

# 2009年天津城区地面 O<sub>3</sub> 和NO<sub>x</sub> 的季节变化与相关性分析\*

姚青\*\* 孙玫玲 蔡子颖 黄鹤

(天津市气象科学研究所, 天津, 300061)

**摘要** 作为城市污染大气的首要光化学污染物,臭氧的变化特征与NO、NO<sub>2</sub>密切相关.分析天津城区2009年全年O<sub>3</sub>、NO和NO<sub>2</sub>体积浓度变化特征,结果表明,O<sub>3</sub>体积浓度春夏季高,这种分布特征与短波辐射的季节分布有关,日照时数和云量的分布证实了这一点.NO浓度冬季最高,夏季最低,NO<sub>2</sub>浓度秋季最高,夏季最低;相关性分析表明有NO<sub>x</sub>参与的光化学反应是O<sub>3</sub>生成的主要方式.OX(OX=NO<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>)浓度与NO<sub>x</sub>浓度的相关性分析表明,春季O<sub>3</sub>背景值最高,区域污染最重,夏季大气光化学反应最为强烈,大气氧化能力最强,局地NO<sub>x</sub>对O<sub>3</sub>生成的贡献最大.

**关键词** O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, 季节变化, 相关性, 天津.

近地层臭氧主要由人类活动排放的NO<sub>x</sub>和非甲烷碳氢化合物(NMHC)等污染物在大气中经光化学反应过程产生,其浓度日益增高将增加城市光化学烟雾发生的频率,加快材料老化,影响人类健康,导致农作物减产,对生态环境造成严重的危害,并且作为重要的温室气体之一,在地球辐射平衡中扮演着重要角色,可以对全球气候变化造成影响.这使得近地面O<sub>3</sub>浓度增加成为当今环境科学研究的前沿课题之一<sup>[1-10]</sup>.

天津地区工业高速发展及汽车保有量的迅速增加,促使该区域空气污染特征由煤烟型向煤烟型-汽车尾气型混合污染转化,主要体现在高颗粒物浓度和以高臭氧浓度为代表的大气光化学污染几率增大<sup>[11]</sup>,严重影响城市空气质量和人体健康.天津地区的臭氧研究主要集中在夏季等臭氧高发期的污染特征、影响因素等方面<sup>[12-15]</sup>,对长时间序列臭氧及其前体物的相关性研究较少.

本研究采用天津城区2009年O<sub>3</sub>、NO和NO<sub>2</sub>体积浓度的连续在线观测数据,分析了O<sub>3</sub>与其前体物(NO、NO<sub>2</sub>)的相关性,重点对不同季节大气中光化学氧化剂(OX)与NO<sub>x</sub>的相关性进行分析比较,探讨了城市大气中O<sub>3</sub>、NO和NO<sub>2</sub>体积浓度的变化规律,以期制定有效的环境调控政策提供科学依据.

## 1 实验部分

中国气象局天津大气边界层观测站(北纬39°06',东经117°10',海拔高度3.3 m,台站编号:54517)位于天津市城区南部,其北距城市快速路约100 m,东临友谊路-友谊南路,西面和南面主要为住宅区,交通源对它有一定的影响.采样点设在观测站院内一座一层平房的楼顶,离地高约3 m,下垫面为人工草坪,气体采样管使用聚四氟乙烯管,观测时间为2009年1月1日—12月31日.

观测仪器采用美国热电公司生产的49i型紫外光度法O<sub>3</sub>分析仪,最低检测限 $0.5 \times 10^{-9}$  (V/V),零漂(24 h,下同) $< 1.0 \times 10^{-9}$  (V/V),跨漂(24 h,下同) $< \pm 1\%$  F. S.;42i型化学发光法NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>分析仪,最低检测限 $0.4 \times 10^{-9}$  (V/V),零漂 $< 0.4 \times 10^{-9}$  (V/V),跨漂 $< \pm 1\%$  F. S.两台仪器均为每天连续24 h采样监测,每5 min记录1次数据,每半月采用146C Dynamic Gas Calibrator(动态气体校正仪)(美国热电公司)和Model 111 Zero Air Supply(零气发生器)(美国热电公司)标定一次,O<sub>3</sub>分析仪采用仪器自带的O<sub>3</sub>发生器进行标定,数据处理采用Microsoft Excel及Origin软件,剔除因仪器维护和标定、设备

2010年9月27日收稿.

\* 天津市自然科学基金(08GCYBGC10200);兰州大学中央高校基本科研业务费专项资金;半干旱气候变化教育部重点实验室(兰州大学)开放基金资助.

