Environmental Protection Science

兰州市近地面臭氧污染分布特征

马秉吉1,马玉霞1,虞志昂1,张艺凡1,焦浩然1,辛金元2,刘 梅3

(1. 兰州大学大气科学学院,甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院大气物理研究所,北京 100081; 3. 江苏省气象台,江苏 南京 210008)

摘 要: 为探究兰州市近地面臭氧 (O_3) 浓度的分布特征,对 2013~2016 年兰州市 5 个国家空气质量监测点逐时的 O_3 浓度资料进行了统计分析,结合同期的 NO_2 和颗粒物 $(PM_{10},PM_{2.5})$ 浓度资料得到兰州市的 O_3 污染变化趋势及其分布特征。结果表明:兰州市区 O_3 与 NO_2 浓度的日变化呈现相反的变化趋势,二者之间存在明显的负相关关系,相关系数为 -0.45;兰州市区颗粒物与 O_3 之间相互影响,颗粒物浓度春、冬季较高,而 O_3 夏季较高, O_3 与 $PM_{2.5}$ 浓度月变化之间的相关系数为 -0.78, O_3 逐渐成为继颗粒物之后首要污染物天数最多的污染物;兰州市区和榆中县 O_3 浓度均呈现明显的日变化、月际变化、季节变化;不同站点分布特征显示,兰州市区 4 个监测站点中兰炼宾馆 O_3 浓度最高,职工医院与生物制品厂相差不大,铁路设计院最低,表明西固区 O_3 污染形势最为严峻,七里河区次之,城关区 O_3 污染较轻,而且榆中县 O_3 浓度除夏季外其它时段均比市区高。

关键词: 兰州;0, 浓度;首要污染物;时间变化;站点分布特征

中图分类号: X513

文献标志码: A

DOI: 10. 16803/j. cnki. issn. 1004 - 6216. 2019. 03. 010

Characteristics of Near - surface Ozone Pollution in Lanzhou

MA Bingji¹, MA Yuxia¹, YU Zhiang¹, ZHANG Yifan¹, JIAO Haoran¹, XIN Jinyuan², LIU Mei³ (1. College of Atmospheric Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. Institute of Atmospheric Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100081, China; 3. Jiangsu Meteorological Observatory, Nanjing 210008, China)

Abstract: In order to explore the distribution characteristics of near – surface ozone (O₃) concentration in Lanzhou city, the hourly O₃ concentration data of five national air quality monitoring sites in Lanzhou from 2013 to 2016 were statistically analyzed. Combined with the data of NO₂ and particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) concentration in the same period, the variation trend and distribution characteristics of O₃ pollution in Lanzhou were obtained. The results indicated that the daily variation of O₃ and NO₂ concentrations in Lanzhou City showed an opposite trend, and there was a significant negative correlation between them with correlation coefficient of – 0. 45. Particulate matter and O₃ interacted with each other in Lanzhou city. The concentration of particulate matter were higher in spring and winter, while O₃ was highter in summer. The correlation coefficient between O₃ and PM_{2.5} concentration was – 0. 78. O₃ gradually became the most important pollutant after the particulate matter. The O₃ concentrations in Lanzhou city and Yuzhong county showed obvious diurnal, monthly and seasonal variations. The distribution characteristics of different sites showed that Lanlian Hotel had the highest concentration of O₃ in four monitoring sites in Lanzhou city. There was little difference between the staff hospital and biological products factory, and the railway design institute was the lowest. This result indicated that the O₃ pollution situation in Xigu District was the most serious, followed by the Qilihe District and Chengguan District. The O₃ concentration in Yuzhong county was higher than that in the urban area except for summer.

Keywords: Lanzhou; O₃ Concentration; Primary Pollutants; Change of Time; Site Distribution Characteristics CLC number: X513

近年来国内外许多城市均已出现臭氧(O₃) 超标现象,O₃ 污染逐步凸显,已逐渐成为继 PM₂ 5

收稿日期: 2018 - 12 - 04

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(lzujbky - 2017 - 69)资助

作者简介: 马秉吉(1993 -),男,硕士研究生。研究方向:大气环境。E - mail:mabj17@ lzu. edu. cn

通信作者: 马玉霞(1974 –),女,博士、副教授。研究方向:气候变化及其影响。E – mail:mayuxia07@ lzu. edu. cn; 刘 梅(1973 –),女,硕士,正研级高级工程师。研究方向:气修变化及其影响。E – mail:lmkerry@ 163. com

引用格式:马秉吉,马玉霞,虞志昂,等.兰州市近地面臭氧污染分布特征[J].环境保护科学,2019,45(3):60-65.

