

冷锋天气大气边界层内臭氧及 氮氧化物的观测研究^{*}

刘 毅 刘小红 李家伦 洪钟祥

(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)

摘 要 利用北京 325 m 气象塔作为高空平台, 于 1997 年 10 月观测到一次冷锋过程大气边界层内 O_3 及 NO_x 体积分数的变化, 研究了 O_3 及 NO_x 体积分数与气象要素之间的关系, 着重讨论了冷锋过境前后 O_3 及 NO_x 的体积分数变化及其与输送过程的关系。研究表明: 北京大气边界层中下层存在明显的 O_3 体积分数垂直梯度, O_3 的垂直输送与风速及温度梯度密切相关。冷锋过程有利于高层 O_3 向低层输送, 使 O_3 体积分数垂直梯度明显减小, 并使 NO_x 体积分数显著降低。

关键词: 臭氧; 氮氧化物; 大气边界层; 冷锋过程

1 引言

对流层臭氧主要来源于平流层注入和对流层光化学反应^[1], 其中由冷锋天气过程形成的对流层顶折叠所引起的大气交换过程是平流层向对流层输送臭氧的重要机制^[2]。对流层臭氧的光化学反应与人为排放的氮氧化物等臭氧前体物密切相关。对流层臭氧主要汇是化学反应消耗和干沉降。

尽管国内外一些重要城市和地区已有较长时间的地面 O_3 及 NO_x 等污染物的监测, 但有关城市大气边界层内 O_3 体积分数的同步梯度观测资料还很少, 而 O_3 垂直分布资料对了解城市臭氧生成与转化及其输送规律有重要意义。在冷锋天气过程前后, 大气边界层内风向、风速、温度及湿度等气象要素发生了显著的变化^[3], 同时大气的扩散能力也发生了明显的改变, 这为研究臭氧体积分数与气象条件的关系提供了有利条件; 另一方面冷锋过程中风速的增加, 城市大气边界层结构和局地排放的各种前体物对臭氧体积分数的影响减少, 可充分利用气象观测塔研究大气边界层中下层臭氧的垂直分布和输送规律。

本文介绍了我们执行中国科学院“九五”重大项目和中国科学院“百人计划”大气化学项目, 利用我国北京 325 m 气象塔所进行的冷锋天气过程中塔层 O_3 及 NO_x 的连续梯度观测及结果分析。

2 观测

2.1 观测时间与场地

针对 1997 年 10 月 22~27 日发生的一次冷锋天气过程, 利用北京 325 m 气象塔从 1997 年 10 月 22 日至 31 日开展了大气边界层 O₃ 及 NO_x 体积分数的连续观测。气象塔位于北京市正北的三环路与四环路之间, 距三环路约 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、温度及湿度的连续观测。本研究选择 280 m 观测平台放置一台 O₃ 观测仪和一台 NO_x 观测仪; 32 m 观测平台放置另一台 O₃ 观测仪。仪器放在防雨罩内。进气管为聚四氟乙烯材料, 管路上连接聚四氟乙烯过滤器, 滤膜为美国产 Teflon 膜。

2.2 观测仪器与方法

O₃ 及 NO_x 观测均采用美国 Thermo Electron 公司最新生产的 C 系列增加了存储功能的自动连续观测仪, 三台仪器均可自动存储 4 000 min 的观测数据, 两种仪器的基本参数见表 1。

表 1 观测仪器基本参数

被测物	O ₃	NO _x (NO+NO ₂)
型号	Model 49 C	Model 42 C
测量原理	紫外吸收	化学发光
检测下限	1.0×10^{-9}	0.05×10^{-9}
精度	1.0×10^{-9}	0.05×10^{-9}
零点飘移	小于 0.5% / 月	可忽略
工作量程	100×10^{-9}	100×10^{-9}
采样平均时间	1 min	1 min

观测前后对 O₃、NO_x 观测仪进行了对比观测和标定, 两台 O₃ 观测仪的同步观测结果相当一致, 测值之间的相关系数达到 0.99 以上, 平均误差低于 0.5×10^{-9} , 说明仪器测定数据是可靠的, 可用于塔层 O₃ 体积分数的梯度观测。NO_x 观测仪在北京环境监测中心进行标定。O₃ 观测仪采用中国科学院大气物理研究所 TECO-49PS 型紫外吸收臭氧标定仪进行校准。

