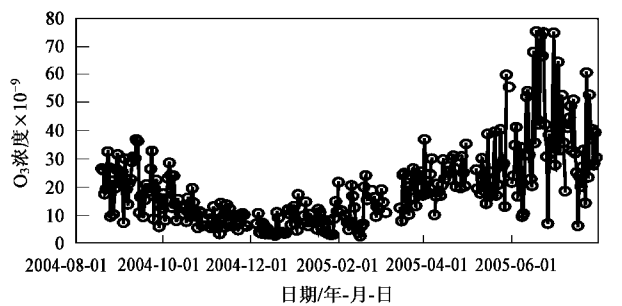


图 1 臭氧浓度逐日变化

Fig. 1 Daily variation of ozone concentrations

从月均值来看(见表 1),最低出现在 2004-12,为 6.23 × 10⁻⁹(体积分数);最高出现在 2005-06,为 38.86 × 10⁻⁹(体积分数).全年最高臭氧小时浓度出现在 2005-06,达到 199.79 × 10⁻⁹(体积分数).参照文献[7]中二级标准的规定 0.20 mg/m³ [约 93.3 × 10⁻⁹(体积分数)],计算给出了各月的超标情况,可以看出,夏季超标最严重,其中以 6 月最高,超标率为 9.45%,冬春季超标情况较少.

表 1 臭氧浓度小时均值统计特征

Table 1 Statistical results of measured ozone concentrations

日期/年-月	平均值 /10 ⁻⁹	最小值 /10 ⁻⁹	最大值 /10 ⁻⁹	超标率 /%	样本数
2004-08	22.31	1.91	99.41	0.32	312
2004-09	20.59	2.12	111.67	0.83	719
2004-10	13.50	2.20	101.55	0.30	661
2004-11	8.51	2.51	27.35	0	650
2004-12	6.23	2.00	24.90	0	621
2005-01	8.60	2.31	27.76	0	686
2005-02	11.31	0.49	55.40	0	565
2005-03	18.28	2.58	69.58	0	505
2005-04	23.92	2.56	108.04	0.29	680
2005-05	26.27	0.01	112.60	1.67	538
2005-06	38.86	0.01	199.79	9.45	667
2005-07	34.29	0.89	199.74	5.88	663

2.2 O₃ 日变化

臭氧作为 1 种典型的光化学反应产物,其浓度高低与气象条件的关系极为密切,有着典型的日变化规律.在进行对比分析时,将春季定为 3 ~ 5 月,依次类推.图 2 绘出了不同季节下的臭氧浓度日变化曲线,从图 2 中可以看出,臭氧浓度一般在 06:00 ~ 07:00 达到最低值,之后浓度迅速上升,14:00 ~ 15:00 出现最大值,随后开始下降直到次日凌晨.昼夜变化振幅夏季最大,为 64 × 10⁻⁹(体积分数);冬季

最小,不足 9×10^{-9} (体积分数).

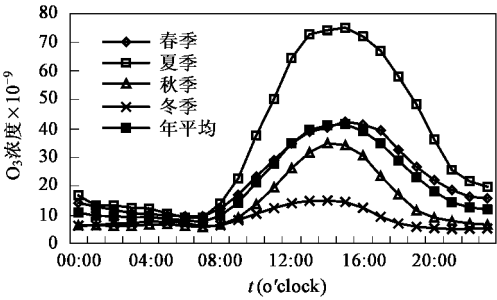


图 2 臭氧浓度日变化
Fig.2 Diurnal variation of ozone concentrations

2.3 O₃ 与气象因素的关系

气象条件是影响近地层臭氧浓度的主要因素之一,是造成臭氧浓度昼夜变化,日际变化的主要原因.观测结果表明臭氧浓度变化与地面气温、风速、太阳辐射的波动有一定的联系.利用资料,对比分析臭氧日最高浓度同地面最高温度 $T_{\max}$ 、地面紫外辐射最大值 $UV_{\max}$ 、白天平均相对湿度 U 、白天平均风速 V 的统计关系,其相关系数分别为:0.69、0.46、0.22 和 0.13,线性相关的可信度均达 99%.由此可见,地面最高气温是影响臭氧出现高浓度的最重要因素,其次为紫外辐射和相对湿度,白天平均风速贡献最小.这表明近地层 O₃ 浓度主要受局地气象要素

影响,在高温、高湿、强辐射条件下,容易出现臭氧高值情况.

