

陕西师范大学长安校区夏冬季节臭氧垂直变化特征

陈佳源¹, 赵景波^{1,2}

1. 陕西师范大学地理科学与旅游学院, 西安 710119

2. 中国科学院地球环境研究所气溶胶化学与物理重点实验室, 西安 710061

摘要: 本文通过观测陕西师范大学长安校区 52 m 高度范围内的臭氧浓度和相关气象条件, 研究了西安市长安区 O₃ 浓度的昼夜变化和垂直变化规律, 探究 O₃ 浓度与 NO_x 浓度、与气象条件之间相关性, 为客观地掌握西安市长安区 O₃ 污染特征提供参考和依据。观测结果表明: (1) 西安市长安区 52 m 高度范围内夏季的臭氧浓度比冬季高, 大约是冬季浓度 2 倍。冬季和夏季的臭氧浓度昼夜变化趋向大致相同, 将变化特点分为 3 个阶段, 分别是 04:00—08:00、10:00—20:00 和 22:00—次日 02:00, 呈现一高一低的阶段变化。(2) 西安市长安区夏季与冬季臭氧浓度垂直变化规律各有 2 种类型。夏季第 1 种类型出现在 08:00—18:00, 其变化特点是臭氧浓度在 1—16 m、19—28 m、31—52 m 高度分别随着高度增加而呈现递增、递减再递增的变化规律。冬季 08:00—18:00 出现第 1 种类型, 在 1—16 m、19—37 m、40—52 m 高度臭氧浓度也随着高度增加而呈现递增、递减再递增的变化规律。夏季与冬季 20:00—次日 06:00 均出现第 2 种类型, 臭氧浓度在 1—16 m、19—52 m 高度随高度增加而呈现先递增后递减的变化规律。(3) 西安市长安区夏季与冬季臭氧浓度与风速、相对湿度以及氮氧化物浓度呈负相关, 与温度呈正相关, 与气压的相关性较低。

关键词: 臭氧浓度; 昼夜变化; 垂直变化; 季节变化; 西安市长安区

Temporal and vertical variation of ozone in the Chang'an campus of Shaanxi Normal University

CHEN Jiayuan¹, ZHAO Jingbo^{1,2}

1. College of Geography and Tourism, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China

2. Key Laboratory of Aerosol Chemistry & Physics, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

Abstract: Background, aim, and scope In many cities, the ozone concentrations exceeds the standard, and even in some cities, the ozone has gradually become the main pollutants in air pollution. The aim of this study was to study the diurnal variation and vertical variation of ozone concentrations in Xi'an, Chang'an District, and to explore the correlation between the concentrations of ozone and nitrogen oxides, and meteorological conditions.

Materials and methods We observed the ozone concentrations and related meteorological conditions in the 52 m height range of the Chang'an campus of Shaanxi Normal University. The Professional Gas Detector

收稿日期: 2017-07-19; 录用日期: 2017-10-10

Received Date: 2017-07-19; Accepted Date: 2017-10-10

基金项目: 中国科学院国际合作局对外合作重点项目 (GJHZ1543)

Foundation Item: Key Program for External Cooperation of Bureau of International Cooperation, Chinese Academy of Sciences (GJHZ1543)

通信作者: 赵景波, E-mail: zhaobjb@snnu.edu.cn

Corresponding Author: ZHAO Jingbo, E-mail: zhaobjb@snnu.edu.cn

引用格式: 陈佳源, 赵景波. 2017. 陕西师范大学长安校区夏冬季节臭氧垂直变化特征 [J]. 地球环境学报, 8(6): 568–577.

Citation: Chen J Y, Zhao J B. 2017. Temporal and vertical variation of ozone in the Chang'an campus of Shaanxi Normal University [J]. Journal of Earth Environment, 8(6): 568–577.

was used to measure the concentrations of O_3 and NO_x in real time, and the temperature, air pressure, wind speed, relative humidity and altitude were measured by NK5919 (Kestrel 4000) portable wind speed meteorological instruments. Correlation analysis was used to investigate the correlation between O_3 concentration and NO_x concentrations, meteorological conditions, so as to analyze the causes of ozone concentrations changed. **Results** (1) The diurnal variation trend of ozone concentrations in summer and winter was approximately the same, and the change trend was divided into three stages: 04:00—08:00, 10:00—20:00 and 22:00—02:00, showing high and low stage changes. (2) The Chang'an District of Xi'an city in summer and winter ozone concentrations has two types of change regulation on vertical direction. It is characterized by ozone concentrations in the range of 1—16 m, 19—28 m, 31—52 m, respectively, with the increase of height, decline and then increase. The first type of winter also appeared in the 08:00—18:00, 1—16 m, 19—37 m, 40—52 m range of ozone concentrations also increased with height, decreased and then increased. The second changes in summer and winter appeared in 20:00—06:00, the ozone concentrations in 1—16 m increase with height, and then decreased in the range of 19—52 m with height. **Discussion** The change of ozone concentration reflects the intensity of ultraviolet radiation on the one hand, and on the other hand shows the change of diffusion conditions. **Conclusions** The concentration of O_3 in summer exceeded the second national level standards, and the concentration of O_3 in winter did not exceed the second national level standards. **Recommendations and perspectives** It should be considered the diffusion conditions when we want to deal with the ozone pollution.

Key words: ozone concentrations; diurnal variation; vertical change; seasonal variation; Chang'an District of Xi'an city

臭氧 (O_3) 是大气中一种淡蓝色有特殊臭味的微量气体 (单文坡, 2006), 稳定性比较差, 在常温常压下能分解产生氧气, 尤其在紫外线照射和加热的条件下, 能加快分解速度 (程麟钧等, 2017)。另外, O_3 是温室气体, 会加剧全球增温。2012 年由国家环保部出台的《环境空气质量标准》(中国环境科学研究院, 2012), 其修订内容中明确提出增设臭氧 8 小时平均浓度限值。

近几年政府加强对环境整治力度, 臭氧渐渐地走进人们的视线。臭氧寿命较长, 能随气流传播很远的距离 (马文静, 2014)。如今在很多城市中都存在臭氧超标的问题, 甚至在一些城市中, 大气污染中最主要的污染物已经逐渐变成 O_3 , 而不是 $PM_{2.5}$ 。

