

嘉兴夏季臭氧污染的近地层垂直变化特征

何国文¹, 吴 兑^{1,2*}, 吴 晟^{1**}, 李 梅¹, 邓 涛², 吴伟超³, 李 莉³, 程 鹏¹, 袁 婧³, 张颖龙³, 宋 焱¹, 孙嘉胤¹, 陶丽萍¹, 梁 粤¹, 谭 健¹, 周 振¹ (1.暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广东省大气污染在线源解析系统工程技术研究中心, 广东 广州 510632; 2.中国气象局广州热带海洋气象研究所, 广东 广州 510640; 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心, 浙江 嘉兴 314000)

摘要: 基于2018年浙江省嘉兴市14个环境国控站点的O₃历史资料与气象要素, 研究O₃与气象要素的关系, 并结合差分吸收臭氧雷达的垂直臭氧探测资料, 分析近地层O₃廓线变化特征。结果表明, 嘉兴地区发生高浓度O₃污染的关键气象要素为24~36℃的大气温度和36%~77%的相对湿度, 24℃以上的大气温度与77%以下的相对湿度可作为启动预警O₃污染的气象指标。差分吸收臭氧雷达监测结果显示, 无论O₃超标天与清洁天, 在垂直方向上其浓度随高度先升后降, 在600~800m范围出现峰值; O₃污染时段, 在中午到午后低空形成持续向下的O₃输送带, 这种低空O₃与地表O₃的叠加机制加重地表O₃污染程度, 导致地表O₃超标与低空高浓度相伴出现; 其廓线日变化规律表现出800m以下浓度在夜间和凌晨梯度不显著, 日出后近地层O₃随时间快速增加, 中午和午后持续高值, 傍晚随时间逐渐下降的特征。后向轨迹分析表明, 10, 500, 1000m高度层的气流后向轨迹聚类有相似性, 500m处沿闽浙海岸线的轨迹簇对应O₃较10m处来自海上的轨迹簇高, 这与500m处前体物输送堆积和紫外线辐射增强有关。污染过程近地层气流来向紧贴地面, 但中高层有明显下沉气流使得O₃前体物在500m附近堆积, 是造成2个典型污染过程中垂直方向上O₃高值出现在500m左右的原因之一。

关键词: 差分吸收臭氧雷达; O₃污染; 气象要素; 垂直分布; 嘉兴

中图分类号: X515 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2020)10-4265-10

Characterizing the near-surface vertical variations of summertime O₃ in Jiaxing. HE Guo-wen¹, WU Dui^{1,2*}, WU Cheng^{1**}, LI Mei¹, DENG Tao², WU Wei-chao³, LI Li³, CHENG Peng¹, YUAN Qian³, ZHANG Ying-long³, SONG Lang¹, SUN Jia-yin¹, TAO Li-ping¹, LIANG Yue¹, TAN Jian¹, ZHOU Zhen¹ (1. Guangdong Engineering Research Centre for Online Atmospheric Pollution Source Appointment Mass Spectrometry System, Institute of Mass Spectrometry and Atmospheric Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Institute of Tropical and Marine Meteorology, China Meteorological Administration, Guangzhou 510640; 3. Jiaxing Environmental Monitoring Station, Jiaxing 314000, China). *China Environmental Science*, 2020, 40(10): 4265~4274

Abstract: Based on O₃ surface data in 2018 from 14 monitor stations and meteorological factors of Jiaxing city, Zhejiang Province, this study analyzed the relationship between O₃ and meteorological factors. The vertical profile of O₃ was characterized by a differential absorption O₃ lidar. Temperature and relative humidity were the dominating factors for high concentration O₃ pollution, with the range of 24~36℃ and 36%~77%, respectively. The temperature above 24℃ and the relative humidity below 77% can be used as the meteorological threshold for early warning of O₃ pollution. The O₃ lidar results showed that the vertical O₃ profiles were similar between episodic and clean days, which exhibited an O₃ peak between 600~800m, while the O₃ concentrations decreased beyond this range. During the O₃ episodic period, O₃ was transported downward to the ground-level from noon to afternoon. This superposition of near-surface ozone and ground-level ozone aggravates ground-level O₃ pollution, leading to an exceedance of air quality standard for O₃ at both near-surface and ground-level. The O₃ below 800m was relatively constant at night and in the early morning. Ground-level O₃ increased rapidly after sunrise until reaching a peak in the afternoon. O₃ decreased gradually in the later afternoon. The backward trajectories clustering analysis showed that there was a similarity in the clusters of air masses at 10m, 500m, and 1000m. Air masses that traveled along the coastline of Fujian and Zhejiang provinces at 500m exhibited higher O₃ than the air masses from the ocean at 10m. That was related to the transport accumulation of the precursors and the stronger ultraviolet radiation at 500m. During the episodic events, the near-surface air masses exhibited an unchanged height. The downdraft in the middle and upper boundary layer led to the accumulation of O₃ precursor near 500m. That was one of the reasons for the high O₃ near 500m observed in two typical pollution episodes.

Key words: differential absorption lidar; ozone pollution; meteorological factor; vertical distribution; Jiaxing

收稿日期: 2020-03-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41475004, 41605002); 2019年广东省重点领域研发计划(2019B110206001); 广州市珠江科技新星项目(201710010006); 嘉兴市臭氧源解析服务项目(40118117)

* 责任作者, * 教授, wudui.vip@foxmail.com, ** 副研究员, wucheng.vip@foxmail.com

霾和 O_3 污染是我国最严重的大气环境问题,但近年来随着减排措施的施行,我国 $PM_{2.5}$ 总体呈下降趋势^[1-2],但对流层 O_3 浓度明显上升^[3-4]。 O_3 空间分布特征明显,一般来讲外围郊区浓度高于内围市区^[5-6]。不同地区和季节, $PM_{2.5}$ 与 O_3 的相关性不同,它们之间的相互作用会影响 O_3 的生成和消耗^[7]。邓涛等对珠江三角洲 O_3 与气溶胶的研究发现两者存在反馈机制,在边界层中上层由于气溶胶的散射作用增加光解率从而增加 O_3 产生量^[8]。天气特征则会通过物理和化学过程以及它们的相互作用,通过对 O_3 与前体物的再分布来影响区域 O_3 浓度^[9-11]。大量研究表明, O_3 有明显单峰型日变化特征,上午谷值下午峰值,并在强太阳辐射和高温低湿的天气背景下更容易发生 O_3 污染^[12-16]。

