

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第12期

Vol.35 No.12

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

北京雾霾天气生物气溶胶浓度和粒径特征	高敏,仇天雷,贾瑞志,韩梅琳,宋渊,王旭明(4415)
杭州大气颗粒物散射消光特性及霾天气污染特征	徐昶,叶辉,沈建东,孙鸿良,洪盛茂,焦荔,黄侃(4422)
太原市采暖季 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	李丽娟,温彦平,彭林,白慧玲,刘凤娴,史美鲜(4431)
成都市城区 PM _{2.5} 中二次水溶性无机离子污染特征	李友平,周洪,张智胜,王启元,罗磊(4439)
北京市臭氧的时空分布特征	王占山,李云婷,陈添,张大伟,孙峰,孙瑞雯,董欣,孙乃迪,潘丽波(4446)
南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析	安俊琳,朱彬,王红磊,杨辉(4454)
祁连山中段降水化学的环境意义研究	李宗杰,李宗省,田青,宋玲玲,贾冰,郭瑞,宋耀选,苏索南,韩春坛(4465)
中亚热带典型林分不同层次氮硫湿沉降动态变化	孙涛,马明,王定勇,黄礼昕(4475)
本底大气 CO ₂ 观测分析过程中 QA/QC 方法的建立与评估	刘立新,周凌晔,夏玲君,王红阳,方双喜(4482)
轻型汽油车 CH ₄ 和 N ₂ O 排放因子研究	何立强,宋敬浩,胡京南,解淑霞,祖雷(4489)
煤燃烧超细微粒粒径谱演变及排放因子的实验研究	孙在,杨文俊,谢小芳,陈秋方,蔡志良(4495)
春、夏季长江口及其邻近海域溶解 N ₂ O 的分布和海-气交换通量	王岚,张桂玲,孙明爽,任景玲(4502)
珠江口水体组分的吸收特性分析	王珊珊,王永波,扶卿华,尹斌,李云梅(4511)
河流汇合处水体磷素形态特征及紫外光照的影响:以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江交汇为例	闫金龙,江韬,魏世强,李玲,郭念,李璐璐,刘江(4522)
基于太湖微囊藻毒素的叶绿素 a 阈值研究	魏代春,苏婧,纪丹凤,伏小勇,王骥,霍守亮,崔驰飞,唐军,席北斗(4530)
百花湖周边城市近郊小流域氮、磷输出时空特征	冯源嵩,林陶,杨庆媛(4537)
自然光照对淹水条件下三峡库区消落带典型土壤磷释放影响	郭念,江韬,魏世强,闫金龙,梁俭,卢松,高洁(4544)
垂直流人工湿地 LDHs 覆膜改性沸石基质强化除磷效果及其机制	张翔凌,陈俊杰,郭露,陈巧珍,王晓晓(4553)
三峡库区消落带 3 种植物淹水后汞的动态变化及其对水体的影响	张翔,张成,孙荣国,王定勇(4560)
纳米 TiO ₂ 对底泥中汞释放及活化的影响	张金洋,李楚娴,王定勇,周雄,孙荣国,张成,梁丽(4567)
首都水源地——洋河流域人为源多环芳烃(PAHs)排放清单估算及其影响分析	高佳佳,罗维,奚晓霞(4573)
石化工业园区有毒废水来源识别研究	杨茜,于茵,周岳溪,陈学民,伏小勇,王淼(4582)
污水处理厂中红霉素抗药性基因的污染特征及选择性因子	李侃竹,吴立乐,黄圣琳,何势,刘振鸿,薛罡,高品(4589)
2 种填料 BAF 深度处理印染废水沿程污染物变化规律研究	刘俊峰,范举红,刘锐,陈吕军,张永明(4596)
硫酸盐还原型甲烷厌氧氧化菌群驯化及其群落特征	席婧茹,刘素琴,李琳,刘俊新(4602)
MBR 处理腈纶废水的效能及微生物群落结构分析	魏健,宋永会,赵乐(4610)
制革废水的厌氧氨氧化 ABR 脱氮工艺研究	曾国驱,贾晓珊(4618)
生物滤池工艺的数值模拟与运行优化	邹宗森,施汉昌,陈向强,谢小青(4627)
气升装置对厌氧氨氧化污泥形态及性能的影响	李祥,黄勇,袁怡,周呈,陈宗短,张大林(4636)
给水厂污泥改良生物滞留填料除磷效果的研究	王建军,李田,张颖(4642)
北京地区不同城镇污水处理厂堆肥污泥的营养含量和重金属污染	白莉萍,齐洪涛,伏亚萍,李萍(4648)
电子垃圾拆解区污染池塘中鱼类多氯联苯及其代谢产物的组织分配及暴露风险	唐斌,罗孝俊,曾艳红,麦碧娴(4655)
广东罗非鱼养殖区水体和鱼体中重金属、HCHs、DDTs 含量及风险评价	谢文平,朱新平,郑光明,马丽莎(4663)
崇明典型水生生物中雌激素含量和分布特征	耿婧婧,叶爱丽,杨毅,刘敏,张婧,周俊良(4671)
啮虫脒光催化降解动力学的优化及其降解产物的分析	周文常,阳海,胡志斌,兰世林(4678)
氮添加对生长季寒温带针叶林土壤有效氮和酸化的影响	陈高起,傅瓦利,罗亚晨,高文龙,李胜功,杨浩(4686)
土地利用方式对缙云山土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响	李鉴霖,江长胜,郝庆菊(4695)
上海市郊设施大棚次生盐渍化土壤盐分含量调查及典型对应分析	唐冬,毛亮,支月娥,张进忠,周培,柴晓彤(4705)
某铅酸蓄电池污染场地表层土壤重金属 Pb 空间分布预测研究	刘庚,牛俊杰,张朝,赵鑫,郭观林(4712)
海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究	孙约兵,王朋超,徐应明,孙扬,秦旭,赵立杰,王林,梁学峰(4720)
盐碱区不同开发年限水田温室气体排放规律及影响因素	汤洁,方天儒,侯克怡,赵仁竹,梁爽(4727)
不同热解温度生物炭对 Cd(II) 的吸附特性	王震宇,刘国成,Monica Xing,李锋民,郑浩(4735)
碱土金属钙沉积对 Mn-Ce/TiO ₂ 低温 SCR 催化剂脱硝性能的影响	周爱奕,毛华峰,盛重义,谭月,杨柳(4745)
国内外水泥工业大气污染物排放标准比较研究	江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4752)
我国水泥工业大气污染物排放标准的修订历程与思考	江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4759)
《环境科学》第35卷(2014年)总目录	(4767)
《环境科学》征订启事(4617) 《环境科学》征稿简则(4654) 信息(4474, 4529, 4536, 4744)	

北京市臭氧的时空分布特征

王占山¹, 李云婷¹, 陈添², 张大伟^{1*}, 孙峰¹, 孙瑞雯¹, 董欣¹, 孙乃迪¹, 潘丽波³

(1. 北京市环境保护监测中心, 北京 100048; 2. 北京市环境保护局, 北京 100044; 3. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

摘要: 对 2012 年 12 月~2013 年 11 月期间北京市 35 个自动空气监测子站的 O₃ 浓度进行分析, 探讨北京市 O₃ 浓度的时间、空间分布特征, 并对夏季的一次 O₃ 高浓度过程进行了分析. 结果表明, 北京市 O₃ 浓度在 5~8 月维持相对较高浓度, 其他月份则维持较低浓度. 整体来看, 4 类功能的监测站点中 O₃ 平均浓度由高到低分别是对照点及区域点、郊区环境评价点、城区环境评价点和交通污染监控点; O₃ 浓度日变化呈单峰型分布, 一般在 15:00、16:00 达到峰值; O₃ 还呈现明显的“周末效应”, 即周末白天时段 O₃ 浓度大于工作日浓度. 北京市 O₃ 浓度城区相对较低, 周边区县相对较高, 生态植被优良的东北部地区浓度最高. 2013 年 6 月 3 日北京市发生一次 O₃ 高浓度过程, 在下午西南风的作用下, 榆堡、丰台花园、奥体中心和怀柔监测站 O₃ 峰值出现的时间从南到北依次滞后, 且怀柔站在 20:00 才出现峰值, 体现了这次过程中存在明显的 O₃ 输送特征.