对于城市环境空气质量来说, 臭氧污染理应得到足够的重视。迄今为止, 西安市的机动车保有量已经超过 260 万辆, 而绝大部分集中在主城区, 此外, 西安夏季的高温及日照使臭氧污染更易于出现。西安地区空气质量的改善, 近地面空气中臭氧浓度的降低以及光化学污染的防治, 都是人们最关心的问题 (耿福海等, 2012)。臭氧具有强氧化性, 一定程度上会增加人们患呼吸道

疾病的风险, 当人体吸入的臭氧达到一定浓度后, 会使人呼吸困难 (杨金星和高玮, 2015)、胸闷、头痛头晕, 甚至会神经中毒 (徐凤林和徐巍, 2013), 引发哮喘等, 还有可能造成人的记忆力衰退 (魏西会, 2016)。臭氧污染对人类健康的威胁越来越严重, 使得对臭氧浓度变化规律的研究具有重要的现实意义。

在以往国内外的研究中, 臭氧的影响因子 (Trainer et al, 2000; Zheng, 2008; 王宏等, 2012; 刘新春等, 2013; 王闯等, 2015) 以及光化学路径的研究 (Huang and Massie, 1997; Seroji et al, 2004; Lin et al, 2008; 赵辰航, 2015; Früchtl et al, 2016) 是近地面臭氧研究的两大热点。其中, 影响因子一般包含其前体物浓度和气象条件; 而光化学路径研究涉及 NO_2 、 O_3 的光解速率, 会影响大气氧化性的各种气体以及实际参与光化学反应的相关的自由基等 (耿福海等, 2012)。

在本研究中, 通过对陕西师范大学长安校区 1 号宿舍楼 O_3 浓度在 1—52 m 高度的垂直变化、昼夜变化和气象条件进行观测, 旨在探究 O_3 浓度变化规律, O_3 浓度变化与 NO_x 浓度及气象条件

之间的相关性。

2 研究区域概况与方法

2.1 观测地点简介

本研究的观测地点选取在陕西师范大学长安校区一栋18层高的研究生1号宿舍楼，高度为52 m。该楼地处陕西师范大学长安校区西南角，北边约80 m为学生食堂，南面300 m左右为东西走向的学府大道，在其西边420 m处是南北走向的同辉路，东面324 m处设有学生食堂。该楼周围是宿舍公寓和超市，此外，在观测地点的南面250 m和西北方向600 m附近都存在建筑工地。

2.2 观测实验

2.2.1 观测仪器

观测时，采用便携式智能气体检测仪实时测定 O_3 和 NO_x 的浓度，同时采用NK5919 (Kestrel

4000) 便携式风速气象测定仪测定温度、气压、风速、相对湿度、海拔高度。

2.2.2 观测方案

本研究对该宿舍楼共进行了5个昼夜的观测，包括夏季3个昼夜，冬季2个昼夜，每次观测是自当日上午8时起到次日早晨6时结束，其中每隔两小时进行一次观测，每次都是逐层观测。观测的位置选取在宿舍楼东侧的每层走廊窗外，观测时待便携式仪表数据稳定后再读取并记录数据。观测的项目分别是 O_3 浓度、 NO_x 浓度、相对湿度、气压、温度和风速。因为观测设备数量有限，所以观测只能采取按从下向上逐层观测的方式，且每一层的观测时间间隔约5分钟。观测日天气与空气质量见表1。所选取的观测日较短，但具有相同的变化规律，说明代表的规律具有可靠性。

表1 观测日期及空气质量状况
Tab.1 Date and air quality of observation experiment

序号 Number	日期 Date	天气 Weather	风力 Wind force	首要污染物 Primary pollutant	空气质量 Air quality
1	2016-08-13	晴 Sunny	1级 One-level	O_3	良 Good
2	2016-08-18	晴 Sunny	1级 One-level	O_3	轻微污染 Slightly polluted
3	2016-08-24	晴 Sunny	1级 One-level	O_3	轻微污染 Slightly polluted
4	2016-12-31	霾 Haze	1级 One-level	$PM_{2.5}$	严重污染 Severe pollution
5	2017-01-02	霾 Haze	1级 One-level	$PM_{2.5}$	严重污染 Severe pollution

2.3 数据分析方法

(1) 图表分析：通过统计数据并绘制臭氧浓度随时间变化的折线图分析臭氧浓度的昼夜变化规律和垂直变化规律。

(2) 相关性分析：采用相关性分析法探究 O_3 浓度与 NO_x 浓度、气象条件之间的相关性关系，借以分析臭氧浓度变化的原因。

3 结果与分析

3.1 夏季臭氧浓度的昼夜变化规律

图1为观测点夏季在不同高度上的臭氧浓度昼夜变化图。观测数据表明：在1—52 m高度，夏季臭氧浓度整体日变化呈现出单峰分布的特征，臭氧浓度变化范围在 $0.043—0.279 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，平均值为 $0.160 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，14:00—16:00出现峰值。臭氧浓度整日变化趋势大体一致，呈现一高一低的阶段变化，可将其分为3个阶段。

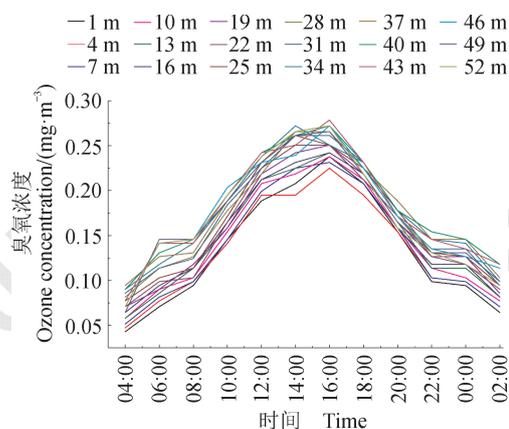


图1 夏季不同高度上的臭氧浓度昼夜变化

Fig.1 Diurnal variations of ozone concentrations at different heights in summer

04:00—08:00为第1阶段，在该阶段内臭氧浓度随着时间递增，该阶段为臭氧浓度最低阶段，臭氧浓度在 $0.043—0.146 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 变动，平均值为

