北京城区臭氧日变化特征及与前体物的相关性分析

王占山[1],李云婷[1],陈 添[2],张大伟[1*],孙 峰[1],王 欣[1],郇 宁[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 月至 2013 年 11 月北京城区 12 个自动空气监测子站的臭氧及其前体物的浓度进行了分析,探讨北京城区臭氧浓度的日变化特征以及与前体物的关系.研究发现,北京市城区臭氧在 5~8 月份维持相对较高浓度,其他月份则较低.臭氧浓度呈现单峰型分布,基本在 15:00、16:00 达到峰值;同时臭氧呈现较明显的“周末效应”,即周末臭氧浓度高于工作日浓度. CO、NO、NO_2 和 NO_x 等前体物多呈现双峰型分布,与 O_3 均呈显著的负相关性,相关性在夏季较低.通过大气氧化剂 OX 和 NO_x 的拟合方程发现,冬季北京市城区 OX 在白天受区域 O_3 影响相对较大,在夜间受局地 NO_x 污染影响相对较大.计算了在理想情况下的城区 NO_2 光解速率,春季、夏季、秋季和冬季的平均值分别为 0.180,0.209,0.169,0.149min^{-1}.在白天臭氧的高浓度时段城区 O_3、NO 和 NO_2 体现出近似光化学平衡态的特征.

关键词：北京市；臭氧；前体物；大气氧化剂(OX)；NO_2/NO；NO_2 光解速率

中图分类号：X515 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2014)12-3001-08

Analysis on diurnal variation characteristics of ozone and correlations with its precursors in urban atmosphere of Beijing. WANG Zhan-shan[1], LI Yun-ting[1], Chen Tian[2], ZHANG Da-wei[1*], SUN Feng[1], WANG Xin[1], HUAN Ning[1], PAN Li-bo[3] (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). *China Environmental Science*, 2014,34(12)：3001~3008

Abstract：Concentration of ozone and its precursors from 12 automatic air monitoring stations in urban area of Beijing from December 2012 to November 2013 were analyzed to investigate their diurnal changes and correlation. The results showed that ozone concentration maintained relatively high from May to August while it was at a low level in other months. Ozone concentration exhibited a single peak distribution, with the peak appeared around 15:00 and 16:00, and in weekend the concentration was higher than weekdays. Ozone precursors, such as CO, NO, NO_2 and NO_x, showed bimodal distribution in most cases. Ozone and its precursors showed a negative correlation, and the correlation was weak in summer. According to the fitting equation of OX and NO_x concentrations, atmospheric oxidants OX was mainly affected by regional O_3 transmission during daytime in winter, and by local NO_x pollution during nighttime in winter. The calculated photolysis rate of NO_2 in an ideal situation showed that photolysis rate in spring, summer, autumn and winter was 0.180, 0.209, 0.169, 0.149min^{-1}, respectively. The approximate photochemical equilibrium of O_3, NO and NO_2 was also observed in urban area with high O_3 concentration during the day.

Key words：Beijing；ozone；precursors；atmospheric oxidants (OX)；NO_2/NO；NO_2 photolysis rate

O_3 是 O_2 的同素异形体,是天然大气的重要微量成分,约 90%的 O_3 存在于平流层,仅有 10%左右的O_3分布在对流层中[1].平流层中的O_3起到保护人类与环境的重要作用,但是如果对流层大气中 O_3 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].另外,作为一种强氧化剂,O_3 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[3].城市中

收稿日期：2014-03-03

基金项目：北京市科技计划课题(Z131100006113009);环保公益性行业科研专项(201409005)

* 责任作者, 高级工程师, zhangdawei@bjmemc.com.cn

O_3 的主要是由 NO_x、CO 和 VOCs 等前体物在合适的气象条件下反应生成的[4],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 O_3 污染问题也愈发严重[5].Tang 等[6]的研究表明,2001~2006 年北京市 NO_x、O_3 和 OX 的平均体积分数分别为(49.2±5.9),(26.6±5.9),(60.3±1.9)×10^{-9}.Xu 等[7]的研究表明,北京夏季下风向的站点出现 O_3 浓度峰值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[8]的研究表明北京城区的高 NO_x 浓度对 O_3 生成有抑制作用.安俊岭[9]计算了北京市交通主干线地区的 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[10]发现北京大气中 NO_x 与 O_3 的相关性在冬季较好,夏季较差.朱彬等[11]发现北京 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,国内外对北京市城区 O_3 的多点位、长时间尺度的研究比较缺乏,本研究对 2012 年 12 月到 2013 年 11 月这一完整自然年的北京市 12 个城区空气质量自动监测站点的 O_3 监测数据进行分析总结,探讨北京市城区 O_3 浓度的日变化特征以及与前体物的关系.

