

济南大气臭氧浓度变化规律

殷永泉¹, 单文坡^{1,2}, 纪霞¹, 由丽娜¹, 苏元成¹

(1. 山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100; 2. 河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002)

摘要: 利用近 2a 济南市区近地面大气 O₃ 浓度的观测数据, 分析了 O₃ 浓度的分布特征及时间变化规律. 结果表明, 济南市区 O₃ 浓度以 1a 为周期呈明显的波动变化特征, 城市光化学污染较重; 1d 当中 O₃ 浓度呈明显的单峰型变化, 一般在午后达到最高值, 而日出时分出现最低值; 春季和夏季 O₃ 浓度高于秋季和冬季, 而夏季和秋季 O₃ 浓度的日内变化幅度明显高于春季和冬季; 受人们活动规律的影响, 周末 O₃ 浓度的日内变化规律与平日有所不同.

关键词: 臭氧; 浓度变化; 光化学污染; 城市大气

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)11-2299-04

Characteristics of Atmospheric Ozone in the Urban Area of Ji'nan

YIN Yong-quan¹, SHAN Wen-po^{1,2}, JI Xia¹, YOU Li-na¹, SU Yuan-cheng¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China; 2. College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: Based on the observational data of near surface O₃ in the urban area of Ji'nan during the latest two years, the O₃ concentrations and their temporal variation characteristics were analyzed. The results showed that O₃ concentrations fluctuated periodically, and the photochemical pollution in Ji'nan was serious. Diurnal variations of ozone concentrations exhibited with the characteristic of a single peak, and showed the maximum in the afternoon and minimum in the early morning before sunrise. Ozone concentrations in spring and summer were higher than autumn and winter, while the varying scopes of ozone concentrations in summer and autumn were broader than spring and winter. Variations of ozone concentrations in weekend days were different from weekdays, which caused by the temporal regulation of human activities.

Key words: ozone; concentration variation; photochemical pollution; urban atmosphere

近地面臭氧(O₃)是光化学烟雾的特征污染物和重要指示物,对人类健康和地球生态系统有直接的影响,是控制低层大气化学过程与循环的重要因子,同时也是一种重要的温室气体^[1~5].因此,近地面O₃的浓度变化规律及其影响因素研究已经成为环境科学领域的一个重要前沿课题.我国在这方面的研究主要是从兰州西固地区的光化学污染事件开始的^[6],现在已有许多城市和地区开展了近地面大气O₃的研究,如北京、上海和兰州等,但区域性的光化学机理研究还比较少.

随着社会经济的不断发展,机动车尾气逐渐成为城市大气污染的主要污染源.据统计,近5a来济南市区机动车保有量以每年15%以上的速度增长,目前已接近100万辆;加之市区多数路段路况较差,车辆拥挤,使单车污染物排放量增大.随着汽车尾气排放的NO_x、VOC_s和CO等光化学前体物的增加,在适宜的气象条件和地形因素的影响下,济南市区近地面大气中以O₃为代表的光化学污染物浓度明显增高,受到光化学污染的威胁^[7].本文主要利用济南市区连续2a多的近地面O₃观测数据,研究了

济南市区大气O₃浓度的分布特征和时间变化规律,并对原因进行了分析.

1 材料与方法

观测地点设在山东大学东校区内(北纬36°40',东经117°00'),位于济南市区的东北部,在市区主导风向的下风向,远离交通干线,观测数据基本代表城市大气环境特征.采样观测仪器放置在3楼(海拔高度约34.5m),采样口高于地面8.5m,大气样品采集输送管路全部采用聚四氟乙烯材料.观测点周围植被主要为城市绿化用的法国梧桐、槐树、冬青和绿地草皮等.

