

张敏,朱彬,王东东,等.南京北郊冬季大气  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 和  $\text{O}_3$ 的变化特征[J].大气科学学报,2009,32(5):695-702

## 南京北郊冬季大气 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 和 $\text{O}_3$ 的变化特征

张敏,朱彬,王东东,周毓荃

(南京信息工程大学 中国气象局大气物理与大气环境重点开放实验室,江苏 南京 210044)

**摘要:**利用差分吸收光谱仪 DOAS (differential optical absorption spectroscopy),对 2007 年 11 月—2008 年 1 月南京北郊大气  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 和  $\text{O}_3$ 进行了观测。结合 Parsivel 降水粒子谱仪和自动气象站的资料,对冬季大气污染气体的浓度变化规律及降水和风速风向对其的影响进行了分析。结果表明,南京北郊大气  $\text{SO}_2$ 浓度较高,呈明显双峰特征,分别在 12 时(北京时,下同)和 00 时达最大,受附近排放源的影响最大,东风及南风时比静风时  $\text{SO}_2$ 浓度更高。降水对  $\text{SO}_2$ 湿清除效果明显,清除系数平均为  $0.168 \text{ h}^{-1}$ 。 $\text{NO}_2$ 气体呈明显单峰特征,在 18 时达最高值。南京北郊是  $\text{NO}_2$ 源区之一,主要受附近高速公路汽车尾气排放源的影响。静风时  $\text{NO}_2$ 浓度最高。 $\text{O}_3$ 浓度受  $\text{NO}_2$ 的影响较明显。 $\text{O}_3$ 日变化呈单峰特征,在 15 时达最大值,静风时  $\text{O}_3$ 浓度最低。降水对  $\text{O}_3$ 的间接影响较明显,在降水时,白天由于太阳辐射较弱, $\text{O}_3$ 浓度降低;夜晚  $\text{NO}$ 浓度较低,使得  $\text{O}_3$ 浓度升高。

**关键词:**污染气体;DOAS;湿清除;气象条件

**中图分类号:** P402 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-7097(2009)05-0695-08

## Characteristics of $\text{SO}_2$ , $\text{NO}_2$ and $\text{O}_3$ over North Suburb of Nanjing in Winter

ZHANG Min, ZHU Bin, WANG Dong-dong, ZHOU Yu-quan

(Key Laboratory for Atmospheric Physics and Environment of China Meteorological Administration, NUIST, Nanjing 210044, China)

**Abstract:** Based on the differential optical absorption spectroscopy (DOAS) technology,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  and  $\text{O}_3$  of the north suburban area of Nanjing from November 2007 to January 2008 were measured. By using the data of Parsivel Disdrometer and automatic weather station, the characteristics of atmospheric pollutant concentrations and the effects of precipitation and wind speed and direction on the concentrations were analyzed. The results indicate that the concentration of  $\text{SO}_2$  in the north suburban area of Nanjing was high and peaked at 1200 and 0000 BST.  $\text{SO}_2$  was mostly influenced by the emission source around the measurement site; and the concentration was higher when the wind direction was east and south than calm wind. The wet scavenging effect of precipitation on  $\text{SO}_2$  was significant and the wet scavenging coefficient was averaged  $0.168 \text{ h}^{-1}$ . The concentration of  $\text{NO}_2$  was characteristic of single peak and peaked at 1800 BST. The north suburban site of Nanjing is nearby one of the  $\text{NO}_2$  emission sources and largely influenced by the vehicle emission from a highway. The concentration of  $\text{NO}_2$  was highest when the wind was calm.  $\text{O}_3$  was influenced by  $\text{NO}_2$  greatly and its concentration was characteristic of the single peak at 1500 BST; it had the lowest concentration when the calm wind condition occurred. Precipitation had greatly impact on  $\text{O}_3$ ; and the  $\text{O}_3$  concentration was lower in daytime for less solar radiation and higher in night for lower  $\text{NO}$  concentration.

**Key words:** atmospheric pollutant; DOAS; wet scavenging; meteorological condition

收稿日期: 2008-09-15; 改回日期: 2009-05-07

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2007227); 国家科技支撑计划 (2006BAC12B07); 国家重点基础研究发展计划项目 (2009CB426313)

作者简介: 张敏 (1982—), 女, 山东东营人, 硕士, 研究方向为大气化学和大气环境, xyjandm@163.com; 朱彬 (通信作者), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为大气化学和大气物理学, binzhu@nuist.edu.cn

## 0 引言

近年来,随着我国经济持续快速的发展,能源与交通规模的扩大、城市人口的膨胀及大型工业开发区的发展,我国的城市大气污染日益严重。其中由于  $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$  和  $\text{SO}_2$  等污染气体对大气光化学反应的贡献及对人体健康的影响使其成为研究城市空气质量所关注的焦点<sup>[1-4]</sup>。安俊岭<sup>[5]</sup>通过对 2004 年秋季北京臭氧及臭氧前体物的观测资料进行分析,揭示了北京秋季臭氧的浓度变化规律及影响因子。王淑兰等<sup>[6]</sup>利用北京市多点观测资料分析了  $\text{O}_3$  污染的区域特征,发现不同站点  $\text{O}_3$  日变化峰值出现时间有较大差异,强调了  $\text{O}_3$  的生成是局地光化学过程和区域输送共同作用的结果,其分布特征与气象条件密切相关。朱彬等<sup>[7-9]</sup>对臭氧与其前体物的关系进行了深入探讨。李瑞等<sup>[10]</sup>分析了乌鲁木齐市降水对大气污染物的湿清除能力,发现不同类型的降雨和降雪对  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  气体的清除作用也不相同。刘洁等<sup>[11]</sup>对 2006 年北京城区和城郊的大气污染气体浓度进行了比较,发现  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_2$  浓度在城区较高,而  $\text{O}_3$  浓度在郊区较高。何晓凤等<sup>[12]</sup>利用多源大气扩散模型计算了南京市  $\text{NO}_x$  年平均浓度分布状况及其各类源的平均浓度贡献率;郑有飞等<sup>[13]</sup>在南京市江北工业区南京信息工程大学校园内采集了 59 个降水样品,对样品的分析检测显示南京市工业区的大气污染物主要是燃煤过程中排放的  $\text{SO}_2$  等气体。

