沙 漠 与 绿 洲 气 象
Desert and Oasis Meteorology
第6卷 第6期
2012年12月

近地面臭氧研究进展

耿福海[1,2],刘 琼[1,2],陈勇航[2]
(1.上海市城市环境气象中心,上海 200135;2.东华大学环境科学与工程学院,上海 201620)

摘 要:近地面臭氧是空气中氮氧化物和挥发性有机物发生光化学反应的产物,其浓度与气象条件密切相关。晴天少云、紫外辐射较强、温度较高、相对湿度较低以及风速较小的天气,均有利于臭氧的生成,其中紫外辐射是产生臭氧最关键的因素。臭氧前体物(氮氧化物和挥发性有机物)的浓度及其比值是影响近地面臭氧浓度的另外三个重要因素。我国大多数城市的O_3处于VOC控制区,即NOx浓度的增加会引起O_3浓度的降低,而VOCs浓度的增加则会使其浓度升高。因而VOC源解析问题成为近年来O_3研究的一个热点问题。同时,由于气溶胶可以直接吸收、散射太阳紫外辐射、短波辐射以及大气长波辐射,因此气溶胶的存在会影响大气中光化学反应的进程,从而影响臭氧的光化学生成,气溶胶对近地面臭氧的影响已成为目前大气环境的前沿课题。

关键词:近地面臭氧;气象条件;氮氧化物;挥发性有机物;气溶胶
中图分类号:P412.293 **文献标识码**:A **文章编号**:1002-0799(2012)06-0008-07

臭氧是氧的同素异形体,在常温下,它是一种有着特殊气味的蓝色气体。臭氧大部分集中在平流层中,阻挡了高能量的紫外辐射达到地面,吸收了90%以上对人类和生物有害的太阳短波辐射,是地球生命物质的保护伞。

然而对流层中的臭氧未必像其在平流层中那样发挥积极作用。臭氧具有强氧化性,它的存在不仅会影响大气氧化性[1],而且浓度较高时会对人体健康造成伤害[2];另外,近地面大气中高浓度臭氧会影响植物生长、导致农作物减产[3-4];对流层臭氧在960 nm波段大气红外窗区有一很强的红外吸收带,也是一种重要的温室气体,对全球气候变暖有正效应,会影响地气系统的辐射平衡[5-6]。因此,对流层臭氧引起了国内外广大学者的关注,研究领域从单纯地分析其城乡分布特征和时间变化规律,到综合分析影响其生成的原因和汇除机理,以及综合考虑近地面臭氧污染问题与其他环境问题的矛盾及解决方案。

收稿日期:2012-03-22
基金项目:国家自然科学基金(40705046)资助。
作者简介:耿福海(1972-),男,高级工程师,主要从事大气中臭氧污染调控和形成机理,以及大气中霾的形成机制的研究。E-mail:fuhaigeng@263.net
通讯作者:刘琼(1987-),女,硕士研究生,主要从事大气遥感与城市环境研究。

1 对流层臭氧研究的历史和现状

1.1 对流层臭氧产生的机理研究

早在20世纪40年代,就有学者研究对流层臭氧产生的机理。其中最具代表性的就是1962年Junge提出的经典理论[7],认为平流层中的臭氧受波长小于240 nm紫外线的辐射分解产生氧原子,氧原子和氧分子结合产生臭氧,平流层产生的臭氧下传到对流层成为对流层臭氧的源;而臭氧在地面沉降成为对流层臭氧的汇,从而保持对流层臭氧的平衡。

20世纪70年代,Levy,Crutzen,Chamedies和Fishman等人提出了大气光化学反应是对流层臭氧产生的另一个重要来源。1971年Levy[8]率先提出了对流层OH和HO_2自由基产生机理的假说;1974年Crutzen在该假说的基础上做了进一步研究,结果表明[9]清洁大气中光化学反应影响臭氧的产生和分布;随后Crutzen[10]和Chameides[11]又研究了CH_4在NOx作用下的催化氧化反应机理;Fishman等[12]提出了包括CO在内的氧化反应过程。

随着大气化学研究的不断深入,人们逐渐发现NMHC(非甲烷碳氢化合物)在大气光化学反应(特别是臭氧生成过程)中的作用。1983年Brewer[13]研究了人为活动产生的NMHC参与对流层光化学反应过程,提出了一个包含NMHC在内的对流层大气