1 实验方法

1.1 站点分布

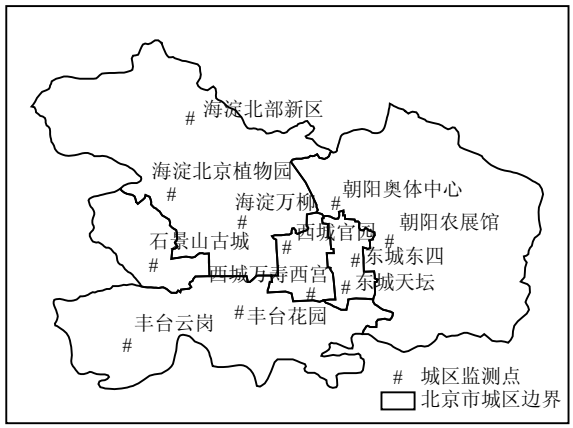

图 1 北京市 12 个城区自动空气监测子站位置

Fig.1 Location of 12 automatic air monitoring stations in urban Beijing

目前,北京市环保局对外实时发布 35 个监测站点的空气质量,按照监测职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,城区监测站位置见图 1.

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 254nm 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%/24h;跨漂:±1%/24h,±2%/7d. CO 分析仪采用 Thermo Fisher 48C 气体过滤相关法分析仪,最低检测限:40×10^{-9}(体积分数);零漂:小于 100×10^{-9}/24h;跨漂:±1%/24h.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 0.025×10^{-9}/24h;跨漂:±1%/24h. 地面气象要素观测采用荷兰 Vaisala 公司生产的六参数 WXT520 气象仪.各监测仪器均有校准仪参照国家标准定期校准,保证监测数据的准确性和有效性.

2 结果与讨论

2.1 O_3 日变化特征

O_3 的生成过程主要是过氧自由基(HO_2、RO_2)氧化 NO 产生 NO_2,NO_2 随后光解产生 O_3.一般来说,生成 O_3 的光化学过程可以用(R1)~(R3)来表示(φ 表示 RO_2 氧化 NO 生成 NO_2 的产率),同时,O_3 还可以由一些光化学反应去除,如(R4)~(R8).

$$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH\cdot \quad (R1)$$

$$RO_2 + NO \rightarrow \varphi NO_2 + HO_2 \quad (R2)$$

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O_3 \quad (R3)$$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (R4)$$

$$O_3 + h\nu \rightarrow O^1D + H_2O \rightarrow 2\times OH\cdot \quad (R5)$$

$$O_3 + OLE(烯烃) \rightarrow products \quad (R6)$$

$$O_3 + OH\cdot \rightarrow HO_2 + O_2 \quad (R7)$$

$$O_3 + HO_2 \rightarrow OH\cdot + O_2 \quad (R8)$$

由图 2 可见,由于夜间生成 O_3 的光化学反应较弱,而 NO 通过反应(R4)不断消耗 O_3,在日出前使 O_3 的浓度达到一天中的最低值.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,在夜间 O_3 受到大气光化学反应的消耗和近地面的沉积作用,浓度处于较低水平.单从峰值来看,5~8 月 O_3 浓度较高,因为受温度、光照和太阳辐射等的影响,光化学反应在夏季节比较强烈.6 月份 O_3 浓度与 5、7、8 月份相比整体偏低,主要是受到特殊的气象条件的影响,根据气象资料统计,2013 年 6 月份北京市约有 15d 的时间为阴天或下雨,太阳辐射强度的减小和湿度的增加均不利于 O_3 的生成[12].从峰值出现的时间来看,1~10 月份 O_3 峰值均在 15:00 或 16:00 出现,11 月、12 月峰值在 14:00 出现.全年各月 O_3 浓度在下午均会出现明显的峰值,但在 10 月至次年 2 月的夜间,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[13].