\*\* 通讯联系人, Tel:02228134030; E-mail:yao.qing@163.com

故障等原因造成的异常值后,对 5 min 数据进行算术平均,得到小时均值,在此基础上计算日均值和月均值等. 太阳短波辐射采用荷兰 Kipp & Zonen 公司的 CNR4 净辐射传感器进行测量,仪器每日 24 h 连续运行,每分钟记录一次数据,计算短波辐射小时均值. 其它气象资料采用观测站院内的天津城区国家气候观测站位于地面观测场内的自动气象站数据,所有数据均通过数据订正.

## 2 结果与讨论

### 2.1 浓度水平

基于小时均值浓度序列,计算了各污染物浓度年均值和标准差,以及小时值和日均值超标率. O<sub>3</sub>、NO 和 NO<sub>2</sub> 的年均浓度和标准差分别为  $(25.31 \pm 15.55) \times 10^{-9} (V/V)$ ,  $(24.43 \pm 36.79) \times 10^{-9} (V/V)$  和  $(24.47 \pm 11.31) \times 10^{-9} (V/V)$ ,各污染物浓度标准差较大,表明污染物逐日变化显著. 按照国家环境空气质量二级标准, O<sub>3</sub> 小时均值浓度限值为  $0.20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  (折合标准状况下  $93 \times 10^{-9} (V/V)$ ),小时均值超标率为 1.0%; NO<sub>2</sub> 小时均值和日均值浓度限值依次为  $0.24 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $0.12 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  (折合标准状况下  $117 \times 10^{-9} (V/V)$  和  $58 \times 10^{-9} (V/V)$ ),计算其小时均值超标率为 3.6%,日均值超标率为 1.2%,可见天津城区存在一定程度上的空气污染. 冬季 NO 日均值最高可达  $267.11 \times 10^{-9} (V/V)$ ,极端高值的存在增大了 NO 日均值离散程度,进而造成标准差很大甚而大于平均值. 对比天津市 2009 年空气污染指数,发现 NO<sub>2</sub> 年均值略高于本站所在的河西区均值( $0.040 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,约折合  $19.48 \times 10^{-9} (V/V)$ ),可能与观测站受到附近道路交通源排放的影响有关.

### 2.2 季节分布

图 1 给出了各污染物的月平均浓度变化,可见冬季采暖前和采暖期内(10 月—3 月)NO 和 NO<sub>2</sub> 体积浓度相应出现高值,燃煤采暖排放和交通源叠加后造成冬季 NO<sub>x</sub> 排放显著增大. 秋冬季大气混合层厚度较低,不利于污染物扩散,秋季静风频率高,多静稳天气<sup>[16]</sup>,也是造成 NO<sub>x</sub> 分布显著季节性差异的重要原因之一. 此外 11 月—12 月、2 月 NO 体积浓度显著高于 NO<sub>2</sub>,4—9 月 NO<sub>2</sub> 高于 NO,这大体上也与 O<sub>3</sub> 的高值月份相吻合,夏季光照充分的情况下易发生光化学反应,利于 NO 转化为 NO<sub>2</sub>,冬季大气辐射减弱,低紫外辐射强度下光化学反应速率较低,从而减少了 NO 向 NO<sub>2</sub> 的转化,加之冬季较低的混合层厚度加剧了 NO 的聚集以及排放源强的增加,NO 得以大量积累在大气中,形成高浓度 NO. 2009 年全年 NO<sub>2</sub> 日均值 API 为 I 级的有 348 d,仅有的 10 d II 级天全部发生 10—12 月(有效样本数为 358 d). O<sub>3</sub> 体积浓度的季节分布表明,春夏季臭氧体积浓度平均值较高(4—8 月浓度高于年均值),春季 O<sub>3</sub> 平均浓度( $35.13 \times 10^{-9} (V/V)$ )与夏季( $37.56 \times 10^{-9} (V/V)$ )相差无几,臭氧高值(月均值  $\geq 40 \times 10^{-9} (V/V)$ )的逐月分布特征,可能与该年短波辐射的分布有关.