光化学反应模型。另一方面，大气科学的快速发展，使人们考虑影响光化学反应的因素越来越多。Stockwell[14]和 Pandis[15]研究了包括气相、液相在内的大气光化学反应,Chameides [16]、Lelieveld 和 Crutzen[17]还研究了云在光化学反应中的作用。

对流层臭氧的研究已有近 70 a 的历史,对于对流层臭氧源的问题,大家已经达成共识,即平流层的向下输入和低层大气的光化学反应过程是对流层臭氧产生的原因。虽然光化学反应很复杂，但是产生臭氧的最根本的反应是 NO_2 的光解。若大气中只存在 NOx,那么会有以下反应:

$$NO_2+h\nu \rightarrow NO+O, \quad (1)$$

$$O_2+O \rightarrow O_3, \quad (2)$$

$$O_3+NO \rightarrow NO_2+O_2。 \quad (3)$$

这是一个零循环，该反应的净 O_3 积累量为 0。但是，若环境中存在氧化性更强的自由基与 NO 反应,该循环就被终止,从而导致 O_3 的积累(如式 4 和式 5)。

$$OH+VOCs \rightarrow RO_2+CH_2O, \quad (4)$$

$$RO_2+NO \rightarrow NO_2+PAN。 \quad (5)$$

VOCs 产生的 RO_2 自由基氧化性要强于 O_3,优先与 NO 发生反应，从而阻碍了 O_3 的分解。除了 VOCs,空气中还有其他氧化性强的物质,因此,臭氧生成与分解的平衡极易被破坏，目前这方面的研究仍在继续。

1.2 地面臭氧的浓度变化及气象影响因子

随着大型科学试验的进行，各地纷纷开展臭氧观测，以研究当地低层大气中的臭氧浓度的变化特征。

上甸子本底站[18]夏季地面臭氧浓度最高、冬季较低,日变化振幅夏季最大、冬季较小,日最高浓度出现在 15:00—18:00,而 4:00—7:00 出现最低值。龙凤山本底站[19]在秋季的地面臭氧浓度值最大、冬季较低，其日变化趋势和上甸子本底站情况类似。临安本底站的观测结果[20]则显示秋季地面臭氧浓度最高、夏季较低,日变化振幅与上两个站差别较大(春季最大而夏季最小)。瓦里关地区[21]夏初臭氧浓度达到最大值,春秋次之,冬季最低,而各个季节的地面臭氧浓度变化趋势也不一样:即春季臭氧浓度呈明显的双峰型,夏季浓度呈多峰型且波动较大,秋季臭氧浓度变化不大、日变化振幅相对较小,冬季臭氧浓度在中午出现最大值呈单峰型分布。另外,北京[22-23]、成都[24]、济南[25]、上海[26]等地夏季的近地面臭氧浓度一般较高，而冬季则很低。日最高浓度一般出现在中午或午后 14 时左右，夜间浓度则降至很低。Geng 等[27]对上海地区宝山、崇明、徐家汇、浦东和金山各站点的臭氧浓度资料进行了分析，上海地区地面臭氧浓度的区域差异非常显著，崇明和金山站的浓度最高、徐家汇站最低,呈现出中心城区低、郊区高的特点。其季节变化也同样显著,宝山、崇明站春季臭氧浓度最高、冬季最低,而徐家汇、浦东、金山站夏季臭氧浓度最高、冬季最低。

虽然各地近地面臭氧浓度及其变化规律有所不同，但都具有明显的季节变化和日变化特征。之所以会出现这种情况，原因之一就是近地面臭氧的生成受到气象条件的影响，而气象条件又因地而异。据研究表明,臭氧的产生主要受高压天气的控制[28-29]。由于云能削减达到地面的太阳辐射,而紫外辐射是产生臭氧的一个很重要的原因，因此晴天少云的天气下臭氧浓度明显要高于阴雨天的浓度。气温较高也有利于臭氧的生成[30-31],这主要是因为高温能促进光化学反应的进行。此外,相对湿度[32]、风速和风向[33]都会影响近地面臭氧浓度。总的来说,臭氧污染的发生是多种因素共同作用的结果。

一些学者还对臭氧日浓度变化做了更细致的研究。Shi 等[34]在分析 2000 年北京夏季臭氧浓度时发现,6 月的周末臭氧浓度比工作日高 23%，而 7—8 月也高 26%;唐文苑[35]等利用 2006 年上海 5 个臭氧监测站(徐家汇、崇明、宝山、浦东和金山)周末与工作日臭氧浓度资料，发现徐家汇地区周末臭氧浓度比工作日高。不仅如此,意大利南部[36]、印度南部[37]以及日本沿海城市[38]同样出现了臭氧的周末效应现象。同时,这些学者还分析了同一时间测得的 NOx、CO 和 VOC(统称为臭氧的前体物)的浓度,结果表明其周末的浓度均比工作日低，这主要是因为周末上班的人数和机动车数量明显比工作日少，人为活动排放的 VOC 也相应减少,从而使臭氧浓度显著降低。

