

北京市夏季臭氧特征及臭氧污染日成因分析

王佳颖^{1,2}, 曾乐薇², 张维昊^{1*}, 吕效谱², 郭海²,
傅平青³, 韩力慧⁴, 周颖⁴

(1. 武汉大学 资源与环境科学学院, 湖北 武汉 430072; 2. 香港理工大学 土木及环境工程学系, 香港; 3. 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; 4. 北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100124)

摘要: 为研究北京市夏季臭氧特征及污染成因, 于 2017 年 7 月 15 日至 2017 年 8 月 10 日期间, 在北京市城区进行气象要素、臭氧(O₃)、氮氧化物(NO_x)和一氧化碳(CO)的连续观测, 并选取 7 d(2017 年 7 月 20 日、30 日和 8 月 1 日、4~7 日)密集采集大气样品进行挥发性有机化合物(VOCs)和含氧挥发性有机化合物(OVOCs)的分析。结果表明, 观测期间北京市夏季 O₃ 污染严重, 臭氧污染日以东南风为主, 一般伴随着高温、低湿、低压和高前体物(VOCs、CO 和 NO_x)浓度, 占总观测天数的 51.8%。密集采样日中臭氧污染日的成因与副热带高压或均压场下的弱高压系统有关。此外, 来自河北、内蒙古中部和蒙古国东部途经保定和张家口等地的气流为北京夏季臭氧污染日的形成提供了部分外源, 日平均贡献量为 16%~37%, 最大贡献量为 53%, 显示区域传输对臭氧污染日形成有重要影响。敏感性试验发现 O₃ 的生成主要受 VOCs 控制, 特别是人为源 VOCs。以上结果表明, 控制北京本地 VOCs 的人为排放和周边空气质量将有助于降低北京城区的 O₃ 浓度。

关键词: 臭氧; 挥发性有机化合物; 区域传输; 光化学反应; 北京市

中图分类号: P593; X511 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2019)03-0293-10
DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.03.007

Characteristics and causes of summer ozone pollution in Beijing City

WANG Jia-ying^{1,2}, ZENG Le-wei², ZHANG Wei-hao^{1*}, LÜ Xiao-pu², GUO Hai²,
FU Ping-qing³, HAN Li-hui⁴ and ZHOU Ying⁴

1. School of Resource and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China;
2. Department of Civil and Environment Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China;
3. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;
4. College of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract: To investigate the characteristics and causes of ozone (O₃) pollution in Beijing, continuous measurements of meteorological parameters, O₃, nitrogen oxide (NO_x) and carbon monoxide (CO) were conducted at an urban site in Beijing from July 15 to August 10, 2017. In addition, offline one-hour whole air samples were collected on 7 selected days (*i.e.* 20 and 30 July, and 1 and 4–7 August 2017) to analysis volatile organic compounds (VOCs) and oxygenated VOCs (OVOCs). The results indicated that Beijing suffered from severe O₃ pollution, with the O₃ episodes accounting for 51.8% of the whole sampling period. In general, high O₃ days were associated with high temperature, low relative humidity, low pressure, and high levels of precursors (*i.e.* VOCs, CO and NO_x). On the VOCs sampling days, high O₃ episodes were predominantly controlled by the Western Pacific Subtropical High or uniform pressure field (weak high pressure). Furthermore, air masses from Hebei, middle Inner Mongolia and eastern Mongolia, passing by Baoding and Zhangjiakou, partially contributed to the observed O₃ in Beijing. The average regional contribution to O₃ accounted for 16%–37%, with a maximum of 53%.

收稿日期(Received): 2019-02-14; 改回日期(Revised): 2019-04-03; 接受日期(Accepted): 2019-04-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0212001); 香港理工大学和北京工业大学合作研究项目(4-ZZFW)

作者简介: 王佳颖(1993–), 女, 硕士研究生, 环境科学专业。E-mail: jiayingking@126.com

* 通讯作者(Corresponding author): ZHANG Wei-hao, E-mail: zhangwh@whu.edu.cn; Tel: +86-27-68777060

The sensitivity analysis revealed that O_3 formation in Beijing was mainly sensitive to VOCs, especially anthropogenic VOCs (AVOCs). This study indicated that effective control of AVOCs emissions in Beijing and the surrounding cities may help to reduce O_3 levels in Beijing.

Key words: ozone; volatile organic compounds; regional transport; photochemical reactions; Beijing city

0 引言

对流层臭氧(O_3)不仅是重要的温室气体和氧化剂,也是主要的空气污染物,对人类健康^[1]、作物产量^[2]和生态环境^[3]等产生不利影响,目前已受到人们的广泛关注。近地面大气中的一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)和挥发性有机化合物(VOCs)等前体物与大气中的自由基在太阳辐射下发生一系列光化学反应,是近地面臭氧的主要来源^[4]。研究表明, O_3 与其前体物之间关系复杂,且地域差异很大^[5]。例如,京津冀的城区 O_3 浓度主要受 VOCs 控制,而郊区则主要受 NO_x 控制^[6]。此外,气象因子对 O_3 及其前体物的浓度变化有重要影响。徐敬等^[7]通过对 O_3 生成过程的分析,得出 O_3 浓度的累积不仅受 O_3 化学生成过程的影响,还与污染物的水平及垂直输送过程密切相关。Wang *et al.*^[6]对 2008 年北京奥运会期间空气质量影响的研究发现,区域污染源对北京市区的 O_3 浓度峰值贡献量高达 34%~88%。近年来,北京遭遇严重的 O_3 污染^[8]。中国空气质量在线监测平台(<https://www.aqistudy.cn/historydata/>)的历史数据显示,2014~2016 年,北京市 O_3 日最大 8 h 平均浓度(DMA8)超过国家二级标准的天数分别为 77 d、74 d 和 71 d,超过国家一级标准的天数分别为 156 d、162 d 和 140 d。 O_3 的长期观测数据表明,2005~2011 年间,北京近地面 O_3 平均体积浓度以 $2.6 \text{ mm}^3/\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$ 的平均速度增长^[9]。2013~2015 年,北京市 O_3 浓度第 90 百分位的 DMA8 频繁超标,且处于上升态势^[10]。

上述研究一般基于北京多个观测站点的时空分布及其与气象要素的关系进行分析,且多侧重于长时间序列的分析,近年来针对北京 O_3 污染事件的深入研究较少。夏季是北京 O_3 污染的高发季节^[11],程念亮等^[12]对 2014 年北京市城区 O_3 浓度进行分析后,发现 7 月 O_3 浓度最高,8~9 月 O_3 浓度缓慢下降。因此,本研究在北京城区站布设采样点,于 2017 年 7 月 15 日至 2017 年 8 月 10 日展开空气质量的连续观测,对北京市城区 O_3 污染特征进行分析。同时在 2017 年 7 月 20 日、30 日和 2017 年 8 月 1 日、4~7