我国目前对北京、上海等地的大气污染物研究比较多,而其他地区的研究相对较少,本文的观测地点位于南京北郊的城乡结合部,靠近工业区,工业污染及机动车污染较严重,当地的大气污染规律具有重要的研究价值。本文利用差分光学吸收光谱仪 DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) 对南京北郊地区的几种常规大气污染物 ( $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{O}_3$ ) 进行了连续监测,并对监测结果进行了分析和探讨。

表 1 DOAS 系统的检测误差

Table 1 The measuring error of DOAS

测量气体	最大测量范围 / ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	最低检测限 / ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	零点漂移 / ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	每月跨度漂移 / %	每年跨度漂移 / %	量程内线性误差 / %
$\text{NO}_2$	0~1 000	1	$\pm 2$	$\pm 2$	$\pm 4$	$\pm 1$
$\text{SO}_2$	0~1 000	1	$\pm 2$	$\pm 2$	$\pm 4$	$\pm 1$
$\text{O}_3$	0~1 000	2	$\pm 4$	$\pm 2$	$\pm 4$	$\pm 1$

## 1 仪器及资料介绍

对污染气体的观测是使用由瑞典 OPSIS AB 公司生产的双光路 DOAS AQM 系统—AR500 系统。DOAS 差分吸收光谱法通过窄带分子的特征吸收波段来区分微量气体种类,利用测量的大气光谱的差分吸收光学密度与标准的吸收截面进行最小二乘法拟合,确定待测气体的浓度,王晓熊等<sup>[14]</sup>给出了仪器的详细说明。表 1 为仪器的检测误差。DOAS 差分吸收光谱仪安装在南京信息工程大学东校区 (图 1) 的气象楼顶 (距离地面高度约 44 m)。另外,还安装了澳大利亚 ICT 公司的自动气象站,对风向、风速等进行同步测量。风速探头的测量误差为  $\pm 2\%$ , 风向探头的误差为  $\pm 0.5^\circ$ 。

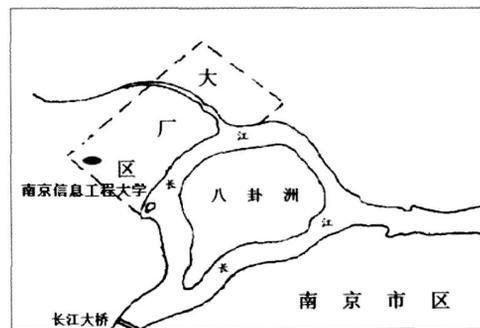


图 1 观测点地理位置

Fig 1 The location of measuring site

对降水的观测是使用德国 OTT 公司的 Parsivel 激光降水粒子谱仪。Parsivel 降水粒子谱仪采用平行激光束为采样空间,光电管阵列为接收传感器,当有降水粒子 (无论固态还是液态) 穿越采样空间时,自动记录遮挡物的宽度和穿越时间,从而计算降水粒子的尺度和速度。Parsivel 激光粒子谱仪有 32 个粒径通道,粒径范围 0.2~26 mm; 32 个速度通道,速度范围 0.1~20 m/s,可测量雨、雪、霰等多种降水类型<sup>[15]</sup>。

本文从 2007 年 11 月 24 日至 2008 年 1 月 31

日对污染气体和降水进行了连续观测。对所有数据都进行了质量控制,剔出了无效数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 日变化特征及降水对其的影响

#### 2.1.1 SO<sub>2</sub>气体

图 2为观测期间 SO<sub>2</sub>气体浓度的日变化特征,非降水时日平均为 127.75 μg/m<sup>3</sup>,小时平均浓度最高可达 161.89 μg/m<sup>3</sup>。非降水时日变化曲线呈较明显的双峰形,通常在 12 时左右达最大值,另一个峰约出现在 00 时。SO<sub>2</sub>气体的这种变化趋势与冬季燃煤排放情况以及大气扩散条件的日变化特征相一致。由于观测点附近有化工厂和炼钢厂,存在较多高架源,在冬季大气层结相对稳定,高架源烟流主体落地时间延后,同时大气的扩散稀释能力较弱,造成 SO<sub>2</sub>浓度逐渐增大,使得其浓度在 12 时左右达最大值;午后由于湍流加强,对于高架源,由于热力引起的大湍流流的垂直运动,烟流容易被带到近处的地面,随着距离的增大,浓度迅速降低;夜间,由于大气层结稳定,极易出现逆温,不利于污染物的扩散,所以在 00 时左右会出现另一个峰值。SO<sub>2</sub>的日变化规律主要受排放源和大气扩散条件的影响<sup>[16]</sup>。

