

Analysis of Ozone Pollution Generation and Disturbance Mechanism in Sanmenxia City

Hua Zhang Mingjie Zhao Junfeng Liang

Sanmenxia Ecological Environment Monitoring Center, Sanmenxia, Henan, 472000, China

Abstract

Based on the air pollutants and meteorological observation data of Sanmenxia City in 2023, analyzed the the correlation between atiotemporal distribution characteristics of ozone, the characteristics of ozone concentration changes and meteorological elements, volatile organic compounds (hereinafter referred to as VOCs), nitrogen oxides and other elements in Sanmenxia City. The results show that: 1) Ozone concentration is positively correlated with temperature and solar radiation, and there is a significant negative correlation between ozone concentration and atmospheric relative humidity. 2) The concentration of ozone is high in summer and low in winter. The concentration of ozone is high during the day and low at night. 3) The daily average concentration of ozone shows a gradual decreasing trend from east to west. 4) The hourly concentration of ozone is negatively correlated with the concentration of nitrogen dioxide, and it has no obvious correlation with other pollutants in a single day in summer; the daily average concentration of ozone is positively correlated with the concentration of nitrogen dioxide. 5) Ozone concentration is positively correlated with local VOCs emissions and it's related to regional industrial distribution.

Keywords

ozone; precursors; perturbations; mechanisms

三门峡市臭氧污染产生及扰动机理简析

张华 赵明杰 梁军凤

河南省三门峡生态环境监测中心, 中国·河南 三门峡 472000

摘要

基于三门峡市2023年大气污染物与气象观测数据, 分析了三门峡市臭氧时空分布特征, 臭氧浓度变化特征与气象要素、挥发性有机物(以下简称VOCs)、氮氧化物等要素的关联性。结果表明: ①臭氧浓度和气温、太阳辐射呈正相关, 和大气相对湿度呈现负相关。②臭氧夏季浓度高, 冬季浓度低, 白天浓度高、夜间浓度低。③臭氧日均浓度自东向西呈现逐级递减趋势。④夏季单日臭氧小时浓度和二氧化氮浓度呈负相关, 和其他污染物无明显相关性; 日均臭氧浓度与二氧化氮浓度呈正相关。⑤臭氧浓度与当地VOCs排放量呈正相关, 与区域产业分布有关。

关键词

臭氧; 前体物; 扰动; 机理

1 引言

近几年, 三门峡市臭氧污染呈加重趋势, 以臭氧为首要污染物的污染天数占比呈上升趋势, 臭氧已成为影响三门峡市环境空气质量的重要因素。臭氧是排放的氮氧化物和挥发性有机物等进行一系列光化学反应产生的二次气态污染物, 且对气象要素中的气温、太阳辐射和相对湿度异常敏感。利用2023年三门峡市环境监测数据和气象观测数据分析气象条件、前体物与臭氧的关联性, 探讨三门峡市臭氧污染产生及扰动机理分析。

2 臭氧污染整体形势

臭氧及其前体物影响范围广、持续时间长、传输距离远, 呈现明显的区域性污染特征。区域内城市间及区域间臭氧相互影响显著。近5年三门峡市臭氧污染超标天数和年均浓度整体呈上升态势, 其中臭氧超标天数31~41天, 臭氧年均浓度158~163 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。最早出现臭氧污染天月份也呈现提前趋势, 2019年臭氧污染最早出现在5月份, 2023年第一个臭氧污染天出现在3月份, 其中以义马市、渑池县最为典型。臭氧污染已成为三门峡市优良天数持续增加、空气质量持续改善的重要短板。

