

北京城区与下游地区臭氧对比研究

马志强¹, 王跃思², 张小玲¹, 徐敬¹

(1. 中国气象局北京城市气象研究所, 北京 100089; 2. 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

摘要: 2005 年 6 月 ~ 2006 年 9 月, 分别在北京城区和兴隆对臭氧和气象要素进行了连续观测. 结果表明, 除冬季外, 北京地区臭氧的产生和消耗速度明显高于兴隆; 期间北京和兴隆观测到的臭氧最大值(体积分数)分别为 198.9×10^{-9} 和 151.2×10^{-9} . 臭氧超过国家二级标准的时数两地分别为 171 h 和 255 h, 北京城区 90% 以上集中在 16:00 前, 而兴隆夜间臭氧污染占 82%. 受到北京输送的影响, 兴隆臭氧日变化的最高值出现时间比北京晚 3 ~ 4 h, 但是冬季兴隆受到的影响较小. 兴隆观测到的超标事件与北京的输送具有良好的相关性, 持续稳定的天气条件和昼夜循环的局地环流可以导致兴隆臭氧持续积累, 并在夜间形成臭氧“双峰”现象. 兴隆的 AOT40 分别为 $23.1 \times 10^{-6} \times \text{h}$ 、 $26.5 \times 10^{-6} \times \text{h}$ 、 $14.1 \times 10^{-6} \times \text{h}$, 表明北京对下游区域的农业生产具有严重影响.

关键词: 臭氧; 双峰; 输送; 区域污染; AOT40

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)04-0924-06

Comparison of Ozone Between Beijing and Downstream Area

MA Zhi-qiang¹, WANG Yue-si², ZHANG Xiao-ling¹, XU Jing¹

(1. Institute of Urban Meteorology, China Meteorological Administration, Beijing 100089, China; 2. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: In this study ozone and meteorological factors were measured at an urban station and a downwind rural station around Beijing from June 2005 to September 2006. The ozone at urban station exhibited stronger diurnal and seasonal variations than that at the rural station. The maximum concentrations of ozone were 198.9×10^{-9} and 151.2×10^{-9} at Beijing and Xinglong, while there were 171 hours and 255 hours in which ozone exceeded the China's norm, respectively. 90% of the exceeding occurrences happened before 16:00 in Beijing, while more than 82% happened at night in Xinglong. The peak concentration of ozone at Xinglong in the diurnal cycle was 3-4 hours lag of that at Beijing because of the influence of air mass from Beijing. Double ozone peaks phenomena can be found at Xinglong due to the mountain-valley breezes especially in the summertime. Stagnant meteorological conditions and mountain-valley breezes can cause ozone accumulation at downwind areas. The AOT40 values were $23.1 \times 10^{-6} \times \text{h}$, $26.5 \times 10^{-6} \times \text{h}$, and $14.1 \times 10^{-6} \times \text{h}$ in spring, summer and autumn respectively at Xinglong, which could cause more than 30% lose in wheat yields.

Key words: ozone; double peak; transport; regional air pollution; AOT40

臭氧是对流层内重要的反应性气体, 其浓度变化直接影响着对流层内其它气体和自由基的寿命^[1-4]. 随着北京城市化快速发展, 人为活动向大气中排放了大量的 NO_x 、CO 和 NMHC, 这些污染物在适宜的气象条件下就会产生高浓度的臭氧. 大气中臭氧的分布除了与前体物的排放有直接关系外, 还与风向、风速、辐射、大气层结稳定度等气象条件有密切的关系^[5-9]. 在合适的光化学反应条件下, 由前体物反应生成臭氧需要一定的过程, 城市地区的气团在向下风方向传输过程中, 经过“老化”, 导致下风方向的臭氧浓度水平往往高于市区^[10]. 2005 年夏季 Wang 等^[10] 在北京郊区曾观测到的臭氧浓度高达 286×10^{-9} , 是《中华人民共和国国家标准环境空气质量标准》所规定的二级标准值的 2 倍多. 北京周边地形、地表情况复杂, 受昼夜循环的山谷风气流影响, 主导风向呈现南、北风昼夜更替的现

象, 该环流形式对臭氧及其前体物的分布和传输产生很大影响^[11,12]. 本研究对比了北京城区及其下游地区臭氧的时空变化特征, 着重探讨北京城区排放的大气污染物通过输送对下游地区臭氧的影响.

