

大气臭氧:天然分布、人为影响及其健康损害

金陶胜¹, 辛严超¹, 殷小鸽², 齐靖宇¹, 王宇¹, 韩森¹, 赵帅¹

1. 南开大学环境科学与工程学院, 国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室, 天津 300350

2. 天津港保税区环境监测站, 天津 300308

摘要 从大气臭氧(O₃)天然分布、人为活动对O₃变化的影响(臭氧层空洞和O₃生成潜势)O₃污染对人类健康的危害(O₃污染对人体呼吸系统和心血管系统的影响)3个方面综述了近年来有关大气O₃的研究进展, 其中在O₃生成潜势方面重点介绍了O₃生成效率、光化学O₃生成潜势和增量O₃活性3种主要模型。通过了解本区域O₃污染形成的主要来源和变化过程, 引起人们对于O₃污染的重视, 并据此制定合理的控制政策和措施。

关键词 大气臭氧(O₃); 氮氧化物; 可挥发性有机物; 生成潜势; 健康损害

大气中的氮氧化物(NO_x)和非甲烷碳氢化合物(NMHC)等一次大气污染物在强烈的阳光作用下发生一系列光化学反应, 产生氧化性很强的二次污染物, 如O₃(占反应产物的90%以上), 通常人们把参与光化学反应过程的这些一次污染物和二次污染物的混合物(其中包括气体污染物、气溶胶)所形成的烟雾污染现象, 统称为光化学烟雾^[1]。

中国O₃超标现象较为普遍, 大气环境中O₃浓度有上升的趋势, O₃污染现象主要集中在夏季, 南方地区的O₃污染现象持续时间较长, 北方地区大气污染物以细颗粒物(PM_{2.5})为主, 但同样存在O₃超标现象^[2,3]。

根据环保部发布的2017年74城市空气质量监测情况报告^[4], 中国大气污染物主要为PM_{2.5}和O₃, 但随着季节更替伴随的气温升高和光照加强, O₃取代PM_{2.5}成为不少地区的首要污染物。以2017年上半年为例, 2017年上半年74个城市O₃日最大8小时值的超标率范

围为0.0%~27.1%, 平均超标率为13.0%, 同比上升5.2%; 京津冀区域O₃日最大8小时值平均超标率为19.1%, 同比上升4.1%; 长三角区域O₃日最大8小时值超标率为11.6%, 同比上升1.2%; 珠三角区域O₃日最大8小时值平均超标率为7.6%, 同比上升3.9%, 大气复合型污染特征突出^[4]。Wang等^[5]对中国的O₃污染现状进行了总结分析, 指出在中国京津冀、珠三角、长三角等地, 存在O₃浓度超标100%~200%的情况。

通过对O₃的天然分布, 人为活动对O₃变化的影响以及O₃污染对人体危害3个方面的阐述, 引起人们对O₃污染的重视, 从而减少造成O₃污染的人为活动, 并且在遇到O₃污染时, 做好自身的防护工作。鉴于不同地区, O₃污染生成的原因各不相同, 希望各地区能够结合区域特色开展相关研究, 了解本区域O₃污染形成的主要来源, 并且针对这些来源制定合理的控制政策和措施。

收稿日期: 2017-08-08; 修回日期: 2018-03-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(21477057)

作者简介: 金陶胜, 副研究员, 研究方向为大气污染分析与控制, 电子信箱: jints@nankai.edu.cn

引用格式: 金陶胜, 辛严超, 殷小鸽, 等. 大气臭氧: 天然分布、人为影响及其健康损害[J]. 科技导报, 2018, 36(15): 39-47; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2018.15.005

1 O₃的天然分布

O₃是地球大气中重要的气体,是大气化学中的核心物质。O₃在大气中的分布如图1所示,从地面至整个对流层,O₃浓度随高度升高而渐少,到达对流层顶变为急剧增加,在平流层中(距地面15~50 km)形成臭氧层^[6]。大气中90%的O₃位于平流层(距地面10~50 km),2013年O₃在大气中的总质量约为30亿t,在大气中所占的比例接近 6×10^{-7} 。O₃浓度峰值出现在距地面约32 km(20英里)的高度,在这一高度,O₃浓度可高达 32.1 mg/m^3 ^[7]。

