

贵阳市臭氧的时空分布、气象作用及其 与前体物的关系*

苏志华^{1,2}, 韩会庆³, 李莉^{1,2}, 刘静^{1,2}, 彭娇婷^{1,2}
(1. 贵州财经大学地理环境与地球资源研究所, 贵州 贵阳 550025;
2. 贵州财经大学管理科学与工程学院, 贵州 贵阳 550025;
3. 贵州理工学院建筑与城市规划学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要: 利用贵阳市 10 个环境空气监测站发布的臭氧 (O_3) 及其前体物 NO_2 和 CO 数据, 结合同期的气象观测资料, 研究 2015 年 3 月 1 日至 2016 年 2 月 29 日一个自然年 O_3 的时空分布特征、气象作用及其与前体物的关系。结果显示 O_3 日变化显示出“单峰”型分布特征, 一般在 16:00~17:00 点左右达到峰值。在 3~10 月与次年 2 月, O_3 月平均浓度整体较高, 而 11 月、12 月和次年 1 月, O_3 浓度整体偏低。 O_3 -8h-max 浓度与日照时数、日最高气温和风速呈正相关关系, 与气压和相对湿度呈反相关关系; 贵阳市 O_3 浓度城区相对较低, 郊区相对较高, 从市中心到郊区污染逐渐增大。大气氧化剂 O_x 的日变化特征呈“单峰”型分布, 在春季和夏季的氧化性最强。 O_x 在白天和夜晚的控制因素不同, O_x 在白天主要受 O_3 控制, 在夜间主要受 NO_2 控制。

关键词: 贵阳市; 臭氧 (O_3); 气象作用; 前体物; 大气氧化剂 (O_x)

中图分类号: X515 **文章标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2020) 05-0102-11

Temporal and spatial distribution of ozone, meteorological effect and relation with its precursors in Guiyang city

SU Zhihua^{1,2}, HAN Huiqing³, LI Li^{1,2}, LIU Jing^{1,2}, PENG Jiaoting^{1,2}

(1. Institute of Geographic Environment and Earth Resources, Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang 5500025, China;

2. The School of Management Science, Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang 5500025, China;

3. College of Architecture and Urban Planning, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China)

Abstract: Based on the continuous monitoring data of O_3 and its precursors NO_2 and CO from 10 air monitoring stations and meteorological observation data in the urban area of Guiyang during a natural year from March 1st, 2015 to February 29th, 2016, temporal and spatial distribution characteristics of O_3 , meteorological effects and the relationship with its precursors were studied in Guiyang city. The results showed that the diurnal variation of O_3 showed a "single peak" distribution characteristic, which generally reaching its peak around 16:00 - 17:00. From March to October and in February of the next year, the monthly average O_3 concentration was relatively high, while in November, December and January of the

* 收稿日期: 2020-02-21

基金项目: 贵州省教育厅青年科技人才成长项目 (黔教合 KY 字 [2018] 162); 国家自然科学基金 (41964005)

作者简介: 苏志华 (1983 年生), 男; 研究方向: 大气环境演变与区域污染防治; E-mail: suzhihua1219@163.com

通信作者: 韩会庆 (1983 年生), 男; 研究方向: 土地资源开发利用与保护; E-mail: hhuiqing2006@126.com

next year, the O_3 concentration was relatively low. O_3 -8h-max concentration was positively correlated with sunshine hours, daily maximum temperature and wind speed, and negatively correlated with air pressure and average relative humidity. The O_3 concentration was relatively low in the urban area and relatively high in the suburbs, and the pollution gradually increased from the downtown to the suburbs. The diurnal variation of atmospheric oxidizer O_x was characterized by "single peak" distribution, with the strongest oxidization in spring and summer. O_x was controlled by different factors during the day and night. O_x was mainly controlled by O_3 during the day and NO_2 during the night, respectively.

Key words: Guiyang; ozone (O_3); meteorological effects; precursors; atmospheric oxidants (O_x)

臭氧(O_3)是环境空气污染物所含的6个基本项目之一,是大气重要的微量组分,主要分布于平流层,仅有约10%分布在对流层中^[1]。平流层中的 O_3 起到保护地表生物免遭过量紫外辐射的作用,而对流层中的 O_3 则不同,如果超过一定浓度,则会对人类健康和动植物产生严重危害^[2-3]。 O_3 作为一种重要的温室气体,主要吸收 $9.6\ \mu\text{m}$ 的地面辐射,是导致全球气候变暖的重要因素,对大气能量收支平衡和化学反应过程具有重要影响^[4]。过去30年,北半球地表 O_3 浓度每年以 $0.5\%\sim 2\%$ 的速率增长^[5],其中中国的 O_3 污染问题尤其突出,在部分地区甚至取代了 $PM_{2.5}$ 成为首要污染物^[6]。在经济不发达的云贵高原城市贵阳,主要污染物 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 年均浓度逐年下降,但地面 O_3 浓度呈现明显上升趋势^[7]。

基于 O_3 污染的加剧及其对环境和生物的危害,2012年环保部发布了新版《空气质量标准》(GB3095-2012)^[8],增设了 O_3 的8h滑动平均浓度限值。同年发布的《环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)》(HJ663-2012)^[9]中,增设了 O_3 作为评价指标。近十多年以来,国内外学者针对 O_3 来源、时空分布及影响因素开展了大量研究,发现对流层中的 O_3 主要来源除了光化学反应生成外,还包括水平和垂直传输^[10-12]。城市中大部分 O_3 来源于 NO_x 、CO和VOCs等前体物在合适的气象条件下反应生成^[13]。然而,受污染气团跨区域传输的影响,高浓度 O_3 污染事件也会发生在排放较低的农村区域^[14],沿着主导风向,下风向 O_3 浓度达到峰值的时间通常晚于上风向^[4]。时间分布上,北半球的夏季通常是 O_3 浓度最高的季节,并表现出明显的“周末效应”^[15]。 O_3 浓度的日变化呈单峰型分布,一般在14:00~17:00点达到峰值^[16]。 O_3 与前体物CO、NO、 NO_2 和 NO_x 的相关性随季节的变化而不同,两者一般呈负相关关系,相关性在夏季较低。这主要因为在夏季 O_3 的另一主要前

