2004年6月

Journal of Nanjing Institute of Meteorology

文章编号: 1000-2022(2004) 03-0413-07

## 北京夏季 O<sup>3</sup> 日变化及通量研究

安俊琳<sup>1,2</sup>, 李 昕<sup>2</sup>, 王跃思<sup>2</sup>,

石立庆<sup>2</sup>, 胡 非<sup>2</sup>, 徐永福<sup>2</sup>

(1. 南京气象学院 应用气象学系, 江苏 南京 210044; 2. 中国科学院 大气物理研究所, 北京 100083)

摘 要: 2002 年夏季,以北京 325 m 气象塔为观测平台,进行了大气污染物臭氧(O3) 及其前体物氮氧化物(NOx)和气象要素加强期的同步观测,并对观测资料做了详尽 分析。结果表明:边界层内存在明显的臭氧浓度垂直差异;低层(120 m)O3 浓度呈明 显的日变化,且昼夜振幅较大;夜间高层(280 m)O3 的化学消耗较弱,可维持较高的 浓度;稳定度(*Ri*)在低层以中性态居多,振幅较小,而在高层以不稳定态居多,振幅较 大。两层O3 湍流输送通量都呈单峰变化。白天,在O3 前体物和局地光化学反应共同 作用下,120 m 左右处的O3 污染最大。 关键词:通量:臭氧:稳定度;大气边界层

中图分类号: X511 文献标识码: A

近地面臭氧的形成和变化是环境科学尤其是大气环境研究的一个重要前沿课题。研究<sup>[1-3]</sup> 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(NOx,包括NO和 NO<sup>2</sup>)、非甲烷烃(NMHC)和一氧化碳(CO)在大气中进行十分复杂的光化学反应,其主要特征 是产生高浓度的氧化剂,包括臭氧(O<sup>3</sup>)和过氧基团(HOx和ROx)。夏季是光化学烟雾最容易 发生的季节,因为此时太阳辐射最强,气象条件也非常重要。

近年来北京由于机动车数量激增,加之排放性能的原因,使得排放的污染物含量很高,机动车所排放的大量<sub>NOx、NMHC</sub>和CO等已成为非采暖期大气中主要气态污染物<sup>[4]</sup>,是造成 夏秋季节出现严重光化学污染的主要根源<sup>[5]</sup>。另外,由此生成的细粒子是北京首要污染物总为 可吸入颗粒物的一个重要原因<sup>[6]</sup>。

近地层污染物质湍流输送通量对城市大气环境研究具有重要意义。因此利用北京 325 m 气象塔作为高空平台,于 2002 年 7 月 20 日—8 月 5 日进行了大气污染物 O<sub>3</sub> 及其前体物 NOx 气象要素的同步观测,并结合平均气象要素垂直分布特征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因子的关系。另外,基于大气边界层理论,估算了污染物的湍流输送通 量。

收稿日期: 2003-05-02; 改回日期: 2003-09-01

基金项目:中科院知识创新工程重大项目(KZCX1-SW-01-01B);国家自然科学基金资助项目(40205003)

作者简介:安俊琳(1978-),男,新疆额敏人,硕士,研究方向:大气边界层物理和大气环境的理论与观测分析研究.

## 1 观测试验

中国科学院大气物理研究所北京 325 m 气象塔(东经 116 22,北纬 39 58)位于北京市正 北的三环路与四环路之间,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 层观测平台,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<sub>3</sub> 观测仪;在 80 m 和 47 m 平 台各放置一台 O<sub>3</sub> 和 NOx 观测仪;在 8 m 平台放置一台 O<sub>3</sub> 观测仪。O<sub>3</sub> 及 NOx 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,仪器具有连续观测并自动存储 4 000m in 的观测数据,采样平均时间为 1 min。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资料的可靠性,在实验前将仪器在北京分析仪器系统公司 进行平行实验和标定,测定结果一致,相关系数在 0.95 以上。由于仪器故障,部分资料残缺,在 作时间序列分析时采用内插法补缺后重构。