1 材料与方法

2005 年 6 月 ~ 2006 年 9 月, 分别在中国科学院大气物理研究所铁塔观测站和兴隆大气成分监测站开展了同步观测实验. 中国科学院大气物理所观测站(39°57'N, 116°20'E, 海拔 50 m)位于北京市北三环与北四环之间, 八达岭高速以西 200 m; 兴隆大气成分监测站(40°23'N, 117°35'E, 海拔 960 m)位于

收稿日期: 2010-04-16; 修订日期: 2010-05-14

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB407303); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(IUMKY200806, IUMKY200906)

作者简介: 马志强(1981 ~), 男, 博士, 主要研究方向为大气环境和大气化学, E-mail: zqma@ium.cn

燕山主峰南麓,长城北侧的河北省兴隆县,处于局地的制高点,两站之间的直线距离约 150 km(图 1)。两站均采用美国 TE 公司出产的 49C 臭氧分析仪,原始数据记录间隔为 5 min,本研究对其进行小时均值处理。观测期间由于仪器故障造成部分数据缺失,对仪器的定期维护、标校及数据质量控制方法同文献[13,14]。

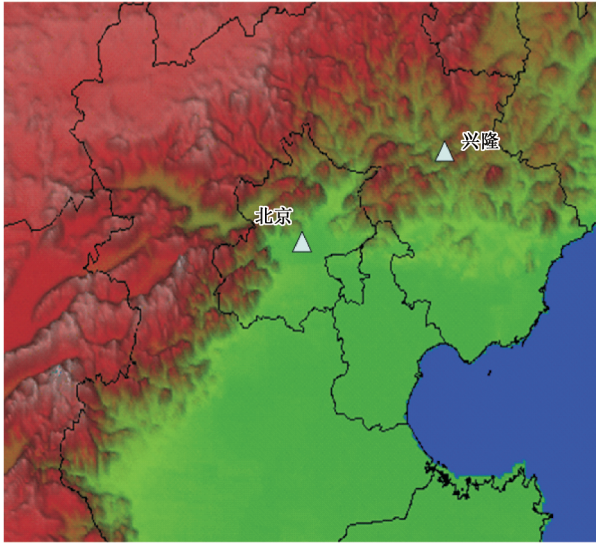


图 1 站点分布示意
Fig.1 Location of the two stations

2 结果与讨论

2.1 两地臭氧浓度变化特征对比

由图 2 可以发现,北京地区臭氧浓度的变化幅度明显高于兴隆同期。尤其在夏季,臭氧的最高浓度接近 200×10^{-9} ,而兴隆的最高浓度则在 151×10^{-9} 。尽管北京地区臭氧峰值浓度高于兴隆,但是北京地区夜间臭氧浓度基本处在 5×10^{-9} 以下,而兴隆的臭氧除冬季外,基本在 25×10^{-9} 以上。北京地区的臭氧夜间低值主要与 NO 的滴定作用有关,兴隆周围 NO 的排放源相对很少,对臭氧的滴定作用不明显,因此兴隆臭氧在夜间维持了相对较高的浓度。根据表 1 的统计结果,按照《中华人民共和国国家标准环境空气质量标准》(GB 3095-1996)规定的二级标准,兴隆和北京在观测期间超标的时数分别为 255 h 和 171 h;兴隆臭氧的平均浓度为 49.2×10^{-9} ,达到北京臭氧平均浓度的 2.5 倍。兴隆臭氧超标情况相对北京严重,但是北京在 09:00~16:00 这段时间观测到的超标情况占总数的 90% 以上,远高于兴隆的 19%。