O₃观测仪器采用美国热电环境仪器公司(TEI Company)生产的49C O₃分析仪,最低检测限为1×10⁻⁹(体积分数),精度为1×10⁻⁹(体积分数),响应时间为20s,流量为1~3 L/min.每天连续24h采样监测,每min记录1次数据,O₃浓度数据由仪器自

收稿日期: 2005-12-16; 修订日期: 2006-02-16

基金项目: 山东省中青年科学家奖励基金项目(02BS116)

作者简介: 殷永泉(1966~),男,博士,副教授,主要研究方向为环境化学、环境影响评价和环境规划等.

带软件进行数据记录,用 Microsoft Excel 及 Origin 软件进行数据处理和作图分析.

2 结果与讨论

2.1 O₃ 浓度的总体分布

图 1 为 2003-04-18~ 2005-11-30 观测的 O₃ 小时平均浓度的变化规律. 可以看出, O₃ 小时平均浓度以 1a 为周期呈明显的波动变化特征, 一般在夏季较高, 而在冬季维持在较低水平, 这主要是由该地区

的太阳辐射、气温等气象条件的季节变化造成的. 济南常年盛行东北-西南风, 而一些主要的工业区和大气污染源都处于城区的东北与西南方向, 不合理的城市工业布局使得市区的一次污染物浓度较高, 所以, 在适宜的气象条件下很容易出现局部的光化学污染. 另外, 济南市区地势较低, 三面环山, 北临黄河大堤, 地形呈浅碟状, 不利于大气污染物的水平输送和扩散, 使污染物容易在市区内积聚, 造成高浓度污染.

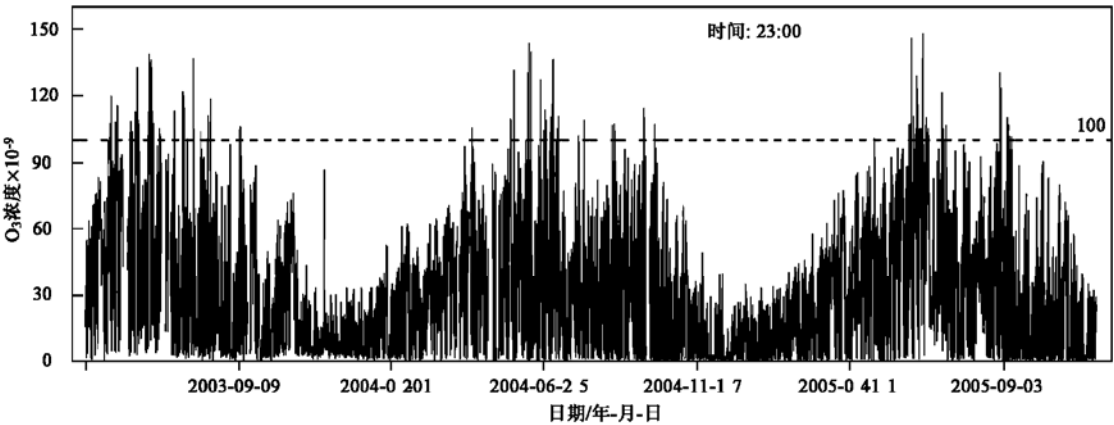


图 1 济南市近 2a 臭氧小时浓度时间变化规律(2003-04-18~ 2005-11-30)

Fig. 1 Time series of hourly averaged ozone concentrations during the latest two years in Ji'nan

表 1 济南市近 2a 臭氧小时浓度统计特征

Table 1 Statistical results of measured ozone concentrations during the last two years more in Ji'nan

季 节	平均值/10 ⁻⁹	中值/10 ⁻⁹	最小值/10 ⁻⁹	最大值/10 ⁻⁹	超标率 ¹⁾ /%	超标率 ²⁾ /%	样本数
2003 年夏	43.39	37.85	0.05	138.65	5.3	1.2	2 070
2003 年秋	22.13	13.47	0.39	106.06	1.5	0	2 032
2003 年冬	14.34	9.32	0.78	62.12	0	0	2 177
2004 年春	38.35	37.66	0.19	131.42	0.5	0.1	1 982
2004 年夏	36.63	32.00	0.63	143.76	2.2	0.6	2 167
2004 年秋	22.81	10.74	0.35	114.25	0.3	0	2 033
2004 年冬	10.45	6.01	0.19	46.02	0	0	2 124
2005 年春	35.28	34.27	0.56	100.86	0.1	0	2 147
2005 年夏	45.11	43.27	0.62	147.83	3.1	0.5	2 157
2005 年秋	20.33	11.83	0.06	123.21	0.8	0	2 133

