

# 2013—2016年西安市臭氧时空变化特性与影响因素

刘松, 程燕, 李博伟, 王叶琳, 肖波, 严璐, 刘舒婷

西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 西安 710049

**摘要:** 臭氧污染主要是由前体物氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 和挥发性有机物 (VOC) 的过量排放引起的, 通过  $\text{NO}_x/\text{SO}_2$  的比值可得知西安地区已经受到了光化学烟雾型污染的影响, 大气中臭氧含量与  $\text{NO}_x$  的含量相关性较高; 西安 13 个站点的 8 小时平均浓度分布变化大体可分为单峰变化和持续递减类型, 浓度主要集中在  $0-90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 不同站点臭氧含量相差较大; 2013—2016 年, 高新西区臭氧超标天数最多, 为 146 天, 是超标天数最少的兴庆小区的 2 倍多。高浓度臭氧主要出现在高温度、低湿度、实时风向为东南风或南风的天气。此外, 治理臭氧污染必须限制机动车尾气排放, 同时研究表明来自秦岭的植物 VOC 对于西安臭氧浓度影响很大。

**关键词:** 臭氧; 光化学污染; 空间与时间变化; 前体物

## Characteristics of temporal and spatial variations of ozone and it's influencing factor over Xi'an during 2013—2016

LIU Song, CHENG Yan, LI Bowei, WANG Yelin, XIAO Bo, YAN Lu, LIU Shuting

School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

**Abstract: Background, aim, and scope** Ozone has attracted extensive attention due to its important roles in air quality and ecosystem, which can be regarded as a beneficial ultraviolet shield in the stratosphere but a harmful matter to human being at the ground level. Ozone pollution is mainly caused by excessive emission of precursor gases such as  $\text{NO}_x$  and volatile organic compound (VOC).  $\text{NO}_x/\text{SO}_2$  ratio in atmosphere of Xi'an indicates that photochemical smog pollution has become one of the most important air quality problems in this city. The goals of this study are (1) to investigate the variation of ozone concentration; (2) to identify the influencing factors associating with ozone concentration in atmosphere of Xi'an. This work is very important to the research of the photochemical pollution in Xi'an and western China, especially the ozone pollution.

**Materials and methods** Surface ozone concentrations in Xi'an were monitored using the ozone analyzer at 13 monitoring stations, from January 1, 2013 to December 31, 2016. We discussed the daily, seasonal and annual variation of ozone, and the spatial distribution. **Results** The ozone eight-hour concentrations on different stations ranged from 0 to  $90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , and the variation of which can be divided into unimodal and declining

收稿日期: 2017-07-11; 录用日期: 2017-11-08

Received Date: 2017-07-11; Accepted Date: 2017-11-08

通信作者: 程燕, E-mail: chengyan@mail.xjtu.edu.cn

Corresponding Author: CHENG Yan, E-mail: chengyan@mail.xjtu.edu.cn

引用格式: 刘松, 程燕, 李博伟, 等. 2017. 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, 8(6): 541-551.

Citation: Liu S, Cheng Y, Li B W, et al. 2017. Characteristics of temporal and spatial variations of ozone and it's influencing factor over Xi'an during 2013—2016 [J]. *Journal of Earth Environment*, 8(6): 541-551.

types. The former has the peak in the range from  $30 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  to  $60 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , and the latter in the range from 0 to  $30 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . **Discussion** By analyzing annual variations of motor vehicle, it was found that the concentrations of ozone has a high correlation with  $\text{NO}_x$ . We analyzed the temporal variations of ozone and the correlations between ozone concentrations with meteorological factors in Xi'an. **Conclusions** The result showed that the change of ozone has obvious daily and seasonal variation, and the concentration is on the rise. What's more, high concentrations of ozone are found mainly in such days with high temperature, low humidity, and southeastly/southly wind, and the biogenic VOC from the Qinling Mountains has a huge impact on the concentration of ozone in Xi'an. **Recommendations and perspectives** Our results indicate that the variation of ozone concentration is greatly influenced by meteorological factors. In addition, preventing ozone pollution must reduce vehicle emissions.

**Key words:** ozone; photochemical pollution; temporal and spatial variations; precursor gases

臭氧 ( $\text{O}_3$ ) 是影响城市大气环境质量的重要污染物, 由于它们在大气光化学中的作用以及对生态环境和人体健康产生的效应而引起了科学家和公众的普遍关注。臭氧在对流层中也是重要的光化学氧化剂, 影响大气化学和空气品质。De (2000) 研究表明地表臭氧污染会对人体健康、植物和材料造成负面影响。Feng et al (2003) 研究表明在长江三角洲地区, 1999 年因臭氧污染造成大米和小麦分别减产 59.9 万吨和 66.9 万吨, 经济损失超过十亿人民币。IPCC (2013) 关于气候变化的文章中指出, 在 1750 年到 2011 年间臭氧使得气候的全球辐射强迫上升了  $0.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ , 这几乎和甲烷在同样的时间段内产生的影响一样。Zarandi et al (2015) 研究表明人体暴露在  $160-360 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  浓度水平的臭氧条件下, 1 到 8 个小时会造成肺部功能不同程度的损伤。Anenberg et al (2010) 研究表明因为暴露在臭氧污染中造成了全球范围内约 70 万人的死亡。

臭氧的生成与氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 和挥发性有机物 (VOC) 等其他大气污染物相关性较大, 与光照、气温、风速等密切相关, 因此近地面臭氧是典型的二次污染; Wang et al (2012) 通过对西安地区的地面监测, 分析了臭氧浓度与温度的显著关系, 并得出西安的臭氧污染事件与来自秦岭的植物挥发性有机物密切相关; Reddy et al (2011) 对比了印度的阿嫩达布尔和中国的西安地面臭氧观测数据, 发现两地臭氧浓度都呈现明显的日变化, 最小值出现在日出, 最大值出现在午间, 同时研究表明西安地区在 6、7 月的某几天中午会出现臭氧浓度的年最大值, 这是由于高浓度的  $\text{NO}_x$  和 VOC 排放导致。

西安是陕西的省会, 位于中国西北部的关中平原上, 南边是秦岭山脉, 北边是黄土高原。据 2010 年底统计, 西安人口约为八百五十万人。作为西北部最大的城市, 西安面临着急剧的城市扩张及人口增长, 与此同时伴随着经济的快速发展, 污染问题也日益严重。需要研究者提出相应的应对措施, 同时分析西安能源结构变化、产业结构演变及机动车尾气对大气环境的影响。