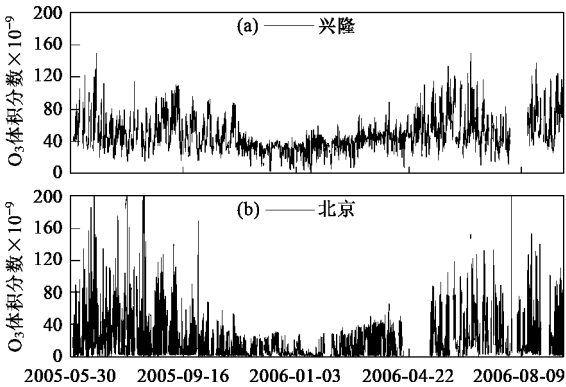


图 2 2005 年 6 月~2006 年 9 月两站臭氧浓度小时均值对比
Fig.2 Time series of 1-h averaged O₃ concentration observed at XL and BJ

表 1 观测期间臭氧浓度统计描述

Table 1 Descriptive statistics				
地点	平均浓度 × 10 ⁻⁹	最高浓度 × 10 ⁻⁹	超过国家二级 标准的时数/h	超标出现在 09:00~16:00 的时数/h
北京	19.9	198.9	171	155
兴隆	49.2	151.2	255	48

根据两站的臭氧分布频率结果显示(图 3),北京地区接近 50% 的时间臭氧浓度都在 10×10^{-9} 以下,其中在 1×10^{-9} 以下的约占 25%,而兴隆臭氧低于 10×10^{-9} 的只占 1%。两地臭氧分布频率的差距,主要还是北京地区强烈的 NO 滴定作用所致。除了夜间滴定作用导致的臭氧低值以外,北京地区冬季臭氧也维持在相对较低的浓度水平(图 4),其平均最高值出现在 14:00,浓度仅有 13.4×10^{-9} ,这部分的观测结果对整个观测期间的频率分布也起了重要影响;兴隆冬季臭氧平均最低值 28.3×10^{-9} ,

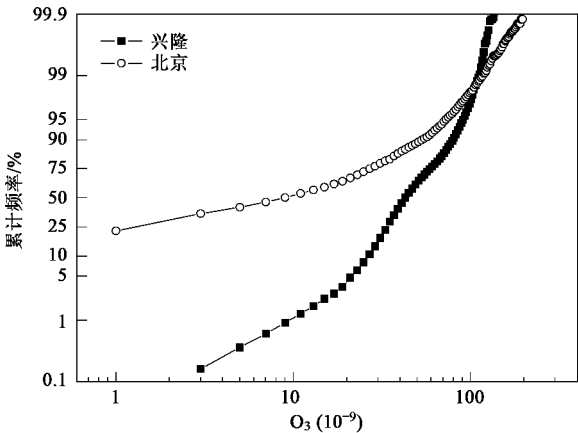
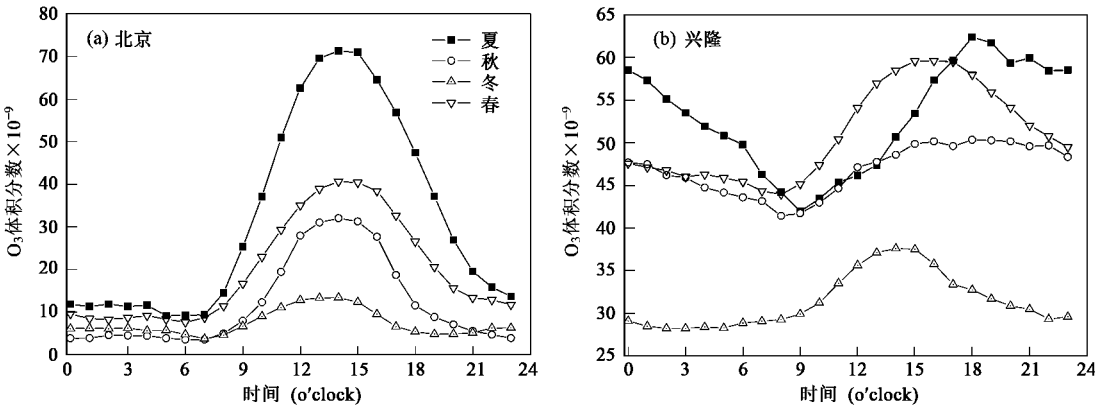


图 3 北京和兴隆臭氧分布频率对比
Fig.3 Frequency distribution for O₃ concentration at two sites

是北京同期最高值的 2 倍以上. 两地浓度的差异首先反映了臭氧源汇的不同, 因为兴隆周边 NO 的排放源明显低于北京; 其次兴隆海拔高度接近 1 km, 这个高度的温湿环境和大气边界层结构与北京相比

也存在较大差异, 这也是造成两地臭氧差异的一个因素. 但是两地冬季日变化幅度相同, 均为 10×10^{-9} 左右, 表明影响两地冬季臭氧的生成和消耗的强度接近.



