

北京地区严重大气污染的气象和化学因子*

刘小红 洪钟祥 李家伦
李冰 张玉林 石立庆

(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 气象塔进行了大气污染物臭氧、氮氧化物、一氧化碳和气象要素的同步观测, 对影响大气污染的气象和化学因子进行了分析, 探讨大气污染物变化的规律, 为城市空气污染预报提供理论基础。

关键词 臭氧 氮氧化物 光化学 空气污染

1 引言

自本世纪 40 年代洛杉矶光化学烟雾被发现以来, 城市空气污染问题得到人们的普遍关注。研究^[1,2]表明: 城市光化学烟雾的产生是由于汽车尾气、石油化工等排放的氮氧化物 (NO_x , 包括 NO 和 NO_2)、一氧化碳 (CO)、非甲烷烃 (NMHC) 在大气中进行十分复杂的光化学反应, 其主要特征是产生高体积分数的氧化剂, 包括臭氧 (O_3) 和过氧基团 (HO_x 和 RO_x)。光化学烟雾的危害包括对人的眼睛和支气管的损害以及对植物体的破坏等。光化学烟雾最容易出现在夏季, 因为此时太阳辐射最强, 气象条件同样也十分重要, 例如: 逆温层的出现是 NO_x 、 CO 、NMHC 等在近地面积累的先决条件, 温度逆温阻碍了对流混合造成的垂直交换, 使得地面附近污染物体积分数增加。

80 年代以来, 随着我国城市消耗能源结构的转变、城市规模的不断扩大及汽车保有量的迅速增加, 机动车辆和石油化工排气型污染 (NO_x) 已逐渐成为城市大气的重要污染源。近年来, 北京市机动车保有量以年平均 13% 的速率递增, 1998 年底已超过 134 万辆, 并且由于我国目前生产的汽车排放性能不佳、车辆维护状况很差, 使得在用车 NO_x 、 CO 、NMHC 排放因子 (行驶每公里污染物排放量) 很高^[3]。这些因素造成北京市空气质量的不断恶化, 国家环保总局空气污染周报显示, 几种主要大气污染物体积分数经常超过国家三级标准, 臭氧体积分数超标率也在逐年上升。

在中国科学院“百人计划” (大气化学方向) 和中国科学院“九五”重大项目等的资助下, 我们对北京市不同地区和季节大气污染物 O_3 、 NO_x 、 CO 进行了观测实验。本文通过分析 325 m 气象塔上获得的大气污染物、气象要素的资料, 探讨影响北京市严重

1999-05-10 收到

* 中国科学院“百人计划” (大气化学方向)、中国科学院“九五”重大A项目KZ951-A1-403和中国科学院院长择优基金资助

大气污染的气象和化学因子, 为我国城市大气污染预报提供理论基础。

2 观测实验

从 1997 年开始在北京市近郊的中国科学院大气物理所北京 325 m 气象塔上进行了大气污染物 O_3 、 NO_x 、CO 的观测。北京 325 m 气象塔位于北京市正北的三环路 with 四环路之间, 距三环路约 1 km, 气象塔的东面 200 m 处为南北走向的京昌高速公路, 北面 50 m 处为东西走向的北土城西路。

O_3 、 NO_x 及 CO 观测均采用美国热电子公司最新生产的 C 系列增加了存储功能的自动连续观测仪, 均可自动存储 4000 min 的观测数据, 三种仪器的基本参数见表 1。观测前 NO_x 、 O_3 、CO 在北京市环境监测中心进行了标定。

表 1 观测仪器基本参数

被测物	O_3	$NO_x(NO+NO_2)$	CO
型号	Model 49C	Model 42C	Model 48C
测量原理	紫外吸收	化学发光	红外吸收
最低检测限	1.0×10^{-9}	0.05×10^{-9}	0.04×10^{-6}
精度	1.0×10^{-9}	0.05×10^{-9}	0.1×10^{-6}
零点飘移	$< 1.0 \times 10^{-9} / 24 \text{ h}$	可忽略	$< 0.1 \times 10^{-6} / 24 \text{ h}$
工作量程	200×10^{-9}	400×10^{-9}	20×10^{-6}
采样平均时间	1 min	1 min	1 min

