

O₃ 浓度变化特征分析

—以遵义市城郊为例

郑胡飞¹, 曾 勇², 杨远涛¹, 代航怡¹, 张光红³

(1. 遵义市汇川区环境监测站, 贵州 遵义 563000; 2. 遵义市生态环境局, 贵州 遵义 563000;
3. 遵义市环境监测中心站, 贵州 遵义 563000)

摘要: 利用2017年1~12月间连续监测数据, 分析了遵义市城郊O₃浓度变化特征。结果表明, 遵义市郊区O₃浓度高于城区, O₃日均浓度主要集中于40~120 μg·m⁻³之间。城郊O₃浓度季节性特征表现为夏季>秋季>春季>冬季; 城郊O₃浓度日变化均呈单峰型, 且表现出显著的“周末效应”, 其中夏、秋季郊区峰值明显高于城区, 冬、春季夜间城区O₃浓度显著高于郊区。冬季城区日变化峰值出现早于郊区, 具有明显的O₃输送特征。相关性研究表明, O₃浓度与相对湿度及气压呈显著负相关性, 而与风速和气温呈显著正相关性; 相对湿度对O₃浓度影响相对较大, 而风速对城区背景评价点O₃浓度影响相对较小。

关键词: O₃ 浓度; 变化特征; 城郊对比; 气象要素; 遵义

中图分类号: X513

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2019.04.015

The Characteristics Analysis of Ozone Concentration Variation in Urban and Suburban Areas of Zunyi City

ZHENG Hufei¹, ZENG Yong², YANG Yuantao¹, DAI Hangyi¹, ZHANG Guanghong³

(1. Zunyi Huichuan Environmental Monitoring Station, Zunyi 563000, China;

2. Zunyi municipal ecological environment bureau, Zunyi 563000, China;

3. Zunyi Environmental Monitoring Central Station, Zunyi 563000, China)

Abstract: Based on the continuous monitoring data from January to December in 2017, the variation characteristics of ozone concentration in urban and suburban areas of Zunyi City were analyzed. The results showed that the concentration of ozone in the suburbs was higher than that the urban areas, and the daily average concentration of ozone mainly appeared in 40~120 μg·m⁻³. The ozone concentration in suburbs had obvious seasonal variation characteristics, which was as following order: summer > autumn > spring > winter. And the daily variation of ozone concentration showed unimodal type distribution and obviously “weekend effect”, which meant that the ozone concentrations in daytime of weekend was higher than that in weekday. The peak value of ozone in suburbs in summer and autumn was significantly higher than that in urban areas, while the concentration of ozone in urban in winter and spring at night was significantly higher than that in suburbs. In addition, the occurrence of the peaks of ozone concentration in the city was earlier than that in the suburbs in winter, which exhibited significant ozone transmission characteristic. The relevant studies showed that ozone concentration had a significant negative correlation with relative humidity and pressure and had a positive correlation with wind speed and temperature. Additionally, the relative humidity had high effect on the concentration of ozone and the effect of wind speed on the urban background evaluation point was relatively small.

Keywords: Ozone Concentration; Variation Characteristics; Suburb Comparison; Meteorological Elements; Zunyi

CLC number: X513

收稿日期: 2019-02-02

基金项目: 遵义市汇川区科技计划项目(201707)

作者简介: 郑胡飞(1986-), 男, 硕士研究生、工程师。研究方向: 大气污染防控。E-mail: zhenghufei2012@126.com

引用格式: 郑胡飞, 曾 勇, 杨远涛, 等. O₃ 浓度变化特征分析[J]. 环境保护科学, 2019, 45(4): 75-80.

近年来,随着城市化的不断发展和汽车保有量的持续增加,大量的污染物被排入大气环境中,研究表明,城市中的 O_3 主要是由 NO_x 、CO 和 VOCs 等前体物在合适的气象条件下反应生成的^[1-3]。大气中的 O_3 主要分布在平流层中,仅有 10% 左右的 O_3 分布在对流层中,但如果对流层中 O_3 浓度增高,容易引起光化学烟雾,严重威胁人类健康和生态环境^[4-6]。目前全国各地不同程度受到臭氧污染,尤其是发达的一线城市,臭氧污染愈发严重,对城市近地层 O_3 浓度变化规律及其影响因素研究已成为大气环境科学领域的重要前沿问题^[7-9]。