本文将观测到的数据与其他研究进行了比较(表 2)。与 2007 年 1—3 月南京市环境监测站的 SO<sub>2</sub>浓度<sup>[18]</sup>相比,本研究的 SO<sub>2</sub>浓度更高,高于市区(60~100 μg/m<sup>3</sup>)。与北京城区 2004 年采暖季 SO<sub>2</sub>

平均浓度<sup>[19]</sup>相比,本研究的浓度也较高。

由图 2 还可见,无论是降雨还是降雪,SO<sub>2</sub>气体浓度都维持在一个较低的水平,虽然降水前天气过程的扩散稀释作用也不可忽略,但 SO<sub>2</sub>气体较易溶于水,降水对其的清除作用也非常明显(表 3)。观测期间,测得的降雨时 SO<sub>2</sub>浓度为非降水时的 49.78%,降雪时为非降水时的 37.55%。降雪比降雨对 SO<sub>2</sub>气体的清除效率更高,这可能与 2008 年 1 月的暴雪过程有直接的关系(降雪的平均雨强 1.02 mm/h,高于降雨的平均雨强 0.51 mm/h)。与 NO<sub>2</sub>相比,降水对 SO<sub>2</sub>的清除效率更高,这是因为 SO<sub>2</sub>的水溶性比 NO<sub>2</sub>高。

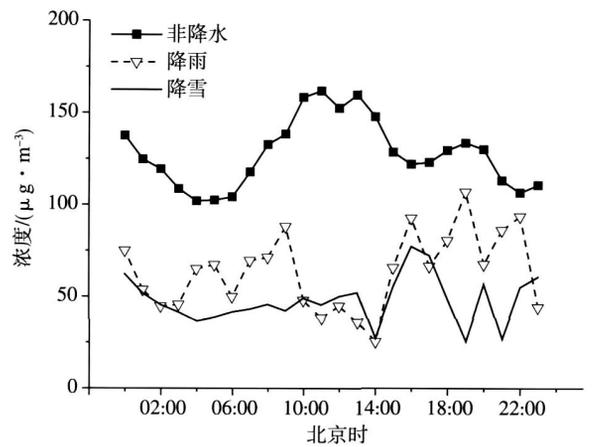


图 2 SO<sub>2</sub>气体浓度的日变化

Fig. 2 Diurnal variation of SO<sub>2</sub> concentration

表 2 南京北郊污染物浓度与近年来其他城市观测结果的比较

Table 2 SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentrations in the north suburb of Nanjing and other cities

地点	SO <sub>2</sub> 浓度 / (μg·m <sup>-3</sup> )	NO <sub>2</sub> 浓度 / (μg·m <sup>-3</sup> )	O <sub>3</sub> 浓度 / (μg·m <sup>-3</sup> )	观测年份	资料来源
南京市区		60	30	2006 年冬季	张予燕等 <sup>[17]</sup>
南京市区	60~100	50~90	20~70	2007 年 1—3 月	钱凌 <sup>[18]</sup>
北京	112	89	14	2004 年 12 月—2005 年 1 月采暖季	安俊琳等 <sup>[19]</sup>
米泉	20~54	21~40		2000—2004 年	曾荣等 <sup>[20]</sup>
济南			20	2004 年冬季	殷永泉等 <sup>[21]</sup>
南京北郊	127.75	66.64	48.99	2007 年 11 月 24 日—2008 年 1 月 31 日	本研究

表 3 降水与非降水时 3 种污染气体浓度比较

Table 3 SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentrations on days of precipitation and non-precipitation

污染气体	非降水时浓度 / (μg·m <sup>-3</sup> )	降雨 <sup>1)</sup> 时浓度 / (μg·m <sup>-3</sup> )	降雨比非降水 / %	降雪 <sup>2)</sup> 时浓度 / (μg·m <sup>-3</sup> )	降雪比非降水 / %
SO <sub>2</sub>	127.75	63.59	49.78	47.97	37.55
NO <sub>2</sub>	66.64	45.51	68.29	38.44	57.68
O <sub>3</sub>	48.99	45.72	93.32	51.33	104.78

注: 1)降雨平均雨强为 0.51 mm/h; 2)降雪平均雨强为 1.02 mm/h,指融化为液态水的平均降水强度。

### 2.1.2 NO<sub>2</sub>气体

图 3 给出了降水及非降水时 NO<sub>2</sub>气体的日变化特征。由图 3 可见,非降水时,NO<sub>2</sub>气体呈典型的单峰形,在 18 时达最大,在白天变化不大,从 15 时开始,NO<sub>2</sub>浓度逐渐升高,至最高点后又逐渐下降。由于观测地点靠近宁连高速公路,车流量大,汽车尾气排放了大量的 NO 气体,城市大气中主要发生了以下化学反应<sup>[22]</sup>:

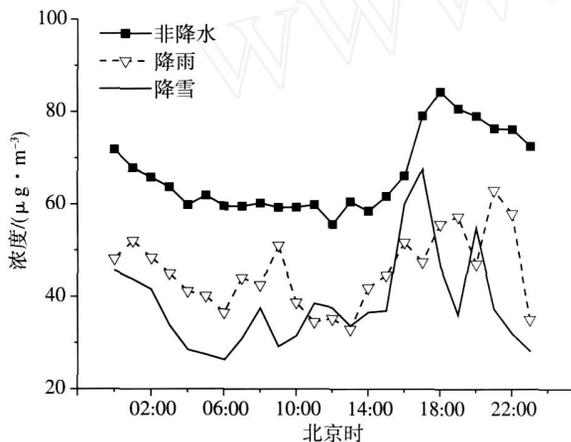
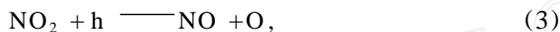
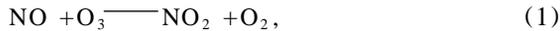