2.4 NO_x 与 O₃ 的关系

2.4.1 NO_x 与 O₃ 浓度日变化

由于不同季节日出日落时间差异,根据中国科学院国家天文台提供的北京地区日出日没时间,对北京各季节的昼夜进行划分.图 3 给出了观测期间的 NO、NO₂、NO_x 与 O₃ 浓度日变化(1 h 平均)曲线,从图 3 中可以看出,作为一次污染物的 NO 呈双峰型分布,2 个峰值分别出现在 07:00 和 23:00 左右.而且随着季节的变化,峰值的大小也有所不同:秋冬季峰值大于春夏季.其 07:00 峰值由城市交通早高峰造成,而 23:00 峰值由于夜间柴油机动车尾气的大量排放^[2].在 07:00 以后,由于太阳辐射强度的增强,NO 在大气氧化剂的参与下发生光化学反应转化为 NO₂,在 15:00 左右出现 NO 最小值,之后随着太阳辐射的减弱,NO 转化为 NO₂ 也减弱,夜间 NO₂ 光解反应停滞,同时 NO 和 O₃ 反应产生 NO₂,造成夜间 NO₂ 高值.NO_x 的日变化主要是 NO 的日变化造成,在正午前后出现低值,NO_x 向亚硝酸(HONO)的转化^[4].O₃ 在呈单峰型分布,白天 15:00 左右出现最大值,这是由于从日出到正午随着太阳辐射强度增大,O₃ 前体物光化学反应增强,造成 O₃ 浓度增加^[8].