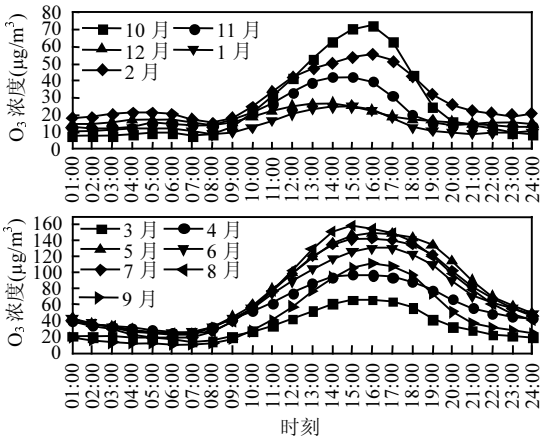

图 2　城区监测站 1~12 月份臭氧浓度日变化曲线

Fig.2　Diurnal variation of O_3 concentration in urban Beijing in the whole year

Cleveland 等[14]1974 年提出 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、华盛顿和巴尔的摩、以及洛杉矶、旧金山、菲尼克斯、图森、亚特兰大[15-16];加拿大、欧洲[17]也有类似的观测结果.由图 3 可见,在周末的夜间,O_3 浓度低于工作日浓度,自 11:00 开始,周末 O_3 平均浓度开始高于工作日浓度,表明北京市 O_3 同样存在"周末效应".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[18]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[19]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[20]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.

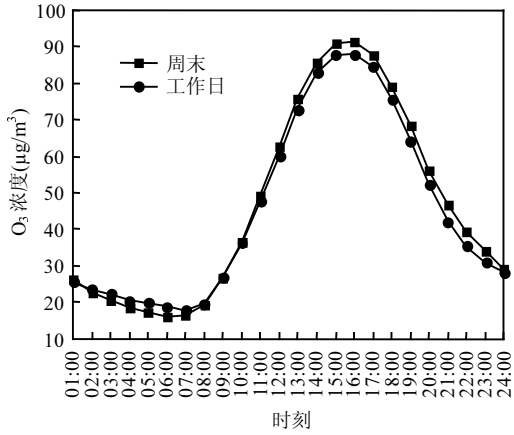

图 3　工作日和周末 O_3 浓度的日变化曲线

Fig.3　Diurnal variation of O_3 concentration in weekdays and weekends

2.2　O_3 和前体物的相关性分析

由图 4 可以看出,O_3 的大多数前体物呈现双

峰型分布,第一个高峰出现在 08:00 或 09:00,主要由城市交通早高峰引起;而夜间的高峰出现的时间各季节有所不同,峰值由高到低依次为冬季、秋季、春季、夏季.各前体物夜间峰值的出现,首先是因为夜间边界层高度低,稳定的大气层结不利于污染物的稀释扩散,局地的排放会导致夜间浓度的积累[21];另外对于 NO 来说,夜间的高值可能与高吨位柴油车的排放有关[22],这些车在白天禁止进入北京市五环以内,其污染物排放因子是一般汽油车的数倍[23];对于 NO_2 来说,夜间光解反应停滞,同时 NO 和 O_3 反应生成 NO_2,造成夜间 NO_2 高值.各前体物中只有 NO 在春季的日变化曲线呈现单峰型分布,具体原因尚待研究.

