

# 莆田地区夜间臭氧污染成因分析

蒋荣复<sup>1</sup>, 林楠<sup>2,3</sup>, 林秋寒<sup>1</sup>, 吴丽娟<sup>1</sup>, 张琳琳<sup>2</sup>, 孔海江<sup>4\*</sup>

(1. 莆田市气象局, 福建 莆田 351100; 2. 莆田市荔城区气象局, 福建 莆田 351100;  
3. 福建省灾害天气重点实验室, 福建 福州 350001; 4. 河南省气象台, 河南 郑州 450003)

**摘要:**基于2016—2020年莆田市监测站O<sub>3</sub>逐小时质量浓度观测资料和边界层高度数据,分析5年间4次夜间O<sub>3</sub>质量浓度超标的过程。沿海各市的O<sub>3</sub>数据、后向轨迹和MEIC污染排放清单表明,O<sub>3</sub>污染前体物来源于长三角地区和福州地区。4次夜间O<sub>3</sub>污染期间,O<sub>3</sub>与NO<sub>x</sub>整体相关性小,相关系数为0.23,外来源输送导致出现O<sub>3</sub>与NO<sub>x</sub>整体相关性较小的现象。4次夜间O<sub>3</sub>质量浓度超标成因是外来源输送的O<sub>3</sub>在夜间时段随着后向轨迹向本地区输送时,O<sub>3</sub>因缺少NO的滴定作用而无法分解,且垂直方向上边界层高度降低。

**关键词:**臭氧; 污染成因; 夜间; 后向轨迹; 边界层高度; 莆田市

中图分类号: X515 文献标志码: B 文章编号: 1006-2009(2023)05-0072-04

## Cause Analysis of Nighttime Ozone Pollution in Putian

JIANG Rong-fu<sup>1</sup>, LIN Nan<sup>2,3</sup>, LIN Qiu-han<sup>1</sup>, WU Li-juan<sup>1</sup>, ZHANG Lin-lin<sup>2</sup>, KONG Hai-jiang<sup>4\*</sup>

(1. Putian Weather Bureau, Putian, Fujian 351100, China; 2. Putian Licheng Weather Bureau, Putian, Fujian 351100, China; 3. Fujian Key Laboratory of Severe Weather, Fuzhou, Fujian 350001, China;  
4. Henan Meteorological Center, Zhengzhou, Henan 450003, China)

**Abstract:** Based on the hourly O<sub>3</sub> mass concentration data and boundary layer height data from monitoring stations in Putian from 2016 to 2020, this paper studied four events of nighttime O<sub>3</sub> mass concentration exceeding the standard over a period of 5 years. O<sub>3</sub> concentration, backward trajectory and MEIC pollution emission inventory of coastal cities indicated that the precursors of O<sub>3</sub> pollution originated from the Yangtze River Delta and Fuzhou regions. During the four nighttime O<sub>3</sub> pollution periods, the overall correlation between O<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> was poor, with a correlation coefficient of 0.23, due to the transportation of external sources. The reasons for nighttime O<sub>3</sub> mass concentration exceeding the standard four times were when O<sub>3</sub> from external sources was transported to the region along the backward trajectory during nighttime, O<sub>3</sub> could not decompose due to the lack of NO titration, and the height of the boundary layer decreased in vertical direction.

**Key words:** Ozone; Cause of pollution; Nighttime; Backward trajectory; Boundary layer height; Putian

近年来,随着我国对大气污染防治工作的重视,为缓解颗粒物污染,各级政府及相关部门制定了一系列政策、标准、技术规范及指南来控制污染物排放<sup>[1]</sup>。虽然PM<sub>2.5</sub>及其他常规污染物的防治工作已取得明显成效,但研究表明臭氧(O<sub>3</sub>)质量浓度呈上升趋势<sup>[2]</sup>,甚至已成为首要污染物<sup>[3-4]</sup>。近地面O<sub>3</sub>浓度高会威胁人类健康、农作物生长甚至腐蚀建筑物<sup>[5]</sup>。O<sub>3</sub>是二次污染物,具有强氧化性,主要由其前体物VOCs、NO<sub>x</sub>和CO等在光化学