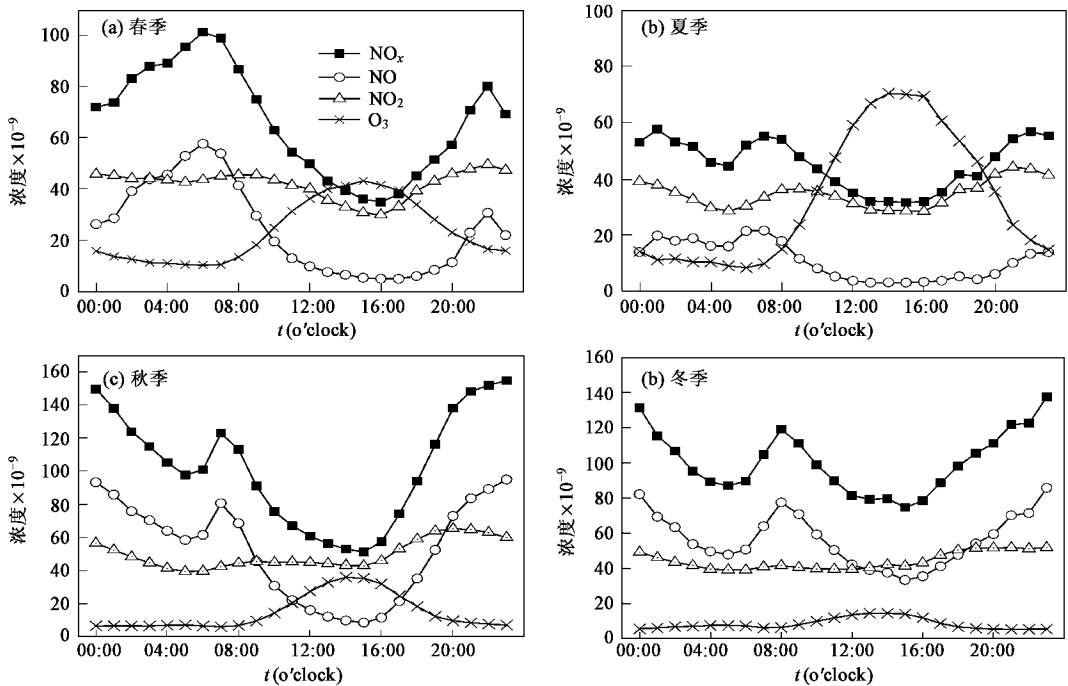


图 3 NO、NO₂、NO_x 与 O₃ 浓度日变化(1 h 平均)
Fig.3 Diurnal variations of mean values of NO, NO₂, NO_x and O₃ concentrations

图 4 给出了 OX 在不同季节的日变化,从图 4 中可以得到夏季振幅最大,春秋季次之,冬季最小. 白天 14:00~15:00 出现 OX 最大值,夜间 04:00 左右出现 OX 最小值.对比图 3 中 NO₂ 与 O₃ 的日变化规律,可以发现这种变化主要受 O₃ 的日变化影响.

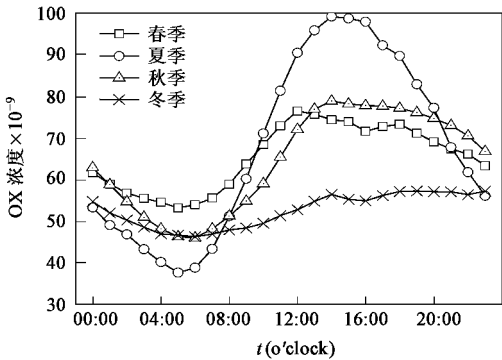
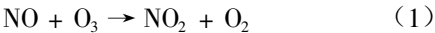


图 4 OX 浓度日变化(1 h 平均)

Fig.4 Diurnal variation of OX averaged concentrations

2.4.2 NO_x 与 O₃ 的化学相关性

大气中的 NO、NO₂ 和 O₃ 相互关系一般可概括为如下方程^[8]:



由于 NO 和 NO₂ 的化学转换关系,为方便研究通常将两者合称为 NO_x.同时由于反应中有 O₃ 参与,所以将 O₃ 和 NO₂ 合称为光化学氧化剂(OX)^[8]. 方程(1)和方程(2)组成了 1 个循环反应影响 NO_x 和 OX 的组成成分.在白天 NO、NO₂ 和 O₃ 3 种物质近似处于光化学平衡态,即满足下式^[8]:

[NO][O₃]/[NO₂] = J₂/K₁ (3)

式中,J₂ 为 NO₂ 的光解速率,与太阳辐射强度有关. K₁ 为方程(1)的反应速率,是温度的函数^[6],常用的关系式为:

K₁ = 3.23exp[- 1 430/T] (4)

利用实测浓度资料和方程(3)可以得到 J₂/K₁ 的比值,再利用方程(3)(4)可得到 J₂ 的值,如表 2 所列.由表 2 可以看出 J₂ 平均值 1 a 中夏季最大,冬季最小,全年平均值为:0.164 min⁻¹.

图 5 给出了不同季节白天 NO、NO₂ 和 O₃ 浓度随 NO_x 变化曲线(横坐标为对数坐标),从图 5 中可以看出:不同季节中,以 1 月的变化趋势最好,4 月