日采集大气全空气样品进行 VOCs 和含氧挥发性有机化合物(OVOCs)分析测试,以研究 O_3 污染日的 O_3 及其前体物的污染特征,进而探讨 O_3 污染事件的形成原因。最后对 O_3 的本地生成和区域传输进行量化分析,以期为北京市 O_3 污染控制提供一定的科学依据。

1 实验部分

1.1 观测试验与样品采集

2017 年 7 月 15 日至 8 月 10 日期间,在中国科学院大气物理研究所铁塔分部($39^\circ 58' 28''\text{N}$, $116^\circ 22' 16''\text{E}$) (见图 1)进行 O_3 及其前体物 CO、 NO_x ($NO_x=NO+NO_2$)、VOCs 和气象要素的连续观测。该观测点位于北京市北三环路和北四环路之间,周边分布着住宅区和餐厅,西北方向和东南方向与加油站相邻,东面约 200 m 处为京藏高速,南面约 900 m 处为北三环,北面约 50 m 处为北土城西路,因此,该站点为典型的城区站^[13]。



图 1 采样点地理位置

Fig. 1 Geographical location of the sampling site

全空气 VOCs 样品使用体积为 2 L、内部经过抛光处理并抽真空的不锈钢采样罐(canisters)进行采集,在平均 35 mL/min 的流量下采集 1 h,开始时间为 8:00、10:00、12:00、14:00、16:00 和 18:00,每

天共计采集 6 个 VOCs 样品。大气中的 OVOCs 使用酸化的 2, 4-二硝基苯肼(DNPH)硅胶管进行主动采样, 前端连接 O₃ 去除管(O₃ Scrubber)以防止 O₃ 干扰。用醛类采样泵(武汉天虹仪表有限责任公司生产)控制, 采样流量为 500 mL/min, 采样开始时间与 VOCs 采样相同, 每个样品采集持续时间为 2 h。在采样日的第 3 d(8 月 1 日), 在实验样 DNPH 管附近放置与 O₃ 去除管相连的干净的 DNPH 管, 经过相同的采样时间, 得到现场空白样品。所有的 DNPH 管在采样前后均密封保存在-20 °C 的冰箱中。

1.2 分析方法

1.2.1 VOCs 分析

全空气 VOCs 样品先经预浓缩系统(model 7200, Entech Instruments Inc., California, USA)浓缩处理后, 配合气相色谱-质谱-火焰离子化检测器-电子俘获检测器(GC-MSD-FID-ECD, Agilent Technologies, USA)进行分析, 其中 MSD 用于 C₄~C₁₀ 的碳氢化合物、芳香烃和部分卤代烃的定性定量分析, FID 用于 C₂~C₃ 碳氢化合物的定性定量分析, ECD 用于烷基硝酸酯和部分卤代烃的定性定量分析, 载气为高纯氮气, 进样体积为 250 mL。初始炉温为-20 °C, 保留 5 min, 然后以 6 °C/min 速率升温至 80 °C, 紧接着以 2 °C/min 速率升温至 140 °C, 最后以 50 °C/min 升高至 220 °C, 保留 2 min。详细的 VOCs 分析方法可参考相关文献^[4,14]。共检测到 74 种挥发性有机化合物, 包括烷烃 24 种、烯炔烃 16 种、卤代烃 17 种、芳香烃 14 种和硝酸烷基酯 3 种, 它们的检出限范围分别为: 0.003~0.140 mm³/m³, 0.014~0.140 mm³/m³, 0.0001~0.136 mm³/m³, 0.017~0.154 mm³/m³ 和 0.0004~0.04 mm³/m³, 线性回归系数 R² 都大于 0.99。

1.2.2 OVOCs 分析

采集的 OVOCs 样品使用乙腈洗脱, 洗脱液采用高效液相色谱-紫外可见分光光度计(HPLC-UV/VIS, Agilent 1200)进行分析, 详细 OVOCs 分析方法可参考 Cheng *et al.*^[15]。本方法采用的标样包括 15 种羰基化合物的衍生混合标样(TO11/IP-6A Aldehyde/Ketone-DNPH Mix)和 1 种羰基化合物单标(2-Butanone-DNPH)。16 种羰基化合物的检测限以及标准曲线的线性回归相关性系数见表 1, 所有物质的线性回归相关性系数 R² 都大于 0.995, 表明仪器响应线性很好, 方法可靠。

表 1 16 种羰基化合物的检测限及标准曲线的线性回归相关性系数

Table 1 Detection limits and the correlation coefficients of the linear regression of the standard curves for 16 carbonyl compounds

物种名称	检测限 (mm ³ /m ³)	线性回归系数 R ²
甲醛	0.007	0.9998
乙醛	0.009	0.9998
丙酮	0.005	0.9994
丙烯醛	0.007	0.9995
丙醛	0.010	0.9991
丁烯醛	0.010	0.9998
甲基乙基酮	0.011	0.9999
丁醛	0.005	0.9998
苯甲醛	0.007	0.9992
异戊醛	0.009	0.9999
戊醛	0.008	0.9998
邻-甲基苯甲醛	0.006	0.9956
间-甲基苯甲醛	0.006	0.9961
对-甲基苯甲醛	0.005	0.9977
己醛	0.004	0.9997
2, 5-二甲基苯甲醛	0.003	0.9995

注: 加粗物种为本次采集样品中检测到的羰基化合物

1.3 模型应用

1.3.1 后向轨迹模型

后向轨迹模型是一款广泛用于大气轨迹模拟和离散计算的模型^[16]。本文采用的后向轨迹模型为美国国家海洋大气局(NOAA)开发的 HYSPLIT 4.9 版本, 该模式是欧拉和拉格朗日算法混合的计算模式, 详细介绍见文献^[17-18]。选取采样点(39°58'28"N, 116°22'16"E)为后向轨迹的起始点, 起始高度分别设置为 100 m 和 1000 m, 计算采样期间每天 14:00 的 24 h 后向轨迹, 每 4 h 计算 1 次。计算得到的后向轨迹用于污染气团来源的辅助分析。

1.3.2 PBM-MCM 模型

PBM-MCM 模型是一个零维光化学盒模型, 其中搭载由 5900 种物质和 16500 个化学反应组成的精细大气光化学反应机制, 可用于充分描述大气污染物的均相反应过程, 相关研究及应用已对该模型的构建进行了详细的描述^[19-21]。该模型是基于观测的气象条件(如温度、相对湿度和光照强度)和大气污染物浓度(NO、NO₂、CO、SO₂ 和 VOCs)构建的。模型输入数据的时间分辨率为 1 h, 由于 VOCs/OVOCs 样品的采样时间间隔为 2 h, 因此采用插值法^[22]来计算逐小时的 VOCs/OVOCs 体积分

