

区域环境空气中臭氧污染特征及其与气象条件的关系

李森 李向楠

内蒙古自治区环境监测总站通辽分站

DOI:10.12238/eep.v8i3.2611

[摘要] 近地面臭氧污染是由氮氧化物(NO_x)与挥发性有机物(VOCs)经光化学反应生成的典型二次污染物,其时空分布及强度受气象条件调控。研究表明:臭氧浓度呈现夏季高、冬季低的季节特征及午后峰值、清晨谷值的日变化规律;空间上形成城市群高值区与下风向输送累积区。关键气象驱动机制表现为:太阳辐射强度与时长主导光解反应启动;高温协同加速自由基链式反应;低风速与混合层高度制约污染物扩散,导致局地累积;高湿度通过非均相水解抑制NO_x活性;降水有效终止污染过程;稳定高压系统则整合上述因子触发区域性持续污染。深入解析臭氧-气象非线性响应关系,是实现精准防控的科学基础。

[关键词] 臭氧污染; 气象驱动; 光化学反应; 时空特征; 区域传输

中图分类号: X501 **文献标识码:** A

Characteristics of Ozone Pollution in Regional Ambient Air and Its Relationship with Meteorological Conditions

Sen Li Xiangnan Li

Tongliao Branch of Inner Mongolia Autonomous Region Environmental Monitoring Station

[Abstract] Ground-level ozone pollution is a typical secondary pollutant formed through photochemical reactions involving nitrogen oxides (NO_x) and volatile organic compounds (VOCs). Its spatiotemporal distribution and intensity are regulated by meteorological conditions. Studies indicate that ozone concentrations exhibit seasonal characteristics (high in summer and low in winter) and diurnal patterns (peaking in the afternoon and reaching the lowest levels in the early morning). Spatially, high-concentration zones are observed in urban agglomerations and downwind accumulation areas. Key meteorological driving mechanisms include: solar radiation intensity and duration initiating photolysis reactions; high temperatures synergistically accelerating free radical chain reactions; low wind speeds and mixed-layer heights restricting pollutant dispersion, leading to local accumulation; high humidity suppressing NO_x activity through heterogeneous hydrolysis; precipitation effectively terminating pollution processes; and stable high-pressure systems integrating these factors to trigger regional persistent pollution. In-depth analysis of the nonlinear response relationship between ozone and meteorology provides a scientific basis for precise pollution control.

[Key words] ozone pollution; meteorological drivers; photochemical reactions; spatiotemporal characteristics; regional transport

引言

与一次污染物不同,近地面臭氧主要由氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs)等前体物在太阳光(尤其是紫外辐射)作用下,经过一系列复杂的光化学反应二次生成。这一生成过程具有强烈的非线性特征,显著依赖于气象条件。气象要素不仅直接影响光化学反应的速率和效率,还通过影响大气边界层结构、污染物扩散稀释能力、区域传输路径以及前体物的来源和浓度分布,间接而深刻地塑造着臭氧污染的形成、积累、持续和消散过程。

因此,系统深入地研究区域环境空气中臭氧污染的时空分布特征,并定量解析其与关键气象条件的响应关系,对于揭示臭氧污染的形成机理、提升臭氧污染预报预警的准确性、以及制定科学有效的臭氧污染区域协同防控策略,具有极为重要的理论价值和现实紧迫性。

1 臭氧的形成机制与理论基础

近地面高浓度臭氧并非直接排放,而是典型的二次污染物,其形成核心是复杂的光化学反应链,即光化学烟雾机制。

(1) 光化学起始反应。近地面臭氧生成始于二氧化氮(NO_2)的光化学解离。在波长小于430nm的紫外辐射作用下, NO_2 吸收光子($h\nu$)裂解为一氧化氮(NO)与基态氧原子($\text{O}(^3\text{P})$),其反应式为: $\text{NO}_2+h\nu\rightarrow\text{NO}+\text{O}(^3\text{P})$ 。 $\text{O}(^3\text{P})$ 迅速与大气中氧气分子(O_2)结合,在第三体分子(M,如 N_2 或 O_2)参与下形成臭氧分子: $\text{O}(^3\text{P})+\text{O}_2+\text{M}\rightarrow\text{O}_3+\text{M}$ 。新生成的 O_3 可与 NO 发生滴定反应而消耗: $\text{O}_3+\text{NO}\rightarrow\text{NO}_2+\text{O}_2$ 。在无其他活性组分参与时,上述反应链形成封闭循环,达到 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{O}_3$ 光化学稳态平衡,此时臭氧浓度维持低水平。