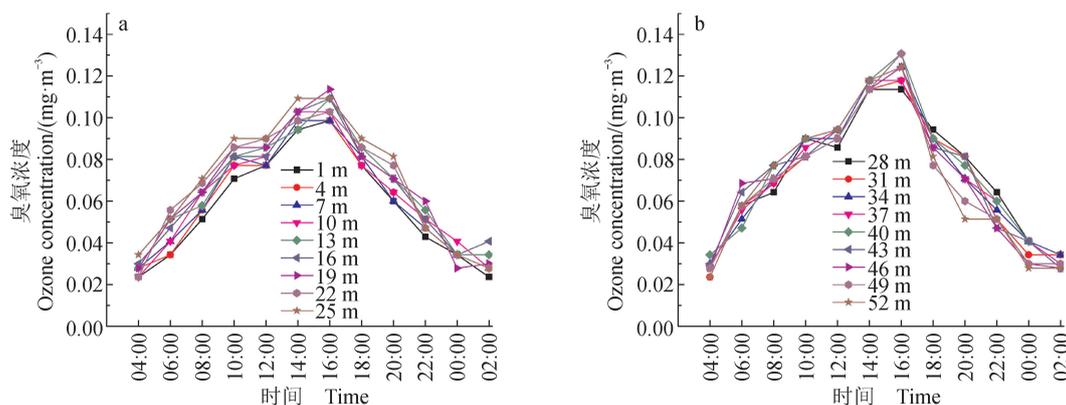
$0.100 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。10:00—20:00 为第2阶段, 臭氧浓度在 $0.141\text{—}0.279 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 变动, 随时间先递增后递减, 平均值为 $0.213 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 是浓度最高的阶段。14:00 达到最大浓度, 在 16:00 臭氧浓度仍保持最高值或略有下降。22:00—次日 02:00 为第3阶段, 臭氧浓度在 $0.064\text{—}0.154 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 变动, 随着时间递减, 平均值为 $0.114 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 为臭氧浓度居中段。

3.2 冬季臭氧浓度的昼夜变化规律

图2为观测点冬季在不同高度上的臭氧昼夜变化图。从图2中能够看出, 在1—52 m高度, 冬季臭氧浓度整体日变化也呈现出单峰分布的特征, 臭氧浓度变化在 $0.024\text{—}0.131 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均浓度为 $0.071 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 在14:00和16:00达到峰值。下文在分析冬季不同高度上臭氧变化规律时

将1—52 m的高度分为1—25 m、28—52 m两个高度进行叙述。

图2a反映冬季臭氧浓度在1—25 m的变化特征。数据表明臭氧浓度在 $0.024\text{—}0.114 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 变动, 平均浓度为 $0.064 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 将其变化特征分为3个阶段。04:00—08:00为第1阶段, 臭氧浓度在该阶段内最低, 臭氧浓度随时间缓慢升高, 浓度在 $0.024\text{—}0.071 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 变动, 平均值为 $0.045 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。10:00—20:00为第2阶段, 臭氧浓度在该阶段最高, 随着时间先递增再递减, 在 $0.060\text{—}0.114 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 变动, 平均值为 $0.087 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。22:00—次日 02:00 为第3阶段, 为臭氧浓度居中段, 臭氧浓度随着时间递减, 降低速度缓慢, 臭氧浓度在 $0.024\text{—}0.060 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 变动, 平均值为 $0.038 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。



a: 臭氧浓度在1—25 m的变化; b: 臭氧浓度在28—52 m的变化。

a: Variations of ozone concentrations at 1—25 m; b: Variations of ozone concentrations at 28—52 m.

图2 冬季不同高度上的臭氧浓度昼夜变化

Fig.2 Diurnal variations of ozone concentrations at different heights in winter

图2b反映冬季臭氧浓度在28—52 m高度的变化特征。数据表明臭氧浓度在 $0.024\text{—}0.131 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 变动, 平均浓度为 $0.071 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 最大值出现在16:00, 最小值出现在04:00, 也将其变化特征分为3个阶段。04:00—08:00为第1阶段, 该阶段臭氧浓度最低, 随着时间缓慢增加, 变化范围为 $0.024\text{—}0.064 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均浓度为 $0.040 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。10:00—20:00为第2阶段, 臭氧浓度在该阶段最高, 臭氧浓度随着时间先递增再递减, 在 $0.051\text{—}0.131 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 变动, 平均值为 $0.096 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。22:00—次日 02:00 为第3阶段, 此阶段臭氧浓度居中, 臭氧浓度随着时间递减, 降低速度缓慢, 臭氧浓度在 $0.028\text{—}0.077 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$

变动, 平均值为 $0.046 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。与臭氧浓度1—25 m高度变化特征相比, 变化趋势是一致的, 但明显臭氧浓度的变化速度在28—52 m比在1—25 m更快, 变化幅度也更大。冬季臭氧浓度在28—52 m高度的变化特征有一个明显不同的特点, 即第1阶段和第3阶段的平均臭氧浓度十分接近。

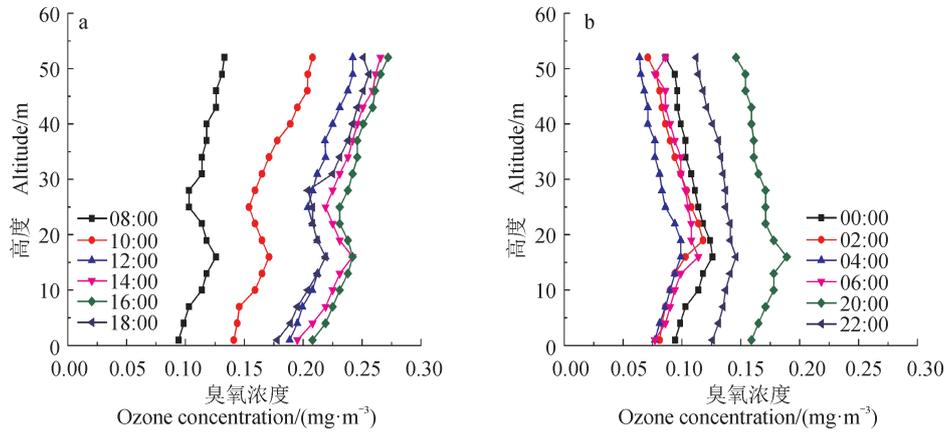
3.3 夏季臭氧浓度的垂直变化规律

图3为观测点夏季臭氧浓度在垂直方向上的浓度变化图, 依图3所示, 将夏季臭氧垂直增减变化规律分为2种类型。

如图3a所示, 08:00—18:00出现第1种类

型, 其特点是臭氧浓度在 1—16 m 高度随着高度增加而递增, 平均每米递增率为 $0.0024 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 在 19—28 m 高度随高度增加而递减, 平均每米递

减率为 $0.0007 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 而在 31—52 m 高度臭氧浓度再次出现随高度增加而递增的趋势, 平均每米递增率为 $0.0015 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。



a: 08:00—18:00 臭氧浓度在不同高度上的变化; b: 22:00—次日 06:00 臭氧浓度在不同高度上的变化。

a: Variations of ozone concentrations at different heights from 08:00 to 18:00;

b: Variations of ozone concentrations at different heights from 22:00 to 06:00.