反应下产生<sup>[6]</sup>,生成过程与前体物中的活性组分呈高度非线性关系<sup>[7]</sup>。O<sub>3</sub>作为中等大气寿命物

收稿日期:2022-09-08;修订日期:2023-07-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. U1405235);华东区域气象科技协同创新基金资助项目(No. QYHZ201813);福建省气象局开放式研究基金资助项目(No. 2019KX04);莆田市科技计划基金资助项目(2021SJGY001)

作者简介:蒋荣复(1969—),男,福建莆田人,高级工程师,本科,从事专业气象服务工作。

\*通信作者:孔海江 E-mail: hjkong@foxmail.com

质,可以跨区域远距离传输<sup>[8]</sup>。夜间大气残留层 O<sub>3</sub> 不仅存在垂直输送的过程,也通过水平传输影响下游地区地面 O<sub>3</sub> 浓度,近地面大气 O<sub>3</sub> 的时空分布受到大气边界层结构变化的直接影响<sup>[9]</sup>。

莆田市近 5 年是福建省 O<sub>3</sub> 平均浓度最高的地市,以 O<sub>3</sub> 为主要污染物的天数也位居全省榜首,且在多次 O<sub>3</sub> 污染过程中也出现莆田地区浓度最高的现象。虽然针对 O<sub>3</sub> 的形成机制和影响因素许多专家和学者开展了大量研究,但对于 O<sub>3</sub> 污染发生在夜间时段的现象,甚至出现夜间浓度超过白天的情况,目前类似研究和合理的解释较少。基于 2016—2020 年莆田市监测站 O<sub>3</sub> 逐小时浓度观测资料,统计分析发现共有 4 次夜间 O<sub>3</sub> 浓度超标的过程。通过分析 O<sub>3</sub> 污染的来源、化学反应机制、边界层高度及海峡地形对 O<sub>3</sub> 污染的影响,为莆田地区 O<sub>3</sub> 污染防治和空气质量改善提供支撑,同时也为其他同类沿海城市 O<sub>3</sub> 污染的防治提供参考和借鉴。

## 1 材料与方 法

所用环境监测资料为福建沿海地区的 6 个地市(宁德市监测站、福州紫阳、莆田市监测站、泉州涂山街、厦门集美中学、漳州蓝田镇)环境监测资料,代表各市 O<sub>3</sub> 浓度监测站的选取原则为几次过程有监测数据且离市区较近的站点,数据的时间精度为 1 h。监测 O<sub>3</sub> 浓度的仪器为热电 TF49I,基本原理为紫外光度法。数据的质量控制参照《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654—2013)和《国家环境监测网环境空气自动监测质量管理办法(试行)》。排放源数据使用中国多尺度排放清单模型 MEIC V. 1. 3 版本 2017 年排放资料<sup>[10-11]</sup>。

后向轨迹的运算模式为 Hysplit 4,该模型是由美国国家海洋和大气管理局(NOAA)的空气资源实验室,以及澳大利亚气象局在过去 20 年间联合研发的一种用于计算和分析大气污染物输送、扩散轨迹的专业模型,具有处理多种气象要素输入场、多种物理过程和不同类型污染物排放源功能,是一种目前较为完整的输送、扩散和沉降模式,已经被广泛地应用于多种污染物在各个地区传输和扩散的研究中。Hysplit 4 运算所用的数据为美国国家环境预测中心(NCEP)的 GFS 初始场资料(空间精度 0. 25°×0. 25°,时间精度 3 h)。边界层高度使用的资料为 ERA5 再分析资料(空间精度 0. 1°×

