

监测与评价

温岭市臭氧浓度的控制区类型研究及其应用

应静瑶, 陈奔, 孙兴富

(温岭市环境保护局, 浙江台州 317500)

摘要:二次产物浓度比值法是判断臭氧(O₃)控制区的主要方法,目前仍存在条件限制和方法缺陷。根据氮氧化物(NO_x)与O₃、NO_x与二氧化氮(NO₂)间浓度的相关性,提出可采用O₃和NO₂间的浓度关系来确定O₃浓度控制区类型(NO₂控制区和挥发性有机物VOCs控制区)。通过2016年1月之后550多天的监测数据分析,无论是臭氧O₃浓度高值区还是低值区,在绝大多数观察日的大多时段,O₃浓度和NO₂浓度均存在非线性反比关系,温岭市臭氧O₃浓度总体上处于VOCs控制区中。本研究成果还可运用于自动监测站异常数据判断、臭氧数据合理性分析及其污染控制。

关键词:臭氧;控制区;类型;研究;应用

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2018)05-0055-04

STUDY ON DETERMINATION AND APPLICATION OF THE TYPES OF OZONE CONTROL ARE IN WENLING CITY

YING Jing-yao, CHEN Ben, SUN Xing-fu

(Wenling Environmental Protection Bureau, Taizhou 317500, China)

Abstract:Types of ozone (O₃) control area are usually determined by secondary product concentration ratio method, which has certain limitations such as conditional limitations and method defects. Based on the concentration correlations between different pollutants (nitrogen oxides and ozone, nitrogen oxides and nitrogen dioxide), it was proposed that the control types (NO₂-control or VOCs-control) of ozone control area could be determined by the correlation between O₃ concentration and NO₂ concentration. According to the monitoring data of 550 days since January 2016, there were nonlinear inverse relationships between O₃ concentration and NO₂ concentration during most of the observation days in both high and low ozone concentration areas. Thus, the ozone (O₃) areas in Wenling city were generally defined as VOCs-control zone. This research is useful to the judgement of abnormal data from automatic monitoring stations, analysis of ozone concentration data and ozone pollution control.

Key words: Ozone; Control area; Type; Research; Application.

光化学污染是空气中的挥发性有机化合物(VOC)和氮氧化物(NO_x)在光照条件下发生复杂的化学反应而引起的大气污染,臭氧(O₃)是最重要的反应产物和特征物^[1]。随着工业经济的发展、汽车保有量的增加等因素,环境空气中的臭氧(O₃)污染普遍存在,通过研究臭氧(O₃)控制区类

型,将有利于有效管控臭氧污染。目前臭氧(O₃)控制区主要采用H₂O₂/NO₂等光化学反应二次产物浓度比值的方法来判断^[2],但受监测条件等因素的限制,研究臭氧(O₃)控制区简便的判断方法,将具有现实意义和实际价值。

1 温岭市地理环境及空气质量状况

1.1 地理环境

温岭市地处浙江东南沿海,长三角地区的南

收稿日期:2018-06-10

作者简介:应静瑶(1989-),女,浙江温岭人,山东理工大学环境工程专业毕业,在浙江省温岭市环境保护局多年从事环境管理等工作。

翼,南连玉环,西邻乐清及乐清湾,北接台州市区。陆域面积 926 Km²,海域面积 1 079 Km²,三面临海,东濒东海。属于中亚热带季风气候,夏秋两季受副热带高压控制,受海洋性气候影响明显,气候温和,四季分明,温湿适中,雨量充沛,光照适宜。全年最多风向为东北风,有大风日 136 t,其中因热带风暴和台风入侵造成的约占 80 %;年平均气温 17.3 ℃,日照时数 1861.1 h,平均降水日 169 t,3~6 月和 8~9 月为两个明显的雨期,年降雨量 1649.6 mm,无霜期 252 t。

1.2 环境空气质量状况

2014 年以来,温岭市环境空气中污染物浓度总体上呈“V”形,年间除一氧化碳(CO)浓度稳定外,二氧化硫(SO₂)等其它污染物浓度呈逐年下降,PM_{2.5}和空气质量指数(AQI)的优良率呈逐年提升,其中 AQI 优良率从 2013 年的 87.4 %提升到 97.3 %,主要污染因子从二氧化氮(NO₂)、臭氧(O₃)、PM₁₀和 PM_{2.5}的四个减为 PM₁₀和 PM_{2.5}的二个,到 2016 年,环境空气质量符合国家二级标准(见表 1)。