后影响人体健康及生态环境的又一种重要的大气污染物^[1-3]。高浓度的 O_3 具有强氧化性和刺激性,对眼睛和呼吸道有很大损伤,会破坏人体的免疫机能,引发呼吸道疾病,影响心肺功能,同时它也会对其他动植物造成伤害^[4-5]。因此,我国 2012 年颁布的《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)在原常规监测项目 PM_{10} 、 SO_2 和 NO_2 的基础上,增加了 $PM_{2.5}$ 、 O_3 和 CO 这 3 项污染物,并且在 2013 年逐步开始展开全国范围内的监测^[6],为 O_3 的研究创造了有利条件,亦可看出 O_3 污染问题日 益突出,成为国内外关注的焦点^[7-9]。

关于 O, 污染的分布特征已经有很多的研究, 程麟钧等[10] 通过对京津冀地区 13 个城市 80 个 监测点的 O, 数据进行统计分析, 得出北京和衡水 两地 O、污染严重,连续3年超标,且在春末和夏 季时期的 0、污染最为严重;刘芷君等[5]分析了长 江三角洲地区 16 个城市监测点逐时的 O, 数据, 研究发现长三角地区 0、浓度呈现夏季高、冬季低 的季节变化特征,近海城市 O, 年均浓度较高,内 陆城市浓度较低,长三角地区四季 0, 日变化皆为 典型的单峰型;侯乐等[11] 对沈阳市 O, 进行了研 究,结果发现沈阳市 O、浓度呈现出明显的日变化 规律,O,浓度分别与 NO,浓度和 CO 浓度的日变 化呈现负相关,O,浓度和温度日变化呈现正相 关;黄俊等^[12]研究了广州市近地面 O。浓度特征 及气象影响分析,结果表明广州地区城郊的 O, 浓 度高于中心城区,广州地区近地面的 0,浓度超标 时间主要出现在4~9月,8月0,浓度最高,3月 O, 浓度最低,O, 浓度日变化呈现"单峰型"分布, 早上7:00~8:00 出现最低值,15:00 达到峰值。 近几年大家对O,的时空分布特征研究较多,而 O_3 与 NO_2 、颗粒物 (PM_{10} 、 PM_{25})浓度之间关系的 研究较少,文章在统计分析 0,浓度分布特征的基 础上,进一步探究了 O, 与 NO, 颗粒物之间的关 系,旨在揭示兰州市大气污染物之间的相互影响。

兰州市是甘肃省的省会,位于中国大陆地理 版图的几何中心,黄河穿城而过,是典型的河谷城 市,同时也是我国的工业重镇,人口众多,汽车保 有量大,截至 2016 年 9 月,兰州市机动车保有量已超过 87 万辆,且每个工作日新增机动车数量以 400 辆左右速度递增 $^{[13]}$,使得兰州市污染严重而备受国内外关注,也是我国最早发现光化学烟雾的地方, O_3 污染不容小视,因此文章对 2013 ~ 2016 年兰州市 5 个国家环境监测点逐时的 O_3 浓度数据进行了统计分析,揭示了兰州市近地面 O_3 浓度的分布特征及 O_3 与其它污染物之间的关系,以期为兰州市 O_3 污染的治理提供科学依据,为整个兰州市大气污染的监测与治理提供参考。

1 资料与方法

1.1 资料来源

文章所用到的 O₃、NO₂、PM₁₀、PM_{2.5}监测资料均来自兰州市环保局监测中心,兰州市共有 5 个国家空气质量监测点,它们分别是铁路设计院(城关区)、生物制品所(城关区)、兰炼宾馆(西固区)、职工医院(七里河区)、榆中兰大校区(榆中县),其中前 4 个监测点均在市区,榆中兰大校区为清洁对照点设在榆中县。监测点位置见图 1。



图 1 兰州市 5 个国家空气质量监测点的示意图

数据内容包括 2013 ~ 2016 年兰州市 5 个监测点逐时的 O_3 、 NO_2 、 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 浓度数据,以上资料均充分的考虑了其完整性和代表性,对原始数据经过了严格的质量控制和检查。2013 年 O_3 、 NO_2 、 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 浓度数据的有效天数均为 365 d;2014 年 O_3 有效天数 363 d, NO_2 有效天数 364 d; PM_{10} 有效天数 365 d, $PM_{2.5}$ 有效天数均为 365 d;2016 年 O_3 、 NO_2 、 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 有效天数均为 365 d;2016