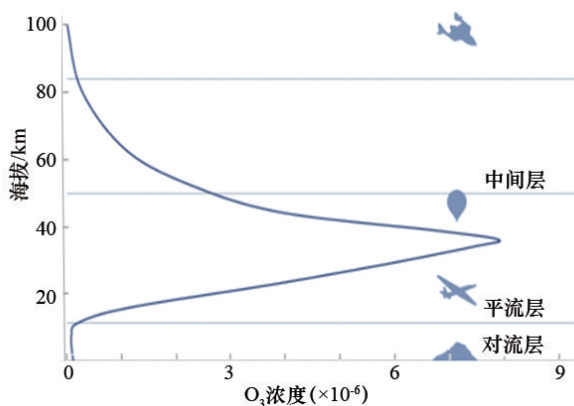


图1 2013年O₃分布情况

Fig. 1 Distribution of O₃ in 2013

平流层O₃能够吸收宇宙射线及太阳发出的短波紫外线,保护地球表面生物不受侵害,被誉为“地球生命的保护伞”。然而,出现于地球表面对流层的O₃则是一种二次污染物,主要产生于光化学反应。位于对流层的O₃是一种重要的温室气体(通过吸收地气系统的长波辐射而加热大气),也是污染气体(高浓度的地面O₃将引发城市光化学烟雾,影响人类健康)。尽管O₃总量中只有10%左右的O₃在对流层,但对流层O₃变化所引起的气候效应却能与平流层扰动作用不相上下^[8]。近几年来,人类活动严重影响着大气层中O₃含量的变化,平流层中O₃的含量正在减少,对流层O₃的含量却在增加^[9]。换言之,“好的”O₃在减少,“坏的”O₃在增加。

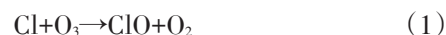
2 人为活动对O₃的影响

2.1 臭氧层空洞

1974年,Molina等^[10]提出氯氟甲烷CFCl₃(CFC-11)和CFCl₂(CFC-12)是向平流层提供氯原子的重要污染

源。随后的研究发现,人类排放的氟利昂CFCs和哈龙等物质是导致平流层卤族元素剧增的主要原因。

一个CFCl₃分子可产生3个ClO,ClO也可参与催化损耗的反应。Cl和ClO是构成ClO_x循环的活性分子,也被称为Cl_x,Cl_x造成O₃损耗的主要循环反应是:



1984年8月英国科学家在南极进行大气观测时,发现极地上空的平流层中O₃气体含量减40%,而且这种情况已经持续了10多年^[11]。每年春天,南极上空的平流层O₃都会急剧地大规模耗损。极地上空的O₃层中心地带,近95%的O₃被破坏。从地面向上观测,高空的O₃层已极其稀薄,与周围相比成为一个直径达上千公里的“O₃空洞”。

据俄罗斯卫星网最新报道,欧洲航天局表示,根据欧洲“哨兵-5P”(Sentinel-5P)卫星的监测数据显示,南极上空O₃层破洞已于2017年11月闭合,紫外线对人类的威胁已经改善^[12]。但一直以来南极上空的O₃层破洞是全球生态系统的严重威胁之一,并且未来O₃层破洞是否会再度出现,目前尚难预料。

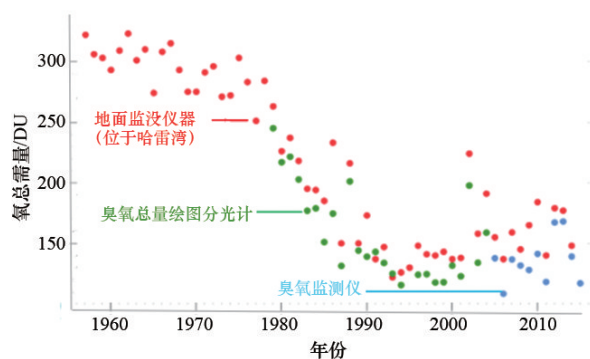
O₃损耗不只发生在南极,在北极上空和其它中纬度地区也都出现了不同程度的损耗现象。美国NASA的研究表明,在1999—2000年冬季里,北极上空O₃含量急剧减少,在平流层下1 km的范围内O₃浓度降低了70%,减少量比过去20年都严重^[11,13]。

研究表明由于人为因素的影响,温室气体持续增加使得海温不断上升,而在南半球高纬度地区海平面温度与平流层温度成正相关关系,从而大大影响了南极O₃空洞的恢复^[14]。O₃本身也是一种强温室气体,平流层O₃的损耗导致平流层温度降低,延长了冷气团的寿命,从而进一步加剧O₃损耗。O₃损耗直接导致进入大气对流层的紫外辐射加剧。

1956年,英国南极调查局建立了南极哈雷湾观测站,开始使用多布森分光光度计对O₃总量进行测量^[12]。从图2^[13]中可以看到,从1956年到1994年,O₃总量出现明显下降的趋势。1994年之后,O₃总量开始出现缓慢上升的趋势。

2.2 O₃污染

近年来,由于经济发展持续加快,城区面积迅速扩大,机动车保有量快速增长,由此产生的工业废气、机动车尾气和施工扬尘使得空气污染日趋严重,颗粒物



注:DU为多布森单位,表示0.001 cm厚度的臭氧层

图2 O₃总量变化

Fig. 2 Variation of total ozone

与O₃已成为影响空气质量和百姓健康的重要污染物,并且颗粒物可以通过云和辐射过程影响O₃的生成,机动车尾气产生的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs),一氧化氮(NO)等也是O₃形成的重要前体物。

O₃光化学烟雾的形成反应已研究过300个以上,但通过光化学烟雾模拟实验,已经初步明确其中关键性的反应类别^[15]有:

1) NO₂光解导致O₃的生成;

2) 有机碳氢化合物的氧化生成了活性自由基,尤其是产生的RO₂与HO₂等;

3) 过氧自由基RO₂与HO₂引起了NO向NO₂转化,进一步提供了生成O₃的NO₂源,同时形成了含N的二次污染物如PAN(peroxyacetyl nitrate, 硝酸过氧化乙酰)和HNO₃(硝酸)等。

上述3个关键反应类别所涉及反应还有很多,这里仅归纳其中最关键的反应。光化学烟雾具体形成过程如图3^[16]所示。Derwent^[17]等认为,有接近60种化学反应过程驱动着O₃的形成,而HO₂+NO, CH₃O₂+NO, CH₃COO₂+NO是最重要的3种。

汽车尾气以及工业排放所产生的NO_x(NO、NO₂)以及挥发性有机物(VOCs)是对流层光化学反应产生O₃的前体物^[18]。大气中NO₂-NO-O₃的光解循环反应链^[18]如下:



但是仅由NO₂的光解循环并不会产生富余的O₃,各种实验研究发现VOCs的加入是关键(其中RH代表碳

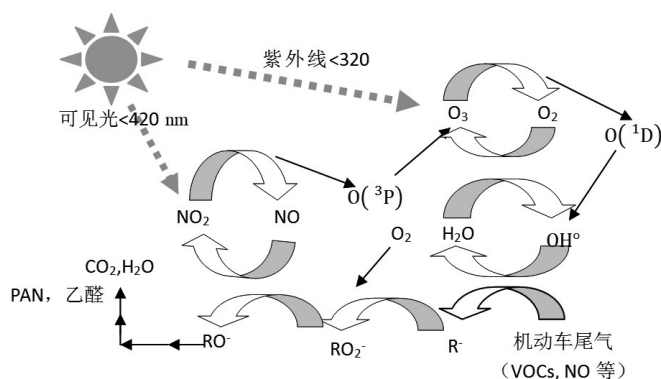
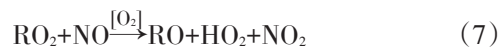


图3 光化学烟雾形成机理

Fig. 3 Formation of photochemical smog

氢化合物):



在VOC和NO_x共同作用的大气光化学循环反应链中,由于VOC加入,产生的RO₂与HO₂替代O₃完成NO向NO₂转化,从而破坏NO₂-NO-O₃的光解循环,使O₃累积。

外场观测和数值模拟研究工作^[19-22]均表明,对流层O₃的生成不仅与日照、垂直混合、温度和风等气象条件有关,而且还与前体物NO_x和VOCs呈高度非线性关系。近年来,有关O₃前体物(主要是VOCs)的O₃生成潜势研究逐渐成为一个热点。

2.3 O₃生成潜势分析

有关O₃生成潜势的研究很多,以下介绍其中应用较广的3种O₃生成潜势计算方法。

1) O₃生成效率OPE(Ozone Production Efficiency)^[23]

尽管NO_x在整个O₃循环中是起催化作用的,但是由于OH自由基的存在,NO₂会与OH反应生成HNO₃,并通过沉降作用从大气中去除。因此,Liu等^[24]把每去除一个NO_x分子所产生的O₃分子数定义为OPE。OPE概念提出之后得到了广泛应用,因为它既是O₃对VOCs和NO_x敏感性的一个较好的指标,又可直接用于O₃生成量的计算,是制定O₃控制对策的重要依据。此外,OPE既可用模式计算,又可通过观测取得,因而成为利用观测数据验证模式的一个重要参数。

Nunnermacker^[25]等对OPE定义作了如下修改:

$$\text{OPE}_x = \frac{\Delta(\text{O}_3 + \text{NO}_2)}{\Delta(\text{NO}_y + \text{NO}_x)} = \frac{\Delta(\text{O}_3)}{\Delta(\text{NO}_2)} \quad (9)$$

这里 O_x 也被称为奇氧 ($\text{O}_x = \text{NO}_2 + \text{O}_3$), 是一个比 O_3 更保守的量, 不受 $\text{NO} + \text{O}_3$ “气相滴定”反应的影响。

徐晓斌^[23]等通过收集文献中的 OPE 值, 进行分析, 结果表明, OPE 值的高低主要与离人为污染源的远近有关。城市及其下风向地区和受电厂烟羽影响地区的 OPE 值总体是最低的, 一般在 10 以下, 多数在 5 左右。高端 OPE 值出现于远离人为污染的海洋上空, 如太平洋对流层上部区域 OPE 值超过 100, 极端值达 246^[26]。农村地区 OPE 值一般在 5 以上, 高海拔站点可达 20~30^[27,28]。

2) 光化学 O_3 生成潜势 POCP (Photochemical Ozone Creation Potentials)^[29]