随着遥感技术的发展,有研究人员开始利用差分吸收臭氧雷达对 O_3 的垂直特征进行探测。近地层生成的 O_3 以及夜间残余层的 O_3 气团会随着日出大气湍流而输送到地表造成 O_3 超标^[17]。在北京城区,夏季在近地层生成的 O_3 比其它季节浓度更高^[18]。基于广州市的垂直探测,垂直方向上 O_3 浓度依然有午后单峰特征^[19-20]。日间的湍流作用下,NO 以及 O_3 前体物由地表向上输送过程的影响,会导致在更高处 O_3 日变化中的最小与最大值都呈滞后现象^[21]。Xing 等^[22]利用差分吸收臭氧雷达在上海的观测发现雷达反演结果与 OMI 卫星产品有较好一致性,皮尔逊相关系数达 0.95。项衍等^[23]对杭州夏季 O_3 进行研究探讨,指出近地面 O_3 污染与高空较高浓度 O_3 有明显关系,结合 WRF-Chem 模拟证明雷达系统探测 O_3 时空分布的可靠性。由于高空气溶胶改变光解速率和大气的稳定度,南京地区春季气溶胶与 O_3 在不同高度存在相互作用,气溶胶造成的辐射反馈可减少地表 O_3 浓度但增加气溶胶层上方的 O_3 浓度^[24]。Li 等^[25]利用 CMAQ 分析 2010 年长三角地区一次高浓度 O_3 的形成过程,表明地表最大 O_3 浓度是由于平流输送和垂直向地表输送。长三角地区最早观测研究 O_3 始于 20 世纪 90 年代^[26-27],但集中于地表 O_3 污染来源与其前体物的关系等方面,对近地层垂直方向上的 O_3 研究还较缺乏。了解垂直方向上 O_3 的分布结构,将有利于推进地表 O_3 污染成因的研究和模拟结果的验证。

本研究利用地面气象要素与污染物历史资料,

对 2018 年夏季在浙江省嘉兴市观测期间的 O_3 平均浓度与气象要素关系进行分析,定量发生 O_3 污染的关键气象要素分布范围,结合差分吸收臭氧雷达的新型垂直 O_3 探测资料,分析夏季 8 月份 O_3 在时间空间上的物理特性,同时配合捕捉到的 O_3 污染过程个例进一步分析,并讨论 O_3 污染来源,为应对当地 O_3 污染提供参考。

1 观测站点与数据来源

利用布置在浙江省嘉兴市环境监测控制中心(30°43'N,120°45'E)的差分吸收臭氧雷达进行连续观测。差分吸收臭氧雷达系统包括发射系统、光学接收系统与探测采集系统。发射系统采用模块化的 Nd:YAG,Q-Switch 激光器,激光器先发射能量为 90mJ 的 266nm 的脉冲激光,随后经过 D2 拉曼管发生拉曼平移,经由扩束器扩束后得到 316nm(8mJ),289nm(16mJ)2 束激光,最终 3 个波长的激光由反射镜反射进入大气。光学接收系统的卡塞格林望远镜负责接收在大气作用后(粒子米散射、 O_3 分子吸收效应、空气分子瑞利散射)的 3 个波长的后向散射光,并将其聚集于小孔的视场光阑目镜,在石英光纤的输送下到达光谱仪。将 3 个波长的激光进行光谱分光实现不同波长的信号分离,最后由探测采集系统进行数据采集和控制。差分吸收臭氧雷达的探测高度分辨率和时间分辨率分别设置为 7.5m,12min,展开分析的垂直高度选用 300~3000m,数据范围为 2018 年 8 月 1 日~8 月 31 日为期 1 个月的夏季观测。

反演大气中 O_3 和消光系数廓线采用的是差分吸收光谱技术。该技术向大气发射波长相当接近的两束激光,分别为位于对 O_3 光谱较强吸收的(λ_{on})和较弱吸收的(λ_{off})。通过对比这两束不同波长在大气中作用后的后向散射激光,便可计算确定对流层不同高度处的 O_3 浓度。其中 266nm(λ_{off})和 289nm(λ_{on})这两束激光用来反演 1000m 以下的 O_3 浓度,289nm(λ_{on})和 316nm(λ_{off})这两束激光用来反演高于 1000m 的 O_3 浓度。由于 O_3 在 316nm 波长下的吸收截面小,故利用 Fernald 算法^[28]在该波长下反演气溶胶消光系数。

反演 O_3 廓线的方程式为:

$$P(\lambda_i, z) = C_i \frac{\beta(\lambda_i, z)}{z^2} \times \exp \left\{ -2 \int_0^z [\alpha(\lambda_i, z) + \right.$$

$$N(z)\delta(\lambda_i, z)]dz\}, i=\text{on, off} \quad (1)$$

式中: $P(\lambda_i, z)$ 为接收的波长为 λ_i 在高度 z 处的后向散射信号, C_i 为雷达常数, $\beta(\lambda_i, z)$ 为大气后向散射系数, $\alpha(\lambda_i, z)$ 为大气中消光系数 (km^{-1} , 扣掉 O_3 引起的消光效应), $N(z)$ 为位于 z 高度处的待测 O_3 浓度 (体积分数, 下同), $\delta(\lambda_i, z)$ 为波长 λ_i 处的吸收截面 ($\text{cm}^2/\text{molecule}$).

将公式移项, 反演 O_3 浓度的表达式为:

$$N_z = \frac{1}{2\Delta\delta} \frac{d}{dz} \left[\ln \left(\frac{P(\lambda_{\text{on}}, z)}{P(\lambda_{\text{off}}, z)} \right) \right] - B - E_a - E_m - E_{\text{gas}} \quad (2)$$

式中

$$B = \frac{1}{2\Delta\delta} \frac{d}{dz} \left[\ln \left(\frac{\beta(\lambda_{\text{on}}, z)}{\beta(\lambda_{\text{off}}, z)} \right) \right] \quad (3)$$

$$E_a = \frac{1}{\Delta\delta} = [\alpha_a(\lambda_{\text{on}}, z) - \alpha_a(\lambda_{\text{off}}, z)] \quad (4)$$

$$E_m = \frac{1}{\Delta\delta} = [\alpha_m(\lambda_{\text{on}}, z) - \alpha_m(\lambda_{\text{off}}, z)] \quad (5)$$

$$E_{\text{gas}} = \frac{\Delta\delta_{\text{gas}} N'_{\text{gas}}}{\Delta\delta} \quad (6)$$

式中: $\Delta\delta, \Delta\delta_{\text{gas}}$ 分别表示 O_3 和痕量气体位于 λ_{on} 和 λ_{off} 的吸收截面之差, N'_{gas} 表示痕量气体浓度, B 、 E_a 和 E_m 分别表示大气后向散射、气溶胶消光与气体分子消光效应对反演 O_3 造成的影响, E_{gas} 表示痕量气体对激光的吸收效应进而对反演 O_3 造成的影响.

地面气象要素资料(包括大气温度、大气相对湿度、大气压力、降水量、风速与风向)来自浙江嘉兴市气象局. 污染物观测资料(包括 O_3 、 $\text{PM}_{2.5}$)来源于浙江嘉兴市 14 个环境国控站点的小时平均浓度. 站点包括监测大楼(海宁市)、硖石街道(海宁市)、高级中学(海盐县)、环保大楼(海盐县)、南北湖(海盐县)、监测大楼(嘉善县)、气象观测台(嘉善县)、嘉兴学院(南湖区)、残联(南湖区)、清河小学(南湖区)、东湖(平湖市)、陆家桥村(平湖市)、果园桥水厂(桐乡市)、振东新六中(桐乡市). 所有数据经过严格的质量控制、剔除野点处理.

2 结果与讨论

2.1 观测实验期间地面臭氧浓度概况

夏季 8 月份 O_3 垂直观测期间, 浙江省嘉兴市 14 个环境国控站点的 O_3 平均浓度为 $67.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 日间 O_3 平均浓度为 $91.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 夜间为 $44.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$. 图 1a 中, 大部分日期 O_3 浓度达标, 其中出现两次 O_3 污染

事件(事件 I: 8 月 10~11 日; 事件 II: 8 月 23~24 日). 从图 1b 可看到, 距离差分吸收臭氧雷达不远处的环境国控站点小时 O_3 监测结果与差分吸收臭氧雷达 300m 处监测结果有很好一致性(剔除 8 月 22 日 4:00~25 日 17:00 云层下方雷达反演失效数据), 两者相关系数为 0.56, 如图 1c, 说明本次利用差分吸收光谱技术来反演垂直方向上 O_3 的正确性.