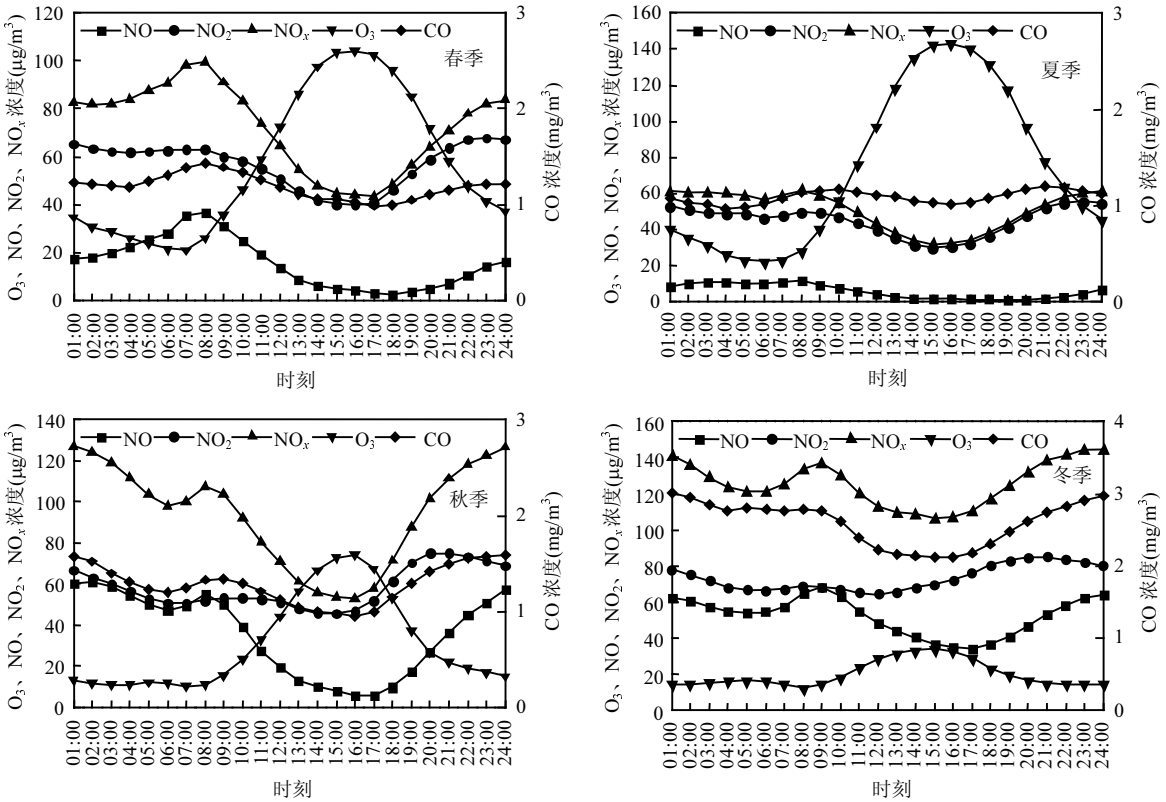

图 4 四个季节 O_3 及其前体物的日变化曲线

Fig.4 Diurnal variation of O_3 and its precursors in four seasons

表 1 O_3 与各前体物的相关性系数

Table 1 Correlation coefficients of O_3 and its precursors

季节	CO	NO	NO_2	NO_x
春季	−0.447	−0.738	−0.682	−0.756
夏季	−0.266	−0.729	−0.569	−0.691
秋季	−0.520	−0.861	−0.585	−0.782
冬季	−0.830	−0.792	−0.760	−0.813

注:置信水平均为α=0.01 (2−tailed)

对 O_3 浓度与各前体物浓度进行相关性分析,同样首先对各组数据分别进行 K−S 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 O_3 浓度与各前体物浓度均为显著相关,具体相关系数见表 1.总体来看,O_3 浓度与 CO 浓度的相关性较差,主要原因是 CO 在大气化学反应中惰性相对较大,对 O_3 浓度变化影响不及其他前体物.O_3 浓度与各前体物浓度的相关性系数均为夏季最低,原因可能是夏季的高温和强辐射使得光化反应更加复杂,而同时 O_3 的另一主要前体物 VOC 在高温下反应更为活跃,对 O_3 高浓度的贡献增加,从而导致夏季

O_3 与其他前体物的相关性减弱.另外还可以看出,O_3 与 NO 在四个季节均保持较高的相关性.

2.3　OX 及 NO_2/NO 比值的变化特性

大气氧化剂 OX(NO_2+O_3)可作为评价大气氧化能力的指标[24],同时 NO_2/NO 的比值也被当作研究光化学稳定态的基本参量,也能反映光化学反应"效率"的高低和大气氧化能力的强弱[25].