本文利用 2013—2016 四年的污染物监测数据 ( $\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ ) 及气象数据 (温度、降雨量、湿度、风速、气压), 分析大气污染物随时间及空间的变化规律, 并研究大气污染物之间的相互关系, 判别出影响污染物变化的影响因子, 以期对西安的大气污染治理提供科学依据, 也为区域的大气污染防治措施提供参考价值。

## 1 气体和气象数据资料

本文气体污染物浓度数据 ( $\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ ) 来自西安环保监测中心发布的空气质量数据, 气象数据 (温度、湿度、风速) 来自位于泾河的气象站的监测资料。数据统计见表 1。西安现有国控环境空气自动监测站 13 个 (草滩、纺织城、高新西区、高压开关厂、广运潭、经开区、临潼区、曲江文化集团、市人民体育场、小寨、兴庆小区、阎良区、长安区)。站点的分布情况如图 1 所示 (由于图幅问题, 阎良区、临潼站点为近似方位)。其中位于生活区的站点包括纺织城、临潼、小寨、兴庆小区、市人民体育场; 位于公园的站点包括高新西区、广运潭、经开区、曲江文化集团; 工业区包括高压开关厂、阎良区; 草滩位于城郊, 长安区位于校园。本研究数据区间为 2013 年到 2016 年。

表1 污染物和气象要素年变化数据统计  
 Tab.1 Summary of seasonal variations of O<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> and meteorological factors

	2013		2014		2015		2016	
	Mean	S.D	Mean	S.D	Mean	S.D	Mean	S.D
O <sub>3</sub> /(μg·m <sup>-3</sup> )	99.40	55.52	68.59	41.37	74.93	47.39	86.87	53.89
SO <sub>2</sub> /(μg·m <sup>-3</sup> )	46.16	35.67	32.31	29.06	23.98	17.29	19.43	13.10
NO <sub>2</sub> /(μg·m <sup>-3</sup> )	57.66	21.37	47.32	16.40	44.20	15.07	52.89	19.57
WS/(m·s <sup>-1</sup> )	2.36	0.92	2.33	0.88	—	—	—	—
RH/%	57.53	17.03	60.55	17.67	53.82	16.49	—	—
T/℃	15.93	10.20	15.35	9.58	—	—	—	—

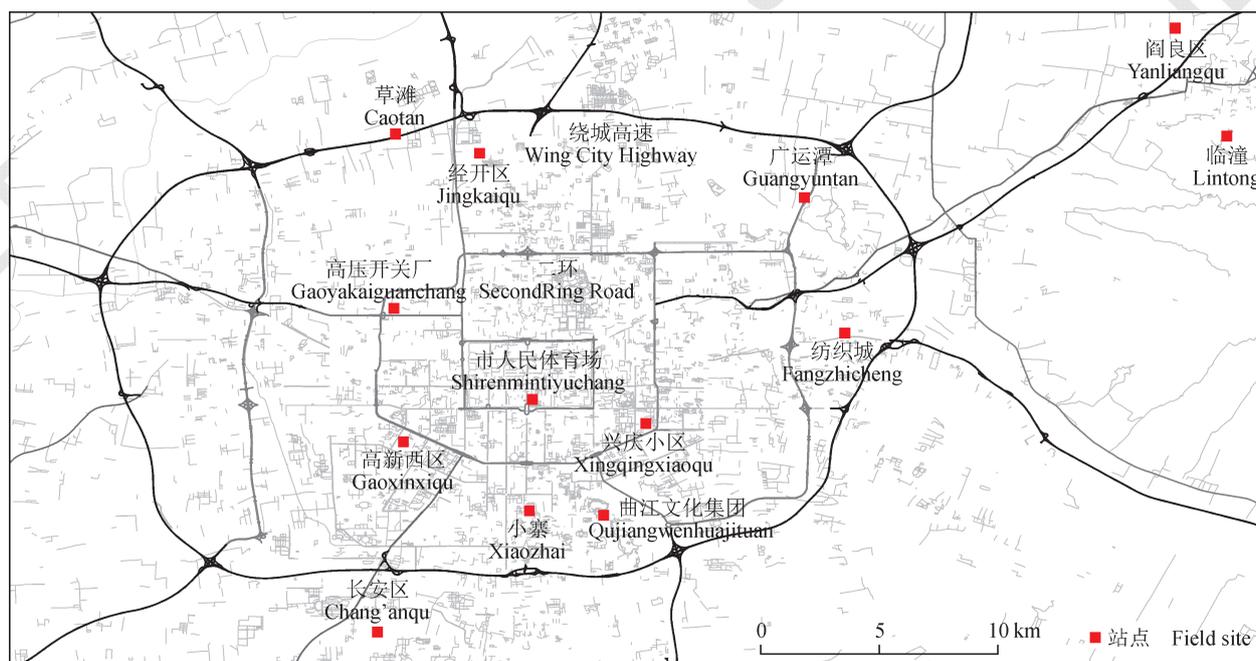


图1 西安市环境监测站点分布

Fig.1 Distribution of environmental monitoring site in Xi'an

## 2 结果与讨论

### 2.1 空气质量变化及臭氧对于空气状况影响

AQI (air quality index, AQI) 是环境空气质量指数的缩写, 是2012年3月国家发布的新空气质量评价标准, 污染物监测为6项: SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、CO和O<sub>3</sub>, 用于报告每日空气质量的参数。描述了空气清洁或者污染的程度, 以及对人健康的影响。AQI共分六级, 从一级优, 二级良, 三级轻度污染, 四级中度污染, 直至五级重度污染, 六级严重污染。空气污染指数划分为0—50、

51—100、101—150、151—200、201—300和大于300六档。根据2013—2015年西安市空气质量指数报告, 2013年至2015年间优良天数持续增加(2013年38%, 2014年57%, 2015年69%), 污染天数逐渐减少(2013年62%, 2014年43%, 2015年31%)。2013年春、夏、秋、冬各季节“优”“良”天数平均分别为19天、81天、12天、27天, 2014年32天、82天、35天、57天, 2015年47天、104天、20天、59天, 表明夏季空气质量最好, 秋季最差(除2014年, 春秋季节较为接近以外)。

2013—2015年各监测站首要污染物“优”