生成对流层 O<sub>3</sub> 的大气光化学反应所需能量主要来源于太阳紫外辐射,紫外辐射占太阳短波辐射的比例大体固定,并且两者之间存在着良好的线性关系<sup>[17-19]</sup>,如北京地区这一比例大体上维持在晴天 0.03,阴天 0.04 左右,晴天各月线性相关系数均在 0.9 以上<sup>[17]</sup>. 在观测站点缺乏紫外辐射观测手段的情况下,采用短波辐射替代紫外辐射,用来研究 O<sub>3</sub> 体积浓度与辐射的关系,是合理和可行的. 考虑对流层 O<sub>3</sub> 浓度日变化较大,现行的 O<sub>3</sub> 小时均值和日均值并不能很好地反映 O<sub>3</sub> 污染状况,而采用世界卫生组织(WHO)提出的每日最大 8 h 均值作为判断 O<sub>3</sub> 污染状况的依据可能更为可行<sup>[20]</sup>,按照每日 O<sub>3</sub> 小时均值排序,计算最大的 8 h 均值,即每日最大 8 h 均值(MAX8)来代替 O<sub>3</sub> 日均值. WHO 提出 MAX8 限值为  $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  (约合  $50 \times 10^{-9} (V/V)$ ),过渡性中期限值为  $160 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  (约合  $80 \times 10^{-9} (V/V)$ )<sup>[21]</sup>. 本次观测共获得 357 个有效样本数,按 WHO 限值超标率达到 29.7%,按照过渡性中期限值超标率为 5.6%,均远高于国家环境空气质量二级标准(小时均值超标率 1.0%). 对每日 MAX8 浓度与每日短波辐射通量均值作拟合曲线,计算其线性相关系数达到 0.71,高短波辐射( $\geq 240 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ )的时间段主要集中在 4 月到 8 月中旬,这段时间 O<sub>3</sub> 平均浓度正好也高于年均值.

短波辐射主要受到云、降水、日照时间等气象条件以及污染气体和气溶胶消光系数等环境因素的影响,选取 2009 年逐日 14 时总云量和逐日日照时数作为考察短波辐射强度的影响因子,可以清楚地发

现,短波辐射与日照时数、云量的线性相关系数分别达到 0.83 和 -0.32,表明日照时数和云量是短波辐射的重要影响因素.图 2 显示日照时数距平、云量和短波辐射的逐月分布情况,分析 2009 年日照时数观测值与常年(1971—2000 年)平均值的距平,发现 2009 年总体日照不足,仅 3、4、6 月 3 个月日照时数高于常年平均值,距平分别为 +9.6 h, +22.9 h 和 +13.2 h,夏秋季节(7—9 月)日照时间则严重不足(距平依次为 -51.9 h, -65.5 h 和 -63 h),云量则呈现 4、6 月低(接近 4 成),7—9 月高(大于 6 成)的特点,而与之对应有,短波辐射通量 4—6 月显著高于 7—9 月,可以初步判断造成短波辐射通量春季较高,夏秋季较低的气候原因主要在于 2009 年春季气候干燥少雨,日照充足,而 7、8 月间较多的云量和阴雨天气造成日照不足,短波辐射通量较常年平均值减少,短波辐射通量的这种季节差异是导致臭氧体积浓度季节变化特征的重要原因.

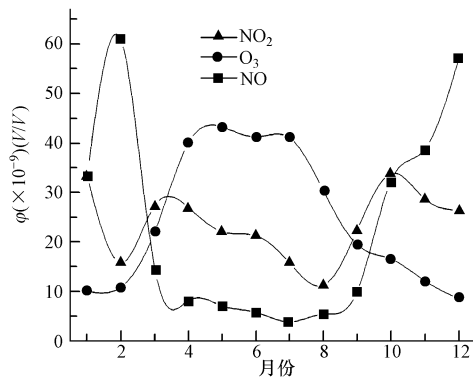


图 1  $O_3$ 、NO 和  $NO_2$  的季节分布

Fig. 1 Seasonal variation of NO,  $NO_2$  and  $O_3$  concentrations in Tianjin

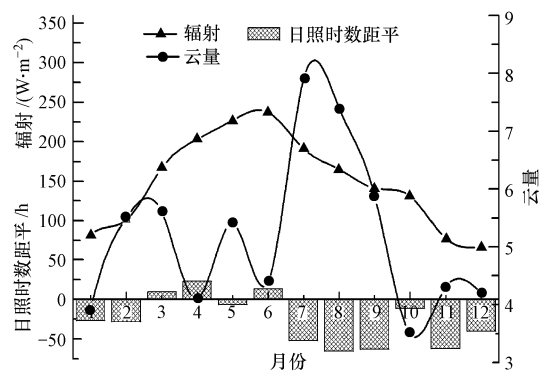


图 2 日照时数和云量对太阳辐射的影响

Fig. 2 Influences of sunshine duration and cloud amount on solar radiation

### 2.3 日变化特征

分季节考察  $O_3$ 、NO 和  $NO_2$  的日变化(图 3),1—2 月和 12 月作为冬季,3—5 月作为春季,6—8 月作为夏季,9—11 月作为秋季. NO 日变化具有显著的双峰型结构,尤其在秋冬季节,即在早间伴随着日常活动和交通早高峰的进行污染物排放增加,其浓度逐步增大,至 8:00 左右达到峰值,午后随着气温和风速增大,边界层湍流增强,混合层厚度增大,大气扩散能力增强,污染物浓度因此下降,至 16:00 左右最低,傍晚到晚间由于交通晚高峰的到来,污染物浓度逐渐回升,20:00 左右出现另一个峰值,随着人们活动的结束,污染物浓度逐渐下降,夜间大气光化学反应的关闭减少了 NO 和  $NO_2$  作为  $O_3$  前体物的消耗,同时大气层趋于稳定,利于污染物聚集,污染物浓度开始缓慢升高.春夏季由于较强的大气光化学反应消耗大量的  $NO_x$ ,导致 NO 峰型变化不明显,并且其体积浓度始终维持在一个较低的水平上. NO 浓度一般为冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季,冬季平均值大约是夏季的 3.6 倍.