3 观测结果及分析

3.1 冷锋天气过程的主要特征

1997 年 10 月中旬我国大部分地区平均气温较常年同期明显偏高, 其中华北平原大部偏高 4~5 ℃, 特别是 10 月 20 日, 整个华北平原日最高气温达 30 ℃ 以上, 出现了多年少见的持续高温天气。进入下旬, 入侵我国的冷空气势力明显加强。22~27 日的冷空气活动成为华北地区入秋以来最强的一次, 大风降温天气使我国东部地区的日平均气

温骤然下降了 $8\sim 12\text{ }^{\circ}\text{C}$, 22 日 17:30 左右冷锋经过北京市区, 北京 22~23 日降温幅度高达 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 同时风速明显增加。从高空环流形势演变过程来看, 这次天气过程是由位于西西伯利亚的不稳定小槽东移发展成东亚大槽, 引发较强冷空气入侵我国。由于冷空气不断在蒙古堆积, 形成一个庞大的东蒙冷涡, 其西部的偏北气流不断将冷空气输送到我国, 直到 26 日, 冷涡才东移出我国东北部地区。

图 1 中给出 10 月 22 日 11:30 至 23 日 02:30, 冷锋经过北京市气象塔 32 m 和 280 m 上 10 min 平均风速、风向、气温及相对湿度的时间变化。在风向演变图中可以明显看出, 从 22 日 17:30 开始, 32 m 风向迅速由东南转向北风, 同时 32 m 气温也加速下降。32 m 风速缓慢增加, 表明冷锋开始进入北京市。从冷空气入侵到冷空气主体到达