遵义市是贵州省第二大城市,位于贵州省北部,云贵高原东北部,处于云贵高原向湖南丘陵和四川盆地过渡的斜坡地带,年平均气温 $15.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 平均降水量约 $1\ 000\sim 1\ 300\text{ mm}$ 。目前,遵义市大气污染以颗粒物污染为主^[10],但近年来臭氧浓度上升势头明显,已成为影响环境空气质量的主要因素之一,研究该地区 O_3 浓度变化特征对进一步改善环境空气质量具有重要意义。文章基于 2017 年遵义市城区各站点 O_3 浓度连续监测结果,分析了遵义市城郊大气中 O_3 浓度变化特征,以期为该地区加强臭氧污染防治提供科学建议。

1 材料与方法

1.1 站点信息及仪器设备

根据遵义市环境监测中心站提供的监测站点信息,以遵义市中心城区国控空气自动监测站为基础,以干田坝、丁字口、忠庄站点为城区环境评价点,以凤凰山站点为城区背景环境评价点,以温泉城为郊区环境评价点,各个监测点信息分别为干田坝站点位于遵义市汇川区人民路遵义市图书馆五楼顶楼($106^{\circ}55'20.53''\text{E}$, $27^{\circ}43'31.21''\text{N}$),丁字口监测点位于遵义市电信公司三楼裙楼平台($106^{\circ}55'17.21''\text{E}$, $27^{\circ}41'12.24''\text{N}$),忠庄监测点位于红花岗区政府大楼六楼楼顶($106^{\circ}53'22.99''\text{E}$, $27^{\circ}38'52.71''\text{N}$),凤凰山站点位于遵义市凤凰山顶遵义市电视插转台院内($106^{\circ}55'29.25''\text{E}$, $27^{\circ}42'14.68''\text{N}$),温泉城站点位于遵义市汇川区汇川

国际温泉城楼顶($106^{\circ}94'74''\text{E}$, $27^{\circ}47'53''\text{N}$)。

监测仪器为澳大利亚 Ecotech EC9810B 紫外光度法 O_3 分析仪,各站点均有一台备用分析仪。根据国家环境保护标准 HJ93 - 2003、HJ654 - 2013 等要求定期对站点仪器进行维护并对原始数据进行修正,文中所采用的数据是质控后的数据。实验观测时间为 2017 年 1 月 1 日~2017 年 12 月 31 日。遵义市为贵州省地级市,已于 2014 年开始执行国家新环境空气质量标准(GB3095—2012)。按照气象学划分方法并结合遵义市地域实际,将四季划分为春季(2~4 月)、夏季(5~7 月)、秋季(8~10 月)、冬季(11~次年 1 月)。

1.2 数据处理方法

根据 2017 年 1 月 1 日~2017 年 12 月 31 日 O_3 浓度的小时平均值,按照《环境空气质量评价技术规范(试行)》(HJ663—2013)规定,对 O_3 日均、月均及年均浓度进行评价。城区环境影响评价点 O_3 日均值为丁字口、干田坝及忠庄 3 个站点日均值的算数平均值。 O_3 浓度变化特征及相关性主要通过 Origin 2016 及 SPSS18.0 软件整理分析。

2 结果与讨论

2.1 O_3 浓度变化特征

遵义市汇川城区环境评价点、城区背景评价点及郊区环境评价点 O_3 日均浓度变化趋势相似,三者间有较好的相关性(Spearman 秩相关系数分别为 0.957^{**} 、 0.922^{**} 、 0.906^{**} , $P < 0.01$),且全年变化幅度较大,见图 1。

图 1 可见,城区环境评价点 O_3 年均值为 $119.7\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,最大值为 $183\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,最小值为 $15\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,最大值与最小值分别出现在 7 月 30 日和 11 月 17 日,全年共有 4 d 超过了国家二级排放标准限值 $160\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。城区背景评价点 O_3 年均值较城区环境评价点高,为 $121\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,其中最大值为 $170\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,出现在 4 月 14 日,全年仅此一天超过了国家二级排放标准限值 $160\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。而郊区环境评价点 O_3 年均浓度最高,为 $127\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,全年共有 6 d 超过了国家二级排放标准限值,最大值与最小值分别为 $183.8\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,出现在 7 月 10 日,