年其有效天数为366 d。

1.2 分析方法

文章利用兰州市 5 个国家空气质量监测点逐时的 O_3 浓度资料,统计分析了兰州市区和榆中县近地面 O_3 浓度的分布特征,及利用 O_3 、 NO_2 、 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 浓度资料探讨了 O_3 与光化学反应前体物 NO_2 、 O_3 与颗粒物之间的关系,并且在兰州市区与榆中县之间、不同监测站点之间进行了对比分析。文章按照《环境空气质量标准: GB3095-2012》^[14]中 O_3 、 NO_2 、 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 的浓度标准,对其进行超标判定和首要污染物的选取。

2 结果与分析

2.1 兰州市区 O₃ 与前体物 NO₂ 及颗粒物浓度 之间的关系

兰州市区 O₃ 浓度日变化呈现典型的"单峰型",见图 2。

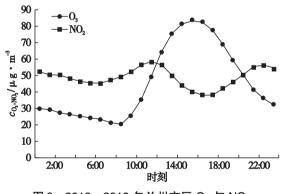


图 2 2013~2016 年兰州市区 O₃ 与 NO₂ 浓度的日变化特征

图 2 可见, O_3 浓度在 $14:00 \sim 16:00$ 最高,最高值为 $83~\mu g/m^3$, 出现在 $15:00;O_3$ 浓度在 $06:00 \sim 08:00$ 最低,最低值为 $20~\mu g/m^3$ 。而 O_3 前体物 NO_2 的浓度的日变化与 O_3 呈现相反的变化趋势,在 $10:00 \sim 12:00$ 、 $21:00 \sim 23:00$ 较高,最高值为 $58~\mu g/m^3$,出现在 11:00;这两个时段 NO_2 浓度较高的原因是人为活动较多、汽车尾气排放较重,同时光化学反应不强,对氮氧化物消耗较少,造成 NO_2 累积, NO_2 浓度最低出现在 $15:00 \sim 17:00$,最低值为 180 18

致光化学反应增强, NO_2 被消耗 O_3 逐渐生成累积。进一步计算 O_3 与 NO_2 浓度之间的相关系数为 -0.45,通过双侧 0.05 水平的显著性检验,说明二者之间存在显著地负相关性,这与曹庭伟等[15]研究一致。

2013 年以来兰州市区 O₃ 浓度在夏季(6~8 月)最高,自9月以后迅速降低,在12月份达到最低值,见图 3。

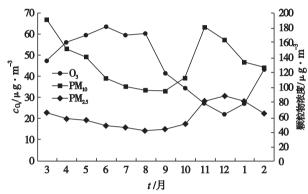


图 3 2013 ~ 2016 年兰州市区 O_3 与颗粒物 浓度之间的月际变化

图 3 可见,颗粒物浓度呈现与 O₃ 浓度明显相反的变化趋势,自进入夏季后,颗粒物浓度逐渐降低,至 9 月后才开始回升,到冬季、春季颗粒物浓度较高,这是因为冬季进入供暖期,大量煤炭的燃烧及废气排放导致颗粒物浓度上升,而春季则主要是受沙尘天气的影响,使得颗粒物浓度增加,同时 O₃ 也是一种二次污染物,二次转化的过程也是PM_{2.5}的主要来源之一,而颗粒物是通过影响紫外线辐射通量来影响光化学反应过程、降低光化学反应活性,从而使得 O₃ 的量减少^[16]。二者之间具有明显的相互作用,进一步计算 O₃ 与 PM_{2.5}浓度之间的相关系数为 - 0.78,通过双侧 0.01 水平的显著性检验,说明二者之间存在显著地负相关性。2013~2016 年兰州市区首要污染物的情况统计,见表 1。

由表 1 可知,2013 ~ 2016 年兰州市区首要污染物天数最多的无疑是颗粒物共计 487 d,除此之外 O₃ 为 22 d,NO₂ 为 16 d,O₃ 成为继颗粒物以后首要污染物天数最多的污染物。除 2014 年外,O₃ 为首要污染物的天数呈逐年上升趋势,尤其是从

