

环境监测

北京市夏季近地层大气臭氧浓度的变化特征分析\*

臭氧是影响城市大气环境的重要污染气体之一，近地层臭氧主要是由人类活动所排放的 NO 和 NMHC(非甲烷烃)等污染物在大气中经光化学过程产生。目前近地层臭氧浓度的形成和变化已成为大气环境研究的一个重要前沿课题。众多研究表明，高浓度的近地层臭氧会对人类健康、动植物生长和生态环境带来严重的危害。近年来，北京市大气光化学污染不断加剧。尤其是在夏季，近地层臭氧浓度居高不下，成为影响北京大气环境质量的重要污染物。

本文对近地面的 O<sub>3</sub>及其前体物 NO、NO<sub>2</sub>和 CO 进行连续观测，对 O<sub>3</sub>的浓度变化特征及其相关影响因素进行了研究，以便进一步了解臭氧浓度的变化规律。

1 样品的采集和分析

于 2005 年 7 月 1 日—2005 年 8 月 31 日对 O<sub>3</sub>及其前体物 NO、NO<sub>2</sub>和 CO 进行连续观测。观测点位于中国科学院大气物理研究所 325m 气象塔院内 (116°22'E, 39°58'N)。采样点设在东实验楼二楼楼顶 (距地面高度约 6m)。

采用美国热电环境设备公司生产的 49C 紫外光度法 O<sub>3</sub>分析仪、42CTL 高精度化学发光 NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>分析仪和 48C 气体过滤相关法 CO 分析仪，分析 O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、NO 和 CO 浓度。

2 臭氧浓度的时间变化特征

将 2005 年夏季观测的北京市 O<sub>3</sub>小时浓度进行统计分析，其主要统计特征见表 1。2005 年 7 月和 8 月 O<sub>3</sub>的最高小时浓度分别为 175.79×10<sup>-9</sup> (体积分数) 和 143.53×10<sup>-9</sup> (体积分数)，均超过了《环境空气质量标准》(GB3095-1996) 二级标准规定的 0.20 mg·m<sup>-3</sup>，约 100×10<sup>-9</sup> (体积分数)，超标率达 3.54%。O<sub>3</sub>浓度在观测期间有 15d 超标，7 月份 O<sub>3</sub>超标率为 4.55%，8 月份 O<sub>3</sub>超标率为 2.47% (见表 1)。O<sub>3</sub>高浓度值多出现在每日午后 13:00—16:00 左右。值得注意的是，2005 年 8 月 25 日—27 日出现了连续的 O<sub>3</sub>高浓度污染。由此可以看出，北京市夏季臭氧超标率较高，光化学污染比较严重。

表 1 夏季臭氧小时浓度均值统计特征

| 日期      | 样本数  | 平均值 (×10 <sup>-9</sup> ) | 最大值 (×10 <sup>-9</sup> ) | 最小值 (×10 <sup>-9</sup> ) | 超标率 % |
|---------|------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------|
| 2005-07 | 681  | 33.71                    | 175.79                   | < 2                      | 4.55  |
| 2005-08 | 647  | 28.19                    | 143.53                   | < 2                      | 2.47  |
| 夏季      | 1328 | 31.02                    | 175.79                   | < 2                      | 3.54  |

3 臭氧及其前体物浓度的日变化

北京市夏季低地层 O<sub>3</sub>浓度的日变化特征显著，呈典型的单峰型变化。O<sub>3</sub>在 13:00—17:00 左右浓度较高，15:00 左右出现最高值，而在 18:00 至次日 8:00 O<sub>3</sub>浓度较低。臭氧的这种变化特征与其前体物有着密切关系。白天特别是 13:00—17:00 时段臭氧浓度较高，这是由于 NO<sub>x</sub>和 CO 等在较强的太阳辐射下发生光化学反应生成 O<sub>3</sub>；夜间由于低地层 O<sub>3</sub>被高浓度的 NO<sub>x</sub>反应所消耗，因而臭氧浓度较低。夜间 NO<sub>x</sub>和 CO 浓度高，则主要是因为夜间风速较小，大气多处于稳定状态，且易出现逆温，不利于污染物的扩散，使得污染物在近地层积累。