夏季和秋季分别是 2005 年 6 ~ 8 月和 9 ~ 11 月, 冬季是 2005 年 12 月 ~ 2006 年 2 月, 春季是 2006 年 3 ~ 5 月

图 4 北京和兴隆臭氧不同季节臭氧日变化

Fig. 4 Average diurnal patterns of O₃ observed at XL and BJ

从图 4 可以看出, 北京四季臭氧变化形式相似, 表现为夜间臭氧维持在较低的浓度水平, 白天由于光化学生成等贡献造成臭氧不断积累, 4 个季节均在 14:00 达到最大值, 四季臭氧浓度由大到小依次是夏春秋冬, 这与其它城市地区观测到的结果基本一致^[15,16]. 兴隆臭氧的四季日变化曲线可以分为两部分, 春夏秋三季臭氧平均浓度介于 $40 \times 10^{-9} \sim 65 \times 10^{-9}$ 之间, 而冬季臭氧浓度明显低于其余季节, 并且冬季臭氧的日变化形式也与其余季节明显不同, 主要体现为夜间臭氧浓度基本维持一致, 没有明显的谷值出现, 白天臭氧峰值出现的时间早于其余季节, 冬季、春季和夏季臭氧达到最大值的时间分别是 14:00、16:00 和 18:00. 尽管兴隆秋季和冬季臭氧的浓度范围差异较大, 但是其日变化幅度接近, 反映了兴隆秋冬季节影响臭氧的源汇变化强度相对一致. 目前评价臭氧对农业的影响时, 通常使用 AOT40 (accumulated exposure over a threshold of 40×10^{-9}), 指的是臭氧小时均值浓度高于 40×10^{-9} 的时间段内, 臭氧浓度对于时间的积分. 春夏秋三季为农作物的主要生长季, 兴隆在这 3 个季节的 AOT40 分别为 $23.1 \times 10^{-6} \times \text{h}$ 、 $26.5 \times 10^{-6} \times \text{h}$ 、 $14.1 \times 10^{-6} \times \text{h}$, 根据 Wang 等^[17] 研究结果, 这将会造成小麦等主要农作物减产超过 30%, 说明北京对下游地区的农业所受的影响不容忽视.

夏季臭氧浓度在两地都明显高于其它季节, 这与

夏季臭氧的光化学生成较快有直接关系. 但是对比两地的夏季日变化曲线(图 5), 主要存在以下两方面差异: 第一, 北京和兴隆的日变化幅度分别为 62×10^{-9} 和 20×10^{-9} , 表明北京地区的光化学产生和消耗的规模远高于兴隆, 这主要是因为北京地区臭氧前体物的浓度远高于兴隆所造成^[18]; 第二, 北京地区臭氧 07:00 ~ 14:00, 臭氧持续增加, 这段时间与局地光化学生成过程正吻合, 但是兴隆地区从 09:00 时开始臭氧持续增加, 一直到 18:00 达到最大值, 增加过程持续 9 h, 出峰时间的严重滞后和积累时间的延长都表明, 兴隆臭氧除局地生成外还有其它重要来源.

