

宫艺姝,徐晓斌,徐婉筠,等. 北京城区冬春季过氧化氢浓度变化特征. 应用气象学报,2018,29(4):474-486.

DOI: 10.11898/1001-7313.20180408

# 北京城区冬春季过氧化氢浓度变化特征

宫艺姝 徐晓斌\* 徐婉筠 张 根

(中国气象科学研究院灾害天气国家重点实验室,中国气象局大气化学重点开放实验室,北京 100081)

## 摘 要

大气过氧化氢( $H_2O_2$ )是一种重要的光化学产物,也是硫酸盐气溶胶生成及降水酸化过程的关键氧化剂。然而,我国对  $H_2O_2$  的观测研究较少,尤其对雾霾期间  $H_2O_2$  浓度变化特征认识不足。该文介绍了冬春时段(2016 年 12 月—2017 年 4 月)在北京城区中国气象局的  $H_2O_2$  观测结果,并结合同期  $O_3$ , PAN,  $NO_x$ ,  $PM_{2.5}$  等污染物和气象要素观测数据,分析  $H_2O_2$  浓度变化特征与影响因素。观测结果表明:观测期间  $H_2O_2$  体积混合比(简称为浓度)为  $(0.65 \pm 0.59) \times 10^{-9}$ ,其中,春季浓度  $(0.83 \pm 0.67) \times 10^{-9}$  高于冬季浓度  $(0.51 \pm 0.47) \times 10^{-9}$ ;  $H_2O_2$  平均日变化基本呈现单峰特征,峰值出现在 18:00—21:00,比其他地区峰值出现稍晚,并滞后于  $O_3$  峰值时间 4~7 h;相对湿度对  $H_2O_2$  日峰值时间和浓度水平有影响,小于 55% 时日峰值出现于 18:00—24:00,平均峰值浓度  $1.52 \times 10^{-9}$ ;大于 65% 时日峰值出现于 11:00—16:00,日峰值浓度均小于  $1 \times 10^{-9}$ 。  $H_2O_2$ ,  $O_3$  和 PAN 虽然同属光化学产物,但在不同污染状况下浓度水平和变化趋势差异明显;  $H_2O_2$  清洁日峰值浓度高于污染日,但 11:00—15:00 污染日浓度略高于清洁日。

关键词: 大气过氧化氢; 北京城区; 冬春季; 浓度变化特征; 影响因素

## 引 言

大气过氧化氢( $H_2O_2$ )是对流层中一种重要的反应性气体,具有较强的反应活性和氧化能力。大气中  $H_2O_2$  含量取决于局地光化学生成与消耗、干湿沉降以及输送等源汇过程。大气中  $H_2O_2$  无明显的人为和自然排放源,与臭氧( $O_3$ )和过氧乙酰硝酸酯(PAN)类似,在大气光化学反应过程中生成。地面  $H_2O_2$  主要由  $HO_2$  自由基的自反应形成, $H_2O_2$  主要汇为与 OH 自由基反应、自身的光解以及干、湿沉降和气溶胶表面或雾滴中发生的非均相反应等<sup>[1-3]</sup>。

从化学形成与消耗来讲,OH 和  $HO_2$  (统称  $HO_x$  自由基)是决定大气  $H_2O_2$  生成的关键物质,而  $HO_x$  又与大气  $O_3$  和 PAN 生成以及  $NO_x$  ( $NO+$

$NO_2$ ) 的循环和去除过程密不可分,故  $H_2O_2$  在大气中的浓度变化与  $O_3$ , PAN 以及  $NO_x$  紧密相关<sup>[3-8]</sup>。  $H_2O_2$  极易溶于水,可快速进入云、雾滴和含水气溶胶颗粒,在偏酸性液相条件下是将四价硫氧化为六价硫最重要的氧化剂,对酸雨、酸雾和硫酸盐气溶胶形成至关重要,因此,对生态系统和气候具有间接影响<sup>[7-10]</sup>。

在 20 世纪 80 年代研究人员发现  $H_2O_2$  在大气中存在并认识到其对大气环境的影响,尤其是在酸雨形成中的重要作用<sup>[3]</sup>。由于大气  $H_2O_2$  体积混合比(此后均简称为浓度)通常为  $10^{-9}$  量级或更低,直接测量难度较大,需借助一些液相化学反应再通过光学吸收或荧光等手段间接测量<sup>[11-15]</sup>。经数十年技术发展后在高灵敏度测量方法取得一些进展,如  $H_2O_2$  在过氧化物酶作用下与对羟基苯乙酸(POPHA)反应,形成具有荧光效应的 POPHA 二聚体,

2018-03-17 收到,2018-05-25 收到再改稿。

资助项目: 国家重点研究发展计划(2016YFC0202300),国家自然科学基金项目(41330422,41505107),中国气象科学研究院基本科研业务费专项(2016Z001,2016Y006)

\* 通信作者, 邮箱: xiaobin\_xu@189.cn

检测荧光强度来测量  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 或磷酸溶液吸收后液相色谱分离检测<sup>[16-18]</sup>。这两种方法虽然灵敏度高, 但溶液配制等操作不可避免, 较为繁琐, 对于长期连续测量劳动强度和难度较大。

目前国内对大气  $\text{H}_2\text{O}_2$  的观测研究报道较少, 已有研究多属于夏季或秋季短时观测<sup>[13,15-19]</sup>。华北区域污染严重<sup>[20-26]</sup>, 霾污染频发的同时光化学污染不能轻视<sup>[27]</sup>。北京作为华北地区超大城市, 既受本地污染排放, 也受周边污染输送影响。受气象条件的影响, 北京市冬季高相对湿度的霾污染天气和干燥清洁的大风天气交替出现<sup>[28]</sup>。以往观测发现, 冬季大风天气下北京的  $\text{O}_3$  浓度较高, 而伴随霾污染可出现高浓度 PAN 和低浓度  $\text{O}_3$ <sup>[7,29-30]</sup>, 因此, 在不同气象条件和颗粒物污染状况下, 测量和研究光化学污染物浓度水平和变化特征对认识气溶胶颗粒与光化学污染物相互作用, 以及传输对污染物的影响具有重要意义。

迄今为止, 针对北京冬春季大气  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度和变化的系统研究鲜有报道。本文主要利用 2017 年冬春季在北京城区获得的大气  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  和 PAN 等相关污染气体和气溶胶观测数据, 并结合气象要素分析探讨冬春两季  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度变化特征和可能影响因素。

## 1 观测与数据

### 1.1 观测站点和仪器

本研究的主要观测数据于 2016 年 12 月 27 日—2017 年 4 月 28 日在北京市区中国气象局(39°56'N, 116°19'E, 海拔 96 m, 以下称 CMA 站)获取, 除  $\text{H}_2\text{O}_2$  外, 还观测了  $\text{O}_3$ , PAN, NO,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  和 CO 等气体浓度。CMA 站位于北京市西北二环和西北三环之间, 最近的交通干道中关村南大街距观测点大约 450 m。北京市位于华北平原北部, 北部和西部分别为燕山和太行山山脉, 关于北京周边的地理环境和气候等详见文献<sup>[7,31]</sup>。

$\text{H}_2\text{O}_2$  观测采用德国 Aero-Laser 公司生产的 AL2021 型  $\text{H}_2\text{O}_2$  在线分析仪(检测下限为  $0.1 \times 10^{-9}$ )。工作时, 气态  $\text{H}_2\text{O}_2$  在螺旋管中被邻苯二甲酸氢钾(KHP)溶液吸收, 在过氧化物酶作用下, 与 POPHA 溶液发生反应, 产生 POPHA 二聚体, 在 326 nm 紫外光照射下产生荧光(400~420 nm), 根据荧光强度和标定过程中确定的光信号强度与  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的关系, 即仪器的工作曲线计算空气中

的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度。由于空气中其他有机过氧化物也可发生类似反应, 为排除干扰采用平行双通路法, A 通路测量总过氧化物信号, B 通路测量  $\text{H}_2\text{O}_2$  被过氧化物酶破坏后余下的有机过氧化物信号, A, B 通路信号差作为  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度计算信号。环境空气通过约 2 m 长的聚四氟乙烯管从距地约 10 m 的进气口以  $2.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  流速引入测量系统。除 POPHA(优级纯)和 KHP(优级纯)外, 试验用的其他试剂包括: 氢氧化钠(优级纯)、乙二胺四乙酸(优级纯)、甲醛(37%)、过氧化物酶(Sigma 8375)、 $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%)、盐酸(37%)、过氧化氢酶(Sigma C100)等。试验中溶液均采用新鲜超纯水配制, 进入溶液顶空的室内空气采用超纯水清洗, 工作溶液采取避光处理并储存在冰箱内(4~10℃), 以降低  $\text{H}_2\text{O}_2$  本底可能性。测量时, 观测前配制浓度为  $7.99 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  标准液对仪器进行标定, 每隔 1~3 d 进行一次标定, 下文对两次相邻标定之间的测量称为一次测量。其中每次标定可获得一次结果, 该结果为仪器的工作曲线, 表示仪器的原始响应与被测过氧化物浓度之间的函数关系, 据此可在后续测量中将该响应换算为  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度。