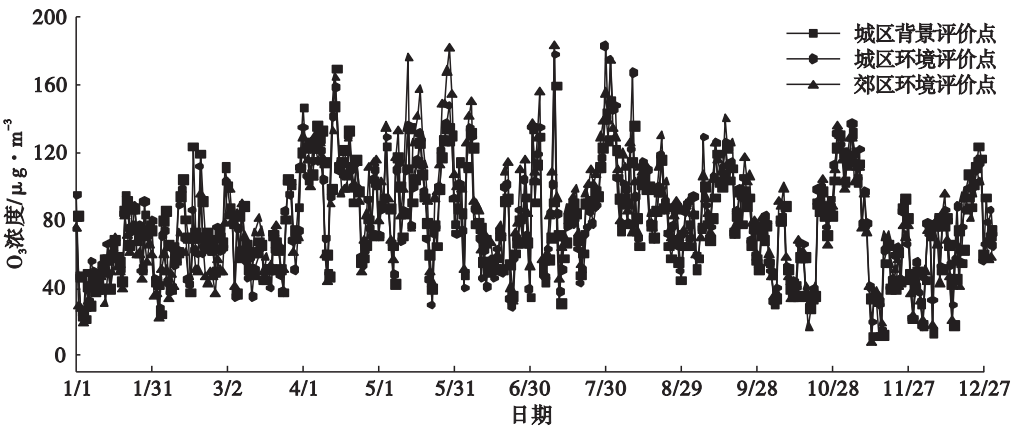


图1 O₃ 日均浓度变化情况

11月13日。不同站点的O₃质量浓度月变化情况,见图2。

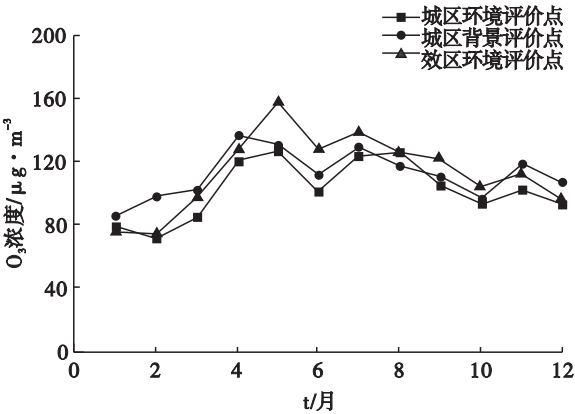
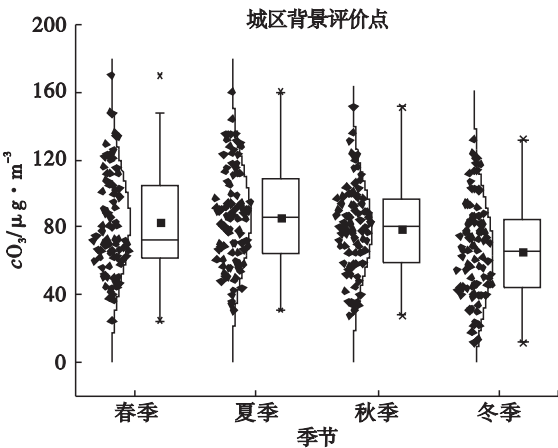
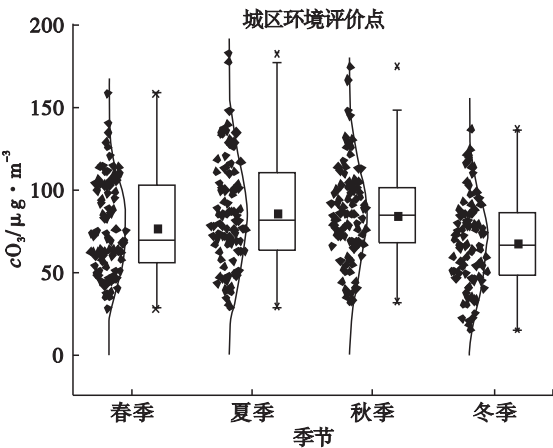


图2 O₃ 月均浓度变化情况

图2可见,整体来看,各站点全年O₃浓度变化特征相似,O₃浓度从3月开始显著增加,4和5月达到一年中的峰值后开始下降,直至6月达到谷底后又开始上升,7~9月份O₃浓度均保持较