(2) 自由基链式反应与臭氧净生成。臭氧污染的真正形成,关键在于挥发性有机物(VOCs)的介入。VOCs(包括烷烃、烯烃、芳香烃、醛酮类等)在紫外光作用下,通过与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)反应而被氧化(也可与 O_3 或硝酸根自由基 $\text{NO}_3\cdot$ 反应)。VOCs被 $\cdot\text{OH}$ 氧化后,生成有机过氧自由基($\text{RO}_2\cdot$)和过氧烷基自由基($\text{HO}_2\cdot$)等中间产物。这些过氧自由基能够高效地将 NO 氧化为 NO_2 ,而无需消耗 O_3 : $\text{RO}_2\cdot+\text{NO}\rightarrow\text{RO}\cdot+\text{NO}_2$; $\text{HO}_2\cdot+\text{NO}\rightarrow\cdot\text{OH}+\text{NO}_2$ 。这样, NO 被氧化为 NO_2 的途径不再依赖于 O_3 的消耗(即绕开了 $\text{O}_3+\text{NO}\rightarrow\text{NO}_2+\text{O}_2$ 反应)。新生成的 NO_2 又可以继续光解产生 O_3 。只要VOCs存在并持续参与反应,就能不断催化这个循环,导致 O_3 的净生成和累积,打破了原有的 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{O}_3$ 光稳态平衡。

(3) 干沉降与化学清除。近地面臭氧可通过植被吸收(气孔吸收)、土壤吸收以及水体表面吸收等干沉降过程被移除。某些化学反应(如与 NO 的反应、与烯烃的不饱和键加成反应)也能消耗 O_3 。然而,在强光化学条件下,臭氧生成速率通常远大于其清除速率,导致净积累。

2 区域环境空气中臭氧污染特征

2.1 时间变化特征显著

臭氧污染具有最显著的季节特征。在我国大部分区域,臭氧月均浓度和超标天数通常在春末(5月)、夏季(6-8月)和初秋(9月)达到峰值。这主要归因于该时段充足且强烈的太阳辐射(驱动光化学反应)、较高的环境温度(加速反应速率)、相对较少的降水(减少湿清除)以及相对稳定的天气系统(利于污染积累)。冬季则因辐射弱、温度低、光化学反应缓慢,臭氧浓度通常最低。春季峰值可能还受到平流层臭氧下传(STE)事件的一定影响。

臭氧日变化规律极为清晰。通常从清晨开始,随着太阳辐射增强、边界层抬升(将夜间累积的前体物混合)和温度升高,光化学反应加速,臭氧浓度迅速上升。一般在午后(13:00-17:00)达到全日最高峰值。日落后,太阳辐射消失,光化学反应停止,同时夜间边界层高度降低、风速减小,臭氧及其前体物在近地面累积,但臭氧会因缺乏光化学生产源,并通过干沉降、与 NO 滴定(尤其在 NO 排放源附近)以及夜间化学过程(如与 $\text{NO}_3\cdot$ 反应)而逐渐消耗,浓度持续下降,在清晨(5:00-7:00)达到谷值。

2.2 空间分布格局复杂

在人口密集、工业发达、交通繁忙的大型城市群区域,由于本地高强度排放的 NO_x 和VOCs在适宜气象条件下发生剧烈光化学反应,臭氧浓度往往较高,成为臭氧污染的热点区域;由于臭氧及其前体物(特别是寿命较长的VOCs和 NO_x 的氧化产物)可在

区域尺度上输送,城市排放的前体物在风力输送过程中持续发生反应,导致城市下风向地区(如郊区和下风向卫星城)的臭氧峰值浓度常常高于城市中心区。这种现象被称为“臭氧周末效应”(城市中心周末 NO_x 排放下降导致滴定减弱)在空间上的延伸,是区域传输与光化学过程共同作用的结果;盆地、河谷等地形易导致大气扩散条件差,污染物(包括前体物和臭氧)易累积,形成高浓度区。山脉的阻挡作用也可能改变局地环流和污染物的输送路径;不同地理区域的区域背景臭氧浓度存在差异,受大尺度环流、自然源排放(如森林释放的异戊二烯)、平流层输入以及跨境传输等因素影响。

