

# 近地层臭氧及氮氧化物的垂直梯度观测 及其和气象的关系\*

朱毓秀 徐家骝

(上海城市建设学院环境工程系, 200092)

上海是工业集中、交通繁忙的大城市, 作为光化学烟雾前体物的碳氢化合物和氮氧化物的排放量很大。通常的大气污染监测只在地面监测, 不太重视地面以上十几米乃至几十米的情况, 然而随着六层以上高层建筑的大量兴建, 大气污染物在 20 层楼以下的分布状况已成为居民日益关心的问题。为此, 我们继 1989 年底进行  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$  和颗粒物的垂直梯度观测<sup>[1]</sup>以后, 又于 1990 年 11 月 20 日至 12 月 14 日, 在地面(1.5m)、18m(相当于 7 层楼高)和 52m(相当于 20 层楼高) 3 种不同高度上对  $\text{O}_3$  和  $\text{NO}_x$  进行了 20 多天的同步观测, 计算了它们上下午各层浓度的平均值, 分析了各层浓度的逐日变化及其和气象条件的关系。

## 1 观测和分析方法

每天观测二个时段: 上午 9 时—10 时, 下午 13 时—14 时用 GS-3 型大气采样仪, 避光采样一小时。 $\text{NO}_x$  用盐酸萘乙二胺比色法测定,  $\text{O}_3$  用硼酸碘化钾比色法测定<sup>[2]</sup>。以上比色分析均使用日立 150—20 双光束分光光度计。同时, 对采样及测定进行了误差分析。结果为: 采样相对误差:  $\text{O}_3$ : -2.67%—1.78%;  $\text{NO}_x$ : -1.67%—1.54%。采样相对标准偏差:  $\text{O}_3$ : 2.95%;  $\text{NO}_x$ : 2.03%。分析测定相对误差:  $\text{O}_3$ :  $\pm 1.57\%$ ;  $\text{NO}_x$ : -1.50%—2.70%。分析测定相对标准偏差:  $\text{O}_3$ : 1.72%;  $\text{NO}_x$ : 1.36%。

## 2 各层 $\text{O}_3$ 和 $\text{NO}_x$ 的平均浓度及两者之间的相关情况

$\text{O}_3$  和  $\text{NO}_x$  在各层高度上的平均浓度列于表 1。

表 1  $\text{O}_3$  和  $\text{NO}_x$  的各层平均浓度

高度(m)	上午( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		下午( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		平均( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	$\text{O}_3$	$\text{NO}_x$	$\text{O}_3$	$\text{NO}_x$	$\text{O}_3$	$\text{NO}_x$
1.5	48.91	16.76	52.07	11.36	50.09	14.74
18	77.63	16.11	73.48	13.02	75.88	14.92
52	87.06	14.42	84.91	14.56	86.20	14.48

由表 1 可知,  $\text{O}_3$  的浓度随高度的增加而增大。这种递增情况在 1.5m 至 18m 之间尤为明显, 18m 至 52m 之间  $\text{O}_3$  平均浓度的递增值仅是 1.5m 至 18m 之间的  $\frac{1}{4} - \frac{1}{5}$ 。 $\text{NO}_x$  各层的浓度上午都随高度呈现递减趋势, 下午则又呈递增趋势, 上下午的平均浓度则各层之间相差不多。另外, 我们还对不同高度上的  $\text{NO}_x - \text{O}_3$  的浓度进行了回归分析以及它们之间的线性相关性, 发现 18m 处,  $\text{O}_3$  和  $\text{NO}_x$  的线性相