度。另外, 由于样品基本在白天采集, 且光化学反应也主要发生在白天, 模型只对 7:00~19:00 之间的光化学过程进行模拟。将模型的 O_3 模拟结果与观测序列进行比较, 并使用吻合系数 IOA(index of agreement)进行评估^[23]。IOA 的计算公式如下:

$$IOA = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - S_i)^2}{\sum_{i=1}^n (|O_i - \bar{O}| + |S_i - \bar{O}|)^2} \quad (1)$$

式中, S_i 和 O_i 分别代表模拟值和观测值; $\bar{O}$ 代表观测值的平均值; n 代表样本数。由式 1 可知, IOA 的范围为 0~1。在此范围内, IOA 值越大, 表明模型模拟结果越符合实际观测结果^[23]。

PBM-MCM 模型已广泛应用于模拟本地 O_3 生成量^[22,24,25]。在本研究中, 观测所得的 74 种 VOCs, 7 种 OVOCs 以及 NO_x 、CO、 SO_2 和温度、相对湿度、光照强度等条件都作为输入值, 以便更准确地模拟采样点的真实情况。因此, 模拟所得 O_3 被认为是本地生成, 而模拟值与观测值的差值被认为是 O_3 的区域传输贡献量。定义 O_3 的区域日平均贡献(C_{ave})为:

$$C_{ave} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{O_i - S_i}{O_i}}{n} \quad (2)$$

式中, S_i 和 O_i 分别代表模拟值和观测值; n 代表样本数。然而这种计算方法存在一定的不确定性。首先, 观测所得的 O_3 前体物也有部分区域贡献, 因此在模型模拟过程中会导致本地生成的 O_3 一定程度上被高估, 而区域传输比例被低估。此外, 模型本身的不确定性也会给结果带来一定误差。由于 O_3 及其前体物的非线性关系, 这部分误差并不能被很好地定量。

参考 Wang *et al.*^[21]的分析方法, 我们将 PBM-MCM 模型中输入的前体物分为 CO、 NO_x 、人为源 VOCs(AVOCs, 除异戊二烯和 α/β -蒎烯外的 VOCs) 和生物源 VOCs(BVOCs, 包括异戊二烯和 α/β -蒎烯)。使用相对增量反应性(relative incremental reactivity, RIR)评估 O_3 与其前体物的关系(公式 3)。RIR 为正值, 说明该前体物的浓度增加会促进 O_3 生成; 相反, RIR 为负值表示该前体物对 O_3 生成起抑制作用。

$$RIR(X) = \frac{[P_{O_3-NO}^S(X) - P_{O_3-NO}^S(X - \Delta X)] / P_{O_3-NO}^S(X)}{\Delta S(X) / S(X)} \quad (3)$$

式中, X 代表某特定的 O_3 前体物; $S(X)$ 代表前体物 X 的浓度; $\Delta S(X)$ 为假设的源排放变化(ΔX)导致 X 浓度

的变化量(本研究为 $S(X)$ 的 10%); $P_{O_3-NO}^S(X)$ 和 $P_{O_3-NO}^S(X - \Delta X)$ 分别为原 O_3 产率和前体物 X 源排放发生变化(ΔX)之后的 O_3 产率。

2 结果与讨论

2.1 O_3 浓度水平及特征分析

本研究按照中华人民共和国《环境空气质量标准》(GB 3095—2012) 中 O_3 一级标准, 即小时浓度 $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[26] ($\approx 80 \text{ mm}^3/\text{m}^3$), 将观测期间(2017 年 7 月 15 日至 2017 年 8 月 10 日, 下同)划分为 O_3 污染日(最大小时浓度超过 $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$)和正常日(最大小时浓度不超过 $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。图 2 所示为观测的 O_3 逐小时体积浓度的时间序列。可以看出, 观测期间 O_3 污染日占总监测天数的 51.8%, 反映北京夏季 O_3 污染较为严重。其中 O_3 小时最大值出现在 7 月 31 日 14:00, 体积浓度高达 $146.29 \text{ mm}^3/\text{m}^3$ 。 O_3 污染日的 O_3 平均体积浓度($50.43 \pm 3.57 \text{ mm}^3/\text{m}^3$)显著高于正常日($33.79 \pm 2.41 \text{ mm}^3/\text{m}^3$) ($p < 0.001$)。此外, VOCs 采样期间, 共出现 5 个 O_3 污染日, 分别为 7 月 20 日、30 日和 8 月 4 日、5 日和 7 日, 8 月 1 日和 6 日为正常日。

表 2 总结了 O_3 污染日和正常日的气象特征和相关污染物浓度, 图 3 绘制了 O_3 污染日和正常日的风向风速玫瑰图。可见, O_3 污染日的特征主要表现为: (1) 主导风为东南风, 并伴有少量的偏北风和偏西风, 平均风速为 $(1.0 \pm 0.1) \text{ m/s}$ 。安俊琳等^[27]的研究表明, 东南、偏南和偏西气流对北京 O_3 浓度升高有很大的贡献。通常情况下, 北京南面城市的污染较北面更为严重, O_3 污染日的东南风盛行说明区域传输可能是导致北京市 O_3 升高的重要因素。(2) 与正常日比较, O_3 污染日的光照强度较强($p > 0.05$), 地面温度较高($p < 0.01$), 相对湿度偏低($p < 0.01$), 这与程念亮等^[12]对北京城区 O_3 超标日气象特征的研究结果一致。主要是因为高温有利于光化学反应的进行, 增加 O_3 产率; 而相对湿度较低导致 O_3 光解产生的氧原子消耗变慢, 从而使得 O_3 的化学消耗($O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$)减弱。(3) 相对正常日而言, O_3 污染日的气压较低 ($996.5 \pm 0.4 \text{ hPa}$ ($p < 0.01$)), 这与通常污染天气下的相对高压不符。Lyu *et al.*^[28]分析了相同时段济南市 O_3 污染及成因, 发现 O_3 污染日华北平原处在南、北两个雨带(低压中心)之间, 因此气压较低。但相对