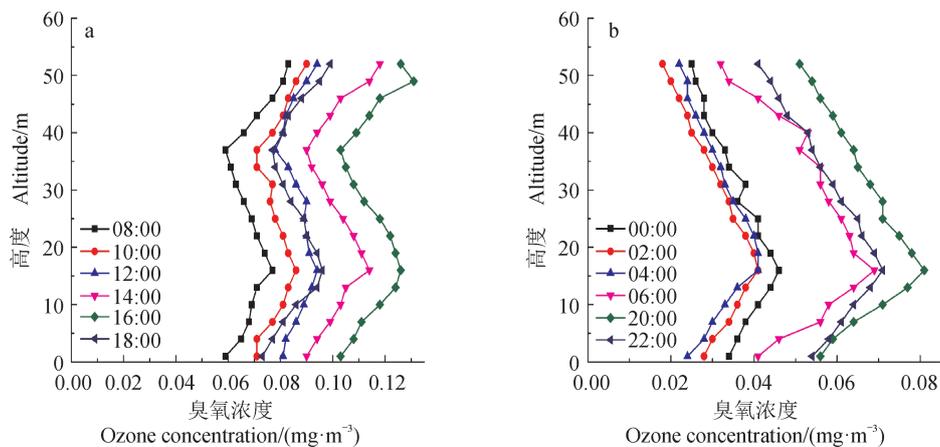
图3 夏季不同高度上的臭氧昼夜变化

Fig.3 Vertical change of ozone concentrations in summer

如图 3b 所示, 20:00—次日 06:00 出现第 2 种类型, 特点是臭氧浓度在 1—16 m 高度也出现随高度增加而递增的特征, 平均每米递增率为 $0.0018 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 在 19—52 m 高度随高度增加而递减, 平均每米递减率为 $0.0010 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

3.4 冬季臭氧浓度的垂直变化规律

图 4 为该观测点冬季臭氧浓度在垂直方向上的浓度变化特征, 依图 4 所示, 也可将冬季臭氧垂直增减变化规律分为 2 种类型, 其中第 2 种类型的变化特点与夏季臭氧垂直增减变化规律一致 (图 4b)。



a: 08:00—18:00 臭氧浓度在不同高度上的变化; b: 22:00—次日 06:00 臭氧浓度在不同高度上的变化。

a: Variations of ozone concentrations at different heights from 08:00 to 18:00;

b: Variations of ozone concentrations at different heights from 22:00 to 06:00.

图4 冬季不同高度上的臭氧昼夜变化

Fig.4 Vertical change of ozone concentrations in winter

从图 4a 看出, 冬季臭氧浓度垂直变化规律的第 1 种类型也是出现在 08:00—18:00, 臭氧浓度在 1—16 m 高度同样随着高度增加而递增, 平均每米递增率为 $0.0006 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 但不同的是臭氧浓度在 19—37 m 高度随高度增加而递减, 平均每米递减率为 $0.0004 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 在 40—52 m 高度再次出现随高度增加而递增的趋势, 平均每米递增率为 $0.0006 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

如图 4b 所示, 20:00—次日 06:00 出现第 2 种类型, 特点是臭氧浓度在 1—16 m 高度出现随高度增加而递增的特征, 平均每米递增率为 $0.0006 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 在 19—52 m 高度随高度增加而递减, 平均每米递减率为 $0.0003 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

4 讨论

4.1 夏冬季节臭氧的昼夜变化规律对比

无论是夏季还是冬季, 臭氧浓度的昼夜变化趋势大致相同, 都可分为 3 个阶段。臭氧浓度的变化与近地面所发生的光化学反应密切相关(刘登丰, 2002; 单文坡等, 2006), 20:00—次日 04:00 光照强度非常弱, 臭氧光化学反应停止, 加上一氧化氮被臭氧氧化, 直接消耗着臭氧, 因此臭氧浓度在这段时间内随时间递减, 并达到最低浓度。自清晨 06:00 起, 随着光照增强, 促进光化学反应的进行, 臭氧浓度积累升高。正常情况下, 光照在 16:00 时达到最强, 因此臭氧浓度一般在 14:00 和 16:00 达到最大, 18:00 之后太阳落山, 光照强度减弱, 臭氧浓度开始下降, 正常情况下在 04:00 达到臭氧浓度的最低值。

对比冬夏两季的臭氧昼夜变化特点可知, 1—52 m 高度, 夏季臭氧浓度变化在 $0.043—0.279 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬季臭氧浓度变化在 $0.024—0.131 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 夏季的臭氧浓度比冬季的臭氧浓度高, 大约是冬季的 2 倍。同时, 夏季的臭氧浓度日变化幅度比冬季大, 这与前人研究成果(宗雪梅等, 2007; 姜峰和荀钰娴, 2015)相吻合。观测点夏季昼夜温度变化比冬季大, 光照比冬季强, 这也是夏季臭氧浓度变化幅度较大的原因。冬季光照强度小, 温度低, 臭氧浓度日变化较小, 基本维持在相对较低的水平, 而且, 考虑到观测冬季臭氧浓度时天气出现霾的情况, 观测得到的冬季臭氧浓度值会有所偏高, 这也是造成观测数据中, 冬季偶尔出现第 3 阶段(22:00—次日 02:00)臭氧平均浓度低于第 1