3 臭氧污染影响因素分析

臭氧是大气中VOCs和氮氧化物等污染物在太阳紫外线辐射作用下, 通过光化学反应生成的二次污染物。臭氧形

【作者简介】张华(1987-), 男, 中国河南三门峡人, 本科, 工程师, 从事生态环境监测数据综合分析研究。

成机理十分复杂,不同地区、不同时段其成因存在较大差异。臭氧生成的三个关键影响因素:紫外辐射、前体物排放浓度和扩散条件,恰是这个组合关系构成了万变的臭氧污染现象。臭氧污染对光照、温度、相对湿度和降水等气象因素异常敏感,在不同的外界条件和前体物配比下,快、慢两个反应存在交替或者共同作用,导致臭氧浓度的变化。

3.1 日变化对臭氧生成的影响

选取6月7—13日臭氧小时变化情况进行分析,臭氧浓度具有明显的日变化特征。图1显示,每日清晨5—7时

臭氧浓度达到谷值,8—10时臭氧浓度受空气垂直对流的影响快速上升,14—16时臭氧浓度达到一天中最高水平,18时后臭氧浓度持续下降并维持较低水平。

臭氧日变化机理:早间紫外线逐渐增强,臭氧生成加强,在大气上下对流混合的作用下形成叠加,臭氧快速上升;午间混合均匀的污染层与受紫外辐射发生的新一轮光化学臭氧不断积累形成峰值;傍晚紫外线减弱,臭氧浓度持续下降;夜间臭氧污染在近地面混合层受一氧化氮滴定效应影响会快速下降并保持较低水平,并于第二日清晨达到谷值。

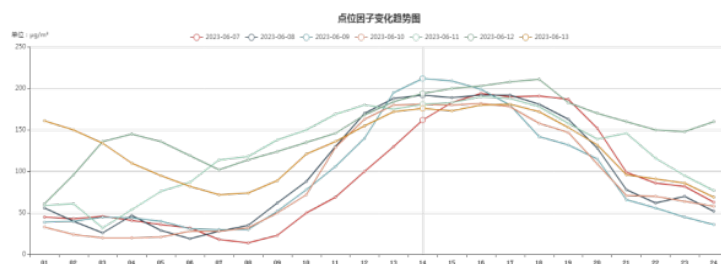


图1 臭氧小时浓度日变化趋势

臭氧地面监测所看到波动状况并不能完全反映臭氧在水平和垂直方向的整体状况,三门峡市部分时段会出现夜间臭氧浓度维持较高水平的现象,造成当日臭氧超标。造成这种现象的原因主要是臭氧的高空沉降和水平输送。高空沉降一般是通过垂直方向风力作用,臭氧从高空的残余层进入近地面的夜间混合层,而且高空缺少一氧化氮等臭氧的“滴定剂”,导致夜间地面臭氧浓度显著上升。水平输送即臭氧从高浓度地区向低浓度地区传输的过程,该传输与地形有较大关联。2023年夏季以东风为主,全省中东部地区若出现大面积臭氧污染,受持续东风影响,三门峡市区会在18—20时段出现二次高值,形成双头峰,极易出现臭氧超标,因此东部臭氧高值的传输影响是造成超标的主要原因之一。

3.2 月变化对臭氧生成的影响

对2023年臭氧浓度及污染天数月变化进行分析,臭氧浓度季节变化特征明显。图2显示,臭氧污染主要集中在5—8月,臭氧浓度最高、污染天数最多的月份为6月、7月,8月次之,11月一次年1月浓度最低。

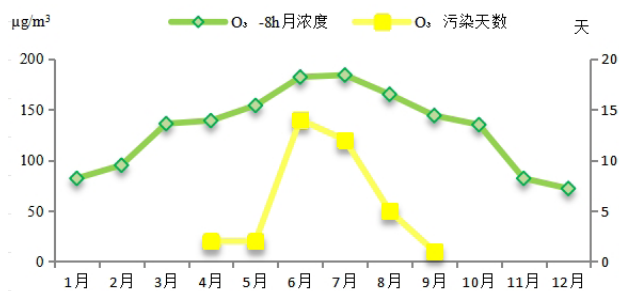


图2 2023年03—8h百分位浓度及污染天数变化趋势

臭氧月变化机理:一年中6月、7月紫外辐射最强,臭

氧生成最为有利,易形成区域范围性臭氧污染,且夏季多偏东气流,有东部臭氧高值区域的传输影响,再叠加高空臭氧垂直传输影响,加重臭氧污染,因此6月、7月臭氧污染最为严重。

