

# 北京市国庆期间 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$ 与 $\text{O}_3$ 的监测与分析

王丽丽<sup>1,2</sup>, 李定龙<sup>1</sup>, 张仁健<sup>2</sup>, 荆俊山<sup>2</sup>

(1. 江苏工业学院 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 中国科学院 大气物理研究所, 北京 100029)

**摘要:** 于 2001 年国庆期间对北京市大气污染物  $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$  与  $\text{O}_3$  进行了连续监测, 分析了各污染物浓度的变化特点及污染物之间的关系, 评价了监测期间北京市的空气质量状况。结果表明:  $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$  体积分数均有明显的日变化特征。 $\text{SO}_2$  体积分数日变化特征与冬季采暖期相比差异较大;  $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$  体积分数的日变化趋势相近, 低值区均出现在白天 11:00~17:00;  $\text{O}_3$  体积分数日变化特征显著, 最大值出现在午后 14:00 左右, 局地光化学反应生成是白天低层  $\text{O}_3$  的主要来源。由相关性分析可知,  $\text{O}_3$  与  $\text{NO}_x$  呈负相关, 相关系数为 -0.53;  $\text{CO}$  与  $\text{NO}_x$  呈正相关, 相关系数为 0.85。

**关键词:** 大气污染; 大气污染物; 空气质量

中图分类号: X831 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2009)02-0062-04

## Monitoring and Analysis of $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$ and $\text{O}_3$ in Beijing During the National Holidays

Wang Lili<sup>1,2</sup>, Li Dinglong<sup>1</sup>, Zhang Renjian<sup>2</sup>,  
Jing Junshan<sup>2</sup>

(1. College of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164; 2. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The measurements of  $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_3$  were carried out continuously during the National Holidays in 2001, the variation characteristics and the relativity of air pollutants were analyzed, and the air quality in Beijing during the National Holidays was assessed based on the measurements. The results indicated that the diurnal variations of  $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_3$  concentration were remarkable. The diurnal variations of  $\text{SO}_2$  concentration were significantly different between non-heating period during the National Holidays and heating period in winter. Daily variations of concentrations of  $\text{NO}_x$  and  $\text{CO}$  were similar, and very low concentration occurred during 11:00~17:00. The diurnal variation of  $\text{O}_3$  concentration was remarkably, the highest concentration of  $\text{O}_3$  occurred at 14:00 in the after-

noon. And the photochemistry reaction was an important source in the low layer in daytime. In addition, the correlation analysis showed that  $\text{NO}_x$  concentration has positive relativity with  $\text{CO}$  concentration ( $R=0.85$ ) and negative relativity with  $\text{O}_3$  concentration ( $R=-0.53$ ).

**Key words:** air pollution; air pollutants; air quality

北京作为 2008 年夏季奥运会的主办城市, 其大气污染问题受到国际社会的极大关注。近年来, 随着北京向国际化大都市迈进步伐的加快, 经济迅速发展, 北京市机动车迅速增加, 增长率超过 13%, 1998 年底已超过 134 万辆<sup>[1]</sup>, 目前机动车保有量已突破 300 万辆。车辆向大气排放大量的  $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$ 、NMHC(非甲烷烃)等有害气体, 对人体健康以及气候环境的影响都非常显著。北京的空气污染已从煤烟型污染转化成煤烟与机动车尾气混合型的污染<sup>[2]</sup>。

