文章编号:1671-1556(2016)03-0083-06

广州市近地面臭氧时空变化及其生成对前体物的 敏感性初步分析

王宇骏¹,黄新雨²,裴成磊¹,张金谱¹,张艳利²,黄祖照¹,王新明²

(1. 广州市环境监测中心站,广东广州 510030;2. 中国科学院广州地球化学研究所广东省 环境资源利用与保护重点实验室,广东广州 510640)

摘 要: 近地面臭氧(O₃)污染已日益成为我国城市群地区空气质量难题。基于近年广州国控空气质量观测站点 及广州塔的在线观测数据,结合代表性站点典型时间段 VOCs 的离线采样观测,探讨了广州市 O₃ 浓度的时空变化 和污染特征,并初步分析了 O₃ 生成对前体物 VOCs 和 NOx 的敏感性。结果表明:2009—2014 年广州市近地面 O₃ 浓度年均值波动上升,每年 6~10 月份 O₃ 浓度最高,一般以 10 月份污染最严重;O₃ 浓度日变化呈单峰特征,高值 在 14:00 左右;空间分布上 O₃ 浓度呈现中心城区低、南北郊区高的特征,而 2015 年 1~5 月份广州塔观测发现 488 m 高度 O₃ 浓度显著高于 168 m、118 m 和 6 m 高度,且其峰值相对延迟 1 h 左右;广州中心城区 O₃ 生成属 VOCs 敏感型,秋季南部近郊区以 VOCs 敏感型为主,北部和离中心城区较远的南部郊区属于过渡型;夏季南部远郊属于 过渡型但偏 NOx 敏感型。

Spatial-temporal Variations of Ground-level Ozone and Preliminary Analysis on the Sensitivity of Ozone Formation to Precursors in Guangzhou City

WANG Yujun¹, HUANG Xinyu², PEI Chenglei¹, ZHANG Jinpu¹, ZHANG Yanli², HUANG Zuzhao¹, WANG Xinming²

(1. Guangzhou Environmental Monitoring Center, Guangzhou 510030, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The ground-level ozone (O_3) pollution has become an air quality problem in China's megacities. The present study, based on surface O_3 online data at state-controlled air quality monitoring stations in Guangzhou and O_3 vertical profiles recently observed at Canton Tower, explores the spatial and temporal variations of O_3 . The paper also preliminarily investigates the sensitivity of O_3 formation to its precursors (VOCs and NOx) with offline measurements of volatile organic compounds (VOCs) at representative sampling stations and time spans. The results show that annual mean concentrations of ground-level O_3 in Guangzhou increase with fluctuations, and higher O_3 levels occur during June-October with the most serious O_3 pollution in October. O_3 levels exhibit an unimodal diurnal pattern with the maximums at about 14: 00. The O_3 levels are the lowest in the central urban areas and much higher in the northern and southern suburban areas. Vertical O_3 profiles observed during January-May 2015 at Canton Tower reveal that O_3 levels at 488 m above the ground are substantially higher than those at 168 m, 118 m and 6 m above the ground, and the peak values at 488m lag behind about 1 h. The formation of O_3 in central urban areas is

收稿日期:2016-01-14 修回日期:2016-01-27

基金项目:国家自然科学基金项目(41530641)

作者简介:王宇骏(1972—),男,高级工程师,主要从事环境监测方面的研究。E-mail:wzd3100@126.com

VOCs-limited. O_3 formation during autumn in southern suburban areas is mainly VOCs-limited, and northern and southern rural areas belong to the transitional regime. O_3 formation during summer in southern rural areas is more NOx-limited although it is also in the transitional regime.

