

城市臭氧浓度分布特征

殷永泉, 李昌梅, 马桂霞, 崔兆杰

(山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100)

摘要: 近地面层臭氧(O_3)研究是当今环境科学领域的前沿课题之一, 随着汽车尾气排放 NO_x 和碳氢化合物的增加, 在日光照射等条件下导致低层大气中 O_3 浓度明显增高, 面临光化学烟雾污染的威胁, 开展环境空气中 O_3 监测与分析对防治大气污染有十分重要的意义. 利用 2003 年 6 个月的臭氧(O_3)自动连续监测数据, 对山东大学校园内 O_3 浓度的频率分布、日变化、月变化等特征进行分析. 实验结果表明, O_3 小时平均浓度达到《环境空气质量标准》(GB3095-1996)二级标准的频率为 96.88%; O_3 浓度呈明显的日变化, 一般在下午浓度较高, 上午和夜晚较低; O_3 浓度的最高值出现在 6 月份, 这与辐射强烈、温度高有关; 天气条件也影响 O_3 浓度, 一般晴天时 O_3 浓度高, 多云、阴雨天气 O_3 浓度低.

关键词: 臭氧; 环境空气; 辐射

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)06-0016-05

Ozone Concentration Distribution of Urban

YIN Yong-quan, LI Chang-mei, MA Gui-xia, CUI Zhao-jie

(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: The increase of ozone concentration in urban is one of the most important research topics on environmental science. With the increase of nitrogen oxides and hydrogen-carbon compounds which are exhausted from cars, the ozone concentration in urban is obviously increased on sunlight, and threat of photochemistry smog will be possible. Therefore, it is very important to monitor and study the ozone concentration distribution in urban. The frequency-distribution, diurnal variation and monthly variation of ozone concentration were studied on the campus of Shandong University during six months monitoring. The influence of solar radiation and weather conditions on ozone concentration were discussed. The frequency of ozone concentration less than $200\mu\text{g}/\text{m}^3$ is 96.88%. The ozone concentration has an obvious diurnal variation. The ozone concentration in the afternoon is higher than in the morning and in the evening. The maximum appears in June, when it is the strong solar radiation and high air temperature. The weather conditions also influence the ozone concentration. The ozone concentration in clear day is higher than in rainy and cloudy day.

Key words: ozone; ambient air; radiation

近地面层 O_3 增加是当今环境科学研究的前沿课题之一^[1~3]. 随着工业及交通业的发展, 城市光化学烟雾污染越来越严重. 光化学烟雾的特征污染物为 O_3 、PAN 等强氧化剂. O_3 具有强氧化能力, 对眼睛和呼吸道有很强的刺激性, 损害人体肺功能, 伤害农作物, 甚至导致各种疾病^[4]. 低空大气中 O_3 污染的日益加重, 已引起人们的高度重视, 不少学者研究了 O_3 的变化规律及相关的影响因素^[4~10]. 我国《环境空气质量标准》(GB3095-1996)中规定了一级标准的 O_3 小时平均浓度不大于 $0.16\text{mg}/\text{m}^3$, 二级和三级标准不大于 $0.20\text{mg}/\text{m}^3$. 济南市大气受以煤炭为主的能源结构的影响, 呈现出明显的煤烟型污染特征, 但随着经济的迅猛发展, 济南市的大气污染类型也在发生显著变化. 随着汽车尾气排放 NO_x 和碳氢化合物的增加, 在日光照射等条件下, 使低层大气中 O_3 浓度明显增高, 面临光化学烟雾的威胁. 因此, 开展环境空气中 O_3 监测与研究有十分重要的意义. 本文对山东大学校园内的 O_3 浓度进行了连

续 6 个月的监测, 并对 O_3 浓度的分布特征进行分析.

1 实验部分

O_3 采样监测点设在山东大学校园(北纬 $36^\circ 40'$, 东经 $117^\circ 00'$), 采样点设在环境学院三楼(海拔高度约 34.5 m), 采样时间为 2003-05 ~ 2003-10.