图 3 NO<sub>2</sub>气体浓度的日变化

Fig 3 Diurnal variation of NO<sub>2</sub> concentration

虽然白天 NO 的排放源较强,汽车尾气及工业源产生了大量的 NO,反应 (1)和 (2)使 NO 转化为 NO<sub>2</sub>,但由于日出后 NO<sub>2</sub>光解生成 O<sub>3</sub>,大量消耗了 NO<sub>2</sub>,随着 NO 不断从地面向大气排放,NO<sub>2</sub>逐渐生成并随之被消耗。以上机制使 NO<sub>2</sub>浓度在白天维持在相对平稳的水平。随着傍晚太阳辐射强度的减弱,光化学反应速率减慢,NO<sub>2</sub>的光解受到抑制,于是大气中的 NO<sub>2</sub>浓度逐渐上升,而 NO 转化为 NO<sub>2</sub>的反应并没有停止,使得 NO<sub>2</sub>浓度在 18 时左右达到最高值。18 时以后,大气中 NO<sub>2</sub>光解反应停止,但汽车尾气等排放源也逐渐减弱,NO 排放减少,NO<sub>2</sub>浓度也随之降低,直至次日凌晨<sup>[23]</sup>。

将本文结果与其他观测研究进行了对比,结果见表 2。和南京市相比,南京北郊的 NO<sub>2</sub>浓度与其相当,说明北郊观测地点的 NO<sub>2</sub>污染也非常明显。但观测值比北京的 NO<sub>2</sub>浓度低,又高于米泉的观测值,说明 NO<sub>2</sub>的浓度受污染源尤其是机动车移动源的影响比较明显。

由图 3 还可以发现降水天 NO<sub>2</sub>气体浓度明显较低,降雨及降雪对 NO<sub>2</sub>气体的清除作用见表 3。

### 2.1.3 O<sub>3</sub>气体

图 4 为降雨、降雪及非降水时 O<sub>3</sub>的日变化特征。由图 4 可见,非降水时,O<sub>3</sub>呈较明显的单峰形特征,在 15 时达到最高值,03—07 时浓度最低。

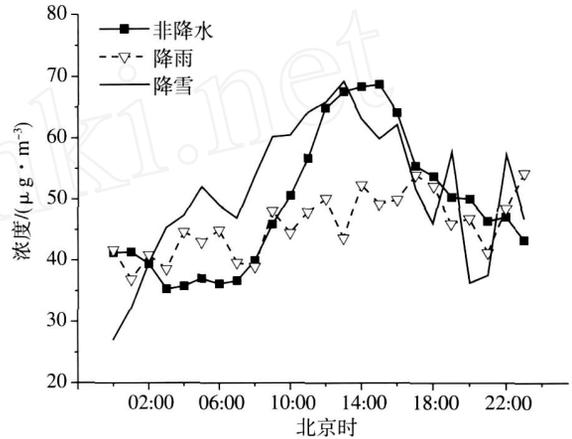
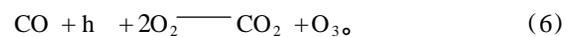
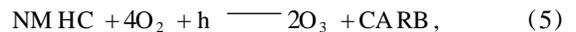


图 4 O<sub>3</sub>气体浓度的日变化

Fig 4 Diurnal variation of O<sub>3</sub> concentration

除了反应 (1) ~ (4),在 NO<sub>2</sub>光化学分解的同时,NMHC 和 CO 也在与 NO<sub>x</sub>反应,生成 O<sub>3</sub>,总的反应可以表示为:



其中:NMHC 表示非甲烷烃;CARB 表示大分子碳氢化合物。

由以上反应可以发现 O<sub>3</sub>产生率取决于大气中的 NO<sub>x</sub>、碳氢化合物和 CO 的浓度以及太阳紫外辐射的强度。日出以后,反应 (1) ~ (6)使得空气中的 O<sub>3</sub>增加,12 时以前,较强的太阳辐射使大气中的光化学反应以最大的速率进行着,O<sub>3</sub>的浓度在这时上升最迅速,此后,随太阳辐射的减弱,O<sub>3</sub>的生成速率逐步降低,O<sub>3</sub>继续积累,所以 O<sub>3</sub>浓度在 15 时左右达最高值<sup>[24]</sup>。而反应 (1)却仍在进行,这也是 NO<sub>2</sub>的浓度高峰出现时间比 O<sub>3</sub>高峰出现时间推迟 3 h 的原因之一。夜晚时,反应 (3)、(5)和 (6)均停止,而反应 (1)仍在进行,汽车尾气排放的 NO 消耗了大量 O<sub>3</sub>,使得 O<sub>3</sub>浓度在日出前达到最低值。

经对比,南京北郊的 O<sub>3</sub>浓度高于北京市区。观测地点位于南京市郊,属于城乡结合部,与市区的污染源类型有较大不同。与北京市区相比,本观测点的 NO<sub>x</sub>浓度较低,在 NMHC 控制区,NO<sub>2</sub>浓度的降低可能会使 O<sub>3</sub>的浓度升高<sup>[25]</sup>,而北京市 O<sub>3</sub>浓度低