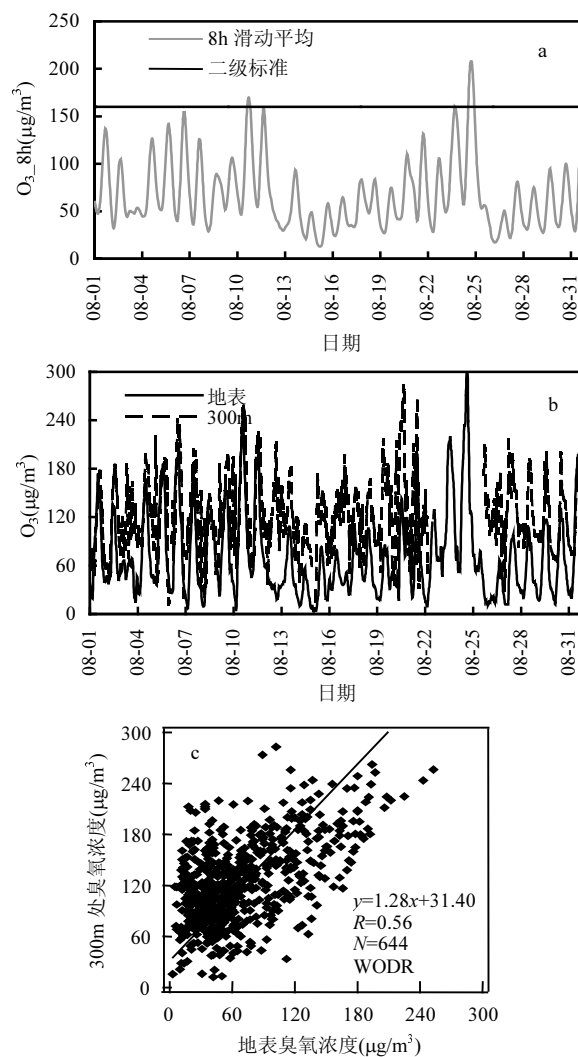


图 1 2018 年 8 月嘉兴市地表 O_3 污染状况及臭氧雷达反演正确性验证

Fig.1 Surface O_3 pollution of Jiaxing city in August 2018 and the verification of differential absorption O_3 lidar inversion

a. O_3 8h 滑动平均时间序列; b. 地表 O_3 与臭氧雷达 300m 处反演结果时间序列; c. 地表与 300m 处 O_3 相关性

2.2 臭氧与气象要素的关系

将数据筛选分为日间 (8:00~20:00) 与夜间 (20:00~8:00), 对 O_3 与风速 (WS)、大气温度 (T)、相对湿度 (RH) 和大气压力 (P) 的相关性进行统计, 结果如

表 1 所示.日间 O_3 与 T 呈正相关, $r=0.54$,与 RH 呈负相关, $r=-0.69$,与风速呈负相关但相关性较弱, $r=-0.37$,与大气压力呈弱正相关, $r=0.22$.由于日间低湿空气一般出现在炎热晴朗且少云天气背景下,故 T 与 RH 之间相关性达到 0.83.与日间相比,夜间各项指标间的相关性则不明显.

表 1 的相关性分析可看出,由于日间 O_3 与 T 、RH 分别呈现较为强烈的正、负相关,故对该两关键气象要素进行区间划分,来观察不同 T 、RH 区间分布下 O_3 的平均浓度变化.由 2a 可知,地表 O_3 浓度随 T 上升而浓度呈阶梯式增加,特别是 O_3 - T 的斜率在 30°C 以上较陡峭,说明高温有利于生成 O_3 ,与 Li 等^[29] 在杭州夏季观测统计结果一致.而到达 35°C 时 O_3 浓度上升不明显,可能与该温度下样本数据量较少有关.2013 年长江三角洲的夏季热浪事件中,Pu 等^[30] 对 O_3 与气温的研究发现杭州发生 O_3 重污染时高浓度 O_3 与高温有较好一致性.但出现了气温越高并不对应高浓度 O_3 的情况,如在 39°C 对应的 150.73×10^{-9} 与在 40°C 对应的 137.2×10^{-9} ,这可能与当地的经济和排放相关.本研究发现在 26°C 时,对应 O_3 浓度仅为 $46.4\mu\text{g}/\text{m}^3$, 34°C 高温时对应 O_3 浓度达到 $147.8\mu\text{g}/\text{m}^3$,反映 O_3 的生成对高温的强依赖性.温度升高,利于 HO_x 生成,并且加快区域人为源或自然源 VOCs 的排放挥发,增加了 O_3 的前体物.同时,分子热运动较剧烈,反应物的分子运动速率加快,利于光化学反应^[31],多因素控制下从而引起 O_3 浓度的高值.

表 1 2018 年 8 月嘉兴市日间、夜间 O_3 与气象要素的相关性

Table 1 Correlation between O_3 concentration and meteorological factors during daytime and nighttime of Jiaxing city in August 2018						
时段	参数	O_3	T	RH	WS	P
日间 (08:00~20:00)	O_3	1				
	T	0.54	1			
	RH	-0.69	0.83	1		
	WS	-0.37	-0.14	0.21	1	
	P	0.22	0.32	-0.34	-0.35	1
夜间 (20:00~08:00)	O_3	1				
	T	0.17	1			
	RH	-0.33	-0.54	1		
	WS	-0.06	0.24	-0.16	1	
	P	0.05	0.22	-0.34	-0.38	1

图 2b 表明,随 RH 增大, O_3 浓度呈阶梯式下降趋

势.基于统计,在 80%~100%的高相对湿度条件下平均 O_3 浓度仅为 $54.8\mu\text{g}/\text{m}^3$,而在 45%~50%的相对湿度范围下其平均浓度为 $170.7\mu\text{g}/\text{m}^3$,两者相差 $115.9\mu\text{g}/\text{m}^3$.在 O_3 的生成机制中,相对湿度合理的分布范围占重要作用.低湿空气一般出现在炎热晴朗且少云天气背景下,而高湿空气一般出现在雨天或云量多的天气背景,且利于气溶胶吸湿增长,间接表现为光化辐射减弱影响 O_3 生成^[32];其次,相对湿度能反映在供应水分子以光解生成 OH,若 OH 过多,则消耗 NO ,破坏 NO_x 循环,减缓或者终止 O_3 的生成.高温低湿的天气背景有利于生成 O_3 .