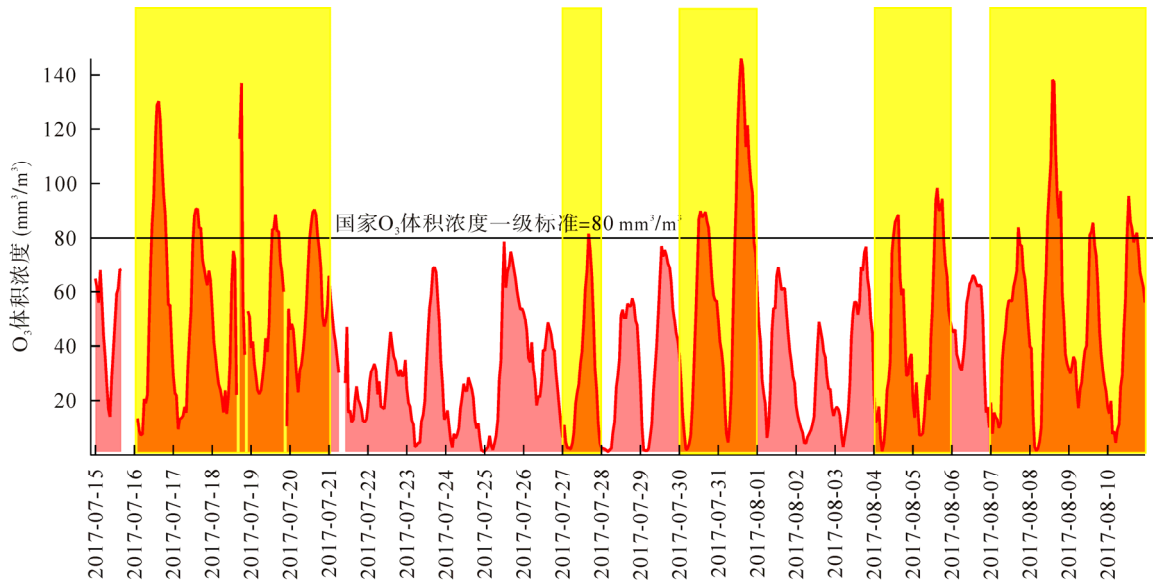


图 2 观测期间 O₃ 体积浓度的逐小时变化(黄色阴影表示 O₃ 污染日)

Fig.2 Time series of the hourly observed O₃ during the sampling period (O₃ episode days are highlighted in yellow)

表 2 观测期间 O₃ 污染日与正常日的气象要素和污染物体积浓度比较

Table 2 Comparison of meteorological conditions and air pollutant concentrations between O₃ episode and normal days during the sampling period

	O ₃ 污染日		O ₃ 正常日	
	平均值	95% 置信区间	平均值	95% 置信区间
温度 (°C)	29.1	0.4	27.6	0.4
相对湿度 (%)	57	2	63	2
光照强度 (W/m ²)	299.98	95.47	226.73	69.75
风速 (m/s)	1.0	0.1	0.8	0.1
气压 (hPa)	996.4	0.4	999.5	0.5
NO (mm ³ /m ³)	9.52	0.14	8.54	0.17
NO ₂ (mm ³ /m ³)	34.40	0.90	28.62	0.98
O ₃ (mm ³ /m ³)	50.43	3.57	33.79	2.41
CO (mm ³ /m ³)	651.39	28.11	598.87	21.72
TVOCs (mm ³ /m ³)	26.77	2.93	21.50	2.42

注: TVOCs 为总挥发性有机化合物, 包括 VOCs 和 OVOCs; TVOCs 的统计时间为 2017 年 7 月 20 日、30 日和 8 月 1 日、4~7 日, 其他因子的统计时间为 2017 年 7 月 15 日至 2017 年 8 月 10 日

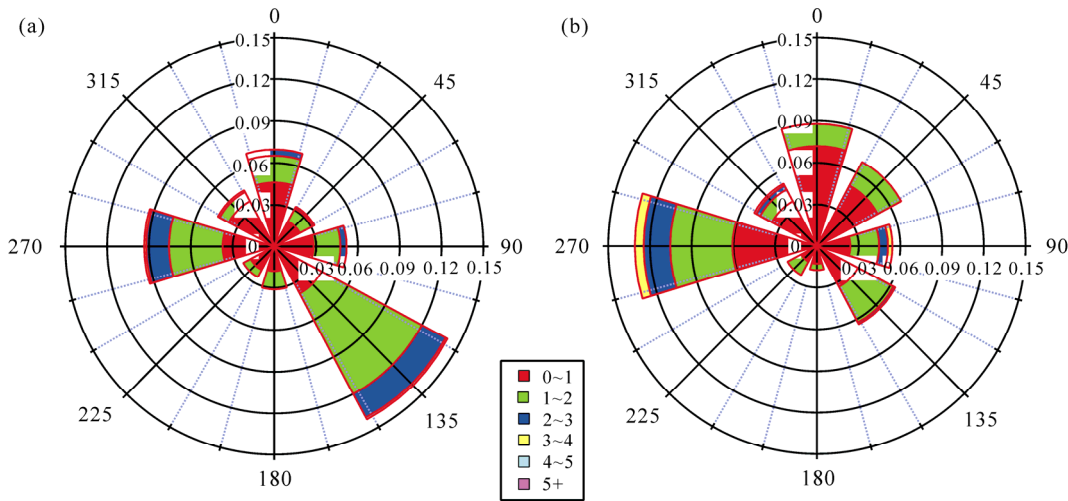


图 3 观测期间 O₃ 污染日(a)和正常日(b)的风向玫瑰图

Fig.3 Wind rose plots during O₃ episode days (a) and normal days (b) over the whole sampling period

于周边城市, 华北平原仍然受弱高压控制, 并伴有较强的下沉气流, 从而导致高 O_3 的发生。(4) 作为 O_3 生成的前体物, CO 、 $VOCs$ 和 NO_x ($NO_x = NO + NO_2$) 在 O_3 污染日的平均体积浓度都呈现更高水平 ($p < 0.05$)。

2.2 O_3 污染事件分析

基于 2.1 一节的观测数据, 本节从污染物特征、本地气象参数和气流轨迹等方面, 并结合 KMA 天气形势图(<http://222.195.136.24/forecast.html>)分析, 对北京城区夏季 O_3 污染日的形成原因进行深入探讨。

图 4 总结了密集采样期间的 O_3 及其他污染物体积浓度水平和气象参数的小时变化。7 月 20 日, 北京呈现高温(32.8 ± 2.2 °C)、高光照强度(311.67 ± 285.64 W/m²)、低相对湿度(61 ± 8 %)、近地面风速低(0.8 ± 0.6 m/s)的天气条件, 采样点所在的华北平原受西太平洋副热带高压系统的影响, 气象条件表现为有利于光化学反应的发生, 而不利污染物扩散。另外, 当天观测到较高的 TVOCs 体积浓度(34.44 ± 11.18 mm³/m³), 为 O_3 生成提供了充足的前体物。结合 24 h 后向轨迹(图 5)发现, 气流主要来自于南/东南方, 但轨迹较短, 也说明了空气较为静置。因此, 该 O_3 污染日可能受本地化学生成主导。

与 7 月 20 日稍有不同, 7 月 30 日时华北平原周

边地区多受低压控制。虽然北京气压较低, 相对周边地区仍处于弱高压控制区, 因此可能伴随有下沉气流。该日北京天气同样表现出高温(30.6 ± 2.9 °C)、低湿(43 ± 11 %)的特点, 利于本地光化学反应的进行。14:00 前, 风力较弱; 14:00 后转变为较强的东南风($1.3 \sim 2.2$ m/s), 同时伴随着持续的 O_3 高值。结合后向轨迹(图 5)发现气团途经南面的保定, 到达北京。保定胶片厂监测点为距离传输轨迹最近的国控点, 该站点的 O_3 体积浓度从下午 13:00 后均高于采样点, 保持在 92.71 mm³/m³ 以上。因此, 区域传输可能也对该日 O_3 有一定贡献。