“良”天数统计,平均值对比为:长安区>兴庆小区>阎良区>临潼区>广运潭>曲江文化集团>小寨>市人民体育场>纺织城>经开区>高压开关厂>高新西区>草滩,方差对比为:兴庆小区>高压开关厂>长安区>临潼区>市人民体育场>小寨>经开区>纺织城>阎良区>广运潭>草滩>曲江文化集团>高新西区。通过平均值的对比得到草滩空气质量较差,长安区最好;通过方差对比得到高新西区空气质量较为稳定。

据李名升等(2015)研究,2014年臭氧是6项污染物( $O_3$ 、 $CO$ 、 $NO_2$ 、 $SO_2$ 、 $PM_{2.5}$ 、 $PM_{10}$ )中唯一同比出现恶化趋势的污染物,在全国范围内,臭氧平均浓度由2013年的 $82 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 升高至2014年 $86 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,上升幅度为4.9%; $SO_2$ 、 $NO_2$ 、 $PM_{10}$ 、 $CO$ 和 $PM_{2.5}$ 的平均浓度出现不同程度下降,下降幅度分别为20.0%、4.5%、11.0%、15.4%、11.1%。在西安地区,通过整理2013年到2016年8月份的13个站点的环保监测站数据可知,臭氧作为首要污染物的天数及其占当年臭氧有效数据的比例也是持续增加的,分别为:2013年25天,占8.2%;2014年33天,占10.1%;2015年60天,占17.4%;2016年1月到8月84天,占36.6%。其他物质( $SO_2$ 、 $NO_2$ 、 $PM_{10}$ 、 $CO$ 、 $PM_{2.5}$ )作为首要污染物的天数,2013年总共有332天,2014年有316天,2015年有288天,2016年1月到8月有151天。计算可得臭氧占首要污染物的比例分别为7%、9%、17%、36%,可见臭氧作为首要污染物的天数在持续上升。

## 2.2 2013—2016年臭氧年均值和季节变化特征

数据来自于西安13个环保监测站监测数据,为2013年1月到2016年12月每日最大8小时平均值。臭氧2013年到2016年的年平均浓度分别为 $99 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $69 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $87 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。一级标准( $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )超标率和二级标准( $160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )超标率在2013年分别为42.3%和14.3%;2014年分别为22.7%和2.5%;2015年分别为29.7%和5.6%;2016年分别为39.6%和10.1%。可见,2013年臭氧污染最严重,从2014年开始,臭氧污染又逐渐加重。

如图2所示,2013—2016年每年5月份到8月份之间,臭氧浓度(四年平均值为 $126.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )明显高于其他月份(四年平均值为 $59.75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),而在11月份到次年2月份(四年平均值为 $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )间浓度明显低于其他月份(四年平均

值为 $103.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ );在2月份到5月份间,臭氧浓度均逐渐升高(四年月平均上升比率为15%、46%、18%),其中3月到4月浓度变化最大,这主要是因为在此期间处于冬季和春季过渡的时间,温度上升速度较快;而在8月份到11月份间,臭氧浓度均逐渐降低(四年月平均下降比率为26%、32%、52%),其中10月到11月浓度变化最大,这与秋冬季过渡期间温度下降速度较快有关。图2中可以看出5月份到8月份之间,臭氧浓度变化幅度明显大于其他月份,而11月份到次年2月份之间,臭氧浓度变化幅度明显小于其他月份。在臭氧日变化中,春季和夏季所达到的最大值远高于秋季和冬季,冬季所达到的最小值也远小于其他季节。通过13个站点的臭氧浓度的时间变化可知,臭氧浓度受温度影响较大,2月到5月期间,3月温度的波动最大,因此3月浓度变大最快;在8月到11月期间,10月温度的波动最大,因此10月浓度变小最快。

季节的划分采用了气象学法,这种划分法是以候(五天为一候)的平均气温作为划分四季的温度指标。当候平均气温稳定在 $22^\circ\text{C}$ 以上时为夏季开始,候平均气温稳定在 $10^\circ\text{C}$ 以下时为冬季开始,候平均气温在 $10\text{—}22^\circ\text{C}$ 为春秋季节。从 $10^\circ\text{C}$ 升到 $22^\circ\text{C}$ 是春季,从 $22^\circ\text{C}$ 降到 $10^\circ\text{C}$ 是秋季。

从图3可明显看出西安市不同年份臭氧浓度呈现明显的季节变化特征,臭氧季均值对比为夏季>春季>秋季>冬季。这与Wang et al (2012)研究西安的臭氧季节浓度变化为夏季>春季>秋季>冬季相同。不同年份对比可以看出,2013年各季节浓度明显高于其他季节,2014年相比2013年陡然下降,可从当年开始各季节臭氧浓度呈现上升趋势(2016年冬季数据不全,分析时不考虑冬季数据),2016年比2014年春季增长了55%,夏季增长27%,秋季增长8%,冬季增长17%(2014年到2015年),可见,春季臭氧浓度上升最快,而秋季最慢。通过对比年平均浓度及季节平均浓度,表明西安臭氧年浓度偏高主要是因为夏季浓度较高的原因。Feng et al (2016)通过WRF-Chem模型模拟出来的2013年重度污染事件与实测值基本一致,并表明西安臭氧季节的循环在夏季呈现高浓度。Cooper et al (2014)研究表明,华北平原同样呈现夏季高浓度,华北地区臭氧正午浓度水平在6月达到最大值,这是由于南方季风的影响在7月和8月减小。但是在西安,7、8月臭氧浓度水平处于最高值,这与西安地处内陆,夏季较少的季风和降水有关。