1.3 臭氧前体物的研究现状

O_3 产生的最大值很大程度上取决于 VOC/NOx 的值[39-40]。国外早有研究[41-42]将 O_3 浓度高值区分为 NOx 控制区和 VOC 控制区。NOx 控制区就是 NOx 浓度低,O_3 浓度随 NOx 增加而上升,而 VOC 浓度变化对 O_3 影响不大;VOC 控制区也就是 NOx 浓度高,NOx 的增加会引起 O_3 浓度的降低,VOC 的增大会使 O_3 浓度升高。因此，确定某个地区的臭氧控制区,对制定臭氧控制措施具有极大的帮助。据研究表明[43],北京城近郊的 O_3 生成主要受 VOC 控制,而

远郊区县和农村地区 O_3 生成则受 NOx 控制；而目前上海地区的 O_3 也处于对 VOC 敏感的情况[27,35]。

由于我国超大城市的 O_3 几乎都受 VOC 控制，削减 NOx 有可能反而会增大 O_3 的浓度，必须控制的是 VOC（包括人为排放和生物排放 VOC）的排放量，因此研究 VOC 的浓度特征和源解析对解决这一问题具有很大的指导意义。

VOC 的种类繁多且不同种类其化学性质也大不相同。罗蕊等[44]通过研究指出乙烯、二甲苯和三甲苯是深圳市 O_3 污染最大的 VOC 污染源；邓雪娇等分析了珠三角地区秋季典型的 VOC 的光化学反应活性，结果表明[45]烯烃（反式-2-丁烯、异戊二烯和顺2-戊烯）和芳香烃（间对-二甲苯、甲苯）的反应活性较强，值得注意的是烯烃的质量浓度虽不高，但其反应活性却是最高的。北京大气中活性芳香烃（除了苯的芳香族类化合物）和活性烯烃（除了乙烯的烯烃）对光化 O_3 生成的贡献最大[46]。Geng 等利用 NCAR MM 模式模拟了不同情况下的臭氧浓度，结果表明[47]芳香烃对上海地区的臭氧生成贡献率最大，烯烃次之，炔烃再次之，而烷烃对臭氧的影响则是最小的。冉靓等[48]在此基础上又具体分析了上海市区大气中各种芳香烃的臭氧产生潜力，其中甲苯、二甲苯、乙基苯、丁烯和丙烯的臭氧产生潜力最高。上述研究的 VOC 都是人为活动所产生的，He[49]、Wang[50]、Geron[51]和 Baker[52]等对中国东北、云南以及南部的森林进行了调查，结果表明植物也会释放出大量 VOC，而异戊二烯却是大气中 VOC 的重要组成部分[53]，具有较强的光化学反应活性[54]，能改变大气氧化性[55-56]，同人为排放 VOC 一样也是控制光化臭氧生成的一个关键因素[57]。利用 WRF-Chem 模式，Tie 等[58]认为上海南部森林释放的异戊二烯对 O_3 浓度的影响不容忽视；谢扬飏等[59]也指出北京地区生物源 VOC 对 O_3 生成的贡献也相当可观。因此人为排放和生物排放 VOC 对 O_3 生成的贡献都是要考虑的。屈玉等[60]采用因子分离方法和改进后的区域空气质量模式（RAQM）计算了人为排放 VOC 和生物排放 VOC 对春季东亚地区地面臭氧生成的贡献，指出我国北方（30°N 以北）应控制人为源；在南方森林面积较大的地区，生物源和人为源的贡献都必须考虑。