不同 VOCs 光化学反应生成 O_3 的关键在于排放源以及每种 VOCs 的反应活性。Derwent 等^[29]为了量化不同 VOCs 排放源对光化学 O_3 生成的贡献率, 进行了一系列模型敏感性实验。其中乙烯作为 VOCs 的一种, 由于化学降解途径清晰且分子质量较小, 可以作为参照物 (乙烯的 POCP 为 100)。某种碳氢化合物的 POCP 指数计算公式如下:

$$\text{POCP}_i = \frac{\Delta\text{O}_{3i}}{\Delta\text{O}_{3i(\text{ethylene})}} \times 100\% \quad (10)$$

式中 ΔO_{3i} 为 ozone increment with the *i*th hydrocarbon, 即第 *i* 中 VOC 增加引起的 O_3 增量; $\Delta\text{O}_{3i(\text{ethylene})}$ 为 ozone increment with ethylene (ethene), 即由于乙烯增加引起的 O_3 增量。

Lam^[30]等根据公式(9)求出澳大利亚西部不同 VOCs 的 POCP 指数, 并与其他地区进行比较, 结果发现, 不同地区同种 VOCs 的 POCP 指数可能有所不同, 例如, 在该文中, 异戊二烯、3-甲基-1-丁烯的 POCP 指数分别为 102、55, 而 Cheng^[31]等得到的香港地区异戊二烯的 POCP 为 144, Cheng^[32]等得到的中国珠三角区域的 3-甲基-1-丁烯的 POCP 指数为 75。

此外, Wu^[33]等通过 POCP 指数对中国 31 个省市 VOC 的 O_3 生成潜势进行了分析, 结果发现, 山东、江苏、广东、浙江、河北、河南、四川 7 省是导致 O_3 生成的主要地区。

3) SAPR^[34]机制 (Statewide Air Pollution Research Center Mechanism)

Carter 基于光化学反应机制, 在多种 NO_x 条件下, 模

拟了 39 种城市地区 118 种 VOCs 对 O_3 生成的影响。该机制提出了 MIR (maximum incremental reactivity, 最大增量活性)、MOIR (maximum ozone incremental reactivity, 最大增量 O_3 活性)、EBIR (equal benefit incremental reactivity, 平等增量活性) 3 种模式, 很好地克服了 VOCs 反应活性与排放环境有关的问题。以下主要介绍 MIR 模型, 并对其计算结果与 POCP 得出的结果进行比较。

MIR 模型是指在 ROGs (reactive organic gases, 活性有机气体) 基础上, 通过调整 NO_x 的排放量计算得出最大增量反应活性。烷类 (alkanes) 的 MIR 得到的结果在 0~3 之间, 烯烃 (alkenes) 在 2~11 之间, 芳香烃在 0~11 之间, 其中, 最大的为甲基乙二醛, 最小的为苯甲醛。POCP 指数以及 MIR 系数较好的反映了不同种 VOCs 对 O_3 生成的潜势影响,

MIR 系数方法在国内外有关污染物的 O_3 生成潜势计算中应用较广^[35-39], 表 1 给出几种 VOCs 的 POCP 指数及 MIR 系数。

表 1 几种 VOC 的 POCP 指数及 MIR 系数
Table 1 POCP indexes and MIR indexes
of several kinds of VOCs

VOC 种类	POCP 指数 ^[29]	MIR 系数 ^[34]
甲烷	0.6	0.015
烷类		
2,3-二甲基丁烷	54.1	1.07
丙烷	17.6	0.48
烯烃		
丙烯	112.3	9.4
乙烯	100.0	7.4
苯乙烯	14.2	2.2
芳香烃		
苯	21.8	0.42
苯乙烷	73.0	2.7
1,3,5-三甲苯	138.1	10.1

近几年来, 国内学者在研究 O_3 生成潜势时, 采用 Carter 研究的 MIR 系数计算污染物的 OFP (ozone formation potential)。罗玮^[35]等通过 MIR 系数计算污染物的 OFP。OFP 为某 VOC 化合物环境浓度与该 VOC 的 MIR 系数的乘积, 计算公式为:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{VOC}]_i \quad (11)$$

式中, $[\text{VOC}]_i$ 为实际观测中的某 VOC 大气环境浓度。

MIR 系数得到了广泛应用, Wang^[36]、Yao^[37]、Adam^[38]、Dong^[39]等利用 MIR 系数计算不同移动源的 OFP, 研究不同 VOC 对 OFP 的贡献。Jia^[40]等通过 MIR 系数研究中国兰州市区 O_3 生成潜势中 3 种主要 VOC。

综合来看,以上3种模型中,OPE模型通过对某种类似指标的物质浓度或者物质浓度比值,如 $\Delta\text{O}_3/\Delta\text{NO}_2$ 、 HCHO/NO_y 等的识别来指示 O_3 生成是处在 NO_x 还是VOCs限制下,与此同时,适用于研究空间和季节变化对 O_3 生成的影响。POCP和MIR模型较为相似,是将VOCs进行细分,研究每种VOCs对 O_3 生成潜能的影响。