体物VOCs在高温下反应更为活跃,光化学反应更为复杂^[17]。然而,尽管中国开展了大量 O_3 观测研究,但其主要集中在经济较为发达的城市群,如珠江三角洲、长江三角洲和北京-天津-河北区域。在经济欠发达的云贵高原城市却鲜有报道,仅有极少数研究关注 O_3 浓度的时间分布和复合污染特征^[7, 18]。贵阳近年来经济的快速发展导致城市空气污染呈现出新的特征:雾霾日数逐渐增加^[19],地面 O_3 浓度上升较快^[7],空气复合污染的趋势日益明显^[18]。为减缓 O_3 污染对贵阳市人体健康和经济社会发展的负面影响,研究该地区 O_3 污染特征及其影响因素变得十分迫切。基于此,本文根据贵阳市2015~2016年一个完整自然年的 O_3 及其前体物(NO_2 和CO)监测数据,并结合同期的气象观测资料,研究 O_3 的时空分布特征,气象作用及其与前体物的关系,以为政府制定环保决策提供科学依据。

1 数据与方法

1.1 区域概况与数据来源

贵阳位于云贵高原东部的斜坡地带,贵州省中部,地处东经 $106^\circ 07'\sim 107^\circ 17'$,北纬 $26^\circ 11'\sim 26^\circ 55'$ 之间,平均海拔约1100m。贵阳城区的地貌为典型的喀斯特地貌,根据地形的起伏度可划分为中盆地、中丘和中山3种类型(图1)^[20]。地形为向南部开口的盆地,盆地底部与盆地边缘的高差约300~400m^[21],特殊的地形导致大气中的污染物较难扩散。贵阳常年受西风带控制,属于亚热带湿润温和型气候,夏季盛行西南季风,受西南季风的影响,夏半年降水占全年的80%以上^[22];冬季受东北季风的控制,降水发生率低,降水量少,全年平均总降水量为1129.5mm。年平均气温为 $15.3\ ^\circ\text{C}$,年极端最高温度为 $35.1\ ^\circ\text{C}$,年极端最低温度为 $-7.3\ ^\circ\text{C}$ 。

目前,贵阳市共有10个环境空气监测国控站

点, 分布于乌当区、云岩区、南明区、观山湖区和花溪区。为探讨人类活动对区域空气质量的影响, 我们将 10 个监测站划分为不同的功能区, 包括工业区、居民区和郊区。其中中院村为工业区站, 红边门、市环保站、新华路和太慈桥为居民区站, 其余 5 站为郊区站^[21]。各个站点监测的污染物浓度数据实时发布于网络上 ([http://www. aq-i-study. cn/](http://www.aq-i-study.cn/); [http://data. epmap. org/](http://data.epmap.org/))。监测设备运行期间按照《环境空气质量自动监测技术规范》(HJ/T193-2005) 定期进行校准, 以保证监测数据的准确性。本文选取贵阳市 2015 年 3 月 1 日~2016 年 2 月 29 日一个自然年的监测数据, 包括 NO₂、CO 和 O₃ 共 3 项常规监测项目。另外, 为研究气象变化对 O₃ 的影响, 本文搜集了同期的气象观测数据, 包括日照时数 (h)、日最高气温 (°C)、风速 (m/s)、气压 (hPa) 和相对湿度 (%), 气象观测数据来自贵阳市国家基本气象站 (WMOID=57816) ([http:// data. cma. cn/user/toLogin. html/](http://data.cma.cn/user/toLogin.html/))。

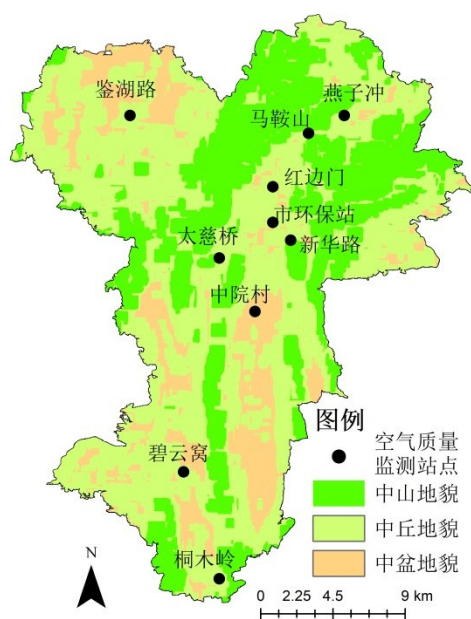


图 1 贵阳市环境空气质量监测站点分布图

Fig. 1 Distribution of air environmental monitoring stations in Guiyang city

1.2 研究方法

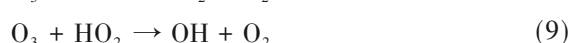
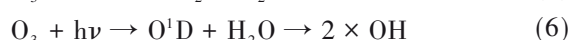
本文使用的 NO₂、CO 和 O₃ 质量浓度 (以下简称浓度) 数据均基于小时浓度, 并通过小时浓度计算出不同时间尺度 (日、月、季节和年) 的平均质量浓度。在对污染物空间分布情况进行研究时, 常利用插值法, 通过已知点的值计算同一区域内其他未知点的数据, 进而推导出研究区域污

染物浓度的空间分布情况。反距离加权插值 (IDW) 基于相似相近的原理, 以插值点与样本点间的距离为权重进行加权平均, 离插值点越近的样本点赋予的权重越大, 反之离得越远赋予的权重越小^[23]。通过 IDW 插值, 将离散的污染物平均浓度数据点转化为连续变化的平滑曲面, 从而更好地模拟不同污染物的空间分布特征^[24-25]。本文应用 ArcGIS10.2 软件, 选择 IDW 进行插值, 研究贵阳市 O₃ 浓度的空间分布特征, 并分析其影响因素。

2 结果与分析

2.1 O₃ 日变化特征

在低层大气中, 只有 NO₂ 吸收紫外辐射。O₃ 的形成过程从过氧自由基 (HO₂ 和 RO₂) 氧化 NO 产生 NO₂, NO₂ 在光子能量的作用下 N-O 键发生断裂, 最先生成活化氧原子, 活化氧原子进而与 O₂ 反应形成 O₃, 用反应式 (1) ~ (4) 来表示。其中 φ 表示 RO₂ 氧化 NO 生成 NO₂ 的产率, hν 表示光能, [O] 表示活化氧原子。同时, O₃ 还会由一些光化学反应去除, 用反应式 (5) ~ (9) 来表示^[4]。NO₂ 光解受到太阳辐射、温度和相对湿度等气象条件的影响^[2]。