3.3 前体物浓度变化对臭氧生成的影响

3.3.1 氮氧化物(一氧化氮、二氧化氮)影响分析

根据反应机理,昼间二氧化氮整体平均水平的抬升将助力臭氧的生成。采用Pearson相关分析方法,分析三门峡市2023年6—7月臭氧日均浓度与二氧化氮日均浓度、臭氧小时浓度和二氧化氮小时浓度的相关关系。结果表明:臭氧日均浓度与二氧化氮日均浓度呈正相关,见图3。臭氧小时浓度和二氧化氮小时浓度呈高度负相关,见图4。负相关原因:进入高温时段,一氧化氮与臭氧争夺氧原子,形成对臭氧的破坏,出现臭氧滴定效应,同时生成二氧化氮。

从以上因果关系看,臭氧和二氧化氮不管是正相关,还是负相关,都说明了二氧化氮管控对臭氧防治的重要性。在臭氧管控中应适当调整二氧化氮排放量较大的移动源作业、生活源排放活动时间,通过严控夜间二氧化氮排放,减少日均值,调整至高温低端作业,利用一氧化氮对臭氧的滴定效应,达到降低臭氧生成速率的目的。

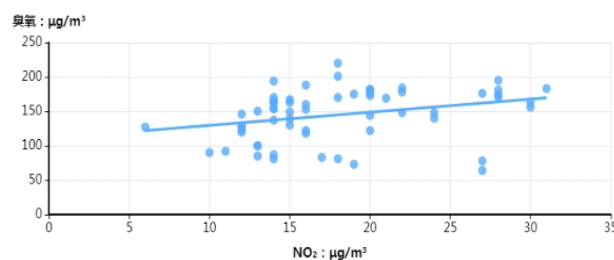


图3 臭氧日均浓度与二氧化氮日均浓度相关性

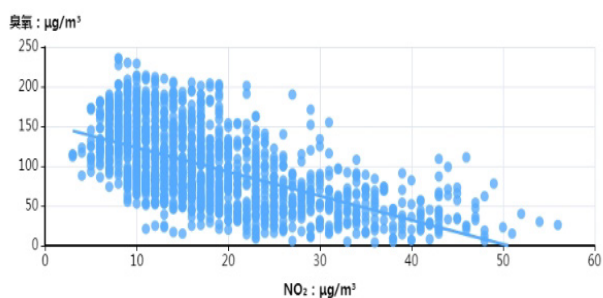


图4 臭氧小时浓度与二氧化氮小时浓度的相关性

3.3.2 VOCs 影响分析

VOCs 排放来源、构成极为复杂,从排放来源看,涉 VOCs 排放的工业门类多达 460 余个,还有大量来自交通源、生活源、天然源的 VOCs 排放;VOCs 排放总量大且集中的重点区域是导致臭氧污染较重的根本原因。三门峡市涉 VOC 企业共 80 家,加油站在营 261 家,加之其他源的污染排放,三门峡市污染呈现偏二次型复合污染。

三门峡市臭氧污染在空间分布上东部高西部低。表现为:① 2023 年位于三门峡市东部的义马市最早 3 月就出现臭氧污染天,义马市、渑池县最晚 10 月仍出现臭氧污染天;②义马市、渑池县臭氧污染天和臭氧浓度均最高,市区、陕州区、灵宝市次之,卢氏县最低,见图 5、见图 6。