2.3 化学组成关联性

臭氧是光化学污染的核心产物和标志物。高浓度臭氧出现时,通常伴随着其他二次污染物浓度的升高,如细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)中的二次硫酸盐(SO_4^{2-})、硝酸盐(NO_3^-)、二次有机气溶胶(SOA)以及过氧乙酰硝酸酯(PAN)等。PAN作为 NO_x 的储库物质,在低温下稳定,可随气流长距离输送并在温度升高时分解释放 NO_x ,在下游地区“激活”臭氧生成;臭氧生成与前体物 NO_x 和VOCs的浓度呈现高度非线性关系。在VOCs相对充足而 NO_x 受限的区域(通常位于城市下风向或郊区),降低 NO_x 排放导致局地 O_3 浓度不降反升(“ NO_x 滴定效应”减弱);在 NO_x 浓度高而VOCs受限的区域(如城市核心交通区),降低VOCs排放对控制 O_3 更为有效。

3 臭氧污染与气象条件的关系

3.1 太阳辐射

太阳辐射(光照强度与时长)是驱动臭氧生成最直接、最关键的能量来源。强太阳辐射(特别是紫外辐射UV)是 NO_2 光解生成 O 原子的必要条件,直接决定了光化学反应的启动速率和强度。长日照时数为持续的光化学反应提供了时间保障。因此,晴朗无云或少云的天气最有利于臭氧生成和积累。云量增加会显著削弱到达地面的太阳辐射强度,抑制光化学反应。

3.2 温度

根据阿伦尼乌斯方程,绝大多数化学反应速率随温度升高而呈指数增长。高温显著加快了臭氧生成链中关键基元反应(如VOCs与 $\cdot\text{OH}$ 的反应、过氧自由基与 NO 的反应)的速率;高温增加可促进VOCs(尤其是半挥发性有机物SVOCs)从溶剂使用、工业过程、汽油挥发以及自然源(如植被)的排放速率;高温常与强太阳辐射相伴,有利于白天地表加热,促进对流发展,抬升边界层高度,但也可能加剧局地光化学过程。值得注意的是,极高温度下,某些VOCs(如异戊二烯)的生物排放可能达到饱和甚至下降。

3.3 相对湿度

高湿度环境下,气溶胶液相含水量增加,有利于 NO_x (如 N_2O_5)的非均相水解反应,将其转化为硝酸盐气溶胶($\text{HNO}_3(\text{aq})$ 或颗粒态 NO_3^-),从而减少气相 NO_x 的可用性,抑制臭氧的生成。同时, $\cdot\text{OH}$ 自由基可与水汽(H_2O)反应生成活性较低的 $\text{HO}_2\cdot$ ($\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{HO}_2\cdot+\text{H}_2\text{O}$),一定程度上也可能减缓部分氧化路径。但在特定条件下,如某些VOCs(如甲醛HCHO)存在时,水汽可能参与反应生成新的自由基源(如HCHO光解产物与 H_2O 反应可生成 $\text{HO}_2\cdot$),理论

上可能在某些区域或时段对臭氧生成有微弱贡献。但总体而言,大量观测和模式研究表明,在多数中高纬度地区,高湿度对臭氧生成通常表现出净的抑制作用,尤其是在高NO_x环境下。

3.4 风速与风向

适中的风速(通常2-5m/s)有利于局地污染物的水平扩散稀释,可以降低前体物和臭氧的局地浓度峰值,避免极端高值出现。然而,静风或小风(<2m/s)条件极不利于污染物水平扩散,导致前体物和生成的臭氧在局地大量累积,极易形成高浓度污染事件。强风(>5-6m/s)虽然促进扩散,但也可能带来区域背景臭氧或前体物的输入,其净效应取决于上风源区的状况;风向决定了污染物的输送路径。来自臭氧或其前体物高排放源区的风(如城市群的下风向、工业区的下风向),会将污染气团输送到下游地区,导致下游区域臭氧浓度升高。持续的特定风向是造成区域尺度臭氧污染传输和汇聚的关键因素。

3.5 混合层高度(MLH)/边界层结构

白天的混合层高度是表征污染物垂直扩散能力的关键参数。较高的MLH意味着污染物可以被稀释到更大的垂直空间体积中,显著降低近地面的污染物浓度(包括前体物和臭氧)。较低的MLH(常与静稳天气、逆温层相联系)严重限制了污染物的垂直扩散,导致污染物在近地面狭小空间内压缩、累积,极易造成臭氧浓度急剧升高。混合层高度的日变化(白天高、夜间低)是导致臭氧浓度日变化(午后高、清晨低)的重要物理因素之一。