阶段(04:00—08:00)的原因。

4.2 夏冬季节臭氧的垂直变化规律对比

综合分析夏冬两季的昼夜变化规律可知, 无论是夏季还是冬季, 该观测地点的臭氧浓度在 1—16 m 高度都是随着高度增加而递增。出现这个结果的原因可能是由于受到附近另外 2 栋 52 m 高层建筑遮挡的影响, 使观测点较高的楼层受到的光照强度更强, 而光照强度的强弱则会影响臭氧发生光化学反应的速率, 因此臭氧浓度在 1—16 m 高度呈现随着高度增加而递增的特点。这与前人的研究结果相一致(任丽红等, 2005; 马志强等, 2007)。

臭氧浓度垂直变化为先递增后递减再递增, 随着高度的增加光照增强, 臭氧浓度增大, 但中间段递减出现的原因可能是被测点周围并不是无遮挡的, 其东侧 5 m 附近有枝叶较繁茂的树木遮挡, 树高约 16 m。另一个原因, 从所测数据看出, 7 层至 11 层所在的位置相对湿度较附近楼层高, 空气中的水分子能与臭氧反应生成羟基自由基和氧气, 从而降低臭氧浓度, 因此中间段的递减是众多因素相结合产生的结果。出现递减段的情况与前人研究的结果不大相同(李凌霜和赵景波, 2015), 李凌霜等研究西安市雁塔区 10 月 O_3 垂直变化的结果中, O_3 浓度随高度增加而升高, 在垂直高度上有分段上升的变化, 但其并未出现中间递减阶段, 原因可能是被测点的周围情况的差别。

在第 1 种类型的垂直变化规律中, 夏季白天臭氧浓度垂直变化的递减高度范围是 19—28 m, 而冬季白天臭氧浓度垂直变化的递减高度范围是 19—37 m, 造成这种差别的最主要因素仍是光照强度(单文坡, 2006; 郭稳尚等, 2014)。夏季光照强度远比冬季强, 而高度越高的楼层, 接受到的阳光照射也更多, 因此夏季臭氧浓度在 31—52 m 递增, 而冬季却只在 40—52 m 递增, 在 31—40 m 臭氧浓度是随高度递减, 最主要的原因就是冬季光照强度明显不足, 在 31—37 m 的楼层接受不到足够的光照强度。

4.3 臭氧浓度与氮氧化物浓度关系

在阳光的照射下, NO_x 会与 VOCs(尚筱洁, 2013; 王红丽, 2015)发生一系列光化学反应产生 O_3 (张新民等, 2012)及其他多种二次污染物, 进而形成光化学烟雾。 NO 与 O_3 会反应生成 NO_2 , 而 NO_2 会与 O_3 反应生成 NO_3 进而消耗 O_3

(王明星, 1999), 因此 NO_x 与 O_3 之间存在复杂的反应关系。

分析 2016 年 8 月观测得到的数据, 利用 Origin 9 绘制成散点图, 并通过软件 IBM SPSS Statistics 22.0 检验 O_3 浓度与 NO_x 浓度的相关性。

图 5 的数据表明, 臭氧浓度与氮氧化物浓度呈负相关关系, 通过软件 IBM SPSS Statistics 22.0 分析得出其相关性系数 $\alpha = -0.92$ 。在光照情况下, NO_2 光解生成 NO 和氧原子, 氧原子会与空气中的 O_2 作用生成 O_3 (Becker et al, 1979; Wang et al, 2016)。白天随着光照强度的加强, 首先是 NO_2 光解速率加快, 进而推动 O_3 浓度逐渐升高。虽然其中会伴随有 NO 与 O_3 反应生成 NO_2 和 O_2 , 但此反应进行的程度较低, 因此, 臭氧在白天会随着光照强度的增强逐渐积累。换言之, NO_x 会通过光化学反应转化为 O_3 。夜晚, 没有光照, 光化学反应停止, NO_x 停止向 O_3 转化, 所以入夜后 NO_x 积累, 而 O_3 浓度开始下降。而由于夜晚污染源较少, 两者浓度均有下降趋势, 在一定程度上, O_3 与 NO_x 的浓度变化趋势是相反的。

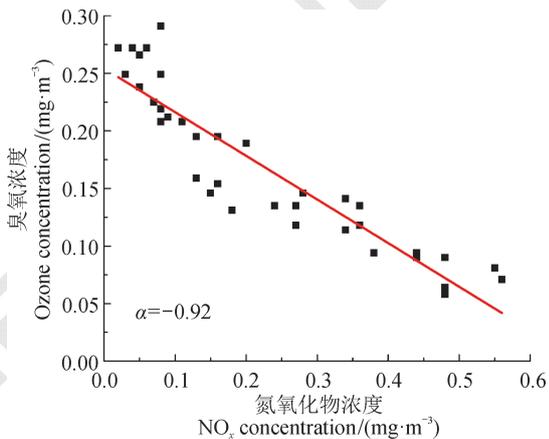


图 5 臭氧浓度与氮氧化物浓度的相关性

Fig.5 Correlation between ozone concentrations and nitrogen oxide concentrations

4.4 臭氧浓度与风速和相对湿度的关系

臭氧的生成、消耗、稀释、扩散等都与气象要素有一定的联系 (齐冰等, 2017; 刘建等, 2017)。通过绘制臭氧与风速和相对湿度之间的散点图, 进行相关性分析。

图 6 表明臭氧浓度与风速的关系为负相关, 数据分析得出的结果显示其相关性系数 $\alpha = -0.51$ 。

近地面风速会影响污染物的扩散速度 (庄仕琪, 2014), 风速越大, 污染物扩散速度越快, 反之, 当风速很小时, 污染物的输送和扩散会受阻碍, 导致污染物浓度的积累。从表 1 中可以看到, 观测区域在观测时间内的平均风力在 1 级左右, 有利于臭氧浓度的扩散。