表 1 2013~2016 年环境空气质量

年度	SO ₂	NO ₂	CO	O ₃ -8	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM _{2.5} 优良率	AQI 优良率
2013	16	24	0.6	78	83	45	89.0	87.4
2014	11	28	0.7	101	71	45	87.9	87.6
2015	8	26	0.7	87	62	37	95.1	94.8
2016	7	20	0.6	68	54	31	97.8	97.3

注:表中浓度单位除 CO mg/m³外,其它为 ug/m³,优良率为%

2 臭氧控制区类型研究

2.1 控制区类型判断的依据

目前,臭氧(O₃)控制区主要是采用光化学反应二次产物(NO_y、HCHO/NO_y、H₂O₂/NO_y、H₂O₂/NO₂、H₂O₂/HNO₃)浓度比值的方法来判断,已被越来越多的应用^[2],但缺乏这方面的资料。由于近地面的臭氧大多是人为排放的氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs)在紫外线照射下的二次产物,臭氧(O₃)浓度虽受温度、光强、湿度和风速等气象条件影响密切,但臭氧产生的最大值很大程度上取决于 VOCs/NO_x 的值^[3],因此,采用 VOCs 和 NO_x 的浓度及其比值来判断控制区的类型是

比较可行和相对简便的方法,但目前大多地方尚未开展 VOC 和 NO_x 浓度的监测。根据臭氧(O₃)水平与氮氧化物(NO_x)浓度具有密切^[4-5]的非线性关系^[6],以及二氧化氮(NO₂)是氮氧化物重要组成部分,二者存在明显的线性关系^[7],可通过研究二氧化氮(NO₂)和臭氧(O₃)浓度间的变化规律,来确定臭氧(O₃)生成的控制区类型,并结合臭氧(O₃)和二氧化氮(NO₂)的浓度比值,初步估计当地的 VOCs 浓度水平及其污染程度。

2.2 控制区类型和判断方法

2.2.1 控制区类型

国外早有研究将臭氧(O₃)浓度高值区分为 NO_x(氮氧化物)控制区和 VOCs(挥发性有机物)控制区^[3]。NO_x控制区是氮氧化物(NO_x)浓度低,臭氧(O₃)浓度随氮氧化物(NO_x)增加而上升,VOCs 浓度变化对臭氧(O₃)影响不大;而 VOCs 控制区是氮氧化物(NO_x)浓度高,氮氧化物(NO_x)浓度的增加会引起臭氧(O₃)浓度的降低,挥发性有机物(VOCs)浓度的增大会使臭氧(O₃)浓度升高^[3]。但国外研究的控制区在划分的方法上存在着许多缺陷,如氮氧化物(NO_x)浓度高和低没有明确界定,也未明确氮氧化物(NO_x)等浓度减少时的情况,且臭氧控制区仅局限于臭氧浓度高值区,有悖于臭氧(O₃)浓度在非高值区也受二氧化氮(NO₂),即氮氧化物(NO_x)浓度控制的实际情况,等。

2.2.2 判断方法

目前臭氧(O₃)控制区主要采用 H₂O₂/NO₂ 等光化学反应二次产物浓度比值的方法来判断,但受监测能力等因素的限制,因此,研究臭氧(O₃)控制区切实可行的判断方法,将具有现实意义和实际价值。根据臭氧(O₃)与氮氧化物(NO_x)浓度间存在密切的非线性关系,以及二氧化氮(NO₂)和氮氧化物(NO_x)浓度间存在的线性关系^[7],通过二氧化氮(NO₂)和臭氧(O₃)间的浓度关系来判断臭氧(O₃)浓度的控制区类型。结合国外臭氧(O₃)控制区的划分方法,二氧化氮(NO₂)控制区是臭氧(O₃)浓度随二氧化氮(NO₂)浓度的增加而上升,或二氧化氮(NO₂)浓度的减少而下降,即非线性的正比关系;而 VOCs 控制区是臭氧(O₃)浓度随二氧化氮(NO₂)浓度的增加而降低,二氧化氮(NO₂)浓度的减少而上升,即非线性的反比关系。