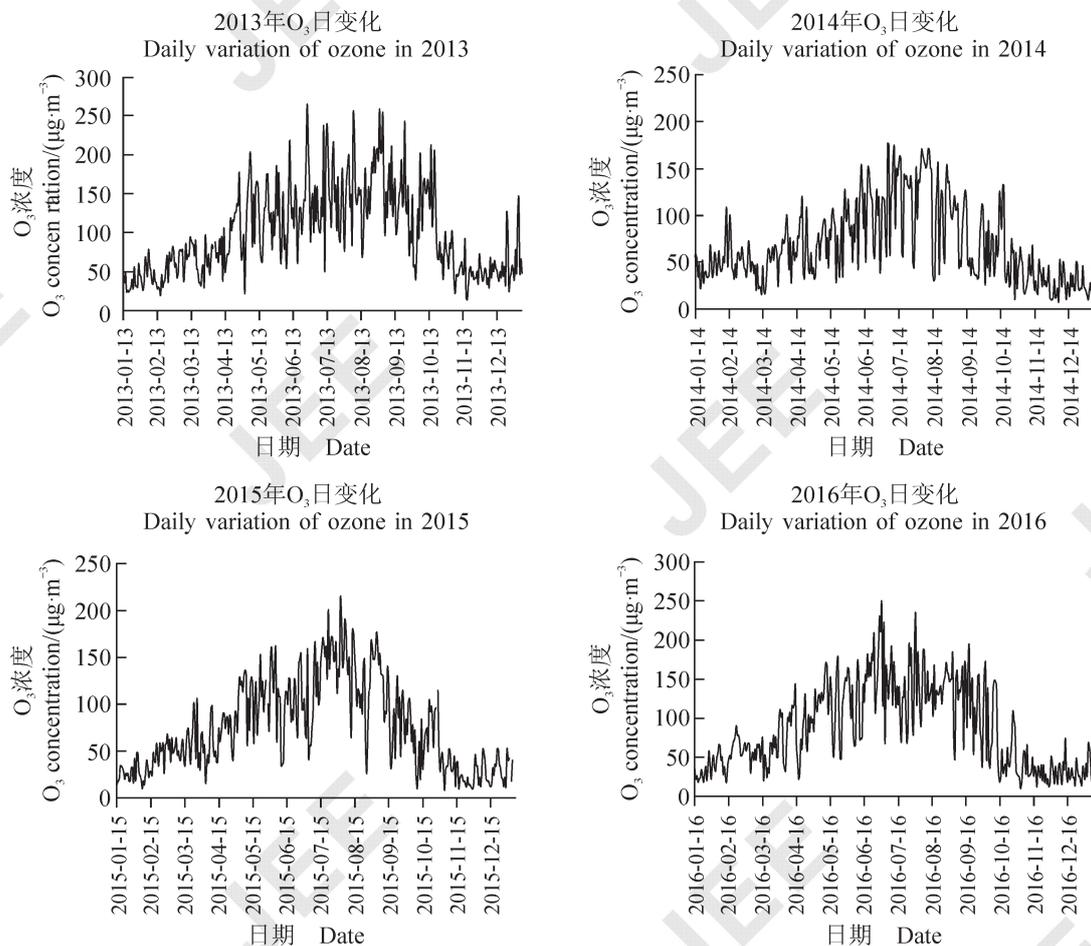


图 2 2013—2016 年臭氧日浓度变化  
Fig.2 Diurnal variation of ozone during 2013—2016

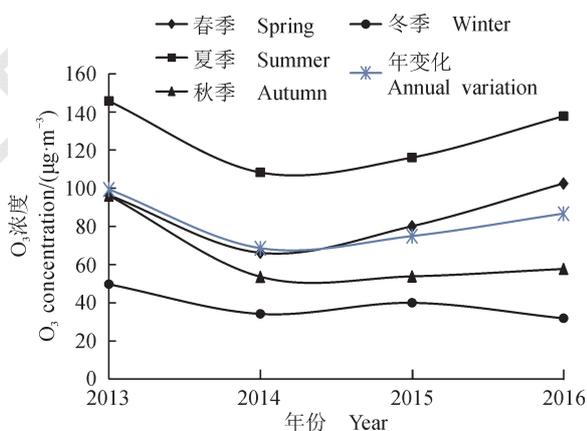


图 3 西安市臭氧浓度年变化和季变化  
Fig.3 Annual and seasonal variation of ozone in Xi'an

### 2.3 西安市臭氧空间分布特征

如上文分析, 西安空气质量达标天数在逐年增多, 反应了随着环保措施的加强, 西安总体空

气质量得到了一定程度的改善。下文主要分析各站点各监测污染物随时间变化情况, 以探明各站点所监测区域的空气质量变化情况和臭氧浓度分布频率, 及该区域主要的影响因素。

#### 2.3.1 西安 13 个站点臭氧浓度分布特征

图 4 以  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  为间隔, 统计了 2013—2016 年各站点不同浓度区间出现的频次 (横坐标为浓度区间, 纵坐标为频次)。13 个站点共有的特性就是在  $0-90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  范围内所占比例最高, 其中阎良区最高, 为 70%; 其次是兴庆小区, 为 68%; 最小的为高新西区, 为 60%; 其他地区约为 64% 左右, 相差不大。原因是阎良区监测站远离市区, 受汽车尾气排放所产生的二次生成臭氧较少, 臭氧浓度较低 (平均浓度为  $41.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), 高新西区监测站位于城市环境大气中, 受二次生成臭氧影响较大 (平均浓度为  $48.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )。图中变化呈现两种变化类型: 一种

近似单峰分布特点,如草滩、纺织城、高新西区、高新开关厂、广运潭、经开区、临潼区、市人民体育场、小寨、阎良区、长安区,此11个站点在 $30\text{--}60\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 分布频数达到最高点,随着浓度的上升频数逐渐减小,而草滩在 $150\text{--}180\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 分布频次略有上升,高压开关厂在 $120\text{--}150\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 分布频次略有上升,频次的陡然略升极有可能是受到异地排放或输送的影响。另一种呈现持续衰减的分布特点,如兴庆小区、曲江文化集团,此两个地点在 $0\text{--}30\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 达到分布频次的最高点。在13个站点的共有特性中( $0\text{--}90\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),表现出持续衰减类型的兴庆小区(生活区)、曲江文化集团(公园)站点所占比例分布约为68%、64%,与表现出近似单峰型站点的大多数站点比例相差不大。其中兴庆小区平均臭氧浓度( $38.2\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )在所有站点中最小,曲江文化集团平均臭氧浓度与纺织城(生活区)、市人民体育场(生活区)、小寨(生活区)、阎良区(工业区)、长安区(校园)、高压开关厂(工业区)接近(约为 $42.8\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),而高新西区(公园)平均浓度最高( $48.2\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),因此变化所呈现的不同类型与不同站点的分类关系不大,主要是臭氧的不同平均浓度所决定的,浓度越低,在低浓度区间所占比例越高,反之亦然。在 $60\text{--}90\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,频次大小对比为:草滩(255天) $>$ 阎良区(253天) $>$ 经开区(251天) $>$ 长安区(245天) $>$ 广运潭(244天) $>$ 市人民体育场(243天) $>$ 高新西区(237天) $>$ 临潼区(228天) $>$ 纺织城(209天) $>$ 高压开关厂(207天) $>$ 兴庆小区(205天) $>$ 小寨(194天) $>$ 曲江文化集团(180天),其中频次较高的表明臭氧污染控制形式越严峻,越有超标(一级标准, $100\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ;二级标准, $160\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )的潜在。