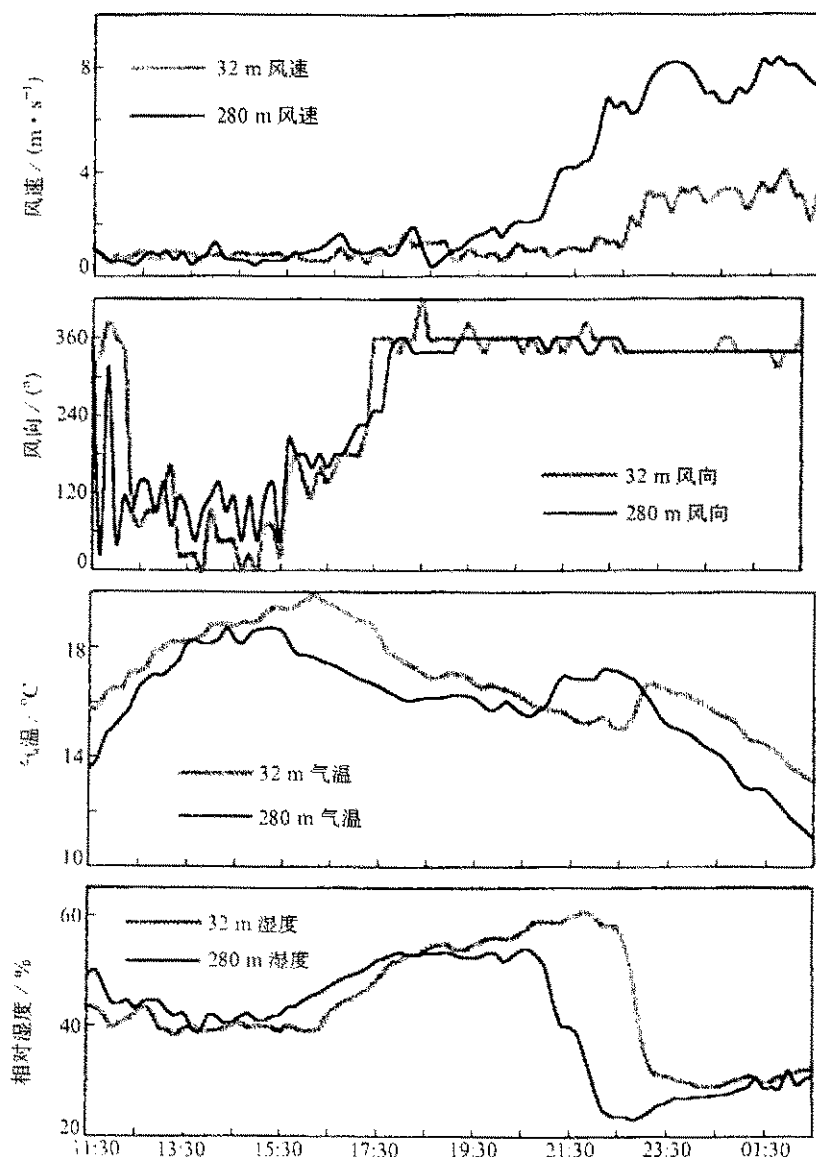


图 1 冷锋过境时北京大气边界层内风速、风向、温度和湿度的变化

之前, 32 m 相对湿度有所增加, 最大值达 60% 以上, 280 m 相对湿度保持不变。当 20:30 冷空气主体达到气象塔至 22:30 之间, 280 m 相对湿度很快下降到 25% 左右, 同时 280 m 风速以每小时 2 m/s 的速率递增, 而 280 m 气温却由于下沉绝热加热而上升。从图 1 中还可以看出, 同 280 m 相比, 32 m 风速、气温及相对湿度的变化大约滞后 1 h。气象条件的强烈变化为研究城市低层大气 O_3 体积分数的变化及其与气象条件的关系提供了有利条件。

3.2 冷锋过境臭氧及氮氧化物体积分数变化

3.2.1 臭氧

根据冷锋经过北京的时间, 选择 10 月 22 日 11:30~23 日 02:30 之间 O_3 和 NO_x 的观测资料, 进行 10 min 平均得出如图 2 所示的冷锋经过前后 O_3 体积分数变化。在 22 日 17:30 之前, O_3 体积分数呈现典型的日变化, 即 O_3 体积分数从上午开始增加, 到午后 13:00 时 32 m 和 280 m 体积分数达到最大值 85×10^{-9} , 之后体积分数逐渐减小^[4]。冷锋到达观测塔以后, 从 17:30 到 18:10 的 40 min 内 280 m 的 O_3 体积分数迅速由 22.9×10^{-9} 增加到 68.9×10^{-9} , 增加了两倍, 在这样短的时间内局地光化学反应不可能如此快地产生 O_3 。下面从风场的演变来分析, 从图 1 中风向变化可见: 从 15:30~17:30 位于市区北部的观测塔附近以南风为主, 市区所产生的 NO_x 等 O_3 前体物不断向市区北部的下游地区输送, 因此下游地区的高体积分数 O_3 主要由上游输送的 O_3 前体物经光化学反应不断生成并累积后形成的。当冷锋到达时, 风场迅速由南风转向北风, 这样在城市下风向地区所形成的高体积分数 O_3 回流到市区, 造成冷锋开始入侵时的 O_3 体积分数增加。到 19:40, O_3 体积分数达到 83×10^{-9} , 接近午后的 O_3 体积分数峰值。对比不同高度 O_3 体积分数变化还可以看出, 32 m 处 O_3 没有出现第二个体积分数峰值, 表明回流的 O_3 主要出现城市冠层之上, 这也间接证明了第二个 O_3 体积分数峰值主要来自水平输送过程。通过两次 O_3 体积分数峰值的时间间隔为 7 h 和平均风速 5.4 km/h 计算, 第二个 O_3 体积分数峰值大约来自观测点北部 19 km 处, 表明由北京市区排放的污染物大约经过 3.5h 的输送和光化学反应后使 O_3 体积分数达到峰值。北京市和兰州西固地区下风方向均观测到类似的高体积分数 O_3 ^[5]。21:30 之后, 随着冷空气主体的到达, 32 m 和 280 m 臭氧体积分数基本保持在 25×10^{-9} 左右。