目前, 国内学者对北京的大气污染物的分析研究已做了大量工作。陈辉等<sup>[3]</sup>研究了北京冬季二氧化硫污染与气象条件的关系, 指出二氧化硫的体积分数变化及垂直输送与风速、风向、大气稳定度密切相关; 刘毅等<sup>[4]</sup>对冷锋天气大气边界层内臭氧及氮氧化物进行了观测研究, 指出  $\text{O}_3$  的垂直输送与风速及温度梯度密切相关, 冷锋过程有利于高层  $\text{O}_3$  向低层输送, 并使  $\text{NO}_x$  体积分数显著降低; 刘小红等<sup>[1]</sup>、刘烽等<sup>[5]</sup>分析了北京夏、秋季大气  $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_x$  及  $\text{CO}$  的浓度变化; 孙扬等<sup>[6]</sup>对北京地区一次持续重污染过程  $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$  的垂直分布做了详细分析; 刘玉彻等<sup>[7]</sup>讨论了北京夏季  $\text{O}_3$  超标问题, 并分析了天气条件对  $\text{O}_3$  前体物浓度的影响。而国庆节为我国法定假日, 对于这一特定时期的大气污染物浓度变化特征及其相关气象条件, 人们节假日活动对其产生的影响等, 国内学者研究较少。本文中以北京市 2001 年 9 月 30 日~10 月 11 日的大气污染物  $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_3$  及其前体物  $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$  的连续观测资料, 分析了北京市大气中各种污染物的浓度变化特点以及各污染物之间的关系。

## 1 实验方法

### 1.1 实验地点

实验观测点位于北京市北三环外中国科学院大气物理研究所气象观测塔院内(116°22'E, 39°58'N)的

收稿日期: 2008-11-18。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目, 编号: 2007CB407303; 国家自然科学基金项目, 编号: 40675074; 中国科学院北京分院/北京市科学技术研究院高素质人才团队项目。

第一作者简介: 王丽丽(1983-), 女, 汉族, 山西孝义人, 硕士研究生, 主要从事大气环境方面的研究。电话: 15811058147, E-mail: wll2003sky@yahoo.com.cn。

东实验楼环境监测实验室。采样点位于东实验楼二楼楼顶(距地面高度约 6 m)。

1.2 实验仪器

采用美国热电子公司生产的 C 系列观测仪对 SO<sub>2</sub>、CO、NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub> 进行连续自动观测。各仪器的基本参数见表 1。观测前 SO<sub>2</sub>、CO、NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub> 观测仪在北京市环境监测中心进行了标定。

表 1 观测仪器基本参数

| Tab.1 The basic parameters of observation instrument |                                         |                                              |                                                     |                                              |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 被测物                                                  | SO <sub>2</sub>                         | CO                                           | O <sub>3</sub>                                      | NO-NO <sub>2</sub> -NO <sub>x</sub>          |
| 型号                                                   | Model 43S                               | Model 48C                                    | Model 49C                                           | Model 42C                                    |
| 测量原理                                                 | 脉冲荧光法                                   | 气体过滤相关法                                      | UV 紫外光度法                                            | 化学发光法                                        |
| 量程                                                   | (10, 20, 50, 100, 200)×10 <sup>-9</sup> | (500, 1 000, 2 000, 5 000) ×10 <sup>-9</sup> | (0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10)×10 <sup>-6</sup> | (1, 2, 5, 10, 20, 50, 100) ×10 <sup>-6</sup> |
| 检测下限                                                 | 0.06×10 <sup>-9</sup>                   | 0.04 ×10 <sup>-6</sup>                       | 2×10 <sup>-9</sup>                                  | 0.40×10 <sup>-9</sup>                        |
| 精度                                                   | /                                       | /                                            | 1×10 <sup>-9</sup>                                  | ±0.4×10 <sup>-9</sup>                        |
| 零漂                                                   | <1×10 <sup>-9</sup> /24 h               | <0.1×10 <sup>-9</sup> /24 h                  | 0.4%/24 h                                           | <0.4×10 <sup>-9</sup> /24 h                  |
| 操作温度/℃                                               | 20 ~30                                  | 15~35                                        | 20~35                                               | 15~35                                        |
| 采样平均时间/min                                           | 1                                       | 1                                            | 1                                                   | 1                                            |