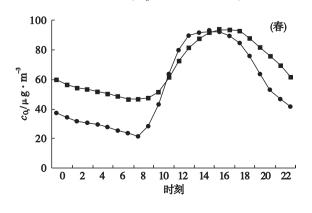
2015年开始增长幅度和速率较大,2016年 O₃为首要污染物天数是 2015年的 2.8倍,可见兰州市区的 O₃污染逐年加重,O₃逐渐成为继颗粒物后困扰城市空气质量改善和达标管理的另一种重要的大气污染物^[17]。

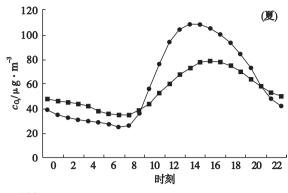
表 1 2013~2016 年兰州市区首要污染物的情况统计

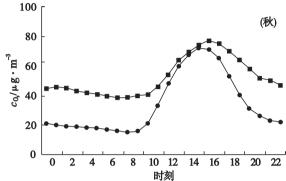
	0, 为首要	NO, 为首	PM, 5为首	PM ₁₀ 为首
t/a	污染物	要污染物	要污染物	要污染物
	天数/d	天数/d	天数/d	天数/d
2013	3	0	66	103
2014	0	1	64	50
2015	5	9	43	56
2016	14	6	40	65
总计	22	16	213	274

2.2 兰州市 O₃ 浓度的分布特征

时间变化特征 2013~2016年兰州市区 2. 2. 1 与榆中县 0, 浓度四季的日变化特征, 兰州市区和 榆中县 0、浓度均呈现"单峰型",春季兰州市区 O, 浓度在 14:00~16:00 最高, 而榆中县则在 15:00~17:00 达到最高, O, 浓度最大值出现较兰 州市区滞后 1 h. 谷值均出现在早上 06:00~ 08:00;夏季兰州市区与榆中县的 0,浓度峰值、谷 值出现时间与春季一致,不同的是,在夏季兰州市 区 0, 浓度明显高于榆中县,说明夏季兰州市区 O, 污染较榆中县更为严重; 秋冬季 O, 浓度整体 较低,榆中县 O。浓度高于兰州市区,且峰值、谷值 与春夏季一样。兰州市区与榆中县 0, 浓度均是 在午后逐渐升高,入夜后降低,这是因为午后太阳 辐射增强,气温逐渐升高,光化学反应加强,不断生 成 O₃,致使其浓度累计上升,入夜后,太阳辐射弱, 光化学反应受到抑制,O,浓度不断降低,见图4。







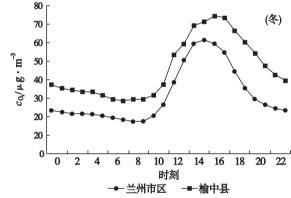


图 4 2013~2016 年兰州市区和榆中县 O₃ 浓度 四季的日变化特征

兰州市区与榆中县 O_3 浓度呈现明显的月际变化,见图 5。

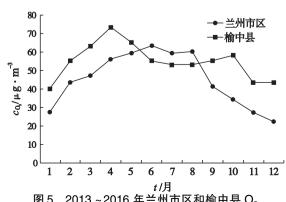


图 5 2013~2016 年兰州市区和榆中县 O₃ 浓度的月际变化

兰州市区 O, 浓度呈倒"U"型,从1月份开始 O,浓度逐渐上升至6月份达到峰值,之后又开始 逐渐减小,自8月份以后0,浓度明显降低,兰州 市区 O, 浓度整体趋势是 6~8 月份较高, 在 6 月 份达到峰值为 63 μg/m³,11~1 月份 O₃ 浓度较 低,最低值出现在12月份为22 µg/m³;原因是6~ 8月份天气逐渐回暖,太阳辐射强,高温天气频 发,光化学反应加剧,0,浓度升高,自8月份以后 气温逐渐降低,光化学反应受到抑制,0。浓度降 低。而榆中县 O, 浓度呈"M"型,从1月份开始 O, 浓度逐渐上升至4月份达到峰值,之后又开始逐 渐减小至8月份,自9月份以后 O3浓度稍有回 升,至10月份达到第二个峰值,之后0、浓度不断 降低,榆中县O,浓度除6~8月份均比兰州市区 高,原因是 0,是二次污染物,二次污染物的高浓 度中心与一次污染物的高浓度中心并不一定相重 合,便会出现处于其下风方向的榆中县出现 O, 浓 度较高的现象,这与张云霞等[18]研究较为一致。