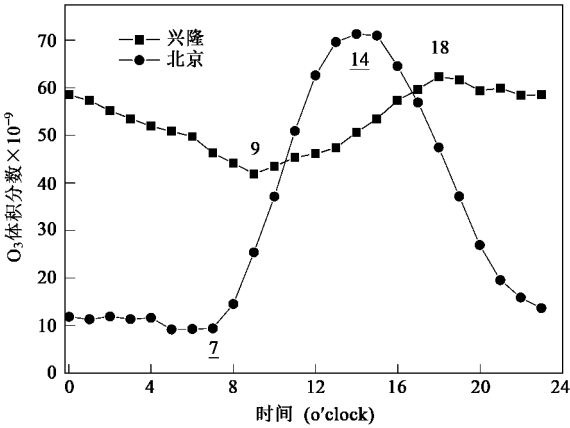


图 5 北京和兴隆夏季臭氧日变化对比

Fig. 5 Diurnal variations of ozone at Beijing and Xinglong in summer

2.2 输送对兴隆臭氧的影响

臭氧是一种二次污染物,在合适的温湿条件下,由 NO_x 和 VOC 经过一系列的光化学反应产生,虽然兴隆局地 NO_x 和 VOC 的源较少,但是与北京的距离较近,易受北京影响. 图 6 是兴隆 2006 年夏季风速和风向结果,其中 $<1 \text{ m/s}$ 的微风情况未予显示,可以发现兴隆主导风向为东北和西南,风速集中在 4 m/s 以下. 兴隆位于北京的东北方向,西南风可以将北京地区排放的 NO_x 和 VOC 等臭氧前体物输送到兴隆,并且在输送过程中,富含前体物的气团不断“老化”,使得臭氧浓度不断升高,兴隆夏季统计结果表明,西南风对应的臭氧浓度比东北风对应的浓度高约 20%,徐敬等^[12]对北京下游的观测也发现气团在传输过程中会导致其中的臭氧浓度增加数十 $\times 10^{-9}$. 兴隆臭氧峰值出现时间比北京晚 4 h,这与夏季气团传输速度基本吻合. 图 7 展示了 2006 年出现的臭氧超标浓度与对应的风向的关系,可以发现所有超标事件在 W-SW 这个扇区中所占的比例最高,尤其是超过 140×10^{-9} 的高污染事件 82.4% 都集中在这个风向的扇区中,表明兴隆臭氧污染事件与北京的输送存在紧密联系.

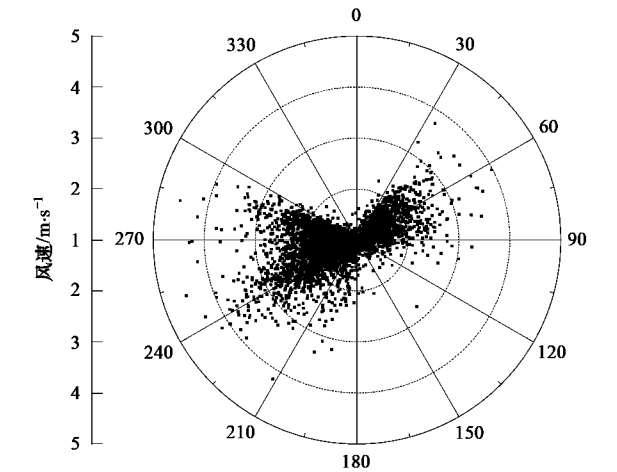


图 6 2006 年夏季兴隆风向和风速 5 min 观测结果
Fig.6 Five-minute wind speed and wind direction data recorded at XL station in summer 2006

2005 年 6 月 20 ~ 23 日,兴隆出现了一次臭氧持续积累过程. 通过这 4 d 的天气形势图(图 8)可以发现,北京及其周边大范围地区都处于稳定天气系统的控制之下,同时这 4 d 的北京地区的最高气温都在 35°C 以上,这些合适的气象条件有利于臭

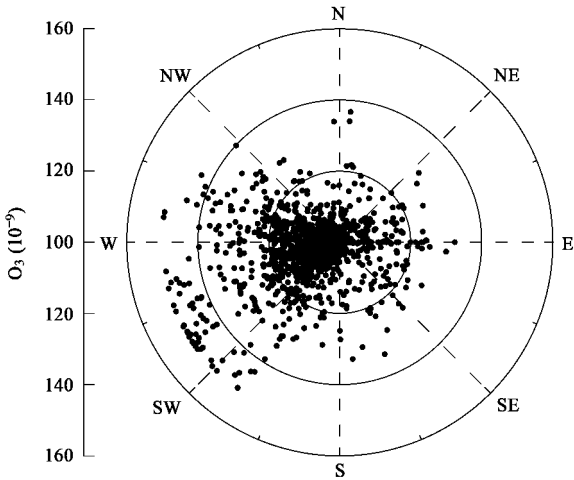


图 7 2006 年兴隆臭氧超标浓度与风向的关系
Fig.7 Wind direction and ozone exceed 100 ppbv recorded at XL station during 2006