高水平,直到9月份后浓度开始下降,这主要是受温度、光照及太阳辐射的影响,光化学反应通常在夏季比较强烈,使得O₃浓度通常在夏季较高、冬季较低,但同时由于6月正处梅雨季节,大量降水对大气中的O₃具有一定的冲刷作用,使得O₃浓度在6月出现小幅下降。从各站点来看,郊区环境评价点O₃浓度相对其他站点高,尤其是在4~9月份,这主要是由于城区环境评价点靠近交通干道,受汽车尾气排放影响,NO和NO₂浓度相对较高,且NO/NO₂的比值较高,高浓度的NO不仅不利于NO₂向O₃的转化,还会与O₃发生光化学反应消耗大气中的O₃,使O₃浓度相对偏低;而郊区环境评价点O₃浓度较高的原因可能是由于站点周围植被茂盛,其排放的VOCs有利于O₃的生成,另一方面郊区环境评价点还可能受到区域传输的影响^[9,11]。O₃浓度的季节变化趋势及箱式图,见图3。



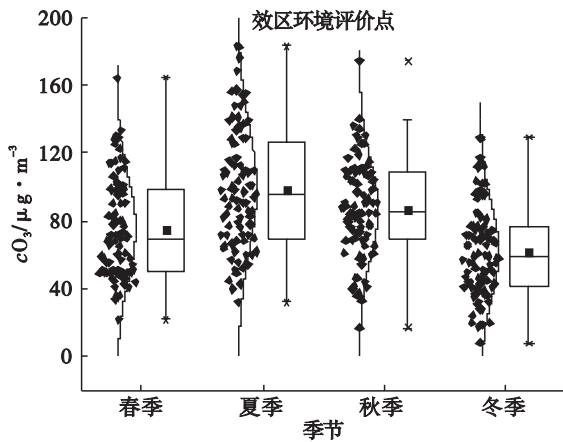


图 3 O₃ 日均浓度季节变化趋势及箱式图

图 3 可见,从季节分布来看,O₃ 浓度表现为夏季>秋季>春季>冬季,其中夏季、秋季及冬季均呈梭子状分布,而春季呈纺锤状分布,这主要是因为初春太阳辐射相对较弱,2~4 月份 O₃ 日均

浓度上升幅度不大,但随着气温持续回升,太阳辐射显著增强,3 和 4 月份 O₃ 浓度快速上升,从而导致春季 O₃ 日均浓度呈两头分布见图 2。O₃ 日均浓度频率直方图,见图 4。

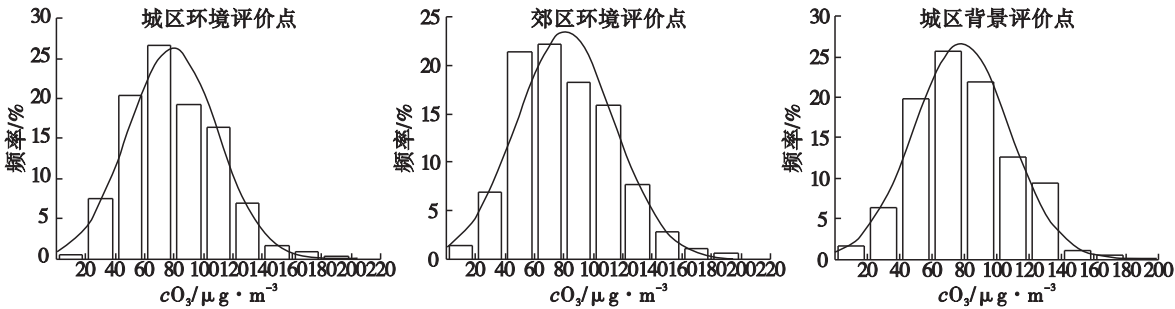
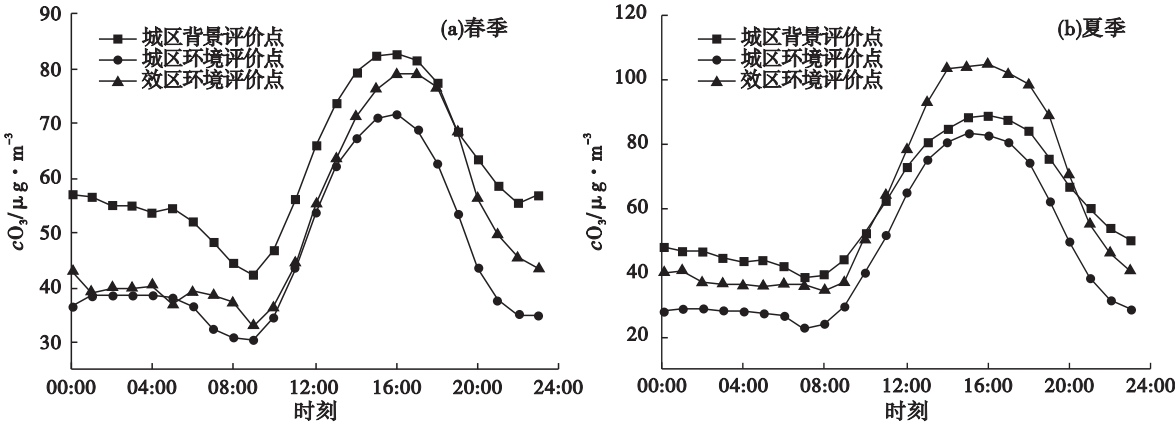