1) 为超过《环境空气质量标准》(GB3095-1996) 二级标准的百分率; 2) 为超过 NAAQS 1h O₃ 浓度限值的百分率

表 1 是观测期间 O₃ 小时平均浓度的统计特征. 可以看出, 除冬季外, 其它季节均有超过《环境空气质量标准》(GB3095-1996) 二级标准规定的 0.20 mg/m³, 约 100×10⁻⁹ (体积分数) 的现象, 而且每年夏季都有超过美国环境保护局 NAAQS 规定的 O₃ 小时浓度限值 125×10⁻⁹ (体积分数) 的现象, 说明济南市区 O₃ 浓度较高, 大气光化学污染比较严重, 尤其是在夏季. 在观测期间, O₃ 最大小时平均浓度

以及夏季平均浓度都出现在 2005 年, 说明开展大气光化学污染观测与研究是非常有必要的.

2.2 日变化规律

图 2 为济南市区 2003-12~ 2005-11 观测的 O₃ 小时平均浓度的日变化统计. 可以看出, 1d 当中的 O₃ 浓度变化与近地面大气光化学过程密切相关, 呈明显的单峰型变化规律, 并随着太阳辐射强度的变化而变化, 白天表现出较高浓度, 夜间较低. 由于夜

间大气化学对 O_3 的消耗和近地面 O_3 的沉积作用, O_3 浓度在日出时分出现最低值. 日出后, 光化学反应增强, O_3 浓度开始升高, 一般在午后(14:00 左右)达到最高值, 随后逐渐降低, 到 20:00 以后变化趋于平缓, 并维持在一个较低水平直至第 2 d 日出.

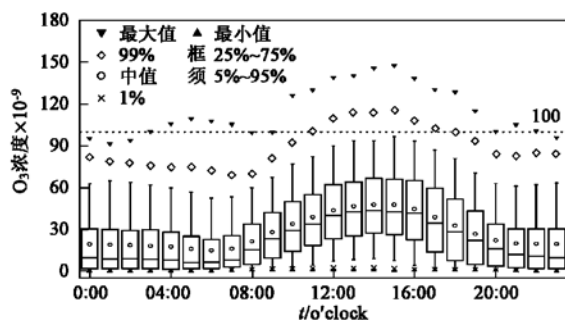


图 2 2003-12~2005-11 臭氧浓度日变化规律

Fig. 2 Diurnal variations of ozone concentrations from Dec. 2003 to Nov. 2005

与夜间相比, 白天 O_3 小时平均浓度的中值更接近平均值, 说明白天高浓度 O_3 浓度占的比例大于夜间. 各时刻的最大 O_3 浓度均大于 90×10^{-9} (体积分数), O_3 小时平均浓度超标现象几乎在 1d 内的任何时刻都有可能出现.

2.3 季节变化规律

将 2003-12~2005-11 观测数据按春季(3~5 月)、夏季(6~8 月)、秋季(9~11 月)和冬季(12~次年 2 月)进行统计分析. 图 3 为济南市 2003 年冬季~2005 年秋季各季节的 O_3 小时平均浓度的统计图. 可以看出, 夏季 O_3 浓度分布比较分散, 而冬季分布比较集中. 春季和夏季 O_3 浓度总体高于秋季和冬季. 夏季 O_3 高浓度主要是强太阳辐射和高温等有利于光化学反应的气象条件造成的, 而关于 O_3 的春季高峰现象产生原因目前还存在争论, 一般认为有平流层 O_3 向下输送以及 NO_x 、VOCs 等前体物的局地光化学过程 2 个主要作用^[8].