兰州市区夏季的 O₃ 浓度最高,冬季最低,春季上升,秋季下降,原因是秋季多降水,冬季气温偏低均不利于发生光化学反应,导致 O₃ 浓度降低,春季和夏季气温逐渐回暖,尤其是夏季多高温天气,太阳辐射强,利于氮氧化物等 O₃ 的前体物发生光化学反应,导致夏季兰州市区 O₃ 浓度偏高。而榆中县则是春季 O₃ 浓度最高,夏季次之,冬季最低,但夏季兰州市区 O₃ 浓度比榆中县高,原因是夏季兰州市区风速较小,氮氧化物等 O₃ 的前体物逐渐累积,又加之夏季多高温天气,光化学反应所需的条件充分,一次污染物即 O₃ 的前体物还未输送到近郊区就发生光化学反应,并且光化学反应程度较其他季节充分,使得夏季兰州市区 O₃ 浓度高于榆中县,见图 6。

2.2.2 不同站点的 O₃ 浓度分布特征 兰州市区 4 个站点的 O₃ 浓度整体趋势是 5~8 月较高,这与气温回升、太阳辐射增强、光化学反应充分有关系。其中生物制品厂与职工医院 O₃ 浓度相差不大,见图 7。

图7可见, 兰炼宾馆 0, 浓度最高, 铁路设计

院最低,而且兰炼宾馆出现 O_3 浓度超标的天数较市区其他几个站点多,原因是兰炼宾馆监测点位于西固区,西固区是我国重点开发的工业区,化工、石油、机械、冶金产业发达,但同时也是污染最严重的地方,是我国最早发现光化学烟雾的地方 $[^{19]}$,相比兰州市其它区,西固区的氮氧化物和VOCs 等 O_3 的前体物排放较多,因此光化学反应进行的越多,产生的 O_3 也就越多。说明西固区的 O_3 污染形势最为严峻,七里河区次之,城关区 O_3 污染最轻。

榆中县 O₃ 浓度 3~5 月份即春季最高,而兰 州市区是 6~8 月份即夏季最高,全年除夏季外均 是榆中县 O₃ 浓度高于市区 O₃ 浓度,见图 8。

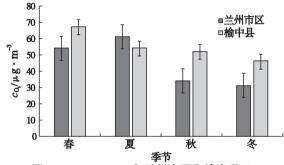
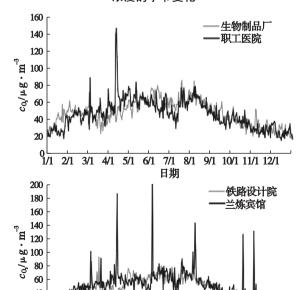


图 6 2013~2016 年兰州市区和榆中县 O₃ 浓度的季节变化.



日期 图 7 2013~2016 年兰州市区 4 个监测站点的 O₃ 浓度的逐日变化

5/1 6/1 7/1

9/1 10/1 11/1 12/1

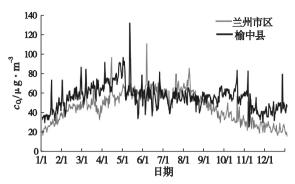


图 8 2013~2016 年兰州市区与榆中县 O₃ 浓度的逐日变化

原因是夏季紫外线强,气温高,湿度小,利于光化学反应的进行,光化学反应所需的条件较其他季节充分,氮氧化物等 O_3 的前体物来不及输送到下游就反应,造成 O_3 浓度积累升高,使得兰州市区 O_3 浓度高于榆中县,而其他季节,光化学反应所需的条件不充分,氮氧化物等 O_3 的前体物被输送到下游榆中县,进行光化学反应生成 O_3 ,使得 O_3 浓度高于市区。