由图 2 可知, 各月份 O₃ 浓度的日变化趋势均显示出“单峰”型分布特征。在夜间 O₃ 浓度维持较低水平, 主要是因为夜间太阳辐射较弱, 生成 O₃ 的光化学反应较弱, 而 NO 通过反应 (5) 不断“滴定”消耗 O₃, 加上地面沉积作用的影响。在清晨 7:00~9:00 点, 太阳辐射仍然很弱, 伴随着交通早高峰的到来, 机动车排放的 NO 的浓度增加, 快速“滴定”导致 O₃ 浓度达到一天中的最低值。从 9:00 点开始, 随着太阳辐射的增大和温度的升高, NO₂ 光解增强, 加上大气垂直对流逐渐增强, 边界层上部的 O₃ 被挟卷到地表导致其浓度逐渐累积升高^[26], 导致 O₃ 浓度在 16:00~17:00 点左右

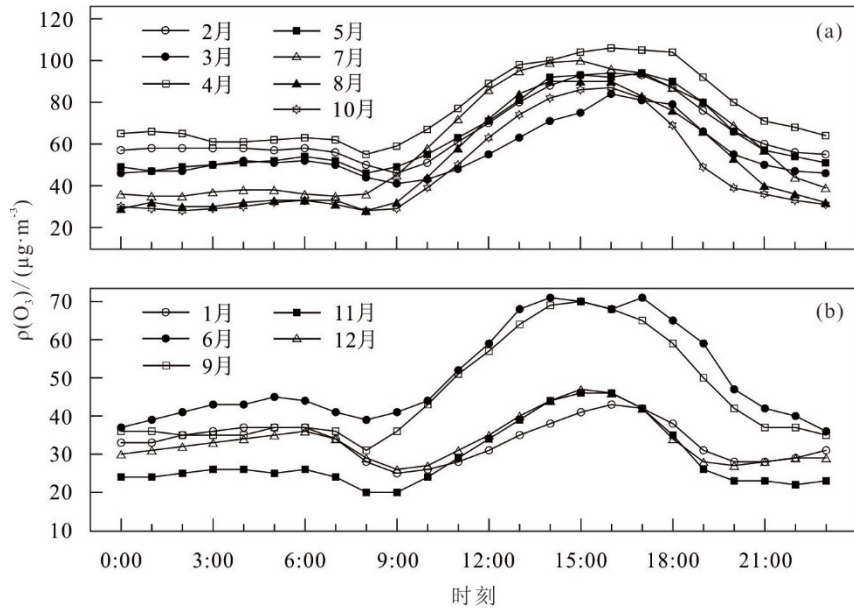
图2 1~12月贵阳市城区O₃浓度日变化曲线

Fig. 2 Diurnal variations of ozone in the urban area of Guiyang during January to December

达到峰值。18:00~00:00点,随着太阳辐射的减弱,加上交通晚高峰的排放导致NO对O₃的“滴定”作用,导致O₃浓度的逐渐降低^[27]。一天中一般太阳辐射最强的时间为12:00点,最高温度出现在14:00点,而O₃最高浓度发生16:00~17:00点,可见O₃浓度峰值对太阳辐射及温度的响应存在明显延迟,说明了O₃作为二次污染物,其前体物通过光化学反应生成臭氧需要一定时间。另外,O₃的累积是一个多因素影响的复杂过程,除了受到阳光辐射等气象条件的影响外,还与其前体物的浓度变化有密切关系^[28]。

在3~10月与次年2月,O₃浓度整体较高。其中4月份O₃浓度最高,小时平均最高浓度达到106 μg/m³。而11月、12月和次年1月,O₃浓度整体偏低,尤其1月份浓度最低,小时平均最高浓度低至43 μg/m³,仅为4月份的40%(图2)。这主要因为贵阳冬季气候寒冷,太阳辐射最弱,湿冷的天气,导致光化学反应强度最弱,NO₂的光解受到抑制,难以生成O₃。而在其他季节,气温较高,太阳辐射较强,有利于O₃的生成^[15]。图3显示,O₃-8h-max与日照时数、温度和风速呈现出“峰对峰,谷对谷”的同步波动变化特征,而与气压和相对湿度则为“峰对谷,谷对峰”的反相位关系,且这种对应春季、夏季尤其明显。说明生成O₃的光化学反应与太阳辐射强度和风速呈正相关关系,与气压和相对湿度呈反相关关系。日照时数越大,温度越高,越有利于光化学反应生成O₃;风速越

大,O₃浓度越高,可能指示区域之间动力传输的结果^[26],但是,风速与O₃-8h-max的同步性相对于其它气象参数较差(图3)。前人研究证实,与中国中东部城市风场驱动大气污染物扩散,成为城市空气质量变化主因不同,云贵高原独特山地地形作用导致该区域年平均风速通常小于3 m/s,风速对污染物作用并不明显,尤其对SO₂、O₃-8h-max和PM₁₀的驱动作用很小^[7]。O₃-8h-max与相对湿度成反相关关系,相对湿度增加则O₃浓度降低。因为大气中的水汽可影响太阳紫外辐射强度,在湿度较高情况下,空气中水汽所含的自由基H、OH等迅速将O₃分解为氧分子,降低O₃浓度^[29]。秋季末和冬季O₃与气象条件的相关性不明显可能与太阳辐射弱,光化学反应不活跃有关;在某些条件下,O₃的浓度峰值与前体物CO和NO_x的浓度峰值有一个明显的延迟(图3X₂和X₄),可能指示了在不同天气条件下大气污染过程发生了改变,污染的主导因子与其他情况(图3中X₁,X₃,X₅,X₆和X₇)不同。在秋季末和冬季,CO、NO₂和O₃三者之间并不是“峰对峰,谷对谷”的关系(图3中Y₁,Y₂和Y₃),说明了在秋冬季,3种污染物之间的浓度反馈机制与其他季节不同,在冬季光化学作用对3种污染物的影响明显不如春夏季显著。

图4显示贵阳市2015年3月1日~2016年2月29日一个自然年在不同相对湿度等级下,O₃-8h-max与日最高气温的相关性,同样发现O₃浓度与日最高气温呈现明显的正相关关系,相关系数为