$\text{O}_3$ , PAN 等测量设备和方法与文献<sup>[7,25-26]</sup>中相同, 不再详述。本文使用与  $\text{H}_2\text{O}_2$  观测时间同步的来自北京海淀公园站(39°98'N, 116°28'E)的  $\text{PM}_{2.5}$  浓度、地面气温、相对湿度、风速、风向和雨量数据以及来自北京市观象台(40°23'N, 116°28'E)的总辐射辐照度数据配合分析。

### 1.2 观测数据的选取和订正

本研究  $\text{H}_2\text{O}_2$  观测选择 1 min 平均值作为仪器的初始输出数据, 该数据处理为小时平均值用于分析并与其他观测数据比对。观测期间因节假日和仪器故障等原因造成一些缺测, 部分时段数据因仪器标定曲线无法达到观测要求被剔除。除此之外, 连续观测时间段内的短时间的断点为仪器标定或调试时间。

如 1.1 节所述, AL2021 型  $\text{H}_2\text{O}_2$  分析仪根据 A, B 通路信号之差计算  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度, 存在两个较大值相减得到较小值的问题。当信号基线出现漂移时, 会出现不合理较大误差。实际观测中, B 通路信号则较为平稳, A 通路信号会出现明显下漂, 积累到一定程度造成负值。这种信号漂移的原因可能是过氧化物酶缓慢泄漏进入 A 通路。为尽量消除漂移对测量结果的影响, 对测量数据进行了分段订正。若两次标定间隔较短, 则假设靠近后一次标定的大

气  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度与这次标定后的一致,并对之前的浓度进行内插订正。若两次标定间隔不低于 2 d,则计算 B 通路每日最低信号构成直线的斜率,并假设 A 通路每日最低信号构成直线的斜率与 B 通道的相等,再用线性内插方式调整 A 通路各点信号,重新计算  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度。这种订正方法对每次仪器刚刚标定后的测量数据影响较小,对于标定后较长时间、已经有较大漂移的测量数据具有明显订正效果,不过订正数据的不确定度难以估计,但最大偏差不超过订正后浓度本身。考虑到每次成功标定后时间较近的数据相当准确,因此,对整体的系统偏差影响不

大,仍然可应用于本文对北京冬春季  $\text{H}_2\text{O}_2$  的研究。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等污染物浓度及气象要素变化

本研究于 2016 年 12 月 27 日—2017 年 4 月 28 日开展  $\text{H}_2\text{O}_2$  外场观测。由于设备故障和节假日等原因,观测期内  $\text{H}_2\text{O}_2$  资料存在 3 次较长时间的中断。订正后有效的  $\text{H}_2\text{O}_2$  数据包括冬季 41 d、春季 31 d。图 1 给出了整个观测期  $\text{H}_2\text{O}_2$  小时平均值及 1 d 和 5 d 平滑曲线。为配合分析,图 1 中还给出了

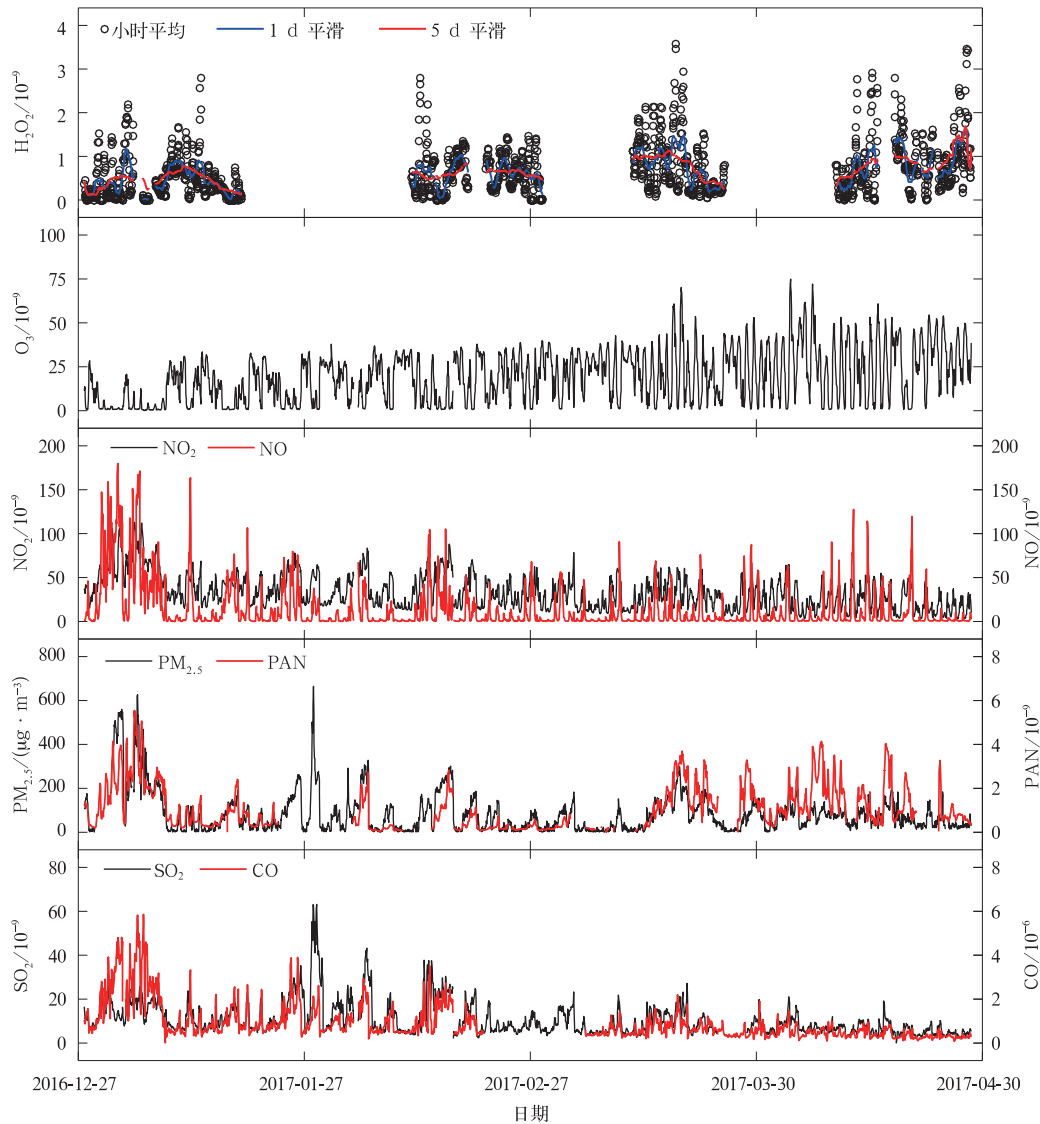


图 1 2016 年 12 月—2017 年 4 月观测到的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PAN}$ 、 $\text{SO}_2$  及  $\text{CO}$  (其中  $\text{PM}_{2.5}$  在海淀公园观测,其他污染物均在 CMA 站观测)

Fig. 1 Hourly averaged  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{PAN}$ ,  $\text{SO}_2$  and  $\text{CO}$  concentrations from Dec 2016 to Apr 2017 (with  $\text{PM}_{2.5}$  observed at Haidian Park and the other pollutants at CMA, Beijing)

O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PAN, SO<sub>2</sub> 和 CO 等同期观测数据,各污染物浓度均为小时平均值。图 2 显示的是与图 1 同期的气象观测数据,包括气温、相对湿

度、总辐射、风速和风向。表 1 为观测期间 CMA 站 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度小时平均值的统计结果。文中时刻均为北京时。