### 2.3.2 臭氧日平均浓度超标空间分布特征

对近四年各监测站8小时臭氧浓度超过一级标准的天数进行统计,结果表明各监测点都存在8小时臭氧浓度超标情况(图5)。高新西区超标天数最多,为146天;其次为草滩,136天;小寨118天;紧接着是广运潭(112天)、曲江文化集团(107天)、阎良区(100天)、高压开关厂(89天)、市人民体育场(84天)、经开区(82天)、临潼区(70天)、纺织城(70天)、长安区(58天)、兴庆小区(57天)。高新区总超标天数是兴庆小

区的两倍多(图5)。尽管2016年数据为1月到8月份,但在草滩、纺织城、高压开关厂、广运潭、经开区、临潼区、市人民体育场、小寨、阎良区、长安区9个站点,臭氧超标天数在四年中最高,可见西安市臭氧污染正在持续加重。

本研究计算了13个站点的臭氧超标率在四年中的逐年变化率。其中,广运潭逐年变化率最大,其年超标天数也在持续增加(1天、22天、36天、53天);其次是小寨;变化幅度最小的是曲江文化集团,远低于其他各点位站点,可见其臭氧浓度状态较为稳定。纺织城和临潼区超标天数相同,但在2014、2015这两年,临潼区年增长幅度分别为280%、105%,较纺织城(57%、32%)高,可见临潼区的变化幅度远高于纺织城,进而表明临潼区臭氧污染恶化程度远高于纺织城。

在环保措施加强的情况下,臭氧污染却在持续加重,主要原因是臭氧主要是二次转化而来,其前驱污染物包括 $\text{NO}_x$ 和VOC。随着汽车保有量的增加,尾气产生的 $\text{NO}_x$ 也在持续增加;VOC包括植物排放的VOC与人为活动排放的VOC,前者含量虽不及后者,可对于臭氧的形成更加重要,季风带来的秦岭植物VOC是影响西安市臭氧含量的重要因素,且VOC并不在空气指标评价监测的污染气体范围内,由此造成在其他污染物逐渐减轻的大环境下,臭氧污染日益严重。

### 2.4 西安市污染源的变化及其对臭氧浓度的影响

城市燃煤排放的主要污染物颗粒物和二氧化硫会造成煤烟型大气污染,而机动车和石油化工排放的氮氧化物和挥发性有机物等前体污染物会造成光化学烟雾型大气污染,排放的一次污染物,在太阳紫外线的照射下发生光化学反应,形成二次污染物,其特征污染物就是臭氧等强氧化剂。随着经济的发展和居民生活水平的提高,西安机动车保有量持续升高(图6)。天然排放的 $\text{NO}_x$ ,主要来自土壤和海洋中有机物的分解,属于自然界的氮循环过程。人为活动排放的 $\text{NO}$ ,大部分来自化石燃料的燃烧过程, $\text{NO}_x$ 对环境的损害作用极大,它既是形成酸雨的主要物质之一,也是形成大气中光化学烟雾的重要物质和消耗 $\text{O}_3$ 的一个重要因子(Tang et al., 1995)。从改革开放到2010年,用了近30年时间西安市机动车保有量突破100万辆,而从

100 万辆到 200 万辆, 却仅用了 4 年时间。由汽车尾气带来的环境污染等问题日益严重。研究表明空气中加入一定量  $\text{NO}_x$  会使得臭氧浓度大幅度升高 (张远航等, 1998)。由排放的氮氧化物造成

的臭氧污染成为人们研究的重点。Zhang et al (1997) 研究表明西安也在经历着大气污染从煤烟型向光化学烟雾型转化的过程, 或者成为两者综合型的污染特性。