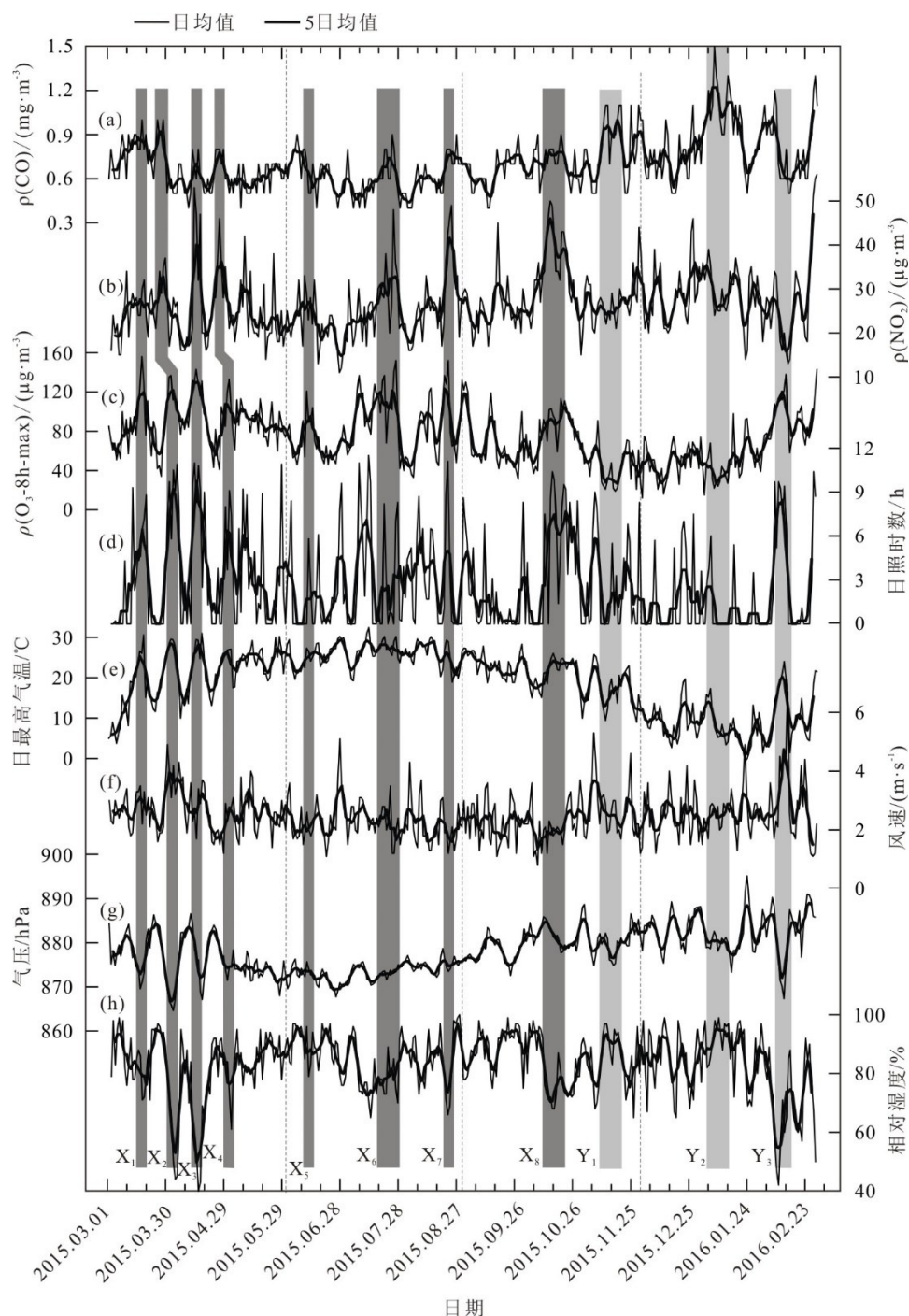


图3 贵阳市 O_3 浓度变化与气象条件及前体物浓度的关系

Fig. 3 The relationship of O_3 Concentration with its precursors and meteorological parameters in the urban area of Guiyang

0.24, 线性拟合方程为 $y=1.85x+39.45$ ($n=366$)。 O_3 浓度与相对湿度则为负相关关系, 当相对湿度大于90%时, O_3 -8h-max 均小于 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。当日最高温度超过 25°C , 相对湿度介于40%~90%之间时, O_3 浓度相对较高, O_3 -8h-max 超过《空气环境质量标准》(GB3095-2012)^[8]规定的一级标准限值 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的概率较高。前人研究发现相对湿度60%是北京市光化学反应强度的临界值, 在相对

湿度为60%时, 随着相对湿度增加, O_3 浓度逐渐减小, 高相对湿度不利于 O_3 体积分数的积累^[30]。该记录与本文的研究结果相一致。

2.2 O_3 的空间分布特征

基于贵阳市10个站点 O_3 季节平均浓度, 应用IDW插值得出春夏秋冬4个季节 O_3 浓度的空间分布示意图(图5)。从整体来看, 工业区中院村站的 O_3 浓度最低, 居民区红边门、市环保站、新华路

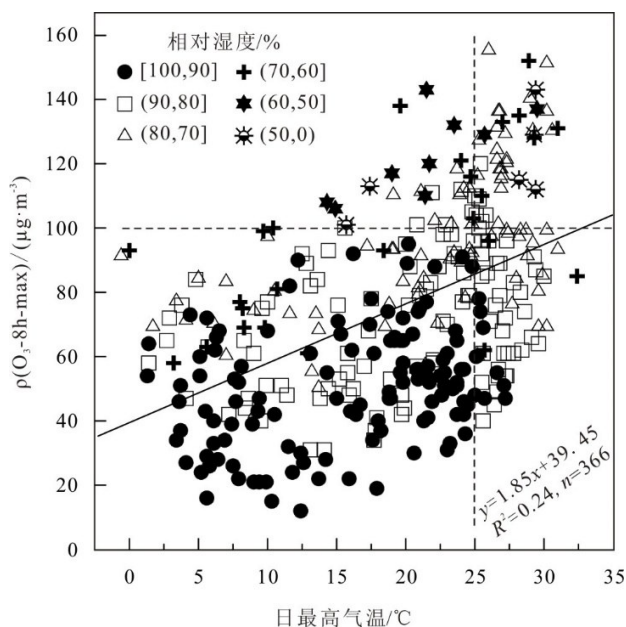


图4 2015年3月1日~2016年2月29日不同相对湿度等级下O₃-8h-max与日最高气温的散点图

Fig. 4 Scattered plot of the O₃-8h-max concentrations and daily maximum temperature at different relative humidity levels from Mar 1st, 2015 to Feb 29th, 2015