关键词: 北京市; 臭氧; 时间分布; 空间分布; 臭氧传输

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)12-4446-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2014.12.005

Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Ozone in Beijing

WANG Zhan-shan¹, LI Yun-ting¹, CHEN Tian², ZHANG Da-wei¹, SUN Feng¹, SUN Rui-wen¹, DONG Xin¹, SUN Nai-di¹, PAN Li-bo³

(1. Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100048, China; 2. Beijing Environmental Protection Bureau, Beijing 100044, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Ozone concentrations obtained from 35 automatic air monitoring stations in Beijing were analyzed to investigate their temporal and spatial distribution characteristics. A process with high ozone concentration in summer was analyzed. The results showed that ozone maintained relatively high concentration from May to August while in other months, the ozone concentration was at a low level. Overall, the average concentrations of ozone in different stations in a descending order were comparison and regional station, suburban environment evaluation station, urban environmental assessment station and traffic pollution monitoring station. Ozone diurnal variation showed a single peak distribution, the peak of which appeared at 15:00 or 16:00. Ozone concentration showed obvious weekend effect, which meant ozone concentration in daytime of weekend was higher than that in weekday. Ozone concentration was lower in urban Beijing, higher in surrounding counties and the highest in northeast area with more vegetation. A high ozone concentration process occurred in Beijing on June 3, 2013. Under the effect of southwest wind in the afternoon, the concentration peaks of ozone in Yufa, Fengtaihuayuan, Olympic center and Huairou station occurred in order from south to north. Concentration peak of ozone in Huairou station occurred at 20:00 in the night. It could be concluded that significant ozone transmission characteristic was reflected in this process.

Key words: Beijing; ozone; temporal distribution; spatial distribution; ozone transmission

O₃ 是氧气的同素异形体, 是天然大气的重要微量成分, 约 90% 的 O₃ 存在于平流层, 仅有 10% 左右的 O₃ 分布在对流层中^[1]. 平流层中的 O₃ 起到保护人类与环境的重要作用, 但是如果对流层大气中 O₃ 浓度增高, 则会对人体的健康造成危害, 如加重呼吸疾病、损害肺功能等^[2~5]. 另外, 作为一种强氧化剂, O₃ 还在对流层许多化学过程中起着重要作用, 是光化学烟雾的主要标识物^[6~10]. 城市中的 O₃ 主要是由 NO_x、CO 和 VOCs 等前体物在合适的气象条件下反应生成的^[11~17]. 近年来随着经济的发展、人口的激增以及机动车保有量的增加, 北京市 O₃ 污

染问题也愈发严重^[18~21]. Tang 等^[22] 对 2001~2006 年北京市 O₃ 及其前体物的浓度特征进行了分析, 研究表明这 6 年间北京市 NO_x 和 O₃ 的平均浓度(体积分数)分别为 $(49.2 \pm 5.9) \times 10^{-9}$ 和 $(26.6 \pm 5.9) \times 10^{-9}$. Xu 等^[23] 对北京市夏季 O₃ 及其前体物对下风向区域的影响进行了研究, 结果表明下风向的站

收稿日期: 2014-05-26; 修订日期: 2014-07-02

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201409005); 北京市科技计划项目(Z131100006113009)

作者简介: 王占山(1987~), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向大气环境研究模拟与空气质量预警预报, E-mail: 18701650609@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhangdawei@bjmemc.com.cn

点 O_3 浓度峰值出现的时间要晚于上风向站点,体现了 O_3 及其前体物的输送特征. Tang 等^[24]对北京城区 O_3 与前体物进行了敏感性分析,研究表明北京城区的高浓度的 NO_x 对 O_3 生成有抑制作用. 安俊岭^[25]计算了北京市近交通主干道地区的 O_3 生成效率,结果表明此类地区 O_3 生成效率的变化范围是 1.5~6.0,均值为 3.0. 安俊琳等^[26]对北京大气中 NO 、 NO_2 和 O_3 浓度的相关性进行了分析,发现 NO_x 与 O_3 的相关性在冬季较好,夏季较差. 朱彬等^[27]对北京 O_3 的日变化特征以及与前体物的关系进行了探讨,发现日 O_3 最大体积分数出现时刻与 $NMHC/NO_x$ 的比值有关,比值在 5~16 之间时日 O_3 最大体积分数出现时刻较晚.

目前,国内外关于北京市 O_3 的多点位、长时间

序列的研究较为缺乏,本研究对 2012 年 12 月~2013 年 11 月这一完整自然年的北京市 35 个空气质量自动监测站点的 O_3 监测数据进行分析,探讨北京市 O_3 浓度的时空变化特征以及高浓度 O_3 过程的输送特征,以期为北京市大气 O_3 污染治理提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 站点分布

目前,北京市环保局对社会公众实时发布 35 个监测站点的空气质量,这 35 个站点按照监测功能的不同分为城区环境评价点、郊区环境评价点、对照点及区域点以及交通污染监控点,分别有 12 个、11 个、7 个、5 个,具体位置见图 1.