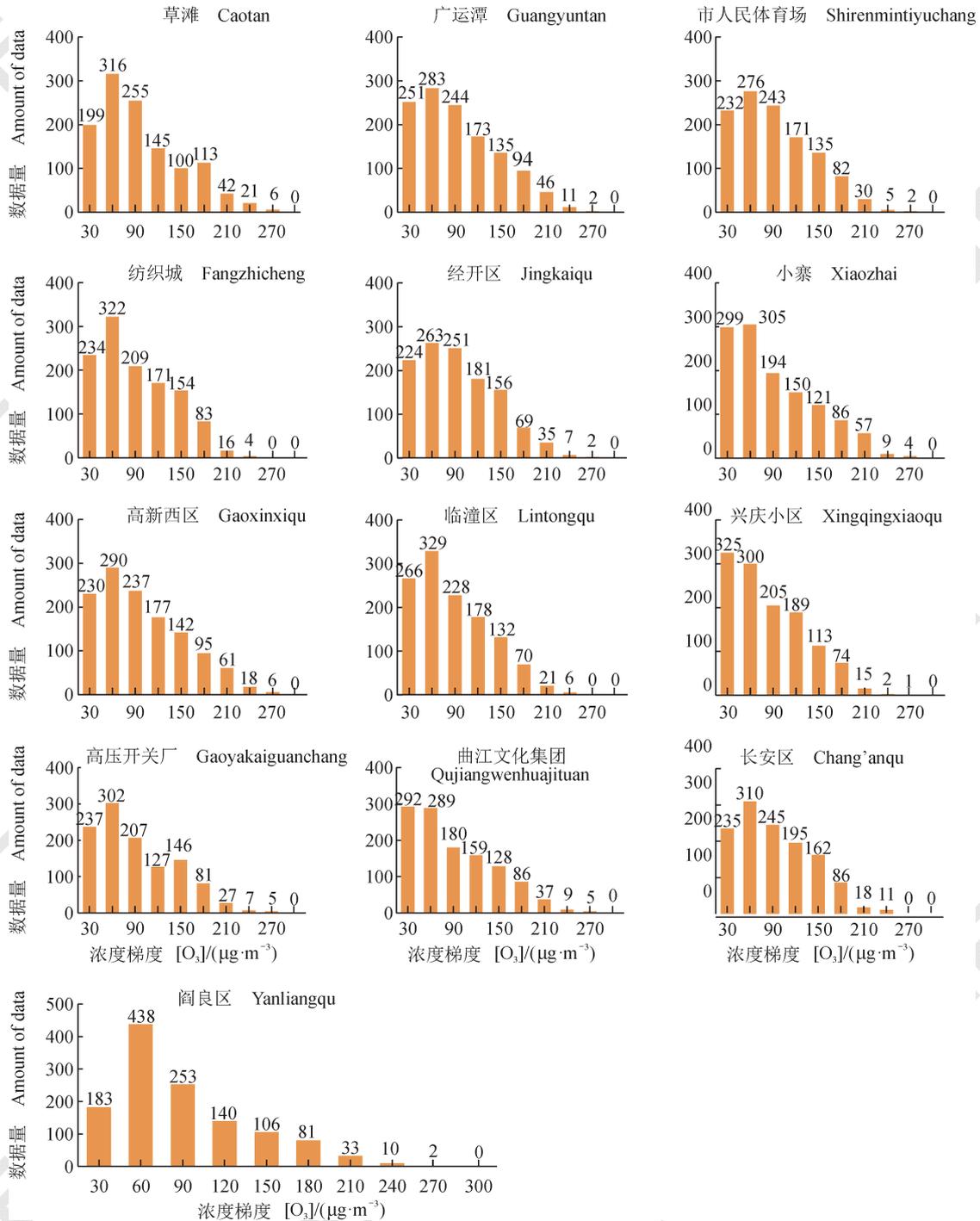


图 4 各站不同浓度臭氧出现的频度

Fig.4 The frequency of different ozone concentrations on every monitoring stations

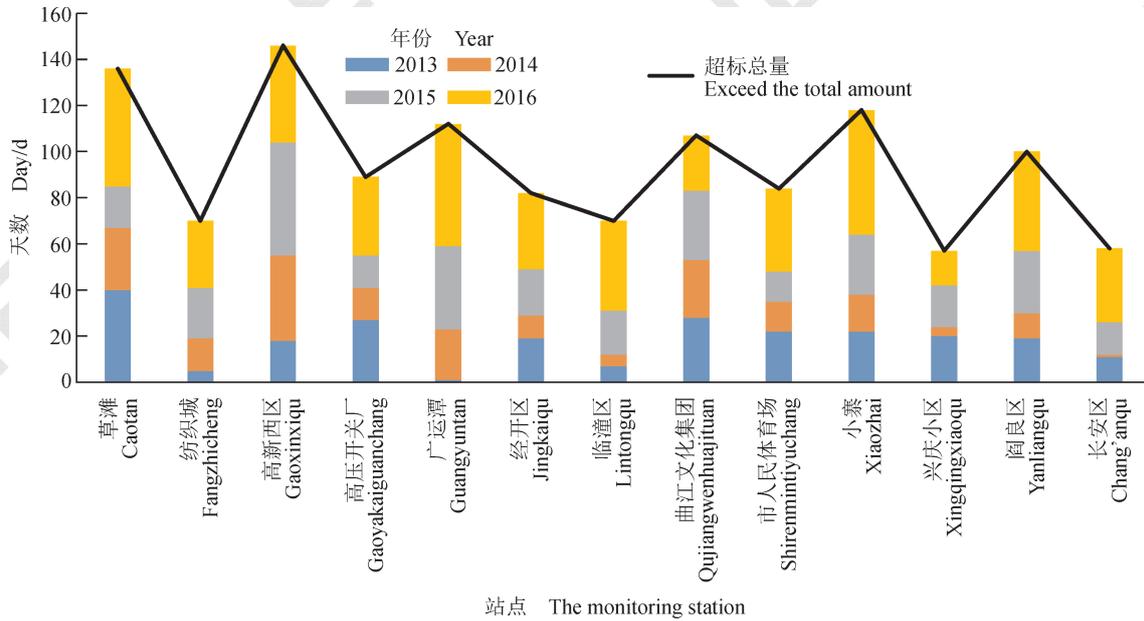
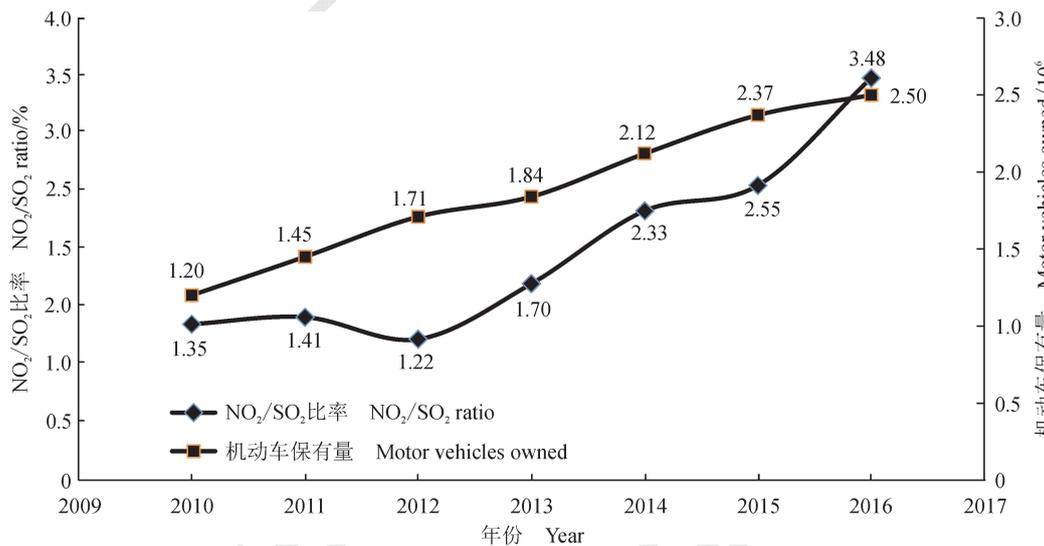


图 5 各站点臭氧日 8 小时平均浓度超标天数

Fig.5 Exceed the total amount of daily ozone 8-h average concentration on every stations

图 6 西安机动车保有量及 NO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 年际变化Fig.6 Annual variation of motor vehicle owned and NO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> ratio in Xi'an

环境大气中污染物浓度的比值也可表现出西安经历着大气污染从煤烟型向光化学烟雾型转化的过程。研究表明在一般情况下可用 NO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub> 比值来初步表征大气污染的类型，当 NO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub> 远远小于 1 时，为煤烟型，此时大气中的污染成分主要是燃煤排放的二氧化硫；当 NO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub> 大于 1 时，可认为大气污染已开始进入转型时期，此时由机动车所排放的 NO<sub>x</sub> 持续增加（张远航等，1998）。