$NO_2$  体积浓度日变化较为平缓,存在不显著的多峰结构,其变化特征与 NO 相似,一方面受到交通源排放和边界层扩散的影响,呈现早晚高,午后低的特征,另一方面  $O_3$  的大气光化学反应过程不断消耗  $NO_x$ ,起到了一个“消峰平谷”的作用,也减小了  $NO_2$  浓度的日波动程度.  $NO_2$  浓度一般为秋季 > 春季 > 冬季 > 夏季,秋季平均值大约是夏季的 1.8 倍.

$O_3$  的日变化主要受制于太阳短波辐射的日变化,正午太阳短波辐射通量达到最大,大气光化学反应增强, $O_3$  峰值一般在 14:00—15:00 时到来,2—3 h 的滞后一般归因于前体物的消耗和光化学反应所必须的时间.  $O_3$  浓度一般为夏季 > 春季 > 秋季 > 冬季,夏季平均值大约是冬季的 3.8 倍.

$NO_2$  与 NO 体积浓度的比值( $\varphi(NO_2)/\varphi(NO)$ )是研究光化学稳定态的基本参量.为便于表述,图 3 中各季节  $\varphi(NO_2)/\varphi(NO)$  采用对数坐标,其日变化特征表现为夜间及早晨较低,随后逐渐升高,15:00—16:00 达到最高,随后逐渐降低,其季节变化一般存在夏季 > 春季 > 秋季 > 冬季,夏季平均值大约是冬季的 10.4 倍.  $\varphi(NO_2)/\varphi(NO)$  的日变化和季节变化与  $O_3$  相似,表明有  $NO_x$  参与的光化学反应是  $O_3$  生成的主要方式.冬季各时刻  $\varphi(NO_2)/\varphi(NO)$  为 0.3—0.7,表明 NO 是  $NO_x$  的主要存在形式,相关研

究表明,汽车尾气中的  $NO_x$  中 90% 以上是  $NO$ ,汽车尾气排出后首先与空气混合稀释,然后当浓度梯度降到一定程度并且光照充分的情况下发生光化学转换,部分  $NO$  转换为  $NO_2$ <sup>[22]</sup>,低  $\varphi(NO_2)/\varphi(NO)$  也说明冬季辐射偏弱和光化学反应不活跃的特征.春夏季  $\varphi(NO_2)/\varphi(NO)$  各时刻都大于 1,尤其是夏季午后这一比值可高达 5 以上,大量  $NO$  转化为  $NO_2$ ,促进了  $O_3$  的生成.

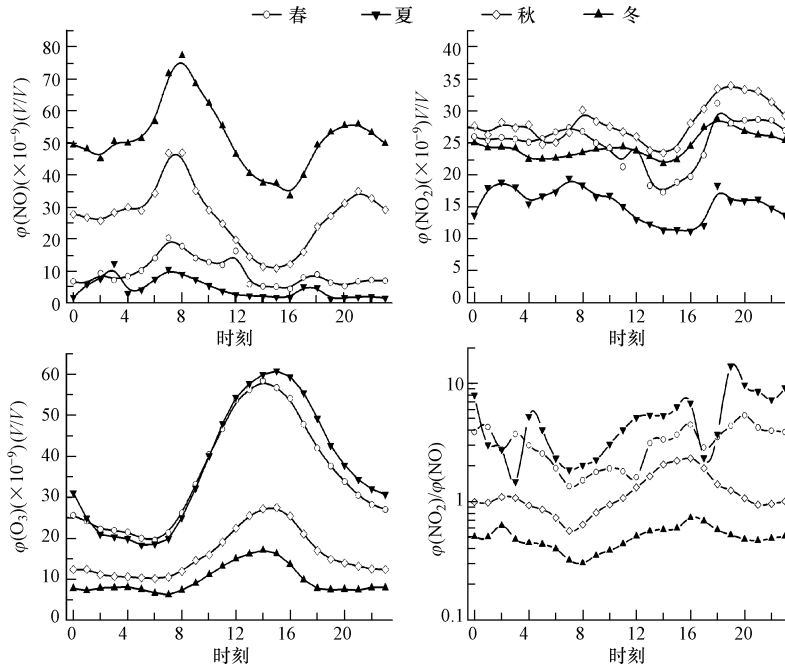


图3  $NO$ 、 $NO_2$ 、 $O_3$  和  $NO/NO_2$  的日变化

Fig. 3 Hourly variation of  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$  concentrations and  $NO/NO_2$  ratio