2 结果与讨论

2.1 SO<sub>2</sub>、CO、NO<sub>x</sub> 与 O<sub>3</sub> 的污染状况

环境空气质量标准 GB3095-1996 中的浓度单位 (mg/m<sup>3</sup>) 换算为体积分数表示。本次实验所测得的 SO<sub>2</sub>、CO、NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub> 的污染超标情况见表 2。由表可以看出,国庆期间 SO<sub>2</sub>、CO、NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub> 的日平均值和 1 h 平均

值均完全符合《环境空气质量标准》<sup>[8]</sup>的二级标准,表明监测期间北京市空气质量良好。

表 2 SO<sub>2</sub>、CO、NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub> 污染状况

| 污染物             | 日平均最<br>大值×10 <sup>9</sup> | 1 h 平均<br>最大值×10 <sup>9</sup> | 日平均二<br>级标准×10 <sup>9</sup> | 1 h 平均二<br>级标准×10 <sup>9</sup> | 日平均值<br>超过二级/d     | 1 h 平均值<br>超过二级/h  |
|-----------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|
|                 | 标准×10 <sup>9</sup>         | 标准×10 <sup>9</sup>            | 标准×10 <sup>9</sup>          | 标准×10 <sup>9</sup>             | 标准×10 <sup>9</sup> | 标准×10 <sup>9</sup> |
| O <sub>3</sub>  | 23.7                       | 60.8                          | —                           | 93                             | —                  | 0                  |
| NO <sub>x</sub> | 41.6                       | 64.3                          | 58                          | 117                            | 0                  | 0                  |
| CO              | 1970.7                     | 5178.7                        | 3200                        | 8000                           | 0                  | 0                  |
| SO <sub>2</sub> | 12.2                       | 20.6                          | 52                          | 175                            | 0                  | 0                  |

2.2 SO<sub>2</sub>、CO、NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub> 体积分数变化

图 1 为监测期间 SO<sub>2</sub>、CO、NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub> 体积分数 (1 h 均值)日变化。由图可以看出,SO<sub>2</sub> 时平均体积分数的最大值出现在 10 月 5 日,仅为 20.6×10<sup>-9</sup>,相比北京冬季采暖时期(SO<sub>2</sub> 最大浓度达到约 160×10<sup>-9</sup>),SO<sub>2</sub> 体积分数在国庆假期较低。NO 时平均值的日变化幅度很大,最大体积分数为 198.1×10<sup>-9</sup>,最小值仅为 1.8×10<sup>-9</sup>。NO<sub>2</sub> 时平均体积分数的最大值为 64.3×10<sup>-9</sup>,最小值低于检测限。而 CO 时平均体积分数的最大值为 5178.7×10<sup>-9</sup>,最小值为 84.7×10<sup>-9</sup>,分别出现在 10 日和 3 日。O<sub>3</sub> 时平均浓度的最高值为 60.8×10<sup>-9</sup>,出现在 1 日; 低值出现在 3 日、9 日,最低值为 0.7×10<sup>-9</sup>。1 日为晴天;3 日、9 日为雨天,偏北风 3、4 级。Deepak 等<sup>[10]</sup>指出晴天高温,白天太阳辐射强,有利于 O<sub>3</sub> 的累积,且晴天 O<sub>3</sub> 浓度的变化幅度要比阴雨大得多。这与本次观测的 O<sub>3</sub> 浓度日变化特征一致,进一步说明了 O<sub>3</sub> 日