Key words: ground-level ozone; spatial-temporal variations; sensitivity of ozone to precursors; volatile organic compounds (VOCs); nitrogen oxides(NOx); Guangzhou City

近地面臭氧(O_3)是大气中氮氧化物($NOx = NO + NO_2$)和挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)在光照下发生一系列光化学反应生成的一种二次污染物^[1-3],是危害人体健康、损害植物生理功能^[4-6]、造成粮食作物减产的重要的空气污染物^[7-9],同时它也是继二氧化碳(CO_2)和甲烷(CH_4)之后的第三大温室气体,对全球增温有正效应^[10-11]。

我国包括珠江三角洲地区在内的城市群地区,近 地面空气中 O₃ 污染问题日益突出^[12-16]。根据《2014 年中国环境状况公报》,珠三角地区全年以 O₃ 为首要 污染物的污染天数最多,其次为 PM_{2.5},表明 O₃ 已成 为珠江三角洲城市群当前面临的最大空气质量问题 之一。广州市作为珠江三角洲地区的中心城市,2013 年和 2014 年 O₃ 浓度最大 8 h 均值对照国家空气质 量二级标准值(160 μ g/m³)的超标率分别为 9.0%和 11.5%,中心城区下风向地区的 O₃ 浓度小时均值的 最大值达到 400 μ g/m³,远超国家空气质量二级标准 值(200 μ g/m³)。^[17]因此,如何有效地控制 O₃ 污染已 经成为广州市改善空气质量的当务之急。

 O_3 生成与其前体物 NOx 和 VOCs 之间存在复 杂的的非线性关系,前体物浓度降低并不一定能导 致 O_3 浓度相应地降低。如在 VOCs 敏感地区, O_3 浓度可能随着 NOx 浓度的降低反而会升高^[18]。因 此,科学的 O_3 污染控制决策,有必要认识本地区大 气 O_3 生成对前体物 VOCs 或 NOx 的敏感性及其 变化规律。

本文通过近年来广州市环境空气质量监测站点 和近期广州塔观测所得数据,探讨广州近地面 O₃ 浓度的时空变化和污染特征,并在典型时段采用内 表面经钝化处理的不锈钢采样罐(canister)采集 520 个空气样品分析 VOCs,通过 VOCs 和 NO*x* 的 相对水平初步分析了不同采样站点 O₃ 生成对前体 物的敏感性。

研究方法

1.1 O₃ 观测及 VOCs 采样站点

本研究所使用的 O₃ 浓度数据来自广州市 10 个

国控环境空气质量监测站点,包括中心城区的 5 个站 点(广雅中学、市五中、市监测站、体育西、麓湖)、中心 区外围 2 个站点(广东商学院、市八十六中)以及西北 (花都师范)、东北(九龙镇镇龙)和南部郊区(番禺中 学)各1个站点,VOCs采样点包括北部郊区的华师 康大、中心城区的市站和地化所、南部郊区的沙湾和 市桥以及南部农村区的万顷沙,其具体分布如图1 所 示。监测站点的监测高度距地面以上 6~23 m,采用 的观测数据时间跨度为 2009—2014 年。



图 1 广州市国控环境空气质量监测站点和 VOCs 采样点 Fig. 1 Locations of state-controlled air quality monitoring stations and VOCs sampling sites in Guangzhou

1.2 VOCs 采样及分析方法

本研究参照 USEPA TO-14 方法进行采样罐的 实验室处理和野外 VOCs 样品采集。各采样点用 1 h/2 h 的限流阀将空气样品采集到已预抽真空的、 体积为 2 L 的不锈钢采样罐中,具体的采样时段、采 样点和采样方法见表 1。

表	1	VOCs 采样时间、地点和频次
5	-	

Table 1 Descriptions of VOCs sampling

采样时段	采样点	采样方法	样品数/个
2010.11.02— 2010.12.26	华师 康大	每天 9:00—10:00 和 14:00— 15:00 同步各采集 1 个样品	110
2013.11.19— 2013.11.29	市站 万顷沙	每站每天同步采集 2 h 平均样 品 12 个	240
2013.11.24— 2014.01.06	沙湾 市桥	每天 9:00—10:00 和 14:00— 15:00 同步各采集 1 个样品	50
2014.08.04— 2014.08.12	地化所 万顷沙	每站每天 6:00—23:00 间隔1 h 同步采集 1 h 平均样品 7 个	120