早在 20 世纪 90 年代，国外就有 VOC 源解析的研究。1996 年 MUKUND 等[61]利用 CMB 模型对美国哥伦布市的 VOC 源进行了研究，结果发现其主要源是汽车尾气和有机溶剂的使用。之后，Srivastava[62]利用改进的 CMB 模型分析了印度孟买地区的 VOC 源，研究表明该地区的燃料挥发是 VOC 最大的源，而海洋排放对 VOC 的贡献也很大。PCA / APCS 模型也是用于计算 VOC 源的一种方法，Guo 等[63]利用该模型调查了我国东部地区（主要是临安周边地区）VOC 的源分配，其中汽车尾气排放和生物燃料燃烧占 71%，汽油泄漏和溶剂使用占 7%，生物质燃烧和工业分别占 11%。蔡长杰[64]、Geng[65]等分别应用 PCA/APCS 模型对上海地区夏季和冬季大气中 VOC 及其重要组成（烷烃、烯烃和芳香烃）的来源进行了分析。结果表明汽车尾气排放是 VOC 最大的排放源；汽车尾气排放对烷烃和烯烃的贡献最大，而溶剂的使用对芳香烃的贡献最大。Cai 等[66]应用 PMF 模型对大气中 VOC 来源进行了分析，结果与 PCA/APCS 模型结果一致。目前，我国 VOC 源解析问题的研究并不是十分深入，还有待专家和学者的继续探究。

2 近地面臭氧研究的热点问题

近地面臭氧问题的研究是当今大气化学与环境科学领域的前沿课题之一。以往的研究主要集中在臭氧的影响因子（包括气象条件和其前体物浓度），臭氧前体物浓度对其影响等方面。近地面臭氧并不是直接产生的，而是由其前体物在紫外辐射的作用发生光化学反应而产生的，因此，控制臭氧浓度可以从控制其前体物浓度着手。目前对臭氧前体物的源解析有了一些比较成熟的模型，这方面的内容已成为研究臭氧的一个热点。

近地面臭氧另一个热点问题是光化学路径的研究，包括 NO_2、O_3 的光解速率，实际参与臭氧光化学反应的自由基以及各种气体对大气氧化性的影响等。

气溶胶影响光化辐射，参与非均相反应等也是近地面臭氧的研究热点。紫外辐射是产生臭氧最关键的因素，而气溶胶可以直接吸收、散射、反射太阳短波辐射以及大气长波辐射[67]，因此气溶胶的存在会影响大气中光化学反应的进程，从而影响光化臭氧的生成[68]。Bian 等分析了天津 2005 年 11 月 1—7 日 PM_{10}、UV 和 O_3 之间的关系，结果发现[69]O_3 的浓度与 UV 的值密切相关，气溶胶浓度高时 UV 和 O_3 的值就低，这与珠三角地区的研究结果一致[70]。但我国关于气溶胶对光化臭氧生成的影响研究才刚刚起步，仍处于探索阶段，国外也是在 20 世纪 90 年代才有关于这方面的报道。1990 年 Grutzen 和 Andreae[71]

认为生物质的含碳量十分高，其燃烧会产生大量 CO、CH_4、NO 等气体,同时还会产生烟尘颗粒,颗粒物的直接间接辐射效应会影响大气光化学反应。气溶胶的化学组成十分复杂，因此不同类型的气溶胶对臭氧的影响也是不一样的。1997 年 Dickerson[72]指出:在边界层中,散射性颗粒物会加快光化学反应的进程(增加空气中臭氧的浓度),而吸收性颗粒物则会抑制光化学反应的进程。大多数气溶胶粒子是散射型颗粒物,但是黑碳却与温室气体作用类似,能吸收辐射加热大气，是吸收型颗粒物。目前研究最多的就是硫酸盐颗粒物(散射型)和黑碳。Tie[73]计算了全球大气中硫酸盐和黑碳的分布，并用全球 Chemical-Transport-Aerosol 模式模拟它们对对流层氧化剂的影响。Liao 等[74]则进一步研究了 O_3、NOx、碳氢化合物以及气溶胶(包括硫酸盐、硝酸盐、铵盐、黑碳、一次有机以及二次有机颗粒物)之间的关系。James 等[75]利用 NCAR TUV 模式和 LaRC 零维光化学箱式模式模拟分析了美国得克萨斯州云和气溶胶对光化学反应以及光化臭氧生成的影响，云和气溶胶的共同作用将会使臭氧的净产生率下降为 8 $ppb \cdot h^{-1}$。近年来,一些学者专门研究了黑碳对光化学反应的影响[76-77],认为黑碳会促进光化学反应的进程,这与 Dickerson 的结论不同。目前,人们对黑碳的性质及其对环境的效应还不是十分了解，因此它与臭氧之间的关系还有待进一步研究。