3 健康危害

O_3 在地球大气化学中扮演着重要的角色,它在平流层起到保护人类与环境的重要作用,但如果对流层大气中 O_3 浓度增高,则会造成一系列不良的影响。 O_3 作为光化学污染的最重要产物,一直是各大城市的研究热点,具有强氧化能力的 O_3 具有腐蚀性,可能造成酸雨危害,影响作物的正常发育、危害人体健康。国际环境空气质量标准(National Ambient Air Quality Standards, NAAQS)提出,人在1个小时内可接受 O_3 的极限浓度是 $0.26 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。中国环境保护部最新制定的空气质量环境标准(GB 3095-2012)^[41]对 O_3 的浓度限值做出规定,其中,一类区(自然保护区、风景名胜区以及其他需要特殊保护的区域)适用一级浓度限值,二类区(居住区、商业交通居民混合区、文化区、工业区和农村地区)适用二级浓度限值,具体如表2^[41]所示。

表2 O_3 浓度限值

Table 2 Limitation of ozone's concentration

污染物名称	平均时间	浓度限值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	
		一级	二级
臭氧	日最大8 h平均	100	160
	1 h平均	160	200

3.1 O_3 与死亡率的关系

在美国95个城市社区 O_3 短期暴露与人群死亡风险关系研究中采用了多种浓度度量方式,结果显示^[42],日浓度每增加 $5.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、每日8 h浓度每增加 $7.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和每日1 h浓度每增加 $10.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$,人群死亡风险分别增加 0.52% (95% CI: $0.27\% \sim 0.77\%$), 0.64% (95% CI: $0.41\% \sim 0.86\%$), 0.67% (95% CI: $0.42\% \sim 0.92\%$)。在中国苏州开展的研究也比较了多种 O_3 度量方式暴露水平与人群死亡风险的相关性,结果发现^[43],每日8 h浓

度每增加 $70.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和每日1 h浓度每增加 $59.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$,人群非意外总死亡风险分别增加 2.15% (95% CI: $0.36\% \sim 3.93\%$), 1.84% (95% CI: $0.07\% \sim 3.60\%$)。

除此之外,美国48个城市研究显示^[44],在 O_3 浓度最高的夏季,浓度每增加 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$,人群死亡风险增加 0.98% (95% CI: $0.75\% \sim 1.07\%$),而污染最轻的冬季未观察到健康危害。

3.2 O_3 与呼吸系统疾病的关系

Lippmann^[45]的研究表明,在 $0.32 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{O}_3$ 环境中活动1 h,即会引起咳嗽、呼吸困难及肺功能下降。浓度更高时,引起胸痛、思维能力下降,肺功能损伤^[46]。近年来,中国学者的生态学研究资料表明^[47],环境中 O_3 的8 h最大平均浓度每升高 $0.01 \text{ mg}/\text{m}^3$,呼吸系统疾病的死亡风险将升高 0.5% 。流行病学研究证实,长期吸入 O_3 可导致呼吸系统疾病的发病率和死亡率升高,例如哮喘病和慢性阻塞性肺疾患^[43,48],短期吸入 O_3 同样可以使呼吸系统疾病的入院率和急诊率升高。

国内外研究显示, O_3 污染与老年人呼吸系统疾病住院^[49]、儿童呼吸系统疾病住院^[50]有不同程度相关性。中国香港的研究发现^[51],控制了其他污染物的混杂后, O_3 浓度每增加 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$,儿童哮喘住院风险增加 1.63% (95% CI: $0.2\% \sim 2.72\%$),远高于同地区全人群的研究结果(0.034% , 0.031%)。以老年人为研究对象的结果显示, O_3 浓度每增加 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$,65岁以上老年人呼吸系统疾病住院风险增加 0.8% ^[52](95% CI: $0.3\% \sim 1.3\%$)。对比同地区全人群呼吸系统疾病住院的风险增加百分比(0.022%)发现,老年人更易患呼吸系统疾病。

3.3 O_3 与心血管疾病的关系

闫美霖^[53]等对国内外1990年以来发表的中国 O_3 短期暴露人群健康效应的流行病学研究资料进行综述,结果发现 O_3 暴露对心血管系统疾病住院有显著影响, O_3 暴露对心血管系统疾病死亡风险的影响于对人群总死亡的影响,且敏感人群可能更易受 O_3 暴露的危害。 O_3 污染与老年人心血管系统疾病住院^[54]有一定程度的相关性。 O_3 浓度每增加 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$,65岁以上老年人心血管系统疾病住院风险增加 0.006% (95% CI: $0.000\% \sim 0.014\%$)。广州、中山^[55]、上海^[56,57]、苏州^[57]的结果显示, O_3 浓度每增加 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$,心血管系统疾病死亡风险增加高达 0.98% , 0.77% , 0.53% , 0.63% 。