所有采集的空气样品使用预浓缩仪(Entech 7100 Preconcentrator, Entech Instruments Inc., California, USA)和气相色谱-质谱/火焰离子化检 测器/电子捕获检测器联用系统(Agilent 6890 GC-5973N MSD/FID/ECD)进行分析,化合物的定性依 据色谱保留时间和质谱图,采用外标法建立工作曲 线进行定量分析^[19]。本研究分析了大气 VOCs 中 作为 O_3 前体物的 66 种 $C_2 \sim C_{12}$ 非甲烷烃类,包括 29 种烷烃、19 种烯烃、1 种炔烃和 17 种芳香烃。

2 结果和讨论

2.1 近地面 O₃ 浓度的时空变化

2.1.1 O₃ 浓度时间变化

广州市 2009—2014 年 O₃ 浓度年均值和 2011—2014 年 O₃ 浓度日最大 8 h 滑动平均值超标 率见图 2。由图 2 可见,2009 至 2014 年间广州市近 地面 O₃ 浓度呈波动上升趋势:2009—2010 年 O₃ 浓 度年均值保持在较低水平,只有 40 μ g/m³ 左右; 2011 年 O₃ 浓度年均值急剧增大,达到 51 μ g/m³; 随后逐渐降至 2013 年的 44 μ g/m³;2014 年又反弹 至 48 μ g/m³。另外,2011—2014 年 O₃ 浓度日最大 8 h 滑动平均值(以下简称为 8-h O₃)超过国家空气 质量二级标准限值(160 μ g/m³)的个数的比率(即 超标率)在 10% 左右,平均超标率为 11.6%,与 2013 年相比,2014 年的超标率上升了 3.3%。

气象条件对 O_3 生成具有显著影响,气温、相对 湿度、日照时数和云量是影响 O_3 浓度的主要气象 因子,一般情况下,晴天少云、紫外辐射较强、相对湿 度较低、气温较高且风速较小的天气条件有利于 O_3 的生成^[20-22],因此 O_3 污染具有显著的季节性变化。 广州市 2013—2014 年 8-h O_3 月均值的变化见图 3。 由图 3 可见,2013 年广州市 8-h O_3 月均值范围为 49(2 月份)~136(10 月份) μ g/m³,2014 年为 58(12 月份)~148(10 月份) μ g/m³;每年的 6~10 月份是 广州市 O_3 污染的高发期,且两年 O_3 浓度的最大值



- 图 2 广州市 2009—2014 年 O₃ 浓度年均值和 2011— 2014 年 O₃ 浓度日最大 8 h 滑动平均值超标率
- Fig. 2 Annual means of O₃ concentration during 2009— 2014 and non-attainment rates of daily maximum of 8-h O₃ moving averages during 2011—2014 in Guangzhou



图 5 7 州市 2013—2014 年 03 日最大 8 h 有幼 平均值的月均值

Fig. 3 Monthly means of daily maximum of 8-h O₃ moving averages 8-h O₃ during 2013— 2014 in Guangzhou

都出现在 10 月份。分析原因认为:广州属亚热带季 风气候区,虽然夏季时期光照强度大、日照时间长, 十分有利于近地面 O₃ 的生成,但夏季同样是台风 暴雨活动频繁的季节,来自海洋的干净气团也对广 州大气中高水平的 O₃ 可起到稀释作用;而 10 月份 广州市的光照强度和日照时间仍有利于 O₃ 生成, 但此时台风暴雨活动减少,来自海洋的气团减少,来 自内陆气团增多,气象条件也不利于 O₃ 的扩散,因 而近地面 O₃ 浓度增高。

2.1.2 O₃ 浓度空间分布

2.1.2.1 O₃ 浓度水平分布

由于夏季和秋季是广州市 O₈ 污染最严重的季 节,因此本研究选取 2013—2014 年夏(6~8 月份)、 秋(9~11 月份)两个季节广州市 29 个监测站点的 8-h O₈ 数据绘制了平均值的水平分布图(见图 4), 并结合相同时段的风玫瑰图(见图 5,由广州市气象











- 图 4 广州市 2013—2014 年夏季和秋季 O₃ 浓度日最大
 8 h 滑动平均值等值线图(单位:μg/m³)
- Fig. 4 Contours for means of maximum of 8-h O₃ moving average during summers and autumns of 2013— 2014 in Guangzhou