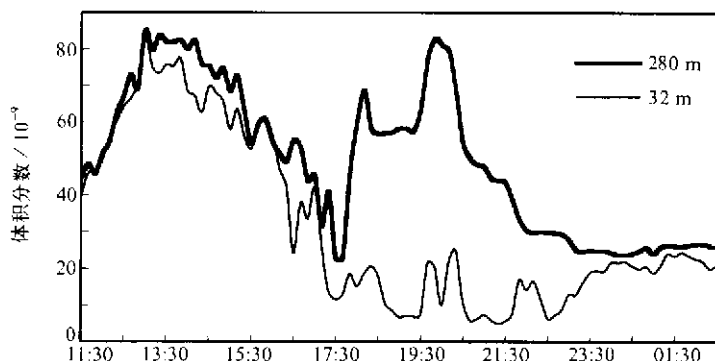


图 2 1997 年 10 月 22 日 11:30~23 日 2:30 塔层臭氧体积分数变化

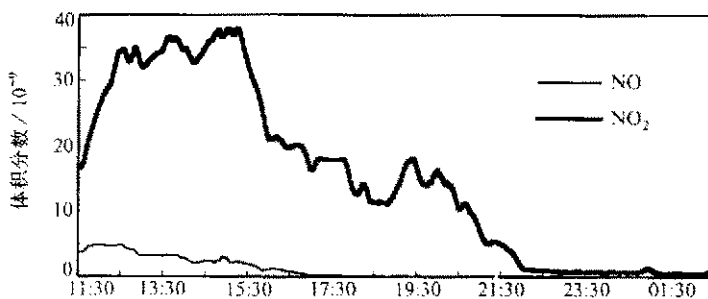
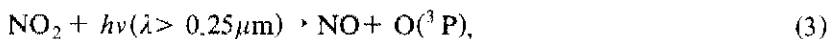


图3 1997年10月22日~23日280 m高度氮氧化物体积分数变化

3.2.2 氮氧化物

类似于臭氧观测资料的处理方法,可以得到如图3所示塔层280 m高度上10 min平均NO及NO₂体积分数值。在11:30~15:30期间,280 m高度上NO体积分数比较低,最大体积分数仅为 5×10^{-9} ,平均体积分数为 3.3×10^{-9} ;而同期NO₂最大体积分数达 38.0×10^{-9} ,平均体积分数达 32.6×10^{-9} ,NO₂/NO的比值平均为11.1。280 m高度上NO₂/NO的比值高于1997年10月13至15日在气象塔低层10 m处的观测值6.1。其主要原因是,城市中人为源排放的NO_x最初主要是以NO的形式进入低层大气中,NO在向上扩散过程中很快发生下列光化学反应,特别是在午后O₃体积分数高的条件下,大部分NO经反应(1)转化成NO₂,同时NO也可能被诸如HO₂等自由基氧化生成NO₂,较快的化学转化,使NO₂体积分数明显高于NO。



在17:30~20:30期间虽然冷锋已进入北京市区,但风速还较低,NO体积分数已很低,NO₂仍维持一定的体积分数,之后随着冷空气主体的到达,NO₂体积分数迅速减小到 2×10^{-9} 以下。

3.3 冷锋过程中臭氧及氮氧化物体积分数与气象要素的关系

根据冷锋前后风速、气温和相对湿度的变化可以确定本次天气过程结束的时间为26日00时,利用23日00:00至31日14:50期间的O₃资料和23日00:00至30日10:50期间的NO_x资料,对冷锋过程中和过程后的O₃和NO_x体积分数分别进行统计,结果如表2所示。大气边界层中下层O₃的垂直分布为上层高于下层,在冷锋过程中上下两层O₃平均体积分数的差值为 4.3×10^{-9} ,上下两层O₃体积分数最大值和最小值之差分别为 16.4×10^{-9} 和 29.3×10^{-9} ;而冷锋过程后上下两层O₃平均体积分数的差值增大到 13.7×10^{-9} ,较冷锋过程中明显增加,而且上下两层O₃体积分数最大值和最小值之差分别达到 73.5×10^{-9} 和 68.4×10^{-9} ,O₃体积分数的日变化的幅度也有所加强。与O₃体积分数变化类似,冷锋天气过程之后NO和NO₂的体积分数及其日变化均有不同

表 2 冷锋天气过程中和过程后 O₃ 和 NO_x 的体积分数

10⁻⁹

	过 程 中			过 程 后		
	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值
32 m 处的 O ₃ 体积分数	22.9	33.5	4.2	17.5	69.5	0.9
280 m 处的 O ₃ 体积分数	27.2	34.3	17.9	31.3	74.6	1.1
280 m 处的 NO ₂ 体积分数	0.8	4.0	0.2	1.1	10.0	0.1
280 m 处的 NO 体积分数	0.2	2.0	0.04	0.26	10.0	0.1