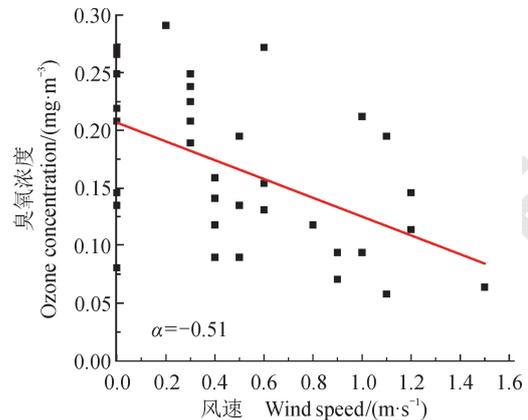


图 6 臭氧浓度与风速的相关性

Fig.6 Correlation between ozone concentrations and wind speed

图 7 表明臭氧浓度与相对湿度的关系为负相关, 数据分析得出的结果显示其相关性系数 $\alpha = -0.60$ 。从图 7 中可以看到观测地点的相对湿度在 40%—60% 波动, 从所得数据可以看出绝大部分处于 45%—55%。湿度是用来衡量大气干燥程度的物理量, 而空气中的水汽越少则湿度越低, 空气中的水分子能与臭氧反应生成羟基自由基和氧气, 因而水分子能够与臭氧以及臭氧的部分前体物如氮氧化物发生反应, 进而对臭氧浓度形成消耗, 使臭氧浓度下降。

4.5 臭氧浓度与温度和气压的关系

臭氧浓度会因为温度的升高或降低而出现上升或下降的趋势, 而且当出现逆温层结时, 会阻碍臭氧的扩散, 导致臭氧浓度在短时间内积累升高; 气压会影响臭氧的聚集与扩散情况。因而探讨分析臭氧浓度与温度和气压的相关性。

图 8 反映的是臭氧浓度与温度的相关性, 两者之间的关系为负相关, 数据分析得出的结果显示其相关性系数 $\alpha = 0.89$ 。当环境温度升高时, 会加快光化学反应的速率, 提高氮氧化物向臭氧的转化效率, 使臭氧浓度出现上升趋势, 因此臭氧浓度与温度存在一定的正相关性, 这与前人研究 (王

宏等, 2012; 刘姣姣等, 2014; 马文静, 2014) 相吻合。

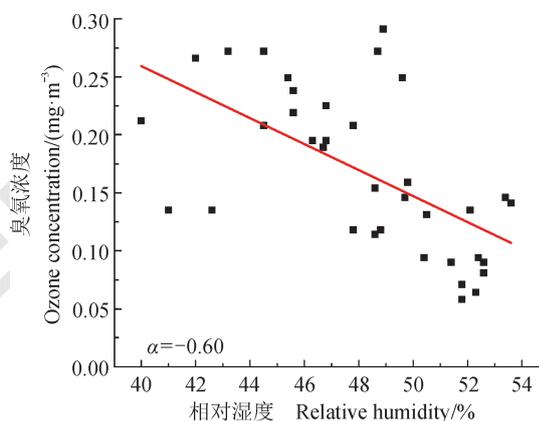


图7 臭氧浓度与相对湿度的相关性

Fig.7 Correlation between ozone concentrations and relative humidity

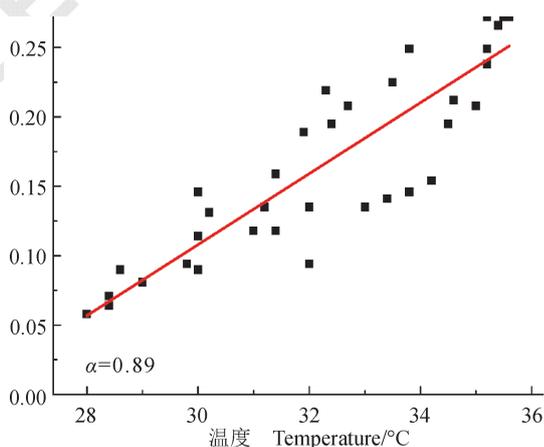


图8 臭氧浓度与温度的相关性

Fig.8 Correlation between ozone concentrations and temperature

图9反映的是臭氧浓度与气压的相关性, 数据分析得出的结果显示, 其相关性系数 $\alpha=0.18$, 两者之间的关系呈现较弱的相关性。根据前人研究(王贵勤和肖文俊, 1986), 臭氧浓度与气压呈正相关, 气压的具体情况会影响臭氧的聚集与扩散, 由于2016年夏季和冬季观测地点的气压平均值分别为948.1 hPa和968.7 hPa, 该地点的气压值偏高, 不利于 O_3 以及 NO_x 的扩散和稀释, 导致在观测过程中某些时段出现 O_3 浓度偏高。

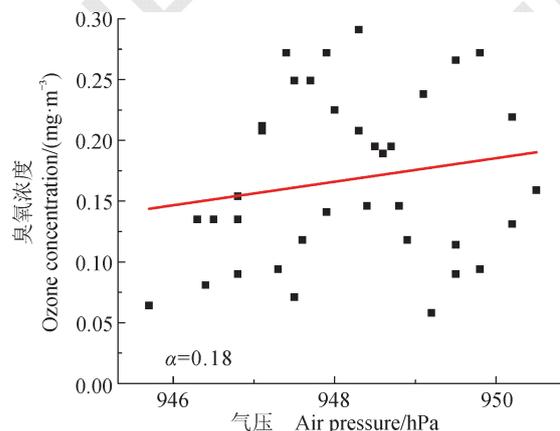


图9 臭氧浓度与气压的相关性

Fig.9 Correlation between ozone concentrations and air pressure

5 结论

通过对陕西师范大学长安校区52 m高度范围内臭氧浓度5次昼夜观测得出以下结论:

(1) 夏季的臭氧浓度比冬季的臭氧浓度高, 最高值为 $0.279 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 是冬季的2倍左右。同时, 夏季的臭氧浓度日变化幅度也比冬季大。

(2) 无论是夏季还是冬季, 臭氧浓度的昼夜变化特点大致相同, 可分为3个阶段。04:00—08:00为第1阶段, 为臭氧浓度最低阶段, 臭氧浓度随时间递减, 臭氧浓度在04:00降到最低。10:00—20:00为第2阶段, 为臭氧浓度最高阶段, 14:00和16:00达到最大。22:00—次日02:00为第3阶段, 该阶段内的臭氧浓度居中, 随时间递减。

(3) 陕西师范大学长安校区52 m高度范围内臭氧垂直增减变化规律分为2种类型。夏季08:00—18:00出现第1种类型, 在1—16 m、19—28 m、31—52 m臭氧浓度分别随着高度增加而呈现递增、递减再递增的变化规律。冬季08:00—18:00出现第1种类型, 在1—16 m、19—37 m、40—52 m臭氧浓度也随着高度增加而呈现递增、递减再递增的变化规律。而夏冬季节的第2种类型均出现在20:00—次日06:00, 臭氧浓度在1—16 m、19—52 m随高度增加而呈现先递增后递减的变化规律。