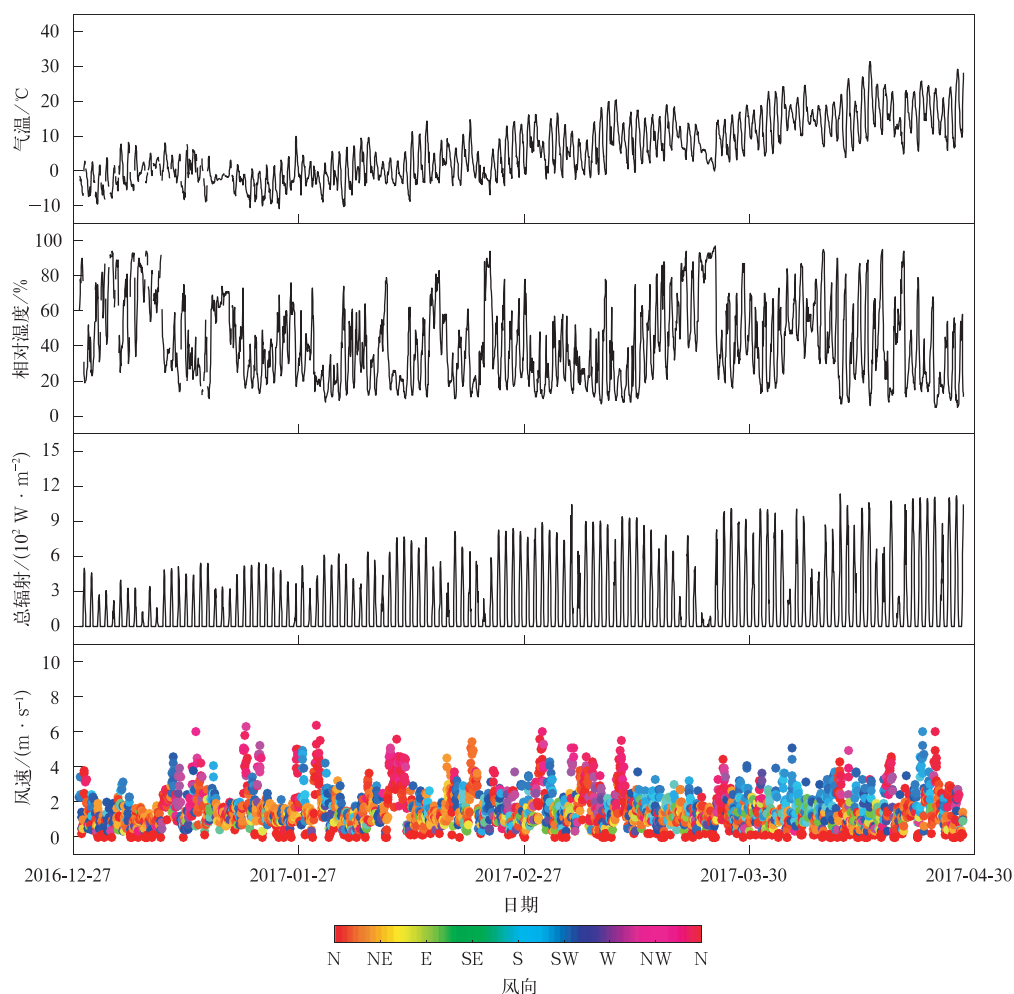


图 2 2016 年 12 月—2017 年 4 月观测期间北京市海淀公园站部分气象要素的变化  
 Fig. 2 Hourly averaged air temperature, relative humidity, global radiation, wind velocity and direction from Dec 2016 to Apr 2017 at CMA, Beijing

表 1 不同观测时段 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度统计结果

Table 1 Statistics of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations for different observation periods at CMA, Beijing

时段	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 浓度/10 <sup>-9</sup>				样本量
	平均值	最大值	中值	标准偏差	
全时间序列	0.65	3.56	0.52	0.59	1489
高浓度时段(13:00—24:00)	0.89	3.56	0.77	0.67	715
低浓度时段(01:00—12:00)	0.44	1.92	0.33	0.39	774
冬季(2016 年 12 月 27 日—2017 年 2 月 28 日)	0.51	2.78	0.40	0.47	831
春季(2017 年 3 月 1 日—4 月 28 日)	0.83	3.56	0.70	0.67	658

整个观测期间, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度总平均值为(0.65 ± 0.59) × 10<sup>-9</sup>。由冬季进入春季, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub> 浓度水平整体有所抬升, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 春季浓度水平值(0.83 ±

0.67) × 10<sup>-9</sup> 高于冬季(0.51 ± 0.47) × 10<sup>-9</sup>。其他污染物浓度(如 NO<sub>x</sub>, PM<sub>2.5</sub> 等)波动大, 在观测开始阶段出现基本同步的高值现象, 这与 2016 年底较为

严重的霾污染过程有关。进入2017年后,NO和NO<sub>2</sub>未显出较大的前后差异,PM<sub>2.5</sub>和PAN在3月后出现了多次较高值,SO<sub>2</sub>和CO在1—2月出现一些高值,此后浓度逐渐降低。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,O<sub>3</sub>和PAN均为二次气态污染物,没有直接排放,其浓度水平受到局地光化学生成与消耗、干湿沉降以及输送等过程影响。上述物理、化学影响因素的变化可造成这些气体浓度短时波动和季节变化。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和O<sub>3</sub>的冬春季差异与这两个季节光化学反应需要的光温条件密切相关。如总辐射日最大值从冬季的大约840 W·m<sup>-2</sup>上升到春季的1134 W·m<sup>-2</sup>,平均气温则从0℃升高到12℃。图1显示,PAN的冬春季差异远小于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和O<sub>3</sub>,春季气温较高,PAN浓度可能更多地受到热分解的影响。冬季观测到伴随霾污染出现高浓度PAN,这种现象以往已经被关注<sup>[7]</sup>。CMA站两个季节的观测表明,虽然冬季的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>整体浓度水平明显低于春季,但仍可在特定条件下出现超过1×10<sup>-9</sup>的较高浓度。这一方面表明北京城

区冬季霾污染现象频发的同时光化学产物的生成不可忽视,另一方面也意味着H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与气溶胶颗粒的相互作用值得探讨研究。

## 2.2 日变化特征

由表1可知,在一日之内H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度的振幅较大(约为1.64×10<sup>-9</sup>),13:00—次日01:00时段平均浓度水平值(0.89±0.67)×10<sup>-9</sup>显著高于01:00—12:00时段的(0.44±0.39)×10<sup>-9</sup>。大气中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和PAN与O<sub>3</sub>,其日变化的异同一定程度体现了主要影响因素的差别。为研究冬春季H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等污染的日变化特征及其关联的主要因素,图3给出了2017年1—4月每月H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等污染物及部分气象要素的平均日变化曲线。由图3可知,各月H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,O<sub>3</sub>和PAN逐小时波动较大,日变化呈单峰单谷特征,峰值均出现在午后,但变化趋势各有不同。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浓度从日出后浓度持续攀升,在傍晚前后达到峰值。冬季1月于18:00左右达到最大值

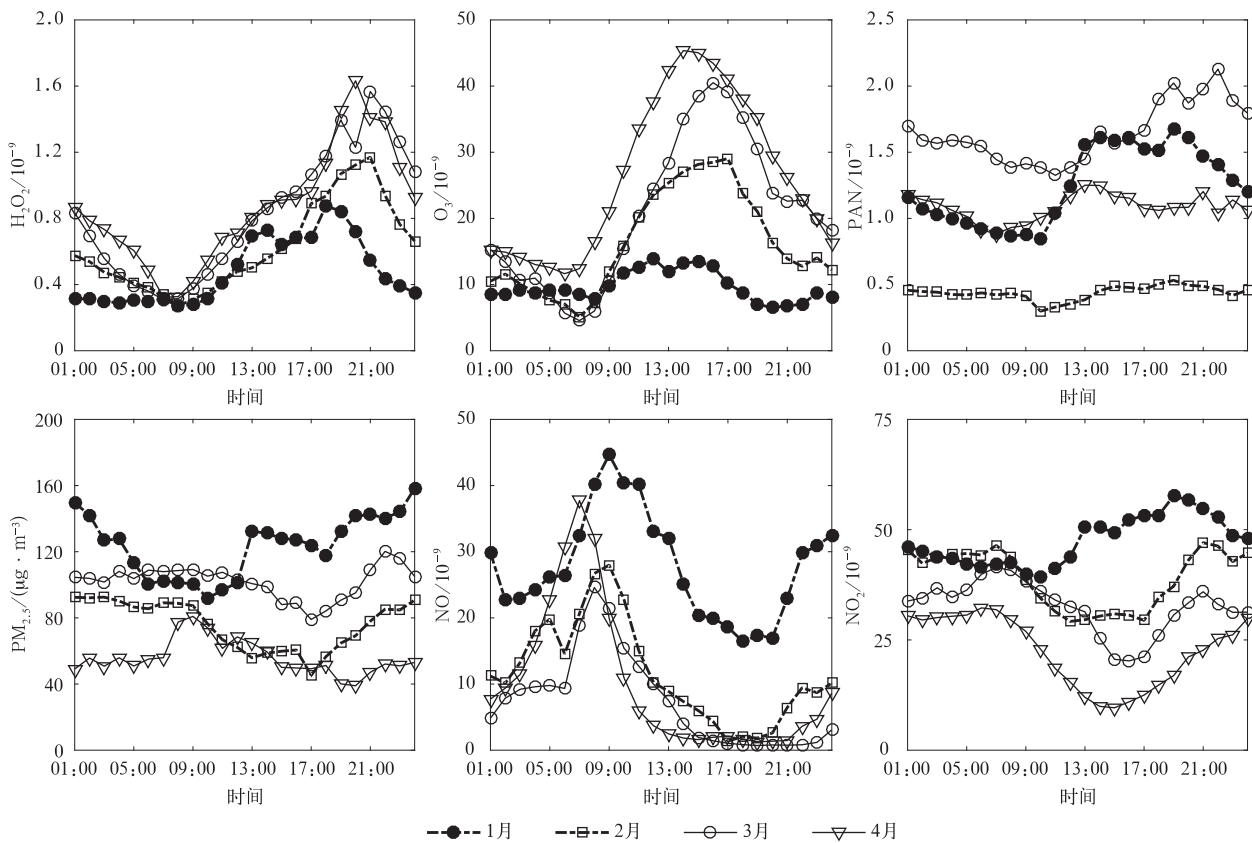


图3 2017年1—4月CMA站H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,O<sub>3</sub>,PAN,PM<sub>2.5</sub>,NO和NO<sub>2</sub>平均日变化