由图 4 和图 5 可见,广州市整体上 O_3 浓度呈现 中心城区低、南北郊区高的水平分布特征。分析原因 认为:夏季广州市的主导风向为东风和东南风,位于 上风向的番禺、南沙和增城市 O_3 浓度为 $95 \sim 110$ $\mu g/m^3$,中心城区如越秀、荔湾、海珠和天河区的 $8-h O_3$ 浓度范围为 $95 \sim 105 \mu g/m^3$,虽然这些地区前 体物 NOx 和 VOCs 排放强度大,但因 O_3 生成需要一 定的反应时间,所以排放源所在地的 O₂ 浓度往往不 是最大,同时机动车排放的 NO 对 O₃ 的消耗也是中 心城区 O₃ 浓度较低的原因之一,而上风向的中心城 区和东莞市所排放的前体物输送至下风向的白云和 萝岗区北部、花都区和从化市生成 O₃,广州市东南 (低、西北高的地形条件有利于生成的 O_a 在此积累,最 终导致这几个地区的 O₃ 浓度最高,达到 110~130 $\mu g/m^3$;秋季北风和东北风成为主导风,广州市北部 地区虽处于上风向, $但 O_3$ 浓度水平仍较高, 达 $106 \sim$ 130 μ g/m³,可能是污染的大陆气团南下生成 O₃ 的叠 加作用,但与夏季相比秋季广州北部高浓度地区的范 围明显缩小,中心城区的 O₂ 浓度同样仍是最低,除了 广州市中心城区外,上风向的东莞、佛山排放的前体 物同样可以输送至南部郊区并生成 O₃,从而导致在 秋季南部地区的 O_3 浓度最高,达 $122 \sim 140 \ \mu g/m^3$ 。



2.1.2.2 O₃ 浓度垂直分布

2014年底广州塔上建立了空气质量垂直梯度 观测系统,分别在离地面高度为 6 m、118 m、168 m 和 488 m 处建立了空气质量监测站点。本研究选 取该系统 2015 年 $1\sim5$ 月份的 O₃ 浓度观测数据,初 步分析广州市 O₃ 污染的垂直分布情况。

广州塔 2015 年 1~5 月份不同垂直高度 O_3 浓 度的日变化情况见图 6。由图 6 可见,广州市 O_3 浓 度的日变化呈单峰型,6 m、118 m 和 168 m 3 个高 度的 O_3 浓度相近且变化基本一致,上午 8:00 后 O_3 浓度逐渐增大,至中午 14:00 左右达到最大值,随后 降低;488 m 监测点 O_3 浓度全天保持在较高水平, 且 O_3 浓度开始升高及达到最大值的时间分别为 10:00 和 15:00,较其他 3 个站点的时间分别推迟了 2 h 和 1 h,分析其原因认为可能是 488 m 处 O_3 浓 度的变化主要受周边地区传输的影响,前体物水平 传输和垂直扩散过程中生成 O₃都要经过一定时 间,使得 488 m 处 O₃浓度保持在较高水平且出现 峰值延迟。

广州塔 2015 年 1~5 月份 O₃ 浓度日均值的垂 直变化情况见图 7。由图 7 可见,地面站点的 O₃ 浓 度日均值最小,为 41 μ g/m³;118 m 和 168 m 两站 点日均值相差很小;488 m 站点的 O₃ 浓度日均值为 107 μ g/m³,是地面站点的 261%。



图 6 广州塔 2015 年 1~5 月份不同垂直高度 O₃
 浓度日变化情况

Fig. 6 Diurnal variation of O₃ levels with different altitudes observed at Canton Tower during January-May,2015



- 图 7 广州塔 2015 年 1~5 月份 O₃ 浓度日均值的 垂直变化情况
- Fig. 7 Vertical changes of mean values of daily O_3 averages observed at Canton Tower during January-May, 2015