### 2 湍流通量的梯度观测原理

在大气边界层最下层的表面边界层中,大气与地球表面(包括陆地和海洋)的相互作用主要是它们的动量、热量与物质(例如臭氧)的交换,亦称通量。计算通量常用的方法有梯度(廓线)法,直接法和耗散法。本文采用梯度观测方法,根据 Monion-Obukhov 相似理论,考虑有层结变化的近地层物理量的对数律分布,以及类似阻力定律的定义<sup>[78]</sup>,湍流输送通量 Q 可以根据下列方法计算:

$$Q = \rho w' c' = - \rho u * C * = C_0 \rho \Delta c \Delta u_o$$
(1)

式中,  $\Delta c$  是两层观测高度上的污染物浓度差, 此处浓度单位为体积浓度 $(mg \cdot m^{-3}), \Delta u$  是两层观测高度上的平均风速差。即有:

$$\Delta c = c^2 - c^1, \tag{2}$$

$$\Delta u = u_2 - u_1 \, \tag{3}$$

式中,  $c_2$  为高层  $z_2$  处的污染物体积浓度,  $c_1$  为低层  $z_1$  处的污染物体积浓度。 $u_2$  为高层  $z_2$  处的风速,  $u_1$  为低层  $z_1$  处的风速。 $C_0$  为通量整体交换系数, 它与稳定度有关, 计算方法为[9-10]:

$$C_{0} = \frac{\kappa'}{\left[\ln(z^{2}/z^{1}) + \Psi_{m_{1}} - \Psi_{m_{2}}\right]\left[\ln(z^{2}/z^{1}) + \Psi_{h_{1}} - \Psi_{h_{2}}\right]}^{\circ}$$
(4)

其中 Von Karman 常数  $\kappa$  取值 0. 4,  $\Psi_{m_1}$ ,  $\Psi_{m_2}$ 分别表示  $z_1$  和  $z_2$  处相应的无量纲风切变修正函数,  $\Psi_{1_1}$ ,  $\Psi_{2_2}$ 分别表示  $z_1$  和  $z_2$  处相应的无量纲热量修正函数。

本文由理查孙数来表示稳定度参数, Ri 的计算公式为

$$Ri = \frac{g}{T} \left[ \frac{\Delta T}{z^{1}z^{2}} \cdot \ln(z^{2}/z^{1})} + \mathcal{Y}_{d} \right] \left[ \frac{z \cdot z \cdot 2 \cdot \ln(z^{2}/z^{1})}{\Delta u} \right]^{2}$$
(5)

式中 $\overline{T}$  是气层( $z_1$  与 $z_2$ )的平均绝对温度,g 是重力加速度( $\mathbf{m} \cdot \mathbf{s}^{-2}$ ),  $\Delta T$  和 $\Delta u$  是气层上、下两 个高度上的温度差和风速差,  $\mathcal{Y}_d$  是干绝热递减率。由此计算得到的 $R_i$  值, 代表平均几何高度 ( $\overline{z} = \overline{z_1 z_2}$ )的 $R_i$  值。稳定度分级参考表 1。 表1 稳定度分类法的稳定度分级

Table 1 Stability grades

分类法	稳定度级别						
	А	В	С	D	Е	F	
Ri法	- 45.186 0	- 1.853 0	- 0.687 0	- 0.053 4	0. 659 0	1.161 0	

将 A—C 合并为不稳定层结(即 *Ri* = 0.687), D 为中性层结(= 0.687< *Ri*< 0.659), E—F 为合并为稳定层结(*Ri* 0.659)根据不同稳定度分别计算通量系数 *C*₀。

(1)稳定层结

 $\Psi_{m_1} = \Psi_{h_1} = -4.7z_1/L, \quad \Psi_{m_2} = \Psi_{h_2} = -4.7z_2/L; \quad (6)$ 

$$L = \frac{z_{1Z_2}}{\zeta}; \tag{7}$$

$$\zeta = \frac{Ri}{1 - 5Ri^{\circ}}$$
(8)