Fig. 3 Diurnal variations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,O<sub>3</sub>,PAN,PM<sub>2.5</sub>,NO and NO<sub>2</sub> at CMA,Beijing from Jan 2017 to Apr 2017

$0.88 \times 10^{-9}$ 。进入 2 月以后,  $H_2O_2$  峰值浓度明显升高, 峰值浓度达到  $1.17 \times 10^{-9}$ , 且峰值出现时刻晚至 20:00—21:00。3 月和 4 月峰值进一步升高, 分别达到  $1.57 \times 10^{-9}$  和  $1.63 \times 10^{-9}$ , 接近 1 月峰值的 2 倍。峰值之后浓度快速下降。因 1 月  $H_2O_2$  的峰值浓度低, 且  $NO_x$  全天维持高浓度, 故  $H_2O_2$  浓度在 01:00 前后便渐渐趋于稳定。2—4 月在 07:00—08:00 达到  $0.3 \times 10^{-9}$  左右的最低值。这种日变化形式与以往观测到的总体类似<sup>[13-14, 16, 18]</sup>, 但各地因其他污染物和气象要素条件差异等因素, 峰谷值时间也差距较大, 如在我国珠江三角洲以及德国个别站点的峰值时间提前到 15:00 前后, 最低浓度出现于午夜前后<sup>[3, 17]</sup>。本次 2—4 月北京观测到的夜间峰值时刻出现相对偏晚, 与北京冬春季干燥大风气候条件有关, 白天的低相对湿度和低  $NO_x$  环境有利于  $H_2O_2$  生成和在大气中停留。

$H_2O_2$  与  $O_3$  日最低值均出现在清晨 07:00—08:00, 对应  $NO/NO_x$  日最大值的出现时间, 很可能因 CMA 站受早高峰时段周围大量汽车排放的  $NO$

影响。在没有化学反应生成补充的情况下  $H_2O_2$  因干沉降等在夜间消耗, 清晨的阳光虽然逐渐启动了光化学反应, 但是  $HO_2$  浓度受到高  $NO$  浓度的抑制, 因此  $H_2O_2$  生成仍较少。干沉降和  $NO$  与  $O_3$  的快速反应<sup>[29]</sup> 也使得  $O_3$  在清晨时段达到最低值。 $H_2O_2$ ,  $O_3$  和 PAN 峰值均出现在午后, 太阳辐射和温度增加使午后的光化学反应更加活跃。但  $H_2O_2$  达到峰值的时间要滞后于  $O_3$  约 4~7 h, 根据以往研究,  $H_2O_2$  化学生成需要  $NO$  被消耗至低水平的条件, 所以  $H_2O_2$  的出峰时刻滞后于  $O_3$ <sup>[4]</sup>。

### 2.3 相对湿度影响

#### 2.3.1 对 $H_2O_2$ 浓度的影响

$H_2O_2$  极易溶于水(亨利常数  $K_H$  约为  $10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ )<sup>[8]</sup>, 因此, 有必要考察水汽对大气  $H_2O_2$  的影响。在研究  $H_2O_2$  的浓度变化与水汽关系时, 经常用到相对湿度这一水汽相对含量指标。图 4 分别为不同时段  $H_2O_2$  浓度和相对湿度小时平均值散点图和线性回归拟合线, 色标表示对应时刻  $PM_{2.5}$  小时浓度。本文将  $PM_{2.5}$  浓度大于所有观测

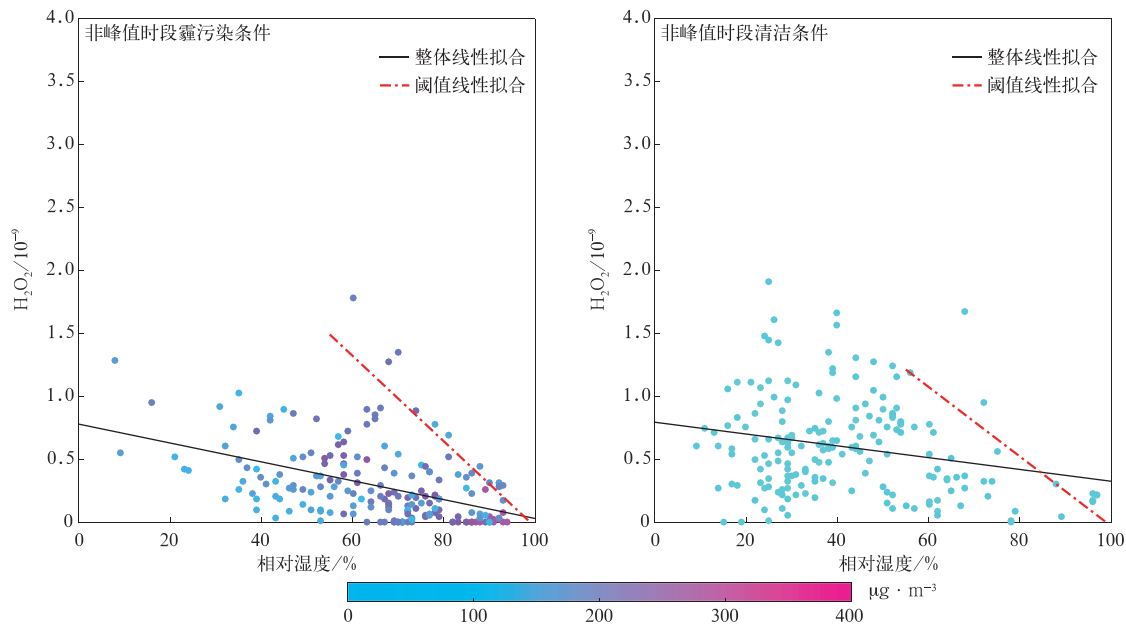
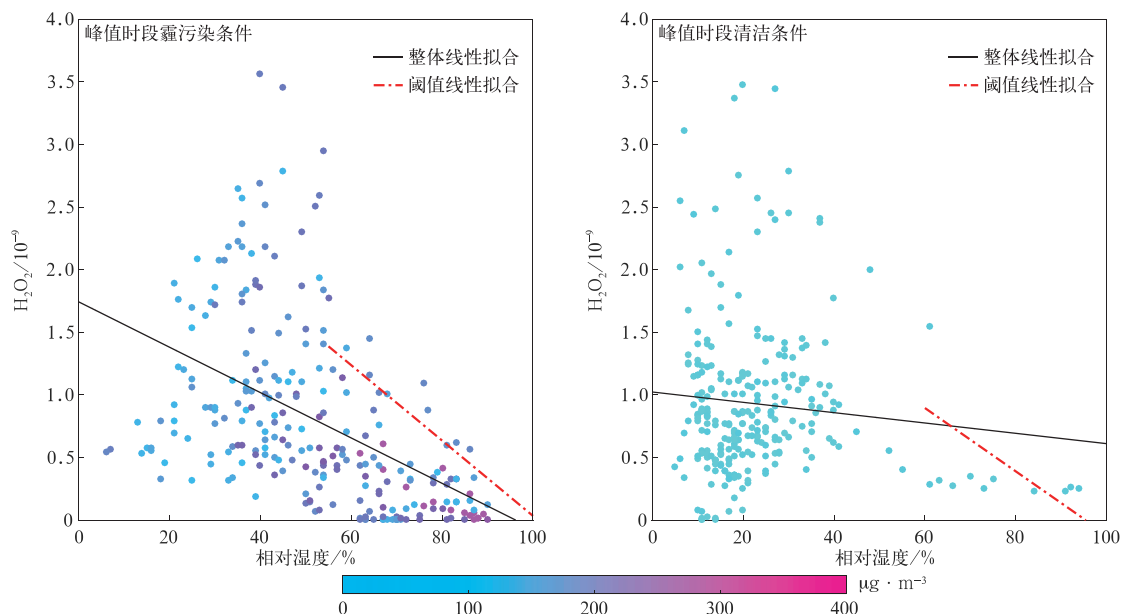


图 4 峰值时段(11:00—24:00)与非峰值时段(01:00—10:00)在清洁和霾污染条件下,  $H_2O_2$  和相对湿度的小时平均值分布和线性拟合结果以及相对湿度在 55%—100% 区间内  $H_2O_2$  最大值与相对湿度的线性拟合结果 (填色代表对应  $PM_{2.5}$  小时平均浓度)