0. 1°,时间精度 1 h),提取莆田市监测站最近的一个格点(E119. 0°,N25. 5°)。

## 2 结果与讨论

### 2. 1 夜间 O<sub>3</sub> 污染概况

2016—2020 年莆田市区出现了 4 次夜间 O<sub>3</sub> 污染,均发生在秋季,分别为 2017 年 10 月 29 日(过程 1),2017 年 11 月 3 日(过程 2),2018 年 10 月 30 日(过程 3),2020 年 11 月 8 日(过程 4)。4 次污染过程福建沿海各市的 O<sub>3</sub> 逐小时测定值变化见图 1(a)(b)(c)(d)。由图 1 可见,4 次过程莆田地区夜间 O<sub>3</sub> 的峰值均超过白天,其中过程 2 夜间时段的 O<sub>3</sub>-8 h 滑动均值甚至超过 200 μg/m<sup>3</sup>,逐小时的峰值达到 242 μg/m<sup>3</sup>;其余 3 次过程 O<sub>3</sub>-8 h 滑动平均值也超过 160 μg/m<sup>3</sup>。整体而言,4 次过程福建省沿海各站夜间 O<sub>3</sub> 达到峰值时间北面较早、南面较晚,过程 4 表现得最为明显。

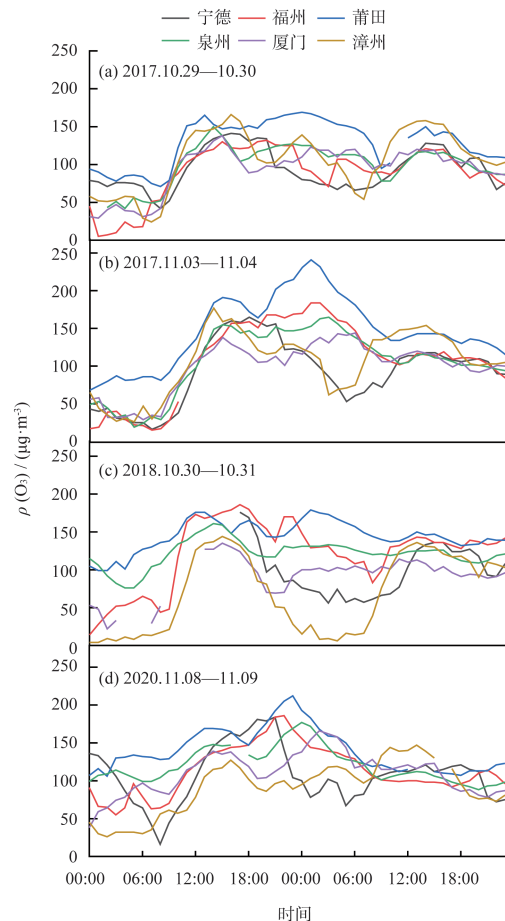


图 1 4 次 O<sub>3</sub> 污染过程福建沿海各市 O<sub>3</sub> 值变化  
Fig. 1 Changes of O<sub>3</sub> concentration in coastal cities in Fujian during four O<sub>3</sub> pollution processes

## 2.2 本地区 $O_3$ 污染的后向轨迹分析

鉴于莆田地区  $O_3$  输送大致方向上的地形及夜间边界层高度等因素,取莆田市监测站距地高度 300 m(海拔高度 323 m)为终点,分别取 4 次夜间  $O_3$  污染过程中各次  $O_3$  达到峰值的时间为模式的输送终点。利用 Hysplit 4 对 GFS 初始场资料(空间精度  $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ ,时间精度 3 h)进行 48 h 的模式运算,运算结果两点间的间隔时间为 6 h。