(4) 西安市长安区夏冬季节臭氧浓度与风速、相对湿度以及氮氧化物浓度呈负相关, 与气压、温度呈正相关, 与气压相关性系数较小。 O_3 的大气光化学反应所需能量主要来源于太阳紫外辐射,

因此臭氧浓度的高低,可反映紫外线的强弱,也可间接说明大气扩散条件的强弱。

(5) 根据《环境空气质量标准》(GB3095—2012), 陕西师范大学长安校区 52 m 高度范围内属于住宅区, 小时平均浓度限值为 $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。夏季 O_3 浓度超过了国家规定的二级标准, 最高达到 $279 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬季 O_3 浓度未超过国家规定的二级标准, 最高达到 $114 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

参考文献

- 程麟钧, 王 帅, 宫正宇, 等. 2017. 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*, 33(1): 14–21. [Cheng L J, Wang S, Gong Z Y, et al. 2017. Pollution trends of ozone and its characteristics of temporal and spatial distribution in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. *Environmental Monitoring in China*, 33(1): 14–21.]
- 耿福海, 刘 琼, 陈勇航. 2012. 近地面臭氧研究进展 [J]. *沙漠与绿洲气象*, 6(6): 8–14. [Geng F H, Liu Q, Chen Y H. 2012. Discussion on the research of surface ozone [J]. *Desert and Oasis Meteorology*, 6(6): 8–14.]
- 郭稳尚, 刘焕武, 王奕潇, 等. 2014. 西安地区近地面臭氧与氮氧化物浓度特征及相关性研究 [J]. *低碳世界*, (11): 3–4. [Guo W S, Liu H W, Wang Y X, et al. 2014. Characteristics and correlation of ozone and nitrogen oxides concentrations in the vicinity of Xi'an [J]. *Low Carbon World*, (11): 3–4.]
- 姜 峰, 荀钰娟. 2015. 城市臭氧浓度变化规律分析 [J]. *环境保护与循环经济*, 20(2): 55–59. [Jiang F, Xun Y X. 2015. Analysis of variation law of urban ozone concentrations [J]. *Environmental Protection and Circular Economy*, 20(2): 55–59.]
- 李凌霜, 赵景波. 2015. 西安市雁塔区 10 月 O_3 时空变化规律 [J]. *地球环境学报*, 6(5): 299–306. [Li L S, Zhao J B. 2015. Vertical and temporal variation of O_3 in October in the Yanta District of Xi'an [J]. *Journal of Earth Environment*, 6(5): 299–306.]
- 刘登丰. 2002. 拉萨地区近地面臭氧光化学特征研究 [D]. 北京: 中国气象科学研究院. [Liu D F. 2002. Photochemical characteristics of ozone near ground surface in Lhasa area [D]. Beijing: Chinese Academy of Meteorological Sciences.]
- 刘 建, 吴 兑, 范绍佳, 等. 2017. 前体物与气象因子对珠江三角洲臭氧污染的影响 [J]. *中国环境科学*, 37(3): 813–820. [Liu J, Wu D, Fan S J, et al. 2017. Impacts of precursors and meteorological factors on ozone pollution in Pearl River Delta [J]. *China Environmental Science*, 37(3): 813–820.]
- 刘姣姣, 蒋昌潭, 宋 丹, 等. 2014. 重庆夏季近地面臭氧变化规律及影响因素分析 [J]. *重庆大学学报*, 37(8): 91–98. [Liu J J, Jiang C T, Song D, et al. 2014. Analysis of distribution characteristics of surface ozone and its influencing factors in summer in Chongqing [J]. *Journal of Chongqing University*, 37(8): 91–98.]
- 刘新春, 钟玉婷, 何 清, 等. 2013. 塔克拉玛干沙漠腹地近地面臭氧浓度变化特征及影响因素分析 [J]. *中国沙漠*, 33(2): 626–633. [Liu X C, Zhong Y T, He Q, et al. 2013. The variation characteristics and influencing factors of surface ozone concentration in the Taklimakan Desert hinterland [J]. *Journal of Desert Research*, 33(2): 626–633.]
- 马文静. 2014. 西安主城区近地面大气中臭氧浓度时空分布特征分析 [D]. 西安: 西安建筑科技大学. [Ma W J. 2014. The analysis for the spatial distribution characteristic of surface ozone concentration in the urban area of Xi'an [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology.]
- 马志强, 王跃思, 孙扬, 等. 2007. 北京大气中常规污染物的垂直分布特征 [J]. *环境科学研究*, 20(5): 1–6. [Ma Z Q, Wang Y S, Sun Y, et al. 2007. Characteristics of vertical air pollutants in Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 20(5): 1–6.]
- 齐 冰, 牛彘文, 杜荣光, 等. 2017. 杭州市近地面大气臭氧浓度变化特征分析 [J]. *中国环境科学*, 37(2): 443–451. [Qi B, Niu Y W, Du R G, et al. 2017. Characteristics of surface ozone concentration in urban site of Hangzhou [J]. *China Environmental Science*, 37(2): 443–451.]
- 任丽红, 胡 非, 周德刚, 等. 2005. 北京夏季近地层臭氧垂直变化及其环境效应的观测研究 [J]. *中国科学院大学学报*, 22(4): 429–435. [Ren L H, Hu F, Zhou D G, et al. 2005. Observation study of ozone vertical variation and its impact on environment in summer in Beijing [J]. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, 22(4): 429–435.]
- 单文坡, 殷永泉, 杜世勇, 等. 2006. 夏季城市大气 O_3 浓度影响因素及其相关关系 [J]. *环境科学*, 27(7): 1276–1281. [Shan W P, Yin Y Q, Du S Y, et al. 2006. Ozone pollution, influence factors and their correlation at urban area in summer [J]. *Environmental Science*, 27(7): 1276–1281.]
- 单文坡. 2006. 大气臭氧浓度变化规律及相关影响因素研究 [D]. 济南: 山东大学. [Shan W P. 2006. Study on the variation characteristics of surface ozone concentrations and their impact factors [D]. Jinan: Shandong University.]
- 尚筱洁. 2013. 大气中挥发性有机化合物与氮氧化物的反应研究 [D]. 兰州: 兰州大学. [Shang X J. 2013. Studies on reactions of nitric oxides with volatile organic compounds in atmosphere [D]. Lanzhou: Lanzhou University.]
- 王 闯, 王 帅, 杨碧波, 等. 2015. 气象条件对沈阳市环境空气臭氧浓度影响研究 [J]. *中国环境监测*, 31(3):