采用美国热电子环境仪器公司生产的 49C 型 O_3 分析仪, 量程为 $0 \sim 400\text{mg}/\text{m}^3$, 精度和最低检出限均为 $2.0\mu\text{g}/\text{m}^3$, 噪音为 $1.0\mu\text{g}/\text{m}^3$, 零漂为 $2.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ (24h), 响应时间为 20s, 流量为 $1 \sim 3\text{L}/\text{min}$. 每天连续 24h 采样监测, 每 min 记录 1 次数据, O_3 浓度数据由仪器自带软件 TEI for Windows (Version 2.2.0) 记录, 用 Microsoft Excel 及 Origin 软件进行数据处理. 太阳辐射和气温数据来自山东省气

收稿日期: 2004-01-16; 修订日期: 2004-04-06

基金项目: 山东省中青年科学家奖励基金项目(编号: 02BS116)

作者简介: 殷永泉(1966~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境监测、清洁生产和环境友好材料等.

象监测站的历史观测资料.

2 结果与讨论

2.1 O_3 小时平均浓度的频率分布

(1) 总体分布 2003-05 ~ 2003-10 监测的 O_3 小

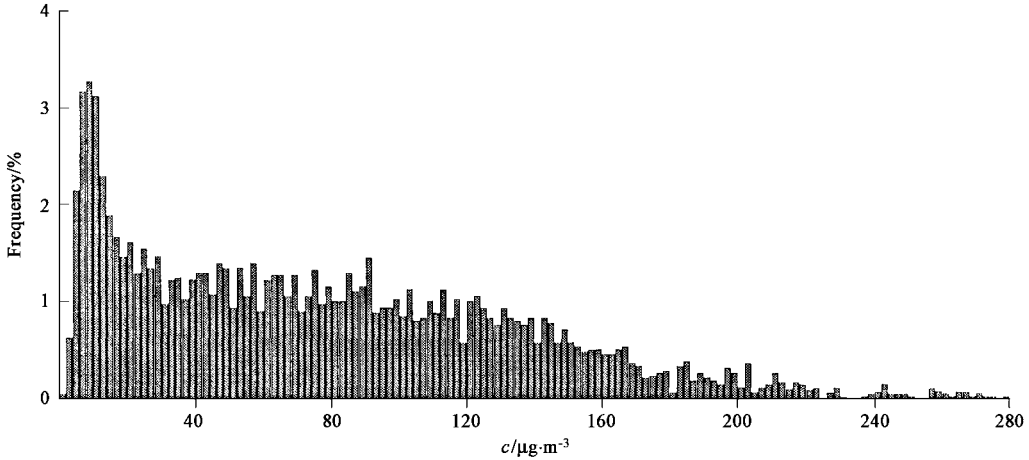


图 1 O_3 小时平均浓度频率的总体分布

Fig. 1 Schematic frequency-distribution of ozone hourly average concentration

(2) O_3 浓度的月变化 2003-05 ~ 2003-10 各月的 O_3 小时平均浓度频率分布情况见图 2. 可见, 5 月份、6 月份 O_3 小时平均浓度分布较分散, 并且 6 月份出现高浓度 O_3 的频率最大, 而 7 ~ 10 月份 O_3 小时平均浓度分布在低浓度范围内较多, 特别是出现 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下的频率明显增多, 10 月份全部监测结果均低于 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

2.2 O_3 小时平均浓度与太阳辐射的关系

图 3 列出 2003-07 太阳辐射与 O_3 小时平均浓度月平均的日变化曲线. 太阳辐射与 O_3 小时平均浓度的日变化存在相关性, 太阳辐射强度一般在 05:00 ~ 12:00 逐渐加强, 而在 12:00 以后逐渐减弱; O_3 浓度一般在 05:00 ~ 14:00 逐渐加强, 14:00 以后逐渐减弱. 太阳辐射的最大值出现在 12:00, O_3 浓度一天中的最大值出现在 14:00, O_3 浓度比太阳辐射最大值出现时间滞后 2h. 这说明 O_3 的产生与太阳辐射密切相关, 而且 O_3 是由于太阳辐射而形成的二次污染物^[11].

图 4 列出 2003-07 不同天气条件下的太阳辐射强度和 O_3 浓度分布的关系. 在 3 种天气条件下太阳辐射随时间变化, 而 O_3 浓度也随时间呈现相似的变化规律. 晴天时, 太阳辐射最强, O_3 浓度最高, 说明晴天时较强的太阳辐射有利于 O_3 的生成; 而多云和阴雨天气时, 太阳辐射较弱, 不利于 O_3 的生

成, 因此 O_3 浓度较低. 时平均浓度频率分布总体情况见图 1. 可见, O_3 小时平均浓度小于 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的频率为 96.88%, 大于 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的频率为 3.12%. 按照《环境空气质量标准》(GB3095-1996) 二级标准, O_3 小时平均浓度超标率为 3.12%.

成, 因此 O_3 浓度较低.