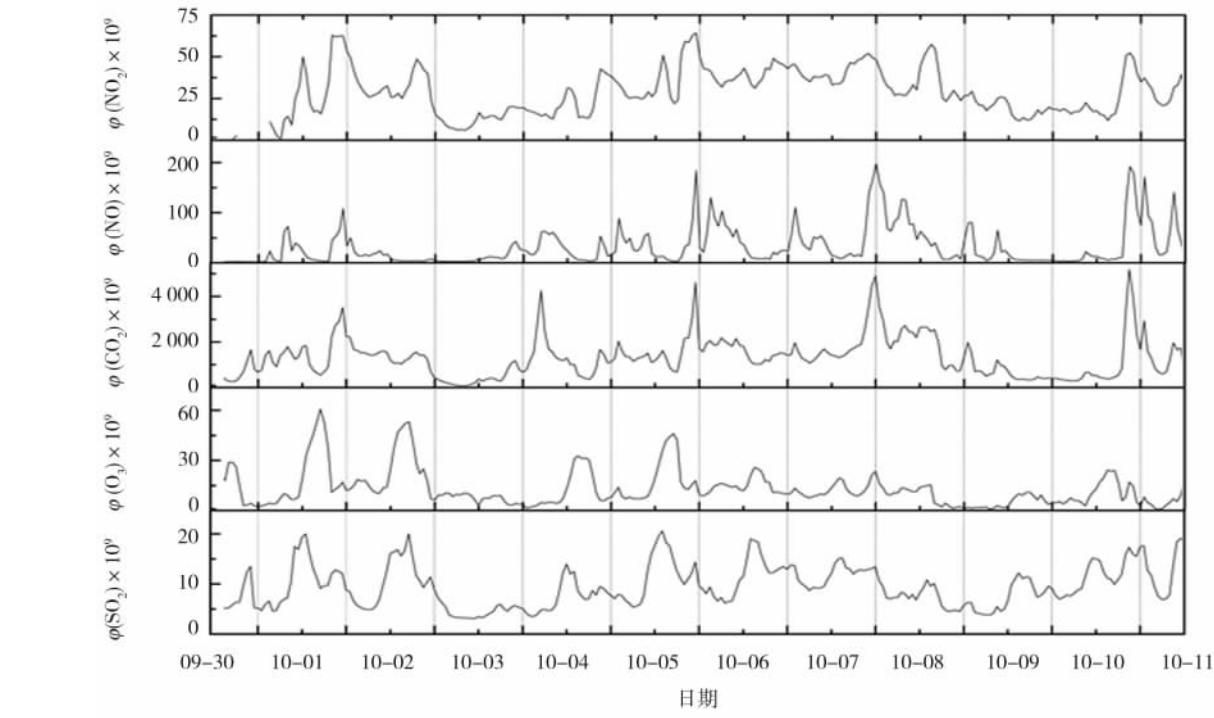


图 1 SO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO、NO<sub>x</sub> 体积分数(1 h 平均)日变化

Fig.1 Diurnal variation of volume fraction of SO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO、NO<sub>x</sub>(hourly average)

· 气  
溶  
胶  
研  
究 ·

变化规律的普遍性。由图 1 还可以看出,3 日和 9 日各污染物的体积分数均较低,这是由于 3 日和 9 日均出现降雨过程,且风速较大,因而利于大气污染物的扩散和清除。

图 2 给出了 10 月 1~10 日  $\text{SO}_2$  体积分数(1 h 平均)变化。由图可以看出, $\text{SO}_2$  体积分数的低值出现在晚 22:00~次日 8:00 左右,而白天值较高,最大值出现在中午 12:00。而林艺辉等<sup>[9]</sup>指出,北京冬季  $\text{SO}_2$  浓度分别在早晨和夜间达到最大值。秋冬季节  $\text{SO}_2$  体积分数的日变化差异,除气象条件影响外,秋冬季采暖期燃煤排放情况的不同也是主要原因之一。

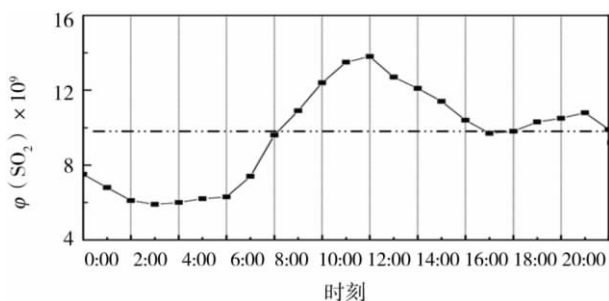


图2  $\text{SO}_2$  体积分数(1 h 平均)变化

Fig.2 Variation of volume fraction of  $\text{SO}_2$ (hourly average)