近地面逆温层(温度随高度增加)是极其稳定的大气层结,像“盖子”一样抑制了空气的垂直运动,是阻碍污染物(包括臭氧)向上扩散消散、导致近地面污染严重累积的最不利气象条件之一,常出现在清晨或某些天气系统控制下(如高压控制)。

3.6 降水

降水(尤其是强降水)对大气中的气态污染物和颗粒物具有显著的湿清除作用。降水可以将溶解性较好的臭氧前体物(如NO₂、HNO₃、部分VOCs)以及臭氧本身(虽然溶解度较低)从大气中冲刷去除。同时,降水也能有效清除作为自由基反应场的云滴和气溶胶粒子。因此,降水过程通常能有效降低臭氧浓度,中断臭氧污染过程;降水伴随的云层覆盖会显著减弱太阳辐射,直接抑制光化学反应。降水过后,地表湿度增加也可能在短期内对臭氧生成产生一定抑制效应。

4 臭氧污染防治对策建议

4.1 前体物精准协同减排体系

基于臭氧生成对前体物的非线性响应特征,需构建以VOCs/NO_x协同控制为核心的分区治理框架。通过三维观测网络、受体模型及空气质量数值模拟技术,量化区域臭氧生成敏感性,科学划定VOCs主导区、NO_x主导区及协同控制区。在VOCs主导区重点实施石化、工业涂装等行业的全过程管控,推行低VOCs原辅材料替代与泄漏检测修复技术(LDAR);在NO_x主导区强化移动源尾气深度净化及固定源高效脱硝。特别需建立基于臭氧生成潜势

(OFP)的活性VOCs组分(如烯烃、芳香烃)优先控制清单,通过产业结构绿色化转型从源头降低前体物排放强度。

4.2 气象耦合预警与动态调控机制

发展融合高分辨率气象预报、化学传输模型(CTM)与动态排放清单的臭氧污染预警系统,提升高温、强辐射、静稳天气等关键气象条件的预报精度。建立气象-环境跨部门联合商会制度,实现污染过程72小时精准预警。依据预警等级启动分级响应:在不利气象条件形成初期,实施重点企业错峰生产、高排放移动源限行及市政涉VOCs作业管控;利用臭氧日变化规律优化生产生活时序,引导公众避开午后高浓度时段户外活动,同步发布敏感人群健康防护指南。

4.3 区域协同与气候适应性策略

针对臭氧前体物的跨区域传输特性,构建重点区域联防联控机制,推行监测网络、源清单、预警标准、监管执法及评估考核“五统一”管理模式。将臭氧防治纳入碳中和战略框架,通过能源结构低碳化降低NO_x排放强度,同步削弱高温对臭氧生成的正反馈效应。增强城市生态韧性:扩大绿地覆盖率提升臭氧干沉降通量,构建蓝绿空间系统发挥降温增湿作用,从气象调节维度抑制局地光化学反应速率。

4.4 科技创新与能力建设

加强臭氧污染形成机理、前体物溯源解析及控制技术的系统研究。重点突破领域包括:(1)臭氧-前体物-气象多因子耦合机制;(2)基于同位素指纹的源解析技术;(3)低温SCR脱硝、VOCs催化氧化等高效治理工艺;(4)多尺度嵌套空气质量预报模型;(5)天地一体化监测数据同化技术。建立产学研协同创新平台,加速科技成果工程化应用,形成“机理研究-技术研发-标准制定-产业推广”的全链条支撑体系,为精准治污提供持续科技保障。

5 结束语

深入研究和持续监测臭氧污染特征及其气象驱动机制,对于提升科学认知、优化防控策略、最终实现环境空气质量的持续改善,具有不可替代的重要价值。未来研究需进一步融合多源观测、实验室模拟和先进数值模型,深化对复杂大气化学过程与多尺度气象场相互作用的定量理解,为打赢臭氧污染防治攻坚战提供更坚实的科技支撑。

[参考文献]

- [1]巫燕园.中国特大城市群PM_{2.5}污染及健康负担的时空演变特征[J].南京大学学报(自然科学),2024,60(1):158-167.
- [2]冯兆忠,李品,袁相洋,等.我国地表臭氧生态环境效应研究进展[J].生态学报,2018,38(5):1530-1541.
- [3]刘玉红.中国臭氧污染时空分布特征及影响因素研究[D].大连理工大学,2021.

作者简介:

李森(1985--),男,汉族,内蒙古自治区卓资县人,全日制本科,工程师,研究方向为环境监测。