2.3 太阳辐射和气温与 O_3 小时平均浓度分布特征

太阳辐射和气温数据与 O_3 小时平均浓度的分布特征的关系见表 1. 可见, 在 2003-05 ~ 2003-10 的 O_3 浓度监测数据中, O_3 小时平均浓度最低值为 $0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 出现在 8 月份; 最高值为 $621.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 出现在 6 月份; 最大超标率出现在 6 月份, 最小为 10 月份. 6 月份的太阳辐射较强、气温较高, 而 O_3 浓度最高值也出现在 6 月份; 5 月份太阳辐射较强, 但气温相对偏低, 5 月份 O_3 浓度平均值低于 6 月份; 7 月份气温较高, 但太阳辐射较弱, 7 月份 O_3 浓度平均值低于 5 ~ 6 月份.

表 1 结果说明 O_3 的浓度与太阳辐射以及气温有密切联系. 由于 6 月份气温较高和太阳辐射较强, 致使 O_3 浓度超标比其它月份更严重; 10 月份气温较低和太阳辐射较弱, 因而 O_3 浓度无超标情况.

2.4 O_3 浓度的时间分布特征

(1) 日变化特征 将 2003-05 ~ 2003-10 的逐日 O_3 小时平均浓度进行统计, 结果见图 5.

可以看出, O_3 小时平均浓度在观测的数据中呈明显的日变化规律, 一天中日出前 O_3 浓度随时间变化平缓, 06:00 达到最低值 ($46.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 日出后随着太阳辐射的增强, O_3 浓度逐渐升高, 在午后 14:00 左右达到最高值 ($137.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 随后 O_3 浓