- 32–37. [Wang C, Wang S, Yang B B, et al. 2015. Study of the effect of meteorological conditions on the ambient air ozone concentrations in Shenyang [J]. *Environmental Monitoring in China*, 31(3): 32–37.]
- 王贵勤, 肖文俊. 1986. 北京地区大气臭氧总量与地面气压和温度的变化 [J]. *北京大学学报: 自然科学版*, (1): 91–97. [Wang G Q, Xiao W J. 1986. Amount of atmospheric ozone and the variations of pressure, temperature over Beijing area [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, (1): 91–97.]
- 王红丽. 2015. 上海市光化学污染期间挥发性有机物的组成特征及其对臭氧生成的影响研究 [J]. *环境科学学报*, 35(6): 1603–1611. [Wang H L. 2015. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and the impact on ozone formation during the photochemical smog episode in Shanghai [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 35(6): 1603–1611.]
- 王宏, 陈晓秋, 余永江, 等. 2012. 福州近地层臭氧分布及其与气象要素的相关性 [J]. *自然灾害学报*, 21(4): 175–181. [Wang H, Chen X Q, Yu Y J, et al. 2012. Distribution of ozone in land surface layer in Fuzhou and its relationship with meteorological factors [J]. *Journal of Natural Disasters*, 21(4): 175–181.]
- 王明星. 1999. 大气化学 [M]. 第二版. 北京: 气象出版社: 361–364. [Wang M X. 1999. Atmospheric chemistry [M]. Second Edition. Beijing: China Meteorological Press: 361–364.]
- 魏西会. 2016. 青岛市城阳区环境空气臭氧的污染特征及防治措施 [J]. *安徽农学通报*, 22(19): 73–74+82. [Wei X H. 2016. Pollution characteristics and prevention measures of ozone in Chengyang District of Qingdao [J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 22(19): 73–74+82.]
- 徐凤林, 徐巍. 2013. 浅谈臭氧的作用及其被破坏后的影响 [J]. *科技创新与应用*, (4): 34. [Xu F L, Xu W. 2013. Discussion on the function of ozone and its influence after being destroyed [J]. *Technology Innovation and Application*, (4): 34.]
- 杨金星, 高玮. 2015. 夏季环境空气中臭氧污染特征及防治对策 [J]. *环境研究与监测*, (4): 23–25. [Yang J X, Gao W. 2015. Characteristics of ozone pollution in ambient air in summer and its control measures [J]. *Environmental research and monitoring*, (4): 23–25.]
- 张新民, 柴发合, 岳婷婷, 等. 2012. 天津武清大气挥发性有机物光化学污染特征及来源 [J]. *环境科学研究*, 25(10): 1085–1091. [Zhang X M, Chai F H, Yue T T, et al. 2012. Photochemical characteristics and sources of volatile organic compounds in Wuqing, Tianjin [J]. *Research of Environmental Sciences*, 25(10): 1085–1091.]
- 赵辰航. 2015. 上海地区光化学烟雾特征及分级标准研究 [D]. 上海: 东华大学. [Zhao Z H. 2015. Characteristics and classification standards of photochemical smog in Shanghai area [D]. Shanghai: Donghua University.]
- 中国环境科学研究院. 2012. 环境空气质量标准 [M]. 北京: 中国环境科学出版社. [Chinese Research Academy of Environmental Sciences. 2012. Ambient air quality standards [M]. Beijing: China Environmental Science Press.]
- 庄仕琪. 2014. 建筑物周围气流流动与污染物扩散机制研究 [D]. 沈阳: 东北大学. [Zhuang S Q. 2014. Study on mechanism of gas flow and pollutant dispersion around the buildings [D]. Shenyang: Northeastern University.]
- 宗雪梅, 王庚辰, 陈洪滨, 等. 2007. 北京地区边界层大气臭氧浓度变化特征分析 [J]. *环境科学*, 28(11): 2615–2619. [Zong X M, Wang G C, Chen H B, et al. 2007. Analysis on concentration variety characteristics of atmospheric ozone under the boundary layer in Beijing [J]. *Environmental Science*, 28(11): 2615–2619.]
- Becker K H, Löfel J, Schurath U, 等. 1979. 光化学大气污染的模拟试验 [J]. *环境科学研究*, (4): 76–83. [Becker K H, Löfel J L, Schurath U, et al. 1979. Simulation test of photochemical air pollution [J]. *Research of Environmental Sciences*, (4): 76–83.]
- Früchtl M, Janssen C, Röckmann T. 2016. Isotope effect in the visible light photolysis of O₃ and implications for the isotope effect in the O₃ formation reaction [C]// EGU General Assembly Conference. EGU General Assembly Conference Abstracts.
- Huang T Y W, Massie S T. 1997. Effect of volcanic particles on the O₂ and O₃ photolysis rates and their impact on ozone in the tropical stratosphere [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 102(D1): 1239–1249.
- Lin W, Zhu T, Song Y, et al. 2008. Photolysis of surface O₃ and production potential of OH radicals in the atmosphere over the Tibetan Plateau [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 113(D2): 194–204.
- Seroji A R, Webb A R, Coe H, et al. 2004. Derivation and validation of photolysis rates of O₃, NO₂, and CH₂O from a GUV-541 radiometer [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 109(21): 2161–2170.
- Trainer M, Parrish D D, Goldan P D, et al. 2000. Review of observation-based analysis of the regional factors influencing ozone concentrations [J]. *Atmospheric Environment*, 34(12/13/14): 2045–2061.
- Wang T, Xue L, Brimblecombe P, et al. 2016. Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects [J]. *Science of the Total Environment*, 575: 1582–1596.
- Zheng Z. 2008. Influencing factors for effect of ozone in drinking water disinfection [J]. *Journal of Environment & Health*, 25(5): 429–430.