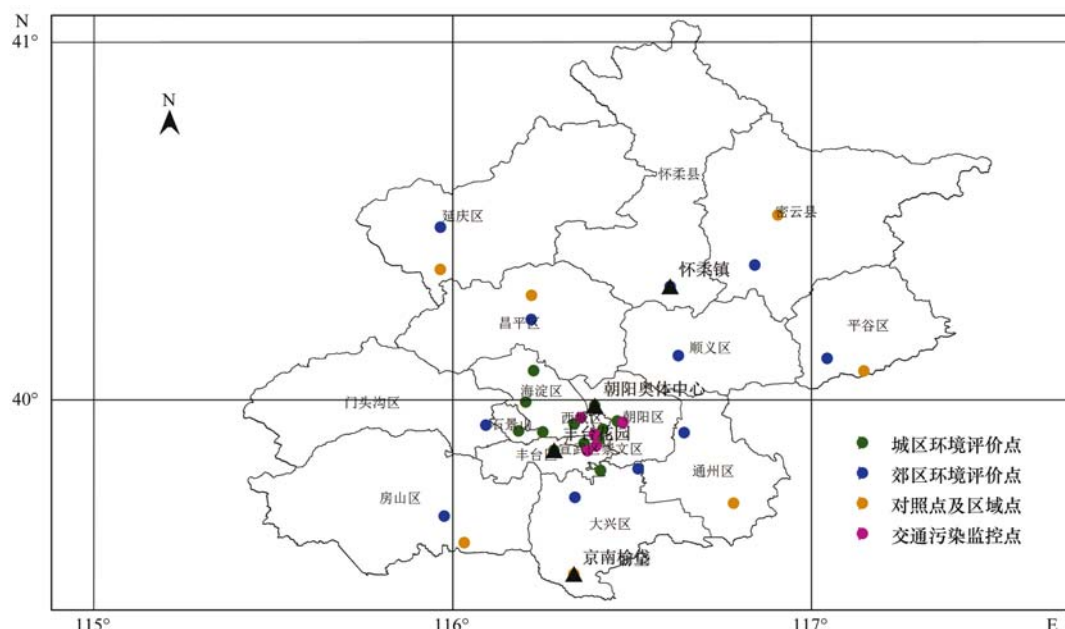


图 1 北京市 35 个自动空气监测子站位置

Fig. 1 Location of 35 automatic air monitoring stations in Beijing

1.2 仪器设备

O_3 分析仪采用 Thermo Fisher 49C 紫外光度法分析仪,原理为 O_3 分子吸收波长为 254 nm 的紫外光,该波段紫外光被吸收的程度直接与 O_3 的体积分数相关,根据检测样品通过时紫外光时被吸收的程度来计算出 O_3 体积分数. 分析仪最低检测限: 1×10^{-9} (体积分数); 精度: 1×10^{-9} (体积分数); 零漂: $0.4\%/24\text{ h}$; 跨漂: $\pm 1\%/24\text{ h}$, $\pm 2\%/7\text{ d}$. NO_x 分析仪采用 Thermo Fisher 42C 化学发光 NO - NO_2 - NO_x 分析仪,其原理是 NO 与 O_3 发生化学反应时产生激发态的 NO_2 分子,当激发态的 NO_2 分子返回基态时发出一定波长的光,所发出光的强度与 NO 的

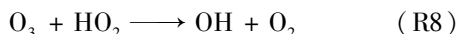
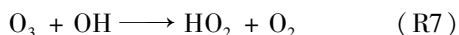
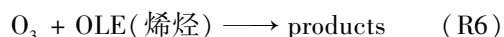
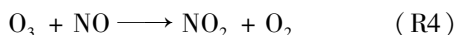
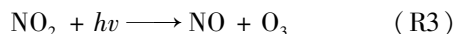
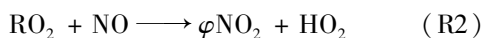
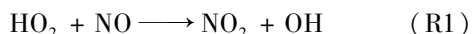
体积分数呈线性正相关. 检测 NO_2 时先将 NO_2 通过钼转换器转换成 NO ,然后再通过化学发光反应进行定量分析. 该分析仪最低检测限: 0.05×10^{-9} (体积分数); 零漂: 小于 $0.025 \times 10^{-9}/24\text{ h}$; 跨漂: $\pm 1\%/24\text{ h}$. 使用国家计量院生产的 NO 、 CO 和 SO_2 标气进行校准,各仪器均两天校准一次,采样管路至少每月清洗一次,保证监测数据的准确性和有效性.

2 结果与讨论

2.1 O_3 浓度的月变化特征

一般来说,生成 O_3 的光化学过程可以用(R1)

~(R3)来表示,同时, O_3 还可以由一些光化学反应去除,如(R4)~(R8).



O_3 的生成过程中过氧自由基(HO_2 、 RO_2)氧化NO产生 NO_2 (φ 表示 RO_2 氧化NO生成 NO_2 的产率), NO_2 随后光解产生 O_3 .受温度、光照和太阳辐射等的影响,光化学反应在夏季节比较强烈,因此 O_3 浓度在夏季较高,冬季较低,如图2所示.4月开始北京市 O_3 浓度已经出现较明显的上升,5月 O_3 平均浓度达到一年中的峰值,并在6~8月一直维持较高的浓度,9月 O_3 浓度开始下降.另外可以看出,交通污染监控点的 O_3 浓度水平要明显比其他三类监测点的浓度低,这主要是由于受汽车尾气排放的影响,交通站附近的NO和 NO_2 浓度较高,由反应(R3)和(R4)可知,此时 O_3 和 NO_2 之间存在较快的转化.同时,在污染地区, NO_2 发生光化学反应(R9)得到去除,从而使 O_3 也得到消耗^[28].其他的三类站点中郊区环境评价点的 O_3 浓度水平要高于城区环境评价点,这是因为城区NO/ NO_x 的比值较高,高浓度的NO不利于(R3)反应的进行,但可通过(R4)反应消耗已生成的 O_3 .另外一般郊区的植被覆盖率高高于城区,排放的VOC也有利于 O_3 的生成^[29].对照点及区域点的 O_3 浓度是四类监测站点中最高的,一方面是因为这些监测点本来就处于郊区,另一方面还可能受到 O_3 的区域传输的影响.

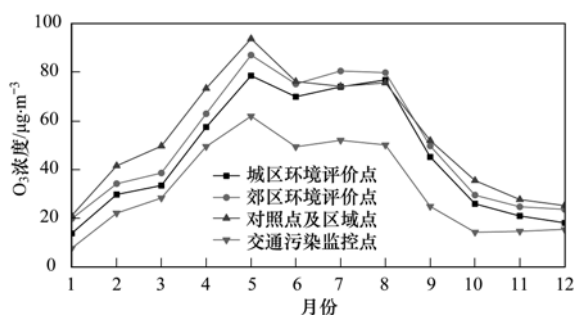


图2 O_3 月均浓度变化曲线

Fig. 2 Monthly average concentration of O_3

2.2 O_3 浓度的日变化特征

图3为各类站点在4个季节的臭氧浓度日变化曲线,可以看出,夜间 O_3 浓度维持较低水平,主要是因为夜间生成 O_3 的化学反应较弱,而NO通过反应(R4)不断“滴定”消耗 O_3 ,同时 O_3 还受到近地面的沉积作用影响.早上08:00开始,随着太阳辐射的增大和温度的升高,生成 O_3 的光化学反应强烈, O_3 浓度开始积累升高,在15:00、16:00左右达到峰值之后又随着太阳辐射的减少而降低.分季节来看,春季 O_3 浓度分布呈现规律的单峰型变化,4条曲线没有交叉重叠点,即四类监测站的 O_3 浓度有较为明显的差异;交通站的峰值在15:00出现,其他三类监测站的峰值在16:00出现.夏季的 O_3 浓度整体维持较高水平,特别是城区站、郊区站和对照站三类站点的 O_3 日变化曲线较为接近.夜间城区站的 O_3 浓度要低于郊区站和对照站,但下午的 O_3 浓度峰值却是城区站最高,这表明城区夜间消耗 O_3 的光化学反应和白天生成 O_3 的光化学反应强度要强于近郊和远郊区,可能是因为城区内有充足的前体物和反应催化剂.夏季交通站的峰值出现在15:00,城区站和对照站出现在16:00,而郊区站浓度则出现在17:00,是各个季节四类站点中峰值出现时间最晚的,原因可能是受到夏季城区高浓度的 O_3 以及周边区域 O_3 的传输影响.秋季各类站点的日变化曲线跟夏季比较类似,城区站、郊区站和对照站三类站点的 O_3 日变化曲线较为接近且有所交叉,而且它们的峰值与交通站的峰值的相对差值是4个季节中最明显的.冬季各类站点的日变化曲线跟春季比较类似,各类站点的曲线几乎没有重叠,整体保持较低的浓度水平.在秋季和冬季的夜晚, O_3 会出现不太明显的第二峰值,原因可能是垂直输送和晚间边界层高度较低造成的污染物积累所致^[30].从平均峰值来看,臭氧浓度由高到低的季节依次是夏季、春季、秋季和冬季.