大气颗粒物表面可以作为气体反应的载体,一些气体通过在其表面发生一系列非均相化学反应,从而影响大气氧化能力,最终影响臭氧的浓度[78-79]。在常压空气和一定湿度下,SO_2 气体在 $CaCO_3$ 表面生成亚硫酸盐[80]。NOx 在适当的条件下也会在颗粒物表面发生非均相反应生成硝酸盐。其中亚硝酸对臭氧的影响最大,它是清晨 OH 自由基的重要来源,而大量的 OH 自由基能迅速引发产生 O_3 的光化学反应,其结果就是白天会产生更多的 O_3,亚硝酸在局地臭氧生成过程中的作用不容忽视。因此，气溶胶粒子表面的非均相反应已引起科学家们的关注。

气溶胶粒子主要是通过均相成核或非均相成核形成的。均相成核就是当某物种的蒸气在气体中达到一定饱和度时，由单个蒸气分子凝结成为分子团的过程。而 SO_2、NOx、NH_3 和 AVOC(人为活动产生的挥发性有机物)是 PM_{10} 常见的四种前体物,最新研究[81]指出当 SO_2、NOx、NH_3 浓度分别降至 50%时,PM_{10} 浓度在不同程度上都会有所下降，但是减少 50%的 AVOC 却会使 PM_{10} 浓度增加 8.8%。我国主要的大城市均处于 VOC 控制区，削减 VOC 能控制 O_3 的浓度,但是也会增加 PM_{10} 的浓度,此时 O_3 的减少是 VOC 和 PM_{10} 共同作用的结果。其他气溶胶粒子与 VOC 的关系还有待更深入的研究。

因此,研究气溶胶影响臭氧的机制、定量分析气溶胶对臭氧的影响已成为大气环境领域的前沿课题。另一方面,气溶胶(PM_{10})一直以来就是大气污染控制的重点，这些年国家加大了对 PM_{10} 的治理力度,关闭小型发电厂、提高排污收费标准等,已见成效;但随着经济的快速发展,大城市的机动车数量显著增加,气溶胶细粒子污染、光化学烟雾、近地面臭氧浓度超标等二次污染事件发生的频率越来越高,我国大气环境已经处于从一次污染向二次污染过渡的阶段，在控制一次污染的同时必须防止二次污染的发生。研究气溶胶与臭氧之间的关系能够为制定大气污染控制措施提供理论依据，具有实际意义。随着人们对大气化学，尤其是对臭氧生成的光化学反应机制不断深入的了解以及数值模拟的日渐成熟，相信一定能认识以前所不能了解的臭氧污染问题,为人与自然和谐地生存与发展做出贡献。

参考文献:

[1] 秦瑜,赵春生.大气化学基础[M].气象出版社,2003:85.

[2] 王庚辰.大气臭氧层与臭氧洞[M].气象出版社,2005:52-55.

[3] Heck W. W.. Assessment of crop loss from ozone [J]. J. Air Pollution Control Assoc.,1982,32:353-356.

[4] 王春乙，关福来.O_3 浓度变化对我国主要农作物产量的可能影响[J].应用气象学报,1995,6(1):69-74.

[5] Fishman J.,Soloman S.,Crutzen P. J.. Observations and theoretical evidence in support of a significant in-situ photochemical source of tropospheric ozone [J]. Tellus, 1979,31:432-446.

[6] IPCC 2007:Forster P.,Ramaswamy V.,Artaxo P., et al. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In:Climate Change 2007:The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge,UK,New York,NY,USA.

[7] Junge C. E.. Global ozone budget and exchange between stratosphere and troposphere [J]. Tellus, 1962,14:364-377.

[8] Levy Ⅱ. H.. Normal atmosphere: large radical and formaldehyde concentrations predicted [J]. Science, 1971,173:141-143.

[9] Crutzen P. J.. Photochemical reactions initiated by and

influencing ozone in unpolluted tropospheric air [J]. Tellus,1974,26:47-57.

[10] Crutzen P. J.. Physical and chemical processes which control the production,destruction,and distribution of ozone and some other chemically active minor constituents [J]. GARP Publications Series,1975,16:236-243.

[11] Chameides W. L.,J. Walker. A Time dependent photochemical model for ozone near the ground [J]. J. Geophys. Res.,1976,81:413-420.

[12] Fishman J.,P. Crutzen. The origin of ozone in the troposphere [J]. Nature,1978,,274:855-858.

[13] Brewer D. A T. R., Augustsson J. S.,Levine. The photochemistry of Anthropogenic non-methane hydrocarbons in the troposphere [J]. J. Geophys. Res,1983,88:6683-6695.

[14] Stockwell W. R.. A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model [J]. Atmos. Environ.,1986,20:1615-1632.