于本文观测结果,这与北京 NO<sub>x</sub>浓度高有直接的关系。

由于 O<sub>3</sub>水溶性较低,故降水对 O<sub>3</sub>无明显清除作用(表 3),降水通过对 O<sub>3</sub>前体物作用,影响 O<sub>3</sub>浓度的变化,另外由于降水时太阳辐射较弱,这对生成 O<sub>3</sub>的光化学反应有较大影响。由图 4 见,在白天和夜晚降雨对 O<sub>3</sub>的影响效果是不同的,白天降雨时 O<sub>3</sub>浓度比非降水时低,而夜晚则降水时稍高。09—18时,由于一般降雨时太阳辐射很弱,从而使生成 O<sub>3</sub>的光化学反应速率较小,造成 O<sub>3</sub>浓度较非降水时要低;同时可能降水时机动车排放相对晴天时要小,排放的 NO 少约 30% (根据同步观测的 NO 数据计算所得,图略),因此夜晚时占主要作用的反应(1)所消耗的 O<sub>3</sub>量也相应减少,从而使得夜晚的 O<sub>3</sub>浓度在降雨时稍高于非降水时。同时在整个观测过程中,降水过程多为小雨,平均雨强为 0.51 mm/h,仅有一次降雨过程中雨强超过 2.5 mm/h(表 4),这种强度的降雨过程对 O<sub>3</sub>的冲刷作用更为复杂<sup>[26]</sup>,也可能是导致降雨时夜间 O<sub>3</sub>浓度较高的一个原因。这个问题有待今后进一步研究。

### 2.2 污染气体湿清除系数的计算

通过降落的水汽凝结体(雨滴、雪片、霰粒等)把大气中的污染气体带到地面使之从大气中消失的过程称为湿清除过程,有时也称为湿沉降过程。通常把湿清除过程分为云内清除和云下清除。本文只讨论了降水对近地面污染气体的云下清除作用,并计算了此种作用对 SO<sub>2</sub>和 NO<sub>2</sub>气体的清除系数。

在许多情况中,可以用准一级反应表示降雨对污染气体的局地清除<sup>[27]</sup>,即有  $dc/dt = -c_0$  式中:  $c$ 表示污染气体浓度;  $k$ 是清除系数 ( $h^{-1}$ )。如果假定  $k$ 与时间无关,则有

$$c = c_0 e^{-kt} \quad (7)$$

式中:  $c_0$ 是污染气体初始时刻浓度;  $e$ 指自然对数的底。

为了避免污染气体受平流输送扩散等其他因素的影响,更好地表征降水对污染气体的湿清除作用,本文按照文献[28]的方法对观测期间的数据进行了筛选。所要求的气象条件为降雨强度小于 15 mm/h,风向变化小于 90°以及风速小于 2.5 m/s,利用公式(7),计算了观测地点降水对 SO<sub>2</sub>和 NO<sub>2</sub>的清除系数,如表 4所示。

表 4 不同的降水个例与 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>清除系数的关系

Table 4 Rain scavenging coefficients of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> for different precipitation cases

日期	降水时长 / h	降水量 / mm	雨强 / (mm · h <sup>-1</sup> )	SO <sub>2</sub>			NO <sub>2</sub>		
				降水前浓度 / (μg · m <sup>-3</sup> )	降水后浓度 / (μg · m <sup>-3</sup> )	清除系数 / h <sup>-1</sup>	降水前浓度 / (μg · m <sup>-3</sup> )	降水后浓度 / (μg · m <sup>-3</sup> )	清除系数 / h <sup>-1</sup>
2007-12-02	2.467	1.64	0.665	44	38	0.059	35	36	-0.011
2007-12-06	4.333	1.50	0.346	59	37	0.108	56	36	0.102
2007-12-09	0.517	0.14	0.271	87	76	0.261	73	68	0.137
2007-12-10	1.700	0.91	0.535	76	58	0.159	91	89	0.013
2007-12-10	0.817	0.10	0.122	48	67	-0.408	85	75	0.153
2007-12-10	1.050	1.02	0.971	66	51	0.246	86	88	-0.022
2007-12-11	0.900	0.10	0.111	63	58	0.092	52	38	0.349
2007-12-11	6.000	16.88	2.813	42	33	0.040	41	30	0.052
2007-12-12	1.183	0.13	0.110	45	39	0.121	55	39	0.291
2007-12-16	1.167	0.07	0.060	150	126	0.149	93	102	-0.079
2007-12-16	9.450	2.31	0.244	263	27	0.241	93	41	0.087
2007-12-21	2.583	0.24	0.093	141	61	0.324	56	36	0.171
2007-12-22	4.417	5.40	1.223	31	18	0.123	16	15	0.015
2007-12-22	1.767	0.63	0.357	118	83	0.199	53	56	-0.031
2007-12-22	2.417	0.88	0.364	83	73	0.053	56	51	0.039
2007-12-27	2.733	3.93	1.438	96	78	0.076	51	66	-0.094
2007-12-27	2.383	0.52	0.218	81	17	0.655	57	28	0.298
2007-12-28	1.067	0.24	0.225	61	57	0.064	41	41	0
2007-12-28	1.300	0.47	0.362	44	41	0.054	36	27	0.221