3 大气污染的气象和化学因子

3.1 NO_x 与 CO 污染

北京大气中的 NO_x 和 CO 污染主要来自汽车尾气的排放, 它们在大气中的体积分数首先决定于排放源的贡献。北京市区及近郊汽车尾气排放主要有工作日与周末的差别、早晨和傍晚上下班高峰期与其它时间的差别。图 1 给出了 325 m 气象塔上观测得到的 10 月 27~29 日 47 m 高度 NO 、 NO_2 、 NO_x 、CO 体积分数、47 m 和 280 m 高度 O_3 体积分数的时间变化。观测资料表明: NO_x 、CO 在傍晚 18:00~19:00 和早晨 7:00~8:00 往往出现体积分数高值中心, NO_x 最大体积分数可达 $300 \times 10^{-9} \sim 400 \times 10^{-9}$, CO 可达 10×10^{-6} 以上, 这显然与上下班高峰有关。此外, 在午夜前 22:00~23:00 还经常出现这些污染物的体积分数高值中心, 这是由于此时京昌高速公路上高吨位柴油车的排放造成的, 这些柴油车的污染物排放因子较燃油汽车高数倍^[3], 而这些车白天是禁止进入北京市的。

这些污染物进入大气后, 参加化学和光化学反应, 并同时受到气象条件的影响。晴天、无锋面过程时 (见图 1), 在白天 11:00~16:00, 由于较强的湍流混合、较高的边界层高度, 使得 NO_x 、CO 体积分数相对于夜间往往出现低值区, 尽管此时存在较高的汽车排放。 NO 体积分数低值中心更为明显, 除了上述气象因子的影响外, NO 可通过化学反应