8 月 4 日、5 日和 7 日, 采样点所在地区受均压场控制, 相对于周边低压控制区也处于弱高压控制, 采样点高温低湿, 光照条件好, 且有一定浓度水平的 TVOCs 和 NO_x 积累, 为 O_3 的本地生成提供了适宜的条件。另外受天气系统影响, 空气较为凝滞, 本地生成的污染物不易扩散。进一步用后向轨迹分析气团来源(图 5)发现, 8 月 4 日、5 日和 7 日气团分别来源于内蒙古中部地区, 张家口南面和蒙古国东部地区, 但均途经河北北部的张家口地区后抵达采样地区。张家口作为老工业城市, 主要人为污染源为工业排放。8 月 4 日、5 日和 7 日张家口地区的 O_3 平均体积浓度分别为 53.3 mm³/m³、58.94 mm³/m³ 和 47.76 mm³/m³, 略高于采样点(分别为 39.6 mm³/m³、

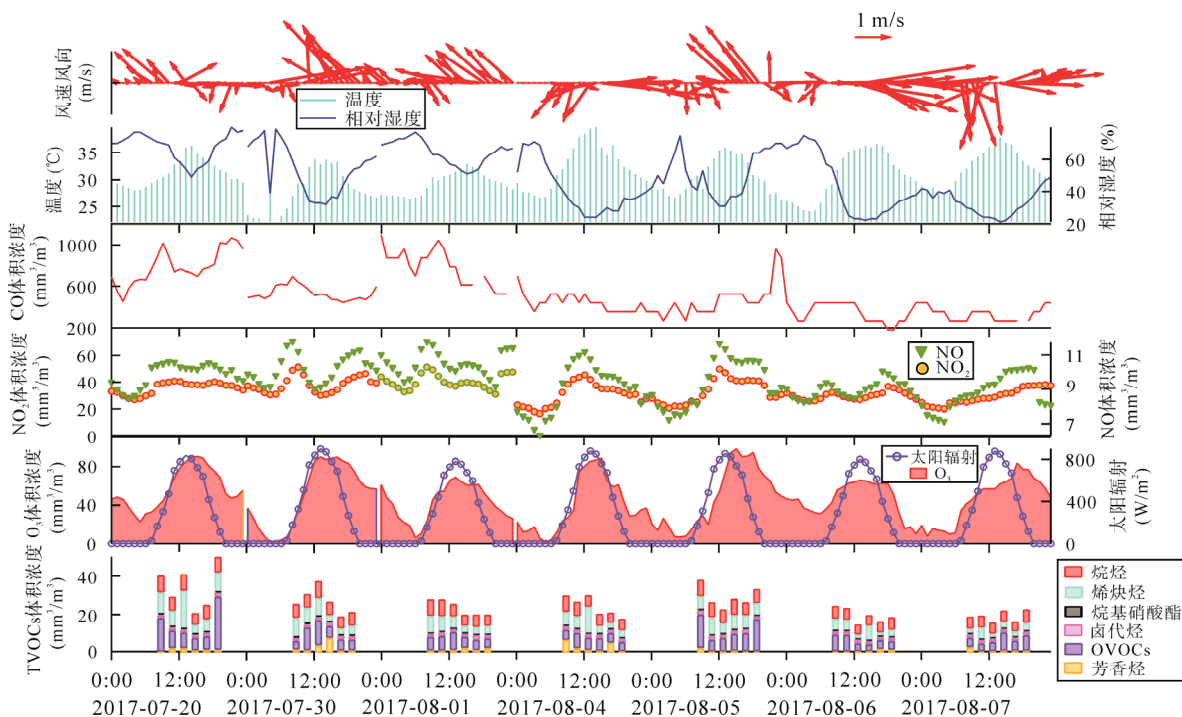


图 4 密集采样期间 O_3 及其前体物体积浓度水平和气象参数的小时变化

Fig.4 Time-dependent variations of meteorological parameters together with O_3 and O_3 precursors

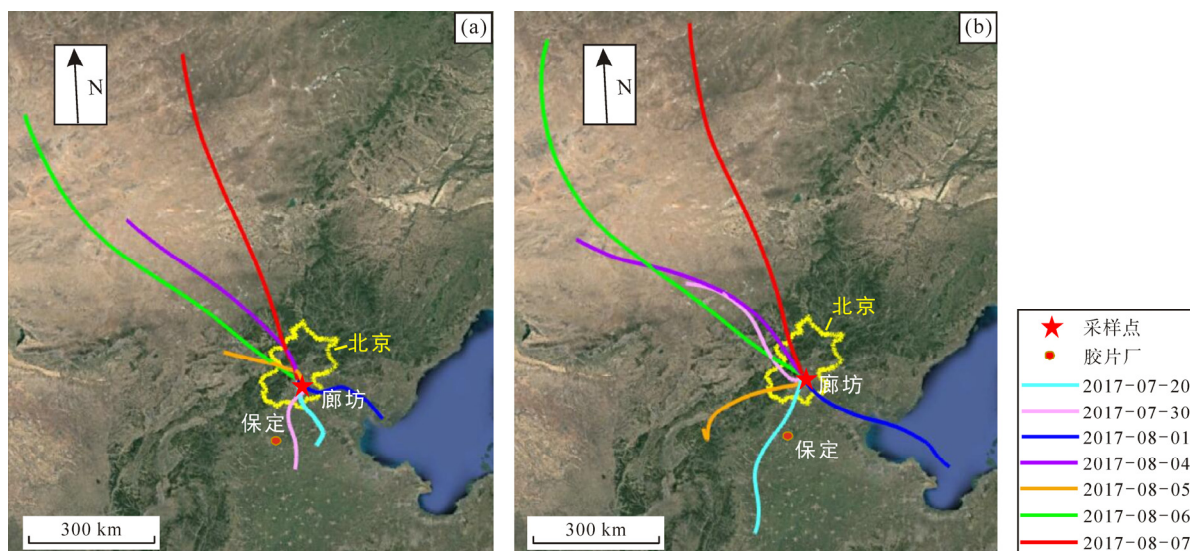


图5 采样日的24 h后向轨迹(起始时间: 北京时间14:00, 起始高度为100 m (a)和1000 m (b))

Fig.5 24 h backward trajectories during sampling period (starting time: 14:00, starting height: 100 m (a) and 1000 m (b))

47.6 mm³/m³和46.1 mm³/m³)。据王自发等^[29]对夏季北京及周边地区O₃污染情况的研究,西北方向的张家口对北京市区和远郊的最大O₃贡献率分别达到了13%和28.9%。因此这3日主导的西北气流途径张家口区域带来污染气团,对本地的O₃污染有一定贡献。