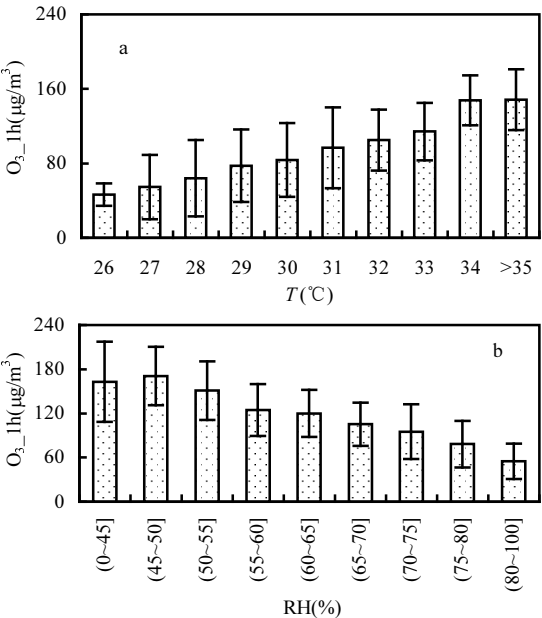


图 2 2018 年 8 月嘉兴市日间(8:00~20:00)不同大气温度和相对湿度下 O_3 小时平均浓度变化

Fig.2 Dependence of O_3 mean concentration on temperature and relative humidity in the daytime (8:00~20:00) of Jiaxing city in August 2018
a.大气温度;b.相对湿度

表 2 2018 年嘉兴 O_3 1h 超标($\geq 200\mu\text{g}/\text{m}^3$)气象参数阈值

Table 2 The threshold of meteorological factors for O_3 concentration exceeding 1h standard($\geq 200\mu\text{g}/\text{m}^3$) of Jiaxing city in August						
要素	$O_3(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	$T(^{\circ}\text{C})$	RH(%)	WS(m/s)	$P(\text{hPa})$	Precipitation(mm)
最大值	252	36	77	4.6	1018.8	0
最小值	200	24	36	0.6	1000.7	0
平均值	216	30	52	2	1008.3	0

根据我国环境空气质量二级标准(GB 3095—

2012)^[33]规定,当 O_3 小时平均浓度大于或等于 $200\mu\text{g}/\text{m}^3$ 则为超标.本文筛选了全年 O_3 超标样本与对应的 T 、 RH 、 WS 、 P 、Precipitation(降水量),进一步统计分析发生 O_3 污染时对应气象参数的阈值,如表 2.嘉兴地区发生 O_3 小时超标时, T 的范围在 $24\sim 36^\circ\text{C}$, RH 的范围在 $36\%\sim 77\%$, WS 的范围在 $0.6\sim 4.6\text{m}/\text{s}$, P 的范围在 $1000.7\sim 1018.8\text{hPa}$,均无降水现象. O_3 浓度对大气温度与相对湿度这 2 个参数的响应更为关键,其可通过物理和化学过程以及它们的相互作用来影响 O_3 的浓度水平, 24°C 以上的大气温度与 77% 以下的相对湿度可作为启动预警 O_3 污染的气象指标.

2.3 不同高度臭氧与气溶胶的相关性

O_3 与 $PM_{2.5}$ 这两种重要的污染物使得大气污染的原因复杂,虽然 O_3 污染和 $PM_{2.5}$ 污染有不同的形成机制,但它们在大气中的相互作用的结果导致 O_3 与 $PM_{2.5}$ 有着紧密的联系. Shi 等^[34]在上海地区 2013 年 7 月、8 月的研究表明, $PM_{2.5}$ 与 O_3 正相关,相关系数 $r=0.59$. Zhu 等^[35]在全国尺度范围研究 $PM_{2.5}$ 与 O_3 的时空特征,表明我国南方地区 7 月 O_3 - $PM_{2.5}$ 存在强正相关,相关系数 $r>0.7$. 图 3 采用吴晟开发的基于 Igor 的 Scatter Plot 软件^[36],对地表 O_3 - $PM_{2.5}$ 与大气温度之间的关系进行统计.由图 3 可见, O_3 与 $PM_{2.5}$ 随着温度的上升,有规律地表现为正相关,相关系数为 $r=0.54$,与前人的研究成果较一致^[34-35]. 地表的 $PM_{2.5}$ 与 O_3 正相关可能由于高浓度 O_3 通常表明强的大气光化学活性,能增强二次颗粒物的形成.如高浓度的 O_3 导致大气中 HNO_3 的生成、 SO_2 转化成

H_2SO_4 ^[37].

图 4 中标准偏差为每 100m 处由圆形标记,在 $300\sim 1600\text{m}$, O_3 随高度先增加后减少,在 $400\sim 800\text{m}$ 高度范围达最大. $1600\sim 3000\text{m}$, O_3 增加但增量不大,同时相对偏差随高度增加.这是由于较高高度短波紫外辐射增强导致 O_3 生成量上升^[38].图 4b 中, $300\sim 800\text{m}$,由于日间大气湍流剧烈,气溶胶由地表随高度扩散输送,同时对应图 4a 该高度层 O_3 浓度高,可能导致气溶胶的二次生成,最终共同导致近地层消光系数随高度上升而增大.当在 800m 以上,消光系数及其相对偏差随高度递减,原因是气溶胶主要由地表排放.

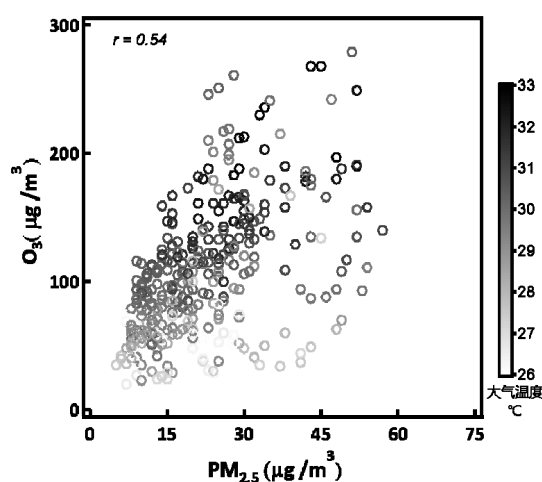


图 3 2018 年 8 月嘉兴市日间(8:00~20:00)地面 O_3 、 $PM_{2.5}$ 与大气温度散点图

Fig.3 Scatter plot of surface O_3 , $PM_{2.5}$ and atmospheric temperature in the daytime(8:00~20:00) of Jiaxing city in August 2018

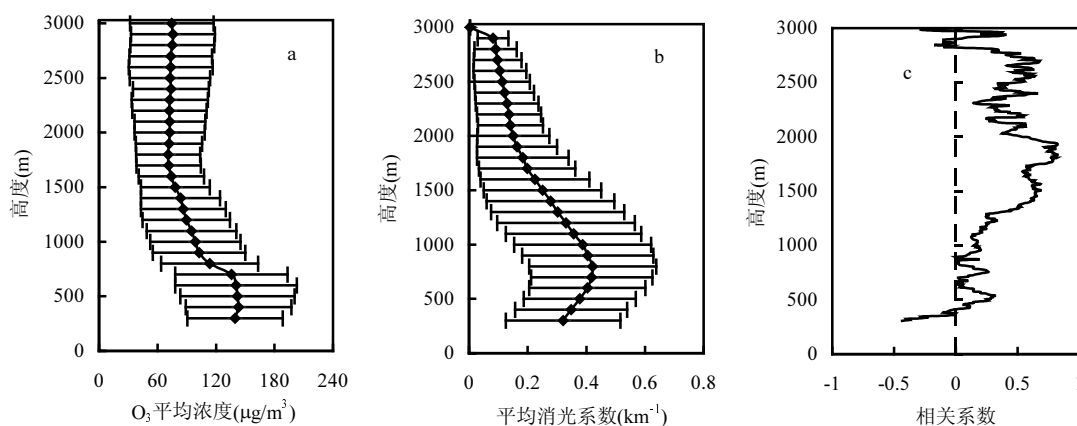


图 4 2018 年 8 月嘉兴市日间 O_3 和消光系数及两者相关系数廓线

Fig.4 Vertical profiles of O_3 and extinction coefficient and their correlation coefficient in the daytime of Jiaxing city in August 2018