Cleveland等^[31]于1974年首次提出 O_3 “周末效应”的概念,即周末一些 O_3 前体物(如VOCs、CO和 NO_x)浓度水平降低,但 O_3 浓度值却有明显增加的现象.随后一些大城市的观测结果中也验证了这一现象,如美国的纽约^[32]、华盛顿和巴尔的摩^[33, 34]、以及洛杉矶^[35]、旧金山^[36]、菲尼克斯^[37]、图森^[38]、亚特兰大^[39];还有一些人类活动中心地区如加拿大^[40]、欧洲^[41, 42]也同样有这样的观测结果.由图4可以看出,北京市同样存在明显的 O_3 “周末效应”,在上午10:00和夜间24:00之间,四类监测

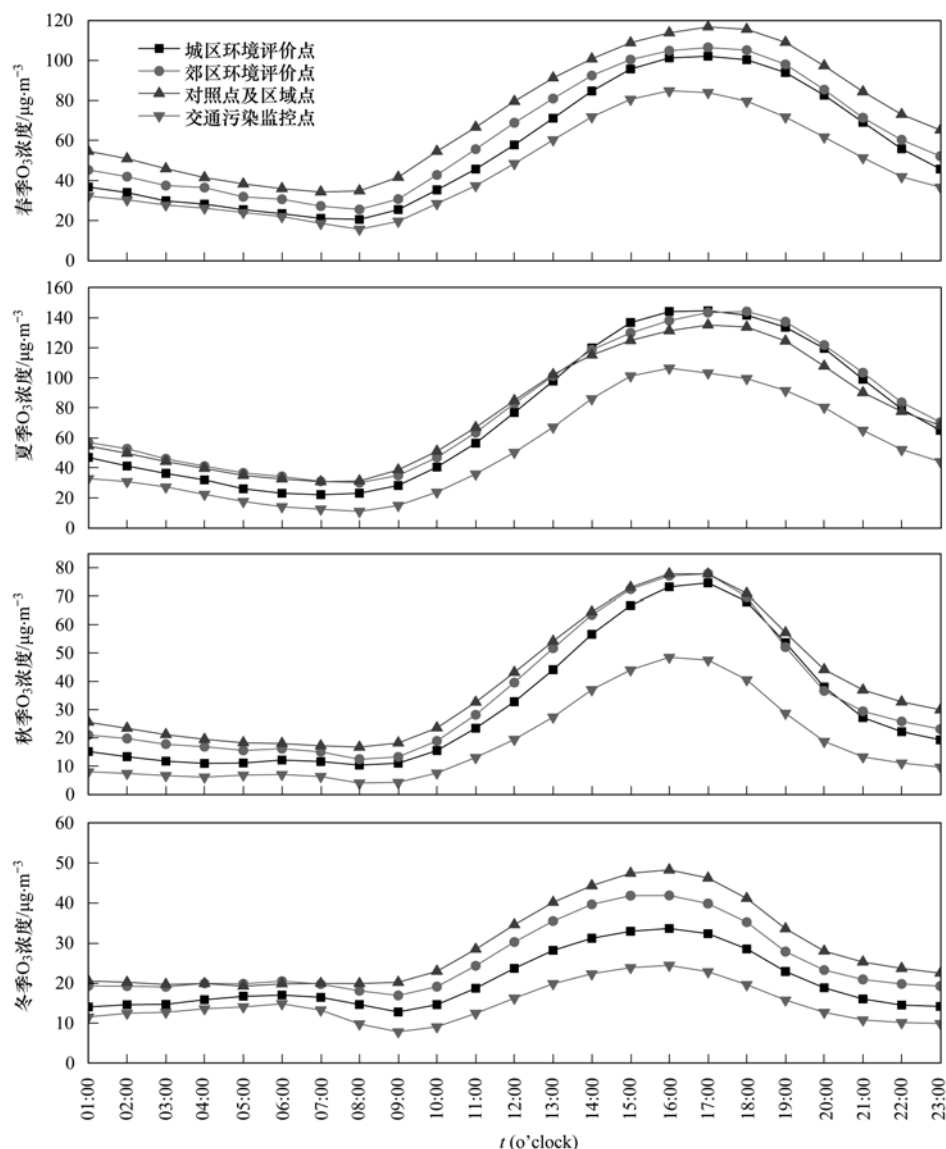
图3 各季节 O_3 日变化曲线

Fig. 3 Diurnal variation of ozone concentrations in four seasons

站点周末的 O_3 浓度均高于工作日浓度. 为比较工作日与周末 O_3 浓度是否存在普遍差异,从统计学上继续对其进行分析. 首先对 O_3 浓度进行单样本 K-S (kolmogorov-smirnov) 统计检验,得出其分布不服从正态分布,因此采用成组两样本秩和检验方法比较工作日和周末 O_3 浓度的差异,发现 O_3 浓度在工作日和周末存在显著性差异,显著性水平为 0,这同样能够证明 O_3 的“周末效应”. 殷永泉等^[43]认为济南市出现 O_3 “周末效应”的原因是工作日人类活动频繁导致大气颗粒物浓度较高,使大气光透过率降低,因此大气光化学反应弱于周末. 唐文苑等^[44]认为周末与工作日 NO_x 排放强度的明显变化的导致上海 O_3 “周末效应”的原因. 石玉珍等^[45]认为北京市

发生 O_3 “周末效应”的原因是周末上午的 NO_x 浓度比工作日的浓度低.

2.3 O_3 浓度的空间分布特征

Kriging 插值是建立在半变异函数理论分析基础上,对有限区域内变量取值进行无偏最优估计的一种方法,有相关的研究应用此方法对 O_3 和 $PM_{2.5}$ 的空间分布进行展示^[46, 47]. 图 5~8 为根据 35 个站点的 O_3 浓度通过 Kriging 插值得出的各个季节北京市 O_3 浓度空间分布示意图. 整体来看,城区的 O_3 浓度相对较低,周边区县的 O_3 浓度相对较高,生态植被优良的东北部地区 O_3 浓度最高. 分季节来看,春季 O_3 浓度的低值区在中心城区和通州区,由低值区往周边扩散浓度均有所升高. 夏季、秋季和冬季