分析 4 次夜间  $O_3$  污染过程的后向轨迹,发现 4 次污染过程均经过长三角区域和福州地区的  $NO_x$  排放区。其中,污染最严重的过程 2 后向轨迹经过长三角区域  $NO_x$  排放区的年最大浓度为 7 万 t/网格~8 万 t/网格,且在 1 万 t/网格以上的区域停留时间超过 18 h。其余 3 次过程相比过程 2 而言,经过 1 万 t/网格以上的区域时间较短,且经过的排放区年最大浓度也较小。将 4 次夜间  $O_3$  污染过程的后向轨迹和 VOCs 排放总量数据叠加,与上述结论相似,过程 2 后向轨迹经过长三角区域 VOCs 排放区年最大浓度为  $14 \times 10^{10}$  mol/网格~ $16 \times 10^{10}$  mol/网格,且在  $2 \times 10^{10}$  mol/网格的区域停留的时间超过 12 h。其余 3 次过程相比过程 2 而言,经过  $2 \times 10^{10}$  mol/网格以上的区域时间较短,且经过的排放区年最大浓度也较小。表明 4 次  $O_3$  污染过程的污染来源为长三角区域和福州地区排放的前体物( $NO_x$  和 VOCs),输送方式为污染源边界层的前体物生成的  $O_3$  及在输送路径上生成的  $O_3$  随着后向轨迹向本地区边界层输送。通过 MERRA 2 再分析  $O_3$  的时间-高度剖面,发现上述讨论的过程不是平流层  $O_3$  入侵造成的。

## 2.3 $O_3$ 、 $NO_x$ 、NO 浓度相关性分析

4 次过程的空气中  $NO$ 、 $O_3$ 、 $NO_x$  3 种成分的质量浓度变化分别见图 2(a)(b)。由图 2(b)可见,  $O_3$  与  $NO_x$  整体相关性小,相关系数仅为 0.23(通过 0.01 显著性水平检验)。此前许多地区的研究表明  $O_3$  与  $NO_x$  呈负相关<sup>[12-17]</sup>,本地区的研究中虽有夏季  $O_3$  与  $NO_x$  呈正相关的案例,但其原因为海陆风和山谷风的作用形成<sup>[18]</sup>,与这 4 次过程并不相符。在大多数地区,当存在光照时, $NO_x$  会和 VOCs 反应生成  $O_3$ ,当无光照时存在其逆反应,故出现  $O_3$  与  $NO_x$  呈负相关的现象。就这 4 次过程而言,由于有上游地区外来源  $O_3$ 、 $NO_x$  向本地输送的原因,会造成  $O_3$ 、 $NO_x$  同步增加,以上光化学反应的  $O_3$ 、 $NO_x$  负相关受到破坏,便出现了  $O_3$  与

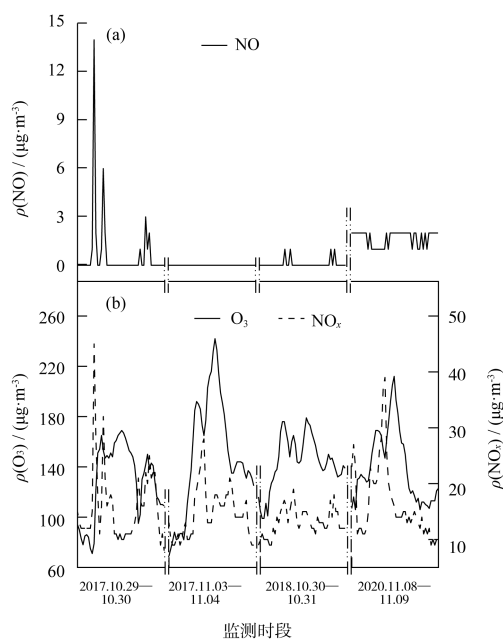


图 2 4 次  $O_3$  污染过程  $O_3$ 、 $NO_x$ 、NO 变化情况

Fig. 2 Changes of concentration of  $O_3$ ,  $NO_x$  and NO during four  $O_3$  pollution processes