Fig. 4 Relationships between  $H_2O_2$  and relative humidity for peak period(1100—2400 BT) and non-peak period (0100—1000 BT) under hazy and clean conditions including overall correlations between  $H_2O_2$  and relative humidity for different conditions and correlations between the maximum  $H_2O_2$  and relative humidity within 55%—100% (the shaded denotes the corresponding  $PM_{2.5}$  concentration)



续图 4

浓度的第 67 百分位数( $95 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )的情况定义为霾污染,小于第 33 百分位数( $33 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )时作为清洁条件,其中峰值时段(11:00—24:00)为所有观测日  $\text{H}_2\text{O}_2$  出现峰值的时间范围。

图 4 表现出一定相对湿度条件下最大  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度随相对湿度呈明显的下降趋势。为了定量分析这种关系,将相对湿度不低于 55% 条件下每个 5% 间隔区间的  $\text{H}_2\text{O}_2$  最大浓度值定义为该区间的阈值,对阈值与相对湿度的关系进行线性拟合。在不同时段的清洁和霾污染条件下, $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度以及可出现的最大值均与相对湿度呈现显著负相关,以往研究也发现存在相对湿度与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的负相关关系<sup>[4,13-14]</sup>。图 4 中相对湿度对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的总体影响较弱,两者关系在霾污染条件下只能解释约 20% 的方差,其他因素对  $\text{H}_2\text{O}_2$  波动的总体影响更大。中高相对湿度条件下,相对湿度对  $\text{H}_2\text{O}_2$  能达到的最大值存在较强约束(决定系数均大于 0.50)。在近地面,大气  $\text{H}_2\text{O}_2$  可受到雾滴或者表面含水颗粒的影响,而这些颗粒在低相对湿度下基本不存在。因此,低相对湿度(小于 55%)条件下,相对湿度与  $\text{H}_2\text{O}_2$  几乎不相关,此时因受白天光化学过程影响,峰值时段(11:00—24:00)的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度明显高于非峰值时段(01:00—10:00)。中高相对湿度(不小于 55%)条件下,气溶胶亲水增长显著<sup>[29]</sup>,潮湿颗粒形成,在高相对湿度时可活化为雾滴,部分  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶入雾滴或

者被潮湿颗粒表面吸收,因此,相对湿度越高  $\text{H}_2\text{O}_2$  所能达到的浓度越低,出现图 4 所示的反相关关系。 $\text{H}_2\text{O}_2$  进入潮湿颗粒后会氧化  $\text{SO}_2$  溶解形成的亚硫酸,生成硫酸盐,同时硫酸盐可提升颗粒物亲水性,从而间接促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  吸收<sup>[1,10,16]</sup>。近年来,有关我国北方秋冬季重度霾污染形成过程中硫酸盐等二次气溶胶所谓爆发性增长的化学机制问题成为研究热点之一。重度霾污染往往发生在高相对湿度条件下,有利于  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶入气溶胶颗粒,创造了氧化四价硫的氧化剂条件。但目前基于实际测量对  $\text{H}_2\text{O}_2$  在重霾污染形成中作用的研究非常缺乏。本文的观测资料为进一步的分析研究提供了基础。

### 2.3.2 对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 峰值时间的影响

2.2 节显示北京 1—4 月的月平均  $\text{H}_2\text{O}_2$  峰值出现在 18:00—21:00,但实际上单日峰值出现在更宽的时间范围,且在观测中发现个别雨日的  $\text{H}_2\text{O}_2$  峰值时间可出现在正午左右,差别可达到 6~10 h。鉴于阴雨天气的相对湿度普遍较高,在此将  $\text{H}_2\text{O}_2$  峰值与当日相对湿度平均状况结合分析。图 5 为 2017 年 1—4 月  $\text{H}_2\text{O}_2$  有效观测日的  $\text{H}_2\text{O}_2$  日峰值出现时刻与对应日相对湿度日平均值的散点图,散点颜色表示对应的  $\text{H}_2\text{O}_2$  峰值浓度(其中降水日在图 5 中标出)。

北京冬春季气候较干燥,53 个有效观测日中(即 10:00—24:00 至少有 10 h 数据),30 d 的日平

均相对湿度低于45%。由图5可知, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 峰值出现时刻和相对湿度散点表现出明显分群现象, 基本满足相对湿度低于55%的日峰值出现在18:00—24:00, 峰值浓度较高; 相对湿度高于65%的日峰值出现在11:00—16:00, 峰值浓度小于1×10<sup>-9</sup>; 在55%~65%的过渡区里, 峰值时刻分布无明显规律。

高、低相对湿度两个群内部, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 出峰时刻与相对湿度日平均值并无明显相关性。由于相对湿度傍晚时分开始升高, 夜间维持高值(图4), 在高相对湿度日午后, 可较快升高到能显著抑制 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度上升的程度, 从而阻止了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度的进一步攀升, 出现了较早峰值。

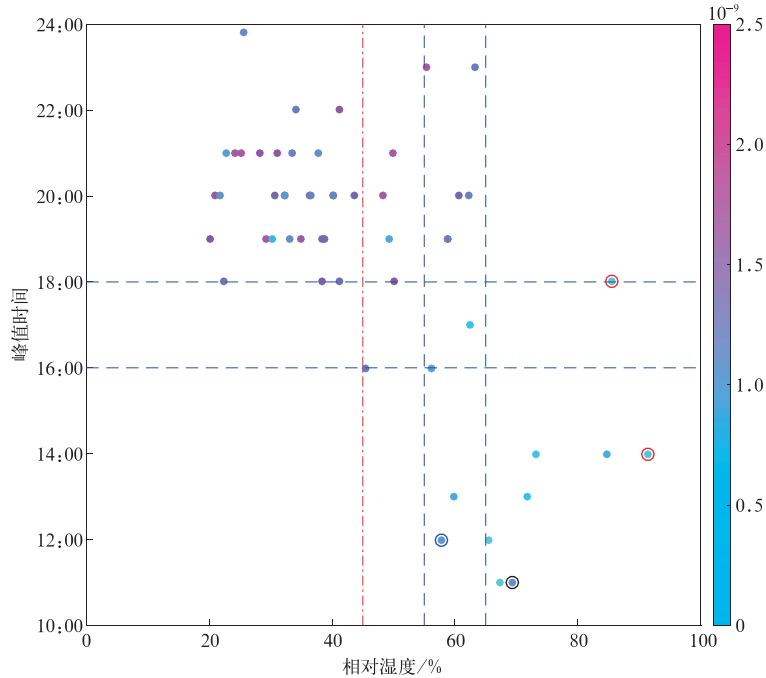


图5 2017年1—4月 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 峰值时刻与相对湿度日平均值关系  
(填色表示 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 峰值浓度, 圆圈为降水日)

Fig. 5 Daily H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peaking times under different relative humidity  
at CMA, Beijing from Jan 2017 to Apr 2017

(the shaded represents the peak level of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, circled points are data from rainy days)

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 峰值出现时刻可能还与其他因素有关。为了对此进一步研究, 图6给出了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 出现较早(11:00—15:00)、较晚(19:00—24:00)峰值日的其他污染物和气象要素日变化。对比可见, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 出现峰值时间的早、晚对应日所处的气象条件和污染程度都不同。在高温和高辐射的气象条件下, 光化学反应活跃, 同时低相对湿度、低浓度 PM<sub>2.5</sub> 和 SO<sub>2</sub> 条件下, 湿沉降、进入云滴或颗粒物表面发生液相氧化反应等消耗降低。HO<sub>2</sub> 自由基的自反应在低 NO 浓度水平下快速发生, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成大于消耗, 直至光照和 HO<sub>2</sub> 自由基不再充足<sup>[3,8]</sup>。因此, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 峰值出现较晚, 平均出现在 20:00 前后, 峰值浓度为 1.52×10<sup>-9</sup>。而 O<sub>3</sub> 和 PAN 的日变化峰值出现在 16:00(38.4×10<sup>-9</sup>)和 19:00(1.13×10<sup>-9</sup>), 分别比

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 早出现 4 h 和 1 h。高相对湿度、低温和低辐射条件下, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的峰值出现于 13:00, 相比晚峰值时间约提前 7 h, 峰值浓度为 0.47×10<sup>-9</sup>, 低于峰值出现时间较晚情况下的 1/3。光化学过程发生缓慢且高浓度 NO 条件抑制 HO<sub>2</sub> 浓度, 从而使 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成减少。相对湿度于 14:00 达到最低值 57% 并开始增加, 同时 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度开始下降, 因为高相对湿度、高浓度 PM<sub>2.5</sub> 和 SO<sub>2</sub> 有利于促进 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 进入含水颗粒物发生液相反应。

对比之下, O<sub>3</sub> 的峰值浓度比 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降幅大, 仅为晚峰值情况下的 1/7 左右, 峰值时刻为 14:00, 仅提前 2 h。两者差别在于 O<sub>3</sub> 的溶解度很低, 虽受相对湿度影响较小, 但因与 NO 的气相滴定效应(NO + O<sub>3</sub> → NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>)可快速消耗, 大大抑制 O<sub>3</sub> 浓度抬