4 臭氧与其前体物的相关性分析

表 2 列出了 2005 年夏季臭氧及其前体物浓度之间的线性相关关系。由表 2 可以看出，O<sub>3</sub>浓度与 NO<sub>2</sub>/NO 呈明显的正相关关系，白天相关系数为 0.89，夜间相关系数达 0.92。白天 O<sub>3</sub>浓度与 NO、NO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>和 CO 的浓度均呈高度负相关性，CO 与 O<sub>3</sub>的相关系数为 -0.95，NO<sub>x</sub>与 O<sub>3</sub>的相关系数为 -0.97。这主要是由于白天在有光照的条件下，O<sub>3</sub>的前体物 NO、NO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>和 CO 发生光化学反应生成 O<sub>3</sub>而被消耗。而 CO 与 NO、NO<sub>2</sub>和 NO<sub>x</sub>在白天均呈很好的正相关性，CO 与 NO<sub>2</sub>的相关系数达 0.83，CO 与 NO<sub>x</sub>的相关系数达 0.92。表明 NO<sub>x</sub>与 CO 同源，都主要来自汽车尾气的排放。由表 2 还可以看到，夜间 O<sub>3</sub>与各污染物的线性相关性较白天差。CO 与 NO<sub>x</sub>的相关系数仅为 0.49，O<sub>3</sub>与 NO<sub>2</sub>、CO 呈正相关性，相关系数分别为 0.61 和 0.72。O<sub>3</sub>与 NO 呈负相关性，相关系数为 -0.78。

2008 年 7 月 31 日收稿。

\* 国家自然科学基金资助项目 (项目号: 40675074)。\* \* 通讯作者, E-mail: hjq@jpu.edu.cn  
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

表 2 O<sub>3</sub>与前体物 NO, NO<sub>2</sub>, CO 等的线性关系

| 白天 (07:00—18:00)    | NO   | NO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> | O <sub>3</sub> | CO    | NO <sub>2</sub> /NO |
|---------------------|------|-----------------|-----------------|----------------|-------|---------------------|
| NO                  | 1.00 | 0.56            | 0.92            | −0.93          | 0.80  | −0.91               |
| NO <sub>2</sub>     |      | 1.00            | 0.84            | −0.76          | 0.83  | −0.56               |
| NO <sub>x</sub>     |      |                 | 1.00            | −0.97          | 0.92  | −0.86               |
| O <sub>3</sub>      |      |                 |                 | 1.00           | −0.95 | 0.89                |
| CO                  |      |                 |                 |                | 1.00  | −0.83               |
| NO <sub>2</sub> /NO |      |                 |                 |                |       | 1.00                |
| 夜间 (19:00—06:00)    | NO   | NO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> | O <sub>3</sub> | CO    | NO <sub>2</sub> /NO |
| NO                  | 1.00 | −0.67           | 0.19            | −0.78          | −0.54 | −0.92               |
| NO <sub>2</sub>     |      | 1.00            | 0.61            | 0.61           | 0.80  | 0.76                |
| NO <sub>x</sub>     |      |                 | 1.00            | −0.02          | 0.49  | 0.03                |
| O <sub>3</sub>      |      |                 |                 | 1.00           | 0.72  | 0.92                |
| CO                  |      |                 |                 |                | 1.00  | 0.76                |
| NO <sub>2</sub> /NO |      |                 |                 |                |       | 1.00                |

综上所述，北京市夏季 O<sub>3</sub>污染比较严重，污染超标率为 3.54%。相比 8 月份，7 月份 O<sub>3</sub>浓度较高，且变化幅度较大。低层 O<sub>3</sub>浓度日变化特征显著，O<sub>3</sub>在 13:00—17:00 左右浓度较高，15:00 左右出现最大值，而与之对应的 NO<sub>x</sub>与 CO 浓度在该时段浓度较低。这与较强太阳辐射所造成的光化学反应有关。另个，白天 O<sub>3</sub>与 NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>和 CO 均呈高度负相关性，而在夜间 O<sub>3</sub>与各污染物的线性相关性较白天差。O<sub>3</sub>浓度与 NO<sub>2</sub>/NO 呈明显的正相关关系，白天相关系数为 0.89，夜间相关系数达 0.92。

王丽丽<sup>1 2</sup> 李定龙<sup>1\* \*</sup> 陈 栋<sup>3</sup> 供稿  
(1 江苏工业学院环境与安全工程学院，常州，213164  
2 中国科学院大气物理研究所，北京，100029  
3 清华大学环境科学与工程系，北京，100084)