4 结论

O₃总量的变化与气象条件有着密切关系,然而人类活动的影响是如今O₃总量变化的主要原因。卤族元素进入平流层,能够破坏平流层的O₃,而人类使用排放的氟利昂和哈龙等物质是导致平流层卤族元素剧增的主要原因。除此之外,飞机的飞行、火箭和飞船的发射也将废气直接排入平流层,成为平流层臭氧层损耗的直接排放源。而汽车尾气的排放成为对流层O₃增加形成光化学烟雾的主要因素。光化学烟雾控制是一个长期且复杂的工作,各国、各地区应当根据本地情况制定相应的控制对策。

对于O₃生成潜势的计算,存在着多种模型,如何选择合适的公式进行计算值得注意。近几年来,虽然在研究过程中,对于生成潜势的计算模型更加精确,然而由于前体物生成O₃的机制、空气环境在计算中的不确定性,依旧还有很大的发展空间,使得计算过程更加完善。

与发达国家相比,中国针对O₃暴露健康风险分析的研究相对较少,大多学者以部分城市为单位开展研究,采用的计算方法、模型有所不同,得到的结果存在差异,也有很大的不确定性,不能很好地反映出O₃暴露浓度、时间与染体健康的确切关系。如何形成一个全国范围内的评估框架体系是值得思考的问题。

参考文献(References)

- [1] 赵美萍, 邵敏. 环境化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2005.
Zhao Meiping, Shao Min. Environmental Chemistry[M]. Beijing: Peking University Press, 2005.
- [2] 周艳明, 刘厚凤, 吴保庆. 边界层臭氧浓度变化特征及相关因子分析[J]. 气象与环境学报, 2008, 24(1): 63-66.
Zhou Yanming, Liu Houfeng, Wu Baoqing. Change characteristics of O₃ concentration in the boundary layer and its controlling factors[J]. Journal of Meteorology and Environment, 2008, 24(1): 63-66.
- [3] 段玉森, 张懿华, 王东方, 等. 我国部分城市臭氧污染时空分布特征分析[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 12(23): 34-39.
Duan Yusen, Zhang Yihua, Wang Dongfang, et al. Spatial-temporal patterns analysis of ozone pollution in several cities of China[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2011, 12(23): 34-39.
- [4] 中国环境电子报. 2017年上半年京津冀、长三角、珠三角区域及直辖市、省会城市和计划单列市空气质量报告[EB/OL]. [2018-03-05]. http://news.cenews.com.cn/html/2016-02/05/content_39790.htm.
- [5] Wang T, Xue L K, Peter B, et al. Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorologic influences, chemical precursors, and effects[J]. Science of the Total Environment, 2017, 575: 1582-1596.
- [6] 王贵勤. 大气臭氧研究[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
Wang Guiqin. Atmospheric ozone research[M]. Beijing: Science Press, 1985.
- [7] National Aeronautics and Space Administration. What is Ozone?[EB/OL]. (2013-12-25) [2016-06-30]. <http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/facts/ozone.html>.
- [8] 谢冰, 张华. 关于大气臭氧问题的主要研究进展[J]. 科学技术与工程. 2014, 14(8): 106-114.
Xie Bing, Zhang Hua. Main Progresses in the research on ozone[J]. Science Technology and Engineering, 2014, 14(8): 106-114.
- [9] National Aeronautics and Space Administration. Ozone: What is it, and why do we care about it?[EB/OL]. (2009-04-10) [2016-06-30]. http://www.nasa.gov/audience/foreducators/post-secondary/features/F_Ozone.html.
- [10] Molina M J, Rowland F S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom catalyzed destruction of ozone[J]. Nature, 1974, 249: 810.
- [11] Rex M, Salawitch R J, Harris N R P, et al. Chemical depletion of Arctic ozone in winter 1999/2000[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2002, 107(D2): SOL18-1-SOL18-14.
- [12] 欧洲航天局: 南极上空臭氧层破洞 2017 年秋已愈合[EB/OL]. [2018-01-03]. <https://m2.people.cn/r/MV8wXzExMjg2MjA0XzIwNDU3NV8xNTMxNDc0MjM4>.
European Space Agency: The hole in the ozone layer over the Antarctic has healed in autumn 2017[EB/OL]. [2018-01-03]. <https://m2.people.cn/r/MV8wXzExMjg2MjA0XzIwNDU3NV8xNTMxNDc0MjM4>.
- [13] Sinnhuber B M, Chipperfield M P, Davies J. Large loss of total ozone during the Arctic winter of 1999/2000[J]. Geophysical Research Letters, 2000, 27(21): 3473-3476.
- [14] Hu Y, Fu Q. Stratospheric warming in southern hemisphere high latitudes since 1979[J]. Atmospheric chemistry and physics, 2009, 9(13): 4329-4340.
- [15] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学(第2版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
Tang Xiaoyan, Zhang Yuanhang, Shao Min. Atmosphere Envi-