#### 2.4 相关性分析

对流层  $O_3$  与  $NO$  和  $NO_2$  的相互关系可简要概括为:地面活动排放的  $NO_x$ , 进入对流层大气中,在  $\lambda < 0.4 \mu m$  的太阳光照射下,发生光致分解生成原子氧和  $NO$ ,原子氧和  $O_2$  结合生成  $O_3$ ,同时大气中的  $NMHC$  和  $CO$  等还原态物质迅速消耗  $NO$ ,  $O_3$  与  $NO$  和  $NO_2$  处于动态平衡<sup>[23]</sup>.

大气光化学反应能量来源于太阳辐射中的紫外线,因此臭氧浓度一般在紫外线充足的晴好天气下的白昼较高.由于阴雨天气太阳辐射通量容易发生剧烈波动以及大量水汽的存在可能对  $O_3$ 、 $NO$  和  $NO_2$  的相互关系产生较为复杂的影响,因此本文在讨论  $O_3$  与  $NO_x$  的相互关系时,仅使用晴天和多云天气下白昼的观测资料.晴空指数  $K_s$  指入射到水平面的太阳总辐射 ( $G$ ) 与天文辐射之比 ( $G_0$ ),可用于描述大气对太阳短波辐射影响的综合效应.将天空状态按照平均晴空指数  $K_s$  分为 4 类:晴天 ( $K_s \geq 0.6$ ),多云 ( $0.4 \leq K_s < 0.6$ ),阴天 ( $0.1 \leq K_s < 0.4$ ) 和雨天 ( $K_s < 0.1$ ),选取晴天和多云天气 ( $K_s \geq 0.4$ ,  $N = 241$ ) 讨论  $O_3$  与  $NO$ ,  $NO_2$  的相关性.在讨论  $O_3$  浓度日变化的时候发现,各季节  $O_3$  浓度一般在早 8:00 后增加,18:00 以后逐步回落,考虑到臭氧在春夏季节的午后达到最大值后仍会维持一段时间的高浓度,因此将白昼定义为每日的 8:00—19:00,合计 12 h,以下讨论均采用日均值  $K_s \geq 0.4$  时的当日 8:00—19:00 的  $O_3$  浓度小时均值作为样本.

分季节对  $O_3$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $NO_x$ ,  $OX$  体积浓度及  $\varphi(NO_2)/\varphi(NO)$  求线性相关系数,结果见表 1.  $OX$  为  $O_3$  和  $NO_2$  之和,可用以表征大气氧化能力,  $[NO_2]/[NO]$  的变化是研究光化学稳态的基本参量.  $O_3$  的生成伴随着  $NO$  和  $NO_2$  的消耗,因而  $O_3$  与其前体物相关系数为负,春夏秋 3 季  $O_3$ 、 $NO$ 、 $NO_2$  三者之间的相关系数较高,表明光化学反应在这 3 个季节占主导作用,其差异可能主要由辐射强度和温度(控制反应速率)的不同引起,冬季相关系数显著低于其它 3 个季节,尤其是表征光化学平衡态的  $O_3$  与  $NO_2/NO$  的相关系数,冬季值非常低(0.08),表明冬季光化学反应强度很弱,光化学反应可能已经不是影响臭氧浓度的主要因素.

表 1 不同污染物浓度和污染指标的线性相关性

Table 1 Linear correlation coefficient matrix between different pollutants or pollution indices

		O <sub>3</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NO <sub>2</sub> /NO	OX
春	O <sub>3</sub>	—	-0.36	-0.33	-0.37	0.47	0.81
	NO		—	0.73	0.94	-0.33	0.09
	NO <sub>2</sub>			—	0.92	-0.09	0.30
	NO <sub>x</sub>				—	-0.23	0.21
	NO <sub>2</sub> /NO					—	0.43
	OX						—
夏	O <sub>3</sub>	—	-0.39	-0.26	-0.37	0.59	0.81
	NO		—	0.65	0.92	-0.34	0.01
	NO <sub>2</sub>			—	0.90	-0.10	0.35
	NO <sub>x</sub>				—	-0.25	0.19
	NO <sub>2</sub> /NO					—	0.52
	OX						—
秋	O <sub>3</sub>	—	-0.38	-0.26	-0.37	0.52	0.64
	NO		—	0.61	0.95	-0.42	0.16
	NO <sub>2</sub>			—	0.83	-0.09	0.57
	NO <sub>x</sub>				—	-0.33	0.35
	NO <sub>2</sub> /NO					—	0.37
	OX						—
冬	O <sub>3</sub>	—	-0.21	-0.34	-0.27	0.08	0.30
	NO		—	0.26	0.98	-0.09	0.13
	NO <sub>2</sub>			—	0.45	0.19	0.79
	NO <sub>x</sub>				—	-0.05	0.28
	NO <sub>2</sub> /NO					—	0.25
	OX						—