2.3 控制区类型的确定

根据 2016 年 1 月~2017 年 7 月温岭市环保大楼和之江中学二个空气质量自动站的监测资料,通过每日二氧化氮(NO_2)和臭氧(O_3)浓度的折线图分析,可以看出二氧化氮(NO_2)和臭氧(O_3)浓度间呈现复杂的非线性关系,并具有很强的规律性。以之江中学站点 2016 年 1 月 1 日为例(见图 1),无论是臭氧(O_3)的高值区,还是低值区,除了 2~3 等 4 个时段臭氧(O_3)和二氧化氮(NO_2)浓度同步上升或下降外,其余 20 个时段的臭氧(O_3)浓度随二氧化氮(NO_2)浓度的增加而降低,二氧化氮(NO_2)浓度的减少而上升,即非线性的反比关系,说明之江中学站点在 2016 年 1 月 1 日处于 VOCs 控制区。根据 2016 年 1 月份以来温岭市二个监测点 550 多日的统计结果,无论是臭氧(O_3)的高值区,还是低值区,臭氧浓度和二氧化氮(NO_2)间的关系可分三类,一类是观察日的大多数时段里存在着非线性的反比关系,符合 VOCs 控制区的特征,占极大多数日;一类是观察日的大多数时段里存在着非线性的正比关系,符合 NO_x 控制区,占极少数日;另一类是观察日中 NO_2 浓度低,且波动幅度小,但臭氧(O_3)浓度的波动大,和 NO_2 浓度似乎没有明显的关系,占少部分日,如温岭环保大楼站点 2016 年 6 月 20 日(见图 2),根据近地面的臭氧浓度的最大值很大程度上取决于 VOCs 和 NO_x 比值的观点, NO_2 浓度波动小,臭氧浓度主要是受 VOCs 浓度控制,故应归入 VOCs 控制区,三类均没有明显的季节性。由些可见,温岭市臭氧(O_3)浓度总体上处于 VOCs 控制区中。

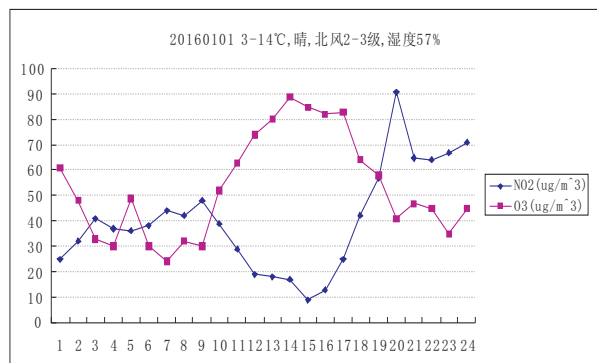


图 1 2016 年 1 月 1 日之江中学站点 NO_2 、 O_3 间的浓度关系

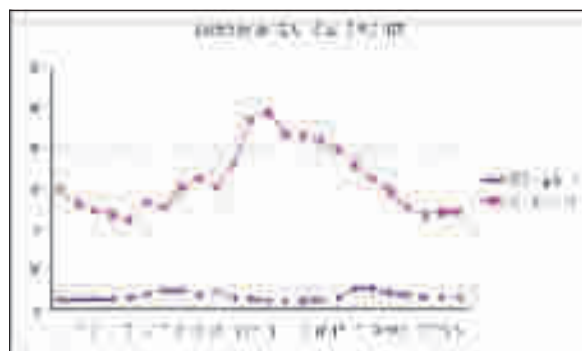


图 2 2016 年 6 月 20 日温岭环保大楼站点 NO_2 、 O_3 间的浓度关系

3 臭氧生成的控制区类型的应用

3.1 自动监测站异常数据判断

环境空气污染是个复杂的过程,空气中污染物浓度受气候条件、污染源强度及其分布等影响密切,而自动站运维过程中因设备故障和运维等因素,又会出现一些需要剔除的异常数据,故在平时数据审核时对异常数据的判断会出现差错情况。臭氧浓度控制区的确定对臭氧(O_3)和二氧化氮(NO_2)的数据判断起到一定的帮助,如温岭环保大楼 2016 年 4 月 13 日 15 时出现的 NO_2 浓度峰值(见图 3),根据臭氧(O_3)和二氧化氮(NO_2)浓度的折线图,首先可以判断出当日 4 月 13 日处于 VOCs 控制区,根据 VOCs 控制区的理论,15 时二氧化氮(NO_2)浓度应为低峰值,而不是高峰值,这样就可比较直观地初步判断为异常数据,结合临近时段的数值和附近站点的数据,最后断定 15 时二氧化氮(NO_2)浓度值为异常数据。