- ronmental Chemistry (2nd edition)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006.
- [16] Thomas G, Stigliani W M. Chemistry of the Environment (2nd. edition)[M]. 北京:清华大学出版社, 2003.
- [17] Derwent R G, Utembe S R, Jenkin M E, et al. Tropospheric ozone production regions and the intercontinental origins of surface ozone over Europe[J]. Atmospheric Environment, 2015, 112: 216–224.
- [18] 贾龙, 葛茂发, 徐永福, 等. 大气臭氧化学研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(11): 1565–1574.
- Jia Long, Ge Maofa, Xu Yongfu, et al. Advances in atmospheric ozone chemistry[J]. Progress in Chemistry, 2006, 18 (11): 1565–1574.
- [19] Solomon P A, Cowling E, Hidy G M, et al. Comparison of scientific findings from major ozone field studies in North America and Europe[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12): 1885–1920.
- [20] Hidy G M. Ozone process insights from field experiments[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12–14): 2001–2022.
- [21] 漏嗣佳. 中国地区臭氧前体物对地面臭氧的影响. 大气科学学报, 2010, 33(4): 451–459.
- Lou Sijia. Impacts of O₃ precursor on surface O₃ Concentration over China[J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2010, 33(4): 451–459.
- [22] 王占山, 李云婷, 陈添, 等. 北京城区臭氧日变化特征及与前体物的相关性分析[J]. 中国环境科学, 2014, 34(12): 3001–3008.
- Wang Zhanshan, Li Yunting, Chen Tian, et al. Analysis on diurnal variation characteristics of ozone and correlations with its precursors in urban atmosphere of Beijing[J]. China Environmental Science, 2014, 34(12): 3001–3008.
- [23] 徐晓斌, 葛宝珠, 林伟立. 臭氧生成效率(OPE)相关研究进展[J]. 地球科学进展, 2009, 24(8): 845–853.
- Xu Xiaobin, Ge Baozhu, Lin Weili. Progresses in the research of ozone production efficiency (OPE)[J]. Advances in Earth Science, 2009, 24(8) 845–853.
- [24] Liu S C, Trainer M, Fehnsfeld F C, et al. Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions[J]. Journal of Geophysical Research, 1987, 92(D4): 4191–4207.
- [25] Nunnermacker L J, Imre D, Daum P H, et al. Characterization of the Nashville urban plume on July 3 and July 18, 1995[J]. Journal of Geophysical Research, 1998, 103(D21): 28129–28148.
- [26] Rickard A R, Salisbury G, Monks P S, et al. Comparison of measured ozone production efficiencies in the marine boundary layer at two European coastal sites under different pollution regimes[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2002, 43: 107–134.
- [27] Carpenter L J, Green T J, Mills G P, et al. Oxidized nitrogen and ozone production efficiencies in the spring time free troposphere over the Alps[J]. Journal of Geophysical Research, 2000, 05(D11): 4547–14559.
- [28] Zanis P, Ganser A, Zellweger C, et al. Seasonal variability of measured ozone production efficiencies in the lower free troposphere of central Europe[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, 7(1): 223–236.
- [29] Derwent R G, Jenkin M E, Saunders S M. Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism[J]. Atmospheric Environment, 1998, 32(15): 2429–2441.
- [30] Lam S H M, Saunders S M, Cheng H R, et al. Examination of regional ozone formation: POCPs for Western Australia and comparisons to other continents[J]. Environmental Modelling & Software, 2015, 74: 194–200.
- [31] Cheng H R, Saunders S M, Guo H, et al. Photochemical trajectory modeling of ozone concentrations in Hong Kong[J]. Environmental Pollution, 2013, 180: 101–110.
- [32] Cheng H R, Guo H, Saunders S M. Assessing photochemical ozone formation in the Pearl River Delta with a photochemical trajectory model[J]. Atmospheric Environment, 2010: 4199–4208.
- [33] Wu W J, Zhao B, Wang S X. Ozone and secondary organic aerosol formation potential from anthropogenic volatile organic compounds emissions in China[J]. Journal of environmental sciences, 2017, 53: 224–237.
- [34] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 1994, 44: 881–899.
- [35] 罗玮, 王伯光, 刘舒乐, 等. 广州大气挥发性有机物的臭氧生成潜势及来源研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(5): 80–86.
- Luo Wei, Wang Boguang, Liu Shule, et al. VOC ozone formation potential and emission sources in the atmosphere of Guangzhou[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34 (5): 80–86.
- [36] Wang J, Jin L M, Gao J H, et al. Investigation of speciated VOC in gasoline vehicular exhaust under ECE and EUDC test cycles[J]. Science of the Total Environment, 2013, 445: 110–116.
- [37] Yao Z L, Wu B B, Shen X B, et al. On-road emission characteristics of VOCs from rural vehicles and their ozone formation potential in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2015, 105: 91–96.
- [38] Adam T W, Astorga C, Clairotte M, et al. Chemical analysis and ozone formation potential of exhaust from dual-fuel (liquefied petroleum gas/gasoline) light duty vehicles[J]. Atmo-