图 4 给出了不同季节晴好天气下白天 NO、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>浓度随NO<sub>x</sub>变化曲线,从图 4 中可以看出,春夏季高 O<sub>3</sub>浓度对应于低NO<sub>x</sub>浓度,NO<sub>x</sub>以 NO<sub>2</sub>为主,NO<sub>2</sub>与 NO 变化趋势相近,这与春夏季两者的高线性相关(0.73 和 0.65)是一致的;秋季低NO<sub>x</sub>浓度区以 NO<sub>2</sub>为主,随着NO<sub>x</sub>浓度增大,NO<sub>2</sub>浓度几乎不变,O<sub>3</sub>浓度也随之减少,NO<sub>x</sub>浓度增长的贡献主要来自于 NO;冬季普遍存在着低 O<sub>3</sub>浓度,高 NO 浓度的现象,NO<sub>x</sub>浓度的增加几乎全是 NO 的贡献.各季节的差异性主要与太阳辐射强度有关,气象条件尤其是混合层高对污染物的聚集和扩散也起到了一定作用.冬季 NO、NO<sub>2</sub>和 O<sub>3</sub>的关系最为明显,当NO<sub>x</sub>体积浓度超过  $100 \times 10^{-9}$  (V/V)时,随着NO<sub>x</sub>的增加,NO<sub>2</sub>浓度几乎不变,而 O<sub>3</sub>浓度多在  $20 \times 10^{-9}$  (V/V)以内,与北京冬季(2005 年 1 月)具有类似的大气污染特征<sup>[7]</sup>.

对各季节 OX(OX = NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>)浓度与NO<sub>x</sub>浓度作线性拟合,提取其截距和斜率,考察其季节差异(如图 5 所示).当NO<sub>x</sub> = 0 时,可认为全部的 O<sub>3</sub>来源于区域污染,即拟合曲线的截距可作为天津城市 O<sub>3</sub>浓度的“背景值”,或者更准确地说是去除NO<sub>x</sub>贡献以外的 O<sub>3</sub>浓度,它可能还包括其它前体物的贡献或外来输送等,而拟合曲线的斜率部分可以看作局地NO<sub>x</sub>对大气光化学反应的贡献比例,愈高的斜率意味着愈强烈的光化学反应,亦即前体物NO<sub>x</sub>对 O<sub>3</sub>生成的贡献愈大.春季截距最高,表明 O<sub>3</sub>背景值最高,夏季略低于春季,冬季最低,已不足春季的一半,这可能与春季 VOC 等臭氧前体物较高及外来源有关<sup>[24]</sup>;冬季华北地区由于辐射较弱和温度较低的原因,不利于光化学反应的发生,O<sub>3</sub>浓度普遍低于其它季节,如上甸子本底站 2004 年的观测结果表明,冬季 O<sub>3</sub>日均浓度( $16.8 \times 10^{-9}$  (V/V))只有夏季( $49.0 \times 10^{-9}$  (V/V))的 1/3<sup>[6]</sup>;斜率则有明显的夏季 > 秋季 ≈ 春季 > 冬季,表明夏季大气光化学反应最为强烈,大气氧化能力最强,这与太阳辐射和温度的季节分布基本是一致的.总体而言,大气中 OX 区域贡献春季最高,局地贡献夏季最高,两者共同影响,对 2009 年天津城区春夏季 O<sub>3</sub>浓度高值的形成起到了相当重要的作用,这与北京的研究成果相一致<sup>[7]</sup>.