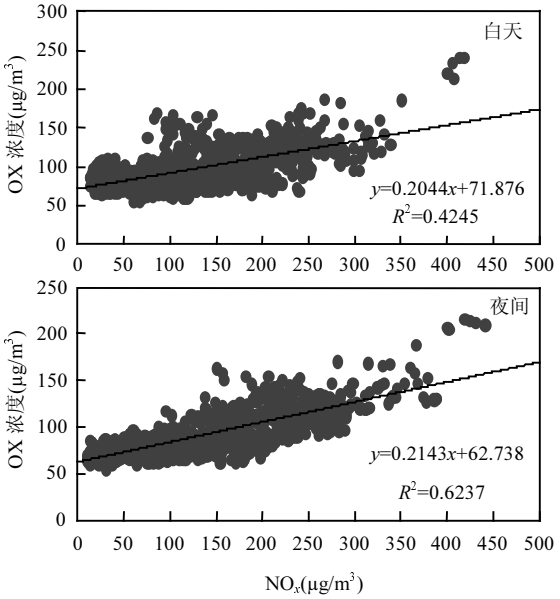

图 5　昼夜 OX 浓度和 NO_x 浓度的散点图及拟合方程

Fig.5　Scatter plot and regression equation of OX and NO_x in day and night

选取城区监测站 NO_x 与 O_3 相关性较高的冬季数据,可得到 OX 浓度随 NO_x 变化的散点图和拟合线性方程.由图 5 可见,线性方程的截距不受 NO_x 浓度变化的影响,可看作为区域污染 O_3 的背景值;斜率部分代表了局地 NO_x 污染的贡献大小,与 NO_x 的光化学反应有关.对比白天和夜间的拟合方程可发现,OX 在白天受区域污染的影响更大,而在夜间局地污染物对 OX 的贡献大于白天,更容易发生重污染过程.英国伦敦市受局地影响的 OX 相对于 NO_x 的比例分别为:白天 0.104,夜间 0.080[25],呈现出白天局地污染贡献大的规律,北京市 OX 则表现出不同的变化特性.

由图 6 可以看出,夏季 OX 的峰值最高且日变化振幅最大,冬季 OX 则整体保持较低水平,峰值均出现在 15:00 和 16:00 左右.

由图 7 可以看出,一天之内 NO_2 浓度的变化幅度较小,O_3 浓度则呈现较大的日振幅,北京市 OX 的日变化趋势主要是受 O_3 的单峰型日变化的影响;在夜间,OX 主要以 NO_2 为主,正午前后,NO_2 和 O_3 在 OX 中的比例大致相当.对 OX 与 O_3 和 NO_2 分别进行 Spearman 相关分析,得到的相关系数如表 2.总体来看,大气氧化剂 OX 在白天主要受 O_3 控制,全年的相关系数为 0.622;在夜间主要受 NO_2 控制,全年的相关系数为 0.44.但在冬季不管白天和夜间,OX 均受 NO_2 控制,与 O_3 浓度呈现负相关,这可能是由于冬季 O_3 浓度水平较低,OX 主要由 NO_2 构成,而 NO_2 和 O_3 通过化学反应互相生成和消耗,具有负相关性,因此导致 OX 与 O_3 也呈现负相关.