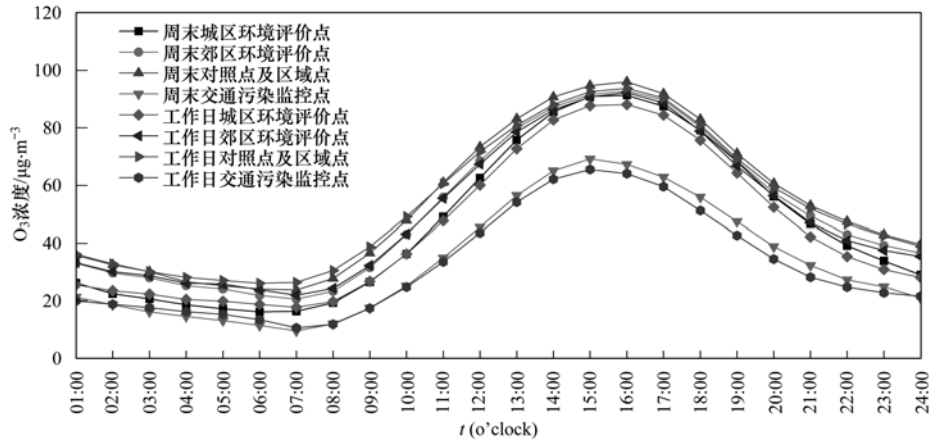


图 4 工作日和周末 O_3 的日变化曲线
Fig. 4 Diurnal variation of O_3 in weekdays and on weekends

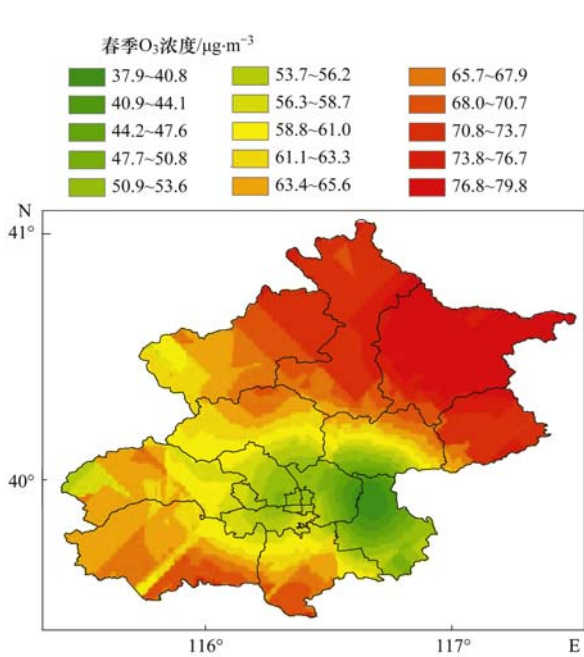


图 5 春季北京市 O_3 浓度空间分布
Fig. 5 Spatial distribution of ozone concentration in Beijing in spring

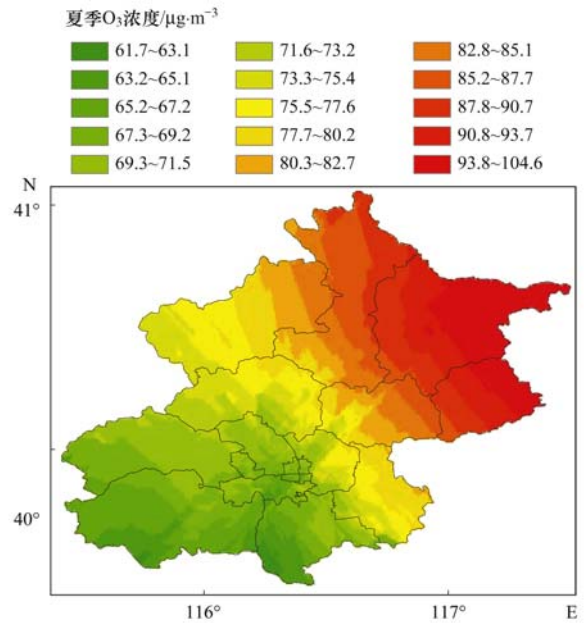


图 6 夏季北京市 O_3 浓度空间分布
Fig. 6 Spatial distribution of ozone concentration in Beijing in summer

O_3 浓度的分布规律较为一致,即中心城区和南部区县浓度较低,到北部的近郊区和远郊区则逐渐升高.夏季和秋季城区的 O_3 浓度与周边区域的差异没有春季那样明显,与图 3 中夏季和秋季三类监测站点的日变化曲线较为接近是对应的.冬季城区 O_3 浓度与周边区域差异不显著的原因可能是冬季 O_3 浓度整体维持较低水平,浓度最高值与最低值之间的差值较小,导致其插值后的浓度分布相对比较平缓.

2.4 典型 O_3 高浓度事件分析

2013 年 6 月 3 日北京市发生一次 O_3 高浓度过

程,国控站点的 O_3 最大 8 h 滑动平均浓度为 $221 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,对应的 AQI 指数为 157,达到四级中度污染.选取对照点及区域点中的榆堡站,城区环境评价点中的丰台花园站和朝阳奥体中心站以及郊区环境评价点中的怀柔站对这次过程进行分析,4 个监测站的位置见图 1,图 9 为 6 月 3 日当天的观象台风速风向、 O_3 浓度和 NO_x 浓度分布.

夜间各站点 O_3 维持较低浓度,而 NO_x 浓度则相对较高,并在交通早高峰前后出现峰值.早上 08:00 开始,随着太阳辐射的增大, NO 在大气氧化剂的参与下发生光化学反应生成 NO_2 (反应 R1、R2), NO_2 光解产生 O_3 (反应 R3).白天 O_3 一直维