由表 4 可见, 尽管对数据进行了筛选, 对风速风向等气象条件进行了一定的限制, 但不同的降水过程中, 各种污染气体的清除系数仍有较大差别, 甚至出现负值。SO<sub>2</sub> 的清除系数在绝大多数情况下大于零, 一般为 0.04 ~ 0.655 h<sup>-1</sup>, 平均为 0.168 h<sup>-1</sup>。NO<sub>2</sub> 清除系数小于或等于零的情况占约 32%, 而 O<sub>3</sub> 此种情况占约 63% (表略)。因为 SO<sub>2</sub> 的溶解度要高于其他两种气体, 因此更易溶于雨水, 降水对 SO<sub>2</sub> 的清除系数更高。清除系数小于零的情况可能是以下原因: 源排放发生变化; 平流或对流输送; 气相反应等。NO<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub> 的气相反应更活跃, 因此更易受到前体物的干扰而引起浓度的变化, 因此考虑降水对 NO<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub> 的清除效应更困难, 还需要更多的实测资料, 很多现象有待进一步验证。

通过对表 4 中的数据分析后发现, SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 清除系数的大小受雨强影响较明显, 两种污染气体清除系数均随雨强的增大而减小, 但并不呈简单的线性关系。同时, 与降水量的关系不明显。由于南京冬季降雨降水量较小, 污染气体更容易受平流及对流的干扰, 因此清除系数的离散度较大。

### 2.3 风速风向对污染气体的影响

结合自动气象站的小时平均风速与风向的数据, 得到了观测期间污染气体随风速风向的变化规律。本文将风按风速分为 3 种类型。小时平均风速小于或等于 0.5 m/s 为静风; 风速在 0.5 ~ 1.5 m/s 为小风; 大于或等于 1.5 m/s 的为有风<sup>[29]</sup>。按风向将风分为 8 个风向, 如图 5 所示。对 2007 年 11 月 24 日—2008 年 1 月 31 日的的数据质量控制<sup>[30]</sup> 后得到静风数据 1 10 组, 小风数据 373 组, 有风数据 182 组。图 5 给出了小风和有风条件下, 各种风向出现的频率。

#### 2.3.1 SO<sub>2</sub> 气体

图 6 表示 SO<sub>2</sub> 在 3 种风速条件下浓度变化规律。由图 6 可见 SO<sub>2</sub> 浓度受风向的影响较明显。与静风时 SO<sub>2</sub> 浓度相对比, 东风易使 SO<sub>2</sub> 浓度升高; 南风对其影响不大; 西风及北风时所对应的浓度较低。这说明观测地点受东部及东南部的影响较明显, 在观测地点的东部是南京化工厂和南钢集团, 南部为南京市, 这些地区均有较高浓度的 SO<sub>2</sub> 排放。

在东风、东南风以及西北风情况下, 风速对 SO<sub>2</sub> 浓度无明显影响。东、东南及西北风时的 SO<sub>2</sub> 浓度在小风及有风的情况下差别很小, 可能是观测地点的东、东南方向污染源范围较广, 排放强度较强, 使

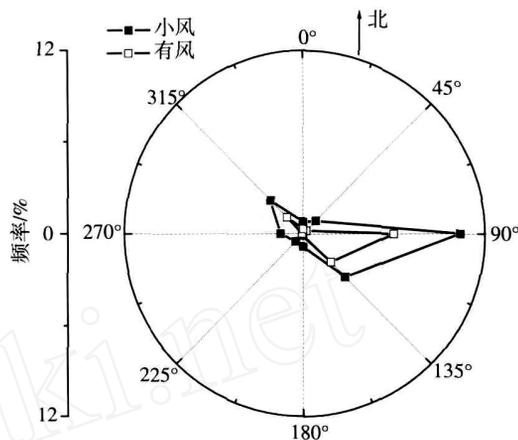


图 5 南京北郊的风速风向

Fig 5 Rose diagram of wind direction and speed

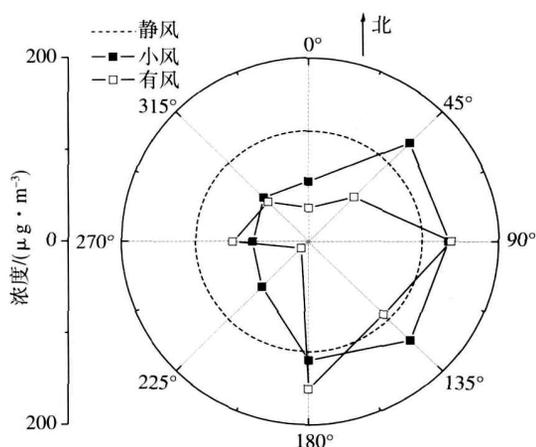


图 6 SO<sub>2</sub> 浓度与风速风向的关系

Fig 6 Relation of SO<sub>2</sub> concentration with wind direction and speed

得东风及东南风时, 无论风速的大小, SO<sub>2</sub> 浓度均有很程度的升高。当西北风时, 由于西北方向人口稀少, 工业排放也很少, SO<sub>2</sub> 浓度明显低于其他风向的情况。

#### 2.3.2 NO<sub>2</sub> 气体

图 7 表示 NO<sub>2</sub> 气体在 3 种风速条件下的浓度变化规律。由图 7 可见 NO<sub>2</sub> 浓度受风向的影响较明显。在有风的情况下, 东风、南风及东南风时 NO<sub>2</sub> 浓度明显偏高; 西风和北风时 NO<sub>2</sub> 浓度较低。与 SO<sub>2</sub> 类似, 观测地点的 NO<sub>2</sub> 浓度受东部工业源及东南部市区高排放源的影响明显。