升。另一种光化学污染物 PAN, 在低辐射条件下峰值时间仍为 19:00, 但峰值浓度为另一种条件下的 2 倍以上。一方面低温不利于 PAN 的热分解, 另一方面可能在霾污染条件下存在有利于 PAN 生成的因素。总之, 高相对湿度是  $H_2O_2$  提早出现峰值的

主要原因, 相应污染条件的配合也不可忽视。以前针对  $H_2O_2$  峰值时间的影响因素缺乏研究数据, 更准确地判断还需要进行更多地点和更多时段数据的支持和验证。

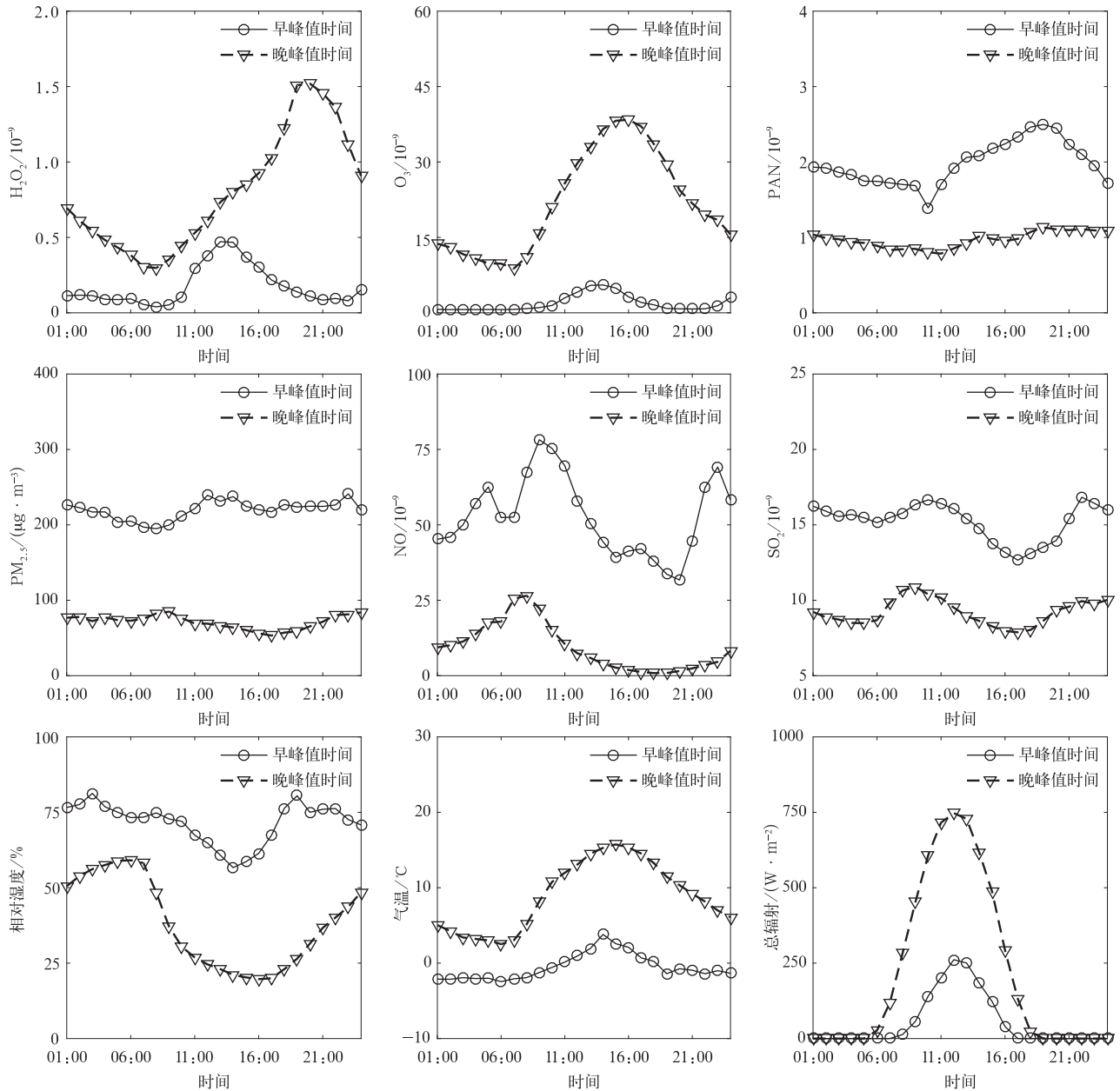


图 6 2017 年 1—4 月  $H_2O_2$  早峰值时间(11:00—15:00)和晚峰值时间(19:00—24:00)各要素小时平均值日变化

Fig. 6 Diurnal variations of different elements for  $H_2O_2$  earlier peak(1100—1500 BT) and later peak(1900—2400 BT) at CMA, Beijing from Jan 2017 to Apr 2017

#### 2.4 霾污染对 $H_2O_2$ 浓度水平和日变化的影响

由于同为大气光化学产物,  $H_2O_2$ ,  $O_3$  和 PAN

的变化常呈正相关<sup>[8,14]</sup>。但北京城区观测显示,  $O_3$  和 PAN 在不同污染状况下的浓度水平差异大。霾

污染常伴随高浓度  $\text{NO}_x$  和低浓度  $\text{O}_3$ , 因  $\text{O}_3$  与  $\text{NO}$  的快速反应和辐射削弱等原因, 霾污染条件下  $\text{O}_3$  浓度远低于清洁日; 但冬季 PAN 却与  $\text{PM}_{2.5}$  浓度呈正相关, 高浓度颗粒物与高浓度 PAN 并存, 具体原因尚待深入研究<sup>[7]</sup>。图 7 对 2017 年冬春季光化学污染物  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , PAN 以及其他相关污染物清洁和相对污染状况下的日变化对比, 可以看到, 3 种光化学污染物在不同污染状况下的变化趋势和浓度水平差异明显。

$\text{H}_2\text{O}_2$  清洁日浓度水平整体略高于污染日, 均呈单峰特征, 且于 19:00 前后达到峰值 ( $1.51 \times 10^{-9}$ ), 20:00 后开始以  $0.17 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$  的平均速率迅速下降, 但自 00:00 起下降速率放缓至  $0.03 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ , 直至 05:00 后下降速率回升至  $0.08 \times$

$10^{-9} \text{ h}^{-1}$ 。污染日达最大值  $1.14 \times 10^{-9}$  后持续快速下降至 03:00 并趋于稳定至 08:00。 $\text{H}_2\text{O}_2$  清洁日浓度水平整体略高于污染日, 但中午 11:00—15:00,  $\text{H}_2\text{O}_2$  在污染日浓度水平略超过清洁日。 $\text{O}_3$  在清洁日的浓度则在全天明显高于污染日。因污染日颗粒物对光的吸收和散射作用, 光化学反应缓慢, 且污染日的高浓度  $\text{NO}$  可快速消耗  $\text{O}_3$ 。与  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$  相反, PAN 的浓度在污染日远远高于清洁日, 虽有明显的日变化, 但在夜间仍然稳定在  $1.3 \times 10^{-9}$  以上, 是同时段清洁日的 4 倍左右。以往也在北京冬季观测到 PAN 的该现象, 具体原因有待探究, 推测因  $\text{PM}_{2.5}$  和 PAN 的形成机制都与  $\text{NO}_x$  和 VOCs 密切相关。