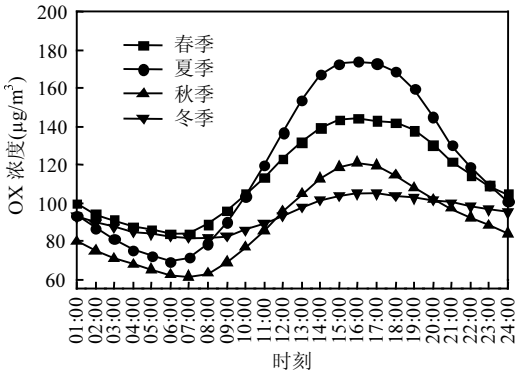

图 6　OX 浓度在四个季节的日变化曲线

Fig.6　Diurnal variation of OX concentration in four seasons

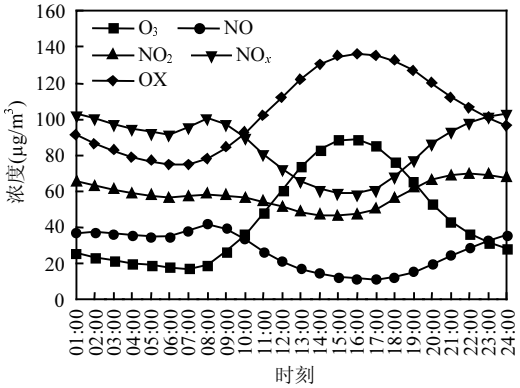

图 7　O_3、O_3 前体物和 OX 的浓度日变化曲线

Fig.7　Diurnal concentration variation of O_3, precursors and OX

表 2 OX 与 O_3 和 NO_2 的浓度相关性系数

Table 2 Correlation concentration coefficients of OX, O_3 and NO_2

时间	季节	O_3	NO_2
白天	春季	0.697	0.081
	夏季	0.962	−0.380
	秋季	0.474	0.411
	冬季	−0.248	0.740
	全年	0.622	0.083
夜间	春季	0.437	0.274
	夏季	0.826	0.128
	秋季	0.078 [1)]	0.734
	冬季	−0.439	0.878
	全年	0.314	0.440

注:置信水平为α=0.05 (2−tailed),其余均为α=0.01 (2−tailed)

理论上,当反应(R2)~(R4)在白天太阳辐射强度变化不大时会达到光化学稳定态,NO、NO_2 和 O_3 3 种物质浓度变化服从 R10:

$$\frac{[NO_2]}{[NO]}=\frac{(\gamma[O_3]+\Sigma K_i[RO_2]_i)}{J_2} \quad (R10)$$

式中,γ 和 K_i 为反应(R4)和(R2)的速度参数;J_2 为反应(R3)的光解常数;$[NO_2]/[NO]$为 NO_2 和 NO 的稳定混合比;$[O_3]$和$[RO_2]_i$ 分别为 O_3 及第 i 种 RO_2 的浓度.如果$\Sigma K_i[RO_2]_i$ 远小于$\gamma[O_3]$,则得出简单的光化学稳定态方程[26]:

$$\frac{[NO][O_3]}{NO_2}=\frac{J_2}{K_1} \quad (R11)$$

式中,K_1 为方程 R4 的反应速率,是温度的函数[27],常用的关系式为:

$$K_1=3.23\exp[-1430/T] \quad (R12)$$

利用实测的污染物浓度和气象资料再结合方程(R11)、(R12)可以求得 J_2 的值.由表 3 可以看出,一年当中夏季的 J_2 最大,冬季最小,全年平均值为 $0.177min^{-1}$,与安俊琳等[28]的计算结果相近. O'Brien 等[29]和 Stedman 等[30]分别利用 O_3 和 NO_x 的监测值进行计算,证明了白天存在 O_3 浓度与 NO_2/NO 成正比的光化学稳定态;杨昕等[31]应用 MM5 和 RADM 在中国地区的模拟实验显示,在光化学稳态条件下,O_3 浓度与 NO_2/NO 的比值约为 15:1;杨雅琴等[32]在青岛的监测结果显示,O_3 浓度与 NO_2/NO 的比值在夏季、秋季和冬季分别为 9.60、10.86 和 5.04.本研究对城区监测点在 10:00~16:00 时间段的 O_3 浓度和 NO_x 浓度进行计算,得到二者在春季、夏季、秋季和冬季的比值分别为 9.06、7.25、8.24 和 10.00,与模型的计算结果以及其他学者的监测结果相近,也体现了白天时段北京市 O_3 与 NO_x 达到光化学稳定态的特征.

表 3 各季节 NO_2 的光解速率(min^{-1})

Table 3 Photolysis rate of NO_2 of four seasons (min^{-1})

季节	平均值	最大值	最小值
春季	0.180	0.205	0.028
夏季	0.209	0.312	0.051
秋季	0.169	0.232	0.020
冬季	0.149	0.157	0.018
全年平均	0.177	0.227	0.029