氧的快速生成. 由图 9 可见,兴隆地区的风向明显具有日变化特征,西南与东北风交替,这与图 6 的结果也互相印证. 从 6 月 20 日 16:00 开始,兴隆臭氧开始增加,持续到 6 月 21 日 00:00,浓度由 29.2×10^{-9} 增加到 100.2×10^{-9} ,夜间局地光化学反应早已终止,并且臭氧的增加过程与偏南风起止时间完全一致,因此兴隆臭氧的增加与其南部地区高浓度臭氧的输送紧密相关. 出峰时间比夏季统计平均时间延后 6 h,根据气团传输速度估算,兴隆臭氧的增加不仅受到北京地区的影响,北京以南的区域在适当的传输条件下也可对兴隆臭氧积累产生巨大贡献. 利用美国 NOAA/ARL 开发的混合单粒子拉格朗日积分传输、扩散模式 HYSPLIT,获得了 6 月 21 ~ 24 日兴隆气团的后向轨迹(图 10),结果显示连续 3 d 气团都来自其南部地区,这些气团经过京津等大城市,携带着高浓度的臭氧及其前体物. 兴隆 6 月 20 ~ 23 日臭氧浓度的最低值逐步上升,分别为 28×10^{-9} 、 41×10^{-9} 、 52×10^{-9} 、 70×10^{-9} ,但是 4 d 的日较差相对稳定,都在 $70 \times 10^{-9} \sim 80 \times 10^{-9}$ 之间. 6 月 21 日与 22 日最高值出现在 18:00,但是在第 2 d 02:00 左右均出现了次峰,通过分析风向结果可以发现,西南风将高浓度的臭氧输送至兴隆及其东北方向,18:00 风向发生切变,东北风逐渐增强,将传输到兴隆东北方向的污染气团再次输送返回兴隆,造成臭氧的持续积累,因此连续 4 d 臭氧的最低值持续上升,并且在 6 月 23 日达到最高值 151.2×10^{-9} .