$NO_x$  整体相关性小的特殊现象。Zhu 等<sup>[19]</sup>通过 RIR 方法评估  $O_3$  与其前体物的相关性,发现降低 NO 浓度会使  $O_3$  浓度增加。在莆田地区的 4 次夜间污染过程中,NO 的质量浓度基本稳定在  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  以下,特别是夜间时段均不超过  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,在光化学反应的逆反应中, $O_3$  因缺少 NO 的滴定作用而无法分解,这也是夜间  $O_3$  浓度不降反升的原因之一。

## 2.4 本地区边界层高度分析

因  $O_3$  污染出现在夜间,故选取 10:00—次日 10:00 来分析污染前后边界层高度变化。4 次污染期间边界层高度的变化情况见图 3。由图 3 可见,由于昼夜变化和气象条件变化,4 次过程的边界层高度出现明显的日变化趋势,边界层高度于 16:00 左右开始下降,并且在夜间  $O_3$  浓度峰值时段,边界层高度维持在较低位置。 $O_3$  污染的峰值亦有滞后于边界层高度下降时间的现象。有研究表明,大气边界层高度决定了大气污染物的有效扩散高度,在较高的大气边界层高度内,大气污染物扩散能力强,而较低的大气边界层高度和其顶部的强逆温层则会阻断上下层流动,限制大气污染物的垂直扩散,从而导致大气污染事件的发生<sup>[20-21]</sup>。上述研究所分析的 4 次夜间  $O_3$  污染过程,在近地面附近外来源输送的条件下,边界层高度下降有利于地面

附近的  $O_3$  浓度增大,故边界层高度的降低也是这 4 次污染过程中夜间  $O_3$  浓度升高的原因之一。综上所述,当外来源输送的  $O_3$  在夜间时段随着后向轨迹向本地区输送时, $O_3$  因缺少  $NO$  的滴定作用而无法分解,又因为垂直方向上边界层高度的降低作用,造成了莆田地区 4 次夜间  $O_3$  污染过程。

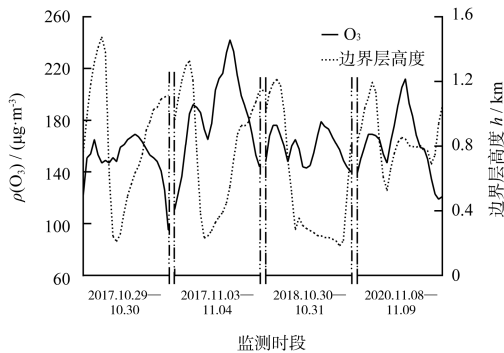


图 3 4 次污染过程  $O_3$  值与边界层高度变化情况

Fig. 3 Changes of  $O_3$  mass concentration and boundary layer height during four pollution processes

### 3 结语

莆田地区近 5 年来 4 次夜间  $O_3$  污染过程的污染来源为长三角区域和福州地区排放的  $NO_x$  和  $VOCs$ , 输送方式为污染源边界层的前体物生成的  $O_3$  及在输送路径上生成的  $O_3$  随后向轨迹向本地区边界层输送。就 4 次过程而言,在外来源输送的主导条件下,形成了  $O_3$  与  $NO_x$  整体相关性小的现象。 $NO$  的质量浓度基本相对稳定在  $3 \mu g/m^3$  以下, $O_3$  因缺少  $NO$  而无法分解。边界层高度于 16:00 左右开始下降,并且在夜间  $O_3$  浓度峰值时段,边界层高度维持在较低位置。此 4 次夜间  $O_3$  浓度超标成因是外来源输送的  $O_3$  在夜间时段随着后向轨迹向本地区输送时, $O_3$  因缺少  $NO$  的滴定作用而无法分解,以及垂直方向上边界层高度的降低作用。