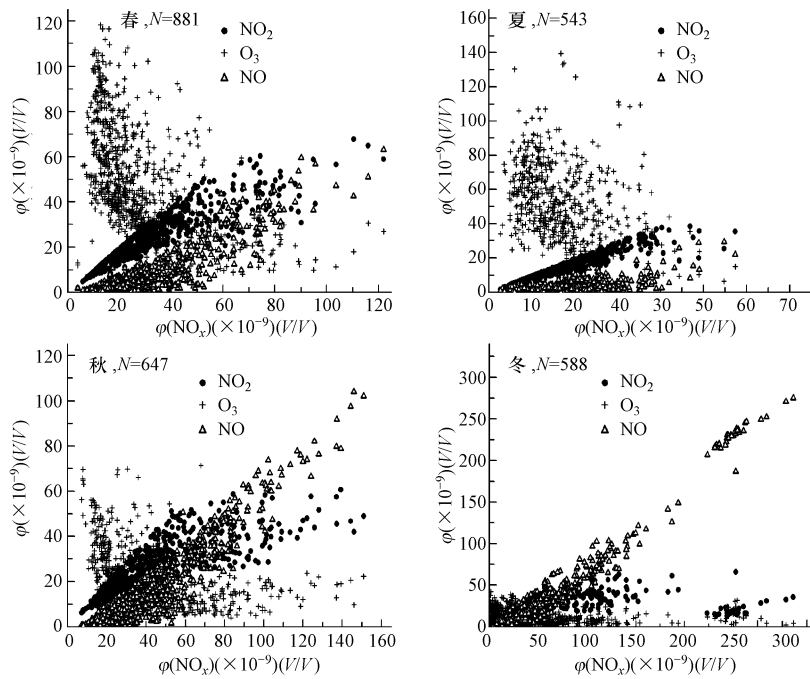
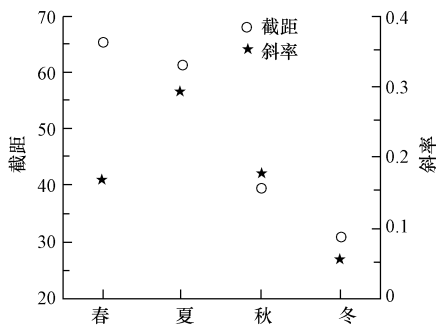
图4 NO、NO<sub>2</sub>和O<sub>3</sub>浓度对NO<sub>x</sub>的关系Fig. 4 Variation of NO, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> with the level of NO<sub>x</sub>

图5 OX 季节变化

Fig. 5 Seasonal variation of mean values of OX

### 3 结论

(1)2009 年天津城区地面 O<sub>3</sub> 体积浓度的季节变化表现为春夏季较高,秋冬季较低,其中,4 月均值较高及 8 月均值较低与该年短波辐射的季节分布有关,采用与短波辐射高度相关的日照时数和云量来考察辐射强度的差异,2009 年日照时数较常年偏低,但 3、4、6 月 3 个月日照时数高于常年平均值,7—9 月日照时间则严重不足,且云量呈现 4、6 月低,7—9 月高的特点,与短波辐射通量月均值差异相符,可以判断短波辐射的季节差异是导致臭氧体积浓度高值季节前移的重要原因。

(2)NO 与 NO<sub>x</sub> 日变化具有双峰型结构,受到交通源排放、边界层气象条件及 O<sub>3</sub> 大气光化学反应过程的影响,其浓度秋冬季高,夏季低;O<sub>3</sub> 的日变化主要受太阳短波辐射通量的日变化影响,峰值出现在 14:00—15:00 时,其浓度夏季最高,冬季最低,春季与夏季相差不大;NO<sub>2</sub> 与 NO 体积浓度的比值日变化和季节变化与 O<sub>3</sub> 相似,表明有 NO<sub>x</sub> 参与的光化学反应是 O<sub>3</sub> 生成的主要方式。