\* 1991 年 5 月 9 日收到原稿, 1991 年 10 月 21 日收到修改稿。

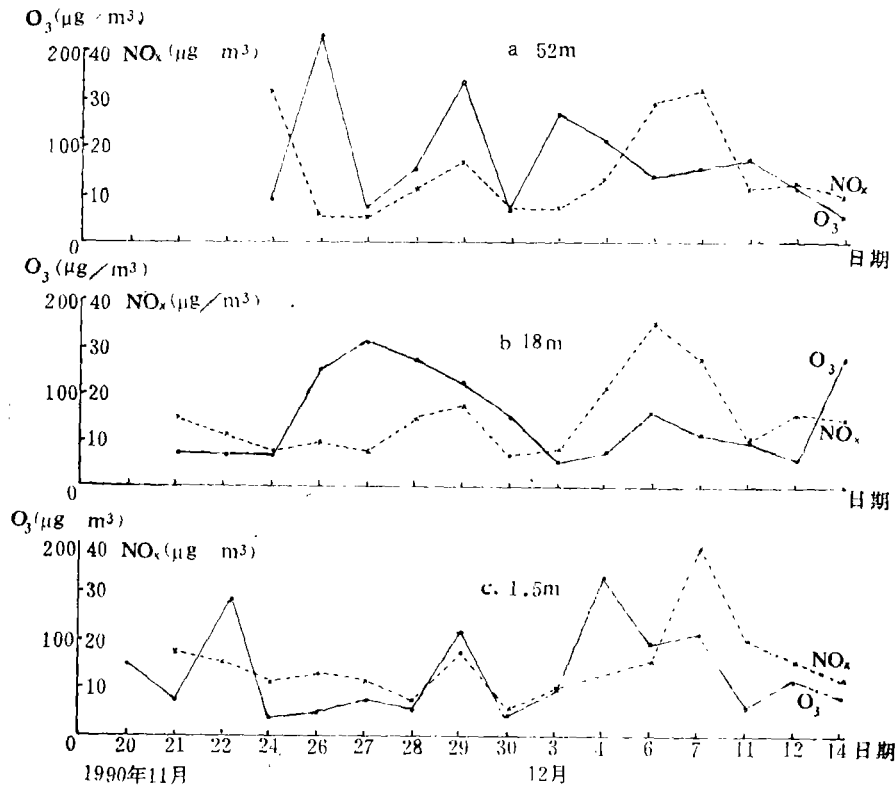


图 1 各层高度上 $O_3$ (实线)和 $NO_x$ (虚线)浓度的逐日变化(a 52m, b 18m, c 1.5m)

关情况最好( $r=0.58$ ), 1.5m处其次( $r=0.50$ ), 52m处相关很差( $r=0.17$ )。说明选取 18m高度作为污染监测点有一定的代表性, 这和 1989 年进行的  $SO_2$  和  $SO_4^{2-}$  的相关情况相吻合<sup>[1]</sup>。

### 3 各层浓度的逐日变化及其与气象的关系

#### 3.1 各层浓度的逐日变化特征

各层浓度的逐日变化可从图 1(上下午平均浓度)中看出, 11月20日—12月14日,  $O_3$  在 1.5 m 高度上出现 4 天峰值, 其中 12月4日超过二级标准(上午 1 小时浓度值为  $168 \mu\text{g}/\text{m}^3$ );  $NO_x$  则出现 2 天峰值, 12月3日前二者变化比较一致, 11月29日的峰值和  $O_3$  完全对应, 12月7日  $NO_x$  出现了最高值, 而  $O_3$  则略有上升。  $O_3$  在 18m 高度上出现波形整齐的三高三低, 其中 11月26日—29日的高值持续了 4 d, 最高值在 11月27日, (若以一次值看, 则以 11月26日上午最高, 达  $203 \mu\text{g}/\text{m}^3$ );  $NO_x$  也有三个峰值, 两者的变化趋势基本一致。  $O_3$  在 52m 高度上出现起伏较大的三峰两谷, 浓度均比以下两层高得多, 最高值在 11月26日, 其上午值达  $274 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $NO_x$  则出现三高三低, 除 11月27日—30日能对应外, 其他时间两者的逐日变化很不一致。

#### 3.2 各层 $O_3$ 浓度的超标情况

$O_3$  浓度的环境标准是: 按一小时平均值, 一级—— $0.12 \text{ mg}/\text{m}^3$ ; 二级—— $0.16 \text{ mg}/\text{m}^3$ ; 三级—— $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 按此标准, 我们将各次所测各层浓度中的超标情况列在表 2:

表 2 中 I、II、III 各表示浓度超过一级不到二级、超过二级不到三级和超过三级三种情况。可以看到, 超标最严重的是 11月26日和 12月4日, 这两天在两个高度上合计超标三次, 其中 11月26日两个高度上都超过了三级标准。总计超标 13 次, 其中 2 次超三级, 6 次超二级, 5 次超一级。

表 2 各层 O<sub>3</sub> 浓度超标情况一览表

日 期	11月22日	26日	27日	29日	12月3日	4日	6日	14日
1.5 m 上午	I					II		
1.5 m 下午						II	II	
18 m 上午		III						
18 m 下午			II					II
52 m 上午		III		II	I			
52 m 下午		I			I	I		

### 3.3 浓度逐日变化与气象的关系

高浓度 O<sub>3</sub> 是光化学烟雾的主要指标, 而出现上述 O<sub>3</sub> 超标的现象则与气象条件密切相关, 以下通过观测期间天气形势和有关气象参数的逐日变化与各层浓度的逐日变化进行对比分析, 看看它们之间有什么关系。

天气形势: 出现 O<sub>3</sub> 高浓度的日期里, 本市或者处在地面高压中心、高压楔或高压带的控制之下, 或者受到高压前缘缓慢向南扩散的冷空气的影响, 而这类天气形势多半产生有利于 O<sub>3</sub> 生成的局地气象条件, 如光照好, 大气稳定, 小风, 高温, 低湿等, 另外, 高压系统产生的下沉气流还能将高空浓度较大的 O<sub>3</sub> 带到近地面。

O<sub>3</sub> 和 NO<sub>x</sub> 浓度与温度的关系: 经过比较, 发现 18m 高度上的 O<sub>3</sub> 上午浓度值与 08 时地面温度的对应关系最好, 图 2 和图 3 各表示 18m 处的 O<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub> 上午浓度逐日变化和地面温度逐日变化。比较图 2 和 3, 可以看到, 两者的波形和变化趋势都比较吻合, 即温度升高时, NO<sub>x</sub> 和 O<sub>3</sub> 浓度也升高, 温度下降时, NO<sub>x</sub> 和 O<sub>3</sub> 浓度也下降。

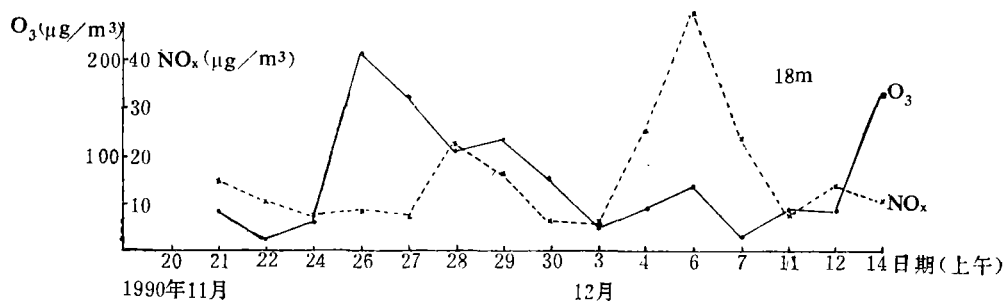
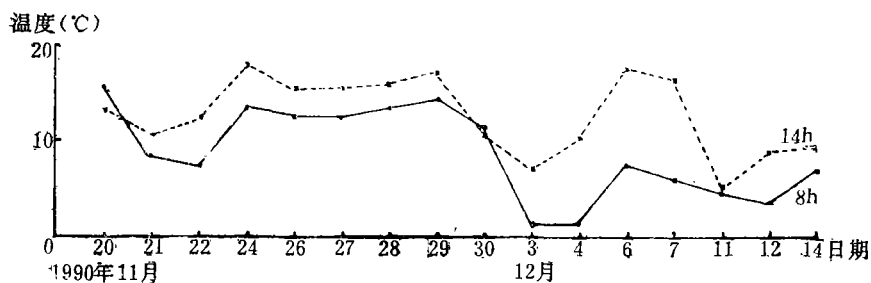
图 2 18m 高度处 O<sub>3</sub>(实线)和 NO<sub>x</sub>(虚线)上午浓度的逐日变化