和太慈桥站的O₃浓度相对较低,生态植被优良的5个郊区站O₃浓度相对较高。从功能区分布来看,O₃浓度从工业区向居民区再向郊区逐渐增大。从与市中心的距离来看,离市中心越远O₃浓度越高。但不同季节O₃的空间分布有一定差异,比如郊区桐木岭站在春季和夏季O₃浓度并不高,居民区太慈桥站在秋季O₃浓度较高,这可能与贵阳特殊的山区地形有关:由于不同站点的地形地貌不同^[20],气象条件就可能不同,再加上前体物排放的差异,导致了O₃的生成和消耗速率不同,从而在不同季节O₃的空间分布就会发生变化。在冬季除了桐木岭和碧云窝两个站点外,O₃浓度的空间分布差异不显著。其原因可能是冬季光化学反应较弱,O₃浓度整体维持较低水平,浓度值之间的差值较小,导致其插值后的浓度分布变化相对比较平缓。

区域O₃浓度与背景值、传输、主导风向及植物VOCs排放促进O₃生成有关^[31],但云贵高原独特的山地地形作用导致风速对污染物的作用并不明显^[7]。因此可以判断,贵阳市O₃的空间分布特征主要与区域人类排放和生态条件紧密相关,工业区和居民区由于工厂和机动车排放等因素,NO浓度较高,高浓度的NO不仅阻碍O₃的生成,还会“滴定”消耗已生成的O₃^[4,32]。而郊区站碧云窝、鉴湖路和燕子冲周边区域植被覆盖率高,其排放

的天然源VOCs是光化学反应的重要前体物,反应活性较高,促进O₃的生成^[33-34]。但是,由于缺乏NO和VOCs的监测数据,不能系统研究NO、NO₂和VOCs浓度分布对O₃空间分布的影响,在今后的工作中将加强该方面的研究。

2.3 O₃与其前体物的关系

在春夏秋冬4个季节,O₃与前体物CO和NO₂浓度的日变化均呈反相位关系(图6)。O₃的形成过程主要是过氧自由基(HO₂和RO₂)氧化NO产生NO₂,NO₂随后光解产生O₃。而CO对促进过氧自由基HO₂的生成具有重要作用,用反应式(10)和(11)来表示:



O₃的前体物CO和NO₂日变化特征为“双峰型”。第一个峰值主要由城市交通的早高峰引起^[28],在春季、夏季和秋季均出现在9:00点,而在冬季出现10:00点,冬季峰值延迟的原因可能与冬季白昼时间较短,人类活动开始的时间较晚,工业、居民生活和交通排放发生的时间较晚有关^[35]。从9:00~10:00点开始,随着太阳辐射强度的增大,NO在大气氧化剂的参与下发生光化学反应转化成NO₂(反应式(1)和(2)),NO₂通过反应式(3)和(4)生成臭氧,由于NO₂受到生成O₃的光化学反应消耗,导致NO₂浓度在15:00~16:00左右出现了白天中的最小值,同时O₃浓度达到一天中的峰值。但该阶段NO₂浓度并不是一整天(24h)中的最低值,可能因为NO不断受到过氧自由基(HO₂和RO₂)的氧化,NO₂获得源源不断的补充有关。CO的变化趋势与NO₂基本一致,峰值、谷值出现的时间也十分接近,其主要通过光化学反应控制过氧自由基HO₂的生成,进一步控制O₃浓度的变化。

第二个峰值可能与气流垂直输送和晚间边界层高度较低造成的污染物积累有关^[36]。从21:00点至凌晨00:00点,由于太阳辐射减弱,生成O₃的光化学反应也较弱,加上白天积累的O₃通过反应式(5)~(9)进一步被“滴定”消耗^[4],O₃浓度下降,整个夜晚维持在一个很低的水平。同时,在夜间混合层高度较低的情况下,由于扩散条件较差,NO₂维持较高的浓度水平,直至次日扩散条件转好,随着太阳辐射增强,光解作用加强,NO₂浓度随之降低。第二个峰值在春季、秋季和冬季出现的时间均为21:00点,而在夏季出现的时间为

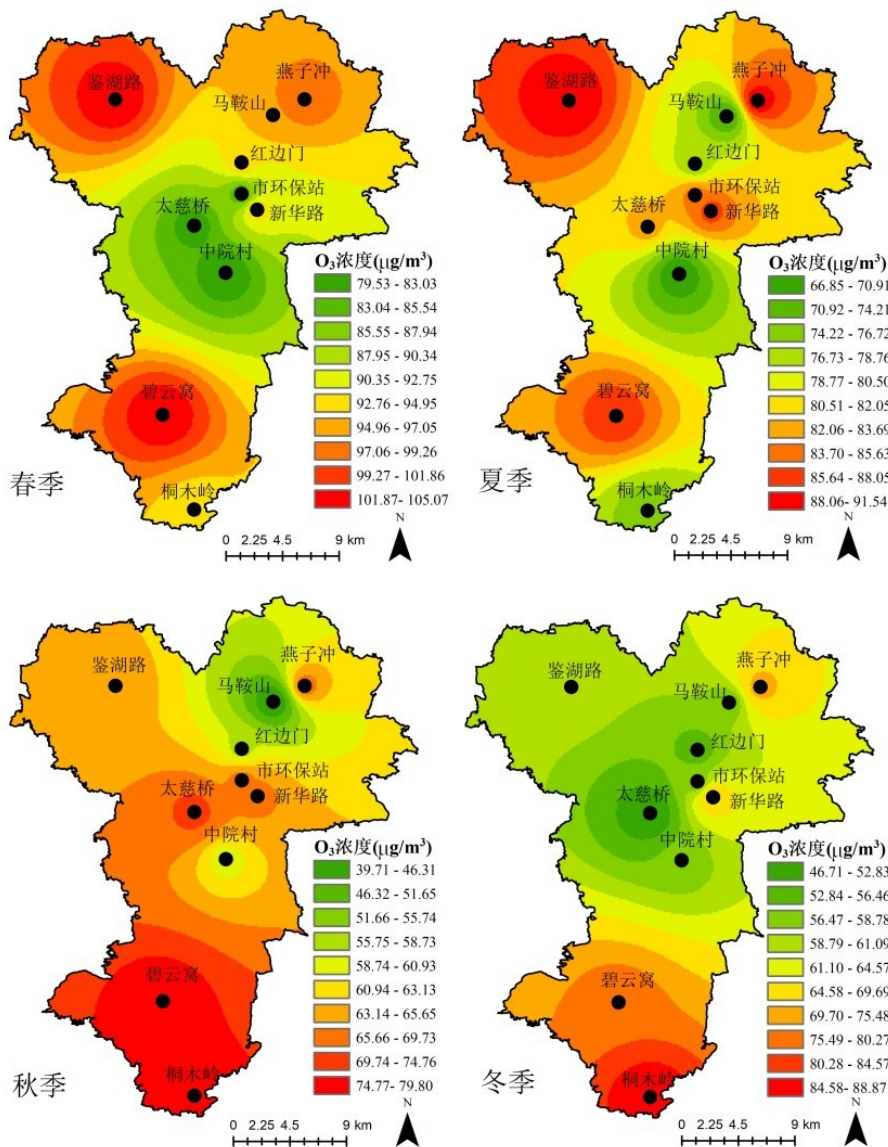


图5 贵阳市四个季节 O₃ 浓度空间插值分布

Fig. 5 Spatial distribution of ozone concentration in the urban area of Guiyang in four seasons