(3)对晴天和多云天气下白昼 O<sub>3</sub> 与 NO<sub>x</sub> 的相互关系进行讨论,发现春夏秋 3 季 O<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub> 三者之间的相关系数较高,表明光化学反应在这三个季节占主导作用。OX 浓度与 NO<sub>x</sub> 浓度的相关性可反映 O<sub>3</sub> 区域污染与局地 NO<sub>x</sub> 的贡献,春季 O<sub>3</sub> 背景值最高,区域污染最重,可能与 VOC 排放及外来源有关;夏季大气光化学反应最为强烈,大气氧化能力最强,局地 NO<sub>x</sub> 对 O<sub>3</sub> 生成的贡献最大。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] 任丽红,胡非,周德刚,等.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].中国科学院研究生院学报,2005,22(4):429-435
- [ 2 ] 殷永泉,李昌梅,马桂霞,等.城市臭氧浓度分布特征[J].环境科学,2004,25(6):16-20
- [ 3 ] 单文坡,殷永泉,杜世勇,等.夏季城市大气 O<sub>3</sub> 浓度影响因素及其相关关系[J].环境科学,2006,27(7):1276-1281
- [ 4 ] 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].热带气象报,2007,23(5):515-520
- [ 5 ] 安俊琳,王跃思,李昕,等.北京大气中 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO 和 O<sub>3</sub> 体积分数变化分析[J].生态环境,2007,16(6):1585-1589
- [ 6 ] 刘洁,张小玲,张晓春,等.上甸子本底站地面臭氧变化特征及影响因素[J].环境科学研究,2006,19(4):19-25
- [ 7 ] 安俊琳,王跃思,李昕,等.北京大气中 NO、NO<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub> 浓度变化的相关性分析[J].环境科学,2007,28(4):706-711
- [ 8 ] 王丽丽,李定龙,陈栋,等.北京市夏季近地层大气臭氧浓度的变化特征分析[J].环境化学,2009,28(2):302-303
- [ 9 ] 马志强,王跃思,孙扬,等.北京市与香河县大气臭氧及氮氧化合物的变化特征[J].环境化学,2007,26(6):832-837
- [ 10 ] 德力格尔,赵玉成.青海省瓦里关地区近十年来大气本底化学组分的变化特征[J].环境化学,2007,26(2):241-244
- [ 11 ] 胡敏,何凌燕,黄晓峰,等.北京大气细粒子和超细粒子理化特征、来源及形成机制[M].北京:科学出版社,2009:1-17
- [ 12 ] 姚青,樊文雁,黄鹤,等.天津夏季地面 O<sub>3</sub> 浓度变化规律与影响因素[J].生态环境学报,2009,18(1):12-16
- [ 13 ] 黄鹤,姚青,张文煜,等.天津夏季低层大气 O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub> 浓度垂直观测研究[J].环境科学研究,2009,22(3):315-320
- [ 14 ] 刘彩霞,冯银厂,孙韧.天津市臭氧污染现状与污染特征分析[J].中国环境监测,2008,24(3):52-56
- [ 15 ] 韩素芹,黄岁樑,边海,等.天津市秋季臭氧浓度影响因素及相关关系研究[J].环境污染与防治,2007,29(12):893-895
- [ 16 ] 孙玫玲,韩素芹,姚青,等.天津市城区静风与污染物浓度变化规律的分析[J].气象与环境学报,2007,23(2):21-24
- [ 17 ] 胡波,王跃思,刘广仁.北京城市紫外辐射变化特征及经验估算方程[J].高原气象,2007,26(3):511-518
- [ 18 ] 阴俊,谈建国.上海地区地面太阳紫外辐射的观测和分析[J].热带气象学报,2006,22(1):86-90
- [ 19 ] 张武,张蕾,张婕,等.兰州城区太阳紫外辐射及其与空气污染的关系[J].兰州大学学报(自然科学版),2004,40(5):100-105
- [ 20 ] 姚青,孙玫玲,刘爱霞.天津臭氧浓度与气象因素的相关性及其预测方法[J].生态环境学报,2009,18(6):2206-2210
- [ 21 ] 世界卫生组织. WHO 空气质量全球指导标准 2005 更新版. 2006 [EB/OL]. [2011-03-23]. [http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO\\_SDE\\_PHE\\_OEH\\_06\\_02\\_chi.pdf/](http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06_02_chi.pdf/)
- [ 22 ] 王建昕,傅立新,黎维彬.汽车排气污染治理及催化转化器[M].北京:化学工业出版社,2000:1-63
- [ 23 ] 王明星.大气化学[M].北京:气象出版社,1999:361-364
- [ 24 ] 殷永泉,单文坡,纪霞,等.济南大气臭氧浓度变化规律[J].环境科学,2006,27(11):2299-2302.

## SEASONAL VARIATION AND ANALYSIS OF THE RELATIONSHIP BETWEEN NO, NO<sub>2</sub> AND O<sub>3</sub> CONCENTRATIONS IN TIANJIN IN 2009

YAO Qing    SUN Meiling    CAI Ziyang    HUANG He

(Tianjin Institute of Meteorological Science, Tianjin, 300061, China)

### ABSTRACT

As the primary gaseous contaminant in urban ambient, ozone variation correlates well with nitrogen oxides ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ). Based on the observed data of near surface O<sub>3</sub>, NO and NO<sub>2</sub> in the urban area of Tianjin during 2009, O<sub>3</sub> temporal variation and the relationship between NO, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentrations were studied. The results showed that high O<sub>3</sub> concentrations in Tianjin appeared in the spring and summer, when monthly mean O<sub>3</sub> concentration was more than 40  $\mu\text{L} \cdot \text{m}^{-3}$  in April. This was due to the seasonal variation of solar radiation, caused by the distribution of sunshine duration and cloud amount. The highest concentrations of NO, NO<sub>2</sub> appeared in winter and autumn respectively, while the lowest concentrations appeared in summer. The correlation between O<sub>3</sub> and its precursors (NO, NO<sub>2</sub>) indicated that photochemical reaction with NO, NO<sub>2</sub> was the primary process of ozone generation. It was also shown that the level of OX ( $\text{OX} = \text{O}_3 + \text{NO}_2$ ) was made up of two contributions. Regional contribution was affected by regional background O<sub>3</sub> level, with the maximum in spring, while local contribution was effectively correlated with the level of ozone precursors (NO, NO<sub>2</sub>) with the maximum in summer.

**Keywords:** ozone, nitrogen oxides, seasonal variation, relationship, Tianjin.