a. O_3 ; b.颗粒物消光系数; c. O_3 与颗粒物消光系数间的相关系数

图 4c 中在不同高度层, O_3 与颗粒物的关联特征不同. 410m 以下 O_3 与气溶胶消光系数呈负相关, 最大负相关系数出现在 300m, $r=-0.44$. 可能原因是气溶胶减少了向下的驱动 O_3 生成短波紫外辐射. 410m 以上相关性波动上升, 正相关系数最大值出现在 1935m, $r=0.82$, 主要是 O_3 与气溶胶的正反馈作用, 在边界层中上层气溶胶的后向散射增加, 使得光解率增大, 更多的 O_3 生成^[8,39], 与图 4(a) 1600~3000m O_3 呈增加趋势相对应.

2.4 臭氧垂直分布日变化特征

地表 O_3 通常有明显日变化特征, 峰值出现在午后, 谷值出现在夜间^[40]. 图 5a 中浓度总体上表现为傍晚 19:00 直到早上 7:00 前垂直方向上 O_3 浓度较低, 特别是 800m 以上浓度最低. 而在该时段的 300~800m, 可观察到高浓度 O_3 气团的存在, 当早上 6:00 左右, 气团中 O_3 浓度下降到最低. 可能是接近傍晚时分太阳下山, 紫外辐射减弱, 接近地表层随着大气湍流的减弱将与其上方气层分离, 从而接近地表处出现稳定边界层, 同时稳定边界层上方与边界层顶形成残余层, 并假如没有区域输送或者 NO_x 、VOCs 的抬升情况下, 在残余层里的 O_3 将保持稳定, 故形成富含 O_3 的气团. 而到了早上 6:00 左右, 紫外辐射逐渐加强, 大气湍流将使得 O_3 气团稀释扩散. 研究发现, 随着早上紫外辐射加强, 空中的 O_3 将向下混合到地表^[41], 这种残余层中的 O_3 在夹卷作用下, 一定程度上可向地表贡献 4.7%~89.3% 的 O_3 浓度^[42]. 在早上 7:00 后, 垂直方向上 O_3 浓度逐渐上升, 于中午到午后处于高值, 甚至该时段中达到 3000m 处依然有较高浓度的 O_3 气团分布. 总的来说, O_3 的垂直结构同样存在明显日变化, 峰值出现在中午至午后, 最低值出现在早上 6:00 附近, 与地表监测结果一致. O_3 的近地层垂直分布表明, 高浓度的 O_3 不仅仅存在地表, 还会出现在垂直方向上更高处(约 600~800m).

为了排除 O_3 超标日对夏季观测期间平均状况的影响, 图 5b 为剔除观测期间 8 月 10~11 日, 23~24 日这 4 个 O_3 超标日的清洁平均状况, 其日变化特征仍然与前面的分析一致, 但强度有所减弱.

为了更清晰描绘其垂直结构的日变化, 由图 6 可见, 0:00~5:00 各个高度 O_3 几乎稳定不变; 7:00~11:00, 800m 以下 O_3 却随时间快速依次增加. 日间地表 O_3 浓度的变化主要由 4 个过程控制: 平流输送、

光化学反应、垂直混合、沉降^[43-44]. 由于 7:00~11:00 为早上紫外辐射逐渐加强时段, O_3 在 800m 以下的大幅度增加推测是光化学反应与残余层向下的垂直混合这两部分的贡献为主导. 12:00~16:00, 800m 以下 O_3 持续高值, 而 17:00 的开始下降与太阳下山光化学生成减少有关. 18:00~20:00, 800m 以下 O_3 随时间缓慢下降趋势, 可能由于夜间晚高峰, 排放出较多 NO 对 O_3 的滴定. 到了 21:00~23:00, 各个高度的浓度再次回到稳定状态. 整个日变化过程中, 边界层低层的 O_3 浓度有着较剧烈的变化, 特别是日间. 但在边界层高处, 不同时间对应的廓线之间都较为集中, 表现为浓度波动不大.

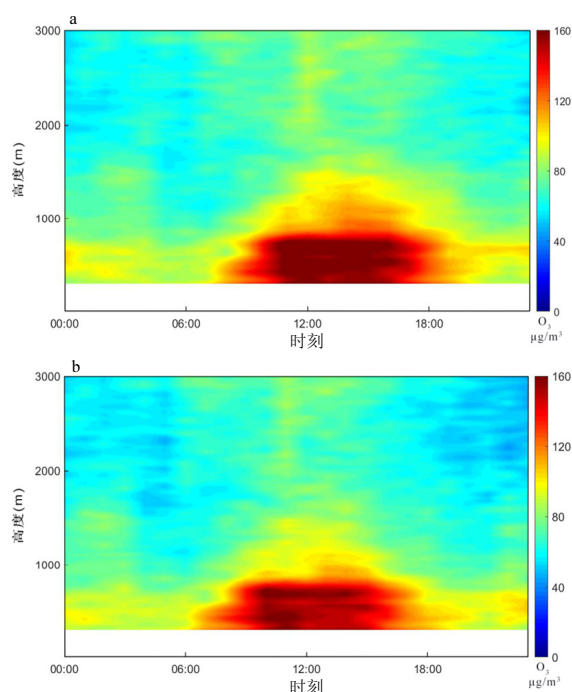


图 5 嘉兴市 O_3 垂直结构日变化
Fig.5 Diurnal variations of ozone vertical structure in Jiaxing city

a. 夏季观测期间平均; b. 剔除夏季观测期间臭氧超标日平均

2.4.1 臭氧污染过程个例分析 为了进一步探讨污染时 O_3 在空间上的分布特征, 由图 7 可见, 2 个污染过程的夜间时段垂直方向上虽然残余层分布着 O_3 气团, 但残余层内 O_3 浓度不高, 故日出后湍流作用垂直输送到地表积累的 O_3 不多. 中午到午后 800m 附近在垂直方向上达到高值, 而 800m 以下呈现持续向下的 O_3 输送带, 尽管 O_3 在向下的输送过程其浓度逐渐减少, 但这种低空 O_3 与地表 O_3 的叠加机制, 依然加重近地面 O_3 污染程度, 最终地表 O_3 浓度出现超

标现象.其中8月23~24日早上和夜间有云层的存在,激光不易穿透云层,无法对高空 O_3 进行有效探测反

演,但中午和午后天气晴朗,依然能够观察到 800m 附近 O_3 往下输送的现象.