[15] Pandis S. N.,J. H. Seinfeld. Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous-phase atmospheric chemistry [J]. J. Geophys. Res.,1989,94:1105-1126.

[16] Chameides W. L.. The photochemistry of a remote marine stratiform cloud [J]. J. Geophys. Res.,1984,89:4739-4755.

[17] Lelieveld J.,P. J. Crutzen. Influences of cloud photochemical progresses on tropospheric ozone [J]. Nature,1990,343:227-233.

[18] 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):19-24.

[19] 徐晓斌,丁国安,李兴生,等.龙凤山大气近低层O_3浓度变化及与其它因素的关系 [J]. 气象学报,1998,6(5):421-433.

[20] 丁国安,徐晓斌,罗超,等.中国大气本底条件下不同地区地面臭氧特征[J].气象学报,2001,59(1):88-95.

[21] 屯虹,牛生杰,王治邦,等.青藏高原清洁地区近地面层臭氧的特征分析[J].干旱气象,2004,22(1):1-7.

[22] 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):706-711.

[23] 刘玉彻.北京夏、秋季地面O_3特征观测研究[D].中国气象科学研究院,2005.

[24] 袁野,范莉,邹玉林,等.成都市大气中臭氧的分布及污染水平[J].城市环境与城市生态,2003,16(2):44-45.

[25] 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.

[26] 张爱东,王晓燕,修光利.上海市中心城区低空大气臭氧污染特征和变化状况[J].环境科学与管理,2006,31(6):21-26.

[27] Fuhai Geng,Xuexi Tie,Jianmin Xu,et al. Characterizations of ozone, NOx,and VOCs measured in Shanghai,China [J]. Atmos. Environ.,2008,42:6873-6883.

[28] 洪茂盛,焦荔,何曦,等.杭州市区大气臭氧浓度变化及气象要素影响[J].应用气象学报,2009,20(5):602-609.

[29] 朱毓秀,徐家骝.近地面臭氧污染过程和相关气象因子的分析[J].环境科学研究,1994,7(6):13-18.

[30] 丁国安,罗超,汤洁,等.清洁地区气象因子与地面关系的初步研究[J].应用气象学报,1995,6(3):350-364.

[31] 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,2007,23(5):15-20.

[32] 陈世俭,童俊超,Kazuhiko KOBAYASHI,等.气象因子对近地面层臭氧浓度的影响[J].华中师范大学学报(自然科学版),2005,39(2):273-276.

[33] C. Y. Chan,L. Y. Chan. Effect of meteorology and air pollutant transport on ozone episodes at a subtropical coastal Asian city,Hong Kong [J]. J. Geophys. Res.,2000,105(D16):20707-20724.

[34] Shi Y. Z.,Xu Y. F.,Wang G. C.,et al. Study of the "weekend effect" of O_3,NOx and other pollutants in summer of Beijing [J]. Huanjing Kexue/Environmental Science,2009,30(10):2832-2838.

[35] 唐文苑,赵春生,耿福海,等.上海地区臭氧周末效应研究[J].中国科学D辑:地球科学,2009,39(1):99-105.

[36] Schipa I.,Tanzarella A.,Mangia C.. Differences between weekend and weekday ozone levels over rural and urban sites in Southern Italy [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2009,156(1-4):509-523.

[37] Pulikesi M.,Rayudu V.N.,Ramamurthi V.,et al. Weekend-Weekday differences in near-surface ozone concentrations in Chennai,South India [J]. International Journal of Environment and Waste Management, 2009,4(1-2):213-224.

[38] Kannari A.,Ohara T.. Theoretical implication of reversals of the ozone weekend effect systematically observed in Japan [J]. Atmospheric Chemistry and Physics,2010,10(14):6765-6776.

[39] Atkinson R.. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx [J]. Atmos. Environ.,2000,34(12/14):2063-2101.

[40] Kleinman L. I.. Ozone process insights from field experiments-Part Ⅱ:Observation-based analysis for ozone production[J]. Atmos. Environ.,2000,34(12/14):2023-2033.

[41] Sillman S.,Logan J. A.,Wofsy S. C.. The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes [J]. J. Geophys. Res.,1990,95(D2):1837-1851.

[42] Solomon P.,Cowling E.,Hidy G.,et al. Comparison of scientific findings from major ozone field studies in North America and Europe [J]. Atmospheric Environment,2000,34(12-14):1885-1920.