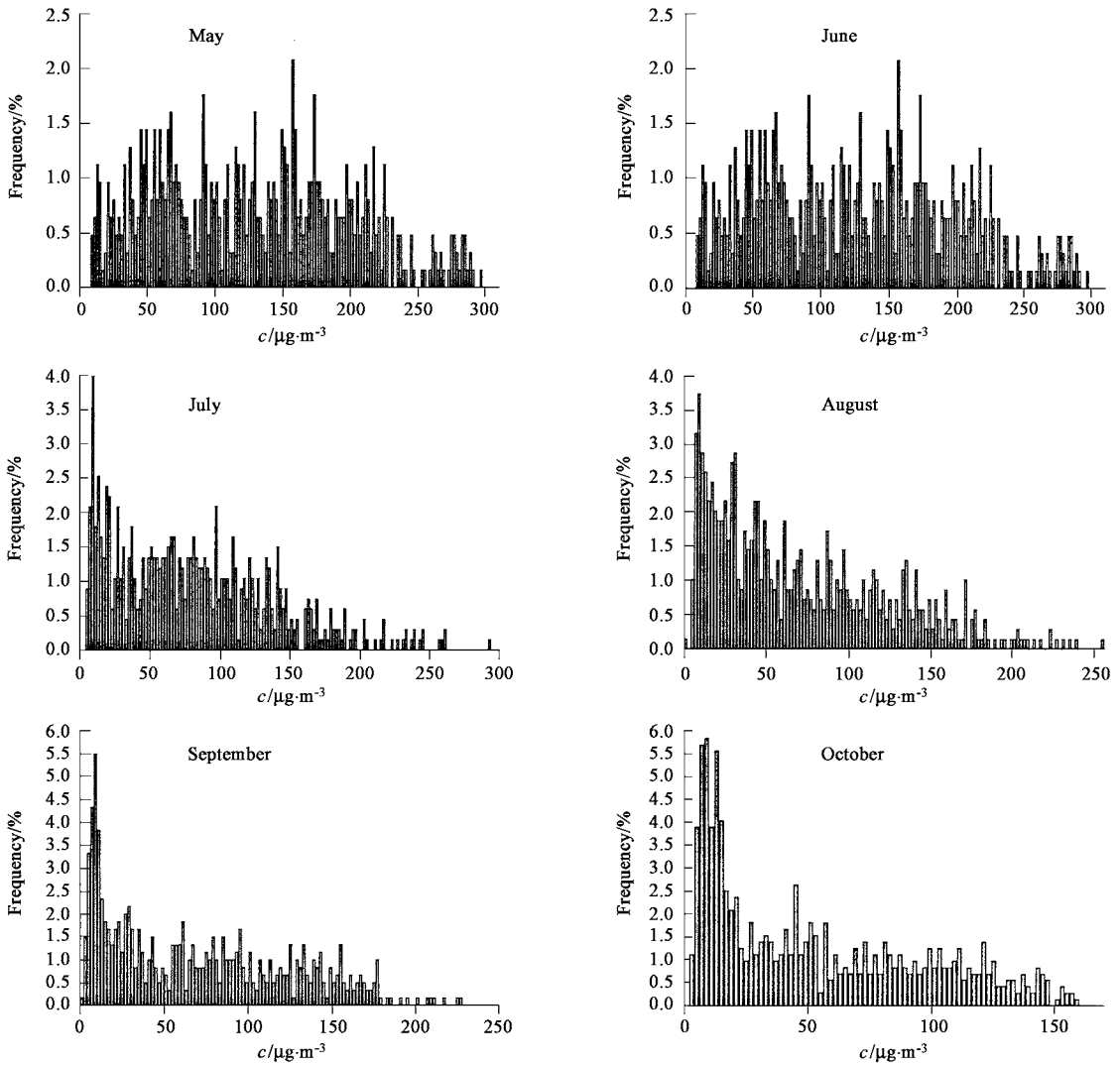


图 2 2003-05 ~ 2003-10 的 O_3 小时平均浓度分布情况

Fig.2 Frequency distribution of ozone hourly average concentration from May 2003 to October 2003

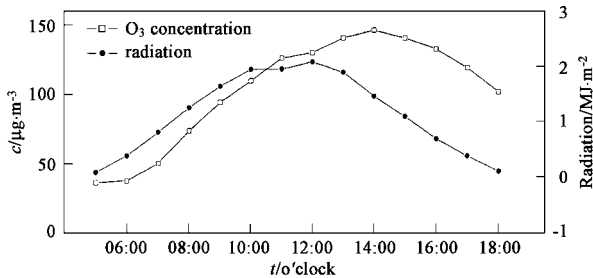


图 3 太阳辐射与 O_3 小时平均浓度的日变化

Fig.3 Diurnal variation of solar radiation and ozone hourly average concentration

度逐渐降低,21:00 后 O_3 浓度平缓降低,直至第 2 天的日出达到最低.上述结果说明 O_3 浓度的日变化与太阳辐射密切相关,白天浓度高,夜间浓度低.

这与文献^[4~6]的 O_3 小时平均浓度日变化规律基本一致.

(2) O_3 浓度的日均值变化特征 图 6 表示 2003-05 ~ 2003-10 O_3 浓度的日均值变化情况.

从图 6 看出,5 ~ 7 月份的 O_3 日均浓度普遍高于 8 ~ 10 月份, O_3 最高日均浓度为 $231.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$,出现在 6 月份,最低日均浓度为 $9.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$,出现在 10 月份.由于天气情况、辐射强度和气温等差别较大,每天的 O_3 浓度差别很大;而天气情况、辐射强度和气温等差别不大时, O_3 日均浓度变化不大.

(3) O_3 浓度的月变化 2003-05 ~ 2003-10 各月的 O_3 小时平均浓度日变化情况见图 7.

从图 7 看出,2003-05 ~ 2003-10 各月的 O_3 小

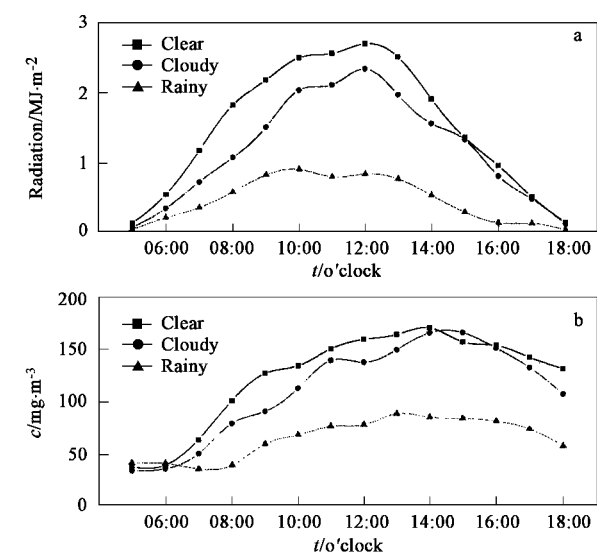


图 4 不同天气条件下的太阳辐射强度和 O₃ 浓度分布
Fig.4 Diurnal variation of solar radiation and ozone hourly average concentration in different weather conditions

时平均浓度变化情况与 O₃ 小时平均浓度的总体日变化特征基本一致.5~6 月份 O₃ 浓度在午后 15:00 出现最高值,7~10 月份 O₃ 浓度一般在午后 14:00 出现最高值;O₃ 浓度的最高值随月份增大而逐渐降低.这是由于随月份增大,太阳辐射逐渐减弱,气温逐渐降低,因此,O₃ 浓度逐渐降低,同时,随着月份的增大,出现最高值的时间也在逐渐提前.