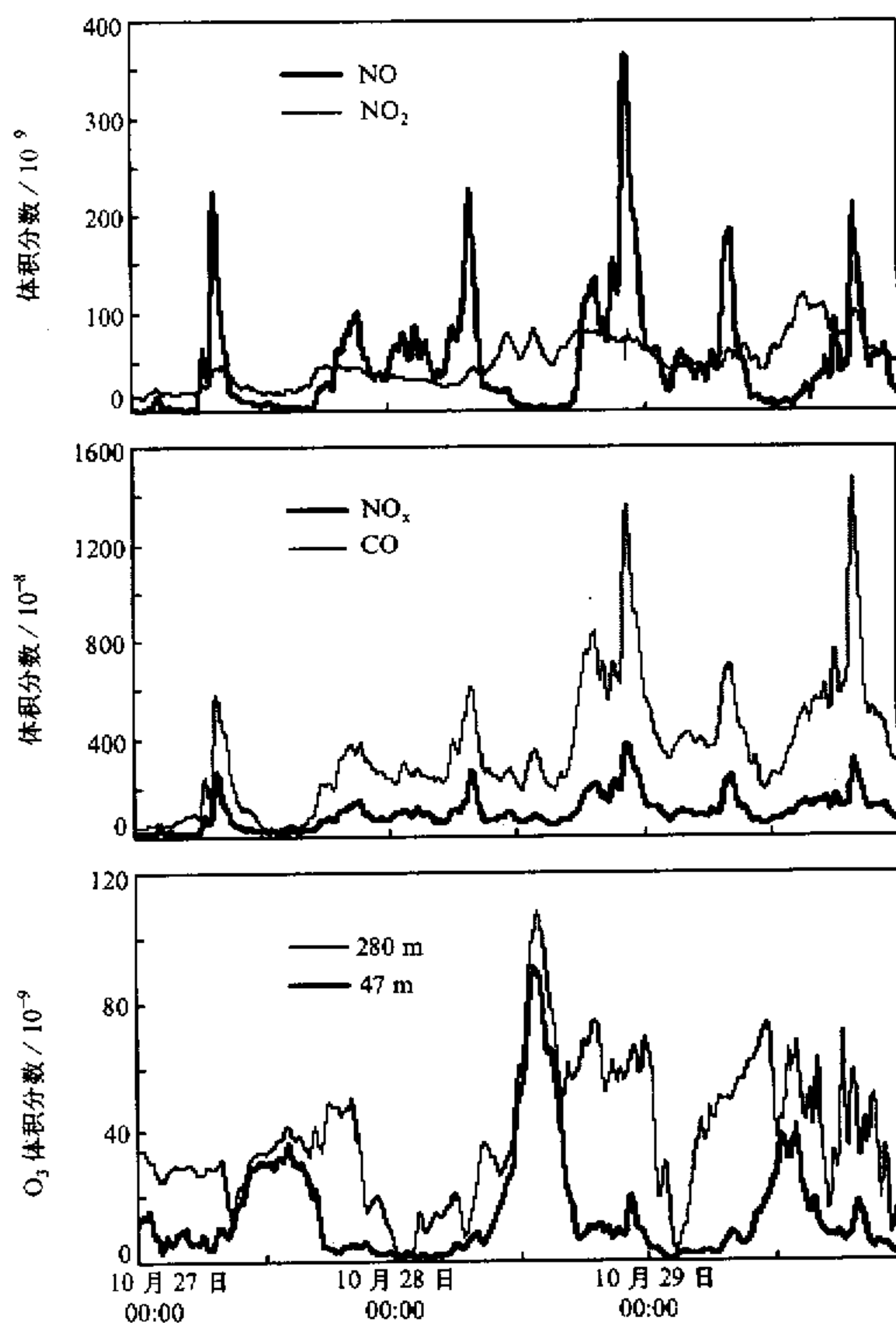


图1 10月27~29日北京325 m气象塔47 m高度NO、NO₂、NO_x、CO体积分数、47 m和280 m高度O₃体积分数(均为30 min平均)的时间演变
27、28日为晴天, 29日为阴天、有雾



向NO₂转化, 反应(1)中过氧基团RO₂来自CO、甲烷(CH₄)和NMHC等在大气中的氧化, 较快的反应(1)造成NO向NO₂的转化率很高, 使得白天NO₂体积分数明显高于NO。观测资料的分析表明: 此时[NO₂]/[NO]一般在4.0~10.0范围内。傍晚18:00至第2天08:00左右, 气象场资料的分析表明: 320 m以下往往出现多层逆温^[4], 夜间汽车排放的NO覆盖在地表附近, 使得47 m出现较高NO体积分数(平均体积分数为几十个10⁻⁹), 并维持到第2天10:00左右。高体积分数的NO通过化学反应



消耗 O_3 生成 NO_2 , 虽然 NO_2 的干沉降及夜间反应

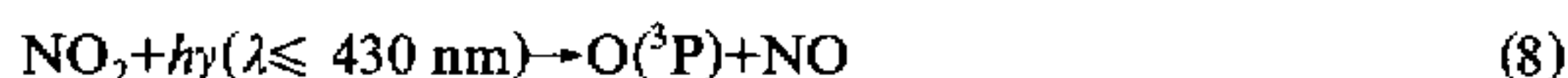


可消耗 NO_2 , 但这些反应速率相对很低^[5], 对 NO_2 的影响并不大。因此, NO_2 体积分数日变化不很明显, 白天和夜间值都在同一个量级范围内, 约为几十个 10^{-9} 。