[43] 王雪松,李金龙,张远航,等.北京地区臭氧污染的来源分析[J].中国科学 B 辑:化学,2009,39(6):548-559.

[44] 罗蕊,王学中,林国梁,等.一次污染物对臭氧生成的影响研究[J].环境科学研究,2006,19(4):26-30.

[45] 邓雪娇, 王新明, 赵春生, 等. 珠江三角洲典型过程 VOCs 的平均浓度与化学反应活性 [J]. 中国环境科学, 2010,30(9):1153-1161.

[46] 安俊琳,王跃思,孙扬.非甲烷挥发性有机物(NMHCs)对北京大气臭氧产生的影响[J].生态环境学报,2009,18(4):1318-1324.

[47] Fuhai Geng, Chunsheng Zhao, Xu Tang, et al. Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: A case study [J]. Atmos. Environ.,2007,41:989-1001.

[48] 冉靓,赵春生,耿福海,等.上海市区非甲烷有机化合物(NMOCs)的观测分析[J].北京大学学报(自然科学版),2010,6(2):199-206.

[49] He N. P.,Han X. G., SunW, et al. Biogenic VOC emission inventory development of temperate grassland vegetation in Xilin River Basin,Inner Mongolia China [J]. J. Environ. Sci.(China),2004,16:1024-1032.

[50] Wang Z. H.,Bai Y. H.,Zhang S. Y.. A biogenic volatile organic compound emission inventory for Yunan province [J]. J. Environ. Sci.(China),2005,17(3):353-359.

[51] Geron C.,Owen S.,Guenther A.,et al. Volatile organic compounds from vegetation in southern Yunnan Province,China:emission rates and some potential regional implications[J]. Atmos. Environ.,2006,40(10):1759-1773.

[52] Baker B. Bai J. H.,Johnson C.,et al. Wet and dry season ecosystem level fluxes of isoprene and monoterpenes from a southeast Asian secondary forest and rubber tree plantation[J]. Atmos. Environ.,2005,39(2):381-390.

[53] Fehsenfeld F.,Calvert J.,Fall R., et al. Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry [J]. Glob Biogeochem Cycles,1992,6(4):389-430.

[54] Jacob D. J.,Logan J. A.,Murti P. P.. Effect of rising Asian emissions on surface ozone in the United States [J]. Geophysical Research Letters,1999,26:2175-2178.

[55] Lack,D. A.,Tie X. X.,Bofinger,N. D., et al. Seasonal variability of secondary organic aerosol:a global modeling study [J]. J. Geophys. Res.,2004,109 (3):1-13.

[56] Wiedinmyer C.,Tie X.,Guenther A.,et al. Future changes in biogenic isoprene emissions: How might they affect regional and global atmospheric chemistry [J]. Earth Interact.,2006,10(3):1-19.

[57] Chameides W.,Lindsay R.,Richardson J.,et al. The role of biogenic hydrocarbons in urban photo-chemical smog: Atlanta as a case study [J]. Science,1988,241:1473-1475.

[58] Tie X.,G. Li,Z. Ying,A. Guenther,S. Madronich. Biogenic emissions of VOCs and NO in China and Comparison to Anthropogenic Emissions [J]. Science of Total Environ.,2006,371:238-251.

[59] 谢扬陬,邵敏,陆思华,等.北京市园林绿地植被挥发性有机物排放的估算[J].中国环境科学,2007,27(4):498-502.

[60] 屈玉,安俊岭,周慧,等.人为和生物排放量对春季东亚地面臭氧的协同贡献[J].大气科学,2009,33(4):670-680.

[61] R. Mukund, Thomas J. K.,Chester W. S.. Source attribution of ambient air toxic and other VOCs in Columbus,OHIO [J]. Atmos. Environ.,1996,30(20):3457-3470.

[62] Srivastava A.. Source apportionment of ambient VOC_S in Mumbai city [J]. Atmos. Environ.,2004,38(39):6829-6843.

[63] H. Guo,T. Wanga, I. J. Simpsonb,et al. Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China [J]. Atmos. Environ.,2004,38:4551-4560.

[64] 蔡长杰,耿福海,俞琼,等.上海中心城区夏季挥发性有机物(VOCs)的源解析[J].环境科学学报,2010,30(5):926-934.

[65] F.H. Geng, C.J. Cai,X. Tie,et al. Analysis of VOC emissions using PCA/APCS receptor model at city of Shanghai,China [J]. J. Atmos. Chem.,2010,62:229-247.

[66] Changjie Cai,Fuhai Geng, Xuexi Tie,et al. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. Atmos. Environ., 2010,44:5005-5014.