程度的增加。

为了进一步分析气象条件对 O₃ 和 NO_x 体积分数的影响, 结合风速、气温和相对湿度对 23 日 00:00 至 30 日 10:50 期间 O₃ 和 NO_x 体积分数资料进行相关分析, 所用资料均为 10 min 平均值, 样本数为 1 074, 计算结果列于表 3。首先可以看到: 32 m 的 O₃ 体积分数同气象要素均显著相关, 与风速、气温和气温差呈正相关, 与风速差和相对湿度呈负相关; 280 m 的 O₃ 体积分数同气象要素的相关性明显减弱, 与 32 m 的不同点在于 280 m 的 O₃ 体积分数同温度呈现一定程度的负相关。由本次观测资料得出, 大气边界层中下层内 O₃ 体积分数的垂直分布为上层高于下层, 因此 O₃ 应该从上向下输送, 而边界层内高风速和下层气温高于上层均有利于污染物的垂直输送, 表 3 中 32 m 的 O₃ 同该层风速以及两层的气温差之间的相关系数达到 0.74 和 0.79, 也说明下层 O₃ 主要来自于上层的垂直向下输送。32 m 的 O₃ 同该层气温的正相关表明高温和强辐射对低层 O₃ 的光化学形成有显著贡献。其次, 280 m 的 NO₂ 体积分数与风速呈现一定程度的负相关, 表明小风不利于扩散的条件有利于 NO₂ 在大气边界层内累积形成高体积分数; 在冷锋天气过程中 280 m 的 NO 体积分数很低, 与气象要素相关系数均比较小, 与风速之间的负相关可能也同小风不利于污染物扩散有关。

表 3 臭氧及氮氧化物体积分数与气象要素之间的相关性 (相关系数)

	O ₃ (32 m)	O ₃ (280 m)	NO (280 m)	NO ₂ (280 m)
风速 (32 m)	0.74	0.19	0.04	-0.24
风速 (280 m)	0.3	0.12	-0.2	-0.39
风速差 (280 m-32 m)	-0.23	-0.01	-0.27	-0.27
温度 (32 m)	0.34	-0.29	0.06	0.04
温度 (280 m)	0.07	-0.16	-0.05	0.09
温度差 (32 m-280 m)	0.79	0.12	0.24	-0.11
湿度 (32 m)	-0.64	-0.2	-0.08	0.16
湿度 (280 m)	-0.34	-0.07	0.04	0.16

由于采样地点位于北京市的北部, 向北接近北京郊区, 向南则主要是北京城区, 风向不同可以反映出不同来源气团的影响。下面根据 O₃ 与 NO_x 观测资料做不同风向的平均, 得到如图 4 和图 5 所示的计算结果。从图 4a 和图 4b 中可见, 32 m 和 280 m 两层 O₃ 体积分数和风速随风向的分布符合很好, 32 m 高体积分数 O₃ 主要出现在西风至北风的范围内, 280 m 高体积分数 O₃ 主要出现在西南风至西北风的范围内, 其他风向 O₃ 体积分数明显偏小。从图 5 中可见, 与 O₃ 体积分数的风向分布明显不同, NO 主要

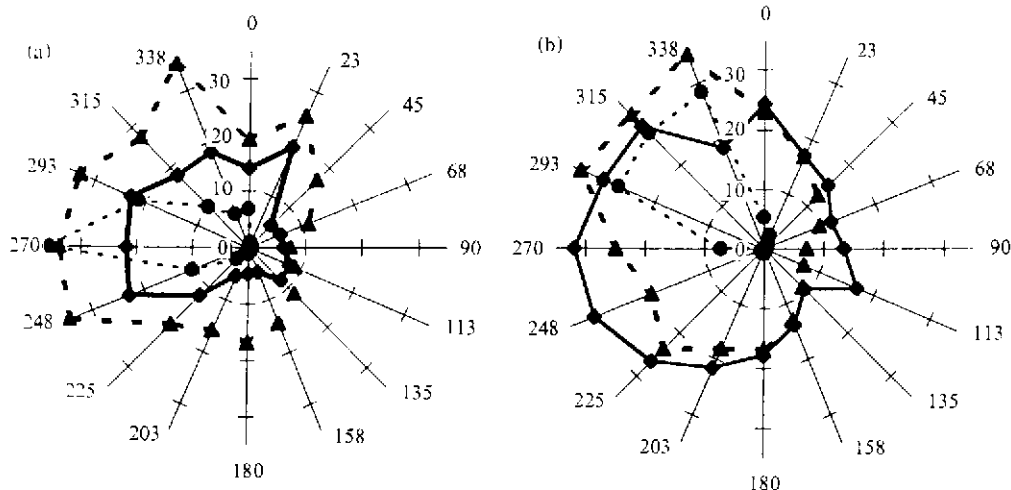


图4 O_3 的体积分数(实线, 单位: 10^{-9}), 归一化风速(粗虚线), 及其随风向的分布(细虚线为各风向出现的频率)