(4) O₃ 浓度变化与天气条件的关系 天气状况也是造成 O₃ 浓度变化的一个重要影响因素.图 8 表示 2003-05~2003-10 间 O₃ 小时平均浓度在晴天、多云以及阴雨天气下的变化情况.云量小于 2 为晴天,云量大于 2 为多云,阴雨天气的云量为 10.

从图 8 看出,上述 3 种天气情况下 O₃ 浓度随时间的变化规律基本相似,出现峰值的时间一般在午后的 13:00~15:00,晴天时 O₃ 浓度高,多云天气 O₃ 浓度较低,阴雨天气 O₃ 浓度最低,这与前述的 7 月份的结果一致.

表 1 太阳辐射强度和气温与 O₃ 小时平均浓度分布特征的关系

Table 1 Relationship between solar radiation and air temperature and characterization of the ozone hourly average concentration							
月份	气温/ K	太阳辐射强度/ MJ·m ⁻²	观测数	浓度范围/ μg·m ⁻³	平均值/ μg·m ⁻³	最大超标倍数	超标率/ %
5 月	294.95	19.26	456	2.40~256.36	108.87	1.3	7.68
6 月	299.45	18.80	624	7.34~621.71	131.44	3.1	8.91
7 月	300.85	15.68	672	3.22~292.64	80.04	1.5	3.72
8 月	299.45	14.31	696	0.10~253.71	68.99	1.3	2.01
9 月	295.55	12.45	600	0.84~226.96	68.19	7.0	0.17
10 月	289.35	10.35	720	1.69~158.65	51.81	0.0	0.00

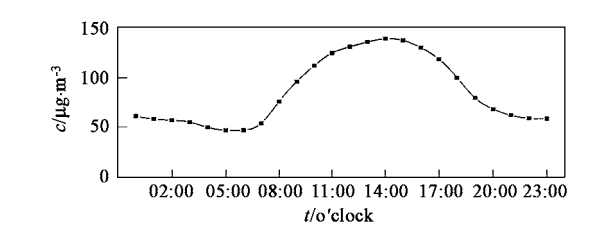


图 5 O₃ 小时平均浓度的日变化
Fig.5 Diurnal variation of ozone hourly average concentration.

3 结论

- (1)从实验观测的 O₃ 小时平均浓度的总体频率分布来看,达到国家二级标准(即小于 200μg/ m³) 的频率为 96.88 %.
- (2)一天中太阳辐射最强一般出现在 12:00,O₃ 浓度最大值一般出现在午后 14:00,这说明 O₃ 的产

生与太阳辐射密切相关,O₃ 是由于太阳辐射而形成的二次污染物.

(3) O₃ 浓度呈明显的日变化,日出前 O₃ 浓度随时间变化平缓,06:00 达到最低,日出后随着太阳辐射的增强,O₃ 浓度逐渐升高,在午后 14:00 左右达到最高值(137.97μg/ m³),随后 O₃ 浓度逐渐降低,21:00 后 O₃ 浓度平缓降低,直至第 2 天的日出达到最低.

(4) O₃ 浓度的最高值出现在辐射强烈而且气温高的 6 月份,5~6 月份 O₃ 浓度在 15:00 出现最高值,7~10 月份 O₃ 浓度在 14:00 出现最高值;O₃ 浓度的最高值随着月份增加而降低.这说明气温也是影响 O₃ 浓度的一个重要因素.

(5)天气状况也是影响 O₃ 浓度的一个因素.晴天时 O₃ 浓度高,多云天气 O₃ 浓度较低,阴雨天气 O₃ 浓度最低.