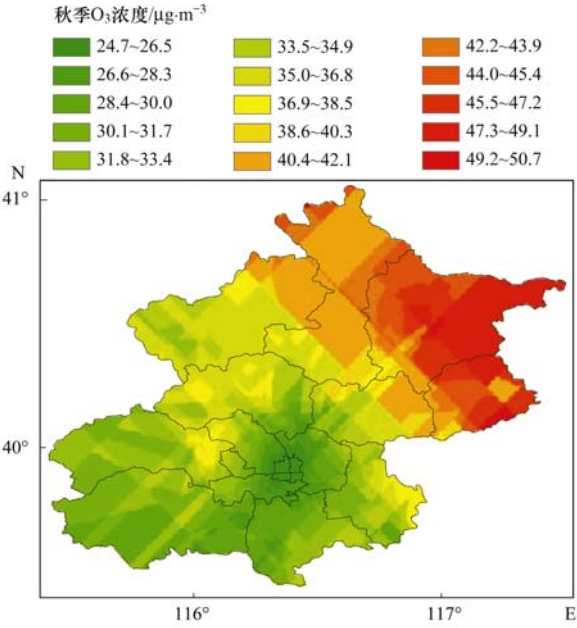


图7 秋季北京市 O₃ 浓度空间分布

Fig. 7 Spatial distribution of ozone concentration in Beijing in autumn

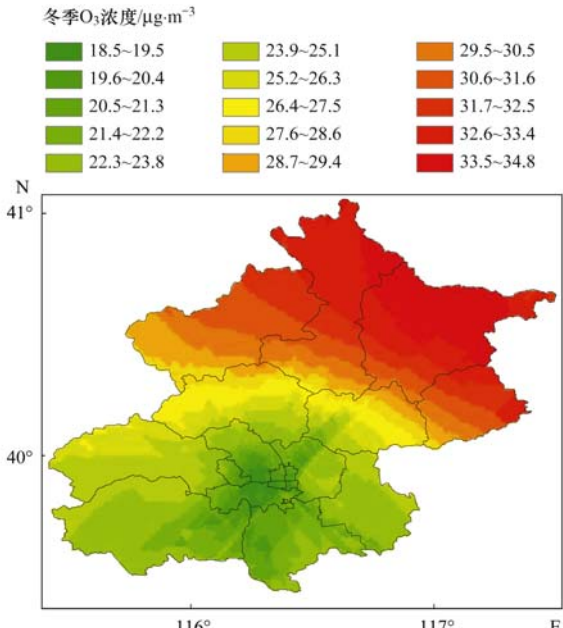


图8 冬季北京市 O₃ 浓度空间分布

Fig. 8 Spatial distribution of ozone concentration in Beijing in winter

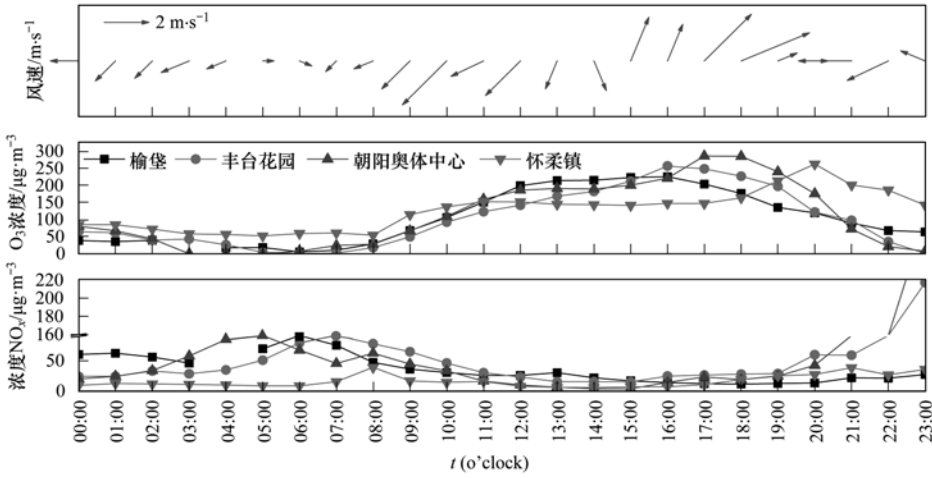


图9 2013 年 6 月 3 日观象台风速以及 4 个监测站的 O₃、NO_x 浓度

Fig. 9 Wind velocity in observatory and O₃, NO_x concentration in the four stations

持较高浓度,而 NO_x 浓度则相对较低. 对 O₃ 与 NO_x 浓度进行相关性分析,首先对各组数据分别进行 K-S(kolmogorov-smirnov)统计检验,得出所有数据均不服从正态分布,因此对各组数据进行 Spearman 相关分析,得出榆堡、丰台花园和奥体中心的 O₃ 与 NO_x 浓度相关系数分别为 -0.790、-0.738 和 -0.798,置信水平均为 $\alpha = 0.01$; 怀柔站的 O₃ 与 NO_x 浓度无显著相关性.

中午 12:00 左右,榆堡站的 O₃ 浓度首先出现峰值,并在 12:00 ~ 16:00 之前基本维持平稳的峰值,

此时北京市的主导风向还是东北风. 15:00 左右,北京市主导风向转为西南风,且风力相对较大,随后在 16:00 左右,丰台花园站 O₃ 浓度出现峰值, 17:00 左右,奥体中心站 O₃ 浓度达到峰值. 3 个监测站 O₃ 峰值出现的时间从南到北依次滞后,且峰值浓度也是从南到北依次升高,体现了这次 O₃ 高浓度过程存在明显的 O₃ 输送特征. 怀柔站在 20:00 才出现 O₃ 浓度峰值,此时已经入夜,光照强度和温度均已经呈下降趋势,光化学反应强度也已经减弱,因此峰值是由 O₃ 输送造成的特征更加明显. 怀柔站全天的

NO_x 浓度均维持在相对较低的水平,与 O₃ 浓度也未表现出显著的负相关性,也体现了来自上风向的 O₃ 传输是造成怀柔站 O₃ 高浓度的重要影响因素。

3 结论

(1)北京市 O₃ 浓度在 5 至 8 月份维持相对较高浓度,其他月份则维持较低浓度。整体来看,四类功能的监测站点中 O₃ 平均浓度由高到低分别是对照点及区域点、郊区环境评价点、城区环境评价点和交通污染监控点;O₃ 浓度呈单峰型分布,一般在 15:00、16:00 达到峰值;O₃ 还呈现明显的“周末效应”,即周末白天时段 O₃ 浓度大于工作日浓度。

(2)北京市 O₃ 浓度城区相对较低,周边区县相对较高,生态植被优良的东北部地区浓度最高;春季 O₃ 浓度的低值区在中心城区和通州区,由低值区往周边扩散浓度均有所升高。夏季、秋季和冬季中心城区和南部区县 O₃ 浓度相对较低,到北部的近郊区和远郊区则逐渐升高。

(3)对 2013 年 6 月 3 日北京市一次 O₃ 高浓度进行分析发现,榆堡、丰台花园和奥体中心的 O₃ 与 NO_x 浓度呈现显著的负相关性;在下午西南风的作用下,4 个监测站 O₃ 峰值出现的时间从南到北依次滞后,且怀柔站在 20:00 才出现峰值,体现了这次过程中存在明显的 O₃ 输送特征。

参考文献:

- [1] 唐孝炎. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. 60-70.
- [2] 陈仁杰, 陈秉衡, 阚海东. 上海市近地面臭氧污染的健康影响评价[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(5): 603-608.
- [3] 孔琴心, 刘广仁, 李桂忱. 近地面臭氧浓度变化及其对人体健康的可能影响[J]. 气候与环境研究, 1999, **4**(1): 61-66.
- [4] Raddatz R L, Cummine J D. Temporal surface ozone patterns in urban Manitoba, Canada [J]. Boundary-Layer Meteorology, 2001, **99**(3): 411-428.
- [5] Lehman J, Swinton K, Bortnick S, et al. Spatio-temporal characterization of tropospheric ozone across the eastern United States [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(26): 4357-4369.
- [6] 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.
- [7] 马一琳, 张远航. 北京市大气光化学氧化剂污染研究[J]. 环境科学研究, 2000, **13**(1): 14-17.
- [8] 安俊琳, 李昕, 王跃思, 等. 北京气象塔夏季大气 O₃, NO_x 和 CO 浓度变化的观测实验[J]. 环境科学, 2003, **24**(6): 43-47.
- [9] Lee S B, Bae G N, Lee Y M, et al. Correlation between light intensity and ozone formation for photochemical smog in urban air of Seoul[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2010, **10**(6): 540-549.
- [10] Jiang X Y, Wiedinmyer C, Carlton A G. Aerosols from fires: An examination of the effects on ozone photochemistry in the Western United States [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(21): 11878-11886.
- [11] 王淑兰, 柴发合. 北京市 O₃ 污染的区域特征分析[J]. 地理科学, 2002, **22**(3): 360-364.
- [12] Wang Y G, Hopke P K, Xia X Y, et al. Source apportionment of airborne particulate matter using inorganic and organic species as tracers [J]. Atmospheric Environment, 2012, **55**: 525-532.
- [13] Saito S, Nagao I, Tanaka H. Relationship of NO_x and NMHC to photochemical O₃ production in a coastal and metropolitan areas of Japan [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(8): 1277-1286.
- [14] Liu S C. Possible effects on tropospheric O₃ and OH due to NO emissions [J]. Geophysical Research Letters, 1977, **4**(8): 325-328.
- [15] Khoder M I. Diurnal, seasonal and weekdays-weekends variations of ground level ozone concentrations in an urban area in greater Cairo [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2009, **149**(1-4): 349-362.
- [16] Chinkin L R, Coe D L, Funk T H, et al. Weekday versus weekend activity patterns for ozone precursor emissions in California's South Coast Air Basin [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2003, **53**(7): 829-843.
- [17] Kleinman L I, Daum P H, Lee Y N, et al. Sensitivity of ozone production rate to ozone precursors [J]. Geophysical Research Letters, 2001, **28**(15): 2903-2906.
- [18] Chameides W, Walker J C G. A photochemical theory of tropospheric ozone [J]. Journal of Geophysical Research, 1973, **78**(36): 8751-8760.
- [19] 王雪松, 李金龙. 北京地区臭氧源识别个例研究[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2003, **39**(2): 244-253.
- [20] 刘峰, 朱永官, 王效科, 等. 我国地面臭氧污染及其生态环境效应[J]. 生态环境, 2008, **17**(4): 1674-1679.
- [21] 严茹莎, 陈敏东, 高庆先, 等. 北京夏季典型臭氧污染分布特征及影响因子[J]. 环境科学研究, 2013, **26**(1): 43-49.
- [22] Tang G, Li X, Wang Y, et al. Surface ozone trend details and interpretations in Beijing, 2001-2006 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, **9**: 8813-8823.
- [23] Xu J, Ma J Z, Zhang X L, et al. Measurements of ozone and its precursors in Beijing during summertime: impact of urban plumes on ozone pollution in downwind rural areas [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(23): 12241-12252.
- [24] Tang X, Wang Z F, Zhu J, et al. Sensitivity of ozone to precursor emissions in urban Beijing with a Monte Carlo scheme [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(31): 3833-3842.
- [25] 安俊岭. 北京近交通主干道地区的臭氧生成效率[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(4): 652-657.
- [26] 安俊琳, 王跃思, 李昕, 等. 北京大气中 NO、NO₂ 和 O₃ 浓

- 度变化的相关性分析[J]. 环境科学, 2007, **28**(4): 706-711.
- [27] 朱彬, 安俊岭, 王自发, 等. 光化学臭氧日变化特征与其前体物关系的探讨[J]. 南京气象学院学报, 2007, **29**(6): 744-749.
- [28] 陆克定, 张远航, 苏杭, 等. 珠江三角洲夏季臭氧区域污染及其控制因素分析[J]. 中国科学(B辑): 化学, 2010, **40**(4): 407-420.
- [29] 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.
- [30] Zhang J, Wang T, Chameides W L, *et al.* Ozone production and hydrocarbon reactivity in Hong Kong, Southern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, **7**(2): 557-573.
- [31] Cleveland W S, Graedel T E, Kleiner B, *et al.* Sunday and workday variations in photochemical air pollutants in New Jersey and New York [J]. Science, 1974, **186**(4168): 1037-1038.
- [32] Lebron F. A comparison of weekend-weekday ozone and hydrocarbon concentrations in the Baltimore-Washington metropolitan area [J]. Atmospheric Environment, 1975, **9**(9): 861-863.
- [33] Vukovich F M. The spatial variation of the weekday/weekend differences in the Baltimore area [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2000, **50**(12): 2067-2072.
- [34] Elkus B, Wilson K R. Photochemical air pollution: weekend-weekday differences [J]. Atmospheric Environment, 1977, **11**(6): 509-515.
- [35] Levitt S B, Chock D P. Weekday-weekend pollutant studies of the Los Angeles basin [J]. Journal of the Air Pollution Control Association, 1976, **26**(11): 1091-1092.
- [36] Altshuler S L, Arcadio T D, Lawson D R. Weekday vs. weekend ambient ozone concentrations: discussion and hypotheses with focus on northern California [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1995, **45**(12): 967-972.
- [37] Atkinson-Palombo C M, Miller J A, Balling Jr R C. Quantifying the ozone "weekend effect" at various locations in Phoenix, Arizona [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(39): 7644-7658.
- [38] Diem J E. Comparisons of weekday-weekend ozone: importance of biogenic volatile organic compound emissions in the semi-arid southwest USA [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(20): 3445-3451.
- [39] Yang Z H, Chen V C P, Chang M E, *et al.* Mining and modeling for a metropolitan Atlanta ozone pollution decision-making framework [J]. IEEE Transactions, 2007, **39**(6): 607-615.
- [40] Pryor S C, Steyn D G. Hebdomadal and diurnal cycles in ozone time series from the Lower Fraser Valley, B. C [J]. Atmospheric Environment, 1995, **29**(9): 1007-1019.
- [41] Brönnimann S, Neu U. Weekend-weekday differences of near-surface ozone concentrations in Switzerland for different meteorological conditions [J]. Atmospheric Environment, 1997, **31**(8): 1127-1135.
- [42] Pont V, Fontan J. Comparison between weekend and weekday ozone concentration in large cities in France [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(8): 1527-1535.
- [43] 殷永泉, 单文坡, 纪霞, 等. 济南大气臭氧浓度变化规律[J]. 环境科学, 2006, **27**(11): 2299-2302.
- [44] 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): 地球化学, 2009, **39**(1): 99-105.
- [45] 石玉珍, 徐永福, 王庚辰, 等. 北京市夏季 O₃、NO_x 等污染物“周末效应”研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(10): 2832-2838.
- [46] 赵阳, 邵敏, 王琛, 等. 被动采样监测珠江三角洲 NO_x、SO₂ 和 O₃ 的空间分布特征[J]. 环境科学, 2011, **32**(2): 324-329.
- [47] 王占山, 潘丽波. 火电厂大气污染物排放标准实施效果的数值模拟研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(3): 853-863.