对比O₃污染日,8月1日虽然也观测到东南风((1.4±0.6) m/s)且本地TVOCs体积浓度不低((23.49±4.02) mm³/m³),但气团起源于东南方向的渤海湾(图5),洁净的海洋气流对本地的污染物水平起到了稀释作用。8月6日虽与4日、5日和7日同受均压场控制,且气团来源地区相近,但该日白天持续有较强的西风,最高风速可达3.7 m/s,可能形成了较好的扩散条件,且该日TVOCs体积浓度较低((19.53±3.84) mm³/m³),因此并未观测到O₃超标。

综合上述分析,北京地区夏季O₃污染日由复合原因导致。除高前体物浓度以外,在副热带高压系统、均压场(弱高压)控制下,十分有利于O₃的本地光化学反应生成,且不利于污染物的扩散。除本地生成的贡献外,区域传输也起到了不可忽视的作用。偏南气流(7月20日、30日)和西北部气流(8月4日、5日和7日)对北京O₃体积浓度的升高有一定贡献,表明区域传输也是造成北京市区O₃污染的重要成因之一。而渤海湾的洁净海洋气流和强烈的西风对本地污染有一定的稀释作用。

2.3 O₃本地生成和区域传输贡献

基于本地生成和区域传输对于北京市夏季O₃浓度的共同作用,以下利用MCM模型对这两部分

的贡献进行定量模拟。图6为逐小时O₃体积浓度的观测值和模拟值对比,可以看出,模拟的O₃日变化趋势与实测O₃相似,均从日出后开始上升,午后达到峰值后下降,吻合系数IOA值约为0.88,与其他研究结果相近^[4,30]并在可接受范围内。模型模拟结果与实测结果差异的原因主要是该模型只考虑了本地光化学反应生成的O₃、简单的干沉降以及对流层与自由对流层的交换,没有考虑其水平方向的区域传输^[25,31]。

进一步分析模拟结果,7月20日和8月1日、6日O₃模拟值与O₃实测值相差不大。由2.2一节的分析结果可知,这3日O₃体积浓度变化主要以本地生成为主,区域传输的贡献不显著。其他4日(7月30日和8月4日、5日、7日)均受明显的区域传输影响,故O₃观测值大于模拟值。

表4为7月30日和8月4日、5日、7日的区域日平均贡献率和最大贡献率,可以看出,O₃污染日的区域日平均贡献率范围为16%~37%,最大贡献率为53%,说明区域传输对北京城区O₃体积浓度的贡献较大。Streets *et al.*^[32]研究表明,在高O₃污染时期,来自河北、山东等地的污染物输送对北京夏季O₃的贡献为35%~60%。因此,不仅要控制北京城区本地的污染物排放,同时需要加强区域联防联控。

图7给出了密集采样日RIR的平均值,可以看出,这7日的变化趋势均为AVOCs正贡献最大,其次为BVOCs,CO最小,而NO_x具有负贡献,可见北京城区夏季的O₃生成受VOCs控制,人为排放的VOCs是影响北京城区大气中O₃体积浓度的重要因素。

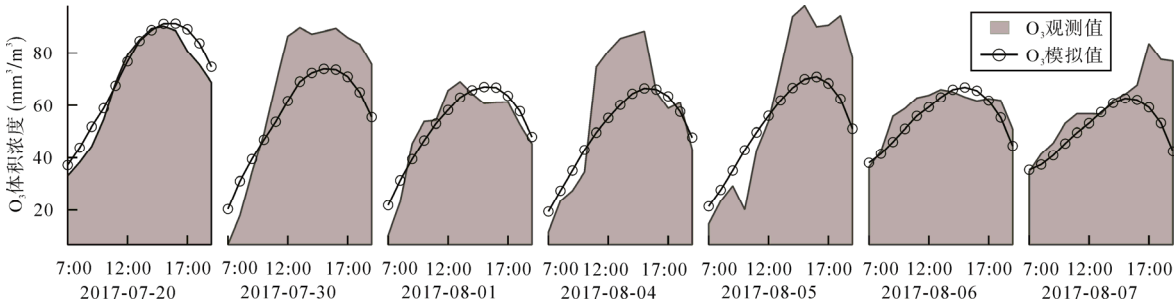


图 6 采样日 O₃ 的观测和模拟体积浓度
Fig.6 Observed and simulated O₃ on the 7 sampling days in Beijing

表 4 区域传输对北京市区 O₃ 的贡献率

Table 4 Percentage contribution of regional transport to O₃ concentration in Beijing

日期	2017-07-30	2017-08-04	2017-08-05	2017-08-07
平均贡献率	25%	35%	37%	16%
最大贡献率	40%	50%	53%	46%

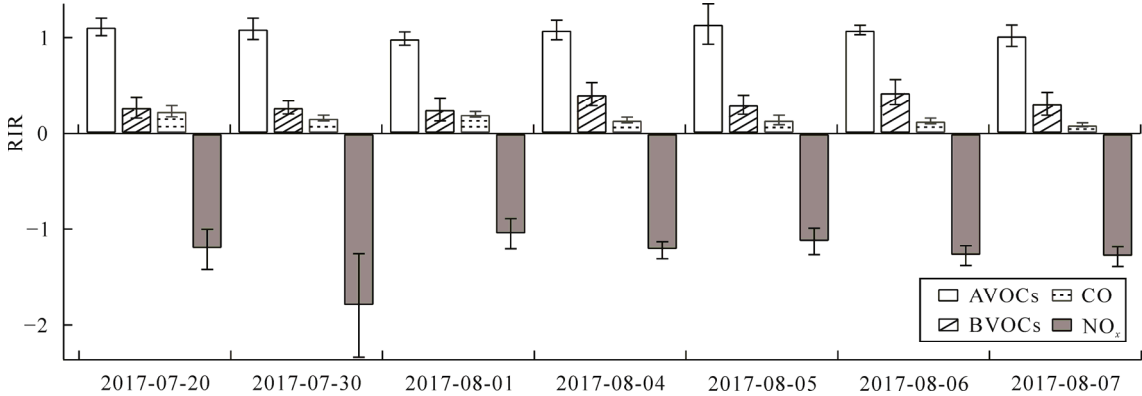


图 7 采样点每日 RIR_{AVOCs}、RIR_{BVOCs}、RIR_{CO} 和 RIR_{NOx} 的平均值
Fig.7 Daily RIR value of AVOCs, BVOCs, CO, and NO_x in the sampling site

与 Lu *et al.*^[33]和 Yang *et al.*^[34]计算的北京夏季 2006 年和 2008 年 RIR_{AVOCs} 值相比较, 本研究的 RIR_{AVOCs} 值偏高, 说明北京夏季 VOCs 人为源排放对北京 O₃ 浓度的影响增加。