由图 7 还可以发现风速对 NO<sub>2</sub> 气体浓度的影响。静风时 NO<sub>2</sub> 浓度最高, 为 72.2 μg/m<sup>3</sup>, 其次为小风时, 平均为 45.2 μg/m<sup>3</sup>, 有风的情况下最小。即无论风向如何, 都会使观测地点的 NO<sub>2</sub> 浓度降

低,这说明观测地点当地就是 NO<sub>2</sub>的高值区之一。距离观测点东部大约 500 m 是宁连高速公路,由于此公路为交通要道,车流量大,汽车尾气排放了大量的 NO,反应 (1)和 (2)使得观测地点 NO<sub>2</sub>浓度持续较高。而东部及东南部为 NO<sub>2</sub>浓度次高值区,刮东风及南风时受工业污染区及市区污染的影响,NO<sub>2</sub>浓度也维持在较高的水平。西风及北风情况下,上风向污染源排放强度较小,稀释了观测点的污染气体,而且将当地的污染气体输送到东部及南部地区,使得 NO<sub>2</sub>浓度降低。

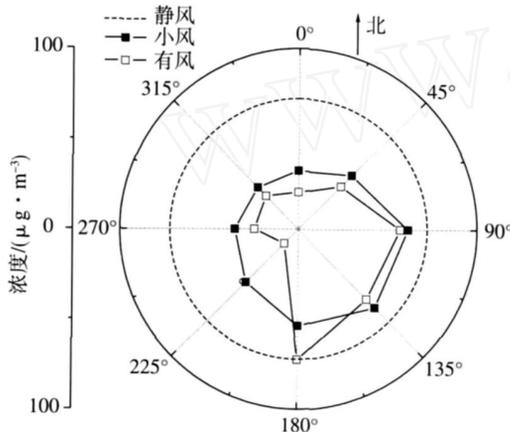


图 7 NO<sub>2</sub>浓度与风速风向的关系  
Fig 7 Relation of NO<sub>2</sub> concentration with wind direction and speed

2.3.3 O<sub>3</sub>气体

图 8 为 O<sub>3</sub>气体在 3 种风速条件下的浓度变化规律。由图 8 可见, O<sub>3</sub>浓度受风向的影响并不明显。在有风的情况下,东风、南风使得 O<sub>3</sub>浓度有一定程度的升高,西风时, O<sub>3</sub>浓度更高<sup>[31]</sup>。这与 NO<sub>2</sub>随风向的变化情况恰好相反,说明 O<sub>3</sub>作为二次污染物,受前体物的影响非常明显。当刮东风及东南风时,NO<sub>2</sub>浓度降低,由前文的分析可知,NO<sub>2</sub>浓度的降低可使 O<sub>3</sub>浓度升高。而当刮西风及北风时,NO<sub>2</sub>浓度下降更为明显, O<sub>3</sub>浓度升高也就越明显。进一步分析发现,风速对 O<sub>3</sub>浓度的影响也与 NO<sub>2</sub>浓度紧密相关。当静风时,NO<sub>2</sub>浓度最高,相应的 O<sub>3</sub>浓度就最低;风速越大,NO<sub>2</sub>浓度越低,与此对应, O<sub>3</sub>的浓度就越高。

3 结论

SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>及 O<sub>3</sub>三种污染气体的产生机制不同,其浓度变化规律也不同,SO<sub>2</sub>和 NO<sub>2</sub>是一次污染物,受排放源影响明显; O<sub>3</sub>为二次污染物,受前体物的

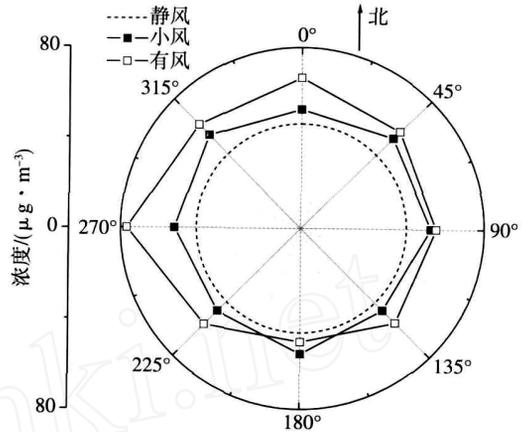


图 8 O<sub>3</sub>浓度与风速风向的关系  
Fig 8 Relation of O<sub>3</sub> concentration with wind direction and speed

影响明显。

(1)南京北郊大气 SO<sub>2</sub>浓度较高,呈明显双峰特征,分别在 12 时和 00 时达最大。受附近排放源的影响最大。同时受风向及风速影响较大,在东风及南风时比在静风时高。冬季降水对 SO<sub>2</sub>的平均清除系数为 0.168 h<sup>-1</sup>。

(2)NO<sub>2</sub>气体呈明显单峰特征,在 18 时达最高值。南京北郊是 NO<sub>2</sub>源区之一,主要受附近高速公路汽车尾气排放源的影响。静风时 NO<sub>2</sub>浓度最高,降水对 NO<sub>2</sub>有较明显的清除作用。

(3)O<sub>3</sub>浓度受前体物尤其是 NO<sub>2</sub>的影响较明显。O<sub>3</sub>日变化呈单峰特征,在 15 时达最大值。静风时 O<sub>3</sub>浓度最低。降水对 O<sub>3</sub>的湿清除较不明显,而降水对 O<sub>3</sub>的间接影响较明显,在降水时,白天 O<sub>3</sub>浓度降低,夜晚升高。

参考文献:

[1] 姚小红,何东全,周中平,等. 北京城市大气中 NO<sub>x</sub>、CO、O<sub>3</sub>的变化规律研究 [J]. 环境科学, 1999, 20 (1): 23-26  
 [2] Wang T, Cheung V T F, Anson M, et al Ozone and related gaseous pollutants in the boundary layer of eastern China: Overview of the recent measurements at a rural site [J]. Geophys Res Lett, 2001, 28 (12): 2373-2376  
 [3] Gulliver J, Briggs D J. Personal exposure to particulate air pollution in transport microenvironments [J]. Atmos Environ, 2004, 38 (1): 128  
 [4] Paul S M. A review of the observations and origins of the spring ozone maximum [J]. Atmos Environ, 2000, 34 (21): 3545-3561.  
 [5] 安俊岭. 北京近交通主干道地区的臭氧生成效率 [J]. 环境科学学报, 2006, 26 (4): 652-657.  
 [6] 王淑兰,柴发合. 北京市 O<sub>3</sub>污染的区域特征分析 [J]. 地理科

- 学, 2002, 22(3): 360-364.
- [7] 朱彬, 安俊岭, 王自发, 等. 光化学臭氧日变化特征与其前体物关系的探讨 [J]. 南京气象学院学报, 2006, 29(6): 744-749.
- [8] 朱彬, 王韬, 倪东鸿, 等. 临安秋季近地层臭氧的形成及其前体物特征 [J]. 南京气象学院学报, 2004, 27(2): 185-192.
- [9] Zhu Bin, Akimoto H, Wang Z, et al Why does surface ozone peak in summertime at W aliguan? [J]. Geophys Res Lett, 2004, 31, L17104, doi: 10. 1029/2004GL020609.
- [10] 李瑞, 王旭. 乌鲁木齐市降水对大气污染的影响 [J]. 沙漠与绿洲气象, 2007, 1(2): 13-15.
- [11] 刘洁, 张小玲, 徐晓峰, 等. 北京地区  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$  和  $\text{PM}_{2.5}$  变化特征的城郊对比分析 [J]. 环境科学, 2008, 29(4): 1059-1065.
- [12] 何晓凤, 蒋维楣, 张予燕, 等. 南京市大气  $\text{NO}_x$  扩散规律与防治对策研究 [J]. 气象科学, 2004, 24(3): 269-276.
- [13] 郑有飞, 唐信英, 徐建强, 等. 南京市江北工业区降水酸性及化学成分分析 [J]. 环境科学研究, 2007, 20(4): 46-51.
- [14] 王晓熊, 孙鸿良. DOAS 系统的质量保证与质量控制 [J]. 中国环境监测, 2003, 19(1): 31-35.
- [15] 濮江平, 赵国强, 蔡定军, 等. Parsivel 激光降水粒子谱仪及其在气象领域的应用 [J]. 气象与环境科学, 2007, 30(2): 3-8.
- [16] 樊曙先, 杨关盈, 朱彬, 等. 长江三角洲区域本底大气中致酸气体体积分数变化特征 [J]. 南京气象学院学报, 2008, 31(6): 803-810.
- [17] 张予燕, 张群, 薛光璞. 南京地区空气  $\text{NO}_2$  与  $\text{O}_3$  污染分析 [J]. 江苏环境科技, 2007, 20(增刊 2): 20-22.
- [18] 钱凌. 南京大气气溶胶的污染特征及其影响因素观测研究 [D]. 南京: 南京信息工程大学, 2008.
- [19] 安俊琳, 王跃思, 李昕, 等. 北京大气中  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{O}_3$  体积分数的变化分析 [J]. 生态环境, 2007, 16(6): 1585-1589.
- [20] 曾荣, 赵秀文, 张晓华. 米泉市大气污染与气象因子变化特征分析 [J]. 干旱环境监测, 2006, 20(2): 115-118.
- [21] 殷永泉, 单文坡, 纪霞, 等. 济南大气臭氧浓度变化规律 [J]. 环境科学, 2006, 27(11): 2299-2302.
- [22] 王明星. 大气化学 [M]. 2 版. 北京: 气象出版社, 1999: 67-162.
- [23] 秦瑜, 赵春生. 大气化学基础 [M]. 北京: 气象出版社, 2003: 70-90.
- [24] 钱群. 上海市大气中  $\text{NMHC}$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$  和  $\text{SO}_2$  变化规律 [J]. 上海环境科学, 1998, 17(10): 12-15.
- [25] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气化境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 214-267.
- [26] 乜虹, 牛生杰, 王治邦, 等. 青藏高原清洁地区近地面层臭氧的特征分析 [J]. 干旱气象, 2004, 22(1): 1-7.
- [27] 石春娥, 姚克亚, 郭俊. 降雨对云下污染气体  $\text{SO}_2$  清除的研究 [J]. 中国科学技术大学学报, 2000, 30(6): 735-739.
- [28] Minoura H, Iwasaha Y. Ion concentration changes in drizzling rains [J]. Atmos Res, 1997, 45: 165-182.
- [29] 王丽萍, 周敏, 吴光前. 静风条件下烟尘扩散地面浓度模式的研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32(5): 563-566.
- [30] 于清平, 黄文杰, 李崇志, 等. 南京自动气象站与人工观测风速差异分析 [J]. 气象科学, 2008, 28(5): 577-580.
- [31] 徐家骥, 朱毓秀. 气象因子对近地面臭氧污染影响的研究 [J]. 气象科学, 1994, 18(6): 751-757.

(责任编辑: 刘菲)