其中 $\zeta$ 表示无量纲高度, L为 Monion-Obukhov 长度。

(2) 中性层结

中性层结由于无热力作用, 通量系数可以直接计算:

$$C_{0} = \frac{K^{2}}{\left[\ln(z_{2}/z_{1})\right]^{2}}$$
(9)

(3) 不稳定层结

不稳定层结的计算比其它两种层结相对复杂, L 仍用(7)式给出, 而 ζ 由下式给出:

$$\boldsymbol{\zeta} = Ri_{\circ} \tag{10}$$

根据无量纲普适函数的定义<sup>[8]</sup>,由下式确定 4. 和 4.:

$$\Psi_m = \ln\left[\left(\frac{1+X^2}{2}\right)\left(\frac{1+X}{2}\right)^2\right] - 2\arctan X + \frac{\pi}{2}, \tag{11}$$

$$\Psi_{h} = \ln(\frac{1+Y^{2}}{2})^{2}$$
(12)

式中

$$X = (1 - 15\frac{z}{L})^{1/4}, \quad Y = (1 - 15\frac{z}{L})^{1/2}$$
(13)

由式(4) ~ (13) 可以计算出通量整体交换系数  $C_0$ , 然后再由方程(1) ~ (3) 可得到污染物湍流 输送通量  $Q_{\circ}$ 

## 3 计算结果与分析

#### 3.1 O3 浓度垂直变化

城市污染大气中,人类活动排放的 NOx(包括 NO, NO2)、NMHC 和 CO 等污染物可以通 过下列光化学反应产生高浓度  $O_3$ :

$$NO_2 + h\nu(\lambda = 430 \text{ nm}) \rightarrow NO + O(^{3}P), \qquad (14)$$

$$O(^{3}P) + O_{2} + M \rightarrow O_{3} + M_{o}$$

$$(15)$$

其中M 是第三气体,包括大气氮和氧分子,反应式(15)生成的O3可通过反应

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \tag{16}$$

被消耗。但是污染大气中的 CO, NM HC 等可以促进 O3 的生成, 以 CO 为例,

$$CO + HO + O_2 - CO_2 + HO_2,$$
 (17)

 $HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH_o$ (18)

以NMHC为例,其净效果为:

$$\text{NHMC} + 4O_2 + h_{\mathcal{N}}(\lambda = 0.4 \,\mu\text{m}) \rightarrow 2O_3 + \text{CARB}_{\circ} \tag{19}$$

R 表示大分子碳—氢自由基, CRAB 代表大分子碳化合物。反应(18) 与(16) 相竞争, 降低(16) 的 O<sub>3</sub> 消耗, 并同时氧化 NO 生成 NO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 再继续通过反应(14)、(15) 生成 O<sub>3</sub>。

图 1 给出了 6 d 内(2002-07-21-2002-07-26)8 m, 47 m, 80 m, 120 m, 280 m 高度上 O<sub>3</sub> 浓度(1 h 平均)及 47 m 和 80 m 高度上 NO, NO<sub>2</sub> 浓度(1 h 平均)的日变化。可以看出: 低层 8 m到 120 m O<sub>3</sub> 浓度存在典型的日变化, 午后 14 时左右出现极大值, 这是由于 NO<sub>x</sub>, CO, NHM C 等在此时较强的太阳辐射下经反应(14)、(15)和(17)、(18)生成了 O<sub>3</sub>。从傍晚 17 时开 始, 低层 O<sub>3</sub> 被夜间高浓度的 NO 通过反应(16)消耗掉, 夜间 O<sub>3</sub> 存在低值区。