图 4 O₃ 日均浓度频率直方图

由图 4 可知,城区环境评价点 O₃ 日均浓度主要集中于 40~120 μg/m³ 之间,占比为 83%,达到国家环境空气质量一级标准的天数占比 76%,超过国家环境空气质量二级排放标准的天数占比 1.1%;城区背景评价点在有 79% 的位于 40~120 μg·m⁻³ 之间,达到国家一级排放标准的天数

有所下降,占比为 76%,达到国家二级排放标准的天数占比达到了 99.7%;而郊区环境评价点达到国家环境空气质量一级排放标准的天数最少,占比仅为 70%,超过国家环境空气质量二级排放标准的天数占比为 1.6%。

各站点在 4 个季节的臭氧浓度日变化曲线,图 5。



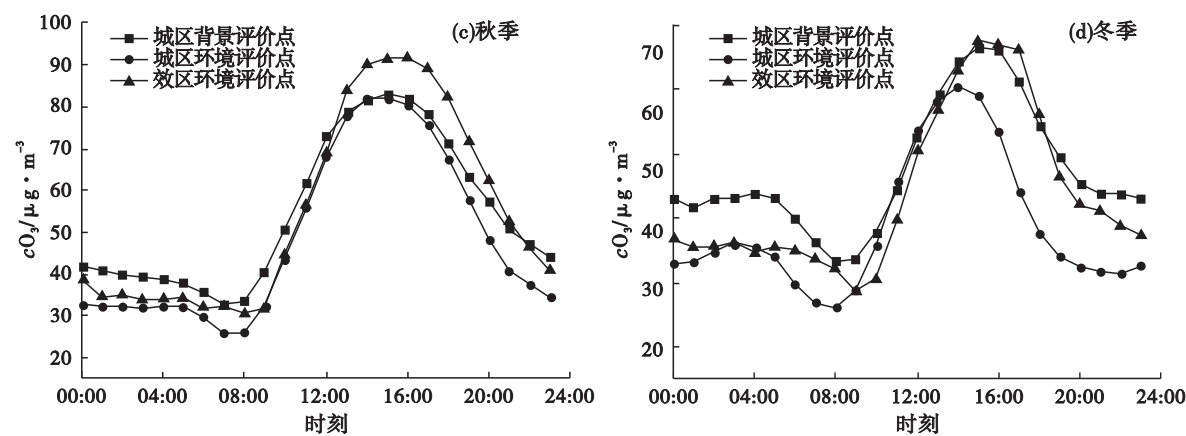


图 5 各季节 O₃ 日变化情况

由图 5 可知,受太阳辐射强弱的影响,一天各时段大气中 O₃ 浓度发生着显著变化。整体来看,各季节与各评价点之间 O₃ 浓度变化趋势均相似,由于夜间太阳辐射不足,使生成 O₃ 的光化学反应减弱,加之 NO 不断消耗大气中的 O₃,从而导致夜间 O₃ 浓度相对较低,但随着太阳辐射的增强,生成 O₃ 的光化学反应加剧,NO₂ 被快速转化为 O₃,大气中 O₃ 开始积累,浓度开始显著升高,直到 16:00 左右达到峰值后又随太阳辐射的减弱而降低。同时由于受到光照时间长短、太阳辐射强弱及站点周边环境的综合影响,在下午时段 O₃ 浓度表现为夏季 > 秋季 > 春季 > 冬季,且夏、秋季节郊区环境评价点显著高于城区环境评价点和城区背景评价点。此外,在冬季,城区环境评价点的峰值出现在 14:00 左右,城区背景评价点峰值出现在 15:00 左右,而郊区环境评价点在 16:00 才出现峰值,这可能主要是受到 O₃ 输送的影响。冬春季节夜间城区环境评价点 O₃ 浓度下降幅度不大,且显著高于城区背景评价点及郊区环境评价点,这主要是由于遵义城区位于低洼狭长斜坡地带,四面环山,加之冬春季气温低,夜间容易发生逆温,空气不易扩散,O₃ 输送路径受阻,另外冬春季午夜汽车排放显著低于夏秋季,NO 对 O₃ 浓度消耗较小,从而使城区臭氧保持较高浓度水平。