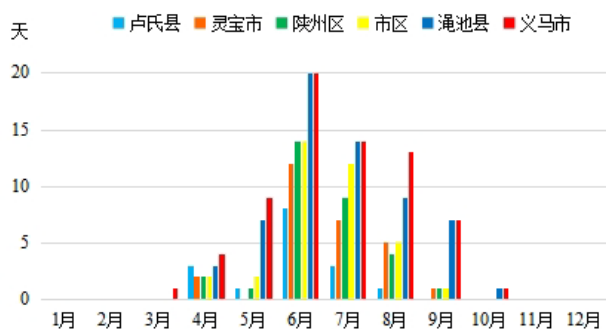


图5 2023 年各县市区臭氧污染天分布

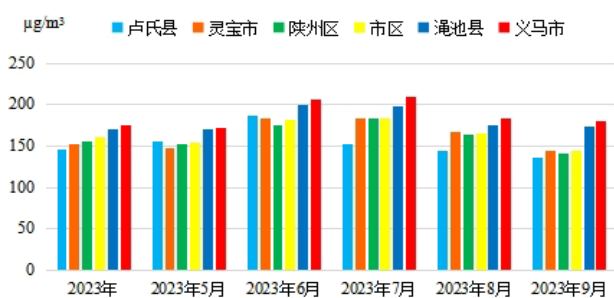


图6 各县(市)区臭氧浓度对比

原因分析:①臭氧日均浓度与当地 VOCs 排放量呈显著正相关,区域 VOCs 排放量大,则臭氧浓度整体偏高;义马市化工企业偏多,渑池县重工业较多,VOCs 排放量整体偏高;陕州区化工企业集中于观音堂镇,与渑池县域相邻;灵宝市以金属冶炼加工业为主,卢氏县以矿业为主,VOCs 排放量相对偏小。②与地形地貌结构相关,义马、渑池临近洛阳、济源高值区域,持续东风作用下,臭氧输入影响明显(臭氧可以在空气中稳定存在 8 小时),往西,受观音堂南北向山脉阻挡,东部污染输入转弱。

3.4 环境因素变化对臭氧生成的影响

太阳辐射、气温、相对湿度、风速等气象要素是影响臭氧浓度的重要因素,采用 Pearson 相关分析方法,分析三门峡市 2023 年 6—7 月各气象要素与臭氧浓度的相关关系,结果表明:臭氧浓度与气温、太阳辐射呈正相关,与大气相对湿度呈现负相关,与风速相关性较小。说明太阳辐射越强,温度越高、相对湿度越低,越有利于光化学反应的进行,臭氧浓度普遍较高。

4 结语

①臭氧对太阳辐射、温度、相对湿度高度敏感,臭氧浓度和气温、太阳辐射呈正相关,和大气相对湿度呈现负相关。

②三门峡市臭氧浓度季节变化、日变化特征明显,夏季浓度高,冬季浓度低,白天浓度高、夜间浓度低。

③日均浓度自东向西呈现逐级递减趋势,受地形地貌影响,在持续东风作用下,东部臭氧高值区域传输效应同样不容忽视。

④夏季单日臭氧小时浓度和二氧化氮浓度呈负相关,和其他污染物无明显相关性;日均臭氧浓度与二氧化氮浓度呈正相关,当日浓度偏高,未来臭氧浓度出现高值概率增加。

⑤臭氧浓度与当地 VOCs 排放量呈正相关,受地区产业分布影响,VOCs 排放量东高西低,臭氧浓度空间分布上呈现东部高,西部低趋势。

参考文献

- [1] 党超琪,张曦,王华媛,等.西安市臭氧污染特征及天气分型研究[J].陕西气象,2024(5):32-37.
- [2] 郭鹏,曾立民,陆克定.2021年春季昆明市臭氧污染来源解析相关研究[J].环境科学学报,2023,43(8):202-213.
- [3] 李晨,张芝娟,叶翠平.山西省PM2.5与O3污染特征及影响因素分析[J].环境科学报,2024,4(5):299-309.
- [4] 胡元洁,张佳音,陈静.2016—2020年西安市近地面臭氧污染变化趋势及分布特征[J].中国环境监测,2022,38(3):74-82.