图 1 O<sub>3</sub>(a) NO<sub>2</sub>, NO, 浓度(1 h 平均) 的日变化

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

高层 280 m O<sub>3</sub> 浓度的变化规律与低层不完全相同,存在明显的差异。图 2 给出了 5 层 6 d 白天(10 时—16 时) O<sub>3</sub> 浓度(1 h 平均) 廓线,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<sub>3</sub> 浓度值最大。傍晚以后,280 m 层的 O<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 前体物 NO<sub>x</sub>, CO, NM HC 等浓 度的差别外,低层 O<sub>3</sub> 比高层受到更多的地面干沉降的影响。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<sub>3</sub> 的主要来源。此外,由图 3 的温度廓线可以看出,北京夏 季城区夜间逆温层的高度一般在 47 m 左右,刘辉志等<sup>[12]</sup>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 时至次日 08 时近地层为夜间稳定边界层,地面排放的 NO<sub>x</sub> 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 度与下面两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 100 m 上下,O<sub>3</sub> 及其前体物 NO<sub>x</sub>, CO, NMHC 夜间易在此积累,在白天发生局地光化学反 应,从而造成午后 120 m 高度层 O<sub>3</sub> 浓度值最大。







concentration in daytime 3.2 稳定度参数—理查孙数(*Ri*)

根据气象塔在观测期间的小时平均资料,分别计算了 8~120 m、120~280 m 之间的  $R_i$ , 其频率统计结果列于表 2。

表 2 观测期间近地层稳正度分布统
-------------------

		稳定态	中性态	不稳定态
8 ~ 120 m	白天	1.4 %	58.3 %	40.3 %
8 120 m	夜间	22.2 %	75.0 %	2.8 %
100 280	白天	16.7 %	9.7 %	73.6%
120 ~ 280 m	夜间	50.0 %	22.2 %	27.8%

Table 2 Statistics of observed stability in surface layer

注: 白天为 06-18 时, 夜间为 18 时-次日 06 时.

从表 2 可以看出 R i 在 8 ~ 120 m 之间以中性态居多, 不稳定态次之, 稳定态最少。而在

120~280 m 之间 *Ri* 值以不稳定态居多, 稳定态次之, 中性层结最少。

图 4 给出了观测期间稳定度(*Ri*)的日变 化规律,从图中可以得出: 8 ~ 120 m 之间稳定 度振幅较小,在- 5 ~ 15 间变化; 120 ~ 280 m 之间稳定度振幅较大,在- 40 ~ 20 间变化,由 <sup>ズ</sup>-<sup>10</sup> 此可以得出低层比高层湍流弱,且低层湍流的 日变化比高层小,这主要是由于高空风速大, -30 由高层到低层风速逐渐减小。白天两层都处在 不稳定态,湍流混合旺盛,这使得上下层污染 物浓度相近,由图 1 和图 2 可以看出这一点。 夜晚两层几乎都处在稳定态,而且高层比低层 的稳定度更强,这样的稳定度结构使得夜晚低 层排放的污染物(如 0<sup>3</sup> 其前体物 NO<sub>X</sub>, CO,





NMHC)不能及时扩散,易在中层积累,从而造成120m左右污染。

#### 3.3 污染物湍流输送通量

为了定量的得到 O<sub>3</sub> 湍流输送通量在 120 m 左右高度的变化范围, 计算了近地层臭氧湍 流输送通量的日变化(图 5)。由图 5 可以看出, 伴随着大气层结稳定度的变化, 两层 O<sub>3</sub> 湍流输 送通量都呈单峰变化, 8~120 m 之间的通量在 0~7×10<sup>-3</sup> mg·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>范围内变化, 平均值 为3. 22×10<sup>-3</sup> mg·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>; 120~280 m 之间在– 140×10<sup>-3</sup>~40×10<sup>-3</sup> mg·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>范围 内变化, 平均值为– 35. 66×10<sup>-3</sup> mg·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>。从而造成在 120 m 左右处 O<sub>3</sub> 污染堆积。结 合图 1, 可以解释其原因: 在早晨 08 时左右伴随气象场由稳定态向不稳定态转变, 高层的 O<sub>3</sub> 湍流输送通量在湍流的作用下向上输送, 在中午前后, 虽然低层和高层的 O<sub>3</sub> 湍流输送通量都 向上输送, 但由于在 120 m 处夜晚堆积了大量的 O<sub>3</sub> 前体物, 在太阳辐射的作用下, 发生局地 光化学反应, 从而造成 120 m 处 O<sub>3</sub> 浓度高值。这种 O<sub>3</sub> 浓度分布状况与许多模式中有关边界 层臭氧垂直分布状况相一致。