周末和工作日 O₃ 浓度的日变化特征,见图 6。

图 6 可见,城郊 O₃ 浓度在周末和工作日均呈现相同的日变化规律,但都存在一定差异,表现出不同程度的“周末效应”,尤其是 12:00 ~ 20:00 周

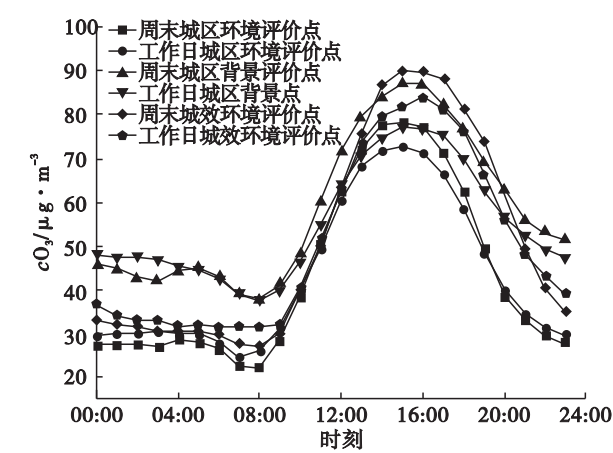


图 6 周末和工作日 O₃ 浓度的日变化情况

末效应明显,这是由于受汽车排放影响,NO₂ 周末浓度比工作日低,NO₂ 向 O₃ 转化的光化学反应减弱,使 O₃ 浓度在周末高于工作日,表现出明显的“周末效应”^[12]。

2.2 O₃ 浓度与气象要素的相关性

气象条件对大气污染物的扩散、稀释和积累有着显著影响^[13]。不同天气情况下城郊 O₃ 浓度变化情况,见图 7。

图 7 可知,O₃ 浓度在晴天最高,多云次之,雨天和阴天 O₃ 浓度较多云和晴天低约 38% 左右;雨天和阴天城郊 O₃ 浓度相差不大,但晴好天气郊区 O₃ 浓度较城区高。

各评价点 O₃ 浓度与气象要素间的相关性,见表 1。

从表 1 可知,O₃ 浓度与相对湿度及气压呈负相关性,尤其是与相对湿度显著相关,这主要是由于相对湿度过高,水汽容易凝结形成降雨,从而使大气中污染物得到及时沉降^[14];另外相对湿

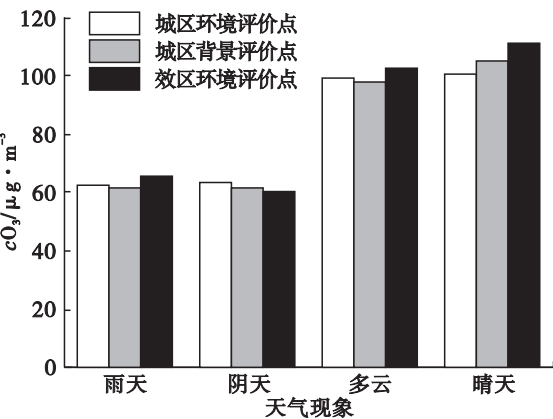


图 7 不同天气下城郊 O₃ 浓度变化情况

表 1 O₃ 浓度与气象因素的 Spearman 秩相关系数

各评价点 O ₃ 浓度/μg·m ⁻³	相对湿度/%	风速/m·s ⁻¹	气温/℃	气压/kPa
城区环境评价点	-0.600 **	0.431 **	0.235 **	-0.080 **
城区背景评价点	-0.642 **	0.055 **	0.289 **	-0.129 **
城郊环境评价点	-0.603 **	0.664 **	0.355 **	-0.188 **

注: ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

度与气温呈显著正相关性,这是由于晴好天气大气氧化性较强,NO₂ 容易通过光化学反应生成 O₃,加之气温越高,大气对流层内垂直对流运动越强烈,有利于大气中 O₃ 的扩散。