和 10 月次之,7 月最差.结合图 3 分析,其原因可能是,夏季高温、太阳辐射较强,造成光化反应加剧,同时臭氧的另 1 类前体物——挥发性有机物在夏季对臭氧高浓度的贡献增加,从而造成夏季 NO_x 与 O₃ 的相关性较差,而冬季较好.因此在对 NO_x 与 O₃ 相关性讨论时,选择两者相关性较好的冬季资料.在图 5 中 NO 与 NO₂ 变化的“分界”点在 100 × 10⁻⁹ (体积分数)左右,分界点以下 NO₂ 占 NO_x 中的主要部分,分界点以上 NO 占大部分.而在 OX 中 NO₂ 和 O₃ 的“分界”点则在 30 × 10⁻⁹ (体积分数)左右,分界点以下 O₃ 占多数,以上 NO₂ 占大部分.对比国外研究结果,可以看出,北京具有与伦敦等特大城市类似的大气污染特征^[4,5],只是“分界”点的取值随不同城市的大气氧化强度和容量有所变化.

表 2 J₂ 的平均值和极值范围/min⁻¹

Table 2 Mean and extreme values of J₂/min⁻¹

时间	平均值	最大值	最小值
春季	0.161	0.190	0.097
夏季	0.216	0.307	0.097
秋季	0.147	0.174	0.092
冬季	0.131	0.158	0.098
全年	0.164	0.207	0.096

2.4.3 OX 的化学相关性

图 6 给出了冬季 OX 浓度随 NO_x 浓度变化的散点图,可以看出 OX 浓度和 NO_x 浓度呈正相关,从拟合线性方程可以看出,当 NO_x 浓度为 0 时,OX 浓度白天为 35.409 × 10⁻⁹ (体积分数);夜间为 37.243 × 10⁻⁹ (体积分数).因此将 OX 浓度分为 2 部分:①拟合曲线斜率部分;②拟合曲线截距部分.前者是与 NO_x 相关,可以看作局地污染的贡献,同 NO_x 的光化学反应有关;后者与 NO_x 浓度无关,可以认为是区域污染的贡献,受北京城区背景 O₃ 浓度的影响.对比图 6 拟合线性方程的截距和斜率,对于 NO_x 浓度变化受区域 O₃ 影响,白天夜间两者变化不大,而受局地影响[OX]相对于[NO_x]的比例为:白天,0.187;夜间,0.140,夜间比白天低 4% 左右.这说明白天局地污染物对大气氧化剂的贡献大于夜间,易于产生重污染.对比英国伦敦市的观测结果^[4,5],白天和夜晚分别为:0.104 和 0.080.北京观测结果略高于伦敦.