图 3 地面 08 时(实线)、14 时(虚线)气温的逐日变化

O<sub>3</sub> 浓度与日照、太阳总辐射、总云量的关系: 将总云量和太阳总辐射强度的逐日变化图(文中只画出总云量图 4), 与图 1 图 2 作比较后发现, O<sub>3</sub> 浓度和总云量的对应关系, 除 12 月 14 日外, 前者的波峰

均对应于后者的波谷,并以上午更为明显。另外,  $O_3$  出现于波峰日期里的观测时段的日照都是满 1 小时, 太阳总辐射则处于相对高值区。日照、总辐射和总云量的情况共同说明太阳辐射对高浓度  $O_3$  所起的作用。

$O_3$  浓度和相对湿度的关系: 再看相对湿度(图 5), 14 时的逐日变化曲线基本上是高两低, 11 月 22 日—28 日和 12 月 3 日—6 日分别处在两个低谷中, 这两段时间里均出现一层或两层高度上的  $O_3$  高值或峰值(对照图 1 图 2 及表 2), 但 08 时的相对湿度对应稍差。

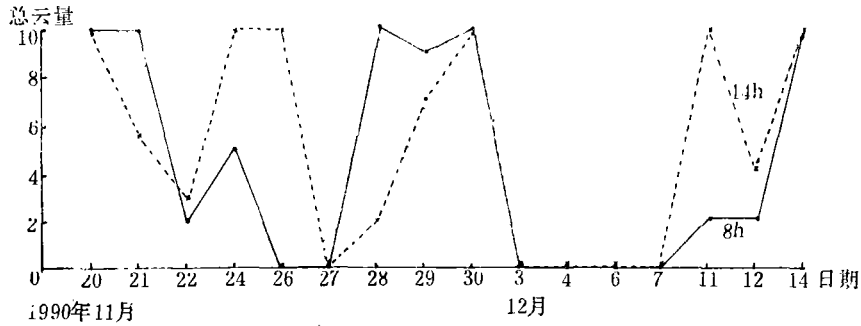


图 4 08 时(实线)和 14 时(虚线)总云量的逐日变化

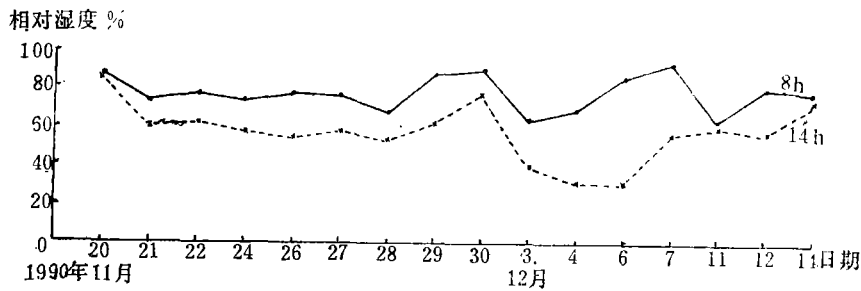


图 5 08 时(实线)和 14 时(虚线)地面相对湿度的逐日变化

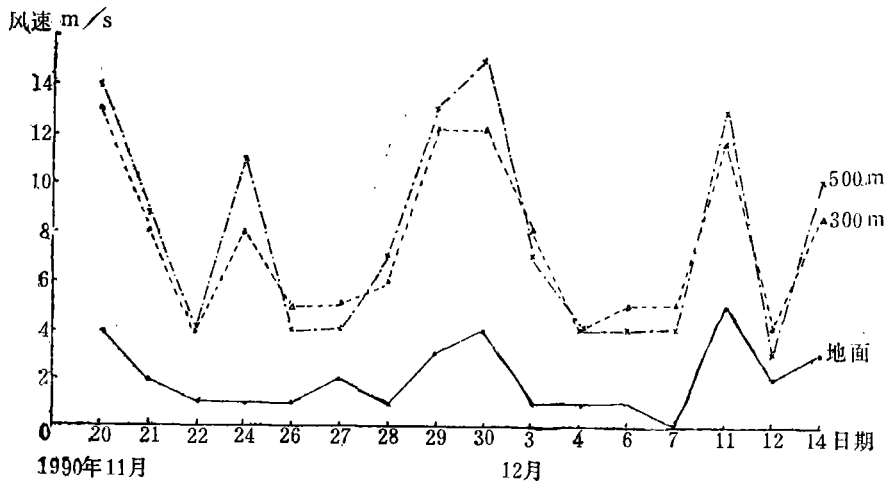


图 6 近地面 500 m(点划线)、300 m(虚线)和地面(实线)风速的逐日变化 (08 时)