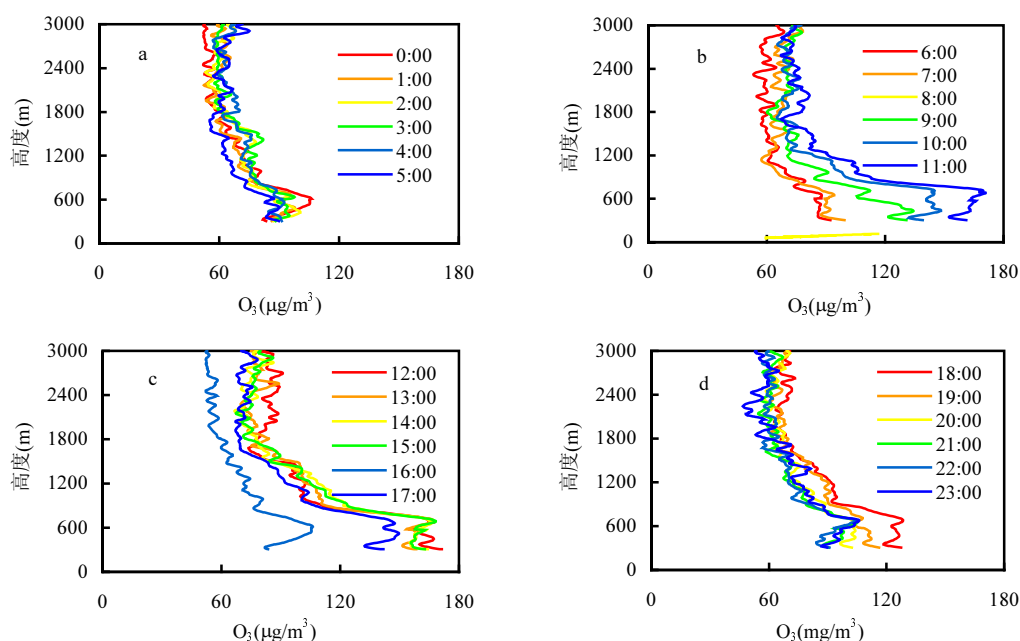


图6 O_3 廓线日变化时间序列图

Fig.6 Diurnal variations of O_3 vertical profiles

a. 0:00~5:00; b. 6:00~11:00; c. 12:00~17:00; d. 18:00~23:00

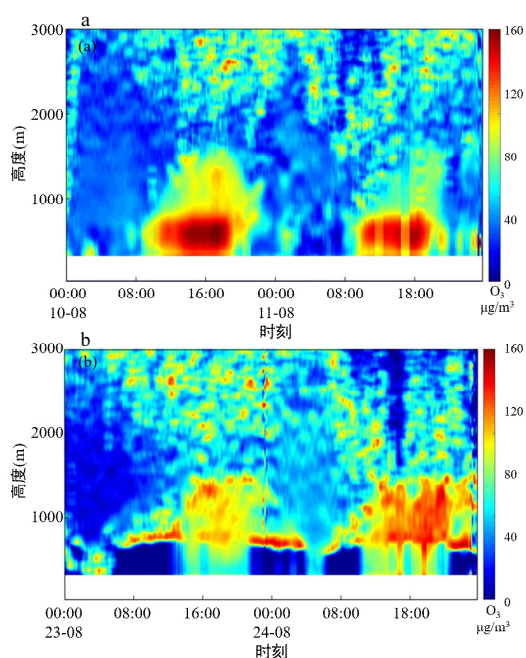


图7 污染过程 O_3 垂直分布

Fig.7 Vertical distributions of O_3 during episodes

a.8月10~11日; b.8月23~24日

考虑到这2个污染事件中残余层对地表的贡献微弱,同时白天地表 O_3 超标与空中高浓度 O_3 相

伴出现,空中高浓度的 O_3 随着湍流作用形成向下的输送带不断往地表输送,垂直方向生成的高浓度 O_3 向地表输送对地表 O_3 超标的贡献占重要地位.但量化残余层中 O_3 对早上地表 O_3 的贡献或者中午和午后空中的 O_3 气团对地表 O_3 的输送量,还需后续进一步探讨.

2.5 后向轨迹聚类分析

采用 HYSPLIT 模式,使用 MeteoInfo 软件^[45]以 1h 对应 1 条气流轨迹进行 8 月份嘉兴市距地面 10,500,1000m 高度层作 48h 的气流后向轨迹聚类,如图 8a~c,3 层后向轨迹聚类有相似性,但 500m 处如 C4 沿闽浙海岸线,较 10m 处来自海上,可能前体物输送更丰富,1000m 处 C4 较为曲折,有利于前体物堆积.500m 处任何来流的 O_3 浓度均较高,可能与在这个高度有输送的前体物堆积,另外随着高度增加,紫外线辐射是增强的有关,值得深入研究.在 3 个高度层 4 类轨迹中占比最大的都为 C1,其轨迹簇较短,气流速度缓慢,气团主要源于站点的东北部,有上海金山等大型石化园区,推测轨迹 C1 对应的 O_3 浓度较高是因为气流轨迹从上风向带来石油化工

工业排放的重要前体物,或者是已经生成的O₃到达嘉兴市.

由图 8d、e 可见,虽然 2 个个例的后向轨迹气流来向有差异,但共同特点是近地层气流来向紧贴地

面,使得路径上的 O₃ 前体物在嘉兴堆积,而中高层有明显下沉气流,使得垂直方向上 O₃ 前体物在 500m 附近堆积,是造成两个典型污染过程中垂直方向上 O₃ 高值出现在 500m 左右的原因之一.