#### 【参考文献】

[1] 闻译竣,卢志贤,李勇. 金昌市不同季节大气颗粒物的传输路径和潜在源分析[J]. 环境监测管理与技术,2022,34(1):43-48.  
 [2] 裴成磊,王宇骏,黄祖照,等. 广州市臭氧及其前体物监测系统研究与应用[J]. 环境监测管理与技术,2021,33(3):25-28.  
 [3] 李凯,刘敏,梅如波. 泰安市大气臭氧污染特征及敏感性分析[J]. 环境科学,2020,41(8):3539-3546.  
 [4] 刘营营,王丽涛,齐孟姚,等. 邯郸大气  $VOCs$  污染特征及其在  $O_3$  生成中的作用[J]. 环境化学,2020,39(11):3101-3110.

[5] JUNG S W, LEE K, CHO Y S, et al. Association by spatial interpolation between ozone levels and lung function of residents at an industrial complex in South Korea [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2016, 13 (7): 728-743.  
 [6] 胡子梅,周国柱,葛朝军,等. 蚌埠市臭氧污染评价及一次持续性污染过程分析[J]. 环境科学学报,2019,39(5):1402-1411.  
 [7] XING J, WANG S X, JIANG C, et al. Nonlinear response of ozone to precursor emission changes in China: a modeling study using response surface methodology [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, 11: 5027-5044.  
 [8] 李红,彭良,毕方,等. 我国  $PM_{2.5}$  与臭氧污染协同控制策略研究[J]. 环境科学研究,2019,32(10):1763-1778.  
 [9] YIENGER J J, GALANTER M, HOLLOWAY T A, et al. The episodic nature of air pollution transport from Asia to North America [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2000, 105 (D22): 26931-26945.  
 [10] LI M, LIU H, GENG G N, et al. Corrigendum to anthropogenic emission inventories in China: a review [J]. National Science Review, 2018, 5(4): 834-866.  
 [11] ZHENG B, TONG D, LI M, et al. Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions [J]. Atmos Chem Phys, 2018, 18: 14095-14111.  
 [12] ÖZLEM Ö Ü. Atmospheric concentrations of inorganic pollutants ( $NO_2$ ,  $SO_2$  and ozone) in Eskişehir: Spatial and vertical variations, weekday-weekend differences [J]. Technical University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering, 2018, 19(2): 523-535.  
 [13] GALEIL A, HASSAN A. Variations in surface ozone and  $NO_x$  at qena a subtropical site in upper egypt [J]. World Environment, 2016, 6(3): 84-92.  
 [14] 徐焜,刘志红,何沐全,等. 成都市夏季近地面臭氧污染气象特征[J]. 中国环境监测,2018,34(5):36-45.  
 [15] 黄俊,廖碧婷,吴兑,等. 广州近地面臭氧浓度特征及气象影响分析[J]. 环境科学学报,2018,38(1):23-31.  
 [16] 张涛,张振华. 日照市环境空气中氮氧化物及气象因子对臭氧污染的影响[J]. 节能与环保,2019(2):80-81.  
 [17] 杨娜,王春迎,刘孟雄,等. 洛阳市臭氧污染特征及其与气象因子的关系[J]. 气象与环境科学,2019,42(4):90-95.  
 [18] 林楠,蒋荣复,何宇晖,等. 莆田地区一次臭氧污染过程分析[J]. 环境科学学报,2021,41(7):2569-2576.  
 [19] ZHU J X, CHENG H R, PEN J, et al.  $O_3$  photochemistry on  $O_3$  episode days and non- $O_3$  episode days in Wuhan, Central China [J]. Atmospheric Environment, 2020, 223: 117236.  
 [20] DING A J, HUANG X, NIE W. Enhanced haze pollution by black carbon in megacities in China [J]. Geophysical Research Letters, 2016, 43: 2873-2879.  
 [21] WANG Z L, HUANG X, DING A J. Dome effect of black carbon and its key influencing factors: a one-dimensional modelling study [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, 18: 2821-2834.

本栏目编辑 吴珊