$O_3$  和  $NO_x$  浓度与风速的关系: 风速特别是近地面风速决定着污染物稀释的速度, 图 6 绘示近地面 500 m 以下三层风速的逐日变化, 对照图 1 图 2 和图 6, 可以看到除了 11 月 29 日和 12 月 14 日外, 凡出现  $O_3$  或  $NO_x$  峰值的地面风速都不超过 2 m/s。地面以上 300 m 和 500 m 处的风速变化趋势和地面风速基本相似, 仅 11 月 24 日波峰突起, 与地面风速不协调。

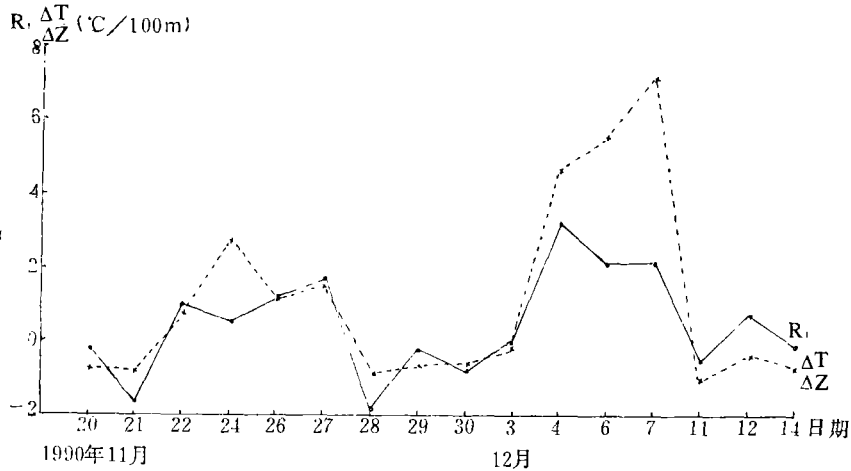


图 7  $Ri$ 数和 $\frac{\Delta T}{\Delta Z}$ 的逐日变化(08时)

$O_3$ ,  $NO_x$  与里查孙数、温度垂直梯度的关系: 污染物在大气中的迁移扩散, 湍流起着重要的作用, 而湍流的强弱又与大气稳定度有关, 近地层大气温度和风速的垂直分布又决定了大气的稳定度, 因此, 出现污染物高浓度情况时, 里查孙数( $Ri$ )和温度垂直梯度值( $\frac{\Delta T}{\Delta Z}$ )也较大。图 7 绘示  $Ri$  数和  $\frac{\Delta T}{\Delta Z}$  的逐日变化,  $Ri$  数的公式中采用温度及风速对高度的对数求导<sup>[3]</sup>,  $\frac{\Delta T}{\Delta Z}$  采用温度层结曲线上的第一特性层内的数值, 与图 1 比较, 它们和 18 m 的  $O_3$  及  $NO_x$  的对应关系较好, 两者的变化波形十分相似。11 月 27 日  $O_3$  出现峰值,  $Ri$  数也是一个峰值, 12 月 6 日  $NO_x$  和  $O_3$  的波峰则落在  $\frac{\Delta T}{\Delta Z}$  和  $Ri$  曲线的波峰区; 1.5 m 处浓度变化的波形虽然不如 18 m 一致, 但基本上相吻合。