CONTENTS

Concentration and Size Distribution of Bioaerosols at Non-haze and Haze Days in Beijing	GAO Min, QIU Tian-lei, JIA Rui-zhi, <i>et al.</i> (4415)
Light Scattering Extinction Properties of Atmospheric Particle and Pollution Characteristics in Hazy Weather in Hangzhou	XU Chang, YE Hui, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (4422)
Characteristic of Elements in PM _{2.5} and Health Risk Assessment of Heavy Metals During Heating Season in Taiyuan	LI Li-juan, WEN Yan-ping, PENG Lin, <i>et al.</i> (4431)
Pollution Characteristics of Secondary Water-soluble Inorganic Ions of PM _{2.5} in Urban Chengdu, China	LI You-ping, ZHOU Hong, ZHANG Zhi-sheng, <i>et al.</i> (4439)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Ozone in Beijing	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, CHEN Tian, <i>et al.</i> (4446)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Northern Suburb of Nanjing	AN Jun-lin, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4454)
Environmental Significance of Wet Deposition Composition in the Central Qilian Mountains, China	LI Zong-jie, LI Zong-xing, TIAN Qing, <i>et al.</i> (4465)
Dynamics of Nitrogen and Sulfur Wet Deposition in Typical Forest Stand at Different Spatial Levels in Simian Mountain, Mid-subtropical Region	SUN Tao, MA Ming, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4475)
Establishment and Assessment of QA/QC Method for Sampling and Analysis of Atmosphere Background CO ₂	LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, XIA Ling-jun, <i>et al.</i> (4482)
An Investigation of the CH ₄ and N ₂ O Emission Factors of Light-duty Gasoline Vehicles	HE Li-qiang, SONG Jing-hao, HU Jing-nan, <i>et al.</i> (4489)
Experimental Study on the Size Spectra and Emission Factor of Ultrafine Particle from Coal Combustion	SUN Zai, YANG Wen-jun, XIE Xiao-fang, <i>et al.</i> (4495)
Distributions and Air-Sea Fluxes of Dissolved Nitrous Oxide in the Yangtze River Estuary and Its Adjacent Marine Area in Spring and Summer	WANG Lan, ZHANG Gui-ling, SUN Ming-shuang, <i>et al.</i> (4502)
Spectral Absorption Properties of the Water Constituents in the Estuary of Zhujiang River	WANG Shan-shan, WANG Yong-bo, FU Qing-hua, <i>et al.</i> (4511)
Characteristics of Phosphorus Forms and the Effects of UV Light in the Confluences Water of Qujiang-Jialing River and Fujiang-Jialing River	YAN Jin-long, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4522)
Research on the Threshold of Chl-a in Lake Taihu Based on Microcystins	WEI Dai-chun, SU Jing, JI Dan-feng, <i>et al.</i> (4530)
Temporal and Spatial Characteristic of Nitrogen and Phosphorus Output in the Suburb Watershed Around the Baihua Lake	FENG Yuan-song, LIN Tao, YANG Qing-yuan (4537)
Effects of Light Irradiation on Phosphorous Releases from Typical Submerged Soils of Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoirs Areas	GUO Nian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4544)
Analysis on the Removal Efficiency and Mechanisms of Phosphorus by Modified Zeolites Substrates Coated with LDHs Reacted by Different Metal Compounds in Laboratory-Scale Vertical-Flow Constructed Wetlands	ZHANG Xiang-ling, CHEN Jun-jie, GUO Lu, <i>et al.</i> (4553)
Mercury Dynamics of Several Plants Collected from the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area During Flooding and Its Impact on Water Body	ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (4560)
Effect of Nano-TiO ₂ on the Release and Activation of Mercury in Sediment	ZHANG Jin-yang, LI Chu-xian, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4567)
Estimation Inventory of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Anthropogenic Sources and Its Impacts within the Yanghe Watershed, an Important Water-Source Site of Beijing, China	GAO Jia-jia, LUO Wei, XI Xiao-xia (4573)
Source Identification of Toxic Wastewaters in a Petrochemical Industrial Park	YANG Qian, YU Yin, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (4582)
Investigation of Pollution Characteristics of Erythromycin Resistance Genes in a Sewage Treatment Plant and the Relevant Selective Factors	LI Kan-zhu, WU Li-le, HUANG Sheng-lin, <i>et al.</i> (4589)
Variation of Pollutants Along the Height of Two Media BAF During Advanced Treatment of Dyeing Wastewater	LIU Jun-feng, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4596)
Acclimatization and Characteristics of Microbial Community in Sulphate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XI Jing-ru, LIU Su-qin, LI Lin, <i>et al.</i> (4602)
Capability and Microbial Community Analysis of a Membrane Bioreactor for Acrylic Fiber Wastewater Treatment	WEI Jian, SONG Yong-hui, ZHAO Le (4610)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX ABR Process in Tannery Wastewater Treatment	ZENG Guo-qu, JIA Xiao-shan (4618)
Numerical Simulation and Operation Optimization of Biological Filter	ZOU Zong-sen, SHI Han-chang, CHEN Xiang-qiang, <i>et al.</i> (4627)
Effect of Gas-lift Device on the Morphology and Performance of ANAMMOX Sludge	LI Xiang, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4636)
Water Treatment Residual as a Bioretention Media Amendment for Phosphorus Removal	WANG Jian-jun, LI Tian, ZHANG Ying (4642)
Nutrient Contents and Heavy Metal Pollutions in Composted Sewage Sludge from Different Municipal Wastewater Treatment Plants in Beijing Region	BAI Li-ping, QI Hong-tao, FU Ya-ping, <i>et al.</i> (4648)
Polychlorinated Biphenyls and Their Methylsulfonyl Metabolites in Fish from an Electronic Waste Recycling Site in South China: Tissue Distribution and Human Dietary Exposure	TANG Bin, LUO Xiao-jun, ZENG Yan-hong, <i>et al.</i> (4655)
Residues and Health Risk Assessment of HCHs, DDTs and Heavy Metals in Water and <i>Tilapia</i> s from Fish Ponds of Guangdong	XIE Wen-ping, ZHU Xin-ping, ZHENG Guang-ming, <i>et al.</i> (4663)
Concentration and Distribution Characteristics of Estrogen in Aquatic Organism from Chongming Island	GENG Jing-jing, YE Ai-li, YANG Yi, <i>et al.</i> (4671)
Photocatalytic Degradation of Acetamiprid by TiO ₂ and Xe Lamp: Kinetics and Degradation Intermediates	ZHOU Wen-chang, YANG Hai, HU Zhi-bin, <i>et al.</i> (4678)
Effects of Nitrogen Addition on Available Nitrogen Content and Acidification in Cold-temperate Coniferous Forest Soil in the Growing Season	CHEN Gao-qi, FU Wa-li, LUO Ya-chen, <i>et al.</i> (4686)
Impact of Land Use Type on Stability and Organic Carbon of Soil Aggregates in Jinyun Mountain	LI Jian-lin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4695)
Investigation and Canonical Correspondence Analysis of Salinity Contents in Secondary Salinization Greenhouse Soils in Shanghai Suburb	TANG Dong, MAO Liang, ZHI Yue-e, <i>et al.</i> (4705)
Spatial Distribution Prediction of Surface Soil Pb in a Battery Contaminated Site	LIU Geng, NIU Jun-jie, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (4712)
Immobilization Remediation of Cd and Pb Contaminated Soil: Remediation Potential and Soil Environmental Quality	SUN Yue-bing, WANG Peng-chao, XU Ying-ming, <i>et al.</i> (4720)
Rules and Impact Factors of Greenhouse Gases Emission in the Saline-Alkali Paddy Fields in Different Years	TANG Jie, FANG Tian-ru, HOU Ke-yi, <i>et al.</i> (4727)
Adsorption of Cd(II) Varies with Biochars Derived at Different Pyrolysis Temperatures	WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, Monica Xing, <i>et al.</i> (4735)
Poisoning Effect of Ca Depositing Over Mn-Ce/TiO ₂ Catalyst for Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO by NH ₃	ZHOU Ai-yi, MAO Hua-feng, SHENG Zhong-yi, <i>et al.</i> (4745)
A Comparative Study on Domestic and Foreign Emission Standards of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4752)
Revision Process and Thinking of Emission Standard of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4759)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年12月15日 第35卷 第12期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 12 Dec. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人