凌晨 00:00 点。夏季发生的时间最晚,可能与夏季白昼时间较长,从白天到夜间边界层的降低持续的时间较长,形成稳定边界层的时间最为滞后有关。另外,夏季贵阳市夜间气温较为适宜,居民夜生活丰富,交通出行及夜市等活动持续时间较长,导致了第二个峰值出现的时间较晚^[35]。

对 O₃ 浓度与前体物 NO₂ 和 CO 浓度进行相关性分析,首先对各组数据分别进行 K-S 统计检验,得出所有数据均不服从正态分布。因此应用 Origin 8 对其进行 Spearman 相关性分析,结果显示 O₃ 浓度与前体物 NO₂ 和 CO 浓度在夏季具有较好的相关性,相关系数分别达到为 -0.667 和 -0.691。而在冬季的相关性较差,其相关系数仅为 -0.22 和 -0.364 (表 1)。相关系数的巨大差距进一步验证了夏季较

强的太阳辐射和温度条件,前体物 NO₂ 和 CO 对生成 O₃ 的贡献。另外,总体上 O₃ 与 CO 的相关性更好,指示了 CO 对促进过氧自由基 HO₂ 的生成具有重要作用,这与北京市 O₃ 的光化学反应特征截然不同^[17],具体原因尚待进一步研究。

2.4 O_x 的变化特征

大气氧化剂 (O_x) 是反映大气氧化能力的重要指标^[37]。贵阳市 4 个季节 O_x 的日变化特征呈“单峰”型分布,峰值发生的时间为 14:00~17:00 点 (图 7)。在 4 个季节中,夏季的 O_x 浓度变化幅度最大,而秋冬季 O_x 变化幅度较小。一年中 NO₂ 的日变化幅度均较小,而 O₃ 浓度的日变化幅度较大 (图 6),说明 O_x 的日变化主要受 O₃ 浓度变化控制。进一步应用 Origin 8 对 O_x 与 O₃ 和 NO₂ 分别进行

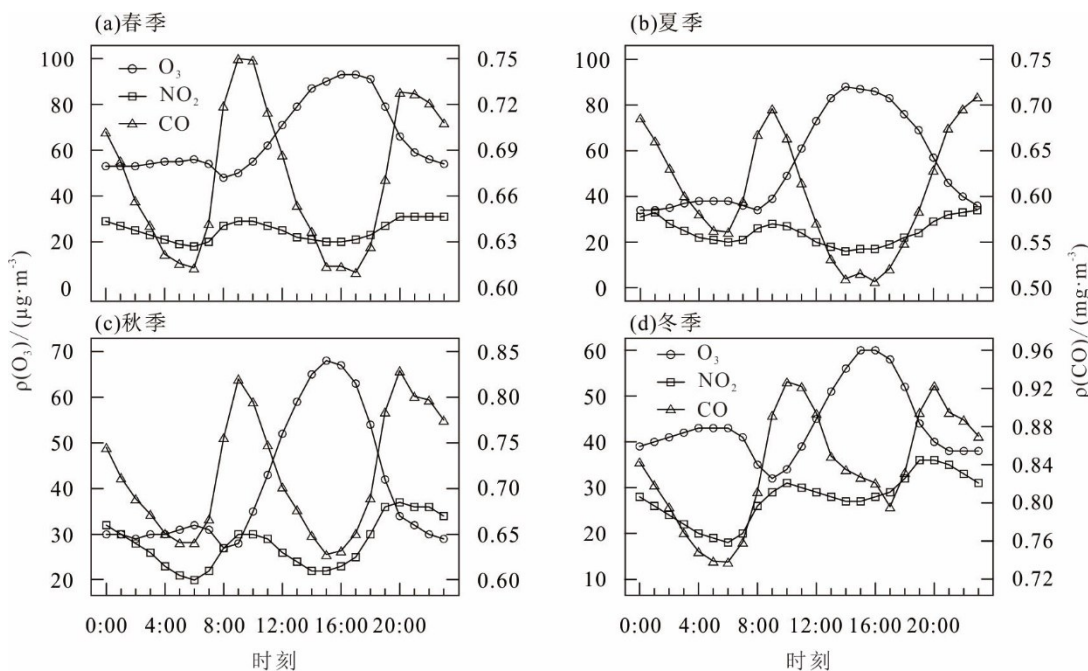


图6 四个季节O₃及其前体物的日变化曲线

Fig. 6 Diurnal variation of O₃ and its precursors in four seasons

表1 O₃与前体物的相关系数¹⁾

Table 1 Correlation coefficients of O₃ and its precursors

季节	NO ₂	CO
春季	-0.342	-0.471
夏季	-0.667	-0.691
秋季	-0.315	-0.434
冬季	-0.220	-0.364
全年	-0.282	-0.412

1) 置信水平为 $\alpha=0.05$ (2-tailed)

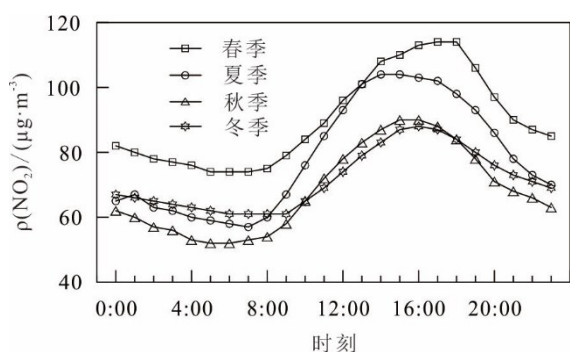


图7 四个季节O_x浓度的日变化曲线

Fig. 7 Diurnal variation of O_x concentration in four seasons

Spearman 相关分析 (表2), 结果为在白天 O_x 与 O₃ 的年平均相关系数为 0.984, 与 NO₂ 的为 -0.759, 在夜间 O_x 与 O₃ 的年平均相关系数为 -0.087, 与 NO₂ 的为 0.945, 表明大气氧化剂 O_x 在白天主要受 O₃ 控制, 在夜间主要受 NO₂ 控制。值得注意的是,