$O_3$  和  $NO_x$  与逆温层高度的关系: 低的逆温层常导致高的污染物浓度, 这种对应关系以 18 m 和 1.5 m 较明显, 52 m 处的对应关系差些。(图略)。

#### 4 高浓度 $O_3$ 的气象条件

由以上分析可知, 造成  $O_3$  高值的气象条件是: 受高压系统影响的天气, 局地气象因子表现为风速小、日照好、云量少、相对湿度降低、地面温度升高、逆温层高度很低、温度垂直梯度和里查孙数较高等。

#### 5 小 结

1)  $O_3$  浓度即使在 52 m 以下的近地面层仍随高度而增加, 但 1.5—18 m 之间的递增比 18—52 m 的递增大, 反映了城市建筑物对大气污染物的阻挡作用在 18 m 以下影响较大。

2) 观测表明,  $O_3$  和  $NO_x$  之间存在线性相关, 18 m 处相关情况最好, 1.5 m 处其次, 52 m 处的相关性最差。

3)  $O_3$  和  $NO_x$  的平均浓度虽然不大,  $O_3$  的各层平均浓度仅 50—86  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $NO_x$  的平均浓度更小,

仅  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 但上午或下午值的逐日变化很大:  $\text{O}_3$  最高值  $274 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (超过三级标准), 最低值  $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 相差 30 多倍;  $\text{NO}_x$  最高值  $63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 最低值  $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 相差 15 倍。

4)  $\text{O}_3$  和  $\text{NO}_x$  出现大起大伏的主要原因是气象条件的变化, 通过对多项气象参数和浓度的对比分析, 发现它们之间有不同程度的对应关系, 其中以 18 m 处对应最好, 1.5 m 处其次, 52 m 处稍差。

5) 产生高浓度  $\text{O}_3$  的气象条件是多项气象参数的综合结果, 例如对初冬, 一般条件是: 受高压系统的影响, 风速小, 日照持续, 云量少, 相对湿度低, 地面气温升高, 逆温层高度很低, 温度垂直梯度和里查孙数较大。

注: 88 级环境监测专业学生顾俊、陈军、何诤、杨红参加了本次梯度观测。

## 参考文献

- [ 1 ] 徐家骝, 朱毓秀. 大气四种污染物的垂直梯度观测及其和气象参数关系的分析研究. 上海环境科学, 1991, 10(9): 21—25.
- [ 2 ] 吴鹏鸣等. 环境空气监测质量保证手册. 中国环境科学出版社, 1989.
- [ 3 ] 徐家骝, 周斌斌等. 初夏一次典型大气污染过程的局地气象和大气环流形势的分析. 上海环境科学, 1986, 5(11): 13—16.
- [ 4 ] 张秀宝等. 大气环境污染概论. 中国环境科学出版社, 1989.
- [ 5 ] Seinfeld J H. Air Pollution: Physical and chemical fundamentals, McGraw-Hill book Company, 1975.

# MEASUREMENTS OF VERTICAL GRADIENTS OF $\text{O}_3$ AND $\text{NO}_x$ AND THEIR RELATIONSHIPS WITH METEOROLOGICAL FACTORS

Zhu Yuxiu    Xu Jialiu

(Department of Environmental Engineering, Shanghai Institute of  
Urban Construction, 200092)

## Abstract

The synchronous observation of more than twenty days of  $\text{O}_3$  and  $\text{NO}_x$  at the surface (1.5m), 18m, and 52m above the ground was made. The relationships between the daily variations of concentrations and the meteorological conditions were analyzed. Some meteorological conditions for producing the high concentrations of  $\text{O}_3$  in the early winter were confirmed.