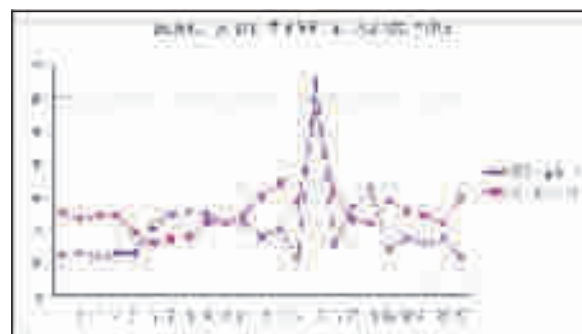


图 3 2016 年 4 月 13 日温岭环保大楼站点 NO_2 、 O_3 间的浓度关系

3.2 臭氧数据合理性分析

近地面的臭氧大多是人为排放的氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs)在紫外线照射下发

生光化学反应的产物,因此,一般地说,臭氧浓度夜间低,昼间午后时段高。但在实际中可以发现夜间会经常出现高值的现象,如2016年2月6日温岭环保大楼站点(见图4),有的甚至高于午后时段。图中可知,2月6日温岭环保大楼站点臭氧(O_3)浓度处于典型的VOCs控制区,臭氧(O_3)和(NO_2)浓度间存在着良好的非线性的反比关系,由于夜间 NO_2 浓度低,出现臭氧浓度高值现象属于正常情况。

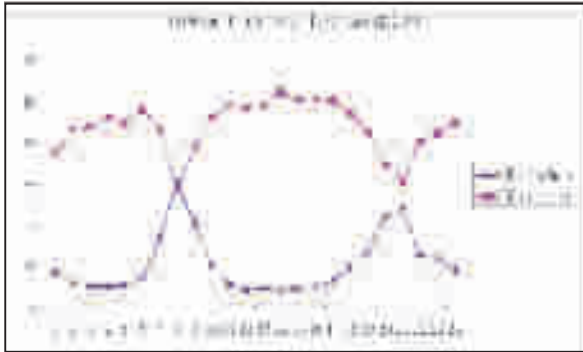


图4 2016年2月6日温岭环保大楼站点 NO_2 、 O_3 间的浓度关系

3.3 臭氧污染治理

大气中的VOCs具有致癌等强烈毒性,能影响二次有机气溶胶的形成,此外,VOCs作为臭氧(O_3)生成过程中最重要的前体物之一,会使 O_3 逐渐积累造成污染。因此,实施VOCs治理,可以更

有效地控制大气中 O_3 的生成^[8]。由于地理位置和气候等因素,温岭市臭氧浓度总体上较低,加上几年来环保措施的推进,臭氧等污染呈逐年降低趋势,但因处于VOCs控制区,VOCs的高低直接影响到环境空气中的臭氧(O_3)浓度,因此,要根据当地产业结构及其布局的特点,将鞋业废气、餐饮业油烟等治理作为环保工作的重点来抓,控制挥发性有机物VOCs的排放,是降低PM2.5和 O_3 浓度,减少雾霾天气和光化学烟雾污染,改善区域城市大气环境质量的有效手段。

参考文献

- [1]谢旻,李明高,朱宽广,等.南京地区光化学污染特征及其变化趋势研究[J].环境科学与技术,2014(11):32-36.
- [2]胡海波,谢旻,彭珍.南京地区光化学污染及其控制对策研究[J].中国科技论文在线,http://www.docin.com/p-382675139.html
- [3]耿福海,刘琼,陈勇航.近地面臭氧研究进展[J].沙漠与绿洲气象,2012,6(6):8-14.
- [4]安俊琳,王跃思,李昕,等.北京大气中 NO 、 NO_2 和 O_3 浓度变化的相关性分析[J].环境科学,2007,28(4):4706-4711
- [5]张思婕,张新民,柴发合等.太原大气中 NO_x 、 O_3 和OX的污染特征及相关性研究[J].环境保护科学,2015(04):54-58.
- [6]吕望舒,以协同控制应对重污染天气,中国环境报,2017-03-01.
- [7]杨金林,曾光明,宁枫.环境空气中 NO_2 与 NO_x 的相关性试验[J].湖南有色金属,37-38.
- [8]张新民,柴发合,岳婷婷,等.天津武清大气挥发性有机物光化学污染特征及来源[J].环境科学研究,2012(10):1085-1091.