与其他季节相比, 夏季白天 O_x 与 NO₂ 的相关系数高达 -0.926, 两者表现出较为明显的负相关性。这是因为夏季白天太阳辐射强, 温度高, 相对湿度低, 气象条件与其他季节相比更有利于光化学反应的生成 O₃^[38], 进而导致前体物 NO₂ 被光化学反应大量消耗, 于是 NO₂ 与 O₃ 浓度就形成此消彼长的关系。与此相反, 冬季白天 O_x 与 NO₂ 的相关系数仅为 -0.377, 指示了气象条件不利于光化学反应发生, 前体物 NO₂ 不容易被消耗生成 O₃。另外, 在气压最低的夏季 (图 3g), O₃ 的外来源主要靠垂直向的湍流输送。在白天尤其是中午大气最不稳定, 地面风速最大, 导致了高空臭氧的垂直向下输送, 进一步增加了地面臭氧浓度。同时, 高风速使其他污染物更容易扩散, 导致前体物 NO₂ 浓度降低^[26]。

3 结论

1) 在 3~10 月与次年 2 月, O₃ 月平均浓度整体较高, 其中 4 月份 O₃ 浓度最高, 而 11 月、12 月和次年 1 月, O₃ 浓度整体偏低, 尤其次年 1 月份浓度最低。从日变化来看, O₃ 浓度白天高, 夜晚低, 显示出“单峰”型分布特征, 一般在 16:00~17:00 点左右达到峰值。

2) 气象条件对光化学反应强度和 O₃ 浓度具有重要影响, O₃-8h-max 与日照时数、日最高气温和风速呈正相关关系, 与气压和相对湿度呈反相关

表2 O_x 与 O_3 和 NO_2 浓度的相关性系数¹⁾
Table 2 Correlation concentration coefficients of O_x , O_3 and NO_2

时间	季节	O_3	NO_2
白天	春季	0.975	-0.753
	夏季	0.987	-0.926
	秋季	0.964	-0.759
	冬季	0.952	-0.377
	全年	0.984	-0.759
夜间	春季	0.122	0.931
	夏季	0.121	0.920
	秋季	-0.232	0.987
	冬季	-0.504	0.851
	全年	-0.087	0.945

1) 置信水平为 $\alpha=0.05$ (2-tailed)

关系。

3) 郊区植被覆盖好, 释放的天然源 VOCs 促进了 O_3 生成。而居民区和工业区由于机动车和工厂排放的NO抑制了 O_3 的生成, 从而使 O_3 浓度呈现出市区高郊区低的空间分布特征。

4) O_3 与前体物CO和 NO_2 呈反相关关系, 相关系数在夏季分别为-0.667和-0.691, 在冬季分别

为-0.22和-0.364, 相关性在夏季最高, 冬季最低, 指示了夏季较强的太阳辐射和温度条件, 前体物 NO_2 和CO对生成 O_3 具有重要贡献。

5) 大气氧化剂 O_x 的日变化特征呈“单峰”型分布, 在春季和夏季的氧化性最强。根据Spearman相关分析, 大气氧化剂 O_x 在白天主要受 O_3 控制, 在夜间主要受 NO_2 控制。

参考文献:

- [1] 唐孝炎. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 60-70.
TANG X Y. Atmospheric Environmental Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 1990: 60-70.
- [2] TU J, XIA Z G, WANG H S, et al. Temporal variations in surface ozone and its precursors and meteorological effects at an urban site in China [J]. Atmospheric Research, 2007, 85: 310-337.
- [3] MASCLIN S, FREY M M, ROGGE W F, et al. Atmospheric nitric oxide and ozone at the WAIS Divide deep coring site: a discussion of local sources and transport in West Antarctica [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13: 8857-8877.
- [4] WANG Z S, LI Y T, CHEN T, et al. Ground-level ozone in urban Beijing over a 1-year period: Temporal variations and relationship to atmospheric oxidation [J]. Atmospheric Research, 2015, 164/165: 110-117.
- [5] VINGARZAN R. A review of surface ozone background levels and trends [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 3431-3442.
- [6] ZHANG Q, YUAN B, SHAO M, et al. Variations of ground-level O_3 and its precursors in Beijing in summertime between 2005 and 2011 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14: 6089-6101.
- [7] 舒卓智, 赵天良, 郑小波, 等. 清洁大气背景下贵阳空气质量变化及气象作用 [J]. 中国环境科学, 2017, 37(12): 4460-4468.
SHU Z Z, ZHAO T L, ZHENG X B, et al. Air quality variations and meteorological drivers of Guiyang city in clean atmospheric environment [J]. China Environmental Science, 2017, 37(12): 4460-4468.
- [8] 环境保护部. 环境空气质量标准(GB3095-2012) [S], 2012.
Ministry of Environmental Protection. Ambient air quality standards(GB 3095-2012) [S], 2012.
- [9] 环境保护部. 环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)[S], 2012.
Ministry of Environmental Protection. Technical regulation on ambient air quality index (AQI) (on trial) [S], 2012.
- [10] SINGLA V, SATSANGI A, PACHAURI T, et al. Ozone formation and destruction at a sub-urban site in