## 4 结 论

(1)边界层内存在明显的 O<sub>3</sub> 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3 层观测高度比较, 120 m 高度层存在 O<sub>3</sub> 浓度的最大值。夜晚, 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<sub>3</sub> 浓度可维持较高的浓度值。

(2)稳定度 Ri 在低层以中性态居多,不稳定态次之,稳定态最少,且振幅较小,在-5~15间变化;高层则以不稳定态居多,稳定态次之,中性层结最少,振幅较大,在-40~20间变化。

(3)伴随着大气层结稳定度的变化,两层  $O_3$ 湍流输送通量都呈单峰变化。白天,在  $O_3$ 前体物和局地光化学反应共同作用下,120 m 左右的  $O_3$ 污染最大。

**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、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,在此表示衷心的感谢。

## 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<sub>3</sub>, NOx 及 CO 浓度变化的 观测实验[J]. 自然科学 进展, 2000, 10 (4): 338-342.
- [2] Mckeen SA, Hsie EY, Liu SC. A regional model study of the ozone budget in the eastern United States [J]. J Geophys Res, 1991, 96(D6): 10 809–10 845.
- [3] Mckeen S A, Hsie E Y, Liu S C. A study of the dependence of rural ozone on ozone precursors in the eastern U nited States[J]. J Geophys Res, 1991, 96(D8): 15 377-15 394.
- [4] Terje B. Impact of increased anthropogenic emission in Asia on troposphereic ozone and climate[J]. Tellus, 1996, 48A
   (2): 254-271.
- [5] 殷达中,洪钟祥.北京地区严重污染状况大气边界层结构与参数研究[J]. 气候与环境研究, 1999, 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 [J]. Science, 1997, 276(5309): 96-99.
- [7] Garratt J R. The Atmospheric Boundary Layer [M]. Cambridge: Atmospheric and Space Science, 1992.
- [8] Stull. 边界层气象学导论[M]. 北京: 气象出版社, 1991.
- [9] Blackadar A K. The vertical distribution of wind and turbulent exchange in a neutral atmosphere [J]. J Geophys Res, 1962, 67(8): 3 095-3 102.
- [10] 胡 非. 湍流, 间歇性与大气边界层[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [11] 王明星. 大气化学[M]. 北京: 气象出版社, 1999.
- [12] 刘辉志, 洪钟祥. 北京下垫面边界层湍流统计特征[J]. 大气科学, 2002, 26(2): 241-248.

# Diurnal Variation and Flux of O<sub>3</sub> in Summer Atmospheric Boundary Layer Observed on a Meteorological Tower of 325 m in Beijing

AN Jun-lin<sup>1,2</sup>, LI Xin<sup>2</sup>, WANG Yue-si<sup>2</sup>, SHI Li-qing<sup>2</sup>, HU Fei<sup>2</sup>, XU Yong-fu<sup>2</sup>

Department of Applied Meteorology, NIM, Nanjing 210044, China;
 Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: O<sub>3</sub>, NOx concentrations and meteorological parameters in the urban atmospheric boundary layer in July 2002 were synchronously measured on a meteorological tower of 325 m in Beijing. Analysis results show that the O<sub>3</sub> concentration differs remarkably at different levels, showing a distinct diurnal variation at the low level (120 m) and maintaining a higher value at night at the higher level (280 m) due to a weaker chemical depletion of O<sub>3</sub>. In daytime the ozone pollution is most severe at 120 m due to the joint effect of O<sub>3</sub> progemetor and local photochemistry reaction. The stability (Ri) is mostly neutral and the variations of Ri are small at lower levels; and it is frequently unstable, and its variation is large at higher levels. The O<sub>3</sub> fluxes transferred by turbulence show a single-peak change both in the lower and higher levels.

Key words: flux; ozone; stability; atmospheric boundary layer