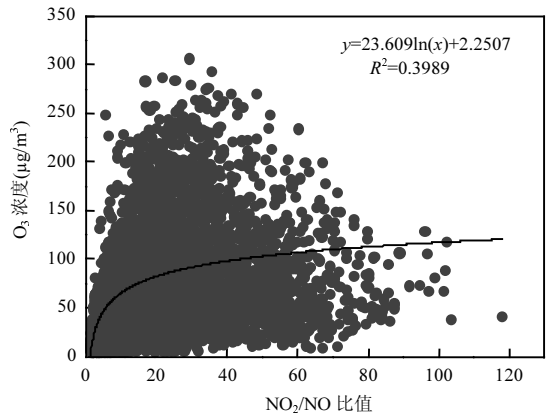

图 8 O_3 浓度与 NO_2/NO 浓度比值的散点图和拟合曲线

Fig.8 Scatter plot and regression equation of O_3 and NO_2/NO

由图 8 可以看出,当 NO_2/NO 比值很低时,O_3 浓度随 NO_2/NO 比值的升高迅速上升,说明白天 O_3 在低浓度时,NO_2 的光解受到促进,光化学反应中生成 O_3 的速率大于消耗 O_3 的速率;当 O_3 浓度达到 $100\mu g/m^3$ 左右时,NO_2/NO 比值的增加对 O_3 浓度的影响很小,这同样也体现了光化学稳态的特征.拟合方程式与 Han 等[33]在天津地区监测的 O_3 和 NO_2/NO 比值的拟合方程式相近.

由图 9 可以看出,各季节的 NO_2/NO 比值的

变化振幅并没有明显的差异,从峰值来看从高到低依次是夏季、春季、秋季和冬季,这与 O_3 浓度以及 OX 浓度的日变化规律是一致的,但峰值出现的时间要滞后 2~3h,推测这可能主要受到 NO 和 NO_2 的日变化规律的影响.对 O_3 与 NO_2/NO 比值进行 Spearman 相关分析,得到春季、夏季、秋季和冬季的相关系数分别为 0.610、0.564、0.799 和 0.709(置信水平均为 α=0.01),夏季的相关系数与 2000 年夏季[26]的观测结果相比有所下降,这主要是因为近年来北京市大气呈现复合型污染的特征[34-37],影响城区 O_3 浓度的因素增多,从而导致 O_3 与 NO_x 的相关程度减小.

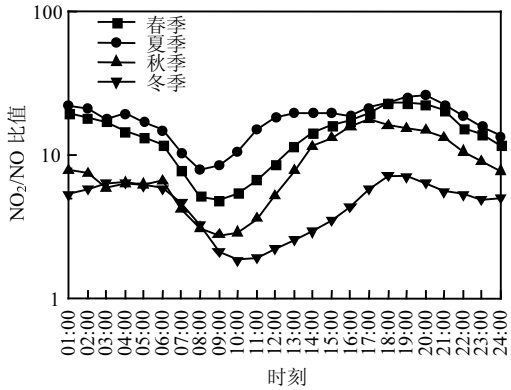

图 9　NO_2/NO 浓度比值在不同季节的日变化曲线

Fig.9　Diurnal variation of NO_2/NO in four seasons

3　结论

3.1　2013 年北京城区 O_3 在 5~8 月份维持相对较高浓度,其他月份则维持较低浓度.O_3 浓度呈单峰型分布,一般在 15:00 或 16:00 达到峰值;O_3 还呈现明显的“周末效应”,即周末 O_3 浓度大于工作日浓度.

3.2　CO、NO、NO_2 和 NO_x 等 O_3 的前体物均呈双峰型日变化曲线,与 O_3 呈现显著的负相关性,相关性系数均为夏季较低,冬季较高.

3.3　冬季时北京市城区大气氧化剂 OX 在白天受区域污染的影响相对较大,在夜间受局地污染的贡献相对较大,因此在夜间更容易发生重污染过程;总体来看,大气氧化剂 OX 在白天主要受 O_3 控制,在夜间主要受 NO_2 控制.

3.4　计算了在理想情况下的城区 NO_2 光解速率,春季、夏季、秋季和冬季的平均值分别为 0.180,0.209,0.169,0.149min^{-1};北京市 O_3、NO 和 NO_2 在白天 O_3 的高浓度时段体现出近似光化学平衡的特征.

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] 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.

[3] Jiang X, 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.

[4] Wang Y, Hopke P K, Xia X, et al. Source apportionment of airborne particulate matter using inorganic and organic species as tracers [J]. Atmospheric Environment, 2012,55:525-532.

[5] 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.

[6] 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(22):8813-8823.

[7] 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.

[8] Tang X, Wang Z, 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.

[9] 安俊岭.北京近交通主干线地区的臭氧生成效率 [J]. 环境科学学报, 2006,26(4):652-657.