[67] 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学(第二版)[M].高等教育出版社,2006:537-547.

[68] 邓雪娇,周秀骥,吴兑,等.广州地区光化辐射通量与辐照度的特征[J].中国环境科学,2010,30(7):893-899.

[69] Bian H,Han S., Tie X.,et al. Evidence of impact of aerosols on surface ozone concentration in Tianjin, China[J]. Atmos. Environ., 2007,41:4672-4681.

[70] 邓雪娇,铁学熙,吴兑,等.大城市气溶胶对光化辐射通量及臭氧的影响研究(Ⅱ)-数值实验分析[J].广东气象,

2006,4:5-11.

[71] Grutzen P. J.,Andreae M. O.. Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles [J]. Science,1990,250(4988):1669-1678.

[72] Dickerson R. R.,Kondragunta S.,Stenchikov G.,et al. The impact of aerosol on solar ultraviolet radiation and photochemical smog[J]. Science,1997,278(5339):827-830.

[73] Tie X.,Brasseur G.,Emmons L.,et al. Effect of aerosols on tropospheric oxidants: A global model study [J]. J. Geophys. Res.,2001,106 (D19):22931-22964.

[74] Liao H.,Adams P. J.,Chung S. H.,et al. Interaction between tropospheric chemistry and aerosols in a unified general circulation model[J]. J. Geophys. Res.,2003,108(D1):4001-4023.

[75] James Flynn, Barry Lefer, Bernhard Rappengluck,et al. Impact of clouds and aerosols on ozone production in Southeast Texas[J]. Atmos. Environ.,2010,44:4126-4133.

[76] Chan L. Y.,Chan C. Y.,Liu H. Y.,et al. A case study on the biomass burning in Southeast Asia and enhancement of tropospheric ozone over Hong Kong[J]. Geophysical Research Letters,2000,27 (10):1479-1482.

[77] Li G.,Zhang R.,Fan J.,et al. Impact of black carbon aerosol on photolysis and ozone [J]. J. Geophys. Res.,2005,110(D23):1-10.

[78] Xu J.,Zhang Y.,Wang W.. Numerical study on the impacts of heterogeneous reactions on ozone formation in the Beijing urban area[J]. Advances in Atmospheric Sciences,2006,23(4):605-614.

[79] Zhang X.,Zhuang G.,Chen J.,et al. Heterogeneous reaction of sulfur dioxide on typical mineral particles [J]. Journal of Physical Chemistry B,2006,110(25):12588-12596.

[80] Li L.,Chen Z. M.,Zhang Y. H.,et al. Kinetics and mechanism of heterogeneous oxidation of sulfur dioxide by ozone on surface of calcium carbonate [J]. Atmospheric Chemistry and Physics,2006,6(9):2453-2464.

[81] Liu X. H.,Zhang Y.,Xing J.,et al. Understanding of regional air pollution over China using CMAQ,part II. Process analysis and sensitivity of ozone and particulate matter to precursor emissions [J]. Atmos. Environ.,2010,44:3719,3727.

Discussion on the Research of Surface Ozone

GENG Fuhai[1,2],LIU Qiong[1,2],CHEN Yonghang[2]

(1.Shanghai Center for Urban Environmental Meteorology,Shanghai 200135,China;
2.College of Environmental Science and Engineering,Donghua University,Shanghai 201620,China)

Abstract:Surface ozone is the product of photochemical reactions of nitrogen oxides and volatile organic compounds in the air,whose concentration is closely related to the weather conditions. Under the weather conditions,such as clear-sky,strong ultraviolet radiation,high temperature,low relative humidity and small wind speed,surface ozone is easier produced. UV radiation is one of the most critical factors to produce ozone. Concentrations of nitrogen oxides (NOx) and volatile organic compounds (VOCs), and the ratio of them are the other three essential factors to the concentration of ozone. Concentrations of ozone in many cities, which increase with the decrease of NOx and the increase of VOCs,are controlled by the concentrations of VOCs. Thus VOCs source becomes a hot issue of ozone in recent years. Meanwhile,aerosols would affect the process of photochemical reactions in the atmosphere and then the concentrations of ozone since aerosols could directly absorb and scatter ultraviolet radiation, the solar radiation and atmospheric long-wave radiation. Thus,impacts of aerosols on surface ozone have become the topics at the forefront of the atmospheric environment.

Key words:surface ozone;meteorological conditions;nitrogen oxides;volatile organic compounds;aerosols