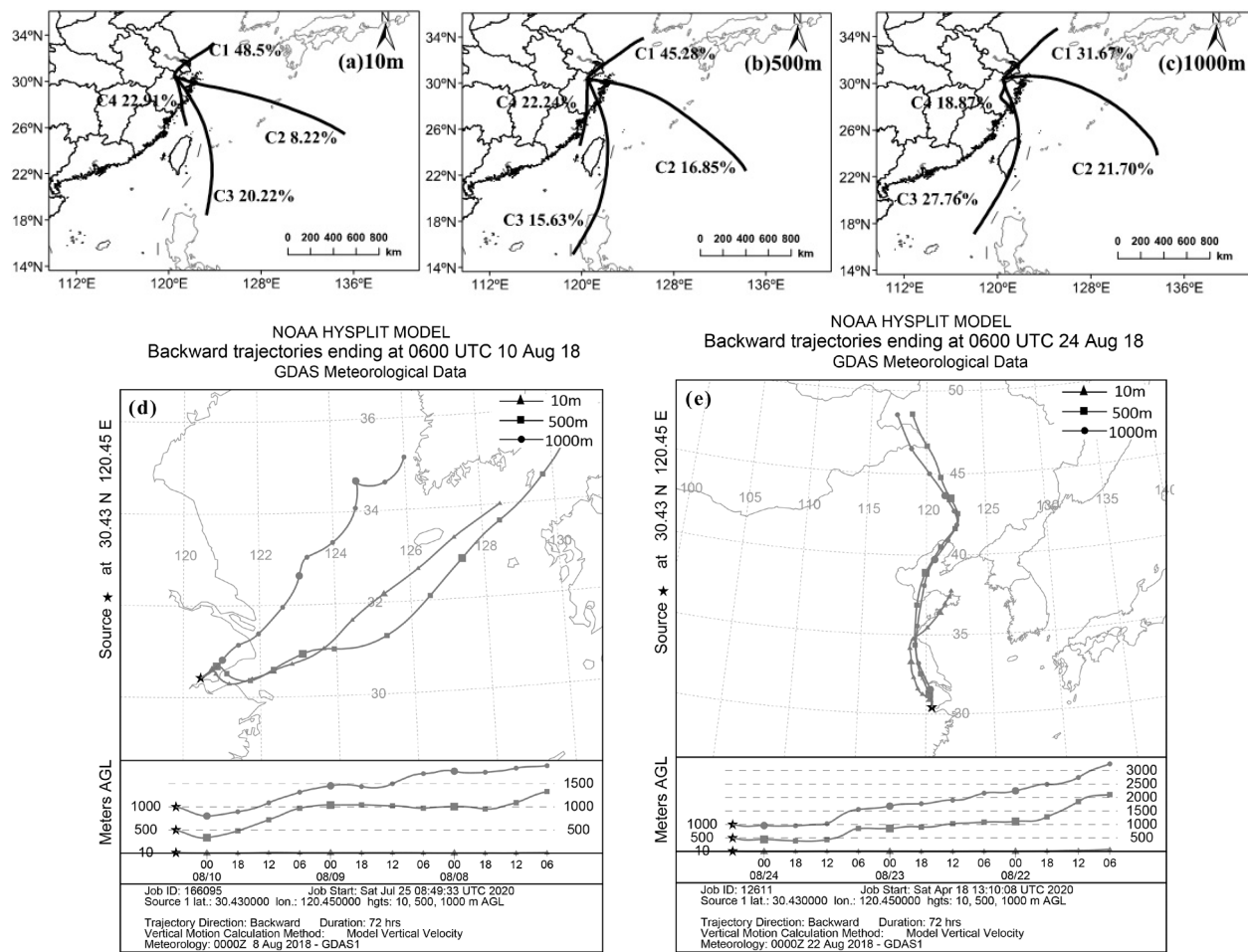


图 8 嘉兴 48h 后向轨迹聚类与典型污染个例 72h 后向轨迹
Fig.8 48h backward trajectory clustering in Jiaxing city and 72h backward trajectories of the typical pollution cases
a.10m; b.500m; c.1000m; d.个例 I :8 月 10~11 日; e.个例 II :8 月 23~24 日

3 结论

3.1 嘉兴市 8 月份日间 O₃ 与 T 正相关, $r=0.54$; 与 RH 负相关, $r=-0.69$. 全年数据统计显示, O₃ 1h 超标时 T 范围为 24~36℃, RH 范围 36%~77%, 均无降水. 温度和相对湿度为影响 O₃ 的关键气象要素, 24℃ 以上的大气温度与 77% 以下的相对湿度可作为启动预警 O₃ 污染的气象指标. 高温低湿背景有利于 O₃ 生成, 随温度与相对湿度增加, O₃ 浓度分别呈阶梯式上升和下降.

3.2 地表 O₃ 与 PM_{2.5} 随着温度的上升表现为正相关, 相关系数为 $r=0.54$. 410m 以上 O₃-PM_{2.5} 相关性波动上升, 在边界层中上层 O₃ 与气溶胶的正反馈作用,

相关系数最大值出现在 1935m, $r=0.82$.

3.3 无论 O₃ 超标天与清洁天, 垂直方向上其浓度随高度先升后降, 在 600~800m 范围出现峰值; O₃ 污染时段, 于中午到午后低空形成持续向下的高浓度输送带, 这种低空 O₃ 与地表 O₃ 的叠加机制加重地表 O₃ 污染程度, 导致地表 O₃ 超标与低空高浓度 O₃ 相伴出现.

3.4 O₃ 廓线日变化规律表现为 0:00~5:00 各个高度 O₃ 几乎稳定不变, 800m 以下 7:00~11:00 O₃ 随时间快速增加, 在 12:00~16:00 持续高值, 而 17:00 后开始下降, 21:00~23:00 各个高度的浓度再次趋于稳定状态的特征.

3.5 距地面 10, 500, 1000m 高度层的气流后向轨迹

聚类有相似性,500m 处沿闽浙海岸线的轨迹簇对应 O_3 较 10m 处来自海上的轨迹簇高,这与 500m 处前体物输送堆积和紫外线辐射增强有关.污染过程近地层气流来向紧贴地面,但中高层有明显下沉气流,使得垂直方向上 O_3 前体物在 500m 附近堆积,是造成两个典型污染过程中垂直方向上 O_3 高值出现在 500m 左右的原因之一.

参考文献:

- [1] Xue T, Liu J, Zhang Q, et al. Rapid improvement of $PM_{2.5}$ pollution and associated health benefits in China during 2013–2017 [J]. *Science China Earth Sciences*, 2019,62(12):1847–1856.
- [2] Zhang Q, Geng G. Impact of clean air action on $PM_{2.5}$ pollution in China [J]. *Springer*, 2019:1–2.
- [3] Wang Y, Konopka P, Liu Y, et al. Tropospheric ozone trend over Beijing from 2002–2010: ozonesonde measurements and modeling analysis [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 2012, 12(5).
- [4] Wang T, Wei X L, Ding A J, et al. Increasing surface ozone concentrations in the background atmosphere of Southern China, 1994–2007 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009,9:6216–6226.
- [5] Geng F, Tie X, Xu J, et al. Characterizations of ozone, NO_x , and VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(29):6873–6883.
- [6] 李莉莉,王 隆,刘喜平,等.哈尔滨市臭氧时空分布特征及气象要素的关系 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(5):1991–1999.
- Li L L, Wang L, Liu X P, et al. Temporal and spatial distribution characteristics of ozone and its relationship with meteorological factors in Harbin [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(5):1991–1999.
- [7] Li K, Jacob D J, Liao H, et al. Anthropogenic drivers of 2013–2017 trends in summer surface ozone in China [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019,116(2):422–427.
- [8] Deng T, Wang T, Wang S, et al. Impact of typhoon periphery on high ozone and high aerosol pollution in the Pearl River Delta region [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,668:617–630.
- [9] Huang J P, Fung J C, Lau A K, et al. Numerical simulation and process analysis of typhoon-related ozone episodes in Hong Kong [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2005,110,D05301.
- [10] Xue L, Wang T, Gao J, et al. Ground-level ozone in four Chinese cities: precursors, regional transport and heterogeneous processes [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014,14(23):13175–13188.
- [11] Yang L, Luo H, Yuan Z, et al. Quantitative impacts of meteorology and precursor emission changes on the long-term trend of ambient ozone over the Pearl River Delta, China, and implications for ozone control strategy [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019,19(20):12901–12916.
- [12] Yin C, Deng X, Zou Y, et al. Trend analysis of surface ozone at suburban Guangzhou, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2019,695:133880.
- [13] 刘 建,吴 兑,范绍佳,等.前体物与气象因子对珠江三角洲臭氧污染的影响 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(3):813–820.
- Liu J, Wu D, Fan S J, et al. Impacts of precursors and meteorological factors on ozone pollution in Pearl River Delta [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(3):813–820.
- [14] 黄 俊,廖碧婷,吴 兑,等.广州近地面臭氧浓度特征及气象影响分析 [J]. *环境科学学报*, 2018,38(1):23–31.
- Huang J, Liao B T, Wu D, et al. Guangzhou ground level ozone concentration characteristics and associated meteorological factors [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018,38(1):23–31.
- [15] 严仁娣,叶 辉,林 旭,等.杭州市臭氧污染特征及影响因素分析 [J]. *环境科学学报*, 2018,38(3):1128–1136.
- Yan C E, Ye H, Lin X, et al. Characteristics and influence factors of ozone pollution in Hangzhou [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018,38(3):1128–1136.
- [16] 王 川,夏士勇,曹礼明,等.深圳西成因部城区大气 O_3 污染特征及超标成因 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(4):1414–1420.
- Wang C, Xia S X, Cao L M, et al. Study on the characteristics and the cause of atmospheric O_3 pollution in western urban of Shenzhen [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(4):1414–1420.
- [17] 孙思思,丁 峰,陆晓波,等.南京市典型臭氧污染过程的激光雷达垂直观测解析 [J]. *环境监测管理与技术*, 2018,30(3):60–63.
- Sun S S, Ding F, Lu X B, et al. Analysis a Typical O_3 Pollution in Nanjing using Ozone Laser Radar [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2018,30(3):60–63.
- [18] 林莉文,卞建春,李 丹,等.北京城区大气混合层内臭氧垂直结构特征的初步分析——基于臭氧探空 [J]. *地球物理学报*, 2018,61(7):2667–2678.
- Lin L W, Bian J C, Li D, et al. Preliminary analysis on vertical distribution of ozone in the mixing layer over urban Beijing based on ozonesonde data [J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2018,61(7):2667–2678.
- [19] 黄祖照,裴成磊,王宇骏,等.2017 年广州市大气臭氧激光雷达组网观测分析 [J]. *环境科学与技术*, 2018,41(11):159–164.
- Huang Z X, Pei C L, Wang Y J, et al. The Networking Observation and Analysis of Atmospheric Ozone Lidars in Guangzhou in 2017 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,41(11):159–164.
- [20] 王馨琦,张天舒,裴成磊,等.差分吸收激光雷达监测广州市臭氧垂直分布特征 [J]. *中国激光*, 2019,46(12):279–287.
- Wang X Q, Zhang T S, Pei C L, et al. Monitoring of Vertical Distribution of Ozone Using Differential Absorption Lidar in Guangzhou [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019,46(12):279–287.
- [21] 秦 龙,高玉平,王文秀,等.差分吸收激光雷达用于探测天津市夏秋季臭氧垂直分布特征 [J]. *光学精密工程*, 2019,27(8):1697–1703.
- Qin L, Gao Y P, Wang W X, et al. Observation of vertical distribution of ozone based on differential absorption lidar during summer and autumn in Tianjin [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2019,27(8):1697–1703.
- [22] Xing C, Liu C, Wang S, et al. Observations of the vertical distributions of summertime atmospheric pollutants and the corresponding ozone production in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017,17(23):14275–14289.
- [23] 项 衍,刘建国,张天舒,等.基于差分吸收激光雷达和数值模式探测杭州夏季臭氧分布 [J]. *光学精密工程*, 2018,26(8):1882–1887.