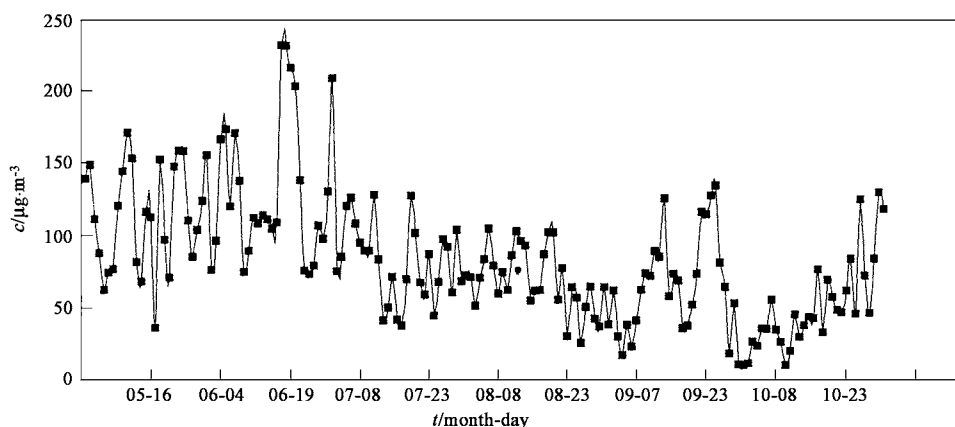
图 6 2003-05 ~ 2003-10 的 O_3 浓度日变化

Fig.6 Daily variation of ozone average concentration from May 2003 to October 2003

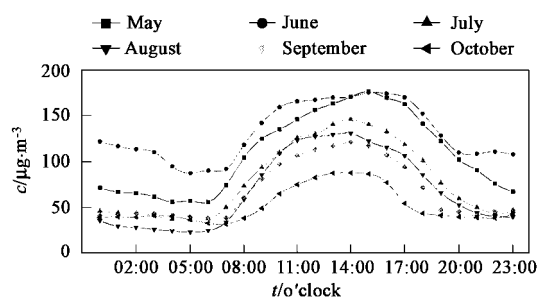
图 7 2003-05 ~ 2003-10 的 O_3 小时平均浓度日变化

Fig.7 Diurnal variation of ozone hourly average concentration from May 2003 to October 2003

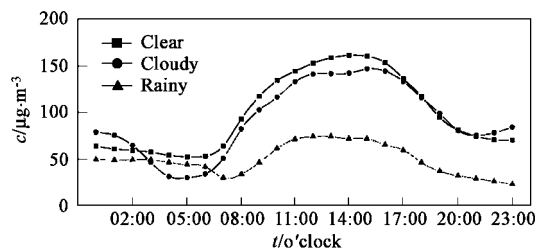
图 8 不同天气状况下 O_3 小时平均浓度变化

Fig.8 Variation of ozone hourly average concentration in different weather conditions

参考文献:

[1] Lei X E, Zhang M G, Han Z W. Physical, Chemical, Biological

Processes and Mathematical Model on Air Pollution[M]. Beijing: China Meteorological Press, 1998. 1 ~ 355.

[2] Cheung V T F, Wang T. Observational study of ozone pollution at a rural site in the Yangtze Delta of China[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 4947 ~ 4958.

[3] Wang T, Cheung V T F, Lam K S, Kok G L, Harris J M. The characteristics of ozone and related compounds in the boundary layer of the South China coast: temporal and vertical variations during autumn season[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 2735 ~ 2746.

[4] 姜允迪, 王式功, 祁斌, 等. 兰州城区臭氧浓度时空变化特征及其与气象条件的关系[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2000, 36(5): 118 ~ 125.

[5] 白建辉, 王明星, 孔国辉, 等. 鼎湖山地面臭氧、氮氧化物变化特征的分析[J]. 环境科学学报, 1999, 19(3): 262 ~ 265.

[6] 张远航, 邵可声, 唐孝炎. 中国城市光化学烟雾污染研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1998, 34(2 ~ 3): 392 ~ 400.

[7] 蒋维楣, 蔡晨霞, 李昕. 城市低层大气臭氧生成的模拟研究[J]. 气象科学, 2001, 21(2): 154 ~ 161.

[8] 于鹏, 王建华, 郭素英, 等. 近十年青岛市臭氧质量浓度分布特征分析[J]. 青岛大学学报, 2002, 17(1): 87 ~ 89.

[9] 朱毓秀, 徐家骥. 臭氧和氮氧化物四季浓度特征及其相关性[J]. 上海环境科学, 1998, 17(1): 36 ~ 38.

[10] 徐家骥, 朱毓秀. 气象因子对近地面臭氧污染影响的研究[J]. 大气科学, 1994, 18(6): 751 ~ 757.

[11] 白建辉, 徐永福, 陈辉, 等. 鼎湖山森林地区臭氧及其前体物的变化特征和分析[J]. 气候与环境, 2003, 8(3): 370 ~ 380.