(a) 32 m 高度, 最大值为 2.43 m/s; (b) 280 m 高度, 最大值为 2.43 m/s

分布在东南风方向, NO_2 分布在南风至东南风的范围内, 这反映了城区排放的污染物对观测地点的影响; 与 NO 的风向分布相比, NO_2 的风向分布更接近 O_3 的风向分布。结合 280 m 高度上风速随风向的分布, 还可以看出在风速较高的方向上 NO_x 的体积分数较低, 说明扩散过程对污染物体积分数的影响。

4 结论

(1) 北京大气边界层中下层 O_3 体积分数的变化与气象要素密切相关。冷锋过程中下层 O_3 体积分数与风速及上下气温差的相关系数达 0.7 以上, 说明下层的 O_3 主要来自于上层的垂直向下输送。

(2) 北京大气边界层中下层 O_3 体积分数的垂直分布为上层高于下层, 在冷锋过程中上层 (280 m) 与下层 (32 m) O_3 平均体积分数差为 4.3×10^{-9} , 冷锋过程后上下两层 O_3 平均体积分数差增加到 13.7×10^{-9} , 而且两个高度上 O_3 体积分数的最大值和最小值也有所增加。

(3) 北京大气边界层中下层 O_3 及 NO_x 体积分数与风向和风速密切相关, 在冷锋过程中及以后几天内, 观测值偏西和偏北方向的高风速对应高体积分数的 O_3 , 而小风和偏南风则对应着高体积分数的 NO_x 。

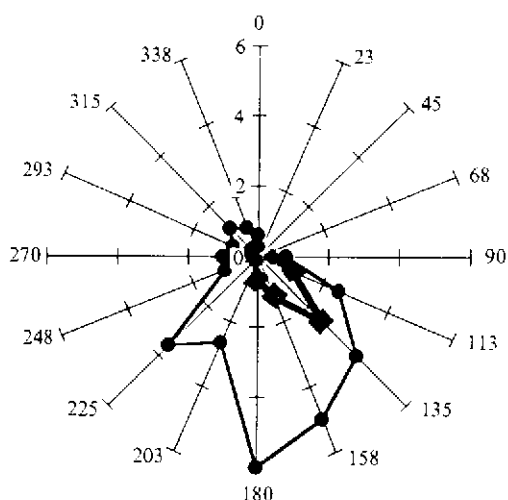


图5 280 m 高度 NO (圆实线, 单位: 10^{-9}) 及 NO_2 (方实线, 单位: 10^{-9}) 体积分数随风向的分布

致谢: 作者感谢中国科学院大气物理研究所大气边界层探测部赵冀浚、冯克宏、高海欣、贾京京、李云云、奚淑珍等多位同志以及大气物理部的王庚辰研究员对塔层观测工作的人力支持和积极配合。

参 考 文 献

- 1 Kurz, M. and Speth P., Variability of near-ground ozone concentrations during cold front passages — a possible effect of tropopause folding events, *J. Atmos. Chem.*, 1997, **28**, 77~95.
- 2 王明星, 大气化学, 北京: 气象出版社, 1991, 311~312.
- 3 刘小红、洪钟祥, 北京地区一次强风过程边界层结构的研究, 大气科学, 1996, **20**(2), 223~228.
- 4 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关系, 环境科学, 1986, **7**(3), 31~34.
- 5 Tang Xiaoyan, Photochemical smog pollution in Lanzhou City, Proceedings of China-Korea Workshop on Atmospheric Environment'95, 1995, 96~105.

Measurements of O_3 and NO_x in Urban Atmospheric Boundary Layer of Beijing during a Passage of Cold Front

Liu Yi, Liu Xiaohong, Li Jialun and Hong Zhongxiang

(State key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry,
Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Abstract Based on the Beijing 325 m meteorological tower, O_3 and NO_x concentrations in urban atmospheric boundary layer were measured from October 22, 1997 to October 31, 1997 during a cold front passage. The relations between O_3 , NO_x and meteorological parameters were studied, and the variations of O_3 and NO_x during the passage of cold front were discussed. Our results indicate that there is a downward O_3 flux in urban atmospheric boundary layer of Beijing, the vertical transportation of O_3 has a close relation with wind speed and the vertical temperature gradient. During the passage of cold front, the vertical gradient of O_3 and NO_x concentrations decreased remarkably.

Key words: ozone; nitrogen oxides; cold front; atmospheric boundary layer