- North Central region of India [J]. *Atmospheric Research*, 2011, 101(1): 373-385.
- [11] PLOEGER F, FUEGLISTALER S, GROOB J U, et al. Insight from ozone and water vapour on transport in the tropical tropopause layer (TTL) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(1): 407-419.
- [12] IM U, MARKAKIS K, POUPKOU A, et al. The impact of temperature changes on summer time ozone and its precursors in the Eastern Mediterranean [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(8): 3847-3864.
- [13] 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.
- [14] GE B Z, XU X B, LIN W L, et al. Impact of the regional transport of urban Beijing pollutants on downwind areas in summer: ozone production efficiency analysis [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2012, 64: 1-13.
- [15] CLEVELAND W S, GRAEDEL T E, KLEINER B, et al. Sunday and workday variations in photochemical air pollutants in New Jersey and New York [J]. *Science*, 1974, 186(4168): 1037-1038.
- [16] 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.
- WANG Z S, LI Y T, CHEN T, et al. Temporal and spatial distribution characteristics of ozone in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12): 4446-4453.
- [17] 王占山, 李云婷, 陈添, 等. 北京城区臭氧日变化特征及与前体物的相关性分析[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(12): 3001-3008.
- WANG Z S, LI Y T, CHEN T, et al. Analysis on diurnal variation characteristics of ozone and correlations with its precursors in urban atmosphere of Beijing [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(12): 3001-3008.
- [18] 尚媛媛, 舒卓智, 郑小波, 等. 云贵高原城市冬夏季 $PM_{2.5}$ 与 O_3 相互作用机理-以贵阳市为例[J]. *生态环境学报*, 2018, 27(12): 2284-2289.
- SHANG Y Y, SHU Z Z, ZHENG X B, et al. Interaction mechanism between $PM_{2.5}$ and O_3 in winter and summer in Yunnan-Guizhou plateau: a case study of Guiyang [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(12): 2284-2289.
- [19] ZHAO T, LIU D, ZHENG X, et al. Revealed variations of air quality in industrial development over a remote plateau of Southwest China: an application of atmospheric visibility data [J]. *Meteorology and Atmospheric Physics*, 2016, 129(6): 659-667.
- [20] 李卫海, 李阳兵, 周焱, 等. 岩溶山地城市扩展空间差异的地形效应[J]. *地理科学进展*, 2009, 28(1): 85-92.
- LI W H, LI Y B, ZHOU Y, et al. The effect of karst mountain physiognomy on spatial process of urbanization in Guiyang city [J]. *Progress in Geography*, 2009, 28(1): 85-92.
- [21] 尚媛媛, 郑小波, 夏晓玲, 等. 贵阳市 $PM_{2.5}$ 分布特征及气象条件的影响[J]. *高原山地气象研究*, 2018, 38(3): 45-50.
- SHANG Y Y, ZHENG X B, XIA X L, et al. Characteristics of $PM_{2.5}$ distribution and meteorological conditions in Guiyang [J]. *Plateau and Mountain Meteorology Research*, 2018, 38(3): 45-50.
- [22] HE Y Q, WANG Y J, KONG X G, et al. High resolution stalagmite $\delta^{18}O$ records over the past 1 000 years from Dongge Cave in Guizhou [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(10): 1003-1008.
- [23] 董志南, 郑拴宁, 赵会兵, 等. 基于空间插值的风场模拟方法比较分析[J]. *地球信息科学学报*, 2015, 17(1): 37-44.
- DONG Z N, ZHENG S N, ZHAO H B, et al. Comparative analysis of methods of wind field simulation based on spatial interpolation [J]. *Journal of Geo-information Sciences*, 2015, 17(1): 37-44.
- [24] 段平, 盛业华, 李佳, 等. 自适应的IDW插值方法及其在气温场中的应用[J]. *地理研究*, 2014, 33(8): 1417-1426.
- DUAN P, SHENG Y H, LI J, et al. Adaptive IDW interpolation method and its application in the temperature field [J]. *Geographical Research*, 2014, 33(8): 1417-1426.
- [25] 李凯, 赵华甫, 吴克宁, 等. 土壤重金属Cd污染指数的适宜插值方法和合理采样数量研究[J]. *土壤通报*, 2016, 47(5): 1056-1064.
- LI K, ZHAO H F, WU K N, et al. Suitable interpolation method and reasonable sampling quantity of Cd pollution index in soil [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2016, 47(5): 1056-1064.
- [26] 徐家骝, 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(6): 751-757.

- XU J L, ZHU Y X. Effects of the meteorological factors on the ozone pollution near the ground[J]. *Scientia Atmospherica Sinica*, 1994(6): 751-757.
- [27] 包艳英, 徐洁, 张明明, 等. 大连市臭氧污染特征及典型污染日成因[J]. *中国环境监测*, 2017, 33(4): 167-178.
- BAO Y Y, XU J, ZHANG M M, et al. The characteristics of ozone pollution and causes of a typical ozone pollution episode in Dalian [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, 33(4): 167-178.
- [28] 陈宜然, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海臭氧及前体物变化特征与相关性研究[J]. *中国环境监测*, 2011, 27(5): 44-49.
- CHEN Y R, CHEN C H, WANG H L, et al. Analysis on concentration variety characteristics of ozone and correlations with its precursors in Shanghai [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2011, 27(5): 44-49.
- [29] 程念亮, 李云婷, 张大伟, 等. 2014年北京市城区臭氧超标日浓度特征及与气象条件的关系[J]. *环境科学*, 2016, 37(6): 2041-2051.
- CHENG N L, LI Y T, ZHANG D W, et al. Characteristics of ozone over standard and its relationships with meteorological conditions in Beijing city in 2014 [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(6): 2041-2051.
- [30] 安俊琳, 王跃思, 孙扬. 气象因素对北京臭氧的影响[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(3): 944-951.
- AN J L, WANG Y S, SUN Y. Assessment of ozone variations and meteorological effects in Beijing [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(3): 944-951.
- [31] LAL S, NAJA M, SUBBARAYA B H. Seasonal variations in surface ozone and its precursors over an urban site in India[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(17): 2713-2724.
- [32] SILLMAN S, LOGAN J A, WOFSY S C. The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1990, 95(D2): 1837-1851.
- [33] WANG Y S, YAO L, WANG L L, et al. Mechanism for the formation of the January 2013 heavy haze pollution episode over central and eastern China [J]. *Science China(Earth Sciences)*, 2014, 57(1): 14-25.
- [34] LU K D, ROHRER F, HOLLAND F, et al. Observation and modelling of OH and HO₂ concentrations in the Pearl River Delta 2006: a missing OH source in a VOC rich atmosphere[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12: 1541-1569.
- [35] 苏志华, 王建华. 贵阳市大气颗粒物的污染特征及其影响因素分析[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2015, 54(5): 77-84.
- SU Z H, WANG J H. Pollution characteristics and determinants of atmospheric particulate matter and its determinants in Guiyang [J]. *Acta Scientiarum Naturalium University Sunyatseni*, 2015, 54(5): 77-84.
- [36] 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(29): 4947-4958.
- [37] STEPHENS S, MADRONICH S, WU F, et al. Weekly patterns of México City's surface concentrations of CO, NO_x, PM₁₀ and O₃ during 1986-2007[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(17): 5313-5325.
- [38] SHAN W, YIN Y, ZHANG J, et al. Observational study of surface ozone at an urban site in East China [J]. *Atmospheric Research*, 2008, 89(3): 252-261.

(责任编辑 秦社彩)