图 6 显示了西安 2010—2016 年机动车保有量以及 NO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 的变化。由此可见，西安市 NO<sub>2</sub> 年平均浓度以 13%·a<sup>-1</sup> 的速度递增，在 2010 年之前 NO<sub>2</sub> 浓度就超过了 SO<sub>2</sub>，因而 NO<sub>x</sub>（NO<sub>x</sub>=NO + NO<sub>2</sub>）浓度也早在 2010 前就超过了 SO<sub>2</sub>。这说明西安早已进入光化学烟雾型大气污染，汽车尾气污染已成为西安地区的主要大气环境问题。广州市在 1985 年，NO<sub>x</sub> 超过 SO<sub>2</sub> 浓

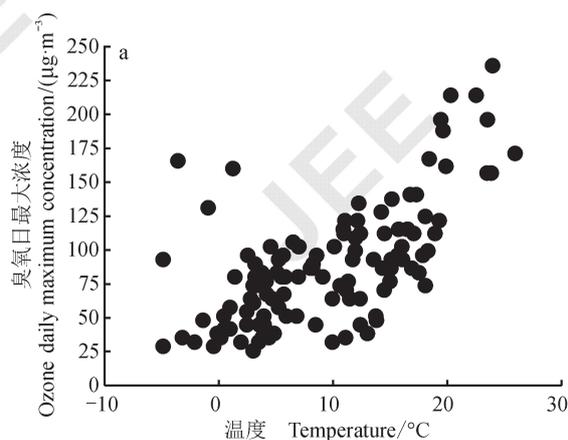
度,在1995年 $\text{NO}_x$ 成为广州市首要污染物,对光化学烟雾的预测结论是:如果机动车排放量增加1倍,臭氧平均浓度和最大浓度都将增加60%到100%(谢邵东等,2000)。漏嗣佳等(2010)研究表明,在西部地区控制臭氧应主要考虑 $\text{NO}_x$ 的减排。

## 2.5 臭氧与气象参数的关系

臭氧与气象参数关系的研究,选取的臭氧数据是2013年1月到4月的13个站点监测数据的小时平均值,气象数据也是同时间段泾河气象站的监测资料。此次研究了臭氧与温湿度及与风速风向的关系。

### 2.5.1 臭氧浓度与温湿度的关系

臭氧小时日最大浓度与日平均温度呈现正相关(图7a),样本数 $n=120$ ,相关系数 $r=0.65$



( $p<0.01$ );与日平均相对湿度呈现负相关(图7b),样本数 $n=120$ ,相关系数 $r=-0.34$ ( $p<0.01$ );由图7a点聚图可见,85%的大于 $125\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的高浓度臭氧日均值出现在气温 $10^\circ\text{C}$ 以上,在 $10^\circ\text{C}$ 以上臭氧的平均浓度为 $113\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , $10^\circ\text{C}$ 以下为 $68\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , $10^\circ\text{C}$ 以上臭氧的平均浓度约是 $10^\circ\text{C}$ 以下臭氧平均浓度的两倍;图7b点聚图可见,90%的大于 $125\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的高浓度臭氧日最大浓度出现在相对湿度60%以下,在相对湿度60%以下臭氧的平均浓度为 $97\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,相对湿度60%以上为 $73\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,相对湿度60%以下臭氧平均浓度是相对湿度60%以上臭氧平均浓度的1.35倍。因而可以说明产生高浓度臭氧的两个气象因素就是相对湿度低、气温高。这与谈建国等(2007)研究相同。

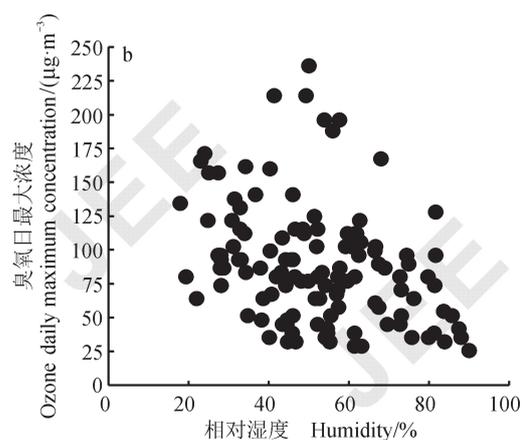


图7 臭氧日最大浓度与日平均温度(a)和相对湿度(b)的关系

Fig.7 The relationship between ozone daily maximum concentration and maximum daily temperature (a) and relative humidity (b)

### 2.5.2 臭氧浓度与风的关系

逐日臭氧小时最大浓度与日平均风速呈现正相关(图8a),样本数 $n=120$ ,相关系数 $r=0.12$ ( $p<0.05$ )。由图8点聚图可见,大于 $125\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的高浓度臭氧日均值出现在风速为 $2\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下,因而近地面风速小扩散条件差,容易造成臭氧的局地累积。同时大于 $125\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的高浓度臭氧(19次)主要分布在东风到西南风之间(图8b),其中高浓度臭氧在东南方向和南风风向分别出现7次、6次,占高浓度臭氧的37%、32%。

综上分析了臭氧与温湿度及风速的关系及先

前研究人员关于臭氧研究的成果,得到臭氧是多项因子的综合结果,高浓度臭氧一般出现在相对湿度低、气温高、风速较低的天气条件下。原因是高温可以促进光化学反应,而空气比较潮湿的情况下,水汽光化学分解产生较多的 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性基,可以与臭氧及原子氧反应,因而使得大气中的臭氧浓度降低。风速和风向对西安地区的臭氧影响也很大,当吹偏南风,可以带来秦岭的植物VOC,同时在地面风速较小的条件下容易产生高臭氧的污染。这与Wang et al (2012)关于西安高浓度臭氧来源的研究结果一致。

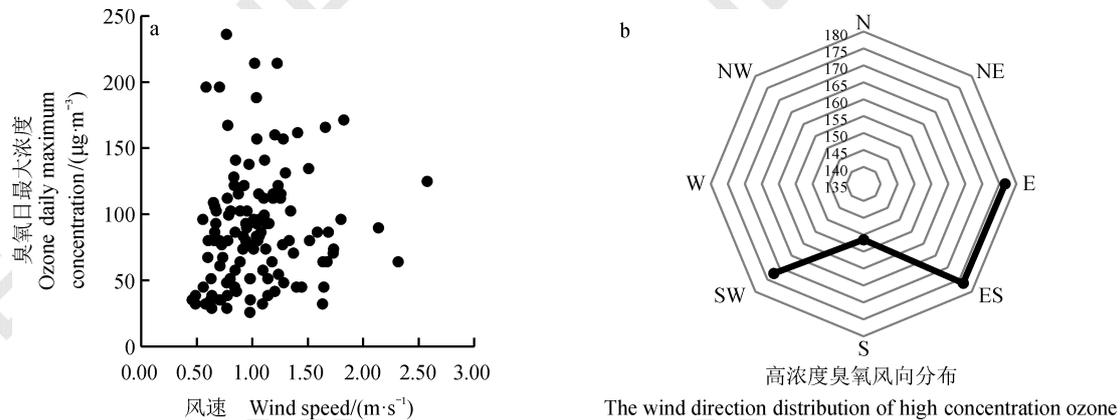


图 8 臭氧日最大浓度与平均风速 (a) 和高浓度臭氧风向 (b) 的关系

Fig.8 The relationship between ozone daily maximum concentration (a) and average wind speed (b) and high ozone direction