2.2 O₃ 生成对前体物的敏感性分析

EKMA 曲线能直观地反映某一地区大气 O_3 生成对前体物 VOCs 和 NOx 的敏感性,有助于针对 O_3 污染控制问题,提出有效的前体物 VOCs 和 NOx 的 削减方案^[23-24]。EKMA 曲线的获得需要通过数值模 拟,一般可以简单地通过 VOCs 与 NOx 的浓度比值 来对 O_3 生成对前体物的敏感性进行初步分析。当 VOCs/NOx (ppmC/ppm)的浓度比值小于 8/1 时,属 VOCs 敏感型;当 VOCs/NOx 的浓度比值大于 8/1 时,属 NOx 敏感型。本研究根据近几年在广州市不同功能区所采集样品中 VOCs 浓度及同步观测的 NOx 浓度数据,初步分析广州市 O₃ 生成对前体物 VOCs 和 NOx 的敏感性及其时空变化,见图 8。



formation to its precursors in Guangzhou

由图 8 可见,秋冬季华师康大位于中心城区的上 风向, VOCs 和 NOx 的浓度都保持在较低水平, VOCs/NOx 的浓度比值在大于 8 和小于 8 之间变换,此时该 地区应归为过渡区(即 O₃ 生成对 VOCs 和 NOx 都敏 感,降低 VOCs 或 NOx 浓度对控制 O_3 都有正效 应)[25];市站位于广州人口最密集、商业繁华的越秀区, 该站点的 VOCs/NOx 浓度比值大部分甚至小于 4,属 于明显的 VOCs 敏感区,这与前人的研究结果一致^[25]; 沙湾和市桥在秋冬季都处于中心城区的下风向位置, 虽然在少部分时间段内 VOCs/NOx 的浓度比值大于 8,但其值小于8的时间占大多数,因此总体上仍属于 VOCs 敏感区,这与 Zou 等^[13]的研究结论相反,可能是 由于采样季节的差异所致;相同季节对于下风向更远 的万顷沙样点,VOCs/NOx的浓度比值总体上在 $4\sim$ 15 之间转换,因此该地区应归为过渡区。夏季广州市 的主导风向为东南风,位于中心城区的地化所部分时 间段内 VOCs/NOx 的浓度比值大于 8,但总体上仍属 于 VOCs 敏感区;夏季万顷沙位于中心城区的上风向, 与秋季相比较, VOCs 和 NOx 的浓度都明显减少, 按照 VOCs/NOx的浓度比值此时万顷沙应归为过渡区,但 是对 NOx 敏感的时间占多数。

3 结 论

(1) 2009—2014 年广州市近地面 O₃ 浓度年均 值呈波动上升趋势,每年的 6~10 月份是 O₃ 污染 的高发时期,O₃ 浓度月均最高值均出现在 10 月份。

(2) 广州市近地面 O_a 浓度水平分布呈现中心城 区低、南北郊区高的特征,夏季最高值出现在西北郊 区,8-h O_a 均值为 110~130 μ g/m³,秋季最高值出现 在南部郊区,8-h O_a 均值达 122~140 μ g/m³。广州塔 O_a 浓度垂直分布观测发现,距离地面 488 m 处的 O_a 浓度显著高于距地 6 m、118 m 和 168 m 处。

(3)秋冬季广州市中心城区 O₃ 生成对 VOCs 敏感,距离市中心较近的南部郊区以 VOCs 敏感型 为主,北部和距中心城区更远的南部郊区则属于过 渡型;夏季广州市中心城区仍以 VOCs 敏感型为 主,南部郊区对 NO*x* 敏感的时间相对变多。