对比可知, 与 2.2 节中的单峰规律有所区别, 清

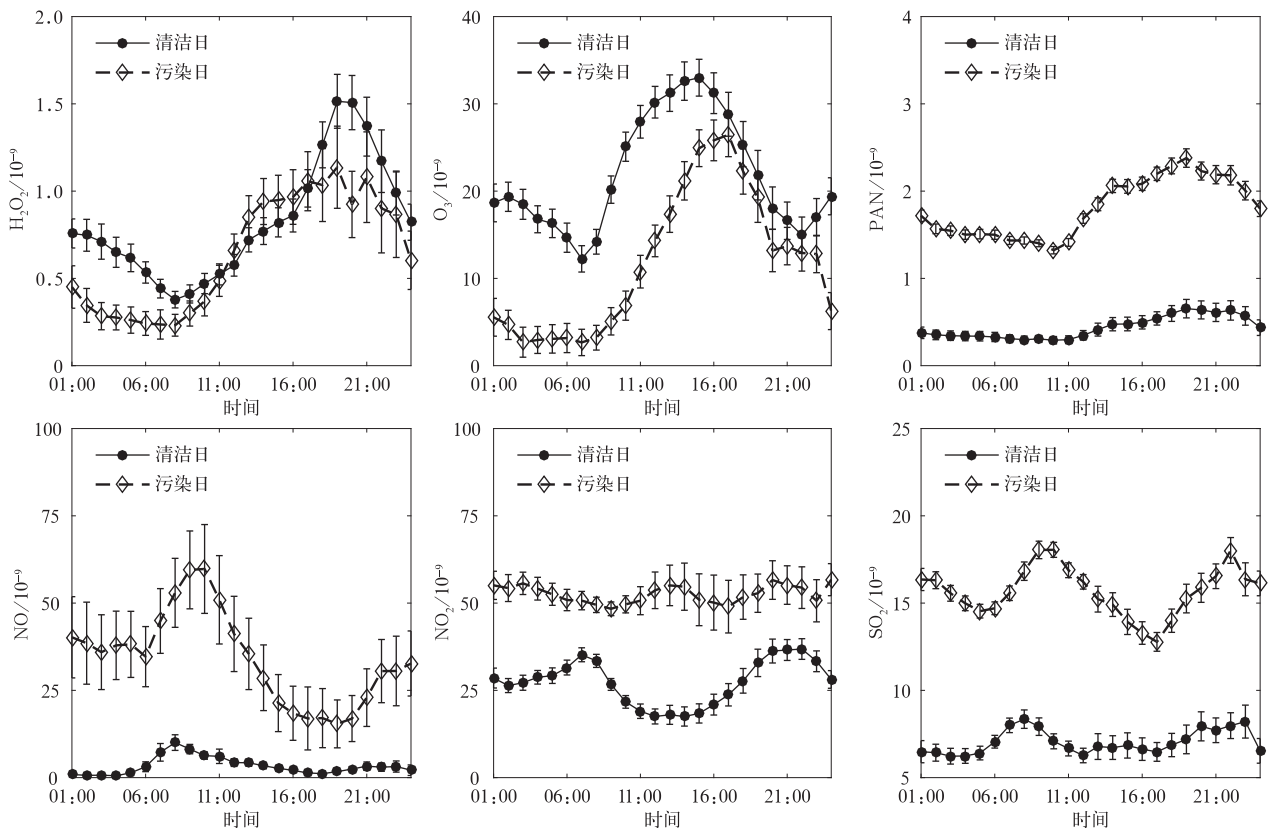


图 7 2017 年 1—4 月污染日和清洁日的污染物平均日变化

Fig. 7 Averaged diurnal variations of pollutants for clean and hazy conditions from Jan 2017 to Apr 2017

洁日 02:00 的  $\text{O}_3$  出现浓度达  $19.4 \times 10^{-9}$  的次峰,  $\text{H}_2\text{O}_2$  虽没有出现次峰, 也在 00:00—05:00 出现浓度缓慢下降的特征, 变化趋势与  $\text{O}_3$  大致相似。图 7 中  $\text{O}_3$  回落至最低值的时间与凌晨早高峰  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  的排放增加时段同步。凌晨前  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$  在清洁

日的浓度水平明显高于污染日, 因均发生在夜间, 所以该时段高浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$  并不是光化学过程的结果。 $\text{O}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  等浓度变化与边界层内的化学反应有关, 受到辐射、温度和输送等气象因素影响。图 8 为清洁日和污染日的风速和风向日变化。清洁

日风速在 00:00 突增至  $1.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 风向偏北, 对应夜间  $\text{H}_2\text{O}_2$  开始稳定的时间和  $\text{O}_3$  的回升时间, 而同时刻的污染日风速仅约  $0.3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。高风速利于  $\text{NO}_x$  等污染物稀释, 同时北方冷空气南下的下沉气流向下输送高空的较高浓度  $\text{O}_3$  气团, 引起地面  $\text{O}_3$  浓度升高<sup>[29]</sup>。  $\text{H}_2\text{O}_2$  在夜间具有相似的浓度变化特征, 但  $\text{NO}_x$  并不与  $\text{H}_2\text{O}_2$  直接快速反应, 所以推测  $\text{H}_2\text{O}_2$  夜间浓度变化主要受动力输送影响。

12:00 开始污染日的风向由东北转南, 对应  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度反超清洁日的时间, 推测北京南侧空气中含有较高浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。北京南侧污染较重, VOCs 等污染物浓度高, 许多 VOCs 都有生成甲醛 (HCHO) 的过程, HCHO 在大气中光解可成为  $\text{HO}_2$  自由基的重要来源<sup>[3]</sup>。动力输送对光化学污染物浓度变化具有重要作用, 值得今后深入研究。

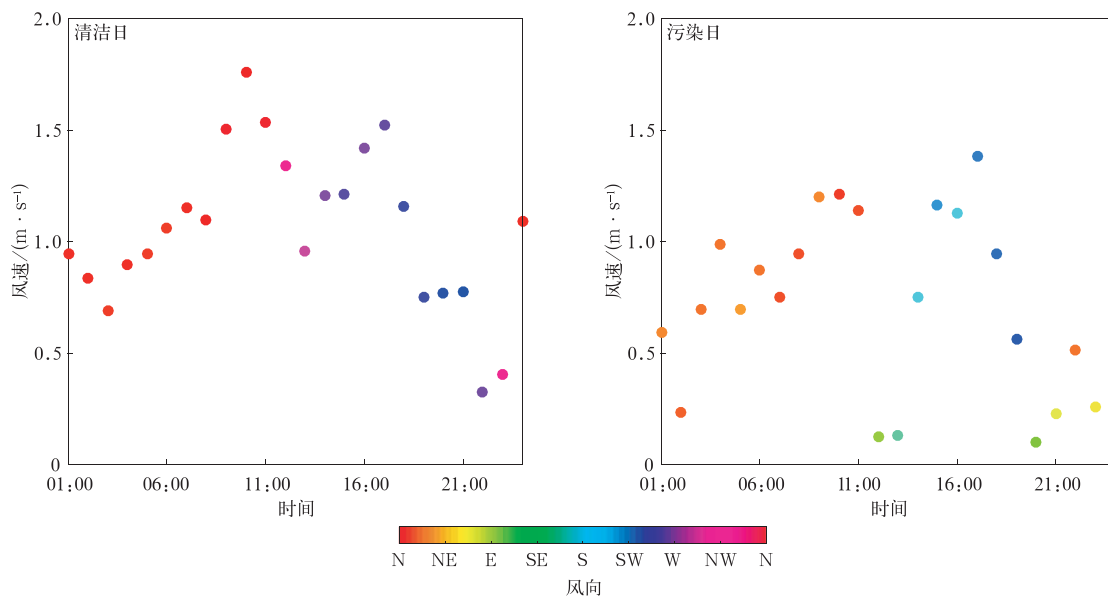


图8 2017年1—4月清洁日和污染日的风速和风向平均日变化

Fig. 8 Averaged diurnal variations of wind velocity and direction for clean and hazy conditions from Jan 2017 to Apr 2017

### 3 结论

1) 在北京城区开展冬春季跨度约4个月的大气  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度在线观测, 并结合同步  $\text{O}_3$ , PAN,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  等污染物和气象要素观测资料进行了研究。获得的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度总平均值为  $(0.65 \pm 0.59) \times 10^{-9}$ , 春季  $(0.83 \pm 0.67) \times 10^{-9}$  高于冬季  $(0.51 \pm 0.47) \times 10^{-9}$ , 在特定条件下冬季也可达到  $2 \times 10^{-9}$  的较高浓度。

2) 北京城区冬春季  $\text{H}_2\text{O}_2$  的平均日变化基本呈现单峰单谷特征, 峰值出现在 18:00—21:00, 比其他地区偏晚, 比  $\text{O}_3$  峰值时间滞后 4~7 h。  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$  在 07:00—08:00 达到最低值。

3)  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度与相对湿度呈负相关, 高相对湿度条件可限制  $\text{H}_2\text{O}_2$  最大浓度。相对湿度等因素可

影响  $\text{H}_2\text{O}_2$  的日峰值时间, 日平均相对湿度低于 55% 时  $\text{H}_2\text{O}_2$  日峰值出现在 18:00—00:00, 日平均相对湿度高于 65% 时则出现在 11:00—16:00。冬春季霾污染条件下  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度仍不低,  $\text{H}_2\text{O}_2$  向含水颗粒的溶解, 及  $\text{H}_2\text{O}_2$  在颗粒物中发生的液相反应对硫酸盐等二次气溶胶生成以及霾污染加重值得深入研究。

4)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  和 PAN 同为光化学污染物, 但在不同颗粒物污染状况下的浓度水平的差异明显不同。  $\text{H}_2\text{O}_2$  差异最小, 清洁日峰值浓度  $1.51 \times 10^{-9}$  略高于污染日  $1.14 \times 10^{-9}$ , 11:00—15:00 时段污染日浓度水平超过清洁日。  $\text{O}_3$  在清洁日的浓度全天明显高于污染日。 PAN 浓度在污染日远高于清洁日。北京复合污染条件下, 冬春季光化学与霾污染相互关系需加强研究。