3 结论

(1)遵义市城郊 O₃ 浓度变化趋势相似,且全年变化幅度较大。郊区 O₃ 浓度高于城区,郊区环境评价点 O₃ 超标天数最多,城郊 O₃ 日均浓度主要集中于 40 ~ 120 μg/m³ 之间。城郊 O₃ 浓度季节变化特征表现为夏季 > 秋季 > 春季 > 冬季,其中夏季、秋季及冬季均呈梭子状分布,而春季呈纺锤状分布。

(2)城郊 O₃ 浓度日均呈单峰型变化,峰值一般出现在 16:00 左右,夏秋两季郊区环境评价点峰值明显高于城区点;不同站点 O₃ 浓度均表现出不同程度的“周末效应”。冬季城区峰值出现早于郊区,具有明显的 O₃ 输送特征。

(3)O₃ 浓度在晴天最高,多云次之,阴雨天气 O₃ 浓度较晴好天气低约 38% 左右;O₃ 浓度与相对湿度及气压呈显著负相关性,尤其是相对湿度对 O₃ 浓度影响较大;而与风速与气温呈正相关性,但是由于受周围树木的影响,风速对城区背景

度大,水汽含量高,水汽增加能促使大气中的硫氧化物和氮氧化物被氧化成二次颗粒物^[9],加之雾使大气不易扩散,太阳光照不强,使生成 O₃ 的光化学反应减弱,从而使大气中 O₃ 浓度偏低。O₃ 浓度与风速呈显著正相关性,这是由于一定风速范围内,污染源稳定时,风速越大越有利于污染物的扩散^[15],但城区背景评价点与风速的相关性较低,这是由于城区背景评价点位于城中心凤凰山山顶的遵义市电视插转台院内,四周被树木包围,一定程度阻挡了风速对监测站点的影响。O₃ 浓

评价点 O₃ 浓度影响不大。

参考文献

[1]王淑兰,柴发合.北京市 O₃ 污染的区域特征分析[J].地理科学,2002,22(3):360-364.

[2]WANG Y G,HOPKE P K,XIA X Y,et al. Source apportionment of airborne particulate matter using inorganic and organic species as tracers [J]. Atmospheric Environment,2012,55:525-532.

[3]SAITO S,NAGAO I,TANAKA H. Relationship of NO_x and NMHC to photochemical O₃ production in a coastal and metropolitan areas of Japan[J]. Atmospheric Environment,2002,36(8):1277-1286.

[4]唐孝炎. 大气环境化学[M]. 北京:高等教育出版社,1990:60-70.

[5]RADDATZ R L,CUMMINE J D. Temporal surface ozone patterns in urban Manitoba, Canada [J]. Boundary - Layer Meteorology,2001,99(3):411-428.

[6]LEHMAN J,SWINTON K,BORTNICK S,et al. Spatio-temporal characterization of tropospheric ozone across the eastern United States[J]. Atmospheric Environment,2004,38(26):4357-4369.

[7]徐峻,张远航.北京市区夏季 O₃ 生产过程分析[J].环境科学学报,2006,26(6):973-980.

[8]LIU T,LI T T,ZHANG Y H,et al. The short-term effect of ambient ozone on mortality is modified by temperature in Guangzhou,China[J]. Atmospheric Environment,2013,76:59-67.

[9]王占山,李云婷,陈添,等.北京市臭氧的时空分布特征[J].环境科学,2014,35(12):4446-4453.

[10]郑胡飞,曾勇,张光红.遵义市 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 污染水平时间分布及其与气象条件的关系研究[J].环境科学与管理,2017,42(6):149-152.

[11]王雪松,李金龙,张远航,等.北京地区臭氧污染的来源分析[J].中国科学(B 辑):化学,2009,39(6):548-559.

[12]石玉珍,徐永福,王庚辰,等.北京市夏季 O₃、NO_x 等污染物“周末效应”研究[J].环境科学,2009,30(10):2832-2838.

[13]ELMINIR H K. Dependence of urban air pollutants on meteorology [J]. Science of the Total Environment,2005,350:225-237.

[14]袁杨森,刘大锰,车瑞俊,等.北京市秋季大气颗粒物的污染特征研究[J].生态环境,2007,16(1):18-25.

[15]刘大锰,黄杰,高少鹏,等.北京市区春季交通源大气颗粒物的污染水平和影响因素[J].现代地质,2005,19(4):627-633.