致谢:本研究得到广州市 2014 年污染防治新技术、新工艺开发项目的资助,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] Chameides W, Walker J C G. A photochemical theory of tropospheric ozone [J]. Journal of Geophysical Research, 1973, 78 (36):8751-8760.
- [2] Crutzen P J. Photochemical reactions initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air[J]. *Tellus*, 1974, 26:47-57.
- [3] Fishman J, Ramanathan V, Crutzen P J, et al. Tropospheric ozone and climate[J]. Nature, 1979, 282(5741):818-820.
- [4] Wilkinson S, Mills G, Illidge R, et al. How is ozone pollution reducing our food supply ? [J]. Journal of Experimental Botany, 2012,63(2):527-536.
- [5] Talhelm A F,Pregitzer K S,Kubiske M E, et al. Elevated carbon dioxide and ozone alter productivity and ecosystem carbon content in northern temperate forests[J]. *Global Change Biology*, 2014,20(8):2492-2504.
- [6] Lombardozzi D, Levis S, Bonan G, et al. Predicting photosynthesis and transpiration responses to ozone: Decoupling modeled photosynthesis and stomatal conductance [J]. *Biogeosciences*, 2012,9(8):3113-3130.
- [7] Zhu X, Feng Z, Sun T, et al. Effects of elevated ozone concentration on yield of four Chinese cultivars of winter wheat under fully open-air field conditions[J]. *Global Change Biology*, 2011, 17(8):2697-2706.
- [8] Ren W, Tian H, Tao B, et al. China's crop productivity and soil carbon storage as influenced by multifactor global change[J]. *Global Change Biology*, 2012, 18(9):2945-2957.
- [9] Mills G, Hayes F, Simpson D, et al. Evidence of widespread effects of ozone on crops and (semi-)natural vegetation in Europe (1990-2006) in relation to AOT40 - and flux-based risk maps[J]. Global Change Biology, 2011,17(1):592-613.

[10]Worden H M, Bowman K W, Worden J R, et al. Satellite meas-

urements of the clear-sky greenhouse effect from tropospheric ozone[J]. *Nature Geoscience*, 2008, 1(5): 305-308.

- [11]Sitch S,Cox P M,Collins W J,et al. Indirect radiative forcing of climate change through ozone effects on the land-carbon sink [J]. Nature, 2007, 448(7155):791-794.
- [12]Jiang F, Guo H, Wang T J, et al. An ozone episode in the Pearl River Delta:Field observation and model simulation[J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2010, 115, D22305, doi: 10.1029/2009JD013583.
- [13]Zou Y, Deng X J, Zhu D, et al. Characteristics of 1 year of observational data of VOCs, NOx and O₃ at a suburban site in Guangzhou, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, 15 (12):6625-6636.
- [14]Zheng J Y,Zhong L J,Wang T,et al. Ground-level ozone in the Pearl River Delta region: Analysis of data from a recently established regional air quality monitoring network[J]. Atmospheric Environment, 2010,44(6):814-823.
- [15]Li J F,Lu K D,Lv W,et al. Fast increasing of surface ozone concentrations in Pearl River Delta characterized by a regional air quality monitoring network during 2006-2011[J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2014, 26(1):23-36.
- [16]沈劲,钟流举,陈多宏,等.粤东部分地区空气污染成因分析[J]. 安全与环境工程,2015,22(1):56-59.
- [17]付晓辛,王新明.珠江三角洲地区空气污染观测与思考[J].科学 中国人,2015(10):79-80.
- [18]Sillman S. The relation between ozone, NOx and hydrocarbons in urban and polluted rural environments[J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(12):1821-1845.
- [19]Zhang Y L, Wang X M, Blake D R, et al. Aromatic hydrocarbons as ozone precursors before and after outbreak of the 2008 financial crisis in the Pearl River Delta region, south China[J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2012, 117, D15306, doi:10.1029/2011JD017356.
- [20] Lei W, Zavala M, de Foy B, et al. Characterizing ozone production and response under different meteorological conditions in Mexico City [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008, 8(24):7571-7581.
- [21]谈建国,陆国良,耿福海,等.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,2007(5):515-520.
- [22]王开燕,邓雪娇,张剑,等.广州南沙区 O₃ 浓度变化及其与气象 因子的关系[J].环境污染与防治,2012(6):23-26.
- [23] Kinosian J R. Ozone-precursor relationships from EKMA diagrams[J]. Environmental Science & Technology, 1982, 16(12): 880-883.
- [24] Montz A C. Effects of ozone prediction accuracy and choice of chemical mechanism on NMHC control requirements as calculated using EKMA[J]. Journal of the Air Pollution Control Association, 1984, 34(7): 747-749.
- [25]Jin X, Holloway T. Spatial and temporal variability of ozone sensitivity over China observed from the Ozone Monitoring Instrument[J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2015, 120(14):7229-7246.

通讯作者:王新明(1969—),男,研究员,主要从事大气环境化学和地 气交换方面的研究。E-mail:wangxm@gig.ac.cn