图 4 为 2003-12~2005-11 O_3 浓度在不同季节的日变化情况. 夏季 O_3 浓度最小值出现在 05:00, 冬季出现在 07:00, 春季和秋季出现在 06:00; 而夏季和春季 O_3 浓度最大值出现在 14:00 左右, 秋季和冬季出现在 15:00, 这主要与日出时间和太阳辐射变化规律有关. 春季和夏季在各时刻均高于秋季和冬季, 而夏季和秋季的 O_3 浓度变化幅度明显高于春季和冬季. 在白天, O_3 浓度按照夏季、春季、秋季和冬季依次递减, 而且夏季、春季和秋季明显高于冬

季; 在夜间, 夏季 O_3 浓度低于春季. 这一现象反映出夏季大气化学反应活跃, 白天受强日照、高温等因素的影响 O_3 浓度很高, 而日落以后 NO 等污染物的大气化学对 O_3 的消耗很快, O_3 浓度迅速降低.

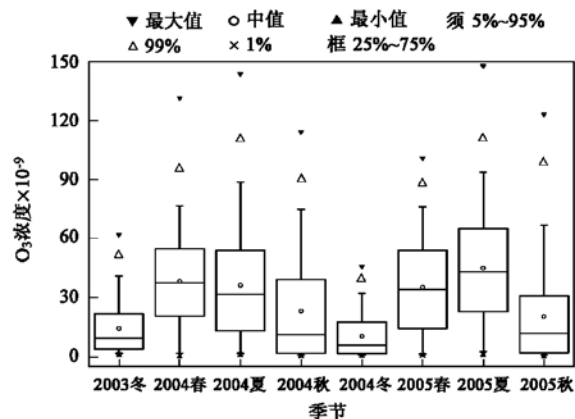


图 3 近 2a 臭氧小时平均浓度的季节统计图

Fig. 3 Statistical graph of ozone concentrations in every seasons in the latest two years

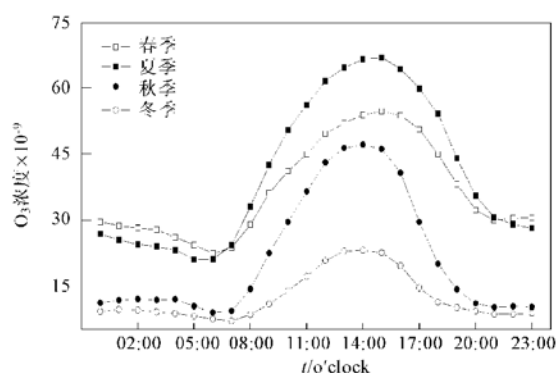


图 4 近 2a 臭氧浓度在 4 季的日变化规律

Fig. 4 Diurnal variations of ozone concentrations according to seasons in the latest two years

2.4 周末和平日对比分析

受人们活动规律的影响, 城市近地面大气 O_3 浓度在周末(周六、周日)和平日(周一~周五)的变化规律有所不同^[9-11]. 图 5 为 2003-12~2005-11 周末和平日 O_3 浓度平均日变化规律的对比. 由于人们平日的活动大于周末, 排放的汽车尾气和工业废气较多, 因此, 平日大气中的 NO_x 和 VOCs 等 O_3 前体物浓度一般高于周末^[12], 若忽略其它因素的影响, 则在 O_3 浓度出现高值的中午和午后, 平日的 O_3 浓度应高于周末. 但是观测结果表明, 12:00~19:00 周末 O_3 浓度高于平日, 而 20:00~次日 11:00 平日 O_3 浓度高于周末, 周末 O_3 浓度的日变化幅度明显大于平日. 一般认为, 造成这种现象的原因与大气能