[10] 安俊琳.北京大气臭氧浓度变化特征及其形成机制研究 [D]. 南京:南京信息工程大学, 2007.

[11] 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.

[12] 徐家骝,朱毓秀.气象因子对近地面臭氧污染影响的研究 [J]. 大气科学, 1994,18(6):751-757.

[13] Cheung V T F, Wang T. Observational study of ozone pollution at a rural site in the Yangtze Delta of China [J]. Atmospheric Environment, 2001,35(29):4947-4958.

[14] 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.

[15] 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.

[16] 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.

[17] Pont V, Fontan J. Comparison between weekend and weekday ozone concentration in large cities in France [J]. Atmospheric Environment, 2001,35(8):1527−1535.

[18] 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.

[19] 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, 2009,(1):99−105.

[20] 石玉珍,徐永福,王庚辰,等.北京市夏季 O_3、NO_x等污染物“周末效应”研究 [J]. 环境科学, 2009,30(10):2832−2838.

[21] 凌 宏,王迎红,胡 波,等.2007 年夏季北京大气 CO 检测分析 [J]. 环境化学, 2009,28(4):567−570.

[22] Jenkin M E. Analysisof sources and portioningof oxidant in the UK−Part 2: conhtributions of nitrogen dioxide emissions and background ozone at a kerbside location in London [J]. Atmospheric Environment, 2004,38:5131−5138.

[23] 何东全,郝吉明,贺克斌,等.应用模式计算机动车排放因子 [J]. 环境科学, 1998,19(3):7−10.

[24] Stephens S, Madronich S, Wu F, et al. Weekly patterns of México City's surface concentrations of CO, NO_x, $PM_{10}$and O_3during 1986–2007 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008,8(17): 5313−5325.

[25] Carpenter L J, Clemitshaw K C, Burgess R A, et al. Investigation and evaluation of the NO_x/O_3 photochemical steady state [J]. Atmospheric Environment, 1998,32(19):3353−3365.

[26] 李 昕,安俊琳,王跃思,等.北京气象塔夏季大气臭氧观测研究 [J]. 中国环境科学, 2003,23(4):353−357.

[27] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric Chemistry and Physics [M]. New York: AWiley Interscience Publication, 1998,86−87.

[28] 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.

[29] O'Brien R J. Photostationary state in photochemical smog studies [J]. Environmental Science and Technology, 1974,8(6):579−583.

[30] Stedman D H, Jackson J O. The photostaionary state in photochemical smog [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1975,(1):493−501.

[31] 杨 昕,李兴生.近地面 O_3 变化化学反应机理的数值研究 [J]. 大气科学, 1999,23(4):427−438.

[32] 杨雅琴,高会旺.青岛大气臭氧及其前体物时间变化与污染特征 [J]. 气象与环境学报, 2008,24(2):1−5.

[33] Han S, Bian H, Feng Y, et al. Analysis of the Relationship between O_3, NO and NO_2 in Tianjin, China [J]. Aerosol Air Qual. Res, 2011,11:128−139.

[34] 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.

[35] 方 叠,钱跃东,王勤耕,等.区域复合型大气污染调控模型研究 [J]. 中国环境科学, 2013,33(7):1215−1222.

[36] 李令军,王 英,李金香,等.2000~2010 北京大气重污染研究 [J]. 中国环境科学, 2012,32(1):23−30.

[37] 王占山,潘丽波,李云婷,等.火电厂大气污染物排放标准对区域酸沉降影响的数值模拟 [J]. 中国环境科学, 2014,34(9):2420−2429.

作者简介：王占山(1987−),男,汉族,山东潍坊人,工程师,硕士,主要研究方向为大气环境研究与模拟及空气质量预报预警.发表论文 7 篇.

《中国环境科学》2012 年度引证指标

根据《2013 年版中国科技期刊引证报告(核心版)》,《中国环境科学》2012 年度引证指标继续位居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列,核心影响因子 1.657,学科排名第 1 位,在被统计的 1994 种核心期刊中列第 21 位;综合评价总分 72.0,学科排名第 3 位.《中国科技期刊引证报告》每年由中国科学技术信息研究所编制,统计结果被科技管理部门和学术界广泛采用.

《中国环境科学》编辑部