- spheric Environment, 2011, 45: 2842–2848.
- [39] Dong D, Shao M, Li Y, et al. Carbonyl emissions from heavy-duty diesel vehicle exhaust in China and the contribution to ozone formation potential[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26: 122–128.
- [40] Jia C H, Mao X X, Huang T, et al. Non-methane hydrocarbons (NMHCs) and their contribution to ozone formation potential in a petrochemical industrialized city, Northwest China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, 169: 225–236.
- [41] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 中华人民共和国国家标准 GB3095–2012[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- Environmental Protection Ministry, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. standards press of China GB3095–2012[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2012.
- [42] Bell M L, McDermott A, Zeger S L, et al. Ozone and short-term mortality in 95 US urban communities, 1987–2000[J]. *The Journal of the American Medical Association*, 2004, 292 (19): 2372–2378.
- [43] Yang C, Yang H, Guo S, et al. Alternative ozone metrics and daily mortality in Suzhou: the China air pollution and health effects study(CAPES)[J]. *Science of The Total Environment*, 2012, 426: 83–89.
- [44] Zanobetti A, Schwartz J. Is there adaptation in the ozone mortality relationship: A multi-city case-crossover analysis [J]. *Environmental Health*, 2008, 7(1): 22.
- [45] Lippmann M. Health effects of tropospheric ozone[J]. *Environmental science & technology*, 1991, 25(12): 1954–1962.
- [46] 瓦尔德博特 G L. 环境污染物对人体健康的影响[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1984.
- Waldott G L. The impact of environmental pollution on human health[M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1984.
- [47] Yan M, Liu Z, Liu X, et al. Meta-analysis of the Chinese studies of the association between ambient ozone and mortality[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(6): 899–905.
- [48] Chan C C, Chuang K J, Chien L C, et al. Urban air pollution and emergency admissions for cerebrovascular diseases in Taipei, Taiwan[J]. *European Heart Journal*, 2006, 27(10): 1238–1244.
- [49] Schwartz J. Air pollution and hospital admissions for the elderly in Birmingham, Alabama[J]. *American Journal of Epidemiology*, 1994, 139: 589–598.
- [50] Mann J K, Tager I B, Lurmann F, et al. Air pollution and hospital admissions for ischemic heart disease in persons with congestive heart failure or arrhythmia[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2003, 110: 1247–1252.
- [51] Lee S L, Wong W H, Lau Y L. Association between air pollution and asthma admission among children in Hong Kong[J]. *Clinical and experimental allergy: Journal of the British Society for Allergy and Clinical Immunology*, 2006, 36: 1138–1146.
- [52] Bell M L, Peng R D, Dominici F. The exposure-response curve for ozone and risk of mortality and the adequacy of current ozone regulations[J]. *Environmental health perspectives*, 2006, 114: 532–536.
- [53] 闫美霖, 李涪涪, 刘晓途, 等. 我国臭氧短期暴露的人群健康效应研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2012, 29(8): 752–761.
- Yan Meilin, Li Tiantian, Liu Xiaotu, et al. Human health effects of short-term ozone exposure: A review of Chinese epidemiological evidence[J]. *Journal of Environment and Health*, 2012, 29(8): 752–761.
- [54] Wong C A, Ma S, Hedley A J, et al. Does ozone have any effect on daily hospital admissions for circulatory diseases[J]. *Journal of epidemiology and community health*, 1999, 53: 580–581.
- [55] Tao Y, Huang W, Huang X, et al. Estimated acute effects of ambient ozone and nitrogen dioxide on mortality in the pearl river delta of southern China[J]. *Environmental health perspectives*, 2011, 120: 393–398.
- [56] Zhang Y, Huang W, London S J, et al. Ozone and daily mortality in Shanghai, China[J]. *Environmental health perspectives*, 2006, 114: 1227–1232.
- [57] Wong C M, Vichit V N, Kan H, et al. Public health and air pollution in Asia(PAPA): A multicity study of short-term effects of air pollution on mortality[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2008, 116: 1195–1202.

Atmospheric ozone: Natural distribution, formation potential and effects on health: A review

JIN Taosheng¹, XIN Yanchao¹, YIN Xiaoge², QI Jingyu¹, WANG Yu¹, HAN Miao¹, ZHAO Shuai¹

1. State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China
2. Tianjin Port Free Trade Zone Environmental Monitoring Station, Tianjin 300308, China

Abstract In order to promote people's awareness of atmospheric ozone changes and take protective measures, the paper reviews the latest progress of ozone research. The review includes three aspects: natural distribution of ozone, impacts of human activities on ozone variation (ozone hole and ozone formation potentials) and effects of ozone pollution on human health (especially for human respiratory system and cardiovascular system). Three models are introduced in terms of ozone creation potentials, namely ozone creation efficiency, photochemical ozone creation potentials and ozone incremental reactivity. The object of the paper is to give some knowledge about the ozone pollutions, main sources and the change of regional ozone.

Keywords atmospheric ozone; nitrogen oxides; volatile organic compounds; ozone formation potential; health effects ●



(责任编辑 祝叶华)