图 3 给出了 10 月 1~10 日  $\text{O}_3$  体积分数(1 h 平均)变化。由图 3 可以看出,低层  $\text{O}_3$  体积分数日变化显著,午后 14:00 左右出现极大值,这是由于  $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$ 、挥发性有机物(VOCs)等在午后较强的太阳辐射下发生光化学反应产生  $\text{O}_3$ 。在 18:00 至次日 8:00,低层  $\text{O}_3$  被夜间高浓度的  $\text{NO}$  反应消耗,因而夜间  $\text{O}_3$  体积分数较低。

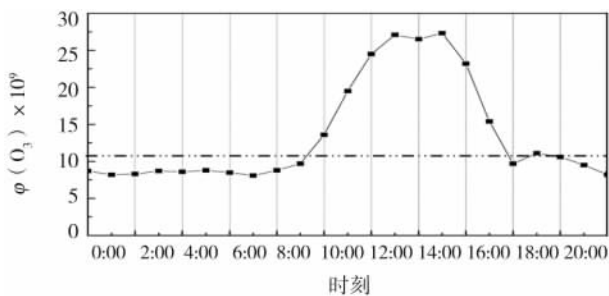


图3  $\text{O}_3$  体积分数(1 h 平均)变化

Fig.3 Variation of volume fraction of  $\text{O}_3$ (hourly average)

人为排放的  $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$  和 NMHC 在白天通过光化学反应生成  $\text{O}_3$ ,到夜间它们又通过氧化反应消耗  $\text{O}_3$ 。因此,一般情况下  $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$  和 VOCs 等污染物浓度越高, $\text{O}_3$  浓度白天最大值与夜间最小值的比值越大,污染越重。Cvitas 等<sup>[11]</sup>在欧洲南部大气污染严重城市分析得到比值在 16 左右,刘小红等<sup>[1]</sup>在北京秋季的观测结果显示比值为 45 左右,安俊琳等<sup>[12]</sup>在北京夏季观测的比值约为 19,本次就监测的  $\text{O}_3$  浓度白天最大值与夜晚最小值的比值约为 9.66。因此监测期间北京市

的光化学污染很轻。

图 4 给出了 10 月 1~10 日  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$  体积分数(1 h 平均)的逐时变化。可以看出, $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$  体积分数白天变化比较平缓,在 11:00~17:00 时段, $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$  体积分数较低,之后各污染物体积分数逐渐上升,在晚 21:00 左右达到峰值。原因一方面主要与区域性的污染源有关,如京昌高速公路高吨位柴油车尾气的排放,另一方面夜间大气多处于稳定状态,且易出现逆温,不利于污染物的扩散,使得污染物浓度增大。而在白天太阳辐射较强,臭氧前体物  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$  在强的太阳辐射下发生光化学反应被大量消耗,因此  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$  的浓度较低。

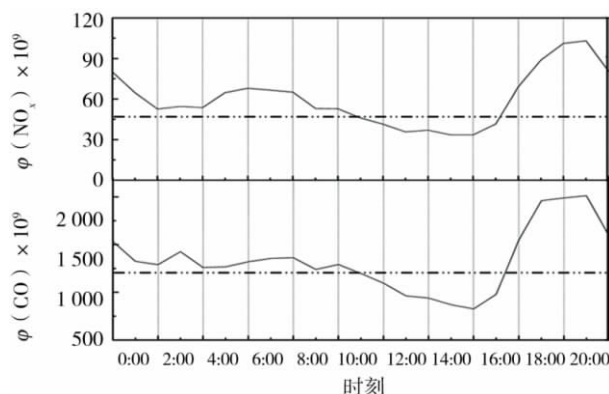


图4  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$  体积分数(1 h 平均)变化

Fig.4 Variation of volume fraction of  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$ (hourly average)