- Xiang H, Liu J G, Zhang T S, et al. Differential absorption lidar combined with numerical model used for detecting distribution of ozone during summer in Hangzhou [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2018,26(8): 1882–1887.
- [24] Qu Y, Wang T, Wu H, et al. Vertical structure and interaction of ozone and fine particulate matter in spring at Nanjing, China: The role of aerosol's radiation feedback [J]. *Atmospheric Environment*, 2020,222: 117162.
- [25] Li L, Chen C, Huang C, et al. Process analysis of regional ozone formation over the Yangtze River Delta, China using the Community Multi-scale Air Quality modeling system [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012,12(22):10971.
- [26] Luo C, St. John J C, Xiuji Z, et al. A nonurban ozone air pollution episode over eastern China: Observations and model simulations [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2000,105(D2):1889–1908.
- [27] 周秀骥,罗超,丁国安,等.中国东部地区大气臭氧及前体物本底变化规律的初步研究 [J]. *中国科学(B辑)*, 1994,24(12):1323–1330.
- Zhou X J, Luo C, Ding G A, et al. A preliminary study on the background changes of atmospheric ozone and precursors in eastern China [J]. *Science in China Series B*, 1994,24(12):1323–1330.
- [28] Fernald F G. Analysis of atmospheric lidar observations: some comments [J]. *Applied Optics*, 1984,23(5):652–653.
- [29] Li K, Chen L, Ying F, et al. Meteorological and chemical impacts on ozone formation: A case study in Hangzhou, China [J]. *Atmospheric Research*, 2017,196:40–52.
- [30] Pu X, Wang T J, Huang X, et al. Enhanced surface ozone during the heat wave of 2013 in Yangtze River Delta region, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2017,603–604(807–816).
- [31] Atkinson R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review [J]. *Atmospheric Environment*, 2007,41(supp-S):200–240.
- [32] Dueñas C, Fernández M C, Cañete S, et al. Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean Coast [J]. *Science of The Total Environment*, 2002, 299(1):97–113.
- [33] GB 3095—2012 环境空气质量标准 [S].
GB 3095—2012 Environmental air quality standard [S].
- [34] Shi C, Wang S, Liu R, et al. A study of aerosol optical properties during ozone pollution episodes in 2013 over Shanghai, China [J]. *Atmospheric Research*, 2015,153:235–249.
- [35] Zhu J, Chen L, Liao H, et al. Correlations between $PM_{2.5}$ and ozone over China and associated underlying reasons [J]. *Atmosphere*, 2019, 10(7):352.
- [36] Wu C, Yu J Z. Evaluation of linear regression techniques for atmospheric applications: the importance of appropriate weighting [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2018,11(2):1233–1250.
- [37] Wang D, Zhou B, Fu Q, et al. Intense secondary aerosol formation due to strong atmospheric photochemical reactions in summer: observations at a rural site in eastern Yangtze River Delta of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016,571:1454–1466.
- [38] Stauffer R M, Thompson A M, Oltmans S J, et al. Tropospheric ozonesonde profiles at long-term US monitoring sites: 2. Links between Trinidad Head, CA, profile clusters and inland surface ozone measurements [J]. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 2017,122(2):1261–1280.
- [39] Liao H, Yung Y L, Seinfeld J H. Effects of aerosols on tropospheric photolysis rates in clear and cloudy atmospheres [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1999,104(D19):23697–23707.
- [40] Ding A J, Fu C B, Yang X Q, et al. Ozone and fine particle in the western Yangtze River Delta: an overview of 1-yr data at the SORPES station [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 2013, 13(11):5813–5830.
- [41] Zhang J, Rao S T. The role of vertical mixing in the temporal evolution of ground-level ozone concentrations [J]. *Journal of Applied Meteorology*, 1999,38(12):1674–1691.
- [42] Zhu X, Ma Z, Qiu Y, et al. An evaluation of the interaction of morning residual layer ozone and mixing layer ozone in rural areas of the North China Plain [J]. *Atmospheric Research*, 2020,236:104788.
- [43] Hidy G M. Ozone process insights from field experiments—part I: overview [J]. *Atmospheric Environment*, 2000,34(12–14):2001–2022.
- [44] Lin J T, McElroy M B. Impacts of boundary layer mixing on pollutant vertical profiles in the lower troposphere: Implications to satellite remote sensing [J]. *Atmospheric Environment*, 2010,44(14):1726–1739.
- [45] Wang Y, Zhang X, Draxler R, et al. TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data [J]. *Environmental Modelling & Software*, 2009,24(8):938–939.

作者简介: 何国文(1995–),男,广东广州人,暨南大学硕士研究生,主要从事大气气溶胶和臭氧研究.发表论文 1 篇.