## 参考文献

- [1] 汤洁, 张晓山, 郑向东, 等. 青海瓦里关地区大气过氧化氢的观测与分析. 自然科学进展, 2002, 12(2): 161-165.
- [2] Logan J A, Prather M J, Wofsy S C, et al. Tropospheric chemistry: A global perspective. *J Geophys Res*, 1981, 86: 7210-7254.
- [3] Sakugawa H, Kaplan I R, Tsai W, et al. Atmospheric hydrogen peroxide. *Environ Sci Technol*, 1990, 24(10): 1452-1462.
- [4] Gnauk T, Rolle W, Spindler G. Diurnal variations of atmospheric hydrogen peroxide concentrations in Saxony (Germany). *J Atmos Chem*, 1997, 27: 79-103.
- [5] Chen X, Aoki M, Zhang S, et al. Observation of hydrogen peroxide concentrations in a Japanese red pine forest. *J Atmos Chem*, 2008, 60: 37-49.
- [6] Watkins B A, Parrish D D, Trainer M, et al. Factors influencing the concentration of gas phase hydrogen peroxide during the summer at Niwot Ridge, Colorado. *J Geophys Res*, 1995, 100(D11): 22831-22840.
- [7] 贾诗卉. 华北地区 O<sub>3</sub> 和 PAN 的同步观测与分析. 北京: 中国气象科学研究院, 2015.
- [8] Dollard G J, Jones B M R, Davies T J. Measurements of gaseous hydrogen peroxide and PAN in rural southern England. *Atmos Environ*, 1991, 25(A9): 2039-2053.
- [9] Charlson R J, Lovelock J E, Andreae M O, et al. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate. *Nature*, 1987, 326: 655-661.
- [10] 徐婉筠. 华北平原 SO<sub>2</sub> 的变化机制及其与气溶胶的相互作用. 北京: 北京大学, 2014.
- [11] 徐晓斌, 唐孝炎. 微量过氧化氢分析方法的发展概况. 环境科学情报, 1985(6): 14-18.
- [12] 徐晓斌, 王美蓉, 邵可声, 等. 大气降水中的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的测定方法. 环境化学, 1990, 9(1): 25-31.
- [13] 缪萍萍. 大气中过氧化物监测方法的研究及其应用. 杭州: 浙江工业大学, 2013.
- [14] Das M, Husain L. Photochemical and dynamical processes affecting gaseous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations in the lower troposphere. *J Geophys Res*, 1999, 104(D17): 21367-21383.
- [15] Sun Q, Tang X, Wang M, et al. Hydrogen peroxide in the atmosphere and its effect on acidification of precipitation. *China Environmental Science*, 1993, 4(2): 47-56.
- [16] He S Z, Chen Z M, Zhang M, et al. Measurement of atmospheric hydrogen peroxide and organic peroxides in Beijing before and during the 2008 Olympic Games: Chemical and physical factors influencing their concentrations. *J Geophys Res*, 2010, 115: D17307.
- [17] Hua W, Chen Z M, Jie C Y, et al. Atmospheric hydrogen peroxide and organic hydroperoxides during PRIDE-PRD'06, China: Their concentration, formation mechanism and contribution to secondary aerosols. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8: 6755-6773.
- [18] Wang Y, Chen Z M, Wu Q Q, et al. Observation of atmospheric peroxides during Wangdu Campaign 2014 at a rural site in the North China Plain. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16: 10985-11000.
- [19] Zhang Q Y, Liu J Y, He Y L, et al. Measurement of hydrogen peroxide and organic hydroperoxide concentrations during autumn in Beijing, China. *J Environ Sci*, 2018, 64: 72-81.
- [20] 丁国安, 孟昭阳, 于海青, 等. 北京城区大气边界层空气污染特征观测研究. 应用气象学报, 2002, 13(特刊 I): 82-91.
- [21] 贾诗卉, 徐晓斌, 林伟立, 等. 华北平原夜间对流天气对地面 O<sub>3</sub> 混合比抬升效应. 应用气象学报, 2015, 26(3): 280-290.
- [22] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China. *Nature*, 2014, 514: 218-222.
- [23] 李阳, 徐晓斌, 林伟立, 等. 基于观测的污染气体区域排放特征. 应用气象学报, 2012, 23(1): 10-19.
- [24] 蒲维维, 赵秀娟, 张小玲, 等. 北京地区夏末秋初气象要素对 PM<sub>2.5</sub> 污染的影响. 应用气象学报, 2011, 22(6): 716-723.
- [25] 徐晓斌, 刘希文, 林伟立. 输送对区域本底站痕量气体浓度的影响. 应用气象学报, 2009, 20(6): 656-664.
- [26] 姜江, 张国平, 高金兵. 北京大气能见度的主要影响因素. 应用气象学报, 2018, 29(2): 188-199.
- [27] 徐晓斌. 我国霾和光化学污染观测研究进展. 应用气象学报, 2016, 27(5): 604-619.
- [28] Zhong J T, Zhang X Y, Dong Y S, et al. Feedback effects of boundary-layer meteorological factors on cumulative explosive growth of PM<sub>2.5</sub> during winter heavy pollution episodes in Beijing from 2013 to 2016. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18(1): 247-258.
- [29] Lin W, Xu X, Ge B, et al. Gaseous pollutants in Beijing urban area during the heating period 2007-2008: Variability, sources, meteorological and chemical impacts. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 8157-8170.
- [30] Zhang H, Xu X, Lin W, et al. Wintertime peroxyacetyl nitrate (PAN) in the megacity Beijing: The role of photochemical and meteorological processes. *J Environ Sci*, 2014, 26(1): 83-96.
- [31] 颜鹏, 刘桂清, 周秀骥, 等. 上甸子秋冬季雾霾期间气溶胶光学特性. 应用气象学报, 2010, 21(3): 257-265.

## Characteristics of Atmospheric Hydrogen Peroxide at an Urban Site in Beijing During Winter and Spring

Gong Yishu Xu Xiaobin Xu Wanyun Zhang Gen

(State Key Laboratory of Severe Weather & CMA Key Laboratory for Atmospheric Chemistry,  
Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081)

### Abstract

As a photochemical produced oxidant, gaseous hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) plays an important role in aerosols and acid rain production. However, not many measurements of gaseous  $\text{H}_2\text{O}_2$  have been made in China in the past few years and further studies especially the level and trend of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in smog are needed. To make up for the lack of  $\text{H}_2\text{O}_2$  data and provide support for air quality improvement in China, an observation experiment on gaseous  $\text{H}_2\text{O}_2$  is carried out from 27 Dec 2016 to 28 Apr 2017 at an urban site in the northwest of mega-city Beijing, using a two-channel  $\text{H}_2\text{O}_2$  monitor AL2021. The concentration level, variation and influence factors under different conditions are analyzed with several simultaneously observed pollutants ( $\text{O}_3$ , PAN,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ , etc.) and meteorological parameters. The mean mixing ratio of  $\text{H}_2\text{O}_2$  for the entire period is  $(0.65 \pm 0.59) \times 10^{-9}$ , with a higher mean of  $(0.83 \pm 0.67) \times 10^{-9}$  in spring and a lower mean of  $(0.51 \pm 0.47) \times 10^{-9}$  in winter. Day peaks with the value higher than  $2 \times 10^{-9}$  is also detected in winter indicating that high concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  can also happen under certain conditions. The concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  shows pronounced diurnal cycles with peaks in the period of 1800–2100 BT, occurring later than those reported for other sites in China or foreign countries and shows a delay of about 4 to 7 hours compared with the peaking time of  $\text{O}_3$ .  $\text{H}_2\text{O}_2$  level is found to be negatively correlated with relative humidity (RH), especially when only considering the maximum  $\text{H}_2\text{O}_2$  level under RH over 55%. This is consistent with the uptake of gaseous  $\text{H}_2\text{O}_2$  by water-containing aerosol particles under higher RH conditions. The  $\text{H}_2\text{O}_2$  peaking time and peak level are closely related with RH as well as other factors, such as  $\text{NO}_x$ . Under conditions of daily RH lower than 55%,  $\text{H}_2\text{O}_2$  level can reach a mean peak value of  $1.52 \times 10^{-9}$  with peaking times during 1800–2400 BT, while it peaks lower ( $1 \times 10^{-9}$ ) and earlier (before 1700 BT) with the daily mean RH higher than 65%.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  and PAN show different diurnal patterns and levels under different pollution conditions.  $\text{H}_2\text{O}_2$  shows smaller average level differences for clean and hazy days, with a higher peak but a lower level during 1100–1500 BT under the clean condition.  $\text{O}_3$  shows a higher mixing ratio under clean condition than under hazy condition, while PAN reveals an opposite trend. Results also indicate that dynamical transport could be an important influencing factor of variations and levels of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{O}_3$ . The impact of photochemistry on haze formation in colder months in the urban environment of Beijing and its feedback warrant further studies, particularly the role of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the formation of sulfate aerosol.

**Key words:** atmospheric hydrogen peroxide; urban Beijing; winter and spring; variation characteristics; influencing factors