## 2.3 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$ 的相关性分析

### 2.3.1 $\text{O}_3$ 与 $\text{NO}_x$ 相关性分析

为了避免低风速、低大气混合率引起的局部浓度过高现象,我们选取了 10 月 4~5 日(大气混合度较好),利用监测的  $\text{O}_3$  和  $\text{NO}_x$  数据,并对其进行线性拟合,拟合结果见图 5。

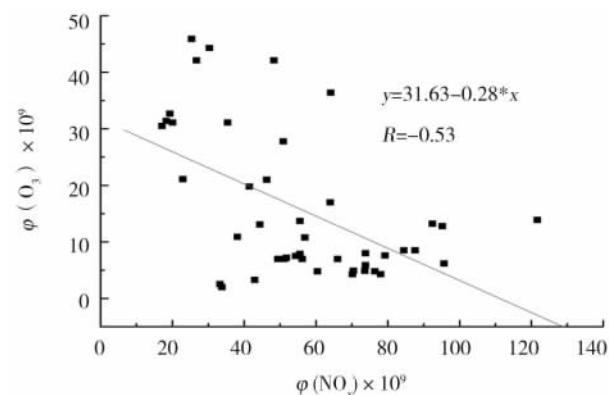


图5  $\text{NO}_x$  与  $\text{O}_3$  相关散点图

Fig.5 Correlation scatter diagram of  $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_3$

由图 5 可知,北京市  $\text{O}_3$  与  $\text{NO}_x$  存在一定的反相关性,两者的相关系数为-0.53,说明  $\text{NO}_x$  对大气中  $\text{O}_3$  含量有一定的贡献。林艺辉等<sup>[9]</sup>分析得  $\text{O}_3$  与  $\text{NO}_x$  的相关系数为-0.599,相关度都不是很高,推测北京地区大

气中有其它重要的O<sub>3</sub>前体污染物如VOCs存在。另外,监测期间NO<sub>x</sub>污染源的排放,风速、温度、太阳辐射等气象条件均可造成O<sub>3</sub>及其前体物NO<sub>x</sub>、CO、VOCs浓度的显著变化,这也可能导致O<sub>3</sub>与NO<sub>x</sub>较低的相关性,此方面的问题需进一步探讨。

### 2.3.2 NO<sub>x</sub>与CO相关性分析

图6是利用10月4~10日监测的CO和NO<sub>x</sub>时平均体积分数数据做出的线性拟合图。可以看出,NO<sub>x</sub>与CO体积分数的变化存在较好的正相关性,相关系数达0.85。这是由于在观测点所处的污染大气中,NO<sub>x</sub>与CO都主要来自汽车尾气的排放。观测期间CO浓度的平均值为 $1.32 \times 10^{-6}$ ,对比刘小红等<sup>[1]</sup>测得的CO浓度均值为 $2.1 \times 10^{-6}$ ,说明北京大气质量逐年好转,这亦表明北京市政府采取的一系列大气环境治理措施是行之有效的。

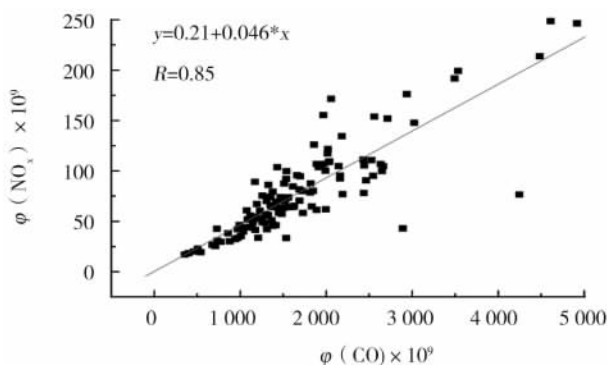


图6 NO<sub>x</sub>与CO相关散点图

Fig.6 Correlation scatter diagram of NO<sub>x</sub> and CO

## 3 结论

通过对2001年国庆期间北京市大气污染物连续监测结果的分析表明:此期间北京市O<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>、CO、SO<sub>2</sub>浓度均符合国家环境空气质量二级标准,空气质量良好。