3 结 论

(1) 2017 年 7 月 15 日至 8 月 10 日北京城区观测结果表明, 有超过 51% 的天数 O₃ 小时浓度超过国家一级标准, 且经常出现连续几天高 O₃ 污染现象, 表明夏季北京城区 O₃ 超标严重。气象因素和前体物浓度影响 O₃ 体积浓度, 高温、低湿、低压和高前体物体积浓度(CO、VOCs 和 NO_x)状况下 O₃ 体积浓度偏高。

(2) 对密集采样日的 O₃ 污染过程分析发现, 北京地区夏季 O₃ 成因复杂, 副热带高压系统或均压场下的弱高压系统均有利于 O₃ 的本地光化学反应生

成, 且不利于污染物的扩散。此外, 西北气流和偏南气流的区域传输也是造成北京市区 O₃ 污染事件的重要原因之一, 而渤海湾的洁净海洋气流和强烈的西风可能对本底污染有一定的稀释作用。

(3) PBM-MCM 模型较好地模拟了观测的 O₃ 浓度。模拟结果表明, 7 月 20 日和 8 月 1 日、6 日 O₃ 体积浓度的变化主要与本地生成有关; 7 月 30 日和 8 月 4 日、5 日、7 日的 O₃ 体积浓度超标则受本地生成和区域传输的共同影响。

(4) 敏感性试验分析表明, 北京城区夏季 O₃ 生成处于 VOCs 控制区, 人为排放的 VOCs 对 O₃ 体积浓度的影响最大, 说明削减 AVOCs 排放将对北京城区 O₃ 体积浓度降低具有较好的效果。

感谢中国科学院大气物理研究所王跃思教授课题组在观测期间提供的帮助; 感谢香港理工大学王瑜、张露瑶和刘旭斐等博士研究生在 VOCs/OVOCs 样品分析和数据分析期间给予的无私帮助; 感谢美

国国家海洋和大气管理局(NOAA)空气资源实验室提供的 HYSPLIT 4.9 模型以及 gdas1 气象数据(<ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/pub/archives/gdas1>);感谢中国海洋大学物理海洋教育部重点实验室开发的区域大气与海洋短期实时预报系统(<http://222.195.136.24/forecast.html>);此外,非常感谢两位审稿专家,他们对本文提出了详尽的审阅意见。

参考文献(References):

- [1] Jeff L, Kristen S, Steve B, Cody H, Ellen B, Brian E, Bill C. Spatio-temporal characterization of tropospheric ozone across the eastern United States[J]. Atmos Environ, 2004, 38(26): 4357–4369.
- [2] Avnery S, Mauzerall D L, Liu J, Horowitz L W. Global crop yield reductions due to surface ozone exposure: 1. Year 2000 crop production losses and economic damage[J]. Atmos Environ, 2011, 45(13): 2284–2296.
- [3] Stocker T F, Qin D, Plattner G-K, Tignor M M B, Allen S K, Boschung J, Nauels A, Xia Y, Bex V, Midgley P M. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change[M]. New York: Cambridge University Press, 2013: 1–1552.
- [4] Lyu X P, Liu M, Guo H, Ling Z H, Wang Y, Louie P K K, Luk C W Y. Spatiotemporal variation of ozone precursors and ozone formation in Hong Kong: Grid field measurement and modelling study[J]. Sci Total Environ, 2016, 569/570: 1341–1349.
- [5] Wang T, Xue L, Brimblecombe P, Lam Y F, Li L, Zhang L. Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects[J]. Sci Total Environ, 2017, 575: 1582–1596.
- [6] Wang T, Nie W, Gao J, Xue L K, Gao X M, Wang X F, Qiu J, Poon C N, Meinardi S, Blake D, Wang S L, Ding A J, Chai F H, Zhang Q Z, Wang W X. Air quality during the 2008 Beijing Olympics: Secondary pollutants and regional impact[J]. Atmos Chem Phys, 2010, 10(16): 7603–7615.
- [7] 徐敬, 马建中, 张小玲, 徐晓峰, 孟伟, 马志强, 赵秀娟. 北京城区夏季 O₃ 化学生成过程[J]. 环境科学学报, 2012, 32(1): 93–100.
Xu Jing, Ma Jian-zhong, Zhang Xiao-ling, Xu Xiao-feng, Meng Wei, Ma Zhi-qiang, Zhao Xiu-juan. Chemical production process of ozone in summer in Beijing urban area[J]. Acta Sci Circumst, 2012, 32(1): 93–100 (in Chinese with English abstract).
- [8] Wang T, Ding A, Gao J, Wu W S. Strong ozone production in urban plumes from Beijing, China[J]. Geophys Res Lett, 2006, 33(21): L21806.
- [9] Zhang Q, Yuan B, Shao M, Wang X, Lu S, Lu K, Wang M, Chen L, Chang C C, Liu S C. Variations of ground-level O₃ and its precursors in Beijing in summertime between 2005 and 2011[J]. Atmos Chem Phys, 2014, 14(12): 6089–6101.
- [10] 程麟钧, 王帅, 宫正宇, 杨琦, 王业耀. 京津冀区域臭氧污染趋势及时空分布特征[J]. 中国环境监测, 2017, 33(1): 14–21.
- Cheng Lin-jun, Wang Shuai, Gong Zheng-yu, Yang Qi, Wang Ye-yao. Pollution trends of ozone and its characteristics of temporal and spatial distribution in Beijing-Tianjin-Hebei region[J]. Environ Monit China, 2017, 33(1): 14–21 (in Chinese with English abstract).
- [11] 张红星, 孙旭, 姚余辉, 万五星, 肖扬, 孙滨峰, Manning W J, 韩春萌, 郜世奇, 高付元, 徐卫华, 冯兆忠, 欧阳志云, 王效科. 北京夏季地表臭氧污染分布特征及其对植物的伤害效应[J]. 生态学报, 2014, 34(16): 4756–4765.
Zhang Hong-xing, Sun Xu, Yao Yu-hui, Wan Wu-xing, Xiao Yang, Sun Bin-feng, Manning W J, Han Chun-meng, Gao Shi-qi, Gao Fu-yuan, Xu Wei-hua, Feng Zhao-zhong, Ouyang Zhi-yun, Wang Xiao-ke. Ground-level ozone distribution pattern in summer of Beijing and its foliar injury effect upon plants[J]. Acta Ecol Sinica, 2014, 34(16): 4756–4765 (in Chinese with English abstract).
- [12] 程念亮, 李云婷, 张大伟, 陈添, 王欣, 郇宁, 陈晨, 孟凡. 2014 年北京市城区臭氧超标日浓度特征及与气象条件的关系[J]. 环境科学, 2016, 37(6): 2041–2051.
Cheng Nian-liang, Li Yun-ting, Zhang Da-wei, Chen Tian, Wang Xin, Huan Ning, Chen Chen, Meng Fan. Characteristics of ozone over standard and its relationships with meteorological conditions in Beijing City in 2014[J]. Environ Sci, 2016, 37(6): 2041–2051 (in Chinese with English abstract).
- [13] Ma Q X, Wu Y F, Zhang D Z, Wang X J, Xia Y J, Liu X Y, Tian P, Han Z W, Xia X G, Wang Y, Zhang R J. Roles of regional transport and heterogeneous reactions in the PM_{2.5} increase during winter haze episodes in Beijing[J]. Sci Total Environ, 2017, 599/600: 246–253.
- [14] Wang H, Lyu X P, Guo H, Wang Y, Zou S C, Ling Z H, Wang X M, Jiang F, Zeren Y Z, Pan W Z, Huang X b, Shen J. Ozone pollution around a coastal region of South China Sea: Interaction between marine and continental air[J]. Atmos Chem Phys, 2018, 18(6): 4277–4295.
- [15] Cheng H R, Guo H, Wang X, Saunders S M, Lam S H, Jiang F, Wang T, Ding A, Lee S, Ho K F. On the relationship between ozone and its precursors in the Pearl River Delta: Application of an observation-based model (OBM)[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2010, 17(3): 547–560.
- [16] Guo H, Jiang F, Cheng H R, Simpson I J, Wang X M, Ding A J, Wang T J, Saunders S M, Wang T, Lam S H M, Blake D R, Zhang Y L, Xie M. Concurrent observations of air pollutants at two sites in the Pearl River Delta and the implication of regional transport[J]. Atmos Chem Phys, 2009, 9: 7343–7360.
- [17] Guo H, Ding A J, Wang T, Simpson I J, Blake D R, Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, Saunders S M, Fu T M, Hung W T, Li Y S. Source origins, modeled profiles, and apportionments of halogenated hydrocarbons in the greater Pearl River Delta region, southern China[J]. J Geophys Res Atmos, 2009, 114: D11.
- [18] Stein A F, Draxler R R, Rolph G D, Stunder B J B, Cohen M D, Ngan F. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system[J]. Bull Am Meteorol Soc, 2015, 96(12): 2059–2077.