3 结论

- (1) O_3 与其前体物 NO_2 浓度的日变化呈现相反的变化趋势,二者之间存在明显的负相关关系,相关系数为 -0.45。
- (2)颗粒物浓度春、冬季较高,而 O_3 夏季较高,有"交叉污染"的趋势;颗粒物与 O_3 之间相互影响,兰州市区 O_3 与 $PM_{2.5}$ 浓度之间的相关系数为 -0.78,且 O_3 逐渐成为继颗粒物之后首要污染物天数最多的污染物。
- (3)兰州市区和榆中县 O_3 浓度四季的日变化均呈现"单峰型",市区 O_3 浓度的峰值出现在 $14:00\sim16:00$,榆中县的峰值比市区滞后 1 h 出现在 $15:00\sim17:00$,谷值都一样均在早上的 $06:00\sim08:00$ 。
- (4) 兰州市区 O₃ 浓度呈现倒"U"型,6~8月份 O₃ 浓度较高;榆中县 O₃ 浓度呈现"M"型,在 4月和 10月 O₃ 浓度较高,6~8月份较低;O₃ 浓度呈现明显的季节变化,市区 O₃ 浓度夏季最高,冬季最低,春季上升,秋季下降,榆中县春季最高,夏季次之,冬季最低。

(5)不同站点的 O₃ 浓度分布特征显示,兰州市区 4 个站点中兰炼宾馆 O₃ 浓度最高,职工医院与生物制品厂相差不大,铁路设计院最低,表明西固区 O₃ 污染形势最为严峻,七里河区次之,城关区 O₃ 污染较轻,而榆中县 O₃ 浓度除夏季外其它时间均比市区高。

参考文献

- [1]段玉森,张懿华,王东方,等. 我国部分城市臭氧污染时空分布特征分析[J]. 环境监测管理与技术,2011,23(S1):34-39.
- [2]刘 松,程 燕,李博伟,等. 2013—2016 年西安市臭氧时空变化特性与影响因素[J]. 地球环境学报,2017,8(6):541-551.
- [3]陈 漾,张金谱,黄祖照.广州市近地面臭氧时空变化及其与气象 因子的关系[J].中国环境监测,2017,33(4):99-109.
- [4]王 伟,白 娟,杨丽蓉,等. 银川市臭氧质量浓度时空分布特征及相关因子分析[J]. 宁夏工程技术,2016,15(4):304-307+312.
- [5]刘芷君,谢小训,谢 旻,等.长江三角洲地区臭氧污染时空分布特征[J].生态与农村环境学报,2016,32(3):445-450.
- [6]王 铎,刘 枢.辽宁中部地区臭氧污染趋势及时空分布特征[J]. 环境保护与循环经济,2018,38(4):58-62.
- [7] WANG Y Y, DU H Y, XU Y Q, et al. Temporal and spatial variation relationship and influence factors on surface urban heat island and ozone pollution in the Yangtze River Delta, China [J]. Science of the Total Environment, 2018, 631 – 632;921 – 933.
- [8] KUMAR A, SINGH D, SINGH B P, et al. Spatial and temporal variability of surface ozone and nitrogen oxides in urban and rural ambient air of Delhi NCR, India [J]. Air Quality, Atmosphere & Health, 2015, 8 (4):391 399.
- [9] COOPER S M, PETERSON D L. Spatial distribution of tropospheric ozone in western Washington, USA [J]. Environmental Pollution, 2000, 107(3):339-347.
- [10]程麟钧,王 帅,宫正宇,等. 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.
- [11]侯 乐,王 帅,刘 闽,等. 沈阳市臭氧浓度时空分布与变化特征分析[J]. 环境保护与循环经济,2017,37(10):48-51.
- [12]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.
- [13]李全喜,王金艳,刘筱冉,等. 兰州市区臭氧时空分布特征及气象和环境因子对臭氧的影响[J]. 环境保护科学,2018,44(2):78-84+97.
- [14]温 玲,徐建平.中欧环境空气质量标准比较分析研究[J]. 环境 科学与管理,2017,42(9):76-80.
- [15]曹庭伟,吴 锴,康 平,等. 成渝城市群臭氧污染特征及影响因素分析[J]. 环境科学学报,2018,38(4);1275-1284.
- [16] 柴敏平,罗 勇,商 娟,等. 江西省城市空气臭氧污染状况及时空分布特征[J]. 江西科学, 2018, 36(1):95-100.
- [17] 张祥志,陈文泰,黄 樱,等. 江苏省 2013—2016 年臭氧时空分布 特征[J]. 中国环境监测,2017,33(4):50 59.
- [18] 张云霞, 吴婷婷, 白志娜, 等. 城市地表臭氧的时空分布特征研究 [J]. 农业灾害研究, 2017, 7(Z4): 28 29.
- [19]陈长和,黄建国,任阵海,等. 兰州西固工业区夏季臭氧浓度变化的气象条件[J]. 环境研究,1986(4):8-9.