### 3 结论

(1) 西安地区, 2013 年臭氧浓度整体高于其他年份。每年 3 月份到 4 月份的臭氧浓度上升比率最大, 而 10 月份到 11 月份臭氧浓度下降比率较大。在 5 月份到 8 月份之间, 臭氧浓度变化幅度明显大于其他月份, 而在 11 月份到次年 2 月份之间, 臭氧浓度变化幅度明显小于其他月份; 春季和夏季臭氧日均最大值远高于秋季和冬季, 冬季最小值也远小于其他季节。不同年份对比可以看出, 2013 年各季节浓度明显高于其他季节, 2014 年相比 2013 年陡然下降。从 2014 年开始各季节臭氧浓度呈现上升趋势; 通过整理 2013 年到 2016 年 8 月份的 13 个站点的环保监测站数据得到臭氧作为首要污染物的天数是持续增加的。

(2) 西安地区, 13 个站点臭氧浓度分布的共有特性就是  $0-90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  所占比例最高, 其中阎良区最高 (70%), 最小的为高新西区 (60%); 其他地区约为 64% 左右, 相差不大。臭氧空间分布变化呈现两种变化类型, 一种近似单峰分布特点, 另一种呈现持续衰减的分布特点; 高新西区臭氧超标最严重, 兴庆小区最轻。

(3) 西安地区, 从 2010 年至 2016 年,  $\text{NO}_x$  年平均浓度以  $13\% \cdot \text{a}^{-1}$  的速度递增, 在 2010 年之前  $\text{NO}_x$  浓度就超过了  $\text{SO}_2$ 。说明西安早已进入光化学烟雾型大气污染, 汽车尾气污染已成为西安地区的主要大气环境问题。

(4) 西安地区, 产生高浓度臭氧的主要气象要素是高温、低湿度、实时风向为东南风或南风。

### 参考文献

- 李名升, 张殷俊, 史宇, 等. 2015. 我国臭氧污染特征及国际比较 [C]. 中国环境科学学会学术年会论文集, 2: 3161-3166. [Li M S, Zhang Y J, Shi Y, et al. 2015. The characteristics of ozone pollution in China and international comparison [C]. Proceedings of the Chinese Academy of Environmental Sciences, 2: 3161-3166.]
- 漏嗣佳, 朱彬, 廖宏. 2010. 中国地区臭氧前体物对地面臭氧的影响 [J]. 大气科学学报, 33(4): 451-459. [Lou S J, Zhu B, Liao H. 2010. Impacts of  $\text{O}_3$  precursor on surface  $\text{O}_3$  concentration over China [J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 33(4): 451-459.]
- 谈建国, 陆国良, 耿福海, 等. 2007. 上海夏季近地面臭氧浓度及其相关气象因子的分析和预报 [J]. 热带气象学报, 23(5): 515-520. [Tan J G, Lu G L, Geng F H, et al. 2007. Analysis and prediction of surface  $\text{O}_3$  concentration and related meteorological factors in summertime in urban area of Shanghai [J]. Journal of Tropical Meteorology, 23(5): 515-520.]
- 谢邵东, 张远航, 唐孝炎. 2000. 我国城市地区机动车污染现状与趋势 [J]. 环境科学研究, 13(4): 22-26. [Xie S D, Zhang Y H, Tang X Y. 2000. Current situation and trend of motor vehicle exhaust pollution in urban areas of China [J]. Research of Environmental Sciences, 13(4): 22-26.]
- 张远航, 绍可声, 唐孝炎. 1998. 中国城市光化学烟雾污染研究 [J]. 北京大学学报, 34(2/3): 392-400. [Zhang Y H, Shao K S, Tang X Y. 1998. The study of urban photochemical smog pollution in China [J]. Journal of

- Peking University*, 34(2/3): 392–400.]
- Anenberg S, Horowitz L, Tong D, et al. 2010. An estimate of the global burden of anthropogenic ozone and fine particulate matter on premature human mortality using atmospheric modeling [J]. *Environmental Health Perspectives*, 118: 1189–1195.
- Reddy B S K, Reddy L S S, Cao J J, et al. 2011. Simultaneous measurements of surface ozone at two sites over the southern Asia: A comparative study [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 11: 895–902.
- Cooper O R, Parrish D D, Ziemke J, et al. 2014. Global distribution and trends of tropospheric ozone: An observation-based review [J]. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 2. DOI: 10.12952/journal.elementa.000029.
- De L F. 2000. Trends in ground level ozone concentrations in the European Union [J]. *Environmental Science & Policy*, 3: 189–199.
- Feng T, Bai N F, Huang R J, et al. 2016. Summertime ozone formation in Xi'an and surrounding areas, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16: 4323–4342.
- Feng Z W, Jin M H, Zhang F Z, et al. 2003. Effects of ground-level ozone (O<sub>3</sub>) pollution on the yields of rice and winter wheat in the Yangtze River Delta [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 15(3): 360–362.
- IPCC. 2013. Climate change 2013: The physical science basis [R]. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press.
- Tang X Y, Li J L, Chen D H. 1995. Summertime photochemical pollution in Beijing [J]. *Pure Applied Chemistry*, 67: 1465–1468.
- Wang X, Shen Z X, Cao J J, et al. 2012. Characteristics of surface ozone at an urban site of Xi'an in Northwest China [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 14: 116–126.
- Zarandi S M, Alimohammadi M, Moghaddam V K, et al. 2015. Long-term trends of nitrogen oxides and surface ozone concentrations in Tehran city, 2002—2011 [J]. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 13. DOI: 10.1186/s40201-015-0218-7.
- Zhang Y H, Shao M, Hu M. 1997. Air quality in Beijing and its transition from coal burning caused problems to traffic exhaust related pollution [C]. 90th Annual Meeting of Air & Waste Management Association, Toronto, Canada, June, 1997.