为了对比季节间 OX 的变化情况,按 O₃ 的国家环境空气质量二级标准划分臭氧超标时间段和非臭

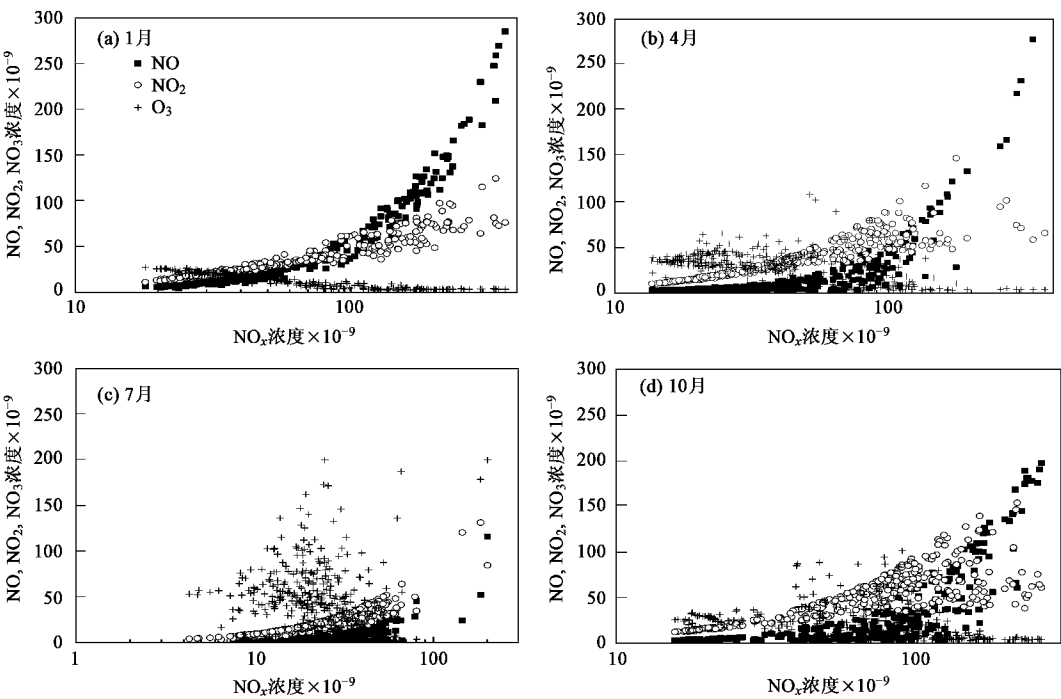


图 5 白天 NO、NO₂ 和 O₃ 浓度变化
Fig.5 Variation of daylight mean values of NO, NO₂ and O₃ with the level of NO_x

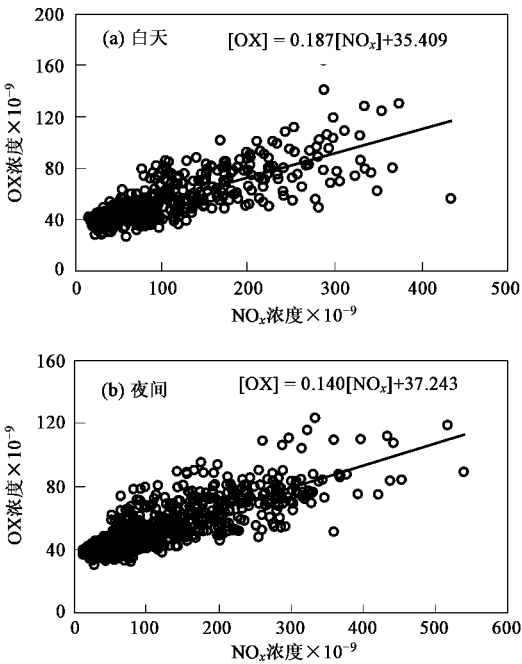


图 6 冬季 OX 浓度随 NO_x 浓度变化
Fig.6 Variation of mean values of OX with the level of NO_x in winter

氧超标时间段.选取非臭氧超标时间段的 OX 数据分析 OX 的区域和局地变化情况,结果如图 7 所示,可以看出 OX 区域贡献(OX 截距)在 $35 \times 10^{-9} \sim 57$

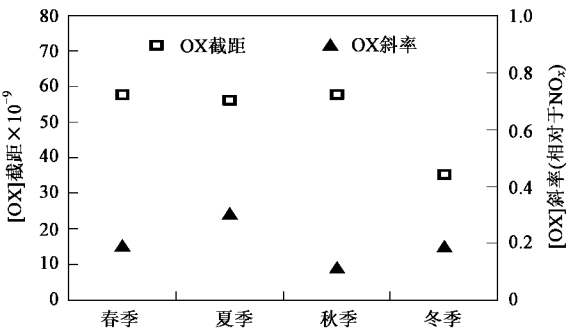


图 7 [OX]季节变化
Fig.7 Seasonal variation of mean values of [OX]

$\times 10^{-9}$ (体积分数)间变化.其春季最大值与北半球对流层背景臭氧春季高值相一致^[9].OX 局地贡献(OX 斜率)在 0.113 ~ 0.303 之间变化,夏季最大,表现出夏季城市大气氧化能力较强,往往造成臭氧严重超标.

为寻求 OX 区域和局地源的日变化规律,分别按小时平均结果得到图 8,从图 8 中可以看到 OX 区域和局地源有典型日变化,分别在 16:00 和 14:00 达到最大值,对比图 4 中的 OX 变化规律,可以发现区域源存在 2 h 的后移,这可能与观测地点所处位置流场及北京城区 OX 分布有关.