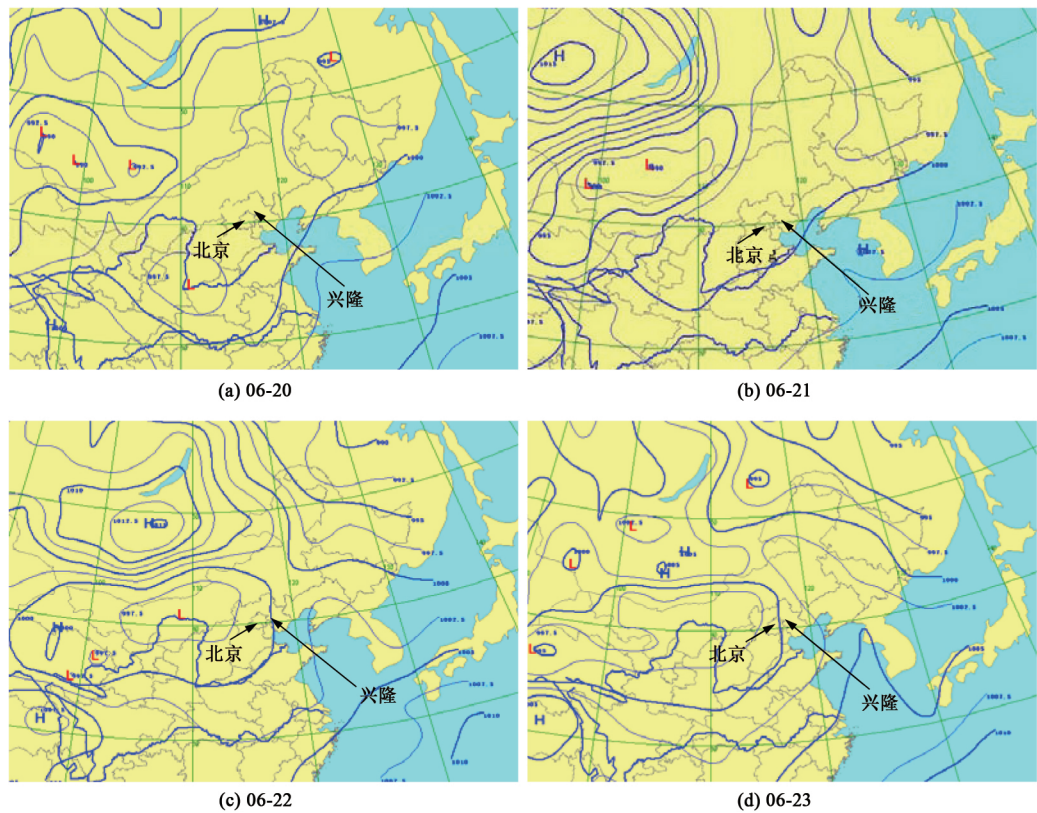


图 8 2005 年 6 月 20 ~ 23 日天气形势图

Fig. 8 Synoptic weather map from 20-Jun through 23-Jun 2005

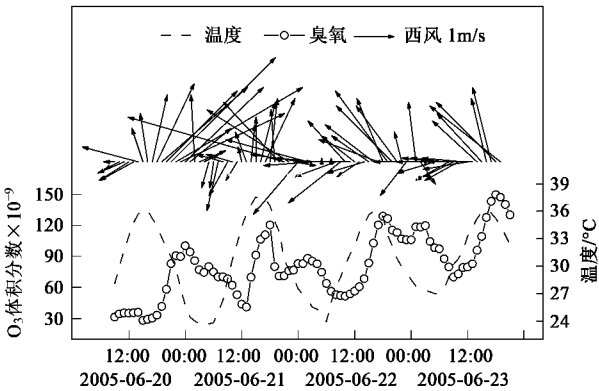


图 9 2005 年 6 月 20 ~ 23 日兴隆臭氧、风速、风向与北京温度观测结果

Fig. 9 Ozone, wind speed and direction measured at XL and temperature measured at BJ during 20 to 23 June 2005

3 结论

(1) 由于臭氧前体物排放量大,北京城区臭氧的日变化幅度比兴隆剧烈,尤其是夜间臭氧的滴定作用明显,导致北京城区臭氧 $< 10 \times 10^{-9}$ 的情况超过 50%,而同样情况在兴隆仅占 1%。兴隆臭氧平