- [19] Jenkin M E, Saunders S M, Wagner V, Pilling M J. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B) tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds[J]. *Atmos Chem Phys Discuss*, 2002, 3(1): 1905–1038.
- [20] Lam S, Saunders S M. Simulation and analysis of high ozone episodes observed in the Hong Kong airshed: An explicit model approach[EB/OL]. [2018-10-20]. <http://www.mssanz.org.au/modsim05/papers/lam.pdf>.
- [21] Wang Y, Guo H, Zou S C, Lyu X P, Ling Z H, Cheng H R, Zeren Y Z. Surface O₃ photochemistry over the South China Sea: Application of a near-explicit chemical mechanism box model[J]. *Environ Pollut*, 2018, 234: 155–166.
- [22] Wang Y, Wang H, Guo H, Lyu X, Cheng H, Ling Z, Louie P K K, Simpson I J, Meinardi S, Blake D R. Long-term O₃-precursor relationships in Hong Kong: Field observation and model simulation[J]. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17(18): 10919–10935.
- [23] Huang J P, Fung J C H, Alexis K H L, Qin Y. Numerical simulation and process analysis of typhoon-related ozone episodes in Hong Kong[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2005, 110: D05301.
- [24] Lyu X P, Guo H, Wang N, Simpson I J, Cheng H R, Zeng L W, Saunders S M, Lam S H M, Meinardi S, Blake D R. Modeling C₁–C₄ alkyl nitrate photochemistry and their impacts on O₃ production in urban and suburban environments of Hong Kong[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2017, 122: 10539–10556.
- [25] Lam S H M, Saunders S M, Guo H, Ling Z H, Jiang F, Wang X M, Wang T J. Modelling VOC source impacts on high ozone episode days observed at a mountain summit in Hong Kong under the influence of mountain-valley breezes[J]. *Atmos Environ*, 2013, 81: 166–176.
- [26] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 环境空气质量标准: GB 3095—2012 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012: 3. Ministry of Environmental Protection, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Ambient air quality standards: GB 3095—2012 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2012: 3 (in Chinese with English abstract).
- [27] 安俊琳, 王跃思, 孙杨. 气象因素对北京臭氧的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(3): 944–951.
- An Jun-lin, Wang Yue-si, Sun Yang. Assessment of ozone variations and meteorological effects in Beijing[J]. *Ecol Environ Sci*, 2009, 18(3): 944–951 (in Chinese with English abstract).
- [28] Lyu X P, Wang N, Guo H, Xue L K, Jiang F, Zeren Y Z, Cheng H R, Cai Z, Han L H, Zhou Y. Causes of a continuous summertime O₃ pollution event in Ji'nan, a central city in the North China Plain[J]. *Atmos Chem Phys Discuss*, 2019, 19: 3025–3042.
- [29] 王自发, 李丽娜, 吴其重, 高超, 李昕. 区域输送对北京夏季臭氧浓度影响的数值模拟研究[J]. 自然杂志, 2008, 30(4): 194–198.
- Wang Zi-fa, Li Li-na, Wu Qi-zhong, Gao Chao, Li Xin. Simulation of the impacts of regional transport on summer ozone levels over Beijing[J]. *Chinese J Nat*, 2008, 30(4): 194–198 (in Chinese with English abstract).
- [30] Zeng L W, Lyu X P, Guo H, Zou S C, Ling Z H. Photochemical formation of C₁–C₅ alkyl nitrates in suburban Hong Kong and over the South China Sea[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(10): 5581–5589.
- [31] Cheng H R, Guo H, Saunders S M, Lam S H M, Jiang F, Wang X M, Simpson I J, Blake D R, Louie P K K, Wang T J. Assessing photochemical ozone formation in the Pearl River Delta with a photochemical trajectory model[J]. *Atmos Environ*, 2010, 44(34): 4199–4208.
- [32] Streets D G, Fu J S, Jang C J, Hao J, He K, Tang X, Zhang Y, Wang Z, Li Z, Zhang Q, Wang L, Wang B, Yu C. Air quality during the 2008 Beijing Olympic Games[J]. *Atmos Environ*, 2007, 41(3): 480–492.
- [33] Lu K, Zhang Y, Su H, Brauers T, Chou C C, Hofzumahaus A, Liu S C, Kita K, Kondo Y, Shao M, Wahner A, Wang J, Wang X, Zhu T. Oxidant (O₃+ NO₂) production processes and formation regimes in Beijing[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2010, 115(D7): D07303.
- [34] Yang X, Xue L, Wang T, Wang X, Gao J, Lee S, Blake D R, Chai F, Wang W. Observations and explicit modeling of summertime carbonyl formation in Beijing: Identification of key precursor species and their impact on atmospheric oxidation chemistry[J]. *J Geophys Res Atmos*, 2018, 123(2): 1426–1440.