见度有关^[11],在平日,人们活动频繁导致大气颗粒物浓度较高,从而使大气光透过率降低,因此,平日大气光化学反应弱于周末。

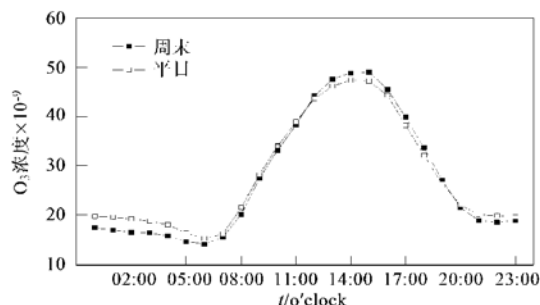


图5 2003-12~2005-11周末-平日臭氧浓度日变化规律对照

Fig. 5 Diurnal variations of ozone concentrations of weekend days weekdays from Dec. 2003 to Nov. 2005

3 结论

(1) 济南市区 O_3 浓度较高,大气光化学污染比较严重,尤其是在夏季。 O_3 浓度以 1a 为周期呈明显的波动变化特征,一般在夏季较高,而在冬季较低。

(2) 1d 当中的 O_3 浓度变化受太阳辐射强度的影响,呈明显的单峰型变化规律,白天表现出较高浓度,夜间浓度处于较低水平。一般在午后达到最高值,日出时分出现最低值。

(3) 夏季 O_3 浓度分布比较分散,冬季分布比较集中,有 O_3 浓度的春季高峰现象。春季和夏季 O_3 浓度在 1d 当中的各时刻均高于秋季和冬季,而夏季和秋季的 O_3 浓度变化幅度明显高于春季和冬季。

(4) 受人们活动规律的影响,12:00~19:00 周末 O_3 浓度高于平日,20:00~次日 11:00 周末 O_3 浓度低于平日,周末 O_3 浓度的日变化幅度明显大于平日。

参考文献:

- [1] Rabl A, Eyre N. An estimate of regional and global O_3 damage from precursor NO_x and VOC emissions [J]. Environment International, 1998, 24: 835~850.
- [2] Manning W J. Detecting plant effects is necessary to give biological significance to ambient ozone monitoring data and predictive ozone standards [J]. Environmental Pollution, 2003, 126: 375~379.
- [3] Kim S Y, Lee J T, Hong Y C, et al. Determining the threshold effect of ozone on daily mortality: an analysis of ozone and mortality in Seoul, Korea, 1995-1999 [J]. Environmental Research, 2004, 94: 113~119.
- [4] Kleinman L I. The dependence of tropospheric ozone production rate on ozone precursors [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39: 575~586.
- [5] Wang W C. Coupled effects of atmospheric N_2O and O_3 on the earth's climate [J]. Nature, 1979, 268: 589~590.
- [6] 甘肃省环境保护研究所大气化学组. 兰州西固地区光化学烟雾污染的初步探讨 [J]. 环境科学, 1980, 1(5): 24~30.
- [7] 殷永泉, 李昌梅, 马桂霞, 等. 城市臭氧浓度分布特征 [J]. 环境科学, 2004, 25(6): 16~20.
- [8] Monks P S. A review of the observations and origins of the spring ozone maximum [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34: 3545~3561.
- [9] Pont V, Fontan J. Comparison between weekend and weekday ozone concentration in large cities in France [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 1527~1535.
- [10] Pryor S C, Steyn D G. Hebdomadal and diurnal cycles in ozone time series from the lower fraser valley, B. C. [J]. Atmospheric Environment, 1995, 29: 1007~1019.
- [11] Qin Y, Tonnesen G S, Wang Z. Weekend/weekday differences of ozone, NO_x , CO, VOCs, PM_{10} and the light scatter during ozone season in southern California [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 3069~3087.
- [12] Solomon P, Cowling E, Hidy G, et al. Comparison of scientific findings from major ozone field studies in North America and Europe [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34: 1885~1920.