需要指出的是: 我国城市大气中 CO 污染更为严重。观测发现: NO_x 与 CO 的体积分数变化存在较好的相关性 (图 1), $[\text{NO}_x]/[\text{CO}]$ 平均为 0.03, 而美国城市大气该值约为 0.1^[6], 说明我国汽车燃油中 CO 的不完全燃烧十分严重。上述讨论是对于稳定天气而言。对于存在大风、锋面过程时, 这些污染物体积分数由于大风扩散而明显减少。我们曾经观测到数次冷锋过境时污染物体积分数的变化, 如 1998 年 10 月 30 日傍晚 20:00~21:00, 有一冷空气开始入侵北京, 造成 NO_x 、 CO 体积分数的急剧下降, 虽然到 31 日早晨上班高峰期有所增加, 但比 30 日早晨减少了 83% (6:00~10:00 平均), 而 NO 、 NO_2 分别减少 90% 和 71%。

3.2 O_3 污染

污染大气中, O_3 作为一种次生的污染物, 它的体积分数受到其前体物 NO_x 、 CO 、 NMHC 等的影响。 O_3 的光化学生成主要是通过 NO_x 的催化反应



及反应 (1)、(2)。从 (8) 可见: 太阳辐射对于 O_3 的生成是十分重要的。我们的观测资料表明: 夏季 O_3 体积分数一般高于冬季, 晴天高于阴天。由图 1 可见: 稳定天气过程时, 晴天 47 m 高度 O_3 体积分数存在典型的日变化, 午后 14:00 左右有一极大值, 白天 NO_x 、 CO 、 NMHC 通过光化学反应生成 O_3 , 表明城市污染大气中, 局地光化学生成是边界层 O_3 的主要来源。到了夜间, O_3 又被 47 m 高体积分数的 NO 通过反应 (2) 消耗掉, 故 47 m 高度 O_3 体积分数此时存在低值区。

图 1 中 27 日是晴天, 由于存在较强的风扩散, NO_x 、 CO 体积分数较 28 日和 29 日低得多, 白天 O_3 的生成不很明显, 47 m 高度 O_3 极大值仅在 30×10^{-9} 左右。28 日是晴天小风天气, NO_x 、 CO 体积分数较高, 白天 O_3 生成十分显著, 47 m 高度 O_3 极大值可达 90×10^{-9} , 并形成严重的光化学烟雾。29 日白天是多雾、小风天气, 雾的形成与 28 日光化学烟雾中气粒转化产生的小粒子有关。这些小粒子在夜间由于水汽凝结而进一步长大, 并维持到 29 日白天, 对到达地表的太阳辐射有很强的散射作用, 造成白天能见度小于 1000 m。因此, 尽管 29 日也存在很高的 O_3 前体物体积分数, 由于较

弱的到达地表的太阳辐射, 白天 O_3 的生成仍不明显, 47 m 高度 O_3 极大值只在 40×10^{-9} 左右。阴雨天我们往往发现白天 47 m 高度 O_3 极大值在 50×10^{-9} 以内, 有时甚至没有出现。

晴空天气, 白天 47 m 和 280 m 都处于对流边界层内, 较强的湍流混合使得上、下两层 O_3 体积分数的变化趋势十分接近, 但 280 m 高度 O_3 体积分数仍大于 47 m 高度值。从傍晚 18:00 至第 2 天 08:00 左右, 320 m 以下处于夜间逆温状态, 地表排放的 NO 较难输送到 280 m, 故该层 NO 体积分数较 47 m 低得多, NO 通过滴定反应消耗 O_3 远不如 47 m 那么显著, 在这种情况下, 水平平流等气象因子对 280 m 高度 O_3 体积分数的变化起更为重要的作用。