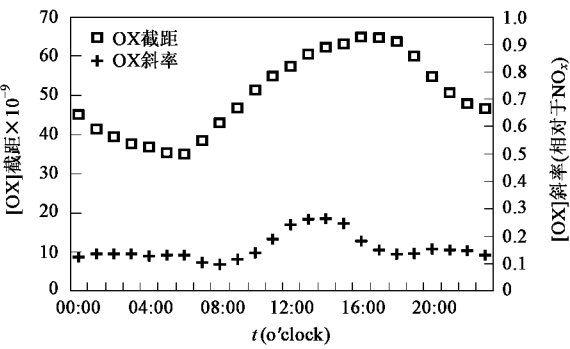


图 8 OX 区域和局地源日变化

Fig.8 Diurnal variation of mean values of OX regional and OX local

3 结论

(1)O₃ 和 OX 浓度呈单峰态日变化,午后 15:00 左右出现最大值.高温高湿强辐射气象条件下易出现 O₃ 浓度超标情况.NO_x 浓度日变化呈双峰态分布,在 07:00 和 23:00 左右分别出现 NO_x 浓度峰值,这与太阳辐射增强所造成的光化学反应加剧及城市大气混合层厚度日变化有关.季节间对比,O₃ 和 OX 浓度夏秋季大于冬春季,NO_x 浓度冬季最高.

(2)北京近地面平均 NO₂ 光解速率为 0.164 min⁻¹.NO_x 低浓度时,以 NO₂ 为主,高浓度时以 NO 为主,其“分界点”在 100 × 10⁻⁹(体积分数)左右,且在 100 × 10⁻⁹(体积分数)以上,随着 NO_x 的增加,NO₂ 浓度几乎不变,而 O₃ 浓度保持较低水平.

(3)大气中 OX 区域贡献主要受 O₃ 背景浓度的影响,而 OX 局地贡献与 NO_x 浓度相关,受交通影响明显,且 OX 区域贡献峰值比 OX 日变化峰值滞后

2 h.并存在季节波动,区域贡献在春季最大,局地贡献在夏季最强.夜间 OX 中主要由 NO₂ 构成,O₃ 的浓度较低,这一差别主要是由不同浓度下 NO_x 的光化反应速率和白天夜晚大气扩散强弱不同造成.

致谢:马志强和张宏参与了部分实验工作,胡波提供了气象数据,在此表示衷心的感谢.

参考文献:

[1] Jenkin M E. Analysis of sources and portioning of oxidant in the UK- Part 1: the NO_x-dependence of annual mean concentration of nitrogen dioxide and ozone [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**: 5117 ~ 5129.

[2] Jenkin M E. Analysis of sources and portioning of oxidant in the UK- Part 2: conhtributions of nitrogen dioxide emissions and background ozone at a kerbside location in London [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**: 5131 ~ 5138.

[3] Terje B. Impact of increased anthropogenic emission in Asia on tropospheric ozone and climate [J]. Tellus, 1996, **23**: 251 ~ 254.

[4] Clapp L J, Jenkin M E. Analysis of the relationship between ambient levels of O₃, NO₂ and NO as a function of NO_x in UK [J]. Atmospheric Environment, 1995, **29**: 923 ~ 946.

[5] Mazzeo N A, Venegas L E, Choren H. Analysis of NO, NO₂, O₃ and NO_x concentration measured at a green area of Buenos Aires City during wintertime [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**: 3055 ~ 3068.

[6] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric Chemistry and Physics [M]. New York: A Wiley Interscience Publication, 1998. 86 ~ 87.

[7] GB 3095-1996, 环境空气质量标准 [S].

[8] Leighton P A. Photochemistry of Air Pollution [M]. New York: Academic Press, 1961.

[9] Monks P S. A review of the observations and origins of the spring ozone maximum [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**: 3545 ~ 3561.