1)相比冬季采暖期,SO<sub>2</sub>体积分数在国庆期间较低,且SO<sub>2</sub>体积分数日变化特征与冬季采暖期相比差异较大。除气象条件影响外,主要是由于秋冬季节不同的燃煤排放情况造成的。

2)NO<sub>x</sub>与CO呈很好的正相关性,表明NO<sub>x</sub>与CO

同源,都主要来自汽车尾气的排放。CO、NO<sub>x</sub>体积分数白天变化趋势比较平缓,在11:00~17:00时,CO、NO<sub>x</sub>体积分数较低,晚上21:00左右出现峰值。这主要是因为白天臭氧前体物CO、NO<sub>x</sub>在强的太阳辐射下发生光化学反应被大量消耗,而在夜间大气多处于稳定状态,且易出现逆温,不利于污染物的扩散和迁移,使得污染物浓度增大。

3)O<sub>3</sub>体积分数的日变化与日照强度有很大的关系:晴天高温,白天太阳辐射强,有利于O<sub>3</sub>的产生,并且O<sub>3</sub>体积分数的日变化特征明显:白天值大,夜间值较小。体积分数的最大值出现在午后14:00左右,这是由于NO<sub>x</sub>、CO、VOCs等前体物在较强的太阳辐射下发生光化学反应生成O<sub>3</sub>。

### 参考文献(References):

- [1] 刘小红,洪钟祥,李家伦,等.北京气象塔秋季大气O<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>及CO浓度变化的观测实验[J].自然科学进展,2000,10(4):338-342.
- [2] 段欲晓,徐晓峰.北京地区SO<sub>2</sub>污染特征及气象条件分析[J].气象科技,2001(4):11-22.
- [3] 陈辉,胡非,任丽红,等.北京冬季二氧化硫污染与气象条件的关系[J].气候与环境研究,2000,5(3):287-295.
- [4] 刘毅,刘小红,李家伦,等.冷锋天气大气边界层内臭氧及氮氧化物的观测研究[J].大气科学,2000,24(2):165-172.
- [5] 刘烽,陈辉,LIU Y G.北京市夏季低层大气NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>垂直分布观测研究[J].青岛海洋大学学报,2002,32(2):179-185.
- [6] 孙扬,王跃思,李昕,等.北京地区一次持续重污染过程O<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>、CO的垂直分布分析[J].地球物理学报,2006,49(6):1616-1622.
- [7] 刘玉彻,徐敬,王淑凤,等.影响北京夏季O<sub>3</sub>污染的O<sub>3</sub>前体物浓度及天气条件分析[J].气象与环境学报,2006,22(6):34-37.
- [8] 国家环境保护总局. GB3095-1996 环境空气质量标准[S].北京:中国环境科学出版社,1996.
- [9] 林艺辉,谢品华,秦敏,等.北京冬季大气SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>与O<sub>3</sub>的监测与分析[J].大气与环境光学学报,2007,2(1):55-59.
- [10] DEEPAK P, BALKRISHNA S, MANOHAR L S, et al. Ground level ozone concentrations and its association with NO<sub>x</sub> and meteorological parameters in Kathmandu Valley, Nepal[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40: 8081-8087.
- [11] CVITAS T, KEZELE N, KASINC L. Boundary-layer ozone in Croatia[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1997, 28: 125.
- [12] 安俊琳,李昕,王跃思,等.北京气象塔夏季大气O<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>及CO浓度变化的观测实验[J].环境科学,2003,24(6):43-47.