锋面过程中, 边界层 O_3 体积分数还受到高层 O_3 垂直向下输送的影响。如 1997 年 10 月 22 日冷锋过境, 280 m 高度 O_3 体积分数从 17:30 开始, 在 40 min 内由 23×10^{-9} 增至 70×10^{-9} , 并最后达到 20:00 的 83×10^{-9} , 然后开始缓慢下降。47 m 高度 O_3 体积分数从 22:30 开始由低于 10×10^{-9} 逐渐增加, 至 23 日 0:00, 上下两层 O_3 体积分数基本在 25×10^{-9} 左右, 并保持到 23 日白天。这种短时间内 O_3 体积分数的快速增加似不可能来自局地光化学生成, 而更可能是锋面过程中对流层顶折叠造成的平流层 O_3 向低层的输送^[7,8]。

4 结论

利用北京 325 m 气象塔上获得的大气污染物 O_3 、 NO_x 、CO 和气象要素的观测资料, 对影响北京市大气污染的气象和化学因子进行了分析, 探讨这些大气污染物的变化规律。研究表明:

(1) 城市污染大气中, NO_x 、CO 体积分数首先受到其排放源, 即主要是汽车尾气的影响。大气边界层结构的日变化造成白天 NO_x 、CO 体积分数往往低于夜间。此外, 由于较快的 NO 向 NO_2 化学转化, 白天 NO 体积分数低值中心更为明显, 而 NO_2 体积分数的日变化则不大。我国城市大气 CO 污染更为严重, 应引起足够重视。

(2) 白天边界层内 O_3 主要来自局地光化学生成, O_3 体积分数决定于其前体物 NO_x 、CO、NMHC 和太阳辐射。夜间低层 (47 m) O_3 由于化学反应消耗而降低, 高层 (280 m) O_3 则主要受水平平流等气象因子的影响。

(3) 强天气过程, 如: 冷锋过境, 可造成 NO_x 、CO 体积分数的急剧降低, 而 O_3 也受到平流层高体积分数 O_3 向低层输送的影响。

致谢 感谢中国科学院大气物理研究所大气探测部赵翼浚、冯克宏、李爱国、高海欣、贾京京等多位同志对塔层观测工作的大力支持和积极配合

参 考 文 献

- 1 Haagen-Smit, A. J., 1952, Chemistry and physiology of Los Angeles smog, *Indust. Eng. Chem.*, **44**, 1342~1346.
- 2 Finlayson, B. J. and J. N. Pitts, Jr., 1976, Photochemistry of the polluted troposphere, *Science*, **192**, 111~119.

- 3 傅立新、贺克斌、何东全等, 1997, 应用 MOBILE5 计算机动车排放因子研究, 环境科学学报, 17, 24~29.
- 4 殷达中、洪钟祥, 1999, 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, 4(3), 303~307.
- 5 Rohrer, F., Bruening, D., Grobler, E. S. et al., 1998, Mixing ratios and photostationary state of NO and NO₂ observed during the POPCORN field campaign at a rural site in Germany, *J. Atmos. Chem.*, 31, 119~137.
- 6 U.S. Environmental Protection Agency, 1995, National air pollution and emission trends 1900-1994, Ref. EPA-454/R-95-011, EPA, Research Triangle Park, NC.
- 7 Kurz, M. and Speth, P., 1997, Variability of near-ground ozone concentrations during cold front passages—a possible effect of tropopause folding events, *J. Atmos. Chem.*, 28, 77~95.
- 8 Danielsen, E. F., 1968, Stratospheric-tropospheric exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity, *J. Atmos. Sci.*, 25, 502~518.

Meteorological and Chemical Parameters Determining the Photochemical Air Pollution in Beijing

Liu Xiaohong, Hong Zhongxiang, Li Jialun, Li Bing, Zhang Yuling and Shi Liqing

(State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry,

Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Abstract Utilizing the measurement data of O₃, NO_x, CO obtained in the Beijing 325 m Meteorological Tower, we analyze the meteorological and chemical parameters determining photochemical air pollution in Beijing, and attempt to explore the changing laws of atmospheric pollutants in the boundary layer, which are essential to the forecasts of atmospheric pollution in the city scale.

Key words ozone nitrogen oxides photochemistry atmospheric pollution