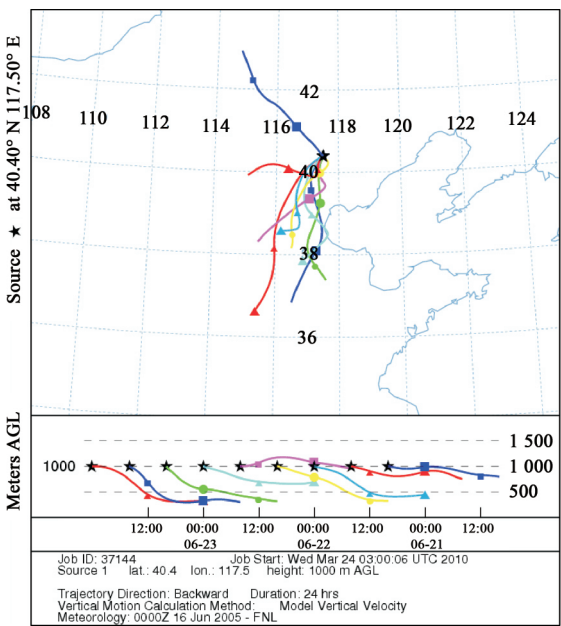


图 10 6 月 21 ~ 24 日兴隆气团的 24h 后向轨迹

Fig. 10 Back-trajectories for XL from 21 to 24 June

均浓度为 49.2×10^{-9} , 接近北京城区的 2.5 倍,两地臭氧超标事件出现时间存在明显差异,北京城区

90% 以上集中在 16:00 前,而兴隆夜间臭氧污染占 82%。

(2)北京四季臭氧的日变化形式接近,最高浓度均出现在 14:00;兴隆臭氧日变化形式在不同季节存在明显差异,尤其是臭氧最高值的出现时间,冬春夏三季的臭氧最高值分别出现在 14:00、16:00 和 18:00,秋季没有明显的峰值。北京城区排放的臭氧前体物在向下游地区传输的过程中,经过不断“老化”,导致兴隆臭氧出峰时间的延迟。

(3)通过对典型污染事件的分析,稳定天气条件下,污染物清除过程较弱,局地环流会将污染物再次输送回兴隆和北京,造成臭氧的双峰现象,并且使得污染物持续积累,出现区域性的臭氧污染。

参考文献:

- [1] McKeen S A, Hsie E Y, Liu S C. A regional model study of the ozone budget in the eastern United States [J]. Journal of Geophysical Research, 1991, **96**: 10809-10845.
- [2] Terje B. Impact of increased anthropogenic emission in Asia on tropospheric ozone and climate [J]. Tellus, 1996, **23**: 251-254.
- [3] Sillman S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**:1821-1845.
- [4] Kleinman L I. The dependence of tropospheric ozone production rate on ozone precursors [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**: 575-586.
- [5] Lin W L, Xu X B, Zhang X L, *et al.* Contributions of pollutants from North China Plain to surface ozone at the Shangdianzi GAW Station [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008, **8**: 5889-5898.
- [6] Xu X B, Lin W L, Wang T, *et al.* Long-term trend of surface ozone at a regional background station in eastern China 1991-2006: Enhanced variability [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008, **8**: 2595-2067.
- [7] Meng Z Y, Xu X B, Yan P, *et al.* Characteristics of trace gaseous pollutants at a regional background station in Northern China [J], Atmospheric Chemistry and Physics Discussion, 2008, **8**: 9405-9433.
- [8] 徐敏,蒋维楣,季崇萍,等. 北京地区气象环境数值模拟试验 [J]. 应用气象学报, 2002, **13**(增刊):61-68.
- [9] 游春华,蔡旭晖,宋宇,等. 京津地区夏季大气局地环流背景研究 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 2006, **42**(6): 779-783.
- [10] Wang T, Ding A J, Gao J, *et al.* Strong ozone production in urban plumes from Beijing, China [J]. Geophysical Research Letters, 2006, **33**:21806.
- [11] Baldasano J M, Valera E, Jimenez P. Air quality data from large cities [J]. Science of the Total Environment, 2003, **307**: 141-165.
- [12] 徐敬,张小玲,赵秀娟,等. 夏季局地环流对北京下风向地区 O_3 输送的影响 [J]. 中国环境科学, 2009, **29**(11): 1140-1146.
- [13] 刘洁,张小玲,徐晓峰,等. 北京地区 SO_2 、 NO_x 、 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 变化特征的城郊对比分析 [J]. 环境科学, 2008, **29**(4):1059-1065.
- [14] 马志强,王跃思,孙扬,等. 北京大气中常规污染物的垂直分布特征 [J]. 环境科学研究, 2007, **20**(5): 1-6.
- [15] Gramsch E, Cereceda-Balic F, Oyola P, *et al.* Examination of pollution trends in Santiago de Chile with cluster analysis of PM_{10} and Ozone data [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**: 5464-5475.
- [16] Andreas K, Wolfgang A, Gabriele K, *et al.* Ozone pollution and ozone biomonitoring in European cities. Part I: Ozone concentrations and cumulative exposure indices at urban and suburban sites [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**:7963-7974.
- [17] Wang H X, Kiang C S, Tang X Y, *et al.* Surface ozone: A likely threat to crops in Yangtze delta of China [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**: 3843-3850.
- [18] 白建辉,王庚辰,孟昭阳,等. 华北洁净地区微量气体变化特征的初步研究 [J]. 环境科学研究, 2006, **19**(6): 16-19.